

「高機能構造用セラミックス」に関する研究

Study on High Performance Structural
Ceramics

2006

独立行政法人物質・材料研究機構

物質研究所研究報告書第13号

AML/NIMS Reports No.13

目 次

アブストラクト（英文）

第1章 研究概要および構成	1
1.1 はじめに	
1.2 研究概要	
1.3 構成員	
1.4 非酸化物焼結体研究会	
1.5 執筆担当	
1.6 謝辞	
第2章 炭化ケイ素セラミックスに関する研究	4
2.1 炭化ケイ素粉末の低温焼結	
2.2 炭化ケイ素金属ホウ化物複合材料の開発	
2.3 炭化ケイ素多孔体の合成	
第3章 窒化ケイ素セラミックスに関する研究	15
3.1 はじめに	
3.2 構造制御に関する研究	
3.2 窒化物助剤焼結体に関する研究	
第4章 酸窒化物サイアロン蛍光体に関する研究	25
第5章 電界電子放出窒化ホウ素に関する研究	30
第6章 構造用セラミックスに関する基盤研究	40
6.1 新規な固体の物質移動速度論の構築	
6.2 セラミックスの物性に関する計算科学	
第7章 総括	48
第8章 研究成果	49
8.1 発表論文	
8.2 プレス発表	
8.3 出願特許・登録特許	
8.4 受賞	

Study on High Performance Structural Ceramics

Abstract

This report summarizes all research activities of non-oxide ceramic group in Advanced Materials Laboratory of National Institute for Materials Sciences. The group started in April 2002 and finished in March 2006. We dealt with silicon carbide (SiC), silicon nitride (Si_3N_4) and boron nitride (BN) and aimed to develop new non-oxide ceramics

In 2002, at the beginning of this research program, the Japanese national projects on the engineering ceramics have been almost finished resulting in creations of various high technologies for ceramic powder processing, sintering, machining and manufacturing. These technologies now gave Japan strong competitiveness among the world ceramic industries. We thought that we needed to continue the further research works in non-oxide ceramic materials in order to open new technological and scientific fields.

We noticed also that non-oxide ceramics began to be applied into the high-precision machines and IC making machines. We thought that the sintered SiC materials could be substituted for metals and alumina materials in advanced industry. First we started investigation of the study on the low temperature sintering of SiC powder. High strength and high temperature ceramics were still important. Second, we tried to strengthen SiC materials with particle

composite and developed porous for environmental use. On the other hand, we investigated nano-structure Si_3N_4 having special creep behavior and new Si_3N_4 with very high temperature strength for gas turbine engines (Chapters 2 and 3).

During these researches, we invented very important two non-oxide ceramics, that is, sialon phosphor and CVD BN film having high electron emissivity. The former can be used for a white light by combining with blue LEDs. The latter for electron sources for back lights. Both applications have a huge market in advanced industry. These materials opened new fields for engineering non-ceramics in optoelectronics fields (Chapters 4 and 5).

We have been continuously acknowledging importance of basic sciences on ceramics. We developed new sintering theory that is totally different from traditional theories. The theory assumed that the total excess free energy of the system activates sintering and grain growth. We made clear the role of grain boundary effects on the sintering. We also studied the computer simulation on the materials science resulting in the ideal thermal conductivity of Si_3N_4 (Chapter 6).

At the end of this report, all the results issued from this research group are summarized (Chapter 8). We express our thanks all the people who concerned this project for successful fulfillment of our research.

Non-oxide Ceramic Group

Hidehiko Tanaka, Naoto Hirosaki, Shojiro Komatsu, Toshiyuki Nishimura and Rongjun Xie
National Institute for Materials Science, Advanced Materials Laboratory (from 2006,
Nano Ceramics Center)

1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, JAPAN

Correspondence to: TANAKA.Hidehiko@nims.go.jp

Tel: +81-29-860-4476, 2029

Fax: +81-29-851-3613

URL: <http://www.nims.go.jp/ncc/>

第1章 研究概要および構成

1.1 はじめに

本報告書は、平成14年4月に発足し、平成18年3月に終了した独立行政法人物質・材料研究機構物質研究所非酸化物焼結体グループの研究課題「高機能構造用セラミックス」の研究成果をまとめたものである。

このグループ研究では、セラミックス構造材料として最も重要な、炭化ケイ素 (SiC)、窒化ケイ素 (Si₃N₄)、窒化ホウ素 (BN) と関連物質を開発材料にした。セラミックス材料の産業ニーズが低コスト・省エネルギー製造法と材料の高機能化であることをふまえ、第一に、SiC系構造用セラミックスの低温焼結法による合成法を開発すること、次いで、ナノ・ミクロンスケールの組織制御手法を開発して、高強度で高靱性なSiCとSi₃N₄系構造用セラミックスを開発し、機械的特性評価の研究を行うことを目的とした。グループ研究の進行と同時に、セラミックス産業動向は急速に変化した。セラミックスが精密機械や半導体製造装置に多用され、またオプトエレクトロニクスへ多くの有用な材料を供給するようになり、巨大なマーケットが開ける見込みができた。このような動向をふまえ、開発目標を機能性セラミックスにも広げた。研究の概略を各章にまとめたが、論文出版・特許出願等きわめて多くの成果が得られたと考えている。

1.2 研究概要

SiC粉末を完全緻密化しコスト低減できる焼結法を開発した。産業機械のキーマテリアルとしてSiC焼結体が広範に応用されているが、開発技術が利用されることを期待している。また、Si₃N₄材料では急速昇温加熱や高エネルギー混合技術からナノ組織セラミックスの合成に成功した。一方、高効率ガスタービン用耐熱セラミックス材料を開発し、詳細な焼結助剤の検討から高耐熱材料の開発に成功した。

酸窒化物に光学活性な原子を導入することによって非酸化物セラミックス蛍光体を発見した。これを白色LED用材料として利用し、用途開発も行った。窒化ホウ素薄膜を合成し、新しい結晶構造の物質を発見した。これが、高効率な電子放射材料であることを見出した。

一方、公的研究機関の重要なミッションの一つとして基盤的基礎研究にも重点を置いた。その中で、新しい固体の物質移動論を提案し、粒変形や粒成長理論を再構築した。計算科学ではセラミックスの純粋な物性を予測し、材料開発の指針とした。

1.3 構成員

研究員

田中英彦 (H. 14. 4-)、広崎尚登 (H. 14. 4-)、小松正二郎 (H. 14. 4-)、西村聡之 (H. 14. 4-)、解榮軍 (H. 15. 4-)

特別研究員・ポスドク研究員

三友護 (H. 14. 4. 1-)、山本吉信 (H. 14. 4-18. 3)、太田道広 (H. 14. 4-H. 14. 5)、末廣隆之 (H. 14. 4-18. 3)、郭樹啓 (H. 14. 4-14. 5)、Cenk Kocer (H. 14. 4-14. 11)、Xu Xin (H. 15. 8-)、石原知 (H. 16. 5-)、李遠強 (H18. 1-)

客員研究員

平井伸治 (室蘭工業大学 H. 14. 4-)、白谷正治 (九州大学 H. 14. 4-)、尾方成信 (大阪大学 H. 14. 4-18. 3)、上田恭太 (東京工科大学 H. 14. 4-17. 3)、小笠一禎 (H17. 10-18. 3)、Cenk Kocer (シドニー大 H16. 4-)

研究・事務業務支援員

村上千代子 (H. 14. 4-)、中島一子 (H. 15. 6-)、矢口千恵子 (H. 16. 2-18. 1)、岡室葉子 (H. 14. 4-)、伊東佑子 (15. 7-15. 10)、山崎聖子 (H15. 7-16. 8)、柘植彩 (H. 15. 12-16. 3)、五位渕香里 (H. 16. 4-16. 12)、平岡美郷 (H. 16. 10-17. 6)、片岡明子 (H. 17. 1-17. 9)、根本かおり (H. 17. 1-)、中川真弓 (H. 17. 9-)、安達美恵子 (H. 17. 10-)

外来研究員

太田道広 (H. 14. 5-H. 15. 3)、上村揚一郎 (14. 6-H16. 3)、Doo-Hoa Jeong (H. 14. 12-15. 4)、江本秀幸 (H. 15. 10-16. 9)、森田成紀 (H. 14. 11-16. 3)、伊藤勝喜 (H. 15. 6-17. 7)、佐久間健 (15. 7-)、大徳秀徳 (H. 16. 2-16. 7)、野沢星輝 (H. 16. 4-17. 3)、中西征次 (H. 16. 4-18. 3)、下岡智 (H. 15. 12-16. 3)、瀬戸孝俊 (H. 15. 12-18. 3)、桑原孔一郎 (H. 16. 1-17. 3)、佐藤義人 (H. 16. 1-16. 3)、高橋向星 (H. 16. 9-17. 3)、松田宗広 (H. 16. 11-17. 3)、吉村健一 (H. 16. 12-)、桑野弘行 (H. 14. 5-16. 3)、風見大介 (H. 15. 6-18. 3)、奥戸昭雄 (H. 15. 6-5. 17. 3)、田中洋則 (H. 16. 5-18. 3)、岡村達也 (H. 17. 4-18. 3) 木村直樹 (H. 17. 7-)

注：(*.*.*-) は H. 18. 3 以降も機構構成員

1.4 非酸化物焼結体研究会

第1回：平成14年10月6日

講演者及び題目：Prof. Nitin P. Padture (Department of Metallurgy and Materials Engineering Institute of Materials Science, University of Connecticut), "Novel Concepts in Contact-Damage-Resistant Ceramics: Processing, Properties, and Modeling."

第2回：平成15年4月25日

講演者及び題目：解榮軍、"Sintering of ceramic powder compacts by loading dilatometry - application of constitutive laws."、鄭斗和、"韓国 R I S T における材料研究."

第3回：平成15年9月25日

講演者及び題目：Takayuki Suehiro (NIMS), "New Nitrogen-Rich Phases in the Lu-Si-O-N System."、R. Xie (NIMS), "Shear and Densification of Low-Temperature Cofired Ceramics (LTCC) Powder Compacts."、R. Xie (NIMS), "Anisotropic Ferroelectric Properties of Tungsten Bronze ($\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}$)_{1-x}Ba_xNaNb₅O₁₅ (x=0 and 0.5) Ceramics."、T. Nishimura (NIMS), "Silicon Nitride Nano-Ceramics from Mechanically Ground Powde."

Hidehiko Tanaka (NIMS), "Rate Equations for Grain Growth by Free Energy Theory."

第4回：平成15年11月6日

講演者及び題目：X. Xu (CICECO, University of Aveiro, Portugal), "Temperature induced gelation of suspension containing Si_3N_4 -SiC nano-composite powders."

第5回：平成16年3月17日

講演者及び題目：西村聡之 (NIMS), "高速粉砕法によって得られた微粒子を用いた窒化ケイ素系ナノ焼結体の作成."、田中英彦 (NIMS), "表面エネルギーが駆動する粒子の変形 (NIMS)."、森田成紀, "放熱材としての硫化ランタンの基礎検討."

第6回：平成16年8月25日

講演者及び題目：Young-Wook Kim (University of Seoul), "HIGH PERFORMANCE SILICON CARBIDE CERAMICS,"

第7回：平成16年9月15日

講演者及び題目：田中英彦 (NIMS), "AlB₂ を焼結助剤とする α -SiC と β -SiC 粉末の易焼結性."、広崎尚登 (NIMS), "希土類イオンの固溶制御によるサイアロン蛍光体の合成."、解榮軍 (NIMS), "Eu²⁺ ドープした α サイアロンの蛍光特性."、末廣隆之 (NIMS), "蛍光体ホストとして好適な Ca- α -SIALON 微粒子の合成."、石原知 (NIMS), "ポリマー前駆体から作成した非酸化物セラミックス系セラミックス粉末のバルク固化."、X. Xin (NIMS), "Sintering of high-energy mechanical milled Si_3N_4 powder."

第8回：平成16年10月28日

講演者及び題目：X. Xu (NIMS), "FABRICATION OF α -SIALON NANO-CERAMICS,"、S. Ishihara: BULK CONSOLIDATION OF NON-OXIDE CERAMIC POWDERS DERIVED FROM POLYMER PRECURSORS."、Y. Yamamoto (NIMS), "HIGH-TEMPERATURE PROPERTIES OF SILICON NITRIDE WITH Lu-Si-O-N GRAIN BOUNDARY PHASES."、H. Tanaka, "LOW TEMPERATURE SINTERING OF α - AND β -SiC POWDERS WITH AlB₂ ADDITIVE."

第9回：平成17年3月17日

講演者及び題目：石原知 (NIMS), "ゾルゲル法による高純度炭化ケイ素粉末の作製.", 西村聡之 (NIMS), "Lu₂O₃ 添加窒化ケイ素の高温クリープ特性 (2).", 末廣隆之 (NIMS), "還元窒化プロセスによる蛍光体用 α -サイアロン微粒子の直接合成.", 解榮軍 (NIMS), "サイアロン蛍光体の発光特性."

第10回：平成17年9月20日

講演者及び題目：Xu Xin (NIMS), "Superplastic deformation of silicon nitride nano-ceramics、解榮軍 (NIMS), "Strategies for Improving the Luminescence Efficiency of α -SiAlON Phosphors.", S. Ishihara (NIMS), "Precursor process designing to synthesize pure silicon carbide powders."

第11回：平成17年9月30日

講演者及び題目：Shiwei Wang (中国科学院上海セラミックス研究所), "Recent development of upconversion luminescence materials."

第12回：平成18年1月27日

講演者及び題目：(1) Xie-Jian Liu (NIMS), "Preparation of optically transparent

ceramics - Case studies in LuAG and AlON.", Yuan-Qiang Li (NIMS), "Structure and optical properties of nitride based materials."

1.5 執筆担当

第1章 田中英彦

第2章 田中英彦

第3章 西村聡之

第4章 広崎尚登・解榮軍

第5章 小松正二郎

第6章 田中英彦・広崎尚登

第7章 田中英彦

第8章 田中英彦

1.6 謝辞

本研究は第1.3章構成員にあげた非酸化物焼結体グループ研究員、特別研究員・ポスドク研究員、客員研究員、外来研究員および研究・事務業務支援員によって行われたものであり、大きな成果をあげることが出来た。深く感謝申し上げます。

第2章 炭化ケイ素セラミックスに関する研究

Sintering of Silicon Carbide

2.1. Low temperature sintering of silicon carbide.

2.1.1. Introduction

IC industry recently uses ceramic components in IC processing machine. As high precision and high relative elasticity are needed in these materials, the SiC poly-crystalline is one of the candidate materials.¹⁾ We developed low temperature sintering method for SiC. We have found that Al-B-C is very effective sintering additive.^{2, 3)} So that, we sintered α (6H)- and β (3C)-SiC powders using an Al-B-C additive. The densification, crystal transformation and grain growth of SiC were studied during sintering. Low-temperature sintering was possible with the additives, and the Al-B-C additives enabled us to use hot isostatic pressing resulting in pore-free SiC materials.²⁾

2.1.2. Experimental procedure

Starting materials were α (6H)-SiC fine powder (UD A-1, Showa Denko K. K., Tokyo, Japan), β (3C)-SiC (Beta-rum dum ultrafine, Ividen Co., Ltd., Gifu, Japan), and AlB_2 (Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd., Saitama, Japan), and C (phenolic resin, J-325, Dainippon Ink and Chemicals Inc., Tokyo, Japan). They were weighed and mixed in a SiC ball mill with ethanol medium, dried, and sieved. They were compacted using cold isostatic pressing (CIP) at 200 MPa and sintered in a carbon resistance furnace (402E/7 dilatometer, Netzsch Gerätebau GmbH, Selb, Germany) up to 2150°C. The amounts of

polytypes in the sintered specimens were determined by X-ray diffraction analysis using the profile fitting method.⁴⁾ The microstructures of the specimens were observed using SEM and TEM.

2.1. Results

2.1.1. Density of sintered SiC

A percentage of theoretical density, of sintered α - and β -SiC specimens is shown in Fig. 2.1.1. Circles indicate conditions under which experiments were conducted. Numbers beside circles are relative specimen densities. Equidensity contour lines are indicated.

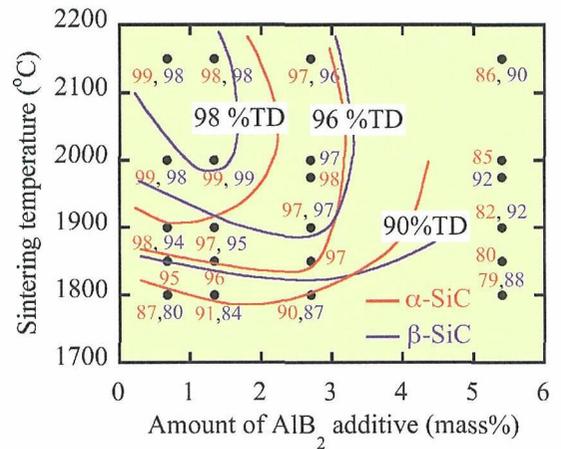


Fig. 2.1.1. Relative density of sintered SiC with AlB_2 (0.67 to 1.33 wt%) and C(2wt%) addition. The red numbers and lines are densities and equidensity contours for α -SiC and blue ones, for β -SiC.

α -SiC powder containing 0.67 to 1.33 mass% AlB_2 was densified to >98% TD at 1950–2000°C. Our sintering temperatures were 150–200°C lower than the conventional

method in which SiC powder is sintered with β -SiC powder was less sinterable than α -SiC powder due to large grain growth accelerated using β -to- α transformation.

We have found already that the liquid formed around $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ composition at 1800°C in the system of SiC- Al_4C_3 - B_4C (Fig. 2.1.2).

⁵⁾ Low-temperature sintering of SiC powder with AlB_2 and C seems to be achieved using liquid formation with this composition.

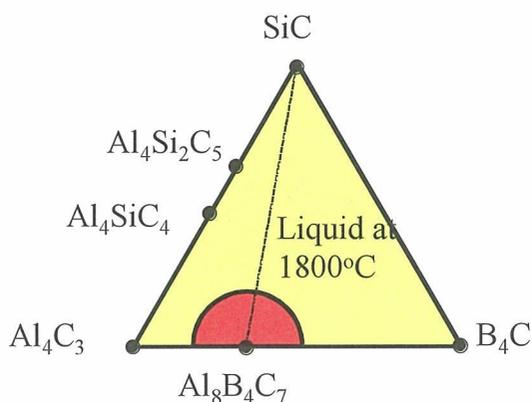


Fig.2.1.2. Phase compatibility in the system of SiC- Al_4C_3 - B_4C at 1800°C . The red area shows liquid formation around $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ composition.

2.1.2. Polytypic transformation

We analyzed quantitatively contents of five polytypes of 2H, 3C, 4H, 6H, and 15R in the powders and the sintered α - and β -SiC specimens sintered with 2.7 mass% AlB_2 and 2 mass% C (Fig. 2.1.3.).

The α -SiC starting powder was almost of 6H containing a small amount of 3C. It partly transformed to 4H above 1900°C , even α -SiC without any additives is not transformed to other polytypes at high temperature. Al atoms are known to stabilize 4H-SiC polytype. Al atoms from AlB_2 appeared to dissolve into SiC grains and stimulated transformation of 6H to 4H.

The starting β -SiC powder was almost 3C

containing a trace of 2H or 4H. β -to- α transformation and C was significant in β -SiC powder. 3C was quasistable at all temperatures. It tends to other polytype introducing faulty microstructure. In this study, 3C began to be transformed to 2H and 6H at 1800°C , then completely to 4H at 2000°C . The transformation were accelerated by Al atom solution in addition to normal phase change.

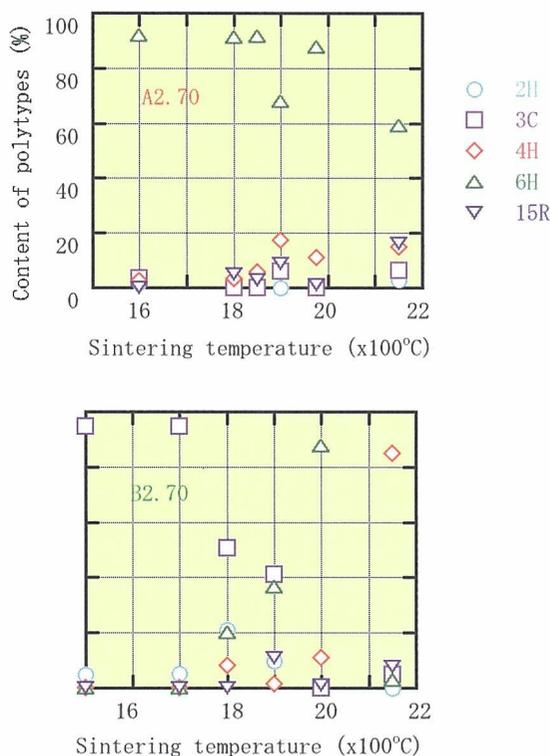


Fig. 2.1.3. Polytype transformations in the α - (top) and β - (bottom) SiC sintered at 1600 to 2100°C .

2.1.3. Grain growth accelerated by transformation

Fig. 2.1.4. shows the microstructure of the α - and β -SiC specimens sintered at 2000°C . In α -SiC specimens, grains grew into plate- or rod-shaped. This structure is different from α -SiC powder sintered with B and C using the conventional industrial

method by which grains become isotropically and are nearly spherical grains. Grains grew anisotropically, corresponding to 6H to 4H transformation temperatures. Mean grain size of sintered SiC specimens at 2000–2150°C was 3–6 μm and the aspect ratio 1.9–2.6. Fracture toughness of SiC materials increases with increasing mean grain size and aspect ratio.

β -SiC sintered at 2000°C with 2.7 mass% AlB_2 and 2 mass% C. β -SiC powder grains grew rapidly, some becoming large plate- or rod-shaped.⁶⁾

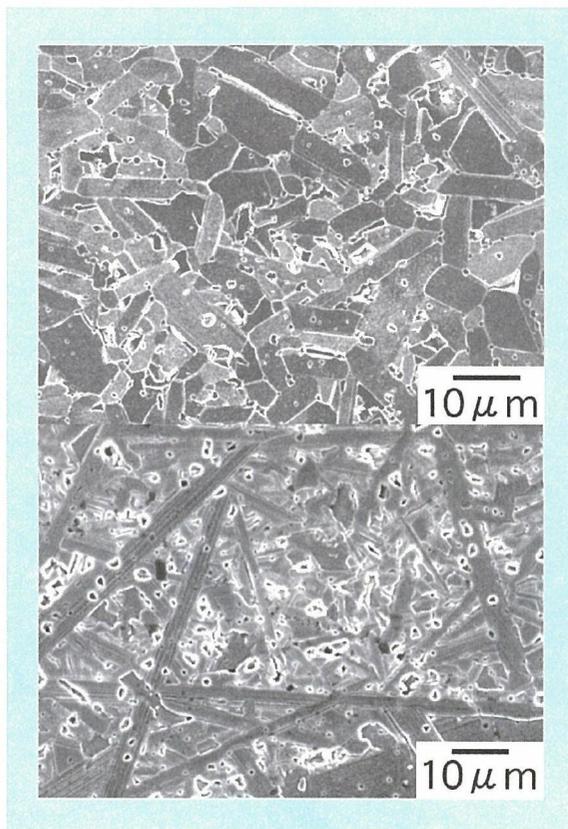


Fig.2.1.4. Anisotropic grain growth in sintered α -SiC (top) β -SiC (bottom).

Fig.2.1.5. shows TEM images of the α - and β -SiC specimens sintered at 2150°C with 2.7 mass% AlB_2 and 2 mass% C. In α -SiC specimens, stacking faults formed as 4H stacks parallel to a c-axis in 6H crystal. This introduced anisotropy in grains and

resulted in plate or rod-shaped grain growth.

A TEM image of β -SiC sintered at 1900°C with 2.7 mass% AlB_2 and 2 mass% C (Fig. 2. 1. 5. bottom) shows that stacking faults were heavily introduced in grains undergoing β -to- α transformation corresponding to the results of polytype analysis.

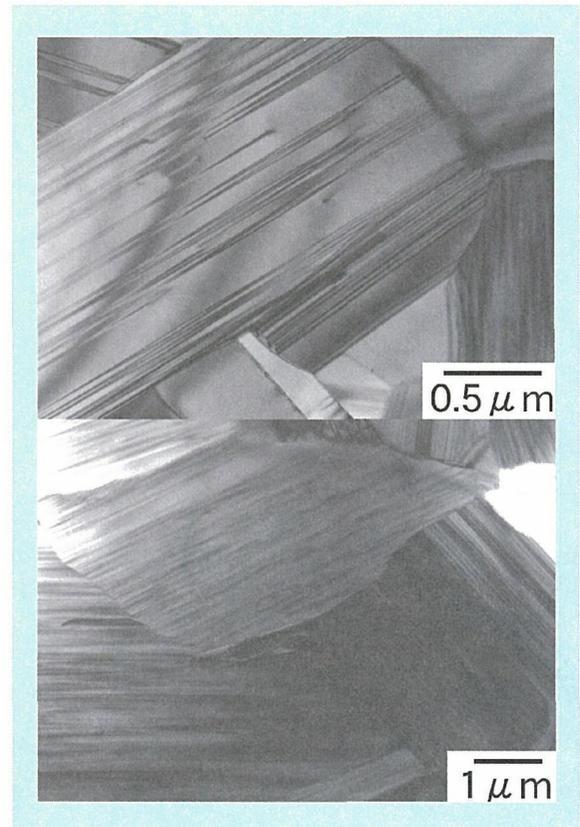


Fig. 2. 1. 5. Stacking faults introduced by polytypic transformation in α -SiC (top) and β -SiC (bottom).

We consider here that the grain growth is accelerated by the polytypic transformation, that is, the transformation energy drive mass transport for grain growth. The grain growth normally is driven by surface energy and grain curvature, which was well known as Ostwald ripening. So that, it is interesting to compare an excess surface energy by grain curvature and difference in internal energy by transformation.

Excess surface energy ΔE_s is calculated

$$\text{by } \Delta E_s = 3\epsilon_{sf}V_m/r \quad (1)$$

where ϵ_{sf} is surface energy of SiC, V_m is molar volume and r is grain radius. For SiC, ϵ_{sf} is around 3.8 J/m², V_m is 1.25x10⁻⁵m³/mole and we set $r=1-2.5\mu\text{m}$ in this study. ΔE_s is then 143-57J/mol. Transformation energy ΔE_t is not measured experimentally. We can refer the results of molecular dynamics computer calculations. They yield $\Delta E_t=101-116$ J/mol for the transformation of 3C-SiC to 6H or 4H. We find that these two values are almost comparable and the transformation energy can accelerate grain growth as well as surface energy.

2.1.4. High isostatic pressure sintering (HIP) of SiC with Al-B-C additives

As HIP, one of the most effective techniques for obtaining densified ceramic materials, needs high pressure vessel and high thermal insulation, It has technical difficulties to sinter ceramics at high temperature. An advantage of low-temperature sintering is that HIP without encapsulation becomes easier. We presintered α -SiC powder compacts with AlB₂ and C until compacts were densified to 3.10 g/cm³, in which pores were almost closed. This presintered SiC specimens then underwent post-HIP without a capsule at low temperature. The schematics of experimental procedure is shown in Fig.2.1.6.

The results of HIP of α -SiC powder are listed in Table 2.2.1. With these treatments, we obtained completely densified (3.20 g/cm³, 99.5 %TD) SiC materials.

References

1) S. Prochazka, *Special Ceramics 6*, British Ceramic Association, UK 1975 pp.171.

- 2) H. Tanaka, T. Nishimura, N. Hirotsuki, Y. Kishi, H. Matsuo and Y. Ichikawa, *Key Eng. Mater.*, 317-318 [8], 23 (2006).
- 3) H. Tanaka and Y. Zhou: *J. Mater. Res.*, 14, 518 (1999).
- 4) H. Tanaka and N. Iyi: *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, 1223 (1995).
- 5) Y. Inomata, H. Tanaka, Z. Inoue and H. Kawabata: *J. Ceram. Soc. Japan*, 88, 353 (1980).
- 6) H. Tanaka, N. Hirotsuki, T. Nishimura, D. W. Shin and S. S. Park, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86, 2222 (2003).

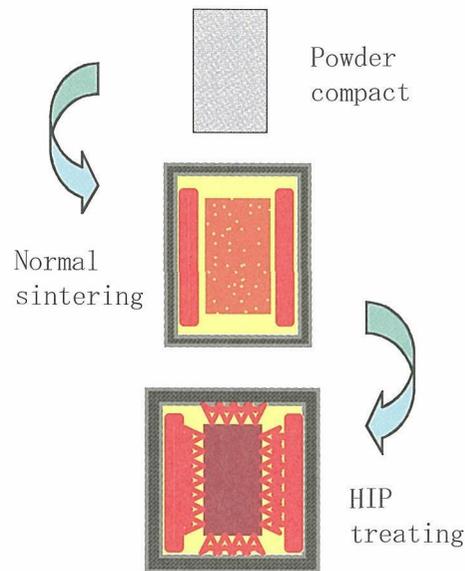


Fig.2.1.6. Complete densification by presintering and post-HIP at low temperature.

Table 2.1.1. HIP of SiC powder.

	Temp. and Press.	Density
Presintering	1850°Cx0.1MPa	3.14 g/cm ³
Post-HIP	1850°Cx176MPa	3.20 g/cm ³

2. 2. SiC and metal boride composite

2. 2. 1. Introduction

We attempted to sinter SiC powder with fairly large amounts of B and C to increase fracture toughness. Adding 2.6-4.7 vol% of

B and 3 vol% of C, however, did not fully densify SiC powder due to highly exaggerated grain growth. We then considered that if grain growth could be suppressed and we could get high performance SiC ceramics. ^{1, 2)}

In order to suppress grain growth during sintering, we tried to dope a secondary phase, which acts to obstruct grain growth. We chose the various types of metal borides as a secondary phase.

The objectives of the present study were to examine compatibilities of various metal borides with SiC in sintering process, and to clarify densification behavior of SiC powder with metal borides. We sintered 6H(α)-SiC powder with a fairly large amount of nonoxide additives, i. e. B and C, and 11 types of metal borides. We added a variety of metal borides having a high melting point to SiC powder, and studied the compatibility of metal boride with SiC on sintering.

2. 2. 2. Experiment procedure

Fine 6H-SiC powder with a mean particle size of 0.76 μ m (OY-15, Yakushima Denko Co., Ltd., Tokyo, Japan) as starting powder, B (Amorphous Born, H. C. Starck GmbH, Goslar, Germany) as additive, and CaB₆, CrB, LaB₆, MoB, NbB₂, TaB₂, TiB₂, VB₂, WB, YB₆, and ZrB₂ (Japan New Metals Co., Ltd, Osaka, Japan) as particulates were used. C was introduced from phenolic resin (J-325, Dainippon Ink and Chemistry Inc.) which was converted to carbon during sintering.

