

## B16 セラミックス基板の絶縁耐圧特性

(産業技術総合研究所<sup>1</sup>・日本ファインセラミックス株式会社<sup>2</sup>)

○松永知佳<sup>1</sup>・周遊<sup>1</sup>・草野大<sup>2</sup>・日向秀樹<sup>1</sup>・平尾喜代司<sup>1</sup>

E-mail: chika.matsunaga@aist.go.jp

---

### 【諸言】

近年、パワーエレクトロニクスの進歩により電力の変換と制御を高効率で行うパワーモジュールが急速に普及してきた。パワーモジュールの出力密度は年々高くなっているとともに、自動車などに搭載される場合には大きな温度変化にも耐えられる信頼性も要求される。一方、温度差の大きなヒートサイクル試験では、従来のセラミック放熱基板は、セラミック放熱基板と導体回路との熱膨張係数差から接合部分に高い応力が発生し、セラミック放熱基板部に亀裂が生ずる課題がある。このため放熱基板には高い熱伝導性に加え、優れた機械特性も必要とされる。そのため、高い熱伝導率を有する窒化ケイ素は次世代のパワーデバイスの放熱基板材料として期待されている。一方、窒化ケイ素を放熱基板として利用するためには、絶縁性も大変重要である。しかし、窒化ケイ素の絶縁破壊電圧の詳細な報告はない。そこで、我々は、市販の窒化ケイ素セラミックス基板を用い、交流電圧印加時における絶縁破壊試験を行うことにより、絶縁破壊電圧を測定した。

### 【実験方法】

測定するセラミックス基板として、高熱伝導窒化ケイ素基板を用いた。基板の厚さは 0.64mm のものを用い、それぞれの基板を 1cm×1cm に切断し、試料とした。試料を電極で挟み、絶縁液中に浸漬させ、電圧の印加により破壊に至る電圧を測定した。印加電圧は直流電源を用い、段階的に電圧を増加させ、最大電流 20kV とした。それぞれ 47 個以上用いた。

### 【結果と考察】

絶縁破壊試験において、高熱伝導窒化ケイ素基板は 2 試料 (48 試料中) が最高印加電圧である 20kV 印加後も絶縁破壊は起きなかったが、それ以外はすべて基板表面に穴が生成された。

絶縁破壊した試料に関して絶縁破壊電圧および微細構造に関して検討した。絶縁破壊測定後の高熱伝導窒化ケイ素基板表面には 250 $\mu$ m 程度の穴が生成しており、その穴から放射状に亀裂が進展していることがわかる。深さ方向において、この穴は基板の上面から底面までの 1 本の貫通孔であった。すべての基板における絶縁破壊測定結果、および絶縁破壊後の穴の形態に関しては当日報告する。

# B17 SiC ステップ上グラフェン量子ドットのプラズモン発光現象

名大院工<sup>1</sup>, 日本カンタム・デザイン株式会社<sup>2</sup>, 東工大未来研<sup>3</sup>, 名大未来研<sup>4</sup>

○(M2)原田 頌太<sup>1</sup>, 中野 さつき<sup>1</sup>, 乗松 航<sup>1</sup>, 西川 洋太<sup>2</sup>, 河野 行雄<sup>3</sup>, 楠 美智子<sup>4</sup>

E-mail: harada.youta@h.mbox.nagoya-u.ac.jp

**【緒言】** グラフェンはその低次元性に由来する特異な性質から新奇デバイスの開発が期待されている。特に、グラフェンの2次元的な広がりをナノスケールに制限したグラフェン量子ドット (GQDs) は、近赤外から可視・紫外光領域において発光特性を示すことから光学デバイスへの応用の可能性を秘めている。しかし、酸化カッティングやリソグラフィといった従来の作製方法では、一般に、不純物の混入や欠陥の導入が懸念される。本研究では、炭化ケイ素 (SiC) 表面分解法により高品質、高純度が期待される GQDs の作製を試みた[1]。さらに、この SiC 上 GQDs を、neaspec 社の近接場顕微鏡を用いてプラズモン特性を評価した結果、数 nm~数 10 nm の GQDs からの発光が観察されたので結果を報告する。

