静電場中で噴射・飛翔制御された微細な高粘度液滴の 重畳による厚膜成膜*

多田 一幸^{*1}, 西浦 雅登^{*2}, 川本 広行^{*3}

Drops-on-Drops Thick Film Coating by Stable Viscous Electrostatic Jets

Kazuyuki TADA^{*4}, Masato NISHIURA and Hiroyuki KAWAMOTO

^{*4} Department of Mechanical Engineering, Waseda University,
3-4-1 Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo, 169-8555 Japan

Applying micro spray of electrostatic inkjet to thick film coating was examined experimentally. High quality coating is expected by drops-on-drops of super fine and mono-diameter droplets. At first, the jetting states of two viscous solutions were observed to determine coating parameters. Then, with those parameters examined, the possibility of thick film coating was tested. According to the increment of applied voltage, jetting mode was varied from Mode 1, dripping, to Mode 2, jetting. The most favorable condition for coating was the stable cone-jet mode in the jetting mode, where a well-oriented thread was jetted from the stable Taylor Cone at the nozzle tip and broken up into mist during flight. From the coating experiments with the selected liquid and conditions of jetting, the possibility of uniform and thick film was demonstrated by piling up the droplets several times, whose diameters were less than 10 micrometers. The alternative methods to enhance breaking up of droplets and stabilize its process were also proposed.

Key Words: Electrostatic Inkjet, Droplet, Nozzle, Atomization, Coating

1. 緒 言

微細な液滴を所望の位置に着弾できることから、インクジェット法が新規な加工技術として注目されている⁽¹⁾。中でも静電インクジェット法は、条件によってドロップオンデマンド状⁽²⁾、マイクロスプレー状⁽³⁾、または繊維状⁽⁴⁾など多様な噴射モードを形成できる、フェムトリットル単位の極微細な液滴を噴射可能⁽²⁾、高粘度液を噴射できる⁽⁵⁾などの特徴から産業用途として魅力的である。

著者らは、静電インクジェット法のマイクロスプレーモードにより、単分散に近い極微細化された液滴を所望の位置に噴射し重畳する成膜法を検討している。前報⁽⁶⁾では、希薄分散液によるサブミクロン薄膜の成膜可能性を提示した。本報告では、液滴化が困難な高粘度塗液を静電的に噴射・微細液滴化し、10 μ mを超える厚膜の成膜を試みた。一般のスプレー法では、通

常糸引きにより高粘度液を十分に液滴化できないが、静電インクジェット法のマイクロスプレーモードでは、静電的斥力により高粘度の塗液でも十分に液滴を微細化でき、帯電した液滴が基材上に均等に着弾することから高品質かつ無駄のない成膜が期待できる。

川本らは、静電インクジェットの原型となる針対平板電極系で、機能性塗液⁽⁶⁾や水道水⁽⁷⁾など低粘度塗液や3次元造型用の高粘度の分散塗液⁽⁵⁾の噴射状態が印加電圧に応じて変化することを示した。すなわち、数mm程度の大きな液滴が滴下するモード1から、ノズル先端に円錐状のTaylor Cone⁽⁸⁾が形成され、その先端から微小液滴が噴射するモード2へと変化する。液滴の重畳により高品質かつ安定な成膜が期待できるのは、モード2中のマイクロスプレー状の噴射状態である。この場合Taylor-Coneの先端から糸状に噴射される、いわゆるコーンジェットの状態から、静電的斥力により噴射液が先端で分裂し霧化される。このように形成された液滴が、飛翔中の乾燥に伴い収縮すると、表面張力で支えきれず、さらに微細化され単分散に近づき、液滴間に作用する電気的な斥力によって空間中に均等に分布し、基材上に堆積する。

* 原稿受付 2009年7月31日。

^{*1} 正員, 早稲田大学理工学術院 (〒169-8555 東京都新宿区大久保3-4-1)。

^{*2} 早稲田大学理工学研究科。

^{*3} 正員, フェロー, 早稲田大学理工学術院。

E-mail: tada-kazuyuki@kurenai.waseda.jp

本報告では、低粘度液同様、高粘度液をフェムトリットル単位まで極微細化し重畳することで均一な厚膜の成膜が可能であるか検討した。具体的には、高粘度の機能性塗液を用いた噴射実験により静電マイクロプレーの安定噴射条件を探索し、成膜に必須な諸特性を把握した。さらに、その安定噴射条件を用い、液滴が重畳するような条件での成膜を試みた。

