



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

研究概要集

(平成 29 年度～令和 2 年度)

令和 3 年 3 月 10 日

プロジェクトリーダー 多々見 純一

地方独立行政法人

神奈川県立産業技術総合研究所

Kanagawa Institute of Industrial Science and Technology



# 目次

## < 総括 >

基本構想 .....	1
1. 全体計画と遂行方針 .....	1
2. 研究体制及び組織 .....	1
3. 研究成果の概要 .....	2
4. 課題及び今後の展望 .....	3
業績 .....	4

## < 研究報告 >

透明蛍光 Y- $\alpha$ SiAlON の作製 .....	23
Fabrication of Transparent and Fluorescent Ca- $\alpha$ SiAlON: Eu <sup>2+</sup> Bulk Ceramics .....	29
常温緻密化プロセスによる窒化物蛍光体粒子分散 MgO バルクセラミックスの作製 .....	37
窒化物蛍光体粒子分散 h-BN/ガラスコンポジットの作製 .....	41
多層グラフェン被覆 $\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 種粒子の低磁場配向による <i>c</i> 軸配向 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> セラミックスの作製 .....	47
室温でのマイクロカンチレバー曲げ試験における単結晶シリコンの転位誘起の微視的力学現象 .....	53
バルク多孔質 SiC セラミックスの曲げ強度とマイクロカンチレバー試験片を用いて測定された粒界強度の関係 .....	59
マイクロカンチレバー試験片を用いた溶融 Al 接触前後の Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> セラミックス表面の劣化評価 .....	63
マイクロカンチレバー曲げ試験による(Li,Na,K)NbO <sub>3</sub> セラミックスのメソスケール機械的特性評価 .....	65
波長掃引型光コヒーレンストモグラフィーを基軸とする内部構造の非破壊観察評価システムの開発 .....	69



# 総 括

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の開発
- 光コヒーレンストモグラフィー (Optical Coherence Tomography: OCT) 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. 全体計画と遂行方針

前述の通り、本プロジェクトでは、以下のような計画で 4 つの研究を遂行した。

### (1) 透明蛍光サイアロンセラミックスバルク体の開発

高出力 LED 照明等に適用するための、高密度・均質成形体および焼結体製造技術を開発する。本研究のために、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、透明蛍光サイアロンセラミックス、AIN セラミックス、ガラスセラミックス、無焼成セラミックスについても研究を進め、実用レベルの完成度をを目指す。

### (2) 高熱伝導配向材料の開発

高い信頼性を有する放熱基板材料に適用することを目指して、機械的特性に優れる  $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックスを対象とした研究を進める。 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  の熱伝導率は、 $c$  軸方向が高い値を有することが知られていることから、その  $c$  軸を配向させた  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  セラミックスを作製することが高熱伝導率化に有効である。このために、グラフェンを被覆した複合種粒子を利用した低磁場配向プロセスを開発して、 $c$  軸配向  $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックスを実現する。

### (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

戦略的研究シーズ育成事業で見いだし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。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。最終的に本手法の KISTEC 機械材料技術部と川崎技術支援部に技術移転を進める。

### (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

眼科等の医療分野で利用が進んでいる OCT を利用した内部構造観察とその 3 次元構造解析をセラミックスに適用する。さらには、この知見を活用して、これまでブラックボックスとしてきたセラミックスの製造プロセス中の内部構造の動的変化過程を明らかにする。得られた成果を KISTEC 機械材料技術部および KISTEC 全体に展開する。

## 2. 研究体制及び組織

研究体制は次の通りである。研究施設は KISTEC 海老名本部に設置された。5 階に研究室 (居室)、4 階に実験室を配置し、研究を遂行した。主要設備として、冷間等方圧加圧装置 (CIP)、波長掃引型光コヒーレンストモグラフィー (SS-OCT)、紫外可視近赤外分光光度計、量子効率測定装置、近赤外線顕微鏡、機械学習・3D 画像解析システム、セラミックス製造に欠かせない粉体処理装置 (ボールミル、自転公転ミキサー、超音波ホモジナイザーなど) や成形装置 (一軸プレス機、磁気回路)、加工装置 (低速切断機、型研磨機、3D モデリングマシン) などを設置した。

研究組織は、表 1 に示す通りである。プロジェクトリーダー以下、科学技術コーディネーター 1 名、常勤研究員 4 名、非常勤研究員 1 名、研究補助員 1 名、兼任研究員 3 名、事務補助員 1 名、研究協力員 18 名が参画した (人数は、期間を通しての総数)。

表1 本プロジェクトの研究組織

〔氏名〕	〔職種〕	〔在籍期間〕		
多々見 純一	非常勤プロジェクトリーダー 横浜国立大学 大学院環境情報研究員 教授	2017年4月	～	2021年3月
安藤 元英	科学技術コーディネーター	2017年4月	～	2021年3月
高橋 拓実	常勤プロジェクトサブリーダー 兼任プロジェクトサブリーダー (機械・材料技術部)	2017年4月	～	2019年3月
		2019年4月	～	2021年3月
飯島 志行	非常勤研究員 横浜国立大学 大学院環境情報研究員 准教授	2017年4月	～	2021年3月
李 穎	常勤研究員	2018年7月	～	2021年3月
小野 悠綺	常勤研究員	2020年7月	～	2021年3月
高橋 絵美	研究補助員 常勤準研究員	2017年4月	～	2019年3月
		2019年4月	～	2021年3月
横内 正洋	兼任研究員 (機械・材料技術部)	2017年8月	～	2021年3月
矢矧 東穂	兼任研究員 (川崎技術支援技術部)	2017年8月	～	2021年3月
熊丸 さおり	事務補助員	2017年8月	～	2021年3月
その他	研究協力員 18名			

3. 研究成果の概要

本プロジェクトで遂行した各研究の成果概要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

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。

	全蛍光体型	粒子分散型	積層型
	青色 単一相サイアロン 例: CaAlSiN <sub>5</sub> : Eu <sup>2+</sup> 黄色 Ca α-SiAlON: Eu <sup>2+</sup> 例: β-SiAlON: Eu <sup>2+</sup>	密着粒子 1種 透明サイアロン セラミックスバルク体 (サイアロン (配着イオン兼添加剤) 蛍光体粒子) 密着粒子 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 <sub>5</sub> 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 > α-SiAlON、β-SiAlON、CaAlSiN <sub>5</sub> 以外での検討 > さらなる透光性の向上	> 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 > 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	> 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

図1 透明蛍光サイアロンセラミックスバルク体の概念図

本プロジェクトでは、まず、透明蛍光サイアロンセラミックスバルク体(図1)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、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。また、低温での緻密化を目指した窒化物蛍光体粒子分散 h-BN/ガラス複合体について、ガラスと蛍光体、高熱伝導ファイラーの反応性検証を行い、高熱伝導で光学的特性にも優れる波長変換部材の開発に成功した。さらに、透明蛍光サイアロンセラミックスバルク体開発のために導入した冷間静水圧加圧装置を活用して、セラミックスの常温緻密化プロセスを開発した。こ

れにより、蛍光体粒子が分散した MgO セラミックスを作製することができた。このプロセスと材料は、従来のセラミックスで大きなエネルギー消費プロセスである焼成を行うことができないという点で省エネルギーであることと、室温でのプロセスであることで蛍光体が劣化しないこと、従来の樹脂やガラスと比較してマトリックスがセラミックスであることに起因して高熱伝導率であると言うことで、極めて革新的な成果であり、照明用途をはじめとした各種用途で活用できる重要な知見を得ることができた。

### (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では CO<sub>2</sub> 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。

本プロジェクトでは、巨大な反磁性磁気異方性を有する多層グラフェンを被覆した種粒子を用いた低磁場配向プロセス（図 2）を Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> セラミックスの作製に適用した。その結果、Nd 磁石程度の低磁場中で湿式成形することで、多層グラフェンを被覆した β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粒子が回転して配向し、さらにこれを起点とした粒成長によって、c 軸配向 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> セラミックスを得ることができた。得られた材料は、配向していないものと比較して高い熱伝導率となった。

### (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

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。

Al 合金の casting に利用されつつある Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> セラミックスの信頼性向上を目指して、Al 融液に浸漬した Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> セラミックス表面にマイクロカンチレバー試験片を作製し、トライボインデントにて曲げ試験を行うことで機械的特性をピンポイントで測定した。その結果、Al 融液と短時間接触させたことにより、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 表面の強度と破壊靱性、ヤング率が低下することを明らかにすることができた。また、MEMS 等に利用されている単結晶シリコンに対しても、マイクロカンチレバー試験片を用いた曲げ試験により機械的特性評価を行い、微小領域では非線形変形があらわれると共に理論強度に近い強度があらわれることがわかった。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、この手法をディーゼルパーティキュレートフィルターに用いられる多孔質 SiC セラミックスの粒界強度測定に適用し、粒界強度がバルクな多孔質セラミックスの強度を支配する大きな要因であることを明らかにした。

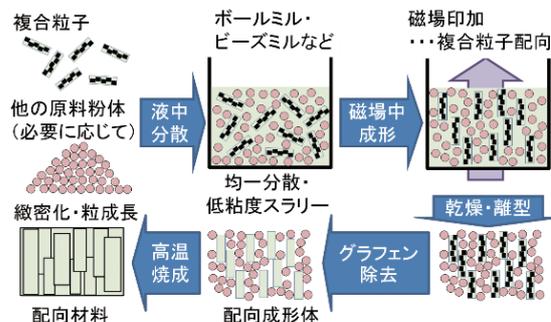


図 2 グラフェン被覆粒子を用いた低磁場配向プロセス

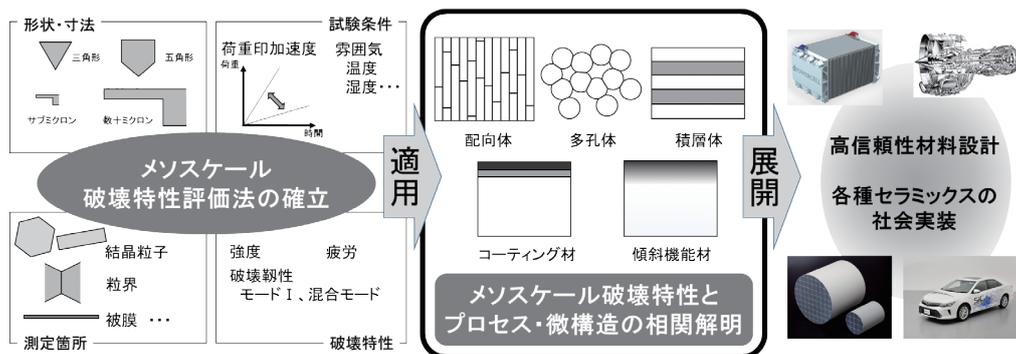


図 3 メソスケール破壊特性評価法の確立と高信頼性材料設計の研究の概念図

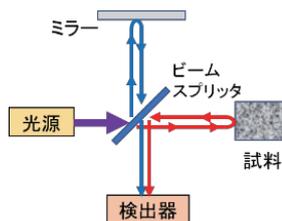


図4 光コヒーレンストモグラフィーの概略図

(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(OCT)は、光の干渉を利用して内部構造の観察が可能な手法(図4)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(表2)。

本プロジェクトでは、OCT観察により強度を支配する欠陥を非破壊で高速、3次元で抽出可能であることから、非破壊検査として有用であることや、セラミックスの焼結過程、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、焼結に伴うセラミックス成形体の内部構造の変化を世界で初めてリアルタイムに3次元に観察することができ、高い信頼性を得るための強力なツールとして確立することができた。

4. 課題および今後の展望

以上の成果を踏まえ、各研究における課題と今後の展望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ガラスセラミックス、常温緻密化セラミックスに関して、プロジェクト期間中に実施できなかったさらなる高熱伝導率化や材料の長期信頼性に関する研究をさらに進めることで、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

低磁場配向のキーポイントは被覆したグラフェンの結晶性の維持であることが見いだされている。このためには、グラフェン被覆複合粒子の磁化率異方性の実測とプロセ

表2 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○	○

ス因子との相関を科学的な視点から解明していくことが必要である。今後は、モデル粒子などを用いた検討やプロセスの改善により、プロセス面も含めた高信頼性化の検討を進めることが肝要であると考えている。

(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

本手法は、極めてユニバーサルな手法であることから、その適用範囲は極めて大きい。プロジェクト期間中にKISTEC機械・材料技術部と川崎技術支援部とともにラウンドロビン試験も行ったが、さらに協力機関を増やして、より精度の高い計測法として確立して国際標準化を進める。また、KISTECで研究・開発を進める各種セコーティング材料、ガラスに対して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さらに検討することが、実用面としては今後強く求められると考えられる。さらに、メソスケール破壊特性の発現原理を解明するための第一原理計算手法を進めると共に、得られた破壊特性をパラメーターとした有限要素解析手法を開発することで、マルチスケールな高信頼性材料設計手法として展開していくことで、ユーザーニーズに即応可能な体制を確立できると考えている。

(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

画像処理は有効なツールであり、プロジェクト期間中に導入した画像処理ソフトウェアと中心波長1.7μmのOCTを利用して、X線CT等と比較しながら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ことが肝要である。また、OCTの特長を活かした外場印可下での内部構造観察は、本プロジェクトで対象としたセラミックス以外にも、ポリマー、複合材料、医薬品、バイオなど多岐にわたる分野で求められており、KISTEC内部の連携と共に、外部にも広く周知していくことで、本プロジェクトで得た成果を展開していく。

# 業 績

## 【原著論文】

1. 藤田紗帆, 多々見純一, 矢矧束穂, 高橋拓実, 飯島志行  
Degradation evaluation of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic surface layer in contact with molten Al using microcantilever beam specimens, *Journal of the European Ceramic Society.*, 37, 4351-4356 (2017)
2. 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)
3. 高橋拓実, 多々見純一, 中野裕美, 田中諭  
Anisotropic sintering shrinkage and microstructural evolution of *c*-axis-oriented Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics, *Journal of the Ceramics Society of Japan*, 127 (6), 435-442 (2019)
4. 坂本文香, 高橋拓実, 多々見純一, 飯島志行  
Prediction of strength based on defect analysis in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics via non-destructive and three-dimensional observation using optical coherence tomography, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 127 (7), 462-468 (2019)
5. 虎瀬なつみ, 多々見純一, 飯島志行, 高橋拓実  
窒化物蛍光体粒子分散 h-BN/ガラス複合体の作製, *Journal of the Society of Powder Technology, Japan*, 57 (3), 137-143 (2020)
6. 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 焼結体の内部構造観察, *CERAMICS JAPAN*, 55 (2), 103-107 (2020)
7. 山口拓志, 多々見純一, 矢矧束穂, 中野裕美, 飯島志行, 高橋拓実, 近藤敏之  
Dislocation-controlled microscopic mechanical phenomena in single crystal silicon under bending stress at room temperature, *Journal of Materials Science*, 55 (17), 7359-7372 (2020)
8. 多々見純一, 井本有美, 矢矧束穂, 高橋拓実, 飯島志行  
Relationship between bending strength of bulk porous silicon carbide ceramics and grain boundary strength measured using microcantilever beam specimens, *Journal of the European Ceramic Society*, 40 (7), 2634-2641 (2020).
9. 高橋拓実  
Control of the Particle-Assembled Structure and a Novel Evaluation Technique for High-Performance Ceramics, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 128 (10), 738-746 (2020)
10. 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 顆粒の一軸加圧下における粉体層中の空隙の形態変化過程のその場観察, 粉体および粉末冶金, 67 (11), 615-620 (2020)

11. 高橋絵美, 高橋拓実, 多々見純一  
Room-temperature densification of MgO bulk ceramics with dispersed nitride phosphor particles, Ceramics International, 47 (4), 5013-5018 (2021)

12. 多々見純一  
マイクロカンチレバー曲げ試験によるセラミックスのメソ領域力学特性評価, CERAMICS JAPAN, 56 (1), 3-6 (2021)

13. 高橋拓実, 多々見純一  
波長掃引型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非破壊評価技術, CERAMICS JAPAN, 56 (1), 7-10 (2021)

### 【総説】

1. 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 (2), 62-67 (2018)

### 【書籍】

1. 多々見純一  
蛍光体粒子分散用セラミックスの常温緻密化に成功, Yano E plus, 154, 100-111 (2021)

### 【口頭発表】

1. 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

2. 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

3. 多々見純一, 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

4. 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 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic surface in contact with molten aluminum measured using microcantilever beam specimens, PacRIM12, 2017年5月 アメリカ

5. 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 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics fabricated by preparing multilayered-graphene coated β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> seeds and its orientation in a very low magnetic field, PacRIM12, 2017年5月 アメリカ

6. 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
7. 高橋拓実, 多々見純一, 飯島志行  
Fabrication of translucent and fluorescent Eu doped CaAlSiN<sub>3</sub> bulk ceramics by spark plasma sintering, PacRIM12, 2017年5月 アメリカ
8. 多々見純一, 鄭光珍, 飯島志行, 高橋拓実  
Pulverization of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles by using nanocomposite particles prepared by mechanical treatment, PacRIM12, 2017年5月 アメリカ
9. 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
10. 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 名古屋
11. 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
12. 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
13. 井本有美, 多々見純一, 坂本文香, 飯島志行, 高橋拓実, 矢矧束穂, 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
14. 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
15. 高橋拓実, 多々見純一, 飯島志行  
Fabrication of Translucent CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> Bulk Ceramics using a Spark Plasma Sintering Technique, ISNT2017 & ISSNOX5, 2017年8月 札幌

16. 井本有美, 多々見純一, 坂本文香, 飯島志行, 高橋拓実, 矢矧束穂, 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 札幌
17. 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 札幌
18. 多々見純一  
Fabrication of Transparent and Fluorescent Ca- $\alpha$  SiAlON:Eu<sup>2+</sup> Bulk Ceramics, ISNT2017 & ISSNOX5, 2017年8月 札幌
19. 佐渡万里子, 高橋拓実, 多々見純一, 飯島志行  
Improvement in thermal conductivity of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics through a low magnetic field orientation technique, ISNT2017 & ISSNOX5, 2017年8月 札幌
20. 井本有美, 多々見純一, 飯島志行, 矢矧束穂, 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 湯河原
21. 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 熱海
22. 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 神戸
23. 高橋拓実, 坂本文香, 多々見純一, 飯島志行, 矢矧束穂  
光コヒーレンストモグラフィによる Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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 神戸
24. 坂本文香, 高橋拓実, 多々見純一, 飯島志行, 矢矧束穂  
光コヒーレンストモグラフィによる Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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 神戸
25. 多々見純一, 藤田紗帆, 矢矧束穂, 高橋拓実, 飯島志行  
熔融アルミニウムと接触した窒化ケイ素セラミックス表面のメソスケール破壊特性評価, 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 神戸

26. 井本有美, 多々見純一, 飯島志行, 矢矧束穂, 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 神戸
27. 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 60<sup>th</sup> anniversary, 2017 年 11 月 京都
28. 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
29. 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 つくば
30. 多々見純一, 高橋拓実, 飯島志行, 矢矧束穂  
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 つくば
31. 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
32. 多々見純一, 井本有美, 飯島志行, 矢矧束穂, 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
33. 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
34. 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 仙台
35. 山口拓志, 多々見純一, 飯島志行, 矢矧束穂  
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 仙台

36. 高橋拓実, 多々見純一  
光コヒーレンストモグラフィによる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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 仙台
37. 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, 2018 年 5 月 大阪
38. 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観察, 粉体粉末冶金協会平成 30 年度春季大会, 2018 年 5 月 京都
39. 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観察, 粉体工学会春期研究発表会, 2018 年 5 月 京都
40. 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, 2018 年 6 月 ブラジル
41. 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, 2018 年 7 月 倉敷
42. 山口拓志, 多々見純一, 飯島志行, 矢矧束穂  
Mechanical properties of single crystal silicon measured by microcantilever method, ICCCI2018, 2018 年 7 月 倉敷
43. 秋元勇人, 多々見純一, 飯島志行, 高橋拓実  
Influence of sintering aid on translucency of AlN ceramics, ICCCI2018, 2018 年 7 月 倉敷
44. 井本有美, 多々見純一, 飯島志行, 高橋拓実, 矢矧束穂, 堀内崇弘, 横内正洋, 近藤敏之  
Measurement of grain boundary strengths of porous SiC by microcantilever beam technique, ICCCI2018, 2018 年 7 月 倉敷
45. 坂本文香, 高橋拓実, 多々見純一, 飯島志行  
Three-dimensional observation of internal structure for  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramics by optical coherence tomography, ICCCI2018, 2018 年 7 月 倉敷

46. 高橋拓実, 多々見純一, 伊東秀高, 田口勇  
Internal structure observation in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics using optical coherence tomography, ICCCI2018, 2018年7月 倉敷
47. 矢矧束穂, 高橋拓実, 多々見純一  
3D Microstructure Analysis of the Second Phase Formed in Rare Earth Oxide Doped β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics by FIB/SEM Tomography, ICCCI2018, 2018年7月 倉敷
48. 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, 2018年7月 シンガポール
49. 高橋拓実, 多々見純一  
透明蛍光 SiAlON 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, 2018年8月 東京
50. 坂本文香, 高橋拓実, 多々見純一, 飯島志行  
OCT を用いた 3 次元観察によるセラミックス焼結体の強度予測, 2018年8月 熱海
51. 高橋拓実, 多々見純一, 伊東秀高  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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, 2018年9月 名古屋
52. 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, 2018年9月 名古屋
53. 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, 2018年9月 名古屋
54. 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 AlN 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, 2018年9月 名古屋
55. 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伏現象, 日本セラミックス協会第 31 回秋季シンポジウム, 2018年9月 名古屋

56. 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, 2018 年 9 月 名古屋
57. 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, 2018 年 9 月 名古屋
58. 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, 2018 年 9 月 浜松
59. 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, 2018 年 9 月 浜松
60. 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, 2018 年 9 月 桐生
61. 多々見純一, 藤田紗帆, 飯島志行, 矢矧束穂, 高橋拓実  
Degradation Evaluation of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramic Surface Corroded by Molten Aluminum Using Microcantilever Beam Specimens, ISHOC2018, 2018 年 10 月 松江
62. 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, 2018 年 10 月 大津
63. 高橋拓実, 多々見純一  
透明蛍光 SiAlON 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, 2018 年 11 月 米原
64. 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, 2018 年 11 月 川崎
65. 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-Ceramics 35, 2018 年 11 月 韓国

66. 高橋拓実, 多々見純一, 横内正洋  
Fabrication of transparent and fluorescent  $\alpha$ -SiAlON bulk ceramics, 14th Laser Ceramics Symposium, 2018年11月 岡崎
67. 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, 2018年12月 横浜
68. 梶井健司, 多々見純一, 飯島志行, 高橋拓実, 矢矧束穂  
YSZ の焼結収縮挙動に及ぼす成形体の粒子集合構造の影響, 若手研究発表交流会, 2018年12月 横浜
69. 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, 2018年12月 幕張
70. 秋元勇人, 多々見純一, 高橋拓実, 飯島志行, 横内正洋, 奥田徹也  
Fabrication of translucent AlN ceramics, ICACC2019, 2019年1月 アメリカ
71. 加藤真由, 多々見純一, 飯島志行, 高橋拓実  
In-situ observation of dewaxing process of ceramic powder compacts by optical coherence tomography, ICACC2019, 2019年1月 アメリカ
72. 山口拓志, 多々見純一, 高橋拓実, 飯島志行, 矢矧束穂, 中野裕美  
Microcantilever beam testing of single crystal silicon and diamond (Mechanical properties of single crystal silicon and diamond measured using Microcantilever beam specimens), ICACC2019, 2019年1月 アメリカ
73. 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, 2019年1月 アメリカ
74. 高橋拓実, 多々見純一  
光コヒーレンストモグラフィーを用いた一軸加圧中の粒子集合構造変化過程のその場観察, 日本セラミックス協会 2019年年会, 2019年3月 東京
75. 李穎, 高橋拓実, 横内正洋, 多々見純一  
Fabrication of transparent and fluorescent Ca- $\alpha$ -SiAlON: Eu<sup>2+</sup> bulk ceramics, 日本セラミックス協会 2019年年会, 2019年3月 東京

76. 鷹羽紘希, 多々見純一, 高橋拓実, 飯島志行  
光コヒーレンストモグラフィーによる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  スラリーのせん断場下における内部構造観察, 日本セラミックス協会 2019 年年会, 2019 年 3 月 東京
77. 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, 2019 年 3 月 長岡
78. 高橋拓実  
セラミックス製造プロセス中の構造変化過程のオペランド観察, センシング技術応用研究会第 207 回研究例会, 2019 年 4 月 大阪
79. 多々見純一, 井本有美, 矢矧束穂, 高橋拓実, 飯島志行  
Mechanical properties of SiC measured using microcantilever beam specimens, Engineering Ceramics 2019, 2019 年 5 月 スロバキア
80. 多々見純一, 矢矧束穂, 高橋拓実, 飯島志行  
Mesoscale characterization of mechanical properties of ceramics using microcantilever beam specimens, CICC11, 2019 年 5 月 中国
81. 多々見純一, 坂本文香, 高橋拓実, 飯島志行  
Real-time and 3-dimensional observation of sintering behavior of alumina green body by optical coherence tomography, ECerS2019, 2019 年 6 月 イタリア
82. 高橋拓実, 多々見純一, 坂本文香, 伊東秀高, 田口勇, 飯島志行  
Observation of Internal Structure of Ceramics and Slurry by Optical Coherence Tomography, ECerS2019, 2019 年 6 月 イタリア
83. 多々見純一, 坂本文香, 高橋拓実, 飯島志行  
In-situ observation of internal structure of ceramic slurry, green body and sintered body by optical coherence tomography, GFMAT-2019, 2019 年 7 月 カナダ
84. 多々見純一, 井本有美, 伊藤暁彦, 飯島志行, 矢矧束穂, 高橋拓実  
Measurement of mechanical properties of SiC coating using microcantilever beam specimens, GFMAT-2019, 2019 年 7 月 カナダ
85. 多々見純一, 梶井健司, 飯島志行, 高橋拓実, 矢矧束穂  
YSZ 成形体の粒子集合構造と焼結収縮挙動の相関, 粉体工学会第 55 回夏期シンポジウム, 2019 年 8 月 横浜

86. 高橋拓実, 多々見純一  
光コヒーレンストモグラフィを用いた乾式成形過程における粒子集合構造変化のその場観察, 粉体工学会第55回夏季シンポジウム, 2019年8月 横浜
87. 鷹羽紘希, 多々見純一, 高橋拓実, 飯島志行  
光コヒーレンストモグラフィによるせん断場下における  $\text{Al}_2\text{O}_3$  スラリーの内部構造観察, 粉体工学会第55回夏季シンポジウム, 2019年8月 横浜
88. 虎瀬なつみ, 多々見純一, 飯島志行, 高橋拓実, 広崎尚登  
窒化物蛍光体粒子分散ガラスの作製, 粉体工学会第55回夏季シンポジウム, 2019年8月 横浜
89. 相原伊吹, 多々見純一, 高橋拓実, 飯島志行  
3次元動的その場観察による多層グラフェン被覆ガラスファイバーの磁場配向挙動評価, 粉体工学会第55回夏季シンポジウム, 2019年8月 横浜
90. 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セラミックス成形体の脱脂過程のオペランド観測, 2019年度エンジニアリングセラミックス若手セミナー, 2019年8月 熱海
91. 多々見純一, 山口拓志, 中野裕美, 飯島志行, 矢矧束穂, 高橋拓実  
単結晶シリコンの微粒子スケールでの強度と変形, 粉体工学会第54回技術討論会, 2019年9月 名古屋
92. 多々見純一, 坂本文香, 高橋拓実, 飯島志行  
In-situ Observation of the Internal Structure of an Alumina Green Body during Sintering by Optical Coherence Tomography, MS&T19, 2019年10月 アメリカ
93. 高橋絵美, 高橋拓実, 多々見純一  
蛍光体粒子分散  $\text{MgO}$  バルクセラミックスの常温緻密化, 粉体工学会2019年度秋季研究発表会, 2019年10月 大阪
94. 高橋拓実, 高橋絵美, 多々見純一  
応力場と化学反応場を重畳させた室温緻密化プロセスによる蛍光体粒子分散高熱伝導  $\text{MgO}$  セラミックスの作製, 粉体粉末冶金協会 2019年度秋季大会, 2019年10月 名古屋
95. 多々見純一, 高橋拓実  
セラミックススラリーおよび成形体の外場印加による内部構造変化の OCT その場観察, 粉体粉末冶金協会 2019年度秋季大会, 2019年10月 名古屋

96. 相原伊吹, 多々見純一, 飯島志行, 高橋拓実  
Evaluation of rotation behavior of multilayer graphene coated glass fibers in magnetic field via in situ three-dimensional dynamic observation, PACRIM13, 2019年10月 宜野湾
97. 鷹羽紘希, 多々見純一, 飯島志行, 高橋拓実  
Observation of Internal Structure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Slurry under Shear by Optical Coherence Tomography, PACRIM13, 2019年10月 宜野湾
98. 秋元勇人, 多々見純一, 飯島志行, 高橋拓実, 奥田徹也  
Influence of rare earth oxide as a sintering aid on translucency of aluminum nitride ceramics, PACRIM13, 2019年10月 宜野湾
99. 山口拓志, 多々見純一, 飯島志行  
Mechanical properties of single crystal BaTiO<sub>3</sub> measured using microcantilever beam specimens, PACRIM13, 2019年10月 宜野湾
100. 虎瀬なつみ, 多々見純一, 飯島志行, 高橋拓実, 広崎尚登  
Preparation of nitride phosphor particle dispersed glass, PACRIM13, 2019年10月 宜野湾
101. 加藤真由, 多々見純一, 飯島志行, 高橋拓実  
In-situ observation of dewaxing process of ceramic powder compacts by optical coherence tomography, PACRIM13, 2019年10月 宜野湾
102. 多々見純一, 坂本文香, 高橋拓実, 飯島志行  
Real-time and 3-dimensional observation of sintering behavior of alumina by optical coherence tomography, PACRIM13, 2019年10月 宜野湾
103. 李穎, 高橋拓実, 横内正洋, 多々見純一  
Preparation of Transparent and Fluorescent Ca- $\alpha$ -SiAlON: Eu<sup>2+</sup> Bulk Ceramics, PACRIM13, 2019年10月 宜野湾
104. 高橋拓実, 多々見純一, 坂本文香, 伊東秀高, 田口勇, 飯島志行  
Internal structure observation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics using optical coherence tomography, PACRIM13, 2019年10月 宜野湾
105. 多々見純一, 井本有美, 山口拓志, 中野裕美, 矢矧束穂, 高橋拓実, 飯島志行  
Mechanical properties of single crystal, bicrystal and amorphous SiC measured using microcantilever beam specimens, PACRIM13, 2019年10月 宜野湾

106. 高橋拓実, 多々見純一, 飯島志行, 杉本奈菜子, 佐渡万里子, 相原伊吹  
多層グラフェン被覆粒子の低磁場配向, 第 14 回日本磁気科学会年会, 2019 年 11 月 長岡
107. 多々見純一, 坂本文香, 加藤真由, 高橋拓実, 飯島志行  
In-situ observation of internal structure of ceramics during dewaxing and sintering by optical coherence tomography, ISPTAC, 2019 年 1 月 中国
108. 多々見純一, 井本有美, 矢矧束穂, 高橋拓実, 飯島志行  
Mechanical properties of silicon carbide in mesoscale measured by bending using microcantilever beam specimens, MRM2019, 2019 年 12 月 横浜
109. 高橋拓実, 多々見純一, 坂本文香, 伊東秀高, 田口勇, 飯島志行  
Observation of internal structure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics by optical coherence tomography, MRM2019, 2019 年 12 月 横浜
110. 秋元勇人, 多々見純一, 飯島志行, 高橋拓実, 奥田徹也  
Influence of Influence of rare earth oxide as a sintering aid on translucency of aluminum nitride (AlN) ceramics, MRM2019, 2019 年 12 月 横浜
111. 相原伊吹, 多々見純一, 高橋拓実, 飯島志行  
Evaluation of rotation behavior of multilayer graphene coated glass fibers in magnetic field via in situ three-dimensional dynamic observation, MRM2019, 2019 年 12 月 横浜
112. 加藤真由, 多々見純一, 飯島志行, 高橋拓実  
In-situ observation of dewaxing process of ceramic powder compacts by optical coherence tomography, MRM2019, 2019 年 12 月 横浜
113. 山口拓志, 多々見純一, 飯島志行  
Mechanical properties of single crystal BaTiO<sub>3</sub> measured using microcantilever beam specimen, MRM2019, 2019 年 12 月 横浜
114. 鷹羽紘希, 多々見純一, 飯島志行, 高橋拓実  
Observation of Internal Structure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Slurry under Shear by Optical Coherence Tomography, MRM2019, 2019 年 12 月 横浜
115. 相原伊吹, 多々見純一, 高橋拓実, 飯島志行  
異なる機械的処理条件で作製した多層グラフェン被覆複合粒子の磁化率異方性, 第 14 回セラミックフェスタ in 神奈川, 2019 年 12 月 厚木

116. 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  
窒化アルミニウムセラミックス (AlN)の透光性に及ぼす希土類添加物の影響, 第 14 回セラミックフェスタ in 神奈川, 2019 年 12 月 厚木
117. 鷹羽紘希, 多々見純一, 飯島志行, 高橋拓実  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> スラリーの OCT オペランド観察～せん断場下におけるスラリーの内部構造と粘度の相関～, 第 14 回セラミックフェスタ in 神奈川, 2019 年 12 月 厚木
118. 山口拓志, 多々見純一, 飯島志行  
マイクロカンチレバー試験片を用いて測定した単結晶 BaTiO<sub>3</sub>の機械的特性, 第 14 回セラミックフェスタ in 神奈川, 2019 年 12 月 厚木
119. 多々見純一, 高橋絵美, 高橋拓実  
窒化物蛍光体粒子分散 MgO セラミックスの常温緻密化, 2019年度第一回バルクセラミックスの信頼性に関するワークショップ, 2019 年 12 月 東京
120. 高橋拓実, 多々見純一  
光コヒーレンストモグラフィによる外場印加状態の粒子集合構造変化過程の 3 次元観察, 第 58 回セラミック基礎科学討論会, 2020 年 1 月 名古屋
121. 多々見純一, 高橋絵美, 高橋拓実  
Room temperature densification of nitride phosphor particle dispersed MgO ceramics, ICACC2020, 2020 年 1 月 アメリカ
122. 多々見純一, 鷹羽紘希, 飯島志行, 高橋拓実  
Direct observation of alumina slurry under applying shear field by optical coherence tomography, ICACC2020, 2020 年 1 月 アメリカ
123. 多々見純一, 高橋絵美, 虎瀬なつみ, 高橋拓実, 飯島志行  
蛍光体粒子分散高熱伝導プレートの開発, 第 379 回蛍光体同学会, 2020 年 2 月 東京
124. 李穎, 高橋拓実, 横内正洋, 多々見純一  
Lower temperature densification of Ca α SiAlON: Eu<sup>2+</sup> ceramics using bead milled raw materials, 日本セラミックス協会 2020 年年会, 2020 年 3 月 東京
125. 高橋絵美, 高橋拓実, 多々見純一  
MgO の常温緻密化による窒化物蛍光体粒子分散高熱伝導セラミックスの作製, 日本セラミックス協会 2020 年年会, 2020 年 3 月 東京

126. 宇田充伸, 多々見純一, 飯島志行, 高橋拓実  
マイクロカンチレバー試験片を用いて測定されるシリカガラスの水中高強度化, 日本セラミックス協会 2020 年年会, 2020 年 3 月 東京
127. 田島充稀, 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観察による  $\text{Al}_2\text{O}_3$  セラミックスの密度分布の可視化, 日本セラミックス協会 2020 年年会, 2020 年 3 月 東京
128. 網中康平, 多々見純一, 飯島志行, 高橋拓実, 横内正洋  
低温焼結による透明  $\text{Lu-}\alpha\text{-SiAlON}$  の作製, 日本セラミックス協会 2020 年年会, 2020 年 3 月 東京
129. 高橋拓実  
セラミックスの高機能化のための粒子集合構造制御と新規評価法, 日本セラミックス協会 2020 年年会, 2020 年 3 月 東京
130. 多々見純一, 井本有美, 山口拓志, 中野裕美, 矢矧束穂, 飯島志行, 高橋拓実  
 $4\text{H-SiC}$  単結晶の室温におけるメソスケールでの曲げ強度と変形挙動, 日本セラミックス協会 2020 年年会, 2020 年 3 月 東京
131. 高橋絵美, 多々見純一, 高橋拓実  
 $\text{MgO}$  バルクセラミックスの常温緻密化と窒化物蛍光体粒子の固定化, 第 33 回秋季シンポジウム, 2020 年 9 月, オンライン開催
132. 高橋拓実, 多々見純一  
 $1.7\mu\text{m}$  の長波長光コヒーレンストモグラフィによる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  成形体, 焼結体の内部構造観察, 第 33 回秋季シンポジウム, 2020 年 9 月 オンライン開催
133. 相原伊吹, 多々見純一, 高橋拓実, 飯島志行  
異なる機械的処理条件によって作製した多層グラフェン被覆ガラス短繊維の磁化率異方性, 第 33 回秋季シンポジウム, 2020 年 9 月 オンライン開催
134. 多々見純一, 山口拓志, 矢矧束穂, 中野裕美, 飯島志行, 高橋拓実, 近藤敏行  
マイクロカンチレバー試験片を用いて微粒子スケールで測定した単結晶シリコンの強度と変形, 第 33 回秋季シンポジウム, 2020 年 9 月 オンライン開催
135. 多々見純一, 加藤真由, 飯島志行, 高橋拓実  
成形体の脱脂挙動その場観測のための TG/FT-IR/OCT 複合システムの開発, 第 33 回秋季シンポジウム, 2020 年 9 月 オンライン開催

136. 田島充稀, 多々見純一, 飯島志行, 高橋拓実, 高橋絵美  
光コヒーレンストモグラフィによるアルミナセラミックスの焼成過程における密度分布の可視化, 第33回秋季シンポジウム, 2020年9月 オンライン開催
137. 宇田充伸, 多々見純一, 飯島志行, 高橋拓実  
マイクロカンチレバー試験片を用いて測定された水中でのシリカガラスの曲げ強度, 第33回秋季シンポジウム, 2020年9月 オンライン開催
138. 網中康平, 多々見純一, 飯島志行, 高橋拓実, 横内正洋  
 $\alpha$ -SiAlON セラミックスの透明性に及ぼす希土類添加物の影響, 第33回秋季シンポジウム, 2020年9月 オンライン開催
139. 多々見純一, 梶井健司, 飯島志行, 高橋拓実  
成形プロセスの異なる 8YSZ 成形体のマスターシントラリングカーブ, 第33回秋季シンポジウム, 2020年9月 オンライン開催
140. 高橋拓実  
光コヒーレンストモグラフィを用いた非金属材料の非破壊評価, ETS-2 委員会, 2020年9月 オンライン開催
141. 高橋拓実, 多々見純一  
波長掃引型光コヒーレンストモグラフィによるセラミックス内部構造の非破壊評価技術, 2020年度第1回バルクセラミックスの信頼性に関するワークショップ, 2021年1月 オンライン開催
142. 多々見純一  
マイクロカンチレバー曲げ試験によるセラミックスのメソスケール力学特性評価, 2020年度第1回バルクセラミックスの信頼性に関するワークショップ, 2021年1月 オンライン開催
143. 多々見純一, 山口拓志, 飯島志行, 高橋拓実  
Strength measurement of BaTiO<sub>3</sub> single crystal using microcantilever beam specimens, ICACC2021, 2021年2月 オンライン開催
144. 多々見純一, 田島充稀, 飯島志行, 高橋拓実,  
Visualization of density distribution of alumina ceramics during sintering estimated by optical coherence tomography, ICACC2021, 2021年2月 オンライン開催
145. 高橋拓実, 多々見純一  
波長掃引型光コヒーレンストモグラフィによるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成形体と焼結体の光学的な構造均質性の定量可視化, 日本セラミックス協会2021年年会, 2021年3月 オンライン開催

146. 小野悠綺, 高橋拓実, 多々見純一, 田中諭, 土信田豊  
マイクロカンチレバー法による[101]配向 LNKN セラミックスのメソスケール力学特性評価, 日本セラミックス協会 2021 年年会, 2021 年 3 月 オンライン開催