SiC powders with B and C and one of these metal borides were mixed, dried and compacted by cold isostatic pressing (CIP). Powder compacts were then sintered in normal Ar pressure in a carbon resistance furnace (402E/7 dilatometer) up to 1800, 2000 or 2200°C, and was kept for 30 min.

Specimens were surface-finished and etched by Murakami's reagent. Microstructures were observed by SEM and TEM. Fracture toughness was determined by indentation fracture (IF) using a conventional Vicker's indenter. Young's moduli, required to calculate fracture toughness, were determined by pulse-echo.

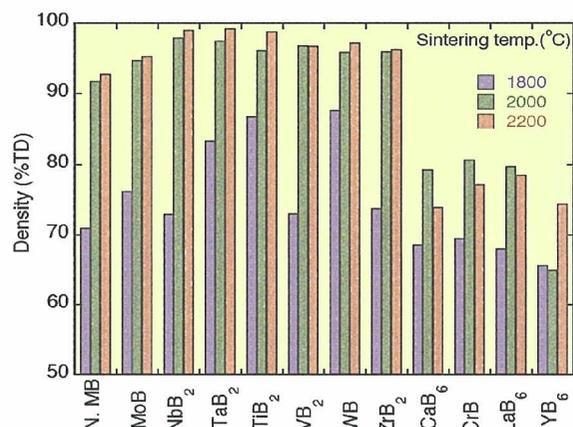


Fig. 2. 2. 1. Density of SiC-metal boride composites sintered at 1800, 2000 and 2300°C.

2. 2. 3. Results

Sintering behavior of SiC-metal boride composites

Density after sintering at 1800, 2000, and 2200°C is shown in Fig. 2. 2. 1. The first 3 columns designated N. MB are the densities of the specimen without metal boride. The specimen N. MB heat-treated at 1800°C had many small pores and sintering advanced somewhat at 2000°C, while grains partly grew to have plate like shape. At 2200°C, grains grew inhomogeneously.

Columns to the right of the first 3 columns designated by MoB, NbB₂, etc. in Fig. 2. 2. 1. show the densities of the specimens sintered with metal borides, B and C. MoB, NbB₂, TaB₂, TiB₂, VB₂, WB, and ZrB₂ enhanced sintering of SiC when fairly large amounts of B and C were added. Densities of

these specimens reached 95–99 % of theoretical density (%TD) after sintering at 2000–2200°C.

CaB₆, CrB, LaB₆, and YB₆ did not sinter SiC powder behaving large and exaggerated grain growth at 2200°C. The exaggerated grain growth suppressed densification, and the specimens became porous after sintering.

We can point out that the fairly large amounts of B and the metal borides, such as MoB, NbB₂, TaB₂, TiB₂, VB₂, WB, and ZrB₂ could densify SiC powder with normal grain growth at 2000°C inhibiting grain growth.

The specimens with CaB₆, CrB, LaB₆, and YB₆ did not densify SiC powder exhibiting very large grain growth. A liquid phase might form at the sintering temperature and seems to have accelerated mass transport at boundary and enhanced grain growth.

Microstructures of SiC with metal borides

The microstructure of all specimen were studied by SEM. The typical microstructures were shown in Fig. 2.2.2. The metal boride grains added were removed by etching in the figures. We found that the specimens sintered at 2000°C doped with TaB₂, TiB₂, VB₂, WB, and ZrB₂ by TEM consisted of round grains with several microns in size.

Grains in specimens with NbB₂ and MoB were slightly elongated. Grains in all specimens tended to be elongated and plate-like after sintering at 2200°C. Specimens with CaB₆, CrB, LaB₆, and YB₆ were porous with elongated grains after sintering at 2000°C and 2200°C. These four metal borides contributed to grain growth rather than densification.

Sintering densities with different amounts of B and WB

We studied the sintering behavior of SiC powder with WB in detail, as WB addition was

especially interesting. The results are shown in Fig.2.2.3.

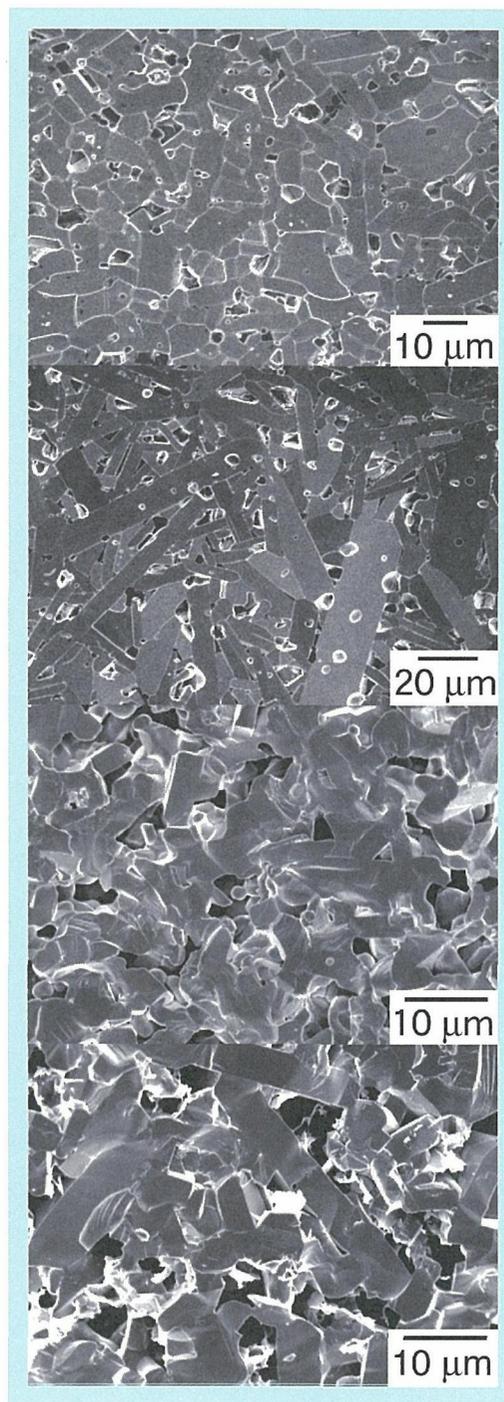


Fig.2.2.2. Microstructure of specimens sintered with metal borides, from the top to the bottom photos, SiC with 5 vol% of NbB₂ sintered at 2000°C, at 2200°C, SiC with 5 vol% of CrB sintered at 2000°C and at 2200°C. Additions of B and C were 2.5 and 3 vol%.

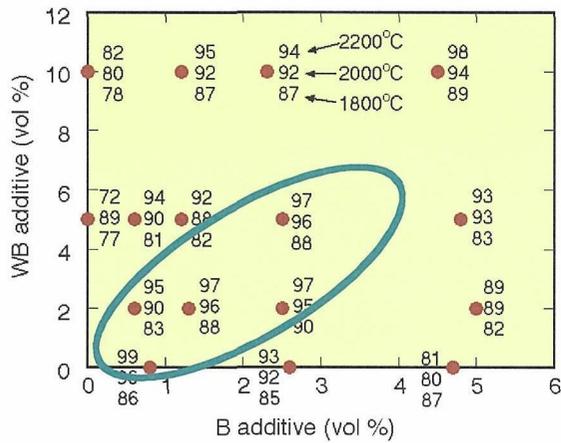


Fig. 2.2.3. Density vs. WB, B and C content in SiC-WB composites. The red dots indicate experimental conditions and the 3 numbers by dots are percentages of relative density (%TD) after sintering at 2200, 2000, and 1800°C from top to bottom. The green oval shows the condition where the densities are higher than 95 %TD.

Specimens only with WB (5 and 10 vol% of WB), and specimens only with fairly large amounts of B and C (2.6 and 4.7 vol% of B and 3 vol% of C) were not sintered. Non-sinterable behavior of the former two specimens indicates that SiC powder does not sinter without B addition. The non-sinterability of the latter two specimens is the same behavior of the specimen N.MB in Fig.2.1.1. which has already been mentioned in the section 2.2.3. Two specimens with 5 vol% of WB, 0 vol% of B and 3 vol% of C, and with 0 vol% of WB, 4.7 vol% of B and 3 vol% of C behaved abnormal densification, that is, density did not monotonically increase as sintering temperature increased. As these specimens were non-sinterable, densification seemed to be unstable.

The green oval in Fig.2.2.3. indicates conditions where specimens were sintered at higher density than 95% TD at 2000°C. From this, we conclude that SiC powder can be sintered with a wide range of WB and B addition at 2000°C, and confirms again that

SiC powder with fairly large amounts of B and C can be sintered by addition of WB.

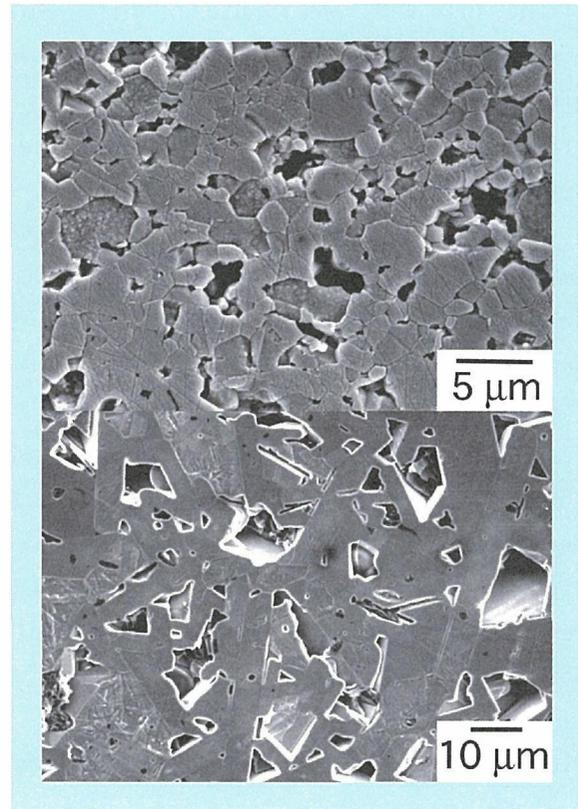


Fig.2.2.4. Microstructure of SiC-WB composite. Polished surface was etched by Murakami's reagent and WB grains were removed. Composite was sintered at 2000 (top) and 2300°C(bottom) with 10 vol% of WB, 4.5 vol% of B and 3 vol% of C.

Microstructure of sintered SiC with WB

Fig. 2.2.4. shows the microstructure of SiC-WB composite sintered at 2000 and 2200°C with 10 vol% of WB, 4.5 vol% of B and 3 vol% of C, and sintered. WB grains was removed by etching. SiC powder grew normally at 2000°C but it exaggeratedly grew at 2200°C.

Fig. 2.2.5. shows TEM microphotographs of the specimen sintered at 2000°C with 5 vol% of WB, 2.5 vol% of B, and 3 vol% of C. Bright grains are SiC and dark grains WB. WB grains having smaller size than SiC grains were dispersed among SiC grains, and very small WB grains were located at triple points of SiC grains. WB grains may obstruct

exaggerated grain growth of SiC, enabling SiC powder to densify.

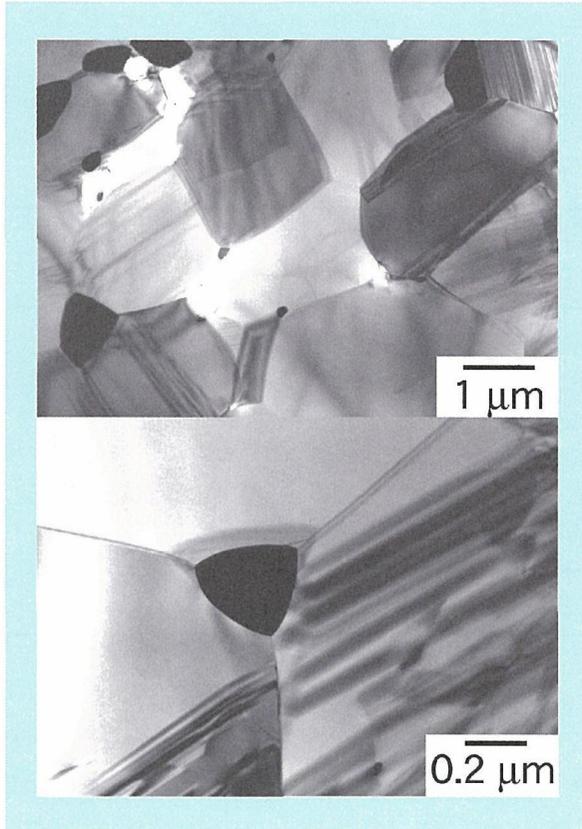


Fig.2.2.5. TEM micrographs of SiC-WB composite. Polished surface was etched by Murakami's reagent and WB grains were removed. Composite was sintered at 2000 (top) and 2300°C (bottom) with 10 vol% of WB, 4.5 vol% of B and 3 vol% of C.

Fracture toughness of sintered SiC with metal borides

The fracture toughness in specimens almost fully densified is listed in Table 2. 2.1. The grains in the some of SiC specimens could not measure by the indentation method K_{IC} because grain grew very large.

Fracture toughness measured ranged from 4.07 to 4.75 MPam^{1/2}. SiC-WB composites had higher fracture toughness than conventional SiC ceramics. Metal borides among SiC grains may obstruct crack propagation and increase fracture toughness. Table 1 also lists elastic constants of specimens. Young's

moduli of SiC-WB composites were slightly lower than that of the reference SiC specimens.

Table 2.2.1. Elastic constants and fracture toughness of SiC sintered at 2000°C with metal borides, B, and C added.

Additives	d	E	ν	K_{IC}
5%TaB ₂ +2.5%B+3%C	97.5	420	0.18	4.75
5%VB ₂ +2.5%B+3%C	96.8	390	0.17	4.59
5%ZrB ₂ +2.5%B+3%C	95.9	407	0.18	4.49
10%WB+4.5%B+3%C	94.3	348	0.18	4.34
5%MoB+2.5%B+3%C	94.7	397	0.17	4.09
5%WB+2.5%B+3%C	95.8	401	0.18	4.07
0.4%B+3%C(ref.)	98.1	437	0.18	3.29

d: relative density (%TD), E: Young's modulus (GPa), ν : Poison's ratio, K_{IC} : Fracture toughness by IF (MPam^{1/2})

References

- 1) H. Tanaka, N. Hirosaki and T. Nishimura Prochazka, J. Ceram. Soc. Japan, 111[12] 878 (2003).
- 2) Tanaka, H. and Iyi, N., J. Am. Ceram. Soc., Vol. 78, 1223-29 (1995).

2.3. Porous silicon carbide

2.3.1 Introduction

Porous SiC materials are candidate material for diesel engine particular filter (DPF), and the markets of DPF are now expanding rapidly mainly in EU. They are industrially manufactured by recrystallization or Si-bonding. Recrystallized porous materials are obtained by sintering pure coarse SiC grains at >2200°C, at which bonding partly occurs between grains by self-diffusion or vaporization/condensation. The Si-bonded porous materials are sintered using SiC grains with a Si melt at a low temperature. These materials have

~45% porosity and a strength of 20–50 MPa.¹⁻³⁾

In this study, we attempted to fabricate SiC porous materials using fine powders. In the previous chapter, the sintering of SiC powder completely at relatively low temperatures with Al-B-C additive.^{4,5)} Al addition alone can promote grain growth, but not densification, and porous materials can be sintered from fine SiC powder with the addition of Al compounds.

We fabricated porous SiC from α - and β -powder mixtures with AlB₂ in order to enhance grain growth both by Al solution and by β -to- α transformation. We report here the grain growth behavior, polytypic transformation and strength of the fabricated porous SiC prepared from α - and β -SiC starting powders.⁶⁾

2.3.2. Experimental procedure

The starting materials were α - and β -SiC fine powders (α :Yakushimadenko Co., Ltd., OY-15, average grain size 0.72 μm and β :Ibiden Co., Ltd., UF, average grain size 0.28 μm), and AlB₂ powder for additive (Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd.). They were weighed according to the required compositions shown in Table 2.3.1. The powder mixtures were first heated up to 1500°C in vacuum to remove oxide contaminations and sintered at 2200°C for 30 min under Ar atmosphere.

The polytypes in the sintered specimens were quantitatively analyzed by X-ray diffraction.⁵⁾

The specimens were grounded using a diamond wheel to 3 x 4 x 40 mm bars, and their bending strengths were measured by 3-point bending with a 30 mm span according to the Japanese industrial standard JIS R 1601.

2.3.3. Results and discussion

Grain growth in α - and β -SiC powder mixtures

Before sintering α - and β -SiC powder mixtures with AlB₂, we first sintered pure α - and β -SiC powders at 2200°C without AlB₂.

Table 2.3.1. Composition of starting powder and relative density before (db) and after sintering (ds).

Sample	α content (%)	AlB ₂ (mass%)	dg (%)	ds (%)
A100-6	94	0	6.0	52
B100-3	0	97	3.0	51
AB000	99.7	0	0.3	54
AB010	89.7	10	0.3	54
AB030	69.7	30	0.3	54
AB050	49.7	50	0.3	54
AB070	29.7	70	0.3	53
AB100	0	99.7	0.3	53

Fig. 2.3.1. shows the microstructures of the sintered specimens with 0.3 mass % AlB₂. In the specimen prepared from α -SiC powder, grains grew moderately and uniformly. Grains in β -SiC powder also grew moderately. Grain growth was enhanced very much in the α - and β -SiC powder mixtures. Fig. 2.3.2. summarizes the mean grain size of the sintered specimens.

Polytypic-transformation-inducing grain growth

Fig. 2.3.2. shows the amounts of α -SiC polytypes in the sintered specimens along with the mean grain size. The α -SiC polytypes found in the specimens were mainly 6H, and a small amount of 4H and 15R. In Fig. 2.3.2, the amounts of α -SiC, which are the total percentage of 4H, 6H and 15R, are plotted against the amounts of β -SiC powder.

The β -SiC in the specimens from the powder mixtures completely transformed to α -SiC. The α -SiC grains contacting with β -SiC

grains might serve as nuclei for recrystallization. α -SiC grains in the starting powder mixtures triggered β -to- α transformation and grain growth took place subsequently or at the same time.

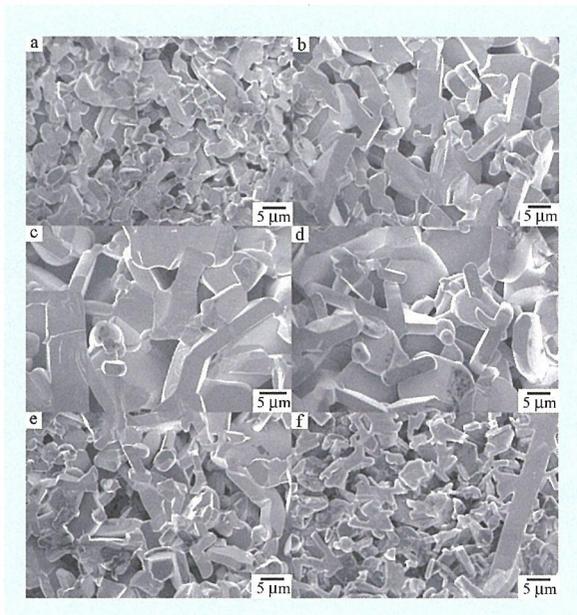


Fig.2.3.1. SEM images showing enhanced grain growth in porous SiC specimens prepared from α - and β -SiC powder mixtures with 0.3 mass% AlB_2 . a) 99.7 mass% α -SiC and 0 mass % β -SiC, b) 89.7 mass% α -SiC and 10 mass% β -SiC, c) 69.7 mass% α -SiC and 30 mass% β -SiC, d) 49.7 mass% α -SiC and 50 mass% β -SiC, e) 29.7 mass% α -SiC and 70 mass% β -SiC and f) 0 mass% α -SiC and 99.7 mass% β -SiC.

Strength of porous SiC

The bending strength of porous SiC at room temperature is shown in Fig.2.3.3. The strength of the specimen prepared from α -SiC powder was 72 ± 11 MPa. Those of the specimens prepared from the powder mixtures were 70 ± 10 to 83 ± 13 MPa.

The strength was not significantly different among the specimens although the grain sizes were different. The specimens prepared from β -SiC powder had a slightly lower strength (50 ± 9 MPa) than the others. This might be attributed to a few large grains embedded in the porous.

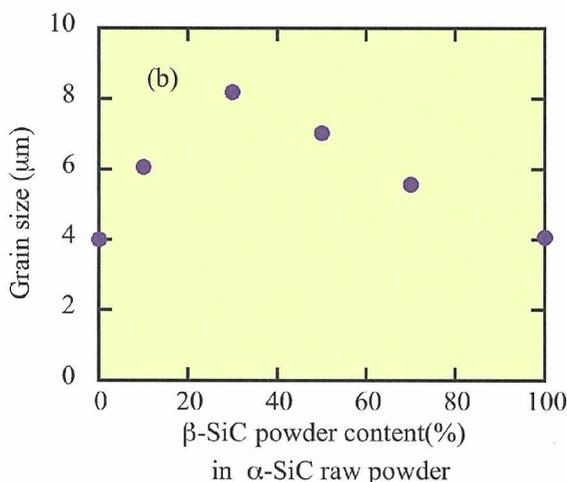
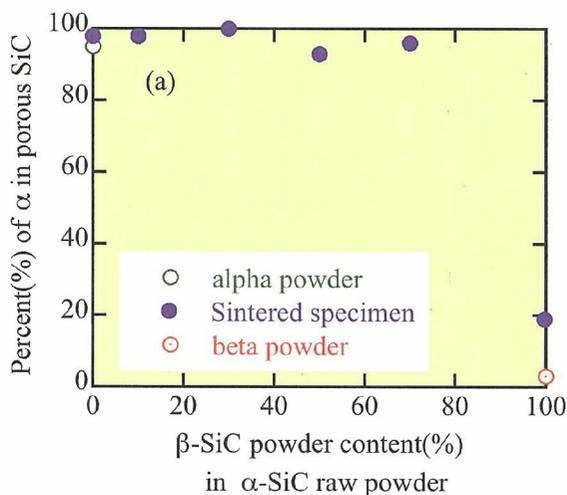


Fig.2.3.2. Changes in (a) polytypic transformation and (b) grain size in porous SiC specimens sintered from α - and β -SiC powder mixtures.

The strength of porous SiC materials actually used in DPF was reported as 20–53 MPa. The porous SiC materials in this study were stronger than these materials.

2.3.4. Summary

α - and β -SiC fine powders, and these powder mixtures with AlB_2 additive were sintered at 2200°C. The densities of the SiC powder compacts did not increase by sintering, and porous SiC materials were fabricated.

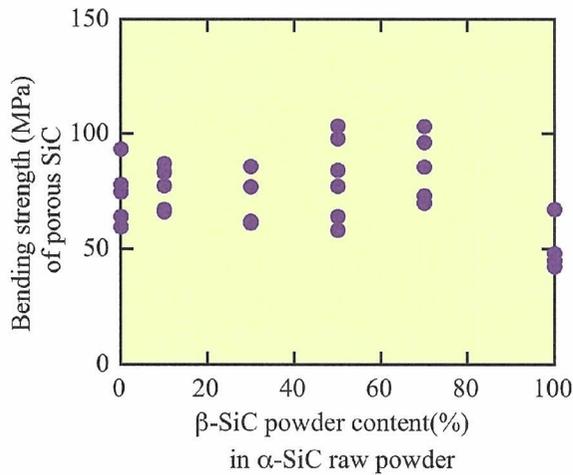


Fig.2.3.3. Strength of porous SiC specimens sintered from α - and β -SiC powder mixtures.

The AlB_2 addition promoted only grain growth without densification. Grain growth was enhanced considerably in the α - and β -SiC powder mixtures. Grains were plate-shaped with a 6–8 μm size forming an interlocking structure. The complete transformation of β -to- α polytypes took place in the porous SiC materials from the powder mixtures,

while the pure β -SiC did not transform significantly. β -SiC was stimulated to transform into α -SiC allowing for enhanced grain growth. The strength of the porous SiC was 70–83 MPa, which is higher than that of conventional porous SiC materials used in DPF.

References

- 1) Ohno, k., Shimato, K., Taoka, N., Santae, H., Ninomiya, T and Komori, T., SAE Technical Paper Series, 2000-01-0185, The Engineering Society for Advancing Mobility Land Sea Air and Space International, PA (2000) pp.1-14.
- 2) Harada, T., FC Report, Vol. 19, pp. 131-133 (2001) [in Japanese].
- 3) Ichikawa, S., Harada, T. and Hamanaka, T., *Ceramics*, Vol. 38, pp. 296-300 (2003) [in Japanese].
- 4) Tanaka, H. and Zhou, Y., *J. Mat. Res.*, Vol. 14, pp. 518-522 (1999).
- 5) Zhou, Y., Tanaka, H., Otani, S. and Bando. Y., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 82, pp.1959-1964 (1999).
- 6) H. Tanaka, T. Nishimura, N. Hirosaki and D. H. Jeong, *J. Ceram. Soc. Japan*, 113[1], 51-54 (2005).

第3章 窒化ケイ素セラミックスに関する研究

3.1. はじめに

窒化ケイ素は、一般に脆性なセラミックスの中では韌性が高く、1000℃以上の高温でも強度低下の小さい材料が作製可能である。そこで、主に構造用部材への応用を目指し、研究・開発が進められ、すでに一部実用化も行われてきた。

“高機能構造用セラミックスに関する研究“では、高機能 Si_3N_4 系構造用セラミックスの研究として、「構造制御に関する研究」と「窒化物助剤焼結に関する研究」を行った。以下3.2では構造制御に関する研究の成果、3.3では窒化物助剤焼結に関する研究の成果を述べる。

物質・材料研究機構の前身の一部である無機材質研究所では創立の初期より窒化ケイ素セラミックスの研究を継続的に行ってきた。その中で、窒化ケイ素の超塑性材料の作製に関する研究は、グループ研究のみならず、特別研究“セラミックスの塑性加工に関する研究” (1996-2000) の一部としても行われた¹⁾。これらの成果は物質・材料研究機構のプロジェクト研究“ナノ組織制御による次世代高特性材料の創製に関する研究” (2002-2005) の「高強度セラミックス」の研究の基礎となった。また、窒化ケイ素の高温特性の向上に関しては、主にグループ研究の中で研究が進められ²⁾、その成果は独立行政法人先導プログラム“新世紀耐熱材料プロジェクト” (第I期：1999-2003) のセラミックスチームの研究の基礎となった。前述の“ナノ組織制御による次世代高特性材料の創製に関する研究”は構造制御に関する研究と、“新世紀耐熱材料プロジェクト”は窒化物助剤焼結に関する研究と関連が強い。本報告書を2001年度から2005年度に物質・材料研究機構において行われた窒化ケイ素に関する研究成果のまとめとしても重要であると考え、これらのプロジェクト研究の成果の一部も含めることとした。

3.2. 構造制御に関する研究

一般に、セラミックスは金属のように塑性加工することは難しいため、複雑形状の部品を作製する場合、ダイヤモンド工具を用いて焼結体を切削加工することになる。窒化ケイ素セラミックスは、機械的特性に優れているが、これは、逆に切削加工しづらいことを意味する。一方、室温では脆性なセラミックスであっても、焼結体の粒子径を小さくしていくと、高温で塑性変形し大きな変形を起こす、いわゆる超塑性を示すことが知られている。この超塑性を利用すれば、加工の難しい窒化ケイ素で複雑形状部品を安価に作製することができると考えられる。

窒化ケイ素系の材料では、1990年に窒化ケイ素/炭化ケイ素複合材料で超塑性が報告されてから³⁾、研究がさかんに進められた。無機材質研究所でも、高温で安定なβ型の均一で微細な粉末を低温で短時間に焼結することで、超塑性窒化ケイ素を開発した⁴⁾。この材料は、1450-1500℃で超塑性変形することが報告されているが⁵⁾、工業的には変形温度はより低いことが望ましい。また、米国から始まったナノテクノロジーブームの影響を受け、物質・材料研究機構においても、セラミックスの結晶粒子径をナノメートルレベルにまで微細化して、飛躍的な特性向上を目指す研究が行われた。窒化ケイ素セラミックスの粒子径をナノメートルレベルまで微細化することにより変形温度の低下が期待される。このような背景から、数十ナノメートルレベルの粒子径の窒化ケイ素セラミックスを作製し、この微細な微構造と塑性変形能との関連を検討することを目的として、本研究を行った。

3.2.1. 粉砕法によるナノ粉末の作製

市販のサブミクロンの窒化ケイ素粉末に Y_2O_3 と Al_2O_3 を湿式法により混合した後、高エネルギー粉砕を行った。高エネルギー粉砕は、従来

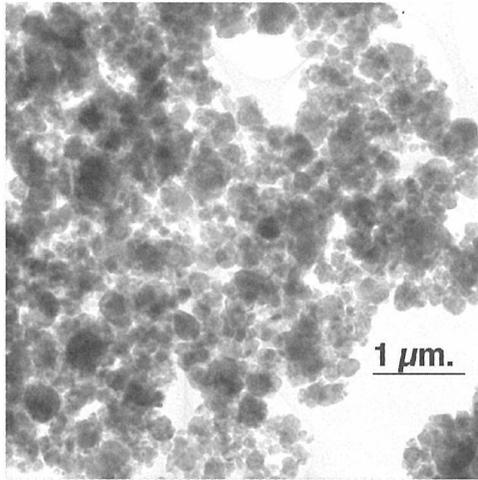


Fig. 3.2.1. Typical TEM image of high-energy milled Si_3N_4 powder.⁶⁾

の遊星ミルと同様の方式であるが、ポットの回転速度が高く、およそ 10 倍の粉砕エネルギーが粉末に投入される。本実験では、ミルの主軸の回転数は毎分約 475 回転、粉砕時間は 4 時間とした。粉砕用のポットは窒化ケイ素の内張が施されており、粉砕メディアには窒化ケイ素製のボールを用い、ポット中に混合粉体と粉砕メディアを封入する際には窒素ガス中で行った。高エネルギー粉砕した混合粉末の電子顕微鏡写真の一例を Fig. 3.2.1. に示す。100nm 以下の粒径の粒子が得られた⁶⁾。高エネルギー粉砕処理前後の粉末の X 線回折図形を比較すると、粉砕後では Y_2O_3 のピークは消失し、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 Al_2O_3 のピークは高さが低下した。また、バックグラウンドが全体的に高くなっていた。これらの変化は、粒子径の低下と非晶質化を意味しており、単に粒子が粉砕されただけでなく、粒子の非晶質化が同時に起こっていることがわかった^{7,8)}。同様の結果が α サイアロン⁹⁾、 β サイアロンについても得られており、 β サイアロンの場合の X 線回折チャートを Fig. 3.2.2. で比較する。¹⁰⁾

