

平成 21 年 6 月 10 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19760528

研究課題名 (和文) インクジェット薄膜の磁場による形状制御

研究課題名 (英文) Formation control of inkjet film by applied magnetic field

研究代表者

金田 昌之 (KANEDA MASAYUKI)

大阪府立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：50346855

研究成果の概要：

インクジェット方式で基板上に滴下した液滴の成膜過程に及ぼす磁場印加効果について数値解析により検討した。その結果、液滴蒸発の際に生じる溶質濃度差ならびに溶質溶媒間の磁化率差が液滴内部流動に影響を及ぼすことがわかった。さらに、印加磁場の磁極位置も影響を及ぼすことが明らかになった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,000,000	0	2,000,000
2008 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	330,000	3,430,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・ 化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：外部磁場，高分子溶液滴，薄膜形状，移動現象

## 1. 研究開始当初の背景

次世代の電子デバイス製造法として、インクジェット法が注目されている。この方法では、基板上に直接液滴を滴下して、画素や配線パターンを描画するために、製造プロセスを短縮できるとともに廃棄物を減らすことができる。それゆえ、低環境負荷のプロセスといえる。しかしながら、基板上に液滴を滴下すると、その成膜過程において液滴内の溶質が液滴外周部に移動するために、薄膜の中心部がくぼんでしまう（これをリングステインと呼ぶ）。上述のデバイスでは通常平坦な薄膜が求められるため、リングステインを抑制す

る手法の確立が求められている。



Fig.1 リングステイン

## 2. 研究の目的

薄膜の形状は液滴内の溶質の移動に依存するため、これを制御する必要がある。さらにこの制御は外力場により非接触で行われることが求められる。研究代表者はこれまでに、外部印加磁場が熱・物質移動に及ぼす効果を検討してきた。そこで外部印加磁場が液滴内溶質濃度分布の移動に及ぼす効果について検討した。なお液滴には研究実績のある

常磁性流体をはじめに仮定し、その後インクジェット法での利用を考慮して高分子溶液をもちいた。

### 3. 研究の方法

研究は主に数値解析によりおこなった。液滴内部の流動は温度差ならびに溶質濃度差に依存する。さらに、液滴の物性は常磁性と反磁性が考えられ、それぞれ磁場印加効果が異なる。そこで、以下の順序で研究を遂行した。

#### (1) 常磁性流体液滴内の温度依存対流

液滴の接触角を 90 度に設定し、球座標系の液滴内自然対流数値解析コードを開発した。ここでは液滴内の温度依存密度差対流ならびに温度依存表面張力対流を考慮した。1 巻きの電気コイルから生じる磁場を外部印加磁場として考慮した。磁場印加効果は温度に反比例するとした（キュリーの法則）。

#### (2) 高分子溶液の磁化率

液滴の成膜過程において、溶媒の蒸発にともない液滴内部で濃度分布が生じる。磁化率は高分子溶液の温度だけでなく溶質濃度にも依存すると予想されるため、これを磁気天秤をもちいて測定した。

#### (3) 高分子溶液滴内自然対流

磁場を印加していない場合の、高分子溶液滴をターゲットとした数値解析をおこなうため、(1)で作成したコードを発展させて、温度差ならびに溶質濃度差の対流を同時に考慮した数値解析コードを作成した。その際、溶媒蒸発にともなう液滴表面の溶質物質収支、濃度変化による物性変化（粘度・表面張力の変化）ならびに蒸発速度分布を考慮した。

#### (4) 高分子溶液滴内流動の磁場印加効果

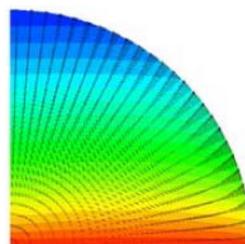
上述の解析コードを利用して、濃度依存の磁化力を考慮した解析をおこなった。その際、印加磁場強度、磁場分布（磁極位置コイル半径）、初期液滴径の影響を考慮した。

### 4. 研究成果

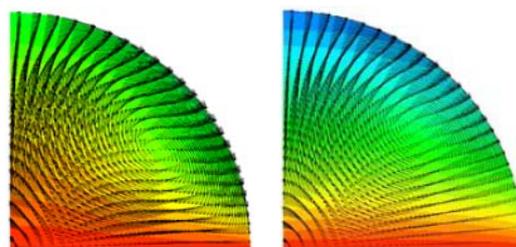
#### (1) 常磁性流体液滴内の温度依存対流

成膜過程における溶媒蒸発により液滴内には温度分布が生じる。温度分布は液滴頭頂部で最も低くなる。温度分布により液滴内部では密度差対流ならびに表面張力対流が誘起される。表面張力は温度の低い領域のほうが強いために、流体は気液界面に沿って上昇する。一方密度差対流は界面に沿って下降する向きに流れる。したがって両者は拮抗する流れとなるが、表面張力対流の寄与が大きいたことが確認できた。さらに磁場を印加すると、Fig. 2 に示すように磁極位置に応じて液滴内の対流を抑制もしくは促進できることがわかった。さらに対流への磁場印加効果により、液滴内部の温度分布にも影響を及ぼすことが明らかとなった。なお、内部流動の変化にともない Fig. 3 に示すように液滴内最大速度が変化することがわかった。これは、常磁性流体液滴に対する磁場印加効果が有効であ

