

博士論文

無極性溶媒中での帯電微小液滴の形成
および電界を用いた自己組織的アセンブリ

中窪 亨

目次	
第1章 序論	3
1.1 本研究の目的	3
1.2 従来のパターン形成技術	5
1.2.1 対象の個別ハンドリング	6
1.2.2 セルフアセンブリ（自己組立て）	6
1.2.3 インクジェット	7
1.2.4 電子写真	7
1.3 本研究のパターニング方式	7
1.3.1 特徴	9
1.4 本研究に関連する周辺技術	15
1.4.1 電界を利用した微小滴化に関する従来技術（空气中）	15
1.4.2 溶媒中での液滴形成の従来技術	17
1.4.3 微粒子の規則配列，配列制御に関する従来技術	18
1.5 本論文の構成	19
第2章 帯電液滴の形成	20
2.1 概要	20
2.1.1 物性測定	21
2.2 滴化理論とシミュレーション	23
2.2.1 滴化・帯電理論	23
2.2.2 連続相の流れの遷移	27
2.2.3 液滴形成部の電界の様子	35
2.2.4 滴化時に働く力のバランス	48
2.3 滴化実験	51
2.3.1 実験装置構成	51
2.3.2 実験結果	55
2.3.3 他の電圧印加による滴化方法との比較	75
2.4 本章のまとめ	78
第3章 帯電潜像を用いたパターニング	79
3.1 無極性溶媒中で帯電分散体に働く静電気力	79
3.2 パターニング方法	81
3.3 電界シミュレーション	82
3.3.1 潜像パターンによる電界形成	82
3.3.2 ラインパターン	83
3.3.3 正現像との組み合わせ	85
3.3.4 現像電極を用いたパターニング	89

3.3.5	先行パターン液滴の影響	94
3.3.6	ストライプパターン	96
3.4	実験	98
3.4.1	潜像形成	98
3.4.2	パターン形成方法	100
3.4.3	形成される液滴パターンの密度	102
3.4.4	ラインパターンでの実験結果	106
3.4.5	ストライプパターン	122
3.5	本章のまとめ	125
第4章	導体配線を用いたパターンニング	127
4.1	電界形成用電極を用いたパターンニング	127
4.2	電界シミュレーション	128
4.2.1	現像電極がない場合の電界	128
4.2.2	現像電極を用いたパターンニング	131
4.3	実験	136
4.3.1	電極基板の作製	136
4.3.2	パターンニング実験	137
4.4	本章のまとめ	139
第5章	結論	141
付録		143
付録A	ELFINを用いた電界シミュレーション	143
付録B	FLUENTを用いた流体シミュレーション	144
付録C	液滴形成装置の作製方法	145
付録D	Image Jを用いた液滴解析	147
付録E	PCBのパターンニング	148
参考文献		151
謝辞		166

第1章 序論

1.1 本研究の目的

本研究の目的は、微小液滴を生成、コントロールすることにより、基板上の規定のエリアに自己組織的に分散配置する技術を実現することである。

分子設計技術、ナノ材料技術の発展により、様々な機能性材料、ナノ材料が生まれてきている。これらはその分子構造の特異性により、単分子レベルでセンサとして機能することが確認されており、高性能で小型のデバイスを実現できる可能性がある (Table 1.1) ^{[127][199]}。これらの材料をデバイス化して使用するには、材料と電極とを接続するなどインターフェースを形成する必要がある、そのためには、ハンドリング、パターニングの技術が重要となる。

例えば、イオン液体は Fig. 1.1(a)のようにグラフェンを用いた FET 型ガスセンサのゲートとして用いると、ゲート電圧を下げられるとともに、イオン液体の種類によって反応するガスの選択性を持たせられることが知られている^[127]。このようなガスセンサの応答時間はイオン液体中のガスの拡散によって決まるため、一般に液体層の厚さの2乗に比例する。従って、応答速度を高めるためには液滴を小さくすることが望ましい。ただし、液滴を小さくしていくとセンサの反応面積が小さくなり外乱などのノイズ要因に弱くなってしまう。そこで、複数の微小な液滴を用い統合した信号を出力することで、応答速度を高めつつ、S/N 比を改善できると考えられる (Fig. 1.1 (b))。上記の例だけでなく、機能性材料の光学特性やインピーダンスなどの電気測定の変化を測定することでセンサとして利用することができる。この場合には、電極を形成する必要がなかったり、絶縁層を介して電極と接触する構成にすることも可能である。また、複数種の材料をアレイ状に並べることができれば、二次元情報を取得できたり、複数のセンサからの情報を組み合わせによりインテリジェントなセンシングを行うことができる (Fig. 1.1 (c))。

また、10 nm～1000 nm での規則的なパターンにより、電磁メタマテリアル、フォトニッククリスタルなど、電磁的、光学的に特異な物性を示す集合体として機能することが知られている^{[128]-[130]}。その他には、マイクロメートルスケールの微粒子を表面に敷き詰めることで、ハスの葉の表面と同様に撥水性を持たせたり (構造撥水)^[134]、大きな反応表面積を有するマイクロアクターを実現できる^{[160][161]}。

本研究では、上記のような機能性材料、ナノ材料のハンドリング、分散パターンの形成を実現する方法として、帯電させた微小液滴を形成し、さらに無極性溶媒中で静電気力によりハンドリングし、特定のエリアに分散配置する方式を提案する。特に、静電潜像を用いて液滴を配置させるエリアを規定するとともに、エリア内では帯電した液滴同士の静電反発により自己組織的に配列させることを試みる。

Table 1.1 様々な機能性材料^[199]

材質	用途
Au	・SPRセンサ ・触媒
シリカ	鋳型, バイオセンサ担体
ポリスチレン	鋳型
磁性体 (Fe ₃ O ₄) - 磁性複合ナノ粒子 ・Pt/γ-Fe ₂ O ₃ ・Pd/γ-Fe ₂ O ₃	・記憶媒体 ・磁気共鳴造影剤 ・ドラッグデリバリー ・ハイパーサーミア ・アッセイ, 分離
TiO ₂	・色素増感太陽電池電極 ・セルフクリーニング表面 ・超親水表面 ・ER効果
Pt, Pd, Rh Pt/C	・燃料電池触媒 ・環境触媒 ・マイクロリアクター
ナノカーボン (CNT, フラーレン)	・ドラッグデリバリー ・電子材料
中空粒子 (シリカ, チタニア, ZnS, CdS, Sn ₂ O, ZnO)	低密度, 高比表面積, 表面透過性→軽量材, 断熱材, 複合材, 色材 ・光電子材料, フォトニック材料, 波長選択フィルム, 光散乱コーティング
デンドリマー(樹脂状高分子)	内部に有機分子, 錯体, クラスタなどを取り込んで, 薬, 触媒, エネルギー変換材料などに
機能性液体	イオン液体, クラウンエーテルなどのガス吸着特性を用いたガスセンサ

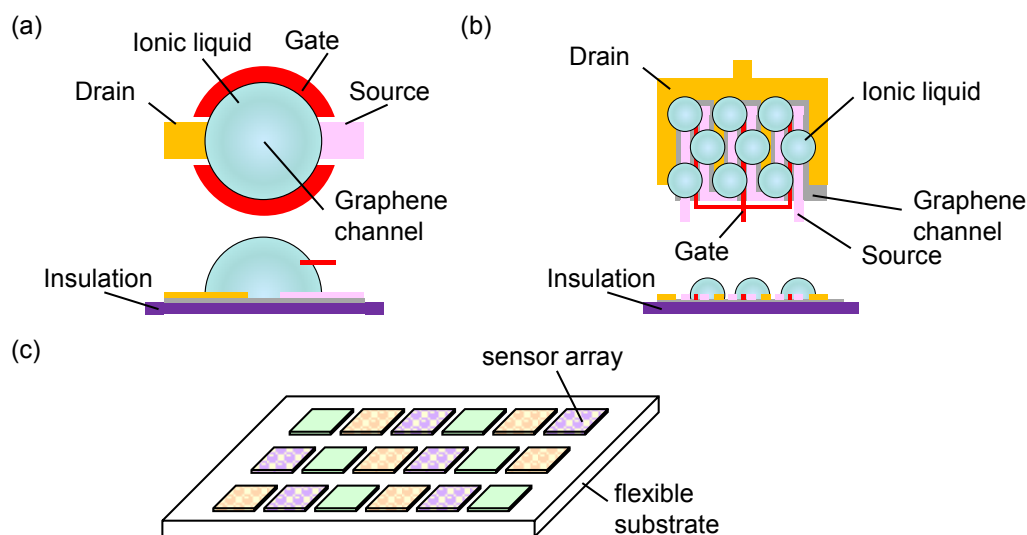


Fig. 1.1 従来のイオン液体を用いたガスセンサ^[127] (a), より微小な液滴の集合体を用いた場合のセンサ構成のアイデア (b), およびアレイ化したもの (c).

1.2 従来のパターン形成技術

従来、微細な回路パターンなどを形成する際には、感光性材料をパターンに応じて露光，現像してマスクとし，エッチングなどにより所望のパターンを得るフォトリソグラフィが主に用いられてきた。しかしながら，凹凸のある基板上でのパターン形成が困難である，選択的にエッチングできる材料にしか適用できないという課題がある。そこで，これらの課題を解決するため，フォトリソグラフィとは異なる方法がいくつか試みられてきた。

例えば，部品を自発的に集合させたり，所定の位置に配置させたりすることでパターンニングを行うセルフアセンブリ（自己組立て）が知られている^{[166][189]}。この方法は，従来，結晶の生成や，生体现象など，ナノスケールの世界でパターンが形成されるメカニズムをマイクロスケールでのパターンニングに応用しようとする試みである。パターンを形成するための集合力，選択性をどのように発現させるかがポイントとなる。

また，印刷で用いられる技術を応用して，導電性や半導体特性，絶縁性を有する液体材料を用いて，回路などを形成するプリンタブルエレクトロニクスが知られている。この技術は，真空環境が必要ないこと，Roll to Rollのプロセス装置に応用できることから，低コストなプロセス技術としても注目されている。例えば，紙を基材に用いて，カーボンインクで回路を描くことで，低コストなひずみセンサを印刷する試みがなされている^[131]。また，インクジェット技術により，抗体材料をプリントし，バイオセンサとして機能させることでディポーザブルなバイオセンサとすることも試みられている^[131]。安価で使い捨てできるので，浄化設備が整っていない環境での飲料水のチェックなどに応用することができる。機能性材料を用いた例としては，湿度によって抵抗が変わる材料をインクジェットでプリントすることで，湿度センサを作製する試みも行われている^[132]。また，プラスチックフィルムなどの透明，フレキシブルな基板を用いて，フレキシブルなセンサアレイ，ディスプレイなどへの応用が期待されている。マスク，型を必要としないオンデマンドの印刷技術としてはインクジェット技術，電子写真技術がある。主なパターン形成方法の特徴をTable 1.2にまとめた。個別の技術についてより詳細を次に述べる。

Table 1.2 従来のパターン形成方法.

	リソグラフィ	スクリーン印刷	インクジェット	電子写真	セルフアセンブリ
適用可能な材料種類	× 別プロセスからの材料使用不可	○	○ 数mPa・s程度の粘度以下	× 帯電可能な固体粒子に限定	○
パターン解像度	サブミクロン	数 μm程度	~10 μm程度	~10 μm程度	数 μm程度
大面積一括パターンニング	△	○	×	○	○
複数種液滴の配列	×	× 乾燥必要	○	×	×

1.2.1 対象の個別ハンドリング

流体中で、光を用いて液滴^[170]やナノワイヤ^[171]をトラップして、ハンドリングする方法が知られている。この技術は光ピンセット (optical tweezers) として知られてきたが、同時に複数の対象物をハンドリングするためにプロジェクタを利用することで、規則正しく配列する試みがされてきている。また、カーボンナノチューブなどのナノ材料をハンドリングする際に、より扱いやすいサイズにするため、フォトレジストなどで周囲を固めてハンドリングし、後に除去することが試みられている^[172]。この方法により、AFM のプローブ先端にカーボンナノチューブを配置させた例がある^[173]。

1.2.2 セルフアセンブリ (自己組立て)

別工程で作製した素子を基板上の所望の箇所に配置したり、微粒子を所望の箇所に集合させる方法として自己組織的な組立て、すなわち、セルフアセンブリ (自己組立てとも呼ばれる) が試みられてきた^{[166][189]}。例えば、金ナノ粒子を修飾したガラスビーズを流路中に集合させ、SPR センサとして用いることが提案されている^[149]。機能性材料をセルフアセンブリにより修飾したセンサには、カーボンナノチューブと生体分子を多層に積層した免疫センサ^[167]やカンチレバーにポリマー材料を修飾させた過酸化水素センサ^[168]、Si ナノワイヤに Pd を修飾した水素センサ^[169]などが研究されている。また、ミラー^[141]や LED の実装^{[139][145][148][154]}など、マイクロ構造体の組立て方法として利用することも提案されている。また、カーボンナノワイヤをレジストで包んでハンドリングしやすくし、AFM のプローブ先端として使用するために別基板から移植 (transplant) することも試みられている^[174]。また、セルフアセンブリの系のダイナミクスを数式化し、安定性や収率などを予測することも試みられている^{[143][165]}。

組立てに用いる力としては、機械的振動^{[137][152]}の他に、マイクロスケールで支配的となる流れによる力^{[157][175][176]}、静電気力^[138]、電磁力、気液界面での表面張力^{[135][140][144][153][155][156][159][164]}、濡れ性の違いによる親水性・疎水性相互作用^{[136][147][151][158][163]}などが用いられている。近年では、高分子を仲立ちとしたり^[165]、DNA の相補性を利用したものもある^{[146][150]}。接合部の幾何学形状で組立てに選択性を持たせたり^[154]、接合部を電気的に還元して表面の特性を変えることで、組立て順序の制御を行うことも試みられている^[162]。

濡れ性を利用した親水・疎水性相互作用や高分子や DNA の結合力を利用した自己組立ては、確かにマイクロスケール特有の現象を利用した有効な手段である。しかしながら、これらの力は、近接力であり、対象がほぼ接触するまで近づいた時に初めて結合力が発生する。従って、遠くから対象物を所望のパターンに引き寄せる力はない。

遠隔力には例えば静電気力がある。静電気力を用いたセルフアセンブリには、Whiteside らにより、10 μm の金粒子を 100 μm 程度のライン&スペース上に配列させたものが知られている^[142]。基板をコンタクトプリント法によって帯電させるとともに、粒子を SAM 膜 (Self-Assembled Monolayer) の官能基の電離によって帯電させた。ただし、本方式での粒子の帯電は官能基の科学的な電離を用いているため、帯電量は大きくない。

1.2.3 インクジェット

液滴を所望の場所に飛翔，着弾させる方法としてインクジェット技術がある．通常，印刷用プリンタに使用されるインクジェットの方式にはアクチュエータの種類によって，ピエゾ型，サーマル型の2方式が代表的である．これらはピエゾ素子による圧力室の体積変形，あるいは，インクのヒーター加熱による泡の発生を利用して，液滴をノズルから吐出させる．いずれの方式においても，ノズルの直径は10～30 μm 程度であり，液滴の大きさは高解像度のものでも1～4 pL (直径12～20 μm) 程度である．着弾位置を制御するために，1液滴ごとにノズルの位置，吐出のタイミングを正確に制御する必要がある．通常，ノズル孔から着弾面までの距離は搬送による接触を防ぐため1 mm程度で，吐出時の液滴の飛翔速度は10 m/s弱であるため，1 pLよりも小さな液滴は吐出とともに空気抵抗により速度を失い，着弾することが困難で実用的ではない．また，通常のインクジェット技術で吐出可能な液体の粘度は10 mPa·s以下であり，高粘度の液体は吐出することができない．

一方，産業用インクジェットヘッドとして，村田らの開発したSIJ（スーパーインクジェット方式）がある^[92]．これは，ノズルに数kV程度の高いパルス電圧を印加することで電界を利用してノズル液面から微小液滴を引きちぎり，さらに，回路パターン形成などの産業用に特化し，ノズルから着弾面までの距離を0.5 mm以下にまで近づけ，さらに基板とノズルの間に静電力を働かせることで，1 fL (直径1 μm) の微小液滴吐出，着弾を可能にしている．しかしながら，ノズルに高電圧を印加するためにマルチノズル化が難しく，生産性が低いのが課題である．

1.2.4 電子写真

その他の記録技術として，電子写真技術がある．これは，感光体を露光するなどの方法により静電気による潜像をあらかじめ形成しておき，その上に帯電させたトナーを通過させることで，潜像パターンに応じたトナー像を形成し（現像），さらに紙などの記録媒体に転写，定着させる技術である．コピー機やレーザープリンタに応用されている．一般に広く普及しているのは粉状のトナーを用いる乾式電子写真であるが，この方式では，肺に入った場合の人体への影響などからトナー粒径は小さくても5 μm 程度となってしまう．

一方，小ロットの商業印刷やパッケージ印刷用に，より高画質な印刷物が得られる技術として，顔料粒子を分散させた溶媒からなる液体トナーを用いた液体现像方式が実用化されている^[125]．この方式では，直径数十nm程度の顔料を色材として用いるため，高解像度の印刷物が得られる．しかしながら，顔料粒子は表面を電離しやすい官能基で修飾もされているものの，炭化水素などの絶縁油中に分散されており，電離度は低く，そのため帯電量が小さい．従って，現像には，数kVの高電圧をかけても，潜像から顔料粒子の距離を数十 μm にまで近づける必要がある^{[126][190]}．

1.3 本研究のパターニング方式

本研究では，液滴を数百 μm 程度のマクロなエリア内で分散させて配置する技術を提案する．

その方式として、滴化時に液滴を帯電させ、無極性溶媒中に分散させてハンドリングし、静電気力で集積させる位置を制御する。特に、静電潜像を用いて液滴を配置させるエリアを規定するとともに、エリア内では帯電した液滴同士の静電反発により自己組織的に配列させることを特徴とする。Fig. 1.2 に本研究のパターニング方式の概要を示す。ノズルから供給された液体（分散相）は、ノズル近傍に設けられた電極に印加された電圧により、滴化するとともに帯電する。ノズルは流れのある無極性溶媒（連続相）中に設置され、帯電液滴化した分散相は、直ちに帯電電極の周囲から連続相とともに連続相のプールに運ばれる。連続相のプールには、液滴を配列させる基板が置かれており、静電気による帯電パターン（潜像パターン）が予め形成されている。運ばれた帯電液滴は潜像パターンに応じて所望のエリアに配置される。液滴同士は同極性で帯電しているため、お互いに反発しパターン形成後も合一せずに分散状態を保つことができる。以上の様にして、基板上に液滴からなる分散配置パターンを形成することができる。

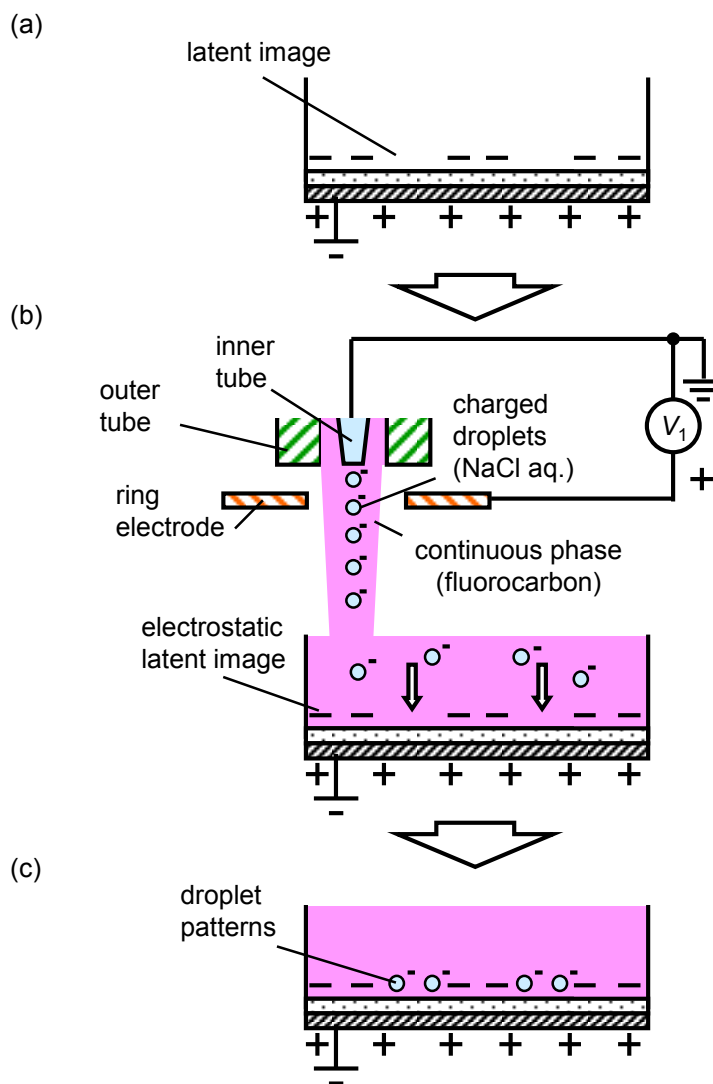


Fig. 1.2 本研究のパターニング方式の概要^[1]. Copyright 2013 IEEE.

1.3.1 特徴

本研究で提案する液滴の配置方法の特徴を、センサへの応用を想定した場合の優位性、他の液滴配置の従来技術と比較した場合の優位性という2つの観点から述べる。

微小液滴群からなるセンサとしての優位性

Fig. 1.1(b)に示すようなセンサの作製技術として想定した場合を考える。Fig. 1.3(a)のように m 個の微小液滴群により1つのセンサ素子を形成しているとし、液滴がセンサのチャンネル上を被覆している期待値を0.5とする。1液滴ごとのセンサの構成をFig. 1.3(b)に示す。

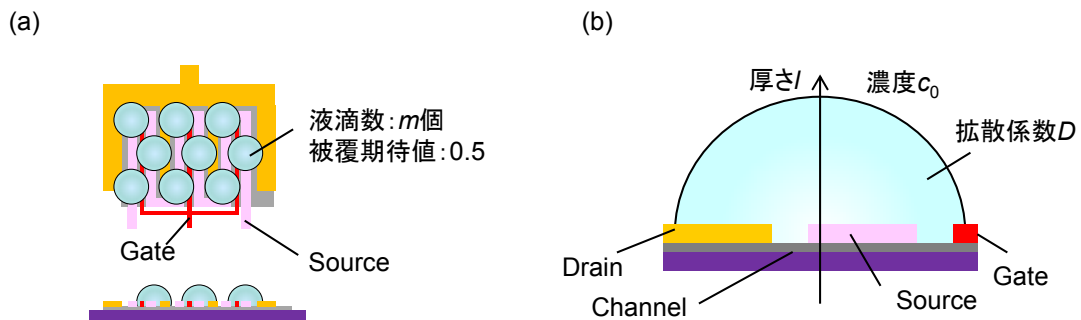


Fig. 1.3 複数の微小液滴からなるセンサ素子の構成例。

センサの信号の検出例をFig. 1.4に示す。1つの大液滴からなる素子の信号の検出方式が(a)のようになるのに対し、液滴による検出部を複数持つ場合の検出方式は(b)のようになり、各液滴からの合計の信号 $i_1, i_2, i_m \dots$ は、まとめられて I となる。

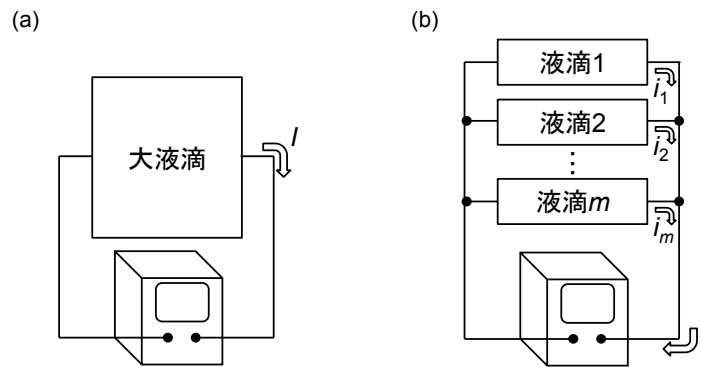


Fig. 1.4 センサ信号の検出例。(a)1つの液滴から1素子を形成する場合、(b)複数の液滴から1素子を検出する場合。

ここで、Fig. 1.3 (b)の液滴周囲の検出ガス濃度が c_0 になった時のセンサチャンネル部でのガス濃度の時間変化 c は下式で表されることが知られている。

$$\frac{c}{c_0} = 2 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc} \frac{(2n+1)l}{2\sqrt{Dt}} \quad (1.1)$$

ただし、 D は検出ガスの液体中での拡散係数、 l は液滴界面からチャンネル部までの距離、すなわ

ち液滴の半径である． Fig. 1.4 で検出される信号電流はチャンネル部でのガス濃度 c に比例すると考えられるので，式(1.1)で $n=5$ ， $D=1$ ，飽和状態での振動電流を I_0 とした場合に l を 1, 1.5, 2.5 と変化させた場合の信号の変化，および，その平均値を計算すると Fig. 1.5 のようになる． l が小さくなるほど，すなわち，液滴が微小化するほどセンサの応答が速くなることがわかる．この時の応答速度は式(1.1)をもとに，直径の2乗に反比例することが知られている．

また，分散の加法性により，液滴の数が増えれば，個々の液滴からの信号を集めて平均化することにより，ばらつきが小さくなることが期待できる． m 個の液滴がある場合，それぞれの液滴からの信号の標準偏差を $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_m$ とすると，信号の平均値の標準偏差は，

$$\sigma = \frac{1}{m} \sqrt{\sum_{i=1}^m \sigma_i^2} \quad (1.2)$$

と表される．従って， m 個のセンサの平均信号は，1個の液滴によるセンサを用いた場合と比較して，ばらつきを $1/\sqrt{m}$ に低減できる．

異なる l での検出信号を比較すると，応答速度は変化するが飽和状態での値は同じであることがわかる．従って， m 個の液滴からなるセンサを用いると，液滴の大きさのばらつきは飽和信号値には影響を与えず，応答速度に対し平均化された値を中心としてばらつきが発生する．

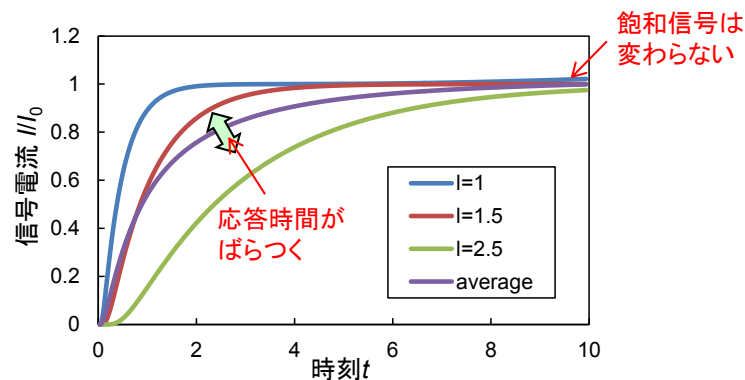


Fig. 1.5 液滴サイズによる検出信号の変化.

次に，液滴の配置精度がセンサ信号に与える影響を考慮する．液滴一つ一つの着弾位置は制御できないが，1つのセンサ素子のエリア上にある期待値（ここでは0.5とする）でチャンネル上に着弾すると仮定する．この場合，センサ全体での検出信号は Fig. 1.6 に示すように，すべてのチャンネルが被覆されている状態での信号に期待値をかけたものが得られる．また，全体でのばらつきは1液滴での信号ばらつきに比べて，式(1.2)に従い $1/\sqrt{m}$ になる．

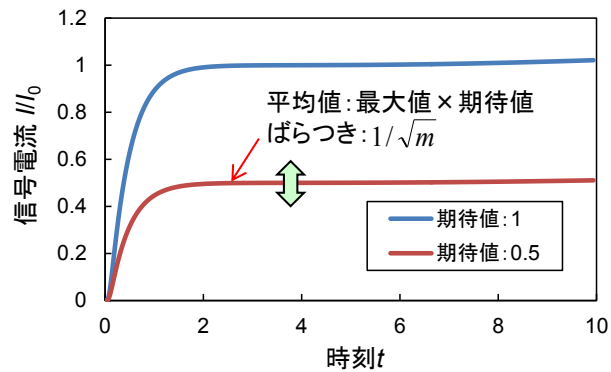


Fig. 1.6 液滴のチャンネル被覆率による検出信号の変化.

以上のことから、複数の微小液滴からなるセンサを用いると応答速度が速くなる上に、たとえ微小液滴のサイズや配置精度にばらつきがあったとしても、平均値、期待値に従ってセンサ信号が得られる。さらに、一素子が m 個の液滴からなっている場合、個々の液滴からの信号ばらつきに比べ、全体の信号のばらつきを $1/\sqrt{m}$ に統計的に小さくすることができる。

一方、液滴が小さくなると、ノイズの影響で信号の取り出しが難しくなる。そこで、Fig. 1.7(a)に示すような直径 na の単一液滴が付着したセンサと、Fig. 1.7 (b)(c)のように複数の微小液滴が直径 d_d で間隔 a 離れて最密充填されている場合のセンサ信号を比較する。

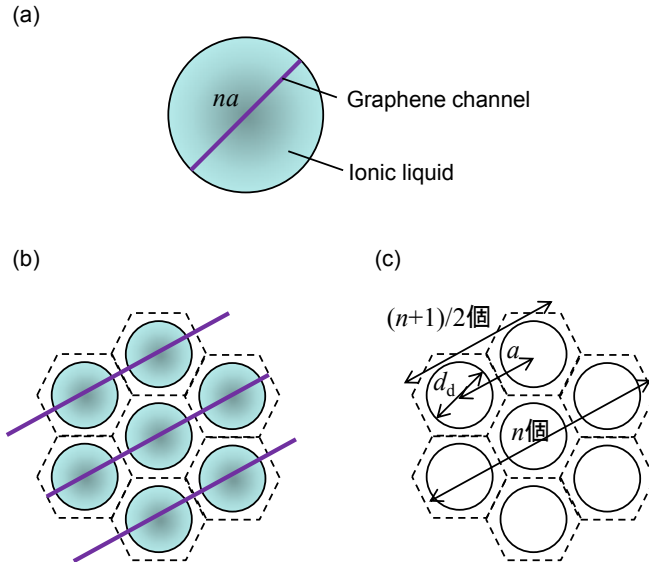


Fig. 1.7 大きな1液滴がある場合(a)と、複数の微小液滴が配置されている状態(b)(c)の比較.

センサの信号は Fig. 1.1(b)に示す液滴が付着しているグラファイトチャンネルの総長に比例すると考えられる。そこで、Fig. 1.7 (a)でのセンサ長さ l は、

$$l=na \tag{1.3}$$

と表せる。一方、Fig. 1.7 (b)(c)でのセンサ長さ l は、

$$l = d_d \left(2 \sum_{i=\frac{n+1}{2}}^{n-1} i + n \right) = \frac{3n^2 + 4n + 1}{4} d_d \quad (1.4)$$

となる．従って，式(1.3)と式(1.4)から Fig. 1.7 (b)(c)でのセンサ長さが Fig. 1.7 (a)でのセンサ長さよりも長くなる条件は下式で表される．

$$\frac{a}{d_d} < \frac{3n^2 + 4n + 1}{4n} \quad (1.5)$$

液滴がセンサ上に配置される期待値を 1/2 とした場合に，式(1.5)から n と (液滴間距離) / (液滴直径) a/d_d の関係をプロットすると，Fig. 1.8 のようになる．例えば， $n=3$ のとき $a/d_d < 1.67$ ， $n=5$ のとき $a/d_d < 2.4$ である．液滴を微小化するほど，液滴間距離は広くてもよいことがわかる．これらの値よりも密に液滴を並べることができれば，液滴の微小化により信号の強さを下げずに，応答速度を $((2n-1)a/d_d)^2$ 倍にすることができる．1.1 であげたイオン液体を用いた研究例^[127]では，液滴直径が 1 mm，厚さ 43 μm ，チャンネル部長さ 20 μm ，幅 50 μm である．チャンネル部の幅を液滴直径 1 mm まで延長したとして，1 液滴と同等の信号強度を得ることができ，厚さ 43 μm の場合よりも早い応答速度を得るには， $n=8$ のとき $a=125 \mu\text{m}$ となり，液滴直径 d_d は 35 μm 以下となる．そこで，液滴直径 35 μm 未満，かつ， $a/d_d < 3.5$ とすることを本研究の第 1 の目標仕様とする．

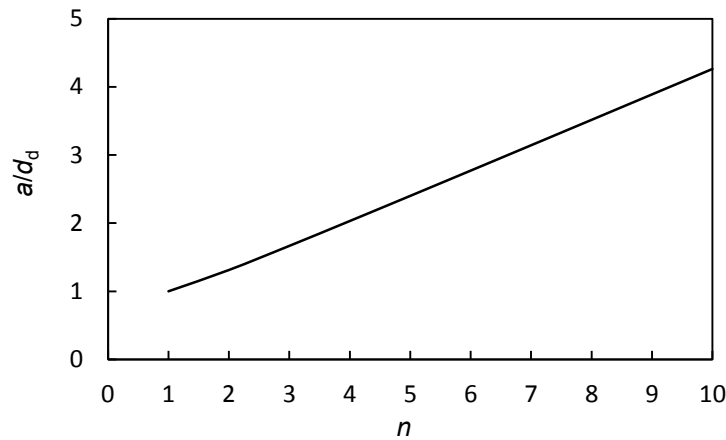


Fig. 1.8 液滴の直径 na の単一液滴と同等のセンサ長さを有する直径 d_d ，液滴ピッチ a の n と (液滴間距離) / (液滴直径) との関係．液滴がセンサ上に配置される期待値を 1/2 とする．

液滴の配列技術としての優位性

従来のパターン形成方法の特徴をまとめた Table 1.2 の各項目に対応して，本研究で提案する方式の特徴を Table 1.3 まとめた．本研究の利点を以下に述べる．まず，溶媒中に液滴分散させることで，滴化からパターン形成までの液滴の搬送を行うことができ，滴化部分とパターンニング部分を分離することができる．パターン形成部での液滴の集積に遠隔力である静電気力を用いることで，遠くから (1 mm 程度) 液滴を運ぶことができる．さらに，1 液滴ごとに細かな着弾位

置を制御する必要がなく、あるエリア内での液滴の分散配置パターンが得られる。この特徴は前項で述べた複数の液滴群からなるセンサの作製技術として有利であると考えられる。特に、溶媒に無極性溶媒を用いることで、液滴表面の帯電が溶媒中で中和されるのを防ぐことができ、液滴に働く静電気力を大きくすることができる。さらに、従来の液式現像電子写真やSAM膜による表面修飾を用いた帯電方式では、無極性溶媒中での電離度が低いため高い帯電量が得られにくい。このに対し、帯電電極による物理的な帯電という手段を用いることで、液滴表面の高い帯電量を得ることができる。物理帯電方式は、化学的な電離を用いた表面の帯電方法と異なり、導電性を有する液体全般に適用可能と考えられ、様々な機能性液体や機能性微粒子を分散させた液体を使用することができると考えられる。

また、第3章で詳しく述べるが、インクジェットのような従来の液滴配置方法では、Fig. 1.9 (a)のように、パターンを形成する液滴がお互いに接触してしまうと、合一し大玉化してしまうため、細かなパターンが得られないという課題があった。さらに、液滴を乾燥させた後に液滴内の個体微粒子のパターンを得る目的では、液滴の乾燥時に表面張力の影響で、液滴の周囲に固体粒子が集まってしまうという課題があった（コーヒーステイン現象）。そこで、細かなパターンを得るためには、Fig. 1.9 (b)のようにお互いの液滴が離れた状態でパターンを形成するのが好ましい。この状態であれば合一によるパターンの広がり防止ことができ、また、最終的に連続したパターンを得たい場合には押しつぶしたり転写することにより、パターン形成後に個別の液滴に広がりを持たせ、接触させることができると考えられる。本研究の方式では、帯電した微粒子がお互いに静電気力により反発するため、Fig. 1.9 (b)のように液滴を分散させて基板に付着させることができる。

微小液滴を高精度に配置する従来技術であるインクジェット技術の液滴サイズ、着弾精度と比較した場合、液滴の直径 $12\ \mu\text{m}$ (1 pL 相当) 未満、液滴間距離 $24\ \mu\text{m}$ 未満であれば優位性があると考える。すなわち、本研究の第2の目標仕様として、 $d_d < 12\ \mu\text{m}$, $a/d_d < 2$ を満たすことを設定する。

Table 1.3 本研究で提案するパターン形成方法の特徴.

適用可能な材料種類	○	導電性流体に適用可能。また、液体で包むので、帯電は微粒子自体の特性に影響されず、多様な粒子材料に適用可能。 10 mPa·sを超える高粘度液体にも適用可能。
液滴サイズ	○	数 μm ~ 数百 μm を制御可能。
大面積一括パターンニング	○	液滴形成部とパターンニング領域を分けられるため、液滴形成部を多ノズル化・大型化する必要がない。
複数種液滴の配列	○	静電像形成→電界による集積を繰り返すことで、複数種液滴を配列可能。

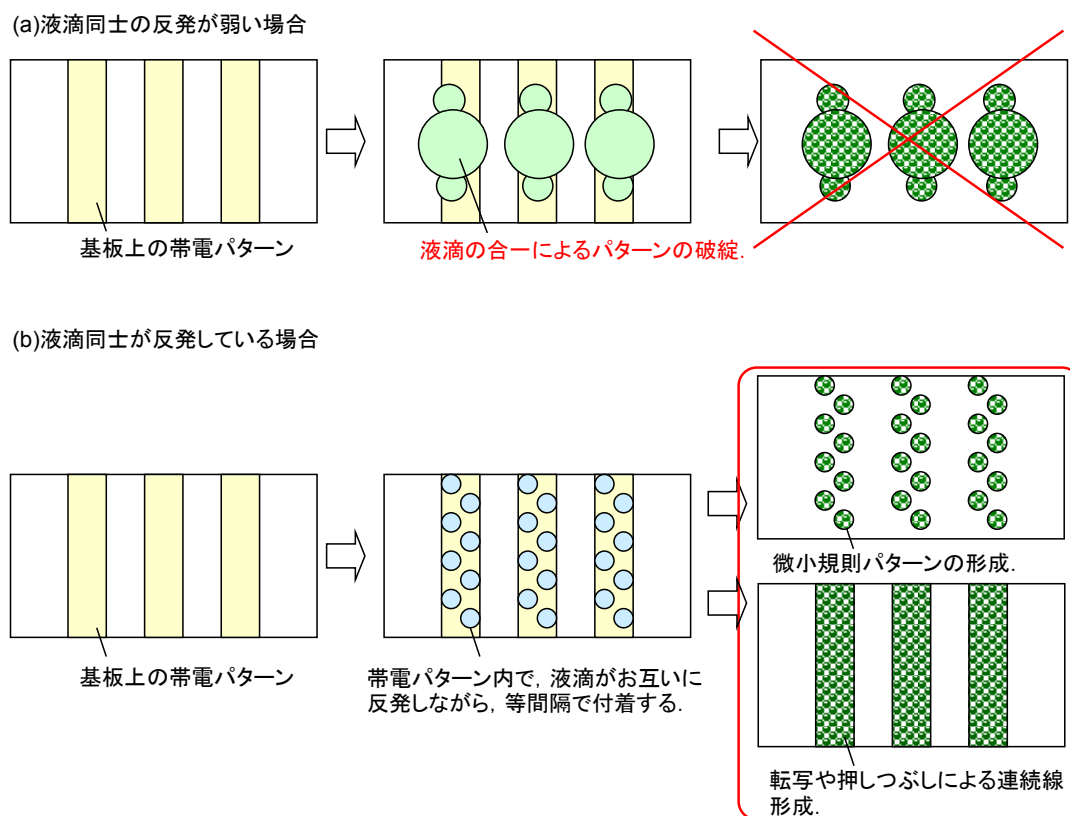


Fig. 1.9 液滴のパターン形成状態.

以上の試算から形成できる液滴の大きさ, 集積密度の観点から本研究の優位性を示すための目標仕様値を Table 1.4, Table 1.5 にまとめる.

Table 1.4 センサの出力からの目標仕様

液滴直径 [μm]	(液滴間距離)/(液滴直径)
11	<6.1
35	<3.5
83	<2.4
200	<1.67

Table 1.5 インクジェット技術に対する優位性からの目標仕様

最小液滴直径	<12 μm
最小液滴での (液滴間距離)/(液滴直径)	<2

1.4 本研究に関連する周辺技術

本研究と関連する要素技術として以下の技術がある。

1.4.1 電界を利用した微小滴化に関する従来技術（空气中）

コンティニュアス式インクジェット

空气中でノズルから液を流出させると、液の速度が上がるにしたがって、滴下 (dripping)、平滑流 (smooth jet)、波状流 (wavy jet) に遷移することが知られている。平滑流の状態では液体に最適な周期の振動を加えると、ノズルから出た液柱は規則正しく液滴に分裂する (Fig. 1.10)。

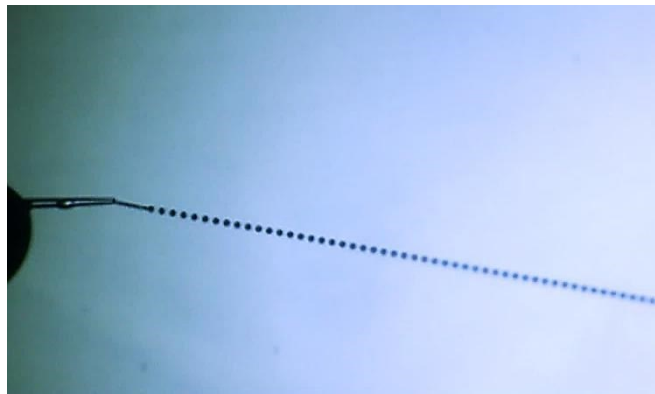


Fig. 1.10 コンティニュアスインクジェット方式での滴化の様子. ノズル直径 $10 \mu\text{m}$, 100kHz で加振. 液滴直径は $19 \mu\text{m}$ である. (著者の実験による)

この時、液滴の直径 d および最適な振動周期 f_d は下記の式で与えられることが知られている [6][8].

$$d = (12\pi)^{\frac{1}{3}} a \left[2 \left\{ 1 + \left(\frac{9\eta^2}{2\sigma\rho a} \right)^{\frac{1}{2}} \right\} \right]^{\frac{1}{6}} \quad (1.6)$$

$$f_d = (2\pi a)^{-1} v_j \left[2 \left\{ 1 + \left(\frac{9\eta^2}{2\sigma\rho a} \right)^{\frac{1}{2}} \right\} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.7)$$

ただし、 a は液柱半径、 η は粘度、 σ は表面張力、 ρ は密度、 v_j は液柱の流速である。

液柱はノズルの2倍程度の太さになることが知られており、式(1.6)により、液滴の直径はノズル直径の約2倍となる。滴化する箇所近くに帯電電極を設置し、液体との間に電圧を印加すると、滴化時に液滴が帯電する。これはノズルから出た液柱と電極との間にコンデンサが形成され、コンデンサ電極に蓄えられた電荷が滴化時に液滴とともに運ばれることによると考えることができる [32].

コンティニユアス式インクジェットプリンタでは、さらに液滴の飛翔経路に偏向電極を設け電極間に電圧を印加しておく。印字パターンに合わせて、帯電電極の電圧を ON/OFF することにより、液滴を選択的に帯電させ、さらに帯電液滴のみを偏向電極で偏向させることにより、印字に用いる液滴のみを記録媒体に着弾させ、印字に用いない液滴をガターで回収する。帯電した液滴を印字に用いる場合と、非帯電の液滴を印字に用いる場合があり、帯電した液滴を印字に用いる場合は、さらに偏向電極の電圧を制御することにより、着弾位置を制御する。

この方式を利用して、帯電した液滴を記録媒体ではなく、溶媒に着弾、分散させることが試みられている^[27]。エマルジョンの溶媒内での安定化のため、溶媒に界面活性剤 span 80 を加えた鉱物油を用いている。この方式では、界面活性剤などを用いて連続相と分散相の親和性を高めておかなければ、溶媒液面から滴化した液滴が溶媒内に侵入していくことが難しい。しかしながら、後に述べるように、界面活性剤は通常溶媒中では電離しており、溶媒中で液滴が帯電状態を保つことは難しいと考えられる。

Taylor-cone, 静電霧化

上述のコンティニユアス式インクジェットヘッドにおいて、帯電電極の電圧を高くしていくと、ノズルから出た液柱は静電力により先端がコーン上になり、その先端から細く引き出されるようになる^{[9][11]}。この状態は Cone-jet, あるいは Talor-cone と呼ばれ、Taylor によりその現象が詳細に考察され、コーンの頂角が 49.3° の時に安定な滴化が起こることが理論的に示された^{[15][16]}。この液柱が細く糸状に引き出された状態は electro-spinning と呼ばれ、紡糸などで利用されている。また、この方式は印刷技術にも応用され静電誘引方式という呼称で知られている^{[88][91]}。

さらに電圧を高くしていくと、液柱表面の電荷による静電反発が液面の表面張力を上回り、霧状に分裂するようになり、この現象は静電霧化と呼ばれる。静電霧化が発生する条件として、液体の導電性が $10^{-11} \sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲であることが必要であるとされている^[13]。その液滴の帯電を利用して、車など金属体の塗装などに利用されている^[194]。非常に細かな液滴が密に表面を被覆し、薄く均一な塗装面が得られる。しかしながら、空気中での液滴の飛翔時間は非常に短く、飛翔中に液滴をコントロールすることは難しい。また、DC 電圧に AC 電圧を重畳することで、規則正しい滴化を実現しようという試みもなされている^{[27][29]}。

Talor-cone の形成から静電霧化に至る過程において、現象の遷移の条件や液滴のサイズと電圧、流量などとの関係を解析する試みが理論、実験によりなされている^{[17][26][30][31][60][79]}。近年では、流体シミュレーションや電界シミュレーションの発達により、シミュレーションを利用した Taylor-cone の解析も行われており、Taylor-cone 内では、cone 先端に向かう渦が発生していることが示唆されている^{[80][81][83][84]}。非常に小さな液滴を実現した例としては、Ga (融点 29°C) を用いて、直径 3 nm、長さ 10 nm の Taylor-cone を形成し、直径数 nm の滴を形成したものがある^[59]。静電霧化の応用先は先に述べた塗装などの他に、近年では、ナノ材料の輸送に用いたり^[85]、液滴の飛翔中に加熱反応、乾燥させてナノ粒子を作製することなどが試みられている^{[82][86]}。

また、静電霧化を利用して、帯電した液滴を記録媒体ではなく、溶媒中に分散させることが試みられている^[14]。注射針から静電霧化した後、フラスコ内の液に着弾させ、エマルジョン化さ

せている。

1.4.2 溶媒中での液滴形成の従来技術

コンティニューアスインクジェットの中への応用

溶媒中で上述のコンティニューアス式インクジェットの原理を用いて、エマルションを生成することが試みられている^{[33]-[36]}。空气中と同様に、溶媒中でも電気力、重力、慣性力により、液柱が成長し、加振により規則的に滴化できることを示している。ただし、空气中と異なり、溶媒の粘性と表面張力が液柱の成長を妨げる要因とならしている。

電気乳化

上述の静電霧化を溶媒中で行い、エマルションを生成する方法は「電気乳化」と呼ばれる^{[37][58]}。通常、ビーカー中にリング電極を置き、ノズルとの間に電圧をかけた状態で、液全体を攪拌しながら、ノズルからエマルション化したい液体（分散相液体）を供給する。電圧が大きくなるに従って、生成する液滴は小さくなり、ある電圧以上（数 kV 程度）になると均一な微粒化が始まる^[38]。静電霧化と同様、電圧により滴化が起こるため、ノズル径よりも小さな液滴が得られ、内径 0.3 mm のノズルから粒径 200~300 nm のエマルションが得られたとの報告もある^[44]。この方法では、超音波による攪拌などを用いた機械的な微粒化方法よりも液滴サイズの均一性が高い^{[42][43]}。溶媒としては、無極性溶媒であるケロシンや鉱物油、シリコーンオイルなどが用いられ、W/O (Water in Oil) エマルションが生成する。滴化の原理は静電霧化と同様であるが、溶媒の電気伝導度が滴化に影響し、通常、溶媒（連続相）の電気伝導度が分散相の電気伝導度よりも小さいことが必要である^[39]。導電性が低い液体を微粒化するには、金属製ノズルを用いたり^[37]、印加電圧に交流成分を重畳することも試みられている^[43]。電気乳化現象を理論的に解析した例は少ないが、分散相が絶縁性に近い場合には cone の頂角は誘電率の比によって決まり、導電性の場合は導電率によって cone の形状が決まるとされている^[37]。

また、ビーカー中に電極を接地していると、ビーカー内で静電気力により、液滴が電極に付着してしまい、合一の原因となる。そこで、電極を容器の外側に設置したり^{[47]-[49]}、ノズルの後方に設置する試みがされている^{[50]-[52]}。

電気乳化法は、単なるエマルションの形成だけでなく、カプセル化してドラッグデリバリーに用いたり^{[56]-[58][87]}、微小反応室として DNA 検査用の PCR (polymerase chain reaction) に応用することが試みられている^{[47]-[49]}。

マイクロ流路を利用した液滴形成方法

微小な液滴（エマルション）を溶媒中に生成する方法には、物理的な攪拌や、分子の親和性を利用したものなどがあるが、より精度よく液滴の生成をコントロールする方法としてマイクロ流路を利用した液滴形成方法がある。微小流路での液滴形成に利用される力としては、2相流間に働くせん断力を利用したものが主である^{[3]-[5]}。幅 100 μm のマイクロ流路中で 1.2 kV の電圧を印加し、前述の電気乳化を試みた例もある^[54]。

1.4.3 微粒子の規則配列, 配列制御に関する従来技術

コロイド結晶

溶媒中に微粒子が規則正しく整列すると, 結晶構造となり, 構造色などが観察されるようになる. このような状態をコロイド結晶と呼ぶ^{[110][195][196]}. コロイド結晶には, 密に微粒子が接触しながら結晶状態となる場合と, お互いに一定間隔離れた状態で結晶状態となる場合がある.

密な結晶状態は, 沈降などにより, 微粒子が徐々に集積し, 結晶状態を形成するものである. 一方, 疎な結晶状態は, コロイド粒子が分散している状態で, 溶媒中の塩濃度を小さくしていくと, 微粒子の周囲の電気二重層が厚くなり, 微粒子間の斥力により規則正しい結晶構造を取るようになるものである. 微粒子としては, サブミクロンから数ミクロンの均一な粒径のものが作製できるシリカやポリスチレン粒子などが用いられている. また, 気相中でもプラズマにより強く負に帯電した微粒子がお互いに反発しあいながらも集合して, 疎なコロイド結晶と同様の規則構造が発現する現象が知られており, ダストプラズマと呼ばれている^{[111][113]}.

密なコロイド結晶を作製する方法として, 重力による沈降を用いる方法^[107]の他, 液面の表面張力を利用する方法^{[108][109]}, 流体の流れを利用する方法^{[107][118]}, 電場を用いる方法が知られている^{[102][105]}. 特に電界を用いたものでは, 粒子は電気泳動により集積するが, さらに電極上で面内方向に集積する動きがあり, 密な結晶が形成される. その駆動力として, 電極付近の粒子の存在による不均一な電界に起因する電気浸透流が発生していると考えられている. また, 交流電界により誘起される粒子内の双極子による粒子間相互作用を利用した集積方法もある^[106].

これらのコロイド結晶の応用分野としては, 例えば, 構造発色を利用したセンサがある^[117]. 規則正しく配列したコロイド結晶を鋳型として, 周囲をゲル化しておき, センシング対象とする化学物質の吸着などにより, ゲルが膨潤, 収縮することにより, 構造色に変化することを利用したセンサが研究されている^[118].

また, 粒子の材料に表面を前述の SAM 膜で修飾した金属ナノ粒子 (Au や Ag など) を用い, SAM 膜の電離による表面電荷を利用して, 疑似的なイオン結晶構造 (超格子) を形成し, 新しい物性を発現させようという試みもある^{[177][188]}.

コロイド結晶のパターニングへの応用

10 nm~100 μm の領域でのハンドリング技術に空白の領域があり, この領域で周期構造ができれば, 光スイッチ, 光フィルタなどへの応用が広がると言われている^[114]. 規則構造を作製する方法として上述のコロイド結晶は有効な手段であると考えられる. 特に, 電場を用いて密なコロイド結晶状態を得る方法には, フォトレジストなどであらかじめ基板に溝パターンを形成しておき, 静電界や交流電界によって, 溝内に粒子を充てんする方法^{[99][100]}や TiO_2 表面に光によって潜像パターンを形成し, パターンに粒子を配列する方法^[101]が試みられている. また, 導電体による電極パターンに電圧を印加して, 配列させる方法^[98]や, 基板表面の電離による帯電を利用した静電界により粒子を配列する方法^[119]が試みられている. また, 電子線 (EB) を照射することで基板表面を帯電させ, その静電気力を利用して粒子を配列している例もある^{[115][116]}.

電子ペーパー

無極性溶媒中で微粒子を電界によって移動させる動作原理を用いた応用製品に電子ペーパーがある^{[120]-[124]}。例えば、溶媒中で性に帯電した黒い粒子と、負に帯電した白い粒子を電界をかけることによって電気泳動させ ON/OFF を切り替えるものが提案されている^[120]。

1.5 本論文の構成

第 1 章では、本研究の意義とパターニング方法の特徴について関連技術とともに述べた。第 2 章では、本研究の帯電液滴形成方法について、理論と実験結果を示す。第 3 章では、絶縁基板上へのパターン形成方法の理論および実験結果をそれぞれ述べる。パターンの現像方式として、反転現像、正現像、現像電極を用いた現像の 3 方式を試み、結果を比較する。さらに、第 4 章では、静電気力を発生させる別の方法として、配線に電圧を印加することによる基板上へのパターン形成を試みる。最後に第 5 章で、結論を述べる。

第2章 帯電液滴の形成

2.1 概要

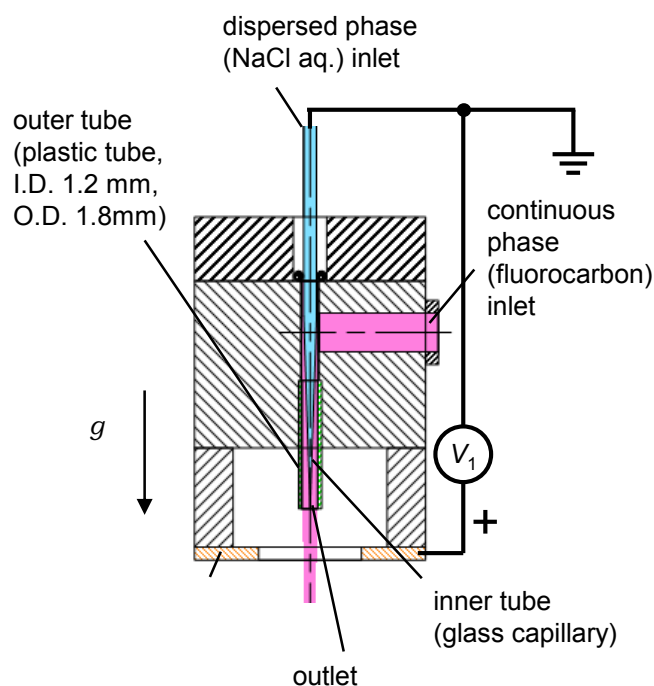


Fig. 2.1 液滴形成部の概要^[1]. Copyright 2013 IEEE.

Table 2.1 液滴形成部各部の寸法（代表値）.

外管	外径	1.8 mm
	内径	1.2 mm
内管先端	外径	40 μm
	内径	20 μm
リング電極	外径	18 mm
	内径	8 mm
内管先端から リング電極までの距離		3 mm

本研究での液滴形成部の概要を Fig. 2.1 に示す。液滴形成部は二重管の構成となっており、外管に連続相として無極性溶媒を、内管に分散相として滴化したい液体を供給する。帯電電極に電圧を印加すると、電気乳化と同様の原理で、内管ノズル先端に電界が集中し、内管ノズルから突出した液体と外管の連続相との界面に電荷が発生する。帯電電圧を高くすると、界面での静電反

発力が界面張力を上回り、ノズル先端から内管液体が引き出され、滴化する。滴化した液体は連続相中で分散し、連続相の流れに乗って、帯電電極付近から離れる。ノズルと帯電電極付近に滴化した帯電液滴が滞留しないことにより、ノズル先端に常に強い電界が生じた状態を保つことができ、安定した液滴化を継続することができる。本章で取り扱う液滴形成部に関する各寸法を Table 2.1 に示す。

また、流体としては、主に、連続相にはフッ素系炭化水素であるフロリナート FC-3283（住友 3M 社）を用い、分散相には NaCl 溶液を用いた。また、顕微鏡やビデオカメラで観察しやすいように、分散相には適宜青インクを加えた。フロリナートを用いたのは、純度が高い状態で電気絶縁性が高いだけでなく、水をほとんど溶解しないため、空気中の水分などが溶け込んで絶縁性が低下する恐れが少ないためである。

2.1.1 物性測定

滴化状態を左右する物性として、分散相の導電率、分散相の連続相中での界面張力は非常に重要である。そこで、これらの物性値を実験により求めた。

分散相の導電率

導電率計（CyberScan CON110, Eutech 社）を用いて、分散相に用いる液体の導電率を求めた。その結果、分散相の導電率は、3.3 mS/cm であった。

滴化の内管に使用するガラス管は、Fig. 2.43 に示す芯入りガラス管（GDC-1, ナリシゲ）で、内径 0.6 mm、長さ 50 mm のストレート部に、長さ 5 mm (x 方向) にわたって内径 20 μm まで徐々に先細になったテーパ形状となっている。テーパ部の電気抵抗 R は、下式で表すことができる。

$$R = \rho \int_0^{0.005} \frac{1}{\pi y^2} dx \quad (2.1)$$

$$x = \frac{0.005}{0.00029} (0.0003 - y) \quad (2.2)$$

上式を計算すると、テーパ部の抵抗は 1.613 M Ω となる。

また、内管となるガラス管中の分散相の抵抗は、965 k Ω となる。さらに、Fig. 2.42 で後述する実際に使用する分散相の配管チューブ（テフロン製、内径 0.5 mm、長さ 600 mm、中興化成工業）部分の抵抗は、8.184 M Ω であった。従って、実験での内管ノズル先端までの電気抵抗は、10.76 M Ω 程度となる。

連続相中での分散相の界面張力

連続相中で分散相界面に働く界面張力を以下のようにして測定した。連続相中でガラス管に分散相を一定流量で供給し、ガラス管先端から滴化する液滴の滴化周期を測定する。流量を Q 、滴下周期を τ とすると、液滴の体積は $Q\tau$ で表される。滴化は、ガラス管先端での界面張力を重力が上回った時に起こるとすると、界面張力 γ は、下式によって求められる。

$$\pi d \gamma = Q \tau (\rho_c - \rho_d) g \quad (2.3)$$

ここで、 ρ_c , ρ_d はそれぞれ、連続相および分散相の密度、 d はガラス管の外径である。

ガラス管から離れる直前の液滴の様子を Fig. 2.2 に示す。ガラス管には外径 1.0 mm, 内径 0.6 mm (GD-1, ナリシゲ) のものを用いた。連続相の密度が分散相の密度よりも大きいため、分散相には重力より浮力が大きく働くので、ガラス管を上向きにして測定した。実験の結果、分散相の流量 Q を 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ としたとき、滴化周期 τ は 14s となった。 $d=1$ mm, $\rho_c=1800$ kg/m^3 , $\rho_d=1000$ kg/m^3 , $g=9.8$ m/s^2 として測定結果を元に式(2.3)を解くと、界面張力 γ は、58.3 mN/m と算出された。

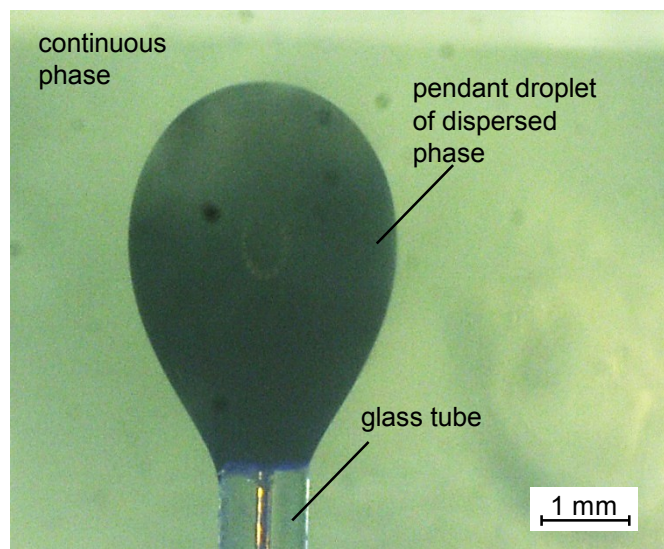


Fig. 2.2 界面張力測定実験において、連続相中 (FC-3283) でガラス管から流出した分散相 (NaCl aq.) の様子。

2.2 滴化理論とシミュレーション

2.2.1 滴化・帯電理論

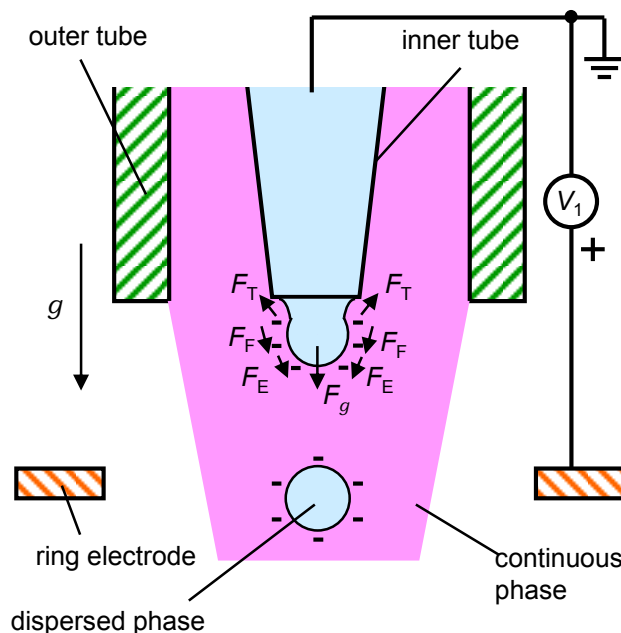


Fig. 2.3 ノズル先端から突出した液滴に働く力^[2]. Copyright 2014 Elsevier.

