論文

ムライト-ガラス系基板材料の検討

牛房 信之・坂元 耕三・永山 更成・荻原 寛

((株)日立製作所日立研究所, 317 日立市幸町 3-1-1)

Study of Mullite-Glass Ceramics for Substrates

Nobuyuki USHIFUSA, Koozoo SAKAMOTO, Koosai NAGAYAMA and Satoru OGIHARA

(Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd., 3-1-1, Saiwai-cho, Hitachi-shi, Ibaraki 317)

Mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) has a low thermal expansion coefficient and low dielectric constant, so it is a favorable material for substrate applications. It is difficult, however, to sinter pure mullite ceramics even above 1700°C . Thus, mullite ceramics containing glass additives (Al_2O_3 - MgO - SiO_2 glass) which could be sintered at about 1600°C were fabricated and their properties were investigated. At about 90 wt% of silica content in glass, the mullite ceramics has a low dielectric constant (5.9), high bending strength (210 MPa) and low thermal expansion coefficient ($3.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$). From electron diffraction analysis, sillimanite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) crystals were observed at boundaries of these ceramics. These ceramics showed little grain growth, responsible for their high bending strength. Substrate of mullite ceramics are suitable for mounting silicon devices.

[Received September 25, 1989; Accepted December 11, 1989]

Key-words: Mullite, Glass, Ceramics, Substrate, Dielectric constant, Bending strength, Thermal expansion coefficient, Microstructure

1. 緒 言

ムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) は、 Al_2O_3 - SiO_2 2 成分系において常圧下で安定に存在する唯一の化合物である¹⁾。ムライトは、アルミナに比べ熱膨張係数が小さく、誘電率が小さいため、シリコンのウェハやチップを直接搭載する基板として広い応用が期待できる。しかし、ムライトは、元来焼結性が悪いことを利用して、耐火物として多く使用されている化合物である。ムライト単独では、約 1600°C の温度でも十分に焼結が進まない。このため、アルミナと同様に、最適な添加剤の開発が望まれている^{2)~4)}。更に、ムライトの熱膨張係数 ($5.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) は、シリコンのそれ ($3.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) に比べやや大きい。そのため、シリコンチップの接続部の高い信頼性を確保するためには、その値をシリコンに近付ける必要がある。また、基板としては、電気信号入出力用ピン、LSI チップ等の接続が必要であり、これらの接続信頼性を確保するために、実装に耐えうる材料強度が要求される。これと同時に誘電率を更に下げるにより、電気信号伝播の高速化も望まれる。ムライト材料の誘電率を小さくするためには、ムライト単独 ($\epsilon_r: 7.5$) より比誘電率の小さい材料を複合することが有効である。シリカは、無機酸化物中最も誘電率が小さい材料であり、ムライトへの添加剤として、このシリカを多く含むガラスを使用す

ることにより、ムライト材料の低誘電率化が可能と考えられる。これらの理由から、ムライトに焼結助剤としてガラスを添加する方法により、比較的低温で焼結可能な低熱膨張、高強度、低誘電率材料の開発を試みた。ガラスとしては、化学的に定安な MgO - Al_2O_3 - SiO_2 3 成分系の材料を用いた。この MgO - Al_2O_3 - SiO_2 3 成分系において、最低の液相温度はトリジマイト (SiO_2)-プロトエンスタタイト ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)-コーディエライト ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) の共融点 1345°C で、コーディエライト-エンスタタイト ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)-フォルステライト ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) の共融点 1360°C も同程度の温度である^{5), 6)}。また、 SiO_2 が比較的多い組成領域 (45~75 wt%) 内には、 1500°C 以下で融液を作る組成が存在する。中でもコーディエライトは、熱膨張係数が小さく、比誘電率が小さい ($\epsilon_r: 5.0$) ことが知られており、ムライトの焼結助剤として有望と考えられる。

2. 実験方法

2.1 使用した原料

表 1 に実験に使用した原料をまとめて示す。

2.2 原料粉末の配合組成

原料粉末の配合組成を表 2 に示す。ムライトの焼結助剤としては、 Al_2O_3 - MgO - SiO_2 3 成分系において、比較

Table 1. Raw materials.

powder	material	particle size
Mullite	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	$2.7 \mu\text{m}$
Alumina	Al_2O_3	$0.3 \mu\text{m}$
α -Quartz	SiO_2	$1.0 \mu\text{m}$
Hydromagnesite	$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$1.0 \mu\text{m}$

Table 2. Composition of samples.