2. 実験方法

2・1 実験装置 図1に、使用した針対電極系の実験装置を示した。基本構成は、ノズルづまり対策として開口径の大きいノズルを使用した以外、前報⁽⁶⁾の低粘度液で使用したものと同一である。この装置を用い、印加電圧に対する噴射状態の観察および成膜実験を行った。ノズルとして Polymicro Technologies 社製の絶縁性キャピラリーチューブを用い、シリンジ(10 ml)に平板金属電極に対し垂下させるよう取り付け付けた。シリンジおよびノズルに針先からの距離が 50 mm 程度塗液を供給し、ノズルを液体針電極とした。針先と平板電極間のギャップはメカニカルステージで平板電極を上下させて調整した。

本構成の特長は、ポンプなどノズルへの塗液の供給系を持たない簡便さにあるが、それ故にノズル先端のつまりや塗液の圧力制御が困難などの短所も有する。ノズル端面のぬれ性が良い場合、Taylor Cone はノズルの外周で固定化されやすいため、その先端から噴射される液滴の大きさはノズル外径の影響が強いが、前述のノズルづまりやノズル内圧力損失、ノズル先端での毛管圧力などの観点でノズル内径の影響も大きいことから、実験条件には内径・外径ともに表記した。

2・2 使用した塗液 Drozin は 13 種の液体を用い、導電率が $10^{-3} \sim 10^{-11}$ S/m の範囲以外では霧状噴射となり得ないと報告している⁽⁹⁾。また、Hayati らは 10^{-6}

$\sim 10^{-9}$ S/m では霧化しやすく、これ以外の範囲ではノズル径によると報告している⁽¹⁰⁾。導電率 10^{-1} S/m のイオン導電性を持つ液体が霧化可能との報告もある⁽¹¹⁾。ここではまず、導電率や粘度など液物性の影響を確認するために、物性の異なる数種の溶剤を用い、それらの噴射特性を把握した(表1)。なお、物性値は導電率以外文献値⁽¹²⁾を用い、導電率に関しては溶剤中に微量の添加物や不純物が含まれることを考慮し、Scientifica 社製の導電率計(Model 645)を用い、測定可能範囲($10^{-3} \sim 10^{-7}$ S/m)の溶剤および塗液について実測した。

結果として、調査した液の範囲では、上記の Drozin や Hayati らが示した導電率の範囲にあるモノクロロベンゼン(MCB)までは霧状噴射を確認できたが、同程度の粘度または表面張力であるフタル酸ビス(2-エチルヘキシル)やオレイン酸では霧状噴射は得られなかった(表1)。このうち、塗液用溶剤として用いたモノクロロベンゼン(MCB)単体とシクロヘキサノン(CHN)単体の噴射結果の詳細を 3.1 節に示す。以上の準備実験により、上記の導電率範囲となることを成膜に用いる塗液の選定指針とした。

Fig. 1 Experimental set-up of electrostatic inkjet. (1: pin electrode=nozzle, 2: plate electrode)

Table 1 Pre-test results: physical properties of examined solvents and their jet statuses

