透明なセラミックス材料

一ノ瀬

昇*

1. はじめに

昨今の技術進歩には目をみはるものがある。この技術の土台を支えているのが材料であるといえる。特に先端技術の一端としてファインセラミックスのなす役割は大きく、最先端技術といわれるオプトエレクトロニクス分野においても、高性能、多機能光学材料として透光性セラミックスが注目されている。一般にセラミックスは不透明で光学材料としては不向きとされていたが、1958年米国のGE社の研究陣により透光性アルミナ(Al_2O_3)が発明⁽¹⁾されて以来、 MgO 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 をはじめとする多くの透光性セラミックスが登場してきた。特に、アルミナは 2000°C 以上の融点をもち、耐熱性と強度がガラスより優れているため高圧放電灯の発光管や高温で透光性を示す容器などに用いられてきた。さらに1970年に米国Sandia研究所では PbTiO_3 - PbZrO_3 系に La_2O_3 を添加したPLZTと呼ばれる強誘電体セラミックスで透光性のものを得ることに成功した⁽²⁾。これらのセラミックスは優れた電気光学効果を示すことから、単結晶に代わる新しい情報処理光学材料として一躍脚光を浴び、その応用が注目されている。ここでは透光性セラミックスとして最近開発されたもののなかから Y_2O_3 系セラミックスと $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}$ 系セラミックスを紹介する。

2. セラミックスの光学的性質

各論に入る前にセラミックスの光学的性質について簡単に触れておく。セラミックスは陶磁器で代表されるように原料粉末を焼結して得られる多結晶で、その微細構造は一般に

結晶粒、結晶粒界のほかに析出物および気孔(空孔)から成っている。結晶粒の屈折率 n は通常空気の $n=1$ よりも大きい。ため、セラミックスに入射した光は結晶粒界で散乱し透光性に悪影響を及ぼす。もう少し厳密に言うと、図1の多結晶セラミックス中を通過する光の散乱を示す模式図で、光は物体の表面の凸凹で一部乱反射し、そして屈折しながら内部へ進む。さらに同図に示された多結晶焼結体中の各種の欠陥により散乱と吸収を繰り返しながら外部へと光は出ていく。多結晶セラミックスの透光性は、焼結体組織に非常に敏感であり、セラミックス製造プロセス上の問題と大きな係り合いをもっている。

なお、用語で透光性とか透明性とかいう言葉が出てくるので説明しておく。正確な用語では、セラミックスのような散乱性の物質には、“透光性(translucent)”を用い、ガラスのような散乱を含まない(吸収のみ)物質には、“透明性(transparent)”を用いるべきである⁽³⁾。

図1 多結晶セラミックス中を通過する光の散乱を示す模式図。

* 早稲田大学教授；理工学部物質開発工学科(〒169-8555 東京都新宿区大久保3-4-1)
Translucent Ceramic Materials; Noboru Ichinose (School of Science & Engineering, Waseda University, Tokyo)
Keywords: translucent ceramics, alumina, PLZT, yttria, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$
1999年10月20日受理

3. セラミックスが透光性を示す条件⁽⁴⁾

透光性セラミックスとしては当然光透過率の高いことが必要であり、光透過率 T は一般に次のようなパラメータで決められる。すなわち、セラミックスへの入射光強度を I_0 、透過光強度を I 、反射率を R 、セラミックスの厚さを t 、吸収係数を μ とすると、

$$T = I/I_0 = (1-R)^2 \exp(-\mu t) \quad (1)$$

となる。セラミックスの $R = [(n-1)/(n+1)]^2$, n : 屈折率は、ほぼ 5~20% で比較的大きいが、表面反射防止膜の利用により R を大幅に低減出来る。したがって式(1)で T を大きくするには、 μ と t を小さくすれば良いことになり、一見不透明のものでも薄くすると透明に見えるのは t が小さくなるためである。

一方 μ は、真の吸収 α と、セラミックスの不完全性に基づく散乱 S_{im} 、およびセラミックスの光学異方性に基因する散乱 S_{op} より、

$$\mu = \alpha + S_{im} + S_{op} \quad (2)$$

で示され、 μ の減少を図ることは式(2)右辺の各項をできるだけ小さくすることにつながる。

表1は、式(2)における各基本因子がセラミックスを透光化する上でのポイントとどのような関係にあるかを示したもので、最近の透光性セラミックスもこの考え方に沿って開発されている。なお、セラミックスに透光性をもたすためには、 S_{op} の減少が不可欠であることに注意しなければならない。

