

# C インクジェット液滴の乾燥固化過程の計測と解析

近年、インクジェット技術が材料使用率や設備コストの面で優れていることからディスプレイ関連部材、有機EL・有機トランジスタなどの作製プロセスとして注目されている。そこでは、基盤全体にわたり均一・平坦な製膜を行うための材料や乾燥硬化プロセスの制御が重要になっているが、その技術の中心となる液滴の乾燥固化過程に関しては、解明されていない点が多い。近年、コーヒーステイン現象（日常よく見られるコーヒーの輪染み）が乾燥時に表面張力により液滴内に生じる外向流でうまく説明されたこと<sup>\*1)</sup>を契機に液滴の乾燥現象の計測・モデル化の研究が盛んになってきた。我々は溶液の初期濃度に依存し、乾燥後の形状が外向流によるリング状から、表面に形成されるゲル膜の弾性変形によるクレータ状に連続的に変化することを見出している。<sup>\*2)</sup>液滴の乾燥後の形状を制御するためには、溶液や乾燥の条件と乾燥後の形状の関係を明らかにしていく必要がある。本稿では、接触角度の大きい微小液滴の乾燥過程と乾燥後の形状の初期濃度・液滴サイズ依存性を計測し、蒸発速度と液滴サイズの関係から解析した結果を報告する。<sup>\*3)</sup><sup>\*4)</sup>



技術本部  
エンジニアリングメカニクス事業部  
応用技術部  
山上達也

## C-1 液滴の乾燥固化過程の計測

### 1-1 乾燥過程の液滴形状の計測

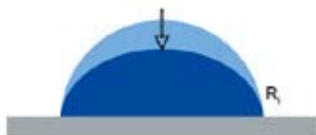
試料としてポリスチレン-アニソール溶液（分子量28万）を用いた。試料は動的粘弾性測定の結果、ゲル化濃度は30 [vol%] 程度である。

初期濃度が0.01 [vol%]、0.1 [vol%]、1.0 [vol%]、3.0 [vol%]、5.0 [vol%] と2桁異なる5種の濃度と、初期体積が0.5 [nl]、5.0 [nl]、50.0 [nl]、500.0 [nl] と3桁異なる4種のサイズの組み合わせの液滴の乾燥過程を測定した。

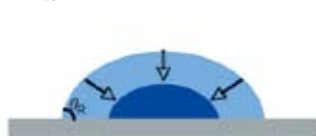
低接触角の液滴では接触線近傍での蒸発速度の増大と外向流が顕著に見られ、溶質の堆積による接触線固定（セルフピンニング）と乾燥後のリング形状が一般的に見られるが、接触角の高い液滴（ $\theta = 70^\circ \sim 90^\circ$ ）は、一般に第1図のような3つの段階を経て乾燥が進む。<sup>\*2)</sup>

第1図 乾燥過程の3つの段階

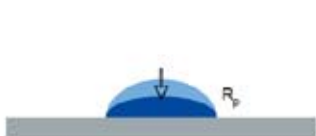
(I) ピンニング



(II) 接触線が後退



(III) セルフピンニング

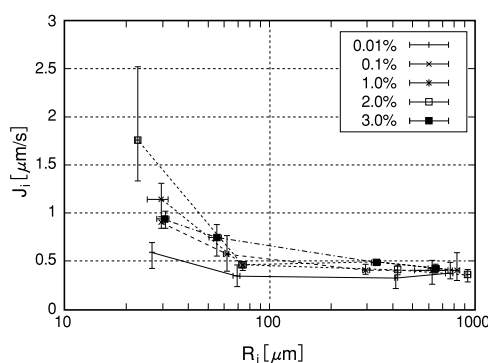


領域 (I) では、接触角が後退角  $\theta_r$  に減少するまで接触線は固定されたままである。これは基板の凹凸や化学的不均一性によって生じる。領域 (II) では、接触線が後退し、一様に収縮する。領域 (III) では、蒸発にともなって濃度が上昇し、接触線でゲル化した溶質が接触線を固定する。これをセルフピンニングと呼び、高分子やコロイドなどの溶質を含む系で同様に観察される。領域 (I) と同じく、液滴の半径は変わらず接触角が減少し固化する。