*The marked-data were cited from a hand book⁽¹²⁾,

Nozzle diameter (Inner/Outer) = 100/170 micrometers, gap = 5-20 mm, V = 0-10 kV

Liquid	conductivity, S/m	viscosity, mPa·s	surface tension, N/m	dielectric constant	jet status
triethylene glycol	1.39×10^{-4}	49.0 (20°C) *	4.52×10^{-2} (20°C) *	23.69 (20°C) *	fog
ethylene glycol	1.07×10^{-4}	25.66 (16°C) *	4.9×10^{-2} (20°C) *	38.66 (20°C) *	fog
diethylene glycol	1.07×10^{-5}	35.7 (20°C) *	4.85×10^{-2} (20°C) *	31.69 (20°C) *	fog
cyclohexanone (CHN)	6.10×10^{-6}	2.2 (20°C) *	3.45×10^{-2} (20°C) *	18.3 (20°C) *	fog
mono-chlorobenzene (MCB)	$<10^{-7}$ (7×10^{-9} *)	0.799 (20°C) *	3.33×10^{-2} (20°C) *	5.65 (20°C) *	thread-fog
bis(2-ethylhexyl)phthalate	7.4×10^{-13} *	81 (20°C) *	1.66×10^{-2} (25°C) *	5.3 (20°C) *	dripping
oleic acid	3.0×10^{-13} *	38.80 (20°C) *	3.28×10^{-2} (20°C) *	2.46 (20°C) *	dripping

塗液として、高品位の均一膜が求められる機能性塗液を用いた。固形成分としてポリカーボネート樹脂と等重量の電荷輸送機能を有するアリールアミン系低分子材料を用い、溶剤としてモノクロロベンゼン(MCB,沸点 131℃)またはシクロヘキサノン(CHN,沸点 155.6℃)を使用した。生産性を高めるため、溶剤として揮発性の高い MCB を使用したいが、後に示すように固形成分の溶解性や 10 μm 以上の厚膜成膜が可能であること、導電率が Drozin の導電率範囲を満たすことから、CHN ベースの固形分比 15 wt%の塗液を成膜用とした。噴射および成膜実験に用いた塗液の諸特性を表 2 にまとめて示す。表より、CHN ベースの塗液の導電率は濃度に対し若干の減少は見られるが、前述の Drozin が示した導電率範囲を満たすことがわかる。なお、MCB ベースの塗液の導電率は測定レンジ以下で測定不可能であった。

2・3 安定噴射条件探索 MCB ベースの塗液の導電率が低く、霧化が困難であったことから、主に CHN ベースの塗液の安定噴射状態を探索した。液滴が極微細であるため、高速度カメラを用いての液滴の粒径や分布の直接計測が難しく、前報⁽⁶⁾に記載した着弾後の画像解析法によりそれらを間接的に求めた。着弾後のドット径と飛翔中の液滴径の換算比はほぼ 0.5 であった。

流量はノズル径に応じて 5~60 分間噴射した際の噴射前後のシリンドリ重量変化から算出した。なお、シリンドリからの溶剤揮発は重量変化に対し 100 分の 1 以下で無視できる範囲であることを予め確認している。

2・4 成膜実験 図 1 に記載されている X-Y リニアステージを用い、液滴を噴射しているノズルの対極となる電極上に設置されたアルミ平板を 2 方向に移動させることで成膜を行った⁽⁶⁾。すなわち、図 1 の y 方向にステージを移動させ、y 方向の端部で x 方向に高速度でステージをずらし、その後ステージを y 方向の反対側に等速で移動させる、以上を繰り返し 2 次元的な成膜を行った。得られた塗膜の表面形状および表面粗さを、東京精密株式会社製表面粗さ形状測定機サーフコムを用いて測定した。

Table 2 Properties of polymer solutions.
(15.0wt%, 20℃)

Solvent	conductivity, S/m	viscosity, mPa·s	surface tension, mN/m
CHN	1.55×10^{-6}	172.0	35.74
MCB	$<10^{-7}$	137.0	-

3. 結果と考察

3・1 溶剤種と噴射モード 図 2 に CHN 単体と MCB 単体の電圧に対する噴射形態の変化を示す。CHN では 1.9 kV までノズル径より大きい液滴が滴下されるモード 1 であり、モード 1 と 2 の混合モードを経て、2.2 kV から安定なコーンジェット状の噴射状態(モード 2-1)となった。5.0 kV 以上では、コーンジェット状の噴射状態ではあるが、液滴の噴射位置が複数あるマルチジェット(モード 2-2)となった。CHN ではモード 2 以降、下流側で霧状に液滴が分裂することが観察された。これに対し MCB では 4.9 kV までモード 1 であり、それ以降も 10.0 kV まで混合モードが続き安定なコーンジェットの状態は見られなかった。また、霧状化も不十分であった。

