

連載 (Ⅲ)

セラミックスコンサルタント
永田 公一

連絡先 knagata0429@yahoo.co.jp

② バインダー

セラミックグリーンシートに用いられるバインダーについて高分子構造、官能基、分子量そして熱分解性の順に説明する。なお重合の分類としては大きく付加重合，開環重合，縮重合，配位重合がある。また重合方法には溶液重合，乳化重合，懸濁重合，塊状重合，沈殿重合がある。グリーンシート用に用いられるアクリル樹脂ならびにブチラール樹脂の原料である酢酸ビニル樹脂は付加重合，そして一般的にアクリル樹脂は溶液重合で作られる。詳しくは専門書を参照して欲しい。

高分子構造

グリーンシート用バインダーに要求される項目は，分散性，造膜性，柔軟性・靱性そして易熱分解性である。分散性，造膜性，柔軟性・靱性に優れたバインダーであっても，最後の熱分解性が悪ければ使用できない。配線や電極として積層チップコンデンサーでは卑金属の Ni が，またセラミックパッケージのアルミナでは W、LTCC では Cu が使われるので，酸化を防ぐために焼成雰囲気は還元または中性である (Ag を用いる LTCC では大気中雰囲気焼成)。その理由から熱分解性が比較的良好なブチラール樹脂やアクリル樹脂が一般的に用いられている。高分子の分類としていずれも熱可塑性樹脂，線状樹脂である。Fig. 3-1 にブチラール樹脂とアクリル樹脂の分子式を示す。主鎖はいずれもオレフィン (-C-C-結合) であるが，側鎖が異なる。

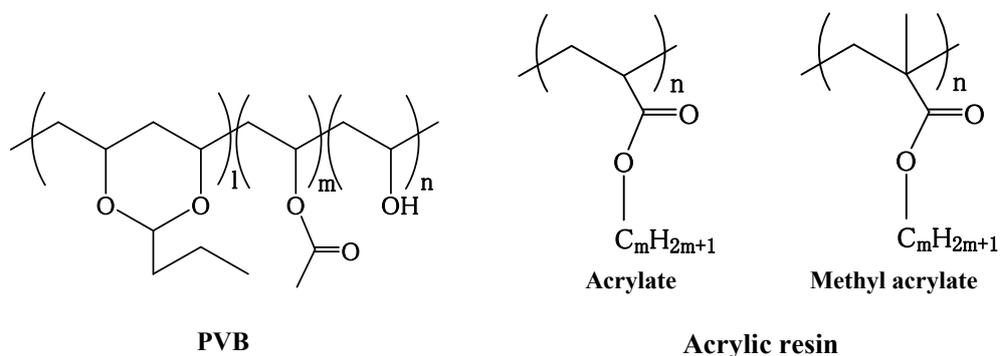


Fig. 3-1 Chemical structure of PVB and Acrylic resin.

ブチラール樹脂 (PVB) は酢酸ビニル樹脂を水酸化カリウムでケン化しポリビニルアルコール樹脂にした後，ブチルアルデヒドを反応させたものである。ケン化およびブチラール化は完全には行われなため，側鎖はアセタール基，アセチル基，そして水酸基の官能基からなる。これらの3つの基の比率，そして分

子量を種々変えたものが販売されている。自動車の合わせガラスの接着剤として用いられていることから分かるように、非常に接着力、強度の高い樹脂である。ガラス転移点 (T_g) は約 60~110°C と高く、グリーンシートに用いる時は、可塑剤を併用するのが一般的である。ちなみに T_g は 2 つの定義があるので注意が必要である。一般的に樹脂の T_g は温度に対する熱膨張率や比容の変曲点の温度であるが、動的粘弾性測定での T_g は tan δ が最大の温度であり、周波数依存性がある。

