

© 1991 ISIJ

## 解 説

## ゾル-ゲル法とその応用

作 花 済 夫\*

## Sol-Gel Method and Its Applications

Sumio SAKKA

## 1. 緒 言

ゾル-ゲル法<sup>1)~4)</sup>は溶液から低温で各種の材料を合成する方法で、現在、先端材料分野で広く注目を集めている。この方法では、主として金属のアルコキシド、アセチルアセトナト、カルボン酸塩のような金属有機化合物や金属硝酸塩のような無機化合物の溶液をつくり、これらの化合物の加水分解重合によって分子クラスターや微細な粒子の分散したゾルに変え、さらに反応を進ませてゲルとする。ゲルとして固化する際に、バルク (板やロッド)、繊維、コーティング膜のような形をもつ材料につくりあげるのがゾル-ゲル法の特徴であるが、粉末あるいは粒体として利用することもある。また、ゲルの状態で使用する材料利用法がしだいに新材料の合成法として盛んになりつつある。しかし形のあるゲルを加熱して形のあるガラスまたはセラミックスをつくることはゾル-ゲル法の最も重要な応用分野である。

ゾル-ゲル法では、バルク、繊維、コーティング膜を直接つくる場合も、ゾル-ゲル法でつくった粉末を焼結原料として使用する場合も、結晶性の酸化物や炭酸塩の原料を利用する従来の方法にくらべて数百℃~1000℃も低い温度で目的物をつくることのできる。このため、従来の方法ではできない化合物を新しく合成することができる。また、従来の方法ではできない形状の材料、たとえば、セラミックスの繊維やコーティング膜を比較的容易につくることのできる。さらに、場合によっては高い生産性を期待することができる。

本報告では、ゾル-ゲル法の概略を示し、バルク、繊維、コーティング膜の直接合成について述べる。とくにゾル-ゲル法のコーティング膜作製への応用について詳しく解説する。

## 2. ゾル-ゲル過程の反応

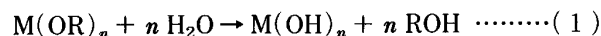
つくられる材料の形からみると、ゾル-ゲル法には次

の四つの手法がある。

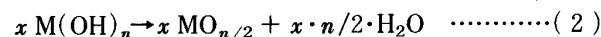
- (1) バルクゲル体 (板, ロッドなど) の直接作製法
- (2) 粘性溶液からの紡糸による繊維の直接作製法
- (3) 溶液を施すコーティング膜の作製
- (4) 焼結用出発粉末の作製

ゾル-ゲル法では溶液の反応、ゲル化、ゲルの加熱によって材料をつくるが、上の四つの手法では出発溶液の調合組成、反応条件、ゲルの乾燥・加熱条件などがそれぞれ異なるので注意する必要がある。これについて以下に述べるが、シリカ (SiO<sub>2</sub>) を合成する場合を例として使用する機会が多いことを断わっておく。

ゾル-ゲル法では金属アルコキシド<sup>5)6)</sup>のほか、金属アセチルアセトナト、カルボン酸塩、脂肪酸塩などの金属有機化合物や硝酸塩などの無機化合物を使用する。しかし、金属アルコキシドを原料化合物とすることが多いので、その反応について考える。この場合、金属アルコキシド分子 M(OR)<sub>n</sub> は次の (1) の反応によって加水分解する。



ここで、M は Si, Ti, Zr, Ba, Na などの金属原子、R は CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> のようなアルキル基またはアリル基、n は金属 M の酸化数である。生成する M(OH)<sub>n</sub> 分子は通常不安定で、式 (2) のように、重縮合反応を受ける。



こうして -M-O-M-O- 結合を持つ本質的に酸化物で、いくらかの残留 OH 基を含む粒子が生成する。さらに反応が進んで粒子どうしがつながるとゾルは固化してゲル体となる。

式 (1), (2) は金属アルコキシドが受ける反応を単に化学量論的に表したもので、実際には、(1) の加水分解反応が全部終わってから (2) の重合反応が始まるわけではなく、溶液の反応条件によって、一つの金属アルコキシド分子に属するアルコキシ基の一部が加水分解を受

平成 2 年 7 月 11 日受付 (Received July 11, 1990) (依頼解説)

\* 京都大学化学研究所教授 (Institute for Chemical Research, Kyoto University, Gokasho Uji 611)

Key words : sol-gel process ; gel monoliths ; fibers ; coating films ; metal alkoxide ; protecting films ; antireflecting films ; superconducting oxide films ; electroconducting films.

けた後に重合が始まることも、全部のアルコキシル基が加水分解してはじめて重合がおこることもある。加水分解および重合反応の速度は、金属アルコキシドの種類、すなわち、M と OR の種類、溶媒の種類、溶液の pH、水含有量、温度などによって変化し、それによって、加水分解と重合反応の速度の比も変化する。この比によってゾル中に生成する粒子の性状が異なるから、逆にこの比を制御することによってゾル中に生成する粒子の性状を制御し、希望の形および性質のゲルをつくることが可能になる。

### 3. ゾル-ゲル法によるバルクゲル体の直接作製

バルク体といえる直径 10 mm 以上のロッドや広さが 10 cm × 10 cm 以上で厚さが 5~20 mm の平板などの大きな一体もののゲル体をゾル-ゲル法でつくるのは容易でない。湿ったバルクゲル体を乾燥して溶媒を取り除く

ときにき裂ができたり割れたりするからである。

これまでにシリカゲル体について乾燥時にき裂が入らないようにするための方法が、表 1 に示すように、いくつか提案されている。

表 1 にあげた手法の基礎となっている共通の原理は湿ったゲル体中のシリカ粒子がつながってできているシリカ骨格にはたらく溶媒による毛管力を抑えることである。これを達成するためには、シリカゾル粒子を粒状にして大きくし、細孔の寸法を大きくするか、乾燥の最終段階で残っている溶媒の表面張力を小さくする。連続細孔を直径  $D$  の毛管と考えると、溶媒はゲル体中に入ったメニスカスの所で  $\Delta P$  の毛管力をひきおこす。

$$\Delta P = \frac{4 \gamma \sin \theta}{D} \dots\dots\dots (3)$$

ここで  $\theta$  は毛管壁（シリカ骨格）と溶媒の接触角である。ゲル体の乾燥しつつある表面層は毛管力によって収

表 1 湿潤シリカゲル体の乾燥時のき裂の発生防止

| 方 法                                    | 説 明                                                                                                                                                                                     | 著 者                                                   |
|----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| (1) オートクレーブ中で超臨界条件で乾燥                  | 溶媒が液体でなくなるので表面張力がなく、したがって毛管力が働かない。粒子を大きくし、従って細孔を大きくして、毛管力を制御する。粒子、したがってゲル細孔が大きいため毛管力が小さい。粒子が大きく、そのまわりに加水分解物が付着し、粒子がより大きくなるので毛管力が小さい。乾燥の終期で溶媒の表面張力が小さいため毛管力が小さい。大きい丸い粒子が生じ細孔が大きく毛管力が小さい。 | ZARZYCKI <sup>7)</sup>                                |
| (2) 加水分解・重縮合反応を中性または弱塩基性で、より高温で行う      |                                                                                                                                                                                         | 山根ら <sup>8)</sup> 、須佐ら <sup>9)</sup>                  |
| (3) シリカ微粒子をゾル原料とする                     |                                                                                                                                                                                         | RABINOVICH ら <sup>10)</sup> 、SCHERER ら <sup>11)</sup> |
| (4) シリカ微粒子をテトラエトキシシラン溶液に混入             |                                                                                                                                                                                         | TOKI ら <sup>12)</sup>                                 |
| (5) 沸点が水より高く、表面張力が小さい溶媒を混入*            |                                                                                                                                                                                         | HENCH ら <sup>13)</sup> 、足立ら <sup>14)15)</sup>         |
| (6) テトラメトキシシラン溶液を高塩酸性とする* <sup>2</sup> |                                                                                                                                                                                         | 幸塚ら <sup>16)17)</sup>                                 |

