

高温下における誘電特性測定用開放端同軸プローブの開発

応用分析技術分野 技術専門職員 上松 和義

要旨

高温下で使用可能な開放端同軸プローブを開発した。外部導体および内部導体にステンレス鋼，絶縁材に石英ガラスウールを使用することにより，試料温度 800 までの使用が可能であった。YVO₄:Eu³⁺赤色蛍光体およびMg₂SnO₄:Mn²⁺緑色蛍光体のマイクロ波合成過程を明らかにするため，このプローブとネットワークアナライザを用いて 2.45 GHz における誘電特性の温度依存性を調査した。その結果，YVO₄:Eu³⁺の場合は原料のうち V₂O₅ が主に効率よくマイクロ波を吸収し，原料温度を上昇させていることがわかった。そして，反応生成物である YVO₄ は高温下においても原料の Y₂O₃ と同程度の低いマイクロ波吸収特性を示した。Mg₂SnO₄:Mn²⁺の場合は，原料のうち SnO₂ が効率よくマイクロ波を吸収するが，YVO₄:Eu³⁺の場合と同様，生成物はマイクロ波の吸収効率が低いことがわかった。

1. 緒言

マイクロ波を用いた物質の加熱では，マイクロ波のエネルギーが直接物質に与えられるために，従来の電気炉を用いた加熱に比べ加熱速度が大きく，またエネルギー効率が非常に高い。そのため，マイクロ波加熱の無機材料への応用は，主にセラミックスの焼成と接合を中心に進められてきた[1]。

ところが近年，マイクロ波加熱を金属カルコゲン化合物，酸化物超伝導体，窒化物，金属ハロゲン化合物，硫化物，酸化物，蛍光体など種々の無機化合物の合成に利用する試みが多く報告されている[2-8]。マイクロ波加熱による合成では，原料のうち一つ以上がマイクロ波を効率よく吸収する物質でなくてはならない。物質がマイクロ波を吸収する程度はその物質の誘電損率の値によって決まり，その誘電損率の値は温度によって大きく変化することが知られている。つまり，無機材料をマイクロ波合成する際の原材料選択や，加熱過程の解明のためには室温から高温までの広い温度範囲にわたる誘電特性の測定が不可欠となる。

物質の誘電損率は誘電体中において熱エネルギーとして消費される割合であり，物質の分極特性や導電性等により決定される。例えば，アルミナの誘電損率は温度の上昇と共に指数関数的に大きくなること，また，アルミナ中の微量不純物が多いと誘電損率が大きくなることが報告されている[1,9]。しかし，固

体の高温下での測定の報告例は少なく，温度に対する誘電特性の挙動は明確になっていないと言えない。

マイクロ波領域における誘電特性の測定方法には，空洞共振器法，同軸線路法，導波管法，自由空間法などがあり，それぞれの目的に応じて使い分けられている．このなかで，同軸線路法は同軸プローブの中あるいは先端部に試料を入れるだけで広い周波数範囲の複素インピーダンスを測定できるという特徴を持ち，近年では特に，周波数掃引によるインピーダンス測定を応用して材料定数を求める S パラメータ法が開発されたことからよく利用されている．特に，内部に標準試料との較正定数を持ち，自動的に誘電率や $\tan \delta$ を求めてくれるネットワークアナライザは，その簡便性から広く用いられるようになっている．しかし，測定温度に関しては，試料に直接接する同軸プローブに用いられている絶縁材の耐熱性の問題もあり，200 程度までの測定にとどまっている[10]．

著者は，無機蛍光体 $YVO_4:Eu^{3+}$ および $Mg_2SnO_4:Mn^{2+}$ をマイクロ波加熱により短時間で合成できることを見出し報告した[11,12]．本研究ではその反応過程を調査するための高温下での複素誘電特性測定を目的として，導体には SUS304 および SUS316，絶縁材にはパイレックスガラス管あるいは石英ガラススワールを用いてプローブを作成した．そして，室温から 800 までの温度範囲で標準試料として高純度アルミナおよび空気の測定を行い，プローブの特性評価を行った．つぎに，このプローブを用いて Y_2O_3 ， V_2O_5 および Eu_2O_3 から $YVO_4:Eu^{3+}$ 蛍光体，および MgO ， SnO_2 および MnO から $Mg_2SnO_4:Mn^{2+}$ 蛍光体を合成する反応過程の解析を行ったので報告する．