147. 黒田啓真, 多々見純一, 飯島志行, 高橋拓実  
OCT-TG 複合システムを用いたアルミナスラリーの乾燥過程のリアルタイム観察, 日本セラミックス協会 2021 年年会, 2021 年 3 月 オンライン開催

148. 南真利子, 多々見純一, 飯島志行, 高橋拓実  
 $Al_2O_3$  成形体の脱脂過程における内部構造と機械的特性のその場観察, 日本セラミックス協会 2021 年年会, 2021 年 3 月 オンライン開催

149. 多々見純一, 山口拓志, 飯島志行, 高橋拓実  
マイクロカンチレバー試験片を用いた曲げ試験による単結晶  $BaTiO_3$  のメソスケール力学特性評価, 日本セラミックス協会 2021 年年会, 2021 年 3 月 オンライン開催

2. 蛍光体粒子分散セラミックスを常温で高密度化～次世代高出力半導体照明用に資する高熱伝導率化と透光性も付与～  
2019 年 10 月 10 日

### 【表彰】

1. 第 71 回日本セラミックス協会学術賞  
多々見純一  
破壊の本質解明と粉体材料設計に基づくセラミックスの高信頼性化, 2017 年 6 月

2. 第 43 回日本セラミックス協会学術写真賞 特別賞  
坂本文香, 多々見純一, 飯島志行, 高橋拓実  
OCT による焼結に伴う  $Al_2O_3$  成形体内部構造変化のその場観察, 2018 年 9 月

3. 第 44 回日本セラミックス協会学術写真賞 優秀賞  
加藤真由, 多々見純一, 飯島志行, 高橋拓実  
脱脂に伴う  $Al_2O_3$  成形体内部構造と重量変化の同時その場観察, 2019 年 9 月

### 【記者発表】

1. 世界初！高温焼成中のセラミックスの内部構造を可視化 光コヒーレンストモグラフィ (OCT) を応用  
2018 年 8 月 31 日

4. 粉体工学会 2019 年度秋季研究発表会ベストポスター賞  
高橋絵美  
蛍光体粒子分散 MgO バルクセラミックスの常温緻密化, 2019 年 10 月

5. 第74回日本セラミックス協会進歩賞  
高橋拓実  
セラミックスの高機能化のための粒子集合構造制御  
と新規評価法, 2019年11月

**【展示会（単独出展）】**

1. 国際ナノテクノロジー総合展・技術展,  
2020年1月29～31日 東京ビックサイト

6. 2020年度米国セラミックス学会 Society Fellow  
多々見純一  
2020年6月

**【特許】**

- 国内特許出願 8件  
国外特許出願 5件

# 研究報告



# 透明蛍光 SiAlON 系バルクセラミックスの作製

高橋 拓実, 多々見 純一, 横内 正洋, 飯島 志行

## 1. はじめに

2016年に閣議決定された地球温暖化対策計画<sup>1)</sup>を追い風に、社会に急速に普及し、今や日常生活に欠かせない LED 光源は、一般照明光源としては実用的な信頼性を確保できているものの、年々需要が増加傾向にあるスタジアムなどの大規模空間を照らす大型照明や投光器、プロジェクションマッピング向けの大型プロジェクター、LED レーザーなど、高出力が要求される LED 光源の普及は捗々しくない。その理由は、高出力化が引き起こす LED パッケージの発熱による寿命化（低い信頼性）であり、破損に至らしめる要因は蛍光体粒子を封止する樹脂の耐熱性と熱伝導性の低さにある<sup>2)</sup>。LED パッケージの発熱は、励起光源である LED チップからの投入電力の約 70% に相当する熱エネルギーへの変換と、蛍光体粒子の波長変換に起因する発熱（ストークスロス）である。これを回避するために、LED パッケージに対して圧倒的に大きいヒートシンクの搭載や、熱伝導性の高い周辺部材を使用するなどの工夫がなされているものの、ハード面からのアプローチには限度があり、本質的な問題解決には至らない。そこで近年、蛍光部材の放熱性を高める観点から、樹脂よりも熱伝導性のよいマトリックスへの変更はもちろん、YAG:Ce<sup>3+</sup> など一部の酸化物蛍光体については、それ自体を透明なバルクセラミックスとするといったアプローチが行われている<sup>3-6)</sup>。しかし、蛍光体粒子の高温安定性やマトリックスとの反応性、表現できる色の限定などの壁があり、解決には至っていない。

母体となる結晶と賦活イオンの組み合わせで青～赤色の幅広い蛍光色を表現できる SiAlON 系蛍光体は、ほとんどの LED 光源に使用される基盤材料である。他の蛍光体と比較して、高温での発光強度の低下が少ない（温度特性が良い）特長がある。さらに SiAlON は、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の Si 位置に Al、N 位置に O が置換固溶した物質であり、従来、構造材料として応用されてきた。そのため、SiAlON 系蛍光体は Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> と同様、耐熱性や熱伝導率が高く、熱膨張係数

が低いという特長も兼備する。そのため、SiAlON 系蛍光体そのものの透明化（全蛍光体型）、あるいはこれを内包する透明な SiAlON バルクセラミックス（蛍光体粒子分散型）を実現できれば、従来の樹脂やガラスのコンポジット、酸化物蛍光体を利用する場合に比べて優位性がある（表 1）。

一般的に、セラミックスの透明化のためには、粒子と屈折率が大きく異なる光学的に不均質な構造を極力排除しなければならない。SiAlON は自己拡散係数が小さく単体での緻密化が困難な難焼結材料であるため、窒素雰囲気下での液相焼結による高緻密化が一般的である。液相は、冷却過程で粒界にガラス相を形成するため、SiAlON 焼結体中の光学的不均質構造は図 1 に示すように、粒界、粒界ガラス相、気孔やき裂などの欠陥（窒素を内包）である。この中で、粒子との屈折率差が元も大きい界面を有する光学的不均質構造は欠陥である。すなわち、欠陥を焼結体中から極力取り除くことが SiAlON セラミックスの透明化に不可欠である。これを成すキープロセスは、成形プロセスと焼成プロセスである。

成形体中の粒子の充填性と内部構造の均質性を高める手法として、冷間静水圧加圧（Cold isostatic press: CIP）処理は産業的にも用いられる一般的な手法である。CIP 処理のポイントは、印加する圧力の大きさと処理回数である。これまで、100-600 MPa の範囲では処理圧力が高いほど顆粒内間隙と顆粒間空隙の寸法が減少し、成形体密度が向上

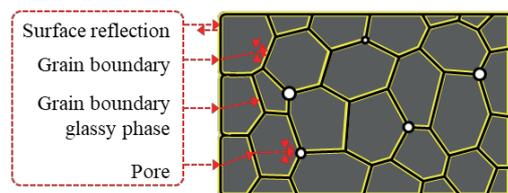


図 1 SiAlON セラミックス中で想定される光学的不均質構造と光散乱のイメージ。

表 1 構成ごとの特徴の比較

Composition	Resin + Phosphors	Glass + Phosphors	Oxide phosphors	Transparent and fluorescent SiAlON bulk ceramics
Temperature quenching	◎ SiAlON phosphors available	△ SiAlON phosphors constraint	× Degradation at high temperature	◎ SiAlON phosphors available
Heat resistance	× About 160 °C	○ ≥ 300 °C	○ ≥ 300 °C	○ ≥ 300 °C
Thermal conductivity	× 約 0.1 W/m·K	× 約 1 W/m·K	○ 約 10 W/m·K	◎ > 10 W/m·K
Thermal expansion coefficient	× 30 ppm/K	△ 9 ppm/K	△ 9 ppm/K	◎ 3.5 ppm/K

することが報告されている<sup>7)</sup>。さらに、等方的な加圧と除圧を繰り返すサイクリック CIP 処理により乾式成形に用いる顆粒間距離が短くなり、顆粒そのものが崩壊することで成形体の粒子充填構造が均質化、高密度化することも報告されている<sup>8)</sup>。

他方、SiAlON に限らず、セラミックスの緻密化においてはしばしば焼成プロセスが着目される。SiAlON の焼結は、一般的には 1 MPa 程度の N<sub>2</sub> 中で焼成するガス圧焼結 (Gas pressure sintering: GPS) が適用される<sup>9)</sup>。ホットプレス法や放電プラズマ (Spark plasma sintering: SPS) 法による緻密化も試みられている<sup>10-12)</sup>。しかし、いずれも透光性を得るまでの緻密化の報告はあるものの、透明化は未達である。この原因の一つは、焼成直前の粒子充填構造の不適切な制御である。焼結は粒子間の接触点を起点とする系の表面積が減少する現象である。したがって、高密度かつ均質に粒子が充填されている成形体ほどより低温での焼結が進行するため、必要以上の粒成長や欠陥の成長などの光学的不均質構造の形成を根本的に回避する有効性の高いアプローチと考えられる。

そこで本研究では、繰り返し CIP 処理による成形体中の粒子の充填性と内部構造の均質性の向上を図る成形と、GPS と熱間等方圧加圧 (Hot isostatic pressing: HIP) 焼結を組み合わせた焼成により、全蛍光体型と蛍光体粒子分散型の SiAlON 系透明バルクセラミックスを作製することを目的とした。

## 2. 全蛍光体型

$\alpha$ -SiAlON は、低温安定相である  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の結晶構造をベースにした置換固溶体であり、結晶構造中に希土類元素が侵入固溶できる籠状空間に Y や Ca などが侵入することで結晶構造が安定化する<sup>13-21)</sup>。Y- $\alpha$  SiAlON (組成式は(Y<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>1/3</sub>Si<sub>10.5</sub>Al<sub>1.5</sub>O<sub>0.5</sub>N<sub>15.5</sub>) の場合、籠状空間に存在する Y<sup>3+</sup> の一部を Ce<sup>3+</sup> が置換固溶すると、紫外光照射で Ce<sup>3+</sup> の 5d-4f 遷移が起こり、青色蛍光を示す。また、5d-4f 遷移を利用した蛍光は、発光中心が結晶場の影響を強く受ける。そのため、x を調節することで発光波長を制御できる点も特徴である。

図 2 は、(a) 蛍光灯下と (b) UV 灯 (365 nm) 下の Y- $\alpha$  SiAlON:Ce<sup>3+</sup>セラミックス (厚さ 0.1 mm) の外観である。背面は 5 mm ほどの空間があるにもかかわらず、透明性と蛍光性を兼備していた。また、Ce の添加量が多いほどより明るく、かつ緑味が強くなった。図 3 は、ガラス窓越しの遠方にある鉄塔や電線を Y- $\alpha$  SiAlON:Ce<sup>3+</sup>セラミックスを介して見ている様子の写真である。固定には矢印で示した透明樹脂の治具を用いた。樹脂部は景色が歪んで見えるものの、Y- $\alpha$  SiAlON:Ce<sup>3+</sup>セラミックスを通して見える景色は鮮明であり、非常に高い直線透過性を発現していることがわかった。

図 4 は、Y- $\alpha$  SiAlON:Ce<sup>3+</sup>セラミックスの励起蛍光スペクトルである。図 4 に示すように、紫外光照射で 5d-4f 遷移によるブロードな発光スペクトルを示すことが確認できた。また、Ce の添加量が多いほど、ピーク位置は長波

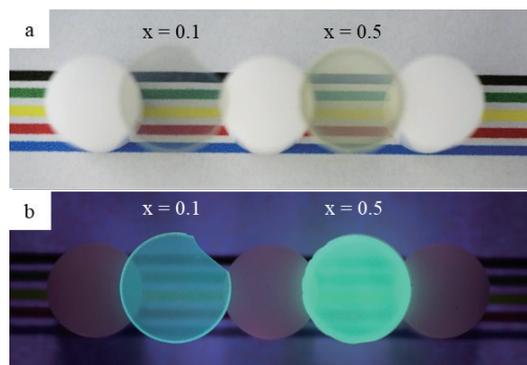


図 2 (a) 蛍光灯下と (b) UV 灯 (365 nm) 下にある Ce 濃度が異なる全蛍光体型の Y- $\alpha$  SiAlON:Ce<sup>3+</sup>セラミックスの外観。

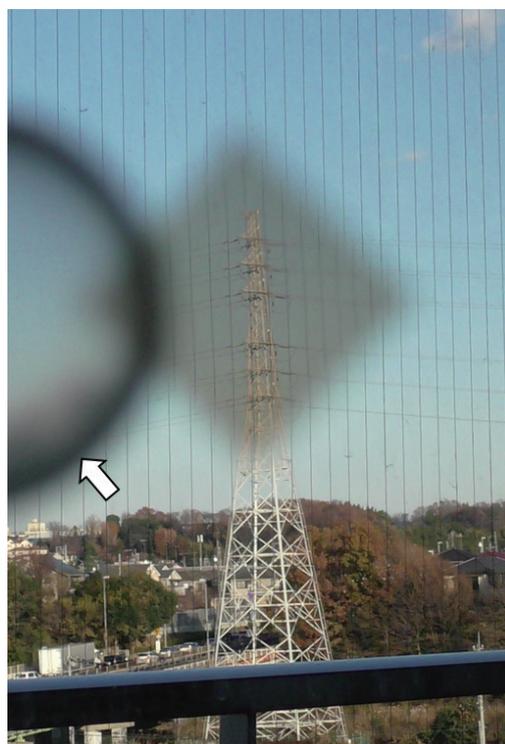


図 3 Y- $\alpha$  SiAlON:Ce<sup>3+</sup>セラミックスの透明性の検証の様子。ガラス窓越しに見える遠方の鉄塔や電線が鮮明。

長側にシフトし、図 2 の結果と一致した。これは先述したように、イオン半径の大きい Ce<sup>3+</sup> の固溶量が増加し、結晶格子が拡張され、原子間の結合強度が低下したことに起因すると考えられる。

図 5 は、CIP 回数 (S-CIP : 1 回, C-CIP : 10 回) と HIP 焼結温度を変数として作製した Y- $\alpha$  SiAlON:Ce<sup>3+</sup>セラミックスの可視光域における直線透過率である。400 nm 以下で透過率が大きく減少した。これは図 4 に示した励起スペクトルと重なる波長域であるから、光吸収が主な要因である。500 nm 以上では作製条件の影響を受けて大きく異なったが、最も高い直線透過率を示した作製条件では 60-70%T を達成した。ここで、 $\alpha$ -SiAlON の屈折率を 2.1<sup>22)</sup> とした場合、試料表面での反射率は約 25% である。そのため、表面反射のみを考慮 (= 内部に散乱源が存在しない) 場合

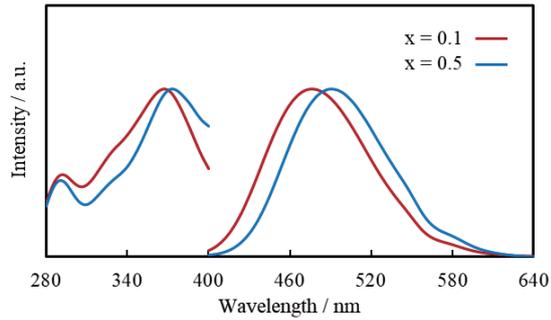


図4 Y- $\alpha$  SiAlON:Ce<sup>3+</sup>セラミックスの励起蛍光スペクトル。短波長側が励起スペクトル、長波長側が蛍光スペクトル。

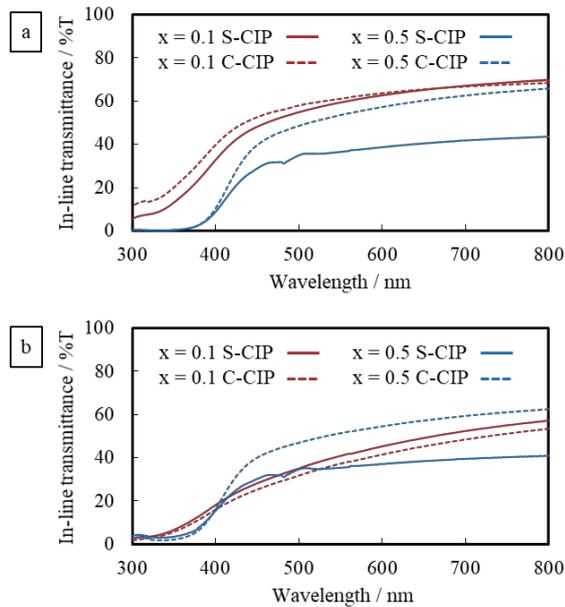


図5 HIP 焼結温度が異なる Y- $\alpha$  SiAlON:Ce<sup>3+</sup>セラミックスの直線透過率の比較。(a)1600 °C, (b)1800 °C。

の直線透過率は、75%Tである。すなわち、直線透過率 60–70%T は理論透過率の 80–90%に相当することから、非常に高い透明性を発現できたことがわかった。限りなく理論透過率に近い直線透過率を実現するためには、気孔などの主たる散乱源の徹底的な排除はもちろんのこと、粒界ガラス相量の低減や  $\alpha$ -SiAlON の光学的異方性に起因する粒界散乱の低減など、さらに高度なプロセス制御を必要とする微構造制御が鍵となる。他方、作製条件の影響については、Ce 添加量によって変動した。Ce 添加量が少ない組成 ( $x=0.1$ ) では、CIP 回数の違いによる差はほぼなかったが、より低温で HIP 焼結することで直線透過率は向上した。他方、Ce 添加量が多い組成 ( $x=0.5$ ) では、CIP 回数を多くすることで直線透過率は向上したが、HIP 焼結温度の差は直線透過率に大きく影響しなかった。Ce 添加量の差は、成形体中の組成均質性や焼結中に生じる液相量に違いを生じると考えられ、これらが複合的に作用した結果、最終的に透過率に違いを生じたものと考えられる。

図6は、作製条件が異なる Y- $\alpha$  SiAlON:Ce<sup>3+</sup>セラミックス ( $x=0.1$ ) 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である。HIP 焼結温度が 1600 °C の場合、図5

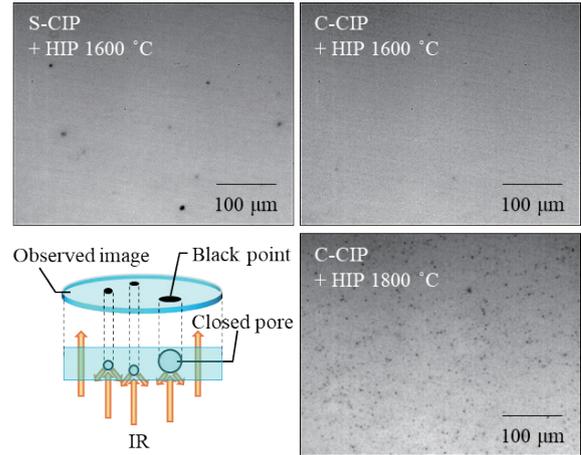


図6 作製条件が異なる Y- $\alpha$  SiAlON:Ce<sup>3+</sup>セラミックス ( $x=0.1$ ) の内部構造の比較 (赤外線顕微鏡の透過像)。

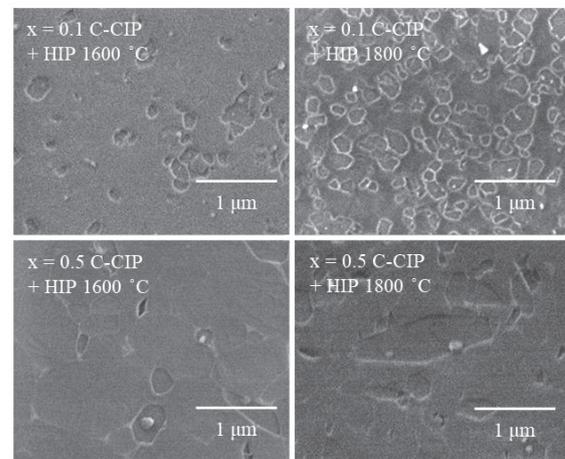


図7 Ce 添加量と HIP 焼結温度が異なる Y- $\alpha$  SiAlON:Ce<sup>3+</sup>セラミックスのプラズマエッチング面の比較 (SEM 像)。

(a) に示すように直線透過率は大差なかったが、CIP 処理を繰り返して作製すると黒点で表示された散乱源の数が少なく、より光学的に均質性の高い内部構造であることがわかった。この傾向は、Ce 添加量が多い場合により顕著だった。このことから、繰り返し CIP 処理が成形体中の粒子集合構造、ひいては焼結体中の内部構造の高密度化と均質性に有効であることが明らかとなった。さらに CIP 処理を 10 回繰り返し、異なる温度で HIP 焼結した場合は、高温 (1800 °C) で処理すると散乱源が顕著に増加した。以上の結果は、図5に示した透過率の変化と良く一致した。

図7は、異なる Ce 添加量と HIP 焼結温度で作製した Y- $\alpha$  SiAlON:Ce<sup>3+</sup>セラミックスのプラズマエッチング面の SEM 像である。いずれも CIP 回数は 10 回である。図7より、HIP 焼結温度によらず、Ce 添加量が多い組成で顕著に粒成長が起こっていたが、Ce 添加量が少ない組成ではナノスケールの粒子からなる緻密な微構造を形成していた。前述のように、 $x=0.1$  と比べて、 $x=0.5$  では液相成分となる Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と CeO<sub>2</sub> の粉体総量がおおよそ 1.2 倍程度になるため、同じ温度で生じる液相量が多く、物質拡散が促進された結果、粒成長が進んだと考えられる。すなわち、 $x$

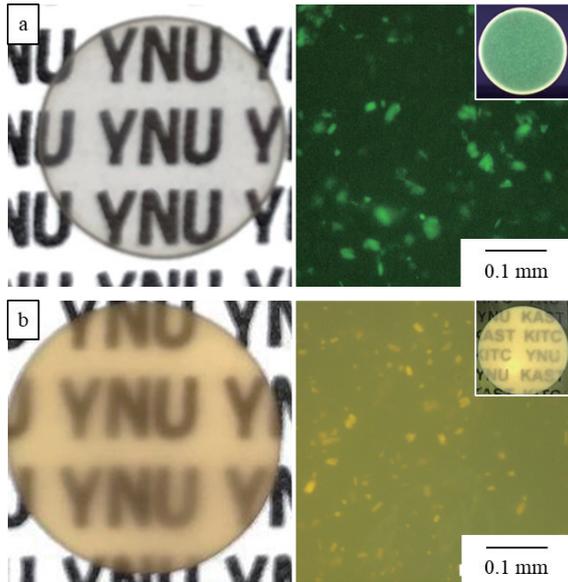


図8 (a) 緑色蛍光体の  $\beta$ -SiAlON:Eu<sup>2+</sup> 粒子分散 Y- $\alpha$  SiAlON セラミックス, (b) 黄色蛍光体の Ca- $\alpha$  SiAlON:Eu<sup>2+</sup> 粒子分散 Ca- $\alpha$  SiAlON セラミックスの蛍光灯下の外観と UV 照射で蛍光している様子.

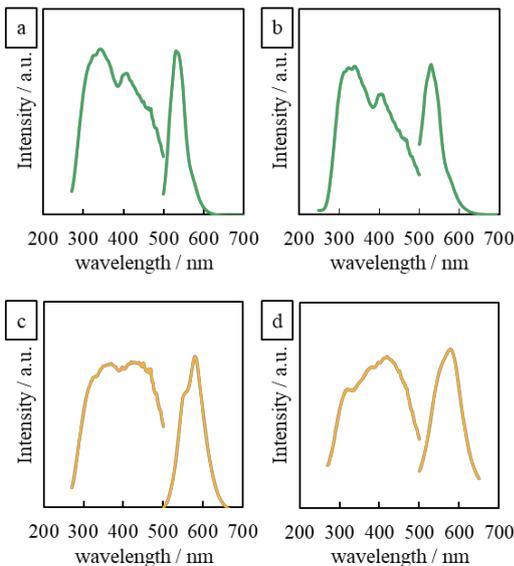


図9 (a)  $\beta$ -SiAlON:Eu<sup>2+</sup> 粉体, (b)  $\beta$ -SiAlON:Eu<sup>2+</sup> 粒子分散 Y- $\alpha$  SiAlON セラミックス, (c) Ca- $\alpha$  SiAlON:Eu<sup>2+</sup> 粉体, (d) Ca- $\alpha$  SiAlON:Eu<sup>2+</sup> 粒子分散 Ca- $\alpha$  SiAlON セラミックスの励起蛍光スペクトル.

= 0.5 の組成であれば, より低温での緻密化ができた可能性がある.

以上より, 本研究では繰り返しの CIP 処理によって成形体中の粒子充填構造の高密度化と高均質化を行い, これまで透光性の発現の報告があった SPS や HP を用いた焼結 (1800 °C を超える高温) よりも格段に低い温度 (1600 °C, ひいてはさらにこれを下回る低温) での高緻密化焼結を実現した. その結果, 構造のナノスケール化と欠陥の高度な排除が成され, 透明性と蛍光性の共発現に成功した.

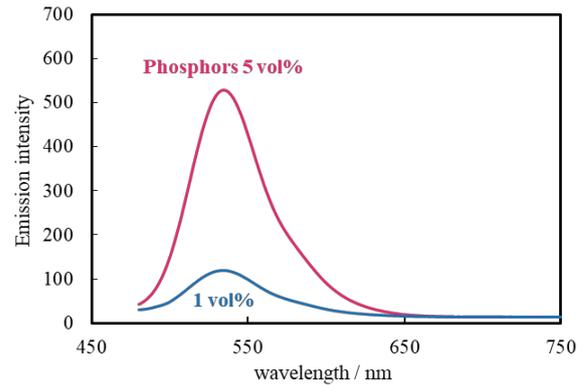


図10  $\beta$ -SiAlON:Eu<sup>2+</sup> 粒子分散 Y- $\alpha$  SiAlON セラミックスの蛍光体濃度と蛍光強度の関係.

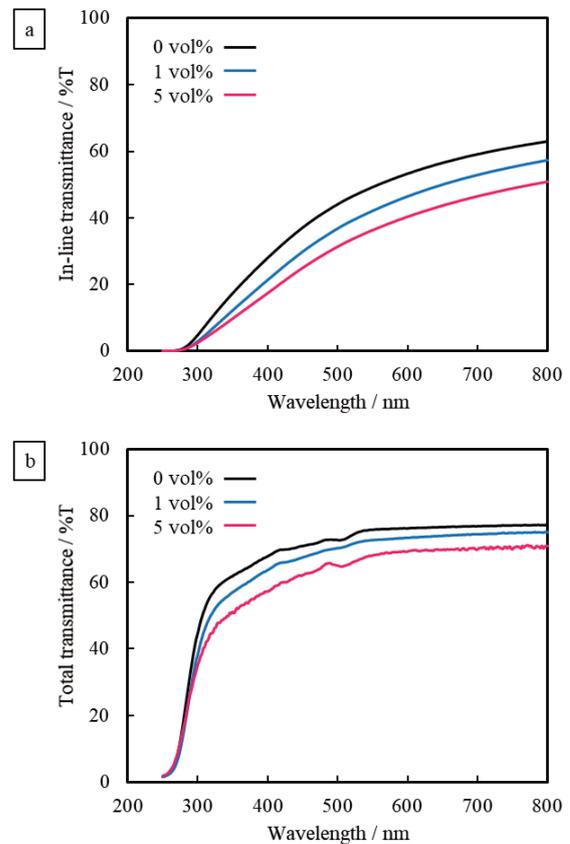


図11 蛍光体濃度が異なる  $\beta$ -SiAlON:Eu<sup>2+</sup> 粒子分散 Y- $\alpha$  SiAlON セラミックスと蛍光体粒子を含まない Y- $\alpha$  SiAlON

### 3. 蛍光体粒子分散型

全蛍光体型で高い透明性を実現できた  $\alpha$ -SiAlON セラミックスをベースに, 市販の SiAlON 蛍光体の粉体を添加した蛍光体粒子分散型透明蛍光 SiAlON セラミックスの開発も進めた.

図8は, 厚さ 0.1 mm の (a) 緑色蛍光体の  $\beta$ -SiAlON:Eu<sup>2+</sup> 粒子分散 Y- $\alpha$  SiAlON セラミックス, (b) 黄色蛍光体の Ca- $\alpha$  SiAlON:Eu<sup>2+</sup> 粒子分散 Ca- $\alpha$  SiAlON セラミックスの蛍光灯下の外観と UV 照射で蛍光している様子である. また, 図9に (a)  $\beta$ -SiAlON:Eu<sup>2+</sup> 粉体, (b)  $\beta$ -SiAlON:Eu<sup>2+</sup> 粒子分

散 Y- $\alpha$  SiAlON セラミックス, (c) Ca- $\alpha$  SiAlON:Eu<sup>2+</sup>粉体, (d) Ca- $\alpha$  SiAlON:Eu<sup>2+</sup>粒子分散 Ca- $\alpha$  SiAlON セラミックスの励起蛍光スペクトルを示した. 以上の結果から, いずれの場合も賦活元素を添加していない (=すなわち, 蛍光しない) 透明  $\alpha$ -SiAlON セラミックスからなるマトリックス中で, 添加した SiAlON 蛍光体がそれぞれのフォトルミネッセンス特性に応じた発光を示した.

さらに, 蛍光体濃度が光学的特性におよぼす影響についても明らかにした. 図 10 は, 蛍光体濃度 1 vol% と 5 vol% で作製した  $\beta$ -SiAlON:Eu<sup>2+</sup>粒子分散 Y- $\alpha$  SiAlON セラミックスの蛍光スペクトルである. 図 10 より, 蛍光体濃度に対応して蛍光強度が増加した. 他方, 図 11 に示したように, 透過率は蛍光体濃度が高くなるほど低下したものの, その変動は全透過率としては僅かで, 想定する用途においては差し支えない. 透過率が蛍光体粒子の添加により減少した理由は, 蛍光体粒子の励起光吸収の影響と, 蛍光体粒子とマトリックスを構成する粒子とでは屈折率が異なるため, 界面での光散乱が増加 (樹脂との組み合わせに比べると圧倒的に小さいが) したことに起因すると考えられる.

図 12 は,  $\beta$ -SiAlON:Eu<sup>2+</sup>粒子分散 Y- $\alpha$  SiAlON セラミックスのプラズマエッチング面を SEM 観察した結果である. また, 図 13 は添加した  $\beta$ -SiAlON:Eu<sup>2+</sup>粒子の形態である. 図 12 に示す微構造から明らかなように, 数十  $\mu\text{m}$  の粗大な蛍光体粒子を添加しても  $\alpha$ -SiAlON からなるマトリックス部は微細かつ緻密な微構造を形成していた. これは, 繰り返しの CIP 処理による成形体中の粒子の高充填と液相焼結が複合的に作用したことにより, 粗大粒子の周辺にも気孔などの欠陥を形成せずに緻密化できたと考えられる. 以上の結果から, 本研究では全蛍光体と同様, 成形体の均質化と高密度化に起因する低温焼結での緻密化の達成により, マトリックスを樹脂よりもはるかに高い熱伝導率を示す透明  $\alpha$ -SiAlON セラミックスに置き換えた蛍光体粒子分散型の透明蛍光 SiAlON 系セラミックスの作製に成功した.

#### 4. 今後の展望

本稿では, 高出力 LED への応用を想定した高熱伝導率の新規蛍光部材として, 開発した全蛍光体と蛍光体粒子分散型の透明蛍光 SiAlON 系バルクセラミックスの一部について述べた. 詳細は割愛するが, このほかにも赤色蛍光体である CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup>で透光性を示すバルクセラミックスや, より高品質の透明性が要求されるレーザー用途を想定した  $\alpha$ -SiAlON 系のバルクセラミックス, さらに本研究を基軸にした派生系として, 低融点ガラスマトリックス中に SiAlON 系蛍光体粒子と h-BN 粒子を熱伝導フィラーとして添加した高熱伝導蛍光部材<sup>23)</sup>や, 熱処理を一切行わずに常温で緻密化可能な蛍光セラミックス<sup>24)</sup>など, 発展的かつ先進的な成果も多数得られた (一部は本誌で別報あり). また, 特許出願も積極的にを行い, 実学としての成果も蓄積した. さらに nanotech などの大規模の展示会にも出展し, レーザー励起光源を使用したデモを行うなど, 社会実装に近い形での公開を行ったところ, 蛍光体メーカ

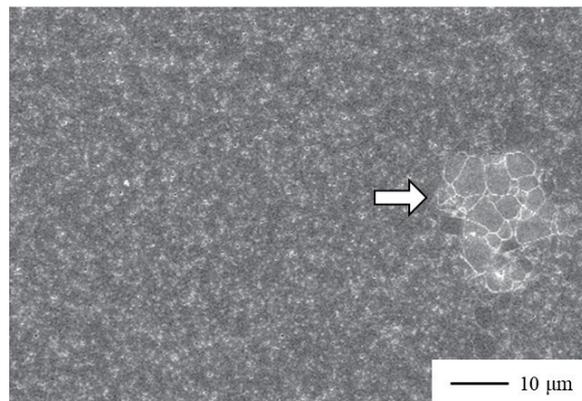


図 12  $\beta$ -SiAlON:Eu<sup>2+</sup>粒子分散 Y- $\alpha$  SiAlON セラミックスの微構造形態 (プラズマエッチング面).

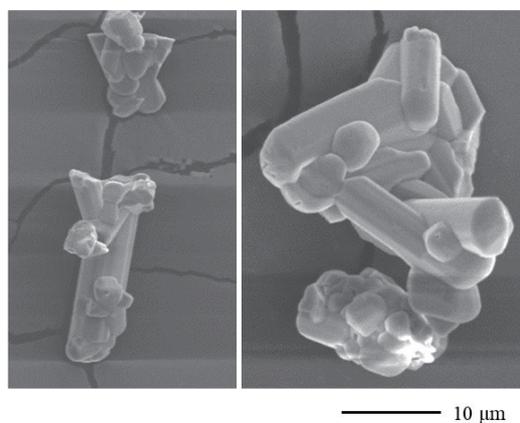


図 13 多粒子が物理的に接合した固い凝集構造からなる  $\beta$ -SiAlON:Eu<sup>2+</sup>粒子.

一, セラミックス材料メーカー, 照明メーカーなど, 同分野に関わる多くの企業から問い合わせをいただき, 共同研究化するに至った. こうした技術展開が成されたことは, 本研究に対する社会の期待値の大きさを反映したものと考える.

来るべき低炭素社会の実現に向けた社会の趨勢を追い風に, 高出力 LED に関連する研究開発は今後も活発に行われるものと考えられる. プロジェクト期間で最大の課題であった透明化については, 全てではないが, プロセスで抑えるべき要因は明確化され, さらに高機能化と高信頼性の実現が大いに期待できる高みには辿り着くことができた. しかし, 頂はまだ先である. 本研究成果が, ゆくゆくは社会に還元されることを目指し, 引き続き尽力する.

#### 【参考文献】

- 1) 環境省, 2016, 『地球温暖化対策計画 (平成 28 年 5 月 13 日閣議決定)』環境省地球環境局総務課低炭素社会推進室.
- 2) 別所誠, 清水恵一, 東芝レビュー, 65, 2-7 (2010).
- 3) S. Nishimura, S. Tanabe, K. Fujioka, Y. Fujimoto, Opt. Mater., 33, 688-691 (2011).
- 4) N. Wei, T. Lu, F. Li, W. Zhang, B. Ma, Z. Lu, Appl. Phys.

- Lett., 101, 061902 (2012).
- 5) V. V. Osipov, A. V. Ishchenko, V. A. Shitov, R. N. Maksimov, K. E. Lukyashin, V. V. Platonov, A. N. Orlov, S. N. Osipov, V. V. Yagodin, L. V. Viktorov, B. V. Shulgin, *Opt. Mater.*, 98-102 (2017).
  - 6) S. Hu, C. Lu, C. Zhou, X. Liu, X. Qin, G. Liu, S. Wang, Z. Xu, *Ceram. Int.*, 42, 6935-6941 (2016).
  - 7) H. Abe, T. Hotta, M. Naito, N. Shinohara, M. Okumiya, H. Kamiya, K. Uematsu, *Pow. Tech.*, 119, 194-200 (2004).
  - 8) N. Miyata, Y. Ishida, T. Shiogai, F. Takase, K. Yasuda, Y. Matuo, *J. Mater. Sci.*, 34, 2469-2473 (1999).
  - 9) G. Z. Cao, R. Metselaar, *Chem. Mater.*, 3, 242-252 (1991).
  - 10) M. I. Jones, H. Hyuga, K. Hirao, Y. Yamauchi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 87, 714-716 (2004).
  - 11) X. Su, P. Wang, W. Chen, B. Zhu, Y. Cheng, D. Yan, *J. Am. Ceram. Soc.*, 87, 730-732 (2004).
  - 12) Y. Xiong, Z. Fu, H. Wang, W. Wang, J. Zhang, Q. Zhang, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, 1647-1649 (2007).
  - 13) K. H. Jack, *J. Mater. Sci.*, 11, 1135-1158 (1976).
  - 14) G. Z. Cao, R. Metselaar, *Chem. Mater.*, 3, 242-252 (1991).
  - 15) Z. Shen, M. Nygren, U. Halenius, *J. Mater. Sci. Lett.*, 16, 263-266 (1997).
  - 16) J. W. H. van Krevel, J. W. T. van Ruten, H. Mandal, H. T. Hintzen, R. Metselaar, *J. Solid State Chem.*, 165, 19-24 (2002).
  - 17) R. J. Xie, M. Mitomo, K. Uheda, F. F. Xu, Y. Akimune, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85, 1229-1234 (2002).
  - 18) R. J. Xie, N. Hirosaki, K. Sakuma, Y. Yamamoto, M. Mitomo, *App. Phys. Lett.*, 84, 5404-5406 (2004).
  - 19) R. J. Xie, M. Mitomo, K. Uheda, F. F. Xu, Y. Akimune, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85, 1229-1234 (2002).
  - 20) R. J. Xie, N. Hirosaki, M. Mitomo, Y. Yamamoto, T. Suehiro, K. Sakuma, *J. Phys. Chem. B*, 108, 12027- 12030 (2004).
  - 21) K. Sakuma, K. Omichi, N. Kimura, M. Ohashi, D. Tanaka, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, R. J. Xie, T. Suehiro, *Opt. Lett.*, 29, 2001-2003 (2004).
  - 22) L. Liu, F. Ye, S. Zheng, B. Peng, W. Luo, Z. Zhang, Y. Zhou, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 32, 2487-2494 (2012).
  - 23) N. Torase, J. Tatami, M. Iijima, T. Takahashi, *J. Soc. Powder Technol., Japan*, 57, 137-143 (2020)
  - 24) E. Takahashi, T. Takahashi, J. Tatami, *Ceram. Int.*, 47, 5013-5018 (2021).

# 透明蛍光 Ca- $\alpha$ SiAlON: Eu<sup>2+</sup>バルクセラミックスの作製 Fabrication of Transparent and Fluorescent Ca- $\alpha$ SiAlON: Eu<sup>2+</sup> Bulk Ceramics

李 穎, 高橋 拓実, 横内 正洋, 多々見 純一  
Ying Li, Takuma Takahashi, Masahiro Yokouchi, Junichi Tatami

## 1. はじめに (Introduction)

The white light-emitting diodes (LEDs) have attracted increasing attention as the new-generation light source in the recent years, which can replace conventional incandescent and fluorescent lamps due to their long lifetime, energy savings and positive environment effects [1, 2]. It was reported that the first white LED, which was commercialized in 1996, mainly composed of a blue LED chip and a yellow phosphor (Y<sub>1-a</sub>Gd<sub>a</sub>)<sub>3</sub>(Al<sub>1-b</sub>Ga<sub>b</sub>)O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> (YAG: Ce<sup>3+</sup>) [1]. Currently as shown in Fig. 1(a) [3], the most common approach for producing white LEDs has been to use a broadband yellow-emitting powder phosphor dispersed in epoxy resin with a blue LED chip, where YAG: Ce<sup>3+</sup> yellow phosphor has been used in industry for general lighting [4–6]. In this kind of device, phosphors usually play a pivotal role because they down-convert the blue light from p-n chip to generate a whitish light. However, for high power LEDs lights we know that a large amount of heat (almost 70% of lighting energy) is produced in the process of luminescence, which results in the thermal degradation of resin. Over time the LEDs will become invalid gradually, such as degradation of luminous intensity and change of emission color. Therefore, a new kind of resin-free bulk ceramic plate phosphor is demanded in the high-power LEDs instead of the conventional powder phosphors as shown in Fig. 1(b). It is known that compared to the structure of powder phosphors dispersed in resin, the appropriate ceramic plate phosphor has many advantages, such as high mechanical properties and excellent temperature resistance, which can dramatically improve the service life of LEDs. Therefore, finding out a bulk ceramic that meets the phosphor's requirements: transparency, yellow light emission and high fluorescence intensity, is the key to solve the existing problem.

