

酸化スズゾルを用いたフィルムの帯電防止技術

Study of Antistatically Coated Film Using Colloidal SnO₂

倉地 育夫*
Kurachi, Yasuo

山中 馨*
Yamanaka, Kaoru

There are a lot of patents concerned in electrically conductive crystalline metal oxides. But there are few studies about several properties of SnO₂ and its sol. The electrical conductivity and the crystallinity of SnO₂ were studied and summarized in this paper. SnO₂ extracted from the sol was amorphous powder and its electrical conductivity was 10⁻⁵ scm⁻¹. The surface resistivity of coated Film using colloidal SnO₂ was measured.

1 はじめに

感材の帯電防止技術には、(A)金属酸化物による方法、(B)イオン導電性ポリマーによる方法、(C)界面活性剤による方法などが用いられている。(A)については、アルミナゾル、酸化アンチモンドープの酸化スズ粉末、五酸化バナジウムウィスカーが、(B)については、スチレンスルホン酸単位を含むポリマーが実用化されている。

本研究対象の酸化スズ SnO₂ は、結晶であれば正方晶系に属しルチル構造をとる。酸化アンチモンをドープした SnO₂ 薄膜を有するガラスは NESA ガラスとして知られ、酸化インジウムとの複合酸化物である ITO 膜は、透明電極として広く用いられている。しかし、30 年程前に公告となったコニカ出願の特許¹⁾には、世界で初めて写真用帯電防止材として SnO₂ を用いた発明が記載されているにもかかわらず、その機能性についての研究がほとんどなされていない。1983 年に無機材質研究所でまとめられた報告書²⁾が、唯一の信頼できる SnO₂ 単体の機能性についての体系だった研究レポートである。

最近、SnO₂ 超微粒子についての研究³⁾が報告されているが、これまで調査した範囲で SnO₂ ゾルの導電性並びにバインダー分散物の性質について研究した例は見つかっていない。本研究では、酸化スズゾルについて、その性能とフィルムの帯電防止材としての可能性について検討した。

2 実験

2.1 SnO₂ ゾルの合成

SnO₂ ゾルは、特許¹⁾に記載された方法に基づき合成した。塩化第二スズ水和物 SnCl₄・5H₂O 65g を蒸留水 2ℓ 中で 1 時間溶解煮沸する。生成する沈殿物 Sn(OH)₄ を吸引ろ過で回収した後、副成した塩素イオンを完全に除去できるまで水洗を繰り返す。塩素イオンの有無を硝酸銀水溶液を用いて確認する。塩素イオンが無くなったことを確認してから、蒸留水 2ℓ に Sn(OH)₄ を再分散する。この溶液中へ 30% アンモニア NH₃ 水溶液 40cc を添加

*感材技術研究所

してから NH₃ 臭がなくなるまで加温し、コロイド状酸化スズゾルを得た。

合成されたゾル溶液に含まれる SnO₂ の収量は、ゾル溶液を 100℃ で煮沸乾燥して得られた固形分の重量を、SnO₂ の重量とみなして計算した。

2.2 スプレードライ法によるゾルからの粉末製造

SnO₂ 粒子含有率 5~10% に濃縮されたゾル溶液を、ヤマト科学(株)の協力を得て同社製スプレードライヤーパルピスミニスプレーを用いて噴霧乾燥した。

2.3 電気炉を用いたゾルからの粉末製造

噴霧乾燥した粉末の 800℃ 1 時間の加熱処理を空気中で行った。

2.4 粉体のキャラクタリゼーション

結晶構造解析は、JDX-11RA を使用し粉末 X 線回折法で測定した。X 線源は CuK α 線を、40 kV 150 mA の条件で 2 θ が 10~120 度の範囲を測定した。結晶子測定については、Scherrer の方法を用いて行った。

粉末の体積固有抵抗については、100 kg/cm² の圧力を粉末にかけ測定した。

本研究のゾルに含まれる粒子と、導電性粉末として市販されている SnO₂ 系素材との比較も同時に行った。比較試料として石原産業(株)製 Sb ドープ SnO₂ 粉末、多木化学(株)製 SnO₂ ゾル (セラメースとセラメース F) を用いた。ゾルについては、スプレードライヤーで噴霧乾燥した試料を用いた。

2.5 PET 上へのゾル塗布方法

PET 上への塗布検討を、カネボー NSC (株)製アクリル変性コポリエステルをバインダーとして用いて実施した。合成されたゾルを濃縮して固形分濃度 8% のゾル溶液とした。このゾル溶液を所定量のラテックスへ添加後混合し PET へ塗布した。塗布方法は、ワイヤーバーを用い、乾燥温度 90℃ 2 分、熱処理温度 130℃ 1 分の条件で行った。

