

透光性ナノ構造 γ - Al_2O_3 の熱処理による光学特性変化

野田弘之・金 熙濬*

特種製紙(株), 411-0945 静岡県駿東郡長泉町本宿 501

*豊橋技術科学大学, 441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1

Dependence of Optical Properties on Annealing Process of Transparent Nano-Structured γ - Al_2O_3 Ceramics

Hiroyuki NODA and Hee Joon KIM*

TOKUSHU PAPER Mfg. Co., Ltd., 501, Honjuku, Nagaizumi-cho, Suntou-gun, Shizuoka 411-0945

*Toyohashi University of Technology, 1-1, Hibarigaoka, Tempaku-cho, Toyohashi-shi 441-8580

Nano-structured γ - Al_2O_3 ceramics have been pelletized under a pressure of 2.5 GPa on uniaxial compaction of nano-size particles. Although the obtained γ - Al_2O_3 ceramics show low density, they have a good transparency. For estimating the influence of particle size on the transparency of nano-structured γ - Al_2O_3 ceramics, nano-sized particles with four different sizes have been used. Nano-structured γ - Al_2O_3 ceramics made of particles whose size is < 10 nm show a transmittance above 40%. Transmittance decreases with increasing particle diameter. In the case of particle size > 20 nm the transmittance is less than 20%. This phenomenon is explained by Rayleigh scattering, which is applicable to a particle diameter much smaller than the wavelength of the incident light. The change in transmittance of nano-structured alumina ceramics on heat treatment is not observed below 1123 K. However the transmittance remarkably decreases at above 1223 K because of rapid grain growths with phase transition, although this temperature is 250 K lower than the γ -> α -phase transition temperature (1473 K) of bulk alumina. When the sample produced from 11.2 nm particles was heat-treated at 1173 K, the transmittance was maintained for 2 h and then decreased with increasing the annealing time. At this time, the transmittance slowly decreased with grain growth without phase transition between 2 h and 6 h, and then it steeply decreased with grain growth after 6 h with phase transition.

[Received May 7, 2002; Accepted September 22, 2002]

Key-words : Nanostructure, Rayleigh scattering, Alumina, CVD, Nano-particle, Translucent ceramics, Sintering, Grain growth

1. 緒 言

多くのセラミック材料は粒界及び粒界に存在する気孔に起因した光の散乱・吸収のため光透過性に乏しい。しかしながら、高密度に焼結することでこれらの要因を排除し、高透光性を有するセラミックスを得ることができる。この例としてルカロックス¹⁾、 β -サイアロン²⁾が知られており、これに関連してホットプレスを用いる方法や、添加物を加えることによって気孔を減らす焼結方法等が研究され、多くの透光性セラミックスが合成された。アルミナは広いバンドギャップを持つため、近赤外から可視光の範囲のエネルギーでは吸収が起こらない。アルミナはこのような観点からも光透過材料として期待される材料の一つである。

一方、可視光の波長よりも小さなサイズの粒子を用いて透光性を発現させる試みも行われている。原料ナノ粉体を加圧成型することにより、光が透過するナノ構造セラミックスを Skandan, Chen ら^{3),4)}や著者ら⁵⁾が報告している。 Y_2O_3 及び Al_2O_3 ナノ粒子を一軸成形することで良好な光透過性を有するセラミックスが合成できる。また、ナノ粉体を出発原料とする利点として、焼結助剤や添加物を使わずに圧粉体を成形することが可能であることが挙げられる。Gallas ら⁶⁾は、平均粒径 20 nm の粒子を、著者ら⁵⁾は 5.6~22.4 nm の粒子を用いて、添加剤なしで 2.5 GPa で加圧成形し、透明な γ - Al_2O_3 を作製した。Gallas ら⁶⁾によるとこのセラミックスの Vickers 硬さは 9 GPa 程度であるが、それ以上成形圧力を高くしても硬くなる効果が無いことを示した。著者ら⁵⁾は原料粉体として紫外線・可視光の波長よりも小さいナノサイズの γ - Al_2O_3 粉体を一軸成形することによって作製したナノ構造 γ - Al_2O_3 の光透過性は Rayleigh 散乱

による影響で粒子サイズの増加とともに低下することを報告した。このことは、実用の観点から、相転移温度を超える高温下にさらされた場合、これらナノ構造セラミックスは静的結晶粒子の成長が進行すると光透過性を失う問題が生じる。

