

## アルミナ積層体内部の焼結中の微構造と欠陥形状変化の放射光X線CT観察

大熊 学

物質・材料研究機構 構造材料研究センターセラミックス基複合材料グループ 〒305-0047 茨城県つくば市千現1丁目2番1号

### Synchrotron X-ray CT observation of microstructure and defect evolution in alumina tape-cast laminates during sintering

Gaku OKUMA

Research Center for Structural Materials, National Institute for Materials Science (NIMS), Ibaraki, 305-0047, Japan

キーワード: 焼結, 微構造, 積層体, X線CT

#### 1 はじめに

積層構造はセラミックスにおける代表的な設計であり、特に積層セラミックコンデンサー (MLCC)、低温同時焼成セラミックス、固体酸化物燃料電池、全固体電池、センサー、積層セラミック複合材料などの用途で広く用いられている。これらの構造は、テープキャストによって作製された薄いシートを積層し、焼結することで製造される。産業界における小型化の要求が高まる中で、層の厚さは数十マイクロンからサブマイクロン領域へと減少しており、微細構造の不均一性を制御し、均一性を確保することが、デバイスの性能信頼性を向上させる上で極めて重要となっている。セラミック部品の機械的信頼性は、通常30~50 μm以上の加工過程で導入される強度決定欠陥の大きさに依存する。しかし、電気デバイスの性能は、層の厚さと同程度のサイズを持つより小さな欠陥によっても影響を受ける可能性がある。特に10 μm未満の欠陥であっても、小型

化されたデバイスの機能に悪影響を及ぼす可能性がある。したがって、微細構造の不均一性や欠陥の進展を支配する基本的なプロセスを理解することが、セラミックデバイスやコンポーネントの高信頼性を実現する上で不可欠である。セラミック積層体における加工起因の欠陥は、以下のさまざまな工程で発生する可能性がある<sup>1)</sup>: (1) スラリー調製, (2) テープキャスト, (3) 乾燥, (4) 積層/ラミネーション, (5) バインダー除去, (6) 焼結 (図1)。

さらに、異なる相からなる積層構造では、差焼結や熱膨張係数のミスマッチによる応力の不均一が原因で、亀裂状の欠陥が形成されることがある<sup>2)</sup>。積層体は、粒子サイズ、内包物サイズ、亀裂状欠陥サイズ、層のサイズ、デバイスのサイズといった複数のスケールにわたる階層的な材料構造を持つ。プロセスパラメータを効率的に最適化するためには、試行錯誤的な手法から脱却し、微細構造の進展を予測するためのマルチスケールモデリング/シミュレーショ

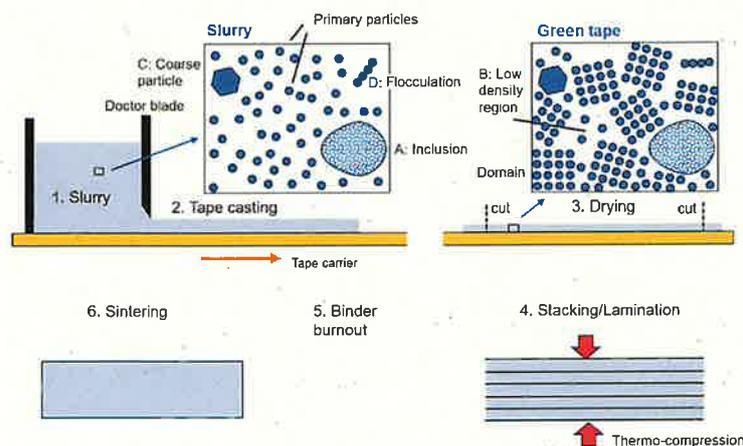


図1 積層体の作製プロセスの模式図

ンを開発する必要がある。

近年、大型放射光施設Spring-8 (BL20XU) において、マイクロトモグラフィー (マイクロCT) とナノトモグラフィー (ナノCT) を組み合わせた放射光X線マルチスケールCTの発達により、欠陥を3Dで可視化し、それらがプロセス中にどのように形成されるかをより深く理解することが可能になった。

X線CTを通じて得られた知見は、各加工工程における物理的メカニズムを理解し、プロセスを制御するための要因を特定する上で不可欠である。また、計算材料モデルやシミュレーションの開発および検証にも必要とされている。本研究<sup>3)</sup>では、放射光X線マルチスケールCTを用いて、テープキャスト法によるアルミナ積層体の焼結における微細構造の進展を調査した。アルミナをモデル材料とし、最適化されていない条件下で処理された積層体に発生するさまざまな欠陥の寸法、形状、および空間分布を解析した。その結果、観察された欠陥の特性が明らかになり、プロセス条件の最適化に向けた新たな知見が得られた。