2. 実験方法

2-1 同軸プローブの作製

作製した高温用同軸プローブの概略図を Fig.1 に示した．外部導体に外径 10.5mm，内径 8.5mm のステンレス SUS316 チューブを用い，内部導体には直径 1.5 あるいは 3.5mm のステンレス SUS304 の丸棒を用いた．外部導体の内面および内部導体の表面は 1000 番のアルミナ研磨剤で仕上げた．外部導体の一端には SUS304 製のフランジを溶接し，そこへ N 型コネクタのレセプタクルを取り付けた．もう一端の，試料を押し当てる面は外部導体と内部導体

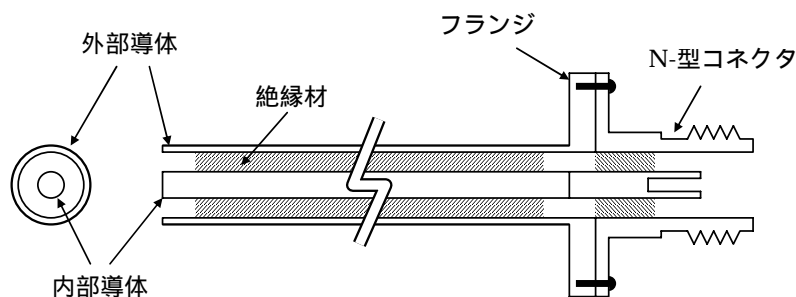


図 1. 開放端同軸プローブの概略図.

が同一面になるように調整し、1000番のSiC研磨紙で仕上げた。フランジ部からプローブの先端までの長さは290mmである。

絶縁体には耐熱性を考慮してパイレックスガラス管（内径 2.5mm，外径 8.1mm，長さ 260mm，質量 26.5g）あるいは石英ウール（繊維の太さ 4~5 μm，質量 0.05~0.3g）を用いた。絶縁材と導体のすき間に水や粉末試料が浸透するのを避けるため、プローブの先端部から 10mm までの間は空洞とした。

同軸線路の特性インピーダンス Z () は、その長さに関係なく次式により決定される。

$$Z = \frac{138}{\sqrt{\epsilon_r}} \log_{10} \frac{b}{a} \quad (1)$$

ここで ϵ_r は絶縁体の比誘電率、 a は内部導体の直径、 b は外部導体の内径である。この式を用いて絶縁体が空気 ($\epsilon_r = 1$) およびパイレックスガラス管 ($\epsilon_r = 5$, ホウケイ酸ガラスの代表的な値) のときの特性インピーダンスを計算すると、内部導体の直径が 1.5mm の場合は 104 および 47 Ω, 3.5 mm の場合は 53.2 Ω および 23.7 Ω となった。

2-2 誘電特性の測定

複素誘電率の測定にはネットワークアナライザ（ヒューレットパッカード，HP8753A）とテストセット（ヒューレットパッカード，HP85044A）を用いた。作製した高温用プローブとテストセットとの接続は、長さ 1m のフレキシブル同軸ケーブルを使用し、実験中にケーブルが動かないようスタンドとクランプで固定した。プローブの較正は、開放、短絡および純水の 3 点について、1~3GHz の周波数範囲を 0.01GHz の間隔で行った。装置の構成図を Fig.2 に示した。

粉末試料はステンレス製の容器に圧縮して詰めた後、プローブの先端にスプリングを用いて押し付けた。測定は、1~3GHz の周波数範囲を 0.01GHz 間隔で測定し、比誘電率 ϵ_r' と伝導率 ϵ_r'' を得た。この値から次式により比誘電損率 ϵ_r'' を求めた。

$$\epsilon_r'' = \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0} \quad (2)$$

