信州大学審査学位論文

# 垂直ブリッジマン法による
# Ce ドープ $Al_2O_3$/YAG 共晶成長技術に関する研究

2015 年 9 月

吉村　正文

# 目次


第１章 序論 1

１．１　研究の背景 2

１．２　研究の目的と本論文の構成 5

１．３　参考文献 10

第２章 MGC の育成技術と及び組織構造 12

２．１　緒言 13

２．２　Ce-doped MGC の概要 13

２．３　MGC の組織構造 21

２．３．１　共晶反応と共晶組織 21

２．３．２　ラメラ共晶組織と固化条件の関係 28

２．３．３　$Al_2O_3$/YAG MGC、Ce-doped MGC の組織構造 33

２．４　MGC の育成技術 35

２．４．１　ブリッジマンタイプの装置を用いた一方向凝固法 35

２．４．２　Heat Exchanger Method (HEM) 37

２．４．３　Laser-Heated Float Zone (LHFZ) 法 38

２．４．４　Micro-Pulling-Down (μ-PD) 法 40

２．４．５　Czochralski (CZ) 法 41

２．４．６　Vertical Bridgman (VB) 法 42

２．４．７　MGC の育成における各育成技術の比較 45

２．５　まとめ 47

２．６　参考文献 47

第３章 VB 法による Ce-doped MGC 育成と坩堝設計 52
３．１　緒言 53
３．２　VB 法による Ce-doped MGC 育成と坩堝からの取り出しの検討 54
３．２．１　実験方法 54
３．２．１．１　Ce-doped MGC 育成炉、及びホットゾーンの構成 54
３．２．１．２　坩堝材の選定と形状 56
３．２．１．３　種子結晶および原料 56
３．２．１．４　VB 法による育成方法 58
３．２．１．５　育成した MGC の評価方法 59
３．２．１．６　MGC の熱膨張係数測定 60
３．２．２　結果と考察 61
３．２．２．１　育成した MGC 61
３．２．２．２　育成した MGC の坩堝からの取り出し 64
３．２．２．３　熱膨張係数測定結果と取り出しに関する考察 66
３．３　Mo 坩堝形状と Ce-doped MGC の取り出しの検討 71
３．３．１　実験方法 71
３．３．１．１　坩堝設計 71
３．３．１．２　結晶育成方法および評価方法 71
３．３．１．３　VB 育成後の坩堝形状変化の計算方法 73
３．３．２　結果と考察 74
３．３．２．１　MGC 育成結果 74
３．３．２．２　坩堝形状変化と結晶性に関する考察 76
３．３．２．３　VB 法による MGC 育成における坩堝設計指針 78

３．４　まとめ　79
３．５　参考文献　80

第４章 *a* 軸 サファイア種子を用いた VB 法による Ce-doped MGC 育成　83
４．１　緒言　84
４．２　サファイア種子を用いた場合の種子付け保持時間の検討　85
４．２．１　結晶育成方法および評価方法　85
４．２．２　結果と考察　86
４．３　サファイア種子を用いて育成した MGC の結晶性、光学特性評価　93
４．３．１　評価方法　93
４．３．２　結果と考察　94
４．３．２．１　結晶性の評価　94
４．３．２．２　光学特性評価　101
４．４　まとめ　102
４．５　参考文献　102

第５章 Ce-doped MGC の育成速度における組織構造依存性　104
５．１　緒言　105
５．２　Ce-doped MGC の育成速度における組織構造依存性　106
５．２．１　結晶育成方法および評価方法　106
５．２．２　結果と考察　108
５．３　Ce-doped MGC の組織と光学ムラの関係　116
５．３．１　評価方法　116
５．３．２　結果及び考察　116

５．４　まとめ 117
５．５　参考文献 118

第６章 VB 法による大口径 Ce-doped MGC 育成とその光学特性評価 119
６．１　緒言 120
６．２　$Al_2O_3$ 細種子による 2inch MGC の育成実験 120
６．２．１　結晶育成方法および評価方法 120
６．２．２　結果と考察 122
６．３　直径 3inch Ce-doped MGC の育成実験 124
６．３．１　実験方法および評価方法 124
６．３．２　結果 126
６．４　Ce-doped MGC の量子効率測定 127
６．４．１　評価方法 127
６．４．２　結果と考察 130
６．５　まとめ 131
６．６　参考文献 132

第７章 総括と結論 133

研究業績 140
謝辞 143

# 第１章
# 序論

## １．１　研究の背景

近年、人口増加や人々の生活水準の向上により、地球のエネルギー資源が足りなくなるというエネルギー問題が大きな課題とされている。照明分野においても電気エネルギーの削減が求められており、白色 LED (Light Emitted Diode) は水銀フリー、低消費電力、長寿命などの特長から、従来用いられていた白熱灯や水銀灯に取ってかわる新しい照明として期待されている。

白色 LED は青色 LED と蛍光体粉末を混合した樹脂により構成されており、更なる高輝度化、高耐久性へ向けて使用する部品や材料の研究開発が進められている。その研究の一つとして、青色光から白色光への光変換材料の研究が進められている。白色 LED の白色光は青色 LED [1,2] の青色光とその青色光によって励起される Ce 添加 $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG:Ce) 蛍光体 [3]、SIALON 蛍光体[4] 等の黄色蛍光体粉末や CASN [5] などの赤色蛍光体粉末の発光色を混色することにより作製されている。従来の白色 LED は青色 LED にエポキシやシリコン樹脂用いた蛍光体粉末混合樹脂を塗工した構成となっている [6]。しかしながら、白色 LED の高輝度、高出力化が進むにつれて、耐熱性の低い蛍光体粉末の混合樹脂が青色 LED の高出力印加による発熱により劣化することによって、白色 LED の発光強度が低下する問題が発生した[7]。 現在、この問題の解決策として、従来の蛍光体粉末樹脂に比べ耐熱性のある蛍光体粉末を混入した蛍光体ガラスや透明セラミックス等を用いた白色 LED 用光変換材料の研究が進められている [8, 9]。その中で坂田等は $Al_2O_3$/YAG:Ce Melt Growth Composite (Ce-doped MGC) の研究開発を進めている[10-13]。

Ce-doped MGC は黄色蛍光体粉末として最も有名である YAG:Ce と青色光を透過する $Al_2O_3$ の複合セラミックスであり、共晶組成において育成した一方向凝固体である。Ce-doped MGC はセラミックス材料であることから耐熱性、耐久性に

優れており、その組織構造は $Al_2O_3$ の単結晶相と YAG:Ce の単結晶相が三次元的に交互に絡み合ったラメラ構造となり、$Al_2O_3$ 相と YAG:Ce 相の界面には焼結体セラミックスに存在する光を吸収するような粒界相は存在しない。三次元的に繋がっている MGC の各相は光導波路となり、発光面に青色励起光、黄色蛍光を透過することできる。これにより、Ce-doped MGC は従来の蛍光体粉末混合樹脂を用いた場合に発生する青色 LED 方向への反射光を抑制することができ [11]、高耐久性、高輝度の白色 LED 用光変換材料として期待されている。

これまでに Ce-doped MGC の育成方法は坂田、石川、和久等によるブリッジマンタイプの装置を用いた一方向凝固法 [10-13] と引き上げ (Czochralski:CZ) 法 [14] が報告されている。ブリッジマンタイプの装置を用いた一方向凝固法は坩堝内で一度融解した原料を一方向に凝固させる方法であり、作業工程は至ってシンプルであり、工業生産に適している。また、坩堝の構成により育成時の固液界面形状を制御することができ、種子結晶を使用しない場合においても、Ce-doped MGC の $Al_2O_3$ 相、YAG 相の結晶方位を一定に保つことが可能となる [15]。しかしながら、この方法を用いた Ce-doped MGC の生産は工業生産の観点からいくつかの問題がある。これまでにこの育成方法では育成後に坩堝から凝固体を取り出した報告はなく、一般的な場合、高価な坩堝を破壊し、凝固体を取り出していると考えられる。一つ目の問題は育成後に坩堝を破壊することから、坩堝の再利用ができず、Ce-doped MGC の製造コストが大きくなることである。また、これまでの報告では $\phi$ 40mm の Ce-doped MGC が最大であり、製造コスト削減に向けて、大口径育成技術開発が二つ目の重要な問題となる。一方、CZ 法により育成した Ce-doped MGC の大きさは $\phi 25 \times 50 mm^3$ と報告されており、この育成方法についても生産の観点から大口径化が重要となる [14]。また、育成した Ce-doped MGC の結晶方位についての報告はなく、MGC 内の $Al_2O_3$ と

YAG:Ce の結晶方位制御についての検討が必要と考えられる。

宮川等は垂直ブリッジマン(Vertical Bridgman:VB) 法において、坩堝からのサファイアの取り出しについて報告している[16]。その原理はサファイアと坩堝材料の熱膨張率差を利用し、結晶育成後の冷却過程でサファイアと坩堝の間に隙間を成形することにより、坩堝から凝固体を取り出すことが可能になると説明されている。これに対して、Ce-doped MGC は一つの相がサファイア($Al_2O_3$) であることから、同様の方法で坩堝からの取り出せる可能性があると考えられる。

また、VB 法による結晶育成では種子結晶を用いるため、種子結晶の準備が必要となる。これまでに VB 法を用いた Ce-doped MGC 育成において、MGC や MGC 内の $Al_2O_3$ や YAG:Ce の種子結晶を用いて、種子結晶と同様の結晶方位の Ce-doped MGC を育成した報告はない。一方、CZ 法による Ce-doped MGC の育成については種子結晶に *c* 軸 $Al_2O_3$ 種子を用いている。VB 法においても $Al_2O_3$ 種子の使用が可能となれば、市販のサファイアブールを使用できるため、製造コストを削減することができる。しかし、VB 法による結晶育成は他の育成プロセスと比較して、目視により種子付け界面の確認が不可能であるため、その温度制御が難しいとされている。そのため、MGC の融点では融解しない $Al_2O_3$ 種子を使用することによって、種子付け時の温度制御が容易となると考えられる。

一方、Ce-doped MGC の研究の歴史は短く、白色 LED 用の光変換材料として使用した場合の光学特性が MGC 組織構造にどのように影響されるかは明らかではない。Ce-doped MGC 内の $Al_2O_3$ と YAG:Ce のラメラ構造が発光面に転写され、白色発光面に輝度や色度の発光ムラが発生することは容易に類推できる。そのため、白色 LED 用の光変換材料として開発されている Ce-doped MGC の発光において、その組織構造を制御することは非常に重要であると考えられる。これまで共晶体の組織構造は古くは合金の分野について報告されており、

Ce-doped MGC と同種となる酸化物共晶体においても様々な組織構造が報告されている。Ashbrook [17] や Stubican [18] は様々な酸化物晶体の組織構造を示し、その組成や育成条件である温度勾配や育成速度を変えることにより、その組織構造を調整できることを報告している。

## １．２　研究の目的と本論文の構成

本研究の最大の目的は、大口径単結晶の育成方法として優良と考えられている垂直ブリッジマン法[16,19] を用い、低コストにつながる坩堝を破壊せず、直径 3inch 以上の大口径 Ce-doped MGC の生産技術を開発することである。また、Ce-doped MGC の組織構造制御を行い、これまで詳細に検討されていない組織構造と光変換特性の関係を明確化することで、Ce-doped MGC の光変換材料としての可能性を示すことも本研究の目的とする。図１－１に Ce-doped MGC の従来研究とそれぞれの研究の課題を示し、それに対する本研究の目的の概略図を示す。

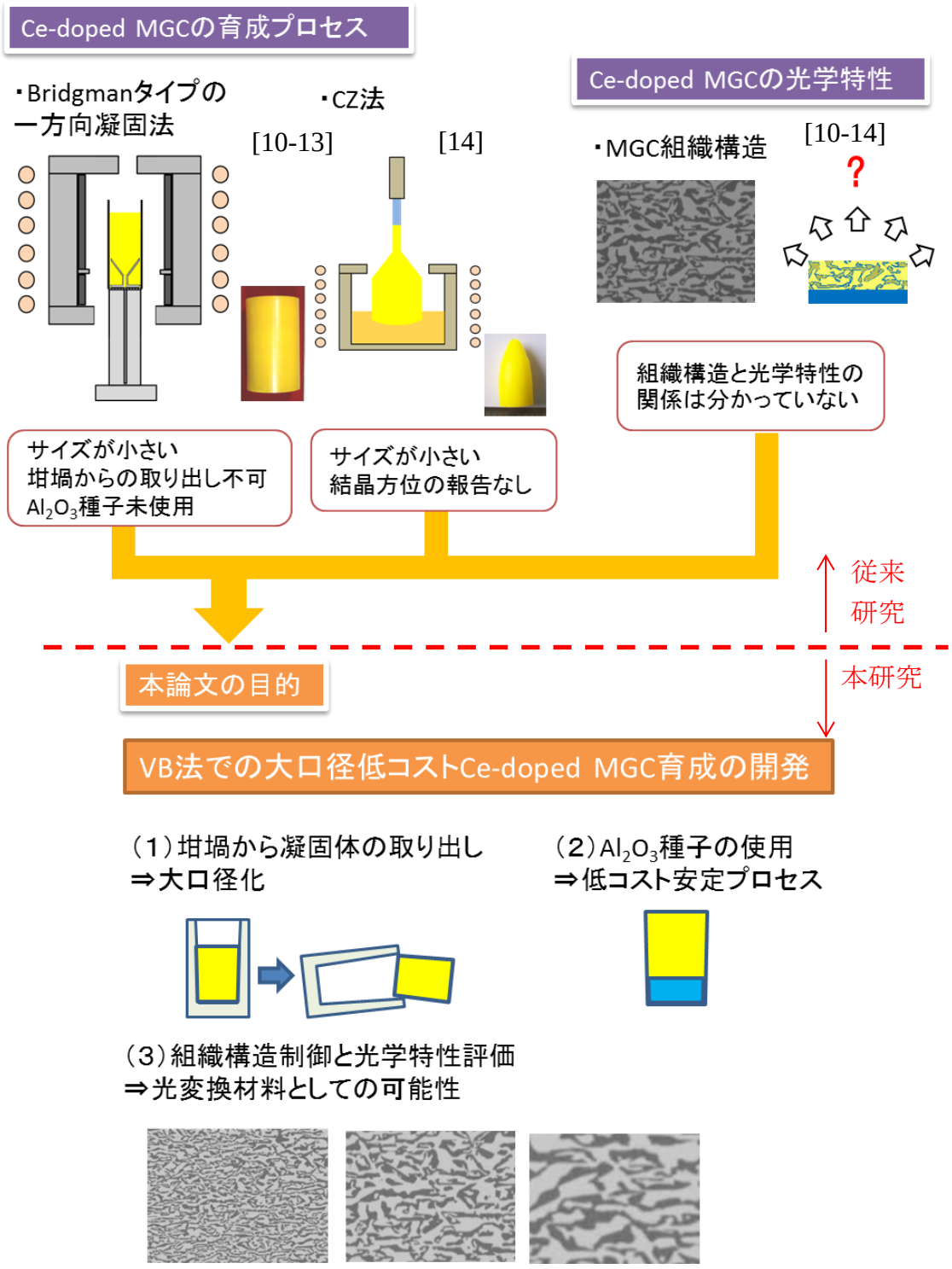



図１－１　Ce-doped MGC の従来研究と本研究の目的の概略図

図１－２に本論文の構成図を示す。

第２章では Melt growth composite (MGC) の組織構造について、これまでに報告されている合金や酸化物共晶体の内容を踏まえて示し、MGC の組織構造制御に対する指針を述べる。また、MGC の育成方法は様々であり、それぞれの育成方法の構成、長所と短所を説明し、大口径の MGC 育成に VB 法が適している理由を述べる。

第３章では VB 法による Ce-doped MGC において、工業的観点から最も重要となる坩堝からの凝固体の取り出しについて述べる。Mo 及び Ir 坩堝を用いて VB 法の Ce-doped MGC の育成を行った。Ce-doped MGC の線熱膨張係数の温度依存性を測定し、Ce-doped MGC と坩堝材料の熱膨張係数を比較することにより、取出し可能となる坩堝材料を明らかにする。また、坩堝の厚みの違いが結晶の取り出しに与える影響について実験とシミュレーションからの検討を行う。この結果を元に坩堝からの凝固体の取り出しのメカニズムを解明し、大口径 Ce-doped MGC 育成による低コストプロセスの可能性を考察する。

第４章では種子結晶に *a* 軸 $Al_2O_3$ 種子を用いた VB 法による Ce-doped MGC の育成について述べる。$Al_2O_3$ 種子を使用し、VB 法により Ce-doped MGC 育成を行い、EBSD (Electron Back Scatter Diffraction) を用い、育成した Ce-doped MGC の $Al_2O_3$ 相、YAG 相の結晶方位マッピングデータを測定することで、種子結晶からの結晶方位の引き継ぎや各相の結晶性を明らかにする。また、育成した MGC の光学特性の評価を行うことで、$Al_2O_3$ 種子を使用した Ce-doped MGC についての光変換材料としての可能性を検討する。

第５章では Ce-doped MGC の組織構造制御について述べる。VB 法における育成速度の組織構造依存性を検討し、組織構造が変化するメカニズムについて考察する。また、組織構造に差のある MGC の光学特性を測定し、組織構造が白色

LED 用の光変換材料の光学特性に与える影響について検討する。

第 6 章では本論文のまとめとして、VB 法における Ce-doped MGC の大口径化について検討する。大口径用の抵抗加熱式の VB 炉を構築し、3inch Ce-doped MGC の育成を行い、Ce-doped MGC の VB 育成は大口径育成が可能であり、工業生産において非常に有用であることを示す。また、光学特性の評価として、育成した Ce-doped MGC の量子効率測定を行い、VB 法により育成した Ce-doped MGC が白色 LED 用の光変換材料として優良であることを示す。

第 7 章では本論文を総括し、結論を述べる。

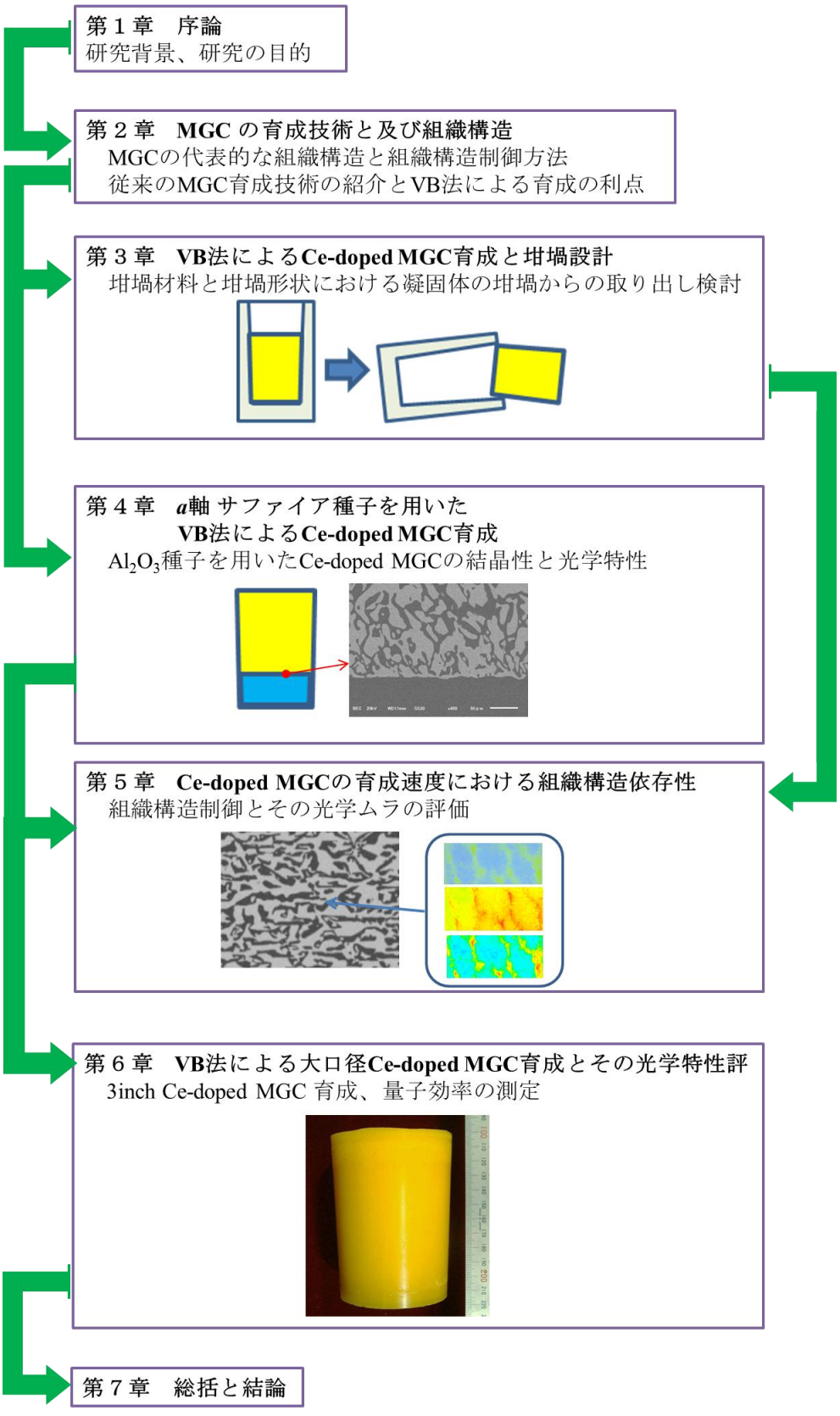

第１章　序論
研究背景、研究の目的
第２章　MGC の育成技術と及び組織構造
MGCの代表的な組織構造と組織構造制御方法
従来のMGC育成技術の紹介とVB法による育成の利点
第３章　VB法によるCe-doped MGC育成と坩堝設計
坩堝材料と坩堝形状における凝固体の坩堝からの取り出し検討
第４章　a軸 サファイア種子を用いた
VB法によるCe-doped MGC育成
Al2O3種子を用いたCe-doped MGCの結晶性と光学特性
第５章　Ce-doped MGCの育成速度における組織構造依存性
組織構造制御とその光学ムラの評価
第６章　VB法による大口径Ce-doped MGC育成とその光学特性評
3inch Ce-doped MGC 育成、量子効率の測定
第７章　総括と結論

図１－２　本論文の構成図

## １．３　参考文献

[1] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, Y. Toyoda, Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer, Applied Physics Letters 48 (1986) 353-355.

[2] S. Nakamura, Chapter 14 Applications of LEDs and LDs, Semiconductors and Semimetals 50 (1997) 431-457.

[3] D. J. Robbins, B. Cockayne, A. G. Cullis, J. L. Glasper, The temperature dependence of rare-earth activated garnet phosphors: I. Intensity and lifetime measurements on undoped and Ce-doped $Y_3Al_5O_{12}$, Journal of the Electrochemical Society (1979) 1212-1220.

[4] R. X. M. Mitomo, K. Uheda, F. Xu, Y. Akimune, Preparation and Luminescence Spectra of Calcium- and Rare-Earth (R=Eu, Tb, and Pr)-Codoped α-SiAlON Ceramics, Journal of the American Ceramic Society 85 (2002) 1229–34.

[5] K. Uheda, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, A. Naito, T. Nakajima, H. Yamamoto, Electrochemical and Solid-State Letters 9 (2006) 22-25.

[6] K. Bando, K. Sakano, Y. Noguchi, Y. Shimizu, Development of high-bright and pure-white LED lamps, Journal of Light & Visual Environment 22 (1998) 2–5.

[7] H. Luo, J. K. Kim, E. F. Schubert, J. Cho, C. Sone and Y. Park, Analysis of high-power packages for phosphor-based white-light-emitting diodes, Applied Physics Letters 86 (2005) 243505-243508.

[8] S. Tanabe, A. Sakamoto, S. Yamamoto, Glass ceramics for solid state lighting, Advances in Glass and Optical Materials (2006) 19-25.

[9] S. Nishiura, S. Tanabe, K. Fujioka, Y. Fujimoto, Properties of transparent Ce:YAG ceramic phosphors for white LED, Optical Materials 33 (2011) 688–691.

[10] S. Sakata, Y. Waku, Ceramic composite material for optical conversion and use thereof, PTC WO 2004/065324 A1, 05. 08. 2004.

[11] T. Ishikawa, S. Sakata, A. Mitani, Durable, Ultraluminous Structure for Incandescent, High-Power White-LED, International Journal of Applied Ceramic Technology 3 (2006) 144-149.

[12] S. Sakata, A. Mitani, T. Ishikawa, Light converting parts made from a melt growth composite, Phosphor Research Society, The 314th Meeting Technical Digest September 29 (2006) 1-7 (in Japanese).

[13] S. Sakata, A Solid Light Conversion Member for White LEDs Using Eutectics, Ceramics Japan 47 (2012) 139-144 (in Japanese).

[14] Q. Sai, Z. Zhao, C. Xia, X. Xu, F. Wu, J. Di, L. Wang, Ce-doped $Al_2O_3$-YAG eutectic and its application for white LEDs, Optical Materials 35 (2013) 2155-2159.

[15] 坂田信一, 特開 2004-238254.

[16] C. Miyagawa, T. Kobayashi, T. Taishi, K. Hoshikawa, Demonstration of crack-free c-axis sapphire crystal growth using the vertical Bridgman method, Journal of Crystal Growth 372 (2013) 95-99.

[17] R. L. Ashbrook, Directionally Solidified Ceramic Eutectics, Journal of The American Ceramic Society 60 (1977) 428-435.

[18] V. S. Stubican, R. C. Bradt, Eutectic solidification in ceramic systems, Annual Review of Materials Science 11 (1981) 267-297.

[19] S. Uda, H. Inaba, J. Harada, K. Hoshikawa, Growth of langasite via Bridgman technique along [0 0 0 1], [2-1-10] and [0 1-1 1] for piezoelectric applications, Journal of Crystal Growth 271 (2004) 229-237.

# 第２章

# MGC の育成技術と及び組織構造

## ２．１　緒言

本章では本研究で扱う Ce-doped MGC の概要について触れ、更に一般的な共晶反応や共晶体の組織構造、成長条件の関係について紹介する。また、第一章で示したこれまでに報告されている Ce-doped MGC の育成方法の特長と問題点を詳しく説明し、各方法の長所、短所について触れる。そして、本研究で Ce-doped MGC の育成のために適用する垂直ブリッジマン法の原理と長所、短所を述べ、Ce-doped MGC 育成のための課題について言及する。

## ２．２　Ce-doped MGC の概要

Melt Growth Composite は $Al_2O_3/Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) を主とした材料であり、図２－１で示す $Al_2O_3$/YAG の共晶点 1810 ℃ [1] において、その組成 ($Al_2O_3$:YAG=80.28:19.72 mol%) の原料を融解し、一方向凝固させた酸化物共晶凝固体である[2-11]。$Al_2O_3$/YAG の酸化物共晶凝固体は古くは Viechnichi と Schmid により研究されており[2-4]、Parthasarathy 等により、優れた高温耐久性が報告されている [5]。和久等はこれらの一方向凝固した酸化物共晶体を Melt Growth Composite (MGC) と名づけ、クラックのない 2inch の MGC を作製し、高温耐久性についての詳細な評価を行った[6-11]。この結果から現在も MGC は高効率ガスタービン用の新たな高温構造材料として開発が進められている。

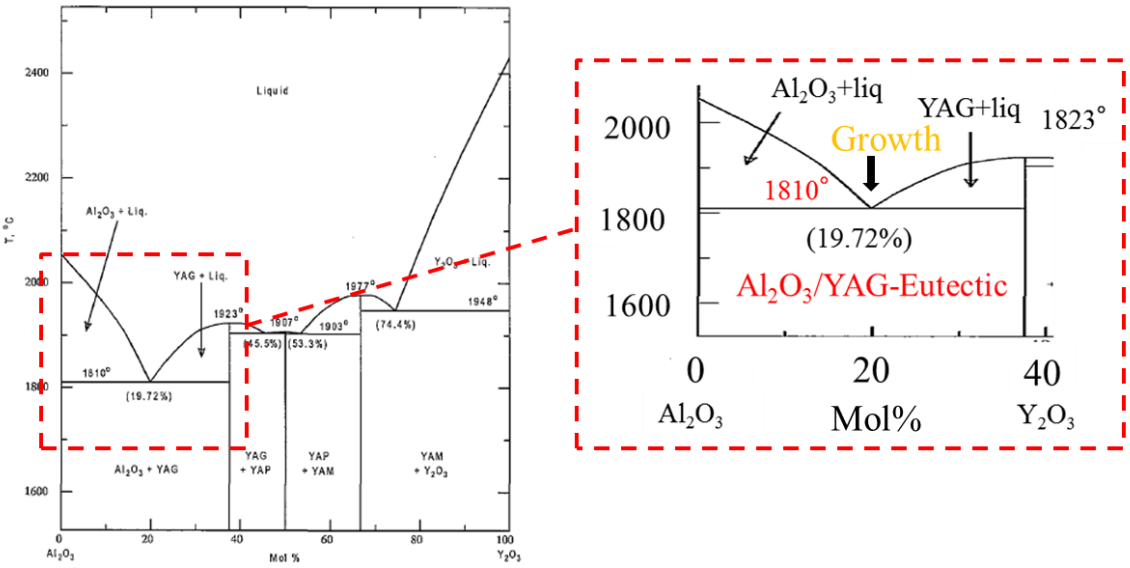
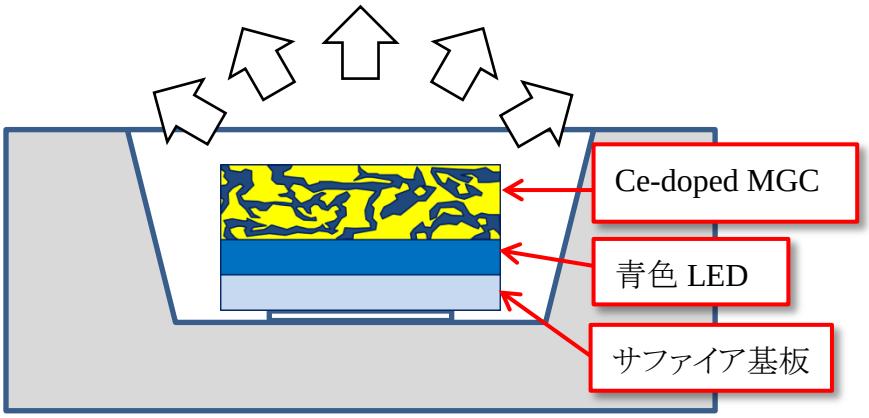


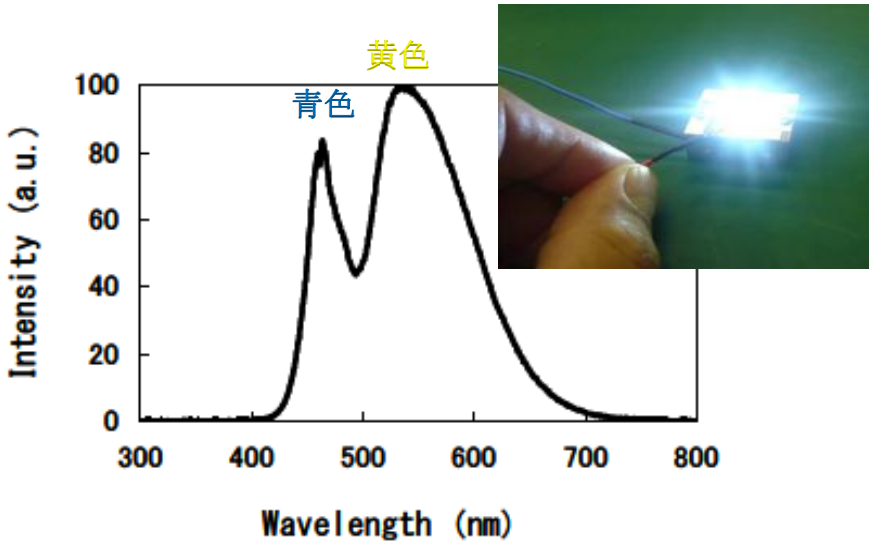

図２－１　$Al_2O_3$/YAG の共晶点と共晶温度［1］

一方、$Al_2O_3$/YAG の MGC ($Al_2O_3$/YAG MGC) の新しい用途展開を検討する中で、YAG 内の Y サイトに Ce を置換した $Al_2O_3$/YAG:Ce MGC (Ce-doped MGC) が開発された[12-15]。YAG:Ce は白色 LED 用の黄色蛍光体として最も有名であり、また $Al_2O_3$ は可視光領域に光透過性があることから白色 LED の励起源となる青色 LED の青色光を透過する。このことから、図２－２(a) のように、青色 LED の上に Ce-doped MGC を設置し、青色 LED を発光させることで、図２－２(b) のような黄色光と青色光による擬似白色を構成する発光スペクトルが得られる。




(a)

s




(b)

図２－２ (a) Ce-doped MGC 搭載白色 LED 概図、(b) Ce-doped MGC 搭載白色 LED の発光スペクトルと発光写真 [14]

図２－３(a) に Ce-doped MGC の共晶組織構造のモデル図を示し、図２－３(b) に Ce-doped MGC の共晶組織構造の SEM による反射電子像、図２－３(c) に $Al_2O_3$/YAG:Ce 界面の TEM 像を示す[15]。図２－３(a) に示すように Ce-doped MGC は三次元的に絡まった各相が繋がっている構造となっている。このことから、YAG:Ce により発光した黄色光や $Al_2O_3$ 相を通過する青色光は各相が光導波

路となり、発光面に到達することとなる。図２－３(b) に示すように $Al_2O_3$ 相と YAG:Ce 相は二相が絡み合ったラメラ構造となっており、図２－３(c) に示すように二つの界面には焼結体に存在するような、粒界相は存在しない。

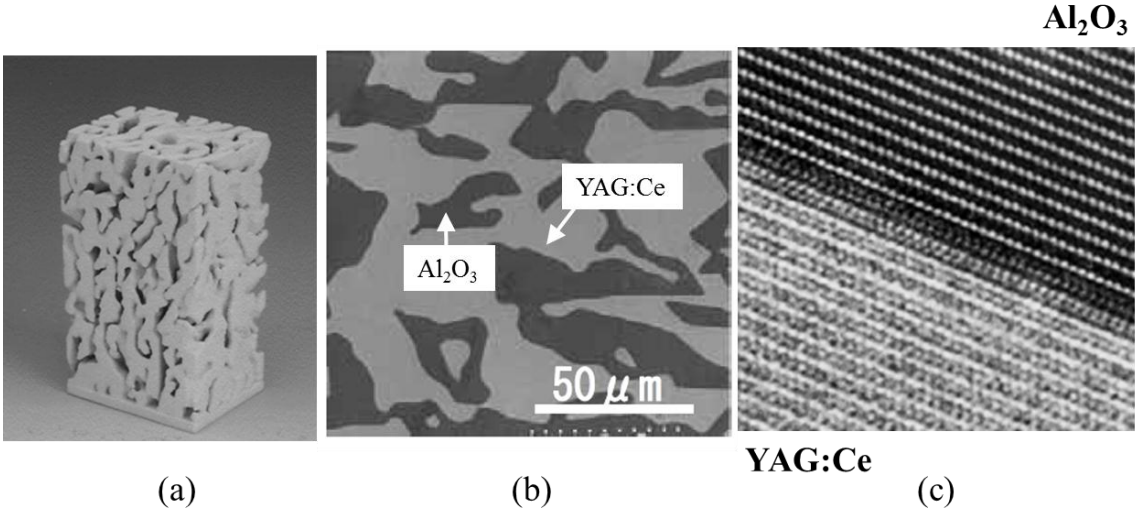



図２－３　(a) Ce-doped MGC の共晶組織構造のモデル図、(b) 共晶組織構造の SEM による反射電子像、(c) $Al_2O_3$/YAG:Ce 界面の拡大 TEM 像 [15]

MGC 内の $Al_2O_3$ と YAG の結晶方位の関係はこれまでにいくつかの報告がある。図２－４で示すように坂田等は一方向凝固法を用いて Ce-doped MGC を育成している。[0001]$Al_2O_3$ と [-112]YAG が常に平行関係にあり、[11-20]$Al_2O_3$ と [10-10]$Al_2O_3$ のどちらかと [110]YAG が平行に近い関係となることを示している [11]。また、Frazer らも LHFZ 法により育成した MGC について、[0001]$Al_2O_3$ と [-112]YAG が平行関係にあることを明言している[16]。

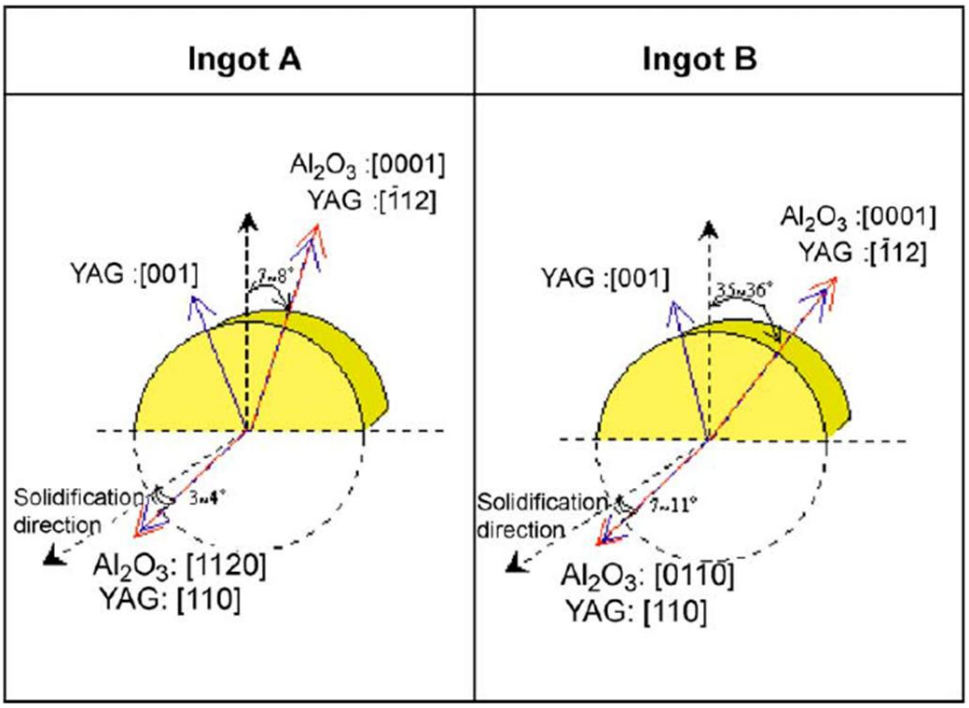



図２－４　$Al_2O_3$/YAG MGC の $Al_2O_3$ と YAG の結晶方位[11]

