ゾル・ゲル法による半導性酸化スズ系ガラス複合物の調製

塩見治久・中村雅彦・渡邊国彦

京都工芸繊維大学工学部物質工学科, 606 京都市左京区松ヶ崎御所海道町

Preparation of Semiconductive Tin Oxide-Glass Composite by Sol-Gel Process

Haruhisa SHIOMI, Masahiko NAKAMURA and Kunihiko WATANABE

Department of Chemistry and Materials Technology, Faculty of Engineering and Design, Kyoto Institute of Technology, Matugasaki, Goshokaido-cho, Sakyo-ku, Kyoto-shi 606

[Received October 4, 1993; Accepted January 27, 1994]

The preparation of the semiconductive glass composite with SnO_2 fine particles dispersed in glass matrix was undertaken by the sol-gel process. The relationship between the electrical conductivity and the microstructure of this composite was discussed by comparing with the glass composite composed of coarse-grained semiconductive SnO_2 particles and glass frit. (1) In sol-gel derived composite, increases in crystallite and particle sizes of SnO_2 in glass matrix were suppressed even at high firing temperature due to the higher glass forming temperature of the glass component gel than that of the glass frit, resulting in the microstructure with dispersed finer SnO_2 particles. (2) The electrical conductivity and the temperature coefficient of electrical resistance of the sol-gel processed composite increased significantly with firing temperature, which has been attributed to remarkable increase in the electrical conductivity of the SnO_2 particle dispersed in the glass matrix with firing temperature due to the progresses in the crystallization of the SnO_2 gel particle and the Sb doping reaction into SnO_2 .

Key-words : Semiconductive glass composite, Tin oxide, Sol-gel process, Electrical conductivity, Temperature coefficient of resistance

1. 緒 言

ガラスマトリックス中に半導性 SnO_2 微粒子が分散するガラス複合物は、超高圧送電碍子用釉や静電気防止タイル用釉等に一部工業的に応用され、将来的にも、ハイブリッド IC 用厚膜抵抗体等の電子部品として種々の応用が期待できる素材である¹⁾。

これらのガラス複合物では、著者らの以前の研究により、半導性粒子がマトリックスガラス中に一部溶解することにより粒子表面近傍に形成される低抵抗のガラス層が三次元的に連結して電気伝導経路が形成されると考えられている^{2),3)}。したがって、半導性粒子が微細でかつ均一にガラスマトリックス中に分散すれば、粒子の溶解面積が増加するとともに隣接粒子間平均距離が減少し、上記の電気伝導経路の形成に対しては極めて有利となり、製造上の再現性を含めた電気的特性の向上が期待できる⁴⁾。また、近年、電子機器の小型化による電子回路のファインパターン化に伴い、上記厚膜抵抗体においても求められる電気的

性を確保するためには、構成成分の微細化や均質化等の微細構造の制御が不可欠となっている¹⁾。

本研究で検討したゾル・ゲル法は、周知のとおり、金属アルコキシドに代表される有機金属化合物や無機金属化合物の均質な溶液を原料として用いるので、出発原料化合物の純度に留意することにより生成物の高純度化が達成できる⁵⁾。また、構成成分の原子あるいは分子レベルでの均一混合が可能であり、加水分解や縮重合等の反応条件を制御することにより構成成分の粒子形状や粒子径も比較的容易に制御できる⁵⁾こと等多くの利点を有する。そのため、生成物の微細構造制御に対しても非常に有望なセラミックス製造プロセスの一つとして、近年、ムライトやコーゼライト等の構造材料^{6),7)}や、非線形光学材料としての半導性超微粒子ドープガラス⁸⁾や金属超微粒子分散ガラス⁹⁾等の機能性材料の合成法として幅広く応用されている。

本報では、上記のような利点を有するゾル・ゲル法を用いて半導性 SnO_2 微粒子分散ガラス複合物の調製を試み、半導性粒子の微細化及びガラスマトリックス中への均一分散の可能性、及び得られたガラス複合物の微細構造と電気伝導度との関連性を、従来より工業的に用いられている半導性微粒子とガラスフリットの微粉砕物の機械的混合により調製したガラス複合物と比較することにより検討した。

