

CFD를 이용한 Double Layer 슬롯 다이 헤드의 메니스커스 형성 연구

김기은*·박종운**

**한국기술교육대학교 전기·전자·통신공학부

Study of Meniscus Formation in a Double Layer Slot Die Head Using CFD

Gieun Kim* and Jongwoon Park**

**School of Electrical, Electronic & Communication Engineering,
Korea University of Technology and Education

ABSTRACT

Using a computational fluid dynamics(CFD) simulation tool, we have provided a coating guideline for slot-die coating with a double layer slot die head. We have analyzed the fluid dynamics in terms of the coating speed, flow rate ratio, and viscosity ratio, which are critical for the stability of coating meniscus. We have identified the common coating defects such as break-up, air entrainment, and leakage by varying the coating speeds. The flow rate ratio is the critical parameter determining the wet film thickness of the top and bottom layers. It is shown that when the flow rate ratio exceeds or equals 1.8, air entrainment occurs due to insufficient hydraulic pressure in the bottom layer, even though the total flow rate remains constant. Furthermore, we have found that the flow of the bottom layer is significantly affected by the viscosity of top layer. The viscosity ratio of 4 or higher obstructs the flow of the bottom layer due to the increased hydraulic resistance, resulting in leakage. Finally, we have demonstrated that as the viscosity ratio increases from 0.1 to 10, the maximum coating speed rises from 0.4 mm/s to 1.6 mm/s, and the minimum wet film thickness decreases from 800 μm to 200 μm .

Key Words : Double layer slot die head, Slot-die coating, Computational fluid dynamics (CFD), Meniscus, Coating defects

1. 서 론

용액 공정(solution process)은 기존 고가의 진공 장비에서 진행되는 공정을 보다 저렴하고 단순화시킬 수 있다는 이점이 있어 센서[1], organic light emitting devices(OLED) 디스플레이[2], OLED 조명[3], perovskite 태양전지[4], 배터리[5] 등 다양한 산업 분야에서 적극적으로 도입하고 있다. 특

히 용액 공정 기술 중 하나인 슬롯 다이 코팅(slot-die coating)은 다른 기술에 비해 넓은 면적의 박막을 균일하게 형성할 수 있으며 롤투롤(roll-to-roll) 기술과 접목하여 연속적이고 빠른 공정이 가능하기 때문에 제품의 생산성을 극대화시킬 수 있는 혁신적인 기술로 꼽히고 있다[6-8]. 최근 이러한 슬롯 다이 코팅 공정 기술이 발전함에 따라 기관 위에 다수의 박막을 적층하는 다층(multi-layer) 코팅 기술에 대한 연구가 진행되고 있다.

특히 유기물들이 적층된 OLED 분야에서 용매의 직교

*E-mail: pjwup@koreatech.ac.kr

성(orthogonality)을 이용해 정공 주입층(hole injection layer)과 정공 수송층(hole transport layer)을 단일 슬롯 다이 헤드로 형성하였으며 직교성 용매뿐만 아니라 용매의 가교결합(cross-linking)을 활용하여 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층(emission layer), 전자 수송층(electron transport layer) 4개의 층을 순차적으로 형성하는 연구가 진행되었다[9, 10]. 하지만 이러한 단일 슬롯 다이 헤드를 이용하여 다층 박막을 형성할 경우 매 층마다 슬롯 다이 헤드 및 용액을 바꿔야 한다는 번거로움이 발생한다. 이를 보완하기 위한 방법으로 하나의 슬롯 다이 헤드에서 다종의 용액을 공급할 수 있는 dual-layer 또는 double-layer 슬롯 다이 헤드에 대한 연구 또한 진행되고 있다. 특히 태양 전지 분야에서는 이러한 double layer slot-die head (DL-SDH)를 이용하여 전자 수송층 위에 활성층(active layer)과 정공 수송층을 한 번에 코팅하거나 이차 전지 분야에서는 두 종류의 전극 슬러리(slurry)를 동시에 코팅하는 기술이 개발되고 있다[11, 12]. 하지만 double layer 슬롯 다이 코팅 기술은 대부분 산업 현장에서 실험적으로 시도되고 있기 때문에 용액 특성에 따라 DL-SDH와 기판 사이에 형성되는 용액 메니스커스(meniscus)를 분석하거나 코팅 시 발생할 수 있는 결함 등에 대한 심도 깊은 연구들은 고가의 슬롯 다이 헤드 제작 비용 및 재료의 낭비 등으로 인해 거의 진행되지 않은 상태이다.

