

光渦レーザー誘起前方転写法を用いた高粘度インクプリント技術

Microprinting of High-Viscosity Ink by Optical Vortex Laser Induced Forward Transfer

岩田 宗朗*
Muneaki IWATA

金子 晃大**
Akihiro KANEKO

須原 浩之*
Hiroyuki SUHARA

青戸 淳***
Jun AOTO

鈴木 一己**
Kazumi SUZUKI

尾松 孝茂****
Takashige OMATSU

要 旨

光渦レーザー誘起前方転写法（OV-LIFT, Optical Vortex Laser Induced Forward Transfer）による高粘度インクを吐出可能な新しいオンデマンドの印刷技術を提案する。透明基板上に作成した高粘度インク膜に光渦レーザーを照射することで、吐出したインク液滴が自転しながら飛翔する。この現象を“超解像スピンジェット現象”と呼ぶ。“超解像スピンジェット現象”を利用したOV-LIFTにより、インクジェットでは吐出できない高粘性のインクを所望の位置に正確に搬送し、真円に近いドットをプリントできる。我々は、走査光学系を用いたOV-LIFTによる高粘度インク（約4Pa・s）用二次元描画装置を作製した。本装置でプリントしたドットは、平均ドット径77 μm 、ドット径標準誤差0.5 μm 、ドット位置ずれ7.4 μm であった。本技術は、プリンテッドエレクトロニクスやフォトニクス等への応用が期待される。

ABSTRACT

We propose a nozzle-free laser printing technique that uses an optical vortex, herein referred to as optical vortex laser induced forward transfer (OV-LIFT). The optical vortex forces high viscosity donor material to axially spin, thereby creating a ‘spin-jet.’ The OV-LIFT, which utilizes the spin-jet phenomenon, facilitates the accurate transfer of high viscosity donor material to the desired position. We have developed a two-dimensional printing system for high viscosity ink using the OV-LIFT. The printing system makes it possible to directly print microdots (diameter: $77\pm 0.5 \mu\text{m}$, positional error: $7.4 \mu\text{m}$) with high viscosity ink (about 4 Pa·s). We anticipate that our proposed system will pave the way for further advancements in printed electronics and photonics.

* 先端技術研究所 樹脂マーキングPT
Project Team of Marking for Plastic Containers, Advanced Technology R&D Division

** RDP CMC事業部 第一トナー事業センター
Chemical & Mechanical Core Division, RICOH Digital Products BU

*** 先端技術研究所 技術経営センター
Management of Technology Center, Advanced Technology R&D Division

**** 千葉大学 大学院融合理工学府 分子キラリティーセンター
Graduate School of Engineering, Molecular Chirality Research Center, Chiba University

1. 背景と目的

印刷物の多機能化やプリンテッドエレクトロニクス等の進展により、金属粒子や粒径が大きな粒子を含む高粘度インクの微小液滴を高精細に印刷できる技術が産業界で強く求められている。製版が不要なオンデマンド印刷方式としてインクジェットプリンティング技術があり、様々な産業分野で広く使用されている。しかし、インクジェットヘッドに配置された微細な穴から微小インク液滴を吐出するインクジェットでは、一般的に使用可能なインクは、インクジェットヘッドの目詰まり等を回避するために低粘度（1~15 mPa·s）のものに限定される^{1,2)}。インクジェットヘッド内部のヒーターでインクを加熱し、インク粘度を低下させて吐出するインクジェットヘッド³⁾や衝撃力によってマイクロジェットを生成・吐出する方法などが提案されているが⁴⁾、高粘度インクの微小液滴を吐出し、高精度にパターンニングを行う印刷技術は確立していない。

本論文では、後述するレーザー誘起前方転写法と、光渦と呼ばれる特殊な光源を用いた、高粘度インクを吐出可能なオンデマンドでの二次元描画装置の開発について報告する。また、形成したパターンングのドットサイズの安定性や位置精度を評価したので報告する。

2. 原理

2-1 レーザー誘起前方転写法(LIFT)

高粘度インクの微小液滴を吐出し、パターンニングを行う技術として、レーザーによる直接描画法であるレーザー誘起前方転写法（LIFT, Laser induced forward transfer）⁵⁾に着目した。LIFTとは、Fig. 1に示すように、レーザー光を照射して透明基板上に塗布されたドナー薄膜を飛翔させてドナー薄膜から空間的に離れたレシーバー基板上にパターンニングを行う技術の総称である。光源として主にナノ秒、ピコ

秒のパルスレーザーが使用され、照射されたレーザー光を透明基板近傍の一部のドナーが吸収し、蒸発することで、残りのドナーの飛翔が起こる。レーザー光照射でドナーが加熱されるため、熱に弱いドナーに対しては透明基板とドナーの間に犠牲層を設け、レーザー光照射による犠牲層の蒸発によってドナー物質を飛翔させる方式⁶⁾も用いられている。LIFTは銀インク⁷⁾、有機発光材料⁸⁾、アルギン酸塩⁹⁾等、室温大気圧下で有機物・無機物を問わず、液体から固体まで幅広いドナー物質のパターンニングを可能にし、近年のレーザー技術の進歩に伴い、研究が活性化している。

LIFTの最大の課題は、飛翔するドナーの指向性が低いことである。その結果、ドナー薄膜とレシーバー間距離（GAP）を広くすると、作製したパターンの空間分解能、位置精度が著しく悪化する。したがって、Table 1に示すように、従来の研究におけるLIFTでは、パターンの位置精度を確保するため、GAPは100 μm程度であることが多かった。GAPを数mm程度まで広くすることができれば、曲面や凹凸のある表面へのパターンニングが可能となり、応用範囲は格段に拡張する。

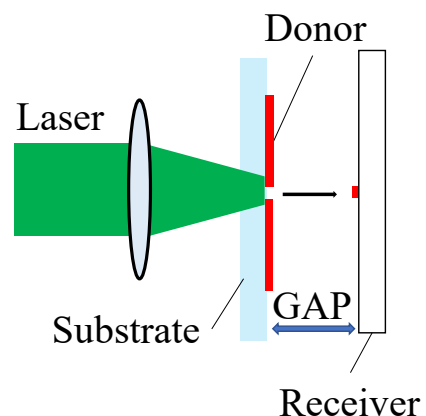


Fig. 1 Schematic illustration of a laser induced forward transfer (LIFT) apparatus. The laser is focused onto the donor on the substrate and vaporizes a thin layer of the donor near the substrate. Vaporized donor propels the remaining donor forward. Ejected donor is collected on the receiver.

Table 1 Materials and GAP used in recent LIFT study cases¹⁰⁻¹⁴⁾.