2. 実 験

2.1 前駆体ゲルの調製

ゾル・ゲル法によるガラス複合物の調製は図1に示す手順により行った。

一般に、加水分解挙動は、含水量、pH 及び温度等の影響を大きく受け複雑であるが⁵⁾、本研究におけるガラス成分ゾルの調製手順の決定に際しては、予備実験として各成分原料の導入手順を変えた多成分系ガラス成分ゾルを調製し、ゲル化時の沈殿の生成状態を比較検討した結果、沈殿生成の最も少なかった図1の手順を採用した。

また、粉末試薬 ($\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, ZnCl_2 及び $\text{Al}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_3$) の導入に際しては、急激な加水分解による各成分の偏析を防ぐために水又はアルコールを溶媒とする溶液の状態で行った。

図に示すように、酸化物重量換算で表1に示す組成¹⁰⁾になるように調製したガラス成分ゾルに別個に調製した

Fig. 1. Preparation procedure of a semiconductive glass composite by sol-gel process.

Table 1. Chemical Composition of Matrix Glass Used

Component	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	BaO	ZnO
Composition(wt%)	30.0	20.0	5.0	30.0	15.0

SnCl₄ 及び SbCl₅ の混合エタノール溶液（酸化物重量換算組成：SnO₂/Sb₂O₅=95/5 wt%）を焼成後のガラスと SnO₂ の混合割合が重量換算で30対70になるように混合後、氷水で冷却しながら所定量のアンモニア水を徐々に添加し SnO₂ 及び Sb₂O₅ の水和物を析出させた。更に1時間かくはんを行った後、溶液の流動性が観察できなくなるまで2日間静置し前駆体ゲルを得た。得られた湿潤ゲルを110°Cのホットプレート上で表面から溶媒の蒸発が検出出来なくなるまで5日間乾燥し、更に、塩化物とアンモニアの反応により生成する NH₄Cl を除去するために電気炉で昇温速度を 8°C/min とし、400°Cで70分間仮焼した後、自動乳鉢で30分間粉砕して前駆体ゲル粉末とした。なお、ここで採用した仮焼条件は、後述する湿潤ゲル乾燥後に行った熱分析結果をもとに決定した。

2.2 ガラス複合物の作製と特性評価

2.1節で得られた前駆体ゲル粉末を580 kg/cm² で約 1×1×0.5 cm にプレス成形した後、大気中、電気炉で昇温速度を 5°C/min とし700, 800, 900, 1000及び1100°Cで10分間焼成した。

特性評価は、線収縮率測定、気孔率測定、粉末 X 線回折分析、電気抵抗測定及び破面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察とした。電気抵抗の測定は、電極として各試片の相対する2面に銀を蒸着した後、直流二端子法によ

り乾燥窒素気流中25°Cから140°Cまで行い、(1)式により電気伝導度 (σ) を算出した。

$$\sigma = \frac{L}{RS} \quad (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) \quad (1)$$

ここで R , L 及び S は電気抵抗測定値、試片の厚み及び試片の断面積を表す。また、25°Cから140°Cにおける電気抵抗の温度係数 (α) を(2)式により算出した。

$$\alpha = \frac{R_t - R_T}{R_T(t - T)} \times 10^6 \quad (\text{ppm}/^\circ\text{C}) \quad (2)$$

ここで R_t 及び R_T は、 $t^\circ\text{C}$ 及び $T^\circ\text{C}$ における電気抵抗値であり、本研究においては、 $t=140^\circ\text{C}$ 及び $T=25^\circ\text{C}$ である。

なお、気孔率は、水を媒液とした液中懸垂法により測定した見掛け比重、かさ比重と見掛け気孔率及びガラス複合物を粉砕後 He ガス置換型ピクノメーターにより測定した真比重の値を用いて算出した。

また、比較として、図1に示したように、SnCl₄ 及び SbCl₅ の混合アルコール溶液にアンモニア水を添加し2日間静置した後得られる沈殿物を乾燥後、400°Cで70分間仮焼した粒子、仮焼後更に900°Cで10分間焼成した粒子及び SnO₂ と Sb₂O₃ の混合粉を1100°Cで1時間焼成して得られた粒子（以後、 α -400粒子、 α -900粒子及び β 粒子と呼ぶ）に別途表1の組成になるように溶融法により調製したガラスフリットのボールミル微粉砕物を自動乳鉢で30分間混合後、上記と同一条件で成形、焼成して得られるガラス複合物に付いても同様に特性評価を行った。

