

浮上窒化反応による高純度 AlN 粉末の合成

堀田憲康・福井紘一郎*・古川裕一*・亀島 哲・木村勇雄・金谷 貢

新潟大学工学部, 950-21 新潟市五十嵐 2 の町 8050

*昭和アルミニウム(株), 323 小山市犬塚 480

Synthesis of Pure AlN Powder by the Floating Nitridation Technique

Noriyasu HOTTA, Kouichiro FUKUI*, Yuichi FURUKAWA*, Satoshi KAMESHIMA,
Isao KIMURA and Mitsugu KANATANI

Faculty of Engineering, Niigata University, 8050, Ikarashi 2-nocho, Niigata-shi 950-21

*Showa Aluminum Corporation, 480, Inuzuka, Oyama-shi 323

[Received April 4, 1994; Accepted August 30, 1994]

A pure AlN powder was synthesized continuously at 1150-1500°C by the floating nitridation technique. The nitriding temperature was reduced about 200°C by using N₂ as floating gas for Al powder and injecting an N₂/NH₃ gas mixture at the center of the heating zone. The AlN powder obtained at 1300°C had a size of about 10 μm and specific surface area of 24.2 m²/g. AlN particles were so brittle that they were easily crushed to below 0.1 μm. This AlN powder had good flowability and sinterability, and transparent AlN ceramics were obtained by hot-pressing at 1900°C without any sintering aids. A percentage conversion decreased rapidly with increase in NH₃ concentration when an N₂/NH₃ gas mixture was used as floating gas. The nitriding rate depended strongly on the cracks formed on the particle surface, but not on the diffusion of nitrogen through the surface AlN layer.

Key-words : Al powder, N₂ gas, NH₃ gas, Pure AlN powder, Fine AlN powder, Particle distribution, Floating nitridation technique, Sintering

1. 緒 言

窒化アルミニウム (AlN) セラミックスは、高熱伝導材料、高絶縁材料、高強度・耐熱・耐食材料として知られており、特に、酸化ベリリウム (BeO) 基板に代わる IC 用高放熱基板材料として期待されている¹⁾。この AlN 粉末はアルミニウム (Al) の直接窒化法²⁾及びアルミナ (Al₂O₃) の還元窒化法^{3)~6)}により工業的に製造されている。Al の直接窒化法は、反応系が最も簡単であるが、Al の低融点 (660°C) と発生した反応熱によって未反応 Al 粒子が凝集するため⁷⁾、窒化反応・粉砕・再窒化反応・粉砕という複数の工程を必要としている。これらの工程から金属不純物及び酸素が混入し、熱伝導性の低下をきたすので、機能性の改善を目的とした粉末の高純度化の点では、直接窒化法は還元窒化法に劣るとされている⁸⁾。

著者らは先に、窒素 (N₂) 気流中に浮上する Al 粒子の窒化反応で、高純度の AlN 微粉末が連続合成できることを報告した^{9),10)}。この合成法は、粉砕工程を省略できるが、未反応 Al を含まない AlN 粉末を合成するためには、

1450°C以上の高温が必要であった。この窒化反応の完結する温度を低下することは、装置材料の選定とランニングコストの両方の効果により、粉末製造価格の低下に大きく寄与すると期待される。

本研究では、更に低い温度で AlN 粉末を合成するために、N₂ ガスよりも反応性に富む NH₃ ガスを用いて Al 粒子の窒化反応を行い、この窒化反応に及ぼす N₂/NH₃ 混合ガスの導入位置と NH₃ ガス濃度の影響、得られた AlN 粉末の形状と性質及び生成過程について検討した。

2. 実 験

実験に使用した Al 粉末は、先の報告と同じであり¹⁰⁾、純度99.99%、平均粒径15 μm のアトマイズ粉末である。この粉末に含まれる金属不純物及び酸素量を表 1 に示す。また、使用した窒素 (N₂) ガス及びアンモニア (NH₃) ガスは、純度99.9995%である。

