

國立交通大學

機械工程學系

碩士論文

乾燥方法對液滴在基材上形成薄膜的影響

The Effects of Drying Method for Droplet on the
Forming of the Film on the Substrate

研究生：盧春貴

指導教授：陳仁浩 教授

中華民國九十六年六月

乾燥方法對液滴在基材上形成薄膜的影響
The Effects of Drying Method for Droplet on the Forming of
the Film on the Substrate

研究生：盧春貴

Student：Chun-Kui Lu

指導教授：陳仁浩

Advisor：Ren-Haw Chen

國立交通大學
機械工程學系
碩士論文



Submitted to Institute of Mechanical Engineering
College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Science

in

Mechanical Engineering

June 2007

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年六月

乾燥方法對液滴在基材上形成薄膜的影響

研究生：盧春貴

指導教授：陳仁浩 教授

國立交通大學機械工程學系

摘要

隨著印表機的普遍化與其相關技術的研究與開發，噴墨技術不再只是噴印墨水在紙上，也使用了導電性高分子、陶瓷材料或奈米顆粒等材料噴印在不同的基材上，而被應用在各種工業上，其自動化、微小化與降低成本的特性，使得噴墨技術倍受矚目。

當液滴在基材上乾掉後，容易形成環狀沉積而造成內薄外厚的形狀。其中，乾燥過程被認為是影響薄膜形成的關鍵。本研究乃針對液滴乾燥成膜的現象與特性進行探討，期能改善噴墨製程的加工品質，加速其在各種工業生產上的可應用性。研究中，使用不同黏度的水溶性高分子聚乙烯醇（PVA）為噴液材料，並利用熱氣流與水浴法使液滴表面產生溫度差，探討平行氣流溫度與速度對成膜行為之影響，並以有限元素軟體作數值模擬與分析。期望能藉由調查乾燥方法對液滴在基材上薄膜形成的影響，以找出合適的噴印製造條件。

研究結果顯示，氣流溫度與速度對黏度高的液滴影響較明顯。溫度差越大，溶質往中心沉積的效果越大；風速越大，則造成沉積均勻性越差。

The Effects of Drying Method for Droplet on the Forming of the Film on the Substrate

Student : Chun-Kui Lu
Chen

Advisors : Dr. Ren-Haw

Institute of Mechanical Engineering
National Chiao Tung University



Abstract

With the generalization of inkjet printer and the study of relevant technology, inkjet printing technology is not only applied to jet ink on paper, it also jets other materials such as conductive polymers, ceramic materials, nanoparticles, and etc. on different substrates, and can be applied to many industrial fields. Inkjet printing techniques are getting more attention by its properties of automation, miniaturization, cost reduction and so on.

When a droplet dries on a substrate, it leaves a ring-like deposit along the perimeter. The drying process of droplets on the substrate is found to be a key factor that forms the film. The experiment and simulation are constructed to investigate the drying processing of droplet formed the film on the substrate. In experiment, we use different viscosity of polyvinyl alcohol aqueous solutions and the combination of convective drying and water bath

to investigate that the effect of temperature gradient and wind velocity for forming film. In simulation, we use ANSYS to analyze the heat transfer in droplet and to explain the experimental result.

The findings display that the effect of wind temperature and velocity to form the film is obvious for the higher viscosity of solution. The more the temperature gradient, the more the effect that solute deposit toward center. The higher the wind velocity, the worse the roughness of deposition.



誌謝

轉眼間，研究所兩年的時間已到了尾聲，回顧這兩年裡的點點滴滴，充滿了許多令人難忘的回憶，在此，要感謝許多人讓我能夠擁有這些美好的收穫。

首先感謝的是指導教授陳仁浩老師，在一開始什麼都不懂的情況下，漸漸地指引我該走的方向，以及給予許多的建議與方法，讓我能夠了解研究的精神與如何解決各種的問題，以完成我的碩士論文。此外，也感謝口試委員洪景華老師、徐瑞坤老師和陳大潘老師在論文上給予了許多的意見與指導，使本論文能夠更為完整。

同時，也感謝大學時代的同學和實驗室裡所有的成員，安誠、明初、忠晉、旭昌、沛原學長，振家、悅慈同學，以及智翔、亞平、正剛、子敬和聰連學弟的指導與關懷，讓我能在此研究外的生活中，獲得許多的協助與陪伴，使我在這兩年裡能夠擁有各種的回憶與多采多姿的生活，非常感謝你們陪我渡過這兩年來的時時刻刻。

最後，感謝家人的支持，讓我在此時此刻能夠遇到這些人，讓我能無憂無慮的完成我的學業，讓我了解到許多的事情，讓我在人生的求學階段中邂逅了許許多多美好的回憶，謝謝你們的支持。

目錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
誌謝	iv
目錄	v
表目錄	vii
圖目錄	viii
第一章 序論	1
1.1 研究背景	1
1.1.1 噴墨印刷技術 (inkjet printing) 簡介	1
1.1.2 噴墨印刷技術的應用	2
1.2 文獻回顧	5
1.2.1 環狀沉積 (Ring-like deposit)	5
1.2.2 微液滴 (Micro-droplet)	6
1.2.3 乾燥方法 (Drying method)	7
1.3 研究動機與目的	9
1.4 研究方法	10
第二章 實驗理論與方法	18
2.1 實驗理論	18
2.1.1 能量守恆	18
2.1.2 熱傳遞的機制	18
2.1.3 強制對流 (Forced Convection)	20
2.2 實驗方法	21
2.2.1 實驗設備	21
2.2.2 實驗材料	22
2.2.3 實驗流程	22
第三章 結果與討論	29
3.1 實驗結果	29
3.1.1 自然乾燥	29

3.1.2	固定風速與不同的氣流溫度	29
3.1.3	固定氣流溫度與不同的風速	30
3.1.4	黏度不同的影響	31
3.2	數值分析	32
3.2.1	物理模型的建構與材料性質的設定	32
3.2.2	初始條件與邊件條件的設定	33
3.2.3	模擬結果與討論	34
第四章	結論與未來展望	51
4.1	結論	51
4.2	未來展望	52
	參考文獻	53



表目錄

表 2-1	黏度量測表	24
表 3-1	實體模型資料表[30]	35
表 3-2	水的特性資料表[30]	35
表 3-3	空氣的特性資料表[30]	35
表 3-4	不同氣流溫度之表面熱通量向量	36
表 3-5	不同風速之表面熱通量向量	37



圖目錄

圖 1-1	連續式噴墨[1]	11
圖 1-2	供需式噴墨[3]	11
圖 1-3	熱氣泡式致動器[4]	12
圖 1-4	壓電式致動器[4]	12
圖 1-5	熱彎曲式致動器[4]	13
圖 1-6	聲波式致動器[4]	13
圖 1-7	靜電式致動器[4]	14
圖 1-8	噴墨沉積的應用[7]	14
圖 1-9	傳統彩色濾光片製程	15
圖 1-10	全聚合物構成的薄膜電晶體[10]	15
圖 1-11	垂直形態的熱致動器[12]	16
圖 1-12	聚合物基材的微結構[13]	16
圖 1-13	環狀沉積[16]	17
圖 2-1	通過平牆的熱傳導[30]	25
圖 2-2	平板上的平行流動[30]	25
圖 2-3	乾燥裝置設計圖	26
圖 2-4	乾燥裝置	26
圖 2-5	光學顯微鏡	27
圖 2-6	三維輪廓及表面粗度量測儀	27
圖 2-7	黏度計	28
圖 3-1	自然乾燥	38
圖 3-2	10cps 自然乾燥	38
圖 3-3	100cps 自然乾燥	39
圖 3-4	1000cps 自然乾燥	40
圖 3-5	風速 $1\pm 0.1\text{m/s}$ ，氣流溫度 $55\pm 1^\circ\text{C}$	40
圖 3-6	風速 $1\pm 0.1\text{m/s}$ ，氣流溫度 $75\pm 1^\circ\text{C}$	40
圖 3-7	10cp，風速 $1\pm 0.1\text{m/s}$ ，氣流溫度 $55\pm 1^\circ\text{C}$	41
圖 3-8	100cp，風速 $1\pm 0.1\text{m/s}$ ，氣流溫度 $55\pm 1^\circ\text{C}$	41

圖 3-9	1000cp，風速 $1\pm 0.1\text{m/s}$ ，氣流溫度 $55\pm 1^\circ\text{C}$	42
圖 3-10	10cp，風速 $1\pm 0.1\text{m/s}$ ，氣流溫度 $75\pm 1^\circ\text{C}$	42
圖 3-11	100cp，風速 $1\pm 0.1\text{m/s}$ ，氣流溫度 $75\pm 1^\circ\text{C}$	43
圖 3-12	1000cp，風速 $1\pm 0.1\text{m/s}$ ，氣流溫度 $75\pm 1^\circ\text{C}$	43
圖 3-13	氣流溫度 $55\pm 1^\circ\text{C}$ ，風速 $1.5\pm 0.1\text{m/s}$	44
圖 3-14	氣流溫度 $55\pm 1^\circ\text{C}$ ，風速 $2.0\pm 0.1\text{m/s}$	44
圖 3-15	10cp，氣流溫度 $55\pm 1^\circ\text{C}$ ，風速 $1.5\pm 0.1\text{m/s}$	44
圖 3-16	100cp，氣流溫度 $55\pm 1^\circ\text{C}$ ，風速 $1.5\pm 0.1\text{m/s}$	45
圖 3-17	1000cp，氣流溫度 $55\pm 1^\circ\text{C}$ ，風速 $1.5\pm 0.1\text{m/s}$	45
圖 3-18	10cp，氣流溫度 $55\pm 1^\circ\text{C}$ ，風速 $2.0\pm 0.1\text{m/s}$	46
圖 3-19	100cp，氣流溫度 $55\pm 1^\circ\text{C}$ ，風速 $2.0\pm 0.1\text{m/s}$	46
圖 3-20	1000cp，氣流溫度 $55\pm 1^\circ\text{C}$ ，風速 $2.0\pm 0.1\text{m/s}$	47
圖 3-21	物理模型	47
圖 3-22	平面的熱傳元素 PLANE35	47
圖 3-23	網格化的模型圖	48
圖 3-24	固定風速，不同氣流溫度之熱對流係數分布圖	48
圖 3-25	固定氣流溫度，不同風速之熱對流係數分布圖	49
圖 3-26	風速 1.0m/s ，氣流溫度 55°C 之熱通量向量圖	49
圖 3-27	風速 1.0m/s ，氣流溫度 75°C 之熱通量向量圖	49
圖 3-28	氣流溫度 55°C ，風速 1.5m/s 之熱通量向量圖	50
圖 3-29	氣流溫度 55°C ，風速 2.0m/s 之熱通量向量圖	50

第一章 序論

1.1 研究背景

1.1.1 噴墨印刷技術 (inkjet printing) 簡介

近年來，隨著個人電腦的快速發展與普及，印表機已成為一種非常普遍的周邊設備，而噴墨式的印表機又以其低價格提供了高解析度與全彩的圖片輸出，讓我們可在相片、海報或貼紙等紙上印出各種精緻的圖案。噴墨印刷是一種無接觸的印刷方式，可在凹處或任何形狀與材料的表面上噴出微量液滴形成圖像，這種將液滴噴出到表面上的方式主要分成兩類：供需式

(drop-on-demand, DOD) 與連續式 (continuous)。連續式噴墨為連續噴出具有電導性的墨滴，經由帶電荷液滴與電場的作用下將需要的液滴帶到被印面上，而不需要的部分則導入回收槽以回收再利用，如圖 1-1 所示。其主要優點為速度快，噴頭與被印面距離遠，所以可應用在各種形狀或尺寸的任意表面上，如條碼、藥品和食品包裝等應用[1,2]。

供需式噴墨則是藉由在每個位置控制是否產生液滴來決定圖形，如圖 1-2。相較於連續式噴墨印刷，供需式噴墨的速度較慢，但具有高解析度與多色彩、減少墨水的浪費、不需要回收槽和電壓板等裝置、體積小且成本低等優點，使供需式噴墨印刷成為主要的運用技術[2,3]。供需式噴墨技術若以液滴產生的致動方式來分，主要分為：熱氣泡式 (thermal bubble)、壓電式 (piezoelectric)、熱彎曲式 (thermal buckling)、聲波式 (acoustic) 和靜電式

(electrostatic) 五種類型。前兩者為主要的使用類型，如 EPSON、HP 和 Canon 等公司皆有在研究開發，在文獻中也有許多其他的設計報告，而市面上使用的噴墨印表機也多為此兩種類型[4]。

熱氣泡式的原理為利用電阻在極短的時間內通電加熱，使附近的墨水變成氣體而形成一高壓氣泡將墨水擠出噴嘴形成液滴，如圖 1-3。由於其高溫氣化的運作原理使得能用的液體選擇性低，因此應用的領域有限。壓電式是利用壓電材料會因施加電壓而產

生形變，來擠壓液體而將液滴噴出，如圖 1-4。相較於熱氣泡式，壓電式噴頭具有反應速度快、容易控制液滴大小、無高溫使材料產生化學變化等優點，使得壓電式在運用上有較寬廣的應用。熱彎曲式為利用一個由兩種材料組成的可彎曲隔膜固定在底層邊緣，經由通電加熱使兩種材料因熱膨脹係數不同而產生的彎曲現象來擠壓液體，產生微液滴，如圖 1-5。其缺點為消耗能量與裝置大小皆比熱氣泡式大。聲波式致動為利用聲波的建設性干涉來產生液滴，如圖 1-6。在晶片上的透鏡可將薄膜的壓電致動器產生的聲波聚焦以形成液滴，並利用特定的頻率來控制噴出的液滴大小。與傳統的噴嘴相比，降低了液體阻塞在噴嘴的問題，但其聲波的擾動會導致很難維持穩定的界面來產生相同的液滴。靜電式的原理則是藉由在電極板與壓力板之間加上直流電，利用電荷相吸來使壓力板可以活動，以壓迫墨水來噴出液滴，如圖 1-7。由於其構造複雜，需要精密的製程與固體材料形變的考量，使噴嘴不能輕易的再縮小，而無法有更高解析度的應用[4]。

以上為產生微液滴的幾種致動方式。至於影響噴墨印刷品質的因素包括墨點大小、墨點的位置控制、與基材的吸收性、色彩轉換、乾燥速度和墨水品質等，另外也需考慮墨匣與墨水間的相容性、墨水流道和穩定供墨等等，各種相關研究與開發的文獻持續的被發表出來，使噴墨印刷技術能夠有更好的表現與展望[5]。

1.1.2 噴墨印刷技術的應用

噴墨印刷技術除了被應用在高品質與彩色的圖片輸出，隨著不斷的改良與開發，各種不同的材料也能被當成墨水般的使用在精密的噴印成形，以其液滴的微量化與精準的位置控制能有效率的利用材料，減少廢棄物的產生。此外，在許多工業製造技術上，噴墨印刷還具有自動化、降低成本、減少製程步驟和適合用於非平面基材等優點，在各種應用上具極大的潛力[6]。

如圖 1-8，噴墨技術可用來做圖樣沉積（patterned

deposition)、連續薄膜沉積 (continuous film deposition) 與直接印刷 (direct printing)。傳統上製造彩色 PLED 顯示器與 LCD 彩色濾光片的圖樣沉積如圖 1-9，大多是以顏料分散法 (pigment dispersion method) 來製造所需的紅色、綠色與藍色的光阻區域，而藉由紅綠藍三原色混合來產生各種顏色。由於每一種光阻都需要經過塗佈 (spin-coating)、曝光 (exposure)、顯影 (development)、硬烤 (hard bake) 等步驟來留下需要的部分，經過三次的製程使得大部分光阻都浪費掉而增加成本與降低產率。為了解決這些問題，噴墨印刷被用來直接在各個區域裡噴出需要的彩色光阻，使製程簡化與節省材料。另一方面，連續薄膜沉積可被用在大型積體電路、LCD 製造或其它各種不同的表面上沉積許多種的薄膜層，如光阻或絕緣層等。藉由控制每單位面積內的液滴數量與它的擴展直徑，經過混合與乾燥可行成一大薄膜層 [7-9]。

直接印刷在應用上就如同使用一般印表機在紙上印出所需的圖案，只是墨水的成分與基材不相同。自從在導電性聚合物的領域發展後，即開啟了全由聚合物所構成的電子零件與電路的方法。如圖 1-10 為一全聚合物構成的薄膜電晶體 (thin film transistors, TFTs)，利用噴墨技術印出源極 (source)、汲極 (drain) 和閘極 (gate) 與利用旋轉塗佈出半導體層和絕緣層。與傳統的非晶矽半導體技術相比，雖然聚合物的轉換速度低於矽，但其優點為較少的製程與較低的成本，可用在成本比速度重要的產品，如智慧卡、電子標籤或感測器等 [8,10]。Chen 等人利用印表機成功的印出全聚合物的電容與 RC 電路，使噴墨技術在未來能夠提供我們更方便的製造微電子儀器與應用 [11]。

除了在電子業的發展外，噴墨技術在各種不同的材料與功能應用皆有研究開發。如利用噴墨技術噴印奈米金屬膠體，可製造電子電路或三維的微機電系統 (MEMS)，如圖 1-11 為一垂直形態的熱致動器 [12]。或利用噴印溶劑來蝕刻聚合物基材形成不同的微結構，如圖 1-12，提供一種新的蝕刻方式 [13]。或者利用導

電性聚合物暴露在某些氣體下會使導電性明顯增加，以噴墨技術噴印在軟性基材上當作氣體感測器[14]。在生醫材料的發展上，利用高通量噴墨印刷的方法來精確地控制細胞的接觸與增殖，使膠原自動沉積。而經由生物學的活性蛋白質沉積，噴墨列印技術可被用來製造活的細胞圖案[15]。在未來的應用甚至可能用來做3D噴印，印出各種產品，或者在家設計電路圖，直接印出電路等等，具有極大的發展空間與潛力。



1.2 文獻回顧

1.2.1 環狀沉積 (Ring-like deposit)

當一個濺出的咖啡液滴在桌上乾掉時，我們會發現在液滴的周圍形成一個密集的環狀沉積，如圖 1-13。這個現象不僅只發生在咖啡液滴，在含有溶質或固體成分的液滴蒸發後，我們也可觀察到此現象。Deegan 等人指出液滴乾掉時，接觸線 (contact line) 的固定是形成圓環的主要原因。由於液滴在邊緣的蒸發率最大和接觸線固定，使得液滴內部的溶劑會往邊緣流動來補充蒸發掉的溶劑，而形成一種毛細流 (capillary flow) 將大部分的溶質運往接觸線而沉積在邊緣[16]。他們也提出了理論與數學式來描述液滴內的液體流動與質量傳輸，了解和預測形成圓環的過程[17]。

