

## 粒子分散系塗布膜の乾燥におけるき裂形成：要因と抑制

九州工業大学大学院工学研究院物質工学研究系  
山村方人

平坦でない気液界面を介して、液体と気体との間に生じる圧力差は毛管圧（capillary pressure）またはラプラス圧と呼ばれる。毛管圧は表面張力に比例し、界面の曲率半径に反比例する。粒子分散塗布膜の乾燥工程で、隣接する粒子間に形成される気液界面を考えると、この界面が基材に向かって湾曲した凹状の場合、毛管圧の符号は負となる。すなわち気体圧に比べて液圧は低く、液体内は負圧となる。この負圧は、粒子層を圧縮する力として作用する。基材が柔軟な場合、この力によって基材端部が変形する反り（カール）が生じる。逆に基材の剛性が十分に高い場合には、基材が変形する代わりに塗布膜表面に引張応力が生じる。乾燥過程に発達する引張応力が臨界値を超えると、き裂（クラック）が進展する。

粒子分散膜中でき裂進展が生じる臨界応力値は、膜厚の増加に伴い減少する。すなわち、厚膜になるほどき裂が生じやすい。き裂が自発的に進展する下限乾燥膜厚を臨界クラック厚み（critical cracking thickness,  $h_{CCT}$ ）といい、き裂進展のしやすさの指標としてしばしば用いられる。臨界クラック厚みに与える操作因子の影響を下図に模式的に示す。図中の実線より下方の網掛け領域は乾燥中にき裂が生じない（クラックフリー）条件を、上方の領域は自発的なき裂進展が生じる条件を、それぞれ表している。粒子径の減少（図 a）、分散媒表面張力の増加（図 b）、粒子体積分率の増加（図 c）は、いずれも毛管圧を増加させるので、クラックフリー領域を縮小する方向に作用する。すなわち「ナノ粒子分散系」の「表面張力の高い水系塗布液」で「乾燥後に高密度な粒子充填」を目指すプロセスは、クラックフリーな厚膜を得ることが比較的難しい。

これに対し、第 3 成分を添加することで臨界クラック厚みを増加させる様々な試みが近年報告されている（例えば図 d～f）。そこでこれまで提案されているき裂抑制機構を整理し、技術的、工学的に未開拓な課題について議論したい。

