

セラミックス超微粒子の特性と応用

Properties and Applications of Ultrafine Ceramic Powders

住友大阪セメント(株) 新材料事業部 斉藤 光正

Mitsumasa SAITOH

1. はじめに

粒子は粒径により、粒子、微粒子、超微粉粒子に分類されるが、その区分は明確なものではない。通常、100nm以下の粒子を超微粒子とっている。その理由は、このあたりを境として、微粒子には無い新たな特性が付加されるからである。

一例を上げれば、顔料粉体は着色力、隠ぺい力が大きくなるように可視光の波長の半分から同程度の粒径に作られているが、100nm以下の粒径になると顔料特性を示さなくなる。また、磁性粉体では100nm付近の粒径を境に多磁区粒子から単磁区粒子になり、磁気特性

が変化する。

このように超微粒子とは、ある特定の粒径以下で、微粒子にない特性を持っている粒子のことである。

これまでに40種以上のセラミックス超微粒子が合成されている。ここでは酸化スズ、酸化亜鉛、炭化ケイ素など、すでに実用化されているセラミックス系超微粒子の特性と応用について述べる。

2. セラミックス超微粒子の種類と特徴

2-1 超微粒子の種類

これまでに合成された主なセラミックス超微粒子を表-1に示した¹⁾。単一成分の金属酸

表-1 セラミックス超微粒子の種類

分類	超微粒子材料	分類	超微粒子材料
セラミックス材料	シリカ 板状アルミナ 繊維状アルミナ ジルコニア Y-PSZ スピネル タルク ムライト コージエライト 炭化ケイ素	レアアース	酸化イットリウム 酸化セリウム 酸化サマリウム 酸化ランタン 酸化タンタル 酸化テルビウム 酸化ユーロピウム 酸化ネオジム
		光学材料	酸化亜鉛 酸化チタン フッ化グネシウム
有色顔料	ヘマタイト コバルトブルー コバルトバイオレット コバルトグリーン	導電材料	酸化スズ アンチモン含有酸化スズ(ATO) スズ含有酸化インジウム(ITO)
磁性材料	マグネタイト Mn-Znフェライト Ni-Znフェライト	電圧材料	チタン酸バリウム PT, PZT, PLZT

化物のほとんどで、また、多成分系では800以下で合成できるものは、超微粒子にすることができる。

粒径および比表面積は、種類により異なり、5~100nmおよび30~470m²/gの範囲にわたっている。粒度分布はシャープである。形状はほとんど粒状であるが、繊維状や板状のものもある。

2-2 超微粒子の特徴

2-2-1 分散性

セラミック超微粒子の外観は、多少嵩高いという違いはあるが、微粒子とほとんど変わらない。それはいくら一次粒子が小さいといっても、通常は凝集しているためである。

分散膜として用いる場合でも、焼結体として用いる場合でも、一次粒子またはそれに近い粒径まで分散しなければ、超微粒子の特性は発揮されない。しかしながら、粒径が細くなる程凝集が強くなるため、超微粒子の分散には微粒子の分散に比べ大きなエネルギーを必要とする。

超微粒子の分散系は、濃厚コロイド系である。希薄コロイドでは実用に適さない。従来の分散理論は希薄コロイドを対象にしているため、必ずしも、理論どおりに分散できるとは限らないようである。分散力としては、せん断力を利用するのが最も有効であるが、単位体積あたりの粒子数が多くなるため、多数の凝集点にせん断力を如何に効率よく作用させるかに分散の成否がかかっている。

一般的に超微粒子分散液は、分散が悪いときは粘度が小さく、分散が進むに従い、粘度が高くなる。しかしこの状態では、まだ分散は不十分で、さらに分散が進み、数十nmの粒径まで分散されると、再び粘度が小さくなる。かなり高濃度の分散液でも粘度は数~数十mPa・sである。ここまで分散すると数年は凝集せず沈降しない安定な分散液となる。

