

静電塗布による新規デバイス開発：新規静電塗布ノズルの提案と基礎特性

佐藤 知正* 寺島 岳史** 平岡 隆晴*** 松木 伸行***

Electrospray Deposition of Thin Films for a New Electronic Device: A New Electrospray Source and Its Characteristics

Tomomasa SATO* Takeshi TERAJIMA** Takaharu HIRAOKA*** Nobuyuki MATSUKI***

1. 緒言

静電塗布 (Electrospray Deposition, ESD) 法は原料溶液を静電的に霧化して対象物に付着させ塗膜を得る方法である。近年、さまざまな電子デバイス材料薄膜の製膜に ESD 法を適用した研究が活発に行われている^[1-4]。ESD 法の原理^[5]を以下に示す。図 1 に示すように金属ノズルと対向プレート間に高電圧を印加するとノズル先端は電界集中効果により大きな電界 E が得られる。ノズルを針とみなした場合、ノズル先端の E は次式で与えられる。

$$E = 2V/[r \ln(2d/r)] \quad (1)$$

ここで、 d は電極間距離、 r は針先端部の曲率半径である。数値例として、 $d = 100 \text{ mm}$, $r = 50 \text{ } \mu\text{m}$ の時、 $E = 4.8 \times 10^7 \text{ V/m}$ である。高電界下ではノズル先端部で液が酸化される電気化学反応が発生する。すなわち、液分子の電子がアノードに引き抜かれて液が正帯電する。帯電した液体分子にはアノードとの静電反発や帯電液滴どうしの静電反発により外側に向かう外力が働き、ノズル先端部では液が膨らんだ形状に変化する。一方、液体には表面張力により内側に向かう力が発生している。この 2 つが釣り合っている状態はレイリー極限と呼ばれ、図 1 に示す頭頂角 99° のテイラーコーンが形成される。帯電量が増えて、この極限を超えると液が外に吐出される。吐出された液滴は、飛行過程において溶媒の蒸発に伴う帯電密度の増加により、吐出時と同様な機構によるレイリー分裂を繰り返し、小さな液滴に変化していく。図 2 に示すように噴霧モードはアノード電圧によって異なり^[6]、ESD には噴霧の均一性が良好なコーンジェットモードが使用される。

ESD 法の利点として、(1) 簡便な装置構成、(2) 室温・大気圧下で噴霧が可能、(3) 液滴径が小さい (最小 10 nm オーダーが可能)、(4) 均一な薄膜からナノ・マイクロスケールの粒状までの成長制御が可能、(5) 無機・有機の幅広い物質に適用できる、(6) 材料利用効率が

高いなどが挙げられる。ESD 法の主な課題として、(a) 塗布層の形成速度の遅さ、(b) 小径の液滴発生には制約が多い、(c) ノズル詰まりの発生が挙げられる。(b) の一例として、コーンジェットモードにおける液滴小径化にはノズルへの送液流量を低下させることが有効であると報告^[7]されており、送液流量が制約となる。しかし、低い送液流量では形成速度が低下するので、(a) と (b) はトレードオフ関係にある。(c) については、ノズル先端の電界強度を高めるために細径ノズル (一般的に内径 $\phi 50 \sim 200 \text{ } \mu\text{m}$) が使用されているので、対策としてノズル孔径を大きくすることはできない。(a) ~ (c) のなかでも、とりわけ、(a) 形成速度の遅さは、量産用途において ESD 法が普及していない大きな原因となっている。

