多体散逸粒子動力学法による溝を有する流路内のメゾスケール流動解析*

杉井 泰介^{*1}, 石井 英二^{*1}Simulation of Meso-Scale Fluid in a Grooved Channel
with the Many-Body Dissipative Particle Dynamics MethodTaisuke SUGII^{*1} and Eiji ISHII^{*1} Hitachi Ltd., Hitachi Research Laboratory
Horiguchi 832-2, Hitachinaka, Ibaraki, 312-0034 Japan

We present a simulation of meso-scale fluid in a grooved channel conducted using the many-body dissipative particle dynamics (MDPD) method. The simulation system consists of a straight channel with a rectangular groove and a liquid that fills the channel. In the simulation, an instantaneous liquid interface was defined and the time-series variation of the angle between the channel wall and the interface was investigated. The calculated angle was found to satisfy the Gibbs' inequality condition when the interface passes the corner of the groove. We also investigated the behavior in which the liquid filled the groove by varying the contact angle between the liquid and the channel wall. The results show that the feasibility of filling the groove, which depends on the contact angles between the liquid and the grooved/non-grooved channel wall, qualitatively agrees with the geometrical analysis. We also showed that a smaller contact angle between the liquid and the grooved channel wall and a larger contact angle between the liquid and the non-grooved channel wall causes the liquid to fill the groove.

Key Words: Dissipative Particle Dynamics, Mesoscopic, Molecular Simulation, Multi-Phase Flow, Computational Fluid Dynamics

1. 結 言

近年, 光ナノインプリント技術における樹脂流動, 磁気ディスク装置におけるヘッド-スライダ間の潤滑剤挙動, 化学合成等に用いられるナノ流体デバイス中の溶液の流動など, メゾスケールでの流動現象が重要となってきた。メゾスケールとは, 一般的に, 微視的スケールと, 巨視的スケールの中間のことである。その定義は分野によっても異なるが, 本研究では, メゾスケールとは数 nm~数百 nm として定義する。このようなスケールにおいては, 物質を連続体として仮定するのではなく, 分子の集合体としてみなす必要がある場合が多い。また, このような微小スケールでは, 実験的計測手段も限られているため, 解析技術の活用により, 現象の本質的理解が重要となる。しかし, 例えば分子動力学(Molecular Dynamics, 以下 MD)法に代表される原子・分子スケールの解析技術のみでは, 解析可能な時空間スケールと, 実際の時空間スケールとの隔たりは大きい。

例えば, 光ナノインプリント技術は, 微細な凹凸パターンを施したスタンプ内に光硬化性樹脂を流動させ, スタンプのパターンを転写する加工技術である。ナノメートルスケールの構造体を低コスト, 高精度, 大量に作成でき, 応用分野も磁気ディスク, バイオチップ, 光デバイス等が考えられており, 近年注目を浴びている。より高精度, 高スループットの光ナノインプリント技術を確立するためには, 数~数百ナノメートルスケールのパターン内におけるレジストの流動現象を解明する必要がある。これまで, このような微小流路内部の樹脂流動に関しては, 連続体近似による解析がなされてきた^{(1)~(4)}。しかし, 流路スケールは今後ますます小さくなると考えられ, メゾあるいはミクロスケールの解析手段が必要となってくる。また, 近年, レジスト内に微量の界面活性剤分子を導入し, モールドとレジストの表面エネルギーを低下させ, レジストを引きはがしやすくすることで, 繰り返し

* 原稿受付 2011 年 4 月 1 日

^{*1} 正員, (株)日立製作所 日立研究所 (〒312-0034 茨城県ひたちなか市堀口 832 番地 2)
E-mail: taisuke.sugii.zs@hitachi.com

返し形成によるパターンの劣化を防ぐことができるという事例が報告されている⁽⁵⁾。さらには、導入する界面活性剤の分子構造によって、その効果に明確な差が生じることも報告されている。したがって、レジストや界面活性剤のより適正な分子構造を探索するためには、連続体近似による解析のみではなく、分子を直接的に取り扱うことのできる解析が重要となると考えられる。しかしながら、前述したように、このような系においては、MD法の様な原子・分子レベルの解析を、開発プロセスにおいて実用的な解析時間内で行うことは困難である。

このようなメゾスケールの解析手法として、注目を浴びている手法の一つが散逸粒子動力学(Dissipative Particle Dynamics, 以下 DPD)法^{(6)~(9)}である。DPD法では、複数の原子や分子をひとまとめにした仮想的な粒子で流体を表現する。そのため、MD法と比較して、時空間の解像度は低いものの、取り扱うことのできる時空間スケールは非常に大きい。また、粒子どうしを接続することにより、粗視化した分子を表現できるため、脂質二分子膜⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾や高分子電解質膜⁽¹²⁾の解析に用いられている。しかしながら、DPD法では粒子間力が反発力のみから構成されているため、気液の界面を形成することができず、気液2相流解析には適用できないという問題点があった。磁気ディスク装置における潤滑膜や、ナノインプリント過程における樹脂挙動の解析など、多くの工学的応用においては、気液が共存する場合が多く、このような問題に対する解析手法として用いることができなかった。そのため、DPD法を気液2相流解析に適用する試みが行われており、その代表的なものがMDPD(Many-body DPD, あるいは Multibody DPD)法^{(13)~(15)}である。本手法においては、粒子間力に引力項を導入することにより、液体の界面を表現することが可能となっており、メゾスケールにおける気液2相流に関する強力な解析ツールとして期待される。

