

連載（Ⅱ）

セラミックコンサルタント

永田 公一

連絡先 knagata0429@yahoo.co.jp

サスペンションの3要素の各要素について説明する。

①粉体

材料の接合は共有結合、イオン結合、金属結合などの強い結合力と、ファン・デル・ワールス (Van der Waals) 結合や水素結合のような弱い結合力に分けられる。結合の強さは共有結合>イオン結合>金属結合>水素結合>ファン・デル・ワールス結合である。ファインセラミックス材料は共有結合、イオン結合からなる。

・結合のイオン性

各種セラミックス材料の結合のイオン性は、構成原子の電気陰性度から次式により計算される。

$$f_1 = 1 - \exp\{-(\chi_A - \chi_B)^2/4\} \quad \cdot \cdot \text{Eq. 2-1}$$

(f_1 : degree of ion bonding, χ_A, χ_B : electronegativity)

電気陰性度は Pauling によって唱えられている。主な原子の電気陰性度は H: 2.1、C: 2.5、N: 3.0、O: 3.5、Mg: 1.2、Al: 1.5、Si 1.8、Ca: 1.0、Ti: 1.5、Fe: 1.8、Zr: 1.4 である。代表的なセラミックスの結合のイオン性は高い順に CaO 80、MgO 73、Al₂O₃ 63、Fe₂O₃ 60% でこれらは親水性粉体であり、Si₃N₄: 30、SiC: 12% でこれらは共有結合からなる疎水性粉体である¹⁾。

結合のイオン性を知っておくと便利なのは、色んな分散系を大別できて、他の系に応用ができることである。例えばセラミックス (フェライト) / 溶剤 (ベンゼン) / バインダー (アクリル樹脂) の分散系で書かれた磁気テープ用サスペンションの論文^{2,3)}から得られた知見は、セラミックス (アルミナ) / 溶剤 (トルエン) / バインダー (アクリル樹脂) の厚膜・薄膜基板や IC パッケージ用サスペンション分散系にも適用できることが多い。理由はフェライト、アルミナの結合のイオン性はそれぞれ 60、63% と近く、またベンゼン、トルエンの溶解度パラメータ (溶剤の項で後述する) はそれぞれ 9.15、8.9 と近い値であり、フェライトをアルミナ、ベンゼンをトルエンに置き換えて読んでみると参考になる。

分散および分散度に関して粉体は表面に関する特性とバルクに関する特性の2つから考察することが大事である。表面に関する特性には吸着している水 (化学的吸着水、物理的吸着水)、ガスがある。バルクに関する特性は軽装嵩密度、重装嵩密度、圧力をかけた時の加圧嵩密度である。粒子径が小さくなると比表面積が大きくなるので、サブミクロン領域では表面の性質が支配的になる。

・粉体の表面

金属酸化物の表面は2種類の水、化学的吸着水、物理的吸着水で覆われており、物理的吸着水は化学的吸着水(-OH基)の上に水素結合している。Fig. 2-1にシリカのFT-IR分析結果を示す。3400~3700 cm^{-1} のブロードなピークは物理的吸着水である。シリカは熱処理温度を上げることにより3740 cm^{-1} 付近にシラノール基(Si-OH)のシャープなピークが観察されるが、アルミナでは明確ではなかった。この違いは鉾山から採取し、分級したシリカに対して、アルミナはボーキサイトから水酸化アルミニウムを経て約1350 $^{\circ}\text{C}$ という高温度で熱処理をして α -アルミナにしていることによる、と考えられる。

金属酸化物の表面水の分析に関しては赤外分光分析の他に近赤外分光での分析報告がある。竹内ら⁴⁾はチタニアについてまずFT-IRスペクトルの解析により、表面水酸基と強く水素結合した水分子の伸縮振動(3700~2800 cm^{-1})と Ti^{4+} サイトに吸着した水分子の変角振動1623 cm^{-1} にもとづく吸収が観測できることを確認した後、石英セルを用いて拡散反射法で、酸化チタンの吸着水のピークを室温で調べた。Fig. 2-2に近赤外スペクトルの結果を示す。5155と6897 cm^{-1} に観測できる吸収ピークは水分子の逆対称伸縮と変角振動の結合音(asym- $\nu_{\text{OH}} + \delta_{\text{OH}}$)、および逆対称伸縮と対称伸縮の結合音(asym- $\nu_{\text{OH}} + \text{sym-}\nu_{\text{OH}}$)に帰属できる。室温排気によって5155 cm^{-1} の吸収帯が主に減少すること、また200 $^{\circ}\text{C}$ での真空排気により吸収帯が完全に消失することから、5400~4700 cm^{-1} 付近の結合音(asym- $\nu_{\text{OH}} + \delta_{\text{OH}}$)吸収は酸化チタン表面の物理吸着水に帰属できるとしている。なおピークの高さが大きい順に、大気中のデータ、セルの中を200 $^{\circ}\text{C}$ で排気し、圧力を60、12.8、5.1、1.5、0.18、0.02、0.001Torrにした時のデータである。参考文献から引用した図が不鮮明な場合、適度な加工をした。原書を参照していただきたい。