Author	Donor	Viscosity	GAP
X. Wang et al.	Graphene oxide suspension)	1 mPa·s	150 μm
S. M. Pozov et al.	Ag nanoparticle	630 mPa·s	50 μm
Y. Shan et al.	Ag paste	10-25 Pa·s	80 μm
M. Komlenok et al.	Graphene	Solid	0 μm
G. Luo et al.	Cu	Solid	50 μm

2-2 光渦

LIFTでのドナー飛翔の指向性を高めるため、レーザー光源へのアプローチとして、光渦と呼ばれる特殊な光を用いることとした。光渦の代表的なものとして、Fig. 2で示すラゲールガウスビームがある。ラゲールガウスビームは、円筒座標系における方位角方向の周期的境界条件から現れる量子数 ℓ （トポロジカルチャージ）により表される螺旋状の波面（Helical Wavefront）を有する。このような波面形状により、光軸近傍で位相が打ち消し合う位相特異点（Phase Singularity）が発生し、円環状の強度分布となっている。ラゲールガウスビームのビームウェストにおける強度分布 $|u_\ell|^2$ は、以下の式(1)で表される^{15,16)}。

$$|u_\ell|^2 \propto \frac{1}{|\ell|!} \left(\frac{\sqrt{2}r}{\omega_0}\right)^{2|\ell|} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_0^2}\right) \quad (1)$$

ω_0 は光のビームウェストにおける半径、 r は円筒座標系の動径方向の半径である。また、Fig. 2の下段に示すように、光波の進行方向とポインティングベクトルの向きが一致しないため、その差分が軌道角運動量（Orbital Angular Momentum）としてビーム断面内に現れる。光の角運動量は、前述した軌道角運動量と、円偏光に由来するスピン角運動量があり、この2つのベクトル和を全角運動量と定義している。ラゲールガウスビームの場の全角運動量の空間密度分布 $j_{\ell,s}$ は式(2)で表される¹⁶⁾。

$$j_{\ell,s} \propto \frac{\omega}{|\ell|!} \left(\ell - |\ell|s + s\left(\frac{\sqrt{2}r}{\omega_0}\right)^2\right) \left(\frac{\sqrt{2}r}{\omega_0}\right)^{2|\ell|} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_0^2}\right) \quad (2)$$

ここで、 ℓ はトポロジカルチャージ、 s はスピン角運動量を表す量子数（直線偏光：0，円偏光：±1）， ω は光の角周波数、 ω_0 は光のビームウェストにおける半径、 r は円筒座標系の動径方向の半径である。式(2)より、 ℓ と s を同符号となるようにした場合、光渦の全角運動量の密度が増大する。

ラゲールガウスビームを生成するには、通常のガウシアンビームから光学素子を用いてラゲールガウスビームに変換する方法がよく用いられる。光学素子として、螺旋位相板（方位角方向に沿って16または32分割された位相板で、方位角方向に沿って1周すると 2π の整数倍の位相シフト量を与える）^{17,18)}や液晶の分子配向により光の振幅、位相を変調する空間光変調器¹⁹⁾がよく知られている。

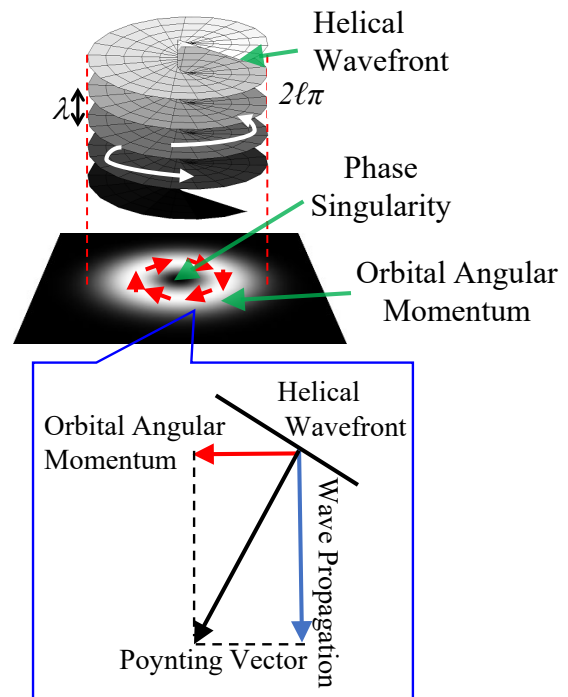


Fig. 2 Schematic illustration of a Laguerre-Gauss beam. The Laguerre-Gauss beam has an annular shaped spatial form and an orbital angular momentum that stems from its helical wavefront with a phase singularity characterized by a topological charge ℓ .

光渦の軌道角運動量を用いた応用事例として、レーザー加工による螺旋構造体形成がある。レーザー加工用の光源として光渦を用い、金属やシリコンに照射すると、光渦を照射した物質表面にサブマイクロメートルスケールのキラルな螺旋構造体が形成されることが報告されている²⁰⁻²⁴⁾。この現象は光渦の軌道角運動量が金属やシリコンに転写されることによって起こると考えられている。特に参考文献23)によれば、シリコンの螺旋構造体の形成プロセス中に、螺旋構造体の先端からシリコンの液滴が自転しながら高い指向性で飛翔する現象が発見されており、これは光渦の全角運動量のシリコン液滴への転写による結果と考えられている。この現象をLIFTに応用することで、物質の飛翔の指向性向上が可能であると推察し、実験検証を行った。

2-3 光渦レーザー誘起前方転写法(OV-LIFT)

光渦レーザーを光源に用いたLIFTを光渦レーザー誘起前方転写法(OV-LIFT, Optical vortex laser induced forward transfer)と呼ぶ^{25,26)}。OV-LIFTにおいて、ドナー物質として高粘度(約4 Pa·s)の液体であるUV硬化インクを用いた際、通常のLIFTでは見られない新たな現象である“超解像スピンジェット現象”が発生することを筆者らが見いだした²⁶⁾。“超解像スピンジェット現象”とは、高速な自転を伴う液体のジェットであり、光渦の有する軌道角運動量を含めた全角運動量が、ドナー物質に転写されることが自転の起源と考えられている^{25,26)}。“超解像スピンジェット現象”が発生すると、ドナー物質はレーザー光の円環状の強度分布によりレーザー光中央の特異点に収束することで、余分な飛沫なしのジェットとなり、自転によりレーザー光照射方向に高い指向性で、数10 m/secの速度で飛翔していくことが示されている²⁶⁾。“超解像スピンジェット現象”により飛翔したドナー物質は照射される光渦レーザー光と同一の方向に大きな運動エネルギーを持つことから、鉛直上方向も含めた、所望の一方向にドナーを高精度に飛翔させることが可能である。

実際に“超解像スピンジェット現象”を用いた高粘度(約4 Pa·s)のUV硬化インク吐出を、高速度カメラを用いて観察した結果をFig. 3に示す。UV硬化インクは上向きに塗布し、光渦レーザー光を26.5 μJのパルスエネルギーで下側から照射している(Fig. 3下側の配置図参照)。図中の時間は光渦レーザー光を照射してからの経過時間を示している。光渦レーザー光を照射して3.0 μJ経過してから、鉛直上向きにジェットが発生し、真っ直ぐ成長していく様子が確認できる。この現象を利用することで、LIFTの課題であったパターンニング時の空間分解能、位置精度の改善が期待される。

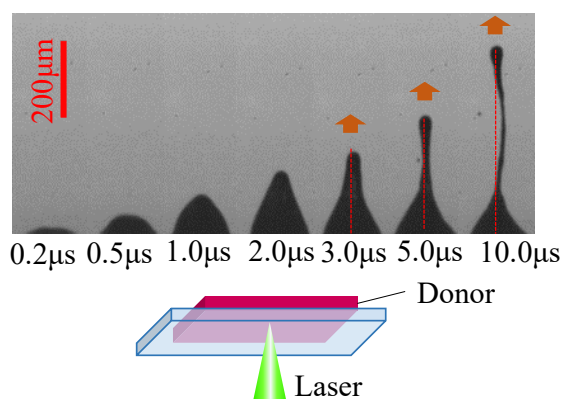


Fig. 3 Time-lapse of the formation of ‘spin-jet’ by OV-LIFT. (Pulse energy: 26.5 μJ)^{27,28)}

