窒化ほう素の表面処理とその表面性状

鈴木 昇*, 馬場 憲之*, 直井 宏夫*
小坂橋 寿光**, 遠藤 敦*, 宇津木 弘*

The Surface-treatment of Boron Nitride and its Surface Properties

by

Noboru SUZUKI[†], Noriyuki BABA[†], Hiroo NAOI[†]
Toshimitsu KOITABASHI^{††}, Atsushi ENDO[†] and Hiroshi UTSUGI[†]

The surface-treatment of boron nitride with cetanol(Cet), octadecyltriethoxysilane(ODTEOS), aminopropyltriethoxysilane(APTEOS) and isopropyl-triisostearoyl-titanate(IPTIST) was investigated by studying its dispersive and pyrolytic properties, and by using Fourier transform infrared spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy, the X-ray diffraction method and the number of surface groups. From these results, the followings were recognized : (1) The surfaces of boron nitride could effectively be surface-treated by the reflux method with those reagents ; and (2) The surface groups were perceived to be the ones which chemically bonded with the surface of boron nitride.

Key Words : Surface Treatment, Modification, Boron Nitride, Alcohol, Silane, Titanate

1. 緒 言

非酸化物系セラミックスは耐熱性, 耐蝕性, 硬度など多くの優れた特性を有しており, 幅広い分野で利用されている。このような高機能材料をエレクトロニクスや複合材料などの分野でファインケミカル材料として, 特に粉体として使用する際には, その表面性状が製品の特性に影響をおよぼすことが考えられ, 精密な表面制御を行うことが重要となる。著者らは多くの非酸化物系材料の表面制御を目的としてアルコールやシランカップリング剤などによる化学的表面処理を試み

ている¹⁻⁶⁾が, 窒化けい素^{1,2)}, 窒化アルミニウム³⁾および窒化チタン⁴⁾もその酸化物と同様に表面処理の可能であることをすでに報告した。

窒化ほう素も優れた特性を多く有する材料であり, その表面は疎水的であるが, 水に分散することから完全な疎水性ではない。したがって各種有機物への濡れ性および分散性の改善を目的とした表面改質に関心が持たれている。

本研究では六方晶系窒化ほう素に着目し, 各種処理剤による化学的表面処理の可能性および処理試料の表面性状について検討した。

2. 実験方法

使用した試料粉体は市販の六方晶系窒化ほう素4種(BN(SI), BN(S2), BN(H1), およびBN(H4))であり, BN(SI)を除いてそのまま使用した。BN(SI)は有機系物質が表面に存在することからヘキサンおよびアセトンで洗浄して使用した。表面処理に用いた処理剤はセタノール(Cet, 関東化学), オクタデシルトリエトキシラン(ODTEOS, 東京化成), アミノプロピルトリエ

平成3年10月23日受付

この報文を“セラミックス粉体の表面処理とその応用に関する研究(第13報)”とする。

* 宇都宮大学工学部応用化学科 (〒321 宇都宮市石井町 2753)
TEL 0286-61-3401 内線 541

** 川崎製鉄(株) (〒100 千代田区内幸町 2-2-3)
TEL 03-3597-4622

† Dept. of Applied Chemistry, Faculty of Eng.,
Utsunomiya Univ., 2753 Ishii-Cho, Utsunomiya 321

†† Kawasaki Steel Co., 2-2-3 Uchisaiwai-Cho,
Chiyoda-ku, 100

トシシラン (APTEOS, 東京化成), イソプロピルトリ
イソステアロイルチタネート (IPTIST, 味の素) であ
る。表面処理は反応温度, 反応時間を変化させ還流法
で行った。またセタノールによる処理ではオートクレ
ープ法も用いた。処理後の試料はヘキサンおよびアセ
トンで数回洗浄したのち室温で乾燥させた。