本研究は、課題(a)~(c)の同時改善を狙った新規 ESD ノズルユニットを提案と基礎特性の検討を行い、従来型ノズルと比較した優位性を実証することを目的とした。

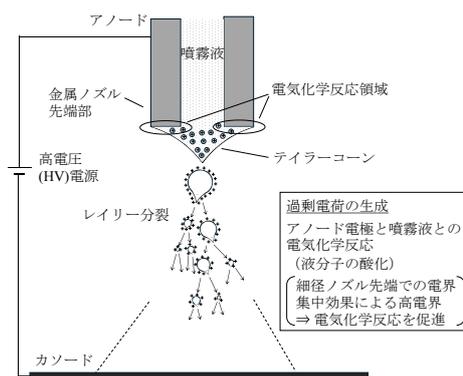


図 1. 従来ノズルと ESD 法の原理

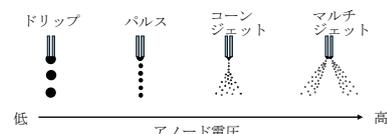


図 2. 静電噴霧モードの印加電圧依存性

*助手 電気電子情報工学科

Research Associate, Dept. of Electrical, Electronic and Information Engineering

**准教授 機械工学科

Associate Professor, Dept. of Mechanical Engineering

***准教授 電気電子情報工学科

Associate Professor, Dept. of Electrical, Electronic and Information Engineering

2. 新規 ESD ノズルユニットの提案

我々が提案する新規 ESD ノズルユニット（以下、新規ノズルと呼称）の概要を図 3 に示す。液が入った絶縁性円筒容器内にアノード電極となるワイヤーが挿入され、容器外にはカソード電極としての側面電極が配置されている。噴霧先のプレートもカソードである。このノズルにおいては、ワイヤー側面が電気化学反応領域であり、従来ノズルの場合よりも領域面積が格段に大きくなっている。ワイヤー側面での電界集中はノズル先端の場合よりも弱く電界が小さい。容器の存在を無視して同軸円筒とみなした場合、アノードワイヤー表面の電界 E は次式で与えられる。

$$E = V/[r_1 \ln(r_2/r_1)] \quad (2)$$

ここで、 r_1 はワイヤー電極の半径、 r_2 は側面電極内側半径である。数値例として、 $r_1 = 0.35 \text{ mm}$, $r_2 = 3 \text{ mm}$ の時、 $E = 1.3 \times 10^7 \text{ V/m}$ である。この E の大きさは先に示した従来ノズルの場合の数値例よりも小さいが同じオーダーである。 E は小さいが電気化学反応面積増大の効果の方が勝って液の帯電量の大幅な増加が期待できる。大流量にすると液の電荷密度が減少するが、その減少を液の帯電量の増加により補えればよい。このような考えにより大流量化への対応が可能となると期待できる。また、新規ノズルの場合、電気化学反応を制御するのはワイヤー状アノードと側面電極間の電圧であるので、電気化学反応量はノズル径、および塗布面となるカソード A とノズルとの距離に対して大きな依存を示さないであろう。これを活かして、ノズル先端とカソード A との距離を大きくすることにより、レイリー分裂がより多く進行して液滴が小径化することも期待できる。

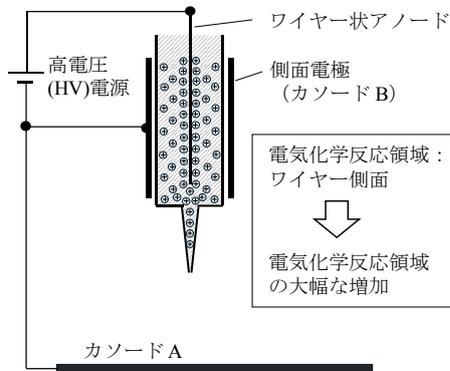


図 3. 新規 ESD ノズルユニットによる電気化学反応領域の増大

3. 実験方法

新規ノズルを用いた ESD 装置構成を図 4 に示す。PFA 製パイプ中にアノード電極としての Au ワイヤーが挿入されている。パイプの外径と内径はそれぞれ 6 mm, 4 mm である。Au ワイヤーの直径は 0.7 mm である。パイプの外側に Cu 薄板を巻き付けて側面電極（カソード B）とした。また、側面電極の外側には絶縁用 PFA パイプを挟んでガード電極を設けた。ガード電極の設置は噴霧液滴の側面電極への飛来を軽減することを期待したものである。ノズルは PP 製ピペットチップ（NICHIRYO, 00-ETS-SE, 先端外径 $\phi 0.4 \text{ mm}$, 内径 $\phi 0.35 \text{ mm}$ ）を流用したものであり、切断によるピペットチップの長さの調整と

研磨による液吐出部外側に丸み加工を施した。対向電極プレート（カソード B）は $500 \times 500 \text{ mm}$ サイズの Al 板を用いた。塗布液供給はシリンジポンプ（アズワン, SPS-1）を用いた。