比較として、同じ高粘度(約4 Pa·s)のUV硬化インクを用いた通常のガウシアンビームでのLIFTを、高速度カメラを用いて観察した結果をFig. 4に示す。UV硬化インクは上向きに塗布し、ガウシアンビーム26.5 μJのパルスエネルギーで下側から照射している(Fig. 4下側の配置図参照)。通常のLIFTでは、Fig. 4に示すようにジェット生成のような現象は発生せず、レーザー光照射から0.3 μsまでプリスター(ドナー膜の膨張部)が形成され、0.5 μs経過後はドナー膜の破裂が観察された。したがって、ドナー膜の破裂に伴うインク飛翔は可能だが、レーザー基板への転写時はインクが大きく広がることが予測される。

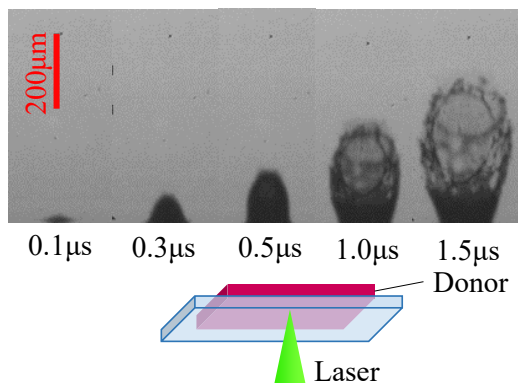


Fig. 4 Time-lapse of the scattered ink droplets by irradiation of a circularly polarized Gaussian beam. (Pulse energy: $26.5 \mu\text{J}$)²⁷⁾

3. 実験方法

3-1 OV-LIFTによる二次元描画装置

参考文献26)では、OV-LIFTで単一の高粘度インクのドット形成に成功したが、その次の段階として、具体的なアプリケーションを検討するため、光のパラメータを可変しながら連続したドットや二次元パターン形成を実施できるOV-LIFTでの二次元描画装置を製作した。製作した装置の概要をFig. 5に示す。Fig. 5 (a)は、レーザー光源と光渦変換部、レーザー光を変調する音響光学素子を含むレーザー装置であり、レーザー光を偏向するガルバノスキャナシステムである。レーザー光源として、波長1064 nm、パルス幅8 nsのパルスレーザーを使用し、非線形光学結晶 (LBO) で波長532 nmに変換している。音響光学素子 (AOM) を備えることで、パターンニング時のレーザーパルスのon-off制御に加え、レーザー光の繰り返し周波数の調整 (レーザーパルスの間引き) が可能である。光渦変換素子 (Holo/or, VL-209-Q-Y-A) と、 $\lambda/4$ 板でトポロジカルチャージ ℓ およびスピニング角運動量量子数 s を制御することで、ガウシアンビームをラゲールガウスビーム ($\ell = 1, s = 1$) に変換する。 $\ell = 1, s = 1$ の条件は、前述した式(2)より全角運動量密度を高くしてジェットの内回転数を

増大させ、それに伴うジャイロ効果による液滴の飛翔安定性を向上させること、高解像度の画像を形成する微細ドット形成のためにビームスポット径を小さくすることから、基本条件として選択した。また、この条件ではドナー物質への光の輻射力が光渦の特異点中心に向かって働き²⁹⁾、ドナー物質を特異点中心に集めるのに有利に働くことが推察される。変換したラゲールガウスビームはガルバノスキャナで下方向に向かって等速で二次元走査される。ガルバノスキャナの走査速度は、制御ソフトウェアによって任意の値に設定可能である。Fig. 5 (b)は、偏向されたレーザー光を集光しドナー膜上で走査させる走査光学系である。走査光学系は $f\theta$ レンズを有し、 $f\theta$ レンズで集光されたビームスポットはドナー膜上で等速に走査される。また、集光時のビームスポット径は約 $80 \mu\text{m}$ であった。

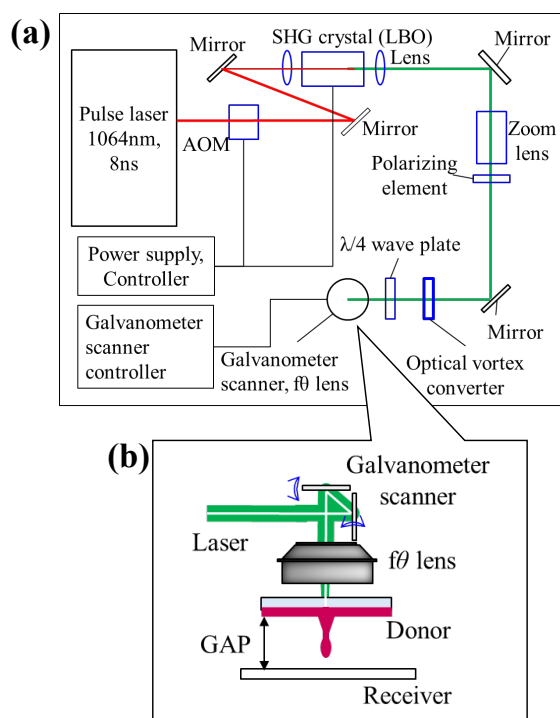


Fig. 5 Experimental setup for image formation by OV-LIFT. (a) An optical vortex laser system and a galvanometer scanner system to move the laser over a donor substrate. (b) A scanning optical system and a donor substrate. By using a $f\theta$ lens, a focused spot of the laser beam is scanned at a constant velocity on the donor substrate.

今回製作した二次元描画装置を用いて、以下の条件を変化させて連続したインクドットの描画を行い、画質への影響を確認した。

- ①GAP（スペーサーによるドナー膜とレシーバーの間の距離の変更）
- ②画像の密度（ガルバノスキャナ走査速度制御によるドット間距離の変更）
- ③マーキング速度（AOMによるレーザー繰り返し周波数制御とガルバノスキャナ走査速度制御によるマーキング高速化）

レシーバーは一般的なインクジェット用紙を使用し、転写したインクドット列の観察はデジタルマイクロスコープ（キーエンス、VHX-5000）を使用した。また、描画と同時に、レーザー光走査時のドナー膜の挙動を高速カメラ（島津製作所、Hyper Vision HPV-X2）で撮影し、観察を行った。撮影条件は 2×10^6 fpsとした。

3-2 高粘度インク膜の作製

UVオフセットインキ（T&K TOKA、ベストキュア UV CORE TYPE-A 紅）をドナーとして使用し、粘度調整剤（T&K TOKA、ベストキュア UV DG レジウサー）を用いて約4 Pa·sになるように調整した。Fig. 6に作成したドナー膜の吸収スペクトルを示す。ドナー膜は照射するレーザー光の波長532 nmの光をよく吸収する。

ドナー膜はFig. 7に示すように、ワイヤーバーコーターを用いてガラス板に塗布して約20 μm の膜厚になるように作成した。

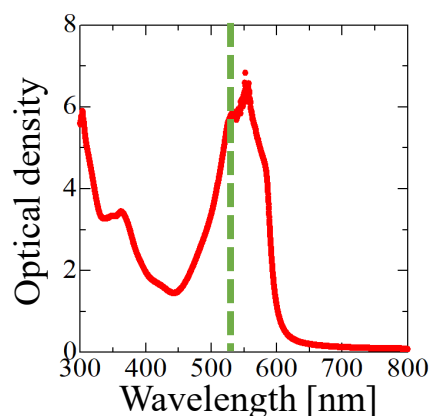


Fig. 6 Absorption spectrum of ink.