窒化ケイ素粉末に金属チタン粒子を混合した後、窒素中で高エネルギー粉砕を行うと、窒化チタン/窒化ケイ素ナノ複合粒子が生成することが知られている。これは金属チタン窒化中にケイ素粒子が入り込み、これに粉砕メディアが衝突すると効率的に粉砕が行われるためとされている。金属粉末が窒化ケイ素の粉砕に有

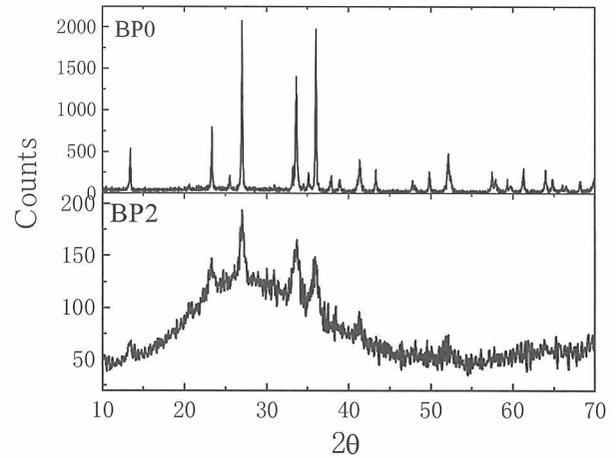


Fig. 3.2.2. XRD Patterns of as-mixed and milled powders (BP0: before milling, BP2: after milling).¹⁰⁾

効であり、この系では金属チタンが窒化して複合粉末が生成する。この粉末を焼結すると窒化チタン/窒化ケイ素ナノ複合材料ができる¹¹⁾。本研究では窒化ケイ素の単味焼結体を作製したいので、金属アルミニウムを添加して、高エネルギー粉砕における効果を検討した。粉砕の効果は、粉砕後の粉末 X 線回折のパターンのピークの低下で評価した。金属アルミニウムを添加しない場合、粉末の 5 倍のメディアで粉砕した場合の効果と、金属アルミニウムを添加して、粉末の 1.6 倍のメディアで粉砕した際の実験結果がほぼ同等であったことから、金属アルミニウム粉末は粉砕助剤として有効であることが確認された⁶⁾。

3.2.2. 分級微粉末の急速加熱焼結

微細な粒子径のセラミックスを作製するためには、粒成長を抑制しながら微粉末を高密度に焼結する必要がある。高密度化には高い焼結温度、長い焼結時間が望ましいが、粒成長抑制には焼結温度を抑え、焼結時間も極力短時間にする必要がある。そのためには高速で昇温可能な装置が必要である。放電プラズマ焼結装置は、ホットプレスと類似の装置であり、導電性の型のパンチ間にパルス状の電流を流すことで主に型の発熱により加熱される。焼結する粉末が導電性の場合、粉末自身の発熱も期待される。本装置では 100°C 毎分以上の急速加熱が可能で

ある。そこで、市販のサブミクロン粉末から粗粉を取り除いた微粉末（分球微粉）を用い、急速加熱による焼結の予備的検討を行った。

分級微粉に Y_2O_3 、 MgO を焼結助剤として添加した粉末を放電プラズマ焼結装置を用いて 49MPa の加圧下、1550°C で 8.5 分間焼結した材料の研磨-エッチング面を Fig. 3.2.3. (a) に示す。この焼結体のかさ密度は 98.5% であるが、図中、直径が数ミクロンの黒い領域が観察される。これは気孔であり、不均質な高密度化が起こっていることがわかった。そこで、焼結時の変位の温度変化を検討し、収縮が始まる 1450°C で 5 分保持したのち 1550°C まで加熱し、3 分保持後、冷却した。気孔は観察されず、均質に高密度化が進んだことが確認された (Fig. 3.2.3. (b))。これは、1450°C での保持中に十分液相が生成したため粒子の移動が容易に起こり、均質に高密度化したものと考えられる。以上の結果から、放電プラズマ焼結法により、粒成長を抑え、高密度焼結体を作製することが可能であることがわかった¹²⁾。

3.2.3. ナノ粉末の急速加熱焼結

3.2.2. で放電プラズマ焼結法の効果が確認できたので、3.2.1. で作製したナノ粉末の焼結を放電プラズマ焼結装置により行った。昇温速度約 300°C/分、焼結時間 5 分で焼結を行った。Fig. 3.2.4. に α -サイアロン組成 ($Y_{0.45}Si_{9.975}Al_{2.025}O_{0.675}N_{15.325}$) の混合粉末の場合の焼結温度と密度の関係を示す。AP0 は出発原料を単に混合した粉末、AP2 は高エネルギー粉砕処理後の粉末を表す。AP2 では 1500°C でほぼ高密度化は完了しているが、AP0 では高密度化を完了するためには 1750°C を要する。高エネルギー粉砕後の粉末は低温で高密度化が可能であることがわかる⁹⁾。

Fig. 3.2.5. に 1550°C (a)、1600°C (b) で放電プラズマ焼結した窒化ケイ素の典型的な破面を示す。通常、微構造の評価には研磨面をプラズマエッチングして走査型電子顕微鏡の 2 次電子像の観察を行うが、本実験で作製した焼結体は、これまで作製した材料よりもさらに粒子

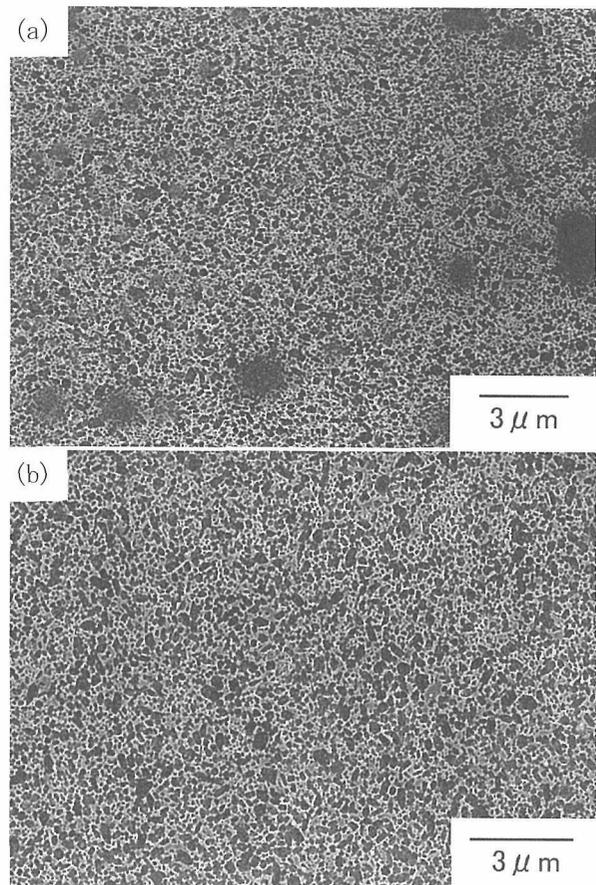


Fig. 3.2.3. typical plasma-etched surface of Si_3N_4 sintered by SPS at 1550 °C for 8.5 m without holding at 1450 °C, a) and that with holding at 1450 °C for 5 m, b).¹²⁾

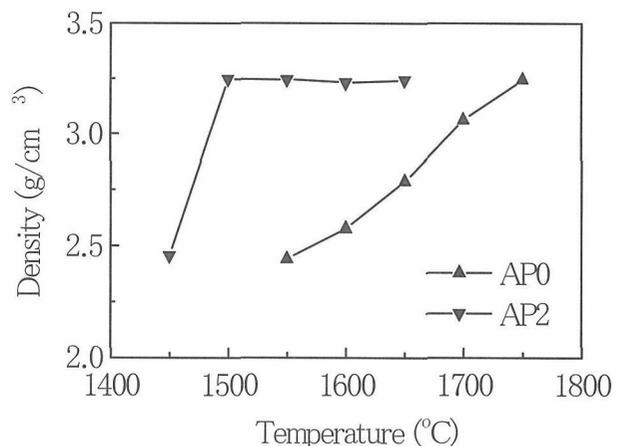


Fig. 3.2.4. Effect of sintering temperature on density of α -sialon, AP0 is as-mixed powder and AP2 high-energy-milled powder.⁹⁾

径が小さいため、プラズマエッチングでは明瞭な像が得られなかった。(a)では、100nm以下の粒子からなるナノセラミックスが得られたことがわかる。(b)は焼結温度が 50°C 高く、粒内

破壊をした数百ミクロンの粒子が多く観察される。この結果から、ナノセラミックスの作製には焼結温度の影響が大きいため、速い昇温速度を用いつつ、高精度の温度制御が重要であることが示唆された⁶⁾。

3.2.4. 窒化ケイ素ナノセラミックスの塑性変形

3.2.3. で作製したナノセラミックスは従来材料よりも粒径が小さいことから、より低温で塑性変形することが期待される。 β 型窒化ケイ素サブミクロン粉末に 5mol%の Y_2O_3 、2mol%の Al_2O_3 を混合した粉末を高エネルギー粉砕した後、1600°Cで5分間放電プラズマ焼結した材料の圧縮下の塑性変形挙動を測定した。応力と歪の関係を Fig. 3.2.6. に示す¹³⁾。1450°Cで 10^{-4} 毎秒の歪速度で変形した。 Y_2O_3 - Al_2O_3 系の助剤添加で作製した窒化ケイ素の塑性変形に関しては曲げ応力下で1540°Cでの変形¹⁴⁾、 Y_2O_3 -MgO系助剤の材料では圧縮応力下1450°Cでの変形が報告されており⁵⁾、本材料ではわずかではあるが塑性変形温度の低下が達成されたと考えられる。同図で特徴的なことは、各温度のデータ、ある応力を境に低応力側では傾きが2、高応力側では傾きが1になっている。この傾きは塑性変形の式

$$\dot{\epsilon} = \frac{\sigma^n}{d^p} \cdot \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

の指数 n であり ($\dot{\epsilon}$: 歪速度、 σ : 応力、 d : 粒径、 Q : 活性化エネルギー、 T : 温度、 R : 気体定数、 p : 定数)、この n の値の変化は塑性変形を律速する主な機構が変化していることを示唆している。すなわち、 $n=2$ の低応力側では、窒化ケイ素粒子の溶解-析出における界面反応が律速であり、 $n=1$ の高応力側では粒子の溶解-析出が協調的に作用する条件での粒界滑りが律速である¹³⁾。このような塑性変形の律速機構の明確な変化を見出したのは、本研究が初めてである。

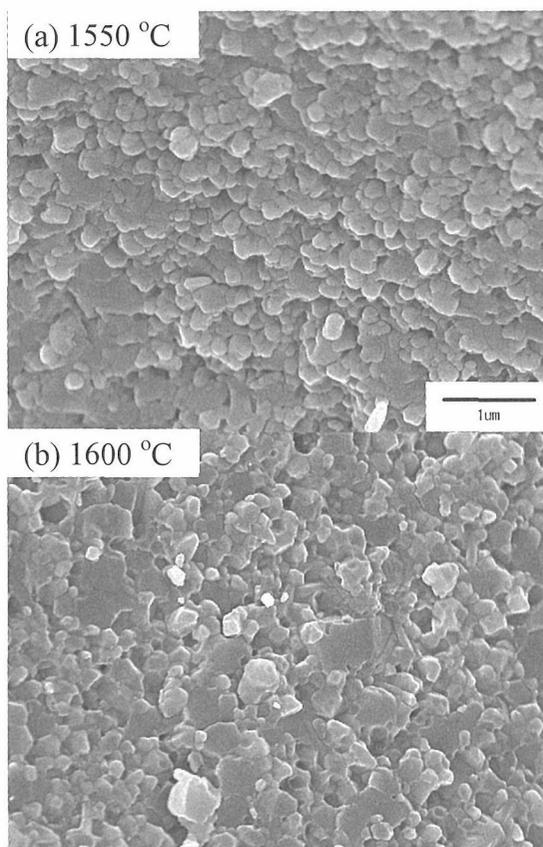


Fig. 3.2.5. Typical fractured surface of Si_3N_4 sintered at 1550 °C (a) and that at 1600 °C.

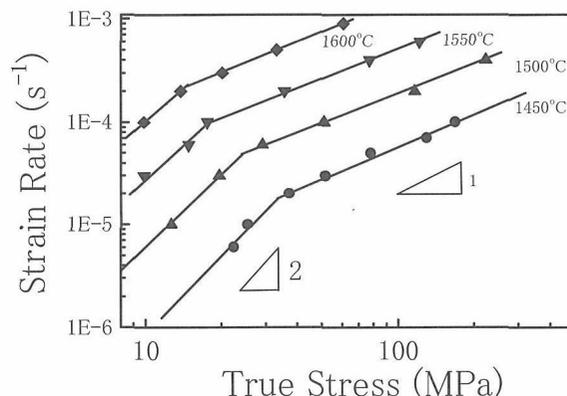


Fig. 3.2.6. Relationship between true stress and strain rate of Si_3N_4 nano-ceramics in compression at different temperatures.¹³⁾

3.2.5. まとめと今後の課題

本節では窒化ケイ素の構造制御に関する研究として行った、粒子径の微細なナノセラミックスの作製について記した。これまで、粉砕法によるナノ粒子の作製は困難であるとされてきたことから、微粒子の作製は気相法や溶液か

らの沈殿法により行われてきた。本研究で高エネルギー粉砕を用い、粉砕法によりナノ粉末を作製したことは、画期的なことである。しかし本研究期間内では、この粉砕を定量的に評価することはできなかった。これは、ナノレベルの粒子の液中分散が難しく、既存の粒度分布計での測定が行えなかったためである。今後の検討課題である。

ナノ粉末の放電プラズマ焼結に関しては、高密度化に関しては最適化することができたが、粒成長に関しては定量的な評価が行えなかった。数十ナノメートルレベルの粒子径の場合、研磨面にプラズマエッチングを施すだけでは明瞭な微構造観察が行えなかったためであり、プラズマエッチングの条件の再検討を含め、微構造の定量的評価も今後の課題としたい。

ナノセラミックスの強度、靱性の測定、熱処理による粒成長挙動、粒成長による高靱化、強度信頼性についても時間的に検討できなかった。これらはセラミックスの塑性加工の実用化を考える際には必須のデータであり、引き続き検討していきたい。

文献

- 1) 無機材質研究所研究報告所第 116 号「セラミックスの塑性加工に関する研究」(2001)。
- 2) 無機材質研究所研究報告書第 96 号「窒化けい素に関する研究」(1997)。
- 3) F. Wakai, Y. Kodama, S. Sakaguchi, N. Murayama, K. Izaki and K. Niihara, *Nature*, 344, 421 (1990).
- 4) M. Mitomo, H. Hirotsuru, H. Suematsu and T. Nishimura, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, 211 (1995).
- 5) G. Zhan, M. Mitomo, T. Nishimura, R. Xie, T. Sakuma and Y. Ikuhara, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 841 (2000).
- 6) T. Nishimura, X. Xu, N. Hirotsuru, K. Kimoto, Y. Yamamoto and H. Tanaka, *Key Eng. Mater.*, 287, 156 (2005).
- 7) X. Xu, T. Nishimura, N. Hirotsuru, R.J. Xie, Y. Yamamoto and H. Tanaka, *Key Eng. Mater.*, 287, 166 (2005).
- 8) X. Xu, T. Nishimura, N. Hirotsuru, R.J. Xie, Y. Zhu and Y. Yamamoto, *J. Am. Ceram. Soc.* 88, 934 (2005).
- 9) X. Xu, T. Nishimura, N. Hirotsuru, R.J. Xie, Y. Yamamoto and H. Tanaka, *Key Eng. Mater.*, 317-318, 629 (2006).

- 10) X. Xu, T. Nishimura, N. Hirotsuru, R.J. Xie, Y. Yamamoto and H. Tanaka, *Nanotechnology* 16, 1569 (2005).
- 11) M. Yoshimura, O. Komura and A. Yamakawa, *Scripta mater.* 44, 1517 (2001).
- 12) T. Nishimura, M. Mitomo, K.H. Kim, H. Tanaka and K.B. Shim, *J. Ceram. Processing Res.*, 3, 261 (2002).
- 13) X. Xu, T. Nishimura, N. Hirotsuru, R. Xie, Y. Yamamoto and H. Tanaka, *Acta Materialia*, 54, 255 (2006).
- 14) P. Descamps, D. Beugnieux and F. Cambier, *Fourth Euro Ceramics*, 4, 251 (1995).

3.3. 窒化物助剤焼結に関する研究

窒化ケイ素セラミックス中の粒界相は焼結助剤として添加した酸化物等に由来する。窒化ケイ素は融点をもたず約 1800°C から分解が始まるが、粒界相はそれ以下の温度で軟化したり、物質移動の経路となり、強度、酸化、クリープ等の機械的性質に影響を及ぼす。したがって、窒化ケイ素セラミックスの高温特性は粒界相の特性に大きく依存する。そこで、高温でも安定な粒界相形成が窒化ケイ素セラミックスの耐熱性の向上には必要である。

前述の“新世紀耐熱材料プロジェクト”では、137MPa の応力下、1500°C で 1000 時間以上のクリープ寿命をもつセラミックス材料の開発を行うことを目標に研究が進められた。セラミックスとして窒化ケイ素を選び、主に組成、量の点で粒界相を制御することで、耐熱性の向上に取り組んだ。これまでの無機材質研究所での研究成果では、高融点の希土類ケイ素酸窒化物が結晶化するような組成の焼結助剤を用いて窒化ケイ素材料を作製すると、耐熱性の高い材料が得られることが示唆されている。要点は結晶質の粒界相として窒素を含む希土類ケイ素酸窒化物を選ぶことであり、窒化物を焼結助剤として添加することになる。ここではその基礎的な検討を行った。

3.3.1. 希土類酸化物-窒化ケイ素-シリカの相関係

希土類酸化物を添加して窒化ケイ素を焼結する場合、粒界相の組成は希土類酸化物-窒化

ケイ素-シリカの3成分系の相図上に表される。シリカは窒化ケイ素原料粉末表面に存在し、基本的には不可避の不純物である。これまで高融点のガラス相を形成する、あるいは粒界のガラス相を結晶化するという手法で、耐熱性の向上が試みられてきた¹⁻⁴⁾。また、粒界相の一部を結晶化し耐熱性を向上させる試みがなされた。結晶相としては、相図上の希土類酸化物とシリカを結ぶ線上にある希土類シリケート (RE_2SiO_5 、RE: 希土類元素) あるいは希土類ダイシリケート ($\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) が選ばれた。これらの結晶相を結晶化させるためには焼結後、さらに結晶化のために焼結温度よりも低い温度での長時間の熱処理が必要であり、結晶化処理後も、粒界相の一部は結晶化するものの、この結晶質の粒界相と窒化ケイ素粒子間には依然としてガラス相が存在していた。高温特性を顕著に向上させることは難しく、逆に室温の強度が低下する場合も報告された⁵⁻⁸⁾。そこで、窒素を含み化学組成がより窒化ケイ素に近い希土類ケイ素酸窒化物を結晶化させることが検討された。希土類酸化物が Y_2O_3 の場合、窒化ケイ素と共存できる希土類ケイ素酸窒化物 (YSiO_2N 、 $\text{Y}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{N}_2$) は低融点であり、高融点の $\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ は平衡状態では窒化ケイ素とは共存できない。また、 $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ はシリカが不可避の不純物であることから生成は難しい。希土類酸化物が Yb_2O_3 の場合は、 Y_2O_3 の場合とは相関係が異なり、高融点の $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ が窒化ケイ素と共存できる⁹⁾。

この相図を基に、 $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ 組成の混合粉末を焼結助剤として用い、窒化ケイ素セラミックスの焼結を行った。 $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ は焼結中に結晶化し、結晶化のための熱処理は不要であった。高温強度を測定した結果、 1500°C でも脆性的に破壊したことから、高い耐熱性をもつことが示唆された¹⁰⁾。引張クリープを測定した結果、 1300°C では 137MPa 、 1000 時間以上のクリープ寿命が示唆されたものの、 1400°C では耐クリープ性は低下した¹¹⁾。

新世紀耐熱材料プロジェクトの目標は 1500°C であり、さらに耐熱性の高い材料を作製するため、さらに助剤系の探索を行った。

Si_3N_4 - Si_2ON_2 - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 系の材料では希土類 (RE) のイオン半径が小さいほど高温強度が高くなることが報告されており¹²⁾、Shannon の計算結果では Yb^{+3} よりもイオン半径が小さいのは Sc^{+3} か Lu^{+3} である¹³⁾。 Sc については Sc_2O_3 - Si_3N_4 - SiO_2 系の状態図がすでに報告されており、 $\text{RE}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ 型の化合物は存在しない¹⁴⁾。そこで Lu について検討したところ、Fig. 3. 3. 1. に示す相関係となることがわかった。 $\text{Lu}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ が存在し、窒化ケイ素と平衡状態で共存できる¹⁵⁾。この相を粒界相とする窒化ケイ素は高い耐熱性が期待できる。

3. 3. 2. Lu_2O_3 添加窒化ケイ素の焼結

3. 3. 1. での検討を踏まえ、目標とする粒界相は $\text{Lu}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ とし、 Lu_2O_3 の添加量を変えて、焼結を行った。 Y_2O_3 と Nd_2O_3 を焼結助剤として等モル添加して作製した窒化ケイ素の引張クリープの測定結果では、助剤添加量が少ない方が耐クリープ性が高いことが報告されている¹⁶⁾。高密度化が十分達成される最少量を求めるため、 Lu_2O_3 添加量と相対密度の関係を検討した。結果を Fig. 3. 3. 2. に示す。 Lu_2O_3 を $1.2\text{mol}\%$ 以上添加した場合に緻密な焼結体が得られた。従来の助剤添加量は $5\sim 10\%$ であるのと比較すると、非常に少量である。

Lu_2O_3 添加量 $1.2\text{mol}\%$ の材料の典型的な微構造を Fig. 3. 3. 3. に示す。焼結体の研磨面にプラズマエッチングを施し、走査型電子顕微鏡により観察した。黒い部分が窒化ケイ素、白い部分が

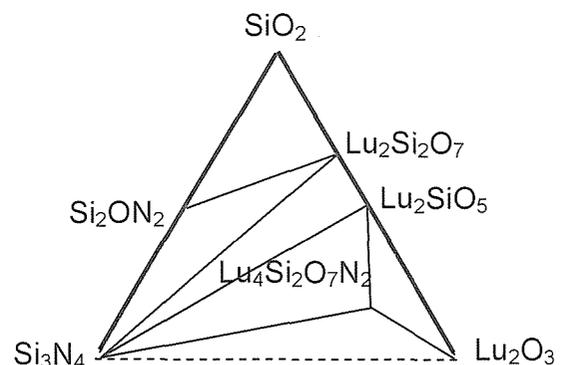


Fig. 3. 3. 1. Phase relationship of the Lu_2O_3 - Si_3N_4 - SiO_2 system.¹⁵⁾

粒界相である。柱状に伸びた粒子と等軸上のサブミクロン粒子が混在した典型的な“自己複合組織”である¹⁷⁾。

1.2mol%Lu₂O₃添加した焼結体の粉末 X 線回折を測定したところ、β型窒化ケイ素以外の明瞭なピークは検出できなかった。これは添加したLu₂O₃が窒化ケイ素粒子表面のシリカや窒化ケイ素と反応はしているものの、結晶化ができなかったものと考えられる。4.8mol%添加した材料では、β型窒化ケイ素の他、Lu₄Si₂O₇N₂とLu₂SiO₅のピークが検出された。これは添加したLu₂O₃と窒化ケイ素粒子表面のシリカと窒化ケイ素が反応し、主に粒界三重点でこれらの化合物が結晶化したためである。Lu₂O₃の添加量に比べてシリカの量が多いため、焼結助剤の組成としては、Si₃N₄-Lu₄Si₂O₇N₂の線上ではなく、Si₃N₄-Lu₄Si₂O₇N₂-Lu₂SiO₅の三角形の中になったものと考えられる¹⁷⁾。

3.3.3. 機械的性質

高温で曲げ強度を測定した結果を Fig. 3.3.4. に示す。図中、SN12 は 1.2mol%Lu₂O₃添加した材料、SN48 は 4.8mol%添加した材料である。両材料とも、1400℃までは測定温度の上昇に従い、強度が同様に低下しているが、1500℃では、SN48 は 1400℃の強度を維持し、絶対値は SN12 よりも高い。1600℃でも SN48 の方が強度はわずかに高い。各温度での破壊の様式を確認するため、曲げ試験の際の応力とひずみの関係を検討した (Fig. 3.3.5.)。SN12 は 1600℃でもその関係は直線的であり、破壊は脆性的である。一方、SN48 は、1500、1600℃では上に凸の曲線になり、破壊時のひずみが大きい。これは、1500℃の場合は約 300MPa、1600℃の場合は 100MPa 以上の荷重で塑性変形が起こっているからであり、見かけ上の強度は高いが、構造部材として考えた場合、加えうる応力は応力-ひずみの関係が直線的な部分に限られることから、実際に意味のある強度値はずっと低いことになる。したがって、高温強度は SN12 の方が高いと結論した¹⁸⁾。

大気中 1400℃、1500℃で酸化試験を行った結

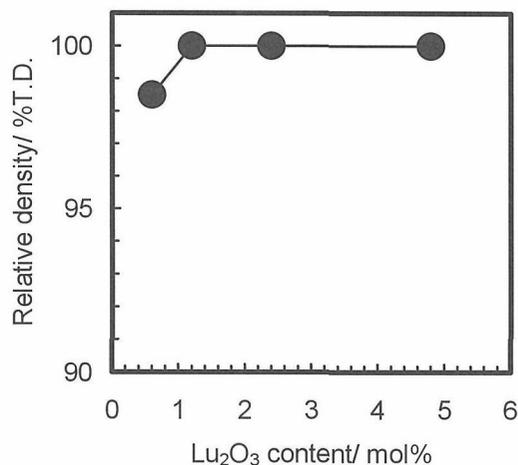


Fig. 3.3.2. Effect of Lu₂O₃ content on density of Si₃N₄.