\* 細孔直径 16 nm のシリカ乾燥ゲル体が得られる

\*<sup>2</sup> 細孔直径 0.1 μm~10 μm のシリカ乾燥ゲル体が得られる

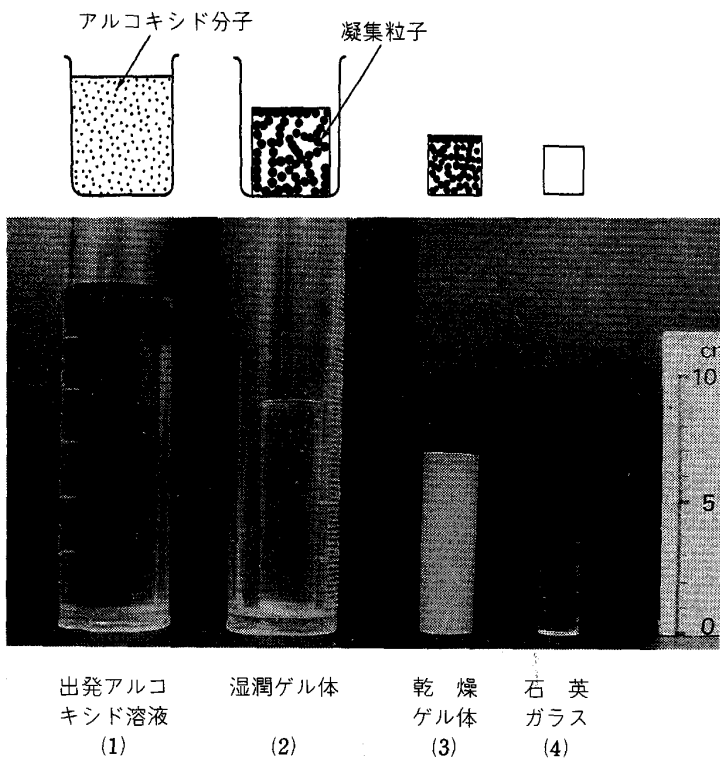
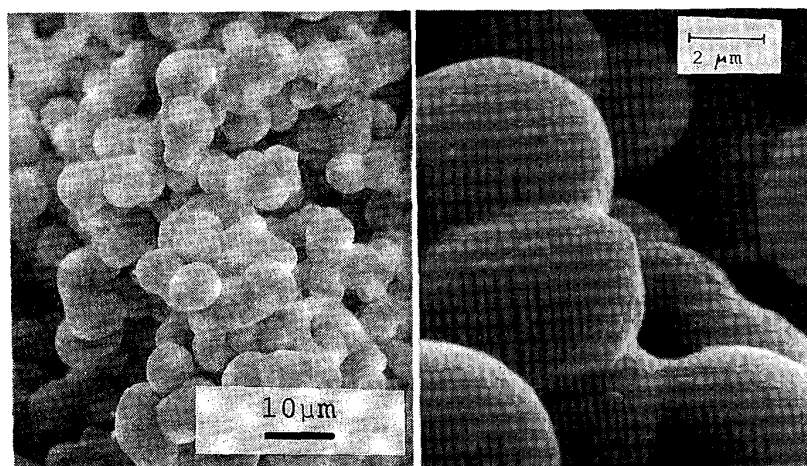


図 1 ゾル-ゲル法によるシリカ乾燥ゲル体および石英ガラスの作製<sup>14)15)</sup>



(a) シリカ乾燥ゲル体の組織構造

(b) 直径 5 μm の粒子の微細構造

写真 1  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{HCl} : \text{CH}_3\text{OH} = 1 : 1.53 : 0.25 : 2$  (モル比) の組成の溶液からつくったシリカ乾燥ゲル体の構造<sup>16)17)</sup>

縮しようとするが、このために表面層に引張応力が生じ、この応力がゲルの強さより大きくなるとき裂が生成する。

筆者らは、表 1 の方法 (5) と (6) によって特殊のバルクシリカゲル体およびシリカガラスをつくった。(5)の方法では、図 1 に示すように、平均直径が 16 nm の連続細孔を有する乾燥ゲル体 (図 1 の (3)) をつくり、また、それを 1050°C まで加熱することによりシリカガラスロッド (図 1 の (4)) をつくった<sup>14)15)</sup>。この場合、き裂が発生しないのは、特殊な溶媒として出発溶液に加えたジメチルフォルムアミドが高沸点 (153°C) であるため乾燥の最終段階まで残存し、その表面張力 (38.6 dyn/cm) が水の表面張力 (72 dyn/cm) にくらべてはるかに小さいので毛管力が小さく抑えられるからである<sup>18)</sup>。ゲル乾燥体を 1050°C まで加熱すると、図 1 の (4) に示すように透明なシリカガラスになる。

表 1 の (6) の方法では粒子が 0.08~5 μm の直径を有し (写真 1)、細孔寸法が 0.1~10 μm と著しく大きい乾燥ゲル体ができる。そのため毛管力が小さく、乾燥の終段階で残っている溶媒が表面張力の大きい水であるにもかかわらず乾燥時にき裂が発生せず、厚さ 10 mm、広さ 25 cm×20 cm 以上の大きいゲル板 (写真 2) をつくることできる。

シリカガラス体は機能性材料としてきわめて重要であるが、ガラス化する前のシリカ多孔体も触媒、酵素、微生物の担体として有用である。また、有機物や金属イオンを導入して新しい機能性材料をつくるのに応用することができる。

透明なシリカガラス体をゾル-ゲル法でつくるには、粉末処理過程を経ないでゲル化時に希望の形に固まるようにする方法が優れている。これに対して、一般のセラミックスの場合には、ゾル-ゲル法でつくった粉末ゲル

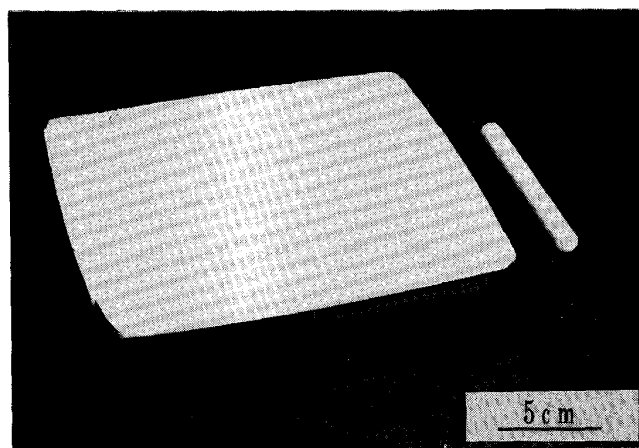


写真 2  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{HCl} : \text{CH}_3\text{OH} = 1 : 1.53 : 0.25 : 2$  (モル比) の組成の溶液からつくったき裂のないゲルの板 (大きさ 21 cm×17 cm×0.9 cm) および棒<sup>16)17)</sup>

を出発粉末として使用し、その成形体を加熱する方法も重要である。これにより  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>19)</sup>、 $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  高温酸化触媒<sup>20)</sup>、機械加工性マイカ結晶化ガラス<sup>21)</sup>、新ムライトがつくられる。しかし、いったん乾燥させようとすると 2 次粒子の生成によって焼結しにくくなることもあるので、湿ったスラリーの状態で成形し、乾燥するのが望ましく、実際にもそのように処理されていることが多い。

