

グラビア塗布の流体力学と安定塗布条件に関する研究

所属 九州工業大学大学院 工学府 物質工学専攻

提出者 三浦 秀宣

目次

第1章 序論.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 グラビア塗布における流体力学的諸問題	3
1.3 既往の研究.....	6
1.3.1 コーティングウインドウ	7
1.3.2 転写プロセス.....	9
1.3.3 ドクタリングプロセス	13
1.4 本研究の目的.....	14
1.5 本論文の構成.....	15
第2章 グラビアロール表面上の極薄液膜厚み計測技術の開発	16
2.1 計測器、および計測方法の決定	17
2.2 実験.....	19
2.3 結果と考察.....	22
2.3.1 グラビアロール上の自由表面形状測定.....	22
2.3.2 表面張力がグラビアロール表面液膜に与える影響	25
2.3.3 ドクターブレード先端メニスカスの可視化.....	26
2.4 まとめ	28
第3章 ロール表面液膜量の予測式の導出.....	29
3.1 一次元潤滑理論.....	30

3.2 実験.....	33
3.3 結果と考察.....	34
3.3.1 ロール速度と静圧の影響.....	34
3.3.2 ブレード厚みの影響.....	36
3.3.3 セル形状の影響.....	37
3.3.4 液粘度の影響.....	40
3.3.5 予測値と実験値の比較.....	42
3.4 非ニュートン流体への展開.....	43
3.5 まとめ.....	46
第4章 転写工程に与えるロール表面液膜の影響.....	47
4.1 実験.....	50
4.2 結果と考察.....	51
4.2.1 転写率.....	51
4.2.2 塗布膜安定性とコーティングウィンドウ.....	52
4.3 まとめ.....	58
第5章 グラビア塗布におけるリビング不安定の抑制.....	59
5.1 実験.....	61
5-2 結果と考察.....	63
5-2-1 平滑面上のリビング模様.....	63
5-2-2 グラビアセル上のリビング模様.....	65

5-2-3 リビング模様モード遷移	71
5-4 まとめ	73
第6章 結論	74
参考文献	78
記号表	84
研究業績	86
謝辞	88

第1章 序論

1.1 研究背景

グラビアコーティングは工業的に広く用いられており、乾燥前塗布膜厚で 1 μm 未満～数十 μm という薄膜塗布が可能であること、またその塗布速度が最大で毎分数百 m と他の塗布方式と比較して高速であることが特徴である。産業上の適用例（表 1-1）の中でも代表的な例として、偏光板やリチウムイオン二次電池（以下 LIB）セパレータが挙げられる。前者は、液晶テレビ内に組み込まれる重要部材であり、機能性フィルムに UV 硬化型の無溶剤接着剤を 1 ~3 μm 塗布した後、偏光子と貼合することにより、視野角向上や偏光子保護機能を有する多層構造を形成する。後者は正極と負極の間に設置されるフィルムであり、耐熱機能を有するセラミックスラリーや電極との接着機能を発現する塗布液が、乾燥前で 1 ~20 μm （乾燥後で 0.2 ~5 μm ）塗布される。

グラビアコーティングは、セルと呼ばれる窪みと、土手と呼ばれるセルに挟まれた平坦部を設けたグラビアロールを用いる塗布方式である。セルは、ロール表面に対しローレット（転造彫刻）、エッチング、またはダイレクトレーザー照射によって形成される。グラビアコーティングは、セル内に塗布液中を過剰充填する「充填プロセス」、余剰塗布液をドクターブレードと呼ばれるブレードで掻き取る「ドクタリングプロセス」、セルをプラスチックフィルム、紙、金属箔等の基材へ接触させる「転写プロセス」の3つのプロセスからなる（図 1-1）。転写プロセスはさらにダイレクト方式、オフセット方式、キス方式に分けられ、ロールと基材の回転方向によってそれぞれ正転・逆転の各操作がある（図 1-2）。一般に逆転（リバース）コーティングとは、回転するグラビアロールを基材と逆回転で塗布する方式であり、キスとはグラビアロール表面に対して基材背面にバ

ックアップロールを設置せず、薄い液膜を介して基材表面とロール表面とを接触させる方式を指す。

表 1-1 グラビア塗布の産業上の適用例

製品区分	用途	機能
ディスプレイ	偏光板	無溶剤型接着剤 UV 硬化にて貼合積層
	反射防止フィルム	視認性向上
リチウムイオン電池	セパレータ	耐熱、易接着
	負極	表層への耐熱機能
	正極	下地への導電助剤
その他	磁気テープ	磁気、易滑層、等
	離型フィルム	
	帯電防止フィルム	
	防曇フィルム	

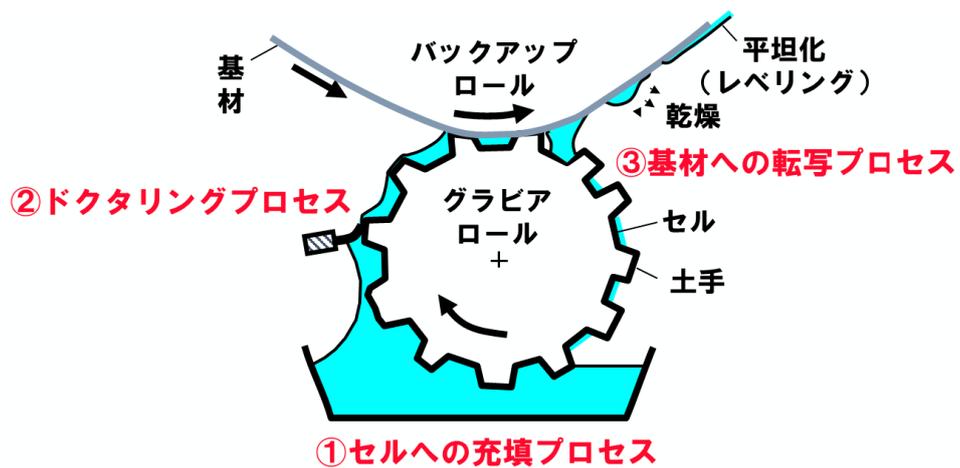


図 1-1 グラビア塗布プロセス概略図

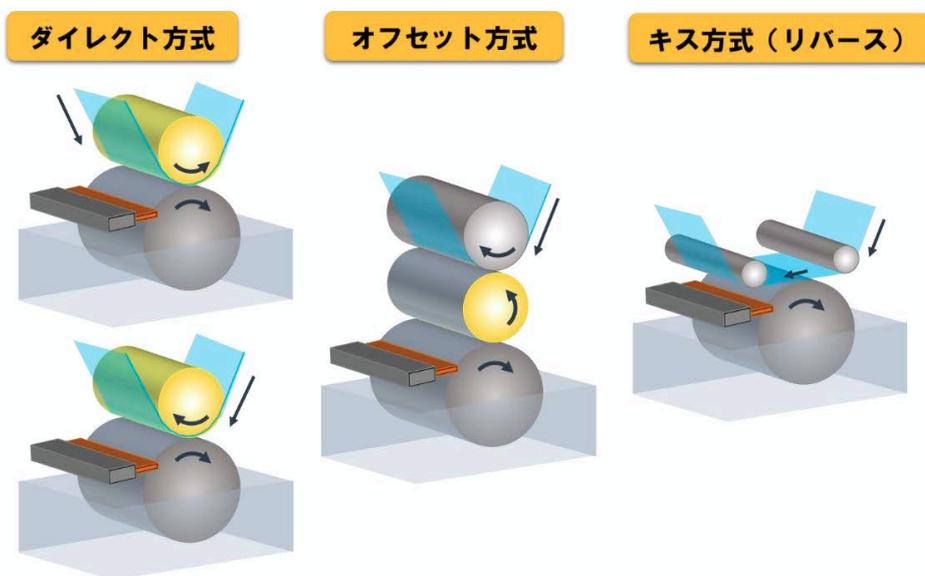


図 1-2 転写方式 (ダイレクト、オフセット、キス)

1.2 グラビア塗布における流体力学的諸問題

グラビア塗布の各プロセスは流体力学的にも興味深い対象である。ドクタリングプロセスの解析において考慮すべき基本的要素を図 1-3 に示す。ブレード

が回転ロールの表面に押し当てられると、ロールから受ける粘性力に牽引される流体運動は、ブレードに沿って反転する流れと、ブレード先端とロール表面との間のクリアランスを通過しセル内へ入る流れとに 2 分される。後者では、静止したブレードに対しグラビアセルが移動するため、ブレード表面とセル表面の相対位置が時間と共に変化する移動境界流れとなる。セル移動によって流体圧力が時間変化するので、周期的時間変動を伴う圧力勾配によるポアズイユ流れと、回転ロールからの剪断応力によるクエット流れとが重なり合う複雑な流れがセル内に生じる。さらに、工業的に用いられるグラビアセルは溝状、ハニカム状、格子状などの 3 次元形状をもつので、ロール回転に対し直交方向の 2 次流れも誘起される。

ブレード下流側では、湾曲した自由表面が形成され、その曲率半径に対応する毛管圧（ラプラス圧）が流体にさらに加わる。セル内で発生するこれらの圧力はブレード表面に作用し、ブレード剛性が小さな場合にはブレード自身のたわみを引き起こす。この場合、流体の圧力分布を得るためには、Navier-Stokes 式に基づくセル内の流動と弾性力学に基づくブレード変形をカップリングさせた流体—構造連成問題を解かなければならない。ブレード位置や自由表面形状はいずれも予め規定されるものではなく連立方程式の解の一部であるので、その解析は一般に複雑となる。さらに自由表面とブレード表面の交点で形成される気液固 3 相接触線が、ブレード端部で固定されるのか、それともある平衡接触角をブレード表面で保持するのも、解析結果に大きな影響を与える境界条件となる。

転写プロセスでは、自由表面形状の予測がさらに重要となる（図 1-4）。ロール回転に伴って基材表面とロール表面との距離が増加すると、グラビアセル内の液体は両表面の間で引き伸ばされ、3 次元液体フィラメントを形成する。この

フィラメントの最細部では自由表面の湾曲に伴う正の毛管圧が発生するので、最細部から周囲へ向かう流れが誘起され、フィラメントは時間と共に細くなる。最細部におけるフィラメント半径がある臨界値以下になると、分子間力に基づく界面間力が流体力に比べて支配的となり、界面上で成長するゆらぎによってフィラメントは自発的に破断する。この破断位置より基材側にある液体は基材へ転写されるが、破断位置よりロール側の流体は再びセル内へと戻る。すなわち基材への液体転写量は、フィラメント破断位置によって決定されるので、グラビア塗布における塗布厚みの精密制御にはフィラメントの動力学の理解が不可欠となる。またフィラメントは基材表面、ロール表面上で共に気液固 3 相接触線を形成するので、両表面に対する流体の濡れ性すなわち接触角も、フィラメント形状に大きな影響を及ぼす。さらに、回転ロール上のセル表面における 3 相接触線は動的接触線であり、圧力が無限大に発散する特異点となるので、その理論的取扱いには物理的に妥当なモデルの導入が求められる。転写プロセスにおいてもドクタリングプロセスと同様に、自由表面形状は方程式の解の一部である。流れの 3 次元性が高いことも相俟って、転写プロセスの厳密な解析は今なお流体力学におけるチャレンジングな課題とされている。

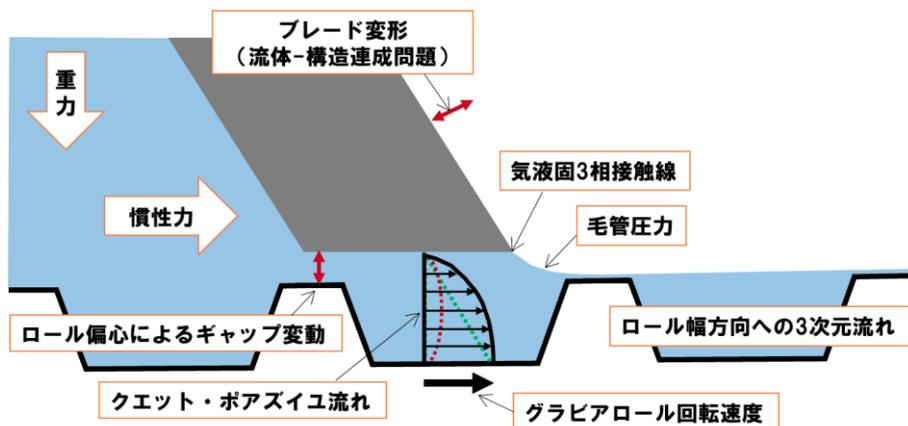


図 1-3 ドクタリングプロセスの流体力学

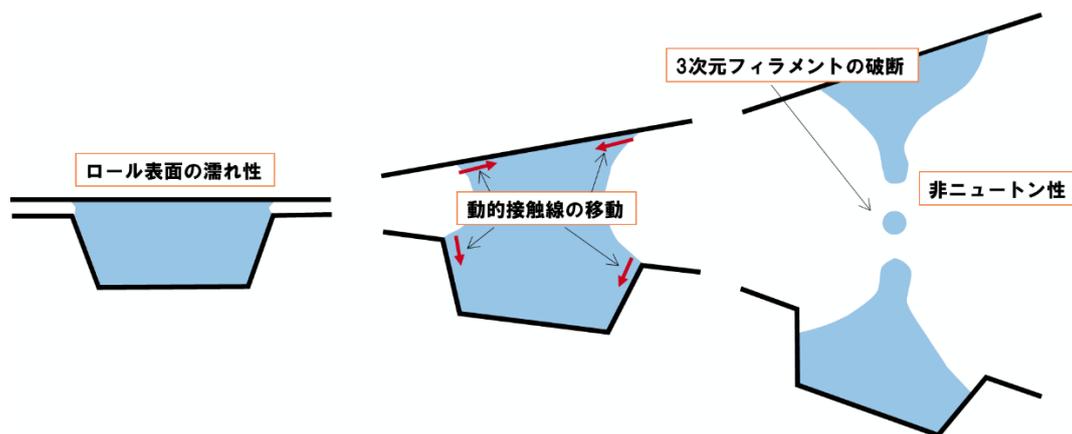


図 1-4 転写プロセスの流体力学

1.3 既往の研究

工業的に広く用いられている塗布方式であるにもかかわらず、グラビアコーティングに関する研究事例は多くない。この理由は、充填プロセスでは m オーダーの幅を持つ液タンク内の流れが、ドクタリングプロセスではブレードと回転ロール間の μm オーダーの間隙における流体潤滑が、それぞれ連続して繰り返されること（図 1-5）、さらには互いのプロセスが影響し合うことから、プロセス全体の可視化や数値解析が困難であるためである。グラビア塗布と同様に工業的に広く用いられる“ダイコーティング”に対し Web of Science に収録されている 1981 年～2016 年の学術論文を検索すると約 3500 件の論文が確認されるが、グラビアについては“グラビア印刷”を含めて約 700 件、“グラビアコーティング”では約 150 件に過ぎない。150 件の研究事例のうち、約半分がエレクトロニクス関係の部材を印刷により製造するプロセスを対象にしたものであり（例えば Grau and Subramanian (2016)^[1]）、グラビアコーティングの流体力学的メカニズムを取り扱った報告例はさらに限定される。

以下では、上述した 3 つのプロセスのうち、転写とドクタリングの 2 プロセ

スに着目し、塗布流動に関する過去の報告を整理する。まず 1.3.1 項ではグラビアコーティングにおける塗布可能操作域 (コーティングウィンドウ)、1.3.2 項では転写プロセスの流体力学、1.3.3 項ではドクタリングの流体力学をそれぞれ取り扱った事例を述べる。

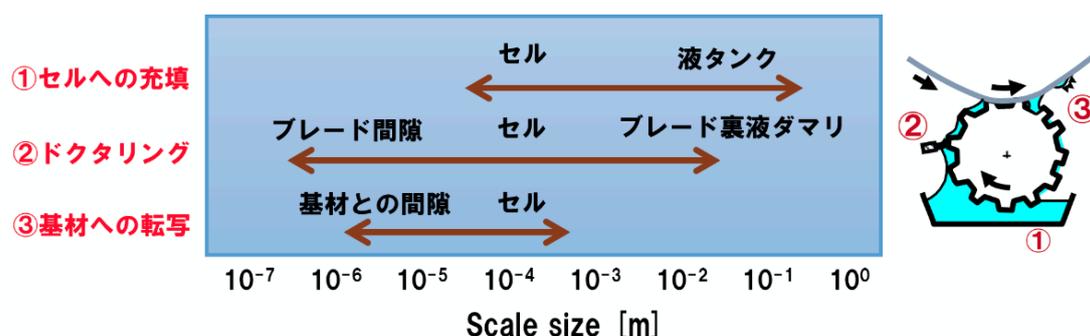


図 1-5 グラビア塗布における流れ場のスケール

1.3.1 コーティングウィンドウ

塗布プロセスにおいて、流体不安定により生じる塗布膜の欠陥はしばしば製品不良となる。グラビアコーティングにおける塗布欠陥は多岐にわたるが、一般的にグラビアロールと基材間に形成される液架橋の安定性により支配される。例えば LIB セパレータへのアルミナスラリー塗布では、速度比 (グラビア速度 / 基材速度) が高い場合に縦筋 (リビング) と呼ばれる欠陥が、速度比が低い場合にさざ波 (カスケード) と呼ばれる欠陥がそれぞれ観察される。液体膜の安定性を理解することは、学術的にもまた実用的に塗布欠陥を抑制する上でも重要である。塗布流動では粘性力と表面張力が支配的となる場合が多いことから、両者の比で定義されるキャピラリ数 $Ca (= \mu U / \sigma)$ がしばしば安定性の指標として用いられる。ここで μ は塗布液の剪断粘度、 U は基材またはロールの速度、 σ は

塗布液の静的表面張力である。セルを持たない一般的なロール塗布では、キャピラリ数が臨界値以上に増加すると安定な塗布膜が得られないことは広く知られている^[2]。

グラビアコーティングの塗布欠陥に関する最初の学術的報告は Pulkrabek & Munter (1983)^[3]によってなされた。彼らはバックアップロールを用いた順回転のグラビア塗布において、斜線溝セルを用いた場合の塗布欠陥の実験的調査を行い、塗布膜に「マルチプルラインピックアウト」と呼ばれる凹凸が発生することを示している。この欠陥はセルを持たない平滑ロールを用いた場合でも発生するが、グラビアロールを用いた場合は、グラビアセルの単位面積あたりの容積とグラビアセル周期によって、欠陥発生の度合いを整理できることが報告されている。Hanumanthu & Scriven(1996)^[4]は、バックアップロールを用いた順回転、逆回転グラビア塗布における塗布欠陥について詳細な検討を行い、順回転では Ca の増加に伴い、逆回転ではグラビアロールとバックアップロールの速度比の増加に伴って、それぞれリビングが発生することを報告している。さらに、順回転グラビア塗布では高 Ca においてリビング周期とセルピッチが一致する領域が存在すること、逆回転グラビア塗布では速度比が大きくなると空気同伴と呼ばれる欠陥が発生することなど、実用的にも有用な知見を見出している。

Benkreira ら(1998)^[5]は、基材を張力により押し当てるキス方式の順回転グラビア塗布に対して、塗布欠陥の調査を行った。ピラミッド、および斜線状のセルを用いた場合、 Ca がある臨界値を超えるとリビングが発生すること、欠陥なく安定に塗布可能である条件はグラビアロールと基材の Ca の比が 1 以上の場合であること、格子状のセルを用いた場合では安定領域が存在しないことが、それぞれ報告されている。彼らの検討は産業で多用される高 Ca の流動を検討しており実工程に適合し易いが、リビング欠陥の周期には触れておらず、それに対する

セルサイズの影響に関する検討も不十分である。また、容積と形状の異なるグラビアセルを用いた場合の結果が直接比較されており、セル形状を固定して容積のみを変化させるなどの系統的検討が行われていないことから、論文中で述べられている結論に一般性があるかという点については、やや疑問が残る。

1.3.2 転写プロセス

単一セルから基材への液体転写に関しては比較的多くの研究がなされており、グラビア塗布に関する研究論文の約半数がこれにあたる^{[6]-[25]}。対象とされる流れ場は大きく二つに分けられる。一つはグラビア塗布を対象とし、転写される基材がセルに対して横方向に移動する流れ場、他方は主にグラビア印刷を対象とし、転写される基材がセルに対し垂直方向に運動するまたは円弧運動を行う流れ場である。これらの検討のほとんどが二次元数値解析によるものであり、実験的検討や三次元数値解析はまだ少ない現状にある。

自由表面の移動と変形を考慮した転写プロセスの数学的モデルは、Powellら(2000)によって初めて提案されている^[6]。長方形のセルから水平移動する基板へニュートン流体が部分的に転写される過程を、ラグランジアン式を用いて解析した結果から、セル内に生じる渦が基板の移動と共にセル上部へ移動すること、セル内液量に対する転写後の液量減少量との比として定義される転写率が、 Ca が大きくなるほどまたセルの幅と深さの比が小さいほど、増加することが示されている。

Powellらとは対照的に、流れに与えるロール回転の影響を無視したモデルもある。正転グラビアの転写部において、基材とグラビアロールとが等しく、かつそれらの間の間隙がロール径に対して十分に小さければ、液体フィラメントは

基材走行に対して直交方向に1次元的に引き伸ばされると近似できる(図1-6)。この垂直転写近似は、フィラメントの破断や接触線の存在などのグラビア塗布の物理的特徴を保持したまま流体解析を容易にする有効な手法として、過去の多くの研究で用いられている。

グラビアセルから平坦基板への垂直液体転写に対し、最も系統的な実験的検討を行った報告として Sankaran ら(2012)が挙げられる^[18]。彼らは、低分子量のポリエチレンオキシド(PEO)水溶液をニュートン流体として、この水溶液に高分子量 PEO を添加した溶液を粘弾性流体としてそれぞれ用いた調査を行い、低 Ca では粘弾性流体とニュートン流体の転写率はほぼ等しいが、ある臨界 Ca 以上では粘弾性流体を用いた場合の転写率が急激に減少することを示している。

垂直転写に対する理論的検討も進められており、これまでに基材およびロール表面の濡れ性^{[11], [17], [23]}、セル形状^{[7], [11], [12], [14], [23]}、塗布液の粘弾性^[19]が転写率に及ぼす影響を調査した数値解析結果がそれぞれ報告されている。しかしこれらはいずれも2次元解析であり、解析結果と3次元フィラメントが形成される実験結果と比較することは難しい。

最近 Campana ら(2016)は、基板～セル間がロールにより徐々に引き離される印刷プロセスを考慮して、自由表面と動的接触線によって制御される転写流れの三次元解析を初めて試みた^[16]。重力、慣性力、および気相内の流動は無視されているものの、セルから液が引き延ばされることで接触線はまず土手表面(平坦部)に移動し、その後フィラメントが形成されることが示されているなど、従来の2次元解析では困難な流体挙動を捉えることに成功している。しかし実プロセスでは多数のセルが隣接して存在しており、セルから引き伸ばされた液は平坦部ではなく下流側のセルへ移動すると考えられるので、単一のセルからの

