研究報告 2019(KISTEC Annual Research Report, 2019)

【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······		5
	プロジェクトリーダー 多々見純一	
◆窒化物蛍光体粒子分散透明バルク体の開発・・・・・・・・		3
高橋拓実、李	頴、高橋 絵美、多々見純一、横内正洋	
◆多層グラフェンの形態制御と複合粒子の磁化率異方性	評価・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 92	2
	高橋拓実,多々見純一	
◆メソスケール破壊特性評価法の確立・・・・・		5
高橋	拓実、矢矧束穂、飯島志行、多々見純一	
◆一軸加圧成形過程における粒子集合構造変化の動的観	蔡	9
	高橋拓実, 多々見純一	
◆業績·····		2

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

〇材料のメソスケール破壊特性評価法と

〇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の抑制とともに、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 30 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2年目となる平成 30 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 30 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引き続き検討 を進め、黄色に発光するセラミックスバルク体の透光性向 上について検討した。さらに、高熱伝導率マトリックスと しての AlN セラミックスの透光性向上、および、低融点ガ ラスをマトリックスとした蛍光体粒子分散ガラスの開発 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	蛍光体粒子 1種	全蛍光体積層型
			例:CeAlSiN ₃ :Eu ²⁺		
			例:Ca α-SiAION:Eu²+	セラミックスパルク体 サイアロン (賦活イオン無添加) 蛍光体粒子	粒子分散積層型
			$[\theta] \ ; \ \beta \text{-SIAION} : Eu^{2+}$	萤光体粒子 多種	
			▶単一相で作製可能	▶ 蛍光体濃度調整による励	▶構成する各層を薄くできる
	A±.		▶工程数が少なく簡便	起光(青色・UV光)の透過	▶高熱伝導窒化物(例えば
	1	1	≽α-SiAlON、β-SiAlON、	率・反射率を制御可能	AINセラミックス)層の導入
	×		CaAlSiN₃で実績あり ▶蛍光体濃度が高い	▶多種類のサイアロン蛍光体 粒子の分散も可能	も可能
		ヹ゚	>励起光(青色・UV光)透 過型では、励起光漆過	>サイアロン蛍光体粒子の均 一分数	▶ドクターブレード成形などの混式成形が必要
	課	ロセス	のため薄くする必要あり	>ミクロスケールも含めた焼 結挙動の制御	▶同時焼成のための焼結収 縮挙動の制御
	題	性能	≻α-SiAION、β-SiAION、 CaAlSiN₃以外での検討	> 蛍光体粒子の分散形態設 計による励起光透過率と発	▶ 左記全蛍光体型と粒子分 散型と同じ
		Ľ	▶さらなる透光性の向上	光特性の制御	▶光源を含めた色度調整の ための各層の厚み制御

図 1 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 やパワートレインなどの車両、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 30 年度は、グラフェン被覆した種粒子の低磁場・ 静磁場による c 軸配向セラミックスの作製のキーポイン トなるグラフェンの結晶性向上を目指して、その基礎的知 見となるグラフェンの高せん断場下における層間剥離と 破壊に関する研究を行った。



図2 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。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。 平成 30 年度は、単結晶 Si および各種 SiC を試料として

用い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寸法や材料の結 晶性とメソスケール力学特性の相関を明らかにすること を目的とした。また、多孔質 SiC に関しては、メソスケー ル破壊特性とバルク体の強度の相関についても検討した。

(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

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次元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 (0CT)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 30 年度は、0CT によるセラミックススラリー、成 形体、焼結体の内部構造観察手法の確立を目指して、乾式 成形過程、脱脂過程、焼結過程、スラリーへのせん断場印 加時の内部構造のその場観察を進めた。

表1 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	×	×	×	ビデオレート〇	数μm O	0	
共焦点顕微鏡	0	0	×	数min△	数μm O	0	
X線CT	0	0	0	数十min~10h×	数μm O	×	
超音波CT	0	0	0	ビデオレート〇	約100µm ×	0	
FIB-SEM	0	×	×	破壊観察×	<1µm O	×	
ОСТ	0	0	0	ビデオレート〇	数μm O	0	
ミラー ビーム スブリッタ 武料 検出器							

図4 光コヒーレンストモグラフィーの概略図



図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の概念図

2. 平成 30 年度の研究成果

以下に挙げるのは、平成 30 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

平成 29 年度に導入した冷間静水圧加圧装置による成形 条件の最適化を軸に粉体プロセスの高度化を進めた。その 結果、圧力 1000MPa、10回くり返し加圧処理を行うこと で、相対密度が 70%を超える成形体の作製に成功した。蛍 光体粒子分散型サイアロンセラミックスの透光性向上の ために、蛍光体粒子への造孔材被覆を行った。その結果、 HIP 処理後の透光性は、造孔材無添加と比較して、造孔材 を添加した試料の方が高くなることを見いだした。また、 赤色蛍光体である CaAlSiN₃を分散させるマトリックスと して AlN セラミックスの透光性向上に関する研究を進め たところ、焼結助剤の種類と添加量と HIP 処理条件を最適 化すると、透光性が向上することを明らかにした。窒化物 蛍光体粒子分散複合材料を低温で実現させるためにリン 酸塩系ガラスをマトリックスとした実験を行い、500℃ にて黄色発光可能な材料の開発に成功した。

(2) 低磁場中成形法による高熱伝導配向材料の開発

グラフェン被覆による Si₃N₄セラミックス低磁場配向に おいて、種粒子に被覆したグラフェンの結晶性の低下は配 向挙動に影響を及ぼすと考えられる。そこで、これまで機 械的複合化処理装置にて一度に行っていたグラフェン被 覆プロセスを、グラフェンの剥離、粉砕、被覆の各過程に 分けて個別に再検討することとした。これまでに、高せん 断場を利用した液中プロセスにて、多層グラフェンを外径 は変化させずに剥離させることに成功している。さらに、 OCT により1個粒子の磁場配向挙動を観察し、その粒子 の磁化率異方性の実測に成功した。この結果に基づいて、 被覆したグラフェンの結晶性と磁化率異方性の相関が解 明可能になると考えられる。

(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

これまでにマイクロカンチレバー試験片で評価した単 結晶シリコンに対して、さらに微小な試験片により機械的 特性評価を行い、理論強度に近い値を示すことを見いだし た。荷重印加後の試験片の TEM 観察を行ったところ、曲げ 応力下にて単結晶シリコンに転位の発生・運動に起因した 塑性変形が生じていることを明らかにした。また、昨年度 に引き続きラウンドロビン試験について、新たに試験片を 作製して実施した。さらに、CVD 法により SiC コーティン グを作製し、これにマイクロカンチレバー試験片を作製し て機械的特性を実測した。単結晶 SiC の機械的特性も同様 に測定し、微小な試験片では極めて高い強度を示すことを 明らかにした。

