

パルス通電加熱法によるシリカガラスへのリン酸アルミニウム添加効果

環境材料科学研究室 中川 陽代
指導教官 松下 和正

1. 緒言

現在、電子基盤材料として低膨張ガラスが多く用いられている。しかしこのガラスの作製には多くの時間とエネルギーが必要である。また $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 系ガラスは低膨張であり、屈折率制御などの点で興味深いガラスであるが、作製は長時間・高エネルギーを要し、特殊な方法に限られる。

本研究では $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 系ガラスの短時間でエネルギー消費量の少ない製造法開発を目指し、パルス通電加熱法 (SPS: Spark Plasma Sintering) によりリン酸アルミニウムを添加したシリカガラスの作製を行い、含有量に伴う光学的、熱的基礎物性の測定とガラス構造の考察を行った。

2. 実験方法

2.1 パルス通電加熱法 (Fig.1)

パルス通電加熱法はエネルギー効率がよく、高速昇温が可能であるため、プロセス時間が短く、低コスト化が望める製造法である。焼結ダイ中に原料粉末を入れ、パンチ電極で加圧しながらパルス電流を流すことにより、焼結、熔融する。

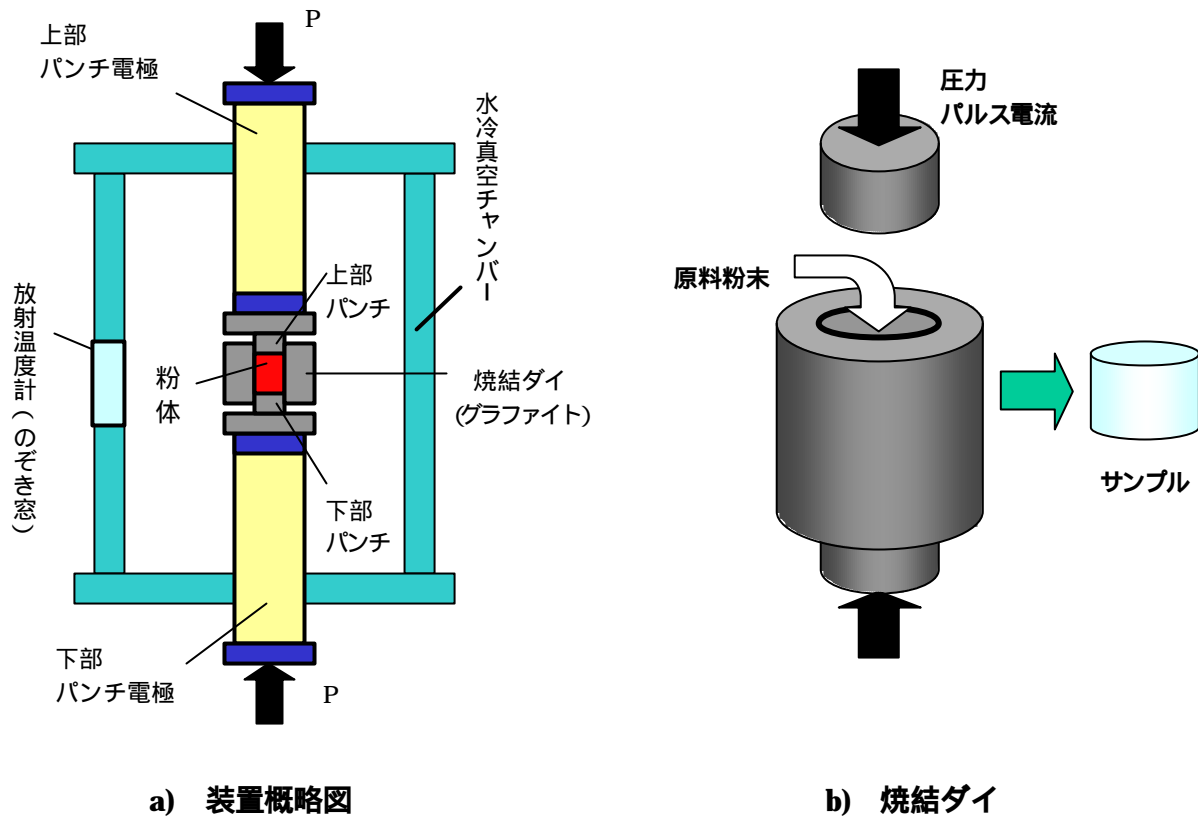


Fig.1 パルス通電加熱法

2.2 試料調製

SiO₂-Al₂O₃-P₂O₅系ガラスの作製において、Al₂O₃ 粉末はシリカガラスに添加した場合均一に分散しづらく、また P₂O₅ は通常液体であるため粉末を焼結・溶融するパルス通電加熱法には不向きであった。このため原料として SiO₂ 粉末(Quartz)と、結晶粉末の正リン酸アルミニウム (AlPO₄) とメタリン酸アルミニウム (Al(PO₃)₃) の 2 種類のリン酸アルミニウムを用いた。各原料を Table.1 の組成に秤量・混合した。