4. 製造プロセス

前述のようにセラミックスを透光化するポイントは表1に要約されるので、表2の透光性セラミックスの焼結法にも特に例外はない。AlN に対する添加物は表2の CaO や CaC_2 の他に Y_2O_3 、 SiO_2 、 Ca_3N_2 、 CaH_2 、 YF_3 などがあり、焼結法にも常圧、ホットプレスなどが検討され、これらはいずれも、より低温で高緻密化することを目的としている。AlN は高熱伝導性基板として現在注目されているが、結晶粒界相

表1 セラミックスにおける透光化上のポイント。

基本因子	透化上のポイント
吸収係数 α	○高純度原料を使用する
	○各プロセスでの不純物混入をできるだけ抑える
散乱係数 S_{im}	○各プロセスでの組成の均一化や組成変動の低減を徹底する
	○十分な緻密化焼結を行い、気孔率 ≈ 0 にする
散乱係数 S_{op}	○配合組成(添加物も含む)を最適化して、析出物の無いようにする
	○異方性のないセラミックスを選ぶ
	○添加物によって、異方性の小さい組成になるようコントロールする

を無くして高熱伝導化することは、透光性の向上につながる。

ムライト($3Al_2O_3-2SiO_2$)は、71.8~76.5質量% Al_2O_3 組成範囲では、75.2質量% Al_2O_3 で最も高い透光性が得られている。 Y_2O_3 では添加物の BeO が焼結温度で揮散するのが特徴となっている。

ZrO₂ に対しては、安定化や緻密化を目的に一般に CaO や Y_2O_3 が添加されるが、TiO₂ や Er_2O_3 の添加が透光性向上に有効のようである。CVD 法は SiC や Si_3N_4 の他、AlN や YSZ(イットリア安定化ジルコニア)などの透光性薄膜の作製に用いられており、スパッタリング法とともに今後も一層研究されるであろう。

CaLa₂S₄ や Gd₂O₂S の焼結では、蒸気圧が高く、酸化され易い S のコントロールが透光化の鍵である。いずれも高温静水圧プレス法(HIP)で焼結されるが、前者では H₂S、後者では Ar 中での焼結体アニールが透光性改善に効果的である。

透光性強誘電体セラミックスについては新組成の報告は無いが、(Pb, La)(Zr, Ti)O₃(略称 PLZT)の低コスト化プロセスに関する試みがいくつかなされている。それらは PLZT 用原料粉末の作り方や、雰囲気焼結、HIP 処理などであり、また適量の PbO を過剰に加えることにより透光性が向上する。

5. 新しい透光性セラミックス

表2には、最近開発された主な透光性セラミックスをまとめ示してあるが、72.5 Al_2O_3 -27.5 SiO_2 組成のムライトは、組成を最適化することによって透光性を向上させ、 Y_2O_3 は BeO 添加により焼結温度を従来よりも下げ、ZrO₂ は Y_2O_3

表2 最近開発された透光性セラミックス。

セラミックス	添加物 (添加量質量%)	光透過率 (%)	波長(μm) 試験厚さ(mm)
AlN	CaO(0.5)	20~40	4~6.5(0.5)
	CaC_2 (2)	20~45	2~6.5(0.5)
	3CaO- Al_2O_3 (2.1)	42	5.5(0.5)
AlON	Y_2O_3 (1~3)	70~80	2.5~5(2)
72.5 Al_2O_3 -27.5 SiO_2	なし	70~85	2.5~4(7.9)
cBN	Mg_3BN_3 (0.15~3 mol)	半透明	可視光(-)
CaLa ₂ S ₄	なし	>65	0.5~20(1.2)
$Ca_5(PO_4)_3OH$	なし	透明	可視光(-)
Gd ₂ O ₂ S	Li_2GeF_6 (0.1~0.15)	~55	W-lamp(1.0)
SiC	なし	10~27	0.5~0.9(0.18)
Si_3N_4	なし	40~70	0.3~0.7(0.63)
	なし	20~90	0.3~4(0.1)
Y_2O_3	BeO(0.1)	80	0.3~7(1.0)
ZrO ₂	Y_2O_3 (8 mol) TiO ₂ (10 mol)	~60	0.4~6(0.48)
	Er_2O_3 (3 mol)	半透明	可視光(-)

とTiO₂の複合添加により結晶構造を立方晶として光透過率を向上させたものである。

AlNに対して種々の添加物が試みられているが、これは透光性向上を目的としたものではなく、高熱伝導率化と焼結し易さを狙ったものである。なおAlNは六方晶なので半透明であり、完全に透明化するには立方晶にしなければならない。