(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

これまでに、焼結過程、乾式成形過程、脱脂過程、スラ リーの混合過程など、従来の手法で観察することの難しか った内部構造の動的変化を、OCTを用いて観察することに 成功した。特に、レオメーターにてせん断場を印加しなが らスラリー中の粒子集合構造を観察することができた。こ れらの像の意味を明確にするために、X線CTや超音波顕 微鏡を利用した研究を進めている。

う後の予定

以上の平成 30 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、各種発光色のサイ 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、海老名本所4階研究室 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、および、新規プロセスの開 発を進める。さらには、平成 30 年度に開発した透明蛍光 サイアロンセラミックス、窒化物蛍光体粒子を分散した AIN セラミックス、ガラスセラミックスなどの高出力照明 への搭載をめざす。

(2)低磁場中成形法による高熱伝導配向材料の開発

確実な低磁場中成形による配向材料作製プロセスを目 指して、グラフェンの剥離、粉砕、被覆の各過程に分けた 検討を進め、グラフェン被覆粒子の低磁場配向挙動の基礎 学理を構築する。

(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

ラウンドロビン試験の結果をまとめ、課題を抽出する。 また、必要に応じて、ラウンドロビン試験を行う機関を増 やして、より精度の高い計測法として確立するための検討 を行う。各種セラミックス、単結晶、コーティング材料を 対象としたマイクロカンチレバー試験を行うと共に、実材 料の使用環境を念頭に置いた雰囲気の影響についても検 討する。

(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

X線CT等と比較しながら、OCTにより得られる像の意味を明らかにする。特に、画像処理は有効なツールであり、 平成30年度に導入した画像処理ソフトウェアを利用して、 同一視野観察を通じて得た教師画像セットによる機械学 習などを進め、各種物質・材料に展開することでOCT像 データベースの構築を進めていく。

窒化物蛍光体粒子分散透明バルク体の開発

高橋 拓実、李 頴、高橋 絵美、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ため、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は、従来の白色 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 Ce³⁺賦活 YAG セラミックスが ある³⁾。Ce³⁺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 SiAION 系蛍光体に着目した。

SiAION 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。他方、SiAION 自体は、窒化ケイ素 (Si₃N₄)の 置換型固溶体で、基本物性も類似(高屈折率(約2.2)で、 自己拡散係数が小さい難焼結物質) する典型的なエンジニ アリングセラミックスである。したがって、SiAION を透 明化するためには、適切な材料設計はもちろん、主たる散 乱源である気孔の生成を極力低減しつつ、粒成長を抑制し うる高度なプロセス制御が不可欠である。こうした観点か ら、当プロジェクトではこれまで、青、青緑、緑、黄、赤 の計5種類の全蛍光体型透明 SiAION バルクセラミックス を開発した。また、白色 LED への応用を見据えて、より 自由度の高い設計と熱伝導性を両立する蛍光体粒子分散 型透明 SiAION バルクセラミックスも開発(図3)し、材 料の高度化も着実に進めることで、ハイパワーLED の短 寿命化に直結する根本的問題を解決してきた。しかし、蛍 光体粒子分散型透明 SiAlON バルクセラミックスは、材料



a, b : Ca- α SiAlON: Eu²⁺/ Ca- α SiAlON c, d : β -SiAlON: Eu²⁺/ Y- α SiAlON

自身の解決すべき課題をいくつか内包している。

一つは、透明性のさらなる向上である。励起光が蛍光体 粒子に効率的に照射されるためには、マトリックス部での 散乱が極力排除されなければならない。このためには、焼 成条件はもちろんのこと、成形体の内部構造の均質化と高 密度化が肝要である。これまで Y-α SiAION を基軸に、原 料組成と焼成温度を変数とした高透明化のための検討を 進めてきた。その結果、焼結助剤の添加量が少なく、焼成 温度が低いほど透過率は高く、最適条件では可視光域にお ける全透過率は 60%以上に達した。表面反射率を考慮すれ ば、さらなる向上が期待できる。 もう一つは、マトリックスの緻密化のための高温焼結に 伴う蛍光体粒子の変質や劣化である。変質はマトリックス との反応性やマトリックスの焼結収縮に起因した焼結応 力が原因で、劣化は蛍光体自身の高温下での安定性が原因 と考えられる。とりわけ、これまでのSiAIONマトリック スでは、赤色蛍光体の CaAlSiN₃:Eu²⁺ (CASN)が高温で反 応して変質することが問題だった。

これらの課題解決のために、本年度は異なる3つのマト リックス (SiAlON/AIN/ガラス) に対して、目的に応じ た構造設計とプロセス制御を適用した。SiAlON マトリッ クスでは、さらなる高透明化を図るべく、成形体の内部構 造の均質化と高密度化を試みた。AIN は、SiAION よりも 圧倒的な高熱伝導率 (>150 W·m⁻¹·K⁻¹) を示すだけでなく、 高温でも CaAlSiN₃:Eu²⁺と反応しないことを予備検討で明 らかにした。そのため、SiAION が適用できない蛍光体粒 子を固定化し、高熱伝導性を発現しうるマトリックスとし て期待できることから、透明 AIN セラミックスの作製を 試みた。ガラスはセラミックスマトリックスよりも熱処理 温度が低く、蛍光体粒子の変質や劣化が回避できる一方、 自身の熱伝導率が低い(0.1 W·m⁻¹·K⁻¹程度)ことが問題だ った。しかし、蛍光体粒子と同様に、ガラスとの濡れ性が よい熱伝導性フィラーを同時に固定化できれば、SiAlON マトリックスと同程度の高熱伝導率化が期待できる。そこ でまず、低融点のリン酸塩系ガラス中に窒化物蛍光体粒子 の固定化を試みた。

2. 実験と結果

2.1 SiAION マトリックスの高透明化に資する成 形/焼成条件の検討

成形体の内部構造の均質化と高密度化のために、最大 1000 MPa の静水圧加圧成形(CIP)を適用した。モデル材 料として、全蛍光体型の Ca-α SiAlON:Eu²⁺用の成形体(反 応焼結させるため、α-Si₃N₄/AlN/CaCO₃/Eu₂O₃の混合 圧粉体)を用いた。CIP 処理の繰り返し数を 10 回とした 時の成形体の相対密度と CIP 圧力の関係を図4 に示す。図 4より、圧力が高いほど成形体の相対密度は向上し、最大 で70%に達した。図5は、各圧力でCIP処理した成形体 の HIP 焼成後の外観(厚さ 100 µm、両面鏡面研磨) であ る。800 MPa 以上で CIP 処理した場合、良好な透明性が発 現できていることがわかる。本試料の可視光域における全 透過率は、従来の 200 MPa では 10 %程度だったが、800 MPa以上では50%を超えた。また、図5の各試料の内部 構造を赤外線顕微鏡の透過モードで観察した結果を図 6 に示す。これより、良好な透明性を示した 800 MPa 以上の 試料では、散乱源となる気孔(黒点)の数が劇的に低減さ れたことが明らかとなった。

