

透明セラミックス

株式会社村田製作所

田中 伸彦

Transparent Ceramics

Nobuhiko Tanaka

Murata Mfg. Co. Ltd.

1. はじめに

セラミックスといえば一般には不透明で可視光を透過しないものが多いが、ある条件下で作製された場合にはガラスのように光を透過するようになる。このことは1950年代後半にR. L. Cobleら¹⁾が透光性アルミナの合成で実証し

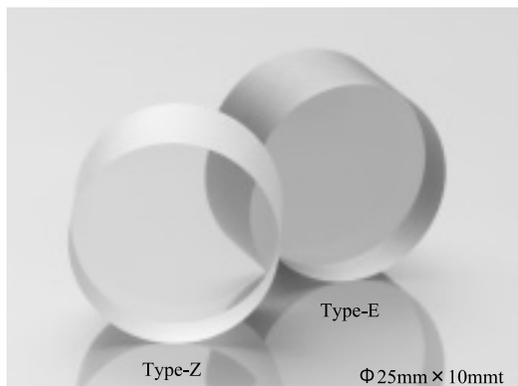


図1 透光性セラミックス (ルミセラ[®])

た。弊社では、2002年に誘電体材料の高性能化取組みの中でBa(Mg, Ta)O₃系透光性セラミックス (ルミセラ[®]) の開発に至り、2004年にデジタルカメラ用レンズとして実用化された(図1)²⁾。本報では、透明セラミックスのうち特にルミセラ[®]の透明化とその光学特性について述べる。

2. ルミセラ[®]の透明化

透明なセラミックスを得るためには、まずそのセラミックスが光学異方性を持たないように等方的な結晶構造を有する必要がある。次に透明物質中の不純物やポア等の散乱原因となる欠陥を抑制する必要がある。これらの欠陥が存在すると、入射光が散乱されて透過率が低下する。また材料中に特定の波長を吸収するような不純物が存在する場合にも透過率は低下する。

2.1 結晶構造の検討

ルミセラ[®]は誘電体共振器材料の開発途上で透光性が発現され、光学用途への展開を図って

きた材料である。この結晶は、もともと図2(a)に示したように六方晶であり、Ba(Mg, Ta)O₃のBサイトのMgとTaが1:2に規則配列した規則型構造をとっている³⁾。しかし、Bサイトの一部を4価イオンで置換すると、図2(b)に示したようにBサイト内のイオン配置が無秩序型構造となり、結晶構造が立方晶に変化する⁴⁾。その結果、光学異方性がなくなり透光性が得られた。

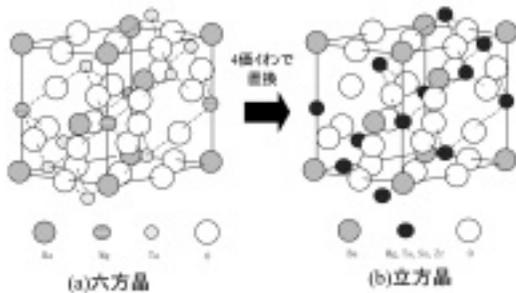


図2 Ba(Mg,Ta)O₃系複合ペロブスカイトの結晶構造

2.2 散乱要因の撲滅

結晶構造が光学的に等方である場合、セラミックス基板に入射した光は、セラミックス内部に存在する気孔や粒界に存在する不純物等によって散乱を受ける。これらの散乱要因を排除することが透明化のために必要となる。

ルミセラ®の作製では、素材選定から焼結に到る各プロセスの条件を最適化し直し、セラミックス中で吸収や散乱の原因となる各種欠陥の

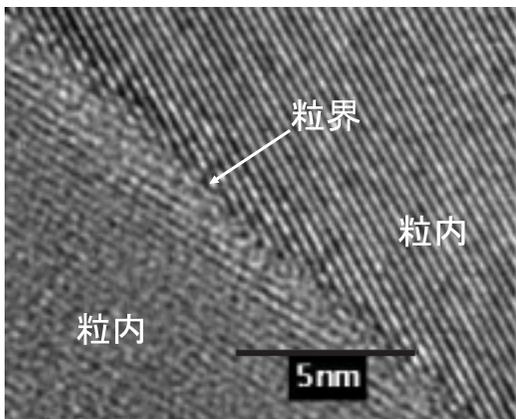


図3 ルミセラ®の粒界のTEM写真

抑制を図った。その結果、図3のTEM写真に見られるように、粒界部に二次相等の異相が存在せず、粒子同士が緊密に接触し、粒界での散乱が抑制された緻密なセラミックスが得られた。