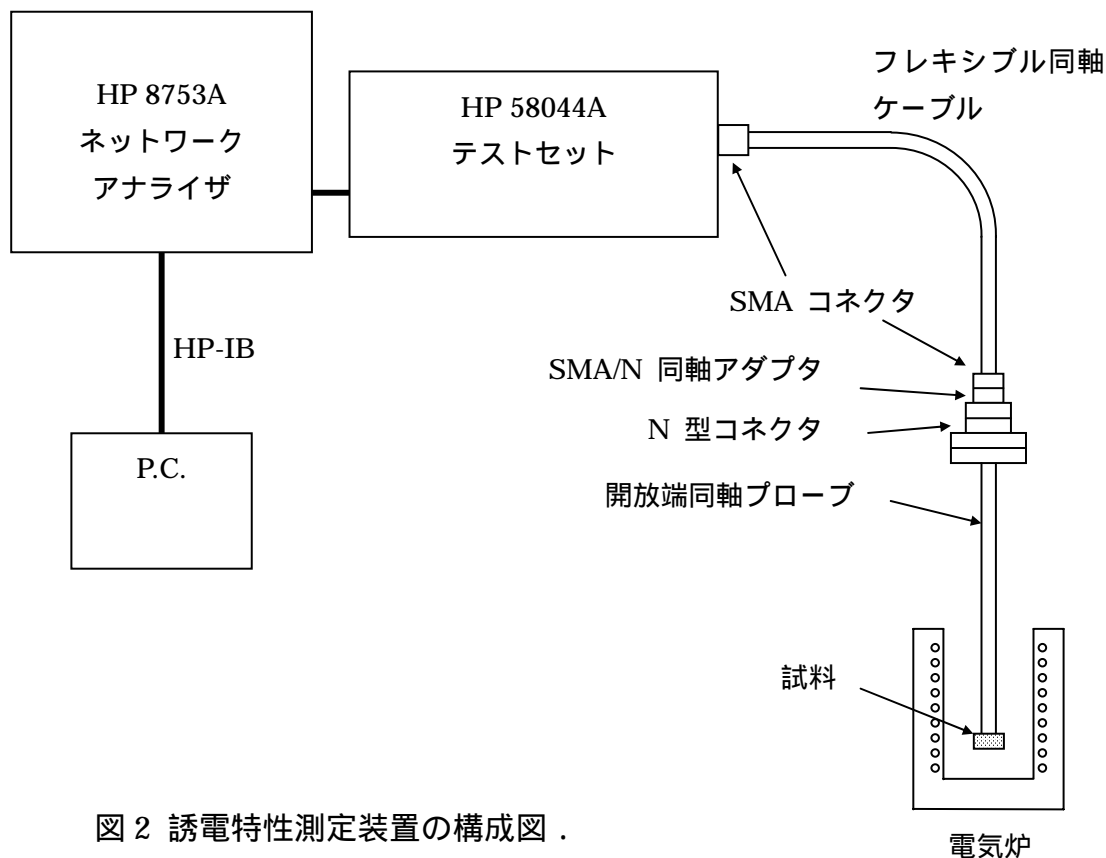


図 2 誘電特性測定装置の構成図 .

ここで ω は角周波数 ($\omega = 2\pi f$), ϵ_0 は真空の誘電率である .

2-3 無機化合物の合成

原料の各酸化物 Y_2O_3 , V_2O_5 および Eu_2O_3 から $YVO_4:Eu^{3+}$ 蛍光体および MgO , SnO_2 および MnO から $Mg_2SnO_4:Mn^{2+}$ 蛍光体を固相合成する反応をマイクロ波加熱により行った . Eu_2O_3 の添加量は 5mol%, MnO の添加量は 0.5mol%とし, 定量比の原料の混合物をメノウ容器とメノウボールを用いた遊星型ボールミル (FRITSCH, Pulverisette 6) で十分混合したものを原料粉末とした . 原料粉末 2g を直径 15mmφ, 厚さ約 4mm の円盤状に加圧成型し, これを 1g の原料粉末で包むようにして, シリカウール製の断熱容器の中央に置いた . この試料の入った断熱容器を家庭用の電子レンジ (シャープ RE-T55) の庫内に入れ, 上部からシース熱電対を成型体に接するように挿入し, 温度を測定した . 加熱は 2.45GHz, 出力 500W のマイクロ波を 900 s 照射し, 温度データは 5 s 毎にサンプリングを行った . 得られた試料は X 線回折装置 (XRD: マックサイエンス MX-LABO) により定性を行った .