2.6 表面比抵抗の測定

JIS 法により、23℃ 20% と 55% に調湿された雰囲気中で測定した。

3 結果と考察

Table 3-1 に合成して得られたゾル溶液に含まれる SnO₂ の収量を示した。原料である SnCl₄・5H₂O を基準に SnO₂ ゾルに含まれる SnO₂ 粒子の収率を求めると、アンモニア添加量への若干の依存性はあるが、60% 前後と低収率である。

Table 3-1 SnO₂ の収量

No.	SnCl ₄ ×10 ⁻² モル	NH ₃ モル	SnO ₂ ×10 ⁻² モル	ゾル溶液 濃度(%)
1	4.63	0.165	3.05	2.07
2	4.63	0.0823	2.81	1.97
3	4.63	0.0165	2.71	1.89

この低収率は、中間体である Sn(OH)₄ の洗浄プロセスに原因があると思われるが、本研究では、特に収率向上のための検討は行わなかった。

ゾルに含まれる粒子のキャラクタリゼーションには、水分を除去して粒子を取り出す必要がある。本研究では、(1)室温で自然乾燥による方法、(2)スプレードライ法、(3)焼成法の3通りで検討を行った。Fig. 3-1 には、粉末 X 線回折測定結果を示したが、(1)(2)の方法で得られた粉末は、ルチル型の結晶構造に基づくピークが一部観察されたが、結晶というよりも非晶質特有のブロードな回折ピークを示した。この非晶質粒子について結晶子測定⁵⁾を参考までに行ったところ、2.0 nm と求められたが、この値は測定限界の値である。しかし(3)の方法で回収された粉末は、典型的なルチル型 SnO₂ 結晶の回折ピークを示し、結晶子の測定を行ったところ、41.5 nm の値が得られた。以上の結果、回収方法(1)(2)には、粉末 X 線回折結果に差が現れるほどの処理条件の違いがあるとは言いがたく、ほぼ同じ粉末が得られているものと推定した。

3通りの方法で回収された粉末の導電性を2端子法で測定した。その結果を、Table 3-2 に示したが、一般に、粒径分布が広くない時には、圧粉体による結果を100で除した値が粒子の体積固有抵抗と近くなる。この経験則に従えば、ゾル溶液に含まれる粒子の導電性は、本研究で実施した処理方法によらず同じレベルであり、無機材質研究所において SnO₂ 単結晶から求められた体積固有抵抗の値 10⁵ Ω cm と近い値である。1993 年度に実施した、都立科学技術大学藤田教授との共同研究⁴⁾では、ゾルから石英ガラス上に形成された薄膜の導電率測定を行っている。この時得られた室温での体積固有抵抗値は、1.5 × 10⁵ Ω cm であった。これらの結果より、本研究のゾル中に含まれる粒子の体積固有抵抗は、10⁵ Ω cm 程度と推定される。

Table 3-2 SnO₂ ゾルより取り出された粉末の体積固有抵抗

処理方法	自然乾燥法	スプレードライ法	焼成法 (800°C)
体積固有抵抗 (Ω cm)	3.3 × 10 ⁷	3.0 × 10 ⁷	7.3 × 10 ⁷

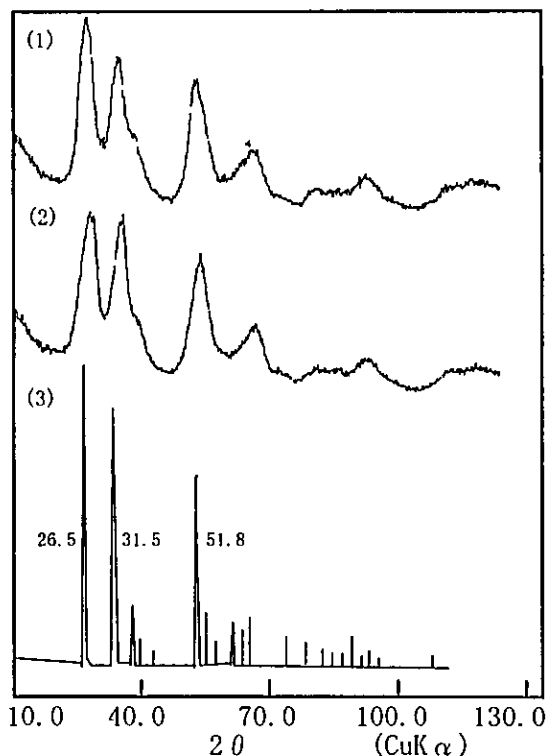


Fig. 3-1 SnO₂ ゾルに含まれる粒子の粉末 X 線回折図

- (1)自然乾燥法
- (2)スプレードライ法
- (3)焼成法 (800°C)