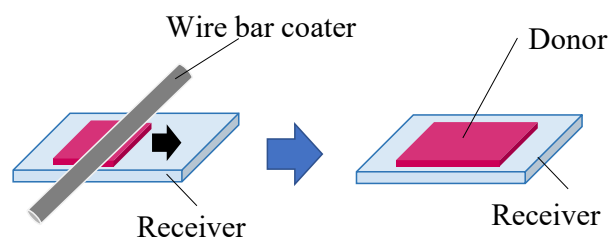


Fig. 7 Fabrication of ink film using wire bar coater.

4. 実験結果と考察

4-1 OV-LIFTパターンニングにおける高粘度インクドット列転写とGAPの影響

ガルバノスキャナの走査速度100 mm/sec, レーザーの繰り返し周波数500 Hz, ビームスポット径80 μm の条件で、OV-LIFTによる連続ドットパターンニングを実施した。レーザーのパルスエネルギーは、レシーバーに転写される閾値の19.2 μJ を使用した。ドナー膜とレシーバーの間の距離（GAP）を0.2 mm, 0.5 mm, 1.0 mmの3水準で変化させたインクドット列をFig. 8に示す。GAPが0.2mmの場合、Fig. 8 (a)のように円形で均一なドットが得られており、ドットの周辺にサテライトもないが、GAPが0.5 mmになると、Fig. 8 (b)のように位置精度の悪化やサテライトが出始め、GAPが1.0 mmとなるとFig. 8 (c)に示すよ

うに多くのサテライトやドットの変形が見られるようになり、位置精度も大きく悪化している。

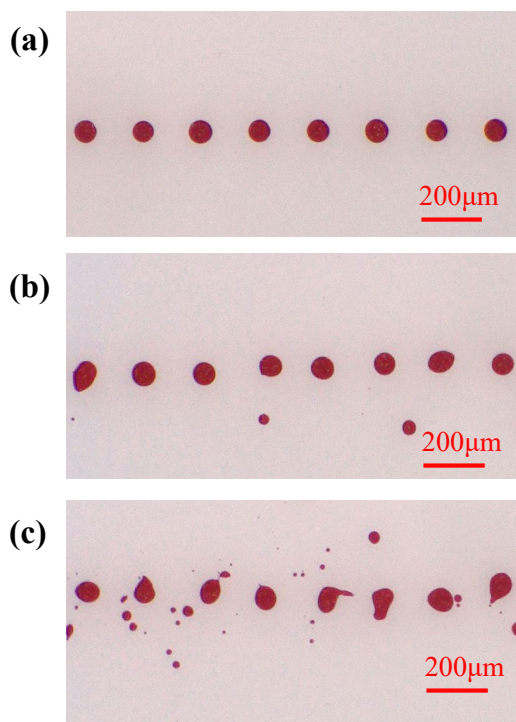


Fig. 8 Snapshot of inkjet papers that the UV ink dots are printed by an OV-LIFT. The distance of the GAP is set as (a) 0.2 mm, (b) 0.5 mm, and (c) 1.0 mm with the laser pulse energy of 19.2 μJ .

Fig. 8のデジタルマイクروسコープの画像からインクドット列の画像品質の定量化を実施するため、インクドット領域の面積とインクドットの重心位置を算出する解析プログラムを作成した。プログラムにより抽出した値から、平均ドットサイズ、ドット位置ずれを算出し、定量値として使用した。各GAPにおける描画したドット列の平均ドット径をFig. 9に示す。

ドットサイズはFig. 9中の挿入図のように、インクドットを真円と見なし、抽出したドット面積より求めた。また、図中のエラーバーは使用した16個のインクドットのドットサイズ標準誤差を示す。GAPが0.2 mmでは、平均ドット径は77 μm 、標準誤差は0.5 μm で安定している。GAPが0.5 mmでは、平均ドット径が78 μm 、標準誤差が0.6 μm と悪化していき、GAPを1.0 mmまで大きくすると、平均ドット

径は83 μm 、標準誤差は1.3 μm とドットサイズが大形化し、ばらつきも大きくなっている。

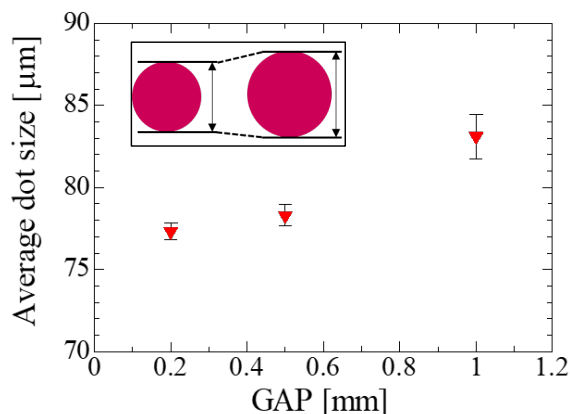


Fig. 9 Dependence of average dot size that is formed by an OV-LIFT at different distance of the GAP.

次の定量評価として、各GAPにおけるインクドット列のドット位置ずれをFig. 10に示す。ガルバノスキャナ走査の原点でレーザーにレーザー光による加工痕を付け、そこから走査方向に200 μm で等間隔に並べた点をTargetとし、Fig. 10中の挿入図のようにTargetとインクドットの重心位置間の距離をドット位置ずれとして使用した。また、図中のエラーバーは使用した16個のドットの位置ずれの標準誤差を示す。

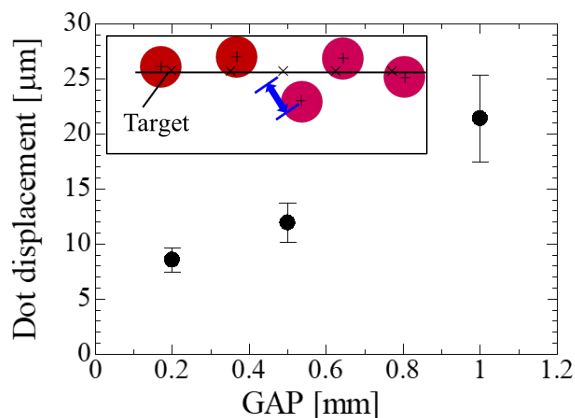


Fig. 10 Dependence of dot displacement that is formed by an OV-LIFT at different distance of the GAP.

