論文・Paper

アルミナ質セラミックスの還元雰囲気焼成における ポリビニールブチラル系バインダーの除去と セラミックス焼結の相互関係の考察 (第3報)

大塚 寛治・荻原 寛*

((株)日立製作所 デバイス開発センタ)
(* (株)日立製作所 日立研究所)

還元雰囲気焼成されるエレクトロニクス用アルミナセラミックスの有機バインダーのバーンアウトは困難な作業の一つとして認識されている。92% アルミナ質セラミックスとポリビニールブチラルバインダーの系からなるシステムの還元雰囲気焼成時のバインダーの分解とセラミックスの焼結の相互関係について第1報で検討がなされた。また、第2報で原料混合条件の変化によるそれらの相互関係が研究された。これに引き続き本報では焼成物の厚みを主体とした物理的寸法の影響について検討し、収縮率のばらつきの原因を明らかにした。

焼成物の物理的な寸法の変化で、かさ密度は変化しないが、焼成収縮率の方位バランスが変わる。この原因は焼成物とセッター間の焼成時の摩擦抵抗によるものである。また、収縮率のばらつきは気孔チャンネルの気体通過抵抗に関係し、焼成物の厚み増大によりそのばらつきが増大する。これは第1報、第2報と同様にバインダーの封じ込めが原因である。更に混合度の相乗効果について検討し、湿式混合がセラミックス中のガラス量を増大させる働きをすることを指摘した。

(1984年1月27日受付)

A Consideration of Interaction between Burn-Out of Polyvinyl Butyral Binder and Sintering of Alumina Ceramics in a Reducing Atmosphere (Part 3)

Kanji OTSUKA and Satoru OGIHARA

(Device Development Center of Hitachi, Ltd.
1450, Josuihon-cho, Kodaira-shi, Tokyo 187)
(* Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd.

Electronic ceramics, which require cofiring for metallization and sintering, are fired in a reducing atmosphere to prevent oxidation of metals. The burn-out of the organic binder in a reduced atmosphere is recognized as one of the most difficult processes. In the first report³⁾, the firing of 92% alumina ceramics ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$) with the polyvinyl butyral binder in a reducing atmosphere ($\text{H}_2+\text{N}_2+\text{H}_2\text{O}$) was studied referring to the mechanisms of binder burn-out, sintering of ceramics and interaction of both. In the second report⁴⁾, the effect of mixing condition of materials on the mechanisms of burn-out and sintering was studied. In this report, the modifications of various conditions responsible for the wide dispersion of firing shrinkage were discussed. Anisotropic shrinkage depends upon the sample size or shape, because of change on the frictional resistance between the setter and sample during firing (Figs. 7-9). As the green thickness depends upon effective air permeability (K_p/t), the increasing thickness which decreases K_p/t retards the evaporation of binder in firing, from which the wide dispersion in shrinkage results (Figs. 10, 12). Decreasing of glass-matrix volume in the final products provides the increase of K_p . To keep low glass-matrix volume, wet mixing duration combined with dry mixing must be minimized (Figs. 14, 15). The dispersion in shrinkage decreases with increasing K_p (Fig. 13) and decreasing sample thickness.

[Received January 27, 1984]

Key-words : Electronic ceramics, Reducing atmosphere firing, Cofiring ceramics, Binder burn-out, Firing shrinkage control

1. 緒 言

エレクトロニクス関係のアルミナセラミックスは配線基板や半導体パッケージとして多く使われている¹⁾。その製造に当たって要求されるポイントは三つある。一つにはタングステンやモリブデンなどのメタライズ配線をアルミナ基板上に微細に形成する必要から、平たんでフレキシブルで強度の強いシートに予備成形をする必要があり、ドクターブレード方式の成形法が採用されている²⁾。第2にはそのメタライズ材料とセラミックスを同時に焼成するため、メタライズ材の酸化防止から還元雰囲気下で焼成する必要がある。第3には微小部品の組立を基板上で行うため、焼上がり寸法精度の要求が高度で、これに対応した原料や工程の制御技術が必要である。第1の要求から、強度と接合力の強いポリビニルブチラール²⁾がバインダーとして採用されている。これは第2の条件下で問題を提起している。すなわち、ポリビニルブチラールは還元雰囲気下でのバーニアアウトがしにくい材料であり、アルミナ質セラミックスの焼結状態（収縮率、かさ密度）に大きな影響を与えていることを第1報³⁾で示した。このバインダーのバーニアアウトが更に原料の混合状態でも大きく変動し、その焼結状態に変化を与えることも第2報⁴⁾で指摘した。本報では生シート（グリーンシート）の寸法の影響を収縮率を測定対象として検討した。シートのキャストイング方位の関係と収縮率のデータばらつきの関係を明らかにし、第3の要求である寸法精度の向上に対する製造プロセスの方向を探索した。