平均溶質濃度  $\phi$  は体積  $V$  の減少に反比例して上昇する。蒸発速度  $J$  は半径  $R$  に反比例し、 $J \sim 1/R$  に従いセルフピンニングまで増加し、接触線固定と同時に蒸発速度が激減する。この際の平均溶質濃度はほぼゲル化濃度30 [vol%] である。

計測した初期蒸発速度  $J_i$  を初期液滴半径  $R_i$  に対してプロットすると第2図のようになり、 $R_i$  が10 [ $\mu\text{m}$ ]  $\sim$  100 [ $\mu\text{m}$ ] の微小サイズの液滴では初期蒸発速度は  $J_i \sim 1/R_i$  と液滴半径に反比例して増加する傾向が見られるが、100 [ $\mu\text{m}$ ]  $\sim$  1,000 [ $\mu\text{m}$ ] の大きいサイズの液滴では初期蒸発速度はほぼ一定である。

第2図 初期蒸発速度  $J_i$  の初期液滴半径  $R_i$  依存性



具体例として、第3図に初期濃度1.0%、初期体積50nlの液滴の乾燥過程における半径  $R$ 、体積  $V$ 、蒸発速度  $J$ 、平均溶質濃度  $\phi$  の時間変化を示す。

### 参考文献

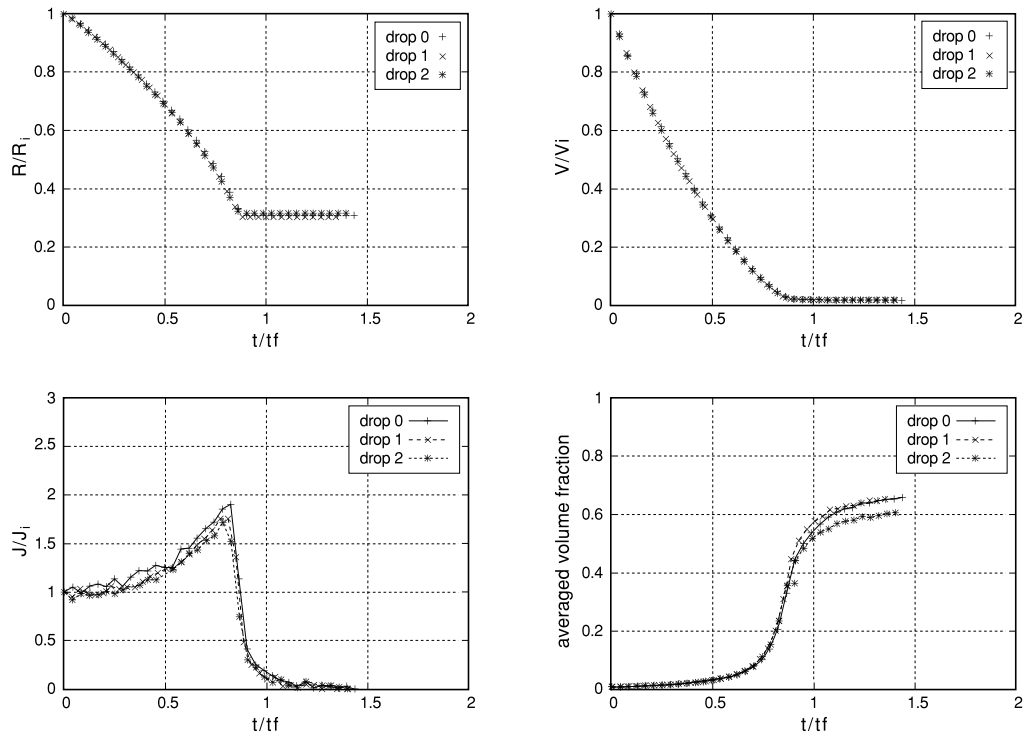
\*1) R.D.Deegan et al.: Nature, Vol 389 (1997), p.827.

\*2) T.Kajiya, T.Yamaue et al.: Phys.Rev.E, Vol.73 (2006), 11601.

