ポリマーの分子量がアルミナ懸濁液のレオロジカルな性質と グリーンシート特性に及ぼす影響

Effect of Molecular Weights of Polymers on Rheological Behavior of Alumina Suspension and Properties of Alumina Green Sheets

永田 公一*, 高瀬 裕行

Kouichi Nagata, Hiroyuki Takase

Received 20 December 2006 ; Accepted 13 March 2007

Effect of molecular weight of acrylic polymers on alumina suspension and alumina green sheet was investigated. The polymers used in the present work were butyl methacrylate - methacrylic acid copolymers. Weight-average molecular weight (Mw) of polymers were 2.4, 5.5, 11.0 and 19.1 ($\times 10^4$) respectively. The average diameter of 2 types of alumina particles were 0.6, 2.0 μm . The suspensions of alumina particles were well dispersed by using the polymers. In the case of 0.6 μm alumina, the suspension prepared by Mw: 2.4×10^4 polymer was most dispersed, however, cracking happened during the drying process. It was found that the cracking caused by less stress relaxation by oscillatory measurement of suspension. Judging from rheological behavior of suspensions, cracking during drying and properties of green sheets, polymers of more than 10×10^4 Mw were suitable for forming alumina green sheets.

Keywords : Alumina, Acrylic polymer, Functional group, Adsorption behavior, Rheological behavior, Green sheet

1. 緒 言

セラミックスは、携帯電話、パソコン等の通信情報分野、テレビ等の家電製品、人工骨、歯等の生体関連や自動車関連の部品として広く使われている。その中で、グリーンシートを用いた製品群はセラミックパッケージやモジュール回路基板、積層セラミックチップコンデンサー、圧電応用部品等多岐にわたっている。セラミックス材料としては、アルミナ、ジルコニア、チタン酸バリウム、ジルコン酸チタン酸鉛 (PZT)、窒化珪素、炭化珪素、LTCC (低温焼成用材料) 等種類が多い。これらの材料は、オールドセラミックスの粘土と違って、可塑性が無い。そのために、ポリマー (高分子) を結合剤として使っている。セラミックグ

リーンシートによく用いられるポリマーは、アクリル樹脂とブチラル樹脂である。アクリル樹脂は、その分子量によって分散剤^{1, 2)}、結合剤^{3, 4)}、凝集剤⁵⁾と使用目的が大きく変化する。以上の例は水系が主である。一方、非水系において、ポリビニルブチラル (PVB) はセラミックグリーンシート用結合剤として使われた例^{6, 7)}は多いが、非水系のアクリル樹脂を使った例⁸⁾は少ない。なお、セラミック粒子が、ミクロンからサブミクロン、さらにはナノサイズへと小さくなると、一般的に懸濁液は塑性流体になり、乾燥時にクラックが入りやすい傾向がある。本研究では、非水系アクリル樹脂の分子量に着目し、ポリマーの分子量が、ミクロン、サブミクロンサイズである2種類のアルミナ懸濁液のレオロジカルな性質、グリーンシート特性に及ぼす影響を調べたので報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

用いた粉体は、平均粒子径 0.6 μm 、BET 法 (N_2) 比表面積 6.0 m^2/g のアルミナ AL-160SG (以後 A と記

京セラ株式会社 玉造事業所

(〒540-0003 大阪市中央区森ノ宮中央1丁目7-6)

TEL 06-6764-3970

Production Technology Center, Kyocera Corporation

(1-7-6 Morinomiya-chuo, chuo-ku, Osaka, 540-0003, Japan)

* 現 京セラ株式会社 部品研究開発本部

(〒612-8501 京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地)

TEL 075-604-3779

Table 1 Characteristics of polymers used in this experiment

Polymers	Polymer contents in solution (mass %)	* Viscosity (Pa · s)	$M_n (\times 10^4)$	$M_w (\times 10^4)$	M_w/M_n
a	49.7	0.18	1.1	2.4	2.16
b	51.0	0.51	2.9	5.5	1.88
c	49.7	2.10	5.5	11.0	1.99
d	45.9	3.50	9.9	19.1	1.92