筆者は原料としてアルミナ、バインダーとしてポリビニルブチラール (積水化学 BMS)、可塑剤としてジオクチルフタレート (DOP) を用い、グリーンシートの接着性について検討した²⁾。1、10Hz での動的粘弾性測定によるグリーンシートの T_g はバインダーフィルムの T_g より 4.7~14.4°C 高く、グリーンシートの接着性は T_g より 30-40°C 高い温度で発現した。またグリーンシート中のバインダー、DOP は PET フィルムと接触する側に多く分布した。これは DOP が拡散し十分に濡れた PET フィルム面とバインダーとの濡れ性に起因している。積層においてはまず DOP が対するグリーンシートを十分に濡らし、拡散する。その後バインダーがアルミナ粒子と結合することにより、積層界面の強度が大きくなると推測した。

一方アクリル樹脂の側鎖はエステル基である。アクリル樹脂はポリアクリル酸エステルとポリメタクリル酸エステルの 2 つに分類される。Fig. 3-2 に側鎖のアルキル基の m 数を変化させた時の T_g の変化を示す。ポリメタクリル酸メチル (MMA) の T_g が約 100°C、ポリアクリル酸メチルの T_g が 3°C と差があるのは、主鎖にバルキーなメチル基があるために、動きにくい構造であることから説明される。また m 数が 12 を超える辺りからポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル共に T_g が高くなっている。長鎖脂肪酸の融点は鎖長が増加するほど高くなることを反映していると考えられる。

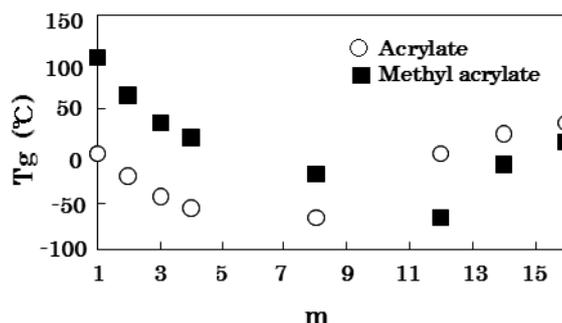


Fig. 3-2 T_g of acrylic resins as a function of m.

アクリル樹脂の特徴は複数のモノマーを共重合させて、T_g を調節できることである。2 種のモノマーのホモポリマーの T_g をそれぞれ T_{g1}、T_{g2}、重合体に占める体積分率をそれぞれ w₁、w₂ とすると、共重合体 (コポリマー) の T_g は Fox の式 Eq. 3-1 で表される。希望する T_g のポリマーを合成するために、複数のモノマーを共重合させる方法が取られている。

$$1/T_g = w_1/T_{g1} + w_2/T_{g2} + \dots \quad \cdot \cdot \text{Eq. 3-1}$$

(T_g: glass transition temperature (K), T_{g1}, T_{g2}: glass transition temperature of polymer 1 and 2 (K), w₁, w₂: weight ratio of polymer 1 and 2 (-))

T_g を調節する別の方法として、可塑剤の添加がある。一般的に非水系ではフタル酸エステル、脂肪酸エステル、水系ではポリアルキルグリコール誘導体、ポリエチレングリコール等が使用されている。T_g の低いモノマーを共重合して柔らかいポリマーを合成する方法を内部可塑化、可塑剤を添加して柔らかくする方法を外部可塑化と呼んで区別している。

筆者らはメタクリル酸 2-エチルヘキシル (2EHMA) を重合したホモポリマー (T_g -10°C) をバインダ

ーとして用いた系と、メタクリル酸ブチル (BMA) のホモポリマー ($T_g +20^{\circ}\text{C}$) 及び BMA/2HEMA の比率を変えたコポリマー 3 種類を重合した後、可塑剤 DOP を添加して T_g を -10°C に合わせた 4 つのポリマーをバインダーとして用いた系で実験した³⁾。その結果サスペンション特性、グリーンシート特性 (アルミナの充填度、引っ張り特性) に差はなかったが、窒素雰囲気での熱重量分析によりグリーンシートとポリマーフィルムとの熱分解に大きな差が見られた。特に可塑剤を多く含むグリーンシートは分解のピーク温度が大きく低温にシフトした。