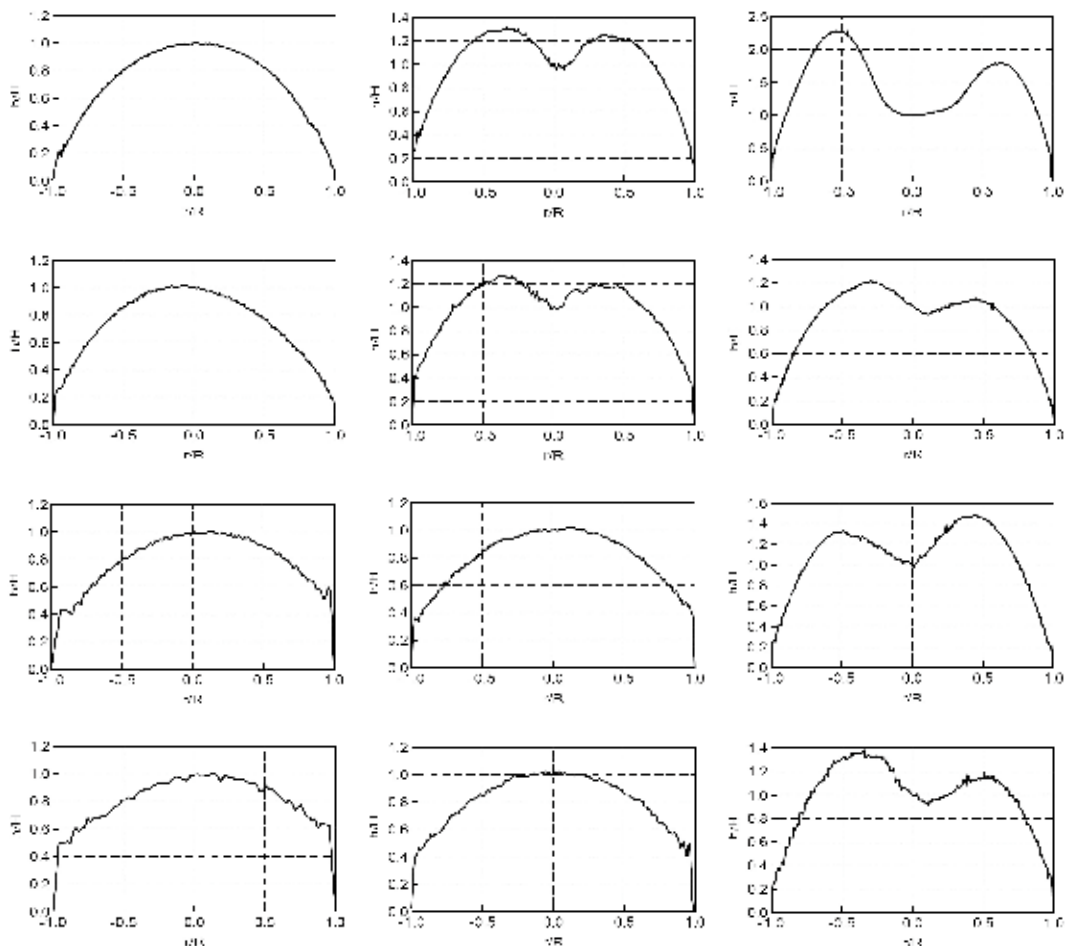
\*3) 山上達也：インクジェットプリンターの応用と材料II, (2007), (基礎編第5章 インクジェットの基礎物理), CMC出版.

\*4) 山上達也：プリンタブルエレクトロニクス技術開発最前線 (材料開発・応用技術編, 第1章 液体プロセスにおける基礎技術), (2008), 技術情報協会.

第3図 初期濃度1.0 [vol%]、初期体積50 [nl] の液滴の乾燥過程  
 (半径(左上)、体積(右上)、蒸発速度(左下)、平均濃度(右下))



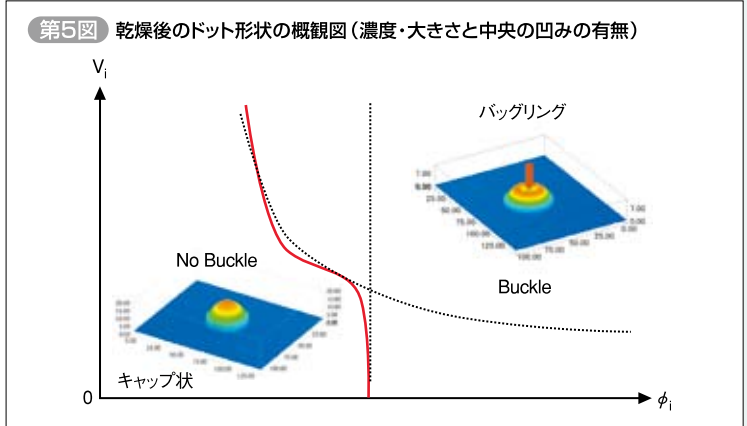
第4図 乾燥後の樹脂形状  
 初期濃度0.01 [vol%] (左列)、0.1 [vol%] (中列)、1.0 [vol%] (右列)  
 上から初期体積500.0 [nl]、50.0 [nl]、5.0 [nl]、0.5 [nl]