## 2 実験方法

### 2.1 出発原料

本研究で使用した粉末は、高純度 $\alpha$ -アルミナ ( $Al_2O_3$ ) (住友化学株式会社製, AA-03) であり、水和アルミナの焼成過程においてハロゲンガス相を介した粒子の化学気相成長法により合成されたものである。供給されたAA-03粉末の粒径 ( $d_{50}$ ,  $d_{10}$ ,  $d_{90}$ ) は、それぞれ  $0.35 \mu m$ ,  $0.22 \mu m$ ,  $0.49 \mu m$  であり、遠心分離法によって測定された結果、単結晶の多面体形状を示した。一方、SEM画像から、 $0.5 \mu m$ を超える粗大粒子が一部含まれていることが確認された (図2 (a))。また、粒径が $0.15 \mu m$ 以下に小さくなるにつれて、一次粒子の形状はより球状に近づく傾向が見られた。供給された粉末には、一部の多面体形状の単結晶粗大粒子 (図2 (a)) と、超微粒子から構成される未知の介在物 (図2 (b)) の丸みを帯びた破片が含まれていた (図2 (c))。この介在物は $\alpha$ -アルミナへの相転移中に形成された遷移アルミナ (例えば $\gamma$ -アルミナ) の一形態であると推測

される。

### 2.2 スラリーの調製およびテープキャスト法

テープキャスト用のスラリーは、イソプロピルアルコール (IPA) とブチルアルコール (BuOH) を重量比 80/20で混合した溶媒を使用して調製した。アルミナ粉末を安定かつ均一に分散させるために、分散剤としてポリカルボン酸 (Celuna E-503, 中京油脂株式会社製) を用いた。バインダーとしてポリビニルブチラール (PVB) (BM-1, 積水化学工業株式会社製)、可塑剤としてフタル酸ジオクチル (DOP) を使用し、バインダー/可塑剤の比率は2.0に設定した。スラリー中の固体分率は17.3 vol%に維持した。均質化は、100 rpmで24時間のボールミル処理によって行った。脱泡処理後、スラリーはポリエチレンテレフタレート (PET) 製のセパレーターフィルム上に、10 mm/sのキャスト速度でテープキャストを行った。

### 2.3 積層および焼結

アルミナ積層体は、キャストしたテープを30 mm×30 mmにカットし、金型内で13層に積層して作製した。熱圧縮は130 °Cで実施し、最初に5.55 MPaで10分間加圧した後、11.1 MPaで3分間加圧した。バインダー除去は窒素ガス (0.5 L/min) を流通させながら行い、550 °Cで1時間保持した。焼結は大気中で1200~1500 °Cの範囲で2時間保持した。

### 2.4 放射光X線CT観察

X線CT観察のため、焼結した積層体から直径0.85 mmの円柱状試料をレーザー加工によって抽出した。レーザー加工にはNd:YAGパルスレーザー (波長1064 nm) を用い、試料へのダメージを最小限に抑えるため、ビーム径を30-40  $\mu m$ に設定した。放射光X線CT実験は、Spring-8 (BL20XU) で実施し、X線エネルギーは20 keVとした。~~分解能 (ボクセルサイズ) は、マイクロCTモードで0.5  $\mu m$ 、ナノCTモードで30 nmである。1試料の測定時間はマイクロCTモードでわずか8分である。ナノCTモードでは試料内の関心領域 (ROI) の高分解能観察を30分で実施できる。~~

改訂  
Word  
見て下さい。



図2 アルミナ出発原料粉末のSEM像<sup>3)</sup>

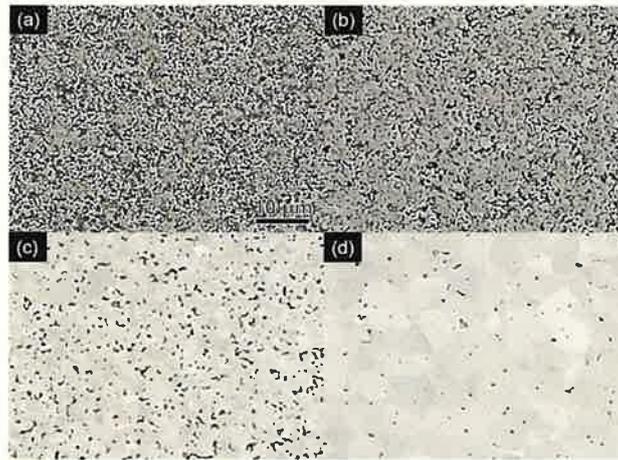


図3 焼結アルミナにおける空隙分布のSEM画像<sup>3)</sup>。焼結温度: (a) 1200 °C (相対密度 = 61.8%), (b) 1300 °C (= 70.8%), (c) 1400 °C (= 89.1%), (d) 1500 °C (= 97.7%)