Competitive to the commercial YAG: Ce<sup>3+</sup> yellow phosphors,  $\alpha$ -SiAlON has been found to be excellent host lattices for Eu<sup>2+</sup> showing yellow-orange light and high luminescence efficiency [7–12]. As well known,  $\alpha$ -SiAlON is a solid solution isostructural with  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, stabilized by the interstitial dissolution of a cation (M), such as Li, Ca, Mg, Y or some lanthanides [12, 13]. Its general formula can be given as M<sub>x</sub>Si<sub>12-(m+n)</sub>Al<sub>m+n</sub>O<sub>n</sub>N<sub>16-n</sub> ( $x = m/v$ ,  $x$  and  $v$  are the solubility and valence of the M ion, respectively) in which (m+n) Si–N bonds are replaced by m Al–N and n Al–O bonds. Based on the strong covalent bonds of (Si, Al)–(N, O),  $\alpha$ -SiAlON has been used as a promising engineering ceramic material as well as  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and has superior mechanical properties, chemical inertness, and thermal shock resistance [14]. Moreover,  $\alpha$ -SiAlON has also been discovered as a promising host material for RE-doped phosphors (such as Eu<sup>2+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>,

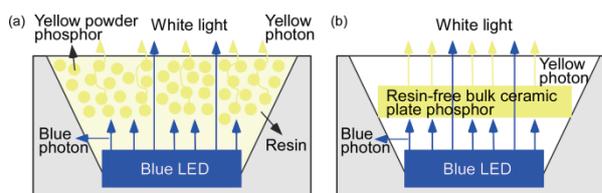


Fig. 1 (a) Schematic of a white LED with a conventional ceramic yellow powder phosphor; (b) Schematic of a new type of white LED using a transparent fluorescent ceramic phosphor plate.

Dy<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> and Yb<sup>2+</sup>) over conventional oxide phosphors due to their excellent mechanical properties and good fluorescence properties, such as visible light excitation, narrow half width, high durability, and a good temperature dependence for the emission intensity [7–13, 15–17].

Among these RE-doped  $\alpha$ -SiAlON phosphors, a series of intense research on  $\alpha$ -SiAlON: Eu<sup>2+</sup> yellow phosphor has been carried out [8–12]. Xie et al. [10] developed a yellow Eu<sup>2+</sup>-doped Ca- $\alpha$  SiAlON phosphor with the formula (Ca<sub>x</sub>Eu<sub>y</sub>)Si<sub>12-2x-3y</sub>Al<sub>2x+3y</sub>O<sub>n</sub>N<sub>16-y</sub> ( $x = 0.2-2.2$ ,  $y = 0-0.25$ ) from the starting powders of  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN, Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> and Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by gas-pressure sintering at 1800 °C for 2 h under 10 atm of N<sub>2</sub>. The absorption edge shifted to longer wavelength with increasing Eu<sup>2+</sup> concentration, resulting in changes in color from light yellow to orange. Xie et al. [11] also prepared a yellow Ca- $\alpha$  SiAlON: Eu<sup>2+</sup> phosphor with compositions of Ca<sub>0.625</sub>Eu<sub>x</sub>Si<sub>10.75-3.0x</sub>Al<sub>1.25+3.0x</sub>O<sub>1.0x</sub>N<sub>16-1.0x</sub> ( $x = 0-0.25$ ) by gas-pressure sintering at 1800 °C for 2 h under 0.925 MPa N<sub>2</sub>, showing a single intense broadband emission at 583–603 nm. Michalik and Pawlik et al. [12] synthesized a series of phosphor powders about Ca<sub>(m-2-x)</sub>Eu<sub>x</sub>Si<sub>12-(m+n)</sub>Al<sub>m+n</sub>O<sub>n</sub>N<sub>16-n</sub> ( $m = 1.6$ ,  $n = 0.8$ ,  $x$  in the range of 0–0.08) in flowing nitrogen in a carbon resistant furnace and reported that the emission peak position shifted toward longer wavelengths with rising Eu<sup>2+</sup> concentration from 565 nm (0.1 mol % Eu<sup>2+</sup>) to 585 nm (10 mol % Eu<sup>2+</sup>).

The objective of this research is to fabricate transparent and fluorescent Ca- $\alpha$  SiAlON: Eu<sup>2+</sup> yellow phosphor plate. In order to achieve good properties (high transparency, high luminescent properties and so on) of Ca- $\alpha$  SiAlON: Eu<sup>2+</sup> bulk ceramics, scattering sources such as pores, grain boundaries and other defects should be removed as much as possible. Therefore, the preparation processing firstly should be optimized. For instance, cyclic high-pressure cold isostatic pressing (CIP) and hot isostatic pressing (HIP) before and after gas pressure sintering (GPS) were applied to improve packing structure of powder compact and achieve higher densification. Another is to use much finer raw powders with more uniform particle size distributions, which are

expected to improve the sinterability of Ca- $\alpha$  SiAlON: Eu<sup>2+</sup> ceramics. Ball milling was usually used to mix and grind ceramics powders, while bead milling is a well-known technique to pulverize ceramic powders to the size ranged from nanometer to sub-micron and to disperse nanoparticles using a fine grinding medium (<1 mm), which has been used in TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CNT-dispersed Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powders [18–21]. However, there is no research about preparation of Ca- $\alpha$  SiAlON: Eu<sup>2+</sup> ceramics using bead-milled raw powders. About bead-milling, we will investigate it systematically in the near future.

In this study, ball-milled raw powders of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN, CaCO<sub>3</sub> and Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were used to fabricate Ca- $\alpha$  SiAlON: Eu<sup>2+</sup> ceramics with a composition of Eu<sub>0.1</sub>Ca<sub>0.9</sub>Si<sub>9</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>1</sub>N<sub>15</sub> by gas-pressure sintering (GPS) and hot isostatically pressing (HIP). The effects of preparation parameters (such as CIP pressure, the numbers of CIP replication and sintering temperatures) on the phase purity, microstructure, relative densities, optical and luminescent properties of Ca- $\alpha$  SiAlON: Eu<sup>2+</sup> were investigated in detail.

## 2. 実験 (Experimental procedure)

Ca- $\alpha$  SiAlON: Eu<sup>2+</sup> with compositions of Eu<sub>0.1</sub>Ca<sub>0.9</sub>Si<sub>9</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>1</sub>N<sub>15</sub> were synthesized from the starting powders of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (SN-E10, Ube Co., Ltd., Japan), AlN (H grade, Tokuyama Co., Japan), CaCO<sub>3</sub> (Particle size: 100 nm, Shiraiishi Central Laboratories Co., Ltd., Japan) and Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Shinetsu Chemical Co., Japan). Eu<sub>0.1</sub>Ca<sub>0.9</sub>Si<sub>9</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>1</sub>N<sub>15</sub> was selected in this study to investigate because with increasing the contents of Ca ion in the M (Ca and Eu) ions of  $\alpha$ -SiAlON from 0 to 0.9, the external quantum efficiency (EQE) of Eu<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Si<sub>9</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>1</sub>N<sub>15</sub> increased from 14.8% to 38.4% as shown in Table. 1. The four kinds of raw powders were ball-milled using Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> balls as mixing media ( $\Phi$ 5 mm; the weighting ratio of balls to powders: 3: 1) at a speed of 110 rpm in a polyethylene bottle with an added dispersant (Celuna E-503, Chukyo Yushi Co., Ltd, Japan) in ethanol for 48 h. In order to make granules, 4 mass% paraffin (melting point: 46–48 °C; Junsei Chemical Co., Japan), 2 mass% dioctyl phthalate (DOP, Wako Pure Chemical Industries Ltd., Japan) and 3.5 ml/g cyclohexane (S grade, Wako Pure Chemical Industries Ltd., Japan) were added to these mixed powders as binder and lubricant, respectively. After that, the powder mixture was obtained by sieving using a 250- $\mu$ m-mesh nylon sieve.

The sieved powder mixture was then molded into cylindrical pellets at the size of  $\Phi$ 15  $\times$  2 mm by uniaxial pressing at a pressure of 50 MPa for 30 s. Following, the pellets were isostatically cold pressed at pressure range of 200–1000 MPa for 60 s and then the process was repeated to 1–10 times using an ultra-high pressure CIP machine (Dr. CHEF, Highest pressure: 1000 MPa, Kobe Steel, Ltd., Japan). After binder burnout in air at 833 K for 3 h, the green bodies were fired at 1823–1923 K in 0.9 MPa N<sub>2</sub> atmosphere for 2–4 h using a gas pressure sintering furnace (GPS, Himulti 5000, Fujidenpa Kogyo Co., Japan). The sintered bodies were then hot isostatically pressed at 1873 K (according to the GPS temperature) for 1 h under 100 MPa mixed atmosphere of Ar and N<sub>2</sub>.

The density of green bodies and sintered bodies was measured by weight-volume method and Archimedes method, respectively. The phase present was examined by X-ray diffraction (XRD;  $\theta$ -2 $\theta$ , CuK $\alpha$ ;

RINT2000, Rigaku Co., Japan). All the samples were cut and mirror-polished for two sides and the final size was 6.5 mm  $\times$  6.5 mm  $\times$  0.1 mm in thickness. The images of appearance were photographed at visible light. The internal structures of green compact by CIP and sintered bodies after HIP were observed by infrared microscope (MX63/MX63L microscope system of Olympus and Light source: LA-100 IR, Hayashi-Repic Co., LTD.) The fracture surface of green compact and sintered bodies prepared at different CIP pressures were observed by SEM (JXA 8100, JEOL). The in-line transmittance, total transmittance, and reflection spectra of the prepared samples over the wavelength range from 200 to 800 nm were evaluated by a UV-VIS-NIR spectrophotometer (UV-3100PC, Shimadzu Co., Ltd., Japan). The absorption spectra were calculated by the following Equation 1:

$$\text{Absorption (\%)} = 100\% - \text{total transmittance} - \text{reflection} \quad (1)$$

A fluorescence spectrometer (QE-2000, Otsuka Electronics Co., Ltd., Japan) was used to test the emission and excitation spectra and the quantum efficiency.

## 3. 結果と考察 (Results and discussion)

Figure 2 shows the effect of CIP pressure (200–1000 MPa) on the XRD patterns of Ca- $\alpha$  SiAlON: Eu<sup>2+</sup> sintered by GPS at 1873 K for 4 h and by HIP at 1873 K for 1 h. With increasing the CIP pressure from 200 to 1000 MPa as shown in Fig. 2(a)–(d), no phase transformation and no secondary phase formation were observed and only peaks of  $\alpha$ -SiAlON were identified after sintering. These suggested that Ca- $\alpha$  SiAlON: Eu<sup>2+</sup> with compositions of Eu<sub>0.1</sub>Ca<sub>0.9</sub>Si<sub>9</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>1</sub>N<sub>15</sub> were successfully prepared in this study. Xie. et al. [9] prepared Eu<sup>2+</sup>-doped

Table 1 External quantum efficiency (EQE) of Eu<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Si<sub>9</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>1</sub>N<sub>15</sub> (x = 0–1).

Ca content (x)	0	0.225	0.45	0.9
EQE	14.8%	24.4%	32.9%	38.4%

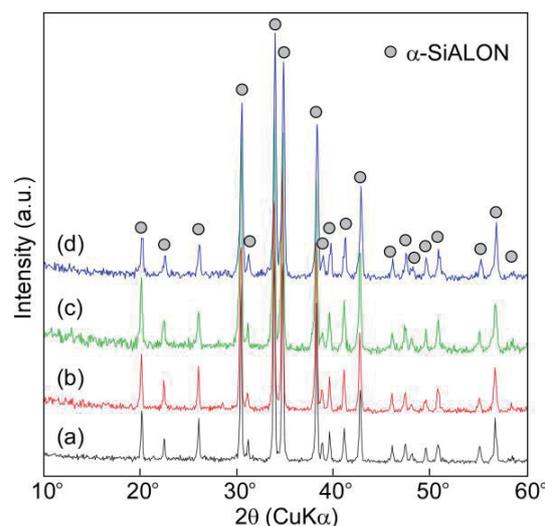


Fig. 2 XRD patterns of Ca- $\alpha$  SiAlON: Eu<sup>2+</sup> ceramics sintered at 1873 K by GPS and HIP, where before sintering the green body was prepared at different CIP pressure of 200 MPa (a), 500 MPa (b), 800 MPa (c) and 1000 MPa (d).

Ca- $\alpha$  SiAlON powder phosphors with the composition of  $\text{Ca}_{0.625}\text{Eu}_x\text{Si}_{0.75-3x}\text{Al}_{1.25+3x}\text{O}_{16-x}\text{N}_{16-x}$  (Ca- $\alpha$  SiAlON: Eu,  $x = 0-0.25$ ) and the XRD pattern showed the samples had the single-phase crystal structure of  $\alpha$ -SiAlON (see JCPDS card No. 33-0261), which was similar with our results.

Figure 3 shows the effect of CIP pressure on the relative densities of green compacts and sintered bodies of Ca- $\alpha$  SiAlON:  $\text{Eu}^{2+}$ . For comparison, the relative densities of sintered bodies at different GPS temperature and holding time were also included. The theoretical density of  $\text{Eu}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{Si}_9\text{Al}_3\text{O}_{15}\text{N}_{15}$  was  $3.2852 \text{ g/cm}^3$  calculated by the unit cell parameters from the XRD pattern. With increasing the CIP pressure from 200 to 1000 MPa, the relative density of green compacts prepared by CIP increased from 58% to 68%. Corresponding with this, the relative density of Ca- $\alpha$  SiAlON:  $\text{Eu}^{2+}$  after sintering by GPS for 4 h and post-HIP for 1 h at 1873 K increased from 86% to 93% and from 88% to 98%, respectively. With increasing the GPS sintering temperature from 1823 to 1873 K and elongating the holding time from 2 to 4 h, the relative density also increased by 7% and 1%, respectively. This indicated for the density the sintering temperature is more important factor than the holding time. As shown in the insert appearance images of the sintered body after HIP photographed at visible light, the samples in Fig. 3(a) and (b) were yellow but not transparent because the relative density was below 90% even after post-HIP. While the samples in Fig. 3(c) and (d) with high relative densities above 98% were transparent with yellow color.

Figure 4 depicts the effect of the number of CIP replications at 1000 MPa on the relative densities of green and sintered bodies of Ca- $\alpha$  SiAlON:  $\text{Eu}^{2+}$ . The effect of different GPS sintering temperatures of 1873-1923 K on the relative densities was also shown for comparison. Similar to the effect of GPS sintering temperature on the relative density

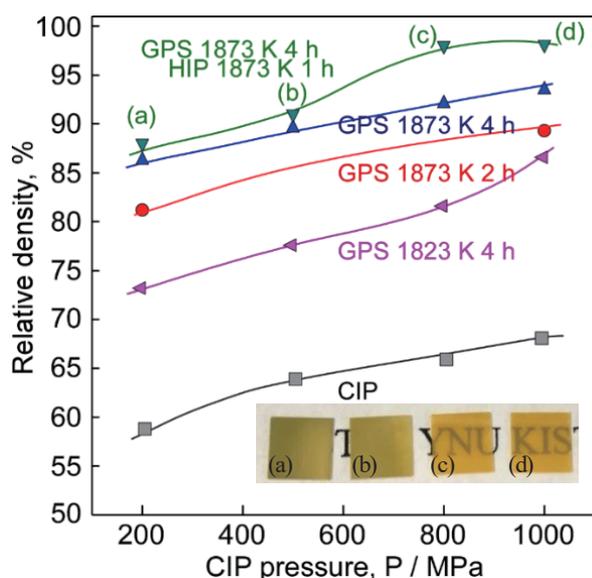


Fig. 3 Relationship between CIP pressure and relative density of compact/ceramics of Ca- $\alpha$  SiAlON:  $\text{Eu}^{2+}$ , where the insert photograph is bulk ceramics sintered by GPS and HIP at 1873 K for 4 h and 1 h with different CIP pressure of (a) 200, (b) 500, (c) 800 and (d) 1000 MPa.

in Fig. 3, the higher GPS temperature, the higher relative densities. However, above 1898 K, no change in the relative density was observed with increasing sintering temperature. Compared with the effect of CIP pressure on the relative density in Fig. 3, the number of CIP replications had little influence on the relative density. With increasing the number of CIP replications from 1 to 10, the relative density slightly increased from 65% to 68%, from 91% to 93% after CIP and GPS at 1873 K, respectively. Moreover, the relative density almost kept constant at 98% after HIP at different numbers of CIP replications and at different GPS sintering temperature. As shown in the insert appearance images of the sintered body after HIP, all the samples in Fig. 4(a)-(d) were transparent with yellow color at different numbers of CIP replications of 1-10. Generally, the fully densified samples with transparency and yellow color were successfully prepared at a CIP pressure of 800-1000MPa where the CIP process repeated 1 to 10 times and sintered by GPS at 1873 K for 4 h and then by post-HIP at 1873 K for 1 h. Post-HIP is necessary for increasing the relative densities.

Figure 5 shows the internal structures ((a) and (b)) and fracture surface ((c) and (d)) of the green body of Ca- $\alpha$  SiAlON:  $\text{Eu}^{2+}$  prepared by CIP at 200 MPa ((a) and (c)) and 1000 MPa ((b) and (d)) repeated 10 times, respectively. In the internal structure (Fig. 5 (a)) at 200 MPa (58% of relative density), a lot of small black pores were dispersed in the grain or grain boundary. While at 1000 MPa (Fig. 5(b)), the relative density increased up to 68%, and the internal structure showed less pores and more homogeneous as well as the grain size became smaller than the green body of Ca- $\alpha$  SiAlON:  $\text{Eu}^{2+}$  at 200 MPa. Corresponding to the internal structures, small pores were clearly observed at the grain boundary of fracture surface and the grain size of green body at 200 MPa was about  $1 \mu\text{m}$  (Fig. 5(c)). While at 1000 MPa (Fig. 5(d)), less pores and smaller grain size (below  $0.7 \mu\text{m}$ ) were observed.

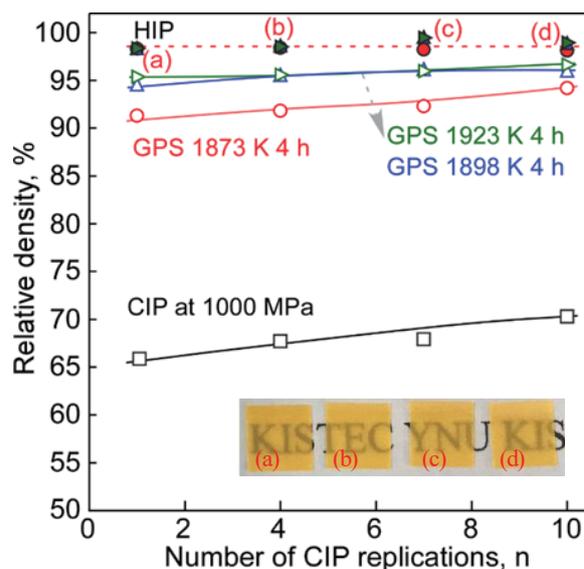


Fig. 4 Relationship between number of CIP replications at pressure of 1000 MPa and relative density of compact/ceramics, where the insert photograph is bulk ceramics sintered by GPS and HIP at 1873 K for 4 h and 1 h with different number of CIP replications of (a) 1, (b) 4, (c) 7 and (d) 10.

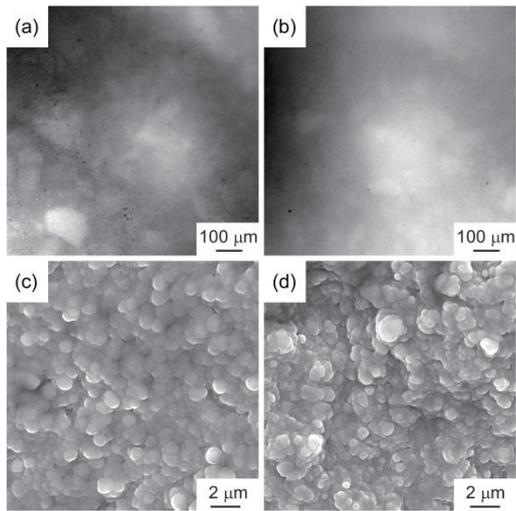


Fig. 5 Internal structures (Fig. 5(a) and (b)) and fracture surface (Fig. 5(c) and (d)) of the green body of Ca- $\alpha$  SiAlON: Eu<sup>2+</sup> prepared by CIP at 200 MPa (Fig. 5(a) and (c)) and 1000 MPa (Fig. 5(b) and (d)) repeated 10 times.

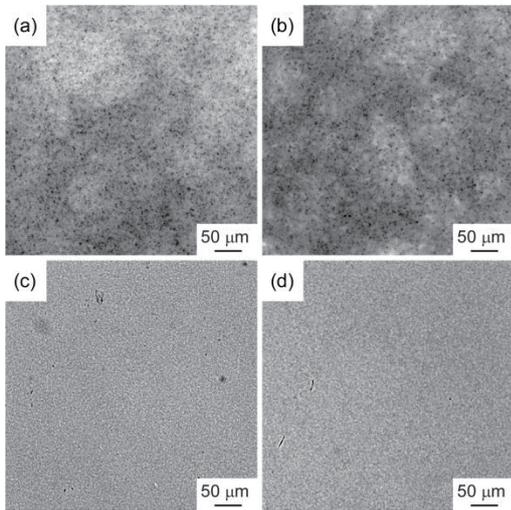


Fig. 6 Internal structures of Ca- $\alpha$  SiAlON: Eu<sup>2+</sup> sintered body after HIP at different CIP pressure of 200 (a), 500 (b), 800 (c) and 1000 MPa (d).

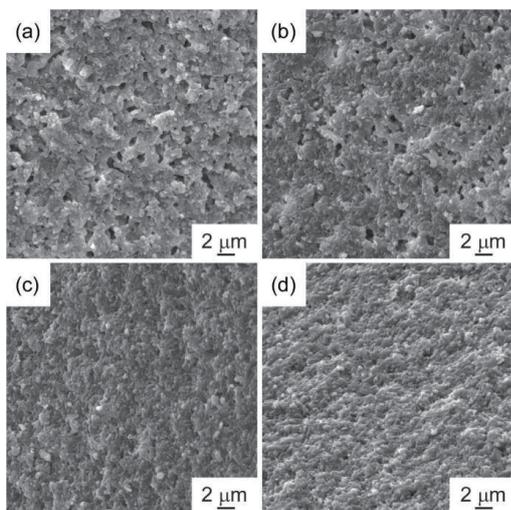


Fig. 7 SEM images of fracture surfaces of Ca- $\alpha$  SiAlON: Eu<sup>2+</sup> sintered body after HIP at different CIP pressure of 200 (a), 500 (b), 800 (c) and 1000 MPa (d).

Figure 6 shows the internal structures of Ca- $\alpha$  SiAlON: Eu<sup>2+</sup> sintered body after HIP at different CIP pressure of 200 (a), 500 (b), 800 (c) and 1000 MPa (d), respectively. When the CIP pressure was less than 500 MPa as shown in Fig. 6(a) and (b), a lot of small black pores were observed in the internal structures, which are the main reason for the low transparency with relative density below 90% as shown in the insert Fig. 3 (a) and (b). While with increasing the CIP pressure to 800 and 1000 MPa (Fig. 6(c) and (d)), pores were almost not observed, and the sintered body was almost fully densified with high relative density of 98% and was transparent as shown in the insert Fig. 3(c) and (d). With increasing the CIP pressure, the shape of pores changed from circle to line gradually, indicating that the CIP pressure had great influence on the densification of Ca- $\alpha$  SiAlON: Eu<sup>2+</sup> sintered bodies.

Figure 7 shows the SEM images of fracture surfaces of Ca- $\alpha$  SiAlON: Eu<sup>2+</sup> sintered body after HIP at different CIP pressure of 200 (a), 500 (b), 800 (c) and 1000 MPa (d), respectively. When the CIP pressure was 200 MPa in Fig. 7 (a), lots of pores in size of 2-3  $\mu$ m were observed. With increasing the CIP pressure to 500 MPa (Fig. 7 (b)), the number of pores slightly decreased, and the size of pores decreased into 1-2  $\mu$ m. With further increasing the CIP pressure to 800 and 1000 MPa (Fig. 7(c) and (d)), the microstructures were more homogeneous where pores were almost not observed, and the grain size dramatically decreased. Moreover, the fracture mode was mainly transgranular.

Figure 8 depicts the in-line transmittance at the wavelength of 200-800 nm of Ca- $\alpha$  SiAlON: Eu<sup>2+</sup> sintered body after HIP prepared at CIP pressure of 200-1000 MPa repeated for 10 times and at number of CIP replications of 1-10 when loaded at CIP pressure of 1000 MPa, respectively. For the samples at CIP pressure of 200 and 500 MPa, the transmittance was close to 0. For other transparent samples, the transmittance almost linearly increased from 2% to 33% with the wavelength increased from 490 nm to 800 nm. If the samples were fully densified, the CIP processing parameters did not have great influence on the in-line transmittance. Considering the measurement error, the effect of CIP processing parameters on the in-line transmittance can be negligible for the fully densified samples.

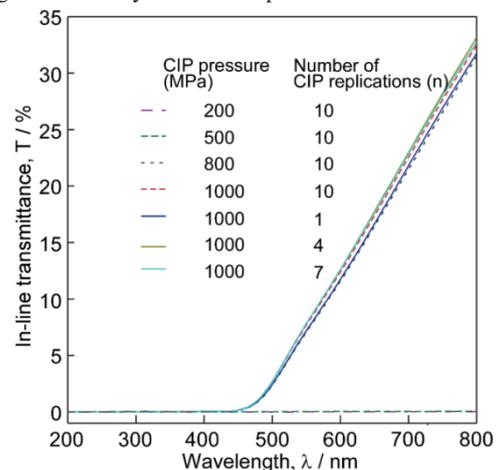


Fig. 8 In-line transmittance at the wavelength of 200-800 nm of Ca- $\alpha$  SiAlON: Eu<sup>2+</sup> sintered body after HIP prepared at CIP pressure of 200-1000 MPa repeated for 10 times and at number of CIP replications of 1-10 when loaded at CIP pressure of 1000 MPa.

Figures 9-11 depict the total transmittance, reflection spectra and absorption spectra at the wavelength of 200-800 nm of Ca- $\alpha$  SiAlON:Eu<sup>2+</sup> sintered body after HIP at CIP pressure of 200-1000 MPa repeated for 10 times and at number of CIP replications of 1-10 when loaded at CIP pressure of 1000 MPa, respectively. At CIP pressure of 200 and 500 MPa, the sintered body was not fully densified with relative density below 90%, therefore there are lots of pores which are the main scattering sources for low transparency. In Fig. 9, the total transmittance of samples at 200 and 500 MPa was low which increased from 0 to 7% and 12% when the wavelength increased from 500 to 800 nm, respectively. Because of the open pores in the surface, the reflection of samples at 200 and 500 MPa in Fig. 10 was very high and increased from 30% to 58% and from 32% to 61% with increasing the wavelength from 400 nm to 800 nm. Therefore, the absorption of samples at 200 and 500 MPa in Fig. 11 decreased from 60% to 40% and 30% with increasing the wavelength from 400 nm to 800 nm, respectively. Because the relative density at 500 MPa is higher than that at 200 MPa, the total transmittance at 500 MPa is higher than that at 200 MPa. Because the number of open pores at 500 MPa in the surface is more than that at 200 MPa, the reflection at 500 MPa is higher than that at 200 MPa. Then the absorption at 500 MPa is lower than that at 200 MPa. While for the transparent samples, with increasing the CIP pressure from 800 to 1000 MPa and decreasing the number of CIP replications from 10 to 1, because of the slightly increasing of relative density in Fig. 3 and Fig. 4, the total transmittance in Fig. 9 gradually increased, where the highest value increased from 35% to 67% with increasing the wavelength from 500 to 800 nm. In Fig. 10, with increasing the CIP pressure from 800 to 1000 MPa and decreasing the number of CIP replications from 10 to 1, the reflection also increased because of the increasing of the number of open pores in the surface. The reflection increased from 35% to 45% with increasing the wavelength from 350 nm to 590 nm and further decreased to 40% with increasing the wavelength to 800 nm. Then, with increasing the CIP pressure from 800 to 1000 MPa and decreasing the number of CIP replications from 10 to 1 in Fig. 11, the absorption gradually decreased.

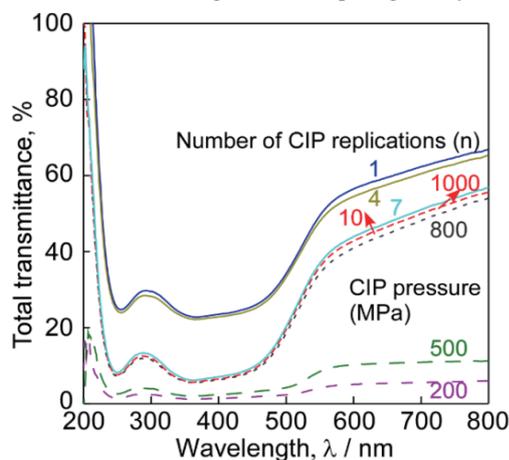


Fig. 9 Total transmittance at the wavelength of 200-800 nm of Ca- $\alpha$  SiAlON:Eu<sup>2+</sup> after HIP prepared at CIP pressure of 200-1000 MPa repeated for 10 times and at number of CIP replications of 1-10 when loaded at CIP pressure of 1000 MPa.

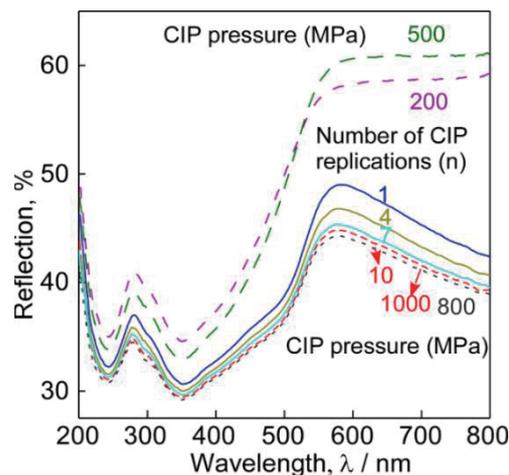


Fig. 10 Reflection spectra at the wavelength of 200-800 nm of Ca- $\alpha$  SiAlON:Eu<sup>2+</sup> after HIP prepared at CIP pressure of 200-1000 MPa repeated for 10 times and at number of CIP replications of 1-10 when loaded at CIP pressure of 1000 MPa.

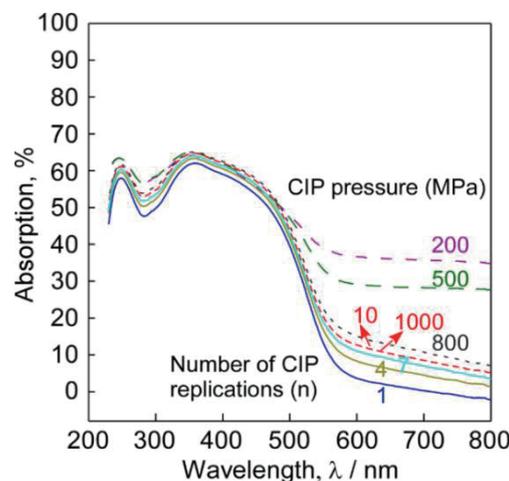


Fig. 11 Absorption spectra at the wavelength of 200-800 nm of Ca- $\alpha$  SiAlON:Eu<sup>2+</sup> after HIP prepared at CIP pressure of 200-1000 MPa repeated for 10 times and at number of CIP replications of 1-10 when loaded at CIP pressure of 1000 MPa.

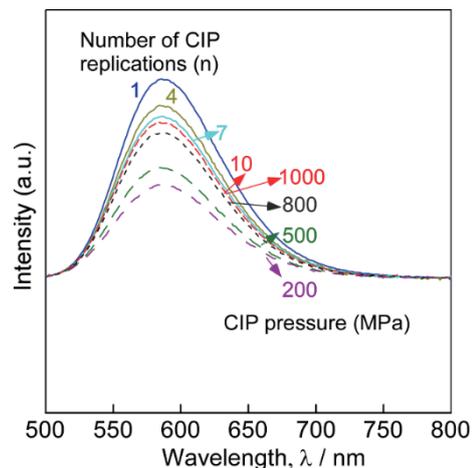


Fig. 12 Emission spectra emitted by the blue light at wavelength of 455 nm of Ca- $\alpha$  SiAlON:Eu<sup>2+</sup> after HIP at CIP pressure of 200-1000 MPa repeated for 10 times and at number of CIP replications of 1-10 when loaded at CIP pressure of 1000 MPa.

Table 2 The internal quantum efficiency (IQE) of Ca- $\alpha$  SiAlON: Eu<sup>2+</sup> sintered body after HIP.

Samples		Internal quantum efficiency, IQE (%)
CIP pressure (MPa)	Number of CIP replications	
200	10	25.0%
500	10	28.3%
800	10	36.0%
1000	10	41.1%
1000	7	40.3%
1000	4	41.5%
1000	1	47.7%

Figure 12 shows the emission spectra emitted by the blue light at wavelength of 455 nm of Ca- $\alpha$  SiAlON: Eu<sup>2+</sup> sintered body after HIP at CIP pressure of 200-1000 MPa repeated for 10 times and at number of CIP replications of 1-10 when loaded at CIP pressure of 1000 MPa, respectively. The yellow light at wavelength of 585 nm was emitted by the blue light at wavelength of 455 nm. With increasing the CIP pressure from 200 to 1000 MPa and decreasing the number of CIP replications from 10 to 1, the intensity of emission spectra increased, and the peak position kept no change at 585 nm. Table 2 shows the internal quantum efficiency of Ca- $\alpha$  SiAlON: Eu<sup>2+</sup> sintered body after HIP. The IQE of transparent samples was above 40% at 455 nm. These indicated that Ca- $\alpha$  SiAlON: Eu<sup>2+</sup> were successfully prepared for yellow phosphors.

#### 4. 結論 (Summary)

A single  $\alpha$ -SiAlON phase was identified at the composition of Eu<sub>0.1</sub>Ca<sub>0.9</sub>Si<sub>9</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>11</sub>N<sub>15</sub>. The relative density of Ca- $\alpha$  SiAlON: Eu<sup>2+</sup> green compact was improved up to 68% by applying CIP over 800 MPa repeated 10 times and achieved over 98% after post-HIP sintering. With increasing CIP pressure from 200 MPa to 1000 MPa, the numbers and the size of pores in the microstructure decreased and the shape of pores changed from circle to line gradually. At the same time, the microstructure became more homogeneous with smaller grain size with increasing the CIP pressure. The in-line transmittance of Ca- $\alpha$  SiAlON: Eu<sup>2+</sup> was up to 30% in the visible range. For transparent Ca- $\alpha$  SiAlON: Eu<sup>2+</sup>, with increasing the CIP pressure from 800 to 1000 MPa and decreasing the number of CIP replications from 10 to 1, the total transmittance increased, the reflection also increased, therefore the absorption gradually decreased at the wavelength of 500-800 nm. The yellow light at wavelength of 585 nm was emitted by the blue light at wavelength of 455 nm. With increasing the CIP pressure from 200 to 1000 MPa and decreasing the number of CIP replications from 10 to 1, the intensity of emission spectra increased, and the peak position kept no change at 585 nm. The internal quantum efficiency of transparent Ca- $\alpha$  SiAlON: Eu<sup>2+</sup> was above 40% at 455 nm, which is promising served as yellow phosphor plate in the white LED.

#### 5. 今後の展望 (Research in the future)

In order to obtain better properties, such as higher transparency and higher luminescent properties of Ca- $\alpha$  SiAlON: Eu<sup>2+</sup> bulk ceramics, much finer raw powders with more uniform particle size distributions should be used. Ball milling was usually used to mix and grind ceramics powders, while bead milling is a well-known technique to pulverize ceramic powders to the size ranged from nanometer to sub-micron and to disperse nanoparticles using a fine grinding medium (<1 mm). However, there is no research about preparation of Ca- $\alpha$  SiAlON: Eu<sup>2+</sup> ceramics using bead-milled raw powders. Therefore, the bead milled raw powders mixture would be carried out to synthesize Ca- $\alpha$ -SiAlON: Eu<sup>2+</sup> ceramics at lower GPS sintering temperature, compared with those using the ball-milled raw powders.

Then, using the N-rich powders (EuN and Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub>) in a glove box replacing of Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaCO<sub>3</sub> to reduce the oxygen contents in the starting powders would change the color of transparent sample, which is interesting and necessary for the future study.

#### 【参考文献】 References

- [1] S. Nakamura, G. Fasol, *The Blue Laser Diode: GaN Based Light Emitters and Lasers*, Springer, Berlin, 1997.
- [2] D. Zhu, C.J. Humphreys, *Solid-State Lighting Based on Light Emitting Diode Technology*, (2016) 87–118, In: M.D. Al-Amri, M. El-Gomati, M.S. Zubairy (eds) *Optics in Our Time*, Springer, Cham.
- [3] J.B. Talbota, J. McKittrick, Review—Electrophoretic Deposition of Phosphors for Solid-State Lighting, *ECS J. Solid State Sc.* 5 (1) (2016) R3107–R3120.
- [4] S. Nishiura, S. Tanabe, K. Fujioka, and Y. Fujimoto, Properties of Transparent Ce:YAG Ceramic Phosphors for White LED, *Opt. Mater.* 33(5) (2011) 688–691.
- [5] N. Wei, T. Lu, F. Li, W. Zhang, B. Ma, Z. Lu, J. Qi, Transparent Ce:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Ceramic Phosphors for White Light-Emitting Diodes, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 061902.
- [6] Q. Yao, P. Hu, P. Sun, M. Liu, R. Dong, K. Chao, Y. Liu, J. Jiang, H. Jiang, YAG: Ce<sup>3+</sup> Transparent Ceramic Phosphors Brighten the Next-Generation Laser-Driven Lighting, *Adv. Mater.* 32 (19) (2020) 1907888.
- [7] R. Xie, H.T. Hintzen, Optical Properties of (Oxy)Nitride Materials: A Review. *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 665–687.
- [8] R. Xie, M. Mitomo, K. Uheda, F. Xu, Y. Akimune, Preparation and Luminescence Spectra of Calcium-and Rare-Earth (R = Eu, Tb, and Pr)-Codoped  $\alpha$ -SiAlON Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 1229–1234.
- [9] K. Sakuma, K. Omichi, N. Kimura, M. Ohashi, D. Tanaka, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, R. Xie, T. Suehiro, Warm-White Light-Emitting Diode with Yellowish Orange SiAlON Ceramic Phosphor, *Opt. Lett.* 29 (2004) 2001–2003.
- [10] R. Xie, N. Hirosaki, M. Mitomo, Y. Yamamoto, T. Suehiro, K. Sakuma, Optical Properties of Eu<sup>2+</sup> in  $\alpha$ -SiAlON, *J. Phys. Chem. B* 108 (32) (2004) 12027–12031.

