

## 第1章 ダイ塗布の概要

### 1. 塗布って何だろう？ ～塗布の定義～

国語辞典で「塗布」を調べると「物の表面一面に粉体や液体をなすり付けること」とあるが、この説明は具体的ではあるものの科学的にとらえることが難しい。むしろ、米国ミネソタ大学化学工学材料科学科のスクリブン教授による定義「固体表面の空気を液体で置換する操作である」が、それぞれの単語の意味するところが明解であって好ましいと考える。この文中の、固体表面という言葉から固体の性質である「濡れ性」が一つの支配因子であり、液体という言葉から「粘度」あるいは「レオロジー」がもう一つの支配因子であることがわかる。さらに、液体による置換は必然的に流れがあることを意味していて、境界層理論、潤滑理論などの「流体力学」が重要であることがわかる。最後に、操作という語はこの人為的な現象は化学工学でいうところの「プロセス」であり、伝熱や分離といった他の単位操作と同様に一分野であることを物語っている。

しかしながら、「塗布」は以下の点で特殊な操作である。それは、(1) 動的接触線という固体-液体-気体の三相界面が存在する (2) 自由表面流がある (3) 安定な層流が必要であるという特徴である。これによって、三相界面に働く表面間力および接触角や屈曲した自由表面に働く表面張力(毛管力)を考慮しなければならなくなった。さらに、安定な流れを阻害するものがあると、多くの場合塗布欠陥として商品にできないものになってしまうリスクがある。

このような問題は実務の上で、上記の物性が安定操業の成否を決めたり、数多くの経験がないと欠陥を解決できなかったりといふ困難をもたらしている。筆者は長年にわたり塗布の研究から生産までに関与してきたが、初めて塗布欠陥といふものも数多く経験した。では、このような問題を目のあたりにしたときどのようにすればよいのであろうか。最も必要なことは、現象のメカニズムを論理的に推論し、検証して対策を導き出すことである。このために、本書では固体・液体の物性、最低限の流体力学と典型的な塗布欠陥の原因-結果の関係を解説したい。

### 2. ダイ塗布の特徴は塗布量定量性 ～種々の塗布方式の比較～

産業で用いられている塗布方式は極めて多種多様である。それらを大きく二分すると、よく知られているように前計量方式と後計量方式に分けられる。

後計量方式は固液接触線近傍の流動状態によって塗布量が決まる方式で、装置形状・粘度・

## 第2章 液膜の流動理論

### 1. 序論

ダイ塗布の制約や欠陥発生メカニズムは、液膜の流動に起因していることが多い。しかしながら汎用的な流体力学の支配方程式は少なくとも2階の偏微分方程式であり、多くの場合数値計算で解かざるを得ない。このような煩雑な数学的手順を用いなくとも、塗布液膜の場合(1)膜厚方向の距離が極端に短い (2)主流速度は固体壁に平行な一次元流 (3)層流 という特徴から、基礎式であるナビエーストークスの式を単純化して考察することができるので、そのモデルの導出と実際の塗布の中でどこにそのような流れが現れるかを解説する。

このような、圧力勾配-流動の関係やマスバランスの考え方は条件さえ合致すれば汎用的なので、今まで経験したことのない現象においても、メカニズムの考察に応用できることが多く、問題解決に有用である。特に以下では、「潤滑理論」、「フィルムプロファイル方程式」、「境界層理論」について述べる。

これらのモデルを、実在するダイ周辺の流れと対比するとき必要となる、ダイ塗布方法の液流関連名称について簡単に説明する。図2-1は典型的なスロットダイ塗布装置の側面図である。図の右側は支持体搬送ラインの一部であり、支持体は右下からバックアップロールを半周して右上方向に搬送されている。他方、左側はダイであって、この図では上下二つの耐食性金属ブロックを上下に重ねて構成している。塗布液は、左下の円管がポンプとつながっていて、液はダイブロック内で扇状に塗布幅方向(紙面の手前と奥の方向)にマニホールドを流れて広がっ