### 3 結果

#### 3.1 断面における積層構造の観察

##### 3.1.1 粒子スケールでの微細構造

図3は、層に対して垂直な断面における粒子スケールのSEM観察結果である。ここでは、SEM画像から相対密度を測定した。図3(a)に示される1200 °Cでの初期焼結段階の微細構造(相対密度 $\rho = 61.8\%$ )は、生テープ内での不均一な粒子充填を特徴としている。この充填状態は、サイズや形状が異なる高密度領域と、低密度領域が入り交っており、図1に模式的に示されている。

焼結後期における気孔分布の変化(図3(b),(c),(d))は、図3(a)に示される低充填密度の領域に由来している。焼結温度の上昇に伴い、顕著な粒成長が観察された。焼結アルミナの微細構造は粒界と気孔から構成されるため、粒子、固相、および気孔の平均切片長を評価した。平均切片長は、SEM画像中の粒界と平行線の交点の数を数えることで算出した。さらに、固相/気孔界面と平行線の交点の数を数えることで、固相および気孔それぞれの平均切片長を定義した。これらの値は、相対密度 $\rho$ に基づいて、固相の切片長と気孔の切片長に分けられる<sup>1)</sup>。一方、SEMの高分解能画像をImageJソフトウェアで解析することで、気孔率および相対密度を評価した。また、EBSDマップから得られた等価円直径に基づく粒径を相対密度の関数としてプロットしたものが図4(●)である。焼結の中期では、焼結軌跡(粒径と密度の関係)が比較的緩やかな傾きを示すが、終期焼結段階( $\rho > 0.9$ )では急激に増加した<sup>5)</sup>。しかし、0.2  $\mu\text{m}$ 以下の粒子はEBSDマッピングで適切に可視化でき

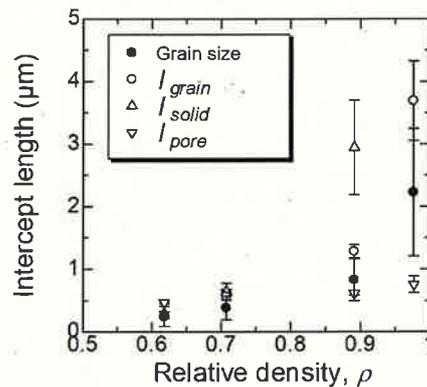


図4 粒径の相対密度依存性<sup>3)</sup>

ないため、図4には粒子の平均切片長も併せて示した。粒子の切片長(○)は、焼結の進行とともに増加し、EBSDから測定した粒径と類似した傾向を示した。また、固相の平均切片長は焼結の進行とともに増加しており、この現象はドメイン成長(domain coarsening)と呼ばれる<sup>6)</sup>。さらに、小さな気孔が消失する一方で、大きな気孔は終期焼結時にも残存しており、気孔の平均切片長の増加もみられた。これは気孔の粗大化(pore coarsening)として知られている。

#### 3.1.2 テープの厚さ方向の密度勾配

図5では、SEM画像の二値化(気孔(黒)と材料(白))処理によって、マクロスケールでの気孔と欠陥の不均一な分布が可視化されている<sup>8)</sup>。これらの画像のグレースケールは、局所的な気孔率に対応する。1200 °Cで焼結された

