

CURRENT TOPICS (3)

無機粉体の化学的表面処理—大気に曝された非酸化物 セラミックス粉体の表面処理と表面性状

宇津木 弘

宇都宮大学工学部環境化学科 〒321 宇都宮市石井町 2753

(1986年4月22日 受理)

Chemical Surface-treatment of Inorganic Powders—The Surface-treatment of the Non-oxide Ceramic Powders and Their Surface Natures

Hiroshi UTSUGI

Department of Environmental Chemistry, Faculty of Engineering, Utsunomiya University
2753 Ishii-cho, Utsunomiya-shi, Tochigi-ken 321

(Received March 22, 1986)

The surface nature and the surface-treatment of silicon-, aluminium-, titanium nitride and zirconium-, titanium boride exposed to an atmosphere were investigated from their X-ray photoelectron spectra and the pyrolyses of nitrides and borides treated with alcohols and organosilylchlorides. It was found that the surface molecules of these nitrides and borides reacted with oxygen and water in an atmosphere and formed the oxide layers. These then reacted further with water in an atmosphere. Thereafter the surface of these nitrides and borides was composed of these surface hydroxides thus formed. The surface-treatment of these nitrides and borides was found to be applicable to treat similar to that of the corresponding oxide powders.

1. はじめに

セラミックス薄膜の表面性状について種々な検討がなされているが、大気に曝されたこれらの表面性状については余り検討されていない。また最近、脚光を浴びているセラミックス製品はセラミックス粉体を混練、成型、焼結によって調整されているが、セラミックス粉体の表面性状について余り検討されていない。大気に曝された非酸化物セラミックス粉体の表面性状について化学的表面処理により検討した結果¹⁻⁶⁾の概要をまとめて報告する。

2. 表面官能基

大気中に曝された非酸化物セラミックス、窒化ケイ素、窒化チタニウム、窒化アルミニウム、ホウ化チタニウム、ホウ化ジルコニウムのX線光電子スペクトルをFig. 1～Fig. 4に示す。図示される様に何れも O_{1s} の

ピークが強く認められた。これらの狭領域精査スペクトルのピークはそれぞれの酸化物の O_{1s} 結合エネルギーにほぼ一致することから、これら非酸化物系セラミックス粉体の表面はそれぞれ空気中の酸素或いは水分と反応し酸化物層を形成していると認められる。しかしホウ化物ではいずれも B_{1s} のピークは認められなかった。ホウ化物が空気中の酸素で表面が酸化されるとするならばホウ素酸化物は常温で不揮発性のため B_{1s} のピークは認められなくてはならない。従ってホウ化物表面は空気酸化されるよりは空気中の水分で加水分解され水素化ホウ素を生成し、それが空気中に揮発するため、粉体の表面はそれぞれ酸化チタン或いは酸化ジルコニウムから成ると認められるであろう。これらの酸化物層は更に空気中の水分と反応して表面水酸基を形成し、これが粉体の表面性状に親水性を与えていると考えられる。これらは次の様な反応で進行するのである。

Silicon Nitride

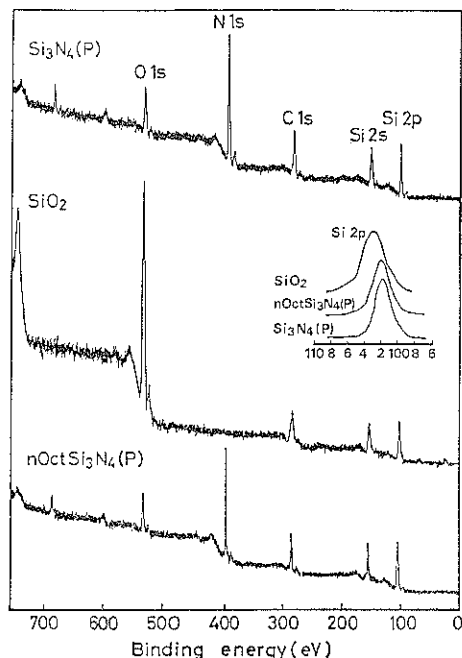
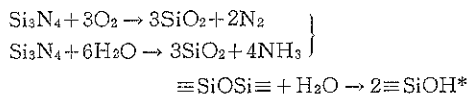
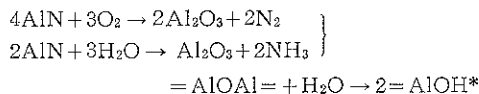


Fig. 1 X-ray photoelectron spectra of silicon nitride and the surface-treated silicon nitride.



