

# 濡れ性の異なる基板上での液滴挙動の数値解析

両角仁夫\*, 松岡 晃

高知工科大学 工学部

〒 782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口 185

E-mail: \* morozumi.yoshio@kochi-tech.ac.jp

**要約:** 本研究では格子ボルツマン法を用いて基板上における液滴の二相流解析を行い、濡れ性の違いが基板上における液滴挙動に及ぼす影響を検討した。解析において、親液領域および疎液領域における濡れ性の違いは基板上における接触角を付着力の関数として評価することにより与えた。数値解析結果より、親液領域と疎液領域が存在する基板上において、疎液領域の接触角が十分に大きい場合には疎液領域から親液領域への液滴の移動が生じ、液滴の位置選択的な配置が可能であることが確認された。さらに、親液領域と疎液領域をストライプ上にパターンニングした基板上での液滴挙動を数値解析した結果、親液領域での液滴の拡がりや疎液領域での拡がりの抑制が見られ、疎液領域での液滴分裂までには至らない結果が示された。

## 1. 緒言

インクジェット技術とはピコリットルオーダーで均一なサイズの液滴を吐出するものであり、プリンタなどに広く普及している。近年、電子デバイスや光学デバイスなどの次世代製造法として、インクジェット成膜法が注目されている<sup>1,2)</sup>。その理由として、インクジェット成膜法においては特定の位置に必要な量の微小液滴を塗布して薄膜を形成することができるという特徴があるため、既存の電子デバイス製造法に比べて省資源・省エネルギー型プロセスとなる可能性を持っていることが挙げられる。

インクジェット成膜法を次世代製造プロセスとして実用化するための技術的課題として、液滴の位置決め精度が挙げられる。一般に、インクジェットノズルから吐出された液滴が基板へ着弾した時の液滴径と位置決め精度は数十  $\mu\text{m}$  であるため、 $10\mu\text{m}$  以下の精度で薄膜を形成することが困難である<sup>3)</sup>。この問題を解決するため、薄膜パターン形状を反映させるように基板上に濡れ性のコントラストを設ける方法が提案されている<sup>4,5)</sup>。すなわち、基板上に予め親液領域と疎液領域をパターンニングしておき、インクジェットノズルから吐出された液滴が基板上で自発的に親液領域へと移動することにより、高精度で薄膜をパターンニングするものである。しかしながら、基板の濡れ性の違いにより液滴がどのような挙動をするのかに関する理論的な考

察は十分にされていないのが現状である。

そこで本研究では、親液領域と疎液領域にパターンニングした基板上における液滴の二相流解析を行い、濡れ性の違いによる液滴挙動について検討した。

## 2. 数値解析

### 2.1 解析モデル

Fig.1 に解析対象を示す。本解析は2次元直角座標系を適用し、液滴内部の液相領域と周囲の気相領域を解析領域とした。液相と気相の二相流解析をするため、本研究では格子ボルツマン法を適用した。

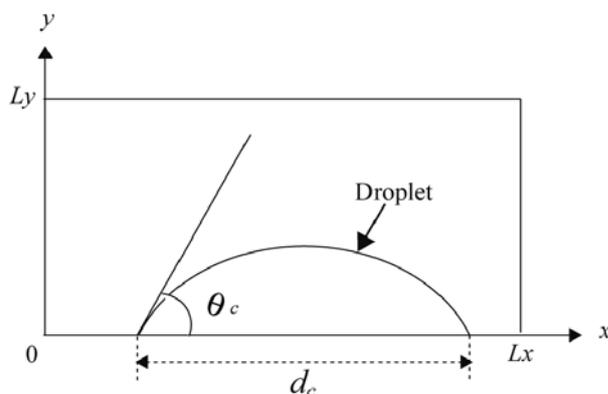


Fig. 1 Computational domain

格子ボルツマン法とは、流体を仮想的な粒子の集合体と仮定し、粒子の移動と衝突過程を計算することにより巨視的スケールにおける流体の運動を求める手法である<sup>6)</sup>。この格子ボルツマン法は、粒子間相互作用力を適切に与えることにより二相界面を容易に取り扱うことが可能であるといった利点を持っていることから、二相流解析を行うのにするのに適している。これまでに格子ボルツマン法の二相流モデルがいくつか提案されている<sup>7,8)</sup>が、本研究では密度比が大きい場合の二相流解析を行うことが可能である Lee and Lin<sup>9)</sup>が提案したモデルを用いて解析を行った。式(1)および(2)に本モデルで用いる粒子分布関数の時間発展方程式を示す。

