

研究報告 2018 (KISTEC Annual Research Report, 2018)

【研究開発部】

有望シーズ展開事業

「革新的高信頼性セラミックス創製」プロジェクト

◆総括	83
	プロジェクトリーダー 多々見純一
◆蛍光体粒子分散型透明サイアロンセラミックスの作製	86
	高橋拓実, 多々見純一, 横内正洋
◆磁場配向性におよぼす多層グラフェン被覆形態の影響と Si_3N_4 粒子配向性の定量評価法の検討	90
	高橋拓実, 多々見純一, 矢矧束穂, 高橋絵美
◆メソスケール破壊特性評価法の確立	93
	高橋拓実, 矢矧束穂, 飯島志行, 多々見純一
◆光コヒーレンストモグラフィーによる Al_2O_3 セラミックス中の不均質構造観察	97
	高橋拓実, 多々見純一 伊東秀高 (機械・材料部), 田口勇 (電子技術部)
◆業績	100

革新的高信頼性セラミックス創製プロジェクト

プロジェクトリーダー 多々見純一

【基本構想】

本プロジェクトは、平成 25 年 4 月より実施した戦略的研究シーズ育成事業の成果をさらに展開し、革新的な機能と信頼性を有するセラミックス材料を創製し、これを低炭素社会の実現に大きく貢献する分野を中心に応用展開することを目的としたものである。具体的には、

- 高効率高出力 LED 照明の社会実装を推進するための透明蛍光サイアロンセラミックスバルク体の開発
 - 自動車やスマートグリッドなどで利用される大電流電力変換用パワーモジュールを実現するための高熱伝導性配向材料の開発
- および、これらを含めた各種セラミックスの機械的信頼性の向上するための
- 材料のメソスケール破壊特性評価法
 - 光コヒーレンストモグラフィーによるセラミックス内部構造形成過程のリアルタイム 3 次元観察法の確立と広範な実部材への適用に関する研究
- を進める。本研究で得られる成果は、エネルギー供給に伴う温室効果ガスの発生抑制とともに、分散型エネルギーシステムの推進に大きく貢献すると期待される。

1. 平成 29 年度の研究目的

電池、フィルター、断熱材、風力発電、医療など非常に広範な分野を支えるセラミックス材料が開発されているが、これらを実用化するためには、機能と機械的信頼性の両立が重要である。本プロジェクトは、革新的で高い機械的信頼性を有するセラミックスを創製することを目的として、プロジェクト 1 年目となる平成 29 年度は、以下の各項目を重点項目として研究開発を進めた。

(1) 透明蛍光サイアロンセラミックスバルク体の開発

照明の LED 化は、神奈川県地球温暖化対策計画（2016 年 10 月改訂）にあるように低炭素社会実現のために有効な手段であることは言うまでもない。また、2016 年 5 月に閣議決定された地球温暖化対策計画においても、LED 等の高効率照明を 2030 年までにストックで 100% 普及することを目指すこととなっている。現在、白熱電球や蛍光灯の代替として LED 照明が普及しつつあるが、高出力 LED 照明は普及が十分に進んでいるとはいえない。現在の最も典型的な LED 照明では、UV、紫色あるいは青色 LED を励起光源として、これに樹脂に分散させたサイアロン蛍光体からの赤や緑、黄色の発光を併せて白色を実現している。LED 照明においては、励起光源から発生した熱や光に起因した樹脂の劣化により光束減少が生じて寿命となる。特に、高天井用照明や屋外インフラ用照明、スタジアムなどの投光器、大型プロジェクターなどの高出力 LED 照明の発熱量は大きく樹脂の劣化は顕著であり、蛍光体関連部材の耐久性の欠如が高出力 LED 照明の社会実装のボトルネックとなっていた。これを解決するためには、耐熱性の高いセラミックスを利用することが極めて有効である。

平成 29 年度は、透明蛍光サイアロンセラミックスバルク体開発のための冷間静水圧加圧装置を導入した成形条件の最適化、粉体プロセスの高度化について検討を進め、緑色および黄色に発光するセラミックスバルク体を作製した。さらに、組成と焼成条件についても検討を進め、従来の樹脂複合体よりも高い熱伝導率を有する蛍光体粒子分散型サイアロンセラミックスの開発も進めた。

	全蛍光体型	粒子分散型	積層型
	各色 単一相サイアロン 例：Ca ₂ SiAlO ₆ :Eu ²⁺ 例：Ca ₂ α-SiAlO ₆ :Eu ²⁺ 例：β-SiAlON:Eu ²⁺	蛍光体粒子 1種 透明サイアロン セラミックスバルク体 (賦活イオン無添加) 蛍光体粒子 蛍光体粒子 多種	全蛍光体積層型 粒子分散積層型
特長	>単一相で作製可能 >工程数が少なく簡便 >α-SiAlON、β-SiAlON、CaAlSiN ₃ で実績あり >蛍光体濃度が高い	>蛍光体濃度調整による励起光(青色・UV光)の透過率・反射率を制御可能 >多種類のサイアロン蛍光体粒子の分散も可能	>構成する各層を薄くできる >高熱伝導窒化物(例えば AlNセラミックス)層の導入も可能
課題	>励起光(青色・UV光)透過型では、励起光透過のため薄くする必要あり	>サイアロン蛍光体粒子の均一分散 >ミクロスケールも含めた焼結挙動の制御	>ドクターブレード成形などの湿式成形が必要 >同時焼成のための焼結収縮挙動の制御 >左記全蛍光体型と粒子分散型と同じ >光源を含めた色度調整のための各層の厚み制御
性能上	>α-SiAlON、β-SiAlON、CaAlSiN ₃ 以外での検討 >さらなる透光性の向上	>蛍光体粒子の分散形態設計による励起光透過率と発光特性の制御	

図 本研究で研究を進める透明蛍光サイアロンセラミックスバルク体の概念図

(2) 低磁場中成形法による高熱伝導配向材料の開発

パワー半導体は、低炭素社会を実現するためのキーとなる電力変換素子として、家電などから HV・EV やパワーレインなどの車両、さらには再生可能エネルギーを利用したスマートグリッドのためのインフラまで多岐にわたり応用が期待されている。特に、自動車関連のパワーデバイスには CO₂ 削減効果とともに市場も大きい分野である。このような SiC や GaN パワー半導体デバイスを実現する

ためには、それを構成する材料の高度化が克服すべき課題である。このうち、パワーチップについては多数の企業、大学、研究機関などにおいて研究開発が活発になされている。一方、周辺技術、特に樹脂や絶縁セラミックスなどの耐熱サーマルマネジメントに必要な高熱伝導材料の開発は進展していないのが現状である。

平成 29 年度は、これまでに研究してきたグラフェン被覆粒子を用いた低磁場について移行プロセスの高度化を目指した研究を行った。中でも、グラフェン被覆粒子はこのプロセスの根幹を担うところであることから、その微構造解析を進めた。また、配向材料の FIB-SEM による微構造観察を行い、配向などの調査等を行う。

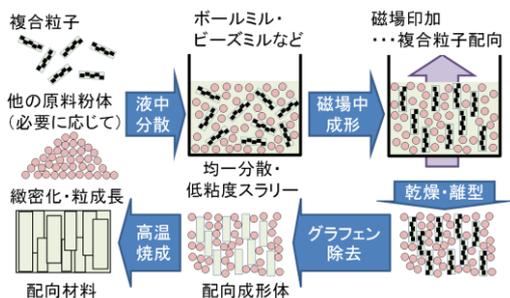


図 グラフェン被覆粒子を用いた低磁場配向プロセス

(3) メソスケール破壊特性評価法の確立と高信頼性材料設計の研究

環境エネルギー分野や安心・安全な社会を支える重要な各種構造用セラミックスや機能性セラミックスの研究開発が進められている。これらの材料は社会実装が近づくにつれて、機械的信頼性の向上や耐久性の確保への要求が高まっているが、現時点で、高信頼性化のための材料設計やその基礎となる破壊現象の理解は十分なされていなかった。セラミックスの破壊の素過程はこれを構成する要素の破壊である。従って、セラミックスの機械的信頼性や耐久性は、結晶粒子や粒界といった構成要素と同程度のサブμm から数十μm スケールの領域、すなわち、メソスケールでの破壊特性に支配される。しかし、その実測データはなく高信頼性材料の設計と創製の足かせとなっていた。そこで、これまでに研究を進めてきたマイクロカンチレバー法によるメソスケール破壊特性評価法の確立を目指した研究を行う。

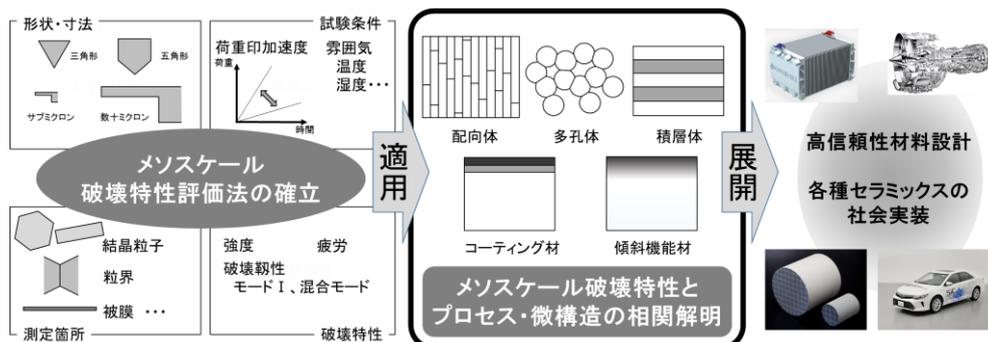


図 メソスケール破壊特性評価法の確立と高信頼性材料設計の研究の概念図

平成 29 年度は、まず、これまでの研究で用いてきた単結晶 Si を用いて、寸法、および、形状を変化させてマイクロカンチレバー試験片を加工し、この破壊試験を行い、マイクロカンチレバー試験片の形状と破壊試験条件が測定される強度や破壊靱性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。また、多孔質 SiC 等にマイクロカンチレバー法を適用し、従来測定法がなく実測されてこなかった領域の破壊特性をピンポイントで測定することも行った。

(4) 光コヒーレンストモグラフィーによるセラミックスの構造形成過程のリアルタイム 3次元観察

セラミックスの各種機能はその構造に強く依存することから、優れた特性と高い信頼性を有するセラミックスを開発するためには、内部構造の理解と制御に関する知見を得なければならない。セラミックスの内部構造は、原料粉体からスラリー、成形体、焼結体に至るまでのプロセス中に大きく変化することが知られており、その内部構造の形成過程を観察することが重要である。これまでに、光学顕微鏡、X線CTなどの手法でこれらの内部構造観察が行われてきたが、製造プロセス中に3次的に刻々と変化する構造を観察できる手法がなく、内部構造の形成過程に関する知見は十分ではなかった。光コヒーレンストモグラフィー (OCT) は、光の干渉を利用して内部構造の観察が可能な手法であり、他の内部構造観察手法と比較して、3次元、非破壊、高速、安価、高分解能と高い優位性を有している。

平成 29 年度は、OCT によるセラミックススラリー、成形体、焼結体の内部構造の観察手法確立を目指して、まず、焼結体内部に人工的に導入した欠陥の観察などを行う。

表 光コヒーレンスと他の観察手法の比較

手法	3D	非破壊	深さ	速度	分解能	価格
光学顕微鏡	×	×	×	ビデオレート○	数μm ○	○
共焦点顕微鏡	○	○	×	数min△	数μm ○	○
X線CT	○	○	○	数十min~10h×	数μm ○	×
超音波CT	○	○	○	ビデオレート○	約100μm ×	○
FIB-SEM	○	×	×	破壊観察×	<1μm ○	×
OCT	○	○	○	ビデオレート○	数μm ○	○