2-2-2 可視光透明性

可視光に対して透明であるためには、吸収、散乱、反射が少ないことが条件となる。セラ

ミック超微粒子は金属超微粒子に比べて屈折率が小さいので、可視光の散乱、反射が小さく、金属イオンの遷移吸収による可視部の着色を除いて透明にすることができる。

連続相の中に屈折率が異なる異相粒子が存在する場合、粒子の大きさにより、レーリー散乱、ミー散乱、幾何光学散乱に区分される散乱を起こす^{2), 3), 4)}。

可視光の波長と同程度の粒径を持つ微粒子による散乱は、ミー散乱が主体となり、この領域の散乱は、粒径が光の波長の1/2からほぼ等しくなるとき最大となる。

一方、可視光の波長よりさらに小さい超微粒子による散乱は、レーリー散乱が主体となる。この領域の散乱は、粒子体積の2乗すなわち粒径の6乗に比例する。したがって、粒径が小さくなると急激に散乱が小さくなり透明性を増す。可視光波長の1/4以下の粒径で高い透明性が得られる。

2-2-3 結晶性

ほとんどのセラミック超微粒子は、高い結晶性を持ち、結晶系がそのまま粒子外形に現れている。したがって、材料本来の電気特性、磁気特性などは、そのまま有していると思われる。

3. セラミック超微粒子の製造方法

セラミック超微粒子は気相法または液相法により製造される。固相法(粉砕法)により作ることはいできない。主な製造方法を図-1に示した⁵⁾。

気相法は、乾燥粉末が直接得られるため、比較的分散性の良い粉末が得られる。しかしながら、化学炎法を除いて量産性に乏しく、高コストとなるため工業的生産には適さない。表-1の超微粒子のうち、炭化ケイ素のみが気相法で作られている。

液相法は、溶液中の化学反応により結晶核を生成、成長させ、ついで乾燥、焼成の工程をとる。微粒子と超微粒子は、ほとんど同じ工程で作ることができるが、反応温度、濃度などの

