

# インクジェット成膜

## 微小液滴の挙動

森井 克行・下田 達也

セイコーエプソン株式会社 テクノロジープラットフォーム研究所  
〒399 0293 長野県諏訪郡富士見町富士見 281

(2002年11月18日受理)

### Film Formation by Inkjet Behavior of Inkjet Droplets

Katsuyuki MORII and Tatsuya SHIMODA

Seiko Epson Corporation, Technology Platform Research Center  
281 Fujimi, Fujimi-machi, Suwa-gun, Nagano 399 0293

(Received November 18, 2002)

Fundamental study of thin film formation utilizing inkjet printing and its application to electronic devices are described. As an application development of an organic electroluminescence (EL) display is demonstrated, where the control of the surface free energy is very effective. Properties of inkjet droplets and the diversity of the films prepared by the inkjet printing are shown. Fundamentally, the evaporation process can be divided into the interface kinetics and the diffusion process. The unique behavior of inkjet droplets is discussed based on the relationship between the droplet size and the evaporation time.

### 1. はじめに

21世紀を迎え、人間社会の環境に対する負の影響(地球温暖化など)は予想を越えるスピードで進行しており、産業のみならず一般社会においても早急な対応が求められてきている。その中、現在のもしくはそれ以上の技術発展を達成しながら、地球環境を維持していくことは、現代の技術者および研究者の重大なテーマの一つである。

セイコーエプソンでは、高分子有機ELディスプレイの開発<sup>1)</sup>をはじめとして、カラーフィルタ<sup>2)</sup>、金属細線<sup>3)</sup>、そして有機TFT<sup>4)</sup>と、有機材料、無機材料問わず“マイクロ液体プロセス(μ-LP)”の概念<sup>5)</sup>に基づく成果を発表してきた。本概念は、従来の真空装置を用いる気相プロセスに対比される液相プロセス技術を更に一步先へ進めて、機能性液体を小さくし必要なところに必要な量だ

けを塗布するという手法を加えたものである。その代表的な手法がインクジェット(IJ)法である。気相プロセスから液相プロセスへの移行により、装置のために必要なエネルギーや空間は大きく削減され、さらに必要量だけを使用することで、高機能な(結果として高価な)材料を必要最小限に抑えることができた。これは、環境維持と技術発展の両立を目指しつづけるための一つの有力な解となることが期待されている。

さらに注目すべきは、この“マイクロ液体プロセス”は基礎的にも興味深い特徴を持っており、物性の観点からも新規なプロセスになりうる可能性を有しているところである。上記概念を基にIJ法により実現されたマイクロ液体(微小液滴)は、微小であることから必然的に生れるいくつかの特徴(表面積の割合が高いなど)を有しており、それが膜物性に影響を与えることが確認されている。

本稿では、IJ成膜法について、有機ELディスプレイ開発を中心これまでの応用例を簡潔に述べた後、微小

液滴である IJ 液滴の原理的な特徴をエネルギー的な観点および成膜過程において重要な乾燥の観点から紹介する。

## 2. インクジェットプリンタ技術と $\mu$ -LP

IJ 法には連続的に IJ 液滴を吐出させるコンティニュアス方式と、選択的に IJ 液滴を吐出させるオンデマンド方式がある。セイコーエプソンでは、高画質化を達成するために、ピエゾ素子を用いるオンデマンド方式を採用してきた<sup>5)</sup>。解像度は 2880 dpi (dot per inch : 17.6  $\mu\text{m}$  ピッチ) まで進み、ドット間の干渉が最小限に抑えられる 2 pl の IJ 液滴を実現した。また大中小 3 つの IJ 液滴を、駆動波形を変えて同一ノズルから吐出するマルチサイズドットテクノロジーを進化させ、出力画像に合わせた打ち分けを可能にし、プリントの高速化を果たした。

これらのプリンタ技術を利用し、近年 IJ 法を、工業生産用途に用いるための開発が進められてきている。IJ 法の利点としては、以下の項目があげられる。

- (1) 基板の大面積化が容易
- (2) 高解像度化が可能
- (3) マスク不要で CAD データを直接描画できる
- (4) 原料のロスが原理的に無く、廃棄物の回収も容易
- (5) フォトリソグラフィに比べて製造プロセスが短い
- (6) 少ない設備投資と製造装置の小型化が可能
- (7) クリーンルームからクリーンブースへの転換ができる