本研究においては高温下での使用を想定し、熱処理に対するナノ構造 γ - Al_2O_3 の光透過性の変化について、熱処理温度、処理時間を変化させて詳細に調査した。

2. 実験方法

ナノサイズアルミナ粉体の合成には、管状 MOCVD (metal organic chemical vapor deposition) 反応装置を用いた。出発原料として高純度 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (Aldrich Chemical Company, Inc. 製) を用い He 雰囲気中で酸素と反応させることでアルミナ粉体を得た。条件の詳細については著者らが発表した論文を参照されたい⁷⁾。このときの合成条件を表 1 に示す。得られた 4 種の原料粉体を成形ダイス (SKH, SKD 鋼製) に 40 mg 充填し、圧力を 2.5 GPa として 1 min の加圧成形により圧粉体を作製し、これを光学特性評価試料とした。高温処理による光学特性

Table 1. Properties of Al_2O_3 Particles Synthesized by CVD Method

TMA concentration / mol %	Reaction temperature /K	Average particle size (TEM) /nm	Standard deviation /nm	Crystal Phase
0.011	1273	5.6	1.18	γ
0.066	1273	11.2	3.57	γ
0.182	1273	22.4	8.27	$\gamma + \delta$
0.182	873	34.4	12.1	γ

の変化を評価するため、光学特性評価試料を大気中で1173～1323 Kの条件で熱処理した。また、1123 K, 1173 Kの熱処理温度において熱処理時間を変化した実験も行った。原料粉体及び焼結体の粒径を透過型電子顕微鏡 (SEM; H-800, 日立製作所製) を用いて観察した。このときの電子銃加速電圧は200 kV, 電子ビーム径は3 μm とした。粒度分布及び標準偏差は透過型電子顕微鏡 (TEM) の写真から粒子の Heywood 径を計測した結果をもとに得た。光学特性の評価には分光光度計 (UV8600, 島津製作所製) を用い、紫外・可視光の光透過率を測定した。測定には直径3 mmの円形孔を有する黒色アクリル板をサンプルホルダーとすることで、光透過面積を一定とした。結晶構造の同定には強力X線回折装置 (理学製, RINT-2500) を用いた。40 kV, 100 mAのCu K α X線でスキャンスピード1.0°/minの条件で得られた回折パターンから、Scherrer式を用いて結晶径を算出した。

3. 結果・考察

TEMによる観察から、合成した原料粉体はいずれも光の波長 ($\lambda=200\sim 800\text{ nm}$) より十分小さく、図1に示すように粒度分布は粒径が小さいものほどシャープであった。標準偏差も同様に粒径が小さいほど少ない。平均粒径及びX線回折により同定した結晶相を表1に示す。

平均粒径11.2 nmの粉体を用いて作製した成形体の概観写真を図2に示す。得られた成形体は厚み0.20 mmであり、低密度 (2.55 g/cm³, 約69%TD) にもかかわらず、良好な光透過性を示している。

まず粒径のみを変化させた場合の影響を評価した。Rayleigh散乱の場合、粒子の形状に依存しないので不定形なナノ粒子に対しても適用できる。図3に異なる粒径を持つ試料の光散乱特性の変化を示した。実験結果から、粒子の平均粒径が20 nmを超えると光透過率は急速に減衰し、34.4 nmの粒子においては10%以下の光透過率しか得られなかった。これらの粒子はいずれも光の波長よりも小さい粒径であるが、Rayleigh散乱の影響を受けるため、平均粒径20 nm以上では光を透過させる目的の材料としては不適切である。また、10 nm以下の粒子を用いることで可視光領域において良好な光透過率を得ることができた。一方、入射光波長による光透過率の低下もRayleigh散

乱の影響であり、短波長に行くにつれて光透過率がいずれの試料についても著しく低くなる。BeallとDuke⁸⁾やMiyachi⁹⁾の波長よりも十分小さい一つの粒子におけるRayleigh散乱の散乱断面積は入射光波長の4乗に反比例、粒径の6乗に比例することを報告している。また、著者ら⁵⁾は、原料粉体の組成や厚さ、表面状態が一定となっている時、粒子径だけを変えることで粒径によって光透過率にどれだけ影響するかを考察し、Rayleigh散乱の主因子である散乱係数は粒径の2乗に比例することを報告した。以上の結果からナノ構造 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の光透過率変化の主因子は入射光波長と粒子の粒径であることが明らかとなった。