Aluminium Nitride



Titanium Nitride

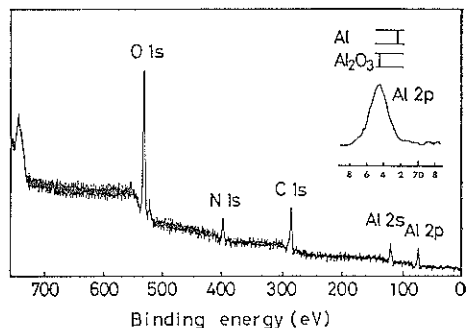
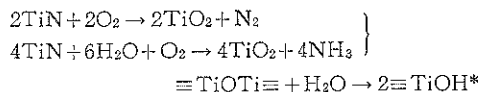
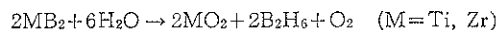


Fig. 2 X-ray photoelectron spectrum of aluminium nitride.

Titanium Boride, Zirconium Boride



3. 化学的表面処理

大気中に曝された非酸化セラミックス粉体表面が空気中の酸素、水分と反応して酸化層で覆われているならばこれら粉体にも酸化物粉体に用いられた表面処理反応の適用が可能と考えられる。そこでこれら粉体をアルコール或いは有機シリル塩化物で表面処理した。アルコールによる表面処理はセタノールのヘキサン溶液に粉体を浸漬し、これをオートクレーブ中でヘキサンの臨界点付近で反応させる、或いはアルコールに含浸して表面処理する場合にはそのアルコールの臨界点付近で反応させるオートクレーブ法で行われた^{7,8)}。有機シリル塩化物(ブチル、オクタデシル、フェニルトリクロロシラン)による表面処理は粉体をこれらのヘキサン溶液に浸漬し、常温で3時間攪拌反応させることにより行われた。これらの表面処理条件及び表面積、元素分析並びに付着基数をTable 1に示した。ここで付着基数は、付着基を使用したアルコールのアルコキシ基或いは有機シリル塩化物

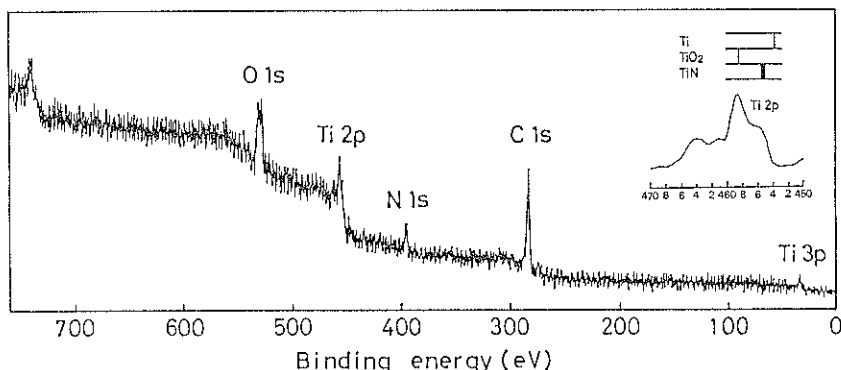


Fig. 3 X-ray photoelectron spectrum of titanium nitride.