一方で石川等は[13] 図２－５に示した Ce-doped MGC の透過型電子顕微鏡(TEM) の $Al_2O_3$ 相と YAG 相の接合部の解析から、[0001] $Al_2O_3$、[-112] YAG と等価である[0003] $Al_2O_3$ と[112]YAG の関係が示されている。この報告によると(0003) $Al_2O_3$ の面間隔 $d_{0003}$ は 0.4333nm, (112) YAG の面間隔 $d_{112}$ は 0.49nm であるが、(0003) $Al_2O_3$ が 8 面、(112) YAG が 7 面となった時の面間隔差から生じる歪は 1%以下となることを明らかにした。このように[0001] $Al_2O_3$ の[-112] YAG の面間隔から生じる歪が小さいことからこの二つの相の接合は安定な方位関係であると考えられている。

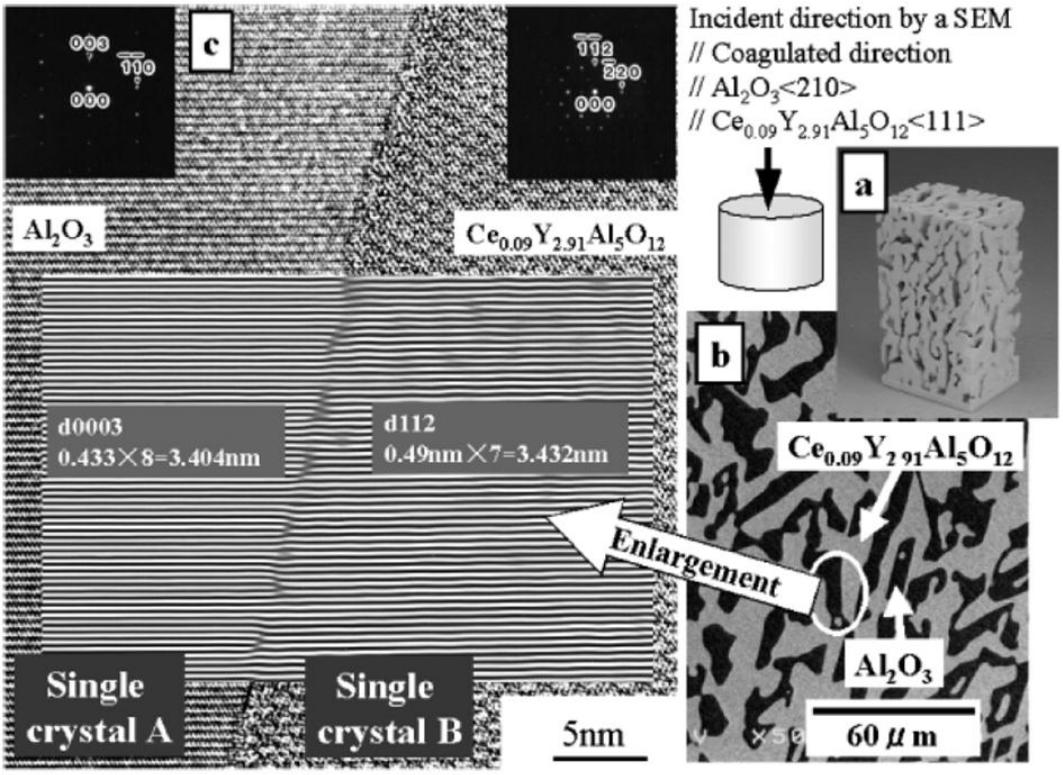



図２－５ Ce-doped MGC の $Al_2O_3$/YAG:Ce 界面とその結晶方位[13]

白色 LED 用光変換材料に従来の蛍光体粉末を分散した樹脂と Ce-doped MGC による白色発光を比較した場合、図２－６のような発光メカニズムが考えられる。図２－６(a) のように蛍光体粉末分散樹脂を用いた場合、青色 LED により入射された青色光は樹脂内の蛍光体粉末によって、青色 LED の方向に反射され、黄色光が発光することとなる。また、樹脂と蛍光体粉末の界面には屈折率差や空気相などの存在から光吸収が生じる。一方、図２－６(b) のように Ce-doped MGC 内に青色光を入射した場合、$Al_2O_3$ 相に進入した光は $Al_2O_3$ 相内を透過しながら、発光面まで到達する。また YAG 相に進入した青色光は YAG:Ce を励起し、黄色光に変換され、YAG 相内を通過し、発光面に到達する。また、$Al_2O_3$ と YAG の屈折率差が小さいことと $Al_2O_3$/YAG:Ce の間に粒界相が存在しないことから光が各相間を行き来した際に生じる光吸収は少なくなる。以上のことと、Ce-doped

MGC は耐熱性の高いセラミックス素材であることから、Ce-doped MGC は高輝度、高耐熱性の白色 LED の光変換材料として期待されており、その研究開発が進められている[13]。

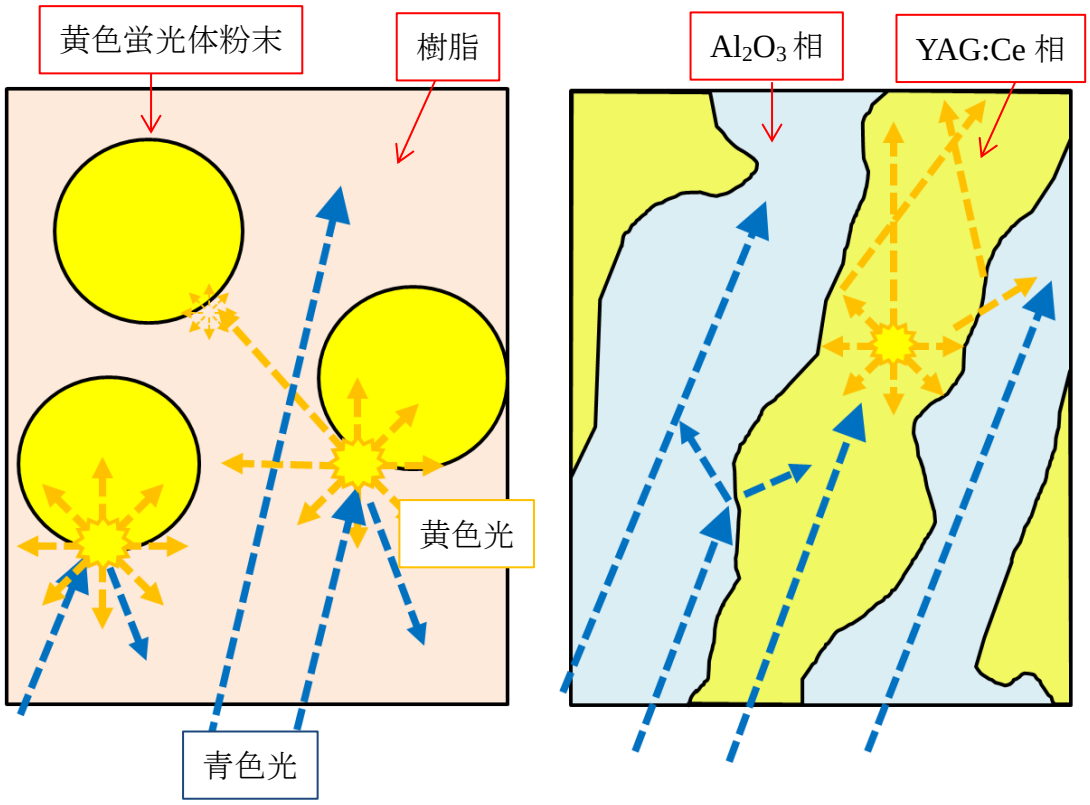



図２－６　(a) 蛍光体粉末分散樹脂の発光モデル図、(b) Ce-doped MGC の発光モデル図

上記内容から、高輝度、高耐熱性の光変換材料として期待される Ce-doped MGC は自動車用のヘッドランプなどの高出力が必要なハイパワー白色 LED 用の光変換材料としての応用が考えられる。表２－１に一般用白色 LED と一般用ハイパワー白色 LED、更に特に高出力が必要なヘッドランプ用の白色 LED の比較を示す[17]。ハイパワー用とヘッドランプ用についてはより大きな駆動電流が

必要であり、高い光束となる。しかしながら、競合となるハロゲンランプの光束は 1000～1500lm、HID ランプについては 3000～3200lm であり、今後はより高い光束の白色 LED が望まれる。また、使用温度については他の白色 LED と比較して、ヘッドランプ用は使用温度域が広く、高耐熱性が要求される。このことから、高耐熱性の Ce-doped MGC はヘッドランプ用の光変換材料としての製品化が進められている。

表２－１　一般用、一般用ハイパワー、ヘッドランプ用白色 LED の比較[17]

| | 一般用 | 一般用<br>ハイパワー | ヘッドランプ用 |
|---|---|---|---|
| 駆動電流 | 30 mA | 350～500 mA | 700 mA～ |
| 光束 | 10 lm | 50～150 lm | 700 lm～ |
| 使用温度 | ～+80 ℃ | ～+80 ℃ | -40～+120 ℃ |

Ce-doped MGC は高輝度、高耐久性白色 LED 用光変換材料としての製品化が期待されている。しかしながら、その光学特性についての報告例は少なく、特にその組織構造と光学特性依存性の関係ついては報告されていない。Ce-doped MGC の組織構造は図２－３(b) に示したような組織構造であるため、その模様が白色 LED の発光面に転写されることが懸念される。そのため、Ce-doped MGC の実用化に向けて、この組織構造制御が重要と考えられる。一方、これまで $Al_2O_3$/YAG MGC、Ce-doped MGC は様々な育成方法で製造されている。しかしながら、3inch 以上の大口径の凝固体を育成した報告はなく、大口径の Ce-doped MGC を低コストで生産する技術の開発が望まれている。

次節以降で Ce-doped MGC の光学特性に大いに影響すると考えられる MGC の組織構造について詳細を述べ、また、大口径凝固体の開発に向けて、これまで報告された $Al_2O_3$/YAG MGC と Ce-doped MGC の生産技術を紹介し、Ce-doped

MGC の育成に適した方法を提案する。

## ２．３　MGC の組織構造

MGC は複数の相が絡まった共晶材料であり、その組織構造は様々な形態を持つ。高温材料の $Al_2O_3$/YAG MGC についてはその組織構造が高温耐久性に依存することが報告されており[7, 9, 10]、Ce-doped MGC についてはその光学特性が組織構造に影響することが推察される。共晶材料の組織構造は古くから研究されており、特に合金分野において多くの研究報告がある。Tiller[18]や Hillert[19] は共晶体の組織構造が成長速度 ($v$) や温度勾配 ($G$) に依存していることを報告しており、Jackson と Hunt は、様々な合金材料の組織構造を示し、その共晶材料の組織構造についての理論解析を行っている[20, 21]。一方、酸化物共晶材料に関しても Ashbrook[22] や Stubican 等[23] によって、その組織構造形成のメカニズムが説明されており、酸化物共晶材料は合金共晶材料とほぼ同様の振る舞いをすることがわかっている。

### ２．３．１　共晶反応と共晶組織

共晶とは結晶成長において、一つの液相から同時に晶出する複数の固相から成る結晶であり、めっき、半田、鋳造等の合金の分野において有名である。また、共晶反応とは共晶が生じる反応であり、図２－７の状態図のように、二つの液相線が重なる点、共晶点 $C_E$ において、融解凝固を行った場合、一つの液相から A 相と B 相の二つの結晶相が同時に発生する反応である。

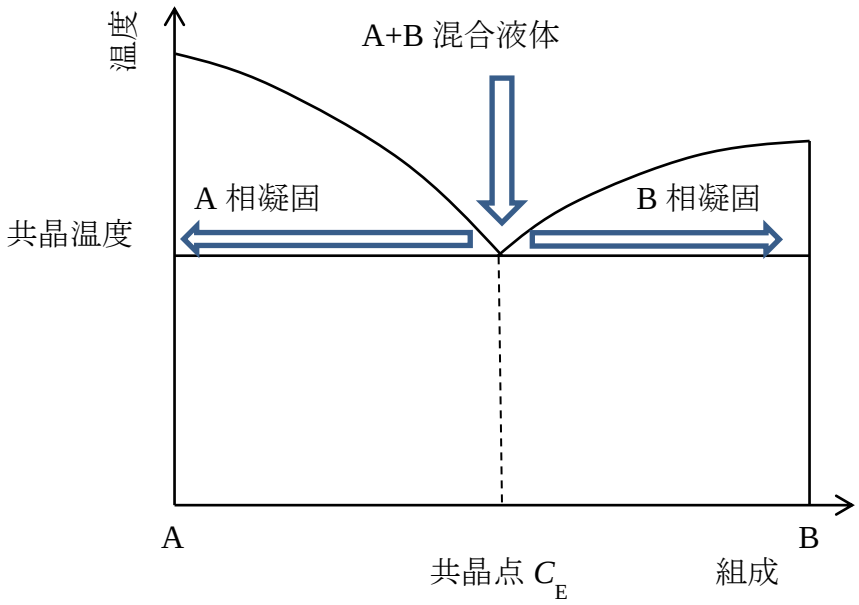



図２－７　A/B 共晶反応の説明図

作製した共晶体の断面を確認すると図２－８で示すようなロッド形状やラメラ形状の組織構造が確認できる。ロッドやラメラの形成メカニズムは Jackson と Hunt により説明されている[21]。図２－８のように二つの相の一方の相の体積分率が低い場合、ロッド状の組織となる。また、二つの相の凝固エントロピー ($\alpha$) 変化が小さい場合には non-faceted / non-faceted の二次元のラメラ構造となり、片方の相の凝固エントロピー変化が大きい場合は non-faceted / faceted の分岐された組織のラメラ構造となる。また、二相間の界面エネルギーに強い異方性がある場合には、一方の相の体積分率が低い場合においてもラメラ構造となることがある。

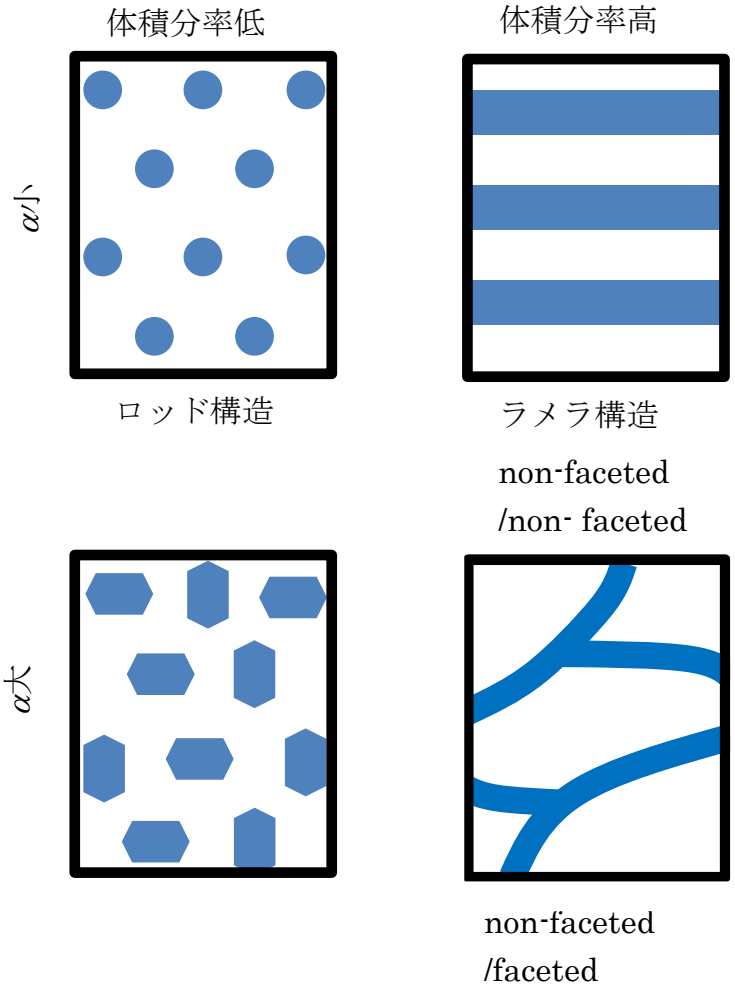



図２－８　体積分率と凝固エンタルピーの組織構造の関係

これまで報告されている酸化物共晶体の組織構造において、ロッド構造とラメラ構造の境界条件について複数の報告がされており、Minfod により、これらの報告がまとめられている[24]。これによると$\lambda$は図２－９のようなロッド、ラメラ間隔（相間隔）を示し、共晶材料の組織構造において単位体積あたりの界面 ($A_v$) と体積分率の低い相の体積分率 ($V_f$) は式(1)、(2) の関係が成り立ち、ロッド構造については式 (1) となり、ラメラ構造については式 (2) となる。

$$A_v = \frac{2}{\lambda}\sqrt{(\pi V_f)/0.866} \quad (1)$$

$$A_v = \frac{2}{\lambda} \quad (2)$$

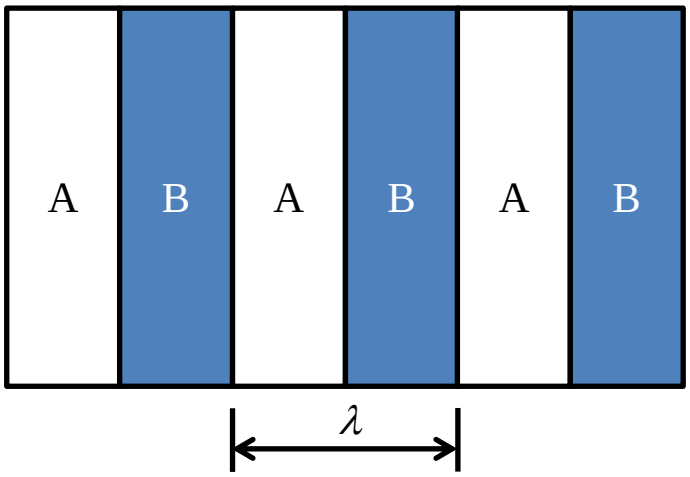



図２－９　ロッド、ラメラ間隔の説明図

図２－１０は式(1)、(2) により計算したロッド構造とラメラ構造の関係を示した線と実際に得られた酸化物共晶体の結果をプロットしたグラフである。ロッド構造となった共晶体のプロットはロッド曲線の上にあり、ラメラ構造についてはラメラ水平線の上に存在している。この関係は合金の系においても同様となる。矢印で示すように、図２－１０内の $Al_2O_3$/YAG MGC のプロットは式(2)の水平線上に存在し、ラメラ構造となることを示しており、事実と対応している。

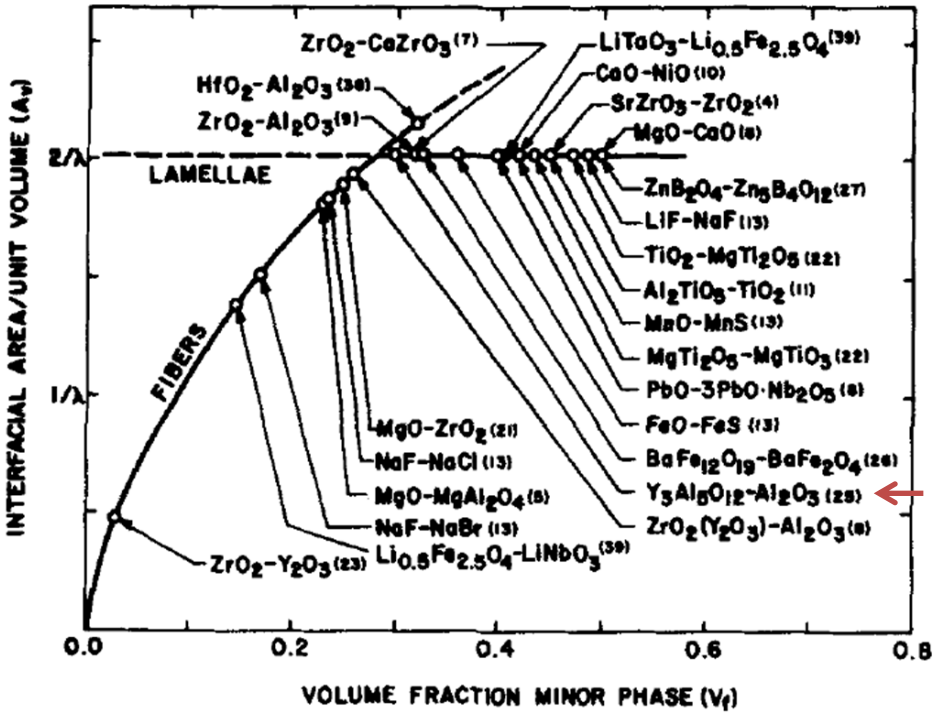



図２－１０ 酸化物共晶体におけるロッド構造とラメラ構造[24]

図２－１１(a), (b) にロッド構造の代表例として $ZrO_2$/MgO の育成方向に垂直面と育成方向に平行面の組織構造を[25]、図２－１１(c), (d) にラメラ構造の代表例として $SrZrO_3$/$ZrO_2$ の育成方向に垂直面と育成方向に平行面の組織構造示す[24]。$ZrO_2$/MgO の育成方向に垂直面において、円形の組織構造が確認され、また平行面については育成方向に伸びた線状の組織構造となっている。$ZrO_2$/MgO は non-faceted / non-faceted であり、その組織はロッド構造であることがわかる。また、$SrZrO_3$/$ZrO_2$ については育成方向に垂直面と平行面共に伸びた線状の構造となっており、non-faceted / faceted のラメラ構造であることがわかる。

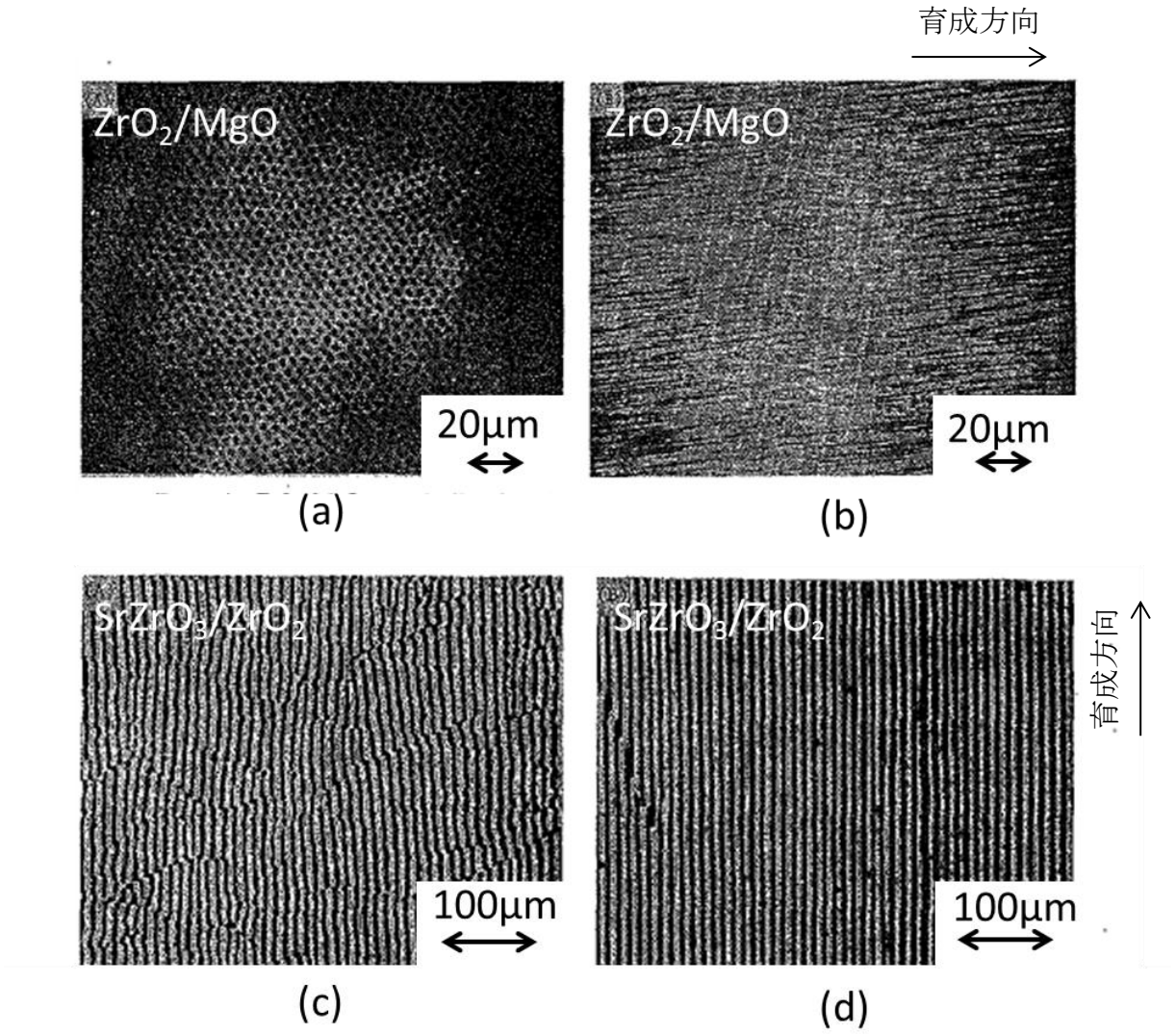



図２－１１　(a)、(b) $ZrO_2$/MgO の育成方向に垂直面と育成方向に平行面の組織構造[25]、(c)、(d) $SrZrO_3/ZrO_2$ の育成方向に垂直面と育成方向に平行面の組織構造の写真[24]

一方、図２－１２の状態図に示すように共晶点 $C_E$ から外れた $C_p$ 組成の液体を凝固した場合、凝固初期は A 相のみが凝固し（初晶）、液相組成は B 相側に傾く。更に凝固を進めることで、A 相がより凝固し、液相組成は段々と共晶点に近づく。最終的には液相組成は共晶点となり、A 相と B 相の二相が同時に凝固することとなる。このことから、共晶点から外れた組成の一方向凝固の実験において、凝固初期には粗大な A の初晶が存在し、凝固が進むことで共晶組成となる。

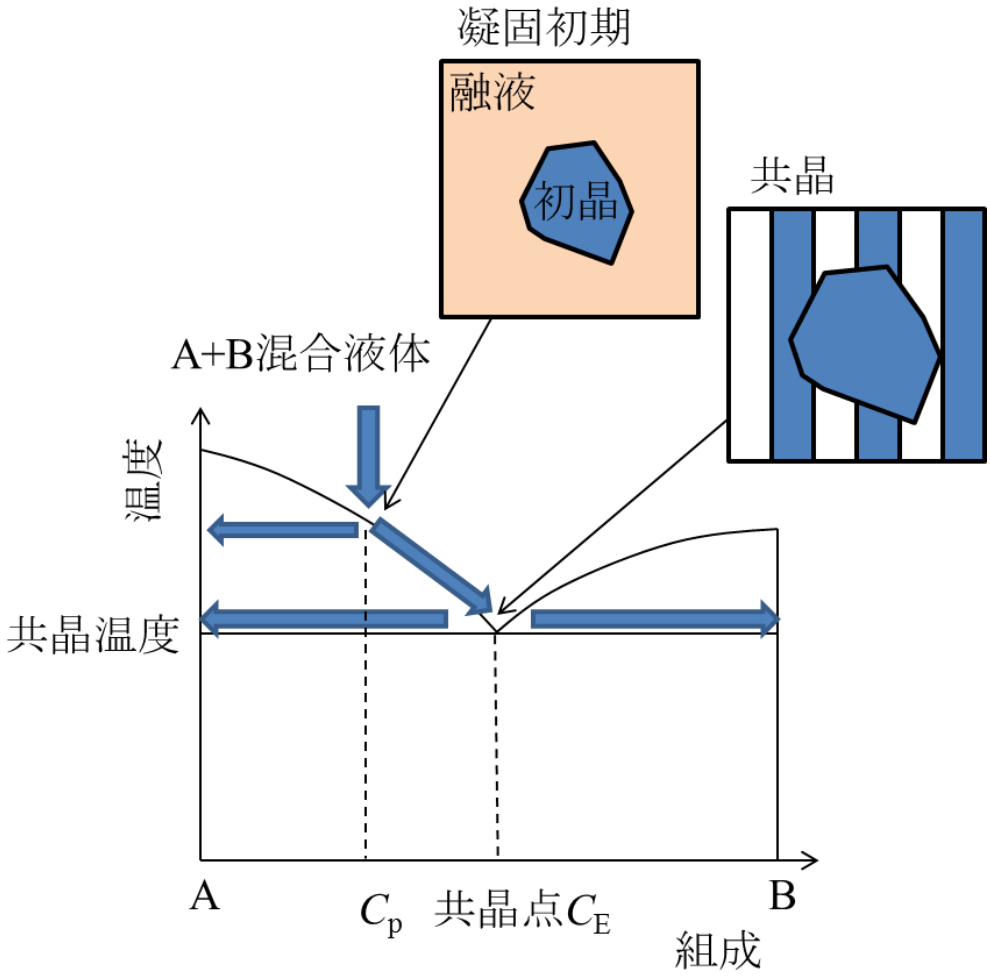



図２－１２　共晶組成から外れた組成 $C_p$ における凝固反応の説明

図２－１３に共晶点から $Al_2O_3$ 側に組成が外れた組成の原料を用いた

$Al_2O_3$/YAG の一方向凝固共晶体の組織構造を示す[26]。黒い部分が $Al_2O_3$ 相であり、白い部分が YAG 相である。二相の絡まったラメラ構造の中に粗大な $Al_2O_3$ 初晶が存在することがわかる。このような初晶が確認される場合、融液の組成が共晶点から $Al_2O_3$ 側に外れていることを意味している。

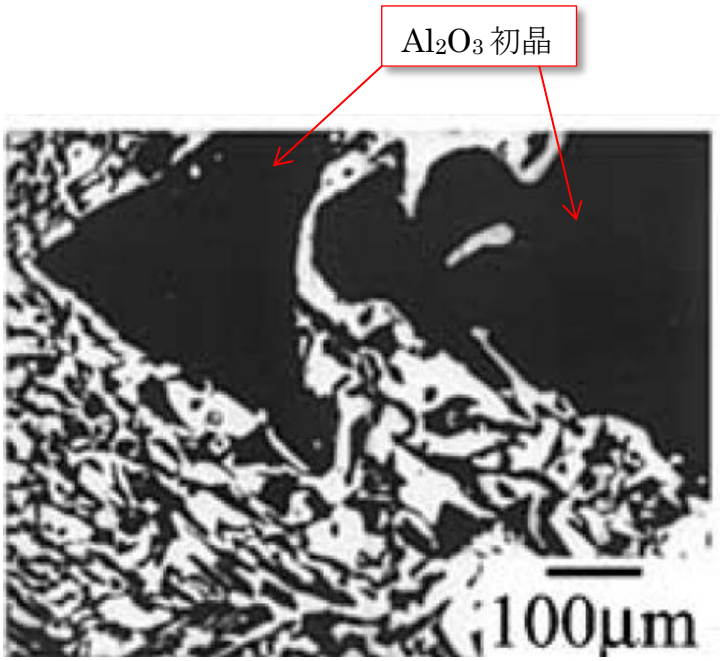



図２－１３　$Al_2O_3$ 初晶の存在する $Al_2O_3$/YAG 共晶体の組織構造[26]

２．３．２　ラメラ構造と固化条件の関係

２．３．１において、一般的な共晶体の組織構造について述べた。次にその組織構造が固化条件によってどのように変化するかを述べる。その際に固化条件によって生じる組成的過冷却現象について説明する必要がある。組成的過冷却現象は Rutter らの錫/鉛合金により報告されている[27]。図２－１４に Kurz と Fisher により報告された単結晶成長における組成的過冷却の概略図を示す[28]。三つの図は固液界面における位置と溶質濃度の関係（濃度分布）、位置と温度の関係（温度分布）とその状態図を示している。状態図から考えて、固体内に $C_0$ の濃度の溶質が混入している場合、固液界面の液相側では $C_0/k$ の濃度の溶質が

存在する。ここで $k$ は溶質の偏析係数である。濃度分布において、固液界面直上の溶質濃度が $C_0/k$ と急激に上昇し、位置が高くなることによって、その濃度が $C_0$ に近づく。温度分布については固液界面直上の溶質濃度が高くなったことにより、凝固点降下を起こすことで、図２－１４で示すように $T_l$ の凸形状の温度分布となる。この状態図から求めた温度分布 $T_l$ に対して、実際の温度分布 $T_q$ が、$T_l > T_q$ となる場合には斜線部の本来固化する温度において凝固しない過冷却状態となり、不安定な成長となる。一般的な過冷却現象とは異なり、固体側の未固化部分の組成による過冷却現象であることから「組成的過冷却」と命名されている。また拡散係数 $D$ と育成速度 $v$ の関係は界面直上の急激な濃度上昇と温度上昇の傾きとなる。この傾きが小さくなると、斜線部の過冷却領域が広くなることとなる。このことは $D$ が小さくなり、$v$ が大きくなることで組成的過冷却が起こりやすくなることを示している。

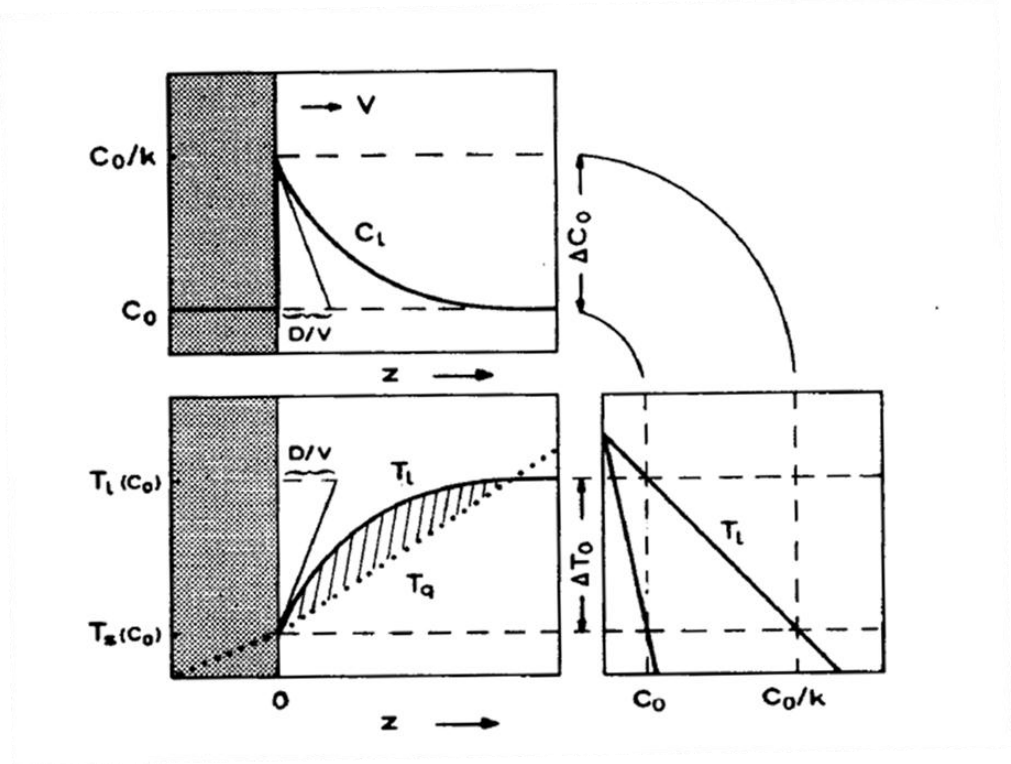



図２－１４　組成的過冷却の説明図[28]

組成的過冷却の発生モデルは Tiller により報告されており、以下の判別式 (3) が示されている[29]。

$$\frac{G}{v} < \frac{m(1-k_0)C_0}{Dk_0} \qquad (3)$$

上記判別式には、成長速度 $v$、固液界面における温度勾配 $G$、液相中の溶質濃度 $C_0$、溶質の偏析係数 $k_0$、液相中での溶質の拡散係数 $D$、溶質濃度の増加に伴う凝固点変化の度合い $m$ が考慮されており、この関係を満たした場合、組成的過冷却現象が生じる。 組成的過冷却状態において単結晶成長を行った場合、その過冷度が大きくなるについて、正常の成長から、セル成長、デンドライト成長と変態していく。この現象は共晶材料についてもあてはまり、共晶材料において組成的過冷却状態となり、セル成長が生じた構造はコロニー構造と称されている。図２－１５で示すように、コロニー構造はロッド構造やラメラ構造の相間隔の短い複数の相が密に存在する部分が相間隔の長い複数の相が疎に存在する部分に囲まれている構造である。