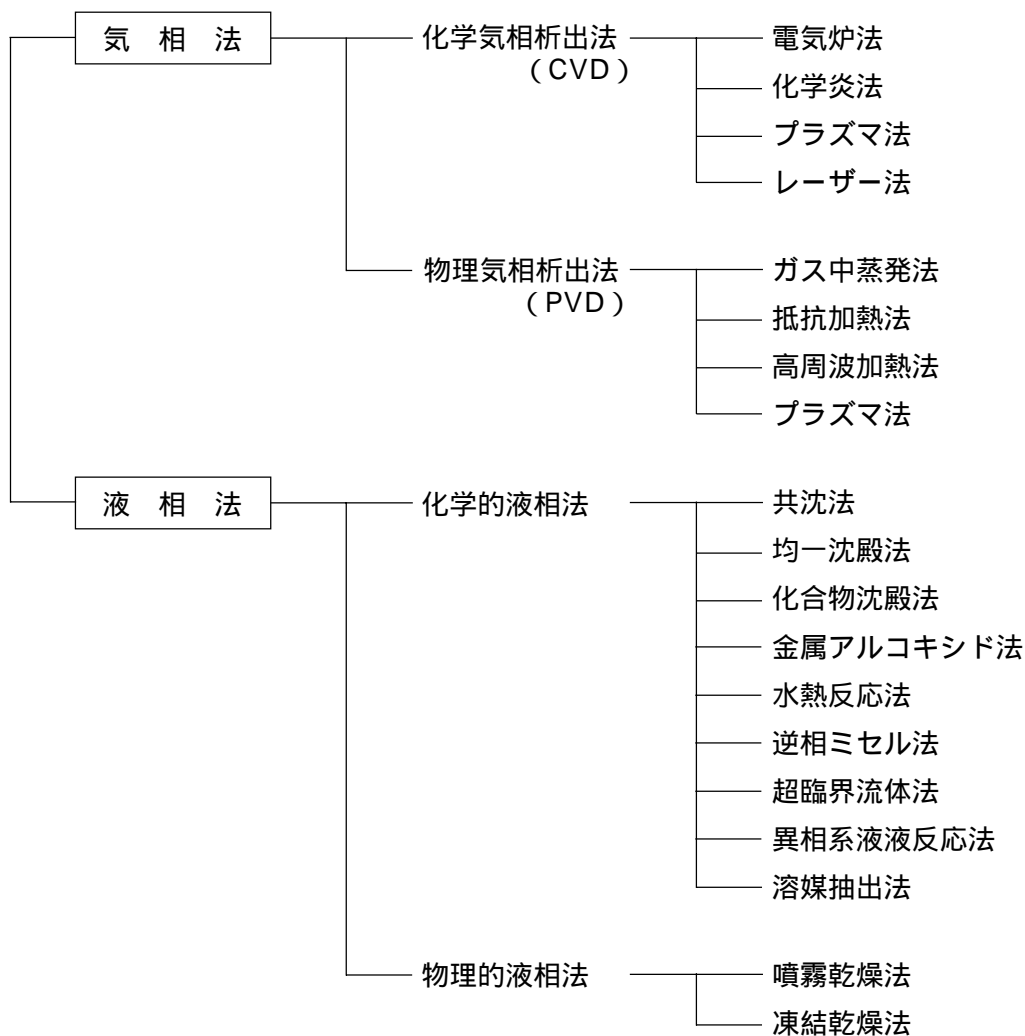


図-1 超微粒子酸化物の製造方法

条件が異なる。超微粒子を作るには、各工程で粒成長させないように、製造条件を厳密にコントロールしなければならない。

また、液相法では、乾燥時に粒子を固く凝集させてしまうと、分散に大きなエネルギーが必要になるため、凝集させないことが最も重要である。場合によっては、乾燥、焼成工程を経ないで、液相のまま直接、分散工程に進む方法もとられる。

液相法は、量産性に優れているため、工業生産に適している。

4. 超微粒子の特性と応用

4-1 超微粒子酸化スズ、酸化インジウム

4-1-1 透明導電性

酸化スズ、酸化インジウムは、n型半導体で高い導電性を持っており、かつ可視光領域の

吸収が少ないため、透明帯電防止膜や透明電極として用いられている。導電性を改善するため、酸化スズにはアンチモンを、酸化インジウムにはスズをドーブし、前者をATO(アンチモン・ティン・オキサイド)、後者をITO(インジウム・ティン・オキサイド)という。

透明導電膜は、一般に、物理的成膜法により作られるが、超微粒子の場合は、高分子バインダーに分散し、塗布することにより成膜する。その場合、ATOは、 $10^5 \sim 10^{10} / \square$ 、ITOは、 $10^2 \sim 10^5 / \square$ の表面抵抗の導電膜を得ることができる。この膜の導電性は物理的成膜法に比べて二桁程度劣るが、可視光透過率が高く透明性に優れている。

塗布タイプの透明導電膜は、比較的コストで大面積に塗布できるので、ブラウン管表面の帯電防止や電磁波遮蔽などに用いられている。

4-1-2 近赤外線遮蔽性

導電体の自由電子は、プラズマ振動と呼ばれる、自由電子密度の平方根に比例した、疎密変化を伴った振動をしている。プラズマ振動数より振動数の高い電磁波はプラズマ内を通過し、振動数の低い電磁波は反射される。

ATO, ITOのプラズマ振動数は、近赤外線にあり、可視光は通過できるが、プラズマ振動数以下の近赤外線は通過できない。図-2にATOおよびITO近赤外線遮蔽膜の分光透過率を示したが、1000nm以上の近赤外線を7割以上カットしている。また、この膜は太陽光の赤外線を遮断して日射部の温度をおよそ15℃低下させる。この特性を利用して、自動車や建物などの硝子に貼る透明断熱フィルムとして用いられている。硝子の透明性を落とさず、日射による自動車内および建物内部の温度上昇を抑え、快適性向上や省エネルギーに役立っている⁶⁾。