例えば、レジスト使用量削減の一つの手段として、IJ 法による液晶ディスプレイ用カラーフィルタの製造法が提案され、特許出願<sup>7)</sup>および技術報告<sup>8)</sup>がなされている。従来のカラーフィルタ製造法の主流である顔料分散法では、99% 以上の顔料分散レジストを捨てているのに対して、IJ 法はこれを根本的に改善することができる。このように、ピエゾ素子を用いるオンデマンド方式は、均一かつ整った球形の IJ 液滴を正確に吐出させることに特徴があり、またインク選択性の自由度が広いことから、工業生産用途への取り組みがなされている。

## 3. 有機 EL ディスプレイ開発

### 3.1 パターニング

プリンタ技術を  $\mu$ -LP として工業生産用途に用いた一例が、有機 EL<sup>9)</sup>ディスプレイである。セイコーエプソンでは IJ 法を用いて発光高分子のパターニングができる事をいち早く確認した<sup>10)</sup>。

一般的にいって、市販のプリンタでは、メディア側の絶対位置精度の限界は 100  $\mu\text{m}$  程度であり、ドットの直径もメディア上では 60 ~ 80  $\mu\text{m}$  に広がり、位置精度は

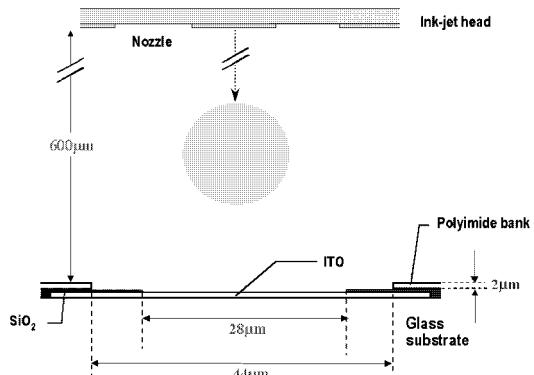


Fig. 1 IJ patterning system.

制御できない。そこで、われわれは、有機 EL デバイス作製用の専用 IJ パターニング装置を開発した<sup>11)</sup>。本装置は、IJ 液滴を任意ピッチで任意の位置への吐出を可能にする、高精度ステージと自動アライメント機構を備える。装置の絶対精度は  $\pm 20 \mu\text{m}$  まで高められた。また、インクの直進精度も考慮しなければならない。測定の結果、基板とヘッドとのギャップが 0.6 mm において、インクの直進精度は  $\pm 25 \mu\text{m}$  であった。このとき、装置位置精度とインク直進精度を合わせたトータルの着弾位置精度は  $\pm 32 \mu\text{m}$  となり、高精細ディスプレイを作成するにはまだ精度不足であった。

そこで、高精細パターニング薄膜形成のための基板表面処理技術を開発した。ITO パターン基板上に画素領域を分離する  $\text{SiO}_2$ /ポリイミドからなる絶縁多層隔壁（バンク）構造を導入した（Fig. 1）。IJ 前工程として、基板に  $\text{O}_2\text{-CF}_4$  連続プラズマ処理を施し、ITO,  $\text{SiO}_2$  表面の親インク性を維持した状態でバンクであるポリイミド表面だけを選択的に撥インク性に（フッ素化）する。同一基板上に表面自由エネルギーの異なる微小領域を実現することにより、IJ 液滴はバンクを避けて画素領域に自発的に定着し、1  $\mu\text{m}$  程度の精度でパターニング成膜が可能となる。Fig. 2 に、基板の表面エネルギー制御による IJ 液滴の自己パターニングの様子を示す<sup>12)</sup>。右側のみにバンク構造があり、そちらのみ液滴が等ピッチで塗布されていることがわかる。

また、IJ 成膜法により金属の細線を描くことも実現している<sup>3)</sup>。ここでは、有機 EL ディスプレイ作製において必須であったバンク構造を用いずに成膜を行っている。ここでの表面自由エネルギー制御は、パターニングではなく、成膜性の制御に用いられている。

### 3.2 膜物性

高分子系有機 EL デバイスにおいては、電極層を除く、

ホール注入/輸送層と発光層からなる2層の有機層について液相で成膜する。われわれは、それらをIJ法により有機積層膜を作製する。有機層の総膜厚は100 nm程度であり非常に薄い。そこに数V~10V程度の電圧をかけ発光させるため、高い水準での平坦性および均一性が画素内では求められる。また、膜厚のばらつきによる特性の不均一は電界発光素子であることから明確であり、画素間の膜厚の均一性も要求される。これらを、2層の液相膜を重ねる中でそれぞれ実現する必要がある。ちなみに本デバイスにおいては、1層目のホール注入層を水系の溶媒に可溶な溶質で形成し、2層目の発光層を有機溶媒に可溶な溶質で形成することで、2層間が溶け合うことを防ぎ、多層化を実現している。