2.3 短波長領域の透過率改善

短波長領域の透過率には、その波長領域に吸収帯を有する元素の含有の影響が大きいことが知られている。たとえば高屈折率を有する光学ガラスでは、上述の影響により通常黄色い着色が見られる。ルミセラ®のType-Zでは、組成の再検討や、素材の選定時ならびにセラミックス製造時にこれら不純物の混入を抑制するような材料・プロセス設計を行うことで着色を低減させ、可視光帯域で「高屈折率」と「無色透明」を両立させることに成功した。

3. ルミセラ®の特性

屈折率とアッペ数 (v_d) との関係を種々の光学ガラス材料、樹脂材料と共に図4に示した。図中□印がガラス、△印が樹脂、○印がルミセラ®を表している。ルミセラ®の各材料ともに同等のアッペ数を有するガラスに比べて屈折率が非常に高いことがわかる。

図5はルミセラ®の可視から赤外帯域での透過率を示したものである。図に示したように、石英では2.5 μm 付近に吸収帯を有するが、ル

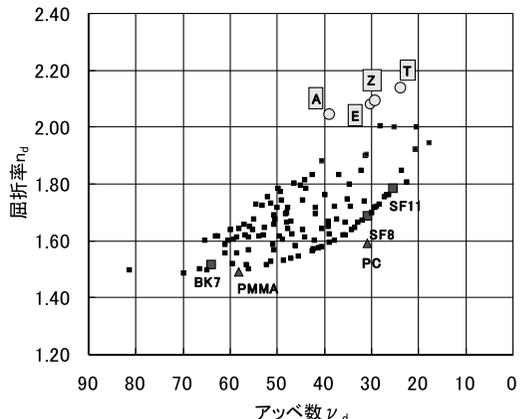


図4 屈折率とアッペ数の関係

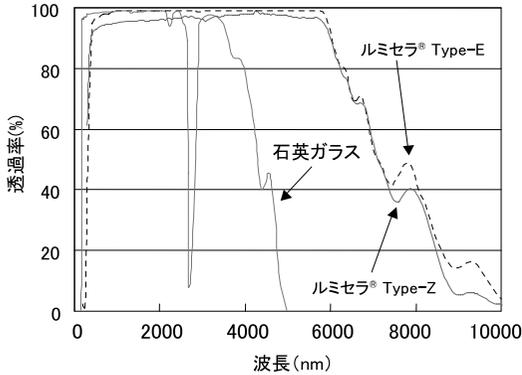


図5 ルミセラ®の透過率（可視～赤外領域）

表1 その他の特性一覧表

	密度 (g/cm ³)	耐熱性 D _h	耐水性 D _w	熱伝導率 (W/(m·K))	線膨張係数 (α × 10 ⁻⁷ /°C)		曲げ強度 (MPa)	硬度 H _k	光弾性定数 (nm/cm ² /10 ⁹ Pa)
					-30~+70°C	+100~+300°C			
ルミセラ® Type-E	7.5	1	1	3.0	88	98	180	800	1.58
ルミセラ® Type-Z	7.3	1	1	3.1	89	99	138	1000	1.43
BK-7	2.5	1	3	1.1	72	86	100	570	2.79
SF-11	3.2	1	1	1.0	89	103	-	550	2.81

ミセラ®の両材料では石英で見られるような吸収は見られず、400 nm から 6 μm までほぼフラットで高い透過率を示すため、可視だけでなく中赤外領域での利用可能性がある。