$$\frac{Df_\alpha}{Dt} = \frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + e_{\alpha i} \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_i} = -\frac{1}{\lambda} (f_\alpha - f_\alpha^{eq}) + \frac{(e_{\alpha i} - u_i) F_i}{\rho c_s^2} f_\alpha^{eq} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{Dg_\alpha}{Dt} &= \frac{Df_\alpha}{Dt} + \frac{1}{c_s^2} \frac{Dp}{Dt} \Gamma(0) - \frac{D\rho}{Dt} \Gamma(0) \\ &= -\frac{1}{\lambda} (g_\alpha - g_\alpha^{eq}) \\ &\quad + \frac{(e_{\alpha i} - u_i) \partial_i (\rho c_s^2 - p)}{c_s^2} (\Gamma_\alpha(\bar{u}) - \Gamma_\alpha(0)) \\ &\quad + \frac{(e_{\alpha i} - u_i) [\kappa \partial_i (\partial_k \rho \partial_k \rho) - \kappa \partial_j (\partial_i \rho \partial_j \rho)]}{c_s^2} \Gamma_\alpha(\bar{u}) \end{aligned} \quad (2)$$

ここで  $f_\alpha$ ,  $g_\alpha$  は粒子の分布関数、 $\tau$  は緩和時間、 $\rho$  は密度、 $F_i$  は分子間力、 $u_i$  は速度、 $e_{\alpha i}$  は粒子の速度ベクトル、 $c_s$  は音速、比例定数  $\kappa$  は表面張力  $\sigma$  と界面幅により与えられるパラメータ、 $f_\alpha^{eq}$ ,  $g_\alpha^{eq}$  は平衡分布関数であり、式(3)および(4)で与えられる。

$$f_\alpha^{eq} = t_\alpha \rho \left[ 1 + \frac{e_{\alpha i} u_i}{c_s^2} + \frac{(e_{\alpha i} e_{\alpha j} - c_s^2 \delta_{ij}) u_i u_j}{2c_s^4} \right] \quad (3)$$

$$g_\alpha^{eq} = t_\alpha \left[ \frac{p}{c_s^2} + \rho \left( \frac{e_{\alpha i} u_i}{c_s^2} \right) + \frac{(e_{\alpha i} e_{\alpha j} - c_s^2 \delta_{ij}) u_i u_j}{2c_s^4} \right] \quad (4)$$

式(2)における  $\Gamma_\alpha$  は任意の関数であり、式(5)より与える。

$$\Gamma_\alpha(\bar{u}) = t_\alpha \left[ 1 + \frac{e_{\alpha i} u_i}{c_s^2} + \frac{(e_{\alpha i} e_{\alpha j} - c_s^2 \delta_{ij}) u_i u_j}{2c_s^4} \right] \quad (5)$$

$t_\alpha$  は重み係数である。さらに、解析においては気相と液相との間の相互作用力を与えるため、次式に示すポテンシャルを導入する。

$$\varphi = 4\beta(\rho - \rho_l)(\rho - \rho_h)(\rho - \rho_m) - \kappa \frac{\partial^2 \rho}{\partial x_k \partial x_k} \quad (6)$$

本研究では粒子速度モデルとして D2Q9 モデルを用い、粒子の速度方向を規定する。

式(1)、(2)を解くことにより得られる粒子分布関数  $f_\alpha$  および  $g_\alpha$  から、流体運動の巨視的変数である密度、速度および圧力を式(7)–(9)より算出する。

$$\rho = \sum_\alpha \tilde{f}_\alpha \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \rho u_i &= \sum_\alpha \tilde{e}_{\alpha i} \tilde{g}_\alpha \\ &\quad + \frac{\delta t}{2} \kappa \left[ \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \frac{\partial \rho}{\partial x_k} \frac{\partial \rho}{\partial x_k} \right) - \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{\partial \rho}{\partial x_i} \frac{\partial \rho}{\partial x_j} \right) \right] \end{aligned} \quad (8)$$

$$p = \sum_\alpha \tilde{g}_\alpha + \frac{\delta t}{2} u_i \frac{\partial \rho c_s^2}{\partial x_i} \quad (9)$$

