

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月 23日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22360324

研究課題名（和文） インクジェット法による薄膜形成に関する移動現象の総合解析

研究課題名（英文） Integrated Analysis on Transport Phenomena during Thin Film Formation Using Inkjet method

研究代表者

深井 潤 (FUKAI JUN)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：20189905

研究成果の概要（和文）：

インクジェット法によって形成される薄膜を平坦化する方法を実験と実験両面から検討した。まず、実験および数値解析により蒸発する液滴内の内部流動を解析した。本解析系において、溶質濃度差由来と温度差由来のマランゴニ力が内部流動に影響し、それらの力は自由界面上で逆方向の流れを発生させる。基板温度の上昇とともに溶質濃度差由来より温度差由来のマランゴニ力が大きくなる。しかし、蒸発が進行すれば、最終的には溶質濃度差由来のマランゴニ力が流れを支配する。2成分溶媒を用いて薄膜が平坦化できる理由は、2つの溶媒の表面張力差を利用して内部流れを制御できるためと考えられてきた。しかし、本研究では、溶媒濃度差由来より溶質濃度差由来のマランゴニ力が大きいために、溶媒の表面張力差から予想される内部流動状態と膜形状は必ずしもを相関していないことが示唆された。

結論として、薄膜形状は self-pinning 位置に影響され、それを制御するためには粘度、接触角、蒸発速度を操作し、膜形状を微妙に制御するためマランゴニ力を操作する方法を考案した。それによって、薄膜を平坦化することができた。

研究成果の概要（英文）：

A way how to flatten a thin film using inkjet method is discussed experimentally and theoretically. Firstly the fluid dynamics in solution droplets evaporating on a substrate are analyzed. On the present system, the solutal-derived and thermal-derived Marangoni forces affect the fluid dynamics. They develop the flow in the opposite direction on the free surface. The thermal-derived forces increase with increasing the temperature of substrate. However, after evaporation is advanced in time, the solutal-derived forces finally dominates the fluid dynamics.

The reason why binary solvent often forms a flat thin film has been thought to be that the fluid flow in the droplet can be controlled by the difference between the surface tensions of the solvents. However, the film configuration is not correlated to the fluid flow expected from the difference between the surface tension of the solvents, because the solutal-derived forces are larger than solvent-derived one.

Consequently, the film shape is influenced by self-pinning position, which can be controlled by viscosity, contact angle and evaporation rate. The Marangoni forces are used to control delicate flatness. According to this result, a new method is proposed to form flat thin films.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	5,200,000	1,560,000	6,760,000
2011年度	7,400,000	2,200,000	9,600,000
2012年度	1,900,000	570,000	2,470,000
年度			
年度			
総計	14,500,000	4,330,000	18,830,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：薄膜形成，乾燥工程，移動現象，自然対流

1. 研究開始当初の背景

電子デバイス製造の主流となっている蒸着法は、大量の資源およびエネルギー消費型のプロセスであり、地球規模の環境・エネルギー問題の解決のためにも、省資源・省エネルギー型の代替プロセスの開発が急がれている。その代替プロセスの有力候補として、インクジェット法がある。

インクジェット法による電子デバイス製造は約10年来精力的に研究されてきたが、一部の製品の製造にしか利用されず、本命とされる有機ELディスプレイ、有機トランジスター、基板配線への製造には至っていない。その大きな理由は、薄膜を平坦化する技術が確立されていないことである。

2. 研究の目的

本研究の目的は、インクジェット成膜法において不可欠とされる膜平坦化の方法を理論に基づいて提案することである。

3. 研究の方法

- ① 液滴の粘度，表面張力などの操作パラメータと薄膜形状の関係を，輸送現象論の観点から明らかにする。
- ② 実験室レベルで平坦膜は作成できるが，実機プロセスでは制約条件が多い。そこで，制約された条件での平坦膜作成を容易にするために，マランゴニ対流を最大限に活かす方法を提案する。
- ③ 操作パラメータの影響に関して得られた個々の情報からプロセス全体として平坦膜を生成させる条件を探索するための方法を提案する。