* Viscosity : at 45.0mass % content

す)と、平均粒子径 $1.7\mu\text{m}$ 、比表面積 $2.0\text{m}^2/\text{g}$ のアルミナ AL-45-1 (以後Bと記す)である (いずれも昭和電工製)。結合剤 (ポリマー) は、メタクリル酸ブチル (BMA) とメタクリル酸 (MAA) の共重合体 (コポリマー) である。官能基の量は $0.25\text{mol}\%$ (酸価換算で $1\text{mgKOH}/\text{g}$ に相当する) とした。分子量を変化させた四つのポリマーは、いずれもトルエン中、AIBN 開始剤、モノマー濃度 $50\text{vol}\%$ 、窒素気流中、 80°C 、6時間ラジカル重合して合成した。Table 1に、作製したポリマーの固形分濃度、粘度、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) による分子量を示す。この反応はラジカル重合である。 M_w/M_n が約2であることから、今回のポリマーの分子量分布に大きな差はない。分子量 (M_w) 2.4, 5.5, 11.0, 19.1万のポリマーを、ポリマー a, b, c, d と呼び、アルミナ A, B を用いてこれらのポリマーと混合して作製した懸濁液、グリーンシートをそれぞれ、懸濁液 Aa, Ab, Ac, Ad ; Ba, Bb, Bc, Bd, グリーンシート Aa, Ab, Ac, Ad ; Ba, Bb, Bc, Bd と以後呼ぶ。

2.2 懸濁液とグリーンシートの作製

プレミキシングに用いたポリマー溶液の添加量は、アルミナの質量100に対して樹脂固形分で質量1である。トルエンの添加量は、アルミナの質量100に対して質量30である。プレミキシングを20hした後、アルミナの質量100に対して、ポリマーは固形分で質量10、可塑剤フタル酸ジオクチル (フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、以後 DOP と呼ぶ) は質量3添加し、さらに40h混合した。なお、有機溶剤は工業用のトルエンを、DOP は特級試薬を用いた。調製した懸濁液を用いてドクターブレード法で塗布し、厚さ $120\mu\text{m}$ のグリーンシートを作製した。アルミナを添加しない以外は上記と同じ調合組成のポリマー溶液を、同様にドクターブレード法で塗布し、ポリマーフィルムを作製した。グリーンシート、ポリマーフィルムはいずれも塗布後10h自然乾燥し、さらに 80°C 、30分熱風乾燥機で乾燥した。

2.3 懸濁液のレオロジー

Physica 社の Rheometer MCR301 (コーンプレート法) を用いて 25°C で測定した。 $\phi 25\text{mm}$ 、 1° コーンを使用した。フローカーブは1から 210s^{-1} のずり速度の範囲で測定した。懸濁液の作製に用いたものと同組成のポリマー溶液、DOP からなる溶液を作製した。懸濁液の粘度をこの溶液の粘度で除した値を相対粘度とした。また、懸濁液の応力緩和は、ひずみを10%与えた後、ひずみを保持した状態で50秒間応力の変化を測定した。

2.4 ポリマーのアルミナに対する吸着量

懸濁液にトルエンを混合して濃度 $20\text{mass}\%$ に調整した。1h シューカーで振動後、遠沈管に5g入れ 10000rpm 、1h で遠心分離した。沈殿物を 80°C 、30min 乾燥後、TG-DTA (RIGAKU (株) 差動型示差熱天秤 Thermo Plus TG8120) を用いて N_2 ガス $0.2\text{l}/\text{min}$ 気流中、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で 25°C から 500°C まで加温して減量分を測定した。

2.5 グリーンシートの充填性

グリーンシートを $\phi 9\text{mm}$ サイズに金型で打ち抜き、質量と厚みを測定した後、充填度 (グリーンシート中のアルミナ質量分率) を計算した。

2.6 グリーンシートの表面状態観察 (クラック)

および表面粗さ

透明な PET フィルムをグリーンシートに密着させ、上から表面状態 (クラック) をスケッチした。表面粗さ測定には、超深度形状測定顕微鏡 ((株) キーエンス, VK8510) を使用した。

2.7 グリーンシート、ポリマーフィルムの引っ張り特性

グリーンシートを 10mm 幅、 60mm の長さに切り抜きサンプルとした。測定には圧縮引張試験機 ((株) エー・アンド・デイ, STA-1150) を用いた。グリーンシートの引っ張り特性評価は、チャック間距離 30mm 、引っ張り速度 $10\text{mm}/\text{min}$ 、温度 25°C 、湿度 60% で行った。ポリマーフィルムの引っ張り特性評

Fig. 1 M_n and viscosity of polymer solution

値を同条件で行うと値が小さく、ロードセルの規格値外となったため、40mm 幅、60mm の長さに切り抜き、サンプルとした。また、チャック間距離 30mm、引っ張り速度 500mm/min とした。なお、測定は 500% の伸びになるまで行った。フィルムはいずれも切断しなかったため、最大応力を強度とした。