## 1-2 乾燥後のドット形状の測定

乾燥後の透明ポリスチレンのドットの表面形状を白色光共焦点顕微鏡で測定した。第4図に、乾燥後の半径R、高さHで規格化した液滴形状のプロファイルを示す。初期濃度0.01 [vol%]、0.1 [vol%]、1.0 [vol%] につき上から初期体積500.0 [nl]、50.0 [nl]、5.0 [nl]、0.5 [nl]の結果を示している。0.01 [vol%] では初期体積を変えても、すべて凹みのないキャップ状であった。0.1 [vol%] では50.0 [nl] と5.0 [nl] の間に中央の凹んだクレータ状とキャップ状の境界がある。それ以上の濃度の1.0 [vol%] および第4図に載せていないが3.0 [vol%]、5.0 [vol%] では、どの

初期体積でも中央の凹んだクレータ状となった。これらの結果の概観を第5図に示す。



## C-2 乾燥後のドット形状を決める因子の解析

### 2-1 蒸発速度の液滴サイズ依存性

球状液滴の蒸発で、液滴表面にできる溶媒蒸気の拡散層の厚さを  $l$  (蒸気圧や温度などの雰囲気により定まる定数) と置くと、液滴の中心から距離  $r$  での蒸気濃度は、

$$c(r) = c_a + (c_v - c_a) \frac{R}{l} \left( \frac{R+l}{r} - 1 \right) \quad (1)$$

と書ける。ここで、 $c_v$  は液滴表面の蒸気濃度、 $c_a$  は雰囲気中の蒸気濃度である。よって、液滴表面での蒸発速度はFickの第1法則より、

$$J(R) = -D_{gas} \nabla c|_{r=R} = D_{gas} (c_v - c_a) \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{l} \right) \quad (2)$$

となる。ここで、 $D_{gas}$  は気相の拡散係数である。式(2)は、液滴が蒸気拡散層  $l$  よりも大きい ( $R \gg l$ ) 場合、蒸発速度  $J$  は一定になり、液滴が蒸気拡散層  $l$  よりも微小 ( $R \ll l$ ) では、蒸発速度  $J$  が半径  $R$  に反比例することを示し第2図を説明できる。実験系の拡散層の厚さ  $l$  はおよそ100 [ $\mu\text{m}$ ] であることがわかる。

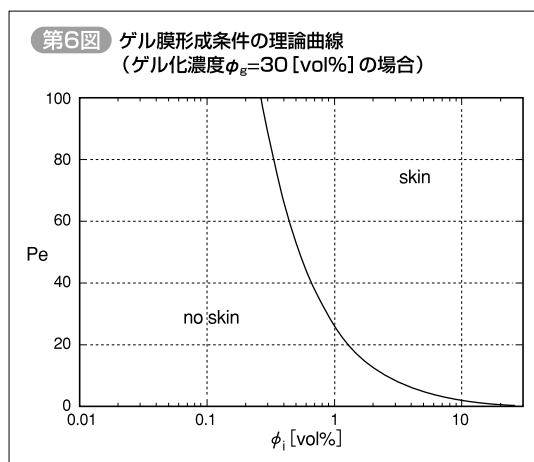
### 2-2 ゲル膜形成による表面変形とペクレ数の関係

弾性変形により樹脂の頂点が凹む場合、液滴表面でゲル膜が形成されていると考えられる。ここでは、ゲル膜の形成条件の初期体積・初期濃度依存性を解析し、頂点の凹み発生条件としての妥当性を評価する。ゲル膜形成を決める重要な無次元パラメータは蒸発速度と溶質拡散速度との比を表すペクレ数  $Pe$  で、液滴半径  $R$  [m]、溶質拡散定数  $D$  [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]、蒸発速度  $J$  [m/s] を用いて