以後、ゾル・ゲル法により調製したガラス複合物をゾル・ゲル複合物、 α -400粒子、 α -900粒子及び β 粒子を用いて調製したガラス複合物を α -400複合物、 α -900複合物及び β 複合物と呼ぶ。

3. 結果と考察

3.1 ガラス複合物前駆体ゲルの加熱変化

図2に仮焼前のガラス複合物前駆体ゲル(a)、ガラス成分ゲル(b)及び SnO₂ ゲル(c)の熱分析結果を示す。ここで、ガラス成分ゲルは図1中ガラス成分ゾルのみをゲル化後110°Cで乾燥したもの、SnO₂ ゲルは SnCl₄ 及び SbCl₅ の混合エタノール溶液にアンモニア水を添加しゲル化後110°Cで乾燥したものを示す。

図中、(a),(b),(c)すべての DTA 曲線には、150°C付近に物理吸着水の脱離によると考えられる吸熱ピークが現れる。また、ガラス複合物前駆体ゲル(a)では、270°C及び320°C付近にそれぞれ吸熱ピークが現れる。これらの吸熱ピークは、SnO₂ ゲル(c)の DTA 曲線において300°C付近に観察できるような、ゲル調製段階で生成した NH₄Cl (昇華温度：337.5°C) の昇華によるものと考えられる。しかし、ガラス成分ゲル(b)の DTA 曲線において300°C付近に見られるような、未反応で残留するアルコキシドの燃焼による急峻な発熱ピーク^{(11),(12)}のためにピークの分割が起こると考えられる。

以上に示した現象に伴う重量変化は、同図に示した TG 曲線から分かるように、約400°Cまでの急激な重量減

Fig. 2. TG-DTA curves for dried glass composite gel (a), glass component gel (b) and SnO_2 gel (c) heated at $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ in air.

少として現れる。なお、DTA 曲線には明確なピークとしては現れないが、TG 曲線には 400°C から 600°C において緩やかな重量減少が観察できる。この重量減少は、ゲル内結合水（水酸基）の脱離によるものと考えられる。

以上の結果をもとに、前節で述べた NH_4Cl の除去を主たる目的とする仮焼の温度を 400°C とし、保持時間は仮焼物から白煙の発生が認められなくなるまでの時間とし、70 分間と決定した。

3.2 ガラス複合物の緻密化挙動

図 3 に焼成温度に対するガラス複合物の線収縮率の変化を示す。

ゾル・ゲル複合物では、ガラスフリットを用いた複合物に比較して線収縮率が大きい。また、 700°C から 900°C での変化が大きく、いったん 900°C から 1000°C での変化が小さくなり再び 1000°C から 1100°C での変化が大きくなる。

一方、ガラスフリットを用いた複合物では、 700°C から 800°C における線収縮率の変化は小さいが、 800°C 以上での変化が大きくなる。以上の焼成温度に対する線収縮率の変化は、図 4 に示した焼成温度に対する気孔率の変化とよく対応している。このゾル・ゲル複合物とガラスフリットを用いた複合物の緻密化挙動の違いは、予備実験としてガラス成分ゲル及びガラスフリットの微粉碎物を単独でプレス成形して行った熔融実験において、ガラス成分ゲルの場合、 900°C 以下で著しい収縮は起こるが、ガラス相の生成

Fig. 3. Variation in linear shrinkage of the glass composite with firing temperature.

Fig. 4. Variation in total porosity of the glass composite with firing temperature.

は 900°C 以上でしか確認できないが、ガラスフリットでは、 700°C において既に一部ガラス相の生成が確認できるという結果をもとにする以下のように解釈できる。すなわち、ゾル・ゲル複合物の場合、 900°C 以下では、ガラス成分ゲルの急激な焼結により収縮が起こるために焼成温度に対する線収縮率及び気孔率の変化も大きくなると考えられる。一方、ガラス相が生成し始める 900°C 以上では、ガラスの粘性流動による緻密化が進行するようになると考えられるが、低温からガラス相が生成するガラスフリットを用いた複合物に比較して、ガラスの粘度が高く流動性が低いために緻密化の程度が低くなると考えられる¹³⁾。