実験装置の概略図を図 1 に示す。内径42 mm、長さ1000 mm の Al₂O₃ 管を反応器として用いた。この反応器の下端にかくはん機を備えた原料供給部を接続し、この原料供給部に Al 粉末を120 g 充填した。次に、(1)この原料供給部に N₂ ガスを導入し、Al 粉末を浮上させての窒化反応、(2)原料供給部に N₂/NH₃ 混合ガスを導入し、Al 粉末を浮上させての窒化反応、(3)原料供給部に N₂ ガスを導入して Al 粉末を浮上させ、N₂/NH₃ 混合ガスを内径4 mm の Al₂O₃ 管で加熱部付近に導入しての窒化反応、の3通りの実験を行った。この浮上する Al 粉末の浮上用ガスに対する濃度は約40 mg/l であった。生成した AlN 粉末を窒化反応器上部に接続した捕集器で回収した。

反応温度は1150~1500°C、Al 粒子の浮上用ガス流速は室温基準で700~2000 cm³/min、加熱部に導入する N₂/

Table 1. Properties of Al Powder

Mean particle size (μm)		Oxygen content (wt%)						
15		0.05						
Metallic impurities (ppm)								
Fe	Si	Cu	Mg	Cr	Zn	Mn	Ti	
48	24	21	5	4	2	2	1	

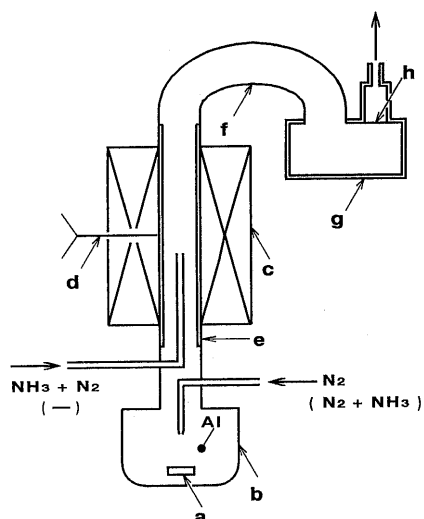


Fig. 1. Schema of experimental apparatus. a : Agitator, b : Container for raw Al powder, c : Electric furnace, d : Thermocouple, e : Al_2O_3 tube, f : Glass tube, g : Collector, h : Filter.

NH_3 混合ガス流速は $300\sim 1000\text{ cm}^3/\text{min}$, N_2/NH_3 混合ガスの導入位置は加熱部中心から上方に 100 mm , 下方に 200 mm の範囲, NH_3 ガス濃度は全ガス流速に対して $0\sim 20\text{ vol}\%$ とした。

得られた AlN 粉末については, X 線回折による相の同定と反応率の算出, 走査型電子顕微鏡 (SEM) による粒子表面の観察と粒径の測定, 遠心沈降粒度分布測定機による粒度分布の測定, BET 法による比表面積の測定, ICP 発光分光分析による金属不純物量の分析, LECO-TC436 による酸素量の分析, 大気中での重量変化の測定, 粉末充填性の測定を行った. 焼結性は N_2 雰囲気中, $1700\sim 1900^\circ\text{C}$, 60 min , 30 MPa の印加圧でホットプレス焼結し, 相対密度の測定と破面の SEM 観察により評価した。