環狀沉積在此之前也曾被研究過，Parisse 和 Allain 觀察不同體積的矽膠溶液液滴在乾燥時，其外形的變化與比較。他們發現不同體積的液滴在乾掉時，溶解的矽膠會由邊緣逐漸往中央凝結，而皆有著相似的外形與過程，他們以一簡單的模型來描述這種環狀沉積的實驗結果[18]。Adachi 等人研究在乾燥時液滴的接觸線會像滯滑 (stick-slip) 移動似的向中央收縮，產生細條紋的圖案。為了解釋此種振盪移動與條紋形成，他們以數學式來表示粒子由中心往邊緣流動時接觸線上的情況，並了解在摩擦力與表面張力的競爭下，使液滴在乾掉時產生振動與形成由顆粒組成的條紋[19]。Conway 等人使用不同的液滴大小、顆粒直徑和初始濃度來量測對蒸發時圓環形成的影響。他們發現在各種不同的情況下，液滴在蒸發後邊緣都產生了環狀沉積，但較小的顆粒直徑會產生較高的邊緣高度和較深的中心點而與液滴體積較無關係。此外，當顆粒直徑減小或初始濃度增加時，會使圓環的寬度增加[20]。

有關沉積圖形的研究上，Takhistov 和 Hsueh-Chia 探討液滴在親水性或斥水性表面上蒸發後的結晶形態與沉積圖案。他們建議在斥水性或部分斥水性的基材上使用低濃度 (小於 1M) 液滴

來消除圓環或晶格形成，並且可使圖形擴散和晶格尺寸減小。若必須使用高濃度溶液，濃度約 1M 的 20 μ L 液滴可在任意基材上形成單結晶，但若使用斥水性表面則可讓液滴的初始擴散減小，而有更好的精度控制[21]。

1.2.2 微液滴 (Micro-droplet)

自從噴印技術被應用在各種工業上，其相關製程、材料和噴印元件等皆有被研究開發。微液滴（直徑約為 10 到 100 μ m）由噴頭射出，飛行後撞擊基材，擴展到最大直徑，蒸發，最後乾掉形成薄膜。在這些過程中，液滴在基材上的乾燥過程是控制薄膜或粒子層形成的關鍵。Morozumi 等人研究聚苯乙烯—二甲苯的微量液滴在基材上蒸發後薄膜的形成。他們的實驗結果指出大液滴（直徑大於 1mm）和小液滴（直徑小於 1mm）在乾燥後都發現了環狀沉積。當基材溫度低時，會抑制接觸線附近的蒸發率增加；當基材溫度提高後，會增加液滴內的流動速度，使溶質運往接觸線的量增多，而圓環的寬度則變窄[22]。之後 Fukai 等人研究液滴大小與溶質濃度對沉積在均質表面的影響。他們發現隨著大液滴的初始濃度增加，在接觸線開始縮減時的接觸角會減小；而對小液滴則無明顯的關係，兩者的差異是受到尺寸效應的影響。另外也指出接觸線的固定時間或縮減距離是決定薄膜形狀的重要因素之一[23]。

為了改善沉積的均勻性，Lyon 等人提出對同一溶質混合兩種或兩種以上不同溶劑的方法。其中一種溶劑為高沸點且低溶解性，而另一種則為低沸點且高溶解性。當液滴乾燥時，易揮發的低沸點溶劑會較快蒸發使留下的高沸點溶劑飽和而快速沉積，以降低液滴內的徑向流影響而改善其均勻性[24]。而當使用單一溶劑時，降低蒸發率可減少環狀沉積的產生[25]。此外，液滴離開噴頭的速度與蒸發情況對沉積的形狀也會有影響[26]。

在製造精密的電子零件時，藉由噴印技術來決定微米級或次

微米級的結構，需要能夠精準的控制表面上液體的流動與分布。Wang 等人藉由表面能不同的方法，使液滴能在基材上預先定義的區域裡形成不同的形狀。他們利用電子束微影在親水性表面上定義出斥水性的障礙，當水溶液液滴滴在上面時，受表面能不同使液滴去濕 (dewetting) 而控制液滴的幾何形狀[27]。之後，Gans 和 Schubert 研究在一全氟化表面上使用不同的聚合物墨水會產生不同的沉積形狀。使用單一溶劑時，當接觸線在初始時固定，即產生了環狀沉積；而當接觸線在初始時未固定，則產生了側面如火山狀的點狀沉積。此外，在揮發性溶劑裡添加少量的非揮發性溶劑，會使原本為環狀沉積變成一完好的點狀，這可能是因為在接觸線上的揮發性溶劑較快蒸發掉，使接觸線上的非揮發性溶劑佔較大比例而延緩了接觸線固定的發生，使得兩種溶解性好的混合液可印出完整的點陣列[28]。

1.2.3 乾燥方法 (Drying method)

乾燥，是指由物料中除去適量的水份或其它液體，在工業上或日常生活中常可看見其應用。如在化工產業中，將原料乾燥可減少其含水量，也就降低其重量而減少運費。木材的乾燥可避免在製成各種產品之前，因水分蒸發而導致木材出現收縮、發霉等缺陷，而影響品質。食品的乾燥可提高其保存性，加工過的食物體積小、重量輕，容易分包裝攜帶、運輸和儲存。在日常生活中如除濕機、乾衣機、烘碗機等等，都是利用乾燥的方法來除去多餘的水分。從古至今，依照不同的乾燥需求與不斷改良，而發展出各種不同的乾燥方法與應用。

以食品的乾燥為例，早期是以放置在太陽底下自然乾燥。此方法不消耗能源，但乾燥時間受環境影響，也使其很難有均勻的品質與營養成份流失的問題。後來提出利用熱來蒸發水分而不使用太陽的方法，但仍會造成食物的顏色與營養成份損失。當使用低溫來乾燥食物時，可保持住食物的顏色，但只有溫度控制的話，

乾燥速度慢且內部溫度不易均勻。於是 Nagaya 等人提出利用控制氣流與溫度的低溫乾燥系統可改善上述的問題[29]。

除了利用氣流這種對流供熱的乾燥方法外，還有利用滾筒供熱來使物料直接加熱的傳導供熱乾燥；或利用紅外線將輻射能照射在表面產生熱能的輻射供熱乾燥；或利用電磁波震盪形成電磁場使具極性的分子隨磁場震盪而摩擦生熱的微波乾燥；或利用減壓使水的沸點降低而使其容易汽化的真空乾燥；或利用降低溫度使水分凍結，再降低壓力使沸點與冰點結合令固態冰可直接轉化為汽態的冷凍真空乾燥等等，各種的乾燥方式隨著應用的對象和需求不同而有不同的方法可以選擇。



1.3 研究動機與目的

噴墨印刷技術在工業上的運用日趨愈廣，而當欲利用噴墨技術在基材上沉積一薄膜層時，薄膜原材料先被溶解在溶劑中，經由噴頭射出、撞擊、擴展、液滴成形、蒸發，最後薄膜形成。在這些過程中每個步驟都有被研究過，其中液滴的乾燥被認為是控制薄膜形狀的關鍵過程。

Deegan 等人觀察認為只要(1)溶劑與基材表面為非零接觸角，(2)接觸線會固定，和(3)溶劑會蒸發時，就會產生環狀沉積而影響薄膜沉積的形狀[16]。為了改善沉積的均勻性，使用單一溶劑時，可降低其蒸發率來增加均勻性；使用高沸點低溶解性和低沸點高溶解性溶劑的揮發性混合溶液時，沉積形成的機械性質不好；或者藉由表面處理和溶劑的選擇來延緩接觸線固定的時間以增加均勻性[28]，但其只能使用在某些溶液或基材上的配合而無法在任意表面上形成均勻的薄膜層。

為了在不同的表面上能夠噴印出均勻的薄膜層，本研究針對液滴在乾燥時因表面蒸發率的不同使得溶劑會往邊緣流動的現象，嘗試利用乾燥方法與水浴（water bath）的結合，探討不同的溫度條件以及不同的風速設定對液滴乾燥後產生環狀沉積現象的影響，其能改變薄膜沉積的形狀以找出合適的噴印條件。

1.4 研究方法

本研究中，將藉由液滴乾燥時液滴外緣與基材的接觸線容易在初始時固定的特性，利用熱氣流與水浴的溫度控制而在液滴表面形成一溫度梯度，使液滴內部產生由高溫處往低溫處的流動，來緩和因表面蒸發率不同所產生的徑向流（radial flow），以改變乾燥後薄膜形成的形狀，使在各種不同的基材或溶液組成的運用上有更大的選擇性。此外，由於液滴表面受到熱氣流的影響，本研究也探討熱氣流的風速對液滴乾燥後所造成的影響。

實驗方式為利用注射器將含有不同黏度的聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA) 水溶液滴在長有二氧化矽的矽晶片上，以模擬蝕刻製程中利用噴墨技術產生的光阻液滴在晶片上的乾燥結果，經由數種不同的氣流溫度以及風速條件設定下使其乾燥，比較其與自然乾燥後薄膜形成的差異。另一方面，藉由熱傳學裡的熱分析與利用工程分析軟體—ANSYS 進行乾燥時的數值模擬研究，以解釋實驗方法對液滴乾燥時的影響，期能藉由不同的條件設定來控制薄膜形成的形狀，使噴墨技術的運用更為廣泛。

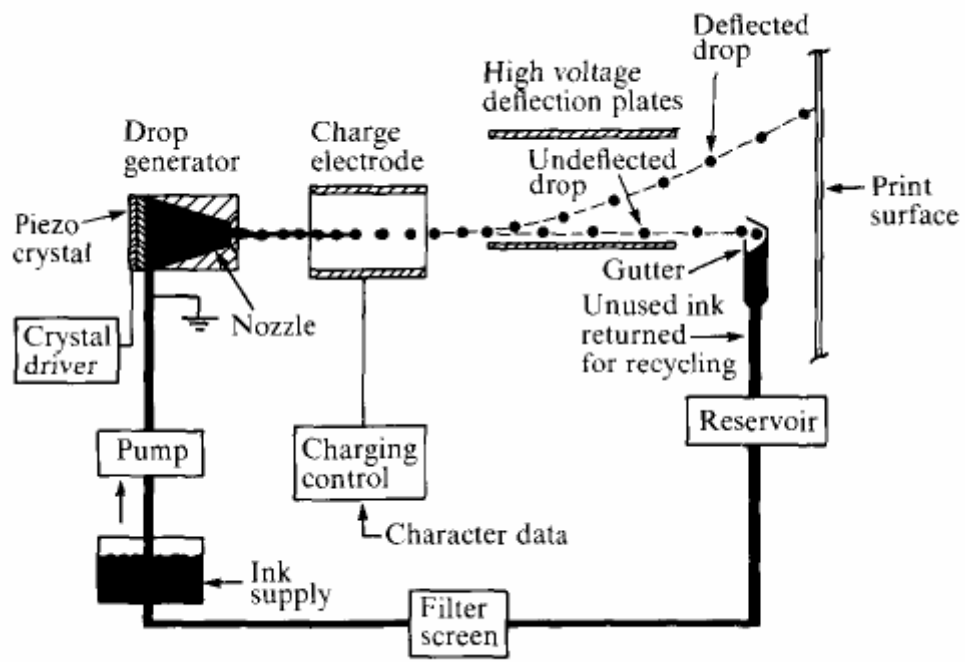


圖 1-1 連續式噴墨[1]

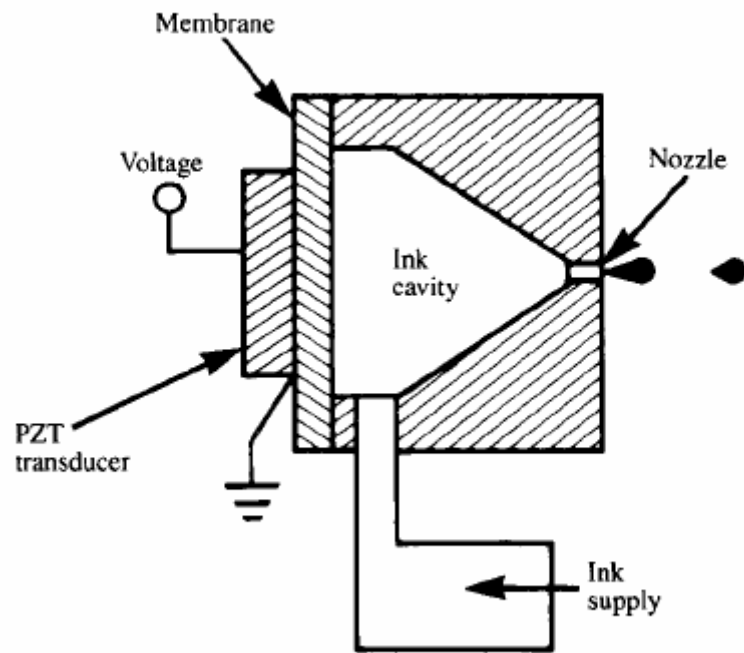


圖 1-2 供需式噴墨[3]

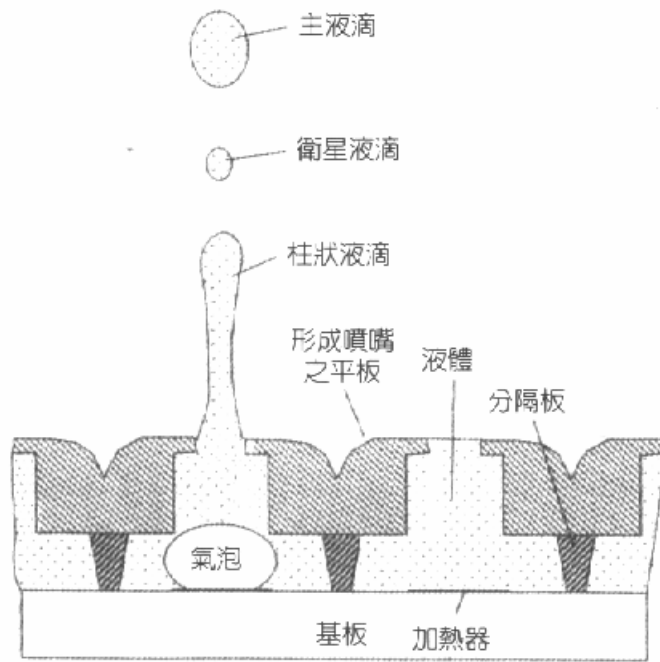


圖 1-3 熱氣泡式致動器[4]

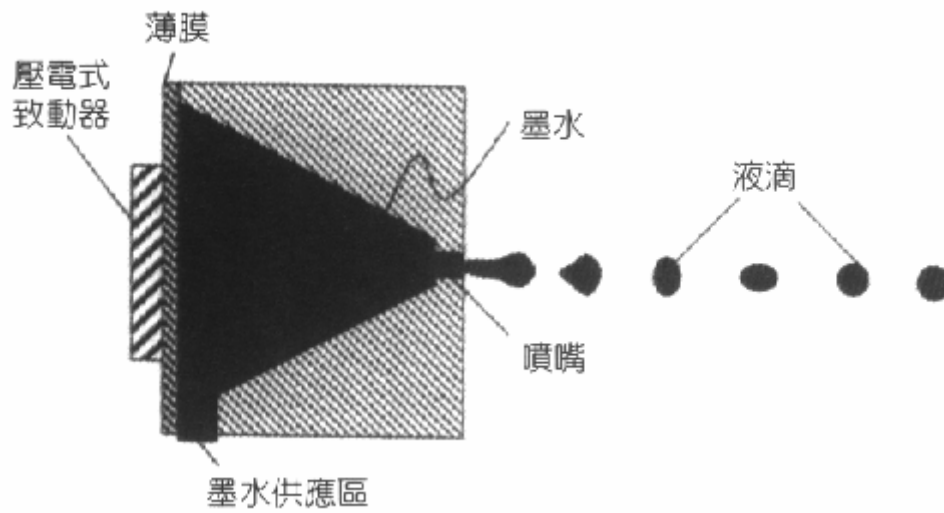


圖 1-4 壓電式致動器[4]

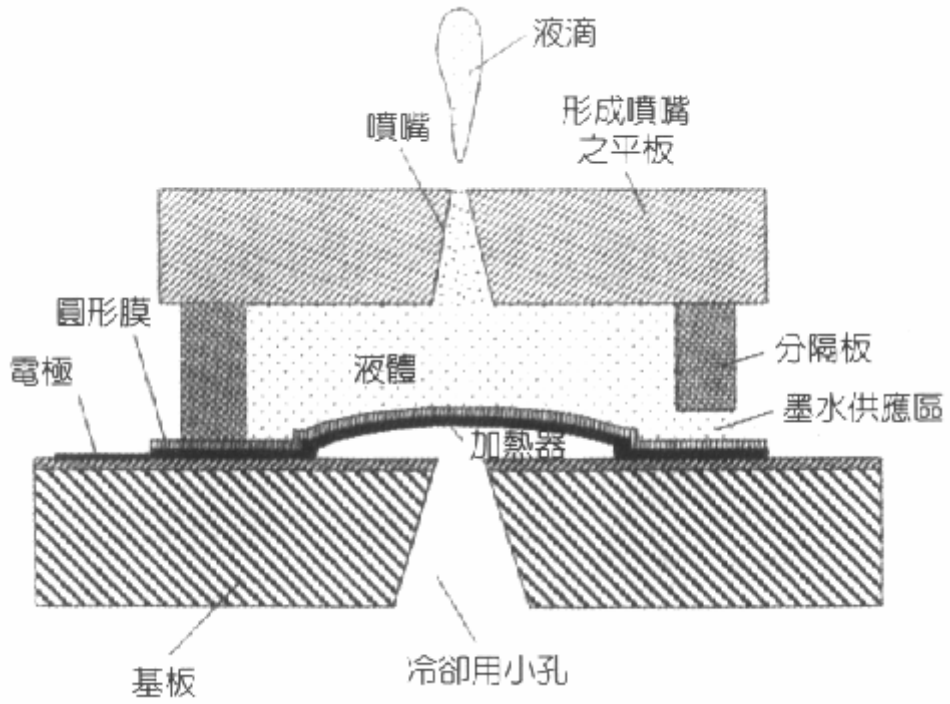


圖 1-5 熱彎曲式致動器[4]