#### 4. ゾル-ゲル法による繊維の直接作製

繊維の直接作製法では、粘稠溶液から室温付近でシリカ繊維をひく。シリカ繊維をつくるにはシリコンアルコキシド  $\text{Si}(\text{OR})_4$  の溶液から出発する。 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  を含む水、アルコール溶液を数十°C に保つと、図 2 に示すように、水と同じ程度の粘度の、さらさらの溶液が加

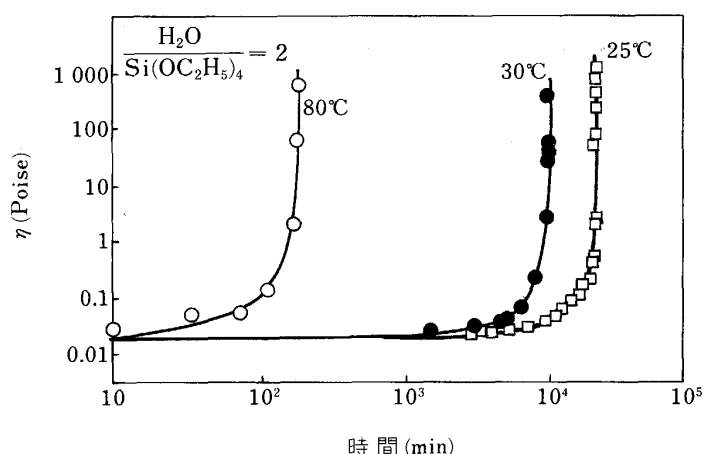


図2 曳糸性を示す  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O-HCl}$  溶液の粘度の時間変化<sup>22)23)</sup> (粘度が 10P 以上となると紡糸できる)



写真3 粘性溶液から紡糸したシリカゲル繊維 (これを 800°C まで加熱すると石英ガラス繊維となる<sup>22)23)</sup>)

水分解・重合反応の進行とともにしだいに粘稠な溶液になる。粘度が十分高くなったとき (約 10 P 以上) にガラス棒をひきあげるか、ノズルを通して引張ると繊維が得られる。

しかし、すべての  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  溶液から糸がひけるわけではない。糸がひけるのは、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{-エタノール-水-塩酸系}$  溶液で水を少なくし ( $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$  が 4~5 以下)、溶媒の塩酸の添加量を小さくし ( $[\text{HCl}]/[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$  比が約 0.01)、溶液を開放下で反応させた場合である<sup>22)</sup>。触媒として  $\text{NH}_3$  を使用して塩基性にした溶液は曳糸性を示さない。上記の場合に糸がひけるのは溶液中に生成する粒子が細長いからだと考えられる<sup>23)</sup>。

粘り溶液から紡糸するとシリカゲル繊維が得られる (写真3) が、ゲル繊維を 800°C まで加熱するとシリカガラス繊維となる。こうして製造されるシリカガラス繊維はすでに市販されているが、溶融法で製造されているシリカガラス繊維に比べて組成的に純粋で、不純物による劣化が少なく、また高温から急冷されていないので、寸法および引張強度の加熱による劣化が小さくて優れて

表2 ゾル-ゲル法によって作製される繊維の例

| 繊維 (系)                                                                 | 特性    | 文献  |
|------------------------------------------------------------------------|-------|-----|
| シリカガラス ( $\text{SiO}_2$ )                                              | 絶縁    | 24) |
| アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )                                       | 絶縁    | 25) |
| シリカ-アルミナ ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ )                      | 絶縁    | 26) |
| チタニア ( $\text{TiO}_2$ )                                                | 絶縁    | 27) |
| 安定化ジルコニア ( $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ )                       | 絶縁    | 28) |
| 窒化チタン ( $\text{TiN}$ )                                                 | 電子伝導  | 29) |
| $\beta$ -アルミナ ( $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ )                 | イオン伝導 | 30) |
| 高温超伝導 ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , Bi-Pb-Ca-Sr-Cu) | 超伝導   | 31) |

いる<sup>24)</sup>。

シリカガラス繊維以外にも、表2に示すゾル-ゲル法でつくられるアルミナ繊維<sup>25)</sup>、シリカアルミナ繊維<sup>26)</sup>が市販されている。また、チタニア繊維<sup>27)</sup>、安定化ジルコニア繊維<sup>28)</sup>、窒化チタン繊維<sup>29)</sup>、 $\beta$ -アルミナ繊維<sup>30)</sup>、高温超伝導酸化物繊維<sup>31)</sup>などがゾル-ゲル法でつくることが示されている。

## 5. ゾル-ゲル法によるコーティング膜の作製

ゾル-ゲル法によるコーティングの応用の範囲はきわめて広く、また、特別の装置を必要としないので各方面から注目を集めている。エレクトロニクスやフォトニクスに限らず薄膜で新しい材料をつくり、あるいは基板の性能を向上させることができるので重要である。

### 5.1 コーティングの過程と膜厚

ゾル-ゲル法でコーティングを行うための典型的な方法はディップコーティングである。この場合、基板を溶液に浸し、引き上げて溶液の膜をつくり、これを基板上でゲル膜に変え、数百°C に加熱して膜と基板との間に化学結合をつくる。スピコートやドリップング (滴下) によって基板上に膜形成液体を施す方法もよく使われるが、膜の形成過程や膜の性質に影響する要因はほぼ同じであるので、ここではディップコーティングにしばって説明する。ゲル化反応により膜中に  $\text{-M-O-M-O-}$  の結合ができることを期待し、また、加熱時に膜の金属 M と基板の金属 M' の間に  $\text{M-O-M'}$  の結合ができて接着することを期待している。

表 3 各種コーティング膜の厚さの比較

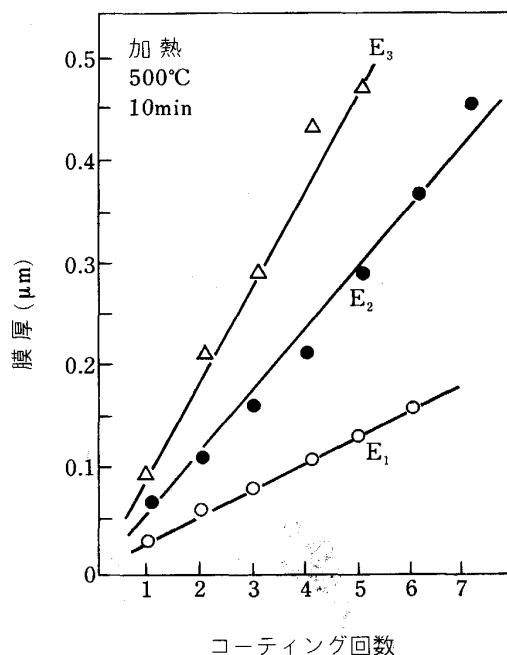
|                    | 最大厚さ*                 | 接着時の収縮 | 注           |
|--------------------|-----------------------|--------|-------------|
| (1)ゾル-ゲル膜 (一般)     | 0.1~0.3 $\mu\text{m}$ | 大      | 過程中等にもろくて硬い |
| (2)ゾル-ゲル膜 (特別の場合)  | 1~2 $\mu\text{m}$     | なし     | 中間で溶融       |
| (3)プラスチック上のハードコート  | 0.1 mm                | 小      | 塑性流動        |
| (4)ペイント            | 0.5 mm                | 小      | 塑性流動        |
| (5)気相蒸着 (CVD, PVD) | 10 $\mu\text{m}$      | なし     | 収縮なし        |
| (6)ほうろう            | 0.5 mm                | なし     | 溶融          |