膜厚の均一性（画素内、画素間）に関しては、所望の膜厚にすることも含め、吐出量、インク濃度、吐出方法、画素サイズ、乾燥方法などの全てのプロセス因子を検討し制御する必要がある。これらの因子の制御により、均一かつ所望の値を持った膜厚プロファイルを得ることが

できた<sup>13)</sup>。IJ液滴による薄膜は、欠陥等が懸念されているが、Fig.3より高密度に成膜されていることが示唆されている。さらに、2層目以降は、前述の表面処理ができないため、ある程度“汚れた”（表面自由エネルギーが不均一な）基板上で成膜することと同様であるにもかかわらず、平坦性および機密性が得られていることはパンク構造の有用性を示しており、現象論的には興味深い。

また表面モフォロジーについても検討を行っている。これは、膜内部の構造の情報を含む可能性も示唆されており<sup>14)</sup>、IJ法でのプロセス依存性は興味深い。初期的な結果からは、IJ成膜は、表面モフォロジーに対してプロセス依存性が非常に大きいことが示されている<sup>15)</sup>。

#### 4. インクジェット液滴の特徴

機能性物質を吐出し成膜する工業生産用途においては、プリンタで培ったIJ技術、そして従来の液相プロセス技術のみならず、その上に成り立つ新たな技術が必要となる。例えば、工業生産用途において一般に用いられる基板はインク受容性を有さない。その時の液滴挙動は、微小液滴が持つ特徴に強く影響を受けたかたちで振る舞う。以下では、原理的な観点からその特徴を知るために、エネルギー挙動、そして乾燥を中心に成膜挙動について述べる。

##### 4.1 基本特性

###### 4.1.1 エネルギー挙動

IJ吐出される液滴は、数pLから数百pLである。本稿では、実際使用されている数pLから30pL程度のものについて考えてみる。このような微小液滴になると、通常のマクロ量の液滴に比べて、バルクに対する表面の割合が大きくなる。そのことを示したものがTable 1である。水において考えてみると、ピペットで作る1滴(0.02 mL)とIJ法で作る1滴(10pL)とでは、液滴中における単

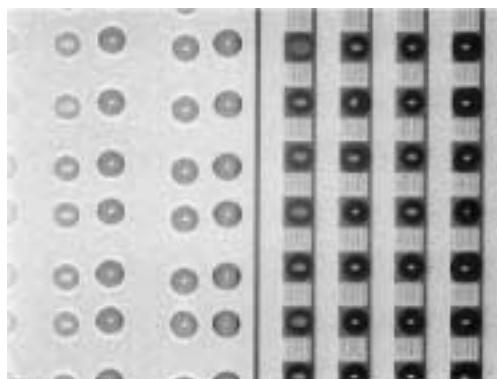


Fig. 2 Self patterning of IJ droplets.

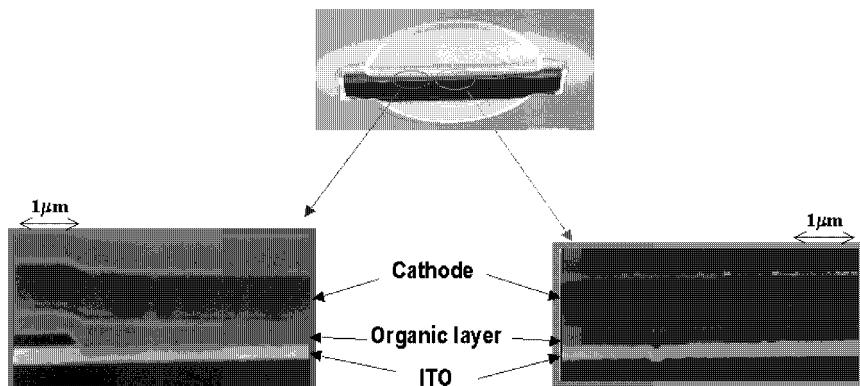


Fig. 3 Cross-sectional view of IJ deposited film.

Table 1 Droplet properties.

