

ナノ粒子の塗布、乾燥による構造制御 Coating, Drying, and Microstructuring of Suspensions

山村 方人

Masato YAMAMURA

九州工業大学

Kyushu Institute of Technology

Abstract

Coating is generally defined as a process to replace air on a solid substrate by a liquid. However, recent development in coating technologies have shed light on self-organization and micro- structuring in evaporating complex thin fluids. In this article, some examples on structure formation in coating/drying processes are introduced, which include (i) particle-induced stabilization of a air film intruding between a moving solid and a liquid, (ii) drying induced segregation of particles and other components, and (iii) flow-induced surface roughening at air-liquid interface. The effect of operating parameters on the dynamic behavior at interfaces and in bulk liquid is also emphasized.

1. はじめに

ウェットコーティングは「固体基材上のガスを液体で置換する技術」から「液膜内に新しい界面を作製する技術」へと大きく転換している。ガス-液-基材(固体) 3相接触線は力学的な特異点であり、そこでの高速分子置換に着目した前者は学術的に興味深い様々な問題を提示する。しかし最近ではむしろ、液膜を乾燥固化させる際に内部に生じる様々な微細界面構造に注目した後者の検討が盛んである。均一溶液系を出発点として界面構造を大面積で作製できることは塗布技術のユニークな点と言える。

中でもナノ粒子分散液は、膜厚方向の局所粒子分布や、気液(液々、固液)界面における面内粒子配列によってしばしば最終製品の機能が決定されるため、界面形成過程の理解が重要な系の一つである。実際に機能紙、印刷、カラー銅板、粘着フィルム、光学フィルム、バリアフィルム、メディカルフィルムなど様々なナノ粒子分散系製品の製造に塗布技術が用いられる。こうした製品に要求される機能は透過性、光反射性、分子選択性、光反応性、バリア性、電気伝導性、剛

性、屈曲性、定着性など多彩である。例えば表面凹凸を数10nm以下に抑えた高平滑フィルムがある一方で、ミクロンスケールの凹凸を意図的に作製して防眩機能を付与した光学フィルムもある。更に導電性と透明性、光反射性と物質透過性など複数の機能が共存する製品では、ある特定のプロセス条件でのみ望ましい界面構造を発現する場合も多い。最近では高粒子(固形分)濃度の溶液をより薄く塗布し乾燥負荷を低減する技術のみならず、基材のパターニング技術とガス相局所濃度制御(drying lithography)を組み合わせることで、粒子の分布や配列状態を能動的に変化させる技術が要求されている。

ここでは一般的な塗布方式について概説したのち、(i) 粒子による接触線不安定現象の抑制、(ii) 高速乾燥に伴う膜厚方向の成分偏析および(iii) 気液界面での流動誘起凹凸形成に関する事例を紹介する。

2. 塗布方式

走行する基材への roll-to-roll 塗布を対象を限定しても、現実に用いられる操作条件は非常に広い。基材

速度は業種や製品によって異なるが数m / 分から千m / 分に及ぶ。塗布液としてせん断粘度が水にほぼ等しい希薄ナノ粒子分散液が用いられる一方で、粘度が数万 Pa・s を超える無溶剤光硬化性液もある。前者ではその高い流動性のため表面張力対流による凹凸欠陥が顕在化し易く、また後者では畝状欠陥や気泡同伴等の界面不安定現象が発生しやすい。こうした広い操作条件下で安定塗布を実現するために、異なる様々な塗布方式が存在する。一般にウェットコーティングの方式は、液膜に外力を与えて過剰液を除去し所定の塗布膜厚を得る後計量塗布 (post-metered coating) と、単位塗布幅当りの流量と基材速度を規定するとウェット膜厚 (= 流量 / 基材速度) が決定される前計量塗布 (pre-metered coating) に大別される。主なウェットコーティング方式を図1に示す。前者であるロール塗布はカラー鋼板、PET ボトル熱収縮フィルム印刷、電磁シールドフィルム等の製造に、後者であるスロットダイ塗布はディスプレイ反射防止膜やコンデンサ用グリーンシート等の製造に広く用いられている

後計量塗布における過剰液の除去方法は多彩であり、ノズルから空気流を液膜へ吹き付けることによって圧力と粘性力とを作用させる方法 (エアナイフ塗布)、遠心力を作用させる方法 (スピン塗布)、狭い間