3. 結果と考察

3.1 窒化反応率

まず最初の実験では, 浮上用ガスとして, N_2/NH_3 混合ガスを使用した. Al 粉末の浮上用ガス流速を $1350\text{ cm}^3/\text{min}$, 反応温度 1350°C 及び 1500°C を例として, 窒化反応率と浮上用ガス中の NH_3 ガス濃度の関係を図 2 に示す. 反応温度 1350°C の場合, 窒化反応率は, NH_3 ガス濃度が $0\text{ vol}\%$ (N_2 ガスのみ) で 42% , $5\text{ vol}\%$ で 18% , $10\text{ vol}\%$ で 8% になり, NH_3 ガス濃度が増大するに従って減少した. また, NH_3 ガス濃度 $10\text{ vol}\%$ 以上では窒化反応率は一定値の 8% と低い値になった. 反応温度 1500°C の場合, 窒化反応率は, NH_3 ガス濃度が $0\text{ vol}\%$ で 100% であったが, $5\text{ vol}\%$ では 35% と著しく減少し, $10\text{ vol}\%$ 以上では, NH_3 ガス濃度を増大しても窒化反応率は一定値の 18% になった. 低温から Al 粒子が NH_3 ガスにさらされると窒化反応率が減少する理由としては, AlN 粒子表面に高温強度の大きな AlN 被膜が比較的厚く生成し, この AlN 被膜が崩壊しにくくなるためと思われる. これらのことから, 窒

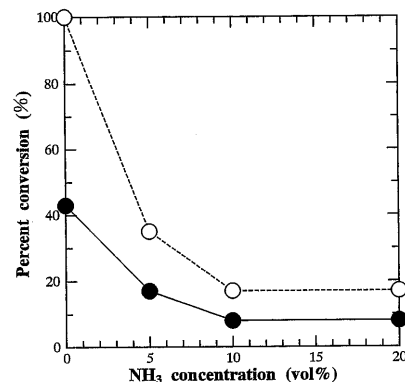


Fig. 2. Change of percent conversion to AlN with NH_3 concentration in the gas mixture used to float Al powder. Symbols correspond to respective nitriding temperatures as ● : 1350°C and ○ : 1500°C .

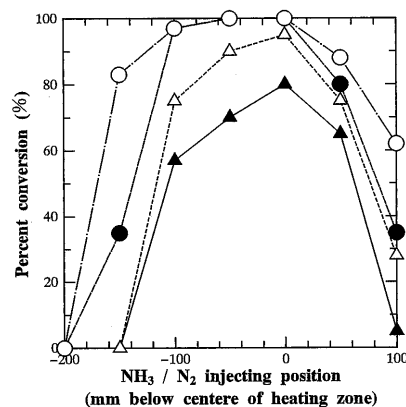


Fig. 3. Effect of injection position of the N_2 (95 vol%)/ NH_3 (5 vol%) gas mixture as a reactive gas on percent conversion to AlN. Pure N_2 was used to float Al powder. Symbols correspond to respective nitriding temperatures as ▲ : 1150°C , △ : 1200°C , ● : 1250°C and ○ : 1300°C .

化反応率の増大のためには, Al 粉末の浮上用ガスに N_2 ガスの使用が適しており, N_2/NH_3 混合ガスの使用は不適である。

次いで, Al 粉末の浮上用に流速 $2000\text{ cm}^3/\text{min}$ の N_2 ガスを使用し, 加熱部に $1000\text{ cm}^3/\text{min}$ の N_2/NH_3 混合ガス (以下, 混合ガス) を導入した. 反応温度が $1150\sim 1300^\circ\text{C}$, NH_3 ガス濃度が $5\text{ vol}\%$ の場合を例として, 窒化反応率と混合ガス導入位置の関係を図 3 に示す. N_2/NH_3 混合ガス導入位置が加熱部下方 200 mm の場合, 窒化反応率は 2% 未満であったが, 混合ガス導入位置が加熱部の下方から中心へと高くなるに従って, 窒化反応率は増大し, 加熱部中心よりも高くなると, 逆に, 窒化反応率は減少した. 窒化反応率 100% の粉末は, 混合ガス導入位置が加熱部中心及び加熱部中心から 50 mm 下方の場合で, 反応温度が 1250°C 以上で合成された. 先の報告では¹⁰⁾, N_2/NH_3 混合ガスを加熱部中心に導入しないで, 浮上用ガスを N_2 ガスとした場合, 反応温度が 1450°C 以上で初めて窒化反応率が 100% になった. したがって, この反応温度 1250°C で窒化反応率 100% の粉末が得られることは,