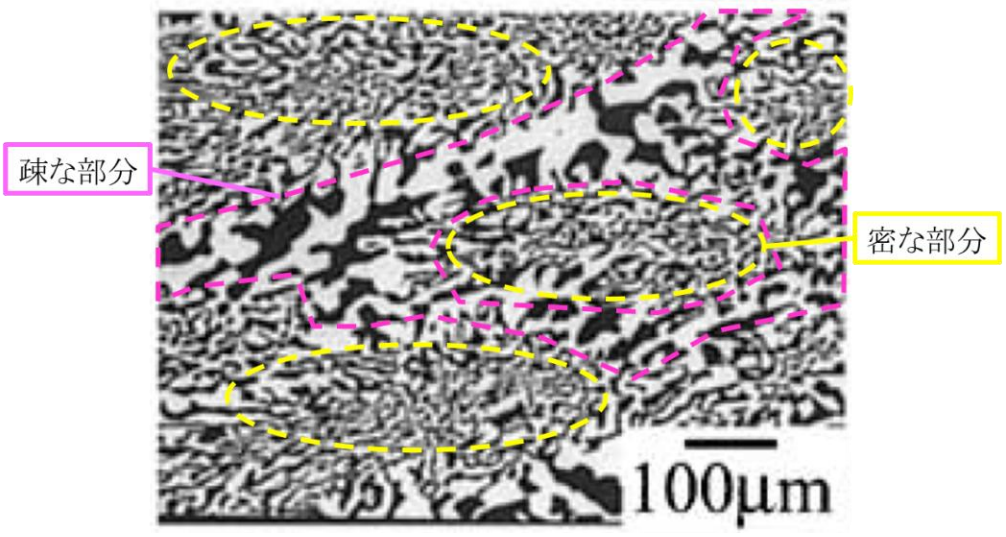



図２－１５　コロニー構造の説明図[26]

図２－１６に $Al_2O_3$/YAG 共晶体の代表的なコロニー構造を示す[2]。図２－１６(a) は育成方向に平行の断面であり、(b) は垂直の断面の組織構造写真である。図２－１６(a)、(b)に示すように組織構造に、二つの絡まった相が密の領域（中央領域）と疎の領域（界面領域）が交互に存在していることがわかる。この原因は固液界面において溶質となる不純物の濃度が高い部分が存在することにより、局所的に凝固点降下が生じることから組織構造に差のある二つの領域が存在すると考えられている。

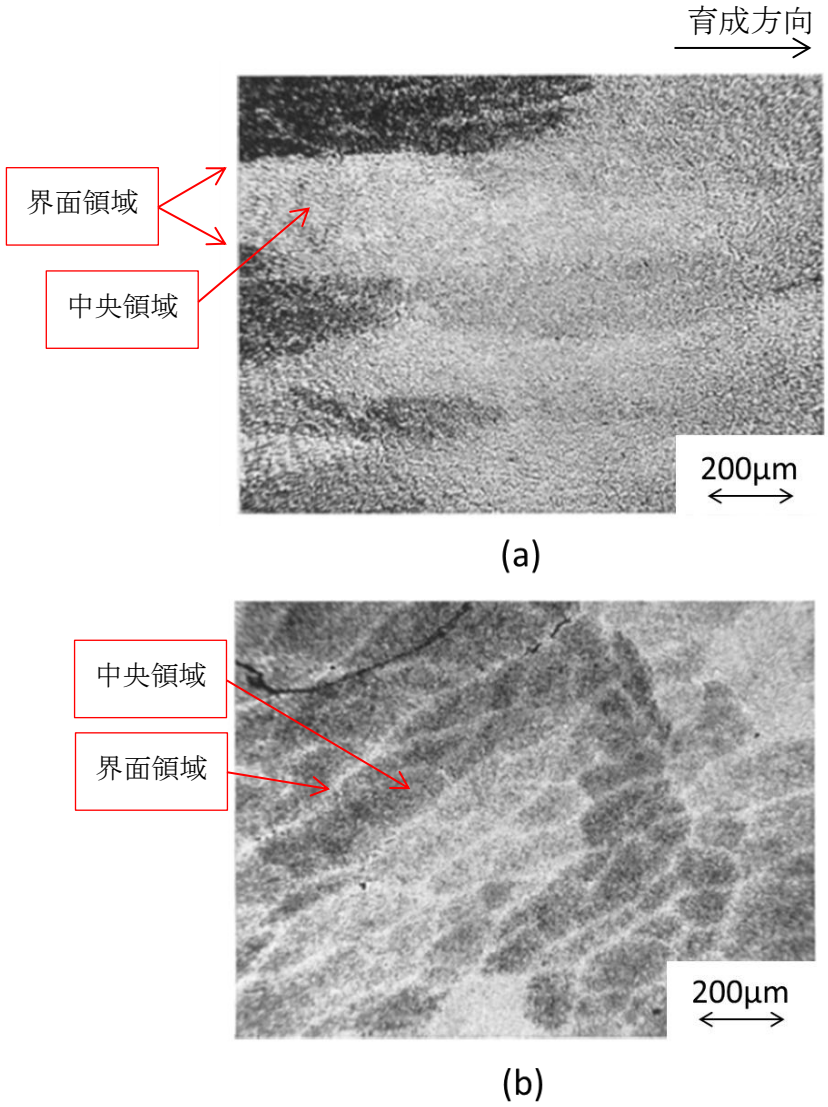



図２－１６　$Al_2O_3$/YAG 共晶体のコロニー構造（a）育成方向に平行断面、(b) 垂直断面の写真[2]

また、育成条件である育成速度と温度勾配の組織構造依存性については多くの報告がされており、Tiller[18]や Hillert[19] は MGC の組織構造が成長速度 ($v$) や温度勾配 ($G$) に依存し、組成的過冷却が生じていない系については MGC の組織構造のサイズとなるラメラ間隔$\lambda$と $v$ 、$G$ と温度 $T$ には(4), (5) 式が成り立つことを示している。

$$\lambda^2 v = const \quad (4)$$

$$\frac{\Delta T}{\sqrt{v}} = const \quad (5)$$

様々な酸化物共晶体においてラメラ間隔と育成条件の関係が報告されており、図２－１７で示すようにほとんどの酸化物共晶体が (4) の関係式と対応している[24]。

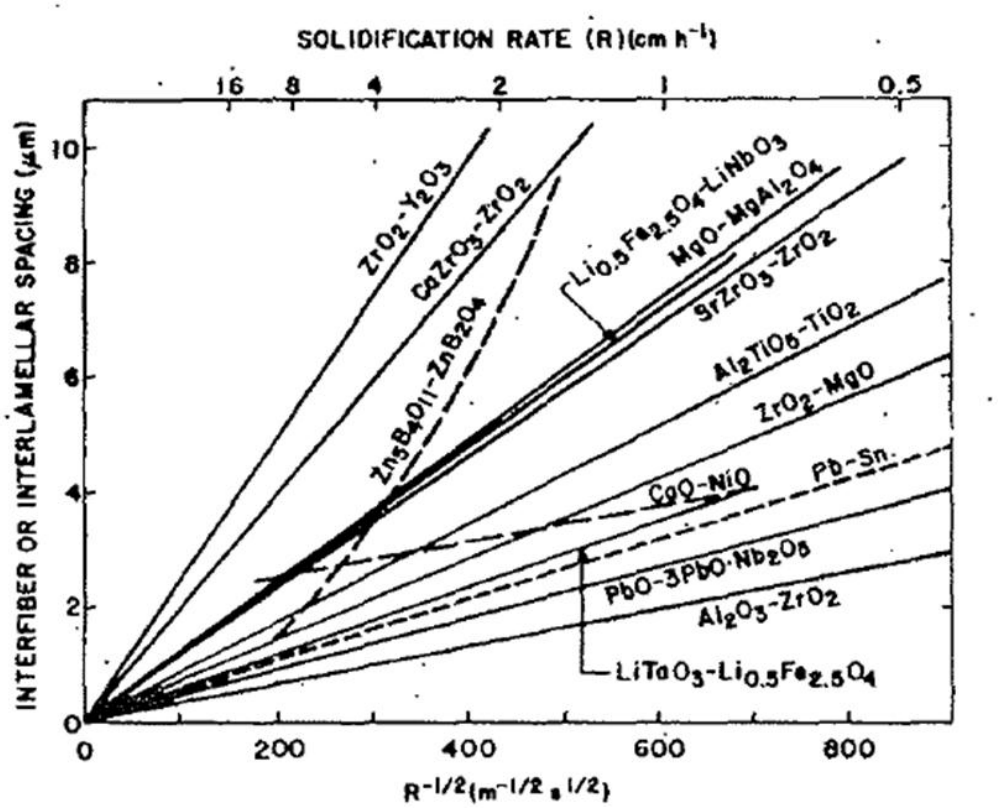



図２－１７ 酸化物共晶体のラメラ間隔における育成速度依存性[24]

## ２．３．３　$Al_2O_3$/YAG MGC、Ce-doped MGC の組織構造

これまでも報告したように Ce の添加されていない $Al_2O_3$/YAG 共晶体(MGC)の組織構造は古くから多くの報告がされている。図２－１８に代表的な組織構造を示す[8]。黒い相が $Al_2O_3$ 相であり、灰色の相が YAG 相である。二つの相が絡みあった構造をしており、その形状から faceted / faceted であることが考えられる。

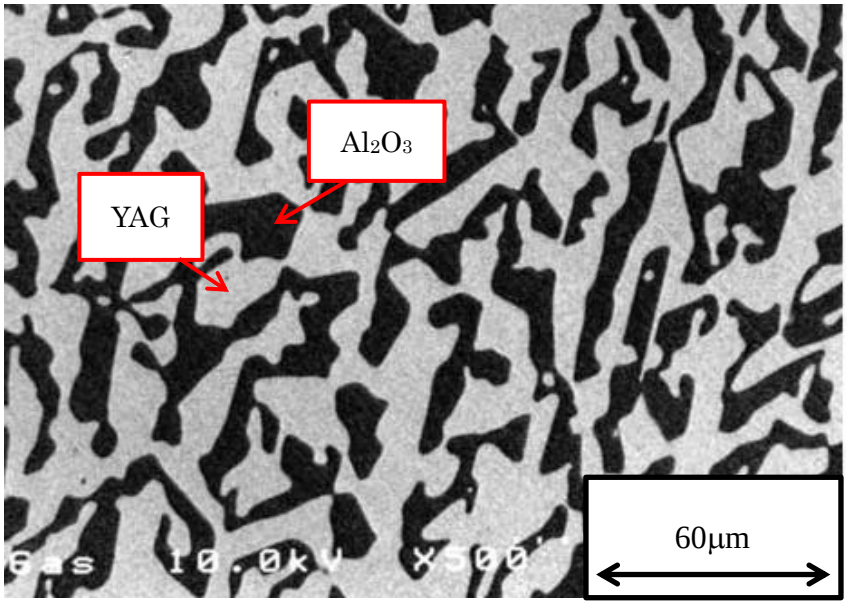



図２－１８　$Al_2O_3$/YAG MGC の組織構造[8]

Ce の添加されていない $Al_2O_3$/YAG MGC の組織構造と育成条件の関係については吉川等[30]や水谷等[26] によって報告されている。二つの報告の育成方法は異なるが、両方の報告において、育成速度が速くなるとラメラ間隔が小さくなることを示しており、図２－１９で示すようにラメラ間隔 $\lambda$ と育成速度 $v$ の関係は(4) 式と対応していることが示されている。

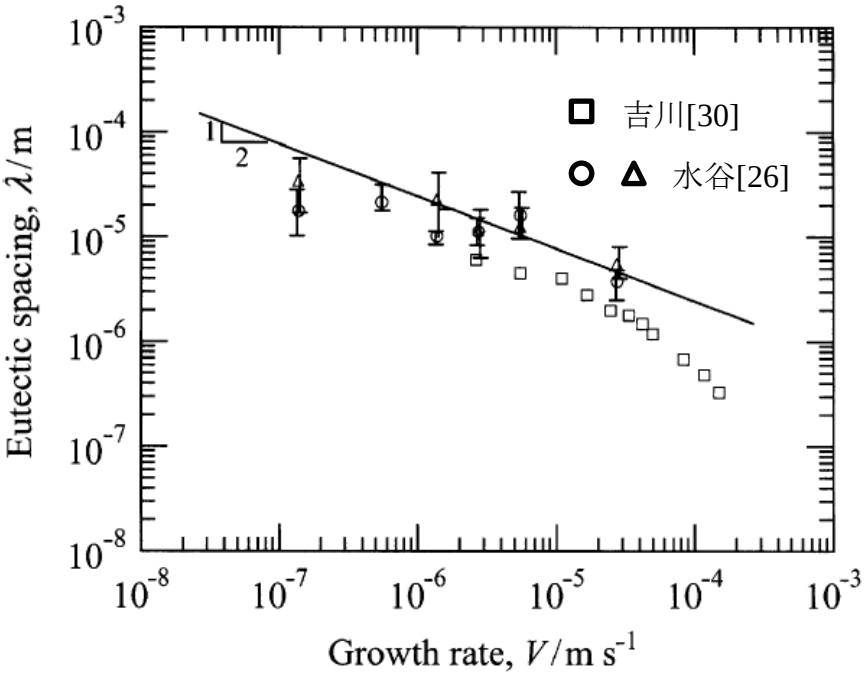



図２－１９ $Al_2O_3$/YAG MGC のラメラ間隔の育成速度依存性[26, 30]

上記内容から酸化物共晶体において、育成速度と温度勾配を調整することにより、また高温耐熱材料である $Al_2O_3$/YAG MGC においては育成速度を調整することにより、その組織構造を制御することが可能であるとわかっている。しかしながら、これまで Ce-doped MGC については育成速度と組織構造の関係は示されておらず、また、過冷却現象が生じた際のセル成長から生じるコロニー構造の発生機構についても報告されていない。Ce-doped MGC は $Al_2O_3$/YAG に溶質となる Ce を添加することから $Al_2O_3$/YAG MGC よりも組成的過冷却現象が生じやすく、コロニー構造になりやすいと予想される。コロニー構造となった場合、白色 LED の発光面の発光ムラの発生が懸念される。これらのことから Ce-doped MGC の白色 LED の応用展開において、その組織構造制御は重要であり、その光学ムラを研究する必要があると考えている。本論文の第５章で Ce-doped MGC の組織制御及び光学ムラの評価について報告する。

## ２．４　MGC の育成技術

### ２．４．１　ブリッジマンタイプの装置を用いた一方向凝固法

ブリッジマンタイプの装置を用いた一方向凝固法は古くから様々な材料に用いられている方法であり、炉内に原料の入った坩堝を設置し、融解凝固させる簡易的な結晶育成技術である。$Al_2O_3$/YAG MGC はこの方法を用いて Viechnicki 等により初めて育成された。その際に使用した育成炉を図２－２０に示す[2]。坩堝内に種子結晶は配置されておらず、原料のみを配置したタングステン坩堝を炉内のタングステンワイヤーで吊り下げ、炉内雰囲気は減圧としている。高周波コイルにより坩堝を直接加熱する方式をとっており、その温度は炉の下側からパイロメーターにより測定している。この方法により、直径 1.9cm の凝固体を作製したとの報告があるが、種子結晶が設置されていないため、育成された凝固体は多結晶となり、多数のクラックが発生したことが推察される。また、炉内の温度をパイロメーターにより測定しているがこの方法では安定的な温度制御は難しく、安定的な連続育成は難しいと考えられる。

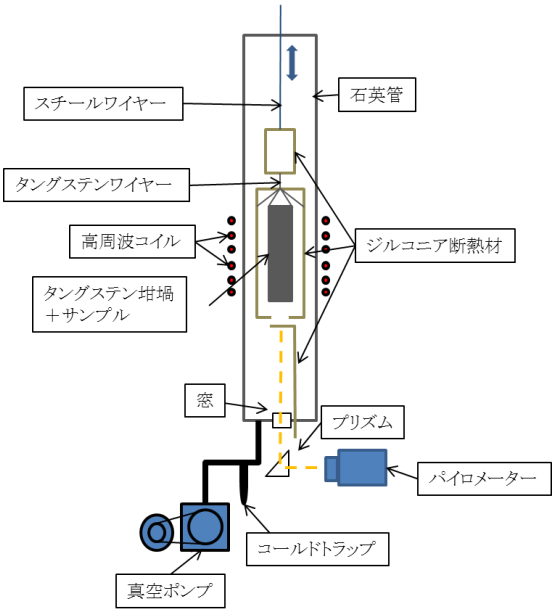



図２－２０　D. Viechnicki 等によるブリッジマンタイプの装置を用いた一方向凝固法の炉の構造[2]

その後、この方法による多くの $Al_2O_3$/YAG MGC の育成が報告されている。図２－２１に中川等により報告された $Al_2O_3$/YAG MGC 育成の育成炉を示す[8]。また、坂田、石川、和久等はこの育成炉を用い Ce-doped MGC の育成を行っている[12-15]。Viechnicki らの報告といくつかの違いがあり、坩堝にはモリブデン坩堝を使用しており、加熱方式は高周波加熱によりカーボン発熱体を加熱し、カーボン発熱体の輻射熱によって坩堝を加熱する方式となっている。また、モリブデン製の坩堝軸上に坩堝を設置し、坩堝底に熱電対を設置し、炉内温度を測定している。この方式により、炉内の温度の制御性がよくなり、クラックのないの 2inch の凝固体の育成が可能となった[8]。また、坂田は図２－２１で示すような薄肉のモリブデン (Mo) 坩堝に Mo 製の入れ子を配置した坩堝の構成で MGC の育成を行っている。この坩堝を用いた場合、種子結晶を配置しなくてもある程度の確率でクラックがなく、$Al_2O_3$ 相、YAG 相共に一定の結晶方位となる MGC の育成が可能となる。その理由は育成時に坩堝と入れ子の空洞部に MGC 融液が入り込み、凝固時に潜熱が発生することで、育成中の固液界面形状を凸に制御することが可能となる。これにより、$Al_2O_3$/YAG MGC の異方位成長を抑制することができ、それぞれの結晶方位を一定にすることができることでクラックのない直径 2inch の凝固体を育成できる[31]。

しかしながら、この方法を用いた Ce-doped MGC の育成は製造の観点から大きな課題がある。課題の一つは高価な高融点金属を用いた坩堝の再利用が出来ないことにより、Ce-doped MGC の製造コストが大きくなることである。これまでに上記坩堝を用いて、坩堝から凝固体を取り出した報告はなく、育成後の Ce-doped MGC は坩堝から取り出すことができず、坩堝を破壊することで凝固体を取り出している。二つ目の課題は MGC の大口径育成が困難なことである。上記坩堝を用いた場合、$\phi$ 40mm 以下の小さな径については MGC の異方位成長及

び、クラックの発生を抑制できる。しかし、3inch 以上の MGC 育成となると異方位成長の抑制が困難となり、多結晶 MGC となり、凝固体に多くのクラックが発生してしまう。

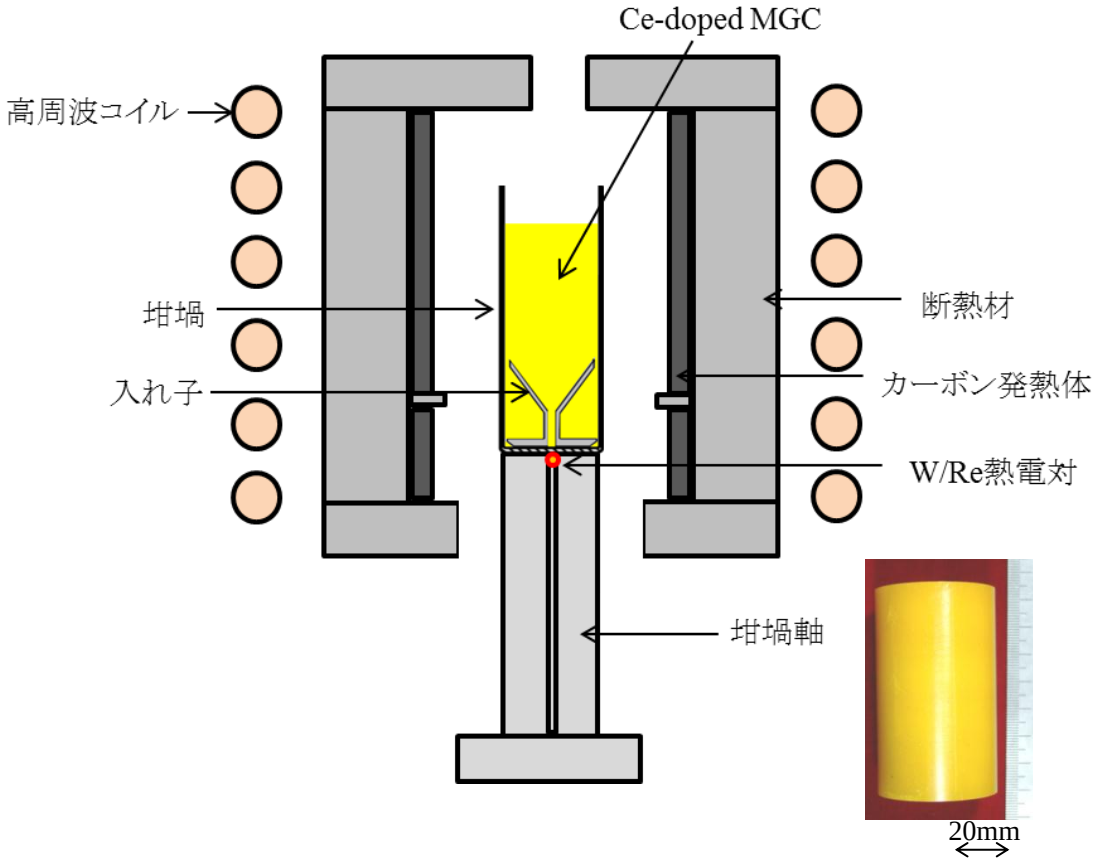



図２－２１ブリッジマンタイプの装置を用いた一方向凝固法の炉構造[12-15]と育成した Ce-doped MGC の写真

### ２．４．２　Heat Exchanger Method (HEM)

HEM はサファイア単結晶育成において一般的な方法である[32]。この育成方法の特徴はヘリウムガスを用いた熱交換器により坩堝を冷却することである。これにより、坩堝昇降が必要なくなることから、炉の縦方向のサイズをより小さくすることができる。問題点としては熱交換器による温度制御の安定性と、熱交換器を使用するため、装置自体のコストとランニングコストが大きいことである。HEM による $Al_2O_3$/YAG MGC については Viechnichi、Schmid によって

報告されており[4]、図２－２２に示される育成炉を用いている。モリブデン坩堝を用い、種子結晶には $Al_2O_3$/YAG MGC、YAG、*a* 軸 $Al_2O_3$、*c* 軸 $Al_2O_3$ を用いて、その比較を行っている。炉内雰囲気は減圧とし、発熱体にはカーボンヒータを用いている。

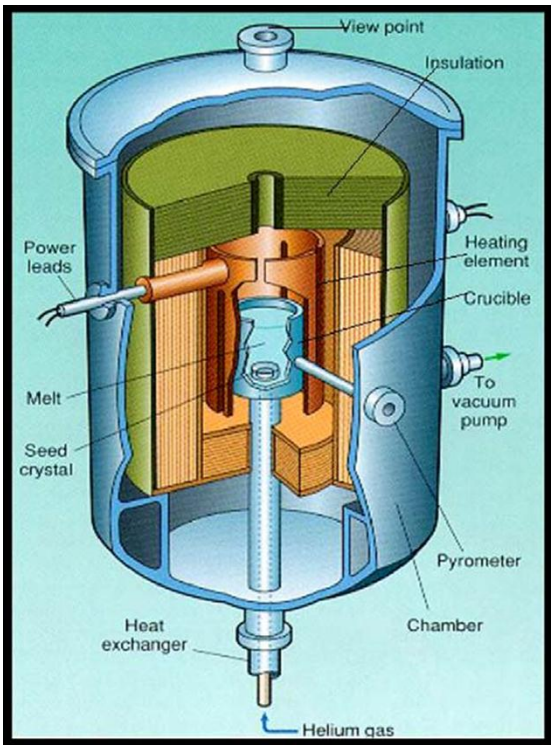



図２－２２　HEM はサファイア単結晶育成炉[32]

２．４．３　Laser-Heated Float Zone (LHFZ) 法

LHFZ 法は種子結晶の上でレーザー照射により原料ロッドを融解し、原料ロッドと種子結晶を同時に引き下げることでファイバー結晶を育成する方法である。LHFZ 法は大口径の制御が難しく、製造可能な直径は 200mm 以下と考えられている。しかしながら、坩堝を使用しないため、坩堝と融液の反応を考える必要がなく、高品質な結晶をつくることが可能である。LHFZ 法による $Al_2O_3$/YAG MGC の育成は Frazer から報告されている[16]。図２－２３に LHFZ 法について

の説明図を示す。原料には焼結体を用いておらず、所望の原料組成の粉末をグリセリンともに水による湿式混合を行い、成型し、200℃で乾燥したロッドを原料として用いている。種子結晶には *c* 軸 $Al_2O_3$ 種子を用いている。$Al_2O_3$ 種子の上に原料ロッドを設置し、$CO_2$ レーザーにより 4 方向から $Al_2O_3$ 種子直上の原料ロッドを加熱し、原料を融解させる。融解した原料が $Al_2O_3$ 種子の上で濡れたことを確認した後に原料ロッドと $Al_2O_3$ 種子を同時に引き下げている。直径 2.5mm の MGC ロッドが作製され、その組織構造や結晶方位が報告されている。Electron-Backscattered Diffraction (EBSD) 法による MGC 内の $Al_2O_3$ 相、YAG 相の結晶方位マッピング測定が行われている。MGC 内の結晶方位関係は育成方向に $[-1100]Al_2O_3$ と [1-11]YAG が存在し、育成方向に垂直方向に $[0001]Al_2O_3$ と [1-12]YAG が同じ方向に存在することを示している。この結果からこの論文で育成された MGC は *c* 軸 $[0001]Al_2O_3$ の結晶方位を引き継いでいないことを示している。

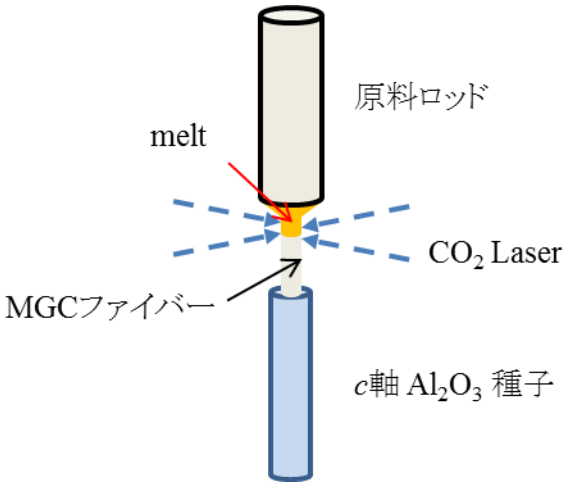



図２－２３ LHFZ 法の説明図

## ２．４．４　Micro-Pulling-Down (μ-PD) 法

μ–PD 法は LHFZ 法と同様のファイバー結晶を育成する方法である。μ–PD 法は坩堝内の融液を坩堝底から落とし、坩堝底に設置している種子結晶に接地させ、種子結晶を引き下げることでファイバー状の結晶を育成する方法である。他の育成方法と比較して、育成できる結晶はファイバー状のため、その径は小さいが最も育成速度を上げられる結晶育成方法である。この方法による $Al_2O_3$/YAG MGC の育成は Epelbaum、吉川等により報告されている[33, 30]。図２－２４にμ-PD 法の装置図と図２－２５にμ–PD 法で育成した $Al_2O_3$/YAG MGC ファイバーの写真を示す。炉内雰囲気は Ar ガス雰囲気であり（Ar ガス流量は 2L/min）、坩堝にはイリジウム (Ir) 製の坩堝を用い、種子結晶には *c* 軸 $Al_2O_3$ 種子を用いている。高周波コイルにより Ir 坩堝を直接加熱し、原料を融解させ、種子付けの様子を CCD カメラで確認しながら、育成を行っている。育成速度とラメラ間隔の関係が$\lambda = 10 \cdot \upsilon^{-1/2}$となり、式(4) の関係式と対応している。また、育成速度 $v$ は他の実験と比較して速いが、育成した MGC の組織構造はコロニー構造となっていない。この理由はμ-PD 法による結晶育成の温度勾配 (G) は非常に高いため、(5) の関係式で示されている条件と一致し、セル成長は起こらなかったと考えられる。

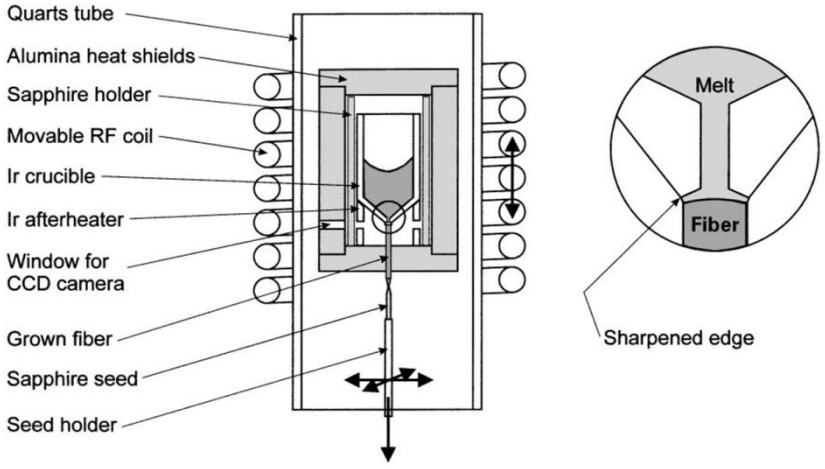



図２－２４　μ–PD 法の装置図[33]

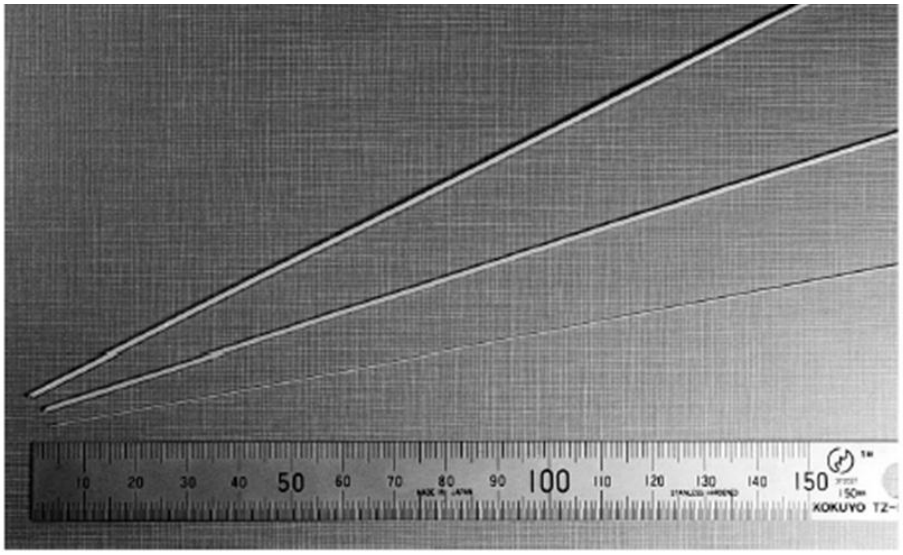



図２－２５ μ–PD 法で育成した $Al_2O_3$/YAG MGC ファイバーの写真[33]

２．４．５　Czochralski (CZ) 法

CZ 法は半導体シリコン単結晶を育成する最も有名な結晶育成方法である。原料を融解し、種子結晶を回転させながら融液を引き上げ、シリコンであれば直径 450mm の結晶が育成されている。大口径単結晶育成として有名であるが、育成する結晶の直径制御が困難であり、製造するの凝固体の再現が難しいと考えられている。これまでに Ce-doped MGC の CZ 育成の報告はある[34] が、$Al_2O_3$/YAG MGC の育成報告はない。図２－２６に Ce-doped MGC に用いられた CZ 法の装置図と育成した Ce-dpoed MGC の写真を示す。Ir 坩堝に $Al_2O_3$/YAG:Ce の多結晶原料を充填し、種子結晶には *c* 軸の $Al_2O_3$ 種子を使用している。炉内を高純度窒素ガスにより 0.02MPa に保ちながら、5-15rpm の回転数で種子結晶を回転させ、0.5-2mm/h の速度で MGC を引き上げている。育成後に 5%$H_2$, 95％$N_2$ の混合ガスによる還元雰囲気下において、1500℃、5 時間保持の熱処理を行なっている。育成した凝固体は直径 25mm, 長さ 50mm の黄色凝固体であった。この報告では Ce-doped MGC を青色 LED チップに乗せて発光し、従来品である

YAG:Ce 粉末より発光効率が良いことを示している。一方で、*c* 軸 $Al_2O_3$ 種子の結晶方位の引き継ぎについての報告はない。

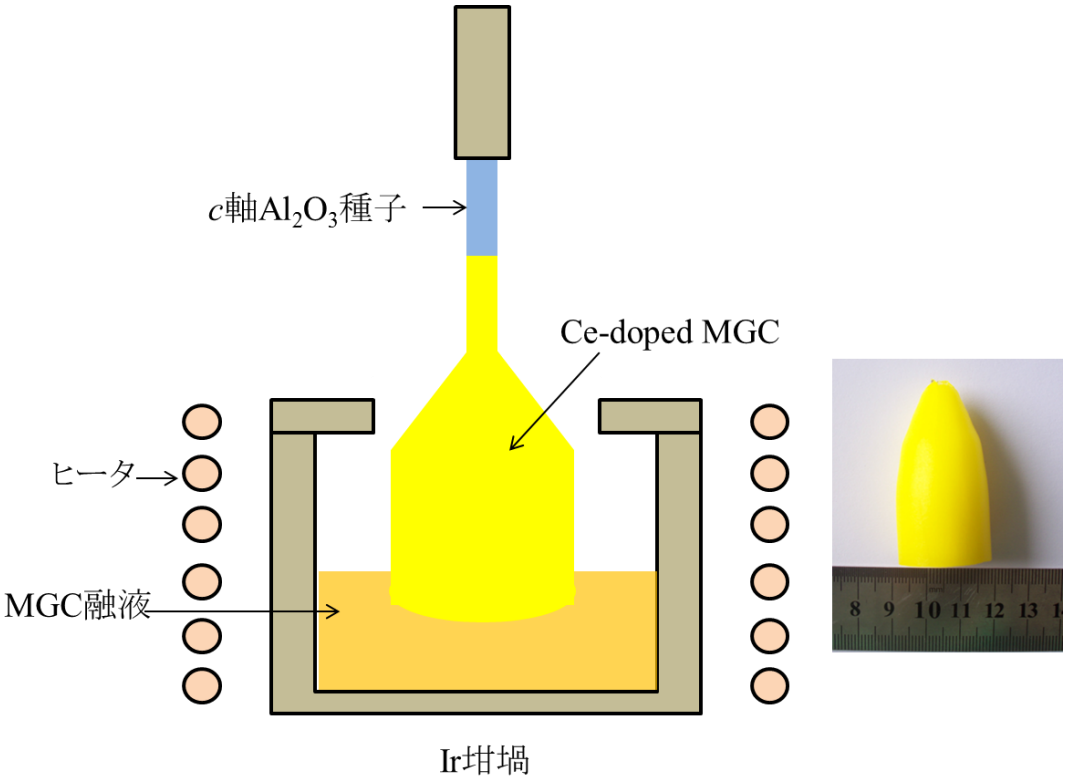



図２－２６　Ce-doped MGC に用いられた CZ 法の装置図と育成した Ce-dpoed MGC の写真[34]

## ２．４．６　Vertical Bridgman (VB) 法

ブリッジマン (Bridgman) 法は古くから知られた単結晶育成方法である。Ge, GaAs, InP などの結晶育成に用いられており、一方向凝固の方向が垂直方向である垂直ブリッジマン (Vertical Bridgman) 法、水平方向である水平ブリッジマン (Horizontal Bridgeman) 法がある。高融点金属を用いた坩堝内に種子結晶と原料を充填し、坩堝を移動させることで原料全体と種子結晶の一部を融解する。この状態で保持を行い、種子結晶と融液を馴染ませる工程を種子付けと言う。種子付け後、坩堝を移動し、融液を凝固することで種子結晶の結晶方位やその特

性を引き継いだ結晶を育成することができる。VB 法は育成工程の準備とプログラムを決めれば、半自動的に結晶育成を行うため、工業的に低製造コストプロセスと成り得る。また、CZ 法や FZ 法と比較して、結晶の直径制御をする必要がないことから、大口径凝固体育成に適していることが考えられる[35]。しかし、その反面、これまで紹介してきた引き下げや引き上げの結晶育成技術と比較して、坩堝内で種子付けを行うことから、目視により種子付け工程の確認ができない。高品質の単結晶を再現良く育成するためには、育成工程において、精度の良い温度制御が必要となる。また、VB 法においては坩堝内で原料の融解凝固を行い、その凝固体を単結晶として製品とするため、坩堝との反応や坩堝からの凝固体の取り出しが、単結晶生産における大きな課題となる。

宮川等は VB 法によるサファイア単結晶育成において、育成後の単結晶と坩堝から取り出し、坩堝を再利用する技術を報告している[36]。図２－２７(a) に VB 法によるサファイア単結晶の育成の説明図を示し、図２－２７ (b)、(c) に育成したサファイアの写真を示す。サファイア結晶が坩堝から取り出せる理由は坩堝材料とサファイアの線熱膨張係数の差が影響していると考えられている。この報告では坩堝材料とサファイアの線熱膨張係数の温度依存のデータを元に、育成の冷却工程におけるサファイア結晶の外径と坩堝の内径の変化を計算している。この結果から、サファイア結晶の外径が坩堝の内径より縮み、結晶と坩堝の間に隙間ができることにより、取り出しが可能となると考えている。