11.2 nmのアルミナ超微粒子を原料として作製したナノ構造 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 試料を用いて、熱処理を行った。ここで、ナノ粒子の初期粒径が一定な条件で、熱処理温度を1123～1323 Kに変化し、2 h熱処理した後の各試料における光透過率の変化を図4に示す。1173 K以下では高透過率を維持したが、熱処理温度が高くなるにつれて光透過率は急激に減衰した。この光透過率の低下の理由として温度上昇による粒成長が考えられたため、

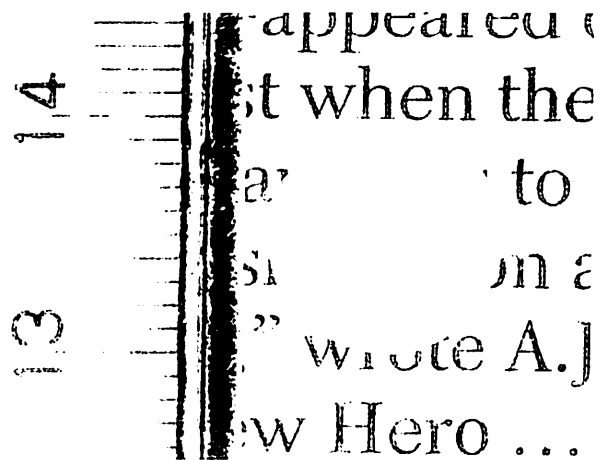


Fig. 2. As-compacted nano-structured alumina specimen with the optical transparency (average particle size; 11.2 nm).

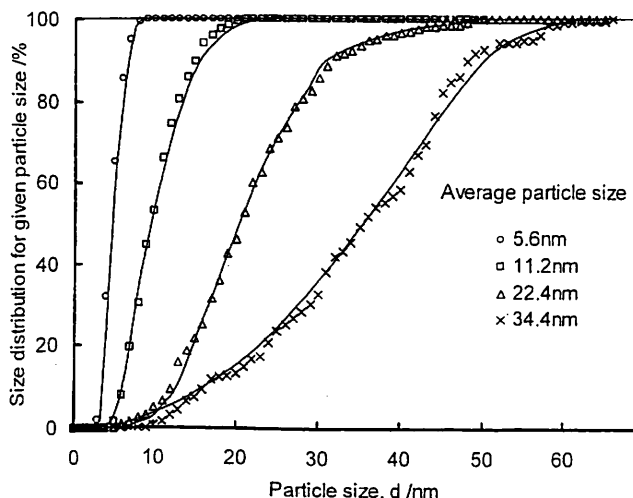


Fig. 1. Particle size distributions of obtained alumina particles as a function of size determined by TEM observations.

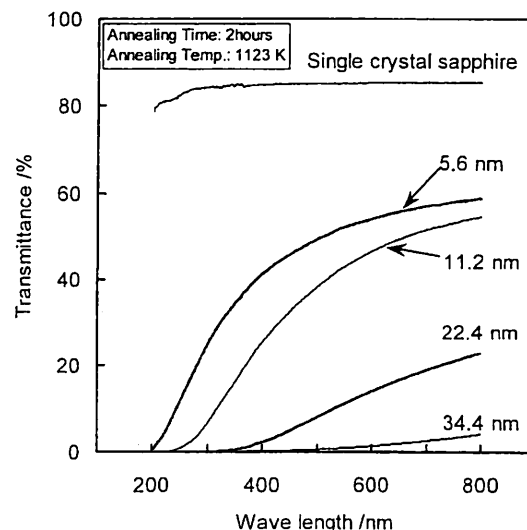


Fig. 3. Transmission spectra of nano-structured alumina depending on various initial particle sizes.

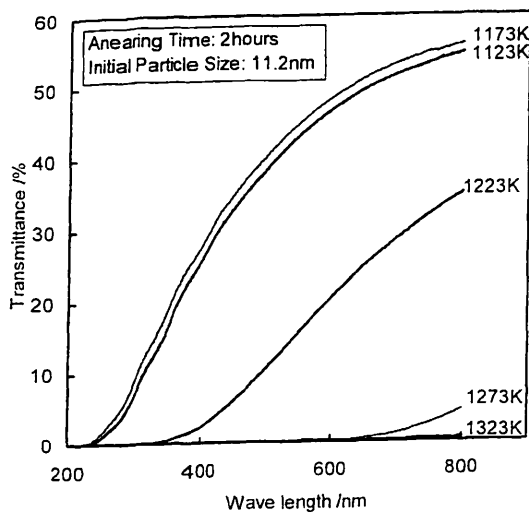


Fig. 4. Transmission spectra of nano-structured alumina depending on various annealing temperatures.