Fig. 2.3 に示すように、外管の連続相の流れがある中での、内管から突出した液滴に働く力は、重力の影響による浮力 F_g 、表面張力 F_T 、流れによる力 F_F 、電界による力 F_E からなる。これらのバランスにより、

$$F_g + F_T < F_F + F_E \quad (2.4)$$

となった時に滴化が起こる。

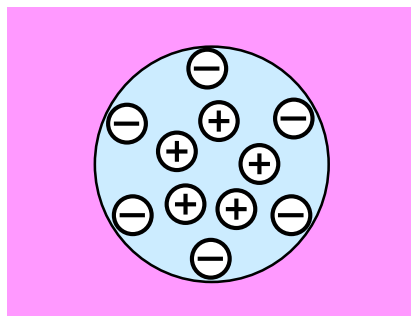


Fig. 2.4 無極性溶媒中の帯電液滴の状態。

液滴の帯電は、電気回路的には、内管とリング電極との間で形成されたコンデンサへの誘導帯

電としてとらえることができる。しかし、化学的には、周囲の溶媒は無極性であるため、通常の極性溶媒中の帯電粒子で適用されるような、溶媒中の界面の電離によって帯電しているわけではない。実際の電離イオンは Fig. 2.4 に示すように電気伝導性を有する液滴内部に存在し、主にその濃度勾配によって、界面に電位が生じているとして説明することができる。

滴化の様子は、Fig. 2.5 に示すように内管から突出した液滴の大きさによって、主に3段階に分けられると考えられる。すなわち、内管ノズルの半径を r_n 、突出した液滴の半径を r_p とすると、i) $r_p \gg r_n$ の場合は、液滴半径 r_d は r_p とほぼ等しくなると考えられる。また、表面張力は、ノズル内径でほぼ決まり、分散相の界面張力を γ とすると、 $2\pi\gamma r_n$ となる。次に、ii) r_p と r_n がほぼ等しい場合は、図に示すように半球状にノズルから突出した部分が、液滴化し球状になると考えられる。最後に、iii) $r_p \ll r_n$ の場合は、さらに液滴が小さく、滴化時の表面張力が働く箇所はノズル管径よりもさらに小さな r_p のエリアとなると考えられる。

電界による力 F_E は、分散相の液体の導電性が低い場合には、液界面の垂直方向に働く力のみ考慮すればよいが、導電率が低い場合には、液界面の電位ポテンシャルは一様でなくなり、接線方向に働く力も考慮する必要がある。導電率が低い場合、この界面接線方向に働く静電気力により、液糸が細長く引き出されるようになる。本研究の実験で用いた分散相の導電率は、前小節で求めたとおり 3.3 mS/cm であり、高い導電率を有する。2.2.2 で具体的な計算方法を述べるが、緩和時間 τ は $2 \times 10^{-9} \text{ s}$ 程度となっており、滴化周期に比べて十分に短い時間となっているため、電界による力 F_E は液界面に対して垂直方向のみを考慮することとする。i), ii), iii)いずれの場合も、液滴に働く電界強さは、突出した液滴の半径を r_p の関数として、 $E(r_p)$ で表される。 $E(r_p)$ の具体的な定式化に関しては後の節で詳しく述べる。また、帯電する部分は、突出した液滴のうち下半球部分のみと考えられる。

i), ii), iii)それぞれの場合における液滴半径 r_d 、表面張力 F_T 、電界 E 、液滴の帯電量 Q を、それぞれ、Fig. 2.5 に合わせて示した。

i)~ii)の間での液滴の直径は以下のようにして求められる。ノズル先端に付着した液滴の体積を V とすると、

$$\begin{aligned} V &= \pi \int_{-r_p}^{\sqrt{r_p^2 - r_n^2}} (r_p - x^2) dx \\ &= \pi \left\{ \left(\frac{2}{3} r_p^2 + \frac{1}{3} r_n^2 \right) \sqrt{r_p^2 - r_n^2} + \frac{2}{3} r_p^3 \right\} \end{aligned} \quad (2.5)$$

と表せる。懸垂部がそのまま、滴化して液滴になるとすると、

$$r_d = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} V} \quad (2.6)$$

が成り立つ。

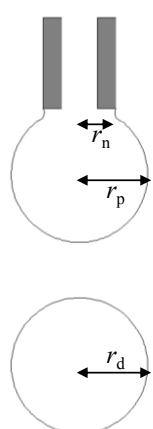
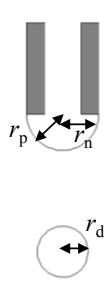
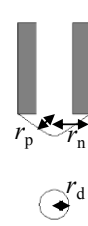
	i) $r_p \gg r_n$	ii) $r_p \approx r_n$	iii) $r_p \ll r_n$
			
液滴直径 r_d	$\approx r_p$	$\frac{1}{\sqrt[3]{2}} r_p$	$\frac{1}{\sqrt[3]{2}} r_p$
表面張力 F_T	$2\pi\gamma r_n$	$2\pi\gamma r_n (=2\pi\gamma r_p)$	$2\pi\gamma r_p$
電界 E	$E(r_p)$	$E(r_p)$	$E(r_p)$
帯電量 Q	$2\pi r_p^2 E$	$2\pi r_p^2 E$	$2\pi r_p^2 E$

Fig. 2.5 液滴の大きさと液滴に働く力の関係.

表面張力による力、重力（浮力）

Fig. 2.5 の式に、前小節で得られた分散相の界面張力 γ を 58.3 mN/m とし、内管ノズルの外径を 40 μm とし、液滴直径と表面張力 F_T の関係を計算した結果を Fig. 2.6 に示す。ノズルから突出した液滴径がノズル径より大きい場合は、表面張力は 7.3 μN であり、液滴がノズル径よりも小さくなるに従って、減少していきと考えられる。

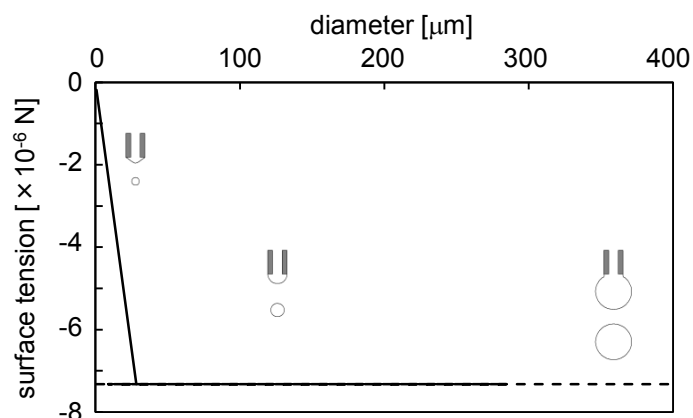


Fig. 2.6 液滴の大きさと表面張力の関係。分散相の界面張力 γ を 58.3 mN/m とし、内管ノズルの外径を 40 μm とした。

内管ノズルから突出した液滴部分に働く浮力 F_g は、

$$F_g = (\rho_D - \rho_C)g \left(\frac{4}{3} \pi r_d^3 \right) \quad (2.7)$$

で表される。ここで、 ρ_D は分散相の密度、 ρ_C は連続相の密度である。例えば、 ρ_C を 1.8 g/cm^3 、 ρ_D を 1 g/cm^3 とすると、液滴半径 r_d が $10 \text{ }\mu\text{m}$ の時、 F_g は $3.3 \times 10^{-11} \text{ N}$ となる。従って、液滴に働く重力による浮力は表面張力に比べ、非常に小さな値であることがわかる。

次小節より、流れによる力 F_F 、電界による力 F_E について、それぞれ計算により見積もり、滴化現象を解析する。

液滴の帯電限界量

空気中でのノズルへの電圧印加による液滴形成において、液滴の帯電量の限界は、重力の影響が十分に小さいとすると、帯電電圧印加時の静電気力による反発と表面張力のバランスによって表すことができ、Rayleigh によって、下記の式で表されることが示されている^[7]。

$$Q = 8\pi \sqrt{\varepsilon_r \varepsilon_0} \gamma r^3 \quad (2.8)$$

ここで、 r は液滴の半径、 γ は表面張力、 ε_0 は真空中の誘電率、 ε_r は周囲の媒質（空気）の比誘電率である。

また、実際に複数の液滴が生成する際には、全体のエネルギーが最小になる状態が発生しやすいとして、Vonnegut らは下式を導いた^[12]。まず、液滴のエネルギーは、

$$E = \frac{3V\gamma}{r} + \frac{2}{3} \frac{\pi r^2}{V} \quad (2.9)$$

で表される。ただし、 V は液滴体積である。滴化時には $E=0$ となるとすると、静電霧化における粒子半径 r と帯電量 Q との間には以下の関係が導かれる。

$$r = \left(\frac{9V^2\gamma}{4\pi Q^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.10)$$

ここで、この式を変形すると以下のようなになる。

$$Q = 4\pi \sqrt{\varepsilon_r \varepsilon_0} \gamma r^3 \quad (2.11)$$

この値は、式(2.8)の帯電限界量のちょうど 1/2 となっている。これらの理論は、表面張力を界面張力とし、周囲の溶媒の比誘電率を用いることで、空気中だけではなく、液中でも適用可能であると考えられる。Fig. 2.7 は、式(2.8)および式(2.11)を液滴の直径と帯電量の関係としてプロットしたものである。

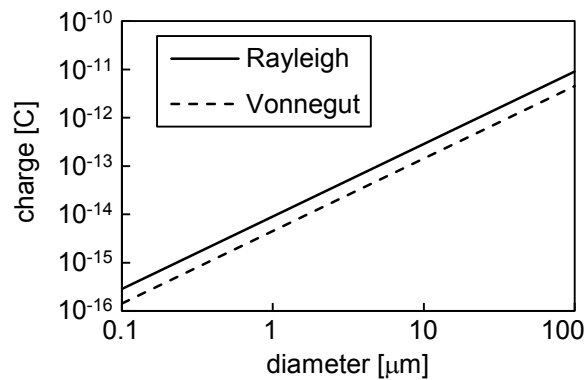


Fig. 2.7 液滴の直径と帯電量の関係^{[7][12]}.

2.2.2 連続相の流れの遷移

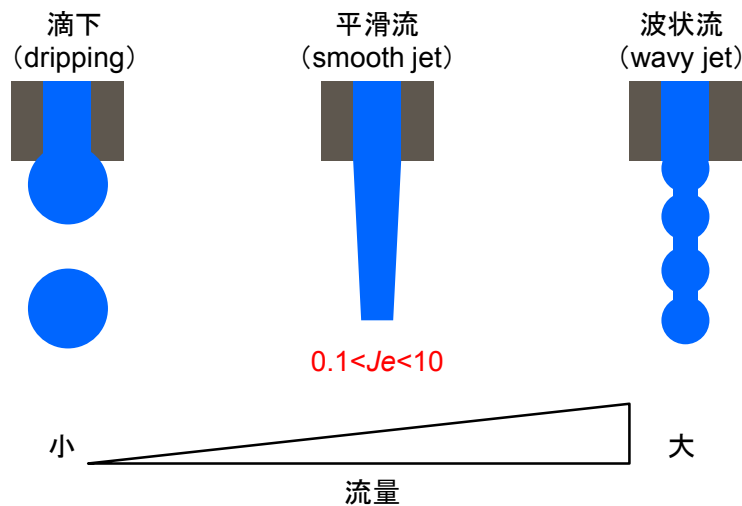


Fig. 2.8 流れの遷移の様子.

Fig. 2.8 で示すように、外管への連続相の供給量を徐々に増やしていくと、流れは、滴下状態、平滑流、波状流と遷移していく。滴下状態から、平滑流へと遷移する条件は下式で与えられるジェット数 Je を用いて求められる。

$$Je = \frac{\rho d V^2}{\sigma} \left(\frac{\rho_a}{\rho} \right)^{0.55} \quad (2.12)$$

ここで、 V は液体の流出速度、 d はノズル内径、 σ は表面張力、 ρ は液体の密度、 ρ_a は空気密度である。一般に、 Je が 0.1 から 10 の間で平滑流になると言われている。ノズル内径を変えた場合に、流量とジェット数との関係を Fig. 2.9 に示す。物性値にはフロリナート FC-3283 の値である、 $\rho = 1830 \text{ kg/m}^3$ 、 $\sigma = 16 \text{ mN/m}$ 、 $\rho_a = 1.23 \text{ kg/m}^3$ を用いた。

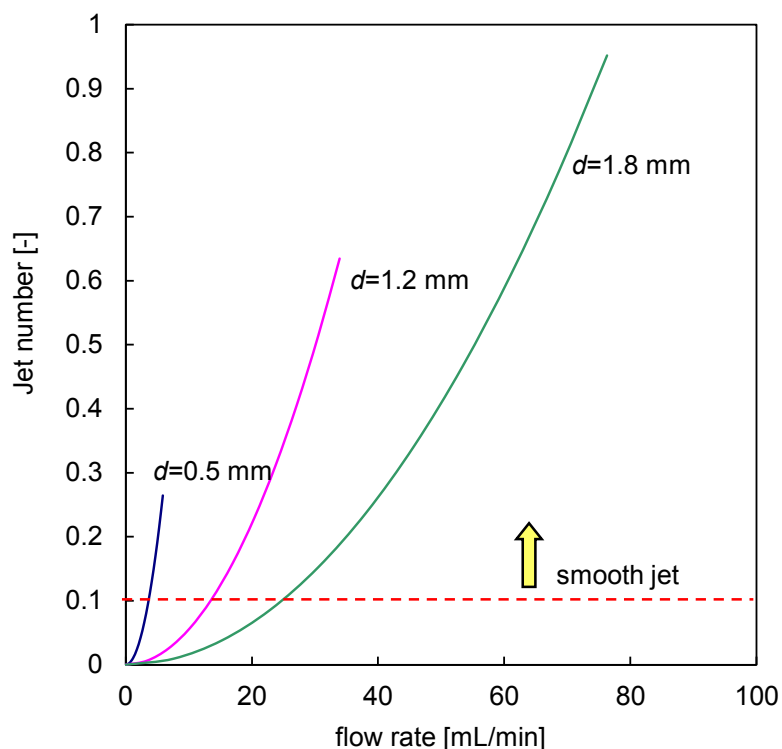


Fig. 2.9 ノズル直径 d を変えた場合の流量とジェット数 Je の関係.

実際の外管形状、流体において、流れの遷移の様子をシミュレーションした。シミュレータには、汎用流体解析ソフトウェア FLUENT (ANSYS 社) を用いた。計算は軸対称 2 次元モデルで行った。分散相の流量を 0 mL/min とし、連続相の流量を 0.5 mL/min, とした場合と, 5 mL/min とした場合の流れの様子を計算した。計算に用いたモデル形状を Fig. 2.10 に, 計算メッシュを Fig. 2.11 に示す。また, 各部の物性パラメータを Table 2.2 に示す。

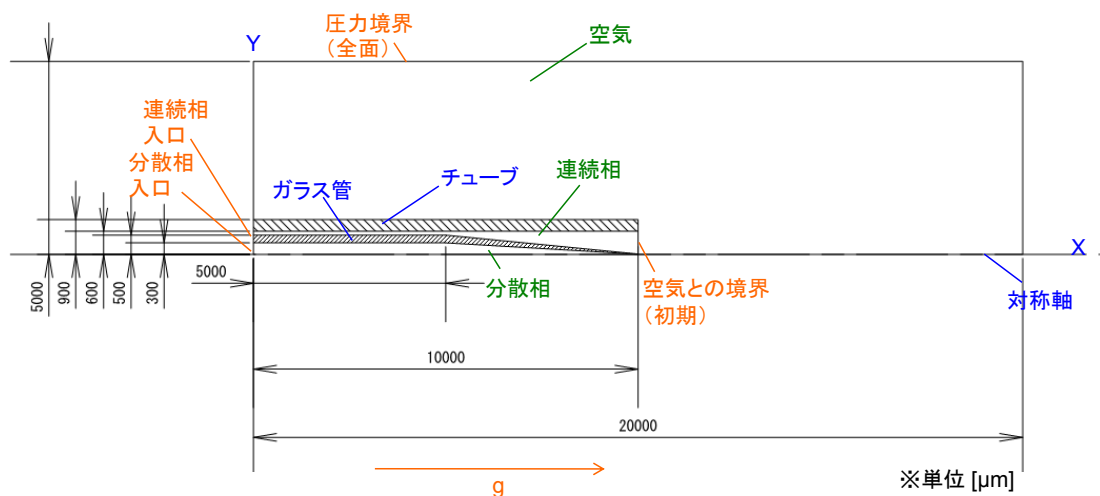


Fig. 2.10 流体計算シミュレーションモデル (軸対称).

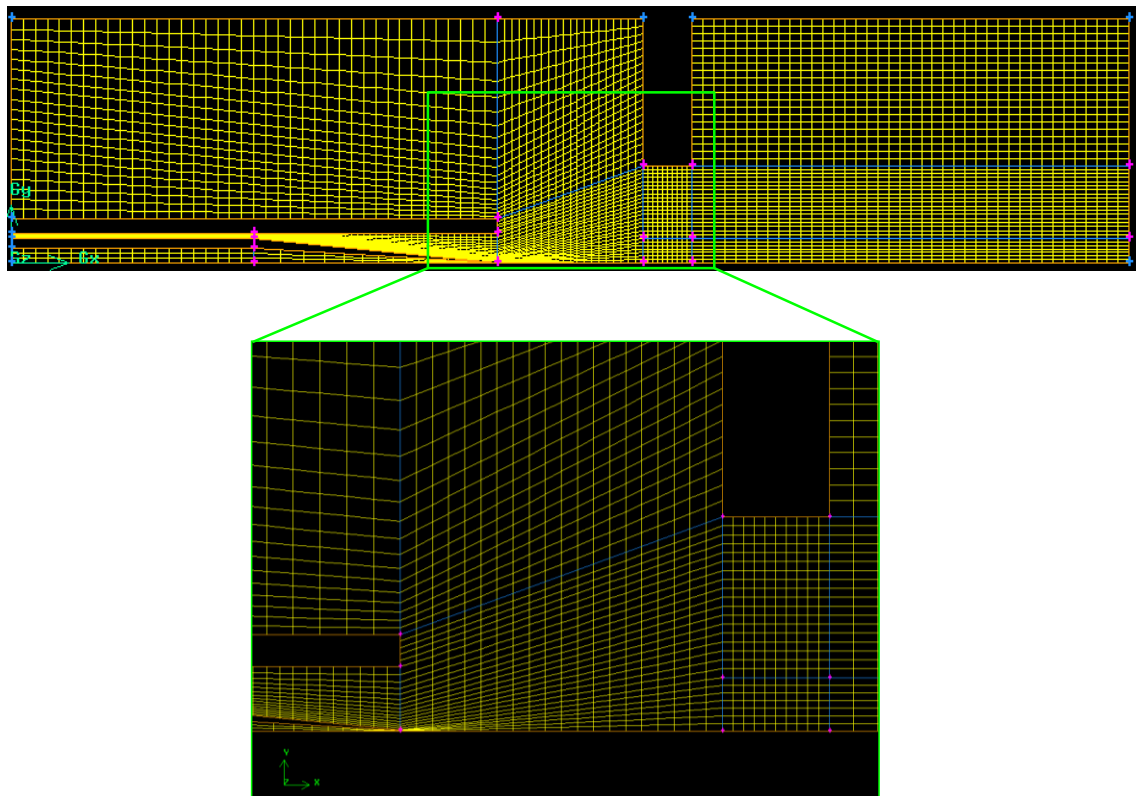


Fig. 2.11 シミュレーションでのメッシュ形状.

Table 2.2 計算に用いた条件.

計算条件	① 滴下状態	② 平滑流
分散相物性	NaCl aq. 密度: 1000 kg/m ³ 粘度: 1 cP 表面張力: 72.75 mN/m	
連続相物性	フッリナート(FC-3283) 密度: 1830 kg/m ³ 粘度: 1.5006 cP 表面張力: 16 mN/m	
ガラスとの接触角	分散相: 30°	
連続相入口	流入境界 500 μ L/min (0.024126616 m/s)	流入境界 10 mL/min (0.48253233 m/s)
出口	圧力境界: 大気圧	

滴下状態 (dripping mode) での流れの様子

0.5 mL/min の時間ごとの流れの様子を Fig. 2.12 に示す. 連続相の流れが 0.4 s 周期の滴下状態となっている様子がわかる. $t=0.02$ s と $t=0.03$ s での連続相の流れの内部の速度ベクトルを Fig. 2.13 に示す. 外管出口での連続相の成長状態によって, 内部の流れの様子が変化していることがわかる.

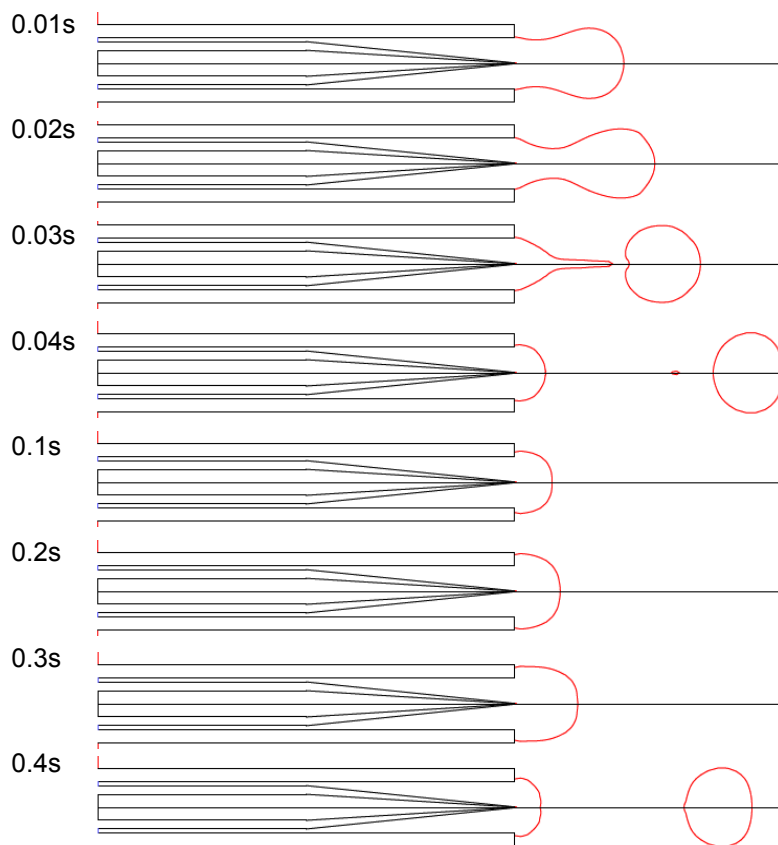


Fig. 2.12 連続相流量 0.5 mL/min での流れの様子.

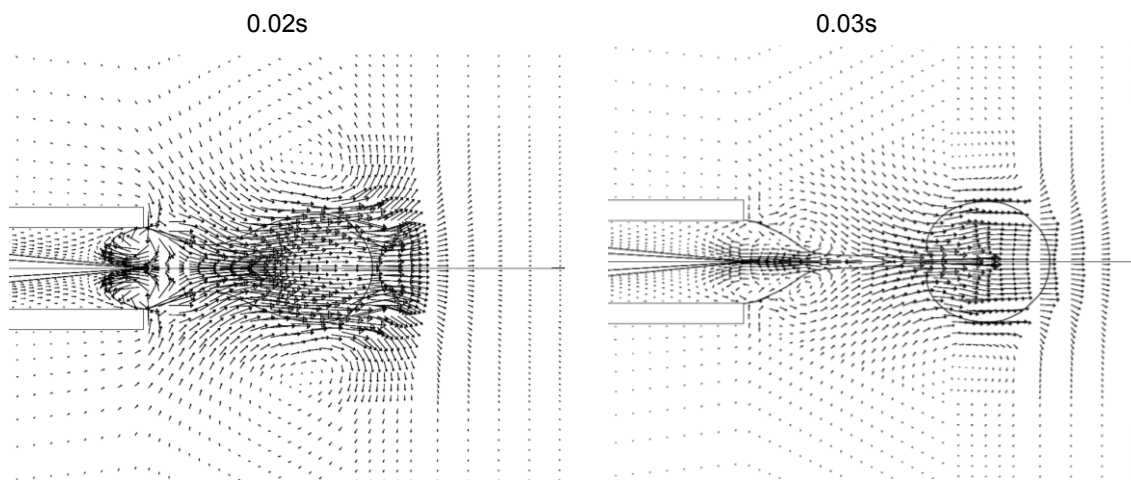


Fig. 2.13 連続相流量 0.5 mL/min での 0.2 s, 0.3 s での外管チューブ周りの速度ベクトル.

平滑流 (smooth jet) での流れの様子

5 mL/min での流れの様子を Fig. 2.14 に示す. 時間による流れの変化はなく, 連続相の流れが平滑流状態となっている. 連続相の流れの内部の速度ベクトルを Fig. 2.15 に示す.

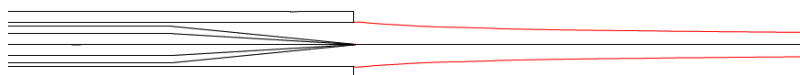


Fig. 2.14 連続相流量 5 mL/min での流れの様子.

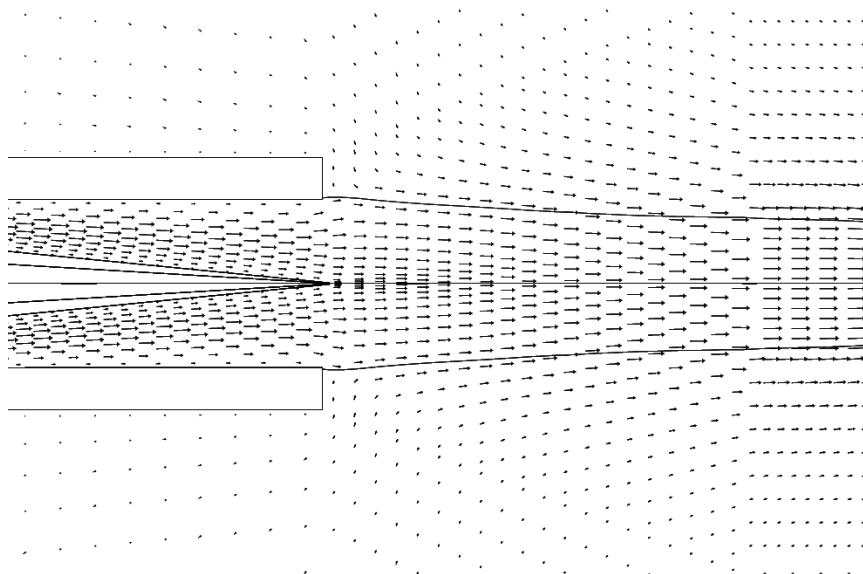


Fig. 2.15 連続相流量 5 mL/min での外管出口付近の速度ベクトル.

全体の流れのベクトルを Fig. 2.16(a), ノズル先端での位置を $x=0.01$ m, $y=0$ m とした時, $x=0.009$, $x=0.01$, $x=0.011$, での軸方向の流れの分布を Fig. 2.16(b) に示す. 外管および内管の管壁での流れが 0 の状態から $x=0.01$ で管壁の影響がなくなり, 一様な速度の流れ緩やかに変化していくことがわかる. さらに詳細に管出口付近の流れの変化を見るため, $x=0.0099$, $x=0.01$, $x=0.0101$, $x=0.0102$, での軸方向の流れの分布を Fig. 2.16(c) に示す. ノズル出口近傍でも同様に流れが一様な流れに変化していこうとしていることがわかる.

また, $x=0.0101$ でのノズル径方向および, y 軸方向での流れの分布をそれぞれ, Fig. 2.16(d), Fig. 2.16(e) に示す. 内管ノズル近傍での流れは, 0.1 m/s 程度で, ノズルから離れるにしたがって, 0.5 m/s 程度の流れになることがわかる.

0.5 mL/min での滴下状態と異なり, このような一様で緩やかな流れの中で滴化を行うことで, 分散相の安定な滴化を継続することができると考えられる.

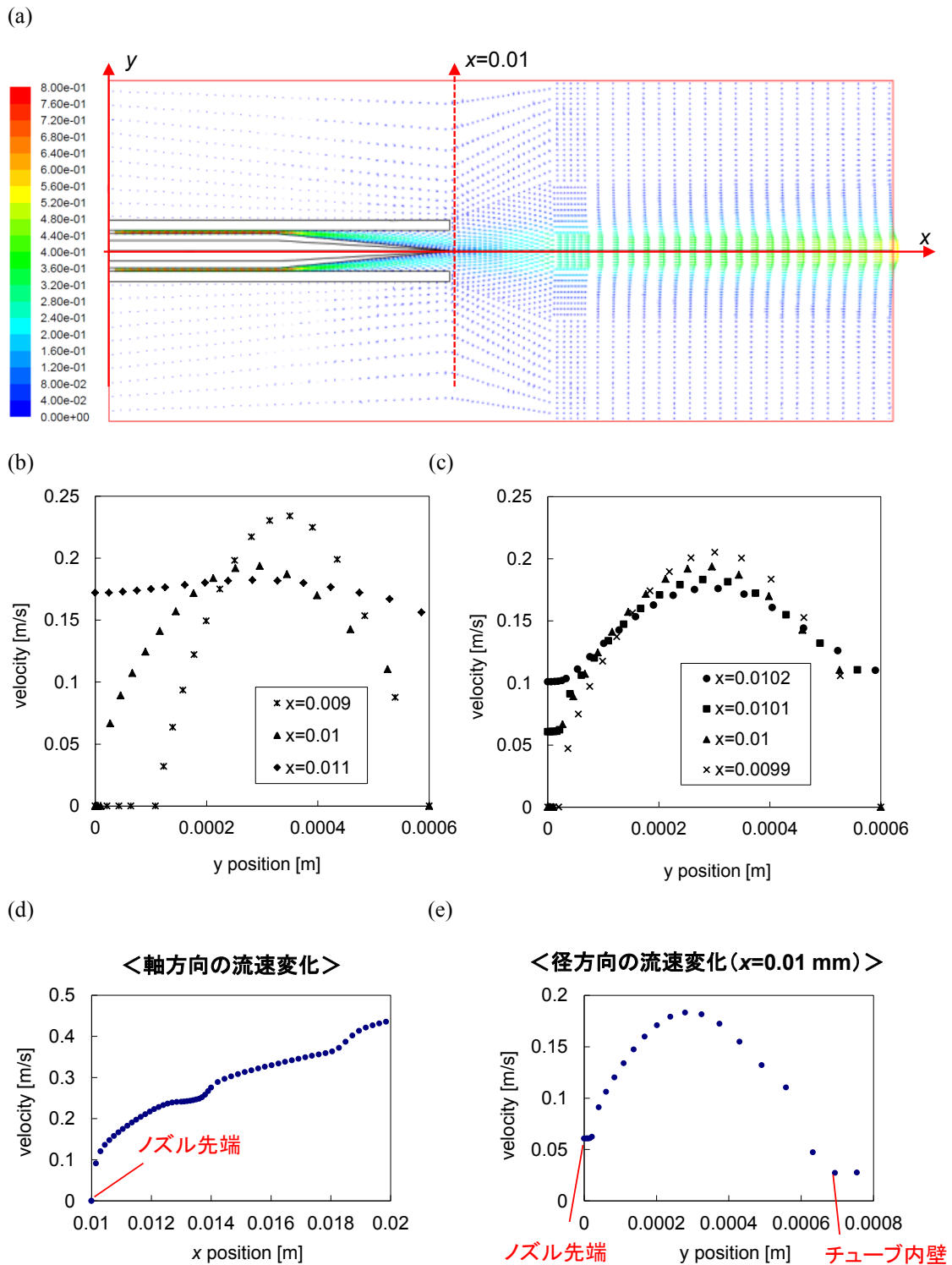


Fig. 2.16 外管チューブ周りの(a)速度ベクトルと, (b)(c)様々な位置での周方向の流れの分布, (d) 軸方向の流れの分布, (e)液滴滴化位置近傍での周方向の流れの分布.

液滴にかかる流れの力

Fig. 2.17 に示すように内管ノズル先端に液滴が懸垂しており，外管の流れの力を受けているとき，液滴に働く流れの力は下式で表現できる^[5]。

$$F = \int_0^{\theta_0} 2\pi(r_p \sin\theta)(r_p d\theta)(-p \cos\theta + \sigma_{rr} \cos\theta - \sigma_{\theta\theta} \sin\theta) \quad (2.13)$$

ここで， r_p は液滴半径， p は圧力， σ_{rr} は $\sigma_{\theta\theta}$ それぞれ半径方向，周方向の応力テンソルである．また， θ は，液滴中心から周部に向かう直線と流れの方向からのなす角度であり， θ_0 はノズル先端と液滴外周が接触する部分での角度を表す．

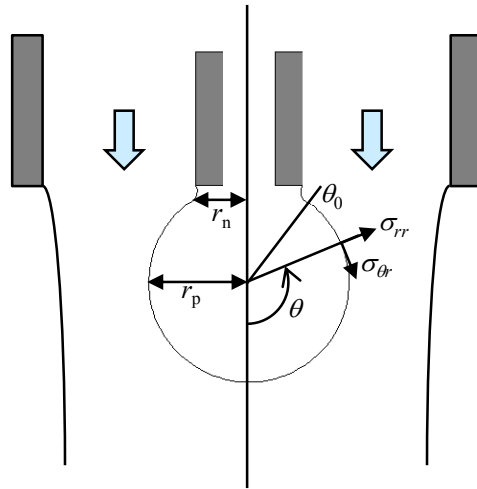


Fig. 2.17 内管ノズルから懸垂した液滴に働く流体力。

しかしながら，前項でのシミュレーション結果からわかるように，ノズル先端での流れは，管壁の影響から解放されることにより，徐々に変化しており一様ではなく，上式を解くことは難しい．そこで，内管ノズル先端で成長する液滴にかかる流れの力をシミュレーションにより計算した．モデルとしては Fig. 2.18(a)に示すように内管ノズル先端に球状壁を形成し，球の直径を変化させた時に球部にかかる力の変化を計算した．連続相には，Table 2.2に示すフロリナートFC-3283の物性値を用い，流量は 10 mL/min とした．球部の直径を 50 μm とした場合の流れの様子を Fig. 2.18(a)に，速度ベクトルを，Fig. 2.18(b)に示す．特に渦の発生など流れの乱れはなく，球に沿って滑らかに流れが形成されている．

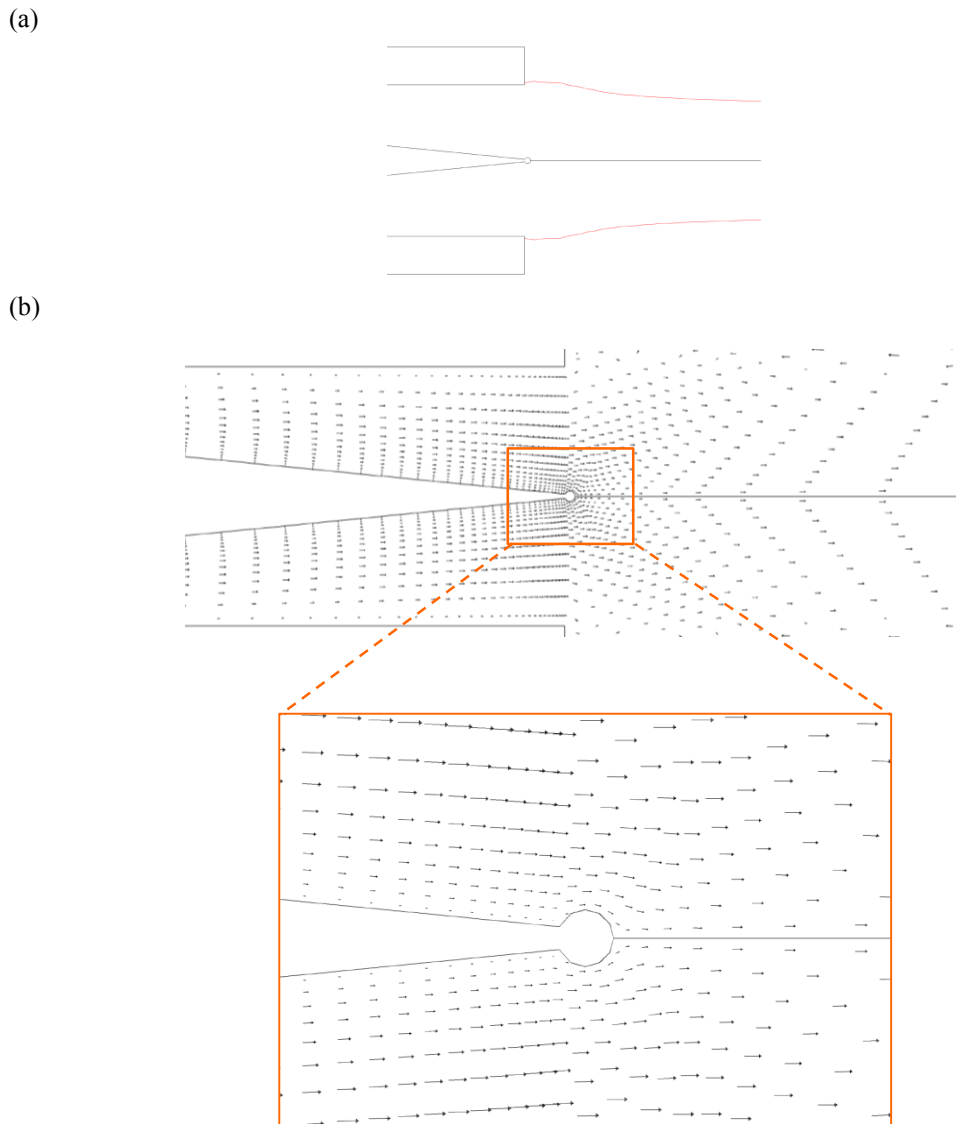


Fig. 2.18 内管先端部に球状壁がある場合の(a)連続相の流れの様子と, (b)速度ベクトル.

球部の直径 d_p [μm] 変化させたときの流れによって球部にかかる力を求めた. 結果を Fig. 2.19 に示す. 球部が大きくなるほど, かかる流体力が大きくなっていることがわかる. 流体力を 2 次の多項式で近似すると,

$$F_F = 6 \times 10^{-11} d_p^2 - 2 \times 10^{-9} d_p + 4 \times 10^{-9} \quad (2.14)$$

となった.

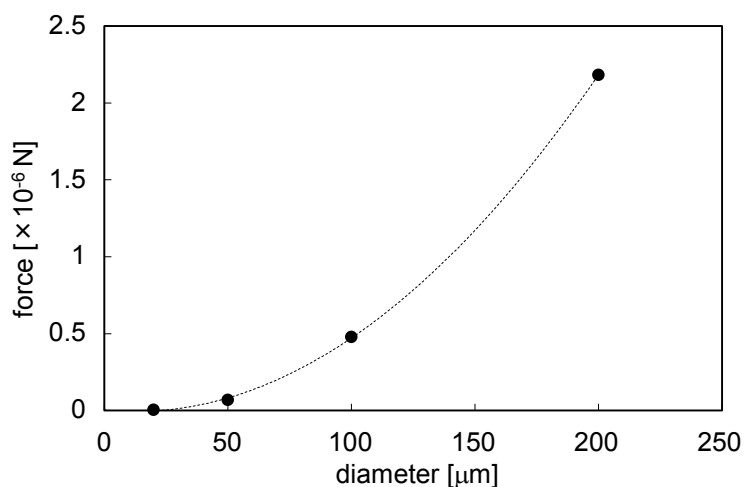


Fig. 2.19 内管先端に付着する球部の直径を変化させたときの球部にかかる力. フロリナート FC-3283, 流量 10 mL/min.

また, 球部の直径を 100 μm とし, 連続相の流量を 7.5 mL/min から 15 mL/min に変化させた時に球部にかかる力を Fig. 2.20 にプロットした. 10 mL/min 付近では球部にかかる力は, 連続相の流量にほぼ比例していることがわかる.

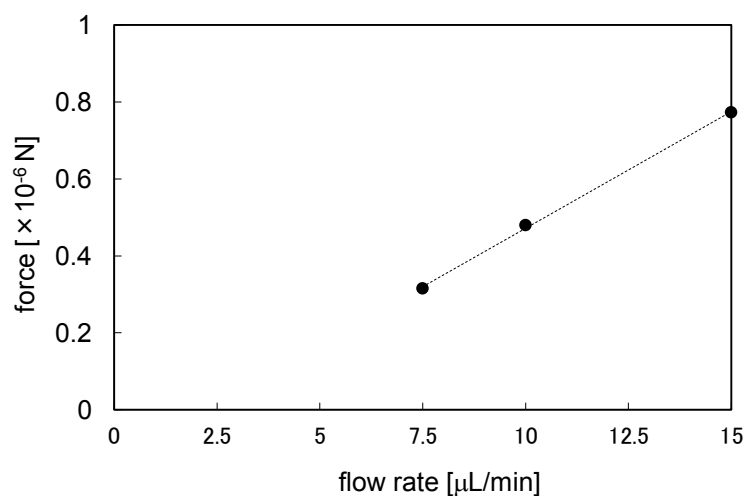


Fig. 2.20 連続相の流量を変化させたときの球部にかかる力. フロリナート FC-3283, 球部の直径 100 μm .

2.2.3 液滴形成部の電界の様子

ノズル付近の電界の様子を理論計算およびシミュレーションにより求めた. シミュレーションには, 電界解析ソフトウェア ELFIN (エルフ社) を使用した. モデルの概要を Fig. 2.21 に示す. ベースのモデルの計算条件を Table 2.3 に示す. リング電極およびノズルを導体要素でモデリングし, 溶媒を誘電体要素でモデリングした.

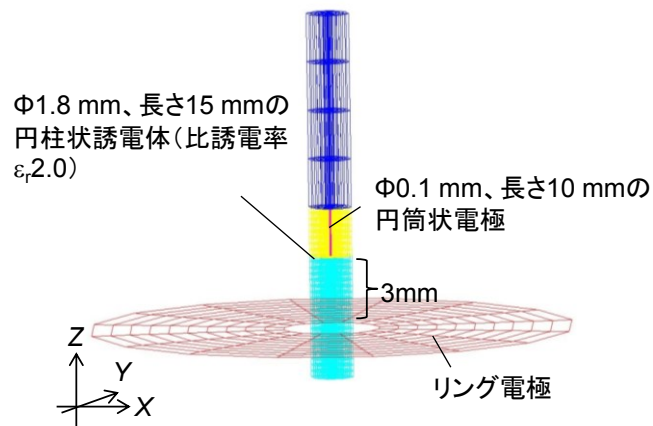


Fig. 2.21 電界計算シミュレーションモデル.

Table 2.3 電界計算の計算条件.

連続相	比誘電率:2.0 直径:1.8 mm
分散相	導体 直径0.1 mm
リング電極	導体 内径:4 mm 外径:18 mm 厚さ:1 mm
内管先端からリング電極 中心までの距離	3mm

理論計算

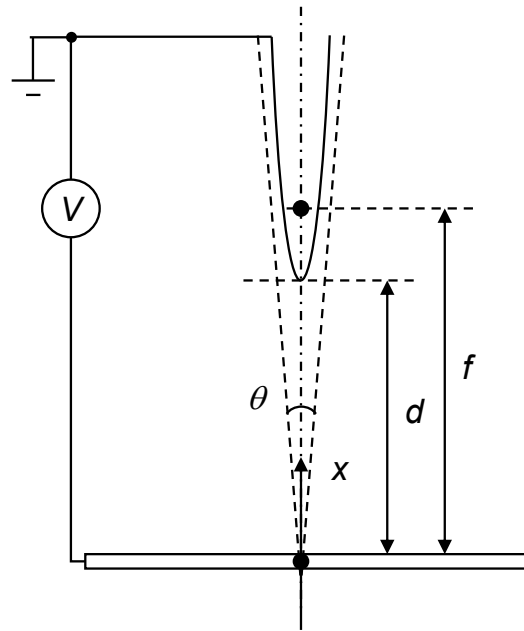


Fig. 2.22 電界理論計算モデル (回転双曲面と平板).

Fig. 2.22 に示すように、帯電電極が無限平板で、ノズル形状が回転双曲面である場合、ノズルと帯電電極間の電界は、数学的に以下のように表すことができる^{[191]-[193]}。

$$E(x) = \frac{f \cdot V}{(f^2 - x^2) \ln(\cot \frac{\theta}{4})} \quad (2.15)$$

$$\frac{d}{f} = \cos \frac{\theta}{2} \quad (2.16)$$

ここで、 V は帯電電圧、 f は帯電電極平面からノズル回転双曲面の焦点までの距離、 d は帯電電極平面からノズル先端までの距離、 θ はノズル回転双曲面の漸近線のなす角である。

ノズル先端での電界は、以下のように表される。

$$E(d) = \frac{V}{d \tan^2 \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} \ln(\cot \frac{\theta}{4})} \quad (2.17)$$

先端の曲率半径を R とすると、

$$\tan \frac{\theta}{2} = \sqrt{\frac{R}{d}} \quad (2.18)$$

と表すことができ、このとき、

$$E(d) = -\frac{2V}{2.3R \log \left(1 + \frac{4d}{R} \right)} \quad (2.19)$$

となる。

上式をもとに、内管ノズルの外径を $40\ \mu\text{m}$ 、ノズル先端から電極までの距離 d を $3\ \text{mm}$ 、印加電圧を $2\ \text{kV}$ とした場合に、Fig. 2.5 で示した内管ノズル先端から突出した液滴の帯電量および液滴に働く静電気力を求める。

帯電部表面積を S とし、帯電量 Q は、

$$Q = SE \tag{2.20}$$

と表すことができ、さらに電界 E 、帯電量 Q を用いて、先端に働く静電気力 F_E は、

$$F_E = \frac{1}{2}QE \tag{2.21}$$

と表すことができる。内管に懸垂した液滴は下半球部が帯電しているとすると、

$$F_E = \pi r_p^2 E^2 \tag{2.22}$$

と表せる。上式と(2.5)、(2.6)の r_p と r_d の関係式を用いて F_E を液滴直径ごとに計算すると、Fig. 2.23 のようになる。

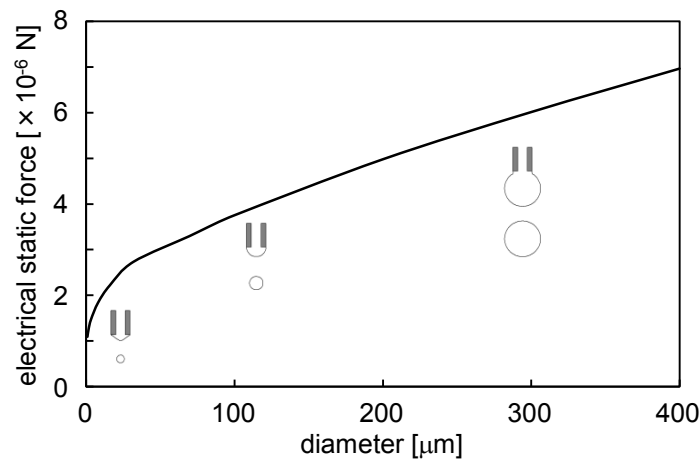


Fig. 2.23 液滴の大きさと静電気力の関係。内管ノズルの外径を $40\ \mu\text{m}$ 、ノズル先端から電極までの距離を $3\ \text{mm}$ 、帯電電圧を $1\ \text{kV}$ とした。

帯電電極内径と電極までの距離の影響

内管ノズル先端から帯電電極中心までの距離、および、帯電電極の内径 (I.D.) を変えた時の、帯電電圧を $1\ \text{kV}$ とした場合のノズル先端の帯電量、および、電界強さを比較した。帯電電極外径はいずれも $18\ \text{mm}$ とした。内径 $4\ \text{mm}$ 、および $8\ \text{mm}$ でのノズル先端周辺の電界の様子を Fig. 2.24 に示す。式(2.19)の計算結果とともにシミュレーション結果を Fig. 2.25 に示す。リング状電極にすると、平板電極の場合に比べ、若干電界強度が小さくなることがわかる。また、孔径が小さいほど、電界強度が大きく、帯電量が多くなり、また、電極間距離が近いほど、影響が大きいことがわかる。

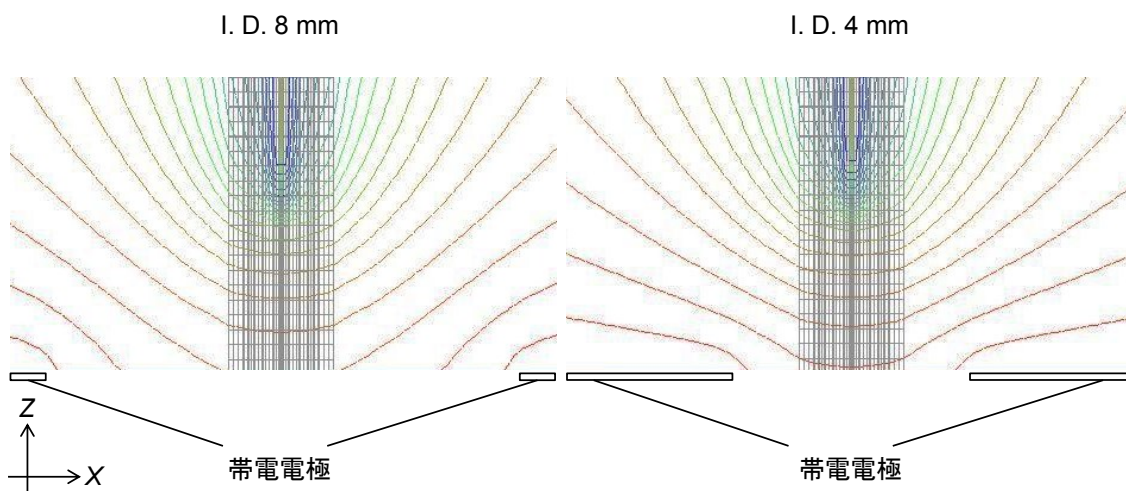


Fig. 2.24 帯電電極の内径 4 mm (左), および 8 mm (右) でのノズル先端周辺の電界の様子. 帯電電極への印加電圧 1 kV.

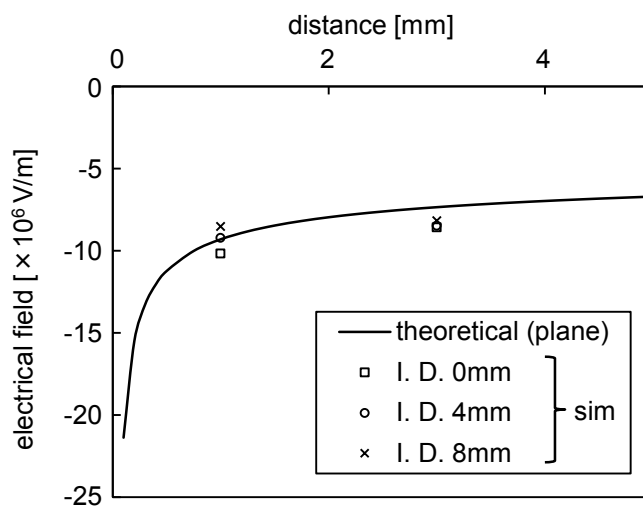


Fig. 2.25 さまざまな電極形状での電極-ノズル間隔とノズル先端の電界強さの関係. 帯電電極への印加電圧 1 kV^[2]. Copyright 2014 Elsevier.

内管ノズル先端の太さの影響

内管ノズル先端の直径を変化させた場合の帯電電圧を 1 kV とした場合のノズル先端の帯電量, および, 電界強さを計算した. シミュレーション結果を Fig. 2.26 に示す. ノズル先端が細くなると急に電界が集中し, 電荷密度が増加することがわかる.

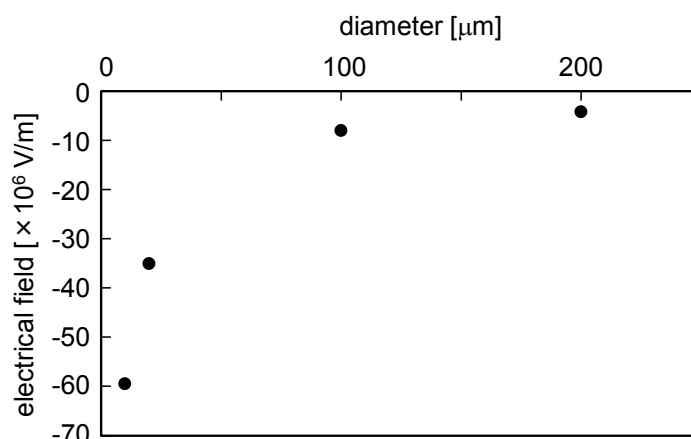


Fig. 2.26 内管ノズル直径とノズル先端の電界強さの関係. 帯電電極への印加電圧 1 kV^[2].
Copyright 2014 Elsevier.

連続相の有無の影響

外管からの連続相の流れがある場合とない場合を比較した. すなわち, ある場合には, 連続相として, フロリナート FC-3283 として比誘電率 2 の円柱を内管ノズルの周囲に配置した. ノズル周囲の電界の様子を Fig. 2.27 に示す. 帯電電極の電圧を 1 kV とした場合, 内管ノズル先端の電界強さは, 連続相流体がない場合には -8.43×10^6 V/m であったのに対し, ある場合には -8.18×10^6 V/m となった. すなわち周囲に誘電体からなる連続相があることで, 若干電界が弱まることになる.

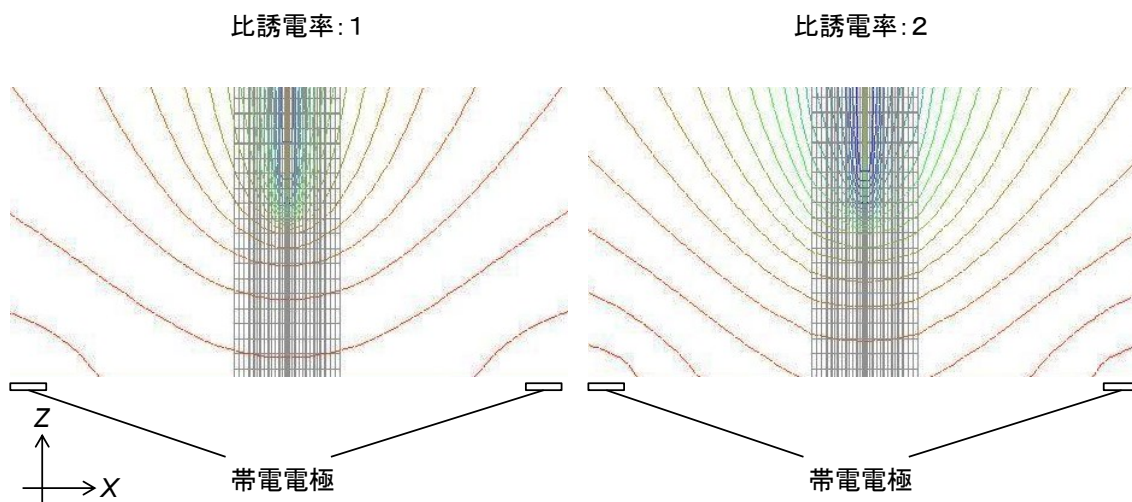


Fig. 2.27 外管の流れがある場合 (左) とない場合 (右) の電界の様子. 流れの部分の比誘電率を変えることで比較した. 帯電電極への印加電圧 1 kV.

帯電電極に電圧をかけた場合, 内管ノズル先端の液体界面と帯電電極の間にコンデンサが形成され, その間に誘電体が挿入されている場合と考えることができ, 誘電体の厚さや比誘電率の影響

響を受ける。

連続相の流れの状態の影響

連続相の流れが滴下状態 (dripping mode) である場合, 内管ノズル先端付近の連続相液体の量は刻々と変化する. 連続相の量を変えた場合の電界の様子をシミュレーションした結果を Fig. 2.28 に示す. また, 帯電電極に 1 kV を印加した場合のノズル先端の電界強さを比較した結果を Fig. 2.29 に示す. 連続相の量によって, 帯電量および電界強さが変化することがわかる. 後に実験結果で述べるように滴下状態 (dripping mode) で形成される液滴のサイズにばらつきが生じる一因であると考えられる. また, ノズル先端周囲が誘電体で囲まれている場合, 誘電体の突出量が多いほど, 先端の電界は強くなるが, 誘電体がない場合に比べると弱くなっていることがわかる.

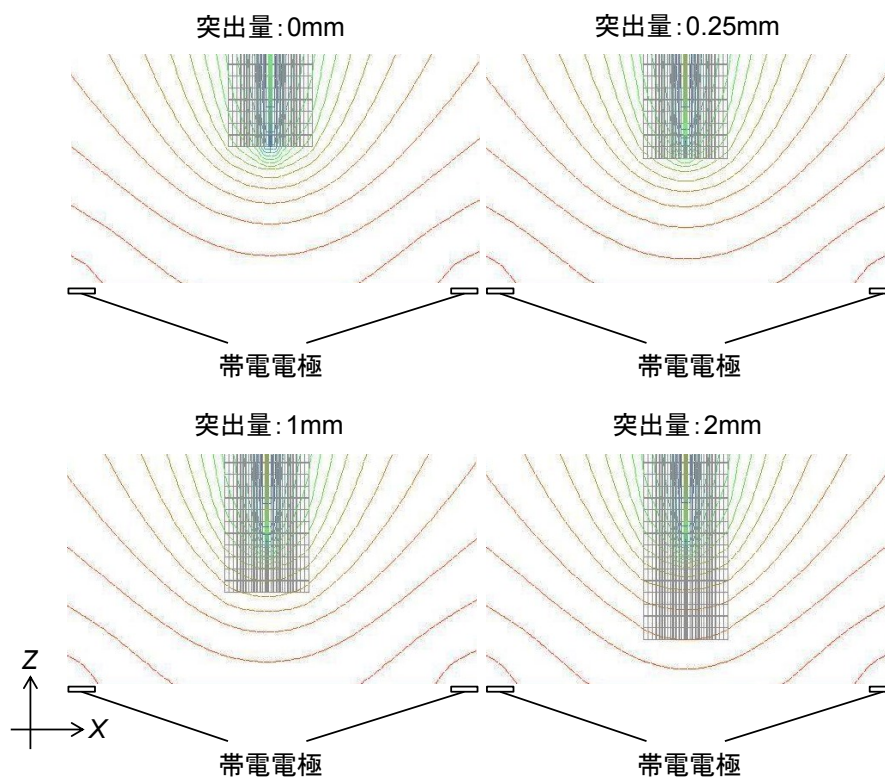


Fig. 2.28 連続相のノズルからの突出量による電界の変化の様子. 帯電電極への印加電圧 1 kV.

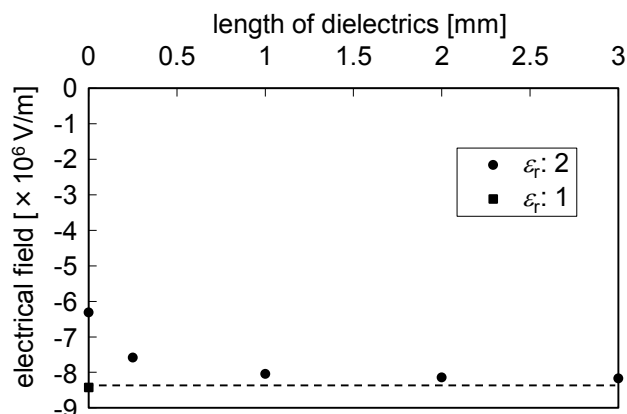


Fig. 2.29 連続相のノズルからの突出量による内管ノズル先端の電界強さの変化. 帯電電極への印加電圧 1 kV.

この誘電体量による電界の変化は, 以下のように平行平板コンデンサの場合を例に考えると理解しやすい. Fig. 2.30 (左) のように, 間隔 d_0 離れた 2 枚の平行平板がコンデンサを形成しており, 厚さの一部に厚さ d の誘電体 (比誘電率 ϵ_r) が挿入されている場合を考える. 電極間の電位差を V_0 とした場合の上電極付近の電界を計算すると下式のようなになる.

$$E = \frac{V_0}{\epsilon_r(d_0 - d) + d} \quad (2.23)$$

上式をもとに, $\epsilon_r = 2$ の場合の d と E の関係をグラフにすると, Fig. 2.30 (右) のようになる. 誘電体が占める割合が多くなるほど, 電界が強くなることがわかる. また, $d/d_0 = 0$ の時の規格化された電界強度は 1 となる.

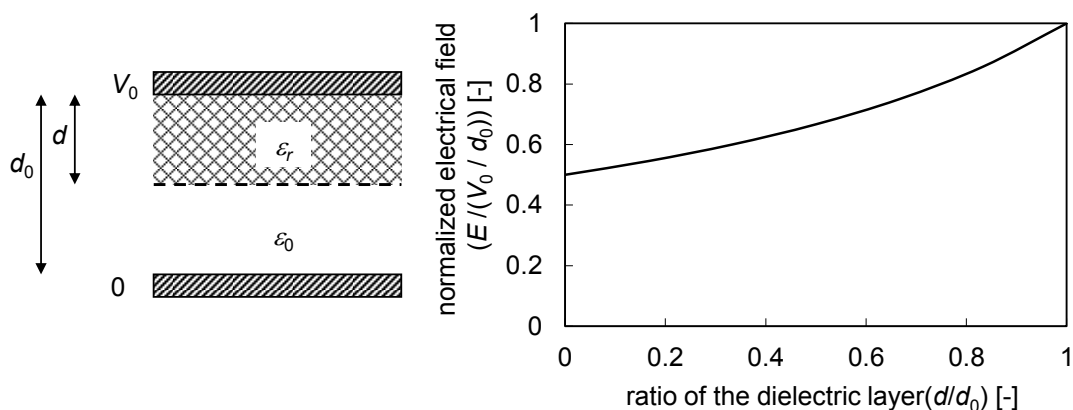


Fig. 2.30 平行平板コンデンサでの電極間の誘電体の影響. (左) コンデンサモデル図と (右) $\epsilon_r = 2$ の場合の d と E の関係.

液滴の帯電に要する時間

分散相の導電性が低い場合、ノズル電極間の電界の印加から実際に電界がかかるまでに時間遅れが生じる（誘電緩和という）。緩和時間は一般に次のように液体の誘電率と抵抗率の積で表される。

$$\tau = \varepsilon_0 \varepsilon_r \rho \quad (2.24)$$

分散相を水と同等の誘電率として $\varepsilon_r=80.4$ 、導電率は 2.1.1 で求めたように $\rho=3.03 \text{ } \Omega\text{m}$ とすると、 $\tau=2 \times 10^{-9} \text{ s}$ 程度となる。

また、液滴の帯電は、Fig. 2.31 に示すようにコンデンサの充電として考えることができる。電源から液滴先端までの電気抵抗を R 、ノズル先端と帯電電極との間で形成されるコンデンサの容量を C とすると、印加帯電電圧 V_0 に対してコンデンサでの電位差 V 、帯電量 Q は、

$$V = V_0 \left(1 - e^{-\frac{1}{RC}t} \right) \quad (2.25)$$

$$Q = CV_0 \left(1 - e^{-\frac{1}{RC}t} \right) \quad (2.26)$$

となり、コンデンサの時定数 τ_c は、

$$\tau_c = RC \quad (2.27)$$

と表すことができる。

2.1.1 での測定結果から $R=10.76 \text{ M}\Omega$ 、前項までのシミュレーション結果から $C=10^{-17} \sim 10^{-14} \text{ C/V}$ とすると、 $\tau_c=1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-7} \text{ s}$ 程度と見積もることができる。

一方、滴化周期は、今回の実験の範囲では、分散相の流量は $1 \sim 100 \text{ } \mu\text{L}/\text{min}$ 、液滴サイズは $1 \sim 1000 \text{ } \mu\text{m}$ の範囲であり、 $3 \times 10^{-10} \sim 0.3 \text{ s}$ 程度と見積もることができる。

滴化周期が緩和時間や充電時間よりも十分長い場合には液滴の帯電量は CV と見なせるが、滴化周期が短い場合には、滴化時の電界が十分に大きくなりませんと同時に、帯電量は小さくなってしまふ。従って、分散相の流量を大きくした時に、液滴が大きくなる一因となると考えられる。

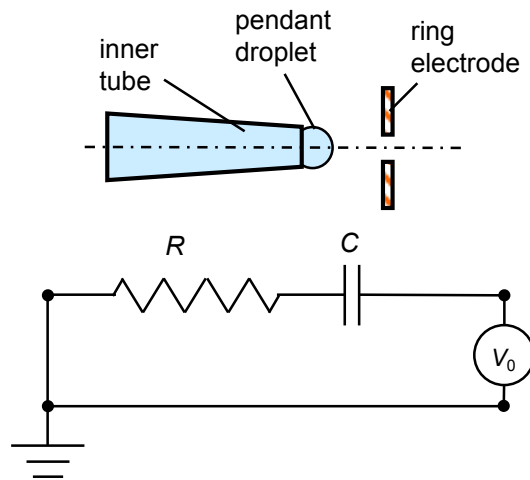


Fig. 2.31 液滴の帯電部の等価回路.

先行液滴の影響

帯電した先行液滴がノズル近傍に存在する場合、内管ノズル先端の電界強さを計算した。計算モデルを Fig. 2.32 に示す。モデルを簡便にするため、周囲の無極性溶媒をなくし、電極は $\Phi 20$ mm の円盤とし、ノズルは $\Phi 100 \mu\text{m}$ 長さ 10mm の円柱形状とした。

内管ノズル先端から 0.5 mm の距離に先行液滴が存在する場合の先行液滴の帯電量とノズル先端の電界強さの関係を Fig. 2.33 に示す。先行液滴の帯電量が大きいほど、電極先端の電界が弱まることわかる。

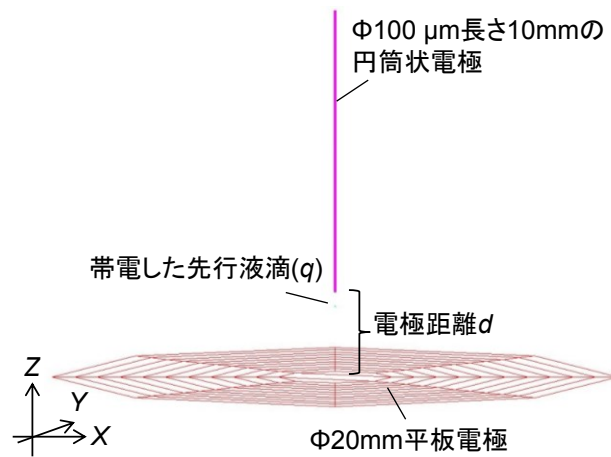


Fig. 2.32 計算モデル.