官能基

アクリル樹脂は共重合で任意の T_g のポリマーを作製できる利点の他に、セラミックス粉体の分散に関与する官能基を持つモノマーを用いて、共重合できる利点がある。例えばカルボキシル基ではメタクリル酸 (MAA)、水酸基ではメタクリル酸 2-ヒドロキシエチル (HEMA)、アミノ基ではメタクリル酸ジメチルアミノエチル (DMEMA) である。

筆者らは BMA とこれらのモノマーを共重合したポリマーをバインダーとして用い、サスペンションの特性、グリーンシートの特性との関係について調べた⁴⁾。0.25mol%の官能基を持つコポリマーを用いたサスペンションはいずれも 5s^{-1} での粘度、TI 値、降伏値がホモポリマーの系よりも低く、その減少度は $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{OH}$ 基を持つコポリマーの順であった。この順はアルミナに対する単位面積当りのポリマーの吸着量、グリーンシートの充填度の大小関係と同じであった。Fig.3-3 にサスペンションの相対粘度とせん断速度との関係、Fig.3-4 に TI 値とグリーンシートの充填度との関係を示す。

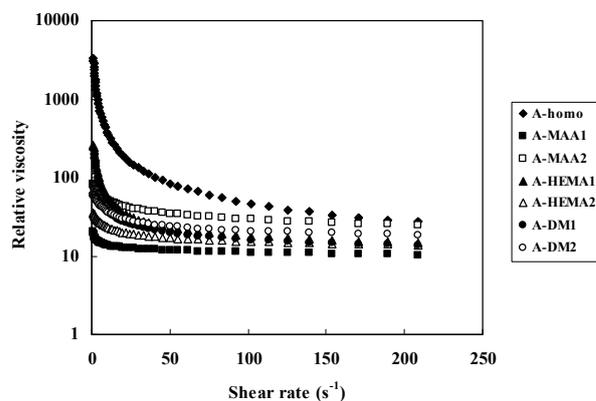


Fig. 3-3 Relative viscosity of suspension as a function of shear rate.

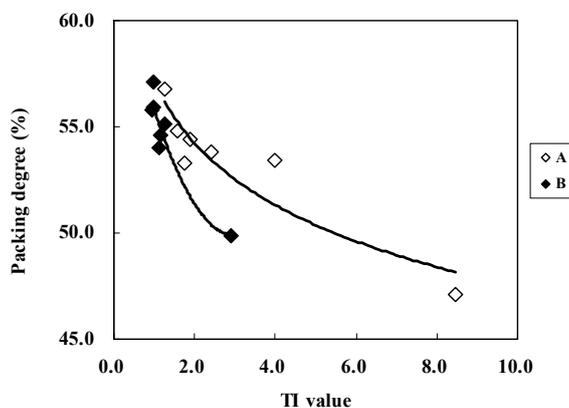


Fig. 3-4 TI value of suspension and packing degree of green sheet.

A、Bはそれぞれアルミナ Al-160SG (D50 0.6 μm)、Al-45-1 (1.7 μm) である。2.5mol%の官能基を持つコポリマーの系では、-NR₂、-OH 基を持つコポリマーを用いたサスペンションでさらに分散効果が見られた。一方-COOH 基を持つコポリマーを用いた系 MAA2 では、著しい増粘挙動を示した。ポリマー鎖同士相互作用（絡み合い）が時間と共に増加していることが原因と考えられる。またアルミナ表面へのポリマーの吸着挙動の解析から、官能基を持つコポリマーはループ状に厚い層で吸着していることが推測された。

分子量

分子量の測定にはゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 等多くの方法がある。分子量は一般的に数平均分子量 (Mn) と重量平均分子量 (Mw) で表される。分子量と同時に大事なものは分子量分布であり、Mw/Mn の大小で表される。値が大きいほど分布が広いことを示す。分子量によってポリマーは数千のものをオリゴマー、数万から数十万のものを高分子、そして数百万のものを超高分子と呼ぶことが多い。光散乱法によるポリマーの大きさは、重量平均分子量 10 万のポリメタクリル酸メチルで数 nm から数十 nm である。モノマーの分子量が 100、C-C 結合距離が 1.54 Å であるので、鎖が真っ直ぐに伸びた状態であれば、308nm となる。実際のポリマーの大きさの方がはるかに小さいことから、ポリマー分子は糸まり状であることが分かる。