200°Cほど反応温度が低下したことになる。このことは、反応器の材質及び発熱材料の選定に自由度が広がることになり、AlN 粉末合成価格の低減に大きく寄与するものと考えられる。

浮上用に流速 2000 cm³/min の N₂ ガス、1000 cm³/min の混合ガスを加熱部中心から導入した場合の、窒化反応率と NH₃ ガス濃度の関係を図 4 に示す。NH₃ ガス濃度 0 vol%，すなわち N₂ ガスのみの場合、窒化反応率は 2% 未満であった。しかし、窒化反応率は、NH₃ ガスを導入することで著しく増大し、いずれの反応温度においても、NH₃ ガス濃度が 5 vol% で最も大きな値を示し、反応温度が 1250°C 以上で 100% の窒化反応率となった。更に NH₃ ガス濃度を増加させると、反応温度が 1250°C 以下では窒化反応率は減少する傾向が認められた。

混合ガスを加熱部中心から導入し、NH₃ ガス濃度が 5 vol% の場合の、窒化反応率と浮上用 N₂ ガス流速の関係を図 5 に示す。反応温度が 1250°C 以下の場合、浮上用ガス流速が大きくなると、窒化反応率は増大した。この浮上

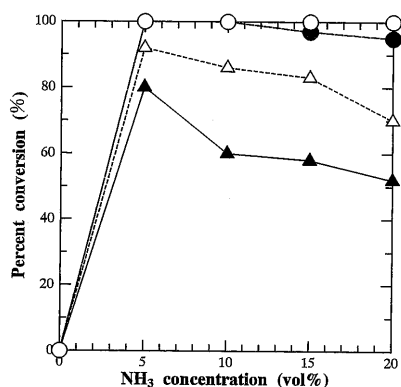


Fig. 4. Change of percent conversion to AlN with NH₃ concentration in the N₂/NH₃ gas mixture used as a reactive gas (NH₃ injecting position: center of the heating zone). Pure N₂ was used to float Al powder. Symbols correspond to respective nitriding temperatures as ▲: 1150°C, △: 1200°C, ●: 1250°C and ○: 1300°C.

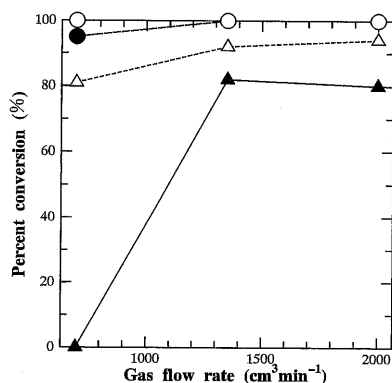


Fig. 5. Change of percent conversion to AlN with flow rate of the N₂ gas used to float Al powder. An N₂ (95 vol%)/NH₃ (5 vol%) gas mixture was injected from the center of the heating zone. Symbols correspond to respective nitriding temperatures as ▲: 1150°C, △: 1200°C, ●: 1250°C and ○: 1300°C.

用 N₂ ガス流速が大きくなることは、反応器中を浮上する Al 粒子の速度が増加し、反応時間が減少する（約 5 秒から 2 秒へ）ことになる。先の報告では¹⁰⁾、N₂/NH₃ 混合ガスを加熱部中心に導入しないで、浮上用ガスを N₂ ガスとした場合、この浮上用ガス流速が大きくなると窒化反応率は減少した。すなわち、本研究では先の報告とは逆の現象を示している。この理由としては、反応時間が減少するほど、浮上用 N₂ ガスによる Al 粒子表面に生成した AlN 被膜が極めて薄くなり、反応温度が高いと、反応器中心部に到達するまでに生成している AlN 被膜は内部の Al との熱膨張率差によって破壊されるため、活性な NH₃ によって完全な窒化が起こりやすくなると考えられる。なお、この窒化反応は発熱反応であるため、この反応熱も粒子表面温度の上昇に寄与し、実際の粒子温度は著しく高くなって、粒子表面に生成した AlN 被膜の崩壊を促進した窒化反応が進行していると考えられる。なお、反応温度が 1300°C では、すべての全ガス流速で窒化反応率は 100% になった。