MDPD法を用いたこれまでの解析としては、例えば、懸滴(pendant drop)の形状解析⁽¹⁵⁾や、微小流路内における液体の進展の解析⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾が挙げられる。懸滴形状の解析⁽¹⁵⁾では、MDPDで得られた形状と、Young-Laplaceの式から予測される形状を比較し、良い一致を示している。また、微小流路内における液体の進展の解析においては、キャピラリ数と動的接触角の関係の理論との比較⁽¹⁶⁾や、液体の進展速度や後退速度の理論との比較⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾を行っている。しかしながら、前述したように、光ナノインプリント技術に見られるような、溝を有する流路内の液体流動に関しては、筆者らの知る限りこれまで連続体近似による解析^{(1)~(4)}しかなされていない。したがって、本研究では、メゾスケールの解析手法であるMDPD法を用いて、溝を有する微小流路内における流動現象を解析することを目的とする。具体的には、まず、液体が溝の角部を通過する際に、液体と流路壁がなす角度が、Gibbsの不等式を満たすかを検証する。また、溝内部への液体の充填の成否が、幾何学的に考察される結果と定性的に一致するかを検証する。

2. 計 算 手 法

DPD法は、前述したように、複数の原子や分子を一つの粒子として粗視化し、その粒子に働く力を計算してゆく手法である。DPD法に関する詳細は、文献^{(6)~(9)}を参照して頂きたい。一方、MDPD法は、気液2相流解析を目的としてDPD法を拡張した手法である。本研究では、2003年にWarren⁽¹⁵⁾によって定式化された手法を用いる。まず、粗視化された粒子は、次式に示す時間 t に関する2階の微分方程式(ニュートンの運動方程式)で支配される。

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i. \quad (1)$$

ここで、 m_i 、 $\mathbf{r}_i$ はそれぞれ粒子 i の質量、位置を示し、 $\mathbf{F}_i$ は全ての粒子から粒子 i へ働く力の総和である。MDPD法においては、粒子に働く力は、他の粒子から働く保存力 $\mathbf{F}_{ij}^C$ 、粒子間の運動量の交換に起因する散逸力 $\mathbf{F}_{ij}^D$ 、粒子の熱運動を引き起こすランダム力 $\mathbf{F}_{ij}^R$ によって構成され、それぞれ、

$$\mathbf{F}_{ij}^C = A_{ij} \omega^C(|\mathbf{r}_{ij}|) \mathbf{n}_{ij} + B_{ij} (\overline{\rho_i} + \overline{\rho_j}) \omega^d(|\mathbf{r}_{ij}|) \mathbf{n}_{ij}, \quad (2)$$

$$\mathbf{F}_{ij}^D = -\gamma \omega^D(|\mathbf{r}_{ij}|) (\mathbf{n}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij}) \mathbf{n}_{ij}, \quad (3)$$

$$\mathbf{F}_{ij}^R = q \omega^R(|\mathbf{r}_{ij}|) \xi_{ij} \Delta t^{-1/2} \mathbf{n}_{ij}, \quad (4)$$

と表わされる．ここで， $A_{ij}(<0)$ ， $B_{ij}(>0)$ はそれぞれ粒子間の引力，斥力の大きさを表すパラメータである． $\mathbf{r}_{ij}=\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j$ ， $\mathbf{v}_{ij}=\mathbf{v}_i-\mathbf{v}_j$ であり， $\mathbf{r}_i$ ， $\mathbf{v}_i$ はそれぞれ粒子 i の位置，速度を表す． $\mathbf{n}_{ij}$ は $\mathbf{r}_{ij}$ 方向の単位ベクトル， $\bar{\rho}_i$ は粒子 i の位置における局所的な密度である．また， γ は摩擦パラメータ， q はノイズパラメータであり， γ ， q ，および無次元温度 T の間には $q^2=2\gamma k_B T$ の関係が成り立つ⁽⁷⁾．ここで， k_B はボルツマン定数である． ζ_{ij} は平均0，分散1の乱数， Δt は時間刻みである．また， $\omega^D(\mathbf{r}_{ij})$ および $\omega^R(\mathbf{r}_{ij})$ は重み関数であり，次式で示される関係を満たす⁽⁷⁾．

$$\omega^D(\mathbf{r}_{ij})=\left[\omega^R(\mathbf{r}_{ij})\right]^2=\begin{cases} \left(1-\frac{|\mathbf{r}_{ij}|}{r_c}\right)^2 & \text{for } |\mathbf{r}_{ij}|<r_c \\ 0 & \text{for } |\mathbf{r}_{ij}|\geq r_c. \end{cases} \quad (5)$$

ここで， r_c はカットオフ半径であり， $|\mathbf{r}_{ij}|>r_c$ においては $\mathbf{F}_{ij}^C=\mathbf{F}_{ij}^D=\mathbf{F}_{ij}^R=0$ である．また， $\omega^C(\mathbf{r}_{ij})$ ， $\omega^d(\mathbf{r}_{ij})$ も重み関数であり，それぞれ，

$$\omega^C(\mathbf{r}_{ij})=\begin{cases} 1-\frac{|\mathbf{r}_{ij}|}{r_c} & \text{for } |\mathbf{r}_{ij}|<r_c \\ 0 & \text{for } |\mathbf{r}_{ij}|\geq r_c, \end{cases} \quad (6)$$

$$\omega^d(\mathbf{r}_{ij})=\begin{cases} 1-\frac{|\mathbf{r}_{ij}|}{r_d} & \text{for } |\mathbf{r}_{ij}|<r_d \\ 0 & \text{for } |\mathbf{r}_{ij}|\geq r_d, \end{cases} \quad (7)$$