境界条件として、 $x = 0$  および  $L_x$  において周期境界条件、 $y = L_y$  において対称条件を与える。また  $y = 0$  では no-slip 条件とし、基板の濡れ性を考慮するため、式(10)に示す付着力を与えた<sup>10)</sup>。

$$F_{ad}(x_\alpha) = -\tau E(x_\alpha) \sum_\alpha W_\alpha s(x_\alpha + e_{\alpha i}) e_{\alpha i} \quad (10)$$

ここで  $E$  は相互作用ポテンシャル、 $W_\alpha$  は相互作用力であり、次式に示すパラメータ  $W_e$  の関数で与えられる。

$$W_\alpha = \begin{cases} 4W_e & \dots & |e_\alpha| = \sqrt{2} \\ W_e & \dots & |e_\alpha| = 1 \\ 0 & \dots & |e_\alpha| = 0 \end{cases} \quad (11)$$

解析では濡れ性が均一な基板の場合と基板上に疎液面と親液面をパターンニングした場合における液滴の挙動について検討を行う。解析条件として、初期濡れ径を  $d_c = 100$ 、密度の高い液相および気相の密度をそれぞれ  $\rho_h = 1.5$ ,  $\rho_l = 0.1$  とする。気相と液相の粘度比は  $\mu_h/\mu_l = 30$  とし、表面張力は  $\sigma = 0.01$  とする。基板の濡れ性に関しては、相互作用力パラメータ  $W_e$  を変化させることにより、疎液領域ならびに親液領域における接触角  $\theta_{c, \text{pho}}$  および  $\theta_{c, \text{phi}}$  を設定した。

### 3. 結果および考察

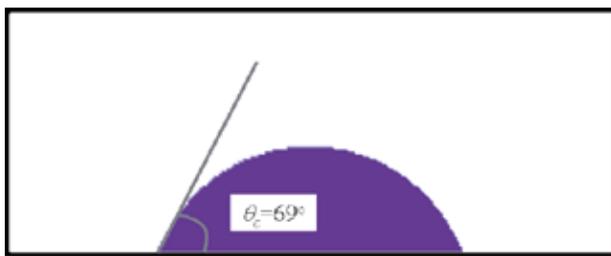
#### 3.1 相互作用力パラメータと接触角の関係

基板上における液滴の濡れ性を相互作用力パラメータにより与えるため、まず、均一な濡れ性の基板上に液滴が置かれている系に対して解析を行い、定常に達したときの接触角  $\theta_c$  を求め、相互作用力パラメータと接触角の関係を求めた。ここで接触角は定常に達した時の液滴の濡れ径  $d_c$  と高さ  $h$  から式(5)を用いて算出した。

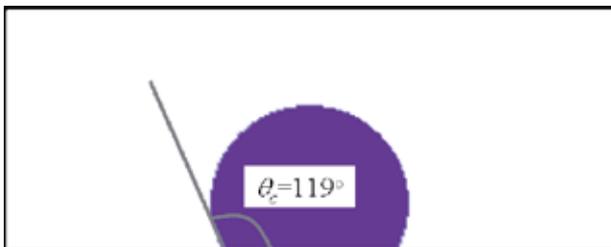
$$\theta_c = \arcsin \left( \frac{d_c h}{\left( \frac{d_c}{2} \right)^2 + h^2} \right) \quad (5)$$

Fig. 2 に  $W_e = -0.01$  および  $0.01$  に対して定常に達した時の液滴形状を示す。 $W_e$  を大きくすると基板との相互作用力が大きくなるため液滴の接触角が大きくなり、得られた接触角の値は  $W_e = -0.01$  および  $0.01$  に対してそれぞれ  $69^\circ$  と  $119^\circ$  であった。

Fig. 3 に  $\theta_c$  と  $W_e$  の関係を示す。これより相互作用力パラメータと接触角は比例関係にあることがわかり、 $W_e$  の値により任意の接触角を与えることが可能であることがわかる。本解析では、相互作用力パラメータを  $-0.03 < W_e < 0.02$  の範囲で与えることにより、接触角を  $15^\circ < \theta_c < 130^\circ$  の範囲で与えることが可能であることが示された。