\* 1回のコーティング操作による

加熱時に基板に強く接着するガラスやセラミックスのコーティング膜をゾル-ゲル法でつくるためには1回のコーティング操作で膜厚が0.1~0.3  $\mu\text{m}$  以下に小さくなるように条件を選ぶ必要がある<sup>32)33)</sup>。すなわち、溶液中の膜形成酸化物の濃度を小さくし、溶液中の重合反応が進まず、そのために溶液の粘度が小さい(粘度値が数 cP 程度以下)ときに塗布し、ディップコーティングであれば基板の引上げ速度を小さくする必要がある。これにたいして膜厚が大きくなるような条件を選ぶ。すなわち、溶液の膜形成酸化物濃度を大きくし、溶液の粘度を高くし、基板の引上げ速度を大きくすると、膜は加熱時に基板に接着せずに剥がれてしまう。膜が剥がれるのは、多孔質である乾燥ゲル膜の加熱時の収縮が著しく大きいからである。

この点について理解を進めるために、表3に代表的なコーティング法について1回(ワンストローク)のコーティング操作によって剥離なしに得られる最高膜厚を記す。表の最初の行(1)に、上に述べた一般のゾル-ゲルコーティング膜の場合が記してある。(2)のゾル-ゲル膜(特別の場合)と記したのは、基板と接着させるための加熱の過程で膜がいったん溶融状態になり、軟らかい状態で収縮がおこるため収縮による応力が生じず、接着時にも基板面に平行に大きな収縮がおこらず、従って膜が1  $\mu\text{m}$  より厚くなっても剥離しない場合である<sup>34)</sup>。(3)のハードコートでは膜成分にメチル基のような有機基が含まれており、したがって主成分が  $\text{SiO}_2$  の膜であっても接着時に塑性変形がおこって収縮による応力が緩和されるために0.1 mm 以上の厚い膜でも剥離がおこらない。(4)のペイントの場合にはスラリーを塗布して乾燥をおこさせるが、やはり塑性流動がおこるために0.5 mm 程度の厚い膜を剥離なしに施すことができる。(5)の気相蒸着では基板に蒸着させた物質の分解がおこらないために収縮が見られず、従って10  $\mu\text{m}$  程度の厚さの膜を得ることができる。(6)のほうろうでは、ガラス粉末が鉄板上で焼成温度、たとえば、830°C で溶融して膜を形成し、冷却時の固着の際に熱膨張以外に収縮がおこる原因がないので0.5 mm という厚い膜を1回の施釉操作で接着させることができる。

一般のゾル-ゲルコーティングでは1回のコーティング操作で0.1~0.3  $\mu\text{m}$  またはそれ以下の薄い膜が得られるので、この方法は極薄のコーティング膜を得るのに



E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>, E<sub>3</sub> の溶液はこの順に BaTiO<sub>3</sub> 濃度が高くなる調合組成をもっている

図 3 BaTiO<sub>3</sub> コーティング膜生成の際の膜厚とディップコーティング回数の関係<sup>33)</sup>

適している。もし、いくら膜厚を増そうとするなら、コーティング操作、すなわち、塗布と接着のための加熱を繰り返せばよい。操作の回数と厚さの関係の例<sup>33)</sup>を図3に示す。回数に比例して厚さが増すことがわかる。

## 5.2 コーティング膜の結晶配向

コーティング膜に電磁気機能を持たせるためには希望の結晶を析出させる必要がある。場合によっては析出する結晶が配向していることが望ましいこともある。強誘電体、強磁性体、超伝導酸化物などではとくにそのように考えられる。HIRANO と KATO<sup>35)</sup> は、 $\alpha$ -アルミナ単結晶基板上にゾル-ゲル法で均質な強誘電体  $\text{LiNbO}_3$  コーティング膜をつくり、400°C で加熱することによって  $\text{LiNbO}_3$  結晶に配向がみられることを示した。OKUWADA らはペロブスカイト型強誘電体の  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  薄膜を  $\text{MgO}$  単結晶および  $\text{Pt}$  基板上につくり結晶配向を示した<sup>36)</sup>。表面弾性波用の  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  膜についても  $\text{Si}$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上で配向がみられる<sup>37)</sup>。庄ら<sup>38)</sup> は  $\text{Bi-Sr-Ca-Cu-O}$  系超伝導体膜を YSZ (安定化ジルコ

ニア) 基板上につくったが, この場合も結晶配向を観察した. 結晶配向が可能なことはゾル-ゲル法によるコーティングの将来にとって明るい材料である.

### 5.3 ゾル-ゲルコーティング膜の特徴

ゾル-ゲルコーティングの特徴は, 表4に示すように操作が簡単で, 広い基板上に均質な膜をつくることのできる点にある. しかし, 厚い膜をつくりにくいという問題がある.

### 5.4 ゾル-ゲルコーティング膜の種類

ゾル-ゲル法によってつくられるコーティング膜の種類を表5に記す. 表5では, A. 光機能, B. 電磁気機能, C. 化学機能, D. 力学機能というようにコーティング膜を機能によって分類してある. 基板としては, ガラス, 多結晶セラミックス,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ , YSZ (安定化ジルコニア), Si などの単結晶, および鋼鉄, 銅, チタンなどが使用されている. すでに実用化されているものもいくつかあるが, まだ実用化されていないものも含まれている.

#### 5.4.1 光機能を有するコーティング膜

表4 ゾル-ゲル法に基づくディップコーティングの特徴

| 事 項 | 特 徴                                                       |
|-----|-----------------------------------------------------------|
| 膜 厚 | 1回のコーティング操作で $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ 以下で, 薄い膜をつくるのに適している |
| 操 作 | 引上げ装置の精巧なものをつくれば操作 (浸漬-引上げ-加熱) は簡単                        |
| 膜 質 | 薄膜であれば, 均質で基板に固く接着                                        |
| 応 用 | 大面積の基板にも均質なコーティングが可能<br>光, 電気, 化学, 触媒など各種の機能を基板に与えることができる |

表5のAに記したように, ガラス基板や透明セラミックスの光学的特性を改善したり, 基板に新しい特性を与える透明なコーティング膜に多種類の膜がある. 板ガラスに, 紫外線を吸収する  $\text{TiO}_2$  成分を含む  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  系膜<sup>39)40)</sup> をほどこすと光吸収によって紫外線を遮断する窓ガラスが得られる.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$  の膜<sup>41)</sup> も似た効果を示す. 遷移金属を含む  $\text{SiO}_2\text{-R}_m\text{O}_n$  膜<sup>42)</sup> はガラスの着色に利用できる. 着色遷移元素酸化物を数十%加えたとしても, 厚さ  $0.3\mu\text{m}$  から考えると着色はきわめてうすいはずであるが, 実際には眼に色が認められる程度に濃い着色が得られる. これは着色剤となる酸化物の一部がコロイドとして膜中に析出しているためである.

厚さが  $0.1\mu\text{m}$  前後の  $\text{TiO}_2$  薄膜をつくると, 光干渉によって青, 赤, 黄などの着色がおこる<sup>43)</sup> が, この着色は虹の色のようにソフトであり, ソフトな着色に応用できる.

板ガラスを屈折率の高い  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  系の膜<sup>44)</sup> や  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  系の膜<sup>45)</sup> でコートすると, ビルディングの窓ガラスを通して部屋に入る太陽光がカットされ, 夏の冷房負荷が軽くなる. 前者の反射膜は, ドイツのガラス会社で自社製の幅2mに達する板ガラスにゾル-ゲル法で施して熱線遮断ガラスをつくるのに実用化されている. 後者の  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  系の反射膜はヘッドアップディスプレイ用のコンバイナーとして実用化されている. これは, フロントガラスにつけた約  $2000\text{\AA}$  厚の反射膜によって運転者が走行中にパネルのメーターを見ることなく, 前方に視線を向けたまま高強度の蛍光表示管でつくられたスピード表示を読みとるようにつくったものである.