同じ分子式で表されるものでも、分子量の違いによって分散効果は大きく変化する。例えば水系の場合、直鎖状のポリアクリル酸ソーダでは分子量が数千から数十万だと分散効果が、また数百万だと凝集効果がある⁵⁾。なおポリアクリル酸ソーダがセラミックスの分散に用いられるケースは稀である。理由は焼結後ソーダが磁器中に残り Na が動きやすいために体積固有抵抗が低下するからで、代わりに中和剤としてアンモニアを使ったものが用いられる。ポリマー分子を一本の糸で表わすと、ポリマー溶液中では分子が集まって糸まり状になっている。分子量が高くなるほど分子鎖同士の絡み合いが起こり、溶液粘度は高くなる。ポリマーの分子量とポリマー溶液の粘度との間には Eq. 3-2 のような関係があり、粘度 η の対数はポリマーの分子量の 1 次式で表される。

$$\log \eta = K_1 \cdot Mn + K_2 \quad \cdots \text{Eq. 3-2}$$

(K₁、K₂は定数)

Flory は一般的に高分子の平均分子量 Mn と引張破壊強さ σ の間には、次の関係があるとしている⁶⁾。

$$\sigma = A \cdot B/Mn \quad \cdots \text{Eq. 3-3}$$

(A、B は定数)

分子末端基が引張特性に悪影響する欠陥として作用するとの考え方に基づき導かれた式である。平均分子量が大きくなると、破壊強さは指数曲線的に大きくなり、その後は徐々に一定の値に近づく。逆にある平均分子量以下では、急激に強さが低下する、いわゆる限界分子量が存在する。

バインダーへの要求項目としてセラミックス粉体の分散、乾燥時の造膜性、そして柔軟性・靱性があるが、これらを全て満たすには分子構造は勿論、適正な分子量ならびに分子量分布のバインダーを選択する必要がある。筆者らは BMA/MAA 系で分子量 (Mw) を 2.4、5.5、11.0、19.1 万と変化させたポリマーを合成し、バインダーの分子量がサスペンションの特性、グリーンシートの特性に与える影響について説明した⁷⁾。アルミナとして Al-160SG (平均粒子径 0.6 μm)、Al-45-1 (1.7 μm) を用いた。分子量は高いほどポリマーフィルムの引っ張り強度は増加したが、分子量 2.4 万のポリマー溶液を乾燥した後のシート

の強度はこの直線から外れて低くなったことから、限界分子量は2.4から5.5万の間にあると推定される。分子量2.4万のポリマーを用いたサスペンションの相対粘度が一番低く、得られたグリーンシート中のアルミナの充填度が高く、グリーンシートの表面粗さは小さかったことから、最も分散効果があった。しかしサブミクロンの粒子を用いた系では、分子量2.4万のポリマーを用いたサスペンションは乾燥中にクラックが入った。分子量19万のポリマーのサスペンションに比べて、サスペンションの応力緩和率が小さかったことから、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。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。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。また Fig. 3-5 に示すようにフリーポリマー（アルミナに吸着していないポリマー）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。以上の結果からサスペンションのレオロジー、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。

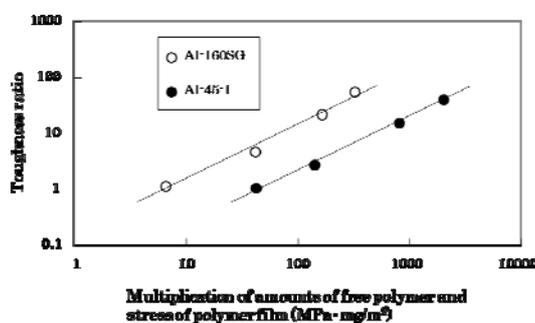


Fig. 3-5 Toughness ratio and multiplication of amounts of free polymer and stress of polymer