No.	Mullite $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Alumina Al_2O_3	α -Quartz SiO_2	Magnesia [Hydromagnesite] MgO [$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]
1	50.0	17.4	25.6	7.0 [16.2]
2	70.0	10.5	15.4	4.1 [9.5]
3	72.0	9.8	14.3	3.9 [9.0]
4	72.0	4.9	21.1	2.0 [4.6]
5	72.0	2.0	25.3	0.7 [1.6]
6	72.0	1.0	26.6	0.4 [0.9]
7	72.0	0.0	28.0	0.0 [0.0]
8	75.0	8.7	12.8	3.5 [8.1]
9	78.0	7.7	11.2	3.1 [7.2]
10	80.0	7.0	10.2	2.8 [6.5]
11	82.0	6.3	9.2	2.5 [5.8]
12	85.0	5.2	7.7	2.1 [4.9]

的低融点で熱膨張係数が小さく、誘電率が低いコーディエライト組成 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) を選定した。ムライトとコーディエライトの比率を変えた材料を検討した。表 2 中の No. 1~3 及び 8~12 がこれらに相当する。更に、誘電率を小さくすることを考え、コーディエライト組成にシリカを添加した系を検討した。ムライト量は 72 wt% とし、表 2 中の No. 4~7 に示すように、アルミナ及びマグネシアは、コーディエライト組成の比率とし、シリカのみ多く添加した。なお、MgO は吸湿性があるため、炭酸マグネシウム ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) の形で添加した。

2.3 焼結体の作製方法

2.3.1 スラリの作製方法

原料粉末 200 g に、樹脂 (平均重合度 1000 のポリビニルブチラール) 12.92 g 及びアルミナボール ($\phi 15 \text{ mm}$; 30 ケ, $\phi 20 \text{ mm}$; 15 ケ) を加え、ポリエチレン製容器 (500 ml) 中で乾式混合した後、可塑剤 (ブチルフタルブチルグリコレート) 4.14 ml 及び溶剤 (トリクロロエチレン 103.0 ml, テトラクロロエチレン 51.4 ml 及び n -ブチルアルコール 45.6 ml) 200 ml を中に投入し、24 h 混合した。ボールミル混合によりスラリー中に混入した気泡を真空かくはん装置中で脱気処理し、グリーンシート作製用スラリーとした。

2.3.2 グリーンシートの作製方法

スラリーを、ドクターブレード法によりグリーンシートにした⁷⁾。装置は、横山製作所製実験室用グリーンシート作製機である。スラリーをシリコン処理したポリエステルフィルム上に流し、0.5 mm の間隙を通すことにより、一定の厚さに塗布した。塗布したスラリーは、ポリエステルフィルムとともに 0.3 m/min の速度で乾燥装置

内に送り、スラリー中の溶剤を除去し、厚さ 0.23 mm のグリーンシートを作製した。

2.3.3 焼結体の作製方法

実際の基板を作製する場合には、グリーンシートに W ベーストでスルーホール及び導体配線を施し、窒素、水素及び水蒸気雰囲気中で焼成するが、今回の実験では新しいムライト系材料の開発を主目的としたため、簡便に大気中で焼成した。なお、窒素、水素及び水蒸気雰囲気中で焼成した材料の特性は、大気中で焼成したものと同様であることを確認している。

グリーンシートを 50 mm^2 にパンチ器で切断し、コータキ社製ホットプレス機を用いて、 $120^\circ\text{C} \times 5.0 \text{ min}$, 2.45 MPa の条件で積層し、24 枚の積層板を作製した。この積層板をシリコニット電気炉にセットした後、大気中で 50°C/h の速度で昇温し、 1200°C で 1 h 保持することにより、積層板中の樹脂分を除去した。その後、カンタルガデリウス社製カンタルスーパー炉を用いて大気中で焼成した。焼成条件は、基板の作製に適した $1600^\circ\text{C} \times 1.0 \text{ h}$ を主体とした。