	0.02 ml (a droplet by pipet)	10 pl (a droplet by ink-jet printing)
Diameter	3.4 mm	26 $\mu\text{m}$
The number of molecules (on a surface/in a droplet)	$2.5 \times 10^{-14}$	$7 \times 10^{-6}$

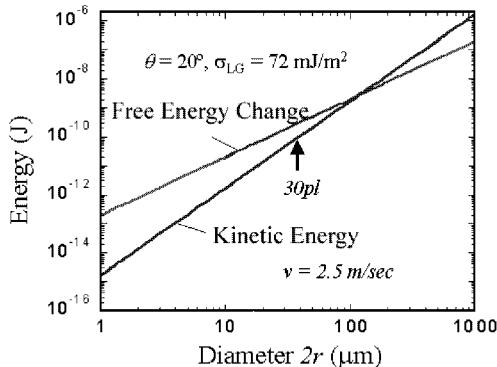


Fig. 4 Calculation of the free energy change and kinetic energy for a drop.<sup>16)</sup> ( $\theta$ : Contact Angle,  $\sigma_{LG}$ : surface tension,  $v$ : velocity).

位体積あたりの表面積が大きく異なり、IJ 液滴の方が表面の寄与が大きくなることがわかる。物理的にこのことを考えるために、表面に存在する水分子の割合に換算すると、IJ 液滴の方が  $10^\circ$  程度表面の寄与は大きいといえる。この差は、例えばその液滴の振る舞いを支配する力に影響を与え、通常の液体さらにはマクロ量の液滴とは異なる性質を示す。実際に、微小液滴が IJ 法などの何らかの方法で生成され、基板上に着弾したときのエネルギー量を液滴の大きさという観点から示す。エネルギー量は飛行時に持つ運動エネルギーと着弾時の変化を含めた表面自由エネルギーに分けられる<sup>16)</sup> (Fig. 4)。液滴径 100  $\mu\text{m}$  から、表面自由エネルギーの方が大きくなっている。振る舞いを左右する主たる力が運動エネルギーから表面自由エネルギーへ移っていることがわかる。矢印は 30 pl の液滴について示している。IJ 液滴は、表面自由エネルギーを主たる力として運動する。このことは、液滴の振る舞いが、基板の表面自由エネルギーおよびインク溶媒の表面自由エネルギー（表面張力）に強く影響を受けることを示している。

#### 4.1.2 乾燥挙動

バルクに対する表面の割合が大きいことは、液滴の運動挙動のみならず乾燥挙動に対しても大きな影響を与える。これは成膜された膜の物性を考える上で重要である。実際、微小液滴ではないが、乾燥速度が成膜（特にピニ

ング）に対して重要な役割を果たしていることは、Deegan<sup>17)</sup>らが指摘している（詳細は後述）。そこで、微小液滴の乾燥挙動について、詳細な検討を行った。

まず最初に、実際の乾燥の様子を、表面張力 31 mN/m の有機溶媒を例にして観察してみる (Fig. 5)。これは、IJ 法により基板上に 20 pl 吐出された液滴の乾燥の様子である。ただし、1 ドットではなく、数十ドットが 1 行吐出されたドット群の中央を観察したものである。この有機溶媒は、20 度で 0.23 mmHg の飽和蒸気圧（沸点 203 度）を持つ低蒸気圧（高沸点）の溶媒である。ピペットで作る液滴のようなマクロ量の液滴の場合、この溶媒は完全に乾燥するのに 8 時間程度要した。一方、微小液滴の場合、乾燥に要する時間はおよそ 60 秒ほどである。乾燥時間が極端に短くなっていることがわかる。参考までに、表面自由エネルギーの似通った他の有機溶媒の乾燥時間について、それぞれの室温での飽和蒸気圧を横軸として表した結果を Fig. 5 に示す<sup>13)</sup>。実験条件として、吐出量、吐出数、基板の表面状態、基板の置かれている環境は全て同一とする。ここで示される飽和蒸気圧 2 mmHg 程度の溶媒は、沸点ではおよそ 150 度である。そのような溶媒では、10 秒程度しか存在しないことがわかる。微小液滴の乾燥は、マクロ量の液滴のそれよりもはるかに速く、溶媒によってはほぼ着弾直後に乾燥することが示唆された。では、何故これほどまでに乾燥が速いのであろうか、これほど乾燥が速いにもかかわらず、微小液滴についてもマクロ量の液滴と同様の乾燥過程と考えて良いのだろうか。

#### 微小液滴の特異性

##### (a) $d^2$ -LAW<sup>18)</sup>

これまで、液滴の乾燥については  $d^2$ -LAW という法則に基づき議論されてきた。この理論は燃焼学において発展してきたものであり、液滴直径の 2 乗の時間微分が一定になるというものである<sup>7)</sup>。

$$\frac{dD^2}{dt} = -K \quad \text{ただし, } K = \frac{8\rho^G\delta^G}{\rho^L} \ln\left(1 + \frac{c_p^G\Delta T}{h_{fg}}\right)$$