表5 ゾル-ゲル法に基づくコーティング膜

| 機 能      | 効 果                                            | 組 成 ・ 膜 質                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 応 用                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|----------|------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| A. 光機能   | 光吸収<br>干渉<br>反射<br>反射防止<br>電気光学膜<br>エレクトロクロミック | $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$<br>$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{CoO}$ , $\text{NiO}$<br>$\text{SiO}_2\text{-R}_m\text{O}_n$ ( $\text{R}$ =遷移元素)<br>$\text{TiO}_2$<br>$\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$<br>$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$<br>$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 多層膜<br>$\text{SiO}_2$ 多孔膜<br>$\text{LiNbO}_3$<br>$\text{WO}_3$            | 紫外線遮断 <sup>39)40)</sup><br>光吸収 <sup>41)</sup><br>ガラスの着色 <sup>42)</sup><br>着色 <sup>43)</sup><br>熱線遮断ガラス <sup>44)</sup><br>ヘッドアップディスプレイコンバイナー <sup>45)</sup><br>明視ガラス (反射防止) <sup>46)</sup><br>核融合レーザー光学系などの反射防止 <sup>47)48)</sup><br>光集積回路 <sup>35)</sup><br>表示 <sup>49)50)</sup> |
| B. 電磁気機能 | 強誘電性<br>電子伝導<br>イオン伝導<br>超伝導<br>磁性膜            | $\text{BaTiO}_3$ , $\text{PbTiO}_3$ , $\text{KTaO}_3$ , PLZT<br>$\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$<br>$\text{V}_2\text{O}_5$<br>$\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ( $\beta$ -アルミナ)<br>リチウムシリケート<br>$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$<br>$\text{Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O}$<br>$\text{Fe}_3\text{O}_4$ , $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ | キャパシター <sup>33)51)52)</sup><br>伝導膜 <sup>53)</sup><br>帯電防止 <sup>49)</sup><br>電池 <sup>54)</sup><br>電池 <sup>55)</sup><br>超伝導ワイヤー <sup>34)56)57)</sup><br>超伝導ワイヤー <sup>38)58)59)</sup><br>磁性体 <sup>60)~62)</sup>                                                                     |
| C. 化学機能  | 光電気化学触媒<br>触媒担持<br>化学的保護                       | $\text{TiO}_2$<br>$\text{Al}_2\text{O}_3$ : Pt, $\text{TiO}_2$ : Pd,<br>$\text{SiO}_2$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ (Ni, Co 粒子)<br>$\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ , $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Si}_3\text{N}_4$ , $\text{ZrO}_2$                                          | 水の分解による水素の発生 <sup>43)63)</sup><br>触媒 <sup>64)65)</sup><br>モデル触媒 <sup>66)67)</sup><br>侵食防止, パッシベーション <sup>68)~73)</sup>                                                                                                                                                           |
| D. 力学機能  | 力学的保護<br>強化<br>パターン形成                          | $\text{SiO}_2$ , $\text{ZrO}_2$<br>$\text{SiO}_2$<br>$\text{SiO}_2$                                                                                                                                                                                                                                                                               | 基板の硬さ増大 <sup>33)70)73)</sup><br>ガラスの強化 <sup>74)</sup><br>微細加工プロセスの型 <sup>75)</sup>                                                                                                                                                                                               |

反射防止膜で実用になっているものは一般に多層膜が多い。例として、 $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  多層膜、すなわち、 $\text{SiO}_2$  と  $\text{TiO}_2$  をゾル-ゲル法で厚さを制御しながら、交互にコーティングした膜<sup>46)</sup> をつくっている。この膜をつけたガラスを通して絵画などを見るときわめて明瞭に見ることができる。

単一層の反射防止膜として多孔質の  $\text{SiO}_2$  膜をゾル-ゲル法でつくる試みが二通りの方法で行われている。その一つは  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  ガラス膜をゾル-ゲルコーティング膜として核融合レーザー装置のレーザー光学系(ガラスレーザーおよびガラスレンズ)上につくり、その後ふっ化水素酸で処理して膜を多孔性の  $\text{SiO}_2$  に変えるものである<sup>47)</sup>。多孔質で屈折率が小さいので反射防止膜となる。この膜は、核融合用高強度レーザーのガラスレーザー素子の破壊しきい値を数倍高くし、また光学系の反射によるレーザー光の損失を除いて、レーザー核融合の効率を高めるのに役立つ。もう一つの単一反射膜のつくり方は、ゾル-ゲル法で多孔質の  $\text{SiO}_2$  膜をつくり、ふっ酸で処理することによって孔を大きくして屈折率を減少させる方法<sup>48)</sup> である。以上のいずれの方法でも膜の外表面で屈折率が最も小さい。

$\text{LiNbO}_3$  膜は電気光学効果を有する膜として光集積回路などに使用される。金属アルコキシドを用いるゾル-ゲルコーティングによって結晶配向のある膜が得られている<sup>35)</sup>。

$\text{WO}_3$  組成のエレクトロクロミック膜は電圧を加えると青く着色し、逆の電場によってもとの無色の状態にもどるのでガラス板につけて表示あるいは調光に用いられる。無機のタングステン酸塩<sup>49)</sup> からまたタングステンのアルコキシド<sup>50)</sup> からゾル-ゲル法でつくられる。

#### 5.4.2 電磁気機能をもつコーティング膜

電磁気機能の分野においても各種の膜をゾル-ゲル法によってつくる試みがなされている。 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{PbTiO}_3$ 、 $\text{KTaO}_3$ 、PLZT(鉛ランタンジルコン酸チタン酸塩)などの強誘電体結晶からなる膜は誘電率が高いためにキャパシターとして有用である<sup>33)51)52)</sup>。これらの膜をゾル-ゲル法でつくるには当然ピンホールやき裂が生じないように工夫する必要があるが、実際にはそのような欠点のない膜がつけられ、従来のセラミックスの手法でつくられたディスクと同程度の誘電特性が得られたとの報告がある。

電子伝導膜の ITO ( $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{SnO}_2$  膜)は透明電極としてエレクトロニクスの分野でよく知られているが、これをゾル-ゲル法でガラス板上につくる試みがなされている<sup>53)</sup>。しかし、ディップコーティングやスピニングによるゾル-ゲル法でつくった ITO 膜は従来から使用されている CVD 法(化学気相蒸着法)やスパッタリングでつくった膜に比べて電気伝導度が1けた程度小さいといわれている。これは、ゾル-ゲル法による膜が

多少とも気孔をもつためと想像される。今後この問題点を解決する必要はあるが、ゾル-ゲル法では大面積の基板に均質な膜をつけることが可能であることに注目すべきである。電子伝導膜として  $\text{V}_2\text{O}_5$  ゲル膜がゾル-ゲルコーティングによってつくられている<sup>49)</sup> が、この膜の電気伝導度は半導性の  $\text{V}_2\text{O}_5$  結晶膜に近く、非常に大きいので、プラスチックの上につけて帯電防止に用いることができる。

$\text{Na}^+$  イオンが電流を運ぶイオン伝導体として知られている  $\beta$ -アルミナのコーティング膜<sup>54)</sup>、同様に  $\text{Li}^+$  イオンが電気を運ぶリチウムシリケートのコーティング膜<sup>55)</sup> がゾル-ゲル法でつくられ、電池の隔壁として注目されている。