液体転写を対象とした彼らの解析結果を厳密な意味で実プロセスと対応付けすることは難しい。

複数のセルから基材への液体転写は、スケールの異なる流動現象が互いに重なり合う複雑な流れ場である [26]-[37]。ロール表面の連続したセルの存在を考慮した流体力学モデルの確立は、Hewson ら (2006) によって初めて試みられている [30]。彼らの数値解析では、慣性力が十分に小さいニュートン流体を仮定して、Navier-Stokes 方程式から導かれる動圧方程式を解き、圧力勾配から流量および転写率が求められている。ロール円周方向と平行な矩形溝をもつグラビアロールを考え、液体は溝型セル内を満たす同時に、隣接するセル間の表面（土手面）に均一に広がっていると仮定されている。算出された転写率は、ロールと基材の速度比が増加するほど、またセル深さが浅いほど、単調に増加すると報告されており、この結果は過去の実験研究報告(Benkreira ら(1993)[27])、および彼ら自身による実験結果とも定性的に一致している。しかし、土手面上に広がる液膜の厚みが解析上のパラメータの1つとして扱われており、液膜厚みをどのように与えるのが物理的に適切であるかについて十分な議論がなされていない点には問題がある。実工程を考えると、転写プロセスで土手面上に存在する液膜はすなわち、前工程であるドクタリングプロセスにおいてロール表面に残留した薄い潤滑液膜であるから、その絶対厚みを知るためには、ドクタリングプロセスの流体力学に着目することが不可欠と考えられる。しかし、複数セルからの転写に関する過去の報告 [26]-[37]はいずれもロール表面の残留潤滑液膜の存在に言及していない。

以上のように転写プロセスについては種々の理論的、実験的検討が行われているものの、現時点では断片的知見の集合であり、系統的検討が行われているとは言い難い。実際に、転写率の測定結果は文献間で大きな相違がある。例として

キャピラリ数 $Ca = 10^{-2} \sim 10^{-1}$ の場合について既往の研究[3], [6], [9-11], [16], [18], [21], [23], [27], [29-30], [32]における転写率の測定結果を抽出しそれらの比較を行った結果を図 1-7 に示す。 Ca がほぼ同一であるにも関わらず、文献によって転写率の報告値は 0.05 ~ 0.8 と 1 桁以上の相違が存在することがわかる。特に垂直転写を取り扱った 2 次元数値解析の転写率が総じて低いこと、及び、セルから土手面への接触線移動を考慮した Campana ら(2016)の 3 次元解析[16]では高い転写率が得られていることに着目すれば、この結果は、土手面上における潤滑膜の存在が転写率に大きな影響を及ぼすことを示唆している。実験的に得られた転写率の研究者間の相違は、転写前の潤滑膜の状態が実験ごとに異なっていたためと推察される。しかしほぼ全ての研究において、ロール表面にどのような潤滑膜が存在していたかは評価されておらず、潤滑膜の存在が転写プロセスへ与える影響に着目した報告例は筆者の知る限り皆無である。

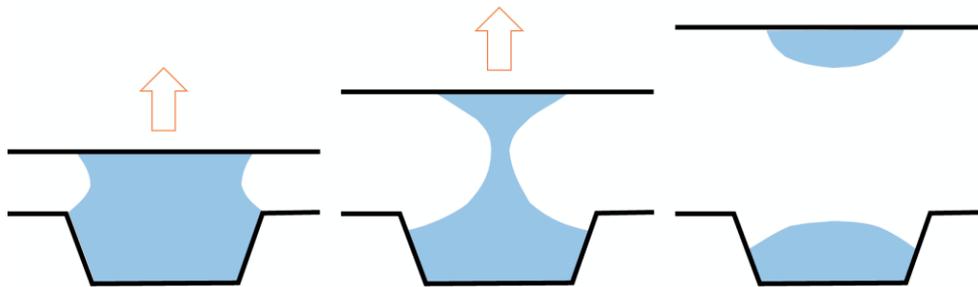


図 1-6 垂直転写の 1 次元近似

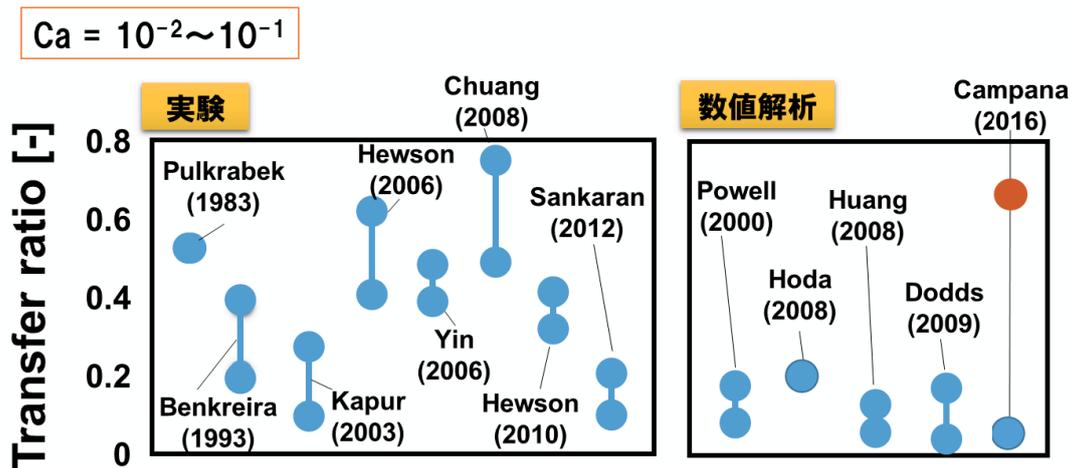


図 1-7 既往の研究における転写率報告例の比較

1.3.3 ドクタリングプロセス

ドクタリングプロセスにおいて、グラビアロール表面を覆う液体の状態を理解することが安定塗布の実現に重要である。しかし現在のところ、ドクタリング後のグラビアロール表面に形成される塗布液表面形状を研究した事例は非常に少ない^{[38]-[45]}。

回転ロール表面の状態に着目したほぼ唯一の実験報告として、赤外線透過率からグラビアロール表面の液量測定を行った Patel ら(1991) の報告がある^[38]。220 Lines/inch 格子、85 Lines/inch 斜線、60 Lines/inch ピラミッドの3種のセルを用いた4種のニュートン流体に対する実験結果から、 Ca が大きいほど膜厚が大きくなること、高キャピラリ数 $Ca = 8$ ではセル形状が異なっても液膜厚みに大きな違いが無いことが報告されている。

他方、曲率を持たない平板が一定速度で運動する場合について、ドクタリング

後の極薄潤滑膜の厚みに与えるブレード弾性の影響が、実験 (Kitsomboonloha ら(2014)^[41])、および流体—構造連成数値解析 (Hariprasad ら(2016)^[43]) によりそれぞれ報告されている。光学反射測定で得られた潤滑膜厚は、塗液の粘性力とブレードの弾性力の比で与えられる無次元速度で整理されており、ある一定の条件下では Hariprasad ら(2016)の計算値とも良好に一致している。

これらの検討はいずれも、ロール (平板) 移動方向に対してブレードを鋭角で設置した場合を扱っているが、工業的にはブレードが鈍角で設置される場合も多いことに注意が必要である。鋭角の場合には流れ方向に流路が狭くなる *converging flow* であり、その流体圧力はある位置で極大値を取ることが理論的に知られている。一方、流路が拡大する *diverging flow* では逆に圧力は極小値を取る。第 3 章で後述するように、ドクタリングプロセスに対する圧力駆動流れの影響は無視できないので、ブレード設置角度による圧力分布の相違は、グラビア塗布の流体力学を議論する上で重要である。

1.4 本研究の目的

以上を踏まえて本研究では、高速ドクタリングプロセス後にグラビアロール表面に残留する液膜の状態に焦点を当て、液膜形成条件およびそれが後に続く転写プロセスに与える影響を流体力学的な視点で明らかにすることを目的とした。残留液膜の状態は粘性力、表面張力、および潤滑圧力によって決定され、且つそれが転写率と液膜安定性と直接的な相関を持つとの仮説を立て、実工程に近い装置構成と塗布条件下でその仮説を実証することを試みた。具体的には、ドクタリング装置に密閉型でブレードが鈍角に設置されたチャンバードクタ (図 1-8) を用い、ドクタリング後のグラビアロール表面に残留する塗布液の表面形

状と残留量を、独自の計測手法によって世界で初めて定量することに成功した。さらにその知見に基づいて、転写プロセスにおける転写率測定とコーティングウィンドウの決定を行い、残留潤滑膜の存在が両者に与える影響を明らかにした。ドクタリングプロセスと転写プロセスの相関性を系統的に調査した事例は本研究が初めてである。

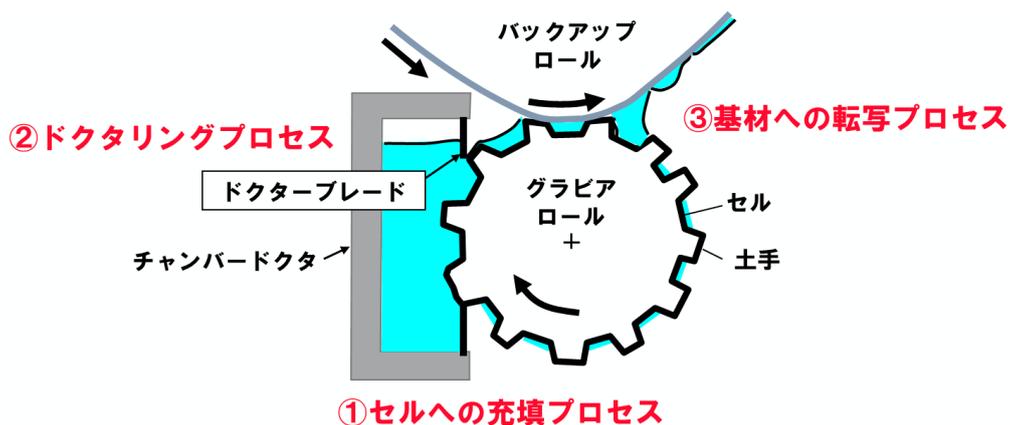


図 1-8 密閉型ドクタリング装置（チャンバードクタ）概略図

1.5 本論文の構成

本論文の構成は以下の通りである。まず新たに開発した極薄液膜厚み計測技術について第 2 章で述べる。次いで 2 章の結果を元にグラビアロール表面に残存する液量の潤滑理論を用いた予測技術を第 3 章で、ロール表面の液量が転写率とコーティングウィンドウに与える影響について第 4 章で、リビング欠陥の形成条件について第 5 章で、最後に総括として、得られた知見を総合的に考慮したグラビア塗布の安定塗布条件について第 6 章でそれぞれ述べる。

第 2 章 グラビアロール表面上の極薄液膜厚み計測技術の開発

1 章で述べたように、グラビアロール表面に形成される液膜の厚み（体積）や形状を知ることが工業的に非常に有用である。産業界では、グラビアロール表面を液体が覆う状態（版カブリと呼ばれる）と、ロール表面にすり切り状に掻き取られた状態とが存在することが経験的に知られているほか、条件によっては、ドクタリングプロセスでグラビアセル内の液が過剰に掻き取られた状態が存在する可能性も指摘されてきた。しかしこれまで、回転ロール表面上の極薄液膜厚みの局所測定に成功した報告例はなく、異なる操作条件下における液膜状態を推定する手法は存在しなかった。

例えば LIB セパレータ塗布工程の場合、ブレード先端の摩耗による金属異物の発生が嫌われることから、代替としてしばしば剛性の低い樹脂ブレードが用いられる。しかし、同じ塗布膜厚を得るために樹脂材料では金属と比較して何倍のブレード厚みを確保すればよいのか、ブレード設置位置や設置角度をどのように選定すればよいのかを、論理的に決定する手段がない。製造現場ではしばしば経験的に厚みを約 5 倍とする方策がとられるものの、この場合の膜厚は同塗布条件下で金属ブレードを用いた場合に比べ約 2~3 割低下することが知られており、従来の経験に頼ったトライ&エラーには限界がある。

他方、流体力学的視点に立てば、ドクタリングプロセスは 2 つの固体壁間の薄膜流動であり、固体面が平滑であれば古典的潤滑理論の枠組みで取り扱いが可能である。しかしグラビア塗布におけるこのプロセスは、周期的かつ 3 次元の微細パターンを有する表面上において高速剪断流と圧力流が重複する複雑流れであり、その速度場を解析的に求めることはほぼ不可能である。グラビアロール表面に形成される塗布液表面形状を理解することは、学術的にも実用的に

も不可欠であるにも関わらず、高速回転するロール上に彫られた微細グラビアセル内の液体表面形状の計測は、チャレンジングな課題として未解決のまま長らく残されてきた。

本章では、本研究で新たに開発したグラビアロール表面上の極薄液膜厚み計測技術について述べる。まず 2.1 では計測手法決定の考え方、2.2 では実験操作の詳細について述べる。2.3 ではグラビアセル内の液が過剰に掻き取られた状態が存在するとの仮説を定量的に実証することに成功した例について述べる。

2.1 計測器、および計測方法の決定

本研究では大別して 1) 赤外線 (IR) 吸光、2) 共焦点レーザ計測の二種類の検討を行った。まず前者について、波長 1.43, 1.94, 3 μm の IR をロール表面上の液膜に照射し、吸光後の光強度を反射法で測定することで液量を測定する手法を検討したところ、グラビアセルの凹凸による乱反射の影響が顕著であり、特にロール速度が上昇すると測定結果が不安定になることがわかった。またこの手法では液膜厚みと吸光度との間に検量線が必要であり、正しい膜厚を別手法によって予め決定しなければならないという欠点がある。

次に、波長 655 nm のレーザ光を液膜表面に対して垂直に照射し、共焦点の原理を用いて反射光強度が最も高くなる表面位置を同定することで、これを気液界面位置として決定する手法を検討したところ、ロール回転が比較的低速な場合には、回転と共に移動するグラビアセルからのレーザ光の乱反射の影響を最小限に抑えることができることがわかった。

ただし、金属ロール表面からの反射光強度が高い場合には、液膜表面位置を一意に決定することが難しく、十分な測定精度が得られなかった。そこで、計測部

に最も近い表面（本研究では気液界面）からの反射を優先的に感知可能な光学系（Keyence 製、LT-9010M および LT-9500SO）を構築した。さらにロール表面に沿った方向（X 軸方向）と液膜厚み方向（Z 軸「方向）の高速（640 μ s ~ 356 ms）2 軸同時スキャンを行うことで、グラビアセル内の液面形状を X 軸方向の空間解像度 2 μ m で直接計測した。

しかしながら、共焦点レーザ変位計を用いた場合でも、ロール回転速度が実工程に近い高速となる場合にはグラビアセルからの乱反射の影響が極めて大きく、正確な測定ができないことがわかった。そこで AC サーボモータ（安川電機製）を用い、グラビアロールの回転を急停止することで、ドクタリング後のグラビアロール表面を測定することとした。本検討に使用したサーボモータは 1 回転を約 160 万点に分割し位相を制御可能であるため、分解能としては十分である（約 2×10^{-4} °）が、回転停止直後の液膜状態を評価するためには、停止開始から完了までの時間におけるロール回転周長がブレード先端から測定点であるグラビアロール頂点までの距離である約 27 mm 以下となる必要があり、かなりの急停止性能が要求された。そこで本研究では、モータの制御パラメータとグラビアロールとモータの接続強度を最適化し、測定範囲である最大 200 m/min (3.33 m/s) における 27 mm 以内での停止、および測定毎に同じセルを停止させることを可能とした。

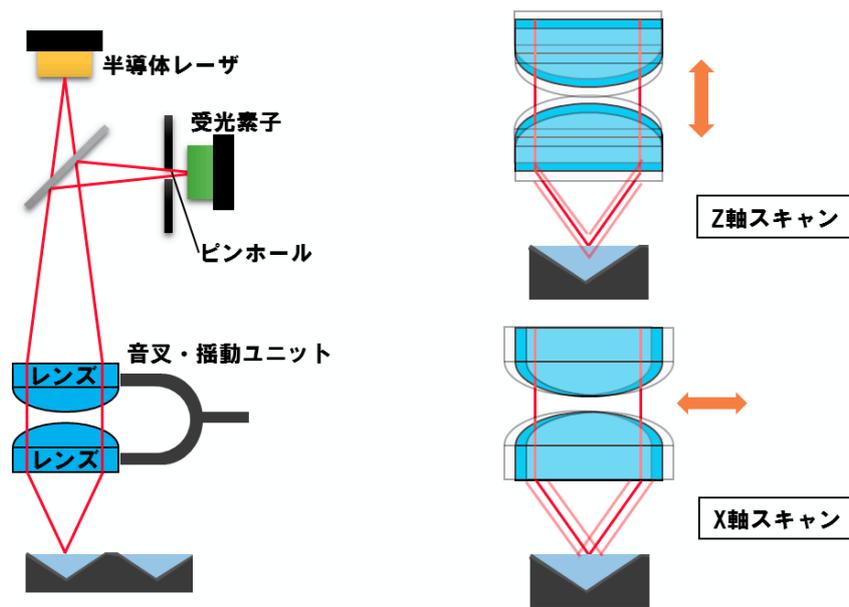


図 2-1 共焦点レーザー変位計測定原理

2.2 実験

図 2-2 に実験装置概略図を示す。グラビアロールには転造彫刻された密度 70 Lines/inch、深度 $158 \mu\text{m}$ 、セル容積 $74 \text{ cm}^3/\text{m}^2$ 、ロール回転方向に対する傾斜角 45° の V 溝斜線型グラビアを用い、回転速度を $1 \sim 50 \text{ m/min}$ ($1.6 \times 10^{-2} \sim 0.83 \text{ m/s}$) で変化させた。ドクターブレードはステンレス製であり先端厚みが 0.05 mm 、 0.085 mm および 0.3 mm の 3 種を用いた。初期摩耗による接触面積変化による影響^[39]を最小限とするため、ブレード先端がロール表面と平行になるまで接触摩耗させた後に使用した。ドクターリング装置には密閉型のチャンバードクタを用い、チュービングポンプにて塗布液を供給した。

塗布液にはポリエチレングリコール (以下 PEG (和光純薬工業製、 $M_w = 7300 \sim 9300$)) 水溶液を用い、水溶液濃度は 20, 35, 50 wt% の 3 種類とした。表 2-1

異なる濃度の塗布液の粘度と表面張力の 25°C における値を示す。前者は、下部に設置された平板と上部に設置されたコーンプレート間に液を溜め、コーンプレートを回転させることで得られたトルク値より粘度を算出するレオメータ (Anton Paar 製、MCR-302) で、後者は接触角計を用い、細管の先端から押し出された液滴の形状から表面張力を算出する懸滴法 (協和界面化学製、DM500、室温 25°C) でそれぞれ測定した結果である。これらの水溶液は、剪断速度 $10^1 \sim 10^4 \text{ s}^{-1}$ の範囲において一定の粘度を示すニュートン流体である。所定の速度で回転するグラビアロールをサーボモータによる急停止後、チャンバードクタ上に設置された共焦点レーザ変位計によりグラビアロール表面の液膜形状を測定した。PEG 20 wt%、0.085 mm ブレード、グラビア速度 5 m/min における、測定生データを例として図 2-3 に示す。上の赤色の線は共焦点レーザ変位計の出力データ、下の茶色の線はレーザードップラー速度計 (アクト電子製、MODEL 2502) の出力データである。図中の丸プロットはロール回転の停止時刻を表す。ロール回転中にレーザ照射方向に対して傾斜したグラビアセルが連続的に通過すると、レーザの乱反射が生じ、計測された液膜表面位置は不規則な変動を示す。これに対して回転停止後は安定な位置データが得られていることがわかる。また複数回行った測定結果は同一の表面位置を示しており、本計測が再現性にも優れていることがわかる。なお液膜の表面位置は、回転停止後にロール表面から液体を拭き取った後の土手面を原点として決定した。

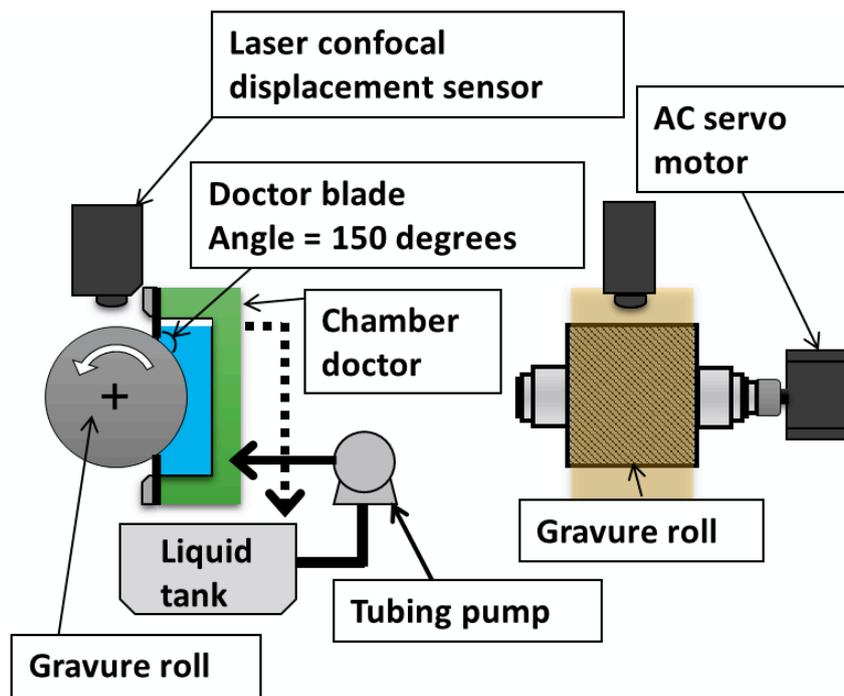


図 2-2 実験装置概略図

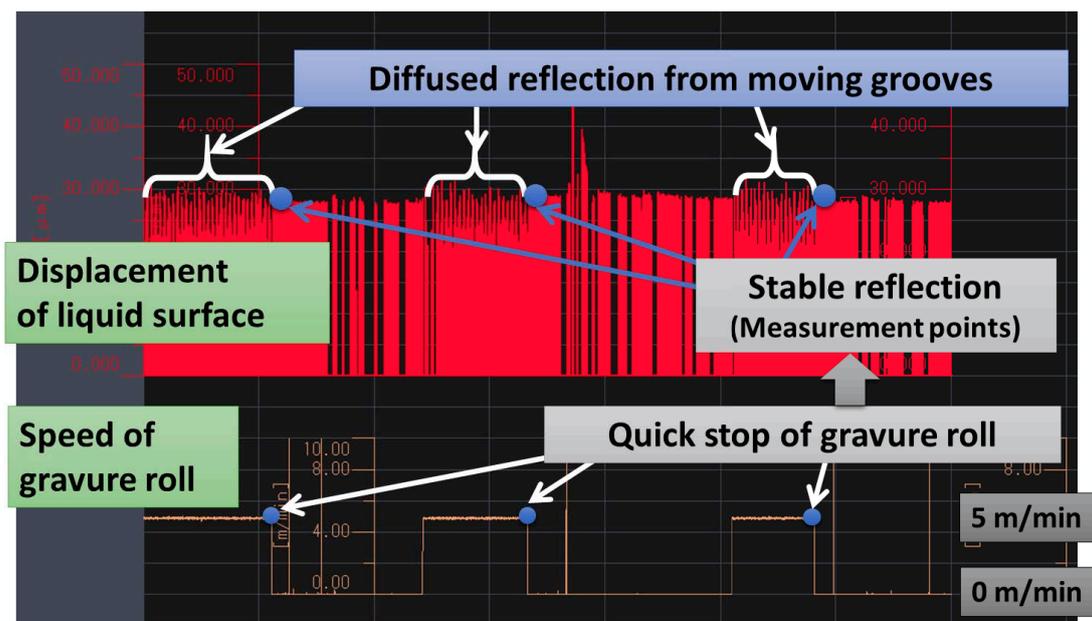


図 2-3 測定生データ

表 2-1 塗布液物性

Concentration [wt%]	Viscosity [mPa s]		Surface tension [mN/m]
	Average	Uncertainty	
20	18	±1	58
35	83	±4	55
50	345	±25	50