$D$ ：液滴直径、 $t$ ：時間、 $\rho^G$ ：気体の密度、 $\rho^L$ ：液体の密度、 $\delta^G$ ：拡散係数、 $c_p^G$ ：定積比熱、 $h_{fg}$ ：比蒸発エンタルピー、 $\Delta T$ ：液滴表面温度と気体雰囲気温度の差

最近、これを基に水などの溶媒について取り扱われて

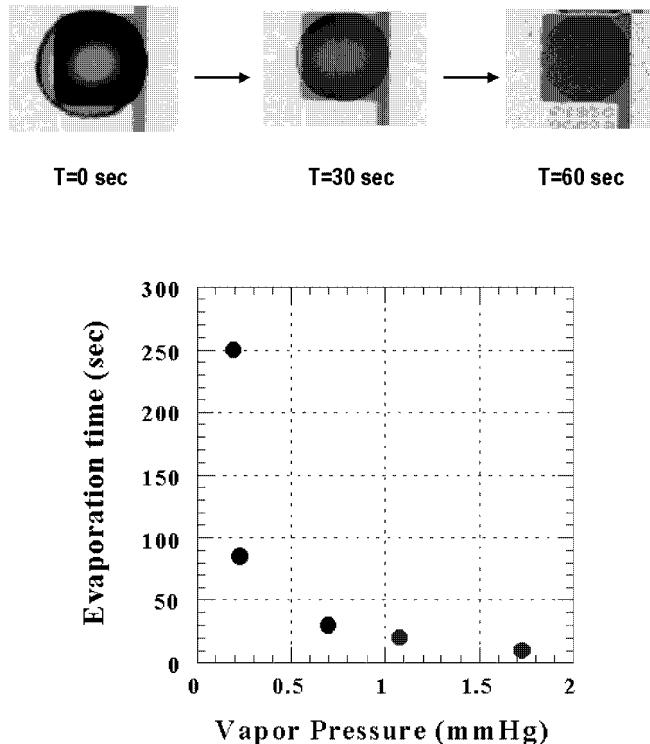


Fig. 5 Evaporation behavior of IJ droplet and dependence of evaporation time on vapor pressure of the solvent at room temperature.<sup>13)</sup>

おり、いくつかの修正をすることで  $d^2$ -LAW は液滴の乾燥をよく表すことが示されている<sup>19)</sup>。この法則には、前提がいくつか存在する。これらは、一般的の液滴においては、通常成り立つと考えられ、問題なく受け入れられる。その中で、微小液滴を扱う上でポイントになるものを以下に示す。

1. 乾燥速度が一定である。
2. 乾燥過程は蒸発した気体の拡散過程が律速である。  
(つまり、液滴近傍はつねに溶媒分子の飽和蒸気圧の状態になっている。)
3. 热拡散は十分に行われている。

などである。以下に、1, 2について議論する。3は成膜を検討する際に重要なになってくるがここでは省略する。

#### (b) IJ 液滴の蒸発量の時間変化 (乾燥速度)

従来これについては、一定であることが認められてきた。それは、蒸発と拡散の平衡状態で成り立っており、マクロ量の液滴であれば、乾燥初期の非平衡状態の時間がその後の平衡状態の時間に比べて十分に無視できるほど少ないためである。ここで定義する乾燥初期とは、液滴外には溶媒分子がゼロであり、液滴上部の溶媒分子が1平均自由行程分の距離だけ気体側に飛び出すまでをい

う。ここでは、その体積内におよそ飽和蒸気圧分の溶媒分子が蓄えられると近似する。この時間においては、拡散過程に依存することなく蒸発は起こる。故に非平衡であり、その後拡散過程を含む平衡状態に至る。実際に、平衡状態と非平衡状態の割合を  $\eta$  とし、見積もった。 $\lambda$  は  $D$  に比べて十分に小さいため、以下のように近似する。

$$\eta = \frac{2\pi \left(\frac{D}{2}\right)^2 \times \lambda \times P_{sat}}{kT} / V$$

$$= 2\pi \left(\frac{D}{2}\right)^2 \times P_{sat} / \sqrt{2\sigma \times P(t) \times V}$$

