

オプトエレクトロニクス焼結材料 に関する研究

(昭和57～60年度 無機材質特別研究)

1 9 8 6

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第49号

目 次

1. 研究概要	1
1.1 はじめに	1
1.2 研究概要	2
1.3 研究構成員および執筆分担	3
2. ペロブスカイト系機能材に関する研究	4
2.1 シュウ酸エタノール法によるPLZT透明セラミックスの合成と物性	4
2.2 多段湿式法によるPLZT透明セラミックスの合成	9
2.3 改良多段法によるPLZT透明セラミックスの合成	11
2.4 多段湿式法によるPZTの合成	19
2.5 ランタン添加チタン酸バリウム半導体化機構	24
3. ニオブ酸ストロンチウムバリウム透明セラミックスの合成	33
4. イットリウムアルミニウムガーネット透明セラミックスの合成	38
5. 酸化亜鉛透明セラミックスの合成	50
6. 酸化マグネシウム透明セラミックスの合成	56
7. 着色アルミナ透明セラミックスの合成	60
8. 研究成果	63
8.1 誌上発表	63
8.2 特許出願	65

1. 研 究 概 要

1.1 はじめに

本報告は第1研究グループ(ZnO)の主たるメンバーが、ZnO研究と平行して、PLZTを始めとするオプトエレクトロニクスセラミックスの作製技術について研究を進めた結果報告である。該特別研究は昭和57年4月から昭和61年3月までの期間を定めて実行されたもので、研究成果(報文、特許)の多くは既発表となっているが、未発表のものも数多く残されており、これらは更に詳細な検討を加えて学会誌等に掲載されたり、特許申請の形で現れる予定となっている。

最近オプトエレクトロニクスといった言葉が身近かに使われる様になった。これは光と電子が関与する現象を利用した機能を実現すること、およびその機能を用いて組み立てられた技術体系である。私共の身近かにあるテレビの撮像管や受像管、写真用露出計、太陽電池、赤外線検出器などが広い意味でこのカテゴリーに属するデバイスである。しかし何と云ってもオプトエレクトロニクスは今世紀最大の発明と言われるレーザー光を抜きにしては考えられない。レーザー光の出現によって従来のエレクトロニクス技術体系は、オプトエレクトロニクス技術体系へと大きく転換しつつあり、その代表的なシステムとして光ファイバとレーザー光を用いた光通信を挙げることができる。

他方セラミックス=窯業といった古いイメージから浮んでくるものは、陶磁器に始ってセメント、板ガラス、耐火物、ホーローといった大量生産型の製品である。これらは大抵の場合天然原料から出発し、製品の構造や特性は厳密に制御されたものではない。第2次大戦後、宇宙、原子力、エレクトロニクス、各産業の勃興、展開に伴ってセラミックスも新しい姿で登場してくる、精選された原料から出発し、構造、組織を精密に制御した高度な機能を有するいわゆるニューセラミックスの登場である。この様なオプトエレクトロニクス(技術)とニューセラミックス(材料)とが結合したのがオプトエレクトロニクスセラミックスである。

レーザー光線を用いたオプトエレクトロニクスにして、ニューセラミックスにして、それぞれ独立に考えてもエレクトロニクスに革命を与えるだけのパワーをもっており、したがってこれらが結合したオプトエレクトロニクスセラミックスには未来材料として大きい期待が寄せられているのである。

1970年合衆国Sandia研究所のG.H. HeartlingはPLZT ($[\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x][(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})_{1-\frac{x}{4}}\square_{\frac{x}{4}}]\text{O}_3$)なる透光性ペロブスカイト化合物の合成に成功し、これを契機として焼結体がオプトエレクトロニクスの領域に大きく踏み込むことになった。PLZTは、 x , y , z を変えることによってメモリ機能、1次の電気光学効果(ポッケルス効果)、2次電気光学効果(ケル効果)を示し、たとえば1次電気光学係数をとってみても、他の単結晶の電気光学材料と比べて遜色のないものである。現在ゴーグルなどとして実用化され、その他光情報処理用の空間変調素子、画像蓄積装置、光通信用の光シャッター、光バルブやディスプレイとしての可能性が検討されつつある。PLZTの発明に刺激されて以来国内外において鉛を含んだ各種ペロブスカイト系、タングステンブロンズ系の透明焼結体の開発が進展している。

一方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ーの代表的なものとしてYAGレーザー、ルビーレーザー、ランタン・ベリレイド(La_2BeO_6)、ガラスレーザーがある。Nd:YAGは発振しきい値が低く、発

固体レーザー (NDY) の開発に成功し、レーザーの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単結晶レーザー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⁺ドープしたガラスレーザー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。したがってこの二つの材値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得る可能性があり期待が大きい。

以上が本研究を取り巻くオプトエレクトロニクス材料の現状の概観である。

1.2 研究概要

オプトエレクトロニクスセラミックスに限らずセラミック材料は合成法→構造・組織→特性の三者関係によって記述される。我々が必要とする特性は合成法による構造・組織の形成を通して制御されると云うことで、特性を合成法と直接結びつけて制御することはできないと云うことである。このような高機能特性に係るフラインな構造・組織の形成のための合成法は、粉末合成技術、構造・組織制御技術、焼結技術によって支えられている。このうち粉末合成技術は特に大切で、今回の研究においても該技術の完成に多大の労力を費やされている。

PLZT粉末合成について最初に手がけた方法はいわゆるシュウ酸エタノール法と呼ばれるものである。これはPLZ

透光性のものが得られている。従来のホットプレスによって作成した透光体の光透過度とほぼ同等であり、今後実用材としての期待が大きい。

YAG固体レーザは単結晶として実用化されているが、ここではその透明焼結体作成の可能性について検討されている。該粉末の合成過程、焼結助剤、焼結プロセスの詳細な検討の結果、共沈法で作成した水酸化物粉末に約 1 wt%のSiを添加し、高温で真空焼結することによって透光体が得られることが判明した。透光度は700nmで約70%で、今後更に粉末特性が制御されてより優れた結果が得られるものと期待されている。

前述した様にセラミックスの特性は構造や組織に由来している。構造制御技術の中では僅かの異種元素を添加することによる焼結性や特性の制御が特に重要である。PZTに La_2O_3 を、YAGに僅かの SiO_2 を添加して透光性を達成する例は焼結性制御の関係におり、PZTに La_2O_3 を添加してメモリ効果、カー効果、ポッケルス効果を適宜発現される例は特性制御に係っている。この様に僅かの異種成分の添加によって多かれ点欠陥や電子、ホールが消長する。したがって異種成分添加に伴う点欠陥構造の消長、それに伴う焼結性、特性の消長に関する一貫した関係を確立することが要請される。本研究ではチタン酸バリウムに La_2O_3 を添加した物の導電性の消長について上記関係を取扱っている。特に La_2O_3 添加体を異った Po_2 下において高温で処理した場合の導電性の変化に注目し、高い Po_2 下では酸素副格子の熱解離がおこりやすく酸素空孔+電子の発生が少く、低い Po_2 下では該空孔の発生が著しく半導体化しやすいとする新しいモデルが提案されている。ちなみに従来の考え方では、高 Po_2 下では添加された La_2O_3 の過剰のプラス電荷が陽イオン欠陥によって補償されるとし、低 Po_2 ではこの電荷が電子的欠陥（電子の発生）によって補償されると考えられていた。

以上がオプトエレクトロニクスセラミックスの作成技術に関する4年間の成果の概要であるが、これらの研究に加えて、透光性 ZnO 、 MgO 、 Al_2O_3 についても関連研究として実行された。

ZnO は典型的なn型半導体で、バリスター、表面弾性波フィルターなどとしての応用があるが、単

結晶が透明なのにも拘らず現在まで透光性セラミックスを達成した例はない。この様な状況において易焼結性粉末を1000°C以下、700kg以上での加圧焼結によって始めて透光性を達成している。極微量のアルカリ金属の添加は透明度を向上させるのに有効であった。適用圧力と粒成長との関係は、 $\approx 1,000\text{kg}/\text{cm}^2$ あたりに極大をもち、それより低くても、高くても粒径は極端に減少する。この様な極大粒径において光透過度も最大となる様である。該焼結体の微構造、特に積層欠陥の関係が詳細に検討されている。

MgO セラミックスの透明体は従来弗化物を助剤とし、かなり高温、真空中で焼結することによって達成されてきた。本研究では粉末特性を極限に制御し、且つSi、Alなどを助剤とすることによって低温焼結によって簡単に達成された。特にSi添加体は MgO に特長的な吸湿性が殆んど認められないと云った画期的なものである。この様な普通の金属酸化物助剤によって焼結性の向上が起るのは、これらの添加によって焼結過程中的酸素の拡散係数が増大することと関係していることが判明した。

人工宝石、機械部品としての応用を期待し着色透明アルミナの合成を手がけた、 Al_2O_3 、 MgO 系に着色成分としてCr（赤）、Co（青）、Ni（黄～緑）、Ni/Co（緑）、Ni/Cr（橙）、Co/Cr（紫）、Mn（ピンク）、Fe（淡緑）、Ti（黒）、V（淡緑）、Cu（無色）を添加して着色透明体を達成した。今後の実用化が期待される。

1.3 研究構成員及び執筆分担

本報告は各研究者が執筆分担し、全体を白崎が統一的に整理したものである。

第1章 白崎信一

第2章 山村 博，中西秀樹，白崎信一，
杉本正信

第3章 渡辺明男

第4章 羽田 肇

第5章 守吉佑介

第6章 松田伸一

第7章 池上隆康

第8章 白崎信一

2. ペロブスカイト機能材に関する研究

2.1 シュウ酸エタノール法による PLZTの合成と物性

点火素子などとして知られるPZT (チタン・ジルコン酸鉛: $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ の略称) 焼結体は力を加えることによって電圧が発生する, いわゆる圧電性を示す材料として代表的な物質である. これを透明化し, 圧電性を利用することによって, 光の透過光量の制御, ないしは光記憶素子として応用できる.

PZTセラミックスの透明化は非常に困難であったが, 1971年頃, 米国サンディア国立研究所のHeartlingおよびLandらは, PZTのPbの一部をランタン (La) で置き代えた系を高温, 高压下で焼結 (ホットプレス) することによって透明化に成功した^{1,2)}, これがいわゆるPLZTである.

PLZTの化学組成は一般に $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)_{1-(x/4)}\text{O}_3$ と書かれ, 例えば $\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.98}\text{O}_3$ は便宜上PLZT (8/65/35) と略記されている. 構造はペロブスカイト構造であるが, 組成により, 結晶系は立方晶, 正方晶, あるいは菱面体晶と変化し (図1), それによって複屈折率 (Δn) の電圧特性が変わることが知られている. また上記の組成式によると, 電気的中性条件のため, あたかもペロブスカイト構造 (ABO_3) のB位置に空格子が存在するが如く表現されているが, 焼結時でのPbOの蒸発等のため, その欠陥構造については不明である.

PLZT透明セラミックスは当初, 成分酸化物を混合し, 焼成した粉末をホットプレスして得られたが¹⁾, この合成法は混合の際, ボールミルを用いるので不純物の混入が避けられないこと, 及び粉末粒子の大きさを制御することが困難であるなどの欠点がある. その後, Brown及びMazdiasniら³⁾によってそれぞれの成分金属元素のアルコキシドをイソアミルアルコールに溶かしたものを加水分解することによって共沈物を得, これを焼結することによって比較的良好な結果を得ている. しかしアルコキシドは吸湿性に富むこと, 高価で

あり, 合成するとなると工程が繁雑になるなど, 実用化にとって不利である面が多い. この外Snowによる液相焼結⁴⁾, 水溶液からの共沈法⁵⁾などの報告されているが, 一長一短がある.

一方, Clabaughら⁶⁾は Ba^{2+} と Ti^{4+} を含む水溶液とシュウ酸水溶液を反応させて $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を沈殿させ, これを熱分解して高純度 BaTiO_3 を合成することに成功している. しかしこの手法は BaTiO_3 以外の化合物では溶液中から完全に沈殿しないこと, 反応温度が高いため粒径が大きい等の理由により, 易焼結性原料として適当ではなかった.

そこで筆者らはシュウ酸がエタノールに溶解することと, Sr, Ca, Pbなどのアルカリ土類金属及びTiのシュウ酸塩がエタノール溶液に不溶であることに着目し, シュウ酸エタノール法を新に開発した.

成分金属の原料は水に可溶性な塩酸塩, 硝酸塩などが用いられるが, 塩素イオンは取扱いが面倒であることから, 硝酸塩を用いることとした. それ故Pb, La, Zrに関しては市販の $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ を使用した. なお本研究で扱う組成はPLZT (9/65/35) とした. 一方Tiの硝酸塩は市販されていないため, 市販の四塩化チタン (TiCl_4) 溶液を蒸留水で希釈し, これに水酸化アンモニアを加えて, 一度水酸化物とし, 水洗後, ろ過したものを濃硝酸に溶解してオキソ硝酸チタ

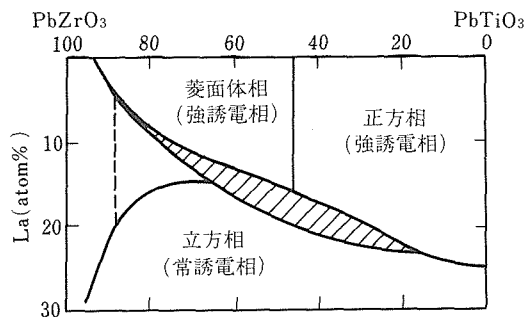


図1 PLZT系の相図¹⁾

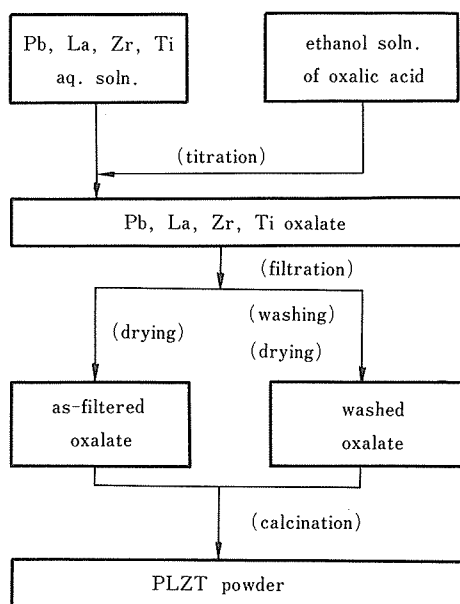


図2 シュウ酸エタノール法によるPLZT粉末の合成のフローダイアグラム

ン ($\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$) 溶液を得る。この場合、溶液はチタンの加水分解により白濁することがあるので、ろ過してTi濃度を決定することが望ましい。また得られたチタン溶液は冷所に保存することによって数週間は白濁することなしに保たれるようである。一方、全ての金属イオンがシュウ酸塩として沈殿するに必要なシュウ酸の10%過剰量を秤量し、これをエタノールに溶解することによってシュウ酸エタノールを得る。これに予め準備した成分金属イオンを含む水溶液を滴下するのであるが、最終的にエタノール・水の混合液において、エタノールが80vol. %以上になることとした。すなわち0.3モル/l濃度の金属イオンを含む水溶液70mlに対し、シュウ酸エタノール液280mlを使用した。このシュウ酸エタノール溶液に金属水溶液を滴下する際の滴下速度及び滴下温度は得られる共沈物の粒径、及び仮焼後の結晶性などに著しく影響するので十分注意する必要がある。本研究の場合、滴下速度4 ml/minとし、反応温度は室温とした。この反応によってほぼ完全にシュウ酸塩として沈殿するが、強酸性の元ではTiが若干溶液中に残存することが判明したため、pH=9.0になるまでアンモニア水を滴下した。

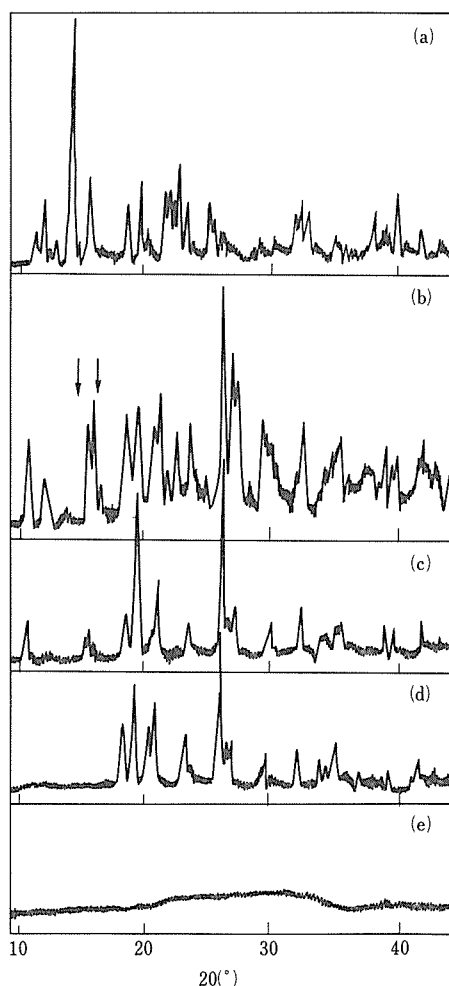


図3 種々のpH条件で沈殿させた乾燥試料のX線回折図形
a) pH=0.45, b) pH=0.90, c) pH=8.65, d) pH=10.30, e) エタノールで洗浄した場合

得られた共沈物を数回エタノールで洗浄後、乾燥し、800°Cで2時間空气中で熱処理することによってペロブスカイト単一相が得られた。以上の合成手法のフローダイアグラムを図2に示す。

アンモニア水の添加およびエタノールの洗浄効果の粉末の分散性、ひいては焼結性に及ぼす効果は著しいことが判明した。例えばアンモニア水の滴下等を制御することによって、種々のpH下で沈殿させた粉末の乾燥試料のX線回折図を図3に示す。アンモニア水を滴下しない場合(pH=0.45)ではPb, La, Zr, Tiのシュウ酸塩が複塩の形で沈

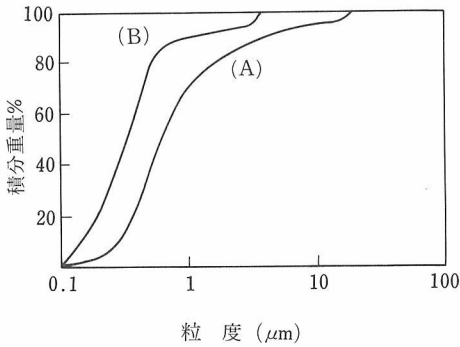
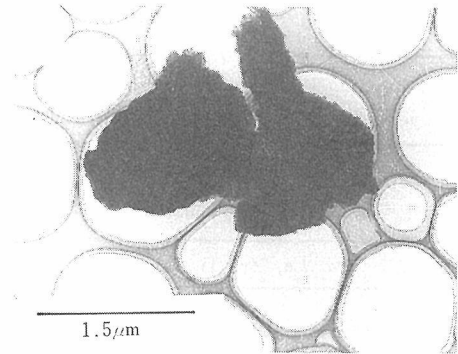


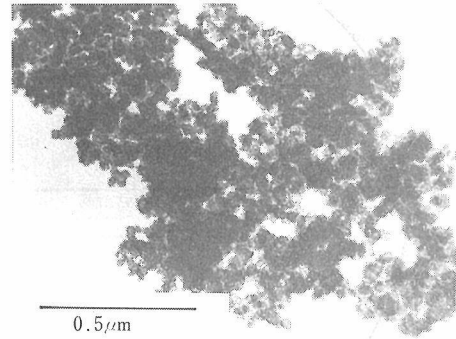
図4 粒度分布曲線
(A)エタノールで洗浄しない場合
(B)エタノールで洗浄した場合(3回)

澱していると思われる。(図3-a)これがアンモニア滴下によりくずれ(図3-b,c) pHが9以上ではシュウ酸鉛の相のみになる(図3-d)。この相はさらにエタノールの洗浄によってアモルファス相になる(図3-e)。また粒度分布曲線(沈降法)はエタノールの洗浄により、低粒径側に著しくシフトすることが認められた。この様子を図4に示す。これは粒子そのものが細くなったというより、むしろ、集合していた粒子が分散したことによる効果であると判断できる。また洗浄しない粒子と洗浄した粒子の透過型電子顕微鏡観察の結果を図5に示す。エタノールで洗浄した粉末は非常によく分散していることが明らかである。なお両試料の間には加熱重量減少量に関しても差異が認められている。すなわち、エタノールで洗浄した試料の重量減少は35%で、洗浄しない試料のそれは43%と求められ、洗浄によって8%も重量減少量が少なくなることが観測されている。この原因は、もともと結晶水を含むPLZTシュウ酸塩が、エタノールの洗浄によって結晶水が奪われ、そのため結晶構造がくずれると同時に、分散効果も現われたと推定される。

こうして得られた原料粉末を成形後、ラバープレス(1.5ton/cm²)したものを1100~1200°Cの温度、300kg/cm²の圧力下で酸素を流しながらホットプレスすることによって透光性の高いPLZTが得られた。図6に1200°C、5時間ホットプレスして得たPLZT(9/65/35)を示す。粒径はホットプレス時間によって変わり、1時間焼結で1.1μm、16



(a)



(b)

図5 乾燥試料の透過電顕写真
a) エタノールで洗浄しない場合
b) エタノールで洗浄した場合

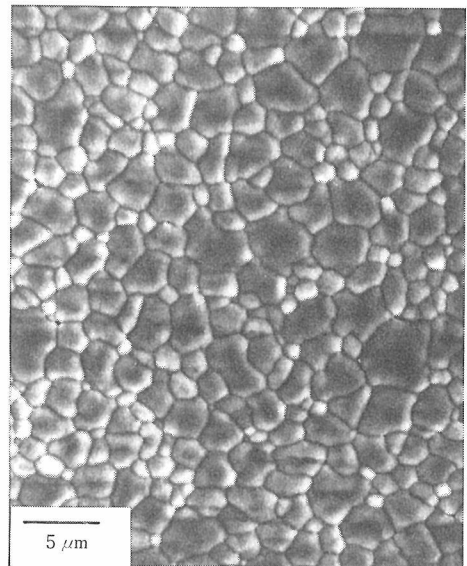


図6 PLZT(9/65/35)の1200°C、5時間ホットプレスした試料のSEM写真

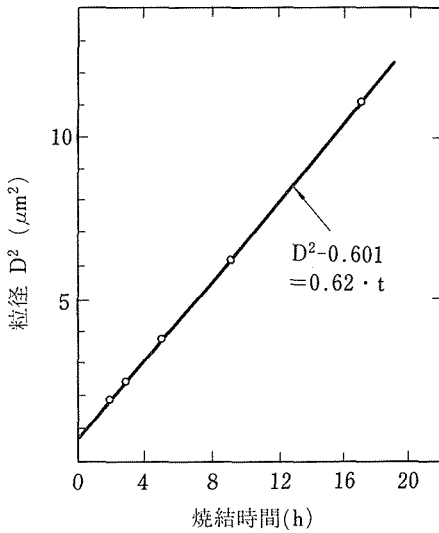


図7 ホットプレス焼結時間と粒径依存性

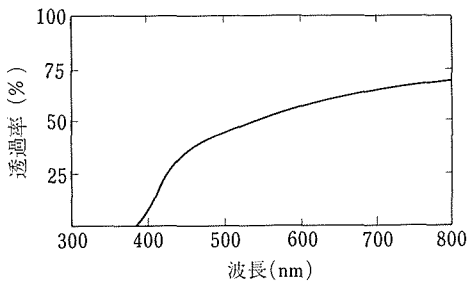


図8 1100°C, 20分の焼結で得たPLZTの透過率

時間焼成で $3.2\mu\text{m}$ と得られた。ホットプレス時間による粒径の変化は図7に示したように、粒径の2乗を時間に対してプロットすると直線関係が得られた。PLZTの粒成長の時間依存性については従来から、多く研究がなされていて、 $D^n = Kt$ の関係式に適応させたところ、 $n = 3$ という結果が得られている^{7~10)}。しかし $n = 3$ の場合は、不純物もしくは第2相が共存する場合と考えられているが、本研究において用いられた試料は $n = 2$ と求められていることから、高純度物質における通常の粒成長メカニズムに従って成長していると判断される。

本研究試料は焼結性にも優れ、1100°C, 20分のホットプレスで十分透明化する。図8はこの焼結

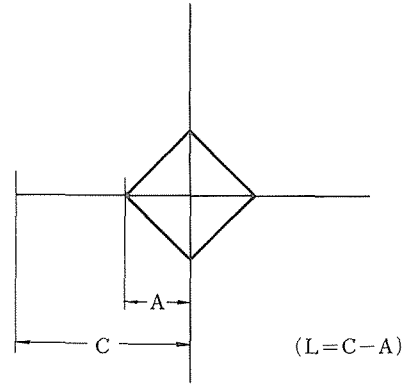


図9 圧痕とクラック

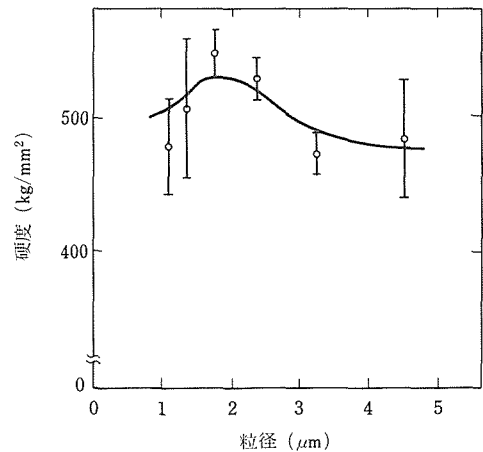


図10 硬度の粒径依存性

条件で得たPLZTの透過率の波長依存性を示している。

こうして空孔がほとんどなく、しかも種々の粒径を有するPLZT透明焼結体が得られたので、強度、誘電率、歪み量、電気光学的性質等の粒径依存性を検討した。

機械的強度に関して、本研究では硬度と靱性についてビッカース硬度計を用いて次式より硬度及び靱性を計算した。

$$H = 0.464p/A^2 \dots\dots\dots(1)$$

$$(K_{1c}/HA^{1/2}) = 0.203(C/A)^{-3/2} \dots\dots\dots(2)$$

ここでA及びCはダイヤモンド圧子を打ち込んで生じた圧痕及び亀裂から求めた実測値である(図9)。またHは硬度、pは圧力、 K_{1c} は靱性を表わす。図10には硬度の粒径依存性、図11には靱性の

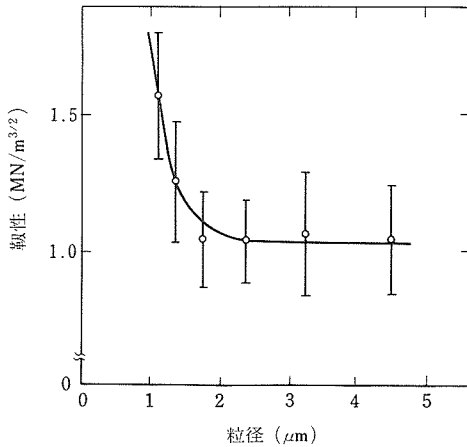


図11 靱性の粒径依存性

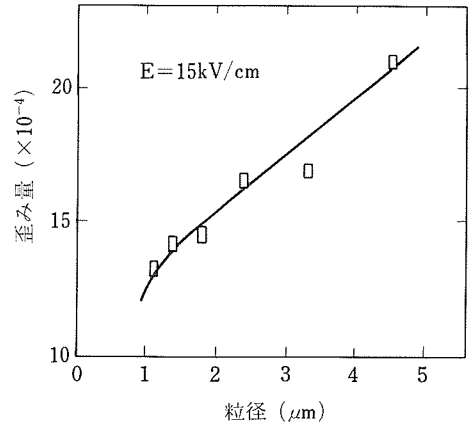


図13 歪み量の粒径依存性

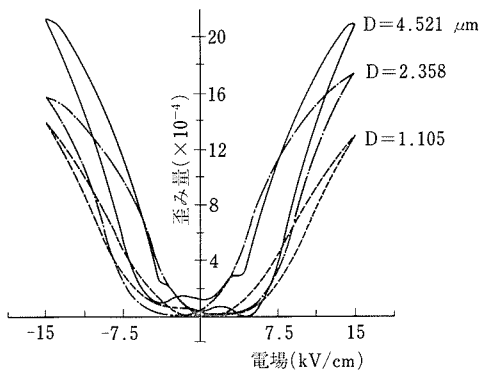


図12 履歴曲線

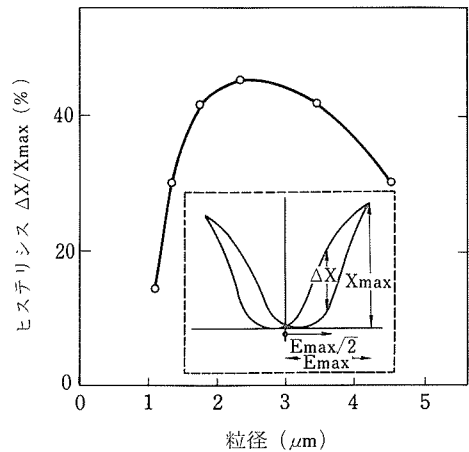


図14 履歴(%)の粒径依存性

粒径依存性を表わす。これらの図から判るように硬度は測定誤差を考慮すると粒径にあまり依存しないようであるが、靱性は $1\mu\text{m}$ 以下で急激に高くなる傾向が認められた。

PLZTをセラミックアクチュエーターとして用いる場合、その歪み量、履歴は、最も重要な因子である。図12は種々の粒径を有するPLZTの電場に対する歪みの関係を示し、図13は粒径と歪み量を整理したものである。一般に粒径が大きくなるにつれて歪み量も大きくなるが、ヒステリシスもまた大きくなる傾向が認められた。ヒステリシスの粒径依存性は図14に示してある。

PLZTの応用としては電圧による複屈折の変化を利用して光シャッター、光バルブ、光フィル

ター、表示装置などが考えられる。この場合、複屈折率の変化と焼結体通過後の光の強度の関係は

$$I = I_0 \sin^2(\pi \Delta n \cdot t / \lambda) \quad \cdots \cdots (3)$$

で与えられる。ここで I_0 および I はそれぞれ入射光と出力光の強度であり、 λ は用いた光の波長、 t は試料の厚さである。(3)式において、 $\Delta n \cdot t = n\lambda$ の時、 I は最小となり、 $\Delta n \cdot t = (n-1/2) \cdot \lambda$ の時 I は最大となる。すなわち複屈折率の変化によって、出力光の強弱を制御できることになる。PLZTの電圧による変化には、一次で変化する場合(ポッケルス効果)と、二次で変化する場合(カー効果)がある。本研究で扱っている組成(9/65/35)は、 Δn が二次で変化することが知られている。この場

合, Δn と電圧(E)との関係は

$$\Delta n = -(1/2)n_i^3 RE_3^2 \dots\dots\dots(4)$$

となる. ここで n_i は屈折率であり, Rは二次の光—電気結合係数(Quadratic electro-optic coefficient)である. このRの粒径依存性を図15に示した. 図から明らかなように, R係数もまた粒径に強く依存し, $1.7\mu\text{m}$ 以下でRは急激に減少することが判明した.

以上のように空孔がほとんど残存しないPLZT焼結体について, 粒径を変化させた時の種々の物性を調べたところ, 強い粒径依存性が認められた. これらの事実は, 今後セラミックスの物性制御において, 組成, 純度のみならず, 粒径の制御が重要であることを示すものである.

参 考 文 献

- 1) G. H. Heartling, C. E. Land, J. Am. Cer. Soc., **54**, 1 (1971).
- 2) G. H. Heartling, Am. Cer. soc. Bull., **49**, 564 (1970).
- 3) L. M. Brown, K. S. Mazdhyasni, J. Am. Cer., Soc., **55**, 541 (1972).
- 4) S. Gary, J. Snow, Am. Cer. Soc., **56**, 91 (1973).
- 5) John. Thomson. Jr., Am. Cer. Soc. Bull, **53**, 421 (1974).
- 6) W. S. Clabaugh, E. M. Swiggard, Raleigh Gilchrist, J. Res. Natl. Bur. Std., **56**, 289 (1956).
- 7) G. H. Heartling, J. Am. Cer. Soc., **49**, 113 (1966).
- 8) I. Matsuyama, T. Noro, J. Japanese Soc. Powder Metall., **22**, 198 (1975).
- 9) S. Jyomura, I. Matsuyama, G. Toda, Commun. Am. Cer. Soc., March, C-55 (1981).
- 10) R. A. Langmann, R. B. Runk, S. R. Butler, J. Am. Cer. Soc., **56**, 486 (1973).

2.2 多段湿式法によるPLZTの合成

2.2.1 緒 言

電気光学材料として有用な透光性セラミックスであるランタン添加チタン・ジルコン酸鉛(PLZTと略す)の湿式合成法は, 種々考案させている. しかし, 工程が複雑であったり価格が高価になったりするなど問題点があった. 我々は, 出発原料として安価で, 一般的な四塩化チタンを用いるPLZTの簡便な合成法として多段湿式法を考案した. これにより, 特性の優れた粉末を合成することができたので報告する.