3. 結果及び考察

3.1 ポリマーの溶液粘度、フィルム強度

Fig. 1 にポリマー a, b, c, d の数平均分子量 (M_n) と 45mass % での溶液粘度を示す。モノマー組成および重合方法が同じであるアクリル樹脂の数平均分子量と溶液粘度との間には直線関係が成立して、次の式で表すことができているとしている⁹⁾。

$$\log \eta = K_1 \cdot M_n + K_2 \quad (1)$$

Fig. 1 より、 K_1 、 K_2 はそれぞれ 0.13×10^{-4} 、 -0.65 と求められ、本研究のポリマーもこの関係にあることが分かった。Fig. 2 に、ポリマーの質量平均分子量 (M_w) とポリマーフィルムの引っ張り強度との関係を示す。ポリマーフィルム b, c, d は、分子量が高いほど、強度が高くほぼ直線関係があった。一方、ポリマーフィルム a の強度は 0.034MPa と小さく、直線から大きく外れた。

3.2 懸濁液のレオロジー特性

Fig. 3 に、アルミナ A の懸濁液の相対粘度とずり速度との関係を示す。懸濁液 Aa, Ab, Ac, Ad の TI 値

Fig. 2 M_w of polymer and stress of polymer film

Fig. 3 Relative viscosity of suspension A

(5 と 50 s^{-1} での粘度の比) はそれぞれ 1.2, 1.3, 1.4, 1.3 であり、1 に近いことからいずれも良分散であった。なお、TI 値とはチクソトロピーインデックス (Thixotropy Index) の略であり、懸濁液の粘度のせん断速度依存性を示す。これらの懸濁液の中でも分子量の小さい Aa の相対粘度が一番低く、アルミナ A に対して最も分散効果があった。Fig. 4 に、懸濁液 B の相対粘度とずり速度との関係を示す。Ba, Bb, Bc, Bd の TI 値はいずれも 1 であり、良分散であった。その中でも、分子量の小さなポリマー a を用いた懸濁液 Ba の相対粘度が一番低く、アルミナ B に対しても最も分散効果があった。同じポリマーで比較すると、アルミナ B の方がアルミナ A よりも懸濁液の相対粘度、TI 値ともに低い。この結果は、筆者らの二つの報告、ポリマーの官能基を変化させたアクリルコポリマーとアルミナ懸濁液 (非水系) との関係¹⁰⁾ や、アクリルポリマーとアルミナ懸濁液 (水系) との関係¹¹⁾ と同じ傾向であった。Fig. 5 に、ポリマーの分子量 (M_w) とアルミナに対するポリマーの吸着量との関係を示す。アルミナ A, B とともに、ポリマーの分子量が大きいほど、吸着量は多かった。この結果から、アルミナに吸着していないフリーポリマーの量は分子量の順に、アルミナ A の場合 15.6, 14.5, 12.4, 11.8 mg/m²、アルミナ B の場合 51.0, 49.9, 48.9, 47.9 mg/m² となる。次に、アルミナに対するポリ

Fig. 4 Relative viscosity of suspension B

Table 2 Number of adsorbed polymer chain, Number of COOH per 100nm² and Number of adsorbed monomer unit per 0.7nm²

Polymers	A			B		
	*Number of adsorbed polymer chain	*Number of -COOH	**Number of adsorbed monomer unit	*Number of adsorbed polymer chain	*Number of -COOH	**Number of adsorbed monomer unit
a	6.5	2.7	10.2	8.9	3.8	14.1
b	3.9	3.8	14.3	4.2	4.1	15.2
c	2.6	5.1	19.1	2.9	5.7	21.2
d	1.7	5.8	21.7	2.0	6.8	25.3