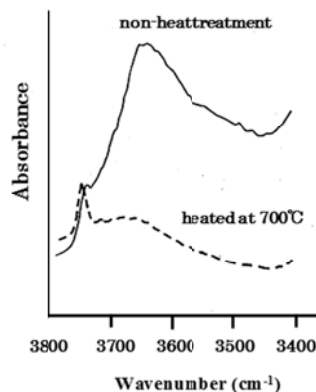


Fig. 2-1 FT-IR spectra of SiO₂ particle.

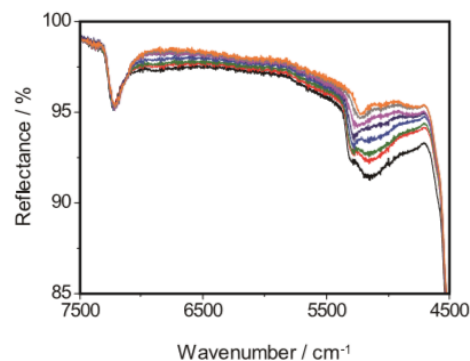


Fig. 2-2 Near-infrared spectrometry of surface of TiO₂.

γ -フェライト (比表面積 14.9 m^2/g) を 30 $^{\circ}\text{C}$ 、10⁻⁵Torr で 4h 処理し、化学的吸着水で覆われた状態に

した粉体を 1000°Cまで加熱し、脱離した水蒸気を容量法で調べた森本ら³⁾の結果を Fig. 2-3 に示す。水単体は 100°Cで蒸発するが、このグラフより化学的吸着水は約 1000°Cまで存在することが分かる。数百度で熱処理した粉体には化学的吸着水があり、その上には水素結合した物理的吸着水がある。金属酸化物の吸着水に関して多くの報告がなされている⁵⁻¹³⁾。非水系の分散において粉体表面に吸着した水分は分散に大きく影響を与えることが報告されている。粉体の物理吸着水は乾燥した後の保管時の湿度と平衡になるので、サスペンションを作製する前の粉体の水分の定量化が重要である。この γ -フェライト粉末の物理的吸着水を同様に高真空下で除去し、水蒸気分圧を変化させて吸着させたときの水蒸気吸着等温線を Fig. 2-4 に示す³⁾。BET の吸着式から計算した物理吸着水の単分子吸着量は 4.4ml/g で、7.0 個/nm²である。

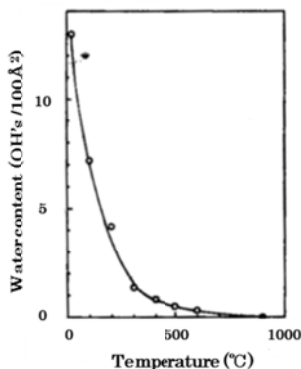


Fig. 2-3 Water content of γ -Fe₂O₃ at various temperatures.

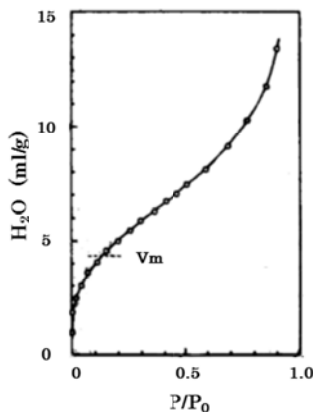


Fig. 2-4 Adsorption isotherm of water vapor on γ -Fe₂O₃ pretreated at 25°C.