**【実験結果及び考察】** 試料基板として[11 $\bar{2}$ 0]方向に8°傾斜した4H-SiC(000 $\bar{1}$ )基板(CREE社製)を準備した。この基板を1 mm x 2 mmの大きさにカットし、カーボン容器内の閉鎖系環境下、Ar 0.6 MPa中、1450°C、5分間加熱した。得られた基板表面のAFM位相像をFig. 1に示す。GQDsの存在を示唆する数 nm~20 nmのドット状の明るいコントラストが高密度に観察された。Raman分光分析においてFig. 2に示すように微弱な2Dピークが検出されたことからナノグラフェンの存在が示唆される。このサンプルについて、金属探針先端をナノ光源とした近接場分光イメージングを行った結果をFig. 3に示す。照射波長10.675  $\mu\text{m}$  (937  $\text{cm}^{-1}$ )での反射強度像(4次の励起)において、Fig.1で示したAFM位相像と類似したドット状コントラストが初めて観察された。これは数 nm~数 10 nm の GQDs に閉じ込められた表面プラズモンに由来する発光であると考えられる。

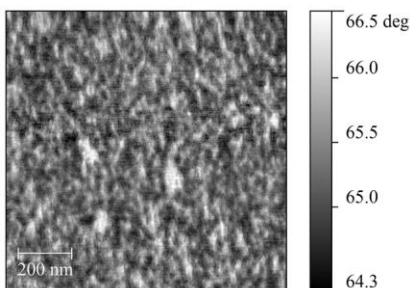


Fig. 1 AFM Phase image of GQDs on SiC.

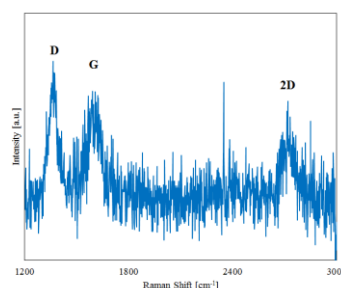


Fig. 2 Raman spectrum of GQDs on SiC

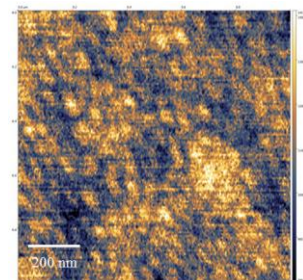


Fig. 3 Plasmon amplitude image of GQDs on SiC.  
The irradiation wavelength: 10.675  $\mu\text{m}$  (937  $\text{cm}^{-1}$ )

## 【引用】

[1] Konstantin V. Emtsev *et al.*, *Nature Materials* **8**, 203 - 207 (2009)

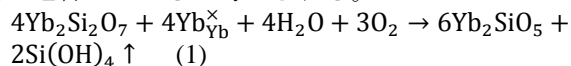
## B18 高温加湿環境下における $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 膜中の物質移動

(JFCC<sup>1</sup>・東大<sup>2</sup>) ○和田匡史<sup>1</sup>・松平恒昭<sup>1</sup>・川島直樹<sup>1</sup>・北岡諭<sup>1</sup>・高田雅介<sup>1</sup>・竹内美由紀<sup>2</sup>  
E-mail: m\_wada@jfcc.or.jp

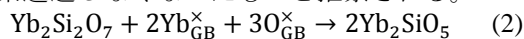
【緒言】  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  は耐水蒸気減肉性に優れ、熱膨張係数が SiC 繊維強化 SiC 複合材料 ( $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$ ) に近く、室温から熔融温度まで相転位しないことが知られていることから、高温の酸素と水蒸気を含む燃焼環境下において  $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$  の酸化と減肉から守る耐環境性コーティング (EBC) の候補素材の一つとして大いに注目されている。そこで我々は、EBC の使用環境を模擬して、急峻な酸素ポテンシャル勾配 ( $d\mu\text{O}$ ) 下に  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ウェハを曝し、その物質移動機構について解析を行ってきた[1]。その結果、高温乾燥環境下における多結晶  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  の酸素透過は、粒界を介した酸素の内方向拡散と Yb の外方向拡散によって支配されることを明らかにした。また、酸素トレーサー ( $^{18}\text{O}_2$ ) を用いた高温酸素透過試験から、 $d\mu\text{O}$  すなわち駆動力を付与した方が  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  における酸素の粒界拡散性が抑制されるという興味ある現象も見出した。本研究では、 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ウェハを酸素と同時に水蒸気のポテンシャル勾配下に曝した場合の  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  中の物質移動について、評価・解析することを目的とした。