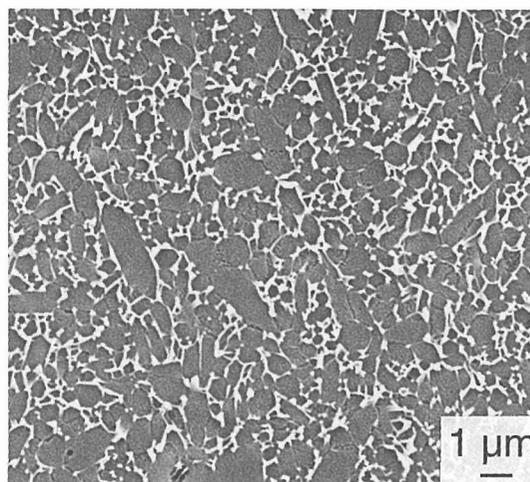


Fig. 3.3.3. Scanning electron microscope image of plasma-etched surface of Si₃N₄ with 1.2mol%Lu₂O₃; dark part is Si₃N₄ and bright part is grain boundary phase.¹⁷⁾

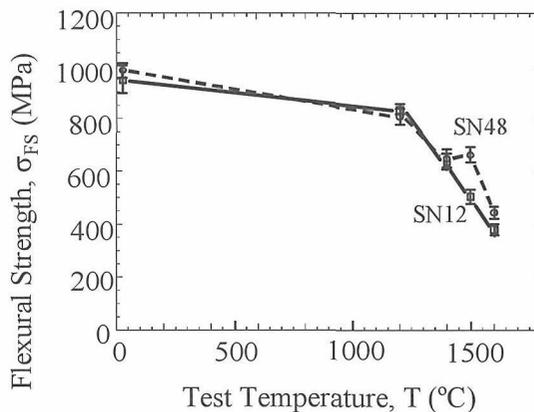


Fig. 3.3.4. High-temperature strength of Si₃N₄ sintered with Lu₂O₃.¹⁸⁾

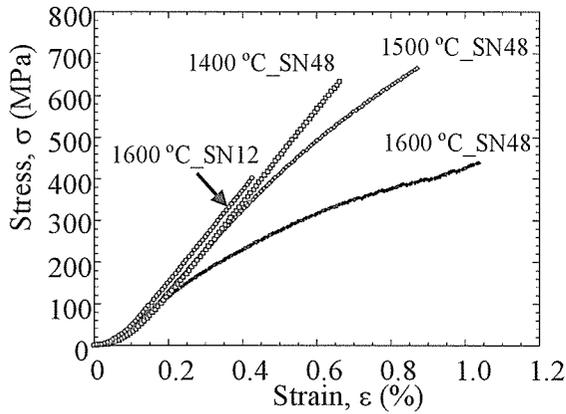


Fig. 3.3.5. Stress-strain curves in high temperature strength measurement of Si_3N_4 sintered with Lu_2O_3 .¹⁸⁾

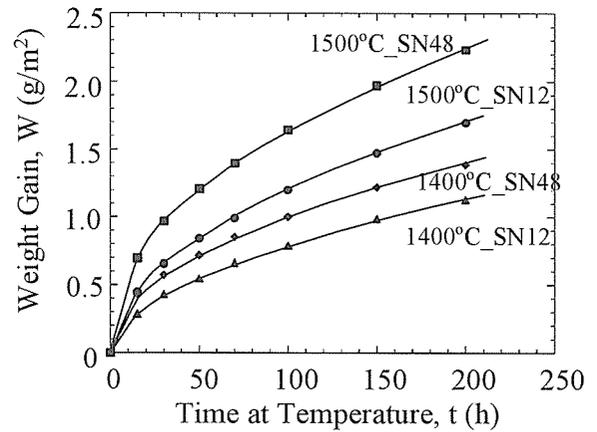


Fig. 3.3.6. Weight gain of Si_3N_4 sintered with Lu_2O_3 after oxidation at 1400 and 1500 °C.¹⁹⁾

果を Fig. 3.3.6. に示す。窒化ケイ素が酸化され、シリカが生成すると重量増加が起こる。増量が少ないほど耐酸化性が高いことを意味する。酸化時間が長くなるに従い重量増加は大きくなっている。同じ温度で比較した場合、SN12の方が重量増加が少なく、耐酸化性が優れていることがわかった¹⁹⁾。

引張応力下、耐クリープ性を測定した。Fig. 3.3.7. には、SN12 の負荷応力とクリープ寿命の関係を示す。図中の N は下式の N であり、

t_f はクリープ寿命、 σ は負荷応力、B は定数である。

$$t_f = B \sigma^{-N}$$

一般に負荷応力が増加すると、クリープ寿命は短くなるが、SN12 ではわずかな負荷応力の増加に対し、敏感にクリープ寿命が短くなる点が特徴的である。この傾向は、N 値が、1400°C で 41、1500°C で 73 と大きな値となって表される。もう 1 点特徴的なことは、短寿命の場合クリープ

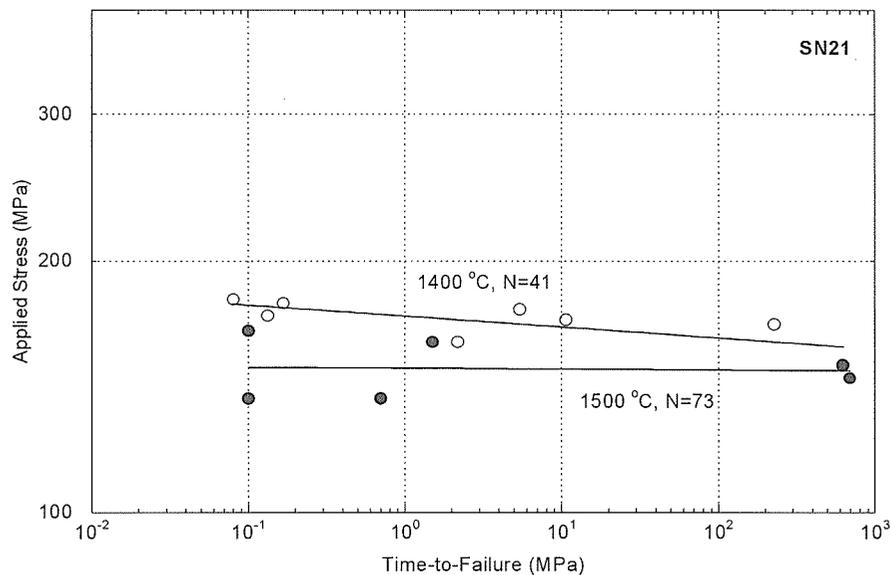


Fig. 3.3.7. Relationship between applied stress and time-to-failure of SN12.²⁰⁾

変形は装置の測定限界以下であり、定常クリープ速度の算出は不可能であったことである。このことは短寿命の試験片の破壊は、クリープ破壊というよりは低速亀裂進展であることを示唆している²⁰⁾。この材料をもって新世紀耐熱材料プロジェクトの目標、137MPaの引張応力下、1500℃、大気中で1000時間以上のクリープ寿命を達成した。クリープ曲線をFig. 3.3.8.に示す²¹⁾。

Fig. 3.3.9.にSN48の応力とクリープ寿命の関係を示す。Yb₄Si₂O₇N₂組成の助剤を2.4mol%添加して焼結した材料のデータSNYb¹¹⁾、Luを粒界相に含むといわれている耐熱性窒化ケイ素SN281のデータを併せて記した²¹⁾。SN281はNEDOのプロジェクト研究「セラミックスガスタービン技術開発」の中で開発された材料であり、耐クリープ性が高い材料として知られている。SN48の1500℃データとSNYbの1400℃のデータはほぼ重なっており、SN48はSNYbよりも約100℃耐クリープ性が高いことがわかる。SN48の1400℃のデータとSN281の1450℃のデータもほぼ同じ領域に分布していることから、現状

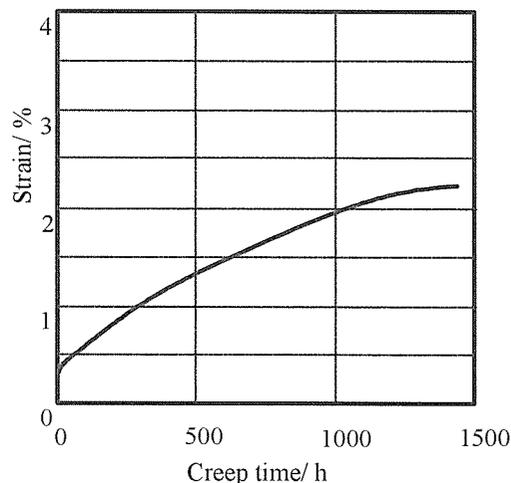


Fig. 3.3.8. Creep curve of SN12 at 1500 °C under 137 MPa, creep life is longer than 1000 h.²¹⁾

ではSN48の耐クリープ性はSN281には及ばないことがわかる。SN48のN値は1400℃で10.7、1500℃で11.4であり、SN281の8.58(1450℃)と同じレベルにある。

1400℃でクリープ破壊した試験片の微構造を透過型電子顕微鏡で観察した結果、SN12ではキャビテーションは観察されず、SN48では典型

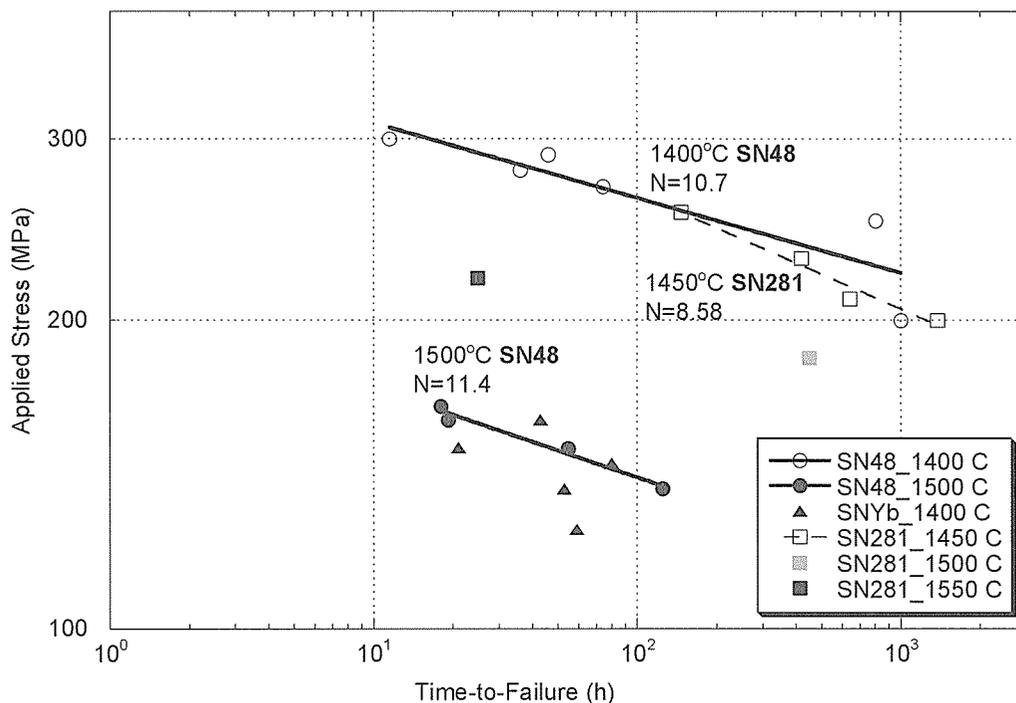


Fig. 3.3.9. Relationship between applied stress and time-to-failure of SN48.²⁰⁾

的なキャビテーションが察された。この結果は、SN12 は 1400°Cではクリープ変形せず、破壊は低速亀裂進展によるものであることを支持するものである。SN281 のクリープ変形についてはキャビテーションなしに変形するノンキャビテーション機構が起こっているとされている²²⁾。SN48 では 1400°Cでキャビテーションによるクリープ変形が起こっており、変形機構は従来から報告されている機構によるものであるが、耐熱性は高いレベルにある。

3.3.4. まとめと今後の課題

以上 Lu_2O_3 を添加し、 $\text{Lu}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ を粒界に結晶化させることを意図して窒化ケイ素材料を作製した。作製にあたっては、高密度化が達成される最少量の助剤を添加することとした。その結果、従来 5-10%の助剤を添加したのに対し、数%の添加で高密度な材料を作製することができた。この材料で新世紀耐熱材料の目標、1500°Cで 137MPa の応力下、1000 時間以上のクリープ寿命を達成することができた。しかしながら、この材料のクリープ寿命は負荷応力に敏感であり、応用を考えた場合は使いづらい材料である。実用化にあたってはさらに検討が必要であろう。微構造に関しては、試験前の試験片と 1400°Cでクリープ試験した後の材料の一部を透過型電子顕微鏡により観察した。しかしながら、クリープ変形の違いを考える上では重要な粒界相の詳細な検討を行うことはできなかった。今後、電子顕微鏡の専門家の力を借り、時間をかけて検討していく必要があると考えている。

文献

- 1) G. E. Gazza: J. Am. Ceram. Soc., 56, 662 (1973).
- 2) W. Sanders and D. Mieskowski, Am. Ceram. Soc. Bull. 64, 304 (1985).
- 3) N. Hirosaki, A. Okada and M. Mitomo, J. Mater.

- Sci., 25, 1872 (1990).4) D. Cheong and W. A. Sanders, J. Am. Ceram. Soc., 75, 3331 (1992).
- 5) M.K. Cinibulk, G. Thomas, and S.M. Johnson, J. Am. Ceram. Soc., 75, 2037 (1992).
- 6) J. S. Vetrano, H.-J. Kleebe, E. Hampp, M. J. Hoffmann, M. Rühle and R. M. Cannon, J. Mater. Sci., 28, 3529 (1993).
- 7) M.K. Cinibulk, G. Thomas, and S.M. Johnson, J. Am. Ceram. Soc., 75, 2050 (1992).
- 8) M. J. Hoffmann, in Tailoring of Mechanical Properties of Si_3N_4 Ceramics, edited by M. J. Hoffmann and G. Petzow (Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1994), p.233-44.
- 9) T. Nishimura and M. Mitomo, J. Mater. Res., 10, 240 (1995).
- 10) T. Nishimura, M. Mitomo, and H. Suematsu, J. Mater. Res., 12, 203 (1997).
- 11) J. Cao, A. Okada and N. Hirosaki, J. Euro. Ceram. Soc. vol. 22, 769 (2002).
- 12) C. A. Andersson and R. Barton, Final Technical Report, U. S. Energy Res. Dev. Adm. Contact No. EY-76-C-05-5210 (1977).
- 13) R. D. Shannon, Acta Cryst. A32, 751 (1976).
- 14) P. E. D. Morgan, F. F. Lange, D. R. Clarke, and B. I. Davis, J. Am. Ceram. Soc. 64, C-77 (1981).
- 15) N. Hirosaki, Y. Yamamoto, T. Nishimura, M. Mitomo, J. Takahashi, H. Yamane, and M. Shimada, J. Am. Ceram. Soc. 85, 2861 (2002).
- 16) J. Cao, A. Okada and N. Hirosaki, J. Euro. Ceram. Soc., 22, 237 (2002).
- 17) S. Guo, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, T. Nishimura and M. Mitomo, Scripta Materialia 45, 867 (2001).
- 18) S. Guo, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, T. Nishimura, Y. Kitami and M. Mitomo, Philosophical Magazine Letters, 83, 357 (2003).
- 19) S. Guo, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, T. Nishimura and M. Mitomo: J. Am. Ceram. Soc., 86, 1900 (2003).
- 20) T. Nishimura, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, Y. Takigawa and J. Cao, J. Mater. Res., 20, 2213 (2005).
- 21) Y. Yamamoto, T. Nishimura, N. Hirosaki, S. Guo, J. Cao and M. Mitomo, Key Engineering Materials, 317-318, 425 (2006).
- 22) F. Lofaj, S. M. Wiederhorn, G. G. , B. J. Hockey, P. R. Jemian, L. Browder, J. Andreason, and U. Täffner, J. Euro. Ceram. Soc. 22, 2479 (2002).

第4章 窒化物サイアロン蛍光体に関する研究

4.1. はじめに

我々の生活に欠かせない照明の方式が大きく転換しつつある。白色発光ダイオード (light emitting diode: LED) には、消費電力が少なく、長寿命、無水銀という環境に優しい特徴があることから、照明の主役は蛍光灯から白色LEDに移行すると期待されている。現在の白色LEDは、青色LEDと黄色蛍光体を組み合わせた構造により白色光を得ており、蛍光体はLEDチップと同じくらい重要な材料である。この用途の蛍光体は、青色光で励起できることが必要であり、これに加えて高輝度の励起光で長時間照射されるため高い耐久性が要求され、既存の蛍光体では対応が難しい。

われわれのグループは、サイアロンや窒化ケイ素を長年耐熱材料として研究してきた。近年、これらの結晶をホストとする新概念の蛍光体を提案し、発光効率が高く安定性に優れた可視光励起の蛍光体の合成に成功した(図4.1.1.)。窒化物や酸窒化物をホストとする蛍光体の研究は、合成が困難であったことから、2000年以降に本格化したばかりであり、現在も物質探索が精力的に行われている段階である^{1, 2)}。

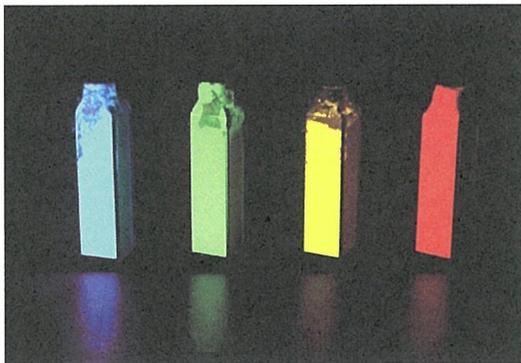


Fig. 4.1.1. Sialon phosphors.

4.2. 窒化物蛍光体の特長

現行の蛍光体は、窒化物や硫化物の結晶に光学活性な希土類イオンが固溶したものが多く、

蛍光灯(紫外線励起)やCRT(電子線励起)を主な用途として開発されてきた。しかしながら、白色LEDで要求される可視光励起と耐久性を満足するものは少ない。これに対し、窒化物や酸窒化物結晶では窒素が結合に関与するため、これらをホスト結晶とする蛍光体は、窒化物に比べて以下のメリットがある³⁾。

(1) 優れた耐久性: ホスト結晶は耐熱材料として開発されたものが多く、強固な化学結合により安定性に優れる。

(2) 可視光励起: 窒素の導入により共有結合性が増大し、励起および発光波長が長波長化する。これにより、LED用途に適した蛍光体を得ることができる。

(3) 材料設計の自由度が大: サイアロンは固溶体であり、幅広い範囲の組成が可能である。これにより、励起・発光特性を制御することができる。

4.3. α サイアロン黄色蛍光体

α サイアロンは、 α 型 Si_3N_4 の単位格子中に存在する2ヶ所の籠状空間に、金属イオンが入ることによって安定化した固溶体⁴⁾(図4.3.1.)であり、



の組成式で表される。

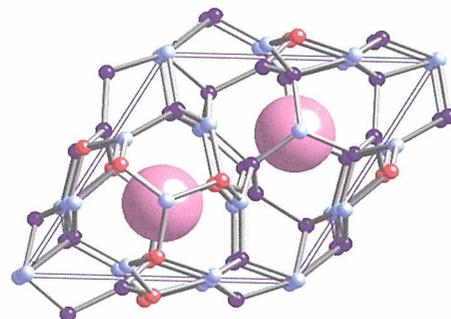


Fig. 4.3.1. Crystal structure of α -sialon.

ここで、 x は M イオンの固溶量であり、 v は M イオンの価数である。化学結合の観点からは、 α 型 Si_3N_4 格子中の籠状空間に x 個の M イオンが入り、 $m+n$ 個の Si-N 結合が m 個の Al-N 結合と n 個の Al-O 結合で置換された結晶と考えることができる。 α サイアロンでは M^{v+} イオンの役割が重要であり、Li, Mg, Ca, Y とランタノイド元素が固溶することができる。結晶の構成元素の内、Ca, Si, Al, O などは蛍光体ホストとして馴染みのものであり、発光中心イオンを付活した α サイアロンが蛍光体となるのではないかと考えて蛍光体の合成を試みた⁵⁾。なお、同様の着想による研究が NIMS の他に、アイントホーヘン工大で同時期に別々に行われた^{6,7)}。蛍光体として有効な金属元素は、Ce, Sm, Eu, Tb, Dy, Yb などであり、元素固有の色を発する蛍光体が得られた^{5,8)}。なかでも Eu^{2+} で付活した Ca- α サイアロンは、図 4.3.2. に示すように、450nm の青色励起で 590nm 前後の黄色を発光する蛍光体となり、青色 LED 素子との組み合わせに適した励起・発光スペクトルを持つ^{9~11)}。

4.4. CaAlSiN_3 赤色蛍光体

CaAlSiN_3 (CASN:カズン) は窒化ケイ素系材料の相関係の研究で見つかった結晶¹²⁾であり図 4.4.1. に示すように (Si, Al)- N_4 の 4 面体骨格に Ca を含有した斜方晶 $\text{Cmc}2_1$ の結晶構造を持つ¹³⁾。この結晶の Ca の一部を Eu^{2+} で置換した蛍光体^{14~16)}は、図 4.4.2. に示す励起・発光特性を示す。

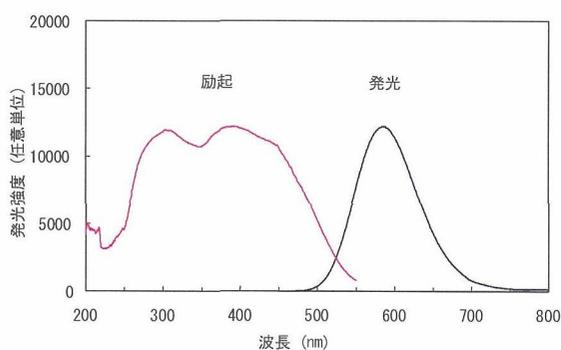
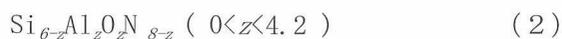


Fig. 4.3.2. PL spectra of Ca- α -sialon:Eu phosphor.

450nm の青色で効率良く励起され、650nm の赤色光を発する。これまでに白色 LED に適した赤色窒化物蛍光体として $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) が知られているが¹⁷⁾、これと比較してさらに長波長で高強度の発光が得られる。また、本蛍光体は励起帯域が広いのが特長であり、青色 LED との組み合わせの他に、将来の方式である紫 LED (405nm) や紫外 LED 用途としても優れた特性を持つ。

4.5. β サイアロン緑色蛍光体

β サイアロンは、 α サイアロンと同様に高温構造材料として研究されてきた材料である。この結晶は β 型 Si_3N_4 と同じ結晶構造を持つ固溶体であり、



で表される。 β サイアロンは α サイアロンとは

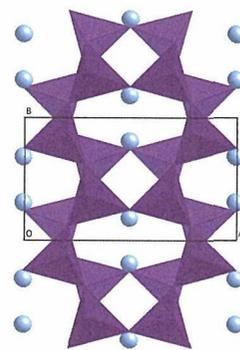


Fig. 4.4.1. Crystal structure of CaAlSiN_3 .

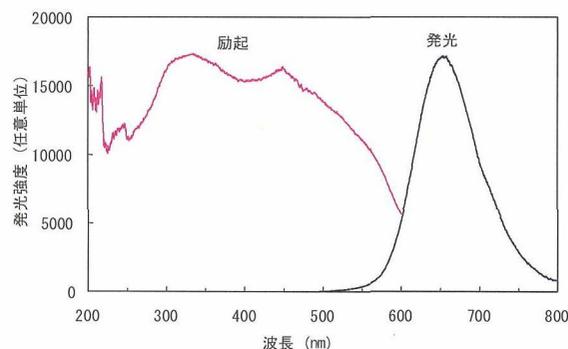


Fig. 4.4.2. PL spectra of CaAlSiN_3 :Eu phosphor.

異なり、金属元素を格子内に取り込まないと言われてきた。しかし、この結晶に Eu^{2+} を付活したところ、図 4.5.1. に示すように緑色の蛍光体が得られた¹⁸⁾。303nm に励起スペクトルのピークがあり、540nm 付近に Eu^{2+} の 5d から 4f への遷移に伴う緑色の発光ピークが観察された。励起帯域は紫外線から 500nm 程度まで大変幅広く、紫あるいは青色の LED を励起源として利用可能である。

4.6. La 酸窒化物青色蛍光体

La を含む酸窒化物である $\text{LaAl}(\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z)\text{N}_{10-z}\text{O}_z$ は、窒化ケイ素系材料の粒界相として発見された結晶であり、発見者らにより JEM 相と名付けられた¹⁹⁾。図 4.6.1. に示すように (Si, Al)-(O, N)₄ 骨格中に La を含有した構造をしている²⁰⁾。La の一部を Ce^{3+} に置換することにより、 Ce^{3+} を発光中心とする蛍光体とな

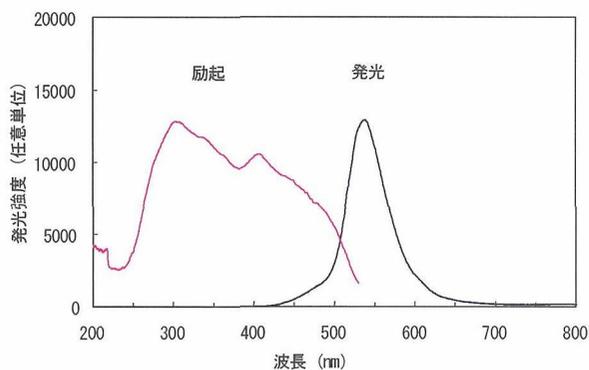


Fig. 4.5.1. PL spectra of β -sialon:Eu.

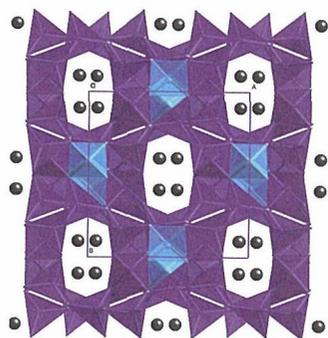


Fig. 4.6.1. Crystal structure of $\text{LaAl}(\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z)\text{N}_{10-z}\text{O}_z$.

る²¹⁾。図 4.6.2. に室温における励起・発光スペクトルを示す。366nm に励起のピークがあり、440nm に Ce^{3+} の 5d \rightarrow 4f 遷移に伴う青色のブロードな発光ピークが観察された。この蛍光体は紫外線の他に 410nm 程度までの紫の可視光で励起することができ、紫外あるいは紫 LED を励起源とする白色 LED の青色成分として期待できる。

4.7. 窒化物蛍光体を用いた高効率電球色 LED

青色 LED 素子と黄色 α サイアロン蛍光体とを用いると、暖かみのある電球色 LED を実現できる^{11), 22)}。色度は CIE1931 色度図上で青色 LED 素子の色度座標と黄色 α サイアロン蛍光体の色度座標とを結ぶ線上を変化する。YAG:Ce 蛍光体を用いた従来タイプ は色温度の高い青白い光を放つものが多いが、 α サイアロン蛍光体を用いた白色 LED は色温度が低い電球色の範囲 (2600~3100K) で黒体輻射軌跡と交差する²³⁾。

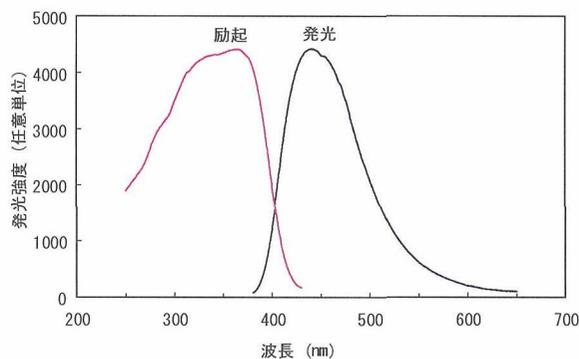


Fig. 4.6.2. PL spectra of $\text{LaAl}(\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z)\text{N}_{10-z}\text{O}_z$:Ce phosphor.

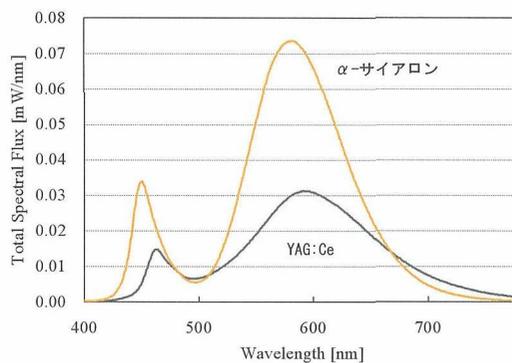


Fig. 4.7.1. Spectra of white LEDs.

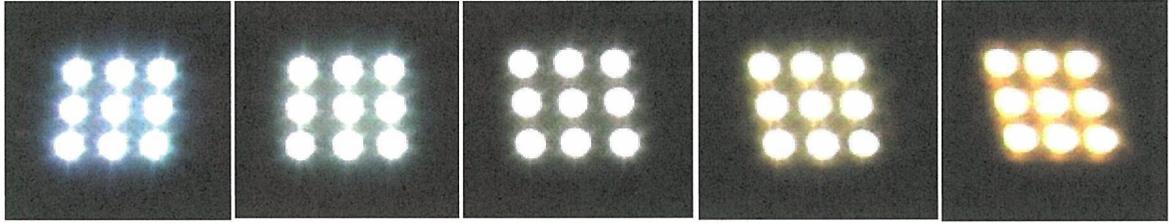


Fig. 4.8.1. White LEDs containing sialon phosphors.

図 4.7.1. に、 α サイアロンを用いて (株) フジクラの協力を得て試作した表面実装型 (surface mount device: SMD) の白色 LED 及び市販の YAG:Ce 系蛍光体を用いて試作した白色 LED (相関色温度 5070K) の発光スペクトルを示す。開発品の色度座標は (0.441, 0.415) , 相関色温度 3010K であり, JIS 規格の電球色の範囲である。作動電流 20mA における電力視感効率は 55m/W と白熱電球の 4 倍の値であり, 電球色の LED としては高効率である。

4.8. 白色 LED の色温度チューニング

現状の YAG 系蛍光体を用いた青黄混色方式による白色 LED は色温度が高い青白い光である。照明には色温度が低い電球色から色温度が高い昼光色まで, 用途により様々な色の光が求められる。そこで, 開発した赤, 黄, 緑の 3 種類の蛍光体を用いることにより, 色温度のチューニングを試みた (デバイス試作は (株) フジクラ)。3 種の混合比と量を変えて, 昼光色・昼白色・白色・温白色・電球色の SMD 型 LED を試作した (図 4.8.1.)。平均演色評価数 Ra は, 表 1 に示す様に, 84 から 90 と従来の LED より高い値であり, 相関色温度が低い方が良い傾向にある。また, 従来品が苦手としていた赤色の評価指数 R9 や, 一般照明用として重要な R15 も高い特長がある。電力視感効率は 26 から 35 lm/W であり, 相関色温度が高い方が効率が高い。

4.9. 温度安定性

サイアロン蛍光体を用いた白色 LED は, 環境

温度を上昇させた際の発光強度の低下が小さい (図 4.9.1.)。また, 色度変化も小さい¹¹⁾。LED は点灯後に時間が経過すると 100°C以上の温度に上昇することがあるため, 蛍光体の温度安定性が低いと, 照明装置の色度の変化として現れる。

蛍光体の温度変化が小さいことは, それらを用いて作製した LED の温度による色度変化を小さくできる効果がある。窒化物系蛍光体を用いた LED の室温と 100°Cでの発光色の変化を CIE1931 色度図上での座標距離として測定したところ, 市販品 (YAG:Ce 系) と比較して色度変化は 1/7~1/3 と低い値であった。すなわちサイアロン蛍光体を用いた白色 LED は温度上昇に対する色度安定性が優れており, 点灯時と時間経過後で色度が変化しないため, 照明用途として優れる。

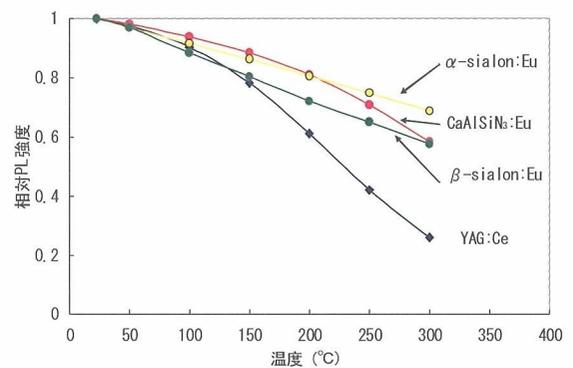


Fig. 4.9.1. Effect of temperature on the PL intensity of phosphors.