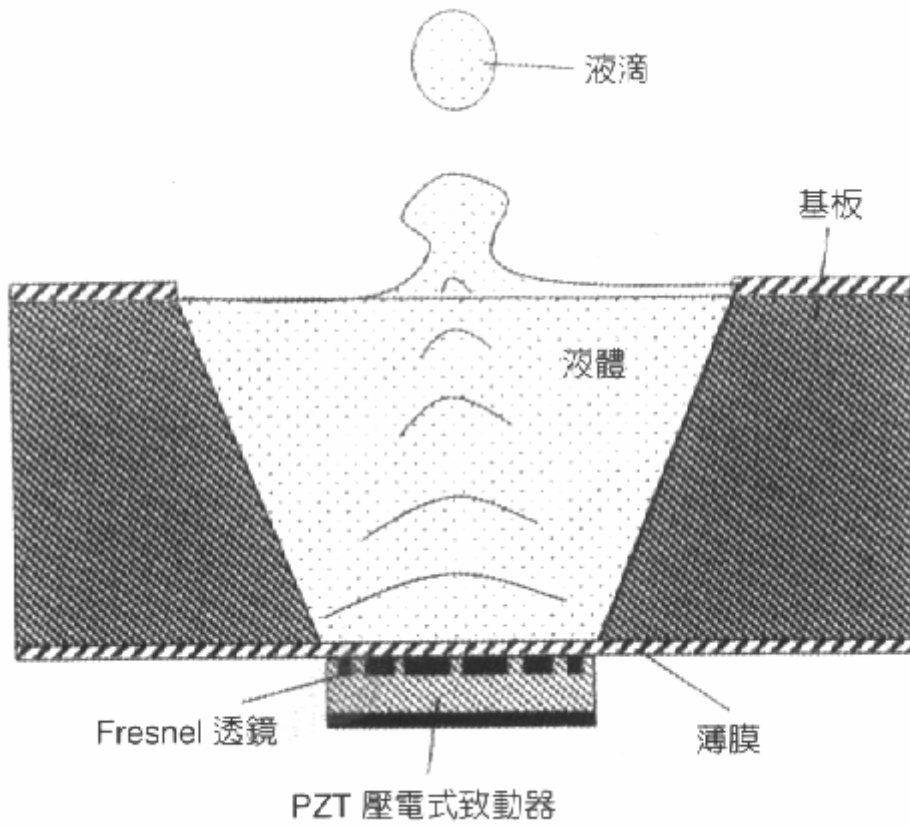


圖 1-6 聲波式致動器[4]

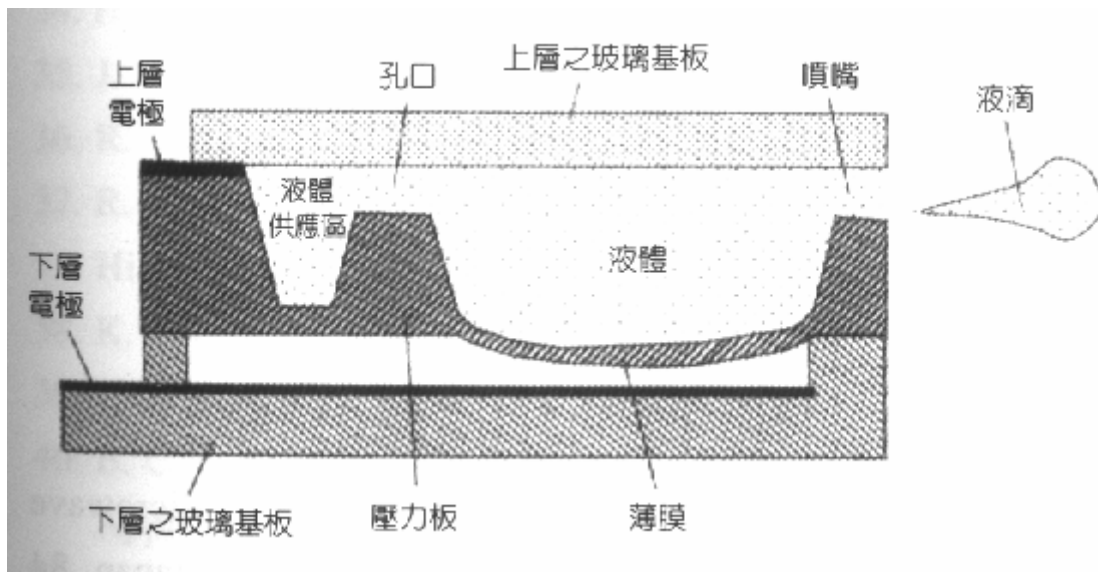


圖 1-7 靜電式致動器[4]

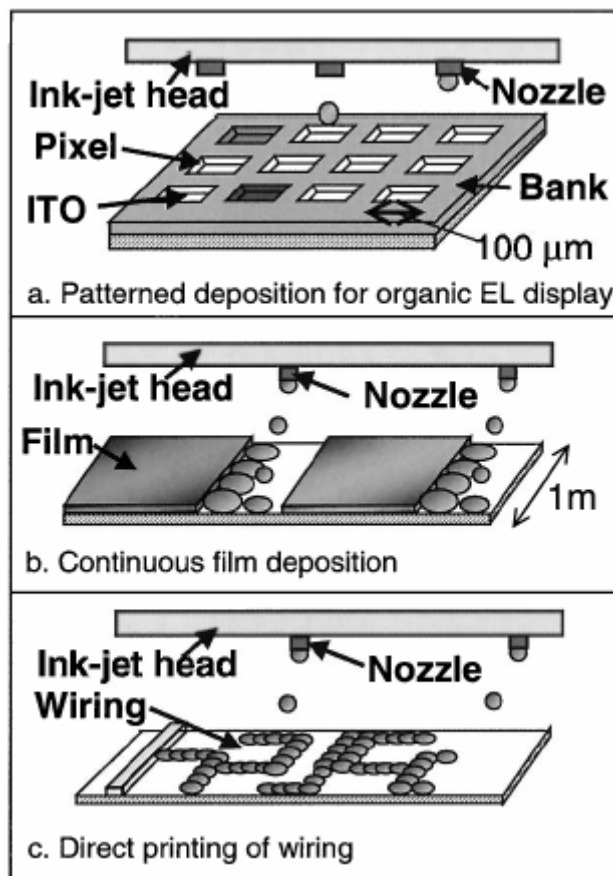


圖 1-8 噴墨沉積的應用[7]

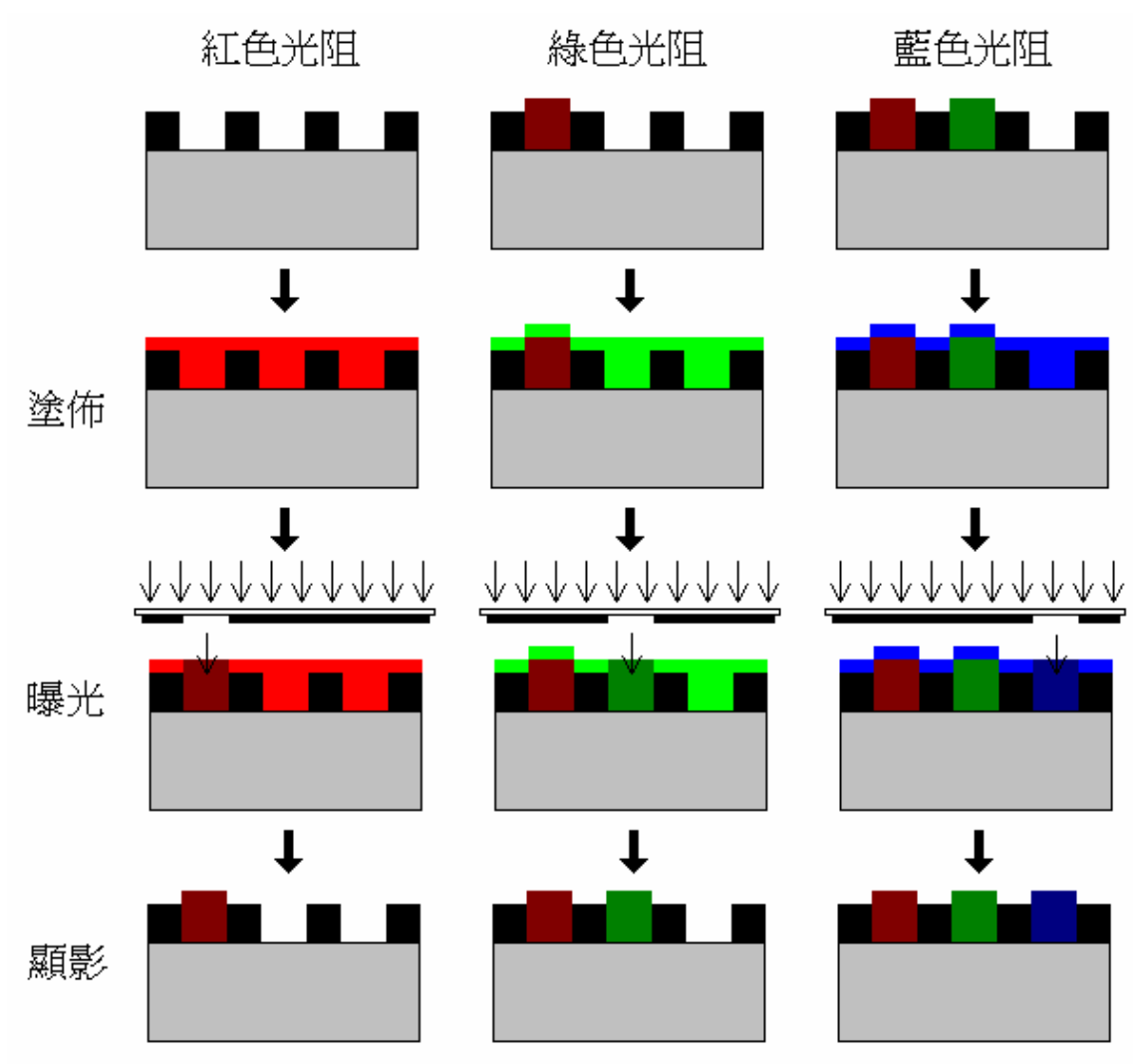


圖 1-9 傳統彩色濾光片製程

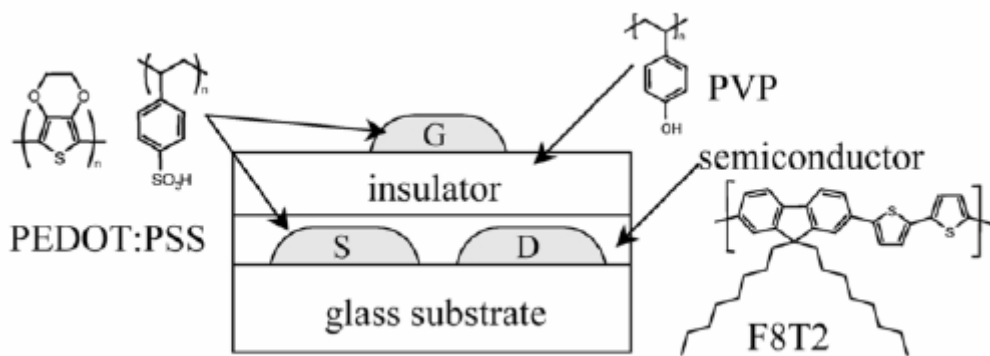


圖 1-10 全聚合物構成的薄膜電晶體[10]

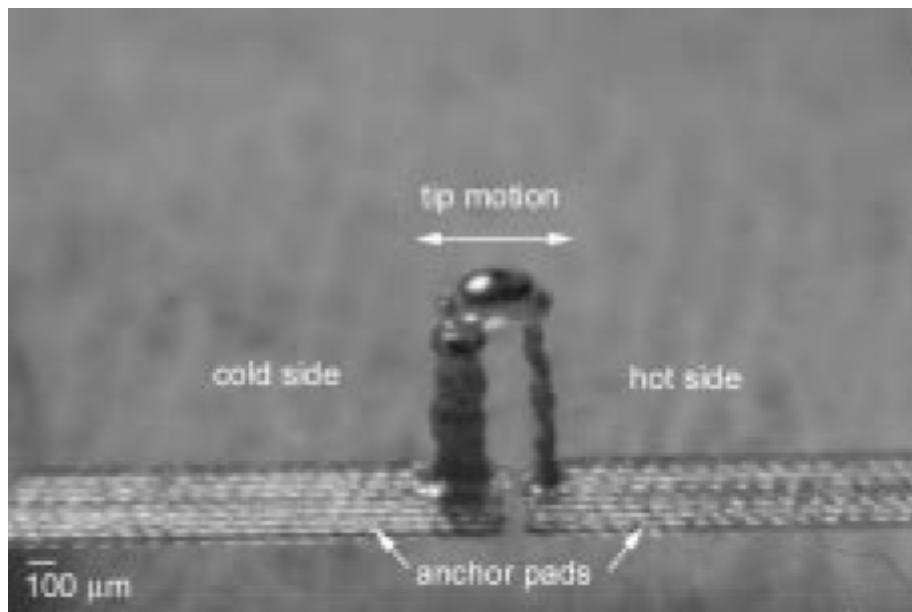


圖 1-11 垂直形態的熱致動器[12]

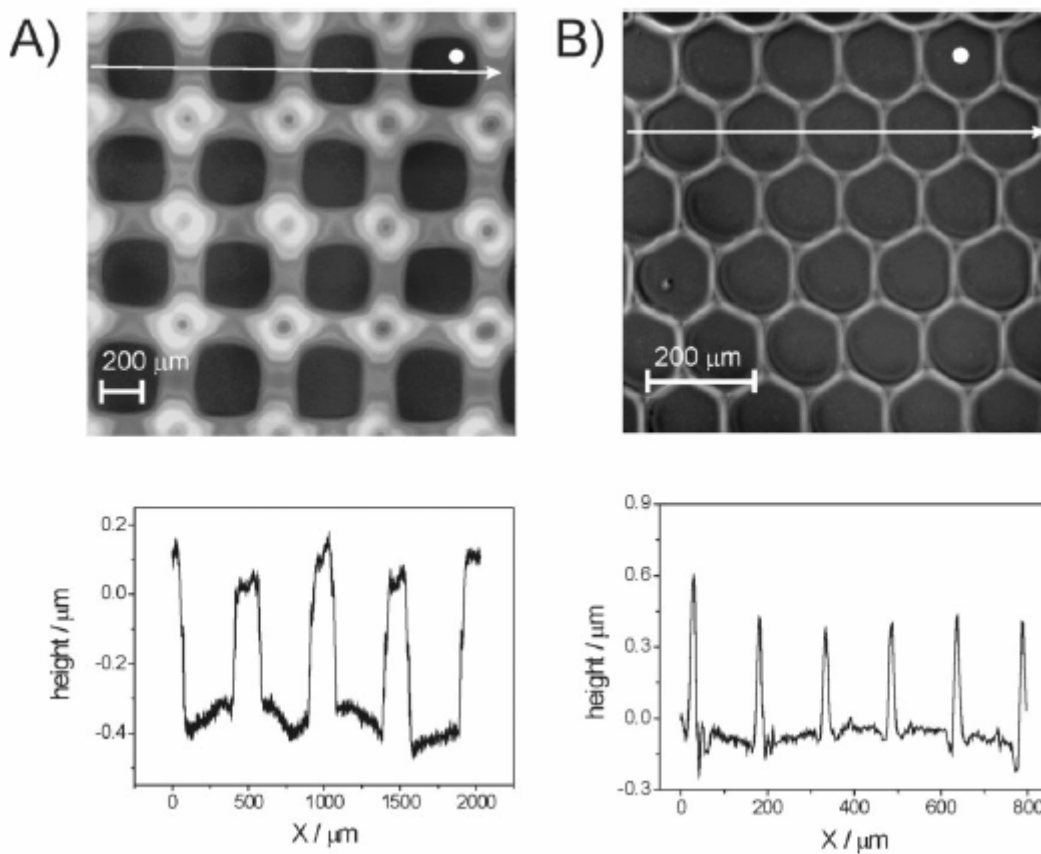


圖 1-12 聚合物基材的微結構[13]

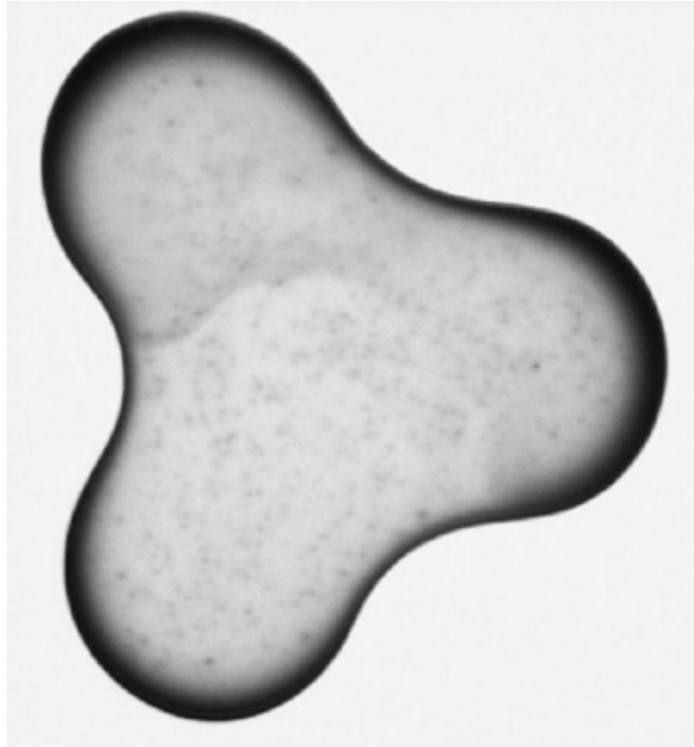


圖 1-13 環狀沉積[16]



第二章 實驗理論與方法

2.1 實驗理論

2.1.1 能量守恆

熱力學第一定律，也就是能量守恆原理中說明了能量不能被創造也不能被毀滅，它只會改變其形式而以另一種方式存在。能量守恆對任一系統內所經歷的過程，其系統內所有能量的淨改變量會等於所有進入系統的能量與所有離開系統的能量差，可表示成：

$$E_{in} - E_{out} = \Delta E_{system} \quad (J) \quad (2-1)$$

其中能量可以熱、功或質量流的形式來傳遞。在熱傳的分析中，能量主要受溫度差的影響而以熱或熱能的形式傳遞，其熱平衡方程式可表示成：

$$Q_{in} - Q_{out} + E_{gen} = \Delta E_{thermal,system} \quad (J) \quad (2-2)$$

其中 E_{gen} 為其它形式的能量(如：化學能、電能、電磁能或核能)所轉換的熱能產生量。



2.1.2 熱傳遞的機制

在自然界中，只要有溫度差的存在，熱就能夠以能量的形式從一個系統傳遞到另一個，而發生熱傳遞 (heat transfer)。熱傳遞的方式有三種：熱傳導 (conduction)、熱對流 (convection) 與熱輻射 (radiation)。所有的傳遞方式都需要有溫度差的存在，而會從較高溫的介質傳遞到較低溫的介質，直到兩介質達到相同的溫度。