* per 100nm²

** per 0.7nm²

Fig. 5 Amount of adsorbed polymer and M_w of polymer

マーの吸着挙動を考察するために、100 nm² 当りの吸着ポリマー分子の数と -COOH の数、また、単位面積あたりに吸着しているモノマーのユニット数を計算した。ただし、計算するにあたり、コポリマーのモノマー単位の平均分子量を 142 とした（官能基の導入モル数が小さいので BMA の分子量 142 に近似できる）。分子モデル (Chem office Com. の Chem 3D, MM2) より、BMA の 1 分子の占有面積は 0.70 nm² と見積もられる。なお、占有面積は、MM2 最適化後の最大投影面積で見積もった。また、ポリマー a, b, c, d の 1 本のポリマー分子に含まれる -COOH 基の数は、それぞれ 0.4, 1.0, 1.9, 3.4 個と計算される。**Table 2** に、結果を示す。ポリマーの分子量が大きいほど、100 nm² 当りに吸着したポリマー分子の数は少ないが、-COOH 基の数は多い。なお、ポリマー中の -COOH 基はアルミナ表面の水酸基と水素結合すると考えられている。この結果より、高分子量ポリマーの方が吸着量が多いのは、吸着ポリマー分子が長いことが原因であると考えられる。また、ポリマー分子 1 本当りの -COOH 基が多いために、アルミナへの吸着強度が大

Fig. 6 $\log M$ and $\log A_s$

きいことが原因と考えられる。0.7 nm² 当りに吸着しているモノマーユニットは、ポリマーの分子量が大きいほど増加しており、吸着層の厚みは大きく、溶媒中に広がった loop 型で吸着していると推測される。Kawaguchi ら¹²⁾ は、シリカに対するポリスチレンの吸着挙動を調べた結果、分子量が高いほど吸着量が多いという報告をしているが、今回の実験でも同じ結果であった。Perkel ら¹³⁾ は、飽和吸着量と分子量 (M_w) との関係を調べており、Eq. (2) が成り立つとしている。

$$\log A_s = \log K + \alpha \log M \quad (2)$$

α が 0.5 の時にセグメント密度が固体表面近傍で大きく、固体表面から遠ざかるに従って小さくなっていくループ型吸着、 α が 0 の時、固体表面に全吸着セグメントで吸着するとしている。**Fig. 6** に、懸濁液 A, B の吸着量とポリマーの分子量 (M_w) との関係を示す。A, B の α は 0.45, 0.27 であった。A の場合は前者に、B の場合は前者と後者の中間の吸着形態をとっていると考えられる。また、Table 2 のデータを同じポリマーで比較した場合、アルミナ B に比べて A の方が

Fig. 7 Surface properties of green sheet Aa and Ba

吸着モノマーユニット数は若干少ない。しかしながら、粒子径が約1/3倍と小さいことから、粒子径に対する吸着層の厚さの比はアルミナAの方が大きく、よりループ型の吸着形態をとっており、ポリマー分子同士の絡み合いが起りやすい。そのために、懸濁液のレオロジーは塑性流体であると考えられる。一方、アルミナBはこの比が小さく、ポリマー分子は絡み合いが少ないためニュートニアンに近いと考えられる。

3. 3 懸濁液の乾燥過程での欠陥

懸濁液をPETフィルム上に塗布し、乾燥して得られたグリーンシートの外観に大きな差が生じた。アルミナAの場合、懸濁液Aa, Abにはクラックがあり、Ac, Adにはほとんど発生しなかった。特に、Aaはクラックが多数観察された。10×10cmで比較するとAaが50から100個、Adは1から2個であった。一方、アルミナBの場合、Ba, Bbにはヘアクラックがあり、Bc, Bdにはほとんど発生しなかった。ヘアクラックとクラックの違いは、裏面にまでクラックが到達しているかないか、である。特にBaのヘアクラックは非常に細かく、個数も多い。Fig. 7に、グリーンシートAaとBaの表面状態を示す。まず、クラックの発生に大きな差のあった懸濁液AaとAdについて、その原因を考察する。乾燥過程では溶剤が蒸発することにより、応力が発生する。乾燥中に懸濁液の応力がどう変化するかを推測するために、懸濁液を減圧乾燥して溶剤を蒸発させ、固形分濃度を变化さ