2. 実験方法

2.1 グリーンシートの作製

ここで取り上げたアルミナ質セラミックス原料及びバインダーシステムは表1の成分からなるもので、これはタングステンやモリブデンなどの金属配線（電気的導体となるもの）を焼付けるための基板成分として一般的なものである。試料の作り方は図1に示すフローダイアグラムの工程を採用し、その詳細は第1報³⁾に示した方法と同様である。混合条件については第2報⁴⁾と同じ条件を採用した。これを表2に示す。表2で分るように乾式混合と湿式混合の複合混合を行っているが、これらの組み合わせをよく検討することにより、焼結機構の解明とかさ密度の向上させる方法を明らかにすることをねらいとした。混合の後のスラリーはドクターブレード法²⁾によりキャストイングし、標準厚み0.5 mmのシートを作製した。シート厚みと収縮率の関係を調べるため、ドクターブレードのすき間の大きさ、キャリアテープの送り

Table 1. Raw material composition of the alumina ceramics.

Materials	Parts (weight)
Alumina (Al ₂ O ₃)*	90
Talc**	6
Ball clay***	4
Polyvinyl butylar (binder)	5.3
Azeotrope (solvent) [†]	42.6
Butyl phthaloyl butyl glycol (plasticizer)	2.6
* Al ₂ O ₃ : average particle size : 4 μm. specific surface area : 36 m ² /g.	
** Talc : average particle size : 6-7 μm. specific surface area : 34 m ² /g.	
*** Clay : average particle size : 1-2 μm. specific surface area : 57 m ² /g.	
[†] Azeotrope : Trichloro - ethylene 60 % Tetrachloro - ethylene 17 % Butyl alcohol 23 %	

Table 2. Mixing condition of the alumina ceramic batch.

No.	Mixing duration (hour)*	
	Dry mixing	Wet mixing (after dry mixing)
1	0.1	0.1
2	0.1	0.5
3	0.1	3
4	0.1	10
5	0.1	20
6	3	0.1
7	3	0.5
8	3	3
9	3	10
10	3	20
11	10	0.1
12	10	0.5
13	10	3
14	10	10
15	10	20

*Procedure and Composition are shown in Fig.1 and Table 1

Fig. 1. Flow diagram of the sample making process.

速度を調整することにより、厚さ0.25 mm～1.2 mmのシートを作製した。なお1.2 mm厚はドクターブレード法で本バインダーシステムにおいて作製できる限界の厚

みであり、再現性のよい性質を持つシートとはいえない。

2.2 測定用試料の作製

グリーンシートをそのまま17×38 mmの大きさに打ち抜いたものと、シート2枚を表1の有機溶剤塗布し張り合わせて1.0 mmにした後17×35 mmに打ち抜いた2種を標準試料とした。そのほか、シートの打ち抜かれた大きさによる収縮率の影響を調べるために、幅30 mmに固定し、長さを23 mmから205 mmまで変化した試料や焼成時の重しの影響を調べるため、20.5×38 mm, 11.4×35 mmの打ち抜きシートを作製した。

これらの試料を還元雰囲気中で焼成するが、焼成炉は第

Fig. 2. Configuration of the furnace with gas flow pipe line diagram.

Fig. 3. Firing profile for the samples at a reducing atmosphere.