市販されている SnO₂ 系導電性素材 3 種について粉末 X 線回折測定並びに体積固有抵抗値測定を行い、Fig. 3-2、Fig. 3-3 と Fig. 3-4 および Table 3-3 にまとめた。

多木化学(株)製の 2 種類のゾルから得られた粉末の X 線回折図および体積固有抵抗の値と、本研究と同様の処理から得た粉末の結果とが、類似していることから、恐らく帯電防止材として評価したときに両者の差はほとんど無いと思われる。さらに、多木化学(株)製のゾルにおいて、Sb の添加は導電性へ寄与していない。しかし、石原産業(株)の粉末では、Sb の効果は顕著であり、恐らくその粒子の体積固有抵抗は、1 Ω cm 程度と推定される。

Table 3-3 市販品粉末の体積固有抵抗

処理方法	多木化学 SnO ₂ ゾル	多木化学 Sb 添加 SnO ₂ ゾル	石原産業 Sb ドープ SnO ₂
体積固有抵抗 (Ω cm)	3.0 × 10 ⁷	7.0 × 10 ⁷	1.1 × 10 ⁷

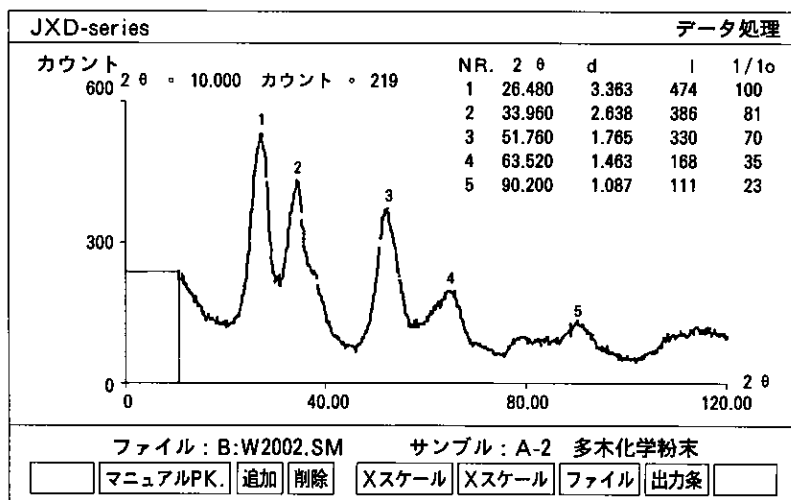


Fig. 3-2 多木化学製 SnO₂ゾルに含まれる粒子の粉末 X 線回折図

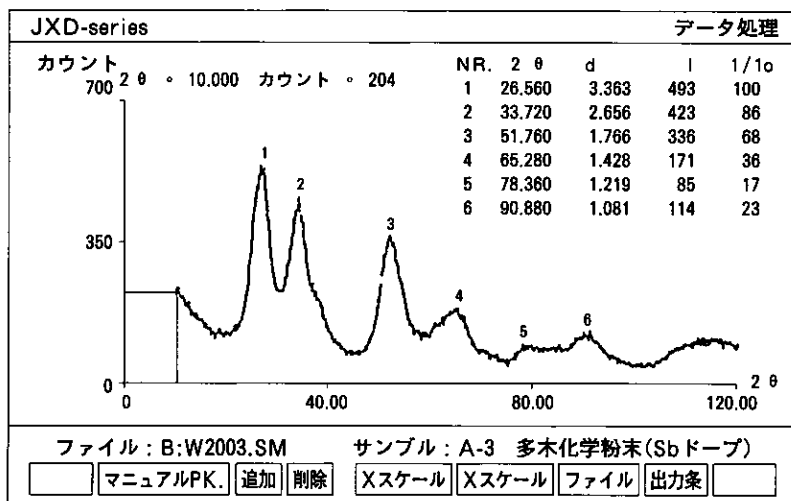


Fig. 3-3 多木化学製 Sb 添加 SnO₂ゾルに含まれる粒子の粉末 X 線回折図

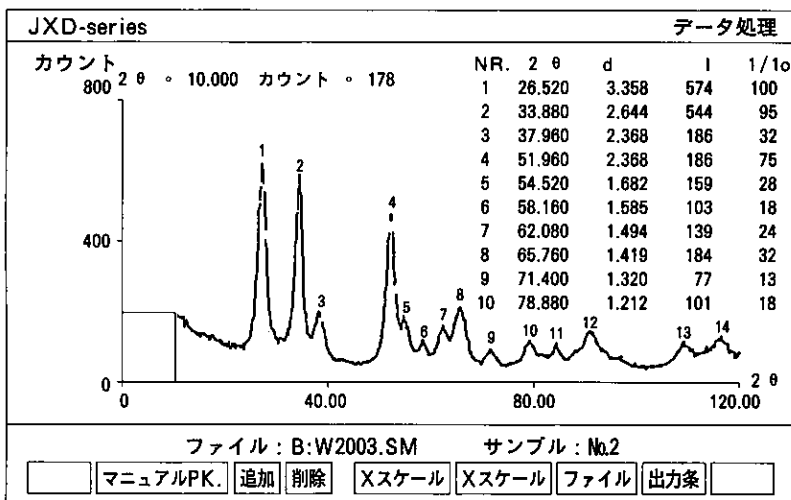


Fig. 3-4 石原産業製 Sb ドープ SnO₂に含まれる粒子の粉末 X 線回折図

本研究のゾルをバインダーに分散して、PETに膜厚約 $0.8\mu\text{m}$ 塗布した。アクリル変性コポリエステルへのゾルの分散は良好で、容易に塗布液を調製することが可能であった。ゾルの塗布されたPETフィルムの表面比抵抗は、配合から計算される SnO_2 粒子の体積分率に依存し、大きく変化する。