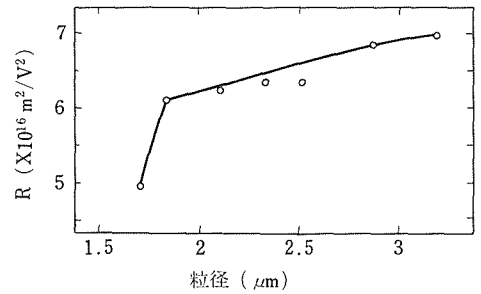
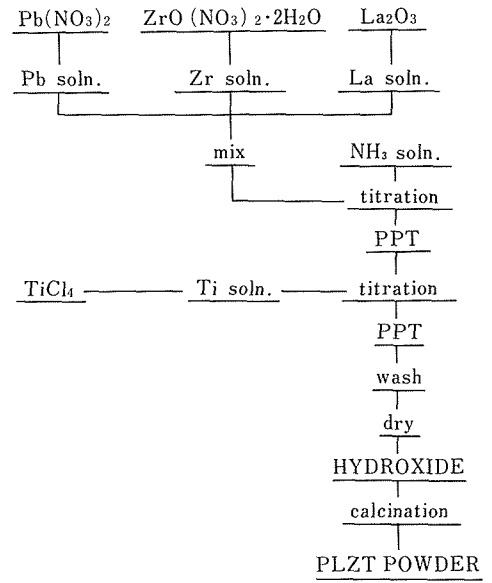


図15 粒径と2次の電気光学結合係数との関係



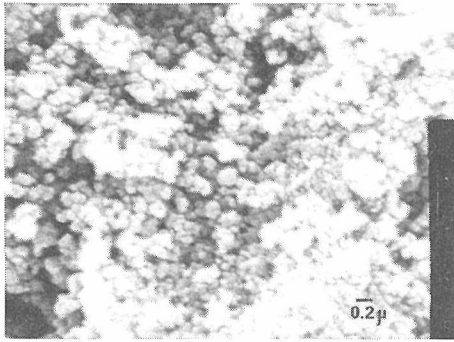


図2 PLZT仮焼粉走査型電子顕微鏡写真
仮焼条件：700°C，2 h

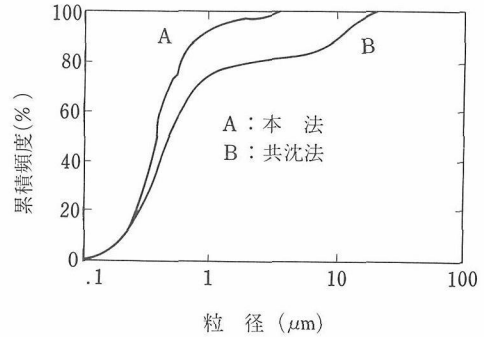


図3 粒度分布曲線

同時沈殿物を得た。さらに、二段目の沈殿形成工程として四塩化チタンの塩酸性溶液をそのスラリー中に滴下し、PLZTの混合水酸化物を得た。このように、チタンの水酸化物形成工程と、鉛の水酸化物形成工程を二段に分離して行なうことにより、塩化鉛を生成することなしに、水酸化物の沈殿を形成することが可能となった。次に洗浄を数回行ない、塩素分を除去した後110°Cで乾燥し、水酸化物の乾燥物を得た。700°C～1000°Cで仮焼することによりPLZT粉末を得ることができた。このフロー・ダイヤグラムでは、洗浄工程が重要である。即ち、洗浄が不十分で塩素が多く残存すると焼結性が著しく低下する結果が得られた。従って、本研究では、5～6回の洗浄を行なった。また、この洗浄工程を通じて、鉛のリークは、ほとんど認められなかった。

図2には、水酸化物を700°Cで2時間仮焼した時の粉末の走査型電子顕微鏡写真（Scanning Electron Microscopy：以下SEM写真と略す）を示した。倍率は30,000倍であり、目盛は0.2μmである。平均粒径0.15μm程度の均一な粒子であることが観察できる。

図3には、粉末の粒度分布曲線を示した。

試料Aは、SEM写真を示した粉末で、試料Bは、硝酸チタン（ $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ ）を四塩化チタンの代わりに用いて、アンモニアによる共沈法により得た、水酸化物を、同じく700°Cで2時間仮焼した粉末である。横軸には、粒径を対数で目盛っており、また、縦軸には、重量基準の累積値を目盛っている。平均粒径は、Aでは、0.38μm、Bでは0.4μmであった。この値は、図2のSEM写真の凝集粒子

表1 PLZT粉末の発光分析結果

	単位ppm	
	A	B
Ca	20	100
Si	40	200
Mn	5	50
Mg	10	nd<30
Cu	20	nd<30
Fe	20	nd<100
Cr	nd<40	nd<30
Ni	nd<40	nd<30
Sn	nd<40	nd<30
Cd	nd<20	nd<100

A：本法

B：参考

(L. M. Brown, J. Amer. Ceram. Soc., 55, 541 (1972).)

に対応しているものと考えている。また、共沈法では、水酸化物特有の大きな凝集のため、10μm程度の大きな粒子も存在している。一方、本法の粉末では、2～3μm以上の粒子は、ほとんど存在せず、分布も優れていた。

表1には、合成した水酸化物の不純物分析の結果を示した。

水酸化物の乾燥粉末を硝酸に溶解し、ICP分析により分析した結果である。Aが本法を上記方法で分析した結果、またBは、文献より抜き出した値であり、アルコキシドより合成した粉末のものである。カルシウム（Ca）、シリコン（Si）、マンガ（Mn）については、本法の方が含有量は少なく、他の元素に関しては、同量か、それ以下であることが推察できる。また、今回、Na、Alの分析

表2 PLZT粉末の特性

Composition	PLZT 9/55/45
Cristal System	Tetragonal
	a=4.043
	c=4.090
Density	7.90g/cm ³
Particle Size	0.2μm
Packing Density	3.99g/cm ³

は行なわなかったが、この2元素は、ポピュラーな不純物であるので、分析する必要があると考えている。出発原料として、高純度なものを使用すれば、より以上の純度アップが望めると考える。

表2には、以上、記述したことも含め、本法で合成した粉末の特性をまとめた。

合成組成は、 $Pb_{0.91}La_{0.09}(Zr_{0.55}Ti_{0.45})_{0.9775}O_3$ である。結晶型は、正方晶で、格子定数は、高角度側のピークを使い正確に算出したものである。また、格子定数より、ユニット・セルの容量を算出し、これと、分子量から密度を求め、7.90g/cm³の値を得た。焼結密度として、7.88g/cm³の値も得られたが、この2つの値の相違は、測定誤差内であると考えられ、実際には、理論密度までの、焼結がなされているものと考えている。1.7t/cm²の圧力で、ラバー・プレス成形した時の成形密度は、3.99g/cm³であった。

以上のようにして、合成した粉末を、ホット・プレス焼結(H.P.焼結)、雰囲気焼結で焼結した。

図4には、焼結体の写真を示した。

Aは、H.P.焼結したもの、Bは雰囲気焼結を行なったものである。H.P.条件は、1200°C、10時間、300kg/cm²また雰囲気焼結の条件は、1200°C、24時間である。両方法とも、透光性の焼結体を得ることができた。グレイン・サイズは、H.P.で4μm、雰囲気焼結で11μmであった。また、雰囲気焼結では、焼結体の周囲が白っぽくなっているが、これは焼結時の酸化鉛雰囲気調節の不完全さから、焼結体の表面より、酸化鉛が揮散したことに起因するものであると考えている。

図5には、図4の焼結体の光透過率の波長依存性を示した。

横軸に測定波長、縦軸に透過パーセントを目盛った。Aの曲線がH.P.した焼結体、Bが雰囲気

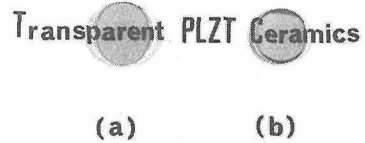


図4 PLZT焼結体

- (a) ホット・プレス焼結条件
1200°C, 10h, 300kg
- (b) 雰囲気焼結条件
1200°C, 24h

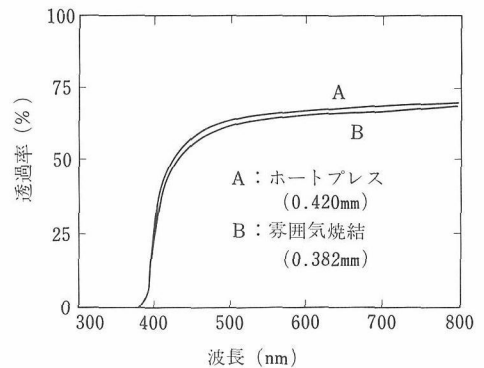


図5 PLZTの透過度

焼結を行なったものである。H.P.したものは、測定した全領域にわたって雰囲気焼結したものより少しだけ高い透過率を示した。また、600nmでの透過率はH.P.で67%、雰囲気焼結で66%であり、理論値が68%であるので、非常に良好な値であるといえる。

最後に結果をまとめて示した。

- (1) 多段湿式法によりPLZT粉末を合成した。
- (2) 合成粉末の平均粒径は、0.2ミクロン程度で、良好な粒度分布を示し均一性に優れていた。
- (3) ホット・プレス焼結法、雰囲気焼結法で焼結したところ両方法ともに透過率65—67%の透明焼結体をえることができた。

ABO_3

A : Pb, Ca, Sr, La…………

B : Ti, Zr, (Mg, Nb)

(Co, W) ………

図1 ペロブスカイトの一般式

に、多段湿式法を考案した。この方法をペロブスカイト型酸化物粉末の合成に適用したところ、微粒で、焼結性に優れた粉末を合成できた。

2.3.2 多段湿式法の概要

図1には、ペロブスカイト型化合物の一般式を示した。

Aサイトには、Pb, Ca, Baなど2価の元素が入り、Bサイトには、Ti, Zr, (Mg_{1/3} Nb_{2/3})といった4価の元素が入る。

この材料は、電子材料として、広く利用されており、実用化されている組成としては、Aサイト、Bサイト共に複数の元素が入る場合が多い。(ex. Pb_{0.8}Ba_{0.2}Ti_{0.5}Zr_{0.5}O₃)

図2には、共沈法の、また、図3には、多段湿式法のフロー・ダイアグラムを示した。

共沈法と比較して、多段湿式法の概要を説明する。

一般的な共沈法の場合、フロー・ダイアグラムに示した様に、沈殿形成剤に、全構成元素を含有する混合溶液を混合することによって沈殿を形成する。この様にして、得た沈殿を、ろ過、洗浄といった処理を施した後に、仮焼することにより目的とするペロブスカイト化合物を得る。しかし、実用化されているペロブスカイト化合物の場合、構成元素が同時に沈殿しにくいものや、沈殿形成の条件が大きく異なる場合がある。従って、図2に示した様な単純な共沈法を実施できない場合が多い。一方、多段湿式法では、図の様に、構成元素の沈殿形成を多段に分けて、実施することを特長としている。これにより、沈殿条件が異なるものや、混合溶液を調製することが、困難な様な出発原料を用いる場合に、効力を発揮する。また、各沈殿形成段階で沈殿形成剤を変えることができるため、例えば、一段目はアンモニアで沈殿形成し、二段目は、炭酸塩、三段目は、アミン、オキ

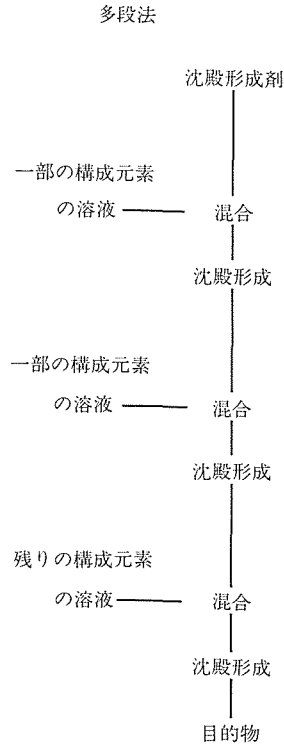


図2 浸移法のご概念図

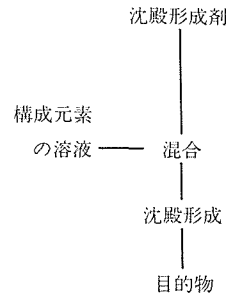


図3 共沈法のご概念図

シンといった有機試薬でと、沈殿を形成することが可能である。この多段湿式法を、実際に実施した系としてはPZT, PLZT, カルシウム添加チタン酸鉛などであり、いづれにおいても成功を修めているが、今回は、その中からPLZTを取り挙げ多段湿式法による粉末合成の概要を報告する。

2.3.3 ランタン添加チタン酸・ジルコン酸鉛

ここで取り挙げたPLZTとは、透光性セラミッ

クスであり、電気光学材料として注目されているものである。合成組成は、PLZT 9/65/35であり、図4にはその化学式を示した。

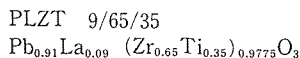


図4 PLZT組成

2.3.4 出発原料

多段湿式法との比較として、共沈法、酸化物混合による固相法でも合成を行なった。共沈法では、チタンの原料として、オキシ硝酸チタンを用いた。これは、混合溶液調製時の、塩化鉛の沈殿生成を防ぐため、四塩化チタンを使用できない理由による。このオキシ硝酸チタンは、四塩化チタンから水酸化チタンを合成し、これを硝酸に溶解することにより、合成したものである。多段法、共沈法では、酸化ランタンは硝酸に溶解して用いた。

2.3.5 従来の多段湿式法

(i) 工程

図5には、従来の多段湿式法のフロー・ダイアグラムを示した。

この様に、鉛の沈殿形成工程とチタンの沈殿形成工程を分離して二段で実施することにより、チタンの原料として安価で一般的な四塩化チタンの使用が可能となった。従って、この方法で合成した粉末は、共沈法で合成した粉末に比較して、安

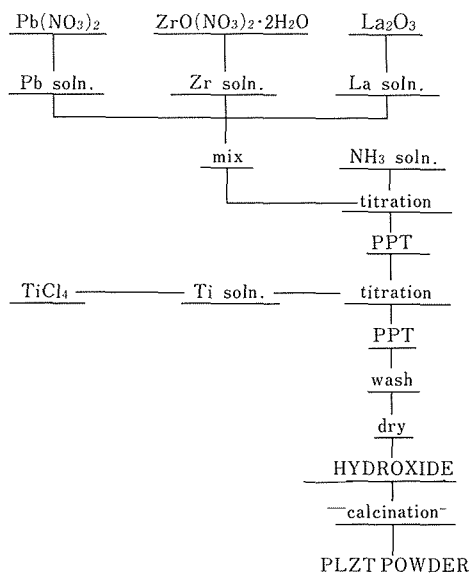


図5 PLZ-Tプロセスのフローダイアグラム

価である。この方法で合成した粉末は微粒で、焼結性に優れていた。しかし、以下で述べる様に、組成変動の面で、若干問題点があった。従って、今回は、従来法を改良した、改良多段法について、報告する。

(ii) 仮焼粉末の不均一性

図6には、仮焼粉末の粉末X線回折パターンを

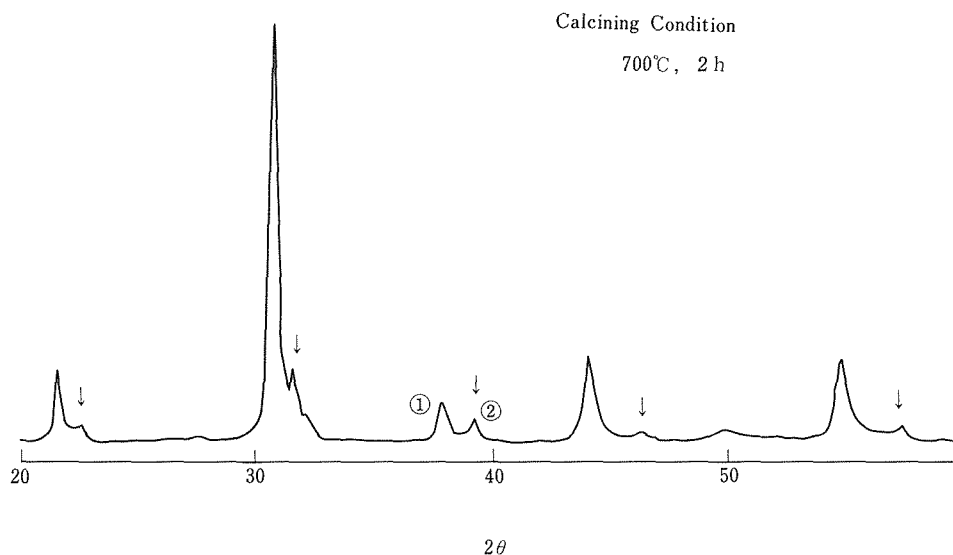


図6 仮焼粉末の粉末X線回折

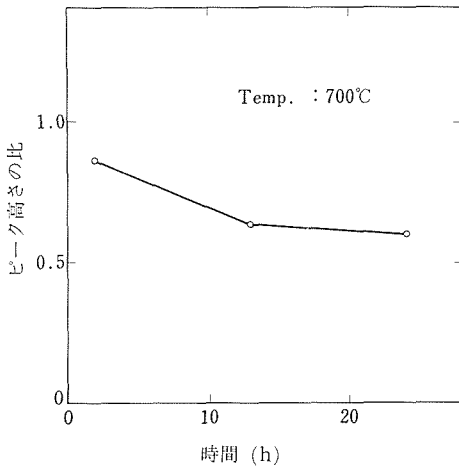


図 7 仮焼時間と異相の存在量の関係

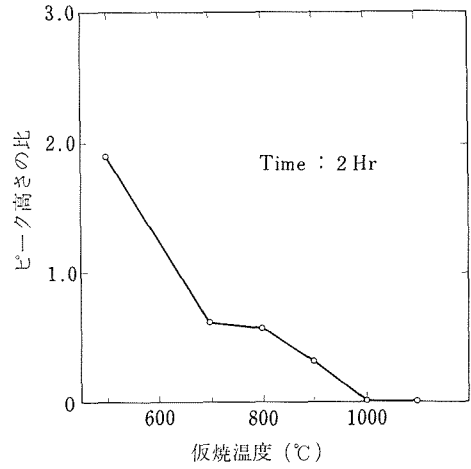


図 8 仮焼温度と異相の存在量

示した。

PLZT 9/65/35は、立方晶であるので、矢印で示したピークは、PLZTのピークではない。このように、700°C、2時間の条件では、異相が見られPLZTの単一相は得られなかった。

(iii) 仮焼条件と不均一性の関係

図 6 での②ピークと①のピークのピーク高さの

比を仮焼条件を変化させて測定した。図 7 には、仮焼時間とこのピークの高さの比の関係をまた、図 8 には、温度との関係をグラフで示した。

図 7 より700°Cという仮焼温度では、時間を24時間と長くしてもこの不均一性はほとんど解消されなかった。また図 8 より、1000°C以上の高温仮焼では、この異相は、解消されることが判明した。

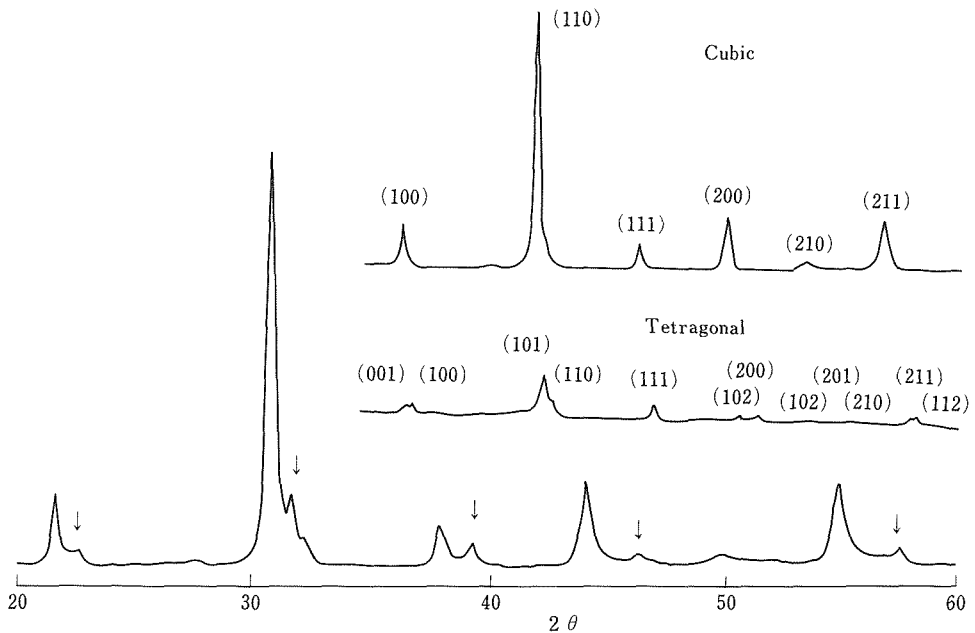
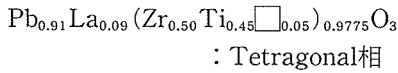
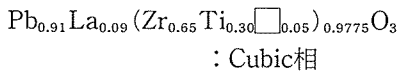


図 9 粉末X線回折

この2点より、この異相が出現すると、仮焼条件をかなり過激に変化させない限り、不均一性は解消できないといえる。

(iv) 不均一性の原因に関する考察

図9には、先程のX線回折パターンおよびこのパターンを2つのパターンに分解したものの図を示した。図中、Cubicと書いたものがPLZT 9/65/35のチャートであり、仮焼粉末の回折パターンよりこのパターンを差し引くと、Tetragonalと記した、チャートになる。このTetragonalの相の原因としては、チタンリッチな相であると考えられる。即ち下の様になる。



□は空孔

(PLZT 9/65/35 (5 at%の空孔を含む)のCubic相とチタンリッチなTetragonal相の一例。)

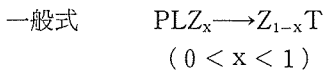
これは、チタンの局在化が原因と考えられ、従来の合成工程の改良が必要となる。

2.3.6 改良多段法

(i) 工 程

図10には、改良多段法のフロー・ダイアグラムを示した。

ジルコニウムの必要量の一部をチタンと共沈させるということを特長とする。この図に示した工程を $\text{PLZ}_{0.5} \rightarrow \text{Z}_{0.5}\text{T}$ と略す。今後、このジルコニウムの量をいろいろ変化させて、実験を行なった。



PL \rightarrow ZTの工程で、粉末を合成すると水酸化物の洗浄、ろ過工程では、鉛が液にリークするという実験結果が得られた。このため、ジルコニウムの一部は、鉛、ランタンと共沈させる必要がある。即ち、共沈により、鉛のリークを防ぐ。

(ii) 共沈させるジルコニウムの割合と異相の解消

PLZ $_x \rightarrow$ Z $_{1-x}$ Tのxの値を1から0.25まで4段階に変えて、この時のx線回折測定より、異相の解消度を検討した。

図11には、結果を示した。

x=0.5以下で、完全に、PLZTの単一相となった。また、PLZTのピークが、xを減少させるに

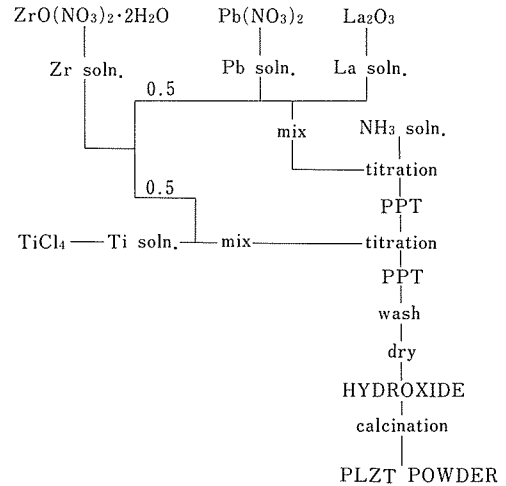
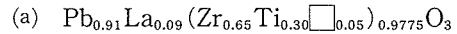
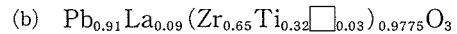


図10 PLZ $_{0.5} \rightarrow \text{Z}_{0.5}\text{T}$ プロセスのフローダイアグラム

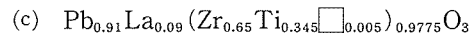
従って、高角度側に、少しずつシフトしているのが確認された。これは、チタンがPLZT相に固溶していくことにより、Zr/Tiが65/35に近づき、格子が縮み、格子定数が小さくなることに対応している。仮に、下図の様に状態を仮定して説明する。



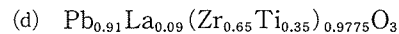
↓



↓



↓



□: 空孔

(iii) 組成変動の推定

PLZT 9/65/35は、凝立方晶であるため、1本のピークに、多数のピークが重なっている。このために、通常の組成変動の評価である $\beta \cos \theta$ vs. $\sin \theta$ のプロットができない。そこで、1つのピークに注目し、その半価幅の大きさで、組成変動を推定することとした。

図12には、xの値を1.0, 0.75, 0.5, 0.25, 0とした時の粉末を1100°Cで2時間仮焼したものの(111)のピークの半価幅をxに対してプロットした。従来の多段法では、(x=1.0)幅は、0.08度程度あったが、xの値を小さくしていくに従って、小さくなり、x=0.5以下では、0.06度と小さくなった。共沈法で、合成したものの幅が0.057度で

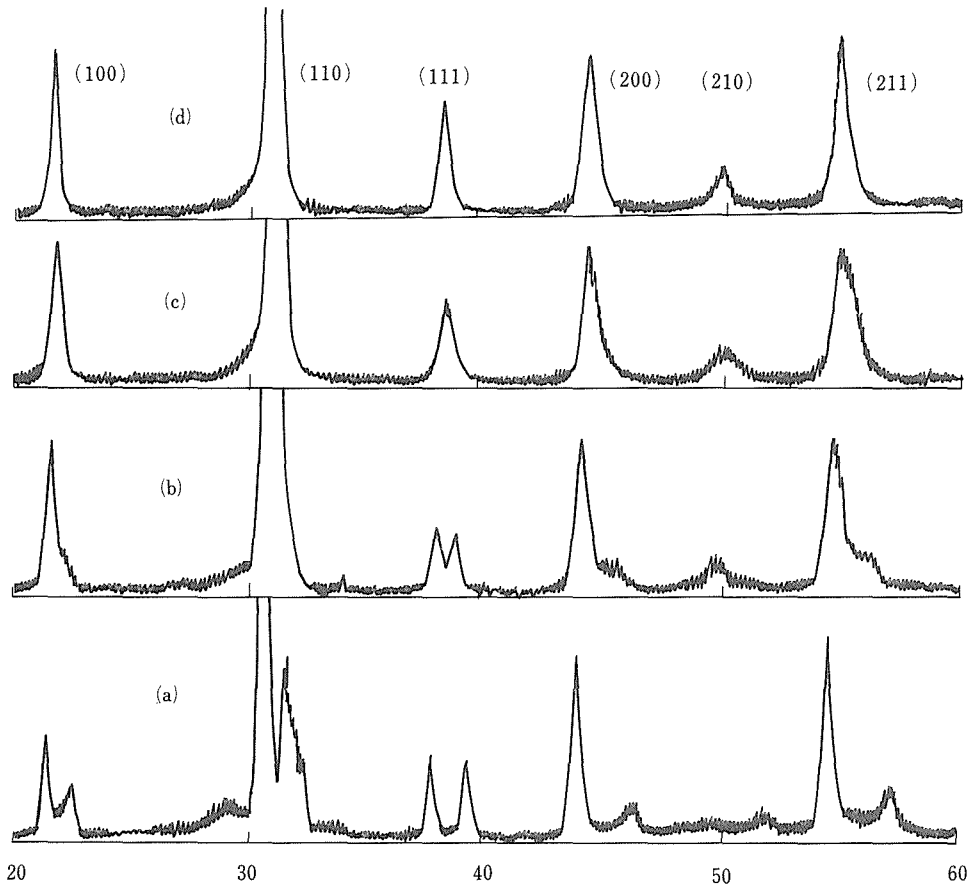


図11 仮焼粉末のX線回析図形
(a) $\text{PLZ} \rightarrow \text{T}$ (b) $\text{PLZ}_{0.75} \rightarrow \text{Z}_{0.25}\text{T}$
(c) $\text{PLZ}_{0.5} \rightarrow \text{Z}_{0.5}\text{T}$ (d) $\text{PLZ}_{0.25} \rightarrow \text{Z}_{0.75}\text{T}$
(700°C, 2 h)

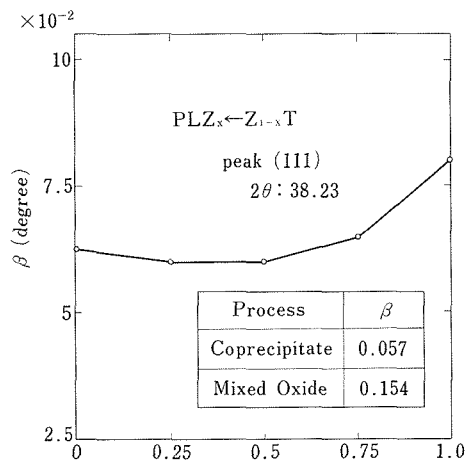


図12

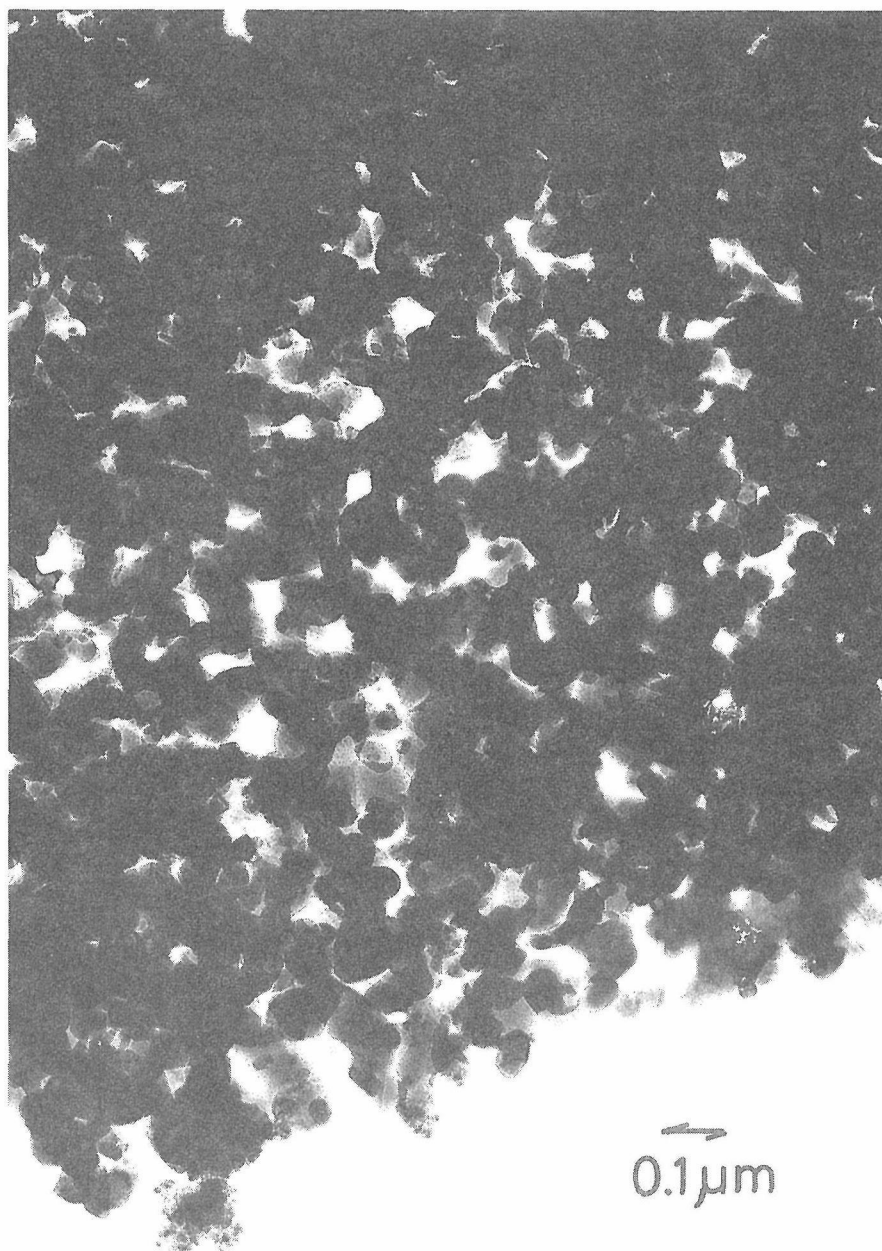


図13 TEM写真 (700°C, 2時間)

あるので、この改良法により、組成変動は、共沈法並にまで、解消されることを推定できる。

2.3.7 改良多段湿式法で得た粉末の特性評価

PLZ_{0.25}→Z_{0.75}Tで合成した粉末について、特性評価を行なった。

(i) 透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察

図13には700°C, 2時間の仮焼条件で合成した粉末のTEM写真を示した。

平均粒径0.08μm程度の粒子であることが判明した。

(ii) 粒度分布

図14には、粒度分布曲線を示した。

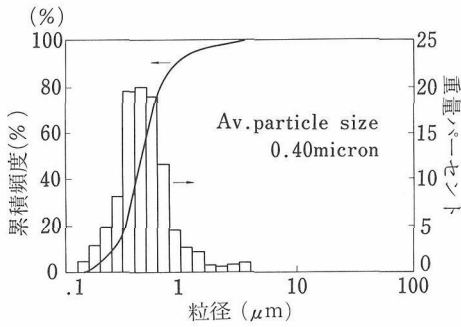


図14 粒度分布曲線

表1 出発物質種

Process	Pb	La	Zr	Ti
Multi-stage	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	La_2O_3	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	TiCl_4
Co-precipitate	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	La_2O_3	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$
Mixed Oxide	PbO	La_2O_3	ZrO_2	TiO_2

Dissolved in dil. HNO_3

表2 粉末の性質

Composition	PLZT 9/65/35
Crystal System	Cubic
	$a = 4.0810 \pm 0.0003 \text{ \AA}$
Theoretical Density	7.90 g/cm^3
Particle Size	$0.08 \mu\text{m}^*$
Packing Density	4.1 g/cm^3^{**} (52%)

* TEM

** 2 ton/cm^2

水酸化物から合成した時に見られる、大きな凝集は認められず優れた粒度分布を示した。

(iii) 粉末の特性評価のまとめ

表2には、特性をまとめた。

2.3.8 粉末の焼結

(i) 収縮率曲線

図15には、焼結時の収縮率曲線を示した。

従来法で合成した粉末の収縮率曲線(A)では、異相の存在に起因すると考えられるが、固相反応による膨脹が $900^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ でおこっている。従って、改良法(C)の曲線に比較して、収縮し始める温度が少し低温になっている。