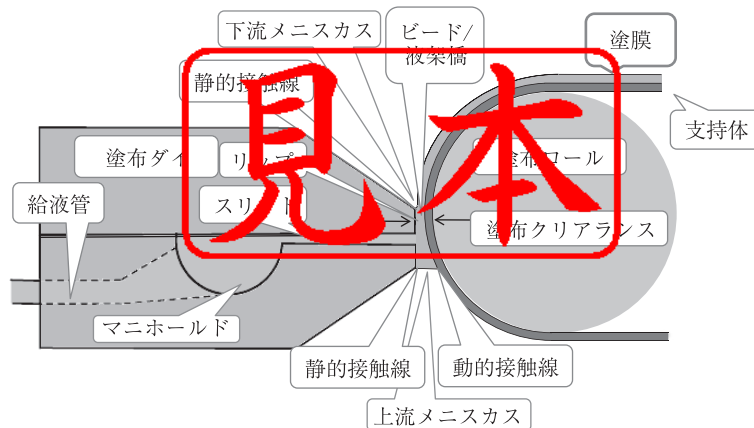


図2-1 塗布液流に関連した用語

### 第3章 ダイ塗布の特徴

#### 1. ダイ塗布共通の特徴は何？ ～ダイ塗布の種類～

ダイ塗布の特徴は、前計量方式と呼ばれるように、予め定量ポンプなどを使って流量を所定の値に制御することで、膜厚が流量/幅/速度で一意に定まることである。これにより、膜厚精度がクリティカルな光学用途の塗布であっても無調整でかつ繰り返し再現性のよい生産ができる。また、ダイはロールと異なり、大きな外力を受けないのでたわみが少なく、幅方向の膜厚精度は内部のマニホールド～スリット的设计で決まる。この技術も製品品質の均一化に寄与している。さらに、送液した全量が塗布されるので、タンクの塗布液残量を減らす工夫をすることで省ロスを図ることができる。これらの特徴から、近年開発された機能性化学材料を膜型にして機能性製品を作る上で、ダイ塗布は魅力的である。

前述のダイ塗布による塗布量制御の確実性で、確かにロール間、ロット間での再現性はよくなるが、塗布量均一性を保証するためにはこれだけでは不十分で、幅方向の均一性をも保証する必要がある。これには、マニホールド入口側からスリット出口までの流れとその圧損を考える必要がある。図3-1にダイの片側の透視図を示した。マニホールドの給液側には、幅方向の各所に流れる流体が存在している。しかしながら、出口(塗布部)の圧力は同じなので、どの流体も異なる流動距離を同じ圧力損失(以下圧損と表記)で流れることになる。直感的にわかるように、端部まで流れる流体はより大きな圧損により不利であり、流量を下げ給液部と同じ圧損で流れることになる。これが、端部塗布量低下の原因である。

以下に、基本的な定量的検討を示した。マニホールド内の流れの圧損を場所ごとに  $\Delta p_{mi}$ 、スリット部の圧損を  $\Delta p_{si}$ 、全流路の圧損を  $\Delta p_{uti}$  とする。前述の関係は次の通りである。

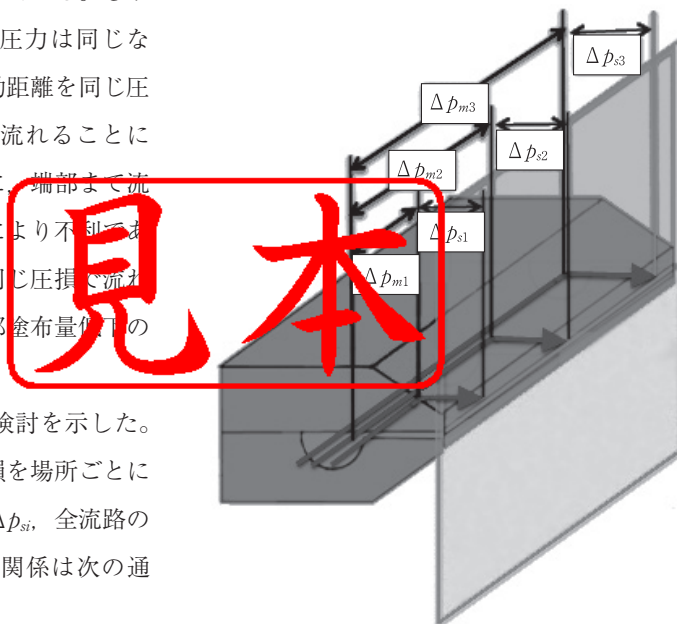


図3-1 塗布液の幅方向分配

## 第4章 新規材料創成への塗布の応用

### 1. 序

第2章で述べたように近年の材料科学の急速な進歩によって、それを塗布型の製品にして商業化を図ったり、技術を転用して新たなプロセスを創成する試みがいたるところで始められている。ここでは、粒子が機能を持っていて、その分散物の塗布膜型材料を作る例と、塗布では禁忌であったハジキ現象を利用してパターンニングを行う例について、技術とそのバックグラウンドにある理論から、望ましいアプローチの一面を紹介したい。

