

平成 25 年度 TSUBAME 産業利用トライアルユース 成果報告書

利用課題名 塗布・乾燥プロセスの流体・粒子連成シミュレーション

英文: VOF (Volume of Fluid Method) coupled with DEM (Discrete Element Method) in Coating and Drying process

利用課題責任者
Masaru YASUHARA

所属
MPM CAE Center Co.,Ltd.

邦文抄録(300 字程度)

塗布プロセスの自由表面液膜中に含まれる個々の固体微粒子挙動を解明するために、自由表面流体解析(VOF 法)に固体微粒子挙動解析(DEM 法)を組み合わせた連成解析モデルを確立し、スロット塗布液膜における微粒子分布の一例を得た。結果として、従来の自由表面流体解析としては均一な液膜が得られる条件でも、液膜中の微粒子分布には不均一を生じる場合があり、その原因は塗布流動場における剪断力が基材近傍の微粒子を浮上攪乱することと考察される。今後は、塗布後の乾燥プロセスにおける微粒子挙動の解明も進め、塗布・乾燥プロセスとしての最終的な固形膜における微粒子分布の解明及び最適設計を目指す。

英文抄録(100 words 程度)

Established a coupled analysis methodology that combines "Volume Of Fluid" and "Discrete Element Method" for elucidate behavior for individual solid particles in the liquid film of Coating process, then we obtained an example of a particulate distribution in the slot coating liquid film. As the result, There is a possibility to obtain the non-uniform distribution of particles in the liquid film, even when using a condition for obtaining an uniform result in the traditional analysis as VOF, The reason is considered micro-particles near then coated web are disturbed by buoyancy that is due to the force of coating flow field. After that, proceeding with the elucidation for micro-particle behavior in drying process of coated liquid film, and aiming elucidate the micro-particle distribution in the final solid film and design optimization.

Keywords: 5つ程度 VOF、DEM、coating、drying

背景と目的

塗布とは機能性を有する液体を基材上の均一な薄膜に形成するプロセスで、塗布直後のウェット薄膜から溶媒成分を蒸発させて固形化するための乾燥プロセスも経た後の、最終的なドライ固形薄膜の均一性が重視される。

また、塗布液には機能性を有する微粒子が含まれる場合が多く、液膜輪郭形状としての均一性のみならず液膜内部における微粒子配列の均一性や微細構造形成も重要だが、従来の塗布・乾燥に関する数値解析としては、液膜形状のみに着目した自由表面流体解析が一般的であった。

本プロジェクトでは、塗布プロセスで得られる自由表面液膜中に含まれる個々の固体微粒子挙動を数値解析的に解明するために、自由表面流体解析(VOF 法)

に固体微粒子挙動解析(DEM 法)を組み合わせた新規連成解析モデルを確立し、その成果として、代表的な塗布方式であるスロット塗布液膜における微粒子分布の一例を得た。

概要

機能性液体を基材上の均一な液膜として形成するための塗布プロセス、また、液膜から溶媒成分を蒸発させて固形化するための乾燥プロセスは、印刷メディア等の効率的な大量生産技術として化学工学の分野で培われてきた要素技術である。従来の塗布・乾燥プロセスの数値解析は主に流体挙動のみに着目していたが、近年の電子デバイス製造への応用、プリンタブルエレクトロニクス等の精密分野では、液体中に含まれるポリマーや微粒子の挙動を最適化することも求められる。そこで、液体の自由表面流動に粒子挙動を連成するこ

とが望まれるが、莫大な粒子数を含む非定常解析が必要となるため、スパコンを活用することでブレークスルーを目指す。

尚、本プロセスを適用した最終生産物としては、リチウムイオン電池、燃料電池、太陽電池等のエネルギー分野や、フラットパネルディスプレイ等の先進的電子デバイス分野が含まれ、これらの塗布方式としては図 1 に概要を示すスリット塗布方式が良く用いられる。

図 1 の①→⑥はスリット塗布における塗液自由表面の非定常変形挙動の解析結果で、塗液は薄いスリット間隙を通過して、ダイ先端から一定のビードギャップを保持しつつ右側へ高速走行している基材に向かって架橋し、上流側及び下流側自由表面を有する塗布ビードを形成し、最終的には基材上の均一な薄膜となることが望ましい。しかし、塗布ビード形状は各種条件に依存して形状が変化し、基材上の薄膜が不均一になる場合もある。この不均一はスジ、ムラ等の塗布故障と呼ばれ、これらを数値解析的に再現するために従来から自由表面流体解析が行われてきた。更に、塗布で最も複雑な部分は、塗液が基材に初めて接触する動的接触点で、基材走行速度が臨界速度を超えると空気を噛み込んで空気同伴故障を生ずる場合もあり、この臨界速度には塗液の粘度や表面張力、更には各種塗布条件が影響する。そこで今回は、ビードが比較的安定で塗布故障を生じない条件として、表 1 に示す液物性、塗布条件を選択した。