1. 熱傳導

熱傳導為能量由物質中高能粒子藉由之間的交互作用傳遞到鄰近的低能粒子，可發生在固體、液體或氣體之中。在氣體和液體內，熱傳導發生在分子隨機運動時的碰撞與擴散；在固體內，則為晶格內分子的振動與自由電子傳送的結合。以一維座標為

例，如圖 2-1，熱傳導率可由下式表示：

$$\dot{Q}_{cond} = kA \frac{T_1 - T_2}{\Delta x} = -kA \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (\text{W}) \quad (2-3)$$

其中，負號保證熱傳導率在傳導方向上為一正值， k 為該材料的熱傳導係數， A 為熱傳的截面積， $\Delta T/\Delta x$ 為溫度梯度。以微分的形式可表示為：

$$\dot{Q}_{cond} = -kA \frac{dT}{dx} \quad (\text{W}) \quad (2-4)$$

又稱為 Fourier 的熱傳導定律。

2. 熱對流

熱對流為能量傳遞於一固體表面和鄰近的移動液體或氣體之間，可由流體傳遞到物體表面(或由物體表面傳遞到流體)，它包含了熱傳導與結合流體移動的影響，使得越快的流體移動會有越大的熱對流傳遞。儘管熱對流包含了複雜的流體移動或流體的相變化，熱對流率仍可由 Newton 的冷卻定律來表示：

$$\dot{Q}_{conv} = hA_s(T_s - T_\infty) \quad (\text{W}) \quad (2-5)$$

其中 h 為熱對流係數， A_s 為產生熱對流的表面面積， T_s 為表面溫度，以及 T_∞ 為流體溫度。

3. 熱輻射

熱輻射是能量因原子或分子的電子組態改變而藉由電磁波或光子的形式放射出來，不像熱傳導或熱對流需要中間介質的傳遞，而可在真空中傳遞能量。與一般電磁輻射不同的是，熱輻射放射是因為它具有溫度，只要溫度在絕對零度以上都會放射出熱輻射，其放射率可表示為：

$$\dot{Q}_{emit} = \varepsilon \sigma A_s T_s^4 \quad (\text{W}) \quad (2-6)$$

ε 為表面的放射率， $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$ 為 Stefan-Boltzmann 常數， A_s 為表面面積，以及 T_s 為表面絕對溫度。而當物體被完全包覆於

一具有絕對溫度 T_{surr} 的較大表面時，其淨熱輻射率可表示為：

$$\dot{Q}_{rad} = \varepsilon \sigma A_s (T_s^4 - T_{surr}^4) \quad (W) \quad (2-7)$$

2.1.3 強制對流 (Forced Convection)

強制對流與自然對流主要不同的是流體在初始時如何的移動。強制對流為流體藉由外在的作用(如：幫浦或風扇)強制的流過一個表面或管子內；而自然對流則為任意流體由於自然作用(如：浮力效應)使得較熱的流體會上升，而較冷的流體會下沉。

對於一流體在一長度 L 平板上的平行流動，如圖 2-2， x 軸為流體由起始邊緣沿著平板表面的流動方向，流體溫度為 T_∞ ，上游速度為 V 。流體在接觸平板時，其流動方式在速度邊界層內會形成一層流(laminar flow)；若平板夠長，則流動方式會變成亂流(turbulent flow)。由層流轉換成亂流主要受表面形狀、表面粗糙度、上游速度、表面溫度和流體種類等影響，而可由無因次量雷諾數(Reynolds number)來判別，其可表示為：

$$Re_x = \frac{\rho V x}{\mu} = \frac{V x}{\nu} \quad (2-8)$$

其中 ρ 為流體密度， μ 為動力黏度， $\nu = \mu/\rho$ 為動黏度。對於流體在平板上的流動，由層流轉換成亂流通常會發生在臨界雷諾數 $Re_{cr} = 5 \times 10^5$ 上。

在熱對流的分析中，通常以紐賽數(Nusselt number)為熱對流係數的無因次數，可定義為：

$$Nu = \frac{h L_c}{k} \quad (2-9)$$

其中， k 為流體的熱傳導係數， L_c 為特徵長度。而對於平板上每個位置的紐賽數則可由下式表示之：

$$\text{層流：} \quad Nu_x = \frac{h_x x}{k} = 0.332 Re_x^{0.5} Pr^{1/3} \quad Pr > 0.60 \quad (2-10)$$

$$\text{亂流：} \quad Nu_x = \frac{h_x x}{k} = 0.0296 Re_x^{0.8} Pr^{1/3} \quad \begin{matrix} 0.6 \leq Pr \leq 60 \\ 5 \times 10^5 \leq Re_x \leq 10^7 \end{matrix} \quad (2-11)$$

其中，Pr 為普朗特數(Prandtl number)，表明速度與溫度邊界層的關係，亦是一無因次數。

2.2 實驗方法

2.2.1 實驗設備

1. 乾燥裝置

乾燥裝置的主要功能為提供實驗所需的溫度及風速條件設定，是藉由吹風機、風箱與水浴來對液滴表面與底部的基材作條件控制，如圖 2-3 所示。吹風機為一般商業產品，其消耗功率為 1000W，測試後其氣流溫度最高可達 110°C。由吹風機所提供的熱氣流會經過風箱，使熱氣流能與空氣混合均勻的吹往液滴，同時藉由控制風箱內的調節口與吹風機的電阻值來控制氣流的速度與溫度，並利用熱電偶作實際的量測以達到實驗需求。水浴則利用水配合水循環來保持在穩定的溫度，並以溫度計做即時的監控，然後經由金屬塊使基材能與水同溫而達到溫度控制的效果。實際裝置如圖 2-4。

2. 光學顯微鏡

型號為 ZEISS Axioskop 40。目鏡 10X，物鏡 2X、5X、10X、20X、50X，具 CCD 顯像、偏光等功能，並與個人電腦連結以擷取影像圖檔。如圖 2-5，用來觀察液滴乾燥後的俯視圖。

3. 三維輪廓及表面粗度量測儀

如圖 2-6，其廠牌及型號為 Kosaka Laboratory Ltd. ,ET-4000，可用來量測晶片的表面輪廓以及粗糙度。

4. 黏度計

如圖 2-7，為美國 Brookfield 公司製作的指針式黏度計，LVF 型。搭配不同的轉子以及轉速，可量測各種範圍的黏度。

2.2.2 實驗材料

1. 溶液

本研究採用長春石油化學股份有限公司所製造的聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA)，材料等級為 BP-24S。聚乙烯醇為一種白色到微黃色，顆粒或粉狀，安定無毒的水溶性高分子。其具有良好的造膜性，所形成的膜具有優異的接著力、耐溶劑性、耐摩擦性、伸張強度與氧氣阻絕性。此外，聚乙烯醇同時擁有親水基和疏水基兩種官能基，使其具有界面活性的性質，可做為高分子乳化，懸浮聚合反應時的保護體。以上這些性質使 PVA 被廣泛的應用在紡織、造紙、電子、建築等工業上。

實驗中，利用 PVA 與水配製不同重量百分比濃度的水溶液，可得到不同的黏度，以及其具有良好的造膜性與強度，可用來做乾燥後的輪廓量測，因此選用 PVA 水溶液作為實驗液滴材料。

2. 基材

二氧化矽 (SiO_2) 在半導體製程中的運用相當廣泛，舉凡介電層、隔離層、犧牲層或是蝕刻阻擋層都可利用二氧化矽充當之。以蝕刻阻擋層為例，二氧化矽常被用來作為厚多晶矽薄膜在乾式蝕刻的蝕刻遮罩，因為其具有對多晶矽乾蝕刻化學反應物較高的選擇比與抵抗力 [4]。

因此，實驗中所使用的基材為切割過的矽晶片上長有一層 $0.2\ \mu\text{m}$ 的二氧化矽，其尺寸大小為 $2\text{cm} \times 2\text{cm} \times 2\text{mm}$ 。使用前以丙酮 (acetone) 超音波震盪 5 分鐘以去除表面的有機雜質，而後以去離子水沖洗 5 分鐘，再以氮氣吹乾。

2.2.3 實驗流程

所有的實驗皆在大氣壓力下，相對溼度 $50 \pm 10\%$ ，室溫 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 的設定下操作。PVA 水溶液液滴依黏度可分成 10cps、100cps 以

及 1000cps，如表 2-1 所示，取各轉速之量測值的平均值為準。

實驗內容主要分成自然乾燥法與使用水浴和熱風乾燥法兩類：

1. 自然乾燥法：

在室溫 $25\pm 1^{\circ}\text{C}$ 下，置於室內使其自然蒸發而乾燥，作為實驗的對照組。

2. 使用水浴和熱風乾燥法：

此法為分別給予液滴底部和表面不同的溫度，使其在具有溫度差與氣流的環境下乾燥。液滴的底部藉由將金屬塊浸於水浴中使其保持在 $25\pm 1^{\circ}\text{C}$ ，利用基材與金屬塊的接觸，在其之間加入些微的水以幫助熱傳導，以此來控制液滴底部的溫度。液滴的表面溫度則由氣流的溫度來決定，由於表面的熱對流除了受氣流溫度的影響，氣流速度也會有影響，因此將實驗分成固定風速下 ($1.0\pm 0.1\text{m/s}$) 不同的氣流溫度 ($55\pm 1^{\circ}\text{C}$ 和 $75\pm 1^{\circ}\text{C}$) 以及固定氣流溫度下 ($55\pm 1^{\circ}\text{C}$) 不同的風速 ($1.0\pm 0.1\text{m/s}$ 、 $1.5\pm 0.1\text{m/s}$ 和 $2.0\pm 0.1\text{m/s}$) 兩種，作為實驗的實驗組。以上實驗皆分成黏度 10cps、100cps，和 1000cps 三組，利用注射器 (內徑 0.5mm) 將溶液滴在基材的中央位置上，比較其同條件下不同黏度乾燥後所產生的影響與結果。

表 2-1 黏度量測表

理論值(cps)	10			
轉速(rpm)	60	30	12	6
讀數	10.6	5.2	2.1	1
轉子	LV1	LV1	LV1	LV1
係數	1	2	5	10
黏度(cps)	10.6	10.4	10.5	10
實際值(cps)	10.375			
理論值(cps)	100			
轉速(rpm)	60	30	12	6
讀數	19.9	9.9	4	2.1
轉子	LV2	LV2	LV2	LV2
係數	5	10	25	50
黏度(cps)	99.5	99	100	105
實際值(cps)	100.875			
理論值(cps)	1000			
轉速(rpm)	60	30	12	6
讀數	49.4	25.9	10.2	4.9
轉子	LV3	LV3	LV3	LV3
係數	20	40	100	200
黏度(cps)	988	1036	1020	980
實際值(cps)	1006			

黏度 = 各轉速之讀數*各轉子與其相對應轉速之係數

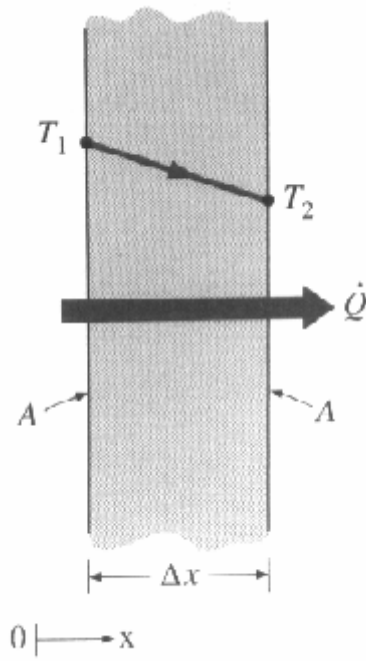


圖 2-1 通過平牆的熱傳導[30]

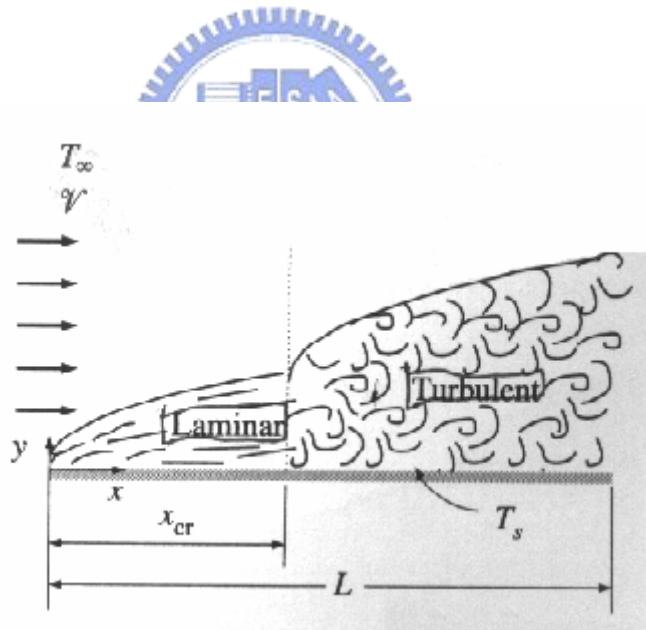


圖 2-2 平板上的平行流動[30]

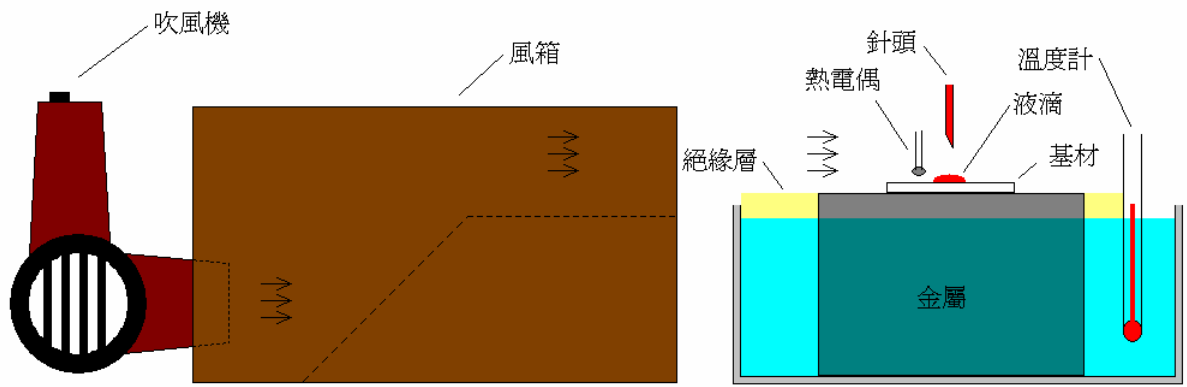


圖 2-3 乾燥裝置設計圖

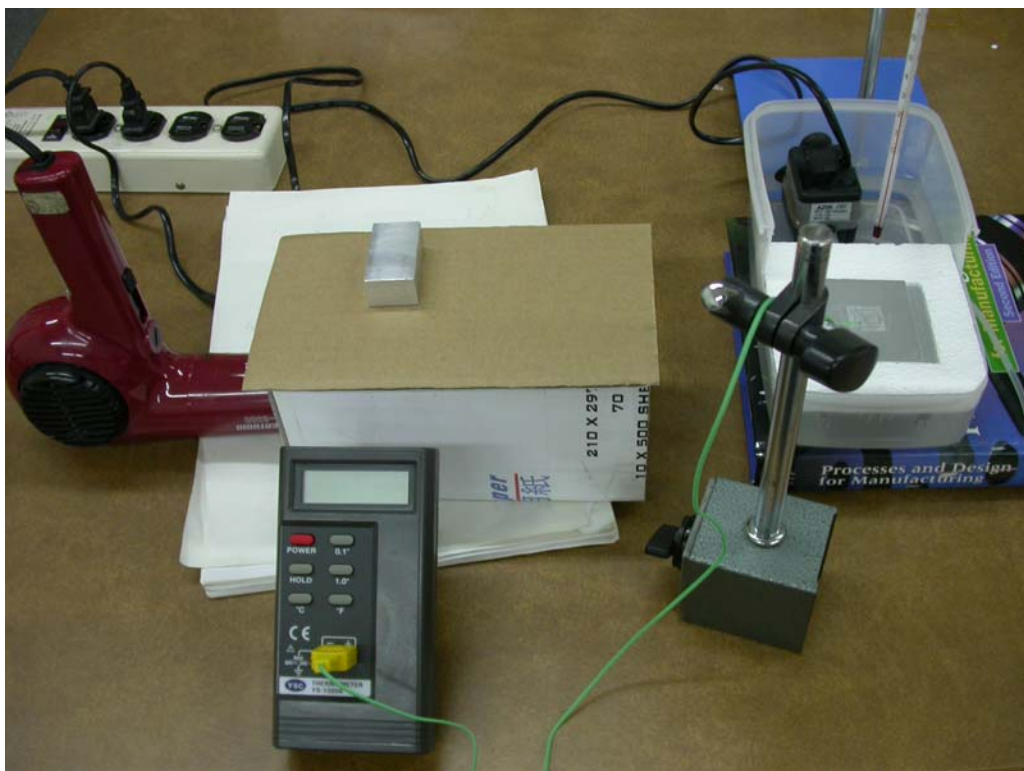


圖 2-4 乾燥裝置



圖 2-5 光學顯微鏡



圖 2-6 三維輪廓及表面粗度量測儀



圖 2-7 黏度計

第三章 結果與討論

3.1 實驗結果

為了了解實驗方法對液滴乾燥後的影響，我們利用光學顯微鏡與 ET4000 來量測液滴乾燥後的俯視圖與剖面圖，以比較其之間的差異與探討其原因。此外，由於液滴的體積無法精準的控制，在定值，使得沉積量在各個液滴間會有些微差異，因此，本研究主要探討其輪廓間的差異與其成因，其數值僅供參考。

3.1.1 自然乾燥

液滴乾燥時，由於表面蒸發率的不同以及接觸線會固定，使得液滴內中心的溶劑會往邊緣流動，而將溶質運往邊緣沉積，形成如圖 3-1 的圓環，此即為環狀沉積。其剖面輪廓圖如圖 3-2、3-3 及 3-4，(a)圖為橫切面，(b)圖為縱切面，可發現其不管黏度為何，都會產生邊緣比中央高的環狀沉積。由於本實驗的黏度為控制溶質的重量百分比濃度，因此黏度越高的液滴所含的溶質越多，而造成黏度越高其沉積的厚度會越大。