2. 2 AIN マトリックスの透明化

AIN は Si₃N₄ と同様、自己拡散係数が小さい難焼結物質 である。そのため、各種希土類酸化物を焼結助剤として添 加し、液相焼結にて高緻密化させる必要がある。添加した 酸化物は、冷却後に粒界第二相を形成し、微構造中に残留



1 YNU KIS

200 MPa 500 MPa 800 MPa 1000 MPa 図 5 各圧力で CIP 処理した成形体の HIP 焼成後の外観 (厚さ 100 μm、両面鏡面研磨)



図 6 各圧力で CIP 処理した成形体の HIP 焼成後の内部構造 (赤外線顕微鏡の透過モードで観察)



AIN セラミックスの全透過率

表1 窒化物蛍光体粒子を5 wt%添加したガラスの 焼成温度と相対密度の関係

焼成温度 / ℃	500	600	700
相対密度 / %	93.5	52. 3	63.9



図8 蛍光体粒子分散ガラスの XRD プロファイル

する。このため、マトリックスである AIN 粒子と粒界第二 相の屈折率差が小さくなるよう、適切な焼結助剤を選択す る必要がある。ここで、分極率が大きなより重い元素が含 まれる粒界第二相ほど屈折率が高くなると考えられる。図 7は Y2O3、CaCO3、Lu2O3、Dy2O3、Gd2O3を添加して作製 した AIN セラミックスの可視光域における全透過率であ る。図7より、Gd2O3を添加した AIN セラミックスの全透 過率が最も高くなった。Gd³⁺はこれらの希土類元素の中で 最も電子分極率が大きく、粒界第二相として現れたアルミ ネートの屈折率が高いため、AIN 粒子との屈折率差が小さ くなり、散乱が低減されたことに起因すると考えられる。

2.3 ガラスマトリックスへの窒化物蛍光体粒子の固定化

低温で窒化物蛍光体粒子を固定化するためのマトリ ックスとして、市販のリン酸塩系ガラス(軟化点380)を 検討した。表1は、窒化物蛍光体粒子を5wt%添加したガ ラスの焼成温度と相対密度の関係である。600℃以上では 緻密化しなかったことから、焼成温度は500℃に決定した。 図8は、窒化物蛍光体粒子を各量で添加して作製したガラ スの XRD プロファイルである。図8より、ガラスのみの 試料はガラスに特有のピークを示していることが確認さ れた。蛍光体粒子の添加量が1wt%の試料は、濃度が低い ためにガラスのピークと区別ができなかったが、5および 10 wt%の試料は蛍光体のピークが確認された。本結果から、 窒化物蛍光体粒子がガラスと反応していないことが明ら かとなった。各試料の励起蛍光スペクトルを図9に示す。 いずれも 430 nm にブロードなピークを持つ励起スペクト ルと、540 nm 付近でのブロードな発光を示した。これは発 光中心となる3価のセリウムイオンの4f-5d 遷移に起因し たものと考えられる。いずれのスペクトルも同様であるこ とから、ガラス中でも窒化物蛍光体の発光特性が確認され た。また、発光光量子数と透過光量子数から算出した内部 量子効率は原料の蛍光体が 88 %、蛍光体添加量 1 wt%の サンプルが 32%、5 wt %のサンプルが 74%、10 wt%のサ ンプルが 46%となった。従って、高出力照明において透 過モードで光を取り出す場合においては、作製した試料の 中ではガラスに対して窒化物蛍光体を5wt%添加した試料



図9 蛍光体粒子分散ガラスの励起蛍光スペクトル

が最も効率よく透過光を吸収し発光したと言える。実際の 現象として試料は全方向に発光するのに対して、今回測定 した透過モードでは試料の下側に発光した分しかカウン トされないため上側に発光した分もカウントすればより 正確な量子効率が分かるはずである。

3. 考察と今後の展望

SiAION マトリックスの高透明化では、より高い圧力で の CIP 処理は成形体の高密度化に大きく寄与した。これ は、高圧の CIP 処理により、顆粒の崩壊と、これに起因し た粒子の充填が促進されたためと考えられる。他方、成形 体の均質性は焼結体の均質性に直結する。図6で示された ように、今回用いた成形体に対しては800 MPa 以上の CIP 処理が内部構造の均質化と高密度化に対して極めて有効 に作用し、焼結時の高緻密化と粒成長制御の両立を実現し た。しかしながら、CIP の効果は成形体の性状(構成粒子 の形態や物性、粒子間の摩擦など)によって変動するため、 原料粉体の調整と併せた統一的な制御が不可欠である。

AIN マトリックスの透明化は、焼結後の微構造形態を鑑 みた構造設計の観点から、粒界第二相の高屈折率化を試み た。本アプローチでは想定通りの結果が得られているもの の、助剤の種類が変わることに起因した焼結メカニズムの 解明は未達である。助剤の種類が変われば、当然、液相の 性質(生成温度や粘度)も変わるため、液相焼結挙動(緻 密化や粒成長)に直接的に影響を及ぼす。そこで今後は、 助剤の種類だけでなく、組成や微構造発達過程の調査も進 め、さらなる高透明化を目指すとともに、蛍光体粒子分散 の実験も進める。

ガラスマトリックスは、低融点ガラスを用いることによ り、高温で変質してしまう窒化物蛍光体粒子の固定化とい う第一段階の目的を達成できた。今後は、ガラスマとリッ クスの熱伝導率の向上を目指し、高熱伝導性と蛍光性を共 発現する窒化物蛍光体粒子透明バルク体の開発を進めて いく。

なお、本研究に関連した内容で、2018 年 5 月から 2019 年 5 月までの期間において、国立研究開発法人新エネルギ ー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務「エネル ギー・環境新技術先導プログラム」を受けた。記して感謝 の意を表す。