また、自由表面流体解析(VOF 法)に微粒子挙動解析(DEM 法)を連成するために、塗液流入部には粒子の注入境界を与え、表 2 に示す条件で均一分散状況の粒子を注入した。図 1⑦は本解析モデルの全体像で、塗布ビードの自由表面形状及び塗布膜中の粒子挙動の非定常計算時刻進行を進めた結果として十分定常状態に到達した 0.225sec の最終結果を示している。

尚、本モデルの規模はメッシュ総数 163.5 万セル、定常到達時の粒子総数約 32 万個と比較的大規模で、流体計算の非定常時刻進行刻みは 1×10^{-5} sec 桁、粒子計算においては 1×10^{-10} sec 桁と非常に微小である。このため、解析ソフトとして汎用流体解析ソフト Star-CCM+ ver8.06、コンピュータとして TSUBAME2.5、240 コア分散(後述するベンチマーク

における最速条件)を用いても最終結果に到るには数日間もの計算時間を要した。

結果および考察

図 1⑦は本モデルの全体像を示しているが、微細な粒子挙動を観察するために A~J 各部の拡大図を用いて解析結果を説明する。

図 2 は粒子を含む塗液がスリットから流入する A 部で、流体計算領域としては奥行き Z 方向(塗布巾方向)に 3 メッシュ分を確保しており、このようなモデルのディメンジョンは広い塗布巾のうちの中央に近い(塗布エッジを含まない)安定な単位巾を取り出したものなので 2.5 次元モデルと呼ぶ。一方、粒子注入はその 3 メッシュ中央から 1 列分のみで、粒子が巾方向に動く自由度はあるが巾方向に隣接する粒子との接触反発は未考慮である。このように、粒子解析としては限りなく 2 次元解析に近いディメンジョンなので、流体粒子連成解析としては準 2 次元モデルと呼ぶことにする。従って、本モデルでは粒子が巾方向に大きく移動しない前提となるので、各図において粒子の色は巾方向位置でレンダリングしており、A 部において粒子は巾方向に動こうとはせず、液に対して均一な分散状況でスリットから流入していることがわかる。

図 3 はスリット内部をポアイズユ流動で進行してビードギャップに到る B 部で、図中の分岐線を境としてそのまま右側へ進む②と、一旦左側へ進む①に 2 分され、左側を経由して戻ってきた基材近傍の粒子は、巾方向に僅かに移動していることがわかる。

そこで、図 4 にて C・D・E 部を俯瞰すると、粒子は動的接触点近傍で急激に移動するのではなく、ビードギャップのクエット流れにおいて徐々に巾方向に移動しており、剪断場が基材上の粒子を浮上させて、その攪乱によって巾方向に移動したことが考えられる。この粒子攪乱の結果として、E 部の右端では基材近傍において部分的な粒子空白が顕在化しつつある。

図 5 にて更に下流側に進んだ F~J 部の粒子空白状況を観察すると、特に最下流の J 部では約 $250 \mu\text{m}$ ピッチでの粒子空白発生が見られ、図 6 にてこの粒子空白部分を拡大すると、基材上に距離 $50 \mu\text{m} \times$ 厚さ $10 \mu\text{m}$ の大きさの粒子空白が認められた。また、この粒子

空白による塗布膜としての粒子濃度変化を定量化するために、図 6 に示すサンプリング塗布膜中に存在する粒子個数、すなわち粒子濃度変化の非正常変化を図 7 にプロットした結果として、平均粒子濃度 29%に対して約 3%の周期的な濃度変動が確認された。

以上のように、従来の自由表面流体解析では均一で安定な塗布膜と認識されていた塗布条件においても、液膜中における粒子分布には不均一を生じる可能性があり、その原因は塗布流動場における剪断力が粒子を基材上から浮上剥離させて、この攪乱が粒子分布粗密の原因になることが考えられる。