3.結果と考察

3-1 プローブの特性評価

作成した開放端同軸プローブに使用する絶縁材としてパイレックスガラス管と石英ガラスウールを検討した。その結果を Fig.3 に示した。内部導体の直径は、パイレックスガラス管使用の場合は 1.5mm、石英ガラスウール使用の場合は 3.5mm の SUS304 である。各絶縁材を使ってプローブを組み立てた後、オープン、ショートおよび純水の 3 点で較正を行った。その後、試料として高純度アルミナ粉末 (99.99 %以上) を用い、800 までの温度範囲で測定を行った。測定周波数は 2.45GHz である。絶縁材にパイレックスガラスを用いた場合、 r' は温度の上昇と共に大きくなる傾向を示し、 r'' は 400 付近から急激に大きくなっているのがわかる。これまでに行われている研究ではアルミナについての温度変化の結果では[1,9]、1500 以上にならないと誘電損率の急激な上昇が見られないことが報告されていることから、本実験における r'' の急激な上昇は、試料に用いたアルミナによるものではなく絶縁材に用いたパイレックスガラスによるものであると考えられる。つまり、パイレックスガラスのようなホウケイ酸ガラスは比較的軟化温度が低いため、温度の上昇と共にガラス内のイオンが動きやすくなり、それが原因で誘電損率が大きくなったものと思われる。また、温度が 25~330 の範囲で比誘電率がマイナスの値を示しているが、これは同軸プローブ内の絶縁材の不連続部分などで整合が乱れているためと予想される。それに対し絶縁材に石英ガラスウールを用いた場合は、800 までの測定範囲の中で r' 、 r'' 共に急激な変化はみられなかった。これは、石英ガラスは Na^+ や K^+ などの可動イオンを含まず、耐熱性が高いことおよび、絶縁材としての使用量が 0.05g と少ないことによると思われる。以上の結果より、以降の実験ではプローブの絶縁材に石英ガラスウールを用いた。

Fig.4 に内部導体に直径 3.5mm の SUS304、絶縁材に石英ガラスウール (0.05g) を使用したプローブを較正後、開放の状態では 25、1~3GHz の間で空気を測定した結果を示した。 r' 、 r'' 共に周期的

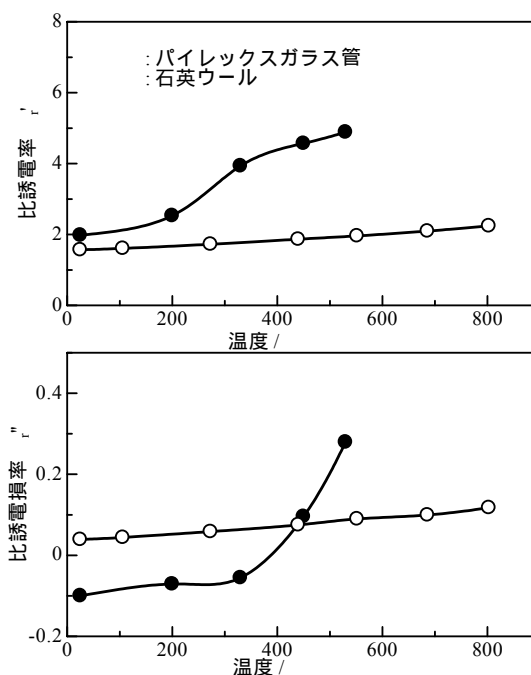


図3 絶縁材にガラス管あるいは石英ウールを用いた場合の誘電率と誘電損率の温度依存性。
測定周波数: 2.45 GHz
試料: 高純度アルミナ粉末

な変動が見られるが、これはプローブ内のわずかな不整合により発生した定在波によるものと思われるがその変動幅は r' で 1 ± 0.01 , r'' で 0 ± 0.01 と小さく、このプローブは良好な特性であるといえる。また、プローブの内部に挿入する石英ガラスウールの量を 0.05 ~ 0.30g の間で変化させたが、いずれの場合もオープン、ショートおよび純水の3点で較正することにより良好な特性が得られた(データは載せていない)。