導電性粒子を絶縁体マトリックスに分散したときに生じるこのような変化は、パーコレーション転移⁶⁾として知られているが、本研究のゾルは、体積分率20%前後で転移が完了し、体積分率40%では、表面比抵抗は、 $10^8\sim 10^9\Omega$ まで達する。また、湿度依存性は小さい。この結果は、フィルムの帯電防止処理が可能であることを示し、さらに湿度依存性の少ない帯電防止下引きを製造可能であることを示している。

●参考文献等

- 1) 特公昭 35-6616
- 2) 無機材質研究所研究報告書第35号、1983
- 3) 平成6年度触媒研究発 Tableu会講演予稿集、1994
- 4) 都立科学技術大学藤田教授測定データ
- 5) カリティ新版 X線回折要論、(株)アグネ、1980
- 6) スタウファー浸透理論の基礎、吉岡書店、1990

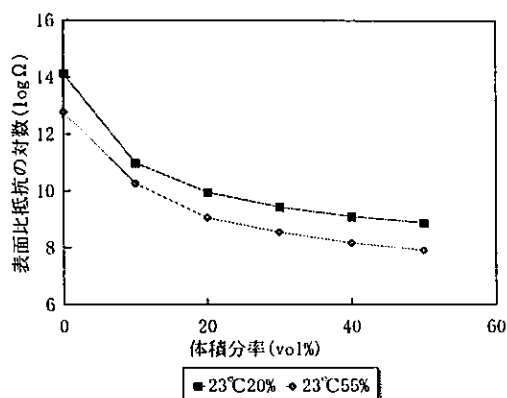


Fig. 3-5 表面比抵抗の体積分率依存性

パーコレーション転移後の23°C 20%の条件で得られた、体積分率50%時の表面比抵抗の対数值8.91から、以下の式(1)の方法で帯電防止層の体積固有抵抗を見積もると、ほぼ4.81となる。絶縁性マトリックス中へ導電性粒子を分散したときのパーコレーション転移後の抵抗は、既知の混合則から、マトリックスと粒子との並列接続回路を用いて近似的に計算される。絶縁相の体積固有抵抗を $10^{18}\Omega\text{cm}$ 、導電性相の体積固有抵抗を $10^5\Omega\text{cm}$ と仮定して計算すると4.30となる。

$$t \times \rho_s = \rho_v \dots\dots (1)$$

t: 厚み ρ_s : 表面比抵抗 ρ_v : 体積固有抵抗

4 結論

本研究の酸化スズゾルから抽出された SnO_2 粉末の体積固有抵抗は、おおよそ 10^{-5}Scm^{-1} であり、PET上へバインダーとともに塗布すると、表面比抵抗の対数值が8.91である良好な透明帯電防止層を形成できる。