- [11] R. Xie, N. Hirosaki, K. Sakuma, Y. Yamamoto, M. Mitomo, Eu<sup>2+</sup>-Doped Ca- $\alpha$ -SiAlON : A Yellow Phosphor for White Light-Emitting Diodes, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 5404–5406.
- [12] D. Michalik, T. Pawlik, B. Kukliński, A. Lazarowska, T. Leśniewski, J. Barzowska, S. Mahlik, M. Grinberg, B. Adamczyk, M. Pławeczki, M. Sopicka-Lizer, Dopant Concentration Induced Optical Changes in Ca, Eu- $\alpha$ -Sialon, *Crystals* 7 (11) (2017) 342.
- [13] L. Gan, Z. Mao, Y. Wang, F. Xu, Y. Zhu, Q. Huang, X. Liu, Photoluminescence Properties of Ca- $\alpha$ -SiAlON:Ce<sup>3+</sup> Phosphors as Function of Composition and Microstructure, *Ceram. Int.* 39 (7) (2013) 8319–8326.
- [14] F.L. Riley, Silicon Nitride and Related Materials, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 245–265.
- [15] T. Chan, C. Lin, R. Liu, R. Xie, N. Hirosaki, B. Cheng, Photoluminescent and Thermal Stable Properties of Tb<sup>3+</sup>-Doped Ca- $\alpha$ -SiAlON under VUV Excitation, *J. Electrochem. Soc.* 156 (7) (2009) J189.
- [16] C. Liu, F. Ye, Y. Zhou, Y. Wang, J. Rao, Effect of Different Rare-Earth on Microstructure and Properties of  $\alpha$ -Sialon Ceramics, *J. Mater. Sci. Technol.* 24 (2008) 878–882.
- [17] W. Chen, X. Su, P. Wang, D. Yan, Y. Cheng, K. Watari, Comparison of the Luminescence Properties of Dy<sup>3+</sup> in  $\alpha$ -Sialon and Oxynitride Glass, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 2955–2956.
- [18] M. Inkyo, T. Tahara, T. Iwaki, F. Iskandar, C.J. Hogan, K. Okuyama, Experimental Investigation of Nanoparticle Dispersion by Beads Milling with Centrifugal Bead Separation, *J. Colloid Interface Sci.* 304 (2006) 535–540.
- [19] G. Suárez, Y. Sakka, T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, X. Zhu, E. F. Aglietti, Effect of Starting Powders on the Sintering of Nanostructured ZrO<sub>2</sub> Ceramics by Colloidal Processing, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 10 (2009) 025004.
- [20] M. Matsuoka, J. Tatami, T. Wakihara, K. Komeya, T. Meguro, Improvement of Strength of Carbon Nanotube-Dispersed Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics by Bead Milling and Adding Lower-Temperature Sintering Aids, *J. Asian Ceram. Soc.* 2 (2014) 199–203.
- [21] J. Tatami, S. Fukuda, Fabrication of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics Using Raw Materials Prepared by Bead Milling, *J. Soc. Powder Technol. Japan* 51 (2014) 430–435.



# 常温緻密化プロセスによる 窒化物蛍光体粒子分散 MgO バルクセラミックスの作製

高橋 絵美, 高橋 拓実, 多々見 純一

## 1. はじめに

高出力半導体照明の需要の高まりに伴い、従来の樹脂に代わる耐熱性と熱伝導性に優れた蛍光部材が望まれている。セラミックスは樹脂と比べて高い熱伝導性を有するため、代替マトリックスとして有望な材料の一つであるが、高熱伝導率の発現のためには高度な緻密化が必要である。他方、可視光透光性を発現するためには、所望の波長の光の散乱を極力低減しなければならず、粒子径の微細化と高度な緻密化の両立という精緻な微構造制御が求められる。このような観点から、本プロジェクトでは SiAlON を基軸とした透明蛍光バルクセラミックスの開発[1-2]を行ってきたものの、一部の蛍光体については高温下での変質や失活が起こるため[3]、1000°C を超える高温焼結を伴う従来のセラミックスプロセスでは解決の難しい課題があった。これらを解決するためには、低温、究極的には室温での緻密化というセラミックス=焼き物という既成概念を打ち破る新しいプロセスの確立が求められる。

セラミックスの低温緻密化は、エネルギー以外の外場エネルギーによって物質移動を促進すれば可能である。水熱ホットプレス法[4]や Cold sintering 法[5]は、化学反応場と応力場の重畳によって数百°C の低温で緻密化を図る手法である。既に、これらの手法については機能性セラミックス材料分野を中心に高温焼結に代わる有望性が多々示されている。他方、蛍光性、可視光透光性、高熱伝導率性という異なる機能を共発現させる観点で、光散乱の抑制と熱伝導パス形成の両立は必須である。すなわち、内在する気孔やき裂といった不均質構造を極力低減し、高緻密化しなければならないが、上述した手法はいずれも高緻密化のために数百°C の加温が必要であり、さらに多量の水が共存するなど、蛍光体が劣化や変質を起こす[6]過酷な環境への暴露を回避できない。加温が必要となる原因は、物質移動を促進するための駆動力が十分でないためである。すなわち、十分に大きな外場エネルギーが導入されれば、常温の高緻密化は実現できるはずである。また、最終的な焼結体の微構造形態の基盤となる成形体中の粒子集合構造を精緻に制御できない点も、不均質構造の生成抑制という観点で不利である。

本研究では、最大 1000 MPa の静水圧加圧 (Cold Isostatic Press: CIP) により①成形プロセスで粒子集合構造の高均質化を図るとともに、②緻密化に必要な十分な微量の液相を導入して粒子との化学反応を同時に促進する、独自の常温

緻密化技術の基礎的知見 (原料粉体の正常、成形体の粒子径分布や密度、液相導入量などの相関関係) を得て、基盤プロセスを確立させるとともに、常温で高密度な蛍光バルクセラミックスを実現することを目的とした。マトリックスとなる物質としては、可視光透過性と優れた熱伝導率を有する MgO を選定した。また、MgO は水に対して僅かに溶解性を示し、水酸化物を形成する、化学ポテンシャルの観点で、MgO と水がそれぞれ単独で存在するよりも Mg(OH)<sub>2</sub> を形成した方が系のモル体積としては小さくなることから、応力場印加により反応が促進され、高密度化に寄与するものと期待できる。

## 2. 実験と結果

### 2.1 実験

#### 2.1.1 マトリックスの緻密化

市販の酸化マグネシウム粉体 (DISPERMAG TN-1, タテホ化学工業株式会社製) と酸化マグネシウム顆粒粉体 (PUREMAG FNM-G, タテホ化学工業株式会社製) を原料粉体として用いた。図 1 に各粉体の粒子と顆粒の形態を示す。顆粒の割合が 0-100 wt% となるように秤量し、鉄心入りのナイロンボールとともに容器に入れ、自転・公転ミキサー (あわとり練太郎, 株式会社シンキー製) で 2000 rpm, 1 min の条件で遊星混合を行った。成形は、CIP 処理前の予備成形と本成形 (予備 CIP 処理) の二段階で行った。予備成形は、混合粉体を φ 15 mm の金型にいれ、一軸加圧 (50 MPa, 30 sec) で行った。予備 CIP 処理は、静水圧加圧装置 (Dr.CHEF, 株式会社神戸製鋼所製) で 1000 MPa, 1 min 保持の条件で行った。緻密化のための水添加 CIP 処理は、MgO の重量に対して 9 wt% の水を成形体に添加し、1000 MPa, 60 min の条件で行った。比較のため、水添加なしで CIP 処理を行ったサンプルも作製した。密度は寸法密度測定により算出した。微構造は走査型電子顕微鏡 (SEM, JSM-6390LV, 日本電子株式会社製) 及び、多機

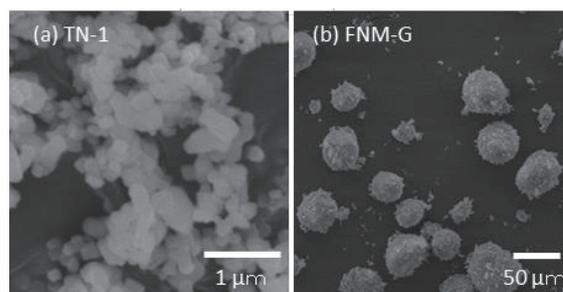


図 1 原料粉の SEM 写真  
(a) TN-1 (b) FNM-G (顆粒)

能分析透過電子顕微鏡 (JSM-F200, 日本電子株式会社製) で観察した。結晶相の同定は XRD 測定 (Multiflex, 株式会社リガク製) により行った。熱伝導率はレーザーフラッシュ法熱定数測定装置 (TC-9000H, アドバンス理工株式会社製) で測定した。

### 2.1.2 蛍光体の添加

決定した顆粒添加率の混合粉に赤色蛍光体 (株式会社サイアロン製,  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ , 以下 CASN) を内掛けで 10 vol% 添加し, 乳鉢で混合した。その後, マトリックスと同様に予備成形, 予備 CIP 処理, 水添加 CIP 処理を行い, CASN 粒子分散 MgO バルクセラミックスを作製した。また, 他の蛍光体でも同様に蛍光体分散型 MgO バルクセラミックスの作製が可能かを確かめるため, 黄色蛍光体 (株式会社サイアロン製,  $\alpha\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ , 以下  $\alpha$  サイアロン) 及び緑色蛍光体 (株式会社サイアロン製,  $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ , 以下  $\beta$  サイアロン) を内掛けで 10 vol% 添加したサンプルの作製も行った。次に緻密化方法を比較するため, CASN を 10 vol% 添加した予備 CIP 処理体を本プロセス (常温緻密化) と 1300 °C, 1 時間大気焼成したサンプルを作製した。また, CASN 粒子を同量添加したエポキシ樹脂マトリックスプレートも作製した。微構造は走査型電子顕微鏡 (JSM-IT200, 日本電子株式会社製) で観察し, 蛍光特性は, 量子効率測定システム (QE-2000, 大塚電子株式会社製) で, 励起波長 455 nm, 反射モードを用いて測定した。

## 2.2 結果と考察

### 2.2.1 マトリックスの緻密化

#### ① 顆粒の添加率の決定と微構造観察

最適な顆粒量を決定するため, 添加量を変えて作製した予備 CIP 処理体と水添加 CIP 処理体の密度を図 2 に示す。予備 CIP 体の密度は, どの混合割合においても 2.37–2.43  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (相対密度 66–68%) と高い値であった。また, 水添加 CIP 処理後の密度が最も高い割合は顆粒が 30% の時で, その時の密度は 3.01  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (添加した水が全て反応したと仮定して計算した相対密度は 96%) と常温で緻密化させた場合でも極めて高い密度を有していた。比較のため, 予備 CIP 体に水を添加しない以外は同じ方法で CIP 処理を行ったサンプルの密度は, 予備 CIP 後と変わらず, 緻密化していなかった。図 3 に (a) 予備成形体, (b) 予備 CIP 体 および (c) 水添加 CIP 体の破面の SEM 写真を示す。この写真から予備 CIP 後は, 予備成形後と比較して個々の粒子が密に詰まっている様子が確認できた。また, 水添加 CIP 後には高温焼成された焼結体のように緻密なファセットが観察された。SEM 写真から粒子径を測定した結果, 予備成形体の粒子径 0.3  $\mu\text{m}$  に対し, 緻密化後の粒子径も 0.3  $\mu\text{m}$  と変わらず, 高温焼成を行った場合とは異なり, 粒成長なく緻密化していた。以上の結果から, 本プロセスにおける最適な顆粒添加量を決定し, 常温で粒成長することなく高度に緻密化させることに成功した。また, 本プロセス

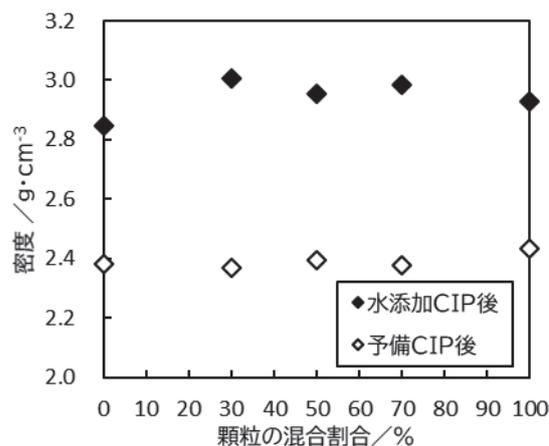


図 2 顆粒の添加率と密度

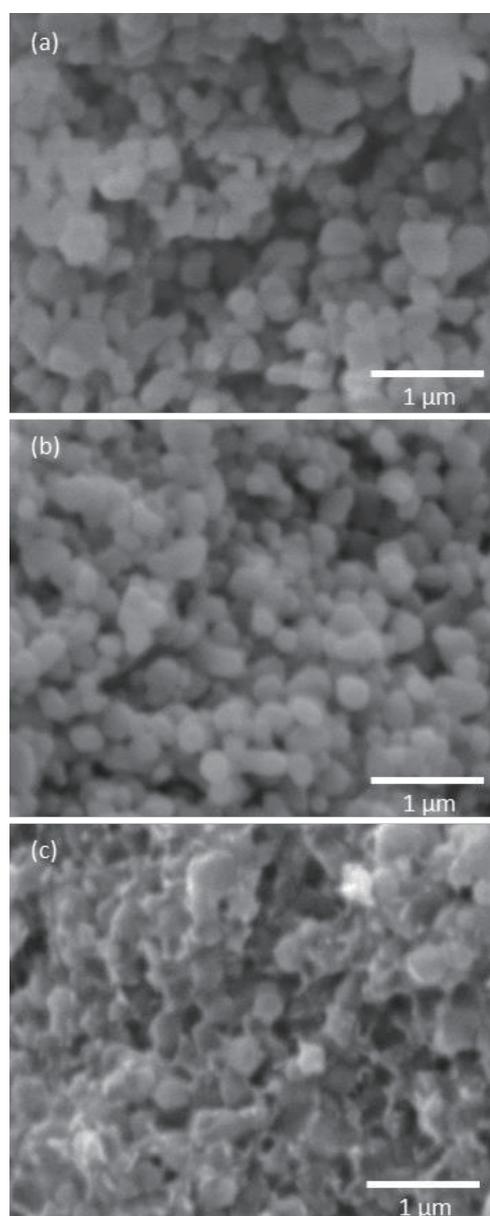


図 3 破面の SEM 写真  
(a) 予備成形体 (b) 予備 CIP 体 (c) 水添加 CIP 体

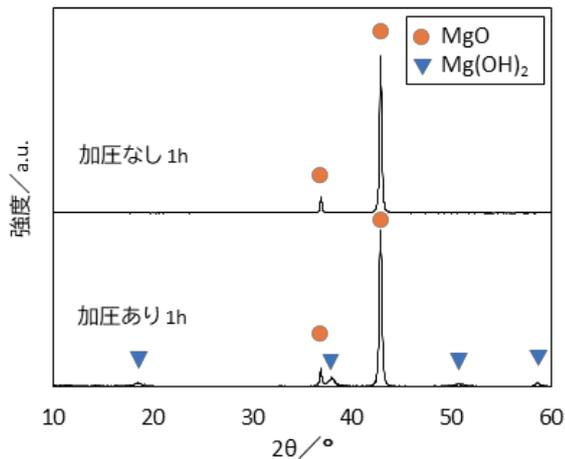


図4 水添加後のサンプルの構成相

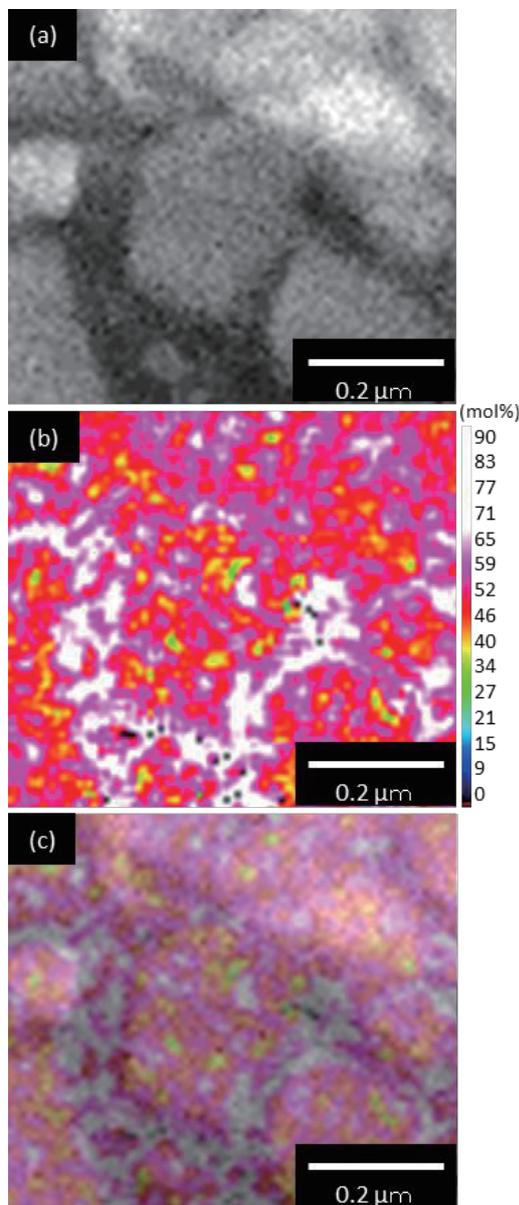


図5 水添加 CIP 体の TEM-EDX 結果  
(a) HAADF-STEM 像 (b) 酸素マッピング  
(c) (a) と (b) の合成画像

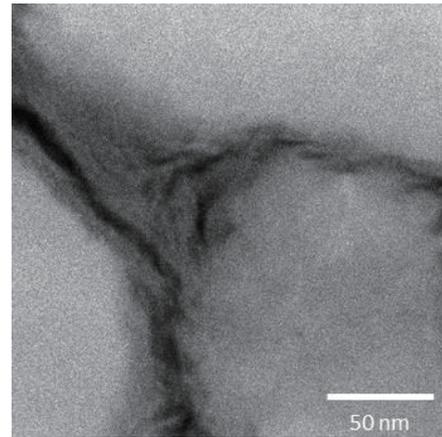


図6 粒界の HAADF-STEM 像

では水の添加が不可欠であり、水を添加しない場合は緻密化しないことが明らかとなった。

## ② サンプルの構成相の定性評価

水添加 CIP 後の構成相を明らかにするため XRD 測定を行った。図4に水添加 1GPa で CIP したサンプルと水添加後加圧しなかったサンプルの XRD 測定結果を示す。●は MgO を、▼は Mg(OH)<sub>2</sub> のピークをそれぞれ示している。図から、1GPa で加圧したサンプルは原料の MgO と Mg(OH)<sub>2</sub> のピークが確認された。一方、水添加後加圧なしで 1h 経過したサンプルからは Mg(OH)<sub>2</sub> のピークは確認できず、加圧により水和反応が促進したことが明らかになった。続いて、生成した Mg(OH)<sub>2</sub> の存在位置を明らかにするため、TEM-EDX 分析を行った。Mg(OH)<sub>2</sub> が存在している場所は、MgO より酸素が多いため、酸素分布を調べることで Mg(OH)<sub>2</sub> の存在位置を間接的に調べることができる。図5に HAADF-STEM 像(a)と、酸素マッピング分析結果(b)を示す。また、視認性をあげるために両者を重ね合わせた合成画像を(c)に示す。(a)で明るい灰色の部分は MgO の粒子を表しており、粒子と粒子の間の粒界や空隙等は粒子より暗く見えている。また、粒界は通常のセラミックス焼結体より粒界が広いことが分かる。(b)のマッピング画像では、黒から黄緑、黄色、赤、ピンク、白の順に酸素のモル濃度が高い領域を示している。合成画像(c)を見ると、粒界や三重点に顕著に酸素の多い白い部分が分布している。以上の結果から、粒界に Mg(OH)<sub>2</sub> が存在していることが分かった。続いて、粒界に存在する水酸化物の形態を観察するため、粒界部分の観察を行った(図6)。図5の HAADF-STEM 像と同様に、明るい灰色の部分は MgO 粒子を示している。少し色の濃い部分は板状に粒子表面にくっつくように存在している。つまり、生成した Mg(OH)<sub>2</sub> は粒界に板状で存在していることが明らかになった。以上のことから、緻密化プロセスは、外部応力により粒子接触点で MgO の溶解が促進し、粒子間の空隙に Mg<sup>2+</sup> が移動して Mg(OH)<sub>2</sub> が析出して緻密化すると推測される。

表 1 サンプルの特性

マトリックス	蛍光体添加量 [vol%]	密度 [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	熱伝導率 [ $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ]	内部量子効率 [%]	外観 (UV365nm)
	0	3.01	7.8	-	
MgO	10 (CASN)	3.00	6.3	86	
	10 ( $\alpha$ サイアロン)	2.97	5.6	73	
	10 ( $\beta$ サイアロン)	2.78	4.0	65	
エポキシ樹脂	0	1.12	0.2	-	

### 2.2.2 蛍光体の添加

常温での緻密化プロセスにより、マトリックスの緻密化が可能であることが明らかとなったので、蛍光体粒子を添加した実験を行った。図 7 に CASN を 10vol% 添加したサンプルの破面の SEM 写真を示す。CASN を添加した場合も、マトリックスは緻密化し(b)、蛍光体粒子を保持することに成功した。その時の密度は  $3.00\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  であった。表 1 に CASN,  $\alpha$  サイアロン,  $\beta$  サイアロンをそれぞれ添加したサンプルの密度と熱伝導率, 量子効率, および外観を示す。比較として、エポキシ樹脂の特性値も記載した。サンプルに 365nm の UV ライトを照射したところ、蛍光が確認できた(表 1 外観)。このことから、どの蛍光体を添加した場合でも失活させることなく固定化できることが明らかとなった。一方で、大気焼成したサンプルは常温緻密化させたサンプルと比較して明らかに発光がなく、添加した蛍光体は失活していた(図 8)。マトリックスの熱伝導率を比較すると、MgO はエポキシ樹脂の約 40 倍大きかった。また、蛍光体粒子を添加すると、蛍光体の種類によらず密度は少し下がり、それに伴って熱伝導率も低くなることが分かった。続いて、蛍光体に変質して蛍光波長が変わっていないかを確認するために各サンプルの蛍光スペクトル測定を行った。図 9 に結果を示す。それぞれ、赤色が CASN, 黄色が  $\alpha$  サイアロン, 緑が  $\beta$  サイアロンを表し、実線が蛍光体 10vol% を添加したサンプル, 点線が蛍光体原料粉のみを表している。この結果から、常温緻密化プロセスで作製したサンプルの蛍光スペクトルは、元の蛍光体原料粉と比較してピークシフトはなく、蛍光体に変質していないことが証明された。

### 3. 今後の展望

今回開発した蛍光部材は、照明だけでなく商業用の大型ディスプレイやプロジェクターなどへの利用が期待できる。また、セラミックス製造において、最もエネルギー消費の多い「焼成」を必要としない常温プロセスのため、環境へ配慮や製造の低コスト化にも大きく貢献できる。

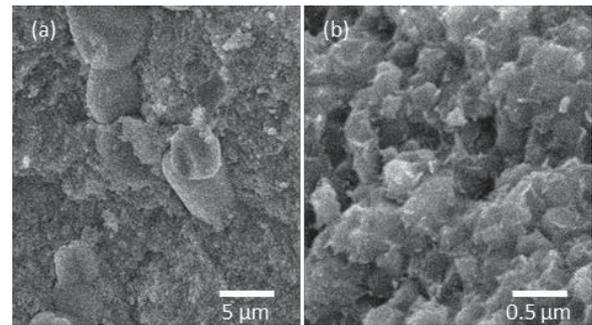


図 7 常温緻密化した蛍光体粒子分散 MgO の破面 (a) 蛍光体粒子とマトリックス (b) マトリックス部拡大



図 8 常温緻密化後(左)と高温焼成後(右)の外観 (UV-LED 照射)

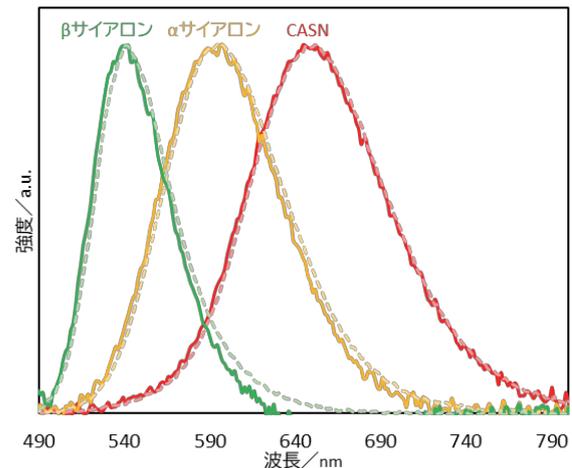


図 9 各蛍光体を添加したサンプルの蛍光波長 (実線: 蛍光体 10vol%, 点線: 蛍光体原料粉)

### 参考文献

- [1] 高橋拓実, 多々見純一, OPTRONICS, 6 (2016).
- [2] 高橋拓実, 多々見純一, 横内正洋, セラミックス, 52, 245-248 (2017).
- [3] M. Oishi, S. Shiomi, T. Yamamoto, T. Ueki, Y. Kai, S.F. Chichibu, A. Takatori, and K. Kojima, J. Appl. Phys., 122, 113104 (2017).
- [4] N. Yamasaki, K. Yanagisawa, M. Nishioka, and S. Kanahara, J. Mater. Sci. Lett., 5, 355-356 (1986).
- [5] J. Guo, H. Guo, A.L. Baker, M.T. Lanagan, E.R. Kupp, G.L. Messing, and C.A. Randall, Angew. Chem. Int. Ed., 55, 11457-11461 (2016).
- [6] J. Fan, L. Zhou, Z. Cui, S. Chen, X. Fan, and G. Zhang, J. Lumin., 219, 116874 (2020).

# 窒化物蛍光体粒子分散 h-BN/ガラスコンポジットの作製

高橋 拓実, 多々見 純一, 飯島 志行

## 1. はじめに

幅広い使用環境と高出力化の需要の高まりから、LEDなどの半導体照明に不可欠な封止材は非常に多様な特性を求められている<sup>1)</sup>。とりわけ、高出力化においては主原料である樹脂系封止材の熱伝導性と耐熱性の低さが難題として常に付きまとっている。これまで、樹脂に様々な高熱伝導粒子を分散させ、熱伝導性を向上させる検討が行われている<sup>2)</sup>。また、コンポジット全体の熱伝導率の底上げを目指した樹脂自体の高熱伝導率化の検討も積極的に行われており、従来の  $0.1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  から 10 倍程度の高熱伝導率を示す樹脂も報告されている<sup>3-7)</sup>。しかし、これらの樹脂は融解温度が高く、溶剤への溶解性が低いため、成形加工に課題がある。そのため、樹脂よりも耐熱性、熱伝導性が高いガラスに高熱伝導粒子と蛍光体粒子を分散、固定化することにより、高熱伝導性の波長変換部材が実現できると考えられる。

そこで本研究では、黄色、緑色、赤色と多様な発光色に対応できる高熱伝導性波長変換部材の実現を目指して、窒化物蛍光体粒子を分散した高熱伝導粒子/ガラスコンポジットを作製することを目的とした。窒化物蛍光体は、酸化物蛍光体と比べて温度上昇により発光強度が低下しにくい特長がある<sup>8)</sup>。多成分からなるコンポジットであるため、まずガラスと蛍光体粒子、ならびに高熱伝導粒子との反応性を検証した。さらにホットプレス法を適用して緻密な焼結体の作製を試みた。

## 2. 反応性の検証

ガラス原料として、市販されているリン酸塩系低融点ガラス粉体（軟化点  $380^\circ\text{C}$ ）を用いた。窒化物蛍光体は、黄色蛍光体の  $\alpha\text{-SiAlON:Eu}^{2+}$ 、緑色蛍光体の  $\beta\text{-SiAlON:Eu}^{2+}$ 、赤色蛍光体の  $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$  を用いた。高熱伝導粒子は、熱伝導率の高い  $\text{AlN}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{h-BN}$  を用いた。図 1 は、それぞれの粉体を観察した SEM 像である。蛍光体粒子と高熱伝導粒子の大きさは、最終的なコンポジットの熱的、光学的特性と密接に関係する。図 1 に示した窒化物蛍光体内、 $\alpha\text{-SiAlON:Eu}^{2+}$  と  $\beta\text{-SiAlON:Eu}^{2+}$  はいずれもアスペクト比の大きい柱状粒子を含んでおり、さらに全ての窒化物蛍光体粉体には多粒子が物理的に接合した数十  $\mu\text{m}$  の凝集粒子が多数確認された。高熱伝導粒子として用いた  $\text{AlN}$  は数  $\mu\text{m}$  の球状粒子、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  はサブミクロン級の微細粒子、 $\text{h-BN}$  粒子は板状粒子であった。

### 2. 1 ガラスと蛍光体粒子

作製した蛍光体粒子分散ガラスの焼成温度と、対応する相対密度と外観を表 1 に示す。600  $^\circ\text{C}$  以上で焼成した場合は相対密度が低くなったが、500  $^\circ\text{C}$  で焼成すると 80%以

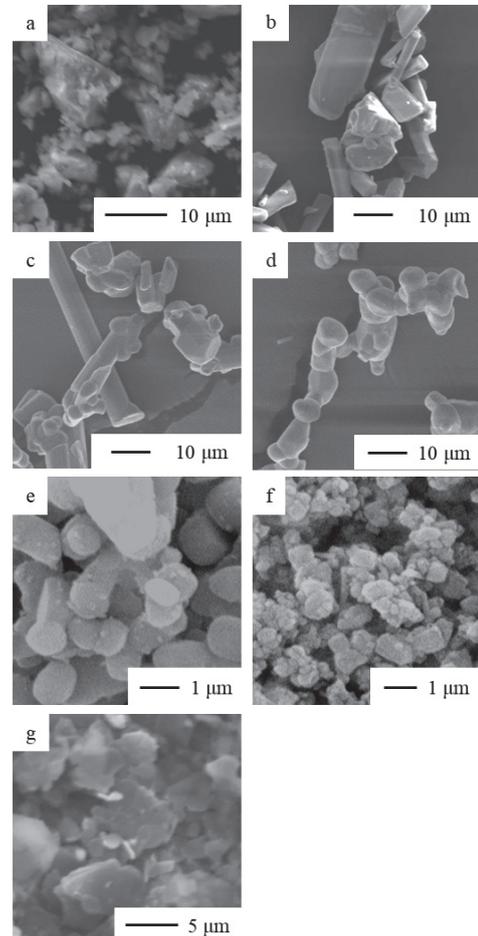


図 1 (a)リン酸塩系ガラス, (b)  $\alpha\text{-SiAlON:Eu}^{2+}$ , (c)  $\beta\text{-SiAlON:Eu}^{2+}$ , (d)  $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$ , (e)  $\text{AlN}$ , (f)  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , (g)  $\text{h-BN}$  の粒子形態。

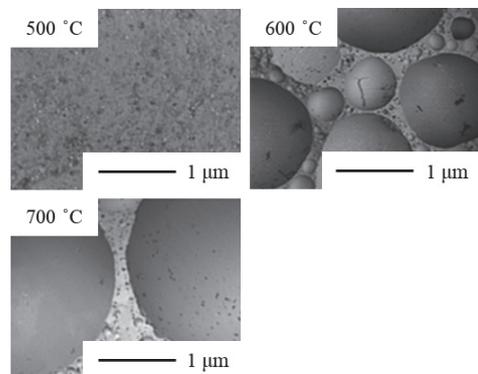
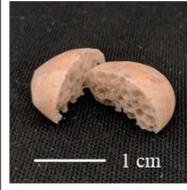
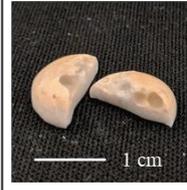


図 2 各温度で焼成した蛍光体粒子分散ガラスの断面構造。

上まで緻密化した。図 2 は各温度で焼成した蛍光体粒子分散ガラスの断面構造である。600  $^\circ\text{C}$  以上で焼成した場合は発泡したような粗大な気孔が観察された。500  $^\circ\text{C}$  で焼成し

表1 作製した蛍光体粒子分散ガラスの焼成温度と相対密度、外観の比較。

Phosphors	$\alpha$ -SiAlON:Eu <sup>2+</sup>	$\beta$ -SiAlON:Eu <sup>2+</sup>	CaAlSiN <sub>3</sub> :Eu <sup>2+</sup>		
Firing temperature / °C	500		600	700	700
Relative density / %	80.6	92.9	92.0	31.3	71.9
Appearance					

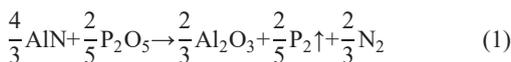
た場合はそのような気孔は観察されなかった。これは原料に用いたリン酸塩系ガラスと蛍光体粒子とが 600 °C 以上で焼成した場合に反応し、発泡したことを示唆している。また、700 °C で焼成した場合は、600 °C で焼成した場合よりも粗大な気孔の数は少なかった。これは 600 °C で焼成した場合に生じるガラスの粘度が高く、気泡の安定性が高いためにより多く残存したためと考えられる。

図3は、(a)  $\alpha$ -SiAlON:Eu<sup>2+</sup>、(b)  $\beta$ -SiAlON:Eu<sup>2+</sup>、(c) CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup>を添加して作製した蛍光体粒子分散ガラスの励起蛍光スペクトルである。いずれも 500 °C で焼成した場合は発光ピークのシフトは見られず、原料粉末と同様であることがわかった。一方、600 °C 以上で焼成した CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup>粒子分散ガラスでは、発光ピークは短波長側にシフトした。このような発光特性の変化はガラスと蛍光体粒子が反応したことを示唆している。

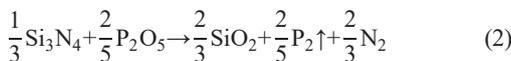
以上の結果を鑑みると、CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup>粒子分散ガラスの場合、600 °C 以上で焼成するとガラスと蛍光体粒子が反応し、蛍光体粒子が変質することが強く示唆された。そのため、ガラスと蛍光体粒子の反応性、相対密度、フォトルミネッセンス特性の観点から、500 °C が最も適切な焼成温度であることが明らかとなった。

## 2. 2 ガラスと高熱伝導粒子

図4は 500 °C で焼成した各種高熱伝導粒子分散ガラスの外観である。原料粉末の組成から見積もった計算密度を基準とした相対密度は、AlN 添加系で 40.4 %、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 添加系で 36.9 %、h-BN 添加系で 78.7 % だった。これまで AlN とリン酸塩系ガラスを高温で熱処理すると、熱処理前よりも窒素量が減少することが報告されている<sup>9)</sup>。また、AlN と Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> はリン酸塩系ガラスに含まれる P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と反応して、N<sub>2</sub> ガスや P<sub>2</sub> ガスを生成することが報告されている<sup>10)</sup>。



$$\Delta G_{1073\text{K}} = -222 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta G_{1073\text{K}} = -189 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

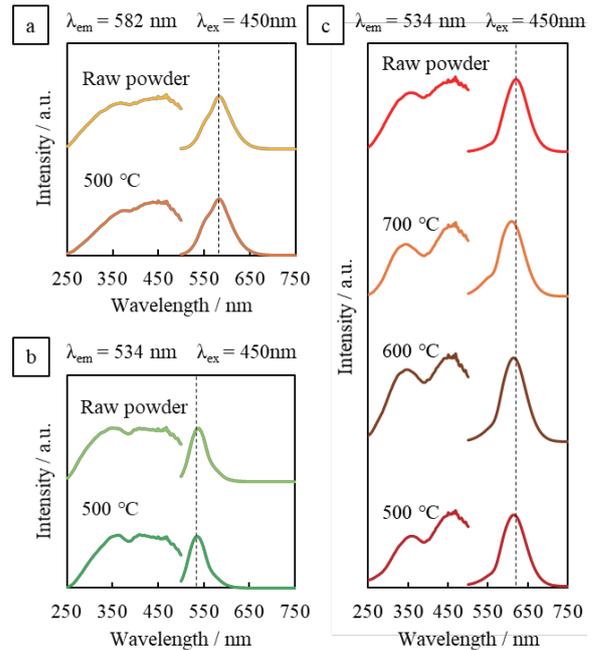


図3 蛍光体粒子分散ガラスの励起蛍光スペクトル。(a)  $\alpha$ -SiAlON:Eu<sup>2+</sup>、(b)  $\beta$ -SiAlON:Eu<sup>2+</sup>、(c) CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup>を添加して作製。



図4 500 °C で焼成した各種高熱伝導粒子分散ガラスの外観。

これらは 800 °C での自由エネルギー変化であるが、より低温でも反応の駆動力は大きいものと考えられる。本研究で生成ガスの分析は未実施であるが、表1と図2の結果から、焼成中に発泡が起こっていたことは事実であるため、これらの反応が起こっていたことは自然と考え得る。すなわち、AlN と Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> を添加した系で相対密度が著しく低下した原因は、こうしたメカニズムに起因すると考えられる。これに対して、h-BN を添加した系では、ペレットの形状の維持と高い相対密度を達成した。先述した AlN とリン酸塩系ガラスの報告<sup>9)</sup>にあるように、h-BN はリン酸塩系ガラスをはじめとする種々のガラスの溶融するつぼとして

表 2 ホットプレス法で作製した窒化物蛍光体粒子分散 h-BN/ガラスコンポジットの相対密度.

Phosphors	$\alpha$ -SiAlON:Eu <sup>2+</sup>	$\beta$ -SiAlON:Eu <sup>2+</sup>	CaAlSiN <sub>3</sub> :Eu <sup>2+</sup>	
Content of h-BN particles / mass%	0	10		
Relative density / %	86.8	91.1	92.3	91.5

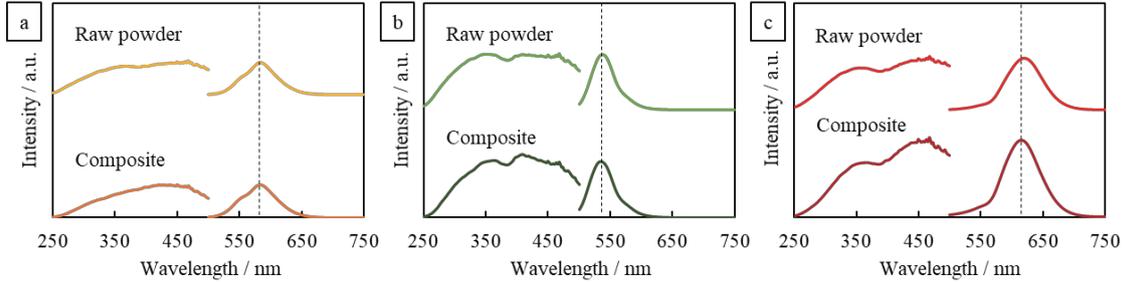


図 5 ホットプレス法で作製した窒化物蛍光体粒子分散 h-BN/ガラスコンポジットの励起蛍光スペクトル. (a)  $\alpha$ -SiAlON:Eu<sup>2+</sup>, (b)  $\beta$ -SiAlON:Eu<sup>2+</sup>, (c) CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> を添加して作製.

使用されている. すなわち, h-BN はリン酸塩系ガラスと反応しないことは既知であり, 図 4 の結果は既存の知見とよく一致した. 他方, 添加する粒子の大きさや形状, 分散性などは, 反応性や相対密度, ガス発生と密接に関係すると考えられる. 詳細は割愛するが, 予備的検討の結果, 添加粒子の大きさが小さくなるほど相対密度が低下することがわかった. すなわち, 原料粉体の特性を制御することで, 高熱伝導率化に不可欠な高密度化に対する知見が得られるはずである.

以上の結果から, 本研究で目的とする窒化物蛍光体粒子分散 h-BN/ガラスコンポジットを実現するためには, 焼成を 500 °C で行い, h-BN 粒子を高熱伝導粒子として添加することが適切であることが明らかとなった.

### 3. ホットプレス法による窒化物蛍光体粒子分散 h-BN/ガラスコンポジットの作製

表 2 に 500 °C, 5 MPa の圧力でホットプレスして作製した窒化物蛍光体粒子分散 h-BN/ガラスコンポジットの相対密度を示す. 窒化物蛍光体粒子と h-BN 粒子の添加量はそれぞれ, 10 mass% と 5 mass% とした. いずれの蛍光体粒子を分散させた場合でも相対密度は 90 % を超える高密度を達成した. これは, 加圧により緻密化が促進されたためと考えられる.

h-BN 粒子添加の効果は,  $\alpha$ -SiAlON:Eu<sup>2+</sup> を蛍光体粒子として用い, h-BN の添加量を変数とした系で板厚方向の熱伝導率をレーザーフラッシュ法により測定し, 比較して検証した. h-BN の添加量が 0, 10 mass% の場合の熱伝導率は, それぞれ 0.5, 1.7 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> であり, h-BN を添加することで熱伝導率が向上することが確認できた. これはホットプレス法でマトリックスのガラス部分が緻密化し, さらに h-BN 粒子同士が熱伝導パスを形成したことによると考えられる.

図 5 に, ホットプレス法で作製した窒化物蛍光体粒子分散 h-BN/ガラスコンポジットの励起蛍光スペクトルを示す. いずれの窒化物蛍光体粒子を添加した場合でも, 原料

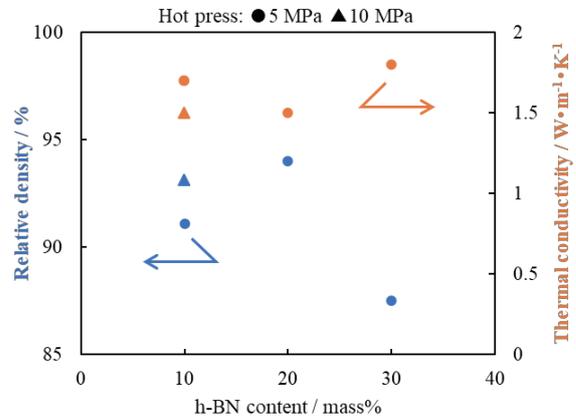


図 6 h-BN 粒子の添加量に対するコンポジットの相対密度と熱伝導率の相関関係. 5 mass% の  $\alpha$ -SiAlON:Eu<sup>2+</sup> を含有.