高温超伝導体の実用化のためにはワイヤーをつくることが重要であるが、金属線またはセラミックスファイバーにコーティングによって膜をつくり、超伝導ワイヤーとすることがワイヤー化の手段の一つとして注目されている。現在、 $T_c$  が 94 K の  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  組成のイットリウム系超伝導体<sup>34)56)57)</sup> と  $T_c$  が 104 K の  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$  組成のビスマス系超伝導体<sup>38)58)59)</sup> をコーティング膜としてゾル-ゲル法で得る研究が数多く行われている。コーティング溶液を調製するための原料化合物として、酢酸などの有機酸塩、金属アルコキシド、金属酢酸塩などが用いられている。また、基板としては安定化ジルコニア(YSZ)、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{MgO}$  などが使われるが、このほかに、シリコン単結晶なども試されている。ZHUANG ら<sup>38)</sup> はビスマス系超伝導体について Bi、Pb、Sr、Ca の酢酸塩に少量の酒石酸を加えて均質としたものを出発溶液として YSZ 基板上に塗布し、835°C まで加熱することによって図4に示すような抵抗温度曲線をもつ  $T_c(\text{End})$  が約 80 K の超伝導コーティング膜を得ている。

磁性体については、酸化鉄およびニッケルフェライトの磁性膜がゾル-ゲルコーティングによってつくられている<sup>60)~62)</sup>。1例としてゾル-ゲル法でつくった  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  膜をカーボン粉末中で加熱還元する方法でマグネタイト( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )薄膜が得られている。この膜は厚さ 0.2  $\mu\text{m}$  で、飽和磁化約 500  $\text{emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、抗磁力 230 Oe の強磁性膜であり、磁性材料として有望な材料である。

#### 5.4.3 化学機能をもつコーティング膜

化学機能には触媒と基板および膜の化学的保護があげられる。

n 型半導体である  $\text{TiO}_2$  は電場中で光を照射すると膜表面で水を水素と酸素に分解する光触媒作用を有し、膜の劣化がおこらないので、太陽エネルギーを水素エネルギーに変換するための材料として注目されている。この目的で  $\text{TiO}_2$  単結晶や  $\text{TiO}_2$  焼結体について研究が行われているが、これにゾル-ゲル法でつくった  $\text{TiO}_2$  膜を

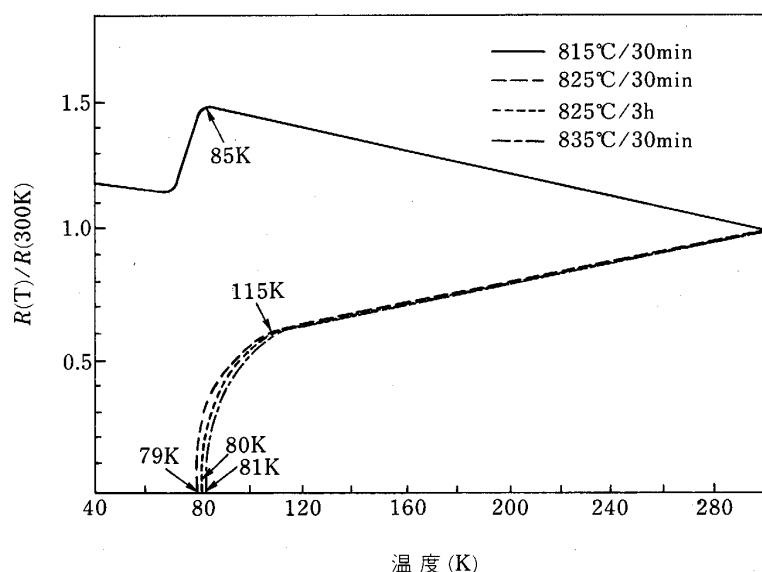


図4 Bi-Sr-Ca-Cu-O系高温超伝導コーティング膜の抵抗-温度曲線<sup>38)</sup>

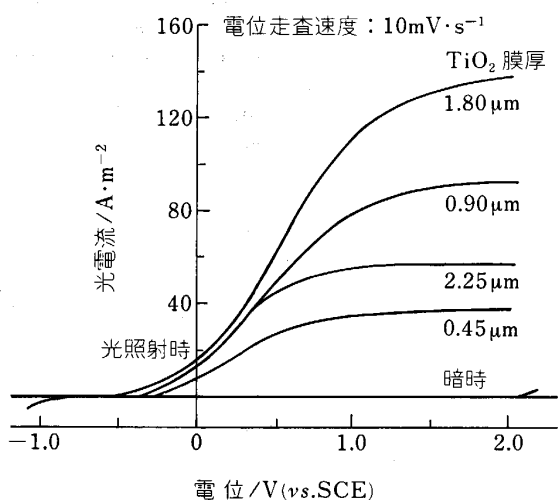


図5 ゾル-ゲル法によってつくったTiO<sub>2</sub>膜の光電流-電位曲線<sup>63)</sup>

応用する試みがある<sup>43)63)</sup>。チタンイソプロポキシドからゾル-ゲル法によってネサガラス(電子伝導性酸化せず膜のついたガラス)基板上にTiO<sub>2</sub>ゲル膜をつくり、これを500°Cまで加熱することによってアナターゼ型のTiO<sub>2</sub>膜に変えて、光触媒作用の効率を調べた結果を図5に示す。図から、TiO<sub>2</sub>膜は厚さが1.8μmのときに最大効率(光電流)を示すことがわかるが、このときの光電流値14 mA cm<sup>-2</sup>はゾル-ゲル法でつくった膜が水を水素と酸素に分解する効率が高いことを示している。これは膜が多少とも多孔性で、表面積が大きいことによるのではないかと考えられている。

PtまたはPdは各種の触媒作用<sup>64)</sup>を有するが、ゾル-ゲル法によりこれらの金属を含むAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜<sup>65)</sup>およびTiO<sub>2</sub>膜<sup>66)</sup>がつけられている<sup>64)</sup>。また、NiやCo金属をエチレンオキシドに溶かしてけい素、チタン、アル

ミニウムのアルコキシド溶液と混合してゾル-ゲル法で酸化物とし、これを水素雰囲気中で還元すると、粒径分布のシャープなNiやCoの微粒子がSiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担体中に分散する。粒径分布がシャープであるから、水素化や酸化の触媒、あるいはモデル触媒となる<sup>67)</sup>。この方法で触媒コーティング膜とすることは比較的容易であると考えられる。

ゾル-ゲル法でつくられる各種のコーティング膜は基板の保護に役立つ。GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>系<sup>68)</sup>およびB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系<sup>69)</sup>の透明な膜はマイクロエレクトロニクスデバイスのシリコンのパッシベーションや金属の酸化防止、侵食防止に役立つはずである。SiO<sub>2</sub>やAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の膜も同様に基板の化学的保護に役立つが、ゾル-ゲル法でつくったSiO<sub>2</sub>膜を後でNH<sub>3</sub>中で加熱してSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜に変える<sup>70)</sup>と保護効果はさらに大きくなる。同様の目的で耐熱性のZrO<sub>2</sub>の膜もつくられている<sup>71)~73)</sup>。

#### 5.4.4 力学機能を有するコーティング膜

5.1項で解説し、表3に記したように、ゾル-ゲル法によるコーティング膜の厚さは1回のコーティングで0.1~0.3μm以下で薄い。このように薄い膜が基板の硬さや力学的強度の増大に役立つかどうかは疑問であるが、実際には、コーティングの工夫をすることによってある程度強化の目的が達成されるようである。

SiO<sub>2</sub>ガラスあるいはZrO<sub>2</sub>膜をゾル-ゲルコーティングによってソーダ石灰シリカガラスあるいは鋼板上に付けることによってひかき硬さの増大が期待できる<sup>33)70)73)</sup>。鋼板上にSiO<sub>2</sub>膜をつけるために原料としてCH<sub>3</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>を使用するなどの工夫がなされる<sup>73)</sup>。

FABESら<sup>74)</sup>はガラスにゾル-ゲル法でSiO<sub>2</sub>コーティング膜を塗布し、加熱して接着させることによって曲げ強度が数倍増すことを示し、その理由を考察している。もろい材料であるガラスの強度はガラス表面にある微小

