

論文 / 著書情報
Article / Book Information

論題(和文)	ゾルゲル法によるコーディエライトガラスの初期結晶化におよぼす前駆体と添加剤の影響
Title(English)	
著者(和文)	朴 元圭, 安盛敦雄, 柴田修一, 山根正之
Authors(English)	Atsuo Yasumori, SHUICHI SHIBATA, masayuki yamane
出典(和文)	第33回ガラスおよびフォトンクス材料討論会予稿集, Vol. , No. , pp. 121
Citation(English)	, Vol. , No. , pp. 121
発行日 / Pub. date	1992, 10

第33回ガラスおよびフォトリソ 材料討論会

講演要旨集

1992

日 時 平成4年10月20日(火)・21日(水)

場 所 東京大学 山上会館

主催 日本セラミックス協会ガラス部会

共催 日本セラミックス協会関東支部

協賛 日本化学会・応用物理学会・日本金属学会

57 ゼルゲル法によるコーディエライトガラスの初期結晶化に及ぼす前駆体と添加剤の影響

(東工大) ○ 朴 元圭、安盛敦雄、柴田修一、山根正之

Influence of Precursors and Additives on Initial Crystallization in Sol-Gel Derived Cordierite Glasses

○ W.K. Park, A. Yasumori, S. Shibata and M. Yamane

概要: ゼルゲル法によるコーディエライト結晶化ガラスの作製において、前駆体の作製法とフッ素添加が初期結晶化に与える影響を調べた。前駆体の均質性が初期結晶 β 石英固溶体の組成に影響し、また、フッ素の添加により α -コーディエライトへの転移が低温かつ短時間で起こることが分かった。

1. 緒言: コーディエライト($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)組成の結晶化ガラスは低誘電率と低熱膨張性のために電子基板材料としての応用が期待されている。しかし、熔融法で作製したコーディエライトガラスの結晶化は核形成剤を添加しない場合表面で生じ、核形成剤を添加すると結晶化温度は下がるが、熱膨張率が上がる欠点がある。一方、ゼルゲル法を用いてコーディエライト組成の多孔質ゲルを作製し、焼結、結晶化により材料が作製できれば、核形成剤などを添加せずに体積結晶化を起こさせ、かつ熔融法より低温で材料が得られる可能性がある。そこで、本研究では、種々の原料を用いて、ゼルゲル法により前駆体を作製し、特に作製方法と添加剤の初期結晶化挙動へ与える影響を検討した。

2. 実験方法: 図1に示す3種類の方法で α -コーディエライト組成のゲルを作製した。(A)では $\text{Al}(\text{OEt})_3$ と部分加水分解させたケイ酸エチル(以下H-TEOS)、金属Mgを混合、還流を行い前駆体とした。(B-1)ではシリコン-アルミニウム間の架橋結合を持つシリコンアルミニウムエステル(SAE)と金属Mgを還流し、更にH-TEOSを入れ、還流を行い前駆体を作製した。(B-2)ではSAEと金属Mgを還流後、室温で、H-TEOSを混合し、前駆体とした。また、(B-1)法で、H-TEOSの代わりに $\text{Si}(\text{OEt})_4$ を用いてフッ素を添加した前駆体を作製した。これらの前駆体を加水分解させ、 60°C で保持することによりゲル化させた。得られた乾燥ゲルのDTA測定及び熱処理後の試料の粉末X線回折(XRD)測定を行い、初期結晶化過程を調べた。

3. 結果及び考察: DTA測定の結果、フッ素を添加しない場合には、いずれの試料でも 950°C 以上で β 石英固溶体及び α -コーディエライトの析出に伴う2つの発熱ピークが観察されたが、フッ素を添加した場合はピークは1つしか認められなかった。図2にフッ素無添加ゲルを 850°C 、2hr熱処理した試料のXRDパターンを示す。作製法によらず、初期析出結晶は β 石英固溶体であった。XRDパターンから得られた格子定数 a_0 を報告されている母ガラスの SiO_2 量による β 石英固溶体の格子定数 a_0 の変化の曲線[1]にプロットしたものが図3である。この図より、析出した β 石英固溶体の格子定数は作製法によって異なり、(B-1)法により作製したゲルから析出した β 石英固溶体が最も α -コーディエライト組成に近いことが予想される。これは、カチオン間架橋構造を持つダブルアルコキシドを原料として用い、また全原料を還流することにより、最も均質な前駆体を得られたためと考えられる。

