研究論文

スクリーン印刷法による透明超撥水ポリマーフィルムの創製

武田宏二*, 倉持 努**, 野沢知聡***, 木枝暢夫*, 片山恵一**, 中島 章****

*(株)先端技術インキュベーションシステムズ (〒253-8577 神奈川県茅ヶ崎市本村 2-8-1)

**湘南工科大学 工学部 (〒251-8511 神奈川県藤沢市辻堂西海岸 1-1-25)

***東海大学 工学部 (〒259-1292 神奈川県平塚市北金目 1117)

****東京工業大学大学院 理工学研究科 (〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

Processing of Transparent Super-Hydrophobic Polymer Film by Screen Printing Method

Koji TAKEDA*, Tsutomu KURAMOCHI**, Tomoaki NOZAWA***, Nobuo KIEDA*,
Keiichi KATAYAMA** and Akira NAKAJIMA****

*Advanced Systems of Technology Incubation (2-12-1, Honson, Chigasaki-shi, Kanagawa 253-8577)

**Department of Materials Science and Ceramic Technology, Shonan Institute of Technology(1-1-25, Tsuji-do, Nishikaigan, Fujisawa-shi, Kanagawa 251-8511)

***School of Engineering, Tokai University (1117, Kitakaname, Hiratsuka-shi, Kanagawa 259-1292)

****Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology (2-12-1, Oookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552)

A transparent super-hydrophobic polymer film was prepared by the screen printing method. Both urethane particles and colloidal silica were employed as fillers of the paste for printing. Colloidal silica effectively improved the rheological property of the paste and the urethane particles provided proper roughness. By mixing different roughness dimension, transparency, durability and super-hydrophobicity were satisfied in the prepared film simultaneously. This work demonstrated that proper filler selection is one of the key factors for the processing of multi-functional polymer films by the screen printing method.

Key Words : Super-Hydrophobic, Contact Angle, Transparent, Filler Screen Printing

1. 緒 言

近年、水との接触角が極めて大きく、高い撥水性を示す表面が知られるようになり注目を集めている。水との接触角が 150° 以上の表面、状態、材料を一般に超撥水と呼ぶが、このような高度な撥水性は低エネルギー表面に粗さを付与することにより達成されることが知られている¹⁾。超撥水性表面では固体と水との接触面積が著しく抑制されることから、水を介した各種の化学反応の進行や化学結合の形成を抑えることができ、アンテナなどの着氷・着雪防止、自動車のミラーやフロントガラスの着滴防止、船舶航行時の抵抗軽減、防錆などの用途への応用を目指して、活発に研究が行われている^{2)~4)}。

超撥水を得ることを目的とした表面への粗さの付与方法はこれまで数多く提案されている¹⁾。表面の粗化は光の散乱を増加させ、透明性を損なうことに繋がるため、撥水性と透明性を同時に満足するためには、表面粗さを可視光の波長より充分小さいかもしくは大きいレベルに制御する必要がある。これまで主に行われているのは光の波長より充分小さいレベルでの表面粗さの制御であり、小川ら⁵⁾や、忠永ら⁶⁾、穂積ら⁷⁾、および筆者ら⁸⁾がそれぞれエッチング、熱水処理、プラズマ CVD、昇華材料の利用などの方法により光の波長より

充分小さいレベルで表面粗さを制御し、透明超撥水材料が得られることを報告している。

一方、超撥水膜は屋外での曝露により早期にその優れた撥水性が低下することが実用上の大きな問題となっている。従来、超撥水膜の構造は固液界面に空気を巻き込みやすいことから針状構造が指向されてきたが⁹⁾、このような粗さを持った表面は硬度が不十分な場合が多く、構造の破壊による耐久性低下が指摘されている。最近筆者らはシリカのアルコキシドとコロイダルシリカを用い、ゾルゲル法の分相構造から得られる粗さにコロイダルシリカから得られるナノスケールの粗さを組み合わせ、それにフルオロアルキルシランをコーティングして撥水处理することにより硬度と光透過性を併せ持つ超撥水膜を作製した¹⁰⁾。同様の結果はコーティング液中でのコロイド粒子の凝集形態制御でも得られており¹¹⁾、大きさの異なる粗さを局部的に組み合わせる構造設計概念は透明性と硬度を兼ね備えた超撥水膜の作製指針として利用できることが示された。

