

水系テープ成形により作製した YSZ グリーンシートの テラヘルツ波特性

新島聖治*, 庄山昌志**, 川瀬晃道***

Terahertz Properties of Yttria-Stabilized Zirconia Green Sheets Fabricated by Aqueous Tape Casting

Seiji NIIJIMA, Masashi SHOYAMA and Kodo KAWASE

The spectroscopy and imaging using the terahertz (THz) wave are expected to be applied as a nondestructive and noncontact inspection technique in diverse fields. In this study, drying conditions of green sheets of yttria-stabilized zirconia (YSZ) fabricated by aqueous tape casting were evaluated by THz time-domain spectroscopy. The permittivity and reflectance of the YSZ green sheets in the THz region decreased with decreasing water content. The results suggest that THz-wave technology would be useful for managing the drying process of ceramic.

Key words: Terahertz Time-Domain Spectroscopy, YSZ Green Sheet, Aqueous Process, Drying, Permittivity

1. はじめに

セラミックスの湿式成形方法には、スラリー（固体粒子が液体に懸濁している流動体）を用いた鑄込み成形やテープ成形がある。鑄込み成形は、スラリーを石膏等の成形型に流し込み、成形型に吸水させることによって型表面に固形化した成形体を得る方法である。他の成形方法では困難な薄肉中空の成形体を製造できることや大型製品の製造にも適するため、陶磁器やファインセラミックスの量産化製造技術として用いられている。一方、テープ成形はスラリーから薄い成形体を連続的に生産する方法の一つである。一般的に、スラリーをフィルム上に薄く伸ばし成形するドクターブレード法がセラミックス基板やコンデンサー等の電子部品の製造に

広く用いられている¹⁾。通常、テープ成形に用いられるスラリーには、適度な粘性と速乾性が求められるため、トルエン等の有機化合物を溶剤として使用することが多いが、有機溶剤が作業や環境に及ぼす影響は大きい。そのため、有機溶剤を水に置き換えた水系スラリーへの転換が検討されている²⁻⁴⁾。しかし、水は有機溶剤と比較して揮発性が低く、乾燥しにくいいため、その乾燥プロセスを高度に管理する必要がある。

近年、新たな非破壊・非接触検査技術としてテラヘルツ (THz) 波が注目されている。THz 波は、周波数帯域 0.3~10 THz (波長 1 mm~30 μm) 程度の光波と電波の間に位置する電磁波であり、両者の性質を併せ持つ。光波のようにレンズやミラーを用いて空間を自在に取り回すことができ、電波のように紙、樹脂、セラミックス等様々な物質に対して適度な透過性を有する。また、糖やアミノ酸、試薬、医薬品、農薬等は THz 帯で固有の吸収スペクトル

* 窯業研究室伊賀分室

** 窯業研究室

*** 名古屋大学大学院工学研究科

を持つ。これらに加え、マイクロ波やミリ波と比較して波長が短いために適度な空間分解能を有していること、X線と比較して低エネルギーであること、水分に非常に敏感であること等の特徴を持つ。そのため、THz波を活用した工業、食品、農業、医薬品、セキュリティ、文化財分野における非破壊・非接触検査へ応用を目指し、技術開発が進められている⁵⁻¹¹⁾。

これまで三重県工業研究所では、陶磁器素地のTHz波透過特性が焼成温度に大きく依存することを見出し、THz波が陶磁器の焼成プロセスの管理及び最終製品の品質管理に応用できることを示した^{12,13)}。上述したように、THz波は水分に非常に敏感であるため、湿式成形により得られたセラミックス成形体の乾燥状態を評価できる可能性がある。つまり、図1に示すような乾燥→焼成→検査といったセラミックス製造工程のTHz波によるプロセス管理システムの構築が期待できる。

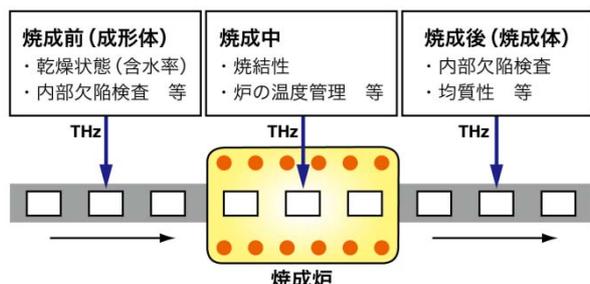


図1 THz波によるセラミックスの製造プロセス管理のイメージ

本研究では、水系テープ成形により作製したYSZグリーンシートのTHz波特性と含水率（乾燥状態）との関係を調査し、乾燥プロセスの非破壊管理手法の可能性を検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料作製