熱分解性

グリーンシート用のバインダーに要求される項目に熱分解性がある。バインダーの除去の良し悪しが製品の品質に影響を及ぼす。液相焼結の場合、セラミックス粒子が再配列し、緻密化する温度、つまり気孔が連続した状態から閉鎖が始まる温度以前に、バインダーが除去されることが重要である。閉鎖した気孔の中にバインダーが閉じ込められると、温度が上昇すると共にガス化し内圧が上がる。その結果磁器は膨張するかまたは積層体の場合はデラミネーションや破裂する等の問題が生じる。これは脱バインダー工程でのガスの除去がスムーズに行われていないか、または昇温カーブが適正でないか等が原因として考えられる。ブチラール樹脂とアクリル樹脂の N₂ 雰囲気中での示差熱重量分析 (TGA) データを Fig. 3-6 に示す。比較のために金属材料のペースト作製に用いられるエチルセルロースのデータも合わせて載せた。ブチラール樹脂は分解開始温度が高く、また 450°C での残渣が多い。アクリル樹脂は易熱分解性の 2 種のポリマーを用いたが、分解開始温度は低く、残渣は殆ど零である。生産に適しているのは温度に対する分解速度が穏やかな方である。分解開始温度と終了温度が近いと、ポリマーは爆発的に分解するため制御が難しいからである。

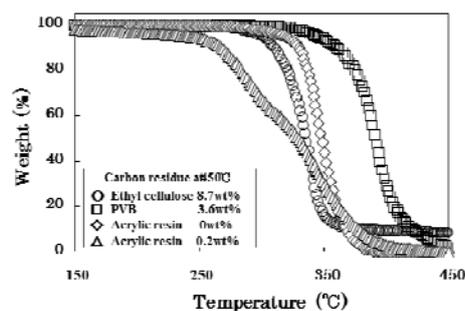


Fig. 3-6 Thermal decomposition curves of binders.

バインダーの分解には主鎖でモノマー単位に分解するタイプと、側鎖で分解するタイプがある。主鎖で分解するものは解重合とも呼ばれ、残渣は殆どない。一方側鎖で分解するタイプは、カーボンの多いタール状となり高温でも分解せず、残りやすい。Table 3-1 に各種ポリマーの熱分解性（モノマー分解性）を示す⁸⁾。アクリル樹脂でもポリメタクリル酸エステル系の方がモノマー分解性は高く、ポリアクリル酸エステル系の方が低いことに注意しておきたい。

Table 3-1 Ratio of monomer after polymer decomposition

Polymer	mol% of monomer after polymer decomposition (%)
Polymethyl methacrylate	>95
Poly α -methyl styrene	>95
Polystyrene	42
Polymethyl acrylate	2
Polypropylene	2
Polyethylene	0.025

上で述べたのはバインダー単体での熱分解性である。Sacks ら⁹⁾はアルミナ中での PVB の熱分解について報告している。また Masia ら¹⁰⁾は、CeO₂、TiO₂ などが共存すると酸塩基触媒反応によって、PVB 単独よりも低温で熱分解すると報告している。その中でも酸化物表面の活性点の他、PVB の吸着形態、吸着量等も要因として挙げている。山中ら¹¹⁾は PLZT、PMN 誘電体セラミックスと PVB からなるグリーンシートの熱分解挙動をガスクロマトグラフィーで発生ガスを測定し、PVB 単独での熱分解では 255°C でブタナールが、400°C からブタナール（ブチルアルデヒド）、アセトアルデヒド、ジヒドロフラン、2-ブテナール(H₃C-CH=CH-CHO)、ベンゼン、フェノール、プロパン等の発生が顕著になったとしている。また PLZT、PMT 誘電体の存在で熱分解温度は約 100°C 低温化したとしている。