粉体と同じ発光スペクトルを示した. これは, ホットプレス法を適用しても蛍光体粒子がリン酸塩系ガラスと反応しないことを意味する. また, 内部量子効率, 試料の性状 (粉体と固体) に係わる測定上の問題 (蛍光体の充填量や透光性など) から単純に比較できないが, 反射光と透過光を同時に測定する装置であれば明確にできると考えられる.

コンポジットの特性は, マトリックスに内在する気孔などの欠陥, 蛍光体粒子や高熱伝導粒子の存在形態が非常に重要である. すなわち, 内部構造を決定するプロセス因子として, ホットプレスの圧力, h-BN 添加量と, 相対密度と熱伝導率の相関性を明らかにする必要がある. 図 6 は, 5 mass% の  $\alpha$ -SiAlON:Eu<sup>2+</sup> を添加して作製した h-BN/ガラスコンポジットの h-BN 添加量に対する相対密度と熱伝導率 (板厚方向=ホットプレスの加圧方向) の相関関係である. また, ホットプレス圧力は 5, 10 MPa の 2 条件で検証した. まず, ホットプレス圧力の影響について h-BN 添加量 10 mass% で比較すると, 圧力を高くすることで相対密度は向上したが, 熱伝導率は僅かに低下した. さらに, h-BN 添加量が増加すると, 相対密度は低下し, 熱伝導率が

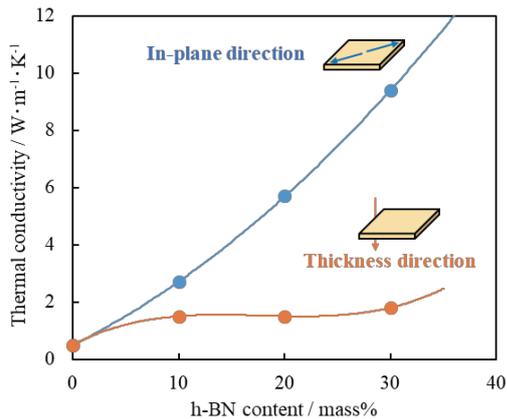


図7 h-BN粒子の添加量に対する板厚方向と面内方向の熱伝導率の相関関係. 5 mass%の  $\alpha$ -SiAlON:Eu<sup>2+</sup>を含有.

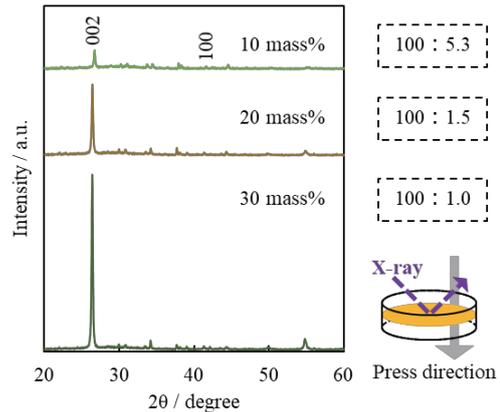


図8 ホットプレスの加圧方向に垂直な面のXRDパターン. 破線囲いは(002)と(100)のピーク強度比.

表3  $\alpha$ -SiAlON:Eu<sup>2+</sup>粒子分散 h-BN/ガラスコンポジットの加圧方向と平行な断面における微構造, 粒子径, h-BN 粒子の長軸方向と加圧方向の成す角  $\theta$ .

h-BN content / mass%	10	20	30
Microstructure			
Particle size / $\mu m$	$3.7 \pm 1.3$	$3.6 \pm 1.7$	$4.2 \pm 1.7$
Orientation angle $\theta$ / degree	$52.9 \pm 22.5$	$68 \pm 18.1$	$72 \pm 12.4^\circ$

わずかに高くなる結果が得られた. 一般的には, 相対密度が高いほど, また高熱伝導粒子が多ければ多いほど熱伝導率は向上すると考えられている<sup>11)</sup>. しかし図6に示すように, h-BN添加量の増加や相対密度が向上しても熱伝導率は大きく変化しなかった. ここで, h-BNの結晶構造はグラフェンに似たNとBのsp結合からなる六角形の網状平面構造が重なった積層構造であり, 粒子形状はこれを反映して, 異方性の大きい板状である(図1). 形状異方性をもつ粒子は, ホットプレス法のように一軸方向の応力場が作用するプロセス中で, 応力の印加方向に応じて配向することがよく知られている. さらにh-BNは, その異方的な結晶構造に起因して, 積層方向( $2.5 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ )と面内方向( $250 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ )とで熱伝導率が大きく異なることもよく知られている<sup>12)</sup>. したがって, ホットプレスによりh-BN粒子の応力場配向が起こっている場合には, 熱伝導率が加圧方向とこれに垂直な方向とで大きく異なるはずである. そこで, ホットプレスの加圧方向に相当する板厚方向と, これに垂直な面内方向の熱伝導率の測定を行った. 図7に結果を示す. h-BN添加量の増加に伴い, 板厚方向の熱伝導率は緩やかに増加した. 一方, 面内方向の熱伝導率は, h-BN添加量の増加に伴って顕著な増加傾向を示し, 添加量が10 mass%の時には $2.7 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ (板厚方向の約

2倍), 30 mass%の時には $9.4 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ (板厚方向の約5倍)であった. この結果から, ホットプレス法で作製した窒化物蛍光体粒子分散h-BN/ガラスコンポジットは, 大きな熱伝導率異方性を有していることが明らかとなった. またこれらの値は, 既報の蛍光体粒子分散ガラスコンポジットの熱伝導率( $1.12 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ )<sup>13)</sup>と比べて非常に高い値である. したがって, 熱伝導率の異方性を考慮した材料設計により, 所望の方向にh-BN粒子の配向制御ができれば, より効果的な放熱も可能となる.

図8は, ホットプレス法で作製した窒化物蛍光体粒子分散h-BN/ガラスコンポジットの加圧方向に対して垂直な面のXRDパターンと, h-BNの(002)面のピーク強度を100とした場合の(100)面ピークの強度比である. 図8の通り, h-BNの(002)面に由来するピーク強度が圧倒的に高いことから, h-BN粒子の板面が加圧方向に対して垂直を向くように応力配向しながらガラス中に分散していることが明らかとなった.

定量的に配向性を評価するために, SEM観察を行った. 表3は,  $\alpha$ -SiAlON:Eu<sup>2+</sup>粒子分散h-BN/ガラスコンポジットの加圧方向と平行な断面における微構造, 粒子径(板状粒子の長軸方向の長さ), h-BN粒子の長軸方向と加圧方向の成す角 $\theta$ である. SEM像より求めた粒子径は, h-BN添

加量によらずおおよそ 4  $\mu\text{m}$  だった。これは、いずれの条件においても、プロセス中で粒子の粉碎などが起こっていないことを意味する。また、板状の h-BN 粒子の長軸が加圧方向に対して垂直方向を向いた配向構造が観察され、配向構造は h-BN 含有量が増加するほど顕著になった。これを定量化すべく、配向角  $\theta$  を画像解析で求めた。もし板状の h-BN 粒子が配向性を持たず無秩序に分布している場合、 $\theta$  の平均値は 45° になるはずである。しかし、実測した  $\theta$  の平均値は 45° よりも大きく、さらに h-BN 添加量の増加に伴って増大することがわかった。これは、h-BN 粒子の配向性が強くなったことを意味している。

h-BN 粒子の配向構造形成の駆動力は、ガラスの粘性流動により生じた h-BN 粒子の回転トルクと考えられる。ホットプレス法では、温度上昇後に一軸加圧が始まる。この時、ガラスはせん断場を受けて粘性流動して緻密化する。粘性流動による焼結理論<sup>14)</sup>では、粘度が高いほど緻密化速度は低下する。また、一般的に、固体含有率の増加とともに粘度は高くなる。すなわち、h-BN 添加量が 10 mass% の条件では、系の粘度は相対的に低く、最も早く緻密化が完了した結果、h-BN 粒子の応力配向があまり進まなかったと考えることが出来る。一方、本研究では最大の添加量である 30 mass% の条件では、h-BN 粒子が多いために粘度が相対的に高く、緻密化に時間を要した結果、h-BN 粒子の応力配向がより進行したと考えられる。10 mass% 添加の低い配向性でも面内方向の熱伝導率が板厚方向に比べて 2 倍程度まで向上した理由は、そもそもの h-BN の熱伝導率異方性が非常に大きいため、低い配向性でも明確な違いが生じたと考えられる。

#### 4. 今後の展望

本研究では、ホットプレス法により面内方向に高い熱伝導率を有する窒化物蛍光体粒子分散 h-BN/ガラスコンポジットの作製に成功した。その結果、高熱伝導率化の鍵である h-BN 粒子の配向制御は、ホットプレスの圧力はもちろん、h-BN 粒子に回転トルクを付与するガラスの粘性流動に影響する温度や固体含有率、h-BN 粒子自体の回転のしやすさに影響する粒子形態（大きさ、形状、アスペクト比）など、非常に多くのプロセス因子によって決定されることを明らかにできた。したがって、これらをより厳密に制御し、最適化することで、さらなる高熱伝導率化は大いに期待できる。

他方、波長変換部材としては、材料内部の光路設計も重要な観点である。開発した窒化物蛍光体粒子分散 h-BN/ガラスコンポジットは、マトリックスであるガラスと、蛍光体粒子や h-BN 粒子とが異なる屈折率であるため、これらが成す界面では光散乱が必然的に生じる。そこで、板状の h-BN 粒子の配向方向を制御できれば、高熱伝導率化のみならず、蛍光体粒子からの発光を効率的に取り出す光路設計も可能である。h-BN 粒子の配向制御を主軸としたさらなる粉体プロセスの高度化に期待する。

#### 【参考文献】

- 1) 奥村浩一, 前嶋尚, 日本接着学会誌, 46, 401-405 (2010).
- 2) Q. Li, D. Cai, Z. Yang, X. Duan, P. He, Y. Sun, H. Li, D. Jia, Yu Zhou, *Ceram. Int.*, 45 8181-8187 (2019).
- 3) 三村研史, ネットワークポリマ-, 35, 76-83 (2014).
- 4) M. Akatsuka, Y. Takezawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, 89, 9, 2464-2467 (2003).
- 5) 赤塚正樹, 竹澤由高, C. Farren, *電気学会論文誌 A*, 123, 687-692 (2003).
- 6) S. H. Song, H. Katagi, Y. Takezawa, *Polymer*, 53, 4489-4492 (2012).
- 7) M. Harada, M. Ochi, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 41, 1739-1743 (2003).
- 8) K. Takahashi, *The Micromeritics*, 62, 22-29 (2019).
- 9) Z. Luo, A. Lu, T. Liu, J. Song, G. Han, *Solid State Ion.*, 295, 104-110 (2016).
- 10) A. Kidari, M. J. Pomeroy, S. Hampshire, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 32, 1389-1394 (2012).
- 11) K. Sanada, *J. Soc. Powder Technol.*, 55, 334-339 (2018).
- 12) E. K. Sichel, R. E. Miller, M. S. Abrahams, C. J. Buiocchi, *Physical Review B*, 13, 4607 (1976).
- 13) Q.-Q. Zhu, X. Xu, L. Wang, Z.-F. Tiane, Y.-Z. Xue, N. Hirotsaki, R.-J. Xie, *J. Alloys. Compd.*, 702, 193-198 (2017).
- 14) J. Frenkel, *J. Phys.*, 9, 385-391 (1945).



# 多層グラフェン被覆 $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 種粒子の低磁場配向による $c$ 軸配向 $\text{Si}_3\text{N}_4$ セラミックスの作製

高橋 拓実, 多々見 純一, 矢矧 東穂

## 1. はじめに

窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) は優れた熱伝導性と機械的特性をもつ<sup>1-11)</sup>. そのため, 250 °C を超える高温環境下の使用が想定される SiC パワーデバイスの放熱基板としての応用が期待されている<sup>12,13)</sup>. 特に, SiC パワー半導体が積載される放熱基板の厚さ方向に高熱伝導率が望まれている. 高温安定相である  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  は,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックスの一般的な結晶相であり, 結晶異方性に起因して  $c$  軸方向により高い熱伝導率を示すことが報告されている<sup>14,15)</sup>. Hirosaki らは,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  の  $c$  軸方向と  $a$  軸方向の理論的な熱伝導率がそれぞれ 450 と 170  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  であることを報告した<sup>14)</sup>. Li らは,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  粒子の  $c$  軸方向と  $a$  軸方向の熱伝導率がそれぞれ 180 と 69  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  であることを実験的に示した<sup>15)</sup>. これらの結果は,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  の  $c$  軸配向が高熱伝導率化に有効であることを示している. Watari らは,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  粒子の長軸方向をテープ成形方向に応力配向させ, さらに HIP 焼成することにより結晶配向  $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックスを作製した<sup>16)</sup>. その結果, 配向方向に 155  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  の高熱伝導率を発現させることに成功した. しかしながら, 本法では基板の厚さ方向に  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  の  $c$  軸を配向させることは不可能である. Li らは, 磁場印加による結晶配向法により  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  の  $c$  軸が配向した焼結体を最初に報告した<sup>17)</sup>. Zhu らは回転磁場を用いて  $c$  軸配向  $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックスを報告<sup>18-20)</sup>し, 応力場や磁場印加による配向  $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックスを概説した<sup>21)</sup>. 近年, Zhu らは  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  のウィスカーを 12T の回転磁場により配向させ, 176  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  の高熱伝導率を発現させることに成功した<sup>20)</sup>. しかしながら, 超伝導磁石級の高磁場を利用するプロセスは, 配向成形で利用できる有効磁場空間が小さいため量産性が低く, 社会実装化の観点で課題は大きい.

磁場印加による結晶配向は, 配向の起源である磁化エネルギーの異方性  $\Delta E$  が熱擾乱エネルギー  $kT$  よりも十分に大きい場合に起こる.  $\Delta E$  は, (1)式で表すことができる<sup>22,23)</sup>.

$$\Delta E = -\frac{1}{2\mu_0} \Delta\chi B^2 V \quad \dots(1)$$

ここで,  $\Delta\chi$  は粒子の磁化率異方性[-],  $B$  は磁束密度[T],  $V$  は粒子体積 [ $\text{m}^3$ ] である. 反磁性物質の  $\Delta\chi$  は  $10^{-8}$ – $10^{-10}$   $\text{emu/g}$  である. そのため, 配向に十分な  $\Delta E$  を得るためには, 10–12T の高磁場が必要となる. 粒子の  $\Delta\chi$  あるいは  $V$  を大きくできれば必要な磁束密度を低くできるものの, 粒子の粗大化は焼結性を低下させて緻密化しにくくするため, 望ましくない. また,  $\Delta\chi$  を大きくするアプローチ

として, 一つは磁性原子の添加, もう一つは  $\Delta\chi$  が大きい異種粒子の接合が考えられる. 室温で  $\Delta\chi$  が大きい物質は Fe, Ni, Co などの金属元素を含む物質が多く, これらの原子の添加は, 物質そのものの性質を大きく変えることから得策ではない. 他方, 異種粒子の接合は, 母粒子自身の組成は変わらないため, 母粒子の物性は維持しつつ, 接合する子粒子の機能の新たな付与が期待できる. さらに, 配向後は選択的かつ容易に除去できた方がよい. 以上の点から, 本研究では多層グラフェン (ランダム積層とグラファイトの両方を含む状態のグラフェン) に着目した.

多層グラフェンは炭素六員環の  $\text{sp}^2$  混成軌道と  $p$  軌道による  $\pi$  電子の軌道運動に起因して,  $\Delta\chi$  が大きく (グラファイト換算で  $\Delta\chi = 2.0 \times 10^{-5}$   $\text{emu/g}$ )<sup>24)</sup>,  $c$  軸方向により大きな反磁性磁化率を示す<sup>25)</sup>ことが知られている. また, グラフェンが 2 次元物質であるため, これが積層した多層グラフェンはシート状の粒子形態となる. 多層グラフェンの  $c$  軸が径方向を向いた構造の炭素繊維やシャープペンシルの芯などは, ネオジム磁石からなる極めて低い磁束密度の磁気回路でも容易に配向 ( $c$  軸が磁場印加方向に対して垂直方向を向く) する. すなわち,  $c$  軸方向に粒成長しやすい  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  柱状粒子のように, 形状異方性をもつ粒子の表面に多層グラフェンの  $c$  面を被覆できれば, 多層グラフェンの  $\Delta\chi$  を付与でき, 低磁場でも容易に配向すると考えられる. さらに, 焼成前の脱脂プロセスでも熱分解除去できるため, 焼結性を損なわない点でも有利である.

シート状の多層グラフェンを所望の形態で被覆するために, 機械的処理で粒子間に圧密せん断場を印加する粒子複合化が有効と考えられる<sup>26-31)</sup>. 機械的処理による粒子複合化は, 種々のナノ複合粒子の調製に有用であることが報告されている. 多層グラフェンに対しては, 圧密せん断場印加による応力配向と  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  柱状粒子表面への接合の両立が期待できる.

本研究では,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  柱状粒子に対して多層グラフェン被覆処理を行い, これを種粒子として  $c$  軸配向  $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックスを作製することを目的とした.

## 2. 多層グラフェン被覆 $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 柱状粒子作製

$\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  種粒子は  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  を原料に合成し, ぼールミルで解砕して作製した. また, 多層グラフェンとして, 市販のグラフェンナノパウダー (EM Japan 製 G-13L) を用いた. これらの形態を図 1 に示す.  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  種粒子は柱状粒子, 多層グラフェンはシート状粒子で, いずれも形状異方性が大きいことがわかる. これらの原料粉を機械的粒子

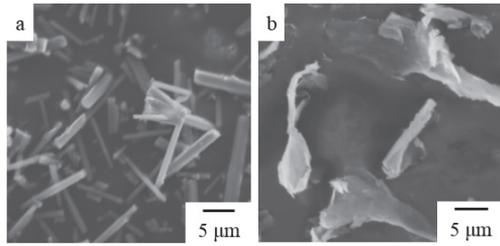


図1 (a) 合成した  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  種粒子と (b) 市販の多層グラフェンの形態.

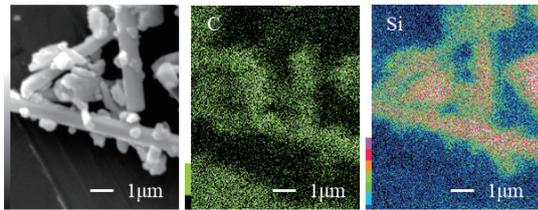


図2 機械的処理を行った多層グラフェン被覆  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  種粒子の形態.

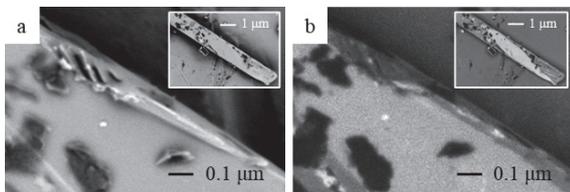


図3 多層グラフェン被覆  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  種粒子の (a) 二次電子像と (b) 反射電子像の比較.

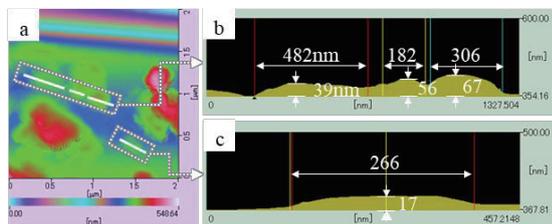


図4 多層グラフェン被覆  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  種粒子の (a) DFM 像と (b) (c) 破線で囲ったライン直下の断面プロファイル像.

複合化装置 (ホソカワミクロン製 NOB-130) で所定量投入し、処理した。図2は、SEMで観察した機械的複合化処理後の粒子の二次電子像と、EDS分析で取得したCとSiの元素マッピング像である。図2より、形状とSiの信号が高く出ていることから  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  とと思われる粒子表面にCが検出されていることが分かった。これは、多層グラフェンが  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  種粒子表面に一樣に被覆されていることを示唆している。より詳細に検証すべく、一個粒子に着目してSEM観察を行った。図3は、同一粒子の(a)二次電子像と(b)反射電子像である。図3(b)に示したように、 $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  種粒子の表面上にはコントラスト差が明確に認められた。コントラストが高い領域は  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  の表面の露出、あるいは非常に薄い多層グラフェンの存在、コントラストが低い領域は厚い多層グラフェンの被覆に対応すると考えられる。さらに、図3(a)では  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  種粒子表面に剥離しかけているシート状粒子の端が見られたものの、(b)の同一箇所

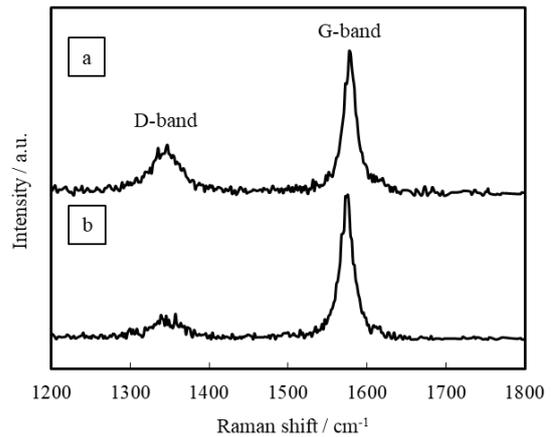


図5 (a) 多層グラフェン被覆  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  種粒子と (b) 原料グラフェンナノパウダーのラマンスペクトル.

のコントラストは低かった。したがって、剥離した端部を有する粒子は多層グラフェンと考えられる。また、図3(b)の剥離した端部のコントラストと図3(a)でコントラストが高くなった領域とを比較すると、図3(b)においては同じコントラストとして観察されたことから、多層グラフェンは機械的処理によって  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  種粒子表面にさまざまな厚さで被覆されていることが明らかとなった。そこで、機械的複合化処理後の粒子の表面を走査型プローブ顕微鏡のDFMモードで観察した。その結果を図4に示す。図4(a)はDFM像、(b)(c)は破線で囲ったライン直下の断面プロファイル像である。図4から、 $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  種粒子表面に存在する多層グラフェンは、厚さ数十nm、側長数百nmであることがわかった。ここで、図1(b)に示したグラフェンナノパウダーの粒子形態と比較すると、機械的複合化処理によって明らかに大きさが小さくなっていることから、多層グラフェンは破壊と剥離を繰り返しながら  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  種粒子表面に被覆されていることが示唆された。

図5は、(a)多層グラフェン被覆  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  種粒子と(b)原料グラフェンナノパウダーのラマンスペクトルである。図5より、機械的複合化処理後もグラフェン構造に由来するGバンドのピーク強度が高いことがわかった。これは、多層グラフェンが圧密せん断場の印加により  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  種粒子表面に接合された後も高い結晶性を維持していることを意味することから、多層グラフェンの特長である巨大な  $\Delta\chi$  の発現を期待させる結果が得られた。

### 3. c軸配向 $\text{Si}_3\text{N}_4$ セラミックスの作製

作製した多層グラフェン被覆  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  種粒子、 $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、分散剤としてポリエチレンイミンを添加し、超音波ホモジナイザーで分散処理して固体含有率20 vol%の水系スラリーを作製した。これを樹脂型にいれ、0.4–10 Tの静磁場中で自然乾燥させて成形体を得て、ガス圧焼結で緻密化した。作製した焼結体の  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  のc軸配向性は、粉末X線回折法と微構造観察から評価した。また、磁場印加方向に対応する方向の熱拡散率をレーザーフラッシュ法により測定し、室温での熱伝導率を算出した。

図6は、各磁束密度の磁場を印加して作製した焼結体の

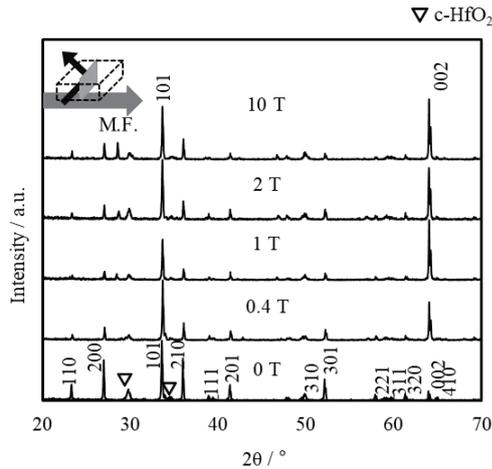


図6 焼結体の磁場印加方向に対して垂直な断面のXRDパターン。▽は粒界に結晶相として析出するc-HfO<sub>2</sub>。

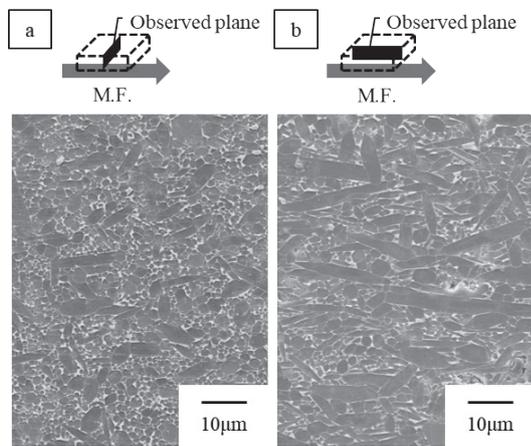


図7 1 Tの磁場印加方向に対して(a)垂直な断面と(b)平行な断面のプラズマエッチング処理後の微構造の形態。

XRDパターンである。測定面は図中に示すように、磁場印加方向に対して垂直な断面とした。磁場を印加していない0 Tのパターンと比較すると、磁場を印加して作製した焼結体はいずれも(hk0)面に起因するピーク高さが低下するとともに、(002)面の強度は明確に向上した。(101)面はc面に近いために強度はあまり低下しなかった。とりわけ、0.4 Tで顕著な配向性が見られたことは、従来、超伝導磁石でなければ困難だった反磁性粒子の配向制御の壁を打破し、永久磁石で発現できる低磁場でも実現できることを明らかにした。

図7は、1 Tの磁場印加方向に対して(a)垂直な断面と(b)平行な断面のプラズマエッチング処理後の微構造の形態である。図7に示すように、(a)垂直な断面においてはアスペクト比の小さい粒子が、(b)には磁場印加方向と平行な方向にβ-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粒子の長軸が向いた配向構造を形成していることがわかった。これは図6の結果とよく一致している。このような配向構造が形成されるメカニズムは、図8のように考えることができる。まず、成形体の大部分を占めるα-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>が焼結助剤同士の反応で生じた液相へ溶解し、微細なβ-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>核としての再析出するα-β相転移と並行し

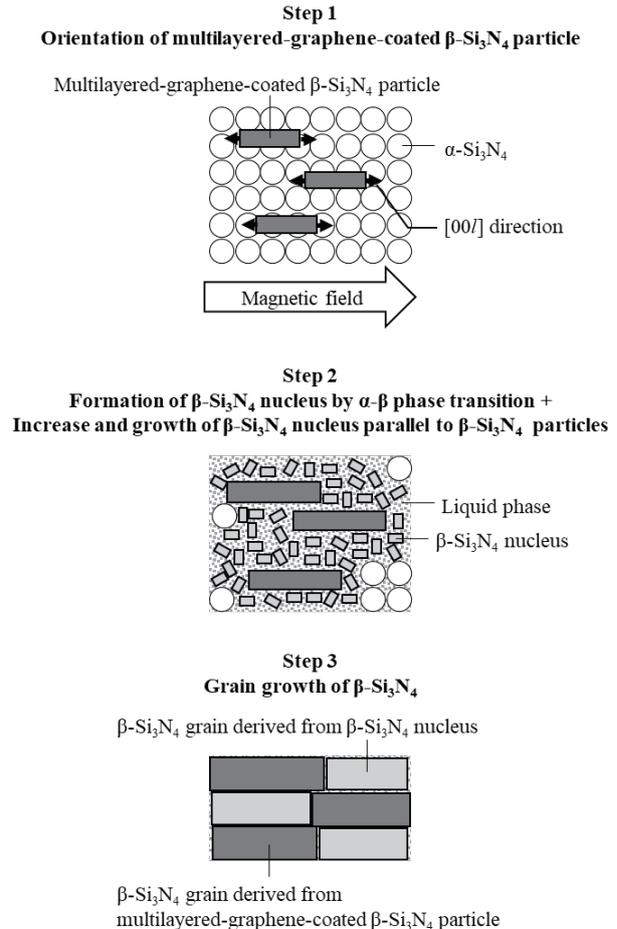


図8 液相焼結を介したc軸配向構造形成メカニズムのイメージ。磁場中成形で配向した柱状のβ-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>種粒子がα-β相転移で生じた微細なβ-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>核の成長を選択的にするテンプレート粒子の役割を果たすため、テンプレート粒子の数や空間分布が緻密な配向構造を形成する鍵となる。

て、脱脂で多層グラフェンが除去されたβ-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>種粒子は少しずつ粒成長する。次いで、β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>種粒子の間に存在する微細なβ-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>核も徐々に粒成長するが、この時、優先的な成長方向であるc軸方向がβ-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>種粒子と物理的に干渉する方向を向いているβ-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>核は成長が阻害される。他方、c軸方向がβ-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>種粒子と物理的に干渉しない方向、すなわち磁場印加方向を向いているβ-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>核は、優先的に成長することができる。この過程で、β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>核の成長は選択的になることから、β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>種粒子は微構造形成の方向性を定めるテンプレート粒子としての役割を担うと考えられる。さらに、磁場印加方向を向いたβ-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>種粒子の粗大化と、同方向へ成長するβ-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>核の増加は、内部に異方的な焼結応力を作用させる要因となり、磁場印加方向と同じ方向へ成長するβ-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>核を増やす。その結果、多くのβ-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粒子の長軸方向が磁場印加方向に向いた配向構造が形成される。本メカニズムについては、焼結過程における組成変化や、異方的な収縮挙動、微構造形成過程などの追跡、TEM観察による厳密な配向性評価など、より詳細な検討を行った結果を別報にて報告<sup>32)</sup>しているので、参照いただきたい。

0.4 T の磁場を印加して作製した配向焼結体の室温の熱伝導率は、磁場印加方向とこれに垂直な方向とで大きく異なり、それぞれ  $96 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  と  $64 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  だった。また、無配向焼結体では  $77 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  だったことから、配向による高熱伝導率化が達成された。以上より、本研究で開発した多層グラフェン被覆による低磁場配向プロセスが高熱伝導率  $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックスを製造する有効な手段であることが示された。

#### 4. 今後の展望

本稿では、多層グラフェンの巨大な  $\Delta\chi$  を利用した低磁場配向プロセスによる高熱伝導率  $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックスの作製について述べた。詳細は割愛するが、発展的成果として、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  種粒子の形態制御により、厚み方向に  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  粒子の高度に  $c$  軸配向した高熱伝導率  $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックスも実現できた。また、配向性を厳密に評価する手法として、電子線後方散乱回折 (EBSD) 法による  $c$  軸配向  $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックスの結晶方位分布を明らかにすることもできた。さらなる高熱伝導率化については、既存の報告にもあるように、系内の酸素量の低減や焼結助剤の種類や量の選定、粒成長などで十分可能である。プロジェクトでは、多層グラフェンを用いない高磁場プロセスではあるが、一般的に用いられる組成の焼結助剤で  $\text{AlN}$  級の高熱伝導率も達成した。さらに、「柱状節理」のように異方的な配向構造であるにも関わらず、配向方向の曲げ強度が約  $500\text{--}700 \text{ MPa}$  (焼結助剤の組成による) を示すことも確認しており、熱伝導性、機械的信頼性の両方で  $\text{AlN}$  を超えるポテンシャルが示された。

こうした成果を踏まえ、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックス製造を手掛ける大手企業との共同研究体制を整え、また産学共同の外部資金の支援も受けながら、社会実装化を見据えた検討にも積極的に着手でき、課題を効果的に抽出できた。得られた知見をプロセスにフィードバックし、的確に制御することが可能となれば、真に  $\text{SiC}$  パワーデバイス用の放熱部材として実用に足る革新的な高熱伝導率  $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックスの創出が実現しうるものと大いに期待できる。

また、多層グラフェン被覆による低磁場配向技術をセラミックス以外の材料系にも展開した。例えばガラスファイバー (GF) は非晶質で磁性をもたないが、多層グラフェン被覆により  $0.5 \text{ T}$  の低い静磁場中でも一軸配向制御が可能となった。これを応用し、GF の長軸が厚み方向に配向した樹脂コンポジットも作製できた。

さらに、多層グラフェン被覆プロセスでより高度な配向制御を実現するためには、複合粒子の定量的な設計の基盤となる粒子単体の配向性と形態とを直接的に結び付ける新たな評価技術が必要である。そこで、光コヒーレンストモグラフィ (OCT) による非破壊観察技術により、磁場印加による粒子の回転運動を時空間で観察し、配向速度を直接評価することで、粒子に付与された実質的な  $\Delta\chi$  を算出することにも成功した。本成果の詳細は、今後、学術論文誌にて報告する。

以上のように、超伝導磁石級の高磁場という縛りを脱却

し、磁場配向の特長を活かしながら社会実装性の高いプロセスに発展できたことは、ラボレベルの域を出なかった磁場配向技術そのものにとっても大きな一歩だったのではないかと思う。今後、粒子の配向性制御の根幹である圧密せん断場が作用する環境下での接合メカニズムのブラックボックスの解明により、さらなる高度なものづくりへの応用が期待される。

#### 【参考文献】

- 1) G.C. Deeley, J.M. Herbert, N.C. Moore, *Pow. Met.*, 4 (1961) 145 - 151.
- 2) K. Komeya, F. Noda, SAE Technical Paper, (1974) 740237.
- 3) M. Mitomo, *J. Mater. Sci.*, 11 (1976) 1103 - 1107.
- 4) G.R. Terwillinger, F.F. Lange, *J. Mater. Sci.*, 10 (1975) 1169 - 1174.
- 5) K. Komeya, M. Komatsu, T. Kameda, Y. Goto, A. Tsuge, *J. Mater. Sci.*, 26 (1991) 5513 - 5516.
- 6) M. Matsuoka, J. Tatami, T. Wakihara, K. Komeya, T. Meguro, *J. Asian Ceram. Soc.*, 2 (2014) 199 - 203.
- 7) I.W. Chen, A. Rosenflanz, *Nature*, 389 (1997) 701 - 704.
- 8) S.G. Guo, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, T. Nishimura, M. Mitomo, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 (2002) 1607 - 1609.
- 9) C.H. Lin, K. Komeya, T. Meguro, J. Tatami, Y. Abe, M. Komatsu, *J. Ceram. Soc. Japan*, 111 (2003) 452 - 456.
- 10) J. Tatami J, I.W. Chen, Y. Yamamoto, M. Komatsu, K. Komeya, D.K. Kim, T. Wakihara, T. Meguro, *J. Ceram. Soc. Japan*, 114 (2006) 1049 - 1053.
- 11) J. Tatami, E. Kodama, H. Watanabe, H. Nakano, T. Wakihara, K. Komeya, T. Meguro, A. Azushima, *J. Ceram. Soc. Japan*, 116 (2008) 749 - 754.
- 12) D. Kusano, G. Tanabe, S. Sato, *Nikki Technical Journal*, 1 (2011) 1 - 4.
- 13) K. Tsuruta, *Denso Technical Review*, 16 (2011) 90 - 95.
- 14) N. Hirosaki, S. Ogata, C. Kocer, *Phys. Rev.*, B, 65 (2002) 1 - 11.
- 15) B. Li, L. Pottier, J.P. Roger, D. Fournier, K. Watari, K. Hirao, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19 (1999) 1631 - 1640.
- 16) K. Watari, K. Hirao, M.E. Brito, M. Toriyama, S. Kanzaki, *J. Mater. Res.*, 14 (1999) 1538 - 1541.
- 17) S.Q. Li, K. Sassa, S. Asai, *J. Am. Ceram. Soc.*, 87 (2004) 1384 - 1387.
- 18) X. Zhu, T.S. Suzuki, T. Uchikoshi, T. Nishimura, Y. Sakka, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 114 (2006) 979 - 987.
- 19) X.W. Zhu, Y. Sakka, T.S. Suzuki, T. Uchikoshi, S. Kikkawa, *Acta Mater.*, 58 (2010) 146 - 161.
- 20) X.W. Zhu, Y. Sakka, Y. Zhou, K. Hirao, K. Itatani, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 34 (2013) 2585 - 2589.
- 21) X. Zhu, Y. Sakka, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 9 (2008) 033001.
- 22) T. Kimura, *Polym. J.*, 35 (2003) 823 - 843.
- 23) Y. Sakka, T.S. Suzuki, *J. Ceram. Soc. Japan*, 113 (2005) 26 - 36.

- 24) C. Uyeda, K. Hisayoshi, *Space Utiliz. Res.*, 28 (2012) 18 - 22.
- 25) J. F. Schenck, *Med. Phys.*, 23 (1996) 815 – 850.
- 26) D. Hiratsuka, J. Tatami, T. Wakihara, K. Komeya, T. Meguro, *Key Eng. Mater.*, 403 (2009) 245 - 248.
- 27) S. Tasaki, J. Tatami, H. Nakano, T. Wakihara, K. Komeya, T. Meguro, *J. Ceram. Soc. Japan*, 1374 (2010) 118 - 121.
- 28) J. Tatami, H. Nakano, T. Wakihara, K. Komeya, *KONA Powder Part J*, 28 (2010) 227 - 240.
- 29) N. Hobara, K. Takizawa, A. Hagiwara, K. Sato, H. Abe, M. Naito, *Adv. Pow. Tech.*, 22 (2011) 102 - 107.
- 30) M. Jafari, M.H. Abbasi, M.H. Enayati, F. Karimzadeh, *Adv. Pow. Tech.*, 23 (2012) 205 - 210.
- 31) K. Hosokawa, A. Kondo, M. Okumiya, H. Abe, M. Naito, *Adv. Pow. Tech.*, 25 (2014) 1430 - 1434.
- 32) T. Takahashi, J. Tatami, H. Nakano, S. Tanaka, *J. Ceram. Soc. Japan*, 127 (2019) 435 - 442.