(a)  $W_e = -0.01$



(b)  $W_e = 0.01$

Fig. 2 Effect of interaction strength parameter on the droplet shape

#### 3.2 パターン基板上での液滴挙動

次に、親液領域と疎液領域にパターンニングした基板上での液滴挙動の数値解析を行った。まず、Fig. 4 に示すように、基板を中心で二分し、左側を疎液領域、右側を親液面とした場合について解析を行った。解析領域は、 $L_x = 350$ 、 $L_y = 70$  とした。また濡れ性に関しては、親液領域での接触角を  $\theta_{c,phi} = 20^\circ$  とし、疎液領域での接触角を  $\theta_{c,pho} = 35$  および  $126^\circ$  と変化させ、液滴挙動に対する疎液領域での接触角の影響を調査した。

Fig. 5 に疎液領域における接触角を変化させた場合の各ステップにおける液滴形状と速度分布の解析結果を示す。 $\theta_{c,pho} = 126^\circ$  の場合、40000 ステップにおいて液滴はすべて親液領域に移動している。これに対し、 $\theta_{c,pho} = 35^\circ$  の場合、液滴は親液領域の方向に移動しているものの、疎液領域にも液滴の一部が存在しており、液滴は完全に親液領域に移動できずほぼ静止する結果となった。この理由として、液滴は濡れ性の異なる基板にある場合、系のエネルギーを小さくするために基板の表面エネルギーが大きい方向へ移動すると考えられる。そのため、疎液領域での接触角が十分に大きい場合、疎液領域の

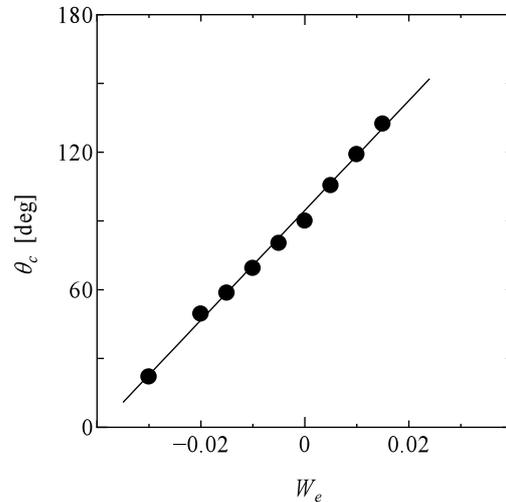


Fig. 3 Relationship between the contact angle and the interaction strength parameter