GAPが0.2 mmでは、ドット位置ずれ7.4 μm 、標準誤差1.3 μm で位置精度が高い。GAPが0.5 mmでは、

ドット位置ずれ12 μm 、標準誤差1.8 μm で若干悪化する。GAPが1.0 mmでは、ドット位置ずれ21 μm 、標準誤差4 μm で、GAPが0.2 mmと比較して位置ずれが3倍となっており、位置精度が大きく悪化していることがわかる。

OV-LIFTによる連続ドットパターンニング時におけるGAPの影響を探るため、高速度カメラでの観察を行った。ガルバノスキャナによる走査で、異なる位置でレーザー照射された箇所のうち、2~4回目の照射位置における観察結果をFig. 11に示す。図中の時間の1.0 μsec 、2.0 μsec 、8.0 μsec は、レーザー光が照射されてからの各位置における経過時間を示す。なお、1回目のレーザー光照射位置では、高速度カメラ撮影で使用したストロボの発光遅延により観察することができなかった。Fig. 11に示す高速度カメラの観察結果より、レーザー光が照射されたそれぞれ異なる位置において、連続して“超解像スピジェット現象”が起こり、どのジェットも約39 m/secの速度で、真っ直ぐに成長していることがわかった。しかし、どの位置でも真っ直ぐなジェットが起き、レーザーにインクが転写されるのであれば、Fig. 8のような、GAPを広げることによる画質の悪化はないはずである。そこで、高速度カメラの光学倍率やフレーム数を調整し、より詳細な観察を実施した。

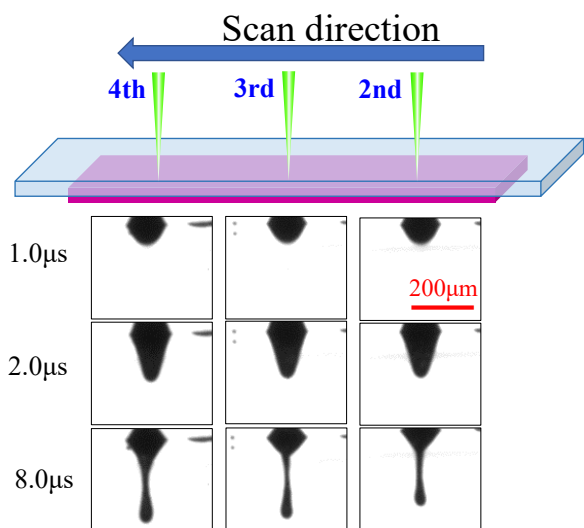


Fig. 11 Time-lapse of the formation of ‘spin-jet’ by an OV-LIFT within a line. (Pulse energy: 19.2 μJ)

高速度カメラによる観察を続けた結果、Fig. 12に示すようなジェットに傾きが発生する場合や、ジェットの尾の一部がちぎれて先端の液滴とは別の方向に飛翔する場合の様子を撮影することができた。

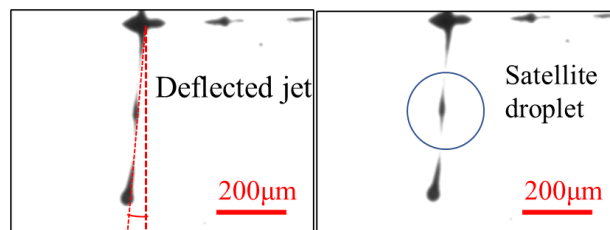


Fig. 12 Deflected jet and satellite droplet by an OV-LIFT.

ジェットの傾きの原因として、照射したレーザー光の強度分布が軸対称ではなく、動径方向に偏差を持っていたことが考えられる。参考文献30)によれば、特異点が中心からずれている、偏った強度分布を持つ非整数光渦をLIFTに使用した場合、Fig. 12の左図のようにジェットが偏向することが報告されている。非整数光渦とは、トポロジカルチャー l が整数とまらない場合の光渦で、ガウシアンビームとラゲールガウスビームの線形重ね合わせで構成される²⁸⁾。実験的には、Fig. 5中の光渦変換素子を用いて素子の中心からわずかにずらした箇所にレーザー光を通すことで非線形光渦となる。したがって、Fig. 8のパターンニング時、光渦変換素子の中心にレーザー光が通っておらず、非整数光渦となってしまう、ジェットが偏向していたことでGAPが大きくなるにつれてインクドット列の位置精度が悪化していった可能性がある。

また、Fig. 12右図に示すように、ジェットが600 μm 程度成長した段階で、先端のメインの液滴分離に加え、ジェットの尾の一部から別の微小な液滴が分離しているが、このような現象はプラトー・レイリー不安定性によるものと示唆されている²⁹⁾。プラトー・レイリー不安定性とは、空気中に等速で円柱状の液体が流れる際、表面張力の影響でジェットの周長に対応した特定の波長の擾乱が発生し、最終的に液滴へ分離する現象である。ジェットからの微小

液滴は、特にFig. 12左図のように、ジェット自体が傾いている場合に、先端のメイン液滴とは異なる方向に飛翔し、サテライトとなることがわかった。したがって、Fig. 8のように、GAPが0.5 mm未満の場合は、ジェットから液滴が分離する前にレシーバーに接触することでサテライトの発生はなく、GAPが0.5 mm以上の場合は、レシーバーに接触する前にジェットからメインの液滴と微小液滴が分離し、それぞれの液滴が異なる方向に飛翔して転写されることで、サテライトが発生したと考えられる。

以上のことから、GAPが0.5 mmよりも大きい条件で位置精度を向上させたり、サテライトを減少させたりするには、レーザー光源側とインク物性両面の対応が考えられる。レーザー光源側の対応として、レーザー光の強度分布が軸対称になるように厳密に調整し、ジェットの傾きを抑制することが挙げられる。インク物性の対応として、密度、表面張力等の液性を制御してサテライトにつながる微小液滴の発生を抑制することが挙げられる。参考文献31)によれば、以下の式(3)に示される無次元数のオーネズルゲ数(Oh)もしくはその逆数(Z)がインクジェットプロセスの吐出に関わっており、 $10 > Z > 1$ の範囲のインクを用いれば、インクジェットでのサテライトのない安定な単一液滴吐出となることが実験的に示されている。

$$Z = \frac{1}{Oh} = \frac{\sqrt{\rho\sigma d}}{\mu} \quad (3)$$

ここで、 ρ は密度、 σ は表面張力、 μ は粘度、 d はLIFTの場合ではビームスポット径である。OV-LIFTにおいても、 Z の値を確認しながらインク物性を調整することで、サテライトのない安定な単一液滴吐出のインク物性を見いだせる可能性がある。

4-2 LIFTパターンニングとの比較

OV-LIFTとの比較のため、同じドナー膜、同じ走査条件で、光源として円偏光ガウシアンビーム(ビームスポット径60 μm)を用いた通常のLIFTにより高粘度インクをパターンニングした結果をFig. 13に示す。Fig. 13 (a)のように、GAPが狭い0.1 mmの

条件でのみ、かろうじてインクドット状のパターンが見られるが、形状が不定で平均ドット径やドット位置ずれ等の定量値を求めることができなかった。GAPを更に広げ、Fig. 13 (b)のように0.2 mmとすると、GAPに応じてインクが散る領域も広がっていることがわかる。

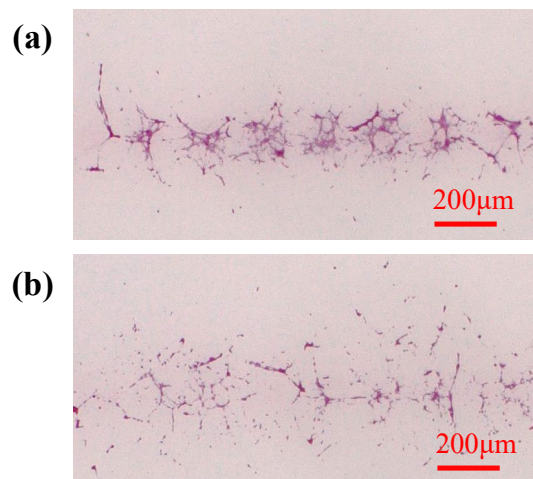


Fig. 13 Snapshot of inkjet papers that the UV ink dots are printed by a LIFT. The distance of the GAP is set as (a) 0.2 mm and (b) 0.5 mm, and (c) with the laser pulse energy of 19.3 μJ ²⁷⁾.