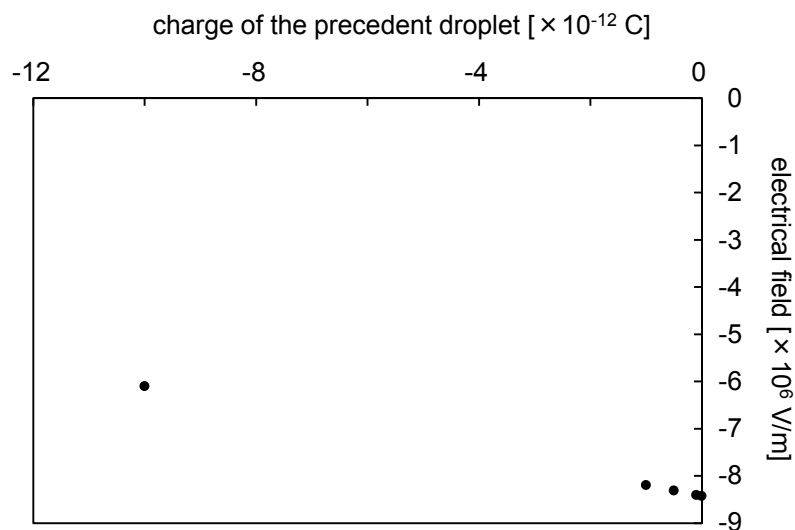


Fig. 2.33 内管ノズル先端から 0.5 mm の距離に先行液滴が存在する場合の先行液滴の帯電量とノズル先端の電界強さの関係。帯電電極への印加電圧 1 kV。

先行液滴の帯電量を-1 pC とし、帯電電圧を 1 kV とした場合の、ノズル軸上の電界の様子を Fig. 2.34 に示す。また、ノズル中心軸上の電極からの距離と電界強さの関係を Fig. 2.35 に示す。先行液滴付近では大きな電界が発生していることがわかる。この先行液滴の静電反発力により、後続液滴は、ノズル付近から遠ざかりにくくなると考えられる。

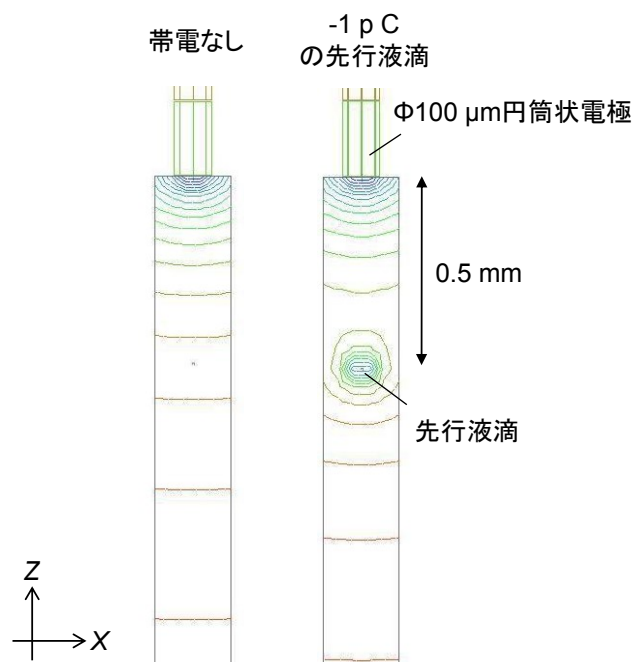


Fig. 2.34 先行液滴の帯電量を-1 pC とし、帯電電圧を 1 kV とした場合のノズル軸上の電界の様子。

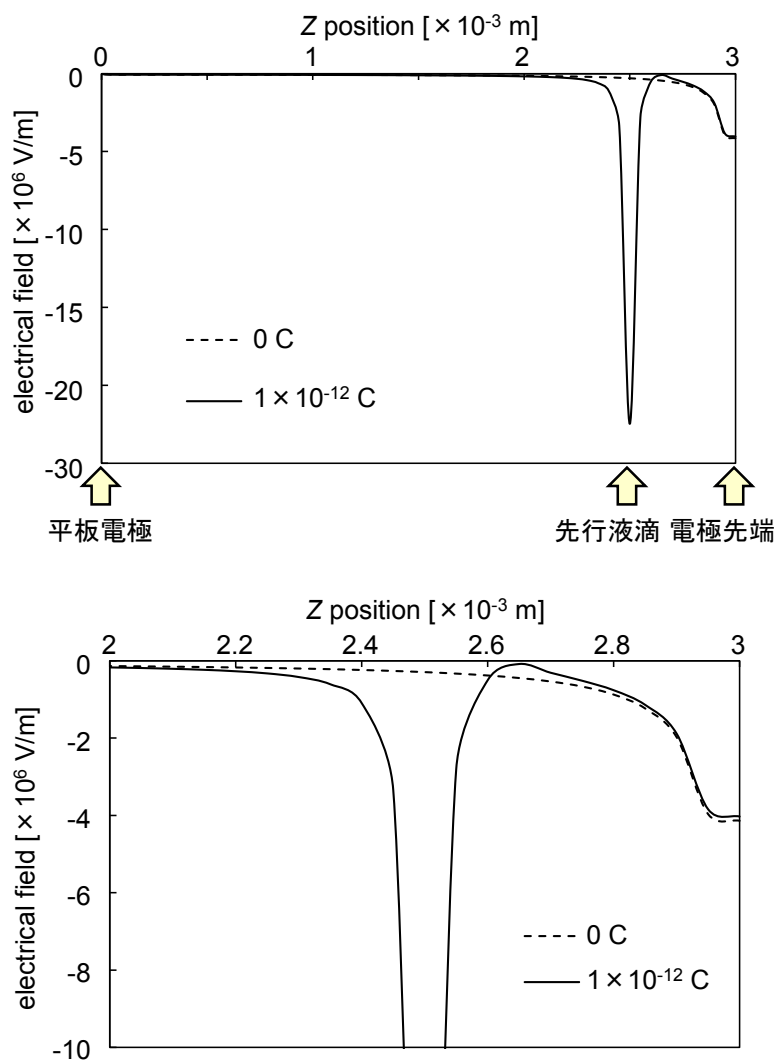


Fig. 2.35 帯電した先行液滴のノズル先端からの距離を変えた場合の、ノズル先端の電界強さ。下はノズル先端付近の拡大図。帯電電極への印加電圧 1 kV。

次に、帯電した先行液滴のノズル先端からの距離を変えた場合の、ノズル先端の電界強さを計算した。帯電電圧を 1 kV とした時の結果を Fig. 2.36 に示す。ノズル先端近傍に帯電液滴に近いほど、ノズル先端の電界が弱まることわかる。

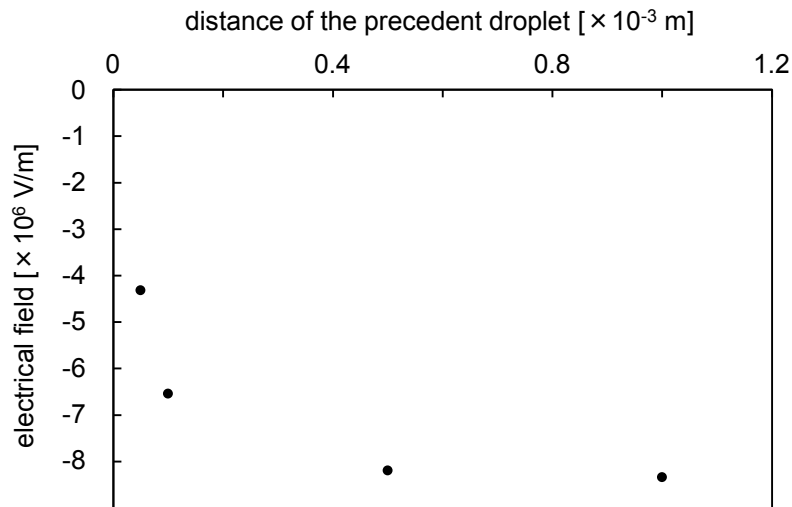


Fig. 2.36 帯電した先行液滴のノズル先端からの距離を変えた場合のノズル先端の電界強さ。帯電電極への印加電圧 1 kV.

以上のことから、帯電した先行液滴が内管ノズル近傍にある場合、ノズル先端での電界が弱くなり、滴化しにくい状態を作ると考えられる。特に、連続相の流れが滴下状態 (dripping mode) である場合、先行液滴の距離が連続相の状態によって変化するため、滴化状態にばらつきが発生すると考えられる。

一方、連続相の流れが平滑流 (smooth jet) の場合には、連続相が一様であるため、先行液滴は定常的にノズル先端から遠ざかると考えられる。Fig. 2.37 にノズル先端から 0.5 mm 離れた先行液滴の帯電量を変えた場合のノズル先端の帯電量をシミュレーションしプロットしたものを示す。帯電電極への印加電圧は 1 kV とした。先行液滴の帯電量とノズル先端の帯電量の間にはほぼ直線関係があることがわかる。2 液滴前の先行液滴は十分に離れていてノズル付近への電界に影響を与えないと仮定し、1 液滴前の先行液滴のみ影響すると仮定すると、Fig. 2.37 でのシミュレーションによるノズル先端の帯電量から、 n 番目の液滴の帯電量 q_n は先行液滴の帯電量 q_{n-1} を用いて以下の漸化式で表すことができる。

$$q_n = -8.531 \times 10^{-13} - 0.0236 q_{n-1} \quad (2.24)$$

すなわち、印加電圧 1 kV での先行液滴がない場合の液滴の帯電量は、 -8.531×10^{-13} C である。一方、この漸化式の極限值は、 $q_\infty = -8.33 \times 10^{-13}$ C となる。従って、連続相の流れが平滑流で流れに時間変化がなく、滴化時の先行液滴のノズル先端までの距離が一定となる定常状態では、液滴の帯電量は先行液滴がある場合に比べ若干小さくなるものの、一定の値に収束することがわかる。

ただし、分散相の流量が大きくなるに従い、滴化周期は短くなり、滴化時に先行液滴はノズルに近くなる。このため、ノズル先端での電界が弱くなり、液滴が大玉化する原因となると考えられる。

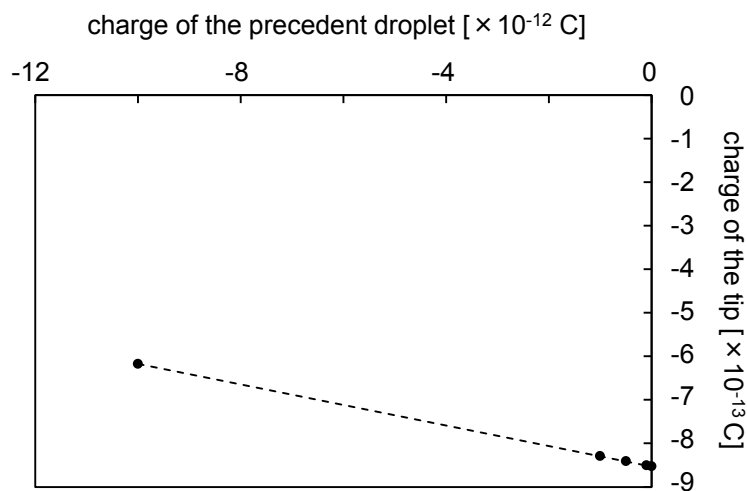


Fig. 2.37 先行液滴の帯電量とノズル先端の帯電量の関係. 帯電電極への印加電圧 1 kV.

2.2.4 滴化時に働く力のバランス

これまでに定式化した結果を用い、液滴半径と重力の影響による浮力 F_g 、表面張力 F_T 、流れによる力 F_F 、電界による力 F_E の関係を、それぞれプロットすると、Fig. 2.38 のようになる。ここで、浮力 F_g には式(2.7)、表面張力 F_T には Fig. 2.5 の図中の式、流れによる力 F_F には式(2.14)、電界による力 F_E には式(2.19)、式(2.22)を用いた。ただし、シミュレーションで得られたように、平板電極ではなくリング電極であること、周囲に誘電体があることの影響を考慮して、補正係数として、電界を 0.914 倍した。また、内管ノズルの外径を $40 \mu\text{m}$ 、分散相の界面張力 γ を 58.3 mN/m 、連続相の密度を 1.8 g/cm^3 、分散相の密度を 1 g/cm^3 、ノズル先端から電極までの距離を 3 mm とした。重力による浮力が最も小さく、また、液滴が小さいうちは流れによる力も小さく、主に静電気力と表面張力が支配的であることがわかる。

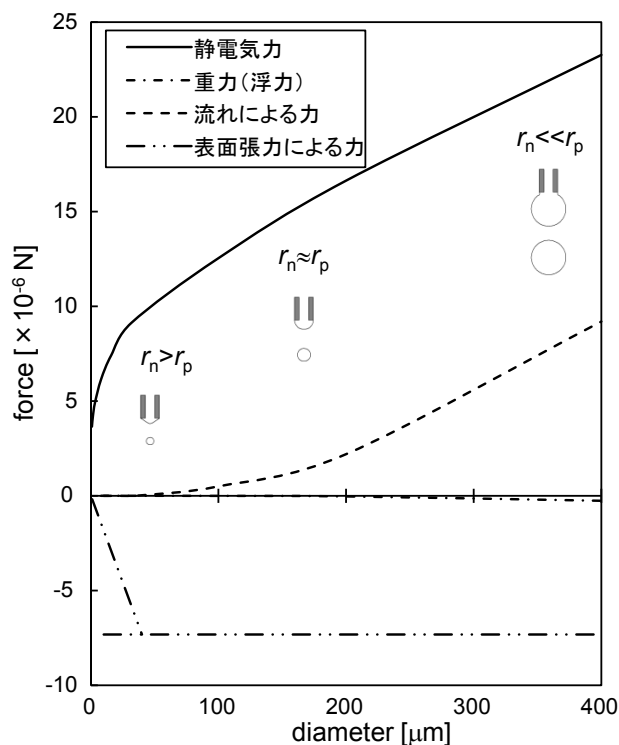


Fig. 2.38 液滴の大きさと内管ノズル先端部に働く力の関係. 内管ノズルの外径を $40\ \mu\text{m}$, 分散相の界面張力 γ を $58.3\ \text{mN/m}$, 連続相の密度を $1.8\ \text{g/cm}^3$, 分散相の密度を $1\ \text{g/cm}^3$, ノズル先端から電極までの距離を $3\ \text{mm}$, 帯電電圧を $2\ \text{kV}$ とした.

Fig. 2.38 のグラフで働く力の合力が 0 になる時の液滴直径が, 実際に滴化する液滴の直径であると考えられる. より分かりやすく表面張力と他の力とのバランスを比較するため, 表面張力を正に取ったグラフを Fig. 2.39 に示す. 重力による力は非常に小さいため無視した. 流れによる力と浮力が無視できる領域では, 静電気力と表面張力が等しくなったときに滴切れする. すなわち, 各電圧による静電気力のプロットと表面張力のプロットが交差する点が所定の電圧での液滴直径となる.

そこで, 印加電圧を変化させた場合の液滴直径を計算すると, Fig. 2.40 のようになった. ここでは, 静電気力以外に浮力, 流れによるせん断力も考慮している. 印加電圧を大きくしていくに従って, 液滴が小さくなっていくことが予想される.

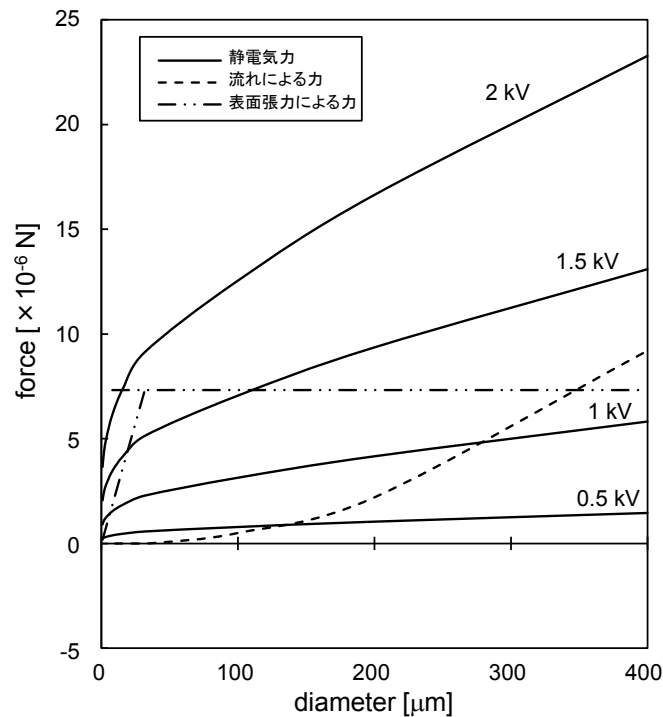


Fig. 2.39 表面張力と他の力のバランス. 内管ノズルの外径を 40 μm, 分散相の界面張力 γ を 58.3 mN/m, ノズル先端から電極までの距離を 3 mm, 帯電電圧を 2 kV とした.

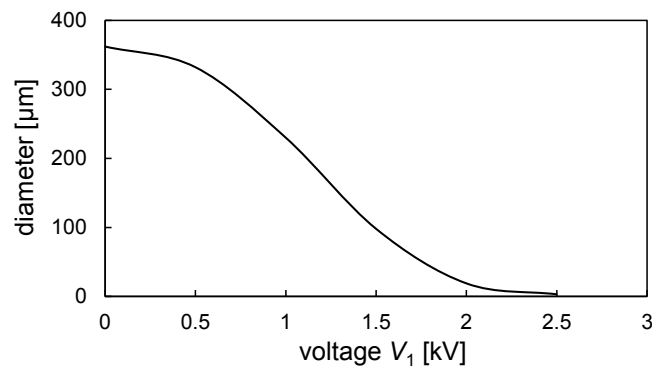


Fig. 2.40 印加電圧と液滴の大きさの関係. 内管ノズルの外径を 40 μm, 分散相の界面張力 γ を 58.3 mN/m, 連続相の密度を 1.8 g/cm³, 分散相の密度を 1 g/cm³, ノズル先端から電極までの距離を 3 mm とした.

2.3 滴化実験

2.3.1 実験装置構成

連続相および分散相の液体

本章冒頭で述べたように、連続相にはフッ素系炭化水素であるフロリナート FC-3283（住友3M社）を用い、分散相にはNaCl溶液を用いた。NaCl溶液の濃度は、特に断らない限り、0.05 Mとした。また、顕微鏡やビデオカメラで観察しやすいように、分散相には適宜青インクを加えたものを用いた。

滴化装置

滴化実験を Fig. 2.41 に示す装置構成で行った。また、装置の写真を Fig. 2.42(a)に示す。装置の断面図斜視図を Fig. 2.42(b)に、さらにノズル先端部の詳細図を Fig. 2.42(c)に示す。アクリルブロックを切削して筐体を作製し、チューブに接続するジョイントを取り付け、連続相および分散相を供給できるようにした。各部のシールには、接着剤、または、Oリングを用いた。

各部の寸法の代表的なものは以下の通りである。特に断らない限り、この条件を標準条件とする。外管には、外径 1.8 mm、内径 1.2 mm のポリオレフィンチューブ（エアファイバー、CKD Corp.）を用いた。内管には芯入りガラス管（GDC-1, ナリシゲ）をガラスプーラー（PC-10, ナリシゲ）で先端を細くしたものを用いた。ガラス先端の代表値は、外径 40 μm 、内径 20 μm のものを用いた。Fig. 2.43 に先端を細く引き伸ばしたガラス管の顕微鏡像を示す。リング電極には、外径 18 mm、内径 8 mm、厚さ 1 mm のステンレスリングを用いた。内管ノズル先端から、リング電極中央までの距離は 3 mm とした。

連続相の供給にはチューブポンプ（ペリスタポンプ AC-2120, ATTO）を用い、分散相の供給には微量の流量設定が可能なシリンジポンプ（ESP-64, Eicom）を用いた。また、帯電電圧の印加には高電圧アンプ（HEOPS-10B2, 松定プレジジョン）を用いた。

滴化状態の観察

滴化状態の観察は、Fig. 2.41 に示すようにビデオマイクロスコープ（VHX-500, KEYENCE社）、あるいは、高速度カメラ（FASTCAM-512PCI, Photoron社）を用いた。高速度カメラには顕微鏡レンズ（5~20倍、ミットヨ）を接続して用いた。被写体後方光軸上に、LED照明を設置して、シルエットによる撮影を行った。また、滴化後の液滴をシャーレに集め、顕微鏡で観察し、液滴直径を測定した。液滴の直径の測定には、オープンソースソフトウェアの画像処理ソフト Image Jを用いた。

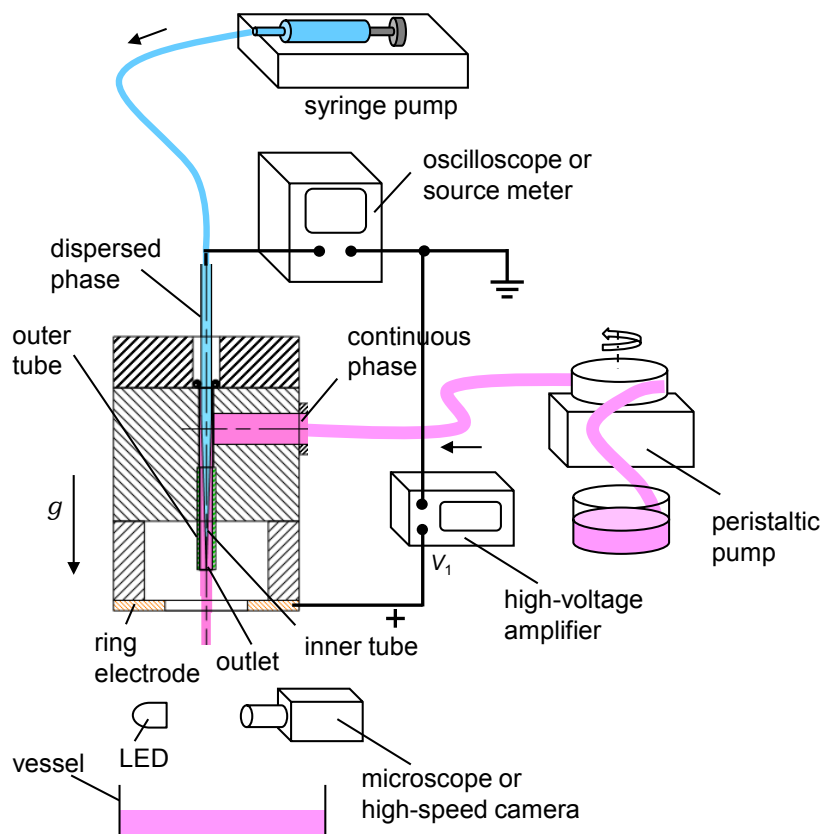


Fig. 2.41 滴化装置およびの観察・測定系の構成.

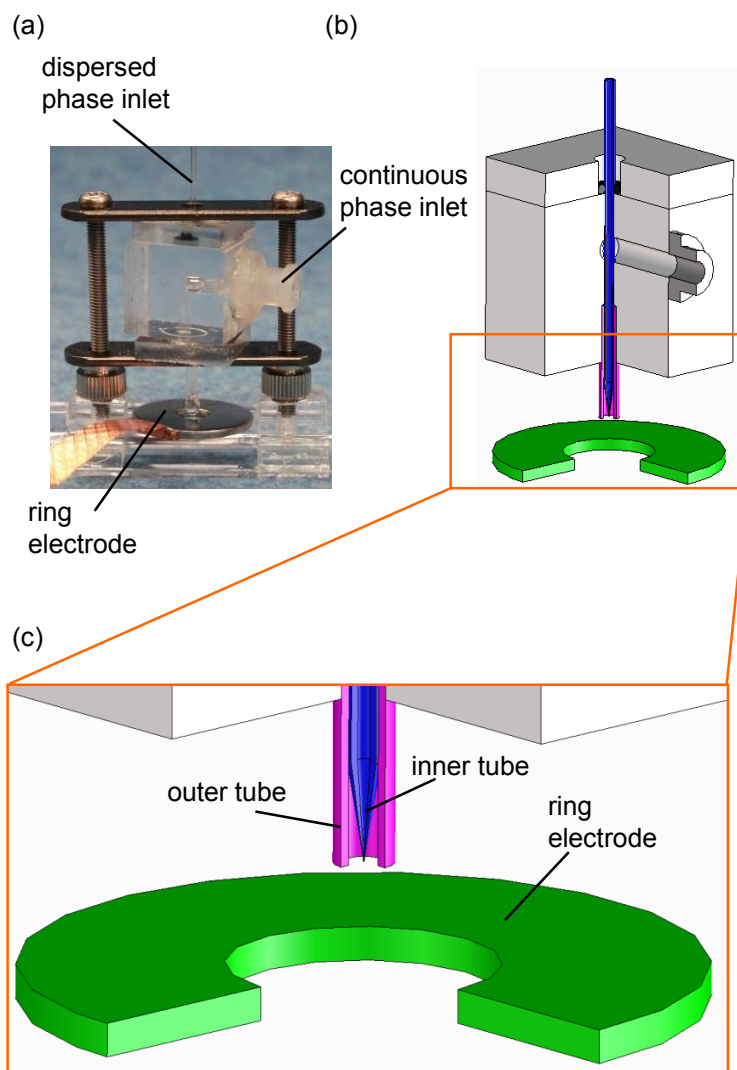


Fig. 2.42 滴化部の構成. (a)写真^[1], (b)断面斜視図, および(c)ノズル先端拡大図. (a) Copyright 2013 IEEE.

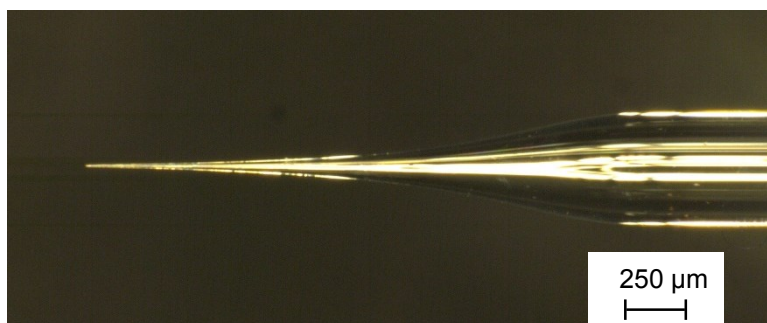


Fig. 2.43 内管先端部の形状. 芯入りガラス管 (GDC-1, ナリシゲ).

滴化時の電流測定

滴化中のノズルに流れる電流を Fig. 2.41 の測定装置を用いて測定した。電流測定により液滴の帯電量が測定できる原理を Fig. 2.44 に示す。液滴の帯電は、内管とリング電極との間に形成されたコンデンサの充電ととらえることができる。すなわち、初期状態(i)で印加電圧 V_1 により、ノズル先端は $-Q$ の電荷が帯電している。分散相流体がノズル先端に供給されると(ii)，ノズル先端から液体が突出し表面積が増えるため、帯電量が $-Q-q$ に増加する。この際にリング電極の帯電量も $Q+q$ に増加し、充電電流 i が内管とリング電極の間に流れる。ノズル先端の液体が滴化してノズルから離れると(iii)，液滴が $-q$ の電荷を持ち去るため、内管の帯電量は初期状態の $-Q$ に戻る。リング電極の帯電量もバランスを取るため Q に戻り、この時、リング電極とグラウンドとの間に電流 i が流れる。以上のことから、電流 i を測定すれば、それに対応した液滴の帯電量 $-q$ を求めることができる。

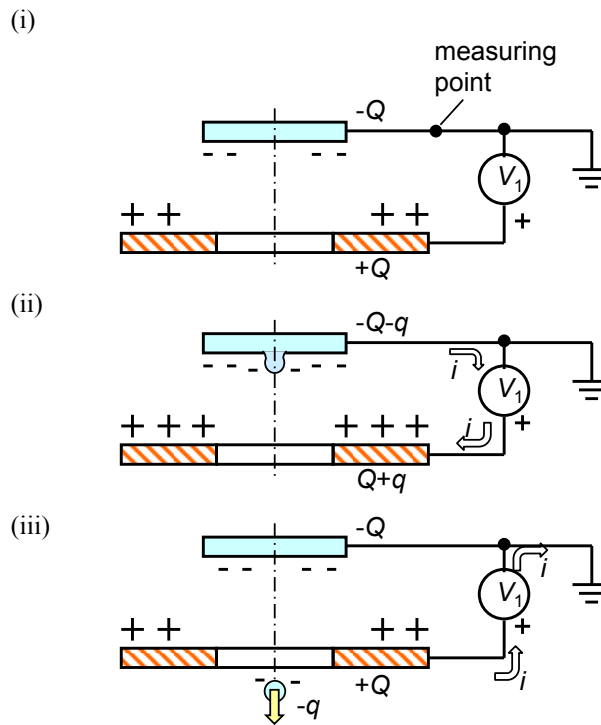


Fig. 2.44 電流測定による液滴帯電量測定の実理。

実際には流れる電流は nA 程度と微量なため、オペアンプ (LTC1053CN8, Linear Technology 社) を用いて、Fig. 2.45 に示す回路により電流を増幅するとともに、電圧出力とした。本回路において、一段目の出力電圧 V_{out1} は、

$$V_{out1} = -R_1 \times I_{in} \tag{2.25}$$

で表され、 $R_1 = 1 \text{ M}\Omega$ とすると、

$$V_{out1} = -1 \text{ mV/1 nA} \tag{2.26}$$

が得られる。さらに、 $R_2 = 100 \text{ k}\Omega$ 、 $R_3 = 3.3 \text{ M}\Omega$ とすると、二段目の出力電圧 V_{out2} は、

$$V_{out2} = -(R_3/R_2) \times V_{out1} \tag{2.27}$$

なので,

$$V_{out2} = 33 \text{ mV/1 nA} \tag{2.28}$$

が出力として得られる. V_{out2} の測定には, オシロスコープ (DL1640, 横河電機), あるいは, デジタルソースメータ (2612B, KEATHLEY Instruments, Inc.) を用いた.

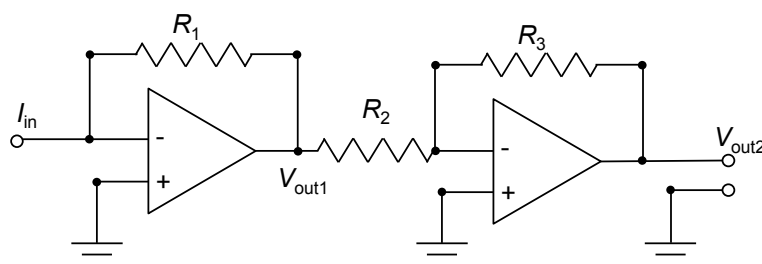


Fig. 2.45 電流検出回路の構成.

検出電流はノイズが多く乗っている. ノイズの主要因と考えられる交流電源からのノイズを取り除くため, 200 Hz 以下の信号をカットしたデータの一例を Fig. 2.46 に示す. 滴化に対応すると考えられるスパイク上の信号が 3 ms 程度の周期で見られる. また, 全体として定常的な電流が流れている. これは, 滴化直後から, ノズル先端付近への充電が始まり徐々に飽和するが, 2.2.2 で述べたように電圧を印加している箇所から内管チューブを介してノズル先端までの電気抵抗により, 充電に時間がかかってしまう. 従って, 滴化による放電→充電というサイクルが周期的に行われる中で充電時間が長いために定常的な電流が常に流れ続けていると考えられる. そこで, 各滴化状態での定常的に流れる平均電流として, 滴化周期よりも十分長い 200 s 間のデータを平均して用いることとした.

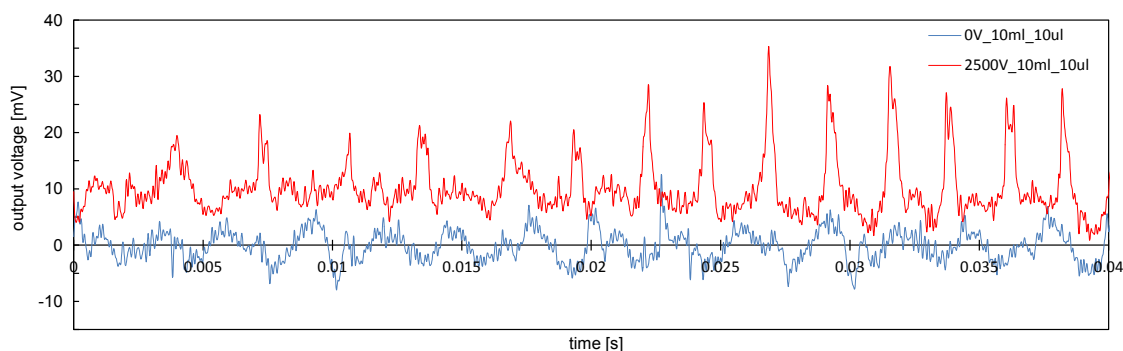


Fig. 2.46 検出電流例. 200Hz 以下のノイズを除去したもの. 帯電電極への印加電圧 2.5 kV, 分散相の流量 1 $\mu\text{L}/\text{min}$, 連続相の流量 10 mL/min .

2.3.2 実験結果

連続相の流量

分散相の流量を 1 $\mu\text{L}/\text{min}$, 印加電圧を 2.5 kV とし, 連続相の流量を徐々に増加させたところ,

流量が 5 mL/min を超えると、連続相の流れは滴下状態から平滑流へと遷移した (Fig. 2.47)。この流れの様子は、2.2.2 で述べたシミュレーション結果とほぼ一致した。

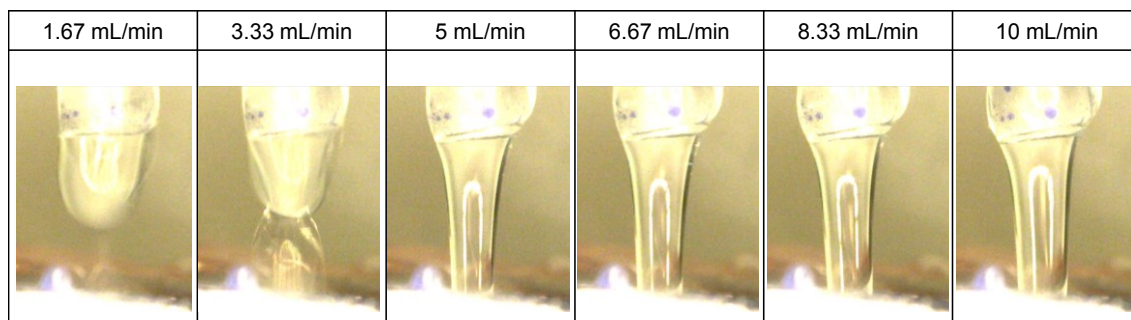


Fig. 2.47 連続層の流量による流れ状態の変化。

帯電電極への電圧印加, 連続相の流れや分散相の流れの有無でのノズルに流れる電流量を測定した。比較結果を Fig. 2.48 に示す。分散相に流れがあり、帯電電極に電圧が印加されている場合にのみ電流が流れ、連続相のみの流れで電圧を印加しても電流はほとんど検出されないことから帯電するのは分散相のみであることがわかる。

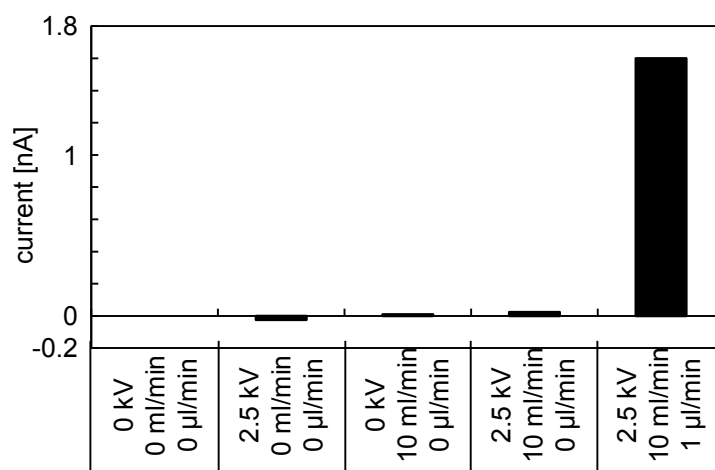


Fig. 2.48 内管ノズルを流れる電流の変化。パラメータは、帯電電極への印加電圧、連続相の流量、分散相の流量の順で、左から①0 kV, 0 mL/min, 0 μL/min, ②2.5 kV, 0 mL/min, 0 μL/min, ③0 kV, 10 mL/min, 0 μL/min, ④2.5 kV, 10 mL/min, 0 μL/min, ⑤2.5 kV, 10 mL/min, 1 μL/min.

連続相の流量を変えた場合の滴化後の状態を Fig. 2.49 に示す。平滑流の連続相中で形成された液滴は微小で均一であるのに対し、滴下状態の連続相中で形成された液滴は不均一で特に大きな液滴が混ざっていた。連続層の流量が 0.5 mL/min (滴下状態), 10 mL/min (平滑流) での分散層の滴化した液滴直径の変化をヒストグラムにしたものを Fig. 2.50 に示す。いずれも直径 10 μm 程度の小液滴が形成されているものの、0.5 mL/min (滴下状態) では直径 100 μm 以上の大きな

液滴があわせて形成されていることがわかる。

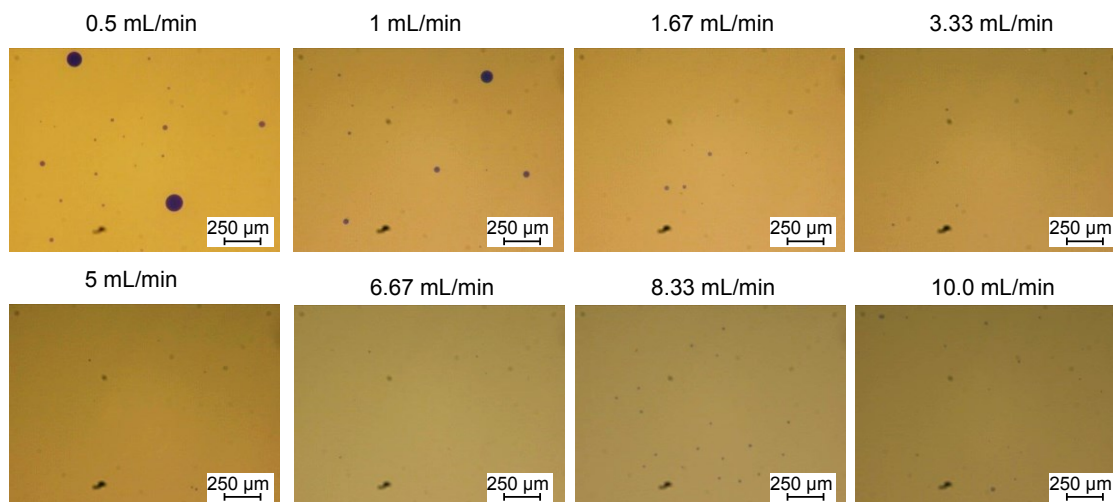


Fig. 2.49 連続層の流量による分散層の滴化状態の変化^[1]. Copyright 2013 IEEE.

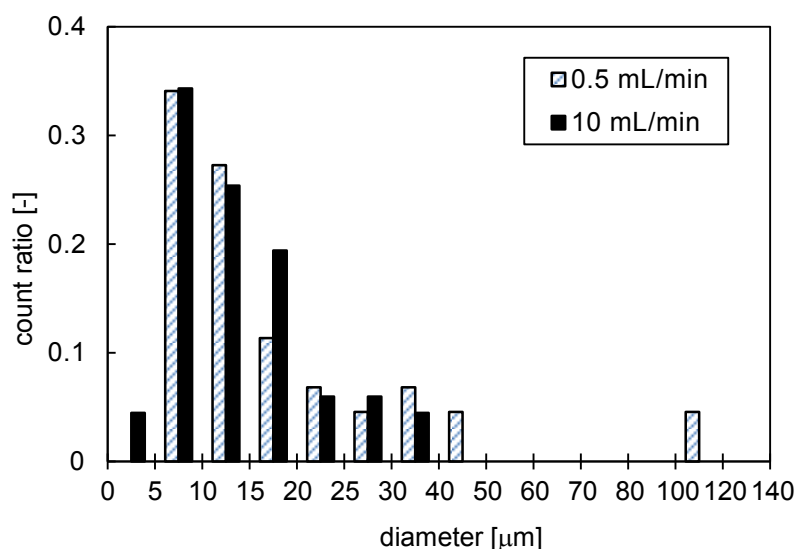


Fig. 2.50 連続層の流量が 0.5 mL/min (滴下状態), 10 mL/min (平滑流) での分散層の滴化した液滴直径の変化 (ヒストグラム).

滴化の状態を調べるため、連続相の流量が 0.5 mL/min の時の内管ノズル付近の様子を高速度カメラで撮影したところ、Fig. 2.51 のようになった。その結果、連続相の滴下周期は 90 ms で、外管から出る連続相の状態によって、内管ノズルでの滴化状態が変化していることがわかった。すなわち、徐々に大きくなる外管出口から懸垂している連続相の塊の中に、内管ノズルから微小な液滴が形成されるが、時間が経つにつれ、形成される液滴が徐々に大きくなり、やがて、大玉が形成されるとともに、懸垂した連続相が滴切れする。連続相の滴切れ後は、また内管ノズルから微小な液滴が形成されるということを繰り返す。これは、帯電した先行液滴が、外管出口から

ぶら下がっている連続相中で滞留するため、2.2.2 で述べたように、ノズル付近の電界が弱められ、Taylor-cone を形成するのに十分な強さの電界が得られず、液滴が大きくなってしまふものと考えられる。外管ノズルの連続相が滴切れすると、帯電した分散相が内管ノズル近傍からなくなるので、再び強い電界の下、微小液滴の形成が始まる。

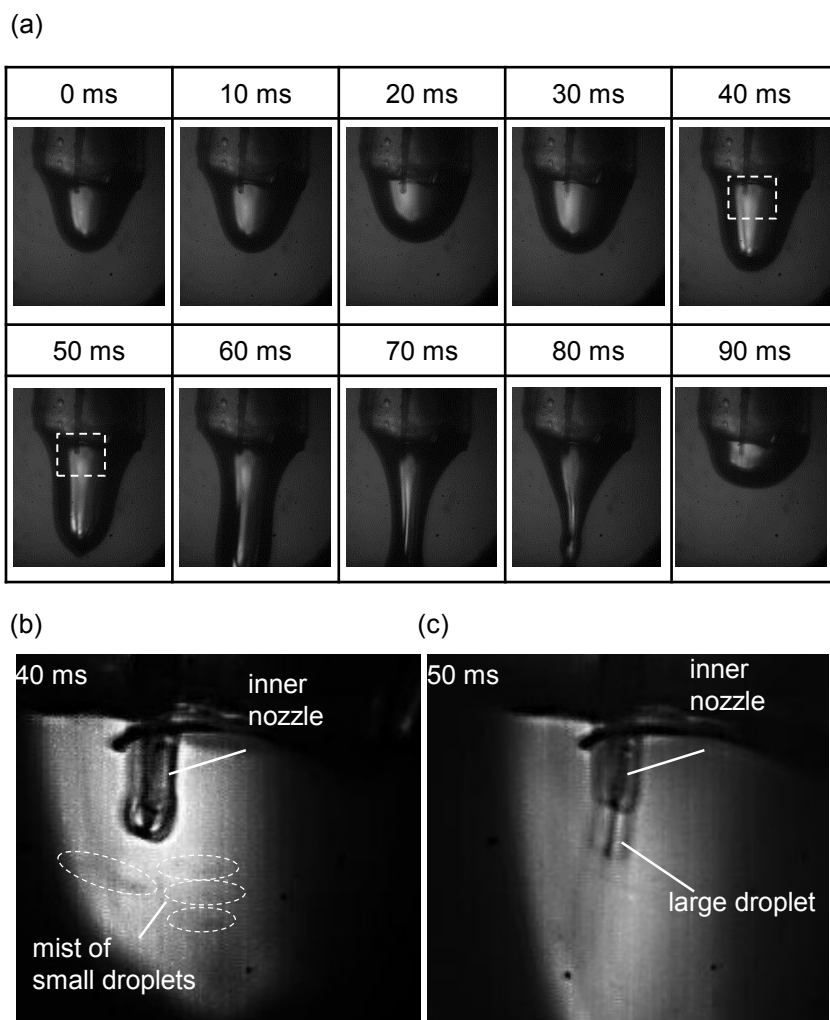


Fig. 2.51 (a)連続相の流量が 0.5 mL/min の時の内管ノズル付近の様子. (b), (c)はそれぞれ, 40 ms, 50 ms での内管付近の拡大図. 分散相流量 1 μ L/min, 印加電圧 2.5 kV^[1]. Copyright 2013 IEEE.

一方、Fig. 2.52 に連続層の流量を 10 mL/min とした時の滴化の様子を示す。連続相の流量が 10 mL/min の場合は、連続相が安定した平滑流となるため、内管ノズル先端で滴化した分散相は直ちに連続相の流れに乗って内管ノズル先端から離れるため、電界が弱められることがなく、安定した滴化が得られている。

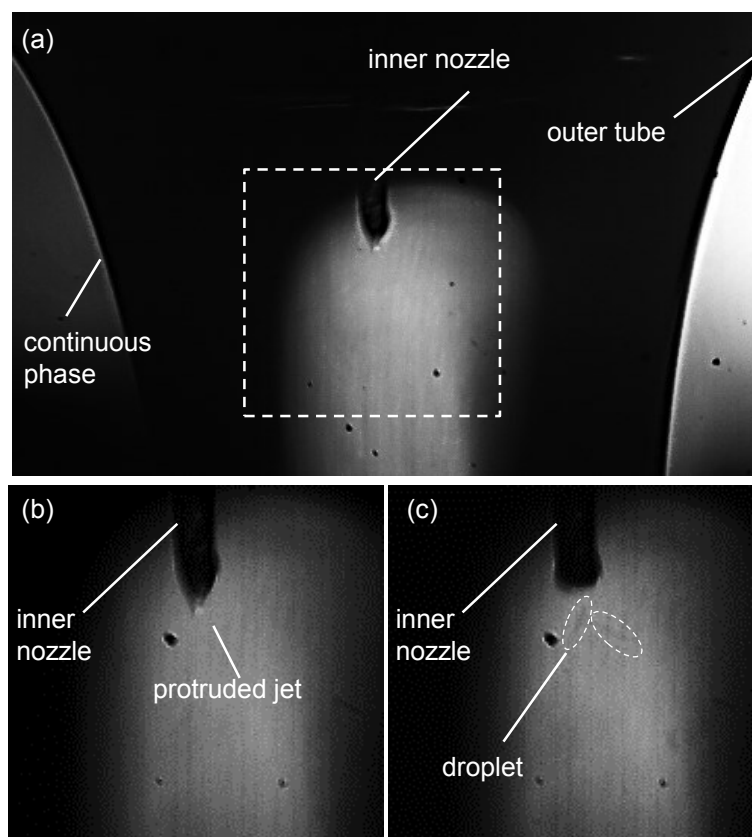


Fig. 2.52 連続相の流量が 10 mL/min の時の内管ノズル付近の様子. 分散相流量 1 μ L/min, 印加電圧 2.5 kV^[1]. Copyright 2013 IEEE.

次に、内管ノズルに流れる電流の測定結果を Fig. 2.53 に示す. 連続相の流量を増加させると、流れる電流が増加していくことがわかる. 分散相の流量の流量を 0 として連続相のみ流した場合には、電流がほとんど流れなかったことから、この電流変化は、連続相の流れが直接作用しているのではなく、連続相の流れの変化によって、液滴に作用する流れの力や先行液滴のノズル先端から遠ざかる時間が変化し、滴化状態に影響を与えたことによると考えられる.

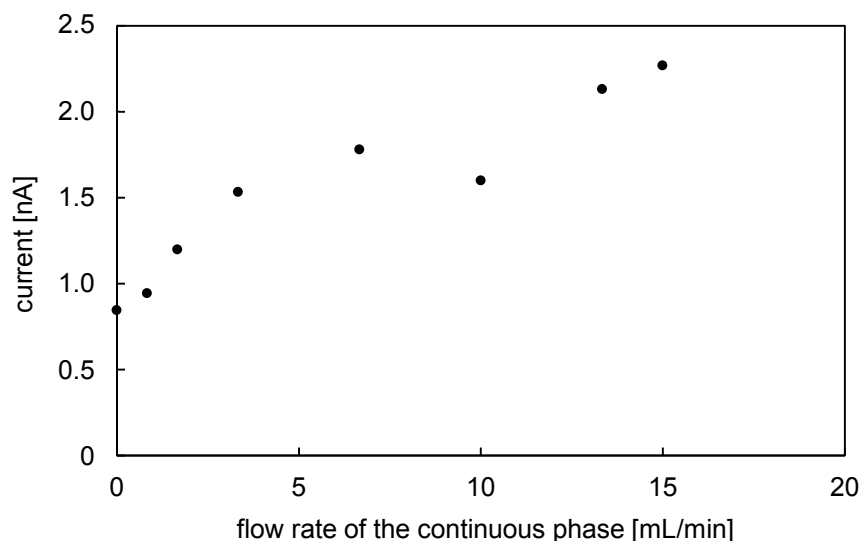


Fig. 2.53 連続相の流量による滴化中の電流の変化. 分散相流量 $1 \mu\text{L}/\text{min}$, 印加電圧 2.5 kV .

印加電圧

帯電電極への印加電圧を変化させたときの滴化の様子を観察した. 連続相の流量を $10 \text{ mL}/\text{s}$, 分散相の流量を $1 \mu\text{L}/\text{min}$ とした. 印加電圧を上昇させていくと, 分散相の液滴は徐々に小さくなり, 2 kV を超えると Taylor-cone が形成され, 微小液滴が cone 先端から滴化するようになった (Fig. 2.54). 印加電圧の極性を変化させても同様の変化が見られた. 形成された液滴の様子を Fig. 2.55 に示す. また, 印加電圧を分散相液滴の滴径の関係を Fig. 2.56 にプロットした. 2 kV 以上での滴化では, 引き出された Taylor-cone 先端からの滴化となるため, ノズル直径よりも小さな液滴が形成されている.

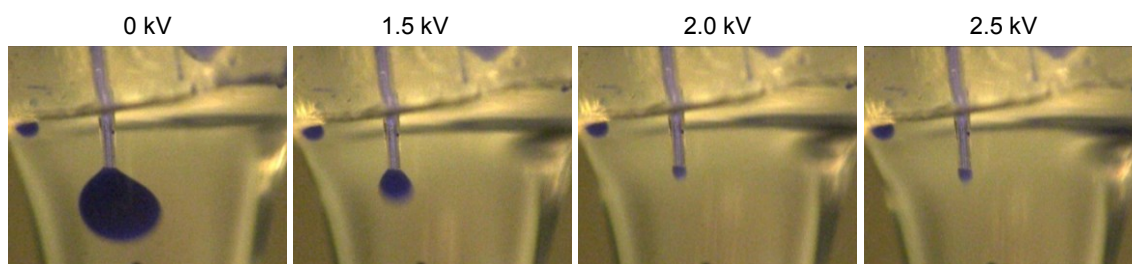


Fig. 2.54 帯電電圧による滴化の様子の変化. 分散相流量 $1 \mu\text{L}/\text{min}$, 連続相流量 $10 \text{ mL}/\text{min}$ ^[1].
Copyright 2013 IEEE.

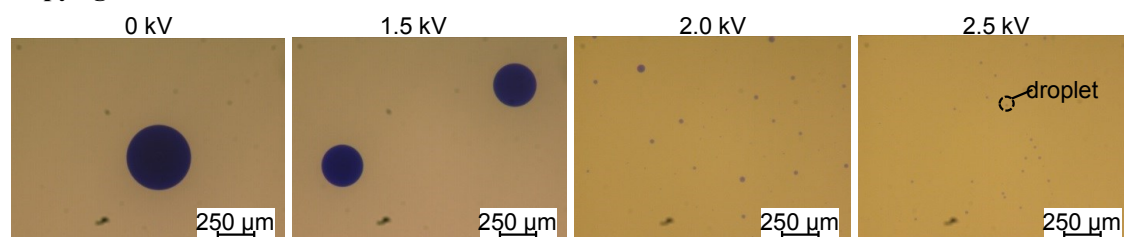


Fig. 2.55 帯電電圧による生成液滴の変化. 分散相流量 $1 \mu\text{L}/\text{min}$, 連続相流量 $10 \text{ mL}/\text{min}$.

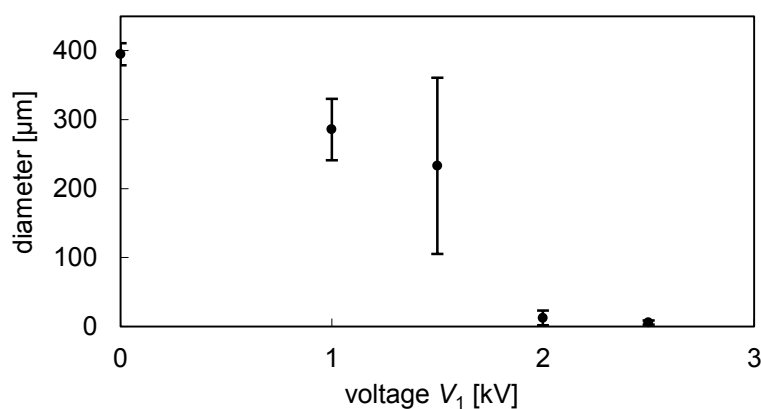


Fig. 2.56 印加電圧と液滴直径の関係. 分散相流量 $1 \mu\text{L}/\text{min}$, 連続相流量 $10 \text{ mL}/\text{min}$.

この時の内管ノズルに流れる電流の測定結果を Fig. 2.57 に示す. この電流は, 滴化の際に分散相液滴が帯電した状態で, 内管ノズルから離れていくことを示している. 電圧を高くすると, 電流も増加することがわかる. また, 電圧を正にかけても, 負にかけても, 極性は逆になるが電流の増加の仕方は同様であることがわかる.

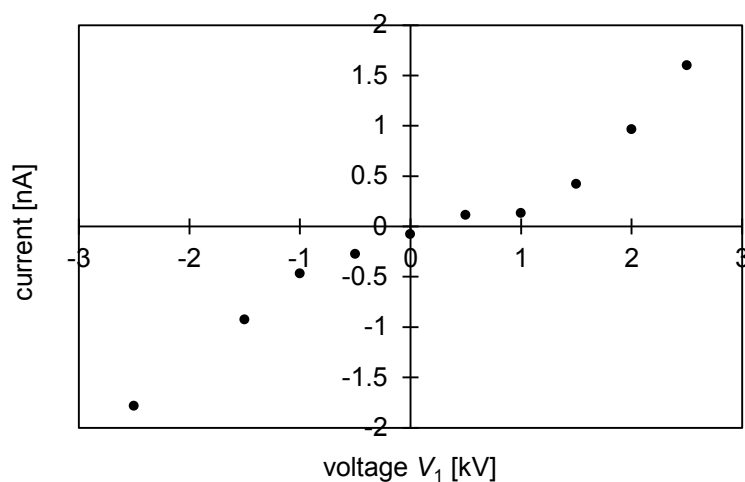


Fig. 2.57 印加電圧と滴化時に流れる電流の関係. 分散相流量 $1 \mu\text{L}/\text{min}$, 連続相流量 $10 \text{ mL}/\text{min}$.

Fig. 2.56 の実験結果に Fig. 2.40 での計算結果を重ねると, Fig. 2.58 のようになる. 電圧が大きくなるに従い, 徐々に滴化液滴が小さくなる様子が, 計算結果とよく一致している. また, $1 \sim 1.5 \text{ kV}$ の印加電圧で, 液滴直径のばらつきが大きくなっているが, これは, ちょうど液滴が急激に微小化する領域で, 電界の状態がノズルから突出している液滴の直径に応じて不安定になるためと考えられる.

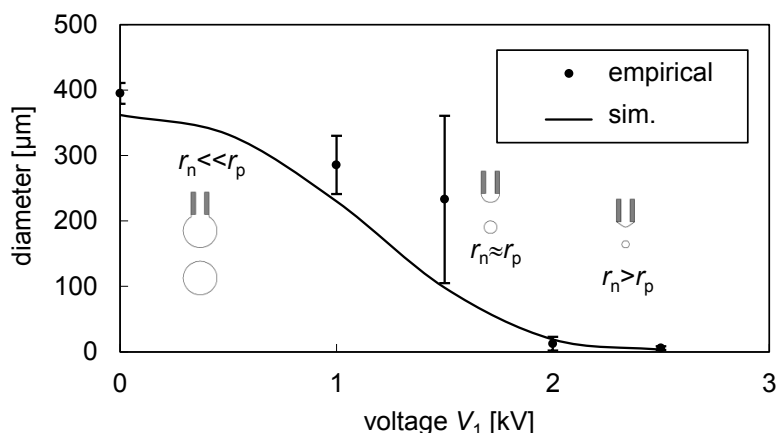


Fig. 2.58 印加電圧と液滴直径の関係（理論計算との比較）. 分散相流量 $1 \mu\text{L}/\text{min}$, 連続相流量 $10 \text{ mL}/\text{min}$.

分散相の流量

分散相の流量を変化させたときの滴化の様子を観察した. 連続相の流量を $10 \text{ mL}/\text{s}$, 帯電電極への印加電圧を 2.5 kV とした. 各流量での滴化の様子と滴化後の液滴の様子を Fig. 2.59 に示す. 分散相の流量を少なくしていくと, 分散相の液滴は徐々に小さくなり, $50 \mu\text{L}/\text{min}$ の時には平均粒径が $74 \mu\text{m}$ であったのに対し, $1 \mu\text{L}/\text{min}$ の時には平均粒径が $5.7 \mu\text{m}$ となった. 内管ノズルの直径が $10 \mu\text{m}$ であるので, ノズル径よりも小さな液滴が得られた. 一方, 分散相の流量が大きくなると, 2.2.3 で述べたように, ノズル先端での液滴の成長が速すぎて表面の帯電が間に合わなくなるためと, 先行する帯電液滴により静電気が弱くなるので, 液滴が大玉化してしまうと考えられる.

分散相の各流量での液滴の直径と内管ノズルに流れる電流の測定結果を Fig. 2.60 に示す. 分散相の流量を少なくしていくと, 電流量もそれに伴い小さくなった. 通常, 液滴表面が電荷のキャリアとなっていると考えられるため, 液滴サイズが一定ならば, 分散相の流量と電流量は比例関係にあると予想される. さらに, 液滴が小さくなると, 体積あたりの表面積が増加し, より多くの電荷を運ぶことができるようになる. したがって, 液滴あたりの帯電密度が小さくなってしまふ. 分散相流量が $5 \sim 10 \mu\text{L}/\text{min}$ の時に比べ, $10 \mu\text{L}/\text{min}$ より大きいと, 電流量の増加が小さくなるのは, Fig. 2.38 に示すように液滴が大きくなると流れによるせん断力も影響し, 飽和帯電量に達する前に滴化しているためであると考えられる.

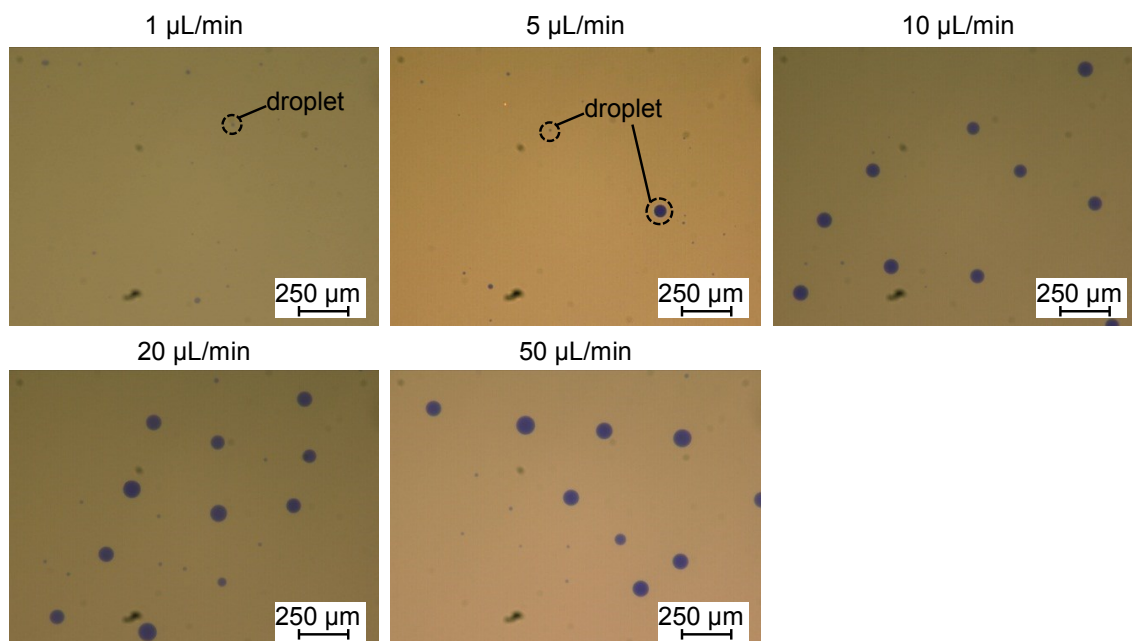


Fig. 2.59 分散相の流量の変化による生成液滴の変化. 連続相流量 10 mL/min, 帯電電圧 2.5 kV.

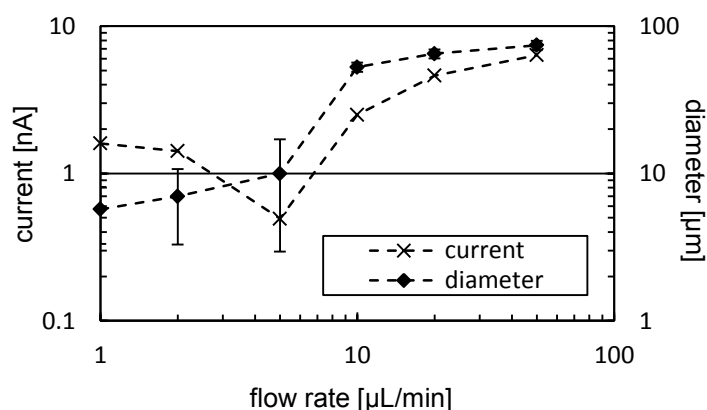


Fig. 2.60 分散相の流量と液滴直径および滴化中に流れる電流の関係. 連続相流量 10 mL/min, 帯電電圧 2.5 kV^[2]. Copyright 2014 Elsevier.