である．ここで， r_d は斥力に関するカットオフ距離であり， $r_d<r_c$ と設定する．すなわち，MD法などと同様に，粒子間力は，短距離にのみ働く斥力と，それと比較して長距離にわたって働く引力によって構成される．また，粒子 i の位置における局所的な密度 $\bar{\rho}_i$ は，

$$\bar{\rho}_i=\sum_{j\neq i}w_\rho(\mathbf{r}_{ij}) \quad (8)$$

で定義される．重み関数 $w_\rho(\mathbf{r}_{ij})$ は， $\int d^3r w_\rho(\mathbf{r}_{ij})=1$ を満たすように規格化され，次式で表される．

$$w_\rho(\mathbf{r}_{ij})=\frac{15}{2\pi d^3}\left(1-\frac{|\mathbf{r}_{ij}|}{r_d}\right)^2. \quad (9)$$

本研究では，温度 $k_B T$ ，粒子質量 m ，カットオフ半径 r_c を1として無次元化する($k_B T=m=r_c=1$)．また，Warren⁽¹⁵⁾が提案しているように， $A_{ll}=A_{ss}=-40$ ， $B_{ll}=B_{ss}=B_{sl}=25$ とする．ここで，添え字の s は固体， l は液体を示す．例えば， A_{ll} は，液体粒子-液体粒子間の引力パラメータである． A_{sl} に関しては，次章以降に示すようにパラメータとして値を与える．また， $\Delta t=0.02$ ， $\gamma=4.5$ ， $q=3$ ， $r_d=0.75$ とする．本条件では，粘性係数 μ は5.2，表面張力 σ は7.45⁽¹⁵⁾となる．ここで， μ はBackerらの方法⁽¹⁸⁾を用いて計算した．なお，長さスケールや時間スケールは，Groot and Warren⁽⁸⁾，およびGroot and Rabone⁽¹⁰⁾がDPD法に適用した方法によって，実次元に換算することができる．本研究の計算条件では，液体の等温圧縮率が水と等しいと仮定すると，無次元長さ1は実次元でおよそ1.2 nmとなる．また，液体の自己拡散係数が水と等しいと仮定すると，無次元時間1は実次元でおよそ 0.3×10^{-9} secとなる．

流路の壁モデルに関しては，Henrichら⁽¹⁹⁾によって提案されているモデルを用いる．以下に，その概要を説明する．本モデルでは，壁粒子を作成するために，まず全領域で液体粒子を用いて平衡状態に至るまで予備計算を実行する．その後，壁として定義したい領域の粒子を残し，その他の粒子を削除する．壁粒子は，予備計算の最終ステップの座標に，ばねポテンシャルを与えることにより固定し，本計算を行う．本計算を開始する際には，流体粒子を再度配置する．本計算において，壁粒子に働く力 $\mathbf{F}_w$ は次式となる．

$$\mathbf{F}_w=-k_s(\mathbf{r}_i(t)-\mathbf{r}_i(t_0)) \quad (10)$$

ここで， k_s はばね定数であり， $\mathbf{r}_i$ は粒子位置， t_0 は本計算の開始時における時間である．定数 k_s は，Henrichらと同様に3とした．このパラメータ k_s は，壁面付近における流体の密度変動が小さく，また固液界面の厚さが小さ

くなるように設定されている。また、壁領域に侵入してくる流体粒子に対しては、反発力 F_{ext} を与えることによって流体側に戻す。例えば、 xy 平面の $z = z_{\text{int}}$ の位置に初期の壁と流体の境界を設置した場合、流体粒子に働く反発力は、次式で計算される。

$$F_{\text{ext}} = -B_{sl}(z - (z_{\text{int}} \pm d_w)) \quad (11)$$

ここで、 d_w の前に付く符号は、壁が流体よりも z 方向正側にある場合はプラス、負側にある場合はマイナスである。 d_w は定数であり、Henrich らと同様に $d_w = 0.25r_c$ とした。本モデルによると、流体粒子のすり抜けを防ぎ、壁面での大きな速度スリップや構造化を避けることができる。本研究では、壁の厚さは 2 とした。また、以下で固液界面や固体の表面を議論する場合、固体面の位置は式(11)で定義された z_{int} の位置とする。壁面が yz 平面の $x = x_{\text{int}}$ にある場合においても同様である。

3. 解析結果

3・1 引力パラメータと接触角の関係

本節では、まず、前章で示した固体粒子－液体粒子間の引力パラメータ A_{sl} と、静的接触角の関係を求める。接触角とは、図 1 に示すように、壁面と液体がなす角であり、液体の壁面に対する濡れやすさを示す指標の一つである。本節で計算した静的接触角は、次節以降に示す微小流路内の流動解析で用いる。