1報と同じ炉を使用した(図2)。焼成条件は第2報と同じ条件とし、バーンアウトが通常レベルで行われる条件、すなわち、常温から800°Cまでの昇温速度を343°C/hとし、800°Cに1.25時間放置後190°C/hの速度で1600°Cまで昇温した。この曲線を図3に示す。ガス流量は窒素ガス1000~1100 l/h、水素ガス200~300 l/hとし、これを混合させた後40°Cに設定した水槽の底よりガスをバブリングさせることにより湿潤ガスとした。このときのガス1 l中に含まれる水蒸気は0.038 g/lである。セッターは第1報と同様アルミナセッターを使用し、一部セッターと試料の収縮時の摩擦抵抗を調べるため、試料の上にアルミナ粉末を薄く敷いた後、同じサイズのシートを重しとして載せ焼成した。

また、還元雰囲気焼成の影響を明らかにするため、比較試料として、680°C、1時間空気中でバインダーのバーンアウト後、それぞれの温度に設定した炉内の均熱部へ徐々にセッターを移動させ、均熱部に設置1時間後徐々に引き出す焼成を行って試料を作った。

2.3 測定方法

2.3.1 収縮率及びかさ密度の測定

焼成前後の試料の長さ及び幅の寸法をダイヤルゲージ付きノギス(精度1/100 mm)で測定し、(1)式により収縮率を求めた。

$$\text{収縮率 (\%)} = \frac{l_1 - l_2}{l_1} \times 100 \quad (1)$$

ここで l_1 は試料の焼成前寸法、 l_2 は焼成後の寸法である。また、厚みはR 2 mmの先端をもったマイクロメーター(デジタル表示付き)で測定した。

かさ密度は重さを 10^{-6} gまで測定可能な化学天びん(メトラ製)で測定し(2)式により求めた。

$$\text{かさ密度} = W_2 / (l_2 \times w_2 \times t_2) \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad (2)$$

ここで l_2 は焼成後の長さ (cm)、 w_2 は同幅 (cm)、 t_2 は同厚み (cm) である。 W_2 は焼成後の試料の重さ (g) である。なお、厚み t_2 は試料1個に対し3点測定し、その平均を取ったが、グリーンシートの厚みのばらつきが比較的小さく、第1報で測定した水中重さより求めたかさ比重とほぼ同じ値を得た。

2.3.2 グリーンシート及びその焼成物の通気率の測定

通気率のデータは第2報と同じものを利用し、収縮率ばらつきの値との関係を取ったので、その測定法の概要を示す。測定方法はグリーンシートの厚み方向に気圧差を設け、空気が通過する速度を測定することにより

$$Q_0/A = K_p \Delta P / \eta t \quad (3)$$

の式で算出した⁵⁾。ここで Q_0 は単位時間に被測定物を通過した流体の量 (cc/s)、 A は流体が通過する面積 (cm²)、 ΔP は圧力差 (g/cm³)、 η は流体の粘度 (g·s/cm²)、 t は被測定物の厚み (cm) である。 K_p は流体通過に関する物性を表す係数である。グリーンシー

ト状態及び有機バインダーのバーンアウト過程である1300°~1450°Cの焼成範囲の試料について測定を行った。

2.3.3 セラミックス中の気孔と粒界の観察

試料の一部を断面研磨し、鏡面に仕上げ、セラミックス中の気孔の状態を光学顕微鏡で観察を行った。また、アルミナ粒界に存在するガラス成分の分布を調べるため、空气中で焼成した試料の断面をフッ酸(49%)に5秒間浸しエッチングし、ガラス成分を除去した後の微構造を見ることにより行った。更にこの観察と対比して、還元雰囲気での焼成試料の表面を走査型電子顕微鏡で観察し、粒界の状態を調べた。

3. 実験の結果及びその考察

3.1 還元雰囲気焼成における1枚のシートと2枚張り合わせシートのかさ密度、収縮率の関係

表2の原料混合条件でシートを作り、1枚シートと2枚張り合わせシートそれぞれの試料(17×35 mm)を還元雰囲気中1600°Cで焼成した。焼成後の試料のキャスト方向の収縮率とかさ密度を測定し平均値を取り(各々の試料数は6個)、その両データの関係調べた。これを図4に示す。1枚シート、2枚張り合わせたシ

Fig. 4. Firing shrinkage vs. density fired at 1600°C in $H_2+N_2+H_2O$ atmosphere.