処理粉体の表面性状は表面親水・疎水性評価のため
の分散嗜好性¹⁾、元素分析による炭素含量 (C%), N₂吸着
等温線をBET式に適用して求めた比表面積 (Σ), 表面
付着基数 (N_R), フーリエ変換赤外線吸収スペクトル
(FT-IR), 質量分析計を用いた熱分解, X線回折
(XRD), X線光電子スペクトル (XPS) により検討した。
熱分解は内径7mmの石英細管に試料1.0gを充てんし10
ml/minのヘリウム流通下, 3℃/minの昇温速度で室温
より900℃まで加熱し, 発生する蒸気成分を四重極型
質量分析計で測定することにより行った。これより得
られたスペクトルの特定質量数のイオン電流値を分解

Fig. 1 FT-IR spectra

温度に対してプロットして熱分解曲線を作成した。

3. 結 果

各試料の処理条件, 炭素含量, 表面積, 付着基数,

Table 1 Conditions of surface treatment and the surface properties of original and treated BN

Sample	Weight (g)	Reagent	Solvent (ml)	Temp. (℃)	Time (h)	C (%)	Σ_{ads} (m ² /g)	N_R $\times 10^{-19} \times 10^{-14}$ (g ⁻¹) (cm ⁻²)	Dispersive property ¹⁾					
									Hex/Wat		Acetone		aqueous	
									10:0	9:1	8:2	7:3	6:4	
BN(S1)							6.3		Δ/Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ
RCetBN(S1)-1	5	Cetanol, 10g	Tetradecane	40ml	248	1	0.39	5.7	1.2	2.1	Δ/Δ	Δ	Δ	Δ
IPTIST-BN(S1)-1	5	IPTIST, 1.0ml	Octane	40ml	125	1	0.33	6.4	0.31	0.48	Δ/Δ	Δ	Δ	Δ
IPTIST-BN(S1)-2	5	IPTIST, 1.0ml	Heptane	40ml	98	1	0.32	6.2	0.30	0.48	Δ/Δ	Δ	Δ	Δ
IPTIST-BN(S1)-3	5	IPTIST, 1.0ml	Tetradecane	40ml	248	1	0.31	5.8	0.29	0.50	Δ/Δ	Δ	Δ	Δ
IPTIST-BN(S1)-4	5	IPTIST, 1.0ml	Octane	40ml	125	4	0.21	6.1	0.19	0.32	Δ/Δ	Δ	Δ	Δ
ODTEOS-BN(S1)-1	5	ODTEOS, 10ml	Tetradecane	40ml	248	1	0.34	5.7	0.94	1.7	Δ/Δ	Δ	Δ	Δ
ODTEOS-BN(S1)-2	5	ODTEOS, 10ml	<i>o</i> -Xylene	40ml	143	1	0.38	5.7	1.1	1.9	Δ/Δ	Δ	Δ	Δ
CetBN(S1)	10	Cetanol, 10g	Hexane	65ml	235 ²⁾	0.5	0.30	5.0	0.94	1.9	Δ/Δ	Δ	Δ	Δ
BN(H1)							2.6		Δ/Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ
RCetBN(H1)-1	5	Cetanol, 10g	Tetradecane	40ml	248	1	0.10	2.5	0.31	1.2	Δ/Δ	Δ	Δ	Δ
IPTIST-BN(H1)-1	5	IPTIST, 1.0ml	Octane	40ml	125	1	0.14	2.5	0.13	0.53	Δ/Δ	Δ	Δ	Δ
IPTIST-BN(H1)-2	5	IPTIST, 1.0ml	Heptane	40ml	98	1	0.08	2.9	0.07	0.26	Δ/Δ	Δ	Δ	Δ
IPTIST-BN(H1)-3	5	IPTIST, 1.0ml	Tetradecane	40ml	248	1	0.15	2.6	0.14	0.53	Δ/Δ	Δ	Δ	Δ
IPTIST-BN(H1)-4	5	IPTIST, 1.0ml	Octane	40ml	125	4	0.09	2.6	0.08	0.32	Δ/Δ	Δ	Δ	Δ
ODTEOS-BN(H1)-1	5	ODTEOS, 10ml	Tetradecane	40ml	248	1	0.23	3.2	0.64	2.0	Δ/Δ	Δ	Δ	Δ
ODTEOS-BN(H1)-2	5	ODTEOS, 10ml	<i>o</i> -Xylene	40ml	143	1	0.11	2.9	1.31	1.1	Δ/Δ	Δ	Δ	Δ
CetBN(H1)	10	Cetanol, 10g	Hexane	65ml	235 ²⁾	0.5	0.15	2.7	0.47	1.8	Δ/Δ	Δ	Δ	Δ
BN(S2)							7.5		Δ/Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ
ODTEOS-BN(S2)	5	ODTEOS, 10ml	<i>o</i> -Xylene	40ml	143	1	0.43	4.9	1.2	2.4	Δ/Δ	Δ	Δ	Δ
APTEOS-BN(S2)	5	APTEOS, 10ml	<i>o</i> -Xylene	40ml	143	1	0.76	4.1	13	31	Δ/Δ	Δ	Δ	Δ
BN(H4)							3.1		Δ/Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ
ODTEOS-BN(H4)	5	ODTEOS, 10ml	<i>o</i> -Xylene	40ml	143	1	0.11	2.6	0.31	1.2	Δ/Δ	Δ	Δ	Δ
APTEOS-BN(H4)	5	APTEOS, 10ml	<i>o</i> -Xylene	40ml	143	1	0.48	2.6	8.0	30	Δ/Δ	Δ	Δ	Δ