따라서 본 연구에서는 computational fluid dynamics (CFD)를 이용하여 DL-SDH를 모델링한 후 다층 코팅 진행 시 형성되는 용액 메니스커스와 발생할 수 있는 코팅 결함에 대해 연구하고 분석하였다. 먼저 DL-SDH를 이용하여 두 개의 층을 형성할 때 코팅 속도 변화에 따라 발생할 수 있는 코팅 결함을 확인하고 하층(bottom layer)과 상층(top layer) 코팅액의 유량비(flow rate ratio)와 점도비(viscosity ratio)에 따른 메니스커스 변화와 각 층의 wet film 두께를 분석하였다. 특히 총 공급 유량이 항상 같을지라도 bottom 및 top layer의 유량비와 점도비의 변화가 코팅 안정성에 영향을 미쳐 메니스커스 절단(break-up), 공기 유입(air entrainment), 누수(leakage)와 같은 코팅 결함을 초래하였으며, 그 결과를 토대로 안정적인 코팅이 가능한 최대 코팅 속도와 형성 가능한 최소 박막 두께를 제시하였다.

2. CFD 전산모사 방법

DL-SDH의 코팅 메니스커스를 분석하기 위한 CFD 시뮬레이션 tool로 ANSYS Fluent를 사용하였다. 2D 시뮬레이션을 위한 DL-SDH의 geometry(mesh generation)를 Fig. 1(a)에 나타냈으며 크게 upstream head, mid head, downstream head로 구성된다. 두 종류의 용액을 한 번에 공급하기 때문에 2

개의 inlet(주입구)이 존재하며 기판이 오른쪽 방향으로 이동할 때 Fig. 1(b)와 같이 inlet 1은 bottom layer, inlet 2는 top layer를 형성하며 각각의 용액은 헤드 립(lip)과 기판 사이에서 upstream 메니스커스와 downstream 메니스커스를 형성한다. 용액이 흐르는 통로인 slit channel은 헤드 사이에 삽입되는 shim plate의 두께에 의해 결정되며 본 연구에서는 bottom layer와 top layer의 slot channel을 모두 200 μm 로 고정하였다. 각 헤드의 립 폭과 coating gap은 각각 300 μm 와 500 μm 로 설정하였다. 보다 정확하고 선명한 용액 메니스커스를 관찰하기 위해 mesh size는 20 μm 로 충분히 작게 설정하였다. 경계 조건의 경우 각 헤드의 외곽부는 wall, 기판에 해당하는 경계는 moving wall로 지정하였으며 유체에 대한 접촉각은 40°로 설정했다. Inlet의 경계 조건은 velocity-inlet, 그 외의 유체가 도달할 수 있는 모든 경계는 pressure-outlet으로 설정하였다. 공기와 2개의 뉴턴 유체(Newtonian fluid)를 사용하기 때문에 3-phase volume of fluid(VOF) 기법을 사용하였으며 뉴턴 유체의 거동은 Eq. 1의 연속 방정식(Continuity equation)과 Eq. 2의 나비에-스톡스 방정식(Navier-Stokes equation)을 따른다[13, 14].

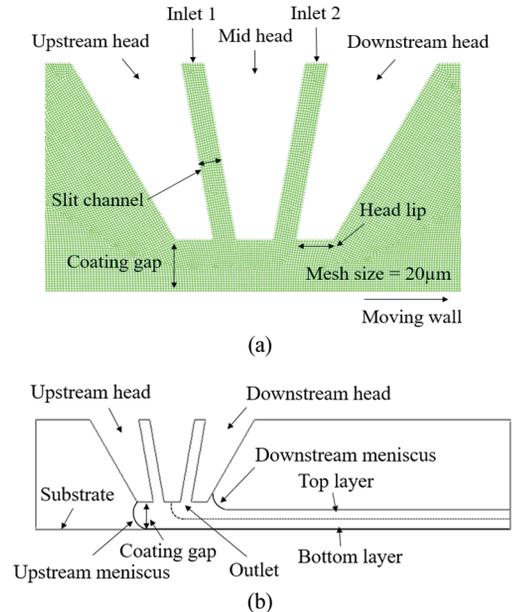


Fig. 1. (a) Geometry (mesh generation) for CFD simulation and (b) schematic diagram of the double layer slot die coating.