3.2 生成粉末の性状と表面観察

N₂ ガスのみでの窒化反応により本実験で得られた粉末は、反応率 42% (反応温度 1350°C) のものが灰色あるいは灰白色、反応率 100% (反応温度 1500°C) のものが純白色を示した。混合ガスとの反応の場合では、1350°C 以下で黄色あるいはオレンジ色を示したが、1400°C 以上では純白色を示した。この黄色あるいはオレンジ色の AlN 粉末を N₂ 雰囲気中、1400°C 以上で再加熱をすると純白色に変化した。この黄色あるいはオレンジ色の着色原因は、明らかでないが、生成粒子表面にアミド基、イミド基の結合が存在していることも考えられる。

窒化反応後に得られた粉末の SEM 観察の例として、反応温度 1300°C、浮上用ガス流速 1350 cm³/min のものを図 6 に示す。図中、(a) は純 N₂ ガスとの反応、すなわち

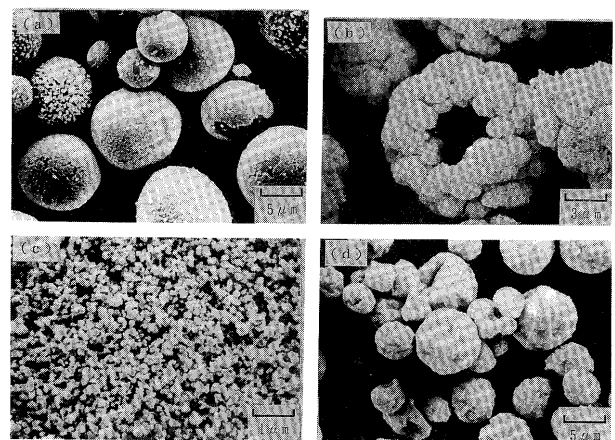


Fig. 6. SEM photographs of the particles nitrided at 1300°C. (a) Nitrided with an N₂ gas used to float Al powder, (b) nitrided with an N₂/NH₃ gas mixture injected from the center of the heating zone, (c) powder prepared from particles (b) by grinding in an agate mortar, (d) nitrided with an N₂/NH₃ gas mixture injected from a point 200 mm below the center of the heating zone.

N_2/NH_3 混合ガスを反応器中心部に導入していない場合で、反応率2%未満の粒子である。粒子表面のAlNが不均一に生成し、粒子に亀裂が生じていない。(b)は浮上用に N_2 を使用し、ガス流速 $650\text{ cm}^3/\text{min}$ の混合ガスを加熱部中心から導入し、 NH_3 ガス濃度が5 vol%の場合で、反応率100%の粒子である。すべての粒子に空洞と亀裂が生じており、表面は極めて微細な粒子の集合状態である。この粉末は脆く、粉碎されやすい性質を有していた。この(b)の粉末をめもの乳鉢で簡単に粉碎したものが(c)である。この粉末の一次粒子径は、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の極めて微細な粉末である。(b)と同一の混合ガスを加熱部中心から200 mm下方で導入した場合のものが(d)である。ほぼ原料Al粉末と同じ粒径で、その粒子表面に窪みが観察され、亀裂は観察されない。これは、約 900°C の位置で混合ガスが導入されていることになり、 NH_3 ガスとの反応で、Al粒子表面に緻密なAlN被膜が生成し、粒子が高温部に輸送される間に更に厚く成長し、このAlN被膜を通しての N_2 の拡散が遅く、反応熱による粒子の温度上昇が少なくなると考えられる。それゆえに、表面のAlN被膜が崩壊しなくなり、反応率が低くなると思われる。したがって、粒子内部に多量の未反応Alを残し、このAlが冷却すると体積収縮するために粒子表面に窪みが形成したものと考えられる。これらのことから、窒化反応速度は粒子表面に生成した亀裂に強く依存し、粒子表面に生成したAlN被膜を通しての N_2 の拡散にあまり影響されないと考えられる。それゆえ、Al粉末の窒化反応速度を飛躍的に促進させるためには、Al粒子表面に生成したAlN被膜を薄く生成させて高温部部に輸送し、熱膨張率差と反応熱を利用して表面AlN被膜を崩壊させるのが最も有効であると思われる。この(b)の粉末の性状を表2に示す。比表面積は $24.2\text{ m}^2/\text{g}$ であり、 N_2 ガスとの反応で生成したAlN粉末の比表面積 $8.0\text{ m}^2/\text{g}^{10)}$ よりも約3倍の大きさであったが、金属不純物量及び酸素量はほぼ同程度であった。また、浮上用 N_2 ガス流速 $1350\text{ cm}^3/\text{min}$ 、 N_2/NH_3 混合ガス $650\text{ cm}^3/\text{min}$ を加熱部中心から導入し、 NH_3 ガス濃度5 vol%の場合で、 1500°C の反応で生成した粉末の比表面積は $10.0\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