【実験方法】 1673K において、多結晶  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ウェハ (250 $\mu\text{m}$ ) の両側を  $P_{\text{O}_2}(\text{hi})/P_{\text{O}_2}(\text{lo})=10^5\text{Pa}/10^{-9}\text{Pa}$  に保持することにより、ウェハを  $d\mu\text{O}$  下に保持した (乾燥条件)。この時、酸素と Yb が相互粒界拡散する。また、 $P_{\text{O}_2}(\text{hi})$  側に水蒸気 ( $P_{\text{H}_2\text{O}}=10^4\text{Pa}$ ) を供給し、ウェハを加湿の  $d\mu\text{O}$  下に保持した (加湿条件)。また、種々の  $d\mu\text{O}$  下において  $P_{\text{O}_2}(\text{hi})$  側に水蒸気 ( $P_{\text{H}_2\text{O}}=10^4\text{Pa}$ ) を供給し、酸素透過性を評価した (加湿条件)。試験後ウェハ表面の結晶相を XRD で同定すると共に、断面組織の SEM 観察を実施した。さらに、 $P_{\text{O}_2}(\text{hi})$  側に  $^{16}\text{O}_2$  と同じ酸素分圧の酸素トレーサー ( $^{18}\text{O}_2$ ) を供給し、試験後ウェハに対して表面深さ方向と断面の SIMS 分析を行い物質移動に及ぼす加湿の影響を解析した。

【結果と考察】 Fig. 1 に(a)乾燥  $d\mu\text{O}$  下 ( $P_{\text{O}_2}(\text{hi})/P_{\text{O}_2}(\text{lo})=10^5\text{Pa}/10^{-9}\text{Pa}$ ) および(b)加湿  $d\mu\text{O}$  下で処理した  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ウェハ断面の SEM 観察結果を示す。いずれの場合も、 $P_{\text{O}_2}(\text{hi})$  側表面に緻密な  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  層が、 $P_{\text{O}_2}(\text{lo})$  側表面に多孔質の  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  層がそれぞれ形成することを確認した。また、加湿の有無によらず  $P_{\text{O}_2}(\text{lo})$  側に形成した  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  層の方が厚いことが示唆された。次に、加湿の影響について比較すると、加湿  $d\mu\text{O}$  下で処理した場合の方がいずれの表面とも  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  層の厚みが増加しており、Yb の拡散が大きく促進していることが示唆された。その一方で、加湿条件では、 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ウェハを透過するはずの酸素量が検出限界以下になるという非常に興味深い現象も確認された。乾燥  $d\mu\text{O}$  下で保持した後、 $P_{\text{O}_2}(\text{hi})$  側に水蒸気を導入すると、ごく短時間で  $P_{\text{O}_2}(\text{lo})$  側に透過する酸素量は検出限界以下になることから、 $P_{\text{O}_2}(\text{hi})$  側表面において雰囲気中の  $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{O}_2$  が消費される反応(1)が進行していると考えられる。



また、透過試験後の  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ウェハ内の  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  粒子とボイドの粒度分布を測定した結果、加湿によって  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  粒子が生成・成長することが明らかになった。ウェハ内において反応(2)も同時に進行したと考えられる。以上、反応(1)(2)より、加湿  $d\mu\text{O}$  下では酸素透過しなくなったものと推察される。



【参考文献】 [1] M. Wada et al., Acta Mater. 135 (2017) 372.

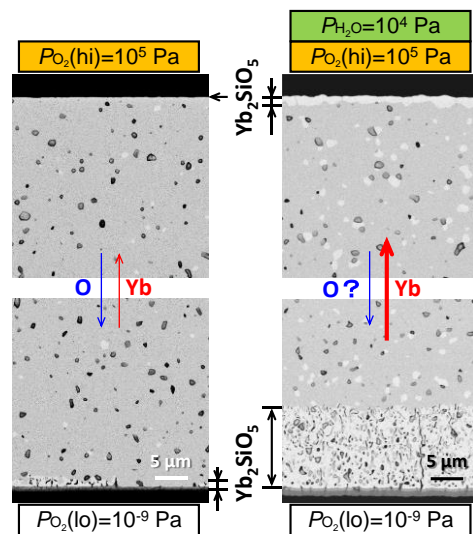


Fig. 1 SEM images of cross section of  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  wafer under  $d\mu\text{O}$  at 1673 K (a) without and (b) with water vapor

## B19 $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ ( $0 \leq x \leq 1$ ) の結晶構造と酸素透過特性

(名古屋工業大学<sup>1</sup>・東邦ガス技術研究所<sup>2</sup>) ○村山智紀<sup>1</sup>・籠宮功<sup>1</sup>・柿本健一<sup>1</sup>・小椋裕介<sup>2</sup>