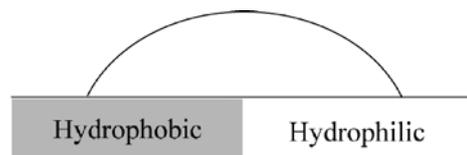


Fig. 4 Computational domain for a heterogeneous substrate

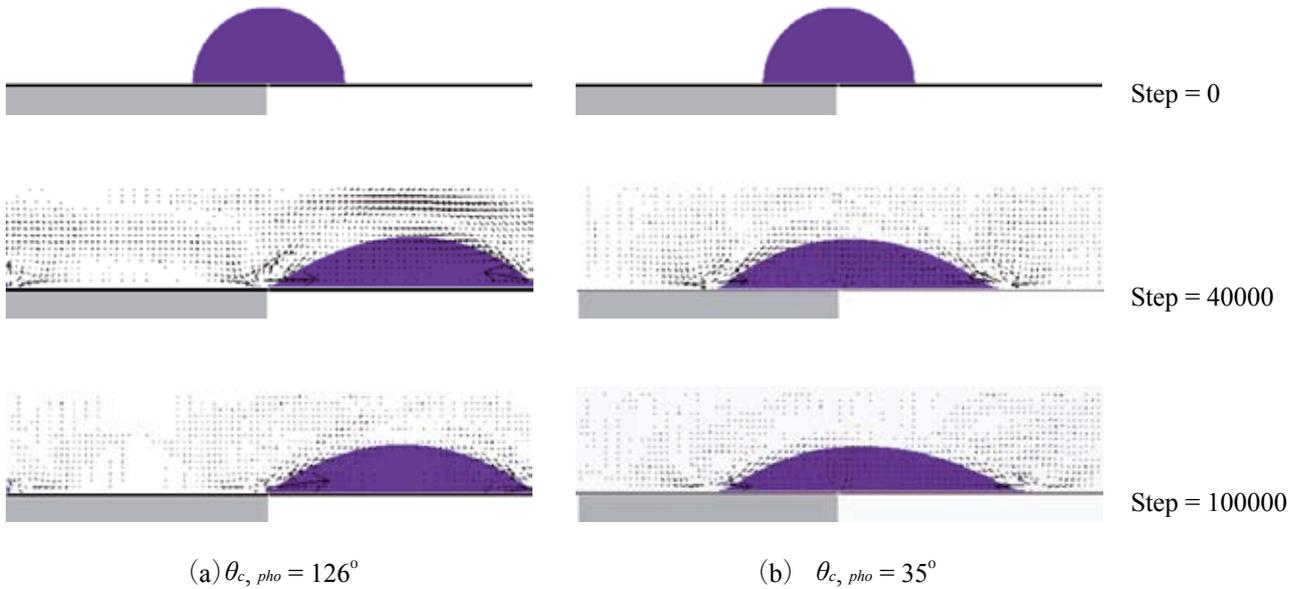


Fig. 5 Droplet behavior on patterned substrates ( $\theta_{c,phi} = 20^\circ$ )

表面エネルギーが十分に小さいため液滴は移動したと考えられる。これに対し疎液領域での接触角が小さい場合、疎液領域での表面エネルギーが大きいため、液滴を移動させるための駆動力が弱く、液滴の移動が抑制されたと考えられる。これらのことから、疎液領域での接触角を十分に大きくすることにより、基板上に着弾した液滴の位置選択的な配置が可能であることが示唆される。

次に、Fig. 6 に示すような疎液領域と親液領域を線幅が等しいストライプ状にパターンニングした基板上における液滴挙動の数値解析を行った。解析領域は  $L_x = 250$ 、 $L_y = 100$  とし、初期液滴濡れ径  $d_c = 100$ 、疎液領域と親液領域の線幅はともに  $0.2d_c$  とした。また、親液領域での接触角を  $\theta_{c,phi} = 20^\circ$  とし、疎液領域の接触角は  $\theta_{c,pho} = 20$  または  $126^\circ$  とした。

Fig. 7 にストライプ状にパターンニングした基板上での液滴形状と速度分布の解析結果を示す。接触線が親液領域に接している場合、親液領域では付着力が大きいため液滴は広がるが、疎液領域では付着力が小さいために液滴の広がりが抑えられる。そのため、液滴の分裂には至らない結果となった。本解析は2次元モデルを用いて行ったが、2次元モデルでは奥行き方向への液滴の広がりを考慮することができないため、液滴の移動方向が制限される。その結果、親液領域に沿って液滴の分裂が起きなかったと考えられる。

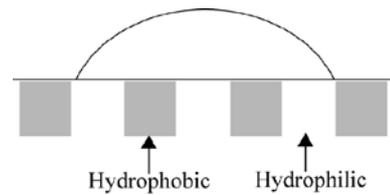


Fig. 6 Physical problem for a stripe-patterned substrate

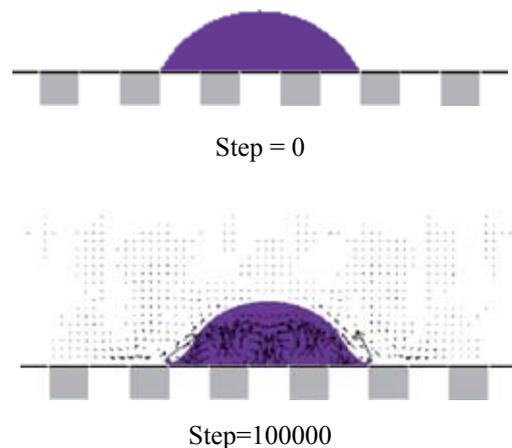


Fig. 7 Droplet behavior on a stripe-patterned substrate ( $\theta_{c,phi} = 20^\circ$ ,  $\theta_{c,pho} = 126^\circ$ )

## 4. 結言

本研究では、親液領域と疎液領域にパターンニングした基板上における液滴に対して格子ボルツマン法による二相流解析を行い、濡れ性の違いが液滴挙動に及ぼす影響について検討した。以下に本研究で得られた結論を示す。

疎液領域と親液領域に二分された基板の中心に液滴が存在する場合、疎液領域の接触角が十分に大きい場合、液滴は疎液領域から親液領域への液滴の移動が生じた。しかし、疎液領域の接触角が小さい場合、疎液領域での表面エネルギーが小さいため、液滴を移動させるための駆動力が小さく、液滴は親液領域に完全には移動しない結果となった。これより、疎液領域の接触角を十分に大きくすることにより、液滴の位置選択的配置が可能であることが示された。