隙に液を通過させ高い粘性力を作用させる方法 (各種ロール塗布、ブレード塗布) などがある。流体に作用する粘性 (遠心他) 力が強いほど薄い液膜が得られるが、実際には操作上の限界がある。例えば走行する基材と基材に対して並行な剛体ブレードに挟まれたニュートン流体のクエット流れの場合、理論ウェット膜厚はブレードと基材の間のクリアランスの1/2になる。圧力勾配を伴う現実の流れでは膜厚はクリアランスの0.6~0.7倍程度である。従ってサブミクロンのウェット膜厚を得るためには、高速走行する基材に対してクリアランスを1ミクロン程度にしなければならず、剛体ブレードでは極めて精密な位置制御が求められる。これに対して流体圧により変形可能なブレードを用い、ブレード変形と流体運動を連成した elasto-hydrodynamic 問題を解くことで、より狭いクリアランスでの薄膜塗布が可能となる場合がある。例えばグラビア塗布では、微細な溝 (ないしセル) を加工したグラビアロールに対して、表面にゴム被覆を設けたロールを押し当てることで、2つのロール間のクリアランスを狭く保ち薄膜塗布を実現することが広く行われている。なお外力の寄与は液の粘性係数およびそのせん断速度依存性によって異なるので、与えられた基材速度・ウェット膜厚・塗布方式に応じて望ましい液物

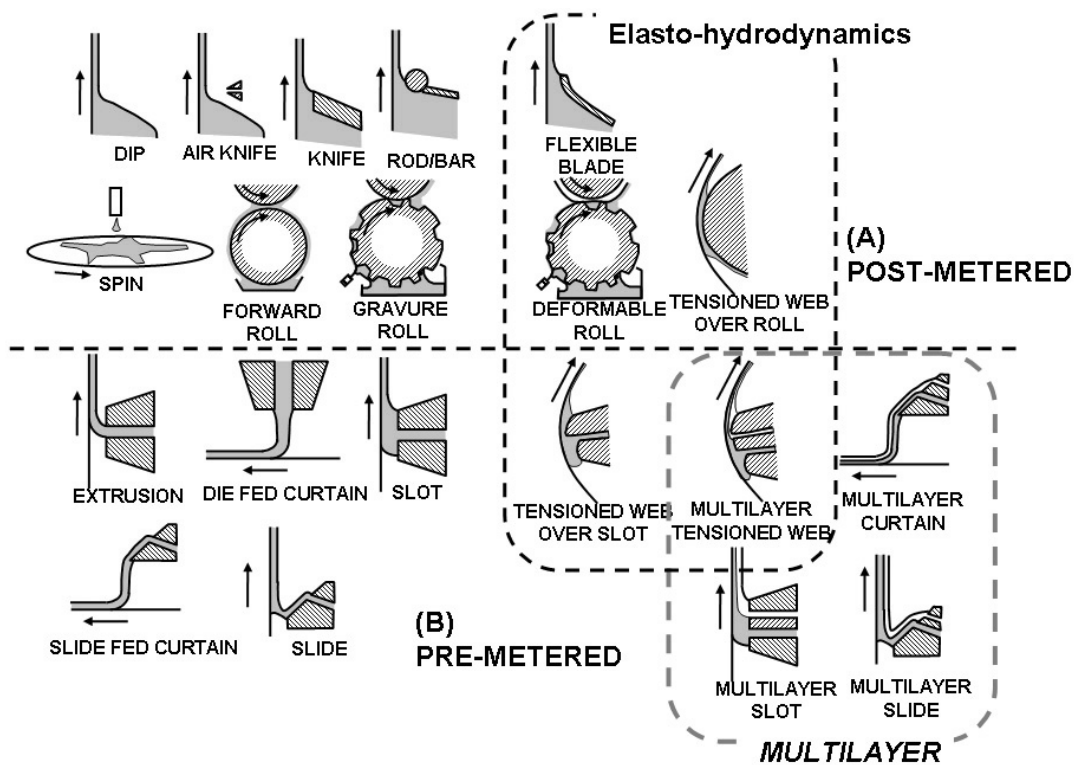


図1 様々な塗布方

性を有する塗布液を選択・調製することが求められる。後計量塗布における液物性とウェット膜厚の関係については過去に膨大な実験的・理論的研究があり、その一部は成書¹⁾にまとめられている。