トともに混合時間(乾式+湿式時間)の増大により、かさ密度は極大点がある。2枚張り合わせシートに注目すると収縮率は1枚の場合より小さい方向にシフトし、かつ、かさ密度がそれぞれの混合条件で高く現れている。これはキャスト方向以外の収縮率(キャスト方向と直角方向と厚み方向)が大きくなると説明が付かない。したがって、キャスト方向以外の収縮率も調べ、キャスト方向のそれを基準として比較した。これをそれぞれ図5に示す。キャスト方向の収縮率 S_1 とその直角方向のそれ S_w の関係はほとんど $S_1 \approx S_w$ となっているが、厚み方向の収縮率 S_t とは $S_1 < S_t$ の関係にあることが判明する。特に1枚シートより2枚張り合わせシートの方が、その程度合いが大きいように思われる。一般に電子部品は S_1 と S_w のコントロールが重要であることから、収縮率の方位バランスが変わる原因を明らかにしておく必要がある。

Fig. 5. Comparison with shrinkage of each direction of samples.

Fig. 6. Optical micrographs of the cross-section of fired alumina ceramics depended upon each conditions of the mixing (firing condition : 1600°C , $\text{H}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ atmosphere).

孔径の増大した現象と同様であろう。このバインダー封じ込め現象の中での収縮率のコントロールがいかにあるべきかについて以下の実験で検討を行った。

3.2 シート厚みとキャスト方向の収縮率の関係

図4～図6における2枚張り合わせシートは有機溶剤で張り合わせ、多少の圧力 (1.35 kg/cm^2) を加えていることから、収縮率の方位変化が出た可能性があり、ドクターブレード間のすき間を調節することにより厚みを変えてシートを作り S_1 の値を調べた。このときの混合条件は乾式3時間、湿式3時間の条件とした。これを図7に示す。この図から1枚シートでも厚みが増大するとキャスト方向の収縮率 (S_1) は減少することが判明する。ここで特にデータを示さないが $S_1 \approx S_w$ であり、 S_1 が S_1 や S_w の減少に伴って増大する傾向は2枚張り合わせシートと同様である。

この収縮率の方向変化に対する推定原因として次の4点を考えた。

- (1) 焼成時、セラミックスボディの表面積を最小にする力が働く
- (2) 単位面積当たりの重量はシートの厚みの増大とともに増大し、セッターとの摩擦抵抗が増大し、面方向の収縮率を減少させた

Fig. 7. Firing shrinkage related to green sheet thickness variation.

- (3) キャスティングされたシートの乾燥は有機溶剤の蒸発方向が厚み方向のみのため、厚み方向の増大とともに困難になる。これはシートの蒸発経路のチャネル構造の変化をもたらす(ただし、張り合わせシートがこ

の原因に適合しないため、影響力は小さいものと思われる)

(4) (3)と類似現象であるが、焼成時のバインダーの飛散チャネルの形成がシートの厚みで異なり、収縮率方位の変化をもたらした

等が考えられる。一方焼結かさ密度が厚みの変化に対し、ほぼ類似した値を保持していることから、セラミックスの粉末の活性度や粒子間の反応性に変化が生じたとは考えられない。

そこで上記推定原因(1)、(2)を確かめるため、同じ厚みのシートを大きさを変えて焼成し、キャスト方向の収縮率 S_1 を取った。これを図8に示す。これからシートの大きさに対して明らかに収縮率の変化が認められる。ここで推定原因(1)、(2)は一つの原因として認められたが、(1)、(2)の分離ができないため、

Fig. 8. Firing shrinkage related to green sheet length.

Fig. 9. Firing shrinkage related with weight while firing.

次の実験を試みた。

グリーンシート(図8と混合条件が同じもの)をセッターに載せた後、アルミナの粉末を本試料上に薄い層になるよう敷き、同じ寸法のグリーンシートを重しとして所定枚数だけ重ね置き、重しとした。この状態で焼成を行い、その枚数と収縮率 S_1 の関係を調べた。これを図9に示す。重しは焼成時に試料と同時に収縮するため、セッターと試料の摩擦抵抗のみが変化したと考えられる実験である。図で判明するように重しの枚数の増加とともに収縮率 S_1 の減少が認められた。推定原因(3)、(4)の影響も当然あるものと思われるが、以上の二つの実験から(2)の原因が最も大きなものと解釈できる。