また、ち密化終了温度を比較すると改良多段法は、他の2つの粉末に比べ 100°C 近く低温になっている。

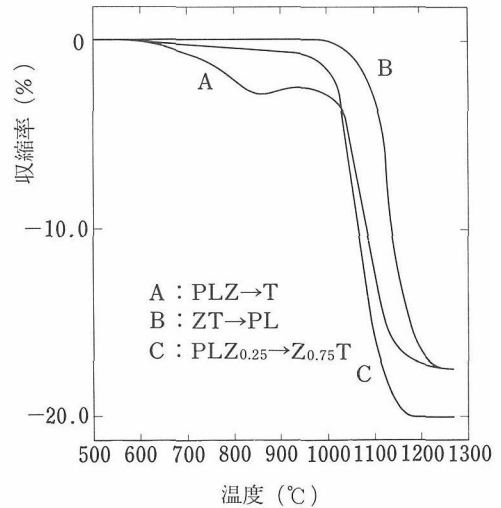
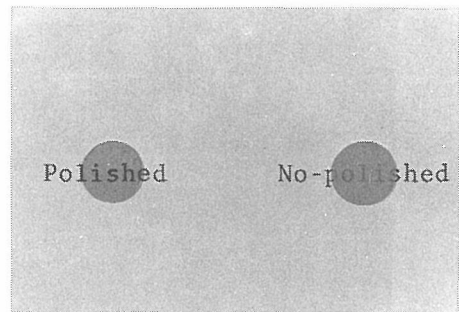
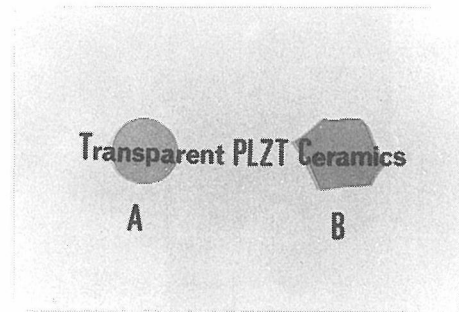


図15 PLZTの収縮率曲線



(A) 乾式プレス焼結



(B) シート成形焼結

図16 PLZT透明セラミックス

(ii) 焼結条件

合成した粉末の雰囲気焼結を行なった。酸素ガスを流しながら高温での一酸化鉛の揮散を防ぐために、一酸化鉛を出す様な雰囲気粉末を封入して、焼結を行なった。

(iii) 焼結体

図16には、焼結体の写真を示した。

(A)は、静水圧プレス成形後、焼結したもの、(B)

は、バインダーを加えシート成形後、焼結を行なったものである。両成形法とも、透光性焼結体を得ることができた。

(iv) 焼結体の微構造

図17には、焼結体の微構造の写真を示した。平均粒径 $8\mu\text{m}$ 程度のち密な構造である。また、この写真では、ところどころ、粒のはくりにより穴があいている様に見える。

(v) 焼結体の特性

表3には、特性値をまとめた。

600nmでの透過率は67%であり、理論値(69%)に近い良好な値である。誘電率、キュリー点は、防衛大岡崎先生らのデータとよく一致した。

2.3.9 結 論

まとめ

- (1) ジルコニウムの一部をチタンと共沈させる改良多段法により組成変動はほぼ解消された。
- (2) 合成した粉末は、一次粒径 $0.08\mu\text{m}$ と微粒子で粒度分布も優れていた。
- (3) 雰囲気焼結を行ない光透過率67%の透光性焼結体の作成に成功した。
- (4) シート成形でも透光性セラミックを得ることができた。これは、PLZTの大量生産化に大きく貢献すると思われる。

PLZTを例にとり多段湿式法による粉末合成の手法を紹介した。多段湿式法では、今回の改良法のように、無数のバリエーションを取ることができ、従って、今後の研究開発により、他のペロブスカイト型化合物粉末の微粉を合成することができると考える。

2.4 PLZTセラミックスに関する研究

2.4.1 はじめに

PZT($\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$)は典型的圧電セラミックスとして、フィルタ(表面波フィルタ, セラミックフィルタ), 振動子(超音波振動子, 共振子)エレメント(ピックアップエレメント, 着火素子, メカニカルフィルタ, 遅延線用変換素子, バイモルック素子)として多用されておる。PZTセラミックスは組成を正方晶と菱面体晶の界面にもってくことによって圧電的特性を高めた材料である。これら材料は最近益々ファイン化し、これに対応できる原料粉末に対する要求は極めて高いものとなっている。

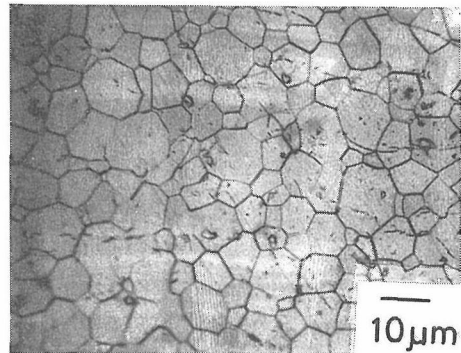


図17 焼結体の微構造

表3 PLZT焼結体の性質

Sintering Density	7.89g/cm ³
Grain Size	8.0μm
Transparent	67% at 600nm
Dielectric Const.	5100**
Curie Temperature	96°C**

* : Theoretical Value 69%

** : Reference Data

ϵ 4800 Tc 92°C

K. OKAZAKI et al., Ferroelectrics, 10, 195 (1976).

工業的にはPZT粉末は PbO , ZrO_2 , TiO_2 粉末を混合、仮焼して作成されるが、この様な乾式法由来の粉末は焼結性が十分でないこと、均一性において劣るなどの欠点をもっている。この様な状況においてアルコキシド法などによって高特性のPZT粉末を作成しようとする動向があるが、アルコキシド法由来のものは高価に過ぎて実用的とは言い難い。一方PZT粉末を共沈法で作成するとなると出発原料として安価な TiCl_4 や $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ を使用することが要請される。しかしこの場合には、これらチタン塩類のアニオンと鉛とが溶液中で反応して沈殿を形成し、鉛, ジルコニウム, チタンの共存溶液を作成することが難しい。

本報告では上記の諸欠点を排除し、易焼結性, 均一性, 高密度, 低コストを達成する粉末合成法としての多段湿式法に係るものである。

2.4.2 多段湿式法の原理的特徴

多段湿式法, 例えばPZTを湿式法で作成する場合, 構成する金属イオンをいくつかに分割し, 沈殿の形成を多段で行うもので, 金属イオンの種類に依存して多くのプロセスが考えられる。例えば

PZ \rightleftharpoons T, Z \rightleftharpoons T \rightleftharpoons P, ZT \rightleftharpoons Pの様なものが想定される。ここでPZ \rightleftharpoons Tは、最初にPZの混合溶液に過剰の沈殿形成液（アンモニア、蔭酸、炭安各溶液など）を混合してPZの共沈体を形成し、次いで該共沈体の分散した溶液を攪拌しつつ、残ったT (Ti)溶液を混合してPZT全成分を含む均密沈殿を形成するか(→の方向)、逆に最初にTの沈殿を形成後にPZの沈殿を形成する(←の方向)ことを意味している。以下これに準ずる。この手法による原理的特長として以下の三つのことが考えられる。(i)TiCl₄, Ti(SO₄)₂の様なチタン塩を原料として使用でき、従って安価なPZT粉末が得られる。(ii)→または←のところで次に沈殿する金属イオンを収率良く得る様に沈殿条件を設定することが可能であり、この限りにおいて高収率で沈殿を得る方法として共沈法よりも優れている。(iii)Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃を多段湿式法で作成する場合の典型的プロセスとしてPZ_{0.5}→T_{0.5}を考えた場合、Zの1部をTと一緒に沈殿するプロセス、例えば、PZ_{0.4}→Z_{0.1}T_{0.5}を想定することができる。このことから多段湿式法が無数のプロセスを包含することが直ちにわかる。無限数のプロセスには無限の可能性が期待されよう。

このような優れた原理的特長があったとしても、実際に得られた粉末が易焼結性、均一性、高嵩密度の焼結用原料粉末に要求される三つの要請を満足しなければ、これら粉末を市場に出すことは難しい。以下このことについての実験結果について述べることにする。

2.4.3 易焼結性

焼結用原料粉末に要請される第一の特性は、易焼結性かどうかと云うことである。多段湿式法由来の粉末が、他の方法由来の粉末と比較して焼結性の観点からどの様に位置づけられるかを検討するために、PZT(Pb(Ti_{0.7}Zr_{0.3})O₃)粉末を種々の方法で作成された。

(i) PZ→T : 0.25モルPb²⁺とZr⁴⁺(硝酸塩)の混合溶液200ccを攪拌した4Nアンモニア溶液1ℓ中に徐々に滴下し、沈殿完了後攪拌を続行しつつ更に0.175モルTiCl₄溶液200ccを滴下し、Pb, Zr, Tiの全成分を含む水酸化物均密沈殿を作成した。該沈殿をイオン交換水によって数回洗浄、ろ過を繰り返したのち、最後でエタノールで洗浄、ろ過

した。沈殿を乾燥後、エタノール中で簡単に磨砕し、700°Cで仮焼した。得られた粉末の特性を顕著に表現するために仮焼粉の磨砕は行わなかった。

(ii) PZ+T : (i)とほぼ同じ条件でPZの沈殿をビーカー中に形成し、独立に他のビーカー中でTの沈殿を作成した。その後両者を混合した。そのあとの操作は原則として(i)の場合と同様であった。

(iii) Z-T-P : Zの沈殿形成後Tの沈殿、更にはPの沈殿を多段方式で作成した。

(iv) Z_{0.5}-T-PZ_{0.5} : 所要量のZr⁴⁺イオンの半分量の沈殿を最初に形成し、次いでT沈殿を、最後に残りの半分量のZr⁴⁺イオンとPb²⁺イオンの混合液の沈殿を形成するいわば変形多段湿式法によって均密沈殿を作成した。

(v) P+Z+T : P, Z, Tの沈殿を三つのビーカー中で独立に形成後、三者沈殿を混合する方式で作成した。

(vi) PZT (dilute) : Pb, Zr, Ti (TiCl₄使用)溶液をPbCl₂の白沈を生じない位の極めて多量の蒸留水中に溶解し、アンモニア水で共沈することによってPZT沈殿を作成した。

(vii) PZT (conc.) : (i)と殆んど同じ程度の濃度のPb, Ti, Zrの混合溶液をTi原料として硝酸チタンを使用することによって作成し、これを6Nアンモニア水中に滴下することにより共沈体を作成する。以後の操作は(i)と基本的に同じである。

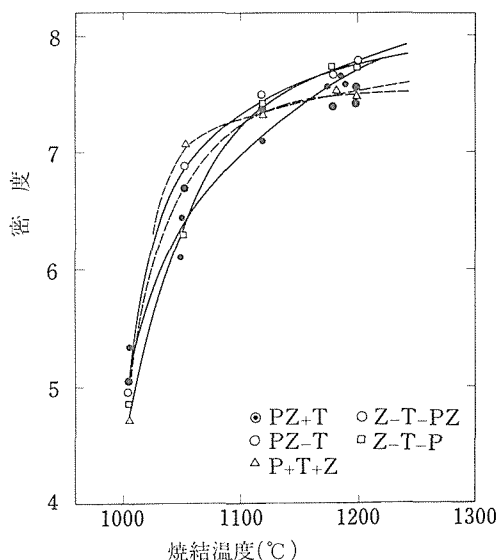


図1 各種粉末合成法由来PZT粉の焼結性

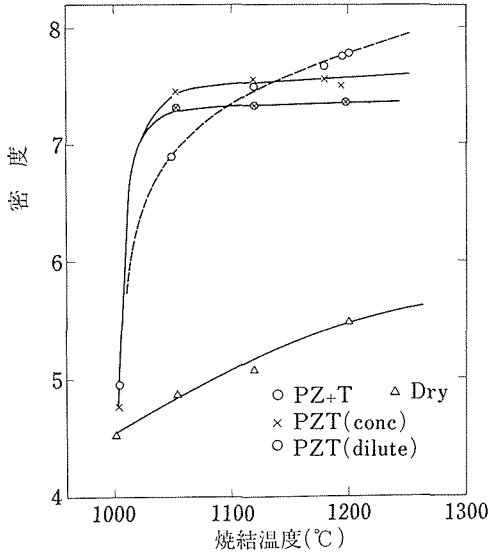


図2 各種粉末合成法由来PZT粉の焼結性

上記7種の試料粉末を約 1 t/cm^2 で成型し 1000°C 以上の各温度で2時間焼結した場合の焼結密度を測定した。その結果を図1及び図2に示した。多段湿式由来の粉末(PZ-T, $\text{Z}_{0.5}\text{-T-PZ}_{0.5}$, Z-T-P)は低温での焼結性は他の試料に比較して若干劣っているが高温での密度は他の試料より大きな値を示す。特に共沈法由来の試料(PZT(dilute), PZT(conc.))は低温で急激な焼結の進行が認められるが、或る水準の密度で飽和する現象が認められる。なお比較のために示した乾式法由来のPZT(Dry)は焼結密度レベルが各種湿式法由来のものに比較して極めて低いことがわかる。

各湿式法に特長的な焼結曲線のうち、高温側のいわば末期の焼結における密度の増加は粉末充填の均一性に密接に関係するものと推定される。粉末充填の均一性は原料粉末が凝集しているかどうかに関係し、凝集体が存在すると凝集体間の充填が不均一となり極端な場合は大きな空孔を発生する。図3は多段湿式法、湿式混合法、共沈法由来のPZT粉末の粒度分布を示した。明らかな様に多段湿式法由来のものはシャープな曲線を示し凝集が極めて少ないことが予想される。今粉体の凝集の程度を示すパラメータとして低粒度側及び高粒度側の各々の標準偏差の割合をとることにしよう。更に理論密度を達成されるかどうかの一つの焼結パラメータとして 1150°C で焼結曲線に引いた勾

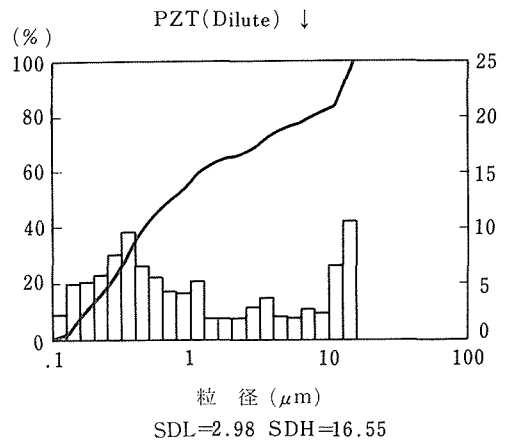
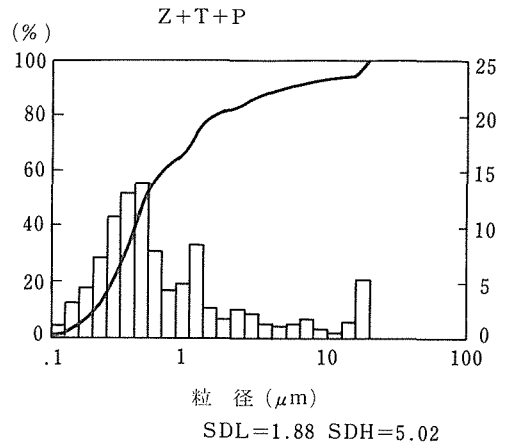
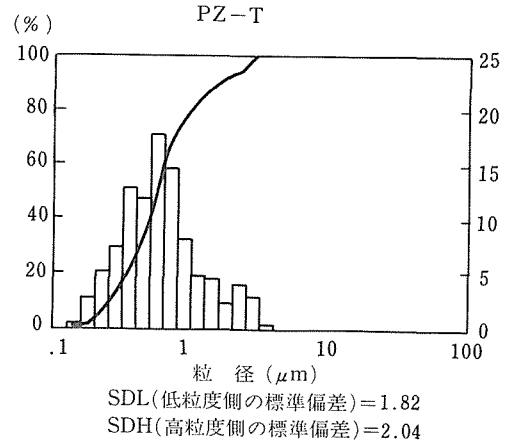


図3 各種粉末合成法由来の粒度分布曲線

配をとることとする。この様な両パラメータの点綴を図4に与える。

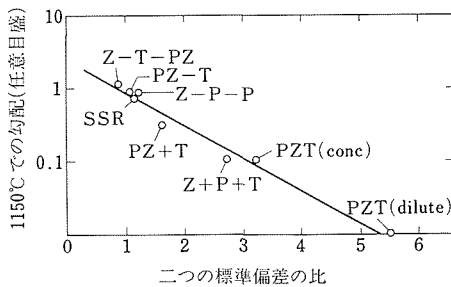


図4 各種粉末合成法由来の粉末の焼結性と粉末の凝集性との関係

図4から明らかな様に、多段湿式法由来のものは焼結パラメータが大きく、これに次いで湿式混合法由来のもの、最も低い焼結パラメータを与えるものとして共沈法が位置づけられる。これらの焼結パラメータは凝集の程度を示すパラメータと相関していることが理解される。つまり湿式法由来の粉末は充填構造が均一でその結果最終的に高い焼結密度を示すことが判る。

多段湿式由来のものはマクロ的に見れば沈殿は均一に分散しているものと推定されるが、ミクロ的には不均一であり、従って乾燥時もしくは仮焼時に凝集が抑制され、易焼結性を示すものと理解されよう。逆に共沈法由来のものはミクロ的にも多段法に比較して均一で、その結集簡単に凝集しやすいものと思われる。この様なミクロ的均一性は低温度での焼結しやすさにも関係しておるものと思われる。

図5はZ-T-P及びPZ-T試料粉末を仮焼後磨砕した場合と磨砕しない場合との焼結曲線の変化を示したものである。磨砕によって特に低温度での焼結性が極端に向上することがわかる。この事実は磨砕による粉末特性の変化によるのか、磨砕(エタノール中での)による均一性の向上によるのかの問題となる。このことを検証するためにZ-T-Pプロセス由来の粉末について粒度分布が測定された(図6)。測定は超音波分散を行った場合と単に攪拌した場合について行った。その結果、磨砕しても、しなくてもその粉末の粒度分布に大きな影響を与えないことがわかる。従って磨砕による焼結性の増加は磨砕による均一性の増大に由来するものと考えられよう。このことは共沈法由来の均

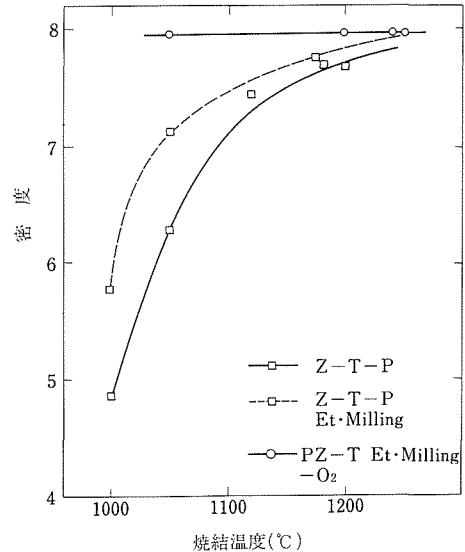


図5 浸移湿式法由来のPZT粉の焼結性に及ぼす磨砕と焼結雰囲気の効果

一粉末が低温度で特に顕しい焼結性を示すことも関係している。図6において、PZ-Tプロセス試料粉末を磨砕し、その圧粉体を酸素気流中で焼結した場合の焼結曲線では1050°C以上の温度ですでにほぼ理論密度(≈8.0)に近い値を示している。

2.4.4 均一性と嵩密度

粉末特性の中で、易焼結性に次いで重要なパラメータは均一性と嵩密度である。前述した様に多段湿式法においては沈殿形成時ではミクロ的に不均一であるものと推定されたが、この様な不均一性が仮焼時もしくは焼結時に維持されるとなると問題である。不均一性の原子的パラメータを算出する方法としてX線法が有効である。Debye式を微分して得られる $\Delta d/d = \beta \cos \theta / \sin \theta$ において $\Delta d/d$ はX線の面間隔の変動を示し、これは系に不均一歪や組成変動が含まれる場合に或る値をもつことになる。一般にペロブスカイト系粉末では、単純酸化物(PbTiO_3 , BaTiO_3)の様にペロブスカイト ABO_3 のX線の等価位置に各々一つの金属原子を含む場合ではどの様な粉末合成法によっても $\Delta d/d$ は殆んど零である。一方X線等価位置に二種以上の金属元素を含む場合には、少なくとも乾式法で粉末を作成した場合には大きな $\Delta d/d$ 値を与えることが知られている。この事実から $\Delta d/d$ は、ペロブスカイト系粉末については組成変動の結果

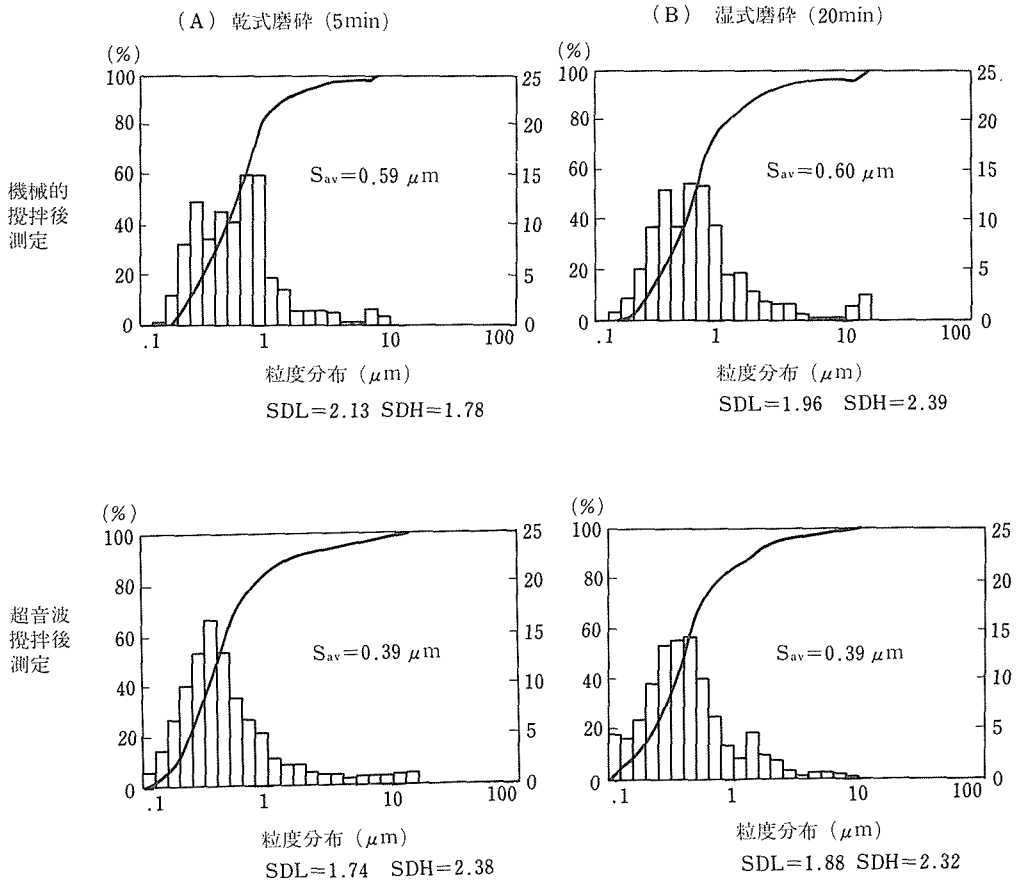


図6 多段湿式由来のPZT粉の摩砕に伴う粒径変化

発生するものと考えて良い。

図7は共沈法由来PZT, 多段湿式法のうちPZ-Tプロセスによって作成したPZT, 乾式法由来PZT各粉末の $\beta \cos \theta \sim \sin \theta$ 点綴を与えたものである。明らかな様に乾式法由来のものは $\Delta d/d$ は大きな値を示し多量の組成変動が導入されることがわかる。この様な組成はB位置に存在するTiとZrの不均一分布に由来している。これに対して湿式法(共沈法, 多段湿式法)由来のものは組成変動レベルは著しく低下する。両湿式法のうち何れが均一性において優れているかについては図7からは特定できないが, やはり共沈法の方がやや優れている様に見受けられる。

どの様に易焼結性の粉末が得られたとしても, これを充填した場合の嵩密度が低いと工業的プロセスに乗らない。嵩密度は粉末の仮焼温度に大きく依存し, 高い温度で仮焼すれば嵩密度は上昇す

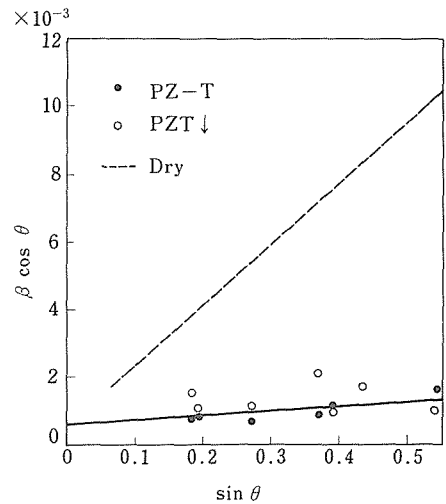


図7 各種合成法によるPZT粉末の組成変動値

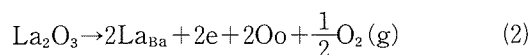
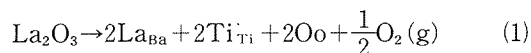
る。しかし仮焼温度を高く採ると粒成長して易焼結性は低下する。従って低い仮焼温度であっても高い嵩密度を与える様なプロセスが優れたプロセスと云うことができよう。多段湿式法で得られた粉末の場合も嵩密度は仮焼温度に依存するが、700°Cの低温仮焼粉末で約57%に達する。これはかなり大きな値である。ちなみにすぐれた粉末特性を有する Al_2O_3 (AKP-20, 住友化学) 粉末でもその嵩密度はほぼ同じ程度であることが知られている。

2.5 ランタン添加チタン酸バリウムの半導体化機構

2.5.1 諸 言

代表的な強誘電体の BaTiO_3 は、 Ba^{2+} の一部を少量の La^{3+} , Y^{3+} , Gd^{3+} のような3価の稀土類元素で置換すると、半導性を示すことが良く知られている。^{1,2)}このような半導性セラミックスは、PTCR, BLコンデンサー等に広く応用されている。

BaTiO_3 の半導体化の機構については、欠陥構造の考察などから、多数の報告がある。^{2~6)}その多くは、原子価制御説(電子補償モデル)²⁾とドナー電子説(陽イオン空孔モデル)³⁾に基づいている。つまり、原子価制御説は、(1)式に示すように Ba^{2+} 位置に置換した La^{3+} の過剰の電荷を補償するために、 Ti^{4+} の一部が Ti^{3+} となる。その3d電子が $\text{Ti}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ti}^{4+}$ の交換を行なってn型の電気伝導を示す。また、ドナー電子説は、伝導性を起こす電子は、本質的に、 Ba^{2+} 位置に置換した La^{3+} によって生じるドナーから放出される ((2)式)。



しかし、このように簡潔には説明できない現象が見い出されている。そのいくつかを列举すると、①ESRの研究で Ti^{3+} signalが認められない⁷⁾。② Ag^+ などの1価元素を固溶させても、十分にn型に半導体化する⁸⁾。③Laの添加量が0.05~0.5 mol%の範囲でしか半導体化しない²⁾などがある。

そこで、新しい半導体化の機構が白崎らによって提唱されている(酸素空孔モデル)^{9,10)}。その概要は、半導体化が次の2段階によって達成される

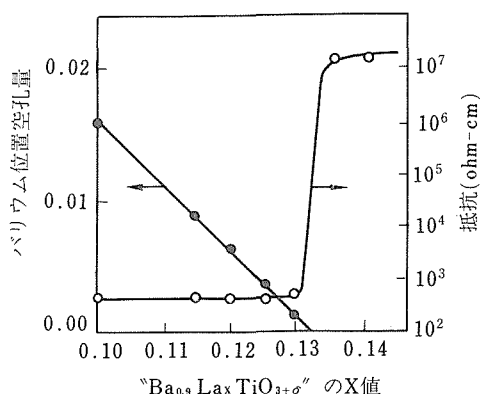


図1 La添加量とバリウム位置空孔及び抵抗との関係

と云う説である。① Ba^{2+} 位置に固溶した La^{3+} の過剰の電荷は、 Ba^{2+} 位置又は Ti^{4+} 位置に陽イオン空孔を生成して補償される。陽イオン空孔の生成のため、酸素の副格子の結合力が弱くなってしまう。②この状態で、高温に加熱すると、容易に酸素の熱解離が起こる。その結果、電子をトラップした酸素空孔($\text{V}_\text{O}^\bullet$ 又は V_O)が熱的に生成する。この酸素空孔にトラップされた電子が伝導電子となり半導体化する。

すでに報告されたデータについて若干述べる。図1は、La固溶量によるBa位置空孔の数と電気抵抗の関係を示す⁹⁾。Laの固溶量を非量論的に増大すると、Ba位置空孔の数を減少させることができる。 Ba^{2+} 位置や Ti^{4+} 位置の空孔生成は、X線の

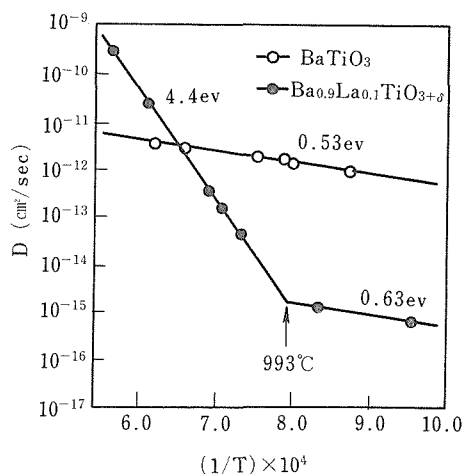


図2 “ $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_{3.05}$ ”, BaTiO_3 の酸素の体積拡散係数

に求めた理論密度と実測密度が一致することから証明される。Ba位置空孔が消滅すると、電気抵抗が4桁増大し絶縁化する。つまり、Ba位置空孔の存在が伝導性に深く関係していることが考えられる。図2は、“ $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_{3+\delta}$ ” (以下BLT-10) と純粋な BaTiO_3 (以下BT) の温度と、酸素空孔のメジャーとしての酸素の体積拡散係数の関係である⁹⁾。BTは、酸素空孔のマイグレーションによる拡散だけであるが、BLT-10は、高温になると酸素空孔の熱的生成によると考えられる高い拡散係数の領域が現われる。この領域が伝導性の原因であると考えられる。

本報告は、半導体化の機構をより明確にすることを目的とし、次のような検討を行った結果である。

- 1) 半導体化温度とLaの固溶温度の関係
- 2) 酸素分圧による欠陥構造

2.5.2 実 験

(i) 試料作製

出発原料として下記試薬を用いた。通常は、シュウ酸チタンバリウムに所定の酸化ランタンと酸化チタンを秤量混合した。多量の試料を必要とする時は、炭酸バリウム、酸化ランタン、酸化チタンを用いた。両法で作製した試料の焼成後の特性その他に大きな差違は認められなかった。

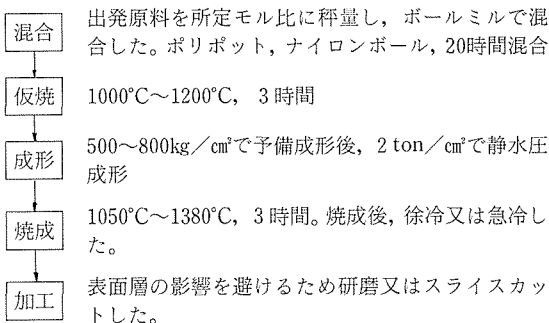
シュウ酸チタンバリウム BaTiO(C₂H₃)₂·4H₂O 日本化学工業 99.99%

炭酸バリウム BaCO₃ 和 光 純 薬 99

酸化ランタン La₂O₃ レアメタリック 99.99

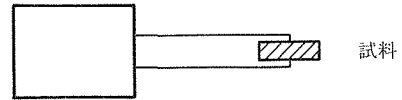
酸化チタン TiO₂ アエロジル 99.5

試料は次のフローで作製した。



(ii) 測定方法

(a) 格子定数



HP4329A絶縁抵抗計

又は竹田理研 TR8651 エレクトロメーター

図3 電気伝導度測定回路(常温)

フィリップス製粉末X線ディフラクトメータを用いて、回折ピークを測定した。格子定数の算出は、立方晶については(411), (420), (332), (422), (510)の各ピークから求めた格子定数を(3)式の外挿関数を用いて、 $\theta=90^\circ$ に最小二乗法で外挿して求めた。

$$f(\theta) = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) \quad (3)$$

正方晶については、 $2\theta=90^\circ \sim 160^\circ$ に出現するピークのうち、約20ピークを用い、大型計算機の格子定数決定最小二乗法プログラム(AP-PLEMAN)を用いて求めた。

(b) 電気伝導度(常温)

$6\phi-3t$ の円板状試料にIn-Ga合金電極を塗布し、二端子回路で抵抗値Rを測定し、(4)式により電気伝導度を算出した。

(図3)

$$\rho = 1 / (R \times \frac{S}{t}) \quad (\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}) \quad (4)$$

ρ : 電気伝導度 ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)

R: 抵抗値 (Ω)

S: 試料断面積 (cm^2)

t: 試料厚み (cm)

(c) 電気伝導度(高温)

$2 \times 2 \times 16$ 角柱状試料に白金線を電極として、直流四端子回路で電位差Vを測定し、(5)式により電気伝導度を算出した。

(図4)

$$\rho = 1 / \left(\frac{V}{I} \times \frac{S}{l} \right) \quad (\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}) \quad (5)$$

ρ : 電気伝導度 ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)

V: 電位差 (V)

I: 供給電流 (A)

S: 試料断面積 (cm^2)

l: 検出電極間長さ (cm)

