氏　名	栗林秀行（くりばやしひでゆき）
学位の種類	博　士　（学　術）
学位記番号	博　甲　第　12　号
学位授与の日付	平成 4 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科材料科学専攻
学位論文題目	**無アルカリガラスを基礎としたガラスセラミックスの開発に関する基礎的研究**
審査委員	（主査）教授 大田陸夫 教授 西川友三　教授 中村雅彦

論文内容の要旨

本論文はガラスを出発原料として、緻密なガラスセラミックスを作製する上で、必要な条件を見出すと共に、ガラスセラミックスの生成原理を解明したものである。緒言では研究する必要の生じた無アルカリガラスからのガラスセラミックスの特性を述べている。ハイブリッドIC用低誘電体層の必要条件は優れた絶縁破壊強度を有すること、機械的、化学的に十分な耐久性があること、電気的に絶縁性をもち耐マイグレーション性を有すること、平滑な表面であること、基板との密着性がよいこと、経時変化が少ないことなどである。ガラスから結晶化させて目的のものを作製するにはガラスを出発材料として800～900℃の温度範囲で粘性流動により平滑な表面を形成した後、直ちに結晶化させなければならない。本研究では、CaO-B_2O_3-Al_2O_3系のCabalガラスを参考にし、これにSiO_2を多量に添加したSiO_2-CaO-B_2O_3-Al_2O_3系ガラスを基本とした。融解時のB_2O_3の揮発を抑え、炉材の侵食を防止し、耐水性を改善し、導体や抵抗体との過度の反応を制御する目的でB_2O_3の一部をZnOで置換した。結晶化を速やかに行う目的で、核生成剤としてTiO_2を添加した。

第1章では、ガラス構造とガラスの物理化学特性との関係を明らかにすると共にガラスの最適組成の選択を行う手法を確立した。そのためにまず、ガラス各成分が種々の物性、特性に及ぼす影響を定量的に表示する方程式を作成した。基本組成を39.8 SiO_2・10.1 Al_2O_3・24.4 CaO・12.6ZnO・11.1TiO_2・2 B_2O_3（モル%）として、SiO_2＝32-38、Al_2O_3＝9-18、CaO＝17-23、ZnO＝12-18、TiO_2＝10-19、B_2O_3＝2-7重量%の組成範囲での各成分濃度を3～6重量%変化させたガラスを溶融法で作製し、ガラス転移温度Tg、荷重軟化温度Td、熱膨張係数αおよび密度dを測定した。これらの結果から各成分濃度と物性の関係を方程式に表すことが出来て、任意の組成に対するこれらの物性値が予測できることになった。CaOとAl_2O_3、TiO_2、B_2O_3、SiO_2の成分との化学結合の優先順位や単体結晶の密度とガラス中の密度の比較などから本系のガラスの構造を考察した。ガラス中で

Al_2O_3 や TiO_2 は CaO と結合し、架橋酸素からなる AlO_4 4 面体や非架橋酸素を含む TiO_4 4 面体を形成すること、そしてこれが、比較的低濃度の SiO_2 や B_2O_3 を含有する本系のガラス形成を助けているとした。

第 2 章ではガラスの結晶化の傾向およびガラスとしての安定性を調べた。ガラス作製およびガラスの結晶化傾向を定量的に知るために融液のガラス化の臨界冷却速度 Q^* 実験によって求めた。基本組成の Q^* は $Q^* = 1.5 \times 10^{-2}$ °C/sec であった。この値は 94 SiO_2・6 Li_2O（モル%）ガラス、75B_2O_3・25 Li_2O ガラスまたは 85 B_2O_3・15 Na_2O ガラスの Q^* に相当することを明らかにした。Q^*—液相粘度ダイヤグラムから、本系の基本組成が SiO_2 濃度が上記のアルカリ珪酸塩ガラスの SiO_2 濃度より低いにもかかわらず、ガラス化するのは Al_2O_3 や TiO_2 などの酸化物が CaO と結合して、AlO_4、TiO_4 4 面体を形成し、ZnO_4 4 面体と共にガラス化に寄与するからであると推測した。臨界冷却速度を表す方程式に含まれる本系の融解エントロピーの値を算出したところ、SiO_2-Li_2O 系、B_2O_3-Li_2O 系および B_2O_3-Na_2O 系の値に比べ、比較的大きい値となった。本系では融液中の構造単位の種類が多いために、これら構造単位の混合エントロピーが加わり、融解エントロピーが大きくなり、ガラス形成が有利になったと考えた。

第 3 章では、ガラスの結晶化に及ぼす各成分の役割を明らかにすると共に、最適組成を決定した。加熱過程におけるガラスの結晶化挙動を示差熱分析等によって調べた。昇温過程では低温域（840-880°C）でアノーサイト（CaO・Al_2O_3・2 SiO_2）およびゲーレナイト（2 CaO・Al_2O_3・SiO_2）が析出し、高温域（850-920°C）ではウィレマイト（2 ZnO・SiO_2）およびチタナイト（CaO・TiO_2・SiO_2）が析出することを明らかにした。またガラスの結晶化に先立ち分相が起きることおよび表面結晶化が先行することを SEM 観察で確認した。これらの結果から、本系のガラスの結晶化過程について① Al_2O_3 リッチガラス相と ZnO-TiO_2 リッチガラス相への分相、及び②分相ガラス相からの各結晶相の析出、の 2 段プロセスを結論した。また、結晶化温度に及ぼすガラス成分の役割についても考察した。

第 4 章では、ガラスの 2 段階の結晶化プロセスをひとつにする方法とその作動原理について研究した。結晶化を促進させる方策としてガラス粉末に外部添加剤または内部添加剤を添加する方法について研究した。種々の添加剤を混合した粉末ガラスについて結晶化挙動を解析した結果、ウオラストナイト（CaO・SiO_2）結晶の外部添加の場合、結晶化温度は低温測へシフトし、結晶析出が促進されることが判明した。この外部添加剤の作用メカニズムについて考察した。

論文審査結果の要旨

審査委員会は主査大田陸夫教授および西川友三教授、中村雅彦教授から構成された。博士論文は審査委員が内容を各自チェックすると共に申請者との質疑応答という形式で詳しく審査した。その結果、本論文は以下の点で成果を認め、博士論文の内容として十分に評価できるとの結論を得た。①電気絶縁性材料として無アルカリ多成分系ガラスセラミックスを選び、ガラスからの結晶化反応によって目的の特性のものを作製した、② SiO_2、Al_2O_3、TiO_2、ZnO、CaO、B_2O_3 各成分の間の化学結合の生

成、および構造単位を明らかにした、③ガラス生成に対する各成分の役割を明らかにした、④表面結晶化に対する外部添加剤の選択および作用機構を解明した、⑤ガラスセラミックスの微細構造を解析し、分相を経由した4種の結晶相からなる緻密ガラスセラミックスの結晶成長機構を明らかにした。