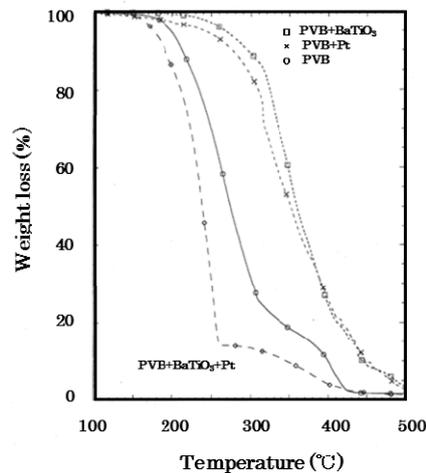


Fig. 3-7 Weight-loss profiles during TGA-FTIR Experiments for difficult Compositions fired at a heating rate of 10°C/min in air flowing at rate of 90cm³/min.

B Lombardo ら¹²⁾は誘電体 BaTiO₃ と電極金属 Pt からなる MLCC 中の PVB の熱分解挙動を示差熱分解分析と FT-IR を用いて解析している。Fig. 3-7 に示すように熱分解速度は BaTiO₃、Pd 両方共に増加し、BaTiO₃ と Pt が共存する系では CO₂ ガスの発生が促進されたと報告している。Pt を含む系では CO₂ ガスが低温で主に発生し、これは脱バインダーの早期段階で MLCC の欠陥発生と一致しているとしている。

owen ら¹³⁾によるとアルミナと PMMA からなるグリーンシートの場合、ポリマーの吸着によって分解が高温にシフトし、カーボン残渣が多くなると報告している。Fig. 3-8 に示すようにアルミナの化学的吸着水（表面水酸基）とポリマーのエステル、カルボキシル基がキレート（カルボキシレート）を作っていることが原因と考察している。

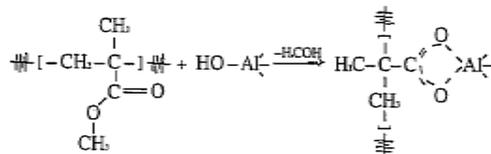


Fig. 3-8 Interaction between ester groups of polymer and hydroxyl group of alumina.

この他にもポリマーの熱分解に関する報告は多い¹⁴⁻²⁸⁾。ポリマー単独での熱分解性を評価するのではなく、セラミックスや配線、電極の金属がポリマーの分解反応の触媒的な役割をするのかどうか、またポリマーがどのような形態で吸着しているか等を分析して、熱分解が加速されるのか、それとも抑制されるのかを十分に注意を払う必要がある。

ポリマーの設計

アクリルポリマーの設計について一般的な説明をする。サスペンションの分散、グリーンシートの物性を最適化するためにはポリマーの分子構造、官能基、分子量さらに架橋の4項目が重要である。

・分子構造

(共重合) T_g の高いモノマーと低いモノマーを共重合することによりこの二つの T_g の間で任意に変化させ、内部可塑化ができる。また熱圧着積層に有利な外部可塑化の場合も共重合で任意の T_g に設計でき

る。

(配列) 同じモノマー組成であっても AB タイプ、ABA タイプのブロック共重合体やグラフト共重合体のようにモノマーの配列順序を変えることによってランダム共重合体とは全く異なる特性のポリマーが合成できる。

- ・官能基

側鎖の官能基を-COOH、-NR₂、-OH 基等に変えることによってセラミック粒子へ吸着しやすくし、サスペンションの分散の向上、レオロジーの制御ができる。

- ・分子量

分子量をコントロールすることによってグリーンシートの強度や伸度を最適なものにできる。またペーストの場合曳糸性の制御ができる。

- ・架橋

化学的、物理的な架橋構造を導入することによってグリーンシートの靱性や、耐溶剤性を向上させることができる。ただし化学的な架橋はグリーンシートの再分散性に難がある。

物理的な架橋はゴムやプラスチック分野で既に採用されているポリマーアロイ等での高靱性化（マイクロ相分離による）が参考になる。

勿論工業的に使われるためコストは重要であるが、若干コスト高でも以上述べたポリマー 4 項目を設計することにより、結果的に生産性の向上や品質の飛躍的な改善が図れることが期待できる。