これに対して前計量塗布ではウェット膜厚は液物性に依存しない。このことから一般に前計量塗布の塗布精度は後計量塗布に比べて高く、同時多層塗布技術のほとんどは前計量塗布である。elasto-hydrodynamic問題はスロットダイ塗布のような前計量塗布でも重要であり、最近では基材の張力と流体圧との連成問題(tensioned web over slot, TWOSD)²⁻⁴⁾や、ゴムロールの変形と流体圧との連成問題などを解くことによる極薄膜塗布技術が議論されている。

3. 粒子による接触線不安定の抑制

動的接触線近傍を $\sim \mu\text{m}$ スケールの解像度で観察すると、塗布液はある動的接触角 θ で基材に接しているように見える。しかしよりマイクロなスケールで見ると液と基材の間にはごく薄い空気膜が存在しており、この空気膜を介して気液界面と気固界面との間に引力(または斥力)が作用する。この界面間力が引力の場合、空気膜先端が自発的に分裂して微細気泡となることが宮本⁵⁾、Teletzke⁶⁾らによって理論実験の両面から示されており、微視的な空気同伴現象と呼ばれる。つまり異なる表面エネルギーを持つ基材上では、異なる微視的空気同伴が現われる。

これに対して高速塗布条件下で、空気膜は突端を持つ3次元楔状へと変化する。さらに基材速度を増加させるとある臨界速度以上で不安定となり、突端から気泡が間欠的に液中へ同伴されはじめる。これは巨視的な空気同伴現象と呼ばれる。接触線ではマイクロな分子置換とマクロな流体運動とが相互に干渉しあい、階層的で複雑な3次元現象をしばしば引き起こすことから、多くの研究者の注目を集めてきた⁷⁾。

巨視的空気同伴の臨界速度を上昇させる手法として

- 1) 流体の慣性力を利用する方法⁸⁻¹¹⁾
- 2) 静電気力を利用する方法¹²⁾
- 3) 基材の表面凹凸を利用する方法¹³⁻¹⁴⁾
- 4) 分散粒子による空気膜破壊を利用する方法¹⁵⁻¹⁷⁾
- 5) これらの複合法^{14),17)}

などがこの10年間に提案されてきた。以下では特に固体粒子の添加による空気同伴抑制についてやや詳しく述べる。

塗布液に固体粒子を添加すると、液粘度が増加しより強い粘性力が流体に作用するので、空気同伴は一般により低速で生じる。これに反して、粒子添加によって空気同伴の臨界速度が増加する条件が存在することが、シリコンオイル/高分子微粒子系¹⁵⁾、シリコンオイル/無機微粒子系¹⁷⁾、高分子水溶液/無機微粒子系¹⁶⁾などについて報告された。この現象を説明するモデルの一つとして空気膜破壊モデル(Film - Splitting model)が提案されている¹⁵⁾(図2)。このモデルでは(a)粒子が空気膜を突き破り基材に衝突すると、(b)帯状に破壊された空気膜が帯先端の高い毛管力によって収縮し、(c)動的接触線が上流へ移動することで安定化されるという3つの過程が考慮されている。空気膜破壊モデルに従って1本の帯状空気層を考え、1次元層流を仮定して運動方程式を解けば次のような空気同伴開始速度の理論式が得られる。

$$\frac{V_{ac} - V_{ae0}}{V_{ae0}} = 1 / \left(\frac{1}{\Sigma^{1/3} l} + 6\Sigma^{1/3} Ca \cdot l \right)$$

ここで V_{ae} は粒子添加時の空気同伴開始速度、 V_{ae0} は粒子を添加しない場合の空気同伴開始速度であり、 $Ca = \mu_A V_{ae0} / \sigma$ は空気層の粘性力と表面張力の比を表すキャピラリ数、 Σ は単位流体体積当たりの粒子数密度、 l は空気膜の長さ、 μ_A は空気粘性係数、 σ は表面張力である。粒子数密度が十分に小さければ、右辺分母の第2項は無視できるため $V_{ae} \propto \Sigma^{1/3}$ であり空気同伴開始速度は数密度とともに増加する。逆に粒子数密度が大きき場合は分母第1項が無視小となり、空気同伴開始速度は数密度とともに減少する。すなわち空気同伴開始速度が極大となる臨界粒子数密度が存在する。実験値との比較¹⁵⁾から、このモデルは臨界数密度を定量的に予測可能であることが報告されている。また空気膜が短くなるほど、接触線不安定の抑制に必要な粒子数密度は増加する。