図2に示すフローチャートに従い、イットリア安定化ジルコニア（8 mol%Y₂O₃・92 mol%ZrO₂:8YSZ）グリーンシートを成形した。表1に水系スラリーの調合割合を示す。所定量秤量した8YSZ粉末、蒸留水、バインダー、可塑剤及び分散剤を遊星型ボールミルにより分散させた。分散には、ZrO₂ポット及び直径10 mmのZrO₂ボールを用い、150 rpmのディスク回転（公転）速度で3時間分散さ

表1 YSZ水系スラリーの調合割合

Material	pts.wt.
YSZ powder (TZ-8YS, Tosoh Corp)	100
Distilled water	5
Binder (DB-20, Yuken Kogyo Co., Ltd.)	40
Plasticiser (Polyethylene glycol #200)	6
Dispersant (A-6114, Toagosei Co., Ltd.)	2

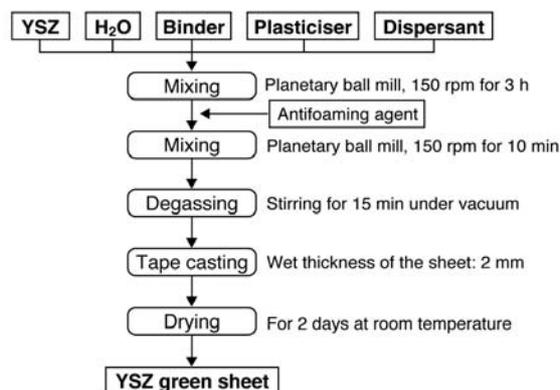


図2 YSZグリーンシートの作製方法

せた後、消泡剤を加え、150 rpmで15分間攪拌した。続いて、スターラーを用いて減圧下で攪拌しながら脱泡を行うことにより、成形用のスラリーを得た。得られたスラリーをドクターブレード式シート成形機により、離型剤付PETフィルム上に成形した。シート送り速度は0.6 m/minとし、塗工厚（ギャップ）は1段目2.5 mm、2段目2 mmとした。室温で48時間自然乾燥させたグリーンシートを80℃で種々の時間乾燥させた（0-12 h）、含水率（乾燥状態）の異なるYSZグリーンシートを得た。

2.2 評価

THz時間領域分光法¹⁴⁾(Terahertz time-domain spectroscopy: THz-TDS)により、含水率の異なる8YSZグリーンシートのTHz波特性を評価した。測定にはTHz分光イメージング装置（株）アドバンテスト製TAS-7400TS)を用い、透過及び反射モードで評価した。測定条件は、周波数範囲0.3-1.0 THz、周波数分解能7.6 GHz、積算回数1024回とした。なお、測定は大気中の水分の影響を除去するために乾燥空気をパージしたアクリルボックス内で行った。グリーンシートの含水率は、乾燥前後の重量比から算出した。

3. 結果と考察

3.1 THz波透過特性と含水率の関係

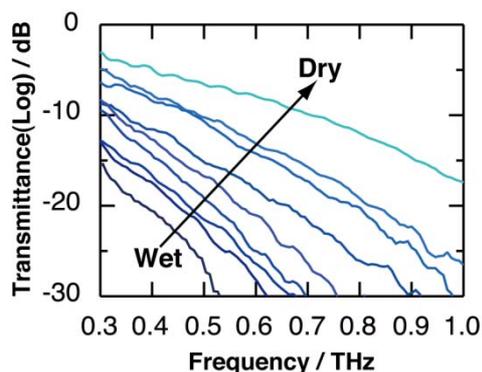


図3 乾燥状態の異なるYSZグリーンシートのTHz波透過スペクトル

図3に含水率の異なるYSZグリーンシートの0.3-1.0 THzにおける透過スペクトルを示す。YSZグリーンシートの厚みは約1.8 mmであった。含水率の低下に伴い、THz領域における透過率は増加した。前述したように、THz波は水分に非常に敏感である。これは、水分子の極性に由来する配向緩和や水素結合による分子間振動モードがTHz帯に存在するため、水の吸収が大きい帯域であるということを示す¹⁵⁾。従って、観測されたTHz領域の透過率の変化は含水率の違いによるものと考えられ、乾燥状態の評価に利用することができる。しかし、THz波も他の電磁波と同様に、試料の厚みが透過率に大きく影響を及ぼす。本研究では、試料の厚みをほぼ同一にしているが、実際の製造プロセスでは、スラリーの調合などの多様性により乾燥収縮率が異なることから、乾燥に伴う厚みの変化が想定される。その場合、透過率だけでは乾燥状態を正確に評価することは困難である。そのため、試料の厚みを考慮した評価項目が必要となる。