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (1)$$

$$\rho \frac{D\mathbf{u}}{Dt} \cdot \mathbf{u} = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{u} + \rho \mathbf{g} \quad (2)$$

여기서 u 는 유체의 속도, t 는 시간, p 는 압력, g 는 중력가 속도, η 는 유체의 점도를 의미한다. 슬롯 다이 헤드에서 토출되는 용액과 기관의 코팅 속도가 느리기 때문에 Eq. 3 과 같이 레이놀드 수(Reynolds number)는 1보다 작은 값을 가지며 이 경우에 유체의 흐름은 층류(laminar flow)에 해당 된다[15].

$$Re = \frac{\rho Q d}{\eta} \quad (3)$$

여기서 ρ 는 유체의 밀도, Q 는 유량, d 는 특성 길이(characteristic length)를 의미한다. 모든 유체의 밀도와 표면 장력은 각각 $1,000 \text{ kg/m}^3$, 0.02 N/m 로 고정하였으며 초기 점도는 각각 $5,000 \text{ cPs}$ 로 설정하였다.

3. 결과 및 고찰

먼저 double layer 슬롯 다이 코팅에서 코팅 속도에 따른 영향을 확인하기 위하여 각 layer의 공급 유량을 1 ml/min 로 고정하였으며 기관의 이동 속도를 변화시키며 슬롯 다이 헤드 립과 기관 사이에 형성되는 용액의 메니스커스 형상을 분석하였다.

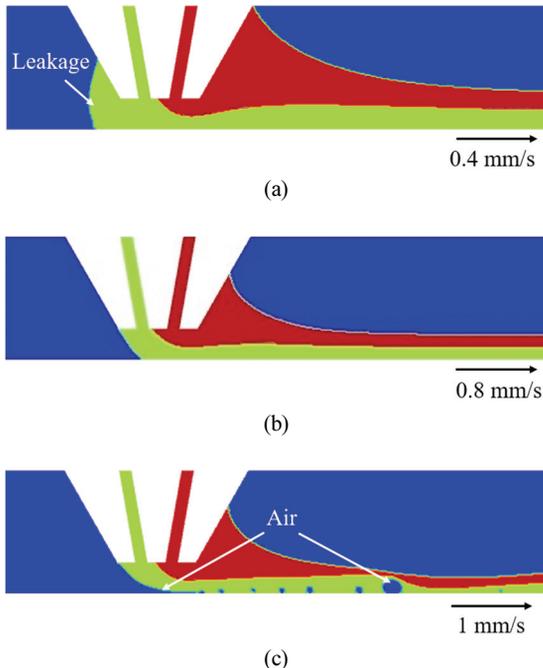


Fig. 2. Simulation results of meniscus formation when the coating speed is (a) 0.4 mm/s, (b) 0.8 mm/s, and (c) 1 mm/s.

Fig. 2에서 확인할 수 있듯이 코팅 속도 0.4 mm/s 에서는 bottom layer의 upstream 메니스커스가 슬롯 다이 헤드 립의 앞쪽까지 덮는 모습을 볼 수 있으며 이는 용액이 넘치는 leakage 현상으로 볼 수 있다. 이러한 leakage가 있을 경우 잔여 용액이 슬롯 다이 헤드의 양 옆으로 이동하면서 코팅 박막의 가장자리 두께가 증가하며 코팅 박막의 횡축(cross-direction) 두께 균일도가 저하되는 문제가 발생할 수 있다[16]. 코팅 속도를 0.8 mm/s 까지 상승시켰을 경우 빨라진 코팅 속도로 인해 잔여 용액이 코팅 박막을 형성하는데 소진된다. 이로 인해 leakage 현상이 사라지고 upstream 메니스커스 또한 upstream 립 모서리에 고정되어 안정적이고 균일한 코팅이 가능하다. 하지만 코팅 속도 1 mm/s 이상부터는 빠른 코팅 속도로 인해 upstream 메니스커스가 upstream 립 안쪽으로 이동하는 동시에 bottom layer 아래로 공기가 유입되면서 코팅막이 불균일하거나 끊겨버리는 현상이 발생한다.