# 室温でのマイクロカンチレバー曲げ試験における 単結晶シリコンの転位誘起の微視的力学現象

多々見 純一, 矢矧 東穂, 飯島 志行, 高橋 拓実

## 1. はじめに

機器の小型化に伴い需要の高まる MEMS には単結晶シリコンがよく用いられている。使用中に応力を受ける MEMS の信頼性向上のためにはその機械的特性を測定することが重要であるが、機械的特性は試料寸法に依存する場合がある。そのため、これまで数  $\mu\text{m}$  スケールの微小な単結晶シリコンの圧縮応力下での微小な単結晶シリコンの機械的特性については検討されてきたが、曲げ応力下での妥当な測定はほとんど行われてこなかった。そこで、本研究では、これまでに検討してきた曲げ応力下での微小領域の機械的特性の測定に実績のあるマイクロカンチレバー法により単結晶シリコンの機械的特性を評価した。

## 2. 実験方法

試料には、 $10 \times 10 \times 0.525 \text{ mm}$  の単結晶シリコン（クリスタルベース製）を使用した。ただし、 $10 \times 10 \text{ mm}$  の面が(001)面、 $10 \times 0.525 \text{ mm}$  の面が(110)面である。単結晶シリコン基板の表面は化学的機械研磨処理が施されており、転位密度を測定したところ  $1.7 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$  であった。さらに、本研究で用いた単結晶シリコン基板の研磨面の表面形状を、SPM（株）日立ハイテクサイエンス、SPA-400）のダイナ

ミックフォースモード（DFM）にて観察した。

FIB-SEM（株）日立ハイテクサイエンス、XVision200TB）を使用して、単結晶シリコン基板表面にマイクロカンチレバー試験片を作製した。長手方向が $\langle 110 \rangle$ 、試験片の上面が(100)であり、断面が5角形である。微小な単結晶シリコンが示す寸法効果を調べるため、表1に示すような幅、高さ、長さを持つ3種類のマイクロカンチレバー試験片を作製した。一方、試験片（中）に深さ100~300 nm、曲率半径15 nm以下のノッチを支持部に導入した破壊靱性測定用のマイクロカンチレバー試験片も作製した。

FIBを用いて作製したマイクロカンチレバー試験片の先端に荷重を印加することで破壊試験を行った。マイクロカンチレバー試験片の支持部から荷重点までの距離を表1に併せて示す。マイクロカンチレバー試験片の曲げ試験はナノインデンテーション装置（HYSITRON Inc., TI-Premier トライポインデンター）を用いて行った。応力印加速度が同一になるように、試験片（小）は  $15 \text{ nm s}^{-1}$ 、その他の試験片は  $30 \text{ nm s}^{-1}$  の速度でキューブコーナー圧子を圧入した。試験片（中）については、破壊前に荷重を除荷する未破壊試験も行った。機械的特性は片持ち梁の場合の梁理論を仮定して算出した。

表1 単結晶シリコンの機械的特性

試験片	マイクロカンチレバー法			3点曲げ試験法 バルク体
	試験片（小）	試験片（中）	試験片（大）	
<b>寸法</b>				
幅 / $\mu\text{m}$	0.5	1.5	3.6	700
高さ / $\mu\text{m}$	1.2	2.5	6.6	500
長さ / $\mu\text{m}$	4.9	15.8	22.4	10000
荷重点距離 / $\mu\text{m}$	$3.9 \pm 0.1$	$10.3 \pm 0.4$	$19.5 \pm 0.2$	6000
<b>機械的特性</b>				
ヤング率 / GPa	$171 \pm 31$	$175 \pm 10$	$165 \pm 6$	$140 \pm 84$
曲げ強度 / GPa	$14.2 \pm 1.4$	$9.0 \pm 1.4$	$4.5 \pm 0.4$	$0.17 \pm 0.03$
降伏応力 / GPa	$4.1 \pm 1.0$	$4.0 \pm 0.6$	—	—
パイエルズ応力 / GPa	$1.7 \pm 0.4$	$1.6 \pm 0.2$	—	—
等価き裂長さ $2c / \text{nm}$				
円盤状き裂	$8.9 \pm 1.9$	$25.3 \pm 13.7$	$87.5 \pm 13.6$	$63.0 \pm 26.2 (\mu\text{m})$
貫通き裂	$3.6 \pm 0.8$	$10.3 \pm 5.5$	$35.5 \pm 5.5$	$25.5 \pm 10.6 (\mu\text{m})$

最も高い曲げ応力が印加されるのは、マイクロカンチレバー試験片の支持部である。転位活動による降伏現象はマイクロカンチレバー試験片の高い曲げ応力が印加される領域で引き起こされると考えられる。そこで、破壊前に荷重を除荷した試験片(中)を用いて、FIBによりTEM試験片を作製した。作製した試験片は200kVの加速電圧でTEM(日本電子(株), JEM-2100F)を用いて観察した。

破壊靱性は、ノッチ入りマイクロカンチレバー試験片の破壊試験から求めた破壊荷重と、試験片形状、ノッチ形状から有限要素解析により変位法により算出した。ただし、計算には、単結晶シリコンのヤング率として169 GPa、ポアソン比として0.25を用いた。

比較のため、単結晶シリコンのバルク体の機械的特性を三点曲げ試験法により測定した。試験片寸法は、0.5×0.7×10 mmである。材料試験機で3点曲げ試験を行い、荷重、変位、試験片形状から曲げ強度、ひずみ、ヤング率を求めた。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 マイクロカンチレバー試験片を用いて測定される単結晶シリコンのヤング率

破壊試験時に測定されるキューブコーナーの変位は、試験片の荷重点の変位だけでなく圧子直下の変形量も含んでいる。図1に示すように、あらかじめ実施したマイクロカンチレバー試験片のない領域へのキューブコーナー圧子の圧入試験における荷重変位曲線のデータを用いて、圧子圧入試験における変位量を曲げ試験時と同荷重の変位量から引くことにより、マイクロカンチレバー試験片の真の荷重点変位を算出した。三点曲げ試験片と異なる寸法のマイクロカンチレバー試験片の破壊試験から得られた荷重変位曲線をまとめて図2に示す。三点曲げ試験片と試験片(大)については荷重と変位は線形関係であり、その後破壊した。一方、試験片(中)と試験片(小)については、荷重と変位の関係がわずかに非線形となった。

マイクロカンチレバー試験片の応力とひずみは、破壊時の変位量が試験片高さよりも小さいため、梁理論を適用して荷重と変位から計算した。算出された応力ひずみ曲線を図3に示す。応力とひずみが線形関係である場所の傾きから算出したヤング率を表1に示す。いずれのマイクロカンチレバー試験片のヤング率も第一原理計算から算出された計算値[1]とよく一致した。よって、マイクロカンチレバー法により微小領域の機械的特性が妥当に評価できていることが確認された。

#### 3.2 単結晶シリコンの降伏現象

3点曲げ試験片と試験片(大)の応力とひずみの関係は線形関係であり、ある応力でバルクな単結晶シリコンに特徴的な脆性破壊をした。一方、試験片(中)と試験片(小)はこれと異なる破壊挙動を示した。応力が低い側においては応力とひずみは線形関係であったが、応力が高くなると非線形関係となった。応力ひずみ曲線の非線形関係を評価するため、試験片(中)において破壊前に荷重を除荷する

未破壊試験を行った(図4)。荷重印加時と除荷時の応力ひずみ曲線は一致せず、完全に荷重を除荷した後の試験片(中)には永久ひずみが残存していた。これは、マイクロカンチレバー試験片が塑性変形したことを意味している。つまり、試験片(中)と試験片(小)は塑性変形した結果、応力とひずみの関係が非線形となったことが明らかとな

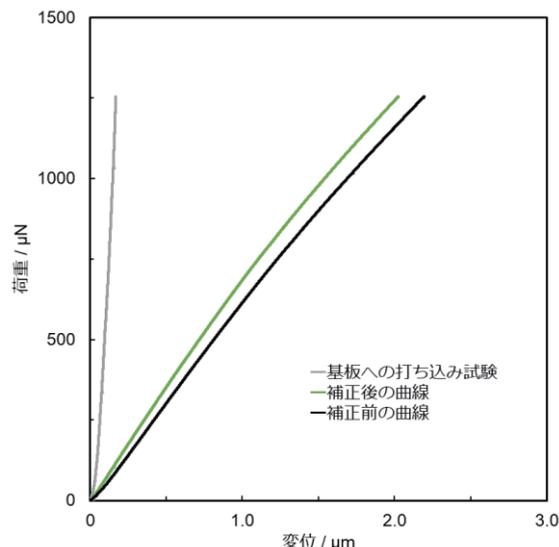


図1 破壊試験から得られた生データから打ち込み試験の変形量を引くことで得られる補正された荷重変位曲線

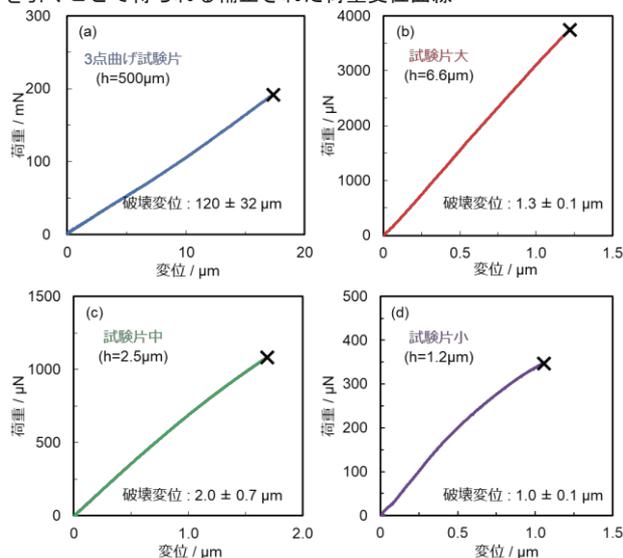


図2 各寸法の試験片の破壊試験から得られた荷重変位曲線: a) 3点曲げ試験片, b) 試験片(大), c) 試験片(中), d) 試験片(小)

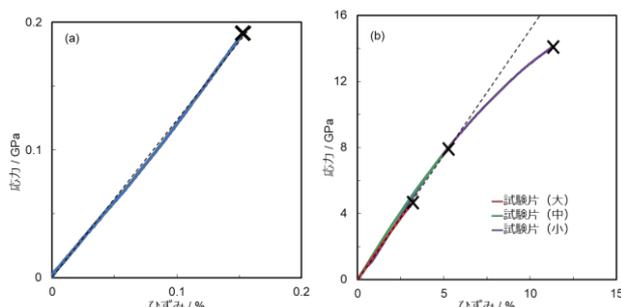


図3 異なる寸法の試験片を用いて測定された応力ひずみ曲線: a) 3点曲げ試験片, b) マイクロカンチレバー試験片

った。

荷重印加後に除荷したマイクロカンチレバー試験片が塑性変形した原因を明らかにするために TEM 観察を行った。図 5 に  $\langle 110 \rangle$  から観察した曲げ試験後の試験片 (中) の TEM 画像を示す。試験片に与えた最大曲げ応力は 7 GPa であった。観察箇所は、曲げ応力が最も印加されると考えられる試験片支持部と曲げ応力が印加されない試験片先端である。応力が印加されていない領域の TEM 像に乱れはなく、欠陥のない結晶構造を有していることが確認された。一方で、図 5b に示す最も高い曲げ応力が印加される領域の TEM 像には転位が密集している部分が点在することが明らかとなった。転位の密集領域の大きさはおおよそ 200 nm であった。さらに拡大した図 5c に示すように、本研究で観察された転位は非常に狭い領域に集積していた。

図 5c の拡大図をもとに結晶構造を分析した結果を図 6a に示す。ダイヤモンド構造である単結晶シリコンのすべり面は  $(111)$  であり、転位はこの面に沿って存在していた。ダイヤモンド構造は面心立方格子であり、ABCABC と表されるような 3 周期の構造を持つ。図 6b, c, d は図 6a の拡大図である。図 6b, d において、原子は ABCA と周期的に並んでいる。一方、中間に位置する図 6c においては周期的な並びは崩れ、ACBA と変化していた。TEM 画像の輝点は必ずしも一つの原子を表しているわけではないが、図 6c の領域の積層構造が不規則になったことを示している。このような結晶構造の乱れは双晶変形または積層欠陥によって生成した転位に起因していると考えられる。ダイヤモンド構造の双晶面は  $(111)$  であり、例として A 面で双晶変形が現れた場合を考える。もし、図 6c の領域が双晶変形していたとすると、A 面の間に挟まれた 1 つの層のみが明るく見える理由が説明できない。一方、図 6c に示す構造は、積層欠陥に起因することも考えられる。

ABCA 中の A と B の間に一つの積層欠陥が入った場合、その積層構造は ACAB となる。さらに、C と A の間に一つの積層欠陥が入ると、ACBC となる。最後にもう一度 B と C の間に積層欠陥が入ると、ACBA となる。これは、観察された結晶構造と一致している。もしこの積層欠陥が全ての結晶面で規則的に起これば、TEM 画像の輝点はもっとはっきり観察されたと考えられる。しかし今回の場合、積層欠陥が規則的に起こらなかった結晶面が存在したために、明瞭な輝点と不明瞭な輝点が混在していると考えられる。したがって、今回観察された転位が積層欠陥に由来すると考えると、A 面の間の一層のみが明るく見えた理由を説明することができる。部分転位である積層欠陥は、グライドセット転位に起因すると考えられる。既往の研究にて、シリコンのグライドセット転位が圧縮応力下にて観察されている。一方、本研究では曲げ試験にて引張応力が印加された非常に狭い領域で多くの転位が初めて観察された。

単結晶シリコンは、圧縮試験や圧子圧入試験において転位の活動に起因する塑性変形が報告されている。曲げ応力下での塑性変形のメカニズムも、転位活動に起因すると考えられている。単結晶シリコンの結晶構造はダイヤモンド

構造であり、すべり系はすべり面が  $\{111\}$ 、すべり方向が  $\langle 110 \rangle$  である。マイクロカンチレバー試験片の荷重点距離は断面の高さよりも十分に大きかったため、梁の支持部に印加されるせん断応力は小さい。そのため、試験片支持部の上面には純粋な引張応力が印加されているとみなすことができる。このとき、すべり系に作用する応力 (分解せん断応力) は、次式から計算できる。

$$\tau = \sigma m \quad (1)$$

ここで、 $\tau$  は臨界分解せん断応力、 $\sigma$  は引張応力、 $m$  はシュミット因子である。本実験では、引張応力は  $\langle 110 \rangle$  方向

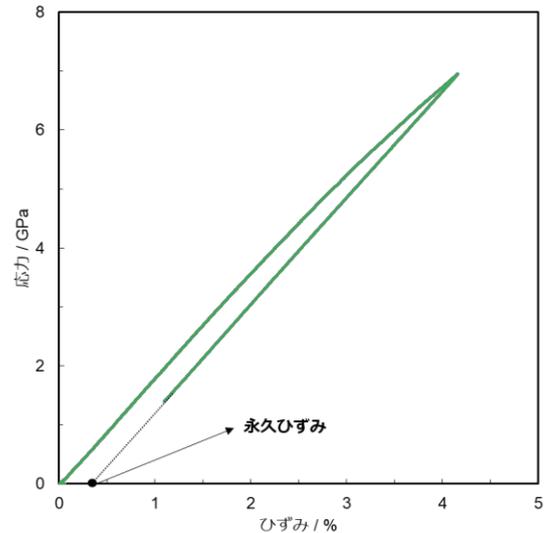


図 4 試験片 (中) の未破壊試験から得られた応力ひずみ曲線

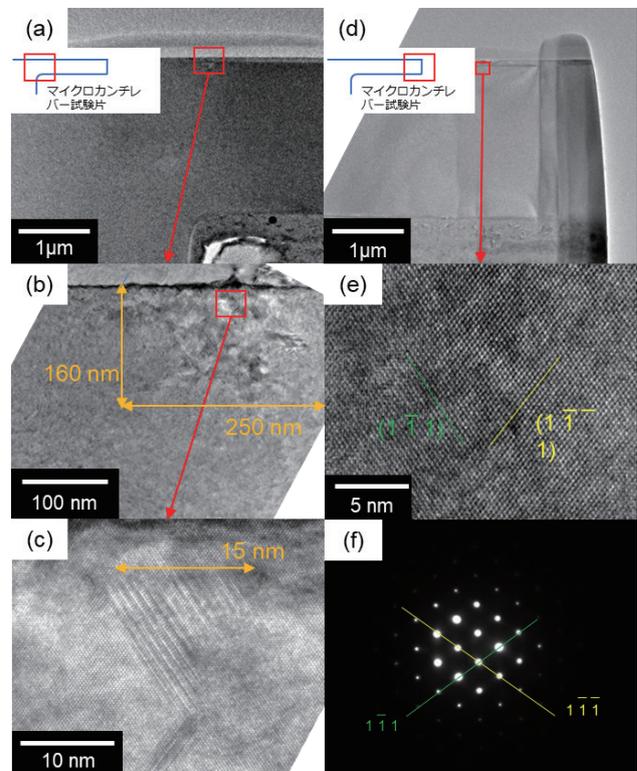


図 5 破壊前に荷重を除荷した未破壊試験片 (中) の TEM 観察結果 : a) 試験片支持部, b) a) の拡大図, c) b) の拡大図, d) 試験片先端, e) d) の拡大図, f) 電子線回折パターン

に印加され、シュミット因子  $m$  は  $1/\sqrt{6}$  と計算された。表 1 に示すように、試験片 (中) と試験片 (小) が塑性変形した応力つまり降伏応力は  $4.0\sim 4.1$  GPa であった。既往の研究では、マイクロピラー試験片の圧縮試験によって転位活動による単結晶シリコンの塑性変形が報告されており、降伏応力は  $3.0\pm 0.7$  GPa であった[2]。パイエルス応力は、降伏応力と結晶方位から推定される。表 1 に示すように、マイクロカンチレバー試験片の曲げ試験から推定されたパイエルス応力は  $1.6\sim 1.7$  GPa、マイクロピラーの圧縮試験から推定されたパイエルス応力は  $1.4$  GPa であった。試験片寸法と試験方法は異なるものの、同程度のパイエルス応力が得られた。これにより、室温かつ微小領域の曲げ応力下において、単結晶シリコンが転位活動に起因する塑性変形が起こることが示唆された。一方、試験片 (大) の強度がシリコンの降伏応力と同程度かそれより低いため、ほとんど塑性変形せずに脆性破壊した。

TEM 観察において、転位は引張面で不均一に分布していた。塑性変形領域の大きさの妥当性を調べるために、マイクロカンチレバー試験片にかかる引張応力が中立面から引張面まで直線的に作用すると仮定してその大きさを計算し、実際の塑性変形領域サイズと計算結果を比較した。さらに降伏応力以上の引張応力により印加された領域内で転位が発生すると仮定し、塑性変形領域寸法を次式から計算した。

$$L = \frac{(\sigma_{max} - \sigma_{\tau})a}{\sigma_{max}} \quad (2)$$

ここで、 $L$  は降伏応力よりも引張応力が高かった領域の大きさ、 $a$  は中立面から引張面までの距離、 $\sigma_{max}$  は最大引張応力、 $\sigma_{\tau}$  は降伏応力である。TEM で観察した試験片は、断面が五角形の試験片 (中) の中心から作製されたため中立面から引張面までの距離  $a$  は  $1.1 \mu\text{m}$ 、降伏応力  $\sigma_{\tau}$  は表 1 に記載した通り  $4$  GPa、最大引張応力  $\sigma_{max}$  は  $7.0$  GPa であった。これらの値から計算された塑性変形領域サイズは  $475$  nm であり、TEM 画像の塑性変形領域のサイズとほぼ一致した。以上から、TEM で観察された塑性変形領域のサイズは妥当であると言える。

### 3. 3 微小スケールでの単結晶シリコンの強度の寸法効果

図 7 に破壊試験の結果得られた曲げ強度と、試験片体積との関係を示す。3 点曲げ試験片の曲げ強度は  $0.17\pm 0.03$  GPa、マイクロカンチレバー試験片の曲げ強度は、試験片 (大)、中、小でそれぞれ  $4.5\pm 0.4$ 、 $9.0\pm 1.4$ 、 $14.2\pm 1.4$  GPa であり、試験片寸法が小さくなるにつれて増加した。このような試料寸法の減少に伴う曲げ強度の増加はバルク体でも報告されているが、数  $\mu\text{m}$  のマイクロカンチレバー試験片においても曲げ強度の寸法効果を示すことが確認された。特に、試験片 (小) は  $14.2$  GPa と非常に高い曲げ強度を示した。この曲げ強度は第一原理計算で計算されるシリコン原子間の結合を切断するのに必要な理想強度[3]に非常に近い。

ノッチ入りマイクロカンチレバー試験片を用いて測定

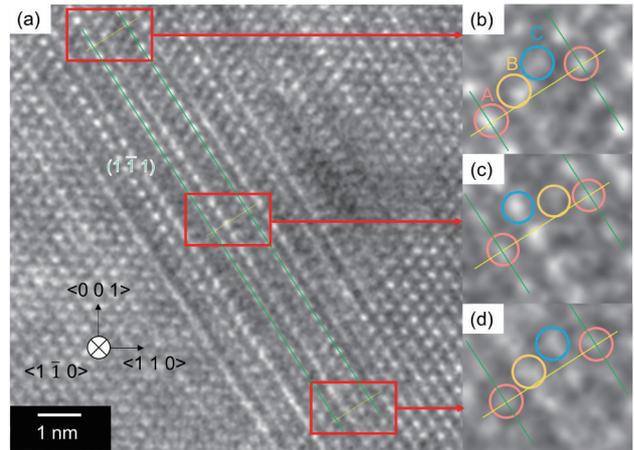


図 6 TEM 画像の分析結果: a) 転位が存在する領域の TEM 画像, b) c) d) a) の特徴的な領域の拡大図

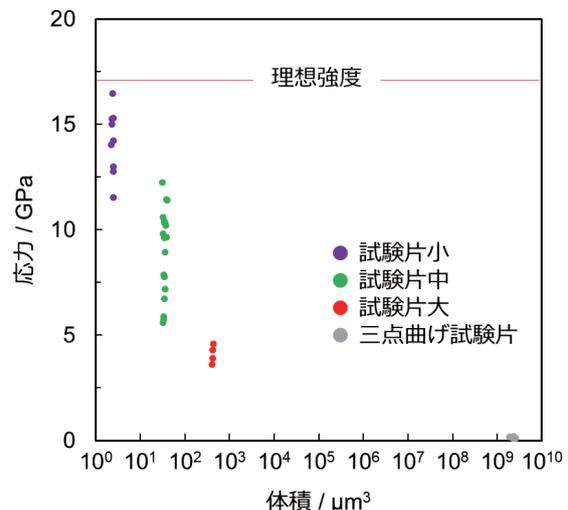


図 7 寸法の異なる試験片の曲げ強度と体積の関係

した単結晶シリコンの応力拡大係数  $K_{IC}$  は  $1.05$  MPa $\sqrt{\text{m}}$  であった。線形破壊力学によると、曲げ強度  $\sigma_f$ 、破壊靱性  $K_{IC}$ 、き裂長さ  $c$  は、以下に示すグリフィスの式で関係づけられる。

$$\sigma_f = \frac{K_{IC}}{Y\sqrt{\pi c}} \quad (3)$$

ここで、 $Y$  は形状因子である。マイクロカンチレバー試験片で測定され  $\sigma_f$  と破壊靱性  $K_{IC}$  から、今回のような微小領域でも線形破壊力学が適用できるという仮定の下、等価き裂長さ  $c$  を計算した。ただし、形状因子  $Y$  は、貫通き裂 ( $Y = 1$ ) と円盤状き裂 ( $Y = 2/\pi$ ) の 2 種類を仮定して計算した。各寸法のマイクロカンチレバー試験片について算出されたき裂長さを表 1 に示す。破壊した試験片の破面観察から、三点曲げ試験片からは数  $10\mu\text{m}$  の、試験片 (大) からは数  $100\text{nm}$  の破壊源が確認された。この破壊源の大きさは計算された円盤状き裂長さの範囲の中にあり、単結晶シリコン内部に存在する欠陥の形状は円盤状き裂に近い可能性がある。一方、試験片 (中) および試験片 (小) の破壊源は明瞭に観察することができなかった。計算された等価き裂長さは数 nm と非常に小さいことから、FE-SEM で

は破壊源を観察できなかったと考えられる。

表 1 に示すように、試験片 (小) で見積もられた等価き裂長さは、試験片 (中) よりも小さい。これは、曲げ試験中にマイクロカンチレバー試験片の中に生成する応力勾配に起因すると考えられる。曲げ試験中のマイクロカンチレバー試験片には、中立面から試験片の表面にかけて引張応力の応力勾配が存在する。試験片 (小) は中立面から表面までの距離が短いため、試験片 (中) に比べて応力勾配が大きくなる。高い引張応力が印加される範囲が狭くなるため、試験片 (小) の転位が集積する領域サイズは試験片 (中) よりも小さくなる。

破壊力学によれば、転位が蓄積する領域はき裂のようにふるまい応力が集中し、脆性固体の破壊源となることがある[4]。図 5c に示すように、大きな引張応力が印加された試験片支持部に転位が高密度に集積した領域が存在していた。転位密集領域の大きさは約 15 nm であった。この値は、表 1 に示す試験片 (中) のき裂長さ (10.3~25.3 nm) の範囲の中にある。TEM 観察した試験片には破壊に至るまでの応力を加えなかったことを考慮すると、グリフィスの式から計算されたき裂長さは TEM 観察結果とよく一致している。これより、マイクロカンチレバー試験片の破壊源は転位が蓄積した領域であると考えられる。数  $\mu\text{m}$  の微小な単結晶シリコンの曲げ強度は、バルク体の場合とは異なり、主に転位の蓄積に支配される寸法効果を示すことが明らかとなった。試験片 (小) における転位の集積領域は観察していないが、マイクロカンチレバー試験片の曲げ試験での応力勾配が急であることから試験片 (中) よりも小さい転位の集積領域が観察されることが予想される。

#### 4. まとめと今後の展望

数  $\mu\text{m}$  サイズの単結晶シリコンが持つ機械的特性をマイクロカンチレバー法により評価した。単結晶シリコンは脆性材料であるにもかかわらず、試験片 (中) と試験片 (小) は曲げ応力印加中に塑性変形した。破壊前に荷重を除荷した試験片 (中) を TEM 観察した結果、試験片支持部に高密度に集積した転位が存在したことから、マイクロカンチレバー試験片の塑性変形は破壊試験中に生成・移動する転位に起因することが明らかとなった。マイクロカンチレバー試験片の寸法を小さくすると曲げ強度が上昇したことから、数  $\mu\text{m}$  程度の単結晶シリコンにも曲げ強度の寸法効果が現れることがわかった。この寸法効果は、試験片内部に存在する気孔に支配されるバルク体とは異なり、転位の集積に支配されることがわかった。メソスケールでは、類似の現象が他の材料においても生じると考えられる。今後は、対象範囲を広げてデータベース化なども視野に入れて研究を進めることを検討する。

#### 【参考文献】

- [1] Brantley WA (1973) Calculated elastic constants for stress problems associated with semiconductor devices, J Appl Phys 44(1):534-535.
- [2] Rabier J, Renault PO, Eyidi D, Demenet JL, Chen J, Couvy

H, Wang L (2007) Plastic deformation of silicon between 20 °C and 425 °C, Phys Stat Sol C 4:3110.

- [3] Dubois SMM, Rignanese GM, Pardo T, Charlier JC (2006) Ideal strength of silicon: An ab initio study, Phys Rev B 74:235203.
- [4] Johannes W (1996) Dislocation Based Fracture Mechanics, World Scientific, Singapore.



# バルク多孔質 SiC セラミックスの曲げ強度と マイクロカンチレバー試験片を用いて測定された 粒界強度の関係

多々見 純一, 矢矧 東穂, 高橋 拓実, 飯島 志行

## 1. はじめに

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)に用いられている。DPF は、およそ 900°Cでの燃焼により微粒子を除去するため、耐熱衝撃性が必要であり、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。そこで、マイクロカンチレバー法による粒界強度の測定に加えて、多孔質 SiC の粒界強度とバルク体強度の関係を明らかにすることを目的とした。

## 2. 実験方法

原料粉体には、SiC の粗粉(屋久島電工製, BC-22, 平均粒径 22  $\mu\text{m}$ )と微粉(屋久島電工製, OY-15, 平均粒径 1  $\mu\text{m}$ )を使用した。粗粉と微粉の重量比は 1:1 とした。まず、原料粉体に分散剤を添加してエタノール中で湿式混合した。乾燥後、バインダーとしてパラフィンを添加したものをナイロン篩で強制通篩して造粒した。得られた造粒粉体を 50 MPa の圧力で一軸加圧成形し、200 MPa の圧力で CIP 成形することで成形体を作製した。加熱してバインダーを除去した成形体を、Ar 雰囲気下で、最高温度 2200°C、保持時間 3h の条件で焼成し、多孔質 SiC セラミックスを得た。これを研削加工して、3×4×35 mm, 1.5×2.0×17 mm, 0.6×0.8×8 mm, 0.3×0.4×4 mm の寸法の矩形試験片を作製し、それぞれ下部スパンとクロスヘッドスピードを、30 mm・0.5 mm/min, 15 mm・0.25 mm/min, 6 mm・0.1 mm/min, 3 mm・0.05 mm/min として 3 点曲げ試験を実施した。最大荷重と試験片形状から曲げ強度を算出した。マイクロカンチレバー試験片の作製は、FIB-SEM (株式会社日立ハイテクサイエンス, XVision200TB) により行った。図 1 に示すように、粒界強度を測定するために試験片端の位置が粒界になるような箇所に、断面が幅約 0.5  $\mu\text{m}$ 、高さ約 0.85  $\mu\text{m}$  の五角形で長さ 4  $\mu\text{m}$  の片持ち支持梁状試験片として、試験片端から 3  $\mu\text{m}$  の位置を荷重点としマーカーを施した。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 多孔質 SiC セラミックスの相対密度, 微構造, 曲げ強度

得られた多孔質 SiC セラミックスの相対密度は 62% であった。微構造観察により、作製した試料は粒子と粒子が部分的に接合している多孔体であり、粒径は約 22  $\mu\text{m}$  で

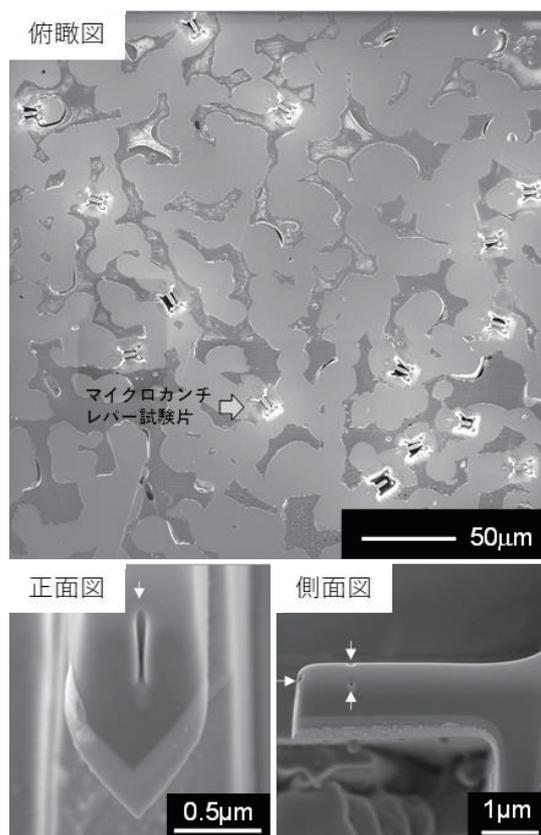


図 1 多孔質 SiC の粒界に作製したマイクロカンチレバー試験片

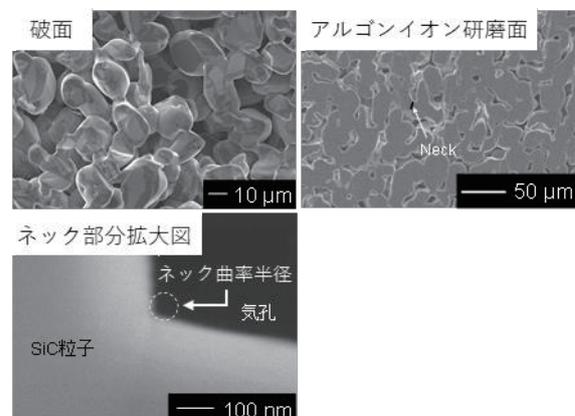


図 2 作製した SiC 多孔体の微構造

あることが分かった。破面の SEM 写真から、粒界から破壊していることが確認できた。図 2 に示すアルゴンイオン

研磨加工面の SEM 写真より、気孔とネック部の様子が観察できる。この微構造をさらに拡大した SEM 写真から求めた気孔の最大半径（151 個の気孔を測定し、破壊に起因すると考えられる範囲であるその上位 10%の平均値）は 53  $\mu\text{m}$ 、ネック部表面の曲率半径およびネックの半径は 20 nm および 13  $\mu\text{m}$  であった。表 1 に示すように、バルク多孔質 SiC セラミックスの曲げ強度は試験片寸法の減少と共に増加した。すなわち、緻密なセラミックスと同様に多孔質 SiC セラミックスにおいても曲げ強度に寸法効果があらわれた。

### 3. 2 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

図 3 にマイクロカンチレバー試験片の破面観察の結果を示す。破壊試験前と破壊試験後の正面と側面から見た試験片の SEM 写真から、試験片は粒界で破壊していることが確認できた。よって、今回の結果は粒界強度だといえる。また、図 4 の荷重-変位曲線と試験片形状から梁理論を仮定してヤング率と曲げ強度を算出した（表 2）。どちらも値はばらついており、その平均は、ヤング率について  $496.8 \pm 166.2$  GPa、粒界強度について  $39.2 \pm 14.4$  GPa であった。SiC 粒界のヤング率の理論値は報告されていないが、測定される値は粒界を形成する 2 つの単結晶のヤング率の影響を強く受けると考えられる。SiC のヤング率の値 455~510 GPa[1]と比較すると、実測値は妥当であると考えられる。

一方、粒界強度については、これまでに 2 つの単結晶を接合して作製した SiC 双結晶の粒界強度は約 100~200 MPa であり、ねじり角を変化させても強度にあまり変化はないと報告されている[2]。この値は、今回測定した粒界強度よりもかなり小さな値だが、この論文の接合部にはいくつか破壊源となり得る気孔が確認できるため、200 MPa という値は、これらの影響を強く受けた粒界強度であると考えられる。マイクロカンチレバー試験片には破面観察からこのような粗大な気孔は存在していないために、得られた粒界強度は 39.2 GPa という大きな値になったと考えられる。

また、得られた粒界強度の分布は試験片 1~5 と試験片 6~12 で大きく 2 つに分かれていた。EBSD 等で結晶方位の同定は行っていないが、粒界によって整合性の程度が異なっている可能性がある。対応粒界は整合性が良く、整合性が悪いと粒界部分が非晶質状態に近い構造になることを考慮すると、試験片 1~5 の粒界は整合性が良く対応粒界に近い構造であり、試験片 6~12 の粒界は整合性が悪く非晶質状態に近い構造であると推測される。まず、試験片 1~5 の粒界強度の平均値は 53.6 GPa であった。これまでに、第一原理計算で  $\beta$ -SiC ではあるが、 $\Sigma 9 < 122 >$  対応粒界の粒界強度が約 50 GPa であると報告されている[3]。この値は、試験片 1~5 の粒界強度の平均値と概ね等しい値であった。従って、試験片 1~5 の粒界は対応粒界に近い構造をしていると考えられる。さらに、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

表 1 バルク多孔質 SiC セラミックスの曲げ強度

試験片寸法 (mm)	試験片 本数	曲げ強度 (MPa)	ワイブル係数 <i>m</i>
3.0×4.0×30	12	116±4	38.0
1.5×2.0×15	12	117±7	17.1
0.6×0.8×6.0	12	145±9	18.1
0.3×0.4×3.0	7	144±4	37.2

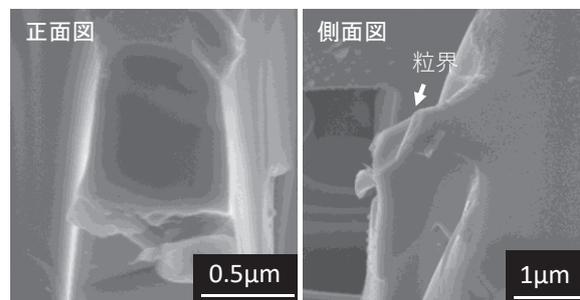


図 3 破壊したマイクロカンチレバー試験片の SEM 写真

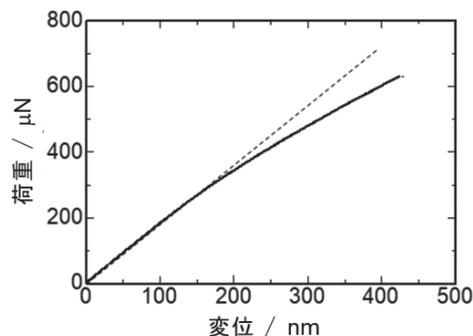


図 4 多孔質 SiC の粒界に作製したマイクロカンチレバー試験片の曲げ試験における荷重と変位の関係

表 2 マイクロカンチレバー試験片で測定した多孔質 SiC セラミックスの粒界強度

試験片 No.	粒界強度 (GPa)
1	61.7
2	55.4
3	54.1
4	49.5
5	47.1
6	40.0
7	38.5
8	29.7
9	27.8
10	24.9
11	22.4
12	18.9

な理論強度であることを意味していると考えられる。また、別途測定した単結晶の強度 56.2 GPa と比較すると、強度が高い試験片 1~5 の内さらに高い試験片 1~3 の平均値 57.1 GPa とほぼ一致した。これは、これらの試験片の粒界は、単結晶のように原子の配列が規則正しく、整合性の良い構造をしているからであると考えられる。一方、試験片

6~12の粒界強度の平均値は、28.9 GPaであった。この値は、別途測定した非晶質相の強度 32.8 GPa と概ね等しい値となった。従って、試験片 6~12の粒界は非晶質相に近い構造をしていると考えられる。

図4に示した荷重と変位の関係には非線形が見られ、塑性変形の発生が示唆された。荷重と変位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21 GPaとなった。圧縮応力下でのSiC単結晶の降伏応力は12~16 GPaという値が報告されている[4]。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ことを示唆している。

### 3.3 多孔質SiCセラミックスの曲げ強度と粒界強度の関係

#### 3.3.1 粒界強度を用いた一つのネックを持つ試験片の強度の推定

一つのネックを持つ試験片に引っ張り応力が作用している場合を考えると、負の曲率を持つネック表面近傍に応力集中が生じる。本研究では、粒界強度を用いて図5のような単純な試験片の強度を推定することにした。図中において、 $D$ は粒子の直径、 $2b$ はネックの直径、 $\rho$ はネックの曲率半径である。図5(b)のような双曲線型の環状ノッチを持つ円柱に引っ張り応力が作用する場合の表面近傍の応力は次式のように表せる [5]:

$$\sigma_A = \alpha \sigma_0 = \frac{\alpha P}{\pi b^2} \quad (1)$$

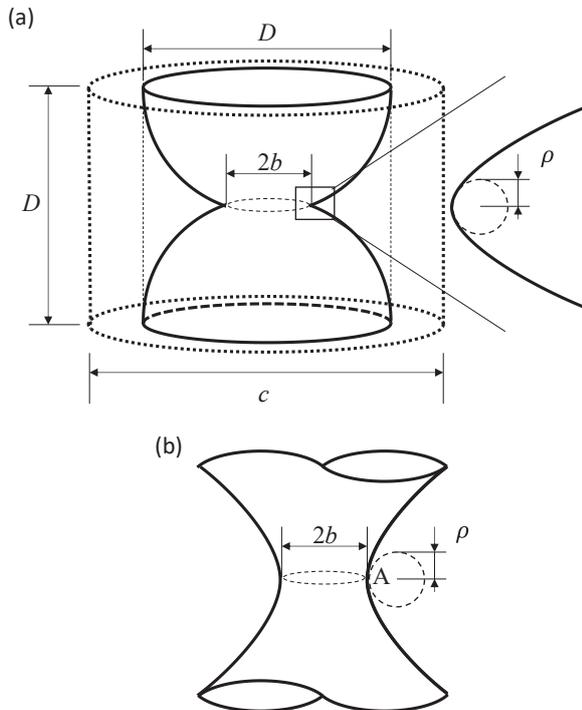


図5 (a)一つのネックを持つ試験片および(b)双曲線型の環状ノッチを持つモデルの概念図

$$\alpha = \frac{1}{N} \left\{ \frac{b}{\rho} \sqrt{\frac{b}{\rho} + 1} + 1 + (0.5 + \nu) \frac{b}{\rho} + 1 + (1 + \nu) \left( \sqrt{\frac{b}{\rho} + 1} + 1 \right) \right\} \quad (2)$$

$$N = \frac{b}{\rho} + 2\nu \sqrt{\frac{b}{\rho} + 1} + 2 \quad (3)$$

ここで、 $P$ は印加荷重、 $\sigma_A$ は印加荷重軸に沿った引っ張り応力、 $\alpha$ は応力集中係数、 $\sigma_0$ は印加荷重と断面積から計算される参照応力である。直径 $c$ の仮想的な円柱で図5の試験片の体積を割ったものが相対密度であると考え、相対密度 $d$ および参照応力 $\sigma_0$ は次のようになる。

$$d = \frac{\left( \frac{4}{3} \pi \left( \frac{D}{2} \right)^3 \right)}{\left( \pi \left( \frac{c}{2} \right)^2 D \right)} = \frac{2D^2}{3c^2} \quad (4)$$

$$\sigma_0 = \sigma^\infty \frac{\left( \pi \left( \frac{c}{2} \right)^2 \right)}{\pi b^2} = \sigma^\infty \left( \frac{c}{2b} \right)^2 = \sigma^\infty \frac{D^2}{6b^2 d} \quad (5)$$

点Aでの応力が粒界強度 $\sigma_{f,GB}$ に等しいときに破壊が生じ、その時の印加応力 $\sigma_{f,1,neck}^\infty$ が一つのネックを持つ試験片の強度と考えると、

$$\sigma_{f,1,neck}^\infty = \sigma_0 \frac{(6b^2 d)}{D^2} = \sigma_{f,GB} \frac{6b^2 d}{D^2 \alpha} \quad (6)$$

となる。前項で得られた粒界強度の平均値や相対密度などを代入すると、一つのネックを持つ試験片の強度は663 MPaとなる。

#### 3.3.2 バルク多孔質セラミックスの強度の寸法効果から求められる一つのネックを持つ試験片の強度

前述したように、多孔体の強度は試験片寸法の減少と共に多孔質SiCセラミックスの強度は増加した。これは、バルク多孔質SiCセラミックスの強度の寸法効果から一つのネックを持つ試験片の強度を推定できることを意味している。各寸法の強度のワイブル係数 $m$ は17から38まで変化し、その平均は27.6であった。ワイブル統計解析に従えば、試験片寸法と脆性固体の強度は次式で関係づけられる。

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\frac{1}{m}} \quad (7)$$

$\sigma_1$ および $\sigma_2$ は、有効体積 $V_1$ および $V_2$ を持つ試験片の平均強度である。三点曲げ試験片の有効体積は下記の通りである。

$$V_{3PB,eff} = \frac{Lbh}{2(m^2 + 1)} \quad (8)$$

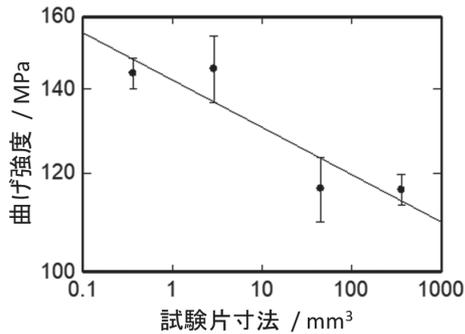


図6 多孔質SiCセラミックスの試験片寸法と曲げ強度の関係

この式は、平均強度の対数が有効体積の対数の増加と共に線形的に低下すること、および、その傾きは $-1/m$ に等しいことを意味している。図6は多孔質SiCセラミックスの平均強度と試験片寸法の両対数プロットである。両者の線形関係が確認され、その傾きは $-0.0378$ 、すなわち、 $m$ は $26.5$ と求められた。この値は、各試験片の $m$ の平均とよく一致していた。この結果に基づいて、図5のような一つのネックを持つ試験片（体積： $V_{tensile,eff} = \pi(c/2)^2 D$ ）の強度を推定したところ、 $167 \text{ MPa}$ となった。

### 3.3.3 一つのネックを持つ試験片の強度の比較

前述したように、二つの手法で一つのネックを持つ試験片の強度を求め、粒界強度とネックでの応力集中から求めた強度が $663 \text{ MPa}$ 、強度の寸法効果から求めた強度が $167 \text{ MPa}$ となった。これらの強度は、数百MPaでありオーダーで一致しており、多孔質セラミックスの強度は、ネック部での応力集中と粒界強度に依存することが明らかとなった。しかし、応力集中と粒界強度からの推定は寸法強度からのものの約4倍高い値となっていた。この差違は、バルク多孔質SiCセラミックスの破壊を支配するのが、より高い応力集中とより低い粒界強度に起因するより弱いネックに起因する可能性がある。測定された50パーセント以下のネックの曲率半径と粒界強度の平均を用いて一つのネックを持つ試験片の強度を見積もったところ、 $135 \text{ MPa}$ となり、寸法効果からの推定と良い一意を示した。これは、多孔質SiCセラミックスの強度が、ネックの曲率や、ネックの半径、粒界強度の分布を考慮した最弱リンク説に支配されていることを意味していると考えられる。

## 4. まとめと今後の展望

マイクロカンチレバー試験片を用いた曲げ試験により多孔質SiCセラミックスの粒界強度を世界で初めて実測した。得られた粒界強度とネックの曲率半径やネックの半径といった微構造から強度予測が可能となった点は高信頼性材料設計を進める上で重要な点だと考えている。

今後は、粒界強度のばらつきの要因となると考えられる粒界構造と強度の相関について、第一原理計算などの計算科学的手法と併せて研究を進めると共に、他の材料への展開や有限要素解析と合わせたマルチスケール・マルチフィジックスシミュレーションへの適用などを行うことで、幅広い高信頼性材料設計が可能になると考えられる。

## 【参考文献】

- [1] Z. Li and R. C. Bradt, The single crystal elastic constants of hexagonal SiC to 1000 OC, Int. J. High Technol. Ceram., 4 (1988) 1-10.
- [2] Y. Ikuhara, H. Miyazaki, H. Kurishita, H. Yoshinaga, Grain boundary structure and strength of SiC bicrystals, J. Ceram. Soc. Japan, 97 (1989) 1511-1516.
- [3] M. Kohyama, Ab initio study of the tensile strength and fracture of coincidence tilt boundaries in cubic SiC: Polar interfaces of the  $\{122\}\Sigma=9$  boundary, Phys. Rev. B, 65 (2002) 184107.
- [4] G. Kwon, H. H. Jo, S. Lim, C. Shin, H. H. Jin, J. Kwon, G. M. Sun, Room-temperature yield and fracture strength of single crystalline 6H silicon carbide, J. Mater. Sci., 50 (2015) 8104-8110. DOI: 10.1007/s10853-015-9379-0
- [5] H. Neuber, Kerbspannungslehre, p. 97 (1958) Springer.