2.4 焼結体の評価方法

2.4.1 密度

密度測定用試験片は、焼結体を幅 10 mm, 厚さ 4 mm, 長さ 40 mm にダイヤモンドカッターで切り出して得た。かさ密度の測定には、長計量器製作所製自動比重測定装置を用いた。材料組成が異なるため、構成成分の密度を用いて換算し、相対密度で示した。なお、今回の実験に用いたムライト原料は、化学量論比よりわずかにアルミナ過剰な組成であるため、その密度は 3.20 g/cm^3 (化学量論比のムライト: 3.14 g/cm^3) である。

2.4.2 ボイド率

焼結体の破面の SEM 写真を用い、浜松テレビ製画像処理装置によりボイド率を算出した。ボイド率は、2 視野の平均値とした。

2.4.3 比誘電率

比誘電率測定用試験片は、焼結体を 30 mm^2 にダイヤモンドカッターで切断し、厚さ 1 mm までダイヤモンド研磨機で研磨して作製した。比誘電率は、Dupont 社製 4817Ag ベーストを用いて、この試験片の両面に $\phi 20 \text{ mm}$ の電極を形成した試料を用いて測定した。焼結体の比誘電率 ϵ_r は、次式から求めた。

$$\epsilon_r = \frac{C}{\epsilon_0} \cdot \frac{d}{S}$$

ここで、 C : キャパシタンス (F), ϵ_0 : 真空中の誘電率 (0.88542 F/m), d : 試験片の厚さ (1 mm), S : 電極の面積 (314.16 mm^2) である。

試料のキャパシタンスは、Yokogawa Hewlett Packard 製 4192A-LF Impedance Analyzer を用いて測定した。

2.4.4 曲げ強さ

曲げ強さは、島津製作所製オートグラフ DSS-5000 を用いて 4 点曲げ試験により求めた。曲げ試験片は、焼結体から幅 4 mm、厚さ 3 mm、長さ 36 mm の棒状に切り出し、ダイヤモンド研磨機を用いて全面を鏡面研磨して作製した。曲げ試験は、JIS-R-1601 に準拠して行い⁸⁾、クロスヘッド速度は 0.5 mm/min とした。

2.4.5 熱膨張係数

熱膨張係数測定用試験片は、 ϕ 5 mm、長さ 20 mm に切断、研磨して作製した。測定には、理学電機製 8003 H 型示差熱膨張計を用いた。標準試料には、石英ガラス ($\alpha=0.52 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) を用いた。

2.4.6 微構造

焼結体の微構造は、走査型電子顕微鏡 (SEM) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて観察した。SEM 観察には、日立製作所製 S-800 型走査型電子顕微鏡を、TEM 観察には、日立製作所製 H-700H 型高分解能分析電子顕微鏡を用いた。

2.4.7 結晶構造

結晶構造は、焼結体をアルミナ製乳鉢で粉碎し、粉末 X 線回折法を用いて解析した。解析に用いた装置は、理学電機製ロータフレックス型広角 X 線回折装置である。X 線の照射条件は、ターゲット: Cu、電圧: 40 kV、電流: 100 mA である。結晶相は、Powder Diffraction File 及び ASTM (American Society for Testing Material) カードにより同定した。

3. 結果及び考察

3.1 ムライト-コーディエライト系材料

ムライトに焼結助剤としてコーディエライト組成を用いた系について検討した。ムライト量と相対密度及びボイド率との関係を図 1 に示す。また、図 2 には、ムライト量と比誘電率及び曲げ強さとの関係を示す。ここで、相対密度は、ムライトの密度 3.20 g/cm^3 とし、コーディエライトの密度を 2.50 g/cm^3 として計算した値である。

ムライト-コーディエライト系材料の相対密度は、ムライト量 50 wt% では 91.3% と小さい。これは、焼結助剤のコーディエライト組成量が多いために $1600^{\circ}\text{C} \times 1.0 \text{ h}$ では、過焼結になったものと考えられる。また、ムライト量が 70~82 wt% の範囲では相対密度約 96% ではば一定であり、十分に焼結できている。しかし、ムライト量 85 wt% では少し減少する。これは、焼結助剤としてのコーディエライト組成量が少なくなり、 1600°C では十分焼結していないためである。また、ボイド率には少しばらつきがあり、ムライト量 50 wt% の試料では相対密度から予想される値より若干大きい、相対密度との間には良い相関性が認められた。

比誘電率は、ムライト量が 82 wt% までは、ムライト

Fig. 1. Dependences of mullite content on relative density and porosity.
glass composition: (Al_2O_3 : 35.0, MgO : 14.0, SiO_2 : 51.0 wt%)
sintering conditions: $1600^{\circ}\text{C} \times 1.0 \text{ h}$

Fig. 2. Dependences of mullite content on dielectric constant and bending strength.

量の増加とともに増加する傾向を示すが、ムライト量が 85 wt% では少し減少する。ムライト量 85 wt% で比誘電率が減少するのは、相対密度及びボイド率から分かるように、焼結体がポーラスで十分に焼結できていないためである。

ムライト-コーディエライト系材料では、ムライト量が 50 wt% で比誘電率 6.0 が得られたが、ガラス量が多いため、焼結による変形が大きく、また、焼結体がかなりポーラスである。

曲げ強さは、ムライト量が 80 wt% までは、ムライト量の増加とともに増加する傾向を示すが、それ以上増加すると小さくなる。曲げ強さは、ムライト 80 wt% で最大となり、約 215 MPa である。比誘電率が小さいムライト量 50 wt% の場合は、曲げ強さが約 65 MPa と小さな値を示している。これは、ガラス成分の存在割合が多いため、比較的強度の低いガラスに影響され、曲げ強さが小さいものと考えられる。一方、ムライト量が 82 wt% より多い場合には、ガラス成分が少ないために、

1600°Cの焼成ではいまだ焼結が不十分で、曲げ強さが小さくなったものと考えられる。

このように、ムライト-コーディエライト系材料では、曲げ強さが200 MPa以上の材料組成を見いだすことができたが、その試料では比誘電率が大きい。一方逆に、比誘電率が6.0の材料では、曲げ強さが小さい問題があり、この系では基板材料として十分なものは得られなかった。

3.2 ムライト-ガラス系材料

比誘電率を小さくするために、シリカの比誘電率が約4と小さいことに着目し、焼結助剤としてコーディエライト組成にシリカを添加した材料を検討した。コーディエライト組成にシリカを添加することによりガラスの融点が高くなり、材料の焼結温度が高くなることが考えられる。ムライト量を50 wt% から85 wt% まで変えて、焼結助剤（ガラス）中のシリカ量の検討を行った結果、

Fig. 3. Dependences of silica content on relative density and porosity.
mullite content : 72.0 wt%
sintering conditions : 1600°C×1.0 h

ムライト量が78 wt% より多い材料は、1600°C×1.0 hで焼結が不十分となり、また、ムライト量が50 wt% の場合には、ガラス量が多いために焼結時に型くずれを生じた。1600°C×1.0 hの焼結条件の下では、ムライト量70~75 wt% で良好な焼結体を得られた。ここでは、一例としてムライト量72 wt% について示す。

3.2.1 相対密度及びボイド率

焼結助剤として添加したガラス（コーディエライト組成+シリカ）中のSiO₂量と相対密度及びボイド率との関係を図3に示す。ここで、相対密度は、ムライト、コーディエライト及びシリカの密度をそれぞれ3.20、2.50及び2.22 g/cm³として計算した値である。シリカは原料混合時には石英で添加しているが、焼結体中では非晶質になっているため、石英ガラスのデータを用いた。

相対密度は、ガラス中のSiO₂量を増すとともに若干大きくなる。また、ボイド率は、ガラス中のSiO₂量を増すと少なくなる傾向がある。このように、焼結助剤としてコーディエライト組成にシリカを添加すると、焼結体が緻密になることが分かった。ガラス中のSiO₂量が約90 wt% 以上で、相対密度約98%、ボイド率約2%の材料が得られた。