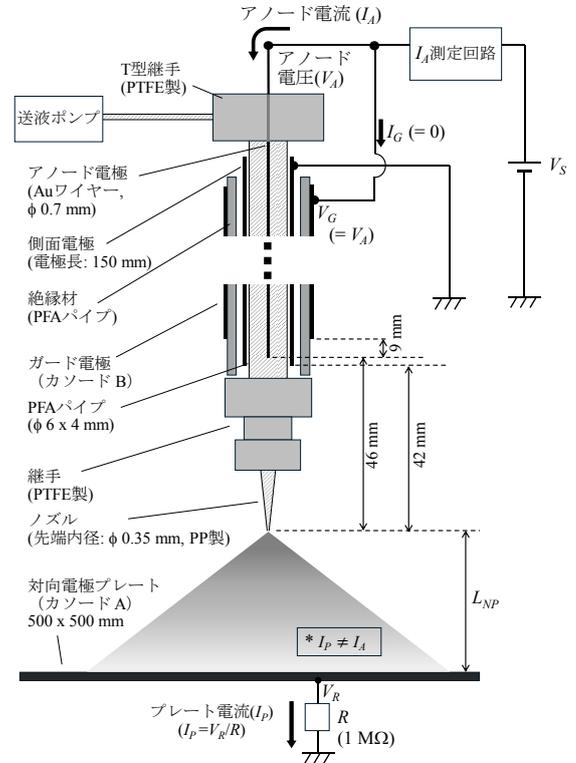


図 4. 静電塗布装置構成

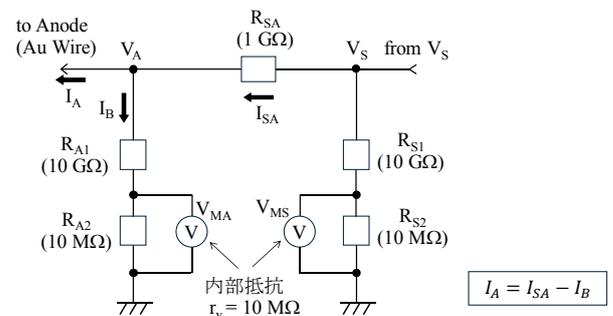


図 5. アノード電流 I_A 測定回路

アノード電極である Au ワイヤーに高電圧を印加するが、高電圧電源とアノード電極間に nA オーダーのアノード電流 (I_A) を測定するための回路を挿入した。この回路図を図 5 に示す。ソース電源とアノード間に抵抗 R_{SA} ($1 \text{ G}\Omega$) を挿入し、その両端の高電圧 V_S と V_A は、それぞれ約 $1/2000$ に分圧した電圧の測定値 V_{MS} と V_{MA} より求めた。 I_A は以下の式より求めた。

$$I_A = I_{SA} - I_B = (V_S - V_A)/R_{SA} - V_A/(R_{A1} + R_{A2}/r_v) \quad (1)$$

ここで、 $//$ は並列合成抵抗を意味する。対向電極プレート（カソード B）に到達した帯電液滴による電流（以下、プレート電流 I_p と称す）は、抵抗 ($1 \text{ M}\Omega$) を介して接地し、プレート電圧測定より I_p を測

定した。 I_A と I_P の関係において注意が必要なことは、

$$I_A \neq I_P \quad (2)$$

である。この関係は、噴霧液滴が対向プレートにすべて到達するのではなく、一部は側面電極や他の接地系に到達することに起因している。

噴霧実験はアノード電圧 V_A と送液流量、ノズル先端-対向電極プレート間距離(L_{NP})を変化させて I_A, I_P の測定、および噴霧の様子をカメラ撮影した。撮影条件として、シャッター速度 1/20, ISO 感度 800 一定とした。塗布液はエタノール(EtOH), または純水を用いた。また比較実験として、従来ノズルユニットを用いた塗布実験も実施した。実際に用いた新規ノズルユニットと従来ノズルユニットを図 6 に示す。従来ノズルユニットは静電塗布装置 (NTE 製, PDR-02-S) 用に提供されているものであり、先端内径 0.40 mm のノズル(NTE 製, SDN-φ400)を採用した。新規ノズルの先端内径は 0.35 mm なので、両ノズルの先端内径はほぼ同じである。