表 1 に示したように、MCB の導電率は低い霧化可能とされる範囲である。表 1 記載の導電率は、導電率計の測定レンジ外であったため文献値であり、実際は霧化の難しい導電率である可能性は否定できないが、ここでは別の観点から現象を考える。ノズルからの流出速度に対し、式(1)で表される緩和時間が短いほど液の先端が電極と常に同電位に保たれやすく、安定な霧状の噴射になることが報告されている⁽¹⁰⁾。

$$\tau = \frac{\epsilon \epsilon_0}{\sigma_E} \quad (1)$$

ここで ϵ_0 は真空の誘電率($=8.854 \times 10^{-12}$ F/m), ϵ と σ_E はそれぞれ液体の比誘電率および導電率である。

Fig. 2 The forms of jets of two different solvents (a)CHN, (b)MCB. Gap=10 mm. Nozzle diameter =100/170 μm. Mode 1: dripping mode. Mode 2-1&2-2: jetting mode with Taylor cone, Mode 2-1: Cone-jet mode, Mode 2-2: Multi-jet mode.

表1の値と式(1)より, CHN と MCB の緩和時間はそれぞれ, 2.656×10^{-5} s と 7.146×10^{-3} s となる. このように CHN と比較して, MCB の導電率が低いこと, 緩和時間が著しく長いこと, さらに本実験のように流量の調整を行っていないことにより, 結果として MCB では, 液表面への電荷移動が遅くなり霧化しにくいと考えられる.

3・2 塗液の噴射モード ノズル先端での液滴の形成モードは, 図2に示された溶剤や低粘度液の結果⁽⁶⁾同様, 低電圧領域ではモード1の大きな液滴状の吐出となり, 電圧の増大に伴い Taylor Cone が形成されるモード2に移行した. 図3はギャップ15 mm のときの2種類の塗液での印加電圧による噴射状態の変化を表す. CHN ベースの塗液では2.8 kV までモード1であり, モード1と2の混合モードを経て, 3.0 kV からモード2-1のコーンジェット状の噴射状態となった. 3.5 kV 以上ではすでにマルチジェット(モード2-2)となり, 安定なコーンジェット状の噴射領域がやや狭い結果となった. また, CHN 単体同様, CHN ベースの塗液でもモード2以降で下流側に霧状噴射が観察された. なお, モード1では粘度が高いことにより, ノズルと液滴の間に糸引きが見られた(例えば, 図3(a) 2.8 kV).

MCB 単体とは異なり, MCB ベースの塗液ではモード1の電圧領域が狭く, 3.0 kV 以上でモード2に移行した. MCB 単体と MCB ベースの塗液では用いたノズルの口径が異なるので注意が必要であるが, 塗液化したことで導電率が高くなったと推定される. モード2-1の領域は3.0~6.0 kV と広いが, 下流側での霧状噴射は高電圧側でわずかに観察できる程度で微細化が不十分であり, 高品質成膜用途には適さない. 以上の噴射特性より, 成膜実験用には CHN ベースの塗液を用いることとした.

図4および図5に, CHN ベースの塗液の電圧およびノズル径を因子とした場合の噴射形態変化を示す. 図5は, 図4に示した観察画像から噴射モードを判断し, モード変化をプロットしたものである. ノズル径の増加により, モードの変化点が高電圧側になり, 安定噴射状態であるモード2-1の領域が若干拡大していることがわかる. ノズルのつまりに対しても一般にノズル径が大きい方が適しているが, 3-3 節で示すように, この場合液滴径が大きく, その分布が均一になりにくくなる. さらに高電圧領域では, ノズルの角部に電界が集中しマルチジェット化しやすくなることが報告されている⁽¹³⁾. 実用化には, 安定噴射領域であるモー

ド2-1の領域を拡大するために, テーラーコーンの先端に電界が集中するようノズル先端形状を検討し, マルチジェット化を抑制すべきであろう.

(a) CHN-base liquid, Mode 2 is from 3.0 kV.