【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

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

多層グラフェンの形態制御と複合粒子の磁化率異方性評価

1. はじめに

我々はこれまで、異方性形状を有する粒子(例えば、図 1(A)の柱状のβ-Si₃N₄粒子)の側部に巨大磁気異方性を もつ多層グラフェン(図1(B))を被覆することで、ネ オジム磁石級の低磁場かつ静磁場印加で粒子を配向制御 する技術を開発した。本技術では、磁場配向性を決定する 重要因子として、多層グラフェンの結晶性と被覆形態の制 御が肝要である。そこで、これまで乾式粒子複合化装置に て一度に行っていたグラフェン被覆プロセスを、グラフェ ンの剥離、粉砕、被覆の各過程に分けて個別に検討を行い、 多層グラフェンに対する粉砕・解砕処理が結晶性に与える 影響を検討した。

2. 実験と結果

2.1 処理方法による粉砕・解砕効果の検証

多層グラフェンに対する粉砕・解砕処理がその結晶性と 配向性に与える影響を検討するために、回転ディスクミル、 ボールミル、乾式粒子複合化装置を用いた。回転ディスク ミル(Disperizer、新東工業(株)製)は、高速回転する ディスクと固定ディスクの僅かな隙間にスラリーを連続 的に投入し、粒子間にせん断場を作用させて凝集を解す装 置であり、積層したグラフェンを効率的かつ結晶性を維持 した状態で剥離することが期待される。また、乾式粒子複 合化装置(ノビルタ、ホソカワミクロン(株))は、高速 回転するブレードと円筒型容器の僅かな隙間に侵入した 粒子に圧密せん断場を作用させる装置で、回転ディスクミ ルに近い効果が得られるものと考えられる。

図2は、機械的な各手法で粉砕・解砕処理した多層グラ フェン粉体の形態である。図 2(B) より、回転ディスク ミルで処理した場合、処理前(図2(A))と比べると薄片 化傾向がみられた。一方、ボールミル(図2(C))では形 態変化は認められなかった。乾式粒子複合化装置(図 2 (D)) ではエッジのシャープさがなくなり、全体的に丸 みを帯びた形態へと変化した。図2の各粉体の粒子径分布 をレーザー回折法で測定した結果、図3の結果が得られた。 湿式法では、液中での凝集を防ぐために分散剤を添加した。 図3より、原料粉体に分散剤を添加した場合と添加してい ない場合の粒子径分布は異なり、分散剤を添加したほうが 粒子径は小さいことがわかった。この結果から、添加した 分散剤が多層グラフェンに対して有効に作用しているこ とが示唆された。他方、湿式法の場合は分散剤を添加した 原料粉体と、乾式法の場合は分散剤を添加していない原料 粉体とで比較すると、処理前後で粒子径分布に変化がない ことが明らかとなった。これは、いずれの方法においても、

高橋 拓実、多々見 純一



図1 各原料粉体と機械的処理後の複合粒子の形態
 (A) β-Si₃N₄種粒子(B) 多層グラフェン
 (C) 多層グラフェン被覆β-Si₃N₄粒子



図 2 各手法で処理された多層グラフェン粉体の形態
 (A)処理前の原料粉体(B)回転ディスクミル
 (C)ボールミル(D)乾式粒子複合化装置



処理前後で多層グラフェンの径方向の大きさに変化がな かったものと考えられる。次に、積層方向の変化を見るた めに、XRDによる面間隔と結晶子サイズの算出を試みた。 結果を表1に示す。表1より、回転ディスクミルでは結晶 子サイズの変化がないが、ボールミルや乾式粒子複合化装 置では結晶子サイズが小さくなっていることがわかる。こ れは、回転ディスクミルでは原料粉体と同じ結晶子サイズ を維持したまま、剥離が進行したものと考えられる。回転 ディスクミルによる剥離効果をさらに検証すべく、処理回 数が異なるスラリーで沈降試験を行った。結果を図4に示 す。図4より、処理回数の増加に伴い、沈降高さが大きく なっていくことがわかった。これは、回転ディスクミルで の処理により多層グラフェンの剥離が進行し、スラリー中 の粒子数が増加したためと考えられる。

表2は、回転ディスクミル処理を行った多層グラフェン 粉体と原料粉体の粒子形態(厚さ、粒子径)を走査型プロ ーブ顕微鏡のDFMモードで測定した結果である。ここで、 粒子の厚さとして、多層グラフェンの平面部と基盤が平行 に接していると考えられる最小の高さを採用した。また、 粒子径は、粒子の面内方向における最大長を採用した。表 2より、回転ディスクミルで処理した多層グラフェンは、 処理前の原料状態と比較して厚さは薄く、粒子径が小さく なっていることがわかった。本結果から、回転ディスクミ ル処理によって解砕されつつ、厚さ方向に剥離が進行する ことが明らかとなった。以上の結果から、多層グラフェン の解砕と剥離には回転ディスクミルによる処理が効果的 であることがわかった。

2.2 処理方法が結晶性に及ぼす影響

各手法で処理した多層グラフェンの結晶性をラマン分 光装置で評価した。結果を図5に示す。ラマン分光法にお いて、グラフェンの結晶性に起因する G-band (1580 cm⁻¹) と構造の乱れと欠陥に起因する D-band (1270-1450 cm⁻¹) のピーク強度の比 (G/D 比) が高いほど結晶性がよいとさ れる。図5はD-bandのピーク値で規格化されているため、 G-bandのピーク値をそのまま G/D 比としてみることがで きる。図5より、回転ディスクミルとボールミルで処理し た粉体の G/D 比は原料粉体とほとんど変化しないが、乾 式粒子複合化装置では大幅に低下することがわかった。

3. 考察及び今後の展望

グラフェンの剥離、粉砕、被覆の各過程に分けて個別に 検討を行い、多層グラフェンに対する粉砕・解砕処理が結 晶性に与える影響を検討した結果、回転ディスクミルによ る処理が結晶性を維持した状態で最も解砕できることが 明らかとなった。ボールミル処理では、図2に示すように、 形態はほとんど変化しないように見えたものの、XRD 測 定から結晶子サイズが低下し、構造に乱れが生じているこ とが示唆された。また、圧密せん断場を利用する乾式粒子 複合化装置では、最も結晶性を低下させることがわかった。 これは、回転ディスクミルよりも多層グラフェンの厚さ方 向に作用する負荷が大きいためと考えられ、従来の条件で

表1 各手法で処理された多層グラフェン粉体の 面間隔と結晶子サイズ

	面間隔/ Å	結晶子サイズ/nm
原料粉体	3.36	29
回転ディスクミル	3.36	29
ボールミル	3.36	27
乾式粒子複合化装置	3.36	26



図4 回転ディスクミルでの処理回数が異なる スラリーの沈降試験

表2 回転ディスクミルで処理した多層グラフェン粉体の厚 さと粒子径(平均値)