Fig. 2-5 に筆者が測定した 2 種類のアルミナ (A: Al-160SG D₅₀ 0.6 μ m、6m²/g、B: Al-45-1 D₅₀ 1.7 μ m、2m²/g) の水蒸気吸着等温線を示す。単分子吸着した水分子の吸着個数は A: 7.2、B: 7.6 個/100nm²であった。 γ -フェライト、アルミナと違うセラミックス粉体であるものの、また比表面積が異なるにもかかわらず、比表面積当たりほぼ同じ水分子が吸着していることは興味深い結果である。なお両方のアルミナ共に水蒸気分圧 0.15 (相対湿度 15%)、0.60 (60%)、0.90 (90%) で物理的吸着水はそれぞれ 1、2、4 層であることがグラフから分かる。

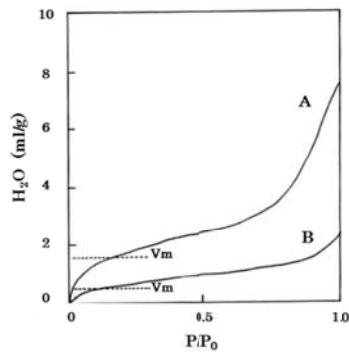


Fig. 2-5 Adsorption isotherm of water vapor on alumina particles.

塩路からは熱重量分析に基づくシリカの水酸基数定量に関して、未処理および重水処理試料のTG分析結果だけから表面および内部水酸基数を同時に決定することが可能であり、加熱処理400°C以下の温度では生成するシロキサン結合がほぼすべて再水和するものとした近似的取り扱いで評価することが可能であるという知見を得ている。金属酸化物粉体/バインダー（ポリマー）の相互作用で重要なのはポリマーの粉体に対する吸着挙動である。ポリマーは官能基（-COOH、-OH等）と表面水酸基との水素結合を介して吸着するとの報告がある¹³⁾。この点からも粉体の表面水酸基の定量化は是非検討しておきたい。

親水性粉体である金属酸化物についてこれまで述べてきたが、疎水性粉体においてもその表面性状について多くの報告がある。疎水性粉体としては炭化珪素、窒化珪素、窒化アルミニウム、窒化ホウ素等があり、共有結合性を持つ粉体である。粉体を加熱して発生するガスをトラップして分析する昇温脱離法（TPD）等が一般的である¹⁴⁾。サスペンションを作製する前に、粉体の表面にどのような官能基が存在するのか、またガスや水が吸着しているかを調べておくことが大事である。2種類の窒化珪素粉末（イミド分解法と直接窒化法）を水洗し、その前後による表面の変化を調べた報告がある¹⁵⁾。Fig. 2-6にイミド分解法の水洗無し粉体の結果を示す。細い実線がH₂、破線NH₃、太い実線H₂O、一点鎖線N₂、二点鎖線CO₂である。ガスは約400K（127°C）以下で脱離している。ちなみにTPD法は粉体の酸、塩基性の評価に用いられている。アンモニアや炭酸ガスなどを表面に化学吸着させた後、一定の昇温速度で加熱し脱離してくるガスを定量してアンモニアで酸性度（NH₃-TPD）を、炭酸ガス（CO₂-TPD）で塩基性を評価する¹⁶⁾。

なお市販の金属酸化物は全て親水性粉体だと信じて確認しないのはトラブルの元である。例えばα-アルミナ原料について言うと、低ソーダアルミナはボーキサイトから生成するバイヤー法、高純度アルミナではアルミニウム塩の熱分解法、アルミニウムの気相酸化法、アルミニウムアルコキシドの加水分解法が知られている。合成した原料の凝集を防ぐためまたは高さを解消するために解砕助剤や分散剤を使うことがある。特に新規に使う原料はFTIR等の表面分析をして有機物が表面に吸着していないか確認が必要である。以上粉体の表面に関する項目を説明した。次は粉体のバルクに関する話である。

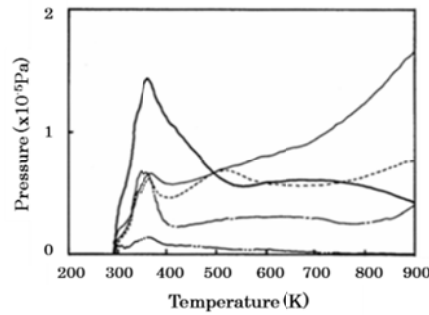


Fig. 2-6 Surface analysis of silicon nitride Powder by TPD.