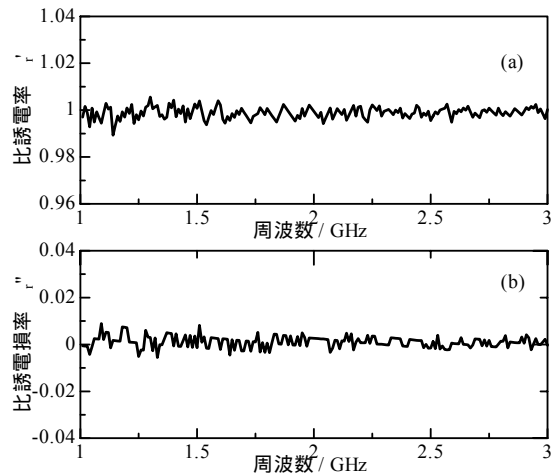


図4 絶縁材に石英ガラスウールを用いたプローブの比誘電率(a)および比誘電損失率(b)の周波数依存性。試料：空気

3-2 試料の測定

Fig.5(a)に $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 蛍光体の、Fig.5(b)に $\text{Mg}_2\text{SnO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 蛍光体のマイクロ波合成過程の試料温度変化を示した。 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 蛍光体の場合は、原料にマイクロ波を照射した直後から温度が上がり始め、その速度は加速度的に大きくなり、約 150 s 後には 838 K に達した。その後温度はマイクロ波を照射し続けているにもかかわらず低下をはじめ、約 600 s 後には 200 K まで低下した。900 s 後にマイクロ波照射を止めた。 $\text{Mg}_2\text{SnO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 蛍光体の場合もほぼ同様の温度挙動を示したが、最高温度が 1450 K 程度まで上昇した。これら加熱後の試料の XRD 結果を Fig.6(a)(b)に示した。目的物である YVO_4 , Mg_2SnO_4 の単一相が得られていることがわかる。通常、セラミクス等の無機物は温度の上昇と共に誘電損失率も大きくなることが知られているが[1,9]、本実験結果のように、高温の状態でもマイクロ波が照射されているにもかかわらず温度が自動的に低下するのは特異な現象であるといえる。そこで、このことを解明するため、作成した開放端同軸プローブを用いて各原料および生成物の誘電特性の温度変化を測定した。

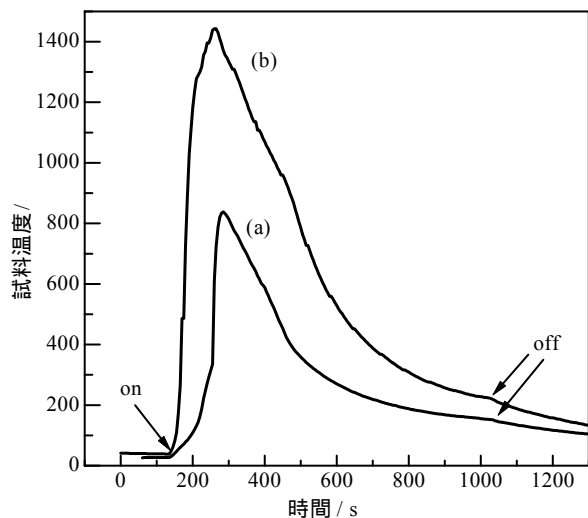


図5 マイクロ波を照射された $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 蛍光体原料(a)および $\text{Mg}_2\text{SnO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 蛍光体原料(b)の温度変化。