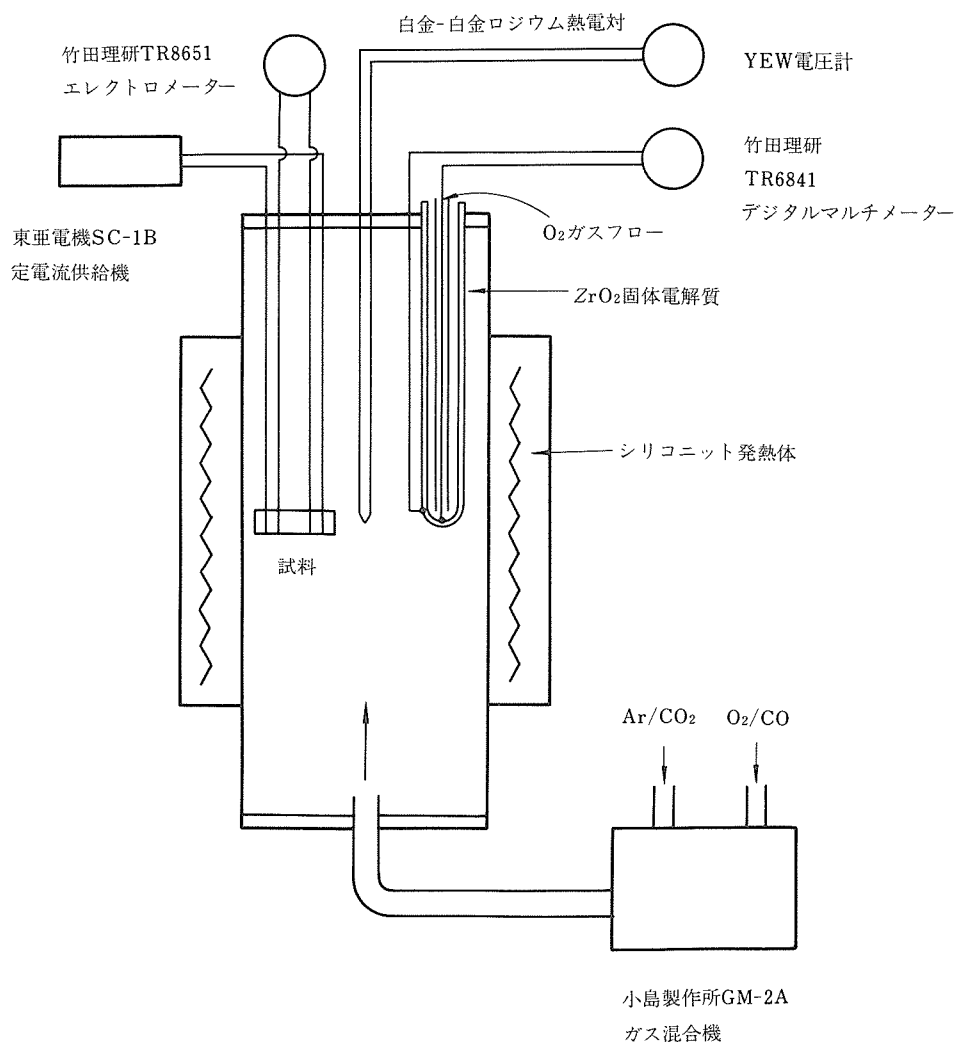


図4 電気伝導度測定回路 (高温)

(d) 酸素分圧の制御

酸素分圧の制御は, Ar-O₂混合気体 (1~10⁻⁴ atm) 又は, CO-CO₂緩衝気体 (10⁻⁴~10⁻¹⁶ atm, at 1200°C) で行なった¹¹⁾. 酸素分圧は, Ar-O₂混合気体では, 混合比率による. CO-CO₂緩衝気体の場合は,



$$K_o = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad P_{\text{O}_2} = \left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \right)^2 / K_o^2 \quad (7)$$

(6)式の反応により, 反応温度での平衡定数をK_oとすると, (7)式により酸素分圧P_{O₂}が求められる. 平衡定数K_oは, JANAF熱化学表¹²⁾より求めた. 1/T

とlnK_oは直線関係にあり(8)式となる.

$$\ln K_o = 20637 \times 1/T + 0.0445 \quad (8)$$

実際に達成された酸素分圧は, ZrO₂固体電解質の管を用い, 内部にO₂を流し比較側酸素分圧を1 atmとして, 内部-外部の電位差Vを測定し, (9)式より算出した.

$$E_N = \frac{RT}{4F} \cdot \ln \frac{P_s}{P_r} \quad (9)$$

E_N: ZrO₂固体電解質の電位差 (V)

R: ガス定数 (8.314J/deg)

T: 絶対温度 (°K)

F: ファラデー定数 (96500c)

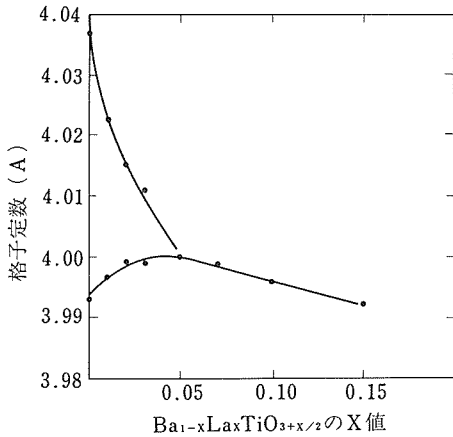


図5 “ $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{3+x/2}$ ”組成の x の関数としての格子変数。焼結温度：1380°C

Ps：測定側酸素分圧 (atm)

Pr：比較側酸素分圧 (atm)

(e) 真 密 度

ピクノメーター法により測定した。

ピクノメーター容量 25ml

試料重量 15g

媒液 トルエン

測定温度 25°C

(iii) 結 果

(a) 試 料 形 態

図5に、 BaTiO_3 へ La^{3+} を固溶させた時の格子定数の変化を示す。純粋な BaTiO_3 (BT)は正方晶であるが、 La^{3+} が固溶すると、 c/a はしだいに小さくなり、 $\text{La}=0.05$ 付近から立方晶となる。その後、 $\text{La}=0.15$ まで格子定数は直線的に減少する。この範囲内で、X線的にペロプスカイト以外の化合物は認められず、 La^{3+} の BaTiO_3 への固溶限は、0.15以上である¹³⁾。

図6に、1380°Cから急冷した試料のLa固溶量と電気伝導度の関係を示す。通常、徐冷した場合は、 $\text{La}=0.0005\sim0.005$ の範囲のみで半導体化することが知られている²⁾。しかし、急冷した場合は、高温の状態が凍結されて、 $\text{La}=0.01\sim0.15$ の範囲で十分に半導体化した試料を得ることができた。また、純粋の BaTiO_3 は急冷しても絶縁体であった。

図7に、 $\text{La}=0.1$ を固溶させた BaTiO_3 (BLT-10)とBTの焼成温度と密度の関係を示す。BLT-10は、BTと比べると、約200°C低い1250°Cで密度

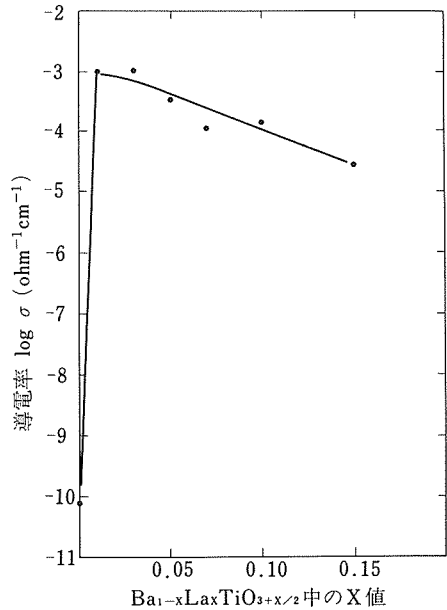


図6 “ $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{3+x/2}$ ”の x 値と導電率との関係、焼結温度1380°Cから室温に急冷法試料

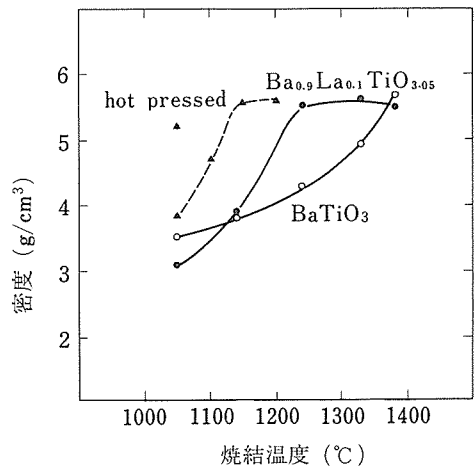


図7 “ $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Ti}_{3.05}$ ”及び BaTiO_3 セラミックスの焼結温度と密度との関係

が5.6程度に達する(相対密度 $\approx 93\%$)。また、ホットプレス(300kg/cm²)焼成を行なうと、さらに約100°C焼成温度が低下する。さらに、1050°Cでホットプレス圧力を400kg/cm²まで高めると、密度5.2(相対密度 $\approx 87\%$)の試料を得ることができた。

(b) 焼成温度と電気伝導度の関係

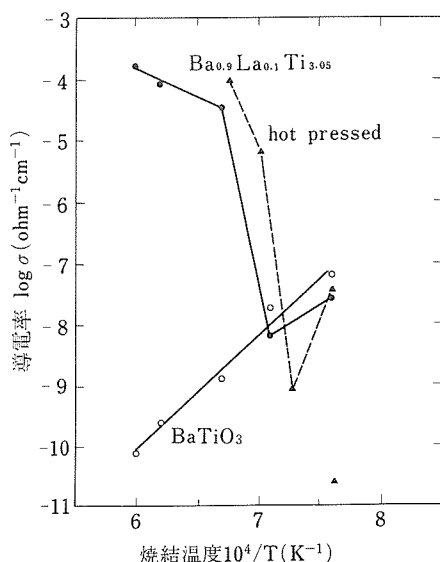


図8 “Ba_{0.9}La_{0.1}Ti_{3.05}”セラミックス及び無添加BaTiO₃セラミックスの焼結温度と導電率との関係

図8に、BLT-10とBTの焼成温度と電気伝導度の関係を示した。試料は、各焼成温度から急冷した。また、BLT-10をホットプレスした試料は、ホットプレス後、再び常圧で同じ焼成温度に加熱してから急冷し、電気伝導度を測定した。BTは、焼成温度が上昇すると、電気伝導度は低下し絶縁化する。一方、BLT-10は、低温ではBTとほぼ同じであるが、約1250°Cから急激に電気伝導度が上昇し（約4桁）、半導体化する。

また、ホットプレスにより低温で嵩密度を高めたBLT-10の再加熱急冷試料は、1100°Cまでは、電気伝導度は低下し、1150°C以上になると、急激に上昇し（約4桁）、半導体化する。さらに、1050°Cでホットプレス圧力を高めて、高い嵩密度を得たBLT-10試料は、再加熱急冷しても、やはり低い電気伝導度を示し、絶縁体である。（図8に▲印で示した）

(c) 焼成温度とLaの固溶の関係

図9に、BLT-10とBTの焼成温度と格子定数の関係を示す。BTは正方晶で、1050°C～1380°Cの焼成温度範囲内で格子定数は一定で、 $a = 3.9936 \pm 0.0002$ 、 $c = 4.0367 \pm 0.0004$ である。

図5に示したように、BTにLaが固溶すると正方晶からLa=0.05付近で立方晶に転移し、BLT-10組成は立方晶である。1050°C～1380°Cの焼成温

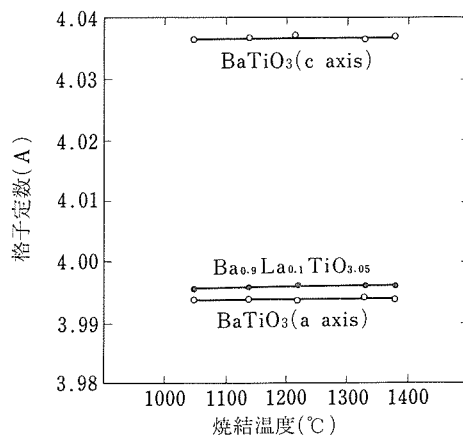


図9 “Ba_{0.9}La_{0.1}Ti_{3.05}”及びBaTiO₃セラミックスの焼結温度と格子変数

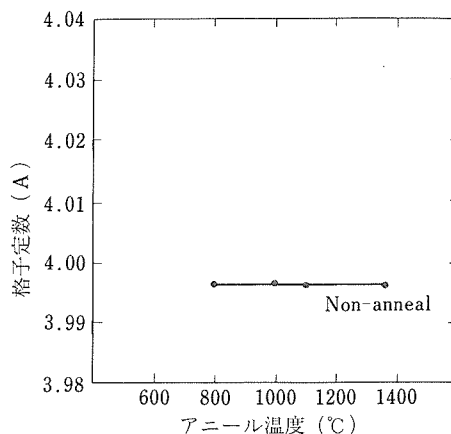


図10 1380°Cで焼結した“Ba_{0.9}La_{0.1}Ti_{3.05}”セラミックスのアニール温度と格子変数との関係。アニール時間はすべて1週間。

度範囲内で格子定数が一定であることから、1050°CですでにLaの固溶は完了していたと考えられる。

図10に、BLT-10の1380°Cの焼成試料のアニール温度と格子定数の関係を示す。1380°Cで焼成した試料を、1050、1000、800°Cでそれぞれ1週間アニールした。アニールによっても格子定数の変化は認められない。Laは、800°Cでもほぼ完全に固溶していると考えられる。

(F) 酸素分圧と電気伝導度の関係

図11に、BLT-10とBTの1380°C焼成試料の1200°Cにおける電気伝導度の酸素分圧依存性を示

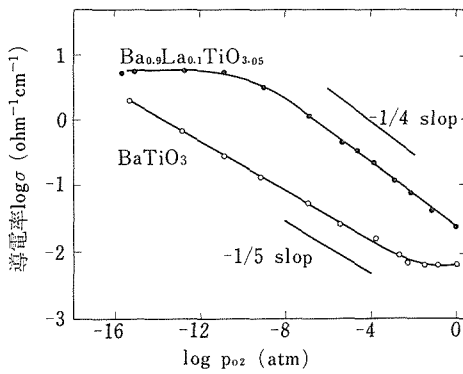


図11 “Ba_{0.9}La_{0.1}Ti_{0.3}O_{3.05}” 及びBaTiO₃セラミックスの1200°Cでの導電率のPo₂依存性

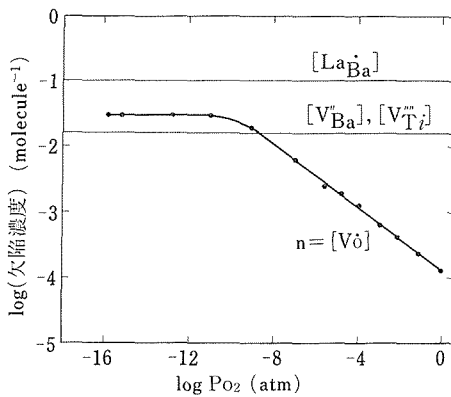


図12 “Ba_{0.9}La_{0.1}Ti_{0.3}O_{3.05}” セラミックスの導電率から計算した電子、酸素空孔濃度及びLa_{Ba}, V_{Ba}, V_{Ti}濃度

す。

BTは、Po₂ = 1 atmではP型伝導であるが、酸素分圧が低下すると、Po₂ = 10⁻³ atm付近でn型伝導へ移行する。電気伝導度が極少となる点が、P型-n型の移行領域で、intrinsicな電気伝導を示すと考えられる。酸素分圧がさらに低下すると、電気伝導度は傾き-1/5でほぼ直線的に増大する。この結果は、すでに報告されている結果とほぼ同様である。^{3,6)}

一方、BLT-10では、p型-n型の移行は認められず、Po₂ = 1 atmからすでにn型伝導を示す。酸素分圧が低下すると、Po₂ = 1 ~ 10⁻³ atmの範囲では、電気伝導度は傾き-1/4でほぼ直線的に増大する。酸素分圧がさらに低下すると、電気伝導度は

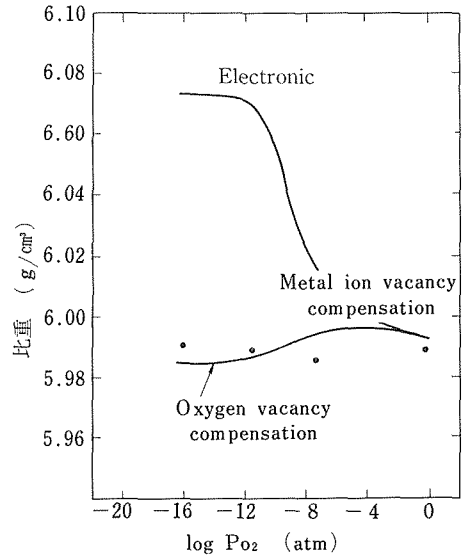


図13 二つの欠陥モデルによる理論比重と実測比重(○)；組成 “Ba_{0.9}La_{0.1}Ti_{0.3}O_{3.05}”

酸素分圧に依存せず、ほぼ一定の値となる。

図12は、BLT-10の酸素分圧による欠陥量の变化を酸素空孔モデルにより計算したものである。酸素空孔モデルについては、後述するが、電気伝導を司る電子は、酸素空孔(Vo)から発生したと考える。

(e) 酸素分圧と真密度の関係

図13に、BLT-10を1200°Cの各酸素分圧から急冷した試料のピクノメーター法による実測密度と、酸素空孔モデルおよび電子補償と陽イオン空孔補償の組合せモデル^{4,5)}による理論密度の変化を示す。酸素空孔モデルは、酸素分圧により理論密度はあまり大きく変化しない。一方、電子補償-陽イオン空孔補償組合せモデルでは、酸素分圧が低下すると、理論密度は上昇する。両モデルでの理論密度の算出については、後述するが、実測密度と酸素空孔モデルによる密度変化は、良い一致を示す。

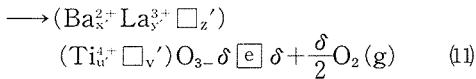
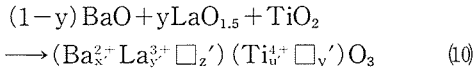
2.5.4 考 察

(i) 半導体化温度とLaの固溶温度

図8に示したように、BLT-10は、約1250°Cで急激に電気伝導度が上昇し半導体化する。しかし、この温度範囲では、図9に示すように格子定数の変化はなく、Laの固溶はすでに完了していると考えられる。

(1)式, (2)式に示すような原子価制御説やドナー電子説では, Laが固溶することにより伝導電子が発生する. つまり, 半導体化温度とLaの固溶温度が一致することになり, この実験事実をうまく説明できない.

一方, 酸素空孔モデルは(10)式, (11)式で示される.



$$x' = 6(1-y)/(6+y)$$

$$y' = 6y/(6+y)$$

$$z' = y/(6+y)$$

$$u' = 6/(6+y)$$

$$v' = y/(6+y)$$

つまり, La^{3+} の Ba^{2+} 位置への固溶は, (10)式に示すように, 過剰電荷を陽イオン空孔の生成により補償して達成される. この反応は, 格子定数の測定から約1000°Cで, すでに完了していると考えられる. この状態では伝導電子は存在せず, 半導体化しない. 陽イオン空孔を含んで系の結合力が弱くなった状態で温度がさらに上昇すると, 酸素の熱解離が起こる. その結果, 電子をトラップした酸素空孔が生成し, 伝導電子が発生し, 約1250°C程度で半導体化する. すなわち, 酸素空孔モデルを適用すると, 実験事実をうまく説明することができる.

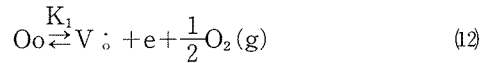
通常焼成では, 1200°C以下の半導性を示さない試料は, 同時に焼結度も低い. そこで, 焼結度と半導性を分離するために, ホットプレスを用いて, 低温においても焼結度を高めたBLT-10試料を作製した(図7). ホットプレス後再加熱し急冷すると, 常圧焼成試料より約50°C低温側にシフトするが, 約1150°Cで絶縁体-半導体への電気伝導度のジャンプが認められる. また, 絶縁体である1100°C焼成試料の電気伝導度は, 通常焼成試料の電気伝導度よりも低い値である. さらに, ホットプレス圧を高めて, 1050°Cで高い嵩密度を得たBLT-10試料の再加熱急冷後の電気伝導度は, $2 \times 10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ となり, BTの1380°C焼成試料よりもさらに低い値である.

焼結と半導性の動力的解析は, これだけの実験では不十分であるかもしれないが, 低温領域で

は, 良く焼結した試料でも絶縁体であり, さらに高温に加熱することによってはじめて半導体化すると云える. この温度変化において, Laの固溶はすでに終了しており, 半導体化の原因が酸素の熱的解離が活発になるためと考えられる(図2).

(ii) 酸素分圧による欠陥構造

BTの酸素分圧による電気伝導度の変化(図11)は, 酸素空孔モデルを用いて, 欠陥の生成反応に質量作用の法則を適用して説明できる.



$$K_1 = [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}] [\text{n}] \text{Po}_2^{-\frac{1}{2}} \quad (13)$$

$$[\text{n}] = K_1' \text{Po}_2^{-\frac{1}{4}} \quad (14)$$

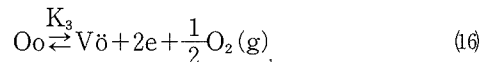
$$\sigma = \mu n e = K_2 P \text{Po}_2^{-\frac{1}{4}} \quad (15)$$

σ : 電気伝導度 ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)

μ : 電子の易動度 ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)

e : 電子の電荷 ($1.6 \times 10^{-19} \text{c}$)

(12)式のように, 酸素空孔が電子1個を放出すると質量作用の法則は(13)式となる. $[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}] = [\text{n}]$ とすれば, (14)式となる. 電気伝導度 σ は, (15)式のように, 電子の易動度 μ と電子の濃度と電荷で示され, 酸素分圧の $-1/4$ 乗に比例することになる. 同様に, 酸素空孔が電子2個を放出すると考えると, 電気伝導度は, 酸素分圧の $-1/6$ 乗に比例する((16)~(19)式).



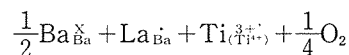
$$K_3 = [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}] [\text{n}]^2 \text{Po}_2^{-\frac{1}{2}} \quad (17)$$

$$[\text{n}] = K_3' \text{Po}_2^{-\frac{1}{6}} \quad (18)$$

$$\sigma = \mu n e = K_4 \text{Po}_2^{-\frac{1}{6}} \quad (19)$$

実測値は, $\text{Po}_2 = 10^{-14} \sim 10^{-16} \text{atm}$ の範囲(1200°C)で $\sigma \propto P \text{Po}_2^{-\frac{1}{5}}$ となった. これは, $[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}]$ と $[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}]$ の両方が生成しているためと考えられる. 酸素分圧が高くなると, P型伝導となるが, 1200°C, $\text{Po}_2 = 1 \text{atm}$ では, その傾向は極くわずかしか認められなかった.

一方, BLT-10については, 電子補償と陽イオン空孔補償の組合せモデル^{4,5)}による説明と, 酸素空孔モデルによる説明がある. 前者は, (20)式で示される.



$$\rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{BaO} + \text{La}_{\text{Ba}} + \frac{1}{2}\text{V}_{\text{Ba}}'' + \text{Ti}_{\text{Ti}}^{4+} \quad (20)$$

$\text{Po}_2 = 10^{-9} \sim 10^{-16} \text{ atm}$ の電気伝導度が酸素分圧に依存しない領域では、 La^{3+} の過剰の電荷は、 $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ により補償される (20式左辺)。酸素分圧が高くなると、 $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ の割合が減少し、陽イオン空孔が生成しはじめ、高酸素分圧側の intrinsic 領域では、陽イオン空孔によって補償される (20式右辺)。ここで20式右辺 (高酸素分圧側) の BaO は粒界に偏析しているか、または、Ba-rich な Ba_2TiO_4 のような形となっている。20式の質量作用の法則は、21) となる。

$$K_5 = [\text{V}_{\text{Ba}}''] / [\text{Ti}_{\text{Ti}}^{3+}] \text{Po}_2^{-\frac{1}{4}} \quad (21)$$

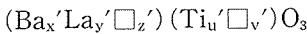
ここで、 $[\text{La}_{\text{Ba}}] \simeq 2 [\text{V}_{\text{Ba}}''] \simeq \text{constant}$,

$[n] = [\text{Ti}_{\text{Ti}}^{3+}]$ とすれば、

$$[n] = K_5 \text{Po}_2^{-\frac{1}{4}} \quad (22)$$

となり、 $\text{Po}_2 > 10^{-19} \text{ atm}$ では、 $\sigma \propto \text{Po}_2^{-\frac{1}{4}}$ となる。

後者の酸素空孔モデルは、23式で示される。



$$\rightleftharpoons (\text{Ba}_x' \text{La}_y' \square_z') (\text{Ti}_u' \square_v') \text{O}_{3-\delta} + \frac{\delta}{2} \text{O}_2 \quad (23)$$

本質的にBTの場合と同様に、酸素分圧の低下に伴って、酸素空孔が生成し伝導電子が発生する。 $\sigma \propto \text{Po}_2^{-\frac{1}{4}}$ であることから、(22式)~(25式)により、電子1個を放出した酸素空孔 (V_{O}) が生成すると考えられる。 $\text{Po}_2 < 10^{-9} \text{ atm}$ の電気伝導度が酸素分圧に依存しない領域は、この温度 (1200°C) では、もはや酸素空孔が生成できなくなるためと考えられる。

図12は、酸素空孔モデルにより欠陥量の変化を計算したものである。 $[\text{La}_{\text{Ba}}]$ は常に一定である。また、 $[\text{V}_{\text{Ba}}'']$ 、 $[\text{V}_{\text{Ti}}'']$ も酸素分圧によって変化しない。伝導電子の量 $[n]$ は、 $\sigma = \mu n e$ の関係を用いて、電子の易動度 $\mu = 0.1 \text{ cm}^2/\text{vs}$ と仮定し、 $[\text{V}_{\text{O}}]$ と等しいとした。

どちらのモデルを用いても、 $\text{Po}_2 > 10^{-9} \text{ atm}$ の範囲では、 $\sigma \propto \text{Po}_2^{-\frac{1}{4}}$ である。しかし、電子補償一陽イオン空孔補償組合せモデルでは、酸素分圧が低下すると、比較的重たい陽イオンの空孔が消滅するために、密度が増大すると考えられる。一方、酸素空孔モデルでは、比較的重い酸素の空孔が生成するために密度はわずかに減少すると考えられる。

図13に、BLT-10の酸素分圧による計算密度の変化を両モデルについて示す。BLT-10は、Laの固溶量が多く密度変化が十分に大きいと考えられる。酸素空孔モデルは、図12に示した酸素空孔の量から欠陥構造式を求めた。また、格子定数は、各酸素分圧から急冷して取り出した試料で実測した。 $\text{Po}_2 = 1 \text{ atm}$ では、 $a = 3.9963$ 、 $\text{Po}_2 = 10^{-16} \text{ atm}$ で $a = 3.9944$ と若干減少した。電子補償一陽イオン空孔補償組合せモデルでも同様に、酸素分圧による伝導電子の量から20式の反応率を求め、欠陥構造式を決めた。なお、ここで、 $\text{Po}_2 = 1 \text{ atm}$ を intrinsic 領域であると仮定した。実際、intrinsic 領域は $\text{Po}_2 > 1 \text{ atm}$ の領域で出現すると予想され、計算密度のカーブはその分だけ、高酸素分圧側へシフトすると考えられる。

図13中に示した値は、各酸素分圧から急冷して取り出した試料のピクノメーター法による実測密度である。実測密度は酸素分圧に依存せず、酸素空孔モデルと良い一致を示した。つまり、酸素分圧による電気伝導度の変化には、酸素空孔の消長が大きく関係していると云える。

2.5.5 結 論

以上をまとめると：

- 1) Laの固溶は 1000°C 程度で完了するが、その時点では絶縁体であり、 1250°C 以上の高温に加熱してはじめて半導体化する。このことは、La添加 BaTiO_3 の半導体化が、2つのプロセスにより達成されることを示し、酸素空孔モデルで良く説明できる。
- 2) 酸素分圧を制御し、電気伝導度の変化を測定して欠陥構造を検討した。酸素分圧によって実測密度は変化せず、酸素空孔モデルによる計算密度変化と良い一致を示した。

参 考 文 献

- 1) P.W. Haayman, German Patent No. 929350, June 23 (1955).
- 2) O. Saburi, J. Phys. Soc. Japan, 14 [9] 1159-1174 (1959); J. Am. Ceram. Soc., 44 [2] 54-63 (1961).
- 3) J. Danniels & K.H. Härdlt, Philips Res. Repts., 31 489-504 (1976).
- 4) D. Hennings, Philips Res. Repts., 31 516-525 (1976).
- 5) U. Balachandran & N.G. Eror, J. Electrochem. Soc., 129 [5] 1021-1026 (1982).
- 6) N.H. Chan & D.M. Smith, J. Electrochem.

- Soc., **123** [10] 1584-1585 (1976).
- 7) H. Ikushima & S. Hayakawa, J. Phys. Soc. Japan, **23** [3] 540-545 (1967); Japan J. Appl. Phys., **6** [4] 454-458 (1967).
- 8) H. Ikushima & S. Hayakawa, Japan J. Appl. Phys., **4** [5] 328-336 (1965).
- 9) S. Shirasaki et al., solid State Commun., **19** [8] 721-724 (1976).
- 10) S. Shirasaki et al., J. Chem. Phys., **73** [9] 4640-4645 (1980).
- 11) S.A. Long & R.N. Blumenthal, J. Am. Ceram. Soc., **54** [10] 515-519 (1971).
- 12) D.R. Stull & H. Prophet, National Standard Reference System.
- 13) J.B. MacChensney et al., J. Am. Ceram. Soc., **46** [5] 197-202 (1963).