1) O : Good, Δ : Preferably good, $\times$: Bad

2) Pressure : 28kg f/cm²

Table 2 Peak areas and those ratio of XPS spectra

Sample	Peak area					Ratio			
	C _{1s}	O _{1s}	B _{1s}	N _{1s}	Si _{2p}	C/B	O/B	N/B	Si/B
BN(S2)	3132	3416	10579	37868	0	0.30	0.32	3.58	0.00
ODTEOS-BN(S2)	7602	4559	7330	25262	189	1.04	0.62	3.45	0.03
APTEOS-BN(S2)	12518	11085	2780	12523	1740	4.50	3.99	4.50	0.63
BN(H4)	2319	2640	7992	27822	0	0.29	0.33	3.48	0.00
ODTEOS-BN(H4)	8092	4027	7418	25381	217	1.09	0.54	3.42	0.03
APTEOS-BN(H4)	6931	6920	6634	23247	704	1.04	1.04	3.50	0.11

Fig. 2 Pyrolysis curves of original and surface-treated BN

およびヘキサン/水の二相に分離する混合分散媒と水および種々な濃度のアセトン水溶液に対する分散嗜好性をTable.1に示した。未処理BN(S2)とそのODTEOS, APTEOS処理試料のFT-IRスペクトルをFig. 1に、熱分解曲線をFig. 2に示した。Fig. 3はSi_{2p}とB_{1s}の狭領域XPSスペクトルであり、Table. 2はC_{1s}, O_{1s}, B_{1s}, N_{1s}, Si_{2p}狭領域スペクトルのピーク面積とその比である。

4. 結果の検討

窒化ほう素は水にある程度分散し、またヘキサン/水の混合分散媒に投入してよく振ったのち静置するとヘキサン相に分散することから、若干疎水的であると

Fig. 3 The silicon 2p and boron 1s spectra of original and surface-treated BN

いえる。したがって表面水酸基が存在するとしてもその量は少ないと考えられ、処理反応は他の官能基と反応することもあり得るが、ここでは以下のようにアルコールとは脱水反応により、アルコキシシランおよびアルコキシチタネートとは脱アルコール反応により表面水酸基と置換することで処理が進行すると考えた。