* 記号≡及び≡は原子の結合手を示す。これらは固体成分原子と結合している。

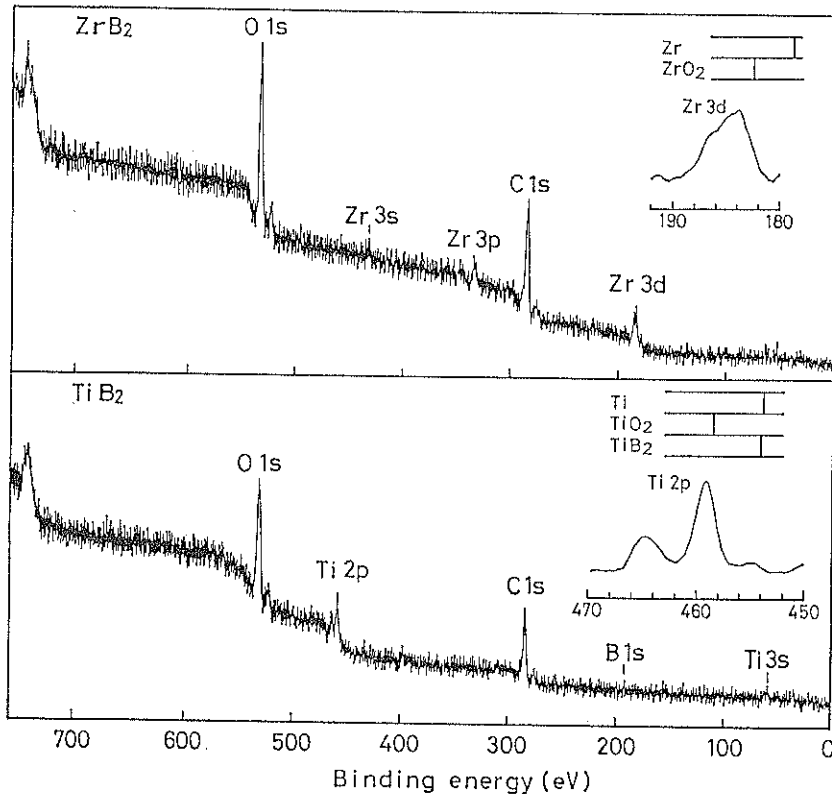


Fig. 4 X-ray photoelectron spectra of zirconium bromide and titanium bromide.

の有機シリル基として炭素含量及び表面積とから求められた。これらの表には相当する酸化物粉体の結果も比較のため併示した。

これら酸化物粉体は水またはヘキサン～水の様に2相に分離する混合分散媒でも水相に分散し親水性を示す。一方、未処理の窒化物、ホウ化物粉体は水に分散するが、ヘキサン～水混合分散媒には界面に集る傾向を示し、親水性であるが酸化物より幾分疎水性であることを示す。併しこれらを表面処理したものでは水に浮いて分散せず、表面処理酸化物粉体と類似な疎水性を示すから、これらの粉体は表面処理されていると認められる。Table 1 に示される様に付着基数は $3.7 \sim 1.3 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ と見積られ、これはそれぞれの酸化物を同じ処理剤で処理されたものの付着基数にほぼ等しい。これら酸化物の表面水酸基数は $3 \sim 5 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ と推定されているので、これら付着基は処理剤が表面水酸基と化学的に脱水又は脱塩酸縮合反応することにより生成されたと考えられる。

4. 表面処理試料の熱分解

非酸化物セラミックスである窒化物、ホウ化物粉体

も、これらの相当する酸化物粉体の表面処理と同じ手法で表面処理したものは同程度の付着基数を示し、表面性状も類似していると認められた。これらの付着基が化学的に結合しているか否かを検討するため、表面処理したこれら粉体の熱分解を、同じ手法で表面処理し付着基が化学的に結合していると認められている⁸⁻¹³⁾酸化物粉体の熱分解と比較検討した。これらの熱分解曲線を Fig. 5～Fig. 10 に示した。同図にはそれぞれの酸化物を同種処理剤で表面処理したものの熱分解曲線も併示した。これらの熱分解は処理粉体を挿入した石英細管を一定速度で昇温加熱することで行われ、その分解生成蒸気は四重極質量分析計で分析された。Fig. 5～Fig. 10 の熱分解曲線から付着基は 300℃ から分解し始め、分解生成物はオレフィン或いは飽和炭化水素と認められた。これらは付着基の熱分解温度並びに分解生成物も含めてそれぞれの相当する酸化物を同種処理剤で表面処理したものの熱分解によるものと一致している。このことから窒化物、ホウ化物粉体表面に生成された表面水酸基がアルコール或いは有機シリル塩化物と脱水或いは脱塩酸縮合し化学的に結合していると認められる。

Table 1 The conditions of the surface-treatment and the data of microanalysis, surface area and the number of surface group.