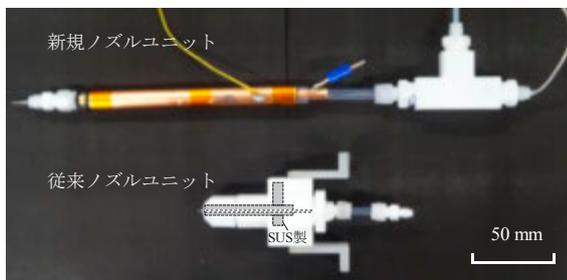


図 6. ノズルユニット

4. 実験結果と考察

4.1 ノズル先端-プレート間距離 L_{NP} 依存性

塗布液として EtOH を用い、またアノード電圧 $V_A=8.0$ kV, 送液流量 = 5.0 ml/h 一定とした時のアノード電流 I_A とプレート電流 I_P , および I_P/I_A の L_{NP} 依存性結果を図 7 に示す。いずれの L_{NP} においても $I_A > I_P$ となっていることがわかる。これは帯電液滴の一部がプレート外に到達しているためである。 L_{NP} が大きいかほど液滴がプレートに到達する割合 I_P/I_A は低下していた。

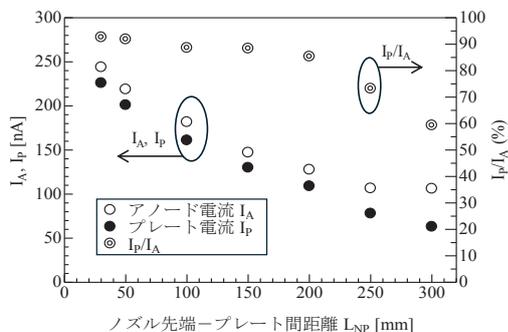


図 7. アノード電流 I_A とプレート電流 I_P , および I_P/I_A の L_{NP} 依存性結果 ($V_A=8.0$ kV, 送液流量 = 5.0 ml/h)

図 7 の結果においてもっとも注目すべきことは、 I_A が L_{NP} に大きく依存していることである。 L_{NP} が大きいかとノズル先端部の電界強度が低下することを考慮すると、新規ノズルの場合においても帯電液をノズル先端から引き出すための静電力を生み出すノズル先端部の下向きの電界強度が重要であることがわかる。帯電液滴の吐出量が少ないとノズルユニット内部の電荷が蓄積し、蓄積電荷が作る電界によりアノードワイヤー表面の電界が弱まる。電気化学反応量と吐出電荷量が平衡するものであるため、新規ノズルが電気化学反応量を増加させるポテンシャルを有していても帯電液の吐出量に律速されていると示唆される。今後、吐出液滴電荷量の増加のためのノズル先端の電界強度を高めるための引き出し電極の設置を検討する必要がある。

4.2 電気化学領域がワイヤー側面である実証とアノード電流 I_A へのガード電極の影響

新規ノズルにおける電気化学反応領域はアノードワイヤー側面を期待したものであるが、ワイヤー先端でも電気化学反応が起りえる。そこで、ワイヤー先端を PFA 製キャップで封止し、ワイヤー先端での電気化学反応が発生できない場合と先端封止が無い場合の比較を $I_A - V_A$ 特性において行った。また、ガード電極を設置しない場合とした場合の $I_A - V_A$ 特性の比較も行った。両結果をまとめて図 8 に示す。なお、ここでは塗布液として EtOH を用い、また $L_{NP}=100$ mm, 送液流量 = 2.0 ml/h 一定とした。

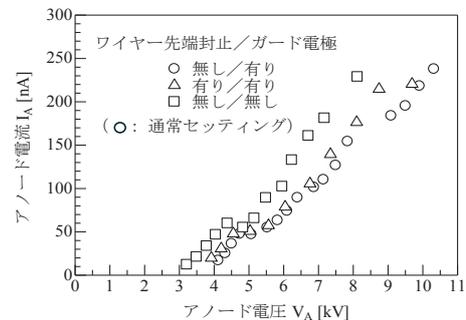


図 8. アノードワイヤー先端封止の有無、およびガード電極の有無による $I_A - V_A$ 特性の違い ($L_{NP}=100$ mm, 送液流量 = 5.0 ml/h)