なお、表面処理試料のX線回折パターンの結果は未処理試料と同じであり、本研究における処理条件では表面だけを処理し粉体の内部構造までには影響をおよぼしていないことが認められた。

4.1 分散嗜好性

Cet, ODTEOSおよびIPTISTを用いた表面処理試料の分散嗜好性は、Table.1に示されるように水には全く分散せず、アセトン水溶液では容積比8:2の水溶液で分散しないことから疎水性に変化したと認められる。BN(S1)およびBN(H1)については反応温度と反応時間を変えて処理したが、ODTEOS処理では処理温度を上げることによってわずかに疎水化が進行したが、IPTIST処理では処理条件を変えてもほとんど変化しなかった。またセタノール処理における還流法とオートクレーブ法の処理方法による表面性状の違いは認められなかった。

疎水化とは逆に表面を親水性に改質するためAPTEOSを使用した。その結果は未処理とほとんど同じであった。これはAPTEOSに親水性のアミノ基が存在するものの、疎水性のメチレン基も存在するためであると考えられる。

4.2 付着基数

Table.1に示されるように、BN(S1)をセタノール処理した試料(RCetBN(S1)-1)の付着基数は還流処理で $2.1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 、オートクレーブ処理で $1.9 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ であり、シラン処理のODTEOS-BN(S1)-2では $1.9 \times$

10^{14}cm^{-2} 、ODTEOS-BN(S2)では $2.4 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ となった。これらの値は他の試料でもほぼ同じであり、またシリカゲルなどの酸化物の処理試料における付着基数^{1-8,10)}とも同程度であることから表面は充分処理されていると考えられる。

一方IPTIST処理試料(IPTIST-BN(S1)およびIPTIST-BN(H1))の付着基数はほぼ $0.5 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ であり、CetおよびODTEOS処理試料より小さい。これはIPTIST処理での付着基の占有面積が他の処理剤に比べて大きいためである¹¹⁾。

また、APTEOS処理では異常に大きな炭素含量を示し、その付着基数も他の試料と比較して10倍以上となったが、これは付着基の末端に存在するアミノ基に空気中の二酸化炭素と水が吸着したためと考えられる。

4.3 FT-IR

Fig.1に示されるように、ODTEOS処理試料には未処理試料に存在しない2960、2930、および 2850cm^{-1} のメチレン基CH伸縮振動に起因する特性吸収が認められ、処理試料の表面にアルキル基を持つ付着基が存在することを示している。またAPTEOS処理試料にはODTEOS処理試料ほどではないが 2930cm^{-1} にわずかな吸収と、1140、 1030cm^{-1} 付近にC-N伸縮振動に起因する吸収が認められるので、ODTEOS処理同様表面に付着基が存在することを示している。

4.4 熱分解

Fig.2に示されるように、未処理窒化ほう素BN(S2)では表面付着水または表面水酸基の縮合脱水と考えられる質量数18の水が発生している。一方ODTEOS処理試料では $360 \sim 600^\circ\text{C}$ の範囲で質量数15、41、43などの炭化水素系に由来するイオンが認められ、この温度領域で付着基が熱分解して有機物を発生しているものと考えられる。またAPTEOS処理試料では質量数17のアンモニアが発生し、表面にアミノ基を含む付着基が存在することを示している。また熱分解開始後から 130°C までに質量数28、44のイオンが顕著に現れ、かつ水の発生も未処理に比べ極端に多い。これは付着基数の検討の際に既述したように、付着基の末端にあるアミノ基に二酸化炭素と水が吸着していることによると考えられる。以上のように、表面付着基が熱分解するピーク温度は $360 \sim 600^\circ\text{C}$ の範囲にあり、またODTEOS処理、APTEOS処理試料の分解生成物は処理剤中に含まれる有機基に由来するものであることが確認されたので、付着基は表面と化学的に結合していると認められた。