・粉体のパッキング性

サスペンションを作製する際に、粉体を溶剤または水中で粉砕し、その後バインダーと混合する方法と、予め粉砕した粉体を溶剤、バインダーと混合する方法がある。粉砕後の粉体のパッキング性はサスペンションを乾燥した後のグリーンシート中のセラミックス粉体の充填度と関係している。粉体のパッキング性を調べる方法は色々報告されている。

軽装嵩密度：粉体を容積が既知の容器中に自然落下させた時の密度

重装嵩密度：容積が既知の容器の上にカバーをつけ、粉体を投入後定められた回数タッピングした時の密度

加圧嵩密度：金型一軸プレス成形で圧力を変化させて、粉体をプレスした後の密度。

Fig. 2-7 に粒径の異なる 3 種類の BaTiO₃ (真比重 6.08) 粉体の加圧力と嵩密度を示す。

粒径が小さいほどパッキング性が悪い傾向にある。またいずれの粉体も約 3MPa に変曲点があり、凝集体間の空隙の減少領域から凝集体の崩壊領域への移行が観察される。

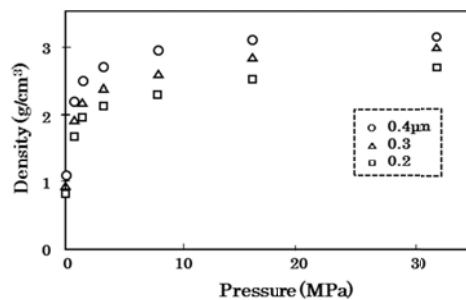


Fig. 2-7 Pressure and density of powders

金型一軸プレス成形した時の粉体の充填度と、サスペンションから得られたテープ成形体中の粉体の充填度を比較すると、一般的に >100MPa でプレス成形した時の方が高い。分散（静電的な斥力やポリマーの粉体への吸着による立体安定化）だけで粉体を高充填するには自ずと限界がある。

なお分散には直接関与しないが、粉体を計量、移動するときに関係する安息角、崩壊角や、計量容器との付着力等についても理解しておきたい。粉体間に働く力を測定する代表的な方法を示す。

・平行平板型粉体層剪断試験機（粉体の一面剪断破壊試験）

粉体を上下 2 枚の板の間に挟み、下の板を固定し上の板に横方向にゆっくりと剪断力を加えてゆき、粉体層が崩れるときの応力すなわち剪断強度を測る。破壊崩落線より内部摩擦係数、内部摩擦角等が得られる¹⁷⁾。

・粉体層圧縮試験機

粉体を円筒容器に入れピストンに垂直方向に圧縮力を加えてゆき、粉体層に加わる圧縮応力と空間率との関係すなわち圧縮特性や、一定の圧縮応力を加えた時の充填率や空間率などを測る。

・粉体層引張り試験機

粉体を2枚の板の上に載せて圧縮し2枚の板の一方を固定し、一方に吊り下げた状態で横方向にゆっくりと引張り力を加えてゆき、粉体層が切れるときの応力すなわち引張り強度を測る。

付着力は通常 Van der Waals 力、静電引力、液架橋力（高湿下）、固体架橋力等の要因で生じる力の総和とみなされる。理論的解析や実験的検証も進み、理想的な系においては分子レベルからマクロのレベルまで体系づけられつつあり、分析手法として AFM を用いた評価¹⁸⁾が最近ではよく使われている。山本¹⁹⁾は粉碎助剤として用いられるアルコールや界面活性剤の蒸気で処理したサブミクロン粉体の付着力を引っ張りせん断試験法で測定している。藤²⁰⁾はシリカを例に水蒸気存在下での粒子間付着力を、水分子の吸着状態と粒子の幾何学的構造から論じている。

② 溶剤

溶剤は極性溶媒（親水性）と無極性溶媒（疎水性）の2つに分けられ、極性溶媒はさらに CH_3CN 、 CH_3COCH_3 等の極性非プロトン性溶媒、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、 CH_3CHCOOH 等の極性プロトン性溶媒に分類される。溶剤の項で重要なのは、溶解度パラメータと蒸発速度指数である。

・溶解度パラメータ (Solubility parameter : SP 値)