試料	厚さ/nm	粒子径/µm
原料粉体	62	3.1
回転ディスクミル後	42	1.5



図 5 谷宇法で処理された多層クラフェン材体の ラマンスペクトル

は母粒子に接合する際に多層グラフェンの構造が乱れ、結 晶性が大きく低下した可能性が示唆された。したがって、 配向性がよい複合粒子を作製するためには、従来よりもマ イルドな処理条件下で被覆させるか、乾式粒子複合化装置 と同程度の接合が可能な別の手法を検討する必要がある ことが明らかとなった。

一方、多層グラフェンの被覆形態(厚さ、粒子径、被覆 箇所など)と配向性との関係は未解明である。これを評価 するためには、被覆形態の観察技術と、粒子ごとに磁化率 異方性を評価する技術が必要である。被覆形態の観察については、FE-SEM や TEM、AFM、ラマン顕微鏡等を駆使すれば可能である。一方、複合粒子の磁化率異方性を直接評価する手法はまだなく、これを解決するためには、磁場中での3次元的な粒子の回転運動を観察する技術が必要である。2次元的な評価法は、すでに確立されていることから、本知見をベースとした新規評価法の開発も並行して進める。

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。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 10µm 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 ター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 Si₃N₄ 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 Si₃N₄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っ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 30年度は、単結晶 Si および SiC を対象としてマイクロカ ンチレバー試験片を用いてメソスケール破壊特性を行う ことを目的とした。

2. 実験と結果

2. 1 単結晶 Si 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、寸法の異なるマイクロカンチレバー試験片を単 結晶 Si に作製し、その機械的特性を測定することを目的と した。また、メソスケールであらわれる力学特性の発現メ カニズムを解明するために、高分解能電子顕微鏡観察も行 った。

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、幅 0.5~3.6 µm×高さ 1.2~6.6 µm の五 角形で長さ 4.5~25 µm のマイクロカンチレバー試験片を 作製した。試料の長手方向は<100>であり、試験片断面は (010)である。作製した試験片に対し、トライボインデンタ ーを用いて支持部からの距離が 3.9~20 µm 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。

2.1.2 実験結果と考察

図 1 にマイクロカンチレバー試験片の応力ひずみ曲線 を、表1にマイクロカンチレバー法で得られた機械的特性 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、応力をさらに印加する と応力とひずみの関係は比例関係から外れた(図 1(a))。



1. マイクロカンテレハー試験方で測定した単結晶3100心 カひずみ線図 (a)破壊まで (b)破壊前に除荷(MEDIUM)

表 1. マイクロカンチレバー法で測定した 単結長 Si の機械的特性

試験片	SMALL	MEDIUM	LARGE
形状			
厚さ / µm	0.5	1.5	3.6
高さ / µm	1.2	2.5	6.6
長さ / µm	4.9	15.8	22.4
荷重点距離/ <i>µ</i> m	3.9 ± 0.1	10.3 ± 0.4	19.5 ± 0.2
機械的特性			
ヤング率 / GPa	171 ± 31	175 ± 10	143 ± 9
曲げ強度 / GPa	14.2 ± 1.4	9.0 ± 1.4	4.1 ± 0.4
降伏応力 / GPa	4.1 ± 1.0	4.0 ± 0.6	_
パイエルス応力/GPa	1.7 ± 0.4	1.6 ± 0.2	_
等価き裂長さ 2c / nm	7.4 ± 1.4	17.7 ± 6.3	73.7 ± 13.6



図 2. 除荷したマイクロカンチレバー試験片の TEM 写真 (a) 荷重 点付近の全体像, (b) (a) の拡大写真, (c) (b) の拡大写真, (d) 試 験片先端の全体像, (e) (d) の拡大写真

試験片を破壊せずに荷重を除荷した試験片ではヒステリ 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であり、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力(約 1.4 GPa^[1])とよく一致した。 また、寸法 1.5×2.5×10 µm の曲げ強度はバルク体の強度(約 0.17 GPa)をはるかに上回る約 7.3 GPa を示し、マイクロ カンチレバー試験片が小さくなるにつれ曲げ強度は高く なり、マイクロカンチレバー試験片程度の微小領域におい ても、寸法効果が現れることが確認された。特に、寸法が 0.5×1.2×3.8 µm の試験片では、曲げ強度は 14.2±1.4 GPa と なり、第一原理計算から得られる Si 間の結合を切断する のに要する理想強度^[2]に極めて近い値となった。

上述の破壊せずに荷重を除荷した試験片(MEDIUM)からTEM 試験片を作製し、高分解能電子顕微鏡観察を行った。 観察箇所は、最も高い曲げ応力が印加されると考えられる 試験片支持部の上部、および、応力印加されていない試験 片先端部である。これより、高い曲げ応力が印加されたと 考えられる領域にのみ、転位が高密度で存在しており、塑 性変形領域を形成していることがわかる。この領域の大き さは200nm 程度であった。また、転位の存在領域からはず れた部分のTEM 写真ではきれいな格子像が得られたこと から、転位は曲げ応力が集中したごくわずかな領域に集中 していることが明らかとなった。転位がもっと大きく集積 した領域の大きさは15nm 程度であり、グリフィスの式か ら計算された等価き裂長さと同程度であった。このことよ り、単結晶 Si の数 μm 程度の微小領域の曲げ強度は、バル ク体とは異なり転位の集積に支配されることが示唆された。

2. 2 SiCの機械的特性評価

SiC は強度・耐熱性・耐酸化性に優れ、様々な製品に応 用されており、機械的信頼性の高さが求められている。SiC のようなセラミックスは0.1µmから数十µm程度の大きさ である結晶粒とその界面である粒界から構成されている。 粒界には整合性の良し悪しがあり、整合性の良い粒界であ る対応粒界から結晶方位のずれが大きくなるにつれて整 合性が悪くなり、粒界は非晶質状の構造となる。このよう なSiCの結晶粒と粒界から構成されるSiCセラミックスの バルク体の破壊の素過程は、その構成要素の破壊となる。 従って、SiC セラミックスのバルク体の破壊特性は、構成 要素の破壊特性に支配されると考えられる。しかし、これ まで所望の領域の破壊特性をピンポイントで測定する手 法はないために、SiC セラミックスの構成要素と同程度の スケール、つまりメソスケールでの破壊特性に関する知見 はなかった。そこで、本研究では、 SiC のメソスケール 破壊特性の実測と、SiC の破壊特性と微構造因子との相関 解明を目的とした。測定対象は、単結晶、多孔質 SiC 中の 粒界から作製した双結晶、CVD から作製された SiC コー ティングである。また、多孔体においては、測定した粒界 強度と多孔体のバルク体強度の関係の解明も行った。