4-1-3 導電膜と熱線遮蔽膜との違い

透明導電膜と近赤外線遮蔽膜は、同じ材料で作ることができるが、個々の粒子の密着状態と膜厚に違いがある。

分散膜の導電性は、膜の断面積よりも粒子間の抵抗により決まる。高い導電性を得るために導電粒子は、連続構造をとる必要があり、バインダー樹脂の少ない塗布液配合にする。膜厚は0.5 μm以下で十分である。

一方、近赤外線遮蔽膜は、電子雲の振動に起因する電磁波の反射によるものなので、粒子

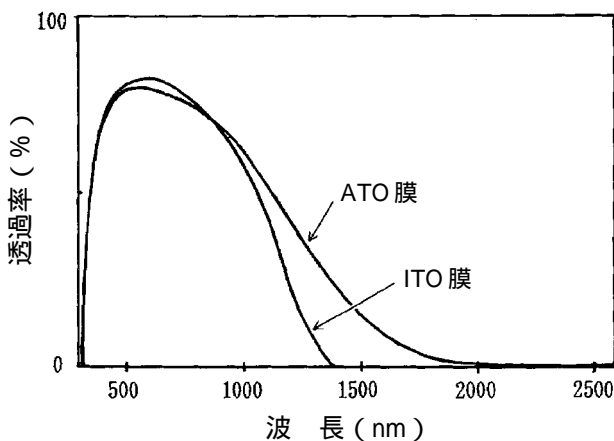


図-2 超微粒子ATOおよびITO分散膜の分光透過特性

が連続構造をとる必要はない。遮蔽性能は膜中の粒子の数で決まり、そのため可能な限り厚く成膜した方がよい。少なくとも1 μm以上の膜厚が必要である。したがって、厚膜が成膜できる塗布液の配合にしなければならない。

4-2 超微粒子酸化亜鉛、酸化チタン

4-2-1 紫外線吸収性

酸化亜鉛および酸化チタンは、3.0 ~ 3.2eVのエネルギーギャップを持つ光半導体で、エネルギーギャップに相当する紫外線を吸収する。

酸化チタンにはアナターゼ型とルチル型があり、紫外線吸収剤としては、もっぱら後者が用いられる。前者のエネルギーギャップは、3.2eVに対し、後者のエネルギーギャップは3.0eVで、より長波長の紫外線がカットできるからである。

図-3に超微粒子酸化亜鉛およびルチル型酸化チタン分散膜の分光透過率を示す。両者とも380nm以下の紫外線をほぼ100%吸収することができる。酸化亜鉛の屈折率は2.0と低く散乱および反射が少ないため可視光の透明性が高い。

