

氏名	曾 我 直 弘 そ が なお ひろ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 5 6 号
学位授与の日付	昭 和 38 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 工 業 化 学 専 攻
学位論文題目	化学切削用感光ガラスの基礎的研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 田 代 仁 教 授 功 刀 雅 長 教 授 吉 澤 四 郎

### 論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、化学切削用感光ガラスについて、その露光から弗酸浸漬までの処理過程で起こる主要な三つの現象、すなわち露光および加熱によるガラス中の金属コロイドの生成、金属コロイドを核とするメタけい酸リチウム結晶の析出、および露光部分の弗酸への溶解、を研究した結果を述べたもので、4章からなっている。

第1章は、増感剤としてガラスに添加されるセリウムイオンが放射線照射の際に示す挙動に関するものである。第1節では、まず、けい酸塩ガラス中のセリウムイオンにもとづく吸収帯の位置および強度を求めるために、酸化性または還元性の融解条件で調製したセリウム含有けい酸塩ガラスの吸収スペクトルを測定し、3価のセリウムイオンは $320\text{m}\mu$ に幅が狭く弱い吸収帯をもち、4価のセリウムイオンは $370\text{m}\mu$ 以下の紫外部全域にわたり幅が広く強い吸収帯をもつことをみだしている。第2節では放射線照射の際に起こるセリウムイオンの構造変化を調べるために、第1節で求めた3価および4価のセリウムイオンにもとづく吸収帯の放射線照射による強度変化を測定し、その結果から放射線照射によってガラス中の3価のセリウムイオンは電子を失い正孔を捕えた構造に変化し、一方4価のセリウムイオンは光電子を捕えた構造に変化するとの推定を下している。

第2章では感光ガラスの感光現象、すなわち放射線照射およびその後の加熱によってガラス中に金属コロイドが析出する現象、およびその析出を助けるセリウムイオンの役割が記されている。第1節ではセリウムおよび銀を含むガラスに、紫外線またはガンマ線を照射した後にガラスを転移温度付近まで加熱しながら、その吸収スペクトルの変化を、加熱分光光度計を使用して追跡し、その結果、銀コロイドが生成するまでに、従来知られていない $235\text{m}\mu$ および $275\text{m}\mu$ の吸収帯が、それぞれ、室温 $300^{\circ}\text{C}$ および $220^{\circ}\sim 350^{\circ}\text{C}$ で現われることをみだしている。第2節では銀コロイドの析出におよぼすセリウムイオンの影響を知るために、銀コロイドにもとづく $412\text{m}\mu$ の吸収帯および第1節でみいだした2種の吸収帯について、それぞれの強度とガラス中のセリウム添加量の関係を調べ、銀コロイドにもとづく吸収帯の強度と

その前に現われる  $275\text{m}\mu$  の吸収帯の強度が比例すること、および酸化セリウム添加量が適当 (0.03モル%) の場合に銀コロイドにもとづく吸収帯の強度は最大となることを確かめている。第3節では  $235\text{m}\mu$  および  $275\text{m}\mu$  の吸収の原因となる吸収中心の構造を究明するために、ガラスを照射後加熱する際に生じる螢光および熱発光を測定し、その結果から  $235\text{m}\mu$  の吸収帯は原子状の銀によって生じ、 $275\text{m}\mu$  の吸収帯は少数の銀原子の集団が4価のセリウムイオンによって引きつけられてできる特殊な構造によって生じるとの推定を下し、特に後者は銀コロイドの潜像と考えられるものであると述べている。第4節では以上の研究結果を総合し、感光ガラス中の銀コロイドの生成機構を説明している。