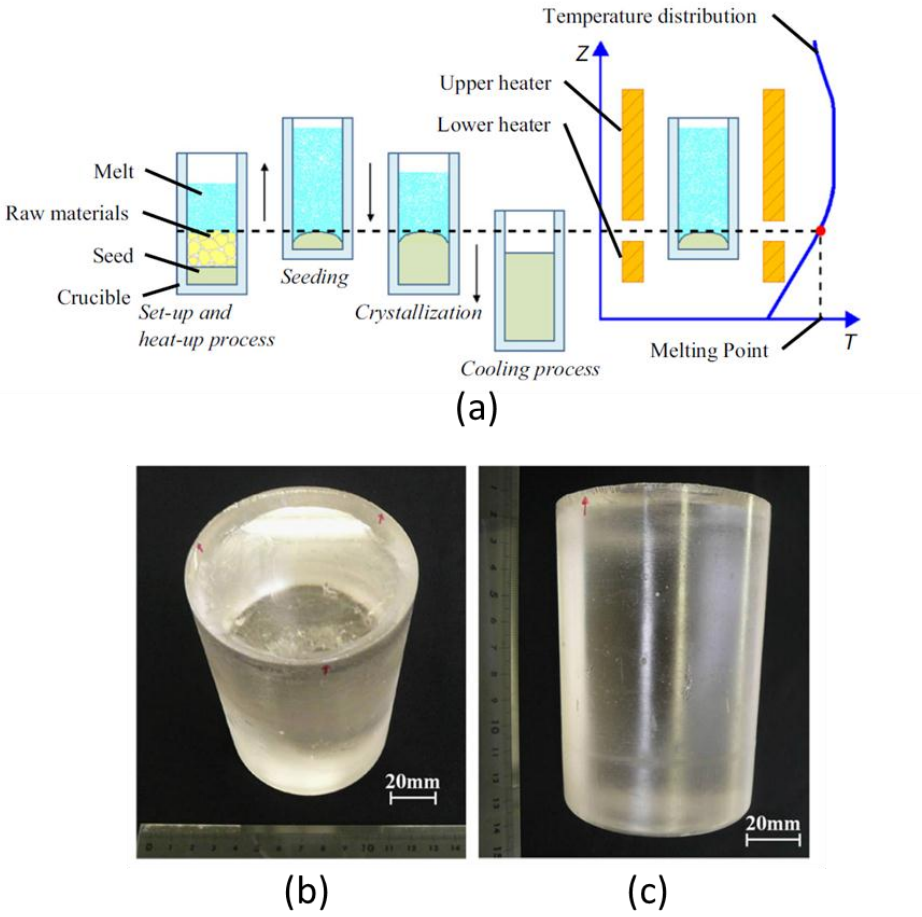



図２－２７　(a)　VB 法によるサファイア単結晶の育成の説明図、(b)、(c)　育成したサファイア単結晶の写真[36]

また、干川等はサファイア単結晶の VB 育成において、図２－２８のような熱電対システムを考案している[37]。このシステムは坩堝軸と坩堝の間に熱電対ヘッドをはめ込む構造となっており、図２－２８のように、熱電対ヘッドに W/Re (95/5%) ワイヤーと W/Re (74/26%) ワイヤーのそれぞれを設置している。この熱電対システムを用いて、サファイア単結晶を育成した場合、種子付け温度は 2012±1℃、種子付け界面から結晶の底までの距離の種子付け高さは 20±1mm となり、非常に精度良く種子付けが行われている。また、2000℃以上の高温での連続育成にいても熱電対が劣化することなく、再現良く育成実験を行うことができる。

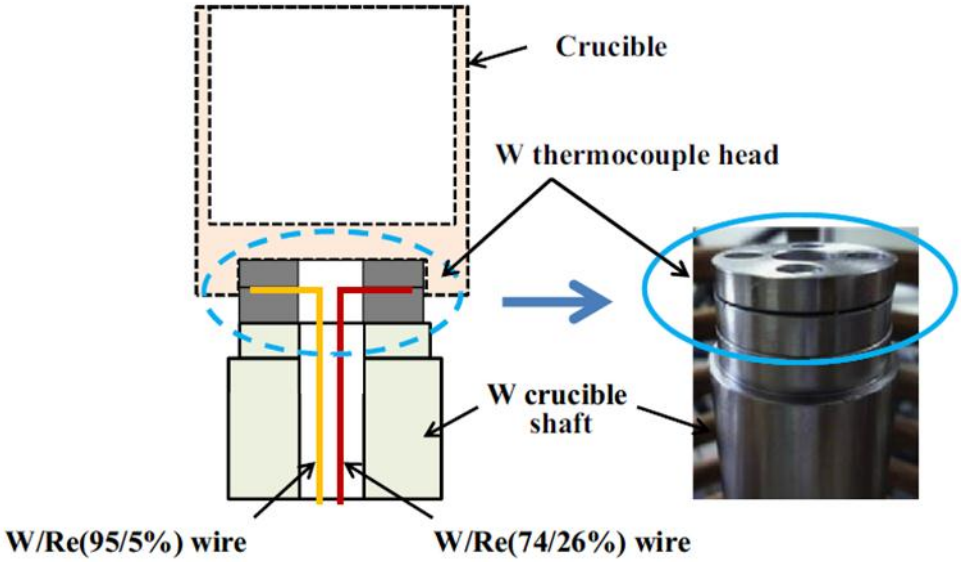



図２－２８ VB 法によるサファイア単結晶育成に使用した熱電対システム [37]

２．４．７　MGC の育成における各育成技術の比較

前述の育成方法を元に、表２－２にそれぞれの方法の長所と短所についてまとめ、Ce-doped MGC の大口径育成の生産技術の適性についてを述べる。まず、一方向凝固法においては坩堝から取り出しが困難であり、大口径育成が出来ていないことから、その生産技術には適していない。また、LHFZ 法やμ-PD 法は育成される結晶が小さいため、大量生産は困難であると考えられる。HEM については坩堝の取り出しについてはわかっていないが、熱交換器による温度制御の安定性と、熱交換器による装置自体のコストとランニングコストが課題となる。また、CZ 法については直径制御性が困難であるといこうとと高価な Ir 坩堝を使用することから、製造コストが大きくなる問題がある。

これに対して、VB 法についてはこれまでに Ce-doped MGC の大口径育成や坩堝からの凝固体の取り出しの検討は行われていない。しかしながら、MGC 内の

一方の相である $Al_2O_3$ 単結晶（サファイア）において坩堝からの 3inch の結晶の取り出しが可能であることから、その可能性は十分にあると考えられている。また、サファイア単結晶育成に使用している熱電対システムを用いることにより、精度の高い温度制御が可能となる。更に MGC 種子の代わりに MGC 内の一方の相であるサファイア単結晶の使用が可能となれば、$Al_2O_3$ 種子は MGC 種子より種子付け時に融解し難いため、種子付け時の温度制御性がより良くなることが考えられる。

これらのことから VB 法による Ce-doped MGC の育成技術は凝固体製造における再現性が高くなることが期待でき、安定的に低コストの大口径凝固体の製造が可能であると考えられる。上記内容を元に、第 3 章では Ce-doped MGC の坩堝からの取り出しについての報告を行ない、第 4 章では *a* 軸 $Al_2O_3$ 種子を用いた Ce-doped MGC 育成について報告する。

表２－２　MGC の様々な育成方法における長所と短所についてのまとめ

| | 大口径製造 | 形状制御性 | 結晶の取り出し（坩堝との反応） | 温度制御（再現性） | 製造コスト |
|---|---|---|---|---|---|
| 一方向凝固法 | × | ○ | × | × | × |
| HEM | ○ | ○ | △ | △ | △ |
| LHFZ | × | × | ○ | △ | × |
| m-PD | × | × | ○ | △ | × |
| CZ | ○ | × | ○ | △ | △ |
| VB | ？ | ○ | ？ | ○ | ？ |

## ２．５　まとめ

本章では本研究で扱う MGC 共晶体の概要、及び共晶構造の組織の一般論に触れ、Ce-doped MGC の研究実例および作製方法について述べた。Ce-doped MGC を白色 LED 用の光変換材料として使用した場合、発光面にその組織構造が転写され、面内に発光ムラが生じることが懸念される。これまでに様々な酸化物共晶体の組織構造の研究が行われており、育成速度や温度勾配により、コロニー構造やラメラ間隔などの組織構造の制御が可能であることがわかっている。Ce-doped MGC についても同様の制御法により組織構造を制御することが可能であると考えられ、第５章において、育成速度と組織構造の関係についての研究を行い、その組織構造と光学ムラについての評価を行うことで Ce-doped MGC の光変換材料としての可能性について報告する。また、これまでに様々な方法により、$Al_2O_3$/YAG MGC や Ce-doped MGC の育成が行われてきた。その中で VB 法による育成技術は坩堝から凝固体を取り出すことができ、温度制御性がよく、再現性高く連続的に育成ができる場合、Ce-doped MGC の大口径の生産技術として適していることが考えられる。このことから、第３章において、VB 法における Ce-doped MGC の坩堝からの取り出しについての研究を行い、第４章において、*a* 軸 $Al_2O_3$ 種子を用いた MGC 育成についての研究を行うことで VB 法が大口径 Ce-doped MGC の生産技術として適しているかを検討する。

## ２．６　参考文献

[1] O. Fabrichnaya, H. J. Seifert, T. Ludwig, F. Aldinger, A.Navrotsky, The assessment of thermodynamic parameters in the $Al_2O_3$-$Y_2O_3$ system and phase relations in the Y-Al-O system, Scandinavian Journal of Metallurgy 30 (2001) 175-183.

[2] D. Viechnichi, F. Schmid, Eutectic solidification in the system $Al_2O_3$/$Y_3Al_5O_{12}$,

Journal of Materials Science 4 (1969) 84-88.

[3] D. Viechnichi, F. Schmid, Investigation of the eutectic point in the system $Al_2O_3$ - $Y_3Al_5O_{12}$, Mat. Re. Bull 4 (1969) 129-136.

[4] F. Schmid, D. Viechnicki, Seeding and growth of large ceramic eutectic ingots, Proceedings of the Conference on In Situ Composites, National materials advisory board (1972) 119-125 (Session 2) .

[5] T. Mah, T. A. Parthasarathy, Processing and mechanical properties of $Al_2O_3/Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) eutectic composite, Ceram. Eng. Sci. Proc. 11 (1990) 1617-1627.

[6] Y. Waku, N. Nakagawa, T. Wakamoto, H. Ohtsubo, K. Shimizu, Y. Kohtoku, A ductile ceramic eutectic composite with high strength at 1873 K, Nature 389 (1997) 49-52.

[7] Y. Waku, in : B. Cantor, F. P. E. Dunne, I. C. Stone (Ed), Oxide eutectic ceramic composites, Metal and Ceramic Matrix Composites, IOP Publishing Ltd (2004) 407-419 (Chapter 23).

[8] N. Nakagawa, H. Ohtsubo, A. Mitani, K. Shimizu, Y. Waku, High temperature strength and thermal stability for melt growth composite, Journal of the European Ceramic Society 25 (2005) 1251-1257.

[9] Y. Waku, H. Ohtsubo, N. Nakagawa, Y. Kohtoku, Sapphire matrix composites reinforced with single-crystal YAG phases, Journal of Materials Science 31 (1996) 4663-4670.

[10] Y. Waku, N. Nakagawa, T. Wakamoto, H. Ohtsubo, K. Shimizu, Y. Kohtoku, High-temperature strength and thermal stability of a unidirectionally solidified $Al_2O_3$/YAG eutectic composite, Journal of Materials Science 33 (1998) 1217-1225.

[11] S. Sakata, A. Mitani, K. Shimizu, Y. Waku, Crystallographic orientation analysis and high temperature strength of melt growth composite, Journal of the European Ceramic Society 25 (2005) 1441-1445.

[12] S. Sakata, Y. Waku, Ceramic composite material for optical conversion and use thereof, PTC WO 2004/065324 A1, 05. 08. 2004.

[13] T. Ishikawa, S. Sakata, A. Mitani, Durable, Ultraluminous Structure for Incandescent, High-Power White-LED, International Journal of Applied Ceramic Technology 3 (2006) 144-149.

[14] S. Sakata, A. Mitani, T. Ishikawa, Light converting parts made from a melt growth composite, Phosphor Research Society, The 314th Meeting Technical Digest September 29 (2006) 1-7 (in Japanese).

[15] S. Sakata, A Solid Light Conversion Member for White LEDs Using Eutectics, Ceramics Japan 47 (2012) 139-144 (in Japanese).

[16] C. S. Frazer, E. C. Dickey, A. Sayir, Crystallographic texture and orientation variants in $Al_2O_3$–$Y_3Al_5O_{12}$ directionally solidified eutectic crystals, Journal of Crystal Growth 233 (2001) 187–195.

[17] 自動車用 LED ヘッドランプの最新動向徹底解説, (2012) Electronic Journal 第 1475 回 Technical seminar.

[18] W. A. Tiller, Liquid Metals and Solidification, American Society for Metals, Cleveland (1958) 276.

[19] M.Hillert, H.Steinhauser, Jernkont. Ann 144 (1960) 520.

[20] K. A. Jackson, J. D. Hunt, Binary eutectic solidification, Transactions of Metllurgical Society of AIME 236 (1966) 843.

[21] K. A. Jackson, J. D. Hunt, Lamellar and Rod Eutectic Growth, Transactions of

Metllurgical Society of AIME 236 (1966) 1129.

[22] R. L. Ashbrook, Directionally Solidified Ceramic Eutectics, Journal of The American Ceramic Society 60 (1977) 428-435.

[23] V. S. Stubican, R. C. Bradt, Eutectic solidification in ceramic systems, Annual Review of Materials Science 11 (1981) 267-297.

[24] W. J. Minford, R. C. Bradt, V. S. Stubican, Crystallography and microstructure of directionally solidified oxide eutectics, Journal of the American Ceramic Society 62 (1979) 154-157.

[25] F. L. Kennard, R. C. Bradt, V. S. Stubican, Directional solidification of the $ZrO_2$-MgO eutectic, Journal of the American Ceramic Society 57 (1974) 428-431.

[26] Y. Mizutani, H. Yasuda, I. Ohnaka, N. Maeda, Y. Waku, Coupled growth of unidirectionally solidified $Al_2O_3$–YAG eutectic ceramics, Journal of Crystal Growth 244 (2002) 384-392.

[27] J. W. Rutter, B. Chalmers, A prismatic substructure formed during solidification of metals, Canadian Journal of Physics 31(1953) 15-39.

[28] W. Kurz, D. J. Fisher, Fundamentals of solidification, Trans Tech Publication (1984) p51.

[29] W.A Tiller, K.A Jackson, J.W Rutter, B Chalmers, The redistribution of solute atoms during the solidification of metals, Acta Metallurgica 1 (1953) 428-437.

[30] A. Yoshikawa, B. M. Epelbaum, K. Hasegawa, S. D. Durbin, T. Fukuda, Microstructures in oxide eutectic fibers grown by a modified micro-pulling-down method, Journal of Crystal Growth 205 (1999) 305-316.

[31] 坂田信一, 特開 2004-238254.

[32] C.P. Khattak, F. Schmid, Growth of the world's largest sapphire crystals, Journal of

Crystal Growth 225 (2001) 572–579.

[33] B.M. Epelbaum, A. Yoshikawa, K. Shimamura, T. Fukuda, K. Suzuki, Y. Waku, Microstructure of $Al_2O_3/Y_3Al_5O_{12}$ eutectic fibers grown by μ-PD method, Journal of Crystal Growth 198/199 (1999) 471-475.

[34] Q. Sai, Z. Zhao, C. Xia, X. Xu, F. Wu, J. Di, L. Wang, Ce-doped Al2O3-YAG eutectic and its application for white LEDs, Optical Materials 35 (2013) 2155-2159.

[35] S. Uda, H. Inaba, J. Harada, K. Hoshikawa, Growth of langasite via Bridgman technique along [0 0 0 1], [2-1-10] and [0 1-1 1] for piezoelectric applications, Journal of Crystal Growth 271 (2004) 229-237.

[36] C. Miyagawa, T. Kobayashi, T. Taishi, K. Hoshikawa, Demonstration of crack-free c-axis sapphire crystal growth using the vertical Bridgman method, Journal of Crystal Growth 372 (2013) 95-99.

[37] K. Hoshikawa, J. Osada, Y. Saitou, E. Ohba, C. Miyagawa, T. Kobayashi, J. Yanagisawa, M. Shinozuka, K. Kanno, Vertical Bridgman Growth of Sapphire －Seed crystal shapes and seeding characteristics －, Journal of Crystal Growth 395 (2014) 80-89.

# 第３章

# VB 法による Ce-doped MGC 育成の坩堝設計

## ３．１　緒言

第２章で示したように、Ce-doped MGC の育成方法にはブリッジマン炉を用いた一方向凝固法と Czochralski (Cz) 法があり[1-5]、坂田等はブリッジマン炉を用いた一方向凝固法による Ce-doped MGC の育成を報告している[1-4]。この方法は育成条件が決まれば、ほぼ自動運転が可能であるため、簡易的な製造方法として期待できる。また、坂田は薄肉のモリブデン (Mo) 坩堝に Mo 製の入れ子を配置した坩堝の構成で MGC の育成を行なっている。この坩堝を用いることで、種子結晶を配置しなくても育成中の固液界面形状を凸に制御することにより、$Al_2O_3$ 相、YAG 相共に一定の結晶方位とし、MGC の異方位成長を抑制することが可能となる[6]。しかし、この方法を用いた Ce-doped MGC の育成は育成後に坩堝から凝固体を取り出したとの報告はなく、坩堝を破壊し、凝固体を取り出すため、坩堝の再利用はできていない。また、直径 3inch 以上の MGC 育成では異方位成長の抑制が困難となる。これにより、育成した MGC は多結晶となり、多くのクラックが発生してしまう。一方、Cz 法で育成された Ce-doped MGC の大きさは直径 25mm、高さ 50mm であり[5]、小さいサイズの凝固体が報告されている。また、育成した Ce-doped MGC の組織構造や光学特性については報告されているが結晶方位についての報告はない。

本章では第２章で示したサファイア単結晶と同様の方法[7] を用い、VB 法による Ce-doped MGC の育成を行うにあたり、破壊せずに Ce-doped MGC 凝固体を取り出せる坩堝を検討した。３．２においては坩堝材料に注目し、坩堝材料と MGC の熱膨脹の関係を利用し、坩堝からの MGC の取り出しの可能性について検討する。坩堝材料には熱膨張率に大きく差のある Mo、イリジウム (Ir) 坩堝を用いて、VB 法による Ce-doped MGC を育成し、坩堝からの MGC の取り出しを行う。また、Ce-doped MGC の線熱膨張係数の温度依存性を測定し、坩堝材料

との熱膨張係数との比較し、線熱膨張係数の温度依存性データから育成中のMGC の外径と坩堝の内径を計算する。この計算結果を元に、Ce-doped MGC の坩堝からの取り出しについてを考察する。一方、これまでの検討結果から坩堝の肉厚が坩堝からの MGC の取り出しに影響していると考えられることから、３．３では厚みの異なる坩堝を用いて Ce-doped MGC の育成を行い、MGC の取り出しと坩堝の厚みの関係を実験と数値解析から研究した。

## ３．２　VB 法による Ce-doped MGC 育成と坩堝からの取り出しの検討

### ３．２．１　実験方法

#### ３．２．１．１　Ce-doped MGC 育成炉、及びホットゾーンの構成

図３－１に本実験の Ce-doped MGC 育成に用いた高周波加熱式の VB 炉の写真と図３－２に炉内の模式図を示す。VB 炉は Mo 坩堝軸上に坩堝が設置され、回転し、垂直方向へ移動が可能な構造となっている。坩堝底の温度を測定するために､坩堝軸の中に図２－２８で示した方式で W/Re 熱電対が挿入されている[8]。加熱方式は高周波誘導コイルを用いてカーボン発熱体を加熱し、その輻射熱により、坩堝を加熱する方式を用いている。炉内は 2L/min の流量で Ar ガスを流し、約 100kPa の圧力に維持した。

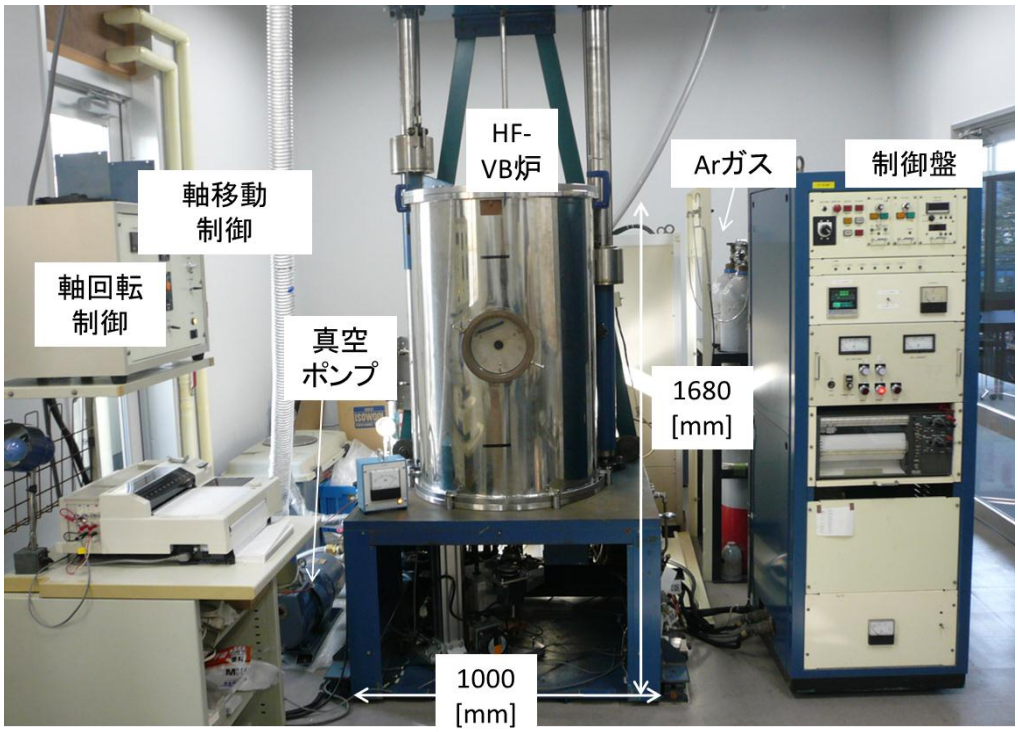



図３－１　高周波加熱式 VB 炉の写真

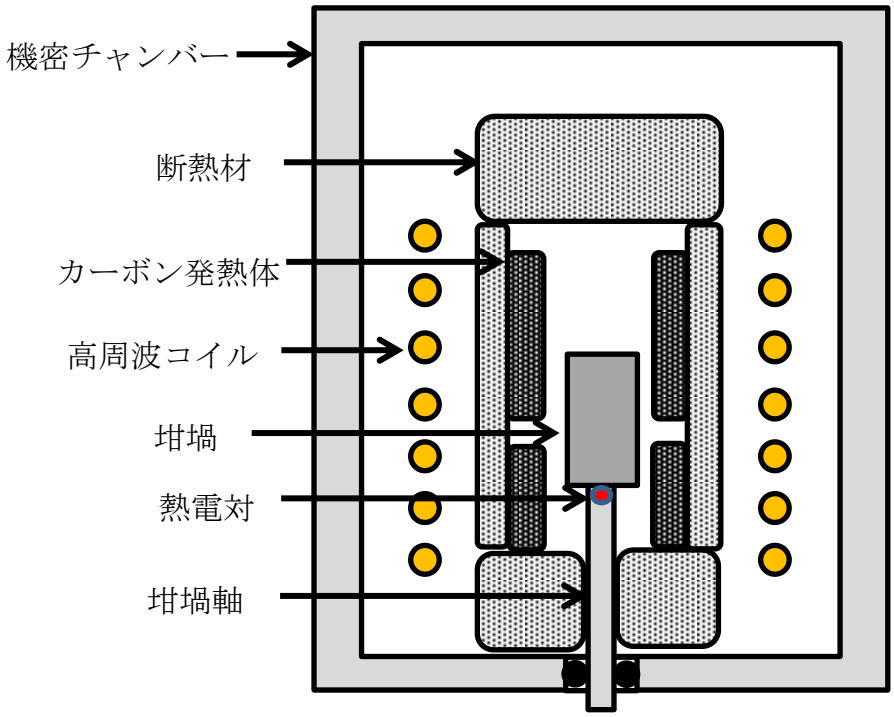



図３－２　高周波加熱式 VB 炉内の模式図

### ３．２．１．２　坩堝材の選定と形状

Ce-doped MGC の共晶温度が報告されている $Al_2O_3$/YAG の共晶温度の 1810℃[9]とほぼ同等と考えた場合、実験に使用可能となる坩堝の金属材料はその共晶温度より高い耐熱性を持った材料でなくてはならない。上記のことから、使用できる金属材料は高融点金属であるイリジウム (Ir) 、モリブデン (Mo) 、タングステン (W) とモリブデン - タングステン (Mo-W) 合金が考えられる。本研究ではその中でも最も熱膨張係数の大きい Ir と熱膨張係数の小さい Mo を用い、MGC と坩堝材料について MGC の融点となる共晶温度から常温までの線熱膨張係数の比較を行った。そして、それぞれの線熱膨張係数から計算により、坩堝の内径と MGC の外径を求め、冷却工程におけるそれぞれの径の収縮量を定量的に計算した。坩堝は内径が 1 inch、厚みが 3mm、長さが 120mm の形状の Ir、Mo 坩堝を用いた。検討した坩堝全てにおいて、凝固体の取り出しを容易にするため、内側の形状を数度傾斜させる構造とした坩堝を用意した。

### ３．２．１．３　種子結晶および原料

図３－３(a) に坩堝内の原料と種子結晶の配置図、図３－３ (b) に使用した MGC 種子の結晶方位を示す。坩堝内の原料と種子結晶の配置は図３－３ (a) のように種子結晶の上に原料を設置した。種子結晶には事前に一方向凝固法で育成した Ce-doped MGC のブロックを用い、図３－３(b) のように MGC 内の $Al_2O_3$ 相、YAG 相のそれぞれの結晶方位が育成方向に対して、[11-20] (*a* 軸)、[011] となる MGC ブロックを用いた。また、この種子結晶の結晶方位の $Al_2O_3$ 相の[0001] ( *c* 軸) と YAG 相の[-112] は育成方向に垂直方向になり、これらの結晶方位は平行関係となっている。種子結晶の大きさは坩堝の内径と同様となるように直径 25mm とした。

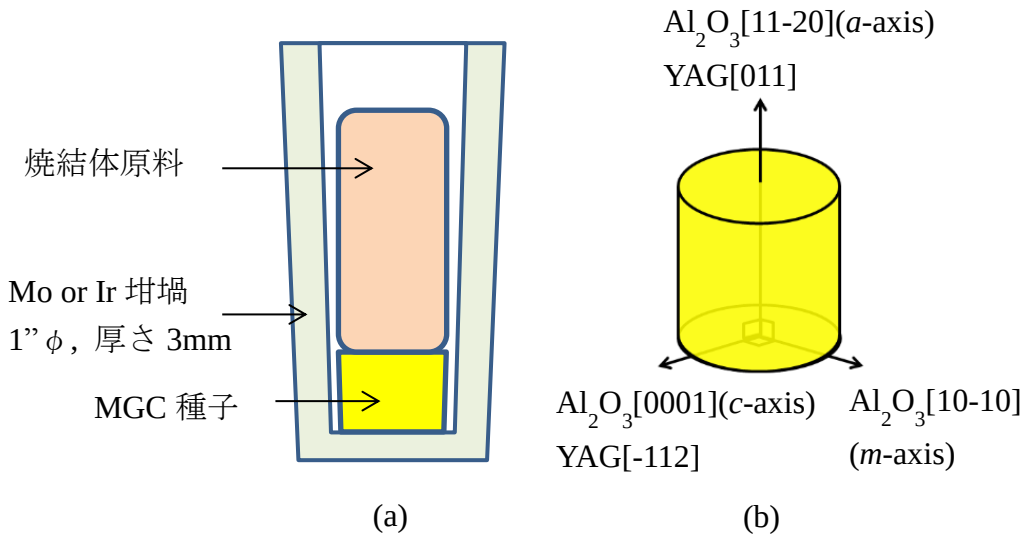



図３－３　(a) 坩堝内の配置　(b) MGC 種子結晶の結晶方位

Ce-doped MGC の原料には以下の手順で作製した焼結体を用いた。原料作製のフローチャートを図３－４に示す。市販されている $Al_2O_3$ 粉末　(AKP-20, 住友化学製) 、$Y_2O_3$ 粉末 (純度 99.999%, 信越化学製) 、$CeO_2$ 粉末 (純度 99.99%, 信越化学製) を$(Y_{0.99}Ce_{0.01})_3Al_5O_{12}$: 20mol%、$Al_2O_3$: 80mol%となるように秤量し、エタノールと共にポリポットに混入した。その後、ボールミルにより 15 時間の湿式混合を行い、エバポレータを用い、エタノールの脱媒を行った。脱媒された混合粉末は大気雰囲気において 1000℃、5 時間の焼成を行った。焼成後の粉末をゴム型に詰めて、150MPa、5 分の条件下で Cold Isostatic Pressing (CIP) による成型を行った。CIP 後の成型体を大気雰囲気下において、1700℃、3 時間の焼成を行い、焼結体の原料を作製した。作製した焼結体の密度は約 4.0g/cm$^3$ であった。

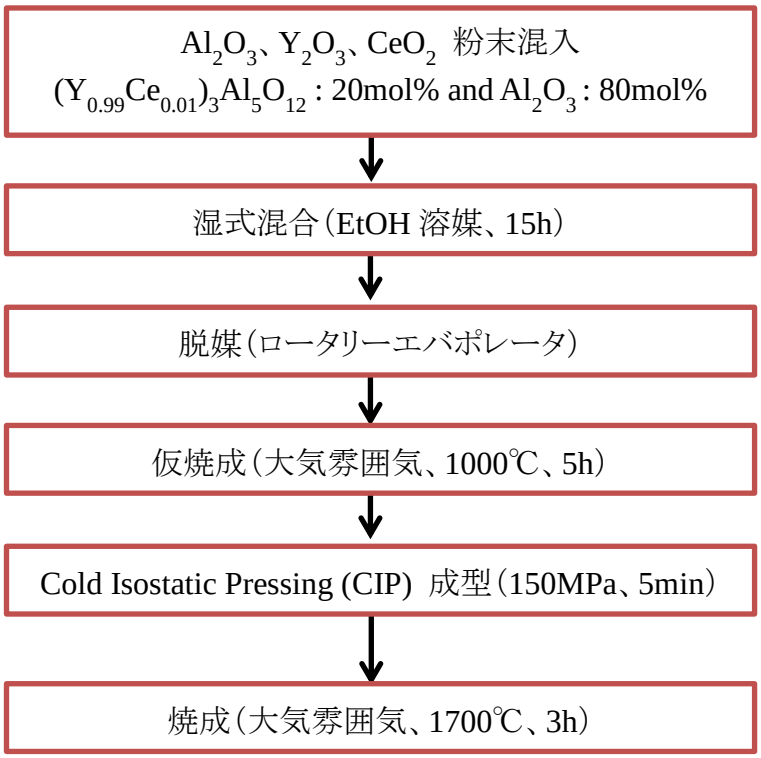



図３－４　焼結原料作製フローチャート

３．２．１．４　VB 法による育成方法

図３－５に VB 法による Ce-doped MGC の育成の説明図を示す。種子結晶と原料を入れた坩堝を炉内の坩堝軸上に設置した。炉内の温度分布を前もって測定しておいた温度分布になるように高周波誘導コイルの出力を調整し、熱電対の温度が安定するまで数時間保持した。種子付け工程において、坩堝を原料焼結体全てと種子結晶の上部の一部が融解する種子付け位置まで上昇させた。その後、育成工程となり坩堝を 2mm/h の速度でゆっくりと引き下げた。全ての融液が凝固し終わった後、炉内は常温まで 100K/h の速度で冷却し、坩堝を炉内から取り出した。取り出された坩堝を逆さにし、場合によっては坩堝底をプラスチックハンマーで叩くことによって、坩堝から凝固体を取り出した。取り出した凝固体は大気雰囲気下において、1500℃、3 時間の熱処理を行った。

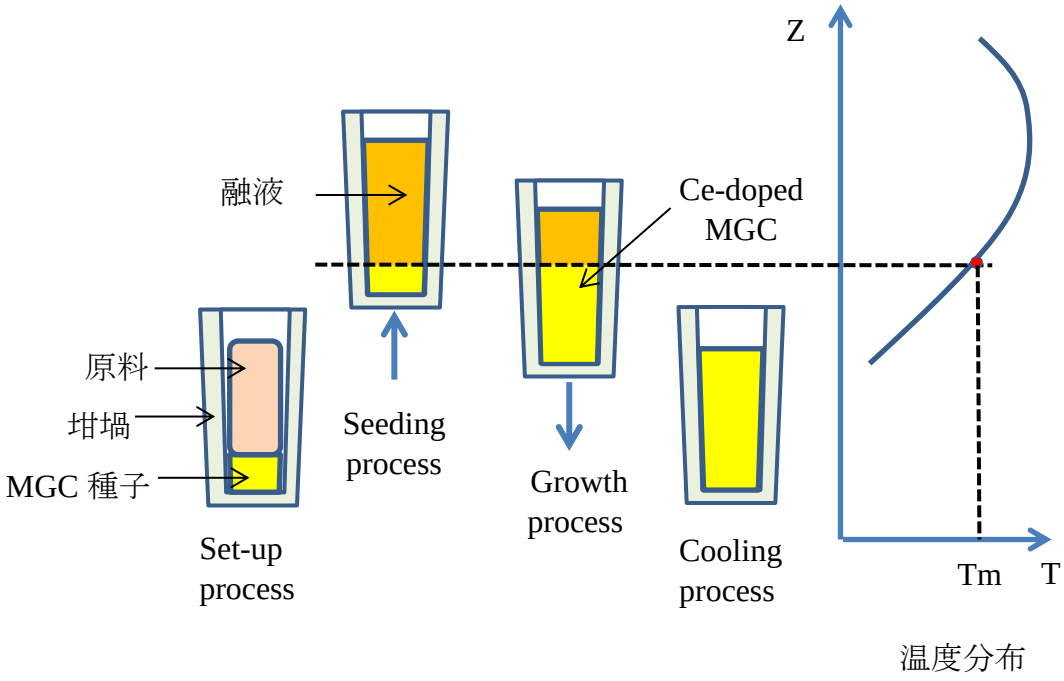



図３－５　VB 法による育成説明図

３．２．１．５　育成した MGC の評価方法

育成した Ce-doped MGC は凝固体の底部から 40mm の高さの横切断ウェハを切り出し、研磨したウェハについて Scanning Electron Microscope (SEM) による反射電子像の測定を行うことで、MGC の組織構造を観察した。また、同様の位置の凝固体の粉砕粉を用意し、CuK$_\alpha$線を線源とした X-Ray Diffraction (XRD) による MGC の構造解析を行い、その組成を同定した。

Ce-doped MGC の結晶方位は下記の方法で測定した。育成方向に垂直となるように底部から 40mm の高さのウェハサンプルを切り出し、ウェハの中心部の極点測定を行った。測定装置は Rigaku 社製の Advanced Thin film X-ray system-Grazing (ATX-G) を用いた。$Al_2O_3$ については (30-30)、YAG については (400) の極点測定を行い、それぞれの面から育成面に垂直方向のステレオ投影図を作成し、育成方向に対する[11-20] $Al_2O_3$、[011]YAG と[0001] $Al_2O_3$、[-112] YAG の方位を確認した。

### ３．２．１．６　MGC の熱膨張係数測定

本研究の Ce-doped MGC の線熱膨張係数測定は JISZ2285:2003 を元とした方法によって、図３－６で示されている品川煉瓦製の SL-2000M を用いた測定を行った。サンプル形状は図３－６で示すような台形型であり、長手方向に MGC 内の $Al_2O_3$ の[10-10] (*m* 軸)、[0001] (*c* 軸) が向いている二種類のサンプルを用意した。測定条件は 100cc/min の流量の Ar 大気圧雰囲気下において、373K から 1773K の温度範囲で行った。図３－６に示すようにサンプル台にサンプルを設置し、ポリゴンミラーにより広げたレーザー光をサンプルの全面に照射し、レーザー光がサンプルに照射されることで生じた影の長さからサンプル長さを測定した。その後、サンプルを加熱し、サンプル長さの温度変化を測定した。今回の実験では Ce-doped MGC の共晶温度と $Al_2O_3$/YAG の共晶温度はほぼ同等と考え、共晶温度は $Al_2O_3$/YAG の 2083K を用いた。共晶温度から常温までの線熱膨張係数 $\alpha$ は測定数値から式 (1) に従い、計算より求めた。ここで $L_0$ は測定前のサンプルの長さ、$T$ は測定温度、$L$ は測定温度におけるサンプルの長さである。

$$\alpha = \frac{dL}{dT}\frac{1}{L_0} \quad (1)$$

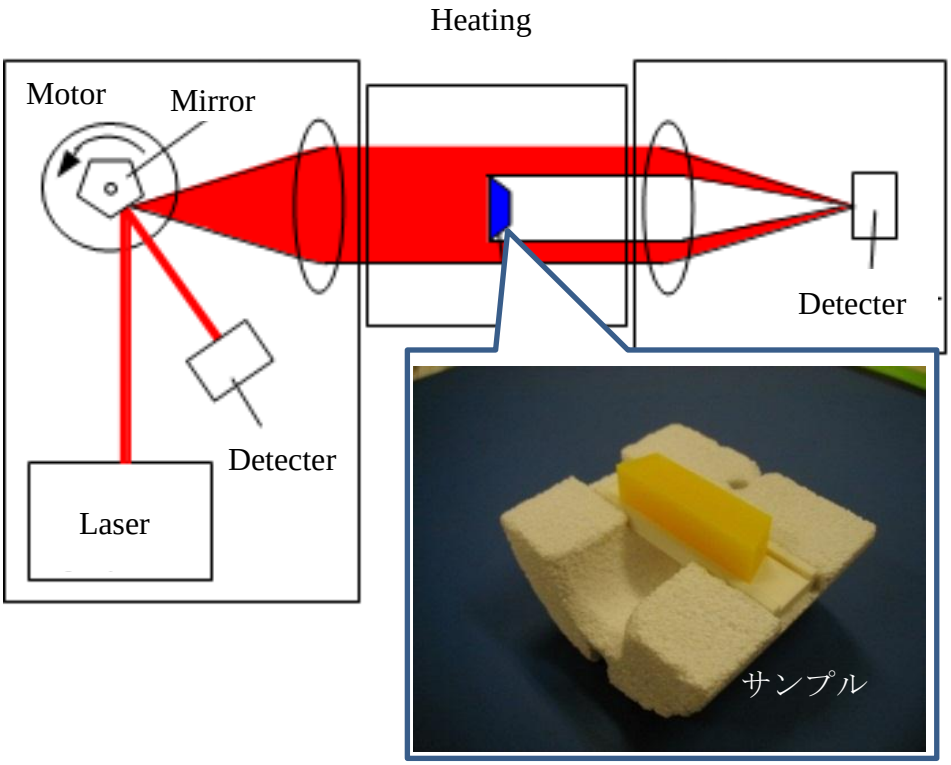



図３－６　Ce-doped MGC の線熱膨張係数測定

３．２．２　結果と考察

３．２．２．１　育成した MGC

図３－７(a) に Mo 坩堝で育成した Ce-doped MGC の写真、図３－７(b) に育成方向に平行に切断したウェハの写真を示す。凝固体にはクラックはなく、白い矢印で指し示した部分に薄らではあるが、色の違いが確認できる。この位置が種子結晶と育成した Ce-doped MGC の境界となる種子付け界面であると予測される。切断ウェハを確認したところ、白い矢印で示した位置に凸形状の種子付け界面が観察された。赤い点線の位置が育成前の種子結晶の位置であり、種子付け工程までに 14mm の長さの種子結晶が融解したことがわかった。