在圖 3-2 中，可發現在中心處的沉積與圖 3-3 和 3-4 相比，會略為凸出而不是越往中心其沉積厚度越小，這是因為此液滴發生了兩次的環狀沉積。一般在乾燥時，接觸線固定後隨著溶劑的蒸發，會使得液滴邊緣與基材的接觸角越來越小，直到臨界接觸角後，接觸線會開始往內縮直到完全蒸發而消失。而當沉積厚度較小時，接觸線內縮時容易與基材形成兩次或三次以上的接觸線固定，而形成如圖 3-2 的多個環狀沉積。

3.1.2 固定風速與不同的氣流溫度

本實驗中，利用水浴法控制液滴底部保持在 $25\pm 1^\circ\text{C}$ ，利用風速計測量與調整風箱內調節口以控制氣流的上游速度為 $1.0\pm 0.1\text{m/s}$ ，並改變吹風機的電阻值以控制氣流的溫度在 $55\pm 1^\circ\text{C}$ 和 $75\pm 1^\circ\text{C}$ ，結果如圖 3-5 與 3-6，其中風的流向為圖中的上方流

向下方。與自然乾燥相比，黏度 10cps 的液滴在不同的氣流溫度乾燥後較無明顯的差異。在氣流溫度 $55\pm 1^\circ\text{C}$ 時，黏度 100cps 的環狀沉積範圍變的較不明顯；黏度 1000cps 的圖片中其凹陷處不在中間，而位於圖片的較下方處。在氣流溫度 $75\pm 1^\circ\text{C}$ 時，黏度 100cps 的圖片下方有個明顯的大凹洞；黏度 1000cps 的則已經看不見其凹陷的地方。

其剖面輪廓圖如圖 3-7 至 3-12，圖的左方為靠近出風口的迎風面，右方為遠離出風口。以橫切面來看，不同的氣流溫度對黏度 10cps 的影響不大，其與自然乾燥的結果相似；而在黏度 100cps 與 1000cps 中，其差異則較明顯。當氣流溫度提高時，邊緣高度與中心的高度差會減小，甚至中心高度會比周圍高，如圖 3-12，這表示溶質可能有產生往中間沉積的現象。以縱切面來看，所有的液滴皆有傾斜的傾向，在接近出風口的厚度會較大，而遠離出風口的厚度則較小，此外，有凹陷的地方也會較偏下方(即遠離出風口)。造成這現象的原因可能是因為熱氣流流過液滴表面後，使其前後的乾燥速率不一樣，除了液滴本身蒸發率不同的影響，還要加上氣流的影響，使得靠近出風口的液面蒸發較快，令較多的溶劑往靠近出風口的邊緣流動，而造成縱切面的沉積變得不對稱。

3.1.3 固定氣流溫度與不同的風速

本實驗中，固定液滴底部溫度在 $25\pm 1^\circ\text{C}$ ，氣流溫度保持在 $55\pm 1^\circ\text{C}$ ，主要改變氣流的上游速度，分別為 $1.0\pm 0.1\text{m/s}$ 、 $1.5\pm 0.1\text{m/s}$ 和 $2.0\pm 0.1\text{m/s}$ ，以觀察不同的風速對液滴的影響，其結果如圖 3-5、3-13 與 3-14。比較後由圖中可發現，黏度 10cps 在不同的風速時較無明顯的差異。黏度 100cps 在風速較大時，原本位於圖片中央的凹陷處會變成較偏於下方且較大；而黏度 1000cps 在風速 $1.5\pm 0.1\text{m/s}$ 時，其凹陷處較不明顯，其它則較偏於下方。

其剖面輪廓圖如圖 3-7 至 3-9，以及圖 3-15 至 3-20。以橫切面來看，與自然乾燥比較後可發現，黏度 10cps 對於風速的影響

較不明顯，幾乎沒什麼改變；而在黏度 100cps 和 1000cps 的圖中則有較明顯的差異。在黏度 100cps 中，當風速由 $1.0\pm 0.1\text{m/s}$ 增加到 $1.5\pm 0.1\text{m/s}$ 時，其中間與周圍的高度差會減小，甚至可達到平坦的沉積，如圖 3-16(a)，表示溶質有往中間沉積的現象；當風速增加到 $2.0\pm 0.1\text{m/s}$ ，其中間處卻又出現凹陷，推測其可能是受到風速的影響。而在黏度 1000cps 中，其結果與黏度 100cps 的結果類似，在風速 $2.0\pm 0.1\text{m/s}$ 時，其沉積形狀也與其它風速的結果較不一樣。

由縱切面來看，在黏度 10cps 中，當風速越高時，可發現其傾斜的角度會越高，如圖 3-18(b)，這表示液滴在乾燥時，風速越高，靠近出風口的邊緣與遠離出風口的邊緣其蒸發率差越多，而使得溶劑往靠近出風口的邊緣流動會比遠離出風口的邊緣多，造成溶質沉積量的不同，其結果與黏度 100cps 與黏度 1000cps 中相似。在黏度 100cps 中，又可發現當風速由 $1.0\pm 0.1\text{m/s}$ 增加到 $2.0\pm 0.1\text{m/s}$ 時，其凹陷的地方除了偏離中心外，其凹陷的範圍也變大，這可能是因為風速越大，造成液滴的蒸發率越高，使得內部溶劑往邊緣的流動速度越快，而帶往邊緣的溶質越多所造成的影響。因此可解釋在風速 $2.0\pm 0.1\text{m/s}$ 時，黏度 100cps 與 1000cps 的橫切面圖其沉積又出現了凹陷的地方，而影響沉積形狀。

3.1.4 黏度不同的影響

綜合以上的結果，可發現當黏度低時，不同的氣流溫度對其沉積的影響不大，而不同的風速則主要造成液滴兩邊的蒸發率不同使得液面具有傾斜的現象，對液滴的橫切面而言，其影響也不大。當黏度增加時，相對於不同的氣流溫度與速度，其沉積現象也跟著改變。當溫度增加或風速增加時，可發現其橫切面有溶劑往中心沉積的現象，可以改善環狀沉積的影響。但在風速過大時，液滴周圍的蒸發率會差更多，而影響到橫切面的沉積形狀。以縱切面來看，風速對液滴的沉積形狀影響很明顯，會使得沉積形狀

更不均勻。相同條件對黏度不同的液滴卻有不同的結果，這是因為液滴在乾燥時，溶劑在液滴內的流動會受到黏度的影響，使得黏度較低的液滴在發生接觸線固定時，溶質較容易由中心往邊緣流動而沉積在外圍；而當黏度較高時，則溶質外流的速度較慢，令溫差的影響效果變得較明顯，而改善沉積的均勻性。

3.2 數值分析

為了了解液滴在經過水浴和熱氣流的影響下，其乾燥後沉積形狀的改變，本研究利用工程分析軟體－ANSYS 進行簡單的數值模擬與研究，以探討其改變的原因。

3.2.1 物理模型的建構與材料性質的設定

物理模型如圖 3-21，是一個二維的直角座標系統。對一個擴展半徑 r_0 且高度為 h_0 的液滴在一基材上，基材厚度為 d_0 ，其液滴與基材的熱傳導方程式可由下式表示：

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{\partial T}{\partial y} \right) \quad (3-1)$$

其中 ρ 為密度、 c 為比熱、 T 是溫度、 t 為時間， k 為熱傳導係數。依實際的裝置來設定模型的尺寸資料，由熱傳學書本後的資料表來設定材料的性質，其設定如表 3-1 所示。其中，基材材料為矽上面長有一層 $0.2 \mu\text{m}$ 的二氧化矽，由於其厚度與矽相差甚遠，因此忽略二氧化矽的厚度而假設以矽為整個基材的材質。不同黏度的液滴為不同重量百分比濃度的 PVA 水溶液，由於無法量測各個溶液的詳細資料，因此假設液滴全由水組成，此外，由於其密度、比熱和熱傳導係數在實驗條件中的變化率小，因此假設其性質固定在 25°C 時的數據，如表 3-2。液滴的形狀假設為球面蓋，其初始高度為量測水與二氧化矽的接觸角所得，實驗上量測接觸角約為 30° ，則換算成高度約為 $0.268r_0$ ，而在模擬時假設液滴外形不受蒸發的影響而改變，且忽略其內部的對流影響。

利用有限元素法來解出液滴與基材的熱傳方程式，將實體模型以三角形元素-平面的熱傳元素 PLANE35(如圖 3-22)來分割，其具有 6 個節點，每個節點具有一個自由度-溫度，且其為三角形，較適合於不規則狀的網格化。之後利用 ANSYS 的自由網格功能，在液滴部分做較細的分割，使液滴在模擬時較能獲得準確的結果與分析。其網格圖如圖 3-23 所示。

3.2.2 初始條件與邊件條件的設定

模擬過程採用穩態熱分析的設定，其初始條件與邊界設定如下：

1. 初始條件

根據實驗設定，基材底部的金屬塊浸於水浴之中，保持在 $25\pm 1^\circ\text{C}$ ，因此，實驗前整個基材溫度設定為 25°C 。而液滴長時間位於室溫 $25\pm 1^\circ\text{C}$ 下，所以滴下後的整個液滴初始溫度設定為 25°C 。



2. 邊界條件

實驗中，基材底部的金屬塊維持在 $25\pm 1^\circ\text{C}$ 下，則基材底部其邊界條件設定為 25°C 。假設液滴體積不影響氣流在基材上的流動，其表面的熱對流係數可由表 3-3 及式(2-8)、(2-10)和(2-11)求得，如圖 3-24 和 3-25 所示，左邊為靠近出風口，右邊為遠離出風口，為不同的實驗條件設定下，基材表面的熱對流係數分布圖。依實驗條件的不同，對應其相對之熱對流係數作為施加於基材和液滴表面的邊界條件。

實際上，液滴表面會受到蒸發率的影響而改變其表面溫度的分布，可由式(3-2)表示其氣-液介面之邊界條件，其中 n 為液滴表面的法線方向、 m 為蒸發率， L 為蒸發的潛熱。在本研究中，由於無法量測與獲得詳細的蒸發率分布，因此忽略蒸發率的影響將問題簡化成熱傳分析，以探討實驗條件對沉積的影響。

$$k \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_{\text{droplet}} + mL + h(T_s - T_\infty) = 0 \quad (3-2)$$

3.2.3 模擬結果與討論

由於液滴內的質量傳遞機制會與熱傳遞的機制相似，因此可用熱傳遞方程式的解來解釋質量如何的傳遞。由實驗上觀察得知，液滴的縱切面受氣流影響使得沉積變的更不均勻。但是由橫切面來看，風速不大時，不同的氣流溫度以及不同的風速會使黏度較高的液滴截面有較均勻的沉積，因而模擬此條件設定以探討其原因。

首先，針對固定風速(1.0m/s)與不同的氣流溫度(55°C 和 75°C)作模擬，其熱通量向量圖如圖 3-26 和 3-27。圖中的箭頭方向為熱通量的方向，因此質量的傳遞會與此箭頭的數值大小與方向有關。由圖中可發現，箭頭主要朝下方，以及少許的朝向液滴中央，這表示液滴在乾燥時，溶質受熱傳影響而主要會往下沉積與些微的往中央聚集，證實了實驗中會有聚集的現象產生。環狀沉積的產生主要是溶劑會往外流，為水平方向流動的影響，因此我們主要觀察的是水平方向的變化，也就是 x 方向的向量值。其表面的熱通量向量如表 3-4 所示，可發現氣流溫度較高時，x 方向的向量也會較高，使聚集的效果更為明顯。

接著比較固定氣流溫度(55°C)與不同風速(1.0m/s、1.5m/s、2.0m/s)的影響，其結果如圖 3-26、3-28 和 3-29 所示，比較後其結果都很相似，皆有往中央聚集的現象。表面熱通量向量如表 3-5 所示，可發現速度越大，x 方向的向量也會越大。綜合比較後，理論上在具有溫差的條件下，改變風速或氣流溫度都能產生溶質往中心聚集的現象，但與實驗比較後，可知道風速會影響另一切面的沉積形狀，而黏度太低則對聚集的現象較不明顯。因此在實際的應用上，需要使用較高黏度的溶液配合使其具有溫差的自然乾燥或其它乾燥方式來改善其沉積均勻性。

表 3-1 實體模型資料表[30]

部位	尺寸	數值	材料	材料性質	數值
基材	長	0.02m	矽	熱傳導係數	148 W/m·K
	寬	0.02m		比熱	712 J/kg·K
	厚 d_0	0.002m		密度	2330 kg/m ³
液滴	半徑 r_0	0.001m	水	熱傳導係數	0.607 W/m·K
	高度 h_0	0.000268m		比熱	4180 J/kg·K
	曲率半徑	0.002m		密度	997 kg/m ³

表 3-2 水的特性資料表[30]

溫度(°C)	密度(kg/m ³)	比熱(J/kg·°C)	熱傳導係數(W/m·°C)
25	997.0	4180	0.607
55	985.2	4183	0.649
75	974.7	4193	0.667

表 3-3 空氣的特性資料表[30]

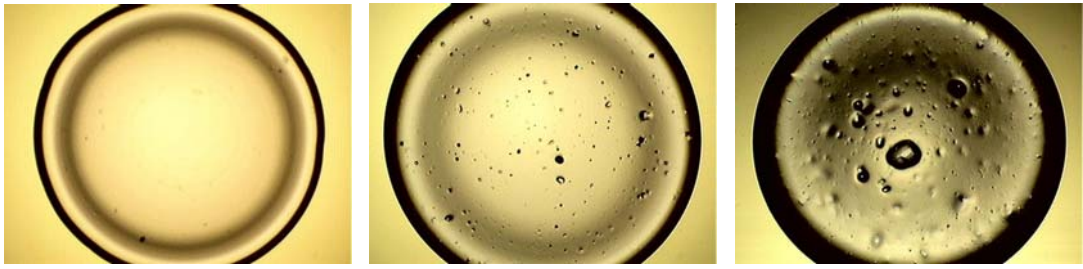
溫度(°C)	密度(kg/m ³)	比熱(J/kg·°C)	熱傳導係數(W/m·°C)	普朗特數
40	1.127	1007	0.02662	0.7255
50	1.092	1007	0.02735	0.7228

表 3-4 不同氣流溫度之表面熱通量向量

NODE	1m/s , 55°C			1m/s , 75°C		
	TFX	TFY	TFSUM	TFX	TFY	TFSUM
10	13.646	-644.55	644.7	22.707	-1072.6	1072.8
12	18.075	-629.98	630.24	30.078	-1048.3	1048.8
14	22.714	-615.9	616.31	37.797	-1024.9	1025.6
16	23.243	-604.8	605.25	38.678	-1006.4	1007.2
18	21.917	-595.97	596.38	36.471	-991.74	992.41
20	19.227	-589.42	589.73	31.996	-980.84	981.36
22	15.66	-584.5	584.71	26.059	-972.65	973
24	11.555	-580.98	581.09	19.227	-966.78	966.97
26	7.1022	-578.68	578.72	11.819	-962.96	963.03
28	2.4928	-577.52	577.53	4.1482	-961.04	961.05
30	-2.1393	-577.43	577.44	-3.5598	-960.89	960.89
32	-6.7479	-578.54	578.58	-11.229	-962.74	962.8
34	-11.223	-580.75	580.86	-18.675	-966.41	966.59
36	-15.381	-584.17	584.38	-25.595	-972.11	972.44
38	-19.013	-588.98	589.29	-31.64	-980.11	980.62
40	-21.969	-595.33	595.73	-36.557	-990.66	991.34
42	-22.868	-603.98	604.41	-38.054	-1005.1	1005.8
44	-22.207	-615.4	615.8	-36.953	-1024.7	1024.7
46	-17.338	-629.42	629.66	-28.851	-1047.4	1047.8
48	-11.14	-644.59	644.69	-18.537	-1072.6	1072.8

表 3-5 不同風速之表面熱通量向量

NODE	1.5m/s , 55°C			2m/s , 55°C		
	TFX	TFY	TFSUM	TFX	TFY	TFSUM
10	16.718	-789.48	789.66	19.302	-911.31	911.51
12	22.143	-771.63	771.95	25.564	-890.7	891.07
14	27.825	-754.38	754.9	32.121	-870.79	871.38
16	28.473	-740.8	741.34	32.869	-855.1	855.74
18	26.848	-729.98	730.47	30.993	-842.62	843.19
20	23.553	-721.95	722.34	27.189	-833.35	833.8
22	19.183	-715.93	716.19	22.145	-826.4	826.7
24	14.154	-711.61	711.75	16.339	-821.41	821.57
26	8.6999	-708.79	708.85	10.043	-818.16	818.22
28	3.0536	-707.38	707.39	3.525	-816.53	816.54
30	-2.6205	-707.27	707.27	-3.025	-816.4	816.41
32	-8.2659	-708.63	708.68	-9.542	-817.97	818.03
34	-13.747	-711.33	711.46	-15.87	-821.09	821.25
36	-18.842	-715.53	715.78	-21.75	-825.93	826.22
38	-23.291	-721.42	721.79	-26.887	-832.73	833.17
40	-26.911	-729.19	729.68	-31.066	-841.7	842.28
42	-28.013	-739.79	740.32	-32.339	-853.94	854.55
44	-27.203	-753.78	754.27	-31.404	-870.09	870.66
46	-21.24	-770.95	771.25	-24.521	-889.92	890.25
48	-13.649	-789.53	789.65	-15.76	-911.36	911.5

