

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 7 日現在

機関番号：26402

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22560751

研究課題名（和文）高分子溶液滴の蒸発・乾燥機構の解明および薄膜パターンニング手法の確立

研究課題名（英文）Evaporation and Drying of a polymer solute droplet and Patterning of Film formation

研究代表者

両角 仁夫 (MOROZUMI YOSHIO)

高知工科大学・工学部・准教授

研究者番号：60304747

研究成果の概要（和文）：

本研究では、濡れ性の均一な均質基板ならびに疎水面上にライン状親水面を有するパターンニング基板上で蒸発する液滴の流動、蒸発、微粒子輸送および堆積を考慮した数値解析を行い、液滴蒸発に伴う接触線挙動および微粒子薄膜形成を検討した。接触線挙動に関しては、均質基板およびパターンニング基板ともに本数値解析は実験結果と定性的に一致することが示された。一方、微粒子薄膜形成に関して本数値解析は接触線の後退に伴う微粒子堆積輸送を過大に見積もり、その結果、中央部が盛り上がった微粒子薄膜が形成される結果となった。

研究成果の概要（英文）：

In the present study, a numerical simulation of a drying droplet of fine particle suspensions on the substrates with homogeneous or line-shaped patterned wettabilities was performed to investigate the contact line motion of the droplet, particles transport and deposit on the substrate. The simulated contact line motion showed a qualitative agreement with experimental results. In contrast, as for the film formation of particles, the present numerical simulation overestimated the particles transport toward the droplet center caused by the contact line recession, resulting in the formation of the dot-like shaped deposit which is inconsistent with experimental results.

交付決定額

(金額単位：円)

|      | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|------|-----------|---------|-----------|
| 22年度 | 1,300,000 | 390,000 | 1,690,000 |
| 23年度 | 1,300,000 | 390,000 | 1,690,000 |
| 24年度 | 700,000   | 210,000 | 910,000   |
| 年度   |           |         |           |
| 年度   |           |         |           |
| 総計   | 3,300,000 | 990,000 | 4,290,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学

キーワード：液滴，乾燥，濡れ性，微粒子薄膜，パターンニング，数値解析

## 1. 研究開始当初の背景

インクジェット技術とは、ピコリットルオーダーの微小液滴を均一なサイズで吐出する技術であり、近年、インクジェット技術を電

子デバイスや光学デバイスなどの製造プロセスに応用する試みが行われている。このプロセスではノズルから吐出された機能性溶質液の微小液滴を基板に着滴させ、蒸発・乾

燥を経て機能性薄膜を形成させる。このとき、任意な形状かつ厚みが均一な薄膜をパターンニングさせることが課題である。任意な形状に薄膜をパターンニングさせる方法の一つに、基板に濡れ性の異なるコントラストを与え、親液性の領域にのみ薄膜をパターンニングさせる手法が提案されている。しかしながら、液滴の乾燥による薄膜形成は、溶液の物性、蒸発速度、液滴サイズ、基板のパターンニング形状など様々な因子が関係する。そのため、液滴の乾燥による薄膜形成における液滴内輸送現象(流動、熱・物質移動)に対するこれらの因子の影響を明らかにし、薄膜パターンニング形状の制御方法を確立することが望まれている。

## 2. 研究の目的

本研究では、機能性微粒子懸濁液滴を基板上で蒸発・乾燥させた時に得られる微粒子薄膜の形状を任意に制御するための支配的要因を解明することを目的とし、液滴蒸発・乾燥挙動および液滴内微粒子輸送・堆積挙動を検討する。