しかしながらこの膜は粗さの導入の工程で加熱が必要であり、そのため基材が金属、ガラス、セラミックスのような耐熱性を有する無機材料に限られていた。超撥水をポリマーフィルムで実現できれば平坦な部材への適用が容易になり、一段と用途拡大が期待できる。これまで透明な超撥水ポリ

マージフィルムについてはあらかじめエンボス加工を施したフィルムを用いて作製した例が報告されているが¹²⁾、より広範な実用化のためにはより簡便で低コストの製造プロセスが求められている。本研究では以上の点を踏まえ、スクリーン印刷法で可視光の波長より充分大きい粗さをポリマージフィルム上に導入し、粗さの組み合わせの概念を用いて常温で透明性、超撥水性、耐久性を満足するポリマージフィルムの作製を試みた。

2. 実験方法

紫外線硬化型ウレタンアクリレートオリゴマー(日本合成化学工業, 紫光 UV 7600 B)に、反応性希釈剤として N-ビニル-2-ピロリドン(和光純薬工業, 特級)を混合して粘度を調節し、光重合開始剤(チバ・スペシャリティー・ケミカルズ, グロキユア®1173)を該オリゴマーに対し 4 wt%となるよう混合し、三本ローラーミル(ドイツ・オットハーマン, Model-50)を用いて 10 分間混練した。オリゴマーと希釈剤は体積比 91.9:8.1 で混合した。このバインダー成分にウレタン系微粒子(大日本インキ化学工業, バーノック CFB-101-40, 平均粒径 8 μm)を少量ずつ添加し、さらに 10 分間混練した。ペーストが十分均質になったところでコロイダルシリカ微粒子(日本アエロジル, 親水性コロイダルシリカ 200, 平均 1 次粒径 12 nm)を少量ずつ添加し、さらに 10 分混練し、印刷用ペーストとした。印刷には、(A)バインダー成分系のみ、(B)バインダー成分にウレタン系微粒子を混合(体積比 67.0:33.0)したもの、(C)バインダー成分にコロイダルシリカ微粒子を混合(体積比 94.9:5.1)したもの、(D)バインダー成分にウレタン系微粒子とコロイダルシリカ微粒子を両方混合(体積比 64.7:31.8:3.5)したものの 4 種類のペーストを用いた。この他にも粘度に及ぼす固体濃度の効果を検討するためフィラーの添加量を変えた種々のペーストを作製した。

幅 10 mm, 長さ 35 mm の面積に、200 μm , 400 μm の周期で、100 μm , 200 μm のラインとスペースが繰り返された溝型パターンを形成したスクリーンマスク(ソノコム, ST 250-28, 乳剤厚 30 μm)を用いてスクリーン印刷機(三谷電子工業, MEC-2400 型)により、ポリエチレンテレフタレートフィルム(PET, 東レ・デュポン, ルミラー 100-U 94)に上記の各ペーストを印刷し、下地層を形成した。また比較のため(A)バインダー成分系のみを無地のスクリーンマスクを用いて印刷した下地層も作製した。印刷後直ちに下地層が形成された PET フィルムに高圧水銀ランプで 10 mW/cm^2 の強度の紫外線を 5 分間照射し、樹脂を硬化させた。得られた印刷済み PET フィルムに対し、フッ素系撥水コーティング剤(信越化学工業, KP 801 M, フルオロアルキルシラザン, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{NH})_{3/2}$)を 1 mL 滴下し、スピンコーター(エイブル, ASS 301)にて、1500 rpm で 10 秒スピンコートした後、常温にて 3 日間乾燥させ、サンプルを得た。

フィルム表面の組成は X 線光電子分光法(XPS, アルバック・ファイ, PHI-5600, X 線源: $\text{MgK}\alpha$, take off angle: 45°)で分析し、得られたピーク強度から感度補正法を用い、