Fig. 8 Stress relaxation of suspension

せた。固形分濃度を变化させた懸濁液に10%のひずみを与えた後保持して、応力の変化を調べた。Fig. 8に、応力緩和と保持時間との関係を示す。固形分濃度が高いほど、保持直後の応力 G' は大きい。同じ固形分濃度で比較すると、Aaの方が低い。Fig. 1の結果より、ポリマーの溶液粘度は低く、ポリマーの粒子径は小さいと考えられる。Fig. 5の結果より、Aaの方が、アルミナに対して吸着していないポリマー（以後フリーポリマーと呼ぶ）が多い。しかし、ポリマーの広がりが小さいために、固形分濃度が高くなるまで、アルミナ粒子同士が接触しないことがこの原因と考えられる。図中に示した数字は緩和率である。懸濁液の G' を保持後50sの G' で除した値であり、大きな値ほど応力緩和が大きいことを示す。同じ固形分濃度で比較すると、Aaの方が緩和率は小さい。固形分濃度86.2%のAdの保持直後の応力 G' は、固形分濃度91.0%のAaの応力 G' よりも高いが、緩和率は大きい。これらの結果より、応力緩和率の小さいAaの方が乾燥中にクラックが入りやすいと考えられる。椿ら¹⁴⁾は、テープ成形体乾燥時の亀裂発生に及ぼすスラリー特性の影響を調べている。フィルタープレスしたケーキの応力緩和が大きいものほどクラックが少ないと報告している。評価方法は異なるが、同様の結果となった。また、Baのヘアクラックについては、懸濁液を減圧下で脱溶剤し、 5 s^{-1} での粘度を0.11から $6.5\text{ Pa}\cdot\text{s}$ に上げるにより解消した。ポリマーaは分子の長さが短く、吸着に関与していないフリーポリマーが多い。しかし、乾燥中にフリーポリマーがアルミナ粒子間を繋ぐ役目を果たしていないため、ヘアクラックが生じたものと推測される。懸濁液を脱溶剤することで、粒子間の距離が短くなり、フリーポリマーが粒子同士を繋ぎやすくなったと考えられる。

3. 4 グリーンシートの充填性、表面粗さと引張特性

Fig. 9に、グリーンシートの充填度とポリマーの分子量(M_w)との関係を示す。同じアルミナで比較した

Fig. 9 Packing degree of green sheet and M_w of polymer

場合、分子量の一番低いポリマー a を用いたグリーンシート Aa, Ba が一番充填度は高かった。これは Figs. 3, 4 のフローカーブより、Aa, Ba の相対粘度が低く、分散が一番良かったことと対応している。また、同じ分子量のポリマーで比較すると、アルミナ B の方が充填度はどの場合も高かった。この結果は前に報告¹¹⁾した水系の場合と同様であり、粉体のパッキング性に差があると考えられる。Fig. 10 に、グリーンシートの表面粗さ R_a とポリマーの分子量 (M_w) との関係を示す。同じアルミナで比較した場合、分子量の低いポリマー a を用いたグリーンシート Aa, Ba が R_a は小さく、平滑であった。充填度が高いほど粒子は緻密に詰まっており、その結果平滑であったと考えられる。同じポリマーで比較すると、アルミナ A のグリーンシートの R_a はどの場合も小さかった。粒子が小さいこと、また、粒子の隙間の凹凸が小さいことが原因と考えられる。Fig. 11 と Fig. 12 に、グリーンシート A と B の引張強度と伸びの関係を示す。アルミナ A の場合、ポリマーの分子量が大きくなるほど強度(最大応力)、伸び(破断時および最大応力時)ともに大きくなった。一方、アルミナ B の場合、ポリマーの分子量が大きくなるほど強度は低く、伸びは大きくなった。応力-伸びのカーブと横軸に囲まれる図形の大きさ(面積)がグリーンシートの靱性を示す。グリーンシート Ba の面積を 1 とし、相対的に比較してみる。グリーンシート Aa, Ab, Ac, Ad は各々

Fig. 10 Roughness of green sheet and M_w of polymer

Fig. 11 Stress-Strain curve of green sheet A

Fig. 12 Stress-Strain curve of green sheet B

1.1, 4.5, 21, 54, またグリーンシート Ba, Bb, Bc, Bd は 1.0, 2.7, 15, 39 となった。グリーンシートは穴(キャビティ、ヴィア)、切断、溝等の加工過程で、クラックや変形がないことが望まれる。そのためには、加工時の応力を吸収するために高い靱性が要求される。このことから、ポリマーの分子量は少なくとも 10 万以上が望ましいと考えられる。

筆者らは前の報告¹¹⁾でフリーポリマーが乾燥後アルミナ粒子間に堆積し、グリーンシートにひずみを与えた時の伸びの主要因であると予想した。フリーポリマーの量と Fig. 2 のポリマーフィルムの強度の積と、グリーンシートの靱性値の比との関係を Fig. 13 に示す。アルミナ A, B とともに直線関係にあり、フ

Fig. 13 Toughness ratio and multiplication of amount of free polymer and stress of polymer