4. 研究成果

(1) 等温基板上の流動パターン

可視化実験により，液滴内部の流動パターンは図1に示すように，循環流が1つまたは

2つ発生することが確認された。2つの流動パターンが発生する理由を数値解析で明らかにした。また，その流動パターンは溶質濃度差由来のマランゴニ数 Ma ，シュミット数 Sc ，および接触角に依存する。マランゴニ数の閾値 Ma_{cr} は， $Sc=10^4$ において $Ma_{cr} \approx 10^1$ (接触角 30°)， $Ma_{cr} \approx 10^{-1}$ (接触角 70°) である。インクジェット液滴の範囲は， $Ma=10^{-3} \sim 10^2$ であるので，両パターンともに観察される可能性がある。また，インクジェット液滴のレイリー数は $Ra=10^{-4} \sim 10^1$ であり，この範囲で密度差対流は流動パターンに影響しない。

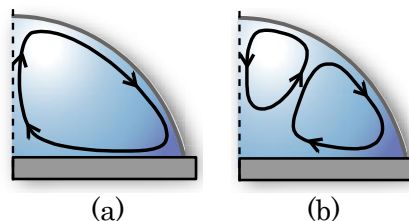


図1 等温系における流動パターン

(2) 非等温系における流動パターン

基板温度を常温以上に加熱した場合，図1(a)とは逆方向の流動パターンが観察された。液滴中心部で観察された流速を図2に示す。縦軸の-は中心部で上から下方向へ流れていることを示す。また，横軸の V/V_0 は(液滴体積)/(初期液滴体積)で時間の経過を示す。基板温度が高いほど流速は大きくなる。その一方で，初期溶質濃度 (C_{A0}) の増加とともに速度は減少する。これは，基板温度が高いほど温度差マランゴニが支配的になるが，逆方向に作用する濃度差マランゴニの効果も無視できないことを示している。

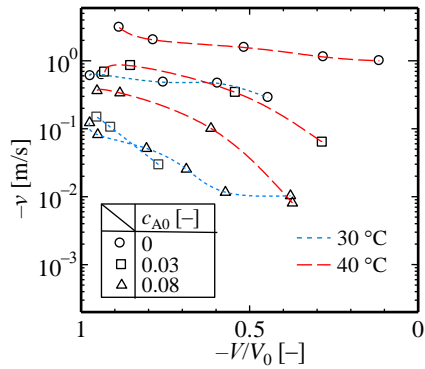


図 2 液滴中心部の測定速度に及ぼす基板温度と溶質濃度の影響

また、着弾直後は液滴内部に大きな温度差が生じるので、温度差マランゴニが支配的であるが、溶質濃度分布が発達するにしたがって濃度差マランゴニの効果が大きくなる。その典型的な例を図 3 に示す。溶媒が蒸発すれば、蒸発面上に濃度分布に極大値が現れるので、濃度差マランゴニによって 2 つの循環流が発生している。

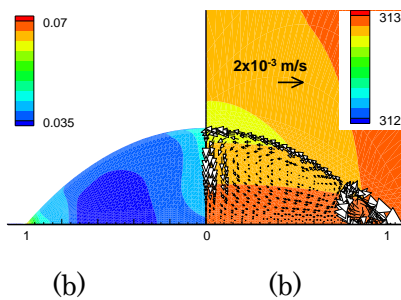


図 3 液滴体積が初期体積の 80% になった時点の計算結果 (左半分: 濃度分布, 右半分: 温度分布 + 速度ベクトル): 初期液滴温度=25°C, 初期基板温度=40°C, 接触角=30°

一般的に着弾した液滴の接触線は後退した後固定される (self-pinning)。研究代表者の研究から、この self-pinning の位置が薄膜形状に大きな影響を及ぼす。self-pinning は接触線付近の溶質濃度がある値を越えると生じる。そこで、接触線の溶質濃度の経時変化を求めた結果を図 4 に示す。基板温度が高いほど蒸発速度は大きいので、接触線が self-pinning までの後退距離は減少すると考えられがちだが、この結果は溶質濃度上昇が基板温度と相関していないことを示している。これは濃度差マランゴニ対流の影響である。