次に、反応率100%で生成した、未粉碎のAlN粉末のタッピングによる充填を行い、かさ密度を測定した。浮上用 N_2 ガス流速 $1350\text{ cm}^3/\text{min}$ 、 N_2/NH_3 混合ガス $650\text{ cm}^3/\text{min}$ を加熱部中心から導入し、 NH_3 ガス濃度5 vol%、 1300°C で合成した未粉碎の粉末(二次粒子径約 $10\text{ }\mu\text{m}$)が $0.89\text{ g}/\text{cm}^3$ となり、混合ガスを導入しないで純 N_2 ガス流速 $1350\text{ cm}^3/\text{min}$ 、 1550°C で合成した未粉碎の粉末(二次粒子径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 未満)が $0.39\text{ g}/\text{cm}^3$ となった。したがって、

Table 2. Properties of AlN Powder Nitrided at 1300°C for 5 s

BET surface area (m^2/g)		Oxygen content (wt%)					
24.2		1.2					
Metallic impurities (ppm)							
Fe	Si	Cu	Mg	Cr	Zn	Mn	Ti
22	26	12	3	4	1	1	1

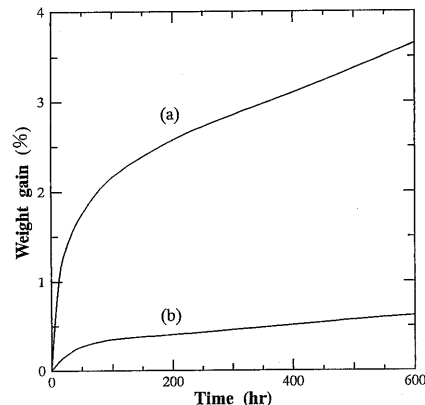


Fig. 7. Weight gain in air atmosphere. (a) Powder of $24.2\text{ m}^2/\text{g}$ prepared by nitriding with an N_2 (95 vol%)/ NH_3 (5 vol%) gas mixture at 1300°C ($24.2\text{ m}^2/\text{g}$), (b) powder of $8.0\text{ m}^2/\text{g}$ prepared by nitriding in the N_2 gas used as a reactive gas.

混合ガスで合成した粉末の方が窒素ガスで合成した粉末よりも2倍以上のかさ密度を示すことが分かった。これは、混合ガスで合成した粉末が、純 N_2 ガスで合成した粉末よりも粒径が大きく、球状に近い形状をしていることから、粉末流動性に優れているものと考えられる。これらの粉末を混合することにより、見掛け密度が大きな圧粉体の作製が期待される。

また、生成した反応率100%AlN粉末の大気中に放置した時の重量変化を図7に示す。混合ガスで合成した粉末の方が、窒素ガスで合成した粉末よりも大きな重量変化が認められ、安定性に乏しいことが分かった。これは、前者の粉末が大きな比表面積を有するためであり、原料粉末として使用する場合に、優れた焼結性が期待されるものの、取り扱い上、酸素含有量の増加を防ぐための細心の注意が必要となる。