4. 10. むすび

窒化物や酸窒化物結晶をホストとして、光学活性な希土類イオンを付活することにより、黄色 α サイアロン蛍光体、緑色 β サイアロン蛍光体、赤色カズン蛍光体となることを示した。これらの蛍光体はいずれも450nm前後の光で効率よく励起できることが特長であり、青色LEDを励起源とする用途に適している。また、青色JEM蛍光体は405nmの紫LEDとの組み合わせに適す。

高効率タイプとして試作した青色LED素子と黄色 α サイアロン蛍光体を組み合わせたLEDでは、相関色温度3080K、電力視感効率50.4 lm/Wの電球色LEDを得た。3種の蛍光体を用いた白色LEDでは、配合割合を変えることにより相関色温度2800~6600K、平均演色評価数Raが80以上、電力視感効率25~32 lm/Wを達成した。いずれも温度上昇に対する色度安定性に優れていた。これらの白色LEDは、一般照明用途に好適であると考えられる。

文 献

- 1) 上田恭太, 固体物理, 35, 401-409 (2000).
- 2) 上田恭太, 化学と工業, 57, 1187 (2004).
- 3) 広崎尚登, 上田恭太, 解榮軍, 山元明, 第305回蛍光体同学会予稿集, 17 (2004).
- 4) S. Hampshire, H. K. Park, D. P. Thompson, and K. H. Jack, Nature, 274, 880-882 (1978).
- 5) R. J. Xie, M. Mitomo, K. Uheda, F. F. Xu and Y. Akimune, J. Am. Ceram. Soc., 85, 1229-34 (2002).
- 6) J. W. H. van Krevel, Ph. D. thesis, Eindhoven University of Technology (2000).
- 7) J. W. H. van Krevel, J. W. T. van Rutten, H. Mandal, H. T. Hintzen and R. Metselaar, J. Solid State Chem. 165, 19 (2002).
- 8) R. J. Xie, M. Mitomo and N. Hirosaki, Key Eng. Mater., 317-318, 797-802 (2006).
- 9) R. J. Xie, N. Hirosaki, K. Sakuma, Y. Yamamoto and M. Mitomo, Appl. Phys. Lett. 84, 5404 (2004).
- 10) R. J. Xie., N. Hirosaki, M. Mitomo, Y. Yamamoto, T. Suehiro and K. Sakuma, J. Phys. Chem. B 108, 12027-31 (2004).
- 11) K. Sakuma, K. Omichi, N. Kimura, M. Ohashi, D. Tanaka, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, R. J. Xie, and T. Suehiro, Opt. Lett., 29, 2001-03 (2004).
- 12) Z. -K. Huang, W. -Y. Sun, and D. -S. Yan, J. Mater. Sci. Lett., 4, 255-259 (1985).
- 13) 広崎尚登, 上田恭太, 山元明, 山本吉信; 山根久典, 津田健治, 居波涉, 第65回応用物理学会学術講演会講演予稿集, No. 3, 1283 (2004).
- 14) K. Uheda, N. Hirosaki, H. Yamamoto, H. Yamane, Y. Yamamoto, W. Inami, and K. Tsuda, Abstract of The Electrochemical Society 206th Meeting, Honolulu, HI 2073 (2004).
- 15) 上田恭太, 広崎尚登, 山元明, 解榮軍, 第305回蛍光体同学会講演予稿集 37 (2004).
- 16) K. Uheda, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, A. Naito, T. Nakajima, and H. Yamamoto, Electrochem. Solid-State Lett., 9, H22-25 (2006).
- 17) H. A. Hoppe, H. Lutz, P. Morys, W. Schnick and A. Seilmeier, J. Phys. Chem. Solids 61, 2001 (2000).
- 18) N. Hirosaki, R. J. Xie, K. Kimoto, T. Sekiguchi, Y. Yamamoto, T. Suehiro and M. Mitomo, Appl. Phys. Lett., 86, 211905 (2005).
- 19) Z. Shen, T. Ekstrom, and M. Nygren, J. Am. Ceram. Soc., 79, 721-32 (1996).
- 20) J. Grins, Z. Shen, M. Nygren, and T. Ekstrom, J. Mater. Chem., 5, 2001-06 (1995).
- 21) 広崎尚登, 解榮軍, 山本吉信, 末廣隆之, 第66回応用物理学会学術講演会予稿集, No. 3, 1266 (2005).
- 22) K. Sakuma, N. Hirosaki, N. Kimura, Y. Yamamoto, R. -J. Xie, T. Suehiro, K. Omichi, M. Ohashi and D. Tanaka, Proc. IDW'04, Niigata, PHp-1 (2004).
- 23) 木村直樹, 広崎尚登, 佐久間健, 浅野健一郎, 田中大一郎: 電子情報通信学会 2005 総合大会講演論文集 C-9-1 (2005).

第5章 電界電子放出窒化ホウ素に関する研究

5.1. はじめに

商業的に入手出来る窒化ホウ素 (BN) には、立方晶窒化ホウ素 (cBN) と六方晶窒化ホウ素 (hBN) の二種類がある。筆者が入手した cBN は数ミリの単結晶粒子で、茶色がかった透明な結晶であり、光学顕微鏡で見るときれいな晶癖が発達している。この物質はダイヤモンドに次ぐ硬度を持つと言われ、しかも、化学的安定性はダイヤモンドよりも高い (燃えない!)。一方後者 (hBN) は白い焼結体で、柔らかく、形成物は不用意に落とすと割れてしまうが、化学的安定性の高い高温耐火物 (refractory material) であり、ルツボなどにも使われている。

この対照的な二種類の BN は結晶構造が異なり、cBN はダイヤモンドやシリコンと同様な四面体配位構造で、 sp^3 -結合によって構成されており、立方晶である。hBN はグラファイトと同様に sp^2 -結合による結晶面がシート状に重なっており、シート内の結合は強いがシート間の結合が基本的に Van der waals 力によるため弱く、結晶は柔らかい。hBN は六方晶の単位胞を持つ。このように cBN と hBN の関係はダイヤモンドとグラファイトの関係に対応し、cBN もダイヤモンド同様高温高压下で成長する^{1,2)}。

又、BN は 6eV 程度のワイド・バンドギャップ物質であり、p 型 n 型双方のドーピングが可能のため、cBN による pn 接合が高压合成により試作され、紫外発光ダイオードとして動作することが確認されている³⁾。さらに、ダイヤモンド、AlN、BN 等のワイドバンドギャップ物質は負性電子親和力 (negative electron affinity, NEA) を持つことが経験的に知られており^{4,5)}、これによる電界電子放出特性の向上が期待され、電子放出材料としての可能性も検討されてきた。

20 世紀末に、われわれのグループでは、レーザーとプラズマを組み合わせたプロセスに

よって、新しい構造の BN を合成することに成功した⁶⁾。「 Sp^3 -結合性 5H-BN」⁷⁾と最初の論文で呼んだまま、現在に至っている (もっと魅力的な呼び名を考えるべき段階に来ているのかも知れない。アイデアのある方は是非ご一報下さい)。この呼び名は、SiC 等で知られている多形 (polytypism) を分類する Ramsdell notation に従ったもので、結晶の c 軸方向に 5 層周期性を持ち、六方晶 (hexagonal) であることを示す。結合性は sp^3 結合である。ちなみに、ダイヤモンド (立方晶、cubic) はこの分類法によれば 3C であり、ウルツ鉱型結晶⁷⁾は 2H である。新しい結晶構造は既存のものとは異なるバンド構造を持ち、従来にない物性を示す可能性がある。実際に、ここでご紹介するように、225nm における紫外発光特性⁸⁾と、低電圧下で大電流密度を持つ電界電子放出 (FE) 特性を示す⁹⁾ことが立証され、新しい電子材料として、実用性を探索する段階に来ている。しかし、発見されて間もないことと、十分に大きな単結晶試料が未だ得られていないこと (われわれの限られた努力がなかなか現実の要求に追いつけない) 等もあり、物性的には解析すべき点が多く残されている。又、ダイヤモンドの CVD (chemical vapor deposition) 同様に、熱力学的には高温・高压相である sp^3 -結合性 BN が 1 気圧以下の雰囲気中で成長する謎も解明されているとは言えない。ここでは、レビュー記事の制約により既に論文化されたデータに基づいてご報告するが、成長機構に関して、最近理解が進みつつある。特に薄膜成長の時間発展には、光化学成長に独特の機序が存在することが分かってきた。FE 特性とその応用に関しても、日進月歩の段階である。

本物質は現在、Plasma-Assisted Laser CVD による薄膜試料^{6,9)}と、Plasma-Assisted Laser Ablation による粉体試料⁸⁾の二種類が得られている。それらの合成法と特性に関して、以下

にご報告したい。特に、薄膜試料の場合、ナノ-マイクロメートルサイズの無数のコーン状の単位が光照射方向に揃って成長する傾向が見られ、このモルフォロジーを持つマイクロコーン薄膜が優れたFE特性を示している⁹⁾。

5.2. ミクロコーン薄膜試料の合成と成長機構

薄膜作製^{6,9)}には、ジボラン(B_2H_6)をホウ素源とし、アンモニア(NH_3)を窒素源とするプラズマCVD (Chemical Vapor Deposition) において、表面プロセスをArFパルスエキシマレーザー紫外光(193nm、代表的繰り返し周波数 20Hz)により励起する手法を用いた (Fig. 5. 1.)。

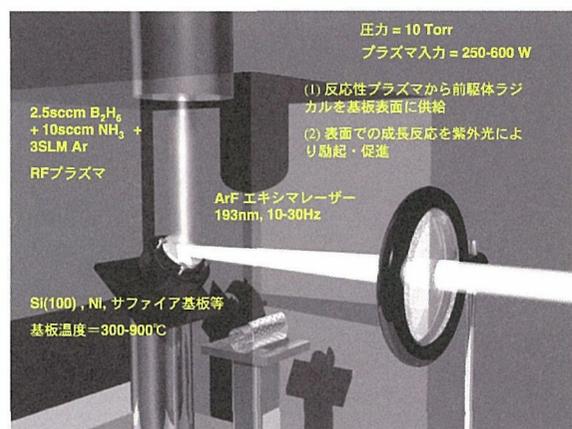


Fig. 5.1. プラズマ支援レーザーCVD 方による薄膜試料の作成法。

基板はシリコン、ニッケル、サファイヤ等を用い、水平方向に対して 45 度傾けて設置する (垂直に設置する場合もある)。プラズマは入力 250-600w・周波数 13.56MHz の誘導結合型で、典型的条件は、ジボラン 2.5sccm、アンモニア 10sccm を Ar ガス 3SLM で希釈したものをプラズマガスとし、基板上方から下方の基板に向けて噴出させている。同時に、ArF エキシマレーザー光(波長 193nm、強度 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 程度、繰り返し周波数 10-30Hz)を光学系を経て基板上に照射する。新型 BN 薄膜はこの領域にのみ成長し、紫外光の当たらない部分には従来のアモルフ

アス的な sp^2 -結合性 BN が成長する。プラズマは薄膜成長の前駆体ラジカルを発生、供給し、193nm レーザー紫外光は表面での成長反応などを光化学的に励起すると考えられる。

Fig. 5.2. に得られた薄膜の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。数 $\sim 20\mu\text{m}$ 程度の紡錘形のエミッター形状 (Fig. 5.2A.) がレーザー光照射方向に揃って無数に形成されている (Fig. 5.2B.)。これらの薄膜は x 線回折により、 sp^3 結合性 5H-BN という新型の BN であることが分かっている⁶⁾ (なお、論文未発表であるが、最近では Mo-Spindt 型エミッターに匹敵する美しい形状のものも得られるようになった)。

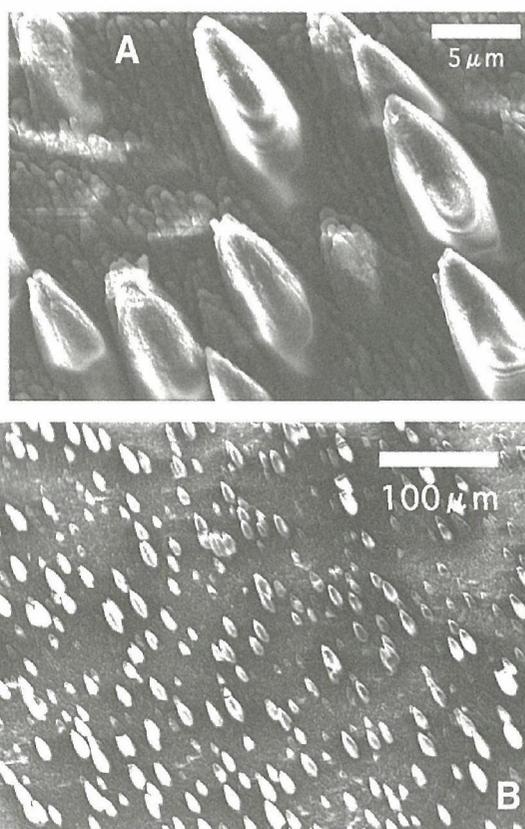


Fig. 5.2. sp^3 -結合性 5H-BN 薄膜の SEM 像⁹⁾。生成機構は光化学励起反応によるため、レーザー光照射方向に揃ってマイクロコーンが形成される。現在、より美しい Spindt 型エミッターが形成可能になっている (論文投稿中)。

最近の研究 (論文投稿中) により、表面に滞在している前駆体ラジカルの周期的光化学反応 (Forced Oscillatory Photochemical reaction) による成長機構が支配的であること

が支持されている。この周期的光化学反応が非常に速く、表面前駆体ラジカルを反応により一掃してしまうことが、表面（ラジカル欠乏）と気相（ラジカル豊富）間に大きな非平衡状態（化学ポテンシャルの差）を作り出す。（前駆体ラジカルの表面）拡散と（表面）反応の競合するプロセスが化学平衡（熱力学的平衡）から大きく離れた状態で進行する場合、いわゆる散逸構造としてのパターン形成を生じさせることが知られているが、われわれの実験でも、フラクタルパターンを持つモルフォロジーの形成が見出されている（論文投稿中）。この場合、モルフォロジーのフラクタル次元は大きいもので1.6に達している。このプロセスに関して、筆者等は、チューリング型基礎方程式（反応-拡散式）による、強制振動型光化学反応としての薄膜生成機構モデルを提案しており、実験結果の説明を含め、生成機構の本質的な部分は理解が進み始めた（論文投稿中）。又、時間的なモルフォロジー生成の追跡により、マイクロコーンの生成機構も明らかになりつつある。従って、これらの基礎的知見に基づいた更なるプロセスの改良制御が可能になると考えている。

なお、多形間の熱力学的安定性の差はごくわずかであるため、多形の発生は合成条件・生成法における kinetics の問題に帰着されると考えられるが、本質的には未解決な点が多く、われわれの場合にも、何故、他の多形ではなく、5H-BN が支配的に生成するのかは未だ分からない。条件を変えると他の多形が現れる可能性もあり、単相分離はできていないが「sp³-結合性 6H-BN」の存在を示唆する x 線回折の結果も得られている⁶⁾。

一方、193nm 紫外レーザー光には、成長反応の光励起以外にも、表面構造化学の観点から重要な役割があると考えているので、ここで触れておきたい。

分子軌道法によりプラズマ CVD 環境下における cBN の(100)面の安定な表面構造に関するシミュレーションを行った¹⁰⁾。われわれの実験の（プラズマ）CVD 環境では、ジボラン、アンモニアなどからの二次生成物として原子状

水素の発生があり、これらは優先的に共有結合性結晶表面に化学吸着する。そこで、cBN(100)面で水素吸着（水素でダングリングボンドを終端）された場合の安定な再配列構造を調べた。(100)でホウ素が出た結晶表面の場合、水素化安定構造は(2x1):H monohydride 構造であり、ダイヤモンドの場合と同様であった。分子軌道法的には、ここでのダイマー内のB-B結合に反応性があると予測される。一方、(100)で窒素が出た表面の場合は、(1x1):2H dihydride 構造が安定で、これは、表面のダングリングボンドがすべて水素で強く poisoning され、表面の反応性が著しく低下した場合に相当する。よって、sp³-結合性 BN の CVD 成長の途中で、一旦この水素化窒素表面が出来てしまうとその後成長が阻害されてしまうと考えられる。筆者はこれが各種 CVD 手法による sp³-結合性 BN の作製を困難にしてきた第一の原因であると考えている。

さて、この不活性化された cBN(100)N の(1x1):2H dihydride 表面において、193nmの紫外光が発揮する役割について次に述べたい¹¹⁾。表面分子軌道の空間分布を見ると、LUMO(the Lowest Unoccupied Molecular Orbital: 最低非占軌道)レベルにおいては、最表面窒素原子と吸着水素間の結合が反結合的になっており、しかも、対向する吸着水素間が結合的になっている。これにより、HOMO(the Highest Occupied Molecular Orbital: 最高被占軌道)レベルの電子が LUMO に励起されれば表面を poisoning している吸着水素が H₂ として脱離することが予測される。この HOMO-LUMO 励起に要するエネルギーが計算によるとほぼ 6eV (クラスターモデルに依存し、5.5-7.5eV) 前後になり、ちょうど 193nm (6.4eV) の ArF エキシマレーザーのエネルギーに一致している。従って、あくまでも理論予測の段階だが、193nm 紫外光照射によって、水素により poisoning された窒素面を賦活する効果があると考えられる。計算モデルはあくまでも cBN の場合であるが、sp³-結合性 5H-BN でも同様の効果が生じていると推測している。

5.3. 電界電子放出特性を支配する幾つかの因子

ここで、薄膜試料の FE 特性のご紹介に入る前に、FE 特性を支配する重要な因子として以下の二つに注目したい。一つは、エミッターの分布、形状に関わるもので幾何学的電界強化因子 (β と記す) と呼ばれ、もう一つは、材料の物性に関わるもので、負性電子親和力 (negative electron affinity, 以下 NEA と略記する) である。

Mo-Spindt 型エミッターに代表されるように、先端の尖ったアスペクト比の大きい形状のものが電界中に置かれると、その先端近傍において電界が強化され、実質的に FE を促進する。この幾何学的電界強化効果を β 効果と呼ぶことにする。CNT (カーボンナノチューブ) エミッターはこの意味において理想的であると考えられているが、必要な電流値を得るために、実際は、いわゆるバンドルされた CNT の束をエミッターの単位として用いている場合が多いようである。

FE 現象 (冷陰極型電子放出現象とも呼ばれる) は、本来、固体中に閉じこめられた電子が真空中に脱出するために、古典力学的には「乗り超え」なければならないポテンシャル障壁を、量子力学的トンネル効果により「突き抜け」てしまうものである¹²⁾。 β -形状効果は、エミッター先端部に印可される実効的な電界を強化し、従ってこのポテンシャル障壁の厚みを薄くすることで、FE 特性を向上させる。一方、エミッターの分布密度が高すぎると、電界が十分にエミッター周囲近傍に浸透しなくなるため、十分な FE 特性が得られないことが知られており、分布密度の最適化が必要になる。この効果も、電界電子放出の式 (1) (Fowler-Nordheim の式、以下 FN-式と略記) の上では、幾何学的形状因子 β に一律に含まれてしまうため、ここでは、「 β -形状効果」と区別して、「 β -分布効果」と呼んでおく。

$$I = \text{const.} E^2 \exp\left[-\frac{680\phi^{3/2}}{\beta} \cdot \frac{1}{E}\right] \quad (1)$$

上式は、本来、平行平面電極間での印可電圧に応答する電界電子放出を理論的に記述したものであるが、平面電極以外の上記表面形状効果 (幾何学的形状効果) を補正因子 β の導入によって近似するものである。ここで、 E ($V/\mu\text{m}$) は電界強度、 I (A/cm^2) は電流密度、 ϕ (eV) は仕事関数を表す。 β ($1/\text{cm}$) は幾何学的電界強化因子と呼ばれ、エミッター形状による電子放出の促進効果を示す。

研究者によっては、幾何学的形状効果因子 β を、(エミッター先端近傍での実効的電界強度) / (素子全体にかかる電界強度) で定義する場合もあるようである。この場合、幾何学的電界強化因子の意味は分かりやすい。

(1) 式に従って、横軸を $1/E$ 、縦軸を $\log[I/E^2]$ にプロットしたものを Fowler-Nordheim プロットと呼び、理論式に一致すれば、データは直線上に乗ることになる。現実には、FN-式の予測からずれることも多い。その理由としては、空間電荷の影響、吸着種、CNT の場合、先端近傍での局所準位の影響、先端近傍での電界強度の激しい変化等、が挙げられている。

5.4. 電界電子放出特性⁹⁾

Fig. 5.2. の薄膜の電界電子放出特性を測定した結果を Fig. 5.3. に示す。ここでは、陽極に直径 1.2mm のステンレス製円柱型プローブを用い、その先端は平坦な断面である。試料は 25mm 径・厚さ 0.5mm のニッケル円盤 (鏡面) を基板として成長させてあり、試料を陰極として、電流電圧特性を測定している。図中 A-80 μm 等は、この試料の A 点における最上端と陽極との距離 (ギャップ) を示す。A、B は同一試料面での異なる 2 点を意味する。

Fig. 5.3B. より、6.1 $V/\mu\text{m}$ の低電界強度において、87 mA/cm^2 の電流放出があり、8.6 $V/\mu\text{m}$ において、0.9 A/cm^2 に到達していることがわかる。この電流値は測定に用いた電源の電流値の定格限界に達しており、特性自体には飽和傾向が見られないため、実際にはさらなる大電流値が

期待できよう。Fig. 5. 3A. は、Fig. 5. 3B. と同じデータの Fowler-Nordheim プロット（以下 FN プロットと省略）で、量子力学的トンネル効果による Fowler-Nordheim 型の電界電子放出を表す式(1)に対応して、横軸に $1/E$ 、縦軸に $\ln(I/E^2)$ の対数を取ったものをプロットしてある。

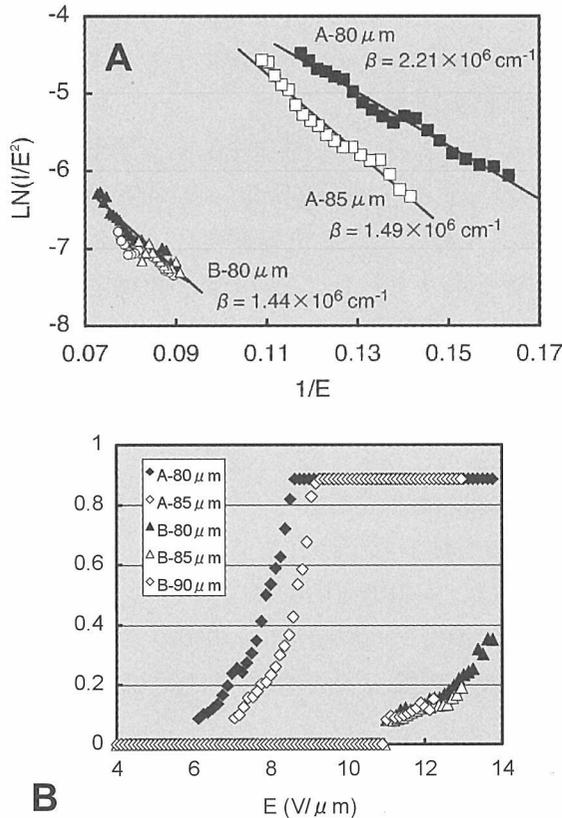


Fig. 5. 3. 電界電子放出特性⁹⁾。その後、エミッター形状の改良により、電界電子放出特性として、 $0.9\text{A}/\text{cm}^2$ の大電流密度が、 $2\text{V}/\mu\text{m}$ という低電圧で得られ、閾値が大幅に改善された（論文投稿中）。

ここで、 $E(\text{V}/\mu\text{m})$ は電界強度、 $I(\text{A}/\text{cm}^2)$ は電流密度、 $\phi(\text{eV})$ は仕事関数を表す。 $\beta(1/\text{cm})$ は幾何学的電界強化因子と呼ばれ、エミッター形状による電子放出の促進効果を示す。

Fig. 5. 3A. での FN プロットの結果、測定点は直線上に乗っており、トンネル効果による電界電子放出であることが分かる。

ちなみに、カーボンナノチューブ(CNT)ではシリコン基板上にバンドル（シングルではなく束になったもの）かつランダム成長したもので、 $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ を達成しているが、この場合電界強度

が $16\text{V}/\mu\text{m}$ 必要である。又、CNT を規則的にパターン化して成長させた場合は、電流密度は下がり、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 程度と報告されている（引用文献9）中の文献参照）。

その後、エミッター形状の改良等により、電界電子放出特性として、 $0.9\text{A}/\text{cm}^2$ の大電流密度が、 $2\text{V}/\mu\text{m}$ という低電圧で得られているが、現在論文投稿中である。

Fig. 5. 4. にシリコン基板上に作製したマイクロコーンエミッターの SEM 像を示す。照射条件等の改良により、密度、サイズ、形状の制御、最適化が可能になりつつある。今後、異形基板上への作製にも対応し、vacuum electronics の様々な分野からの要求に応じてゆく予定である。

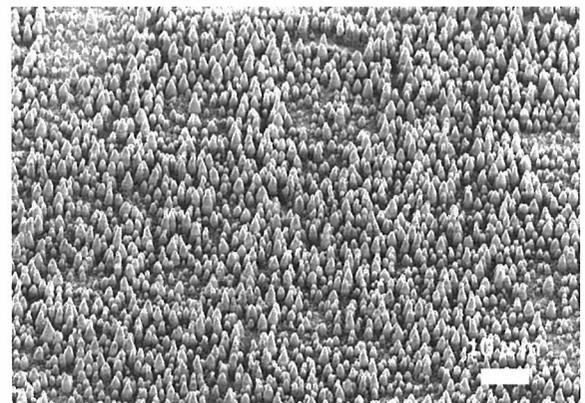


Fig. 5. 4. シリコン基板上に作製された新型 BN ミクロコーンエミッター薄膜。均一生成への改善の余地は残っている。

又、ここで観察された FE 電流の遷移に関して、最近筆者は非線形 2 次元力学系モデルを提案し、理論的に再現することに成功した（論文投稿中）。これによれば、現実の FE 現象は、ある条件下では一種の共同現象 (Synergetic phenomenon) として理解しなければならないことが分かっており、非線形的な FE の振る舞いや、FN 式のみからは説明出来ない場合の解析を行っている。

5. 5. 粉体試料の合成法

粉体試料の合成には、薄膜合成と同一の実験

装置を用いている¹³⁾ (Fig. 5.5.)。薄膜合成時に基板を置いた位置に hBN 焼結体ディスク (1 インチ径、厚さ 2mm、デンカ BN・N1 グレード) をターゲットとして置き、レンズにより集光した 193nm のレーザー光 (典型的には繰り返し周波数 20Hz, レーザーフルエンスは約 10J/cm²) によるアブレーションを行う。一方、レーザーパルスと同期して矩形波変調した反応性プラズマをターゲット上方からターゲットに向けて照射する。この結果レーザープルームと反応性プラズマのかたまり (プラズマ・パケットと呼んでいる) がうまく衝突するように、プラズマ変調をレーザーパルスに対して位相制御している。発生した粉体試料は Fig. 5.5. に示したようなステンレス・メッシュによって回収している。これらの試料の電子線回折により、薄膜試料よりも結晶性の向上した sp³-結合性 5H-BN 微粒子が得られたことが分かった⁸⁾。

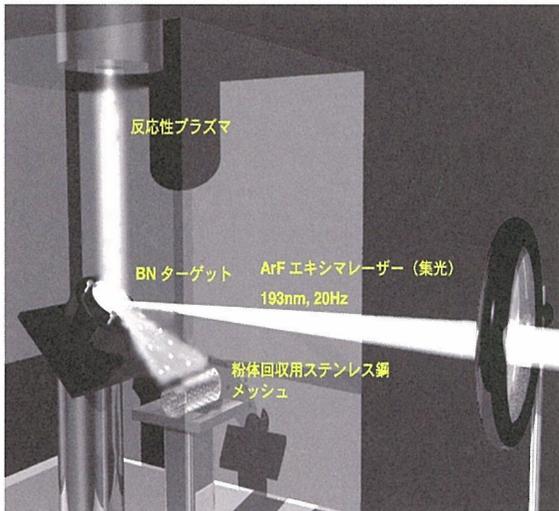


Fig. 5.5. プラズマ支援レーザーアブレーション法による粉体試料の作成法。

Fig. 5.6. (A, B, C, D, F) にその透過型電子顕微鏡像を、E に、F で白円盤で示した部分からの電子線回折パターン、G に C の部分から得られた格子像を示す。E では菊池線が現れており結晶性の良好なことを示す。また C では、結晶面が見える¹³⁾。

5.6. 粉体試料の紫外発光特性

加速電圧 20 kV のカソードルミネッセンス (CL) により、粉体試料は 225nm にシャープな紫外発光バンドを、又 300nm に付随するブロードなバンドをもつことが分かった⁸⁾。Fig. 5.7c. にそのスペクトルを示す。c, d は室温において、e は 83K における測定結果であるが、冷却無しで室温において、冷却時と同等の発光強度を示しており興味深い。

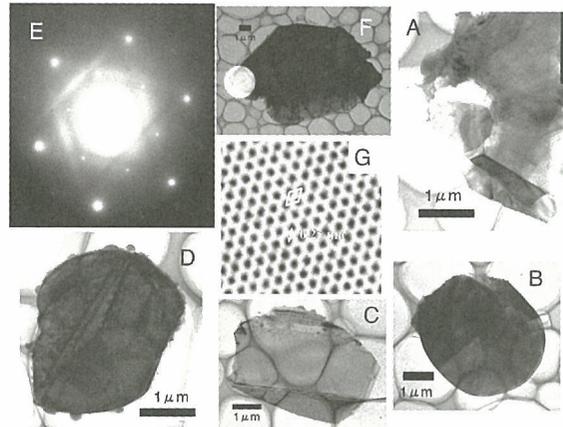


Fig. 5.6. 粉体試料の透過型電子顕微鏡像 (A, B, C, D, F)、電子回折像 (E)、および格子像 (G)。

又、Fig. 5.7a. は同試料の SEM 像、Fig. 5.7b. は対応する画面の 230nm における CL イメージで、ほぼ全領域にわたって発光していることが分かる。又、論文として未発表ではあるが、同試料の発光寿命の測定より、sp³-結合性 5H-BN の 225nm の発光は許容遷移であり同物質は直接遷移型である可能性が高く、発光ダイオード、固体レーザー等への応用を検討している。

5.7. 粉体試料の生成機構

上方からターゲット上に照射される変調プラズマ (プラズマ・パケット) にレーザーパルスをシンクロしたレーザーアブレーションにおいて、両者が衝突する領域で発生する粉体試料が sp³-結合性 5H-BN であったが、その生成機構に関して、現在考えられることを述べてみたい¹³⁾。

本実験において、BN ターゲットのアブレーションで発生するプルームの真上に水冷した

ステンレスホルダーに装着したシリコン基板を置き、基板上に採取された白い粉体を TEM 観察した像を Fig. 5. 8D. に示す。10-100nm の無数の空隙を蓄えた「三次元的蜘蛛の巣」状のこの不思議な構造は、300kV の TEM の電子ビームにより、観察中にも崩壊が進行した。これは、急激な冷却・固化により結晶化以前の前駆体流体の様相をとどめるものであると考えられる。

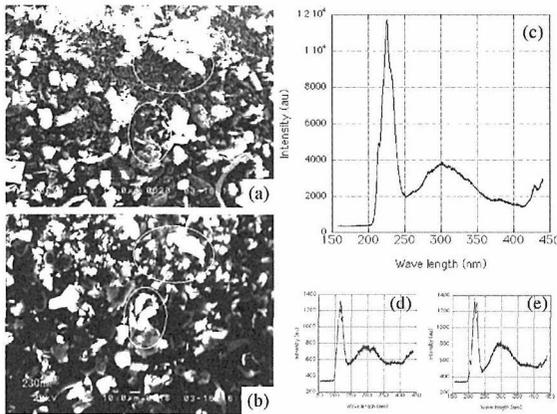


Fig. 5. 7. 粉体試料のカソードルミネセンス (CL) の結果。(a) 走査型電子顕微鏡像。(b) 230nm における CL 像。(c) CL スペクトル。(d) 室温における CL スペクトル。(e) 83K における CL スペクトル。

ちなみに、ナノ秒レーザー（本実験ではパルス半値幅 20nsec 程度）による十分なパルスエネルギーでのアブレーションでは、ターゲット物質の加熱が高速なため、加熱時に平衡蒸気圧まで蒸気圧が上がらず superheating される。(1) 特に熱力学的臨界圧力(P_c)と臨界温度(T_c)がターゲットで局所的に実現された場合には超臨界流体になり、(2) P_c 以下で superheating された場合には、T-P 相図における加熱限界線の spinode 以下の温度までは superheated fluid として存在しうる。ここでは、TEM 等の観察結果に基づき、このような流体状態の BN の存在を想定し、それが結晶化するメカニズムを想定している。