これらは日焼け防止クリームの紫外線吸収

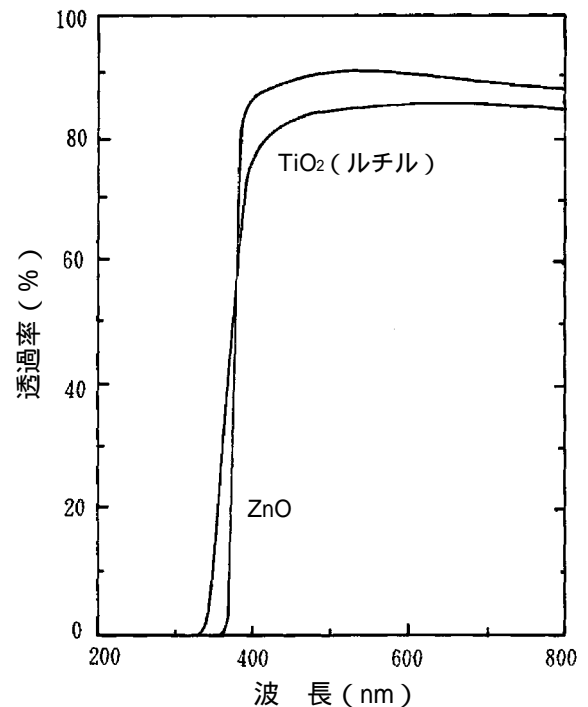


図-3 超微粒子酸化亜鉛および酸化チタン分散膜の分光透過特性

剤として用いられている。超微粒子であるため多く配合しても肌が白くならず、紫外線吸収能力の高い日焼け防止クリームを作ることができる。

その他に、照明ランプの紫外線遮蔽膜、紫外線吸収繊維、印刷物の退色防止用フィルム、食品の劣化防止用包装フィルムなどに利用されている⁷⁾。

4-2-2 光触媒活性

自然の太陽光を使って、有害有機物を分解できる光触媒材料が注目されている。光触媒活性は紫外線吸収性と表裏一体である。アナターゼ型酸化チタンの光触媒活性が最も高いとされ、また粒径が小さいほど高活性となるため⁸⁾、超微粒子が用いられている。

酸化チタン粒子に紫外線があたると、光子一つあたり一对の自由電子と空孔が生成する。これらは酸化チタン表面で、電子は空気中の酸素を還元して酸素ラジカルを生成し、空孔は水を酸化して水酸ラジカル生成する。これら2種類のラジカルは、有機物と反応し、最終的にCO₂とH₂Oまで分解する。

光触媒反応は量子反応なので、分解できる有機物の量は、量子効率と光子の数で決まってしまう。反応にあずかる太陽光の紫外線強度は数mW/cm²で、光子数としては10¹⁵個/cm²secと少ないため、一度に大量の有機物を分解するのは適さない。微弱な光でも光触媒が有効な用途として、抗菌、脱臭、大気浄化、セルフクリーニング膜等が検討されている⁹⁾。

4-3 超微粒子SiC

比表面積43m²/g、平均粒径0.03 μmの超高純度の超微粒子SiCが熱プラズマCVD法により合成されている¹⁰⁾。

超微粒子SiCは、比表面積が高く、反応性が高いために通常のSiC粉末より低温で焼結する。これを焼結助剤とすることにより、高密度、高純度の焼結体が得られる。

本来、SiCは半導体であるが、反応焼結法や常圧焼結法により作られる従来のSiC焼結体は、焼結助剤として添加するホウ素や炭素の化合物が不純物となり、絶縁性となってしまう。