2.3 結果と考察

2.3.1 グラビアロール上の自由表面形状測定

図 2-3 に、厚み 0.085mm のブレードを用いた場合の、異なるキャピラリ数 (以下 Ca_{gravure}) におけるグラビアロール上の自由表面形状の測定結果を示す。ここで Ca_{gravure} は $Ca_{\text{gravure}} = \mu U_{\text{gravure}} / \sigma$ で表される無次元数であり、 μ は塗布液粘度、 U_{gravure} はグラビアロール速度、 σ は塗布液表面張力である。図の横軸はロール回転軸方向に平行な方向、すなわち回転に直交する方向の座標であり、図中の灰色部はドクターブレード下端面に平行なグラビアセルの断面形状を表している。図 2-3 より、 Ca_{gravure} が小さい場合には自由表面はグラビアロール表面より高い位置に存在しセル上および土手面上で共に平坦である。全てのロール表面が液膜で覆われていることから、以下ではこの状態を過充填 (overfilled) モードと呼ぶ。一方、 Ca_{gravure} の増加と共に自由表面位置はグラビア表面の土手表面と同じ高さとなり、さらに Ca_{gravure} が小さくなるとセル内に凹んだ自由表面が形成されることがわかる。この場合、本光学系で観測可能な厚みの液膜は土

手面上には存在せず、液体がセル内の一部のみを満たしている。以下ではこの状態を部分充填 (starved) モードと呼ぶ。高速回転するグラビアロール表面における overfilled モードから starved モードへの液膜形状遷移を観測することに成功したのは、著者の知る限り本研究が初めてである。

質量濃度の異なる 3 種類の PEG 水溶液に対して、2 種類のドクターブレードを用いた場合のキャピラリ数 (Ca_{gravure}) と自由表面位置の関係を図 2-4(a)(b) に示す。ここで、図 2-4(a) は土手上での自由表面位置、図 2-4(b) はセル中央での自由表面位置をそれぞれ表す。厚み 0.085 mm のブレードを用いた場合、測定した範囲で最も低速域に相当する $Ca_{\text{gravure}} = 10^{-2}$ では最大約 30 μm の厚みをもつ液がグラビア表面を覆うが、その厚みは Ca_{gravure} の増加と共に減少し、臨界キャピラリ数 ($Ca_c \sim 10^{-1}$) 以上にて測定精度の範囲内でほぼゼロとなる (図 2-4(a))。ブレードを 0.3 mm と厚くした場合、全体の傾向は同じであるが Ca_c は約 10^{-2} へと低下する。キャピラリ数は流体に作用する表面張力に対する粘性力の比であるので、これはブレード厚みが増加することでより強い粘性力が流体に働くことを意味する。一方、セル中央での自由表面位置は Ca_{gravure} が大きくなると単調に低下し、 $Ca_{\text{gravure}} \sim 10^1$ では深さ約 30 μm の凹みとなった (図 2-4(b))。ブレードが 0.3 mm と厚い場合、ほぼ全てのキャピラリ数領域において自由表面位置は土手面位置よりも低く、セル内は凹んだ自由表面となる。土手上及びセル中央のいずれの自由表面位置においても、それぞれのブレード厚みで測定された液面位置は塗布液の PEG 濃度すなわち液粘度に依らず Ca_{gravure} に従う 1 本のマスターカーブで整理できることがわかる。これはある形状のセルに対してマスターカーブを予め実験的に得ておけば、与えられた液物性、塗布速度から液面位置を推定できることを意味しており、実用的にも有用な知見である。

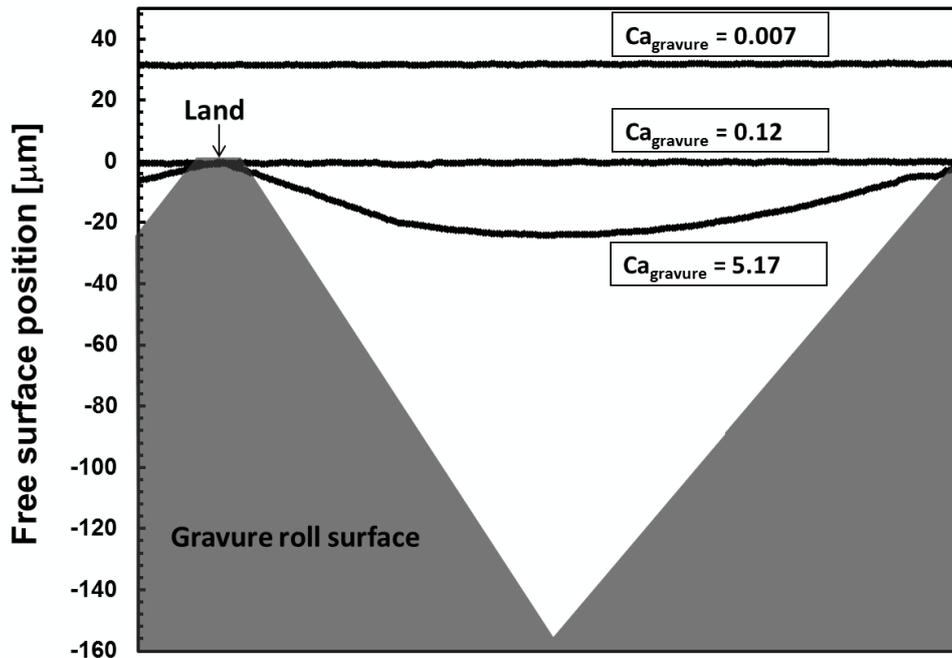


図 2-3 グラビアロール表面液膜形状測定結果

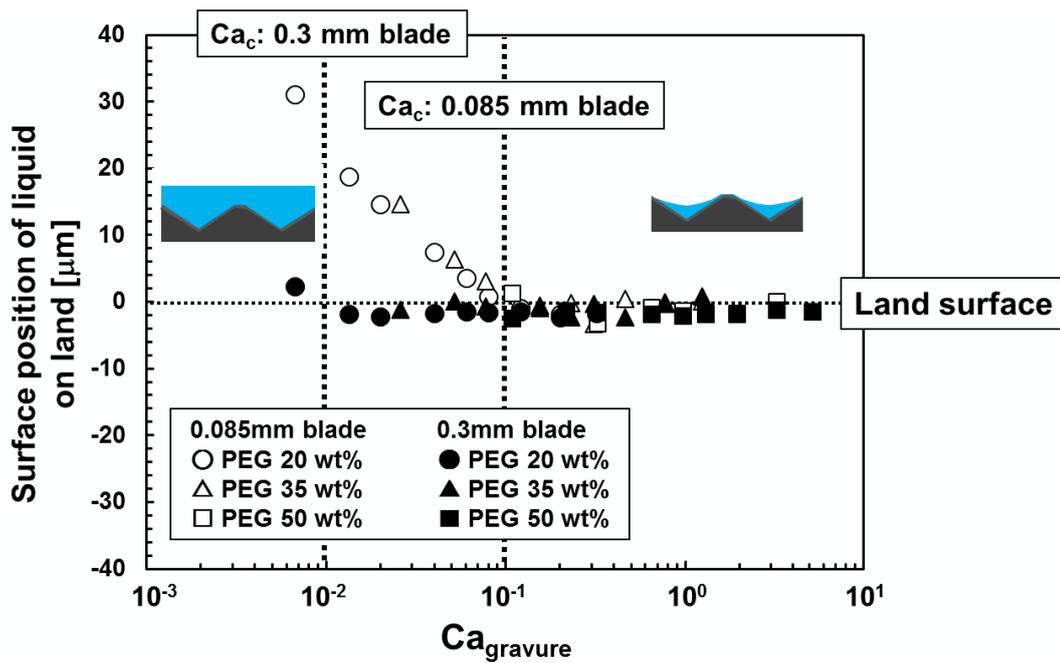


図 2-4(a) Ca_{gravure} と土手上的液膜位置の関係

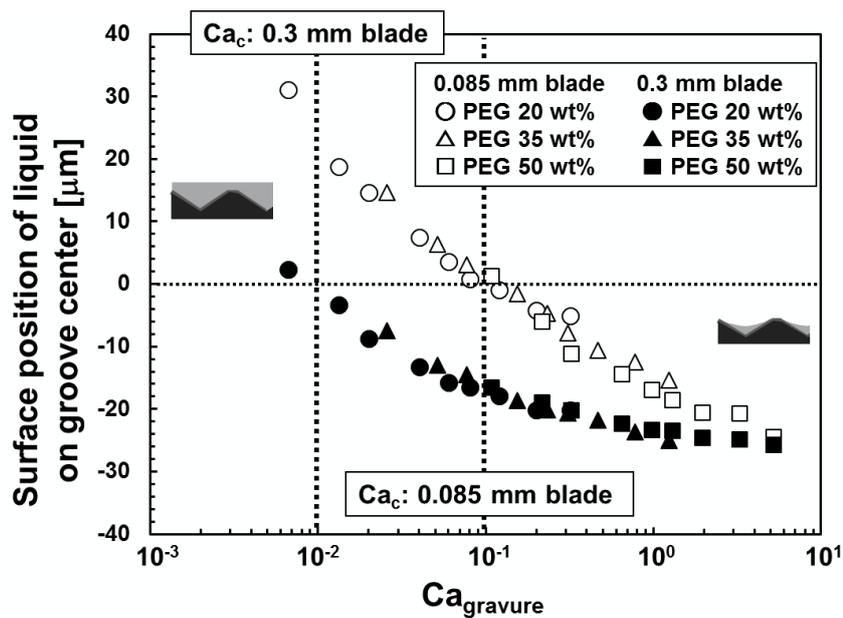


図 2-4(b) Ca_{gravure} とセル中央液膜位置の関係

2.3.2 表面張力がグラビアロール表面液膜に与える影響

グラビアロール表面に形成される液膜形状が Ca_{gravure} に従うことをさらに厳密に示すため、PEG 水溶液に界面活性剤を添加することで、表面張力を低下させた場合について、同様の検討を行った。界面活性剤にはドデシル硫酸ナトリウム（以下 SDS、和光純薬工業）を用い、濃度が PEG 水溶液に対し 1 wt% となるよう添加した。添加後の表面張力は、PEG 濃度に関わらず、全ての塗布液において 38 mN/m であり、未添加 PEG 溶液の表面張力 50~58 mN/m と比べて約 2/3 に低下した。

ブレード厚 0.05mm を用いた場合、図 2-5 に示す結果より、界面活性剤の添加により表面張力を低下させた場合でも、未添加の場合と同じマスターカーブが得られることがわかる。

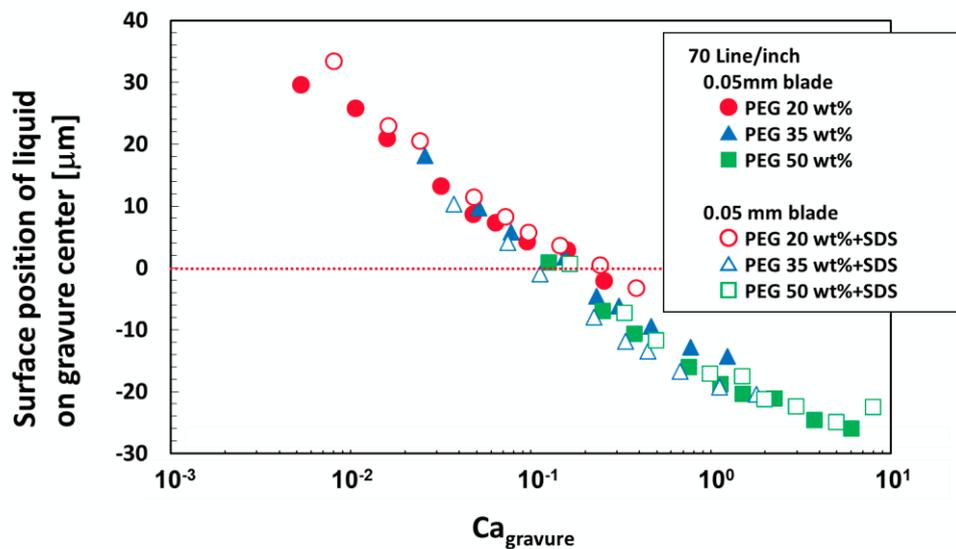


図 2-5 SDS 添加による影響

2.3.3 ドクターブレード先端メニスカスの可視化

2.3.2 までの結果より、低キャピラリ数領域ではグラビアロール表面液膜位置の符号は正であり、土手より上に液が存在する。これは、塗布液の接触線がブレード先端ではなく、ブレード側面に存在すること、すなわち塗布液がブレード表面へ濡れ上がっていることを示唆しているものと考えられる。そこで、グラビアロールとドクターブレードの接触点接線の延長線上へ 500 万画素の CCD カメラを設置し、ブレード先端の液面位置を可視化した。図 2-6 にブレード先端メニスカスの観察結果を示す。図中下部の白線はブレード先端位置を、図中上部のコントラストの高い水平線が接触線位置をそれぞれ表す。接触線はブレード先端よりも比べて高い位置にあり、速度の上昇とともにその位置が下がることが確認された。 Ca_c 以上の条件においても、ブレード表面の接触線はブレード先端より上部に存在することがわかった。

さらに同様の可視化実験を、テレセントリックレンズを用いて行い、ブレード

先端位置と接触線位置の差で定義されるメニスカスの長さを測定した結果を図 2-7 に示す。3 種の PEG 濃度、および SDS をそれぞれに添加した計 6 種の塗布液を用いて行った測定の結果、メニスカスの長さは、 $Ca_{gravure}$ の増加とともに減少し、 $Ca_{gravure}$ に従うマスターカーブで整理できることが確認された。

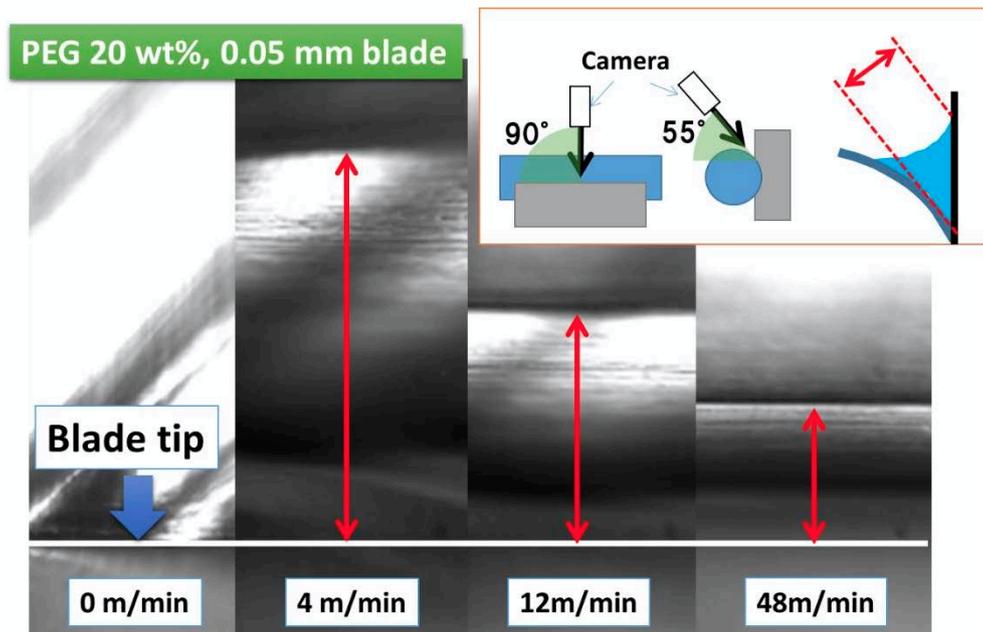


図 2-6 ブレード先端メニスカスの可視化

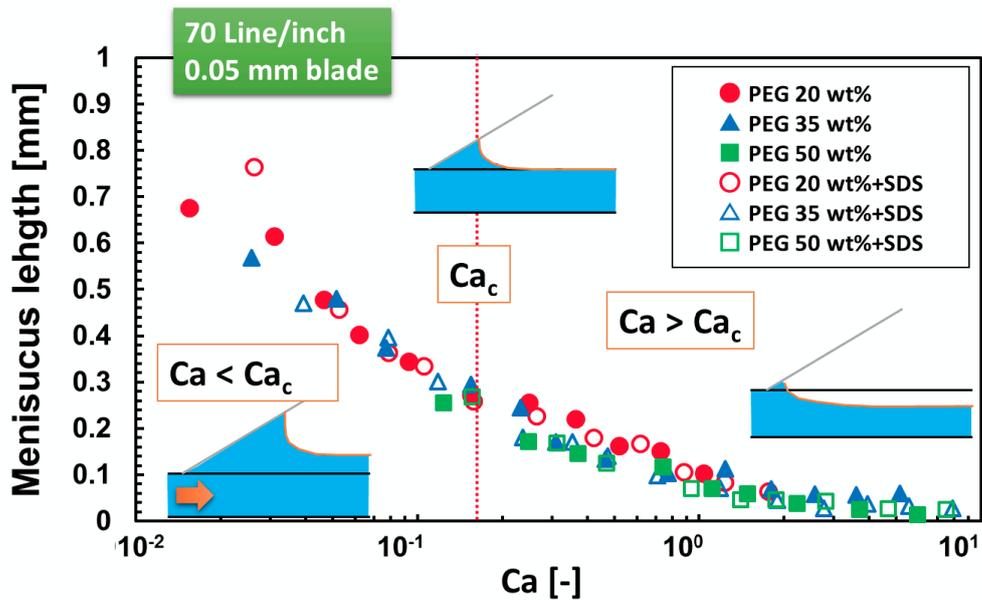


図 2-7 ブレード先端メニスカス長測定結果

2.4 まとめ

共焦点レーザ変位計を用いた高精度な自由表面位置決定とグラビアロールの定位置急停止技術を組み合わせることで、高速回転するグラビアロール表面のセル上液膜形状の測定に成功した。測定結果より、液膜形状は部分充填 (starved) モードと過充填 (overfilled) モードに大別できること、キャピラリ数の減少によって前者から後者への遷移が生じることが、それぞれ確認された。さらに、流体に作用する力のバランスを考慮した整理によって、液面位置は Ca_{gravure} に従うマスターカーブで整理できることを示し、液物性、塗布速度から液面位置を推定する手法を提案した。

第 3 章 ロール表面液膜量の予測式の導出

第 2 章で述べたように、グラビアロール表面の残留液量がロール表面全体を覆う過充填 (overfilled) モードと、土手上に液が僅かしかなくセル内を凹んだ自由表面で満たした部分充填 (starved) モードが存在する。これらの間の流れの遷移条件を予測することは、学術的に重要である。過充填モードであれば、ロール表面上に気液固 3 相接触線は存在しないから、後に続く転写工程は、2 つの移動固体間に挟まれた流動問題となり、古典的潤滑理論が適用できる。これに対して部分充填モードの場合、セル表面上に動的接触線が存在するため、物理的特異点である接触線の移動とそれに伴う自由表面流れを同時に解かなければならず、潤滑理論の枠組みではその解析が本質的に難しい。適切な理論的枠組みを選択するために、与えられた流動条件下でいずれのモードが生じ得るかを予測する手法の開発が求められる。

また工業グラビア塗布では、体積の異なるグラビアセルを設計することで、セルから基材への液体転写量を制御することが行われる。過充填モードでは土手上の液体の存在によって過剰量の液体が、部分充填モードでは逆に過少量の液体がそれぞれ転写されることとなるため、両モードの遷移条件を明らかにすることは、塗布量制御の観点から工学的価値も高い。

そこで本章では、一次元潤滑理論を用いたロール表面液膜量の予測式を導出し、実験結果と比較することで予測式の妥当性を評価した。実験は、前章と同様の光学的手法を用いて土手上とセル内の両方に保持する流体の量を定量化し、流体粘度、グラビアロール速度、グラビアセルサイズ、ブレード厚み、およびチャンバードクタ内の静水圧が異なる場合の過充填—部分充填モード遷移について、体系的な調査を行った。

3.1 一次元潤滑理論

一般にブレード直下には、剪断応力流れと静圧による圧力駆動流れが共存する。そこでドクタリングの流体力学を理解するため、一次元潤滑理論を用いた解析を行い、以下の手順で各流れの流量を求めることとした。

流れ場は、ニュートン流体の完全発達一次元流れとし、流体は厚み L の固定されたブレードと、一定速さ U で移動するロール表面に形成された 45 度の溝に挟まれている (図 3-1 (a))。深さ d はセルの代表深さを表し、最大深さ D の関数で表される。例えば、溝のない平行平板間の流れの場合、 $d=D$ となる。本検討で用いた V 溝の断面は三角形であるので、土手幅が無視できるほど小さいと近似し $d=D/2$ とした。図 3-1 (a) 中の直線 A における断面の模式図を図 3-1 (b) に示す。図中の ΔP はブレードの厚さ方向での圧力差を示し、 μ は流体の剪断粘度を示す。

直交(x, y)座標で記述される非定常非圧縮性流れの場合、Navier-Stokes の方程式より x 方向の運動方程式は式(3.1)となる。ここで、(u, v)は (x, y) 方向の速度成分であり、 ρ は密度、 p は圧力、 μ は粘度である。左辺は慣性項、右辺第一項は圧力項、第二項は粘性項である。

$$\rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} \right) = - \frac{\partial p}{\partial x} + \mu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) \quad (3.1)$$

流れは I) 完全発達で、II) x 方向のみの 1 次元流であり、かつ III) 定常状態にあると仮定すると式(3.1)は次のように簡略化される。

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \mu \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \quad (3.2)$$

式(3.2)を座標 y について 2 回積分すると

$$\frac{dp}{dx} \frac{y^2}{2} = \mu u + C_1 y + C_2 \quad (3.3)$$

となる。ここで C_1 、 C_2 は積分定数である。

まず剪断応力流れについて速度 U で移動する深さ d の 45 度溝内の速度分布を考える。ブレード表面に原点をもつ y 座標をセル深さ方向にとると、境界条件は $y = 0$ のとき $u = 0$ 、 $y = d$ のとき $u = \sqrt{2}U$ となるので、これらを式(3.3)に適用すると C_1 、 C_2 が得られ、速度成分 u が次式で与えられる。

$$u = \frac{\sqrt{2}U}{d} y - \frac{d^2}{2\mu} \frac{dp}{dx} \frac{y}{d} \left(1 - \frac{y}{d}\right) \quad (3.4)$$

圧力勾配が無視小な剪断応力（クエット）流れでは式(3.4)より、

$$u = \frac{\sqrt{2}U}{d} y \quad (3.5)$$

となり、式(3.5)を積分することにより、剪断応力流れの単位幅あたりの体積流量 Q_c が求められる。

$$Q_c = \int_0^d u dy = \frac{\sqrt{2}Ud}{2} \quad (3.6)$$

一方、剪断のない圧力駆動流れの境界条件は、 $y = 0$ のとき $u = 0$ 、 $y = d$ のとき $u = 0$ で与えられる。これらを式(3.3)に代入することで C_1 、 C_2 が得られ、速度成分 u は

$$u = -\frac{1}{2\mu} \frac{dp}{dx} (d - y)y \quad (3.7)$$

となり、圧力駆動流れの単位幅あたりの体積流量は式(3.8)より求められる。

$$Q_p = \int_0^d u dy = -\frac{d^3}{12\mu} \frac{dp}{dx} \quad (3.8)$$

厚み L のブレードが溝の長さ方向に対し 45 度傾斜しているので、流れ方向のブ

レード長さは $\sqrt{2}L$ となる。この長さで圧力差 ΔP より圧力勾配を評価すれば式(3.8)は

$$Q_p = \frac{\Delta P d^3}{12\sqrt{2}\mu L} \quad (3.9)$$

となる。

1次元層流であれば、総流量は各流れの流量の線形和で表され、 $Q_c + Q_p$ がブレード直下を通過する流量となる。セルの移動体積は速さと代表深さの積として $\sqrt{2}Ud$ で表現されるから、無次元体積 T は式(3.10)で表される。

$$T = \frac{Q_c + Q_p}{\sqrt{2}Ud} \quad (3.10)$$

式(3.10)に式(3.6)を代入することで式(3.11)が得られる。

$$T = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{Q_p}{Q_c} \right) \quad (3.11)$$