第1回連載で概念について記したが、さらに説明を付け加える。溶解とは液体に気体、液体、固体が混合して均一な液相を形成する現象であり、化学的相互作用を有しない系を物理溶解、酸・塩基間の錯体や水素結合の形成、または新たな化合物が生成する系を化学溶解として区別される。溶媒和とは溶質分子もしくは溶質が電離して生じたイオンと溶媒分子とが、静電気力や水素結合などで溶質が溶媒中に拡散する現象をいい、溶媒が水である場合、特に水和という。またポリマーが溶剤に溶けるとは、ポリマー分子間に溶媒分子が入り、ポリマー分子間の引力を弱めて、溶媒分子間にポリマー分子を分散させることである。

ポリマーをよく溶解する溶剤を手当たり次第で調べる必要はない。‘似たものは似たものによく溶ける’という関係があり、考え出された概念が溶解度パラメータである。

溶解度パラメータで注意しておきたい点が2つある。1つはバインダーを溶解させる際、SP 値の近い溶剤を選択するのは勿論であるが、バインダーの構造や分子量、特に架橋したバインダーや分子量の高いバインダーによっては溶解しないことがある。2つ目は混合溶媒を使うケースである。例えば硝酸セルロースの SP 値は 11.0 で、エタノール (SP 値 12.7)、エーテル (7.4) には単独では溶解しない。しかしながら混合溶媒系では可溶となる場合がある。

ところでポリマーの溶剤への溶解性は、一般的に溶液の透明度で判断されている。しかしながら透明だから溶解していると果たして言えるのであろうか。例えば屈折率がポリマーと同じ溶媒なら透明になる。可視光線で不透明と見えるのは大きさが数十 nm 以上であると言われている。光散乱によるポリマーの分子の大きさを測定して判断するのがいいと思っている。

・蒸発速度指数

トルエンの沸点は 111°C、水の沸点は 100°C である。水の方が蒸発しやすいと思う人が多いが、実際はトルエンに比べてはるかに蒸発しにくい。このように沸点の高低で蒸発性を判断することはできない。

一般的に酢酸ブチルの蒸発速度を 100 として蒸発速度の比で評価する。蒸発速度指数 E は次式で計算され、蒸気圧と分子量の積に比例する。k は定数で、20℃で 0.11、30℃で 0.054 である²¹⁾。

$$E = kpM \quad \text{Eq. 2-2}$$

(E: number index of solvent evaporation rate, k: constant (-), p: vapor pressure (mmHg), M: Molecular weight (-))

主な溶剤の SP 値、20℃での蒸発速度指数を Table 2-2 に示す。水の蒸発速度指数について記載されたものはないが、この式を用いて蒸気圧 17.5mmHg、分子量 18 を代入して計算すると 35 であり、トルエンの 240 と比べると 6~7 倍蒸発しにくいことになる。

E はその大ききで >300 が速い、130-300 中、40-130 遅い、<40 きわめて遅い、と蒸発性をランク分けされている。トルエンは中、水はきわめて遅いにランクされる。

溶剤の蒸発速度について注意する点が 1 つある。バインダーと溶媒の SP 値が近い場合、バインダー溶液からの溶剤の蒸発は遅く、また溶剤はバインダー膜中に残留しやすくなる。一方バインダーと溶剤の SP 値が離れている場合、溶剤は単独と同じような速度で蒸発する。このようにバインダーと溶剤の親和性の違いで蒸発性に差ができる。塗料やコンパネック業界では蒸発速度の異なる貧溶媒と良溶媒をうまく組み合わせ乾燥性や塗膜性を向上させる方法が採られている。山内²²⁾らは重層ビデオテープの作製において、重層塗布後の乾燥時に起こる層間混合を防ぐために、乾燥初期段階でのバインダーに対する貧溶媒、良溶媒の蒸発速度のバランスが重要であるとしている。また森²³⁾らは貧溶媒と良溶媒を用いてバインダーを相分離させ粘着シートとしての性能を上げた製造方法を公開している。