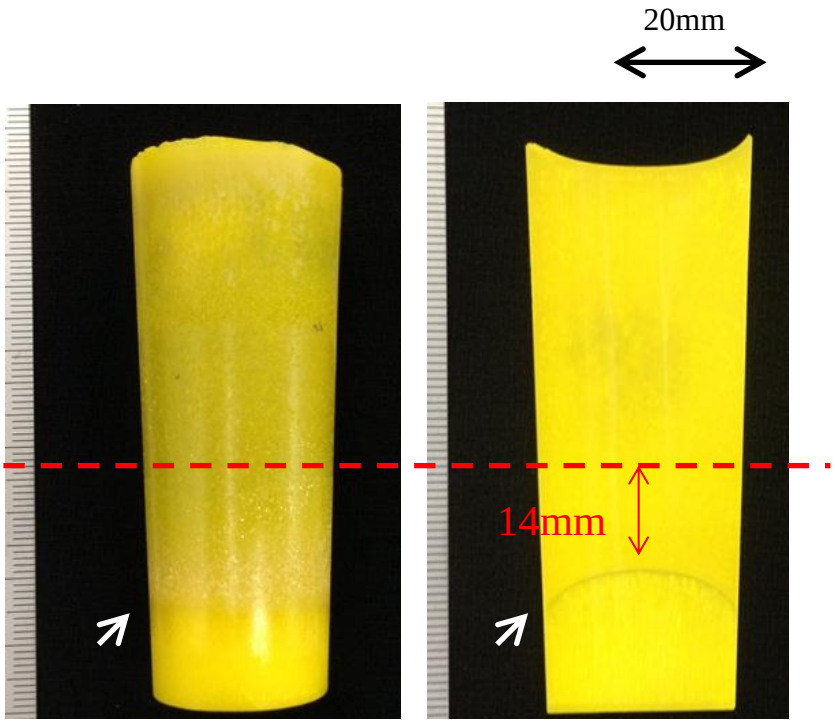



図３－７　(a) Mo 坩堝で育成した Ce-doped MGC と(b) 切断ウェハの写真

図３－８に Mo 坩堝で育成した凝固体の SEM を用いた反射電子像測定による MGC 組織構造写真を示す。EDS スペクトルによる組成分析から、暗く見える相が $Al_2O_3$ 相であり、明るく見える相が YAG:Ce 相であることが確認された。組織構造は二つの相が三次元的に複雑に絡み合ったラメラ構造であり、従来報告されている Ce-doped MGC の組織構造[2]とほぼ同等であった。

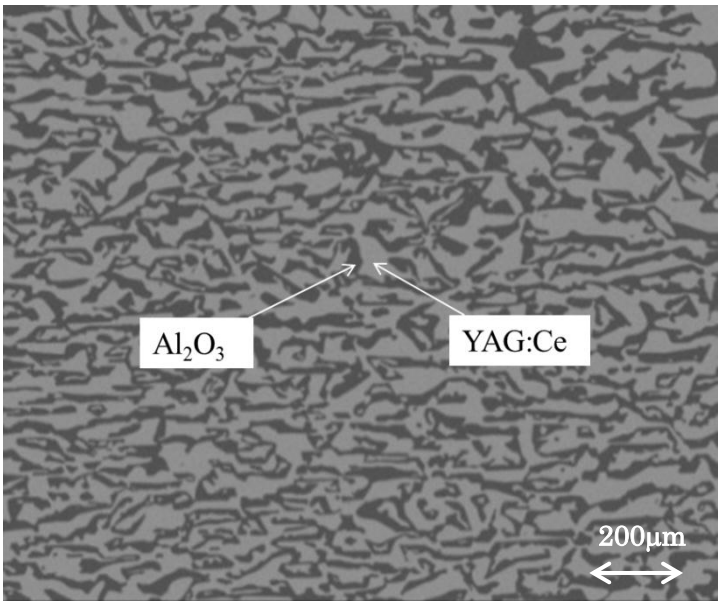



図３－８　Mo 坩堝で育成した Ce-doped MGC の反射電子像

図３－９に Mo 坩堝で育成した MGC の XRD パターンを示す。XRD パターンは $Al_2O_3$ と YAG の二つの相が存在することを示している。これらの結果から今回の VB 法によって育成した Ce-doped MGC はこれまで報告されている Ce-doped MGC と同等であることが確認された。

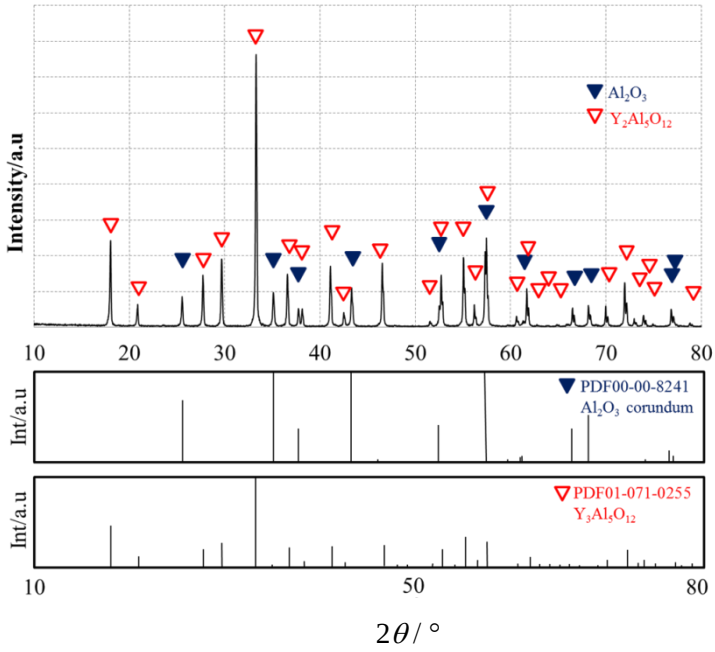



図３－９　Mo 坩堝で育成した Ce-doped MGC の XRD パターン

図３－１０は Mo 坩堝と Ir 坩堝内で育成された Ce-doped MGC の育成方向に平行方向の極点図とステレオ投影図である。Mo 坩堝内で育成された MGC の $Al_2O_3$ [11-20]、[0001]と YAG [001]、[-112] のステレオ投影図は種子結晶と同様の結晶方位を示し、これにより育成した MGC は種子結晶の結晶方位を引き継いでいることがわかった。一方、Ir 坩堝内で育成された MGC においては $Al_2O_3$ の結晶方位は種子結晶と同様であるが、YAG の結晶方位については種子結晶の結晶方位に対して約 13°傾いていることが確認された。更に図３－１０の極点図から、YAG 相内には他の結晶方位が存在することも示された。これは Ir 坩堝内で育成した MGC は種子結晶の結晶方位を引き継いでいないことを示している。

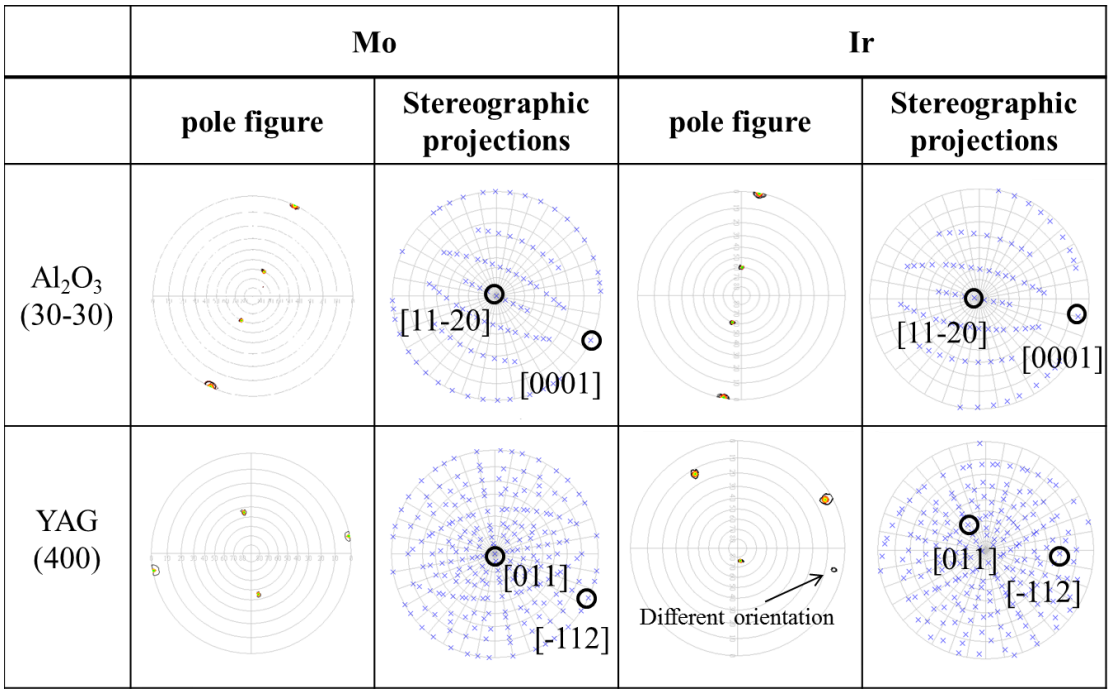



図３－１０　Mo、Ir 坩堝で育成した Ce-doped MGC の極点図とステレオ投影図

３．２．２．２　育成した MGC の坩堝からの取り出し

図３－１１(a)、(b) に育成後に炉内から取り出した内径 1 inch の Mo 坩堝と

Ir 坩堝の写真を示す。それぞれの坩堝には Ce-doped MGC の凝固体が入っている。図３－１１(a) に示すように、Mo 坩堝で育成された凝固体は坩堝を逆さにすることで簡単に坩堝から取り出すことができた。しかし、図３－１１(b) に示すように、Ir 坩堝で育成された凝固体については逆さにし、プラスチックハンマーで叩いたが、全く取り出すことができなかった。凝固体の取り出しと坩堝の形状の関係を調べるために、育成前後の Ir 坩堝の外径を比較したところ、Ir 坩堝の外径は育成後に約 100μm ほど増加していた。この原因については Ir と Mo の熱膨張係数と関係していると考えており、次節で説明する。容易に取り出せなかった Ir 坩堝内で育成された Ce-doped MGC は図３－１２のように坩堝を破壊して凝固体を取り出した。

また、我々は Mo より熱膨張係数の小さい W と Mo/W 合金 (W:51wt%/Mo:49wt%) 製の内径 1inch サイズの坩堝についても検討を行なった。どちらの坩堝についても坩堝からの凝固体の取り出しが可能であることが確認され、Mo 坩堝より熱膨張係数の小さい材料を坩堝に用いた場合、凝固体の坩堝からの取出しが可能になることが示された。

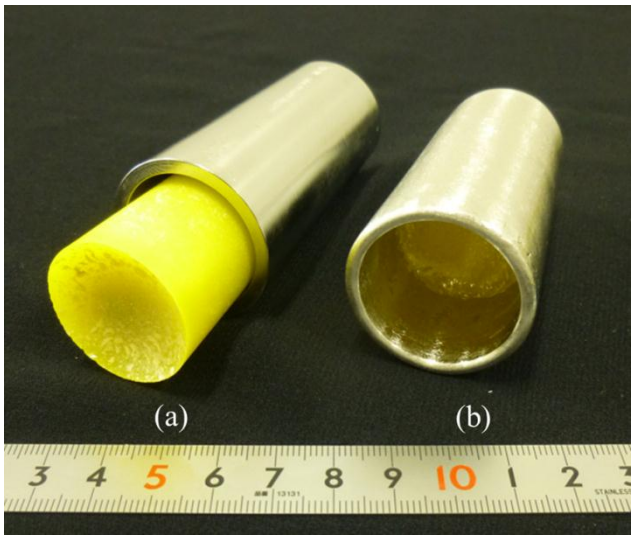



図３－１１ 育成後の 1 inch の (a) Mo 坩堝と (b) Ir 坩堝とそれぞれの坩堝に入っている Ce-doped MGC の写真



図３－１２　育成後に破壊した Ir 坩堝

３．２．２．３　熱膨張係数測定結果と取り出しに関する考察

図３－１３に今回測定した Ce-doped MGC の線熱膨張係数の温度依存性と坩堝材料の Mo と Ir の線熱膨張係数の温度依存性を示す。Ce-doped MGC の線熱膨張係数の測定方向は育成方向に垂直となる MGC 内の $Al_2O_3$ の *m* 軸と *c* 軸の二つの方向である。Mo と Ir のそれぞれの線熱膨張係数の温度依存性は従来より報告されているのデータを用いた[10,11]。本研究で測定した Ce-doped MGC の線熱膨張係数の温度依存性は、落合等により報告されている Ce のない $Al_2O_3$/YAG MGC の線熱膨張係数の温度依存性[12]と大きな違いはなかった。この結果は今回育成した Ce-doped MGC 内の Ce 量が少なかったため、線熱膨張係数に対しての影響はほとんどなかったと推測される。図３－１３に示すように、常温から MGC の融点 (2083K) の範囲において Mo の線熱膨張係数は常に Ce-doped MGC の線熱膨張係数より小さい。これに対して Ir の線熱膨張係数は 1457K から MGC の融点の温度範囲において MGC 内の $Al_2O_3$ の *m* 軸方向の線熱膨張係数よりも大きく

なり、1882K 以上では MGC 内の $Al_2O_3$ の *c* 軸方向の線熱膨張係数よりも大きくなる。この結果から Mo 坩堝については育成後に MGC が坩堝内径よりも縮むことが示唆され、坩堝と凝固体の間に隙間が生じることで、坩堝から容易に取り出せたこと推測される。

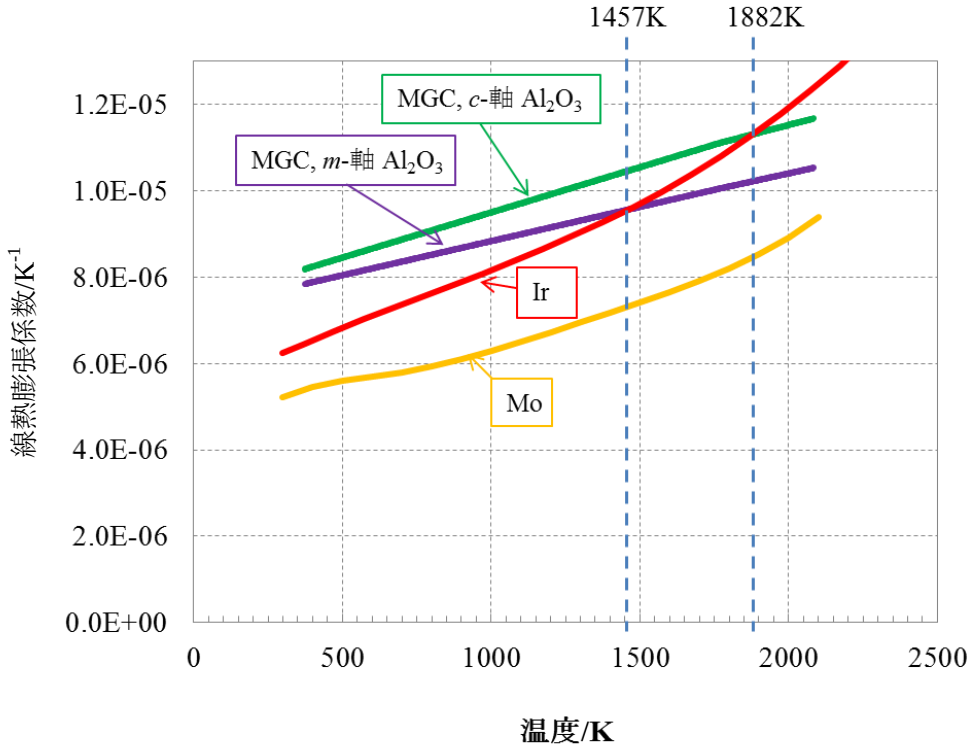



図3－13 育成した Ce-doped MGC の *c* 軸 $Al_2O_3$ 方向と *m* 軸 $Al_2O_3$ 方向と坩堝材料の Mo、Ir の線熱膨張係数の温度依存性

図３－１４に Ce-doped MGC の融点から常温にいたる温度範囲における Ce-doped MGC の $Al_2O_3$ の *m* 軸方向と $Al_2O_3$ の *c* 軸方向の外径の温度依存性を示す。このグラフは図３－１３の線熱膨張係数の温度依存性データを用いて計算したものである。また、Mo と Ir 坩堝の内径の温度依存性についても同様の方法で計算を行い、図３－１４に示した。この計算において、育成直後の Ce-doped MGC の融点における Ce-doped MGC の $Al_2O_3$ の *m* 軸方向と $Al_2O_3$ の *c* 軸方向の外径の値と Mo と Ir 坩堝の内径の値を 1.0 と規格化した。図３－１４に示されて

いるように MGC の融点から常温の全ての温度範囲において、Mo 坩堝の内径は Ce-doped MGC の $Al_2O_3$ の *m* 軸方向と $Al_2O_3$ の *c* 軸方向の外径よりも常に大きくなっていることがわかった。この結果は Mo 坩堝内で育成された MGC が Mo 坩堝から容易に取り出せるという事実と一致している。

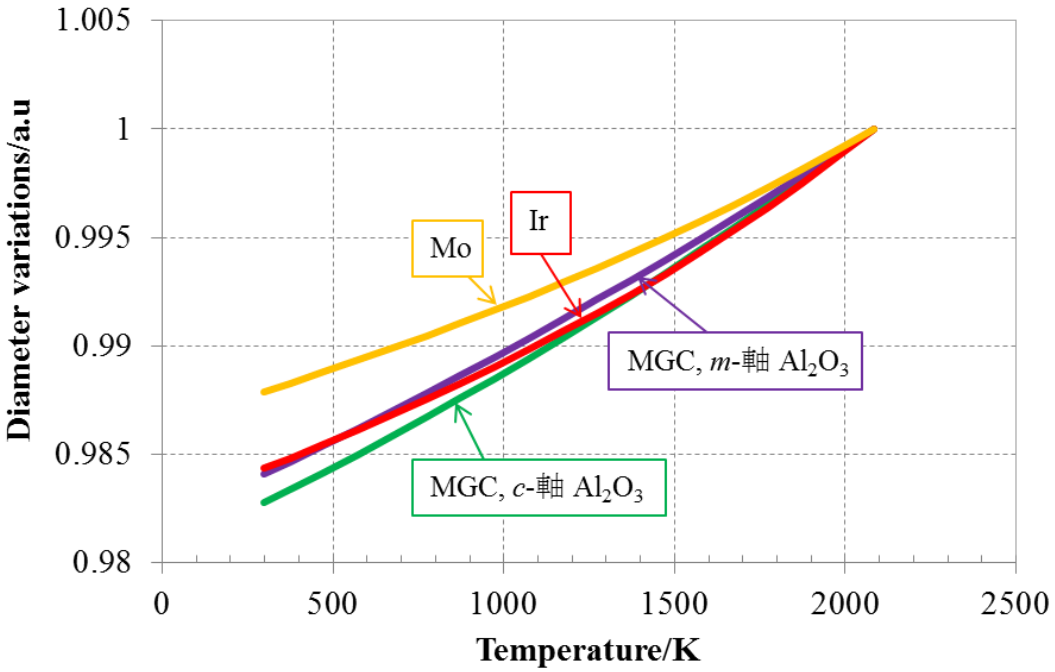
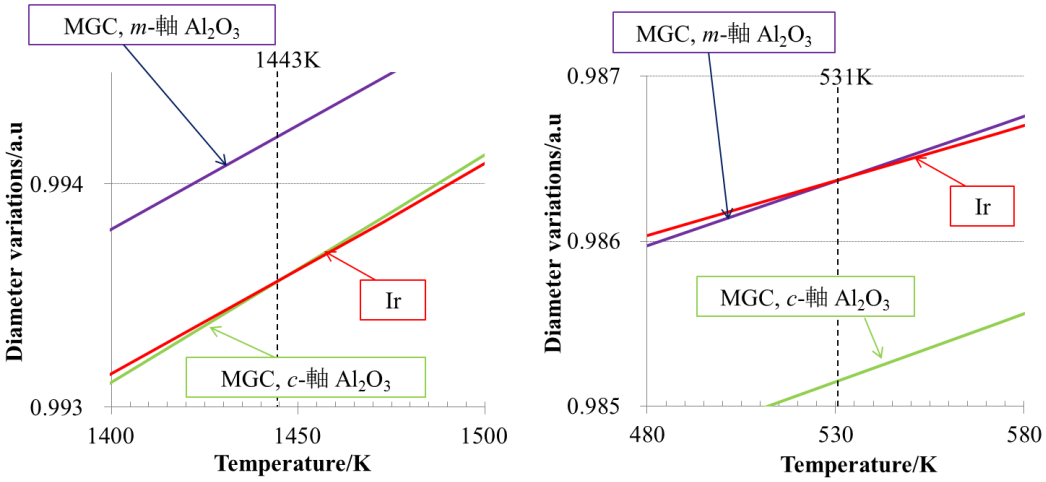



図３－１４　Ce-doped MGC の融点から常温の全て温度範囲における Ce-doped MGC の $Al_2O_3$ の *m* 軸方向と $Al_2O_3$ の *c* 軸方向の外径と Mo と Ir 坩堝の内径の温度依存性

図３－１５に図３－１４の Ir 坩堝の結果の拡大図を示す。図３－１５(a) に示すように Ir 坩堝の内径は MGC の融点から 1443K の温度範囲において、Ce-doped MGC の $Al_2O_3$ の *c* 軸方向の外径より小さくなり、図３－１５(b) に示すように、融点から 531K の温度範囲では Ce-doped MGC の $Al_2O_3$ の *m* 軸方向の外径より小さくなっている。この結果からこれらの温度範囲において、Ir 坩堝の内壁と MGC のそれぞれの方向の外壁との間に Ir 坩堝の収縮による強い応力が生じると推測

される。これらの結果は図３－１１(b) のように Ir 坩堝内で育成された Ce-doped MGC が坩堝から取り出すことができないという事実と対応している。




(a) 高温領域の拡大図　　(b) 低温領域の拡大図

図３－１５ Ce-doped MGC の融点から常温の全て温度範囲における Ce-doped MGC の $Al_2O_3$ の *m* 軸方向と $Al_2O_3$ の *c* 軸方向の外径と Mo と Ir 坩堝の内径の温度依存性の (a) 高温領域の拡大図、(b) 低温領域の拡大図

また、Ce-doped MGC を育成した後の Ir 坩堝の外径の約 100μm の広がりについても MGC と Ir 坩堝の熱膨張係数の差が影響していると考えられる。種子付け工程までの熱膨張により、大きく広がった Ir 坩堝は育成、冷却工程を経て、常温の大きさまで収縮するはずである。しかしながら、図３－１５の結果のように冷却工程の高温領域において、MGC の収縮量は Ir 坩堝より小さいため、坩堝内の収縮が小さい MGC の影響で Ir 坩堝は収縮できず塑性変形が生じ、この結果から育成後の Ir 坩堝は育成前よりも大きくなったと考えられる。

図３－１６に Ce-doped MGC の外径と坩堝の内径の温度依存性の結果をまとめ、坩堝から凝固体を取り出すメカニズムの説明図を示す。Ce-doped MGC より線熱膨張係数が小さい Mo については種子付け工程において、原料が融解し、

融液が入った坩堝は拡大する。冷却工程において、凝固した Ce-doped MGC は坩堝よりも収縮することから坩堝と凝固体の間に隙間が生じ、凝固体の取り出しが可能となる。また、Ce-doped MGC より線熱膨張係数が大きい Ir については種子付け工程において、融液が入った Ir 坩堝は Mo 坩堝よりも大きく膨張すると推測される。その後、冷却工程において、Ir 坩堝は凝固した Ce-doped MGC よりも収縮しようとするが坩堝内の凝固体が収縮しないため、坩堝と凝固体の間に強い応力が発生する。この応力により、凝固体と坩堝壁が強力に密着してしまい、凝固体の取り出しが不可能となる。また、図３－１０に示したように、Ir 坩堝で育成した MGC 内の YAG の結晶方位は種子結晶の結晶方位に対して約 13°傾いている。この原因は Ir 坩堝内で作製した MGC の YAG 相は冷却工程の比較的高い温度領域において生じた応力によって、塑性変形を起こし、結晶方位に影響を与えたものと推察される。

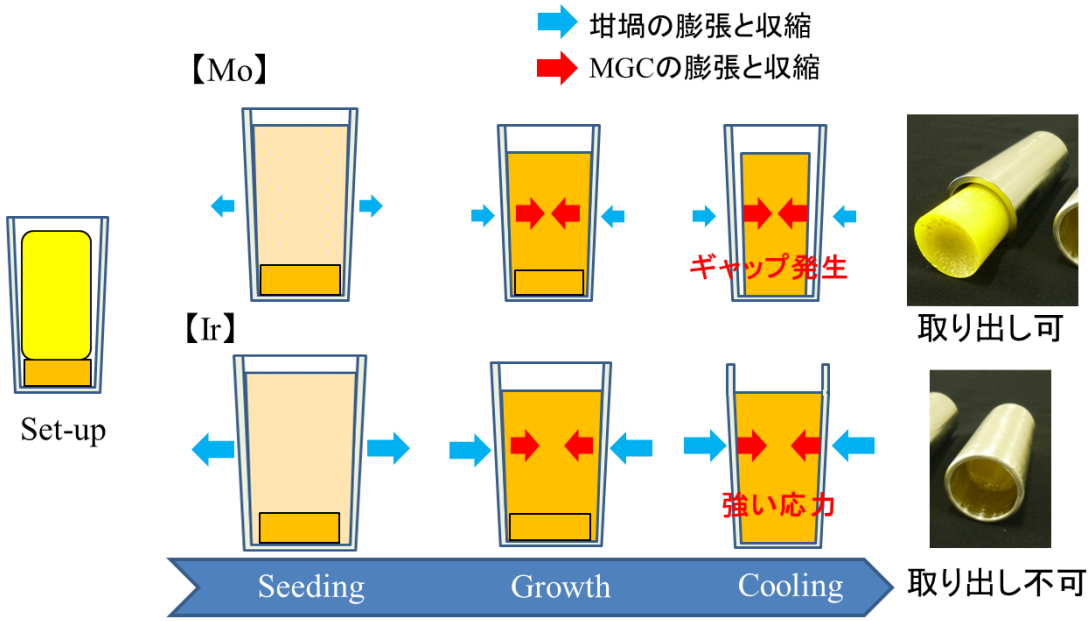



図３－１６　Ce-doped MGC の坩堝からの取り出しメカニズムの説明図

## ３．３　Mo 坩堝形状と Ce-doped MGC の取り出しの検討

### ３．３．１　実験方法

#### ３．３．１．１　坩堝設計

３．２の結果から、VB 法による Ce-doped MGC の育成において、Mo 坩堝を使用することは工業生産の観点から適している。そのため、本実験では図３－１７のように内径 1inch、坩堝の厚み 1mm、3mm、5mm、12mm で内側の形状を数度傾斜させた四種類の Mo 坩堝を準備した。

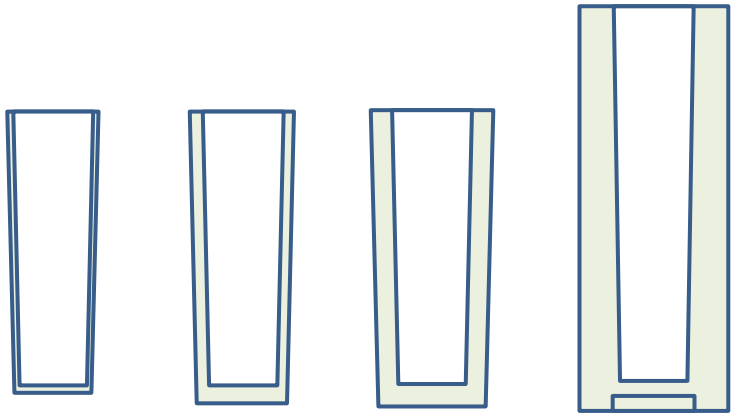



図3－17 坩堝設計検討に準備した厚みに差のある Mo 坩堝

#### ３．３．１．２　VB 法による Ce-doped MGC 育成方法および評価方法

種子結晶と原料として、３．２にて報告された育成方向に MGC 内の $Al_2O_3$ の *a* 軸が向いており、育成方向に垂直に MGC 内の $Al_2O_3$ の *c* 軸が向いている MGC 種子結晶と約 4.0g/cm$^3$ の密度となる焼結体原料を用意した。図３－１８のように種子結晶と原料を入れた坩堝を炉内の坩堝軸上に配置し、炉内の温度分布を所定の温度分布になるように高周波誘導コイルの出力を調整し、熱電対の温度が安定するまで数時間保持した。種子付け工程において、坩堝は原料ブロック全てと種子結晶の上部の一部が融解する種子付け位置まで上昇させ、その後、

育成工程となり坩堝を 5mm/h の速度でゆっくりと引き下た。全ての融液が凝固し終わった後、常温まで 100K/h の速度で冷却し、坩堝を炉内から取り出した。取り出された坩堝を逆さにし、場合によっては坩堝底をプラスチックハンマーで叩くことによって、坩堝から凝固体を取り出した。取り出した凝固体は大気雰囲気において、1500℃、3 時間の熱処理を行った。

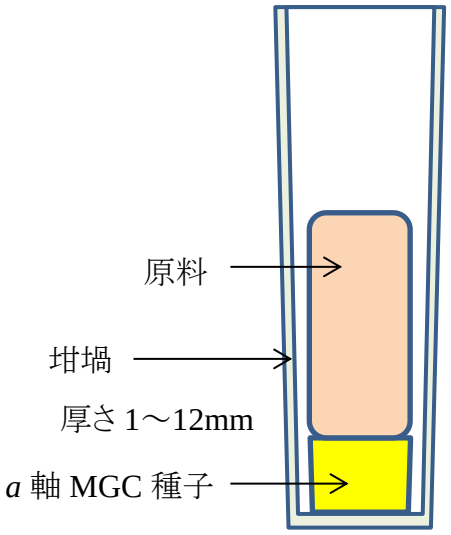



図３－１８　VB 炉に設置した種子結晶と原料を入れた坩堝

育成後の凝固体から育成方向に垂直となるように底部から 40mm の高さのウェハサンプルを切り出し、ウェハの中心部の極点測定を行った。測定には Rigaku 社製の Advanced Thin film X-ray system-Grazing (ATX-G) を用いた。$Al_2O_3$ (30-30) と YAG (400) の極点測定を行い、それぞれの面から育成面に垂直方向のステレオ投影図を作成し、育成方向に対する [11-20]$Al_2O_3$、[011]YAG と [0001]$Al_2O_3$、[-112]YAG の方位を確認した。また、図３－１９のように、真鍮材料のブロック治具とデジタルノギスを用いて、育成前後の坩堝形状変化を確認した。測定は坩堝の高さ方向に 10mm 刻み、外径は円周方向 22.5° 刻みで行い、育成前後の坩堝形状の変化を比較した。

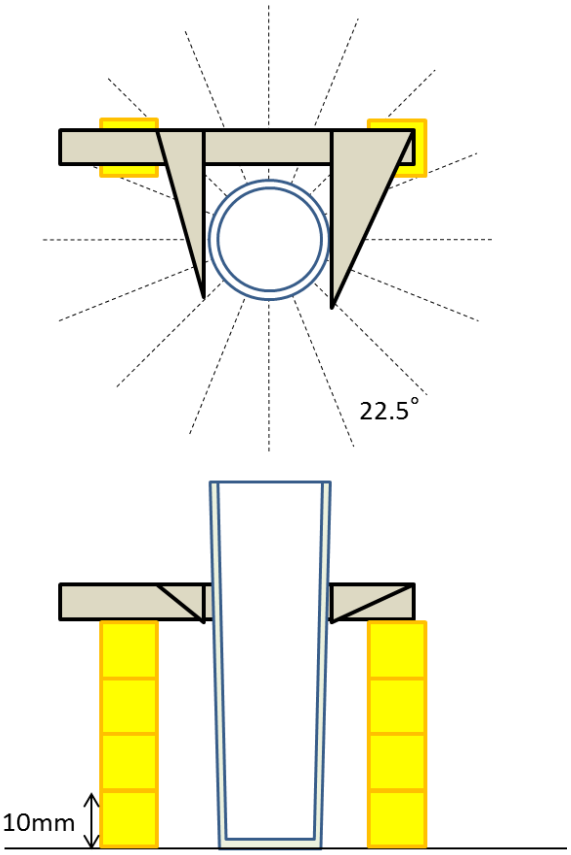



図３－１９　坩堝形状変化測定

３．３．１．３　VB 育成後の坩堝形状変化の計算方法

MGC 育成後の坩堝の形状は大規模解析対応非線形解析プログラムの Mrec を用い、$F=kx$ (フックの法則) により、「力の釣り合い」から求めた。温度条件は初期温度を 1800℃、育成終了の温度を 25℃、冷却速度を一定とした。材料の物性値は $Al_2O_3$/YAG MGC と Mo それぞれに対して、弾性率、ポアソン比、密度、線膨張率、比熱、熱伝導率を入力し[11-14]、境界条件として、Mo 坩堝底面は平面においた状態を想定し、負荷圧力は-100MPa とした。また、Mo, $Al_2O_3$/YAG MGC の応力―歪曲線[15, 16]を適用し、坩堝形状に生じる塑性変形量を比較した。

３．３．２　結果と考察

### ３．３．２．１　MGC 育成結果

表３－１に坩堝からの取り出しの可否、育成した Ce-doped MGC の写真と育成後に坩堝内で最も大きく変形した坩堝の外径の変形量を示す。四種類の厚みの坩堝を用いて、MGC の育成を行ったが、1mm 厚の Mo 坩堝のみが坩堝から凝固体の取出しができなかった。厚み 3、5、12mm の坩堝を用いて育成した Ce-doped MGC では外観から確認されるクラックはなく、種子付けが成功したことがわかる。表１に示したように坩堝が厚くなることにより、坩堝のマイナス方向（坩堝の内側）への変形量が小さくなっていることがわかった。また、坩堝の変形は種子結晶が存在した位置や坩堝の上部の空の位置には発生しておらず、MGC 融液が存在した位置にのみ発生した。このことから、この変形は接触した融液が固化する際に凝固体と坩堝が接着し、MGC の熱膨張係数が坩堝材料より大きいため、冷却時に凝固体に坩堝が引っ張られることにより生じ、薄い坩堝ほど、接触した凝固体に引っ張られる変形が容易であり、変形量が大きくなったと推測される。

表３－１　様々な厚みの Mo 坩堝を用いた Ce-doped MGC 育成のまとめ

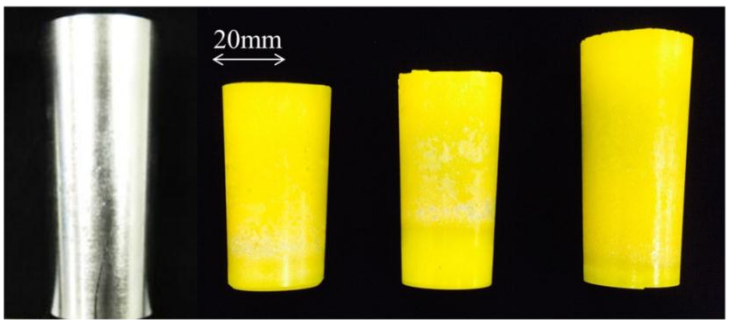
| 坩堝の厚み | 1mm | 3mm | 5mm | 12mm |
|---|---|---|---|---|
| 坩堝からの取り出し | × | ○ | ○ | ○ |
| 育成した MGC |  | | | |
| 坩堝の変形量の最大値（mm） | -0.1 | -0.05 | -0.02 | -0.01 |