ワイヤー先端封止の有無(図 8 中の Δ と \circ)の比較より、ほぼ同一の $I_A - V_A$ 特性を示しているとわかる。このことより新規ノズルユニットにおける電気化学反応領域は主にワイヤー側面であるといえる。次に、ガード電極の有無(図 8 中の \circ と \square)の比較では、同一 V_A での I_A はガード電極が有る場合の方が低下していた。一例として、 V_A が 7 kV 付近ではガード電極が有る場合の I_A は 110 nA (at $V_A=7.14$ kV)であるのに対し、無い場合の I_A は 181 nA (at $V_A=7.17$ kV)であり、ガード電極を設けると I_A は 1/1.65 に低下していた。ガード電極(ガード電極電圧 $V_G=V_A$)は噴霧液滴の側面電極への飛来抑制効果を有するが、噴霧液滴の電荷を増加させることにおいては不利に働くことがわかった。後者の理由については次のように考えている。前節で述べたことであるが、ノズルから引き出すためのノズル先端部の下向きの電界強度が重要である。従来ノズルの場合、下向きの電界は

ノズル先端部の液の帯電電荷と対向電極プレートとの間で主に作られる。新規ノズルでガード電極が無い場合は、ノズル先端部の液の帯電電荷と側面電極との間で作る電界もさらに加わりで電界強度が高まり液滴電荷量が増加したと考えられる。

4.3 新規ノズルユニットの優位性

新規ノズル開発の狙いは、ノズル先端-対向電極プレート間距離 (L_{NP})、および送液流量を大きくしても噴霧可能とするものである。従来ノズルの場合、一般的な L_{NP} は 30 ~ 100 mm、送液流量は 0.5 ~ 2.0 ml/h である。新規ノズルユニット (ガード電極有り) を用い、一般的な L_{NP} よりも大きい $L_{NP} = 300$ mm 時の代表的な噴霧写真を図 9 に示す。図 9(a) の送液流量が 2.0 ml/h の時は、液柱を伴ったコーンジェットが得られ、一般的なコーンジェットと同様に時間的安定性があった。しかし、図 9(b) の 10.0 ml/h の時は、液柱の発生のないコーンジェットライクであり、また時間安定性は 2.0 ml/h の時よりも劣っていた。コーンジェットライクになったことについては、流量が大きいとノズル吐出口付近での液の乱流が激しくなったことが原因であると考えている。乱流対策として吐出口付近のノズル形状の改良が必要である。図 9(c) は 10.0 ml/h 時のアノード電圧 V_A を増加してマルチジェットモードにある状態である。一般的に、マルチジェットモードはコーンジェットモードよりも小さな液滴径が得られる利点があるが、塗布の不均一性と時間安定性が乏しいため使用されていない。しかし、図 9(c) の状態の時間安定性はコーンジェットモードの時と同程度であった。



図 9. $L_{NP} = 300$ mm 時の代表的噴霧状態

次に、新規ノズルと従来ノズルとの対比を述べる。{ L_{NP} , 送液流量} が一般的な範囲内にある {100 mm, 2.0 ml/h} の場合、および両値とも一般的な場合より大きい {300 mm, 10.0 ml/h} の場合について、両ノズルの $I_A - V_A$ 特性と噴霧モードの V_A 依存性をそれぞれ図 10(a), (b) に示す。{100 mm, 2.0 ml/h} と {300 mm, 10.0 ml/h} の両場合ともに V_A が同一な時、新規ノズルユニットの方が従来ノズルの方よりも I_A が大きいことがわかる。

{100 mm, 2.0 ml/h} の場合の結果の詳細を述べる。コーンジェットモード開始は、従来ノズルでは $V_A =$ 約 5.6 kV ($I_A =$ 約 53 nA)、新規ノズルでは $V_A =$ 約 4.8 kV ($I_A =$ 約 47 nA) であった。また、マルチジェットモード開始は、従来ノズルでは $V_A =$ 約 8.9 kV ($I_A =$ 約 80 nA)、新規ノズルでは $V_A =$ 約 6.0 kV ($I_A =$ 約 77 nA) であった。コーンジェットおよびマルチジェットともに両モードの開始時の I_A は従来ノズルと新規ノズルの場合で近似していたが、新規ノズルの方が両モードとも低い V_A で発生した。また、従来ノズルの場合、コーンジェットモードを取っている V_A 範囲において I_A がほぼ一定になっていた。これは、従来ノズルの場合での報告^[6,8]と一致する。しかし、新規ノ

ズルの場合は、コーンジェットモードを取る V_A 範囲において I_A は一定でなく、従来ノズルとは異なった振舞いを示した。

{300 mm, 10.0 ml/h} の場合の結果の詳細を述べる。従来ノズルの場合は V_A 印加範囲内でコーンジェットモードは得られなかった。それに対しては新規ノズルでは図 9(b) に示したコーンジェットライクになり、さらに V_A を増加するとマルチジェットモードに移行した。これより、 L_{NP} と送液流量が大きい時に新規ノズルの優位性が顕著に現れるといえる。