2. 2. 1 実験方法

単結晶は市販の表面が(0001)の4H-SiC単結晶を用いた。 SiC コーティングは CVD 法により作製した。原料のヘキ サメチルジシランを40°Cで揮発させてAr 雰囲気下 800Pa、



図 3 CVD で作製した SiC コーティングの XRD プロファイル



図4 SiCコーティングの XPS スペクトル

1200℃の条件で Si 単結晶の基板を加熱しながら、基板上に 膜を堆積させた。多孔質 SiC は、粒径 22µm と粒径 1µm の SiC 原料粉末を1:1の割合で混合したものを成形し、 Ar 雰囲気下で 2200℃3時間保持の焼成を行い作製した。こ れら3つの試料にマイクロカンチレバー試験片を作製し た。単結晶は長手方向が<1120>方向に、コーティングは表 面の Ar イオン研磨面に、多孔質 SiC は粒界が試験片端と なるような位置に試験片を作製した。試験片の形状は、全 て断面が幅 0.5 µm、高さ 0.9 µm の五角形の片持ち支持梁 形状で、試験片端から 3 µm の位置にナノインデンターで 荷重を印加し破壊試験を行うことで微小領域の強度を実 測した。

2.2.2 実験結果と考察

表2に示すように、マイクロカンチレバー法で測定した 単結晶の強度は56.2±6.7 GP a であった。これまでに第一 原理計算で4H-SiC 単結晶の強度が予測されている。強度 は約50 GPaと報告されており、実測値と概ね等しい値と なった。これは、今回得られた強度は4H-SiC の理論強度 であり、SiC 単結晶の原子間結合を切断するために必要な 応力であることを意味していると考えられる。

CVD法で作製した SiC コーティングの XRD プロファイ ル(図 3)、EDS による元素分析、および、XPS による化 学状態分析(図 4)から、作製した SiC コーティングは C/Si 比が1より大きく酸素を微量含む非晶質であることが わかった。マイクロカンチレバー法で測定したこのような 非晶質相の強度は 32.8±2.8 GPa となり、単結晶のように極 めて高い値となった。この値は単結晶の強度より小さくな ったが、これは第一原理計算での報告にあるように SiC の 非晶質度の増加、および、C/Si 比の増加 に起因している と考えられる。

双結晶の粒界強度はばらついていたが、試験片 12 本の 平均値は 39.2 GPa であった。得られた強度のばらつきは、 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。得られた強度の分布は上位 5 本と下位 7 本とに大きく 2 つに分かれた。上位 5 本の粒界強度の平均値は 53.6 GPa となり、第一原理計算で予測されている対応粒界の強度で ある約 50 GPa と概ね等しい値であった。従って、これら の粒界は対応粒界に近い整合性の良い構造を有している と考えられる。また、最も高い 3 本の強度の平均値 57.1 GPa は、単結晶の強度とほぼ一致した。これは、これらの 粒界が単結晶に近い構造を有しているからであると考え られる。一方、低い 7 本の粒界強度の平均値は、28.9 GPa であった。この値は、得られた非晶質相の強度 32.8 GPa と概ね等しい値となった。従って、これらの粒界は非晶質 相に近い構造を有していると考えられる。

ネック部1個を含む大きさの試料を介して、粒界強度と バルク体強度の関係を解明した。粒界強度の平均値から求 めたネック部1個を持つ試験片のバルク体強度は382 MPa、3点曲げ試験法で測定したバルク体強度から求めた 値は210 MPaとなり、両者はオーダーでは一致した。しか し、厳密には一致しなかった。これは、粒界強度の中でも 低い強度を有するものが多孔質SiC全体の破壊を支配し ているためであると推測される。例えば、粒界強度を測定 した12本の試験片の内、強度の下位4分の1以下に相当 する強度の低い3本の平均値である22 GPaという値を用

表 2 マイクロカンチレバー試験片で測定した単結晶,双結晶および非晶質 SiC の機械的特性

試料	単結晶 SiC	双結晶 SiC	非晶質 SiC
ヤング率	485±91 GPa	497±166 GPa	471±100 GPa
曲げ強度	56.2±6.7 GPa	39.2±14.4 GPa (18.9∼61.7 GPa)	32.8±2.8 GPa
破壊靱性	3.78 MPam ^{1/2}	—	2.53 MPam ^{1/2}
備考	破面 : {1120} き裂進展方向 : <0001>	多孔質 SiC の2粒子界面から 作製	CVD 法で作製 少量の酸素を含有

いてネック部1個の試験片のバルク体強度を求めると210 MPaとなり、バルク体強度から求めた値210 MPaとよく 一致した。従って、多孔質SiCの破壊は粒界強度を考えた 最弱リンク説に支配されていると示唆される。ネック部1 個を持つ試験片のバルク体強度について、粒界強度から求 めた値とバルク体強度から求めた値が一致したことから、 SiC多孔体のバルク体強度と粒界強度は、ネック部表面の 曲率半径、気孔の長さ、寸法効果で関係づけられることが 分かった。

3. 今後の展望

以上のように、典型的な脆性材料である、単結晶 Si、SiC において、メソスケールでは特異な力学特性を示すことが 明らかとなった。特に、単結晶 Si の結果から、力学特性 が転位に支配されていることがわかった。今後は、類似の 結晶構造であるダイヤモンドなどに本手法を展開すると ともに、各種機能性材料についてもマイクロカンチレバー 試験片を用いたメソスケール破壊特性を行い、材料の破壊 の本質解明とともに、高い信頼性を有する材料を実現する ための材料設計指針の提案も合わせて行っていきたいと 考えている。

なお、本研究の一部は、科学研究費補助金基盤研究(A) (研究課題番号 17H01319)の支援を受けて行われた。記 して感謝の意を表す。

一軸加圧成形過程における粒子集合構造変化の動的観察

高橋 拓実、多々見 純一

1. はじめに

粉体から焼結体に至るまで多様な形態を経るセラミッ クス材料の内部構造制御は所望の特性を発現させるため に肝要であるが、プロセス中の変化過程がブラックボック スであるため勘と経験に頼る最適化は膨大な時間と労力 を要した。我々はこれまでに光コヒーレンストモグラフィ ー(OCT)を基盤とした新たな内部構造観察システムを構 築し、たとえば、高温下での成形体の内部構造変化過程や スラリー中の粒子集合構造の経時変化過程のその場観察 などを通じて本システムがプロセス中の様々な内部構造 変化過程の観察に有用であることを報告してきた。本稿で は、OCT による顆粒を用いた一軸加圧成形過程における 粉体層の内部構造変化のその場観察について報告する。