式(3.11)より、圧力駆動流の非存在下 ($Q_p = 0$)、または剪断流れが十分大きなロール速度 ($Q_c \gg Q_p$) となる場合には、セル内を占める液体の無次元体積は $T = 0.5$ に漸近する。

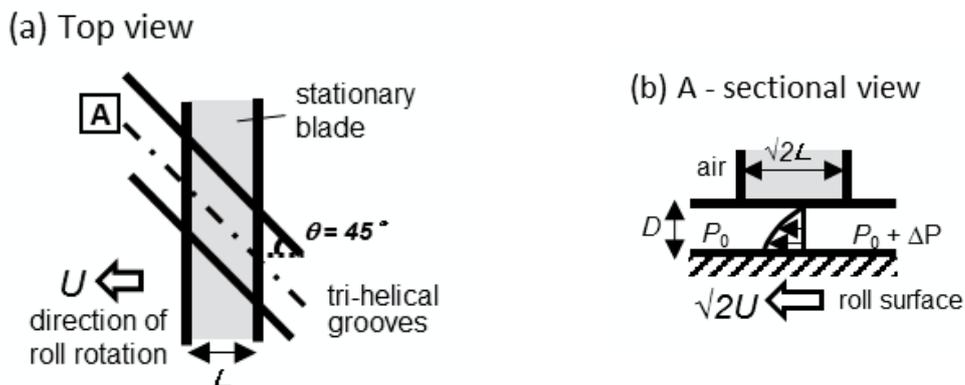


図 3-1 ブレード近傍の流れ場 (a) 平面図、(b) A 断面図

3.2 実験

一次元潤滑理論による予測の妥当性を評価するため、式(3.11)内のパラメータを変化させた実験検討を行った。グラビアセルの形状は 45°V 溝斜線に統一し、溝形状がセル容積 $35 \sim 103 \text{ cm}^3/\text{m}^2$ 、セル幅 $216 \sim 493 \text{ }\mu\text{m}$ 、セル深さ $38 \sim 212 \text{ }\mu\text{m}$ 、セルピッチ $50 \sim 110 \text{ Lines/inch}$ の範囲で異なる 4 種の仕様のグラビアロールを用いた (表 3-1)。ロール速度 (U) は、 $1 \sim 200 \text{ m/min}$ ($0.017 \sim 3.3 \text{ m/s}$) の範囲で変化させた。ドクターブレード厚みは 0.05 mm と 0.3 mm の 2 種とした。その他の実験装置、使用部材、グラビア表面液膜の測定方法は前章と同様である。静圧は、チャンバ内に満たされた塗布液の液面位置とブレード先端位置との間の鉛直方向距離から算出し、チャンバ内の塗布液排出位置を変更することにより変化させた。

表 3-1 グラビアロール表面セル仕様

Type	Pitch [Lines/inch]	Cell Volume [cm^3/m^2]	Groove width W [μm]	Groove depth D [μm]	Aspect ratio D/W [-]
A	50	103	493	212	0.43
B	70	74	348	158	0.45
C	70	33	348	68	0.20
D	110	35	216	75	0.35

3.3 結果と考察

3.3.1 ロール速度と静圧の影響

まず、異なるロール速度で自由表面プロファイルを調査した。図 3-2(a)に示すように、グラビアロールが低速の場合には流体は溝を過充填し、ロール表面全体を均一に覆っている。ロール速度が増加すると自由表面位置が土手表面に接近し、さらに高速では隣接した土手間で凹んだメニスカス形状を示す部分的充填となる。この過剰充填から部分充填状態への遷移は、ブレード先端位置に対する液高さ(h)を減少させることでも観察された。図 3-2(b)に示すように、 $h = 1 \text{ mm}$ においてセルは部分充填状態になるのに対し、静圧が高い $h = 35 \text{ mm}$ の場合には過充填となった。これらの結果は、粘性力および圧力駆動による流れの両方が、グラビアロール表面上の残留液量を決定することを示唆している。

ロール表面の残量液量を定量化するため、測定された自由表面形状よりセル断面における液体の面積を算出し、セルの断面積で割ることでブレード直下を通過した液の比率である無次元体積 T を求めた。図 3-3 にロール速度と無次元体積の関係を示す。無次元体積は速度の増加に伴って減少し、 $U > 1 \text{ m/s}$ にて無次元限界体積 $T_f \sim 0.87$ に近づく傾向を示す。これは高速条件では粘性抵抗流が支配的になり、無次元体積が液高さとはほぼ無関係になるためと考えられる。

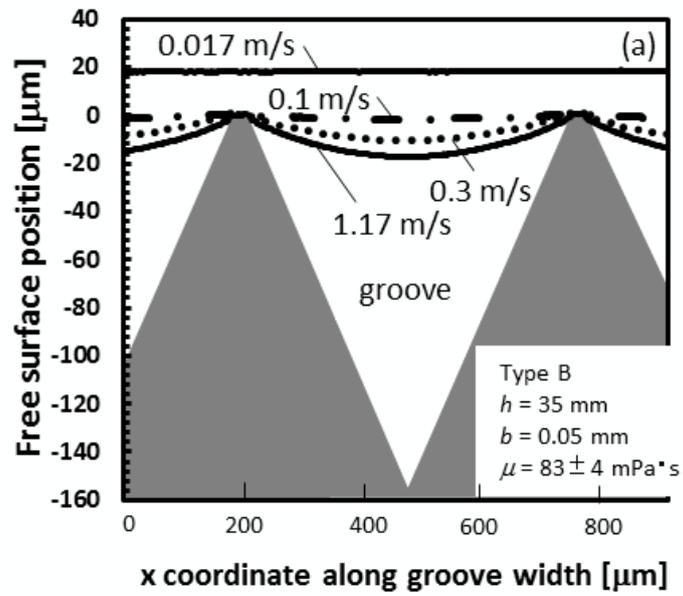


図 3-2(a) 自由表面プロファイルに与えるグラビアロール速度の影響

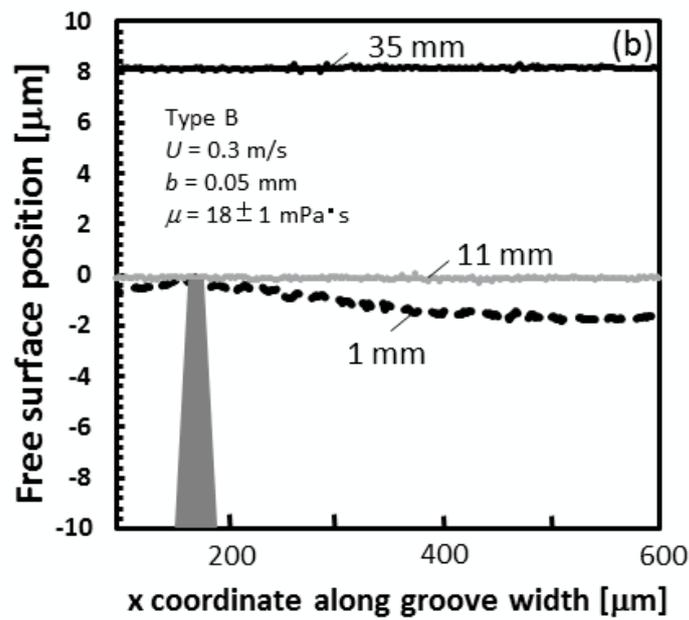


図 3-2(b) 自由表面プロファイルに与える液高さの影響

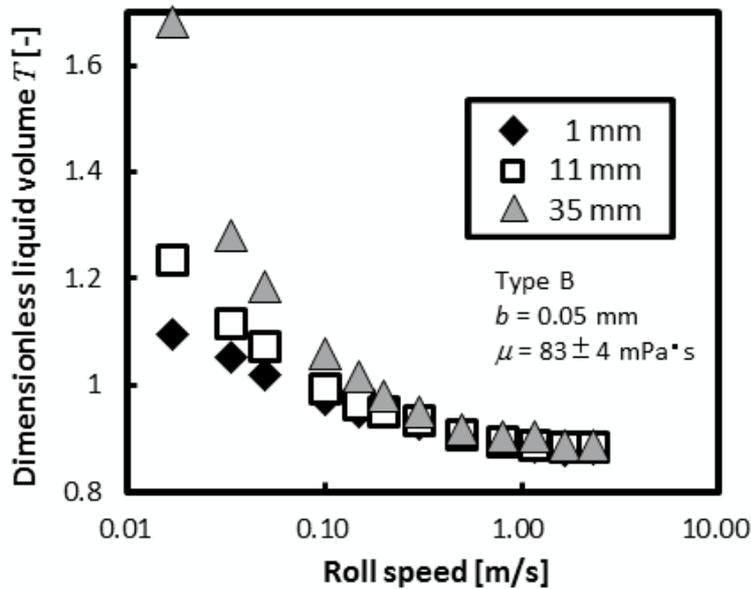


図 3-3 無次元体積に与える速度と液高さの影響

3.3.2 ブレード厚みの影響

実プロセスで用いられるブレード仕様は、先端形状、長さ、および弾性率（材質、および厚み）等が多岐にわたる。ブレード形状が流体運動へ与える影響を解明するため、異なるブレード厚みで自由表面形状の変化を調査した。図 3-4 に 2 種のブレードを用いた場合の、ロール速度と無次元体積の関係を示す。厚み 0.05 mm のブレードでは、ロール速度の増加に従って過充填状態から部分充填状態へと遷移するが、ブレード厚 0.3 mm の場合では、測定した全速度範囲で部分充填状態であり、厚みが 0.05 mm の場合に比べ無次元体積は小さくなる。またブレード厚が異なっても、ロール速度の増加に伴い無次元体積は単調減少し、高速度域ではある 1 本の曲線へ収束する。

ドクタリングに関する過去の研究^{[41], [43]}では、移動面上に残る液量変化をブレ

ードの変形を考慮することで理論的に説明している。しかしこの理論はブレードと移動面がなす角 (θ) が 90° より小さくブレード先端に高い流体圧力が発生する場合のみについて成り立つものであり、本研究のように $\theta > 90^\circ$ の条件では、ブレード先端が拡張流れとなることから必ずしも適用できない。実際にひずみゲージを用いて行った予備実験においても、ドクタリング中のブレード先端の移動は無視小であることが確認されており、ここで得られた液量変化の要因は、ブレード変形以外に求めるべきである。

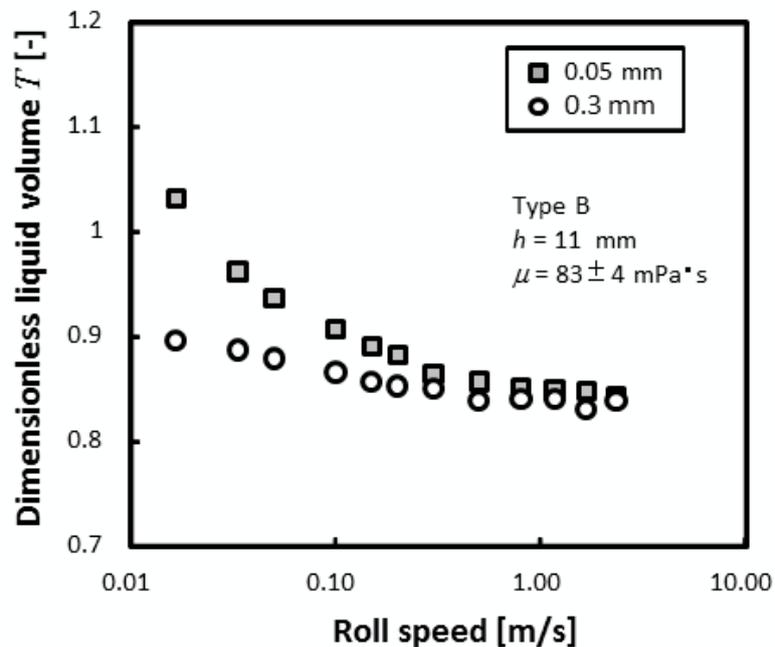


図 3-4 無次元体積に与えるブレード厚みの影響

3.3.3 セル形状の影響

そこで、グラビアロールが高速である場合の残留液量の無次元限界体積 (T_f) について詳しく検討した。ロール速度を $U = 1.17 \text{ m/s}$ と固定し、セル形状が異

なる 2 つの条件にて自由表面形状を測定した例を図 3-5(a)、3-5(b)にそれぞれ示す。いずれの場合も自由表面形状は、ブレード厚みによらず 1 本の曲線に収束することがわかる。さらにセル形状が異なる 4 種のグラビアロールを用いた場合の無次元限界体積を比較したところ、無次元限界体積はセル深さ/幅で表されるアスペクト比 (表 3-1) の増加に伴い増加することがわかった (図 3-6)。これは、溝深さが異なってもアスペクト比が同じであれば、無次元限界体積は互いに一致することを示唆している。低アスペクト比において無次元体積が小さい理由は、アスペクト比が小さいほどセル内に強い剪断応力が働き、より深く凹んだ形状の液面がセル内に形成されるためと考えられる。

尚、実験範囲外のアスペクト比について考えると、極低アスペクト比 ($W \rightarrow \infty$) ではロール~ブレード間にギャップを設けた平行平板流れとなり、 $T \rightarrow 0.5$ へ漸近すると考えられる。一方、極高アスペクト比 ($W \rightarrow 0$) では、セル底の影響がほぼ無くなり非常に狭いギャップを持った隣り合う壁からの剪断流れとなるため、 $T \rightarrow 1$ へ漸近すると考えられる。ただし、こうした極端なアスペクト比のグラビアロールは、製作することが困難であるうえ、実用上の用途も限定されるので、本研究では検討していない。

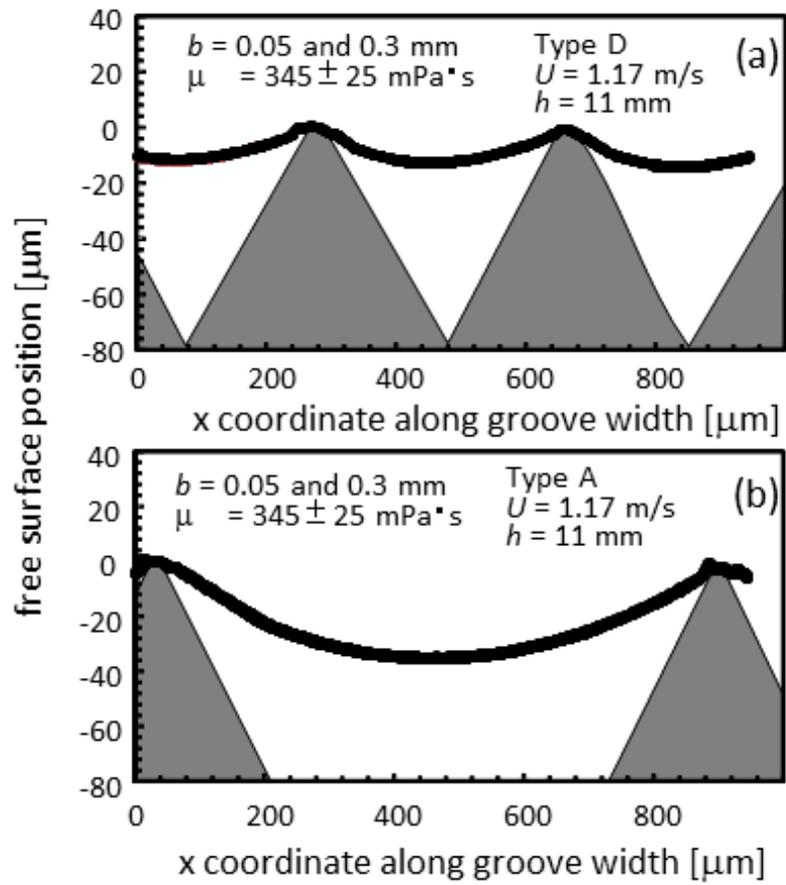


図 3-5 2 種のブレード厚みにおける自由表面形状 (a) Type D、(b) Type A

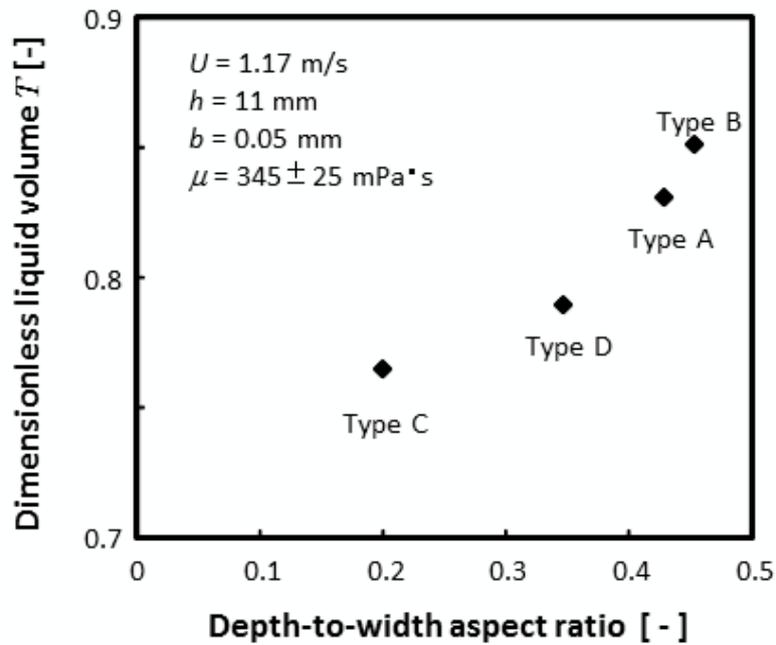


図 3-6 無次元体積に与えるアスペクト比の影響

3.3.4 液粘度の影響

ロール速度が高い場合、圧力駆動流よりも粘性流が支配的となるならば、無次元限界体積は液粘度に依存するはずである。この仮説を確認するため PEG 濃度を 20 ~50 wt% (剪断粘度を 18.5 ~375 mPas) の間で変化させたところ、粘度が増加するとセル内自由表面形状の過充填から部分充填への遷移が生じ (図 3-7)、無次元体積は単調減少した (図 3-8)。これは上の仮説を裏付ける結果である。

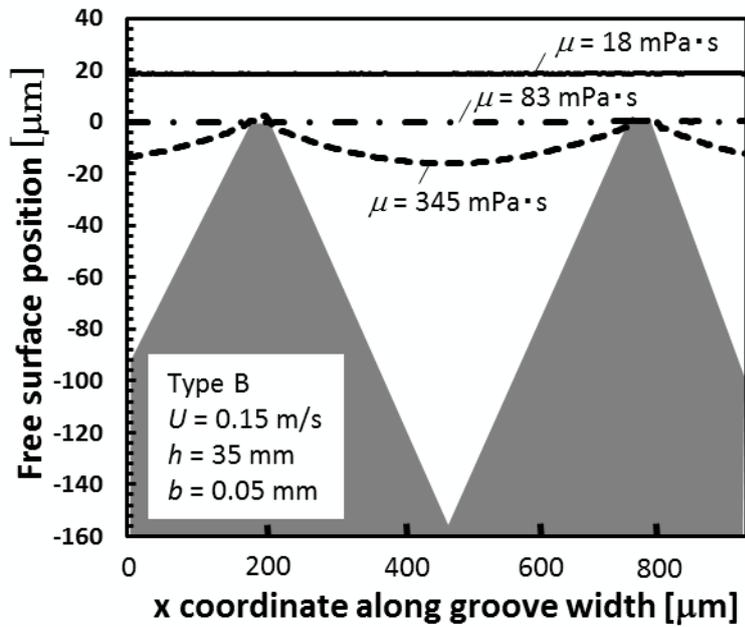


図 3-7 自由表面形状に与える液粘度の影響

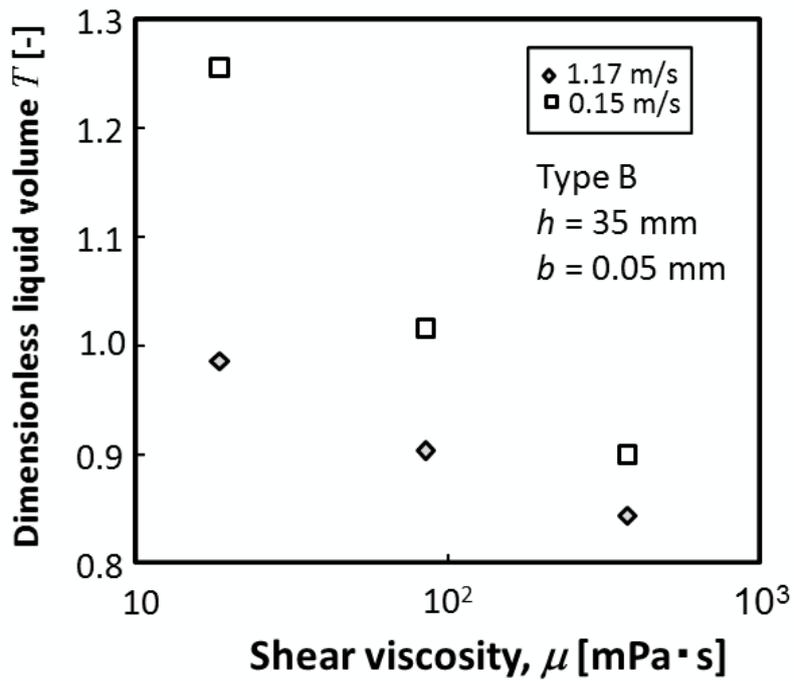


図 3-8 無次元体積に与える液粘度の影響

3.3.5 予測値と実験値の比較

3.1 節で求めた理論の妥当性を確認するため、測定された無次元体積と理論から求めた無次元体積とを、二つの流量の比である Q_p / Q_c との関係として整理した。図 3-9(a)(b) に示すように、無次元体積は任意の静圧、ブレード厚、溝形状、流体粘度において流量比 Q_p / Q_c に対し直線的に増加しており、潤滑理論と良好な一致を示していることがわかる。しかし流量比が 0 の場合の無次元体積の実測値は理論値 $T=0.5$ より大きく、定量的な一致は見られない。これは一次元の簡略化モデルの限界であると考えられる。