4.5 XPS

Fig.3(a)に示されるように、 Si_{2p} のXPS狭領域スペ

クトルにおいてシラン処理試料で Si_{2p} ピークが出現したことからSiを含む付着基が粉体表面に存在することが確認された。またFig. 3 (b)より、未処理および表面処理した試料の B_{1s} 結合エネルギーはほぼ190.7eVであり、これは化学蒸着によって作成した窒化ほう素の結合エネルギー¹²⁾とよく一致する。したがって他の窒化物表面¹⁻⁴⁾とは異なり、表面には B_2O_3 としての酸化物層は存在せず、また酸素を含む官能基である水酸基が存在するとしてもその量は少ないと考えられる。

C, O, Nなどの他元素についても狭領域スペクトルを測定し、Table 2にピーク面積と B_{1s} ピーク面積に対する比を示したが、 C_{1s} のピーク面積は処理によって増加し、 B_{1s} および N_{1s} のピーク面積は未処理試料より減少した。これは処理により表面が付着基に覆われたためであると考えられる。APTEOS-BN(S2)では C_{1s} および O_{1s} の B_{1s} に対する強度比が他の処理剤での処理試料と比較して異常に大きいという結果が得られたが、

この結果もアミノ基への二酸化炭素と水の吸着を支持する。なお、未処理試料にも O_{1s} ピークが現れることから酸素が表面に存在しているが、この酸素が水酸基によるものか否かは確認できなかった。

5. 結 論

窒化ほう素を種々の処理剤で化学的に表面処理し、その表面性状の検討から、窒化ほう素は還流法によりセタノール、ODTEOS, APTEOS およびIPTISTでの処理が可能であり、またオートクレーブ法によるセタノール処理も可能であることがわかった。これらは表面に存在する水酸基との脱水あるいは脱アルコールによって反応が進行する処理剤であり、窒化ほう素表面に水酸基が存在すると考えられるが、BN結合の開裂を伴う反応も考えられ、より詳細な検討を必要とするが、熱分解の結果より付着基は表面と化学的に結合していることが確認された。

Nomenclature

C	: carbon content	(%)	N_R	: number of surface group	($\text{g}^{-1}, \text{cm}^{-2}$)
E_b	: binding energy	(eV)	Σ_{ads}	: surface area	(m^2/g)
i	: ionic current of mass spectrum	(A)			

References

- 1) Utsugi, H., A. Endo, N. Suzuki and K. Ono : *J. Japan Soc. Powder and Powder Metall.*, **31**, 260 (1984)
- 2) Utsugi, H., A. Endo, N. Suzuki and K. Ono : *ibid.*, **32**, 43(1985)
- 3) Utsugi, H. A. Endo, N. Suzuki and K. Ono : *Nippon Kagaku Kaishi*, **1985**, 1265
- 4) Suzuki, N., K. Ono, A. Endo and H. Utsugi : *J. Japan Soc., Colour Mater.*, **58**, 455(1985)
- 5) Suzuki, N., A. Endo and H. Utsugi : *J. Japan Soc. Powder and Powder Metall.* **33**, 240(1986)
- 6) Suzuki, N., A. Endo and H. Utsugi : *J. Japan, Soc. Colour Mater.*, **59**, 741(1986)
- 7) Suzuki, N., A. Endo and H. Utsugi : *ibid.*, **60**, 274(1987)
- 8) Suzuki, N., A. Komori, A. Endo and H. Utsugi : *J. Soc. Mater. Sci., Japan*, **36**, 1176(1987)
- 9) Utsugi, H., A. Endo, N. Suzuki, N. Hanaoka and M. Umemura : *J. Japan Soc. Powder and Powder Metall.*, **28**, 245(1981)
- 10) Utsugi, H. : *Hyomen*, **11**, 591. 654(1973)
- 11) Suzuki, N., N. Baba, A. Endo and H. Utsugi : *J. Japan Soc. Colour Mater.*, submitted
- 12) Goto, T. and T. Hirai : *J. Mater. Sci. Lett.*, **7**, 548 (1988)