まとめ、今後の課題

本報では、流体解析結果としての液膜が安定でも粒子分布は不均一となり得る一例を得たが、その比較対象として均一な粒子分布のための条件も探索すべきである。そのためには、剪断力を意図的に変化させる条件変更が必要で、スロット塗布方式においては塗布速度及びビードギャップの変更が興味深い。また、スロットとは異なるスライドビード塗布方式では、剪断場を比較的マイルドにできる可能性があり、更には多層同時塗布構成による塗液配合設計の自由度が増すので、粒子を均一に整列、あるいは意図的に配向させるための塗布方式として注目される。

これらの変更解析を実際に進めるには、スパコン TSUBAME2.5 を用いても 1 ケース当たり数日間という計算所要時間が課題で、単位時刻ステップ進行に着目したベンチマーク結果を図 7 に示す。解析ソフトにおけるパラレル分散設定が特に重要で、数十コアを境として分散設定を使い分けないと、コア数による高速化を全く享受できず、逆に遅くなるので十分注意すべきである。但し、適切な分散設定でも分散数による高速化は 240 分散で頭打ちなのは残念だが、これには粒子数 32 万個が影響している(240 分散以上では 32 万個という粒子数が少なすぎて分散効率が発揮できない)ことが想定され、粒子注入を今回の準 2 次元から 3 次元化して粒子数が数十倍に増えたとしても、計算所要時間は劇的には増加しない可能性はある。また、CPU を変更した参考事例として、最新 XEON の 15 分散は TSUBAME2.5 の 60 分散に迫る速さであり、CPU 世

代更新による高速化は大いに期待できる。

本報では塗布プロセス直後(乾燥前)における粒子分布の不均一性を解明したが、乾燥プロセスでも粒子配列が変化することが知られており、今後は塗布直後の不均一粒子場も前提とした、乾燥プロセスにおける粒子解析モデルの開発を継続する予定である。

表 1・塗布条件、液体物性

塗布速度	25cm/sec
WET塗布量	85 μm
ビードギャップ	100 μm
液密度	1g/cm ³
液粘度	25cp
表面張力	56dyn/cm
ダイ接触角度	70deg
ウェブ接触角度	56deg

表 2・固体粒子物性、固体壁面物性

粒子直径	1 μm
粒子密度	1.2g/cm ³
粒子ヤング率	100Mpa
粒子ポアソン比	0.45
粒子流入流量	5 × 10 ⁻⁶ g/sec
面積換算粒子濃度	約29%相当
定常粒子総数	約32万個
壁面密度	2.7g/cm ³
壁面ヤング率	68000Mpa
壁面ポアソン比	0.33