第3章では感光ガラスからすでに析出した金属コロイドを触媒粒子としてメタけい酸リチウム結晶が析出する現象について研究した結果を述べている。従来、組成の報告されている化学切削用感光ガラスには、 $\text{Li}_2\text{O}$  以外にアルカリ成分として  $\text{K}_2\text{O}$  が少量含まれており、 $\text{K}_2\text{O}$  と金属コロイドが共存する場合にのみ弗酸によって浸蝕されやすいメタけい酸リチウム結晶が析出することが経験的に知られている。著者はその析出の理由を究明するために、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  2成分系ガラスについて、その結晶化開始温度および析出結晶の種類におよぼす  $\text{K}_2\text{O}$  および金添加の影響を調べ、 $\text{K}_2\text{O}$  および金添加によってメタけい酸リチウム結晶が析出するのは、 $\text{Li}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  比の減少によってガラスの結晶化開始温度が上り、また析出する金コロイド核の表面にガラス中の  $\text{Li}_2\text{O}$  が選択的に引きつけられるためであると説明している。

第4章では感光ガラスの露光部分の弗酸への溶解現象の研究、およびその結果をもととして、 $\text{ZnO}$  を多量に含有する新しい組成の感光ガラスの開発研究を行なった結果を述べている。第1節では、メタけい酸リチウム結晶、けい酸リチウムガラス、およびそのガラスを露光、つづいて加熱させることによって内部に結晶を析出させたものなどについて、それらの弗酸への溶解速度を定量的に測定し、ガラス中にメタけい酸リチウム結晶が析出した部分の溶解速度は、結晶の析出状態が等しい場合には結晶粒子の間に残存するマトリックスガラスの溶解速度によって支配されること、マトリックスガラスの溶解速度は結晶化前のもののガラスの溶解速度に比例することをみだしている。また電子顕微鏡を用いて結晶化ガラスの弗酸による溶解浸食の状態を観察し、結晶化ガラスの溶解速度はそのマトリックスガラスの化学組成以外に結晶の析出状態によっても影響を受け、 $30\sim 50\text{m}\mu$  の径をもつメタけい酸リチウム結晶粒子が互に連結してガラス中に析出する場合に溶解速度は最大となることをみだしている。第2節では  $\text{ZnO}$  を多量に含有する  $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$  系ガラスについて、化学切削用感光ガラスとして適当な化学組成範囲を決定している。この系の感光ガラス中には、紫外線露光とその後の加熱によって、従来報告されていないリチウム・二けい酸塩結晶が析出すること、この結晶が析出した結晶化物は、その弗酸への溶解速度がメタけい酸リチウム結晶が析出した結晶化物より大きく、また高周波材料として用いる場合その電氣的性質がすぐれていることなどを確かめている。

### 論文審査の結果の要旨

化学切削用感光ガラスは精密な加工が容易にできる新しいセラミック材料として注目されているが、その露光から弗酸浸漬までの処理過程でガラス中に起こる諸現象を系統的に研究したものは少ない。

著者は化学切削用感光ガラスの露光および加熱による金属コロイドの生成、けい酸リチウム結晶の析出、および結晶析出部分の弗酸への溶解の三つの現象を詳細に研究し、それらの機構に関して多くの新知見を

得ている。すなわち、金属コロイドの生成機構に関しては、露光したガラスを加熱しながら連続的にその吸収スペクトルを精密に測定することによって、金属コロイドの潜像と考えられる光吸収中心が生成することをみだし、また潜像の生成を助けるセリウムイオンの増感剤としての働きを説明することに成功している。けい酸リチウム結晶の析出については、基礎ガラス中に  $K_2O$  および金などの特殊成分が含まれる場合にのみ、その析出が可能となる理由を明らかにしている。またガラスの結晶化部分の弗酸への溶解については、その溶解速度が結晶粒子間のマトリックスガラスの化学組成および結晶粒子の分布状態によって支配されることを明らかにしている。

著者のこのような研究成果は、化学切削用感光ガラスの改良および開発に有益な指針を与えるばかりでなく、著者の究明した諸現象はガラス構造と密接な関係をもつために、ガラス構造の解明にも有力な資料を与えるもので、学術上、工業上貢献するところが少なくない。したがって本論文は工学博士の学位論文としての価値を有するものと認める。