AlONはAl₂O₃に30 mol% AlNを加えた固溶体で、Y₂O₃を添加して焼結性を向上させている。表2の中で注目されるのは、従来のセラミックスには見られなかった硫化物や炭化物、窒化物の登場である。CaLa₂S₄は透光性に優れているが、ここに示したGd₂O₂Sは全透過率の値で、実際には半透明である。また、SiCやSi₃N₄はCVD法によって作られた薄膜である。

ここでは発光管やレーザのホスト材料として興味をもたれているY₂O₃-ThO₂系やY₃Al₅O₁₂(YAG)などY₂O₃系と、シンチレータ応用が期待されるGd₂O₂S:Pr系について述べる。

(1) Y₂O₃系

オプトエレクトロニクス時代の担い手としての固体レーザの代表としてYAG(Y₃Al₅O₁₂)レーザ、ルビーレーザ、ランタン・ベリレイド(La₂BeO₅)レーザ、ガラスレーザがある。Nd:YAGは発振しきい値が低く、発振利得も大きいことから、連続発振が容易に得られる。Nd:YAGレーザからの高出力レーザ光を凸レンズ、放物面鏡を用いてスポットを小さくすることによってパワー密度の高いレーザビームを集光して用い、パワーは10¹⁰~10¹³ W/m²にわたる。

上記の固体レーザは単結晶を用いたものであるが、1973年、GE社のGreskovichら⁽⁵⁾は、Y₂O₃に10%ThO₂、1%Nd₂O₃を添加した系を水蒸気流中、2170℃で焼結することによって透光性焼結体固体レーザ(NDY)の開発に成功し、レーザ分野においても焼結体が一步踏み出すことになった。Nd:YAG単結晶レーザは蛍光スペクトル幅が狭いことによる低いエネルギー蓄積能(高い利得)が特長であり、一方Nd³⁺をドープしたガラスレーザはスペクトル幅が広いことによる低い利得が特長となっている。したがってこれらの材料では、高いスペクトルピークと高い平均出力を同時に満足することがやや難しい状況にある。Y₂O₃系のスペクトル幅はちょうど前二者の間にあり、上記二つの特性をうまく満足

しうる可能性があり期待が大きい。表3にNDYとYAG/Ndの諸特性の比較を示した。

単結晶に匹敵する透光性多結晶YAGは、機械的特性に優れ、熔融金属に対して極めて優れた耐食性を示す材料である。そのために、固体レーザホスト材料や発光管材料あるいは各種高温用構造部材の応用として期待されている。これらの実用化を図るにあたって、透光性などの機能性ととともに機械的特性について詳細に把握する必要がある。発光管材料としての応用に焦点を絞った場合、ランプ点灯時の発光管内部には、引張応力が働くため、引張応力下による高温クリープ変形挙動について検討する必要がある。さらにYAGセラミックスの変形挙動に対する焼結助剤の添加効果、あるいは複酸化物特有の陽イオン比の影響についての知見も必要である。現象面からYAGセラミックスの高温クリープ特性、変形挙動に対する焼結助剤の添加効果あるいは陽イオン比の影響に関しては、すでに報告されている⁽⁶⁾。また、YAGセラミックスの高温クリープ特性を把握するために、YAGセラミックスの変形挙動から得られた拡散係数と酸素および陽イオン拡散実験から得られた拡散係数を比較検討し、YAGセラミックスの変形挙動に関わる拡散係数および拡散経路についても検討されている⁽⁷⁾。YAGセラミックスの一般的な製法は次の通りである。YAG粉末体は均一沈殿法によってイットリウム塩化物とアルミニウム塩化物の溶液から合成した。合成したYAG粉末体をスリップキャストによって成形し、真空中(1.3~8.0)×10⁻³ Pa、2023 Kの温度で焼成を行った。得られた焼結体の相対密度は99.9%以上で平均粒径が1.7 μmの透光性セラミックスである。

高圧ナトリウムランプ用発光管としてはNaガスに対する腐食性も問題となるがYAGセラミックスは図2に示すようにAl₂O₃に比べて優れた特性を示しており近い将来実用化が期待される。レーザ応用に関して言えば一般的に現状のセラミックス合成技術でレーザ材料を作製することは殆ど不可能に近い。しかし、科学技術の進歩によっては否定できない側面もある。セラミックスの材料的視点に立てば①ガラス並大型形状の製造可能(巨大出力化)、②蛍光元素の高濃度化と均一化(高効率化)がその利点として挙げられよう。また、製造面での利点は①製造時間が1/数~1/数十程度、②歩留まりの飛躍的に向上、③製造の柔軟度向上(多品種少量、大量生産のいずれにも対応可)などが考えられる。もし、セラミックスレーザ材料が実現すれば、ディスク型レーザ発振器を組み上げることによって、現状技術の10~100倍(計算上)の超高出力レーザが出現することも考えられなくない。