しかしこの空気膜破壊モデルは、1)空気膜厚さは粒子直径と同等かまたは小さい、2)粒子の回転や表面の濡れ性は基材への衝突に影響しない、3)空気膜内の潤滑圧力は十分に小さく粒子衝突に影響を与えない、4)基材に衝突後、粒子が占めていた体積は速やかに液相で置換されるといったいくつかの仮定に基づいていることに注意すべきである。

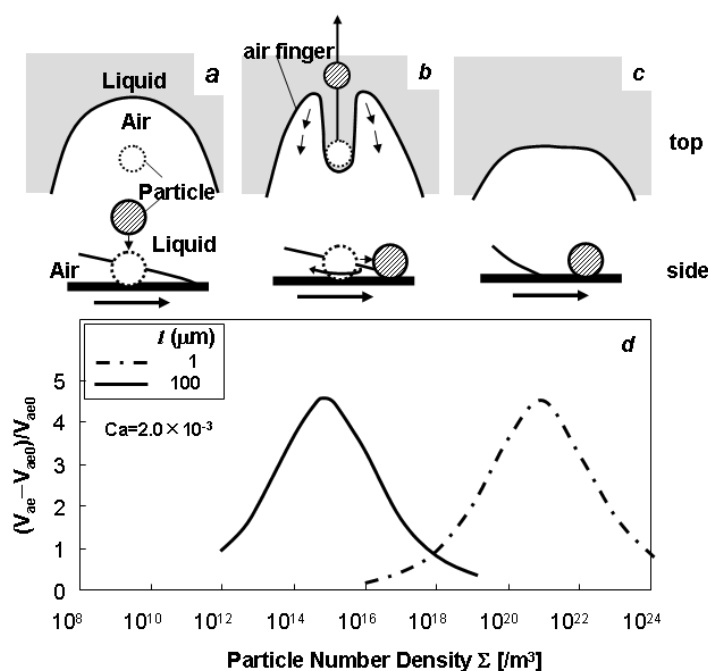


図2 粒子による接触線不安定の抑制— film-splitting モデル¹⁵⁾

4. 高速乾燥に伴う成分偏析

塗布液膜内でのナノ粒子のブラウン運動が、膜収縮速度および粒子沈降速度に比べて十分に速ければ、膜内の粒子（または他成分）の濃度分布は均一である。しかし乾燥条件によっては1つないし複数の成分が気液界面または固体（基材）液体界面に偏析する。例えばナノ粒子—高分子—溶媒からなる3成分系を考えよう。膜収縮が粒子のブラウン運動に比べて速い場合、蒸発面の後退に伴って粒子は気液界面に堆積するので、表面に粒子濃厚層が形成される。この構造を保ったまま塗布膜を固化させると、表面に粒子が、底面に高分子がより高濃度で存在する傾斜膜が得られる。底面近傍の高分子層は基材と膜との密着性を向上させる働きをしばしば持つ。粒子層形成の条件は粒子のブラウン拡散速度 D/H と膜収縮速度 E の比であるペクレ数 ($Pe = EH/D$) によって整理される。ここで $H(m)$ は wet 膜厚、 $D(m^2/s)$ は粒子ブラウン運動の拡散係数である。Stokes-Einstein の式が成り立つなら拡散係数は $D = kT / (6\pi\mu R)$ で評価できる。ここで $R(m)$ は粒子半径、 $\mu (Pa \cdot s)$ は液粘性係数、 $T (K)$ は液温度、 $k(J/K)$ はボルツマン定数である。連続体モデルによる数値解析¹⁸⁾ によれば、 $Pe > 10$ で表面粒子濃厚層と下層との間にシャープな界面が形成される。同様に高分

子に対するペクレ数 Pe_p も定義することができる。表面に粒子層、底面に高分子層が形成されるのは $Pe > 10$ かつ $Pe \gg Pe_p$ の場合である。 $Pe_p \gg Pe$ では逆に高分子が表面に偏析し、粒子濃度は底面でもり高くなる。 $Pe \sim Pe_p \ll 10$ なら粒子、高分子とも膜内に均一に分布する。