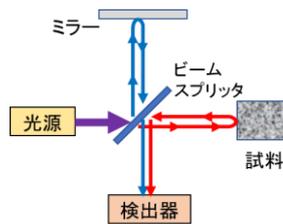


図 光コヒーレンストモグラフィーの概略図

2. 平成 29 年度の研究成果

以下に挙げるのは、平成 29 年度の具体的な研究成果である。

(1) 透明蛍光サイアロンセラミックスバルク体の開発

これまでに、組成、焼成条件を変化させてサイアロンセラミックスの透過率向上のための検討を行った。その結果、 γ -SiAlON において、ガス圧焼結にて高密度かつ高透過率の焼成条件を見いだした。これに緑色蛍光体である Eu²⁺賦活 β -SiAlON 粒子を分散させたところ、添加した β -SiAlON の蛍光・励起スペクトルと同様のスペクトルを有するバルク体を得ることに成功した。また、赤色蛍光体である Eu²⁺+CaAlSiN₃ 粒子を分散させたセラミックスを実現するために、Si-Al-O-N 系化合物の探索を進めたところ、AlN が CaAlSiN₃ に対して安定な化合物であることがわかった。AlN セラミックスの透光化を行うために焼結助剤の種類と量、焼成条件を変化させた実験を行った。その結果、焼結助剤に由来して析出するアルミネート相の屈折率が AlN に近づくことにより、透光性が向上することが明らかとなり、透光性発現のための条件をおおむね見いだすことができた。AlN は高熱伝導率材料でもあることから、樹脂やガラスマトリックスと比較したより大きな優位性が得られるものと期待される。

(2) 低磁場中成形法による高熱伝導配向材料の開発

JST A-STEP ステージ II の支援を受けつつ、共同研究先と連携して、種粒子の合成条件およびグラフェン被覆条件を変化させてグラフェン被覆 Si₃N₄ 粒子の調整を行い、各種条件が複合粒子の性状に及ぼす影響を明らかにした。また、FIB-SEM を用いて、配向焼結体の微構造解析を行い、粗大粒子が配向している様子を明らかにした。

(3) メソスケール破壊特性評価法の確立と高信頼性材料設計の研究

単結晶 Si をモデル材料として寸法、および、形状を変化させてマイクロカンチレバー試験片を加工した。その結果、機械的特性を適切に測定するために必要な、マイクロカンチレバー試験片の断面の歪度（非対称性）の範囲を明らかにした。また、多孔質 SiC の粒界強度を測定するためのマイクロカンチレバー試験片を加工した。これは、従来の寸法と比較して幅、高さ、長さが 1/2~1/3 の極微サイズである。この試験片を破壊して得られた粒界強度は、セラミックスでは実験的に示されてこなかった理論強度と同等であることを世界ではじめて示した。

(4) 光コヒーレンストモグラフィーによるセラミックスの構造形成過程のリアルタイム 3 次元観察

粒径 180 μ m の黒鉛粒子を添加して人工欠陥を導入したアルミナセラミックスを作製し、3次元 OCT 観察を行った。また、同じ領域に対して、X 線 CT、超音波顕微鏡、赤外線顕微鏡による観察も行った。その結果、OCT で観察された人工欠陥の像と、他の手法で観察した結果は一致し、OCT でセラミックス内部に存在する欠陥を観察できることが分かった。また、粒径 50 μ m の粒子を添加して同様に検討した結果、深さ 700 μ m に存在する 50 μ m 以下の大きさの欠陥も同定可能であることが明らかとなった。

3. 今後の予定

以上の平成 29 年度の成果を踏まえ、引き続き革新的高信頼性セラミックスの研究開発を進めていく。具体的な予定は以下の通りである。

(1) 透明蛍光サイアロンセラミックスバルク体の開発

これまでに得られた知見を活かして、黄色蛍光体である Eu²⁺賦活 α -SiAlON 粒子、および、赤色発光サイアロンセラミックスバルク体開発の実験を KISTEC 関連部署と連携して進めていく。また、海老名本部 4 階実験室に導入した冷間静水圧加圧装置を活用して、透明化のキーとなる成形体の高密度・均質化の研究を進める。

(2) 低磁場中成形法による高熱伝導配向材料の開発

スラリー調整法の高度化、焼成条件の最適化を通じて、現行基板と同じ寸法の焼結体での機械的・電気特性の評価および 140W/mK 以上の熱伝導率を実現する。さらには、メタライズを行って実施した熱疲労試験を進めて、基板としての課題の抽出と解決を図る。

(3) メソスケール破壊特性評価法の確立と高信頼性材料設計の研究

今後は、ユーザーからのリクエストの高い表面窒化処理、コーティングを対象とした実験を進めていく。さらには、SiC のメソスケールの破壊特性に関する研究の本質を見極めるため、および、パワーモジュールとして利用されており信頼性に関する情報が必要な単結晶 SiC、および、SiC コーティングを用いて実験を行う。

(4) 光コヒーレンストモグラフィーによるセラミックスの構造形成過程のリアルタイム 3 次元観察

光コヒーレンストモグラフィーは、スラリーや成形過程、焼結過程など、動的に内部構造が変化する様子も観察できる。この時に OCT で観察される像の意味を、焼結体と同様に他の手法を駆使しながら明らかにすることで、OCT 観察によるセラミックスの構造形成過程のリアルタイム 3 次元観察手法を確立していく。

蛍光体粒子分散型透明サイアロンセラミックスの作製

高橋拓実，多々見純一，横内正洋

1. はじめに

新しい照明用光源である白色 LED は、小型照明用途で我々の生活の中で非常に身近な存在となった。小型 LED 照明の製品寿命は長いので、今後、市場規模は縮小方向にいくと予測されているが、車のヘッドライトや、スタジアムやプロジェクションマッピングといった大規模光源に利用されるような、高出力 LED の需要は近年急増している¹⁾。図 1 (a) (b) は、従来型の白色 LED の構造である²⁾。白色 LED は、白色光を構成するための蛍光粉体とそれを固定するための樹脂、および蛍光体を光らせるための励起光源からなる。白色光を構成する蛍光色の組み合わせは、三原色（青+赤+緑）と青+黄の 2 パターンがある。ハイパワー白色 LED の場合、蛍光粉体を固定する樹脂の熱伝導性、耐熱性が低いため、高出力化に伴う発熱で樹脂が劣化し、デバイスが故障することが問題である。したがって、樹脂を使わない構造ができれば、ハイパワー LED の長寿命化が期待できる。樹脂フリー化のためには、図 2 に示すように、蛍光体そのものを透明なバルクセラミックスとして、組み合わせれば良い。既報の透明蛍光バルクセラミックスとしては、黄色蛍光体として知られる Ce^{3+} 賦活 YAG セラミックスがある³⁾。 Ce^{3+} 賦活 YAG セラミックスは、室温では優れた蛍光特性をもつものの、温度依存性が強く、高温になると発光強度が劇的に低下する問題がある⁴⁾。そこで我々は、機械的強度に優れ、励起光である紫外光や青色光を照射しても変性しない高耐久性をもつ SiAlON 系蛍光体に着目した。

SiAlON 系蛍光体は、物質材料研究機構 (NIMS) で精力的に研究開発されている窒化物系蛍光体⁵⁻¹¹⁾であり、温度上昇による発光強度の低下が少なく、母体となる結晶と賦活イオンの組み合わせで様々な発光色を実現できる特長を有する。本研究では、サイアロン (SiAlON) 系蛍光体を主軸とし、青、青緑、緑、黄、赤の計 5 種類の蛍光性を示す透明な SiAlON バルクセラミックスの開発に成功した。一例として、図 3 に作製した Eu^{2+} 賦活 Ca- α SiAlON バルクセラミックスをスタックさせたハイパワー青色 LED の発光の様子を示す。スタックした Eu^{2+} 賦活 Ca- α SiAlON バルクセラミックスの厚さは 100 μ m である。本試料は、乾式成形と CIP (Cold Isostatic Pressing : 冷間静水圧プレス) 成形によって高密度な成形体を作製し、脱脂後、GPS (Gas pressure sintering : ガス圧焼成) と HIP (Hot Isostatic Pressing : 熱間等方圧プレス) 焼成を施して作製した。背面から励起光である青色光を照射すると、 Eu^{2+} 賦活 Ca- α SiAlON バルクセラミックスからの黄色蛍光と透過した青色光から白色が得られた。ただし、本成果は全蛍光体型の

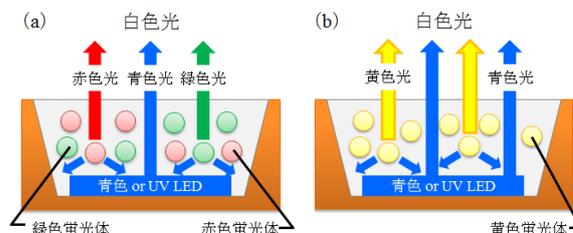


図 1 従来型白色 LED の構造

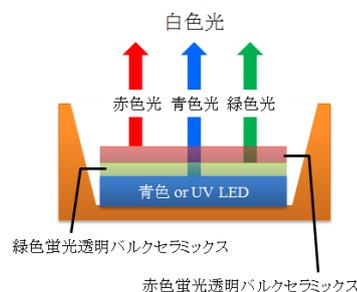


図 2 樹脂フリー型白色 LED の構造

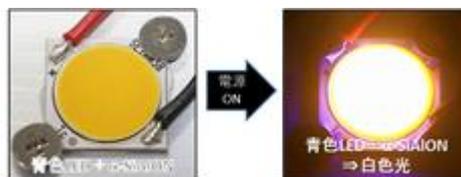


図 3 Eu^{2+} 賦活 Ca- α SiAlON バルクセラミックスをスタックさせたハイパワー青色 LED の発光の様子

透明セラミックスであり、白色 LED 用材料の観点では、蛍光体濃度の調整に課題があった。そこで本研究では、SiAlON 系蛍光体粒子を透明バルクセラミックス中に分散させた、新しい形態の透明蛍光バルクセラミックスの開発を目的とした。

目的とする蛍光体粒子分散型透明バルクセラミックスを実現するためには、①マトリックスの高透明化と②マトリックスと蛍光体粒子の反応性を考慮した材料設計が重要である。例えば、樹脂よりも熱伝導性と耐熱性に優れたガラスをマトリックスとし、SiAlON 系蛍光体粒子を分散させる試みもあるが、ガラスは SiAlON 系蛍光体と反応して失活させてしまう問題がある。したがって、SiAlON 系蛍光体粒子を分散させるマトリックスとしては、賦活元素をドーブしていない SiAlON セラミックスが最適である。また、熱伝導性や耐熱性、熱膨張率の観点でも SiAlON セラミックスの方が優位である。そこで本研究ではまず、マトリックスの一つである Y- α SiAlON バルクセラミックス

の高透明化を目指して、GPS 条件と組成の最適化を検討した。さらに、得られた知見を基盤技術として、緑色蛍光体である Eu^{2+} 賦活 $\beta\text{-SiAlON}$ 粒子を分散させた $\text{Y-}\alpha\text{ SiAlON}$ バルクセラミックス、黄色蛍光体である Eu^{2+} 賦活 $\text{Ca-}\alpha\text{ SiAlON}$ 粒子を分散させた透明な $\text{Ca-}\alpha\text{ SiAlON}$ バルクセラミックスを作製した。

2. 実験と結果

2. 1 $\text{Y-}\alpha\text{ SiAlON}$ バルクセラミックスの透明化

図 4 は、各 GPS 条件で作製した $\text{Y-}\alpha\text{ SiAlON}$ バルクセラミックスの外観写真である。平均粒子径はそれぞれ図中に示した。また、各試料の全透過率を示した。図 4 において、いずれも試料の厚さは $400\mu\text{m}$ 、直径は 11mm である。図 4 から、平均粒子径が 470nm と最も大きく、 $1600^\circ\text{C}4\text{h}$ で焼成した試料の透過率が最も高いことがわかった。本結果をもとに、 $\text{Y}_{0.33} : \text{Si}_{11-n}\text{Al}_{1+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ において、 n 値を $0.5\text{-}2$ の間で変化させて試料を作製した。図 5 は、各試料の外観写真と全透過率である。図 5 からわかるように、 n 値が小さいほど透光性は向上することがわかった。