最近Ikeshueら⁽⁸⁾によって合成されたセラミックスは単結晶にかなり近い光学的特性を有していることからセラミックスレーザの期待が大きくなっている。表4に単結晶、多結晶YAGの特性比較を示した。光透過率スペクトルは図3に、またレーザのホスト材料の比較は表5に示してある⁽⁹⁾。

(2) Gd₂O₂S:Pr系

シンチレータは、放射線により可視光を発する物質である。放射線の強度とシンチレータの発光量とは比例関係にあ

表3 Y₂O₃セラミックスとYAG/Ndの諸特性。

	NDY	YAG/Nd
結晶系	立方晶 (a=1.0649 nm)	立方晶
密度(mg/m ³)	5.31	4.56
硬度(MOH)	7.2	8.5
融点(℃)	>2250	1970
熱伝導度[W/m・℃]	0.063×10 ²	0.11×10 ²
屈折率	1.92	1.83
比熱(kJ/(kg・℃))	0.15 (at 100℃)	—
発振波長(μm)	1.074	1.0640
蛍光寿命(μs)	210	~240

50 μm $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Al_2O_3 1 μm 深さでの Na イオンのイメージ

図2 Na ガス中でのセラミックスの腐食性.

表4 単結晶, 多結晶 YAG の特性比較.

	多結晶体	単結晶体
密度 (Mg/m^3)	4.55	4.55
ビッカース硬度 (GPa)	12.8	12.6 ^{*1}
屈折率 ^{*3}	1.81	1.81 ^{*1}
熱伝導率 ($\text{J}/(\text{cm}\cdot^\circ\text{C}\cdot\text{s})$) ^{*2}		
at 20 $^\circ\text{C}$	0.105	0.107 ^{*1}
at 200 $^\circ\text{C}$	0.067	0.067 ^{*1}
at 600 $^\circ\text{C}$	0.046	0.046 ^{*1}

^{*1} $\langle 111 \rangle$ 方向で測定. ^{*2} レーザフラッシュ法で測定.^{*3} エリプソメータで測定.

表5 レーザホスト材料としての単結晶, 多結晶 YAG の比較.

	0.9 at.% Nd : YAG ^{*4} 単結晶体	1.1 at.% Nd : YAG 多結晶体
ビッカース硬度 (GPa)	12.7	12.8
屈折度 ^{*1} at 590 nm	1.808	1.810
熱伝導率 ^{*2} ($10^2 \text{ J}/\text{m}\cdot^\circ\text{C}\cdot\text{s}$)		
20 $^\circ\text{C}$	0.107	0.104
200 $^\circ\text{C}$	0.067	0.068
600 $^\circ\text{C}$	0.046	0.046
減衰時間 ^{*3} (μs)	217	210

^{*1} エリプソメータで測定. ^{*2} レーザフラッシュ法で測定.^{*3} キセノンフラッシュランプで励起し, オシロスコープで検出.^{*4} チョコラルスキー法で作成, $\langle 111 \rangle$ 方向. 図3 YAG セラミックスの光透過率スペクトル.
(A) YAG 単結晶, (B) 1800 $^\circ\text{C}$ 焼成, (C) 1750 $^\circ\text{C}$ 焼成, (D) 1700 $^\circ\text{C}$ 焼成.

るため, シンチレータと光検知器を組み合わせることで, 放射線の計測が可能となる. 主に, X 線 CT などの医療機器, 分析機器, 放射線を用いた非破壊検査装置, 放射線漏洩検査装置などの分野に用いられる. シンチレータに要求される特性としては, 放射線に対する感度が大きいこと, 材料の均質

性が高いこと, 化学的に安定であることなどが挙げられる. さらに, X 線 CT のように放射線の強度変化を高速に検出していく装置に用いられる場合には, 残光(放射線による励起を停止した後も続く発光)が小さいことが重要となる. ところが, 既存の CaWO_4 単結晶などのシンチレータは残光が小さいものは感度が小さく, シンチレータに対する特性の要求を十分満足しているとはいえない. 表6に各種シンチレータの性能比較を示した.

最近これらの要求を満足するものとして, $(\text{Y}, \text{Gd})_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{(10)}$ や $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Pr}(\text{Ce}, \text{F})^{(11)}$ のセラミックス材料が開発された. 一例として $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{S} : \text{Pr}(\text{Ce}, \text{F})$ セラミックスシンチレータを紹介するが, これは $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Pr}$ 蛍光体の組成をベースに, Ce 添加により残光を低減し, また F 添加により感度を向上させたものである. 図4には既存のシンチレータと $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Pr}(\text{Ce}, \text{F})$ セラミックスシンチレータの残光, 感度特性を示すが, これは感度が大きく, 残光は小さく, 特性バランスに優れた材料と言える. 新しいセラミックスは, 現在 X 線 CT 検出器に使用され, 解像度の向上を実現している.