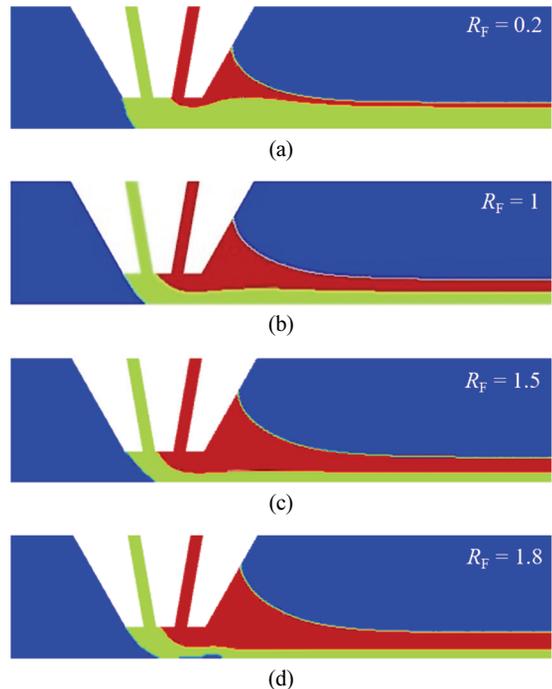


Fig. 3. Simulation results of fluid meniscus when the flow rate ratio (R_f) is (a) 0.2, (b) 1, (c) 1.5 and (d) 1.8.

Upstream 메니스커스가 안정적으로 형성되는 0.8 mm/s 의 코팅 속도를 유지한 채, bottom layer와 top layer의 공급 유량 비($R_f = \text{Top layer flow rate} / \text{Bottom layer flow rate}$)에 따른 용액의 메니스커스와 각 층의 wet film 두께를 분석하였다. 이 때, top layer의 유량과 bottom layer의 유량을 합친 총 유량은 항

상 2 ml/min가 유지되도록 하였다. 먼저 R_F 가 1보다 낮아질 경우 Fig. 3(a)와 같이 upstream 메니스커스가 upstream 헤드 립과 기관 사이의 빈 공간을 채우면서 R_F 가 1인 Fig. 3(b)의 경우보다 안정적인 형태를 유지하는 것을 알 수 있다. 하지만 R_F 가 1보다 커질 경우 Fig. 3(c)(d)에서 확인할 수 있듯이 upstream 메니스커스의 크기가 작아지는 동시에 메니스커스가 기관의 이동 방향으로 이동하였고, 이로 인해 upstream 헤드 립과 기관 사이에는 많은 공간이 형성된다. 특히 R_F 가 1.8부터는 공기가 bottom layer 아래로 침투하면서 코팅이 불안정해진다. 이는 Eq. 4의 하겐-푸아죄유 방정식(Hagen-Poiseuille equation)을 통해 알 수 있듯이 bottom layer의 토출 유량이 감소함에 따라 코팅 갭을 채우고 공기의 유입을 막을 bottom layer의 압력이 감소하기 때문이다[17].

$$p = Q \times R_s \quad (4)$$

여기서 p 는 유체의 수력학적 압력(hydraulic pressure), Q 는 유량, R_s 는 수력학적 저항(hydraulic resistance)을 의미한다.

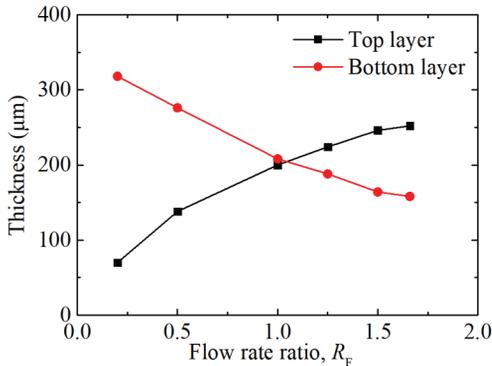


Fig. 4. Simulated wet film thickness of the top and bottom layers as a function of the flow rate ratio (R_F).

Fig. 4는 R_F 에 따른 top layer와 bottom layer의 wet film 두께 변화를 나타낸다. R_F 가 1에서는 두 layer의 공급 유량은 같기 때문에 두 layer 각각 약 200 μm 의 두께를 가진다. R_F 가 1보다 작아짐에 따라 top layer의 두께는 감소하고 bottom layer의 두께는 증가하며, R_F 가 1보다 커질 경우 top layer의 두께는 증가하고 bottom layer의 두께는 감소한다. 두 layer의 공급 유량이 달라질지라도 안정적인 코팅 범위에서 총 유량은 같기 때문에 두 layer를 합한 총 두께 또한 약 400 μm 로 항상 같게 유지된다.