2. 2 蛍光体分散型 $\alpha\text{-SiAlON}$ バルクセラミックスの作製

図 6 は、 Eu^{2+} 賦活 $\beta\text{-SiAlON}$ 粒子分散型 $\text{Y-}\alpha\text{ SiAlON}$ バルクセラミックスの (a) 可視光下の外観写真、(b) 紫外光 (365nm) 照射下の外観写真と光学顕微鏡写真である。試料厚さは $100\mu\text{m}$ 、直径は 11mm である。図 4、5 と同様、可視光下で試料後方の文字が明瞭に視認でき、優れた透明性を有していることが確認された。また、後方からの紫外光が緑色に変換されている様子から、蛍光性を示すことも分かった。さらに、光学顕微鏡で内部構造を観察すると、内部に分散した粒子が緑色蛍光していることがわかった。図 7 (a) に原料として用いた Eu^{2+} 賦活 $\beta\text{-SiAlON}$ 粉体、(b) に Eu^{2+} 賦活 $\beta\text{-SiAlON}$ 粒子分散型 $\text{Y-}\alpha\text{ SiAlON}$ バルクセラミックスの蛍光・励起スペクトルを示す。図 7 から、 Eu^{2+} 賦活 $\beta\text{-SiAlON}$ 粉体と Eu^{2+} 賦活 $\beta\text{-SiAlON}$ 粒子分散型 $\text{Y-}\alpha\text{ SiAlON}$ バルクセラミックスは、いずれも青色光 (440nm) で励起され、 533nm で緑色蛍光を示しており、同じ蛍光性を示すことが確認された。

図 8 は、蛍光体濃度を $1, 5\text{vol}\%$ で作製した Eu^{2+} 賦活 $\beta\text{-SiAlON}$ 粒子分散型 $\text{Y-}\alpha\text{ SiAlON}$ バルクセラミックスの蛍光・励起スペクトルである。蛍光体濃度 $1\text{vol}\%$ の場合と比較して、 $5\text{vol}\%$ では発光強度が増加することがわかった。さらに、図 9 にマトリックスのみの $\text{Y-}\alpha\text{ SiAlON}$ と、蛍光体濃度を $1, 5\text{vol}\%$ で作製した Eu^{2+} 賦活 $\beta\text{-SiAlON}$ 粒子分散型 $\text{Y-}\alpha\text{ SiAlON}$ バルクセラミックスの (a) 直線透過率と (b) 全透過率を示す。測定試料の厚さは $100\mu\text{m}$ である。図 9 から、蛍光体濃度増加に伴い、直線透過率は低下する傾向がみられるものの、全透過率は高水準を維持していることがわかった。図 10 は Eu^{2+} 賦活 $\beta\text{-SiAlON}$ 粒子分散型 $\text{Y-}\alpha\text{ SiAlON}$ バルクセラミックスのプラズマエッチング面の SEM 写真である。図 10 より、マトリックスである $\text{Y-}\alpha\text{ SiAlON}$ の粒径は約 400nm であり、蛍光体粒子を添加した場合でも、微細で均質な微構造を形成していることがわか

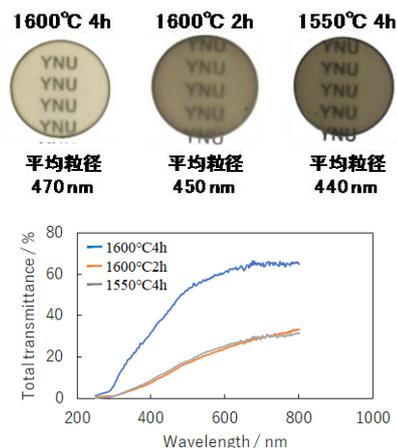


図 4 $\text{Y-}\alpha\text{ SiAlON}$ バルクセラミックスの外観写真 (厚さ $400\mu\text{m}$ 、直径 11mm) と全透過率

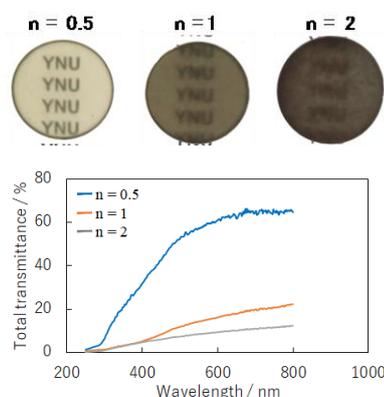


図 5 $\text{Y}_{0.33} : \text{Si}_{11-n}\text{Al}_{1+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ の外観写真 (厚さ $400\mu\text{m}$ 、直径 11mm) と全透過率

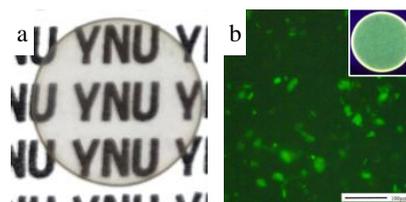


図 6 Eu^{2+} 賦活 $\beta\text{-SiAlON}$ 粒子分散型 $\text{Y-}\alpha\text{ SiAlON}$ バルクセラミックスの (a) 可視光下の外観写真、(b) 紫外光 (365nm) 照射下の外観写真と光学顕微鏡写真

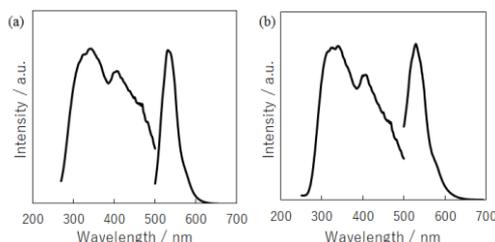


図 7 (a) 原料として用いた Eu^{2+} 賦活 $\beta\text{-SiAlON}$ 粉体と (b) Eu^{2+} 賦活 $\beta\text{-SiAlON}$ 粒子分散型 $\text{Y-}\alpha\text{ SiAlON}$ バルクセラミックスの蛍光・励起スペクトル

った。また、図 10 中に、一際大きな粒子が観察された。これは添加した Eu^{2+} 賦活 $\beta\text{-SiAlON}$ 粒子であり、原料の状態と同一の粒子径が焼結後も維持されていることがわかった。

図 11 は、黄色蛍光を示す Eu^{2+} 賦活 $\text{Ca-}\alpha\text{ SiAlON}$ 粒子分散型透明 $\text{Ca-}\alpha\text{ SiAlON}$ バルクセラミックスの (a) 可視光下の外観写真、(b) 紫外光 (365nm) 照射下の外観写真と光学顕微鏡写真である。試料厚さは $100\mu\text{m}$ 、直径は 11mm である。図 11 から、可視光下で試料後方の文字が明瞭に視認でき、優れた透明性を有していることが確認された。また、後方からの紫外光が黄色に変換されている様子から、蛍光性を示すことも分かった。さらに、光学顕微鏡で内部構造を観察すると、内部に分散した粒子が黄色く蛍光していることがわかった。図 12 (a) に原料として用いた Eu^{2+} 賦活 $\text{Ca-}\alpha\text{ SiAlON}$ 粉体、(b) に Eu^{2+} 賦活 $\text{Ca-}\alpha\text{ SiAlON}$ 粒子分散型透明 $\text{Ca-}\alpha\text{ SiAlON}$ バルクセラミックスの蛍光・励起スペクトルを示す。図 12 から、 Eu^{2+} 賦活 $\text{Ca-}\alpha\text{ SiAlON}$ 粉体と Eu^{2+} 賦活 $\text{Ca-}\alpha\text{ SiAlON}$ 粒子分散型透明 $\text{Ca-}\alpha\text{ SiAlON}$ バルクセラミックスは、いずれも青色光 (440nm) で励起され、 580nm で黄色蛍光を示しており、同じ蛍光性を示すことが確認された。

3. 考察と今後の展望

一般に、セラミックスを透明化するためには、光の散乱源となる気孔や粒界、または光を吸収するような領域を極力低減する必要がある。また、ミー散乱では粒子の大きさ程度以上の波長の光を散乱することから、マトリックスを構成している粒子の大きさも重要である。

図 4 から、平均粒子径が $400\text{-}500\text{nm}$ と微細ながらも、より高温で粒成長させたほうがより高い透過率が得られることがわかった。これは、より低温で粒成長が抑制された場合、粒界ガラス相量が多くなり、ガラス相での吸収の影響が大きくなるためと考えられる。他方、図 5 から、 n 値が大きくなると透過率は低下することがわかった。 n 値は、焼結助剤が多いほど大きくなる。焼結助剤は、焼成中に液相を形成し、冷却後、粒界ガラス相を形成する。したがって、 n 値が多くなるほど粒界ガラス相による吸収が大きくなり、透過率が低下したと考えられる。

図 9 において、蛍光体濃度の増加に伴い、直線透過率が低下したのは、添加した Eu^{2+} 賦活 $\beta\text{-SiAlON}$ 粒子の励起光吸収が起こるためと考えられる。一方、全透過率は直線透過率ほど低下していないが、これはマトリックスと蛍光体粒子の屈折率差が小さく、光散乱が抑制されたことに起因すると考えられる。

以上のように、本研究では優れた透明性を示しながら、添加した蛍光体と同様の蛍光性を発現するバルクセラミックスの開発に成功した。白色 LED 用の材料という観点でいえば、試料後方から入射した光は必ずしも直線的に透過する必要はなく、前方に透過すれば、光源としては十分である。そういう意味で、本成果物は十分なポテンシャルがあるといえる。一方で、透明蛍光 SiAlON バルクセラミックスは、高出力レーザーやシンチレーターへの応用も期

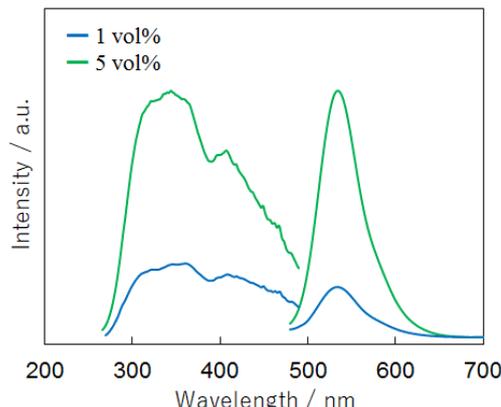


図 8 蛍光体濃度 1vol%と 5vol%で作製した Eu^{2+} 賦活 $\beta\text{-SiAlON}$ 粒子分散型 $\text{Y-}\alpha\text{ SiAlON}$ バルクセラミックスの蛍光・励起スペクトル

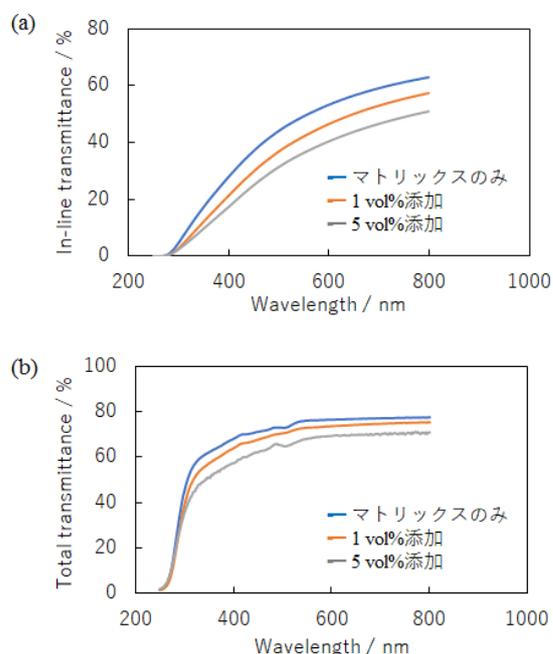


図 9 マトリックス単体と蛍光体濃度を 1, 5vol%で作製した Eu^{2+} 賦活 $\beta\text{-SiAlON}$ 粒子分散型 $\text{Y-}\alpha\text{ SiAlON}$ バルクセラミックスの (a) 直線透過率と (b) 全透過率

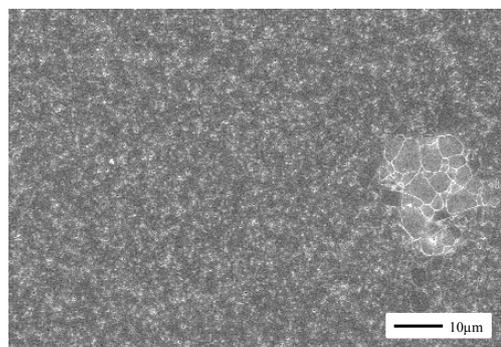


図 10 Eu^{2+} 賦活 $\beta\text{-SiAlON}$ 粒子分散型 $\text{Y-}\alpha\text{ SiAlON}$ バルクセラミックスのプラズマエッチング面の SEM 写真