2. 実験と結果

2.1 粉体層に対する OCT 観察の有用性の検証

観察治具としてアクリル樹脂製の透明成形型(φ15mm)、 原料粉体として市販のAl₂O₃顆粒(平均粒径 50µm、DS-25、 大明化学工業(株)製)を用いた。図1に実際の観察の様 子を示す。粉体を充填した治具を材料試験機(オートグラ フAG-X、(株)島津製作所製)内に設置し、0.1mm/minで 最大 250Nの条件で圧縮試験を実施した。OCT 観察は、市 販の SS-OCT 装置(IVS-2000-WR、santec(株)製)を用い た。冶具側面にカメラを設置し、深さ方向走査(A-scan) を平面的に繰り返す B-scan モードで連続的に行った。信 号強度の減衰に起因した深さ方向のコントラストの分布 の補正や、信号強度が高い明部の抽出等の画像処理は、 Image J で行った。

図 2 左は、信号強度が高い領域を明るく表示した OCT 像である。加圧方向は、図中矢印で示した。通常、OCT で は、光源と同じ位相と波長をもつ反射直進光のみを干渉で 検出して表示するため、信号強度が高い明部は粒子間の界 面が多く存在する高充填領域に相当すると考えられる。他 方、暗部は透過領域と考えられるので、空隙に相当すると 考えられる。また、OCT は光源に低コヒーレンス光を用い ていることから、試料内部での散乱光同士の干渉に起因す るスペックルパターンが一様に表れる。図2左の OCT 像 では、スペックルパターンにより不鮮明であるものの、明 暗の存在が確認される。そこで、空隙に相当する信号強度 が低い暗部を画像処理で抽出した後、明暗を反転させて表 示させた(図2右)。その結果、粉体層中には、顆粒内、 あるいは顆粒間の空隙に対応すると考えられる 20-100µm 程度の領域が観察された。さらに図3は、図2右の各段階 の破線部を拡大表示したものである。これより、空隙が加



図1 観察の様子



図2 一軸加圧成形過程における粉体層中の 内部構造変化



図3 空隙の形態変化

圧に伴い、変形しながら消失する様子が観察された。また、 さらに長い時間での観察では、加圧方向への顆粒の移動や、 観察面内で顆粒が消失あるいは出現する様子が観察され た。これらは3次元的な顆粒の再配列を示唆している。以 上より、OCT 観察は、顆粒を用いた一軸加圧成形過程にお



図4 荷重-変位曲線

図5 空隙構造の3次元モデル化

表1 一軸加圧中の空隙構造の変化過程



ける粉体層の内部構造変化の観察に有効な手段であるこ とが明らかとなった。

2. 2 空隙の3次元モデル化

2.1節で述べたように、OCTによって一軸加圧成形過 程における粉体層中の内部構造変化を動的観察できるこ とが明らかとなった。そこで、定量評価のために空隙構造 の3次元モデル化を試みた。

観察時の荷重-変位曲線を図4に示す。荷重印加開始から変位0.2mm ごとに3次元スキャンを行った。スキャン 時の軸方向分解は3.74 µm/pixelとした。その後、各変位に おける断層画像に対して、図2や3と同様、ImageJで二 値化処理を行った。二値化処理後の断層画像を使用した再 構築はExFact(日本ビジュアルサイエンス(株)製)にて 行った。結果の一例を図5に示す。ここで、再構築時に抽 出された空隙サイズの定量化(不定形状の抽出領域のサイ ズは、同一体積の球の直径(有効直径)に相当するとして 解析)も行い、図中に示された指定領域条件でサイズごと に色別で表示した。また、境界に接した空隙については除 外し、解析領域内で閉じている空隙のみを対象に解析を行 った。

表1は、図4で赤くマークされた各ポイントにおける荷 重と空隙構造の一覧である。今回の OCT 観察は、冶具の 高さ方向(すなわち、加圧方向)に相当する B-scan 範囲が 1 mm であったため、変位が 1 mm を超えると連続性が失われる。これを踏まえ、表 1 の $0 \rightarrow 1$ mm と $2 \rightarrow 3$ mm の範囲で各々比較すると、加圧に伴う空隙の形態変化の過程を 3 次元的に理解することができた。

3. 考察と今後の展望

本稿で報告した Al₂O₃ 粉体層の OCT 観察では、加圧に 伴う顆粒の充填と変形に起因すると考えられる空隙の形 態変化過程を 3 次元的かつ定性的に評価することができ た。一方で、解決すべき技術的課題がある。例えば、表1 に示した空隙構造の3次元モデルにおいて、赤色で表示さ れた 50 µm 以上の粗大気孔は、加圧に伴って増加している ように見える。しかし、加圧前は最も粒子充填率が低く、 粗大な空隙が支配的のはずである。これは、OCT 観察で粉 体層全体を捉えておらず、また、境界に接している空隙に ついては解析対象外としたため、検出できなかったと考え られる。また、加圧後に増加した原因については、粒子の 充填が進むにつれて粗大な空隙が分断され、領域内で閉じ た検出対象が増加したためと考えられる。今後は、こうし た技術的課題の解決に尽力し、4次元観察(3次元観察+ 時間変化)による定性的かつ定量的な評価法としての確立 を目指す。

本稿では報告しなかったが、せん断場下におけるスラリ ーの内部構造変化過程や、脱脂や焼成など高温下での成形 体の内部構造変化過程など、プロセス中の構造変化過程の オペランド観察にも取り組んでいる。これらの結果は、こ れまで先人らを悶々とさせてきた見えない何かを少しず つ解明するための鍵として、あるいは、推測の域にあった 既成概念に疑問を投げかけ新たなアイディアを生む呼び 水として、我々の想像や好奇心を刺激するのみに留まらず、 多様な分野で大きな反響がある。こうした研究に出会えた ことは幸甚であるが、同時に手をかけた扉の重みをひしひ しと感じるところである。一望千里の広野に竦み、歩みが 滞らぬよう、着実な前進を心掛けたい。

なお、本研究は A-step 産業ニーズ対応タイプ「セラミッ クスの高機能化と製造プロセス革新」の支援を受けて行わ れた。記して感謝の意を表す。

業 績

【原著論文】

- 高橋 拓実, 多々見 純一, 飯島 志行, 伊東 秀高, 田 口 勇 セラミックスプロセスチェーンの最適化のための光 コヒーレンストモグラフィー観察 FC Report 春号, 36 (2018).
- 高橋 拓実, 多々見 純一, 坂本 文香, 伊東 秀高, 飯 島 志行 光コヒーレンストモグラフィーによるセラミックス 焼結体とスラリーの内部構造観察 粉体および粉末冶金, 65, 10, 659-663 (2018).