図3－20に 3mm 厚の坩堝で育成した Ce-doped MGC の (30-30) $Al_2O_3$ と(400) YAG の極点図と極点図から計算したステレオ投影図を示す。MGC 内の $Al_2O_3$ 相については極点図から一定の方位であり、ステレオ投影図から育成方向に[11-20]$Al_2O_3$ が向いており、垂直方向に[0001]$Al_2O_3$ が向いていることがわかった。一方 YAG 相については極点図から二つの結晶方位が確認された。ステレオ投影図により、強度の強い極点のステレオ投影図を計算したところ、YAG の結晶方位は育成方向に[110]、垂直方向に[-112]が存在した。育成した Ce-doped MGC は YAG 相に若干の異方位が存在するが、[0001]$Al_2O_3$ // [-112] YAG の関係であり、おおむね MGC 種子結晶の結晶方位を引き継いでいることがわかった。

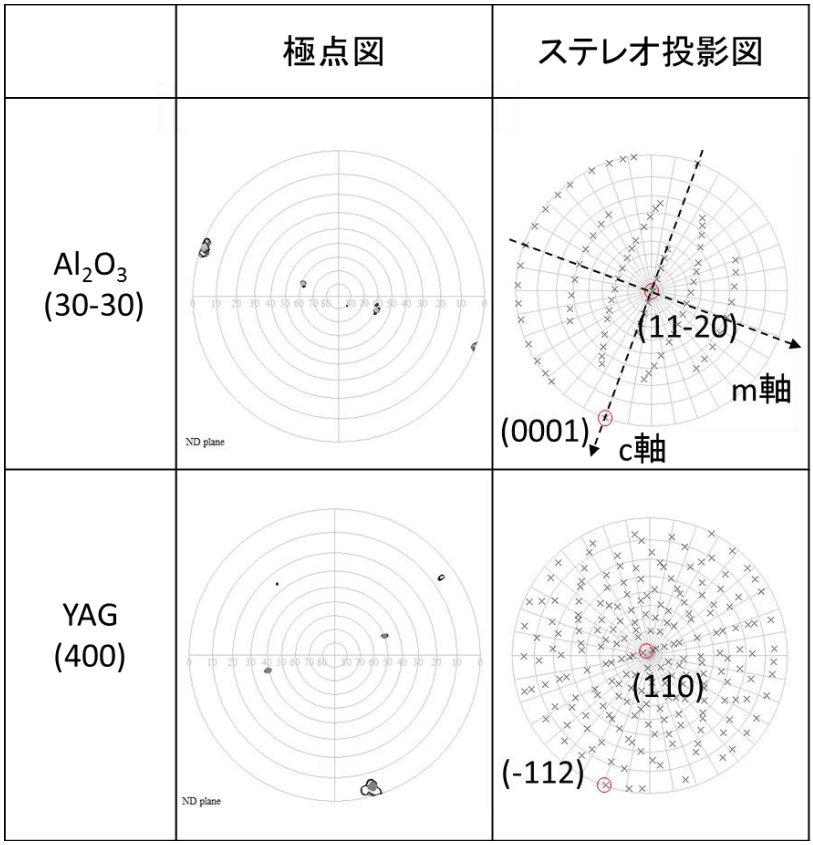



図３－２０　厚み 3mm の坩堝により育成した Ce-doped MGC の極点図とステレオ投影図

３．３．２．２　坩堝形状変化と結晶性に関する考察

図３－２１に育成後の坩堝形状の収縮量についての計算結果を示す。このデータは最も収縮した 1mm 厚の坩堝の収縮量を 1.0 と規格化し、坩堝の位置における収縮変化量を示している。この結果は実験結果と同様に坩堝の厚みが厚くなることにより、収縮量が小さくなることを示しており、12mm 厚の坩堝については育成後に殆ど変形していないことがわかる。

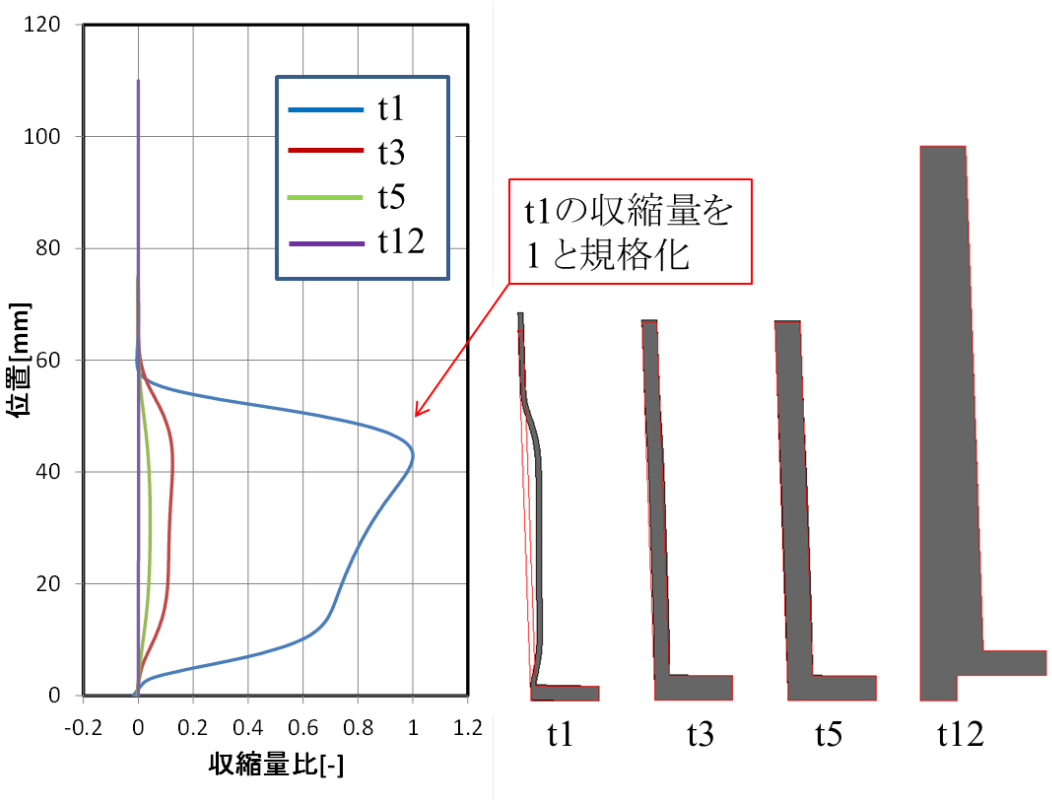



図３－２１　厚み差のある Mo 坩堝の育成後の計算による収縮量

図３－２２に実験と計算における収縮量の坩堝の厚み依存性を示す。実験結果の収縮量は坩堝の外径の最も歪んだ値を用いた。図３－２２のように、実験値と計算値はほとんど一致していることがわかる。この結果から、計算により育成後の坩堝の変形を予想することが可能であることがわかった。また、坩堝の変形は三点曲げ試験の関係式 (2) と対応しており、歪み荷重 $F$ 、支点間距離

$L$、 試験片の長さ $b$ が一定となる場合、歪み量$\delta$は厚み $h$ の-2 乗の関係となり、歪み量（収縮量）は坩堝内部からの一定の応力により生じたと考えられ、育成中に Ce-doped MGC が坩堝を一定の圧力で引っ張ったことを示している。

$$\delta = \frac{FL}{2bh^2} \quad (2)$$

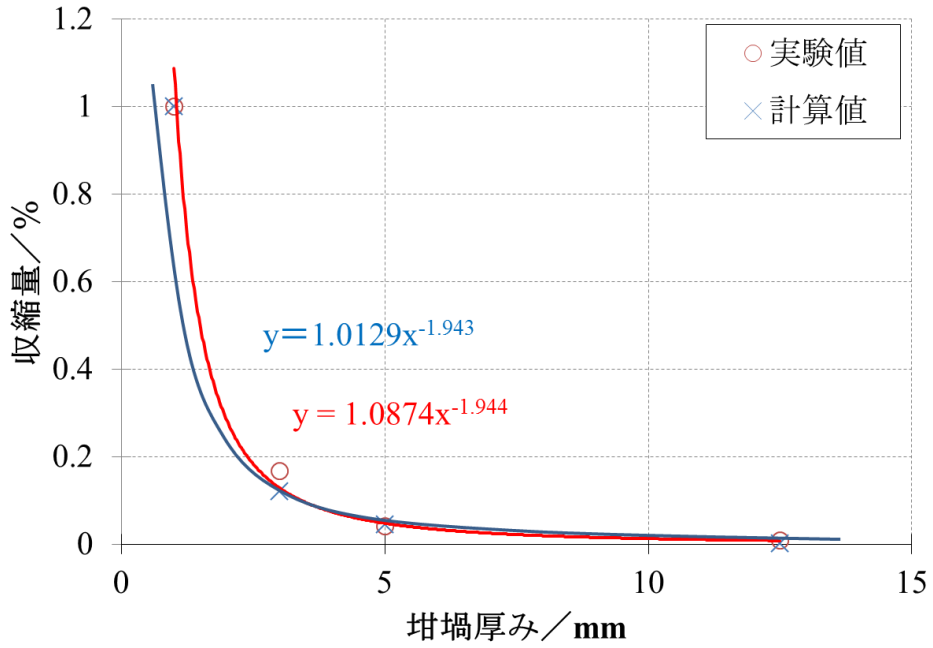



図３－２２　厚み差のある Mo 坩堝の育成後の収縮量の実験と計算の比較

図３－２３に厚み 3mm の坩堝で育成した MGC 内の $Al_2O_3$ のステレオ投影図とその坩堝の変形量について示す。図内の数値は径方向の坩堝の大きさを表している。収縮量が大きい位置は MGC の $Al_2O_3$ の[0001] $c$ 軸方向と対応していることがわかった。３．２における Ce-doped MGC の線熱膨張係数の結果から MGC 内の $Al_2O_3$ の $c$ 軸方向の線熱膨張係数は $m$ 軸方向より大きいことがわかっている。より大きく収縮する $c$ 軸方向で坩堝の変形が大きくなり、収縮と線熱膨張係数が対応しているということは育成工程や冷却工程において、MGC と坩堝の

熱膨脹差から MGC が坩堝を引っ張った証拠となり、その応力により、坩堝が変形したことが明らかとなった。

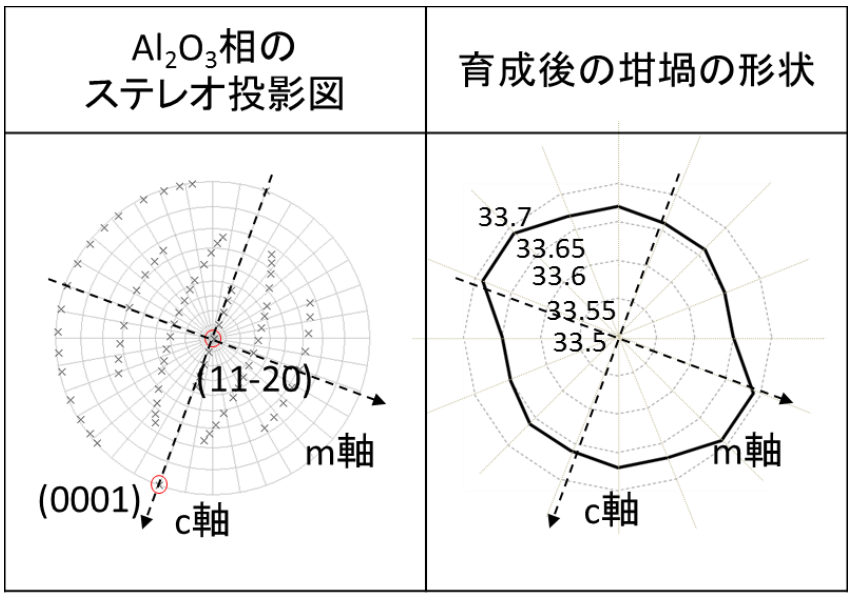



図３－２３　育成した MGC の結晶方位と坩堝変形の関係

３．３．２．３　VB 法による MGC 育成における坩堝設計指針

図３－２４に直径 1inch と 2inch の厚肉の Mo 坩堝から取り出した MGC を示す。どちらのサイズでも、坩堝を破壊せず坩堝からクラックのない凝固体を取り出すことができた。2inch 坩堝で育成した MGC は 1inch 坩堝で育成した MGC よりも坩堝に引っ掛かることなく、容易に取り出すことができた。常温における育成後に発生する坩堝と MGC の隙間を計算した場合、1inch においては約 600μm、2inch においては約 1200μm となり、坩堝サイズが大きくなるほど隙間が大きくなる。坩堝の取り出しの観点から考えた場合、VB 法による MGC 育成では大口径になるほど取り出しが容易になると言える。また、これらの坩堝を用いることでクラックのない高品質な MGC の育成ができ、坩堝は複数回再利用することが可能となる。以上のことより、VB 法による大口径 MGC の生産では、

Mo 坩堝を用いることで坩堝と凝固体の間の応力が抑制できるため、凝固体が坩堝を破壊せずに取り出せ、坩堝を再利用することが可能となり、大変有益な方法であると言える。

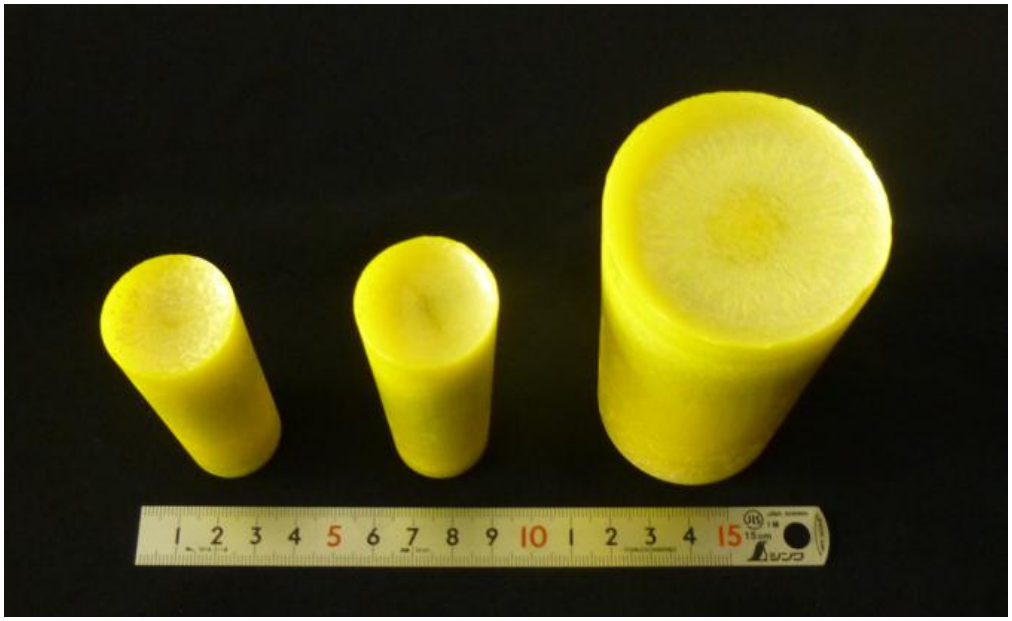



図３－２４　VB 法により育成した直径 1inch、2inch MGC

## ３．４　まとめ

VB 法による Ce-doped MGC 育成の坩堝設計として、坩堝材料の熱膨張に注目し、熱膨張係数に大きく差のある Mo、Ir 坩堝を用い VB 法による MGC 育成の研究を行った。Mo 坩堝においては坩堝から MGC を非破壊で容易に取り出すことができたが、Ir についてはできなかった。Mo と Ir の坩堝からの凝固体の取り出しについての違いは線熱膨張係数の違いが関係している。それぞれの線熱膨張係数を用いた計算結果は冷却工程の融点から常温の全ての温度範囲において、Mo 坩堝の内径は Ce-doped MGC の外径より大きくなることを示している。このことは MGC の直径が大きくなるにつれて、Mo 坩堝と MGC の間の隙間が大きくなり取り出しが容易になることを示している。

坩堝の厚み差による育成後の坩堝の変形について、育成実験と計算から検討を行った。その結果、実験と計算の値はほとんど一致したことから、計算により、坩堝の変形を予測することが可能となった。坩堝が変形した利用は凝固した MGC と坩堝が固着し、育成途中に坩堝と MGC の熱膨張の差により凝固体が坩堝を引っ張ることにより、坩堝が変形したと考えている。今後、VB 法による育成において、坩堝の再利用を考えた場合、坩堝と育成する凝固体の熱膨張係数を検討する必要がある。また、Mo 坩堝を用いた場合、最低でも 3mm の厚みが必要であり、12mm の厚みであればほぼ変形しないことがわかった。

最後に厚肉の Mo 坩堝を用いて直径 2inch の MGC を育成した。冷却工程中に凝固体と坩堝の間に隙間が生じ、凝固体と坩堝の間に応力が発生ないことから、凝固体はクラックがなく、種子結晶の結晶方位を引き継ぐことができた。Mo 坩堝を用いた VB 法による MGC 育成は結晶方位制御が可能であり、低コスト凝固体である大口径 MGC の工業生産に非常に有用であると考えている。その理由は冷却工程における全ての温度領域で Mo の熱膨張係数が Ce-doped MGC の熱膨張係数より大きいためである。

## ３．５　参考文献

[1] S. Sakata, Y. Waku, Ceramic composite material for optical conversion and use thereof, PTC WO 2004/065324 A1, 05. 08. 2004.

[2] T. Ishikawa, S. Sakata, A. Mitani, Durable, Ultraluminous Structure for Incandescent, High-Power White-LED, International Journal of Applied Ceramic Technology 3 (2006) 144-149.

[3] S. Sakata, A. Mitani, T. Ishikawa, Light converting parts made from a melt growth composite, Phosphor Research Society The 314th Meeting Technical Digest September

29 (2006) 1-7 (in Japanese).

[4] S. Sakata, A Solid Light Conversion Member for White LEDs Using Eutectics, Ceramics Japan 47 (2012) 139-144 (in Japanese).

[5] Q. Sai, Z. Zhao, C. Xia, X. Xu, F. Wu, J. Di, L. Wang, Ce-doped $Al_2O_3$-YAG eutectic and its application for white LEDs, Optical Materials 35 (2013) 2155-2159.

[6] 坂田信一, 特開 2004-238254

[7] C. Miyagawa, T. Kobayashi, T. Taishi, K. Hoshikawa, Demonstration of crack-free c-axis sapphire crystal growth using the vertical Bridgman method, Journal of Crystal Growth 372 (2013) 95-99.

[8] K. Hoshikawa, J. Osada, Y. Saitou, E. Ohba, C. Miyagawa, T. Kobayashi, J. Yanagisawa, M. Shinozuka, K. Kanno, Vertical Bridgman Growth of Sapphire －Seed crystal shapes and seeding characteristics －, Journal of Crystal Growth 395 (2014) 80-89.

[9] O. Fabrichnaya, H. J. Seifert, T. Ludwig, F. Aldinger, A.Navrotsky, The assessment of thermodynamic parameters in the $Al_2O_3$-$Y_2O_3$ system and phase relations in the Y-Al-O system, Scandinavian Journal of Metallurgy 30 (2001) 175-183.

[10] K. Wang, R. R. Reeber, The role of defects on thermophysical properties: thermal expansion of V, Nb, Ta, Mo and W, Materials Science and Engineering R23 (1998) 101-137.

[11] G. K. White, A. T. Pawlowicz, Thermal Expansion of Rhodium, Iridium, and Palladium at Low Temperatures, Journal of Low Temperature Physics 2 (1970) 631-639.

[12] S. Ochiai, T. Ueda, K. Sato, M. Hojo, Y. Waku, S.Sakata, A. Mitani, T. Takahashi, N. Nakagawa, Elastic Modulus and Coefficient of Thermal Expansion of $Al_2O_3$/YAG

Composite at Ultra High Temperatures, Materials Science Research International Special Technical Publication-2. (2001) 281-285.

[13] 「構造用耐熱複合材料のデータベース整備」成果報告書, 第Ⅳ章　セラミックス系複合材料―MGC (Melt Growth Composite) 材料, 財団法人　次世代金属・複合材料研究開発協会, 平成 13 年 3 月, P331-528.

[14] O. Kubaschewski, E. LL. Evans, C. B. Alcock, Metallurgical ThermoChemistry Pergamon press 1967.

[15] S. Nemat-Nasser, W. Guo, M. Liu, Experimentally based micromechanical modeling of dynamic response of molybdenum, Scripta Materialia 40 (1999) 859–872.

[16] S. Ochiai, Y. Sakai, K. Sato, M. Tanaka, M. Hojo, H. Okuda, Y. Waku, N. Nakagawa, S. Sakata, A. Mitani, T. Takahashi, Fracture characteristics of $Al_2O_3$/YAG composite at room temperature to 2023 K, Journal of the European Ceramic Society 25 (2005) 1241-1249.

# 第 4 章

# *a* 軸 サファイア種子を用いた VB 法による Ce-doped MGC 育成

## ４．１　緒言

$Al_2O_3$/YAG MGC の育成のこれまでの主流はブリッジマン炉を用いた一方向凝固法であった。それに対して、第３章において、Mo 坩堝を用いた VB 法での Ce-doped MGC の育成を行い MGC 種子の結晶方位を引き継ぐ MGC を育成することができた[1]。また、これらの MGC 内の $Al_2O_3$ 相と YAG 相の結晶方位の関係は以前に報告されている Ce が添加されていない $Al_2O_3$/YAG MGC の結晶方位の関係と同様であった[2,3]。VB 法による Ce-doped MGC の育成において、$Al_2O_3$ 種子の使用が可能となれば、市販のサファイアブールを使用できるため、製造コストを削減することができる。また、VB 法による結晶育成は他の育成プロセスと比較して、目視により種子付け界面を確認できないため、その温度制御が困難であることから、MGC より融点が高く融解し難い $Al_2O_3$ 種子の使用によって、種子付け時の温度制御が容易となると考えられる。

一方、HEM による $Al_2O_3$/YAG MGC の育成においては $Al_2O_3$/YAG MGC 自身、[111]YAG 単結晶、[11-20] $Al_2O_3$ 単結晶と [0001] $Al_2O_3$ 単結晶の４種類の種子結晶を用いた育成の比較について報告されている。その結果、育成した MGC の $Al_2O_3$ 相は $Al_2O_3$ 種子の結晶方位と同等となることが示されている[4]。一方向凝固法については $Al_2O_3$ 種子を用いた報告はなく、Cz 法による Ce-doped MGC 育成では *c* 軸の $Al_2O_3$ 種子を用いているが、育成した MGC の結晶方位についての報告はない[5]。また、Ce-doped MGC の結晶性が光変換材料の光学特性に影響すると考えられるが、これまでに結晶方位と光学特性の関係について示した報告はなく、VB 法による $Al_2O_3$ 種子を使用した Ce-doped MGC の光学特性の報告もない。

本章では *a* 軸 $Al_2O_3$ 種子を用いた VB 法による Ce-doped MGC の育成について検討した。VB 法において種子結晶に $Al_2O_3$ を用いた場合、MGC 融液による $Al_2O_3$

種子の溶解が生じる可能性がある。そのため、育成時の保持時間（種子付け時間）と $Al_2O_3$ 種子の溶解の関係ついて調べた。育成した Ce-doped MGC の結晶方位の測定については Electron Back-Scatter Diffraction (EBSD) による結晶方位マッピングを用い、Ce-doped MGC 内の $Al_2O_3$ 相と YAG 相の詳細な結晶方位の検討を行った。また、Ce-doped MGC の白色 LED への応用を考え、MGC 種子を用いて育成した MGC と *a* 軸 $Al_2O_3$ を用いて育成した MGC の光学特性の比較を行った。

## ４．２　サファイア種子を用いた場合の種子付け保持時間の検討

### ４．２．１　結晶育成方法および評価方法

Ce-doped MGC の原料は市販の粉末原料を $Al_2O_3$:81.10mol%、$Y_2O_3$:18.53mol%、$CeO_2$: 0.37mol%のモル比となるように混合し、混合粉を焼結した焼結体ブロックを用いた。種子結晶は直径 25mm、長さ 25mm の *a* 軸のサファイア単結晶を使用し、坩堝は内径が 1inch、長さ 120mm のモリブデン (Mo) 坩堝を使用した。VB 炉には第３章と同様の高周波加熱式 VB 炉を用いた。図４－１のように坩堝内に $Al_2O_3$ 種子結晶と原料を入れた後、坩堝を高周波加熱式の VB 炉内の坩堝軸上に設置した。種子付け工程において、原料ブロック全てと種子結晶の上部が少し溶ける位置まで、坩堝をゆっくりと上昇させた。種子付け工程における保持時間（種子付け時間）は 15 時間、30 分の 2 パターン行い、保持時間による $Al_2O_3$ 種子の溶解現象を確認した。5mm/h の速度でゆっくりと坩堝を引き下げ、育成した MGC を約 100K/h の速度で冷却した。坩堝から取り出した MGC は大気雰囲気下において、1773K、3 時間の温度条件での熱処理を行った。育成工程の詳細は第３章に示した。また、第３章で育成した MGC 種子を用いた Ce-doped MGC を比較例として示す。

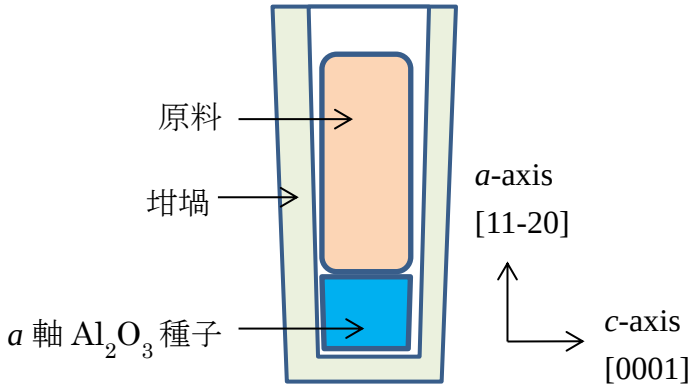



図４－１　VB 炉に設置した *a* 軸 $Al_2O_3$ 種子と原料を入れた坩堝

育成した Ce-doped MGC から育成方向にサンプルウェハを切り出し、SEM による反射電子像測定から、MGC の組織構造を評価した。また、凝固体の底から 60mm の位置より切り出したウェハを粉砕し、Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) による組成分析を行った。

## ４．２．２　結果と考察

図４－２(a)、(b)、(c) に育成した Ce-doped MGC 凝固体の写真を示す。(a) は MGC 種子を用いた Ce-doped MGC、(b) は $Al_2O_3$ 種子を用いた保持時間が 15 時間の Ce-doped MGC、(c) は $Al_2O_3$ 種子を用いた保持時間が 30 分の Ce-doped MGC である。どの凝固体についても育成された MGC 部分には MGC が多結晶である場合に発生するようなクラックはみられなかった。白い矢印の位置が種子付け界面であり、界面の下には透明な $Al_2O_3$ 種子が存在し、界面の上には黄色い育成された Ce-doped MGC が確認された。図４－２ (d)、(e)、(f) に育成方向に対して平行に切断した MGC ウェハの写真を示す。白い矢印の位置が種子付け界面である。赤い点線は育成前の種子結晶の初期の位置であり、MGC 種子を用いて育成した MGC は初期の位置から種子付け界面の距離が 14mm である。一方、$Al_2O_3$

種子を用いて育成した MGC においては $Al_2O_3$ 種子結晶上端の初期の位置と種子付け位置はほとんど一致する結果となった。

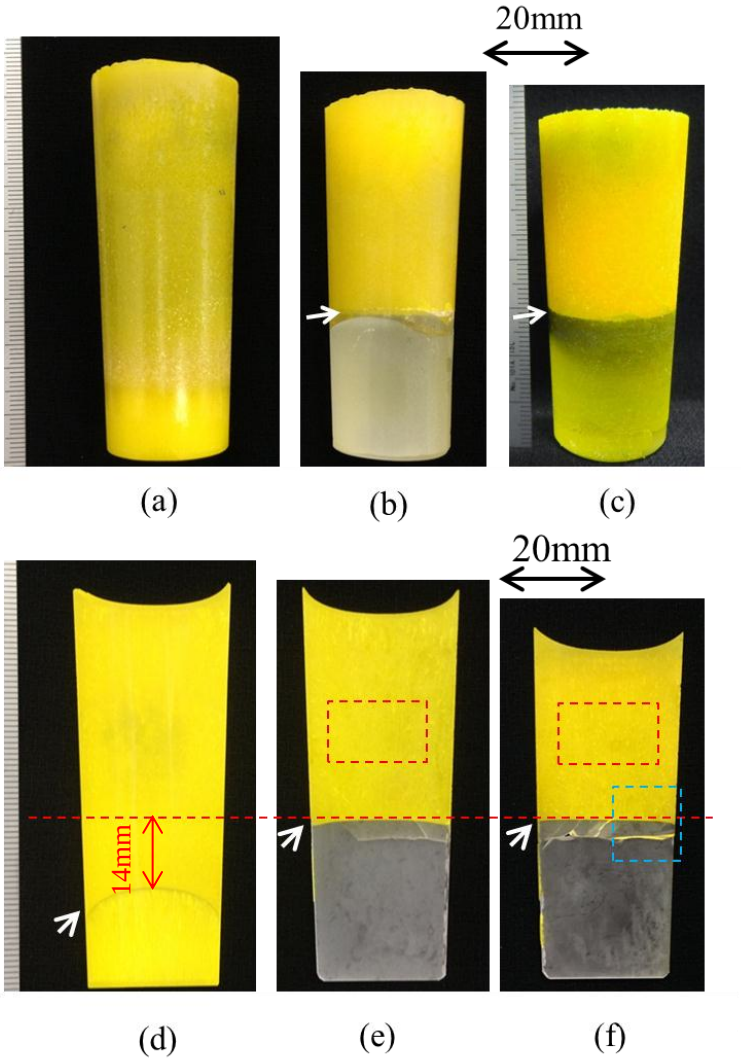


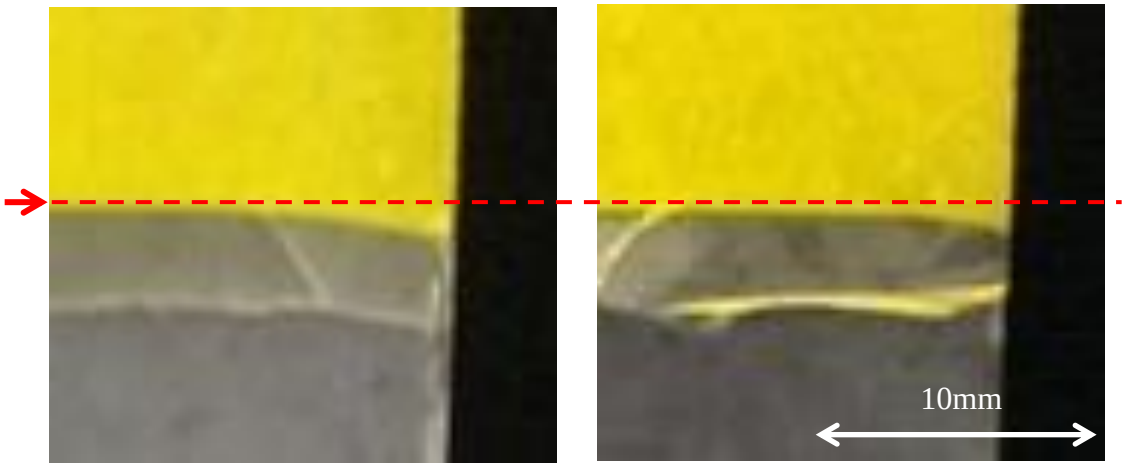

図４－２　(a) MGC 種子を用いた Ce-doped MGC、(b) $Al_2O_3$ 種子を用いた保持時間が 15 時間の Ce-doped MGC、(c) $Al_2O_3$ 種子を用いた保持時間が 30 分の Ce-doped MGC の写真と(d)、(e)、(f) はそれぞれの育成方向に平行な切断ウェハ

この理由は MGC 種子と $Al_2O_3$ 種子の融解及び、溶解の差にあると考えられる。MGC 種子は種子付け界面の温度が共晶温度となり、その位置まで種子が融解したと考えられる[6]。しかしながら、$Al_2O_3$ 種子については種子付け界面や $Al_2O_3$ 種子の上面部分の温度が $Al_2O_3$ の融点より低いことから種子結晶の融解は生じ

ない。一方、$Al_2O_3$ 種子の上部は MGC の共晶温度より高くなる。このことから状態図の共晶点から $Al_2O_3$ の液相線の間に $Al_2O_3$ 種子を溶解する駆動力が発生する。融解現象は熱拡散律速により、溶解現象は物質拡散律速から生じることから、MGC 種子の融解速度は $Al_2O_3$ 種子の溶解速度より速い。また、VB 法は CZ 法などの引き上げ法と比較し、融液拡散が起こりにくいことから、溶解現象である物質拡散の速度が遅くなると考えられる。これらのことより、保持時間を短くすることによって、$Al_2O_3$ 種子の溶解現象を抑制することができたと推測される。一般的な VB 法による結晶育成において、育成中に種子付け界面を目視で確認することはできない。高品質な単結晶育成にとって、理想的な種子付けを再現良く実現するために正確な温度調整が重要となる。この観点から、$Al_2O_3$ 種子は MGC 種子と比較して融解せず、また溶解を抑制できるため、より適切、そして安定な種子付けの実験が期待できる。

一方、若干ではあるが $Al_2O_3$ 種子結晶の外側に薄黄色い MGC が確認された。これは坩堝内壁と $Al_2O_3$ 種子の外側の隙間に流れ込んだ MGC 融液の凝固物である。しかしながら、育成した MGC にはその隙間に存在する MGC 融液の凝固物の影響によるクラックは存在しない。また、図４－２(e)、(f) は $Al_2O_3$ 種子にのみいくつかのクラックの存在が確認された。このクラックは冷却工程の間に MGC と $Al_2O_3$ の熱膨張係数の差によって、種子付け界面付近に応力が生じ、発生したと考えられる[1]。

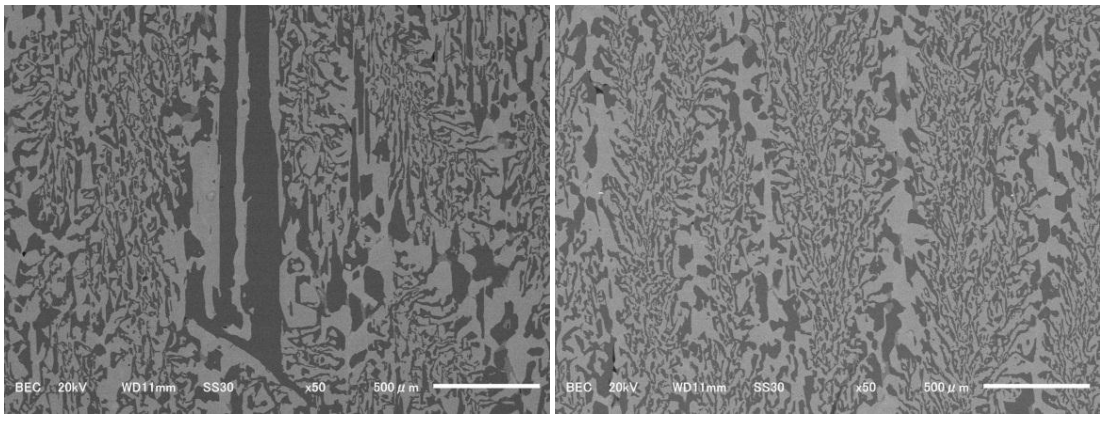
図４－３(a)、(b)に図４－２(e)、(f) に示した MGC のウェハの種子付け界面の外側の拡大写真を示す。図４－３(a)、(b)を比較すると、図４－３(a) の保持時間 15 時間で育成した MGC は外側になるにつれて、種子付け界面の位置が下がっていることが確認された。これは温度の高い坩堝近傍は $Al_2O_3$ 種子が MGC 融液によって、溶解したためと推測される。




(a) (b)

図４－３　(a) 種子付け時間 15 時間（図４－２(e)）、(b) 種子付け時間 15 時間（図４－２(f)）の MGC ウェハの種子付け界面外側の拡大写真

図４－４に図４－２(e)、(f) の赤点線の長方形部分の SEM の反射電子像を示す。濃い灰色部分が $Al_2O_3$ 相であり、薄い灰色部分が YAG:Ce 相である。図４－４(a) の保持時間 30 分に対して、図４－４(b) の保持時間 15 時間の MGC の組織構造には育成方向に伸びた粗大な $Al_2O_3$ 相が確認された。この原因については図４－５で説明する。




(a) (b)

図４－４　(a) 種子付け時間 15 時間（図４－２(e)）、(b)　種子付け時間 15 時間（図４－２(f)）の赤い長方形部分の反射電子像

図４－５は $Al_2O_3$/YAG の状態図を用いた $Al_2O_3$ 種子の溶解のメカニズムについての模式図である。坩堝軸を上昇させる融解工程において、$Al_2O_3$ 種子の融点は 2040℃と非常に高いことから、$Al_2O_3$ 種子は融解しない。その際、液相にはアルミニウム(Al)、イットリウム(Y)、酸素(O)が均一に混ざっているはずである。しかし、種子付け工程に進み、一定時間保持された状態では、Y と接している種子結晶の $Al_2O_3$ 部分において、局所的に $Al_2O_3$/YAG の共晶組成となり、$Al_2O_3$ 種子の MGC 融液のに溶解が起こることとなる。また、溶解したこととなる $Al_2O_3$ 種子の Al 成分は Y 成分よりも質量が小さいことから、液相の上部に上昇すると考えられる。液相の上部はより温度が高いために $Al_2O_3$ 相側に組成がずれたとしても凝固は生じない。このまま長時間保持を行うと更に $Al_2O_3$ 種子の溶解は進み、固液界面が $Al_2O_3$/YAG の共晶温度に達するまで $Al_2O_3$ 種子はゆっくりと溶解すると推測される。この状態で育成工程に入ると共晶組成の部分は一般的なラメラ構造である $Al_2O_3$/YAG MGC となるが、上部の Al の濃度が濃い部分については、種子付け界面から離れた位置で $Al_2O_3$ の粗大相が凝固することとなる。$Al_2O_3$ の粗大相は MGC の光学特性ムラに多いに影響すると考えられ、抑制する必要がある。これらの考察を踏まえると $Al_2O_3$ 種子を使用する際は組成ズレがおきて全体が不均一になることを抑制するために、より短時間で種子付けを行うことが重要となる。