(b) MCB-base liquid, Mode 2 is from 3.0 kV.

Fig. 3 The forms of jets of two different viscous liquids. Gap=15 mm. Nozzle diameter=320/450 μ m. Shutter speed: (a)1/250000 s, (b)1/307000 s

Fig. 4 Jetting mode diagram of CHN-base liquid by applying voltage with three different nozzles. Gap = 15 mm. Shutter speed = 1/250000 s

Fig. 5 Effect of nozzle diameter on jetting mode diagram of CHN-base liquid. Gap = 15 mm.

3・3 噴射の諸特性 図6に、塗液がCHNベース、ギャップが15 mm、ノズル径がそれぞれ、(a) 内径 320 μm 、外径 450 μm 、(b) 内径 530 μm 、外径 660 μm という条件を用いた場合の液滴の粒径分布を示す。ノズル径の小さい条件(a)では、印加電圧が4.8 kV のとき最も単一粒径化していることがわかる。しかし、図4および図5に示したように、このノズル径では3.5 kV 以上ではマルチジェット状の噴射状態となり、液滴の着弾位置に分布が生じるため単一粒径でも膜厚ムラ生じてしまう。着弾位置の分布によるのか、3.6 kV および4.2 kV では液滴径が広く分布していたのが、4.8 kV で急に単一分布に近づくといったように、電圧による変動が大きくなった。以降の成膜実験ではモード2-1の安定噴射条件である電圧3.2 kV を用いることとしたが、前述のように、ノズル先端へ電界を集中させ、マルチジェット化が抑制できれば、さらなる液滴の微細化および単一粒径化が達成できる可能性がある。

ノズル径の大きい条件(b)では、いずれの印加電圧でも液滴径の極大値が2つ以上存在する分布となった。これは安定噴射状態となる印加電圧3.8 kV を含み、現時点では原因不明である。図5よりノズル径が大きい方が安定噴射状態となる電圧範囲が広がるが、液滴分布は均一になりにくいことがわかった。

Fig. 6 Droplet size distributions of CHN-base liquid in jetting Mode 2. Gap=15 mm. (a) Nozzle I.D./O.D. = 320/450 μm , (b) Nozzle I.D./O.D. = 530/660 μm .

Fig. 7 Effect of nozzle size on flow rate. Gap = 15mm. The data of smallest nozzle are magnified in the sub-figure.

図7にCHNベースの塗液を用い、ノズル径を因子としたときの電圧による流量変化を示す。流量はノズル径が大きいほど大きく、液滴径分布が比較的良好な口径320/450 μm のノズルでは、口径530/660 μm のノズルと比較して、流量が約1/10となっている。また流量が噴射モードの変化にあまり依存せず、印加電圧に対し単調増加しているように見えるが、口径320/450 μm のノズルでの拡大図で線形性が見られるのは中央部のみである。現時点では小径ノズルの結果を測定誤差によるものと考えているが、モード変化による影響も考えられ、ノズル先端の形状精度を高めた上で再度確認する必要がある。

流量が約1/10となったのは小径化により管内の流動抵抗が上昇したことによると考えられる。塗液が管内を通過する際の圧力損失 ΔP は、以下のHagen-Poiseuilleの式(2)で表される。

$$\Delta P = \frac{128\eta LQ}{\pi d^4} \quad (2)$$

ここで、 η は粘度、 L はノズル長、 Q は体積流量、 d はノズル内径である。ノズル内径530 μm は320 μm の1.66倍であり、その4乗は7.5倍となる。印加電圧4 kVのときの質量流量は、内径530 μm では17.67 mg/min、内径320 μm では2.11 mg/minで、密度を一定とすれば流量の比は8.4倍で、ノズル内径の4乗の比とほぼ等しくなる。本実験ではポンプを使わず液面高さがほぼ一定であるので、圧力損失 ΔP が一定となり、その結果として流量がノズル内径に依存するといえる。

これまでの結果より、マルチジェット領域の狭小化という課題が残るが、口径が320/450 μm の小径ノズルにより、高粘度の液でも液滴径が約10 μm を下回るようなフェムトリットル単位の微細液滴化が可能であることがわかった。このような微細液滴であれば、狙いである乾燥膜厚10 μm 以上の厚膜の成膜では、液滴