3.3 AlN粉末の粒度分布

原料Al粉末の加熱窒化反応を行わず、浮上用 N_2 ガス流速 $2000\text{ cm}^3/\text{min}$ の条件で、室温で浮上のみさせた場合を例として、粒度分布を図8に示す。粒径が $2\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲に分布しており、平均粒径が $6.6\text{ }\mu\text{m}$ であった。この浮上粒子の粒度分布は、浮上用 N_2 ガス流速を低下させると、粒径が小さい方に移動した。次に、浮上用 N_2 ガス流速 $2000\text{ cm}^3/\text{min}$ 、 NH_3 ガス $105\text{ cm}^3/\text{min}$ を加熱部中心から導入し、 NH_3 ガス濃度5 vol%の条件にて、 1300°C で窒化反応して生成した粉末の粒度分布を図9に示す。前の図8の粒度分布よりも粒径の大きい方に移動し、 $4\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ の範囲に分布して、見掛け上の平均粒径が約2倍になっている。また、この生成粉末の粒度分布も、浮上用 N_2 ガス流速を低下させると、粒度分布は、粒径がわずかに小さい方に移動した。この粉末をめもの乳鉢で軽く粉碎した粉末の粒度分布を図10に示す。粉碎後の粉末は、粒径が $0.9\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微細な粉末が97%以上を占めることが分かる。

3.4 AlN粉末の焼結性

1300°C での混合ガスで合成した粉末及び 1500°C での窒素ガスで合成した粉末で、反応率が100%のAlN粉末につ

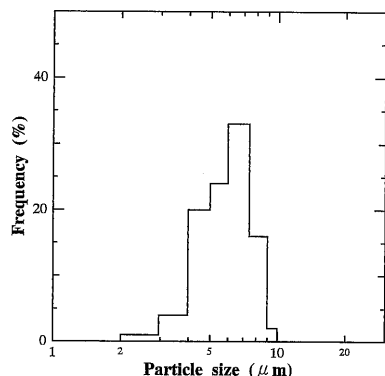


Fig. 8. Particle size distribution of Al powder floated by the stream of N_2 gas with flow rate of $2000 \text{ cm}^3/\text{min}$ at room temperature.

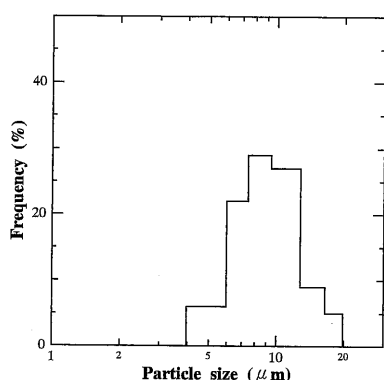


Fig. 9. Particle size distribution of AlN particles nitrided with an N_2 (95 vol%)/ NH_3 (5 vol%) gas mixture at 1300°C under the stream of N_2 ($2000 \text{ cm}^3/\text{min}$) used to float Al powder.

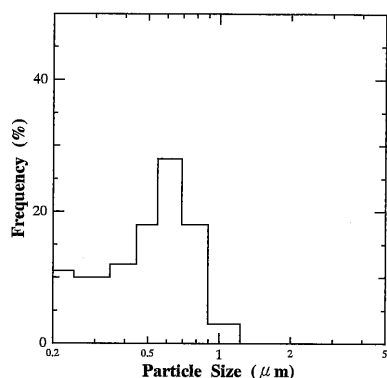


Fig. 10. Particle size distribution of the powder prepared from the AlN particles (see Fig. 9) by grinding in an agate mortar.