E-mail: kagomiya@nitech.ac.jp

### 【緒言】

電子-酸化物イオン混合導電性酸化物である  $(\text{La}_x\text{Ca}_{1-x})\text{FeO}_{3-\delta}$  は、La/Ca 比により  $x=0$  のブラウンミラライト構造(*Pnma*)から  $x=1.0$  の直方晶ペロブスカイト構造(*Pnma*)へ構造変化することが報告されている<sup>[1]</sup>。その過程において電気伝導率の向上が報告されていることから<sup>[2]</sup>、La のドーピングにより酸素透過特性の向上が期待できる材料である。しかし、 $(\text{La}_x\text{Ca}_{1-x})\text{FeO}_{3-\delta}$  固溶体について、結晶構造、電気伝導率、酸素透過特性との関係を系統的に調べた報告はなされておらず、本研究はこの関係について明らかにすることを目的とする。 $(\text{La}_x\text{Ca}_{1-x})\text{FeO}_{3-\delta}$  において、ブラウンミラライト構造をとる  $x=0$ 、Grenier 構造をとる  $x=0.1-0.3$ 、ペロブスカイト構造をとる  $x=0.4-1.0$  の試料を作製し、結晶構造、電気伝導率、酸素透過特性の関係を系統的に調査した。

### 【実験方法】

$(\text{La}_x\text{Ca}_{1-x})\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x=0$ ) の試料を固相反応法より  $1150^\circ\text{C}$  で焼結し作製した。 $(\text{La}_x\text{Ca}_{1-x})\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x=0.1, 0.3-1.0$ ) については、有機錯体重合法(Pechini 法)より前駆体粉末を得た後、 $x=0.1, 0.3, 0.8$  の試料は  $1200^\circ\text{C}$ 、 $x=0.4-0.65, 1.0$  の試料は  $1300^\circ\text{C}$  で焼結した。作製した試料は粉末 X 線回折(XRPD)により相同定を行い、さらに結晶構造を調べた。これらの試料について、酸素透過速度の温度依存性を、 $800-1000^\circ\text{C}$  の範囲で測定した。高酸素分圧側を大気とし、低酸素分圧側に He ガスを  $20\text{ sccm}$  流した際に、低酸素分圧側に透過した  $\text{O}_2$  ガス量から酸素透過速度を評価した。

### 【結果と考察】

Fig. 1 に  $(\text{La}_x\text{Ca}_{1-x})\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x=0-1.0$ ) の XRPD パターンを示す。 $x=0$  の試料はブラウンミラライト構造を示した。 $x=0.1-0.3$  の試料は  $\text{LaCa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$  ( $x=0.33$ ) の Grenier 相と一致するピークとブラウンミラライト構造と一致するピークが存在したことから、これらの中間構造であると考えられる。 $x=0.4-1.0$  の試料はペロブスカイト構造を示した。

Fig. 2 に酸素透過速度を示す。 $x=0.1-0.3$  の試料は低い酸素透過速度を示した。Grenier 相は酸素欠損サイトが  $a$  軸に平行な方向に配列しており、酸化物イオン伝導経路が限定されるため、酸素透過速度が低下したと考える。また、 $x=0.65$  付近において酸素透過速度の極大値を示した。当日はこの  $x=0.65$  付近における高い酸素透過速度と結晶構造の関係について議論する。

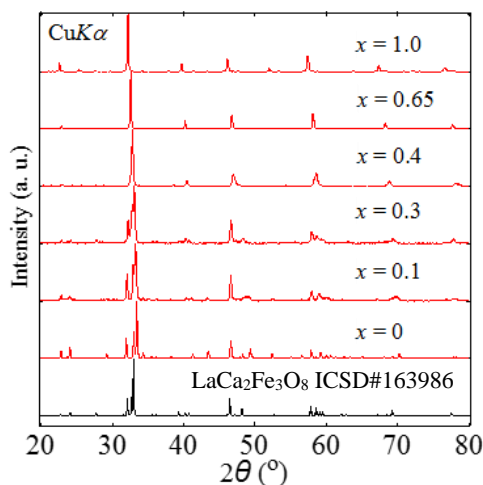


Fig. 1 XRPD patterns of  $(\text{La}_x\text{Ca}_{1-x})\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x=0-1.0$ )