Sample	Reagent	Powder (g)	Alcohol	n-Hexane (ml)	P (kg/cm ²)	T (°C)	C (%)	H (%)	Σ (m ² /g)	N _R	
										×10 ⁻²⁰ (g ⁻¹)	×10 ⁻¹⁴ (cm ⁻²)
Silicon Nitride											
Si ₃ N ₄ (P)							0.13	0.02	9.7		
CetSi ₃ N ₄ (P)	C ₁₆ H ₃₃ OH	10	10	65	32	259	0.58	0.05	8.8	0.14	1.7
OctSi ₃ N ₄ (P)	C ₈ H ₁₇ OH	10	10	65	25	241	0.31	—	8.5	0.11	1.3
HASi ₃ N ₄ (P)	C ₅ H ₁₁ OH	10	65		32	300	0.27	0.05	9.8	0.14	1.4
Aluminium Nitride, Alumina											
AlN-1							0.07	0.17	4.7		
CetAlN-1	C ₁₆ H ₃₃ OH	20	10	65	28	234	0.24	0.09	3.8	0.05	1.4
Al ₂ O ₃ -1							0.10	0.07	5.7		
CetAl ₂ O ₃ -1	C ₁₆ H ₃₃ OH	10	10	65	29	234	0.51	0.08	4.6	0.13	2.8
Titanium Nitride, Titania											
TiN-1							0.31	—	4.2		
CetTiN-1	C ₁₆ H ₃₃ OH	20	10	65	26	234	0.39	—	3.7	0.025	0.7
TiO ₂ (A)-1							—	—	10.6		
CetTiO ₂ (A)-1	C ₁₆ H ₃₃ OH	10	10	65	29	234	0.40	—	9.1	0.13	1.4
Zirconium Bromide, Zirconia, Titanium Bromide, Titania											
ZrB ₂ -1							0.15	0.09	0.6		
CetZrB ₂ -1	C ₁₆ H ₃₃ OH	20	10	65	28	234	0.22	0.04	0.6	0.02	3.7
ZrO ₂ -1							—	—	7.0		
CetZrO ₂ -1	C ₁₆ H ₃₃ OH	10	10	65	26	234	0.56	0.04	6.9	0.16	2.4
TiB ₂ -1							0.20	0.04	0.7		
CetTiB ₂ -1	C ₁₆ H ₃₃ OH	10	10	65	24	234	0.24	0.04	0.8	0.01	1.6
TiO ₂ (A)-1							—	—	9.7		
CetTiO ₂ (A)-1	C ₁₆ H ₃₃ OH	10	10	65	29	234	0.40	—	9.1	0.13	1.4

Sample	Reagent	n-Hexane (ml)	Organo-Silyl Chloride (ml)	T (°C)	t (hr)	C (%)	H (%)	Σ (m ² /g)	N _R	
									$\times 10^{-20}$ (g ⁻¹)	$\times 10^{-14}$ (cm ⁻²)
Si ₃ N ₄ (P)						0.17	0.11	9.7		
BTCS-Si ₃ N ₄ (P)	C ₄ H ₉ SiCl ₃	40	10	25	3	0.21	0.06	10.4	0.26	2.5
ODTCS-Si ₃ N ₄ (P)	C ₁₈ H ₃₇ SiCl ₃	40	10	25	3	0.76	0.23	8.7	0.16	1.8
PTCS-Si ₃ N ₄ (P)	C ₆ H ₅ SiCl ₃	40	10	25	3	0.44	0.08	11.0	0.23	2.1
SK 11*						—	—	521		
ODTCS-SK 11-2	C ₁₈ H ₃₇ SiCl ₃	40	10	25	3	14.6	3.81	207	4.07	2.0

* SK 11 is silica gel.

5. おわりに

大気中に曝された非酸化セラミックス（窒化物，ホウ化物）粉体表面は空気中の酸素或いは水と反応してそれぞれの酸化物層で覆われ，これが更に空気中の水分と作用して表面水酸基を生成し表面を形成すると認められた。従ってこれらの表面性状はそれぞれの酸化物粉体の表面性状に類似していると認められた。この様に非酸化

セラミックスも大気中への放置で表面は酸化物層で覆われる傾向が認められるのであるから，焼結などの界面の関与する問題を扱う場合にはこの様な界面酸化物層の影響も考慮する必要があると考えられる。またこの様な点は非酸化物薄膜の表面性状の検討に際しても考慮されるべきであろう。この点に関しては超高真空中で行われることが必要と考えられ，それには雰囲気は 10^{-12} Torr 以下の超高真空中であることが必要であろうことが，