表面元素濃度を算出した。ペーストの粘性は E 形粘度計(トキメック, TVE-20 H)にて温度 50°C で測定した。フィルムの表面形状は走査型電子顕微鏡(SEM, 日立 S-4200)にて観察した。また、接触角計(協和界面化学, CX-150 型)を用い、1 μL の水滴の接触角を測定した。なお、表面に異方性が生じているため水接触角も異方性が発現したが、溝と平行な方向から見た水接触角を 5 回測定し、その平均を算出した。膜の透明性は、色差計(日本電色工業, ND-300 A)を用い、黒色アクリル板にペーストが印刷された PET フィルムを貼り付け、ペーストを印刷していない PET フィルムを貼り付けた黒色アクリル板との明度差を測定することにより評価した。撥水性の耐久性は、摺動試験機(東洋精機製作所, ウォッシュビリティータスター)を用い、蒸留水を含ませたスポンジで荷重 $12.5\text{g}/\text{cm}^2$ の負荷を加え、35 回/min のストロークで摺動させ、摺動後の水接触角の経時変化により評価した。

3. 結果および考察

200 μm 周期のパターンのマスクで印刷された下地層に撥水処理を施した膜の水接触角の結果を図 1 に示す。バインダー成分系のみを無地のスクリーンマスクを用いて印刷した下地層膜の水接触角は 64.8° であり、この平滑な下地層に撥水処理を施すと水接触角は 115.2° になった。一方この表面の XPS による表面のフッ素濃度は、51 at% となった。これは Tsibouklis ら¹³⁾、多田ら¹⁴⁾ のフルオロアルキル系の表面処理剤の分析値とほぼ等しく、水接触角の値も平滑面にフッ素処理を行った多田ら¹⁴⁾ の値と変わらないことから、撥水処理剤はほぼ全面に被覆されていると考えられる。また下地層をバインダー成分系のみで溝型構造に形成した膜の水接触角は 116.0° であり、平滑面での水接触角とほとんど変わらないことから、印刷による粗さの効果はあまりないものと考えられる。ウレタン系微粒子、またはコロイダルシリカ微粒子を添加した 2 成分系のペーストで下地層を形成したときの接触角はそれぞれ、 134.5° , 129.6° であり、またウレタン系微粒子とコロイダルシリカ微粒子を両方添加した 3 成分系のペーストで下地層を形成した場合は、 150.2° と超撥水性を示した。これらの表面と断面の形状を SEM で観察した結果を図 2 に示す。1 成分系のペーストで印刷された膜はスク

Fig. 1 Water contact angles of films prepared by screen printing.

リーンマスクのパターンに比べ、ライン幅が大きく、かつ膜の厚みは薄く、印刷後ペーストが流動し、広がっている様子が観察された(図2(a))。バインダー成分とウレタン系微粒子の2成分系では、 $10\mu\text{m}$ 程度のウレタンの粒子が観察され、

Fig. 2 SEM micrographs of films prepared by screen printing.
(a) Binder only, (b) Binder+Urethane particles,
(c) Binder+Colloidal silica,
(d) Binder+Urethane particles+Colloidal silica

バインダー成分単独の場合に比べるとライン幅は細くなり、膜厚は厚くなった。(図2(b))。バインダー成分とコロイダルシリカ微粒子の2成分系では、個々のコロイダルシリカ粒子は微細なために観察できず、目立った凝集粒子も観察されなかった。しかしながらウレタン系微粒子を添加した系に比べてライン幅がさらに細くなってスクリーンマスクのパターン幅に近くなり、また膜厚も増していた。また、上面から見た際にラインにスクリーンマスクのメッシュ形状が転写されたと思われる特徴的な模様が入っていた。(図2(c))。バインダー成分、ウレタン系微粒子、コロイダルシリカ微粒子が混合された3成分系においては、粒子添加のそれぞれの特徴を合わせ持った形となり、 $10\mu\text{m}$ 程度のウレタン粒子が観察され、かつライン幅はスクリーンマスクのパターン幅とほぼ等しく、ラインに模様が入っていた。(図2(d))。また撥水処理の前後で下地の構造が変化しないことはSEMにより確認した。