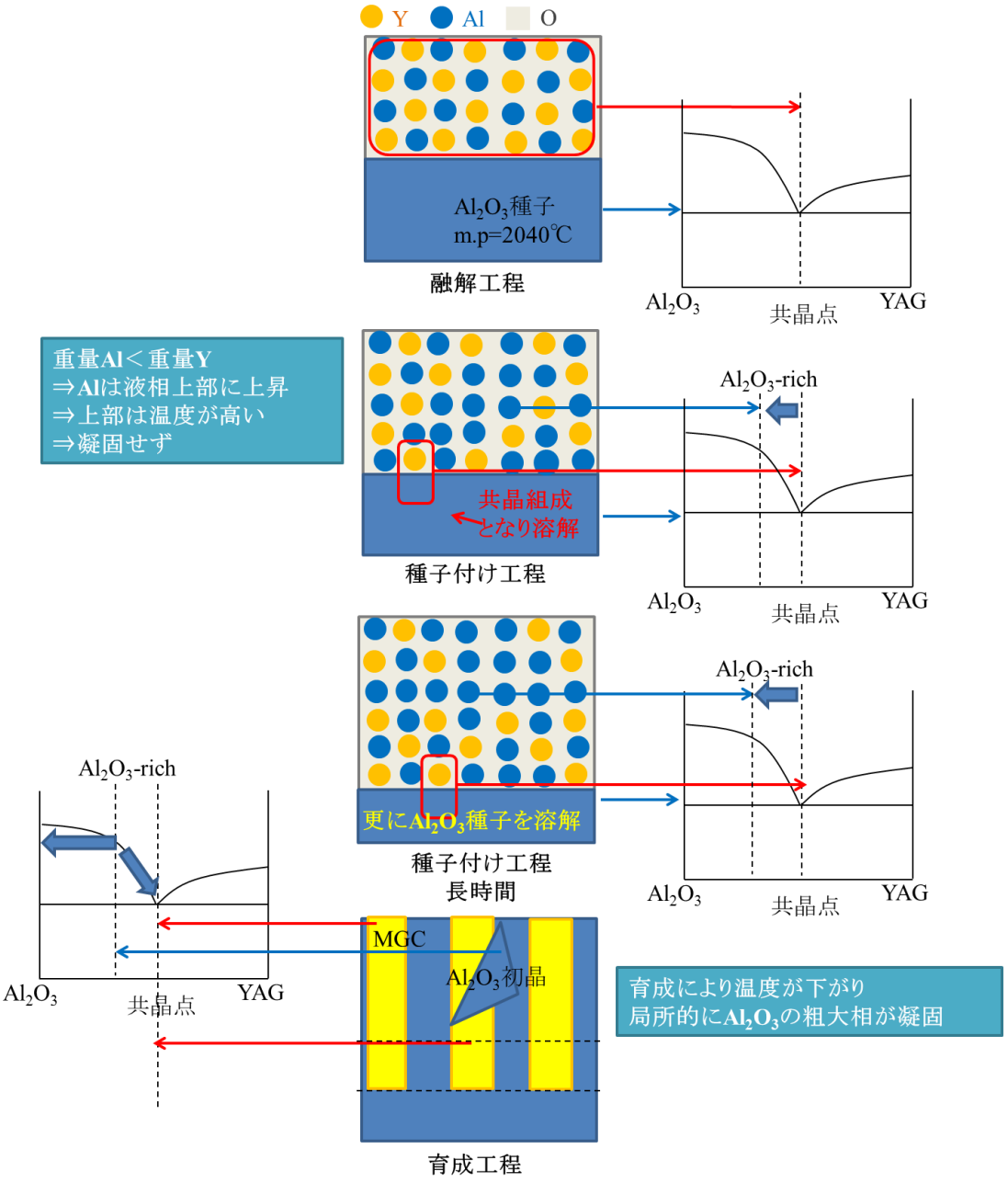



図４－５　$Al_2O_3$種子の溶解メカニズムの模式図

MGC の分析したサンプルは表４－１の赤枠内のウェハを粉砕したものである。表４－１に本実験で用いた原料と保持時間 15 時間で育成した MGC と保持時間 30 分で育成したサンプルの ICP-AES による組成分析結果を示す。原料と保持時間 30 分の MGC の分析値はほぼ一致しており、保持時間 30 分の MGC は $Al_2O_3$ 種子がほとんど溶解していないことがわかった。一方、保持時間 15 時間の MGC については組成が Al 側に傾いていることが確認され、この結果から $Al_2O_3$ 種子の溶解が示唆された。以上の結果より、MGC 育成において、$Al_2O_3$ 種子を用いた場合、保持時間を調整し $Al_2O_3$ 種子の溶解を抑制する必要があることがわかった。次節以降は $Al_2O_3$ 種子が溶解しない保持時間 30 分の凝固体についての評価結果について示す。

表４－１　ICP-AES による焼結体原料と Ce-doped MGC の組成分析

| Sample | | Al (mol%) | Y (mol%) | Ce (mol%) |
|---|---|---|---|---|
| 焼結体原料 |  | 80.9 | 18.9 | 0.2 |
| 保持時間<br>15 時間 |  | 81.5 | 18.3 | 0.2 |
| 保持時間<br>30 分 |  | 81.0 | 18.8 | 0.2 |

## ４．３　サファイア種子を用いて育成した MGC の結晶性、光学特性評価

### ４．３．１　評価方法

保持時間 30 分で育成した MGC 凝固体の凝固体の底から 60mm の位置のウェハを切り出し、結晶構造を XRD により解析した。凝固体から育成方向に対して平行にウェハを切り出し、そのウェハを 10mm×10mm、厚み 1mm に切断したサンプルを準備し、鏡面研磨後、SEM による反射電子像測定によって MGC の組織構造を評価した。育成した MGC の結晶方位解析は反射電子像測定に用いたサンプルを用い、EBSD による結晶方位マッピング測定を行った。

Ce-doped MGC の光学特性は図４－６のような光ファイバーによって CCD 検出器に繋がれた積分球を用い測定した。凝固体の底から 60mm の位置の MGC チップ (2.0mm×1.0mm×0.2mm) を発光波長 450nm の青色 LED の上に設置した。青色 LED に 7.1V 印加して、流れる電流が 700mA となるように調整し、白色光の蛍光スペクトルを測定した。測定した蛍光スペクトルと青色 LED の出力から発光効率 (lm/W) を計算した。

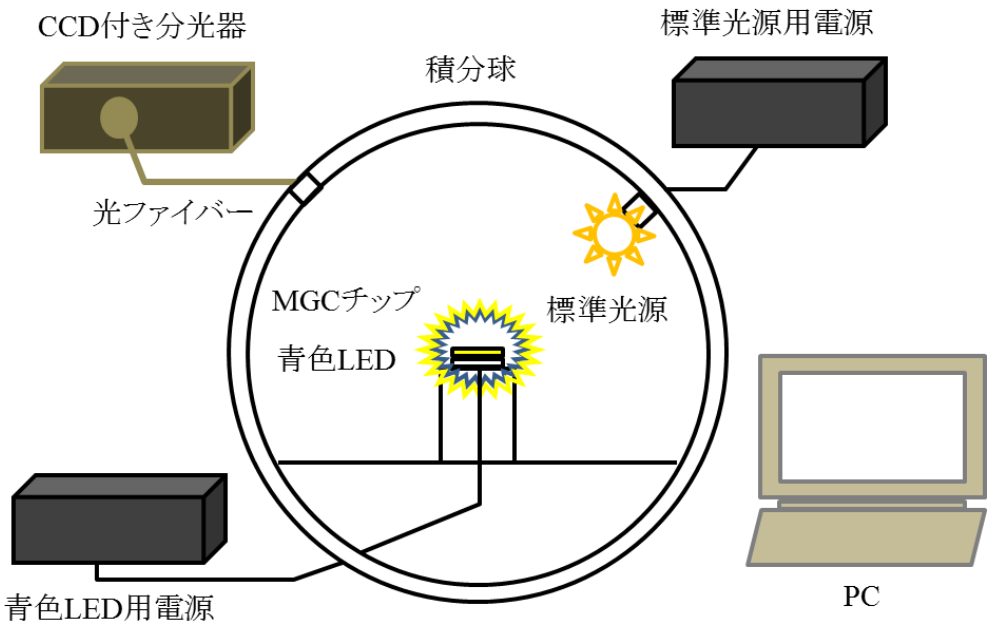



図４－６　光学特性測定装置図

４．３．２　結果と考察

４．３．２．１　結晶性の評価

図４－７に $Al_2O_3$ 種子を用いて育成した MGC の XRD パターンを示す。XRD パターンは $Al_2O_3$ と YAG のパターンが確認され、このパターンは図３－９に示す MGC 種子を用いて育成した MGC の XRD の結果やこれまで報告された内容と一致した。

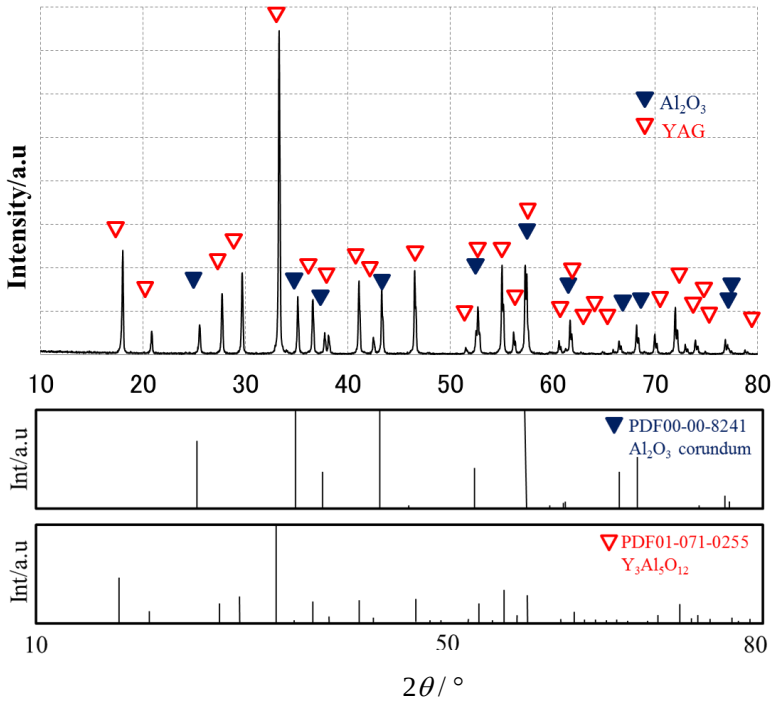
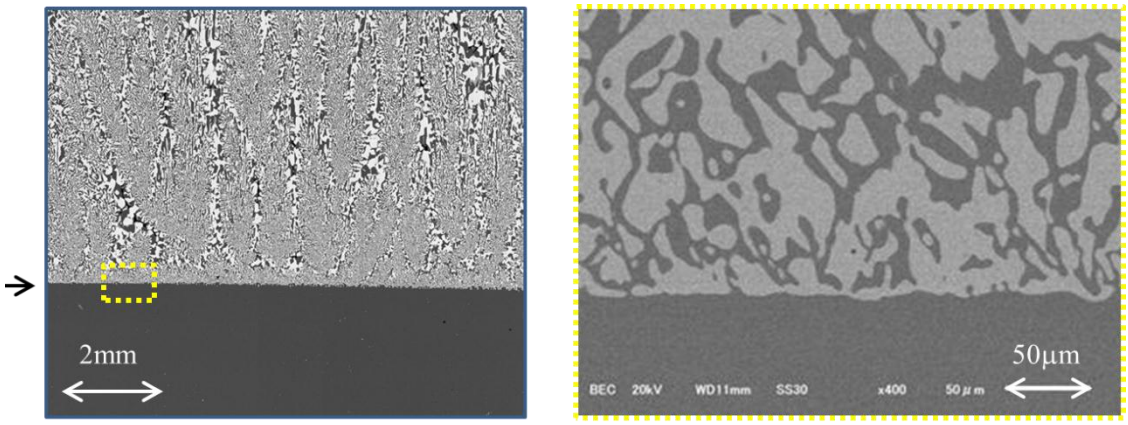



図４－７　Ce-doped MGC の XRD ピークパターン

図４－８(a) には図４－２(f) の青い囲い部分の MGC 組織構造の反射電子像を示す。暗い部分と明るい部分がそれぞれ、$Al_2O_3$ 相と YAG 相である。$Al_2O_3$ 種子と育成された MGC の間の種子付け界面を矢印で示す。育成された MGC の組織構造は三次元的に複雑に絡まったラメラ構造であり、一般的な Ce-doped MGC の組織構造であり、その組織構造は二つの相の密な組織と疎な組織に囲まれている典型的なコロニー構造となっている（図２－１５参照）[7]。図４－８(b) に図４－８(a) の黄色い長方形で囲まれた領域の種子付け界面の拡大図を示す。




(a) (b)

図4－8 (a) 図4－2 (f) の青い囲い部分の反射電子像、(b) (a) の黄色い長方形で囲まれた領域の種子付け界面の反射電子像の拡大図

本実験の原料の $Al_2O_3$ と YAG の体積比は $Al_2O_3$:YAG=44:56vol%であるため[8]、育成した MGC は若干ではあるが YAG 相が多い。また、種子付け界面では $Al_2O_3$ 種子と育成した MGC 内の YAG 相の接触面積は $Al_2O_3$ 種子と $Al_2O_3$ 相の接触面積よりかなり大きい。一般的に認識されている $Al_2O_3$/YAG の共晶点は $Al_2O_3$:$Y_2O_3$=80.28:19.72 mol%である[6]。本研究で使用した原料組成は $Al_2O_3$:81.10mol%, $Y_2O_3$:18.53mol%, $CeO_2$: 0.37mol%であり、$Al_2O_3$/YAG の共晶点より、若干 $Al_2O_3$ 側に傾いている。以前に報告されている石川等 [9] や Sai 等[4]も若干 $Al_2O_3$ を多く含んだ Ce-doped MGC の原料を使用している。上記組成で育成を行った場合、$Al_2O_3$-$Y_2O_3$ の状態図に従うならば、種子付け界面には若干の $Al_2O_3$ 相が存在するはずであるが、実際の種子付け界面では多くの YAG 相が確認された。この結果についてはいくつかの原因が考えられるが、本実験では $Al_2O_3$/YAG に Ce が添加さえているため、$Al_2O_3$-$Y_2O_3$ の二元系共晶組成ではなく、$Al_2O_3$-$Y_2O_3$-$CeO_2$ の三元系を考慮する必要がある。もし、$Al_2O_3$-$Y_2O_3$-$CeO_2$ の三元系の共晶組成が $Al_2O_3$-$Y_2O_3$ の二元系の共晶組成より若干 $Al_2O_3$ 側に変化していると考えた場合、種子付け界面には若干の $Al_2O_3$ 相が晶出すると考えられる。

図４－８(b)の種子付け界面は凹凸があり、$Al_2O_3$ 相が成長したようにも見える。共晶材料は交互に相が晶出することから成長した $Al_2O_3$ 相の上には YAG 相が成長すると考えられる。また、Viechnichi 等は $Al_2O_3$ 初晶を囲むように YAG 相が晶出することを報告しており、$Al_2O_3$ 種子の界面と同様の現象であると考えられる[7]。一方、$Al_2O_3$-$Y_2O_3$-$CeO_2$ の三元系の共晶組成が若干 YAG 側に変化していると考えた場合、図４－８(b)で示すように種子付け界面には YAG 相が多く存在することとなる。しかしながら、これまで三元系の共晶組成は明らかになっていないため、三元系状態図、及び共晶組成と種子付け界面の関係は今後検討を行う必要がある。

図４－９(a) は図４－８(a) の領域の育成方向 (Growth Direction:GD)における $Al_2O_3$ の結晶方位の EBSD パターンを示す。Ce-doped MGC の $Al_2O_3$ 相の色は $Al_2O_3$ 種子の色と同じであり、この結果から育成された MGC 内の $Al_2O_3$ 相の結晶方位は育成方向に平行方向に[11-20]であることが示された。図４－９(b) に図４－９(a) 内の赤い囲い部分を拡大した EBSD パターンを示す。いくつかの部分で $Al_2O_3$ 種子から MGC 内の $Al_2O_3$ 相に繋がっている様子が見られ、同一の色を示した。図４－９(c) は図４－９(a) の領域の[11-20]、[0001] $Al_2O_3$ の極点図である。極点図は[11-20] $Al_2O_3$ と[0001] $Al_2O_3$ がそれぞれ育成方向に平行、または育成方向に垂直に存在することを示している。これらの結果は MGC 内の $Al_2O_3$ 相の結晶方位は種子文付け界面の局所的な繋がりを通じて、*a* 軸 $Al_2O_3$ 種子から引き継がれたことを示している。

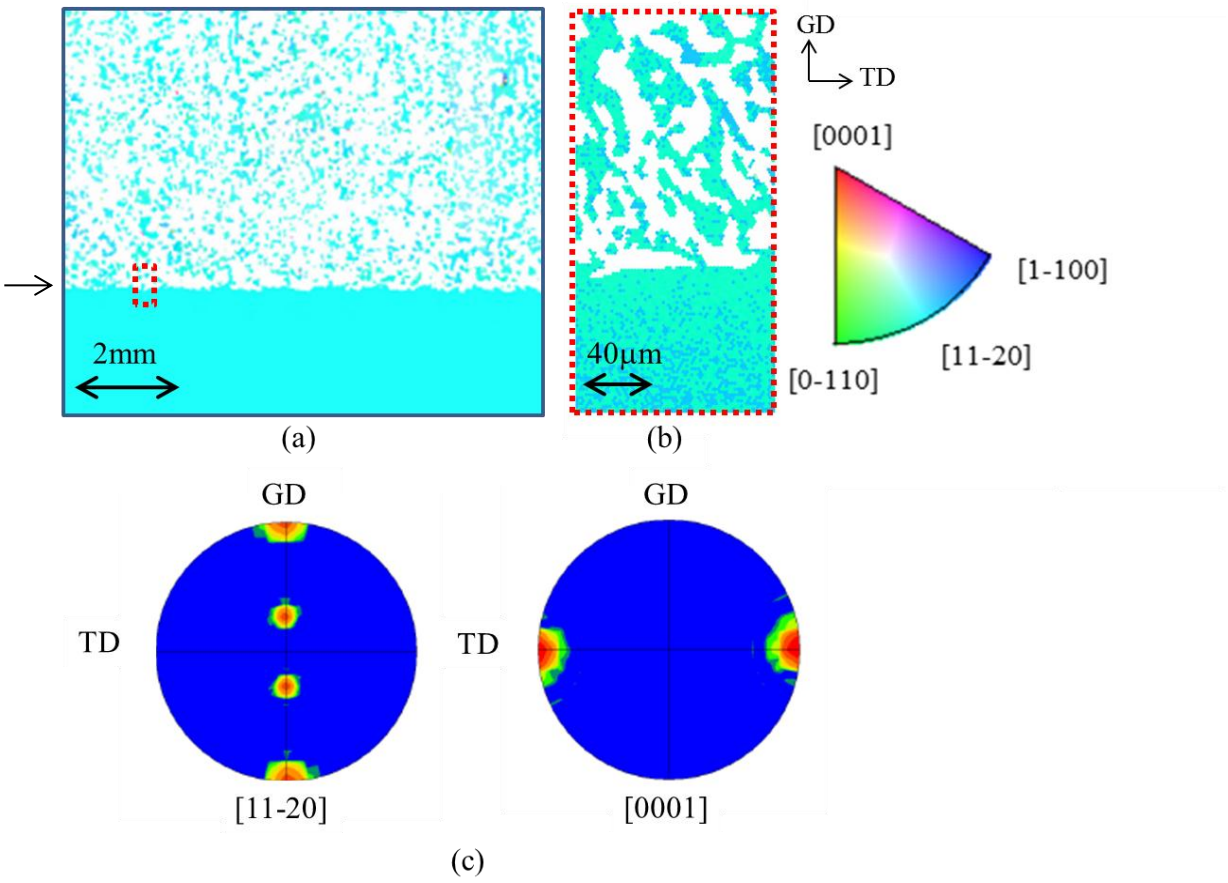



図4－9 (a) 図4－8(a) に示されている領域の育成方向 (GD) における $Al_2O_3$ の結晶方位の EBSD パターン、(b) 図4－9(a) 内の赤い囲い部分を拡大した EBSD パターン、(c) 図4－9(a) の領域の[11-20]、[0001] $Al_2O_3$ の極点図

一方、図４－１０は図４－８(a) に示される領域内の育成方向 (GD) における YAG の結晶方位の EBSD パターンである。$Al_2O_3$ 種子結晶の部分には YAG が存在しないため、白色で示されている。種子付け界面の直上には複数の色が確認された。この領域は多結晶 YAG が存在することを意味している。しかし、種子付け界面の数 mm 上では、(i)、(ii)、(iii)、(iv)で示される４種類の異なった方位となる領域が確認された。これらの結果は YAG 相の結晶方位が凝固体内で一定であった前章の図３－１０の MGC 種子を用いた MGC の方位解析の結果と大きく異なる。

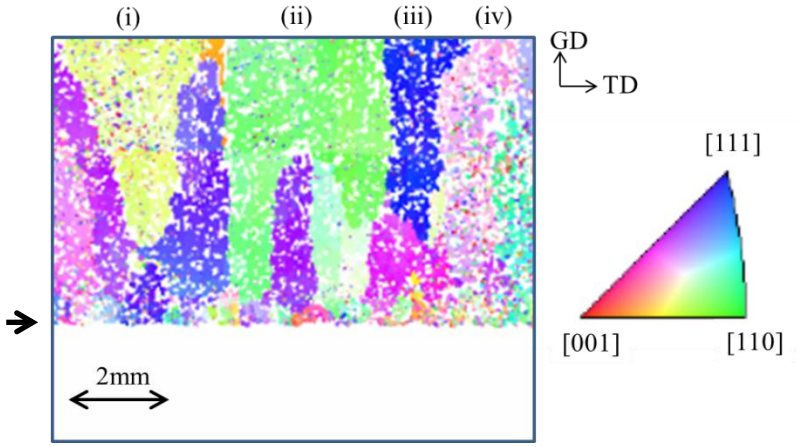



図4－10　図4－8(a) に示されている領域の育成方向 (GD) における YAG の結晶方位の EBSD パターン

図４－１１は図４－１０中の(i)、(ii)、(iii)、(iv)の４つの領域における[110]、[-112] YAG の極点図を示す。[110] YAG の極点については、４つ領域それぞれが違った極点を示している。[-112] YAG の極点については、(i)、(ii)、(iv)の領域において、横方向 ( Transverse Directions:TD) に矢印で示された二つの極点が観察された。これらの[-112] YAG の極点は図４－９(c) で示した[0001] $Al_2O_3$ の極点の位置と一致している。この結果は(i)、(ii)、(iv)の領域内には [0001] $Al_2O_3$ と平行となる[-112] YAG が存在することを示している。

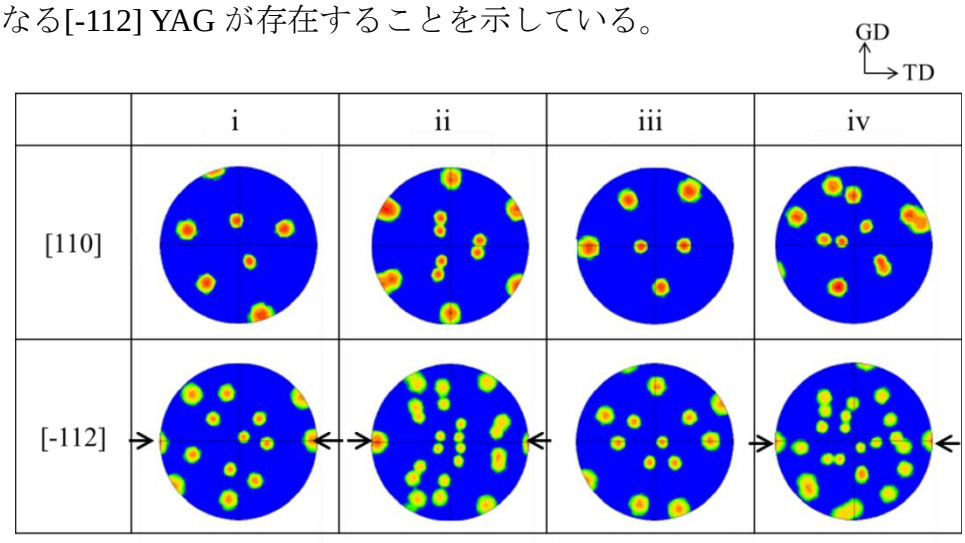



図４－１１　図１０中の(i)、(ii)、(iii)、(iv)の４つの領域における[110]、[-112] YAG の極点図

図４－１２は育成した MGC の図４－８のサンプルより約 5mm 上部の部分における育成方向 (GD) の YAG の結晶方位の EBSD パターンである。図４－１０の EBSD パターンと比較すると、(i)、(ii) の領域が測定範囲の中で広く存在することが確認できた。この結果から育成が進むにつれて、ある結晶方位を持つ領域が選別され、広がると推察される。特に緑で示された (ii) の領域は育成が進むにつれて広がっており、育成が進むことで、凝固体の育成方向に対する垂直面内はこの領域のみとなると予想される。また、この領域の広がりは温度勾配や育成速度が影響すると考えられるが、このことについては現在検討中である。

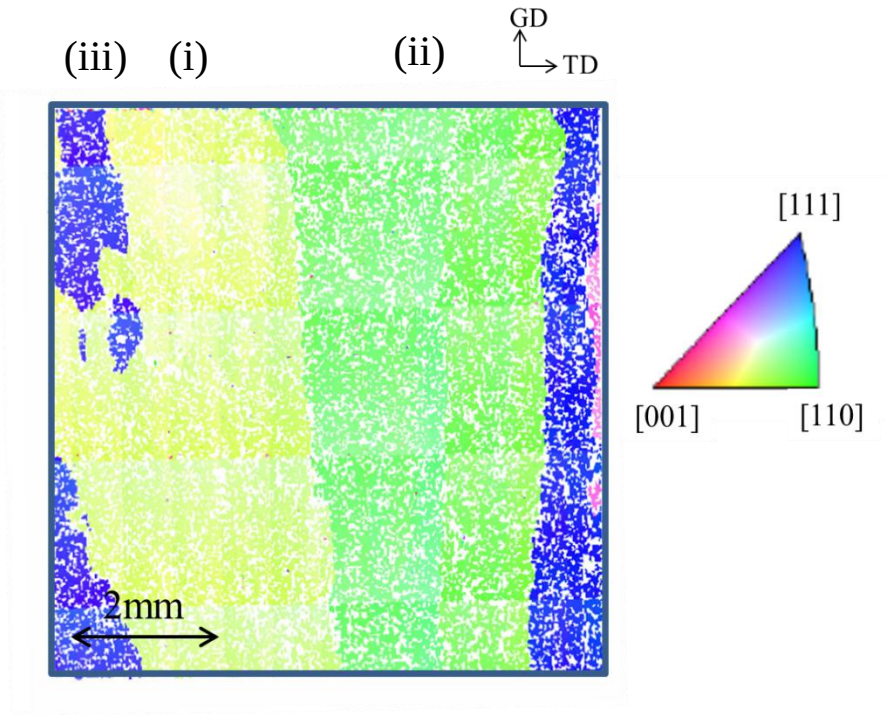



図４－１２　育成上部の育成方向 (GD) の YAG の結晶方位の EBSD パターン

これまでに MGC の育成において、[0001] $Al_2O_3$ // [-112] YAG の結晶方位の関係は報告されている[1,2]。加えて、坂田等は[11-20] $Al_2O_3$ // [110] YAG の結晶方位の関係を報告している[1]。本研究において、(i)、(ii)、(iv)の領域については前者と対応しており、(ii) については後者と対応している。また、図２－５で示し

たように、石川等[9]によると[0001] $Al_2O_3$、[-112] YAG と等価である[0003] $Al_2O_3$ と[112]YAG において、(0003) $Al_2O_3$ の面間隔 $d_{0003}$ は 0.4333nm, (112) YAG の面間隔 $d_{112}$ は 0.49nm であり、(0003) $Al_2O_3$ が 8 面、(112) YAG が 7 面となった際の面間隔差から生じる歪は 1%以下となる。このことから、[0001] $Al_2O_3$ の[-112] YAG 方位関係は二つの相が接合する上で安定な関係となることを示している。

以上のことから VB 法における *a* 軸 $Al_2O_3$ 種子を用いた MGC 育成において育成される結晶方位は図４－１３のように考察できる。まず種子付け時に保持時間を短くすることで $Al_2O_3$ 種子の溶解を抑制することができる。そして、育成工程において、MGC 内の $Al_2O_3$ 相は $Al_2O_3$ 種子結晶の結晶方位を引き継ぎながら成長し、MGC 内の YAG 相は複数の結晶方位の YAG 相が成長する。また、YAG 相は育成が進むにつれて、任意の結晶方位に選別される。選別された YAG の結晶方位は成長した $Al_2O_3$ の結晶方位との格子歪が小さいことからその関係は安定であると考えられ、更に育成を進めることで MGC 内の YAG 相は単一の結晶方位となると推測される。

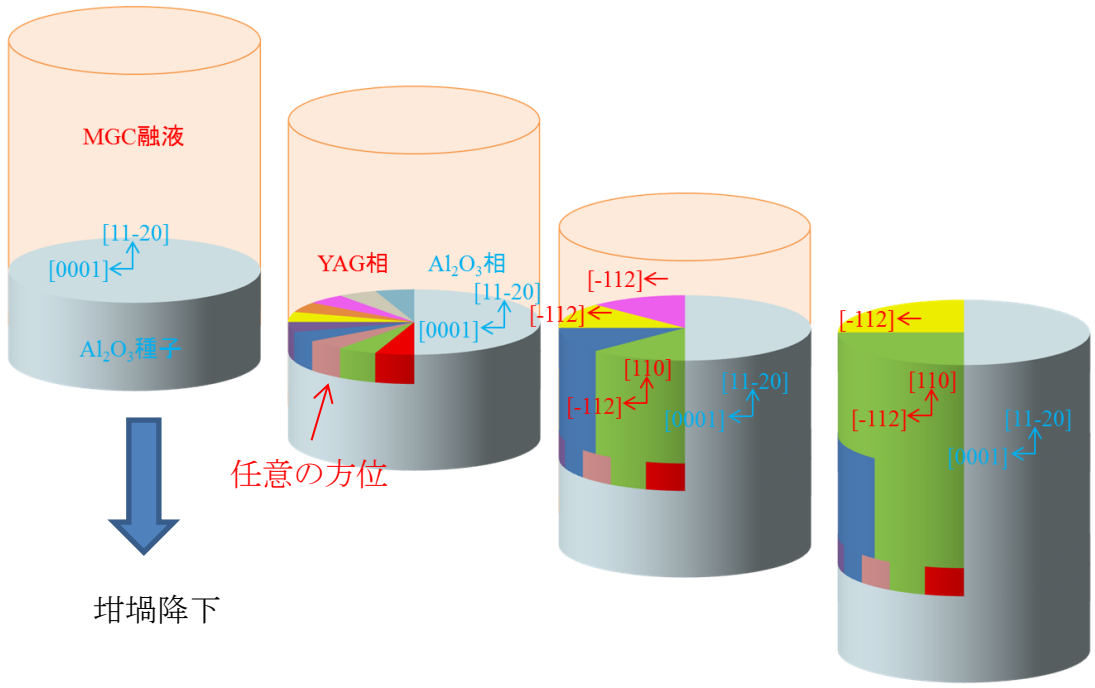



図4－13　*a* 軸 $Al_2O_3$ 種子を用いた MGC の VB 育成の結晶方位の説明図

４．３．２．２　光学特性評価

図４－１４は *a* 軸 $Al_2O_3$ 種子と MGC 種子を用いて育成した Ce-doped MGC の蛍光スペクトルを示す。二つのスペクトルはほぼ一致していることがわかる。鋭いピークはCe-doped MGCチップを通過した青色LEDの青色光であり、一方、幅広いバンドは Ce-doped MGC によって青色光から変換された黄色光である。後者のピーク波長は 557nm であり、$Al_2O_3$ 種子を用いて育成した MGC のピーク波長と MGC 種子を用いて育成した MGC はほぼ一致している。更に、発光効率は $Al_2O_3$ 種子を用いた MGC は 61.8±0.8 lm/W、MGC 種子を用いた MGC は 60.2±2.2 lm/W であったことから、ほぼ等しい値となった。

以上のことから、*a* 軸 $Al_2O_3$ 種子を用いて育成した Ce-doped MGC の YAG 相は単一の結晶方位で構成されていないものの、光学特性上は単一な方位で構成された MGC に遜色ないことが確認された．ゆえに、入手しやすく種子付けも容易な $Al_2O_3$ 種子を用いた MGC 育成の有効性が示された。

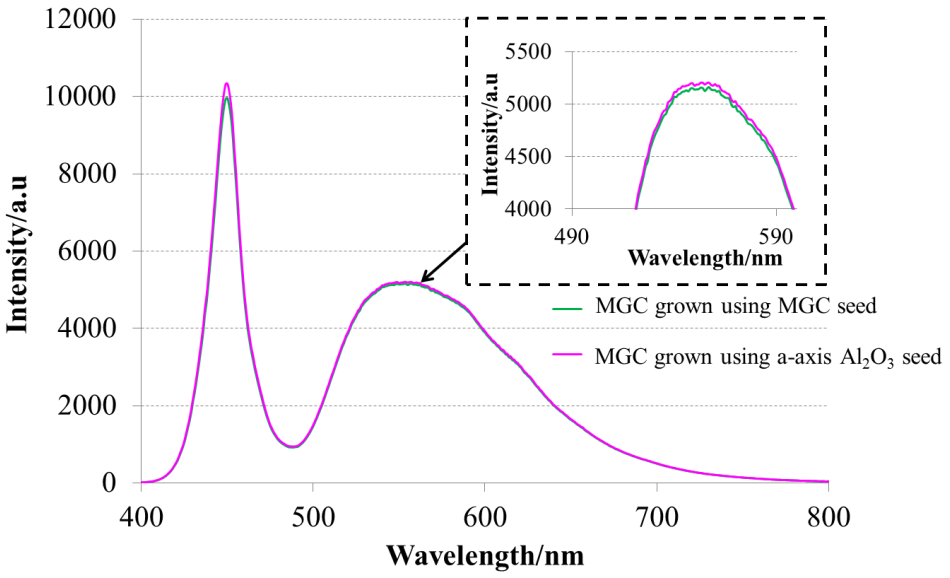



図4－14　*a* 軸 $Al_2O_3$ 種子と MGC 種子を用いて育成した Ce-doped MGC の蛍光スペクトル

## ４．４　まとめ

VB 法により *a* 軸 $Al_2O_3$ 種子を用いた Ce-doped MGC の育成を行った。育成した MGC にクラックはなく、$Al_2O_3$ 種子の融点は $Al_2O_3$/YAG の共晶温度と比べて高いため、MGC 種子と異なり、$Al_2O_3$ 種子はほとんど融解しなかった。また、$Al_2O_3$ 種子を用いた場合、$Al_2O_3$ 種子結晶が溶解するため、種子付け時間を調整する（短くする）必要があることが分かった。EBSD 分析により、MGC 内の $Al_2O_3$ 相と YAG 相の結晶方位を確認した。育成した MGC の $Al_2O_3$ 相の結晶方位は *a* 軸 $Al_2O_3$ 種子から引き継ぐことができた。一方、YAG 相については種子付け界面に複数の結晶方位が確認された。しかし、育成が進むにつれて、いくつかの結晶方位が選別され、広がっていくことがわかった。青色 LED を用いて、白色 LED の応用としての光変換特性を評価した。*a* 軸 $Al_2O_3$ 種子を用いて育成した MGC の光学特性は MGC 種子を用いて育成した MGC とほぼ一致していた。

## ４．５　参考文献

[1] M. Yoshimura, S. Sakata, H. Iba, T. Kawano, K. Hoshikawa, Vertical Bridgman growth of $Al_2O_3$/YAG:Ce melt growth composite, Journal of Crystal Growth 416 (2015) 100-105.

[2] S. Sakata, A. Mitani, K. Shimizu, Y. Waku, Crystallographic orientation analysis and high temperature strength of melt growth composite, Journal of the European Ceramic Society 25 (2005) 1441-1445.

[3] C. S. Frazer, E. C. Dickey, A. Sayir, Crystallographic texture and orientation variants in $Al_2O_3$–$Y_3Al_5O_{12}$ directionally solidified eutectic crystals, Journal of Crystal Growth 233 (2001) 187–195.

[4] F. Schmid, D. Viechnicki, Seeding and growth of large ceramic eutectic ingots,

Proceedings of the Conference on In Situ Composites, National materials advisory board (1972) 119-125 (Session 2).

[5] Q. Sai, Z. Zhao, C. Xia, X. Xu, F. Wu, J. Di, L. Wang, Ce-doped $Al_2O_3$-YAG eutectic and its application for white LEDs, Optical Materials 35 (2013) 2155-2159.