水系バインダー

これまでバインダーの分子構造、官能基、分子量そして熱分解性について主に非水系を念頭において説明してきた。バインダーを使用している溶剤で分類すると、非水系と水系の 2 つに分けられ、グリーンシート用のサスペンションは主に非水系で製造されている。

水系はさらにエマルジョン（ラテックス）を用いる系と、水溶性バインダーを用いる系に分けられる。エマルジョンバインダーを使った系では、バインダーの固形分濃度を上げてバインダー溶液の粘度を低く抑えられること、水溶性バインダーを使った系よりも少ない水分でサスペンションが調整できるので、若干生産性が向上するが、乾燥後のグリーンシートは再分散できない欠点がある。エマルジョンは界面活性剤で水中にミセルを形成して安定であるが、高温で乾燥すると油成分が融着して水に溶解しないフィルムとなるのが原因である。

水溶性樹脂としてアクリル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール等の合成樹脂、セルロースやその誘導体の半天然、半合成の樹脂、そしてデンプン、寒天、ゼラチン等の植物性あるいは動物性多糖類がある。

高分子の溶解について述べる前に、まず低分子である塩や、砂糖が水に溶けることについて説明する。食塩はプラスのナトリウムイオンとマイナスの塩化物イオンとが電氣的に引きあって結晶ができています。塩が水の中に入ると、プラスのナトリウムイオンは水分子のマイナスに帯電している酸素によって、マイナスの塩化物イオンは水分子のプラスに帯電している水素によって剥がされるように水の中に溶けていく。水分子の極性による電荷は、イオンの電荷に比べ小さいので水分子は周りを取り囲んでいる（水和）。砂糖の分子は極性が小さいのに、水によく溶けるのは分子の中に水酸基が多いことによる。グリーンシート用ポリマーには食塩と同じように水和によって溶けるタイプ（(メタ)アクリル酸エステルアンモニウム塩）と、砂糖と同じように水と構造が似ている水酸基を持つタイプ（ポリビニルアルコール、セルロ

ース)の二つに分けられる。前者は(メタ)アクリル酸エステルの共重合によって自由に T_g を設定できるので、必ずしも可塑剤は必要ではない。後者は水素結合のためにフィルムは強靱であり、T_gが高い。そのためテープに柔軟性を与えるには親水性の可塑剤が必要である。これらの樹脂の中でグリーンシート用バインダーとして研究例が多いのは水溶性のアクリル樹脂である。

エコフレンドリーな水系のプロセスはこれまで長い間期待されながら、水系での生産は一部に限定されているのが現状である。なかなか水系への移行が進まない理由として、下に述べるような課題が考えられる。

① 有機溶剤に比べて蒸発しにくい、つまり生産性が劣る。

水の蒸発速度指数について文献値はないが、Pattonの近似式より計算すると20℃での水の蒸発速度指数は35となる。よく用いられる代表的な溶剤、トルエン、メチルアルコール、メチルエチルケトンの蒸発速度指数はそれぞれ240、610、572となり、いずれも水の数倍～数十倍である。このことから水の乾燥が遅く、水系でのグリーンシートの生産にとって大きな課題であることが分かる。

② 湿気に対して敏感である。

ポリマーを水溶化するために、ポリマーにはイオン性のカルボキシル基、アミノ基、非イオン性の水酸基等の官能基が多く含まれる。これらの官能基は水と親和性が大きいためフィルムは水を吸着しやすい性質があり、グリーンシートにもこの性質が反映される。

③ 非水系ポリマーに比べて熱分解性が劣る。

カルボキシル基を官能基として持つ水溶性アクリル樹脂を例にして説明する。柔軟性のあるグリーンシートを作るには、ポリマーのT_gは室温付近またはそれ以下が望ましい。ポリマーのT_gを下げるにはアクリレート系の方が優れているが、一般的にアクリレート系ポリマーの方がメタクリレート系ポリマーよりも熱分解性が悪い。また水溶化するためにカルボキシル基を持つモノマーを多く含むこと、粉体との吸着が強固になることも熱分解性を悪くする要因である。