を十分重畳することができる。今、一辺が液滴直径に等しい格子一つに液滴一つを着弾させる状態を液滴層が1層と定義すると、液滴径 $8\mu\text{m}$ の場合液滴層一層当りの湿潤膜厚は $4.2\mu\text{m}$ となる。今回用いた濃度 15 wt% の塗液の比重を仮に 1 とすると乾燥後は約 $0.6\mu\text{m}$ であるから、乾燥膜厚 $10\mu\text{m}$ では液滴層を 10 層以上重畳することとなる。重畳により乾燥中のレベリング効果が期待できることから、機能性塗膜に要求される膜厚ムラの少ない高品質な厚膜の成膜が期待できる。但し、ノズル一本当りの流量が少なく成膜時間がかかるため、工業的な利用にはポンプを用い強制的に塗液を供給する、ノズルを複数本配置するなどにより単位時間当たりの噴射量を増やすことが肝要である。

3・4 成膜実験 アルミ板に対し CHN ベースの 15 wt% の塗液をモード 2-1 の状態で噴射することにより成膜実験を試みた。条件および結果を図 8 に示す。ステージ速度とライン間隔の組合わせは、目視上塗膜が光沢感のある連続膜となるよう調整した。なお、ギャップ 15 mm では液滴が直径 2 mm 程度に広がった状態に霧化されるため、送りピッチ 0.5 および 1.5 mm では連続膜化が可能であることを事前に確認している。

図 8 に示したように、口径 $320/450\mu\text{m}$ および $530/660\mu\text{m}$ のノズルによる塗膜は一度のスキャンで、それぞれ平均膜厚が 3.71 および $12.10\mu\text{m}$ となった。塗膜表面には送りピッチ痕が残っていたが、口径 $530/660\mu\text{m}$ のノズルを用いた図 8(b) の塗膜の算術平均表面粗さ R_a でも $0.17\mu\text{m}$ であり、比較的良好な表面性を示した(図 9)。このノズルの条件では単一粒径分布は得られない(図 6(b))ので、塗膜の表面性には微細化された液滴の重畳とレベリングによる効果が大きいと考えられる。さらに送りピッチ痕を緩和するためには、噴射液滴の単分散化に加えて飛翔中の溶剤揮発や着弾後のレベリングや乾燥制御が重要な要素となる。

さらなる厚膜化や、下地が非導電性となった場合の影響を確認するために、ノズルのスキャンを 2 回行ってみた。その成膜結果が、図 8 の(c)および(d)である。得られた平均膜厚は、1 度だけスキャンした場合のほぼ 2 倍となっており、下地が非導電性である影響は、あまり見られなかった。

3・5 霧状噴射化促進法 MCB ベースの塗液は、図 1 に示した構成では十分な霧状噴射を得られなかった。そこで、ノズル先端の電界強度を高めることを目指し、新たに二つの構成を試みた。一方は電極ニードル挿入型ノズルであり、他方は液体針電極と平板電極の間に穴の開いたグリッド電極を設けた構成である。

Nozzle dia.	320/450 μm	530/660 μm
	(a)	(b)
scan once
Ave. thickness	3.71 μm	12.10 μm
	(c)	(d)
scan twice
Ave. thickness	7.17 μm	24.10 μm
Applied voltage	3.2 kV	3.8 kV
Scan speed	2.0 mm/s	2.0 mm/s
Pitch	0.5 mm	1.5 mm

Fig. 8 Coating examples. Gap=15 mm. The other parameters used and average thicknesses are tabulated in the figure.

Fig. 9 Surface profile of coating film in Figure 8(b). R_a is the arithmetic average of absolute values of the collected surface roughness.

Fig. 10 The alternative structure 1: A metal electrode inserted nozzle.

Fig. 11 The alternative structure 2: A grid electrode with a hole set under a nozzle.