一方、分散相の流量が 5 $\mu\text{L}/\text{min}$ よりも少なくなると、電流量は増加した。分散相の流量が 1 $\mu\text{L}/\text{min}$ の場合の滴化の様子を高速カメラで撮影したものを Fig. 2.52 に示したが、Fig. 2.61 に分散相の流量が 10 $\mu\text{L}/\text{min}$ の場合の滴化の様子を示す。分散相の流量が 1 $\mu\text{L}/\text{min}$ の時、分散相の滴化周期は 400 μs で、液が内管ノズル先端から突出し始めてから 100 μs 後に液滴が分裂し、複数の液滴が同時に滴化していた。一方、分散相の流量が 10 $\mu\text{L}/\text{min}$ の時は Fig. 2.52 に示すように一度に 1 液滴が生成していた。ただし、主滴形成の際に、微小なサテライト滴が同時に形成されていた。

このように、5 $\mu\text{L}/\text{min}$ 以上では、一度に1液滴が生成しているのに対し、5 $\mu\text{L}/\text{min}$ よりも小さい流量では一度に複数液滴が生成していた。これは、分散相の流量が少なくなると、内管ノズルから突出する液滴の量が少なくなり、より電界が集中しやすくなるためと考えられる。従って、分散相の流量が5 $\mu\text{L}/\text{min}$ よりも少なくなると、逆に電流量が増加したと考えられる。

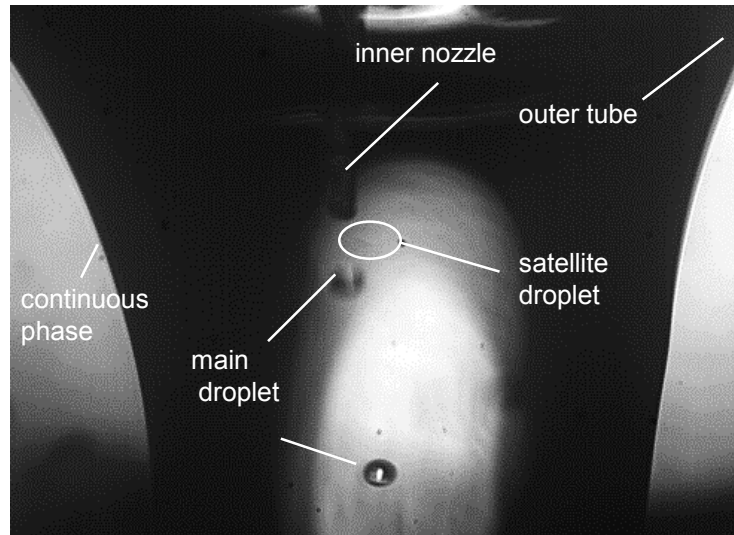


Fig. 2.61 分散相の流量が 10 $\mu\text{L}/\text{min}$ 、連続相の流量が 10 mL/min の時の内管ノズル付近の様子。帯電電圧 2.5 kV ^[1]。Copyright 2013 IEEE.

分散相の流量 q_{in} 、液滴の直径 d 、測定された電流量 I から1液滴あたりの帯電量 Q_{drop} を下記のように計算することができる。

$$Q_{\text{drop}} = I / \left(q_{\text{in}} / \left(\frac{1}{6} \pi d^3 \right) \right) \quad (2.29)$$

そこで、液滴の直径を横軸として計算で求めた $|Q_{\text{drop}}|$ をプロットしたところ、Fig. 2.62 のようになった。また、式(2.8)で述べた Rayleigh の限界帯電量の理論値、および、Fig. 2.26 で求めたシミュレーションによる電界強度を Fig. 2.5 の帯電量の式に代入して計算した液滴帯電量を合わせて示した。液滴の帯電量は $10^{-14} \sim 10^{-12} \text{C}$ で、シミュレーションで求めた値とよく一致しており、また、Rayleigh の限界帯電量近くまで帯電していることがわかる。

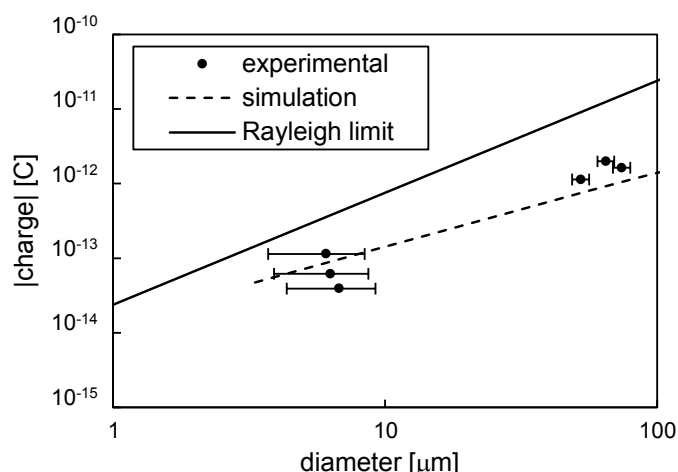


Fig. 2.62 液滴直径と液滴の帯電量の関係.

微小液滴化

上の検討から、微小な液滴を生成するには、分散相の電流を小さくし、帯電電圧への印加電圧を高くすることが必要であることがわかる。そこで、分散相流量を $0.01 \mu\text{L}/\text{min}$ に小さくした。帯電電圧は 2.5 kV 、連続相流量は $10 \text{ mL}/\text{min}$ とした。得られた液滴サイズは $5 \mu\text{m}$ 程度となり、さらに微小液滴が得られた。分散相流量を $0.01 \mu\text{L}/\text{min}$ とした時の液滴形成時の高速度カメラ映像を Fig. 2.63 に示す。滴化の周期は $100 \mu\text{s}$ 程度となっており、 $1 \mu\text{L}/\text{min}$ の場合 (Fig. 2.52) には、一度に複数の液滴が生成していたのに対し、一度に一滴ずつの液滴が生成している。流量がさらに小さくなったことにより液滴の成長が遅くなり、電界による電界集中が液滴の支配力となったと考えられる。さらに帯電電圧を 4.5 kV まで高め、分散相流量を $0.01 \mu\text{L}/\text{min}$ に小さくした。その結果を Fig. 2.64 に示す。得られた液滴サイズは $3\sim 5 \mu\text{m}$ となり、さらに微小液滴が得られた。

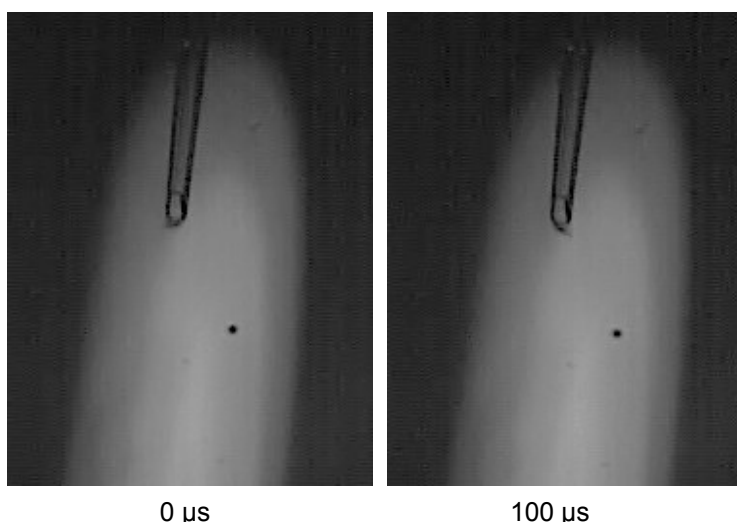


Fig. 2.63 微小流量での滴化の様子 (分散相流量 $0.01 \mu\text{L}/\text{min}$ 、連続相流量 $10 \text{ mL}/\text{min}$ 、帯電電圧 2.5 kV .)

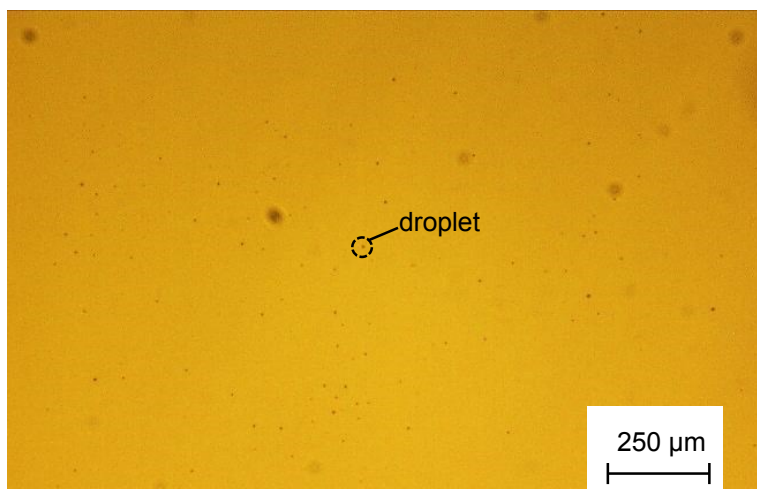


Fig. 2.64 帯電電圧を 4.5 kV まで高め、分散相流量を 0.01 $\mu\text{L}/\text{min}$ とした場合の滴化結果.

内管ノズルの位置の影響

Fig. 2.65 に示すように外管先端に対する内管先端の位置を変化させた場合の滴化状態の変化を観察した. 内管ノズルが外管チューブ端部よりも引き込まれた状態では, 滴化開始後しばらくすると, 大玉化して安定した滴化を行うことができなかった. これは, 外管チューブに液滴が付着したり, 連続相の流れと摩擦が生じることにより帯電し, 内管ノズル先端への電界が弱められてしまうことによると考えられる. 一方, 内管ノズルが外管チューブ端部よりも引き出された状態では, 内管ノズル先端が連続相の流れから外れない限り, 滴化状態に変化はなかった.

また, 内管ノズルと外管チューブの中心がずれている場合についても, 滴化状態に大きな変化はなかった. これは, 連続相の流れが平滑流であれば Fig. 2.15 のシミュレーション結果が示すように, 内管ノズルが連続相の流れの中心からずれても流れの時間変化はなく安定した流れが得られるためと考えられる. そこで, 後で述べるパターンニングの際の実験においては, 外管チューブに対して, 内管ノズルが同位置から若干引き出された状態で滴化を行った.

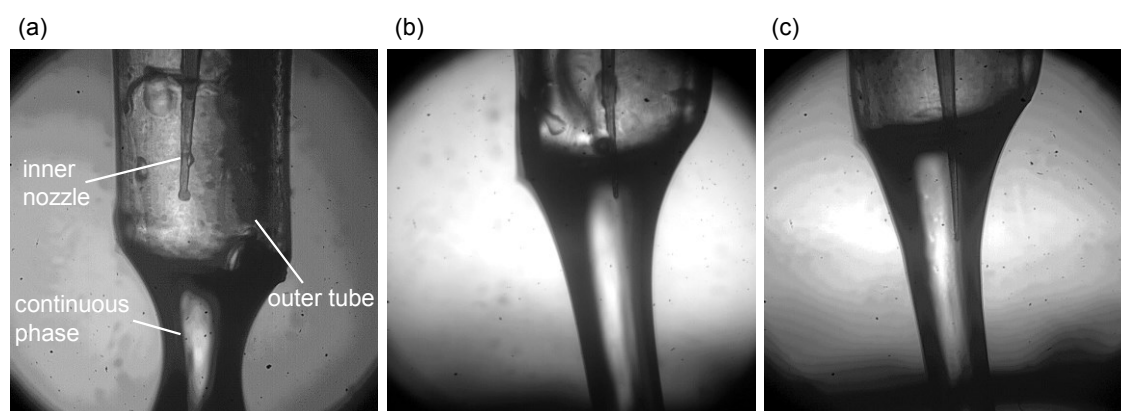


Fig. 2.65 内管ノズルの位置の違い. 外管チューブに対して, 内管ノズルが(a)引き込まれた状態, (b)ほぼ同位置の状態, (c)引き出された状態.

PTFE チューブを内管に用いた場合の滴化

ガラス管の代わりに PTFE (polytetrafluoroethylene) 管を用いて滴化を試みた。PTFE 管は、撥水性が高いため、良好な滴切れが期待できる上、耐薬品性が高いためさまざまな液体に適用できる可能性がある。連続相を供給する外管には外径 1 mm、内径 0.5 mm のチューブを、分散相を供給する内管には外径 0.3 mm、内径 0.1 mm のチューブを用いた。先端直径が引き伸ばしたガラス管と比べて太いため、流体抵抗が低く、より粘度が高い分散相の滴化に適していると考えられる。

シールのための O リングの直径を変えた以外は、滴化装置の概要は Fig. 2.41 と同様であり、また、測定・観察系も同様のものを用いた。連続相にはフッ素系炭化水素であるフロリナート FC-3283 (住友 3M 社) を用い、分散相には 0.05 M NaCl 溶液を用いた。

分散相流量を $1\mu\text{L}/\text{min}$ 、連続相流量を $10\text{ mL}/\text{min}$ とし、帯電電極への印加電圧 2.5 kV とした場合の滴化の様子を Fig. 2.66 に示す。内管チューブが太いので、ガラス管を内管に用いた場合よりもはっきりと Taylor-cone が形成されている様子がわかる。

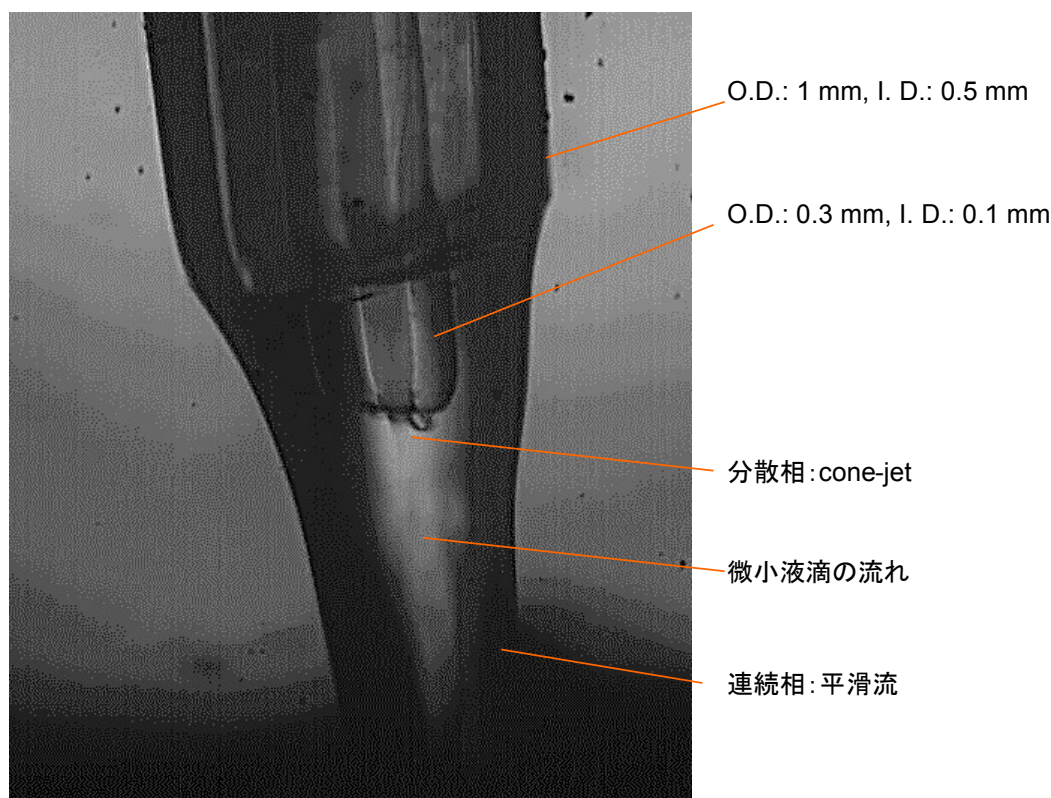


Fig. 2.66 テフロン管を内管、および外管に用いた場合の滴化の様子。分散相流量 $1\mu\text{L}/\text{min}$ 、連続相流量 $10\text{ mL}/\text{min}$ 、印加電圧 2.5 kV。

帯電電極への印加電圧を変えた場合の液滴形成の結果を Fig. 2.67 に示す。また、各電圧での液滴サイズを Fig. 2.68 にプロットした。分散相流量を $1\mu\text{L}/\text{min}$ 、連続相流量を $10\text{ mL}/\text{min}$ とし

た. ガラス管と同様, 印加電圧を高くするに従い, 液滴が微小化している様子がわかる. ただし, ガラス管では 2 kV で完全に分散相が細く引き出される cone-jet モードに移行していたのに対し, PTFE 管では, 2.5kV 程度で cone-jet モードに移行している. これは, 内管の先端径が太くなったため, 先端部での電界が弱まったためと考えられる.

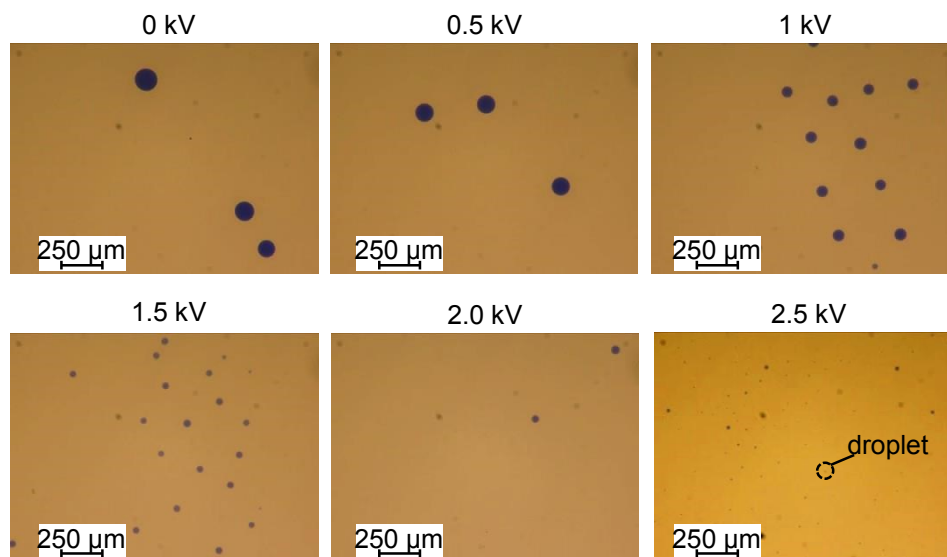


Fig. 2.67 帯電電圧による生成液滴の変化. 分散相流量 1 $\mu\text{L}/\text{min}$, 連続相流量 10 mL/min.

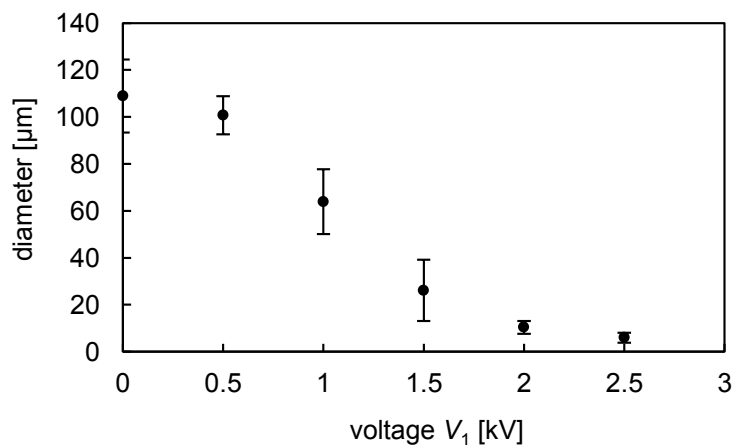


Fig. 2.68 印加電圧と液滴直径の関係. 分散相流量 1 $\mu\text{L}/\text{min}$, 連続相流量 10 mL/min.

連続相の流量を変えた場合の液滴形成の結果を Fig. 2.69 に示す. 分散相流量を 1 $\mu\text{L}/\text{min}$, 帯電電極への印加電圧を 2.5 kV とした. 外管チューブの内径が 1.2 mm の場合には, 連続相の流れが 3.33 mL/min には Fig. 2.47 に示すように滴下状態 (dripping) であったが, 今回用いた外管チューブは内径が 0.5 mm と細いため, 3.33 mL/min でも平滑流 (smooth jet) となっていた. そのため, 3.33 mL/min でも微小液滴が得られ安定した滴化状態を得ることができた.

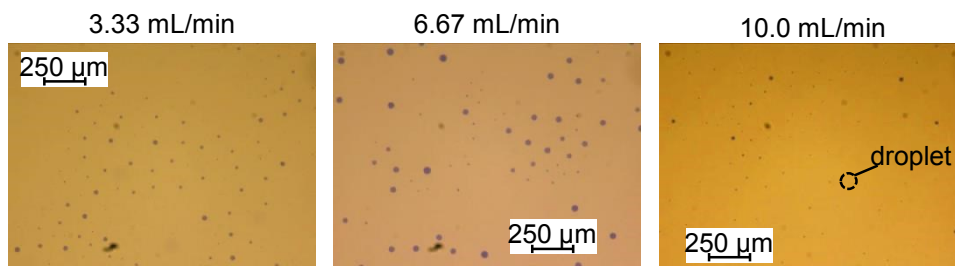


Fig. 2.69 連続相の流量の変化による生成液滴の変化. 分散相流量 1 $\mu\text{L}/\text{min}$, 印加電圧 2.5 kV.

分散相の流量を変えた場合の液滴形成の結果を Fig. 2.70 に示す. また, 各分散相の流量での液滴サイズを Fig. 2.71 にプロットした. 連続相流量を 10 mL/min, 帯電電極への印加電圧を 2.5 kV とした. 分散相の流量が大きくなると, 生成される液滴が大きくなるだけでなく, ばらつきも大きくなった. 内径 0.1 mm の PTFE チューブは, ガラス管と比較すると直径が太いため, Taylor-cone による液柱の成長が顕著となり, その先端が滴化している. 分散相の流量が多くなると, 液柱先端への充電が間に合わなくなり, また, 帯電した先行液滴が内管付近に滞留し液柱先端に働く静電力が弱くなると考えられる. その際に, Taylor-cone の形状が不安定になり, ばらつきの要因となると考えられる.

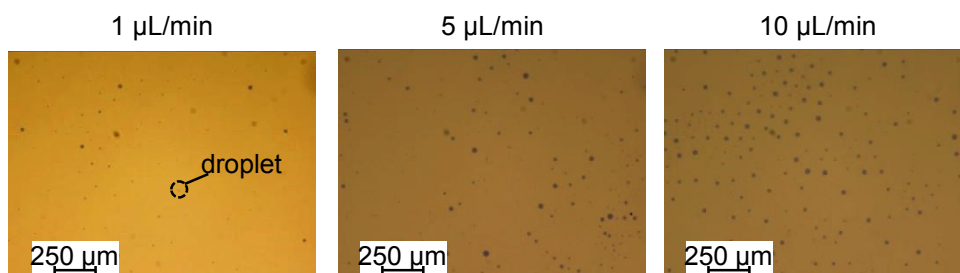


Fig. 2.70 分散相の流量の変化による生成液滴の変化. 連続相流量 10 mL/min, 印加電圧 2.5 kV.

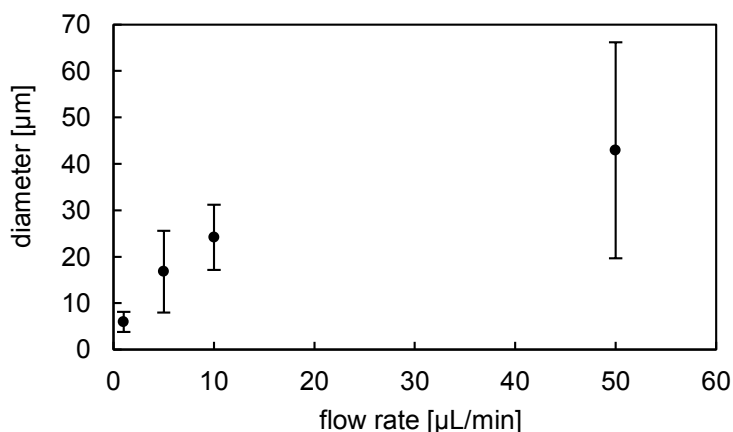


Fig. 2.71 分散相の流量と液滴直径の関係. 連続相流量 10 mL/min, 印加電圧 2.5 kV.

以上述べたように、PTFE チューブを用いた場合でも、ガラス管を用いた場合と同様に滴化を行うことができ、また、滴化状態の帯電電圧や分散相流量による変化も類似していることがわかった。ただし、より微小な液滴を得るには、引き伸ばしによって先端直径を小さくできるガラス管が適していると考えられる。より粘度が高い液体や、耐薬品性が必要な場合には、PTFE を用いるのが適していると考えられ、用途に応じた使い分けが可能である。

溶媒の絶縁度の影響

連続相として用いる溶媒は、滴化時のノズル先端への電界の集中しやすさや、その後のパターンニングでの電荷の保持の観点から絶縁度が高い必要がある。そのため、本章の滴化実験では、フッ素系炭化水素であるフロリナート FC-3283 を用いてきた ($1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{m}$ 以上)。比較のため、絶縁油として知られるシリコンオイルを連続相として用いて同様に滴化を行った。シリコンオイルには、粘度の異なる 1 cSt (KF-96L-1CS, 信越化学) と 37 cSt (Hivac F-4, 信越化学) の 2 種を用いた。これらの導電性は、50 ppm 以下の水分溶解時にはそれぞれ、 $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{m}$, $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{m}$ 以上である。

滴化の様子、および、形成された液滴の様子をそれぞれ、Fig. 2.72, Fig. 2.73 に示す。分散相の流量を $1 \mu\text{L}/\text{min}$ 、連続相の流量を $0.5 \text{ mL}/\text{min}$ 、帯電電極への印加電圧を 2.5 kV とした。いずれも滴化ができており、特に、粘度が高いと液滴が微小化しているのがわかる。これは、連続相から受ける流れの影響が大きくなり、より内管ノズル先端から分散相が離れやすくなるためと考えられる。

しかしながら、この得られた液滴を用いて、次章以降で述べる電界によるパターンニングを試みたが、液滴を集積することができなかった。また、電気泳動実験においても、ほとんど液滴の泳動が見られなかった。これは、空気中や分散相の水分を吸って、オイルの絶縁度が低下してしまい、分散相表面の帯電電荷が溶媒中に散逸してしまうためであると考えられる。シリコンオイルは、空気中の水分などによって 100 ppm の含水により 2 桁程度絶縁性が低下することが知られている^[96]。一方、フロリナート FC-3283 は水の溶解度が 11 ppm と非常に小さく、水が溶けこむことによる絶縁性の低下が少ないと考えられ、本研究のパターンニング方法に適した溶媒であるといえる。



Fig. 2.72 連続相をシリコーンオイル (37 cSt) とした場合の滴化の様子. 分散相流量 1 $\mu\text{L}/\text{min}$, 連続相流量 0.5 mL/min, 印加電圧 2.5 kV.

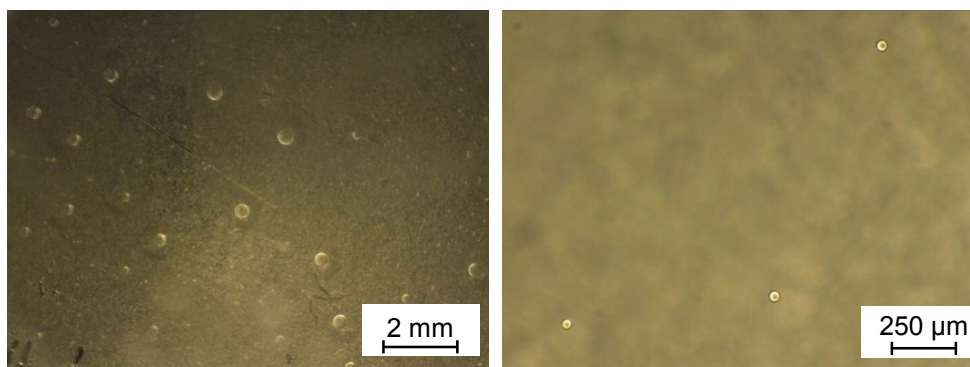


Fig. 2.73 連続相をシリコーンオイルとした場合の滴化した液滴の様子. (左) 1 cSt, (右) 37 cSt. 分散相流量 1 $\mu\text{L}/\text{min}$, 連続相流量 0.5 mL/min, 印加電圧 2.5 kV.

界面活性剤の使用

液滴を溶媒中で安定に分散させる方法として、界面活性剤が有効である。特に本研究で使用するフッ素系炭化水素は水への親和性が非常に低く、また、比重が大きいため、水系液滴を長時間安定させて分散させておくことは難しい。適当な界面活性剤が存在すればよりパターンニングを行いやすくなると考えられる。

しかしながら、一般に溶媒中に分散している液滴や微粒子表面に吸着した界面活性剤のイオンの電荷が電気泳動特性に大きく影響することが知られている^[95]。これは界面近くにカウンターイオンを引き寄せ、電気二重層の厚さを変化させるためである。界面活性剤にはイオン性と非イオン性のものがある。非イオン性のもは親水部分にはペルオキシド基 $-\text{O}-$ が水素結合に寄与することで、電離せずに界面活性剤として働くため、電荷への影響が少ないと考えられる。

溶媒を流動パラフィン (岸田化学) とし、非イオン性界面活性剤として 5% のソルビタンモノオレアト Span80 (関東科学) を用いて、液滴形成を試みた。形成された液滴の様子を Fig. 2.74

に示す。滴化条件はより液滴の分散が密になるように、分散相の流量を $50 \mu\text{L}/\text{min}$ 、連続相の流量を $0.5 \text{ mL}/\text{min}$ 、帯電電極への印加電圧を 2.5 kV とした。界面活性剤の影響により、粒子同士が衝突しても合一することがなく、非常に安定した分散液を得ることができた。しかしながら、界面活性剤なしで得られた液滴は静電気の影響でお互いに反発していたのに対し、Span80 を加えて生成した液滴はそのような挙動が見られなかった。界面活性剤の影響で、液滴表面の帯電が保てなくなっていると考えられる。非イオン性界面活性剤 Span80 に対し、無極性溶媒中で電離したり、水分子を取り囲んだクラスターを形成することで、溶媒の絶縁性が低下することが報告されている^[97]。界面活性剤の選定には、非イオン性であるだけでなく、電離度などにも注意する必要がある。

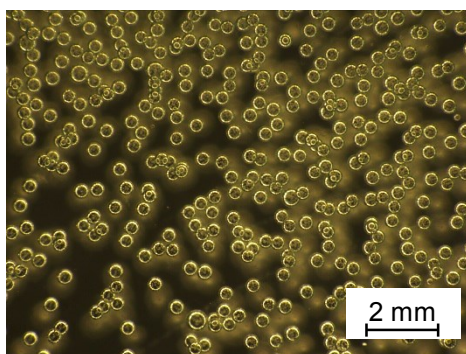


Fig. 2.74 連続相を流動パラフィン+5% Span80 とした場合の滴化した液滴の様子。分散相流量 $50 \mu\text{L}/\text{min}$ 、連続相流量 $0.5 \text{ mL}/\text{min}$ 、印加電圧 2.5 kV 。

フッ素系炭化水素であるフロリナート FC-3283 を溶媒として用いる場合には、FC-3283 の溶媒親和性が非常に低いため、まず、FC-3283 に可溶性界面活性剤を探すことが重要である。また、安定な W/O エマルジョンを得るためには、界面活性剤は水系の溶液に対してはほとんど溶けず、溶媒との間に界面活性剤が並ぶような構成を考える必要がある。FC-3283 と新媒性がある界面活性剤の候補として、フッ素系の界面活性剤がある。フッ素系界面活性剤であるネオス社フタージェントシリーズとデュポン社 Capstone シリーズをそれぞれ試してみた。

まず、フタージェントの水、FC-3283 への溶解性および電気乳化させた場合の結果を Table 2.4, Table 2.5 にまとめた。フタージェントはパーフルオロアルケニル基をフッ素系疎水末端として持つことを特徴としており、市販品の型番は通常 3 桁の数字と末尾のアルファベットからなる。2 桁目と 3 桁目の数字は親水部のペルオキシドの炭素数を表しており、例えば 212M では、親水部の炭素数が 12 である。従って、下 2 桁の数字が大きいほど親水性が高い目安となる。末尾のアルファベットは、中心の炭素から伸びる 4 本の炭素鎖のうち、フッ素基 Rf とアルキル基の本数によって分類されている。M, F, G の順にフッ素基が増え、撥水性が高くなるとともに、フッ素系溶媒への親和性が高まる。特に FTX-218 は、市販されていないサンプル品だが、4 つの末端すべてが Rf 基となっている。表からわかるように、FC-3283 によく溶ける界面活性剤は無く、わずかでも溶けるものは、212M, 240G, FTX-208G, 218GL, FTX-218 であった。

Table 2.4 ネオス社フタージェントの電気乳化への適応性 (1/2).

	212M	215M	245F	240G
特徴	片末端Rf基/ 片末端短鎖アルキル		両末端Rf基	3末端Rf基
概観	黄褐色液体	褐色ワックス	黄褐色ワックス	淡黄色液体
水に対する溶解性	○	◎	◎	×
FC-3283に対する溶解性 (1%)	微溶	×	×	白濁
FC-3283中に1%分散させて、電気乳化	・分散しているが合一も起こる ・帯電保たれている	-	-	・合一には至らないが凝集する ・帯電保たれている
0.34% NaCl aq. に1%分散させて電気乳化	・分散しているが合一も起こる。 ・帯電保たれている	-	-	-
FC-3283中に240Gを1%分散させ、さらに分散相に1%添加して電気乳化	・合一には至らないが凝集する ・帯電保たれている			

Table 2.5 ネオス社フタージェントの電気乳化への適応性 (2/2).

	FTX-208G	フタージェント 218GL	FTX-218
特徴	3末端Rf基		4末端Rf基
概観	淡黄色液体 (低粘度)	淡黄色液体 (高粘度)	淡黄色液体 (高粘度)
水に対する溶解性	×	×	×
FC-3283に対する溶解性 (1%)	白濁	ほとんど 溶けない	白濁
FC-3283中に1%分散させて乳化	・合一しないが凝集する ・界面活性剤が合一する	・合一しないが凝集する ・界面活性剤が合一する	・合一しないが凝集する ・界面活性剤が合一する

フタージェントを加えた状態で滴化を行った後の液滴の状態を Fig. 2.75 に示す。フタージェントは連続層、あるいは、分散相に1%加えた。滴化条件は分散相の流量を 10 $\mu\text{L}/\text{min}$ 、連続相の流量を 10 mL/min、帯電電極への印加電圧を 2.5 kV とした。いずれの場合も滴化後に溶媒に分散した液滴の挙動から帯電状態を保っているように見えた。しかしながら、攪拌すると合一や凝集が発生した。合一は水に溶けやすい界面活性剤の場合に、凝集は水に溶けにくい界面活性剤の場合に見られた。また、FTX-208G, 218GL, FTX-218 においては、溶媒である FC-3283 にほとんど溶けないため、溶媒中で界面活性剤同士が白濁後合一し、その中にさらに液滴を取り込む現象が見られた。以上の実験から、フタージェントを用いた場合、帯電状態を保った状態での分散液滴の形成には効果があったが、液滴を安定に保つという目的を達成することはできなかった。

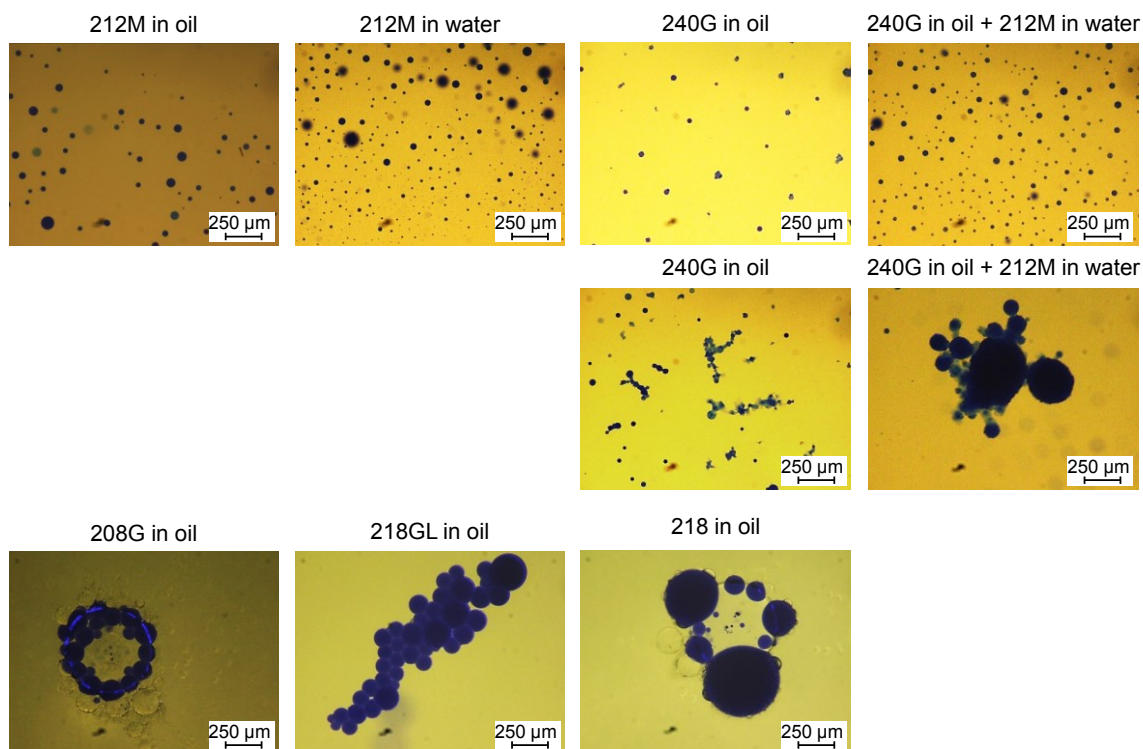


Fig. 2.75 フタージェント1%を添加した場合の滴化した液滴の様子. 分散相流量 10 $\mu\text{L}/\text{min}$, 連続相流量 10 mL/min , 印加電圧 2.5 kV.

次に、デュポン社 Capstone シリーズを用いた実験を行った。Capstone シリーズは直鎖状エーテル型の非イオン性フッ素系界面活性剤である。中でも分子量が小さく FC-3283 になじみやすいと考えられる FS-30 および FS-31 の水および FC-3283 への溶解性を調べた結果を Table 2.6 に示す。水および FC-3283 のいずれにも可溶であることがわかった。ただし、FC-3283 に対する溶解度は小さく、活性剤の量を増やすと溶けきれずに分離した。

Table 2.6 デュポン社 Capstone の電気乳化への適応性.

	Capstone FS-30	Capstone FS-31
特徴	水溶液	
概観	淡黄色液体 (低粘度)	透明液体 (低粘度)
水に対する溶解性	○	○
FC-3283に対する溶解性 (1%)	○	○
分散相液体中に1%分散させて乳化	<ul style="list-style-type: none"> ・合一する ・非常に表面張力低い 	<ul style="list-style-type: none"> ・合一する ・非常に表面張力低い

連続相に Capstone を 1% 加えて滴化を行った後の液滴の状態を Fig. 2.76 に示す。滴化条件は分散相の流量を $10 \mu\text{L}/\text{min}$ ，連続相の流量を $10 \text{ mL}/\text{min}$ ，帯電電極への印加電圧を 2.5 kV とした。電気乳化により滴化を行うことができたが、その後、攪拌などを行うと合一してしまった。これは、Capstone が水に溶けやすく、エマルション界面で強固な膜を形成しにくいためであると考えられる。

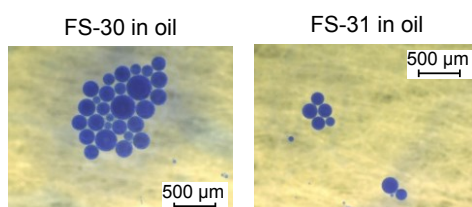


Fig. 2.76 Capstone 1%を添加した場合の滴化した液滴の様子。分散相流量 $10 \mu\text{L}/\text{min}$ ，連続相流量 $10 \text{ mL}/\text{min}$ ，印加電圧 2.5 kV 。

以上のように、フッ素系界面活性剤であるネオス社フタージェントシリーズとデュボン社 Capstone シリーズをそれぞれ試してみたが、いずれも滴化を行うことができたものの、合一や凝集が発生し、エマルションを安定に保つという目的を達成することはできなかった。

2.3.3 他の電圧印加による滴化方法との比較

ビーカーを用いた電気乳化法

通常行われる電気乳化は連続相を満たしたビーカー中に電極を設置し、スターラーで攪拌しながら、分散相をノズルから注入する^[38]。しかしながら、今回使用しているような絶縁性の高い液体を連続相として使用すると、滴化後に分散相の帯電が失われず大きな静電気が働くため、一度滴化した分散相が全て電極に付着し、帯電が失われるとともに合一してしまった。ビーカーを用いた電気乳化法は、絶縁性がそれほど高くない連続相を用いるような用途で有効であるが、本研究のように、分散させた液滴の帯電を保ち、パターンニングに利用する用途には不向きであると考えられる。

閉ざされた微小流路に分散相ノズルを設置した場合

閉ざされたマイクロ流路中に連続相を流し、一部のチャネルから分散相となる液体を供給する構成で、分散相付近に電極を配置して電圧を印加し、分散相の流れを静電気力により細く絞り、微小液滴を形成する方法が試みられている^[54]。この方式では、連続相に鉱物油に界面活性剤 Span80 を分散させ用いている。以前の項で述べたように、この場合連続相は溶け込んだ微量の水分と界面活性剤の電離の影響で絶縁性が低下しているため、帯電した分散相は帯電電極付近の流路壁に付着することなく流れることができる。しかしながら、連続相の絶縁性が低いと、分散相の帯電を保つことは難しく、静電気力を利用したパターンニングには利用できない。そこで、より絶縁性の高い液体を溶媒に用いた滴化を閉ざされた流路中で試みた。

Fig. 2.77 に滴化のための構成を示す。リング状の帯電電極の中心を連続相のチューブが貫通し

ている。電極の周囲で連続相の流れが速くなるように連続相チューブはテーパ状となっている。滴化の様子を高速度カメラで撮影したものを Fig. 2.78 に示す。滴化の条件は、連続相の流量を 10 mL/min, 分散相の流量を 1 μ L/min, 帯電電極への印加電圧を 2.5 kV とした。非常に微小な液滴がノズルから形成されている様子がわかる。しかしながら、滴化を続けてしばらくすると、Fig. 2.79 に示すように帯電電極付近の壁に帯電液滴が付着、滞留し、それによって、滴化部の電界が弱められるため、安定した滴化を継続することができなかった。連続相の流量を速くしても、この対流を防止することはできなかった。従って、絶縁性が高い溶媒を用いる場合では、Fig. 2.77 のような閉ざされた流路中で安定した滴化を継続することは難しく、Fig. 2.41 のような帯電電極付近で連続相流路がオープンになっているような構成が適していると考えられる。

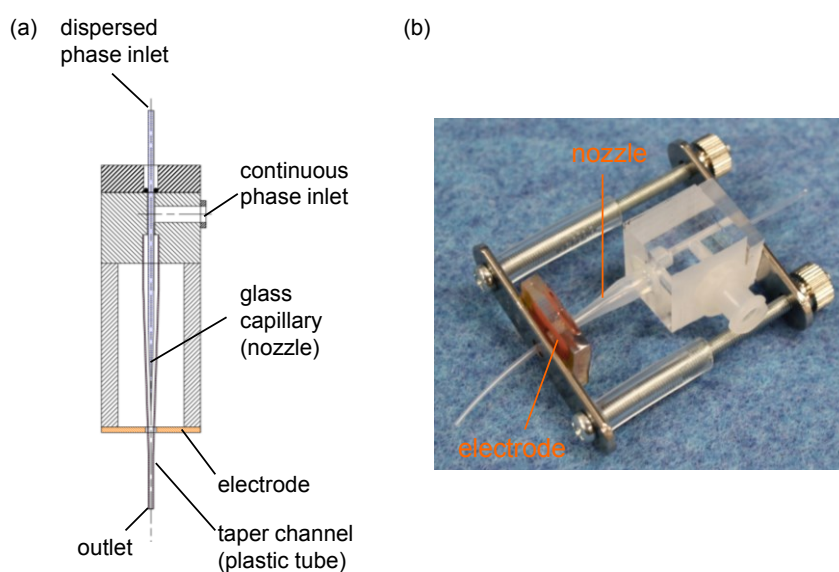


Fig. 2.77 閉ざされた連続相流路での滴化装置.

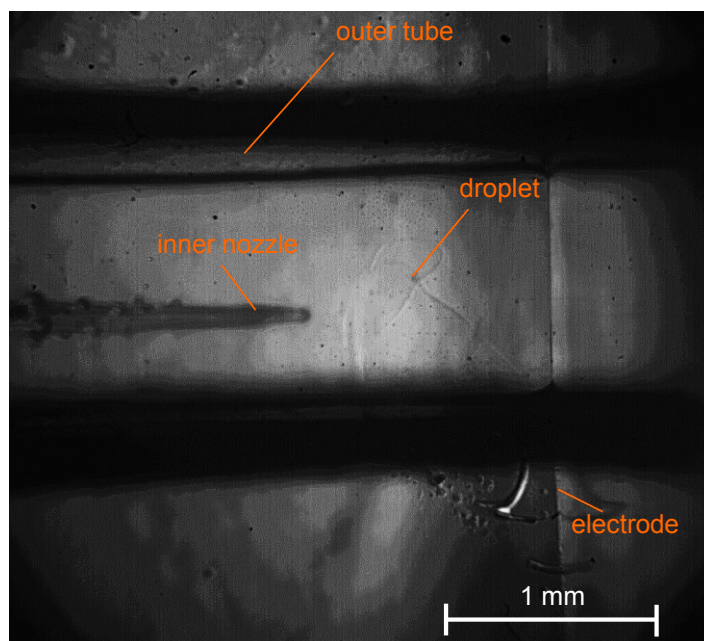


Fig. 2.78 閉ざされた連続相流路での滴化の様子. 連続相流量 10 mL/min, 分散相流量を 1 μ L/min, 帯電電極への印加電圧 2.5 kV.

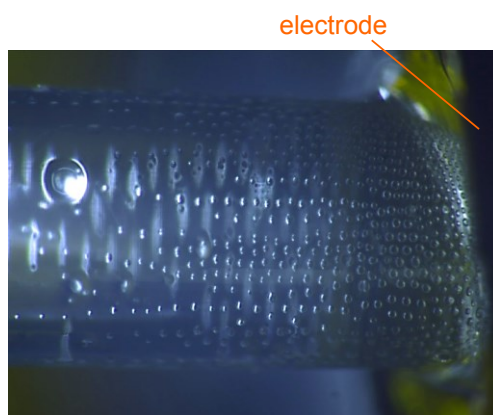


Fig. 2.79 滴化中に電極付近で連続相チューブ内表面に液滴が付着している様子.

二重管での cone-jet 形成

二重管を用いた cone-jet の検討には, M. Marquez, A. M. Gañán-Calvo らによるものがある^{[76][77]}. M. Marquez, A. M. Gañán-Calvo らの検討では, 連続相の流量を分散相の流量と同程度に非常に少なくし, 分散相の滴切れ時に連続相の滴切れし, カプセル構造を形成している. しかしながら, 同様の方式を試みたところ, 滴化後に液滴が静電気力により, 帯電電極に向かって飛翔, 付着してしまい, 連続相中に分散させることが困難だった. 特に, 連続相の絶縁性が高い場合にはその傾向が強くなり, 次のパターンニング工程に移行できなくなってしまう. そこで, 本研究では, 連続相の流量を十分に大きくし, 滴化後の分散相が, 連続相の連続的な流れに乗って直ちに電極近

傍から離れるような構成とした。

2.4 本章のまとめ

二重管構造の外管に無極性溶媒を、内管に分散させたい液体を供給し、電極により内管先端に電圧を印加することで、帯電した微小液滴を無極性溶媒中に分散させることができることを示した。特に、外管の流れを平滑流に保つことで、生成した帯電液滴を電極周囲に滞留させることなく、安定して滴化を継続することができることを示した。

印加電圧を増加させるほど、内管への液体の供給流量を少なくするほど、微小な液滴が得られることを示した。例えば、印加電圧を 2.5 kV とし、内管への液体の供給流量を 1 $\mu\text{L}/\text{min}$ ~50 $\mu\text{L}/\text{min}$ に変化させると、供給流量を少なくするほど微小な液滴が得られ、液滴の大きさを 5.7 μm ~74 μm の範囲で変化させられ、ノズル内径 20 μm よりも小さな液滴を形成できることを示した。特に印加電圧を 4.5 kV に高め、分散相流量を 0.01 $\mu\text{L}/\text{min}$ にまで小さくすると、3 μm ~5 μm の非常に小さな液滴が得られた。

また、内管先端から突出した液滴に働く、静電気力、流れによる力、浮力、界面張力を見積もり、実験条件と得られた液滴の大きさや帯電量が妥当であることを示した。特に、液滴の帯電量は 10^{-14} ~ 10^{-12} C で、Rayleigh によって示された帯電限界量に近い値になっており、通常の電離によるエマルションの帯電量に比べ、高い帯電量を有する液滴が得られていると考えられる。

第3章 帯電潜像を用いたパターンニング

3.1 無極性溶媒中で帯電分散体に働く静電気力

帯電させた液滴を無極性溶媒中で静電力を利用して、配列させることを考える。溶媒中に分散した帯電粒子あるいは液滴は、周囲を反対極性を持つイオンに囲まれている。溶媒中での帯電メカニズムは通常は電離によるものである。反対極性を持つイオンの層は電気二重層と呼ばれ、その厚さは、Poisson-Boltzmann の式をもとに、下記の式で近似的に与えられる^{[93][197][198]}。

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 k T}{2 e^2 n Z^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.1)$$

ここで、 ε_0 は真空中の誘電率、 ε_r は溶媒の比誘電率、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 e は電子の電気量、 n はイオンの価数、 Z はイオンの原子価である。水系など極性溶媒中では、 κ^{-1} は 1 ~ 10 nm であるのに対し、無極性系溶媒中ではカウンターイオンが少ないため、 κ^{-1} は 1 ~ 10 μm と非常に厚くなることが知られている。

溶媒に電圧をかけると、分散した粒子あるいは液滴は電気泳動する。この時、周囲のカウンターイオンも共に移動し、一緒に移動するカウンターイオン層と溶媒との界面はずり面、ずり面での電位は ζ 電位と呼ばれる。

電気泳動の際、周囲の流体層の粘性抵抗と静電気力が釣り合うことで、移動速度は一定となる。粒子直径（液滴直径） a 、 ζ 電位がほぼ表面電位 Ψ_0 と等しいとしたときの粒子の電気泳動速度 u 、および、帯電量 q は、粒子径と電気二重層の厚さの関係に応じて下式で与えられる^[198]。

i) $\kappa a \gg 1$ のとき（粒子径が電気二重層厚さに比べ非常に大きい場合）

この場合、粒子表面を平板として扱う（Smoluchowski の式）。無極性溶媒で粒子が大きい場合や極性溶媒に適用される。

$$u = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{\eta} \zeta \quad (3.2)$$

$$q = 4\pi \varepsilon_r \varepsilon_0 a (1 + \kappa a) \zeta \quad (3.3)$$

ii) $\kappa a < 1$ のとき（粒子径が電気二重層厚さに比べ小さい場合）

粒子を球として扱う（Huckel の式）。粒子が非常に小さい場合や無極性溶媒で粒子が大きい系で適用される。

$$u = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{1.5\eta} \zeta \quad (3.4)$$

$$q = 4\pi \varepsilon_r \varepsilon_0 a (1 + \kappa a) \zeta \quad (3.5)$$

ただし、 η は溶媒の粘度である。

Fig. 3.1 に極性溶媒，無極性溶媒中での電気二重層，ずり面，表面電位 Ψ_0 ， ζ 電位の関係を示す。また，泳動中の状態を Fig. 3.2 に示す。極性溶媒中では，カウンターイオンによって電荷が中和されるため，実際には表面電位 Ψ_0 に比べずり面での ζ 電位が非常に低く，従って，粒子（液滴）の表面電位を有する物体に空間中で働く静電気力よりもかなり小さな力しか働かない（Fig. 3.2 (a)）。一方，溶媒が無極性溶媒の場合，カウンターイオンの量が少ないので，表面の電荷は中和されにくい，電気二重層が厚くなり見かけの粒径が大きくなるため，流体の抵抗が大きく電気泳動度はさらに低くなってしまふ。また，無極性溶媒は通常，比誘電率が 2~3 程度と非常に小さく，溶媒中での電離が起こりにくい。そのため，電離による帯電の場合，粒子（液滴）の帯電量が水系溶媒に比べて 7~8 桁小さなものとなってしまう。（Fig. 3.2 (b)）。

しかしながら，無極性溶媒中では，さらに印加電圧を高くすると，粒子は電気二重層を振りほどいて移動するようになり，下記の式に従うようになり，泳動速度が大きく上昇することが知られている（Fig. 3.2 (c)）（Stokes の式） [94]。

$$u = \frac{q}{6\pi\eta a} \quad (3.6)$$

$$q = 4\pi\epsilon_r\epsilon_0\Psi_0 a \quad (3.7)$$

式(3.7)を式(3.6)に代入すると

$$u = \frac{2\epsilon_r\epsilon_0\Psi_0}{3\eta} \quad (3.8)$$

となり， u がずり面の電位 ζ ではなく，表面電位 Ψ_0 で表されるようになり，大きな泳動速度が得られる。

さらに，無極性溶媒中では，粒子（液滴）の表面の帯電は溶媒を介して外に逃げていくことがないため，摩擦や電圧印加などによる帯電方法（物理帯電）を用いた場合は，非常に高い表面電圧を維持することができる。そこで，無極性溶媒中で，物理帯電によって帯電させた高電荷を有する微小液滴を静電気力によってハンドリングすれば，帯電液滴に非常に遠距離から静電気力を作用させることができ，パターンニングに有利であると考えられる（Fig. 3.2 (d)）。

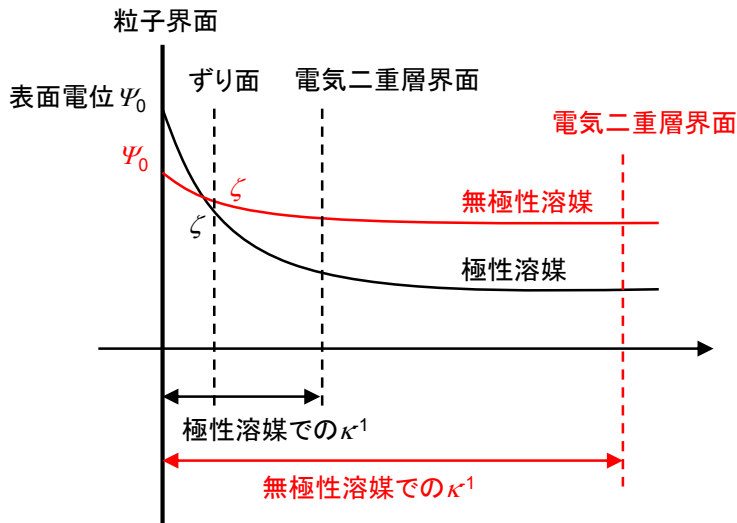
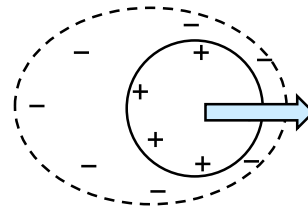
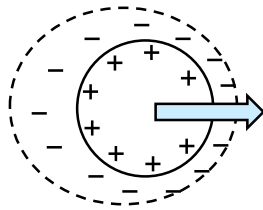


Fig. 3.1 極性溶媒と無極性溶媒での粒子（液滴）界面電位状態の比較.

(a) 極性溶媒中での泳動

(b) 無極性溶媒中での泳動



(c) 無極性溶媒中での泳動(高電界)

(d) 無極性溶媒中での泳動 (物理帯電+高電界)

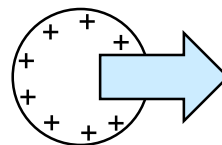
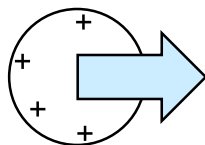


Fig. 3.2 極性溶媒と無極性溶媒での泳動中の粒子（液滴）界面電位状態の比較.

3.2 パターニング方法

Fig. 3.3 に、本章で用いるパターニング方法を示す。基板には ITO (Indium Tin Oxide) を蒸着したガラスの上に厚さ 90 μm の PTFE (polytetrafluoroethylene) フィルムを貼ったものを使用した。PTFE は撥液性が高いうえに、絶縁性が高く、帯電パターンを形成、維持するのに適している。まず、金属棒の先端に綿布を巻きつけ、エタノールで濡らす。金属棒に電圧 $-V_2$ を印加した

状態で、先端の面布で基板表面を拭く。基板表面が乾燥すると、表面に電荷が残る(a)。次に、接地した所望の凹凸パターンを有する型を基板に接触させる。これにより、型が基板に接触した部分のみ表面の帯電電荷が除去される(潜像形成)(b)。次に基板を無極性溶媒(フロリナート FC-3283, 住友 3M 社)に浸漬させる。最後に第2章で述べた方法で形成した帯電液滴を溶媒に供給すると、潜像パターンに合わせて液滴が基板表面に配列する(現像)(c)。

この時、帯電液滴の極性と潜像の帯電極性が同じであれば、液滴は基板表面の帯電部分に集合する(正現像)。一方、帯電液滴の極性と潜像の帯電極性が異なれば、液滴は基板表面の非帯電部分(型が触れた部分)に集合する(反転現像)。反転現像は、帯電液滴が基板に付着した後に電荷が中和されないため、基板上で後続液滴と衝突する恐れが少ないという利点がある。

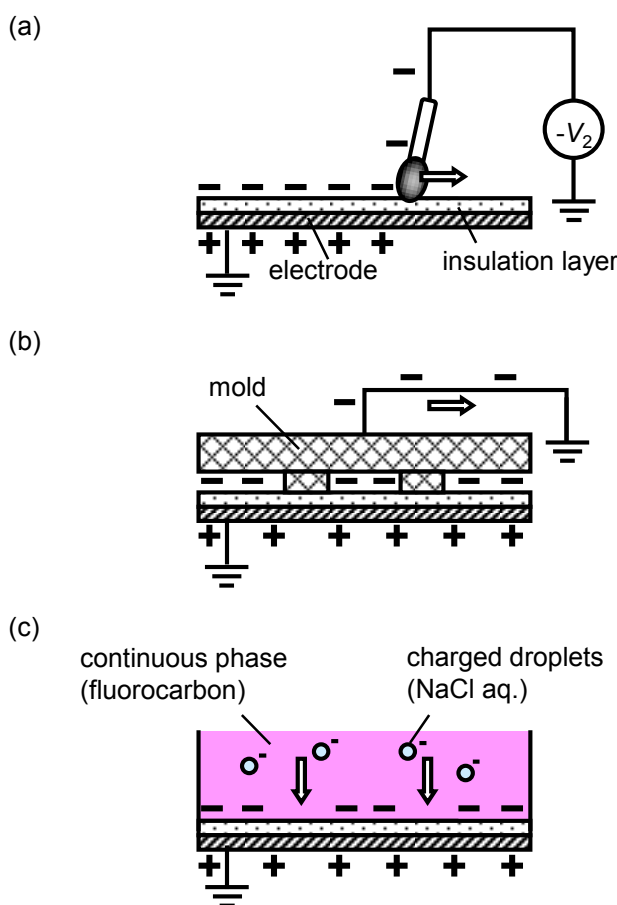


Fig. 3.3 帯電潜像を用いた液滴パターン形成方法(反転現像)^[1]. Copyright 2013 IEEE.

3.3 電界シミュレーション

3.3.1 潜像パターンによる電界形成

潜像パターンが形成する電界の様子をシミュレーションした。シミュレーションには電界解析ソフトウェア ELFIN (エルフ社)を用いた。溶媒および基板表面の絶縁フィルムの誘電率は同一

であるとした。

Fig. 3.4 はモデリングの際に使用する要素を比較したものである。基板絶縁層の上に生じる帯電電荷のパターンを導体要素としてモデリングしてしまうと、導体のシールド効果により、基板接地電極からの電界が遮られてしまい、実際の電界の様子とは異なる結果となってしまふ(a)。そこで、絶縁層上の潜像を点電荷要素に帯電量と電荷を与えることにより、表現することにした。点電荷の密度の粗さを変え、(b)200 μm ピッチ、(c)40 μm ピッチとして計算を行った。点電荷要素の密度が粗いと帯電部付近の電界が正しく表現されないが、密度を高くすることで一様な電界として表現できている。導体要素を用いた場合と比べ、下地接地電極からの電界が遮られず、絶縁体表面が帯電している場合の電界が正しく計算できている様子がわかる。

帯電部の電荷密度 σ は、平行平板コンデンサの静電容量 C の式から下式により求めた。

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{d} \quad (3.9)$$

$$\sigma = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{V}{d} \quad (3.10)$$

ここで、 ϵ_0 は真空中の誘電率、 ϵ_r は媒質（フィルム）の比誘電率、 S はコンデンサの面積、 d は平板間距離、 V は印加電圧である。

本章の以下のシミュレーションでは、点電荷要素を用いて、潜像の帯電状態を表現し計算を行った。

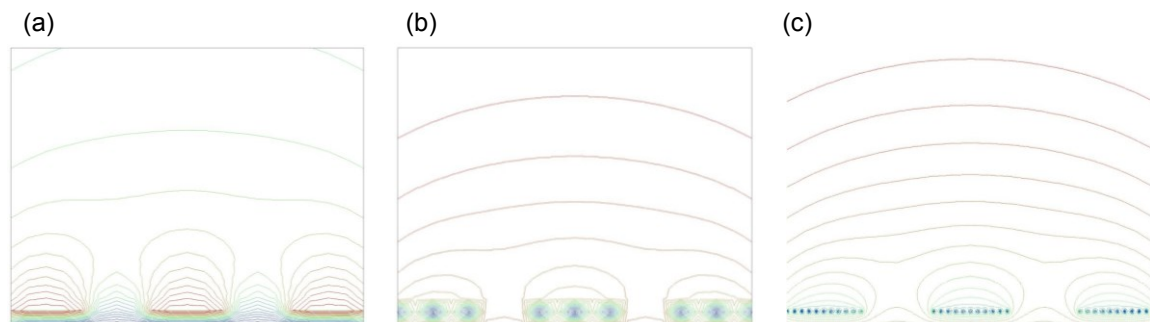


Fig. 3.4 シミュレーションモデルの比較。(a)導体要素を用いた場合、(b)200 μm ピッチの点電荷要素を用いた場合、(c)40 μm ピッチの点電荷要素を用いた場合。400 μm ライン&スペースのストライプパターンに生じる電界。

3.3.2 ラインパターン

シミュレーションに用いたモデルを Fig. 3.5 に示す。計算領域を XY 平面方向に 2 mm \times 2 mm とし、型の接触により取り除かれる帯電パターンを Y 軸方向に延びる 1 ラインとした。接触帯電による帯電部は、40 μm ピッチで点電荷があるとして表現した。下地電極上の絶縁層（PTFE フィルム）の厚さを 90 μm とした。

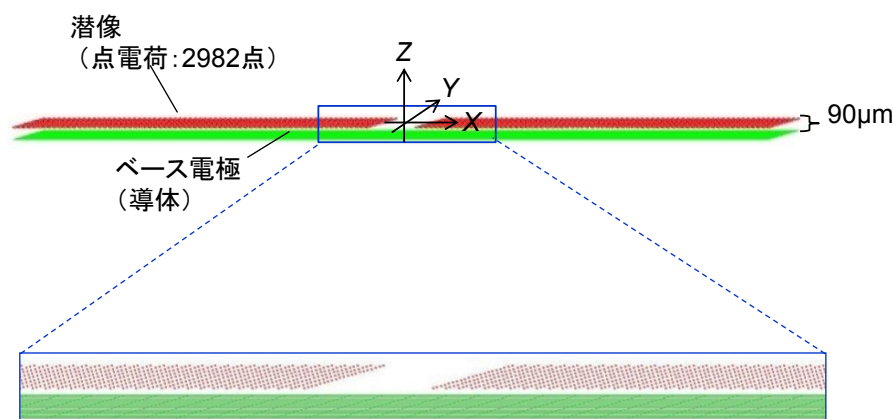


Fig. 3.5 シミュレーションモデル (ライン幅 500 μm).