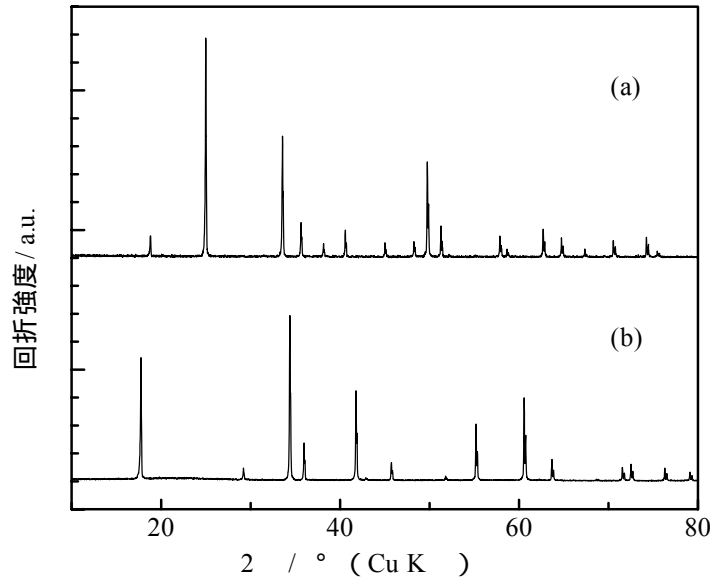


図6 マイクロ波加熱法により合成したVO₄:Eu(5mol%)(a) および Mg₂SnO₄:Mn(0.5mol%)(b)蛍光体のX線回折図

Fig.7 に YVO₄:Eu³⁺ 蛍光体の原料である Y₂O₃ および V₂O₅ , 生成物である YVO₄:Eu³⁺ を室温から 800 ° までの間で ϵ'' の周波数依存性を調べた結果を示した . ただし , V₂O₅ は融点が 690 ° と低い ため , 最高測定温度は 550 ° とした .

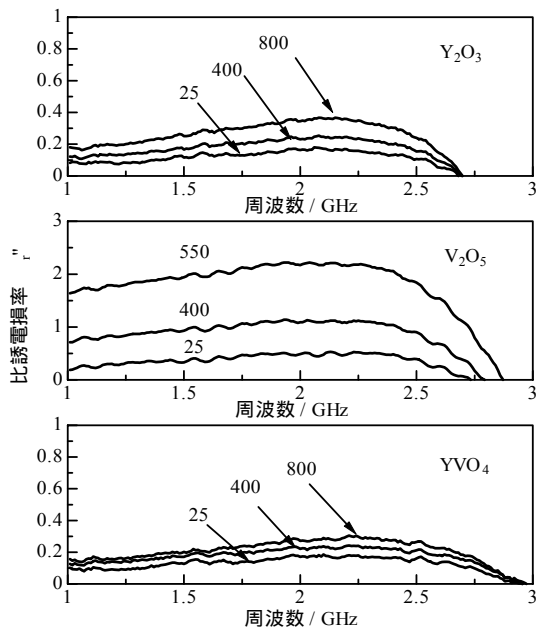


図7 YVO₄:Eu³⁺ 蛍光体およびその原料の誘電損率の周波数依存性 .