グリーンシートの物理的寸法の違いにより、焼成収縮率の方位バランスが変わることが収縮率の制御をむずかしいものになっている。電子部品として高寸法精度の製品を得るには生シートの物理的寸法も一つの重要な管理点であることが判明した。

3.3 焼成収縮率のばらつき

1枚シート及び2枚張り合わせシートの図4で示した面方向収縮率の測定データより、そのばらつきを標準偏差として計算し、混合時間との関係を調べた。これを図10(キャスト方向の収縮率ばらつき)に示す。

図より1枚シートと2枚張り合わせシートとの間のばらつき σ_{n-1} は一けたもの大きな違いがでることが判明する。混合条件(乾式0.1h-湿式0.1h)のような混合の不完全な条件を除けば、湿式混合時間の増大とともに σ_{n-1} は大きくなっているように見える。第1報、第2報で述べたように還元雰囲気中でのバインダーのバーンアウトが1450°Cに至っても未完になる条件があることを指摘した。また、1450°C~1500°Cで本セラミックス

Fig. 10. Dispersion of firing shrinkage depended on the number of layers of sheet and mixing condition.

Fig. 11. Shrinkage fired at 1450°C vs. mixing condition.

の気孔チャネルが閉じることも指摘した。したがって、一つのクリティカルな点として 1450°C における種々の特性がこの収縮率ばらつきの原因であると見なして考察を行った。

まず、第 2 報で述べた 1450°C 空气中で焼成した試料の収縮率と本実験の収縮率ばらつき (1600°C 還元雰囲気) の関係を示したのが図 12 である。今回実験を行った 1600°C 還元雰囲気中で焼成した収縮率、及びそのばらつき値はデータを比較的多くそろえた。しかし第 2 報の 1450°C 空气中焼成の収縮率データに対応するデータはこの中で約半数しか取れなかった。対応するデータを増すため、第 2 報の図 12、図 13 の 1450°C における収縮率をあらためて図 11 のように書き換え、1450°C で切断した線で、各混合条件に対応する収縮率を外そうした。これを図 12 の括弧にプロットした。実験データのみでは 1 枚シートと 2 枚張り合わせシートともに比較的直線関係が得られたが、外そう値を入れるとこれらの直線が

Fig. 12. Standard deviation of shrinkage fired at 1600°C in $H_2 + N_2 + H_2O$ vs. shrinkage fired at 1450°C in air.

ら大きくずれ、別の要因を示唆しているものと思われた。バインダーのバーンアウトの不完全さが収縮率のばらつきに影響を与えるのであれば 1450°C における通気率が最も相関をもつはずであり、第 2 報の 1450°C 焼成の通気率 K_p をシートの厚みで割った値、すなわちその試料での通気のしやすさ K_p/t と本実験の収縮率のばらつき σ_{n-1} の関係をプロットした。これを図 13 に示す。図は混合条件の異なる試料 (記号の違いで分類) がすべてプロットされていて、乾式混合の不完全な 0.1 時間の条件の試料とそれ以外のものに分けられるが、おおむね

Fig. 13. Standard deviation of shrinkage fired at 1600°C in $N_2 + H_2 + H_2O$ vs. air permeability of ceramics divided by thickness fired at 1450°C in air.

log-log スケールで直線関係が得られた。最も混合時間の長い条件 (乾式 10 h-湿式 20 h) のデータが左側にずれているが、これは乾式混合の不完全な状態と対比できるもので、混合条件の大幅な変化によりこの直線が左右にシフトするものと思われる。

直線の式は、

$$\log \sigma_{n-1} = -3.1 \log K_p / t + C \quad (4)$$

となる。ここで $C=38$ が求まるが、混合条件が不完全な場合 $C=69 \sim 72$ となる。1450°C におけるシートの空気透過率が一定の値であればシートの厚みにより、すなわち、空気の通過のしやすさにより、収縮率のばらつきが決定される。この空気の通過しやすさがバインダーのバーンアウトの難易に関係することは第1報、第2報で明確であり、その収縮率のばらつきにも関係している。還元雰囲気下で高精度の寸法を有する焼結品を得るためには混合状態のみではなく、シートの厚みについても十分な配慮が必要であることが判明した。