ペーストがスクリーン印刷により基材に転写され、下地の凹凸を形成する過程において、その凹凸の形状はペーストのレオロジー特性が関係している。撥水性を効果的に高めるような大きな凹凸構造を形成するために求められるペーストの流動特性は、印刷している、すなわち応力を与えている状態において流動しやすく、また一度基材に転写された後、応力が取り除かれた後は、メッシュに残ることなく転写され、その形をできるだけ維持できるように流動しにくくなっていることが必要である。今回作製したそれぞれのペーストの粘度を測定した結果を図3に示す。図3(a)はバインダー成分に対し、フィラーの濃度を変えた際のペーストの粘度を $1\sim 20\text{ s}^{-1}$ のずり速度で測定し、下記の流動方程式に従い、ずり速度が0のときの見かけ粘度に外挿した値の変化を示したものであり、図3(b)はバインダー成分に対し、コロイダルシリカとウレタンがそれぞれ3 vol%, 23 vol%入ったペーストのずり速度に対する粘度の依存性である。バインダー成分だけの1成分系の見かけ粘度は、ずり速度に依存しないニュートン流体の挙動を示した。また粒子を添加した2成分系では、ずり速度の増加に従い粘度が降伏を示す、擬塑性流

Fig. 3 Viscosity of pastes prepared.
(a) Powder content dependence, (b) Shear rate dependence

体の挙動を示した。擬塑性の挙動を示す流体の流動方程式は一般に

$$\log \eta_a = \log \left(\frac{\sigma}{D} \right) = \log \left(\frac{\mu D^n}{D} \right) = \log \mu + (n-1) \log D$$

で表される^{15),16)}。ここで η_a は、みかけ粘度、 σ はずり応力、 D はずり速度、 μ は非ニュートン粘性係数、 n は非ニュートン粘性指数である。 μ はずり速度 D が 0 のときの見かけ粘度の値であり、また n は流体の凝集構造の尺度であり、擬塑性流体では 0 から 1 の間の値を取りニュートン流体では、 $n=1$ である。コロイダルシリカ微粒子の添加では、少量の添加にもかかわらず傾きが大きく、流動方程式における非ニュートン粘性係数が大きく、且つ非ニュートン粘性指数が 0 に近づき、凹凸構造を形成するのに理想的な粘度特性を示すことが判る。一方、ウレタン系粒子の添加系ではその体積分率が 20% 以上になってもずり速度に対する依存性がコロイダルシリカ微粒子添加系よりも低い。したがってレオロジー特性への寄与は、コロイダルシリカの方がウレタン系粒子より大きく、印刷後のペーストの保形性もコロイダルシリカ添加系の方が良好であると言うことができ、このことは微構造の観察結果と一致する。このような差異が見られた原因は現在検討中であり未だ明確ではないが、コロイダルシリカは本来親水的な性質を具備するため、ペーストの他の成分と親和性が低く、このことからシリカ粒子は粒子間相互作用などによりペースト中で弱い凝集構造が形成する可能性があり、この構造の形成と破壊がレオロジー特性に影響していることが考えられる。

膜の表面を観察した結果、バインダー成分だけのペーストによる下地層ではほとんど粗さが導入されないのに対し、ウレタン微粒子を添加したペーストによる下地層では、10 μm