表1 “ $\text{Ba}_{0.9}^{2+}\text{La}_x^{3+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_{3+x}$ ” の欠陥構造と理論比重, 実測比重

x in “ $\text{Ba}_{0.9}^{2+}\text{La}_x^{3+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_{3+x}$ ”	0.100	0.115	0.120	0.125	0.130
x'	0.885	0.879	0.876	0.875	0.872
y'	0.0984	0.1123	0.1169	0.1215	0.126
z' } in $(\text{Ba}_x^{2+}\text{La}_{3-x}^{3+}\square_{x'}) (\text{Ti}_u^{4+}\square_{v'}) \text{O}_3^{2-}$	0.0164	0.0088	0.0065	0.0037	0.0017
u' }	0.984	0.976	0.974	0.972	0.967
v' }	0.0164	0.0234	0.0260	0.0280	0.0308
Calculated • density (g/cm ³)	5.98 ₃	6.00 ₃	5.99 ₉	5.99 ₇	6.00 ₇
Observed density (g/cm ³)	5.97 ₃	5.99 ₃	5.99 ₃	6.02 ₁	5.98 ₇

S. Shirasaki et al., Solid State Commun., **19** [8] (1976) 721-724より転載

3. ニオブ酸ストロンチウムバリウム透明セラミックスの合成

3.1 緒 言

ニオブ酸ストロンチウムバリウム ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$; $0.25 \leq x \leq 0.75$ 以下SBNと略称する) はタングステンブロンズ型の結晶構造をとる強誘電体であり¹⁾, かつ比較的大きな電気光学係数²⁾を持つことから, 光機能材料としての応用が期待されている材料の一種である。

この材料は引上法により単結晶が合成されており³⁾, 物性等の測定にも単結晶が使用されている⁴⁾。一方, この材料の固相反応による合成には, 反応温度が組成によっては 1400°C 以上もの高温を必要とすること⁵⁾等の理由からあまり研究されておらず, わずかに防衛大の永田らによるホットプレスの研究がある程度である⁶⁾。また, 一般的に共沈法により原料粉末を合成すると均一で比較的焼結性に富むものが作成できることは良く知られているが, 本研究の様にNbを構成元素としている系では, Nb_2O_5 が酸に不溶であり, また NbCl_5 は塩酸に可溶であることが知られているが⁷⁾, 微妙な条件の変化によって溶解しないことがあり溶解量, 溶解条件の再現性が悪く出発原料として使用することが難しく共沈法による合成は行われていなかった。

本実験では, NbCl_5 を加水分解させたニオブ酸 ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) が熱シュウ酸水に可溶であることに着目してニオブのシュウ酸溶液を作成し, この溶液を使用して共沈法を行い焼結性に富む原料粉末を作成し, さらに雰囲気焼結によりSBNの透明焼結体を作製した。

3.2 実 験

ニオブの溶液は NbCl_5 (三津和化学99%)を用い, アンモニア水と反応させてニオブ酸の沈殿を作り, その沈殿を熱シュウ酸水に溶解して作成した。ニオブの濃度の測定は, 溶液を一定量秤取し, アンモニア水を滴下して沈殿を作成し重量分析に

より行った。

混合溶液は市販特級の $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (関東化学)と $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (関東化学)を所定比にとり, 純水に溶解し 2NHNO_3 を加えて硝酸酸性にした後, 所定比のニオブ溶液を加えて作成した。

次いで得られた混合溶液を 2N アンモニア水に滴下して沈殿を作成し, 洗浄・乾燥した後空气中で仮焼して原料粉末とした。(図1)

熱分析は理学電気 TG・DTA高温型を使用した。原料粉末の粒度分布の測定はセイシン企業 SKA-5000を使用した。また, 焼結体の透過率の測定には日立製作所 ダルビーム分光光度計228型を使用した。

3.3 結果と考察

3.3.1 ニオブのシュウ酸溶液

本研究で作成したニオブのシュウ酸溶液と NbCl_5 の塩酸溶液についてそれぞれ 2N アンモニア水を滴下してニオブの沈殿が析出するpHを調

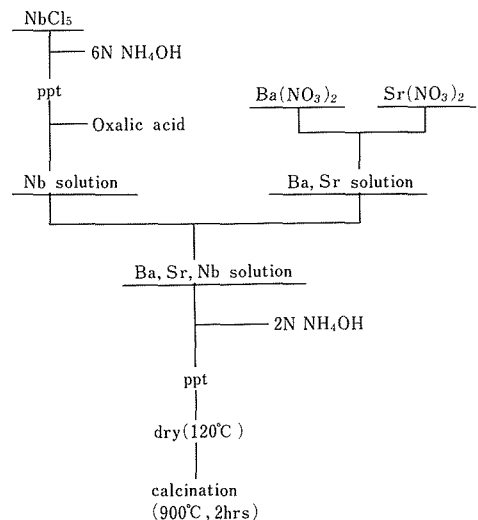


図1 SBNの合成方法

表 1 沈殿状況

	start	end
Nb oxalate soln.	≈pH4	≈pH6
NbCl ₅ soln.	≈pH0	≈pH1

べた。(表 1)

NbCl₅塩酸溶液ではアンモニア水を加えるとすぐに白濁し始めpH 2 では既に沈殿の析出は終了していた。一方、ニオブのシュウ酸溶液ではpH≈4 になるまで白濁せず、安定なpH領域が広がっていることがわかる。シュウ酸によるニオブ溶液の安定化に関しては、化学分析に関してアルカリ融解して作成したニオブ溶液の安定化にシュウ酸アンモニウムを加えることが行われている⁹⁾。いずれにおいても、シュウ酸根が溶液中のニオブに配位して錯体を形成して安定化しているものと考えられる。また、沈殿するpHの領域が強酸から弱酸へと変化したことは、アンモニア水との反応で沈殿となるpHが他のイオンの沈殿となるpHに近づくことから、微視的にはNbCl₅塩酸溶液由来のものをういた共沈物よりも均一性が良くなるものと考えられる。

図 2 にはそれぞれの溶液にアンモニア水を加えて得た沈殿 (120°C乾燥物) のDTA・TG曲線を示す。a) はシュウ酸溶液由来の沈殿、b) はNbCl₅塩酸溶液由来の沈殿である。なお、粉末X線回折の結果は両者ともDTA前はアモルファス、DTA後はT-Nb₂O₅であった。NbCl₅由来の沈殿は80°C付近に脱水による重量減を伴う吸熱ピークと550°C付近に結晶化による発熱ピークを示した。一方、シュウ酸溶液由来の沈殿はこれとはかなり異なり、300°C付近まで重量減を伴うブロードな吸熱ピーク、重量減少の終了と同時に起る発熱ピーク、及びわずかに重量減を伴う発熱ピークを示した。アルカリ金属とアルカリ土類金属を除く金属のシュウ酸塩では200~300°Cで分解するものが多く⁹⁾そのDTA・TG曲線は分解時に重量減を伴う吸熱ピークと重量減少の終了と同時に発熱ピークを示すことから、このシュウ酸溶液由来の沈殿においても沈殿形成時にシュウ酸根をとり込んで、そのシュウ酸根が2~300°Cで熱分解することによりこのような曲線になったものと考えられる。また、550°C付近の結晶化による発熱ピークもシュウ酸

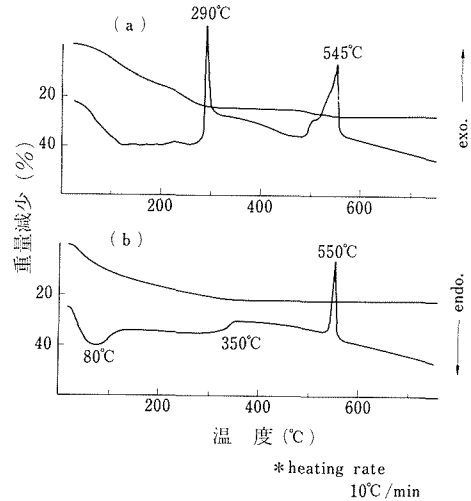


図 2 沈殿物のDTA-TG曲線

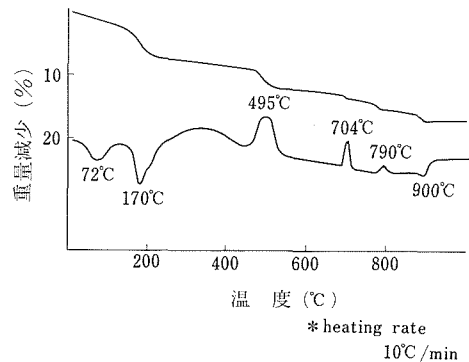


図 3 共沈物のDTA-TG曲線

根をとり込んだことで熱分解プロセスが異っているためにピークの形状が違ってきているものと推定される。

3.3.2 SBNの合成

共沈物及びその900°C、1200°C焼成試料 (空气中、2時間) の粉末X線回折線図を図 3 に、共沈物の熱分析の結果を図 4 に示す。共沈物の粉末X線回折線はシュウ酸根をとり込んだ非晶質のニオブ酸とシュウ酸ストロンチウムバリウムの混合相であった。このシュウ酸ストロンチウムバリウムは原料のニオブ溶液に含まれる過剰のシュウ酸とBa²⁺、Sr²⁺イオンがアンモニア水中で反応して沈殿となったものである。共沈物のDTA・TG曲線は吸熱・発熱のピークを繰り返しながら重量減少し、

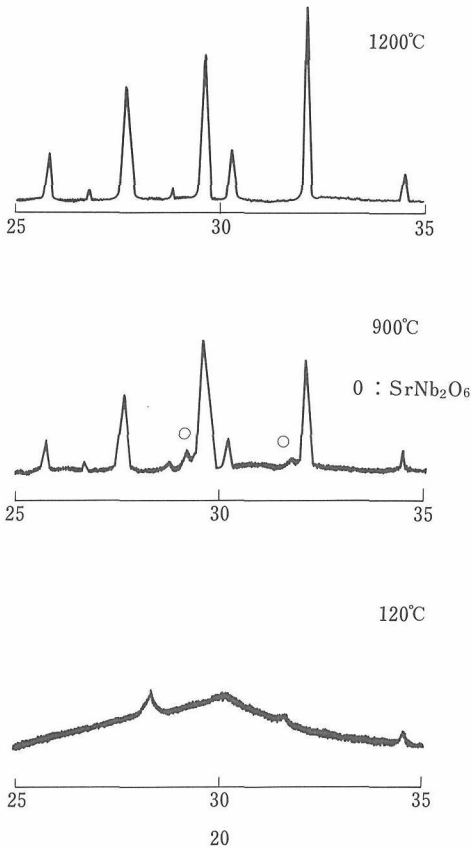


図4 粉末X線回折線

表2 SBNの組成分析 (mol%)

Sample No.	SrO	BaO	Nb ₂ O ₅
50-19	24.5	24.0	51.5
50-23	24.2	24.0	51.8

900°C付近で重量減少は終了した。しかしながら、900°Cの焼成試料では反応は終了しておらずSBNの他に少量のSrNb₂O₆を含んでおり、SBNの単一相となるのには、1200°C以上の焼成温度が必要であった。

1200°C焼成試料の蛍光X線による組成分析の結果を表2に表す。出発組成に対していずれもBa, Srが減少している。これはBa, Srが微量水に溶けることから、沈殿形成時、あるいは洗浄時に溶出したものであろうと推定した。

3.3.3 SBNの焼結

沈殿を800, 900, 1000°Cの各温度で2時間空气中で仮焼し、さらに1200°Cで4時間空气中で焼結

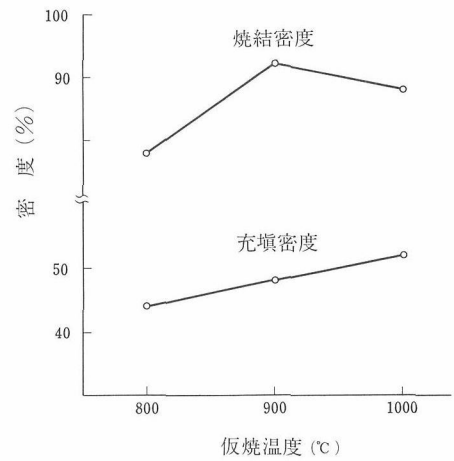


図5 充填密度と焼結密度

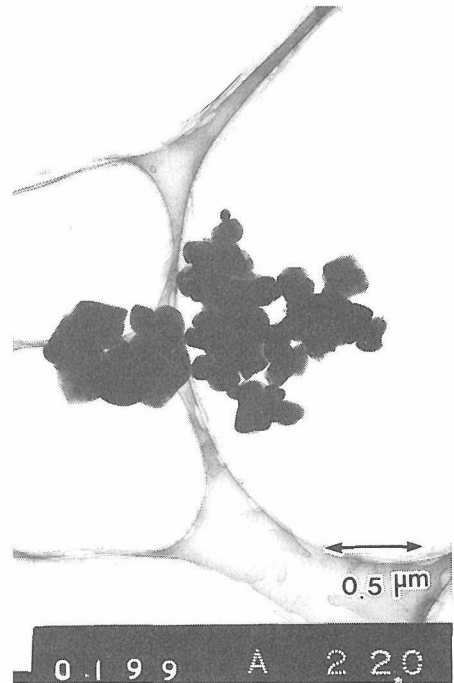


図6 原料粉末のTEM写真

させ、充填密度と焼結密度を調べた。(図5)仮焼試料の充填密度は焼結温度の上昇とともに大きくなっているが、焼結密度は900°Cで最大となった。一般に充填密度が大きくなると焼結密度も大きくなる傾向があるが、1000°Cの仮焼試料で焼結密度が低下しているのは1000°Cでは既に粉体の焼結が進んでいるためと推定される。また、この結果から本実験では仮焼温度を900°Cと定めた。

図6に仮焼試料のTEM写真を図7にSEM写真

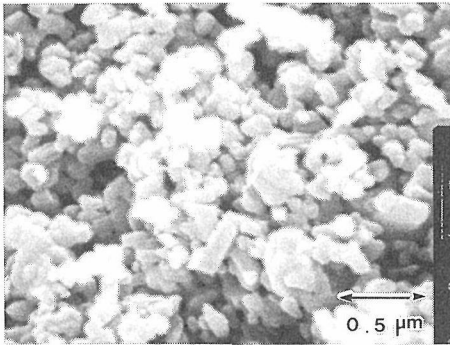


図7 原料粉末のSEM写真

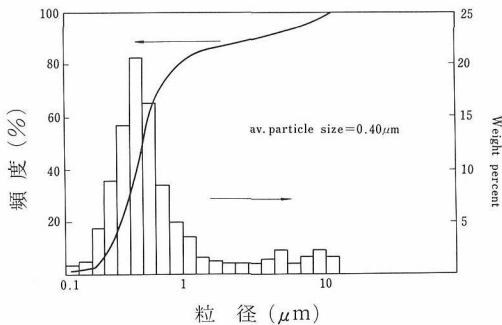


図8 粒度分布曲線

表3 共沈法と固相法の焼結密度

	d packing	d sintering(%)
共沈法	49	92
固相法	46	74

を示す。図6から試料の一次粒子の粒径は $0.1\mu\text{m}$ 以下と推定されるが、水溶液から沈殿を作成したことに由来する板状の凝集粒子も認められる。図7においても、 $0.2\sim 0.3\mu\text{m}$ の粒子が多い中でも $0.5\mu\text{m}$ を越える短冊状、あるいは板状の凝集粒子が認められる。

図8は光透過式粒度分布測定装置により測定した粒度分布で、その平均粒径は $0.40\mu\text{m}$ となりSEM観察の結果とよく一致している。

本実験で作成した原料粉末と固相反応により作成した粉末の 900°C 仮焼試料についてそれぞれ 1200°C で4時間空気中で焼結させ、充填密度と焼結密度を調べた。(表3) 充填密度は両者ともあまり差がないのに対してその焼結密度は92%, 74%と著しく異っており、本実験で得られた原料粉末が通常の固相法で作製した粉末に比較

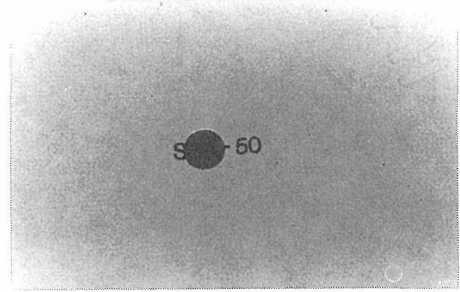


図9 透光性SBN焼結体

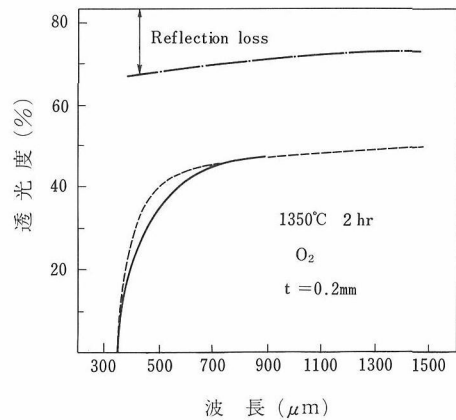


図10 SBNの透過率

して非常に焼結性に富んでいることがわかる。

この粉末を用いて酸素雰囲気中で 1350°C 、2時間焼結した試料は良好な透光性を示した。(図9) また、この試料の波長と透過率の関係を図10に示す。なお、測定に使用した試料の厚みは 0.2mm である。光の透過は 400nm 以上の波長領域で認められ、透過率は 900nm で47%であった。また、図中の点線は永田ら⁶⁾によってホットプレス法で作製された透光性のSBNの透過率であり、試料の厚みは我々のものと同様に 0.2mm である。(永田らのホットプレス条件は、 1350°C 、3時間、 $150\text{kg}/\text{cm}^2$ 、 O_2 雰囲気である。)この図からわかる様に、常圧で作製した透光性のSBNはホットプレス法で作製したものと比較して透光性に関しては遜色のないものである。

図11, 12に透光性SBNの表面を 1200°C で10分間熱腐蝕した顕微鏡写真を示す。平均粒径は約 $2\sim 3\mu\text{m}$ である。 400nm 付近の波長で透過率が低いのは粒径が小さいことによるものと推定される。また粒子の中には、長さ数 $10\mu\text{m}$ に及ぶ針状(ある

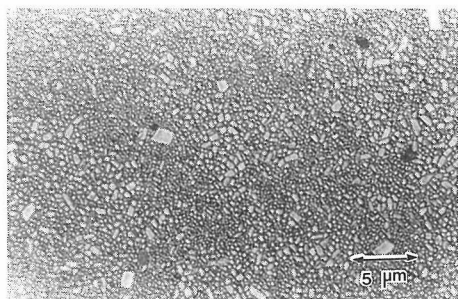


図11 透光性SBNの光学顕微鏡写真

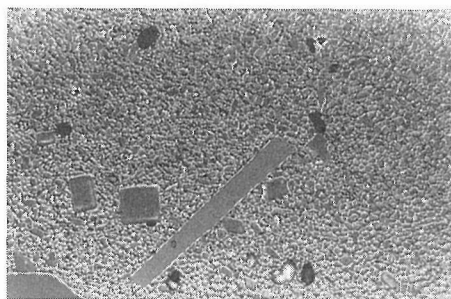


図12 透光性SBNの光学顕微鏡写真

いは短冊状)に異常粒成長したものも認められる。(図12)この異常粒成長の成因等については検討中である。

3.4 結 論

ニオブのシュウ酸溶液を作成し、この溶液を使用して共沈法により原料粉末を調成して焼結実験を行った。

- 1) ニオブはシュウ酸と錯体を形成し安定化され、ニオブ酸の沈殿するpHの領域は強酸領域(pH > 1)から弱酸領域(pH > 6)へと変化する。
- 2) 共沈法により作成した原料粉末は平均粒径約0.4μmと非常に細かく、かつ固相法により作成した原料粉末と比較して著しく焼結性に富んでいる。
- 3) 共沈法により得られた原料粉末を酸素雰囲気中で焼結したところ透光性SBNが得られた。またこの透光性SBNの透過率はホットプレスにより

作成された透光性SBNとほぼ等しい値を示した。

3.5 謝 辞

SBNの分析には黒崎窯業(株)技術研究所の御協力を得ましたので感謝致します。

参 考 文 献

- 1) M.H. Francombe, Acta Cryst., 13, 131 (1960).
- 2) 戸田堯三, 石田宏司「光学セラミックスと光ファイバー」技報堂出版(1983).
- 3) R.B. Maciolek et al., J. Electron. Mater., 4 517 (1975).
- 4) A.M. Glass, J. Appl. Phys., 40 4699 (1969).
- 5) J.R. Carruthers et al., J. Electrochem. Soc., 17 1426 (1970).
- 6) K. Nagata et al., Ferroelectrics 38 (1981) 853.
- 7) 化学大辞典 共立出版
- 8) 新実験化学講座8 分析化学 [I] 日本化学会
- 9) 化学便覧 基礎篇 第3版 日本化学会

4. イットリウムアルミニウムガーネット透明セラミックスの合成

4.1 緒 言

近年実用に供されている典型的な固体レーザーの一つに、発光に関与するイオンとして Nd^{3+} を含んだイットリウムアルミニウムガーネット ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, 以後YAGと略す)単結晶がある。固体レーザー材料は、単結晶あるいはガラスという形態でもっぱら使用されている。しかしながら、1973年Greskovichら¹⁾が Y_2O_3 — ThO_2 系セラミックスで、単結晶と比較しても遜色ないレーザーの開発に成功して以来、多結晶体レーザーの可能性も開けてきた。これら多結晶体レーザーの研究は Y_2O_3 系に集中しており、もっとも発振特性の良いと思われるYAGに関しては、ホットプレスで透明化に成功した例²⁾、あるいは、極最近になってPhilipsのグループの研究^{3),4),5)}を除いてはほとんどなされていない。

本研究では、YAGの焼結に関して基礎的なデータを得るべく、酸化物混合粉末の焼結、あるいは共沈からの粉末の合成と焼結に関して検討を試みた。

4.2 酸化物混合粉末の焼結と添加物の検討

YAGの基本的な焼結特性と添加物効果を検討すべく、酸化物同志を混合したものを出発原料として焼結を試みた。

4.2.1 実 験

原料粉末には、信越化学製99.99%の酸化イットリウム及び住友化学製99.99%の酸化アルミニウム (AKP—20) を用いた。各酸化物を所定量秤量した後、表面を樹脂でおおった媒体を用いたボールミルで2日間粉碎混合した。添加物にはマグネシウム、カルシウム、ランタン、珪素、ジルコニウムの各化合物を用い、ボールミル混合時に添加した。これらの元素を選択した理由はガーネット構成成分になり得るからである。添加量は、各元素とも0.3cation atomic%である。混合粉体を

オーブンで乾燥の後、樹脂分を除くため600°Cで1日、さらに900°C1日空气中で仮焼した。仮焼物を約2t/cm²の静水圧下でペレットに整形し、空气中で1,450°C1日間焼結した。また、熱膨脹計を用い1,550°Cまでの熱収縮曲線を得た。

4.2.2 結果・考察

無添加酸化物混合粉体の場合、1,450°C及び熱収縮測定用の1,550°C焼結いずれの条件でもガーネット一相の焼結体を得る事ができなかった。この焼結体の不純物相は Al_2O_3 とペロプスカイト構造をもつ YAlO_3 (以後YAPと略す) である。各種添加物を加えた場合、反応性に著しい効果があった。この効果を半定量的にみるため、YAGの(422)面と主な不純物相であるYAPの(121)面の粉末X線回折強度比較をしたものが表1である。この表に見る通り、珪素化合物が鉱化剤として著しい効果のある事が見出された。また、珪素添加試料では焼結性も著しく向上している事が判明した。図1に各種試料の熱収縮曲線を掲げた。この結果も上記1,400°C焼成試料の結果とほぼ同様であるが、

表1 Y_2O_3 — Al_2O_3 系混合粉の焼結・反応に対する添加物の効果

ADDITIVE	GREEN DENSITY (g/cm ³)	SINTERED DENSITY (g/cm ³)	YAP(121) (YAG(422) + YAP(121))
PURE	2.61	2.84	0.31
Mg	2.66	2.97	0.17
Ca	2.61	2.83	0.11
La	2.64	2.95	0.23
Zr	2.64	2.97	0.18
Si	2.67	3.12	0.04

※ 焼結温度1400°C、雰囲気：空気

※※ 不純物量0.3cation atomic%

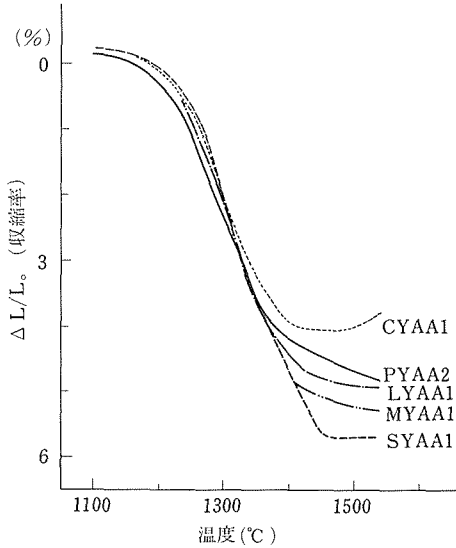


図1 $Y_2O_3=Al_2O_3$ 系混合粉末の熱収縮に対する添加物の効果
 ・PYAA1, 無添加
 ・CYAA1, Ca^{2+} イオン添加(0.3cation atomic%)
 ・LYAA1, La^{3+} イオン添加(0.3cation atomic%)
 ・MYAA1, Mg^{2+} イオン添加(0.3cation atomic%)
 ・SYAA1, Si^{4+} イオン添加(0.3cation atomic%)

カルシウム添加試料では, 1,500°C以上で逆に膨張している。これは, 高温で高密度のYAPが反応して低密度のYAGになるためであると思われる。以上の事実から, YAGの焼結には硅素が著しく効果がある事, また, 常圧焼結では仮焼時にYAG一相になっている事が望ましい事が判明した。

4.3 水酸化物共沈物由来のYAG粉体の合成と焼結

酸化物混合粉末の実験より, YAGの系では反応が著しく遅く, 1,550°C以上の温度においてもガーネット一相を得る事が困難であるため, 共沈を利用してYAG粉体を得る事にした。YAGにおいては, イットリウム側, アルミニウム側ともに固溶範囲が1,600°Cで約0.5%以下であると思われるため, 組成を厳密に制御する必要がある。さらに, アルミニウム溶液とイットリウム溶液では若干性格が異なるため, 沈澱物には溶解度の小さいもの

が望ましい。以上の理由から, 水酸化物を共沈物として得る事にした。(アルミニウム水酸化物の溶解度積 3.7×10^{-15} , イットリウム水酸化物の溶解度積 8.1×10^{-23} , 6)。

4.3.1 実験

出発物質としては, 塩化物由来には塩化アルミニウムと Y_2O_3 を5:3の割合で混合した塩酸溶液, 硝酸塩由来には硝酸アルミと Y_2O_3 を5:3の割合で混合した硝酸溶液をそれぞれ用いた。これらの溶液は, 全金属イオンで0.5モル溶液に調整した。また, 沈澱剤として15%水酸化アンモニウム溶液を, 金属イオン溶液中にpH約7になる量加えた。沈澱物を必要に応じ水で洗浄し, 遠心分離機(6400RPM/30min)あるいは吸引濾過器で固液分離した。乾燥には, 120°Cのオーブン, 電子レンジあるいは室温での自然乾燥等を用いた。乾燥物を純アルミナ質(99%)の乳鉢で粉碎, 所定条件で仮焼を行った後, 再び乳鉢で十分粉碎した。一部の試料にはボールミル粉碎を2日間行った。また一部に硅素化合物等を焼結助剤として用いたが, これらはボールミル粉碎時に加えた。ボールミル粉碎後の仮焼は, 600°C~1,100°Cで4h~24h空気中で行った。焼結は, 酸化物混合粉体と同様, 真空ならびに常圧下の空気中あるいは酸素で行ったが, 一部試料は真空ホットプレスも試みた。

4.3.2 結果ならびに考察

(i) 水酸化物沈澱

アルミニウムの水酸化物沈澱は上記のような沈澱方法をとった場合, 絮状に沈澱を生成し, 乾燥後は強固な固化物になり粉碎が困難である。イットリウム単味では, やや性格の良い沈澱を生成するが, 共沈物はアルミニウム水酸化物の場合よりさらに粘度のました沈澱となった。また乾燥物の粉碎は, 乾燥方法を変えても良い結果は得られなかった。(ただし, 噴霧乾燥は水酸化物粉末を得る上で好結果を得た。)また, これら共沈物は多量の塩化アンモニウムあるいは硝酸アンモニウムを包含している。これらのアンモニウム塩は, 表2にみるように, 遠心分離一洗浄を繰り返す事である程

表2 Cl^- イオンの含有量 (wt%)

洗浄なし	1回洗浄	7回洗浄
41.3%	21.1%	5.7%

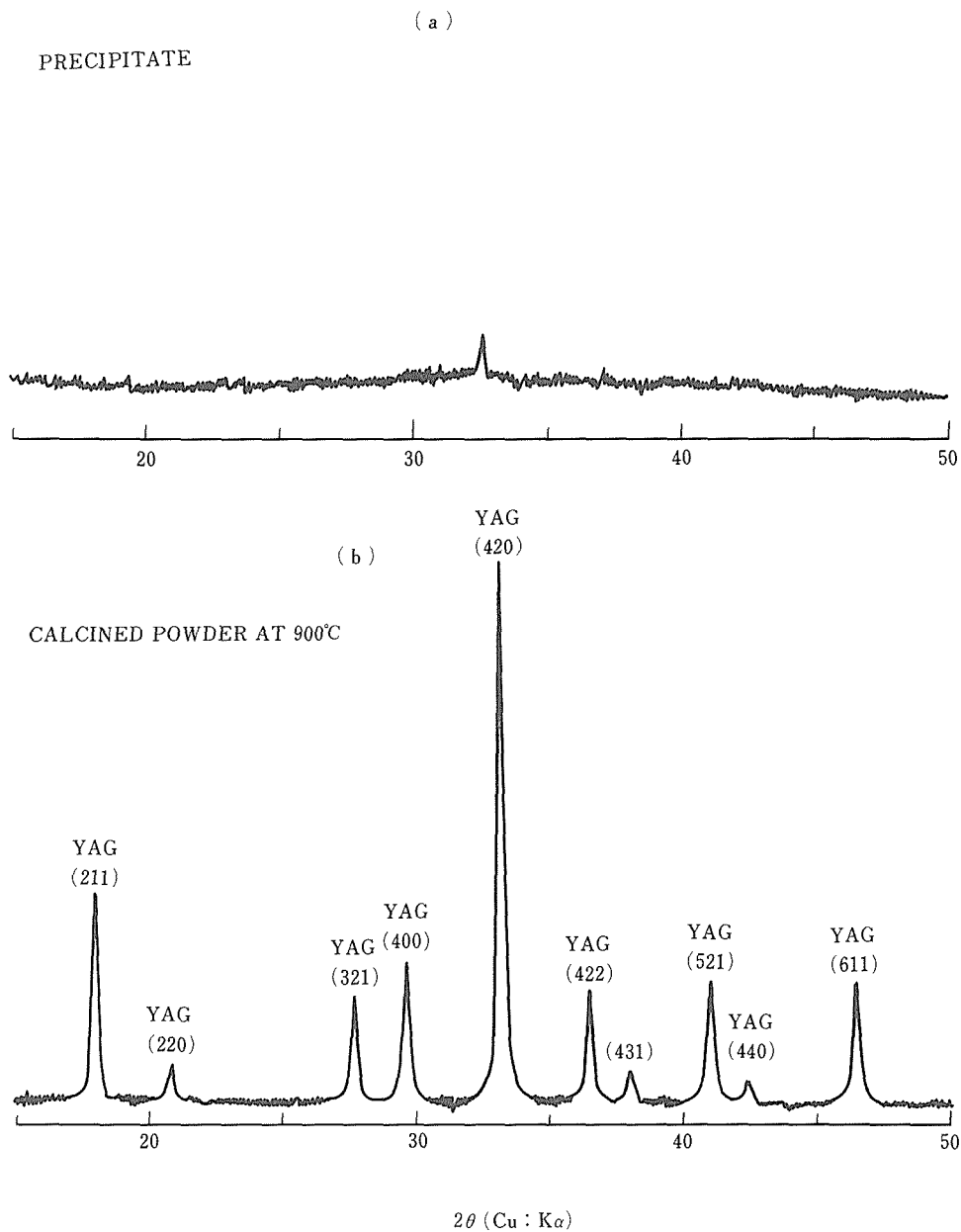


図2 共沈体乾燥粉末と仮焼粉末のX線回折パターン
 (a) 共沈体乾燥粉末
 (b) 900°C仮焼粉末

度減少するが、7回洗浄の後にも多少残存している。これらの塩が減少するに従って、沈澱は解膠してきて遠心分離でも完全に固液分離させることが困難となった。

乾燥物は、粉末X線回折によれば図2-(a)にみ

るようにほぼ非晶質であるが、十分に洗浄した試料でも、若干、アンモニウム塩と思われるピークがみられた。以上のような洗浄をほどこした際の濾液にはイットリウム、アルミニウム両イオンともほとんど存在しておらず、したがって金属イオ

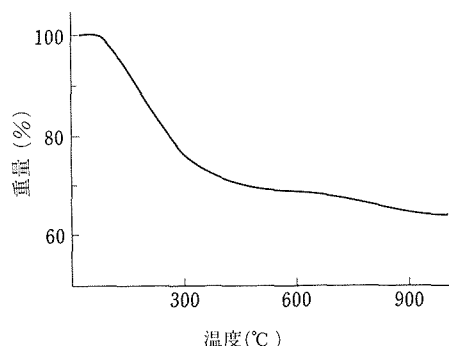


図3 YAG共沈体の熱重量減少

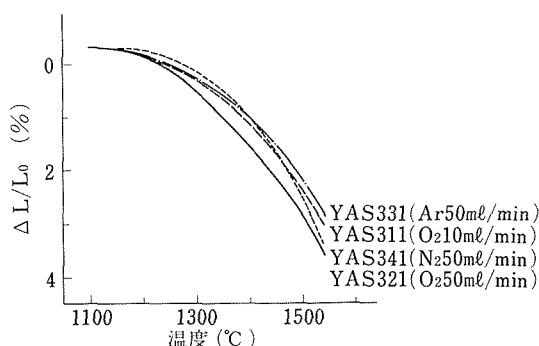


図4 様々な雰囲気下で仮焼したYAG粉体の熱収縮曲線

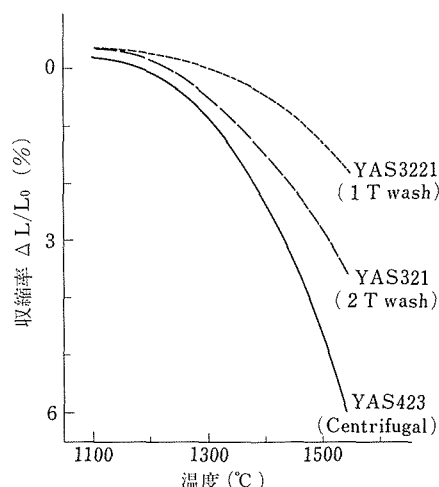


図5 共沈物洗浄の焼結に対する効果

- ・YAS221 1回洗浄
- ・YAS321 2回洗浄
- ・YAS423 遠心分離使用, 7回洗浄

を与える(図5, 表2参照)。特に, 出発原料として塩化物を用いた場合に影響が大きい。これは塩化アンモニウムが硝酸アンモニウムに比して分解温度が高いため、高温において塩素イオンが残存し仮焼時の粒成長を促進するためと思われる。しかしながら、濾過性が著しく悪いため、通常の吸引濾過一洗浄を繰り返すだけではほとんど効果がない。従って、YAGを共沈水酸化物から得る場合、遠心分離が必要条件となる。

(c) 最適仮焼温度及び時間の検討

十分に洗浄した試料についての生嵩密度、及び1,600°C空気中で焼結した際の到達密度の仮焼温度依存性を示したものが図6-(a)と図6-(b)である。仮焼温度が上昇するにつれ、生嵩密度が大きくなり、焼結性も向上する。約1,100°C~1,200°Cで極大の到達密度に達し、その後、生嵩密度が大きくなっているにもかかわらず、到達密度は悪くなる。この低下は、透過電顕写真(図7-(a)と7-(b))にみるように、高温仮焼物では、仮焼時に、二次粒子内で焼結および粒成長が著しく進行し(図-8参照)、活性が失われるためと推定される。

図6からもわかるように、上記の仮焼温度依存性は塩化物由来の粉体に特に著しい。又、どの仮焼温度においても硝酸塩由来の粉体の方が焼結性

ンは定量的に沈澱を形成しているものと思われる。

これら水酸化物を加熱した際の熱重量減少の一例を図3に示したが、理論量よりさらに大きな重量減少が観察された。この余分の重量減少は沈澱乾燥物に残存していたアンモニウム塩に起因している。分解のほぼ終了した700°C以上で仮焼した試料は、図2-(b)にみられるようにYAG一相であった。

(ii) 共沈水酸化物由来のYAG粉体の焼結

(a) 仮焼雰囲気の影響

仮焼雰囲気の影響を検討するため、様々な雰囲気下で900°C 1日間仮焼した。図4にはこれらの粉体の焼結結果を示した。この図にみられるように雰囲気は、O₂を多量に流した時がややよいが、ほとんど影響がないため、以後の仮焼には、空気あるいは酸素を用いる事とした。