計算系は、Henrich ら⁽¹⁹⁾と同様の系で行う。初期状態のスナップショットを図 2 に示す。計算セルは、 x (幅)60, y (奥行き)3, z (高さ)36 の大きさとした。3 方向を壁によって塞ぎ、全方向で周期境界条件とした。流路内部の高さは 30, 壁の厚さは 2 とし、上側壁の上部には高さ 2 の空隙を設けた。式(11)における z_{int} は 2 および 32 となる。液体の粒子数は 16200 とした。本計算条件では、Warren⁽¹⁵⁾が示しているように、液相の粒子数密度は 6.05 となる。そこで、気液界面における粒子数密度は、液相における粒子数密度が半減する位置として、 $6.05/2 = 3.025$ と定義できる。ここでは、簡単のため、界面での粒子数密度は 3 と定義する。

計算開始とともに、液体はエネルギーが最安定になるように変形し、流路内部でメニスカスを形成する。 $A_{sl} = -38$ の場合に、界面形状が定常になった後の計算のスナップショットを図 3 左に示す。また、粒子数密度の空間的分布を図 3 右に示す。図 3 右は、40000 ステップの結果を平均し、さらに奥行き方向(y 方向)にも平均した値を示している。また、界面位置($\rho = 3$)を円でフィッティングした結果も併せて示している。ここで、本研究における接触角の定義に関して述べておく。一般的に、固体のごく近傍の分子スケールの領域での液体は、通常観測されるマクロな接触角とは異なる、ミクロな接触角で接触していると考えられる。Cox ら⁽²⁰⁾は、ミクロ領域と、マクロ領域、およびそれらを結ぶ中間領域を考慮している。本研究のスケールは、中間領域と考えられるが、本研究では、ミクロな分子レベルの挙動ではなく、比較的马クロな液体全体の挙動に注目しているため、マクロな定義方法を用いて接触角を定義する。したがって、壁面のごく近傍の界面位置の影響を取り除くため、壁面から距離 1 以上離れた界面位置に対して、円弧でフィッティングを行う。さらに、フィッティングした円と、壁面との交点における接線の角度を求めることにより、静的接触角を定義する。なお、本定義によって計算される接触角は、Henrich ら⁽¹⁹⁾と同様のパラメータで計算した場合に、Henrich らの計算結果および Young-Laplace の式から予測される接触角とよく一致していることを確認している。計算した静的接触角を、 A_{sl} の関数として図 4 に示す。図より、液体と固体の引力を大きく、すなわち A_{sl} を小さくして親和性を高めると、静的接触角が小さくなる、すなわち濡れやすくなるという傾向が表現されていることが分かる。なお、壁面上に液滴を形成し、その形状からも静的接触角は計算することができるが、今回用いた方法と、液滴形状から求める方法はほとんど同じ結果になった。

Fig. 1 Schematic image of the contact angle, θ .

Fig. 2 Initial state of the simulation.

Fig. 3 Liquid meniscus in the channel ($A_{sl} = -38$). Left: Snapshot of the simulation. Right: Averaged number density distribution of liquid particles. The liquid-gas interface was defined at $\rho = 3$ and fitted by a circle (black dashed line). Fig. 4 Contact angle as a function of the solid-liquid interaction parameter, A_{sl} .

3・2 溝を有する微小流路内における流動挙動

本節では、溝を有する微小流路内における流動現象の解析を行う。計算の初期状態を図5に示す。計算系の大きさは x (主流路方向)90, y (奥行き)3, z (高さ)36とした。以下、下側壁を壁1, 上側壁を壁2と呼ぶ。また、液体と壁1, 壁2との静的接触角をそれぞれ θ_{1s} , θ_{2s} とし、これらを変化させて解析する。 θ_{1s} , θ_{2s} は、壁1, 壁2と液体との引力パラメータ A_{sl} を振ることにより変更した。 θ_{1s} , θ_{2s} は静的接触角であり、液体の流動過程における動的接触角とは異なることに注意されたい。主流路の高さは15とし、内部に主流路に直交する高さ15, 幅15(アスペクト比1)の溝を設けた。初期状態として、流路の左側に液体を2700粒子配置した。また、図5中に黄色破線で示しているように、計算系左端の領域に、一定の時間間隔で液体粒子を投入してゆく。これにより、液体は左から右へ流動する。粒子の投入は、10000ステップの計算後に開始し、投入速度は100ステップごとに1粒子とした。本条件では、キャピラリ数 $Ca = \mu V / \sigma$ は0.0013となり、光ナノインプリントにおける代表的なキャピラリ数のオーダー(10^{-3})⁽¹⁾と一致する。キャピラリ数は、粘性と表面張力の大きさの比を示す無次元数であり、 μ は粘性係数、 V は流体速度、 σ は表面張力である。また、このスケールでは空気の分子数は少ないため、流動過程には影響が小さいとして空気は無視する。また、溝にトラップされる空気の影響に関しては後述する。

図 6 に, $\theta_{ls}=32^\circ$ (Asl = -37), $\theta_{ls}=40^\circ$ (Asl = -36.5) の場合のスナップショットを示す. ただし, 計算系の内, 溝の周辺を拡大して示している. 以下, 壁 1 との接触線(contact line)を CL1, 壁 2 との接触線を CL2 と表す. また, 溝の各角を, 図 6 のように上流側から a, b, c, d で表す. 液体粒子の投入に伴い, 界面は流路内を進行し, まず壁 2 との接触線である CL2 が角 a に到達する(図 6(a)). その後, CL2 は角 a にほぼ留まったままで, 壁 1 との接触線 CL1 が壁 1 上を進展する. CL1 の進展に伴い, 界面は伸長し(図 6(b)), その後, CL2 は角 a から上方向に進展する. CL2 が角 b に到達した時点(図 6(c))で界面は最大に伸長され, その後 CL2 は角 c を経由して(図 6(d)), 角 d に至る(図 6(e)). CL2 が角 b, c, d を経由する際には, CL1 は流れとは逆方向に引き戻される. CL2 が角 d に至った(図 6(e))後は, 一定の界面形状を保ちながら流路内を進行する(図 6(f)). これらの液体の流動挙動の特徴は, Reddy らの連続体的手法を用いた解析⁽¹⁾と定性的に一致する.