THz帯における水の挙動に関する情報は、誘電率から得ることができる⁸⁾。この誘電率 $\epsilon(\omega)$ は、式(1)に示すように屈折率 $n(\omega)$ と消衰係数 $\kappa(\omega)$ の関数として表される⁶⁾。

$$\epsilon(\omega) = n(\omega)^2 - \kappa(\omega)^2 \quad (1)$$

屈折率 $n(\omega)$ 、消衰係数 $\kappa(\omega)$ は、それぞれ式(2)及び式(3)で与えられる。

$$n(\omega) = 1 + \frac{c(\phi_{\text{ref}} - \phi_{\text{sample}})}{\omega d} \quad (2)$$

$$\kappa(\omega) = \frac{c}{\omega d} \ln \left[\frac{4n(\omega)}{(n(\omega)+1)^2} \cdot \frac{P_{\text{ref}}(\omega)}{P_{\text{sample}}(\omega)} \right] \quad (3)$$

ここで、 c は光速、 ϕ_{sample} は試料の位相、 ϕ_{ref} はリフ

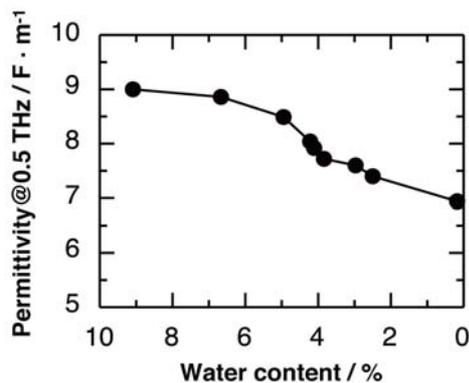


図4 YSZグリーンシートの含水率と0.5 THzにおける誘電率の関係

ァレンス(乾燥空気)の位相、 ω は周波数、 d は試料の厚さ、 $P_{\text{ref}}(\omega)$ はリファレンスの振幅、 $P_{\text{sample}}(\omega)$ は試料の振幅である。式(2)及び式(3)で明らかのように、屈折率及び消衰係数には試料の厚みの項が含まれており、誘電率も試料の厚みを考慮した評価項目となる。

図4にYSZグリーンシートの含水率と0.5 THzにおける誘電率の関係を示す。本報告では、全測定試料に対して、3桁程度のダイナミックレンジ(感度)の透過スペクトル(図3)が得られた周波数である0.5 THzにおける値を用いた。図4より、含水率の低下に伴い、誘電率が減少したことがわかる。一般的にセラミックス成形体の乾燥は、表面から徐々に進行するため、最深部が最も乾燥の進行が遅い。今回、THz波特性の評価は、室温で48時間自然乾燥させた試料から開始した。その試料表面は既に乾いた状態であったが、含水率は約9%であった。図4では、含水率の小さい領域、つまり乾燥終期においても誘電率に変化が見られている。このことから、YSZグリーンシートのTHz領域における誘電率を調査することにより、目視では判断できない乾燥状態に関する情報を非破壊・非接触で得ることができると考えられる。特に、透過測定では、試料内部の乾燥状態を把握することが可能であると思われる。乾燥状態の評価には、透過測定から得られる透過率や誘電率を利用することができ、乾燥収縮の程度に応じて選択することが可能である。THz-TDSでは、実際に取得しているデータは時間波形のみであり、それを用いて透過率や誘電率等を算出しているため、乾燥プロセスの管理に用いるパラメータを選択する際に大きな問題はない。