程度のウレタン粒子が、コロイダルシリカ微粒子を添加したペーストによる下地層では 50 nm 程度の粒子が、またウレタン系微粒子、コロイダルシリカ微粒子ともに添加したペーストによる下地層では、両方のサイズの粒子が見られ、粗さが導入されていることがわかる(図 4)。バインダー成分とウレタン系微粒子の 2 成分系で得られた表面での撥水性は粒子の導入による粗さと、増粘によるパターンの成形性の向上に起因する粗さという 2 種類の粗さの組み合わせにより、高まっていると考えられる。一方バインダー成分とコロイダルシリカ微粒子の 2 成分系で得られた表面での撥水性は粒子の導入による粗さと、増粘によるパターンの成形性の更なる向上に起因する粗さに加え、スクリーンマスクのメッシュ形状が転写されたことによる粗さの 3 種類の粗さの組み合わせにより、高まっていると考えられる。ウレタン系微粒子、またはコロイダルシリカ微粒子を添加した 2 成分系のペーストで下地層を形成したときの接触角はそれぞれ、134.5°, 129.6° であり、ともに平滑面よりも撥水性が強調されているが、ペーストの粘性の測定および作製した下地層の構造の観察結果から、ウレタン系微粒子を添加した 2 成分系ではパターン成形性への寄与が小さいため粒子の導入による粗さが撥水性の向上に大きく作用し、逆にコロイダルシリカ微粒子を添加した 2 成分系では増粘によるパターン成形性とスクリーンメッシュの転写性の向上に起因する粗さが撥水性の向上に大きく作用していると考えられる。3 成分系のペーストでの下地層の膜において、接触角が 150° を超える超撥水性が得られたのは、これらの粗さがすべて複合された結果得られたものと考えられる。なおこのような超撥水性はスクリーンの周期を 400 μm にした場合も同様に得られた。また水滴の異方性は超撥水領域に近づくにつれて小さくなった。

Fig. 4 SEM micrographs of the surface of films prepared by screen printing.

(a) Binder only, (b) Binder+Urethane particles, (c) Binder+Colloidal silica
(d) Binder+Urethane particles+Colloidal silica

今回作製したこれらの膜の明度差を $L^*a^*b^*$ 表色系にしたがい、測定した結果を図5に示す。膜を施さない場合の明度 (L^*) は黒色アクリル板の明度が反映され、その値はほぼ0である。またウレタン系微粒子、コロイダルシリカ微粒子は白色であり、このような微粒子が十分な膜厚で敷き詰められた場合、その値は100となる。今回作製した印刷パターンでは、微粒子が敷き詰められたとしてもその面積は半分なので値が50を超えることはないが、目視での官能評価では通常明度差 (ΔL^*) が20を超えると、膜の白さが目立つようになり、光透過性の低下が顕著になる。今回得られた膜の明度差は、粒子の添加によりその値は増加しているが、すべて12以下であり、目視での官能評価でも十分な光透過性を有していた(図6参照)。この膜で透明性が得られている原因は、印刷により付与される粗さは光の波長より充分大きく、コロイダルシリカ微粒子は光の波長より充分小さく、加えて紫外線硬化樹脂とウレタン系微粒子とは屈折率差が小さいことから界面での散乱が少なかったためと考えられる。

また、バインダー成分のみの平滑面に撥水処理を施した膜および $200\mu\text{m}$ 、 $400\mu\text{m}$ 周期のパターンのマスクを用い、3成分系のペーストで下地層を印刷し撥水処理された膜の摺動後の水接触角の変化を図7に示す。平滑面に撥水処理を施した膜では、摺動4000回まではほぼ初期の撥水性を有していた。また、摺動4000回、10000回後の表面のフッ素濃度を

Fig. 5 Lightness of prepared films.

Fig. 6 Transparency of the film prepared by screen printing.