更に、(2) において、spinode を超える加熱が実現した場合、phase explosion と呼ばれる現象が出現し、superheated fluid は液相と気相に爆発的に分解するが、この場合に各種の中空構造 BN が形成されると考えている（詳細は

論文発表予定)。

実験結果に戻ろう。Fig. 5. 8A. は Fig. 5. 1. のステンレス・メッシュ-基板間距離を短くして得た試料の TEM 像で、アモルファス的なマトリックス中に sp³-結合性のナノ結晶粒が分散した構造になっている（ちなみに、Fig. 5. 6. で示した高結晶性マイクロ結晶はメッシュターゲット間距離を十分に長く取った場合に得られる）。

Fig. 5. 8A. 中の a、b を拡大したものが、Fig. 5. 8B. であり、cBN ナノ結晶であることが分かる。Fig. 5. 8A. 中の c を拡大したものが、Fig. 5. 9C. で sp³-結合性 5H-BN ナノ結晶が見出される（これらは格子像の面間隔と、結晶の輪郭から判断したものであり、5H-BN では六方晶系を反映した輪郭、cBN ではその等方性を反映した丸い輪郭になる）。

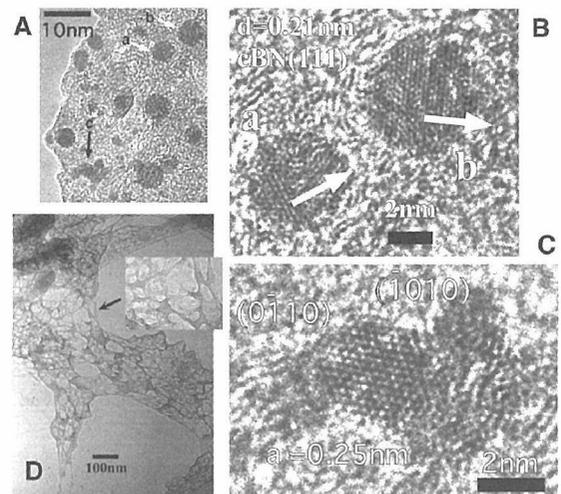


Fig. 5. 8. 粉体試料における結晶化の種々の段階を示す TEM 像。

さて、Fig. 5. 8. に示したような、アモルファス的なマトリックス中に sp³-結合性ナノ結晶が分散した試料の中には、Fig. 5. 9A・B. に示すように、「密度揺らぎ」が著しいものが見出される。Fig. 5. 9A. では数 10 μm の空隙が見られるが、Fig. 5. 9A. 中に矢印で示した領域を拡大した Fig. 5. 9B. では、「密度揺らぎ」をさらにはっきりと見ることが出来る。a、b、c は格子面間隔と丸い輪郭から cBN ナノ結晶であると考えられ、もっとも高密度な部分であるが、k、l、

m, n において黒丸で囲って示した部分では、ほぼその順番で密度が低下しているように見える。

Fig. 5.9B. が明らかにしているのは、ナノスケールにおいて見出される著しい密度の不均一である。さて、一般論として、物質は熱力学的臨界点において「密度揺らぎ」及び「エネルギー準位の揺らぎ」が発散する（最大になる）ことが知られており¹⁴⁾、以上の観察は、Fig. 5.8D. の観察・議論と相まって、レーザーアブレーションによって生じた結晶化以前の前駆体流体が超臨界近傍の状態にあることを示唆すると考えられる。これが後述する非線形相変化モデルの第一の前提になる。

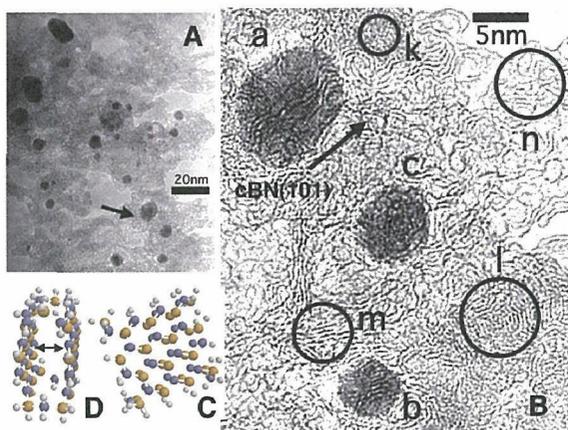


Fig. 5.9. 粉体試料における密度揺らぎの著しい例のTEM像 (A, B)。C, Dは sp^3 -成分と sp^2 -成分の混在するモデル。

マトリックス部分の密度の違いは sp^2 -結合性部分（低密度）と sp^3 -結合性部分（高密度）の混合によると考えられる。Fig. 5.9C, D. は、 sp^2 -結合性の BN 薄片二枚が sp^3 -結合のホウ素及び窒素原子による4点によって架橋された構造（分子軌道法によるモデリング）を示す。モデリングの都合上、ダンダリングボンドが水素原子（白丸）で終端されている。様々なサイズ、積層構造、形状をもつこのような sp^3/sp^2 混合単位が複雑に組み合わさることで、密度分布が異常に大きなマトリックス部分が形成されていると考えている。 sp^3/sp^2 混合比が高いほど、密度も高くなるはずである。しかし、このよう

な sp^3/sp^2 混合構造において sp^3 成分比を連続的に100パーセントまで持って行った極限にナノ結晶・マイクロ結晶があるのではなく、そこに不連続な「規則化・相変化」を認めざるを得ない。これが後述する非線形相変化モデルを立てる上での基本的な認識の二番目になる。

更に、われわれの以前の報告にあるように、中空構造 BN ナノ構造体が同様のレーザー・プラズマ複合化プロセスで得られているが、その場合、 sp^3 結合成分は全く観察されていない¹⁵⁾。これは、レーザー (and/or) プラズマのパラメータ次第では、 sp^3 成分は全く生成されないことを示しており、これが非線形相変化モデルを立てる上での第三の実験的基礎になる。

5.8. BN 前駆体流体のプラズマ誘起相変態

以上の観察・考察をふまえて、本プロセスにおける sp^3 -結合性 BN 粉体の成長機構に関して、「BN 前駆体流体のプラズマ誘起相変態機構」を提案した。この必要最小限的な現象論的モデルでは、成長機構が二次元の非線形力学系におけるトランスクリティカル分岐現象として説明され、プラズマ及びレーザーに関してある閾値以上の「強度」の場合にのみ sp^3 -結合性結晶成長が生ずることが示され、実験結果との整合性があり、問題の本質に関する洞察が得られた。

ここで、独立変数 m , M 及び反応定数を以下のように定義しよう。これらはすべて非負である。

$m(t)$: sp^3 -結合のみで構成された結晶成分の量（時間 t に依存）。

$M(t)$: 上で考察した BN 前駆体流体の量（時間 t に依存）。

P: BN 前駆体流体がプラズマパケットと衝突し、 sp^3 -結合性成分 $m(t)$ に相変態する自己触媒反応（後述）の反応定数。

k: sp^3 -成分の萌芽核（曖昧な言い方であるが）が他の状態に変換するか、気化するなどして減少する一次反応の速度定数。

L: レーザーアブレーションによる BN 前駆体流体の生成速度。

f: BN 前駆体流体が sp^3 -結合性結晶成分以外

のものに変換される一次反応の速度定数。

$$\frac{dm}{dt} = \text{gain} - \text{loss} = PmM - km \quad (2)$$

$$\frac{dM}{dt} = L - PmM - fM \quad (3)$$

ここで、重要なのは、 m の生成率を PM ではなく PmM なる項で表していることで、前者であれば、 sp^3 -成分の生成は単なる前駆体 M からの m への相変換であるが、後者の場合、 sp^3 -成分の存在自体がその生成を促していることになる。このような反応を一般的に自己触媒反応と呼んでいる。自己触媒反応系では化学平衡から離れるにつれて、系が不安定性になり、「相転移」(熱力学的分岐)が生ずることが知られている¹⁶⁾。取り扱いを簡単にするために、以下のように変数変換する。

$$\begin{aligned} x &\equiv \sqrt{P}m, & y &\equiv \sqrt{P}M, & \tau &\equiv \sqrt{P}t, \\ K &\equiv k/\sqrt{P}, & F &\equiv f/\sqrt{P} \end{aligned} \quad (4)$$

すると上の二次元非線形微分方程式系(力学系)は以下のように表される。

$$\frac{dx}{d\tau} = x(y - K) \equiv f(x, y) \quad (5)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = L - (x + F)y \equiv g(x, y) \quad (6)$$

$$m^* = -\frac{f}{\sqrt{P}} + \frac{L\sqrt{P}}{k} \quad (7)$$

この系では二つの安定点 γ (0, L/F)、 δ (-(F+L/K), K)が見出され、これらが平衡点である。線形化近似により、系のヤコビアン行列式の固有値解析からこれらの平衡点の安定性を、 LP 、 kf をパラメータとして調べることができる^{17, 18)}。Fig. 5. 10. に x - y 相空間における各点の時間変化をベクトル表示しており、その振る舞いはパラメータの大小関係によって3通り(A, B, C)に分類される(詳しくは原論文参照)。結果だけを述べると、 $LP = kf$ が系のトランスクリティカル分岐点¹⁹⁾に相当し、 $LP > kf$ (Fig. 5. 10B, C.) では sp^3 -成分の形成が期待できるが、 $LP < kf$ (Fig. 5. 10A.) では全くその生成

はない。

又、(7) 式に示すように m の期待値 m^* が求められるので、これを P (または L) をパラメータとして表示したものが Fig. 5. 10D. であり、 P (または L) がある閾値を超えないと、 sp^3 -成分が生成しないことが示されている。Fig. 5. 10D. に示した例は、一般的な非線形現象における同期現象(あるいは共同現象)と相似(もしくは同等)であり、「蛍の群れのシンクロした明滅」等と同様の現象に分類され得るであろう²⁰⁾。これによれば、反応空間各所で一斉に sp^3 -成分が成長し始める有様を想像しても良いかも知れない。

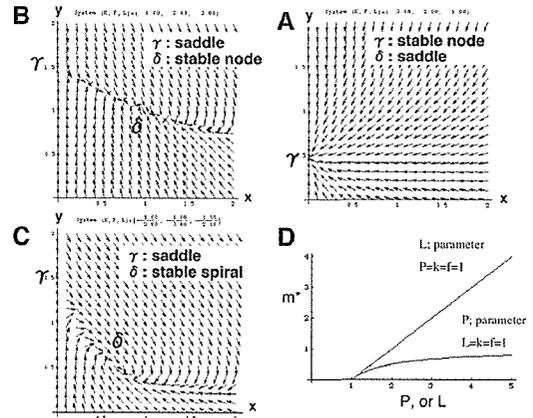


Fig. 5. 10. BN 前駆体流体のプラズマ誘起相変態モデルの解析結果。X 軸は sp^3 -成分の量、y 軸は sp^2 -成分の量に関連しており、ベクトルは各点を初期値としての時間変化の方向を示す。(d) は sp^3 -成分の量の期待値のプラズマ (P) またはレーザー (L) パラメータへの依存性を示し、パラメータがある値を超えると sp^3 -成分の生成が見込まれることを示す。

5. 9. まとめ

以上、 sp^3 -結合性 5H-BN という新しい BN の合成と特性及び生成機構に関してご報告した。この新物質薄膜の FE 特性に関しては、以下のような長所がある。(1) プラズマとレーザーを複合化した新プロセス (Plasma-Assisted Laser Chemical Vapor Deposition, 略称 PAL-CVD) によって作製され、美しい Spindt 型エミッター構造が自己組織的にワンステップで形成されるため、低コスト製造が可能。(2) 電界電子放

出特性として、 $0.9\text{A}/\text{cm}^2$ の大電流密度が、 $2\text{V}/\mu\text{m}$ という低電圧で得られている。(3) 光プロセスであるため、デポジション用光学系を工夫すれば、パターン形成が自在である。(4) 窒化ホウ素自体が極めて物理的・化学的に安定で、頑強な物質であるため、長寿命・ヘビーデューティな電子素子開発が可能である。(5) エミッター形状、サイズ、分布等を支配する形成条件が判明しつつあり、制御性の高いエミッター製造が可能になる。(6) 又、素朴ながら電界電子放出特性を利用した発光デバイスの試作にも成功している。

論文未発表のためにここではご報告出来なかった興味深い現象としては、薄膜試料の独特のナノ構造があり、FE 特性に密接に関係していると思われる。又、FE 特性に関しては、表面の電気的二重層の存在が大きな影響力を持つが、この点も言及出来なかった。225nm 紫外発光特性に関しては、直接遷移型である可能性が強く、今後大きな応用可能性が広がるものと期待して研究を進めている。

文献

- 1) R. H. Wentorf, Jr., J. Chem. Phys. 26, 956(1957).
- 2) Mishima, O. and Era, K. in Science and Technology of Boron Nitride (ed. Kumashiro, Y) Electric Refractory Materials, 495(New York: Merceel Dekker, 2000).
- 3) Mishima, O., Era, K., Tanaka, J., Yamaoka, S., Appl. Phys. Lett. 53, 962(1988).
- 4) Himpsel, F. J., Knapp, J. A., Van Vechten, and Eastman, D. E., Phys. Rev. B 1979, 20, 624.
- 5) Nemanich, R. J., Baumann, P. K., Benjamins, M. C., King, S. W., van der Weide, Davis, R. F., Dia. & Relat. Mat. 1996, .5, 790.
- 6) Komatsu, S., Okada, K., Shimizu, Y., and Moriyoshi, Y., J. Phys. Chem. B 103, 3289 (1999).
- 7) Soma, T., Sawaoka, A. & Saito, S. Mat. Res. Bull. 9, 755-762 (1974).
- 8) Komatsu, S., Kurashima, K., Kanda, H., Okada, K., Moriyoshi, Y., Shimizu, Y., Shiratani, M., Nakano, T., Samukawa, S., Appl. Phys. Lett. 2002, 81, 4547.
- 9) Komatsu, S., Okudo, K., Kazami, D., Golberg, D., Li, Y., Moriyoshi, Y., Shiratani, M. and Okada, K., J. Phys. Chem. B 108-17, (2004), 5182.
- 10) Komatsu, S., Yarbrough, W., Moriyoshi, Y., J. Appl. Phys. 1997, 81, 7798.
- 11) Komatsu, S. J. Mat. Res. 12, 1675-1677 (1997).
- 12) R. Gomer, Field Emission and Field Ionization (Harvard Univ. Press, Cambridge, 1961).
- 13) Komatsu, S., Kurashima, K., Shimizu, Y., Moriyoshi, Y., Shiratani, M., Okada, K., J. Phys. Chem. B, 108-1, (2004), 205.
- 14) Callen, H. B., Thermodynamics and an introduction to thermostatics (Wiley, New York, ed.2, 1985).
- 15) Komatsu, S., Kasamatsu, M., Yamada, K., and Moriyoshi, Y., J. Appl. Phys. 1992, 71, 5654.
- 16) D. Kondepudi, I. Prigogine, Modern Thermodynamics: From Heat Engines to Dissipative Structures (Wiley, New York, 1998).
- 17) M. W. Hirsch, S. Smale, R. L. Devaney, Differential Equations, Dynamical Systems, and an Introduction to Chaos (Elsevier, Amsterdam, 2004).
- 18) S. H. Strogatz, Nonlinear Dynamics and Chaos : With Applications to Physics, Biology, Chemistry, and Engineering (Perseus Publ., MA, 1994).
- 19) J. Guckenheimer, P. Holmes, Nonlinear Oscillations, Dynamical Systems, and Bifurcations of Vector Fields (Springer, New York, 1983).
- 20) Strogatz, S., Sync: the emerging science of spontaneous order (Theia, New York, 2003).

第 6 章 構造用セラミックスに関する基礎研究

Basic research on structural ceramics

6. 1. New theory of mass transport in solid

6. 1. 1. Introduction

If ceramic grain is heat-treated at high temperature, it will change their shape toward an equilibrium shape. It will become a sphere or cube depending on crystal anisotropy. In sintering of ceramic powders, powder is heated up at high temperature, grains join together, losing surface area and creating a grain boundary. During these shape changes, the free energy associated with surface area. It is thus considered that the excess free energy stored on the grain surface or grain boundary is the driving force for material transport for shape change. We have been investigating sintering and grain growth from the viewpoint of the free energy theory. We assume that the excess free energy stored in a system directly activates material transport, changing a system toward an equilibrium state, and proposed a rate equation for material transport was proposed.

First we discuss rigorous derivation of the rate equation for diffusion material transport from the free energy theory. Second we apply the rate equation to shape changes of spheroidal and rectangular solid grains, and simulate behavior of shape change the grains.

6.1.2. Free energy theory for material transport

Derivation of rate equation

We assumed that the rate must be in proportion to excess free energy of the

system ΔG and a frequency of atom jump, and proposed the following equation. ²⁾

$$u = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m^*}{RT}\right) \psi \left\{1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)\right\} \quad (1)$$

where u is the rate of the process, ν_0 is the vibration frequency of atom, ΔG_m^* is the activation energy for atom jump or migration, and R and T are the gas constant and temperature. ψ is the measure unit for the rate process.

We consider here volume diffusion of solids V setting ψ a volume. ψ is then in proportion to the volume l_0^3 carried by one atom jumping, where l_0 is a lattice parameter for one atom. ψ is also in proportion to cross sectional area, a_x or a_x/l_0^2 in a non-dimensional unit, and is in inverse proportion to effective diffusion length $\lambda_x(x)$ or $\lambda_x(x)/l_0$ in a non-dimensional unit. These geometric parameters are shown in Fig.6.1.1.

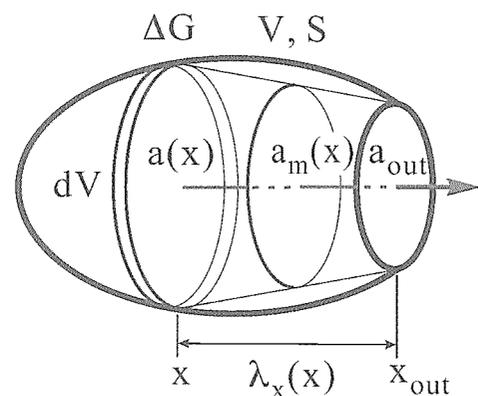


Fig.6.1.1. Mass transformation from a solid V through a diffusion area $a(x)$.

Substituting $\psi = \gamma(l_0^3)(a_x/l_0^2)/(\lambda_x/l_0)$ in to

eq. (1), the material transport rate by diffusion dv/dt is written by eq. (2).

$$\frac{dv}{dt} = \gamma l_0^2 v_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m^*}{RT}\right) \left(\frac{a_x}{\lambda_x}\right) \left\{1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)\right\} \quad (2)$$

where γ is a constant. We find that the first four terms in the right hand side of eq. (2) are equal to the diffusion coefficient $D (= \gamma l_0^2 n_0 \exp(-\Delta G_m^*/RT))$, and eq. (2) reduces to the simple form of eq. (3).¹⁾

$$\frac{dv}{dt} = D \left(\frac{a_x}{\lambda_x}\right) \left\{1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)\right\} \quad (3)$$

(a_x/λ_x) is given by taking a harmonic average of $a_m(x)/\lambda(x)$ over the volume V . $a_m(x)$ is the mean cross sectional area of a truncated cone with bases of $a(x)$ and a_{out} . $\lambda(x)$ is the effective diffusion length $a_m(x)$. (a_x/λ_x) is then calculated by eq. (4).³⁾

$$\frac{1}{a_m(x)} = \frac{\int_{x_{out}}^x \frac{1}{a(x)} dx}{\int_{x_{out}}^x dx}, \quad \text{and}$$

$$\frac{1}{\left(\frac{a_x}{\lambda_x}\right)} = \frac{\int_V \frac{1}{\left(\frac{a_m(x)}{\lambda(x)}\right)} dV}{\int_V dV} \quad (4)$$

Consistent of Free energy theory with Fick's first law

As material transport depends on concentration rate of material A, C_A , eq. (3) is modified to eq. (5).

$$\frac{dm}{dt} = C_A D \left(\frac{a_x}{\lambda_x}\right) \left\{1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)\right\} \quad (5)$$

Free energy or chemical potential μ_A of material A is:

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln a_A = \mu_A^0 + RT \ln f_A C_A \quad (6)$$

where μ_A^0 , a_A , and f_A are the standard chemical potential, the activity and the activity

coefficient. In the small volume dV having the concentration gradient dC_A/dx , ΔG is given by eq. (7).

$$\Delta G (= -d\mu_A) = -\left(\frac{RT}{C_A}\right) dC_A \quad (7)$$

(a_x/λ_x) is equal to $\{a(x)/dx\}$ in dV and eq. (5) becomes eq. (8) i.e. Fick's diffusion equation.

$$\frac{dm}{dt} = C_A D \left(\frac{a(x)}{dx}\right) \left\{1 - \exp\left(-\frac{RT dC_A}{C_A} \frac{1}{RT}\right)\right\} \quad (8)$$

$$\approx -a(x) D \frac{dC_A}{dx}$$

The free energy theory for material transport is coincident with Fick's law.⁴⁾

6.1.3. Rate equation for shape change of spheroidal and rectangular grains

Models and excess energy for shape change of spheroidal and rectangular grains

Fig. 6.1.2. shows models for spheroidal and rectangular solid grains

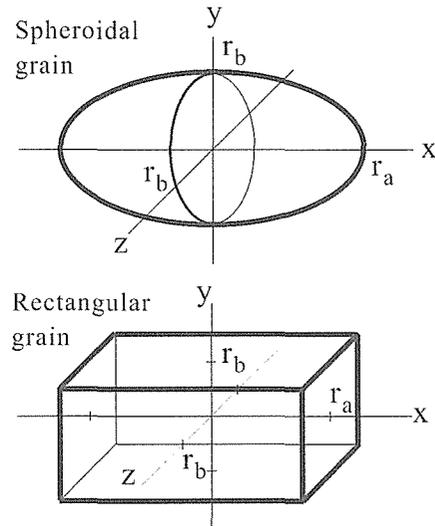


Fig. 6.1.2. Models for spheroidal (top) and rectangular (bottom) solid grains.

The two grains are symmetrical around x-axis and have an aspect number or a shape factor r_b/r_a , and are expressed mathematically by the eq. (9).

For spheroidal grains,

$$\frac{x^2}{r_a^2} + \frac{y^2}{r_b^2} + \frac{z^2}{r_b^2} = 1, \text{ and } r_a > r_b > 0$$

For rectangular grains,

$$x = \pm r_a, \quad y = \pm r_b, \quad z = \pm r_b, \quad \text{and } r_a > r_b > 0 \quad (9)$$

Excess free energy is given by the difference between surface energy at present ϕ (at present = surface area \times surface energy) and minimum surface energy ϕ (at equilibrium), i.e. that of sphere or that of cube for spheroid and rectangular grains, respectively.

$$\Delta G = \phi(\text{at present}) - \phi(\text{at equilibrium}) \quad (10)$$

Calculating ΔG on the model of Fig. 6. 12., we get eq. (11). The details of the mathematics are here neglected or referred in our previous work.⁴⁾

For spheroidal grains

$$\Delta G = \left(\frac{\varepsilon_s V_m}{r_a} \right) 3R_a^{-2/3} \left[\frac{1}{2} R_a^{2/3} \left\{ 1 + \frac{\text{Arc cos } R_a}{R_a (1 - R_a^2)^{1/2}} \right\} - 1 \right]$$

For rectangular grains

$$\Delta G = \left(\frac{\varepsilon_s V_m}{r_a} \right) 3R_a^{-2/3} \left\{ \frac{1}{3} R_a^{-1/3} (2 + R_a) - 1 \right\} \quad (11)$$

where ε_s is surface energy, V_m is molar volume and $R_a = r_b/r_a$ ($0 < R_a \leq 1$) is the shape factor. For $R_a < 1$, grains are elongated, and they become a sphere or a cube at $R_a = 1$.

Term of diffusion area and length

We can consider that the diffusion path is approximately the same path through which material flows into a central plane from the whole volume. Calculation of (a_x/λ_x) is therefore performed on spheroidal and rectangular grains by eq. (4) resulting in eq. (13).

For spheroidal grains

$$\left(\frac{a_x}{\lambda_x} \right) = 2\pi r_a R^2 \quad (12)$$

For rectangular grains

$$\left(\frac{a_x}{\lambda_x} \right) = 8r_a R^2$$

Rate equations for shape change of grains

The mass required for a shape change of a grain is considered to be equal to $2dr_x a_{\text{out}}$ in Fig. 6. 1. 1., where a_{out} in the cross section at the center of grains in the case of Fig. 6. 1. 2.

For spheroidal grains

$$\frac{dv}{dt} = \frac{4\pi}{3} r_a^3 R_a \frac{dR_a}{dt} \quad (13)$$

For rectangular grains

$$\frac{dv}{dt} = \frac{16}{3} r_a^3 R_a \frac{dR_a}{dt}$$

From eqs. (3), (11), (12) and (13), we obtain the rate equations for shape changes of spheroidal and rectangular grains.

For spheroidal grains

$$\frac{dR_a}{dt} = \left(\frac{3\varepsilon_s D V_m}{RT} \right) \frac{1}{V} \cdot 2\pi R_a^{7/3} \times \left[\frac{1}{2} R_a^{2/3} \left\{ 1 + \frac{\text{Arc cos } R_a}{R_a (1 - R_a^2)^{1/2}} \right\} - 1 \right]$$

For rectangular grains

$$\frac{dR_a}{dt} = \left(\frac{3\varepsilon_s D V_m}{RT} \right) \frac{1}{V} \cdot 12R_a^{7/3} \times \left\{ \frac{1}{3} R_a^{-1/3} (2 + R_a) - 1 \right\} \quad (14)$$

The rates of shape change are in proportion to the surface energy ε_s and the diffusion constant D and in inverse proportion to the volume V .

6.1.4. Numerical calculation of shape factor

The rates for shape change dR_a/dt were calculated using eq. (14). The results are shown in Figs. 6.1.3. to 6.1.5. dR_a/dt is plotted against R_a . Shape factor at time t is plotted against the dimensionless time Bt , $B=(3\epsilon_s DV_m/RT)/V$ and V is volume of grain, in Figs. 6.1.4 and 6.1.5. dR_a/dt becomes larger as R_a becomes smaller indicating a long and narrow grain rapidly changes its shapes.

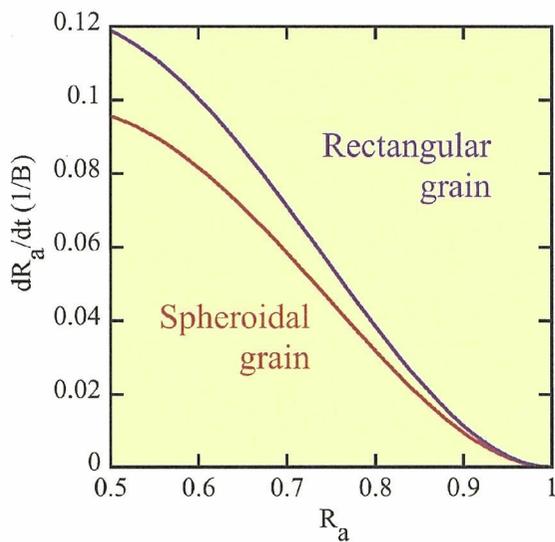


Fig. 6. 1. 3. dR_a/dt and R_a . $B= (3\epsilon_s DV_m/RT)/V$.

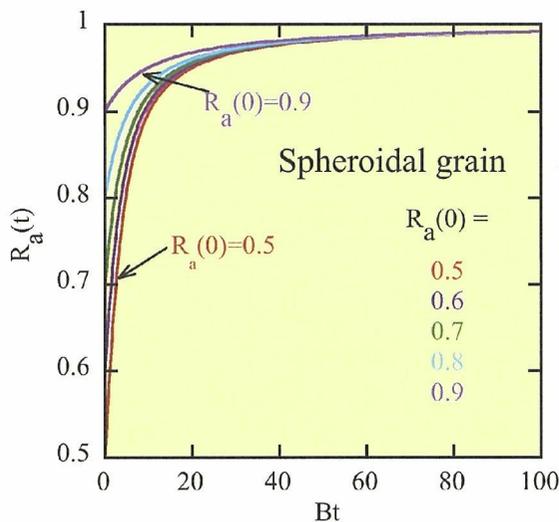


Fig.6.1.4. Change of shape factor of spheroidal grain, $R_a(t)=r_b/r_a$. $B=(3\epsilon_s DV_m/RT)/V$.

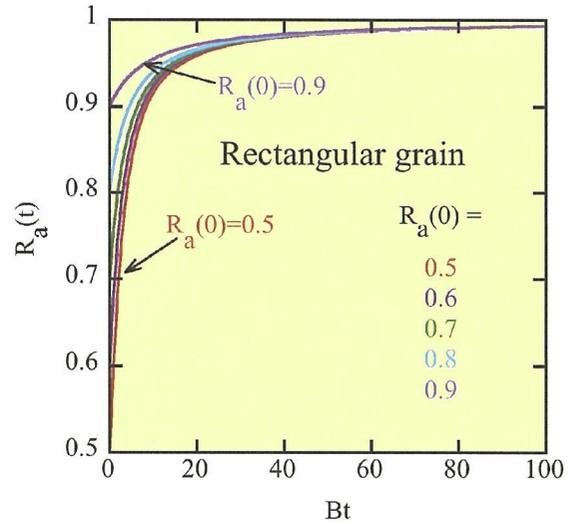


Fig.6.1.5. Change of shape factor of rectangular grain, $R_a(t)=r_b/r_a$. $B=(3\epsilon_s DV_m/RT)/V$.

The results show that elongated grains changed their shapes very rapidly, while nearly round and cubic grains changed shapes very slowly and that the rectangular grain changes its shape a little faster than the spheroidal grain. This behavior can be understood by considering that the surface area of a spheroidal grain is smaller than that of a rectangular grain with the same volume V . We conclude that the new idea of free energy theory make possible to simulate shape change regrouesly by simple assamption.

References

- 1) Y. Inomata, J. Surface Sci. Soc. Japan, 5, 308 (1984).
- 2) Y. Inomata, J. Surface Sci. Soc. Japan, 10, 187 (1989).
- 3) H. Tanaka, J. Ceram. Soc. Japan, 104, 253 (1996).
- 4) H. Tanaka, J. Euro. Ceram. Soc. 24, 2763 (2004).

6.2 Computer Science on the properties of ceramics

6.2.1. Introduction

Silicon nitride (Si_3N_4) has been a material

of great research interest over the years because of its unique mechanical and electronic properties, and diverse applicability. It is well known that silicon nitride exhibits excellent resistance to wear, corrosion and thermal shock. Furthermore, silicon nitride exhibits superior mechanical properties at high temperatures, and thus, it is considered to be an ideal material for use in various applications, such as engine components, extrusion dies and cutting tools.