表 6 ゼル-ゲル法により合成される新材料の組織による分類

| 生成物組織 | 材 料 の 例                                          | 別成分の導入法                                                                 | 注                                                                                                                                          |
|-------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 均一緻密体 | 各種                                               | —                                                                       |                                                                                                                                            |
| 多孔体   | シリカ多孔体                                           | —                                                                       | 分離, 精製, 酵素固定 <sup>77)</sup>                                                                                                                |
| 傾斜組成  | 屈折率分布ガラス<br>非対称ファインフィルター                         | ゲルからのカチオンの溶出<br>仮焼アルミナに溶液導入                                             | 屈折率分布レンズ <sup>78)79)</sup><br>分離精製フィルター <sup>80)</sup>                                                                                     |
| 複合組織  | Cd (S, Se) 微結晶含有ガラス<br>無機有機複合体<br><br>機能性有機分子含有体 | ゲル中へのイオン拡散<br>有機モノマーとアルコキシドを含む溶液<br>の反応<br>ゾル-ゲル多孔質体に導入<br>有機分子含有溶液のゲル化 | 非線形光学用ガラス <sup>81)</sup><br>ハードコンタクトレンズ材料 <sup>82)</sup> ,<br>シーリング材<br>軽量光学材料, 非線形光学用ガラス <sup>83)</sup><br>蛍光体, PHB 材料 <sup>84)~86)</sup> |

なきずで支配され, また, 圧縮応力層が表面にあるとガラスは強化され则认为られている. ゼル-ゲルコーティングによって強度が増すとすると, 微小なきずが埋められるか, 室温まで冷却する際に  $\text{SiO}_2$  コーティング膜に圧縮応力が加わるためと説明できる.

表 5 の最下行に記したパターン形成は, 力学機能そのものではないが, 便宜上ここに記した. これは, ゼル-ゲル法によって  $\text{SiO}_2$  膜をつくり, その膜に微細な凹凸のパターンをつくってエレクトロニクスの素子の作製に応用しようとするものである<sup>75)</sup>. スタンピング (型押し) によってパターンをつけるために膜はある程度軟らかくしなければならない. そのため,  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  系の膜をつくるための B および Si のアルコキシドのほかにポリエーテルやポリエチレングリコールなどの有機高分子を混ぜて全体が金属と酸化物の結合でできた硬い膜となるのを防いでいる.

## 6. ゼル-ゲル法による機能性多孔体ならびに複合体の作製

以上の 3, 4, 5 節では材料の形に注目してつくり方ならびに種類を紹介した. 材料の組織に注目すると, ゼル-ゲル法でつくられる材料には均一緻密体以外に表 6 に示すように, 多孔体, 傾斜組成体, 複合体がある. これらについては文献<sup>76)</sup>に詳しく紹介した. ゼル-ゲル法で特色のある多孔体<sup>77)</sup>, 屈折率分布ガラス<sup>78)79)</sup>, フィルター<sup>80)</sup>, 無機-無機複合体<sup>81)</sup>, 無機-有機複合体<sup>82)</sup>, 機能性有機分子含有材料<sup>84)85)</sup>などができることがわかる.

## 7. お わ り に

ゼル-ゲル法によって各種の機能性材料および有機無機複合体がつけられることを示した. ゼル-ゲル法でつくられる材料のなかにはすでに石英繊維, 反射コーティング膜のように実用化されているものもあり, 将来さらに発展することが期待されている. とくにゼル-ゲル法によるコーティングは, ガラス, セラミックス, 金属, プラスチックを基板とすることが可能であり, 広い基板でも, 小さい面積でも均一な膜をつくるので, 機能を与える膜についても基板を保護する膜につい

ても新しい展開が進むと考えられる.

## 文 献

- 1) 作花済夫: ゼル-ゲル法の科学 (1988) [アグネ承風社]
- 2) 作花済夫: 化学, **44** (1989), p. 597
- 3) 横尾俊信, 神谷寛一, 作花済夫: 日本金属学会会報, **27** (1988), p. 775
- 4) S. SAKKA: Treatise on Materials Science and Technology, Vol. 22, Glass III, ed. by M. TOMOZAWA and R. DOREMUS (1982), p. 129 [Academic Press, New York]
- 5) D. C. BRADLEY, R. C. MEHROTRA and D. P. GAUR: Metal Alkoxides (1978) [Academic Press]
- 6) R. C. MEHROTRA: J. Non-Crystal. Solids, **100** (1988), p. 1
- 7) J. ZARZYCKI, M. PRASSAS and J. PHALIPPOU: J. Mat. Sci., **17** (1982), p. 3371
- 8) 山根正之, 岡野誓一郎: 窯協誌, **87** (1979), p. 434
- 9) K. SUSA, I. MATSUYAMA, S. SATOH and T. SUGANUMA: Electron. Lett., **18** (1982), p. 449
- 10) E. M. RABINOVICH, D. W. JOHNSON, J. B. MCCHESENEY and E. M. VOGEL: J. Non-Crystal. Solids, **47** (1982), p. 435
- 11) G. W. SCHERER and J. C. LUONG: J. Non-Crystal. Solids, **63** (1984), p. 163
- 12) M. TOKI, S. MIYASHITA, T. TAKEUCHI, S. KANBE and A. KOCHI: J. Non-Crystal. Solids, **100** (1988), p. 479
- 13) S. WALLACE and L. L. HENCH: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **32** (1984), p. 47
- 14) T. ADACHI and S. SAKKA: J. Mater. Sci. Lett., **22** (1987), p. 4407
- 15) 足立龍彦, 作花済夫, 岡田正夫: 窯協誌, **85** (1987), p. 970
- 16) H. KOZUKA and S. SAKKA: Chem. Lett. (1987), p. 1791
- 17) H. KOZUKA and S. SAKKA: Chemistry of Materials, **1** (1989), p. 398
- 18) T. ADACHI and S. SAKKA: J. Non-Crystal. Solids, **99** (1988), p. 118
- 19) B. E. YOLDAS: Am. Ceram. Soc. Bull., **54** (1975), p. 286
- 20) 荒井弘通: 表面, **24** (1986), p. 658
- 21) H. HAMASAKI, K. EGUCHI, Y. KOYANAGI, A. MATSUMOTO and T. UTSUNOMIYA: J. Am. Ceram. Soc., **71** (1988), p. 1120
- 22) S. SAKKA: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **32** (1984), p. 91
- 23) S. SAKKA: Sol-Gel Science and Technology, ed. by M. A. AEGERTER, M. JAFELICCI, D. F. SOUZA and E. D. ZANOTTO (1989), p. 76 [World Science]
- 24) 種田直樹, 松崎勝彦, 新井太吉, 向山 穂, 池村政昭: Reports Res. Lab. Asahi Glass Co., Ltd., **38** (1988), p. 309
- 25) 住友化学工業: 特許公報昭 49-108325; 堀切尚三: セラミックス, **19** (1984), p. 194
- 26) 3M 会社カタログ (ネクステル繊維) (1983)
- 27) K. KAMIYA, K. TANIMOTO and T. YOKO: J. Mat. Sci. Lett., **5** (1986), p. 402
- 28) K. KAMIYA, T. YOKO, K. TANAKA and H. ITOH: 窯協誌, **95**