詳細は第 4 章で述べるが、 $T > 1$ の過充填されたセルでは、ロール表面上の液体の一部が重力により垂れ、不均一な塗布膜が形成される。一方 $T < 1$ の部分充填されたセルでは、カスケード欠陥が生じコーティングウィンドウが狭くなる。実用的な観点より $T \approx 1$ となる条件を予測することが、安定塗布操作を達成するために必要と考えられる。そこで、式(3.11)の係数を無次元体積の実測値にフィッティングさせることで、新たに式(3.12)を得た。さらに、 $T=1$ を式(3.12)に代入し、式(3.6), (3.9)を用いて整理することで式(3.13)を得た。式(3.13)を用いることで、静圧、液粘度、ブレード厚、ロール速度、およびグラビア形状から求められる代表深さ d より、過充填と部分充填の遷移に関する臨界条件が予測出来るため、実用的に有効である。

$$T = 0.87 \left(1 + \frac{Q_p}{Q_c} \right) \quad (3.12)$$

$$\frac{Q_p}{Q_c} = \frac{\Delta P d^2}{12 \mu L U} \approx 0.15 \quad (3.13)$$

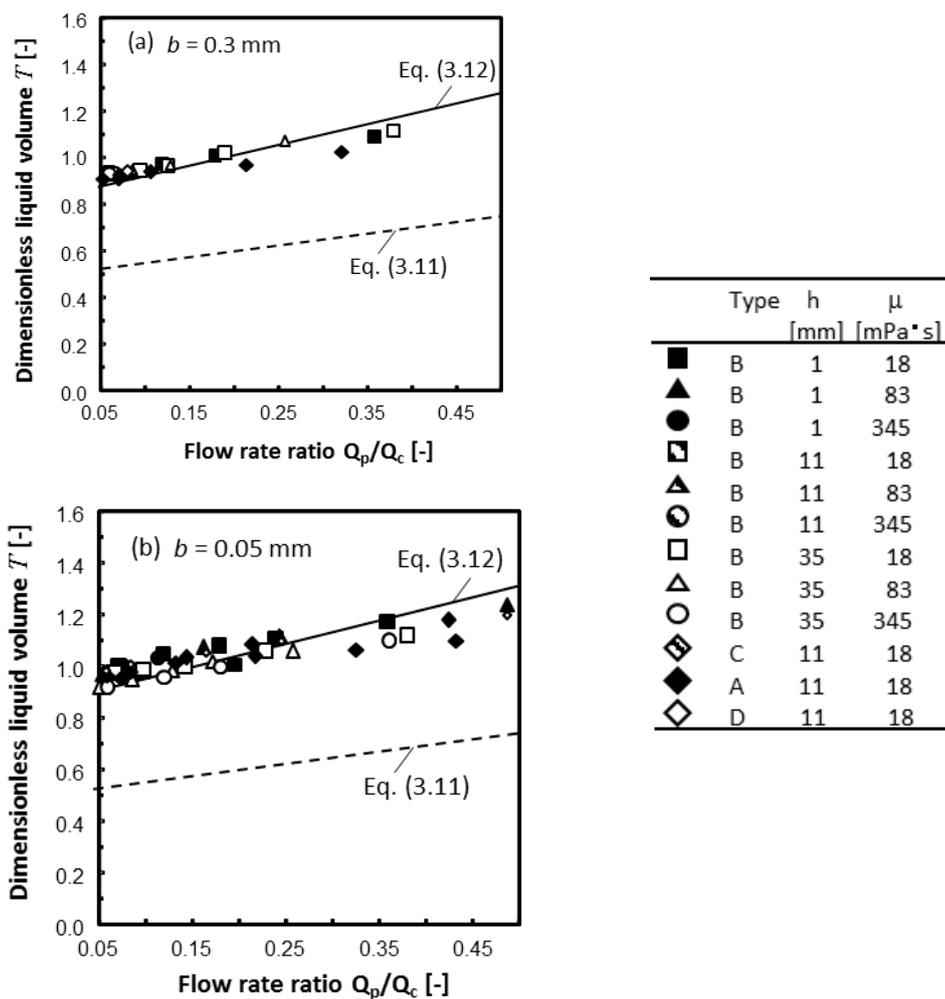


図 3-9 無次元体積と流量比の関係 (a) ブレード厚 0.3mm、(b) 0.05 mm

3.4 非ニュートン流体への展開

前節の解析により、一次元潤滑理論を用いた無次元体積の予測が可能であることが示された。しかし、これらの結果が全てニュートン流体におけるものであるのに対し、実際の工業分野で広く用いられる塗布液は非ニュートン流体であることが多い。そこで、一次元潤滑理論による解析を非ニュートン流体へ展開することを試みた。

実験は、非ニュートン流体にカルボキシメチルセルロース（以下 CMC、第一

工業製薬製、F-6HS9、 $M_w = 180,000 \text{ g/mol}$ 、エーテル化度：0.8~0.9) の水溶液を用い、ニュートン流体である PEG 水溶液の結果と比較した。CMC の濃度は 0.25, 0.5, 1.0 wt% の 3 種とした。図 3-10 に示すように、CMC 水溶液の粘度は剪断速度(γ) の増加に伴って単調に減少する shear-thinning 性を示した。それぞれの剪断粘度カーブより得られた剪断速度と粘度の近似式(表 3-2)を用い、前述の潤滑理論に基づいて流量比の計算を行った。

計算により求めた流量比と無次元体積の実測値の関係を図 3-11 に示す。この結果より、ニュートン流体と同様に式(3.12)の理論線との一致が得られることがわかった。しかし、CMC 1.0 wt%の結果のみ、理論線と一致しないことがわかる。この理由としては、以下の 2 つが考えられる。まず、高濃度の CMC 水溶液は高い剪断場中での高分子鎖の配向等によって時間と共に粘度が変化するチキソトロピー性を示すことが知られている。ドクターブレード近傍の流れはごく短時間で剪断速度が大幅に変化するため、チキソトロピー性により、流れ場における剪断粘度が測定粘度とは異なる値となる可能性が考えられる。次に、本解析ではセル内の流れを一次元流と近似しているが、実際の V 溝セルではブレード近傍の極浅い領域において大きな剪断力が作用する。高濃度の CMC 水溶液ほど剪断速度に対する粘度低下が顕著であるので、高剪断の流れ場中で粘度が大きく低下し、圧力流れの寄与が相対的に大きくなった可能性が考えられる。

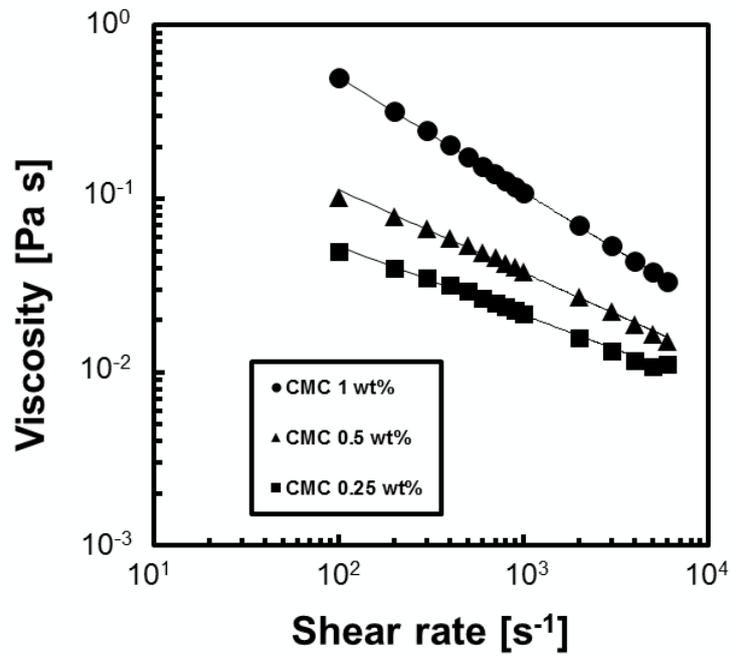


図 3-10 CMC 水溶液の剪断粘度

表 3-2 CMC 水溶液物性

Concentration [wt%]	Shear viscosity approximation formula [Pa s]	Surface tension [N/m]
0.25	$\mu = 0.33\gamma^{-0.40}$	0.071
0.50	$\mu = 1.02\gamma^{-0.48}$	0.071
1.0	$\mu = 10.56\gamma^{-0.66}$	0.071

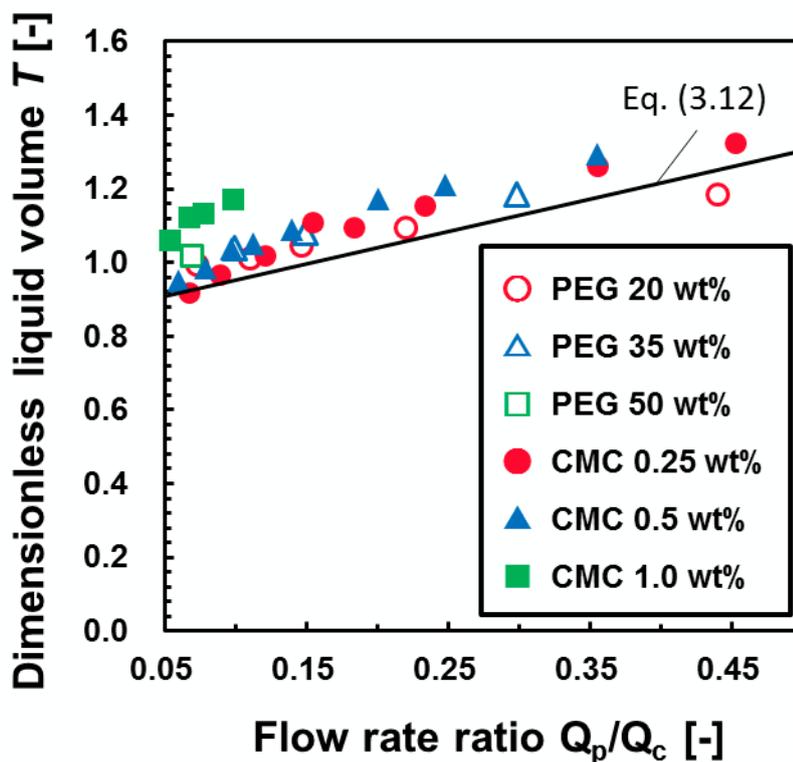


図 3-11 ニュートン流体と非ニュートン流体の比較

3.5 まとめ

以上の結果より、一次元潤滑理論を用いることで、ドクタリング後のグラビアセル内塗布液の過充填モードと部分充填モードの臨界条件を予測することが可能となった。得られた理論式より無次元流量 $T \rightarrow 1$ へ近づけるために必要なブレード形状や塗布速度を推算することができることは、実用上非常に有用な結果である。また本理論が、非ニュートン流体へ適用可能であることも示された。なお種々の粘度曲線を有す非ニュートン流体に対して本理論が適用できるかを精査することは、工業的に用いられる多様な塗布液を用いた場合のドクタリングメカニズムの解明を行う上で今後の重要な課題である。

第4章 転写工程に与えるロール表面液膜の影響

本章では、2章で述べたグラビア表面液面形状の新規計測技術を用い、ドクタリングプロセスで得られるグラビア表面液膜形状が、その後続く転写プロセスにおける流体安定性および転写率に与える影響を調査することを目的とした。転写法にはいくつかの異なる方式があるが、本研究では、グラビアロールを用いた塗布の中でも特に薄膜且つ高品質な塗布が可能であるリバースキスグラビアコーティングを対象とした。

液体膜の安定性を理解することは、学術的にもまた実用的に塗布欠陥を抑制する上でも重要である。セルを持たない一般的なロール塗布では、キャピラリ数が増加すると安定な塗布膜が得られないことは実験的に広く知られている。また理論的には、速度および圧力に対する微細なゆらぎが成長も減衰もしない中立条件が、線形安定性解析より求められている^[2]。これに対してグラビア塗布における安定塗布可能領域については、Benkreiraら^[5]の先駆的実験報告があるものの、安定—不安定の遷移条件が何で決定されるかは未だ不明であり、異なるブレード形状やセル形状に対して遷移条件を予測する理論的枠組みは未開発である。

グラビアコーティングにおける塗布欠陥は多岐にわたる(表4-1)が、本研究では、特に重大な二つの欠陥に着目した。一つは基材進行方向の全面(軽微な物は端部のみ)に形成される縦筋状欠陥(図4-1(a))、もう一つは基材進行方向に対し垂直方向に形成されるさざ波状欠陥(図4-1(b))であり、いずれもグラビアロールと基材間に形成される液架橋(以下、塗布ビード)の安定性により支配される。欠陥が形成する条件および均一な塗布膜が安定に得られる条件を、複数の操作パラメータで整理した図は一般にコーティングウィンドウと呼ばれ、塗布

条件を決定する上で有益な指針を与えるものとしてスロットダイ塗布^{[46][47]}、リバースロール塗布^[2]では広く用いられている。しかしグラビア塗布における塗布可能領域の学術的報告は前述の Benkreira ら^[5]を除いてほとんど無く、欠陥の防止は現場の経験に頼る部分が多い。

また第 2 章で述べたように、グラビア塗布ではドクタリングプロセス後にグラビア表面に残存する液膜の表面形状がキャピラリ数によって過充填モードから部分充填モードへと変化する。前者ではロール全表面が液膜で覆われるためロール面上に気液固 3 相接触線が存在しないが、他方後者ではセル表面を接触線が移動することで液体転写が進むことから、両者は流体力学的に大きく異なる。いずれのモードで塗布流れがより安定化するかを知ることは、学術的に重要な課題である。

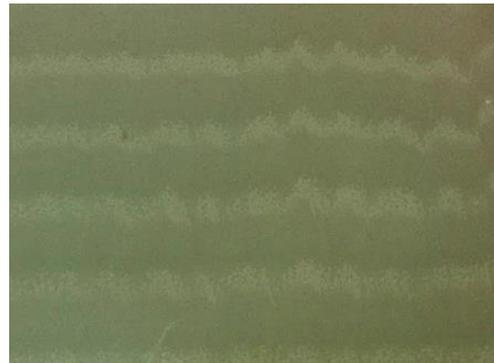
そこで本研究ではコーティングウィンドウと呼ばれる塗布可能領域を実験的に決定し、ドクタリング後のロール表面の状態が塗布可能領域に与える影響を系統的に調査した。

表 4-1 グラビア塗布における欠陥

欠陥分類	状態	呼称	原因
縦方向のスジ (基材進行方向)	規則正しいスジ	縦筋・リビング	流体バランス
	ランダムスジ	ドクターズジ	ブレード汚染・摩耗
横方向のムラ (基材幅方向)	規則正しいムラ	横段	装置精度、送液脈動
	規則正しいムラ	さざ波・カスケード	流体バランス
凹凸 膜形成不良	液垂れ	垂れ・ドリッピング	重力
	幾何学模様	セル目・版目	レベリング不足
	ドット状	気泡・クレータ	泡・異物



(a) 縦筋状欠陥



(b) さざ波欠陥

図 4-1 塗布欠陥写真

4.1 実験

図 4-2 に実験装置概略図を示す。2 章と同様にグラビアロールには転造彫刻された 70 Lines/inch の V 溝斜線型グラビアを用い、回転速度 1 ~50 m/min ($1.6 \times 10^{-2} \sim 0.83$ m/s)において、2 章で示した測定方法によりグラビアロール表面の液膜形状を測定した。ドクタリング装置には密閉型のチャンバードクタを用い、ブレードにはステンレス製の先端厚みが 0.085 mm および 0.3 mm の 2 種を使用した。塗布液は PEG 水溶液を用いた。転写率測定時の基材には、厚み 25 μm 、幅 100 mm の PET フィルム（東レ製、T-60）を用いた。基材の搬送は生産機と同等の張力制御を、巻き出し（張力制御）、フィード（基準速度）、巻取り（張力制御）の 3 個のモータで行った。基材の速度は、グラビアロールと同じ速度とし（速度比 = 1）、塗布装置により基材全幅にかける張力は 40 N (400 N/m : 単位幅あたりの張力) とした。塗布時における塗布液供給タンクの重量の時間変化を測定し、減少重量と基材の走行長より単位面積当りの塗布体積を求め、これとセル容積との比として転写率を得た。

基材速度(U_{web})を 0.1 ~50 m/min ($1.6 \times 10^{-3} \sim 0.83$ m/s)の範囲で変更し、基材速度基準のキャピラリ数 ($Ca_{\text{web}} = \mu U_{\text{web}} / \sigma$) を算出した。また、塗布外観および塗布ビードを CCD カメラで観察した。

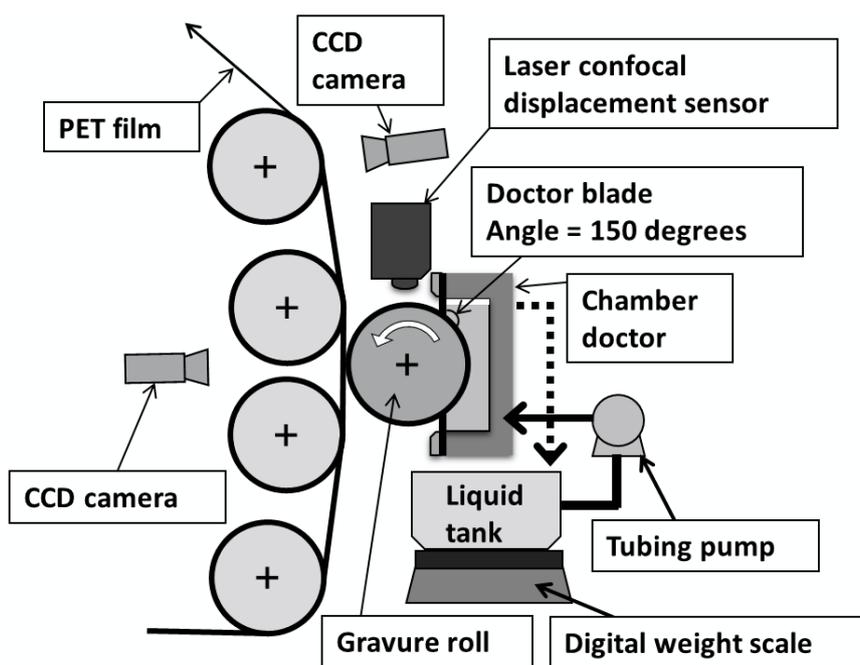


図 4-2 転写実験装置概略図

4.2 結果と考察

4.2.1 転写率

まずグラビア表面の液面位置が転写率に与える影響を調査した。その結果を図 4-3 に示す。横軸はセル中央における塗布液の自由表面位置であり、この値が負値の場合は凹み形状となる領域を、正值の場合は土手表面上を有限の厚みの液膜が覆う領域を、それぞれ表す。この結果より、自由表面形状とブレード厚みに関わらず、転写率は表面位置の関数としてほぼ一本の直線で表されること、転写率はセル内の液面形状が凹みとなる領域では 0.2~0.4 と低く、液膜がロール表面を覆う領域では 0.4~0.5 と高くなることが、それぞれわかる。グラビアロール表面上の液膜形状と転写率の間には定量的な相関関係が存在していることは、ドクタリングプロセス後の液体表面状態によって後に続く転写プロセスの流れ

様式が変化することを示している。また過去の研究セル形状[7], [11], [12], [14], [17], [19], [23]では、セル内の液表面が基材を濡らすことで転写が生じるとされているが、図 4-2 の結果はセル内液面が凹み形状でセル中央の液体表面が基材に直接接しないと考えられる条件でも、転写率がゼロとならないことを示している。この事実は、過去の研究の前提に疑問を投げかける結果であり、より詳細な物理的解釈が求められる。

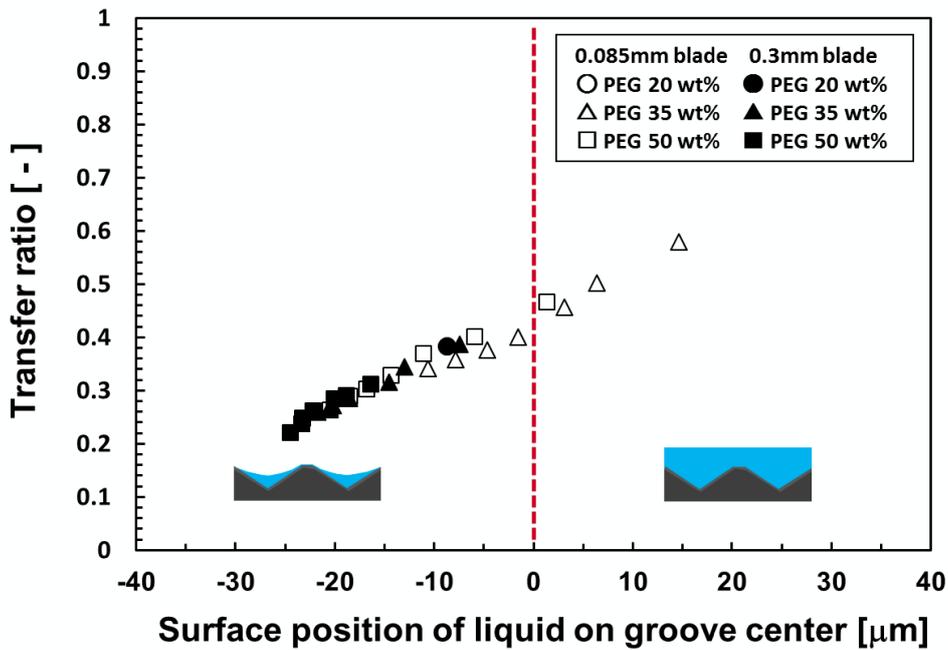


図 4-3 グラビア表面の液面位置が転写率に与える影響

4.2.2 塗布膜安定性とコーティングウィンドウ

次いで、転写プロセスにおける塗布膜表面と塗布ビードの観察を行い、その結果をコーティングウィンドウとして整理した。図 4-4 に、0.085 mm ブレードを

用いた場合に観察された塗布膜写真を示す。写真中で透明な基材は下から上へと走行している。また写真下部の 2 本の水平な白線は、グラビアロールとサポートロールの境界を、写真上部の横方向に広がる白い領域は可視化用光源からの光がロール表面で反射した像をそれぞれ示している。図 4-4(a)では塗布膜表面に目視で確認できる欠陥は存在せず、安定な塗布操作が実現されている。この安定条件は $Ca_{gravure}/Ca_{web} \sim 1$ の場合に得られた。これに対し $Ca_{gravure} < 0.2$ 、 $Ca_{web} < 10^{-2}$ の条件では塗布膜の一部が帯状に重力方向へ垂れる状態が確認された (dripping, 図 4-4(b))。一方で $Ca_{gravure} > 0.1$ では、カスケード欠陥 (さざ波, cascade) が観察された (図 4-4(c))。この状態では塗布ビード上流部に均等な筋が発生し、塗布ビード下流部が上下に振動する様子が観察された。この現象は、セルを持たないロール塗布の場合²⁾と同様に、基材に対してより高速で回転するグラビアロールからの強いせん断力によって、塗布ビードが下流方向へ引っ張られる結果、塗布ビードが力学的に不安定になるためであると考えられる。さらに Ca_{web} を増加させると、基材進行方向に対し若干傾いた筋状のリビング (ribbing) 欠陥が観察された (図 4-4(d))。この状態での塗布ビードは基材幅方向に波打っており、さらに基材が高速になると、ビード上流より空気が同伴されることが観察された。なお筋状欠陥が回転方向に対し傾斜している理由は、V 溝螺旋形状セル内の流体に、回転ロールから剪断力が作用する結果として、幅方向の流れが誘起されるためであると考えられる。

上記の 4 領域について、厚み 0.085 mm および 0.3 mm の 2 種のドクターブレードを用いた場合のコーティングウィンドウを、組成の異なる 3 種類のニュートン流体について整理した結果を図 4-5(a)と 4-5(b)にそれぞれ示す。図中の白印は安定塗布可能な条件を、黒印はそれぞれ異なる欠陥が生じた条件を表している。図 4-5 より、異なる塗布液を用いた場合においても、グラビアロール速度