(b) 焼結におよぼす洗浄の影響

先に記したように、沈澱物には多かれ少なかれアンモニウム塩が存在し、この塩が仮焼時に影響

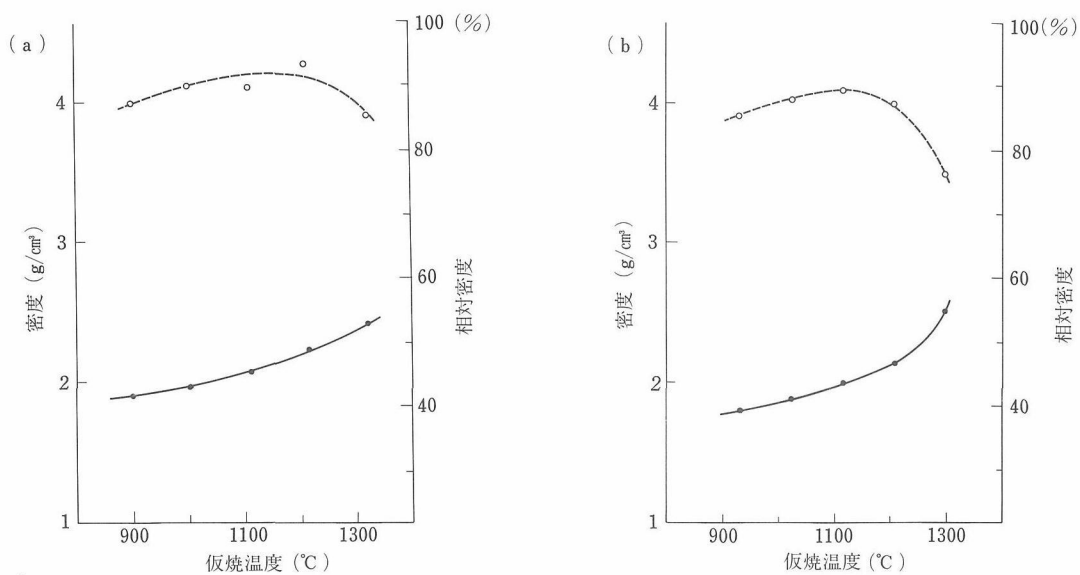


図6 生嵩密, 1600°C焼結(空気)での到達密度に対する仮焼温度の影響
(a) 塩化物由来試料
(b) 硝酸塩由来試料

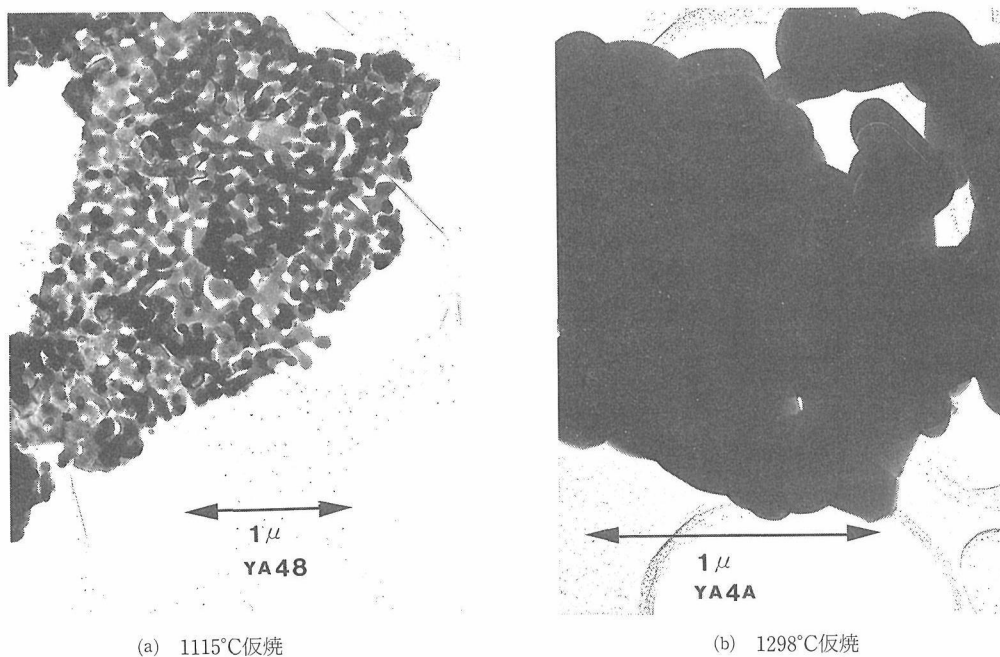


図7 仮焼粉末のTEM写真

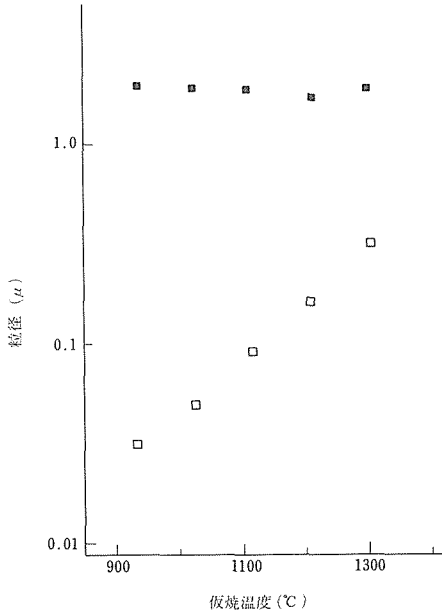


図8 仮焼粉末の一次粒子径と焼結体の粒子径の仮焼温度依存性

が優れている。これは、前記したように、塩化アンモニウムの分解温度が硝酸アンモニウムのそれに比して著しく高いため、水酸化物が分解する際に残存した塩素イオンが大きな影響を残すためと思われる。

また、透過電顕写真にもみられるように、最適仮焼温度においても、一次粒子同志は強固なネックで結合し分散した粒子になる事がない。これは、水酸化物由来のアルミナ等にもよくみられる事であり、この現象を解消する事が、より焼結性の向上を図る上での今後の課題になろう。さらに、このような二次粒子であるため、再現性の良い結果を得るためには、共沈物及び仮焼物の十分な粉碎が不可欠である。特に、二次粒子の形状がほとんど共沈乾燥物の粉碎粒子に依存するので、ここでの粉碎が重要である。

焼結密度の仮焼時間依存性についても検討を試みた。仮焼温度と比較すると、実用時間範囲内ではほとんど効果がないが、4～5時間で極大の焼結密度を得る。(図9参照)

(d) 焼結におよぼす粉碎の効果と噴霧乾燥

前節で水酸化物由来のYAG粉体では粉碎の効果が著しい事を述べた。水酸化物乾燥体の粉碎が一番効果があるわけだが、ここでは仮焼後の粉碎

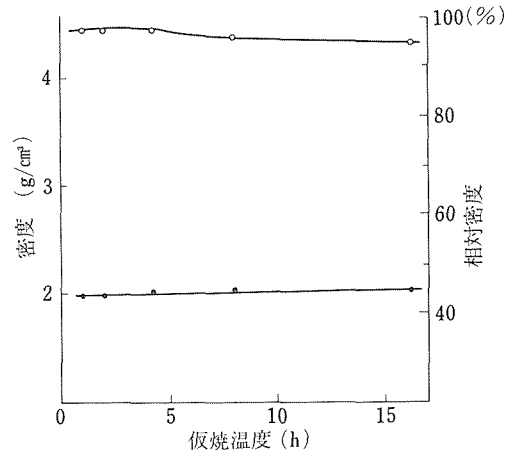


図9 生嵩密度と1630°C (O₂中)での到達密度の仮焼時間依存性

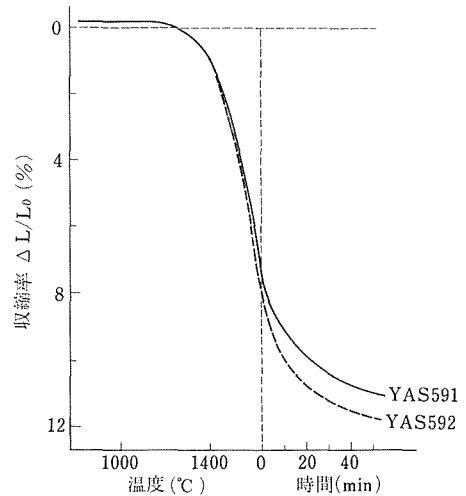


図10 焼結に対する仮焼後粉碎の効果
YAS591, 仮焼後粉碎なし
YAS592, 仮焼後アルミナ乳鉢で粉碎混合

効果についてのみ述べる事とする。(極端にいえば、水酸化物を粉碎せず仮焼した粉体ではほとんど焼結しない。水酸化物の粉碎は必須条件である。) また、粉碎工程以外はすべて同一条件である。

仮焼後、アルミナ乳鉢を用いての粉碎の有無による焼結性の差異を図-10に示した。収縮率でもやや効果のある事がうかがえるが、生嵩密度が2.665→2.838g/cm³と、粉碎後大きくなり、そのため到達密度も3.630から4.076g/cm³と増加した。

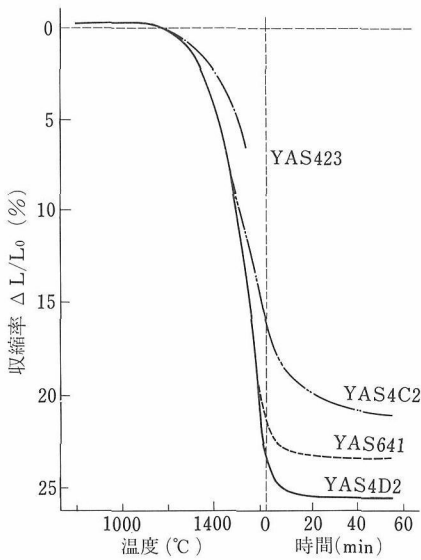
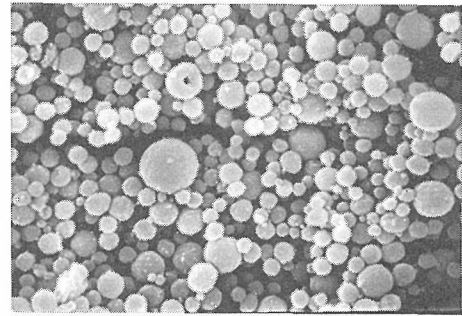


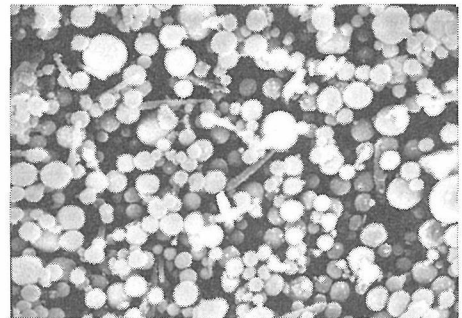
図11 仮焼後の様々な処理の焼結に及ぼす効果
 YAS423, 仮焼後処理なし (無添加)
 YAS4C2 仮焼後ボールミル粉碎混合 (無添加)
 YAS4D2 仮焼後ボールミル粉碎混合 (Si⁴⁺イオン, 0.3cation atomic%添加)
 YAS641 仮焼後ボールミル粉碎混合 (Si⁴⁺イオン, Li⁺イオンそれぞれ0.3 cation atomic%添加)

さらにボールミル粉碎も試みたが, この効果は特に著しい. 図-11にこの結果を示したが焼結温度で約100°C低下する事がわかった.

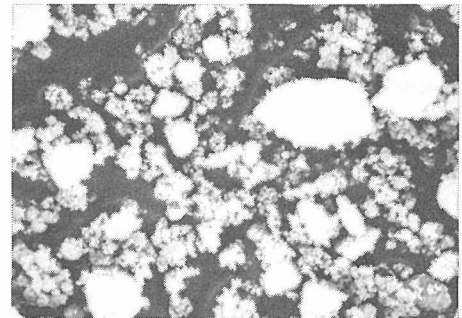
このように粉碎効果が大きい事が判明したため, 粉碎工程をへずに均一な一次粒子を形成する事で, 焼結性の向上あるいは良好な再現性が図られると想像された. そこで, その一方法として噴霧乾燥を試みた. 水酸化物共沈体を十分洗浄し, 遠心分離器でも分離しないようなコロイド状試料を約1%含む溶液を作製し, それを約180°Cの乾燥雰囲気中で噴霧乾燥した. 写真12-(a), (b)にみられるように噴霧乾燥試料では球形の均一な粒子が得られ, 仮焼後もよくその形状を維持している. しかしながら, その焼結特性は必ずしもよくない. 図-13に熱収縮曲線を掲げたが, 珪素添加試料では100°C程焼結温度が高くなった. この特性の低下は無添加試料ではさらに著しい. この理由は明らかでないが, 噴霧乾燥試料は一次整形が非常に困難



(a) 噴霧乾燥水酸化物



(b) 噴霧乾燥仮焼粉末 (Si添加)
(棒状のものは珪素化合物)



(c) 遠心分離乾燥仮焼粉末

10 μm

図12 沈澱乾燥粉末及び仮焼粉末のSEM写真

であった事から, 圧粉体での特性が悪い (例えば, 大きな気孔を作っているとか, 均一性が悪いというような特性) と考えられる. この改善のためには, 造粒あるいは試料けん濁液の濃度の適正化等が考えられるが, これらは残された検討事項である.

(e) 焼結特性の組成依存性

共沈水酸化物を原料とした場合, 沈澱条件, 粉

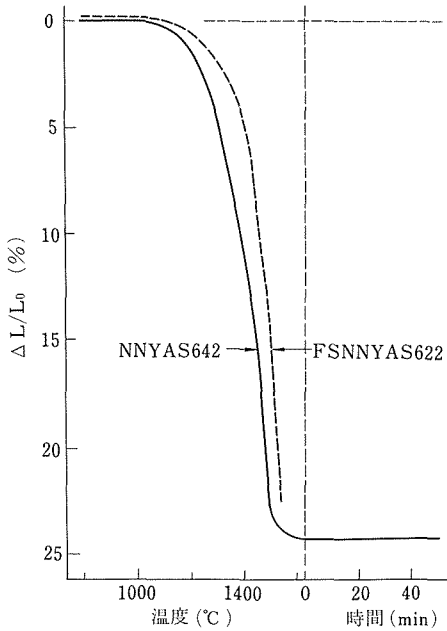


図13 噴霧乾燥の焼結に対する影響
FSNNYAS622, 噴霧乾燥試料
NNYAS642, 遠心分離乾燥試料

碎過程, 仮焼条件等を同一にしても, ある程度結果にばらつきがある. この傾向は, 無添加試料に特に強く, 異バッチ間で, 嵩密度で約5% (相対密度差), 到達密度で3%程度の差が生ずる. この差異の原因の一つに正規組成からのずれの影響が考えられる. 約0.1%程度の組成のずれが, 固溶せずに異相として存在するとすれば, 異種イオンを少量添加 (通常, このオーダーで加える) した場合と同様, これらの異相が焼結を促進あるいは阻害する事は十分考えられる.

この節での実験では, 組成の厳密性を計るため, 重量を基準にまずYAG組成の標準液を調成した. この方法をとる事で, YAG組成からの誤差を最大0.05wt%程度にとどめる事が可能である. この標準液に, 所定量のイットリウム溶液あるいはアルミニウム溶液を加える事で原料溶液組成を変化させた. その他の沈澱, 仮焼, 焼結条件はすべて同一である.

焼結体密度の組成依存性を図-14に示した. YAGの正規組成で到達密度は最大となり, イットリウム, アルミニウム両側でいずれも低下している. 特に, アルミニウムイオンは少量過剰でも著しい影響がある事が観察された. X線回折パター

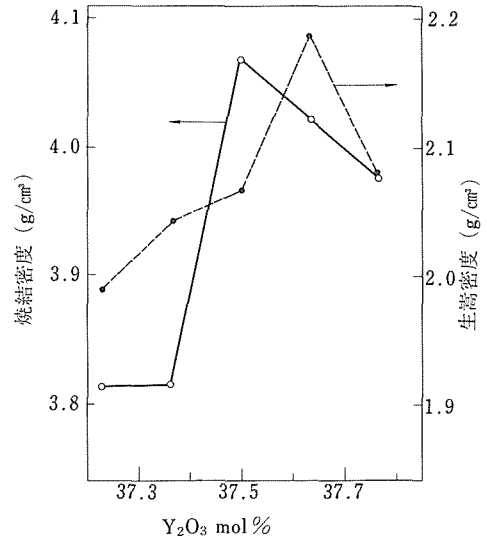


図14 生嵩密度, 焼結密度の組成依存性
(1600°C空気中で焼結)

ン中には, すべての試料で異相ピークは見出されなかった.

さらに両端組成の試料の精密格子定数を測定したところ, アルミナ側の組成で12.0061A, イットリア側の組成では12.0062Aであった. 一般に希土類ガーネットは, 希土類酸化物側に固溶範囲を持つ. Makinoら⁷⁾は, この固溶モデルを(1)で表わすと,

$$\{\text{RE}_3\}[\text{RE}_x\text{M}^{3+}_{2-x}](\text{M}^{3+})\text{O}_{12} \quad (1)$$

格子定数は次式で表わせるとした.

$$a = a_0 [1 + \{r(\text{RE}^{3+})/r(\text{M}^{3+}) - 1\} \cdot K \cdot x] \quad (2)$$

ここで, a は組成パラメーター x の試料のもつ格子定数, a_0 は, $x = 0$ での格子定数, $r(\text{RE}^{3+})$ は6配位位置での希土類イオンの半径, $r(\text{M}^{3+})$ はアルミニウムやガリウムのような3価イオンの6配位位置での半径, K は定数である. $r(\text{RE}^{3+}) = r(\text{Y}^{3+}) = 0.9\text{A}$, $r(\text{M}^{3+}) = r(\text{Al}^{3+}) = 0.533$, a_0 に12.0061A, K にはMakino⁶⁾らの $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ についての値, 0.0268を代入すると, YAGの格子定数は次式で表わせる.

$$a = 12.0061 + 0.2216x \quad (3)$$

この節の実験において, イットリウム側の端組成の過剰イットリウムイオンがすべて固溶すると考えると, $x = 0.022$ となる. 式(3)より格子定数をみつめると12.0110Aとなる. 実測値は前記したように誤差範囲内で a_0 に等しい. 精密格子定数の誤差

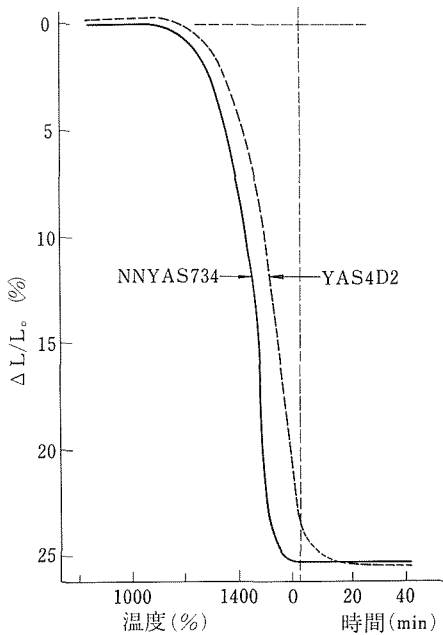


図15 出発溶液の違いによる熱収縮曲線変化
YAS4D2: 塩化物由来試料 (0.3cation atomic%Si添加)
NNYAS734: 硝酸塩由来試料 (0.3 cation atomic%Si添加)

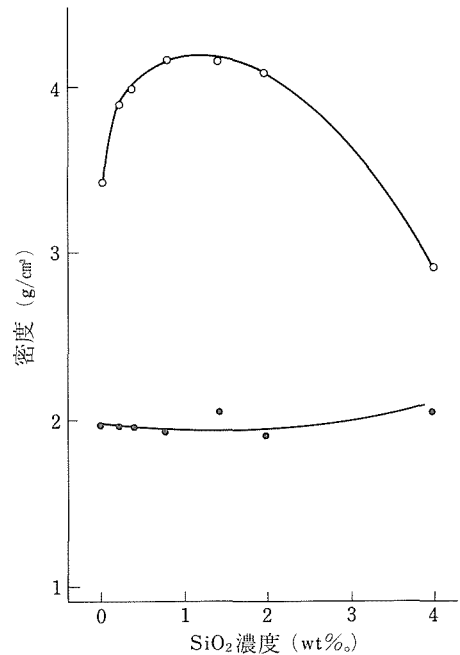


図16 生嵩密度と到達密度 (1600°C) のSiO₂添加量依存性

範囲内 (0.0006Aの範囲) で格子定数が変化するのを許せば、最大 $x = 3 \times 10^{-3}$ 固溶する事になる。従って、この温度でのYAG相の最大の組成のずれは、およそ0.04mol%である。

以上の考察から、この節の実験では、固溶範囲を越えて組成を変化させており、それにより析出した相が大きく焼結に影響をおよぼしたものと推察される。

(f) 添加物の焼結におよぼす影響

酸化物混合粉末の項で明らかにしたように、SiO₂はYAGの焼結を著しく促進する。したがって、この節でも、添加物の効果をSiO₂添加を中心に述べたい。SiO₂にはコロイダルシリカを用い、1回仮焼後のボールミル粉碎時に添加し、その後

再び仮焼混合を施した。最終の仮焼条件は、最適とみられる1,100°Cで4h行った。

図11には、SiO₂ 0.3 cation atomic%加えた場合の焼結曲線も示した。この図にもみられるように、硅素の添加効果は、焼結温度の低下という効果ではなく、焼結の中期から後期にかけての影響が著しい事が認められる。これを同じ量硅素を加えた硝酸塩由来の試料と比較すると明確になる。

(図15参照) この場合には、明らかに焼結温度が100°C程低下しており、仮焼時での粉体の大幅な変化を反映している。

図一16に焼結密度のSiO₂添加量依存性を示した。少量のSiO₂の存在で急激に焼結性がまし、1~2%程度で極大となる。それ以上のSiO₂量ではかえって焼結密度は低下するが、この理由は、多

表3 易焼結YAG粉末の真空焼結

試料	添加物	生嵩密度 (g/cm³)	到達密度 (g/cm³)	*過焼物2次粒径	グリーンサイズ
YAS4C1	無添加	2.03	4.15	0.61μm	1.6μm
YAS4D1	Si添加	1.93	4.54	0.54μm	3.0um
YAS642	Si, Li添加	2.17	4.51	—	—

※粒度分布曲線より50%体積径

量の液相が生じ発泡し大きな気孔を残してしまうためである。この密度の低下がはじまる量は、焼結温度を高くすると急激に少なくなる傾向がある。これも、高温で液相量が増すためと考えられる。従って、1,700°C以上の高温で焼結させる場合には、 SiO_2 量は0.2wt%以下にする事が望ましい。

さらに、 SiO_2 と Li_2O の同時添加を試みた。リシウムイオンの添加の理由は、一つには、このイオンが他の多くの酸化物の焼結でも促進効果がある事、さらに硅素イオンと同時に添加する事で、平均原子価を Al^{3+} と同じ3価にする事が可能だからである。添加は、 SiO_2 と同時に、ボールミル粉碎時に行い、平均原子価が3価になる量の Li_2CO_3 を加えた。この試料の焼結曲線も図11に掲げた。焼結曲線から直接みる事はできないが、 SiO_2 添加試料以上に著しい効果が認められ、空气中、1,630°Cで98%以上の相対密度をもつ焼結体を得る事ができた。(図11での試料の密度は、無添加試料で90%、 SiO_2 添加試料では95%程度)

以上のように、十分な易焼結性粉体を得る事ができたので、これらの圧粉体の真空焼結 (10^{-5} torr)を試みた。この結果の一部を表3に示したが、ほぼ理論密度の透光性のある焼結体を得た。透光性に関しては、空气中での常圧焼結の特性に反して、Li添加試料がおとっている。この理由は、真空中でのリシウムイオンの揮散により若干の気孔が残るためと思われる。

(g) 真空ホットプレス

以上の実験によって得られたいくつかの易焼結性粉末に関して、真空ホットプレスを試みた。金型には約15φの試料径をもつ黒鉛を用いた。加熱には高周波誘導加熱を用い、測温は2色高温計を用いた。また、一部の試料では離型剤として六方晶窒化ホウ素を用いた。圧力は、200kg/cm²を用いた。また収縮量を差動トランスを用いてモニターした。

図一17(a), (b), (c)に真空ホットプレスの結果を示した。基準値として、最終的な密度 (V_f) を1として整理した。塩化物由来の系においては、硅素添加試料においては、無添加試料に比して、焼結終了温度は約70°C低下した。しかしながら、硅素添加試料では、離型剤を用いない場合、黒鉛型と著しく反応し固着してしまう。これは、硅素添加試料では若干の液相が黒鉛型と反応するためと

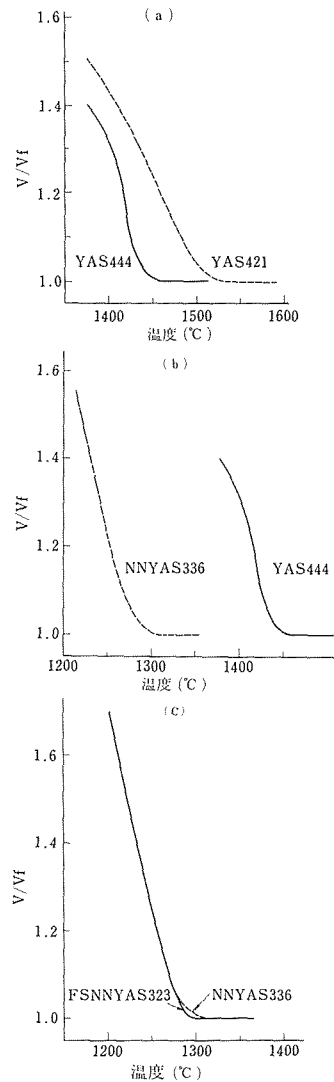


図17 YAG粉末の真空ホットプレス

V_f : 到達密度

V: 各温度での密度

- (a) YAS421 : 塩化物由来YAG粉末 (無添加)
- YAS444 : 塩化物由来YAG粉末 (Si 0.3cation atomic%添加)
- (b) YAS444 : 塩化物由来YAG粉末 (Si 0.3cation atomic%添加)
- NNYAS336 : 硝酸塩由来YAG粉末 (Si 0.3cation atomic%添加)
- NNYAS336 : 塩化物由来YAG粉末 (Si 0.3cation atomic%添加)
- (c) FSNNYAS323 : 硝酸塩由来噴霧乾燥YAG粉末 (Si 0.3cation atomic%添加)

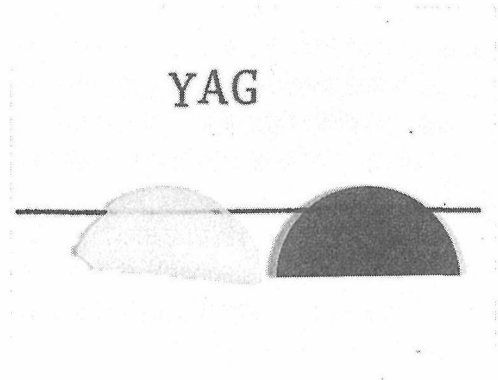


図18 透光性YAG

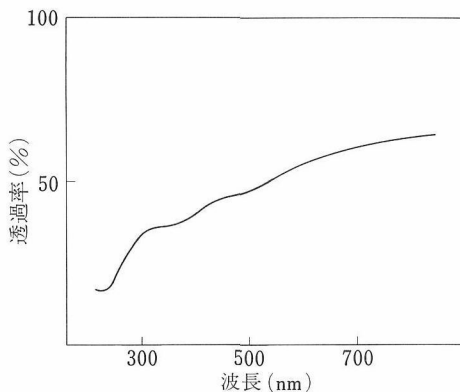


図19 透光性YAG焼結体の全光透過率の波長依存性厚さ0.32mm

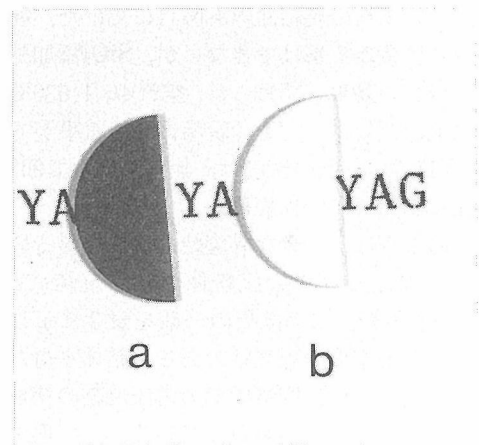


図20 透光性に対する焼鈍の効果

- (a) 焼鈍前
(b) 焼鈍後

思われる。これは離型剤に六方晶窒化ホウ素を用いる事で完全に解決できた。また、硝酸塩由来の試料では、常圧焼結と同様(図-15参照)、著しい変化をみせ、焼結温度は塩化物由来試料に比して140°C程度低下した。また噴霧乾燥試では、同組成のボールミル粉碎の試料と比べてもほとんど改善がみられなかった事も、空气中での常圧焼結と同様の結果であった。しかしながら、ほとんどの試料で理論密度に近いものが得られ、一部の試料ではまだ着色しているものの、ほぼ透明のものが得られた。(図18)また、この試料の全光透過率の波長依存性を図19に示した。50%程度でまだ改善の与地が十分残っている。この低下の原因は着色にもあるが、むしろ焼結体中に残存する気孔によるものと思われる。そのため、立方晶系に属するYAGにもかかわらず、直線透過率は、全透過率の約70%にとどまっている。

真空ホットプレス焼結法の今後に残された問題

点を三つほど示す。一つには、カーボン型を使うため、カーボンが焼結体中に混入する事である。これは、タングステン板を試料と型の間にはさむとか、離型剤として六方晶窒化ホウ素を塗布する事でかなり改善されたが、まだ無色透明までには至っていない。また、強い還元雰囲気下の焼結であるため、一部のイットリウムが還元して着色する。前記の事も含め、酸素中でアニールすれば脱色はするが、失透してしまう(図20参照)。この原因は、試料中のカーボンが酸化し、二酸化炭素となるため、焼結体の内部で気孔を生成するためである。ここでは焼鈍方法の改善が残された問題点である。また急速な焼結が試料表面から進行するため、内部に微細な気孔が残存してしまう事がある。この問題は、焼結条件の改善でほぼ解決し得

るように思われる。

4.4 ま と め

酸化物混合粉末の焼結では、YAG一相のものが得られない事が判明した。また、珪素に著しく焼結を促進する効果のある事を見出した。共沈水酸化物でも十分に易焼結性粉末を得る事が可能であった。真空焼結あるいは真空ホットプレスによって透光性焼結体を得る事ができた。

参 考 文 献

- 1) C. Greskovich and J.P Chernoch, J. Appl. Phys., **44** 4599 (1973).
- 2) G.E. Gazza and S.K. Dutta, US patent 3767745 (1973).
- 3) G. de With and H.J.A. van Dijk, Mat. Res. Bull., **19** 1669 (1984).
- 4) C.A.M. Mulder and G. de With, Solid State Ionics, **16** 81 (1985).
- 5) G. de With and J.E.D. Parren, Solid State Ionics, **16** 87 (1985).
- 6) 分析化学データブック, PP100, 106, 日本分析化学会編 (1973) 丸善.
- 7) H. Makino, S. Nakamura and K. Matsumi, Japan J. Appl. Phys. **15** 415 (1976).