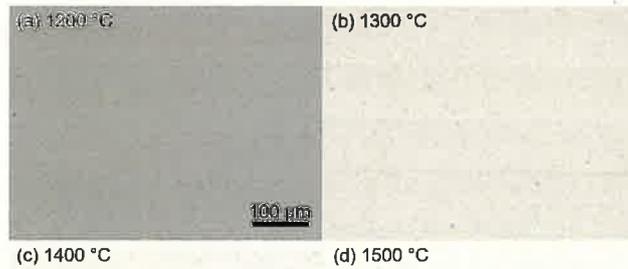


図5 焼結アルミナの低解像度グレースケール画像(層に垂直な断面)<sup>3)</sup>

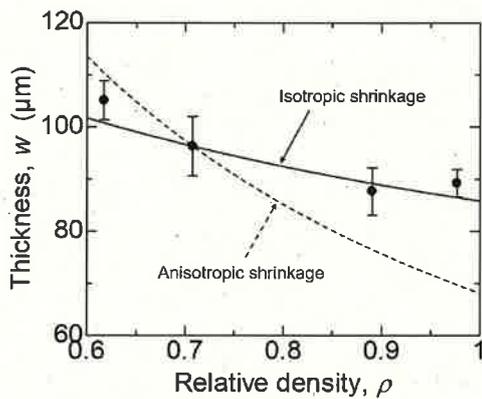


図6 層の厚さと相対密度の関係<sup>3)</sup>



図7 1200 °Cの焼結初期段階における層間界面<sup>3)</sup>

材料(図5(a))では、均一に暗い灰色の外観が観察されるが、相対密度の空間的な変動や、より密な材料中の微細気孔の分布が白い背景に対して明確に現れている(図5(b),(c),(d))。層間界面は、細かい気孔が線状に分布している領域として識別される。大きな暗い斑点が存在することは、各層および界面内の大きな欠陥を示している。

図6には、層の厚さと相対密度 $\rho$ の関係をプロットした。実験データは、等方的収縮モデル(実線)に一致し、基板上の薄膜の拘束焼結の場合の予測結果(点線)からは逸脱している。すなわち、気孔の不均一な分布にも関わらず、積層体の収縮に異方性はみられないことが分かった。

1200 °Cでの焼結初期段階におけるアルミナのSEM画像(図7)では、層界面での充填密度の変化を示した。この密度勾配は、図1に示されるように、グリーンテープの乾

燥プロセスに起因している可能性がある。乾燥プロセス中の重力と表面張力の影響を受けており、ポリ分散粒子は、乾燥テープのテープキャリア側(図7の層界面の上側)に密に沈殿するが、空気側(図7の層界面の下側)のパッキング密度は低いままであった。

次に、SEM顕微鏡画像で定義された厚さ $3.3 \mu\text{m} \times$ 幅 $1137.8 \mu\text{m}$ の領域における局所的な気孔率を厚さ方向の位置に対する関数として図8にプロットした。局所的な多孔性は鋸歯状の波形で表現され、その波長は層の厚さに等しい。最大のピークと最小のピークは、それぞれ層の上面とテープキャリア側に位置し、層界面では気孔率が急激に低下する。ピーク間の振幅は、焼結に伴い増加し、1400 °Cで最大に達し、1500 °Cで減少する。また、相対的なピーク間振幅 $((p_{max}-p_{min})/\text{Average porosity})$ も焼結に伴って増加し、相対密度(61.8 %, 70.8 %, 89.1 %, 97.7 %)に

対して、それぞれ 0.08, 0.28, 0.68, 1.27 となった。先行研究においても、層界面での差動焼結によって生じる応力が多孔性の勾配に影響を与える可能性があるかと仮定されている<sup>9)</sup>。

### 3・1・3 焼結中の欠陥形状変化

欠陥は、原料粉末（介在物や粗大粒子）、またはテープキャスト（スラリー中の凝集）、乾燥（低密度領域）、熱圧縮（層界面での欠陥）中に導入される。介在物、低密度領域、および欠陥の分布は、図5(a)-(d)に暗い物体として示されている。焼結中の欠陥形状変化を個別に取り上げる。

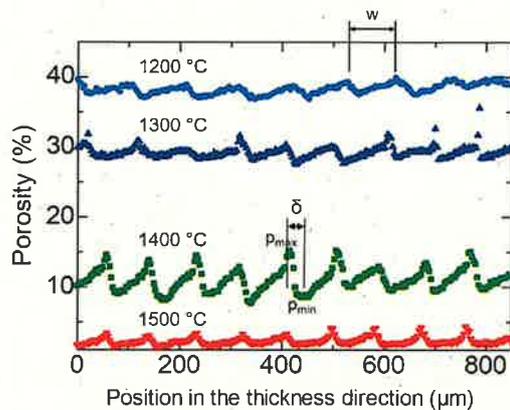


図8 厚さ方向に対する積層体内の局所気孔率の不均一な分布<sup>3)</sup>

### (A) 介在物

初期のアルミナ粉末には、超微細粒子から構成される介在物が含まれていた。焼結初期の1200 °Cでは、周囲に隙間のある介在物（図9(a)）と、隙間のない介在物（図9(c)）が見つかる。介在物とマトリックスの隙間は、遷移アルミナが $\alpha$ -アルミナに変化する際に収縮することで形成される可能性がある。介在物は焼結中に自由に収縮でき、図9(b)のように、中心の高密度領域が周囲の隙間によって基質から分離されることがある。一方、隙間のない介在物（図9(c)）の場合、その収縮はマトリックスによって拘束される。この不均一な収縮は不均一な引張応力を誘発し、その結果、介在物は内部に多くの粒子を含む複雑な多孔質構造となり、これはcomplex poreと呼ばれる<sup>8)10)</sup>。