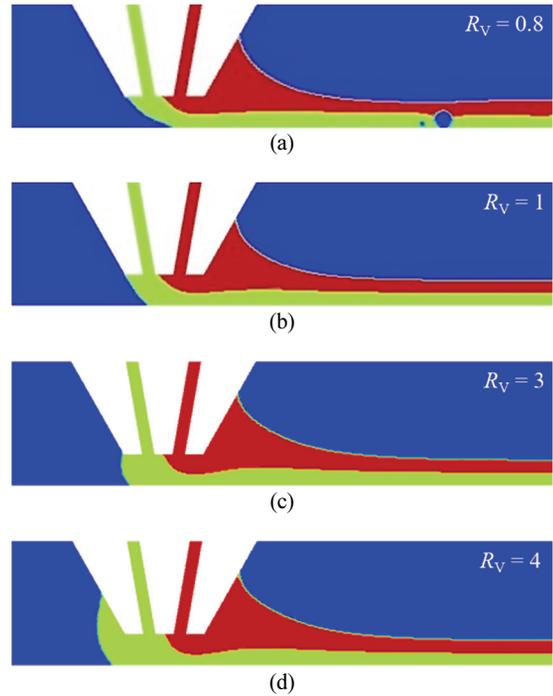


Fig. 5. Simulation results of meniscus formation when the fluid viscosity ratio (R_V) is (a) 0.8, (b) 1, (c) 3 and (d) 4.

코팅 속도와 R_F 를 각각 0.8 mm/s와 1로 고정시킨 후, top layer와 bottom layer의 점도비 ($R_V = \text{Top layer viscosity} / \text{Bottom layer viscosity}$)에 따른 용액 메니스커스를 분석하였다. 이때, bottom layer의 점도는 5,000 cPs로 유지한 채 오직 top layer의 점도만 변화시켰다. 먼저 R_V 가 1보다 낮아질 경우 Fig. 5(a)와 같이 upstream 메니스커스가 기관의 이동방향으로 이동하는 동시에 공기가 유입된다. R_V 가 1보다 커질 경우 Fig. 5(c)처럼 upstream 메니스커스가 upstream 헤드 립과 기관 사이의 빈 공간을 채워 더욱 안정적인 coating bead를 형성하는 것을 알 수 있다. 하지만 R_V 가 4를 넘어서는 시점부터(Fig. 5(d)) bottom layer의 upstream 메니스커스가 upstream 헤드 립을 덮으면서 leakage가 발생하게 된다. 이 또한 Eq. 4에서 봤던 유체의 수력학적 압력의 변화와 더불어, Eq. 5에서 확인할 수 있듯이 유체의 수력학적 저항은 유체의 점도에 비례하기 때문이다.

$$R_s = C_{geometry} \eta \frac{L}{A^2} \quad (5)$$

여기서 $C_{geometry}$ 는 기하 계수(geometry coefficient), L 은 슬릿 채널의 길이, A 는 슬릿 채널의 단면적을 의미한다. 유량이

같은 때 top layer 용액은 bottom layer에 대한 저항 역할을 하며 top layer의 점도가 약해짐에 따라 그 저항 및 압력 또한 약해지게 된다. 반면 R_v 가 커질 경우 bottom layer에 대한 top layer의 저항과 압력이 커지는 동시에 공기가 유입되지 않고 안정적인 upstream 메니스커스를 형성할 수 있게 한다. 하지만 R_v 가 4 이상으로 커지게 되면 top layer의 과도한 저항은 bottom layer에 대한 barrier 역할을 하게 되며 일부 bottom layer 용액이 코팅 방향으로 이동하지 못하여 leakage를 야기한다.

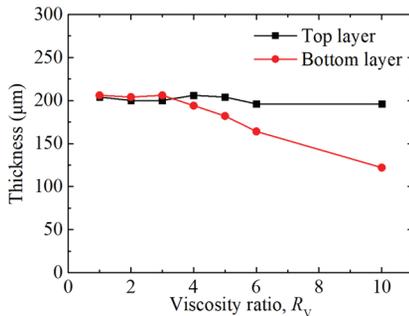


Fig. 6. Simulated wet film thickness of the top and bottom layers as a function of the fluid viscosity ratio (R_v).