$Pe = RJ/D$  と書ける。 $Pe$  が大きいほど蒸発による表面での溶質濃縮が大きく、内部への溶質の拡散が遅いため表面のゲル膜が形成されやすい。逆に、 $Pe$  が小さいと表面で濃厚になった溶質層が液膜全体に拡散するのが速いため、液膜は均一に近い濃度分布で乾燥し表面のゲル膜はできにくい。1次元解析では溶液表面の高分子濃度がゲル化濃度に達するまでの乾燥時間と、表面で濃厚になった溶質が液膜全体に拡散する時間の競合より、以下の式で、表面のゲル膜形成条件が与えられる。<sup>\*5)</sup>

$$Pe > \frac{\phi_g - \phi_i}{(1 - \phi_i) \phi_i} \quad (3)$$

ここで、 $\phi_i$  は初期濃度、 $\phi_g$  はゲル化濃度である。第6図の曲線の上側ではゲル膜が形成され、下側では明確なゲル膜は形成されない。



試料のペクレ数の初期濃度および初期体積依存性を見積もる。拡散係数は動的散乱測定より濃度0.001~5.0 [vol%] でほぼ一定の  $D = 1.1 \times 10^{-7}$  [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ] であった。初期蒸発速度と初期半径の積は、式(2)より、初期半径  $R$  が100 [ $\mu\text{m}$ ] 以下の液滴では蒸発速度  $J$  が  $R$  に反比例するため、

#### 参考文献

- \*5) T.Okuzono et al. : Phys.Rev.Lett., Vol.97 (2006),136103.

RとJの積のRJは一定値となる。よって、初期半径Rが100 [ $\mu\text{m}$ ] 以下の液滴のペクレ数 $Pe$ は初期体積に寄らず一定である。一方、初期半径Rが100 [ $\mu\text{m}$ ] よりも大きい液滴では蒸発速度Jが一定のため、RとJの積のRJはRに比例し増加する。よって、初期半径Rが100 [ $\mu\text{m}$ ] より大きい液滴のペクレ数 $Pe$ は液滴の体積とともに増加する。これらの実験結果と、第6図の理論曲線より、初期半径Rが100 [ $\mu\text{m}$ ] 以下の液滴ではスキン層を形成

する初期濃度の条件は初期体積に寄らず一定であり、一方、初期半径Rが100 [ $\mu\text{m}$ ] よりも大きい液滴ではスキン層を形成する初期濃度の条件は液滴の初期体積の増加とともに第6図の曲線に沿って減少することがわかる。この結果は、第5図の実験結果と一致し、半球状に近い液滴では乾燥後の樹脂形状が無次元量の $Pe$ で見積もれることがわかった。

### C-3 乾燥後の表面弾性率の分子量依存性の測定

分子量 $M_w=9,000$ 、 $100,000$ 、 $1,000,000$ の3種類の単分散ポリスチレン ( $M_n/M_w \sim 1.02$ ) を用いて初期濃度 $0.5$  [vol%]、初期体積 $0.5$  [nl] の試料で乾燥後の表面弾性率を測定した。第7図に表面の全焦点画像を示す。

$M_w=9,000$ のものは至るところで内側に凹み、 $M_w=100,000$ では中心が大きく凹み、 $M_w=1,000,000$ のものは凹みはないがひび割れたようにクラックが走っている。

ゲルや液滴の乾燥シミュレーションでは、接触角や表面ゲル膜の厚さによってバックリングのモード（凹みの数）が系統的に変化し、ゲル膜の厚み $h$ と半径 $R$ の比 $h/R$ が小さいほど表面の凹みが多くなる。<sup>\*6)</sup> <sup>\*7)</sup> 第8図に半径の5%の厚みのゲル膜をともなう液滴乾燥過程のシミュレーション結果を示す。

以上より、 $M_w=9,000$ の方が $M_w=100,000$ のものよりゲル膜の厚みが薄いことが推測される。第1表に液滴の中心付近の表面のヤング率を示す。これは、原子間力顕微鏡 (AFM) のフォースカーブをヘルツ接触の仮定の下でフィッティングすることにより解析した。

第1表 表面弾性率の分子量依存性の解析結果

| 分子量 $M_w$ | 弾性率 $E$ [MPa] |
|-----------|---------------|
| 9,000     | $1.7e2$       |
| 100,000   | $1.8e2$       |
| 1,000,000 | $2.3e2$       |