### (B) 低密度領域

成形体の不均一な粒子充填中には、大きな低密度領域が存在していた（図10(a)）。不規則な形状の領域は、より高密度な領域に囲まれている。焼結初期の1200 °Cでは、スラリーの適切な脱気によって気泡による大きな空隙が排除されたため、球形の空隙は存在しなかった。しかし、焼結後期の1400 °Cでは、図10(b)に示されるように、異なる形状の空隙型欠陥が確認された。これらの空隙型欠陥は、低密度領域から発展したと考えられる。

場合によっては、低密度領域と高密度領域が相互に連結していることがある（図10(c)）。このタイプの低密度領域は、complex pore（図10(d)）の別の起源である可能性がある。つまり、complex poreは、介在物からだけでなく、低密度領域からも形成されることがあるということにな

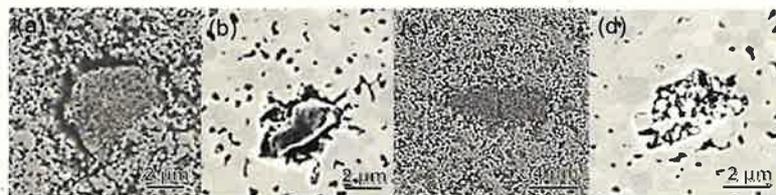


図9 介在物のSEM像<sup>3)</sup>。(a) 1200 °Cにおける隙間のある介在物、(b) 1400 °Cにおける隙間のある介在物、(c) 1200 °Cにおける隙間のない介在物、(d) 1400 °Cにおける隙間のない介在物

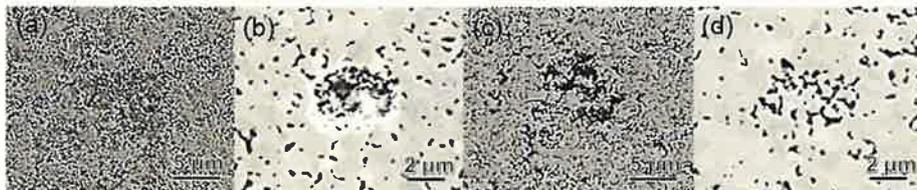


図10 低密度領域のSEM像<sup>3)</sup>。空隙型 ((a) 1200 °C, (b) 1400 °C) およびcomplex pore ((c) 1300 °C, (d) 1400 °C)

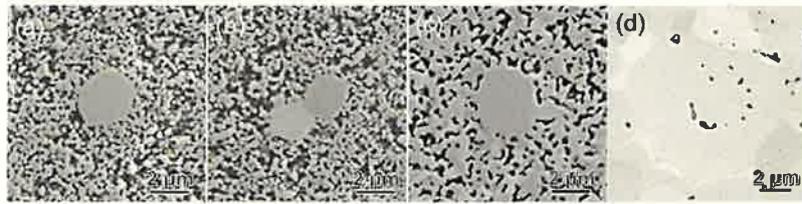


図11 粗大粒子のSEM像<sup>9)</sup>. (a) (b) 1200 °C, (c) 1300 °C, (d) 1500 °C

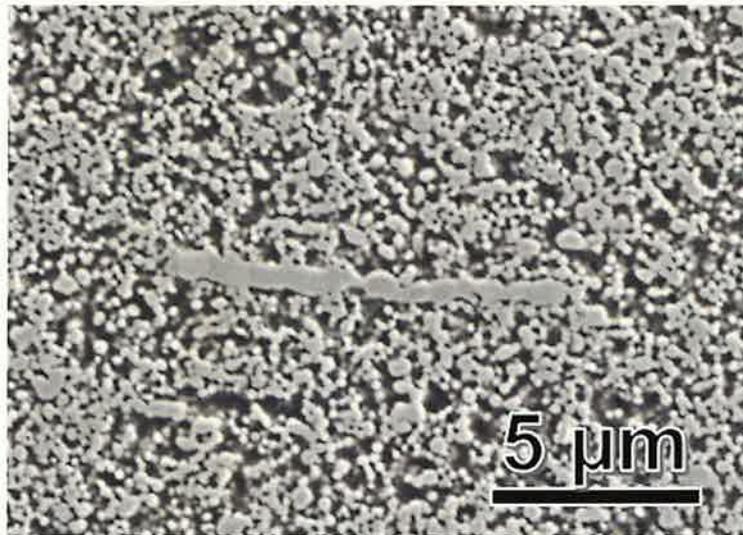


図12 焼結の初期段階 (1200 °C) で観察された粒子の直鎖状凝集体のSEM像<sup>9)</sup>

る。

#### (C) 粗大粒子

焼結前の粉末には、粗大な多面体形状の単結晶粒子が含まれている (図11(a))。また、2個以上の粗大な多面体粒子が集まったいくつかのクラスターも存在している (図11(b))。粗大粒子と一次粒子は、焼結により高温で粒成長する (図11(c))。粗大粒子は最終的に巨大な結晶の起源となり、その成長が観察された (図11(d))。初期の粗大粒子の形状は、粒界移動中に粒界から分離した粒内多孔質の円形分布として見られる<sup>11)</sup>。