XPSにより測定すると、それぞれ47at%、27at%となり、摺動4000回後までは撥水处理剤の脱落はほとんどなく、また摺動10000回後においても撥水处理剤の存在が認められた。撥水剤層は、官能基の加水分解、脱水縮合反応によりシロキサン結合が形成されていると考えられる。高い耐摺動性はこのような層内の結合と同時に、下地層との界面においても高い密着性があることを示唆している。この層間での密着性は、加水分解により導入されたシラノール基と下地層に含まれる極性基、たとえばバインダー成分であるウレタンアクリレートやN-ビニル-2-ピロリドンに含まれるカルボニル基等、との水素結合が可能性として挙げられるが、詳細は今後の検討課題である。 $200\mu\text{m}$ 周期のパターンの下地層の膜は500回程度の摺動で接触角は 135° 前後まで低下したが、 $400\mu\text{m}$ 周期のパターンの下地層の膜は4000回までは見かけ上接触角が変化せず、高度な撥水性を維持していた。撥水性の低下は、凹凸構造の凸部の撥水处理剤の脱離による表面エネルギーの増加、および凸部の破壊による粗さの低下と表面エネルギーの増加が考えられるが、観察の結果、フィルムの微構造が摺動により破壊した形跡は認められなかった。このことから今回認められた撥水性の耐久性の差は、主には撥水处理剤の脱離と構造的要因が関係していると考えられる。摺動操作にともない凸部の撥水性は低下するが、凹部は水滴が入り込むことなく撥水性を維持していると思われる。観察の結果、 $400\mu\text{m}$ 周期のパターンでは約1mmの径の水滴を2本の凸部で支持しており、 $200\mu\text{m}$ 周期のパターンでは5-6本の凸部で支持していた。撥水性の周期的凹凸構造において水滴が凸部と凸部にまたがる際には、凹部の空気層では水に主に凝集力が働き、固体と接触している凸部では表面張力が作用してそれらがバランスした状態にあると考えられ、類似の構造は親水、撥水の直線的パターンニングを検討したDrelich Jr.ら¹⁷⁾やGauら¹⁸⁾によっても確認されている。またこのような場合、凸部と凸部の間を濡れ広がるためには一定のポテンシャルバリアを超える必要があることが吉満ら¹⁹⁾やOner²⁰⁾らにより指摘されている。今回摺動の初期に $400\mu\text{m}$ 周期のパターンのフィルムでは凹凸と平行方向からの観察では接触角は変化しないが、この間の水滴形状の異方性の増大は確認されている。これらのことから $400\mu\text{m}$ 周期のパターンの下地

Fig. 7 Change of water contact angle by sponge abrasion with water.

層では周期が大きいために水滴が凸部間を移行しにくくなり、水滴の濡れ広がりが抑えられ撥水性を維持できたと考えられる。一方凸部の摺動回数が増して撥水性が低下するのにもない、水滴は重力成分の影響により凹部にダレを生じる。周期の長い構造では周期の短い構造に比べ水滴が凹部底面に接触しやすくなり、固液接触面積が増大する。このため摺動回数が増加したところで接触角が400 μ m周期のパターンは200 μ m周期のパターンより接触角が低下したものと考えられる。このように撥水性の摺動耐久性は周期や深さ、形状などにより影響を受ける可能性があり、これらの効果に関する詳細な検討は今後の課題である。なお、今回の系では撥水処理剤の親和性がバインダーの方がウレタン粒子より優れることが検討の結果明らかになっており、撥水処理剤の分布も摺動にともない、不均一化することが考えられる。ウレタン粒子と撥水処理剤との密着を改善することで更なる耐久性向上の可能性がある。

超撥水膜を得るためにスクリーン印刷用のペーストに粒子を添加することで期待される効果は、粗さの付与と増粘効果である。今回の系ではコロイダルシリカ微粒子はペーストの保形性を高める上で重要であり、ウレタン系粒子は溝型構造内に粗さを付与する上で重要である。さらに詳細な検討の結果、いずれか一方の粒子の添加でもその添加量を増加させれば、より高度な撥水性を有する膜を作製することが可能であるが、透明性が低下し、またバインダー成分が相対的に減少するので機械強度も低下することが確認されている。超撥水性に加えて機械強度や透明性を満足させるには、粒子の添加量をできるだけ少なく抑えることが必須であり、そのためにはそれぞれ役割の異なる粒子を選択し、機能発現のための最小量の配合を調節することが重要である。