親液領域と疎液領域をストライプ状にパターンニングした基板上での液滴挙動を検討した。親液領域に沿って液滴が分裂する挙動が得られることを予想していたものの、本解析では親液領域では付着力が大きいため液滴は広がるが、疎液領域では付着力が小さいために液滴の拡がりや抑えられる結果となり、液滴の分裂には至らなかった。今後、3次元解析を行い、基板の奥行き方向への液滴の広がりを考慮することにより、ストライプ状パターンニング基板での液滴分裂挙動に対する濡れ性の影響を検討することが必要であると考えられる。さらに、熱移動と蒸発を考慮した解析モデルの構築を行い、成膜過程における移動現象について明らかにすることが望まれる。

## 謝辞

本研究は平成20年度私学振興事業団特別補助(地域研究支援)による「知能化システム構築のための高機能材料の利用および加工技術に関する研究」の一環として行われた。ここに謝意を表す。

## 文献

- 1) 森井克行、下田達也、“インクジェット成膜－微小液滴の挙動－”表面科学、vol.24、no.2、pp.90-97、2003。
- 2) 酒井真理、“インクジェット法による回路基板製造技術”、電子情報通信学会誌、vol.90、no.7、pp.544-548、2007。
- 3) T. Shimoda, K. Morii, S. Seki and H. Kiguchi, “Inkjet printing of light-emitting polymer displays” MRS Bull., vol.28, no.11, pp.821-823, 2003.
- 4) Site-selective coating of polymer thin film prepared by the ink-jet method on the patterned fluoroalkylsilane monolayer substrate”, Chem. Lett., vol.34, no.7, pp.916-917, 2005.
- 5) 森田正道、安武重和、石塚博孝、深井潤、高原淳、“インクジェット法によるフルオロアルキルシラン単分子膜パターン基板への位置選択的な高分子薄膜の形成”、表面科学、vol.27、no.2、pp.108-115、2006。
- 6) Y. H. Qian, S. Succi and S. A. Orszag, “Recent advances in lattice Boltzmann computing”, Ann. Rev. Comput. Phys. III, World Scientific Inc., 1995.
- 7) X. Shan, H. Chen, “Lattice Boltzmann model for simulating flows with multiple phases and components”, Phys. Rev. E, vol.47, no.3, pp.1815-1820, 1993.
- 8) M. R. Swift, W. R. Osborn and J. M. Yeomans, “Lattice Boltzmann simulation of nonideal fluids”, Phys. Rev. E, vol.75, no.5, pp.830-834, 1995.
- 9) T. Lee and C-L. Lin, “A stable discretization of the lattice Boltzmann equation for simulation of incompressible two-phase flows at high density ratio”, J. Comput. Phys., vol. 206, pp.16-47, 2005.
- 10) N.S.Martys and H. Chen, “Simulation of multicomponent fluids in complex three-dimensional geometries by the lattice Boltzmann method”, Phys. Rev. E, vol.53, pp.743-750, 1996.

# Lattice Boltzmann Simulation of a Droplet Behavior on a Patterned Substrate with Different Wettability

Yoshio Morozumi \*, Akira Matsuoka

Faculty of Engineering, Kochi University of Technology  
185 Miyanokuchi, Tosayamada, Kami city, Kochi 782-8502 JAPAN

E-mail: \* morozumi.yoshio@kochi-tech.ac.jp

**Abstract:** A two-dimensional lattice Boltzmann simulation of two phase flow in a droplet on a heterogeneous substrate is performed to investigate the effect of wettability of the substrate on the droplet spreading. In the simulation, the wettability of hydrophilic and hydrophobic region is evaluated using a function of adhesive force between the fluid and the substrate. In the case of the substrate which are equally divided into hydrophilic and hydrophobic region, the movement of droplet from the hydrophobic to the hydrophilic region when the contact angle in the hydrophobic region is sufficiently high, which indicates the possibility of site-selective positioning of droplets. In the case of a stripe-patterned substrate with hydrophilic and hydrophobic region, the calculated results show the spreading of the contact line on the hydrophilic region and the receding of the contact line on the hydrophobic region. However, the breakup of the droplet due the difference in wettability is not observed in the present simulation because of the limitation of two-dimensional fluid flow calculation.