および基材速度を基準としたキャピラリ数を用いることで安定/不安定領域をマッピングできることがわかった。また、ある特定の Ca_{gravure} において最も広い安定塗布可能領域が得られること、この Ca_{gravure} はブレード厚みが増加するにつれて減少することがわかる。これはブレード厚みが増加するほど、グラビア表面の液膜が減少し塗布膜厚が薄くなるため、垂れ欠陥が生じる速度範囲が縮小することを意味している。さらにブレード厚みが異なるにも関わらず、図 4-5(a)(b)において安定領域と、カスケード欠陥の境界(Line 1)、およびリビング欠陥の境界 (Line 2) が、それぞれほぼ重なることがわかった。

他方、高キャピラリ数では安定塗布可能領域は縮小する。第 2 章で述べたように、セル内の液面が凹み形状となる臨界キャピラリ数 Ca_c がブレード厚みの増加と共に減少することを考え合わせると、ドクタリングプロセスで凹み形状の液膜が形成されることで、塗布ビード内に保持可能な液量が低下し、凹んだメニスカスの毛管力によりビードへの液供給が妨げられるため、結果的に塗布膜が不安定化するものと考えられる (図 4-6)。これは塗布ビードの観察結果とも一致する。

3 章で使用した 70 Lines/inch、深さ 68 μm (Type C)、および 110 Lines/inch、深さ 75 μm (Type D)のグラビアロールを用い、0.3 mm ブレードにて同様の調査を行った結果、図 4-5(a)(b)の Line1 および Line2 と同じ安定-不安定境界が得られた。それぞれの境界線をキャピラリ数のべき乗の関数として定式化したところ、カスケード欠陥発生の臨界条件として式(4.1)を、リビング欠陥発生の臨界条件として式(4.2)をそれぞれ得た。

$$Ca_{\text{web}} \cong 0.11 Ca_{\text{gravure}}^{1.45} \quad (4.1)$$

$$Ca_{\text{web}} \cong 0.72 Ca_{\text{gravure}}^{0.62} \quad (4.2)$$

カスケード欠陥は式(4.1)より高 Ca_{web} で、リビング欠陥は式(4.2)より低 Ca_{web} で発生するので、両者を組み合わせると、グラビア塗布におけるコーティングウィンドウは、式(4.3)で表される領域内に存在する (図 4-7)。この領域内において、高 Ca では部分充填モードであるほどコーティングウィンドウが狭くなるために、低 Ca では過充填モードであるほど垂れが発生するために、それぞれコーティングウィンドウが狭くなる (図 4-7)。

$$0.11 Ca_{gravure}^{1.45} < Ca_{web} < 0.72 Ca_{gravure}^{0.62} \quad (4.3)$$

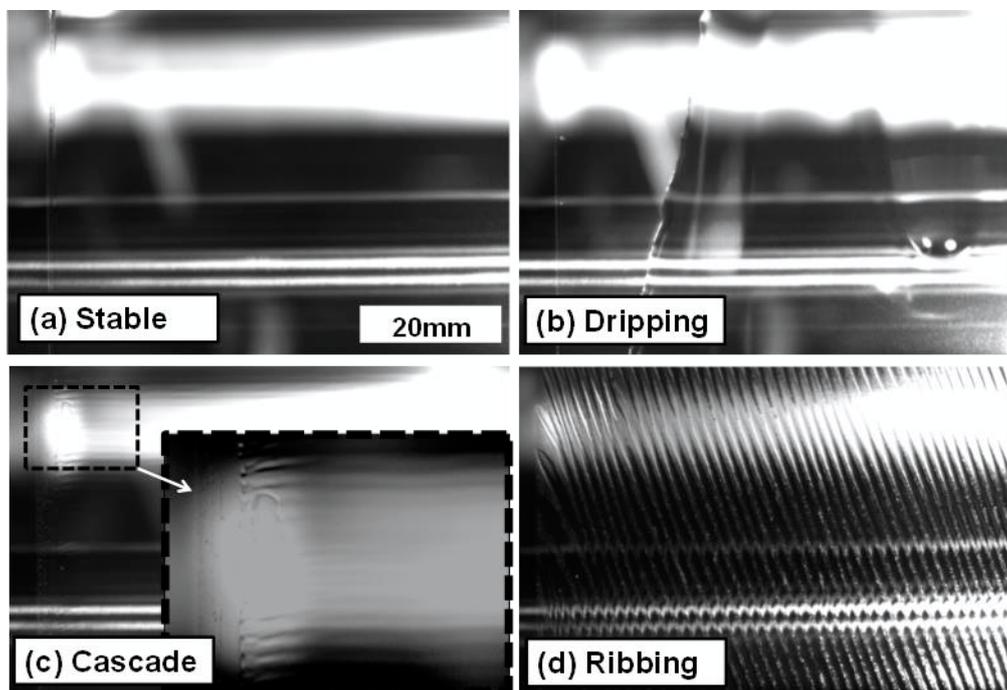


図 4-4 塗布膜外観写真

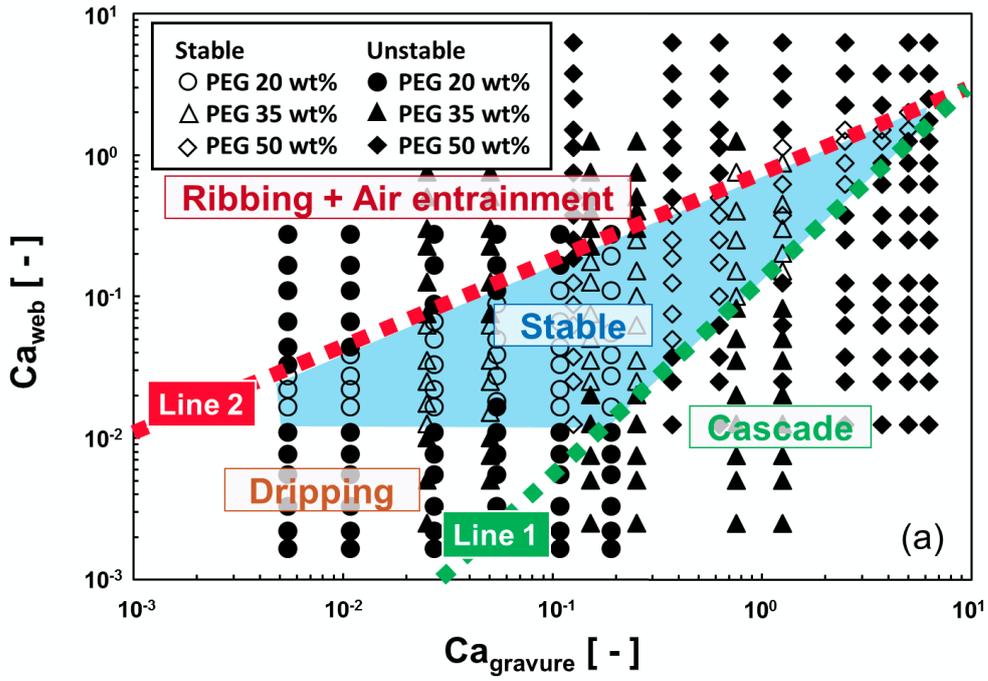


図 4-5(a) 0.085mm ブレードにおけるコーティングウィンドウ

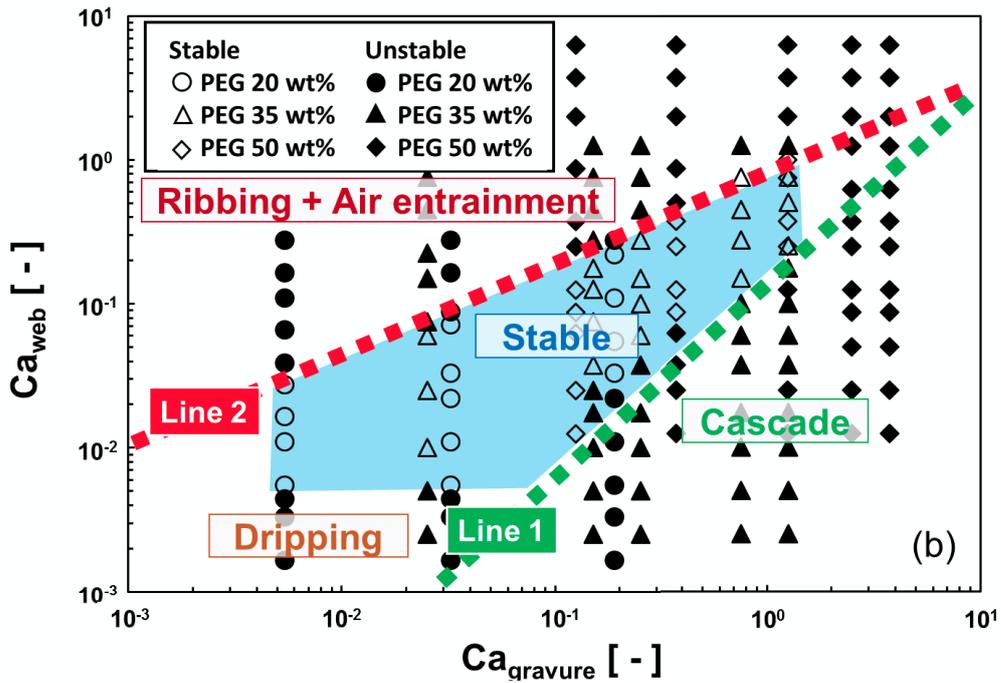


図 4-5(b) 0.3mm ブレードにおけるコーティングウィンドウ

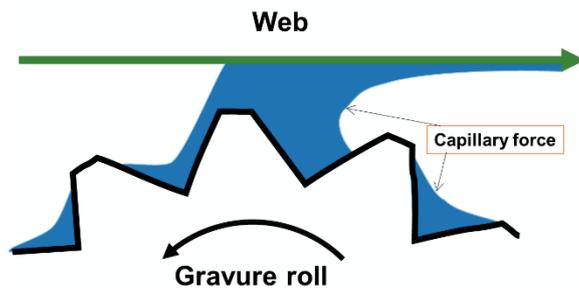


図 4-6 部分充填モードにおける塗布ビードの不安定性

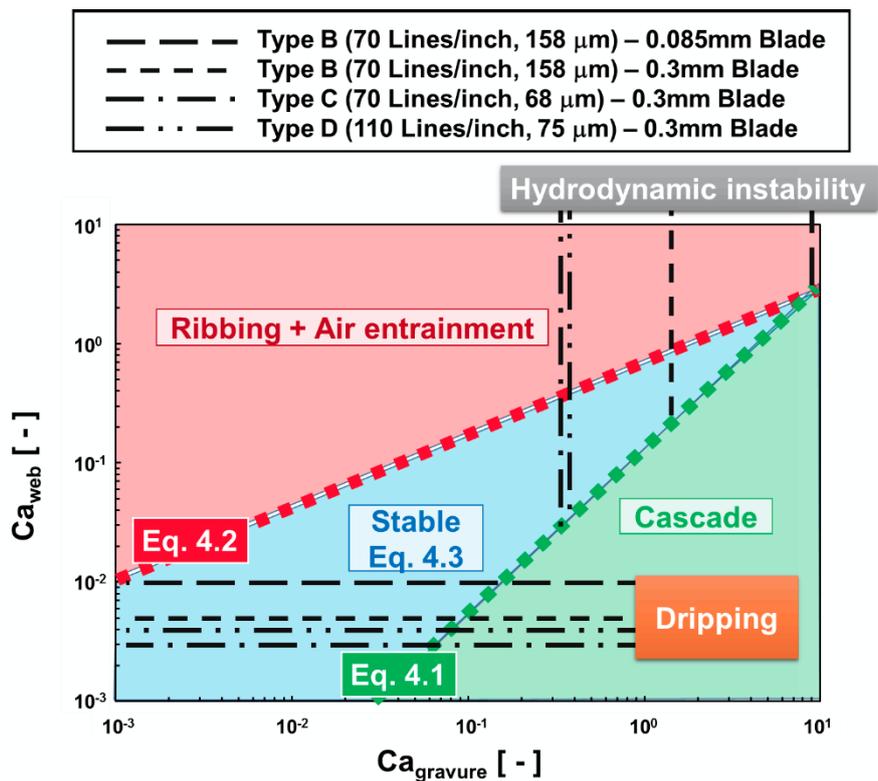


図 4-7 式(4.3)から得られたコーティングウィンドウ

3 種のグラビアロール、2 種のブレード厚

4.3 まとめ

以上の結果より、転写率はグラビアロール表面の残留液量に比例して増加すること、過充填モードでは重力による不安定性、部分充填モードでは塗布ビード内に保持される流体体積が少なすぎることによる不安定性のため、それぞれ塗布可能領域（コーティングウィンドウ）が狭くなることがわかった。これらの事実は、グラビアロール表面の残留液量が転写率のみでなく、コーティングウィンドウで評価される塗布膜の安定性にも大きな影響を与えることを示している。

尚、本研究の測定範囲では転写率は0.2～0.6の値を取り、図1-7で示した過去の報告値を広くカバーすることがわかる。この結果は、ドクタリングプロセスにおけるグラビアセルの充填状態が後に続く転写プロセスに大きな影響を与えることを示している。このドクタリングー転写プロセス間の相関関係の存在は、過去のほぼ全ての研究で見過ごされてきたものであり、グラビア塗布に対する今後の流体解析に新たな視点を提案している。

第5章 グラビア塗布におけるリビング不安定の抑制

第4章で述べたように、グラビア塗布の転写プロセスではある操作条件の範囲において流れの力学的不安定が生じ、塗布幅方向に周期的な筋状（リビング）模様が現れる。この模様は液膜厚みが幅方向に不均一となったものであるが、操作条件が一定であればそのパターンは時間的に変化しない。空間的に不均一であるにも関わらず時間的には安定なこの模様の発生は、流体力学的に興味深い現象として古くから認識されてきた。しかし、グラビア塗布におけるリビング模様がどのような物理的因子によって決定されるのかは、未だ十分に解明されていない。

表面が平滑な回転ロール間の流れや、平板—ロール間の流れについては、リビング不安定に関する理論的解析が進んでおり、流れ方向に流体圧力が増加する逆圧力勾配の存在が、不安定性を引き起こす要因であることが知られている^{[49]・[51]}。例えば移動する平滑面間に挟まれた拡大流れにおいて、移動方向に対し直交する y 方向にリビング模様が生じた場合を考える（図 5-1(a)）。隣接するリブの間にある自由表面位置を 1、 x 座標が位置 1 に等しいリブ内部の位置を 2、 y 座標が位置 2 に等しくリブ頂点上の自由表面位置を 3 とすると、拡大流れにおける流体圧力 ($P(x)$) は流れ方向に増大するので、位置 3 の圧力は位置 2 のそれより高くなる（図 5-1(b)）。一方、位置 1 と位置 3 の圧力は自由表面の曲率 $r(x)$ で決定される。流体の表面張力を σ 、大気圧を P_0 、位置 2 と 3 の間の x 座標距離を Δx とおき、ラプラス式から毛管圧力を見積もると、各位置の圧力は次式で表される。

$$P_1 = P_0 - \frac{\sigma}{r(x)}, \quad (5.1)$$

$$P_2 = P_0 - \frac{\sigma}{r(x + \Delta x)} - \frac{dP}{dx} \Delta x, \quad (5.2)$$

$$P_3 = P_0 - \frac{\sigma}{r(x + \Delta x)}. \quad (5.3)$$

位置 1 における圧力 P_1 が、位置 2 における圧力 P_2 よりも高ければ、位置 1 か

ら 2 へ向かう流れが生じ、リブが発達する。式(5.1) (5.2) から圧力 P_1 、圧力 P_2 をそれぞれ求めると、リブ発達条件は式(5.4)で与えられる。すなわち圧力勾配が右辺で与えられる臨界値を超えた場合に、流体不安定が発生する。表面張力が高いほどこの臨界値は増加するので、流体はより安定になる。

$$\frac{dp}{dx} > \frac{\sigma}{r^2} \frac{dr}{dx} \quad (5.4)$$

グラビアロール—走行基材間においても、同様の現象が生じるものと考えられるが、グラビアロールにおける流体の圧力勾配は、平滑面のそれとは必ずしも一致しない。一般にセル底面と基材表面との間のクリアランスは、土手表面と基材との間のそれに比べて大きいので、流体圧力はセル内で局所的に緩和される。実際に潤滑理論に基づいた過去の解析⁸⁾によれば、セル内の流体圧はセルのない場合に比べて減少し、且つその流れ方向の圧力勾配は平滑面に比べて大きく低下することが示されている。従ってグラビア塗布における流動は、平滑ロール塗布の場合に比べてより安定化するものと考えられる。

微細表面凹凸を有する固体面上の流体不安定現象は、グラビア塗布に限らず MEMS (*Micro Electro Mechanical Systems*) をはじめとする様々な分野で重要である。しかしその流れは 3 次元性が高く且つ表面形状に強く影響されることから、トポグラフィカルな固体表面上における流れの不安定性を系統的に調べた報告は少なく、特にリビング不安定に着目した研究はほとんどない。実用的な観点からは、表面形状がリビング発生条件や周期に与える影響を明らかにすることができれば、流体安定化に必要なグラビアセル形状の提案や、塗布プロセス全体の最適化が可能となるものと期待される。

そこで本章では、異なる形状のグラビアセルを用いた場合のリビング不安定現象の可視化実験を行い、リブ長さやリブ周期について平滑面の場合と定量的な比較を行うことを目的とした。可視化を容易にするため、前章で述べた回転グラビアロールと走行固体基材間の流れではなく、曲面を持つ静止固体とグラビアセルを有する移動平面基材間の挟み込まれた流れについて、基礎的検討を行った。この流れ場は、実プロセスのそれとはやや異なるものの、曲面と移動基

材面の間を流体が通過する際に逆圧力勾配が生じる点で、上で述べたようなリビング模様発生を基本的な物理的因子を含んでいる。

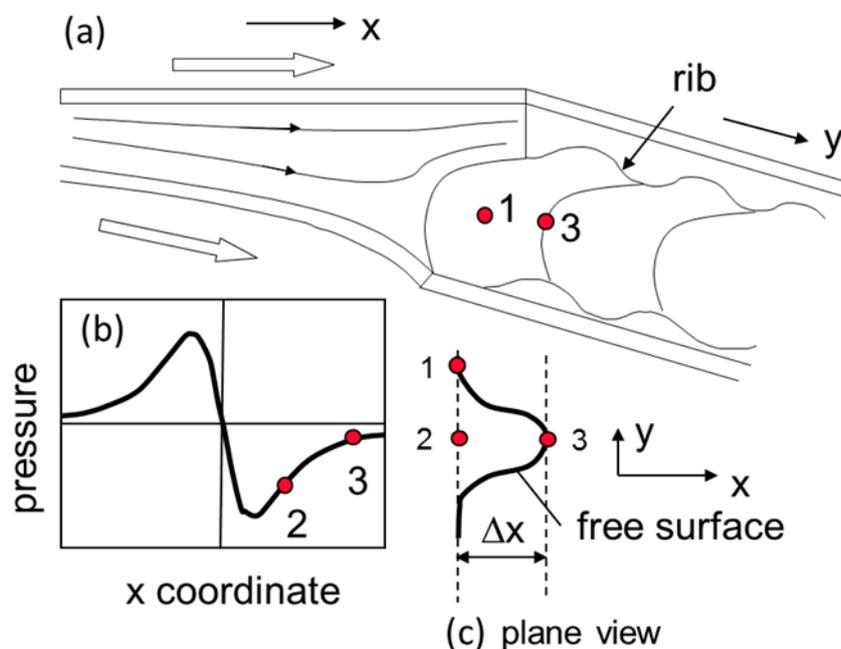


図 5-1 移動する平滑面に挟まれた流れにおけるリビング不安定

(a)下流部鳥瞰図、(b)流れ方向の圧力分布の模式図、(c)異なる圧力を有するリブ内の代表的な3つの位置

5.1 実験

実験装置の概略図を図 5-2 に示す。曲面を有する静止固体として曲率半径(R)が 63.9 mm または 201.1 mm のシリンドリカルレンズを、移動平面基材としてアルミ (またはガラス) 製のグラビアセルまたは平滑板をそれぞれ用いた。まず移動基材を x 自動ステージ (シグマ光機、SGSP33-200(x)) に固定し、基材を x 方向に移動させた場合の水平度の差が 0.01 mm 以下になるように、ダイヤルゲージ (尾崎製作所、PC-1L) を用いて基材位置の調整を行った。次いでアプリケ

ータ (ERICHSEN 社、Spiral Film Applicator Model 358) を用いて塗布液を移動基材上に一様に塗布した。基材表面と曲面の間の最狭クリアランス (h_0) を $10 \mu\text{m}$ としたのち、平面基材を一定速度で移動させることで、リビング模様を発生させた。曲面上方に設置した高速カメラ (ディテクト、HAS-LIC) を用いて自由表面が変形する様子をフレームレート 200 fps で可視化した。ステージの移動速度 (U) は $4.5 \text{ mm/s} \sim 90 \text{ mm/s}$ の間で変化させた。

塗布液には、ニュートン流体であるシリコンオイル (信越化学工業、KF-96-1000cs または KF-96-3000cs) を用いた。剪断粘度はそれぞれ 0.97 および $2.91 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、両者の表面張力はほぼ等しく 21.2 mN/m であった。

グラビアセルには、溝幅(W)の異なる 5 種類の V 溝を平板上に機械加工したものをを用いた。溝深さ(D)に対する溝幅の比は $D:W=1:3$ に、隣接する溝間の土手幅 (S) を $450 \mu\text{m}$ にそれぞれ固定した。また基材走行方向に対する V 溝の角度 θ を 30 、 45 、 60 、 90° とそれぞれ変化させた。セル加工が施されているのは移動基材下流側の長さ 90 mm の範囲であり、より上流側はセルを持たない平滑面とした。平滑面上で生じたリビング模様が、グラビアセル面上へ移動した場合に変化するか否かを直接可視化することで、グラビアセルの存在による流れの遷移を調査した。

観察されたリブは流れに直交する方向にほぼ周期的で、その先端に液溜まりを持つ。この形状を定量化するため、撮影した高速度カメラ画像からリブ波長 (λ) とリブ長さ (l) をそれぞれ決定した (図 5-2(a))。前者は、リブの本数で可視幅を除すことで、またはリブの中心間距離の算術平均を求めることで算出した。一方後者は、リブの付根から先端凸部までの長さを計測し、幅 30 mm の可視化範囲に発生した全てのリブの算術平均の値を用いて求めた。