④ グリーンシート中のセラミックスの充填度の制御方法

焼成収縮率をタイトにコントロールするには、グリーンシート中のセラミックスの充填度を厳しく制御することが必要である。

⑤ 有機溶剤との濡れ性に劣る

カルボキシル基等の官能基が多い程、ポリマーを水溶化させやすいが、一方ポリマーフィルムの有機溶剤への溶解性は悪いというトレードオフの関係がある。非水系ポリマーを用いたグリーンシートと比べると、グリーンシート上に金属ペーストを印刷する際、濡れ性が悪く密着性が悪い。

これらの課題を解決するには、水溶性樹脂を用いたサスペンション、グリーンシートの作製に関する基本的な研究がまず必要である。そして製品化のための開発は設備やインフラを含めてその次の段階でやるべきであると考えている。

ところでニューセラ懇話会から連載を4回から5回に延長する機会をいただいたので、内容を以下のように変更する(連載IVは当初の予定通り)。

連載IV・粉体/溶剤、粉体/バインダー、溶剤/バインダーの相互作用

粉体/溶剤/バインダーの相互作用

連載Vは水系のサスペンションについての説明である。バインダーはアンモニア中和型アクリル酸エステル水溶性ポリマーを使用した。ポリマー溶液のpH、ポリマー中のカルボン酸の量、ポリマーと分散剤の相互作用が、粉体に対するポリマーの吸着挙動、サスペンションのレオロジー特性、そしてグリーンシート特性に与える影響について述べる。

Ref.)

- 1) 村橋俊介, 「高分子化学」, 共立出版(1973).
- 2) 永田公一, 粉体工学会誌, 42, 782(2005)
- 3) K. Nagata, J. Ceram. Soc., Japan, 116, 298(2008)
- 4) 永田公一, 粉体工学会誌, 43, 874(2006)
- 5) 藤本武彦, 「高分子薬剤」, 三洋化成工業, pp. 808 (1992)
- 6) 本間精一, プラスチックス, 54, 95(2003)
- 7) 永田公一, 粉体工学会誌, 44, (2007)
- 8) 村橋俊介, 「高分子化学」, 共立出版, pp. 136(1973)
- 9) M. D. Sacks, “Ceramic Powder Science II, part A”, Ed. by G. L. Messing, American Ceramic Society, Westerville, Ohio, pp. 549, 559(1988)
- 10) S. Masia, J. Mater. Sci., 24, 1907(1989)
- 11) 山中 清二, 日本セラミックス協会学術論文誌, 100, 657(1992)
- 12) J. Lombardo, J. Am. Ceram. Soc., 83, 2645(2000)
- 13) K. Bowen, J. Am. Ceram. Soc., 77, 2343 (1994)
- 14) T. C. K. Yang, J. Thermal Analysis, 47, 697 (1996)
- 15) K. Watari, J. Am. Ceram. Soc., 89, 805(2006)
- 16) J. A. Lewis, J. Am. Ceram. Soc., 77, 1839(1994)
- 17) M. Cima, J. Am. Ceram. Soc., 575(1990)
- 18) J. Lannutti, J. Am. Ceram. Soc., 83, 2536(2000)
- 19) A. M. Knapp, J. Am. Ceram. Soc., 89, 2776(2006)
- 20) S. A. Matar, J. Mater. Sci., 30, 3805 (1995)
- 21) J. Woo, J. Am. Ceram. Soc., 89, 1193(2006)
- 22) D. F. Arseneau, Canadian J. Chem., 49, 632(1971)
- 23) R. L. White, J. Am. Ceram. Soc., 78, 874(1995)
- 24) D. S. Viswanath, Applied Spectroscopy, 50, 1058(1996)
- 25) M. J. Cima, J. Am. Ceram. Soc., 72, 1192(1989)
- 26) 高橋清造, 粉体および粉体冶金, 52, 334(2005)
- 27) 上野智永, 高分子論文集, 64, 583(2007)
- 28) 井上 剛, 粉体工学会誌, 43, 20(2006)