粒子に働く重力が無視できない場合、粒子分布は膜収縮速度と粒子沈降速度 U の比である沈降数 (sedimentation number, $N_s = U/E$) によっても変化する。高分子を含まない粒子分散系について、 E と H をそれぞれ代表速度、代表長さとして無次元化された乾燥時間0.05における厚み方向の粒子濃度分布の数値解析例¹⁹⁾ を図3に示す。 Pe と N_s が共に小さな場合 (a)、膜内の粒子濃度はほぼ均一である。これに対して N_s が増加すると膜収縮およびブラウン運動に対して粒子の重力沈降の効果が大きくなり、底面の粒子濃度が増加し逆に表面のそれは低下する (b)。一方 Pe が増加すると速い膜収縮によって粒子が表面にトラップされるため、表面粒子体積分率は最密充填時にそれに等しくなり、明瞭な粒子濃厚層が形成される (c)。 Pe および N_s のいずれも高い場合には、これらの現象が同時に起こり、粒子は表面と底面の両方に偏在する (d)。Cardinal ら¹⁹⁾ は蒸発支配、沈降支配および拡

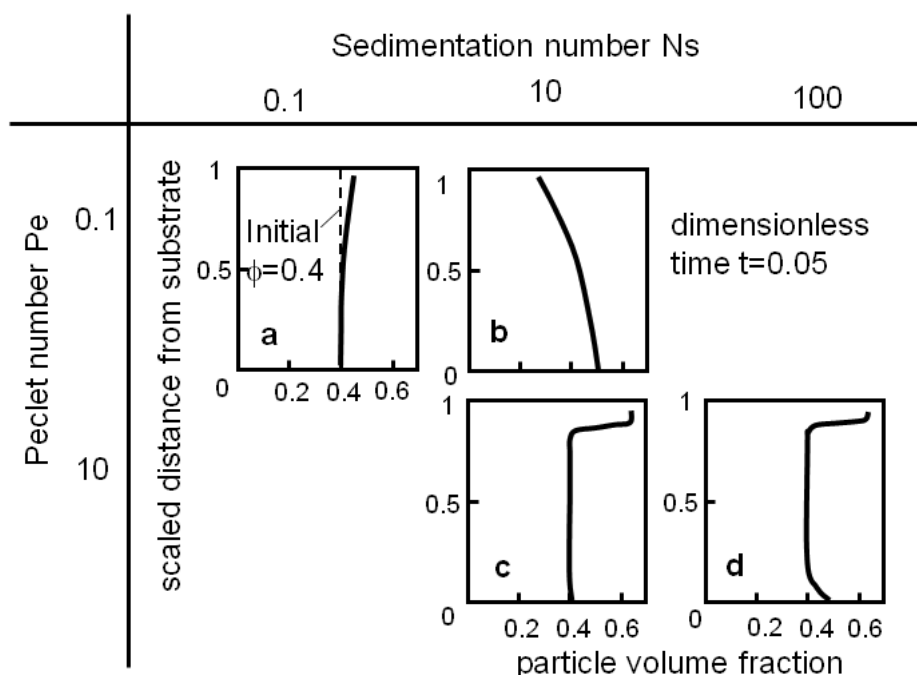


図3 異なるペクレ数 (Pe) および沈降数 (Ns) におけるある乾燥時刻の粒子分布¹⁹⁾

散支配の3つに乾燥状態を分類し、PeとNsによる乾燥領域マップを提案している。さらに彼女らはCryogenic scanning electron microscopy (Cryo-SEM)を用いた乾燥中の膜内粒子分布の可視化を行い、解析結果の妥当性を検証している。最近 Bussら²⁰⁾は高分子を含む3成分系へこの解析手法を拡張し、高分子添加による粘度増加が乾燥領域に大きな影響を与えることを示した。更に粒子径の異なる粒子が共存するバイモーダル系について検討を行い、高分子が存在しない場合には大きな粒子が沈降し小さな粒子が表面に偏在するのに対して、高分子を添加することで両粒子の分布が厚み方向にほぼ均一になることを示している。こうした乾燥過程における成分偏析状態は i) 塗布膜と基材との密着性, ii) 厚み方向の導電性, iii) 表面への高分子偏析によるクラック抑制, iv) 膜表面での光反射性などを制御する上で実用的に重要である。また粒子表面に吸着する界面活性剤を含む場合を扱った解析²¹⁾によれば、粒子偏析によって界面活性剤分布が形成され、表面または表面と底面に高濃度活性剤層が生じる。ただしほとんどの既往の研究は球形粒子の分散系を対象としており、異方性粒子の配向や乾燥過程における凝集体の形成などが考慮されていないことに注意しなければならない