乾式混合 0.1 時間の状態は粉碎が不完全であるため⁶⁾、バインダーのバーンアウトとは関係のないセラミックス原料の混合状態そのものに関係した収縮率ばらつきが大きくなり、右側に直線がシフトしたものと考えられる。また、混合時間の長い (乾式 10 h-湿式 20 h) 条件ではシートそのものの均質性がよく、その逆になったものであろう。

かさ密度が大きくなる混合条件は第2報の空气中焼成のデータから、乾式混合の長時間の条件であり、これは原料粉碎の効果⁶⁾によるものである。したがって、乾式混合 10 時間を良いセラミックスを得る条件として採用するならば図 10 から湿式混合時間が短いもので、すなわち収縮率ばらつきが小さくなる条件で、薄いシートにすることが高寸法精度で高かさ密度のセラミックスを作る条件となる。

なお、シートの大きさに収縮率のばらつきがどのように変化するかを調べたものが表 3 である。混合ロットを変えて 2 回測定したかぎりにおいて、収縮率ばらつきの有意差は認められなかった。

3.4 セラミックスの粒界の観察による収縮率ばらつきの原因考察

焼成収縮率のばらつきはシートの厚みと混合状態で大きく変動することが明らかとなった。この原因の解明の

ためセラミックスの焼成機構から考察することにした。まず、焼成後のセラミックスの組織を観察し、その違いを見ることにした。図 14 は混合条件の異なる試料を 1600°C 還元雰囲気焼成をした後、その表面を走査型電子顕微鏡で観察した写真の一例である。アルミナの粒子が明確な輪郭で観察されるがその粒界を良く見ると、高温時液状となり、粒界に濡れたと思われる中間色をした介在物が認められる。これはガラスマトリックスと考えられる。乾式混合の短時間から長時間のすべての範囲で湿式混合時間の短い試料はアルミナ粒子がより接近していて、それら粒子間に存在するガラスマトリックスは少ないように見える。一方、湿式混合時間の長いものは粒界のガラスマトリックス量の増大が認められ、粒子間が離れている様子が観察できる。

これを更に確認するため、断面研磨をした試料についてフッ酸で粒界のガラス成分を除去し、微構造を観察することにより、ガラス成分の量的確認を試みた。これを図 15 に示す。還元雰囲気焼成の試料では、混合条件により気孔率に差が出てしまうため、本調査には空气中焼成の試料を利用した。湿式混合の長時間の試料は明らかに除去されたガラス部分の多いことが判明する。混合条件の違いにより、焼結過程でガラスの形成量に違いを生じたものであろう。

このガラス量の焼結の最終段階における差を調べたが、その過程については焼結機構が明らかになれば最終段階での状態から類推できると考えその機構を検討した。第1報でアイソサーマルな条件下の収縮率と時間 t の関係を取り、

$$\Delta l / l = K t^{\frac{1}{3}} \quad (5)$$

を得ていることをベースに収縮過程の活性化エネルギーを次式により求めている。

$$K = A e^{-\frac{1}{3} Q / RT} \quad (6)$$

ここで K, A は定数、 Q は活性化エネルギー、 T は温度、 R は気体定数であり、(5) 式の時間の指数 $n=1/3$ 下において $Q=72 \text{ kcal/mol}$ を得ている。また、 $n=1/3$ と $Q=72$ より本焼結機構は液相焼結 (温度範囲: 1350°~1450°C) であるとした^{7), 8)}。本実験では空气中の焼成の試料 (実験方法 3.2 節のもの) を使用したため、加熱過程の影響が入ったものであるが、西谷らの加熱過程の入った焼結速度の検討⁹⁾で 23% 前後が加熱過程の影響であるとの報告と、第1報で裏付けられた関係を加味して本試料についても見掛けの活性化エネルギーを導出することに意味あるものと考えた。試料は各温度ですべて 1 時間放置のため昇温時間は無視し、放置時間のみで収縮速度を表した。これを図 16, 図 17 に示す。報1報で調べた温度範囲よりやや広い、1360°C から 1500°C の間で比較的良い直線関係が得られたため、この範囲での見掛け活性化エネルギー Q と定数 A を調べた。また