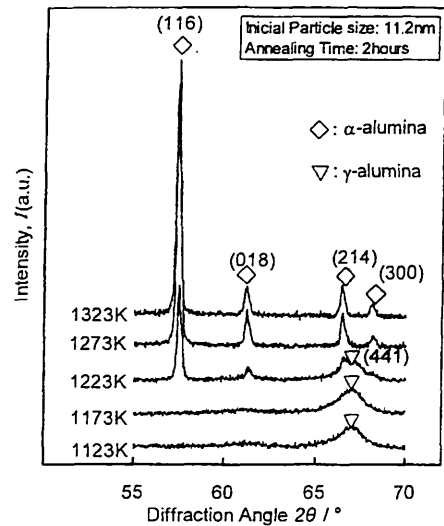


Fig. 6. X-ray diffractions pattern of nano-structured alumina for various annealing temperatures.

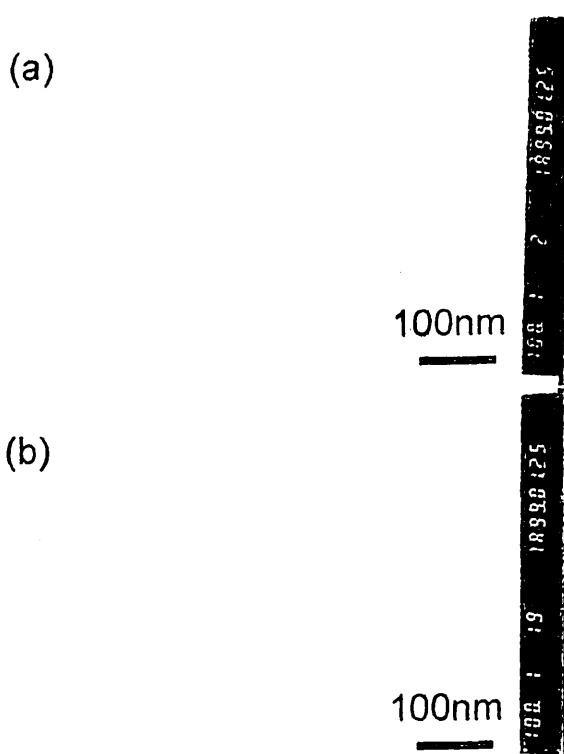


Fig. 5. TEM micrographs of nano-structured alumina ceramics sintered at (a) 1123 K and (b) 1273 K.

TEMによる観察を行った。熱処理温度1123 K及び1273 KにおけるTEM像を図5に示す。光透過性が保たれる1123 Kで処理した試料[図5(a)]は平均粒径13 nmの均一な結晶構造であるのに対し、1273 Kで処理した試料[図5(b)]は50~100 nmの不均一な結晶粒構造に変化し空孔も発生していた。また、図6に示すX線回折分析から、光透過性の減衰がある試料では γ - Al_2O_3 から α - Al_2O_3 への相転移が起きていること(1223 K以上)が明らかになった。

図7に厚みを一定として原料粒子の粒径を変化させて作製した試料を用いて、熱処理による光透過率の変化を測定した結果

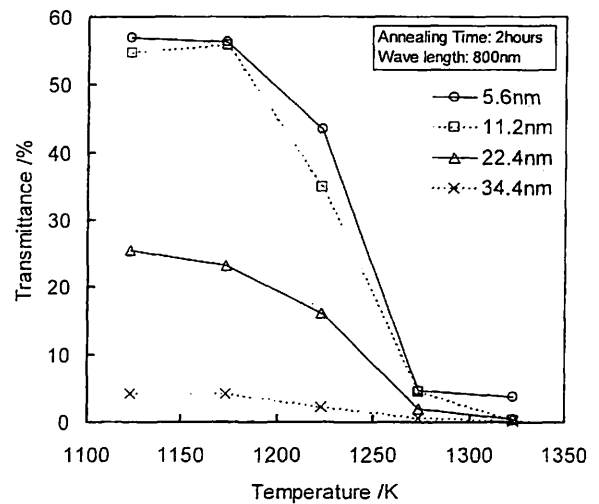


Fig. 7. Annealing temperature dependency of a transmittance for the change of particle sizes.