5. 表面凹凸の形成

塗布膜が高い流動性を持つ乾燥初期に表面張力分布が存在すると、しばしば表面凹凸が発生する。例えば界面活性剤溶液にノズルから熱風を吹きつけた場合(図4)、ガス相の濃度境界層厚みはノズル直下では薄く周囲では逆に厚くなるので、乾燥はノズル直下でより速く進行する。そのためノズル直下の界面活性剤濃度は周囲よりも高くなりそこでの表面張力が低下する

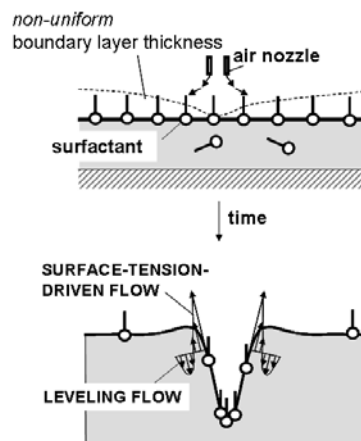


図4 表面張力流れによる凹凸形成

ため、表面張力勾配に比例するマランゴニ応力が膜表面に作用する。この力はノズル直下から周囲へ向かう表面張力流れ（マランゴニ流れ）を誘起し、結果的に表面張力の高い点が凸部、低い点が凹部となる表面凹凸が発生する。その一方で表面凹凸が生じると、液体表面に曲率に応じた毛管圧が発生する。この圧力は凹部では雰囲気圧よりも低く、逆に凸部では雰囲気圧よりも高くなるので、圧力差によって凸部から凹部へと向かうレベリング流れが表面張力流れとは逆向きに生じ、凹凸を抑制するように働く。つまり液内では表面張力勾配による表面張力流れと圧力差によるレベリング流れが競合しており、前者が支配的な場合に表面凹凸が発達する。現実の熱風乾燥炉の多くでは複数エアノズルが基材走行方向に配置されており、塗布膜上のある点の表面張力は基材走行に伴って周期的に変動するため更に複雑な様相を示す。厳密な数値解析を行うためには、厚み数ミクロン～数100ミクロンの薄膜に対して、長さ数m～数10mの乾燥炉内の温度・濃度分布を解かなければならず計算負荷が高い。表面凹凸の発達については多くの理論的研究があるが、その多くは単一ノズルを考慮した静的な表面張力勾配下での挙動を取り扱っているに過ぎない。筆者らは厚み方向の濃度・温度方程式と面方向の流体運動方程式との one-way coupling を仮定することで、塗布膜が連続するスリットノズル下を通過することを表現可能なモデルを表面張力が温度のみに依存する場合²²⁾ および温度・濃度の両方に依存する場合²³⁾ について提案した。一例として、塗布膜表面からの高さ5 cmの位置に10cm 間隔でスリットノズルを配置し、幅5mmのノズルから350Kの熱風を出口速度10m/sで表面へ吹きつけた場合の表面張力と膜厚の分布を図5²³⁾に示す。塗布膜がノズル直下を通過すると表面張力は局所的に低下し、表面張力勾配が発生する。その結果として誘起される表面張力流れによって、ノズル直下で幅～cm、高さ～100nm オーダーの長周期かつ左右非対称な表面凹凸が発生する。一方で、隣接するノズル間では表面張力勾配が低下し、毛管圧によるレベリング流れが支配的となるため凹凸は平坦化する。すなわち乾燥炉内では凹凸形成とその減衰が周期的に生じており、塗布膜は極めて動的な変形を経験しながら乾燥する。粒子分散系については基材走行と無視した静的条件での解析がある²⁴⁾。