第7図 バックリングの分子量依存性 (初期体積 $V_i \sim 0.5$  [nl])

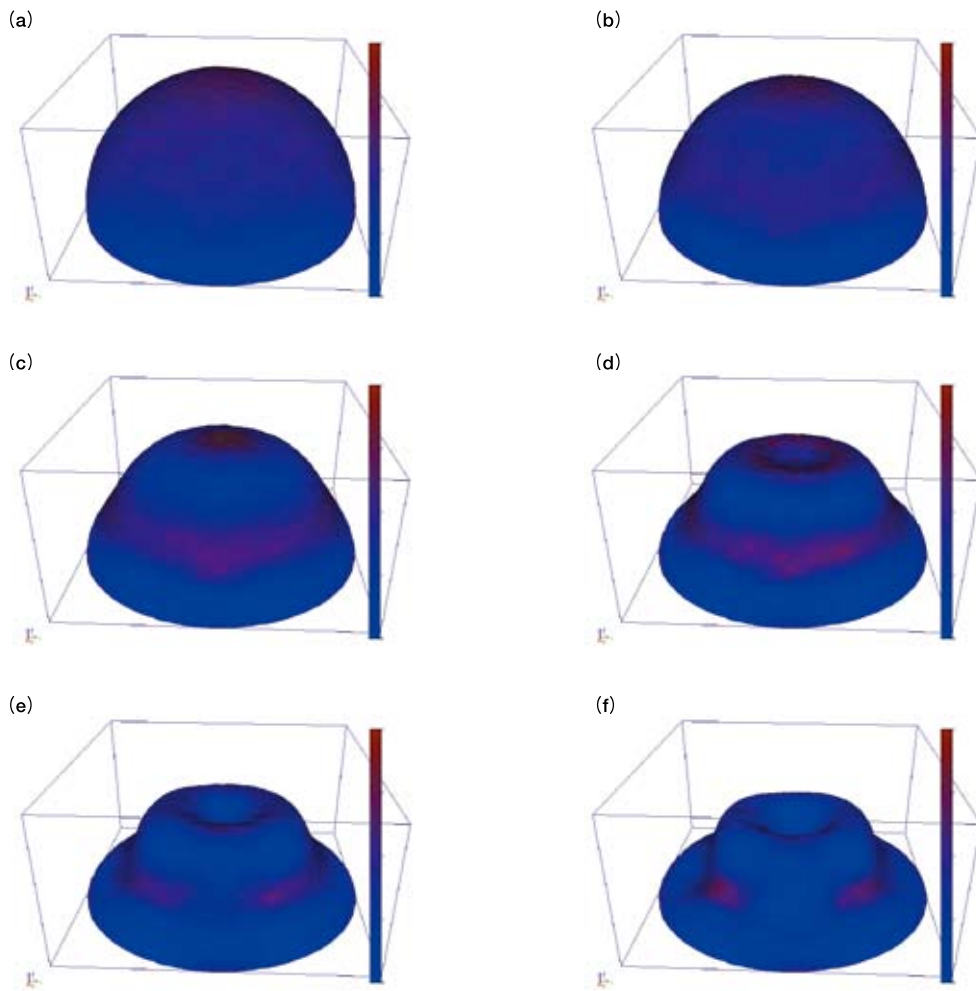


#### 参考文献

\*6) T.Yamaue et al. : Phys.Rev.E, Vol.70 (2004),11401.

\*7) T.Yamaue : Theoretical and Applied Mechanics Japan,Vol.56 (2008), p.451-462.

第8図 液滴半径の5%の厚みのゲル膜を生成した液滴の乾燥過程シミュレーション(時間経過)



インクジェット微小液滴の乾燥過程の計測と解析を紹介した。本稿では、微小液滴の乾燥過程、乾燥後のドット形状という複雑な現象であっても、それを決定する支配因子はいくつかの無次元量の関係に帰することができると考えている。ここでは、

半球状に近い液滴の乾燥後形状やゲル膜形成条件はペクレ数で記述できることを計測と解析により示した。本研究を通じてご支援・ご指導をいただいた東京大学大学院・工学系研究科・物理工学専攻・土井正男教授に感謝する。