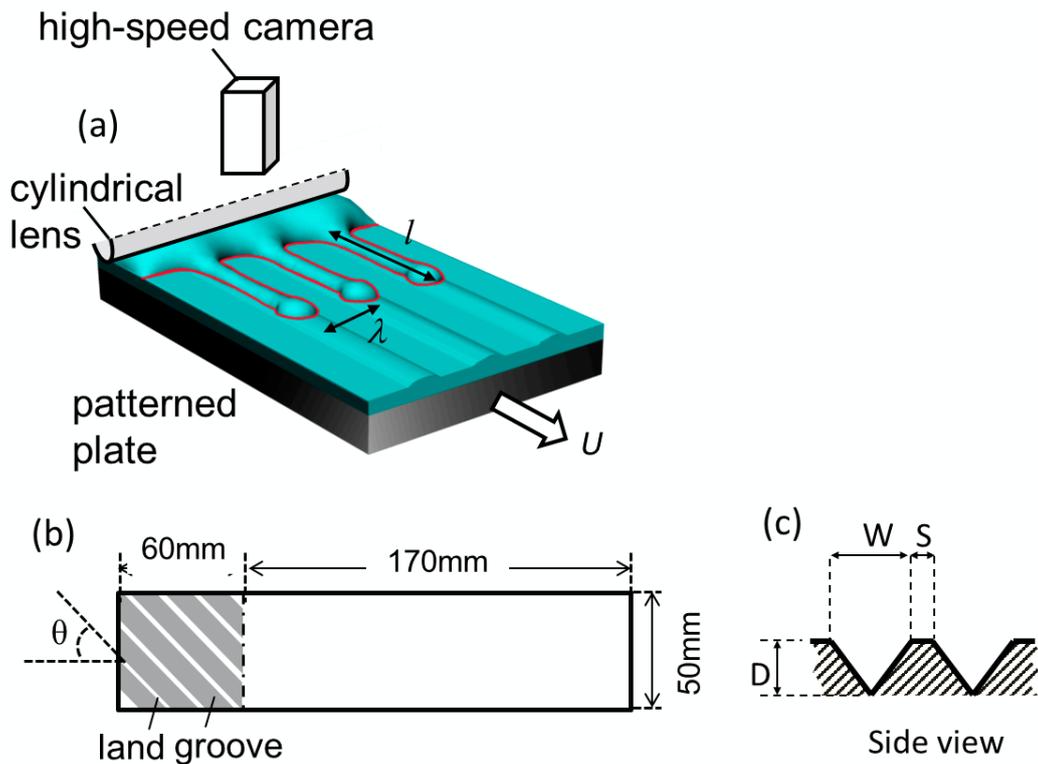


図 5-2 実験装置概略図

5-2 結果と考察

5-2-1 平滑面上のリビング模様

平滑基材を用いて異なる基材速度におけるリビング模様の可視化を行った一例を図 5-3 に示す。図中の白線は上方から見た気液界面形状を表しており、平滑基材は図の上から下へ一定速度で移動している（図中黒矢印）。基材移動が低速な場合（図 5-3(a)）、気液界面は移動方向に対してほぼ直交しており、リビング模様は観察されない。基材速度を増加させるとサイン波状に変形した界面が生じる（図 5-3(b)）。さらに高速では一部の界面が下流側へと引き伸ばされ、幅方向に高い周期性を持つリビング模様が現れる。リブ先端には液溜まりが存在し、さらにその下流にも筋状の模様が観察される。

曲面－平滑基材間のクリアランスまたは基材速度を変化させた場合についてリブの周期を調べたところ、クリアランスが増加するにつれて（図 5-4(a)）また基材速度が減少するにつれて（図 5-4(b)）、リブ周期は単調に増加した。しかしある臨界クリアランス以上及びある臨界速度以下では、リブは観察されなかった。古典的潤滑理論に従えば、クリアランスの増加および基材速度の低下によって流路内の圧力勾配は減少するので、これらの結果は圧力勾配の低下によって流れが安定化されたためと説明できる。

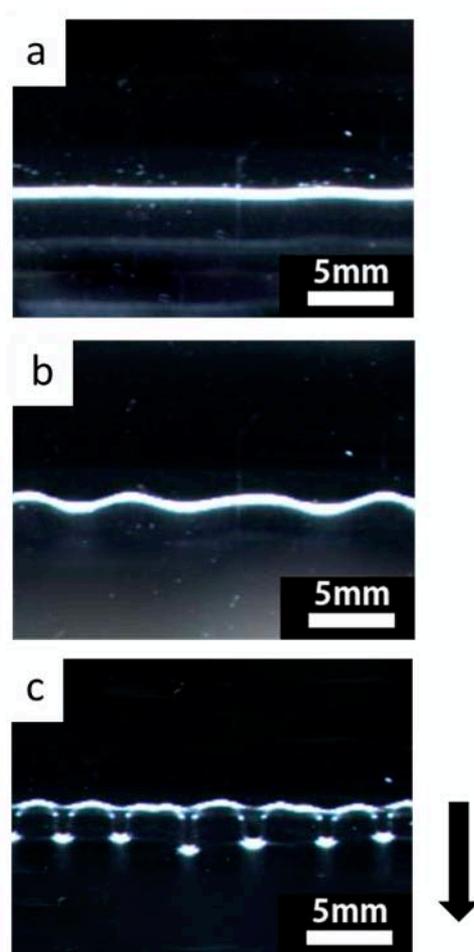


図 5-3 平滑面上のリビング模様

(a) $Ca = 0.096$ 、(b) $Ca = 0.137$ 、(c) $Ca = 0.206$

曲面基板半径 $R = 63.9 \text{ mm}$ 、液粘度 $\mu = 0.97 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

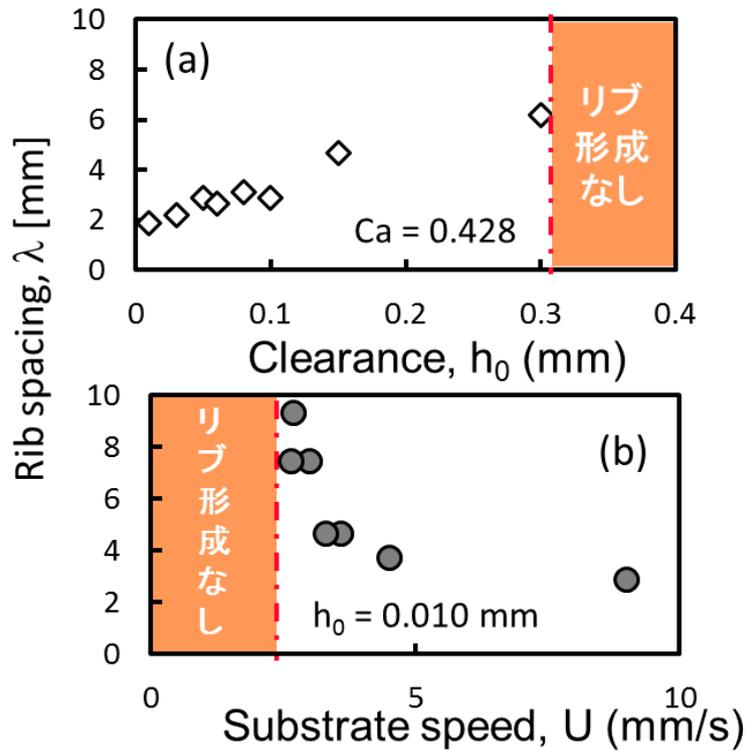


図 5-4 平滑面におけるリブ周期の

(a) クリアランス、(b) 基材移動速度依存性

曲面基材の曲率半径 $R = 63.9$ mm、液粘度 $\mu = 0.97$ Pa \cdot s

5-2-2 グラビアセル上のリビング模様

次いで、グラビアセル上におけるリビング模様の可視化を行った。先ず傾斜角 $\theta = 90^\circ$ で単一のV溝が存在する場合について検討したところ、V溝が到達するとリブは速やかに減衰し (図 5-5(b))、突端を有する形状からサイン波状の形状へと遷移する (図 5-5(c))。その後、リブ模様は再び成長して、初期と同様の形状へ戻る (図 5-5(d))。これは凹状溝の存在により曲面とグラビアセル表面との間のクリアランスが局所的に増加することで、流路内の圧力勾配が平滑面の場

合に比べて減少し、流れがより安定化されるためと考えられる。流体がセル上から平滑面上へと移動すると圧力勾配が再発達し、リビング模様は V 溝が到達するより前の状態へほぼ戻る。

さらに、グラビアセル上に複数の V 溝が存在する場合のリビング模様の可視化を行ったところ、キャピラリ数に応じて異なる流れパターンが観察された。低 Ca の場合、平滑面上で成長したリビング模様が V 溝のあるグラビアセル上に移行すると、波長が長く且つ先端部に液溜まりを持たないサイン波状の模様へ変化した (図 5-6(a)(b))。これに対して高 Ca の場合、平滑面上におけるリブは長く発達しており、それらがグラビアセル上に移行してもその形状はほとんど不変であった (図 5-6(c)(d))。

リブ模様の遷移を定量化するため、異なる時刻におけるリブ先端位置を高速カメラ画像から決定し、その面内分布およびリブ長さを求めた。その例を図 5-7(a)~(c)に示す。低 Ca の場合 (図 5-7(a))、リブ先端位置が平滑面上からグラビアセル上へ移行してもその面内分布はほとんど変化しないが、リブ長さは時間と共に単調に減少し、やがてリブは消滅した (decay モード)。高 Ca で且つ溝角度 θ が小さな場合 (図 5-7(b))、リブ先端位置の面内分布は時間変化を示さず、リブはある一定の周期と長さを保持した (steady モード)。これに対して高 Ca で且つ角度 θ が大きな場合 (図 5-7(c))、グラビアセル上ではリブ長さは時間と共に減少し、やがて隣接するリブと合一した。この合一は、V 溝の上流側に位置する長さの短いリブが、下流側の長いリブに吸収されるように進行し、最終的に周期のより長い安定なリブ模様が形成された。この場合、平滑面からグラビアセル面への移行によってリブ形状は変化するが、リブが完全に消滅することはないことから、上述の decay モードと steady モードの中間的な状態と考えられる (transient モード)。

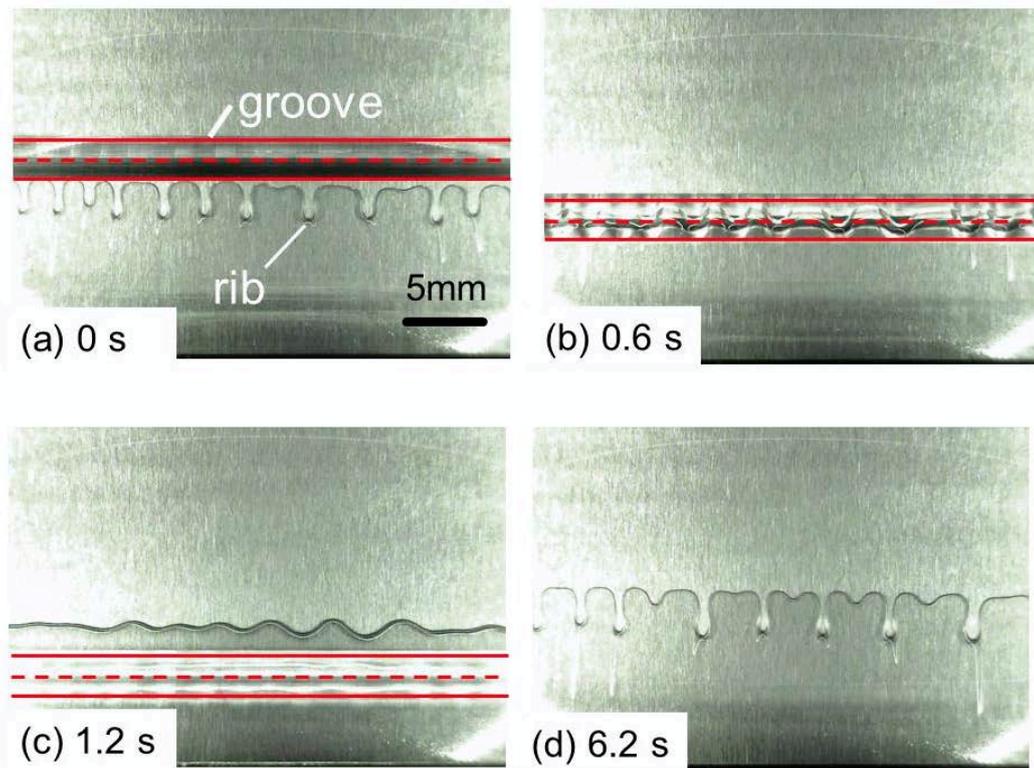


図 5-5 単一V溝を有するグラビアセル上のリビング模様の発達

基材は図の上から下へ一定速度で移動している

$$Ca = 0.275、R = 63.9 \text{ mm}、\mu = 0.97 \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

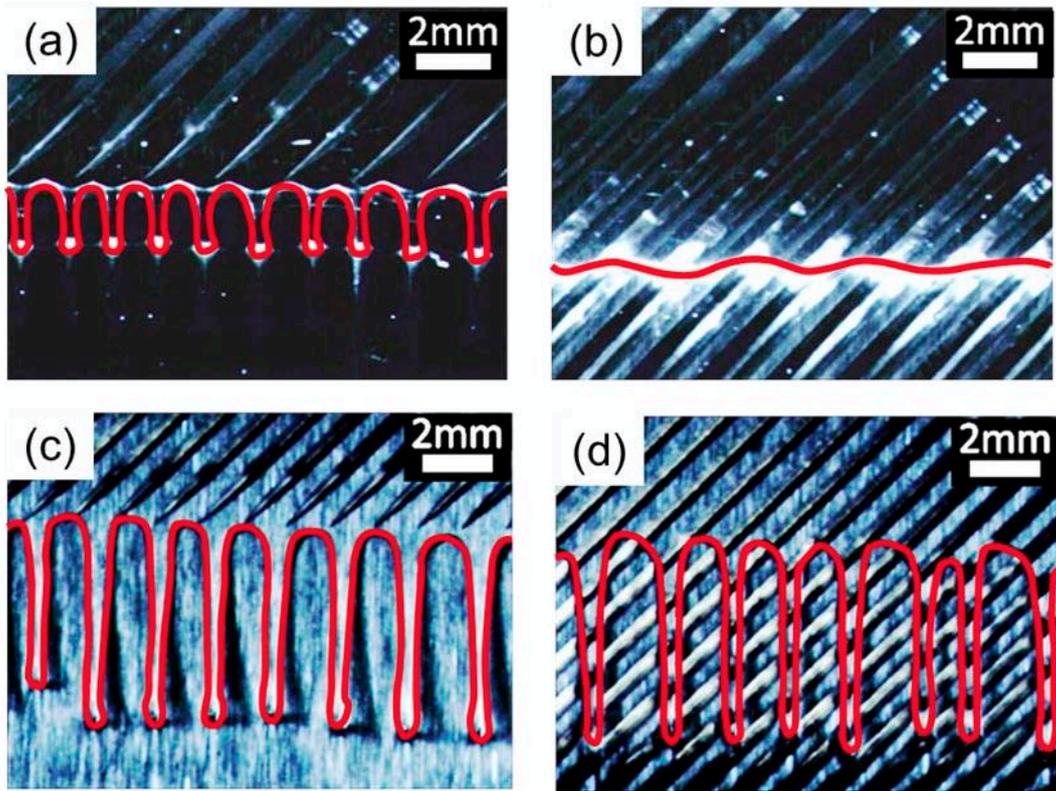


図 5-6 複数のV溝を有するグラビアセル上のリビング模様の発達

(a)(b) $Ca = 0.288$ 、 $W = 1.00$ mm、 $R = 63.9$ mm

(c)(d) $Ca = 0.824$ 、 $W = 0.500$ mm、 $R = 201.1$ mm

(a)(c)は平滑面からグラビアセル面への移行時の、

(b)(d)はグラビアセル面上での画像、溝角度はいずれも $\theta = 45^\circ$

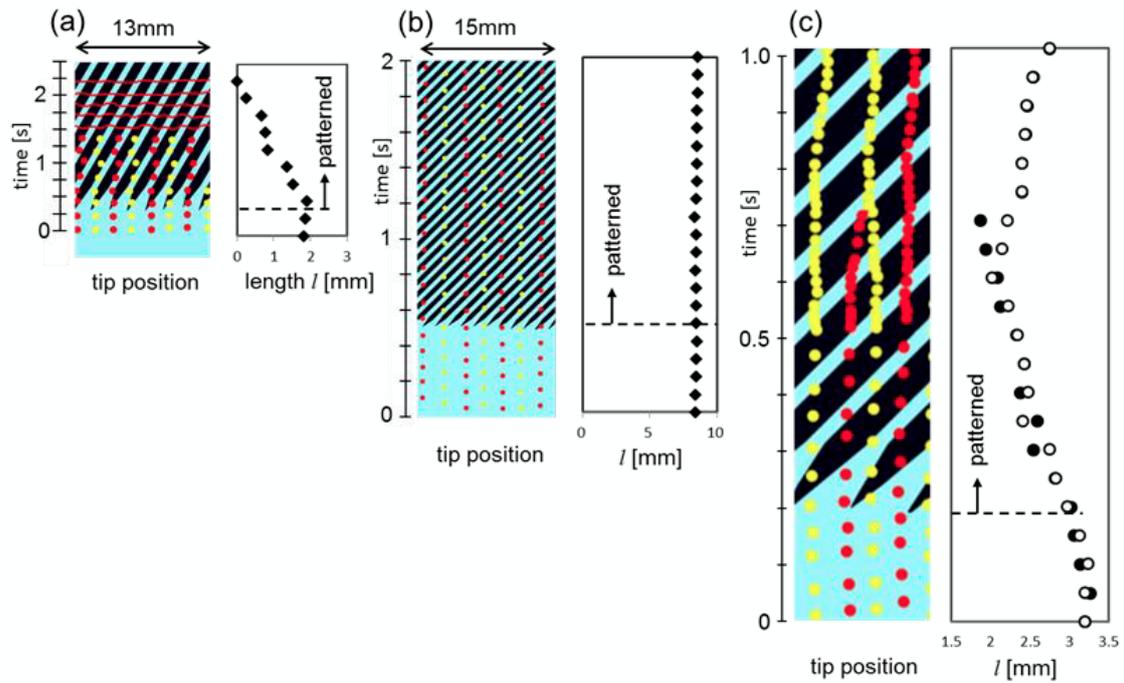


図 5-7 グラビアセル上のリブ先端位置とリブ長さの時間変化

(a)は $Ca = 0.206$ 、 $\theta = 30^\circ$ 、(b)(c)は $Ca = 2.46$ 、 $\theta = 45^\circ$

(a) (c)は $W = 1.00$ mm、 $R = 63.9$ mm、(b)は $W = 0.500$ mm、 $R = 201.1$ mm

静止曲面と移動平板に挟まれた流れ場中の圧力勾配は、静止曲面の曲率半径 (R) によって変化する。従って流れの安定性は曲率半径に依存するが、その程度は平滑面上とグラビアセル上とで異なる。例として曲率半径が異なる静止曲面を用いた場合のリブ周期を、平滑板上と幅 3 mm の V 溝を有するグラビアセル上とで比較した結果を図 5-8 に示す。平滑板上の場合 (図 5-8(a))、リブ周期は Ca の増加に伴って減少する。これは移動基材から受ける粘性力が増加するほど、流れがより不安定になることを示しており、回転ロール-静止平板間の流れにおけるリブ周期を解析した過去の実験報告と一致する^[52]。さらに曲率半径が異なる場合のリブ周期は、それぞれ $(h_0 R)^{1/2}$ で無次元化することでほぼ一本の曲線として表されることがわかる。

これに対してグラビアセル上におけるリブ周期は、 $(h_0R)^{1/2}$ を用いたスケーリング則に従わない (図 5-8(b))。またいずれの曲率半径においても、ある臨界 Ca 以下ではリブが消滅する decay モードを示すことがわかる。さらに曲率半径が小さいほど臨界 Ca は増加し、流れはより高 Ca まで安定化される。平滑面上^[52]では曲率半径が小さいほどより流れが不安定化することが知られているから、グラビアセルと平滑面では定性的に逆の傾向を示すことに注意しなければならない。

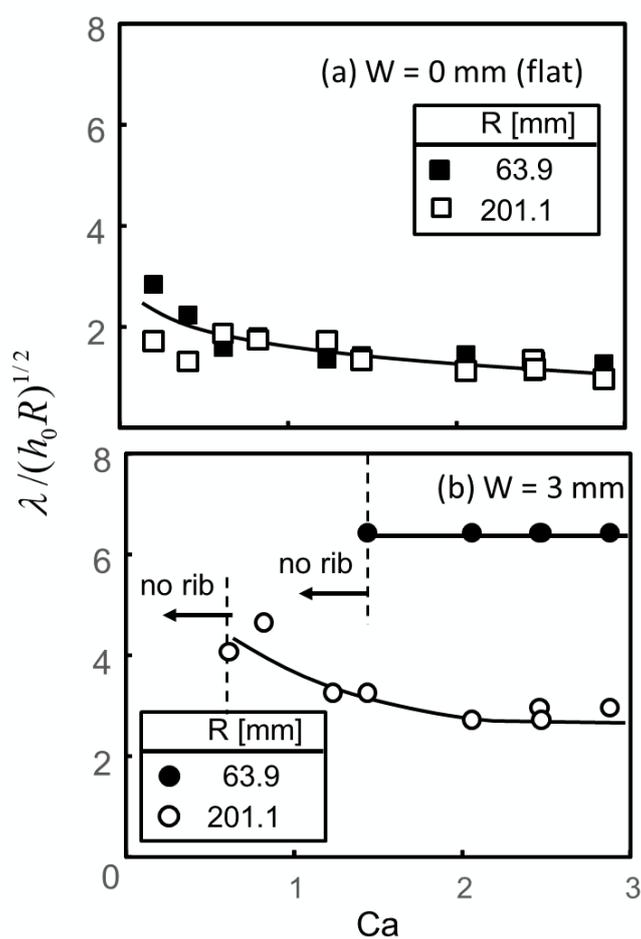


図 5-8 曲率半径が異なる曲面を用いた場合の (a)平滑面、(b)グラビアセル面におけるリブ周期のキャピラリ数依存性、 $\theta = 45^\circ$ 、 $h_0 = 0.01$ mm

5-2-3 リビング模様モード遷移

前述のように、グラビアセル上のリビング模様は異なる3つのモードを示す。これらのモード間の遷移条件を知ることは、学術的な意義があると共に、より安定な流れを実現するようなグラビアセル形状を設計する実用的観点からも重要である。そこでグラビアセル形状のパラメータとして溝幅 (D) と溝角度 (θ) をそれぞれ変化させた場合のモード遷移について、系統的な実験を行った。

異なる溝幅に対するリブ周期の変化を図5-9に示す。リブ周期は平滑面上における周期 (λ_0) で無次元化されている。溝幅が小さな場合、グラビアセル上におけるリブ周期は平滑面上のそれに一致し、リビング模様は **steady** モードを示す。しかし溝幅がある臨界値以上に増加するとリブ周期は増加し ($\lambda/\lambda_0 > 1$)、**transient** モードへと遷移する。さらに溝幅が増加するとリブは消滅し、**decay** モードへと移行する。 Ca が低い場合にも同様の遷移が観察されるが、**decay** モードへの移行はより小さな溝幅で生じる (図5-9(b))。これは Ca が減少すると流れはより安定化されるため、グラビアセルによる圧力勾配の緩和が、より微細なセル内で生じ得るためと考えられる。

次に溝幅を固定し、溝角度を変化させた場合のリブ周期の変化を調査した。図5-10に示すように、移動基材の進行方向に対する角度が増加するほど、リブ周期は増加する。この周期の増加はキャピラリ数が大きくなるほど顕著に現れる。例えば $Ca = 2.46$ の場合、溝が進行方向に対して直交に配置された条件である $\theta = 90^\circ$ では、リブ周期は平滑面上のそれに比べてほぼ4倍に増加しており、流れが安定化されていることがわかる。一方で低 Ca では **transient-decay** モード遷移が生じ、溝角度がある臨界値以下となるとリブは消滅した。

上述の結果からリブ周期を増加させるためには、幅の広い溝をロール回転に直交する方向に配置することが望ましい。しかし回転方向に直交する溝を用いた場合、ドクタリングプロセスにおいてブレード先端位置が土手面上に保持されず、その先端が溝内へ落ち込むことによって、余剰液の掻き取りが困難