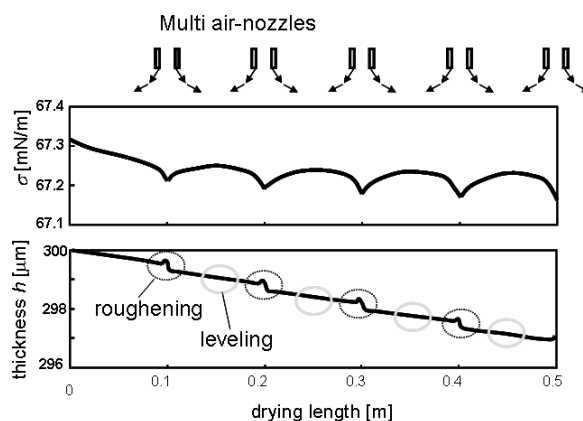


図5 乾燥炉内の動的な表面張力変化と凹凸形成²³⁾

6. おわりに

気液固接触線、膜内部および気液界面に形成される構造と塗布・乾燥条件の関係について概説した。乾燥中の塗布膜の多くは熱力学的な不安定系であり、他にも発泡、相分離、結晶化など様々な微細構造が発現しうる。しかしその体系化は決して進んでいるとは言えず、例えば「所望のフィルム機能を決めた場合にそれに適した界面作製法をどう選べばよいか？」という疑問に答えるような学問体系は現時点で整備されているとは言い難い。今後は目的機能を発現するような界面構造の合理的設計手法の提案が望まれる。

参考文献

- 1) S. F. Kistler, P. M. Schweizer, *Liquid Film Coating*, Chapman&Hall (1997)
- 2) J. Nam, M.S. Carvalho, *Chemical Engineering Science*, **65**, 3957 (2010)
- 3) J. Nam, M.S. Carvalho, *Chemical Engineering Science*, **65**, 4014 (2010)
- 4) J. Nam, M.S. Carvalho, *Chemical Engineering Science*, **65**, 4065 (2010)
- 5) K. Miyamoto, *Industrial Coating Research*, **1**, 71 (1991)
- 6) G. F. Teletzke, H.T. Davis, L.E. Scriven, *Revue de Physique Appliquee*, **23**, 989 (1988)
- 7) M. Yamamura M, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **311**, 55 (2007)
- 8) T.D. Blake, A. Clarke, K.J. Ruschak, *AIChE Journal*, **40**, 229 (1994)
- 9) T.D. Blake, M. Bracke, Y.D. Shikhmurzaev, *Physics of Fluids*, **11**, 1995 (1999).

- 10) M. Yamamura, S. Suematsu, T. Kajiwara K. Adachi, *Chemical Engineering Science*, **55**, 931 (2000)
- 11) T.D. Blake, R.A. Dobson, K.J. Ruschak, *Journal of Colloid and Interface Science*, **279**, 198 (2004)
- 12) T.D. Blake, A. Clarke, E.H. Stattersfield, *Langmuir*, **16**, 2928 (2000)
- 13) H. Benkreira, *Chemical Engineering Science*, **59**, 2745 (2004)
- 14) A. Clarke, *AIChE Journal*, **48**, 2149 (2002)
- 15) M. Yamamura, H. Miura, H. Kage, *AIChE Journal*, **51**, 2171 (2005)
- 16) W.B. Chu, J.W. Yang, Y.C. Wang, T.J. Liu, C. Tiu, J. Guo, *Journal of Colloid and Interface Science*, **297**, 215 (2006)
- 17) M. Yamamura, A. Matsunaga, Y. Mawatari, K. Adachi, H. Kage, *Chemical Engineering Science*, **61**, 5421 (2006)
- 18) A.F. Routh, W.B. Zimmerman, *Chemical Engineering Science*, **59**, 2961 (2004)
- 19) C. M. Cardinal, Y.D. Jung, K.H. Ahn, L.F. Francis, *AIChE Journal*, **56**, 2769 (2010)
- 20) F. Buss, C.C. Roberts, K.S. Crawford, K. Peters, L. Francis, *Journal of Colloid and Interface Science*, **359**, 112 (2011)
- 21) V. Gundabala, W.B. Zimmerman, A.F. Routh, *Langmuir*, **20**, 8721 (2004)
- 22) M. Yamamura, T. Uchinomiy, Y. Mawatari, H. Kage, *International Polymer Processing*, **22**, 22 (2007)
- 23) M. Yamamura, T. Uchinomiya, Y. Mawatari, H. Kage, *AIChE Journal*, **55**, 1648 (2009)
- 24) S.G. Yiantsios, B.G. Higgins, *Physics of Fluids*, **18**, 082103 (2006)

Captions

- Fig. 1 Coating methods for industrial applications
- Fig. 2 Postponed air entrainment in suspensions - Film Splitting model
- Fig. 3 The effects of Peclet and sedimentation numbers on particle distributions during drying
- Fig. 4 Surface roughening due to surface-tension-driven flow
- Fig. 5 Dynamic variations in surface tension and film height under periodic air blowing