Fig. 6는 점도비 R_v 에 따른 top layer와 bottom layer의 wet film 두께 변화를 보여준다. R_v 가 3까지 증가할 경우 top layer와 bottom layer 모두 약 200 μm 수준의 두께를 유지하지만 R_v 값 4 이상부터는 leakage에 의해 bottom layer의 두께가 점점 감소하는 것을 알 수 있다. 앞서 언급한 것과 같이 leakage에 의한 잔여 용액은 슬롯 다이 헤드 양 옆으로 흘러간 후 박막의 가장자리 두께를 증가시키기 때문에 두께 균일도를 악화시키는 원인이 된다.

Fig. 7은 R_v 값이 변화함에 따라 break-up 또는 leakage와 같은 결함이 발생하지 않는 최대 coating speed와 그에 따른 형성 가능한 최소 코팅 두께를 보여주는 그래프이다. R_v 가 1 일 때의 최대 코팅 속도는 0.8 mm/s이며 형성 가능한 최소 코팅 두께는 top layer와 bottom layer 각각 200 μm 이다. R_v 가 0.1로 작아짐에 따라 공기 유입 또는 break-up이 발생하기 때문에 최대 코팅 속도는 0.4 mm/s까지 감소하며 형성 가능한 최소 코팅 두께는 각각 약 400 μm 로 코팅 속도에 반비례하여 증가한다. R_v 가 증가함에 따라 코팅 속도도 점차 증가하며 R_v 값이 10일 때의 최대 코팅 속도는 1.6 mm/s, top layer와 bottom layer의 두께는 각각 100 μm 로 보다 얇은 두께의 박막 형성이 가능하다.

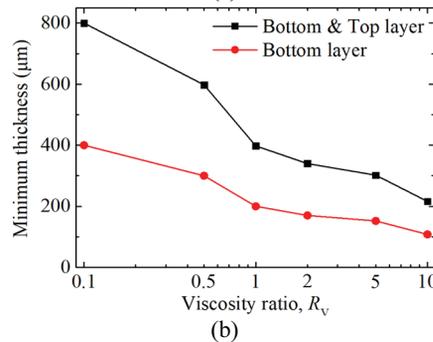
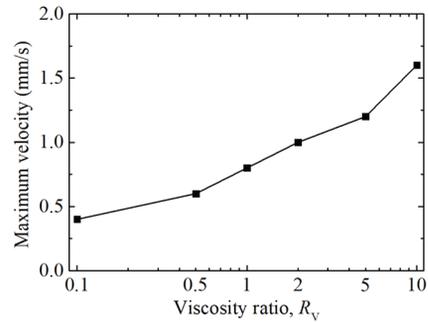


Fig. 7. (a) Maximum coating speed and (b) minimum wet film thickness as a function of the viscosity ratio (R_v).

4. 결론

본 연구에서는 유체유동 전산모사를 통해 다층 박막 코팅을 위한 double layer 슬롯 다이 헤드의 코팅 메니스커스를 분석하였다. 코팅 유량과 코팅 속도가 항상 일정함에도 top layer와 bottom layer의 유량비와 점도비의 변화에 따라 공기 유입, break-up, leakage와 같은 코팅 결함이 발생할 수 있음을 보였으며 각 layer가 서로에게 미치는 영향을 수력학적 압력과 수력학적 저항을 통해 밝혀냈다. 특히 top layer의 점도가 bottom layer의 코팅 안정성과 전반적인 코팅 속도에 중요한 영향을 미쳤다. 점도비가 0.1에서 10으로 증가함에 따라 코팅 결함없이 공정이 가능한 최대 코팅 속도가 0.4 mm/s에서 1.6 mm/s로 증가하였으며 그에 따라 형성 가능한 최소 wet film 두께 또한 800 μm 에서 200 μm 로 감소함을 보였다.

감사의 글

This research was supported by "Regional Innovation Strategy (RIS)" through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education (MOE) (2021RIS-004).