を示す。比較しやすくするため、最も光透過率の高かった入射光波長800 nmにおける光透過率を用いた。光透過率は原料となる初期粒子のサイズを変えても減衰し、熱処理温度の増加に伴い、 γ - Al_2O_3 から α - Al_2O_3 への相転移が発生する領域でも減衰する。例としては、初期粒径が10 nm以下の微細な粒子を用いても、1273 K以上で熱処理することにより相転移に伴う粒成長が起これ、その光透過率は5%以下にまで減衰した。

この γ - Al_2O_3 から α - Al_2O_3 への相転移は密度差(γ - Al_2O_3 3.69, α - Al_2O_3 3.99)を生じ、結晶粒子の間で空孔発生原因にもなる。この相転移温度は、一般に、粒子状態での、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相転移温度とされている1473 Kよりも250 Kも低くなっている。ホットプレス焼成のような加圧条件において相転移温度が下がることはLiaoら¹⁰⁾によって報告されているが、本研究のように高圧一軸成形法で成形するだけでも、成形圧力が相転移温度を低下させる結果が得られた。

熱処理時間の影響について検討するため、粒径11.2 nmの粒子を用いて作製した試料に対して1173 Kで熱処理を行った。

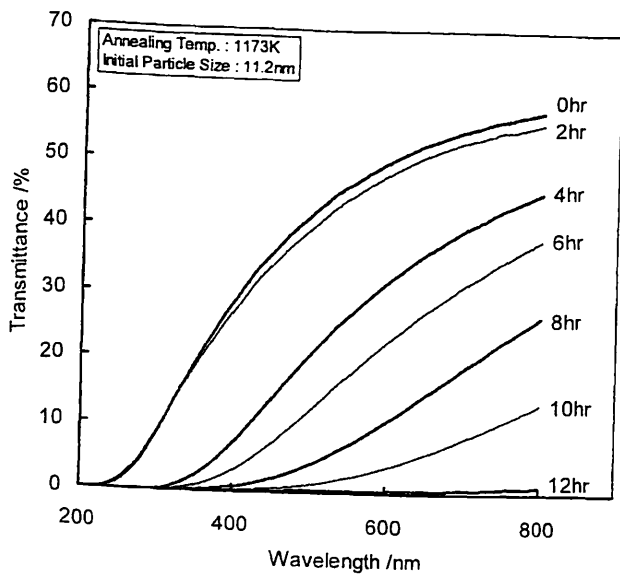


Fig. 8. Transmission spectra of a nano-structured alumina depending on various annealing time.

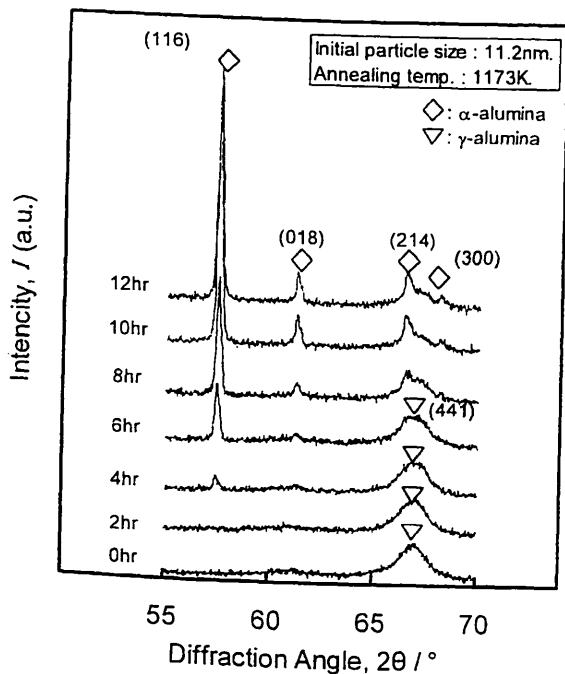


Fig. 9. X-ray diffractions pattern of nano-structured alumina for various annealing time.