5. 酸化亜鉛透明セラミックスの合成

5.1 はじめに

Cobleの透明アルミナ焼結体Lucaloxは透光性焼結体製造の端緒となった。それ以来、 MgO 、 Spinel 、 BeO 、 Y_2O_3 、 PLZT など種々の透光性焼結体が製造されており、赤外線検出器の窓や画像記憶素子などの用途が開発されている。

典型的なn型半導体酸化物として知られる ZnO は極めて多岐な用途を持っている。最近では低い誘電率で高い電気機械結合係数をもつことから、超音波トランスジューサーとしても利用されている。また、 ZnO 系バリスターは大変有名である。焼結の研究も多く行われているが、透光性 ZnO の合成に成功したという報告はない。これは ZnO が焼結温度や不純物の量や種類に極めて構造敏感であり、合成条件をおさえることが難しいことを示すものであろう。しかしながら、フラックス法や水熱合成法で調整した ZnO 単結晶は透明であるから、必ずや焼結によっても透光性 ZnO の合成が可能であるはずである。本論では透光性 ZnO 焼結体の合成と製造条件の特異性、その焼結体と微細構造の関係、及び透光性 ZnO 焼結体と不純物の問題を述べることにする。尚、これら透光性 ZnO 焼結体の微細構造に関する詳細な議論は、われわれの論文¹⁻³⁾を参照していただくことにして、ここでの記述は定性的なものにとどめることにする。

5.2 製造法の特徴

Al_2O_3 、 BeO 、 MgO 、 Y_2O_3 など従来の透光性焼結体製造の基本的な方法⁴⁻⁵⁾は、析出物の大きさと粒界の偏析物の制御によって、光を散乱する残留気孔を減少せしめ、ほぼ理論密度の高密度焼結体を製造することであった。しかしながら、透光性酸化亜鉛焼結体の製造には、従来の考えとは異なった新しい処理法を加える必要性が判明した。

その主な点は次の如くである。

- (1) 1000°C 以下の焼結温度がよい。
- (2) $700\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上の加圧焼結が必要。
- (3) 極微量のアルカリ金属の添加が焼結性向上

に有効である。

(1)は、特に重要である。データの解析によれば、 $800\sim 850^\circ\text{C}$ の焼結温度が最適である。高い温度が好ましくないのは、高温では可視光を吸収する格子欠陥の生成が起こり、それが室温まで凍結され、光の吸収に与かるためであろう。低温が好ましいことは、フラックス法や水熱法で合成される透明な酸化亜鉛の単結晶が極めて低温で合成されることと合致しており、大変興味深い。

5.3 透光性酸化亜鉛の製造法

前記の透光性酸化亜鉛の焼結の特異性をもう少し述べてみる。高純度の金は展性に富み、電気伝導度の大変良い物質である。小さな金塊を木槌で叩き続けると、容易に変形して薄くなってゆく。金箔は、このように金を叩いて造ったものであるが、銘記すべきは、どんなに薄くても決して透明にはならないのである。金ばかりではない、一般の金属も同じように可視光を透過しないのである。それに対して、絶縁体のセラミックスはどうだろうか？ガラス、 Al_2O_3 、 BeO 、 Y_2O_3 など透明なものが多い。n型半導体の酸化亜鉛は、金属と絶縁体の中間的な性質を持つから、出来るだけ、可視光の吸収に与かる格子欠陥を生成しないような条件、即ち 1000°C 以下の低温で焼結することが、肝要なのである。

セラミックスの焼結温度は一般に高い。例えば

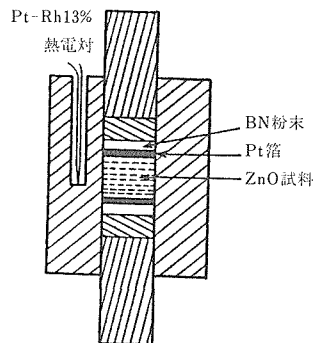


図1 透光性酸化亜鉛製造のアルミナ製金型

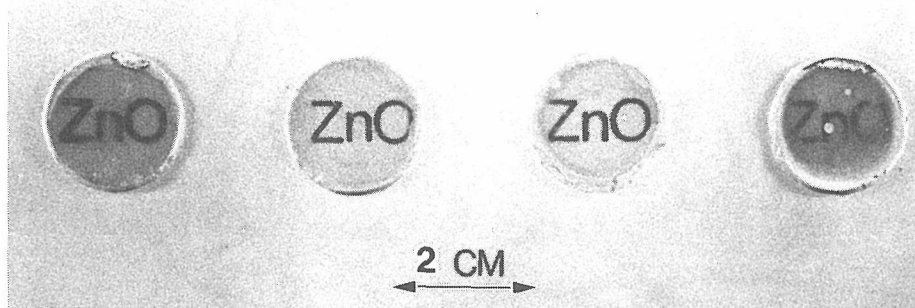


図2 透光性酸化亜鉛焼結体

透光性のアルミナ焼結体は、 1700°C 以上で水素中または真空中の雰囲気中で焼結される。加圧焼結でつくられるその他の透光性焼結体は、 1200°C 以上、 $600\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下の圧力で製造される。従って、酸化亜鉛の場合は、低温高圧（ 1000°C 以下 $700\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上）という点で、従来の加圧焼結と比べて特異なことが分かる。このような製造上の特徴は、酸化亜鉛のみならず、その他の半導体酸化物の透光性焼結体製造にも有益な情報を提供するものと思われる。透光性酸化亜鉛の焼結は、次のような2つの方法でつくられる。

5.3.1 ホットプレス法（加圧焼結法）

高純度の塩基性炭酸亜鉛を低温減圧下で熱分解し、えられた酸化亜鉛粉末を更に 500°C 、24時間、空气中で処理して出発試料とする。これを図1に示すようなアルミナの金型に白金箔を介して入れ、圧力 $500\text{kg}/\text{cm}^2$ から $1400\text{kg}/\text{cm}^2$ 、温度 $650\sim 1000^{\circ}\text{C}$ でホットプレスする。BN粉末は離型剤として用いられる。焼結は室温で所定の圧力を加えた後、 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温させ、所定温度で所定時間保持して炉冷する。焼結温度が 650°C 以下ではいかなる圧力においても透光性焼結体はえられない。 1000°C 以上でも透光性焼結体がえられないばかりでなく、試料と金型が反応したりして具合が悪く、試料の金型からの取り出しが困難となる。最適のホットプレス条件は、 $800\sim 850^{\circ}\text{C}$ で $1100\sim 1200\text{kg}/\text{cm}^2$ で2～4時間の焼結である。このような条件下でえられた焼結体の一例を図2に示した。

5.3.2 固体熱間静水圧焼結法(SHIP)⁷⁾

前項において、透光性酸化亜鉛製造の最適条件が、温度 $800\sim 850^{\circ}\text{C}$ 、圧力 $1100\sim 1200\text{kg}/\text{cm}^2$ である

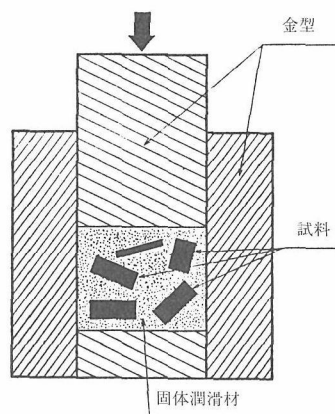


図3 固体潤滑材を用いた静水圧焼結の金型と試料

と述べた。この温度は、一般のセラミックスの焼結温度に比べて極めて低いものであり、固相反応の極めて遅い温度である。この点に着眼すると、固体潤滑材料の中に、直接成形試料を包埋して、潤滑性の固体を媒体とした静水圧焼結が出来ないだろうか？という考えが発想する。これを現実にしたのが、固体潤滑材による静水圧焼結 (Solid Hot Isostatic Pressing) であり、頭文字をつなぎあわせてSHIPと仮称するものである。固体潤滑材としてはh-BNが良く、更にh-BN粒子の表面を酸化して、表面に低融点（ 577°C ）の B_2O_3 の皮膜を生成せしめたh-BNは、最も潤滑性に優れている。SHIPによっても透光性の酸化亜鉛が製造できる。SHIPの特徴は静水圧焼結であるから、図3に示すように、種々の形の焼結体がえられることである。また、静水圧のため、ホットプレスの場合よ

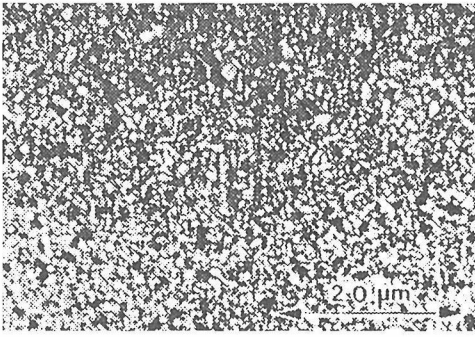
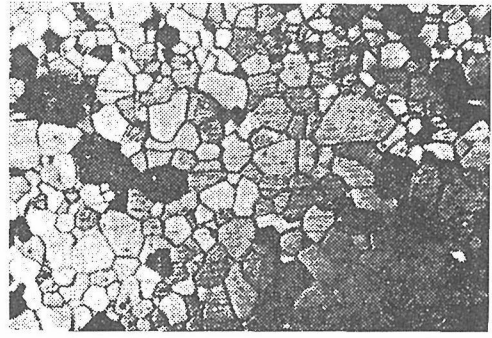
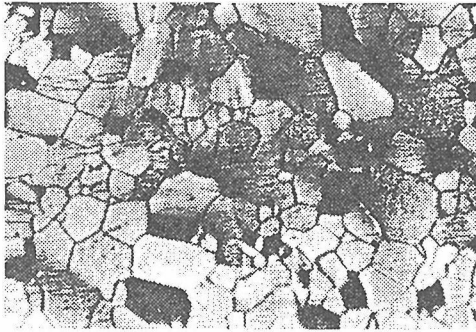
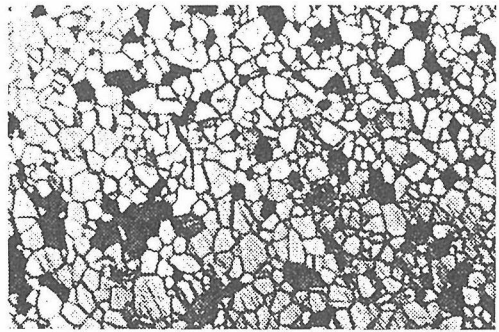
530kg/cm²790kg/cm²1100kg/cm²

図4 800°C2.5時間, 種々の圧力で焼結した透光性酸化亜鉛の光学顕微鏡写真

りも, 低い圧力で透光性酸化亜鉛の製造が可能であり, 圧力の不均一性も少ない. SHIPの実施例を示そう.

純度99.99%のZnO粉末を円柱状に成形し, さらに2 ton/cm²で静水圧成形した数個の試料をホットプレス用のアルミナ製金型中のh-BN粉末に包埋させ, 850°C600kg/cm²で4時間SHIPしたものは, 透光性であった.

5.4 焼結体の微細構造¹⁾

透光性酸化亜鉛焼結体の微細構造の特徴はどのようなであろうか? ホットプレス焼結体を例に, 微細構造の特徴を考えることにする.

図4には, 焼結体の光学顕微鏡写真の一例を示した. また800°C2.5時間ホットプレス試料の粒径と圧力の関係を図5に示した. 図から分かるように, 圧力500kg/cm²程度までは, 粒成長がほとんど認められない. それ以上の圧力では, 粒成長が著しく進む. さらに圧力が大きくなり, 1200kg/cm²をすぎると逆に粒成長速度の遅延が起こるのが分かる. 透光性は粒径10μm以上の場合に良く, 前述の

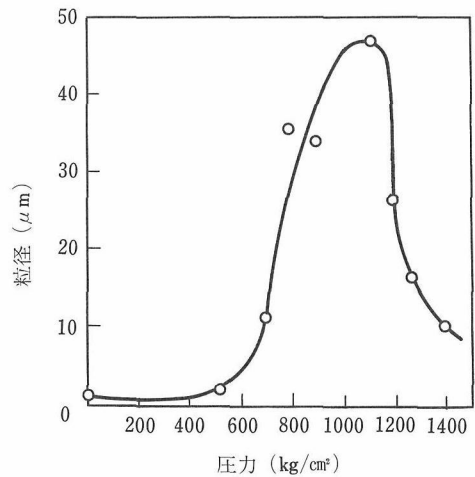
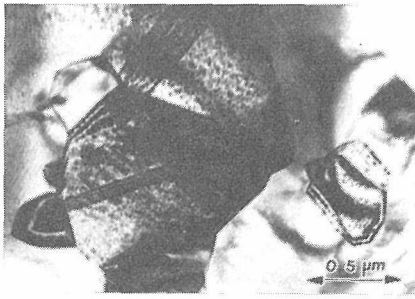


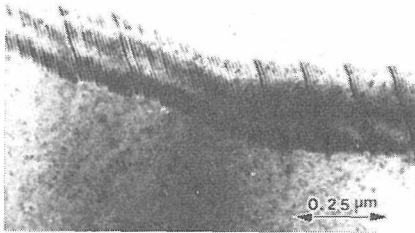
図5 800°C2.5時間加圧焼結した酸化亜鉛の圧力と粒径の関係

ように1100~1200kg/cm²の圧力が, 透光性焼結体の製造に最も適した条件である.

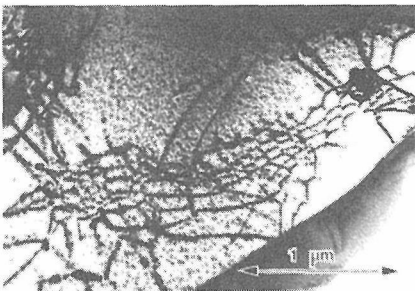
焼結体の微細構造を透過電子顕微鏡 (TEM) で観察すると, 加圧焼結体の内部欠陥構造や不純物の析出状態などを見ることが出来る. TEM観察の



530kg/cm² for 16 hrs



790kg/cm² for 16 hrs



1100kg/cm² for 16 hrs

図6 800°C16時間種々の圧力で加圧焼結した透光性酸化亜鉛の透過電子顕微鏡写真, 530 kg/cm², 790kg/cm², 1100kg/cm², それぞれの写真には, 粒子の中央の積層欠陥, 小傾角粒界の形成に与える転位およびポリゴニ化した転位がある¹⁾.

試料は, 焼結体の機械的研磨, 熱リン酸による化学研磨をへて, 最後にアルゴンのイオン衝撃で薄くして調製した。

図6には800°C16時間, 種々の圧力で焼結した試料の特徴的なTEM写真を示した。試料に共通した特徴は積層欠陥であった。530kg/cm²の圧力では積層欠陥以外の欠陥構造はほとんど観察されない。圧力が790kg/cm²から1200kg/cm²の範囲になると, 積層欠陥のみならず転位が観察される。700kg/cm²以下では転位がほとんど観察されないことから, 転

位は応力に起因して生成するものであろう。1200 kg/cm²以上の圧力で, 粒成長速度が遅くなるのは, 粒界での不純物の析出や偏析が, 粒成長をおくらせるためであらう。

積層欠陥は, TEM像とその電子線回折の解析から, 変位ベクトル $R = (1/2)C + P$ と変位ベクトル $R = (1/2)C + (1/2)a$ の両方が確認されている。ここで, $a = (1/3)\langle 2\bar{1}10 \rangle$, $c = [0001]$, $P = (1/3)\langle 10\bar{1}0 \rangle$ である。積層欠陥と同様, 焼結体に存在する転位のバーガスベクトル b も決定できる。それによれば, b はC軸に垂直なものが多く, その値は $1/3[2\bar{1}10]$ であった。

5.5 透光性酸化亜鉛焼結体の製造と不純物²⁾

これまでの記述は高純度の酸化亜鉛を用いた場合のものであった。高純度試料の透光性焼結体ができるとその次には, 極微量の不純物の添加によって, 焼結温度や加圧力をもっと下げられないか? という考えを持つのは, ごく当然のことである。どのような不純物が, 酸化亜鉛の透光性焼結体製造に有効であらうか? S-ブロック元素とP-ブロック元素の典型的なものについて検討した結果, 微量不純物の添加効果について, 次のことが判明した。亜鉛より高原子価の不純物は, 微量でも透光性酸化亜鉛焼結体の製造に好ましくない。アルカリ土類金属は, 焼結体にほとんど影響しない。アルカリ金属は焼結性を促進する。特に微量のアルカリ金属の添加は透光性酸化亜鉛焼結体の製造に有効であり, 焼結温度や圧力を下げるこ

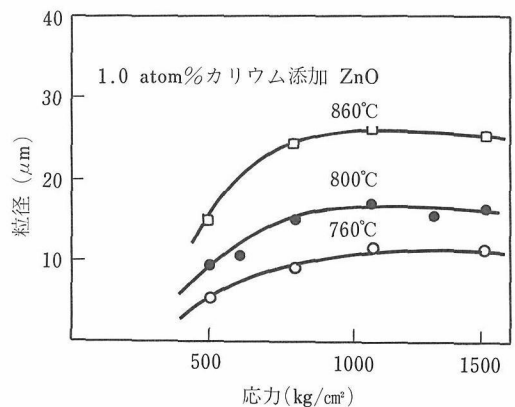


図7 カリウム添加酸化亜鉛の加圧焼結における圧力と粒径の関係

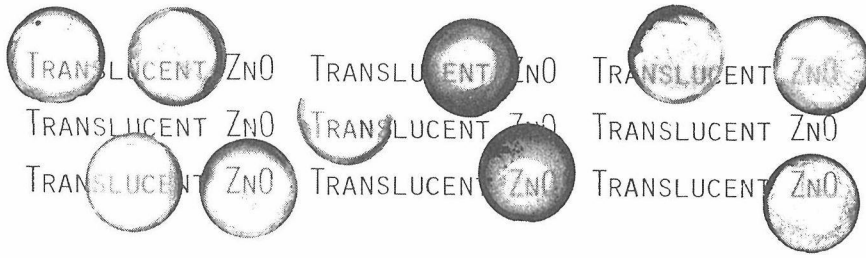


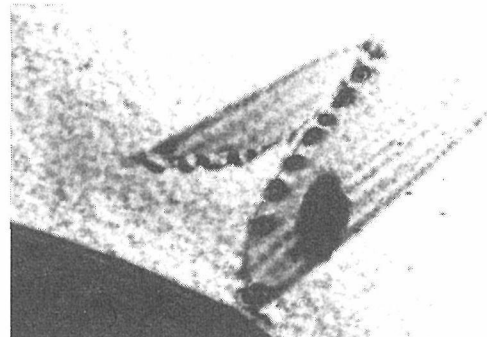
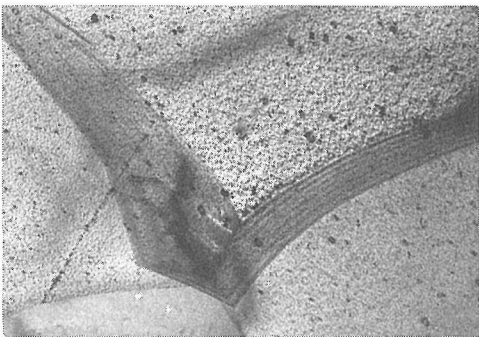
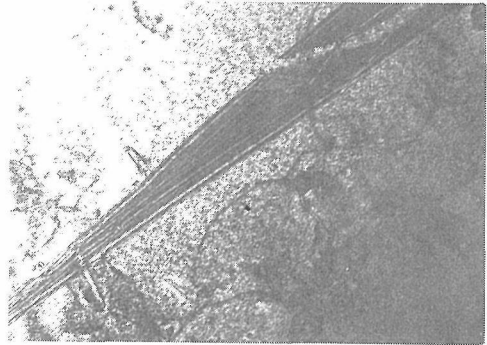
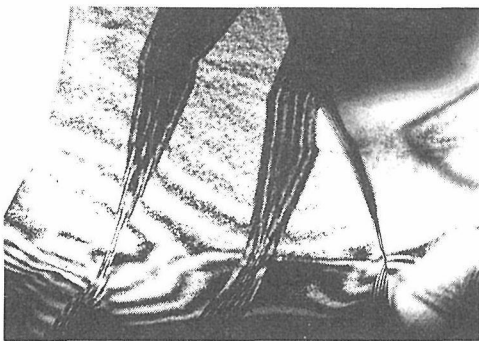
図8 カリウム添加酸化亜鉛の加圧焼結体。試料の直径は1cm，厚さ2mm，

ができる。ここでは，カリウム添加試料の焼結を例に不純物の添加効果を考えることにしよう。

図7には，760，800，860°Cで焼結した試料の粒径と圧力の関係を示した。この結果を図5の不純物未添加のそれと比べてみると興味深い。純酸化亜鉛の場合には，約700kg/cm²から急速に粒成長があり，約1200kg/cm²でピークに達し，その後粒成長が減少する傾向があった。これに対してカリウム添加試料では，低圧でも可成り大きな粒成長を示し，約700kg/cm²以上ではほぼ一定の粒成長速度になる。透光性の酸化亜鉛焼結体は，粒径10μm以上

の700kg/cm²の圧力範囲でえられる。カリウムの添加量が0.1から1.0atom%の範囲では，透光性の優位性はほとんど認められない。むしろ添加量よりも，加圧力の場所による不均一性の除去の方が，透光性酸化亜鉛焼結体の製造には重要である。その点，SHIPの方が，ホットプレスより好ましい製造法であろう。図8には，ホットプレスにより製造したカリウム添加酸化亜鉛焼結体の一例を示した。

同じアルカリ金属でもリチウムはその他のものより著効がある。即ち，リチウムは，酸化亜鉛の



0.2atom%

1.0atom%

図9 カリウム添加ZnOのTEM写真

粒成長を著しく促進させる。そのため添加量を出来るだけ少なくし、しかも均一に混ぜることが重要である。

5.6 カリウム添加焼結体の微細構造

カリウム添加透光性酸化亜鉛には、図9に示すような積層欠陥、転位、析出物が存在する。積層欠陥はすべての試料に観察され、転位は $700\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上でホットプレスした試料に観察される。不純物の析出は、低濃度で転位や粒界に、高濃度で転位、粒界、結晶内に起こる。

図10には、 800°C $1100\text{kg}/\text{cm}^2$ 2時間焼結した $1.0\text{ atom}\%$ カリウムを含む 970°C 試料を空气中で所定時間再加熱した結果を示した。図から分かるように、再加熱時間が24, 72, 216時間と増加するにつれて、析出物が増加してゆく。析出は初め転位や粒界に沿って起こるが、次第に粒内に広がってゆく。加圧焼結体を常圧下で再加熱すると、このように析出物の増加が起こるのは、高圧下の方が常圧下よりもカリウムの固溶度の高いことを示すものである。加圧焼結体を再加熱すると孤立気孔が膨張するという報告があるが、当然起こりうることである。透光性酸化亜鉛の再加熱による不透明化は、恐らく不純物の析出と孤立気孔の膨張の両方が原因であろう。

5.7 ま と め

透光性酸化亜鉛焼結体の製造法を駆け足で述べた。一言で言う製造法の特徴は、低温高圧法とでも言うべきであろう。ホットプレスの他にも、本稿で少し触れたSHIPや良く知られているHIPというガス圧焼結が製造法として考えられるが、後者の2つはカプセルを用いなければならず、その点ではSHIPというのは簡便な方法である。今後には、発光に必要な元素のドーパ試料について、発光特性、透過度などの光物性を調べることが残されている。

文 献

- 1) Y. Moriyoshi et al., *Z. Phys. Chem.*, **NF 122**, 225 (1980).
- 2) Y. Moriyoshi et al., *ibid.*, **NF 125**, 107 (1981).
- 3) 守吉佑介, 池上隆康, 丸山修, **FOP**, **6**, 27 (1981).

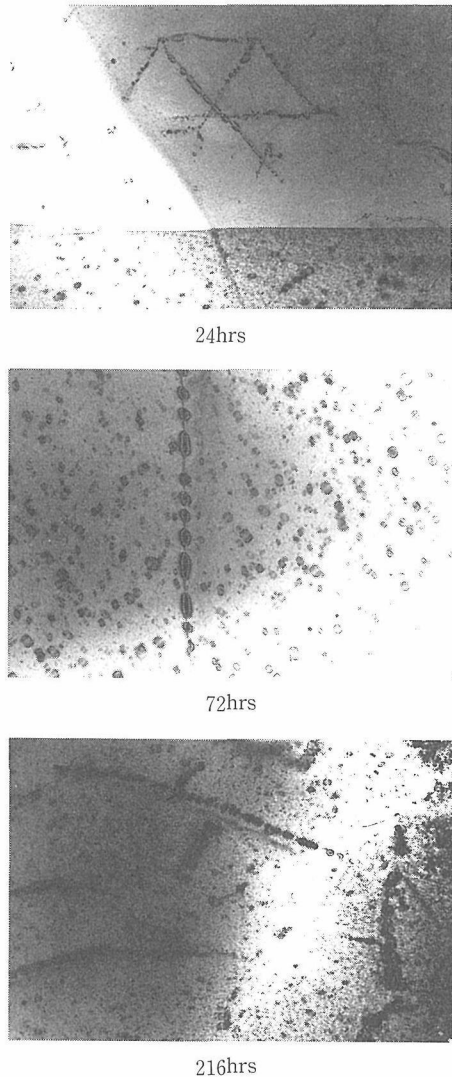


図10 800°C , $1100\text{kg}/\text{cm}^2$ で 2 時間焼結した $1.0\text{ atom}\%$ カリウム添加酸化亜鉛を 970°C 空气中で所定時間再加熱した試料の透過電子顕微鏡写真。析出物のあらわれるのが分かる。

- 4) 戸田堯三, 松山巖, *エレクトロニク・セラミクス* **4**, 9 (1973).
- 5) 小泉光恵, 島田昌彦, 小平紘平, *化学と工業*, **25**, 382 (1972).
- 6) 守吉佑介, 白崎信一, 丸山修, 特許第1187016号 (昭和59年).
- 7) 守吉佑介, 池上隆康, 千田幸雄, 山村博, 特許. 高密度焼結体の製造法, 申請中.

6. 酸化マグネシウム透明セラミックスの合成

6.1 はじめに

透光性マグネシア焼結体は、空気中において表面が徐々に曇り始め、一年も経過するとかなり不透明になる。この様なマグネシアの経時変化は、本来の優れた特性を十分発揮できない原因の一つとなっている。マグネシアは周期律表においてアルカリ土類に属し、イオン性の強い食塩型結晶である。それ故、カルシアやカドミウム等と同様、マグネシアには本質的に水に侵され易い性質がある。それ故、易水性和性の欠点が改善されるならば、マグネシアの利用が飛躍的に広がることが期待される。この様な経緯から、耐水性和性透明マグネシア焼結体及び耐水性和性マグネシア粉末の製法を検討した。

6.2 耐水性和性透明焼結体の製法

透光性マグネシア焼結体では、水和によってその表面が僅かに曇っても直線透過率が著しく低下する。また、焼結体が極く僅か水和しても、電気絶縁性の著しい低下となって現れる。更に、水和が進行すると焼結体の機械的強度が低下する。そして極端な場合には、焼結体がダスティングを起こして崩壊に至ることがある。

マグネシア焼結体の水和を防止する方法としては、より高密度に焼結させるか、或は不純物で表面または粒界を被覆させる等の方法が講じられてきた。しかしながら、これまで耐水性和性はせいぜい数倍程度改良されたに過ぎない。不純物による水和抵抗性は、その化学種のみならず、微構造中における分布状態によっても影響される。そこで、出発母塩の合成法および不純物の添加法を十分検討し、より制御された手法で透光性マグネシア焼結体の作成を試み、耐水性和性改良の可能性を検討した。

6.2.1 不純物の添加法

マグネシア中におけるシリカは、高温においてフォルステライト (Mg_2SiO_3) を形成する。フォルステライトは耐水性和性化合物であり、高温にお

いても安定である。このフォルステライトを粒界に薄く被覆することによって、マグネシアの水和を防止することを検討した。

不純物には、以下の珪素化合物を用いた。また、被添加物は以下の通りである。

(1) 珪素化合物

シリカ微粉末、珪酸エチル、コロイダル・シリカ、珪酸ナトリウム、等

(2) 被添加物

炭酸ナトリウム溶液、塩基性炭酸マグネシウム、マグネシア粉末、

珪素化合物の添加量は、3000ppm以下 (MgO base) とした。

6.2.2 焼結体の作成

珪素化合物が配合された仮焼マグネシアを、メノウ乳鉢で十分ぼぐし、それを一時成形 ($100\text{kg}/\text{cm}^2$) した後静水圧にて二次成形 ($2\text{ton}/\text{cm}^2$) した。この成形体を真空中 (10^{-5} Torr) または酸素雰囲気中 $1200\text{--}1700^\circ\text{C}$ で $1\text{--}20\text{hr}$ 焼成した。

被添加物を変えた場合の焼結体の密度は、(原料溶液) > (出発母塩) > (マグネシア粉末) である。一方、珪素化合物の種類を変えた場合の焼結体の密度は、(珪酸ナトリウム) > (珪酸エチル) > (コロイダル・シリカ) > (シリカ微粉末) である。これ等の中で透光性焼結体が得られる方法は、(炭酸ナトリウム) / (珪酸ナトリウム) の組み合わせである。シリカの添加量が $400\text{--}1000\text{ppm}$ (MgO base) の場合、焼結体の密度が理論値に近く、粒径 ($R=20\mu\text{m}$) が揃った、均質な微構造の透光性焼結体が得られた。(炭酸ナトリウム) / (珪酸エチル) 又は (コロイダル・シリカ) の組み合わせでは、マグネシアの焼結密度は $96\text{--}97\%$ であった。

6.2.3 マグネシア焼結体の水性和

マグネシア焼結体を空気中または所定温度の水中に暴露し、重量増加から水含量を測定した。焼結温度が 1600°C の場合の結果 (一例) は、以下の通りである (表1)。

表1 焼結体の耐水和性実験結果

Host	Add.	9/90(%)	Wt(1%up)
(Na ₂ CO ₃) / (Na ₂ SiO ₃)		99—100	30,000hr/RT
(MgO) / (Na ₂ SiO ₃)		95—96	4,000hr/RT
(MgO) / (SiO ₂)		92—95	100hr/RT
(MgO)		96—97	600hr/RT

一般に、添加物及び被添加物が共に液体の場合は、耐水和性が格段に（従来の数千倍以上）優れている。一方、添加物および被添加物が共に固体の場合には、添加物の効果が殆ど認められなかった。シリカの添加量は、添加物および被添加物が共に液体の場合には数百ppm程度で十分である。しかし、被添加物が固体の場合には、その数倍の添加量が必要であった。シリカを添加する場合、共存する不純物の種類や量もまた重要である。ライムとナトリウムが存在すると、シリカの添加効果が無くなるだけでなく、逆に水和が促進される傾向がある。

6.3 耐水性マグネシア粉末の製法

焼結用仮焼マグネシアは、硬焼マグネシアとは異なり、化学的に安定ではない。仮焼マグネシア

は空気中の湿気によっても容易に侵され、焼結性に著しい影響を及ぼす。また、仮焼マグネシアは水と容易に反応し、成形体の収縮および亀裂の原因となる。それ故、鑄込成形には水を全く含まない懸濁剤（例えば、無水アルコール等）が使用される。

塩基性炭酸マグネシウムは、工業的には炭安法・ソーダ灰法・ガス法（水マグ法）によって製造される。ソーダ灰法では、比較的高純度の塩基性炭酸マグネシウムが得やすく、合成条件の設定と制御が容易である。そのためソーダ灰法により耐水和性マグネシア粉末の製法を検討した。

6.3.1 塩基性炭酸マグネシウムの合成

塩基性炭酸マグネシウムには、化学組成や結晶構造の異なる数種類以上の化合物が報告されている。塩基性炭酸マグネシウムの合成条件が異なると、それから得られるマグネシア粉末の焼結性が著しく変化する。塩基性炭酸マグネシウムの化学組成や結晶構造は、合成条件によって様々に変化する。ソーダ灰法の場合を、図—1に示す。これ等の化合物は乾燥過程で、最終的に全て四水塩〔4MgCO₃・Mg(OH)₂・4H₂O〕に変化する。塩基性炭酸マグネシウムの化学組成がほぼ同じであって

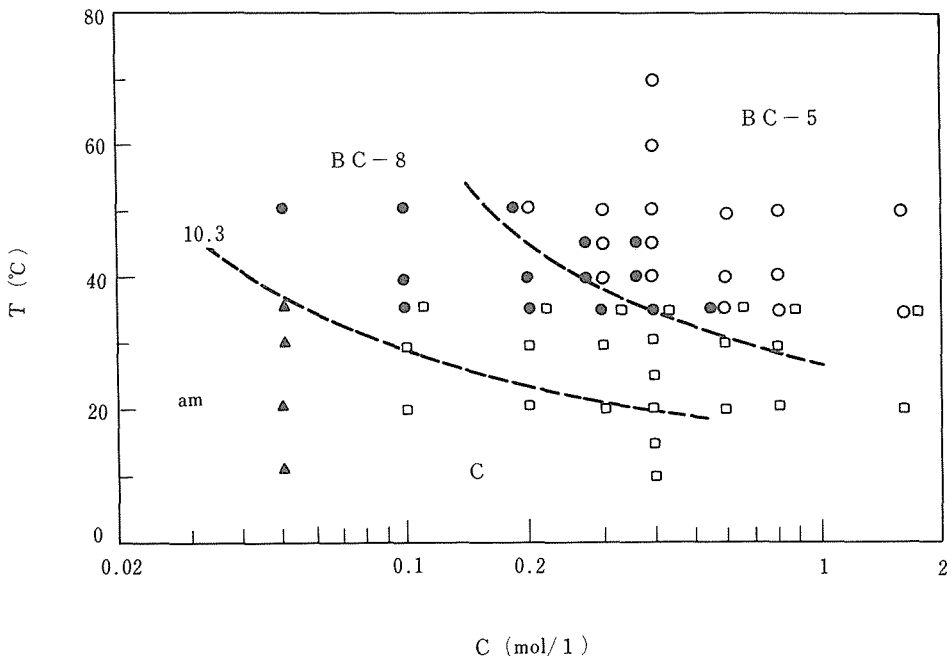


図1 溶液の初濃度 (C)、熟成温度 (T) と塩基性炭マの生成条件

も、合成過程が異なると水和性や焼結性等種々の特性が著しく変化する。しかし、乾燥品または市販品の化学分析・X線解析・SEM観察等から母塩の合成条件、仮焼物の水和性、焼結性等を推測することは難しい。

ソーダ灰法では、四水塩の生成過程が以下に示すように、約五通りある。

- (1) 乾燥過程において、炭酸マグネシウム（正塩）とケーキ中の水分とが反応して四水塩が生成する。
- (2) 乾燥過程において、非晶物質とケーキ中の水分とが反応して四水塩が生成する。
- (3) 約47°C以下の温度で熟成させる事によって、正塩が八水塩 $[4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ に分解する。その八水塩が乾燥過程で四水塩になる。
- (4) 約47°C以上の温度で熟成させる事によって、正塩が五水塩 $[4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ に分解する。その五水塩が乾燥過程で四水塩になる。
- (5) 反応温度が約70°C以上になると、直接四水塩が生成する。

塩基性炭酸マグネシウムのみが得られる合成条件は、混合割合が $[\text{Na}_2\text{CO}_3]/[\text{MgCl}_2]=50\%$ 以下、水素イオン濃度が $\text{pH}=10.33$ 以下、初濃度が $C=0.4\text{mol/l}$ 以上、温度が $T=30-70^\circ\text{C}$ である。但し、上記合成条件の中で、水素イオン濃度がより高く、熟成温度がより低く、初濃度がより薄い場合には八水塩が生成し、逆の場合には五水塩が生成する。

上記条件以外で塩基性炭酸マグネシウムを合成すると、異種化合物が混入してくる。即ち、水酸化マグネシウムは、溶液の pH が高くなると混入してくる。熟成温度が低いあるいは熟成時間が短いと、正塩の分解が不十分となって塩基性炭酸マグネシウム中に残存する。二種以上の化合物は、図一1の境界相近傍において共存する。

6.3.2 仮焼マグネシア粉末の水和性

塩基性炭酸マグネシウムを脱水および熱分解した後引き続き 600°C 以上の温度で仮焼し、マグネシア粉末を得た。仮焼マグネシアは比表面積が大きい ($S>25\text{m}^2/\text{g}$) ので、水和実験が難しい。そこで、各種仮焼粉末を空気中に暴露し、赤外線吸収スペクトルの相対強度から水和性の違いを比較し

た。仮焼温度が 900°C の場合の結果（一例）は、以下の通りである（表2）。

表2 粉末の耐水和性実験結果

MgO Powder	Wt (1%up)
Control—Aging	2,160 hr/RT
Control—Aging	720 hr/80°C
Commercial—BC	0 hr/RT
Commercial—H	0 hr/RT

正塩の熟成によって得られた八水塩または五水塩は、耐水和性が良好である。その中でも、八水塩より五水塩の方が耐水和性・易焼結性・高純度化の点でより優れている。耐水和性の最も優れた塩基性炭酸マグネシウムが得られる合成条件は、初濃度が $C=0.4\text{mol/l}$ 、熟成温度が $T=35^\circ\text{C}$ 、熟成時間が $t=30\text{hr}$ である。熟成時間を短縮した場合には、正塩が残存しているため十分洗浄しなければならない。また、熟成温度を $T<35^\circ\text{C}$ 以下にした場合には、熟成時間を $t>30\text{hr}$ 以上にすれば更に耐水和性が高くなる。

水溶液中での熟成過程がなく、乾燥過程で生成した塩基性炭酸マグネシウムは、耐水和性の効果がない。また、 70°C 以上の反応温度で直接生成する四水塩も耐水和性の効果がない。仮焼温度が約 1100°C 以上になると耐水和性は高くなるが、焼結性が低下する。

塩基性炭酸マグネシウム中に異種化合物（水酸化マグネシウム、非晶質物質、正塩）が混入すると、仮焼マグネシア粉末は耐水和性ばかりでなく純度や焼結性も悪くなる。母塩の合成条件のみならず洗浄条件や乾燥条件が十分制御されていない場合には、仮焼マグネシア粉末は耐水和性・易焼結性・高純度化の点で再現性が悪くなる。従って、良質のマグネシア粉末を得るためには、母塩の適切な選択と製造工程の厳密な制御が必要である。

6.4 おわりに

従来よりも耐水和性であるマグネシア焼結体およびマグネシア粉末を得ることが出来たが、その水和機構については全く説明されていない。マグネシアの易水和性が本来の特性なのか否か、微量不純物が水和性に対してどのような役割をしているのかによって、耐水和性の研究方向が全く変わる

ことになる。従って、今後マグネシアの水和機構を早急に解明することが重要である。

参 考 文 献

- 1) 松田伸一；特願昭 57-41944 (1982).
- 2) 松田伸一，池上隆康，白崎信一，小浜弘之；特願昭 59-13040 (1984).
- 3) 松田伸一，池上隆康，小浜弘之；石膏と石灰，No. 202, 8 (1986).
- 4) 松田伸一，白崎信一，池末明生；特許申請中，(May, 1986).