Table 3. Dispersion of the firing shrinkage depend upon the green sheet size.

sheet size (length x width) (mm)	lot 1	lot 2
37.55 x 16.25	$\bar{x}=15.84\%$, $\sigma=0.13\%$	$\bar{x}=15.72\%$, $\sigma=0.11\%$
22.05 x 9.55	$\bar{x}=15.86\%$, $\sigma=0.10\%$	$\bar{x}=15.96\%$, $\sigma=0.15\%$

note (1) Sample thickness : 1mm (2 layers lamination)
(2) Direction of shrinkage values : Casting direction
(3) Mixing condition : Dry 10h, wet 0.5h

Fig. 14. SEM micrographs of fired alumina ceramic surface on varied mixing condition (firing condition : 1600°C, $H_2+N_2+H_2O$ atmosphere).

(a) As polished section (b) After etched by HF

Fig. 15. Optical micrographs of the cross section of fired alumina.

Fig. 16. Arrhenius plots of shrinkage rate by wet mixing condition.

Table 4. Apparent activation energy and $\ln A$ of shrinkage rate by mixing condition (1360°–1500°C).

(1360 ~ 1500°)								
Wet	0.1 h		0.5 h		3 h		10 h	
dry	lnA	Q (Kcal/mol)	lnA	Q (Kcal/mol)	lnA	Q (Kcal/mol)	lnA	Q (Kcal/mol)
0.1 h					6.10	110		
3 h	6.04	103	6.09	96	6.14	94	6.30	93
10 h					6.18	87		

calculated from Fig. 16 and Fig. 17

1350°C 以下でも異なった直線関係があるように見えたため、同様に Q と A を求めた。これらを表 4、表 5 に示す。

まず 1360°–1500°C の範囲の Q を見ると、乾式混合時間による Q の変化は湿式混合のそれより大きく、乾式混合の原料粉碎効果⁶⁾の影響による焼結機構の変化が予想される。一方、 A については乾式、湿式の関係が Q の傾向と全く逆になっており、湿式混合時間は焼結機構をほとんど変えず、反応性を高める混合方式であるといえる。湿式混合時間の長いものはしたがって、混合時間の短いものと比べ、より低い温度で同じ密度の焼結体を得られるはずである。しかし、本実験では最終焼成温度を 1600°C と固定したことから、湿式長時間のものは焼結性、すなわち、この場合ガラス量が多くなったと

Fig. 17. Arrhenius plots of shrinkage rate by dry mixing condition.

Table 5. Apparent activation energy and $\ln A$ of shrinkage rate by mixing condition (1000°–1360°C).

(1000 ~ 1360°)								
dry	0.1 h		0.5 h		3 h		10 h	
	lnA	Q (Kcal/mol)	lnA	Q (Kcal/mol)	lnA	Q (Kcal/mol)	lnA	Q (Kcal/mol)
0.1 h					6.36	12.0		
3 h	6.55	8.9	6.69	10.0	6.78	12.0	7.02	16.1
10 h					7.22	12.0		

calculated from Fig. 16 and Fig. 17

考えられる。Al₂O₃-SiO₂-MgO の相関係と本セラミックスの組成 (Al₂O₃ : 92.4 wt%, SiO₂ : 5.7 wt%, MgO : 1.9 wt%) から 1600°C でガラスになり得る量は 11 wt% であり、15 vol% となる。断面観察から湿式長時間混合でおおむね 15 面積%, 短時間で 7~8 面積% のガラス量と見積もられる。この変化は A の値の変化が少なくとも一つの要因となっていると思われるが、大きすぎる変化であり、他の原因調査のため、各温度焼成でのセラミックスの結晶状態を調べた。これを表 6 に表す。この表から分るように 1500°C では中間生成物が検出されることから、混合条件によっては中間生成物のムライトなどの最終段階までの残存等も推定される。1360°C 以下の低温における Q と A は高温範囲と全く逆の関係にあり、湿式混合時間で焼結機構が変化しているようで

Table 6. Detectable crystals in the ceramics on varied firing temperature by X-ray Diffractometer.