## 3. 研究の方法

本研究では、濡れ性の均一な基板および濡れ性にコントラストを与えたパターンニング基板における液滴蒸発・乾燥挙動を検討する。

### (1) 均質基板上での液滴蒸発・乾燥挙動

濡れ性の均一な均質基板上に着液させた純溶媒液滴および微粒子懸濁液滴の乾燥・微粒子堆積挙動を数値解析により検討した。

まず、均質基板上で蒸発する液滴内流動・蒸発の数値解析コードを構築した。本解析では、密度比の大きい気液二相流を取り扱うことが可能である二相流格子ボルツマン法を用いた。液滴蒸発に関しては、二相流格子ボルツマン法で用いられる2つの粒子速度分布関数のうち、気液二相の違いを表す粒子分布関数に対して、気液界面領域と周囲気相における粒子分布関数の差を用いてモデル化した。基板の濡れ性モデルに関しては、基板と液滴との間の付着力により評価するモデルと基板上における液滴の自由エネルギーに基づいた **Partial wetting boundary condition** を適用した。さらに、親水性基板上での液滴乾燥過程において生じる接触線の固定・後退の動的変化を与える動的接触角モデルを提案した。蒸発液滴内における微粒子の輸送は、重力、浮力、周囲流体の流動による慣性力と粘性力、粒子同士の分子間力を考慮した単一粒子に関する運動方程式により求めた。また、基板上への粒子の堆積は粒子と基板表面との付着力により考慮した。濡れ性が均一な基板上(静的接触角  $60^\circ$ )の単一液滴が蒸発する過程における微粒子挙動のシミュレーションを行った。

### (2) パターンニング基板上での液滴蒸発・乾燥挙動

撥水性均質基板(静的接触角  $110^\circ$ )にライン状の親水面を形成させたパターンニング基板上における液滴の蒸発・乾燥挙動を実験および数値解析により検討した。

実験では、まず、撥水剤を塗布した均質基板上にフォトマスクを介してUVオゾン洗浄による親水処理を行い、ライン状の親水面を形成させることにより、パターンニング基板を作成した。作成したパターンニング基板の親水ライン面に液滴中心が位置するように着液させ、乾燥開始から終了までの間における液滴形状の変化を側方に設置した CCD カメラにより撮影し、撮影した画像から接触角および濡れ径の経時変化を測定した。また、ポリスチレン微粒子懸濁液滴の乾燥に伴う微粒子堆積過程の観察を行った。

数値解析に関しては、均質基板上での液滴蒸発・乾燥の数値解析モデルを基に、基板と液滴との付着力または液滴の自由エネルギーを撥水面およびライン状親水面それぞれに対して与えることによりパターンニング基板をモデル化した。

## 4. 研究成果

### (1) 均質基板上での液滴蒸発・乾燥挙動

図1に基板の濡れ性に付着力モデルを用いた場合の液滴蒸発に伴う濡れ径( $d_c$ )および接触角( $\theta_c$ )の経時変化の解析結果を示す。図中において、 $\varepsilon_{ev}$ は蒸発速度係数であり、蒸発速度の違いを与えるパラメータである。 $\varepsilon_{ev} = 0.0001$ の場合、蒸発開始後、濡れ径一定のま