【口頭発表】

- 多々見純一 スラリー,成形体,焼結体内部構造のリアルタイム 3次元 OCT 観察 第3回関西高機能セラミックス展,5月,大阪
- 多々見 純一, 高橋 拓実, 飯島 志行 セラミックススラリー, 成形体, 焼結体の内部構造 の光コヒーレンストモグラフィー観察 粉体粉末冶金協会平成 30 年度春季大会,5月, 愛知
- 多々見 純一, 高橋 拓実, 飯島 志行 セラミックススラリーのリアルタイム光コヒーレ ンストモグラフィー観察 粉体工学会春期研究発表会,5月, 京都
- 多々見 純一, 井本 有美, 飯島 志行, 高橋 拓実, 矢矧 束穂
 Grain boundary strength in porous SiC ceramics measured using microcantilever beam specimens ICC7, 6 月, ブラジル
- 多々見 純一, 高橋 拓実, 飯島 志行 In-situ observation of slurry, green body and sintered body using OCT ICCCI2018,7月, 倉敷
- 高橋 拓実, 多々見 純一, 伊東 秀高, 田口 勇 Internal structure observation in Al₂O₃ ceramics using optical coherence tomography ICCCI2018, 7 月, 倉敷
- 多々見純一,高橋拓実,飯島志行 Observation of internal structure of ceramic slurry, green body and sintered body by optical coherence tomography,

CMCEE2018,7月, シンガポール

- 高橋 拓実, 多々見 純一 透明蛍光 SiA1ON バルクセラミックスの開発 日本結晶成長学会第103回バルク成長分科会研究会, 8月,東京
- 高橋 拓実, 多々見 純一, 伊東 秀高 Al₂O₃セラミックスの不均質構造の OCT 観察 日本セラミックス協会第 31 回秋季シンポジウム, 9 月, 愛知
- 加藤 真由, 多々見 純一, 飯島 志行, 高橋 拓実 光コヒーレンストモグラフィーによるセラミック スの脱脂過程のその場観察 日本セラミックス協会第 31 回秋季シンポジウム, 9 月, 愛知
- 坂本 文香,高橋 拓実,多々見 純一,飯島 志行 光コヒーレンストモグラフィーによるアルミナ成 形体の3次元リアルタイム焼結過程観察 日本セラミックス協会第31回秋季シンポジウム,9 月,愛知
- 秋元 勇人, 多々見 純一, 飯島 志行, 高橋 拓実, 横内 正洋, 奥田 徹也
 透光性 AIN セラミックスの作製
 日本セラミックス協会第 31 回秋季シンポジウム, 9 月, 愛知
- 13. 山口 拓志, 多々見 純一, 飯島 志行, 高橋 拓実, 矢矧 束穂, 近藤 敏之 マイクロカンチレバー試験片の曲げ試験で測定された単結晶シリコンの強度の寸法効果及び降状現象 日本セラミックス協会第 31 回秋季シンポジウム, 9 月, 愛知
- 梶井 健司, 多々見 純一, 飯島 志行, 高橋 拓実, 矢矧 束穂 様々なプロセスで作製した YSZ 成形体の焼結収縮 挙動 日本セラミックス協会第 31 回秋季シンポジウム, 9 月, 愛知
- 15. 多々見 純一, 飯島 志行, 高橋 拓実 粒子集合構造の理解と制御に立脚したセラミック スエラボレーション

日本セラミックス協会第 31 回秋季シンポジウム, 9 月, 愛知

- 16. 梶井 健司,多々見 純一,飯島 志行,高橋 拓実, 矢矧 束穂
 NiO/GDC 多孔体の焼結収縮挙動に及ぼす成形体の 粒子集合構造の影響
 第56 回粉体に関する討論会,9月,静岡
- 17. 加藤 真由, 多々見 純一, 飯島 志行, 高橋 拓実 TG/OCT 複合システムによる成形体の脱脂に伴う重 量と内部構造のその場同時観測 第 56 回粉体に関する討論会,9月, 静岡
- 18. 坂本 文香,高橋 拓実,多々見 純一,飯島 志行 光コヒーレンストモグラフィーによるアルミナの 焼結過程のオペランド観察
 第 34 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会, 9月,群馬
- 坂本 文香,高橋 拓実,多々見 純一,飯島 志行, 光コヒーレンストモグラフィーによるアルミナの 焼結過程のオペランド観察,日本セラミックス協会
 2019 年年会関西支部 第 21 回若手フォーラム,10 月,滋賀
- 多々見純一,藤田 紗帆,飯島志行,矢矧 束穂, 高橋 拓実
 Degradation Evaluation of Si₃ N₄ @ramic Surface
 Corroded by Molten Aluminum Using Microcantilever
 Beam Specimens
 ISHOC2018, 10 月,島根
- 多々見純一,坂本文香,高橋拓実,飯島志行, In-situ observation of internal structure of alumina during sintering by optical coherence tomography, KJ-Ceramics35, 11 月,韓国
- 高橋 拓実, 多々見 純一, 横内 正洋 Fabrication of transparent and fluorescent α-SiAlON bulk ceramics 14th Laser Ceramics Symposium, 11 月, 愛知
- 23. 高橋 拓実, 多々見 純一
 透明蛍光 SiAION バルクセラミックスの開発-高出
 力 LED への実装を目指して 第3回光材料・応用技術研究会, 11月, 滋賀
- 24. 多々見 純一, 飯島 志行, 矢矧 束穂, 高橋 拓実 マイクロカンチレバー試験片を用いた部材局所領 域の機械的特性評価 第 38 回エレクトロセラミックス研究討論会, 11 月,

神奈川

- 高橋 拓実 神奈川県立産業技術総合研究所の紹介 若手研究発表交流会,12月,神奈川
- 26. 多々見 純一, 高橋 拓実 セラミックスの構造形成過程のリアルタイム3次元 OCT 観察
 第3回高機能セラミックス展,12月, 東京
- 多々見 純一, 坂本 文香, 飯島 志行, 高橋 拓実 In-situ observation of sintering behavior in a ceramic powder compact by optical coherence tomography ICACC2019, 1 月, アメリカ
- 28. 多々見 純一
 光コヒーレンストモグラフィーによるセラミック
 ス内部構造の高分解能・高速・三次元観察
 3 次元可視化研究会, 3 月,新潟

【特許】

- (1) 国内特許出願 2件
- (2) 国外特許出願 0件