いて、ホットプレス焼結した場合の焼結密度を表 3 に示す。1700°C 及び 1800°C の焼結では、混合ガスで合成した粉末の焼結体は、窒素ガスで合成した粉末の焼結体よりも焼結密度が大きくなり、ほぼ AlN の理論密度 (3.26 g/cm^3) に達していた。1900°C では、窒素ガスで合成した粉末の焼結でも、AlN の理論密度に達した。理論密度に達した AlN セラミックスは、先の報告¹⁰⁾と同様に透光性を示した。焼結体破面を SEM 観察した結果、混合ガスで合成した粉末の焼結体は、 N_2 ガスで合成した粉末の焼結体より

Table 3. Relative Densities of AlN Ceramics Hot-Pressed for 60 min under 30 MPa. Powder A was Synthesized at 1300°C by Using N_2 Gas as Floating Gas for Al Powder and Injecting an N_2/NH_3 Gas Mixture at the Center of the Heating Zone. Powder B was Synthesized at 1550°C by Using N_2 Gas as Floating Gas for Al Powder

Temperature ($^\circ\text{C}$)	Relative density (%)	
	Powder A	Powder B
1700	99.5	99.0
1800	99.8	94.0
1900	99.9	98.0

も約 1.5 倍ほど大きく粒成長していることが分かった。なお、混合ガスで合成した粉末は比表面積が $24.2 \text{ m}^2/\text{g}$ と、純 N_2 ガスで合成した粉末の比表面積の $8.0 \text{ m}^2/\text{g}$ よりも約 3 倍大きいので、低温焼結性に優れていたものと思われる。ちなみに、純 N_2 ガスで合成した粉末の焼結性は、混合ガスで合成した粉末の焼結性よりも劣るが、市販の高純度 AlN 粉末よりも優れていた。

4. 結 言

Al 粒子の浮上窒化反応に及ぼす N_2/NH_3 混合ガスの導入位置と NH_3 ガス濃度の影響、得られた AlN 粉末の形状と性質及び生成過程について検討し、以下の結論を得た。

- (1) Al 粉末の浮上用ガスに N_2/NH_3 混合ガスを使用するよりも、 N_2 ガスを使用する方が、Al 粒子表面に薄く、強度の低い AlN 被膜が生成するため、この AlN 被膜の崩壊を伴った窒化反応を促進し、窒化反応率は増大する。
- (2) Al 粉末の窒化反応においては、生成 AlN 層を通しての窒素の拡散速度は遅いので、この AlN 層を崩壊させることの方が有効である。
- (3) Al 粉末の浮上用ガスに N_2 ガスを使用し、 N_2/NH_3 混合ガスを加熱部中心の位置から導入すると、窒化反応率 100% の AlN 粉末が反応温度 1250°C で得られる。
- (4) N_2/NH_3 混合ガスを加熱部中心の位置から導入して、反応温度 1300°C で得られた AlN 粉末は、原料 Al 粉末とはほぼ同じ球状で、約 $10 \mu\text{m}$ の粒径であるため、粉末流動特性に優れ、比表面積が $24.2 \text{ m}^2/\text{g}$ と大きいため、市販粉末よりも焼結性に優れる。

文 献

- 1) 米屋勝利, セラミックス, **20**, 506-12 (1985).
- 2) J. C. Charlton and C. C. Evans, Brit. Pat. No. 784126, Oct. 2 (1957).
- 3) 石井正司, 特許公報, 特公昭49-45479.
- 4) 倉元信行, 谷口人文, 公開特許公報 (A), 特開昭60-77111.
- 5) 米屋勝利, 柘植章彦, 井上 寛, 太田博康, 公開特許公報 (A), 特開昭58-91019.
- 6) 倉元信行, 谷口人文, 公開特許公報 (A), 特開昭60-60910.
- 7) 松尾重友, 堀田憲康, 西脇勇二, 窯協, **83**, 490-96 (1975).
- 8) 倉元信行, セラミックス, **22**, 29-34 (1987).
- 9) 堀田憲康, 木村勇雄, 築野章人, 斎藤夏風, 松尾重友, 窯協, **95**, 274-77 (1987).
- 10) 堀田憲康, 木村勇雄, 一箭健治, 斎藤夏風, 安川三郎, 多田清志, 北村照夫, セラミックス論文誌, **96**, 731-35 (1988).