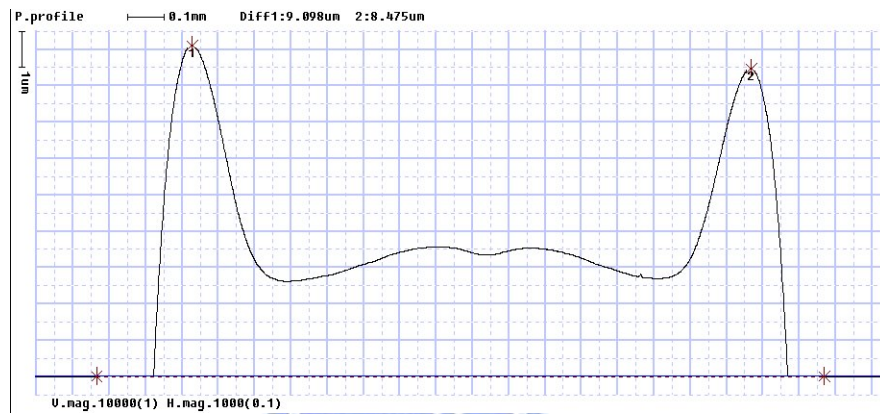


(a)10cps

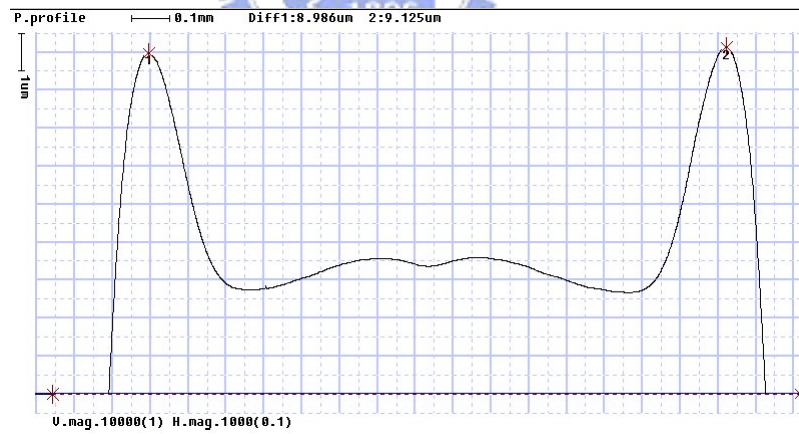
(b)100cps

(c)1000cps

圖 3-1 自然乾燥

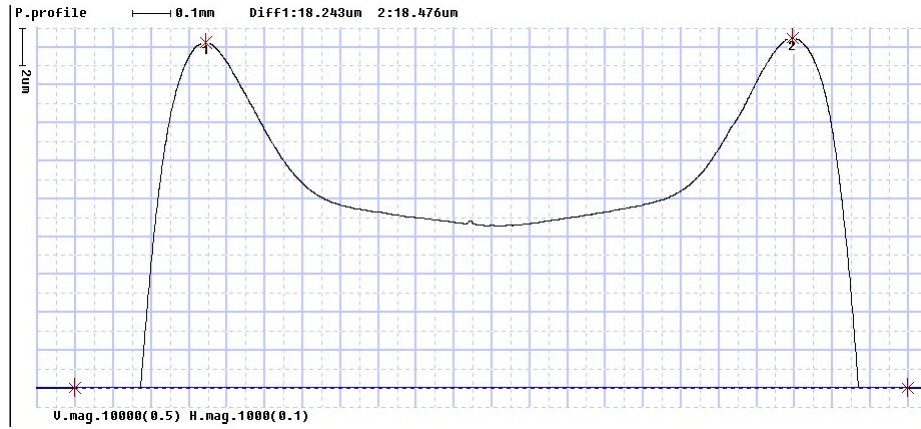


(a) 橫切面

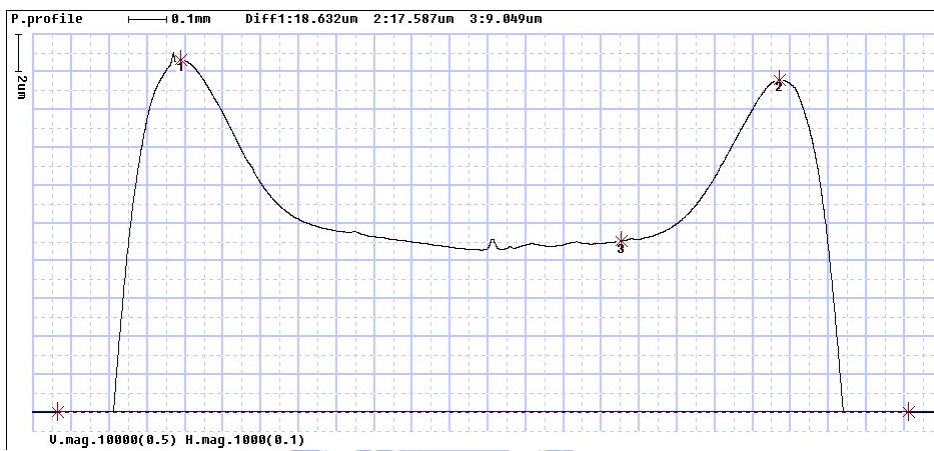


(b) 縱切面

圖 3-2 10cps 自然乾燥



(a) 橫切面

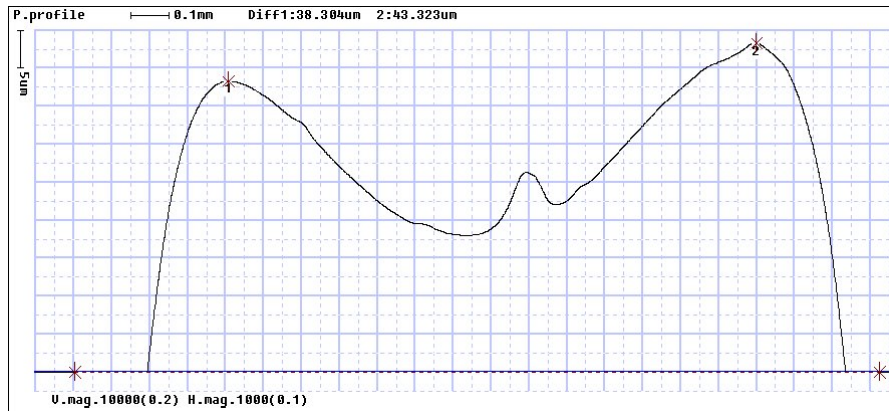


(b) 縱切面

圖 3-3 100cps 自然乾燥

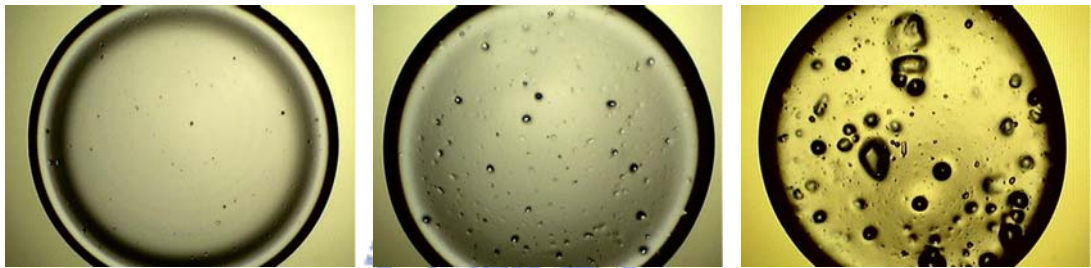


(a) 橫切面



(b) 縱切面

圖 3-4 1000cps 自然乾燥

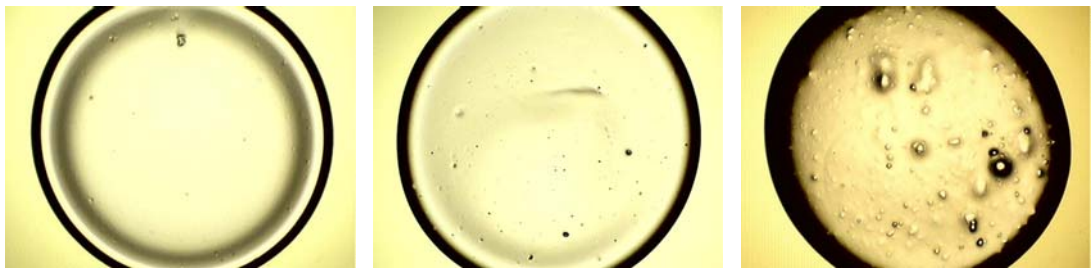


(a) 10cps

(b) 100cps

(c) 1000cps

圖 3-5 風速 $1 \pm 0.1 \text{ m/s}$ ，氣流溫度 $55 \pm 1^\circ \text{C}$

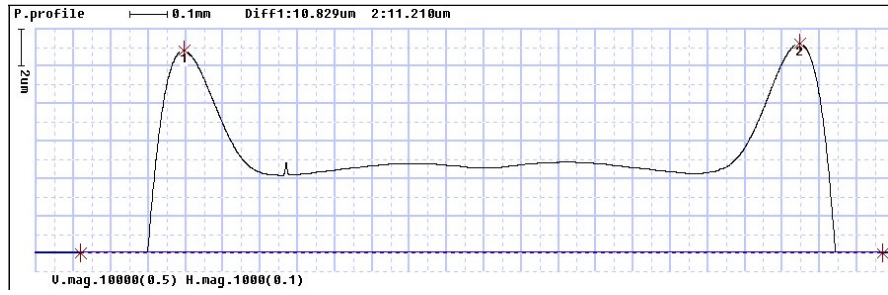


(a) 10cps

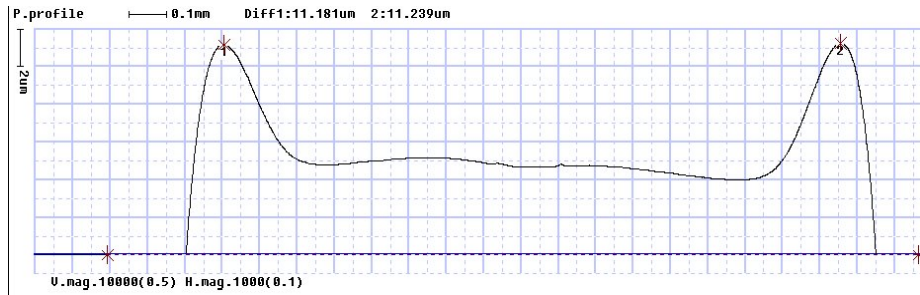
(b) 100cps

(c) 1000cps

圖 3-6 風速 $1 \pm 0.1 \text{ m/s}$ ，氣流溫度 $75 \pm 1^\circ \text{C}$

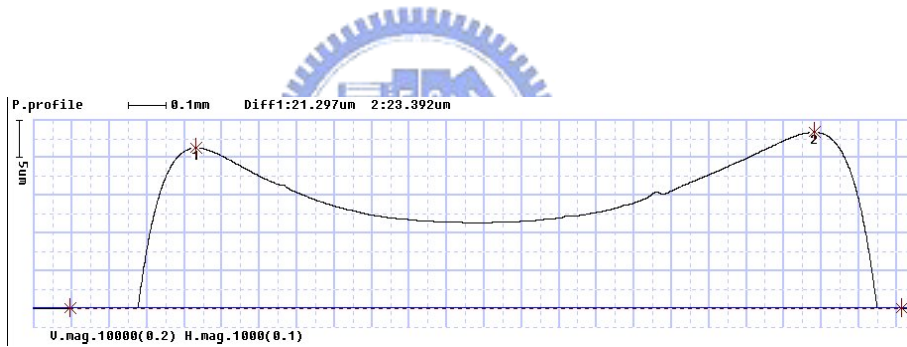


(a) 橫切面

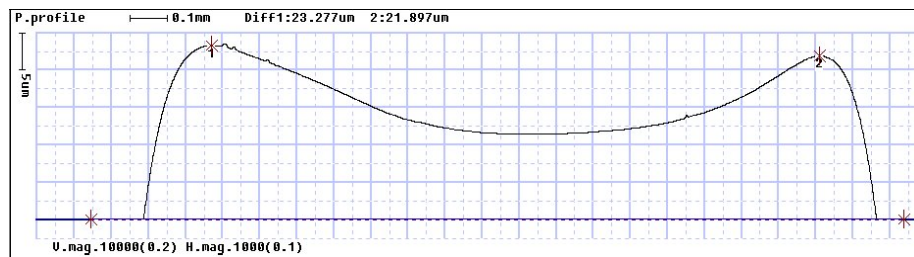


(b) 縱切面

圖 3-7 10cp，風速 $1\pm 0.1\text{m/s}$ ，氣流溫度 $55\pm 1^\circ\text{C}$

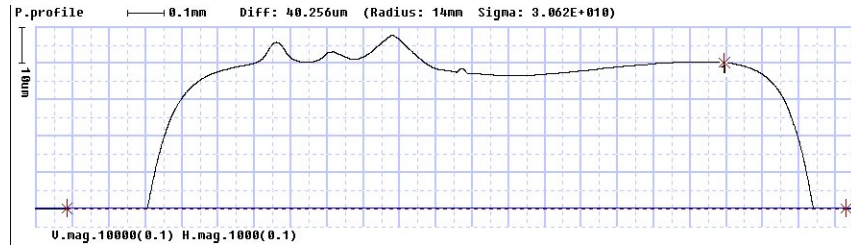


(a) 橫切面

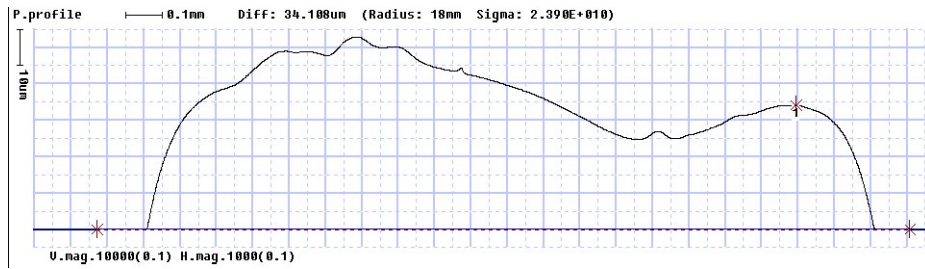


(b) 縱切面

圖 3-8 100cp，風速 $1\pm 0.1\text{m/s}$ ，氣流溫度 $55\pm 1^\circ\text{C}$

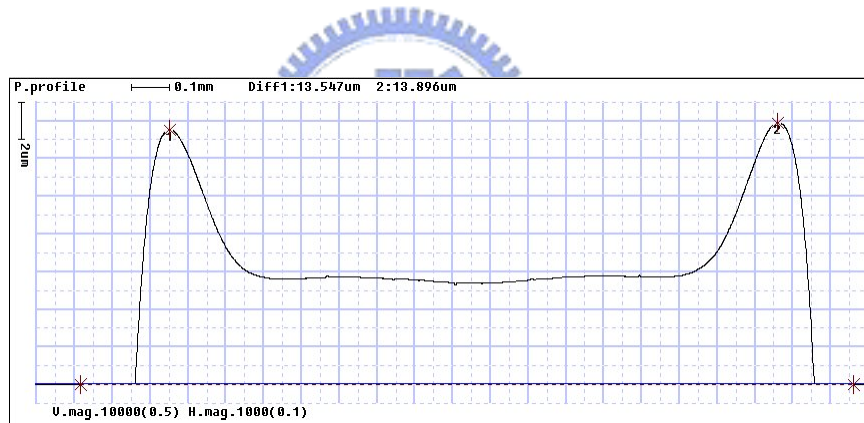


(a) 橫切面

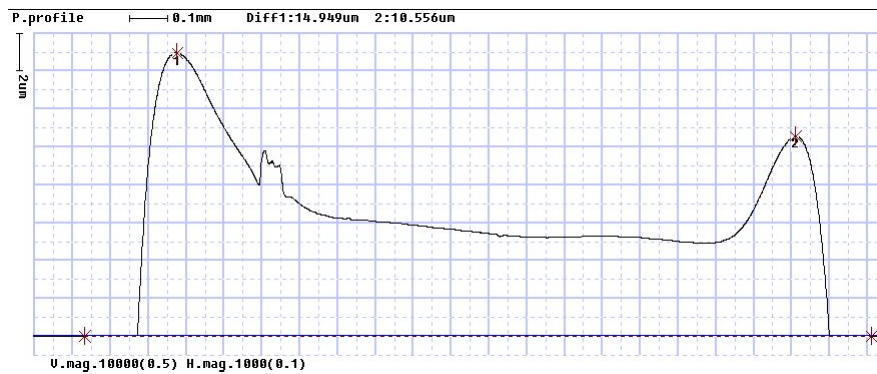


(b) 縱切面

圖 3-9 1000cp，風速 $1\pm 0.1\text{m/s}$ ，氣流溫度 $55\pm 1^\circ\text{C}$

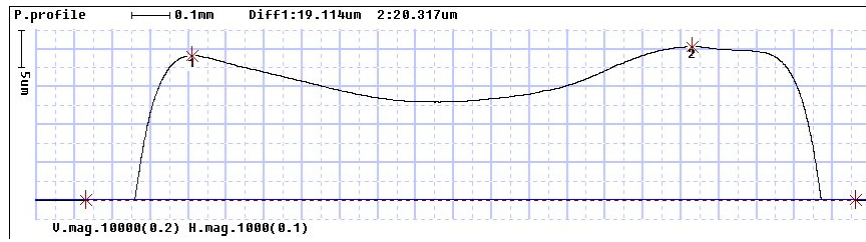


(a) 橫切面

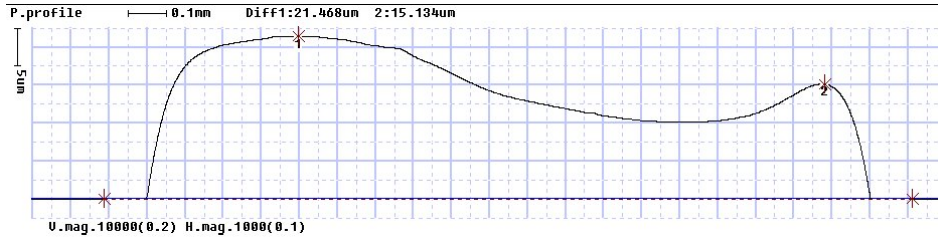


(b) 縱切面

圖 3-10 10cp，風速 $1\pm 0.1\text{m/s}$ ，氣流溫度 $75\pm 1^\circ\text{C}$

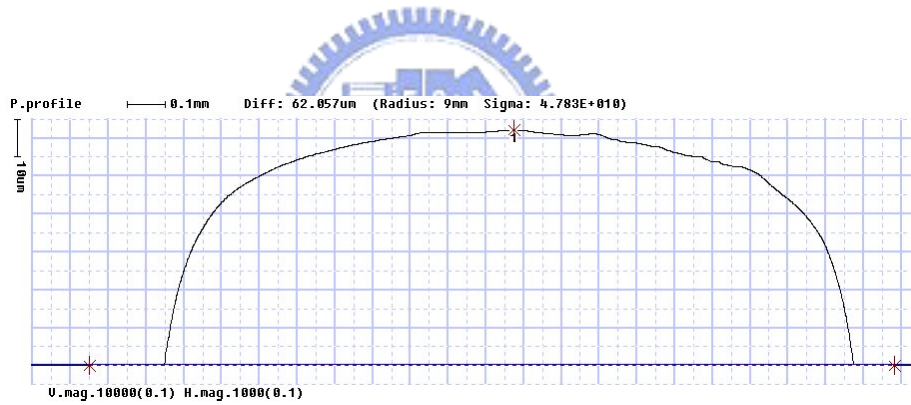


(a) 橫切面

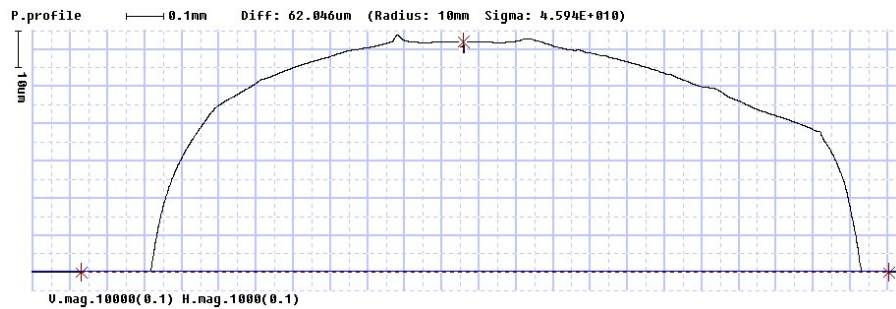


(b) 縱切面

圖 3-11 100cp，風速 $1 \pm 0.1 \text{ m/s}$ ，氣流溫度 $75 \pm 1^\circ \text{C}$

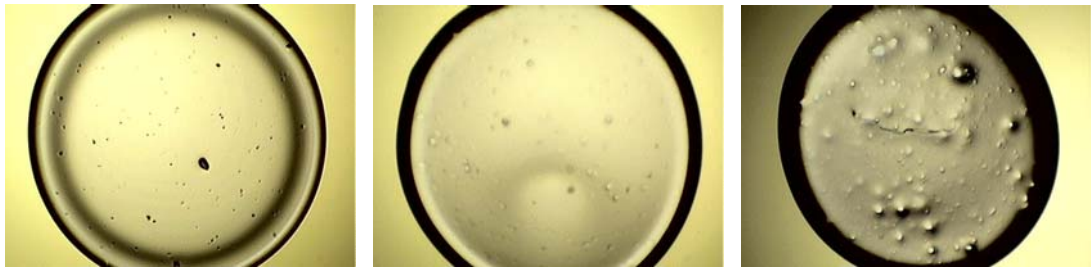


(a) 橫切面



(b) 縱切面

圖 3-12 1000cp，風速 $1 \pm 0.1 \text{ m/s}$ ，氣流溫度 $75 \pm 1^\circ \text{C}$

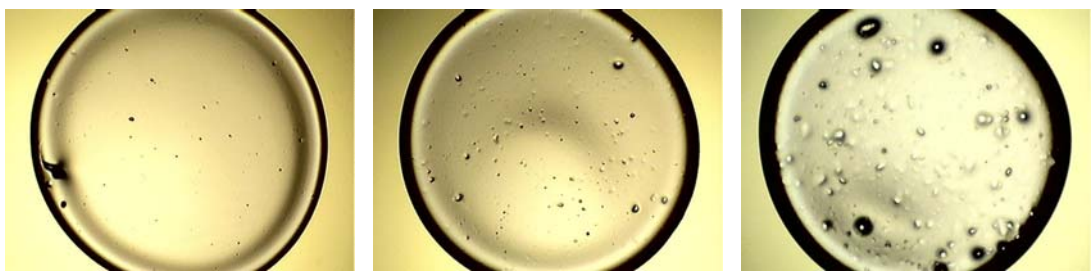


(a)10cps

(b)100cps

(c)1000cps

圖 3-13 氣流溫度 $55\pm 1^\circ\text{C}$ ，風速 $1.5\pm 0.1\text{m/s}$

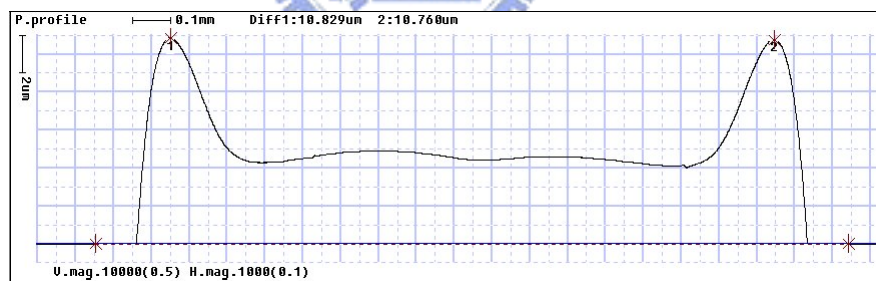


(a)10cps

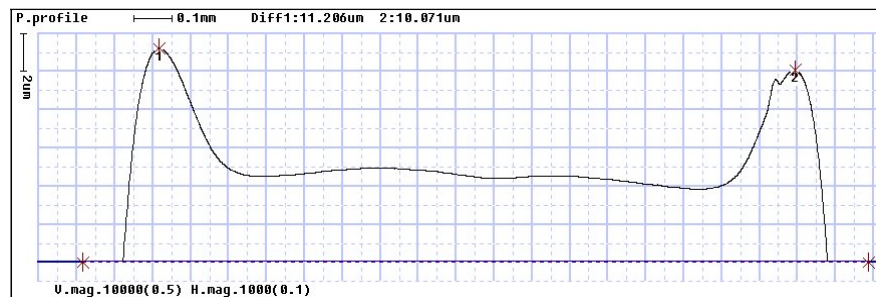
(b)100cps

(c)1000cps

圖 3-14 氣流溫度 $55\pm 1^\circ\text{C}$ ，風速 $2.0\pm 0.1\text{m/s}$

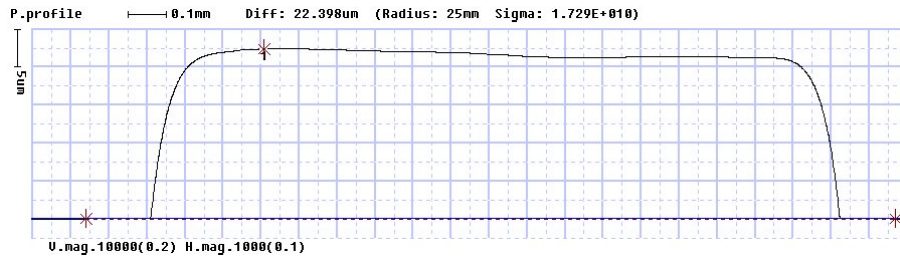


(a) 橫切面

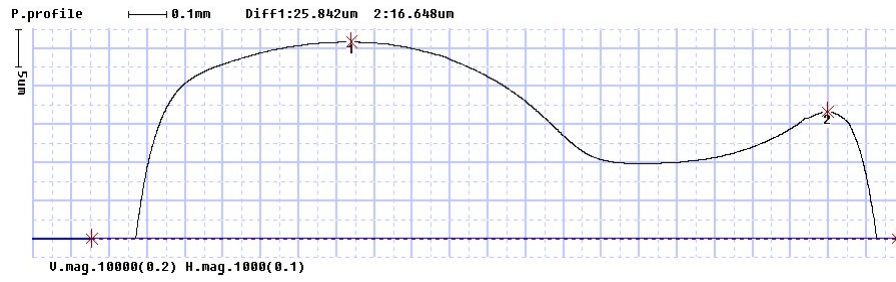


(b) 縱切面

圖 3-15 10cp，氣流溫度 $55\pm 1^\circ\text{C}$ ，風速 $1.5\pm 0.1\text{m/s}$

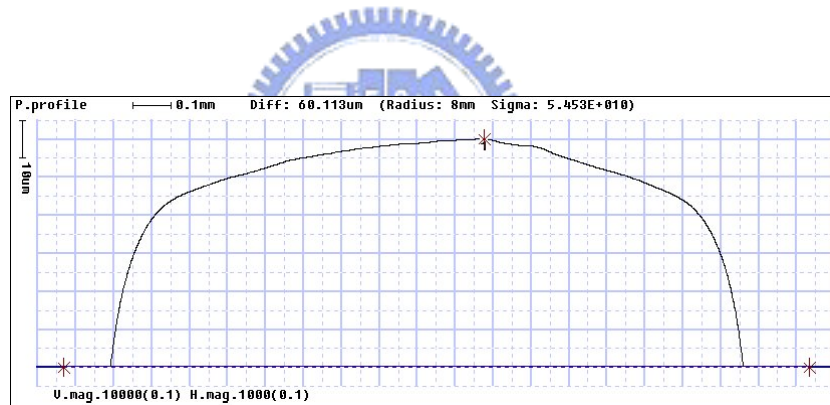


(a) 橫切面

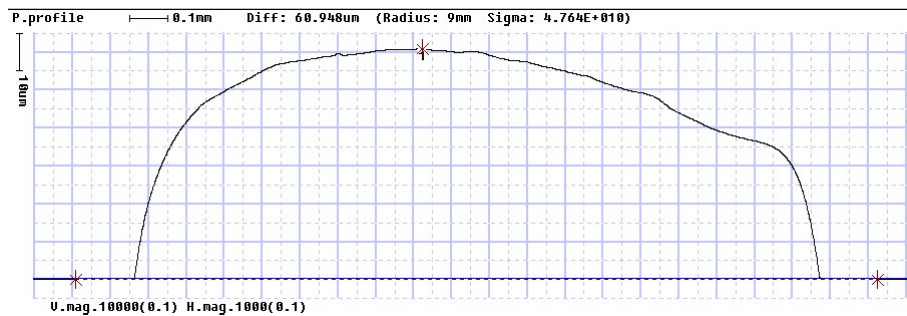


(b) 縱切面

圖 3-16 100cp，氣流溫度 $55\pm 1^\circ\text{C}$ ，風速 $1.5\pm 0.1\text{m/s}$

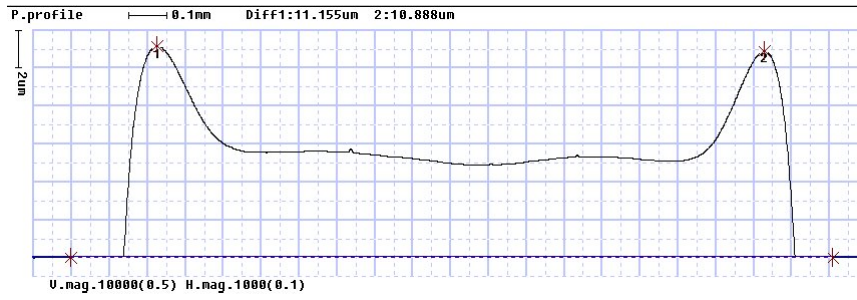


(a) 橫切面

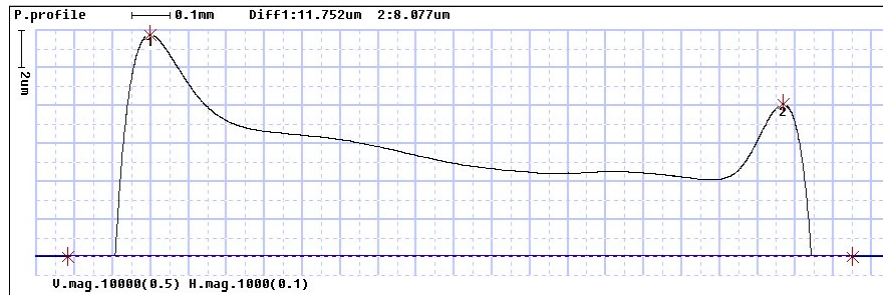


(b) 縱切面

圖 3-17 1000cp，氣流溫度 $55\pm 1^\circ\text{C}$ ，風速 $1.5\pm 0.1\text{m/s}$

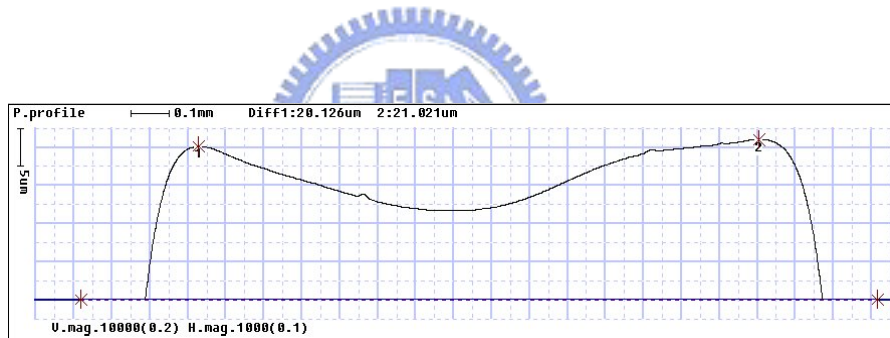


(a) 橫切面

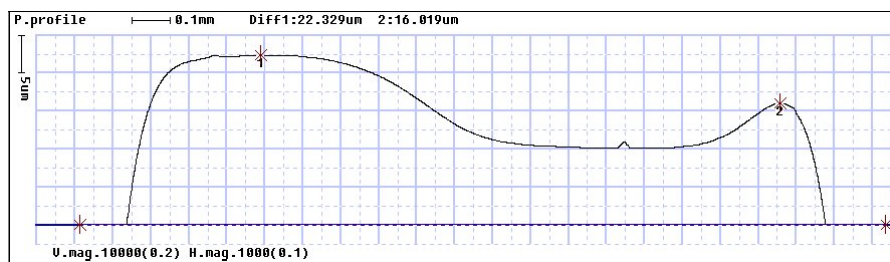


(b) 縱切面

圖 3-18 10cp，氣流溫度 $55\pm 1^\circ\text{C}$ ，風速 $2.0\pm 0.1\text{m/s}$

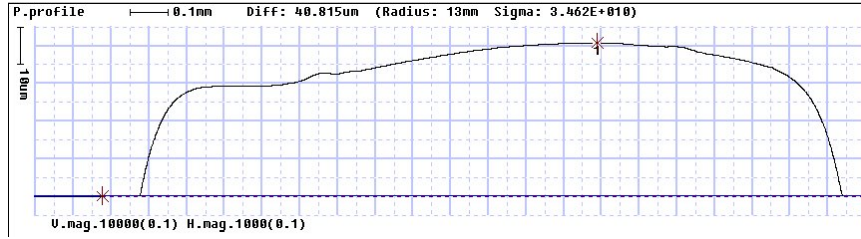


(a) 橫切面

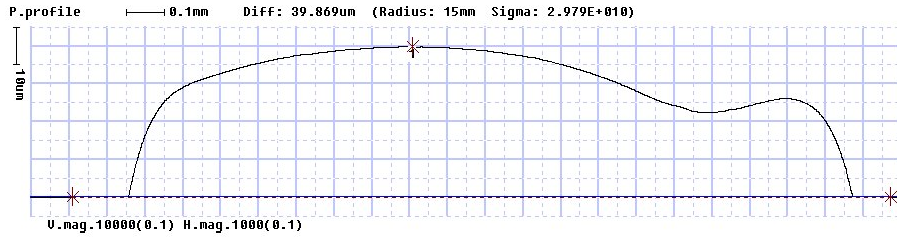


(b) 縱切面

圖 3-19 100cp，氣流溫度 $55\pm 1^\circ\text{C}$ ，風速 $2.0\pm 0.1\text{m/s}$



(a) 橫切面



(b) 縱切面

圖 3-20 1000cp，氣流溫度 $55 \pm 1^\circ\text{C}$ ，風速 $2.0 \pm 0.1\text{m/s}$

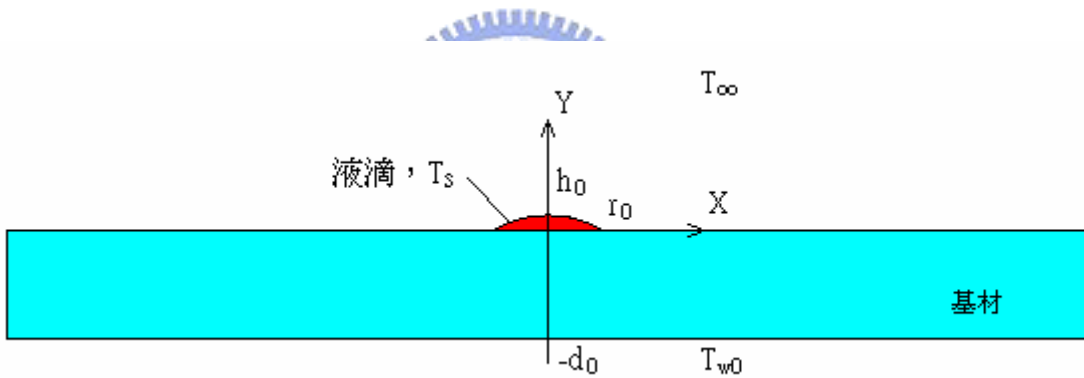


圖 3-21 物理模型

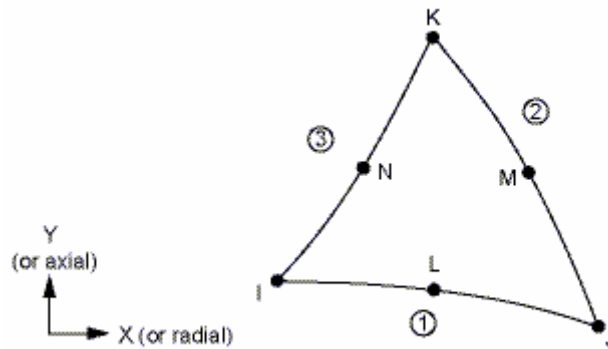