$\eta$  : 初期蒸発分子数/全蒸発分子数,  $\lambda$  : 平均自由行程,  $P_{sat}$  : 飽和蒸気圧,  $T$  : 温度,  $V$  : 全液滴分子数,  $k$  : Boltzmann 定数,  $\sigma$  : 衝突断面積,  $P(t)$  : 時間  $t$  における溶媒分子分圧

温度一定の下で、 $\eta$  は飽和蒸気圧に比例し、溶媒の分子分圧および全液滴量に反比例することがわかる。さらには、液滴径に強く影響を受けることが予想され、よって  $P(t)$  も液滴量に依存する。何故ならば、1 平均自由行程分から膨張する時の膨張率が液滴径が小さい方が大き

くなるためである。例えば、単位時間後の平均自由行程は、半径 1 mm の液滴に比べて 100 μm の場合ではおよそ 100 倍大きくなると考えられる。故にまとめると、 $\eta$  が大きくなるケースは、飽和蒸気圧が大きい場合、そして液滴量が少ない場合である。特に、液滴量に関しては、 $P(t)$  と  $V$  の両方に影響を与えるため、ほぼその 2 乗で影響を与えることがわかる。また、液体のパラメータ( 飽和蒸気圧 ) にも依存していることも忘れてはならない。上記条件においては、 $d^2$ -LAW の前提を十分には満たないことがわかる。このことは成膜の観点からみれば、成膜初期つまりピニングに大きな影響を与える可能性があり、乾燥速度の時間的变化は重要な要素である。次に、その時間の要素について乾燥初期からもう少し長い時間( 乾燥前期 ) までを検討する。

### (c) II 液滴の乾燥における律速過程

乾燥前期における時間的要素を検討するには、蒸発過程と関係を持ちながら進んでいく拡散過程を考慮する必要がある。よって蒸発過程と拡散過程の 2 つに分離して検討する。

**蒸発過程**：前提として、液体から気体になる際に蒸発する溶媒分子が得るエネルギー( 蒸発エンタルピー ) の一部( ここでは定数とする ) が運動エネルギーとして置き換わると仮定する。その他は上記( b )と同じである。また、蒸発時間は一分子が平均自由行程分だけ到達するのに必要な時間とする。

$$t_{evap} = \frac{\lambda}{\dot{v}} = \frac{kT}{\sqrt{2\sigma \times P(t)}} \sqrt{\frac{dP_{sat}}{dt} \times V_{mg} T \times \frac{2}{m} \times B} \\ = \frac{A}{\sigma} \sqrt{\frac{dP_{sat}}{dt}} \quad (1)$$

$t_{evap}$  : 蒸発時間 ,  $\dot{v}$  : 平均速度 ,  $V_{mg}$  : 気体 1 mol の体積 ,  $m$  : 質量 ,  $A$  ,  $B$  : 定数

このことから、蒸発時間に対しては、溶媒分圧および飽和蒸気圧の温度変化( 蒸発エンタルピー ) におよそ反比例することがわかる。つまり蒸発時間においても、液滴量に依存することが明らかとなった。また、ここでも液体のパラメータに依存することが明らかである。

**拡散過程**：拡散速度は、濃度の距離変化と拡散係数の積で決定される。ここでは、乾燥前期を検討するため、濃度の距離変化は液滴径および液体のパラメータに依存しないと仮定し、拡散係数について検討する。

$$D_{diff} = \frac{1}{3} \lambda \dot{v} = \frac{1}{3} \times \frac{kT}{\sqrt{2\sigma \times P(t)}} \times \left( \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} + \sqrt{\frac{dP_{sat}}{dt} \times V_{mg} T \times \frac{2}{m} \times B} \right) = \left( E + C \sqrt{\frac{dP_{sat}}{dt}} \right) \times \sigma \times P(t) \quad (2)$$

$D_{diff}$  : 拡散係数 ,  $C$  ,  $E$  : 定数

以上より、単位距離を拡散する時間( (2) 式は拡散速度と比例する関係にあるので、時間に関してはその逆数 ) は、溶媒分圧(  $P(t)$  ) に比例し、飽和蒸気圧の温度変化におよそ反比例することがわかる。これは、乾燥時間と溶媒分圧の関係の点で、前述蒸発項とは異なっている。もう少し詳しく説明すると、拡散項においては、蒸発項の場合とは逆に、液滴径が小さくなればなるほど、単位距離を拡散する時間は短くなることを示している。 $d^2$ -LAW における前提 2( 拡散項が律速 ) は、液滴径が小さくなると拡散速度が急激に増加するため、ある条件下では崩れると予想される。つまりある条件下では、蒸発律速になり、液滴近傍ですら溶媒分圧は飽和蒸気圧にならないことが予想される。ここでは詳細には触れないが、これがどの程度の液滴量から起こるかは、(1), (2) 式からわかるように、液体の物性値にも強く依存するため、選ぶ溶媒と液滴量により乾燥過程の律速要素が変化する。以上、マクロ量の液滴と微小液滴とでは、乾燥過程が異なり同様に理解することはできないことを示した。