使用したガウシアンビームはビームスポット径がこれまで実験に用いたラゲルガウスビームよりも小さいため、パルスエネルギーを下げて同一のエネルギー密度とした場合のパターニングも実施したが、インクの転写は起こらなかった。この結果より、高粘度インクのパターニングにおいて、OV-LIFTの優位性を確認することができた。

4-3 OV-LIFTパターンニングにおける高粘度インクドット列転写の高密度化

より高密度のパターニングを想定し、ドット間隔をどのくらいまで狭めることが可能であるかの確認を行った。GAPを0.2 mmとし、レーザー光の空間的な照射間隔をガルバノスキャナの走査速度を変更することでドット間隔を調整しながら、長さ約5 mmのインクドット列を形成した。その結果をFig. 14に示す。ドット間隔がビームスポット径の80 μm より

も大きくなる100 μm までの条件ではドット列が形成できているが、ビームスポット径と同等の80 μm までドット間隔を狭めようとする、ライン状となっていることがわかる。

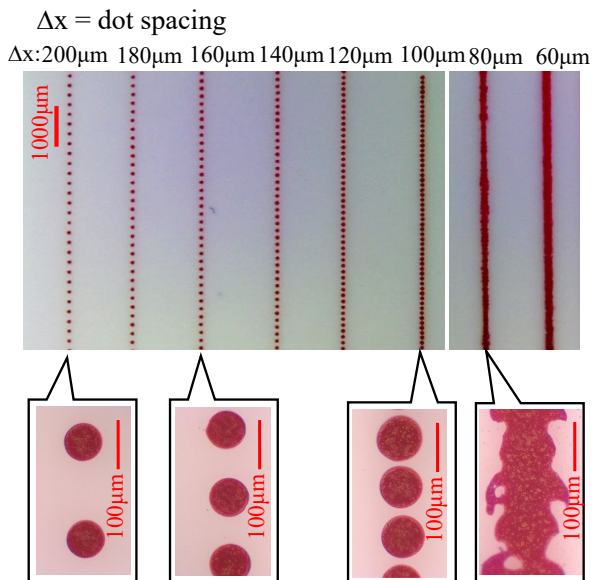


Fig. 14 Snapshot of inkjet papers that the UV ink dots are printed by an OV-LIFT at different dot spacing, Δx . (Pulse energy: 19.2 μJ)

それぞれのドット間隔におけるインクドット列の平均ドットサイズを4-1節と同様の手法で求め、評価を実施した。その結果をFig. 15に示す。ドットサイズはFig. 15中の挿入図のように、インクドットを真円と見なし、抽出したドット面積より求めた。また、図中のエラーバーは使用した16個のインクドットのドットサイズ標準誤差を示す。Fig. 15の結果より、平均ドットサイズはドット間隔が短くなるにつれて75 μm から85 μm まで、徐々に大きくなっていく傾向にあることがわかった。また、ドットサイズの標準誤差はドット間隔には依存せず、どのドット間隔の条件でも1 μm 程度であった。

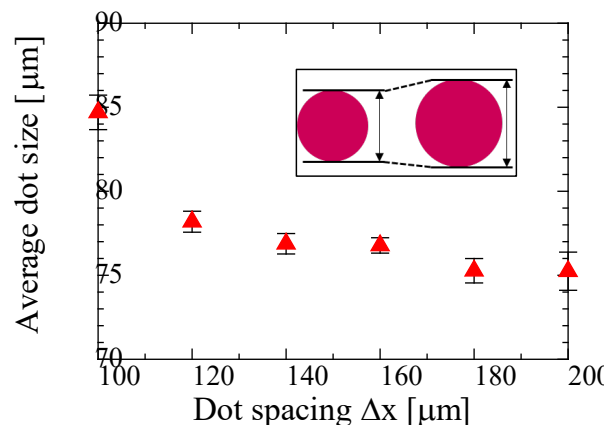


Fig. 15 Dependence of average dot size that is formed by an OV-LIFT on dot spacing, Δx .

次に、それぞれのドット間隔におけるインクドット列の位置ずれを4-1節と同様の手法で求めた。その結果をFig. 16に示す。ガルバノスキャナ走査の原点でレシーバーにレーザー光による加工痕を付け、そこから走査方向にそれぞれのドット間隔条件で等間隔に並べた点をTargetとし、Fig. 16中の挿入図のようにTargetとインクドットの重心位置間の距離をドット位置ずれとして使用した。また、図中のエラーバーは使用した16個のドットの位置ずれの標準誤差を示す。Fig. 16より、ドット位置ずれはそれぞれのドット間隔条件で6~8 μm 、位置ずれの標準誤差は1 μm 程度であり、ドット間隔には依存していないことがわかった。

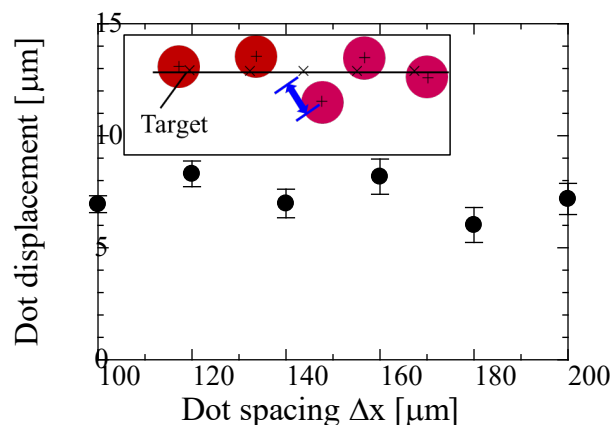


Fig. 16 Dependence of dot displacement that is formed by an OV-LIFT on dot spacing, Δx .

Fig. 14のように、ビームスポット径と同等の80 μm までドット間隔を狭めようとする、離散的なドット列ではなくライン状になる理由として、以下が考えられる。Fig. 17は、OV-LIFTでのレーザー光照射箇所を高倍率で観察した結果である。図中の時間はレーザー光を照射してからの経過時間を示している。ドナー膜にレーザー光を照射すると、Fig. 17中の赤枠に示すように、照射した箇所はジェット生成によりインクが減少した状態となっている。高粘度のインクであるため、レーザー光の周期よりも短い時間で周囲から流入して膜の状態が元に戻ることはない。ドット間隔をビームスポット径と同程度に狭くした場合、ドナーが減少した領域に重なるように次のレーザー光照射がなされるため、ドット間隔が広い場合のような安定したジェットが発生せず、ライン状の転写となると考えられる。したがって孤立したドットパターンをレシーバーに転写する際は、ビームスポット径よりも間隔を広げてレーザー光を照射する必要がある。また、照射間隔をビームスポット径よりも短くして形成したライン状のパターンは、ラインのエッジが乱れているため、均一な幅のラインをパターンニングする場合は、別の手法を取る必要がある。一例として、インクドット列を、ドット間を埋めるように位置をずらしながら複数回の走査で重ねていき、ラインとして形成することが考えられる。

また、ラインにならない領域でドット間隔を狭くしていくと、平均ドットサイズが大きくなっていくが、特にドット間隔を最も狭くした80 μm の場合では、ドナー膜の状態からドット間隔が十分広い場合と比べてより広い領域のインクを巻き込んで吐出しているように観察できる。まだ仮説の段階であるので、今後より詳細な観察、評価が必要である。

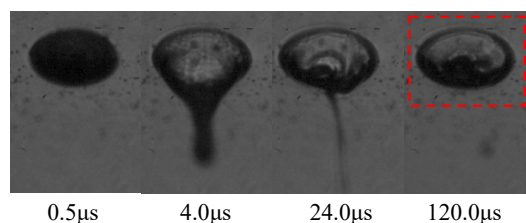


Fig. 17 Time-lapse of the formation of the machined mark by an OV-LIFT.