その他の特長としては、表1に示したように、ガラスに比べて熱伝導率が高いこと、強度、硬度が大きいこと、化学的耐性（耐水性、耐酸性）が良いことなどが挙げられる。

4. 利用検討例

高屈折率を活かした検討例として、低エネルギーβ放出核種のチェレンコフ測定が行われ、今まで測定できなかった¹⁴Cや⁴⁵Caなどの低エネルギーβ放出核種のチェレンコフ測定が可能になったとの報告もある⁵⁾。

またPbガラスの代替として、シンクロトロン放射光のビームプロファイル観察時のCCDカメラの保護用窓材（遮蔽材）としてルミセラ® Type-Eが利用されたとの報告もある⁶⁾。その他、ルミセラ®の耐放射線特性を利用した耐放射線レンズと放射線遮蔽体や、これらを用いたレンズモジュール及び高放射線環境用カメラに関する検討例もある⁷⁾。

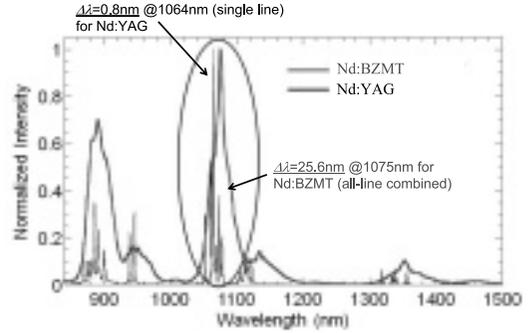


図6 Nd³⁺ドープBa(Zr,Mg,Ta)O₃の蛍光特性のYAGとの比較

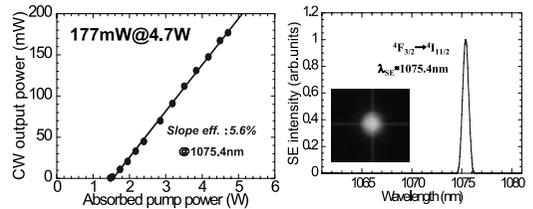


図7 Nd³⁺ドープBa(Zr,Mg,Ta)O₃のレーザー発振結果

最近では、Bサイト内のイオン配置が無秩序型構造であることを活用して、Nd³⁺をドープしたBa(Zr, Mg, Ta)O₃セラミックスで短パルスレーザー発振の可能性検討なども進められている。図6に示したように、秩序型結晶であるYAG (0.8 nm) に比べて広い蛍光帯域 (25.6 nm) を持つことや、図7に示したようなレーザー発振が確認されている⁸⁾。

5. おわりに

透明性セラミックスについて、その透明化と光学特性について述べた。ルミセラ®では、高屈折率を利用したレンズ用途での実用化がなされたほか、その他の特徴を活かした新たな用途の検討を進めている。ルミセラ®以外の透明セラミックスについても、従来の光学ガラスや単結晶では得られない光学特性、その他物性を有する新しい光学材料として、さらなる利用用途拡大が期待される。

参考文献

- 1) R. L. Coble, J. Appl. Phys., 32, P.73 (1961).
- 2) N. Tanaka, Y. Kintaka, S. Kuretake, A. Ando, and Y. Sakabe, The 12 th US-Japan Seminar on Dielectric & Piezoelectric Ceramics, Extended Abstract, 235-238 (2005).
- 3) H. Matsumoto, et.al., Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 30, 2347-2349 (1991).
- 4) Y. Kintaka, S. Kuretake, N. Tanaka, K. Kageyama, and H. Takagi, "Crystal structures and optical properties of transparent ceramics based on complex perovskite $Ba(M^{1+}, B^{12+}, B^{25+})O_3$," J. Am. Ceram. Soc., in press.
- 5) M. Takiue, Y. Yoshizawa and H. Fujii, Appl. Radiat. Isot., 61, 1335-1337 (2004).
- 6) T. Kudo, et.al., Rev. Sci. Instrum., 77, pp. 1231051-4 (2006).
- 7) 特開 2008-100898.
- 8) A. A. Kaminskii, H. Kurokawa, A. Shirakawa, K. Ueda, N. Tanaka, P. Becker, L. Bohaty, M. Akchurin, M. Tokurakawa, S. Kuretake, Y. Kintaka, K. Kageyama, and H. Takagi, Laser Phys. Lett. 6, 304 (2009).