7. 着色アルミナ透明セラミックスの合成

7.1 研究の目的

生活水準の向上により、人々は物の豊かさを求める仕事ばかりでなく、心の豊かさをもたらすレジャーやスポーツにも関心を向けるようになった。材料の開発においても、部品の高機能化や高性能化を追求する工業用材料ばかりでなく、感覚にフィットするような美しさやスマートさが問題となるホビー用品や装飾用品への応用の可能性にも目を向ける必要がでてきた。本研究はこのような社会的ニーズの変化に応えるため、ファイン・セラミックスとして広く用いられているアルミナ磁器を着色透明化し、宝石類似の材料を開発するため行ったものである。

美しさを代表する天然の宝石は量が極めて少なく貴重品であるので、古来、宝石を人工的に製造する努力がなされてきた。しかし、得られたものの多くは単結晶であるので形状や大きさ、色等に制限があり、又、高硬度であるため切断や切削加工が難しく、その上合成時に熱歪が導入される等の理由でコスト高になる欠点があり、日常生活で広く応用できるまでには到っていない。この研究で得られる宝石類似の着色透明アルミナは、粉体を成形し、焼結して所定の材料を生産する通常のセラミック生産技術を応用して製造するものである。上記の全ての問題を一挙に解決することができる。勿論、他のオプト・セラミックと同様、セラミックスから気泡を完全に取除き透明化するのであるから、セラミックス原料粉には易焼結性粉を用いる必要があり、試料の調合、仮焼、焼結には十分に注意する必要があることはいうまでもない。

7.2 実 験

凝集粒子が殆んどない平均粒径が約 $0.3\mu\text{m}$ の易焼結性高純度アルミナ(99.99%以上の純度)粉末をエチルアルコール中に良く分散させる。この分散液をマグネチックスターラーで攪拌しながら、アルミナに対しMgOとして約0.2mol%の硝酸マ

グネシウムと、着色剤としてCr, Co, Ni, Mn等の塩の適当量を溶解させた水溶液を滴下し良く混合する。この混合液を攪拌しながらアルコールや水を蒸発させる。液体を完全に蒸発させた後、塊状になったアルミナ粉をアルミナ乳鉢で良くほぐした後、空气中、 500°C で仮焼し添加した塩を熱分解させて酸化物とする。これを再びアルミナ乳鉢で良くほぐした後 10^7pa の圧で金型成形した後、更に $2\times 10^8\text{pa}$ の圧でハイドロスタチックプレスし、成形体を作製する。この成形体を空气中で $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で $1100^{\circ}\sim 1200^{\circ}\text{C}$ まで加熱し、この温度に2時間保持した後、炉冷した。この予備焼成した試料を 10^{-6}torr の真空中で、 1100°C まで $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で加熱、その後、 1780°C まで $100^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ の速度で昇温し、その温度に4時間保持した後炉冷した。

添加剤のうちMgOは Al_2O_3 の緻密化を促進する目的で、Cr, Co, Ni, Mn等の遷移金属酸化物は発色させる目的で添加した。MgOは0.2mol%程度の添加量が、透光性に優れ、又、再現性も良かったので添加量はこの濃度に統一した。一方、着色剤は種々の色を発現させるため、配合割合を変化させた。ルビー色を発現させるCr以外の着色剤を含む焼結体は、真空焼結により還元されて、黒みを帯るので、空气中、 $1600^{\circ}\sim 1700^{\circ}\text{C}$ で24時間再焼成し、還元していた着色元素を酸化し、発色させた。

7.3 結 果

アルミナの原料粉の純度が99.9%以下であると、透光性が劣り、又、着色も鮮明でない場合があった。又、凝集粒子は圧粉体内の粒子の充てんを不均一にし、その結果焼結による緻密化も不均一になるので、焼結によって気孔を完全に取除くことができないことは良く知られている。さらに、一次粒子が細かくなると初期および中期段階の焼結速度は早くなるが、平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ 以下のように微細になると粒子相互間の付着力により、粒子間のすべりが悪くなり粒子の充てんは不均一にな

表1 添加不純物元素と色及び透光性
(全てMgO.2mol%添加)

成 分	濃 度 (mol%)	色	透 光 性
Cr	0.2~1.0 (CrCl ₂ ・6H ₂ O)	赤	良好
Co	0.01~0.5 (CoCl ₂ ・6H ₂ O)	青	0.5以下で良好
Ni	0.01~1.0 (NiCl ₂ ・6H ₂ O)	黄→緑*	0.1以下で良好
Ni/Co	0.01~0.5/0.001~0.1	緑	良好
Ni/Cr	0.01~0.5/0.001~0.1	橙	良好
Co/Cr	0.1~0.2/0.01~0.2	紫	良好
Mn	0.5~1.0 (MnCl ₂ ・4H ₂ O)	ピンク	良好だが気泡が多く なりやすい
Fe	0.5 (FeSO ₄ ・7H ₂ O)	淡緑色	良好だが色悪い
Ti	0.01~0.1 (TiO(NO ₃) ₂)	黒	全く透明にならない
V	0.3~4.0 (VOSO ₄ ・3H ₂ O)	淡緑色	全く透明にならない
Cu	0.1 (CuSO ₄ ・5H ₂ O)	無色	全く透明にならない

* Niの濃度増加とともに緑色になる。
0.1%を越えると緑が強くなる。

り、凝集粒子が存在する場合と同様焼結の後期段階で緻密化が阻害される。以上のことを考慮して、本研究では純度が99.99%以上で、平均粒径が約0.3 μ mの凝集粒子が殆んど無い粉体を原料粉とした。

表1は着色剤の種数と配合量、および発色した色の肉眼的に観察した透光性の程度を示した。カッコ内は着色金属の塩である。これらの添加剤のなかで代表的な添加物の添加効果について、より詳細に検討した結果について述べる。

7.3.1 MgOの添加効果

MgOがAl₂O₃の緻密化を促進することは広く知られていて、この添加効果はMgOがAl₂O₃の粒成長や気孔成長を抑制し、気孔を粒界にピン止めする結果、焼結の駆動力（気孔径に反比例する）は高い状態に保たれ、空位の拡散距離（平均粒径に比例する）が短かくてすむからであると説明されている。本研究で添加剤としてMgOを用いたのは上記の効果を期待したからである。図1は無添加およびMgO添加Al₂O₃焼結体のSEM像で、無添加の試料では気孔がかなり残っているが、MgOを添加したものは気孔は殆ど無い。しかし、上記の説とは逆に、無添加の方が粒径は小さい。これは、無添加のAl₂O₃の粒成長は気孔によりいつまでも抑制されるが、MgO添加試料では気孔の消失によりこの抑制効果が無くなるためであると考えられる。又、これらの写真の比較から、無添加試料の粒子は不揃いで、粒成長に異方性のあることが分

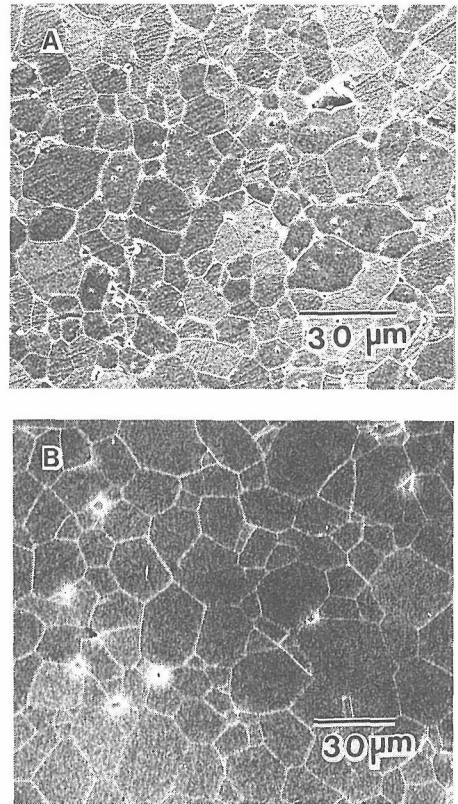


図1 焼結体の研磨面のSEM像
A：無添加Al₂O₃
B：MgO添加Al₂O₃

る。すなわちMgOは上記の効果ばかりでなく、物質移動の異方性も抑制することが分る。

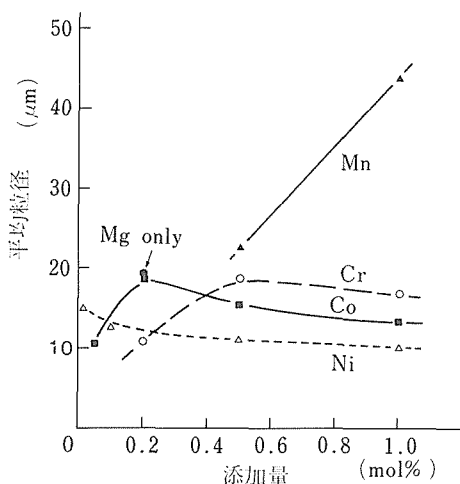


図2 添加元素の添加量と焼結体の平均粒径

7.3.2 Cr₂O₃の添加効果

Cr₂O₃のAl₂O₃への固溶限は大きいので、0.2 mol%程度の添加ではMgOのみを添加したものとの差異は認められなかった。しかし、0.5 mol%以上になると異常粒成長が起り、1.0 mol%以上になると粒界や粒内に第2相のような小さな粒子が多数出現してくる。

MgOのみにより透光化したAl₂O₃焼結体はすりガラス状で多少曇っているが、Crの添加量が多くなるとルビー色が濃くなると同時に透明感が増してくる。しかし、Cr₂O₃が1 mol%以上になると逆に透明感は無くなっていく。

7.3.3 CoOの添加効果

濃度に関係なく粒成長抑制効果がある。Coによる発色効果は大で、0.2 mol%以下の微量でも濃い青色を示す。0.5 mol%以上になると透光性は落ちてくる。Coは強い還元雰囲気中で焼結すると還元され、焼結体の色は黒ずんでくる。このためコバルトブルーに発色させるためには再び酸化雰囲気中で焼成する必要がある。

7.3.4 Niの影響

0.1 mol%以上のNiOを添加すると異常粒成長が起き、又、粒界に析出物が出現する。しかし、0.5 mol%以上添加すると析出物が増加すると同

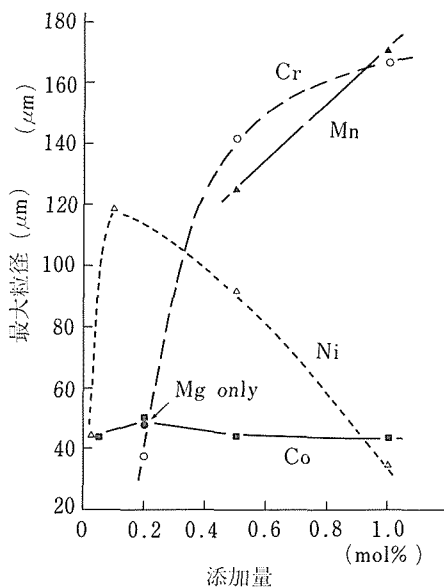


図3 添加元素の添加量と最大粒径

時に異常粒成長は逆に抑制される。焼結後の試料はNiが還元されているので黒色である。このため、酸化雰囲気中で再焼成を行う必要がある。この場合、焼結体中の酸素イオンの拡散が非常に遅いため還元したNiの酸化を完全に行うには、1700°Cのように非常に高い温度で、しかも長時間酸化雰囲気中で焼成する必要がある。

7.3.5 Mnの影響

Mnによる着色効果は上記のものより弱いので、比較的多量添加する必要がある。又、Mnの添加によりMgOの異常粒成長抑制効果は消失し、0.5 mol%の添加でも異常粒成長が観察される。又、第2相は粒界ばかりでなく粒内でもみられる。

以上の結果を図2と3に示す。図2は添加量と平均粒径の関係を点綴したものである。図3に添加量と最大粒径の関係を示す。これらの図で、各試料の粒径の差が大きいほど異常粒成長が顕著であったことを示す。

参考文献

- 1) P. J. Jorgensen and J. H. Westbrook, J. Am. Ceram. Soc., **47**, [7] 332-38 (1964).

8. 研 究 成 果

8.1 誌 上 発 表

T. Ikegami, S. Matsuda, Y. Moriyoshi and H. Suzuki, "Normal Grain Growth in Porous and Dense Compacts", J. Mat. Sci. **17**, 2855 (1982).

池上隆康, 守吉佑介, "セラミックスの原料調製と焼結性", FOP **56**, 59 (1982).

守吉佑介, 池上隆康, "焼結の基礎理論と高密度焼結体の製造", セラミックス **17**, 930 (1982).

守吉佑介, 小松和蔵, "酸素物の焼結" CMC **76** (1982).

白崎信一, 守吉佑介, 山村博, 羽田肇, 掛川一幸, "ZnO粒子の酸素拡散と欠陥構造", 材料 **31**, 850 (1982).

白崎信一, "微小欠陥に挑む", 日本の科学と技術 **23**, 34 (1982).

白崎信一, "酸素センサ", センサ技術 **2**, 164 (1982).

守吉佑介, 板東義雄, "セラミックスの粒界と組成", 日本結晶学会誌 **24**, 206 (1982).

守吉佑介, "バリスタの粒界", セラミックス **17**, 597 (1982).

Y. Moriyoshi, M. Kamo, Y. Sato, and W. Sedaka, "The Microstructure of Natural Polycrystal Diamond; Carbonado and Ballas", J. Mat. Sci. **18**, 217 (1983).

山村 博, "機能性セラミックスについて", エレクトロニクスニュース **97**, 18 (1983).

白崎信一, "無機系機能材料の現状と問題点", 化学工場 **27**, 237 (1983).

山村 博, "溶液法によるチタン酸バリウムの合成およびその応用", 機能材料 **2**, [11] 1 (1982).

白崎信一, "オプトエレクトロニクスセラミックス", 未来産業技術 **3**, 456 (1982).

白崎信一, "無機系センサ機能材料", 1990年代における機能材料 **68** (1982) 日本機械連合会篇.

T. Ikegami, and Y. Moriyoshi, "An Inter-

elation Between a grain size Distribution and Rate Constants in a Kinetic Equation of Grain Growth", 窯協誌 **91**, 475 (1983).

S.J. Park, H. Yamamura and K. Hirota, "HIP Treatment of Pure SnO₂", Ceramics Int'l **10**, 116 (1989).

H. Haneda, H. Yamamura, I. Shindo and S. Shirasaki, "Oxygen Deffusion in Single and Polyocrystalline Magnesio Ferrite", J. Mat Sci. **19**, 2948 (1984).

白崎 信一, "拡散", 化学便覧 (丸善) **63** (1984).

S. Shirasaki, S. Matsuda, H. Yamamura and H. Haneda, "Oxygen Diffusion and Defect. Structure of Undoped and Impurity-Doped Polycrystalline MgO" Advance in Ceramics **10**, 474 (1985).

白崎信一, "ZnO総論", セラミックス **18**, 965 (1983).

白崎信一, "ZnOの物性データ", セラミックス **18**, 918 (1983).

Y. Moriyoshi, T. Ikegamri, A. Watanabe and H. Yamamura, "ZnO₂Al₂O₃セラミックスの微細構造", ジルコニヤンセラミックス(I) (内田老鶴圃) **97** (1983).

Y. Moriyoshi, "Dislocation in MgO", Advance in Ceramics **10**, 258 (1984).

K. Kakegawa, J. Moori, S. Shirasaki and K. Takahashi, "Preparation of Pb (Zr · Ti) O₃ Through The Use of Cupferron", J. Am. Ceram. Soc. C-2 (1984).

K. Kakegawa, J. Moori, S. Shirasaki and K. Takahashi, "Sluggish Transition Between Tefragonal and Rhombohedral Phases of Pb (Zr · Ti) O₃, Prepared by Application of Electric Field", J. Am. Ceram. Soc. **65**, 515 (1982).

K. Kakegawa, J. Moori, H. Ishiguro, K. Takahashi and S. Shirasaki, "Synthesis of

(Ba · Pb) TiO_3 Solid Solution Having No Compositional Fluctuation”, Chem. letters 1655 (1982).

A. Watanabe, Yamamura, Y. Matsui, Y. Moriyoshi and S. Shirasaki “Crystal Structure of LiFeSnO_4 ”, J. Mat. Sci. Lett. **1**, 116 (1982).

K. Takahashi, H. Yamamura, K. Muramatsu, S. Shirasaki and K. Suehiro, “A New Phase of Compound. CaMnO_{2+8} ”, Bull. Chem. Soc. Jap. **55**, 619 (1982).

K. Takahashi, K. Muramatsu, H. Yamamura and S. Shirasaki, “Orystallization of Amorphous Leed Titanate Prepared from. an Aqueous. Solution”, J.S. Material Science Jap. (1982).

池上隆康, “セラミックスの緻密化”, セラミックスの強度**310** (1983).

池上隆康, 垣尾寿彦, 干田幸雄, 守吉佑介, “易焼結性及び難焼結性 Al_2O_3 粉体の焼結挙動”, 粉体及び粉末冶金**200** (1984).

松田伸一, “焼結特性”, ニューセラミックス粉体ハンドブック**387** (1983).

松田伸一, “セラミックスと超微粒子”, 超微粒子の生成法, 応用ハンドリング (CMC) **96**, (1984).

白崎信一, “オプトエレクトロニクス焼結体”, 自動車技術**37**920 (1983).

白崎信一, “オプトエレクトロニクスセラミックス総論”, オプトエレクトロニクスセラミックス (CMC) **1** (1983).

干田幸雄, 守吉佑介, 池上隆康, “透明性セラミックス”, 化学と工業**36**, 551 (1983).

K. Takahashi, S. Shirasaki, K. Takamatsu, N. Kobayashi and Y. Mitarai, “Pyroelectricity of Preferably Oriented $\text{Pb}_3\text{Ge}_{3-x}\text{SnO}_{11}$ Thick Film Prepared by the Printiug Technique”, Proc. of the 4th Meeting on Ferroelectric Material and their Applications, Jap. J. Appl. Phys. **22**, suppl. 22 (1983).

白崎信一, “ファインセラミックスの展望”, 材料技術**1**, 44 (1983).

白崎信一, “夢多いセラミック電子材料”, 新技術への機能材料 (工業調査会) **102** (1983).

T. Ikegami and Y. Moriyoshi, “Development

of Microstructure during Intermediate-and Final-stage Sintering”, 窯協誌**92**, 728 (1984).

守吉佑介, 池上隆康, “透光性酸化亜鉛焼結体”, エレクトロニクスセラミックス**15**夏号, 41 (1984).

小松和藏, 守吉佑介, 伊熊泰郎, “焼結論の進歩”, 窯協誌**92**, 299 (1984).

H. Haneda, H. Yamamura, A. Watanabe and S. Shirasaki, “Oxygen Self Diffusion in Single-Crystal Mn-Zn Ferrite”, J. Am. Ceam. Soc. **68**, 53 (1985).

山村 博, “PLZTセラミックスの開発”, FC Report**2**, 14 (1984).

山村 博, “PLZT透明焼結体”, トリガー**62** (1984).

山村 博, “透明系セラミックスPLZT”, 電子技術**26**, 64 (1984).

白崎信一, “オプトエレクトロニクスセラミックス”, 未来産業技術**3**, 456 (1984).

白崎信一, “湿式法によるペロブスカイト粉末の合成法”, プロメチウス**9**, 113 (1985).

H. Haneda, Y. Miyazawa and S. Shirasaki, “Oxygen Diffusion in Single Crystal Yttrium Aluminium Garnet”, J. Cryst. Growth. **68**, 581 (1984).

白崎信一, “酸素センサ”, センサデバイスハンドブック**311** (1984).

白崎信一, “ニューセラミックスの構造制御と組織制御”, ニューセラミックスの時代**49** (1984) 工業調査会.

白崎信一, “酸化亜鉛”, 工業と製品**59** (1984).

白崎信一, “最近のセラミックス研究の動向”, 機械工学における機能材の調査研究**394** (1984).

Y. Kimura. E. Yasuda, and Y. Moriyoshi, “Boundary structure Observed in MgO Bycrystals”, Advances in Ceramics **10**, 347 (1984).

守吉佑介, 池上隆康, 板東義雄, “透過電子顕微鏡によるセラミックスのモルフォロジー”, セラミックス**10**, 347 (1984).

白崎信一, “セラミックスの特性制御と構造制御”, セラミックコーティング技術**21** (1984).

白崎信一, “ファインセラミックス機能材料の現状と問題点”, 電気評論**9**, 151 (1984).

白崎信一, “セラミック開発に思う”, 機能材料 5, 281 (1985).

白崎信一, 掛川一幸, “無機系センサ機能材の基本特性”, センサ機能材料マニアル29 (1984).

S. Shirasaki and K. Arai, “Structure-Property Relationships for Dielectric and Semiconductor of Perovskite Type” Proc. of US-Jap. Seminar on D.P.C. 199 (1984).

白崎信一, “構造敏感な性質”, 機械工学における機能材の調査研究399 (1984).

白崎信一, “無機材料開発の諸問題”, 機械工学における機能材の調査研究421 (1984).

T. Ikegami and Y. Moriyoshi, “Evaluation of Grain Growth Parameters”, J. Am. Ceram. Soc. 68, 597 (1985).

池上隆康, “講座: 焼結現象, 焼結現象と粒成長—I”, 耐火物 投稿中.

池上隆康, “講座: 焼結現象と粒成長—II”, 耐火物 投稿中.

T. Ikegami, “Microstructural Development during Intermediate and Final-Stage Sintering”, 投稿中.

松田伸一, 池上隆康, 小浜弘之, “塩基性炭酸マグネシウムの水溶液反応”, 石膏と石灰 8 (1986).

松田伸一, “原料粉末の特性と焼結性”, 耐火物 投稿中.

白崎信一, “機能性セラミックスの材料設計”, 金属55, 271 (1987).

S. Shirasaki, H. Yamamura, H. Haneda and K. Arai, “Electrical Properties and Defect Structure in La-Doped Barium Titanates” J. Am Ceram. Soc. 印刷中.

白崎信一, “機能性セラミックスの高次構造と物性”, 結晶学会誌28, 186 (1986).

山村 博, 羽田 肇, 渡辺明男, 白崎信一“ニッケルフェライトにおける格子不整と飽和磁化” 窯協誌, 印刷中.

山村 博, 羽田 肇, 渡辺明男, 白崎信一“しゅう酸エタノール法によるPb (Zr・Ti) O₃の合成” 窯協誌, 印刷中.

掛川一幸, 千葉俊一, 毛利純一, 高橋紘一郎, 白崎信一, “(Ba・Pb) TiO₃の合成と組成変動の検討”, 日本化学会誌 9 (1985).

掛川一幸, 毛利純一, 今井 賢, 白崎信一, 高橋紘一郎, “アルコキシド法によるPb (Zr・Ti) O₃の合成と組成変動”, 日本化学会誌 4, 692 (1985).

白崎信一, “易焼結性微粒子の合成—多段湿式法”, エレクトロニクスセラミックス 9月号 9 (1985).

白崎信一, “ペロブスカイト系粉末”, ファインセラミックス新素材45 (1985).

白崎信一, “マイクロイオンパス利用セラミックス機能材料”, 機能材料5, 8 (1986).

H. Yamamura, A. Watanabe, H. Haneda, M. Tanada and Shirasaki, “Preparation of Barium Titanate by Oxalate Method in Ethanol Solution”, Ceramics Int'l 11, 17 (1985).

H. Yamamura, H. Haneda, M. Tanada and S. Shirasaki, “Preparation of PLZT by Oxalate Method in Ethanol Solution”, Ceramics Int'l 11, 23 (1985).

H. Yamamura, H. Haneda, and A. Watanabe, “Hot Pressing of Barium Titanate Prepared by Oxalate Method in Ethanol”, Jpn. J. Appl. phys. Supplement 24, 433 (1985).

H. Yamamura, M. Tanada, Byung-Moo. Song Doh-Yeon Kim and S. Shirasaki, “Preparation of PLZT by Oxalate Method in Ethanol”, Jpn. J. Appl. Phys. Supplement 24, 439 (1985).

白崎信一, “セラミックス系光技術材料の現状と問題点”, 工業材料33, 35 (1985).

白崎信一, “材料の近未来予測”, 工業材料34, 60 (1986).

白崎信一, “機能性ニューセラミックス(1)~(26)”, 日本工業新聞昭和60年10月~昭和61年3月迄

8.2 特許出願 (国有特許)

出願年月日	出願番号	発 明 の 名 称	発 明 者
59. 8 .18	59-171244	湿式法による易焼結性ペロブスカイト及びその固溶体の原料粉末の製造方法	白 崎 信 一 山 村 博 松 田 伸 一 堀 田 泰 業
59. 8 .18	59-171245	易焼結性ペロブスカイト固溶体原料粉末の製造方法	白 崎 信 一 掛 川 一 幸 守 吉 佑 介 高 橋 紘一郎
59. 8 .18	59-171245	多重湿式法による易焼結性ペロブスカイト固溶体の原料粉末の製造方法	白 崎 信 一 山 村 博 羽 田 肇
59.10. 2	59-206932	高性能チタン酸バリウム系ボジスターの製造方法	白 崎 信 一 荒 井 克 彦 広 田 和 士
59.10.29	59-227096	高密度PZT系圧電セラミックスの製造方法	白 崎 信 一 中 西 秀 樹 掛 川 一 幸
59.10.30	59-228760	PLZT透光性セラミックスの製造方法	白 崎 信 一 中 西 秀 樹 掛 川 一 幸
59.11. 6	59-233841	対水酸性高緻密度マグネシア焼結体の製造方法	松 田 伸 一 羽 田 肇 白 崎 信 一
60. 1 .16	60-005327	粉末分散湿式法による易焼結性ペロブスカイト原料粉末の製造法	白 崎 信 一 松 田 伸 一 山 村 博
60. 2 .13	60-024437	誘電体微粉末の製造方法	白 崎 信 一 高 城 東 一 高 飴 谷 公 兵 清 水 晃 一
60. 2 .13	60-024438	鉛含有酸化物微粉末の製造方法	白 崎 信 一 高 城 東 一 高 飴 谷 公 兵 清 水 晃 一
60. 2 .13	60-024439	鉛含有酸化物微粉末の製造方法	白 崎 信 一 高 城 東 一 高 飴 谷 公 兵 清 水 晃 一
60. 2 .13	60-024440	鉛含有酸化物微粉末の製法	白 崎 信 一 高 城 東 一 高 飴 谷 公 兵 清 水 晃 一
60. 4 .18	60-73716	誘電体磁気製造用の低温焼結性原料粉末の製造方法	白 崎 信 一 権 平 英 昭 吉 本 哲 夫
60. 4 . 8	60-73717	誘電体磁気製造用原料粉末の製造方法	加 藤 石 生 白 崎 信 一 権 平 英 昭 吉 本 哲 夫

オプトエレクトロニクス焼結材料に関する研究

60.4.	60-86142	ペロブスカイト構造を持つ化合物の原料粉末の調製方法	加藤白石	藤崎信一	石生一
60.6.28	60-140289	高純度鉛含有酸化物微粉末の製造法	白崎信一	高城東一	飴谷公兵
60.5.7	60-96541	ペロブスカイト型酸化物微粉末の製造方法	清水晃一	山村博	倉本成史
60.6.28	60-140478	湿式法による易焼結性ペロブスカイト原料粉末の製造方法	白崎信一	倉橋優二	大段恭基
60.6.28	60-140479	粉末分散湿式法による易焼結性ペロブスカイト原料粉末の製造方法	伊藤幸助	白崎信一	倉橋優二
60.7.17	60-156072	多段湿式法による強誘電性セラミックスの製造方法	白崎信一	田中陽一	杉本正信
60.7.17	60-156073	粉末分散多段湿式法による強誘電性セラミックスの製法	白崎信一	田中陽一	杉本正信
60.7.23	60-161257	易焼結性ペロブスカイトおよびその固溶体原料粉末の製造方法	白崎信一	倉橋優二	大段恭基
60.8.6	60-171818	易焼結性ペロブスカイト仮焼粉末の製法	伊藤幸助	白崎信一	倉橋優二
60.9.6	60-195768	チタン含有易焼結性ペロブスカイトおよびその固溶体の原料粉末の製造方法	伊藤幸助	白崎信一	倉橋優二
60.9.17	60-203359	易焼結性ペロブスカイト粉末の製造方法	伊藤幸助	白崎信一	倉橋優二
60.9.19	60-205274	微粉末の製造方法	伊藤幸助	白崎信一	富永力博

無機材質研究所研究報告書 第49号

60.9.24	60-210771	ジルコニウムを含むペロブスカイトセラミックスの製造方法	白 崎 信 一	
60.10.2	60-219526	ペロブスカイト及びその固溶体の原料粉末の製造方法	白 崎 信 一	大日本塗料(株)
60.10.2	60-219527	ペロブスカイト及びその固溶体の原料粉末の製造方法	白 崎 信 一	大日本塗料(株)
60.10.2	60-219528	ペロブスカイト及びその固溶体の原料粉末の製造方法	白 崎 信 一	大日本塗料(株)
60.10.15	60-227751	多湿湿式法による易焼結性ペロブスカイト及びその固溶体の原料の製造方法	白 崎 信 一	宇部興産(株)
61.3.4	61-45177	多段湿式法による易焼結性の複合ペロブスカイトの原料粉末の製造方法	白 崎 信 一	宇部興産(株)
60.10.11	60-227337	PLZT透光性セラミックスの製造方法	白 崎 信 一	製鉄化学(株)
60.10.14	60-228432	電気光学特性を有するセラミックスの原料粉末の製造方法	白 崎 信 一	日本鉱業(株)
60.10.14	60-228433	特に透光性に優れたセラミックス用粉末の製造法	白 崎 信 一	日本鉱業(株)
60.10.14	60-228434	電気光学特性を有するセラミックス用粉末の製造法	白 崎 信 一	日本鉱業(株)
60.12.17	60-283652	高純度Ba [Zn $\frac{1}{2}$ (Ta・Nb) $\frac{1}{2}$] O ₃ ペロブスカイトセラミックスの製造方法	白 崎 信 一 渡 辺 明 男 山 村 博	
60.12.23	60-289702	ペロブスカイト及びその固溶体原料粉末の製造方法	白 崎 信 一	大日本塗料(株)
60.12.27	60-299162	複合酸化物触媒の製造方法	白 崎 信 一	ブリヂストン(株)
61.1.7	61-000305	PLZTの仮焼粉末の製造方法	白 崎 信 一	宇部興産(株)
61.1.13	61-004716	チタン酸ジルコン酸鉛微粉末の製法	白 崎 信 一	住友金属鉱山(株)
61.2.8	61-026504	低湿焼結性PZT系圧電セラミック粉末の製造方法	白 崎 信 一	日本曹達(株)
61.2.18	61-034140	高密度・チタン酸バリウム焼結体の製造方法	白 崎 信 一	昭和電工(株)
61.2.18	61-034141	高密度ジルコニウム・チタン酸カルシウム焼結体の製造方法	白 崎 信 一	昭和電工(株)
61.2.18	61-034139	高周波用セラミック焼結体の製造方法	白 崎 信 一	昭和電工(株)
61.3.4	61-045177	多段湿式法による易焼結性の複合ペロブスカイトの原料粉末の製造方法	白 崎 信 一	宇部興産(株)
61.3.28	61-68514	易焼結性ペロブスカイト粉末の製法	白 崎 信 一	宇部興産(株)
61.3.29	61-072010	ペロブスカイト型化合物の製造法	白 崎 信 一	堺化学(株)
61.3.29	61-072011	タングステンを含有するペロブスカイト型化合物の製造法	白 崎 信 一	堺化学(株)
61.3.6	61-049320	ニオブ含有鉛系ペロブスカイト型複合酸化物セラミックスの原料粉末の製造方法	白 崎 信 一	堺化学(株)
61.2.23	61-030159	圧電セラミック原料粉末の製造方法	白 崎 信 一	製鉄化学
57.4.14	57-062258	高緻密マグネシア焼結体の製造法	松 田 伸 一 小 浜 弘 之 羽 田 肇 白 崎 信 一	
57.8.25	57-147034	ペロブスカイト型酸化物粉末の製造法	山 村 博 棚 田 正 英	
57.9.13	57-159357	高緻密マグネシア焼結体の製造法	松 田 伸 一 小 浜 弘 之 池 上 隆 康 白 崎 信 一	
57.11.22	57-206793	多結晶人造ルビーの製造法	池 上 隆 康 守 吉 佑 介 千 田 幸 雄 白 崎 信 一	
58.1.18	58-6032	ジルコニウムを含むペロブスカイト型酸化物粉末の製造法	山 村 博 棚 田 正 英	

オプトエレクトロニクス焼結材料に関する研究

58. 3 .17	58-45546	着色透明アルミナセラミックスの製造法	池 上 隆 康 守 吉 佑 介 千 田 幸 雄 白 崎 信 一 守 吉 佑 介 池 上 隆 康 千 田 幸 雄 山 村 博 白 崎 信 一
58. 6 . 2	58-98515	高密度焼結体の製造法	松 田 伸 一 池 上 隆 康 白 崎 信 一 小 浜 弘 一 山 村 博 一 白 崎 信 一 棚 田 正 英 渡 辺 明 男 山 村 博 男 渡 辺 明 男 山 村 博 男 松 田 伸 一 山 村 博 男 高 橋 邦 昌 柴 田 治 雄 織 田 亨 子
59. 1 .27	59-13040	高純度マグネシア粉末の製造法	
59. 2 .27	59-35711	PLZT透明焼結体の製造法	
60. 6 .14	60-130269	タングステンブロンズ型酸化物の易焼結ぶ原料粉末の製造法	
60. 1 .23	61-012660	$\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ 透光性焼結体の製造法	
60. 1 .28	60-013910	ペロブスカイト型酸化物の製造法	

発行日 昭和61年11月28日

無機材質研究所研究報告書第49号

オプトエレクトロニクス焼結材料に関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
〒305 茨城県新治郡桜村並木1丁目1番
筑波研究学園都市
電話 0298-51-3351