パルス通電加熱法により原料粉末を以下の条件でガラスにした。

温度：約 1700

加圧：20MPa

昇温速度：50K/min

雰囲気：真空

保持時間：なし

寸法：15

高さ：約 10mm

重量：4g

Table.1 ガラス組成(mol%)

No.	SiO ₂	AlPO ₄	Al(PO ₃) ₃
1	100		
2	99.8	0.2	
3	99.5	0.5	
4	99.0	1.0	
5	98.8	1.2	
6	98.5	1.5	
7	98.0	2.0	
8	97.5	2.5	
9	97.0	3.0	
10	96.2	3.8	
11	94.8	5.2	
12	99.8		0.2
13	99.4		0.6
14	98.8		1.2
15	98.2		1.8
16	97.5		2.5
17	96.9		3.1
18	96.1		3.9

2.3 分析・測定

以下の分析・測定を行った。

ガラス化の確認：X 線回折 (XRD)

密度：アルキメデス法

線膨張係数：熱機械分析 (TMA)

屈折率：エリプソメーター

赤外吸収スペクトル：フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR)

3. 結果と考察

3.1 X 線回折

全てのサンプルでガラス化を示す幅の広いハローパターンが得られた。しかし No.11 では SiO₂(Tridymite)を示す回折ピークが、No.18 では SiO₂(Quartz)を示す回折ピークが見られた。これらの結晶のうち、SiO₂(Tridymite)は融液の冷却時に析出したものであり、SiO₂(Quartz)は原料が未溶融のまま残ったものであると考えられる。

3.2 物性測定およびガラス構造

AlPO₄ 及び Al(PO₃)₃ 添加量が増加するに従い、密度、屈折率、線膨張係数は増加した。しかし密度、屈折率がリン酸アルミニウム含有量に比例して増加したのに対し、線膨張係数は急激に変化し、ガラス組成による加成性が成り立たなかった。

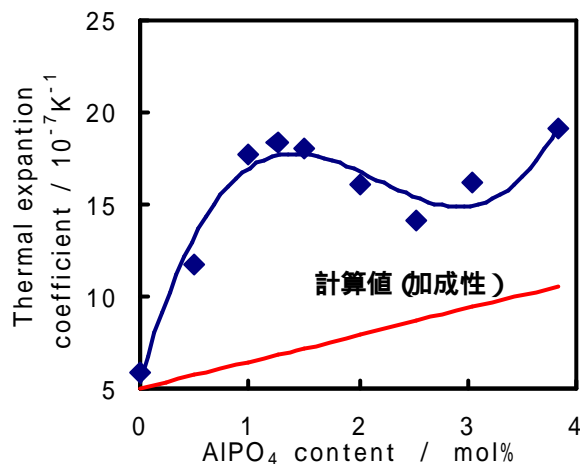


Fig.2 線膨張係数変化(SiO₂-AlPO₄)

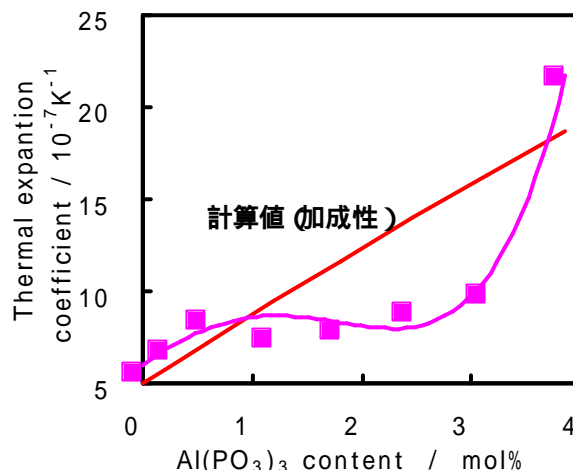


Fig.3 線膨張係数変化(SiO₂-Al(PO₃)₃)

線膨張係数は急激な変化の原因としてガラス構造の変化が考えられる。ガラス構造の考察のため赤外吸収スペクトルを測定し、結合状態を観察した。リン酸アルミニウム添加量の増加に伴い、SiO₂-AlPO₄ではSi-O-PおよびAlの格子振動が、SiO₂-Al(PO₃)₃ではSi-O-P、P-O-PおよびP=O末端が現れた。