ライン幅を 100 μm , 400 μm , 500 μm とした時のシミュレーションによる YZ 平面上の電界の様子を Fig. 3.6 に示す. また, Fig. 3.7 に潜像ライン中央での基板表面からの距離と電界強さの関係をグラフにした. 潜像形成のための基板の帯電電圧を -1 kV とした. ただし, 電界強度は帯電電圧と比例し, 等電位線は帯電電圧に比例した相似関係となる. ライン幅が狭くなる程, 潜像上部でのパターンへの電界が小さくなっていることがわかる. Fig. 3.7 のグラフから, 線幅が細いほど, 基板近くでの電界は強いが, 基板から離れると電界が弱くなっていく割合が大きい. 特に, ライン幅 400 μm では基板から 640 μm , ライン幅 500 μm では基板から 800 μm の距離で引力が働かなくなるのに対し, ライン幅 100 μm では基板から 160 μm の距離で引力が働かなくなっていることがわかる. すなわち, ライン幅が広いと, 遠くの帯電液滴を引き寄せる働きがあるが, ライン幅が狭い場合には, 遠くの帯電液滴には基板からの反発力が強く静電引力は近距離にしか働かなくなる. 従って, ライン幅が狭い場合には, 溶媒の液面の高さを低くするなど, 帯電液滴がより基板近くを通るようにする工夫が必要となる.

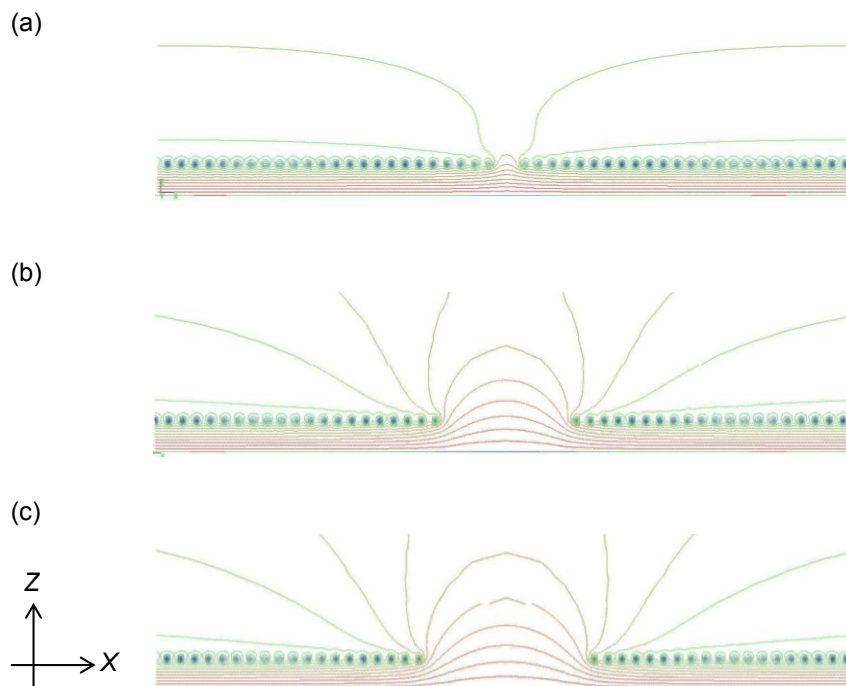


Fig. 3.6 ライン幅による電界の違い (ライン幅(a) 100 μm , (b) 400 μm , (c) 500 μm). 潜像形成のための基板の帯電電圧は-1 kV.

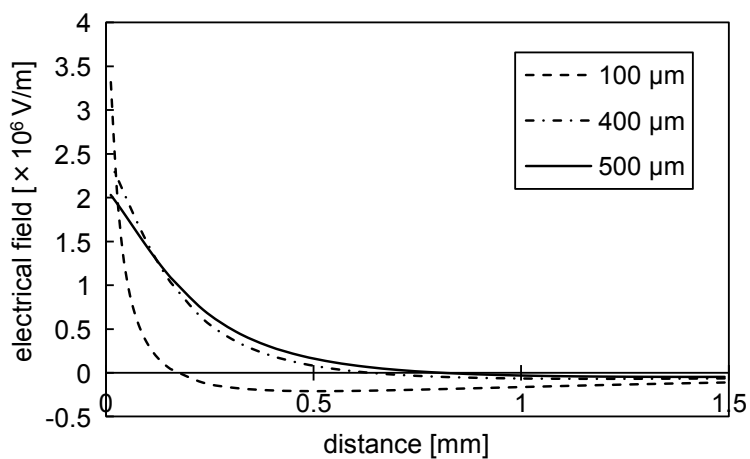


Fig. 3.7 ライン幅による潜像ライン中央の電界強さの違い. 潜像形成のための基板の帯電電圧は-1 kV.

3.3.3 正現像との組み合わせ

Fig. 3.8 に示すように、型を基板に接触させる際に、型を接地するのではなく、基板の帯電電圧とは逆極性の電圧を印加することで(b), 基板表面に正(+)と負(-)の両方の極性を有する潜像を形成することができ、Fig. 3.3 に示す反転現像法と比べて、より高い静電気力が得られ、鮮明なパターンニングが可能であると考えられる。

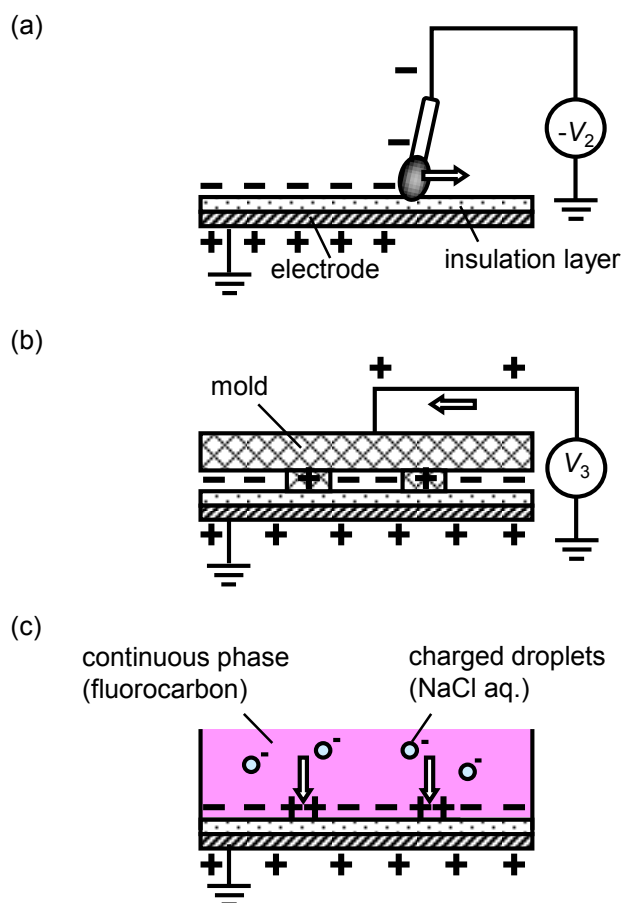


Fig. 3.8 正現像と反転現象を組み合わせたパターン形成方法. (b)において、正電圧を印加することで、正に帯電した潜像を形成する.

潜像パターンが形成する電界の様子をシミュレーションした. シミュレーションに用いたモデルを Fig. 3.9 に示す. パターンを幅 $500 \mu\text{m}$ の1ラインとした. 全体の構成は、反転現象モデルと同様である. 型への電圧印加による基板の帯電部分も他の部分と同様点電荷要素を用いた. 電荷密度は式(3.10)をもとに印加電圧から計算し入力した.

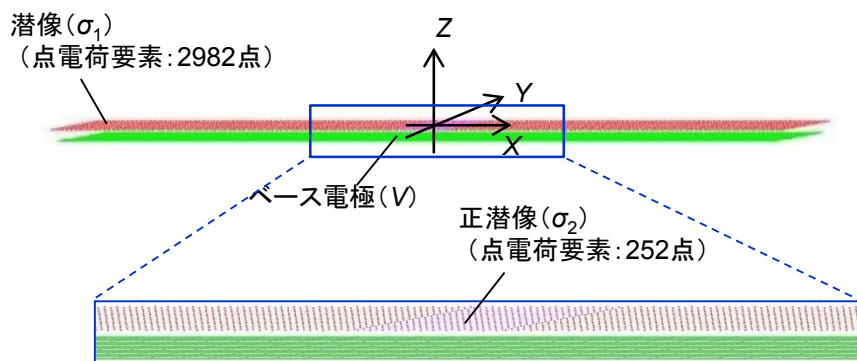


Fig. 3.9 正現像と反転現象を組み合わせたパターン形成での1ラインシミュレーションモデル. ライン幅 $500 \mu\text{m}$.

潜像形成のための基板の帯電電圧を-1 kV とし、型に印加する電圧を、-0.4 kV, 0 kV, 0.4 kV, 0.8 kV, 1 kV とした時のシミュレーションによる YZ 平面上の電界の様子を Fig. 3.10 に示す。また、Fig. 3.11 に潜像ライン中央 ($X=Y=0$) での基板表面からの距離と電界強さの関係をグラフにした。まず、型への帯電電圧が基板の帯電電圧と同極性の場合には、電界が弱まることわかる。一方、型への帯電電圧を基板の帯電電圧と逆極性とするると印加電圧が大きくなるに従い、パターン部への電界がより大きくなっていくことがわかる。

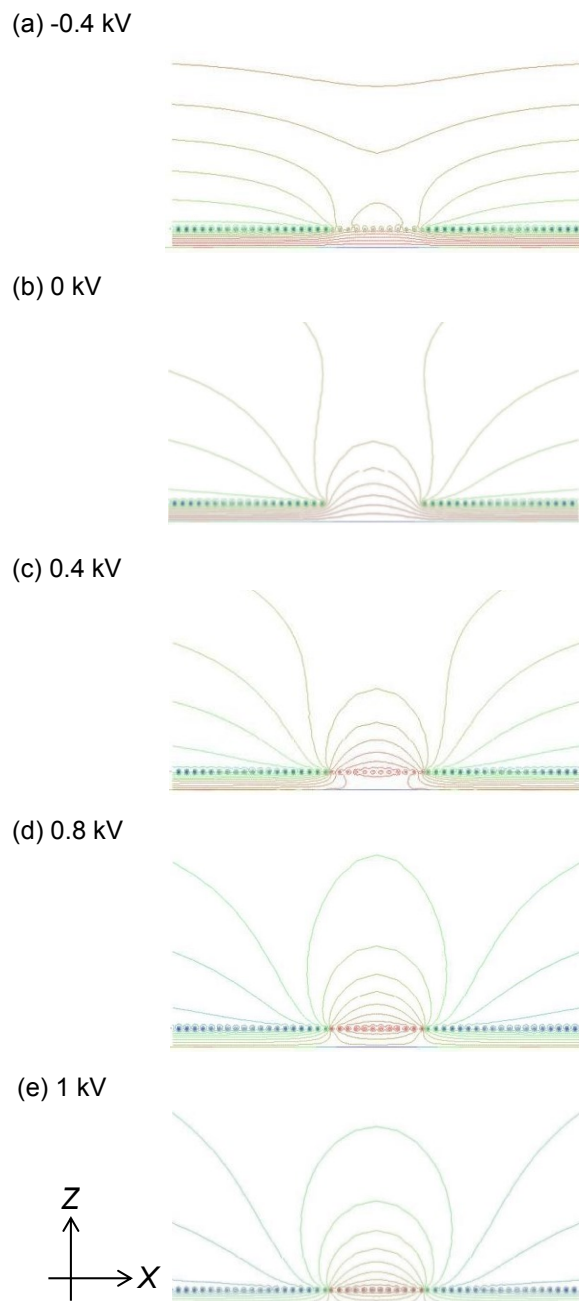


Fig. 3.10 型に印加する電圧による電界の違い (a) -0.4 kV, (b) 0 kV, (c) 0.4 kV, (d) 0.8 kV, (e) 1 kV). 潜像形成のための基板の帯電電圧は-1 kV. ライン幅 500 μm .

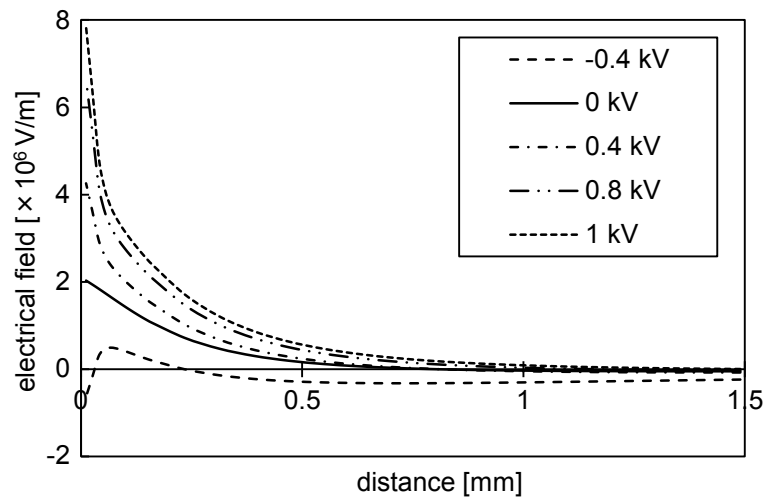


Fig. 3.11 正現像と反転現像を組み合わせたパターン形成での正現像部の電圧の違いによる潜像ライン中央の電界強さの違い。潜像形成のための基板の帯電電圧は-1 kV。

一方、帯電面上方 ($Y=0, Z=50 \mu\text{m}$) での電界強度の X 成分の変化を Fig. 3.12 に示す。(a)は電界強さの X 軸方向成分 E_x , (b)は Z 軸方向成分 E_z を示している。帯電面から $50 \mu\text{m}$ 上方 ($Y=0, Z=50 \mu\text{m}$) を表している。潜像形成のための基板の帯電電圧は-1 kV とし、パターン中央が $X=Y=Z=0$ の原点である。 E_z はパターンの境界で鋭いピークを有しているのに対し、 E_x を見るとパターンの境界の外側 ($X < 250 \mu\text{m}, X > 250 \mu\text{m}$) でパターン部に向かう引力が働いている。すなわち、電界が基板に垂直な方向 (Z 方向) だけでなく、横方向 (X 方向) にもより広がるようになっており、正現像を組み合わせると、パターンが太くなってしまうことがわかる。

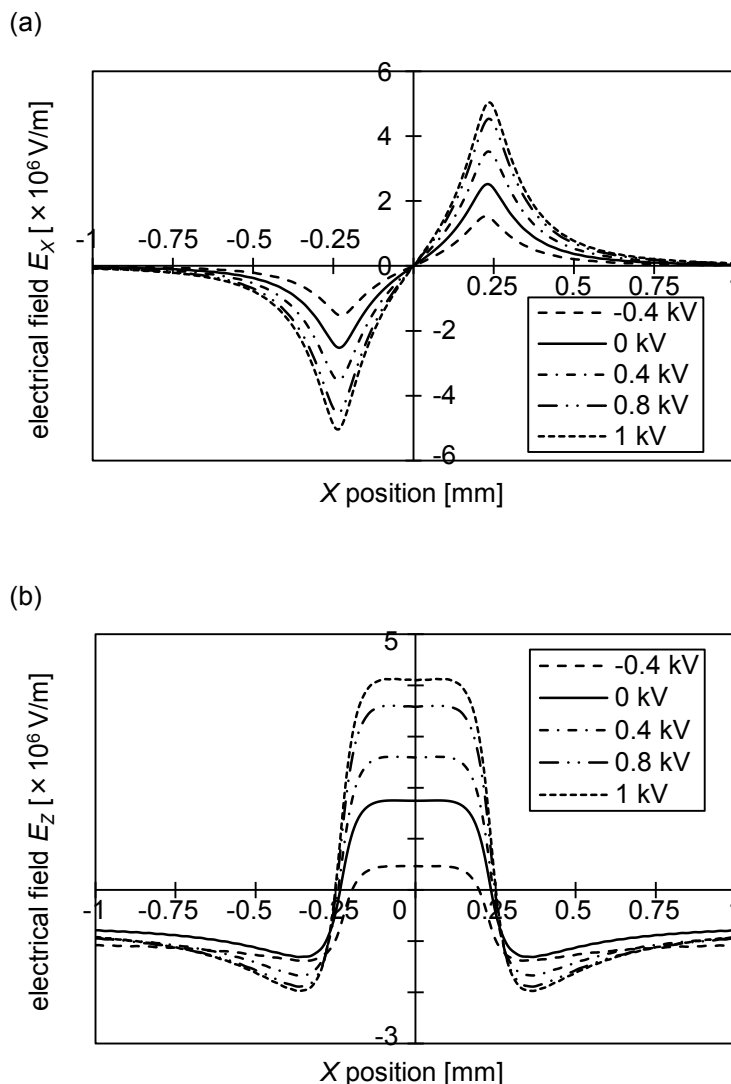


Fig. 3.12 正現像と反転現像を組み合わせたパターン形成での正現像部の電圧の違いによる電界強さの違い. (a)電界強さのX軸方向成分 E_x , (b) Z軸方向成分 E_z . 帯電面から $50 \mu\text{m}$ 上方 ($Y=0, Z=50 \mu\text{m}$). 潜像形成のための基板の帯電電圧は-1 kV.

3.3.4 現像電極を用いたパターンニング

Fig. 3.7 から, 静電界によるパターン部への引力が強く働く範囲は, パターンの線幅と同程度であることがわかった. より広い範囲に静電力による引力を及ぼすため, 現像電極を用いたパターンニング方法を検討した. パターンニング方法を Fig. 3.13 に示す. 基板には Fig. 3.3 と同様の方法で静電潜像を形成する (step 1, 2). 一方, 第2章で述べた方法で帯電液滴を無極性溶媒中に分散させる. その際, 無極性溶媒中に導体電極表面に PTFE シートを貼った現像電極を設置しておき, 現像電極上に帯電液滴を付着させる (step 3). 現像電極と step 2 で静電潜像を形成した基板を無極性溶媒中で対向させ, 現像電圧 ($-V_4$) を現像電極と基板との間に印加する. すると, 静電潜

像と現像電圧の働きで、現像電極上から潜像上に液滴が移動しパターンニングされる (step 5).

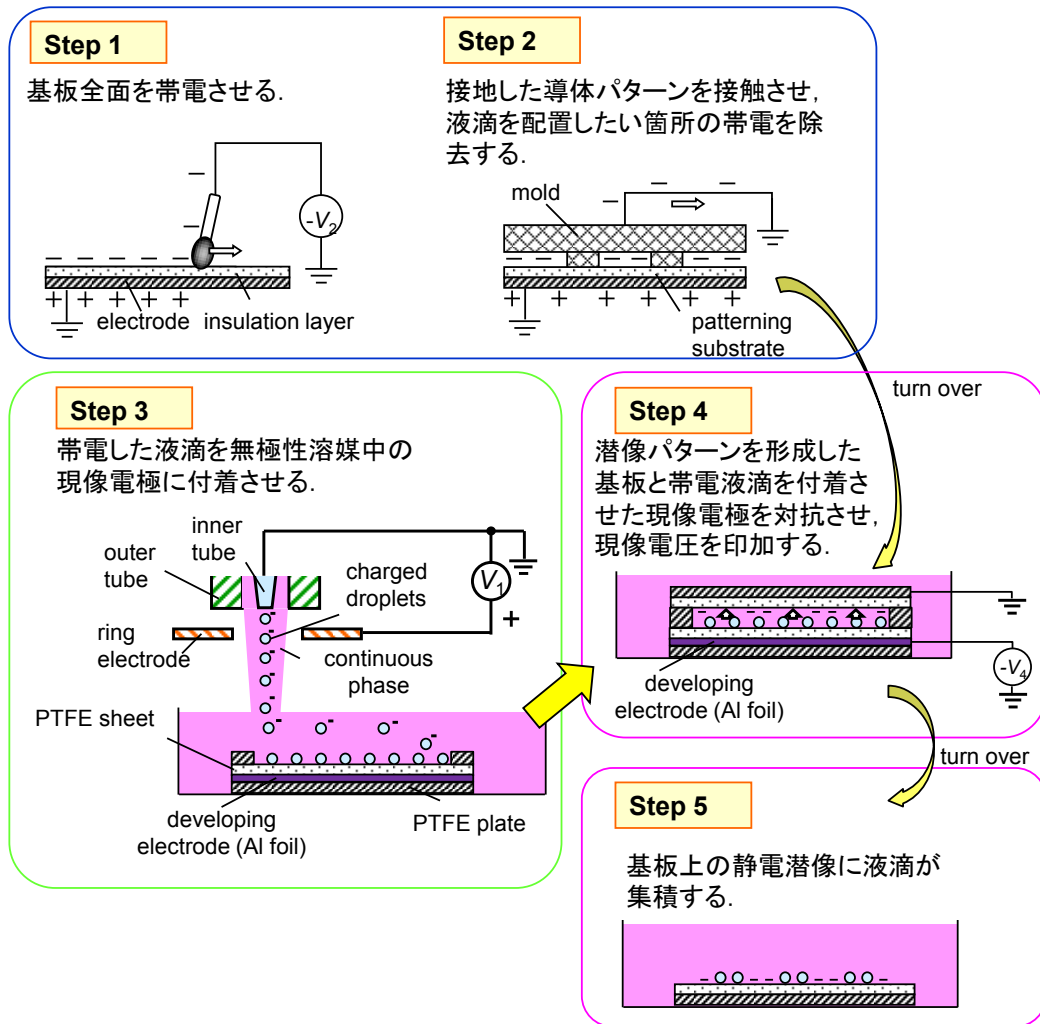


Fig. 3.13 現像電極を用いたパターンニングの方法.

現像電極を用いた場合の電極周囲の電界の様子をシミュレーションした. シミュレーションモデルを Fig. 3.14 に示す. 基板上的の静電潜像は幅 $500\ \mu\text{m}$ のラインパターンとした. ベース電極と電界形成用電極との間隔は $90\ \mu\text{m}$ とし, 基板表面と現像電極の間隔は $500\ \mu\text{m}$ とした.

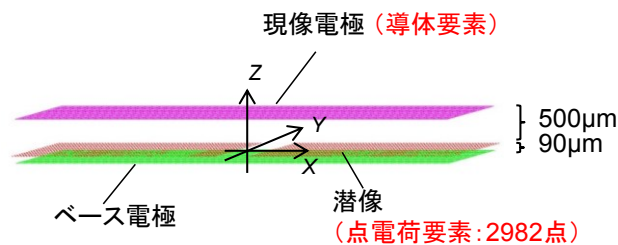


Fig. 3.14 現像電極を用いた場合の電界シミュレーションモデル.

現像電圧の影響

ベース電極電圧を GND (0V) とし、現像電極に印加する電圧- V_4 を変えた場合の電界をシミュレーションした。潜像形成電圧- V_2 を-1 kV とし、下地電圧 V_1 を-1 kV, -0.5 kV, 0 V, 0.5 kV, 1 kV と変化させた場合の XZ 平面上の等電位面の様子を Fig. 3.15 に示す。現像電極電圧の負の電圧の大きさが大きくなるほど、帯電のない潜像部に周の電界が大きくなることがわかる。また、Z 軸上および $Y=0, Z=50 \mu\text{m}$ での X 方向の電界強さの Z 方向成分を Fig. 3.16 に示す。現像電極電圧の負の電圧の大きさが大きくなるほど、パターン部への電界が強くなり、遠方から静電力が働くようになるとともに、帯電している周辺での反発力が弱くなってしまふことがわかる。従って、パターン部の付着粒子濃度が高くなる半面、線幅が太くなったり非パターン部へ付着してしまう液滴が多くなってしまふ恐れがある。

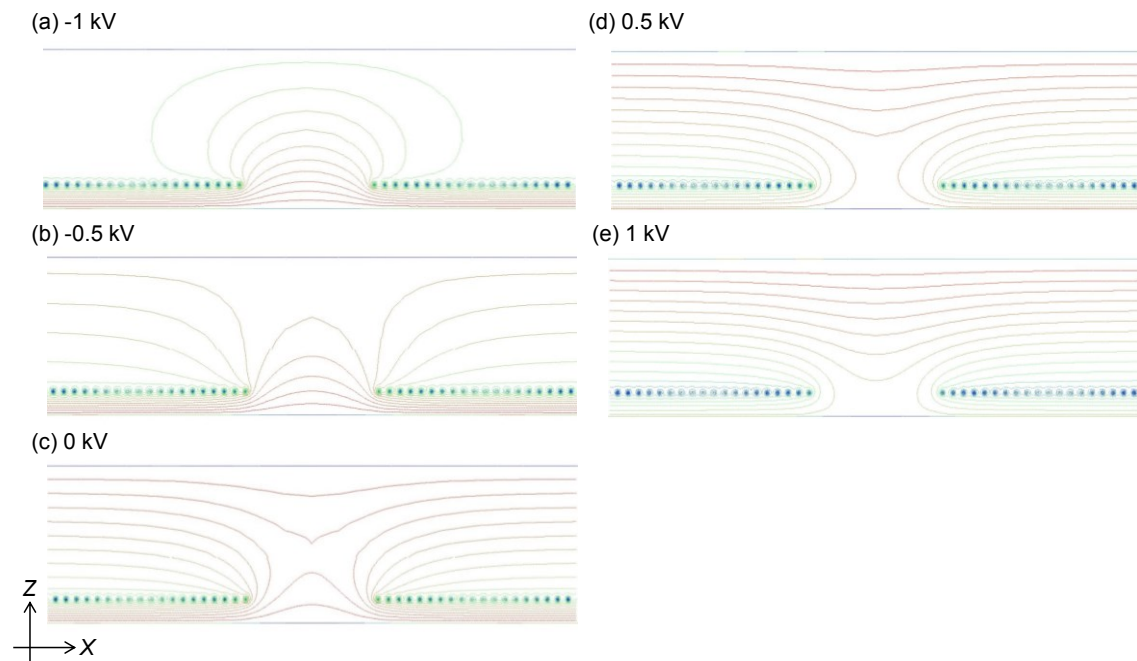


Fig. 3.15 現像電圧を変えた場合の電界の様子。現像電圧(a)-1 kV, (b)-0.5 kV, (c)0 kV, (d)0.5 kV, (e)1 kV。ライン幅 $500 \mu\text{m}$ 。潜像形成電圧-1 kV。

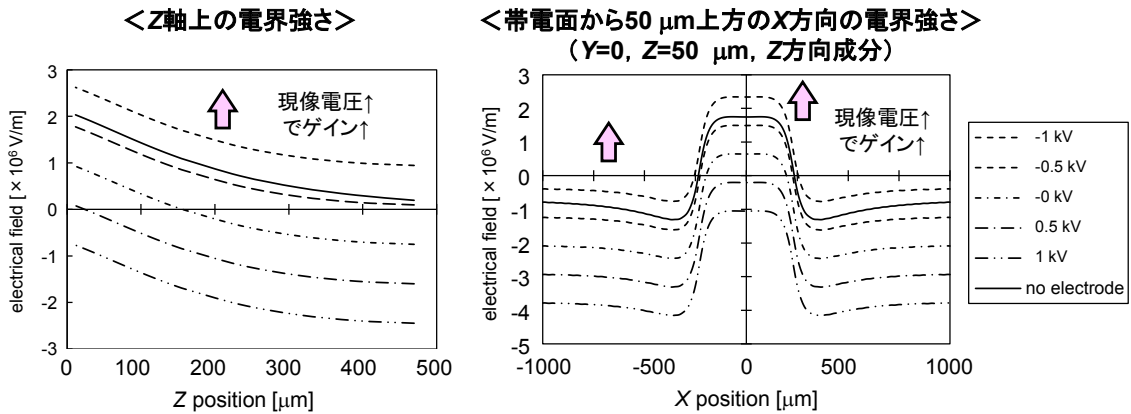


Fig. 3.16 現像電圧を変えた場合の電界強さの変化. Z 軸上の電界形成用電極からの距離と電界強さの関係 (左) と $Y=0, Z=50 \mu\text{m}$ での X 方向の電界強さの Z 方向成分 (右). 潜像電圧 -1 kV.

潜像形成電圧の影響

ベース電極電圧に対する現像電極の電圧を-1 kV とし、潜像形成電圧 $-V_2$ を変えた場合の電界をシミュレーションした. 潜像形成電圧 $-V_2$ を-1 kV, -1.5 kV, -2 kV と変化させた場合の Z 軸上および $Y=0, Z=50 \mu\text{m}$ での X 方向の電界強さを Fig. 3.17 に示す. 潜像形成の負の電圧を大きくするほど、基板が負に帯電している非パターン部での反発力が強くなる反面、基板帯電のないパターン部への引力が強くなることわかる. また、電界形成用電極上では、電界形成用電極近傍 200 μm 以内では引力が強くなるのに対し、電界形成用電極から離れると反発力が強くなることわかる. これは、現像電極からパターン部に向かう電界よりも、基板帯電部から現像電極に向かう電界の影響が大きくなるためと考えられる.

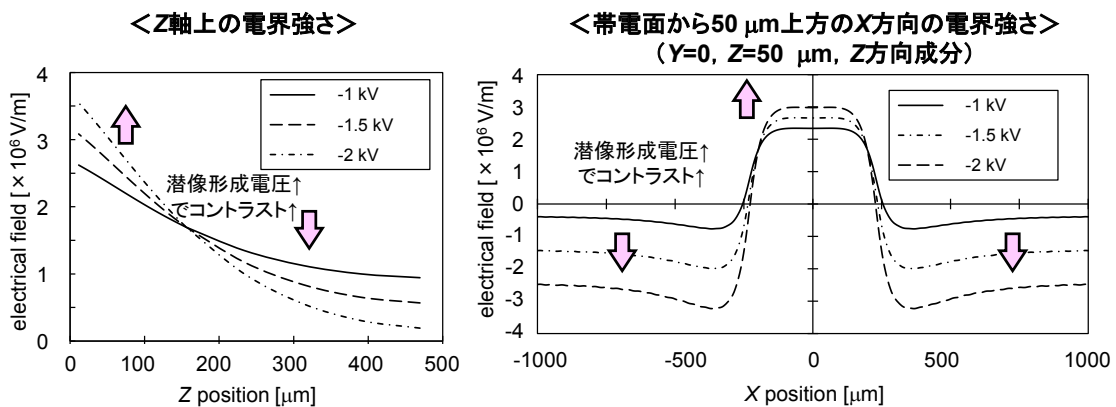


Fig. 3.17 潜像形成電圧を変えた場合の電界強さの変化. Z 軸上の電界形成用電極からの距離と電界強さの関係 (左) と $Y=0, Z=50 \mu\text{m}$ での X 方向の電界強さの Z 方向成分 (右). 現像電極電圧 -1 kV.

基板から現像極までの距離の影響

基板から現像電極までの距離を変えた場合の電界の変化をシミュレーションした。潜像形成電圧 $-V_2$ を -1 kV とし、ベース電極電圧に対する現像電極の電圧 V_4 を -0.5 kV とした。基板から現像電極までの距離を $250\text{ }\mu\text{m}$ 、 $500\text{ }\mu\text{m}$ 、 $1000\text{ }\mu\text{m}$ とした場合の XZ 平面上の等電位面の様子を Fig. 3.18 に示す。また、 Z 軸上および $Y=0, Z=50\text{ }\mu\text{m}$ での X 方向の電界強さの Z 方向成分を Fig. 3.19 に示す。基板から現像電極までの距離を変えても、基板が帯電していないパターン部近傍の電界の強さに大きな変化はないが、現像電極が基板から離れると現像付近での基板への引力は弱くなっていくことがわかる。従って、現像電極は基板になるべく近づけた方が、現像電極上に付着した液滴は基板上に移動しやすくなると考えられる。

また、周囲の基板が負に帯電している非パターン部での反発力はギャップが狭くなるほど強くなった。これは、パターン部での電界は主に周囲の基板帯電部と非帯電部下のベース電極との間の電界が支配的であるのに対し、非パターン部上の電界はベース電極と現像電極との間の電界が支配的になっているためと考えられる。

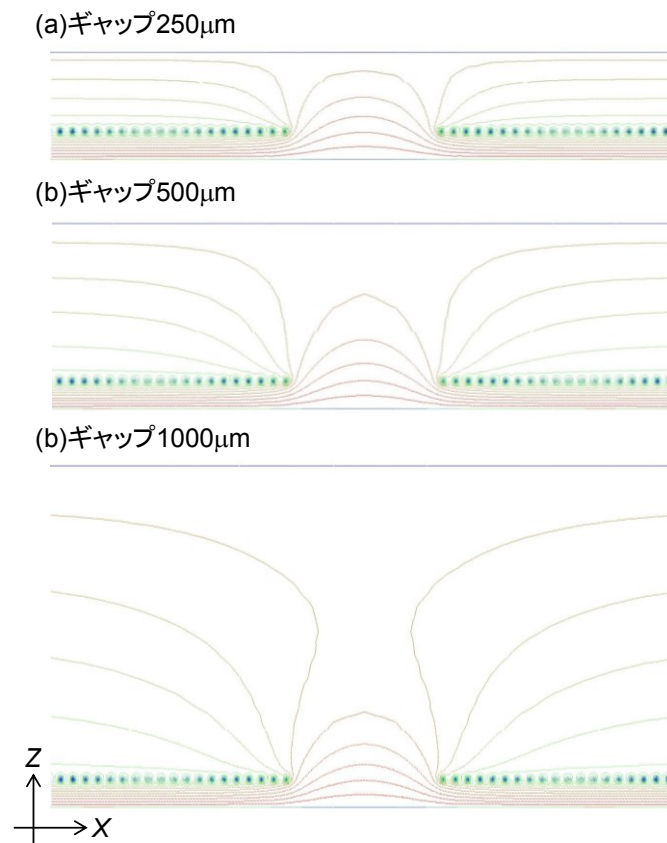


Fig. 3.18 基板と現像電極との間隔を変えた場合の電界の変化。ギャップ(a)250 μm 、(b)500 μm 、(c)1000 μm 。潜像形成電圧 -1 kV 、現像電極電圧 -0.5 kV 。

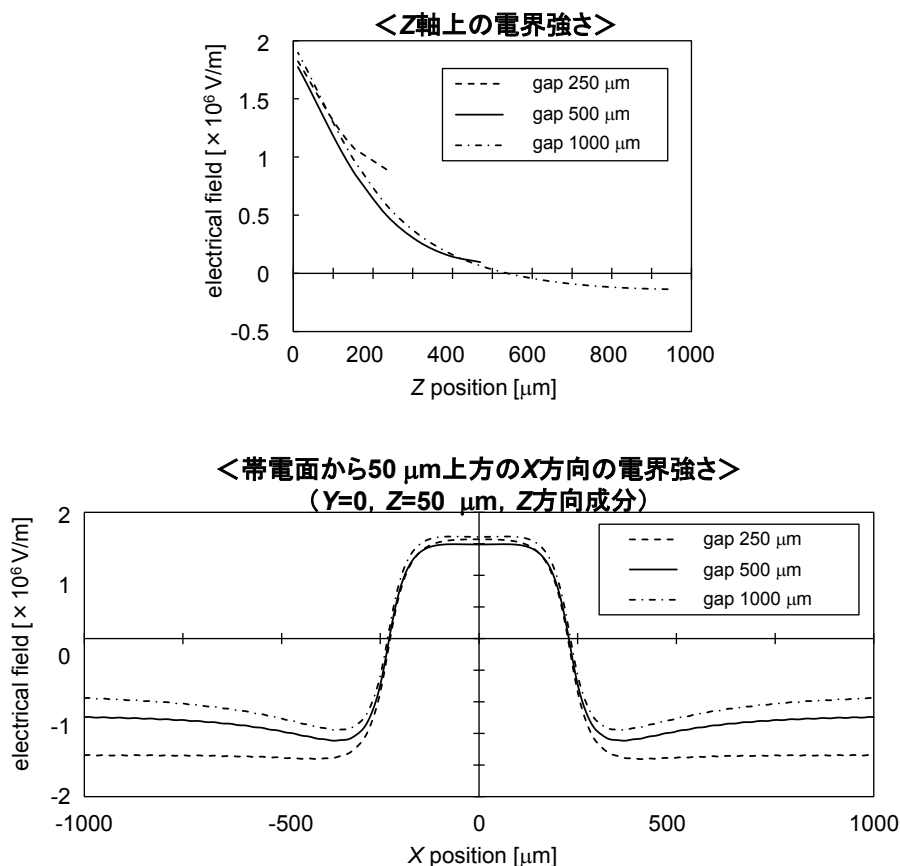


Fig. 3.19 基板と現像電極との間隔を変えた場合の電界強さの変化. Z 軸上の電界形成用電極からの距離と電界強さの関係 (左) と $Y=0$, $Z=50 \mu\text{m}$ での X 方向の電界強さの Z 方向成分 (右). 潜像形成電圧 -1 kV , 現像電極電圧 -0.5 kV .

以上のシミュレーション結果から, 現像電極の負の電圧を大きくすると基板面全体で電界が遠くまで作用するようになり, 一方, 潜像形成の負の電圧を大きくすると電極形成用電極上と周囲の電界強さのコントラストが高くなることがわかった. 従って, 下地電極の電圧と電極形成電極の電圧をそれぞれ制御することにより, 潜像上に集積する液滴の密度を調整することができると考えられる. また, ベース電極と現像電極のギャップを狭くすると, 非パターン部での反発を強くすることがわかった.

3.3.5 先行パターン液滴の影響

反転現像の場合, 液滴の集合は, 潜像により形成された電場による引力と先行して付着した帯電液滴による反発力が釣り合ったところで終了する. 飽和帯電量は式(3.9), (3.10)によって与えられると考えることができ, 液滴の帯電量を q_d とすると, 単位面積当たりの付着液滴個数 n は, 式(3.10)より,

$$q_d n = \sigma = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{V}{d} \quad (3.11)$$

と表すことができる。すなわち、単位面積当たりの飽和液滴個数は潜像形成電圧に比例し、また、個々の液滴の帯電量に反比例する。

潜像上に帯電液滴が付着した後の電界の状態をシミュレーションした。ライン幅を $500 \mu\text{m}$ とし、モデルのライン中央に、1滴の帯電液滴がある場合の電界の様子をシミュレーションした。潜像形成のための基板の帯電電圧を -1 kV とした。付着液滴なし、付着液滴の帯電量が、 -0.1 pC 、 -1 pC 、 -10 pC の場合の YZ 平面上の電界の様子をそれぞれ、Fig. 3.20 に示す。帯電量が -0.1 pC の場合には、周囲の電界はほとんど変化しないが、 -10 pC では液滴の反発力が強く周囲にこれ以上液滴が集合できない状態になる。

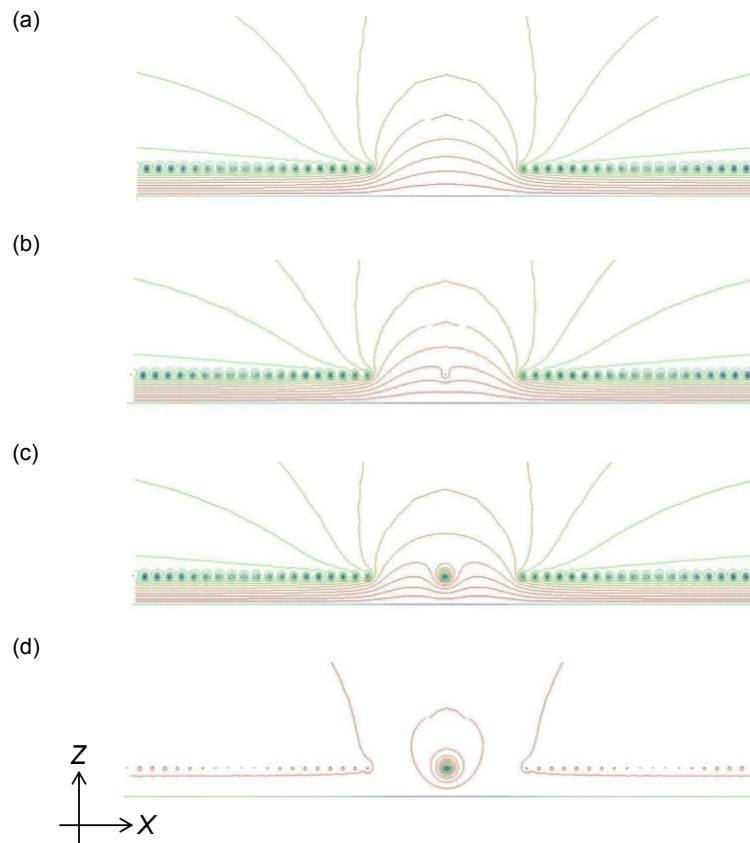


Fig. 3.20 先行液滴がある場合の電界。(a) 付着液滴なし、付着液滴の帯電量が、(b) -0.1 pC 、(c) -1 pC 、(d) -10 pC の場合。ライン幅 $500 \mu\text{m}$ 、潜像形成のための基板の帯電電圧は -1 kV 。

付着液滴の帯電量を -0.1 pC とし、潜像形成のための基板の帯電電圧を -2.5 kV 、 -4.5 kV とした場合の電界の状態をシミュレーションし、 YZ 平面での電界の様子を Fig. 3.21 に示す。基板の帯電電圧を高くすると、潜像の電界が強くなるため、先行液滴の付着の影響を受けにくくなることがわかる。

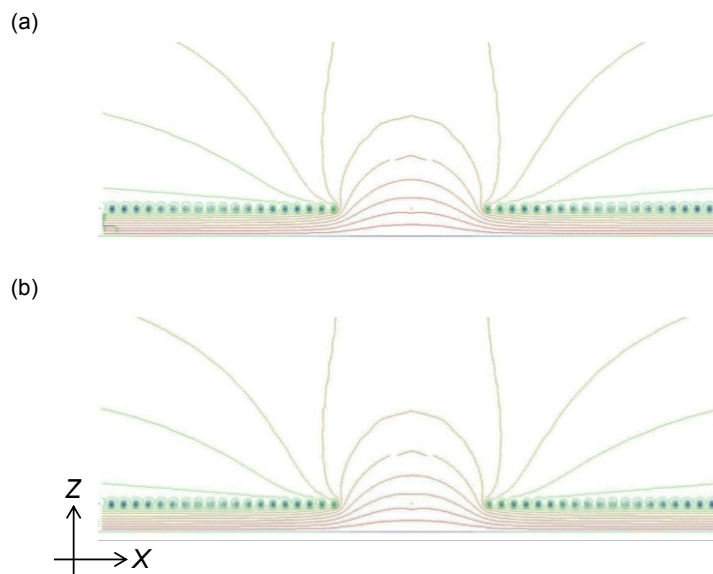


Fig. 3.21 先行液滴がある場合の電界の潜像形成のための基板の帯電電圧による影響. 帯電電圧(a) -2.5 kV, (b) -4.5 kV. 付着液滴なし, 付着液滴の帯電量-0.1 pC. ライン幅 500 μm , 潜像形成のための基板の帯電電圧は-1 kV.

3.3.6 ストライプパターン

次にライン&スペースのパターンでの電界のシミュレーションを行った. シミュレーションに用いたモデルを Fig. 3.22 に示す. 計算領域を XY 平面方向に 2 mm \times 2 mm とし, 帯電パターンを Y 軸方向に延びる幅 400 μm ライン&スペースとした. 接触帯電による帯電部は, 40 μm ピッチで点電荷があるとして表現した. 下地電極上の絶縁層 (PTFE フィルム) の厚さを 90 μm とした. 帯電部の電荷密度 σ は, 1 ラインパターンの場合と同様に平行平板コンデンサの静電容量 C の式から求めた.

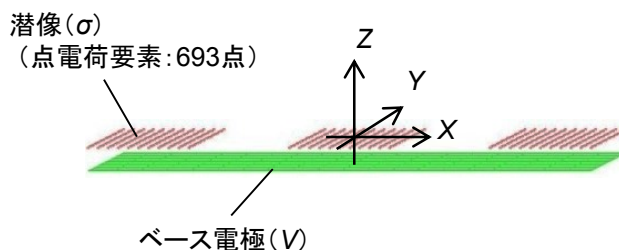


Fig. 3.22 ストライプパターンのシミュレーションモデル.

帯電電圧 1 kV の時の電荷密度として, $\sigma=9.837\times 10^{-5} \text{ C/m}^2$ とした場合のシミュレーション結果を以下に示す. $Y=0$ 平面上の等電位線を Fig. 3.23 に示す. また, 帯電部付近 ($X=0, Y=0$ 付近) での電気力線を Fig. 3.23 の下方に示す. 下地電極から帯電部に向かって電界が発生している様子がわかる. この電界によって帯電液滴のパターンニングが行われる. ただし, 帯電部から数百

μm 上方に離れた点では、電界が一様となっており、帯電部から離れすぎると、パターンニングに必要な静電気力は働いていない。

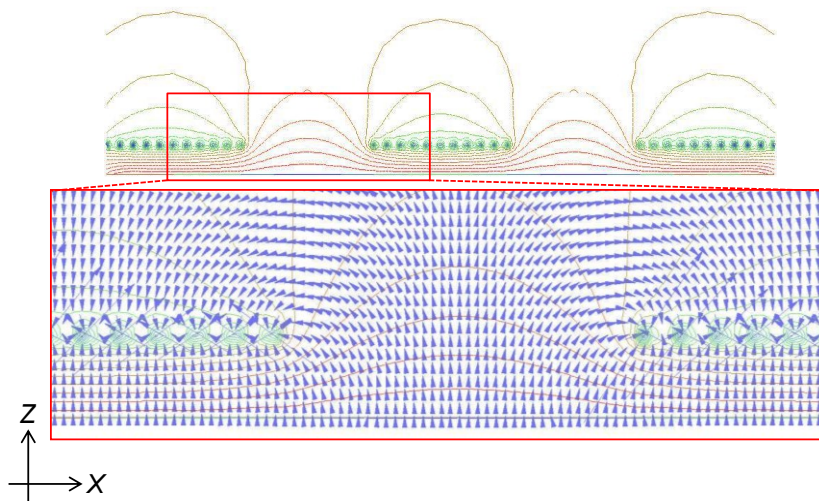


Fig. 3.23 幅 $400\ \mu\text{m}$ ライン&スペースにより形成される潜像電界の様子。

また, Fig. 3.5 に示した 1 ラインパターンの場合と潜像ライン中央での電界強さを比較すると, Fig. 3.24 のようになる (1 ラインパターンでの $X=0, Y=0$ 上と, ライン&スペースの $X=400\ \mu\text{m}, Y=0$ 上の電界を比較した)。ライン&スペースのパターンでは隣のラインの影響を受けるため, 同じ電圧でも 1 ラインパターンに比べ電界の集中が小さくなってしまふ。ただし, 遠方に働く静電力の総和としては, ライン&スペースパターンの方が引きつける力が大きくなる。

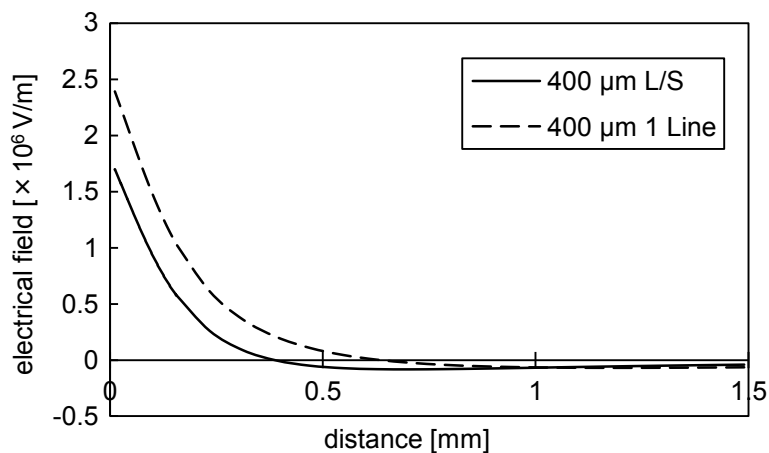


Fig. 3.24 潜像ライン中央の電界強さ。1 ラインパターンとの比較。潜像形成のための基板の帯電電圧は $-1\ \text{kV}$ 。

3.4 実験

3.4.1 潜像形成

空気中での潜像電圧の測定

潜像の帯電電圧を測定した。Fig. 3.3(a)に示す方法で、基板表面を帯電させ、表面の電圧を測定した。測定には表面電位センサ (EF-S1HS, SUNX 社) を用いた。表面の絶縁材料に厚さ $90\ \mu\text{m}$ の PTFE (polytetrafluoroethylene) フィルム (#5390, 住友 3M 株式会社) を使用した時の帯電電圧と表面電圧の関係を Fig. 3.25 に示す。帯電電圧とほぼ同じ電圧が基板表面に残っていることがわかる。また、 $1\ \text{kV}$ で帯電させた場合の、表面電圧の経時変化を測定した結果を Fig. 3.26 に示す。表面の電圧が 10 分間に渡り、ほぼ一定に保たれていることがわかる。従って、使用したフィルムが十分な帯電保持特性を有することがわかった。

一方、他のフィルム材料として、厚さ $50\ \mu\text{m}$ のポリイミド (カプトン, デュポン社), 厚さ $30\ \mu\text{m}$ のポリプロピレンを試してみたが、いずれも、帯電させると直ちに表面電圧が低下し始め、帯電を保つことはできなかった。

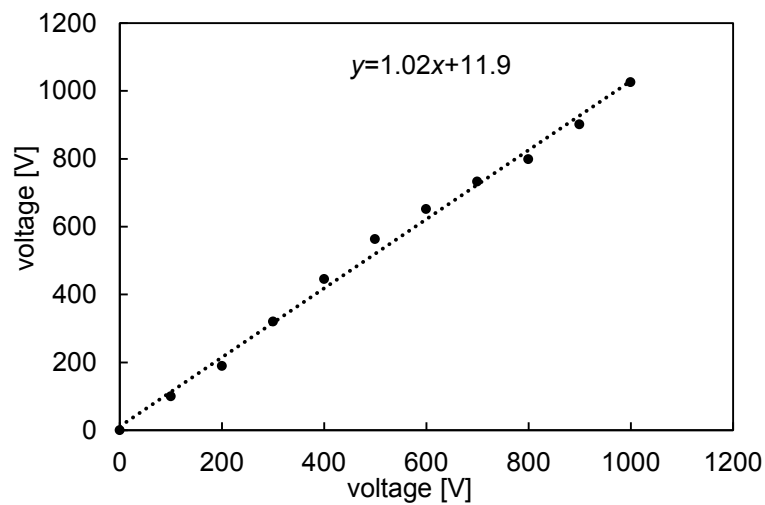


Fig. 3.25 基板の帯電電圧と表面電位の関係。

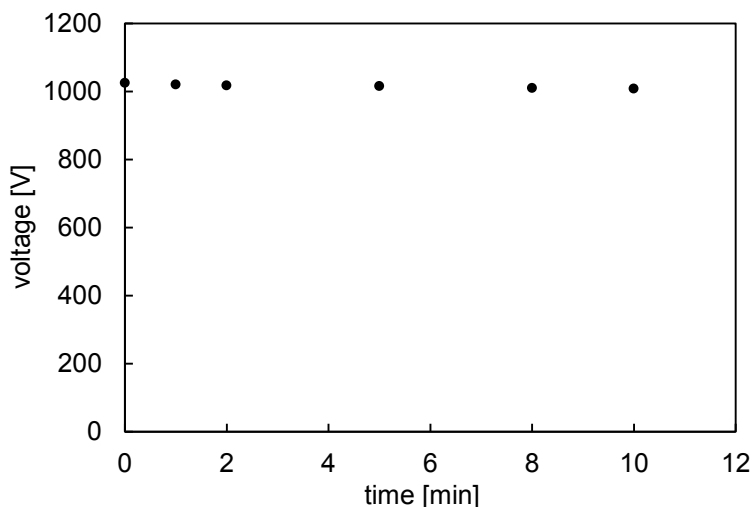


Fig. 3.26 表面電位の経時変化（帯電電圧 1 kV）.

溶媒中での帯電状態の測定

溶媒中でも基板の帯電状態が保たれているか、同様に測定を行った。測定系を Fig. 3.27 に示す。予め帯電させておいた基板を無極性溶媒（フロリナート FC-3283）中に浸漬し、表面電位計で電位を測定した。

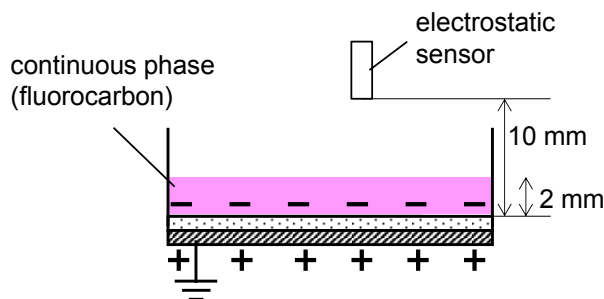


Fig. 3.27 無極性溶媒中での表面電位の測定方法.

1 kV で帯電させ、溶媒中での 10 分間の電位の変化を測定した結果を Fig. 3.28 に示す。無極性溶媒中でも帯電状態が保たれていることがわかった。

空気中での電位に比べ、電位が高くなっている理由について説明する。基板上の溶媒の厚さは 2 mm、表面電位計までの距離は 10 mm となっている。また、溶媒の比誘電率は 2 である。表面電位計は基板表面からの電界による静電誘導により、検出器に電荷を発生させ、電荷量から表面電位を算出する従って、この溶媒の影響を受けて電界が変化してしまう。今回の場合、

$$10/(8+2/2)=1.11 \tag{3.12}$$

から、表面電位計の値は実際よりも 11% 高く測定されると見積もることができ、実測の値と一致する。

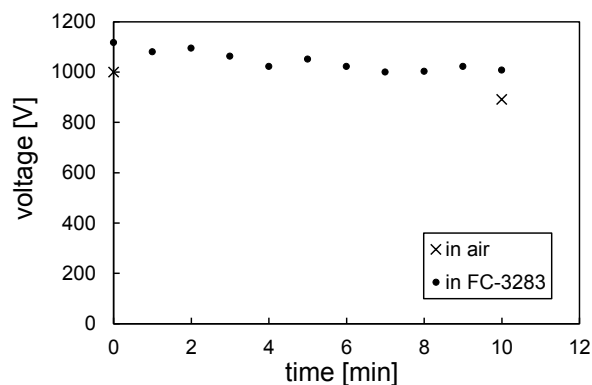


Fig. 3.28 無極性溶媒中での表面電位の経時変化（帯電電圧 1 kV）.

潜像パターンの確認

レーザープリンタ用トナーを用いて潜像パターンが形成されていることを確認した。トナーには、沖電気 B2200n 用イメージドラム ID-4C に封入されている黒色トナーを用いた。Fig. 3.3(a)で -2 kV の電圧で基板を帯電させた後、Fig. 3.3(b)で 400 μm ライン/スペースのストライプパターンの型を接触させた。この状態で、トナーをかけ、余分なトナーを振り落した状態を Fig. 3.29 の左に、また、無極性溶媒にトナーを分散させておき帯電させた基板を浸漬した結果を Fig. 3.29 右に示す。いずれの場合もトナーが潜像のパターンに応じて付着しており、Fig. 3.3 の方法で形成された潜像が、空气中、および、溶媒中で保たれていることがわかった。

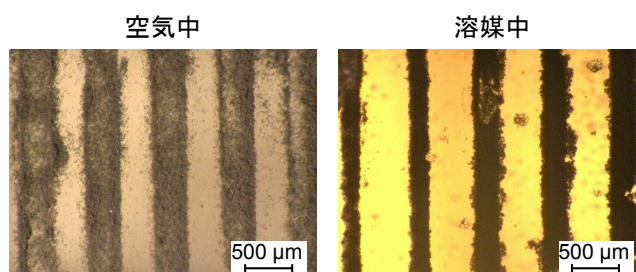


Fig. 3.29 空气中、および、溶媒中でのトナー像（潜像形成電圧-2 kV、パターン 400 μm L/S, 黒色トナー）.

3.4.2 パターン形成方法

実験により帯電潜像を形成し、その上に帯電液滴が集合する様子を観察した。実験に用いたパターン形成装置の概要を Fig. 3.30 に、実際の概観写真を Fig. 3.31 に示す。パターン形成装置上方に Fig. 2.42 で説明した滴化装置が設置されている。滴化装置の真下にはフロリナート FC-3283 が満たされた PTFE シャーレが置かれており、滴化した液滴はまず、PTFE シャーレに注がれる。PTFE シャーレは同じくフロリナート FC-3283 が満たされたプラスチック容器に置かれている。容器の側壁の一部（図の右壁）には孔が開けられており、容器内のフロリナートの量が多くなると、孔からあふれ出し、外側の容器へと流れ出す。従って、滴化装置からの液の流入に伴い、図

の左から右に向かう流れが発生する。シャーレと容器孔との間にはパターニングエリアが設けられており、流れに乗って、連続相中の分散相もこのパターニングエリアを通過する。パターニングエリアには、パターニングに必要な電極、基板が設置されている。本パターニング装置では、液滴が接触する可能性がある箇所は、なるべく撥液性、絶縁性が高い PTFE を材料に用いた部材を使用している。

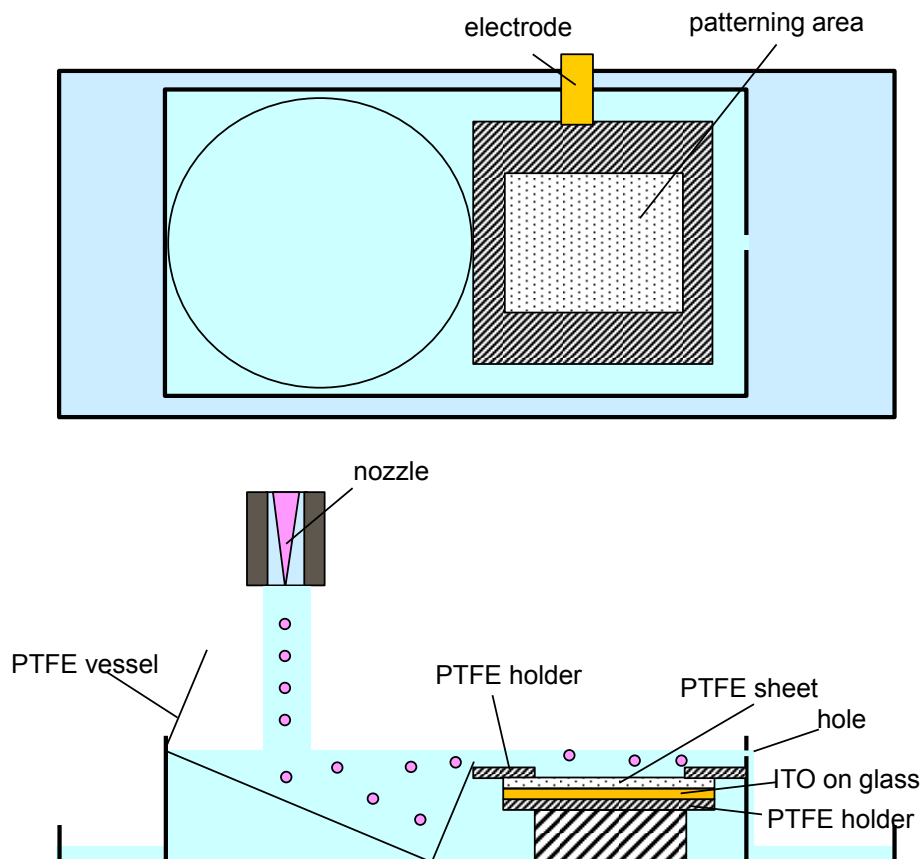


Fig. 3.30 パターニング装置。上部にあるノズル部は Fig. 2.42 で示した滴化装置を表す。

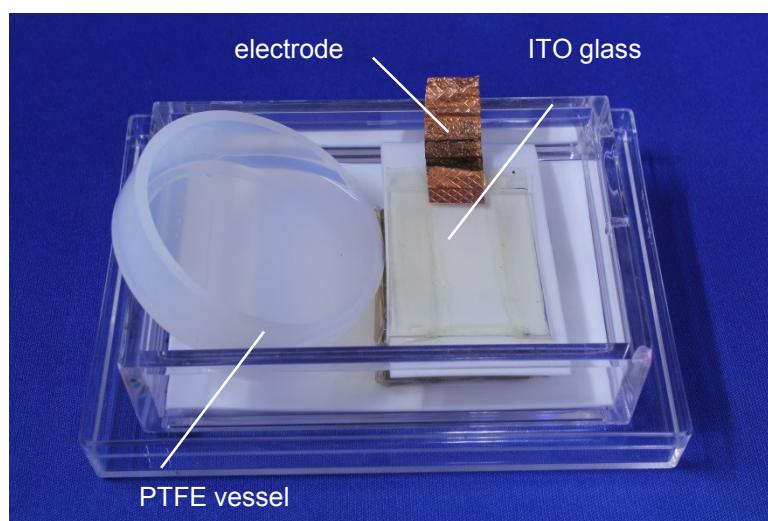


Fig. 3.31 パターニング装置の概観写真.

3.4.3 形成される液滴パターンの密度

液滴のパターンの密度が分散相流量や潜像形成電圧によってどのように変化するかを調べた. Fig. 3.3(b)でのモールドのパターンを 10 mm 角の正方形とし, 分散相流量を 1 $\mu\text{L}/\text{min}$ ~50 $\mu\text{L}/\text{min}$ に, 潜像形成電圧を -1 kV~-4.5 kV に変化させた場合のパターン形成結果を Fig. 3.32 に示す. 分散相流量の変化により液滴の大きさは変わるが, いずれも潜像形成電圧が大きくなるほど, パターンが密になる様子がわかる. 分散相流量 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ で潜像形成電圧 -3 kV, -4.5 kV では, 基板上で液滴の合一が起こり, 大玉化していると考えられる.

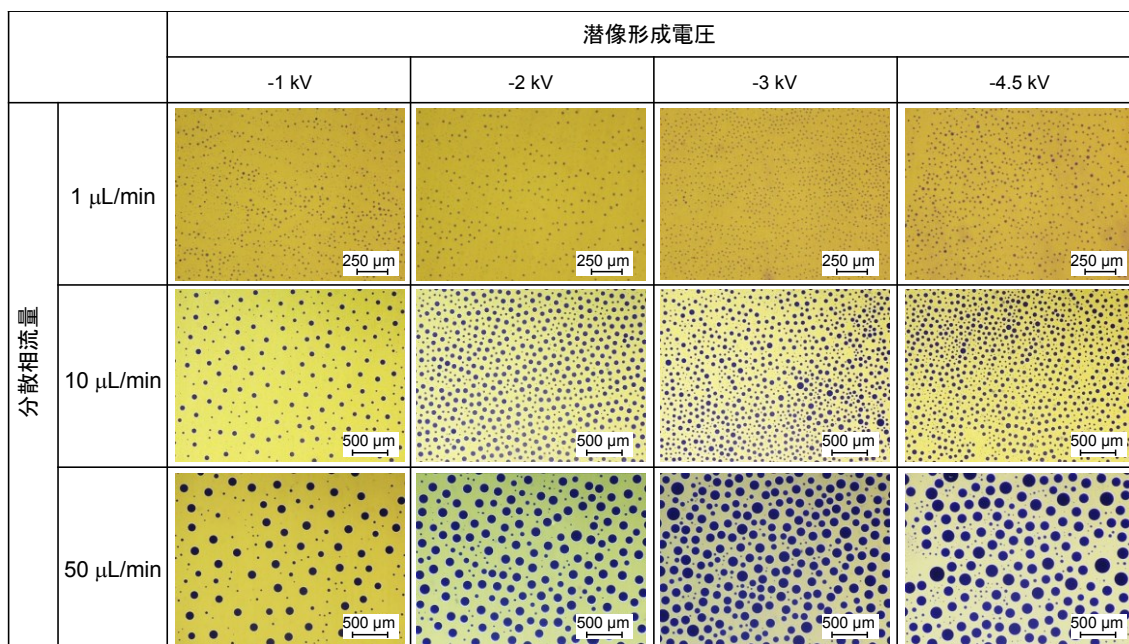


Fig. 3.32 分散相流量と潜像形成電圧を変化させた場合の液滴集積状態の変化の様子. 連続相流量 10 mL/min , 液滴形成電圧 2.5 kV.