참고문헌

1. R. Shimotsu, T. Takumi, and V. Vohra, "All solution-processed micro-structured flexible electrodes for low-cost light-emitting pressure sensors fabrication," *Sci Rep*, vol. 7, no. 1, p. 6921, Jul. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-07284-8.
2. M. M. Salleh, T. Hasnan, T. Azis, S. Sepeai, and M. Yahaya, "Fabrication of organic light emitting diodes (oleds) for flat panel displays," *BIMIPA*, vol. 17, no. 3, pp. 9–14, 2007.
3. D. K. Dubey, M. Singh, S. Sahoo, and J.-H. Jou, "Simple-structured efficient white organic light emitting diode via solution process," *Microelectronics Reliability*, vol. 83, pp. 293–296, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.microrel.2017.07.076.
4. X.-L. Trinh and H.-C. Kim, "Fully solution-processed perovskite solar cells fabricated by lamination process with silver nanoparticle film as top electrode," *Energy Reports*, vol. 6, pp. 1297–1303, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.egy.2020.04.037.
5. M.-J. Kim et al., "Facile fabrication of solution-processed solid-electrolytes for high-energy-density all-solid-state-batteries by enhanced interfacial contact," *Sci Rep*, vol. 10, no. 1, p. 11923, Jul. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-68885-4.
6. R. Wang et al., "Slot-die coating of sol-gel-based organic-inorganic nanohybrid dielectric layers for flexible and large-area organic thin film transistors," *Applied Surface Science*, vol. 529, p. 147198, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.147198.
7. A. Sandström, H. F. Dam, F. C. Krebs, and L. Edman, "Ambient fabrication of flexible and large-area organic light-emitting devices using slot-die coating," *Nature communications*, vol. 3, no. 1, p. 1002, 2012.
8. M. S. Jung, G. E. Kim, J. P. Na, and J. W. Park, "Development of Intermittent Coating Process Using Roll-to-roll Slot-die Coater," *Journal of the Semiconductor & Display Technology*, vol. 22, no. 4, pp. 32-37, 2023.
9. K.-J. Choi, J.-Y. Lee, J. Park, and Y.-S. Seo, "Multilayer slot-die coating of large-area organic light-emitting diodes," *Organic Electronics*, vol. 26, pp. 66–74, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.orgel.2015.07.025.
10. L. Merklein et al., "Multilayer OLEDs with four slot die-coated layers," *J Coat Technol Res*, vol. 16, no. 6, pp. 1643–1652, Nov. 2019, doi: 10.1007/s11998-019-00225-2.
11. T. T. Larsen-Olsen et al., "Simultaneous multilayer formation of the polymer solar cell stack using roll-to-roll double slot-die coating from water," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 97, pp. 22–27, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.solmat.2011.08.026.
12. L.-C. Chen et al., "Improvement of lithium-ion battery performance using a two-layered cathode by simultaneous slot-die coating," *Journal of Energy Storage*, vol. 5, pp. 156–162, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.est.2015.12.008.
13. N. D. Katopodes, *Free-surface flow: computational methods*. Butterworth-Heinemann, 2018.
14. M. H. Zawawi et al., "A review: Fundamentals of computational fluid dynamics (CFD)," presented at the GREEN DESIGN AND MANUFACTURE: ADVANCED AND EMERGING APPLICATIONS: Proceedings of the 4th International Conference on Green Design and Manufacture 2018, Ho Chi Minh, Vietnam, 2018, p. 020252. doi: 10.1063/1.5066893.
15. K. Y. Lee, L. D. Liu, and L. Ta-Jo, "Minimum wet thickness in extrusion slot coating," *Chemical Engineering Science*, vol. 47, no. 7, pp. 1703–1713, 1992, doi: 10.1016/0009-2509(92)85018-7.
16. H. S. Ji, W. G. Ahn, I. Kwon, J. Nam, and H. W. Jung, "Operability coating window of dual-layer slot coating process using viscopillary model," *Chemical Engineering Science*, vol. 143, pp. 122-129, 2016, doi: 10.1016/j.ces.2015.12.016
17. S. P. Sutera and R. Skalak, "The History of Poiseuille's Law," *Annu. Rev. Fluid Mech.*, vol. 25, no. 1, pp. 1–20, Jan. 1993, doi: 10.1146/annurev.fl.25.010193.000245.

접수일: 2024년 5월 28일, 심사일: 2024년 6월 17일,
 게재확정일: 2024년 6월 21일