ることを示唆するものである。



(a) 磁場印加なし



(b) 磁極位置：底部 (c) 磁極位置：頭頂部  
Fig. 2 常磁性流体液滴内部流動ならびに温度分布

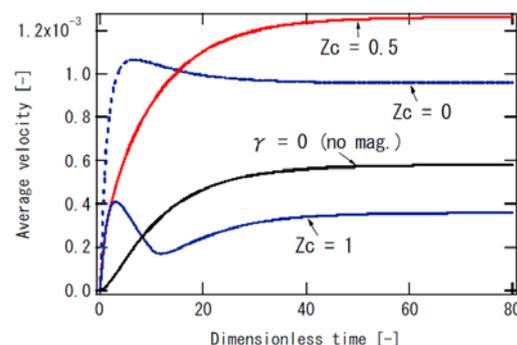


Fig. 3 液滴内最大流速の経時変化

#### (2) 高分子溶液の磁化率

高分子溶液では、溶質にポリスチレン（平均分子量 25 万）、溶媒にアセトフェノンを用いた。測定の結果、溶質溶媒ともに反磁性物質であることがわかった。反磁性物質の温度による磁化率変化は小さいことから、今回の高分子溶液の温度による磁化力対流効果も小さいことが予想された。濃度依存性に関しては、Fig. 4 に示すように溶質溶媒それぞれの磁化率と直線で近似できることが明らかとなり、溶質・溶媒間の磁化率差が磁場印加効果に影響を及ぼすことが示唆された。

#### (3) 高分子溶液滴内自然対流

高分子溶液滴内では、まず温度分布が発達し、その後濃度分布が生成することがわかった。これは、液滴内の熱拡散速度が溶質の拡散速度よりも速いことを示している。そのため、液滴内対流は初期で温度依存の対流が支配的となることがわかった。これは(1)で記し

たものと定性的に同じである。溶液では時間の経過とともに、溶媒の蒸発にともない液滴表面で高濃度領域が生じる。これが上述の表面張力対流により液滴頭頂部へ輸送されると、気液界面で濃度分布が生じる。今回の高分子溶液の表面張力は高濃度ほど強くなるため、液滴頭頂部への流れを促進し、温度依存表面張力対流を加速することがわかった (Fig. 5)。

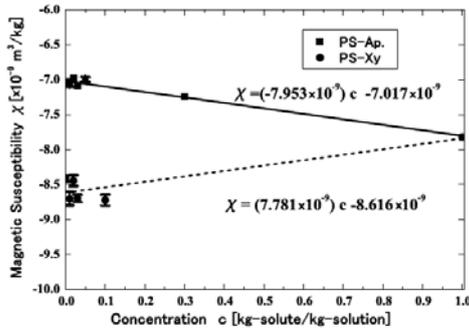


Fig. 4 高分子溶液の磁化率

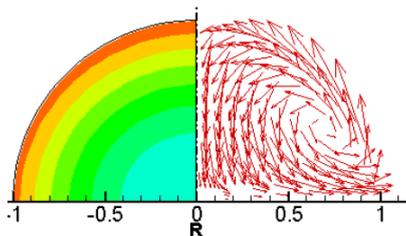


Fig. 5 高分子溶液滴内部の流動ならびに濃度分布 (初期溶質濃度 3wt.%)

また、初期溶質濃度を高くすると、流体の粘度が高くなるため、流れが抑制された。しかし、気液界面での物質収支の上昇にともない、界面濃度が急激に高くなる。そのため、濃度依存の表面張力対流の寄与が大きくなった。

接触角が 90 度以外の液滴では、気液界面の蒸発速度に分布が生じる。これを模擬して解析に考慮した場合、接触線付近の濃度が高くなるために、濃度依存の表面張力対流が温度依存の表面張力対流に打ち勝ち、頭頂部から接触線方向へ駆動することがわかった (Fig. 6)。これは、以前研究代表者らがおこなった可視化実験の結果と一致する。

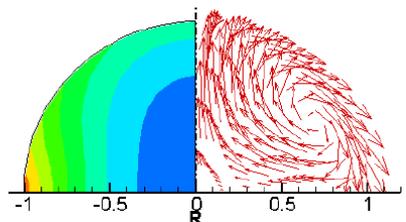
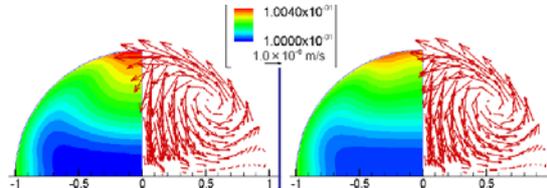


Fig. 6 蒸発速度分布を考慮した流動ならびに濃度分布 (初期溶質濃度 3wt.%)