圖 3-22 平面的熱傳元素 PLANE35

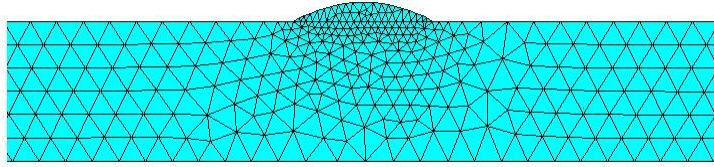


圖 3-23 網格化的模型圖

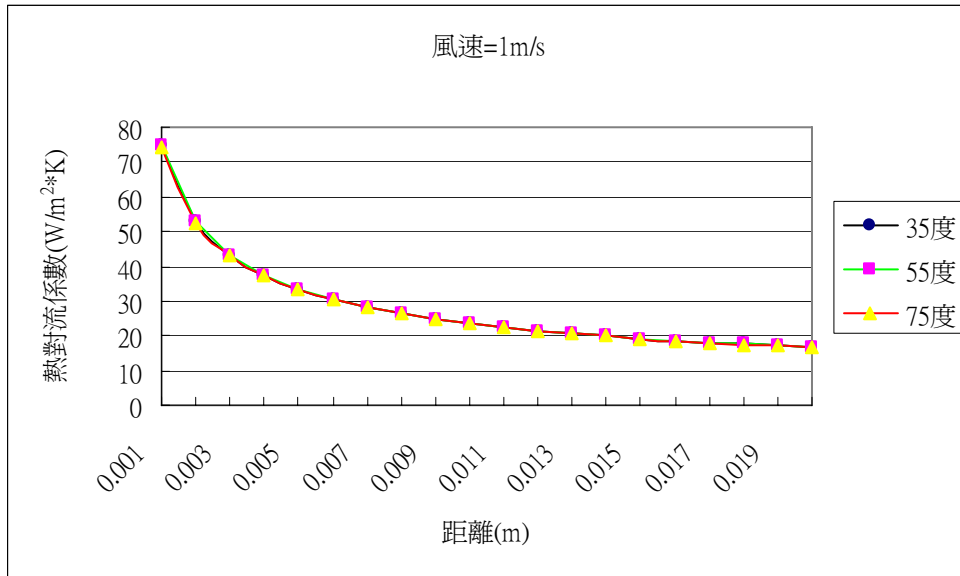


圖 3-24 固定風速，不同氣流溫度之熱對流係數分布圖

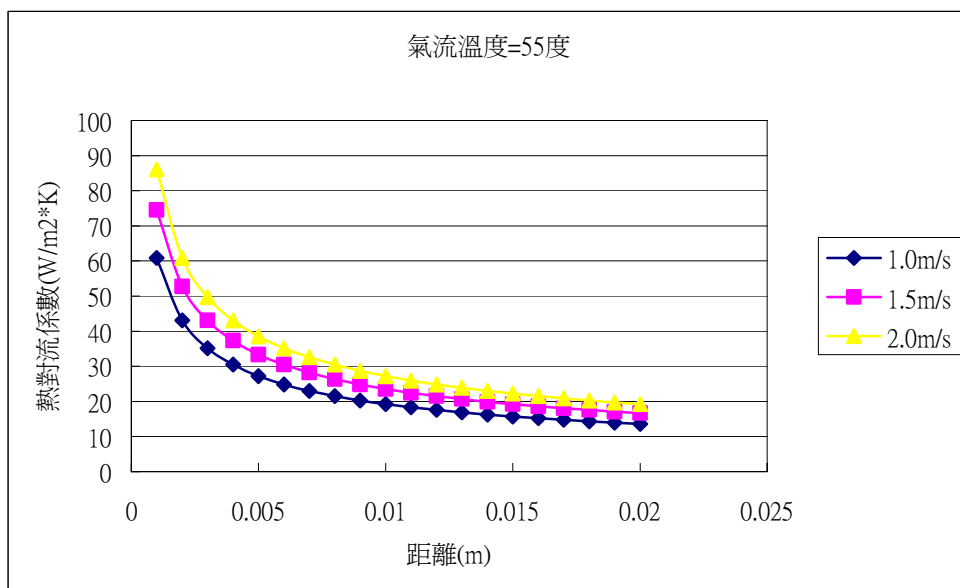


圖 3-25 固定氣流溫度，不同風速之熱對流係數分布圖

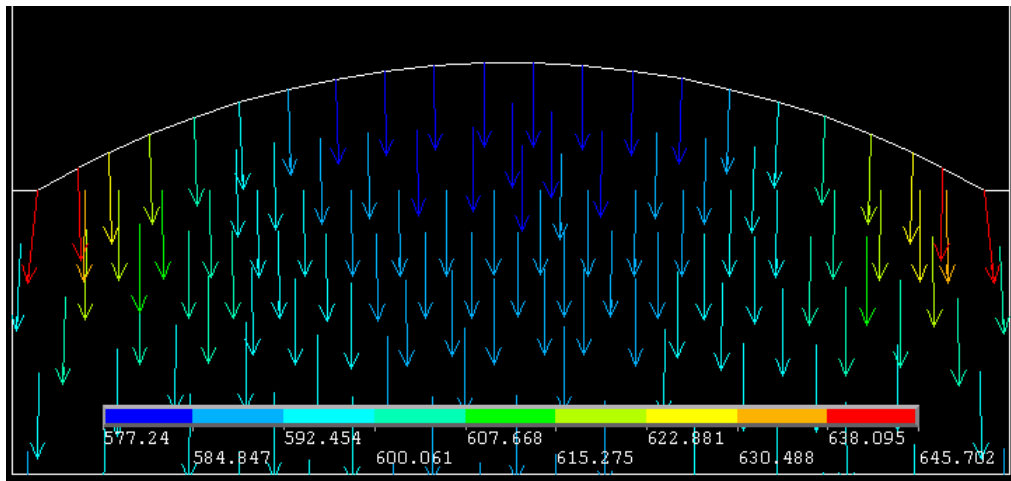


圖 3-26 風速 1.0m/s，氣流溫度 55°C 之熱通量向量圖

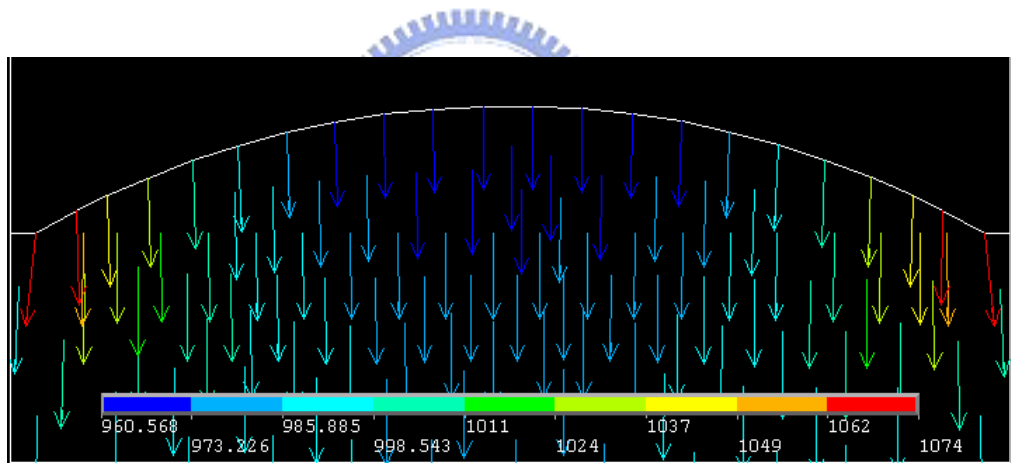


圖 3-27 風速 1.0m/s，氣流溫度 75°C 之熱通量向量圖

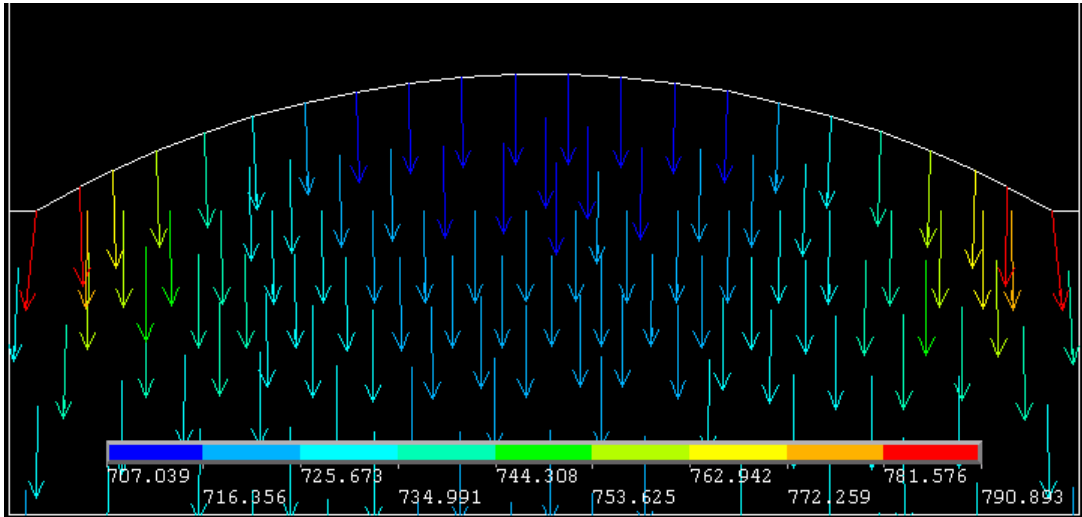


圖 3-28 氣流溫度 55°C，風速 1.5m/s 之熱通量向量圖

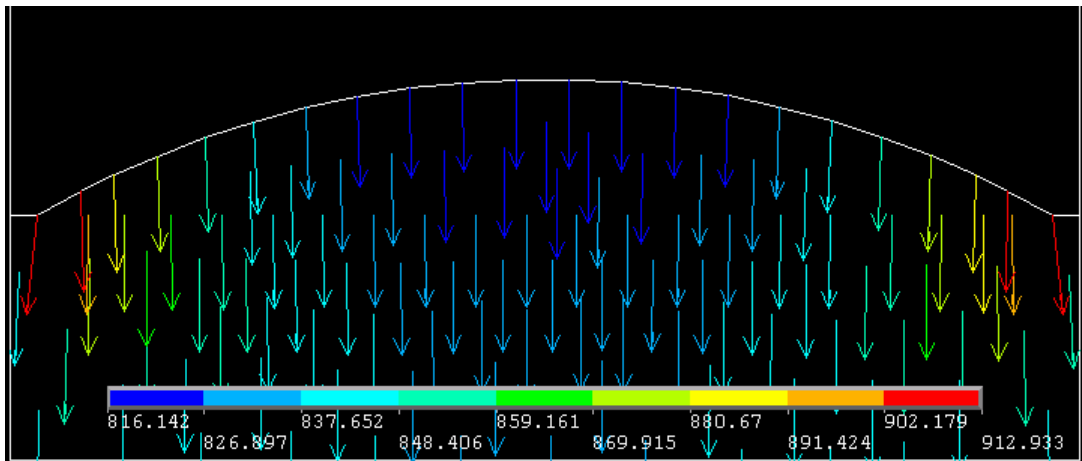


圖 3-29 氣流溫度 55°C，風速 2.0m/s 之熱通量向量圖

第四章 結論與未來展望

4.1 結論

為了改善液滴在乾燥後形成的環狀沉積，本研究採用水浴與熱氣流乾燥法的結合，給予液滴表面與底部不同的溫度，實驗探討不同的氣流溫度與速度所造成的溫差對液滴乾燥後薄膜沉積的影響，同時利用有限元素軟體進行數值模擬研究，獲得初步的瞭解。在此歸納出具體的結論如下：

1. 在自然乾燥中，可發現不同黏度的液滴皆有環狀沉積的產生，而黏度越高時，其環的寬度會增加。這是因黏度低的液滴溶質較容易往邊緣流動而沉積在周圍。
2. 在固定風速與不同的氣流溫度實驗中，液滴的橫切面形狀主要受溫差的影響，黏度越大，其受溫差越大，溶質沉積在中間的效果會越明顯。液滴的縱切面形狀主要受風速的影響，造成靠近出風口的邊緣蒸發率會比遠離出風口的邊緣大，使得溶劑流往兩邊的量不同，造成不對稱的沉積形狀。
3. 在固定氣流溫度與不同的風速實驗中，液滴的橫切面主要受不同的熱對流係數影響，可發現黏度越大，其受風速越大，溶質沉積在中間的效果會越明顯。對縱切面而言，風速越大使得蒸發率越高且兩邊的蒸發率差會越大，使液滴在乾燥後兩邊的高度差會增加且凹陷處的面積會因流動率增加而變大進而影響到橫切面的沉積形狀。
4. 黏度不同的液滴在實驗中主要的差異為溶劑的流動速率。在各個實驗中，黏度低的液滴對實驗的條件設定影響較不明顯，而黏度較高的液滴則對實驗條件的反應較明顯。
5. 由數值分析中可知，提高氣流溫度與速度對液滴橫切面皆可增加溶質往中心沉積的效果，可改變其沉積的形

狀。然而其影響很小，對黏度低的液滴較不適用。

4.2 未來展望

1. 由實驗與模擬的結果顯示，氣流的溫度與速度對液滴造成的溫度差使沉積的形狀確實有改變，在應用中可以這兩個參數來控制薄膜沉積的形狀。
2. 若以改善沉積的均勻性為目標，使用具有風速的平行氣流並不合適，而可考慮用其它方法對液滴產生溫度差的方式嘗試。
3. 溫度差的效果對黏度低的液滴較無影響，然而對黏度高的液滴影響則較明顯，在光阻塗佈或高黏度溶液的應用上可以溫度差為參數設定。
4. 本實驗在儀器或環境上的控制較不精準，而無法詳細的分析其影響，若能改善實驗裝置以獲得更準確的控制，相信能對其現象會有更清楚的了解。



參考文獻

- [1] W. L. Buehner, J. D. Hill, T. H. Williams, and J. W. Woods, “Application of ink jet technology to a word processing output printer”, *IBM J. Res. Develop.*, 21, 2-9, 1977.
- [2] N. Ohta and M. Rosen edited, “Color desktop printer technology”, Taylor&Francis, 2006.
- [3] F. C. Lee, R. N. Mills, and F. E. Talke, “The application of drop-on-demand ink jet technology to color printing”, *IBM J. Res. Develop.*, 28, 307-313, 1984.
- [4] 伍秀菁，汪若文，林美吟編輯，微機電系統技術與應用，行政院國家科學委員會精密儀器發展中心出版，民國九十二年七月。
- [5] 張棋榕，“噴墨列印-科技與藝術的完美結合”，科學發展，366期，60-63頁，2003年。
- [6] 葉吉田，“噴墨列印技術在電子工業之應用”，電子與材料，2期，52-55頁，1999年。
- [7] M. Ikegawa and H. Azuma, “Droplet behaviors on substrates in thin-film formation using ink-jet printing”, *JSME Int. J. Series B*, 47, 490-496, 2004.
- [8] B. J. de Gans, P. C. Duineveld, and U. S. Schubert, “Inkjet printing of polymers: state of the art and future developments”, *Adv. Mater.*, 16, 203-213, 2004.
- [9] C.-J. Chang, S.-J. Chang, F.-M. Wu, M.-W. Hsu, W. W. W. Chiu, and K. Chen, “Effect of compositions and surface treatment on the jetting stability and color uniformity of ink-jet printed color filter”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 43, 2004.
- [10] T. Kawase, T. Shimoda, C. Newsome, H. Sirringhaus, and R. H. Friend, “Inkjet printing of polymer thin film transistors”, *Thin Solid Films*, 438-439, 279-287, 2003.
- [11] B. Chen, T. Cui, Y. Liu, and K. Varahramyan, “All-polymer RC filter circuits fabricated with inkjet printing technology”,

- Solid-State Electronics*, 47, 841-847, 2003.