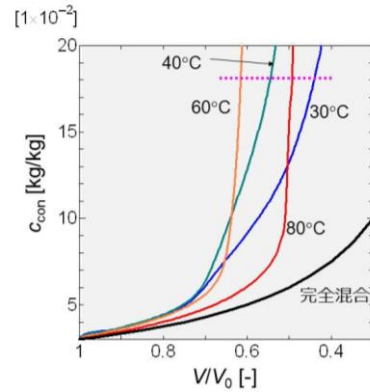


図 4 接触線の溶質濃度の経時変化に及ぼす基板温度の影響

以上のように、基板温度が高い場合においても濃度差マランゴニの影響が現れる可能性があり、薄膜形状の制御には留意しなければならない。

(3) 2 成分溶媒による膜形状制御

まず、2 成分溶媒に関する既報の研究では、薄膜径が小さいほど膜形状が平坦化されている。このような現象は単一溶媒でも粘性効果によって生じることが確認されており、既報の実験結果が必ずしもマランゴニ対流の寄与を示すものではない。

8 種類の溶媒の組合せで成膜実験を行い、膜形状に及ぼす溶質濃度および溶媒混合比の影響を広範囲の条件で検討した。まず、単一溶媒で平坦膜は得られない条件でも、2 成分溶媒では低沸点溶媒の混合比の高い領域で平坦膜が形成することがわかった。各混合溶媒について溶液の表面張力、粘度、接触角、蒸発速度と薄膜形状の関係を検討した結果、いくつかの溶媒では、膜形状が溶液の粘度および接触角と良好な相関関係にある。この理由はマランゴニ対流以外の内部流動から説明できる。

それ以外の溶媒の組合せではマランゴニ対流の関与が予想できるので、これらの液滴の内部流動の可視化を行った。その結果、液滴内部には大きな循環流が生じており、その方向は溶質濃度の上昇とともに、溶媒濃度差支配から溶質濃度差支配へ移行する。すなわち、既報の研究では溶媒の表面張力差のみに注目して膜形状の説明が試みられてきたが、溶質濃度差によるマランゴニ対流も考慮すべきである。

膜平坦化にマランゴニ対流の関与が予想される 2 成分溶媒について、まず、低沸点溶媒の混合比が高い領域で平坦膜が形成する原因を蒸発速度の相違から説明した。次に、膜の平坦化が顕著な条件は、溶媒濃度差によ

るマランゴニ対流の方向と関係づけられるが、溶質濃度差支配であることを考慮すれば対流の方向に依存していない。結論として、膜平坦化に影響するのは、マランゴニ対流の方向だけではなく、図 3 に示すように接触線付近の流動現象の複雑さも関与していることを実験的にも明らかにした。

(4) 2成分溶媒を用いない膜形状制御

膜平坦化制御の主流は、マランゴニ対流を活かすために2成分溶媒を使用する手法である。しかし、上述のようにマランゴニ対流の効果が正しく理解されていない可能性が高く、これでは理論に基づいた制御はできない。

そこで、特許申請中のため詳細は省略するが、溶液の物性値を制御することにより、平坦膜の作成に成功した。その膜形状の1例を図 5 に示す。研究代表者の知見では、液滴が self-pinning する位置とその時の溶液粘度が膜形状に大きく影響する。本手法では、self-pinning の位置を制御している。まだ、膜形状には大きなうねりがあり完全な平坦膜ではないが、これは溶液の粘度調整あるいはマランゴニ対流の効果で消せるものと考えている。