Fig. 5 Initial state of the simulation for the nano-scale channel flow.

Fig. 6 Snapshots of the simulation at (a) $t = 4040$, (b) $t = 12520$, (c) $t = 18680$, (d) $t = 19000$, (e) $t = 20560$, and (f) $t = 26560$. $\theta_{ls} = 32^\circ$, $\theta_{ls} = 40^\circ$.

次に, 瞬時的な界面を定義し, 接触角や接触線の位置の時間変化を評価する. 本研究では, 菊川ら⁽²¹⁾によって提案され, 筆者ら⁽¹¹⁾によって脂質 2 分子膜/水系へ適用されている界面定義を用いる. 本定義においては, 粒子数密度を場の量として再定義し, ある密度の等値面として, 瞬時的な界面を定義する. 具体的には, 計算セルに仮想的な直交格子を与え, 各流体粒子の位置に対し, 平滑化された δ 関数

$$D(\mathbf{r}^g - \mathbf{r}_i) = \begin{cases} (2k\Delta x)^{-3} \prod_{d=1}^3 \left\{ 1 + \cos \frac{\pi}{k\Delta x} (x_{i,d}^g - x_{i,d}) \right\} & \text{if } |x_{i,d}^g - x_{i,d}| < k\Delta x \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (12)$$

を仮定する. 各格子点上の密度は, この平滑化された δ 関数を全粒子に関して総和をとることによって求められる. ここで, $x_{i,d}$ は粒子 i の d 方向の位置を示し, $\mathbf{r}_i = (x_{i,1}, x_{i,2}, x_{i,3}) = (x_i, y_i, z_i)$ としている. $\mathbf{r}^g$ は格子点の位置ベクトル

ルであり $\mathbf{r}^g = (x_{i,1}^g, x_{i,2}^g, x_{i,3}^g) = (x_i^g, y_i^g, z_i^g)$, Δx は格子幅, k は δ 関数の広がり を代表する値である. Δx や k を変えることで, 捉える界面の解像度を調整することができる. 例えば Δx や k を小さくすることによって, より小さなスケールの界面を捉えることができる. 本研究では, 場の量として求めた密度において, $\rho=3$ の等値面を, 界面として定義する. また, 界面が個々の粒子のスケールよりも大きくなり, かつできるだけ解像度が小さくなるように, Δx は 0.2, k は 5 とした. $\theta_{1s}=32^\circ$, $\theta_{2s}=40^\circ$ の場合において, 求められた瞬時的な界面と, 界面近傍の粒子を図 7 に示す. 図 7 より, 粒子の位置に対して, 瞬時的な界面が定義できていることが分かる. また, 界面の x 座標を, y 方向に平均化した例を, 図 8 に示す. ただし図 8 には, 固体から距離 1 以上離れた界面を表示している. また, これらの界面を円でフィッティングした結果も示している. 図 8 より, 瞬時的な界面においても, 壁からある程度離れた領域では, 円でよく近似できることが分かる. ここで, フィッティングされた円と, 壁 1 および壁 2 との交点の座標, すなわち, CL1, CL2 の座標をそれぞれ (x_1, z_1) , (x_2, z_2) とする. 図 9 に示すように, (x_1, z_1) , (x_2, z_2) における円の接線と, 溝より上流側の壁 1 ないしは壁 2 とがなす角を, それぞれ α , β とする. ただし, α , β は流体側の角度とする. 壁 1 は溝が無いいため, α は, 液体と壁 1 との動的接触角 θ_{1d} と等しくなる. 一方, 壁 2 は溝を有するため, CL2 が角 a を通過する際の角度 β は, 以下の Gibbs の不等式⁽²²⁾を満たすと考えられる.