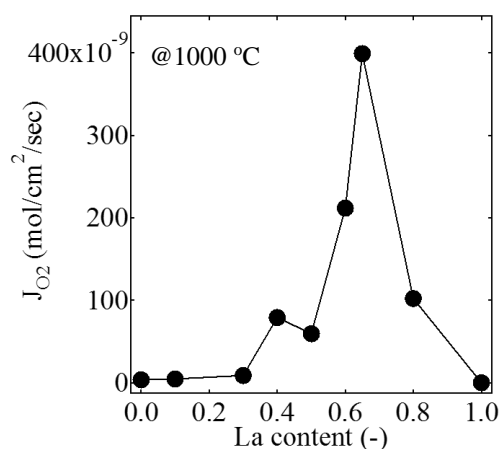


Fig. 2 Relationship between the La content and oxygen permeation under the condition of  $\ln P_{\text{O}_2}(\text{Low}) = -5$

### 【参考文献】

- [1] P. M. PRICE et al., *J Am Ceram Soc* (2014) **97**(7) 2241-2248.
- [2] M. H. HUNG et al., *Mater. Chem. Phys.* (2007) **101**(2) 297-302.

## B20 窒化珪素材料に対する鍛造組織制御

(日本特殊陶業) ○小嶋恵人・勝 祐介

E-mail: [y-kojima@mg.ngkntk.co.jp](mailto:y-kojima@mg.ngkntk.co.jp)

高強度・高靱性である窒化珪素系工具は耐欠損性能に優れる為、鋳鉄の粗加工や耐熱合金加工等、高負荷な切削用途へ適用されている。近年では、製品の複雑形状化や、被削材の難加工化に対応するため、窒化珪素系工具には耐摩耗性と耐欠損性の向上が要求されている。

窒化珪素系工具の切削性能向上には、機械特性の向上が有効であり、その手法として超塑性鍛造焼結法による配向組織制御がある。過去の Kondo らの報告によれば、6vol%程度の助剤を添加した窒化珪素を超塑性鍛造焼結法によって作製し、曲げ強度が 1.7GPa に到達した事例も報告されている<sup>1)-3)</sup>。超塑性鍛造焼結法による窒化珪素粒子の配向現象は、粒界相の粘性流動による窒化珪素の粒界すべりと粒界相を輸送経路とする物質移動（溶解・再析出）を起因とする為、適量の粒界相を含有する必要がある。しかし、粒界相の存在は機械特性や高温特性の低下要因となる為、低減することが好ましい。本検討では窒化珪素系工具の切削性能向上を目的に、助剤量を低減した窒化珪素に対する超塑性鍛造焼結及び焼結体の組織状態と機械特性への効果について検討を行った。

助剤量が 3vol%又は 6vol%であり、超塑性鍛造焼結法によって作製した窒化珪素焼結体の組織観察結果(図 1)と、配向度(図 2)を示す。種々、焼成条件を検討する事で、3vol%の助剤量でも配向組織を有する焼結体が得られた。また、各面の配向度は 6vol%の試料と同等であり、低助剤量の窒化珪素でも、配向度の高い焼結体を作製できた。配向組織化及び、助剤量低減によって耐欠損性の向上や粒子脱落による摩耗進行の抑制が期待できる。

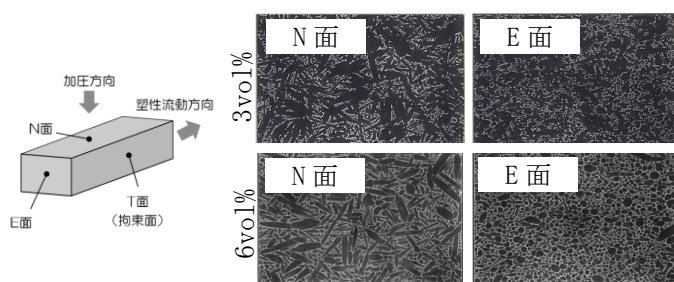


図 1 超塑性鍛造焼結体の組織状態

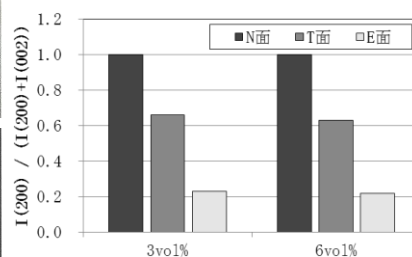


図 2 各試料の $\beta$ 窒化珪素の X 線回折強度比

### 【参考文献】

- 1) N. Kondo, T. Ohji and F. Wakai, J. Am. Ceram. Soci., 81(1998)713-716
- 2) N. Kondo, T. Ohji and F. Wakai, J. Mater. Sci. Lett., 17(1998)45-47
- 3) N. Kondo, Y. Suzuki, and T. Ohji, J. Am. Ceram. Soci., 82(1999)1067-1069