液滴のパターンの密度は、式(3.11)に従うと考えられる。また、液滴の帯電量は Fig. 2.62 をもとに近似式を求めると、

$$q_d = 9 \times 10^{-7} \times d_d^{1.37} \quad (3.13)$$

となる。ここで q_d は液滴の帯電量、 d_d は液滴の直径を表す。

(3.11)と(3.13)により、液滴の直径と潜像形成電圧から、液滴の密度（間隔）を予測することができる。

$$9 \times 10^{-7} \times d_d^{1.37} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{V}{d} \quad (3.14)$$

ここで、 ϵ_0 は真空中の誘電率、 ϵ_r は溶媒の誘電率、 V は潜像形成電圧、 d は潜像形成時の下地電極と基板表面のギャップである。 ϵ_r を 2、 d を $90 \mu\text{m}$ として、 V による q_d の変化を予測し、Fig. 3.32 の結果から求めた実測値との比較を行った。結果を Fig. 3.33 に示す。グラフの縦軸は液滴の集積密度を表す指標として、(液滴間の平均距離) / (液滴直径) を用いた。潜像電圧を大きくしていくと、理論とともに実測でも (液滴間の平均距離) / (液滴直径) が小さくなり、集積密度が高くなっていくことがわかる。 -4.5 kV で密度が低下するのは、基板上で液滴の合一が起こり、大玉化していることにより、液滴が疎になっているためと考えられる。

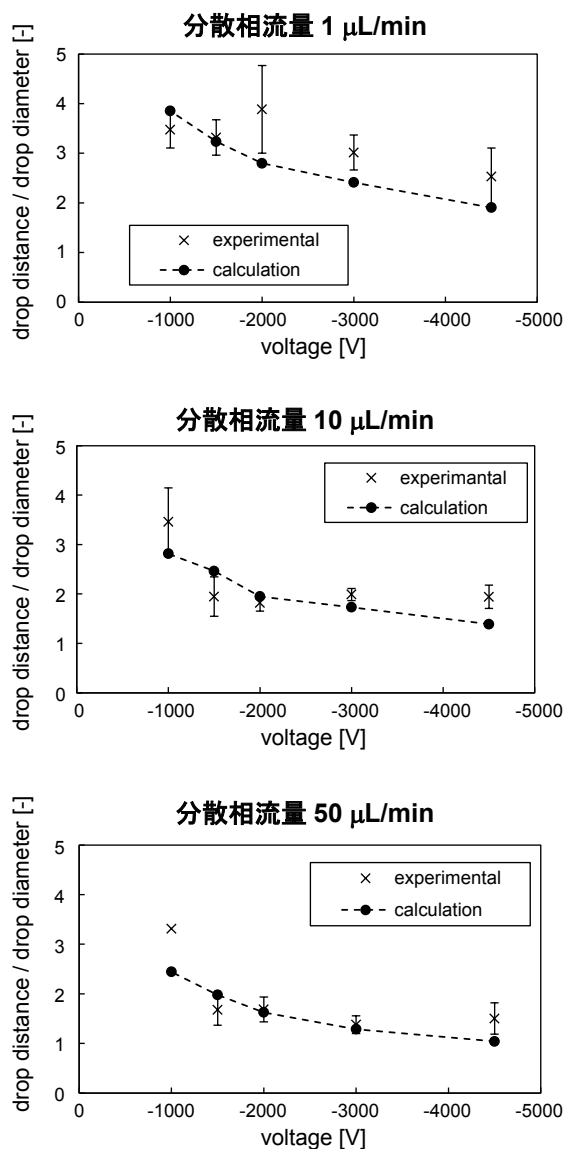


Fig. 3.33 潜像形成電圧を変化させた場合の液滴集積状態の変化. 連続相流量 10 mL/min, 液滴形成電圧 2.5 kV.

潜像形成電圧を-2 kV とし, 分散相流量を 1 $\mu\text{L}/\text{min}$ ~50 $\mu\text{L}/\text{min}$ の範囲で変化させた場合のパターン形成結果を Fig. 3.34 に示す. また, 分散相流量に応じた (液滴間の平均距離) / (液滴直径) の変化を(3.14)の理論値とともにプロットしたのが Fig. 3.35 である. 理論と実測値がよく一致し, また, 分散相流量が多くなるほど, 液滴の集積密度が高くなることがわかる.

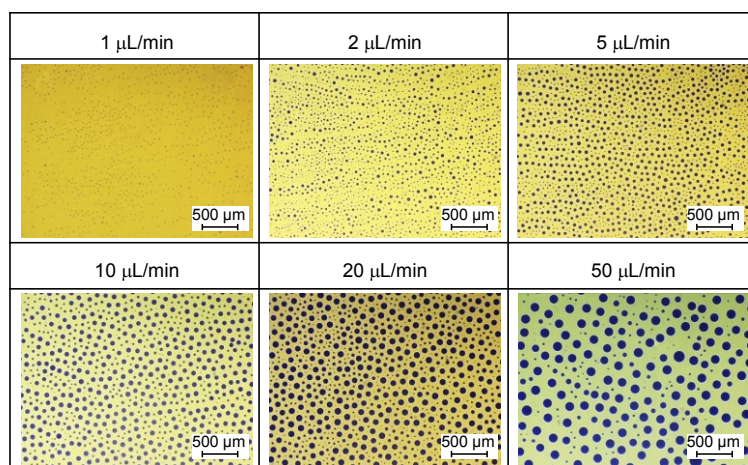


Fig. 3.34 分散相流量を変化させた場合の液滴集積状態の変化の様子。連続相流量 10 mL/min, 液滴形成電圧 2.5 kV, 潜像形成電圧-2 kV.

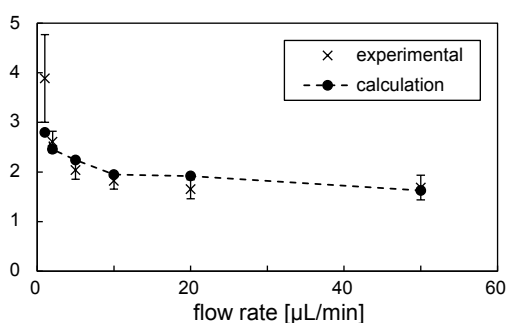


Fig. 3.35 分散相流量を変化させた場合の液滴集積状態の変化。連続相流量 10 mL/min, 液滴形成電圧 2.5 kV, 潜像形成電圧-2 kV.

以上から、分散相流量を変えることで液滴の大きさを変えられ、さらに潜像形成電圧を変えることで、それぞれの大きさの液滴に対して液滴の集積密度を変えられることがわかった。すなわち、潜像形成電圧が大きくなると、液滴の集積密度は高くなった。(液滴間の平均距離) / (液滴直径) は理論計算により求められた値と近い値が得られた。集積密度が高いことを表す(液滴間の平均距離) / (液滴直径) の最小値は、概ね 1.5~2 程度となった。結果をまとめたグラフを Fig. 3.36 に示す。塗り部は第 1 章で述べた、従来例のセンサでの液滴の厚さよりも小さく、かつ、高い振動強度が得られる領域であり、本研究の液滴の集積方法を用いれば、従来よりも早い応答速度でノイズに強いセンサを作製できる可能性を示している。

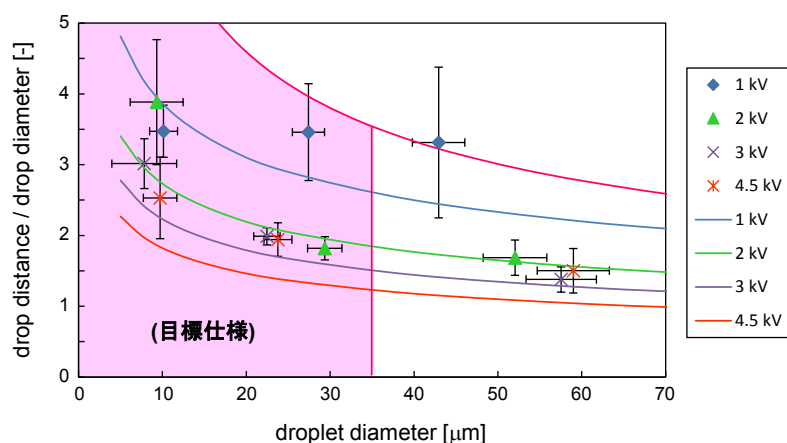


Fig. 3.36 分散相流量と潜像形成電圧を変化させた場合の液滴直径と（液滴間の平均距離） / （液滴直径）の関係. 実線は計算結果，プロットは実験結果を表す. 塗り部は第1章で述べた，従来例のセンサでの液滴の厚さよりも小さく，かつ，高い信号強度が得られる領域. 連続相流量 10 mL/min，液滴形成電圧 2.5 kV.

3.4.4 ラインパターンでの実験結果

まず，幅 500 μm の 1 ラインパターンでのパターンニング実験を行った. その結果を以下に示す.

分散相流量の影響

分散相の流量を変化させた時のパターンニング結果の違いを Fig. 3.37 に示す. 潜像の幅に対する液滴の分布をヒストグラムにまとめたものを Fig. 3.38 に示す. その他の滴化の条件は，滴化帯電電圧 2.5 kV，連続層流量 10 mL/min とした. また，潜像形成のための基板の帯電電圧は -2.5 kV とした. 分散相流量が 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ の時には，液滴の集積パターンがはっきりしているのに対し，分散相の流量が小さくなるに従いパターンがぼやけていくことがわかる. Fig. 2.60, Fig. 2.62 に示したように，分散相流量が小さくなると，液滴が微小化するとともに，液滴あたりの帯電量が小さくなる. 従って，潜像が形成する電界によって作用する静電気が弱くなってしまいうためと考えられる. また，液滴が小さいほど体積当たりの帯電量は大きくなる. 従って，式(3.11)より，飽和時の液滴体積の総和は小さくなってしまい，液滴の集積パターンがはっきりしなくなってしまう原因となると考えられる.

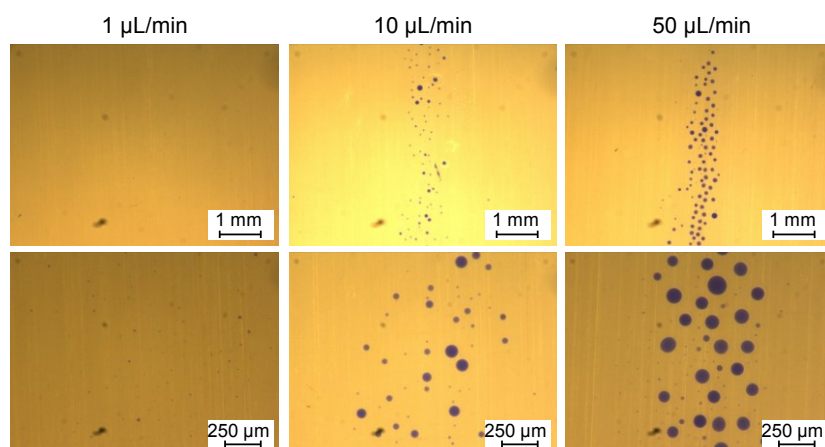
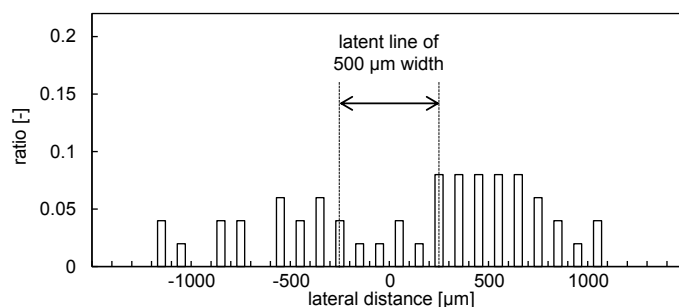
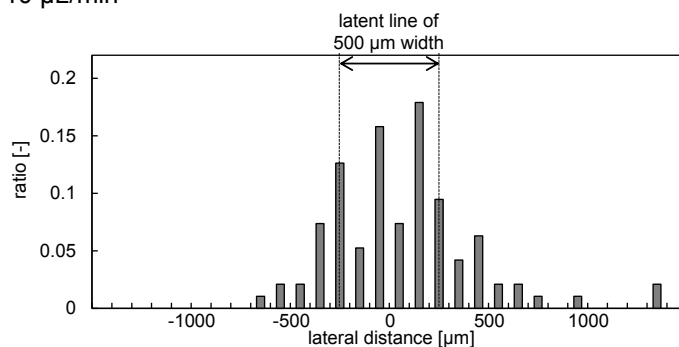


Fig. 3.37 分散相の流量を変えたときのパターン現像状態の変化. 滴化帯電電圧 2.5 kV, 連続層流量 10 mL/min. 潜像形成帯電電圧-2.5 kV.

(a) 1 $\mu\text{L}/\text{min}$



(b) 10 $\mu\text{L}/\text{min}$



(c) 50 $\mu\text{L}/\text{min}$

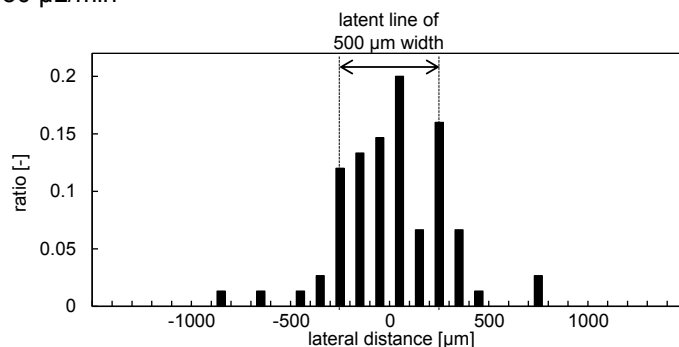


Fig. 3.38 分散相の流量を変えたときの液滴分布のヒストグラム。滴化帯電電圧 2.5 kV，連続層流量 10 mL/min。潜像形成帯電電圧-2.5 kV。

潜像形成電圧の影響

潜像形成のための基板の帯電電圧を変化させた時のパターンニング結果の違いを Fig. 3.39 に示す。潜像の幅に対する液滴の分布をヒストグラムにまとめたものを Fig. 3.40 に示す。滴化の条件は、滴化帯電電圧 2.5 kV，分散相流量 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ ，連続層流量 10 mL/min とした。潜像時の電圧の絶対値を大きくしていくと、液滴の集積パターンが細くはっきりしていくことがわかる。特に、潜像形成電圧が-1 kV の場合には、ほぼ一様に液滴が基板の上に付着してしまっている。

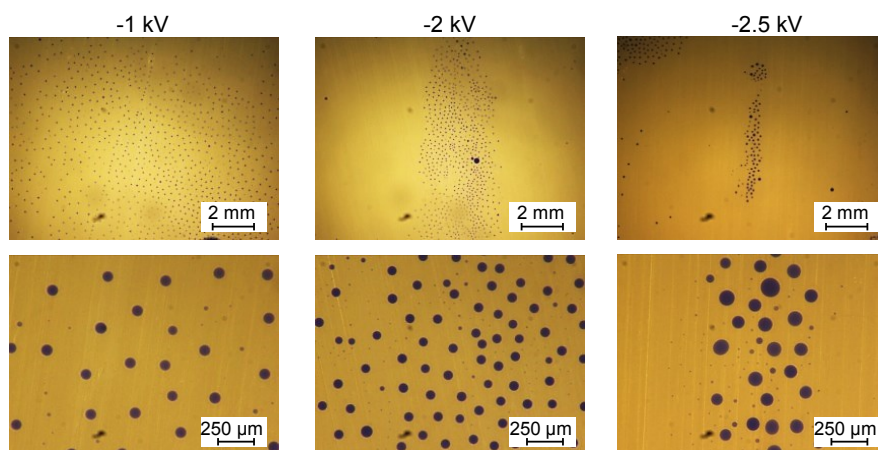


Fig. 3.39 潜像形成電圧を変えた時のパターン現像状態の変化. 滴化帯電電圧 2.5 kV, 分散相流量 50 $\mu\text{L}/\text{min}$, 連続層流量 10 mL/min .

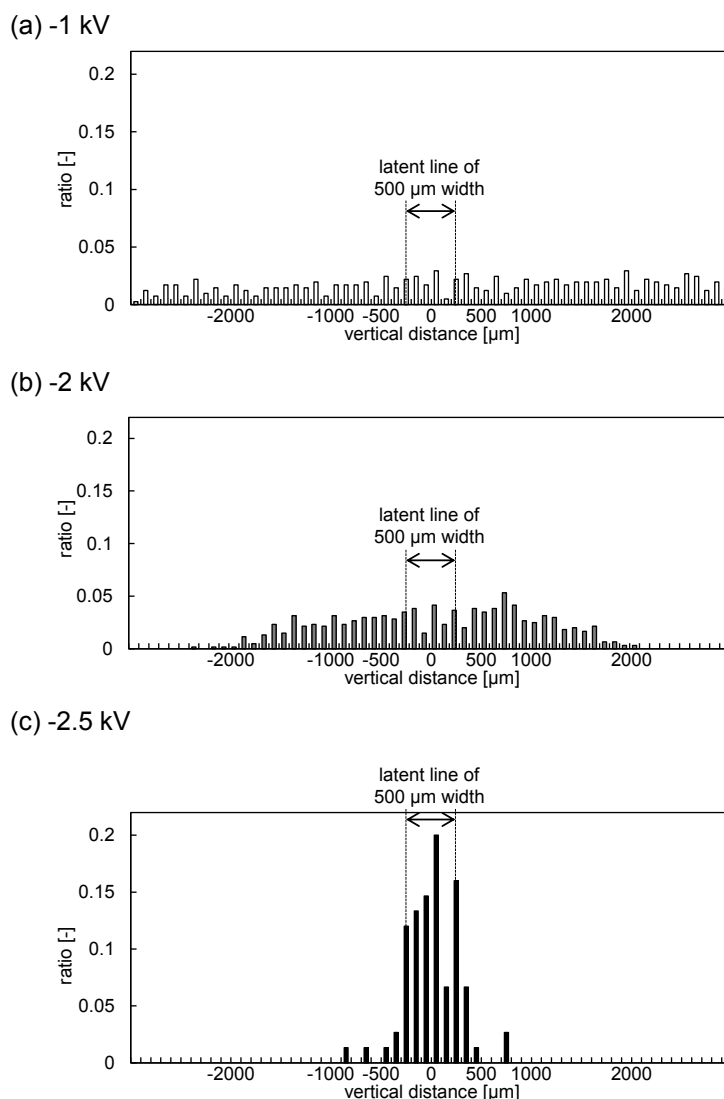


Fig. 3.40 潜像形成電圧を変えた時の液滴分布のヒストグラム. 滴化帯電電圧 2.5 kV, 分散相流量 50 $\mu\text{L}/\text{min}$, 連続層流量 10 mL/min.

同様に、分散相流量を 1 $\mu\text{L}/\text{min}$ とした時の潜像形成のための基板の帯電電圧を変化させた時のパターンニング結果の違いを調べた。結果の様子を Fig. 3.41 に、付着した液滴数を縦軸にとった液滴ヒストグラムを Fig. 3.42 に、各部の液滴数を液滴総数で正規化したヒストグラムを Fig. 3.43 示す。分散相流量 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ で鮮明なパターンが得られた-2.5 kV では、まだパターンがぼやけているが、さらに大きな電圧-4.5 kV を印加することで、鮮明なパターンが得られるようになった。-1.5 kV では、全体の付着量が多いが、非パターン面への付着も多くなっており、潜像による基板全体の反発力が十分ではないと考えられる。一方、-2.5 kV、-3.5 kV では、全体の付着液滴量が非常に少なくなっている。これは、基板の負帯電にが強くなり、基板全体に液滴が付着しにくくなっているためと考えられる。潜像形成電圧-4.5 kV でのパターンニング結果を拡大し

たものを Fig. 3.44 に示す。図中の破線は潜像の幅を示しているが、分散相の流量を少なくしたために液滴が微小になっているが、破線内に液滴が分散配置されていることがわかる。

以上のことから、潜像形成時の基板帯電電圧の絶対値を大きくするほど、潜像の静電気力が強くなり、鮮明なパターンが形成されることが分かった。また、分散相流量を少なくした場合は、液滴が微小化し、液滴あたりの帯電量が小さくなるため、分散相流量が多い場合と比べて、パターンがぼやけてしまった。しかしながら、このような場合でも、潜像形成電圧を大きくすることで、潜像の静電気力を大きくし、液滴を集合しやすくすることができた。

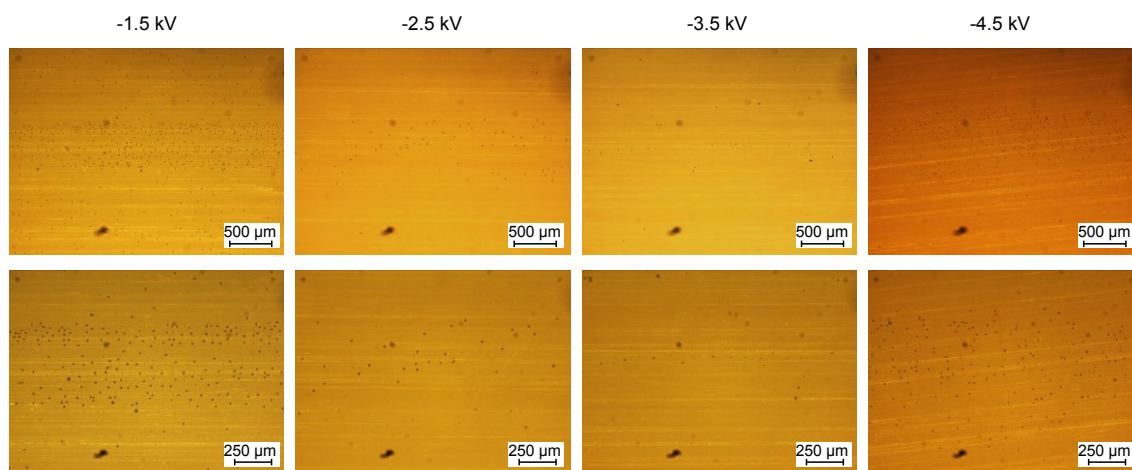


Fig. 3.41 潜像形成電圧を変えた時のパターン現像状態の変化。滴化帯電電圧 2.5 kV，分散相流量 1 $\mu\text{L}/\text{min}$ ，連続層流量 10 mL/min.

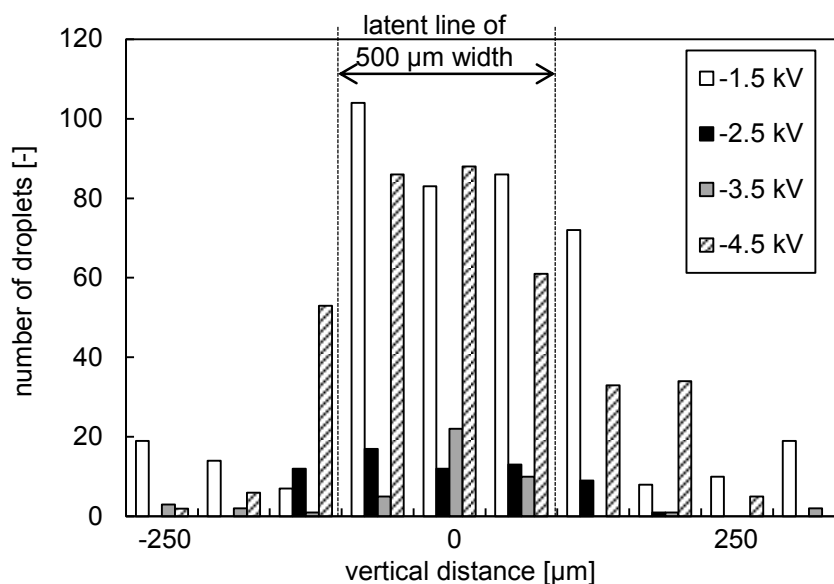


Fig. 3.42 潜像形成電圧を変えた時の液滴分布のヒストグラム（縦軸は液滴の個数）。滴化帯電電圧 2.5 kV，分散相流量上段 1 $\mu\text{L}/\text{min}$ ，連続層流量 10 mL/min.

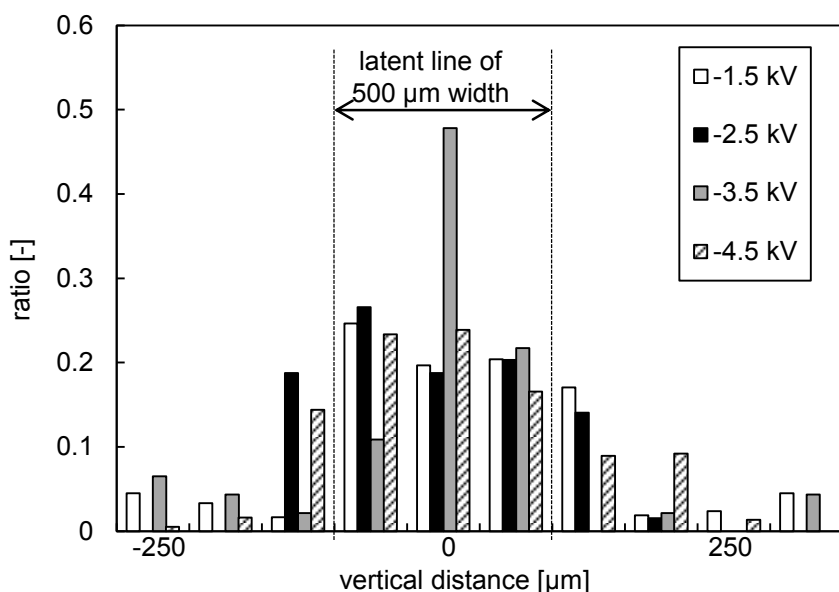


Fig. 3.43 潜像形成電圧を変えた時の液滴分布のヒストグラム（縦軸を液滴総数で正規化した）。滴化帯電電圧 2.5 kV，分散相流量上段 1 $\mu\text{L}/\text{min}$ ，連続層流量 10 mL/min.

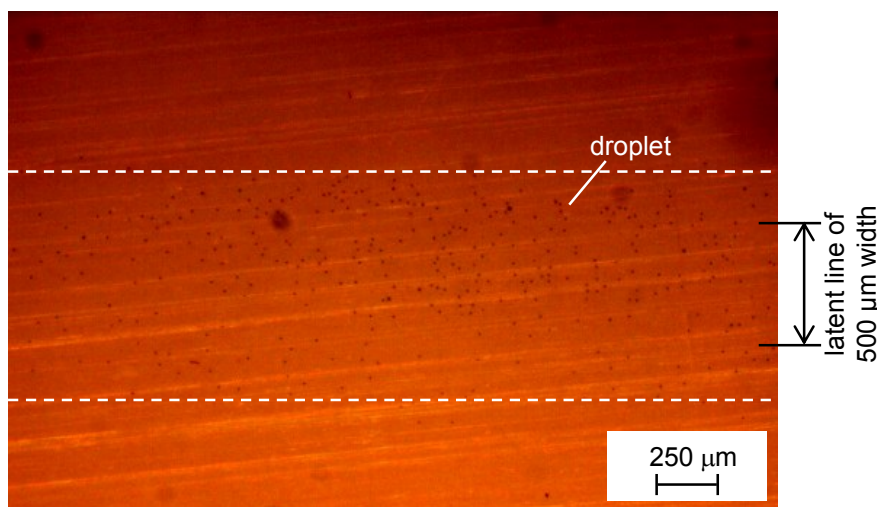


Fig. 3.44 潜像形成電圧-4.5 kV でのパターン形成状態。滴化帯電電圧 2.5 kV，分散相流量 1 $\mu\text{L}/\text{min}$ ，連続層流量 10 mL/min. 破線は潜像ライン幅を表す^[1]。Copyright 2013 IEEE.

正現像と反転現像の組み合わせ

Fig. 3.8 で示したように、型を基板に接触させる際に、型を接地するのではなく、電圧を印加した場合のパターニングを行った。潜像形成時の型への印加電圧を変化させた時のパターニング結果の違いを Fig. 3.45 に示す。また、潜像の幅に対する液滴の分布のヒストグラムにまとめたものを Fig. 3.46 に示す。Fig. 3.8 (a)での基板の初期帯電電圧- V_2 はいずれも、-2.5 kV とした。また、滴化の条件は、滴化帯電電圧 2.5 kV，分散相流量 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ ，連続層流量 10 mL/min とした。

型への印加電圧を 0 kV から高くしていくと、潜像に集合する液滴の量が多くなる半面、Fig. 3.12 のシミュレーション結果でも示唆されているように、現像パターンの幅が広がってしまった。また、型への印加電圧が正の場合に、液滴が合一したとみられる大液滴が見られた。これは、正に帯電した基板表面のパターンエリアに負の液滴が付着し液滴の電荷が中和されてしまい、後続の負の帯電液滴と合体してしまっただけと考えられる。一方、負の電圧を型にかけた場合もパターンが広がってしまった。これは、パターンエリアと非パターンエリアがともに負に帯電しているため、周囲からまわりこむ電界が弱くなってしまっているためと考えられる。以上のことから、潜像形成時の型への印加電圧は低すぎても高すぎても鮮明なパターンが得られず、今回の条件では、-2.5 kV の基板帯電電圧に対して、0~1 kV 程度が適切であると考えられる。

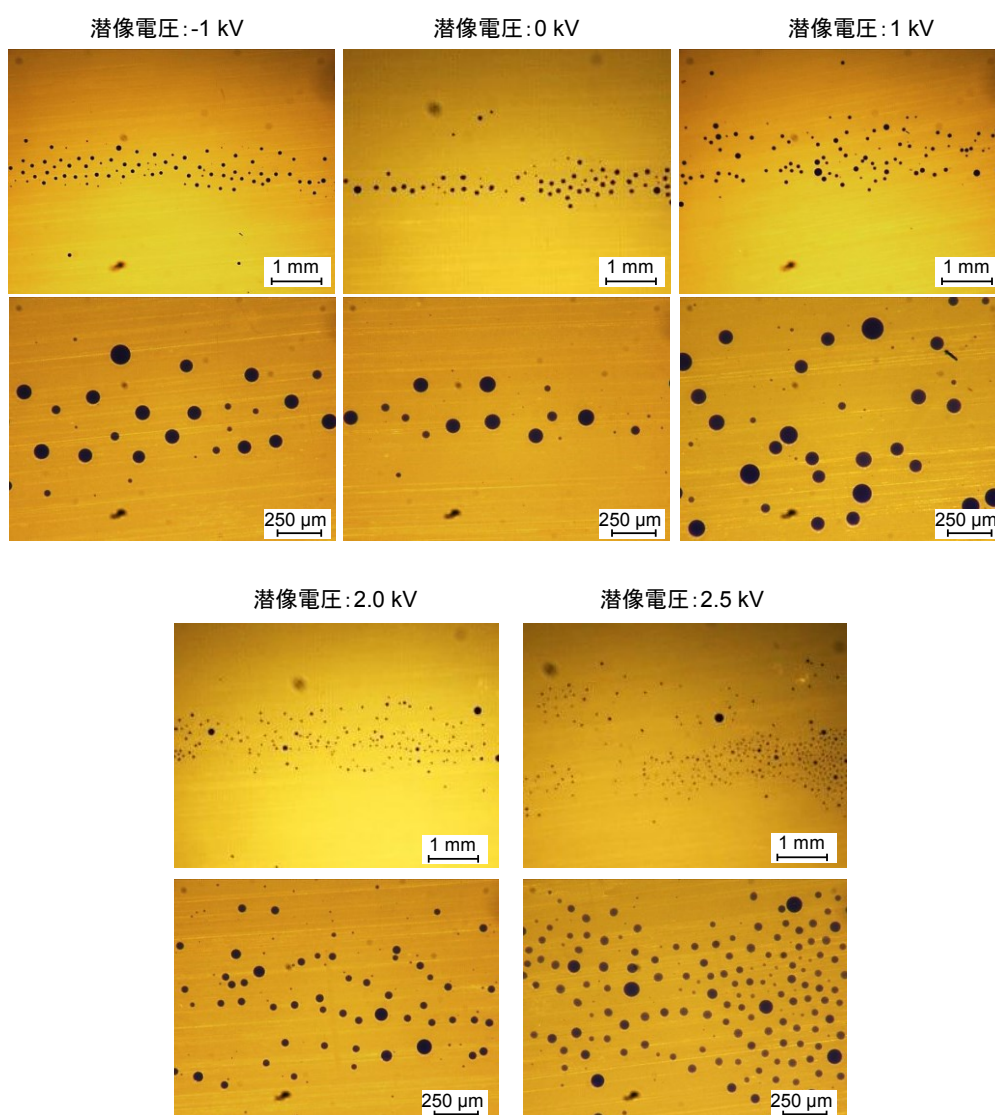


Fig. 3.45 正現像と反転現像の組み合わせでの液滴の集合状態の様子. 滴化帯電電圧 2.5 kV, 分散相流量 50 $\mu\text{L}/\text{min}$, 連続層流量 10 mL/min . 潜像形成のための基板帯電電圧-2.5 kV.

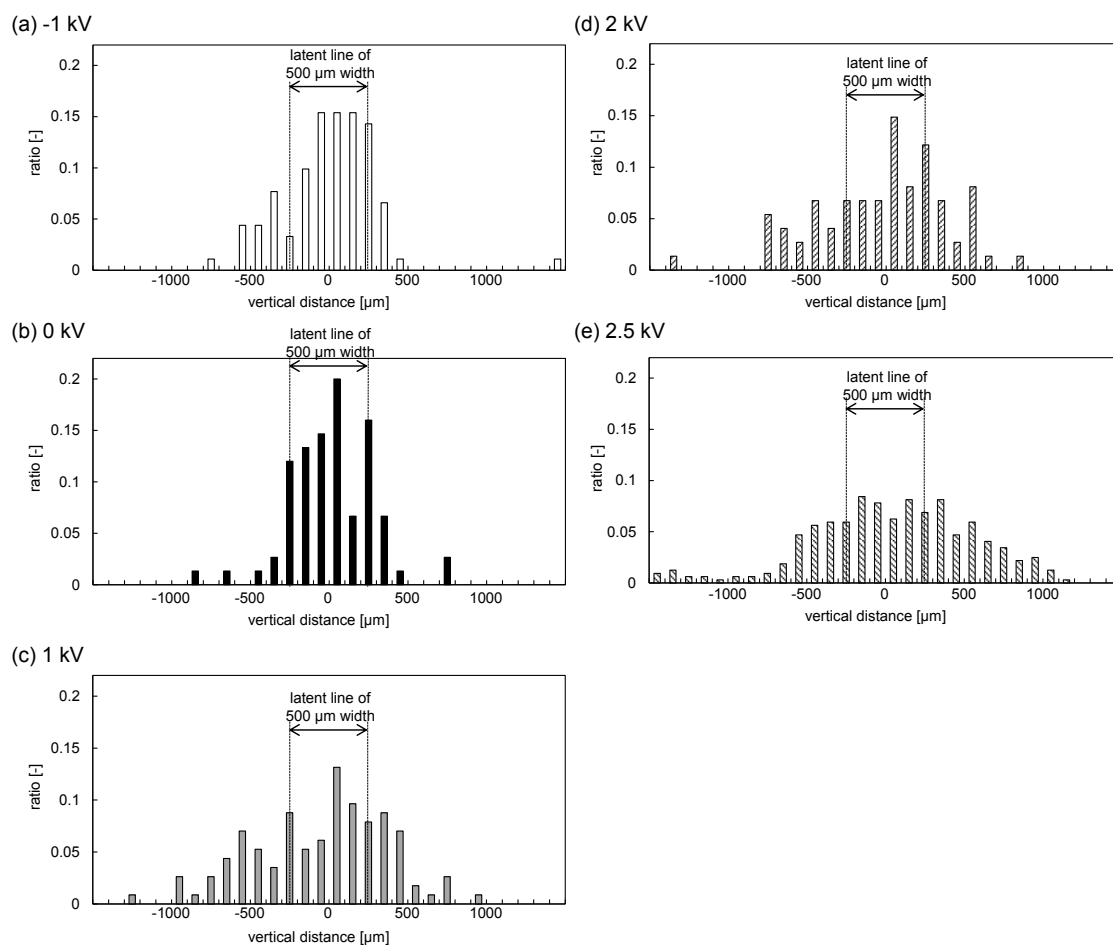


Fig. 3.46 正現像と反転現像の組み合わせでの液滴の集合状態のヒストグラム. 滴化帯電電圧 2.5 kV, 分散相流量 50 $\mu\text{L}/\text{min}$, 連続層流量 10 mL/min. 潜像形成のための基板帯電電圧 -2.5 kV.

現像電極を用いたパターンニング

Fig. 3.13 で示したように, 現像電極を用いた場合のパターンニングを行った. まず, 現像電極上に滴化装置で形成した帯電液滴を付着させた. この際に現像電極は, 一度 Fig. 3.8 の方法を用いて, 全面を -2 kV で帯電させておき, その後, 外縁部を除いて接地した導体と接触させて電荷を逃がすことで, 外縁部に負の帯電エリアを形成した. この方法によって, 現像電極から外側に帯電液滴が逃げていくことを防ぐことができる.

滴化帯電電圧 V_1 を 2.5 kV, 連続層流量を 10 mL/min, 分散相流量を 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ として形成した帯電液滴を現像電極に付着させた様子を Fig. 3.47 に示す. Fig. 2.60 で述べたように直径 70 μm 程度の均一な液滴が形成されている. また, 液滴が帯電しているため, お互いに静電気力により反発し, 合一することがなく, 均等に並んでいることがわかる.

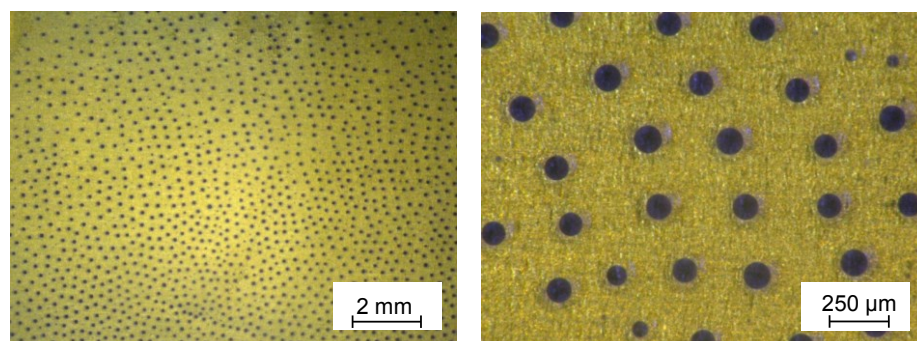


Fig. 3.47 現像電極に付着した帯電液滴の様子. 滴化帯電電圧 2.5 kV, 連続層流量 10 mL/min, 分散相流量 50 μ L/min.

次に、帯電液滴が付着した現像電極を用いて、潜像への液滴集積を試みた。滴化時の分散相流量と現像電極への印加電圧を変化させた時のパターンニング結果の違いを Fig. 3.48 に示す。また、分散相流量を 1 μ L/min, 10 μ L/min, 50 μ L/min での潜像の幅に対する液滴の分布のヒストグラムにまとめたものをそれぞれ、Fig. 3.49, Fig. 3.50, Fig. 3.51 に示す。Fig. 3.13 での基板の初期帯電電圧- V_2 はいずれも、-2.5 kV とし、ベース電極に対する現像電極への印加電圧を 0.5 kV, 0 kV, -1 kV, -1.5 kV とした。一方、また、滴化の条件は、滴化帯電電圧 2.5 kV, 連続層流量 10 mL/min とし、分散相流量を 1 μ L/min, 10 μ L/min, 50 μ L/min と変化させた。

いずれの分散相流量でも現像電極への負の印加電圧を大きくしていくと、潜像に集合する液滴の量が多くなる半面、Fig. 3.16 のシミュレーション結果でも示唆されているように、液滴の集積エリアの幅が広がってしまった。一方、現像電極への負の印加電圧が小さいほど、細く鮮明な液滴の集積状態が得られたが、小さすぎると基板への液滴付着がなくなった。線幅が細くなるのは、Fig. 3.20 のシミュレーション結果からわかるように、潜像が形成する電界が液滴の帯電量に比べて相対的に小さるに従い、(d)のように先行付着液滴による電界からの反発により、後続液滴が付着できなくなるためと考えられる。そして、最終的には、Fig. 3.16 で見られるように基板全体の反発が強くなり液滴が付着できなくなると考えられる。

分散相流量が小さくなるほど、液滴の集積状態を得るのに大きな現像電圧が必要であることがわかる。特に、分散相流量が 1 μ L/min, 現像電圧 0 kV では液滴が潜像を形成したエリアに集積していない。これは、形成される液滴が小さくなると、帯電量が小さくなり、電界による十分な静電気力が働かなくなるためと考えられる。一方、現像電極を大きくしすぎて-1.5 kV とした場合では基板への静電気が強すぎて合一したと考えられる大玉が観察された。

Fig. 3.37 での現像電極を用いない場合に比べ、現像電極の電圧を制御することで、より鮮明な液滴の集積パターンが得られるようになったことがわかる。特に分散相流量が 1 μ L/min の場合では、現像電極を用いないと潜像形成電圧-2.5 kV では潜像のエリアに液滴が集積せず、Fig. 3.44 で示したように-4.5 kV まで高くする必要があったが、現像電極を用いることで、潜像パターンに液滴を集積することができた。

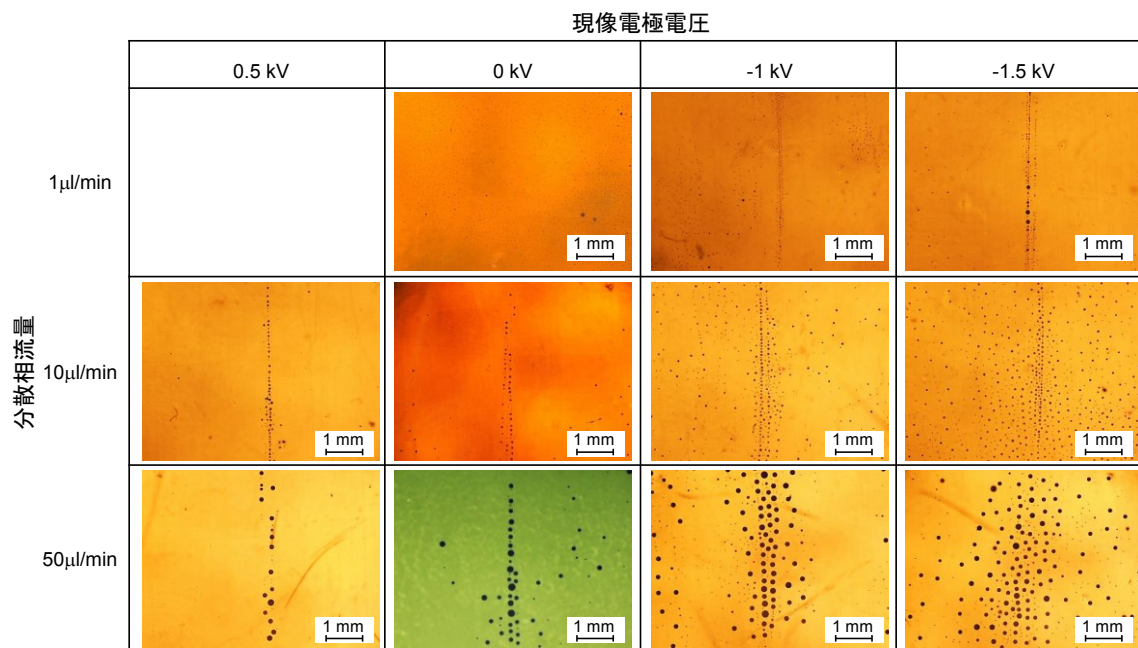


Fig. 3.48 現像電極を用いた場合の液滴の集合状態の様子. 滴化帯電電圧 2.5 kV, 分散相流量 1 $\mu\text{L}/\text{min}$, 10 $\mu\text{L}/\text{min}$, 50 $\mu\text{L}/\text{min}$, 連続層流量 10 mL/min. 潜像形成のための基板帯電電圧 -2.5 kV. 現像電極電圧 0.5 kV, 0 kV, -1 kV, -1.5 kV.

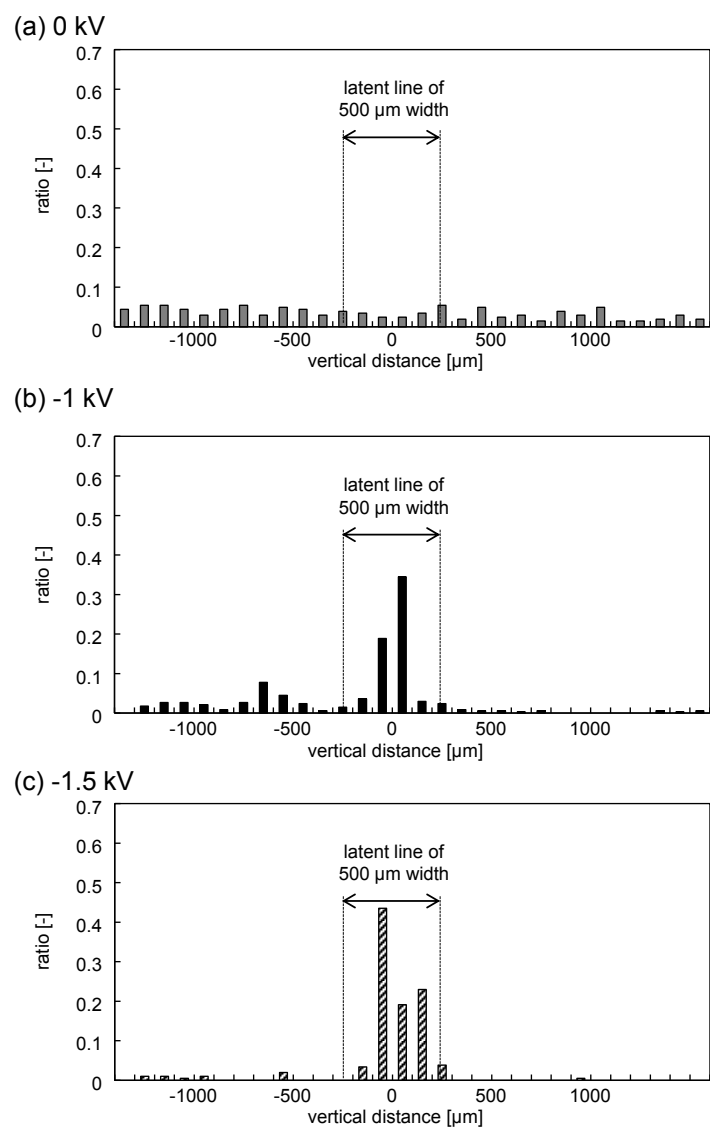


Fig. 3.49 現像電極を用いた場合の液滴の集合状態のヒストグラム。滴化帯電電圧 2.5 kV, 分散相流量 1 $\mu\text{L}/\text{min}$ 連続層流量 10 mL/min . 潜像形成のための基板帯電電圧-2.5 kV. 現像電極電圧 0 kV, -1 kV, -1.5 kV.

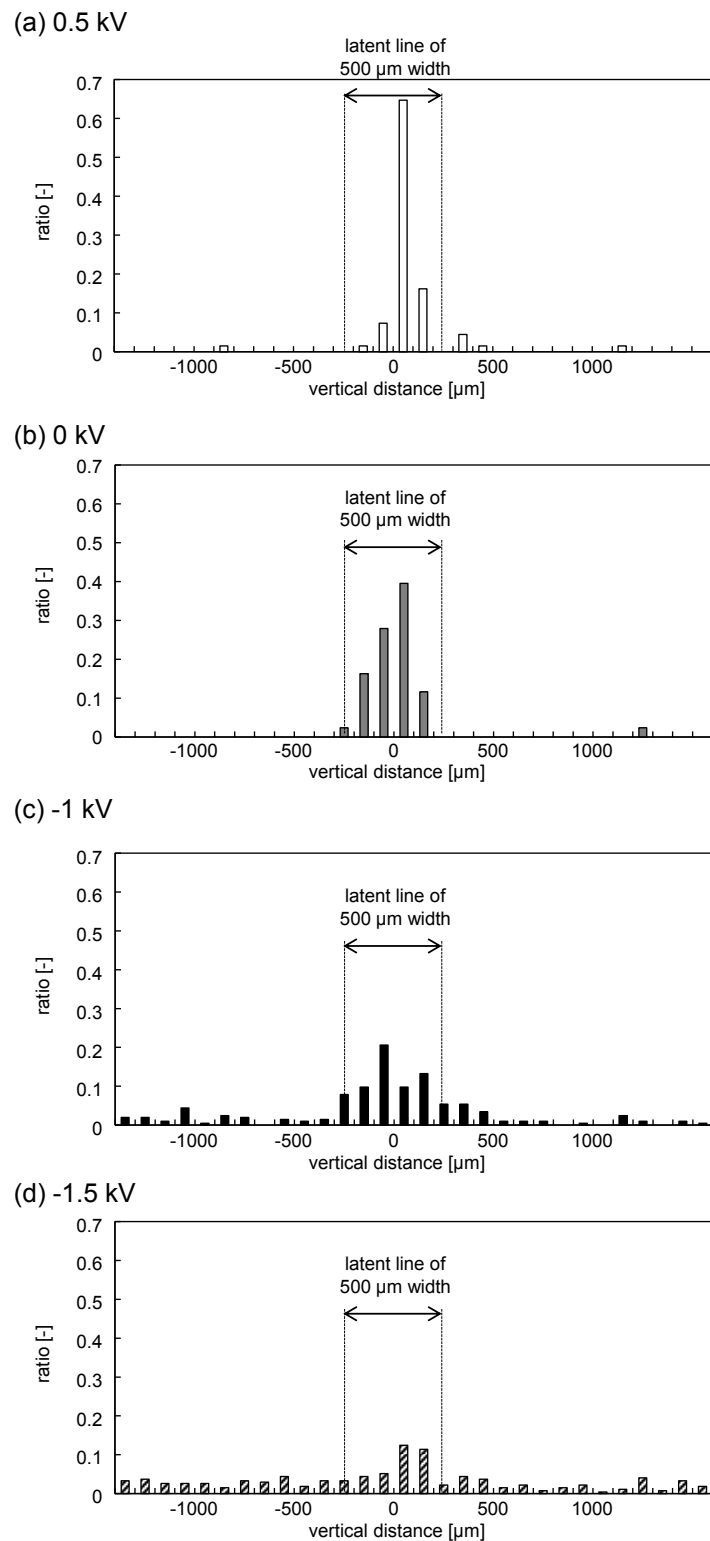


Fig. 3.50 現像電極を用いた場合の液滴の集合状態のヒストグラム。滴化帯電電圧 2.5 kV, 分散相流量 10 $\mu\text{L}/\text{min}$ 連続層流量 10 mL/min. 潜像形成のための基板帯電電圧-2.5 kV. 現像電極電圧 0.5 kV, 0 kV, -1 kV, -1.5 kV.

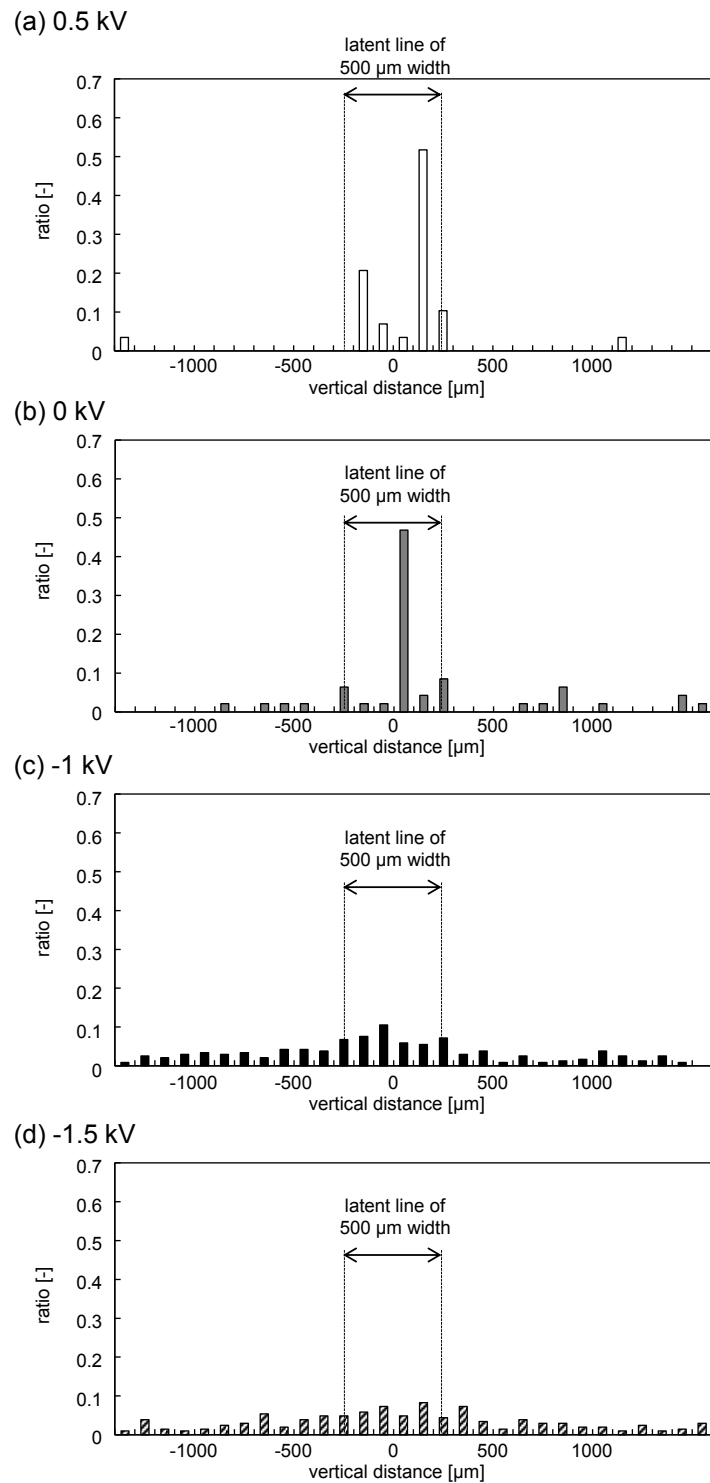


Fig. 3.51 現像電極を用いた場合の液滴の集合状態のヒストグラム。滴化帯電電圧 2.5 kV, 分散相流量 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ 連続層流量 10 mL/min . 潜像形成のための基板帯電電圧-2.5 kV. 現像電極電圧 0.5 kV, 0 kV, -1 kV, -1.5 kV.

現像電極の有無による液滴の集積状態の違いを比較すると Fig. 3.52 のようになった。液滴帯電電圧-2.5 kV, 分散相流量 1 $\mu\text{L}/\text{min}$, 10 $\mu\text{L}/\text{min}$, 50 $\mu\text{L}/\text{min}$, 連続層流量 10 mL/min とした。また, 潜像形成のための基板帯電電圧を-2.5 kV とした。現像電極を設置した場合には, 各分散相流量でのベース電極に対する現像電極電圧をもっとも細い線幅が得られた-1.5 kV, 0.5 kV, 0.5 kV とした。現像電極を用い, 電圧を適切に調整することにより, 現像電極を用いない場合よりもシャープな液滴の集積パターンが得られることがわかる。

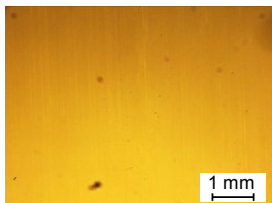
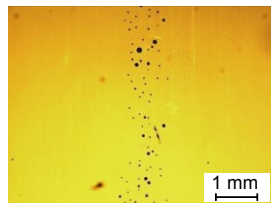
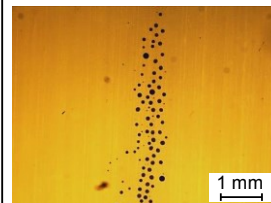
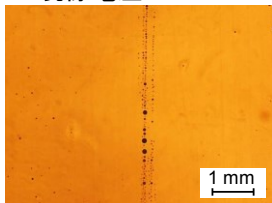
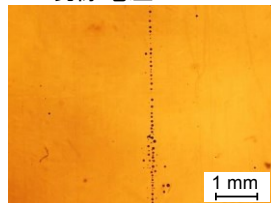
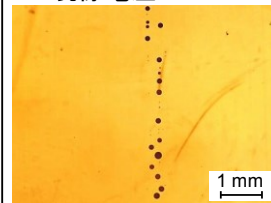
	分散相流量		
	1 $\mu\text{L}/\text{min}$	10 $\mu\text{L}/\text{min}$	50 $\mu\text{L}/\text{min}$
現像電極なし			
現像電極あり	現像電圧:-1.5 kV 	現像電圧:0.5 kV 	現像電圧:0.5 kV 

Fig. 3.52 現像電極の有無による液滴の集積状態の変化。上段現像電極なし, 下段現像電極あり。液滴帯電電圧-2.5 kV, 分散相流量 1 $\mu\text{L}/\text{min}$, 10 $\mu\text{L}/\text{min}$, 50 $\mu\text{L}/\text{min}$, 連続層流量 10 mL/min。潜像形成のための基板帯電電圧-2.5 kV。現像電極電圧-1.5 kV, 0.5 kV。

Fig. 3.44 の場合と同様に, 分散相流量が 1 $\mu\text{L}/\text{min}$ の場合に潜像形成電圧を-4.5 kV にまで高めた場合の集積状態を Fig. 3.53 に示す。ベース電極に対する現像電極の電圧は 0 kV とした。

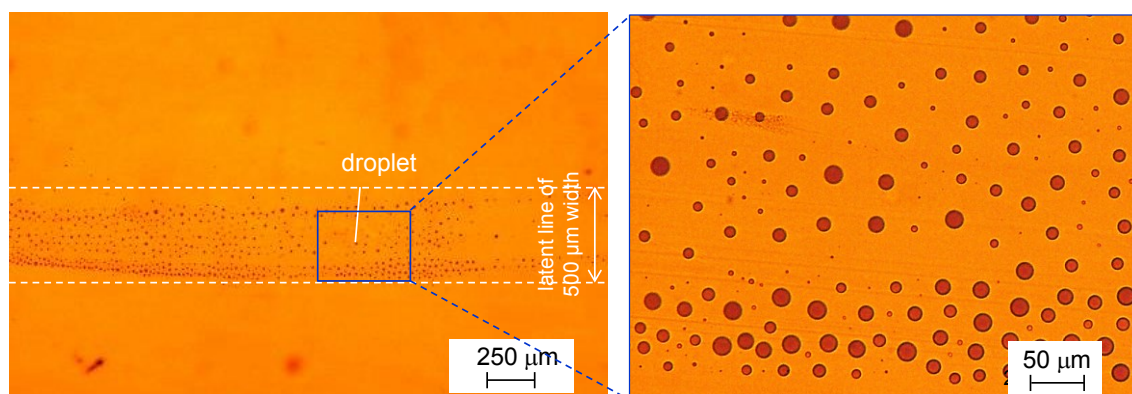


Fig. 3.53 潜像形成電圧-4.5 kV でのライン潜像上の液滴集積状態。滴化帯電電圧 2.5 kV, 分散相流量 1 $\mu\text{L}/\text{min}$, 連続層流量 10 mL/min。破線は潜像ライン幅を表す。

Fig. 3.44 の現像電極を用いなかった場合との集積状態をヒストグラムで比較した。縦軸を液滴個数とした場合のヒストグラムを Fig. 3.54 に、液滴総数で割って正規化した場合のヒストグラムを Fig. 3.55 に示す。現像電極を用いることによって、液滴の集積ラインが細くシャープに形成されているとともに、ライン内での液滴の数が増えていることがわかる。

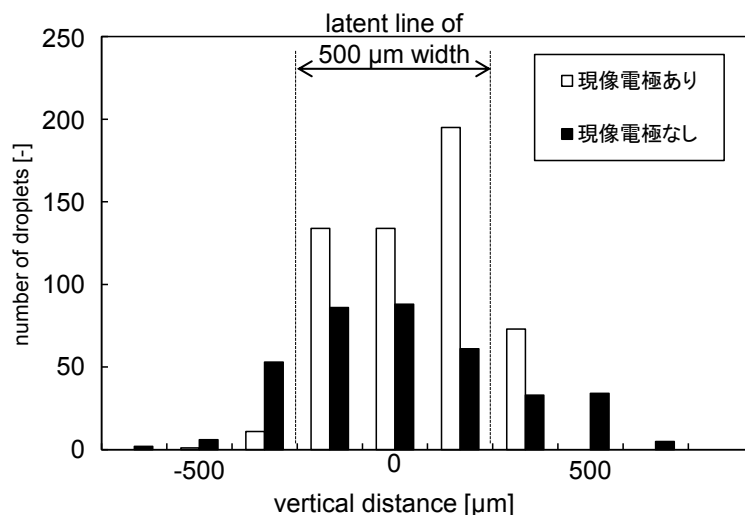


Fig. 3.54 現像電極の有無によるの液滴分布のヒストグラムの比較（縦軸は液滴の個数）。潜像形成電圧-4.5 kV, 滴化帯電電圧 2.5 kV, 分散相流量上段 1 μL/min, 連続層流量 10 mL/min.

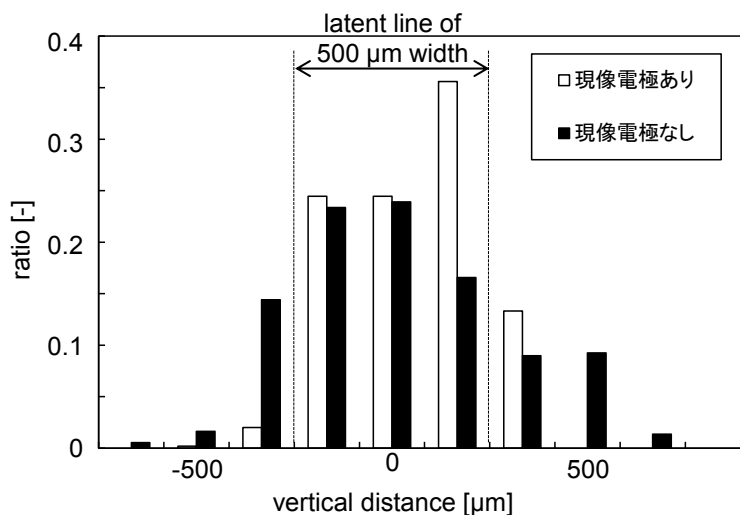


Fig. 3.55 現像電極の有無によるの液滴分布のヒストグラムの比較（縦軸を液滴総数で割って正規化した）。潜像形成電圧-4.5 kV, 滴化帯電電圧 2.5 kV, 分散相流量上段 1 μL/min, 連続層流量 10 mL/min.

さらに, Fig. 3.53 右画像でのライン形成部内の集積密度を評価するため, (液滴間の平均距離) / (液滴直径) を計算すると, Fig. 3.44 の現像電極を使用していない場合には 9.9 であったのに対し, 現像電極を用いると 2.9 となっており, より密な集積状態が得られていることがわかった. Fig. 3.16 のシミュレーション結果で潜像ライン中央部の電界強さは, 現像電極電圧が 0 kV の場合, 現像電極を用いない場合に比べ, 0.46 倍となっていた. そこで, シミュレーションで得られた電界強さをもとに, 3.4.3 での計算と同様に, 式(3.14)を用いて, 理論的な (液滴間の平均距離) / (液滴直径) を算出したところ, 3.0 となった. 従って, 現像電極を用いると液滴を基板に近づけられ, 潜像ライン内で理論値に近い集積状態が得られていることがわかる. また, この集積密度は, 10 mm 角の広いエリアで得られた Fig. 3.32, Fig. 3.33 の結果と同等となっている.

3.4.5 ストライプパターン

幅 400 μm ライン&スペースでのパターン形成を試みた. 分散相の流量を変化させた時の, パターンニング結果を Fig. 3.56 に示す. また, 液滴の分布を示すヒストグラムを Fig. 3.57 に示す. その他の滴化条件は帯電電圧 2.5 kV, 連続層流量 10 mL/min とした. また, 潜像形成のための基板の帯電電圧は, いずれも -2.5 kV とした. 分散相流量が 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ の時には, パターンがはっきりしているのに対し, 分散相の流量が少ないと, パターンがぼやけていくことがわかる. Fig. 2.60, Fig. 2.62 に示したように, 分散相流量が小さくなると, 液滴が微小化するとともに, 液滴あたりの帯電量が小さくなる. 従って, Fig. 3.37 での幅 500 μm の 1 ラインパターンの時と同様, 潜像が形成する電界によって作用する静電気力が弱くなってしまうためと考えられる.