#### (4) 高分子溶液滴内流動の磁場印加効果

高分子溶液滴の場合、磁場印加効果は温度差には依然せず、濃度差が大きいほど顕著になることが(2)でわかった。したがって、初期溶質濃度 3wt.%では印加効果がほとんど見られなかった。そこで、初期溶質濃度を 10wt.%とすると、濃度分布に影響を及ぼすことがわかった (Fig. 7)。このことから、初期溶質濃度が高い溶液に対しての磁場印加効果が明らかとなった。



(a) 磁極位置：底部 (b) 磁極位置：頭頂部  
Fig. 7 流動ならびに濃度分布 (初期溶質濃度 10wt.%)

ここで、平坦な薄膜を生成するためには接触線をじゅうぶん後退させることが求められる。接触線の後退は、近傍での粘度、すなわち溶質濃度に依存するため、気液界面付近の濃度分布を検討する必要がある。Fig. 8 に、頭頂部から接触線までの界面濃度を示す。この結果からも、初期溶質濃度が高いほうが磁場印加効果が顕著になることを裏付けている。さらに、磁極位置は液滴の上方にあるほうが界面の濃度差を小さくでき、接触線の後退を促すことができることが示唆された。

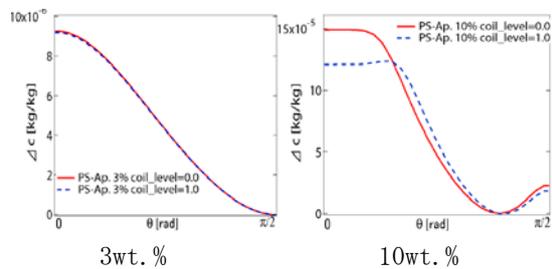


Fig. 8 気液界面濃度分布

以上を纏めると、

- (1) 常磁性流体液滴に対しては、温度依存の磁化力対流により、液滴内部流動を制御できる。
- (2) 高分子溶液は反磁性流体であり、磁化率の溶質濃度依存性が存在する。
- (3) 高分子溶液滴内部の対流は、温度依存の表面張力対流がまず発現し、その後溶質濃度依存の表面張力対流が流動を加速する。
- (4) 蒸発速度分布を実際の接触角のそれに適用すると、流動の向きが変化する。
- (5) 高分子溶液滴の磁化力対流は、初期溶質濃度が高いほど顕著となる。
- (6) その際、接触線の後退を促すためには、磁極位置が液滴頭頂部にあるほうが良いこ

とが示唆された。  
以上が、本研究課題により明らかとなった。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

1 Masayuki Kaneda, Kentarou Hyakuta, Yu Takao, Hirotaka Ishizuka and Jun Fukai, Internal flow in polymer solution droplets deposited on a lyophobic surface during receding process, Langmuir, 査読有, vol. 24, pp.9102-9109, 2008.

2 金田昌之, 高尾裕, 石塚博孝, 深井潤, 安武重和, 高原淳, インクジェット製膜法における 2 成分溶媒の効果, 化学工学論文集, 査読有, vol. 33, pp.396-401, 2007.

3 Masayuki Kaneda, Hirotaka Ishizuka, Yosuke Sakai, Jun Fukai, Shigekazu Yasutake, Atsushi Takahara, Film formation from polymer solution using inkjet printing method, AIChE Journal, 査読有, vol. 53, pp.1100-1108, 2007.

4 Jun Fukai, Hirotaka Ishizuka, Y. Sakai, Masayuki Kaneda, Masamichi Morita, Atsushi Takahara, Drying Process of Micro-Scale Polymer Solution Droplets Deposited on Lyophobic Surfaces, Experimental Heat Transfer, 査読有, vol. 20, pp.137-146, 2007.

[学会発表] (計 7 件)

1 石橋加奈子, 吉竹祐, 金田昌之, 中曾浩一, 深井潤, 基板上における高分子溶液滴の接触線固定に関する解析, 化学工学会第 74 年会, 2009 年 3 月 18 日, 横浜.

2 Yu Yoshitake, Kanako Ishibashi, Masayuki Kaneda, Koichi Nakaso, Jun Fukai, Numerical Study for Internal Flows in Polymer Solution Droplets on Substrates during Evaporation, 21st International Symposium on Chemical Engineering, 2008 年 12 月 6 日, 佐賀.

3 Masayuki Kaneda, Toshio Tagawa and Jun Fukai, Effect of the Magnetic Field on the Flow Inside Droplet on a Substrate, 22<sup>nd</sup> International Congress of Theoretical and Applied Mechanics, 2008 年 8 月 25 日, Adelaide, Australia.

4 金田昌之, 高尾裕, 深井潤, 基板上的高分子溶液滴の内部流動数値解析, 第 45 回日本伝熱シンポジウム, 2008 年 5 月 21 日, つくば.

5 Masayuki Kaneda, Masato Akamatsu, Toshio Tagawa and Jun Fukai, Convection of Paramagnetic Fluid in Hemispherical

Enclosure Enhanced by Magnetic Force, International Conference on Magneto-Science, 2007 年 11 月 14 日, 広島.

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

金田 昌之 (KANEDA MASAYUKI)

大阪府立大学・大学院工学研究科

准教授

研究者番号 : 50346855