なお、ガラスフリットを用いた複合物でも同一の焼成条件で気孔率の値に差が現れるのは、用いた SnO_2 の粒子径の差による成形密度の差が原因と考えられる。すなわち、 SnO_2 の粒子径は、 α -400 粒子 $<$ α -900 粒子 $<$ β 粒子であるために、 SnO_2 の粒子径が小さくなる程同一条件でプレス成形した場合の成形密度が低くなる。したがって、 β 複合物 $>$ α -900 複合物 $>$ α -400 複合物の順に緻密化の程度が低くなると考えられる。

3.3 複合物内での SnO_2 の結晶子径及び粒子径の変化

図 5 に焼成温度に対する粉末 X 線回折分析により測定

したガラス複合物中の SnO_2 の結晶子径の変化を示す。結晶子径は、相対強度の最も大きい SnO_2 の (110) 面からの回折ピークの半価幅及び回折線の Bragg 角を用い Scherrer の式により計算した。

ゾル・ゲル複合物では、焼成温度が低い場合にも焼成前の段階で SnO_2 粒子がほぼ同じ熱履歴を経ている α -400 複合物に比較して結晶子径が大きく、 α -900 複合物とはほぼ同程度の大きさである。しかし、焼成温度に対する変化が α -400 及び α -900 複合物に比較して緩やかであり、1100°C においても、結晶子径の増大が抑制されている。

以上に述べた焼成温度に対する SnO_2 の結晶子径の変化は、図 6 に示した 900°C 及び 1100°C で焼成したゾル・ゲル複合物、 α -400 複合物及び β 複合物の破面の SEM 観察結果から分かるように焼成温度に対する SnO_2 の粒子径の変化とよく対応しており、ゾル・ゲル複合物では、焼成温度

Fig. 5. Variation in SnO_2 crystallite size calculated with Scherrer's equation in the glass composite with firing temperature.

の上昇に伴う粒子径の増大も抑制されている。

本研究で対象とするようなガラス複合物内では、 SnO_2 の結晶成長（粒成長）は、 SnO_2 粒子同士の合体及びガラス中に溶解した SnO_2 の未溶解 SnO_2 粒子表面への再析出により起こると考えられる。したがって、ゾル・ゲル複合物では、前述のように、低温でガラス成分ゲルの急激な収縮が起こるために、隣接する SnO_2 ゲル粒子の合体が起こりやすく、低温での結晶成長が促進されたのではないかと考えられる。しかし、ガラス成分ゲルのガラス化が前述のように比較的高温になるまで開始しないため、高温焼成においても軟化の不十分なガラス相に取り囲まれ孤立した SnO_2 粒子の移動が妨げられ、それ以上に SnO_2 粒子同士が合体して成長することが困難になると考えられる。また、ガラス中への SnO_2 粒子の溶解も起こり難く、再析出による粒子成長が起こり難いと考えられる。このために、前述のように、ゾル・ゲル複合物では焼成温度の上昇に伴う結晶成長（粒成長）が抑制されるのではないかと考えられる。

3.4 直流電気抵抗の測定結果

図 7 及び図 8 に焼成温度に対する 25°C で測定した直流電気伝導度 (σ) の変化及び 25°C から 140°C における電気抵抗の温度係数 (α) の変化を示す。

これらの図の比較から分かるように、電気抵抗の温度係数は電気伝導度とほぼ対応した焼成温度依存性を示す。このことから、電気抵抗の温度係数は、電気伝導度と同様に複合物内部での電気伝導経路の形成状態の影響を大きく受けると考えられる。以下、焼成温度に対する各複合物内部での電気伝導経路形成状態の変化と電気伝導度及び電気抵抗の温度依存性との関連性に付いて述べる。

Fig. 6. SEM images of fractured surfaces of sol-gel, α -400 and β composites fired at 900°C and 1100°C respectively for 10 min.

Fig. 7. Variation in DC electrical conductivity of the glass composite (σ) measured at 25°C with firing temperature.

Fig. 8. Variation in temperature coefficient of electrical resistance (α) of the glass composite with firing temperature.