Table 2-2 Properties of solvents

	Mw	Density (g/cc)	Bp (°C)	Vapor pressure (mmHg)	Heat of vaporization (cal/g)	Number index of solvent evaporation rate (BuAc 100)	Viscosity (mPa s)	Surface tension (dyne/cm)	SP Value
Ethyl acetate	88.1	0.90	77	75	88	615	0.44	24	9.1
Butyl acetate	111	0.88	127	7.8	74	100	0.74	24.8	8.5
Methanol	32.0	0.79	65	97	262	610	0.59	22	14.5
Ethanol	46.1	0.79	78	44	200	340	1.2	22	12.7
IPA	60.1	0.78	82	33	159	300	2.4	22	11.5
Ethyl ether	74.1	0.71	35	440	86	3306	0.23	17	7.4
Acetone	58.1	0.79	56	185	124	1160	0.35	23.7	10.0
MEK	72.1	0.80	80	72	110	572	0.42	24.6	9.3
Toluene	92.1	0.87	111	22	92	240	0.59	28.5	8.9

木下²⁴⁾らは相溶しないアクリル/エポキシ樹脂（それぞれの SP 値 8.08、9.99; Fedors 法で計算）を混合溶媒に溶解し、乾燥後アクリル樹脂濃度が表裏で異なる傾斜濃度塗膜の報告をしている。使用した溶剤はアクリルの良溶媒であるメチルイソブチルケトン（SP 値 8.58）を始めとする溶剤 5 種類と、エポキシ樹脂の良溶媒であるプロピレングリコールモノメチルエーテル（PGMME SP 値 10.42）の計 6 種類であり、溶剤/PGMME=50/50 の比率で混合した溶媒では透明な塗液が得られ（相溶化し）、表面にアクリル、ガラス側にエポキシ樹脂の傾斜構造を作製できたのは蒸発速度が小さいスワゾール（C₉ の芳香族系溶媒）

/ PGMME 系であった。傾斜構造を作る、つまり樹脂間の分離に必要な時間が長くとれる蒸発速度の小さいアクリルの良溶媒との組み合わせが適していた。このように SP 値、蒸発速度指数の異なる溶剤の組み合わせで傾斜濃度塗膜の作製が可能であるとしている。

第3回の連載はバインダーに関する話である。

Ref.)

- 1) 小石真純, 角田光雄, 「粉体の表面化学」, 日刊工業新聞社出版(1975)
- 2) K. Nakamae, *Progress in Organic Coatings*, 12, 143(1984)
- 3) 松本恒隆, *高分子論文集*, 35, 565(1978)
- 4) M. Takeuchi, *Materials Integration*, 19, 35 (2006)
- 5) T. Matsumoto, *The Journal of Physical Chemistry*, 78, 243(1989)
- 6) T. Matsumoto, *Bull. Chem. Soc., Japan*, 41, 1533(1968)
- 7) 塩路修平, *粉体工学会誌*, 35, 98(1998)
- 8) 藤 正督, *粉体工学会誌*, 37, 19(2000)
- 9) 藤 正督, *粉体工学会誌*, 36, 528(1999)
- 10) 武井 孝, *表面化学*, 24, 614(2003)
- 11) 近沢正敏, *粉体工学会誌*, 342(1994)
- 12) 石崎幸三, *日本金属学会誌*, 68, 102(2004)
- 13) M. D. Sacks, in *Adv. in Ceram. vol.21*, p. 495, edited by G. L. Messing (The Am. Ceram. Soc., Westerville, OH, 1987)
- 14) N. Saito, *J. Ceram. Soc. Japan*, 102, 301(1994)
- 15) 西出利一, 「昇温脱離法」, *日本大学*, 3, 76(2005)
- 16) 近石 弘, *SCAS News*, 11(2001)
- 17) 日本粉体工業技術協会規格 SAP15-13 (2013)
<http://www.eng.u-hyogo.ac.jp/group/group42/hakaru/index.html>
- 18) T. Miyamoto, “Measuring Non-Electrostatic Adhesive Force Solid Surfaces and Particles by means of Atomic Force Microscopy”, *Konica Minolta Technology Report*, 1, 19(2004)
- 19) 山本英夫, *生産研究*, 40, 44(1988)
- 20) 藤正督, *粉体工学会誌*, 40, 355(2003)
- 21) K. Uegi, “Toryou no Ryudou to Ganryoubunsan-(original work: Paint Flow and Pigment Dispersion written by D. A. Patton)”, Ed. by kyoritsu Shuppan, pp. 271(1979)
- 22) 山内恭久 : *KONICA TECHNICAL REPORT*, 4, 84(1991)
- 23) 森剛志 : 特開 2009-057432 号, 粘着シート及びその製造方法, *リンテック*
- 24) 木下奈央, *塗料の研究*, 143, 28(2005)