待される。しかしながら、こうした用途では、より優れた光透過性が求められる。今後は、より精密な微構造制御を駆使し、さらなる高品質化を目指す。また、白色 LED 用の光源材料として重要な赤色については、未達である。現在、赤色蛍光体として主流の Eu^{2+} 賦活 CaAlSiN_3 (カズン) を添加した系でも、蛍光体粒子分散型の透明バルクセラミックスを開発中である。本研究の成果がいずれ、多様な形で実用化されることがあれば、幸甚である。

【参考文献】

1. LED 照明推進協議会, JLEDS Technical Report, 2 (2008)
2. 別所 誠, 清水 恵一, 東芝レビュー, 65 [7], (2010)
3. G. Blasse, A. Bril, App. Phys. Lett., 11 [2], (1967) 53
4. 多田 尚史, 本越 伸二, 本田 能之, 實野 孝久, 藤岡 加奈, 吉田 実, レーザー研究, 38 [5], (2010) 382-385
5. R.J. Xie, M. Mitomo, K. Uheda, F.F. Xu, Y. Akimune, J. Am. Ceram. Soc., 85 (2002) 1229-1234
6. R.J. Xie., N. Hirosaki, M. Mitomo, Y. Yamamoto, T. Suehiro, K. Sakuma, J. Phys. Chem., B108 (2004) 12027-1203
7. K. Sakuma, K. Omichi, N. Kimura, M. Ohashi, D. Tanaka, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, R.J. Xie, T. Suehiro, Opt. Lett. 29 (2004) 2001-2003
8. R.J. Xie., N. Hirosaki, M. Mitomo, K. Sakuma, N. Kimura, App. Phys. Lett. 89 (2006) 241103
9. K. Uheda, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, A. Naito, T. Nakajima, H. Yamamoto, Electrochem. Solid-State Lett., 9, (2006) H22-25
10. K. Uheda, N. Hirosaki, H. Yamamoto, phys. Stat. sol. (a) 203 [11], (2006) 2712-2717
11. N. Hirosaki, R.J. Xie, K. Kimoto, T. Sekiguchi, Y. Yamamoto, T. Suehiro, M. Mitomo, App. Phys. Lett. 86 (2005) 211905

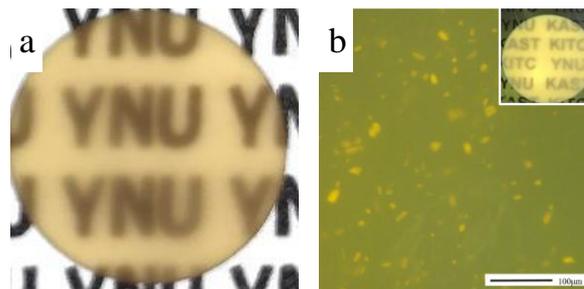


図 11 Eu^{2+} 賦活 $\text{Ca-}\alpha$ SiAlON 粒子分散型透明 $\text{Ca-}\alpha$ SiAlON バルクセラミックスの (a) 可視光下の外観写真, (b) 紫外光 (365nm) 照射下の外観写真と光学顕微鏡写真

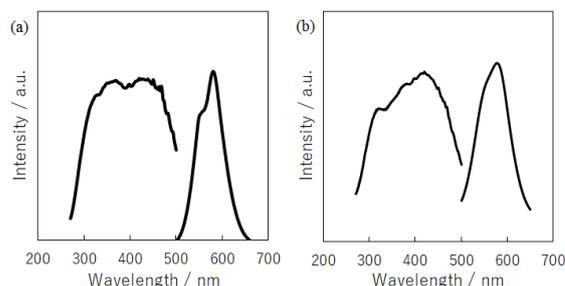


図 12 (a) 原料として用いた Eu^{2+} 賦活 $\text{Ca-}\alpha$ SiAlON 粉体と (b) Eu^{2+} 賦活 $\text{Ca-}\alpha$ SiAlON 粒子分散型透明 $\text{Ca-}\alpha$ SiAlON バルクセラミックスの蛍光・励起スペクトル

磁場配向性におよぼす多層グラフェン被覆形態の影響と Si₃N₄ 粒子配向性の定量評価法の検討

高橋拓実、多々見純一、矢矧東穂、高橋絵美

1. はじめに

SiC パワーデバイスの実用化は、低炭素化を達成するための省エネルギー化対策に必要不可欠といわれている¹⁾。しかし、実装、放熱、耐熱技術といった周辺技術の高度化は十分進んでいるとはいえ、特に、サーマルマネジメントのため放熱基板の革新的性能向上(厚さ方向への高熱伝導率化)が求められている。Si パワーデバイスにおいて主流の放熱基板である窒化アルミニウム (AlN) セラミックスは、170~200W/(m·K)の高熱伝導率を有している²⁾。しかしながら、AlN セラミックスは、曲げ強度が 300~400MPa、破壊靱性が約 3MPa·m^{1/2} 程度であり、機械的信頼性が低い。SiC パワーデバイスは Si よりも動作温度が高く、より大きな熱応力が作用することから、優れた機械的特性をもつ窒化ケイ素 (Si₃N₄) セラミックスが絶縁放熱基板材料として注目されている。

本研究ではこれまで、β-Si₃N₄ の熱伝導率が c 軸方向でより高いことに着目し、高磁場かつ回転磁場を用いた結晶配向技術により、β-Si₃N₄ の c 軸を厚さ方向の高度に一軸配向制御した c 軸配向 Si₃N₄ セラミックスの作製に成功した。さらに、より社会実装性の高いプロセスとして、粒子複合化技術と磁場配向技術を融合した革新的低磁場配向技術を開発した。本プロセスでは、巨大磁気異方性をもつ多層グラフェンを柱状の β-Si₃N₄ 粒子の側部に被覆し、多層グラフェンに作用する磁化エネルギーの異方性を利用して β-Si₃N₄ 粒子の c 軸をネオジム磁石級の低磁場かつ静磁場で一軸配向制御する。本プロセスでも、同様の c 軸配向 Si₃N₄ セラミックスの作製に成功した。しかしながら、より高度な配向制御を実現するためには、多層グラフェン被覆した複合粒子の形態制御が重要である。そこで本研究では、種粒子合成と多層グラフェン被覆条件を変化させ、多層グラフェンの被覆形態を分析し、配向性のよい被覆条件の検討を行った。

他方、高熱伝導率化のために、粒子配向性と熱伝導性の関係を明確にする必要がある。焼結体の配向性を評価する指標として、XRD パターンから目的とする結晶面のピーク強度比を求める Lotgering 法が知られているが、Lotgering 法では材料を構成する個々の粒子の方位はわからない。そこで本研究では、走査型電子顕微鏡を用いた電子後方散乱回折法 (SEM-EBSD) を用い、作製した c 軸配向 Si₃N₄ セ

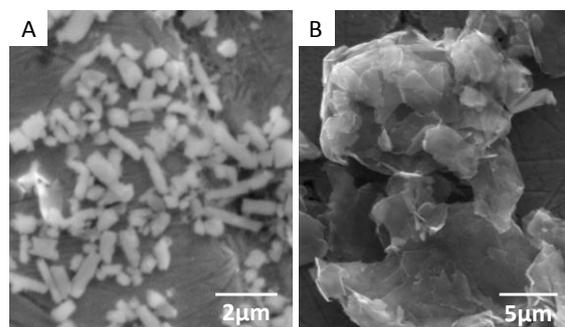


図1 原料粉体の粒子形態
(A) 合成 β-Si₃N₄ 種粒子と (B) 多層グラフェン

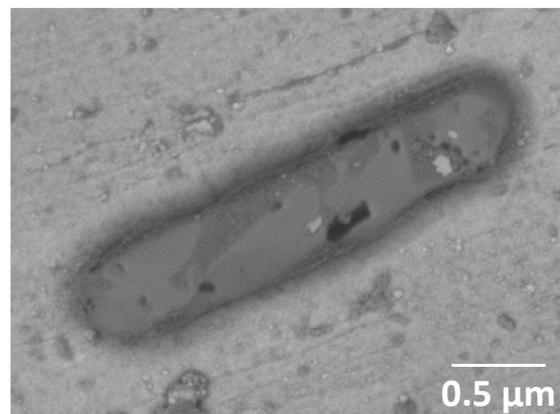


図2 機械的粒子複合化処理後の β-Si₃N₄ 種粒子
(FE-SEM で観察された反射電子像)

ラミックスを構成する個々の粒子の配向性を定量的に評価することを試みた。

2. 実験と結果

一例として、図 1 に (1) 1700°C2h で合成した柱状の β-Si₃N₄ 種粒子と (2) 原料に用いた市販の多層グラフェンの SEM 観察像 (二次電子像) を示す。本条件で合成した β-Si₃N₄ 種粒子の平均アスペクト比は 2.4 であり、長軸方向ならびに短軸方向の粒子径はそれぞれ 1-2μm と 0.5μm だった。合成 β-Si₃N₄ 種粒子と多層グラフェンをそれぞれ 80vol% と 20vol% となるように秤量し、機械的粒子複合化