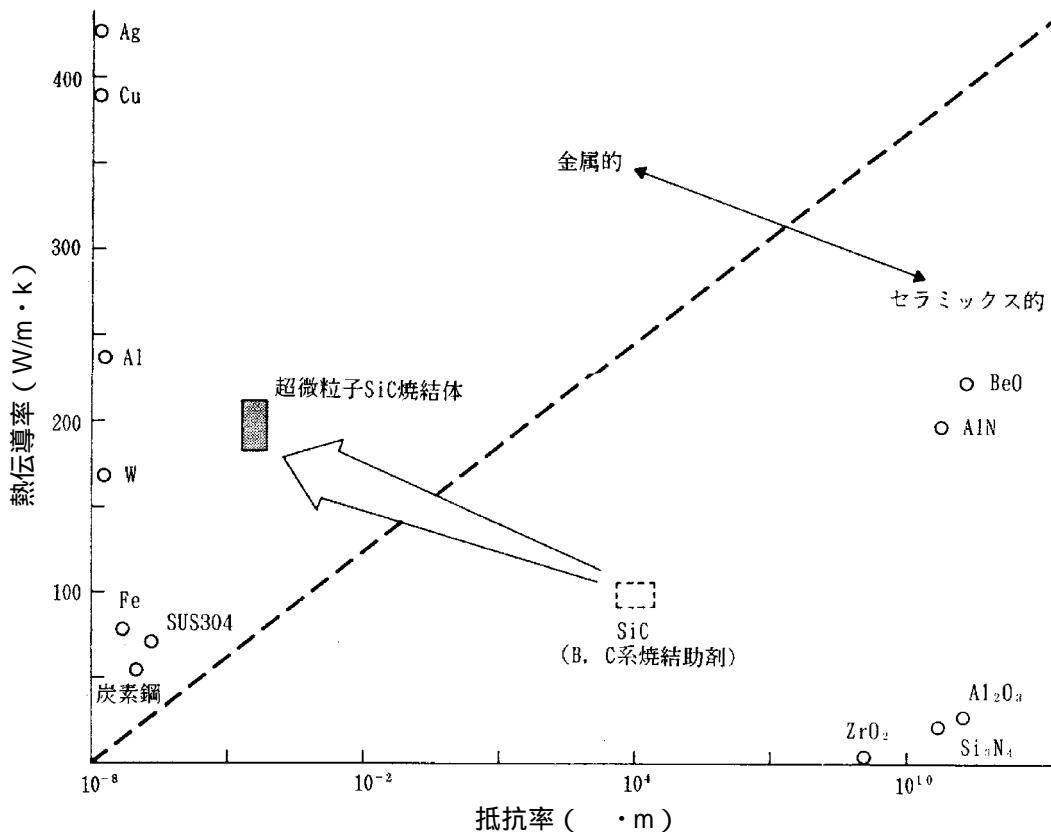


図-4 超微粒子SiC焼結体の特性

一方、超微粒子 SiC を焼結助剤としたものは、図-4に示すように導電性、熱伝導性が格段に高くなる。

高純度、高密度、高導電性、高熱伝導性により、半導体基板均一加熱用ヒーター、スパッタリングターゲット、シリコンウエハーのプラズマエッチング電極等に用いられている¹¹⁾。

また、高導電性は放電加工による複雑な形状の加工を可能にしている。

5. おわりに

セラミックス超微粒子は、既に多くの分野で利用されている。しかしながら、超微粒子ゆえに応用が難しい点も多く、その特性が十分生かされているものは、それほど多くないと思われる。

今後、超微粒子に求められているものは、高純度、高機能、高分散性、経済性である。既に第三成分のドーピングや形状コントロールによって特性の向上が図られているものもあり、さらに多くの分野で利用されることを期待している。

引用文献

- 1) 住友大阪セメント(株)テクニカルレポート, 1997, p.47, (1997)
- 2) H. C. van de Hulst : Light Scattering by Small Particles, Chapman & Hall (1957)
- 3) 早川宗八郎: 物質と光, 第3章, 朝倉書店 (1976)
- 4) 早川宗八郎: 超微粒子ハンドブック, pp.45-48, フジテクノシステム (1990)
- 5) 無機系微粒子・超微粒子の技術と応用の最新動向, pp.10-46, 東レリサーチセンター (1994)
- 6) 斉藤光正: ATO超微粒子による透明熱線遮蔽材料, コンバーテック, 25, 7, pp.1-5 (1997)
- 7) 斉藤光正: 抗菌・紫外線遮蔽コーティング, コンバーテック, 21, 8, pp.33-37 (1993)

- 8) 佐藤真理: 粉末酸化チタンの光触媒機能, 表面, 28, 6, pp.427-437 (1990)
- 9) 橋本和仁、石橋賢一、藤嶋昭: 微弱光下の光触媒反応, レーザー研究, 25, 6, pp.405-410 (1997)
- 10) 木島倫, 小西幹部: プラズマ CVD 法による SiC 超微粉末の低圧合成, 窯業協会誌, 93 [9], pp.511-516 (1985)
- 11) 住友大阪セメント(株)テクニカルレポート, 1997, pp.59-64 (1997)

さいとうみつまさ
斉藤光正

住友大阪セメント(株) 新材料事業部
商品開発室 チームリーダー
〒274-8601 千葉県船橋市豊富町 585
TEL (0474) 57-7445