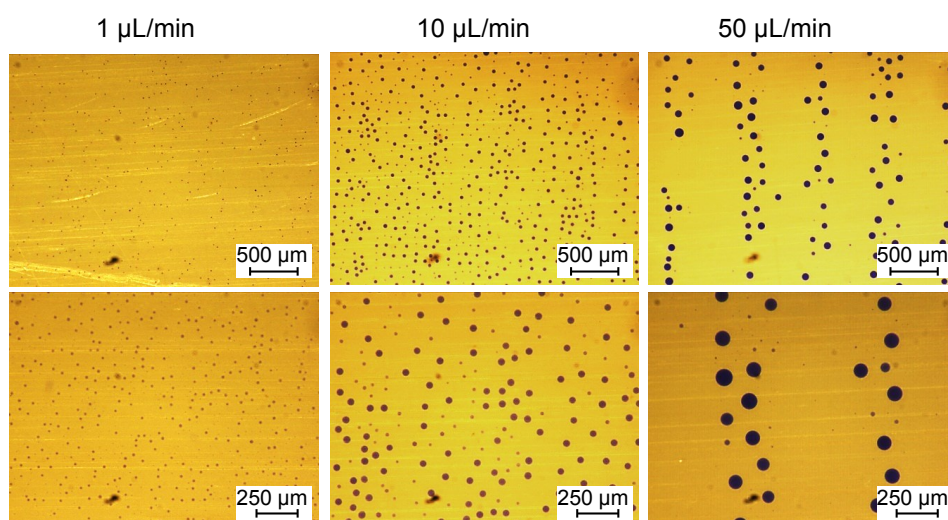


Fig. 3.56 分散相流量を変化させた場合の幅 400 μm ライン&スペースでのパターン形成. 滴化帯電電圧 2.5 kV, 連続層流量 10 mL/min. 潜像形成帯電電圧 -2.5 kV.

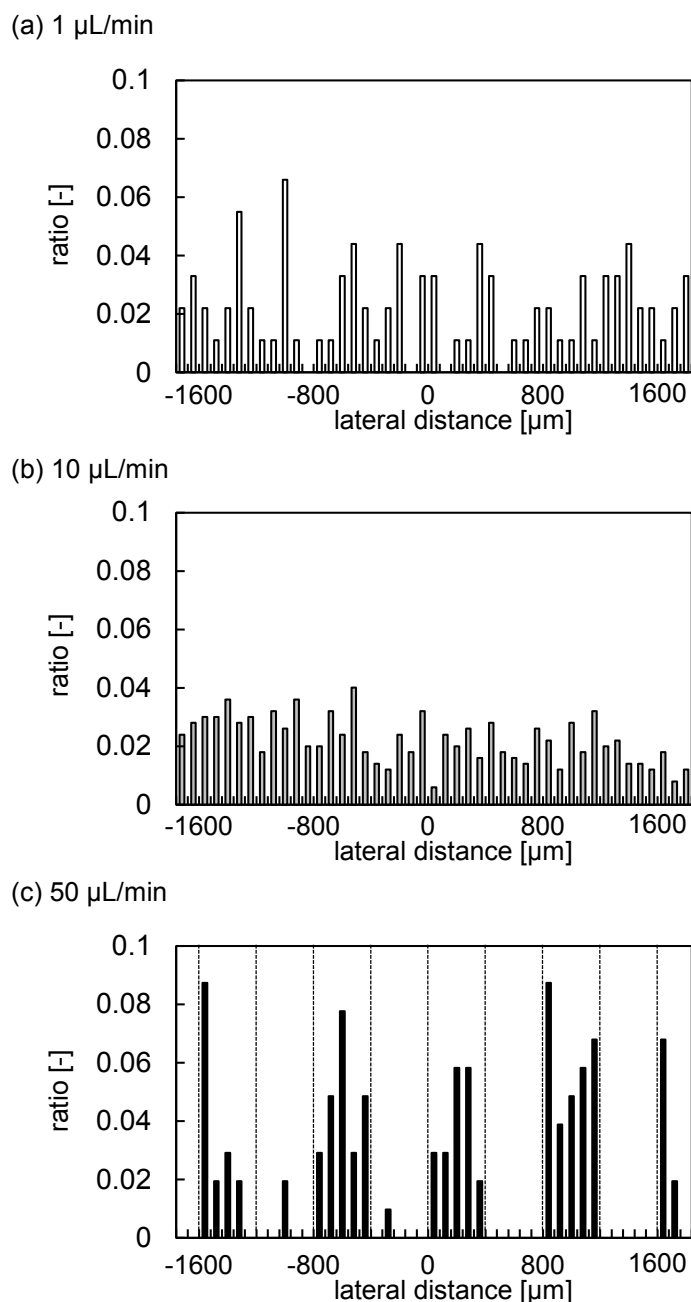


Fig. 3.57 分散相流量を変化させた場合の幅 400 μm ライン&スペースでのパターンヒストグラム. 分散相流量(a) 1 $\mu\text{L}/\text{min}$, (b) 10 $\mu\text{L}/\text{min}$, (c) 50 $\mu\text{L}/\text{min}$. 滴化帯電電圧 2.5 kV, 連続層流量 10 mL/min. 潜像形成帯電電圧-2.5 kV.

そこで、分散相流量 10 $\mu\text{L}/\text{min}$ において、潜像形成のための基板の帯電電圧を-3 kV に大きくした場合のパターンニング結果を Fig. 3.58 に示す. 基板帯電電圧を高くすることで、潜像の電界が強まり、よりはっきりとしたパターンが得られるようになった.

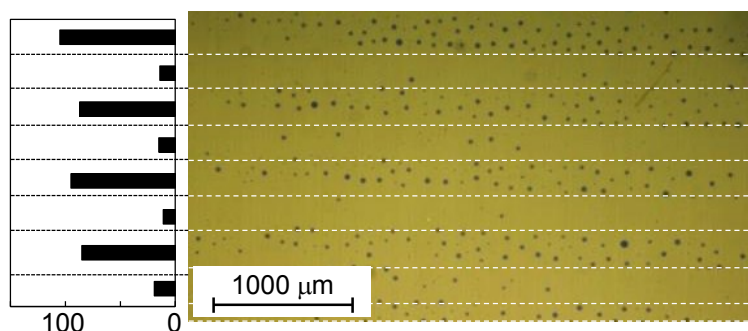


Fig. 3.58 分散相流量 $10 \mu\text{L}/\text{min}$, 潜像形成帯電電圧 -3 kV での幅 $400 \mu\text{m}$ ライン&スペースでのパターン形成. 滴化帯電電圧 2.5 kV , 連続層流量 $10 \text{ mL}/\text{min}$ ^[2]. Copyright 2014 Elsevier.

さらに分散相流量を $1 \mu\text{L}/\text{min}$ に小さくした際に、基板の帯電電圧を -4 kV にまで高くし、パターンニングを行った結果、Fig. 3.59(a)に示すように、全面に密に液滴が付着してしまった。一方、型が基板に接触した箇所を帯電させることを狙い、基板の帯電電圧を 0 kV 、型の帯電電圧を -4 kV とすると、Fig. 3.59(b)に示すように、基板にほとんど液滴が付着しない結果となった。これは、基板のパターンの電圧を高くしすぎたため、空気中での絶縁破壊電圧 ($3 \text{ kV}/\text{mm}$) を超えてしまい、潜像パターンが形成できなくなってしまったためと考えられる。さらに、基板表面での沿面放電によりさらに絶縁耐圧は低くなっている可能性がある。そこで、より絶縁破壊電圧が高いフッ素コート中で Fig. 3.11(b)の型への接触工程を行うことにした。フッ素コートの絶縁破壊電圧は $17 \text{ kV}/\text{mm}$ である。基板の帯電電圧を -4 kV とした時の結果を Fig. 3.59(c)に示す。分散相流量 $1 \mu\text{L}/\text{min}$ での微小液滴に対しても、パターンニングされていることがわかる。特に型のエッジ部分（図中矢印で示された箇所）に液滴が多く集合している。これは Fig. 3.23 のシミュレーション結果でも示されているように、パターン端部での電界が強くなるためであると考えられる（エッジ効果）。

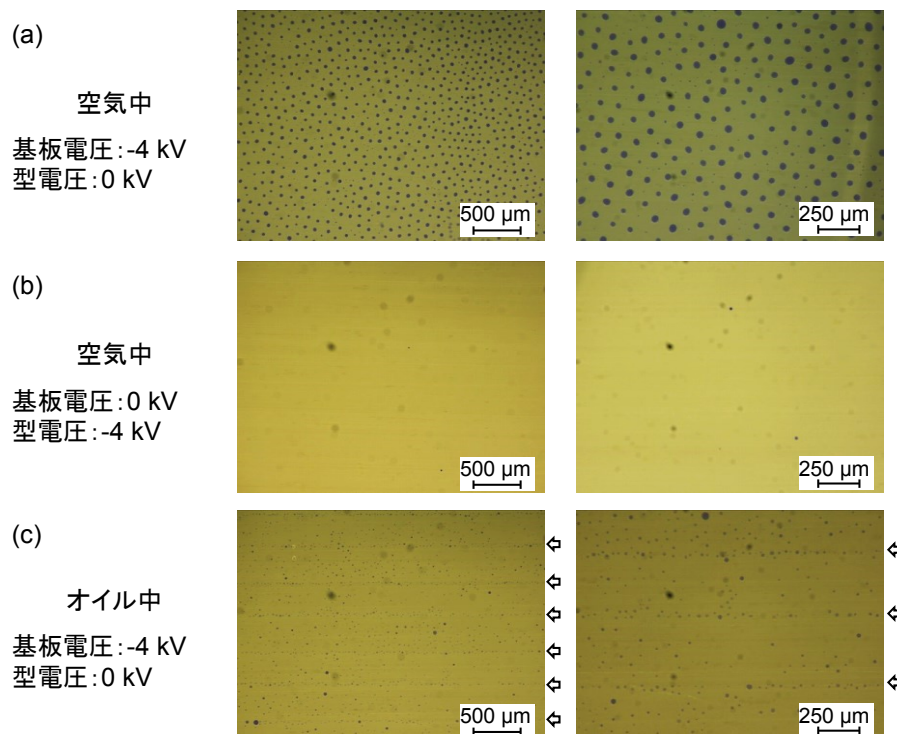


Fig. 3.59 空気中とフロリナート中での潜像形成の違い。いずれも滴化帯電電圧 2.5 kV，分散相流量 1 $\mu\text{L}/\text{min}$ ，連続層流量 10 mL/min 。

3.5 本章のまとめ

基板に静電気による潜像を形成しておくことで，第2章で得られた帯電液滴を数百 μm 幅の静電潜像のエリア内に分散配置できることを示した。液滴の集積密度は，潜像の形成電圧を大きくするほど高くできることがわかった。10 mm 角の広いエリアにおいて潜像形成電圧を制御することで，(液滴間の平均距離) / (液滴直径) を 1.5~3 程度で制御できた。ただし，潜像形成電圧が大きすぎると隣接する液滴で合が発生してしまい，液滴間距離は，液滴直径の2倍程度までしか縮められなかった。

ライン状の潜像を形成すると，ライン幅と同程度の距離にまで引力が働いていることをシミュレーションにより示した。潜像の形成方法として，反転現像を用いると，パターン形成後の液滴の合を防ぐことができることがわかった。配列させる液滴のサイズが小さくなるほど，液滴の集積にはより大きな電圧による潜像形成が必要であることがわかった。例えば，500 μm 幅のラインパターンを形成するのに，直径 74 μm の帯電液滴に対しては-2.5 kV 程度の潜像形成電圧が必要なのに対し，直径 5.7 μm の帯電液滴に対しては-4.5 kV の潜像形成電圧が必要であった。400 μm 幅のライン&スペースパターンに対しても同様の結果が得られ，液滴が小さくなるほど帯電量が小さくなるため，パターン形成により大きな電界が必要であると考えられる。また，液滴を集積させるエリアを幅 500 μm まで狭めると，広いエリアでの結果に比べ集積密度が低下するこ

とがわかった。エリアが小さくなると、遠くまで静電気が及びにくくなるためと考えられる。

一方、反転現象に加えて、液滴を集積させたい箇所を帯電させておく正現像を用いると、液滴はより集積しやすくなるが、集積後の液滴の合一やパターンが広がってしまう現象が見られた。

そこで、液滴をあらかじめ、導体上に絶縁層を有する現像電極上に付着させておき、現像電極と潜像を形成した基板を対向させる現像電極法を試みた。この方法では、液滴を潜像付近にまで近づけられる上、現像時に電極に電圧を印加することで電界を制御し、コントラストや集積電界を調整できることがシミュレーションによりわかった。すなわち、潜像形成時の帯電電圧を大きくするとコントラストが上がり、現像電極の負の電圧を高くすると、基板に向かう電界が強くなる。実験により、現像電圧を調整することで、現像電極がない場合に比べ、よりシャープな液滴集積像が得られる上、数 μm の微小液滴に対しても、より低い電圧で微小液滴を集積させることを示した。例えば、現像電極がない場合に直径 $5.7 \mu\text{m}$ の帯電液滴に対しては -4.5 kV の潜像形成電圧が必要であったのに対し、現像電極に電圧を -1.5 kV 印加することで、潜像形成電圧を -2.5 kV としても液滴を集積させることができた。また、同じ潜像形成電圧 -4.5 kV では、現像電極を使用すると現像電極がない場合に比べ、液滴の集積ラインがよりシャープになるとともに、ライン内でより密な集積状態が得られることがわかった。液滴の集積程度を表す(液滴間の平均距離) / (液滴直径) は理論計算とほぼ一致し、現像電極により液滴を集積エリアに近づけられた効果であると考えられる。

第4章 導体配線を用いたパターンニング

4.1 電界形成用電極を用いたパターンニング

第3章では、絶縁基板上への接触帯電を利用した潜像形成によるパターンニングを試みた。静電潜像の形成方法として上記の方法以外に、導体の電極を予め形成しておき電極に電圧を印加することにより静電界を形成することが考えられる。たとえば、第1章のFig. 1.1でも述べたように、機能性液体からなる液滴を形成し、その電気的特性の変化を測定することでセンサとして使用するような場合、回路基板上への静電界の形成を行う必要がある。このような場合、第3章のような潜像形成方法ではなく、基板上に予め電界形成用の電極パターンを作製しておき、配線が形成する電界を利用して液滴の集積を行うのが有用であると考えられる。このとき、必ずしもこの電界形成用電極からセンサを取り出す必要はなく、別にセンサ信号取り出し用の配線を設けてもよい。本章では、このようなセンサへの応用に向け、電界形成用の電極からの電界を利用して液滴をパターンニングすることを考える。

Fig. 4.1は、電極への電圧印加を静電潜像形成に利用する場合のパターンニング装置の構成である。厚さ $85\ \mu\text{m}$ のポリイミドシート基板上に、厚さ $35\ \mu\text{m}$ の銅で電極パターンが形成され、さらにその上にフォトリソレジストからなる厚さ $100\ \mu\text{m}$ の絶縁層パターンが形成されている。液滴集積部の電極のパターンは等ピッチの直線パターンとした。また、基板の裏面には液滴パターンニング時にグラウンドとして使用する厚さ $125\ \mu\text{m}$ のアルミシート（下地電極）が貼られ、さらにその表面に撥水性絶縁体である厚さ $90\ \mu\text{m}$ のPTFE（polytetrafluoroethylene）シートが貼られている。表面の電極部に印加する電圧を V_5 とする。

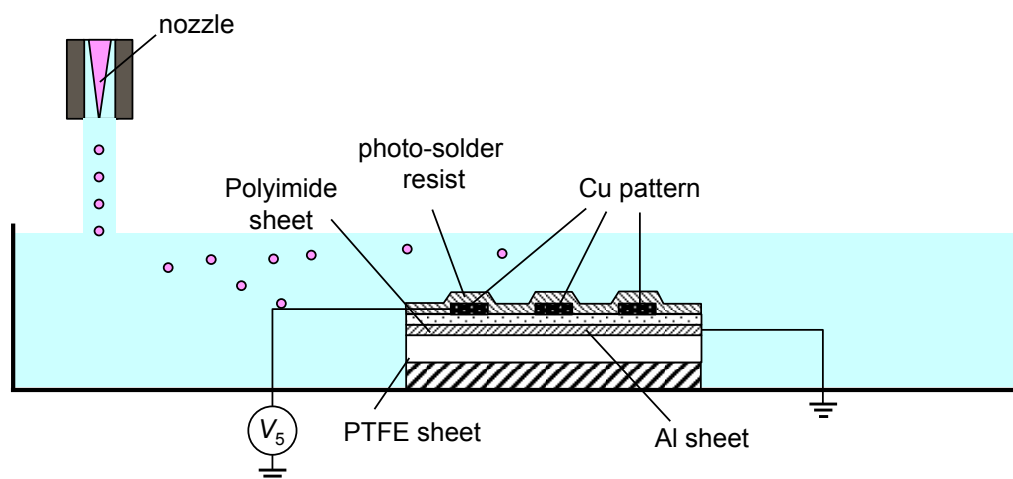


Fig. 4.1 電界形成用電極への電圧印加による電界を用いた液滴パターンニング装置の構成。

しかしながら、上記の方法では、後のシミュレーションで示すように、電極幅が狭くなると電

界が遠くまで働きにくくなるため、液滴の利用効率が下がるという課題がある。そこで、本章では Fig. 4.2 に示すように現像電極を用いた場合のパターンニングを試みる。まず、(1)に示すように液滴を絶縁シート（PTFE 製）を表面に貼った導体（アルミあるいは ITO）上に滴化した帯電液滴を付着させる。次に、液滴を付着させた基板の導体を現像電極として液滴を集積したい基板に対向させ、電圧を印加することで、静電力により現像電極に付着している液滴をパターン部に集積させる(2)。尚、(1)、(2)は全て溶媒中で行う。このように現像電極を使用することで、予め液滴を回路基板の近くに配置することができる、現像電極から回路基板へ向かう電界が発生しより遠くから電界を働かせることができるという効果が期待できる。

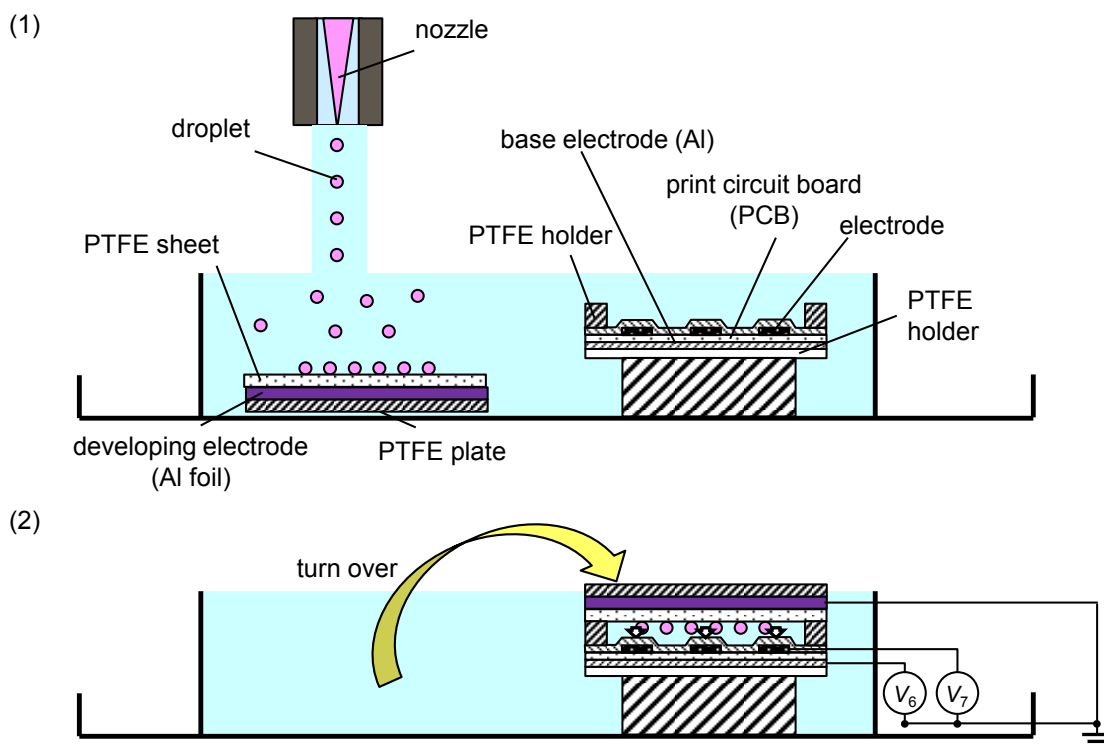


Fig. 4.2 現像電極を用いた場合のパターンニング方法。

4.2 電界シミュレーション

配線の周囲に形成される電界の様子をシミュレーションした。シミュレーションには電界解析ソフトウェア ELFIN（エルフ社）を用いた。溶媒および基板上の絶縁フィルムの誘電率は同一であるとした。3.3 での誘電体上の静電帯電パターンと異なり、導体からなる電極部分には導体要素を用いた。

4.2.1 現像電極がない場合の電界

線幅の影響

まず、1本のライン配線が作る電界をシミュレーションした。モデルを Fig. 4.3 に示す。計算

領域を XY 平面方向に $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ とし、配線パターンを Y 軸方向に延びる 1 ラインとした。下地電極上の絶縁層（ポリイミドフィルム）の厚さを $85\ \mu\text{m}$ とした。下地電極と電極形成用電極との間に電圧を印加し、形成される電界を計算した。

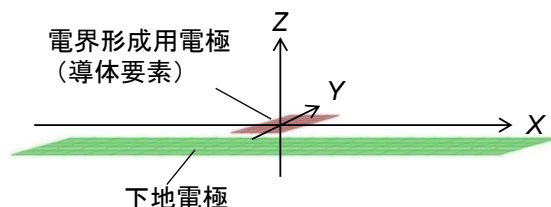


Fig. 4.3 1 ライン電極の計算モデル（電極幅 $200\ \mu\text{m}$ のとき）。対抗電極のギャップなし。

電極幅を変えた場合の電界の様子をシミュレーションした。電極線への印加電圧を 1 kV とした時の結果を Fig. 4.4 の(a) $100\ \mu\text{m}$, (b) $200\ \mu\text{m}$, (c) $300\ \mu\text{m}$, (d) $400\ \mu\text{m}$, (b) $500\ \mu\text{m}$ に示す。また、電極中心上 (Z 軸上) の電界強さの変化をグラフにしたものを Fig. 4.5 に示す。電極幅が狭いほど、電極近傍での電界が強くなる一方、電極幅が広がるほど、遠くまで電界が及ぶことがわかる。

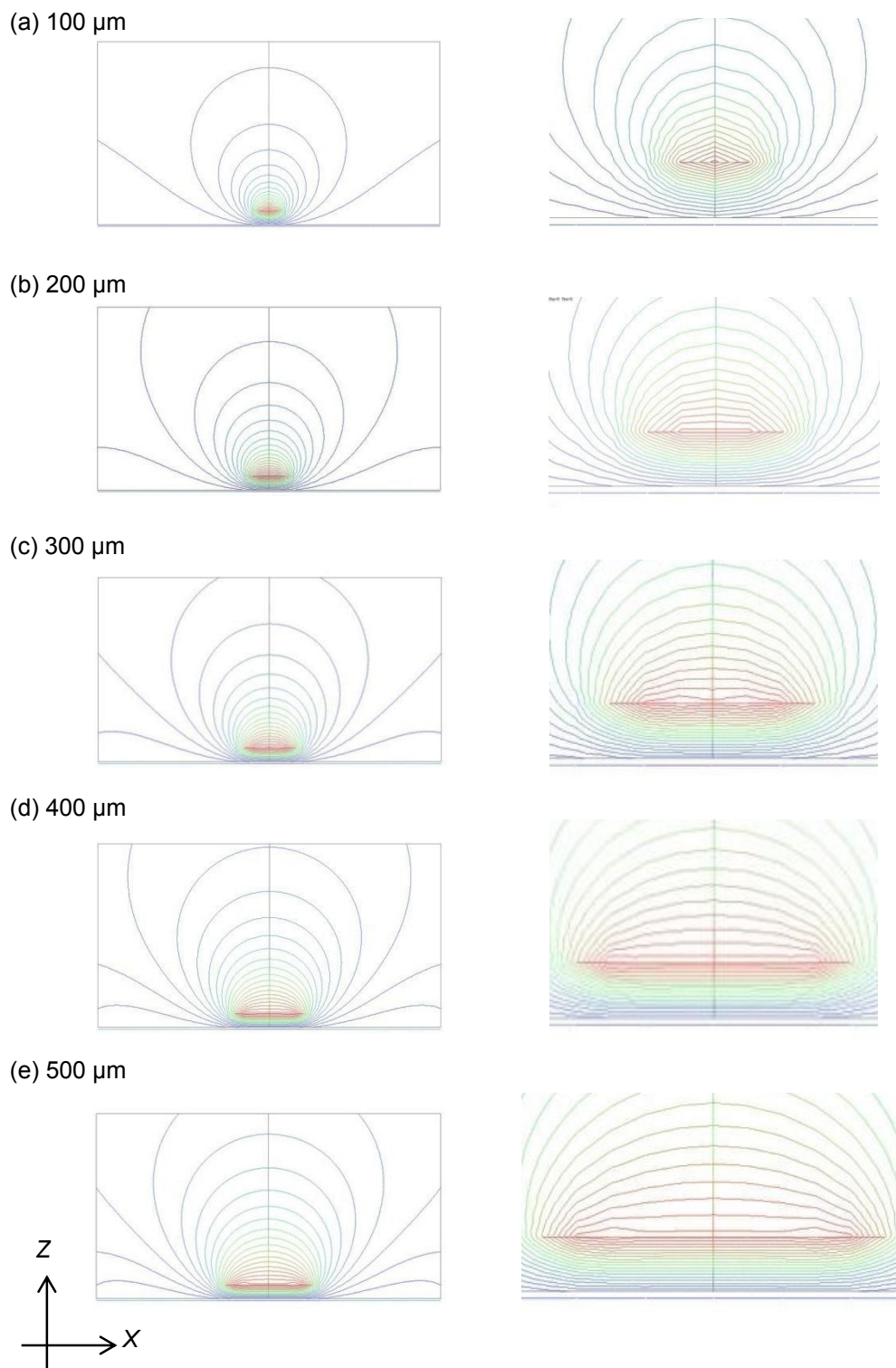


Fig. 4.4 電極幅を(a)100 μm , (b)200 μm , (c)300 μm , (d)400 μm , (e)500 μm とした時の $Y=0$ 平面での電界の様子. 右は電極付近の拡大図. 印加電圧 1 kV.

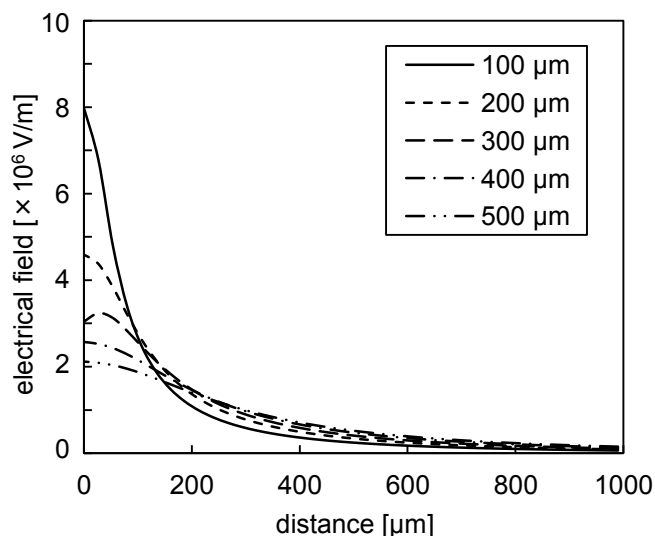


Fig. 4.5 電極幅を変えたときの電極中心上 (Z 軸上) の電界強さの変化. 印加電圧 1 kV.

電極幅を 200 μm とした時の電界の様子を Fig. 4.6 に示す. 左の YZ 平面上の電界の様子から, Y=0 付近での電極に近い領域では電界がほぼ一様となっていることがわかる.

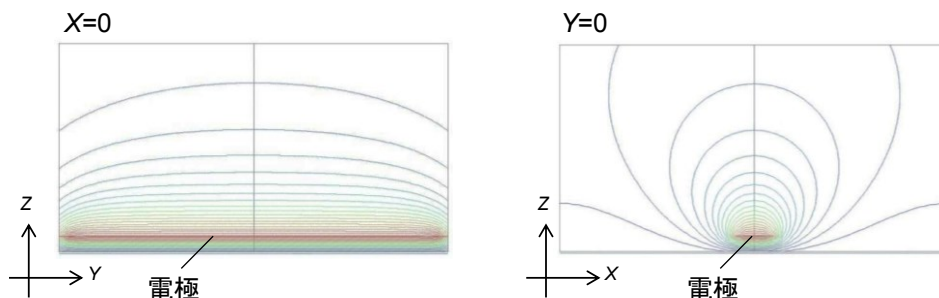


Fig. 4.6 電極幅を 200 μm とした時の電界の様子. (右) X=0 平面, (左) Y=0 平面. 印加電圧 1 kV.

4.2.2 現像電極を用いたパターニング

Fig. 4.5 から, 静電界によるパターン部への引力が強く働く範囲は, パターンの線幅と同程度であることがわかった. より広い範囲に静電力による引力を及ぼすため, 現像電極を用いたパターニング方法を検討した. シミュレーションモデルを Fig. 4.7 に示す. 電界形成用の電極部は幅 200 μm のラインパターンとした. 下地電極と電界形成用電極との間隔は Fig. 4.3 と同様に 90 μm とし, 電界形成用電極と現像電極の間隔は 1 mm とした.

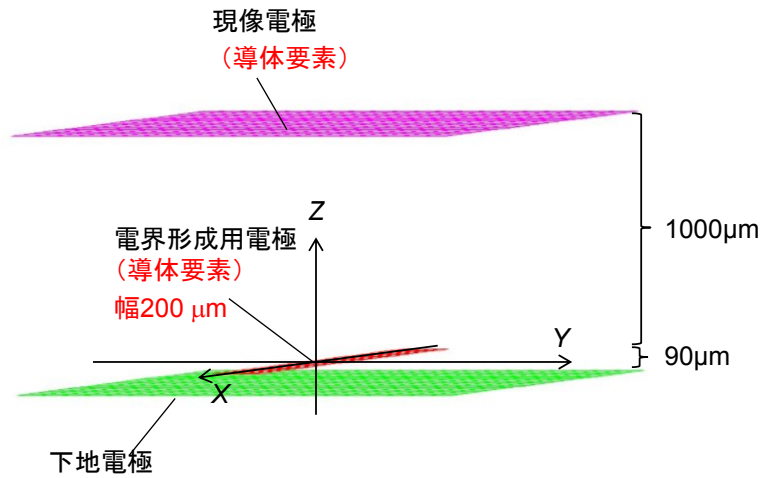


Fig. 4.7 現像電極を有する場合の電界シミュレーションモデル.

現像電極有無の比較

現像方式の違いによる電界強さの比較を Fig. 4.8 に示す. 実線は正現像で, 下地電圧 V_6 , 現像電極電圧をともに 0 V とし, 電界形成用電極の電圧 V_7 を 1 kV とした場合, 破線は反転現像で, 現像電極電圧, 電界形成用電極の電圧 V_7 を 0 V とし, 下地電圧 V_6 を -1 kV とした場合, 一点鎖線は現像電極がない場合の正現像で, 下地電圧 V_6 を 0 V とし電界形成用電極の電圧 V_7 を 1 kV とした場合である. 正現像での現像電極の有無の違いによる電界強さの違いは少なく, 反転現像では電界が弱くなっている. また, 反転現像では, 電界形成用電極上以外では, 基板上に反発力が働いている. この反発力は, 液滴を集積させたい箇所以外にノイズとして液滴が付着するのを防ぐ役割を果たすと考えられる.

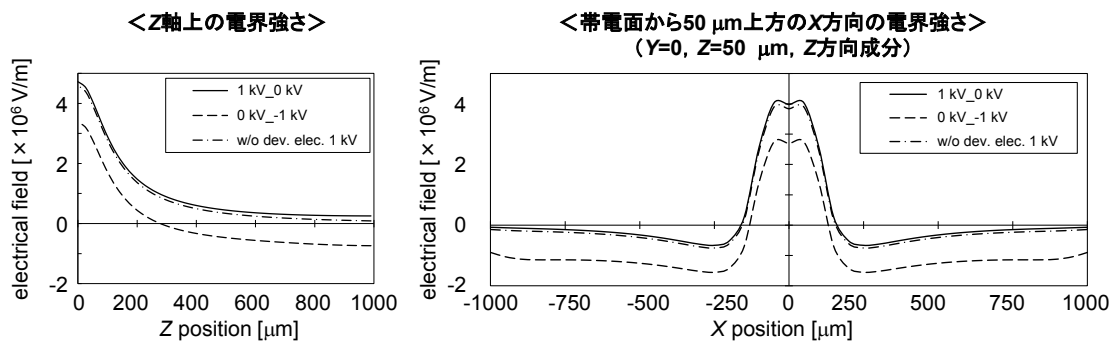


Fig. 4.8 現像電極の有無, 正現像・反転現像による電界強さの違い. Z 軸上の電界形成用電極からの距離と電界強さの関係 (左) と $Y=0, Z=50\text{ }\mu\text{m}$ での X 方向の電界強さの Z 方向成分 (右). 現像電極電圧 0 V , 正現像: 電界形成用電極の電圧 $V_7=1\text{ kV}$, 反転現像: 下地電極の電圧 $V_6=-1\text{ kV}$.

下地電極電圧・現像電極電圧の影響

現像電極電圧を GND (0V) とし, 下地電極に印加する電圧 V_6 を変えた場合の電界をシミュレ

ーションした。電界形成用電極の電圧 V_7 を 500 V とし、下地電圧 V_6 を -500 V, -1000 V, -1500 V, -2000 V と変化させた場合の XZ 平面上の電界強さを Fig. 4.9 に示す。下地電極電圧の負の電圧の大きさが大きくなるほど、電界形成用電極がないエリアでの反発力が強くなる半面、電界形成用電極部への引力が強くなるのがわかる。また、電界形成用電極上では、電界形成用電極近傍 400 μm 以内では引力が強くなるのに対し、電界形成用電極から離れると反発力が強くなるのがわかる。これは、現像電極から電界形成用電極に向かう電界よりも、下地電極から電界形成用電極に向かう電界や現像電極に向かう電界の影響が大きくなるためと考えられる。

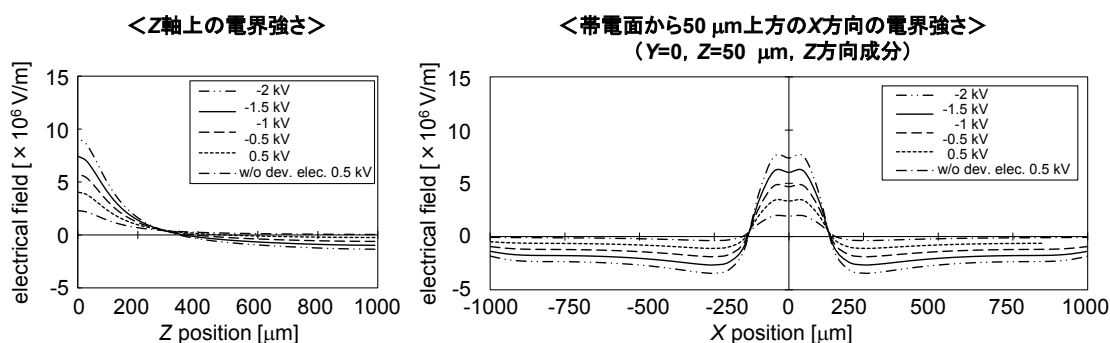


Fig. 4.9 下地電極電圧 V_6 による電界強さの違い。Z 軸上の電界形成用電極からの距離と電界強さの関係 (左) と $Y=0, Z=50 \mu\text{m}$ での X 方向の電界強さの Z 方向成分 (右)。現像電極電圧を 0 V, 電界形成用電極の電圧 V_7 を 500 V とした。

次に、現像電極電圧を GND (0V) とし、電界形成用電極に印加する電圧 V_7 を変えた場合の電界をシミュレーションした。下地電圧 V_6 を -500 V, あるいは -1500 V とし、電界形成用電極の電圧 V_7 を 500 V, 1000 V, 1500 V, 2000 V と変化させた場合の電界強さを Fig. 4.10 に示す。電界形成用電極電圧が大きくなるほど、パターン形成部に働く引力が広く、大きくなる。一方、周囲に働く力には大きな変化がないことがわかる。

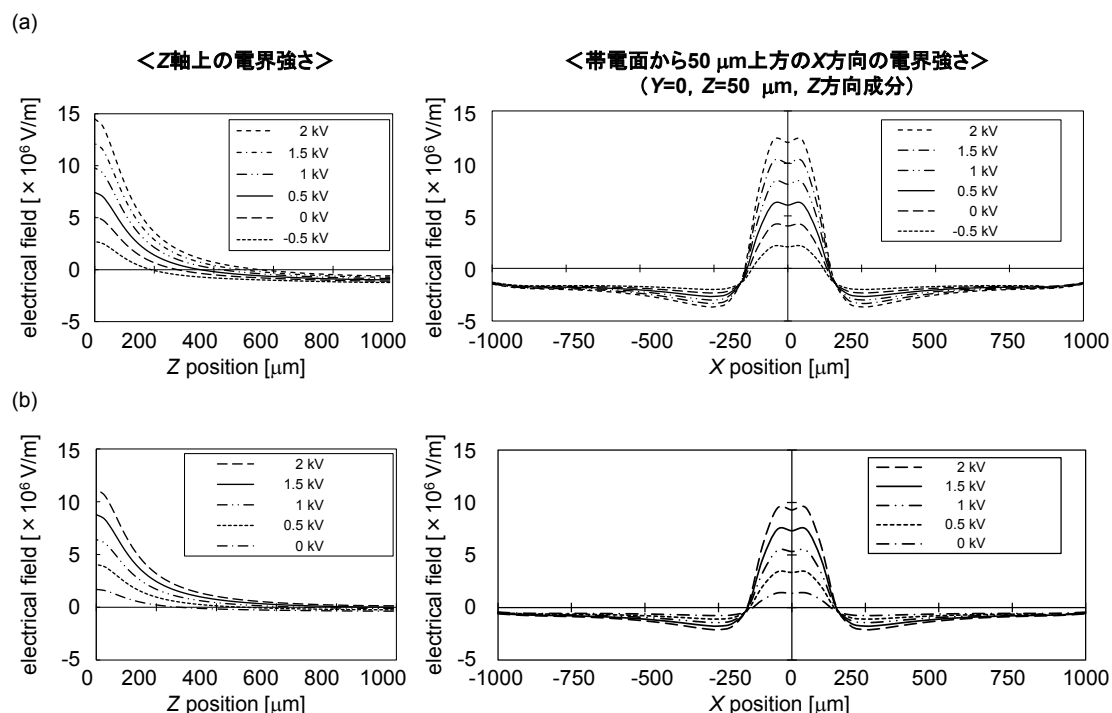


Fig. 4.10 電界形成用電極電圧 V_7 による電界強さの違い. Z 軸上の電界形成用電極からの距離と電界強さの関係 (左) と $Y=0, Z=50 \mu\text{m}$ での X 方向の電界強さの Z 方向成分 (右) 現像電極電圧を 0 V , 下地電極の電圧 V_6 を (a)- 500 V , (b)- 1500 V とした.

以上の結果から, 下地電極の負の電圧を大きくすると電極形成用電極上と周囲の電界強さのコントラストが高くなり, 電界形成用電極の電圧を大きくすると, 基板面全体で電界が遠くまで作用するようになる. 従って, 下地電極の電圧と電極形成電極の電圧をそれぞれ制御することにより, 電極形成電極上に付着するの液滴量を調整することができると考えられる.

現像電極に付着した帯電液滴の影響

パターンニングの際には, 予め現像電極に帯電液滴が付着しており, 帯電液滴が形成する電界がパターンニングに影響すると考えられる. そこで, 現像液滴に付着した帯電液滴の影響をシミュレーションにより評価する. Fig. 4.11 にシミュレーションモデルを示す. 帯電液滴として $100 \mu\text{m}$ ピッチで $21 \text{ 個} \times 21 \text{ 個}$ の点電荷要素を現像電極から $90 \mu\text{m}$ 離れた位置に設けた.

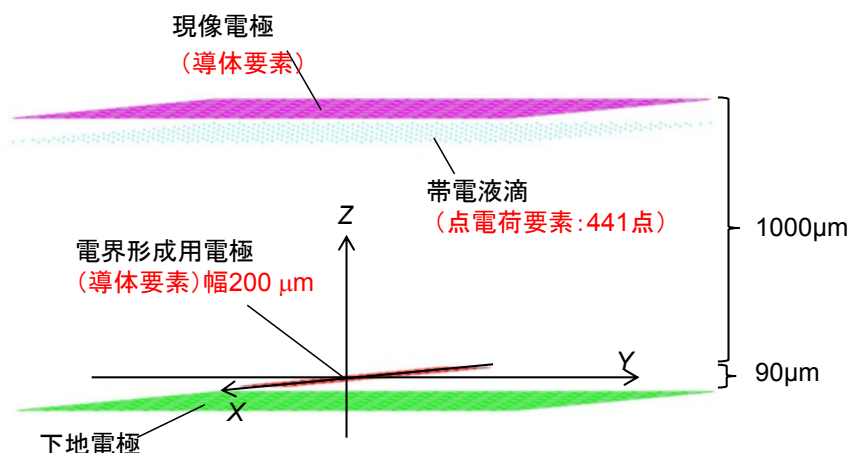


Fig. 4.11 現像電極に帯電液滴が付着している場合の電界シミュレーションモデル.

現像電極電圧が-1000 Vの時の表面電荷に相当する -7.0×10^{-10} Cでの電界の様子をシミュレーションし、現像電極電圧に同等の電圧を印加した場合と比較した。Z軸上の電界形成用電極からの距離と電界強さを Fig. 4.12 に示す。帯電粒子がある場合（実線）と、同等の電位を現像電極に与えた場合（破線）で近くなるのがわかる。従って、現像電圧に付着した帯電液滴の影響は、現像電極に同等の表面電位を有する電圧を印加した場合で代用することができ、必ずしも粒子をモデリングする必要はないと考えられる。

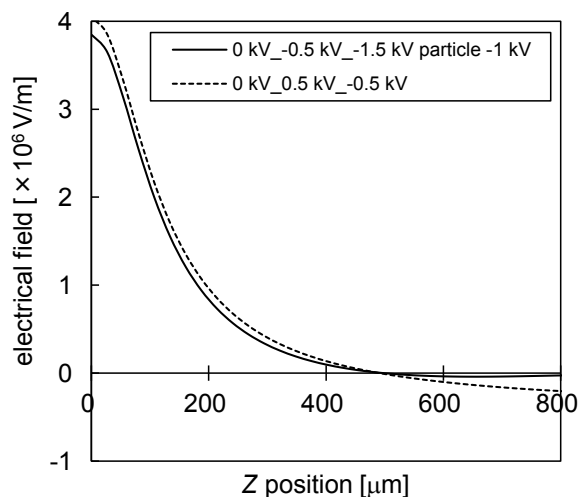


Fig. 4.12 現像電極に帯電液滴が付着している場合の電界と付着液滴の電荷と同等の表面電荷を有する現像電圧を印加した場合の Z 軸上の電界形成用電極からの距離と電界強さの比較.

4.3 実験

4.3.1 電極基板の作製

電極パターン形成は、感光基板（NZ-M1K，サンハヤト株式会社）を用いて行った。本基板は、厚さ 85 μm のポリイミドシート上に厚さ 35 μm の Cu 導電層が形成されており、さらにその上に感光性ポジレジストが塗布されている。基板が薄いので、フレキシブルな基板を作製可能である。特に本実験では、現像電界を形成するため、基板背面のなるべく近い箇所に導電層を設ける必要があり、基板が薄いことは重要である。

電極基板の作製方法を Fig. 4.13 に示す。まず、マスク図面を PC 上で CAD ソフトを用いて作成し、専用 OHP シート（PF-3R-A4，サンハヤト株式会社）上にインクジェットプリンタを用いて印刷する。次に、紫外線により感光基板上にマスクパターンを露光し、現像する（現像液 DP-50，サンハヤト株式会社）(a)。さらに、エッチング液（38%塩化第二鉄水溶液，H-1000A，サンハヤト株式会社）で Cu 導電層をエッチング、パターンニングする。最後に全面露光を行った後、表面のレジストを現像液で全て除去する(b)。

次に、絶縁層をパターンニングする。絶縁層にはフォトソルダーレジスト（SR-320，サンハヤト株式会社）を用いる。まず、フォトソルダーレジストをシルクスクリーン（#180）を用いて、基板上に塗工する。外部から電圧印加するためのパッド部の露出のため、乾燥後、Cu 層と同様の方法で作製したマスクを用いて、露光、現像する（現像液は 10%炭酸ナトリウム水溶液）。現像後、さらに紫外線を全面に照射して、フォトソルダーレジストを完全に硬化させる。絶縁層の厚さは 100 μm 程度である(c)。

最後に、裏面の電極用アルミシート（厚さ 125 μm ，KAL-25，住友 3M 株式会社）を貼り、引き出し電極線を接続し、裏面絶縁層として、PTFE シート（厚さ 90 μm #5390，住友 3M 株式会社）を貼り完成する(d)。

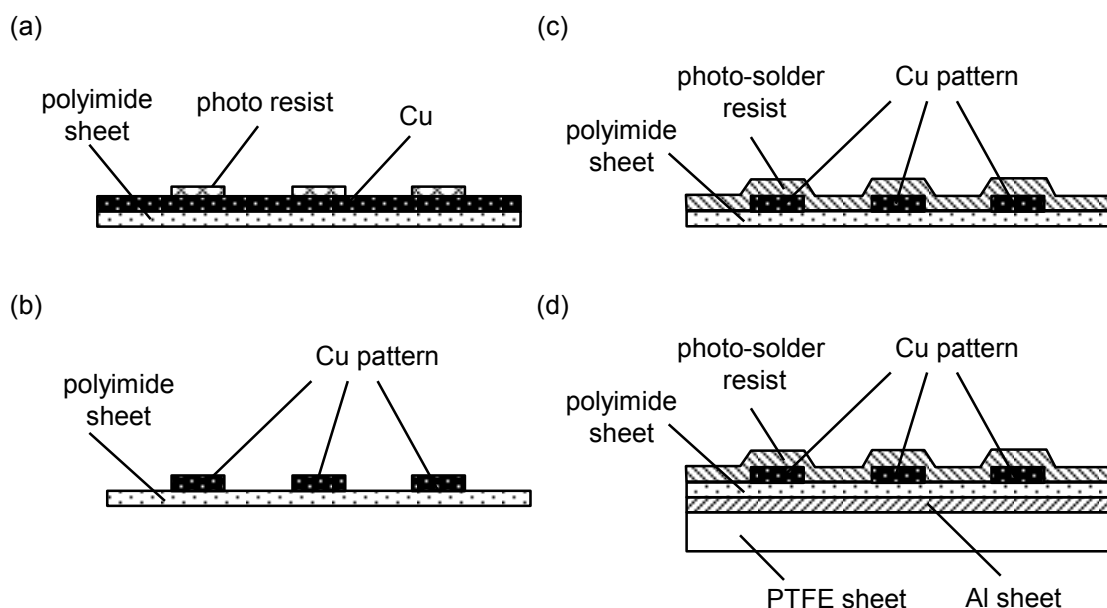


Fig. 4.13 電極基板の作製方法.

4.3.2 パターンニング実験

Fig. 4.2 に示す構成を実現するために、Fig. 4.14 の実験装置を用いて、パターンニング実験を行った。液滴の形成には第2章で用いた Fig. 2.42 の滴化装置を用いた。パターンニングの基板の電界形成用電極にはライン幅 200 μm 、ピッチ 1 mm のライン&スペースパターンを使用した。感光性基板を用いて前章までと同様に、滴化時の連続相およびパターンニング時の溶媒としては、フッ素系炭化水素フロリナート FC-3283 (住友 3M 社)、分散相には NaCl 溶液を用いた。NaCl 溶液の濃度は 0.05 M とした。また、顕微鏡やビデオカメラで観察しやすいように、分散相には適宜青インクを加えたものを用いた。

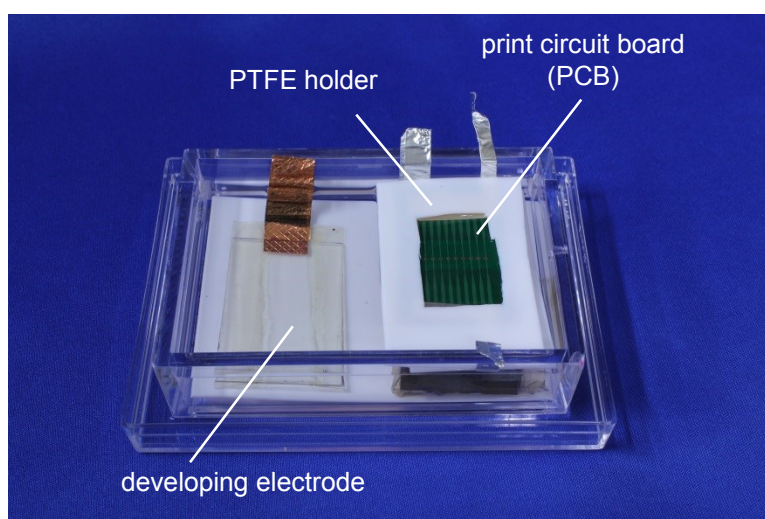


Fig. 4.14 実験に用いた現像電極と電極基板.

下地電極電圧・現像電極電圧の影響

下地電極電圧 V_6 、電界形成用電極の電圧 V_7 を変化させた時のパターンニングの状態を比較した結果を Fig. 4.15 に示す。現像電極電圧は GND (0 V) とした。また、滴化時の帯電電圧 V_1 は 2.5 kV、連続層流量は 10 mL/min、分散相流量は 50 μ L/min とした。下地電極電圧 V_6 の負の電圧が大きくなるほど、また、電界形成用電極の電圧 V_7 が大きくなるほど、電極基板に集積する液滴の量が多くなった。これらは、前小節のシミュレーションで Fig. 4.9, Fig. 4.10 で得られた現像電極がパターンニング基板に近い場合の電界の強さの傾向と一致している。電界形成用電極の電圧 V_7 が 1 kV の時に電界形成用電極上への液滴の集積が多く見られた。

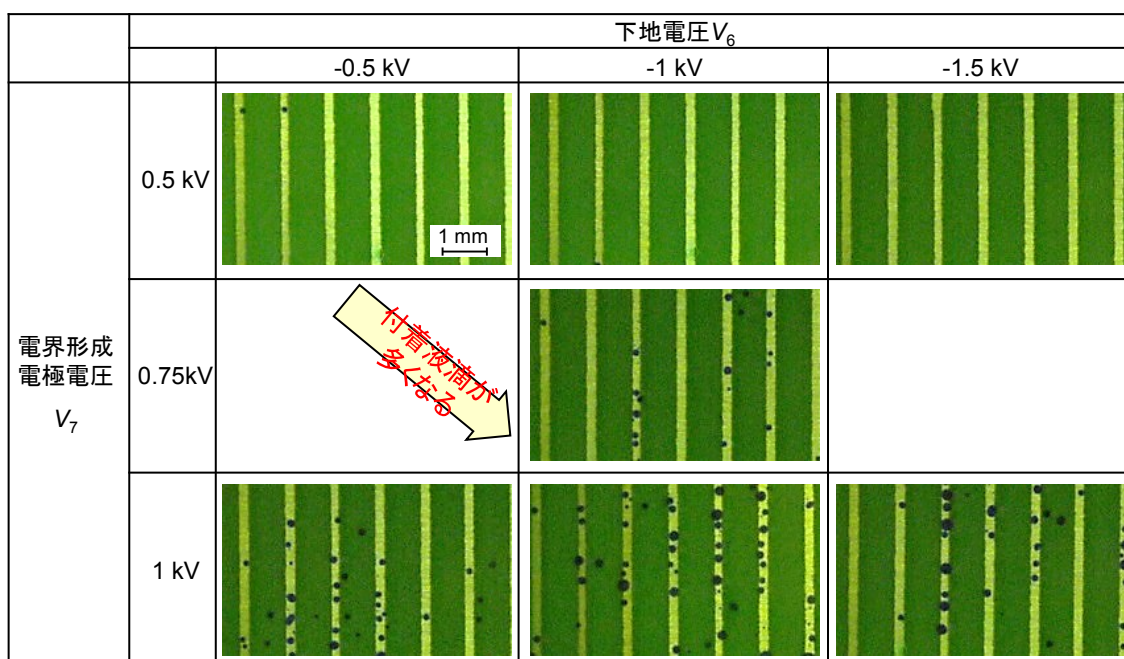


Fig. 4.15 下地電極電圧 V_6 、電界形成用電極の電圧 V_7 を変化させた時のパターンニングの様子。現像電極電圧を 0 V とした。滴化帯電電圧 2.5 kV、連続層流量 10 mL/min、分散相流量 50 μ L/min.

1 ラインおきのパターンニング

1 ラインおきに電界形成用電極に電圧を印加し、電圧を印加した電極部のみに液滴を集積させられるか検討した。現像電極電圧は GND (0V)、下地電極電圧 V_6 を -1 kV とし、1 ラインおきに電界形成用電極に電圧 V_7 を印加した時のパターンニングの状態を比較した結果を Fig. 4.16 に示す。液滴を集積させない電極には下地電極電圧と同じ電圧を印加した。また、滴化時の帯電電圧 V_1 は 2.5 kV、連続層流量は 10 mL/min、分散相流量は 50 μ L/min とした。Fig. 4.15 の場合と同様、電界形成用電極に電圧 V_7 が大きくなるほど、電極基板に集積する液滴の量が多くなるとともに、電圧を印加していない電界形成用電極上には液滴の付着が見られなかった。このように、選択的に電極への液滴集積が可能であることから、電圧を制御することで、液滴を集積箇所を変えて順に並べ、Fig. 1.1 に示すような異種材料を並べたセンサアレイを形成するなどの応用が考えられ

る。

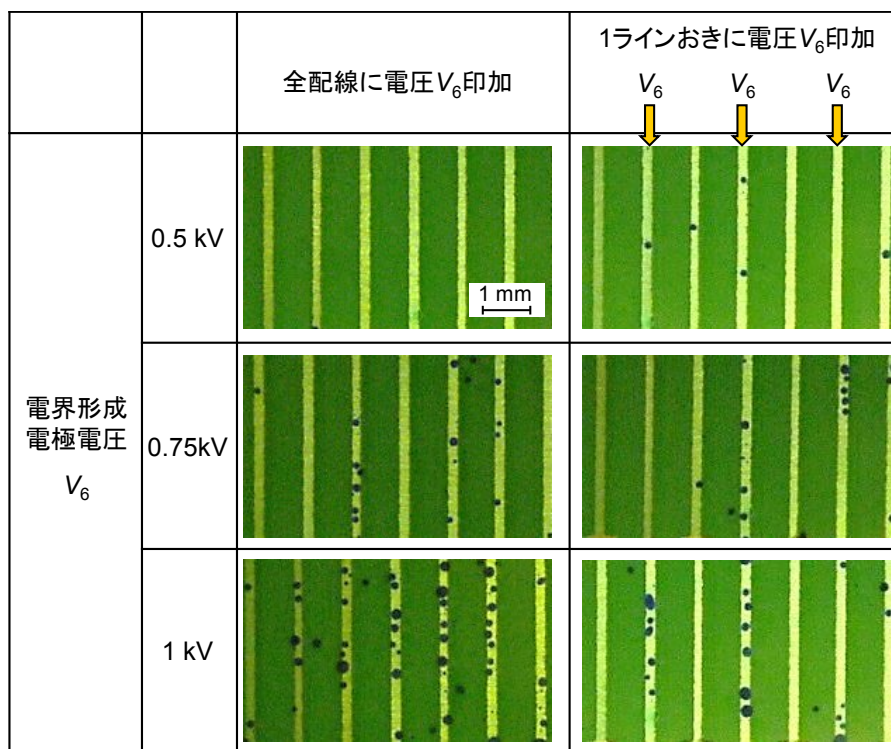


Fig. 4.16 1ラインおきに電界形成用電極に電圧を印加した場合のパターニングの様子 (右)。(左)は全ての電界形成用電極に電圧を印加した場合。現像電極電圧を0V, 下地電極電圧 V_6 を-1 kVとし, 電界形成用電極の電圧 V_7 を変化させた。液滴を集積させない箇所の電極の電圧は, 下地電極電圧 V_6 と等しくした。滴化帯電電圧 2.5 kV, 連続層流量 10 mL/min, 分散相流量 50 μ L/min.

4.4 本章のまとめ

液滴を配置させる別の潜像電界の形成方法として, 基板上に配線を形成し電圧を印加することにより, 電極近傍に液滴を集積させることができることを示した。基板にはポリイミド製フレキシブル基板を使用し, 配線のパターンを銅のエッチングにより形成した。

パターニングする基板に対向して, 予め帯電液滴を付着させた現像電極を設置し, 現像電極とパターニングする基板の電圧を制御することで, 液滴の集積状態を調整できることをシミュレーションで示した。すなわち, 下地電極の負の電圧を大きくすると, 電極形成用電極部と非電極部の電界のコントラストを高めることができ, 電極形成用電極の電圧を高くすると, 全体の電界を遠方まで作用させられることがわかった。

実験により, 下地電極の負の電圧を大きく, また, 電界形成用電極の電圧を大きくすると, より電極形成用電極上に多くの液滴が集積することを確認した。ライン幅 200 μ m, ピッチ 1 mm のライン&スペースパターンで, 現像電極電圧を GND (0 V) とし, 下地電圧-1 kV, 電界形成用

電極の電圧 1 kV, 現像ギャップ 1 mm で, 第2章で述べた方法で形成した直径 70 μm の帯電液滴を電界形成用電極のライン上に集積させることができた. また, 液滴を集積させたい電極にのみ電圧を印加することで, 選択的に液滴を集積することができた.

第5章 結論

微小液滴のパターン形成方法として、無極性溶媒中に分散させた帯電液滴を、静電潜像を形成した基板上の規定のエリア内に電界により集積させるとともに、エリア内では帯電した液滴同士の静電反発により自己組織的に分散配置することを試みた。

液滴形成過程では、二重管構造の外管に無極性溶媒を、内管に分散させたい液体を供給し、電極により内管先端に電圧を印加することで、帯電した微小液滴を無極性溶媒中に分散させることができることを示した。特に、外管の流れを平滑流に保つことで、生成した帯電液滴を電極周囲に滞留させることなく、安定して滴化を継続できることを示した。

液滴形成時に働く力の関係を見積もり、液滴の大きさと帯電量の関係をシミュレーションした。また、印加電圧や内管への液体の供給流量によって液滴を変化させられることを示した。例えば、印加電圧を 2.5 kV とし、内管への液体の供給流量を 1 $\mu\text{L}/\text{min}$ ～50 $\mu\text{L}/\text{min}$ に変化させると、供給流量を少なくするほど微小な液滴が得られ、液滴の大きさを 5.7 μm ～74 μm の範囲で変化させられ、ノズル内径 20 μm よりも小さな液滴を形成できることを示した。この液滴サイズは従来技術であるインクジェット技術の最小液滴直径が 12 μm 程度であるのに対し、さらに微小な液滴が形成できることを表している。

実験で得られた液滴の帯電量はシミュレーションとよく一致した。この帯電量は液滴形成時の内管流量、液滴直径、電流量から 10^{-14} ～ 10^{-12} C 程度と見積もられ、Rayleigh によって示された帯電限界量に近い値になっており、通常の化学的な電離によるエマルションの帯電量に比べ、高い帯電量を有する液滴が得られていると考えられる。

帯電液滴の第1の配置方法として、基板に接触帯電により潜像を形成しておくことで、液滴を集積するエリアを規定し、エリア内に液滴を分散配置することができることを示した。潜像の形成方法として反転現象を用いると、集積後の液滴の合一を防げることがわかった。10 mm 角の広いエリアにおいて潜像形成電圧を制御することで、(液滴間の平均距離) / (液滴直径) を 1.5～3 程度で制御できた。この値は、イオン液体を用いたガスセンサへの応用を想定した場合に、従来の直径 1 mm、厚さ 43 μm の単一液滴と比べ、液滴を微小化することで応答速度を向上できる上に、信号強度が弱くならない密度で配置できるレベルである。また、従来技術であるインクジェット技術 (最小液滴直径 12 μm , (液滴間の平均距離) / (液滴直径) =2) と比べ、インクジェットよりも小さい液滴での (液滴間の平均距離) / (液滴直径) は 2.5 程度であった。理論上は潜像の電界を強くすれば集積密度は高まるので、潜像形成電圧を高めることによりインクジェットよりも高い集積密度が得ることも可能であると考えられる。

配列させる液滴のサイズが小さくなるほど、パターン形成にはより大きな電圧による潜像形成が必要であることがわかった。例えば、500 μm 幅のラインパターンを形成するのに、直径 74 μm の帯電液滴に対しては-2.5 kV 程度の潜像形成電圧が必要なのに対し、直径 5.7 μm の帯電液

滴に対しては-4.5 kV の潜像形成電圧が必要であった。400 μm 幅のライン&スペースパターンに対しても同様の結果が得られ、液滴が小さくなるほど帯電量が小さくなるため、パターン形成により大きな電界が必要であると考えられる。また、液滴を集積させるエリアを幅 500 μm まで狭めると、広いエリアでの結果に比べ集積密度が低下することがわかった。エリアが小さくなると、遠くまで静電気力が及びにくくなるためと考えられる。

液滴をあらかじめ導体上に絶縁層を有する現像電極上に付着させておき、現像電極と潜像を形成した基板を対向させる現像電極法を 500 μm 幅のラインパターンを用いて試みた。この方法では、液滴を潜像付近にまで近づけられる上、現像時に電極に電圧を印加することで電界を制御し、コントラストや集積電界を調整できることがシミュレーションによりわかった。また、実験により、現像電極に印加する電圧を調整することで、現像電極がない場合に比べ、よりシャープな液滴集積像が得られる上、数 μm の微小液滴に対しても、より低い電圧で微小液滴を集積させられることを示した。例えば、現像電極がない場合に直径 5.7 μm の帯電液滴に対しては-4.5 kV の潜像形成電圧が必要であったのに対し、現像電極に電圧を-1.5 kV 印加することで、潜像形成電圧を-2.5 kV としても液滴を集積させることができた。また、同じ潜像形成電圧-4.5 kV では、現像電極を使用すると現像電極がない場合に比べ、液滴の集積ラインがよりシャープになるとともに、ライン内でより密な集積状態が得られることがわかった。このとき、(液滴間の平均距離) / (液滴直径) は理論計算や 10 mm 角の広いエリアでの実験結果とほぼ一致し、現像電極により液滴を集積エリアに近づけられた効果であると考えられる。

液滴を配置させる別の潜像電界の形成方法として、基板上に電界形成用電極を形成し、電圧を印加することにより、電極近傍に液滴を集積させることができることを示した。パターンニングする基板に対向して、予め帯電液滴を付着させた現像電極を設置し、現像電極とパターンニングする基板の電圧を制御することで、電界のコントラスト、ゲインを調整できることをシミュレーションで示した。実験により、下地電極の負の電圧を大きく、また、電極形成用電極の電圧を大きくすると、より電極形成用電極上に多くの液滴が集積できることを確認した。例えば、ライン幅 200 μm 、ピッチ 1 mm のライン&スペースパターンで、現像電極電圧を GND (0 V) とし、下地電圧-1 kV、電界形成用電極の電圧 1 kV、現像ギャップ 1 mm で、直径 70 μm の帯電液滴を電界形成用電極のライン上に集積させることができた。また、液滴を集積させたい電極にのみ電圧を印加することで、選択的に液滴を集積することができた。電圧を順に印加することで、異なる材料の液滴を集積箇所を変えて順に並べ、センサアレイを形成するなどの応用が考えられる。

以上により、帯電させた微小液滴を形成し、無極性溶媒中で静電潜像を用いて静電気力によりエリア内に自己組織的に分散集積する方式が、液滴の分散配置パターンを形成する方法として有効であることを示した。本研究で用いた液滴の帯電、滴化、配置方法は物理帯電を利用していることから、さまざまな液体に適用できると考えられる。また、ナノ粒子を滴化・配置する液体内に分散させておき、ナノ粒子の配置に使用することも可能であると考えられる。

付録

付録A ELFIN を用いた電界シミュレーション

本研究では、汎用電界解析ソフトウェア ELFIN (ver. 2.20, エルフ社) を用いて電界解析を行っている。具体的なモデル形状や結果は本論中に記載したので、ここでは、本ソフトウェアを使用する上での注意点を述べる。

本ソフトウェアでは、導体要素に電位を与え、電界の分布の様子を解析することができる。この際、電位は無限遠点を 0 V とした値を与える必要がある。例えば、2 つの同面積の平行平板間に 100 V の電位差を与えたい場合、一方に 50 V、他方に -50 V を与える必要がある。面積が異なる場合には、導体上に現れる総電荷が 0 C になるように電位値を調整しなければ、正しい計算結果は得られない。総電荷 Q と各電極に与える電位 V_1 、 V_2 の間には、以下の式が成り立つ。

$$Q = \alpha V_1 + \beta V_2 \quad (\text{A.1})$$

$V_1=0$ 、 $V_2=1$ の時の $Q = Q_1$ 、 $V_1=1$ 、 $V_2=0$ の時の $Q = Q_2$ とすると、

$$0 = Q_1 V_1 + Q_2 V_2 \quad (\text{A.2})$$

従って、

$$V_2 = -\frac{Q_1}{Q_2} V_1 \quad (\text{A.3})$$

電位差 $V_1 - V_2$ が V_0 となるように、 V_1 、 V_2 を決定するには、

$$V_1 = \frac{Q_2}{Q_1 + Q_2} V_0 \quad (\text{A.4})$$

$$V_2 = -\frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} V_0 \quad (\text{A.5})$$

とする必要がある。各構造体に電位を与えた時のシミュレーションでの総電荷量は、計算終了時に出力されるアウトプットファイル*.mao 内で、

```
MID      =      1          TOTAL CHARGE   3.4258E-11  COULOMB
MID      =      3          TOTAL CHARGE  -3.4258E-11  COULOMB
GRAND TOTAL CHARGE  -1.9957E-17  COULOMB
```

のように表記される（上記は MID1 の構造体の帯電量が 3.4258E-11 C、MID3 の構造体の帯電量が -3.4258E-11 C、合計での帯電量が -1.9957E-17 C であることを示している）。実際の計算では電位差 ($V_1 - V_2$) を一定に保って電位 V_1 、 V_2 を振った計算を 2 パターン実施し、総電荷量が 0 C になる点を求め、再度計算を行い、結果を確認するのがよい。構造体が 3 種以上の場合も同様である。尚、導電体要素だけでなく、荷電要素が存在する場合には、荷電要素に与えたチャージ量も合わせて系全体の電荷が 0 になるように調整する必要がある。

付録B FLUENT を用いた流体シミュレーション

本研究では、汎用流体解析ソフトウェア FLUENT (ver. 6.3, ANSYS 社) を用いて流体解析を行っている。具体的なモデル形状や物性値、境界条件は本論中で示したので、ここでは、計算で使用する solver の諸条件を示す。計算は二次元軸対称モデルを使用し、混相流の解析には VOF (Volume of Fluid) モデルを使用した。下記に設定一覧を記す。

Table B.1 FLUENT の設定条件.

