

L306

塗布乾燥過程における過飽和比の定量的評価

(東大工)○(学)遠藤 碧*・(東大院工)(学)奥 圭介・(正)稲澤 晋・(正)辻 佳子・(正)山口 由岐夫

1. 緒言

溶液からの析出は、晶析に代表される冷却による析出と、溶媒蒸発などの濃度上昇による析出の2種類がある。これらはともに溶質が過飽和状態となり溶液が熱力学的に不安定な状態となるからである。過飽和状態からの析出は、準静的過程については、古典核発生理論により、過飽和比 S (=濃度/飽和溶解度) を用いて説明されている。しかし、溶液を急冷した場合や、溶媒蒸発により温度と濃度が急激に変化する塗布乾燥過程については平衡論だけでなく速度論が必要となる。そのため、薄膜形成過程を速度論で解釈する必要がある。

本研究では、過飽和比を軸に速度論支配の有機薄膜形成過程を定量的に評価する。さらに、溶液の冷却過程での析出と、塗布乾燥過程での析出とを過飽和比を用いて比較し、溶液冷却での析出挙動から、塗布乾燥での複雑な析出を予測することを目標とする。また、析出物の構造評価を行い、過飽和比と構造の関連を追及する。

2. 方法

有機溶液としてステアリン酸(SA)のエタノール溶液を用いた。塗布乾燥による析出については、調製した溶液を洗浄したガラス基板上に滴下し、乾燥過程における重量、温度、レーザー照射による散乱光強度の経時変化測定を行った。一方、冷却による析出については、プラスチックセルに入れた溶液 3.5 ml を所定の速度で冷却した。この際、各温度における散乱光強度を測定し、強度の急増した時点を溶液の析出点とした。溶解度曲線は、固液が共存する溶液の散乱光強度を観測し、強度が、全ての溶質が溶解した際の値となる最低温度を求め作成した。過飽和比の変化速度や初期過飽和比 S_i 、析出物の構造と、析出点の過飽和比 S_c との関連性を検証した。その他、塗布方法、基板のぬれ性が析出物の結晶構造に与える影響を調べた。

3. 結果

Fig. 1 に、冷却と塗布乾燥過程それぞれの初期状態から析出までの温度と濃度の変化を、測定した溶解度曲線と共に示す。溶解度曲線は文献値^[1]とほぼ一致した。このことから、散乱光強度を用いた本研究での溶解度測定の精度は十分に高いと言える。溶液冷却過程では温度のみの変化となるため、温度軸

に平行な軌跡を描く。塗布乾燥過程では、乾燥による濃度上昇とともに、蒸発潜熱による温度低下が同時に起こるため軌跡が曲線となる(Fig. 1)。散乱光強度測定により求めた析出点での S_c は溶液冷却過程で 2.4、塗布乾燥過程で 3.8 であった。 S_c は以下の式で求めた。

$$S_c = \frac{C_c}{a \exp(bT_c)} \quad (1)$$

C_c 、 T_c は析出点での濃度と温度である。溶液冷却過程の場合、 $T_c = T_i - \nu t_c$ と表される。 ν は冷却速度、 t_c は析出開始時間である。 a 、 b は溶解度曲線の定数であり、溶解度は簡便のため温度の指数関数で表現した。溶液冷却過程では、 S_c は S_i に依らず一定で、冷却速度 ν に正の相関を示した。

4. 結言

散乱光強度による溶解度測定法を確立した。これは有機半導体分子など大量に溶質を使用できない系での溶解度測定に有用であると考えられる。また、溶媒冷却過程と塗布乾燥過程との差を過飽和比で定量的に示した。析出物の構造との相関などは本発表で報告する。

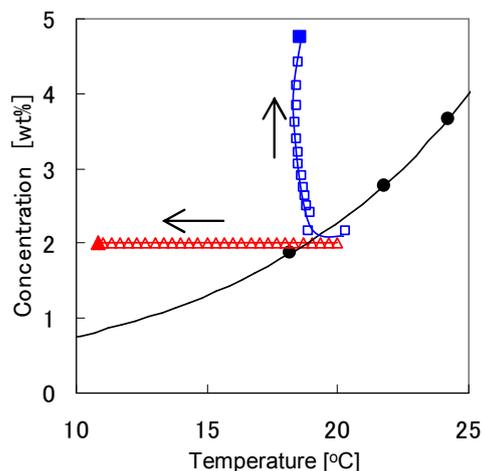


Fig. 1 溶液冷却過程と塗布乾燥過程の温度/濃度変化例(初期濃度約 2 wt%)。●: 溶解度実測値と(1)式による近似線、△: 2 °C/min の溶液冷却、□: 薄膜。1 点は 10 分を表し、析出点はそれぞれ▲、■で示した。

[1] Dale, A. Brandreth. *et al.*, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 16 (3), 1971

* TEL: 03-5841-2324, FAX: 03-5841-7309

E-mail: m-endo@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp