ゾルゲル法による粉体および微粒子

— 金属アルコキシドからの調製 —

Powder and Particles by Sol-Gel Process

— Preparation from Metal Alkoxide —

山根 正之

Masayuki YAMANE

Key Words : Sol-Gel Process, Metal Alkoxide, Silica, Ceramic Raw Materials, Monodisperse Particles

1. はじめに

理化学辞典に記された「ゾル」と「ゲル」の定義に基づくと、ゾルゲル法は、「流動性媒体中にコロイド粒子が分散したゾルから、粒子の凝集・凝結により流動性の消失したゲルを経て材料を得る方法」といえる。

ガラスやセラミックスの作製に応用されるゾルゲル法は、多くの場合水またはアルコール中にコロイド粒子が分散したゾルの調製から始まる。その主な方法は、1) 適当な溶媒中において金属アルコキシドまたはその誘導体を加水分解する、2) 金属無機塩の水溶液にアルカリを加えて加水分解し、酸化物または水酸化物のコロイド分散液とする、あるいは生成したゲル状の沈殿物を、溶液の pH を調製しながら加熱・攪拌する、などである^{1, 2)}。

このうち、金属アルコキシドを出発物質とするゾルゲル法は、アルコキシドの種類、溶媒や水との比率、触媒の種類、温度等の加水分解条件を選ぶことで、同じ組成でもバルク状、繊維、薄膜、微粒子など、様々な形状のガラスやセラミックスを得ることが可能である上、低温プロセスであり、高純度材料が得やすいこ

とや組成の制御が容易なことなど、従来のセラミックスやガラスの製造法には無い多くの特徴を有している^{1, 2)}。

金属アルコキシドまたはその誘導体を出発原料とするゾルゲル法の研究は、米国 Air Force の Mazdiyasni ら³⁾ による BaTiO₃ 粉末の合成 (1969 年) や、ドイツ Schott 社の H. Dislich⁴⁾ によるガラスの低温合成 (1971 年) を契機に、優れた特性をもつ酸化物ガラスおよびセラミックスの作製を目指して急速に発展した。

以来、ゾルゲル法専門の国際会議も、ゾルゲル国際ワークショップ (International Workshop on Glasses, Ceramics from Gels, 1981 年第 1 回会議イタリア Padova 以来各国持ち回りで隔年開催、プロシーディングス : J. Non-Cryst. Solids (第 1-6 回) および J. Sol-Gel Sci. & Tech. (第 7-10 回) に掲載)、Ultrastructure Processing 国際会議 (1982 年第 1 回会議米国 Florida 以来 1992 年まで米国内で隔年開催、プロシーディングス : John Wiley & Sons, Inc.), Better Ceramics Through Chemistry シンポジウム (米国 Materials Research Society (MRS) のシンポジウムシリーズの一つ、1984 年第 1 回会議以来隔年で MRS 年会時開催、プロシーディングス : 米国 Materials Research Society) など定期的に開催されているものに加え、米国セラミックス学会、環太平洋セラミックス国際会議などでもシンポジウムがしばしば開催された。これらのプロシーディングスに加えて、ゾルゲル法の基礎科学に関する成書 (文献番号 1, 2, 5, 8) の出版が相次ぎ、1993 年には専門紙 "J. Sol-Gel Science & Technology (Kluwer Academic) の第 1 巻が発行された。

2000 年 4 月 4 日受付

東京工業大学理工学研究科

(〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1) TEL 03-5734-2522

< 著者紹介 >

昭和 43 年東京工業大学大学院理工学研究科博士課程修了、東京工業大学助手、助教授を経て昭和 57 年から同大学教授、工学博士。専門 : 無機材料工学、ゾルゲル法によるガラス非晶質材料の作製の研究。第 10 回ゾルゲル国際ワークショップ (1999 年 9 月、横浜) 組織委員長。

表1 金属アルコキシドを形成する元素（太枠内）¹⁶⁾

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

この間、金属アルコキシドの応用は、酸化物に限らず、有機-無機ハイブリッド材料や、ナノメートルサイズの金属や半導体超微粒子を分散した複合材料まで広がり、形態としては薄膜コーティングの分野で発展している⁵⁾。近年では有機-無機ハイブリッド材料への関心が高く、1999年9月に横浜で開催された第10回ゾルゲル国際ワークショップにおける研究発表約250件の半数はハイブリッド材料に関するものであった。

金属アルコキシドから出発する粉体および微粒子については、MITのBowen教授ら^{6,7)}が単分散微粒子の合成を行った1980年代の前半からセラミックス原料としての粉末の研究が活発になり、膨大な数の研究報告がなされ、1980年代の後期から、1990年代の初期にかけて優れた解説や総説も数多く出された⁸⁻¹⁵⁾。

しかし、応用面での展開は必ずしも順調ではなく、現在は金属アルコキシドでしか得られない特性を有する材料を模索する時期にある。

2. 金属アルコキシドを出発物質とするゾルゲル法の特徴

金属アルコキシドは $M(OR)_n$ 、(ただしMは金属、Rは CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 等のアルキル基でしばしばMe、Et、Pr、Buで略記される)の一般式で表記され、その加水分解反応は形式的に；

で表わされる^{1, 2, 8)}。

金属アルコキシドは、金属とアルコールとの反応

や、金属ハロゲン化物とアルコールとの反応、金属水酸化物、金属酸化物とアルコールとの反応等で得られる^{16, 17)}。現在では表1に示す周期律表のうち太枠で囲まれた66種類の金属のアルコキシドに加えてM-O-M'のように酸素を介した異種金属の結合を含む複合アルコキシドも多数合成され、すでにその多くが市販されている。

これらのアルコキシドおよび誘導体の合成とその性質については文献16)、17)に詳述されている。

酸化物粉体や微粒子の前駆体となるSi、Ge、Ti、Zr、Al、B、等のアルコキシドは常温で液体のものが多く、また固体であっても適当な有機溶媒に容易に溶解するため、通常の粉体プロセスに比較して以下のような利点がある⁸⁻¹⁵⁾。

- ・ 蒸留による原料の精製が可能のため、高純度材料が得やすい。
- ・ 2種類以上の原料を分子のレベルで均一に混合できる。
- ・ 組成の制御が容易で、特定の成分を所望量添加できる。
- ・ 目的とする材料と等しい化学結合を持つ複合アルコキシドを合成し、前駆体として使用できる。
- ・ 最小構成単位が直径数nmから数10nmの超微粒子であるため、比表面積が大きく低温で焼結しやすい。
- ・ 薄いグリーンシートを得やすい。
- ・ 反応生成物を熟成して粒径を揃え、単分散微粒子を得ることが可能である。

表2は、このような利点の一例として、揮発性のPbを含むPMN ($PbO-MgO-Nb_2O_5$ 系)、PNN

表2 ギルゲル法と従来の酸化物の混合による
PMN-PNN-PT 粉末の比較¹⁵⁾

特 性	ギルゲル法	従来法
反応の完了温度	875℃	950℃
ペロブスカイト含有率	93%	93%
焼結温度	< 1000℃	1200℃
グリーンシート	10-15μm	25μm
焼結密度	99%	97.5%
粒子サイズ	2-3μm	5μm
化学的均質性	< 1.5%	2-10%
ピーク誘電率	15,000	12,000

図1 誘電体粉末のSEM像¹⁵⁾：
(a) 酸化物の混合で得られる粉体、
(b) ギルゲル法による粉体。

(PbO-NiO-Nb₂O₅系)、PT (PbTiO₃) セラミックスの作製に関して、従来の酸化物の混合で得られる粉体(図1 a)とギルゲル法による粉体(図1 b)の比較を示したものである¹⁵⁾。

金属アルコキシドは価格が高く製造コストの面で不利であるため、低温焼結に加え、粒径の揃った単分散微粒子を用いて寸法精度の高い小型製品が得られる等の利点をフルに活用することが重要である。

表3 シリコンメトキシド溶液のゲル化時間および乾燥
ゲルの物性におよぼす水のpHの影響¹⁸⁾

	溶液A	B	C
水のpH	7	3	9.5
ゲル化時間 (h)	22	150	6
かさ密度(g/cm ³)	1.51 ± 0.03	1.56 ± 0.02	0.82 ± 0.02
H含有量 (%)	1.51	1.49	0.99
C含有量 (%)	0.31	0.12	0.53

3. ギルの調製

Si (OMe)₄、Si (OEt)₄、Al (OPr)₃、Ti (OBu)₄ などの一般の金属アルコキシドは水に不混和であるため、通常はアルコールに溶解し、攪拌しながら(アルコールで希釈した)水または無機塩の水溶液を滴下して加水分解し、ギルを調製する。

BaTiO₃、PbTiO₃、MgAl₂O₄、Pb (Zr, Ti) O₃、Mg₂ Al₂Si₅O₁₈ などのような複酸化物を得る場合には、Ba (OEt)₂ とTi (OPr)₄、のように2種類のアルコキシドの混合液を加水分解するか、あらかじめSi-O-Alのような結合を含むエステルに金属Mgを反応させて合成した複合アルコキシドを加水分解するなどの方法がとられる。また、加水分解用の水には反応の促進または制御を目的として種々の触媒を添加することが多い。触媒の種類によって反応速度ばかりでなく、得られるゲルの性質や残留不純物も異なる。

表3に、シリコンメトキシド、Si (OMe)₄を塩酸水、アンモニア水および蒸留水で加水分解した時の、ゲル化時間、得えられるシリカゲルの性質と主な残留不純物をその一例として示す¹⁸⁾。

シリコンアルコキシドの場合には、pH = 2-3の塩酸水を用いると水の添加後数分以内に加水分解が完了し、けい酸オリゴマーが生成するが、オリゴマーの重合速度は極めて遅くゲル化には長時間を要する。また、pHが9-10のアンモニア水を用いると一部加水分解されたアルコキシドの更なる加水分解と重合が進み、未反応のアルコキシドを残したまま短時間でゲル化にいたる。

このため、塩酸触媒の存在下で作製したシリカゲルは極めて微細な粒子(数nm)から成りかさ密度が高く、アンモニア触媒の存在下で得たそれは比較的大きな微粒子(数nm-10nm)から成りかさ密度が低い。また、前者には多量の水がシラノールの形で含まれており、後者には未反応のアルコキシ基が残留していることが多い。

図2 金属アルコキシド $\text{M}(\text{OR})_n$ の加水分解反応機構^{19, 21, 22)}

表4 代表的な金属アルコキシドの中心元素の電気陰性度 χ 、部分電荷 δ 、イオン半径 r 、および最大配位数 N ¹⁹⁾

アルコキシド	χ	δ	r (Å)	N
Si (OiPr) ₄	1.74	0.32	0.40	4
Ti (OiPr) ₄	1.32	0.60	0.64	6
Zr (OiPr) ₄	1.29	0.64	0.87	7
Ce (OiPr) ₄	1.17	0.75	1.02	8
PO (OEt) ₃	2.11	0.13	0.34	4
VO (OEt) ₃	1.56	0.46	0.59	6

反応を短時間で終了させ且つ残留不純物の少ないシリカゲルを得るために、酸触媒の存在下で加水分解し、得られるゾルにアンモニア水を添加して重合を促進する方法がしばしば用いられる。

金属アルコキシドの加水分解で特徴的な点は、加水分解速度あるいは水に対する反応性が金属の種類およびそれに配位しているアルコキシ基の種類によって大きく異なることである^{19, 20)}。とりわけ、シリコンのアルコキシドは水に対する反応性が低く比較的ゲルを形成しやすいが、その他の金属のアルコキシドは反応性が高く沈殿を生成しやすい。このため、シリコン以外の金属アルコキシドの取り扱いにはドライボックス中で行うのが望ましい。また、アルコキシド同士をいかに均一に混合しても、水を添加すると一方のアルコキシドの選択的な反応による沈殿の生成に至る場合があるので、それぞれのアルコキシドを添加する順序にも注意を要する。

このような反応性の相違は、図2に示すように加水分解がアルコキシドの中心金属への水分子の求核反応で起こることと、加水分解により金属の配位数が変化することに起因するとして理解されている^{19, 21, 22)}。すなわち、求核反応を受ける中心金属表面の部分電荷は、金属の電気陰性度と、配位子であるアルコキシ基による電子の引き抜きの程度により異なる。例えば、シリコンアルコキシドとチタンアルコキシドを比較すると、表4に示すように金属の中でも電気陰性度の大きいSiの部分電荷は、電気陰性度の小さいTiのそれより高いため、求核反応が起こりにくい。また、Si

原子とTi原子の安定な配位状態はそれぞれ4配位と6配位であるが、アルコキシドの状態では、SiもTiも4配位である。このため、イオン半径の大きいチタンアルコキシドには加水分解によってより安定な6配位の酸化物になる駆動力が存在するが、シリコンアルコキシドにはそれが存在しない。

アルコキシド間の反応性の相違による沈殿の防止には、加水分解しにくいSiアルコキシドを予め部分加水分解しておき、それに他の金属のアルコキシドを添加すること²³⁾や、アセチルアセトンで代表されるベータジケトン類でキレート化して配位数を増大させるのが有効である¹⁹⁾。

4. 微粒子の作製

金属アルコキシドから出発する粉体または微粒子の主な作製法は図3に示す四通りである⁹⁾。それぞれ特徴があり、目的によって最適の方法を選ぶことが重要である。

方法Ⅰ、ゲルの破碎：ゾル中のコロイドの凝集、凝結により得られるバルク状のゲルを乾燥、粉碎し、多孔質のゲル粒子にした後、焼成して緻密な酸化物粒子とするものである。乾燥ゲルは数nmから数10nmの微粒子が凝結して出来たかさ密度が $1\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 程度の多孔体であり、微粉碎が容易な上、1000℃程度までの加熱で無孔化するというゲルの性質を利用している。金属アルコキシドから出発するゲルは、乾燥時の収縮が大きくクラックが入りやすいためバルク状の材料を得にくい、粉体の製造にはクラックの発生は問題とならない。大量生産に適した方法である。

方法Ⅱ、pH制御：pHの高いアンモニア水中でアルコキシドの加水分解と重合、熟成を行って多孔質の粒子を得、これを乾燥、焼成して緻密な酸化物粒子とする。熟成の段階で原料を追加して粒子を成長させることも可能である。Stober法²⁴⁾に代表される粒径の揃った単分散微粒子の作製法である。優れた材料が期待できる反面、金属アルコキシドと水の双法を大量の溶媒で希釈して反応させる上、熟成を最適条件（温度、時間）下で行う必要がある等、コスト高は避けられない。

方法Ⅲ、エマルジョン形成：予め部分加水分解したアルコキシドを攪拌しながら水中に滴下、あるいはアルコキシドのアルコール溶液中に攪拌しながら水を滴下してエマルジョンを生成し、分散した液滴の加水分解と重縮合を促して微粒子を得、これを焼成して緻密な酸化物粒子とするものである。応用範囲が広く、

図3 金属アルコキシドからの粉体および微粒子の作製法⁹⁾

単一酸化物にも複酸化物にも適用できるが、粒径の揃った微粒子を得るという点では方法－IIには及ばない。

方法－IV、噴霧：アルコキシドのアルコール溶液を空中あるいは水中にスプレーして液滴とする。液滴は溶媒の揮発または水との反応で固体の微粒子となる。簡便な方法である。反応が粒子表面から進むため、中空になりやすいが、条件が整えば単分散微粒子を得ることも可能である。

これらの方法で現在まで、 SiO_2 ^{24~30)} や Al_2O_3 ^{31~34)}、 TiO_2 ^{35~38)}、 ZrO_2 ^{39~44)}、 Y_2O_3 ⁴⁵⁾、 Ta_2O_5 ^{46~47)}、 TeO_2 ⁴⁸⁾、 SnO ⁴⁹⁾、のような単一酸化物をはじめ、 BaTiO_3 ^{50~53)}、 SrTiO_3 ^{50,51)}、 PbTiO_3 ⁵⁴⁾、 BaZrO_3 ⁵⁵⁾、 $\text{MgO}-\text{ZrO}_2$ ⁵⁶⁾、 $(\text{MgO}, \text{Y}_2\text{O}_3)-\text{ZrO}_2$ ^{56,57)}、 $3\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$ ^{58~61)}、 $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ ⁶²⁾、 MgAl_2O_4 ⁶³⁾、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ^{64~66)}、 $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ^{67~70)}、 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ⁷¹⁾、 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ⁷²⁾、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ⁷³⁾、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ^{74,75)}、など非常に多くの酸化物微粒子が得られている。以下にその代表例を示す。

4.1 単分散微粒子

粒径が揃った単分散微粒子には、シリカ微粒子のように液晶のスペーサーなどとして単独で用いられるものと、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 、PZT 微粒子などのように、セラミックスの原料粉体として用いられるものがある。後者の場合には、最密充填して焼結体中の粒の形状や分布を制御し、均一な組織をもつセラミック

図4 核生成の前後における溶質の濃度の時間的変化⁷⁶⁾

スを作ることが可能であり、寸法精度の要求されるセラミックスの原料粉末として極めて重要である。

単分散微粒子の生成機構に関する基本的な考え方は、図4に示すLaMer⁷⁶⁾によるモデルに従っている。

すなわち、アルコキシドのアルコール溶液に水を滴下していくと、反応で生成したオリゴマーの濃度が次第に増大し、臨界過飽和度 C_N に達すると急速な自発的核生成が起こる。

核の生成により過飽和度が C_0 まで下がるとそれ以上核生成は起こらないが、飽和溶解度 C_S 以上の濃度にあるため、既に生成した核の成長のみが進行する。

成長過程では不安定な状態のオリゴマーが熱力学的に安定な核の表面に吸着され、均一な成長が促進され

て単分散コロイドとなると考えられている。粒径分布の狭い単分散微粒子を得るためには、核生成期と粒成長期を分離することが必要であるが、実際には完全な分離は困難なため、オリゴマー濃度を希薄にして短期間に核生成を終了させて粒成長期と重なる期間を最小限に止めるようにする。

(a) 単分散シリカ微粒子

単分散シリカ微粒子は W. Stober 法²⁴⁾ により作製するのが一般的である。この方法では、pH が12程度の濃度の高いアンモニア水を激しく攪拌しながら、通常のゾルゲル法よりもアルコキシド濃度の低いアルコール溶液を滴下する。 $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ 比が20/1以上と極めて高く、それぞれの混合比は、例えば、アンモニア水 (28%) 14ml、蒸留水 2ml、テトラエチルオルソシリケート (TEOS) 8ml、エタノール 136ml である。微粒子の粒径は、アンモニア濃度が高い程、またアルコール溶媒が高級であるほど大きくなり、平均粒径として、約 $0.5\mu\text{m}$ – $1\mu\text{m}$ 程度の微粒子なら容易に作製できる。 $1\mu\text{m}$ 以上の球状粒子を得た後、さらにアルコキシドを添加することで、 $2\mu\text{m}$ 程度まで成長させることが可能である。

(b) 単分散 TiO_2 微粒子

TiO_2 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 、PZT 等の単分散微粒子の作製は非常に多くの研究者によって進められた。ここではその一例として、池本ら³⁸⁾ による単分散 TiO_2 微粒子の合成手順を示す。

チタンテトラエトキシドのエタノール溶液 (0.1mol/l) に再蒸留水のエタノール溶液 (0.3 – 0.6mol/l) を攪拌しながら添加し、加水分解を行う。再蒸留水の濃度により、数秒から数分で溶液が白濁し、沈殿が生成する。さらに白濁液を 50°C 程度で4–5時間熟成すると、平均粒径が $0.52\mu\text{m}$ 前後の粒子が得られる。これを希薄アンモニア水溶液中 ($\text{pH} = 11$) で分散させると安定な分散液が得られる。この処理を数回繰り返し、2–3日かけて重力沈降させて、後乾燥する。

ZrO_2 、 Ta_2O_5 、イットリア添加部分安定化ジルコニア (YSZ)、PZT の単分散微粒子についても、金属アルコキシドの希薄エタノール溶液を用い、加水分解で生成した沈殿を熟成するという点で、基本的に TiO_2 と同じである。それぞれ、 0.7 – $1.2\mu\text{m}$ 程度の直径の単分散微粒子が得られる^{44, 46, 57, 66)}。図5にその一例を示す。

これらの微粒子を連続的に製造する場合には、バッチ式の最適条件を与える原料濃度、熟成時間、熟成温度に基づいて、金属アルコキシドおよび再蒸留水をド

図5 ゾルゲル法で得られる ZrO_2 単分散微粒子⁴⁴⁾

ライボックス中でそれぞれエタノールに加え、スターラーで充分混合し溶解する。それぞれのエタノール溶液を一定速度のローラーポンプからスタティックミキサーに送り込み、加水分解する。混合溶液はスタティックミキサーを通過後、1分以内に微粒子が生成して白濁する。生成した粒子を熟成室で1時間成長させた後、サスペンションガラスタンクに回収し、次いで遠心分離機で固液分離を行う⁷⁷⁾。

4.2 複酸化物粉末

電子 (部品) セラミックスには BaTiO_3 、や PbTiO_3 、PZT、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{18}$ など、複酸化物が非常に多い。これらの粉末の作製には、その過程で原料に金属アルコキシドに加えて酢酸塩や金属フレークなども用いて、 $\text{M}-\text{O}-\text{M}'$ のような異種金属を同時に含む複合アルコキシドを合成することもしばしば必要となる。そのような場合には金属アルコキシドを混合する際の添加順序まで考慮する。一例として、奥山ら^{67–70)} によるコーディエライト粉末作製手順を図6に示す。

シリコンエトキシドのエタノール溶液に塩酸を触媒として水を添加、部分加水分解する。次いでアルミニウムブトキシドのエタノール溶液を加えて液が透明になるまで還流し、 $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ 結合をもつ複合アルコキシドを得る。この複合アルコキシド溶液にフレーク状の金属マグネシウムを加えて更に12時間還流し、コーディエライト前駆体とする。得られた前駆体を15–25% (重量) 含むアルコール溶液に1規定のアンモニア水を多量 (モル比で10–25) 加えて加水分解し、非晶質の粉末を得る。

加水分解生成物の形態は前駆体の合成時に溶媒として用いるアルコールの種類や、加水分解時の前駆体の溶媒としてのアルコールの種類、および水の添加速度に依存して種々異なる。一般に前駆体合成時に高級アルコールを用い、加水分解時に低級アルコールを溶媒

図6 コーディエライト前駆体の合成手順⁶⁹⁾

として用いると粉末を生じやすく、その逆ではゲルを生成しやすい。また、同一組成なら、アンモニア水の添加速度が大きいと粒状の沈殿を生じるが、撹拌しながら一滴ずつゆっくり添加するとゲル状になる。

このようにして得た非晶質粉末をそのまま加熱すると α -コーディエライトの析出には1050℃以上を要するが、5%程度の種結晶を添加して加熱すると、900℃で α -コーディエライトが析出する。

Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃、Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃等の作製についても基本的に同じである^{71, 73)}。

5. 応用製品

様々な特徴を有するゾルゲル法ではあるが、原料アルコキシドが高価であることに加え、反応の制御のために添加した触媒の洗浄過程が不可欠であるなど、粉体や微粒子の製造コストが高くなるのは避けられない。このため、工業規模で生産されている（あるいは、かつて生産された）ものは以下に示すシリカ、アルミナ、ムライト程度である^{5, 60, 78)}。

小型化、高密度実装化が急速に進んでいる電子部品については、低温焼結に加え、単分散微粒子による高寸法精度製品の得られる金属アルコキシドによる微粒子への期待は依然として大きい、まだ機は熟していないようである。

(a) シリコン単結晶引上げるつば用シリカ粉末⁷⁸⁾：

高純度の粉末が得られる利点を活かして、上記の方法Ⅰ、ゲルの粉碎によりシリコンエトキシドから作

られている非晶質の粉末。アルコキシドの加水分解で得られるシリカガラスは、天然の水晶の溶融によるシリカガラスに比較して一般に含有水分が多く耐熱温度が低いため、ゲル粒子の焼結・無孔化に際して脱水処理が行なわれている。

(b) VLSI 封止材用シリカフィラー⁷⁸⁾：

シリコンチップ上に形成したVLSIを保護するためエポキシ樹脂で封止する際に、熱膨張係数を調整するために添加される微粒子。集積回路にダメージを与えるウランやトリウムを含まない高純度微粒子の利点を応用したもので、ルツボ用粉末と同様に方法Ⅰで製造されている。

(c) シリコン基板の仕上げ研磨剤：

上記ルツボ用粉末やVLSI封止材用微粒子と同様に、高純度の利点を活かしてVLSI用シリコン基板の仕上げ研磨に用いられる。上記(a)(b)と同様、方法Ⅰで製造されている。

(d) 液晶スペーサー用シリカ球^{30, 78)}：

方法Ⅱ、pH制御によりStober法に基づいて作製されている直径2-6 μ mの微小球。プラスチック微小球より真球度が高く、且つ粒径の揃ったものが得られるため、液晶ディスプレイパネルを構成する2枚のガラス基板のスペーサーとして応用されている。

(e) 研磨剤用アルミナ粉末³¹⁾：

アルミニウムアルコキシドの加水分解で得たAl₂O₃微粉末に酸を加えて解膠し、アルミナゲルとした後、方法Ⅰ、ゲルの粉碎によりアルミナゲル粉体を得、これを焼結・無孔化して緻密な α -Al₂O₃粒体としたもの。極めて硬く壊れにくい粒子。

(f) 高純度ムライト粉末（高温構造材料、回路基板用）^{60, 79)}：

方法Ⅰ、ゲルの粉碎。アルミナゾルとシリカゾルを作製した後、化学量論組成比になるよう混合、pHを調整して乾燥しゲルを得る。これを1400℃で仮焼してムライト化し、粉碎する。この粉末を1650℃で2時間焼成して緻密な焼結体とする。フレーク状粒子で平均粒径は1.4 μ m。

6. まとめ

以上、金属アルコキシドを出発原料とするゾルゲル法による粉体および微粒子について概説した。これらに関する研究報告は極めて多く、紙面の関係で全てを網羅することは不可能であるので、本稿では代表的な論文のみを引用するに止めた。その他の研究報告および、金属アルコキシド以外の出発原料を用いたゾルゲ

ル法による粉体等については、文献 1), 5), 8), 9) 等を参照していただければ幸いである。

冒頭にも記したように、金属アルコキシドを出発原料とするゾルゲル法による粉体の、応用面での展開は必ずしも順調ではない。粉体と同様に 1980 年代に多くの注目を集めたゾルゲル法によるガラスの低温合成

の研究は、バルク材料への応用を見ないままほとんど返り見られなくなった。その原因は、大多数の研究が“ゾルゲル法でも出来る製品”への応用を目指したものであったためと考えられる。同じ轍を踏まないためにも、“ゾルゲル法だからこそ出来る製品”を目指した粉体や微粒子の作製の研究が求められる。

引用文献

- 1) Brinker, C. J. and G. W. Scherer : "Particulate Sols and Gels", in Sol-Gel Science, (Academic Press), p. 235 (1990)
- 2) 作花済夫 : "ゾルゲル法の科学", アグネ承風社, p. 4 (1988)
- 3) Mazdiyasuni, K. S., R. T. Dolloff and J. S. Smith : "Preparation of High-Purity Submicron Barium Titanate Powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 523-526 (1969)
- 4) Dislich, H. : "New Routes to Multicomponent Oxide Glasses", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **10**, 363-370 (1971)
- 5) 作花済夫 : "ゾルゲル法の応用", アグネ承風社, p. 203 (1997)
- 6) Barringer, E. A. and H. K. Bowen : "Formation, Packing and Sintering of Monodisperse TiO_2 Powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, C-199-201 (1982)
- 7) Barringer, E., N. Jubb, et. al. : "Processing Monosized Powders", in Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites, (L. L. Hench & D. R. Ulrich ed., Wiley & Sons Inc.), p. 315 (1984)
- 8) Mah, T., E. E. Hermes and K. S. Mazdiyasni : "Multicomponent Ceramic Powders", in Chemical Processing of Ceramics (B. I. Lee and E. J. A. Pope eds., Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, Hong Kong), p.75 (1994)
- 9) Messing, G. L., W. T. Minehan : "金属アルコキシドからのセラミック粉末の合成", 日本セラミックス協会学術論文誌, **99**, 1036-1046 (1991)
- 10) Mazdiyasni, K. S. : "Chemical Synthesis of Single and Mixed Phase Oxide Ceramics", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **32**, 175-186 (1984)
- 11) Pierre, A. C. : "Sol-Gel Processing of Ceramic Powders", *Ceram. Bull.*, **70**, 1281-1288 (1991)
- 12) 平野眞一 : "均一形状のセラミックス粒子の液相合成", セラミックス, **22**, 1052-1057 (1987)
- 13) Bartlett, J. R. and J. L. Woolfrey : "Preparation of Multicomponent Ceramic Powders by Sol-Gel Processing", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **180**, 191-196 (1990)
- 14) Fegley, Jr. B. and E. A. Barringer : "Synthesis, Characterization, and Processing of Monosized Ceramic Powders", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **32**, 187-198 (1984)
- 15) Ling, H. C. and M. F. Yan : "Processing of Lead-Based Dielectric Materials", in Chemical Processing of Ceramics (B. I. Lee and E. J. A. Pope eds., Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, Hong Kong), p. 397 (1994)
- 16) Bradley, D. C., R. C. Mehrotra and D. P. Gaur : "Metal Alkoxides", p. 1, Academic Press (London, New York, San Francisco) (1978)
- 17) 木島一郎, 阿部芳首, 分島郁子 : "金属アルコキシドとその関連化合物の合成と性質およびそれらのセラミック合成への応用", 「ゾルゲル法によるガラス/セラミックスの製造技術とその応用」, 応用技術出版, p. 35 (1989)
- 18) 山根正之 : "ゾルゲル反応", 「新しいガラスとその物性」(経営システム研究所), p. 679 (1984)
- 19) Livage, J. : "Molecular Design of Transition Metal Alkoxide Precursors", in Chemical Processing of Ceramics (B. I. Lee and E. J. A. Pope eds., Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, Hong Kong), p. 3 (1994)
- 20) Yoldas, B. E. : "Preparation of Glasses and Ceramics from Metal-Organic Compounds", *J. Mater. Sci.*, **12**, 1203-1208 (1977)
- 21) Keefer, K. D. : "The Effect of Hydrolysis Condition on the Structure and Growth of Silicate Polymers", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **32**, 15-24 (1984)
- 22) Brinker, C. J. and G. W. Scherer : "Hydrolysis and Condensation II : Silicates", in Sol-Gel Science, (Academic Press), p. 97 (1990)
- 23) Yoldas, B. E. : "Formation of Titania-Silica Glasses by Low Temperature Chemical Polymerization", *J. Non-Cryst. Solids*, **38 & 39**, 81-86 (1980)
- 24) Stober, W., et. al. : "Controlled Growth of a Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range", *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 62-69 (1968)
- 25) Kawaguchi, T., K. Ono : "Spherical Silica Gels Precipitated from Acid Catalyzed TEOS Solutions", *J. Non-Cryst. Solids*, **121**, 383-388 (1990)
- 26) Masuda, R., W. Takahashi, et. al. : "Particle Size Distribution of Spherical Silica Gel Produced by Sol-Gel Method", *J. Non-Cryst. Solids*, **121**, 389-393 (1990)
- 27) Karmakar, B., G. De, D. Kundu, et. al. : "Silica Microspheres from the System Tetraethyl Orthosilicate-Acid Water", *J. Non-Cryst. Solids*, **135**, 29-36 (1991)
- 28) Gellermann, C., W. Storch and H. Wolter : "Synthesis and Characterization of the Organic Surface Modifications of Monodisperse Colloidal Silica", *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **8**, 173-176 (1997)
- 29) 中西圭太, 高宮陽一 : "Growth of Seeded Silica from $\text{Si}(\text{OEt})_4$ in Ethanol", 日本セラミックス協会学術論文

- 誌, **96**, 719-724 (1988)
- 30) 戸田和昭, 足立龍彦: “シリカスペーサー”, 電子材料, 1996年6月別冊, 54-58 (1996)
- 31) Schwable, M. G. and P. E. Kendall: “Alumina Abrasive Grains Produced by Sol-Gel Technology”, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **70**, 1596-1598 (1991)
- 32) Ponthieu, E., E. Payen, et. al.: “Comparison of Drying Procedures for the Preparation of Alumina Powders with the System Al- Alkoxide/ Tertiary Butanol/ Water”, *J. Sol- Gel Sci. Tech.*, **8**, 201-206 (1997)
- 33) Ayril, A., J. Phalippou, et. al.: Alumina Powders from Aluminium Alkoxide”, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **121**, 239-244 (1988)
- 34) 水谷惟恭, 池田将基ほか: “単分散 Al_2O_3 微粒子の合成”, 日本セラミックス協会学術論文誌, **99**, 183-186 (1991)
- 35) Springer, L. and M. F. Yan: “Sintering of TiO_2 from Organometallic Precursors”, in *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites*, (L. L. Hench & D. R. Ulrich ed., Wiley & Sons Inc.), p. 464 (1984)
- 36) Shiota, M.: “Some Properties of Aqueous Titanium Isopropoxide-Hydrogenperoxide Solutions and their Decomposition to Procomposition to Produce Titanium Dioxide”, *J. Mater. Sci.*, **23**, 1718-1724 (1988)
- 37) Kirkbar, F. and H. Komiyama: “Effects of Temperature and Reactant Concentration on Properties of Fine TiO_2 Particles Prepared by Vapor Phase Hydrolysis of Titanium Tetraisopropoxide”, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **121**, 263-268 (1988)
- 38) 池本正ほか: “ $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ の加水分解による単分散チタニア微粒子の合成”, 窯業協会誌, **93**, 261-266 (1985)
- 39) 李 碩根, 池田将基ほか: “ジルコニウムアルコキシドの加水分解による単分散微粒子生成に及ぼすアルコール溶媒の影響”, 日本セラミックス協会学術論文誌, **99**, 300-304 (1991)
- 40) Cantfort, O. Van, B. Michaux, et. al.: “Synthesis and Characterization of Monodisperse Spherical Zirconia Particles”, *J. Sol- Gel Sci. Tech.*, **8**, 207-211 (1997)
- 41) Lerot, L., F. Legrand, et. al.: “Chemical Control in Precipitation of Spherical Zirconia Particles”, *J. Mater. Sci.*, **26**, 2353-2358 (1991)
- 42) Benedetti, A., G. Fagherazzi, et. al.: “Preparation and Structural Characterization of Ultrafine Zirconia Powders”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 467-469 (1989)
- 43) Ramamurthi, S. D., Z. Xu, et. al.: “Nanometersized ZrO_2 Particles Prepared by a Sol-Emulsion-Gel Method”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 2760-2763 (1990)
- 44) Ogiyara, T., N. Mizutani, et. al.: “Processing of Monodispersed ZrO_2 Powders”, *Ceram. Inter.*, **13**, 35-40 (1987)
- 45) Ribot, F., C. Sanchez, et. al.: “The Gel Route to Yttrium Oxide”, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **121**, 139-144 (1988)
- 46) Ogiyara, T., T. Ikemoto, et. al.: “Formation of Monodispersed Ta_2O_5 Powders”, *J. Mater. Sci.*, **21**, 2771-2774 (1986)
- 47) Jean, Jau-Ho: “Synthesis of Monodisperse Ta_2O_5 Powder”, *J. Mater. Sci.*, **25**, 1013-1017 (1990)
- 48) Pierre, A., F. Duboudin, et. al.: “Sol-Gel Processing of TeO_2 Powders”, *J. Non-Cryst. Solids.*, **147 & 148**, 569-573 (1992)
- 49) Guliver, E. A., J. W. Garvey, et. al.: “Hydrolytic Condensation of Tin (IV) Alkoxide Compounds to Form Particle with Well-Defined Morphology”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1091-1094 (1991)
- 50) Diaz-Guemes, M. I., T. Gonzalez Carreno, et. al.: “Mechanism of Formation of MTiO_3 (M = Sr or Ba) by the Gel Method”, *J. Mater. Sci.*, **24**, 1011-1014 (1989)
- 51) Hurbert-Pfalzgraf, L. G., S. Daniele and J. M. Decams: “The Quest for Single-Source Precursors for BaTiO_3 and SrTiO_3 ”, *J. Sol- Gel Sci. Tech.*, **8**, 49-53 (1997)
- 52) Samuneva, B., S. Jambazov, et. al.: “Sol-Gel Synthesis of BaTiO_3 and $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Ca}_y\text{Sr}_x(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})_3$ Perovskite Powders”, *Ceram. International*, **16**, 355-360 (1990)
- 53) Yoon, K. H. and K. H. Jo: “Synthesis and Dispersion of Barium Titanate and Related Ceramic Powders”, in *Chemical Processing of Ceramics* (B. I. Lee and E. J. A. Pope eds., Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, Hong Kong), p. 215 (1994)
- 54) Igreja, R., C. J. Dias, et. al.: “Processing and Characterization of Sol-Gel Derived Modified PbTiO_3 for Ferroelectric Composite Application”, *J. Sol- Gel Sci. Tech.*, **8**, 721-723 (1997)
- 55) Turevskaya, E. P., D. V. Berdyev and N. Ya. Turova: “Bimetallic Alkoxides of Barium and Zirconium: Preparation of BaZrO_3 Powders”, *J. Sol- Gel Sci. Tech.*, **8**, 111-115 (1997)
- 56) Ready, M. J. and Ran-Rong Lee: “Processing and Sintering of Ultrafine MgO-ZrO_2 and $(\text{MgO}, \text{Y}_2\text{O}_3) - \text{ZrO}_2$ Powders”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 1499-1503 (1990)
- 57) Uchiyama, K., T. Ogiwara, et. al.: “Preparation of Monodispersed Y-Doped ZrO_2 Powders”, *J. Mater. Sci.*, **22**, 4343-4347 (1987)
- 58) Hirata, Y. K. Sakeda, et. al.: “Characterization and Sintering Behavior of Alkoxide-Derived Aluminosilicate Powders”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 995-1002 (1989)
- 59) Manzheng, Ge., H. Yang, et. al.: “Ultrafine Pure Mullite Powder Prepared by Sol-Gel Method”, *J. Non-Cryst. Solids*, **147 & 148**, 565-568 (1992)
- 60) Somiya, S. and Y. Hirata: “Mullite Powder Technology and Applications in Japan”, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **70**, 1624-1632 (1991)
- 61) 清水政範ほか: “アルコキシド法により調製した組成の異なるムライト前駆体の結晶化過程と比表面積変化”, 日本セラミックス協会学術論文誌, **105**, 131-135 (1997)
- 62) 平田好洋, 李 伸義ほか: “金属アルコキシドの加水分解