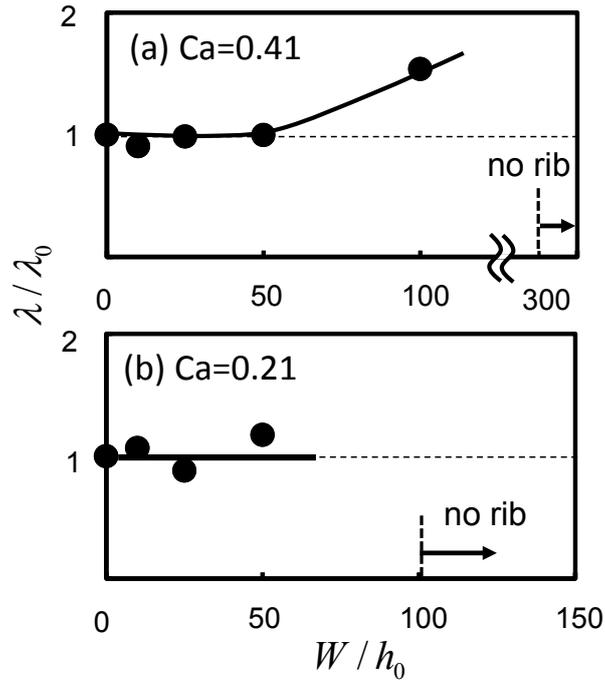


図 5-9 平滑面上に対するリブ周期比の溝幅依存性

$R = 63.9 \text{ mm}$ 、 $h_0 = 0.01 \text{ mm}$ 、 $\theta = 45^\circ$

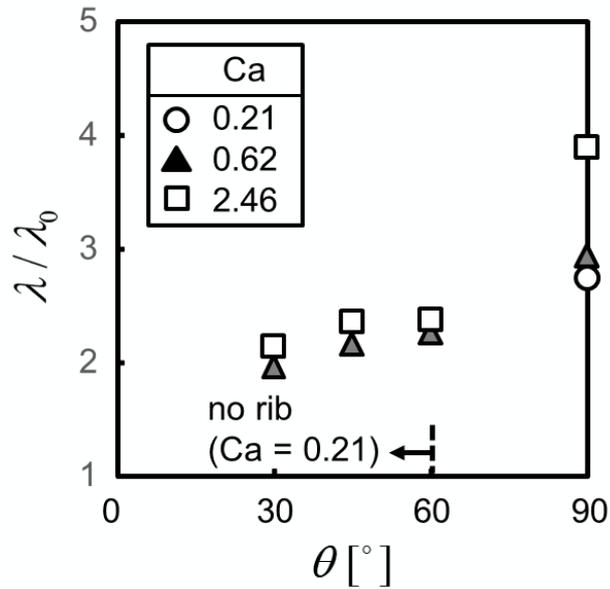


図 5-10 平滑面上に対するリブ周期比の溝角度依存性

$R = 63.9 \text{ mm}$ 、 $h_0 = 0.01 \text{ mm}$ 、 $W = 1 \text{ mm}$

となる。従って実用的な観点からは、溝角度を 90° とすることは好ましくなく、リビング不安定の抑制と、ドクタリングプロセスにおける安定な掻き取りを両立するようなグラビアセルの形状設計が求められる。

5-4 まとめ

以上の結果より、グラビアセルの存在によってリビング成長が抑制され得ることを可視化実験により示した。平滑面で生じたリブがグラビアセル上へ移行した場合に、リブが完全に消滅する **decay** モード、隣接するリブが合一しリブ周期が増加する **transient** モード、リブ形状が不変な **steady** モードの 3 つのモードが存在することがわかった。

第6章 結論

本論文では、高速薄膜塗布法として工業的に広く適用されているグラビアコーティングについて、特に研究事例が少ないドクタリングプロセスに焦点を当て、その流体力学を実験的に明らかにすることを目的とした。

第1章では、まずグラビア塗布の特徴、工業的応用例、装置の基本構成などについてまとめ、この塗布方式が、グラビアセルと呼ばれる微細窪み内に塗布液を過剰充填する「充填プロセス」、余剰塗布液をドクターブレードと呼ばれるブレードで掻き取る「ドクタリングプロセス」、セルをプラスチックフィルム等の基材へ接触させる「転写プロセス」の3つのプロセスからなることを述べた。さらにドクタリングプロセスと転写プロセスについて、それぞれの流体力学的な諸課題を整理すると共に、それに対する学術研究の現状をまとめた。特に、ドクタリング後の回転グラビアロール表面に残留する潤滑液膜の状態を知ることが、ドクタリングプロセスの理解のみならず、転写プロセスにおける過去の報告間の不一致を説明する上で重要であることを述べた。その上で本研究の目的、構成をまとめた。

第2章では、ドクタリング後の回転グラビアロール表面に残留する極薄液膜に関して、新規な厚み計測技術を提案した。共焦点レーザ変位計を用いた高精度な自由表面位置決定とグラビアロールの定位置急停止技術を組み合わせることで、高速回転するグラビアロール表面上の液膜形状を測定することに世界で初めて成功した。測定された液膜形状は部分充填（starved）モードと過充填（overfilled）モードに大別できること、キャピラリ数の減少によって前者から後者への遷移が生じることを、それぞれ示した。さらに、粘性力と表面張力の比で定義したキャピラリ数 $Ca_{gravure}$ を用いた整理を行い、液面位置と $Ca_{gravure}$ の

関係が一つのマスターカーブで表現できることを明らかにした。

この成果を踏まえ第 3 章では、流体粘度、グラビアロール速度、グラビアセルサイズ、ブレード厚み、および静水圧が異なる場合の過充填一部分充填モード遷移について、体系的な調査を行った。一次元潤滑理論を適用して、ドクタリング後のグラビアセル内塗布液の過充填モードと部分充填モードの遷移条件を与える予測式を導出したところ、異なる操作変数における残留液量の実測値は、予測式と一致した。さらに本理論が、粘度がせん断速度依存性を持つ非ニュートン流体へ適用可能であることを示した。予測式を用いて所望の塗布操作に適したブレード形状や塗布速度を推算することができることは、グラビア塗布装置の設計方針を与えるものであり、実用上有用である。

第 4 章では、ドクタリングプロセスにおけるグラビアセルの充填状態が異なる場合の転写実験を行い、過充填一部分充填モード間の遷移が転写プロセスにおける流体安定性に及ぼす影響を調査した。測定された転写率はグラビアロール表面の残留液量に比例して増加すること、過充填モードでは重力による不安定性の、部分充填モードでは塗布ビード内の不安定性のため、それぞれ特異な流動現象が発生し、均一な塗布が実現できないことを明らかにした。ドクタリングプロセスと転写プロセスの相関性を系統的に調査した事例は本研究が初めてである。また異なる操作条件下における塗布可能領域（コーティングウィンドウ）を整理することで、安定塗布を実現するための指針を示した。

第 5 章ではグラビア塗布における欠陥のうち、生産性向上の妨げとなるリビング欠陥について可視化実験を行い、グラビアセルの存在によってリビング成長が抑制され得ることを示した。平滑面で生じたリブがグラビアセル上へ移行した場合に、リブが完全に消滅する decay モード、隣接するリブが合一しリブ

周期が増加する **transient** モード、リブ形状が不変な **steady** モードの 3 つのモードが存在することを明らかにした。

以上のように本研究は、高速回転するグラビアロール表面における潤滑液膜形状を計測する新たな手法を開発し、それを活用してグラビアセルの過充填一部分充填モード間遷移を表す予測式の導出、安定塗布可能領域の決定、液面形状と転写率との定量的相関関係の実証を行ったものであり、グラビア塗布に関する流体力学にいくつかの新しい視点を提示すると共に、実用的にも有用な知見を与えている。

ただし本論文では、ドクターブレードが塗布液に浸漬された密閉型チャンバードクタリングシステムを対象としており、グラビアセルへの液体充填プロセスについては触れていない。製造現場で古くから用いられている開放型システムの場合には、液溜まり内を回転グラビアロールが通過する際に液体充填が行われるので、充填からドクタリングプロセスに到るまでの液体特性や表面状態の変化を把握することが必要となる点に注意が必要である。また本論文ではブレード設置角が鈍角でブレード変形が生じない場合を取り扱っているが、鋭角の場合にはブレード直下に縮小流れに伴う高圧領域が発生し、ブレード変形が流動に与える影響を無視出来なくなる可能性がある。

現実に用いられる塗液は、そのほとんどが非ニュートン流体であり、グラビア塗布装置内における非ニュートン流体の挙動を知ることは必要不可欠である。第 3 章において、剪断速度をグラビアロールの速度とセル深さの比で評価すれば、ニュートン流体に対し得られたドクタリングプロセスにおける残留液膜形状とキャピラリ数の相関関係が、非ニュートン流体へも適用可能であることを示した。しかし、非ニュートン流体のキスグラビア転写プロセスに関しては、せん断速度を決定することの困難さから、本論文では扱っておらず、今後の検討課

題として残されている。

塗布プロセスにおいて、塗布膜厚とコーティングウィンドウの制御が重要であることは言うまでもない。グラビア塗布における従来の膜厚制御は、グラビアセルの仕様を変更することで行われてきたが、本研究の成果は、グラビアロール表面の残存液量に着目することによって塗布膜厚および塗布外観を制御可能であることを示している。式(3.13)に従えば、チャンバ内圧 ΔP の増加またはブレード厚み L の減少によって部分充填モードから過充填モードへの遷移が生じるので、部分充填に起因する不安定現象が発生しやすい高速・高粘度条件下でも、所望の膜厚を安定塗布可能になるものと考えられる。逆に低速・低粘度条件下では、垂れ欠陥を防止するため部分充填モードでの操作が有効である。装置内の圧力制御は、通常は液高さの変更によって行われているが、その他の方法を用いたより制御レンジの広い圧力制御型ドクタリング装置の開発も、今後の重要な方向性の一つと考えられる。流体力学的な視点に立脚したグラビア塗布装置の最適設計に向けて、本研究が寄与することを期待したい。

参考文献

- [1] Grau, G. and V. Subramanian, "Fully high-speed gravure printed, low-variability, high-performance organic polymer transistors with sub-5V operation," *Advanced Electronic Materials*, 2, 8 (2016).
- [2] Coyle, D. J., C. W. Macosko and L. E. Scriven, "The fluid-dynamics of reverse roll coating," *AIChE Journal*, 36, 161-174 (1990).
- [3] Pulkrabek, W. W. and J.D. Munter, "Knurl roll design for stable rotogravure coating," *Chemical Engineering Science*, 38, 1309-1314 (1983)
- [4] Hanumanthu, R. and L. E. Scriven, "Coating with patterned rolls and rods," *Tappi Journal*, 79, 126-138 (1996).
- [5] Benkreira, H. and Cohu, O. "Direct forward gravure coating on unsupported web," *Chemical Engineering Science*, 53 (6), 1223-1231(1998).
- [6] Powell, C. A., M. D. Savage and P. H. Gaskell, "Modelling the meniscus evacuation problem in direct gravure coating," *Chemical Engineering Research & Design*, 78, 61-67 (2000).
- [7] Powell, C. A., M. D. Savage and P. H. Gaskell, "Computational simulation of the printing of Newtonian liquid from a trapezoidal cavity," *Int J. Numer. Meth. Heat Fluid Flow* 12 (4), 338-355 (2002)
- [8] Yin, X. Y. and S. Kumar, "Lubrication flow between a cavity and a flexible wall," *Physics of Fluids*, 17, 063101 (2005).
- [9] Yin, X. and S. Kumar, "Flow visualization of the liquid-emptying process in scaled-up gravure grooves and cells," *Chemical Engineering Science*, 61, 1146-1156 (2006).

- [10] Hoda, N. and S. Kumar, "Boundary integral simulations of liquid emptying from a model gravure cell," *Physics of Fluids*, 20 (2008).
- [11] Dodds, S., M. D. Carvalho and S. Kumar, "Stretching and slipping of liquid bridges near plates and cavities," *Physics of Fluids*, 21 (2009).
- [12] Dodds, S., M. Carvalho and S. Kumar, "Stretching liquid bridges with moving contact lines: The role of inertia," *Physics of Fluids*, 23 (2011).
- [13] Dodds, S., M. S. Carvalho and S. Kumar, "The dynamics of three-dimensional liquid bridges with pinned and moving contact lines," *Journal of Fluid Mechanics*, 707, 521-540 (2012).
- [14] Campana, D. M. and M. S. Carvalho, "Liquid transfer from single cavities to rotating rolls," *Journal of Fluid Mechanics*, 747, 545-571 (2014).
- [15] Chung, C. and S. Kumar, "Emptying of viscoelastic liquids from model gravure cells," *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 221, 1-8 (2015).
- [16] Campana, D. M., S. Ubal, M. D. Giavedoni, F. A. Saita and M. S. Carvalho, "Three dimensional flow of liquid transfer between a cavity and a moving roll," *Chemical Engineering Science*, 149, 169-180 (2016).
- [17] Huang, C. H., M. S. Carvalho and S. Kumar, "Stretching liquid bridges with moving contact lines: comparison of liquid-transfer predictions and experiments," *Soft Matter*, 12, 7457-7469 (2016).
- [18] Sankaran, A. K. and J. P. Rothstein, "Effect of viscoelasticity on liquid transfer during gravure printing," *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 175, 64-75 (2012).
- [19] Lee, J. A., J. P. Rothstein and M. Pasquali, "Computational study of viscoelastic

effects on liquid transfer during gravure printing," *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 199, 1-11 (2013).

[20] Khandavalli, S. and J. P. Rothstein, "Large amplitude oscillatory shear rheology of three different shear-thickening particle dispersions," *Rheologica Acta*, 54, 601-618 (2015).

[21] Chuang, H. K., C. C. Lee and T. J. Liu, "An experimental study on the pickout of scaled-up gravure cells," *International Polymer Processing*, 23, 216-222 (2008).

[22] Lee, C. C., S. H. Hu, T. J. Liu and C. Tiu, "Three-Dimensional Observation on the Liquid Emptying Process from a Scaled-up Gravure Cell," *International Polymer Processing*, 27, 128-137 (2012).

[23] Huang, W. X., S. H. Lee, H. J. Sung, T. M. Lee and D. S. Kim, "Simulation of liquid transfer between separating walls for modeling micro-gravure-offset printing," *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 29, 1436-1446 (2008).

[24] Lee, S. and Y. Na, "Analysis on the ink transfer mechanism in R2R application," *Journal of Mechanical Science and Technology*, 24, 293-296 (2010).

[25] Park, S. S., Y. Jeon, M. Cho, C. Bai, D. Y. Lee and J. Shim, "The FEM based liquid transfer model in gravure offset printing using phase field method," *Microsystem Technologies-Micro-and Nanosystems-Information Storage and Processing Systems*, 18, 2027-2034 (2012).

[26] Benkreira, H. and R. Patel, "Gravure roll coating of low viscosity liquids," *Jocca-Surface Coatings International*, 75, 261 (1992).

[27] Benkreira, H. and R. Patel, "Direct gravure roll coating," *Chemical Engineering*

Science, 48, 2329-2335 (1993).

[28] Kapur, N., P. H. Gaskell and A. Bates, "A parametric study of offset gravure coating," Chemical Engineering Research & Design, 79, 41-50 (2001).

[29] Kapur, N., "A parametric study of direct gravure coating," Chemical Engineering Science, 58, 2875-2882 (2003).

[30] Hewson, R. W., N. Kapur and P. H. Gaskell, "A theoretical and experimental investigation of tri-helical gravure roll coating," Chemical Engineering Science, 61, 5487-5499 (2006).

[31] Hewson, R. W., N. Kapur and P. H. Gaskell, "Modelling the discrete-cell gravure roll coating process," European Physical Journal-Special Topics, 166, 99-102 (2009).

[32] Hewson, R. W., N. Kapur and P. H. Gaskell, "Tri-helical gravure roll coating," Chemical Engineering Science, 65, 1311-1321 (2010).

[33] Hewson, R. W., N. Kapur and P. H. Gaskell, "A two-scale model for discrete cell gravure roll coating," Chemical Engineering Science, 66, 3666-3674 (2011).

[34] Kobayashi, H. and M. Sasaki, "Visualization study of liquid surface stability for full reverse 3-roll coater with rigid gravure roll," Journal of Coatings Technology and Research, 11, 39-46 (2014).

[35] Schwartz, L. W., P. Moussalli, P. Campbell and R. R. Eley, "Numerical modelling of liquid withdrawal from gravure cavities in coating operations," Chemical Engineering Research & Design, 76, 22-28 (1998).

[36] Schwartz, L. W., "Numerical modeling of liquid withdrawal from gravure cavities in coating operations; the effect of cell pattern," Journal of Engineering Mathematics, 42,

243-253 (2002).

[37] Nguyen, H. A. D., C. Lee and K. H. Shin, "A mathematical model to predict surface roughness and pattern thickness in roll-to-roll gravure printed electronics," *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing*, 29, 26-32 (2013).

[38] Patel, R. and H. Benkreira, "Gravure roll coating of Newtonian liquids," *Chemical Engineering Science*, 46, 751-756 (1991).

[39] Hanumanthu, R., "Variation of gravure coating thickness during early stages of doctor blade wear," *AIChE Journal*, 45, 2487-2494 (1999).

[40] Kitsomboonoha, R., S. J. S. Morris, X. Y. Rong and V. Subramanian, "Femtoliter-Scale Patterning by High-Speed, Highly Scaled Inverse Gravure Printing," *Langmuir*, 28, 16711-16723 (2012).

[41] Kitsomboonloha, R. and V. Subramanian, "Lubrication-Related Residue as a Fundamental Process Scaling Limit to Gravure Printed Electronics," *Langmuir*, 30, 3612-3624 (2014).

[42] Cen, J. L., R. Kitsomboonloha and V. Subramanian, "Cell Filling in Gravure Printing for Printed Electronics," *Langmuir*, 30, 13716-13726 (2014).

[43] Hariprasad, D. S., G. Grau, P. R. Schunk and K. Tjiptowidjojo, "A computational model for doctoring fluid films in gravure printing," *Journal of Applied Physics*, 119 (2016).

[44] Lu, J. D., G. M. Zhang and L. F. Li, "Research on Friction between Gravure Roller and Scraping Blade," in *Research on Food Packaging Technology*. vol. 469, O. Yun, X. Min, Y. T. Li and L. Xunting, Eds., 399-403 (2014).

- [45] Hoang, H. P. and S. L. Ko, "Effect of doctoring on the performance of direct gravure printing for conductive microfine lines," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 25 (2015).
- [46] M. S. Carvalho, and H. S. Kheshgi, "Low-flow limit in slot coating: theory and experiments," *AIChE Journal*, 46, 1907-1917 (2000).
- [47] O. J. Romero, W. J. Suszynski, L. E. Scriven, M. S. Carvalho, "Low-flow limit in slot coating of high molecular weight polymer," *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 118, 137-156 (2004).
- [48] E. Pitts and J. Greiller, "The flow of thin liquid films between rollers," *J. Fluid Mech.* 11, 33 (1961).
- [49] Coyle, D.J., Macosko C.W., Scriven L.E., "Stability of symmetric film-splitting between counter-rotating cylinders," *Journal of Fluid Mechanics*, 216, 437-458 (1990).
- [50] Carvalho, M. S. and Scriven, L.E., "Deformable roll coating flows: Steady state and linear perturbation analysis," *Journal of Fluid Mechanics*, 339, 143-172 (1997).
- [51] K. Adachi, T. Tamura, R. Nakamura, "Coating flows in a nip region and various critical phenomena," *AIChE Journal* 34, 456-464 (1988).

記号表

<英文字>

Ca	: キャピラリ数	[-]
Ca_c	: 臨界キャピラリ数	[-]
Ca_{gravure}	: グラビアロールのキャピラリ数	[-]
Ca_{web}	: 基材のキャピラリ数	[-]
C_1	: 積分定数	[-]
C_2	: 積分定数	[-]
D	: グラビアセル深さ	[m]
d	: グラビアセルの代表深さ	[m]
E	: ブレードの弾性率	[-]
h	: ブレード浸漬の液高さ	[m]
h_0	: 平滑基板と曲率基板のギャップ	[m]
l	: リブ長さ	[m]
P	: 圧力	[Pa]
P_0	: 大気圧	[Pa]
p	: Navier-Stokes の方程式における圧力	[Pa]
Q_c	: 一次元潤滑理論における剪断応力流れの体積流量	[m ² /s]
Q_p	: 一次元潤滑理論における圧力流れの体積流量	[m ² /s]
R	: 曲面の曲率半径	[m]
R	: ガラス基板の曲率	[M]
r	: メニスカス曲率	[m]
S	: グラビアセル間の土手幅	[m]
T	: 無次元体積	[-]

T_f	:	無次元限界体積	[-]
U	:	速度	[m/s]
U^*	:	無次元速度	[-]
u	:	Navier-Stokes の方程式における x 方向の速度成分	[m/s]
v	:	Navier-Stokes の方程式における y 方向の速度成分	[m/s]
W	:	グラビアセル幅	[m]

<ギリシャ文字>

μ	:	剪断粘度	[Pa·s]
λ	:	リブ周期	[m]
γ	:	剪断速度	[s ⁻¹]
θ	:	セル角度	[°]
ρ	:	密度	[kg/m ³]
σ	:	表面張力	[N/m]

研究業績

公表論文リスト

- (1) Hidenobu Miura, Masato Yamamura, Direct thickness measurement of doctor-bladed liquid film on gravure roll surface, *Journal of Coatings Technology and Research*, 12(5), 827-833 (2015)
- (2) Hidenobu Miura, Ayumi Tsuruoka, Masato Yamamura, A Critical Condition for Overfill-to-Starve Transition of Doctor-Bladed Liquids in Gravure Coatings, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 50(4), 262-267 (2017)
- (3) Hidenobu Miura, Tatsuya Kai, Masato Yamamura, Ribbing Instability of Fluids Coated on a Patterned Surface, manuscript in preparation

国際学会発表リスト

- (1) Hidenobu Miura, Masato Yamamura, Direct thickness measurement of doctor-bladed liquid film on gravure roll surface, 6th Asian Coating Workshop (ACW2014), Kobe, Japan, MAY 8-9, 2014
- (2) Hidenobu Miura, Masato Yamamura, Direct thickness measurement of doctor-bladed liquid film on gravure roll surface, 17th Biennial International Coating Science and Technology Symposium (ISCST), San Diego, CA, USA, SEP 07-10, 2014

国内学会発表リスト

(1) 三浦秀宣, 張月虹, 馬渡佳秀, 鹿毛浩之, 山村方人, グラビアロール表面液膜の計測, 化学工学会 第45回秋季大会, 2013.9. 16-18, 岡山大学

(2) 三浦秀宣, 鶴岡あゆみ, 山村方人, グラビアロール上残留塗液量の測定, 化学工学会 第47回秋季大会, 2015.9. 9-11, 北海道大学

謝辞

本研究の遂行にあたり、終始懇切丁寧で親身なご指導とご鞭撻を賜りました、九州工業大学物質工学専攻の山村方人教授に深く感謝いたします。

また入学以来、研究の節目毎に貴重なご意見を与えて下さった九州工業大学物質工学専攻の清水陽一教授、中戸晃之教授、機械知能工学専攻の宮崎康次教授に深謝いたします。

富士機械工業（株）の皆様、とりわけ勉学の機会を与えてくださった富永様、業務におけるフォローをいただいた沖廣様、香川様、松永様、本研究に関し多大なるご助力をいただいた鶴岡様には心よりお礼を申し上げます。

最後に、どんな時でも明るく、暖かく応援してくれた妻友子に心から感謝します。貴方がいたからこそ最後までやり遂げられたと思っています、これからもよろしく申し上げます。