メニュー	パラメータ	設定値
Define/Models/Solver	Space	Axisymmetric
	Time	Unsteady
Define/Models/Multiphase	Model	Volume of Fluid
	Body Force Formuation	Implicit Body Force
Define/Operating Conditions	Gravity	Gravity
		X (m/s ²): 9.81
		Y (m/s ²): 0
	Variable – Density Parameters	Specified Operating Density 1.225 (kg/m ³)
Solve/Controls/Solution	pressure	PRESTO!
	Momentum	First Order Upwind
	Volume Fraction	Geo-Reconstruct

付録C 液滴形成装置の作製方法

全体構成

本論文で用いた液滴形成装置の概要を示す。使用した材料等に関しては、本論中に記載したが、ここでは、より具体的な作製方法を説明する。Fig. C.1は滴化装置の横断面図である。アクリル部材A、Bは板状、ブロックのアクリルにドリルで配管のための穴をあけたものである。これらを加工した後、部材を組み立てる。配管ジョイント、ポリオレフィンチューブはエポキシ系接着剤で接着する。リング電極と部材Bとの間をステンレスネジで外側から締結することで、Oリングをつぶし、シールする。リング電極はアクリル製の別部材に固定し、ステンレスネジを介してアクリル部材Bと接続する。

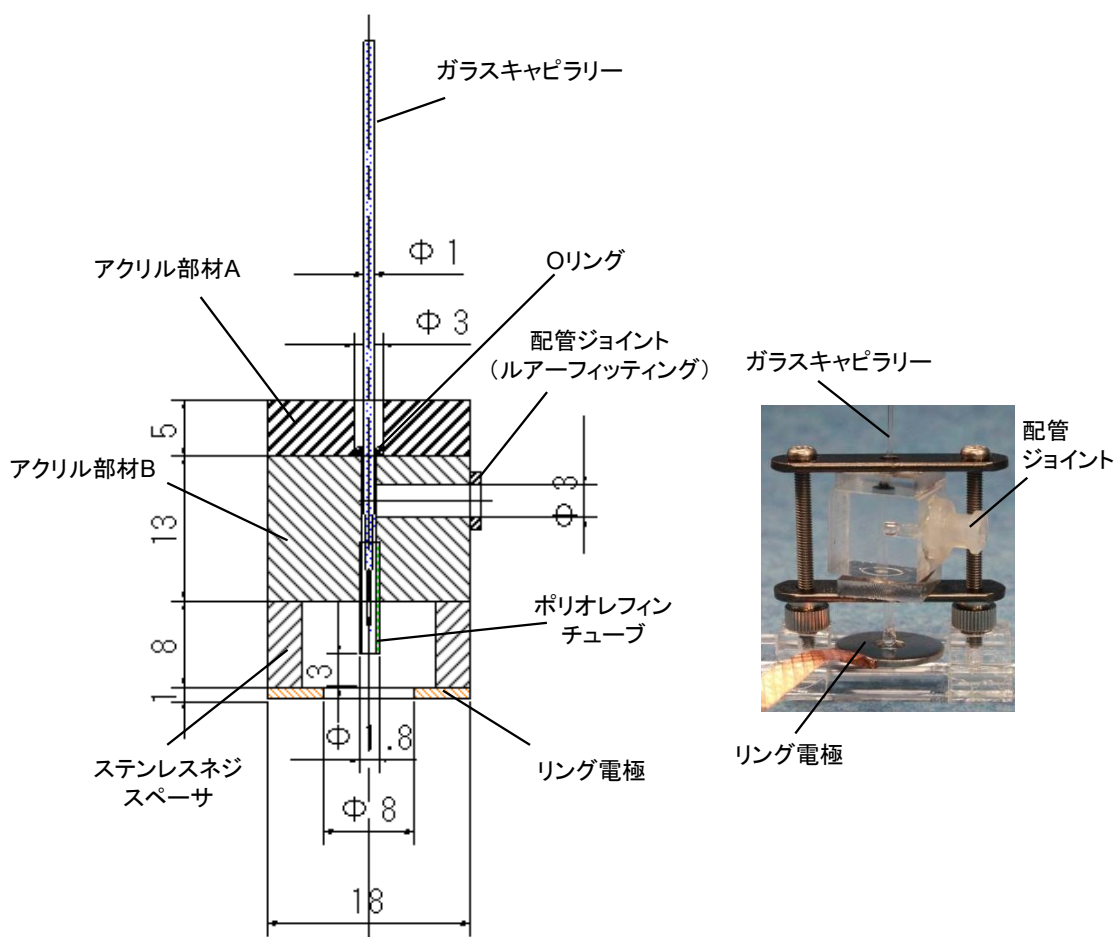


Fig. C.1 滴化装置の横断面図.

ガラスキャピラリーの成型条件

ガラス管には芯入りガラス管 (GDC-1, ナリシゲ) を使用した。本ガラス管は管内に細い管が挿入されており、先端が細い場合でも毛管力によって、送液が可能である。ガラス管断面写真を

Fig. C.2 に示す.

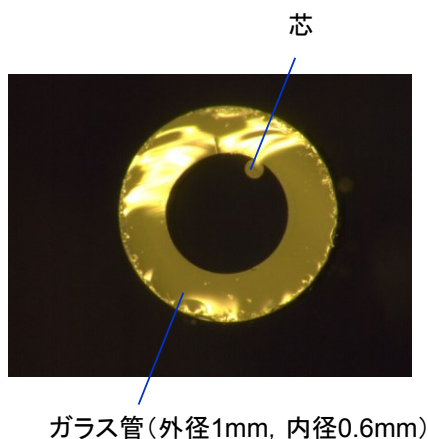


Fig. C.2 芯入りガラス管の断面の様子.

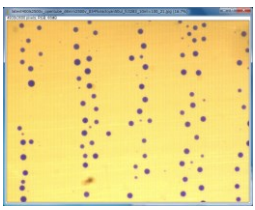
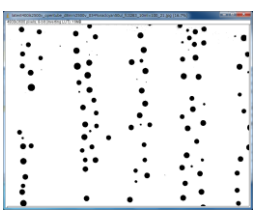
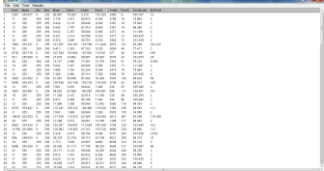
ガラス管でのキャピラリー形成にはガラスプラー (PC-10, ナリシゲ) を用いた. キャピラリーの形成は, 錘の数とヒーターの熱量で制御する. ヒーター条件と錘個数を変えた場合のキャピラリーの形成の様子を Fig. C.3 に示す. 一般に錘が重いほどテーパー部分が短くなる. また, 熱量が多ければ, 細く長い先端形状となる. 本研究では, なるべく小さな液滴を形成できるようにするため, 先端直径は細いほど良い. 一方, テーパー部分が長いと, 送液時の圧力損失が大きくなる. 従って, テーパーは短い先端は細いという条件を見出す必要がある. いくつかの条件を試した結果, 本研究では, 錘 3 個, ヒーター熱量 70W という条件を選択した.

	67 W	70 W
おもり 4 個		
おもり 3 個		
おもり 2 個		

Fig. C.3 キャピラリー形成条件による先端形状の違い.

付録D Image J を用いた液滴解析

本研究で観察した液滴の直径, 中心位置などの解析にはオープンソースの画像解析ソフトである Image J(ver. 1.46)を用いた. 本ソフトウェアは, <http://rsb.info.nih.gov/ij/index.html> からダウンロードして使用することができる. デジタルマイクロスコープで撮影した液滴画像を 2 値化し, 楕円フィッティングし, 直径, 中心位置を抽出する方法を以下に示す.

画像の取り込み	Image J を起動し, 解析したい画像を読み込む (ツールバーにドラッグ&ドラッグ).
	Image>Adjust>Color Threshold で, Threshold 値を調整し, 液滴部のみを抽出する. ※明るさでうまく 2 値化できない場合は, 色などで 2 値化できないか試みる. また, 照明にムラがあるなどの理由で閾値をうまく決められない場合は, バックグラウンド画像を撮影しておき, 画像の引き算をするとよい.
2 値化	Process>Binary>Make Binary で, 画像を 2 値化する.
	Analyze>Analyze Particles...で, 画像解析を行う. ノイズのレベルやごみの形状などを考慮して, 検出サイズや検出円形度を調整する.
結果ファイルの保存	解析結果リストを選び, File>Save As で CSV 形式で書き出す. 書き出す項目 (楕円直径, 中心位置など) は予め Analyze>Set Measurements で選択しておく.
	

付録E PCBのパターニング

第4章で使用した配線基板の作製方法は本論文中に記したが、ここでは、これまで研究室であまり使用されていない、インクジェットプリンタを用いたOHPシートでのマスク作製、フォトソルダーレジストによる絶縁層パターニングについて、より詳細な条件などを記載する。

作製する電極のパターン例を Fig. E.1 に示す。

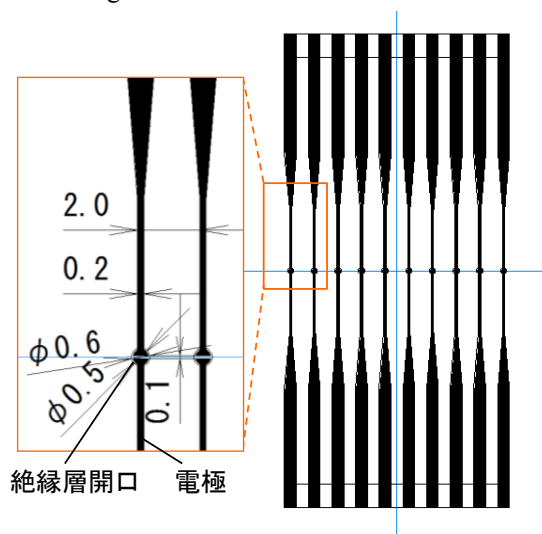


Fig. E.1 電極パターン例 (単位は mm). 電極幅 200 μm , ピッチ 2000 μm , 電極間ギャップ 100 μm , 電極先端ラウンド部直径 500 μm .

また、フォトソルダーレジストのパターニングまでを含めたプロセス概要を Fig. E.2 に示す。電極パターンの形成は、感光基板 (NZ-M1K, サンハヤト株式会社) を用いて行った。本基板は、厚さ 85 μm のポリイミドシート上に厚さ 35 μm の Cu 導電層が形成されており、さらにその上に感光性レジストが塗布されている。

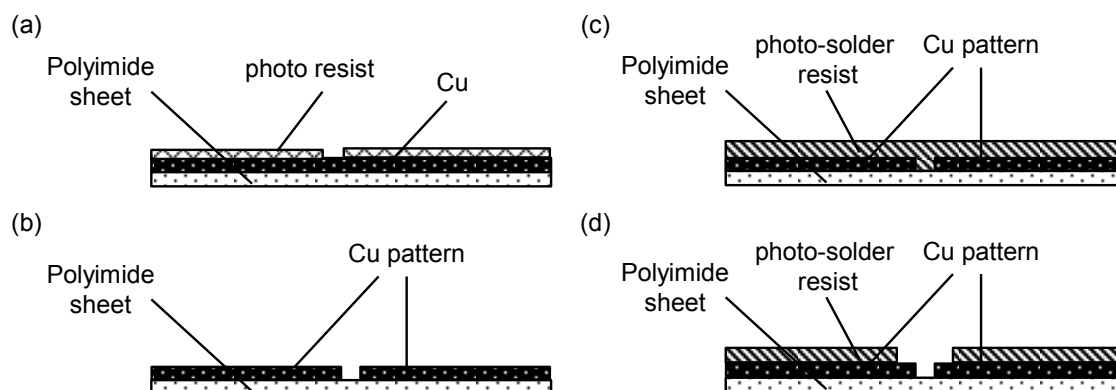
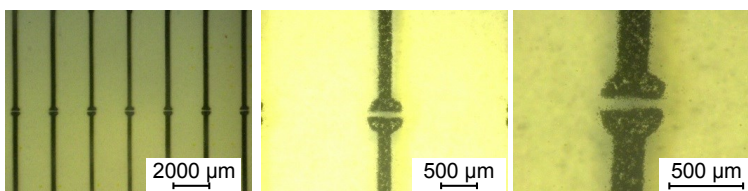


Fig. E.2 電極基板の作製方法.

まず、マスク図面を PC 上で CAD ソフトを用いて作成し、専用 OHP シート (PF-3R-A4, サンハヤト株式会社) 上にインクジェットプリンタを用いて印刷する。次に、紫外線により感光基板上にマスクパターンを露光し、現像する (現像液 DP-50, サンハヤト株式会社) (a)。

ここで、レーザープリンタを用いた場合と、上記専用 OHP シートを用いてインクジェットプリンタで印刷した場合のマスクの違いを Fig. E.3 に示す。インクジェットプリンタには MP970 (キヤノン) を使用した。設定は光沢モードである。レーザープリンタでは、トナーの付着ムラによってパターンが完全に塗りつぶされていないことがわかる。従って、微細パターンでは、エッチング時にパターン欠損の原因となる。一方、インクジェットプリンタを用いた場合、パターンはきちんと塗りつぶされている。しかしながら、高倍率でパターンエッジ付近を見ると一部着弾エラーによりパターン外にドットが形成されていることがわかる。たとえば、狭いギャップはショートなどが発生しやすい。実際にはサイドエッチングの影響で、ショートに至るケースは少ないが、狭ギャップの限界は 100 μm 程度であった。一方、パターン抜けは起こりにくいため、150 μm 程度までは細線形成が可能であった。尚、インクジェットプリンタの場合、白黒モードで印刷しても、文字ではなく画像形成の場合、黒インクではなくカラーインクで印字される。

レーザープリンタでのOHPマスク



インクジェットプリンタでのOHPマスク

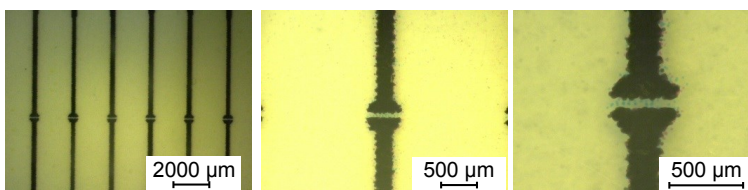


Fig. E.3 OHP シートに印刷したマスク。上) レーザープリンタ使用, 下) インクジェットプリンタ使用。

さらに、エッチング液 (38%塩化第二鉄水溶液, H-1000A, サンハヤト株式会社) で Cu 導電層をエッチング、パターンニングする。最後に全面露光を行った後、表面のレジストを現像液で全て除去する (b)。エッチング後の電極の様子を Fig. E.4(a) に示す。

次に、絶縁層をパターンニングする。絶縁層にはフォトソルダーレジスト (SR-320, サンハヤト株式会社) を用いる。まず、フォトソルダーレジストをシルクスクリーン (#180) を用いて、基板上に塗工する (c)。乾燥後、Cu 層と同様の方法で作製したマスクを用いて、露光、現像する (現像液は 10%炭酸ナトリウム水溶液)。現像後、さらに紫外線を全面に照射して、フォトソルダーレジストを完全に硬化させる。絶縁層の厚さは 100 μm 程度である (d)。電極基板の概観を Fig. E.4(b) に示す。

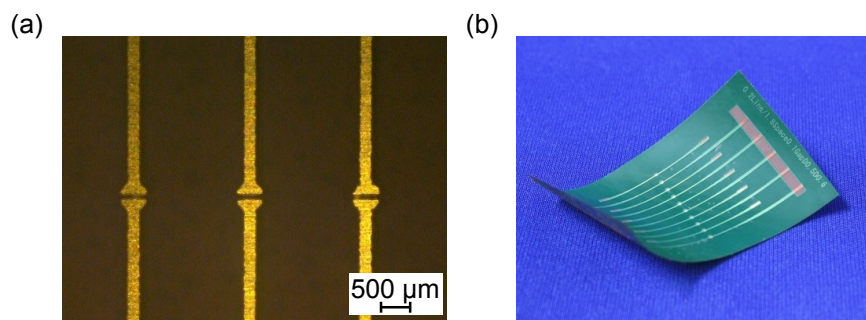


Fig. E.4 エッチング後の電極パターン(a)とフォトソルダーレジスト塗布後の電極基板の概観(b).

参考文献

- [1] T. Nakakubo, K. Matsumoto, I. Shimoyama, "Patterning of Micro-Droplets in Nonpolar Solvent by Electro-Emulsification and Electrophoresis," *Proc. MEMS 2013*, pp. 1117-1120, 2013.
- [2] T. Nakakubo, K. Matsumoto, I. Shimoyama, "Formation of electrically charged microdroplets in a nonpolar solvent and assembly into patterns on charged substrates," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 215, pp. 115-122, 2014.

液滴形成方法

- [3] S. L. Anna, N. Bontoux, H. A. Stone, "Formation of Dispersions "Flow Focusing" in Microchannels," *Applied Physics Letters*, Vol. 82, pp. 364-366, 2003.
- [4] T. Thorsen, R. W. Roberts, F. H. Arnold, S. R. Quake, "Dynamic pattern formation in a vesicle-generating microfluidic device," *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 86, No. 18, pp. 4163-4166, 2001.
- [5] Y. Gu, H. Kojima, N. Miki, "Theoretical Analysis of 3D Emulsion Droplet Generation by a Device Using Coaxial Glass Tubes," *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 169, pp. 326-332, 2011.
- [6] J. W. S. Rayleigh, "On the Instability of Jets," *Proc. London Math. Soc.*, Vol. 10, pp. 4-13, 1878.
- [7] L. Rayleigh, "On the Equilibrium of Liquid Conducting Masses Charged with Electricity," *Philos. Mag.*, Vol. 14, pp. 184-186, 1882.
- [8] C. Von Weber, "Zum Zerfall eines Flüssigkeitsstrahles," *Z. Angew. Math. Mech.*, Vol. 11, pp. 136, 1931.

静電霧化・電気乳化・静電誘引

- [9] J. Zeleny, "The Electrical Discharge from Liquid Points, and a Hydrostatic Method of Measuring the Electric Intensity at Their Surfaces," *Phys. Rev.*, Vol. 3, pp. 69-91, 1914.
- [10] J. Zeleny, "On the Conditions of Instability of Electrified Drops, with Applications to the Electrical Discharge from Liquid Points," *Proc. Camb. Phil. Soc.*, Vol. 18, pp. 71-83, 1915.
- [11] J. Zeleny, "Instability of Electrified Liquid Surfaces," *Phys. Rev.*, Vol. 10, pp. 1-6, 1917.
- [12] B. Vonnegut, R. L. Neubauer, "Production of Monodisperse Liquid Particles by Electrical Atomization," *J. Colloid Sci.*, Vol. 7, pp. 616-622, 1952.

- [13] V. G. Drozin, "The Electrical Dispersion of Liquids as Aerosols," *J. Colloid Sci.*, Vol. 10, pp. 158-164, 1955.
- [14] M. A. Nawab, S. G. Mason, "The Preparation of Uniform Emulsions by Electrical Dipersion," *J. Colloid Sci.*, Vol. 13, pp. 179-187, 1958.
- [15] G. I. Taylor, "Disintegration of Water Drops in an Electric Field," *Proc. R. Soc. London*, Vol. A280, pp. 383-397, 1964.
- [16] G. I. Taylor, M. D. Van Dyke, "Electrically Driven Jets," *Proc. R. Soc. London*, Vol. A313, pp. 453-475, 1969.
- [17] C. D. Hendricks, J. M. Schneider, "Stability of a Conducting Droplet under the Influence of Surface Tension and Electrostatic Force," *Am. J. Phys.*, Vol. 31, pp. 450-453, 1963.
- [18] R. L. Wilcox, R. W. Tate, "Liquid Automization in a High intensity Sound Field," *AIChE J.*, Vol. 11-1, pp. 69-72, 1965.
- [19] J. R. Pfeifer, C. D. Hendricks, "Charge-to-Mass Relationships for Electrohydrodynamically Sprayed Liquid Droplets," *Phys. Fluids*, Vol. 10, No. 10, pp. 2149-2154, 1967.
- [20] J. R. Pfeifer, C. D. Hendricks, "Parametric Studies of Electrohydrodynamic Spraying," *AIAA J.*, Vol. 6, No. 3, pp. 496-502, 1968.
- [21] A. J. Kelly, "Electrostatic metallic spray theory," *J. Appl. Phys.*, Vol. 47, pp. 5264, 1976.
- [22] A. J. Kelly, "Electrostatic - spray theory," *J. Appl. Phys.*, Vol. 49, pp. 2621, 1978.
- [23] E. Borzabadi, A. G. Bailey, "The profiles of axially symmetric electrified pendent drops," *J. Electrostatics*, Vol. 5, pp. 369, 1978.
- [24] A. G. Bailey, W. Balachandran, "The disruption of electrically charged jet of viscous liquid," *J. Electrostatics*, Vol. 10, pp. 99-105, 1981.
- [25] 渡辺 彰, "帯電による液滴の形状変化," *応用物理*, Vol. 37, pp. 314-321, 1968.
- [26] 渡辺 彰, "液体の静電気現象とその応用技術," *静電気学会誌*, Vol. 5, No. 4, pp. 203-212, 1981.
- [27] M. Sato, "The Production of Essentially Uniform-Sized Liquid Droplets in Gaseous or Immiscible Media under Applied A.C. Potential," *J. Electrostatics*, Vol. 15, pp. 237-247, 1984.
- [28] 佐藤 正之, "電氣的な均一分散系の生成," *化学工学*, Vol. 53, No. 2, pp. 104-107, 1989.

- [29] M. Sato, "Formation of Uniformly Sized Liquid Droplets Using Spinning Disk Under Applied Electrostatic Field," *IEEE Trans. Ind. Appl.*, Vol. 27, No. 2, pp. 316-322, 1991.
- [30] M. Cloupeau, B. Prunet-Foch, "Electrostatic Spraying of Liquids in Cone-Jet Mode," *J. Electrostatics*, Vol. 22, pp. 135-159, 1989.
- [31] M. Cloupeau, B. Prunet-Foch, "Electrostatic Spraying of Liquids: Main Functioning Modes," *J. Electrostatics*, Vol. 25, pp. 165-184, 1990.
- [32] A. L. Huebner, H. N. Chu, "Instability and Breakup of Charged Liquid Jets," *J. Fluid Mech.*, Vol. 49, pp. 361, 1971.
- [33] 日引 俊, 山口 学, 片山 俊, "平等電場中における層流液柱からの帯電液滴生成," *化学工学論文集*, Vol. 14, No. 4, pp. 476-482, 1988.
- [34] 日引 俊, 山口 学, 片山 俊, "不平等電場中における誘電液柱からの帯電液滴生成 -液柱と同軸円筒電極に関する理論解析-", *化学工学論文集*, Vol. 16, No. 4, pp. 694-699, 1990.
- [35] 日引 俊, 山口 学, 片山 俊, "不平等電場中における誘電液柱からの帯電液滴生成 -液柱と同軸円筒電極に関する実験-", *化学工学論文集*, Vol. 16, No. 4, pp. 700-705, 1990.
- [36] T. Takamatsu, Y. Hashimoto, M. Yamaguchi, T. Katayama, "Theoretical and Experimental Studies of Charged Drop Formation in a Uniform Electric Field," *J. Chem. Eng. Japan*, Vol. 14, pp. 178-182, 1981.
- [37] P. J. Bailes, "Solvent Extraction in an Electrostatic Field," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol. 20, pp. 564, 1981.
- [38] 渡辺 昌, "油水界面における吸着現象の電気化学的研究," *日化*, Vol. 92, No. 7, pp. 575-591, 1971.
- [39] 東辻 健, 西沢 和夫, 鎌田 健一, 渡辺 昌, "臨界乳化電圧におよぼす油相と水相の比電気伝導度の影響," *日化*, No. 6, pp. 995-1001, 1974.
- [40] 東辻 健, 渡辺 昌, "電気乳化の機構に関する理論," *日化*, No. 10, pp. 1287-1293, 1979.
- [41] 東辻 健, 渡辺 昌, "界面の曲率変化におよぼす界面電気二重層の影響," *日化*, No. 8, pp. 974-982, 1979.
- [42] A. Watanabe, K. Higashitsuji, K. Nishizawa, "Studies on Electrocapillary Emulsification," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 64, No. 2, pp. 278-289, 1978.
- [43] 斎藤 正浩, 佐藤 正之, "静電気印加による粘性流体の均一微粒化," *燃料協会誌*, Vol. 70, No. 11, pp. 1039-1045, 1991.

- [44] M. Sato, I. Kuroiwa, T. Ohshima, K. Urashima, "Production of Nano-Silica Particles in Liquid-Liquid System by Pulsed Voltage Application," *IEEE Trans. Dielect. Elec. Ins.*, Vol. 16, No. 2, pp. 320-324, 2009.
- [45] R. J. Lang, "Ultrasonic Atomization of Liquids," *J. Acoust. Soc. Amer.*, Vol. 34, pp. 6-8, 1962.
- [46] M. Sato, N. Okubo, T. Nakane, B. Sun, K. Urashima, "Nozzleless EHD Spraying for Fine Droplet Production in Liquid-in-Liquid System," *IEEE Trans. Ind. Appl.*, Vol. 46, No. 6, pp. 2190-2195, 2010.
- [47] 中野 道彦, 水野 彰, "静電気を利用したエマルションの形成とその応用," *静電気学会誌*, Vol. 30, No. 6, pp. 264-269, 2006.
- [48] 中野 道彦, 國谷 彩, 高島 和則, 桂 進司, 水野 彰, "電界を用いた乳化法の開発とその応用," *静電気学会誌*, Vol. 30, No. 1, pp. 26-31, 2006.
- [49] M. Nakano, K. Takashima, S. Katsura, A. Mizuno, "Development of Contactless Emulsification Method Using Electrostatic Phenomena for Biological Application," *J. Electrostatics*, Vol. 66, pp. 45-50, 2008.
- [50] 高橋 優介, 金沢 誠司, 野本 幸治, "液/液系における静電プロセス," *静電気学会誌*, Vol. 30, No. 1, pp. 8-13, 2006.
- [51] 金沢 誠司, 高橋 優介, "液/液系における静電プロセス(II)," *静電気学会誌*, Vol. 31, No. 3, pp. 119-124, 2007.
- [52] S. Kanazawa, Y. Takahashi, Y. Nomoto, "Emulsification and Demulsification Process in Liquid-Liquid System by Electrostatic Atomization Technique," *IEEE Trans. Ind. Appl.*, Vol. 44, No. 4, pp. 1084-1089, 2008.
- [53] P. Takhistov, S. Paul, "Formation of Oil /Water Emulsions due to Electrochemical Instability at the Liquid/Liquid Interface," *FOBI*, Vol. 1, pp. 57-73, 2006.
- [54] H. Kim, D. Luo, D. Link, D. A. Weitz, M. Marquez, Z. Cheng, "Controlled Production of Emulsion Drops Using an Electric Field in a Flow-Focusing Microfluidic Device," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 91, Paper No. 133106, 2007.
- [55] Y. Srivastava, I. Loscertales, M. Marquez, T. Thorsen, "Electrospinning of Hollow and Core/Sheath Nanofibers Using a Microfluidic Manifold," *Microfluid Nanofluid*, Vol. 4, pp. 245-250, 2008.
- [56] A. Jaworek, "Electrostatic Micro- and Nanoencapsulation and Electroemulsification: A Brief Review," *J. Microencaps.*, Vol. 25, No. 7, pp. 443-468, 2008.
- [57] M. Abe, A. Nakayama, T. Kondo, H. Morishita, K. Tsuchiya, S. Utsumi, T. Ohkubo, H. Sakai,

"Preparation of Tiny Biogradable Capsules Usin Electrocapillary Emulsification," *J. Microencaps.*, Vol. 24, No. 8, pp. 777-786, 2007.

[58] H. Sakai, K. Tanaka, H. Fukushima, K. Tsuchiya, K. Sakai, T. Kondo, M. Abe, "Preparation of Polyurea Capsules Using ElectroCapillary Emulsification," *Colloids and Surf. B: Bioint.*, Vol. 66, pp. 287-290, 2008.

[59] G. Benassayang, P. Sudrand, B. Jouffry, "In Situ High Voltage TEM Observations of an EHD Source," *Ultramicroscopy*, Vol. 16, pp. 1-8, 1985.

[60] I. Hayati, A. Bailey, T. H. F. Tadros, "Investigation into Mechanism of Electrohydrodynamic Spraying of Liquids #2," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 117, pp. 222-230, 1987.

[61] A. J. Rulison, R. C. Flagan, "Electrospray Atomization of Electrolytic Solutions," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 167, pp. 135, 1994.

[62] D. R. Chen, D. Y. H. Pui, S. L. Kaufman, "Electrospraying of Conducting Liquids for Monodisperse Aerosol Generation in the 4 nm to 1.8 μm Diameter Range," *J. Aerosol Sci.*, Vol. 26, pp. 963-977, 1995.

[63] J. Rosell-Llompart, J. F. de la Mora, "Generation of Monodispese Droplets 0.3 to 4 μm in Diameter from Electrified Cone-Jets of Highly Conducting and Viscous Liquids," *J. Aerosol Sci.*, Vol. 25, pp. 1093-1119, 1994.

[64] J. F. de la Mora, I. G. Loscertales, "The Current Emitted by Highly Conducting Taylor Cones," *J. Fluid Mech.*, Vol. 260, pp. 155-184, 1994.

[65] A. Ramos, A. Castellamos, "Conical Ponts in Liquid-Liquid Interfaces Subjected to Electric Fields," *Phys. Lett. A*, Vol. 184, No. 3, pp. 268, 1994.

[66] V. Shtern, A. Barrero, "Striking Features of Fluid Flows in Taylor Cones Related to Electrospays," *J. Aerosol Sci.*, Vol. 25, No. 6, pp. 1049-1063, 1994.

[67] A. M. Gañán-Calvo, J. Dávila, A. Barrero, "The Electrostatic Spray Emitted from an Electrified Conical Meniscus," *J. Aerosol Sci.*, Vol. 25, pp. 1121-1142, 1994.

[68] A. M. Gañán-Calvo, "Cone-Jet Analytical Extension of Taylor's Electrostatic Solution and the Asymptotic Universal Scaling Laws in Electrospaying," *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 79, No. 2, pp. 217-220, 1997.

[69] A. M. Gañán-Calvo, J. Dávila, A. Barrero, "Current and Droplet Size in the Electrospaying of Liquids, Scaling Laws," *J. Aerosol Sci.*, Vol. 28, No. 2, pp. 249-275, 1997.

[70] A. M. Gañán-Calvo, "On the Theory of Electrohydrodynamically Driven Capillary Jets," *J. Fluid*

Mech., Vol. 335, pp. 165-188, 1997.

[71] R. Hartman, D. Brunner, D. Camelot, J. Marijnisen, B. Scarlett, "Electrohydrodynamic Atomization in the Cone-Jet Mode Physical Modeling of the Liquid Cone and Jet," *J. Aerosol Sci.*, Vol. 30, No. 7, pp. 823-849, 1999.

[72] A. M. Gañán-Calvo, "The Surface Charge in Electro spraying: Its Nature and Its Universal Scaling Laws," *J. Aerosol Sci.*, Vol. 30, No. 7, pp. 863-872, 1999.

[73] D.-R. Chen, D. Y. H. Pui, "Experimental Investigation of Scaling Laws for Electro spraying: Dielectric Constant Effect," *J. Aerosol Sci. Technol.*, Vol. 27, pp. 367-380, 1997.

[74] B. K. Ku, S. S. Kim, "Electrospray Characteristics of Highly Viscous Liquids," *J. Aerosol Sci.*, Vol. 33, pp. 1361-1378, 2002.

[75] J. M. López-Herrera, A. M. Gañán-Calvo, M. Perez-Saborid, "One-Dimensional Simulation of the Breakup of Capillary Jets of Conducting Liquids. Application to E.H.D. Spraying," *J. Aerosol Sci.*, Vol. 30, No. 7, pp. 895-912, 1999.

[76] I. G. Loscertales, A. Barrero, I. Guerrero, R. Cortijo, M. Marquez, A. M. Gañán-Calvo, "Micro/Nano Encapsulation via Electrified Coaxial Liquid Jets," *Science*, Vol. 295, pp. 1695, 2002.

[77] J. M. López-Herrera, A. Barrero, A. Lopez, I. G. Loscertales, M. Marquez, "Coaxial Jets Generated from Electrified Taylor Cones. Scaling Laws," *J. Aerosol Sci.*, Vol. 34, No. 5, pp. 535-552, 2003.

[78] A. Barrero, J. M. López-Herrera, A. Boucard, I. G. Loscertales, M. Marquez, "Steady Cone-Jet Electro sprays in Liquid Insulator Baths," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 272, pp. 104-108, 2004.

[79] J. M. López-Herrera, A. Barrero, A. Boucard, "An Experimental Study of the Electro spraying of Water in Air at Atmospheric Pressure," *J. Am. Soc. Mass Specgform.*, Vol. 15, pp. 253-259, 2004.

[80] O. Lastow, W. Bakachandran, "Numerical Simulation of Electrohydrodynamic (EHD) Atomization," *J. Electrostatics*, Vol. 64, No. 12, pp. 850-859, 2006.

[81] O. Lastow, W. Bakachandran, "Novel Low Voltage EHD Spray Nozzle for Atomization of Water in the Cone Jet Mode," *J. Electrostatics*, Vol. 65, pp. 490-499, 2007.

[82] G. Salazar-Alvarez, M. Mikhailova, M. Toprak, Y. Zhang, M. Muhammed, "Fabrication and properties of self-assembled nanosized magnetic particles," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, pp. 169-174, 2002.

[83] J. Zeng, D. Sobek, T. Korsmeyer, "Electro-Hydrodynamic Modeling of Electro spray Ionization: CAD for a Fluidic Device - Mass Spectrometer Interface," *Proc. Transducers'03*, pp. 1275-1279, 2003.

- [84] J. Zeng, T. Korsmeyer, "Principles of Droplet Electrohydrodynamics for Lab-on-a-Chip," *Lab Chip*, Vol. 4, pp. 265-277, 2004.
- [85] N. V. Avseenko, T. Y. Morozova, F. I. Ataulakhanov, V. N. Morozov, "Immunoassay with Multicomponent Protein Microarrays Fabricated by Electrospray Deposition," *Anal. Chem.*, Vol. 74, pp. 927, 2002.
- [86] 奥山 喜久夫, "静電噴霧法によるナノ粒子の合成および計測," *J. Aerosol Res.*, Vol. 20, No. 2, pp. 116-122, 2005.
- [87] G. Muschiolik, "Multiple Emulsions for Food Use," *Curr. Opin. in Colloid & Interface Sci*, Vol. 12, pp. 213-220, 2007.
- [88] D. Li, Y. Xia, "Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel?," *Adv. Mater.*, Vol. 16, pp. 1151, 2004.
- [89] J. Pu, X. Yan, Y. Jiang, C. Chang, L. Lin, "Piezoelectric Actuation of Direct-Write Electrospun Fibers," *Sensors and Actuators A*, Vol. 164, pp. 131-136, 2010.
- [90] 江頭 満, 小林 幹彦, 今野 武志, "湿式電界紡糸法の検討," *繊維学会誌*, Vol. 65, No. 6, pp. 156-160, 2009.
- [91] R. Ohigashi, K.i Tsuchiya, Y. Mita, H. Fujita, "Electric Ejection of Viscous Inks From MEMS Capillary Array Head for Direct Drawing of Fine Patterns," *JMEMS*, Vol. 17, No. 2, pp. 272-277, 2008.
- [92] 村田 和弘, "超微細流体ジェット装置," 特許第 3975272 号, 2002.

電気泳動

- [93] H. Ohshima, T. W. Healy, L. R. White, "Approximate Analytic Expressions for the Electrophoretic Mobility of Spherical Colloidal Particles and the Conductivity of their Dilute Suspensions," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, Vol. 79, pp. 1613-1628, 1983.
- [94] S. Stotz, "Field dependence of the Electrophoretic Mobility of Particles Suspended in Low-conductivity Liquids," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 65, No. 1, pp. 118-130, 1978.
- [95] A. Kitahara, M. Amano, K. Kon-no, "The Concentration Effect of Surfactants on Zeta-Potential in Non-aqueous Dispersions," *Colloid & Polymer Sci.*, Vol. 255, pp. 1118-1121, 1977.
- [96] 岸田 治夫, 曾禰 元隆, 光井 英雄, 伊藤泰郎, 江原 由泰, "絶縁油中の高電界電気伝導と破壊に及ぼす溶存水の影響," *電気学会論文誌 A*, Vol. 110, No. 3, pp. 190-196, 1990.
- [97] A. S. Dukhin, P. J. Goetz, "Ionic Properties of So-Called "Non-Ionic" Surfactants in Non-Polar

Liquids," *Dispersion Technology Inc.*.

コロイド結晶

[98] T. Matsue, N. Matsumoto, I. Uchida, "Rapid Micropatterning of Living Cells by Repulse Dielectrophoretic Force," *Electrochimica Acta.*, Vol. 42, pp. 3251-3256, 1997.

[99] E. Kumacheva, R. K. Golding, M. Allard, E. H. Sargent, "Colloid Crystal Growth on Mesoscopically Patterned Surfaces: Effect of Confinement," *Adv. Mater.*, Vol. 14, pp. 221-224, 2002.

[100] R. K. Golding, P. C. Lewis, E. Kumacheva, "In Situ Study of Colloid Crystallization in Constrained Geometry," *Langmuir*, Vol. 20, pp. 1414-1419, 2004.

[101] R. C. Hayward, D. A. Saville, I. A. Aksay, "Electrophoretic Assembly of Colloidal Crystals with Optically Tunable Micropatterns," *Nature*, Vol. 404, pp. 56-59, 2000.

[102] M. Trau, D. A. Saville, I. A. Aksay, "Field-Induced Layering of Colloidal Crystals," *Science*, Vol. 272, pp. 706-709, 1996.

[103] M. Trau, D. A. Saville, I. A. Aksay, "Assembly of Colloidal Crystals at Electrode Interfaces," *Langmuir*, Vol. 13, pp. 6375-6381, 1997.

[104] M. Bohmer, "In Situ Observation of 2-Dimensional Clustering during Electrophoretic Deposition," *Langmuir*, Vol. 12, pp. 5747-5750, 1996.

[105] Y. Solomentsev, M. Bohmer, J. L. Anderson, "Particle Clustering and Pattern Formation during Electrophoretic Deposition: A Hydrodynamic Model," *Langmuir*, Vol. 13, pp. 6058-6068, 1997.

[106] S. O. Lumsdon, E. W. Kaler, O. D. Velev, "Two-Dimensional Crystallization of Micro Spheres by a Coplanar AC Electric Field," *Langmuir*, Vol. 20, pp. 2108-2116, 2004.

[107] C. Gigault, K. Dalnoki-Veress, J. R. Dutcher, "Changes in the Morphology of Self-Assembled Polystyrene, Microsphere Monolayers Produced by Annealing," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 243, pp. 143-155, 2001.

[108] P. A. Kralchvsky, K. Nagayama, "Capillary Forces between Colloidal Particles," *Langmuir*, Vol. 10, pp. 23-36, 1994.

[109] M. Yamaki, J. Higo, K. Nagayama, "Size-Dependent Separation of Colloidal Particles in Two-Dimensional Convective Self-Assembly," *Langmuir*, Vol. 11, pp. 2975-2978, 1995.

[110] S. Dosho, N. Ise, K. Ito, S. Iwai, H. Kitano, H. Matsuoka, H. Nakamura, H. Okumura, T. Ono, I. S. Sogami, Y. Ueno, H. Yoshida, T. Yoshiyama, "Recent Study of Polymer Latex Dispersions," *Langmuir*,

Vol. 9, pp. 394-411, 1993.

[111] 林 康明, 橋 邦英, "クーロン結晶と強結合プラズマ," *プラズマ・核融合学会誌*, Vol. 721, pp. 70-77, 1996.

[112] J. H. Chu, I. Lin, "Direct observation of Coulomb crystals and liquids in strongly coupled rf dusty plasmas," *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 72, pp. 4009, 1994.

[113] H. Thomas, G. E. Morfill, V. Demmel, J. Goree, B. Feuerbacher, D. Möhlmann, "Plasma crystal: Coulomb Crystallization in a Dusty Plasma," *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 73, pp. 652-655, 1994.

[114] 宮崎 英樹, "手づくりマイクロピラミッド," *日本機械学会誌*, Vol. 100, pp. 608-609, 1997.

[115] 小林 幹彦, 不動寺 浩, 長谷 正司, 新谷 紀雄, "電子・イオンビームによる粒子アセンブル," *固体物理*, Vol. 32, No. 9, pp. 755-761, 1997.

[116] 小林 幹彦, 壇 武弘, 今野 武志, 不動寺 浩, 新谷 紀雄, "微粒子のアセンブリ," *第16回日本ロボット学会学術講演会予稿集*, pp. 1321-1322, 1998.

[117] T. Kanai, T. Sawada, A. Toyotama, K. Kitamura, "Air-Pulse-Drive Fabrication of Photonic Crystal Films of Colloids with High Spectral Quality," *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 15, pp. 25-29, 2005.

[118] A. Toyotama, T. Kanai, T. Sawada, J. Yamanaka, K. Ito, K. Kitamura, "Gelation of Colloidal Crystals without Degradation in Their Transmission Quality and Chemical Tuning," *Langmuir*, Vol. 21, pp. 10268-10270, 2005.

[119] M. Krishnan, N. Mojarad, P. Kukura, V. Sandoghdar, "Geometry-Induced Electrostatic Trapping of Nanometric Objects in a Fluid," *Nature*, Vol. 467, pp. 692-696, 2010.

電子ペーパー

[120] B. Comisky, J. D. Albert, H. Yoshizawa, J. Jacobson, "An Electrophoretic Ink for All-Printed Reflective Electronic Displays," *Nature*, Vol. 394, No. 16, pp. 253-255, 1998.

[121] R. C. Liang, J. Hou, H. M. Zang, "Microcup Electrophoretic Display by Roll-to-Roll Manufacturing Process," *Proc. IDW02*, pp. 1337-1340, 2002.

[122] S. Maeda, S. Hayashi, K. Ichikawa, K. Tanaka, R. Ishikawa, M. Omodani, "Chemical Preparation of Twisting Balls for Electronic Paper," *Proc. IDW03*, pp. 1617-1620, 2003.

[123] T. Kakinuma, M. Araki, T. Hikichi, N. Hiji, S. Yamamoto, H. Arisawa, "Black and White Photo-Addressable Electronic Paper Using Encapsulated Cholesteric Liquid Crystal and Organic Photoconductor," *Proc. IDW02*, pp. 1345-1348, 2002.

液式現像

[124] 安部 誠祐, 軽部 宏明, 面谷 信, "電気泳動表示方式に用いられる非水系液体中の泳動現象に関する実験検討 -電界印加時の電気二重層の挙動-, " *日本画像学会誌*, Vol. 48, No. 1, pp. 3-5, 2009.

[125] 128 液式現像有賀 誠, "液体现像処理 -HP Indigo Press-, " *日本画像学会誌*, Vol. 48, No. 1, pp. 58-62, 2009.

[126] 129 液式現像板谷 正彦, "非水系液体中に分散された粒子の帯電現象 -湿式電子写真技術への応用について-, " *静電気学会誌*, Vol. 27, No. 5, pp. 234-239, 2003.

ナノ粒子・機能性材料

[127] Akira Inaba, Kwanghyun Yoo, Yusuke Takei, Kiyoshi Matsumoto, and Isao Shimoyama, "Ammonia Gas Sensing Using a Graphene Field-Effect Transistor Gated by Ionic Liquid," *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 195, pp. 15-21, 2013.

[128] 鳥越 幹二郎, "異方性貴金属ナノ粒子の調整と光学特性," *色材協会誌*, Vol. 78, No. 12, pp. 480-487, 2003.

[129] 石橋 秀夫, "顔料としての金属ナノ粒子," *顔料*, Vol. 49, No. 2, pp. 12-17, 2005.

[130] 山下 俊, 町田 茂, 宮本 貴男, 加藤 順, 米山 未来, 前川 康成, "金ナノ微粒子ーポリイミドハイブリッド材料の合成と機能," *Material Technology*, Vol. 24, No. 1, pp. 35-42, 2006.

印刷技術を利用したセンサ

[131] X.Y. Liu, M. O'Brien, M. Mwangi, X.J. Li, and G.M. Whitesides, "Paper-based Piezoresistive MEMS Force Sensors," *Proc. MEMS '11*, pp. 133-136, 2011.

[132] T. Srimongkon, T. Ishida, K. Igarashi, T. Enomae, "Ink jet printing with emulsified particulates and bacterial cells aiming at electrochemical sensing device made of paper," *Proc. ICFPE 2012*, 2012.

[133] C. Lee, W. Chuang, S. Lin, W. Wu, C. Lin, "Inkjet-Printed Highly Sensitive Humidity Sensor Using SiO₂ Nanoparticle Blended PEDOT:PSS," *Proc. ICFPE 2012*, 2012.

超撥水

[134] 吉満 然, 中島 章, 渡部 俊也, 橋本 和仁, "異なる粗さを組み合わせた固体表面での撥水性," *表面技術*, Vol. 56, No. 12, pp. 925-929, 2005.

自己組立て

[135] N. Bwden, A. Terfort, J. Carbeck, G. M. Whitesides, "Self-Assembly of Mesoscale Objects into Orderd Two-Dimensional Arrays," *Science*, Vol. 276, 40644, pp. 233-235, 1997.

[136] A. Terfort, N. Bwden, G. M. Whitesides, "Three-Dimensional Self-Assembly of Millimetre-Scale Components," *Nature*, Vol. 386, No. 40615, pp. 162-164, 1997.

[137] M. B. Cohn, "Self-Assembling Electrical Networks: An Application of Micromachining Technology," *Proc. Transducers'91*, pp. 493, 1991.

[138] K. F. Böhringer, G. Goldberg, M. Cohn, R. Howe, A. Pisano, "Parallel Microassembly with Electrostatic Force Fields," *Proc. The 1998 IEEE International Conference on Robotics & Automation Leuvan, Belgium*, pp. 1204-1211, 1998.

[139] H-J. J. Yeh, J. S. Smith, "Fluidic Self-Assembly of Microstructures and its Application to the Integration of GaAs on Si," *Proc. MEMS '94*, pp. 279-284, 1994.

[140] U. Srinivasan, D. Liepmann, R. T. Howe, "Microstructure to Substrate Self-Assembly Using Capillary Forces," *JMEMS*, Vol. 10, No. 1, pp. 17-24, 2001.

[141] U. Srinivasan, M. A. Helmbrecht, C. Rembe, R. S. Muller, R. T. Howe, "Fluidic Self-Assembly of Micromirrors onto Microactuators Using Capillary Forces," *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics*, Vol. 8, No. 1, pp. 4-11, 2002.

[142] J. Tien, A. Terfort, G. M. Whitesides, "Microfabrication through Electrostatic Self-Assembly," *Langmuir*, Vol. 13, pp. 5349-5355, 1997.

[143] M. Mastrangeli, C. V. Hoof, R. Baskaran, J-P. Celis, K. F. Böhringer, "Agent-Based Modeling of MEMS Fluidic Self-Assembly," *Proc. MEMS '10*, pp. 476-479, 2010.

[144] K. S. Park, X. Xiong, R. Baskaran, K. F. Böhringer, "Fluidic Self-Assembly of Millimeter Scale Thin Parts on Preprogrammed Substrate at Air-Water Interface," *Proc. MEMS '10*, pp. 504-507, 2010.

[145] J. Hoo, A. Lingley, R. Baskaran, X. Xiong, K. F. Böhringer, "Parallel Assembly of 01005 Surface Mount Technology Components with 100% Yield," *Proc. MEMS '10*, pp. 532-535, 2010.

[146] T. Tanemura, G. Lopez, R. Sato, K. Sugano, T. Tsuchiya, O. Tabata, M. Fujita, M. Maeda, "Sequential and Selective Self-Assembly of Micro Components by DNA Grafted Polymer," *Proc. MEMS '09*, pp. 184-187, 2009.

[147] H. Ishihara, K. Kuribayashi, S. Takeuchi, "Arraying Single Adherent Cells by Microplate

Self-Assembly," *Proc. MEMS '09*, pp. 367-370, 2009.

[148] H. Ho, E. Saeedi, S. S. Kim, T. T. Shen, B. A. Parviz, "Contact Lens with Integrated Inorganic Semiconductor Devices," *Proc. MEMS '08*, pp. 403-406, 2008.

[149] T. Ozaki, K. Sugano, T. Tsuchiya, O. Tabata, "Gold Nanoparticle Patterning by Self-Assembly and Transfer for LSPR Based Sensing," *Proc. MEMS '08*, pp. 1048-1051, 2008.

[150] T. Kusakabe, T. Tanemura, Y. Higuchi, K. Sugano, T. Tsuchiya, O. Tabata, "DNA Mediated Sequential Self-Assembly of Nano/Micro Components," *Proc. MEMS '08*, pp. 1052-1055, 2008.

[151] S. Abbasi, A. X. Zhou, R. Baskaran, K. F. Böhringer, "Part Tilting Capillary-Based Self-Assembly: Modeling and Correction Methods," *Proc. MEMS '08*, pp. 1060-1063, 2008.

[152] R. Baskaran, J. H. Hoo, B. Cheng, K. F. Böhringer, "Catalyst Enhanced Micro Scale Batch Assembly," *Proc. MEMS '08*, pp. 1069-1072, 2008.

[153] T. Ozaki, K. Sugano, T. Tsuchiya, O. Tabata, "Versatile Method of Sub-Micro Particle Pattern Formation Using Self-Assembly and Two-Step Transfer," *Proc. MEMS '07*, pp. 353-356, 2007.

[154] W. Zheng, J. Chung, H. O. Jacobs, "Non-Robotic Fabrication of Packaged Microsystem by Shape-and-Solder-Director Self-Assembly," *Proc. MEMS '05*, pp. 8-11, 2005.

[155] J. Fang, K. F. Böhringer, "High Yield Batch Packaging of Micro Devices with Uniquely Orienting Self-Assembly," *Proc. MEMS '05*, pp. 12-15, 2005.

[156] S. Liang, X. Xiong, K. F. Böhringer, "Towards Optical Dimensions for Self-Alignment in Surface Tension Driven Micro-Assembly," *Proc. MEMS '04*, pp. 9-12, 2004.

[157] C. Shih, S. Zheng, Y. Tai, Y. Liu, J. F. Stoddart, "Nano-to-Micro Self-Assembly Using Shear Flow Devices," *Proc. MEMS '04*, pp. 422-425, 2004.

[158] H. Onoe, K. Matsumoto, I. Shimoyama, "3D Self-Assembly Using a Hydrophobic Interaction Controlled by SAMs," *Proc. MEMS '03*, pp. 606-609, 2003.

[159] W. Su, W. Fang, M. Tsai, "A Novel Particle Assembly Template Using Plasma Surface Modification and Self-Assembly Monolayer for Nano/ Micro Particles," *Proc. Transducers'05*, pp. 1453-1456, 2005.

[160] V. T. Srikar, Y. Peles, L. R. Arana, S. M. Spearing, "Controlled Modification of Micromachined Silicon Surfaces Using Colloidal Micro- and Nanoparticles," *Proc. Transducers'03*, pp. 726-729, 2003.

[161] S. Vengallatore, Y. Peles, L. R. Arana, S. M. Spearing, "Self-Assembly of Micro- and Nanoparticles on Internal Micromachined Silicon Surfaces," *Sensors and Actuators A*, Vol. 113, pp. 124-131, 2004.

- [162] X. Xiong, Y. Hanein, W. Wang, D. T. Schwartz, K. F. Böhringer, "Controlled Part-to-Substrate Micro-Assembly via Electrochemical Modulation of Surface Energy," *Proc. Transducers'01*, pp. 1040-1043, 2001.
- [163] M. Liu, Y. Lu, J. Zhang, S. Xia, J. Yang, "MEMS/microelectronics Self-Assembly Based on Analogy of Langmuir-Brodgett Approach," *Microelectronic Engineering*, Vol. 86, pp. 2279-2282, 2009.
- [164] Y. Choi, J. Lim, K. Lee, "Development of a DNA Chip Microarray Using Hydrophobic Interaction between Template and Particle by Using the Random Fluidic Self-Assembly Method," *Current Applied Physics*, Vol. 7, pp. 370-374, 2007.
- [165] T. Nakakubo, I. Shimoyama, "Three-Dimensional Micro Self-Assembly Using Bridging Flocculation," *Sensors and Actuators A*, Vol. 83, pp. 161-166, 2000.
- [166] K. F. Böhringer, "Controlled Liquid-Solid Interactions at the Micron-Scale: towards Self-Assembling MEMS," *Procedia Chemistry*, Vol. 1, pp. 13-16, 2009.
- [167] M. Lu, D. Lee, W. Xue, T. Cui, "Flexible and Disposable Immunosensors Based on Layer-by-Layer Self-Assembled Carbon Nanotubes," *Sensors and Actuators A*, Vol. 150, pp. 280-285, 2009.
- [168] P. Lock, E. Geraghty, L. C. Kagumba, K. K. Mahmud, "Trace Detection of Peroxides Using a Microcantilever Detector," *Thin Solid Films*, Vol. 517, pp. 3584-3587, 2009.
- [169] O. Englander, D. Christensen, J. Kim, L. Kin, "Post-Processing Techniques for Locally Self-Assembled Silicon Nanowires," *Sensors and Actuators A*, Vol. 135, pp. 10-15, 2007.
- [170] S. N. Pei, J. K. Valley, S. L. Neale, A. Jamshidi, H. Hsu, M. C. Wu, "Light-Actuated Digital Microfluidics for Large-Scale, Parallel Manipulation of Arbitrarily Sized Droplets," *Proc. MEMS '10*, Vol. , pp. 252-255, 2010.
- [171] A. Jamshidi, P. J. Pauzauskie, P. J. Schuck, A. T. Ohta, P. Chiou, J. Chou, P. Yang, M. C. Wu, "Dynamic Manipulation and Separation of Individual Semiconducting and Metallic Nanowires," *nature photonics*, Vol. 2, February, pp. 85-89, 2008.
- [172] T. El-Aguizy, J. H. Jeong, Y. B. Jeon, W. Z. Li, Z. F. Ren, S. G. Kim, "Transplanting Carbon Nanotubes," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85, No. 25, pp. 5995, 2004.
- [173] C. Muller-Falcke, S. D. Gouda, S. Kim, S. G. Kim, "A Nanoscanning Platform for Bio-Engineering: In-plane Probe for Switchable Stiffness," *Nanotechnology*, Vol. 17, pp. S69-S76, 2006.
- [174] S. Kim, H. W. Lee, S. G. Kim, "Transplanting Assembly of Carbon-Nanotube-Tipped Atomic Force Microscope Probes," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 94, pp. 193102, 2009.

- [175] S. Jung, C. Livermore, "Achieving Selective Assembly with Template Topography and Ultrasonically Induced Fluid Forces," *Nano Letters*, Vol. 5, pp. 2188-2194, 2005.
- [176] G. Agarwal, A. Servi, F. Eid, C. Livermore, "Selective Self-Assembly of Polymer Structures Using Templated Assembly by Selective Removal," *IEEE Trans. Nanotech.*, Vol. 10, No. 3, pp. 617-625, 2011.
- [177] J. Kolny, A. Kornowski, H. Weller, "Self-Organization of Cadmium Sulfide and Gold Nanoparticles by Electrostatic Interaction," *Nano Lett.*, Vol. 2, No. 4, pp. 361-364, 2002.
- [178] M. E. Leunissen, C. G. Christova, A. P. Hynninen, C. P. Royall, A. I. Campbell, A. Imhof, M. Dijkstra, R. van Roij, A. van Blaaderen, "Ionic Colloidal Crystals of Oppositely Charged Particles," *Nature*, Vol. 437, pp. 235-240, 2005.
- [179] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, N. A. Kotov, S. O'Brien, C. B. Murray, "Structural Diversity in Binary Nanoparticle Superlattices," *Nature*, Vol. 439, pp. 55-59, 2006.
- [180] M. Paszewski, G. C. Schatz, B. A. Grzybowski, "Electrostatic Aggregation and Formation of Core-Shell Suprastructures in Binary Mixtures of Charged Metal Nanoparticles," *Nano Lett.*, Vol. 6, No. 9, pp. 1896-1903, 2006.
- [181] A. M. Kalsin, M. Fialkowski, M. Paszewski, S. K. Smoukov, K. J. M. Bishop, B. A. Grzybowski, "Electrostatic Self-Assembly of Binary Nanoparticle Crystals with a Diamond-Like Lattice," *Science*, Vol. 312, pp. 420-424, 2006.
- [182] P. J. Wesson, S. Soh, R. Klajn, K. J. M. Bishop, T. P. Gray, B. A. Grzybowski, "Remote Fabrication via Three-Dimensional Reaction-Diffusion: Making Complex Core-and-Shell Particles and Assembling Them into Open-Lattice Crystals," *Adv. Mater.*, Vol. 21, pp. 1911-1915, 2009.
- [183] D. A. Walker, C. E. Wilmer, B. Kowalczyk, K. J. M. Bishop, B. A. Grzybowski, "Precision Assembly of Oppositely and Like-Charged Nanoobjects Mediated by Charge-Induced Dipole Interactions," *Nano Lett.*, Vol. 10, pp. 2275-2280, 2010.
- [184] C. B. Murray, C. R. Kagan, "Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, Vol. 30, pp. 545-610, 2000.
- [185] A. N. Shipway, E. Katz, I. Willner, "Nanoparticle Arrays on Surfaces for Electronic, Optical, and Sensor Applications," *Chem. Phys. Chem*, Vol. 1, pp. 18-52, 2000.
- [186] C. P. Collier, T. Vossmeier, J. R. Heath, "Nanocrystal Superlattices," *Annu. Rev. Phys. Chem.*, Vol. 49, pp. 371-404, 1998.
- [187] T. H. Galow, A. K. Boal, V. M. Rotello, "A "Building Block" Approach to Mixed-Colloid Systems

Through Electrostatic Self-Organization," *Adv. Mater.*, Vol. 12, pp. 576-578, 2000.

[188] E. Hao, B. Yang, J. Zhang, X. Zhang, J. Sun, J. Shen, "Assembly of Alternating TiO₂/vCdS Nanoparticle Composite Films," *J. Mater. Chem.*, Vol. 8, pp. 1327-1328, 1998.

成書

[189] Y. B. Gianchandani, O. Tabata, H. Zappe, "Comprehensive Microsystems," *Elsevier*, Vol. 1, pp. 403-429, 2008.

[190] 電子写真学会編, "電子写真技術の基礎と応用," コロナ社, 1988.

[191] 静電気学会, "静電気ハンドブック," オーム社, 1998.

[192] 高電圧試験常置専門委員会, 高電圧絶縁電界計算分科会, "電気学会技術報告," 電気学会, Vol. 2, No. 98, 1980.

[193] プリンツ, "電界計算法," 朝倉書店, 1974.

[194] 倉林 俊雄 編著, "液体の微粒化技術," アイピーシー, 1995.

[195] 日本化学会 編, "コロイド科学 I. 基礎および分散・吸着," 東京化学同人, 1995.

[196] 日本化学会 編, "コロイド科学 II. 会合コロイドと薄膜," 東京化学同人, 1995.

[197] 北原 文雄, 古澤 邦夫, "分散・乳化系の科学," 工業図書株式会社, 1979.

[198] 北原 文雄, 古澤 邦夫, 尾崎 正孝, 大島 広行, "ゼータ電位," サイエнтиスト社, 1995.

[199] 室 英夫, 藍 光郎, 石垣 武夫, 石森 義雄, 岡山 務, "マイクロセンサ工学," 技術評論社, 2009.

謝辞

本論文の内容は、2010年から2015年にかけて東京大学大学院情報理工学系研究科知能機械情報学専攻マイクロ知能システム研究室で行った研究をまとめたものである。

指導教員である下山勲教授には、研究の方向づけから具体的な進め方に至るまで様々な面でご指導いただいた。また、松本潔特任教授、高畑智之講師には、実験のセットアップや試薬類などの環境を整えていただき、不自由なく研究を進めることができた。

東京大学大学院情報理工学系研究科知能機械情報学専攻の中村仁彦教授、工学系研究科機械工学専攻の鈴木雄二教授、生産技術研究所の藤田博之教授、竹内昌治教授には、論文をまとめるに当たり大変有益なご助言をいただいた。

下山研究室所属の高橋英俊特任助教には、装置の使用方や研究室内でのルールを教えていただくなど、また、様々なご助力をいただいた。同時期に博士課程で研究をした稲葉亮さんはイオン液体を用いたガスセンサを研究されていたこと、グェンタンヴィンさんはマイクロスケールでの液滴の挙動を研究されていたことから、本研究と関連が深く、研究を進めるにあたり大変有意義な議論をさせていただいた。その他の研究室の多くの方々にも、実験の方法や研究の進め方など相談に乗っていただいた。

これら多くの方に支えられ、本論文を形にすることができた。最後に、平日は会社で仕事をしながら夜や週末の空いた時間を博士課程の研究に費やすという生活を理解し、育児とともに5年の長きにわたり支えてくれた妻に感謝し、本論文の結びとする。