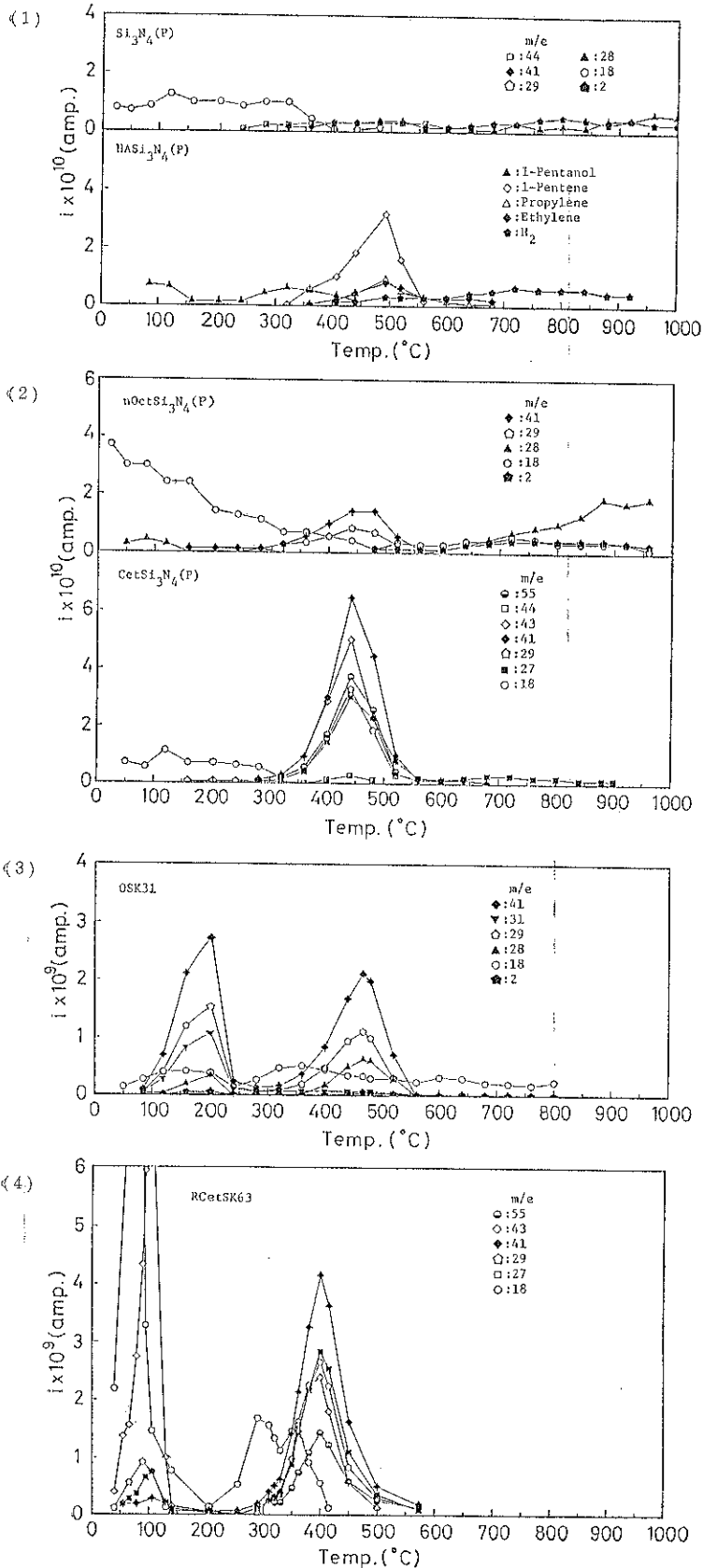


Fig. 5 The pyrolysis curves of the original and surface-treated silicon nitrides and the surface-treated silica gel.

OSK 31 designates the silica gel treated with octanol; RCetSK 13 designates the silica gel treated with cetanol.