### 4.2 成膜

ここまで乾燥過程について論じてきた。これら乾燥過程が成膜へどのような影響を与えるかは、液滴が小さいこと、乾燥が速いこと、できる薄膜の膜厚が薄いことなどから容易なことではない。しかしながら、それに対していくつかの試みがなされている。例えば、II 液滴に比べてサイズの大きなミリメータサイズの液滴については、Deegan<sup>17)</sup> によって “ コーヒーのしみ ” の現象が説明されている。液滴中に分散された微小ビーズの成膜時の挙動を観察している。基板上において、液体が液滴になると、液体の存在する単位エリア内での蒸発するであろう溶媒の量が、大きく異なる。例えば、液滴の端と中央では、単位底面積あたりその上部に存在する液体量が異なる。これにより、蒸発が完了し溶媒がなくなるまでの時間に差ができる。この現象を主たる要因として、液滴は最も蒸発の速い縁側から膜化する。そして液滴は縮むことが許されなくなり、変形し、結果として縁側へと溶媒および溶質のフローが起こる。その結果、溶質は液滴が初期に乾燥し始める縁に集中し、リング状の膜となる。これが “ コーヒーのしみ ” の中身である。ここで大切なことは、この議論の中に前述で指摘した成膜の各時期における( 例えば乾燥初期 ) 乾燥時間の変化などの問題は含まれていないことである。それは、ミリメータサイズの液滴において、前節で説明した乾燥初期の割合が無視できるほど小さいためと考えられる。一方微小液滴では、前述した理由から乾燥挙動は無視できないものになると考えられる。その乾燥挙動が成膜性にどのような影響を与えるかを II 液滴を用いて考察すること

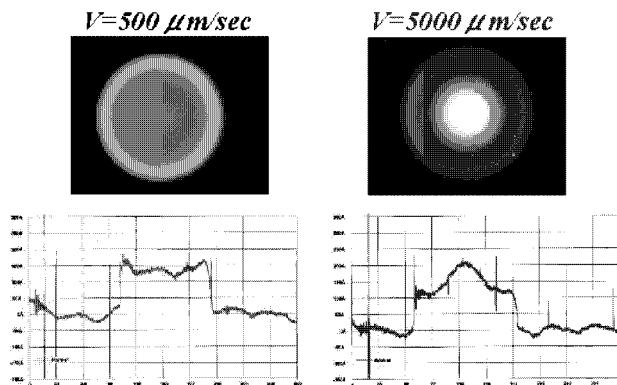


Fig. 6 Stage speed dependence of thickness profile of IJ deposited film.

は有用である。

ここで乾燥に影響を与える要素を整理すると、液滴量（総溶媒分子数）、液体のパラメータ（飽和蒸気圧、蒸発エンタルピー）、そして液滴近傍の環境（圧力、温度、溶媒分圧など）の3点であろう。IJ成膜の特徴は、これら3者の関係が拮抗した微妙なバランスの上に存在することである。それを担っているのは、とりもなおさず微少な液滴量である。このことは、上記要素のうちいずれかを操作すれば他のすべては簡単に変化してしまうことを示しており、さらに、溶媒分子数および乾燥時間の絶対量が少ないとから、その操作に必要なエネルギーの絶対量は、僅かで大きな効果を得られる。以下の1~7に、その拮抗したバランスを支える因子を示す。これらの因子によって、バランスは自由に変化していく。

- 1 溶媒の蒸気圧
- 2 液滴の接触角
- 3 液滴量
- 4 溶液の粘度
- 5 初期の液滴近傍の溶媒分圧
- 6 溶質
- 7 外的要因による着弾後の液滴近傍の溶媒分圧の操作

ここで、1~6までを固定し、7のみの変化で成膜挙動はどのように変わるかを述べる。

上記7の操作（外的要因）の一例として、IJされる基板の移動速度（ステージ速度）を変えた。それ以外はすべて同条件とした。つまりこの操作は、液滴近傍の雰囲気を強制的に変化させることで、蒸発した溶媒分子の拡散を外部から操作することに相当すると考えられる。よって、ステージ速度が速くなるにつれて、強制的に拡散項を大きくしている。つまり、液滴近傍の蒸気圧が飽和近傍の平衡状態に達するのを遅くしている。このことは、