α -900及び β 複合物のように、高温で焼成し結晶性が高くSbの固溶が十分に起こり電気伝導度が高い SnO_2 粒子を用いた場合には、複合物の電気伝導度及び電気抵抗の温度係数ともに低温焼成でも高い値を示し、1000°Cまでは焼成温度の上昇に伴い減少するが、1100°C焼成では再び増加する。以上のような焼成温度の上昇に伴う電気伝導度の減少は、YamaguchiとIizukaの RuO_2 系ガラス複合物に関する研究報告¹⁴⁾をもとにすると、ガラスの軟化流動が不十分であるような焼成温度域で形成されていた SnO_2 粒子の直接接触による電気伝導経路が、焼成温度の上昇に伴い粘度が低下したガラスが SnO_2 粒子接触点間に浸透することにより切断されるために起こると推察できる。しかし、更に焼成温度が上昇すれば、図3及び図4に示すように緻密化が更に進行し、隣接 SnO_2 粒子間距離が短くなるとともにガラスへの SnO_2 粒子の溶解が進行し、新たに低抵抗のガラス層が連結した電気伝導経路が形成され^{2),3)}、電気伝導度が上昇すると考えられる。

一方、ゾル・ゲル複合物及び α -400複合物においても焼成温度が低い場合には、 α -900及び β 複合物と同様に、 SnO_2 粒子の直接接触により電気伝導経路が形成されていると考えられるが、電気伝導度は低く、焼成温度の上昇に伴い増加する。この焼成温度に対するガラス複合物の電気

Fig. 9. Variations in SnO_2 crystallite size and DC electrical conductivity of powder compact measured at 25°C under uniaxial loading of 1300 kg/cm² of α -400 particle fired at various temperatures.

伝導度の変化は、マトリックスガラス中に分散する SnO_2 粒子自体の電気伝導度が焼成温度により変化すること起因すると考えられる。このことは、図9に示した α -400粒子を種々の温度で焼成し、粉末の電気抵抗測定用に作製したセル¹⁵⁾を用いて1300 kg/cm²で加圧しながら測定した電気伝導度の焼成温度に対する変化からも推察できる。図9において、 Sb_2O_5 を添加した SnO_2 粒子の電気伝導度は SnO_2 単独で焼成した場合に比較して高く、焼成温度に対する変化も大きい。これは焼成中に SnO_2 中にSbが固溶するためであると考えられる。また、 SnO_2 のみの場合も、焼成温度が上昇し結晶化が進行すれば電気伝導度が上昇する。以上の結果をもとにすると、ゾル・ゲル複合物及び α -400複合物において焼成温度が低い場合には、ガラスマトリックス中に分散する SnO_2 の結晶性が低く、かつ SnO_2 中へのSbの固溶も不十分で SnO_2 粒子自体の電気伝導度が低いために、ガラス複合物の電気伝導度も低くなることが考えられる。そして、焼成温度が上昇し、 SnO_2 の結晶化及び SnO_2 中へのSbの固溶が進行することにより、 SnO_2 粒子の電気伝導度が上昇すれば、ガラス複合物の電気伝導度も上昇するものと考えられる。

しかし、詳細には、ゾル・ゲル複合物と α -400複合物では焼成温度に対する電気伝導度の変化傾向が異なり、1000°Cまでは α -400複合物の方が、逆に1000°C以上ではゾル・ゲル複合物の方が焼成温度に対する電気伝導度の変化割合が小さくなる。また、電気抵抗の温度係数は、ゾル・ゲル複合物では、1000°Cまでは焼成温度の上昇に伴い増加し、1100°Cで若干減少する。一方、 α -400複合物では、900°Cまではゾル・ゲル複合物と同様の变化を示すが、それ以上の温度では α -900及び β 複合物に類似した変化を示す。

α -400複合物では、900°Cまでは、ゾル・ゲル複合物と同様に SnO_2 粒子の電気伝導度の増加により電気伝導度及び電気抵抗の温度係数が増加すると考えられる。しかし、同時に、 α -900及び β 複合物と同様に、 SnO_2 粒子接触点間にガラスが浸透し、電気伝導経路の切断が起こるために、ゾル・ゲル複合物に比較して、900°Cから1000°Cにお

ける電気伝導度の増加割合が小さくなり、電気抵抗の温度係数も1000°Cで減少すると考えられる。しかし、1100°Cになれば、更に緻密化が進行するとともに、ガラス中へのSnO₂粒子の溶解が進行するために電気伝導度が急激に増加し、電気抵抗の温度係数も再び増加すると考えられる。