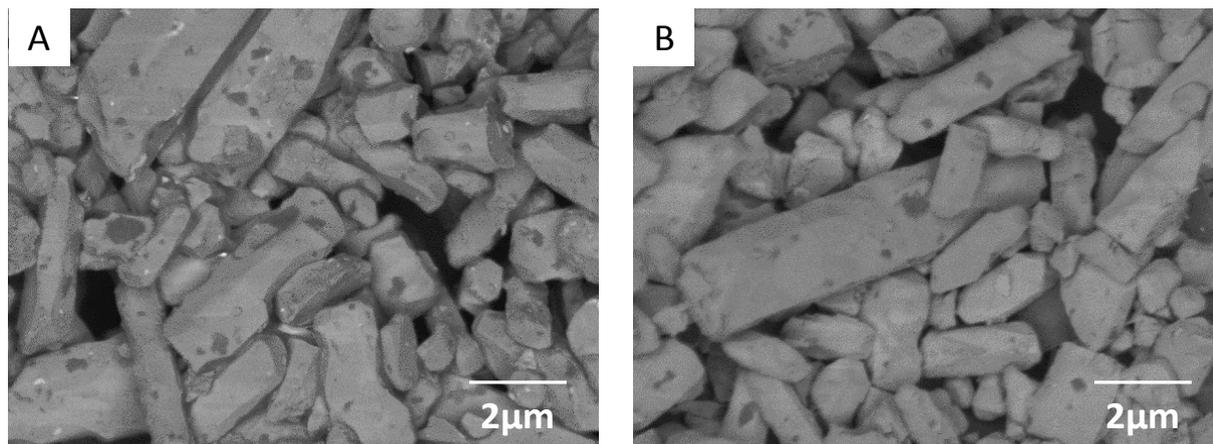


図3 異なる条件で調製された多層グラフェン被覆 β - Si_3N_4 種粒子の反射電子像

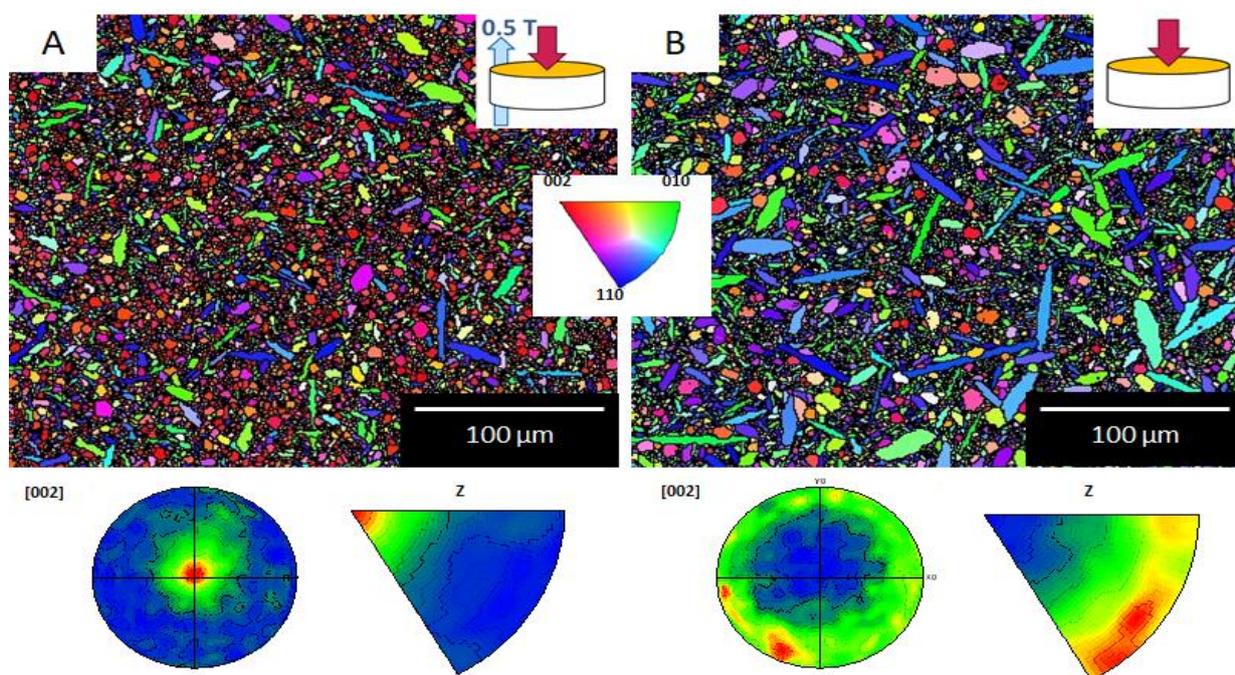


図4 Si_3N_4 セラミックスのEBSD像（結晶方位マップ）と極点図

(A) 0.5T 磁場を印加して作製した焼結体 (B) 磁場印加なしで作製した焼結体

装置へ投入した。複合化処理後の β - Si_3N_4 種粒子の反射電子像を図2に示す。図2では、図1(A)と異なり、粒子の表面に暗い領域と明るい領域があり、全体的にその中間のコントラストが見える。これまでの研究成果から、多層グラフェン被覆した粒子の表面における暗い領域では C が検出されることが明らかとなっており、図2の場合も同様の結果が得られた。また、中間のコントラストで観察された粒子表面にも C が検出された。以上の結果から、これらの領域には多層グラフェンが被覆されていることがわかった。一方、明るい領域は、 β - Si_3N_4 粒子の表面が露出しているものと考えられる。

同様の分析を、異なる種粒子合成と複合化の条件で処理した多層グラフェン被覆 β - Si_3N_4 種粒子の反射電子像を図3に示す。図3(A)の多層グラフェン被覆 β - Si_3N_4 種粒子では、図2と同様に、表面に暗い領域が観察される。一方、

図3(b)でも同様に観察されるものの、図3(A)と比較すると、暗い領域は少なく、またその大きさも小さく見えた。図3(A)(B)の多層グラフェン被覆 β - Si_3N_4 粒子の配向性を確認するために、これらを種粒子とした成形体を作製し、 $1900^\circ\text{C}6\text{h}$ で焼成して焼結体とした。得られた焼結体の配向性を XRD で測定した結果、図3(A)を添加して作製した焼結体では c 軸配向性が認められたが、図3(B)を添加して作製した焼結体では c 軸配向性が認められなかった。この結果から、機械的粒子複合化処理後の β - Si_3N_4 粒子の磁場配向性は、被覆された多層グラフェンの量や大きさといった形態の影響を直接的に受け、被覆量や大きさが小さい場合、配向性が明確に低下することがわかった。他方、図3より、機械的粒子複合化処理後の β - Si_3N_4 粒子は粒子径分布が幅広いことがわかった。

図4(A)は0.5T磁場を印加して作製した焼結体、(B)

は磁場印加なしで作製した焼結体の EBSD 像である。図中に極点図も示した。図 4 より、磁場を印加して作製した焼結体では、磁場印加方向に対して垂直な断面において、 β - Si_3N_4 粒子の c 面（図中、赤色）が明らかに多く露出していることがわかった。また、極点図を見ても、Z 方向（磁場印加方向と平行方向）に高度に c 軸配向していることがわかった。他方、磁場印加なしで作製した焼結体では配向性は認められず、構成している β - Si_3N_4 粒子が様々な方向を向いていることがわかった。

図 4 で得られた結果をもとに、さらに定量評価を試みた。図 5 は、磁場印加方向に対して垂直な断面において、 β - Si_3N_4 粒子の [0001] 方向に対する傾斜角度の分布を測定した結果である。図 5 より、 β - Si_3N_4 粒子は幅広い角度で傾斜していることがわかった。

3. 考察及び今後の展望

Si_3N_4 セラミックスにおける配向構造形成メカニズムは次の通りである。まず、配向した種粒子の成長と同時に、 $\alpha \rightarrow \beta$ 相転移で微細な β - Si_3N_4 核が生じる。ここで、成長した種粒子は β - Si_3N_4 核の成長方向を制限するテンプレートの役割を果たすため、テンプレートに沿った方向を向いた β - Si_3N_4 核が優先的に粒成長し、精緻な c 軸方向を形成していく。すなわち、c 軸配向 Si_3N_4 セラミックスを作製するにあたり、磁場で β - Si_3N_4 種粒子を配向させることは必要不可欠であるが、同時に、焼成過程で十分な緻密化と粒成長が起これなければ、最終的に配向構造は形成されない。図 4 では、低磁場でも良好な配向性を得られることを示したが、極点図や図 5 をみると、まだ高配向化する余地が残っている。さらに高配向化させるためには、種粒子をはじめ、プロセス条件の最適化を綿密に行うほかない、

今後は、配向性向上のために、被覆粒子上のグラフェンの結晶性向上を検討する。さらに、これを利用した大型成形体および焼結体の作製を進めたい。なお、現在（5 月時点）、本件に関連した内容で、A-step ステージ II の研究助成の支援を受け、企業と共同研究を行っている。

【参考文献】

1. 鶴田和弘, デンソーテクニカルレビュー, 16, (2011).
2. J.H. Harries, JOM, 50 (1998).

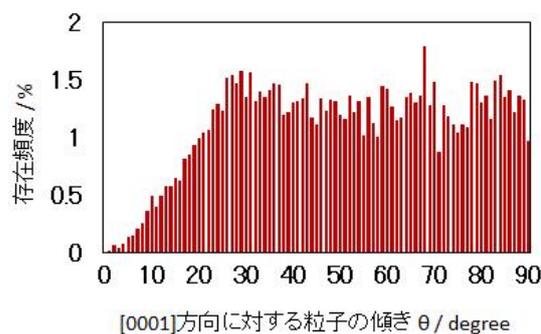
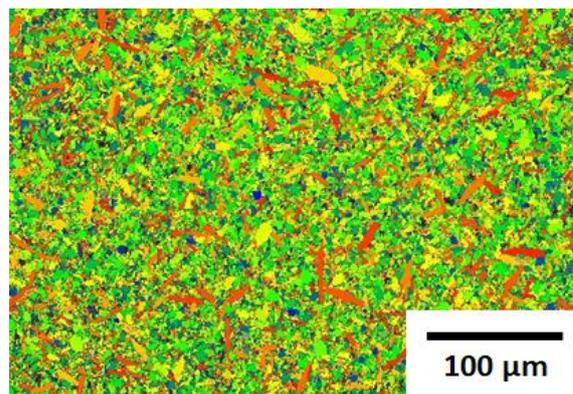


図 5 [0001]方向に対する構成粒子の傾斜角度分布

メソスケール破壊特性評価法の確立

高橋拓実、矢矧束穂、飯島志行、多々見純一

1. はじめに

環境エネルギー分野や安心・安全な社会を支える重要な各種構造用セラミックスや機能性セラミックスの研究開発が進められている。これらの材料は社会実装が近づくにつれて、機械的信頼性の向上や耐久性の確保への要求が高まっている。しかし、現時点で、高信頼性化のための材料設計やその基礎となる破壊現象の理解は十分なされていない。

セラミックスの破壊の素過程はこれを構成する要素の破壊である。従って、セラミックスの機械的信頼性や耐久性は、結晶粒子や粒界といった構成要素と同程度のサブ μm から数十 μm スケールの領域、すなわち、メソスケールでの破壊特性に支配される。これまでに、有限要素法によるき裂進展シミュレーションや理論解析などが行われ、材料の強度や破壊靱性を予測する試みがなされている。この計算を妥当に行うためには、メソスケールの強度や破壊靱性を用いなければならないが、使用可能な信頼できるデータは限られていた。また、量子力学計算等による結晶粒子や粒界の破壊現象の理解の試みも行われているが、計算結果の妥当性を検証するためには実験値と比較しなければならない。単結晶やバイクリスタルを擬似的な結晶粒子や粒界と見なして実験的に破壊特性を評価することが検討されている。しかし、バルクな単結晶やバイクリスタルで実験できる物質系はわずかであり、セラミックスの計算科学を支援するには多様な材料系での破壊特性に関する情報が必要であった。

これらの課題はメソスケールの破壊特性の実測で解決できると考えられる。しかし、これまでそのような研究はなく、セラミックスの破壊現象の理解と高信頼性材料設計は不十分なままであった。

これを受けて我々のグループでは、集束イオンビーム加工装置を利用して断面が縦横数 μm 、長さが約 $10\mu\text{m}$ のマイクロカンチレバー試験片を加工し、これをナノインデントで破壊試験することで、微小領域の強度や破壊靱性を測定できる革新的手法を提案した。これまでに、バルクな単結晶やバイクリスタルを作製することができない Si_3N_4 セラミックス中の単一粒子(=単結晶)および粒界の破壊靱性の実測に世界で初めて成功し、定性的な議論に留まっていた Si_3N_4 セラミックス中の粒界破壊靱性の希土類添加物依存性も実験的に解明するなど研究を進めている。この新規な方法は現時点で一部の材料での検討であるが、従来得ることのできなかつた領域の強度と破壊靱性を実際の部材を用いて実測できる点で極めて有用である。この手法を拡張し、多様な構造の部材に対して、他の破壊特性も含め

てメソスケールで評価可能になれば、破壊現象の理解に基づく高信頼性設計による各種セラミックスの社会実装に大きく貢献することができる。

そこで本プロジェクトでは、セラミックスの破壊を支配するメソスケール破壊特性の評価法確立と微構造因子との相関解明、および、これを活用した高信頼性材料の設計と創製を行うことを目的として研究を進めている。平成29年度は、まず、これまでの研究で用いてきた単結晶Siを用いて、寸法、および、形状を変化させてマイクロカンチレバー試験片を加工し、この破壊試験を行い、マイクロカンチレバー試験片の形状と破壊試験条件が測定される強度や破壊靱性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。また、多孔質SiC等にマイクロカンチレバー法を適用し、従来測定法がなく実測されてこなかった領域の破壊特性をピンポイントで測定することも行った。

2. 実験と結果

2.1 単結晶シリコンの機械的特性評価

近年、機器の微小化に伴って微小部材の需要が高まっている。例えば、半導体の微細加工技術の発展により微小電子機械システム(MEMS)が様々な分野で普及しており、MEMSデバイスの構成材料として単結晶シリコンをはじめとした各種材料が用いられている。非常に微小な構造体であるMEMSデバイスの機械的信頼性を確保するためには、これと同程度のスケールでの機械的特性の評価を行うことが有用である。また、単結晶シリコンはバルク体で各種機械的特性が評価されており、マイクロカンチレバー法の確立のためのモデル材料としては最も適切である。そこで本研究では、マイクロカンチレバー法によるメソスケール破壊特性評価法確立を目指して、単結晶シリコンの機械的特性を測定することを目的とした。

2.1.1 実験方法

本研究では単結晶シリコンの表面に集中イオンビーム加工装置を用いて、断面が約 $2.5 \times 1.5\mu\text{m}$ の五角形で長さが約 $12\mu\text{m}$ のマイクロカンチレバー試験片を作製した(図1)。試料の上面は(001)であり、試験片断面は(110)である。この時、断面形状の非対称性の指標である歪度の異なる試験片を作製した。作製した試験片に対し、トライポインデントを用いて支持部からの距離が $10\mu\text{m}$ の位置を荷重点とする破壊試験を行い、機械的特性を評価した。また、同じ方位の単結晶シリコンで $0.5 \times 0.7 \times 6\text{mm}$ の試験片を作製し三点曲げ試験を行い、機械的特性の比較を行った。