# マイクロカンチレバー試験片を用いた 溶融 Al 接触前後の Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> セラミックス表面の劣化評価

多々見 純一, 矢矧 東穂, 飯島 志行, 高橋 拓実

## 1. はじめに

セラミックスの破壊は、内部に含まれる数十ミクロンの欠陥に応力が集中し、そこから生じるき裂が微構造中を進展し、破断する現象である。したがって、セラミックス組織の構成要素である結晶粒子や粒界と同程度のメソスケール（サブミクロン～数十ミクロンスケール）の破壊特性は、セラミックスの破壊特性を支配する重要な因子である。しかし、これを実測する手法はこれまで存在せず、ブラックボックスとして扱われてきた。この問題に対し、集束イオンビーム加工装置で作製したミクロンサイズの試験片をナノインデントで破壊試験し、材料のメソスケール破壊特性を測定するマイクロカンチレバー法が開発された[1]。本研究では、この手法の用途を拡張し、様々な材料の実測が不可能だった局所領域における破壊特性の評価を目的とし、溶融 Al 接触前後の Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> セラミックスの表面近傍のメソスケール破壊特性を実測した。

Al 合金の鋳造プロセスで溶融 Al と接触する部分に用いられる Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> セラミックス部材は、従来の鉄ベースの金属材料よりも寿命は長いものの、約 1 年の使用で破損する場面があることが問題となっている。本研究に先立ち、破損部材から切り出した試験片を 3 点曲げ試験法により評価したところ、新品のもの比べて強度が半減していることが明らかになった（表 1）。従って、部材の破損要因は溶融 Al との接触による Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> セラミックスの劣化であると考えられるが、この劣化メカニズムについて研究された報告はない。また、3 点曲げ試験法のようなミリメートルスケールの試験片を用いた場合、劣化試料の作製に長期間を要するため、材料開発に不向きである（表 2）。

そこで、マイクロカンチレバー法を適用し、溶融 Al と接触していた Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> セラミックスの表面近傍のみの破壊特性をピンポイントで測定することで、短時間接触での劣化評価及び劣化メカニズムの解明を試みた。

表 1 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> セラミックス部材の 3 点曲げ強度

	新品	破損品
曲げ強度 [MPa]	879±79	448±26

表 2 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> セラミックスの 3 点曲げ強度

溶融 Al 接触時間 [h]	曲げ強度 [MPa]
0	931±87
6	872±73
60	852±118

## 2. 実験方法

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粉体に焼結助剤として Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を内掛けで 5wt.% ずつ添加し、ガス圧焼成 (0.9 MPa N<sub>2</sub> 中 1750°C-2h 保持) により Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> セラミックス焼結体を得た。焼結体表面を鏡面研磨し、鋳造用 Al-Si 合金をのせ、大気中にて 750°C-6h 保持した。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> セラミックスの鏡面研磨面と、溶融 Al と 6h 接触させた面に対し、集束イオンビーム加工装置を用い、断面が幅 1 μm 高さ 3 μm の五角形で長さが 15 μm の片持ち支持梁形状のマイクロカンチレバー試験片（図 1）を作製した。ナノインデントを用い、支持部から 12 μm の位置を荷重点とする破壊試験を行った。

## 3. 実験結果及び考察

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> セラミックス表面近傍の強度は、溶融 Al と 6h 接触することで約 50% 低下した（表 3）。よって、マイクロカンチレバー法を用いることで、6h という短時間の接触で Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> セラミックスの溶融 Al による劣化を評価することに成功した。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> セラミックス表面近傍の破壊靱性も、溶融 Al と 6h 接触することで約 50% 低下した。脆性固体の強度  $\sigma_f$  は、破壊靱性  $K_{IC}$  に比例し、欠陥寸法の半長  $c$  の 1/2 乗に反比例する[2]。

$$\sigma_f = \frac{K_{IC}}{\sqrt{\pi c}} \quad (1)$$

これより、溶融 Al との接触による Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> セラミックスの強度低下は破壊靱性の低下に起因すると考えられる。

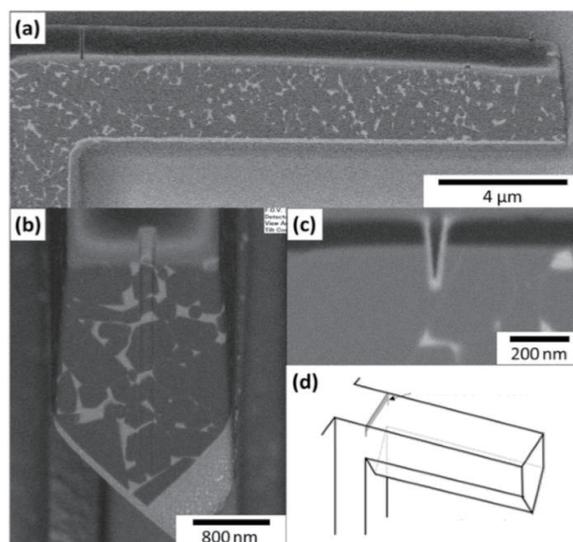


図 1 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> セラミックス表面に作製したマイクロカンチレバー試験片 (a) 側面図 (b) 正面図 (c) 破壊靱性測定用試験片端に導入したノッチ (d) 試験片概略図

表3 マイクロカンチレバー法で測定した溶融Al 接触前後のSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>セラミックス表面近傍の破壊特性

	接触前	6h 接触後
強度 $\sigma_f$ [GPa]	5.89±1.33	3.03±0.29
破壊靱性 $K_{IC}$ [MPa m <sup>1/2</sup> ]	3.28±0.61	1.60±0.43
等価き裂長さ $2c$ [nm]	197	178
ヤング率 $E$ [GPa]	343±48	212±81

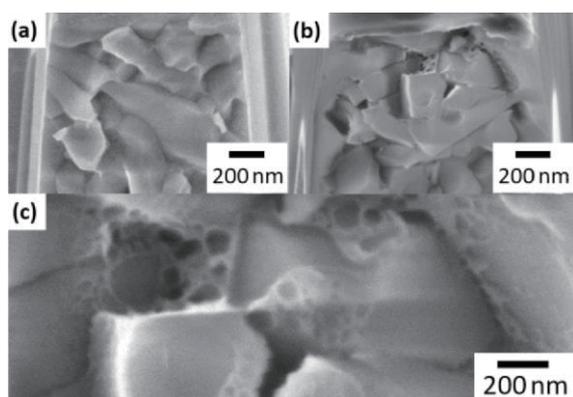


図2 マイクロカンチレバー試験片の破面 (a) 溶融Al 接触前, (b) 溶融Al 6h 接触後, (c) (b)の拡大像

表4 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> セラミックスの破壊特性

	接触前	6h 接触後
強度 $\sigma_f$ [GPa]	5.27±0.97	6.11±0.71
破壊靱性 $K_{IC}$ [MPa m <sup>1/2</sup> ]	2.61±0.35	2.40±0.58

走査型電子顕微鏡によるマイクロカンチレバー試験片の破面観察の結果、溶融 Al との接触の有無によらず、き裂が粒界を進展して破壊していることが確認された。また、溶融 Al 接触後の試験片のみ、特異な網目状の形態を有する粒界破壊を呈していた(図2)。今回作製した Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> セラミックスの粒界ガラス相は、SiO<sub>2</sub> を主成分とした Y-Si-Al-O-N ガラスにより構成されている。SiO<sub>2</sub> ガラスは溶融 Al と接触した際に Si<sup>4+</sup> と Al<sup>3+</sup> のイオン交換反応が生じ、反応に伴う体積収縮により、き裂が生じることが報告されている[3]。同様の反応が Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> セラミックスの粒界ガラス相と溶融 Al の間で生じていたとすれば、収縮応力により粒界ガラス相中にマイクロクラックが形成する可能性がある。マイクロクラックの存在により、脆性固体のヤング率は低下することが報告されている[4]。マイクロカンチレバー法で測定した Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> セラミックス表面近傍のヤング率は、溶融 Al との接触により低下していた(表3)。したがって、溶融 Al との接触による粒界ガラス相中のマイクロクラックの形成が破壊靱性の低下原因であり、このマイクロクラックが破面で観察された網目形態であったと考えられる。

溶融 Al と反応し収縮応力が生じたとしても、粒界ガラス相が強固であればマイクロクラックは形成されないと考えられる。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> セラミックスは、添加する希土類イオンの偏析量の差異 (Y>Lu) [5]に起因し、粒界破壊靱性が

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加の場合よりも Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加の方が大きくとなることが、マイクロカンチレバー法によって実測されている[1]。そこで、焼結助剤を Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に変更した Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> セラミックスを作製し、表面近傍の破壊特性を測定したところ、破壊特性が低下せず(表4)、破面に網目形態、すなわちマイクロクラックも観察されなかったことから、耐溶融 Al 性の向上に成功した。

#### 4. まとめと今後の展望

マイクロカンチレバー法を用いることで、6h という短い接触時間での溶融 Al による Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> セラミックスの強度低下の評価に成功した。強度低下の原因は、粒界ガラス相の溶融 Al との反応によるマイクロクラックの形成に起因した粒界破壊靱性の低下であると考えられる。そこで、焼結助剤を Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に変え、溶融 Al と反応したとしてもマイクロクラックが形成しない強固な粒界ガラス相を有すると予測される Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> セラミックスを作製したところ、破壊特性の低下を抑制することができた。本研究により、マイクロカンチレバー法によるメソスケール破壊特性の測定は、様々な材料の破壊特性とその強化・劣化の評価に適用可能であることが明らかになった。本手法は、今後のセラミックスやガラスの破壊現象の理解に基づいたメソスケールの組織制御による信頼性向上の研究に大きく貢献することが期待される。

#### 【参考文献】

- [1] J. Tatami et al., J. Am. Ceram. Soc., 98(3), 965-971 (2015)
- [2] G. R. Irwin, Trans. ASME J. Appl. Mech., 24, 361-364 (1957)
- [3] K. Hoshino et al., J. JFS., 70, 1-6 (1998)
- [4] R. W. Zimmerman, J. Mater. Sci. Lett., 4, 1457-1460 (1985)
- [5] N. Shibata, Materia Japan, 44(10), 852-855 (2005)

# マイクロカンチレバー曲げ試験による

## (Li,Na,K)NbO<sub>3</sub> セラミックスのメソスケール機械的特性評価

小野 悠綺, 高橋 拓実, 矢矧 東穂, 多々見 純一

### 1. はじめに

圧電材料は振動や応力を電気信号に変換し、逆に電気信号を機械的駆動力へと変換することができる機能性材料である。近年は、スマートフォンやデジタルカメラに代表される電子機器のたゆまぬ高性能化の需要増加に伴い、搭載されているアクチュエータ、センサー、ブザーなどの圧電デバイスもまた、さらなる高性能化が強く求められている<sup>1)</sup>。他方、デバイスの核心である圧電セラミックスは、応力とひずみが繰り返し印加され、過酷な高負荷環境での継続的な使用によって疲労が生じて破壊に至る。そのため、圧電特性を左右するセラミックスの微構造を適切に制御し、高性能化とともに高信頼性を達成することは極めて重要である<sup>2)</sup>。セラミックスの破壊の素過程は、微構造を構成する粒子や粒界の破壊である。すなわち、材料の信頼性はこれらの機械的特性に左右されるため、定量的な材料設計を行うために直接評価する必要がある。圧電セラミックスの機械的特性は、マクロスケールにおいてはビッカース試験による評価を行った例があるが、粒子や粒界といった局所領域での特性を直接評価した例は手法がなく、確認できなかった<sup>3)</sup>。

本プロジェクトではこれまで、粒子や粒界のスケールに相当するサブマイクロメートルから数十マイクロメートル（メソスケール）の局所領域の機械的特性を評価する手法として、セラミックスの微構造中に片持ち梁状の微小試験片（マイクロカンチレバー）を作製して破壊試験を行うマイクロカンチレバー試験を開発し、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> セラミックスや単結晶 Si、SiO<sub>2</sub> ガラスなどに適用した結果を報告してきた<sup>4,7)</sup>。また、圧電セラミックスとして、積層セラミックコンデンサ中の BaTiO<sub>3</sub> (BT) セラミックスに適用した結果、応力誘起相転移が示唆される特異的な応力-ひずみ曲線を示すことを報告してきた<sup>8)</sup>。この報告は、圧電特性、特にひずみ特性が優位な種類の圧電セラミックスの設計において重要な情報である。

本研究においては圧電セラミックスの中でも高いひずみ特性を有する非鉛系の圧電セラミックスである (Li,Na,K)NbO<sub>3</sub> (LNKN) に注目した。LNKN は、室温で単斜晶もしくは正方晶をとる材料であり、圧電材料として普及している Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PZT) に匹敵する非常に高い圧電特性を持つことが知られている<sup>9)</sup>。そのため、BT 同様、非鉛圧電デバイスとして応用が期待されている。しかし、LNKN セラミックスの機械的信頼性を確保するための微構造制御の検討は行われてきていない。

本研究では、マイクロカンチレバー試験を LNKN セラミックスに適用し、メソスケールの機械的特性を評価することを目的とした。測定用試料として、特に高い弾性コンプライアンス定数を有する分極軸の[101]が高度に一軸配向した LNKN セラミックス（平均粒子径 15 μm）<sup>10)</sup>を用いた。

### 2. 実験結果と考察

#### 2.1 LNKN セラミックスのマイクロカンチレバー試験片

マイクロカンチレバーを作製するために、[101]配向軸に対して垂直な面をクロスセクションポリッシャ（日本電子（株）:IB-19520CCP）で処理して平滑化した。次に、集束イオンビーム加工装置（SII ナノテクノロジー（株）:XVision 200TB）を用いて、幅 1 μm、長さ 12 μm、高さ 2 μm、断面形状が五角形のマイクロカンチレバーを粒界や気孔、き裂といった欠陥がないと予想される箇所に選択的に作製した（図 1）。

このカンチレバーを試験片中に 5 本作製し、そのうちの 4 本(1), (2), (3), (4)において破壊に成功した。図 2 は、SEM で観察したマイクロカンチレバーの(A)試験片作製箇所の俯瞰図と(B)上面、(C)側面、(D)正面の拡大像である。また、(E)にカンチレバーの観察方向を図に示す。いずれの試験片も、外観からは強度に影響する可能性がある大きな欠陥等の存在が認められなかった。

#### 2.2 LNKN セラミックスのメソスケール機械的特性

マイクロカンチレバー試験片の曲げ試験は、トライボインデントラー（Bruker: TI premier）で行った。荷重點は、試験片の端から 10 μm 離れた位置とし、破壊に至るまで荷重を連続的に印加した。図 3 に今回破壊に成功した 4 本の試験片(1), (2), (3), (4)から得られた荷重-変位曲線と、図 4 に梁理論を用いて計算した応力-ひずみ曲線を示す。

これらの図から求められた変位と荷重に加えて、曲げ強度、変位が 100 nm 程度までの領域から求めたヤング率を表 1 に示す。また、破面の SEM 観察像を図 5 に示す。

試験片(1)は曲げ強度が 3.84 GPa、ヤング率が 248 GPa と非常に高い値を示した。この値は、過去に報告された LNKN の弾性コンプライアンス定数から求められたヤング率 70 GPa よりも著しく高い値となった<sup>10)</sup>。この破面を観察すると、破面に対して垂直な方向に界面が存在していることがわかる。これは、カンチレバー内部に結晶粒界が

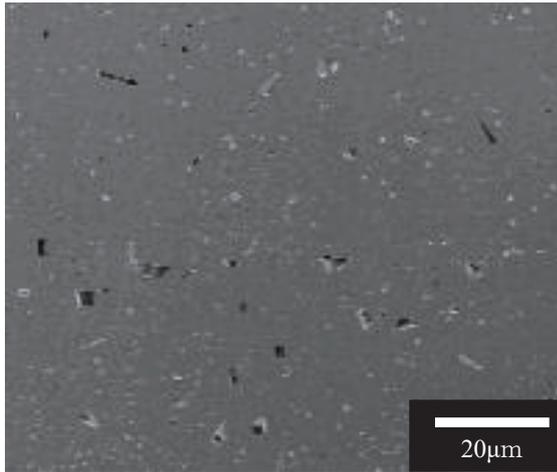


図1 試験片を作製したLNKNセラミックスのCP処理面

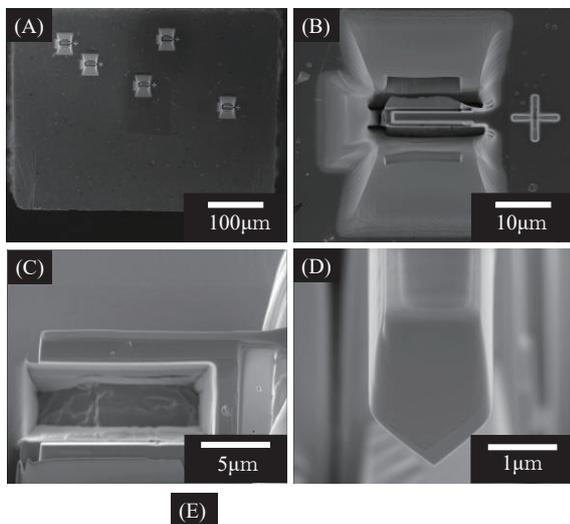


図2 作製したマイクロカンチレバーのSEM観察像  
(A) 試験片作製箇所の俯瞰図、(B) 試験片の上面、  
(C) 試験片の側面、(D) 試験片の正面、  
(E) 試験片の観察方向図

引張面と垂直に存在したことが予想される。これにより変形が妨げられた結果、曲げ強度とヤング率が著しく高い値となったと考えられる。加えて、カンチレバーが根本から離れた位置で破壊していることが確認された。これは、破壊箇所においてSEM上で確認できなかった欠陥が存在していたことが考えられる。

試験片(2)、(3)は応力-ひずみ曲線に変曲点が観察されたものの、曲げ強度が1.29 GPa (試験片(2))、0.75 GPa (試験片(3))と低い強度で破壊されていた。この試験片の破面を観察すると、いずれも3粒子界面らしきえぐれた破面が観察されたため、これらの試験片は結晶粒界の影響で強度が著しく低下したことがわかる。一方で、試験片(2)は破壊後もカンチレバーが完全に分離せず、局所的につながっている形状が観察された。これは、結晶粒界と比べて非常に

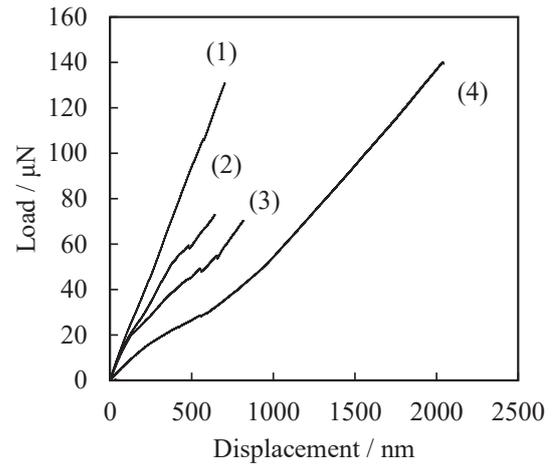


図3 4本の試験片に対するマイクロカンチレバー試験により得られた荷重-変位曲線

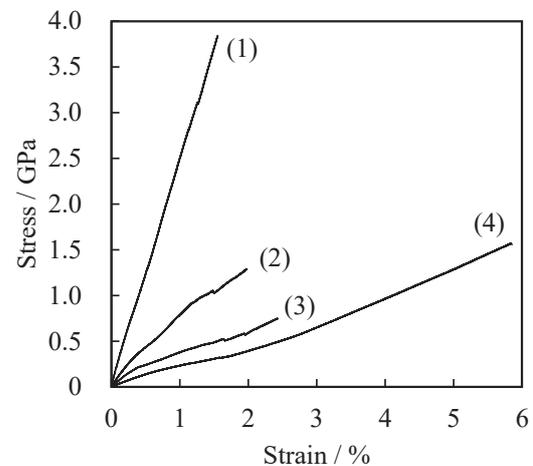


図4 荷重-変位曲線(図3)より計算された応力-ひずみ曲線

表1 カンチレバーの機械的特性

Sample No.	(1)	(2)	(3)	(4)
Displacement	[μm] 0.70	0.64	0.81	2.04
Load	[μN] 131	72.9	70.3	140
Max stress	[GPa] 3.84	1.29	0.75	1.57
Young's modulus	[GPa] 254	86.6	52.0	26.9

変形しやすい相が存在することを示唆している。ヤング率に関しては、試験片(2)が86.6 GPa、試験片(3)が52.0 GPaとLNKNの既報のヤング率と近い値となった。

試験片(4)においては、曲げ強度が1.57 GPaと試験片(1)を除けば高い値を示した。この試験片の破面を観察すると、カンチレバー破面が垂直に切り立っていることがわかる。この破面形状となった原因として、2粒子界面が試験片内に存在した可能性が考えられる。この試験片のヤング率は26.9 GPaと低い値となった。LNKNは室温付近に単斜晶と正方晶相の相転移境界があることが知られており、ヤング率の変化は相転移が影響している可能性が考えられる<sup>11)</sup>。

LNKNに対して機械的応力を印加することにより、応力-ひずみ曲線に変曲点が表れることが示された。これは、応力の印加により材料の硬さが変化していることを示し

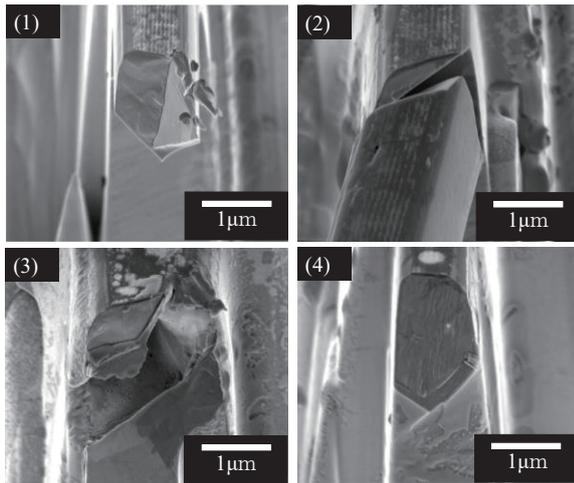


図5 破壊後のカンチレバー破面

ている。このような現象は、応力に誘起されたドメインスイッチングあるいは相変態に起因しているものと考えられる。本試料は、CP処理を行った面と並行に(101)が配向した試料を用いている。このため、引張方向に対しては(101)に直行する結晶軸、すなわち[010]もしくは[011]、[110]、 $[\bar{1}01]$ 、 $[10\bar{1}]$ が配向していることが予想される。LNKNは[101]に高い弾性コンプライアンス定数を有していることから、90°方向のドメインが関与していると予想されるこれらの結晶方位において高いひずみ量を許容できたと考えられる<sup>10)</sup>。

また、この材料における荷重-変位曲線の線形領域において、ヤング率は既報の値に近い数値であった。このことから、メソスケールでの粒子一個分の機械特性とバルク体の特性が一致するという傾向が改めて示された。一方で、ヤング率が極めて高い値となる試験片も存在しており、その原因としてはカンチレバー内部にあった結晶粒界及び相転移の影響であることが示唆されている。特に相転移については、LNKNは室温付近に単斜晶と正方晶の相転移境界が存在することが知られているため、室温下では局所的に結晶相の異なる箇所が存在する可能性が存在する。そのため、試験箇所の相状態を改めて検討する必要がある<sup>11)</sup>。

過去にBTセラミックスへのマイクロカンチレバーを用いた曲げ試験が行われており、本研究で得られた結果と同じく応力-ひずみ曲線に変曲点が表れたことが報告されている<sup>8)</sup>。このことから、他のペロブスカイト構造を有する圧電材料に対しても、応力による非線形な変形挙動が同様に発生しうる可能性が示された。

本研究において、LNKNは最大の許容ひずみ量が5%以上というユニークな機械的特性を持つという結果が得られている。過去に報告されたBTセラミックスの曲げ強度が約4 GPa、ひずみ量が3-4%であったことから、LNKNが非常に変形しやすい材料であることが示されている。この結果は、LNKNにおいて電氣的に測定された高いヤング率とは矛盾しない<sup>10)</sup>。

### 3. 今後の展望

今回の研究により、LNKNはメソスケールにおいて特異な力学特性を持っていることが示唆された。同時に、同じペロブスカイト構造を持つ材料系においても、応力に対して類似した挙動をする可能性が示されている。このような圧電セラミックス材料における特異な力学特性は、将来的に応力センサーや振動発電デバイスのような過酷な環境下で使用するデバイスを設計する上で重要な情報であると考えられる。

今回の研究を通して得られた知見を活かして、圧電セラミックスにおける材料設計の新たな指針を示すことが期待される。将来的には、結晶方位とひずみ方向の関係について明らかにすることを検討している。応力-ひずみ曲線の挙動が引張面(101)と直行する結晶軸と密接に関係していることが予想されるが、どの軸の寄与が大きいかについては明らかになっていない。加えて、LNKNは異なる結晶相が混在している可能性があり、試験箇所の結晶相を正確に把握することが必要である。よって、結晶相及び結晶方位と機械特性の影響について明らかにすることができれば、圧電セラミックスにおける結晶方位と応力の関係を明らかにするとともに、高特性・高信頼性圧電セラミックスの設計指針を与えることが期待される。この結晶方位及び結晶相を評価するために、EBSD測定を行い、改めて結晶相・結晶方位と応力-ひずみ曲線の関係について評価することを検討している。

#### 【参考文献】

- 1) 今中佳彦, 佐野晴信, 長田実, 土屋哲男, 柿本健一, 森分博紀, セラミックス, 51, 12, 830-835 (2016)
- 2) 多々見純一, セラミックス, 56, 1, 1-6 (2021)
- 3) Y. Chen, C. Miao, S. Xie, L. Xu, Q. Wang, J. Zhu, Z. Guan, J. Am. Ceram. Soc., 1-7 (2016)
- 4) J. Tatami, M. Katayama, M. Ohnishi, T. Yahagi, T. Takahashi, T. Horiuchi, M. Yokouchi, K. Yasuda, D. K. Kim, T. Wakihara, K. Komeya, J. Am. Ceram. Soc, 98, 3, 965-971 (2015)
- 5) S. Fujita, J. Tatami, T. Yahagi, T. Takahashi, M. Iijima, J. Eur. Ceram. Soc., 37, 14, 4351-4356 (2017)
- 6) J. Tatami, M. Katayama, M. Iijima, T. Yahagi, T. Takahashi, NEW GLASS, Vol.30, No.114, 30-33 (2015)
- 7) 高橋拓実, 矢矧東穂, 飯島志行, 多々見純一, KISTEC 研究報告 2019, 95-98 (2019)
- 8) H. Yamaguchi, J. Tatami, M. Iijima, J. Ceram. Soc. Jpn., 127, 6, 335-338 (2019)
- 9) Y. Guo, K. Kakimoto, H. Ohsato, Appl. Phys. Lett., 85, 4121-4123 (2004)
- 10) Y. Ono, T. Harada, H. Shimizu, Y. Doshida, T. Honma, S. Tanaka, J. Ceram. Soc. Jpn., 127, 12, 887-892 (2019)
- 11) K. Hatano, K. Kobayashi, T. Hagiwara, H. Shimizu, Y. Doshida, Y. Mizuno, Jpn. J. Appl. Phys., 49, 09MD11 (2010)



# 波長掃引型光コヒーレンストモグラフィーを基軸とする

## 内部構造の非破壊観察・評価システムの開発

高橋 拓実, 多々見 純一

### 1. はじめに

セラミックスの機能や信頼性を低下させる気孔やき裂といった欠陥は、粉体から焼結体に至るプロセスの過程で生じる粒子集合体や空隙といった不均質構造に由来する。しかし、いつ・どこで・どのように生成するのか？という現象の実態は未だブラックボックスである。不均質構造の的確な制御は、高機能化と高信頼性化の要であるため、ブラックボックス化した不均質構造の生成過程の直接的な解明は、セラミックス分野の今後を左右する喫緊の課題である。しかし、高温や応力場、せん断場などの外場が作用した環境下で起こる、多様な系（粉体、スラリー、成形体、焼結体）での内部構造変化過程の実態を一貫して評価する手法はなかった。これを実現するためには、非破壊+高速+3Dで内部構造情報を取得することが求められる。

波長掃引型光コヒーレンストモグラフィー（Swept Source Optical Coherence: SS-OCT）は、医療分野を中心に発達した非侵襲の光干渉断層計である<sup>1)3)</sup>。身近には眼底検査装置として実用されている。生体観察を基盤とすることから、既製品の光源は「生体の窓」と呼ばれる近赤外域のレーザー光を採用しており、内在する屈折率が異なる界面での反射光を検出する。近赤外光は生体に限らず、金属を除く幅広い物質に対して透過性を示すため、本質的には非常に汎用性に長ける観察技術であるが、セラミックスをはじめ、構造中に多くの散乱体を含む不透明材料に対しては積極的に展開されていない。

SS-OCTは、既に産業利用が確立しているX線CTや超音波顕微鏡などの非破壊観察技術にはない様々な特長がある。大きな特長の一つは、観察速度である。SS-OCTの観察速度は、光源の掃引周波数と観察空間の大きさ、空間分解能で決まる。現状、市販装置に搭載されている光源の掃引周波数は20–100 kHzで、これは深さ方向スキャン（A-scan）が毎秒2–10万回行われることになる。A-scanを水平方向に繰り返して断層像を取得するB-scanの速度は、A-scan数と掃引周波数より見積もることができる。例えば、20 kHz光源で水平方向に1 mmの範囲を200分割（B-scan方向の分解能は5 μm/pixel）して観察する場合、B-scanのフレームレートは100 fpsである。すなわち、ビデオレート以上の高速で断層像を取得でき、リアルタイム2D観察が可能である。さらに、奥行き方向のB-scan数を同じ（=1 mm<sup>3</sup>の観察空間）とすれば、3D情報の取得に要する時間はわずか10 sである。さらにSS-OCTは、光干渉により光源と同じ波長と位相の反射光のみを検出することから、周囲からの迷光を原理的に検出しない。すなわ

ち、高温での輻射も検出しないため、室温から一貫したその場観察が可能である。ハード面では、反射光を捉えるプローブ部が家庭用ビデオカメラのように取り回しが可能（干渉計と接続している光ファイバーの長さの範囲内）であるため、可動性に優れる。また、装置の構成が一般的なパソコンラックに積載できる程度の大きさや重量なので、可搬性もよい。こうした特長から、SS-OCT装置は電気炉や材料試験機などの異種装置との融合性も高く、組み合わせ次第で様々な環境でのオペランド観察が実現できる。

以上の特色から、我々はSS-OCTがセラミックス製造プロセス中で起こる不均質構造の生成過程を解明し、観察情報のフィードバックによる的確なプロセス制御を実現する大きな一助になり得ると考えた。そこで本研究では、SS-OCTを基軸とした内部構造の非破壊観察・評価システムを開発し、製造プロセス中で起こる内部構造変化過程を明らかにすることを目的とした。本稿ではまず、OCTの有用性を検証するための基盤的知見として、焼結体中の球状欠陥と面状欠陥の静的観察と非破壊検査への展開について述べる。次に、動的観察として、スラリー中の内部構造変化過程と、脱脂、焼成中の成形体の内部構造変化過程の観察について述べる。さらに、より高度な情報を取得するための3D構造変化過程の観察として、せん断場印加によるスラリー中の粒子集合構造の変化、一軸加圧下の顆粒粉体層中の空隙形態の変化について述べる。

### 2. SS-OCT装置の概要

本研究で用いたSS-OCT装置（IVS-2000WR, santec株式会社製）の主な仕様を表1に示す。光軸方向の分解能は光源の中心波長と波長掃引幅、試料の屈折率より決定される。面内方向の分解能は光源の中心波長とレンズの焦点距離と開口数から決定される。表1に示すように、本研究で用いたSS-OCT装置は、いずれもμmオーダーの高分解能である。また、光源の掃引周波数も20 kHzと高速であるため、内部構造のリアルタイム2D観察や高速3D観察が

表1 SS-OCT装置の主な仕様

項目	仕様
Center wavelength / nm	1300
Sweep width / nm	170
A-scan rate / kHz	20
Axial resolution (n=1) / μm	4.4
Lateral resolution / μm	9
Scanning range / mm	20×20

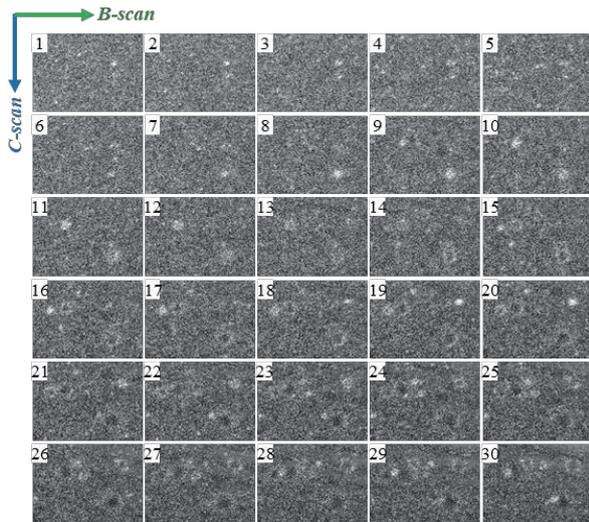


図1 球状カーボン粒子を造孔剤として添加して作製した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  焼結体中で観察された深さ方向(A-scan 方向)に連続性をもつ信号を含む OCT 原画像(左)と画像処理後の OCT 像(右)の比較. 輝度の高い領域は屈折率差が大きい界面が存在することを示唆する.

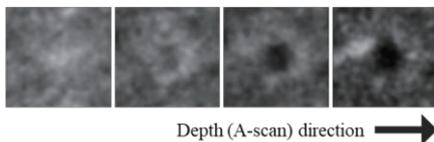


図2 深さ方向に連続する輝点の形態変化の一例. 中心部の輝点の集合体が環状に広がるにつれ, 内側に輝度の低い領域が出現する.

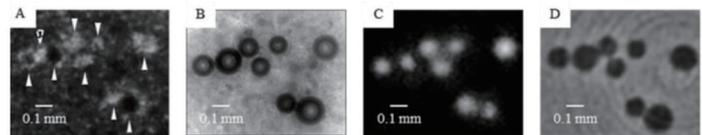


図3 同一の観察領域, 同一のスケールで比較した (A) 深さ方向に積算した画像処理後の OCT 像と (B) 透過モードの近赤外線顕微鏡像, (C) 超音波顕微鏡像, (D) X 線 CT 像.

可能である.