4-4 OV-LIFTパターンニングにおける高粘度インクドット列転写の高速化と課題

高速、高生産化を目的として、レーザーの繰り返し周波数を500 Hzから10 kHzに上げてパターンニングを実施した。ドナーのインク膜はこれまでと同条件で、ビームスポット径80 μm 、ガルバノスキャナの走査速度を2000 mm/secとして200 μm 間隔でレーザー光を照射する条件とし、GAPは0.2 mmとした。その結果、Fig. 18のようなインクドット列が得られた。平均ドット径は80 μm 、ドット位置ばらつきは9 μm で500 Hzの場合とほぼ同等だが、ドットが真円形状ではなくなっている。

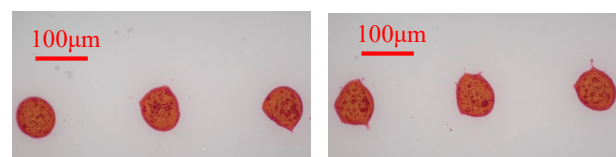


Fig. 18 Snapshot of ink dots by OV-LIFT at laser repetition rate of 10 kHz. (Pulse energy: 19.2 μJ)

今回の高速パターンニング条件で、高速度カメラでレーザー光照射時の挙動の観察を実施した。その結果をFig. 19に示す。それぞれの照射位置において、乱れ気味ではあるがジェットは形成されている。しかし、観測できた3か所で、ジェットの向きが走査と逆方向に大きく傾いていることがわかる。

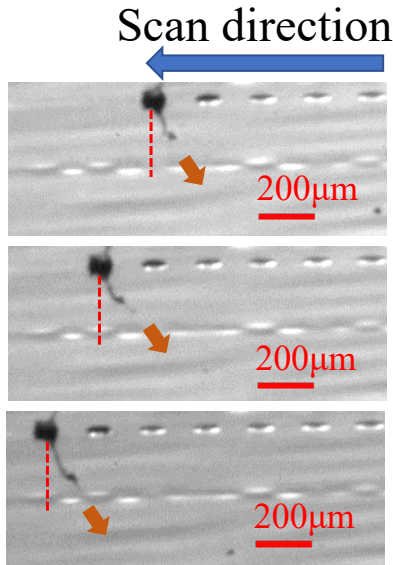


Fig. 19 Time-lapse of the jet formation by an OV-LIFT at laser repetition rate of 10 kHz. (Pulse energy:19.2 μJ)

ジェットが大きく傾いた状態でレシーバーに転写されたことが、ドット形状の500 Hzと10 kHzのパターニング時の差異になっていると考えられる。このジェットの傾きの原因に関しては、Fig. 12で示したような、光渦の強度分布の影響も挙げられるが、今回のような高速のパターニングでは、参考文献32), 33)に示されているような、表面張力波 (Capillary Waves) の影響が大きいと考えられる。表面張力波は、Fig. 20に示すように、レーザー照射でドナー膜の表面に波が発生する現象である。

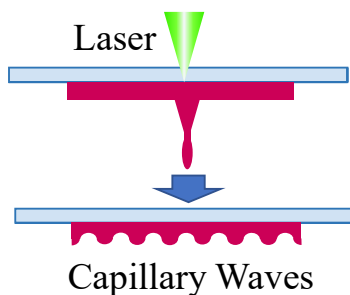


Fig. 20 Schematic illustration of capillary waves.

表面張力波が伝わる速度 U_G は、以下の式(4)で表される^{32,33)}。ここで、 γ はインクの表面張力、 ρ はインクの密度、 λ は表面張力波の波長であり、ブリスターの大きさから見積もることができる。

$$U_G = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{2\pi\gamma}{\rho\lambda}} \quad (4)$$

Table 2 Physical properties of ink and velocity of capillary waves.

γ [mN/m]	ρ [g/cm ³]	$\lambda \sim 4R_0$ [μ]	U_G [m/s]
29.3	1.12	120-160	1.5-1.8

表面張力波の波長 λ は、レーザー照射時のブリスター半径 R_0 から推定でき、 $4R_0$ と見なすことができる^{32,33)}。Table 2より、表面張力波の速度 U_G はおよそ1.5~1.8 m/secとなる。繰り返し周波数 f が10 kHzの場合、最初の照射で生じた表面張力波が次の照射位置まで進む距離は U_G/f から150~180 μm程であり、転写したドット間隔である200 μmと近い値である。したがって、前のジェットで発生した表面張力波によって次のジェットが影響を受け、Fig. 19のようなジェットの傾きが発生していた可能性は高いと考えられる。

上記のように、表面張力波によるジェットの傾きを抑えることが高速パターニング時に重要と考えられる。その場合、ドット間隔を D とし、最初の照射で生じた表面張力波が次の照射位置まで進む距離を U_G/f として、以下の式(5)の条件を満たせばよい。

$$\frac{U_G}{f} \ll D \quad (5)$$

上式を満たすには、ファイバーレーザー光源等、より高い繰り返し周波数 f で発振可能なレーザー光源を用いることが考えられる。ただし、高繰り返し周波数の場合、必要な D を確保するために走査速度も上げなくてはならず、より高速なガルバノスキャナや音響光学偏向素子等の別の走査手段を用意する必要がある。

5. 成果と今後の展開

OV-LIFTによる二次元描画装置を製作し、形成したパターンのドットサイズの安定性や位置精度を評価した。その結果、従来のインクジェット技術では吐出できない高粘度の約4 Pa・sのUV硬化インクを使用し、従来のLIFTよりも広いGAP条件である0.2 mmで、平均ドット径77 μm 、ドット径ばらつき0.5 μm 、ドット位置ばらつき8.5 μm のパターニングに成功した。より広いGAPでパターンの位置精度やサテライトを減少させるには、光渦の強度分布を軸対称になるように厳密に調整することや、インク物性（オーネゾルゲ数）を調整することが挙げられる。パターニングを高密度化する場合、ドット間隔をビームスポット径と同じ程度に狭めようとする、ドナーが減少した箇所に再度レーザー光が照射されるため、ドット間隔が広い場合のような安定したジェットが発生せず、ライン状の転写となる。ドット列の形成には、ビームスポット径程度にドット間隔を広げる必要がある。高速でのパターニングのため、高繰り返し周波数でOV-LIFTを用いる際には、レーザー光照射で生じる表面張力波の影響を考慮する必要があると考えられる。