- [12] S. B. Fuller, E. J. Wilhelm, and J. M. Jacobson, “Ink-jet printed nanoparticle microelectromechanical systems”, *J. Microelectromech. Syst.*, 11, 54-60, 2002.
- [13] B. J. de Gans, S. Hoepfner, and U. S. Schubert, “Polymer-relief microstructures by inkjet etching”, *Adv. Mater.*, 18, 910-914, 2006.
- [14] M. F. Mabrook, C. Pearson, and M. C. Petty, “Inkjet-printed polypyrrole thin films for vapour sensing”, *Sens. Actuators B*, 115, 547-551, 2006.
- [15] E. A. Roth, T. Xu, M. Das, C. Gregory, J. J. Hickman, and T. Boland, “Inkjet printing for high-throughput cell patterning”, *Biomaterials*, 25, 3707-3715, 2004.
- [16] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, and T. A. Witten, “Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops”, *Nature*, 389, 827-829, 1997.
- [17] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, and T. A. Witten, “Contact line deposits in an evaporating drop”, *Phys. Rev. E*, 62, 756-765, 2000.
- [18] F. Parisse and C. Allain, “Drying of colloidal suspension droplets: experimental study and profile renormalization”, *Langmuir*, 13, 3598-3602, 1997.
- [19] E. Adachi, A. S. Dimitrov, and K. Nagayama, “Stripe patterns formed on a glass surface during droplet evaporation”, *Langmuir*, 11, 1057-1060, 1995.
- [20] J. Conway, H. Korns, and M. R. Fisch, “Evaporation kinematics of polystyrene bead suspensions”, *Langmuir*, 13, 426-431, 1997.
- [21] P. Takhistov and H.-C. Chang, “Complex stain morphologies”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 6256-6269, 2002.
- [22] Y. Morozumi, H. Ishizuka, and J. Fukai, “Solute deposit during evaporation of a sessile binary liquid micro-droplet on a

- substrate”, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 37, 778-784, 2004.
- [23] J. Fukai, H. Ishizuka, Y. Sakai, M. Kaneda, M. Morita, and A. Takahara, “Effect of droplet size and solute concentration on drying process of polymer solution droplets deposited on homogeneous surfaces”, *Int. J. Heat Mass Transfer.*, 49, 3561-3567, 2006.
- [24] P. J. Lyon, J. C. Carter, C. J. Bright, and M. Cacheiro, “Formulation and method for depositing a material on a substrate”, *WO patent* 02/069119 A1, 2002.
- [25] C. F. Madigan, T. R. Hebner, J. C. Sturm, R. A. Register, and S. M. Troian, “Lateral dye distribution with ink-jet dye doping of polymer organic light emitting diodes”, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 625, 123-128, 2000.
- [26] T. Shimoda, K. Morii, S. Seki, and H. Kiguchi, “Inkjet printing of light-emitting polymer displays”, *Mat. Res. Soc. Bull.*, 28, 821-827, 2003.
- [27] J. Z. Wang, Z. H. Zheng, H., H. W. Li, W. T. S. Huck, and H. Sirringhaus, “Dewetting of conducting polymer inkjet droplets on patterned surfaces”, *Nat. Mater.*, 3, 171-176, 2004.
- [28] B. J. de Gans and U. S. Schubert, “Inkjet printing of well-defined polymer dots and arrays”, *Langmuir*, 20, 7789-7793, 2004.
- [29] K. Nagaya, Y. Li, Z. Jin, M. Fukumuro, Y. Ando, and A. Akaishi, “Low-temperature desiccant-based food drying system with airflow and temperature control”, *J. Food Eng.*, 75, 71-77, 2006.
- [30] Yunus A. Cengel, “Heat Transfer: a practical approach”, second edition, McGraw-Hill, 2003.