- で合成された MgO 添加 β アルミナ 粒子の性質と焼結”, 日本セラミックス協会学術論文誌, **98**, 630-638 (1990)
- 63) Jones, K., T. J. Davis, et. al.: “Spinel, MgAl_2O_4 , Double Alkoxide”, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **73**, 111-116 (1986)
 - 64) Fukui, T., et. al.: “Preparation of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ Powders from Complex Alkoxide and their Lower-Temperature Crystallization”, *J. Mater. Res.*, **7**, 791-794 (1992)
 - 65) Chen, Y. F., R. Nass and S. Vilminot: “Seeding Effects in the Sol-Gel Preparation of Lead Zirconate Titanate (PZT) Powders”, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **8**, 385-389 (1997)
 - 66) Ogihara, T., H. Kaneko, et. al.: “Preparation of Monodispersed Lead Zirconate-Titanate Fine Particles”, *J. Mater. Sci. Letter.*, **7**, 867-869 (1988)
 - 67) Okuyama, M., et. al.: “Effects of Seeding on Phase Transformation and Mechanical Properties in Complex-Alkoxide-Derived Cordierite Gel Powder”, *J. Mater. Res.*, **7**, 2281-2287 (1992)
 - 68) Okuyama, M., et. al.: “Effects of Addition Rate and pH of Water on Cordierite Powder Prepared by Complex-Alkoxide Hydrolysis”, *J. Non-Cryst. Solids.*, **144**, 298-304 (1992)
 - 69) Okuyama, M., et. al.: “Effects of Complex Precursors on Alkoxide-Derived Cordierite Powders”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 153-160 (1992)
 - 70) Salmon, R. and E. Matijevic: “Preparation of Colloidal Magnesium-Aluminium-Silicate by Hydrolysis of a Metal Alkoxide”, *Ceram. International.*, **16**, 157-163 (1990)
 - 71) Fukui, T., et. al.: “Preparation of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Ceramics as Microwave Dielectrics through Alkoxide-Hydroxide Route”, *J. Mater. Res.*, **7**, 1883-1887 (1992)
 - 72) Yi, J. H., P. Thomas, et. al.: “ $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ Ferroelectric Powders and Thin Films Prepared by Sol-Gel”, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **13**, 885-888 (1998)
 - 73) Fukui, T., et. al.: “Lower Temperature Preparation of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ with a Perovskite Structure by Complex Alkoxide Method”, *J. Non-Cryst. Solids.*, **134**, 293-295 (1991)
 - 74) 増田喜男ほか: “金属アルコキシドを用いるゾルゲル法による水酸アパタイトの合成”, 日本セラミックス協会学術論文誌, **98**, 1255-1266 (1990)
 - 75) Weng, W. and J. L. Baptista: “Synthesis of Calcium Phosphates by $\text{PO}(\text{OH})_x(\text{OBut})_{3-x}$ and $\text{CaO}_2\text{C}_2\text{H}_4$ ”, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **8**, 645-649 (1997)
 - 76) LaMer, V. K. and R. H. Dineger: “Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols”, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4847-4854 (1950)
 - 77) Jean, J. H., D. M. Goy and T. A. Ring: “Continuous Production of Narrow-Sized and Unagglomerated TiO_2 Powders”, *Ceram. Bull.*, **66**, 1517-1520 (1987)
 - 78) 吉住素彦: “ゾルゲル法の現状と展望”, 技術情報サービス懇談会, p. 63 (1992)
 - 79) 秋葉徳二, *ibid.*, p. 246

新しい言葉古い言葉

MSDS

MSDSは、Material Safety Data Sheetの略で、化学物質安全性データシート、あるいは製品安全データシートなどと呼ばれており、化学物質の①名称②成分及び含有量③物理的及び化学的性質④人体に及ぼす影響⑤貯蔵又は取り扱い上の注意⑥流出その他の事故が発生した場合の応急措置⑦その他労働省で定める事項などの必要かつ正確な情報が、容易に理解できる形式で簡潔にまとめられている。また、欧州やISOなどの国際規格では、SDS (Safety Data Sheet) と呼ばれている。

MSDSの具体的な使用目的は、①製造業者が取扱い事業者に対して情報を提供する②従業員に対しての教育資料として情報を提供する③地域社会に対して危険有害な化学物質に関する情報を提供するの3つがある。

近年、化学物質のもつ有用性ととも、特に危険有害

性に関する国際社会の認識が急速に高まり、1990年6月のILO総会において、「職場での化学物質の使用における安全に関する条約、および勧告」が採択され、この条約に基づき1992年日本においても「化学物質等の危険有害性等の表示に関する指針」が労働省より、また、1993年には「化学物質の安全性に係わる情報提供に関する指針」が厚生省・通産省より出されている。さらに、1999年7月にPRTR法（特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の促進に関する法律）が成立し、2000年4月からは労働安全衛生法が改正され、化学物質等の有害性等の通知制度（MSDSの義務化）が施行された。このように国内においても、MSDSの重要性がますます高くなってきた。なお、MSDS関連情報については、(社)日本化学物質安全・情報センター (<http://www.jetoc.or.jp/>) などと問合せが可能である。

(村田製作所 田中 謙次)