$$\theta_{2s} \leq \beta \leq \pi - \delta + \theta_{2s} \quad (13)$$

ここで, δ は, 本研究においては角 a の 2 面の壁がなす角度であり, $\pi/2$ である. 計算された α , β を図 10(a) に, x_1 , x_2 の時間履歴を図 10(b) に, z_2 の時間履歴を図 10(c) に示す. ここで, CL2 が溝の角 b から角 d に至るまでは, 1 つの円弧でフィッティングするのが困難であったため, プロットしていない. また, 図 10 に示した角度や座標は, 各測定ステップの度に細かな時間変動がみられるが, これは粒子の熱揺らぎに起因するものである. まず, 図 10(a) より, CL2 が角 a に到達するまで ($t < 4000$), および液体が溝を通過した後 ($t > 20000$) は, α , β はそれぞれ静的接触角 θ_{1s} , θ_{2s} に近いことが分かる. これは, キャピラリ数が 0.0013 と小さく, 表面張力が支配的であるからである. CL2 が角 a に到達した後は, 角度 β は上昇し, 角度 α は θ_{1s} よりも若干小さくなる. 角度 β はおよそ $\theta_{2s} + \pi/2$ になるまで上昇し続け, またその間 x_1 は進行する. すなわち β は式(13)の範囲にあり, Gibbs の不等式を満たしていることが分かる. z_2 に関しては, $t \sim 4000$ から $t \sim 12500$ まではおよそ 17 から 20 の間にあり, CL2 が角 a ($z = 17$) にほぼ留まっていることを示している. $t \sim 12500$ で CL2 は角 a から離れ, CL2 は角 b ($z = 32$) に向かって上昇し z_2 は増加する. その間, 角度 β はほぼ一定に保たれている. 一方, その間 x_1 は増加するものの $t < 12500$ の領域と比べてその増加速度は小さい. これは流体が流路軸方向のみだけでなく, 溝にも流れ込んでいるからである. CL2 が角 c に到達すると ($t \sim 19000$), 界面は急速に縮小し, CL2 は角 d に至る. それと同時に β はおよそ θ_{2s} に戻り, CL1 の位置も流れとは逆方向に引き戻され x_1 が減少する. CL2 が角 d に至った後は, 再び一定の接触角を保ちながら流路内を進行する.

Fig. 7 Snapshots of the instantaneous interface and MDPD particles at $t = 4040$. $\theta_{1s}=32^\circ$, $\theta_{2s}=40^\circ$. The interface is indicated by a gray surface. Left: Side view. Right: Perspective view.

Fig. 8 Position of instantaneous interface of liquid at $t = 4040, 12520, 20560$, and 26560 . $\theta_{1s} = 32^\circ$, $\theta_{2s} = 40^\circ$. The thick solid lines are the instantaneous interfaces defined in this study. The dashed solid lines are fitting circles.

Fig. 9 Schematic image of α and β . Two interfaces are drawn as examples. The coordinates of CL1 and CL2 are (x_1, z_1) and (x_2, z_2) .

Fig. 10 Time series of (a) angle α and β , (b) x_1 and x_2 , and (c) z_2 .

次に、 $\theta_1 = 32^\circ$ (AsI = -37), $\theta_2 = 53^\circ$ (AsI = -35) の場合のスナップショットを図 11 に示す。図のように、この条件では、CL2 が角 b に到達する前に界面が角 d に到達する。この場合、実際の気体が存在する条件下では、溝内部に液体が充填されず、気泡が溝内部にトラップされる。ただし、今回の解析条件では、気体(空気)は無視しているため、界面が角 d に到達した後も、液体は条件によっては溝内部に侵入する。このため、以下では、CL2 が角 b 、角 c を経由して角 d に到達する前に界面が角 d に到達した時点で、気体がトラップされたと判断する。なお、ナノインプリント技術においては、溝中に気泡がトラップされ、それが溶解しない場合、パターンの欠陥の要因となりうるため、既存の論文でも、液体の充填の可否が議論されている⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。しかしながら、本計算条件のように溝がナノスケールになると、気体はレジストに溶解するか圧縮されることが多いとも報告されている⁽²³⁾。このような空気の溶解、圧縮の効果の検討は、今後の課題である。

Fig.11 Snapshot of the simulation at $t = 16313$, $\theta_{1s} = 32^\circ$, and $\theta_{2s} = 53^\circ$.

3・3 溝への充填の成否

メゾスケールの流路における溝への充填や分岐での分離は、上述したナノインプリントや、ナノ流体デバイスにおいて重要となる。本節では、溝への液体の充填の可否に関して、幾何学的な考察から得られる結果と比較して検証する。液体と壁1、壁2との動的接触角をそれぞれ θ_{1d} 、 θ_{2d} とする。 θ_{1d} 、 θ_{2d} の大きさによって、図12に示すように領域ⅠからⅣを考える。領域Ⅰは $\theta_{1d} > 45^\circ$ かつ $\theta_{2d} > 45^\circ$ 、領域Ⅱは $\theta_{1d} < 45^\circ$ かつ $\theta_{2d} > 45^\circ$ 、領域Ⅲは $\theta_{1d} < 45^\circ$ かつ $\theta_{2d} < 45^\circ$ 、領域Ⅳは $\theta_{1d} > 45^\circ$ かつ $\theta_{2d} < 45^\circ$ である。領域ⅠおよびⅢに関して、界面が円弧で近似できると仮定した場合に、液体が流入する模式図を図13に示す。まず、領域Ⅰでは、図13(a)に示すように、界面が角 b と角 d の双方に接する条件がある。これは、 θ_{1d} 、 θ_{2d} の組み合わせによっては、先に接触線CL2が角 b に到達する場合と、先に界面が角 d に接する場合があることを示す。すなわち、液体が充填される場合と、充填されない場合(気泡がトラップされる場合)の双方があり得る。同様に、領域Ⅲでも、図13(b)に示すように、界面が角 b と角 d の双方に接する条件があり、液体が充填される場合と、充填されない場合の双方がある。一方、領域Ⅱにおいては、界面が円弧であると仮定すると、先に界面が角 d に接する。このため、液体は溝に充填されない。また、領域Ⅳでは、界面が角 d に接するより先に、接触線CL2が角 b に到達する。この場合、液体は溝に充填される。このように、領域Ⅰと領域Ⅲでは、充填される場合とされない場合があるので、以下、より詳しく考察する。例えば、領域Ⅲにおいて、図14に示したような浸入過程を考えると、次に示す式(14)～(18)が成り立つ⁽¹⁾。

$$(w - x_0)^2 + (h_0 - z_0)^2 = r^2, \quad (14)$$

$$(-x_0)^2 + (h_c - z_0)^2 = r^2, \quad (15)$$

$$(d - x_0)^2 + (-z_0)^2 = r^2, \quad (16)$$

$$r = \frac{h_c}{\cos\left(\theta_{2d} + \frac{\pi}{2}\right) + \cos\theta_{1d}}, \quad (17)$$

$$h_c = D \tan\left(\frac{\theta_{1d} - \theta_{2d} + \pi/2}{2}\right). \quad (18)$$