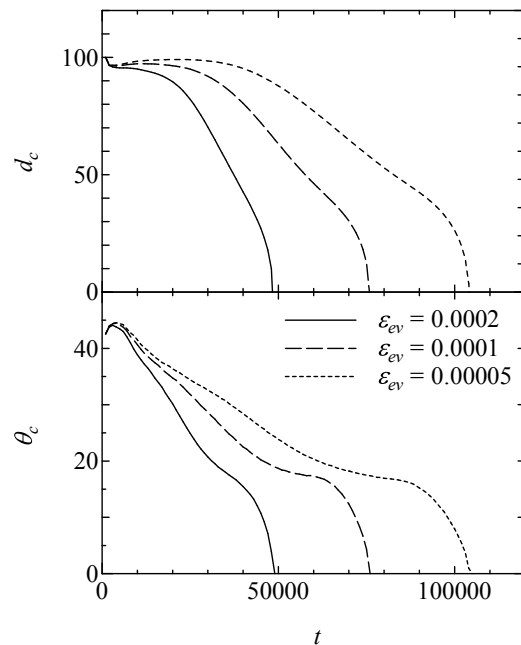


図1 付着力モデルを用いた場合の親水性均質基板上における液滴蒸発に伴う濡れ径および接触角の経時変化

ま接触角が減少し、 $t=20000$  付近より濡れ径の減少が開始する。このとき、接触角は引き続き減少する傾向を示すものの、 $t=50000$  付近において接触角がほぼ一定( $= 20^\circ$ )となる期間が見られる。その後、 $t=60000$  付近より、濡れ径および接触角ともに減少し、蒸発が完了する。このような蒸発挙動は $\varepsilon_{ev}$ の値によらず同様の傾向であり、接触角が一定となる期間における接触角の値に大きな違いは見られなかった。さらに、本解析で得られた蒸発挙動は高分子基板表面での水滴蒸発挙動の既往の実験結果と概ね一致する結果が得られた。

図 2 に基板の濡れ性に Partial wetting boundary condition を用いた場合の液滴蒸発に伴う濡れ径および接触角の経時変化の解析結果を示す。また、この結果は、液滴蒸発過程における接触線の固定・後退の動的変化を与える動的接触角モデルを用いており、所期の静的接触角を  $60^\circ$  とし、蒸発に伴う液滴体積の減少に伴い接触角が減少して後退接触角  $30^\circ$  となった時点で接触角が一定値を取るものとしている。液滴蒸発過程における濡れ径および接触角の変化といった接触線挙動に関しては、既往の実験結果と良好に一致する結果が得られた。さらに、液滴蒸発に伴って液滴内に生じる流動に関しては、接触線が固定されている段階において接触線に向かう流れが見られ、液滴蒸発に伴う液滴内流動を定性的に再現する結果が示された。しかしながら、液滴内流れに対する蒸発速度の影響は観察されなかった。これは、数値解析の支配方程式で与えられている液滴表面の表面張力項の精度に起因していると考えられるが、シミュレーションで用いているパラメータを最適化することで改善されることが示唆された。

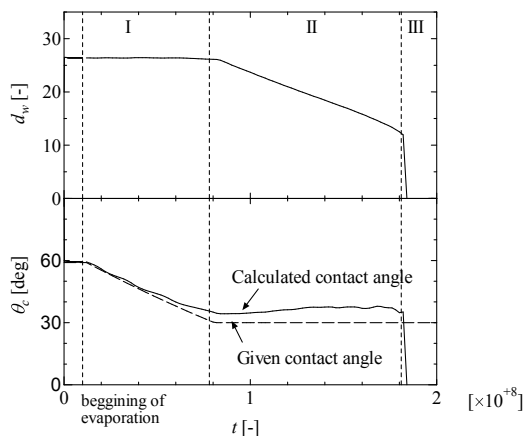


図 2 Partial wetting boundary condition と動的接触角モデルを用いた場合の親水性均質基板上における液滴蒸発に伴う濡れ径および接触角の経時変化

図3に親水性均質基板上(静的接触角 $60^\circ$ )での微粒子懸濁液滴の蒸発に伴う液滴内微粒子輸送挙動の解析結果を示す。液滴蒸発に伴う自由表面の後退に伴って微粒子が液滴中心へと輸送されて基板上に堆積する挙動が示された。本解析結果では蒸発開始から後退接触角に至るまで接触線は固定されており、この過程において液滴内では接触線に向かう流れが見られたが、接触線の流れに伴って微粒子が輸送される挙動は見られなかった。その結果、液滴乾燥後に得られた微粒子薄膜は、中心部が盛り上がったdot-like形状となった。既往の実験結果では、液滴円周部に微粒子がより多く堆積するring-like状の薄膜が得られることが知られている。本解析結果が既往の実験結果と異なった理由としては、数値解析で与えた蒸発速度が大きく、液滴の蒸発に伴う自由表面の後退の影響が微粒子輸送に及ぼす影響が大きいためである。したがって、より小さい蒸発速度、すなわち長い蒸発時間でのシミュレーションの実施が望まれる。