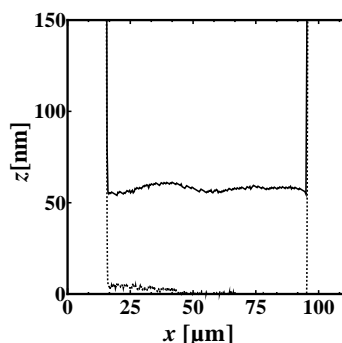
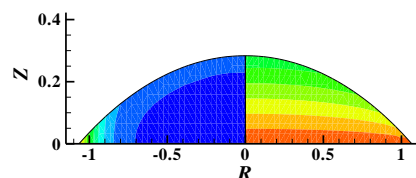


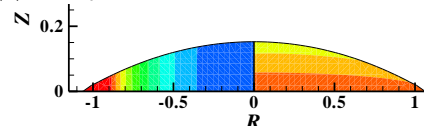
図 5 特許申請中の手法により形成させた平坦膜に近い薄膜

(5) 膜形状予測解析

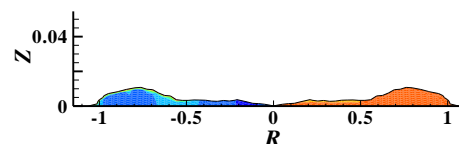
従来行われている薄膜形状の予測方法は、蒸発面に固体膜を仮定して液滴内外の圧力差から推算するモデルと、定常粘性流れを仮定して溶質の濃度分布を予測する方法に大別でき、いずれの方法もある程度実験結果を予測している。しかし、重要と予想される現象に仮定を用いており、液滴内部の複雑な内部流動、自由表面の応力バランスを考慮したモデルは見当たらない。そこで、移動現象に関する支配方程式、その境界条件にできる限り仮定を用いないモデルを構築し、薄膜形状の予測を行った。溶液から薄膜が形成するまでの計算例を図 6 に示す。図 6(c)においてリングの形成が予測されており、実験結果と定性的に一致した。



(a) $W/V_0 = 0.992$



(b) $W/V_0 = 0.529$



(c) $W/V_0 = 0.040$

図 6 溶液滴からの薄膜形状の予測

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 6 件)

- ① M. KANEDA, Y. TAKAO, J. FUKAI,
“Thermal and Solutal Effects on Convection Inside a Polymer Solution Droplet on a Substrate,” International Journal of Heat and Mass Transfer, 査読有, Vol. 53, pp. 4448-4457, 2010, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2010.06.049>
- ② K. MIYAMOTO, M. KANEDA and J. FUKAI,
“Specific Behaviors of Polymer Solution Droplets on Surfaces Due to Solutal Marangoni Effect,” Journal of Chemical Engineering of Japan, 査読有, Vol. 43, No. 7, pp. 618-622, 2010, <http://dx.doi.org/10.1252/jcej.43.618>
- ③ S. YASUMATSU, K. NAKASO, J. FUKAI, “Marangoni Flows in Polymer Solution Droplets Drying on Heating Surfaces”, Journal of Chemical Engineering of Japan, 査読有, Vol. 45, No. 2, pp. 128-135, 2012, <http://dx.doi.org/10.1252/jcej.11we124>