#### (D) 凝集体

焼結初期のSEM像 (図3 (a)) は、ほとんどの一次粒子がスラリー内でよく分散していることを示している。しかし、図12に示すように、異なる長さと幅の粒子が直線的に連なった鎖状の凝集体が多く存在していることがわかった。直鎖状凝集体はほぼ同じで、幅は一定である。これらの直鎖状凝集体はキャスト方向に平行に整列している。これらは、実は、フレーク状の形を持つフロックの断面である。安定したスラリーでも、凝集は一般的に発生す

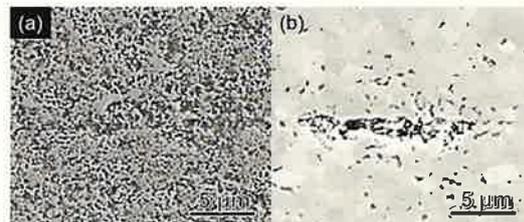


図13 層間界面の欠陥のSEM像<sup>9)</sup>. (a) 焼結初期段階 (1200 °C) における層間界面の低充填密度領域, (b) 焼結最終段階 (1500 °C) における大きな欠陥

る。フレーク状のフロックは、テープキャスト中にキャスト方向に平行に配列する<sup>12)</sup>。

#### (E) 層間面における欠陥

積層体の強度を支配する要因と考えられる欠陥は、層界面で検出された (図5 (d)の矢印)。欠陥の拡大図は図13(b)に示す。それは、開口変位が2 μmのひび割れのような欠陥である。この大きな欠陥の一つの起源は、図13(a)に示されている層界面での低密度領域である。この低密度領域は熱圧縮後に残留し、上層および下層にわたって広がって

いた。

3・2 放射光X線CT観察

欠陥の分布は、マイクロCTを用いて効率的に観察することができた。図14(a)は、焼結初期の1200℃における層に直交する2D断面を示している。層界面は明るい線として検知される。白い矢印(C)で示された小さな白い点は、粗大粒子およびそのクラスターの分布を示している。多くの暗い物体が層内部および層界面に散在している。図14(b)は、(a)の赤い四角で示された部分のナノCT画像を拡大したものである。灰色の領域(A)は、ギャップで部分的に囲まれた非常に細かい粒子からなる介在物である。黒い領域(B)および(E)は、それぞれ低密度領域と層界面での欠陥である。介在物と低密度領域は、マイクロCTではどちらも黒色として表現され、どちらも空隙のように見えるが、ナノCTで観察すると、灰色と黒として適切に区別

できる。直鎖状の白い物体(D)は、キャスト方向に平行に整列したブロックである。その3D再構成により、この直鎖構造がスラリー中に浮遊するフレーク状のブロックであることが示された(図14(c))。

介在物の欠陥構造は、高温での高密度化および粒成長に伴い変化する。マイクロCTでは、介在物は黒いボイドのように見える(図15(a)の赤い四角内)が、ナノCTで観察すると、1400℃では灰色ではなく、黒と白の領域から構成されていることが明らかになった。これは、非常に細かい粒子がナノCTの空間分解能を超える大きさまで成長し、介在物の多孔質構造が可視化されたためである(図15(b))。介在物周囲の周縁ギャップの3D再構成は図15(c)に示した。

直径0.85 mmの円筒試料内には、マイクロCTによっていくつかの大きな欠陥が確認された(図16)。それらは層

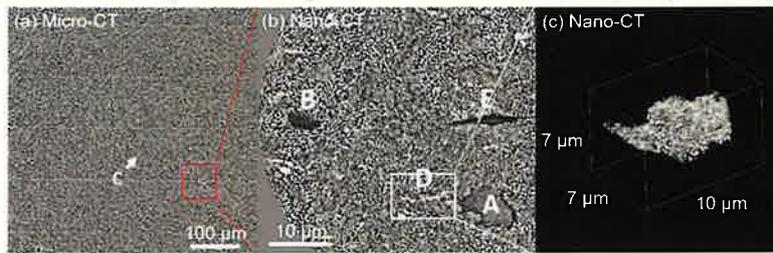


図14 (a) マイクロCTで観察した2D断面像, (b) ナノCTで観察した拡大画像((a)の赤枠部分の拡大図), (c) フロックスの3D再構築像((b)の白枠部分の拡大図)<sup>3)</sup>