乾燥する時間としては速くなると推察される。この操作により、膜厚プロファイルが大きく変化していることがわかる（Fig. 6）。 $V = 500 \mu\text{m/sec}$  の場合は、Deegan<sup>[17]</sup>ら報告の“コーヒーのしみ”の現象に類似した縁の高い膜厚プロファイルになっている。これは、溶質の縁側へのフローに必要な時間がある程度与えられたためと考えられる。一方  $V = 5000 \mu\text{m/sec}$  の場合は、乾燥時間が短く、溶質のフローが追いつかず、中央に残ったまま成膜されたものと考えられる。これは、微小液滴が前述のような因子に非常に敏感であり、それが膜生成に大きな影響を与えることを具体的に示した例である。

## 5. まとめ

以上マイクロ液体プロセスの重要要素技術であるIJ成膜法において、応用例である有機ELディスプレイの開発と基礎的なエネルギー挙動および乾燥挙動について述べてきた。この分野は、まだ研究の途についたばかりの極めて若い分野である。そこでは、ここにあげた現象以外にも新規な興味深い現象は数多く見られるし、原理的にも予想がつく。この分野の特異な現象は、これまで机上で議論されていたが実現が難しかったデバイス構造や新規な薄膜のいくつかを、実現させる可能性があることを予感させる。それは学問的にも産業的にもたいへん重要なものになるであろう。

## 文 献

- 1) T. Shimoda, M. Kimura, S. Miyashita, R.H. Friend, J.H. Burroughes and C.R. Towns: SID 99 DIGEST (1999) p. 376; S. Miyashita, Y. Imamura, H. Takeshita, M. Atobe, O. Yokoyama, Y. Matsueda, T. Miyazawa and M. Nishi-

maki: Proc. Asia Display/IDW'01 (2001) p. 1399.

2) H. Kiguchi, S. Katagami, Y. Yamada, S. Miyashita, H. Aruga, A. Mori, T. Shimoda, R. Kimura, T. Nakamura, H. Miyamoto and Y. Takeuchi: Proc. Asia Display/IDW'01 (2001) p. 1745.

3) M. Furusawa, T. Hashimoto, M. Ishida, T. Shimoda, H. Hasei, T. Hirai, H. Kiguchi, H. Aruga, M. Oda, N. saito, H. Iwashige, N. Abe, S. Fukuta and K. Betsui: SID 02 DIGEST (2002) p. 753.

4) H. Sirringhaus, T. Kawase, R.H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu and E.P. Woo: Science **290**, 2123 (2000).

5) 湯田坂一夫, 下田達也, 神戸貞男, 宮澤和加雄: USP 5989945.

6) 碓井 稔: “インクジェット記録の高画質, 高速化技術と関連材料の開発”第2章 (技術情報協会, 1997) p. 41.

7) 尾形俊昭: 特開昭 59 75205 (1984).

8) J.W. Mayo, M.J. Pferffer and M.D. Stroder: The Proc. the 16th International Display Research Conference (1996) p. 537.

9) J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns and A.B. Holmes: Nature **347**, 539 (1990).

10) 下田達也, 宮下 悟, 木口浩史: 特開平 10 12377 (1998).

11) 木口浩史: 月刊ディスプレイ 9月号, 15 (2000).

12) 関 俊一: 応用物理学会誌 **70**, 70 (2001).

13) K. Morii, S. Seki, S. Miyashita, C.R. Towns, J.H. Burroughes, R.H. Friend and T. Shimoda: The Proc. the 10th International Workshop on Inorganic and Organic electroluminescence (2000) p. 384.

14) J. Liu, T.-f. Guo, Y. Shi and Y. Yang: J. Appl. Phys. **89**, 3668 (2001).

15) 森井克行, 下田達也: 第22回表面科学セミナー (2001) p. 65.

16) T. Kawase, H. Sirringhaus, R.H. Friend and T. Shimoda: SID 01 DIGEST (2001) p. 40.

17) R.D. Deegan, O. Bakajin, T.F. Dupont, G. Huber, S.R. Nagel and T.A. Witten: Nature **389**, 827 (1997).

18) C.K. Law: Prog. Energy Combust. Sci. **8**, 171 (1982); W. A. Sirignano: J. Fluids Eng. **115**, 345 (1993).

19) A.J. McGaughey and C.A. Ward: J. Appl. Phys. **91**, 6406 (2002).