- ④ S. YASUMATSU, H. ISHIZUKA, K. NAKASO, P. O. BABATUNDE, J. FUKAI, “Self-Organization of Polymer Films Using Single and Mixed Solvents on Chemically Patterned Surfaces,” Journal of Chemical Engineering of Japan, 査読有, Vol.45, No.4, pp265-271, 2012, <http://dx.doi.org/10.1252/jcej.11we183>
- ⑤ P. O. BABATUNDE, N. NANRI, K. ONTSUKA, K. NAKASO, J. FUKAI, “Factors Dominating Polymer Film Morphology Formed from Droplets Using Mixed Solvents,” Journal of Chemical Engineering of Japan, 査読有, Vol.45, No.8, pp.622-629, 2012, <http://dx.doi.org/10.1252/jcej.12we085>
- ⑥ P. O. BABATUNDE, W. J. HONG, K. NAKASO, J. FUKAI, “Effect of Solute- and Solvent-Derived Marangoni Flows on the Shape of Polymer Films Formed from Drying Droplets,” AIChE Journal, 査読有, Vol. 59, No. 3, pp.699-702, 2013, DOI: [10.1002/aic.14031](https://doi.org/10.1002/aic.14031)
- [学会発表] (計 13件)
- ① S. YASUMATSU, N. NANRI, Y. YOSHITAKE, K. NAKASO, J. FUKAI, ” Internal Flows in Microscopic Polymer Solution Droplets Evaporating on Flat Surfaces,” International Heat Transfer Conference (IHTC), August, 2010, Washington. DC, USA
- ② N. NANRI, S. YASUMATSU, K. NAKASO, J. FUKAI, “Marangoni and Rayleigh Effects on Fluid Dynamics in Polymer Solution Droplets Evaporating on Flat Surfaces,” 13th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress, 10605, October 2010, Taipei, Taiwan
- ③ B. P. OLUWATOSIN, K. NAKASO, J. FUKAI, “Formation of Thin Polymer Film from Droplet on Circular Patterned Surfaces: Effect of Surface Tension and Viscosity on Film Configuration” , 6th International Symposium on Novel Carbon Resource Sciences, November, 2010, Fukuoka, JAPAN
- ④ S. YASUMATSU, N. NANRI, K. NAKASO, J. FUKAI, “Free Convection in Microscopic Polymer Solution Droplets,” International Workshop on Process Intensification 2010, pp. 50-51, December 2010, Fukuoka, Japan
- ⑤ 深井潤, インクジェット成膜法における液滴内部の移動現象, 化学工学会第43回秋季大会, 2011.09.16.
- ⑥ 南里功美, 鬼塚健二, 中曾浩一, 深井潤, 2成分溶液滴の蒸発速度の検討, 化学工学会第43回秋季大会, 2011.09.16
- ⑦ 西畑陽一, 中曾浩一, 深井潤, 齋藤亨, 藤代光一, 樹脂溶液滴の内部流動と薄膜形成に関する研究, 化学工学会第43回秋季大会, 2011.09.15.
- ⑧ 鬼塚健二, 安松祥平, 南里功美, 中曾浩一, 深井潤, 溶液滴内部の自然対流に及ぼす基板温度の影響, 化学工学会第43回秋季大会, 2011.09.14.
- ⑨ 原田 紘伸, 坂上恵, 深井潤, 安達千波, バンク基板上に形成した低分子有機 EL 薄膜形状と操作条件の関係, 化学工学会第44回秋季大会, 2012.09.20.
- ⑩ 久保 一樹, 鬼塚 健二, 中曾 浩一, 深井潤, 高分子薄膜形状予測のための数値シミュレーション, 化学工学会第44回秋季大会, 2012.09.19
- ⑪ K. KUBO, J.-H. WANG, K. NAKASO, J. FUKAI, “Polymer Film Configuration Formed from Polymer Solution Droplet”, 4th Kyushu University-Yeungnam University Joiny Symposium on Chemical Engineering, October, 2012, fukuoka, Japan
- ⑫ J. FUKAI, K. KUBO, J.-H. WANG, K. NAKASO, “Numerical Simulation of Drying Process of Polymer Solution Inkjet-Droplets for Predicting Film Configuration,” 2012 AIChE Annual Meeting, October, 2012, Pittsburgh, U. S. A.
- ⑬ 鬼塚 健二, 南里功美, 中曾浩一, 深井潤, 基板上における高分子/2成分溶媒系液滴内の移動現象解析, 化学工学会第78年会, 2013.03.17.

[産業財産権]

○出願状況（計 1件）

名称：有機半導体含有層形成用レベリング剤、
有機半導体含有層形成用組成物、並びに、有
機デバイス及びその製造方法

発明者：坂上恵，原田紘伸，安藤健人，深井
潤，安達千波矢

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2013-058581

出願年月日：2013年3月21日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

深井 潤 (FUKAI JUN)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：20189905

(2) 連携研究者

中曾浩一 (NAKASO KOUICHI)

九州大学・工学研究院・助教

研究者番号：40363379