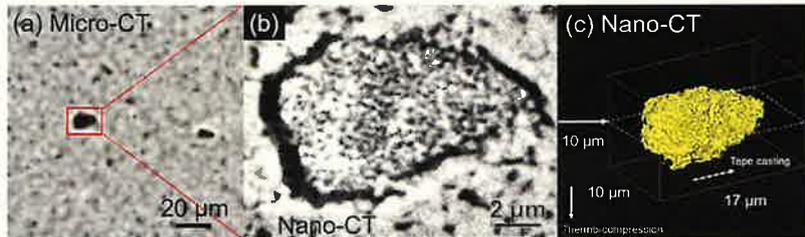


図15 1400℃における(a) マイクロCT像, (b) 介在物のナノCT, (c) 介在物周囲の隙間の3D像<sup>3)</sup>

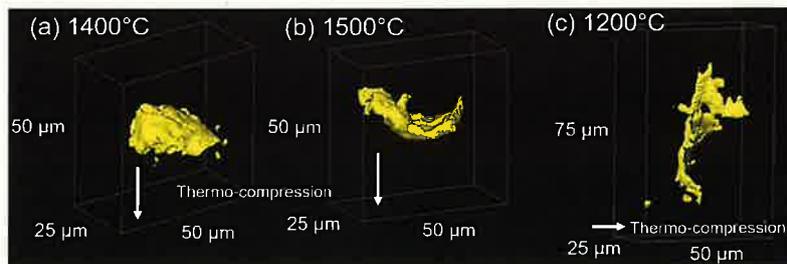


図16 層内欠陥のマイクロCT像<sup>3)</sup>

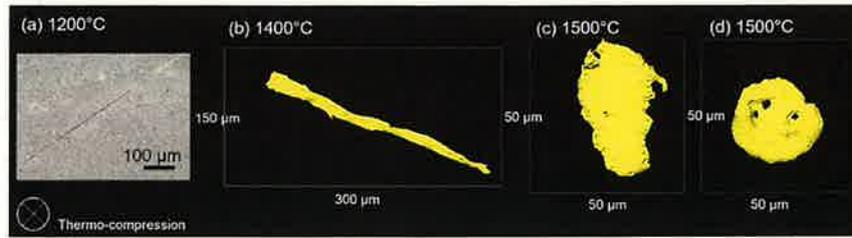


図17 層境界の欠陥のマイクロCT像<sup>9)</sup>。(a) 縞状、(b) 刀状、(c) 平坦状、(d) 円盤状

内部に存在し、一部の層内欠陥は50 μmを超える大きさであった。これらの欠陥は特異なひび割れ状の形状をしており、強度制限要因となる可能性がある。これらの欠陥は、非常に大きな介在物とマトリックスの間に部分的に位置するギャップの開口部であると考えられる。

最も大きな欠陥は層間界面で確認された。ドクターブレードの端に一時的に異物が挟まることで、テープの移動方向に沿った縞状の構造がテープ表面に形成される可能性がある<sup>13)</sup>。このような連続的な線状の欠陥は、層間界面に平行な断面で観察された(図17(a))。この欠陥の幅が粗大粒子やその凝集体(白い点)の直径とほぼ同じであることから、それらによって形成された可能性がある。図17(b)には、長さ250 μm、幅10-15 μmの刃状の欠陥が示されている。また、図17(c)に示される短い平坦な欠陥は、幅こそ同じであるが、長さは短い。刃状の欠陥と短い平坦な欠陥の厚さは、それぞれ4.6 μmおよび2.3 μmであった。このことから、大きな介在物などの異物が一時的にドクターブレードの端に挟まることで、これらの欠陥が形成されたと考えられる。

欠陥の厚さは熱圧縮の工程で平坦に潰れたが、完全に除去することは難しかった。また、層間界面には円盤状の欠陥も確認された(図17(d))。これらの欠陥はテープキャストの段階で生成され、積層・ラミネーションおよび熱圧縮後も残存した。無加圧焼結によってこのような大きな層間欠陥を除去することは非常に困難であるため、熱圧縮時の温度や圧力の調整、あるいはシート表面の粗さの最適化によって、十分な層間接着を確保する必要がある。