一方、ゾル・ゲル複合物では、前述のように、ガラス成分ゲルのガラス化温度が高いために、SnO₂粒子接触点間へのガラスの浸透が起こり難く、1000°CまではほぼSnO₂粒子の電気伝導度の増加を反映して電気伝導度及び電気抵抗の温度係数が増加すると考えられる。しかし、1100°Cにおいてもガラスの粘度が高く、図3及び図4から分かるように、ガラスフリットを用いた場合に比較して緻密化が遅れ、かつ、ガラス中へのSnO₂溶解も起こり難いと考えられる。したがって、低抵抗のガラス層の連結による電気伝導経路の形成が不十分になり、ガラスフリットを用いた場合のような、1100°Cでの電気伝導度及び電気抵抗の温度係数の増加が起こらないと考えられる。

4. 結 言

ゾル・ゲル法を用い、半導性SnO₂微粒子分散ガラス複合物の調製を行い、複合物の焼成過程に起こる微細構造の変化と電気伝導度の関連性を、ガラスフリットを用いて調製したガラス複合物と比較することにより検討した結果以下のような知見を得た。

(1) ゾル・ゲル法により調製したガラス複合物では、ガラス成分ゲルのガラス化温度が高く、ガラスフリットを用いたガラス複合物に比較してガラスマトリックスの形成が遅れるためにSnO₂の結晶子径及び粒子径の増大が抑制され、結果的に微細なSnO₂粒子が分散する微細構造が得られた。

(2) ゾル・ゲル法により調製したガラス複合物では、焼成温度が低い場合には、SnO₂の結晶性及びSnO₂中へのSbの固溶の程度が変化することによりSnO₂粒子の電

気伝導度が大きく変化すると考えられる。そのために、結晶性が高く、Sbの固溶も十分に起こり電気伝導度が高いSnO₂粒子を用いて調製したガラス複合物に比較して、焼成温度に対する電気伝導度及び電気抵抗の温度係数の変化が大きい。しかし、ガラス成分ゲルのガラス化温度が高く、高温焼成においてもガラスの粘度が高く流動性が低いためにガラスフリットを用いた場合に比較して緻密化が遅れ、焼成温度の上昇に伴う電気伝導度及び電気抵抗の温度係数の増加割合が小さくなることが明らかになった。

文 献

- 1) 日本マイクロエレクトロニクス協会編，“IC厚膜化技術”，工業調査会（1983）。
- 2) 中村雅彦，塩見治久，奥田 進，長野利雄，窯協，93，170-74（1985）。
- 3) M. Nakamura, M. Kamino, T. Nagano and M. Arakawa, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 95, 362-68（1987）。
- 4) 中村雅彦，大崎雅史，塩見治久，セラミックス論文誌，97，413-19（1989）。
- 5) 作花済夫，“ゾル・ゲル法の科学”，アグネ承風社（1988）。
- 6) 土谷敏雄，清 忠師，神田英彰，日本セラミックス協会年會講演予稿集（1990）p. 248。
- 7) 菊池直人，清 忠師，土谷敏雄，林 繁信，早水紀久子，*J. Ceram. Soc. Japan*, 101, 824-29（1993）。
- 8) T. Takada, T. Yano, A. Yasumori and M. Yamane, *J. Ceram. Soc. Japan*, 101, 73-75（1993）。
- 9) J. Matsuoka, R. Mizutani, S. Kaneko, H. Nasu, K. Kamiya, K. Kadono, T. Sakaguchi and M. Miya, *J. Ceram. Soc. Japan*, 101, 53-58（1993）。
- 10) 塩見治久，中村雅彦，松村吉章，藤村賢二，石亀重治，尾上和明，*J. Ceram. Soc. Japan*, 100, 634-39（1992）。
- 11) C. J. R. Gonzalez-Oliver, P. F. James and H. Rawson, *J. Non-Cryst. Solids*, 48, 129-52（1982）。
- 12) T. Kawaguchi, H. Hishikura, J. Iura and Y. Kokubu, *J. Non-Cryst. Solids*, 63, 61-69（1984）。
- 13) W. D. Kingey, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, “Introduction to Ceramics”, John Wiley & Sons（1963）pp. 490-501。
- 14) T. Yamaguchi and K. Iizuka, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 1953-57（1990）。
- 15) 塩見治久，中村雅彦，木村隆俊，粉碎，35，4-10（1990）。