図8に熱処理に伴う光学特性の経時変化を示す。熱処理時間、2hまでは光透過率が維持されるが、光透過率は熱処理時間の経過とともに減少する。これらの結果をくわしく調べるためX線回折分析を行った。その結果を図9に示す。X線回折分析の結果より、熱処理時間4hから α - Al_2O_3 の構造が確認された、 α - Al_2O_3 のピーク強度は熱処理時間の増加とともに強く、半値幅は狭くなる。この結果は結晶粒径の成長を示す。即ち、熱処理に伴う光透過率の変化は、4hまでは相転移なしでナノ構造アルミナの緩やかな粒成長の進行に伴って徐々に光透過率が低下しているが、4h以後は相転移を伴う粒成長に起因して光透過率が低下している。

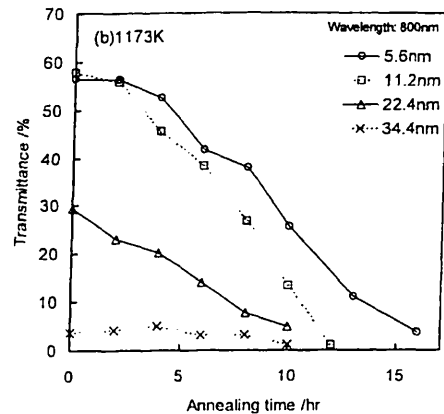
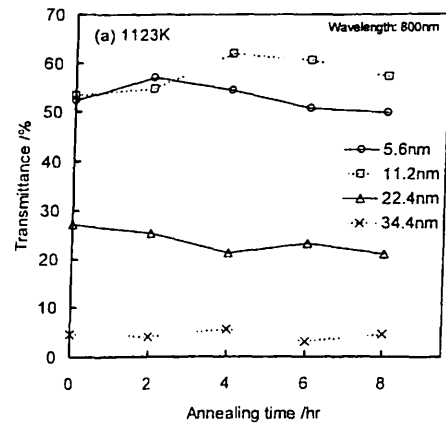


Fig. 10. Annealing time dependency of a transmittance for change of the initial particle sizes at the different annealing temperatures, (a) 1123 K and (b) 1173 K.

次に異なる粒径に対する光透過性への影響を評価するために、初期粒径が5.6 nmから34.4 nmのアルミナ粒子を用いた一軸成形体を作製し、1123 K及び1173 Kにおける熱処理を行った。図10(a)に熱処理温度1123 Kにおける光透過率の経時変化を示す。初期粒径5.6 nmと11.2 nmの場合は波長800 nmにおいて50%以上の光透過率を維持したが、初期粒径が22.4 nmの場合30%以下、34.4 nmの場合10%以下の光透過率となった。熱処理時間が経過しても光透過率の減衰量はいずれも少なく、8 hの熱処理後でも10%程度の減衰率である。図10(b)は熱処理温度1173 Kにおける光透過率の経時変化を示す。2 hの熱処理では光透過率の変化がみられないが、4 h以降は光透過率の減衰がいずれの粒子においても起こる。光透過率の減少の主な原因は γ - Al_2O_3 から α - Al_2O_3 への相転移に伴う結晶粒の成長に起因すると考えられる。

粒成長と光透過率の関係を明らかにするために、X線回折パターンから結晶粒径を、Scherrer式を用いて求めた。この結晶粒径はTEM写真から得られた結晶粒径と10%以内の誤差範囲で一致した。また γ - α 相が共存する場合は α アルミナの粒径を評価した。図11(a)に1123 Kで図11(b)に1173 Kで試料を熱処理した場合の結晶粒径を示す。1123 Kにおける熱処理においては、いずれの粒子から作製した試料の結晶もほぼ同じ粒径を保った。相転移が起きていないこの温度では粒成長も起こらなかった。一方1173 Kにおける熱処理においては、熱処理時間2hまでの間では結晶粒径の変化は起こらなかったが、初期粒径が大きい試料から先に結晶成長が始まり、初期粒径34.4 nmの試料は4hから、11.2 nm及び22.4 nmの