Firing temperature (°C)	Detectable crystals
non	α -alumina, Talc, Clay
800°	α -alumina, Talc, Clay
1000°	α -alumina, Clay, (Traceable talc)
1200°	α -alumina, Clay
1400°	α -alumina, MgO SiO ₂ , Mg ₂ Al ₂₄ Si ₅ O ₁₈
1500°	α -alumina, MgO SiO ₂ , 3Al ₂ O ₃ 2SiO ₂
1600°	α -alumina

Samples are all heated up to each temperature, kept in 1 hour at the temperature, after quenched to room temperature.
Mixing condition: Wet 3hour Dry 3hour.

ある。また乾式混合時間で A が大きく変化し、粉碎効果⁶⁾による反応性（この場合、主として粒子の初期的な再配列のしやすさ）が変化したものである。 Q の値が一般の焼結機構より大幅に小さく、表 6 のように粘土やタルク原料の分解等、非常に起こりやすい現象によって支配されていると思われる。

4. 総 括

以上の実験結果から、次のことが結論される。

1) シートの物理的な寸法により、キャストイング方向、その直角方向及び厚み方向の各焼成収縮率バランスの異なることが明らかとなった。

2) シートの物理的な寸法の違いによる焼成収縮率の方位バランスの変化は主として焼成時のセッターとの摩擦力の違いによるものである。また焼結体のかさ密度はその摩擦力によって変化せず、収縮率方位バランスの変化がこれを補償する。

3) シートの厚みの増大により、焼結収縮率のばらつきが大きくなる。これは、シートが厚くなると気孔チャネルの気体通過抵抗が増大するためである。

この現象がバインダーのバーンアウトを妨害するため、バインダーの封じ込めを起こしやすくし、収縮率のばらつきの原因となる。

4) 混合条件及びシート厚さを変えた場合、収縮率は

らつき σ_{n-1} と 1450°C で焼成したときの通気率 K_p/t との間には乾式混合時間 0.1 時間を除くと、

$$\log \sigma_{n-1} = -3.1 \log K_p/t + 28$$

なる関係が得られた。これにより K_p が一定であれば収縮率ばらつきは厚さ t に依存する（厚み範囲 0.4~1.2 mm t）。

5) 今回の実験では、焼成中の気孔チャネルの消滅過程の変化、すなわち K_p の変化は原料混合時間の変化によって起こるが、この原因は焼成中のセラミックス中の反応生成物であるガラスの量に違いが出ることにある。

6) 焼成中のセラミックス中のガラスの生成量は原料の湿式混合に主として影響され、乾式混合時間の増大では（本実験精度では）ガラス量の増大は認められなかった。これらの現象は

混合機構の違い⁶⁾に帰着する焼結機構と反応性の変化によるものである（参照：表 4，表 5）。

7) 収縮率を高精度に制御するためには物理的な寸法を決めたうえで、ガラスの生成量が抑えられる乾式混合時間を長くし、湿式混合時間を最小限に抑えた条件（ K_p の大きな、焼成かさ密度の大きくなる条件）のシートを使用する。そして焼成は第 1 報，第 2 報で述べた 190°C/h 以下の昇温速度で行うことがキーポイントになる。厚みの厚い製品はこの配慮だけでは不十分で、更に工夫を加える必要がある。これに関しては続報の予定である。

文 献

- 1) B. T. Clark et al., *IEEE Transaction on Components, Hybrids and Manufacturing Technology*, CHMT-3, 89-97 (1980).
- 2) D. T. Shanefield and R. E. Mistler, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 53, 416-21 (1974).
- 3) 大塚寛治, 宇佐美 保, 関端正雄, 窯協, 92, 309-18 (1981).
- 4) 大塚寛治, 荻原 寛, 窯協, 92, 210-18 (1984).
- 5) R. A. Gardner and R. W. Nufer, *Solid State Technology*, 38 (1974).
- 6) 大塚寛治, 宇佐美 保, 山田耕一郎, 関端正雄, 神力喜一, 窯協, 84, 101-10 (1976).
- 7) W. D. Kingery, *J. Appl. Phys.*, 30, 301, 307 (1959).
- 8) 加藤修三, 伊賀武雄, 石井英一, 佐野資郎, 窯協, 74, 61-68 (1966).
- 9) 西谷邦雄, 長谷川保和, 東方正章, 窯協, 91, 354-57 (1983).