ガラス中のSiO₂量を変えて作製した焼結体の破断面のSEM写真を図4に示す。ガラス中のSiO₂量を多くするとボイドが小さく、また、少なくなっている。同時に、ムライト粒子はガラス中のSiO₂量が多いと小さくなっているため、シリカにムライトの粒成長を抑制する効果があると考えられる。

3.2.2 焼結体の特性

図5には、ガラス中のSiO₂量と熱膨張係数、比誘電率及び曲げ強さとの関係を示す。

熱膨張係数は、ガラス中のSiO₂量を多くすると小さ

Fig. 4. SEM photographs of fracture surface.
mullite content : 72.0 wt%, sintering conditions : 1600°C×1.0 h

Fig. 5. Effects of SiO₂ content on thermal expansion coefficient, dielectric constant and bending strength.

くなる傾向がある。これは、焼結助剤として添加したコーディエライト組成及びシリカが非晶質になり、熱膨張係数が小さいSiO₂ リッチのガラスを形成したためと考えられる。ガラス中のSiO₂量が約90 wt%以上で、熱膨張係数約 $3.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下の材料を得ることができた。これらの材料は、シリコンの熱膨張係数($3.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)とほぼ同じであり、シリコン素子を搭載する基板として有効である。

比誘電率は、熱膨張係数と同様にガラス中のSiO₂量を多くすると小さくなる傾向がある。これは、シリカの比誘電率が小さいためである。ガラス中のSiO₂量が約90 wt%以上で、比誘電率を5.9以下にすることができた。従来のアルミナ基板(9.5)に比べてかなり小さく、電気信号伝播の高速化に有効である。電気信号の伝播遅延時間は、比誘電率の平方根に反比例するため、この材料ではアルミナに比べて約2割小さくなることが予想できる。

曲げ強さは、ガラス中のSiO₂量を多くすると大きくなる傾向がある。これは、焼結助剤としてコーディエライト組成にシリカを添加することにより、相対密度が大きくなり、また、ムライトの粒径が小さくなることの影響と考えられる。しかし、SiO₂量が100 wt%のガラスでは、わずかに減少している。この原因としては、焼結助剤として添加したシリカの融点が高いために、図3に見られるように若干焼結不十分になった可能性が高い。これらの結果、ガラス中のSiO₂量が75~100 wt%の領域において、曲げ強さ200 MPa以上を達成することができた。

以上の結果は、ムライト量が70 wt%及び75 wt%においてもほぼ同様であった。また、この材料組成においては、焼結温度1560~1660°Cの範囲で十分緻密な焼結体を得ることができた。

以上、基板材料として良好な特性を持つ、ムライト量が70~75 wt%、ガラス中のSiO₂量が90~100 wt%の組成のムライト-ガラス系材料を開発した。

3.3 微構造

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of mullite ceramics, mullite content : 72.0 wt%
sintering conditions : 1600°C×1.0 h

Fig. 7. Crystalline phase change in mullite ceramics at various sintering temperature.
mullite content : 72.0 wt%

3.3.1 X線回折

ムライト-ガラス系材料のX線回折図形の代表例を図6に示す。ムライト量は72 wt%とし、ガラス中のSiO₂量による焼結体中の結晶相の違いについて検討した。ガラス中のSiO₂量としては、51.0 wt%及び90.2 wt%の2種類について比較を行った。ガラス中のSiO₂量が51.0 wt%の場合には、ムライトとシリマナイト以外に不明相(図中X)が生成している。これは、焼結助剤として添加したアルミナ、シリカ及びマグネシアからなる結晶相と考えられるが、その同定が困難であった。一方、ガラス中のSiO₂量が90.2 wt%の場合には、結晶相として存在するものはムライトとシリマナイトのみである。なお、X線回折による解析では、結晶構造が近似しているムライトとシリマナイトの区別が困難である。そこで、電子線回折による手法により結晶相の同定を行った。詳細は、次項(TEM観察)で説明する。

次に、焼結温度による結晶相の変化を図7に示す。ガラス中のSiO₂量が51.0 wt%の場合には、焼結助剤として添加したアルミナ、シリカ及びマグネシアがコーディエライトを形成し、1400°C付近でスピネルをわずかに生成する。また、1500°C以上の温度においては、コーディエライトが消失し、シリマナイトとアルミナ、シリ