本技術により、インクジェット技術を合わせて、低粘度から高粘度までの広範囲のインクをカバーするオンデマンド印刷技術が獲得できることになり、より幅広い事業領域における顧客価値実現への貢献が期待される。本技術は銀等のナノ粒子を含む金属ナノインクが使用可能であり、正確に微細なパターニングが行えることから、フレキシブル回路やセンサーを印刷するプリンテッドエレクトロニクス³⁴⁾や、金属ナノ粒子を用いたバイオセンサー等を印刷する次世代フォトニクス³⁵⁾へ適用できる可能性がある。

謝辞

本技術開発の一部は、JST, CREST, JPMJCR1903の支援を受けたものです。

参考文献

- 1) M. Hutchings, G.D. Martin: Inkjet Technology for Digital Fabrication, John Wiley & Sons, Ltd., New York (2013).
- 2) Ricoh Company Ltd.: 産業用インクジェット, MH5220, <https://industry.ricoh.com/inkjet/components/mh/5220> (accessed 2022-10-12).
- 3) S.E. Burns et al.: Inkjet printing of polymer thin-film transistor circuits, *MRS Bulletin*. Vol. 28, No. 11, pp. 829-834 (2003).
- 4) H. Onuki, Y. Oi, Y. Tagawa: Microjet generator for highly viscous fluids, *Physical Review Applied*, Vol. 9, No. 1, 014035 (2018).
- 5) P. Serra, A. Piqué: Laser-Induced Forward Transfer: Fundamentals and Applications, *Adv. Mater. Technol.*, Vol. 4, No. 1, 1800099 (2019).
- 6) J. Malda et al.: 25th Anniversary Article: Engineering Hydrogels for Biofabrication, *Adv. Mater.*, Vol. 25, No. 36, pp. 5011-5028 (2013).
- 7) D. Munoz-Martin et al.: Laser-induced forward transfer of high-viscosity silver pastes, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 366, pp. 389-396 (2016).
- 8) J. Shaw Stewart et al.: Red-green-blue polymer light-emitting diode pixels printed by optimized laser-induced forward transfer, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 100, No. 20, pp. 1-4 (2012).
- 9) Z. Zhang et al.: Time-Resolved Imaging Study of Jetting Dynamics during Laser Printing of Viscoelastic Alginate Solutions, *Langmuir*, Vol. 31, No. 23, pp. 6447-6456 (2015).
- 10) X. Wang et al.: Laser-induced forward transfer of graphene oxide, *Appl. Phys. A*, Vol. 127, 207 (2021).

- 11) S. M. Pozov et al.: Indium Tin Oxide-Free Inverted Organic Photovoltaics Using Laser-Induced Forward Transfer Silver Nanoparticle Embedded Metal Grids, *ACS Appl. Electron. Mater.*, Vol. 4, No. 6, pp. 2689-2698 (2022).
- 12) Y. Shan, X. Zhang, G. Chen, K. Li: Laser induced forward transfer of high viscosity silver paste on double groove structure, *Optics & Laser Technology*, Vol. 148, 107795 (2022).
- 13) M. Komlenok et al.: Field Electron Emission from Crumpled CVD Graphene Patterns Printed via Laser-Induced Forward Transfer, *Nanomaterials*, Vol. 12, No. 11, 1934 (2022).
- 14) G. Luo et al.: Elucidating ejection regimes of metal microdroplets in voxel-based laser-induced forward transfer, *Additive Manufacturing*, Vol. 55, 102814 (2022).
- 15) Q. Zhan: Cylindrical vector beams: From mathematical concepts to applications, *Opt. InfoBase Conf. Pap.*, Vol. 1, No. 1, pp.1-57 (2009).
- 16) 尾松孝茂: トポロジカル光波とその広がる可能性, *光学*, 42巻, 12号 (2013).
- 17) K. Sueda, G. Miyaji, N. Miyanaga, M. Nakatsuka: Laguerre-Gaussian beam generated with a multilevel spiral phase plate for high intensity laser pulses, *Opt. Express*, Vol. 12, No. 15, pp. 3548-3553 (2004).
- 18) O.V Grigore, A. Craciun: Method for exploring the topological charge and shape of an optical vortex generated by a spiral phase plate, *Optics & Laser Technology*, Vol. 141 (2021).
- 19) G. Lazarev et al.: LCOS spatial light modulators: Trends and applications, p. 130, Wiley-VCH (2012).
- 20) T. Omatsu et al.: Metal microneedle fabrication using twisted light with spin, *Opt. Express*, Vol. 18, No. 17, 17967 (2010).
- 21) K. Toyoda et al.: Using optical vortex to control the chirality of twisted metal nanostructures, *Nano Lett.*, Vol. 12, pp. 3645-3649 (2012).
- 22) K. Toyoda et al.: Transfer of light helicity to nanostructures, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 110, No. 14, (2013).
- 23) F. Takahashi et al.: Picosecond optical vortex pulse illumination forms a monocrystalline silicon needle, *Sci. Rep.*, Vol. 6, No. 1, pp. 1-10 (2016).
- 24) F. Takahashi et al.: Optical vortex pulse illumination to create chiral monocrystalline silicon nanostructures, *Phys. Status Solidi A*, Vol. 213, No. 4, pp. 1063-1068 (2016).
- 25) T. Omatsu et al.: Laser-induced forward-transfer with light possessing orbital angular momentum, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Vol. 52, 100535 (2022).
- 26) R. Nakamura et al.: Optical vortex-induced forward mass transfer: manifestation of helical trajectory of optical vortex, *Opt. Express*, Vol. 27, No. 26, pp. 38019-38027 (2019).
- 27) 岩田宗朗ほか: 光渦レーザーによる高粘性インクプリンティング方式の開発, 2019年度画像関連学会連合会 第6回 秋季大会 予稿集, pp. 198-200, 日本画像学会 (2019).
- 28) M. Iwata et al.: Micro-patterning based on optical vortex laser induced forward transfer, *Proceedings of the 68th JSAP Spring Meeting*, 16p-Z09-12 (2021).
- 29) D. Barada et al.: Constructive spin-orbital angular momentum coupling can twist materials to create spiral structures in optical vortex illumination, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 108, No. 5, 051108 (2016).
- 30) H. Kawaguchi, K. Umesato, K. Miyamoto, T. Omatsu: Fractional optical vortex creates deflected 'Spin-Jet,' *Proceedings of the 81st JSAP Autumn Meeting*, 10a-Z16-6 (2020).
- 31) D. Jang, D. Kim, J. Moon: Influence of fluid physical properties on ink-jet printability, *Langmuir*, Vol. 25, No. 5, pp. 2629-2635 (2009).
- 32) C. F. Brasz, J. H. Yang, C. B. Arnold: Tilting of adjacent laser-induced liquid jets, *Microfluidics and nanofluidics*, Vol. 18, pp. 185-197 (2015).

- 33) A. Piqué, P. Serra: Laser Printing of Functional Materials: 3D Microfabrication, Electronics and Biomedicine, p. 128, Wiley-VCH (2018).
- 34) N. Ibrahim, J. O. Akindoyo, M. Mariatti: Recent development in silver-based ink for flexible electronics, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, Vol. 7, No. 1, 100395 (2022).
- 35) H. Kawaguchi et al.: Generation of hexagonal close-packed ring-shaped structures using an optical vortex, *Nanophotonics*, Vol. 11, No. 4, pp. 855-864 (2021).