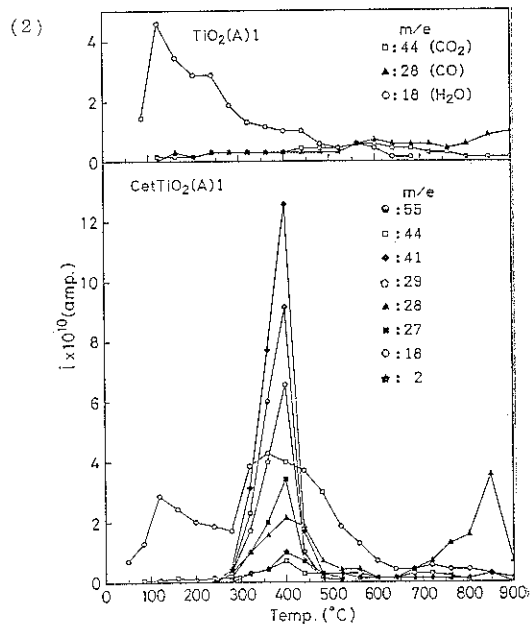
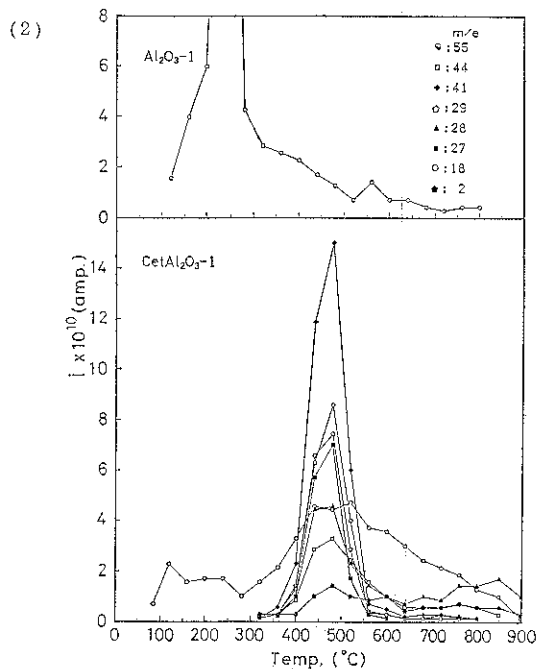
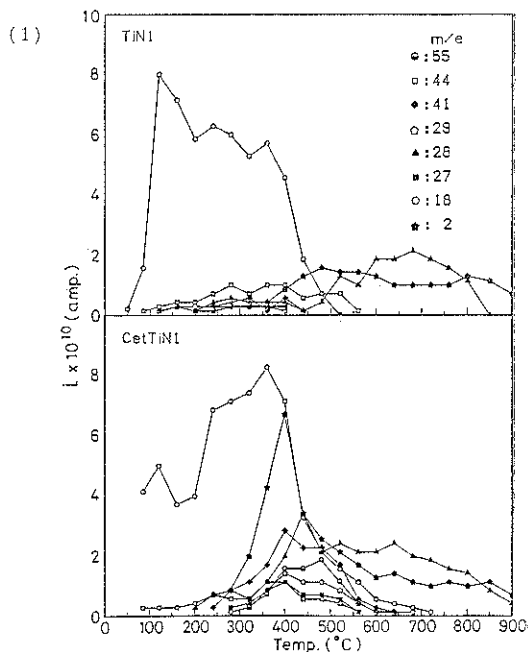
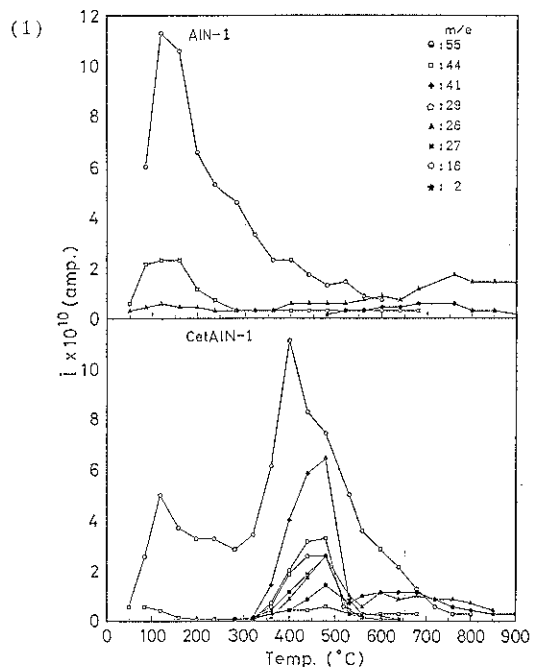


Fig. 6 The pyrolysis curves of the original and surface-treated aluminium nitrides and alumina.

Fig. 7 The pyrolysis curves of the original and surface-treated titanium nitrides and titania.