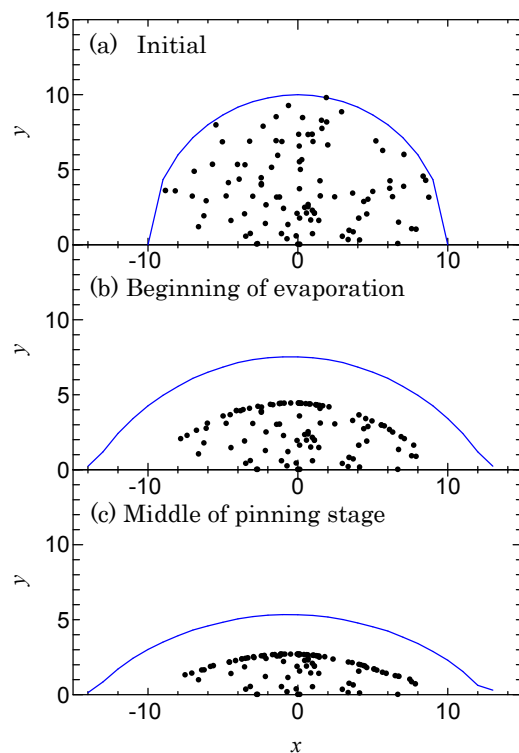


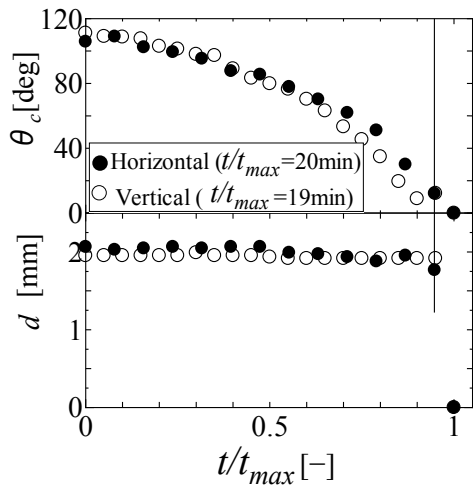
図 3 液滴蒸発に伴う微粒子輸送挙動

## (2) 不均質基板上での液滴蒸発・乾燥挙動

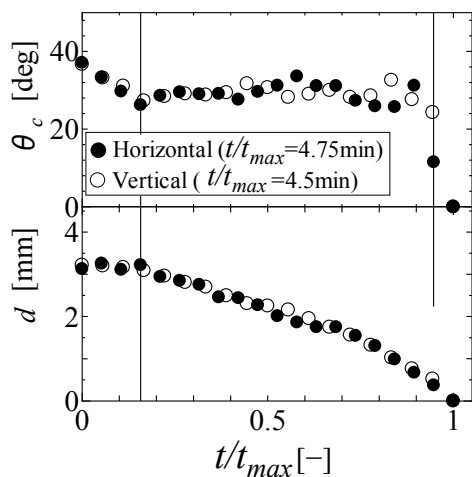
図 4 にパターニング基板上におけるポリスチレン微粒子分散液滴乾燥時の接触角および濡れ径の時間変化の実験結果を示す。純水溶媒液滴の乾燥挙動は pinning および mixture という 2 段階のプロセスを経て乾燥することが示された。一方、エタノール溶媒液滴着液時の液滴乾燥挙動は pinning, de-pinning

および mixture の3段階により経て乾燥が行われた。また、純水およびエタノールともにライン状親水面が直交配置と並行配置の乾燥挙動を比較すると、pinning の接触角の減少幅および de-pinning 時における濡れ径の減少幅に僅かに誤差は見られるが、乾燥挙動に関しては両者にほとんど違いは見られなかった。さらに、乾燥過程において濡れ径の減少、すなわち接触線の後退が見られたエタノールの方がライン状親水面に薄膜形成する際に有用であることが示唆された。

図5にパターンニング基板上的の純溶媒液滴の蒸発における濡れ径および接触角の経時変化の数値解析結果を示す。この解析では、初期液滴濡れ径を100とし、親水面のライン幅を30, 50および70としている。これより、いずれのライン幅においても接触線が疎水面上に位置している時は、接触線は後退して