There are three polymorphs of silicon nitride; the α ,¹⁾ β ,¹⁻³⁾ and cubic spinel phases.⁴⁾ The β - phase, with a density of approximately 3.200 g cm^{-3} is obtained from a transformation of the α - to β - phase at elevated temperatures, above 1300°C . Both of the α - and β - polymorphs have an underlying atomic structure that is hexagonal, and only differs along the z-axis in the stacking sequence. Even though the α - and β -phases are similar in structure, the two phases exhibit slightly different mechanical and thermal properties that are not completely understood. There is also the cubic Si_3N_4 spinel structure, space group Fd-3m or the subgroup Fd3. The cubic phase polymorph has a density of $3.93 \pm 0.12 \text{ g cm}^{-3}$ (~23% higher than the α - or β -phases), and the spinel structure was found to have an atomic arrangement of silicon atoms coordinated four and six-fold to the nitrogen atoms in a 1:2 ratio, whereas in the α - and β -phases the silicon atoms are only four-fold coordinated with the nitrogen atoms.

Interestingly, the non-oxide ceramic is inherently difficult to produce, since, in general, high temperatures, high pressures and additives are required during the fabrication process. From the sintering process a silicon nitride composite material

is produced. The composite exhibits an intergranular glassy phase, which is mostly made up of oxides, at triple junctions or between the pure single crystal Si_3N_4 grains (generally, β - Si_3N_4 particles). The thickness and properties of the intergranular phases (including other properties) can be altered, using various sintering additives, where in most cases rare-earth elements are also used. In particular, the addition of the elements aluminium and oxygen into the sintering process effects the growth of grains and the strength of the crystalline-glass interface. It has been observed that at high temperatures the addition of these additives produces a solid solution variation of the silicon nitride crystal; SiAlON.⁵⁻⁷⁾ The quaternary SiAlON solid solution, produced using oxide, nitride and oxynitride powders, also exhibits similar desirable properties, such as excellent resistance to wear, yet can be formed at lower temperatures. Naturally, the well known single crystal α -, β - and c-SiAlON phases exhibit a lattice structure that, clearly, is derived from the α -, β - and c- Si_3N_4 phases.

The main aim of this project was to use the most up-to-date computational, atomic level, methods to characterize material behaviour. In particular, to provide an estimate of material properties that to date has not been reported. In general, the Si_3N_4 and SiAlON ceramics are produced as a polycrystalline composite. The underlying material behaviour is directly linked to the microscopic structure of the composite, and thus, in order to understand, and control, the behaviour of the polycrystalline ceramics, knowledge of the mechanical behaviour of the single crystal structures is essential. Therefore, it was the purpose

of this work to progressively build-up a knowledge base of the mechanical properties, and add to the knowledge base by calculating unknown properties, such as the stress-strain response of the single crystal structures.

6.2.2. Methodology

As mentioned previously, the latest atomic level computational method was employed to simulate the behaviour of the single crystal structures. In this study of the Si_3N_4 and SiAlON ceramics the well-known Density Functional Theory computational software, the Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP), was employed. The complete computational methodology of the package is not outlined here, however, the computational procedures are discussed in detail elsewhere.^{1,2,6)} In addition, an appropriate procedure was tailored for the calculation of the mechanical and electronic properties of the single crystal ceramics. This procedure is not outlined here but given in detail elsewhere.^{1,2,6)}

Briefly; the physical parameters of the crystal structures in question were first optimised using an appropriate relaxation process. Following this, the relaxed structures were used to estimate mechanical and electronic properties of the crystal at 0K. The mechanical properties calculated were the elastic constants, bulk modulus, and the stress-strain curve (in some cases the shear modulus and hardness were also estimated). The electronic properties calculated were the atomic charge distributions, band structure (BS), and density of states (DOS) of the unstrained, and strained, atomic configurations; where the strained structures are those obtained from the stress-strain calculation. From the

stress-strain data, estimates of the ideal tensile and shear strengths of the crystal polymorphs were obtained.

It is note worthy that, in calculations, the β - and c - phases are obtained by a direct substitution of Al and O elements only, in the underlying crystal structure. However, in the case of the α - phase a further substitution of a rare-earth element, such as Li, Mg, Y, Er, etc., is performed; where the rare-earth element was substituted into an interstitial site.

6.2.3. Results

As mentioned in the previous section the main aim of this work was to estimate the mechanical and electronic properties of the Si_3N_4 and SiAlON ceramics, using the most current atomic level computational methods. In the literature various studies have been reported that have employed theoretical methods to understand better the mechanical and electronic properties of the ceramics. Unfortunately, the reported results of the 'ideal' tensile and shear strength were limited, if not non-existent. In this section only the main, and most novel data, are presented. All other data of the Si_3N_4 and SiAlON ceramics obtained by the authors are reported in the literature.¹⁻⁷⁾

The calculated mechanical properties, the optimized lattice parameters, elastic constants and bulk modulus, were compared to the existing computational and experimental results found in the literature. It was found that the current data obtained by the authors are in good agreement with the reported data. The stress-strain data was found to be new data for the knowledge base of the ceramics. Here only the principal tensile data of the Si_3N_4 phases are presented as a typical representation of the calculated

stress-strain response: Fig.6.2.1.

The data exhibits expected behaviour, and provides a means for defining the maximum theoretical strength for the single crystal structures. It is clear that lattice ‘softening’ is observed in the atomic configurations investigated, however, it should be noted that the size of the lattice model is a limitation. Even though a change in the lattice that indicates atomic failure is observed, the process by which failure would occur can not be characterized because of the size of the primitive cell employed in the calculation. Nevertheless, this is only a limitation for defining the failure process, and does not affect the estimate of the maximum tensile stress. In all cases, for the complimentary SiAlON structure similar stress-strain data were obtained, where the typical maximum stress response was found to be lower.

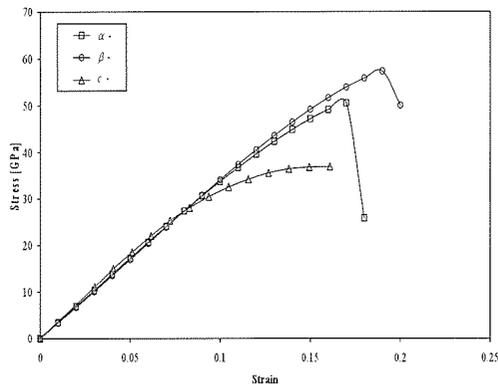


Fig.6.2.1. The principal tensile stress-strain response of the Si_3N_4 phases.

The calculated electronic data exhibited expected behaviour, with a novel result found in the case of the strained structures. It was found that the strained structures, especially those of the SiAlON phases, exhibited a decrease in the calculated band gap, between the valence and conduction bands.

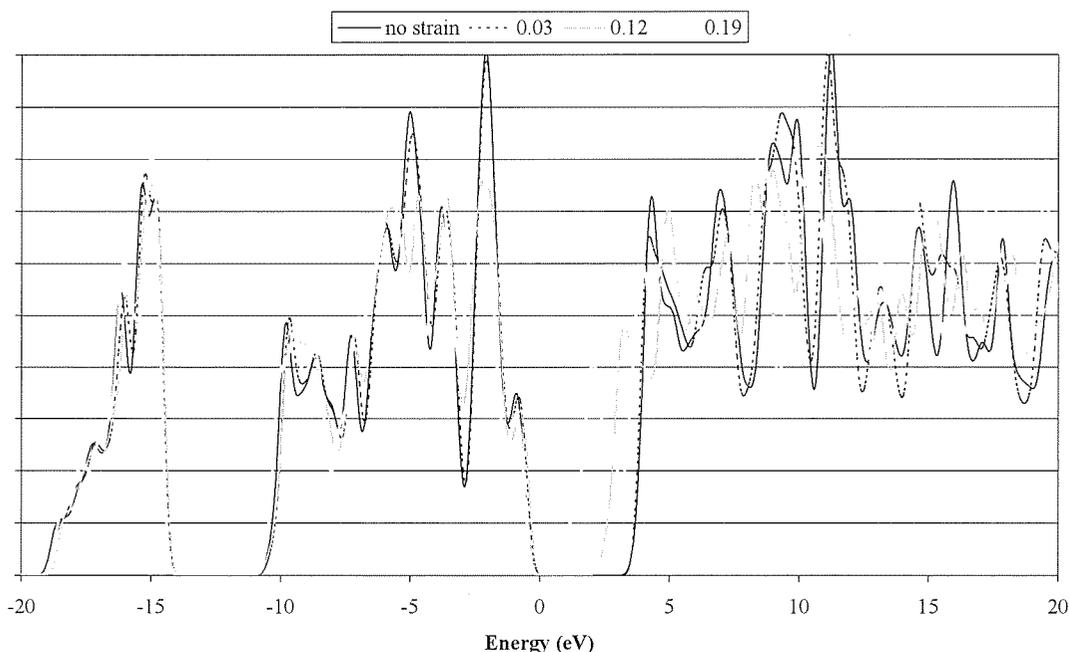


Fig.6.2.2. The Density of States of the β -SiAlON crystal structure under applied strain.

This result has not been reported previously and indicates that the electronic properties of these phases can be controlled, to a degree, by inducing structural change using applied pressures: Fig. 6.2.2. Clearly, the data presented in figure 2 exhibits an almost zero band gap for an applied strain of approximately 0.19. The analysis of this data and the implications for the variation of properties expected in the other phases is of ongoing work.

6.2.4. Conclusion

The main aim of this project was to calculate the material properties, such as the lattice parameters, elastic constants, bulk modulus, hardness, density of states, band structure, etc., for all the known phases of the Si_3N_4 and SiAlON single crystal ceramics. The most up-to-date atomic level computational methods were employed. It was found that the known properties from other works, theoretical and experimental, agreed well with current computational results. Furthermore, unknown mechanical behaviour

data was calculated to add to the knowledge base of the ceramics. The data was progressively published after peer review.

References

- 1) S. Ogata, N. Hirosaki, C. Kocer and Y. Shibutani, 'A comparative ab initio study of the 'ideal' strength of single crystal α - and β - Si_3N_4 ', Acta Mater., 52, [1], 233-238 (2004).
- 2) S. Ogata, N. Hirosaki, C. Kocer, and H. Kitagawa, 'An ab Initio Calculation of the Ideal Tensile Strength of α -Silicon Nitride', Phys. Rev. B., 64, 1721021-1721024 (2001).
- 3) S. Ogata, N. Hirosaki, C. Kocer and Y. Shibutani, 'An ab initio Study of the Ideal Tensile and Shear Strength of Single Crystal β - Si_3N_4 ', J. Mater. Res., 18, [5], 1168-1172 (2003).
- 4) C. Kocer, N. Hirosaki and S. Ogata 'Ab initio Calculation of the Ideal Tensile and Shear Strength of Cubic Silicon Nitride', Phys. Rev. B., 67 035210-035214 (2003)
- 5) C. Kocer, N. Hirosaki and S. Ogata, 'ab initio Modeling of the Stress - Strain Response of SiAlON ($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$, $z = 0.5$ and 1)', Mater. Trans., 45, [5], 1469-1472 (2004).
- 6) N. Hirosaki, C. Kocer, S. Ogata and K. Tatsumi, 'Ab initio characterization of the mechanical and electronic properties of β -SiAlON ($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$; $z=0-5$)', Phys. Rev. B, 71, 104105-104117 (2005).
- 7) C. Kocer, N. Hirosaki and S. Ogata, 'The strength and hardness of cubic spinel SiAlON', Scripta Mater., in press 2006.

第7章 総括

本研究は第一章で述べたように高機能性の構造用セラミックス（エンセラ）の開発を目的に開始した。当初（2002年）は、1980年代に開始された我が国の国家プロジェクトのおおかたが終了した時であったが、構造用セラミックスの重要性は決して失われていないと判断したからである。エンセラの売上も上昇傾向にあったし（Fig. 7.1.）、その中で非酸化物セラミックスの占める割合は全体の約15%で少ない（Fig. 7.2.）。

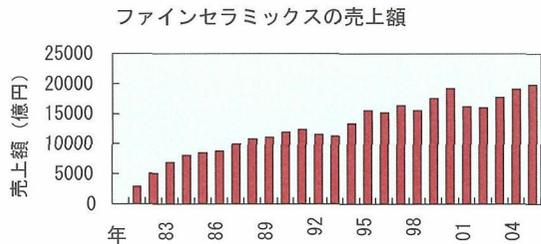


Fig. 7.1. ファイン（エンジニアリング）セラミックスの売上動向。

それ以後のエンセラの利用分野を見ると、機械的と熱半導体が25%を占めていることが分かる（Fig. 7.3.）。エンセラの開発目標はガスタービン用金属代替材料から精密機械部品や半導体産業周辺機器用材料へと移っていくと考えられた。材料開発もこれらに応用される材料に焦点を当てた（第2、3.1.章）。その結果、優れたエンセラを開発できた。

高効率ガスタービン開発はなお国家的重要な課題である。第3.2.章で優れたセラミックスを開発した。セラミックスがガスタービンに応用されるには信頼性の問題があるが、研究を続けることが重要である。

特筆すべきは、非酸化物セラミックスが優れた光学的、電気的特性を持つことが分かったことである（第4、5章）。今までのエンセラがファンクショナル（機能性）セラミックスに変貌した。酸・窒化物系蛍光体は白色照明用材料

に、高効率電子放射 BN 薄膜はプラズマディスプレイ材料として利用できる。いずれも本機構のオリジナルな発見で、巨大なマーケットがある。

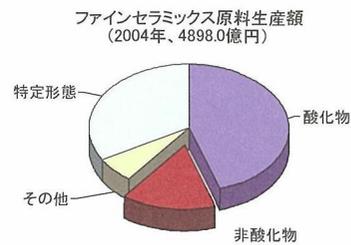


Fig. 7.2. エンセラの材料分野別売上。

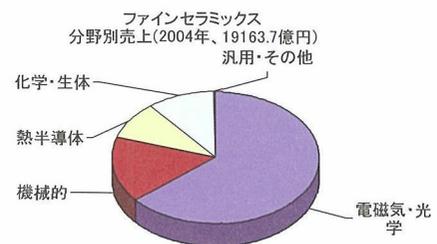


Fig. 7.3. エンセラの利用分野別売上（Fig. 7.1-3 は JFCA、「2005年ファインセラミック産業動向調査」からデータを引用した）。

基礎基盤研究に関しては、固体の拡散理論の再構築と物性の計算科学を行った。本機構は公的研究機関であり、基盤研究を無視することなく、忍耐を持って継続的に遂行する必要があると判断した。研究員は材料開発を専門分野とするものであるが、材料開発に直接関連する視点を持って、理論や計算科学を研究することは重要と考えている。

第8章 研究成果

8.1. 発表論文

- H. N. Yoshimura, Y. Zhou, H. Tanaka, "Sintering of 6H(α)-SiC and 3C(β)-SiC Powder with B₄C and C additive," JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 37, 1541-1546, (2002).
- H. Tanaka, "New model and rate equation for sintering and grain growth," TRANSACTION OF THE MATERIALS RESEARCH SOCIETY OF JAPAN, 27, 2, 329-332, (2002).
- H. Tanaka, "Sintering of Silicon Carbide and Theory of Sintering," JOURNAL OF THE CERAMIC SOCIETY OF JAPAN, 110, 10, 877-883, (2002).
- 田中英彦, 炭化ケイ素系, "セラミック工学ハンドブック, 1153-1156, (2002)"
- H. Tanaka, "New Models and Rate Equations for Sintering and Grain Growth," TRANSACTION OF THE MATERIALS RESEARCH SOCIETY OF JAPAN, 27, 2, 329-332, (2002).
- M. Mizuno, H. Tanaka, S. Sakaguchi, H. Ohkuma, "Development of Evaluation Methods for Mechanical and Electronic Properties of Fine Ceramics in Japan and The Contribution to Standardization(TWA & 24)," VAMAS Activities in Japan, 32, 1-6.
- J.W. Cao, A. Okada, N. Hirosaki, "Creep and stress-strain behavior of Y₂O₃-Nd₂O₃-doped silicon nitrides with different additive contents," JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, 22, 2, 237-245, (2002).
- Rong-Jun Xie, Yoshio Akimune, Rui-Ping Wang, N. Hirosaki, "Spark plasma sintering of tungsten bronze Sr_{2-x}Ca_xNaNb₅O₁₅ (x=0.1) piezoelectric ceramics:II, Electrical properties," JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, 85, 111, 2731-2737, (2002).
- N. Hirosaki, Y. Yamamoto, T. Nishimura, J. Takahashi, H. Yamane, M. Shimada, "Phase relationships in the Si₃N₄-SiO₂-Lu₂O₃ system," JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, 85, 11, 2861-2863, (2002).
- R. Xie, Y. Akimune, R. Wang, K. Matsuo, T. Sugiyama, N. Hirosaki, "Spark plasma sintering of tungsten bronze Sr_{2-x}Ca_xNaNb₅O₁₅ (x=0.1) piezoelectric ceramics:I, Processing and microstructure," JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, 85, 111, 2725-2730, (2002).
- 本田沢雄, 鈴木勉, 西川直宏, 淡路英夫, 秋宗淑雄, 廣崎尚登, "高熱伝導窒化ケイ素の熱衝撃特性," JOURNAL OF THE CERAMIC SOCIETY OF JAPAN (日本セラミックス協会学術論文誌), 110, 1, 38-43, (2002).
- 山本吉信, 御手洗容子, 廣崎尚登, 原田広史, "Ir合金の組成分析のための溶融法の検討," BUNSEKI KAGAKU (分析化学), 51, 3, 181-185, (2002).
- R. Xie, Y. Akimune, K. Matsuo, T. Sugimoto, N. Hirosaki, T. Sekiya, "Dielectric and ferroelectric properties of tetragonal tungsten bronze Sr_{2-x}Ca_xNaNb₅O₁₅ (x=0.05-0.35) ceramics," APPLIED PHYSICS LETTERS, 80, 5, 835-837, (2002).
- N. Hirosaki, S. Ogata, CENK KOCER, H. Kitagawa, Y. Nakamura, "Molecular dynamics calculation of the ideal thermal conductivity of single crystal α - and β -Si₃N₄," PHYSICAL REVIEW B, 65, 13, 134110-1-134110-11, (2002).
- S. Guo, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, T. Nishimura, "Strength Retention in Hot-Pressed Si₃N₄ Ceramics with Lu₂O₃ Additives after Oxidation Exposure in Air

- at 1500C," JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, 85, 6, 1607-1609, (2002).
- S. Ogata, H. Kitagawa, N. Hirosaki, Y. Hatanaka, T. Umezu, "Molecular dynamics simulation of shearing deformation process of silicon nitride single crystal," COMPUTATIONAL MATERIALS SCIENCE, 23, 1-4, 146-154, (2002).
- N. Hirosaki, S. Ogata, CENK KOCER, H. Kitagawa, N. Nakamura, "The ideal thermal conductivity of single crystal α - and β -Si₃N₄," TRANSACTION OF THE MATERIALS RESEARCH SOCIETY OF JAPAN, 27, 2, 309-312, (2002).
- J. Takahashi, H. Yamane, M. Shimada, Y. Yamamoto, N. Hirosaki, K. Oikawa, Shuki Torii, T. Kamiyama, "Crystal Structure of Lu₄Si₂O₇N₂ Analyzed by the Rietveld Method Using the Time-of-Flight Neutron Powder Diffraction Pattern," JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, 85, 8, 2072-2077, (2002).
- J.W. Cao, A. Okada, N. Hirosaki, "Tensile creep behavior of a ytterbium silicon oxynitride-silicon nitride ceramic," JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, 22, 769-775, (2002).
- S. Guo, N. Hirosaki, T. Nishimura, Y. Yamamoto, "Oxidation behaviour and strength degradation of a Yb₂O₃-SiO₂-doped hot-pressed silicon nitride between 1200 and 1500 °C," PHILOSOPHICAL MAGAZINE A-PHYSICS OF CONDENSED MATTER STRUCTURE DEFECTS AND MECHANICAL PROPERTIES, 82, 16, 3027-3043, (2002).
- H. Awaji, S. Honda, N. Yamamoto, T. Endo, N. Hirosaki, "Thermal shock strength and thermal shock fracture toughness of ceramics," Fracture Mechanics of Ceramics, 13, 363-379, (2002).
- 廣崎尚登, "液相焼結," セラミックス工学ハンドブック第2版, 114-116, (2002).
- N. Hirosaki, "Research activities of non-oxide engineering ceramics in National Institute for Materials Science," Bulletin of GTSJ, 54-55, (2002).
- S. Komatsu, T. Shimizu, Y. Moriyoshi, K. Okada, "Preparation of boron nitride nanocapsules by plasma-assisted pulsed laser deposition," JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 91, 9, 6181-6184, (2002).
- K. Okada, S. Komatsu, "Mass spectrometric studies of low pressure CH₄, CH₄/H₂, and H₂ plasma beams generated by an inductively coupled radio frequency discharge," JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY A-VACUUM SURFACES AND FILMS, 20, 6, 1835-1839, (2002).
- S. Komatsu, K. Kurashima, H. Kanada, K. Okada, Y. Moriyoshi, T. Shimizu, M. Shirotani, T. Nakano, S. Samukawa, "Highly crystalline 5H-polytype of sp³-bonded boron nitride prepared by plasma-packets assisted pulsed-laser deposition: a ultraviolet light-emitter at 225 nm," APPLIED PHYSICS LETTERS, 81, 24, (2002).
- 小松正二郎, 清水禎樹, 守吉佑介, 岡田勝行, "ナノ物質合成開発のためのプラズマ反応場支援レーザーアブレーション法," OYO BUTURI (応用物理), 71, 4, 443-445, (2002).
- 小松正二郎, "プラズマ CVD の基礎と最新動向," 第9回プラズマエレクトロニクスサマースクールテキスト, 89-123, (2002).
- S. Komatsu, S. Samukawa, K. Okada, Y. Moriyoshi, "Plasma-surface chemistry in Si/Cl systems," ISAM2002 proceedings, 121-122, (2002).
- 小松正二郎, 岡田勝行, 守吉佑介, "Free-rotating molecular joint based on the HOMO-LUMO interaction of halogenated hydrocarbon with an anionic vacant site on hydrogenated (111) surface of diamond: a theoretical proposal for nanotechnology," シリコンテクノロジー, 37, 14-16, (2002).

- S. Komatsu, T. Shimizu, Y. Moriyoshi, K. Okada, "Nanoparticles and nanoballoons of amorphous boron coated with crystalline boron nitride," ISAM2002 proceedings, 123-124, (2002).
- S. Komatsu, K. Okada, Y. Moriyoshi, "Free-rotating molecular joint based on the HOMO-LUMO interaction of halogenated hydrocarbon with an anionic vacant site on hydrogenated (111) surface of diamond: a theoretical proposal for nanotechnology," ISAM2002 proceedings, 65-66, (2002).
- K. Okada, K. Kimoto, S. Komatsu, S. Matsumoto, "EELS studies on nanocrystalline diamond," Proceedings of ISAM2002, 1, 1, 61-62, (2002).
- 小松正二郎, "プラズマパケットテクノロジーによる室温紫外発光性 BN," Proc. NIMS FORUM 2002.
- 小松正二郎, 倉嶋敬次, 神田久生, 桑野弘行, 守吉佑介, 岡田勝行, "プラズマパケット支援レーザー蒸着法: ナノ構造形成へのダスト-プラズマ相互作用の応用," Proc. Fine particle Plasmas -3rd Wrokshop.
- H. Yoshida, Y. Ikuhara, T. Sakuma, T. Nishimura, "The effect of additives on sintering behavior and strength retention in silicon nitride with Re-disilicate, Z. L. Hong," JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, 22, 527-534, (2002).
- Y. W. Kim, T. Nishimura, "High-temperature strength of liquid-phase-sintered SiC with AlN and Re_2O_3 (Re=Y, Yb)," JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, 85, 4, 1007-1009, (2002).
- T. Nishimura, K. H. Kim, N. Hirosaki, H. Tanaka, K. B. Shim, "Fabrication of fine-grained silicon nitride by pulsed electric current sintering," JOURNAL OF CERAMIC PROCESSING RESEARCH, 3, 4, 261-264, (2002).
- 西村聡之, 松下純一, "その他非酸化物系," セラミックス工学ハンドブック第2版, 2, 1159-1162, (2002).
- "西村聡之, 佐藤秀樹, "窒化アルミニウム," セラミックス工学ハンドブック第2版, 2, 1156-1157, (2002).
- T. Nishimura, S. Guo, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, "Heat resistant silicon nitride ceramics with rare-earth silicon oxynitride," Proceedings of 7th Liege Conference Materials for Advanced Power Engineering, 2, 997-1004, (2002).
- S. Nakashima, M. Higashihira, K. Maeda, H. Tanaka, "Raman Scattering Characterization of Polytype in Silicon Carbide Ceramics: Comparison with X-ray Diffraction," JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, 86, 5, 823-829, (2003).
- H. Tanaka, N. Hirosaki, T. Nishimura, "Sintering of silicon carbide powder containing metal borides," JOURNAL OF THE CERAMIC SOCIETY OF JAPAN, 111, 12, 878-882, (2003).
- H. Tanaka, N. Hirosaki, T. Nishimura, Don-Woo, Sam-Shik, "Nonequaxial Grain Growth and Polytype Transformation of Sintered α -Silicon Carbide and β -Silicon Carbide," JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, 86, 12, 2222-2224, (2003).
- S. Guo, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, T. Nishimura, "Hot-pressed silicon nitride ceramics with Lu_2O_3 additives: elastic moduli and fracture toughness," JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, 23, 4, 537-545, (2003).
- J. Takahashi, H. Yamane, Y. Yamamoto, N. Hirosaki, Kenichi, Shuki, Takashi, M. Shimada, "Ordering of Oxygen and Nitrogen in J-Phase $Lu_4Si_2O_7N_2$," KEY ENGINEERING MATERIALS, 237, 53-58, (2003).
- N. Hirosaki, S. Ogata, C. Kocer, "Ab initio calculation of the crystal structure of the lanthanide Ln_2O_3 sesquioxides," JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, 351, 1-2,

- 134110-1-134110-11, (2003).
- N. Hirosaki, S. Ogata, "Ab initio calculation of the ideal tensile and shear strength of cubic silicon nitride, C. KOCER," PHYSICAL REVIEW B, 67, 035210, (2003).
- J. Takahashi, H. Yamane, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, T. Suehiro, Takashi, M. Shimada, "Crystal structure of $\text{Lu}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ Analyzed by the Rietveld Method Using the Time-of-Flight Neutron Powder Diffraction Data," CHEMISTRY OF MATERIALS, 15, 5, 1099-1104, (2003).
- T. Suehiro, N. Hirosaki, K. Komeya, "Synthesis and sintering properties of aluminium nitride nanopowder prepared by the gas-reduction-nitridation method," NANOTECHNOLOGY, 14, 5, 487-491, (2003).
- 山本吉信, 御手洗容子, 廣崎尚登, 原田広史, "遷移金属を多量に含有するイリジウム合金の過酸化ナトリウムによる分解法," BUNSEKI KAGAKU, 52, 5, 341-345, (2003).
- S. Ogata, N. Hirosaki, C. Kocer, Y. Shibuya, "An ab initio study of the ideal tensile and shear strength of single-crystal $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$," JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH, 18, 5, 116810-1172, (2003).
- S. Guo, N. Hirosaki, T. Nishimura, Y. Yamamoto, "Compressive creep behaviour of $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ containing silicon nitride ceramic between 1400 and 1500 °C," MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY, 19, 4, 544-548, (2003).
- T. Suehiro, N. Hirosaki, Ryo, Junichi, Takeshi, Katsutoshi, "Synthesis of aluminium nitride nanopowder by gas-reduction-nitridation method," JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, 86, 6, 1046-1048, (2003).
- S. Guo, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, T. Nishimura, H. Tanaka, "High-temperature slow crack growth of an $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -doped hot-pressed silicon nitride ceramics," MATERIALS LETTERS, 57, 21, 3257-3264, (2003).
- S. Guo, N. Hirosaki, H. Tanaka, Y. Yamamoto, T. Nishimura, "Oxidation behavior of liquid-phase sintered SiC with AlN and Er_2O_3 additives between 1200 °C and 1400°C," JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, 23, 12, 2023-2029, (2003).
- S. Guo, N. Hirosaki, T. Nishimura, Y. Yamamoto, "Hot-Pressed Silicon Nitride with Lu_2O_3 Additives: Oxidation and Its Effect on Strength," JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, 86, 11, 1900-1905, (2003).
- S. Guo, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, T. Nishimura, Y. Kitami, "Microstructural characterization and high-temperature strength of hot-pressed silicon nitride ceramics with Lu_2O_3 additives," PHILOSOPHICAL MAGAZINE LETTERS, 83, 6, 357-365, (2003).
- S. Guo, N. Hirosaki, H. Tanaka, Y. Yamamoto, T. Nishimura, "Effect of oxidation on flexural strength of liquid phase sintered SiC with AlN and Er_2O_3 additives between 1200 °C and 1400 °C," MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY, 19, 9, 1220-1224, (2003).
- K. Okada, K. Kimoto, S. Komatsu, S. Matsumoto, " Sp^2 bondings distributions in nanocrystalline diamond particles by electron energy loss spectroscopy," JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 93, 5, 3120-3122, (2003).
- M. Tansho, S. Komatsu, Y., Y., "11B and 10B MAS NMR studies of distorted tetrahedral coordination of wurtzite boron nitride," DIAMOND AND RELATED MATERIALS, 12, 1169-1172, (2003).
- K. Okada, S. Komatsu, S. Matsumoto, "Ion energy distributions and the density of CH_3 radicals in a low pressure inductively coupled CH_4/H_2 plasma used for nanocrystalline diamond deposition,"

- JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY A-VACUUM SURFACES AND FILMS, 21, 6, 1988-1992, (2003).
- 小松正二郎, 神田久生, 倉嶋敬次, 桑野弘行, 守吉佑介, 岡田勝行, "プラズマパケット支援レーザーアブレーション法による sp^3 結合性 5H-BN の 225nm 室温紫外発光," SPP-20 proceedings, 83-84, (2003).
- 小松正二郎, 倉嶋敬次, 桑野弘行, 守吉佑介, 岡田勝行, "サブサーフェスの観点から見たレーザー・プラズマ複合化プロセスによる BN 非平衡相の気相成長," SPP-20 proceedings, 43-44, (2003).
- K. Okada, S. Komatsu, S. Matsumoto, "Diagnostics of broad-band frequency low pressure inductively coupled plasma with a Langmuir probe," Proceedings of SPP-20, 20, 1, 245-246, (2003).
- S. Komatsu, H. kuwano, Y. Moriyoshi, K. Okada, "Fine structures of reactive plasma packets," Proceedings of ISAM2003, 79-80, (2003),
- 小松正二郎, 神田久生, 倉嶋敬次, 桑野弘行, 守吉佑介, 岡田勝行, "プラズマパケット支援レーザー蒸着法による sp^3 結合性 5H-BN の 225nm における紫外発光," The 10th International Symposium on Advanced Materials(ISAM 2003), 17-18, (2003).
- S. Komatsu, K. Kurashima, H. kuwano, Y. Moriyoshi, K. Okada, "Vapor growth mechanism of BN nonequilibrium phases in plasma-packets assisted pulsed laser deposition," The 10th International Symposium on Advanced Materials(ISAM 2003), 77-78, (2003).
- K. Okada, S. Komatsu, S. Matsumoto, "Langmuir Probe Measurements in a Broad-Band Frequency Low Pressure Inductively Coupled Plasma Used for Nanostructured Carbon Deposition," Proceedings of ISAM-2003, 10, 1, 81-82, (2003).
- K. Okada, S. Komatsu, S. Matsumoto, "Characteristics of Low Pressure Inductively Coupled VHF Plasma Used for Nanostructured Carbon Deposition," Proceedings of The 7th International Symposium on Sputtering & Plasma Processes (ISSP2003), 7, 1, 124-127, (2003).
- K. Okada, S. Komatsu, S. Matsumoto, "Characteristics of Broad-Band Frequency Low Pressure Inductively Coupled Plasma Used for Nanostructured Carbon Deposition," Proceedings of ISPC-16, CD-R, (2003).
- Y. W. Kim, S. H. Kim, T. Nishimura, "High-Temperature Strength of Liquid-Phase-Sintered SiC Ceramics with Oxynitride Glass," KEY ENGINEERING MATERIALS, 247, 267-270, (2003).
- R. P. Wan, R. Xie, T. Y. Shimojo, Y. Akimune, N. Hirosaki, "Dielectric properties of spark-plasma-sintered $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ - $PbTiO_3$ ceramics," M., FERROELECTRICS, 286, 93-99, (2003).
- R. Xie, Y. Akimune, R. P. Wang, N. Hirosaki, T. Nishimura, "Dielectric and piezoelectric properties of Ba-substituted $Sr_{1.9}Ca_{0.1}Na Nb_5O_{15}$ (SCNN) ceramics," JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS PART 1-REGULAR PAPERS SHORT NOTES & REVIEW PAPERS, 42, 12, 7404-7409, (2003).
- H. Tanaka, "Shape changes of spheroidal and rectangular grains driven by excess free energy," JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, 24, 2763-2768, (2004).
- X. Wang, N. P. Padture, H. Tanaka, "Contact-damage-resistant ceramic/single-wall carbon nanotubes and ceramic/graphite composites," NATURE MATERIALS, 3, 8, 539-544, (2004).
- S. Ogata, N. Hirosaki, C. Kocer, Y. Shibuya, "A comparative ab initio study of the ideal strength of single crystal α - and β - Si_3N_4 ," ACTA MATERIALIA, 52, 1, 233-238, (2004).