ここで、 x_0 、 z_0 は円弧と仮定した界面の中心座標を示す。また、 r はその円の半径である。ここで、本節においては、図14に示すように、角 a および角 b を通る直線と、壁1との交点を原点としている。式(14)、(15)、(16)は、それぞれ界面が角 d 、CL2、CL1を通るという条件である。式(17)、(18)は幾何学的な拘束条件である。ここで、さらにCL2が角 b にある条件を考える。すなわち、本研究で用いた溝形状では、 $h_0 = 15$ 、 $h_c = 30$ 、 $w = 15$ である。この値を代入することで、式(14)～(18)の連立非線形方程式の解として θ_{1d} 、 θ_{2d} の組み合わせを求めることができる。それらをそれぞれ θ_{1c} 、 θ_{2c} と表すと、これら θ_{1c} 、 θ_{2c} の組み合わせは、気泡がトラップされるかどうかの指標となりうる。例えば、 θ_{1d} を固定してパラメータとして θ_{2d} を変化させた場合、 $\theta_{2d} < \theta_{2c}$ であれば、界面の中腹が角 d に到達する前にCL2が角 b に到達すると考えられる。この場合、上述したようにCL1は後退するとともに界面は素早く角 c 、 d に至るので、気泡がトラップされずに液体が溝に充填される。一方、 $\theta_{2d} > \theta_{2c}$ の場合、CL2が角 b に到達する前に界面の中腹が角 d に接するので、気泡が溝内部にトラップされる。なお、領域Ⅰに関しても、上の様な方程式を立てることができる。

Fig. 12 Definition of regions at different surface conditions. Region I: $\theta_{1d} > 45^\circ$ and $\theta_{2d} > 45^\circ$, region II: $\theta_{1d} < 45^\circ$ and $\theta_{2d} > 45^\circ$, region III: $\theta_{1d} < 45^\circ$ and $\theta_{2d} < 45^\circ$, and region IV: $\theta_{1d} > 45^\circ$ and $\theta_{2d} < 45^\circ$.

Fig. 13 Schematic image of the liquid flow in the channel. The shaded area indicates liquid. (a) Region I ($\theta_{1d} > 45^\circ$ and $\theta_{2d} > 45^\circ$) (b) Region III ($\theta_{1d} < 45^\circ$ and $\theta_{2d} < 45^\circ$)

Fig. 14 Schematic image of liquid flow in the channel.

図 15 に、静的接触角 θ_{1s} , θ_{2s} の組み合わせによる、充填の成否を示す．ここで、図 15 では静的接触角で示したが、実際の計算では、液体は動的接触角 θ_{1d} , θ_{2d} でもって壁と接していることに注意されたい．以下、液体が溝に充填した場合を **filled**, されなかった場合を **unfilled** と表現する．図 15 中、実線は、界面を円弧と仮定した場合に、幾何学的に界面が角 b と角 d に同時に接する条件を示している．すなわち、上で述べた、 θ_{1c} , θ_{2c} の組み合わせを示す．前述したように、静的な条件下では、幾何学的にはこの実線よりも下側であれば界面は先に角 b に到達するので、**filled** となると考えられる．まず、図 15 より、液体を充填させたい場合、 θ_{2s} を小さく、 θ_{1s} を大きくすることが重要であることが分かる．この結果は、Nagaoka ら⁽⁴⁾の解析結果と定性的に一致する．また、充填の成否は、幾何学的解析に近い結果になっていることが分かる．これは、キャピラリ数 Ca が小さく、液体が静的接触角に近い接触角で壁と接しているためである．しかしながら、何点かは幾何学的解析よりも上側の測定点にも関わらず、結果は **filled** となっている．これは、熱揺らぎの影響と考えられる．分子スケールになると、分子の熱揺らぎの影響が大きくなってくるが、本研究でも界面および接触線 CL1, CL2 は熱的に揺らいでいる．その揺らぎの中で CL2 が角 b に接触したと考えられる．

なお、本研究では検討しなかったが、第1章で述べたように、DPD法やMDPD法においては、粒子間をばねポテンシャル等で接続することで、分子を表現することができる。そのため、本研究で構築した計算系は、例えば光ナノインプリントを想定し、レジストや界面活性剤のより適正な分子構造の探索等に用いることができると考えられる。このような検討は今後の課題である。

Fig. 15 Filling behavior of liquid.