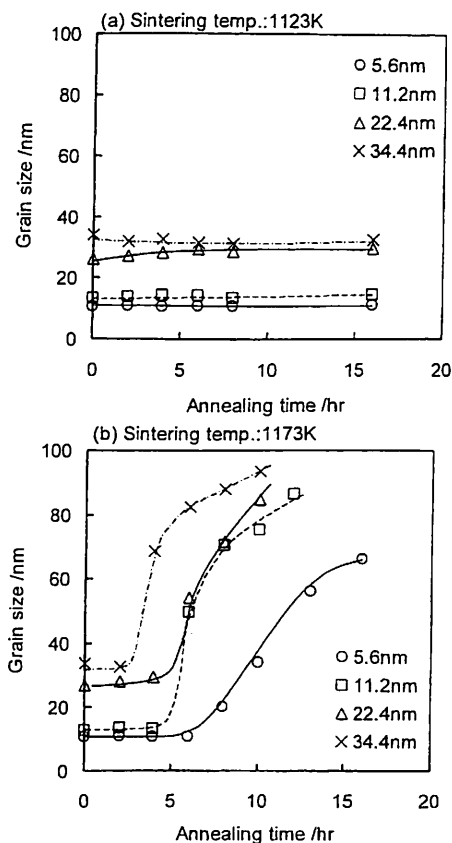


Fig. 11. Holding time dependency of a grain growth for change of the initial particle sizes at the different annealing temperatures, (a) 1123 K and (b) 1173 K.

試料は 6 h から、5.6 nm の試料は 8 h から結晶成長が始まった。結晶成長が始まると、初期粒径が 11.2 nm 以上の試料は時間の経過に伴って急速に結晶成長が進行するが、初期粒径が 5.6 nm の試料は他の試料と比較して結晶成長が緩やかであった。以上の結果から、良好な透光性ナノ構造アルミナセラミックスの作製には 15 nm 程度以下の初期粒子から成形することが必要であり、透過率変化が起こらない使用温度は 1123 K 以下

である。それより高温の場合は相転移に伴う α アルミナ結晶の成長が起こるため、光透過率が著しく低下した。また相転移や粒成長に伴って光透過率を減衰させるネックや空孔の増加も考えられる。言い換えれば、光透過率の減少は結晶成長の前兆現象として捉えることもできる。

4. 結 論

MOCVD 法により合成したアルミナ超微粒子を用いて、光透過性のあるナノ構造アルミナセラミックスを室温で作製した。良好な透光性ナノ構造アルミナセラミックスの作製には 15 nm 程度以下の初期粒子から成形することが必要であり、透過率変化が起こらない使用温度は 1123 K 以下であった。

1173 K 以上の熱処理温度では γ - Al_2O_3 から α - Al_2O_3 への相転移に伴う粒成長が光透過率減衰の主原因であった。熱処理温度が高い場合、相転移に伴って起こる粒成長も早くなるため、光透過率も著しく減衰した。

謝 辞 本研究を遂行するに当たり、豊橋技術科学大学物質工学系助手・武藤浩行博士より有益な助言を得た。また、科学技術振興事業団戦略基礎研究所及びホソカワ粉体工学振興財団から研究費の援助を受けて行われた。ここに付記して謝意を示します。

文 献

- 1) Coble, R. L., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 38, 507 (1959).
- 2) Mitomo, M., Moriyoshi, Y., Sakai, T., Ohsaka, T. and Kobayashi, M., *J. Mater. Sci., Lett.*, 1, 25-26 (1982).
- 3) Skandan, G., Hahn, H., Roddy, M. and Parker, J. C., *Scr. Metall. Mater.*, 25, 2389-93 (1991).
- 4) Chen, Y., Glumac, N., Kear, B. H. and Skandan, G., *Nanostructured Materials*, 9, 101-04 (1997).
- 5) Noda, H. and Kim, H.-J., *J. Ceram. Soc. Japan*, 110, 761-65 (2002) [in Japanese].
- 6) Galls, M. R., Hockey, B., Pechenik, A. and Piermarini, G., *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 2107-12 (1994).
- 7) Oh, S.-W., Noda, H., Ohsawa, T., Chang, H.-J. and Kim, H.-J., *The Second Asian Conference on Chemical Vapor Deposition*, May 2001, A10.
- 8) Beall, G. H. and Duke, D. A., *J. Mater. Sci.*, 4, 340-52 (1969).
- 9) Nihon-Kagakukai, "Kinousei Seramikkusu no Sekkei," Gakkai Syuppan Center (1982) p. 52 [in Japanese].
- 10) Liao, S. C., Chen, Y.-J., Kear, B. H. and Mayo, W. E., *Nanostructured Materials*, 10, 1063-79 (1998).