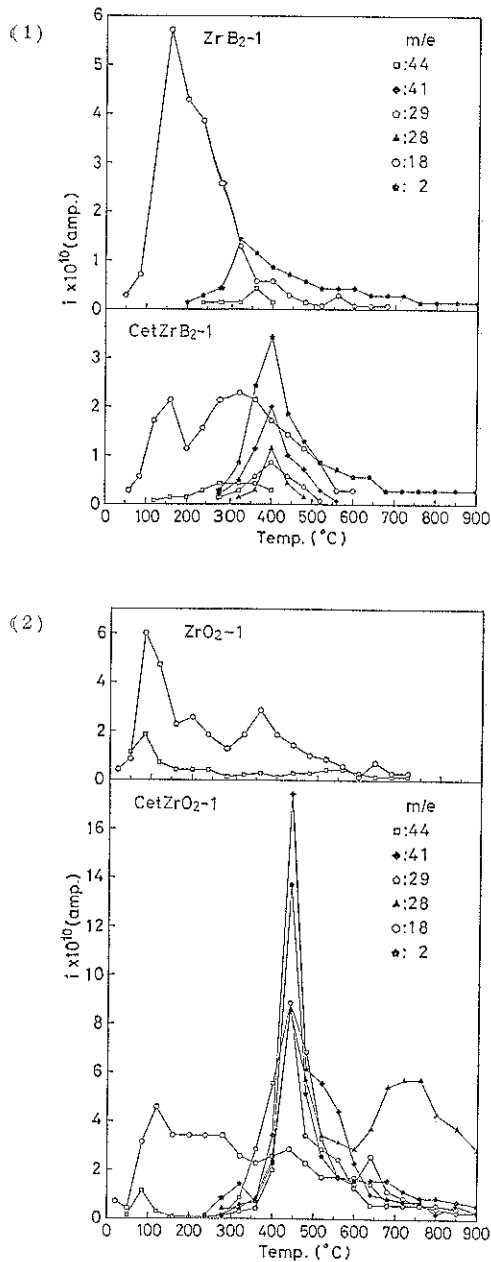


Fig. 8 The pyrolysis curves of the original and surface-treated zirconium bromides and zirconia.

F. E. M. (電界電子放射顕微鏡)の実験を行った経験¹⁴⁻¹⁹⁾から考えられる。

セラミックス粉体はその製品化に際して通常結合剤との混練、成型、焼結の過程を経るが、有機性結合剤を使

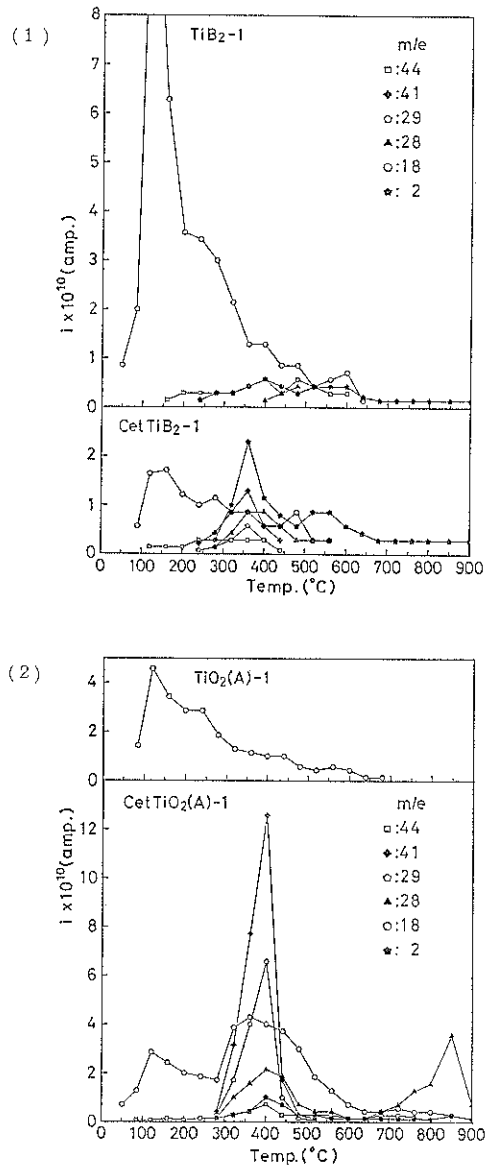


Fig. 9 The pyrolysis curves of the original and surface-treated titanium bromides and titania.