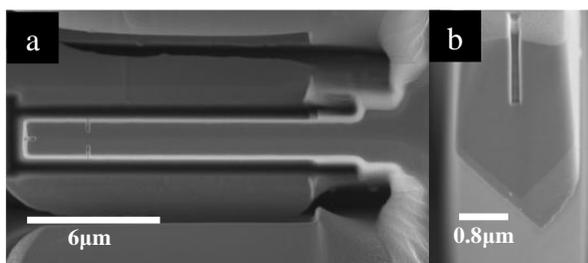


図1 単結晶シリコン表面に作製したマイクロカンチレバー試験片
(a)上方からの観察 (b)側方からの観察

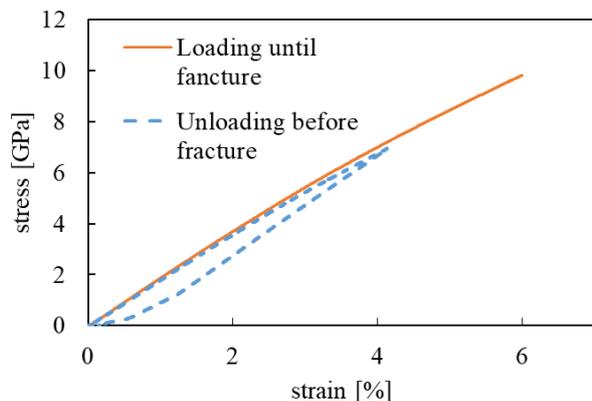


図2 マイクロカンチレバー試験片の応力-ひずみ曲線

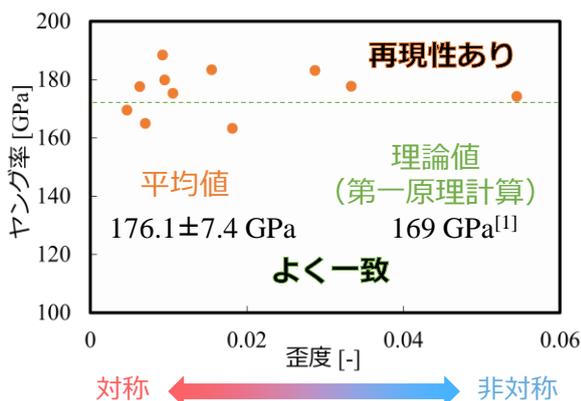


図3 マイクロカンチレバー試験片で測定されたヤング率と試験片の歪度との関係

2. 1. 2 実験結果と考察

図2にマイクロカンチレバー試験片の応力ひずみ曲線(図中実線)を示す。応力印加直後は応力とひずみは比例関係にあり弾性変形をしていることが確認された。この領域の応力ひずみ曲線の傾きから算出したヤング率と試験片の歪度の関係を図2に示す。これにより、歪度が0.06以下の試験片では、測定されるヤング率は約176 GPaであり、今回使用した方位での第一原理計算から求めたヤング率とよく一致した。これは、この範囲の試験片であれば、他の機械的特性も精度よく測定できることを意味している。

応力をさらに印加すると、ある応力からは応力とひずみの関係が比例関係から外れた。試験片を破壊せずに荷重を除荷した試験片(図中点線)ではヒステリシスを示して永久ひずみが生じたことから塑性変形を起こしていることが確認された。降伏応力の平均値は約4.1 GPaとなり、この降伏応力から塑性変形に必要なパイエルス力を計算すると

約1.7 GPaとなった。圧縮試験で報告されているパイエルス応力(約1.4 GPa)とよく一致した。また、マイクロカンチレバー法での曲げ強度は約7.4 GPa、三点曲げ試験の強度は約174 MPaとなり、両者に大きな差がみられた。単結晶シリコンの破壊靱性から計算される破壊源の大きさは、マイクロカンチレバー法では約15 nm、三点曲げ試験では26 μmとなった。これは、マイクロカンチレバー法で使用する試験片は微小であるため、粗大な欠陥が排除されたことにより高い曲げ強度を示したものと考えられる。以上より、ヤング率の測定結果から今回のマイクロカンチレバー法での機械的特性評価は妥当であり、単結晶シリコンの強度や塑性変形などのミクروسケールに特有の機械的特性をマイクロカンチレバー法により評価できることが明らかとなった。

2. 2 多孔質 SiC の粒界強度の実測

多孔質 SiC は、耐熱性と熱伝導率の高さから、ディーゼルパーティキュレートフィルタ(DPF)に用いられ、高強度化が求められている。多孔体は粒子が粒界で部分的に接合している構造であることから、多孔体の破壊は粒子間接合部である粒界の破壊と等価である。従って、粒界強度は多孔体のバルク体強度を支配する重要な因子であると考えられる。しかし、これまでに粒界強度を測定した研究例はなく、粒界強度とバルク体強度の関係は未解明であった。そこで、本研究では、多孔質 SiC の粒界強度とバルク体強度の関係の解明を目的とした。

2. 2. 1 実験方法

原料粉体として粒径22 μmと粒径1 μmのSiC粒子を用い、これらを1:1(重量比)の割合で湿式混合した。混合粉体を成形したものを脱脂した後、Ar雰囲気下、2200°C、3時間保持条件で焼成を行い、粒径10 μmの粒子が粒界で接合した多孔質SiCを作製した(図4)。粒界強度を測定するために、断面が幅約0.5 μm、高さ約0.9 μmの五角形で片持ち支持梁形状のマイクロカンチレバー試験片をその試験片端が粒界になるように作製した(図5)。マイクロカンチレバー試験片端部から3 μmの位置にナノインデントで荷重を印加して破壊試験を行った。強度は、最大荷重と試験片寸法を用いて梁理論を仮定して算出した。一方、バルク体強度は、断面が3×4 mmの試験片を用いて三点曲げ試験により測定するとともに、この1/2、1/5、1/10の

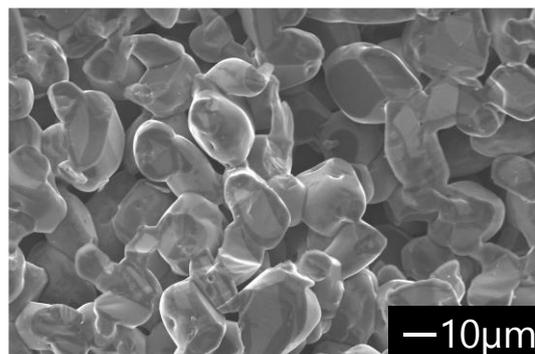


図4 作製した多孔質 SiC の微構造

寸法の試験片とスパン間距離の 3 点曲げ試験でも測定した。

2. 2. 2 実験結果と考察

マイクロカンチレバー試験片の曲げ試験を行った際の荷重は、荷重点変位に対して線形的に増加していた。また、破壊に至った際の荷重点変位は試験片の高さよりも小さな値であった。これらより、梁理論による最大応力の算出は妥当であると判断される。また、SEM 写真より、マイクロカンチレバー試験片の破壊は粒界で生じていた。従って、マイクロカンチレバー試験片を用い、梁理論を仮定して得られる破壊応力は粒界強度であると判断される。このようにして試験片形状と最大荷重から算出された多孔質 SiC 中の粒界強度を表 1 に示す。多孔質 SiC の粒界強度はばらついてはいたが、試験片 12 本の平均値は 39.2GPa であった。第一原理計算で予測されている β -SiC の粒界強度は、 $\Sigma 9<122>$ 対応粒界で約 50GPa であり、本研究で得られた多孔質 SiC の粒界強度の実測値の中で、高い方の値とおおむね等しい値であった。これは、本研究で得られた粒界強度が、SiC の粒界の原子間結合を切断するために必要な理論強度であることを意味している。また、一般に粒界構造は結晶方位に依存しており、ランダムな粒界は前述の対応粒界よりも粒界エネルギーが大きいことから、粒界強度も対応粒界よりも小さな値になると予想される。さらに詳細な検討は必要であるが、今回得られた粒界強度のばらつきは粒界の結晶方位の差異に起因している可能性が示唆される。今後 EBSD などで結晶方位を同定することで、その多孔質 SiC の粒界強度の結晶方位依存性を明らかにできると考えられる。

また、荷重印加開始直後は、荷重は変位に対して線形に変化していたが、途中から前述の単結晶シリコンと同様に非線形が現れた。この線形から外れた点を降伏点としたときの降伏応力を求めたところ、その値の平均は 21GPa となった。これまでに引っ張りあるいは曲げ応力下での SiC の降伏現象は全く報告されていないが、SiC のような脆性的な固体であっても、き裂先端のような引っ張り応力状態で塑性変形が生じる可能性が示唆された。一方、圧縮応力下での SiC 単結晶の降伏応力が近年マイクロピラーを用いて測定されており、 $\langle 0001 \rangle$ 方向に圧縮したときの降伏応力として 12~17GPa という値が報告されている。これは本研究で測定した値とよく一致しており、本研究で測定された降伏応力が妥当であると考えられる。

図 3 に 3 点曲げ試験で測定した多孔質 SiC のバルク体強度を示す。バルク体強度は、試験片寸法の減少とともに向上した。この現象は寸法効果といい、小さな試験片ほど大きな欠陥が存在する確率が減少するために生じると考えられており、ワイブル統計解析を適用して、試験片寸法と平均強度の関係式が導出されている。この関係式に図 6 の実験結果を代入して見積もられたネック部 1 個を持つ 10 μm の試験片のバルク体強度は約 210MPa となった。

これらの 2 つの強度の関係について次のように考察した。図 4 に示すように、多孔体中の粒子が接合したネック

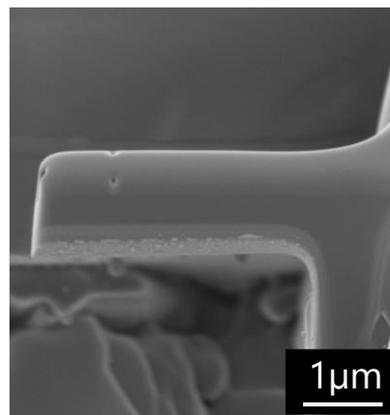


図 5 多孔質 SiC のネック部に作製したマイクロカンチレバー試験片

表 1 多孔質 SiC の粒界強度

試験片	強度[GPa]
1	24.9
2	38.5
3	61.7
4	55.4
5	27.8
6	47.1
7	54.1
8	18.9
9	49.5
10	40.0
11	29.7
12	22.4
平均	39.2
標準偏差	14.4

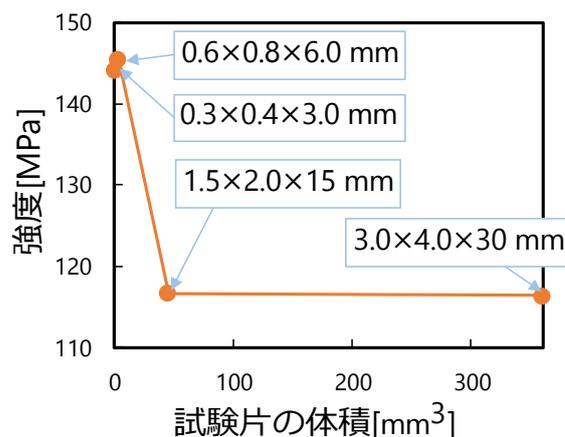


図 6 多孔質 SiC の強度と試験片体積の関係

部の表面は曲率半径が負である。これに応力が作用した場合、ネック部表面には応力集中により外部応力よりも大きな応力が作用する。SEM 写真からネック部表面の曲率半径および気孔の長さを測定した結果、それぞれ 20nm および 53 μm であった。これらの値と前述のように粒界強度から見積もったネック部 1 個のバルク体強度は 382MPa となった。この値は寸法効果から見積もった値とおおむね一致していた。ただし、粒界強度の中でも低い強度を有するものが多孔質 SiC 全体の強度を支配するという最弱リンク説に則って、測定された粒界強度の中で強度が低い 4 本の平均値 (23GPa) を用いてネック部 1 子を持つ試験片のバルク体強度は 224MPa となり、両者はよく一致した。従って、多孔質 SiC の破壊は粒界強度の分布を考えた最弱リンク説に支配されることが示唆された。