#### 4 まとめと今後の展望

放射光X線マルチスケールCTを用いて、テープキャスト法で作製されたアルミナ積層体の焼結過程における微細構造と欠陥の進展を調査した。本研究により、積層セラミック部品の機械的信頼性や性能に影響を与える、プロセス由来の欠陥について重要な知見を得ることができた。強度を支配する欠陥を特定し、その形成メカニズムを理解することで、本研究はセラミック工学および材料科学の分野に貢献する。

放射光X線マルチスケールCTと走査型電子顕微鏡(SEM)を組み合わせた解析により、欠陥は単純な楕円体状の空隙や亀裂ではなく、複雑な多孔質構造(Complex pore)であることが明らかになった。これらの欠陥は製造プロセスの各段階で発生し、熱圧縮の過程で部分的に充填された。焼結の初期段階には球状の空隙や亀裂は存在しないが、不均質構造由来の速度差焼結によって、特に層間界面で空隙状あるいは亀裂状の欠陥が形成された。本研究の結果は、不均一な粉体充填における焼結中の粒子間相互作用による内部局所応力を解析することの重要性を強調している。さらに、ポリヘドラル(多面体)アルミナ結晶の自己組織化によるフレックシート形成は、厚みを制御した2Dマイクロシートの設計・製造に向けた新たなアプローチを提供する。この自己組織化プロセスは、アルミナ粒子の特異な界面特性によって駆動され、積層セラミック複合材料の製造に革新をもたらす可能性がある。これにより、均質な微細構造を持ち、欠陥の少ない積層体の製造が可能となるかもしれない。

#### 謝辞

本研究は、産業技術総合研究所薄川隆太郎博士、物質・材料研究機構長田俊郎博士、東京科学大学若井史博名誉教授(物質・材料研究機構特別研究員)をはじめとする共同研究者の協力の下、大型放射光施設SPRING-8(課題番号2023A1185, 2023A1412)において実施された。また、科研費(JP22K14494)、NEDO(JPNP22005)の支援を受けて実施された。ここに記して謝意を表す。

#### 参考文献

- 1) J.A. Lewis, J. Am. Ceram. Soc. 83 (2000) 2341-2359.
- 2) P.Z. Cai, D.J. Green, G.L. Messing, J. Am. Ceram. Soc. 80 (1997) 1929-1939.
- 3) G. Okuma, R. Usukawa, T. Osada, N. Kondo, H. Nakajima, T. Okazaki, S. Machida, Y. Arai, R. Inoue, H. Kakisawa, K. Shimoda, A. Takeuchi, M. Uesugi, F. Wakai, Ceram. Int. 50 (2024) 37402-37411.

- 4) J. Kanters, U. Eisele, J. Rodel, *Acta Mater.* 48 (2000) 1239-1246.
- 5) W.J. Whitehouse, *J. Microsc. (Oxf.)* 101 (1974) 153-168.
- 6) G. Okuma, R. Miyaki, K. Shinobe, A. Sciazko, T. Shimura, Z. Yan, S. Hara, T. Ogashiwa, N. Shikazono, F. Wakai, *Acta Mater.* 215 (2021) 117087.
- 7) G. Okuma, S. Tanaka, F. Wakai, *J. Eur. Ceram. Soc.* 42 (2022) 729-733.
- 8) G. Okuma, T. Osada, H. Minagawa, Y. Arai, R. Inoue, H. Kakisawa, K. Shimoda, A. Takeuchi, M. Uesugi, S. Tanaka, F. Wakai, *J. Eur. Ceram. Soc.* 43 (2023) 486-492.
- 9) D.J. Green, O. Guillon, J. Rodel, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 1451-1466.
- 10) G. Okuma, F. Wakai, *J. Am. Ceram. Soc.* 107 (2024) 1706-1724.
- 11) R.J. Brook, *J. Am. Ceram. Soc.* 52 (1969) 56-57.
- 12) S. Tanaka, Y. Nagasawa, *Open Ceram.* 9 (2022) 100209.
- 13) H. Hellebrand, 7 Tape casting, in: B.S. Jones, R.Z. Smith (Eds.), *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA*, 2006, pp. 189-265.

## 著者略歴



大熊 学

2018年9月 東京工業大学物質理工学院材料系材料コース  
早期修了. 博士(工学).

2018年10月 日本学術振興会特別研究員 (PD)

2019年4月 東京工業大学科学技術創成研究院フロンティア材料研究所 特任助教

2020年4月 物質・材料研究機構構造材料研究センター  
入所

現在 物質・材料研究機構構造材料研究センター  
主任研究員  
(東京科学大学総合研究院フロンティア材料  
研究所 特任講師)