過去の研究においてもこのような性質-組成曲線の異常性が R₂O-Al₂O₃-SiO₂ ガラス (R₂O はアルカリ酸化物) などではしばしば報告されている¹⁾。これらの多くは Al³⁺ の 4 配位 6 配位変化や トリクラスター (tricluster)²⁾ の生成により説明されている。しかし R₂O-Al₂O₃-SiO₂ ガラス中に 6 配位の Al³⁺ はわずかにしか存在しないことが報告されており³⁾、また本研究で原料として用いている AlPO₄ では Al³⁺ が 4 配位をとりえるとかんがえられる。以上から本研究ではトリクラスターに基づいて線膨張係数変化の異常性とガラス構造を考察した。

トリクラスターは Fig.4 のように 3 配位の酸素を 3 つの正四面体が頂点で共有した構造である。正四面体は一般的に AlO₄

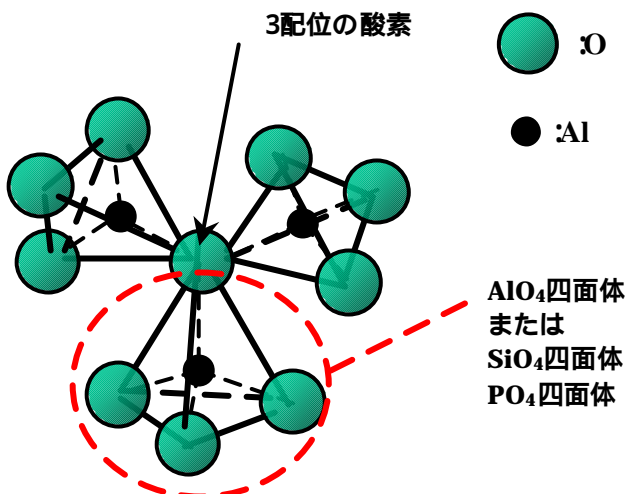


Fig.4 tricluster 構造の概略図

であるが、本研究の組成では SiO_4 や PO_4 も考えられる。

赤外吸収スペクトルの結果をあわせて考えると、 $\text{SiO}_2\text{-AlPO}_4$ では $\text{AlPO}_4 < 1.5\text{mol}\%$ までトリクラスターが増加し、これによって自由体積が減少し、線膨張係数が急増すると考えられる。しかし $\text{AlPO}_4 > 1.5\text{mol}\%$ では自由体積の減少によってトリクラスターの生成が抑えられ、 AlPO_4 の増加によりトリクラスター内の正四面体が SiO_4 から AlO_4 や PO_4 に置き換わることにより、線膨張係数が変化すると思われる。

一方 $\text{SiO}_2\text{-Al}(\text{PO}_3)_3$ では $\text{SiO}_2\text{-AlPO}_4$ に比べ P や O が多いため、トリクラスターは生成されないと考えられる。しかし $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 添加量の増加に伴い結合強度の低い P の結合と P=O 末端が生じ、ガラスの網目構造が弱くなるため線膨張係数が増加すると考えられる。

3.3 熱処理による着色

今回作製した $\text{SiO}_2\text{-Al}(\text{PO}_3)_3$ ガラスは、熱処理により黄色に着色し、熱処理温度や熱処理時間の増加に伴い濃い着色を示した。着色したサンプルについて X 線回折分析を行った結果、 2θ : 20-40° の間に AlPO_4 の回折ピークがいくつか見られた。このことから、 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ が AlPO_4 と P_2O_5 に分けられると考えられる。このうち AlPO_4 は熱処理によって結晶として析出し、他の結晶が見られないことから P_2O_5 は SiO_2 と $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ガラス相を形成し、熱処理によって相中に P コロイドが生じることにより黄色い着色が現れると考えられる。

4. まとめ

- ・パルス通電加熱法によりリン酸アルミニウムを添加したシリカガラスを作製した結果、本研究での熔融条件ではガラス化範囲は以下ようになった。

AlPO_4 : 0-3.8mol% , $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$: 0-3.1mol%

- ・リン酸アルミニウム添加量の増加に伴い密度、屈折率、線膨張係数は増加した。これらの値で組成による加成性は成り立たなかった。
- ・ $\text{SiO}_2\text{-AlPO}_4$ で tricluster が発生すると考えられる。 $\text{SiO}_2\text{-Al}(\text{PO}_3)_3$ では $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 添加量の増加に伴い特に P による結合が増加することが分かった。
- ・ $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 添加シリカガラスは熱処理により黄色の着色を示した。

参考文献

- 1) 作花済夫, 境野照雄, 高橋克明編, “ガラスハンドブック”, 朝倉書店 (1975)
- 2) E.D.Lacy, Physics and Chemistry of Glasses, 4 (1963) 234-238
- 3) 作花済夫, 窯業協会誌, 85 [4] (1977) 168-173