リーポリマー量とポリマー強度の積がグリーンシートの靱性と相関していることが明らかとなった。

4. 結 論

- 1) 分子量2.4万のポリマーを用いた懸濁液の相対粘度は一番低く、得られたグリーンシートの充填度が高く、表面粗さは小さかった。これより、2.4万のポリマーは2種類のアルミナに対して一番分散効果があった。
- 2) ポリマーのアルミナに対する吸着量は分子量が大きいほど増加した。分子量の大きいポリマーは吸着鎖長が長く、また、ポリマー分子1本当りの-COOH基が多いことが原因と考えられる。
- 3) 分子量2.4万のポリマーを用いた懸濁液Aは乾燥中にクラックが入った。分子量19万のポリマーの懸濁液に比べて、懸濁液の応力緩和率が小さかつ

た。溶媒が蒸発する時に生じる応力を緩和しにくいために、クラックが入ると考えられる。

- 4) 分子量2.4万のポリマーを用いた懸濁液Bは、乾燥後へアクラックが入った。粘度を上げることで、へアクラックは解消した。懸濁液中の溶剤が少なくなることで、粒子間の距離が短くなり、フリーポリマーが粒子同士を繋ぎやすくなったと考えられる。
- 5) グリーンシートの引張試験の結果、分子量が高いほど靱性が高かった。フリーポリマー量とポリマー強度の積がグリーンシートの靱性と相関していることが分かった。
- 6) 以上の結果から懸濁液のレオロジー、乾燥時のクラック、グリーンシート特性から総合的に判断すると、ポリマーの分子量は10万以上が望ましいと考えられる。

Nomenclature

A_s : amount of saturated adsorbed polymer (mg/m²)
 K_1, K_2, K, α : constant

M : molecular weight
 η : viscosity (Pa · s)

References

- 1) Aoyama, M.: "Adsorption Behavior of Acrylic Polymer in Clay Suspension", Toa-Gousei Annual Report, TREND 2, pp. 20-26 (1999)
- 2) Shibata, J., N. Murayama, K. Horai and S. Matsumoto: "Dispersion Phenomena of α -Al₂O₃ in Aqueous Solution in Presence of Polyacrylic Acid Polymers", *Trans. Indian Inst. Met.*, **59**, 373-379 (2006)
- 3) Morrison, W. H. and R. E. Johnson: "The Effect of Particle Surface Chemistry on the Mechanical Properties of Unfired Ceramic Tapes", *Advances in Ceramics, Ceramic Substrates and Packages for Electronic Applications*, American Ceramic Society, Westerville, OH, 26, pp. 543-556 (1987)
- 4) Pan, Z., P. Somasundaran and L. Senak: "Polymer Adsorption and Conformation in Dispersion-Flocculation of Concentrated Suspensions", *ACS (Am. Chem. Soc.) Symp. Ser.* **878**, 185-204 (2004)
- 5) Shibahara, Y.: *Kobunshi-Yakuzai-Nyumon*, edited by Sanyo Kasei Kougyou, pp. 873-874 (1992)
- 6) Moreno, R.: "The Role of Slip Additives in Tape-Casting Technology", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **71**, 1647-1657 (1992)
- 7) Shanefield, D. J. and R. E. Mistler: "Fine grained alumina substrate: 1, the manufacturing process", *Ceramic Bulletin*, **53** (5), 416-420 (1974)
- 8) Descamps, M., G. Moreau, M. Mascart and B. Thierry: "Processing of Aluminium Nitride Powder by Tape-Casting Process", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **13**, 221-228 (1994)
- 9) Kiryu, H. and H. Kasamatsu: "Foundation and Physical Properties of High Efficient Polymer", CMC Technical Library 145, pp. 206-213 (2003)
- 10) Nagata, K. and H. Takase: "Effect of Functional Groups in Polymers on Rheological Behavior of Alumina Suspension and Properties of Alumina Green Sheets", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **44**, 10-18 (2007)
- 11) Nagata, K.: "Alumina Rheological Behavior of Water-base Suspension and Properties of Green Sheets", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **43**, 874-881 (2006)
- 12) Kawaguchi, M., K. Hayakawa and A. Takahashi: "Adsorption of Polystyrene onto a Metal Surface in Good Solvent Conditions", *Macromolecules*, **16**, 631-635 (1983)
- 13) Perkel, R. and R. Ullman: "The Adsorption of Polydimethylsiloxanes from Solution", *J. Polymer Sci.*, **54**, 127 (1961)
- 14) Tsubaki, J., H. J. Kim, T. Mori, T. Sugimoto, H. Mori and N. Sasaki: "New Evaluation Technique for Slurry Characterization by Contact Pressure Filtration", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **40**, 438-443 (2003)