それぞれの構成を図 10 および図 11 に示す。図 11 中のアクリルプレートは穴を通過後霧化した液滴がプレート電極まで到達せず、グリッド電極裏面に戻るのを防止することを目的として設置された。なお、MCBベースの塗液ではノズル内径が $150\mu\text{m}$ の場合溶剤の揮発性によりノズルづまりが頻繁に発生したため、以下のいずれの実験でも、比較的濃度の低い 6 wt% の塗液(粘度 $8.7\text{mPa}\cdot\text{s}$)を用いた。

図 10 の構成で、タングステン先端に何も加工を施さない場合、先端から平板電極までのギャップが 10 mm では、印加電圧 5.0kV 付近からモード 1 の噴射が始まり、さらに電圧を上げると霧状の噴射が確認できたが、まだ印加する電圧が高く、十分にノズル先端への電界集中ができていないと考え、タングステン電極先端に電界研磨を施し、先端の角部を排除し針状とした(図 12)。このノズルでは、電圧を印加するとそのタングステン電極の先端形状に沿うようにテーラーコーンが形成され、噴射の方向性が大幅に改善された。また印加電圧も 2.5 kV からモード 1 の噴射が始まり、 2.8 kV から 3.5 kV の低電圧かつ比較的広い範囲でモード 2-1 の安定な霧状の噴射が確認できた(図 13)。

次に図 11 に示された、穴あきグリッド電極を配置した構成を試みた。ノズルとグリッド電極間ギャップを短く保つことによりノズル近傍に電界を集中させると同時に、ノズルと液滴が着弾する円板電極間距離を拡大し、噴射された液滴が霧状に微細化するのに必要なギャップを確保することを狙っている。図 14 に、内径 $150\mu\text{m}$ 、外径 $375\mu\text{m}$ のノズルを用いて 3.0 kV の電圧を印加した場合の噴射状態を示す。図 14 より、塗液が十分に霧化され、液滴が広範囲に広がり下部電極に着弾することがわかる。図 14 からは明らかではないが、塗液は電界により糸状に引き伸ばされた状態で図 11 に示された穴を通過し、アクリルプレート下部で液滴状に分裂することが観察された。なお、 3mm 厚のアクリルプレートの設置により、穴を通過した液滴が穴あきグリッド電極裏面に戻る現象は見られなかった。

以上のように、ノズル先端を微細な針形状とすることやグリッド電極を配置することによりノズル近傍の電界を高めることで、霧化しにくい塗液でも比較的 low 電圧で安定に霧化できることが確認できた。溶剤の揮発によるノズルづまりは課題であるが、このようなノズル形状や電極の配置を採用することにより、図 5 における安定な噴射状態であるコーンジェット状の噴射(モード 2-1)領域を拡大する可能性を示すことができた。

Fig. 12 Scanning electron microscopic image of a tip of the electropolished Tungsten electrode used for the nozzle described in Fig.10.

(b) Jet from the electropolished tip.

Fig. 13 The forms of jets of 6wt% MCB-base liquid, from the nozzle described in Fig.10 with the electropolished Tungsten electrode in Fig.12. Gap=10 mm. Nozzle diameter = $150/375\mu\text{m}$.

Fig. 14 Dots-images of 6wt% MCB-base liquid, jetted with the apparatus described in Fig.11. Gap=20 mm. Nozzle diameter = $150/375\mu\text{m}$. Applied voltage = 3.0 kV .

4. 結 語

本報告では、通常の方法では液滴化が困難な高粘度の機能性塗液を静電インクジェット法によりマイクロスプレー状に噴射・微細液滴化し、その液滴を重畳することで高品質に成膜することを試みた。まず、安定に静電マイクロスプレー化する噴射条件を探索し、次に、その安定噴射条件で成膜を試み、以下の結果を得た。