3. 今後の展望

以上、単結晶シリコンを用いた実験結果より、メソスケール破壊特性を妥当に測定可能な試験片の形状に関する知見を得ることができた。また、多孔質 SiC を用いた実験により、従来得られなかった SiC の粒界強度の実測値を得ることができ、その値を用いてバルク体の強度をよく説明できることが明らかとなった。この点は、メソスケール破壊特性評価に基づく高信頼性材料の設計という観点で、よい成果が得られたと考えられる。今後は、ユーザーからのリクエストの高い表面窒化処理、コーティングを対象とした実験を進めていく。さらには、SiC のメソスケールの破壊特性に関する研究の本質を見極めるため、および、パワーモジュールとして利用されており信頼性に関する情報が必要な単結晶 SiC、および、SiC コーティングを用いて実験を行う。

光コヒーレンストモグラフィーによる

Al₂O₃ セラミックス中の不均質構造観察

高橋拓実, 多々見純一, 伊東秀高, 田口勇

1. はじめに

セラミックス製造プロセスは、粉体から始まり、スラリーや顆粒、成形体、焼結体と、各プロセス間で様々な構造変化を伴う多段階プロセスである。我々は、例えば、焼結体の構造には成形体の構造が、成形体の構造にはスラリーや顆粒の構造が直接影響を与えるように、プロセス全体が連環していると捉え、この様を“セラミックスプロセスチェーン”と称している。プロセスチェーンを目的に応じて最適化できれば、所望のセラミックスはできる。従来のアプローチでは、構造形成後の状態における特性を点評価し、これらの間接的情報をもとにプロセス間の構造変化過程を推測する方法であり、プロセスチェーンの最適化のために非常に長い時間と労力を要していた。また、構造変化過程がブラックボックスであることは、セラミックスプロセスが職人技術と評される最大の原因であった。実際に、「製品の強度信頼性を低下させる原因の特定が難しい」「粘度や密度で工程管理しているにも関わらず、例外が多発する」といった現場の声は多く、プロセスに潜むブラックボックスの解明は喫緊の課題といえる。このブラックボックスを解明する一助になる方法として、本研究では、光コヒーレンストモグラフィー（Optical Coherence Tomography : OCT）に注目した。

光コヒーレンストモグラフィー（OCT）は光の干渉を利用した内部構造観察法であり、入射光と同じ波長と位相をもつ信号光（反射直進光）のみを検出するため散乱光の影響を受けず、高速スキャンによるその場観察が可能という特長を有するが、これをセラミックスプロセスに適用した報告はない。適用例の一つとして、セラミックスの高信頼性化のための破壊源となる欠陥の非破壊・高速検出がある。本稿では、人工的に欠陥を導入した Al₂O₃ セラミックスの内部構造を OCT で観察し、既存の内部構造観察法との比較を行い、OCT 観察における基礎的知見を得ることを目的とした。

2. 実験と結果

観察試料として、市販の Al₂O₃ 顆粒からなる乾式成形体中に造孔材として真球状カーボン粒子をいれ、これを焼成することで、100-200μm の球状欠陥群を含む焼結体（相対密度 98%）を作製した。

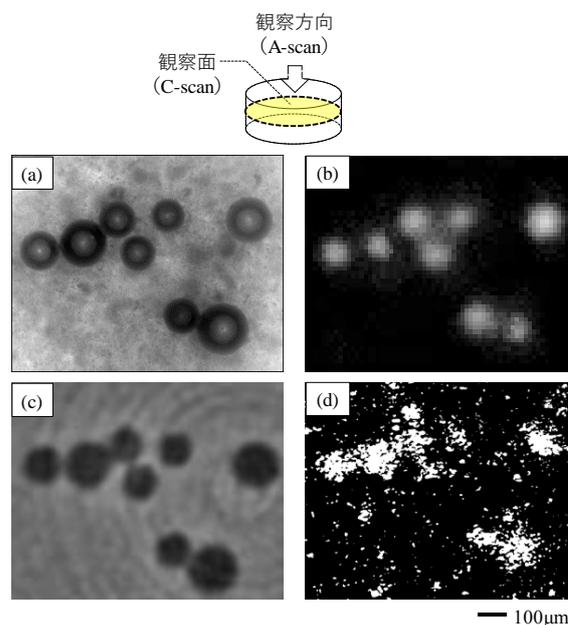


図1 各手法で得られた Al₂O₃ 焼結体中の同一の球状欠陥群の観察像
(a) 赤外線顕微鏡 (b) 超音波顕微鏡
(c) X線CT (d) OCT (最大強度抽出)

図1は、観察試料の同一箇所に対して、赤外線顕微鏡、超音波顕微鏡、X線CT、OCTによる内部構造観察を適用した結果、得られた観察像である。赤外線顕微鏡では、内部構造を反映した透過光を検出するため、深さ方向の情報を含む2次元像が得られ、図1(a)に示すように、Al₂O₃ 焼結体中の100-200μmの球状欠陥群が明瞭に観察された。次に、超音波顕微鏡では、試料中の音響インピーダンス差により発生した超音波反射波を検出するため、図1(b)に示すように、球状欠陥の超音波照射側に近い界面が明るく観察された。また、X線CTでは、試料内部の相対的なX線吸収率差を可視化するが、気孔のように、吸収する物質がない領域は暗く見える^{1,2)}。図1(c)に示すように、X線CTでも同様の配置の球状欠陥群が黒点として明瞭に観察された。また、X線CTによる観察から、球状欠陥が互いに異なる深さに存在していることもわかった。これらに対し、OCTでは、深さ方向から観察した場合、観察対

象である球状欠陥が同一の高さに存在してないため、特定の断面像 (C-scan) のみでは全ての球状欠陥群が観察できない。そこで本研究は、ImageJ³⁻⁵⁾を用いて、取得した全ての断面像をスタックし、輝度が最大の領域を閾値フィルタにより自動抽出し、一枚絵に表示する簡単な画像処理を施した。その結果を図 1 (d) に示す。OCT も屈折率差に起因した反射直進光を検出することから、球状欠陥の界面での反射に起因する輝点が観察されるが、他の手法で観察された球状欠陥群と同じ位置に強い信号が検出されていることがわかった。しかし、図 1 (d) のみでは、これが球状欠陥なのかどうかの判断はできない。

図 2 は、図 1 (d) でスタックされた球状欠陥群の深さ方向の断面像の一例である。特に、破線円で囲んだ箇所の球状欠陥について、見え方の変化が明確な断面像を選定した。観察位置は、図 2 (a) → (b) → (c) → (d) の順により深くなる。まず、図 2 (a) では、塊状の輝点の集合構造 (約 100 μm) が鮮明に認識できた。さらに (b) → (c) と観察位置が深くなると、集合構造の形態はリング状に変化した。さらに図 2 (d) では、再び塊状の集合構造として観察されたが、その大きさは図 2 (a) と比較すると、明確に小さかった。輝点の集合構造の観察形態が変化する理由は、次の通りである。球状欠陥の上部の界面では、反射による強い信号が検出されるため、塊状の輝点の集合構造として観察される。欠陥内部では散乱因子がないため光は透過するが、同じ高さにある球状欠陥の端部では反射が起こる。このため、球状欠陥を横断する断面においては、リング状の輝点の集合構造が観察される。球状欠陥の下部の界面に到達した光は、上部同様、反射されるが、減衰による信号光強度の低下が起こるため、塊状の輝点の集合構造の大きさは、より小さく観察される。図 3 は、図 1 (d) や図 2 の観察面に対して垂直な断面 (B-scan) から観察した球状欠陥である。C-scan は観察範囲と解像度によってイメージング速度は異なるが、B-scan のイメージング速度は光源のレーザー周波数に依存し、ほぼリアルタイムである。図 3 に示したように、B-scan でも球状欠陥が明瞭に観察されることから、OCT 観察は焼結体中の欠陥の非破壊高速検出も可能であることがわかった。この結果をもとに、我々は OCT 観察による強度試験片の強度予測にも成功している。

さらに、より深部に存在するより微細な球状欠陥の観察を試みた。試料は、50 μm 以下の球状欠陥を導入した Al_2O_3 焼結体 (厚さ 1.5mm) とした。まず、内部構造を OCT で観察し、検出された欠陥の空間位置特定を行い、その後、特定箇所を X 線 CT (直交 CT) で観察した。

図 4 は、画像処理 (Image J を用いて、バックグラウンドコントラストの均質化→明るさとコントラストの調整) 済みの OCT 像である。図中に示したように、引っ張り面を基準として、深さ約 750 μm の位置に欠陥寸法 44 μm (OCT 像は Al_2O_3 の屈折率 (1.7) 補正後の寸法であるが、欠陥内部は空気層なので、OCT 像のスケールに Al_2O_3 の屈折率を掛けて補正した値とした) の球状欠陥が観察された。図 5 は、図 4 と同一箇所を X 線 CT (直交 CT) で観察して得

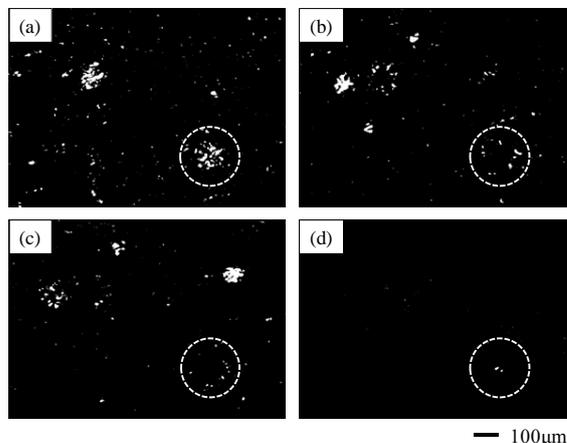
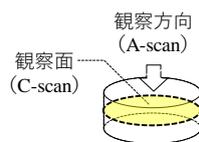


図 2 OCT で観察された Al_2O_3 焼結体中の球状欠陥 (最大強度抽出)

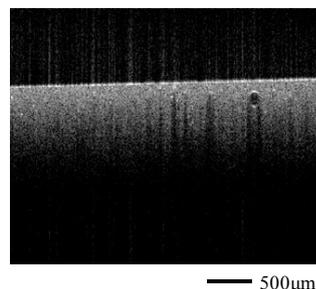
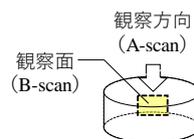


図 3 OCT で観察された Al_2O_3 焼結体中の球状欠陥 (B-scan)