3. 2 THz 波反射特性と含水率の関係

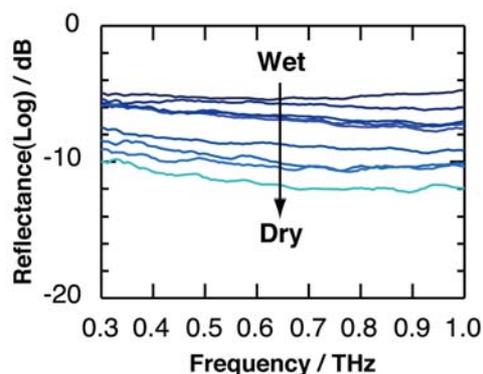


図5 乾燥状態の異なる YSZ グリーンシートの THz 波反射スペクトル

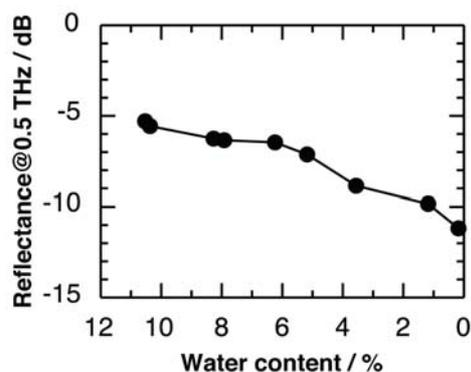


図6 YSZ グリーンシートの含水率と 0.5 THz における反射率の関係

図 1 に示すような製造ライン上での検査技術を想定した場合、THz 発生と検出が同一側にあるシステムの方が構築するうえで有利であると考えられる。そのため、YSZ グリーンシートの THz 波反射特性と含水率の関係を調べた。含水率の異なる YSZ グリーンシートの 0.3-1.0 THz における反射スペクトルを図 5 に、含水率と 0.5 THz における反射率の関係を図 6 にそれぞれ示す。含水率の低下に伴い、反射率は減少した。反射測定では、試料表面及び表面近傍の情報を得ることができる。THz 波反射特性の評価は、室温で 48 時間自然乾燥させた試料から開始した。その試料表面は既に乾いた状態であったため、観測された反射率の差は、試料表面近傍の乾燥状態の差であると考えられる。試料内部の乾燥状態に関する情報を含む透過率と比較すると、反射率の変化量は少ない。しかし、乾燥

終期においても変化が見られていることから、YSZ グリーンシートの THz 領域における反射率を調査することにより、目視では判断できない乾燥状態に関する情報を非破壊・非接触で得ることができると考えられる。

セラミックス成形体の乾燥状態（含水率）と THz 波特性（透過率、誘電率、反射率）に関する基礎データを一旦取得すれば、その後は THz 分光による乾燥プロセスの非破壊検査が可能となり、製造ライン上でのモニタリングが期待できる。その際、セラミックスの種類やシステム設計に応じて、パラメーターを選択することが可能である。

4. まとめ

本研究では、水系テープ成形により YSZ グリーンシートを作製し、THz 波特性と含水率（乾燥状態）との関係を調査した。その結果、YSZ グリーンシートの THz 波透過特性及び反射特性は、含水率に伴い大きく変化することがわかった。THz 領域における誘電率や反射率から、目視では判断できない乾燥状態を非破壊・非接触で評価することができ、水系プロセスにより作製された陶磁器・セラミックス成形体の乾燥プロセスを管理できる可能性が示唆された。今後、他のセラミックスへの展開や成形体のイメージング測定を行い、THz 波を用いた乾燥プロセスの非破壊・非接触検査技術の確立を目指す。

参考文献

- 1) R.E. Mistler: "Tape casting: past, present, potential". Am. Ceram. Soc. Bull., 77, p82-86 (1998)
- 2) F. Snijkers et al.: "Aqueous tape casting of yttria stabilized zirconia using natural product binder". J. Eur. Ceram. Soc., 24, p1107-1110 (2004)
- 3) M.P. Albano et al.: "Influence of the slip composition on the aqueous processing and properties of yttria stabilized zirconia green tapes". Ceram. Int., 32, p567-574 (2006)
- 4) N. Hashimoto et al.: "Fabrication of 80 mm diameter-sized solid oxide fuel cells using a water-based NiO-YSZ slurry". J. Eur. Ceram. Soc., 29, p3039-3043 (2009)
- 5) M. Tonouchi: "Cutting-edge terahertz

- technology”. *Nat. Photonics*, 1[2], p97-105 (2007)
- 6) M. Naftaly et al.: “Terahertz time-domain spectroscopy for material characterization”. *Proc. IEEE*, 95[8], p1658-1665 (2007)
- 7) P.U. Jepsen et al.: “Investigation of aqueous alcohol and sugar solution with reflection terahertz time-domain spectroscopy”. *Opt. Express*, 15(22), p14717-14737 (2007)
- 8) E. Castro-Camus et al.: “Leaf water dynamics of *Arabidopsis thaliana* monitored in-vivo using terahertz time-domain spectroscopy”. *Sci. Rep.*, 3, p2910 (2013)
- 9) I. Takeuchi et al.: “Estimation of crystallinity of trehalose dehydrate microspheres by usage of terahertz time-domain spectroscopy”. *J. Pharm. Sci.*, 101(9), p3465-3472 (2012)
- 10) K. Kawase et al.: “Non-destructive terahertz imaging of illicit drugs using spectral fingerprints”. *Opt. Express*, 11[20], p2549-2554 (2003)
- 11) K. Fukunaga et al.: “Terahertz spectroscopy applied to the analysis of artists’ materials”. *Appl. Phys., A* 100, p591-597 (2010).
- 12) S. Nijima et al.: “Evaluation of the sintering properties of pottery bodies using terahertz time-domain spectroscopy”. *J. Asian Ceram. Soc.*, 6(1), p37-42 (2018)
- 13) 新島聖治ほか： “加熱履歴を有する無機材料からなる試料の測定方法”. 特許第 6212731 号
- 14) 阪井清美： “テラヘルツ時間領域分光法”. *分光研究*, 50[6], p261-273 (2001)
- 15) 小川雄一： “生物計測のためのテラヘルツ帯における細胞の複素誘電率”. *農業食料工学会誌*, 76[3], p223-228 (2001)

(本研究は、法人県民税の超過課税を財源として
います.)