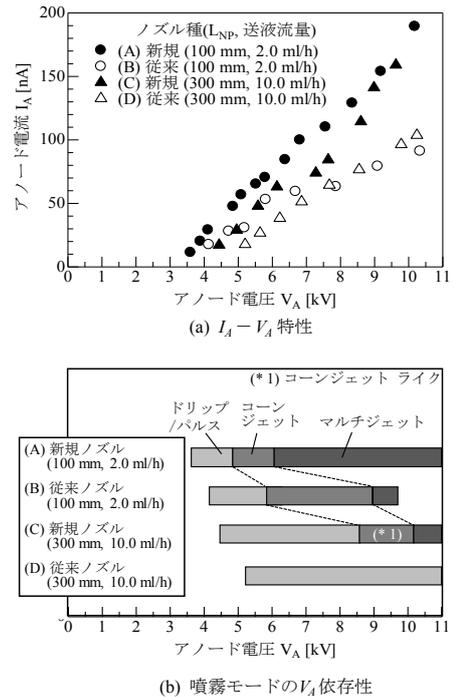


図 10. 新規ノズルと従来ノズルとの比較

4.4 難噴霧性液体への適用

水は分子間での水素結合が起因して表面張力が大きく、静電噴霧が困難な液体である。ここでは、噴霧液として純水を用いた場合を述べる。この場合、 $L_{NP} = 100$ mm、送液流量 = 5.0 ml/h 一定とした。 $I_P - V_A$ 特性を図 11 に示す。また、図 11 中の新規ノズルの場合の A 点と従来ノズルの場合の B 点の噴霧状態を図 12 に示す。

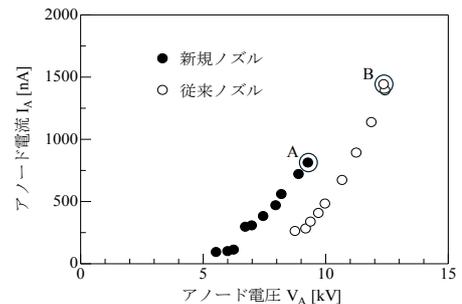


図 11. 純水の場合の $I_A - V_A$ 特性

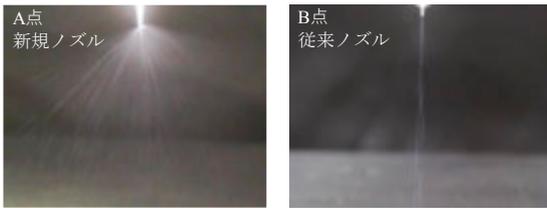


図 12. 純水の場合の噴霧状態

新規ノズルの場合の A 点での噴霧モードは、液柱を伴わないコーンジェットライクであった。また、図 9(b)に示した EtOH の場合のコーンジェットライクの場合よりも液滴の軌跡ラインが太いことより液滴径は大きいものであるといえる。従来ノズルの場合の B 点は、A 点よりも I_A と V_A が大きいにもかかわらず、噴霧モードはドリップであった。このように純水の場合、新規ノズルの方が噴霧に有利であるといえる。従来、水溶液を噴霧する時は、メタノールなどを混合して表面張力を低下させている。新規ノズルのさらなる改良によって、水溶液に他の溶剤を混合せずに完全なコーンジェットが得られると期待できる。

純水の場合における新規ノズルユニットが優位であった原因についての考察を述べる。4.3 節において、EtOH の場合ではあるが、コーンジェットモード開始時の I_A は、新規ノズルと従来ノズルの違いに依らずほぼ同じであったことを述べた。このことより、純水の場合において新規ノズルユニットが優位であった原因として、ノズルの形状や材質の違いによるとは考えにくい。我々が推定している原因を次に示す。純水の場合、アノード側で液中にプロトンが発生するが、プロトンの存在が水の表面張力を低下させている可能性がある。新規ノズルと従来ノズルとのアノード電極配置の違いに起因して、新規ノズルの方がテイラーコーン内でプロトンが広く分布しているであろう。これにより、新規ノズルの方が液の噴霧化に有利であったと考えられる。