4. 結 言

本研究では、メゾスケールの解析手法であるMDPD法を用いて、溝を有する流路内における流動現象の解析を行った。その結果、液体界面が角部を通過する際に界面と壁がなす角度は、Gibbsの不等式を満たすことを示した。また、液体と壁との接触角を変化させ、液体の溝への充填の成否を調べた。その結果、キャピラリ数が小さく、表面張力が支配的な条件では、溝への充填の成否は幾何学的な解析と定性的に一致することを示した。また、液体を充填させたい場合、溝を有する壁との接触角を小さく、溝を有しない壁との接触角を大きくすることが重要であることを示した。以上の結果より、MDPD法が、メゾスケール流路内の流動解析へ適用できる可能性を示した。

文 献

- (1) Reddy, S., Schunk, P. R., and Bonnecaze, R. T., "Dynamics of low capillary number interfaces moving through sharp features", *Physics of Fluids*, Vol. 17, No. 12 (2005), 122104.
- (2) Kim, K. D., Kwon, H. J., Choi, D., Jeong, J. H., and Lee, E., "Resist flow behavior in ultraviolet nanoimprint lithography as a function of contact angle with stamp and substrate", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 47, No. 11 (2008), pp. 8648-8651.
- (3) Morihara, D., Hiroshima, H., and Hirai, Y., "Numerical study on bubble trapping in UV-nanoimprint lithography", *Microelectronic Engineering*, Vol. 86 (2009), pp. 684-687.
- (4) Nagaoka, Y., Morihara, D., Hiroshima, H., and Hirai, Y., "Simulation study on bubble trapping in UV nanoimprint lithography", *Journal of Photopolymer Science and Technology*, Vol. 22, No. 2 (2009), pp. 171-174.
- (5) Zelsmann, M., Alleaume, C., Truffier-Boutry, D., Francone, A., Beaurain, A., Pelissier, B., and Boussey, J., "Degradation and surfactant-aided regeneration of fluorinated anti-sticking mold treatments in UV nanoimprint lithography," *Microelectronic Engineering*, Vol. 87 (2010), pp. 1029-1032.
- (6) Hoogerbrugge, P. J. and Koelman, J. M. V. A., "Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics", *Europhysics Letters*, Vol. 19, No. 3 (1992), pp. 155-160.
- (7) Español, P. and Warren, P. B., "Statistical-mechanics of dissipative particle dynamics", *Europhysics Letters*, Vol. 30, No. 4 (1995), pp. 191-196.
- (8) Groot, R. D. and Warren, P. B., "Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 107, No. 11 (1997), pp. 4423-4435.

- (9) 佐藤明, “How to 分子シミュレーション”, 共立出版, (2004).
 - (10) Groot, R. D. and Rabone, K. L., “Mesoscopic simulation of cell membrane damage, morphology change and rupture by nonionic surfactants”, *Biophysical Journal*, Vol. 81, No. 2 (2001), pp. 725-736.
 - (11) Sugii, T., Takagi, S., and Matsumoto, Y., “A meso-scale analysis of lipid bilayers with the dissipative particle dynamics method: Thermally fluctuating interfaces”, *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, Vol. 54 (2007), pp. 831-840.
 - (12) Yamamoto, S. and Hyodo, S., “A computer simulation study of the mesoscopic structure of the polyelectrolyte membrane Nafion”, *Polymer Journal*, Vol. 35, No. 6 (2003), pp. 519-527.
 - (13) Pagonabarraga, I. and Frenkel, D., “Dissipative particle dynamics for interacting systems”, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 115, No. 11 (2001), pp. 5015-5026.
 - (14) Trofimov, S. Y., Nies, E. L. F., and Michels, M. A. J., “Thermodynamic consistency in dissipative particle dynamics simulations of strongly nonideal liquids and liquid mixtures”, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 117, No. 20 (2002), pp. 9383-9394.
 - (15) Warren, P. B., “Vapor-liquid coexistence in many-body dissipative particle dynamics”, *Physical Review E*, Vol. 68 (2003), 066702.
 - (16) Cupelli, C., Henrich, B., Glatzel, T., Zengerle, R., Moseler, M., and Santer, M., “Dynamic capillary wetting studied with dissipative particle dynamics”, *New Journal of Physics*, Vol. 10 (2008), 043009.
 - (17) Chen, C., Gao, C., Zhuang, L., Li, X., Wu, P., Dong, J., and Lu, J., “A many-body dissipative particle dynamics study of spontaneous capillary imbibitions and drainage”, *Langmuir*, Vol. 26, No. 12 (2010), pp. 9533-9538.
 - (18) Backer, J. A., Lowe, C. P., Hoefsloot, H. C., and Iedema, P. D., “Poiseuille flow to measure the viscosity of particle model fluids”, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 122 (2005), 154503.
 - (19) Henrich, B., Cupelli, C., Moseler, M., and Santer, M., “An adhesive DPD wall model for dynamic wetting”, *Europhysics Letters*, Vol. 80, No. 6 (2007), 60004.
 - (20) Cox, R. G., “The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. Part 1. Viscous flow”, *Journal of Fluid Mechanics*, Vol. 168 (1986), pp. 169-194.
 - (21) 菊川豪太, 高木周, 松本洋一郎, “ミクロスケールにおける気液界面の局所・瞬時的定義について”, 日本機械学会論文集 B 編, Vol. 73, No. 725(2007), pp. 118-125.
 - (22) Oliver, J. F., Huh, C., and Mason, S. G., “Resistance to spreading of liquids by sharp edges”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 59, No. 3 (1977), pp. 568-581.
 - (23) Liang, X., Tan, H., Fu, Z., and Chou, S. Y., “Air bubble formation and dissolution in dispensing nanoimprint lithography”, *Nanotechnology*, Vol. 18, No. 17 (2007), 025303.
-