用する場合、粉体を表面処理することでその表面を疎水・親油性に改質し、結合剤の添加量を少量にするなどの応用的な面での各過程における利点が認められる。非酸化物セラミックス粉体が相当する酸化物粉体のと同じ

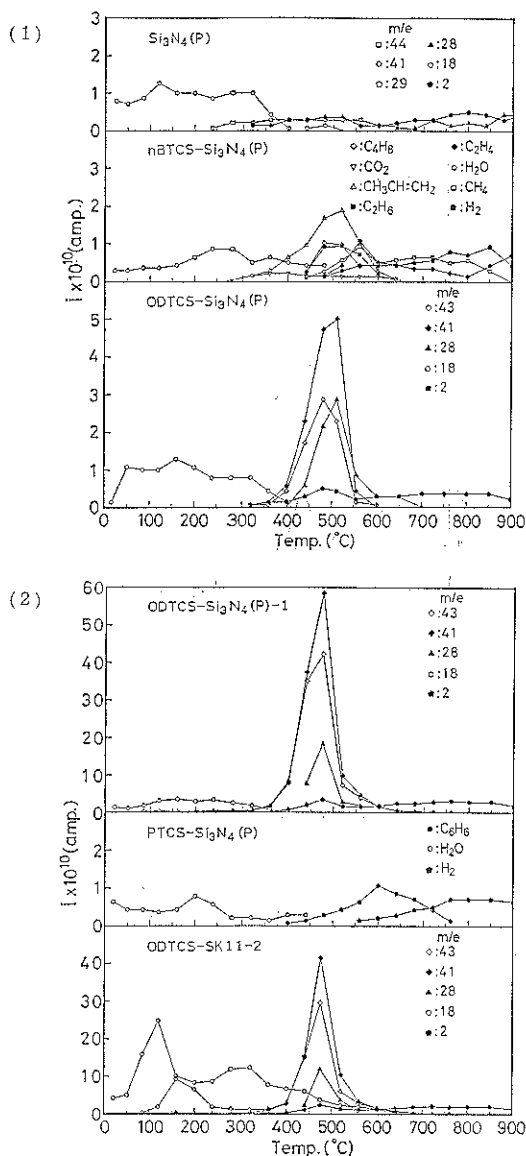


Fig. 10 The pyrolysis curves of the original and surface-treated silicon nitrides and the surface-treated silica gel with organo-silyl chlorides ODTCS-SK 11 designates the silica gel treated with octadecyl trichlorosilane.

手法でこのような表面処理の可能なことはこれら応用的見地からも興味深い。

文 献

- 宇津木弘, 遠藤 敦, 鈴木 昇, 小野和也: 粉体および粉末冶金, **31**, 260 (1984).
- 宇津木弘, 遠藤 敦, 鈴木 昇, 小野和也: 粉体および粉末冶金, **32**, 43 (1985).
- 宇津木弘, 遠藤 敦, 鈴木 昇, 小野和也: 色材, **58**, 317 (1985).
- 宇津木弘, 遠藤 敦, 鈴木 昇, 小野和也: 日化, **1985**, 1265.
- 鈴木 昇, 小野和也, 遠藤 敦, 宇津木弘: 色材, **58**, 455 (1985).
- 鈴木 昇, 遠藤 敦, 宇津木弘: 粉体および粉末冶金, **33**, (5) (1986) 掲載予定.
- 宇津木弘, 渡辺昭輝, 伊藤見逸, 西村成興: 日化, **91**, 431 (1970).
- 宇津木弘, 西村成興, 加野哲郎: 日化, **1972**, 1557.; 材料, **21**, 528 (1972).
- 宇津木弘, 遠藤 敦, 岡本昭夫, 大貝正人, 深見功: 日化, 537 (1980).
- 宇津木弘, 遠藤 敦, 岡本昭夫: 色材, **53**, 2 (1980).
- 宇津木弘, 遠藤 敦, 岡本昭夫, 小松忠一: 粉体および粉末冶金, **28**, 183 (1981).
- 宇津木弘, 遠藤 敦, 鈴木 昇, 小松忠一, 湯沢元宏, 中川博之: 色材, **55**, 288 (1982).
- 宇津木弘, 遠藤 敦, 鈴木 昇, 小松忠一: 色材, **57**, 61 (1984).
- 宇津木弘, 横山壽孝, 白銀重蔵, 竹下和成: 日化, **86**, 784 (1965).
- 宇津木弘, 前田満雄: 日化, **87**, 1278 (1966).
- 宇津木弘, 横山壽孝, 前田満雄, 諏訪 武: 日化, **87**, 1284 (1966).
- 宇津木弘, 諏訪 武, 横山壽孝: 日化, **87**, 1289 (1966).
- 宇津木弘, 渡辺昭輝, 鈴木幸三朗: 日化, **90**, 242 (1969).
- 宇津木弘, 長島一夫, 若生 充: 日化, **92**, 681 (1971).