カ及びマグネシアからなる不明な結晶相が生成する。この不明な結晶相は、焼成温度が変わるとピーク位置が変わり、安定していない。一方、ガラス中の SiO_2 量が 90.2 wt% の場合には、1500°C 以下の温度でコーディエライト以外に過剰に添加したシリカが存在する。また、1400°C 付近では、ガラス中の SiO_2 量が 51.0 wt% の場合と同様に、スピネルがわずかに生成する。1500°C 以上の温度においては、コーディエライト及びシリカが消失し、結晶相としてムライトとシリマナイトのみとなる。焼結助剤としてシリカリッチの組成とすることで、結晶相の安定化が図れている。

3.3.2 TEM 観察

ムライト-ガラス系材料の TEM 写真及び電子線回折パターンを図 8 に示す。ムライト量は 72 wt%，ガラス中の SiO_2 量は 90.2 wt% である。TEM 写真中の粒子の大きさは、2~6 μm 程度であり、出発原料として用いたムライト粒子からあまり粒成長していない。これは、焼結助剤（ガラス）を SiO_2 リッチにしたことによる効果と考えられる。

電子線回折による解析を行った結果、粒子はムライトとシリマナイトの 2 種類の結晶相からなっていることが分かった。また、粒子間には、非晶質のガラスが介在している。このガラスは、定性分析の結果、 SiO_2 リッチの相であった。また、焼結助剤として添加したマグネシ

アは、ムライトとシリマナイト結晶粒子及びガラス中に拡散固溶し、結晶としては存在していない。

シリマナイトの生成には、次の二通りの場合が考えられる。①ムライトと焼結助剤として添加したシリカが反応して生成した。②焼結助剤中のアルミナとシリカから生成した。①の場合には、ムライト原料の一部がガラスに溶け込み、シリカと反応してシリマナイトを生成することと、ムライト粒子にシリカが拡散固溶し、結晶構造を変えることが考えられる。②の場合には、前項（X線回折）で示したように、昇温過程で焼結助剤がコーディエライト及びスピネル結晶に変化し、これが消失する際にシリマナイトを生成するものと考えられる。シリマナイトは、上記いずれの場合でも生成する可能性がある。

4. 総 括

基板材料に要求される特性を満足するムライト系材料を得るため、焼結助剤であるガラスの組成について検討した。得られた焼結体の密度、誘電率、曲げ強さ及び熱膨張係数について評価し、次の結果を得た。

(1) ムライト量が 70~75 wt%，ガラス中の SiO_2 量が 90~100 wt% の組成範囲で、比誘電率 6 以下、曲げ強さ 200 MPa 以上及び熱膨張係数約 $3.5 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ のムライト-ガラス系材料を得た。これらの材料の結晶相は、安定なムライト及びシリマナイトのみからなる。

(2) ムライトに添加するガラス中の SiO_2 量を増加すると、比誘電率及び熱膨張係数が小さく、曲げ強さが大きくなる傾向がある。

(3) SiO_2 を添加すると曲げ強さが大きくなるのは、ムライト粒子の粒成長が抑制され、ボイドが少なくなるためである。

文 献

- 1) I. A. Aksay and J. A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 507-12 (1975).
 - 2) N. Kamehara, K. Niwa and K. Murakawa, IMC 1982 Proceedings, Tokyo, 388-93.
 - 3) G. S. Perry, *Trans. Brit. Ceram. Bull.*, **72**, 279-83 (1973).
 - 4) S. Kanzaki, T. Kukihara, S. Iwai, M. Ohashi and H. Tabata, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95**, 1213-18 (1987).
 - 5) M. L. Keith and J. F. Schairer, *J. Geol.*, **60**, 182 (1952).
 - 6) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, "Introductino to Ceramics, Second ed.", John Wiley & Sons, Inc. (1976) pp. 307-11.
 - 7) 齊藤勝義, "ファインセラミックスの成形と有機材料", (株)シーエムシー (1985) pp. 219-53.
 - 8) 日本規格協会, "JIS ハンドブック セラミックス" (1984) pp. 169-70.
-