- (1987), p. 1157
- 29) K. KAMIYA, T. YOKO and M. BESSHO: *J. Mat. Sci.*, **22** (1987), p. 937
  - 30) T. MAKI and S. SAKKA: 日本セラミックス協会学術論文誌, **97** (1989), p. 1082
  - 31) S. SAKKA: *Sol-Gel Science and Technology*, ed. by M. A. AEGERTER, M. JAFCLICCI, D. F. SOUZA and E. D. ZANOTTO (1989), p. 346 [World Scientific]
  - 32) 山本雄二, 神谷寛一, 作花済夫: 窯協誌, **90** (1982), p. 328
  - 33) S. SAKKA and T. KOKUBO: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22** (1983), Supplement, 22-2, p. 3
  - 34) T. MONDE, H. KOZUKA and S. SAKKA: *Chemistry Letters* (1980), p. 287
  - 35) S. HIRANO and K. KATO: *Adv. Ceram. Mat.*, **3** (1984), p. 503
  - 36) K. OKUWADA, M. IMAI and K. KAKUNO: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28** (1989), L1271
  - 37) 山下博也, 横尾俊信, 作花済夫: 日本セラミックス協会学術論文誌, **98** (1990), p. 913
  - 38) H. R. ZHUANG, H. KOZUKA, T. YOKO and S. SAKKA: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29** (1990), p. L1107
  - 39) H. DISLICH: *J. Non-Crystal. Solids*, **57** (1983), p. 371
  - 40) C. J. BRINKER and M. S. HARRINGTON: *Solar Energy Mat.*, **5** (1981), p. 159
  - 41) F. GEOTTI-BIANCHINI, M. GUGLIELMI, P. POLATO and G. D. SORARU: *J. Non-Crystal. Solids*, **63** (1984), p. 251
  - 42) 山本雄二, 牧田研介, 神谷寛一, 作花済夫: 窯協誌, **91** (1983), p. 222
  - 43) S. SAKKA, K. KAMIYA and T. YOKO: *ACS Symposium Series 360, Inorganic and Organometallic Polymers*, ed. by M. ZELDIN *et al.* (1988), p. 345 [American Chemical Society]
  - 44) N. J. ARFSTEN: *J. Non-Crystal. Solids*, **63** (1984), p. 243
  - 45) A. HATTORI, K. MAKITA and S. OKABAYASHI: Development of HUD Combiner for Automotive Windshield Application, Meeting of the Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, U. S. A. (1989年8月) プレプリント
  - 46) H. DISLICH: 私信 (1987)
  - 47) S. P. MUKHERJEE and W. H. LOWDERMILK: *J. Non-Crystal. Solids*, **48** (1982), p. 177
  - 48) B. E. YOLDAS and D. E. PARTLOW: *Thin Solid Films*, **129** (1985), p. 1
  - 49) J. LIVAGE: *Solid State Chemistry 1982*, Elsevier, Amsterdam (1983), p. 17
  - 50) H. UNUMA, K. TONOOKA, Y. SUZUKI, T. FURUSAKI, K. KODAIRA and T. MATSUSHITA: *J. Mater. Sci. Lett.*, **5** (1986), p. 1248
  - 51) J. FUKUSHIMA, K. KODAIRA and T. MATSUSHITA: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **55** (1976), p. 1064
  - 52) E. WU, K. C. CHEN and J. D. MACKENZIE: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **32** (1984), p. 169
  - 53) 荻原 覚, 衣川清重: 窯業協会誌, **90** (1982), p. 157
  - 54) B. E. YOLDAS and D. R. PARTLOW: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **59** (1980), p. 640
  - 55) M. TATSUMISAGO and T. MINAMI: *J. Chem. Soc. Jpn.*, (1987), p. 1958
  - 56) T. KUMAGAI, H. YOKOTA, K. KAWAGUCHI, W. KONDO and S. MIZUTA: *Chemistry Letters* (1987), p. 1645
  - 57) M. TATSUMISAGO, H. SATO and T. MINAMI: *Chemistry Express*, **3** (1988), p. 311
  - 58) J. A. AGOSTINELLI, G. R. PAZ-PAJALT and A. K. MEHROTRA: *Physica C*, **156** (1988), p. 208
  - 59) H. NASU, S. MAKITA, Y. IBARA, T. KATO, T. IMURA and Y. OSAKA: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988), L536
  - 60) G. KORDAS: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **73** (1986), p. 685
  - 61) K. TANAKA, T. YOKO, M. ATARASHI and K. KAMIYA: *J. Mat. Sci. Lett.*, **8** (1989), p. 83
  - 62) K. C. CHEN, A. JANAH and J. D. MACKENZIE: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **73** (1986), p. 731
  - 63) T. YOKO, K. KAMIYA and S. SAKKA: *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95** (1987), p. 150
  - 64) 作花済夫: 触媒, **32** (1990), p. 2
  - 65) J. A. CAIRNS, D. L. SEGAL and J. L. WOODHEAD: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **32** (1984), p. 135
  - 66) G. CARTURAN, G. FACCHIN, V. GOTTARDI and G. NAVAZIO: *J. Non-Crystal. Solids*, **63** (1984), p. 273
  - 67) A. UENO, H. SUZUKI and Y. KOTERA: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **79** (1983), p. 127
  - 68) J. SCHLICHTING and S. NEUMANN: *J. Non-Crystal. Solids*, **48** (1982), p. 185
  - 69) N. TOHGE, A. MATSUDA and T. MINAMI: *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** (1987), C13
  - 70) J. MARTINSEN, R. A. FIGAT and M. W. SHAFER: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **32** (1984), p. 145
  - 71) D. GANGULI and D. KUNDU: *J. Mater. Sci. Lett.*, **3** (1984), p. 503
  - 72) N. TOHGE, A. MATSUDA and T. MINAMI: *Chemistry Express*, **2** (1987), p. 141
  - 73) 村上メグミ, 和泉圭二, 出口武典, 森田有彦, 峠 登, 南 努: 日本セラミックス協会学術論文誌, **97** (1989), p. 91
  - 74) B. D. FABES, W. F. DOYLE, B. J. ZELINSKI, L. A. SILVERMAN and D. R. UHLMANN: *J. Non-Crystal. Solids*, **82** (1986), p. 349
  - 75) N. TOHGE, T. MINAMI, A. MATSUDA, Y. MATSUNO, S. KATAYAMA and Y. IKEDA: 日本セラミックス協会学術論文誌, **96** (1988), p. 1127
  - 76) 作花済夫: 粉体と工業, **10** (1990) 10, p. 29
  - 77) 作花済夫: SPG 応用技術研究会 6 周年記念 SPG 研究論文集 (1989), p. 209
  - 78) S. KONISHI, K. SHUGYUCHI and A. MAKISHIMA: *J. Non-Crystal. Solids*, **100** (1988), p. 511
  - 79) M. YAMANE, H. KAWAZOE, A. YASUMORI and T. TAKAHASHI: *J. Non-Crystal. Solids*, **100** (1988), p. 507
  - 80) L. COT, A. LARBOT and C. GUIZARD: *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, ed. by J. D. MACKENZIE and D. R. ULRICH (1988), p. 211 [John Wiley and Sons]
  - 81) C. M. BAGNALL and J. ZARZYSKI: *J. Non-Crystal. Solids*, **121** (1990), p. 221
  - 82) G. PHILIPP and H. SCHMIDT: *J. Non-Crystal. Solids*, **63** (1984), p. 283
  - 83) J. D. MACKENZIE: SPG フォーラム 89 特別講演要旨集, 東京 (1989年10月), p. 1; E. J. A. POPE and J. D. MACKENZIE: in *Tayloring Multiphase Composites and Ceramics*, ed. by R. F. TRESSLER *et al.* (1986), p. 20 [Plenum Press, New York]
  - 84) A. MAKISHIMA and T. TANI: *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (1986), C72
  - 85) D. AVNIR, D. LEVY and V. R. KAUFMAN: *J. Phys. Chem.*, **88** (1984), p. 5956
  - 86) 黒川洋一: 化学工業, **40** (1989), p. 937