### 3. 実験結果

#### 3. 1 静的観察

##### 3. 1. 1 焼結体中の球状欠陥と面状欠陥

図1に, 球状カーボン粒子を造孔剤として添加して作製した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  焼結体で観察された深さ方向 (A-scan 方向) に連続性をもつ信号を含む OCT 原画像 (左) と画像処理後の OCT 像 (右) を示す. 前述の通り, OCT 観察では試料に内在する屈折率が異なる界面での反射光を検出する. 原画像中で輝度の高い領域は信号強度が高いことを意味し, 屈折率差が大きい界面が存在していることを示唆する. この点に着目すると, 多くの内在する光学的に不均質な構造を検出できていることが定性的に理解できる. 他方, OCT 原画像は画像処理後の OCT 像と比べると不鮮明に見える. これは, スペックルパターンと呼ばれる信号光同士の干渉による粒状ノイズであり, 観察像に一样に現れる. ただし, 内部構造を直接的に反映した信号ではないため, 強度は弱く, 画像間に連続性がない (=内部構造が僅かでも変化するとパターンが一変する) という特徴がある. したがって, Image J 等の画像処理ソフトウェアによりスペックルパターンを大幅に低減することは可能である. 画像処理後の OCT 像は, 原画像に対して平均化や輝度コントラスト調整を行ったものであるが, 信号の視認性は大幅に向上していることが分かる. 図2は, 画像処理後の OCT 像のうち, 深さ方向に連続的な形態変化を示す一部の信号を拡大表示した図である. 中心部に存在する輝度の高い領域 (輝点の集合体) が深さ位置を変えるにつれて環状に広がると

もに, その内側に輝度の低い領域が出現していく様子が見えた. 輝度の低い領域は, 光学的に不均質な構造が存在しないことを示唆する.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  焼結体中で想定される光学的に不均質な構造は, 粒子と粒子がなす粒界と, 粒子と空気がなす気孔やき裂といった欠陥であるが, 図2のような形態変化の場合は, 粒子と空気からなる強い反射を伴う界面と, 界面がなく透過する開いた空洞部をもつ欠陥に起因すると考えられる. そこで, 欠陥の形態を明らかにするために, 既に技術的に確立した手法である近赤外線顕微鏡の透過モード, 超音波顕微鏡, X線CTを用いて, 同一の領域を観察した. その結果を図3に示す. 近赤外線顕微鏡像では試料背面からの透過光を検出しているため, 輝度の低い領域は光が散乱する光学的に不均質な構造である. 超音波顕微鏡像は, 試料上部から照射した超音波の反射波を検出しているため, 周囲と密度が異なる不均質構造を可視化する. X線CT像はX線吸収率差を可視化するため, 輝度の低い領域は吸収するような物質が存在しないことを示す. こうした異なる観察像の性状を勘案した結果, OCT 像で連続的な形態変化を示した信号 (図3中, ▼や▲でマーク) は, いずれも球状欠陥 (気孔) の界面での反射と内部での透過に起因することが明らかとなった.

図4は, 実部材で破壊源となり得る微小欠陥を人工的に導入した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  焼結体中で観察された (A) 球状欠陥と (B) 面状欠陥の OCT 像と, 対応する同一断面の X 線 CT 像である. 図1-3は, 入射方向から観察した OCT 像であるのに対して, 図4は入射方向に垂直な方向 (C-scan 方向) から見た OCT 像である. 図4 (A) に示すように, 試料の表面から 0.74 mm, 端部から 0.67 mm 離れた位置に「こ」の

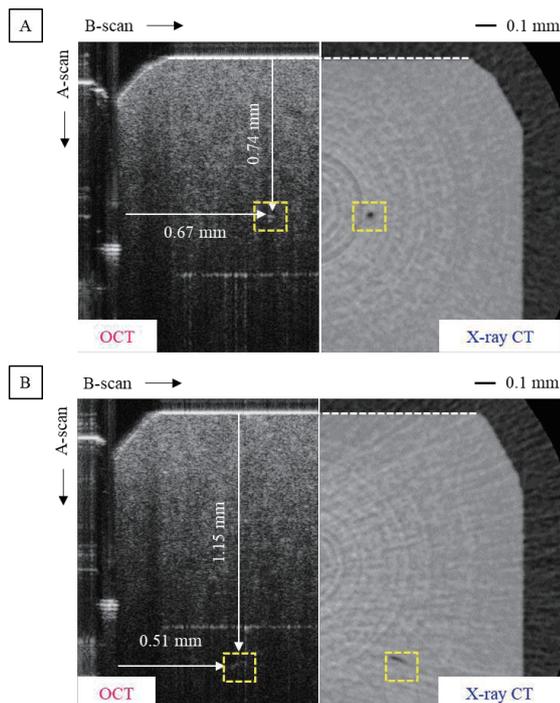


図 4  $\text{Al}_2\text{O}_3$  焼結体に内在する (A) 球状欠陥と (B) 面状欠陥の OCT 像と比較用の同一断面の X 線 CT 像。

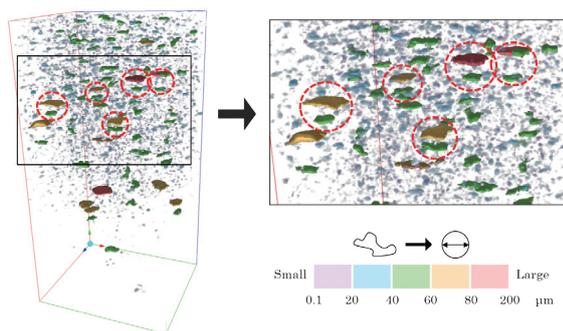


図 5 3D 可視化した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  焼結体に内在する球状欠陥群。

字型の信号が見られた。奥行方向 (C-scan 方向) への連続性を確認したところ、図 1 に類似した形態変化 (この場合は環状ではなく「こ」の字型) が確認された。これに対して、X 線 CT による観察からは全く同じ空間位置に球状欠陥が存在することが確認された。球状の界面では反射光の強度に分布が生じる。すなわち、入射方向と界面との成す角が  $180^\circ$  に近づくほどプローブに返ってくる反射光強度は低下するため、入射方向と平行な断面では「こ」の字型として検出されたと考えられる。他方、図 4 (B) では、試料の表面から 1.15 mm、端部から 0.51 mm 離れた位置に線状の信号が見られた。そこで同一断面の X 線 CT 像を比較した結果、面状欠陥が存在することが確認された。特筆すべきは、医療用に特化した仕様の SS-OCT 装置による簡便な非破壊観察に関わらず、1 mm を超える内部の欠陥も検出できている点であり、内部構造の散乱状態によっては、かなりの高深達が期待できると考えられる。

図 5 は、球状欠陥を含む  $\text{Al}_2\text{O}_3$  焼結体の OCT 原画像に対して、機械学習で自動最適化した画像処理プロセスを適

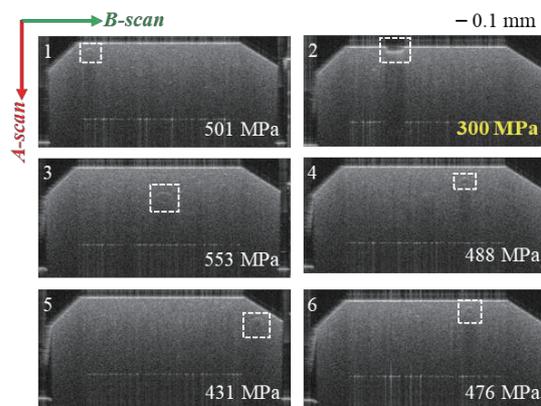
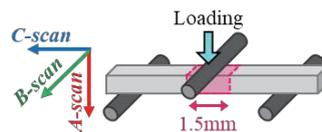


図 6 OCT 観察で検出された  $\text{Al}_2\text{O}_3$  試験片の引張面側に内在する粗大欠陥と予測強度。

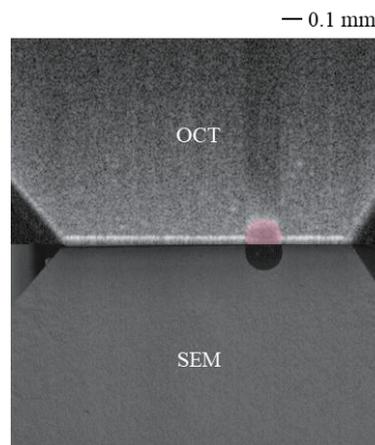


図 7 最低予測強度を示した粗大欠陥の OCT 像と三点曲げ試験後の破面の SEM 像の比較。

用した後に再構築した 3D 像である。3D 像中の構造体の色は、カラーバーの通り同体積の球の直径で近似した大きさと対応している。図 4 で示したように、人工的に導入した球状欠陥に起因する粗大な「こ」の字型の信号はもちろん、これらと同等の信号強度で様々な大きさの光学的不均質構造を多数検出できた。これらは不定形で広く分布して存在していることから、原料粉体の不均質性や製造プロセスに起因して生じた「意図していない光学的不均質構造」に由来する信号と考えられる。

### 3. 1. 2 非破壊検査への展開

図 5 までの結果から、OCT 像上の信号の形態と実際の不均質構造の形態 (球状欠陥と面状欠陥) との相関関係が明らかとなった。そこで、本知見を非破壊検査へと展開すべく、明確に破壊源となり得る粗大欠陥を人工的に導入した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  試験片を作製し、荷重印加点に対応する範囲の引張面側を SS-OCT で非破壊観察し、粗大欠陥に起因すると考えられる信号を抽出した。さらに、それらの寸法と形状、

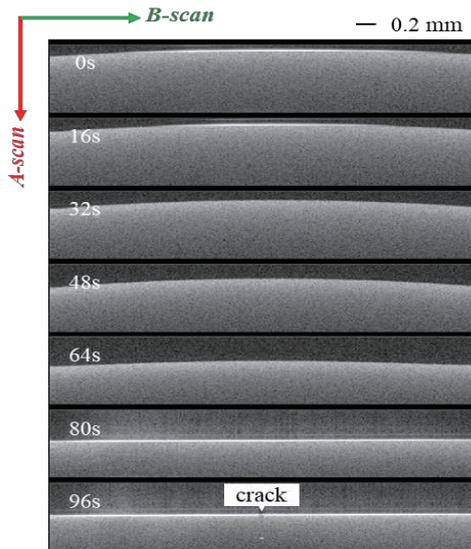


図 8 水系スラリーの乾燥に伴う体積収縮とき裂生成過程  
(固体含有率：30 vol%，分散粒子： $Al_2O_3$ ，分散媒：水，分散剤：ポリカルボン酸を主成分とする市販品)。

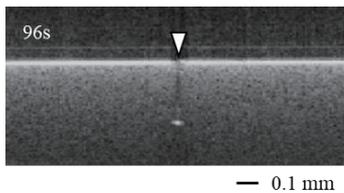


図 9 体積が収縮した後に厚さ方向に進展したき裂を内包する乾燥スラリーの表面近傍の拡大図

SCF 法で求めた破壊靱性から試験片の最低強度を予測した。その結果を図 6 に示す。予測された本試験片の最低強度は 300 MPa だった。そこで、本試験片を三点曲げ試験に供したところ、299 MPa の曲げ強度が得られ、OCT 観察に基づいて予測した最低強度と非常によく一致した。図 7 は、最低予測強度を示した粗大欠陥の OCT 像と三点曲げ試験後の破面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像の比較である。図 7 より、OCT 像で観察された欠陥と破壊試験後の試験片の破面で観察された破壊源の寸法と位置が非常によく整合していることがわかる。以上の結果から、OCT 観察がセラミックスの非破壊検査技術として有用であることが明らかとなった。

### 3. 2 動的観察

#### 3. 2. 1 スラリー中の内部構造変化過程

液体の分散媒に固体の粒子が分散したスラリーは、複雑形状の付与や、電場や磁場といった外場エネルギーを利用した粒子集積構造の制御など、セラミックス製造プロセスの機能向上に欠かせない湿式成形プロセスの要である。スラリー中の粒子集合構造は成形体の内部構造に強く反映されるため、これを直接的に評価できれば、粘度やレオロジー特性など間接的に評価された情報から経験的に制御されてきたスラリー中の粒子の分散・凝集を的確に制御することが可能となる。そこで、まず基本となるスラリーの

乾燥中の内部構造変化過程について、OCT 観察を試みた。

図 8 は、スライドガラス上に滴下した水系スラリーの乾燥中の内部構造変化過程を動的観察した結果である。乾燥は、液面が揺れないように液滴から十分に離れた上方にドライヤーを設置し、温風を流して行った。観察面は液滴とスライドガラスの界面に対して垂直な断面である。まず、乾燥開始から 80 s までの期間では、液面の高さが経時で低下し、やがて曲面だった液滴の表面は平坦化した。本実験ではスラリーの重量変化を測定していないが、この変化はスラリー中から分散媒である水が蒸発により除去されたことに起因しており、恒率乾燥に相当すると考えられる。また、80 s 時点では表面が一層明るく観察された。これは、液滴表面が平坦化したことで、表面反射率が大きくなったためである。さらに乾燥が進行すると、96 s 時点で乾燥体の内部に輝点が現れ、ほぼ同時に輝点から平坦化した表面に暗い縦線が走る様子が観察された。この輝点から表面周辺の拡大図を図 9 に示す。これまでの結果で示してきたように、OCT 像では反射が多数起こる領域はより信号強度が高く、反射が起こらず光が透過する領域は信号強度が低くなり、通常は信号強度の高低と画像の輝度の高低とが対応する。図 9 に示すように、深部にある輝点から表面に至るまで、輝度の低い直線状の信号が観察された。これは、 $Al_2O_3$  スラリーの乾燥体の表面から内部まで連通したき裂であり、外観の目視でも確認できた。以上の結果から、OCT によりき裂の発生過程を観察できることが明らかとなった。なお、き裂先端の輝度が特に高い理由については、周囲と屈折率が異なる点を想定するに、アルミナの凝集構造や、分散剤 (有機物) が偏析した領域であり、本実験でのき裂発生に大きく関与したと推測される。

#### 3. 2. 2 脱脂中の成形体の外形変化と内部構造変化

脱脂プロセスは、成形プロセスに至る過程で様々な目的で添加した有機物を熱分解で除去し、焼結を阻害するような粒子間の介在物を取り除くための必須工程である。しかし、処理温度は数百 $^{\circ}C$ と低く、また添加した有機物も粉体に対しては数 wt%と相対的には量が少ないことから、顕著な内部構造変化は起こらないだろうと考えられてきた。しかし、とりわけテープ成形やゲルキャストのように、多量の有機物を含む成形体や、熱分解で生じたガスが系外に排出されにくい大型の成形体などでは割れが起こることは経験的に知られていたものの、何が起きているのかという現象の実態の理解までは積極的に検討されていなかった。そこで本研究では、SS-OCT 装置とガスフロー可能な小型電気炉、重量変化のリアルタイム測定のための電子天秤、ガス分析のための FT-IR を組み合わせた新規評価システムを開発し、脱脂中の成形体の内部構造変化のオペランド観察を試みた。

図 10 は、PVB バインダーを 10 wt%含む成形体の脱脂中の外形変化と内部構造変化過程をオペランド観察し、図 11 に示すように重量変化が特徴的な温度での断面像である。(A) は基準となる室温での OCT 像である。200 $^{\circ}C$ を

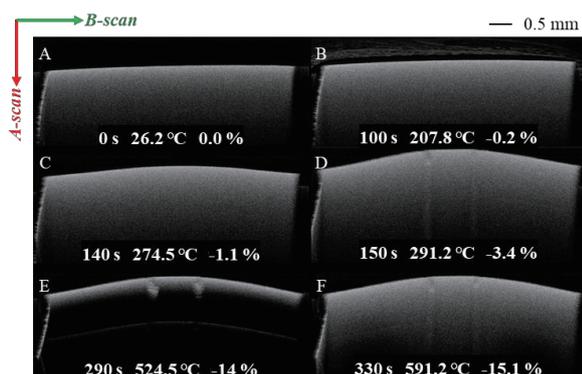


図 10 PVB バインダーを含む成形体の脱脂中の外形変化と内部構造変化のオペランド観察。

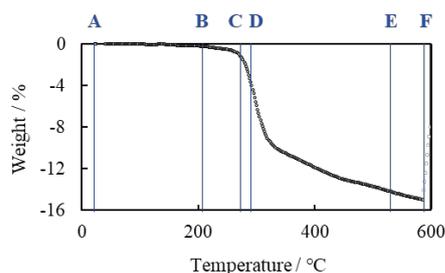


図 11 OCT 観察と同時測定した脱脂中の成形体の重量変化。

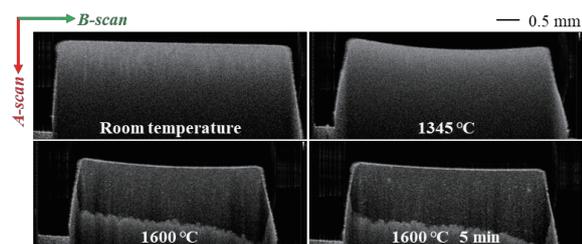


図 12 焼結温度が異なる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体を積層（単体の焼結温度は上層が  $1300^\circ\text{C}$ 、下層が  $1600^\circ\text{C}$ ）した成形体の焼結中の外形変化と内部構造変化のオペランド観察。

を超えた (B) の時点では、外形や内部構造の変化が見られないものの、成形体の上部に激しく流動する細かい輝点の集合体が生じた。この時、緩やかな重量減少が始まっていたことから、有機物の揮発でエアロゾルが生じ、成形体の外を流動していたと考えられる。さらに  $270^\circ\text{C}$  を超過した (C) の時点では、急激な重量減少とともに成形体の外形が凸状に膨らみ始め、重量減少が続く (D)  $290^\circ\text{C}$  時点では表面近傍にき裂が生じるなど、劇的な変化が起こった。このような脱脂過程における膨張、き裂生成の過程のリアルタイム観察は、世界初である。さらに温度が上昇し、(E)  $520^\circ\text{C}$  を超えると、成形体内部の信号強度が急激に低下して黒化したが、(F)  $590^\circ\text{C}$  を超えると内部の信号強度が再び高くなった。これは、有機物の炭化による近赤外光の吸収と、温度上昇により熱分解が進行し、吸収の影響が低減したためと考えられる。重量減少は、 $600^\circ\text{C}$  を超えて終了した。なお、詳細は割愛するが、本観察中に生じたガスは FT-IR で同時分析しており、重量減少に対応しながら段階的に PVB の熱分解が進行していくことも明らかにした。以上のように、脱脂過程をオペランド観察してみると、有

機物の熱分解挙動の影響を受けて、非常に顕著な構造変化が起こっていることが実験的に明らかにされた。こうした知見は、これまで本質が見えなかった脱脂過程での製造エラーを根本的に取り除く大きな一助になるものと期待できる。

### 3. 2. 3 焼成中の成形体の外形変化と内部構造変化

焼結プロセスは、セラミックス=焼き物というイメージがあるように象徴的な主要工程である。焼結現象を解明するために、これまで透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いたナノスケールの粒子の焼結の動的観察<sup>45)</sup>や、高温環境走査型電子顕微鏡を用いた粒成長と気孔除去のその場観察<sup>6)</sup>などが行われてきたが、微構造形成に大きく影響するミクロスケールの焼結現象の実態はブラックボックスのままである。その要因の一つは、高温下での散乱光や輻射の影響を低減し、高熱による損傷から検出器を保護するか、という技術的な巨壁であった。本研究では、SS-OCT 装置と焼成炉を組み合わせた評価システムを開発し、様々な物質や構造の成形体の焼結中の外形変化と内部構造変化の観察に成功するのみならず、外形寸法の変化から高精度な収縮率測定も同時に可能であることを見出してきた。本稿では、その中でもとりわけ興味深い変化が見られた事例について述べる。

図 12 は、焼結温度が異なる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体を積層（単体の焼結温度は上層が  $1300^\circ\text{C}$ 、下層が  $1600^\circ\text{C}$ ）した成形体の焼結中の外形変化と内部構造変化をオペランド観察し、特に変化が大きかった温度における断面像である。昇温速度は  $100^\circ\text{C}/\text{min}$  とした。室温での断面像を基準とすると、まず  $1300^\circ\text{C}$  を超えて外形が凹状に大きく変形した。これは上層の低温焼結層の緻密化に起因すると考えられる。さらに  $1600^\circ\text{C}$  に到達すると、全体が収縮すると同時に反りが戻った。さらに 5 min 保持すると、反りはほぼ元通りに戻った。これは、下層の高温焼結層の緻密化が起こったためと考えられる。図 12 の結果で特筆すべきは、固相焼結にもかかわらず、大きな変形を繰り返してなお、層間で剥離することもなく全体が緻密化した点である。また、OCT 観察で異方的な焼結収縮に起因する変形挙動のその場観察ができたことは、異種物質の共焼結が不可欠な圧電材料や電池材料といった機能性セラミックス材料の高機能化と高信頼性化に資する定量的な材料設計を図る上で重要な知見が得られるものと期待できる。

## 3. 3 動的観察と 3D 可視化による 4 次元評価

### 3. 3. 1 せん断場印加によるスラリー中の粒子集合構造の変化

3.2.1 で述べたように、スラリーはセラミックス産業を支える重要な粉体制御形態の一つである。従来、動的粘弾性測定装置 (レオメーター) で得られるスラリーのレオロジー特性と粒子の分散・凝集状態は密接に関係すると考えられてきたが、せん断場下での粒子集合構造の実態はブラックボックスだった。そのため、同じレオロジー特性のス

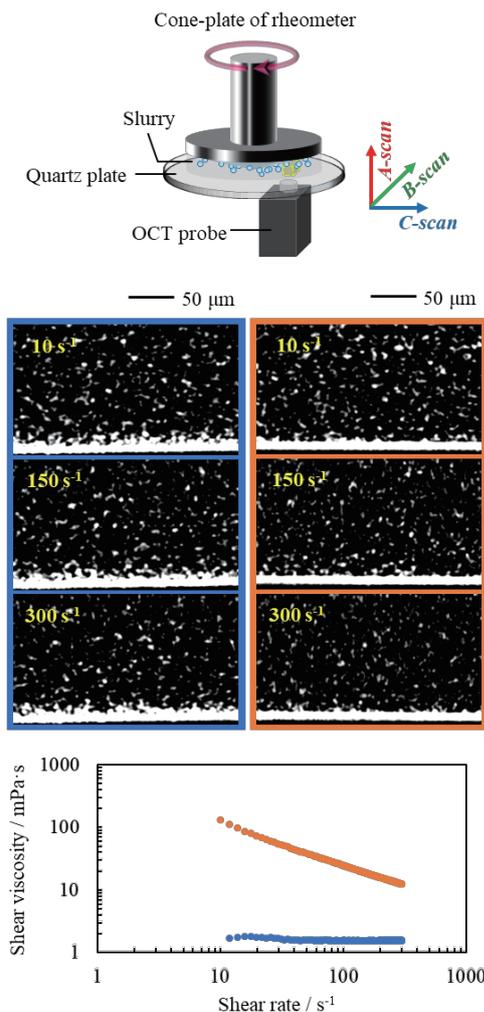


図 13 セン断場下におけるスラリー中の粒子集合構造形態の変化過程と同時測定したレオロジー特性。

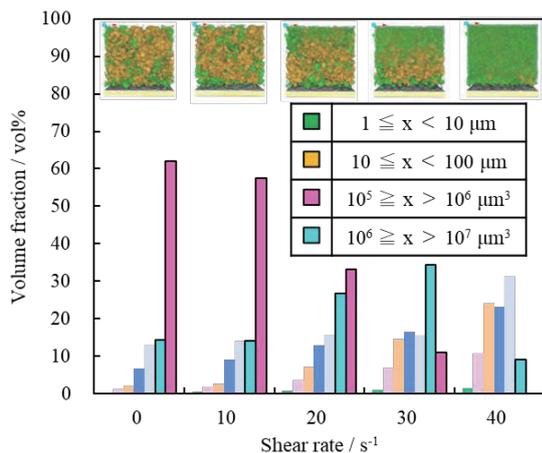


図 14 セン断速度の上昇に伴う大きな粒子集合構造の解砕の様子の定量可視化。

ラリーでも成形体に個体差が生じ、最終製品である焼結体の機能や信頼性が低下するなどの問題が生じていた。そこで本研究では、SS-OCT の時空間的な高分解能を活かしたスラリーの内部構造変化とレオロジー特性の同時測定によるオペランド観察と、特定のせん断速度での 3D 構造情

報の取得による 4 次元評価を行うことで、せん断場下における粒子集合構造変化過程の実態の解明を試みた。評価システムは、SS-OCT 装置とレオメーター（試料室の底板を石英プレートで置換）を融合して構築された。

図 13 に、せん断場下におけるレオロジー特性の異なるスラリー中の粒子集合構造の変化過程を動的観察し、せん断粘度が大きく異なるせん断速度での OCT 像を代表として示した。観察用スラリーは、水系の 10 vol% の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  スラリーであり、pH 調整によりレオロジー特性を制御した。したがって、スラリー中の散乱源は水と粒子の界面と凝集粒子に内在する粒子と空気の界面が考えられる。また、画像処理により粒子と液体の界面での反射に起因する輝度の高い信号を抽出した。OCT 像の下方に見える白線は、レオメーターの石英プレートとスラリーの界面であり、これよりも上がスラリー部である。せん断速度の上昇に対してせん断粘度が変わらないニュートン挙動を示した青色で囲ったスラリーにおいて、せん断速度の上昇に対して輝点の数や大きさの分布に顕著な変化は見られなかった。一方、せん断速度が上がるにつれてせん断粘度が低下する非ニュートン挙動を示した橙色で囲ったスラリーにおいては、せん断速度の上昇とともに輝点の数や大きさに変化が見られた。動画ではこの変化がより顕著に理解できた。こうした OCT 像の差異は、せん断速度の上昇により粒子集合構造が変化していることを示唆する。そこで、低せん断速度域で 3D 観察を行い、抽出した輝点を 3D 構築して粒子集合構造変化の定量評価を行った。その結果を図 14 に示す。不定形の輝点の大きさは同じ体積の球の直径で近似し、さらに  $10 \mu\text{m}$  を境に色分けして表示した。図 14 から、3D 可視化によって、 $10 \mu\text{m}$  以上の球相当径の粒子集合構造（黄色）がせん断場を印加するコーンプレート側からせん断速度の上昇に伴って段階的に減る様子を明らかにすることができた。また、ヒストグラムで示した粒子集合構造の体積分率の変化からも、せん断速度の上昇に伴って大きな粒子集合構造が解砕される様子が定量的に示された。以上のように、OCT 観察を基盤としたスラリーの 4 次元評価は本研究が世界初の試みであるが、多くの結果が従来の粉体プロセス科学で積み重ねられてきた知見とよい一致を示した。その一方で、コーンプレートと石英プレートの間に必然的に生じるせん断速度の分布の影響を強く受けた粒子集合構造変化など、既存のスラリー特性の理解と制御に一石を投じる興味深い知見が得られたことは大変有意義であり、湿式成形プロセスの高度化の大きな一助になるものと期待できる。

### 3. 2. 5 一軸加圧下の顆粒粉体層中の空隙形態の変化の 3D 観察

一軸加圧成形は、セラミックス分野のみならず、食品や医薬品といった錠剤製品の製造にも欠かせない古典的で生産性の良い乾式の成形プロセスである。原料として、金型への充填性がよい顆粒を用いることが一般的である。顆粒は、一次粒子からなる粉体と、バインダーや滑剤といった顆粒特性を左右する有機系添加物とをスラリー化して

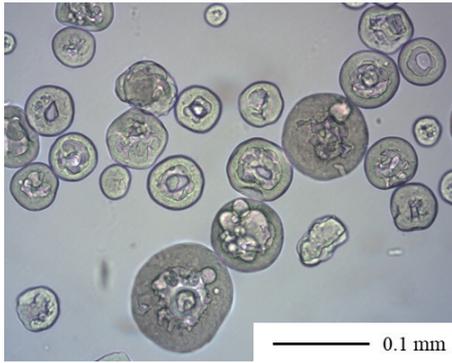


図 15 浸液透光法で観察した原料に用いた市販  $\text{Al}_2\text{O}_3$  顆粒の内部構造。

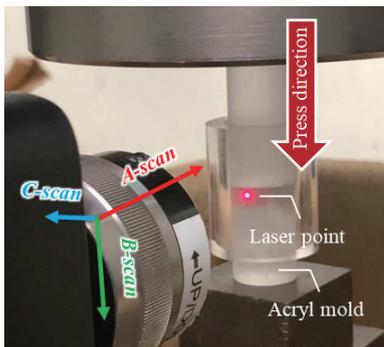


図 16 SS-OCT 装置と材料試験機を融合した評価システム。

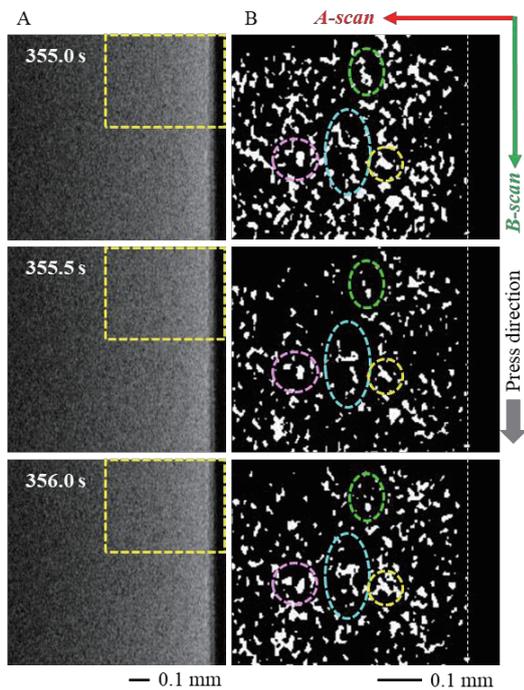


図 17 一軸加圧下の顆粒からなる粉体層中の 2D 断面における空隙形態の連続的な変化。

混合し、種々の方法で造粒して作製するが、その製造過程に応じて顆粒内構造は大きく異なる。また、一軸加圧という異方的な応力場の作用や、金型を使用することによる粉体層中の応力分布に起因して不均質な粒子充填を生じることがよく知られている<sup>7,8)</sup>。圧縮成形で起こる現象の実

態解明のために、成形圧力と成形体密度の関係の実験的解明によるモデルの妥当性の検証<sup>9)</sup>や、一個顆粒の圧縮試験による顆粒特性評価と成形特性の相関解明<sup>10)</sup>、離散要素法 (Discrete Element Method: DEM) や有限要素法 (Finite Element Method: FEM) によるシミュレーションなどのアプローチが行われてきた<sup>11-13)</sup>。近年では、DEM を基とする粉体シミュレーションにおいて、単粒子圧縮試験などで顆粒特性を明らかにし、これらの実験結果にフィッティングしたパラメータを用いて圧縮挙動を予測するとともに、X線 CT で可視化されたモデル圧粉体の内部構造と比較してモデルの妥当性を検証した報告もある<sup>14)</sup>。しかし、応力場下の粉体層中の粒子充填過程を直接的に観察した報告はない。そこで本研究では、一軸加圧中の顆粒からなる粉体層の 2D 断面を動的に観察し、さらに断続的な 3D 情報の取得と画像処理によって粗大な空隙部を抽出し、加圧に伴う空隙形態の変化過程の 3D 可視化と定量評価を行うことを目的とした。評価システムは SS-OCT 装置と材料試験器を融合して構築された。

図 15 は、浸液透光法で観察した原料に用いた市販  $\text{Al}_2\text{O}_3$  顆粒の内部構造である。浸液透光法は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と屈折率が近い浸液 (今回はジヨードメタン) を含浸させることで顆粒内の散乱を低減し、透過性を向上させることで、内部構造を可視化する手法である。したがって、暗く見える領域は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子と屈折率差が大きく異なる界面が存在することを意味する。図 15 より、顆粒径は 20–80  $\mu\text{m}$  で、顆粒の中心部に数十  $\mu\text{m}$  級のへソ状の窪み (中空構造) を有することが分かった。また、顆粒内にも点状、あるいは線状の暗部が存在するが、顆粒を構成する平均の一次粒子径は 0.1  $\mu\text{m}$  であることから、顆粒内空隙はサブミクロン以下と考えられる。したがって、OCT 観察では顆粒径に対応したミクロンスケールの顆粒間空隙や、顆粒内の中空構造に起因した空隙が観察されると考えられる。図 16 はオペランド観察中の評価システムの外観である。近赤外光を吸収する金属の代わりに、アクリル樹脂製の型を使用した。プローブの位置は、粉体層の中心付近が観察領域となるような高さで、型の側面に設定した。したがって、深さ方向 (A-scan 方向) は型の径方向に、B-scan 方向は加圧方向に相当する。

図 17 (A) は 0.5 s 間隔の OCT 原画像、(B) は原画像中で黄色の枠で囲った領域内において、信号強度が近赤外光を透過するアクリル樹脂製の壁内部と同等に低く、粉体層中の空隙に対応すると考えられる領域を画像処理で抽出し、二値化後、白黒反転させた画像である。この 1 秒間の印加圧力は 0.2 MPa である。また、(B) に示した白い破線は、アクリル樹脂製の型と粉体層がなす界面位置であり、カラーの破線円はそれぞれ同じ箇所が存在する空隙をマークしたものである。図 17 より、加圧に伴って空隙形態が連続的かつ複雑に変化していることがわかった。以上から、SS-OCT を基盤とする本評価システムにより、一軸加圧下の粉体層中の空隙形態の変化過程を動的に観察することが明らかとなった。

図 18 (A) は 3D 観察と同時に測定した荷重-変位曲線

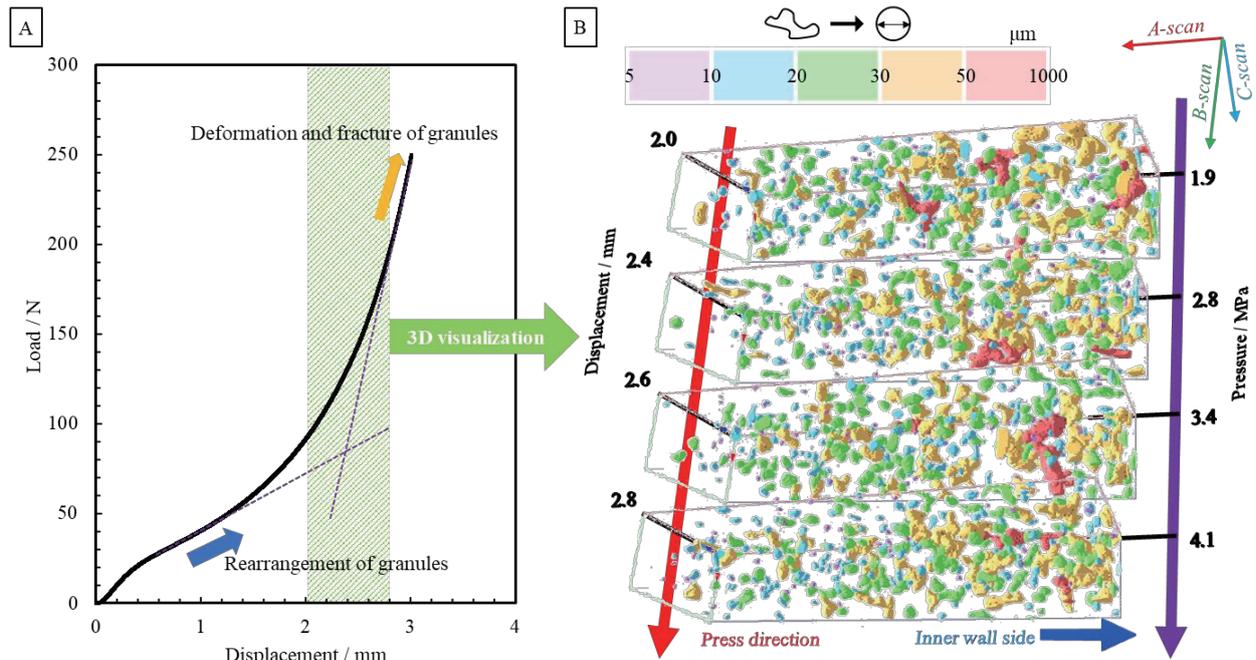


図 18 SS-OCT での 3D 観察と同時に測定した (A) 荷重-変位曲線と (B) 3D 可視化した一軸加圧下の同一空間における空隙形態の変化過程。3D 構造中の色は同一体積の球の直径に相当するカラースケールの大きさに対応。

である。アクリル樹脂製の型を使用するため、一般的な一軸加圧成形の条件よりもかなり低い設定荷重だが、荷重-変位曲線の形状に着目すると、変位が 2 mm を超えたあたりに降伏点を持ち、その前後で荷重が変位の増加とともに直線的かつ、緩やかに、そして急激に増加する領域が認められた。このような挙動は、粉体層中の顆粒の再配列と顆粒の変形・破壊の影響に起因することが報告されている<sup>15)</sup>ことから、本研究で目的とする情報は十分取得できていると考え、緑色の斜線部で 3D 観察を行い、同一空間における空隙形態の 3D 可視化を行った。その結果を図 18 (B) に示す。なお、定量評価するにあたり、壁効果の影響がない型の内壁面と粉体層の界面から 0.3 mm 離れた位置から 1.1 mm の深さ方向までを構築対象とした。図 18 (B) より、3D 可視化によって、加圧に伴う空隙形態の空間的な変化が顕著に変化している様子が容易に理解できた。さらに本結果より、印加圧力に対する全空隙の体積分率の変化、さらにカラースケールの大きさ毎の体積分率の変化を解析した。その結果、全空隙率は印加圧力が大きくなるにつれて減少し、その内訳としては、30  $\mu\text{m}$  以上の粗大な空隙は減少し続け、30  $\mu\text{m}$  未満のより小さい空隙は増減を繰り返すことを定量的に明らかにすることができた。より詳細については別紙に報告<sup>16)</sup>しているので、そちらを参照いただきたい。

#### 4. 今後の展望

SS-OCT の高い時空間分解能を活かして、セラミックス製造プロセスを支える粉体、スラリー、成形体、焼結体の内部構造、そしてその変化過程を非破壊でリアルタイム 2D 観察や高速 3D 観察が可能であることを明らかにした。応用展開の一つとして、非破壊検査技術として有用であることも明らかにした。事情により割愛したが、より高度な

定量評価として、深さ方向への信号強度の減衰の大きさを表す減衰率の分布を 3D 解析して成形体や焼結体の均質性を評価するなど、本稿で述べた以外にも先進的な成果が多数得られている。また、セラミックス分野での成果を支援技術として展開する他、粉体制御が要素技術となるセラミックス以外の周辺分野にも技術拡張を図るなど、プロジェクト成果の展開も積極的に進められている最中である。これらについては、引き続き学会や論文等で精力的に報告していきたい。

#### 【参考文献】

- 1) D. Huang, E.A. Swanson, C.P. Lin, J.S. Schuman, W.G. Stinson, W. Chang, M.R. Hee, T. Flotte, K. Gregory, C.A. Puliafito, J.G. Fujimoto: *Science*, 254, 1178-1181 (1991).
- 2) M. Haruna, M. Ohmi, *J. Soc. Instrum. Control Engrn.*, 45, 915-921 (2006).
- 3) M. Haruna, *Medical Photonics*, 1, 1-5 (2010).
- 4) J. Rankin, B.W. Sheldon, *Mater. Sci. Eng.*, A204, 48-53 (1995).
- 5) S.B. Simonsen, I Chorkendorff, S. Dahl, M. Skoglundh, J. Sehested, S. Helveg, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 7698-7975 (2010).
- 6) R. Podor, N. Clavier, J. Ravaux, L. Claparede, N. Dacheux, D. Bernache-Assollant, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 32, 353-362 (2012).
- 7) D. Train, C.J. Lewis, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 40, 235 (1962).
- 8) S. Tanaka, Y. Kuwano, K. Uematsu, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, 3717-3719 (2007).
- 9) K. Chino, M. Matsuda, K. Kudo, S. Horiuchi, *J. Jpn. Soc. Powder Metall.*, 29, 195-200 (1982).
- 10) M. Takahashi, S. Suzuki, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 64, 1257-

1261 (1985).

- 11) A. Shimosaka, T. Suzukawa, Y. Shirakawa, J. Hidaka, Kagaku Kogaku Ronbunshu, 29, 802–810 (2003).
- 12) J. Nordstrom, G. Alberborm, G. Frenning, Int. J. Pharm., 540, 120–131 (2018).
- 13) F. Huang, X. An, Y. Zhang, A. B. Yu, Powder Technol., 314, 39–48 (2017).
- 14) S. Ishihara, K. Kushimoto, J. Kano, M. Naito, J. Soc. Powder Technol., Japan, 55, 492-498 (2018).
- 15) N. Miyata, Y. Ishida, T. Shiogai, Y. Matsuo, J. Ceram. Soc. Jpn., 103, 1275-1281 (1995).
- 16) T. Takahashi, J. Tatami, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall., 67, 615-620 (2020).



---

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  
研究概要集  
2021年3月10日発行

発 行 地方独立行政法人 神奈川県立産業技術総合研究所  
(溝の口支所) 川崎市高津区坂戸 3-2-1 / 〒213-0012  
TEL (044) 819-2034  
印 刷 野崎印刷紙器株式会社

---

●無断転載・複製を禁じます。