$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ の製法については Bridgman-Stockbarger 法による単結晶化の試み⁽¹²⁾もあるが, 融点が2000 $^\circ\text{C}$ 以上と高く,

表6 各種シンチレータの性能比較.

特 性	Gd ₂ O ₂ S : Pr(Ce, F)	CdWO ₄	Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂	Nal : Tl	Csl : Tl
相対感度	1.8	1.0	0.3	2.0~2.5	2.0~2.5
残光(%/3 ms)	0.01	0.005	0.005	0.5~5	0.5
ピーク波長(nm)	510	530	480	415	565
密度(mg/m ³)	7.25	7.90	7.13	3.67	4.51

図4 Gd₂O₂S : Pr(Ce, F)セラミックシンチレータの感度, 残光特性. 図5 Gd₂O₂S : Pr(Ce, F)セラミックスにおける光透過率の厚さ依存性.

またその高温域での硫黄の蒸発飛散が著しいため, 大型の単結晶の育成は困難である. 一方, 透光性セラミックス化についても, Gd₂O₂S は六方晶系の異方性結晶であり, かつ分解し易いため通常の粉末冶金法では焼結が難しい. そこに登場したのが, Hot Isostatic Pressing (HIP) 法を用いた透光性セラミックス化の方法である⁽¹³⁾.

焼結助剤に Li₂GeF₆ を使い, 1300°C, 100 MPa, 3 h の

HIP 条件で作製したものは, 見掛けの密度は理論密度(7.34 Mg/m³)の99%以上である. 結晶粒の形態は板状, 棒状になっていて, そのサイズは 50~100 μm 程度である. 得られた試料は黄味色を帯びていて, 良好な透光性を示す. 光透過率は, 図 5 のように試料の厚さの増加とともに直線的に減少し, 1 mm 厚における値は入射光の約60%である.

6. お わ り に

最近開発された Y₂O₃ 系, Gd₂O₂S 系などのいくつかの透光性セラミックスについて述べた. これらのセラミックスはこれからの材料であり, 応用面からみても魅力のあるものである. しかし, それらにもさらなる特性改善が必要である. 例えば, 短波長で良好な特性を示す材料があれば, 高エネルギー光の紫外線が制御可能になるし, また長波長域での透光性セラミックスが開発されれば, CO₂ レーザ光通信素子あるいは赤外線センサのシャッタなどへの応用が考えられる. それら材料の開発には青色発光素子や青色レーザダイオードにおける GaN の成功にみられるように思い切った発想の転換が必要となってこよう.

文 献

- (1) G. H. Haertling: Am. Ceram. Soc. Bull., **38**(1959), 507.
- (2) G. H. Haertling and C. E. Land: J. Am. Ceram. Soc., **54**(1971), 1.
- (3) 一ノ瀬 昇, 吉田博幸: 東芝レビュー, **37**(1982), 124.
- (4) 戸田亮三: 工業と製品, No. 72(1990), 298.
- (5) C. D. Greskovich and K. N. Woods: Am. Ceram. Soc. Bull., **52**(1973), 473.
- (6) 野沢星輝, 柳谷高公, 羽田 肇, 平賀啓二郎, 中野恵司, 目義雄, 一ノ瀬 昇: 粉体粉末冶金協会平成10年度春季大会講演概要集, (1998), 28.
- (7) 野沢星輝, 柳谷高公, 羽田 肇, 田中英彦, 西村聡之, 一ノ瀬 昇: 粉体粉末冶金協会平成11年春季大会講演概要集, (1999), 38.
- (8) A. Ikesue, I. Furusato and K. Kamata: J. Am. Ceram. Soc., **78**(1995), 225.
- (9) A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata and K. Yoshida: J. Am. Ceram. Soc., **78**(1995), 1033.
- (10) C. D. Greskovich, D. Cusano, D. Hoffman and R. J. Riedner: Am. Ceram. Soc. Bull., **52**(1973), 1120.
- (11) 山田敏雄: 化学と工業, **46**(1993), 606.
- (12) L. E. Sobon, K. A. Wickersheim, R. A. Buchanan and R. V. Alves: J. Appl. Phys., **42**(1971), 3049.
- (13) 伊藤由喜男, 竹内裕之: 工業と製品, No. 71(1989), 352.