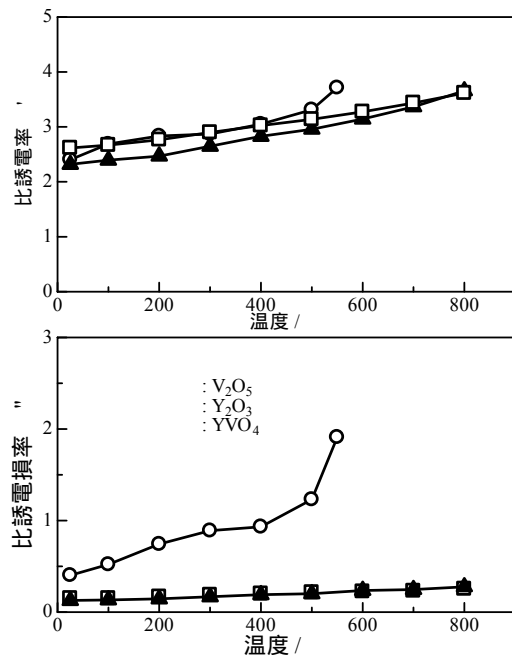


図8 比誘電率および比誘電損率の温度依存性
測定周波数 : 2.45 GHz

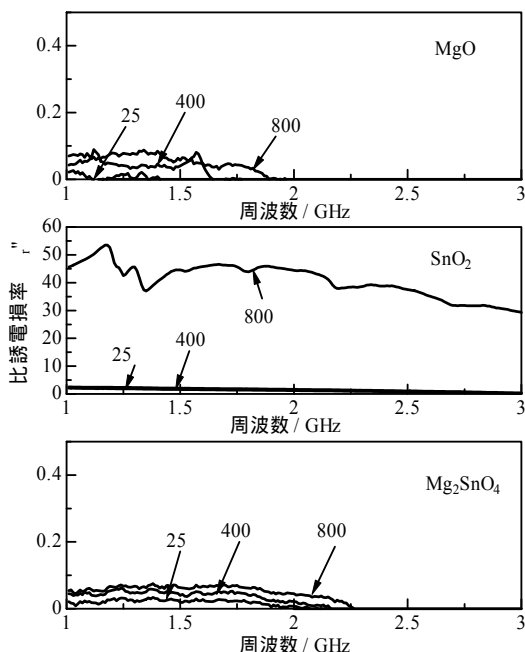


図9 Mg₂SnO₄:Mn²⁺蛍光体およびその原料の比誘電率の周波数依存性。

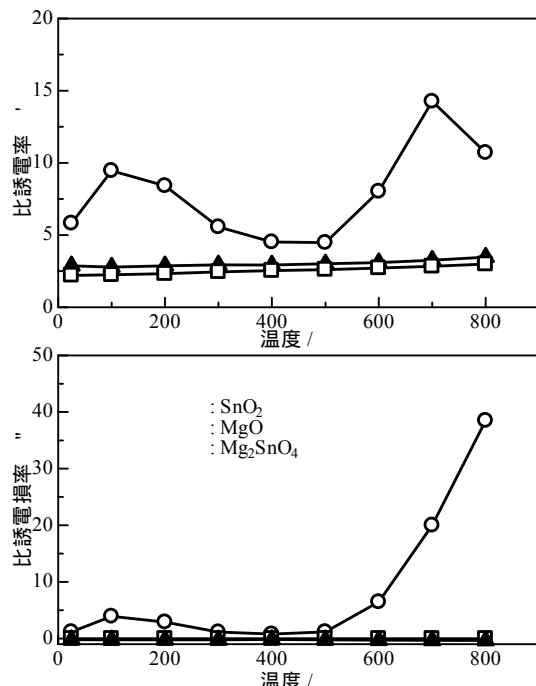


図10 比誘電率および比誘電率の温度依存性
測定周波数: 2.45 GHz

$\tan \delta$ はいずれの温度の場合も 2 ~ 2.5GHz 付近に極大を示し、また、温度の上昇に伴って大きくなる傾向を示した。そこで、電子レンジの周波数である 2.45GHz における ϵ' および ϵ'' を温度に対してプロットした結果を Fig.8 に示した。 ϵ' はいずれの試料間にも大きな違いは無く、温度と共に緩やかに上昇していた。 ϵ'' は Y₂O₃ と生成物である YVO₄ は高温下においても小さな値であったが、V₂O₅ では室温において約 0.4 と大きな値を示し、温度の上昇と共に増大し、特に、400 °C 以上では急激な上昇曲線を示した。以上の誘電特性の温度依存性測定結果から Fig.5(a)の温度変化は次のように説明できる。YVO₄:Eu³⁺ 蛍光体の原料混合物にマイクロ波が照射されると、原料のうち主に V₂O₅ がマイクロ波を吸収して混合物の温度を上げる。温度の上昇に伴い V₂O₅ の比誘電損率が大きくなるためさらに効率よくマイクロ波を吸収し昇温速度はさらに大きくなる。混合物の温度が高くなると Y₂O₃ と V₂O₅ が反応をはじめ YVO₄ を生成する。しかし、生成した YVO₄ の ϵ'' は Y₂O₃ と同程度の小さい値であるため高温下においてもマイクロ波の吸収効率は悪く、そのため、試料温度はマイクロ波を照射されているにもかかわらず低下する。

Fig.9 に Mg₂SnO₄:Mn²⁺ 蛍光体の原料である MgO および SnO₂、生成物である Mg₂SnO₄ の ϵ'' の周波数依存性を、Fig.10(a)(b)に 2.45GHz における ϵ' および ϵ'' の温度依存性の結果をそれぞれ示した。これらの図より、 ϵ'' は原料のうち SnO₂ が極めて大きな値を示し、MgO と生成物である Mg₂SnO₄ は小さな値であった。このことより、Fig.5(b)の温度曲線は YVO₄:Eu³⁺ 蛍光体の場合と同様の原理