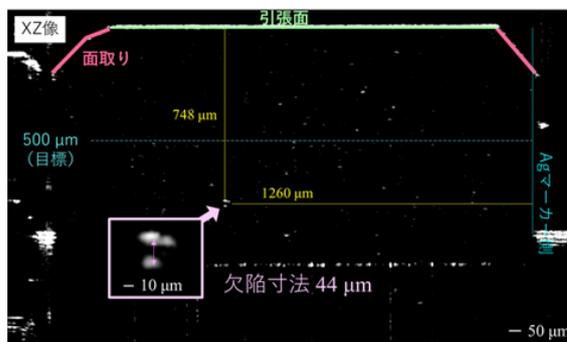


図 4 OCT 像を用いた欠陥の空間位置特定

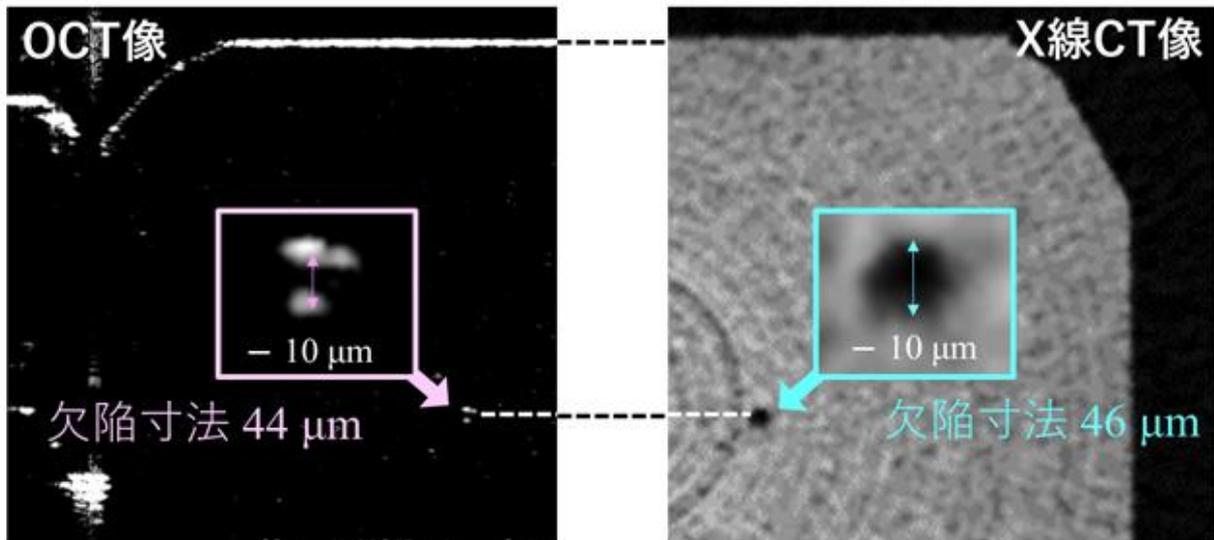


図5 OCT像とX線CT像の比較による欠陥同定

られた像である。比較として、図4に示したOCT像の対象像も併せて示した。図5より、OCT像で観察された位置と同一箇所に、欠陥寸法46 μm の球状欠陥がX線CT像で観察され、図4で観察された欠陥と良い一致を示した。以上から、 Al_2O_3 焼結体中の深さ約750 μm に存在する50 μm 以下の微小な球状欠陥をOCTにおいて観察できることが明らかとなった。

3. 考察及び今後の展望

OCTにより、 Al_2O_3 焼結体中の球状欠陥を観察した。OCTでは、同様の欠陥形態でも観察面によって見え方が変わることが分かった。たとえば、図2はC-scan像であるが、球状欠陥は観察位置を下げていくにしたがって、輝点の集合構造の形態が塊状→リング状→塊状と変化する。これに対し、図3-5は同様の球状欠陥のB-scan像であるが、球状欠陥は対になった明るい領域として観察される。こうした観察像の差異は、観察面によって入射光の反射の見え方が異なることに起因する。実際には、OCT観察は3次元観察も高速で行うことができるため、多方向から同時に観察すれば、欠陥形態の同定はそれほど難しくはない。ただし、OCT像の見え方は、観察対象の物性・材質・密度（気孔率）によって異なるため、同じ物質であっても、内部構造（粒子径や密度）が異なれば、欠陥抽出のための画像処理法も当然異なる。したがって、OCT観察法を確立するためには、多様な系でのOCT観察の知見を蓄積し、これをデータベース化することが重要と考えられる。

今後はこれらの知見をもとに、例えば、乾式成形における顆粒の変形過程や、鋳込み成形過程、脱脂過程や焼結過程における構造変化のその場観察を進める。特に、OCTは輻射の影響を受けないため、高温環境下の構造変化過程の動的観察に適している。また、画像処理についても並行して検討を進めており、目的に応じた機械学習による画像処理の自動化を試みている。さらに、今回用いたOCTは、あくまで医療用に最適化された市販のSS-OCTであり、産

業用途のOCTはまだ開発段階であることから、今後のさらなる発展が期待される。

【参考文献】

1. T. Hondo, Z. Kato, S. Tanaka, J. Ceram. Soc. Japan, 122 (2014).
2. T. Hondo, Z. Kato, K. Yasuda, F. Wakai, S. Tanaka, Adv. Pow. Tech., 27 (2016).
3. Rasband, W.S., ImageJ, U.S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, imagej.nih.gov/ij/, 1997-2018.
4. Schneider, C.A., Rasband, W.S., Eliceiri, K.W., 9 (2012).
5. Abramoff, M.D., Magelhaes, P.J., Ram, S.J., Biophotonics International, 11 (2004).

業 績

【原著論文】

1. Degradation evaluation of Si₃N₄ ceramic surface layer in contact with molten Al using microcantilever beam specimens, S. Fujita, J. Tatami, T. Yahagi, T. Takahashi, M. Iijima, J. Eur. Ceram. Soc., 37, 4351-4356, (2017)

【口頭発表】

【国外】

1. 多々見純一（藤田紗帆、矢矧東穂、高橋拓実、飯島志行）, Bending strength and fracture toughness of Si₃N₄ ceramic surface in contact with molten aluminum measured using microcantilever beam specimens, PacRIM12, 2017年5月、アメリカ
2. 高橋拓実（佐渡万里子、杉本菜奈子、多々見純一、飯島志行） C-axis oriented Si₃N₄ ceramics fabricated by preparing multilayered-graphene coated β-Si₃N₄ seeds and its orientation in a very low magnetic field, PacRIM12, 2017年5月、アメリカ
3. 多々見純一（高橋拓実、飯島志行） Transparent and Luminescent SiAlON bulk ceramics for high power LED, PacRIM12, 2017年5月、アメリカ
4. 高橋拓実（多々見純一、飯島志行） Fabrication of translucent and fluorescent Eu doped CaAlSiN₃ bulk ceramics by spark plasma sintering, PacRIM12, 2017年5月、アメリカ
5. 多々見純一（鄭光珍、飯島志行、高橋拓実） Pulverization of Y₂O₃ nanoparticles by using nanocomposite particles prepared by mechanical treatment, PacRIM12, 2017年5月、アメリカ
6. 高橋拓実（多々見純一）, Orientation behavior of multilayered-graphene coated glass fiber in a magnetic field, PacRIM12, 2017年5月、アメリカ
7. 多々見純一、Local mechanical properties of advanced structural ceramics measured using microcantilever beam specimens, ECerS2017, 2017年7月、ハンガリー
8. 高橋拓実、Fabrication of translucent and fluorescent Eu doped CASN bulk ceramics using a spark plasma sintering technique, ECerS2017, 2017年7月、ハンガリー
9. 井本有美（多々見純一、坂本文香、飯島志行、高橋拓実、矢矧東穂、堀内崇弘、横内正洋）、Relationship Between strengths of a neck and a bulk body of porous SiC, ECerS2017, 2017年7月、ハンガリー
10. 坂本文香（高橋拓実、多々見純一、飯島志行）、Fabrication of oriented h-BN/epoxy resin composites by applying a low magnetic field using multi-layered-graphene-coated platelets, ECerS2017, 2017年7月、ハンガリー
11. 高橋拓実（多々見純一、飯島志行）、Fabrication of

Translucent CaAlSiN₃:Eu 2+ Bulk Ceramics using a Spark Plasma Sintering Technique, ISNT2017 & ISSNOX5, 2017年8月、北海道

12. 井本有美（多々見純一、坂本文香、飯島志行、高橋拓実、矢矧東穂、堀内崇弘、横内正洋）、Relationship between strengths of a neck and a bulk body of porous SiC, ISNT2017 & ISSNOX5, 2017年8月、北海道

13. 坂本文香（高橋拓実、多々見純一、飯島志行）、Fabrication of oriented h-BN/epoxy resin composites by applying a low magnetic field using multi-layered-graphene-coated platelets, ISNT2017 & ISSNOX5, 2017年8月、北海道

14. 多々見純一、Fabrication of Transparent and Fluorescent Ca-α SiAlON:Eu Bulk Ceramics, ISNT2017 & ISSNOX5, 2017年8月、北海道

15. 佐渡万里子（高橋拓実、多々見純一、飯島志行）、Improvement in thermal conductivity of Si₃N₄ ceramics through a low magnetic field orientation technique, ISNT2017 & ISSNOX5, 2017年8月、北海道

16. 高橋拓実（多々見純一、飯島志行）、先進セラミックスにおける傾斜微細構造のための粒子および粉体設計、JSPM 60th anniversary, 2017年11月、京都

17. 多々見純一（高橋拓実）、Observation of internal structure of ceramic slurry, green body and sintered body by optical coherence tomography, ICACC2018, 2018年1月、アメリカ

18. 多々見純一（井本有美、飯島志行、矢矧東穂、高橋拓実）、Measurement of grain boundary strength of the neck in porous SiC Ceramics using microcantilever beam specimens, ICACC2018, 2018年1月、アメリカ

19. 多々見純一（坂本文香、高橋拓実、飯島志行）、Non-destructive analysis and strength prediction of ceramics using optical coherence tomography, ICACC2018, 2018年1月、アメリカ

【国内】

20. 井本有美（多々見純一、坂本文香、飯島志行、高橋拓実、矢矧東穂、堀内崇弘、横内正洋）、多孔質 SiC の粒子間接合部の強度とバルク体強度の関係、粉体工学会春季研究発表会、2017年5月、東京

21. 高橋拓実（多々見純一、坂本文香、飯島志行）、グラフェンの巨大反磁性が駆動する微粒子の低磁場配向、粉体工学会春季研究発表会、2017年5月、東京

22. 多々見純一（高橋拓実）、光コヒーレンストモグラフィによるセラミック粉体、スラリー、成形体、焼結体内部構造観察、粉体工学会春季研究発表会、2017年5月、東京

23. 高橋拓実、高熱伝導率化のためのc軸配向窒化ケイ素

セラミックスの開発、サイエンス&テクノロジーセミナー、2017年6月、愛知

24. 井本有美（多々見純一、飯島志行、矢矧東穂、高橋拓実、堀内崇弘、横内正洋、近藤敏之）、多孔質 SiC の粒界強度とバルク体強度の関係、日本セラミックス協会関東支部研究発表会、2017年9月、神奈川

25. 高橋拓実、微構造制御に立脚した高性能セラミックスの開発、バルクセラミックスの信頼性に関するワークショップ、2017年9月、静岡

26. 多々見純一（高橋拓実、飯島志行）、赤外線を利用したセラミックスの内部構造観察、第30回日本セラミックス協会秋季シンポジウム、2017年9月、兵庫

27. 高橋拓実（坂本文香、多々見純一、飯島志行、矢矧東穂）、光コヒーレンストモグラフィーによる Al₂O₃ セラミックスの内部構造観察～他の内部構造観察法との比較～、第30回日本セラミックス協会秋季シンポジウム、2017年9月、兵庫

28. 坂本文香（高橋拓実、多々見純一、飯島志行、矢矧東穂）、光コヒーレンストモグラフィーによる Al₂O₃ セラミックスの内部構造観察～人工欠陥の3次元観察と強度予測～、第30回日本セラミックス協会秋季シンポジウム、2017年9月、兵庫

29. 井本有美（多々見純一、飯島志行、矢矧東穂、高橋拓実、堀内崇弘、横内正洋、近藤敏之）、マイクロカンチレバー法で測定した多孔質 SiC の粒界強度、第30回日本セラミックス協会秋季シンポジウム、2017年9月、兵庫

30. 高橋拓実、多層グラフェン被覆粒子を用いた低磁場配向プロセスによる高機能性材料開発日本磁気科学会無機・金属分科会研究会、2017年11月、京都

31. 坂本文香（高橋拓実、多々見純一、飯島志行）、3次元光コヒーレンストモグラフィー観察によるセラミックス焼結体の強度予測、第56回セラミックス基礎科学討論会、2018年1月、茨城

32. 多々見純一（高橋拓実、飯島志行、矢矧東穂）、マイクロカンチレバー試験片を用いたセラミックスの強度および破壊靱性のメソスケール測定、第56回セラミックス基礎科学討論会、2018年1月、茨城

33. 秋元勇人（多々見純一、飯島志行、高橋拓実）、AINセラミックスの透光性に及ぼす焼結助剤の影響、日本セラミックス協会2018年年会、2018年3月、宮城

34. 山口拓志（多々見純一、飯島志行、矢矧東穂）、マイクロカンチレバー法で測定した単結晶シリコンの機械的特性、日本セラミックス協会2018年年会、2018年3月、宮城

35. 高橋拓実（多々見純一）、光コヒーレンストモグラフィーによる Al₂O₃ スラリーの内部構造観察、日本セラミックス協会2018年年会、2018年3月、宮城

【特許】

- (1) 国内特許出願 3件
- (2) 国外特許出願 2件