5. 今後の展望

新規ノズルのポテンシャルをさらに引き出すにはノズル吐出口における外側に向かう電界を高める必要がある。この働きをする引き出し電極を設けることが有効と考えている。従来ノズルの場合においても、ノズル下部近傍にリング状の第 3 電極を設け、その電極にアノード電圧より低い電圧を与えることによりコーンジェット発生電圧が低下することが報告されている⁹⁾。その報告では、第 3 電極電圧が低くすぎると、帯電液滴の第 3 電極への飛来が多いという課題も指摘している。次に、新規ノズルは大きな L_{NP} でも噴霧可能であるが、この場合、噴霧エリアが広がりすぎるという課題があり、噴霧を集束させるための集束電極も設ける必要がある。今後、引き出し電極、および集束電極の形状・配置・印加電圧について、電界分布解析を活用して効率的に最適化を行っていく予定である。

6. 結言

本研究では、ノズル詰まり防止に向けてノズル先端内径が大きいノズルを用い、ESD 形成速度向上のための送液流量の大流量化、および液滴小径化のための大きなノズル先端-対向プレート間距離

L_{NS} に対応可能な新規 ESD ノズルユニットの開発を目指した。その結果、ノズル先端内径 $\phi 0.35$ mm、送液流量 10.0 ml/h、 L_{NS} 300 mm とした場合、従来ノズルではコーンジェットモードの噴霧は得られなかったが、新規ノズルではコーンジェットライクな噴霧を得ることができた。また、一般的な送液流量(2.0 ml/h)と L_{NP} (100 mm)の場合でも新規ノズルでは従来ノズルよりも低電圧でコーンジェットモードの噴霧が得られるという利点があった。これより、一般的な送液流量と L_{NP} の場合においても、新規ノズルの使用により、難噴霧性液に対してもコーンジェットの発生が容易になると期待される。今後、新規ノズルユニットに引き出し電極を設けてさらなる大流量化に対応できるよう、また、集束電極を設けて噴霧エリアを狭められるように発展させていく予定である。

謝辞

本研究は、工学研究所共同研究 A「静電塗布による新規デバイス開発：電界分布解析に基づくプロセス最適化」の助成を受けた。ここに謝意を表す。

参考文献

- [1] S. Obata, Y. Miyazawa, J. Yamanaka and N. Onojima, Environmentally-friendly fabrication of organic field-effect transistors based on small molecule/polymer blend prepared by electrostatic spray deposition, Jpn. J. Appl. Phys. 58, SBBG02 (2019).
- [2] S. Lee, O. Logo and H. Koo, S. Cho, Mask-less patterning of organic light emitting diodes using electrospray and selective biasing on pixel electrodes, Appl. Phys. Lett. 106, 173303 (2015)
- [3] S. C. Hong, G. Lee, K. Ha, J. Yoon, N. Ahn, W. Cho, M. Park and M. Choi, Precise Morphology Control and Continuous Fabrication of Perovskite Solar Cells Using Droplet-Controllable Electrospray Coating System, ACS Appl. Mater. Interfaces, 9, 9, 7879-7884 (2017)
- [4] G. Marinov, K. Lovchinov, V. Madjarova, V. Strijkova, M. Vasileva, N. Malinowski, T. Babeva, Aluminum-doped zinc oxide thin films deposited by electrospray method, Optical Materials, 89, 390-395 (2019)
- [5] 平岡賢三編著, 質量分析の源流 基礎から学ぶマスマススペクトロメトリー, 国際文献社 (2011)
- [6] I. Wuled Lenggoro, 奥山喜久夫, 静電噴霧法による液滴およびイオンの発生, 粉体工学会誌, 37 (10), 753-760 (2000).
- [7] D. R. Chen, D. Y. H. Pui and S. L. Kaufman, Electrospraying of Conducting Liquids for Monodisperse Aerosol Generation in the 4nm to 1.8 μ m Diameter Range, J. Aerosol Sci., 26, 963-977 (1995)
- [8] M. Cloupeau, B. Prunet-Foch, Electrohydrodynamic Spraying Functioning of liquids in cone-jet, J. Electrostatics, 25, 165-184 (2005).
- [9] Y. Kuwahata, H. Takehara and T. Ichiki, Comprehensive study on electrospray deposition in the single Taylor cone-jet mode by changing the spatial electric potential using a ring-shaped ternary electrode, AIP Adv., 10 (045107), 1-7 (2020).