(a) 水/ポリスチレン微粒子



(a) エタノール/ポリスチレン粒子

図4 パターンニング基板上的の微粒子懸濁液滴乾燥過程における濡れ径および接触角の経時変化

いるが、接触線が親水面に到達した時点で接触線の固定が生じている。したがって、本数値解析モデルはパターン基板に対しても十分に適用可能であることが示唆された。したがって、今後はパターン基板上での微粒子懸濁液の蒸発に伴う微粒子輸送および薄膜形成挙動を検討する必要があると考えられる。

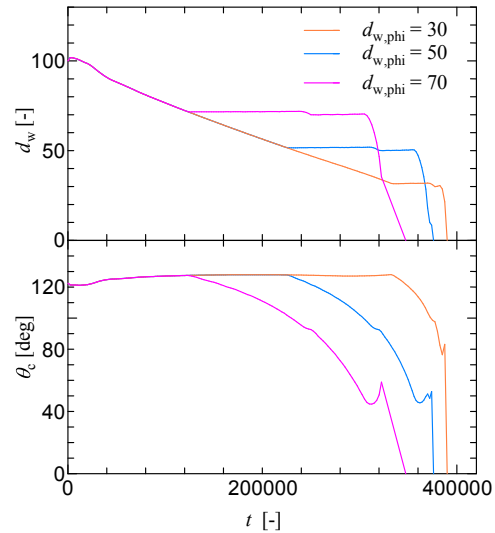


図5 パターンニング基板上的の純溶媒液滴蒸発における濡れ径および接触角の経時変化

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- ① Rong-Juan Li and Yoshio Morozumi, A lattice Boltzmann simulation of contact line motion and internal fluid flows in an evaporating droplet on homogenous substrates, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 45(3), 155-165, 2012
- ② 両角仁夫, 李荣娟, 濡れ性の異なる基板表面での液滴乾燥挙動の数値解析, *高知工科大学紀要*, vol.7, pp. 71-79, 2010

[学会発表] (計7件)

- ① 佐伯和輝, 鳥山竜馬, 両角仁夫, 疎水/親水パターンニング基板上における液滴乾燥挙動と薄膜形成, *日本機械学会 中国四国支部 第51期総会・講演会*, 香美, 3/8 (2013)
- ② 鳥山諒馬, 佐伯和輝, 両角仁夫, 疎水/親水パターンニング基板上における液滴乾燥による薄膜形成, *日本機械学会 中国四国学生会 第43回学生員卒業研究発表講演*

- 会, 香美, 3/7 (2013)
- ③ R.-J. Li and Y. Morozumi, Numerical Simulation of Evaporation Process of a Droplet on Substrates with Different Wettability, 22nd International Symposium on Transport Phenomena, Delft, Netherland, 11/8-11 (2011)
  - ④ R. J. Li and Y. Morozumi, A lattice Boltzmann simulation of an evaporating droplet on wetting substrate, 2011 2nd International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, Chengdu, China, 7/27-31 (2011)
  - ⑤ R. J. Li and Y. Morozumi, A Lattice Boltzmann Simulation of Drying Liquid Film on Patterned Substrates with Different Wettability, 17th International Drying Simposium, Magdeburg, Germany, 10/3-6 (2010)
  - ⑥ 両角仁夫, 李荣娟, 濡れ性の異なる基板上での液滴乾燥挙動の格子ボルツマンシミュレーション, 第47回日本伝熱シンポジウム, 札幌, 5/26-28 (2010)
  - ⑦ 李荣娟, 両角仁夫, A lattice Boltzmann simulation of contact line motion of evaporating droplets on patterned surface, 化学工学会第42回秋季大会, 京都. 9/6-8(2010)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

両角 仁夫 (MOROZUMI YOSHIO)  
高知工科大学・工学部・准教授  
研究者番号：60304747