で説明することができる。つまり、 r の大きな SnO_2 が原料混合物の温度を上昇させ、その結果原料は反応するが、生成した Mg_2SnO_4 は r が低いため、マイクロ波を照射されているにもかかわらず試料温度は低下した。

Fig.10(a)の比誘電率の温度変化において、 SnO_2 の r は温度の上昇と共にいったん増大したのち 400 付近で極小値を示しそれ以上の温度で再び大きくなっているのがわかる。この傾向は r にも現れている。これまでの報告では、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 BN 、 Si_3N_4 、ガラスなどのセラミックスの r は温度の上昇に伴い大きくなることが報告されている[1]が、今回の高温測定で見られた SnO_2 の馬蹄形の誘電曲線は特異な現象であるといえる。例えば、 SnO_2 は電子伝導性が大きいことや酸素欠陥が生じやすいことが知られており、それらとの関係があるかもしれないが、詳細は今後の高温下での誘電特性の研究に待たなければならない。

4. 結論

高温状態にある固体試料のマイクロ波領域における複素誘電特性を、ネットワークアナライザを用いて測定するための開放端同軸プローブの開発を行った。外部導体に SUS316、内部導体に SUS304 を用い絶縁材に石英ガラスウールを用いたところ、空气中 800 まで使用可能であった。このプローブを用いて $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 蛍光体および $\text{Mg}_2\text{SnO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 蛍光体のマイクロ波加熱による合成の過程を調査した。その結果、 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 蛍光体では原料の V_2O_5 が主にマイクロ波を効率よく吸収して温度を上昇させ、生成した YVO_4 はマイクロ波を吸収しないため、反応の終了と共に試料温度が低下することがわかった。 $\text{Mg}_2\text{SnO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 蛍光体の場合は原料の SnO_2 がマイクロ波を吸収し、生成物である Mg_2SnO_4 は高温下においてもマイクロ波をほとんど吸収しないことがわかった。新たに開発した高温用プローブは無機材料のマイクロ波合成における反応過程の解明に極めて有用であることがわかった。

5. 謝辞

本実験に使用した開放端同軸プローブは、工学部機械工場（現創造工房）から協力をいただき作成した。特に、フランジ部の旋盤加工と溶接は白井健司氏と弦巻明氏にお世話になった。ネットワークアナライザの使用に関しご配慮いただいた福祉人間工学科の宮川道夫教授に感謝する。ネットワークアナライザの操作およびデータ解析に関し福祉人間工学科の土田淳慈氏には大変お世話になり感謝する。

本研究の一部は平成 15 年度奨励研究（課題番号：15919040）の助成により行った。ここに感謝を述べる。

参考文献

- 1) Willard H. Sutton, Ceramic Bulletin, 68376-386(1989)
- 2) A. Gavin Whittaker, D. Michael P. Mingos, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2541-2543(1993)
- 3) J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2541-2543(1993), Science, 260, 1653-1655(1993)
- 4) Science, 260, 1653-1655(1993), Materials Reserch Bulletin, 30, 1173-1177(1995)
- 5) D. R. Baghurst, A. M. Chippindale D. M. P. Mingos, Nature Vo. 332 24 March 1988.
- 6) Masatune Kato, Kenji Sakakibara, Yoji Koike, Jpn. J. Appl. Phys. 36, L1291-L1293(1997)
- 7) Joel D. Homes, Hans-Conrad zur Loye, J. Solid State Chemistry 130, 266-271(1997)
- 8) A. Gavin Whittaker, D. Michael P. Mingos, A. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2751-2752(1992)
- 9) 福島英冲, 山中瑛夫, 松居正夫, 精密工学会誌 53, 743-748(1987)
- 10) Hewlett Packard, user's manual, HP 85070B.
- 11) Kazuyoshi Uematsu, kenji Toda, Mineo Sato, Chemistry Letters 33, 990-991(2004)
- 12) Kazuyoshi Uematsu, kenji Toda, Mineo Sato, J. Alloys Comp. (2004)In press