4. 結 言

スクリーン印刷法を用いて、粗さを付与させ撥水膜の作製を試み以下のような結論を得た。

- (1) 紫外線硬化樹脂、希釈剤、ウレタン系微粒子、コロイダルシリカ微粒子を体積比64.7:31.8:3.5の配合比で混ぜたペーストを印刷、紫外線硬化させた後撥水処理を行うことで、接触角が150°以上となる透明プラスチックフィルムを常温にて作製することができた。
- (2) ペーストのレオロジー特性は粒子を添加することでニュートン性流体から擬塑性流体に変化した。擬塑性流体の挙動に支配的であったのはコロイダルシリカ微粒子の添加によるものであり、粒子は均一に分散され、大きな増粘効果が得られたが、ウレタン系微粒子はコロイダルシリカに比べ、レオロジー特性への寄与は少なかった。
- (3) 得られた膜が高度な撥水性を示したのは、スクリーンマスクのパターンによる大きな溝構造の粗さに加え、ウレタン系微粒子、コロイダルシリカ微粒子の添加による粗さ、さらにはスクリーンマスクのメッシュの転写による粗さが付与され、それらが組み合わせられ、理想的な凹凸表面を形成していたためと考えられる。

(4) 得られた膜の透明性は明度差(ΔL^*)12以下であり、下地の色彩を損なうことがなく、また撥水性の耐久性は12.5 g/cm² 負荷の含水スポンジ摺動試験において、摺動4000回後においても初期の撥水性を維持していた。

スクリーン印刷法で複数の機能を併せ持つ高性能フィルムを作製するにはペーストにフィラーとして添加する物質の形態や特性、大きさを適正化することが重要である。今後、役割の異なるフィラーを適切に選択し、機能発現のための配合や方法を調節することにより、さらに多くの種類の多機能フィルムがスクリーン印刷法で開発されることが期待される。

(Received January 21, 2003; Accepted July 25, 2003)

文 献

- 1) A. Nakajima, K. Hashimoto and T. Watanabe; *Chemical Monthly*, 132, 31 (2001)
- 2) K. Takai, H. Saito and G. Yamauch; *Proceedings of the Composites: Design and Performance*, Lake Louise, Canada, 220 (1997)
- 3) J. Tokunaga, T. Nobunaga, T. Nakatani, T. Iwasaki, K. Fukuda and Y. Kunitake; *J. Soc. Naval Arch. Jpn.*, 183, 45 (1999)
- 4) K. Miyajima and K. Tanabe; *Technical Report of IEICE, EMCJ 2000*, 51 (2000)
- 5) N. Ogawa, M. Soga, Y. Takada and I. Nakayama; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32, L 614 (1993)
- 6) K. Tadanaga, N. Katata and T. Minami; *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 12, 3213 (1997)
- 7) A. Hozumi and O. Takai; *Thin Solid Films*, 303, 222 (1997)
- 8) A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto and T. Watanabe; *Adv. Mater.*, 11, 1365 (1999)
- 9) 恩田智彦; 筑波研究コンソーシアム, 4, 56 (1997)
- 10) A. Nakajima, K. Abe, K. Hashimoto and T. Watanabe; *Thin Solid Films*, 376, 140 (2000)
- 11) A. Nakajima, C. Saiki, K. Hashimoto and T. Watanabe; *J. Mater. Sci. Lett.*, 20, 1975 (2001)
- 12) K. Takeda, M. Sasaki, N. Kieda, K. Katayama, T. Kako, K. Hashimoto, T. Watanabe and A. Nakajima; *J. Mater. Sci. Lett.*, 20, 2131 (2001)
- 13) J. Tsibouklis, P. Graham, P. J. Eaton, J. R. Smith, T. G. Nevell, J. D. Smart and R. J. Ewen; *Macromolecules*, 33, 8460 (2000)
- 14) H. Tada and H. Nagayama; *Langmuir*, 11, 136 (1995)
- 15) J. S. Reed; *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, p. 229-231 (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1988)
- 16) M. N. Rahaman; *Ceramic Processing and Sintering*, p. 183-185 (Marcel Dekker, Inc., New York, 1995)
- 17) J. Drelich, J. L. Wilbur, J. D. Miller, R. J. Good and G. M. Whitesides; *Langmuir*, 12, 1913 (1996)
- 18) H. Gau, S. Herminghaus, P. Lenz and R. Lipowsky; *Science*, 283, 46 (1999)
- 19) Z. Yoshimitsu, A. Nakajima, T. Watanabe and K. Hashimoto; *Langmuir*, 18, 5818 (2002)
- 20) D. Oner and T. McCarthy; *Langmuir*, 16, 7777 (2002)