キーワード: ゼルゲル法、前駆体、初期結晶化、 β 石英固溶結晶、 α -コーディエライト

次にフッ素を添加したゲルを850°Cで熱処理した場合のXRDパターンを図4に示す。DTA測定では1つの発熱ピークしか認められなかったが、図4から、フッ素添加の場合と同様、 β 石英固溶体がまず析出し、その後、コーディエライト結晶に転移したことが分かる。しかし、850°Cで短時間に結晶転移が起こることから、フッ素の添加によって表面エネルギー、粘度が低下する[2]ことなどにより、結晶析出、転移速度が速くなったものと思われる。以上の結果から、ゾルゲル法を用いることにより、核形成剤を添加することなく、一様に結晶化した焼結体を得られた。また、前駆体の均質性が結晶析出時の β 石英固溶体の組成に影響することが分かった。一方、前駆体にフッ素を添加することによって β 石英固溶体から α -コーディエライトへの転移が低温かつ短時間で起こることが分かった。

1) H. Schreyer et al.; *Zei. Krist.*, Bd. 116, S. (1961) 60-82

2) W. Vogel et al.; *Silikatech.*, 27, (1976) 402-405

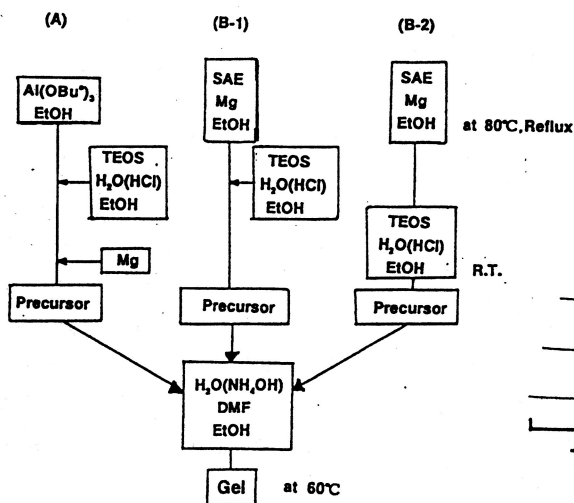


Fig.1. Schematic diagram of processes preparing cordierite-composition gels.

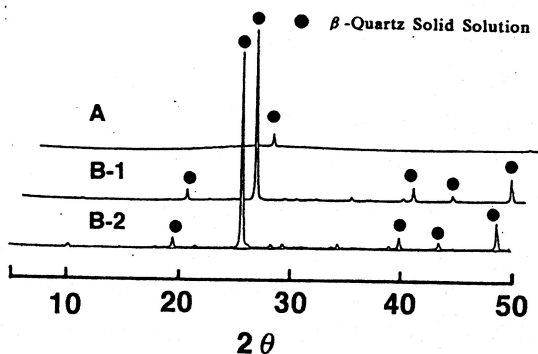


Fig.2. X-ray diffraction patterns of samples heat-treated at 850°C for 2hrs.

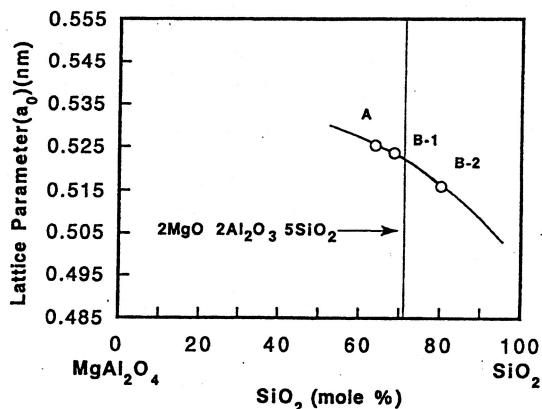


Fig.3. Lattice parameters (a_0) of β -Quartz solid solution crystallized in gels derived from different precursors.

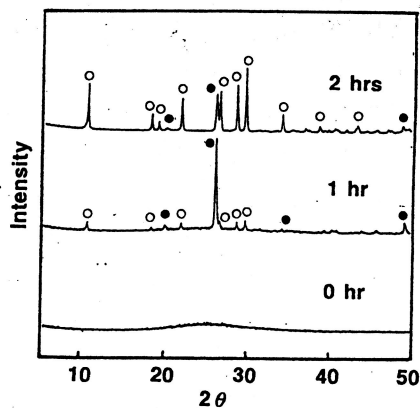


Fig.4. X-ray diffraction patterns of F-doped gel heat-treated for various holding times at 850°C.
(●: β -Quartz Solid Solution, ○: α -Cordierite)