- 1) 種々の溶剤および塗液の噴射結果より、安定に霧化できるかは、Drozin が示した導電率範囲⁽⁹⁾が指標となる。その他、電荷の液表面への移動が遅い液体では霧化しにくいと考えられることから、電荷の移動の目安となる緩和時間も考慮すべき指標になり得る。
- 2) CHN および MCB ベースの塗液では、導電率の差より、前者のみが通常のノズルで安定に霧化できる条件を有していた。しかし、わずかな電圧の上昇で、ノズル角部への電界集中によると考えられるマルチジェット領域となるため電圧に対する安定噴射領域(モード 2-1, コーンジェット状噴射領域)がかなり狭い。また、現状ではまだ十分な液滴の単一分散性は得られていない。
- 3) 単一分散性には乏しいが、液滴径 10 μm 以下の微細な液滴を複数回重畳することにより、平滑な成膜が得られる可能性を示した。ただし、厚膜成膜を効率よく生産するには、単位時間当たりの体積流量を上げる必要があり、強制的に液を供給することやマルチノズル化することの検討が必須である。さらに、飛翔中の液滴の乾燥や着弾後の液滴の合一・レベリング過程など噴射条件以外のプロセスを解析し、総合的な成膜メカニズムを理解することが今後の課題となる。
- 4) ノズル先端の針形状化やグリッド電極の設置により、ノズル近傍に電界を集中させ、導電率が低く霧化しにくい液でも霧状噴射が可能であることを示した。溶剤の揮発によるノズルのつまりは課題となるが、このようなノズル形状や電極配置を採用することにより、霧化しやすい塗液でも低電圧で霧化し、安定噴射領域を広げられる可能性がある。

塗膜の評価や実験に関し、評価のサポートや様々な観点からの的確なご助言を下された東海大学 理工学部の梅津信二郎さんに感謝いたします。また、実験に協力下さった原慎孝氏、丸尾清仁氏、吉田望氏(早稲田大学)に謝意を表します。

文 献

- (1) Kahn, B. E., Printing Methods for Printed Electronics. *DF2008: Digital Fabrication Processes Conference*, Pittsburgh (2008) pp.15-20.
- (2) Murata, K., Super Fine Patterning by Using Inkjet Technology. *J. J. Inst. Electronic Packaging*, vol.7, No.6 (2004) pp.487-490.
- (3) Cloupeau, M., and Prunet-Foch, B., Electrostatic spraying of liquids: Main functioning modes. *J. Electrostat.*, vol.25 (1990) pp.165-184.
- (4) Yamagata, Y., Matsumoto, H., Fabrication Technology of Nanofiber by Electrospray Deposition. *High Polymers*, Japan, vol. 52, No.11 (2003) pp.829-832.
- (5) Kawamoto, H., Electronic Circuit Printing, 3D printing and Film Formation Utilizing Electrostatic Inkjet Technology, *DF2007: Digital Fabrication Processes Conference*, Anchorage (2007) pp.961-964.
- (6) Tada, K., Nishiura, M. and Kawamoto, H., Drops-on-Drops Submicron Film Coating by Stable Electrostatic Jets. *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, (to be published).
- (7) Kawamoto, H., Umezu, S., and Koizumi, R., Fundamental investigation on electrostatic ink jet phenomena in pin-to-plate discharge system. *J. Imaging Sci. Technol.*, vol.49, No.1 (2005) pp.19-27.
- (8) Taylor, G. I., Disintegration of water drops in an electric field. *Proc. R. Soc. London Ser. A*, vol.280 (1964) pp.383-395.
- (9) Drozin, V. G., The electrical dispersion of liquids as aerosols. *J. Colloid Interface Sci.*, vol.10 (1955) pp.158-164.
- (10) Hayati, I., Bailey, A. I. and Tadros, TH. F., Investigations into the mechanisms of electrohydrodynamic spraying of liquids. *J. Colloid Interface Sci.*, vol.117, (1987) pp.205-221.
- (11) Aaron, J. R. and Richard, C. F., Electrospray atomization of electrolytic solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, vol.167, (1994) pp.135-145.
- (12) Asakura, S., Tokura, J., Oogawara, S., Imoo, M. and Kumano, K. ed., *Solvent Handbook*, (in Japanese) (1979) Kodan-sha Scientific Co., Ltd.
- (13) Tada, K., Nishiura, M. and Kawamoto, H., Stability analysis of a drop in a pin-to-plate electrostatic system. *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, vol.75, No.752 (2009) pp.619-625..