- T. Suehiro, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, T. Nishimura, J. Takahashi, H. Yamane, "Preparation of lutetium nitride by direct nitridation," JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH, 19, 3, 959-963, (2004).
- "C. Kocer, N. Hirosaki, S. Ogata, "Ab initio Modeling of the Stress-Strain Response of SiAlON ($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_2\text{O}_z\text{N}_{8-z}$, $z=0.5$ and 1)," MATERIALS TRANSACTIONS, 45, 5, 1469-1472, (2004).
- S. Guo, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, T. Nishimura, "Fracture toughness of hot-pressed $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Si}_3\text{N}_4$ and $\text{Lu}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ ceramics and correlation to microstructure and grain-boundary phases," CERAMICS INTERNATIONAL, 30, 5, 635-641, (2004).
- T. Sakuma, K. Omichi, Naoki, M. Daiichiro, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, R. Xie, T. Suehiro, "Warm-white light-emitting diode with yellowish orange SiAlON ceramic phosphor," OPTICS LETTERS, 29, 17, 2001-2003, (2004).
- S. Ogata, Ju Li, N. Hirosaki, Yoji, Sidney, "Ideal shear strain of metals and ceramics," PHYSICAL REVIEW B, 70, 104104-1-104104-7, (2004).
- 上田恭太, 山元明, 廣崎尚登人, 解榮軍, "白色 LED 用窒化物・酸窒化物蛍光体の動向," 日本学術振興会第 162 委員会資料集, 15, 12, 42-47, (2003).
- T. Sakuma, N. Hirosaki, N. Kimura, Y. Yamamoto, R. Xie, T. Suehiro, H. Daido, M. Oohashi, D. Tanaka, "High Brightness Warm-White LED Lamps Using Ca- α -SiAlON Phosphors," IDW 04, 1115-1118, (2004).
- S. Komatsu, K. Kurashima, T. Shimizu, Y. Moriyoshi, M. Shirotani, K. Okada, "Condensation of sp^3 -bonded Boron Nitride through a Highly Nonequilibrium Fluid State," JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B, 108, 1, 205-211, (2004).
- S. Komatsu, A. Okudo, D. Kazami, D. Golberg, Y. Li, Y. Moriyoshi, M. Shirotani, K. Okada, "Electron field emission from self-organized micro-emitters of sp^3 -bonded 5H boron nitride with very high current density at low electric field," JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B, 108, 17, 5182-5184, (2004).
- K. Okada, K. Kimoto, S. Komatsu, S. Matsumoto, "Preparation of Nanocrystalline Diamond in a Low Pressure Inductively Coupled Plasma," Transactions of the Materials Research Society of Japan, 29, 8, 3427-3430, (2004).
- K. Okada, S. Komatsu, S. Matsumoto, "Characteristics of Low Pressure Inductively Coupled $\text{CH}_4/\text{CO}/\text{H}_2$ Plasma Used for Nanostructured Carbon Deposition," Proceedings of SPP-21, 1, 1, 124-125, (2004).
- K. Okada, S. Komatsu, S. Matsumoto, "Plasma Diagnostics of a Low Pressure Inductively Coupled Plasma Used for Nanocrystalline Diamond Deposition," Proceedings of the International Workshop on Plasma Nanotechnology, 1, 1, P-16-P-16, (2004).
- S. Komatsu, A. Okudo, D. Kazami, D. Golberg, Yubao Li, Y. Moriyoshi, M. Shirotani, K. Okada, "Electron field emission from self-organized micro-emitters of sp^3 -bonded 5H boron nitride with exceedingly high current density and low threshold," Proceedings of SPP-21, 30-31, (2004).
- S. Komatsu, K. Kurashima, T. Shimizu, Y. Moriyoshi, K. Okada, "Condensation of sp^3 -bonded BN through highly-nonequilibrium fluid state," Proceedings of SPP-21, 320-321, (2004).
- S. Komatsu, K. Kurashima, T. Shimizu, Y. Moriyoshi, K. Okada, "Condensation of sp^3 -bonded BN through highly-

- nonequilibrium fluid state," Proceedings of International Workshop on Plasma Nano-Technology and Its future Vision, (2004).
- S. Komatsu, A. Okudo, D. Kazami, D. Golberg, Y. Li, Y. Moriyoshi, M. Shirotani, K. Okada, "Electron field emission from self-organized micro-emitters of sp^3 -bonded 5H boron nitride with exceedingly high current density and low threshold," Proceedings of ICNDST-9, 69-70, (2004)."
- K. Okada, S. Komatsu, S. Matsumoto, "Numerical Simulation of Low Pressure Inductively Coupled Plasma Used for Nanocrystalline Diamond Deposition," Proceedings of Inter. COE Forum Plasma Sci. Technol., 1, 1, 159-160, (2004).
- 小松正二郎, "次世代高精細ディスプレイの低コスト製造法—新物質「 sp^3 -5H-BN」電子エミッター—自己組織形成の応用—," 第14回フラットパネルディスプレイ製造技術展, (2004).
- 小松正二郎, "新型 BN 薄膜による電界電子放出: 作成法・特性・デバイスの試作," 電子情報通信学会技術研究報告, 23-24, (2004).
- S. Komatsu, K. Okada, D. Kazami, A. Okudo, Y. Moriyoshi, "New type of BN films with excellent electron field emission properties prepared by plasma-assisted laser," The 15th Symposium of The Materials Research Society of Japan Program and Abstracts, 150, (2004).
- S. Komatsu, K. Okada, T. Chikyo, D. Kazami, A. Okudo, H. Tanaka, Y. Moriyoshi, "Self-organized electron field emitters made of sp^3 -bonded 5H-BN nanostructures: its synthesis and applications to device," The 15th Symposium of The Materials Research Society of Japan Program and Abstracts, 144, (2004).
- H. J. Choi, Y. W. Kim, T. Nishimura, Je-Hun, Doh-Yeon, "Intergranular glassy phase free SiC ceramics retains strength at 1500 °C," SCRIPTA MATERIALIA, 50, 1203-1207, (2004).
- S. Hirai, E. Sumita, K. Shimakage, Y. Uemura, T. Nishimura, "Synthesis and Sintering of Cerium(II) Monosulfide," JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, 87, 1, 23-28, (2004).
- X. XIN, S. Mei, J.M.F., T. Nishimura, N. Hirosaki, "Temperature-induced gelation of concentrated silicon carbide suspensions," JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, 277, 111-115, (2004).
- M. Ota, S. Hirai, N. Morita, T. Nishimura, Y. Uemura, "Phase transformation from tetragonal-phase to cubic phase due to addition of titanium in lanthanum sesquisulfide," JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, 374, 116-119, (2004).
- X. XIN, S. Mei, J., T. Nishimura, N. Hirosaki, "Silicon carbide ceramics through temperature-induced gelation and pressureless sintering," MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A-STRUCTURAL MATERIALS PROPERTIES MICROSTRUCTURE AND PROCESSING, 382, 335-340, (2004).
- M. Ota, S. Hirai, N. Morita, T. Nishimura, Y. Uemura, "Influence of phase on thermoelectric properties in lanthanum sesquisulfide doped with titanium," Proceedings of The 22nd International Conference on Thermoelectrics, 316-319, (2004).
- T. Kobayashi, T. Mori, Y. R. Wang, T. Nishimura, H. Kobayashi, "Electrolytic properties in nano-structured $Dy_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$ ($x=0.10-0.25$) solid electrolytes for fuel cell application," Proceedings of the sixth international conference on ecobalance, 641-642, (2004)."
- R. Xie, N. Hirosaki, T. Sakuma, Y. Yamamoto, " Eu^{2+} -doped Ca- α -SiAlON: A yellow phosphor for white light-emitting diodes," APPLIED

- PHYSICS LETTERS, 84, 26, 5404-5406, (2004).
- R. Xie, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, T. Suehiro, N. Ohashi, "Photoluminescence of Cerium-doped α -SiAlON Materials," JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, 87, 7, 1368-1370, (2004).
- R. Xie, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, T. Suehiro, T. Sakuma, "Optical Properties of Eu^{2+} in α -SiAlON," JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B, 108, 12027-12031, (2004).
- R. P. Wang, R. Xie, T. Sekiya, Y. Shimojo, "Fabrication and characterization of potassium-sodium niobate piezoelectric ceramics by spark-plasma-sintering method," MATERIALS RESEARCH BULLETIN, 39, 1709-1715, (2004).
- R. Xie, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, T. Suehiro, T. Sakuma, " α -SiAlON-based Oxynitride/Nitride Phosphors: Synthesis, Properties and Applications," Proceeding of IDW'04, 1105-1108, (2004).

8.2. プレス発表

- 廣崎尚登, "窒化ガリウム色LEDを白色化サイアロン構造にセリウムなど導入-紫の効率発光も", 化学工業日報, 2002. 12. 06.
- 小松正二郎, "紫外領域で室温発光する新型窒化ホウ素の合成に成功-物理的・化学的安定性に優れ、短波紫外線領域で発光," 日刊工業新聞, 日本工業新聞, 日経産業新聞, 化学工業日報, 科学新聞, 毎日新聞(Web版), 日本工業新聞(Web版), 2002. 12. 02.
- 田中英彦, "耐熱性セラミックス炭化ケイ素常圧・低温焼結技術を開発," 日刊工業新聞, 2003. 02. 18.
- 廣崎尚登, "世界最の耐用温度1500°Cを有する窒化ケイ素セラミックスの開発に成功," 日刊工業新聞, 日本工業新聞, 日経産業新聞, 化学工業日報, 科学新聞, 2003. 07. 28
- 小松正二郎, "超高密度光記録用レーザー開発につながる新型窒化ホウ素が合成される," 政

策研ニュース, 2003. 03. 03.

- 田中英彦, 廣崎尚登, 小松正二郎, "科学研究費補助金配分一覧3," 科学新聞, 2004. 06. 18
- 廣崎尚登, "白色LED用色蛍光体の開発に成功," NHK(テレビ放送), 常新聞, 日経産業新聞, 日刊工業新聞, 化学工業日報, 読売新聞, 毎日新聞, 科学新聞, 常陽新聞, 2004. 08. 31.
- 小松正二郎, "高い電界電子放出特性をもつ新型窒化ホウ素薄膜の合成に成功-従来の100倍以上の特性により、次世代精細大画面テレビ・省エネ照明などへの応用も可能," 日刊工業新聞, 日経産業新聞, 化学工業日報, 科学新聞, 2004. 01. 10.

8.3. 出願特許・登録特許

国内出願特許

- 田中英彦, "炭化珪素焼結体およびこれを用いた半導体および液晶製造装置用部材," 2004-133488, 2004. 4. 28.
- 田中英彦, 鄭斗和, "炭化ケイ素多孔体の製造方法," 2004-180511, 2004. 6. 18.
- 田中英彦, 西村聡之, 石原知, "高純度炭化ケイ素微粉末の合成方法," 2004-317526, 2004. 11. 1.
- 石原知, 西村聡之, 田中英彦, "セラミックス系複合体の製造方法及びその複合前駆体粒子の製造方法," 2005-253338, 2005. 9. 1.
- 廣崎尚登, "窒化ケイ素質焼結体およびその製造方法," 2002-214347, 2002. 7. 23.
- 廣崎尚登, 三友護, "サイアロン蛍光体とその製造方法," 2003-074580, 2003. 3. 18.
- 廣崎尚登, 三友護, 山本吉信, "酸窒化物蛍光体," 2003-176023, 2003. 6. 20.
- 廣崎尚登, 三友護, 山本吉信, "サイアロン蛍光体とその製造方法," 2003-176025, 2003. 6. 20.
- 廣崎尚登, "酸窒化物蛍光体," 2003-208409, 2003. 8. 22
- 廣崎尚登, "酸窒化物蛍光体," 2003-346013, 2003. 10. 3.

- 広崎尚登, "蛍光を発する窒化物," 2003-394855, 2003. 11. 26.
- 広崎尚登, 三友護, 山本吉信, "サイアロン蛍光体の製造方法," 2003-396605, 2003. 11. 27.
- 広崎尚登, "発光素子及び照明器具," 2004-041502, 2004. 2. 18.
- 広崎尚登, "蛍光体とその製造方法," 2004-041503, 2004. 2. 18.
- 広崎尚登, "蛍光体とその製造方法," 2004-070894, 2004. 3. 12.
- 広崎尚登, "発光デバイスおよびその製造方法," 2004-057494, 2004. 3. 2.
- 広崎尚登, "発光デバイス," 2004-058184, 2004. 3. 2.
- 広崎尚登, "照明装置," 2004-058092, 2004. 3. 2.
- 広崎尚登, "発光デバイス及び照明装置," 2004-083399, 2004. 3. 22.
- 広崎尚登, "酸窒化物蛍光体及び発光デバイス," 2004-083419, 2004. 3. 22.
- 広崎尚登, "発光デバイス," 2004-083444, 2004. 3. 22.
- 広崎尚登, "粉末蛍光体," アルファサイアロン蛍光体製造方法及び発光デバイス," 2004-083453, 2004. 3. 22.
- 広崎尚登, "アルファサイアロン蛍光体粉末製造方法," 2004-083549, 2004. 3. 22.
- 広崎尚登, 末廣隆之, "酸窒化物粉末およびその製造方法," 2004-129133, 2004. 4. 26.
- 広崎尚登, "蛍光体," 2004-128630, 2004. 4. 23.
- 広崎尚登, 上田恭太, "蛍光体とその用途," 2004-154548, 2004. 5. 25.
- 広崎尚登, 上田恭太, "蛍光体の製造方法," 2004-154734, 2004. 5. 25.
- 広崎尚登, "蛍光体と蛍光体を用いた発光器具," 2004-159306, 2004. 5. 28.
- 広崎尚登, "蛍光体と発光器具," 2004-192445, 2004. 6. 30.
- 広崎尚登, "電球色発光ダイオードランプ," 2004-206509, 2004. 7. 13.
- 広崎尚登, "蛍光体とその製造方法および発光器具," 2004-234690, 2004. 8. 11.
- 広崎尚登, "複合窒化物蛍光体の製造方法," 2004-191679, 2004. 6. 29.
- 広崎尚登, "サイアロン蛍光体およびその製造方法," 2004-235549, 2004. 8. 12.
- 広崎尚登, "蛍光体及び発光デバイス," 2004-235945, 2004. 8. 13.
- 広崎尚登, "発光デバイス," 2004-236014, 2004. 8. 13.
- 広崎尚登, "発光ダイオードランプ," 2004-236017, 2004. 8. 13.
- 広崎尚登, "発光ダイオードランプ," 2004-236021, 2004. 8. 13.
- 広崎尚登, "酸窒化物蛍光体及び発光デバイス," 2004-250468, 2004. 8. 30.
- 広崎尚登, 解榮軍, "蛍光体とその製造方法および発光器具," 2004-274781, 2004. 9. 22.
- 広崎尚登, "蛍光体とその製造方法および発光器具," 2004-274782, 2004. 9. 22.
- 広崎尚登, "蛍光表示管," 2004-327877, 2004. 11. 11.
- 広崎尚登, "アルファサイアロン蛍光体とその製造方法, アルファサイアロン蛍光体中間生成物、アルファサイアロン蛍光体原料粉末及び発光ダイオードランプ," 2004-342349, 2004. 11. 26.
- 広崎尚登, "発光デバイス、発光デバイスの色度調節方法及び照明装置," 2005-001383, 2005. 1. 6.
- 広崎尚登, 解榮軍, "蛍光体とその製造方法および発光器具," 2005-020237, 2005. 1. 27.
- 広崎尚登, "発光デバイス及び照明装置," 2005-052068, 2005. 2. 25.
- 広崎尚登, "蛍光体とその製造方法," 2005-081573, 2005. 3. 22.
- 広崎尚登, "蛍光体とその製造方法および発光器具," 2005-081572, 2005. 3. 22.
- 広崎尚登, "電子線励起用蛍光体及び電子線励起蛍光発光素子," 2005-091920, 2005. 3. 28.
- 広崎尚登, "発光デバイス及び照明装置," 2005-079059, 2005. 3. 18.
- 広崎尚登, "粉末状蛍光体とその製造方法、発

- 光デバイス及び照明装置," 2005-079662, 2005. 3. 18.
- 広崎尚登, "電子線励起蛍光発光素子," 2005-113596, 2005. 4. 11.
- 広崎尚登, "発光デバイス及び照明装置," 2005. 3. 18.
- 広崎尚登, "酸窒化物蛍光体及び発光デバイス," 2005. 3. 18.
- 広崎尚登, 末廣隆之無機結晶の製造方法," 2005-165280, 2005. 6. 6.
- 広崎尚登, 解榮軍, 三友護, "蛍光体とその製造方法および発光器具," 2005-193315, 2005. 7. 1.
- 広崎尚登, 解榮軍, 三友護, "蛍光体とその製造方法および発光器具," 2005-193283, 2005. 7. 1.
- 広崎尚登, "発光デバイス," 2005. 8. 8.
- 広崎尚登, "蛍光体及びその利用," 2005-231870, 2005. 8. 10.
- 広崎尚登, "蛍光体及びその利用," 2005-151183, 2005. 5. 24.
- 広崎尚登, "蛍光体及びその利用," 2005-152637, 2005. 5. 25.
- 広崎尚登, "酸窒化物蛍光体および半導体発光装置," 2005-045009, 2005. 2. 22.
- 広崎尚登, "有色発光ダイオードランプ、装飾用照明装置及びカラーディスプレイサイン装置," 2005-275821, 2005. 9. 22.
- 広崎尚登, "アルファサイアロン蛍光体粉末の製造方法," 2005-174992, 2005. 6. 15.
- 広崎尚登, "蛍光体および発光装置," 2005-258114, 2005. 9. 6.
- 広崎尚登, "発光装置," 2005-258115, 2005. 9. 6.
- 広崎尚登, " β 型サイアロン蛍光体," 2005-140449, 2005. 5. 12.
- 山本吉信, 原田広史, 御手洗容子, 呉豊, 村上秀之, 広崎尚登, "合金メッキ方法と合金成形品の成形方法," 2003-314344, 2003. 9. 5.
- 山本吉信, 広崎尚登, 末廣隆之, "蛍光体とその製造方法," 2004-070693, 2004. 3. 12.
- 三友護, 広崎尚登, " α 型サイアロン及び α 型サイアロン蛍光体並びにその製造方法," 2004-181819, 2004. 6. 18.
- 三友護, 広崎尚登, " α 型サイアロン粉末及びその製造方法," 2004-224812, 2004. 7. 30.
- 解榮軍, 三友護, 広崎尚登, 山本吉信, "リチウム含有サイアロン蛍光体およびその製造方法," 2005-133378, 2005. 4. 28.
- 小松正二郎, 岡田勝行, "一般式; BN で示され、六方晶系 5H 型ないしは 6H 型多形構造を有し、紫外域で発光する sp^3 結合型窒化ホウ素とその製造方法、及びこれを利用した機能性材料," 2002-192863, 2002. 7. 2
- 小松正二郎, 岡田勝行, "電界電子放出特性を利用する自己造形的表面形状を有する sp^3 結合性窒化ホウ素薄膜とその製造方法及びその用途," 2003-209489, 2003. 8. 29
- 小松正二郎, 岡田勝行, "大気中電子放出特性を有する電子放出素子とその製造方法、および、この素子を使用した電子放出方法," 2004-361146, 2004. 12. 14
- 小松正二郎, 知京豊裕, 岡田勝行, "自己造形性電子放出 BN 薄膜を使用してなる発光・表示デバイスとその製作方法," 2004-361150, 2004. 12. 14.
- 小松正二郎, 岡田勝行, "窒化ホウ素膜表面に先端の尖った結晶が自己相似性フラクタル模様を呈して電子放出に適った密度で二次元分布してなる窒化ホウ素薄膜エミッターとその製造方法," 2004-371693, 2004. 12. 22.
- 平井伸治, 西村聡之, 上村揚一郎, 森田成紀, 太田道広, "熱電変換材料とその製造方法," 2002-348798, 2002. 11. 29.
- 平井伸治, 西村聡之, 上村揚一郎, 森田成紀, 太田道広, " Ln_2S_3 焼結体からなる熱電変換材料およびその製造方法," 2002-353348, 2002. 12. 5.
- 平井伸治, 西村聡之, 上村揚一郎, 森田成紀, 五十嵐一雅, " Ln_2S_3 粉末焼結体からなる熱電変換材料の製造方法," 2002-353340, 2002. 12. 5.

平井伸治, 西村聡之, 上村揚一郎, 森田成紀, 太田道広, 五十嵐一雅, “熱電変換材料を利用した電子部品の冷却装置,” 2002-379509, 2002. 12. 27.

平井伸治, 西村聡之, 廣崎尚登, 山本吉信, “窒化ケイ素系焼結体及びその製造方法,” 2003-075495, 2003. 3. 19.

平井伸治, 西村聡之, 上村揚一郎, 森田成紀, 太田道広, 五十嵐一雅, “希土類硫化物の焼結体からなる高誘電材料,” 2003-086830, 2003. 3. 27.

平井伸治, 西村聡之, 上村揚一郎, 森田成紀, 太田道広, 五十嵐一雅, “硫化ランタン薄膜体の製造方法,” 2003-083931, 2003. 3. 25.

上村揚一郎, 三友護, 西村聡之, 平井伸治, 嶋影一宜, “熱電変換材料用硫化ランタン焼結体およびその製造方法,” 2002-056559, 2002. 3. 1.

平井伸治, 西村聡之, 上村揚一郎, 森田成紀, 太田道広, 五十嵐一雅, “希土類硫化物焼結体とその製造方法,” 2003-207647, 2003. 8. 15.

石原知, 西村聡之, 田中英彦, “炭化ケイ素の製造方法,” 2005-079841, 2005. 3. 18.

石原知, 西村聡之, 田中英彦, 廣崎尚登, “色素組成物およびその製造方法,” 2005-110728, 2005. 4. 7.

森孝雄, 西村聡之, “炭素、窒素をドーピングしてなる希土類多ホウ化物系高温耐酸性 n 型熱電材料とその製造方法,” 2005-237801, 2005. 8. 18.

石原知, 西村聡之, 田中英彦, “セラミックス系複合体の製造方法及びその複合前駆体粒子の製造方法,” 2005-253338, 2005. 9. 1.

石原知, 西村聡之, 田中英彦, “複合体粒子含有スラリー及び複合体粒子の製造方法,” 2005-253466, 2005. 9. 1.

解榮軍, 三友護, 廣崎尚登, “サイアロン蛍光体とその製造方法,” 2004-126233, 2004. 4. 22.

解榮軍, 三友護, 廣崎尚登, “Yb 系 α -サイアロン蛍光体,” 2005-078789, 2005. 3. 18.

解榮軍, 三友護, 廣崎尚登, 山本吉信, “リチウム含有サイアロン蛍光体およびその製造方法,” 2005-133378, 2005. 4. 28.

国内登録特許

田中英彦, 周游, “炭化けい素粉末の低温焼結方法,” H10-122860, 2002. 4. 17.

三友護, 王彰盟, 廣崎尚登, “サイアロン焼結体の製造法,” 2000-081828, 2004. 3. 18.

山本吉信, 御手洗容子, 廣崎尚登, 原田広史, “イリジウム合金の分析方法,” 2001-311065, 2005. 10. 10.

小松正二郎, 岡田勝行, “一般式; BN で示され、六方晶系 5H 型ないしは 6H 型多形構造を有し、紫外域で発光する sp^3 結合型窒化ホウ素とその製造方法、及びこれを利用した機能性材料,” 2002-192863, 2006. 7. 3.

外国出願特許

廣崎尚登, 西村聡之, 山本吉信, 三友護, “窒化ケイ素焼結体及びその製造方法 (分割),” 10/260, 396, 2002. 10. 1.

廣崎尚登, “酸窒化物蛍光体と発光器具,” PCT/JP2004/012135, 2004. 8. 18.

廣崎尚登, “酸窒化物蛍光体と発光器具,” PCT/JP2004/014765, 2004. 9. 30.

廣崎尚登, “蛍光体と蛍光体を用いた発光器具,” PCT/JP2004/017895, 2004. 11. 26.

廣崎尚登, “発光素子及び照明器具,” 94104807, 2005. 2. 15.

廣崎尚登, “蛍光体とその製造方法、照明器具、および画像表示装置,” PCT/JP2005/004596, 2005. 3. 9.

廣崎尚登, “白色発光素子,” 2005. 2. 28.

廣崎尚登, “発光デバイス及び照明装置,” PCT/JP2005/004973, 2005. 3. 18.

廣崎尚登, “酸窒化物蛍光体及び発光デバイス,” PCT/JP2005/004972, 2005. 3. 18.

廣崎尚登, 末廣隆之, “酸窒化物粉末およびその製造方法,” PCT/JP2005/008313, 2005. 4. 22.

廣崎尚登, “蛍光体,” PCT/JP2005/007601, 2005. 4. 21.

廣崎尚登, “蛍光体と発光器具,”

PCT/JP2005/012015, 2005. 6. 23.
広崎尚登, “蛍光体とその製造方法および発光器具,” PCT/JP2005/014973, 2005. 8. 10.
広崎尚登, 解榮軍, “蛍光体とその製造方法および発光器具,” PCT/JP2005/017546, 2005. 9. 16.
広崎尚登, “蛍光体とその製造方法および発光器具,” PCT/JP2005/017543, 2005. 9. 16.
三友護, 広崎尚登, “ α 型サイアロン及び α 型サイアロン蛍光体並びにその製造方法,” PCT/JP2005/011207, 2005. 6. 14.
三友護, 広崎尚登, “ α 型サイアロン粉末及びその製造方法,” PCT/JP2005/011198, 2005. 6. 14.
小松正二郎, 岡田勝行, “紫外域で発光する sp^3 結合型窒化ホウ素とその製造方法、及びこれを利用した機能性材料,” 10/518,644, 2003. 7. 1.
小松正二郎, 守吉佑介, 清水禎樹, 岡田勝行, “電界電子放出特性を利する自己造形的表面形状を有する sp^3 結合性窒化ホウ素薄膜とその製造方法及びその用途,” PCT/JP2004/012775, 2004. 8. 27.
平井伸治, 西村聡之, 上村揚一郎, 森田成紀,

太田道広, 五十嵐一雅, “希土類硫化物の焼結体からなる高誘電材料,” PCT/JP2004/003883, 2004. 3. 22.

平井伸治, 西村聡之, 上村揚一郎, 森田成紀, 太田道広, 五十嵐一雅, “熱電変換材料を利用した電子部品の冷却装置,” PCT/JP03/17080, 2003. 12. 26.

外国登録特許

広崎尚登, 西村聡之, 山本吉信, 三友護, “窒化ケイ素焼結体及びその製造方法 (分割),” 6737378, 2004. 5. 18.

広崎尚登, 西村聡之, 山本吉信, 三友護, “窒化ケイ素焼結体及びその製造方法,” 6579819, 2003. 6. 17.

8. 4. 受賞

田中英彦, “日本セラミック協会、学術賞、炭化ケイ素の焼結と焼結理論に関する研究,” 2002. 14. 05.

小松正二郎, “応用物理学会, 第2回プラズマエレクトロニクス賞,” 2006. 03. 31.

発 行 日

平成 18 年 3 月 31 日

独立行政法人物質・材料研究機構

物質研究所研究報告書第 1 3 号

「高機能構造用セラミックス」に関する研究

編集・発行 独立行政法人物質・材料研究機構物質研究所

〒305-0044

茨城県つくば市並木 1 - 1

電 話 029-859-2000

F A X 029-852-7449

ISSN 1347-3212