### 2. プリンテッドエレクトロニクスでは粒子の好ましい配向制御が必要！

～粒子分散液塗布による構造形成～

#### 2.1 粒子分散物塗膜の例

古くからある粒子分散物の塗布型製品の代表格は写真感光材料である。この材料では、ハロゲン化銀の結晶のゼラチン水溶液分散物をフィルムもしくは硝子板に塗布することが行われていて、カラー写真になってもその基本は変わっていない。図4-1a<sup>34)</sup>、図4-1b<sup>15)</sup>はスライド塗布方式で多層を同時に塗布する様子の写真と断面図である。この例では模擬的な3層塗布であるが、下からシアン、マゼンタ、イエローの3色に着色したゼラチン溶液を重層している。このため、一番下のスライド面は黒色に、真ん中のスライド面は赤色に見えるが、色のムラがないことから完全な成層流をつくっていることがわかり、右方向に搬送されている塗布済みフィ

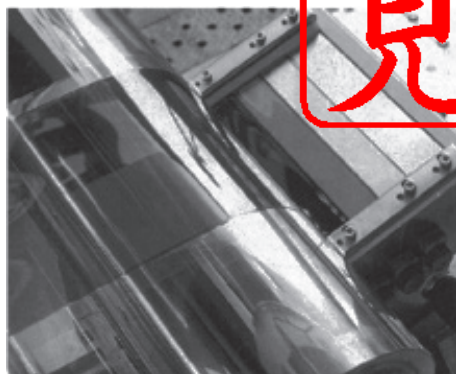


図4-1a スライド塗布の実際<sup>34)</sup>  
科学朝日 1990年11月号

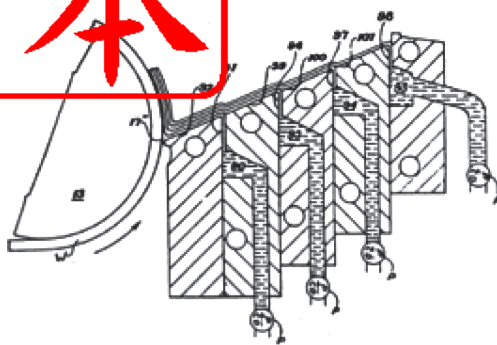


図4-1b スライド塗布装置<sup>15)</sup>  
USP.2761791 (1956) T. A. Russell

## 第5章 塗布欠陥

### 1. 塗布欠陥の対策は、差別点による特徴付けから！ ～序～

塗布プロセス管理の実務で最も重要なものの一つが欠陥対策である。たとえ十分に試験塗布機での検討を行い、今まで述べてきた種々の制約条件を実機でクリアーできることを検証したとしても、幅の違いに起因する流量やダイの違い、作業時間の違いに起因する塗布液の経時変成などの効果がトラブルを招くことは起こり得る。また、同じ製品であっても、長い期間を経るとサプライヤーの変更、性能の改良、塗布速度の変更なども起こり得るので、これらがトラブルの引き金になることもある。

それでは、このような欠陥を見付けたときにどのように対処するのがよいのであろうか。この質問は大きすぎてこれに対する正解はないと思われるが、失敗のアプローチには共通の特徴がある。それは、断片的な特徴から「なぜ発生するのか」が答えられないまま対策に走る場合や、対症療法的に薬品の添加などを行う場合である。

このような観点から、欠陥の形状から今までに知られた名前を当てはめ、それに対する過去の対策を実施するというアプローチには危うさが伴う。本書では、できるだけ欠陥の原因と結果の論理的な関係を説明することで、発生した欠陥の原因特定の一助とするとともに、メカニズムの理解に基づく対策立案の助けになる解説を目指した。

一般に同じ欠陥が特定の品種や特定の塗布機のみには発生することはしばしば経験することである。このことから、発生の有無を支配する差別点からメカニズムに由来していると考えられる。そこで、まずはどのような観点から差別点を探せばよいかをまとめた。

- (1) 塗布方式(バー、プレーン、ロールスライド、スロット、カーテン…)
- (2) 塗布装置(ダイ、液調製装置、送液装置、ウェブパス、搬送条件、乾燥条件…)
- (3) ロット内発生パターン(先頭ロール、所定時間後、全ロール…)
- (4) ロール内発生パターン(幅方向分布、長さ方向分布、周期性)
- (5) 発生品種
- (6) 溶媒(水、有機溶剤種、溶剤混合比)
- (7) 材料(支持体、バインダー、主塗布材料、界面活性剤、添加剤…)

注意しないといけない点は、複数の差別要因の組み合わせでのみ発生することが多いので、複数の発生事象があればそれらを漏れなく検討することである。

さきほど形状を過去の知見に当てはめることはよくないと述べたが、形状から何が起って