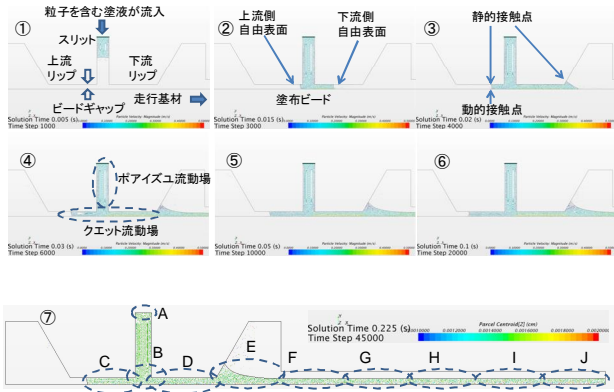


図 1・塗布ビードの非正常挙動及びモデルの全体像

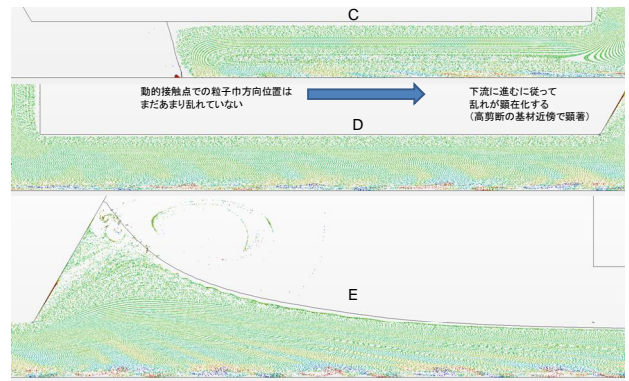


図 4・C、D、E 部の粒子状況拡大図

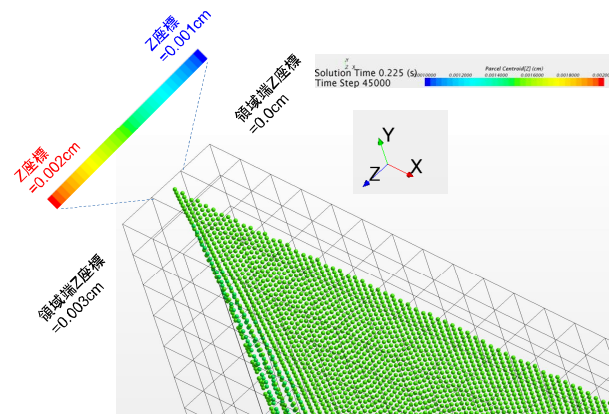


図 2・A 部の粒子状況拡大図

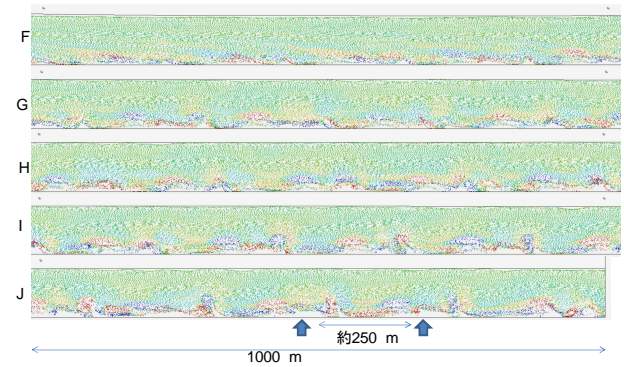


図 5・F～J 部の粒子状況拡大図

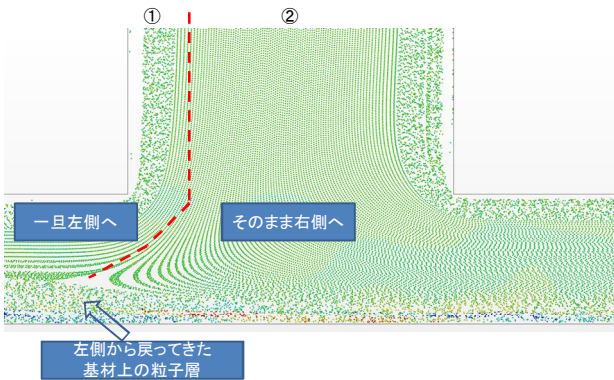


図 3・B 部の粒子状況拡大図

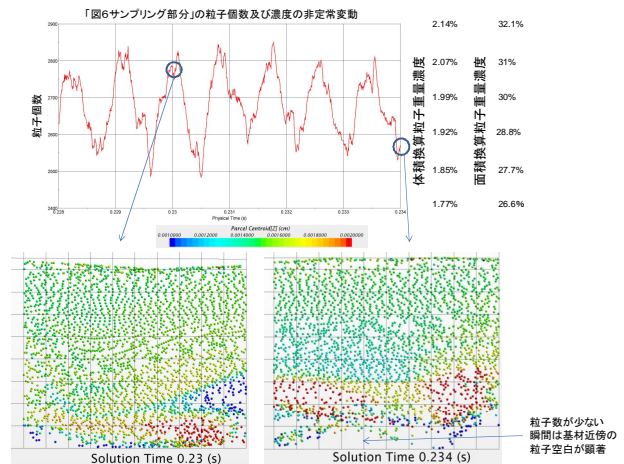


図 6・粒子濃度の非正常変動

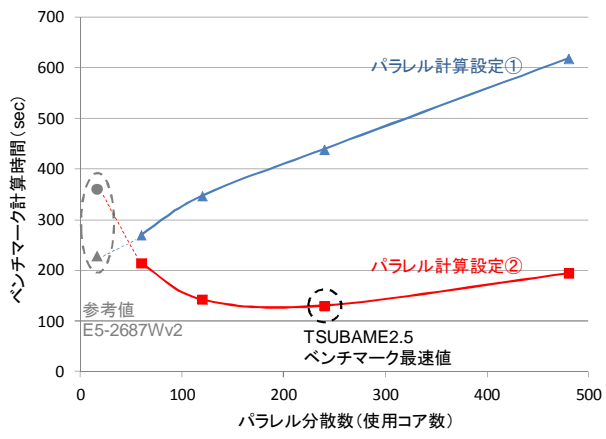


図 7. ベンチマーク結果