[6] O. Fabrichnaya, H. J. Seifert, T. Ludwig, F. Aldinger, A.Navrotsky, The assessment of thermodynamic parameters in the $Al_2O_3$-$Y_2O_3$ system and phase relations in the Y-Al-O system, Scandinavian Journal of Metallurgy 30 (2001) 175-183.

[7] D. Viechnichi, F. Schmid, Eutectic solidification in the system $Al_2O_3/Y_3Al_5O_{12}$, Journal of Materials Science 4 (1969) 84-88.

[8] S. Sakata, A Solid Light Conversion Member for White LEDs Using Eutectics, Ceramics Japan 47 (2012) 139-144 (in Japanese).

[9] T. Ishikawa, S. Sakata, A. Mitani, Durable, Ultraluminous Structure for Incandescent, High-Power White-LED, International Journal of Applied Ceramic Technology 3 (2006) 144-149.

# 第５章

# Ce-doped MGC の育成速度における組織構造依存性

## ５．１　緒言

Ce-doped MGC を用いた白色 LED は青色 LED の青色光と青色光によって励起され発光した黄色光が $Al_2O_3$ 相と YAG 相を通過し、発光面まで到達し、白色光となる構成となっている。Ce-doped MGC は三次元的に複雑に絡まった組織構造であり、その二つの相は青色光や黄色光の光導波路となるため、組織構造の形態が光学特性に大いに影響すると考えられる。特に組織ムラが存在する場合、ムラのある組織構造が白色 LED の発光面の輝度や色度に転写されると考えられる。白色 LED の発光面に発光ムラが生じた場合、生産される LED チップに個体差が生じるため、生産においての歩留まりが悪くなることが懸念される。これらのことから、MGC の生産において、組織構造を調整し、組織ムラを改善する技術開発が重要となる。

これまで、Ce が添加されていない $Al_2O_3$/YAG MGC については吉川等[1]や水谷等[2] によって、その組織構造と育成条件の関係についての報告がされており、ラメラ間隔 $\lambda$ と育成速度 $v$ の関係は $\lambda^2 v = const.$ の式と対応していることが示されている。しかしながら、Ce-doped MGC の組織構造制御についての報告はなく、Ce 添加の影響や育成速度 $v$ や温度勾配 $G$ の組織構造についての影響は明らかになっていない。また、共晶体の組織構造において Ce 等の不純物を添加した物質は、$v$ が大きく、$G$ が小さくなると、「組成的過冷却現象」が生じ、その影響により、組織構造内に MGC の二つの相が絡まった密な部分（中央領域）が疎な部分（界面領域）に囲まれた構造となるコロニー構造（セル構造）となることがわかっている[3]。白色 LED 用の光変換材料として Ce-doped MGC を用いた場合、コロニー構造の形態は白色 LED の発光面の上記光学ムラに大きく影響すると考えられる。

本章では Ce-doped MGC の育成速度による組織構造の変化について述べる。更

に、育成した MGC の発光面の光学特性ムラを測定し、組織構造ムラと光学特性ムラとの関係の検討を行った。

## ５．２　Ce-doped MGC の育成速度における組織構造依存性

### ５．２．１　結晶育成方法および評価方法

実験には内径 2inch の内側の形状を数度傾斜させた Mo 坩堝を用いた。種子結晶としては MGC 内の $Al_2O_3$ 相、YAG 相のそれぞれの結晶方位が育成方向に対して、[11-20] (*a* 軸) 、[011]が平行となる Ce-doped MGC 種子を用いた。MGC 種子の大きさは坩堝の内径と同様となるように直径 50mm、高さ 25mm とした。原料は以下の手順で作製した焼結体を用いた。市販されている $Al_2O_3$ 粉末、$Y_2O_3$ 粉末、$CeO_2$ 粉末を$(Y_{0.99}Ce_{0.01})_3Al_5O_{12}$:20mol%、$Al_2O_3$:80mol%となるように混合した。混合粉末は大気雰囲気において 1000℃、5 時間の熱処理を行い、得られた粉末を CIP により成型した。CIP 後の成型体は大気雰囲気下において、1700℃、3 時間の焼成を行い、焼結体を作製した。作製した焼結体の密度は約 4.0g/cm$^3$ となった。第３章で用いた高周波加熱式の VB 炉を用い Ce-doped MGC の育成を行った。炉内雰囲気は Ar ガス約 100kPa で維持した。図５－１に VB 炉に設置した種子結晶と原料を入れた坩堝を示す。所定の温度分布となるように高周波誘導コイルの出力を調整し、熱電対の温度が安定するまで数時間保持した。種子付け工程において、坩堝は原料ブロック全てと種子結晶の上部の一部が融解する種子付け位置まで上昇させた。育成工程は 2、5、10mm/h の速度で行い、坩堝をゆっくりと引き下げた。全ての融液が凝固した後、炉内を常温まで 100K/h の速度で冷却し、坩堝を炉内から取り出した。取り出された坩堝を逆さにし、坩堝から凝固体を取り出した。取り出した凝固体は大気雰囲気下において、1500℃、3 時間の熱処理を行った。

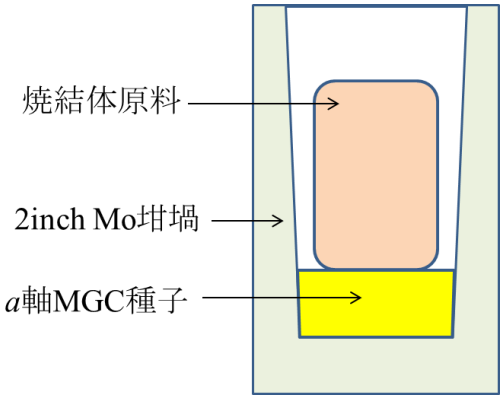



図5－1　VB 炉に設置した種子結晶と原料を入れた坩堝

育成した Ce-doped MGC は底から 60mm の位置から育成方向に平行方向と垂直にサンプルウェハを切り出し、SEM による反射電子像測定によって、MGC の組織構造の観察を行った。また、各組織の組成を確認するため Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) による組成分析を行った。

図５－２(a)、(b) にラメラ間隔 $\lambda$ とコロニー組織の大きさ（コロニー幅）$d_c$ の評価法を示す。図５－２(b) に示されるように、コロニー構造の組織構造が密な部分を中央領域とし、疎な部分を界面領域と定義する。この評価には育成した MGC の育成方向に平行に切断したウェハの反射電子像を用いる。$\lambda^2 v = const.$ の関係を調べるため、コロニー構造の中央領域の赤い点線で囲った領域において、$Al_2O_3$/YAG:Ce が交互に生じる間隔を $\lambda$ とした。図５－２(a) のように $\lambda$ は複数点測定し、平均値を求めた。また、図５－２(b) のように $d_c$ を求めた。

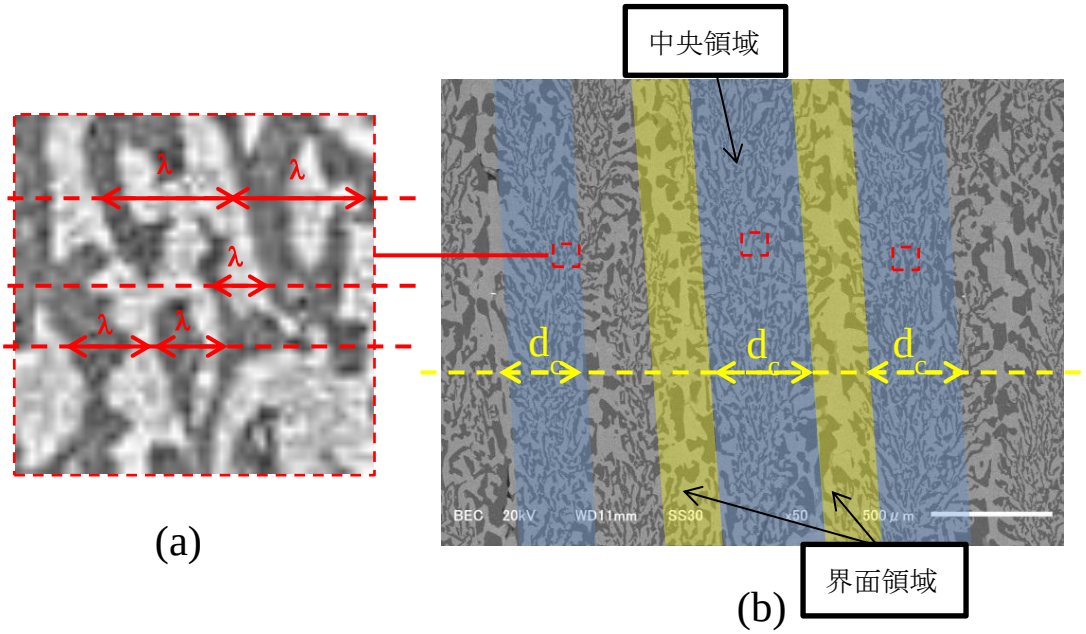



図５－２　(a) ラメラ間隔λ、(b) コロニー幅 $d_c$ 測定方法

５．２．２　結果と考察

図５－３(a)、(b)、(c) に 2、5、10mm/h の育成速度で育成した Ce-doped MGC、図５－３(d)、(e)、(f) にそれぞれの育成方向に平行方向に切断したウェハを示す。図５－３(a)、(b)、(c) に示されるように、どの Ce-doped MGC についてもクラックがなく、種子付けに成功したことが示唆された。また、切断ウェハにおいては矢印の位置に種子付け界面の線が確認された。凝固体底から種子異付け界面の距離はどの凝固体でもほぼ同様であり、育成速度差によって界面の高さが変わらないこととから実験の再現性が良いことが示された。

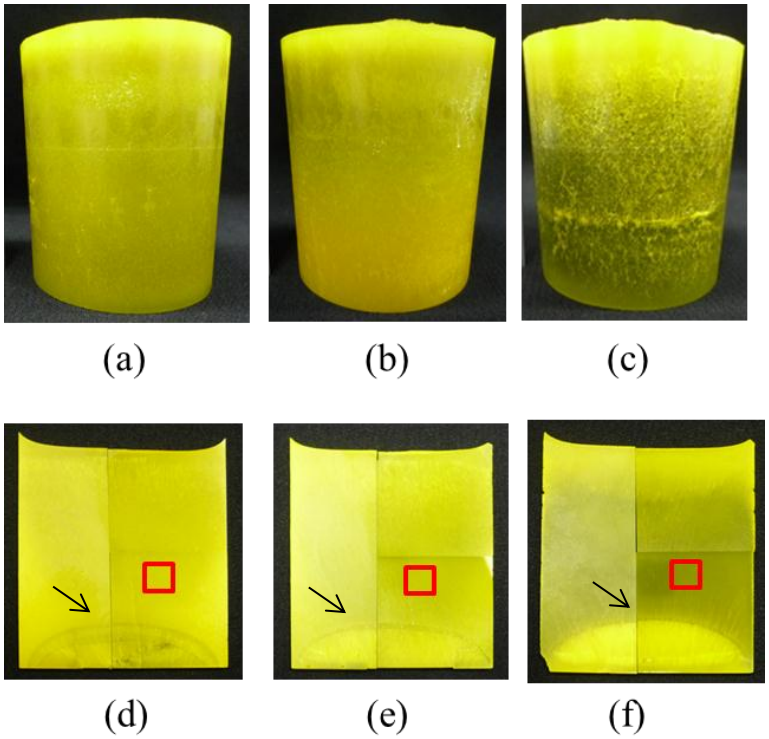



図5－3　2、5、10mm/h の育成速度の(a)、(b)、(c) Ce-doped MGC 写真、 (d)、(e)、(f)育成方向に平行方向に切断したウェハ

表５－１に育成速度 2、5、10mm/h の 図５－３(d)、(e)、(f) 赤い線で囲った部分の SEM による反射電子像を示す。濃い灰色が $Al_2O_3$ 相であり、薄い灰色が YAG:Ce 相である。育成方向に平行の断面像は育成方向に縦長の組織構造となっており、垂直の断面については決まった方向に縦長になっている。この形状は MGC 内の $Al_2O_3$ の結晶方位の異方性に依存している。育成速度 10、5mm/h についての平行断面については二つの相が絡み合った中央領域と界面領域が交互に存在し、垂直断面については中央領域が界面領域に囲まれたコロニー構造となっている。育成速度 2mm/h については表５－１で示すようにコロニー構造は確認できない。また、育成速度が速くなることによって、コロニー内の$\lambda$は大きくなっており、コロニー幅 $d_7$ は狭くなっている。境界領域においては、$Al_2O_3$/YAG:Ce の二つの相の界面に局所的に中間色の灰色の相が確認された。

表５－１　Ce-doped MGC の育成速度による組織構造変化

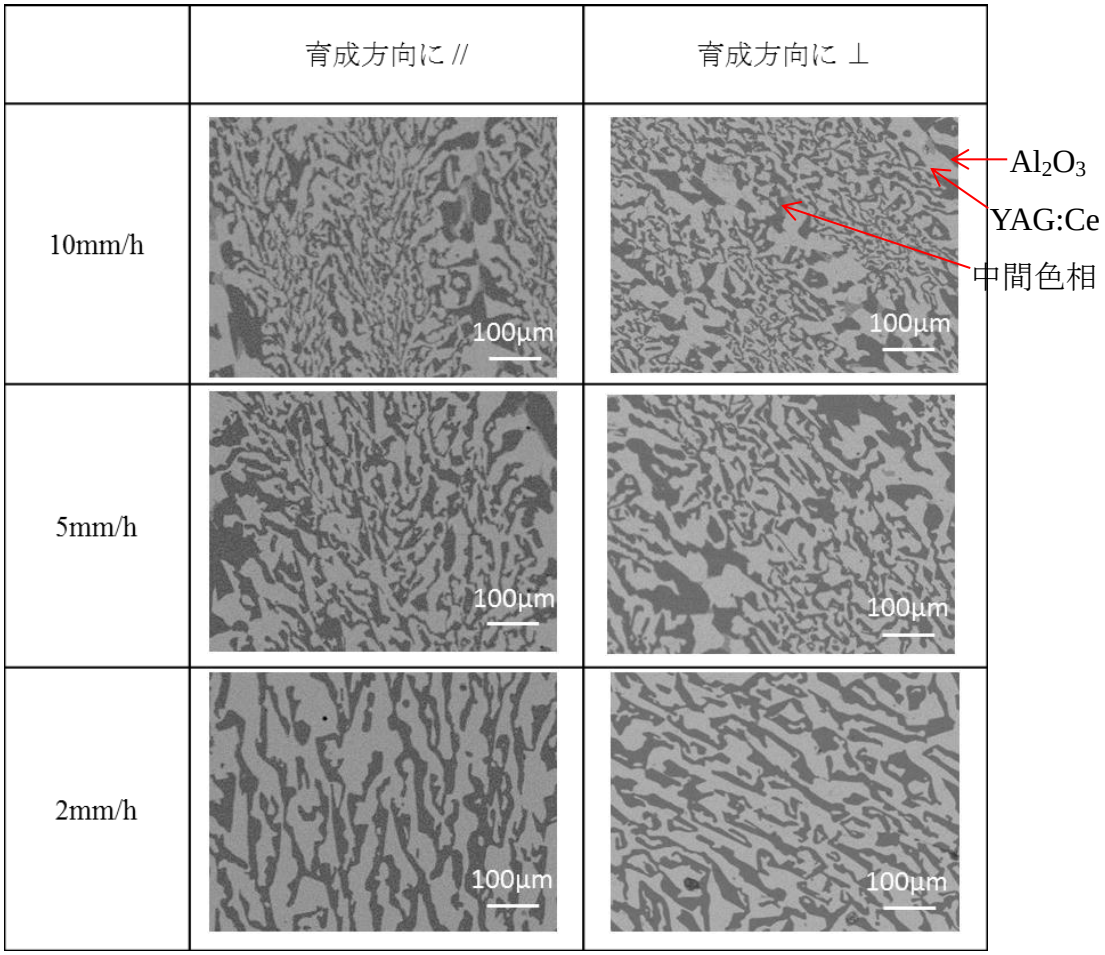



図５－４に 10mm/h で育成した Ce-doped MGC の EDS による各相の組成分析の結果を示す。図５－４で示されているように濃い灰色相は $Al_2O_3$ 相であり、薄い灰色相は YAG:Ce 相である。中間色の第三の相は Ce-Al-O で構成される Ce-rich 相であることがわかった。図５－５に上記 MGC の XRD パターンの拡大図を示す。主となる $Al_2O_3$ と YAG のピークパターンの間にわずかではあるが、$CeAl_{11}O_{18}$ 相が確認できる。$Al_2O_3$-$Ce_2O_3$ の状態図[4]において、最も $Al_2O_3$ 側に存在する Al、Ce の酸化物が $CeAl_{11}O_{18}$ であることからこの Ce-rich 相は $CeAl_{11}O_{18}$ であると考えられる。

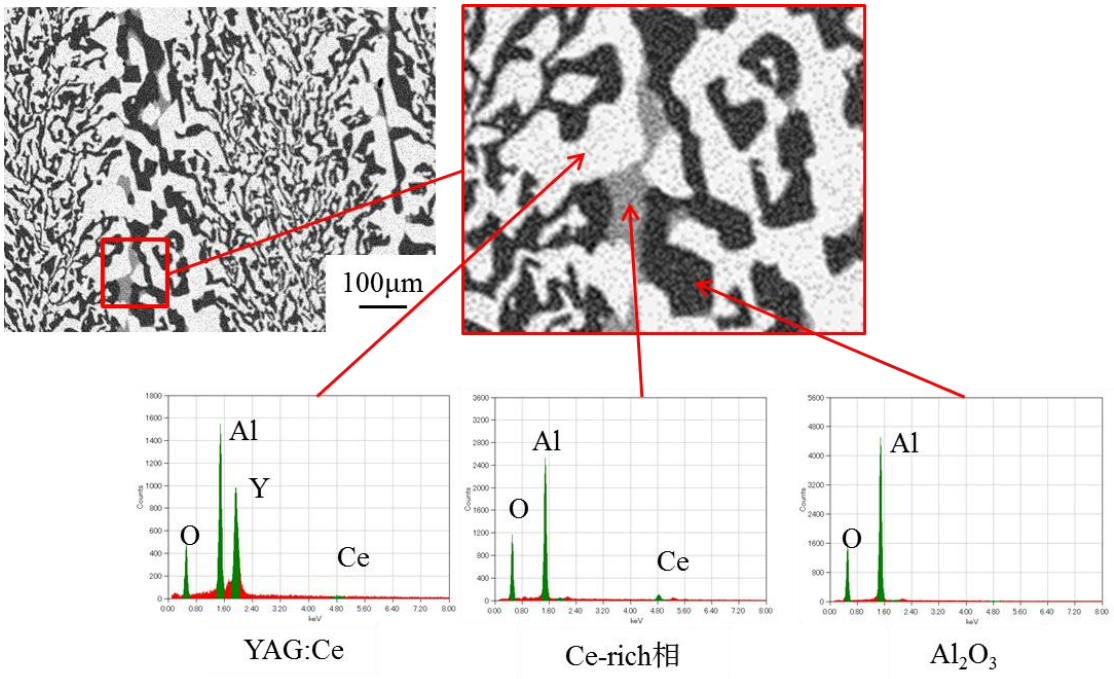



図５－４　EDS による MGC 組織構造内の各相の組成分析

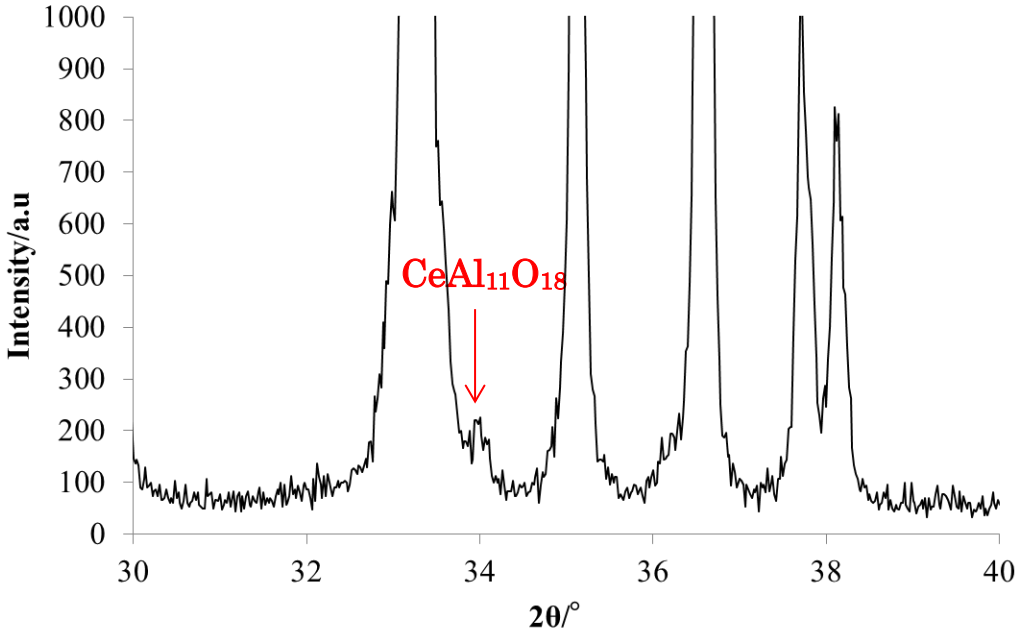



図５－５　Ce-doped MGC の XRD パターン拡大図

図５－６に Ce-doped MGC 中のラメラ間隔 $\lambda$ と育成速度の関係を示す。参照として、吉川等が報告している μ-PD 法により育成した $Al_2O_3$/YAG MGC [1] と水谷等が報告している一方向凝固により育成した $Al_2O_3$/YAG MGC [2] の結果もグラフ内に示した。今回の実験結果は参照データとほぼ一致しており、$\lambda^2 v = const.$ の式と対応しており、育成速度 $v$ が小さくなることにより、ラメラ間隔 $\lambda$ は大きくなっている。

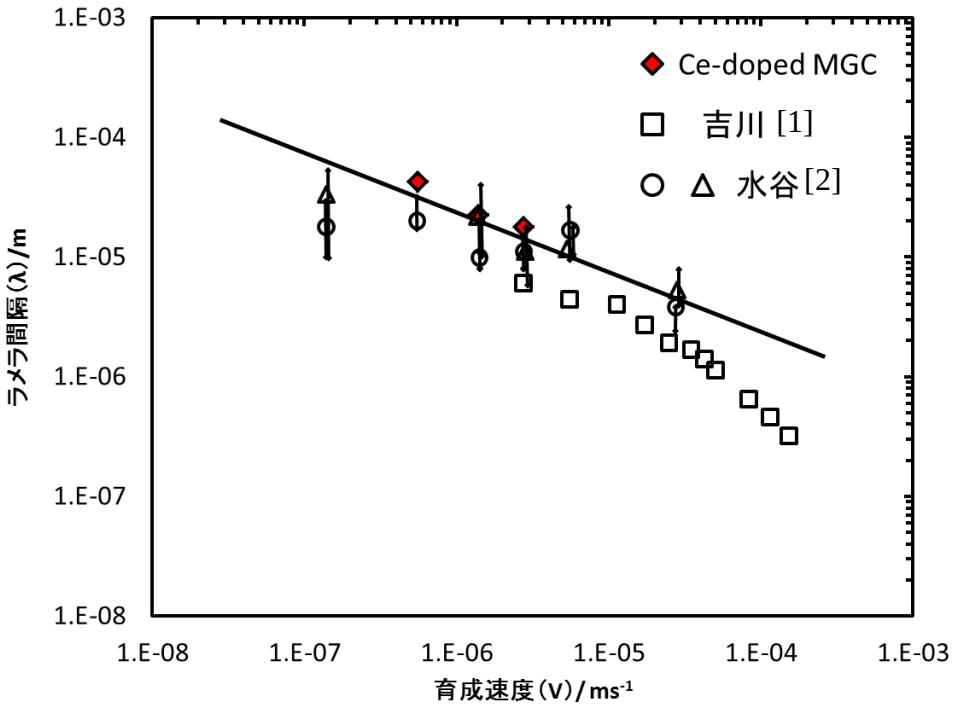



図５－６　ラメラ間隔の育成速度依存性[1,2]

表５－２にラメラ間隔と Ce-doped MGC に観察されたコロニー構造のコロニー幅 $d_c$ と育成速度関係を示す。育成速度が速くなることによって、$d_c$ は狭くなっていることがわかる。

表５－２　育成速度とラメラ間隔、コロニー幅の関係

| | ラメラ間隔 $\lambda$ (mm) | コロニー幅 $d_c$ (mm) |
|---|---|---|
| 10mm/h | 17.6 | 820 |
| 5mm/h | 22.3 | 1240 |
| 2mm/h | 42.3 | ― |

上記関係を元にコロニー構造の発生についてのメカニズムについて考察する。コロニー構造は組成的過冷却現象から生じることがわかっており、組成的過冷却については図２－１４に示す単結晶成長の組成的過冷却現象の概略図で説明した。組成的過冷却現象は固液界面直上の液相中の不純物の影響により、生じる現象である。このことを Ce-doped MGC に適用した場合、液相は $Al_2O_3$/YAG (MGC) の融液であり、不純物は $Ce_2O_3$ となる。図５－７(a) に $Al_2O_3$-$Y_2O_3$-$Ce_2O_3$ の三元系状態図を示す。この状態図の $Al_2O_3$/ $Y_2O_3$ 共晶点と $Ce_2O_3$ を繋いだ二元系状態図を図５－７(b) に示す。MGC 内の Ce の偏析係数は YAG 内の Ce の偏析係数と大きく違わないと考え、$k_0$ は 1 より小さいと考える。その場合、状態図では $Ce_2O_3$ が増えるに従い、液相線が下がることとなる。ここで表されている液相線の傾きが $m$ を表し、図５－７(b) のように液相線と固相線の差が偏析係数 $k_0$ となる。

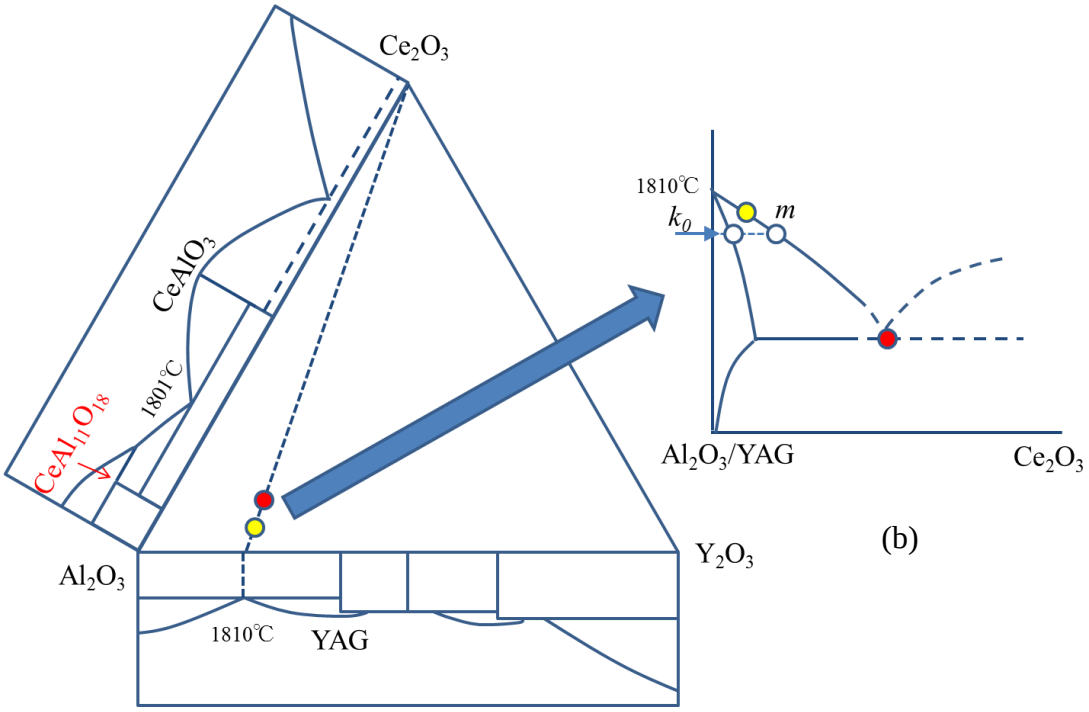



図5－7 (a) $Al_2O_3$-$Y_2O_3$-$Ce_2O_3$ の三元系状態図[4, 5]、
(b) $Al_2O_3$/ $Y_2O_3$ と $Ce_2O_3$ 状態図

液相線の傾き $m$、Ce の偏析係数 $k_0$、MGC 融液内の Ce の拡散係数 $D$、育成速度 $v$ の関係が第２章の(3) 式で示した不等式の関係を満たすと組成的過冷却現象が生じることとなる。このため、本実験の育成速度 10、5mm/h においては、上記関係を満たしたため、組成的過冷却状態となり、コロニー構造となったと考えられる。

次に第三相として発生した $CeAl_{11}O_{18}$ の発生メカニズムについて考察する。上記のことから育成速度 10、5mm/h においてはコロニー構造が生じることとなる。図５－８のようにコロニー構造が生じた場合、固液界面が不安定となり、コロニー構造の界面領域に窪みが生じ、この窪みに YAG 内に入りきらなかった融液中の Ce が溜まることとなる。この窪み部分に存在する液相は Ce 濃度が高くなり、この結果図５－７(a) の三元系状態図の $CeAl_{11}O_{18}$ が晶出したと考えている。

また、育成速度 $v$ を速くし、融液中に Ce の拡散が起こり難い場合、凝固面内に組成的過冷却現象が発生する領域が増え、多くのコロニー構造が発生することからコロニー幅が狭くなると考えられる。

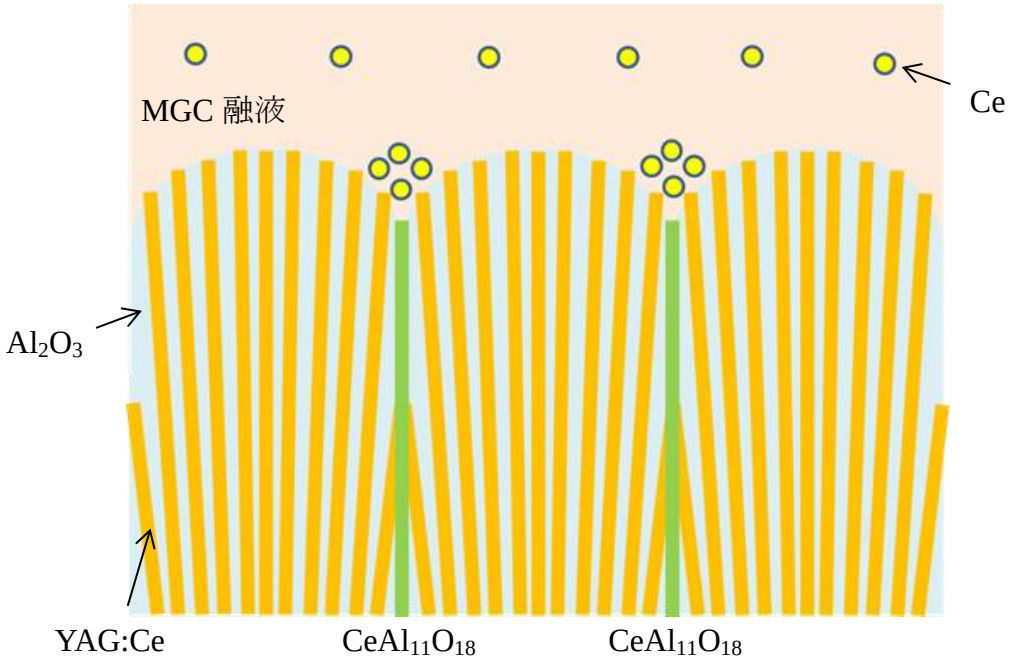



図5－8　コロニー構造と界面領域の Ce の濃縮の説明図

この考察を元にすると、コロニー構造の抑制するためには育成速度を遅くし、組成的過冷却現象を抑制する必要があり、Ce 濃度を減らすことで $CeAl_{11}O_{18}$ の発生を抑制することができると考えられる。Ce 濃度を減らすことは青色光を黄色光に変換する光変換率の減少につながる。また、Ce 濃度を減らし、光変換率を維持する方法として、MGC を厚くすることが考えられる。しかしながら、デバイス設計において厚みが規定される場合も考えられる。これらのことから、今後は第２章の(3) 式の温度勾配 $G$ 等の他の育成条件を調整することにより、組成的過冷却現象を抑制し、コロニー構造を抑制する検討が必要となる。

## ５．３　Ce-doped MGC の組織と光学ムラの関係

### ５．３．１　評価方法

Ce-doped MGC の発光面の光学ムラは図５－９に示す装置を用い測定を行った。育成速度 2、5、10mm/h の条件下で育成した Ce-doped MGC の坩堝底から 60mm の位置を切断しウェハを切り出した。切り出したウェハから 1.0mm×2.0mm×0.200mm となるように、MGC チップを用意した。図５－９のように青色 LED 上に MGC チップを接地し、イメージング色度計 ProMetric 1600 により、発光外観、輝度と色度のマッピングデータを測定した。

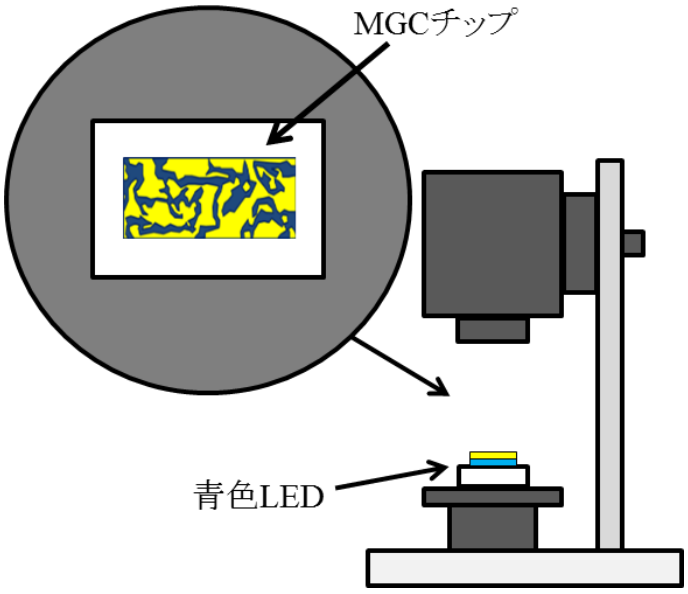


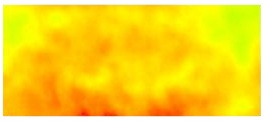
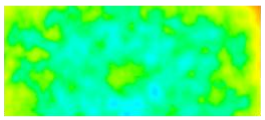
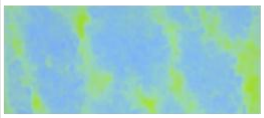
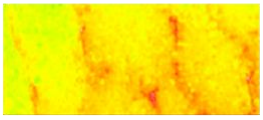
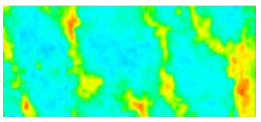
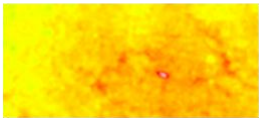
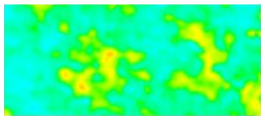
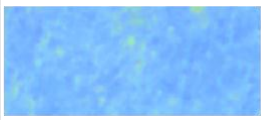
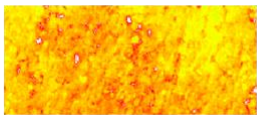
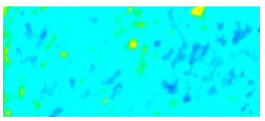

図５－９　光学ムラ測定装置図

### ５．３．２　結果及び考察

表５－３に発光面の光学ムラの結果について示す。比較材料として、市販の白色 LED の測定結果を示す。10mm/h で育成した MGC について発光外観、輝度、色度分布の全てにおいてムラがあることがわかる。このムラは MGC のコロニー構造と対応しており、コロニー構造の界面領域において輝度が高くなっており、

色度はより青側の光を発光している。このことから界面領域においては組織が粗大であることから青色 LED の青色光が光変換されずに透過したことが予想される。5mm/h では輝度や色度のムラは小さくなり、2mm/h においてはほとんどムラがなくなり、市販の白色 LED と比較しても大きな差はない。この結果からコロニー構造は白色 LED の発光面に大きく影響するため、その組織構造を抑制する必要があることが推測される。

表５－３　光学ムラにおける育成速度依存性

| | 発光外観 | 輝度分布 | 色度(y値)分布 |
|---|---|---|---|
| 市販の<br>白色LED |  |  |  |
| 10mm/h |  |  |  |
| 5mm/h |  |  |  |
| 2mm/h |  |  |  |

## ５．４　まとめ

Ce-doped MGC の育成速度による組織構造の変化についての研究を行った。育成速度を上げることにより、中間領域において、組織サイズが小さくなっていることがわかり、その関係は Ce なしの $Al_2O_3$/YAG MGC のように $\lambda^2 v = const.$ と対応していることがわかった。また、育成速度を上げることによって、コロニー構造がより明確になることがわかった。

白色 LED の光変換材料としての MGC の発光面の光学特性（輝度、色度）のムラ測定により、コロニー構造の模様は MGC の発光面に転写されることわかった。この結果は MGC 内にコロニー構造が存在した場合、MGC を用いた白色 LED の発光面にはムラが生じることを示している。

上記結果から白色 LED 用の光変換材料の応用についてはコロニー構造の抑制が重要であり、コロニー構造を抑制するためには、育成速度を下げて育成することが重要であると考えている。

## ５．５　参考文献

[1] A. Yoshikawa, B. M. Epelbaum, K. Hasegawa, S. D. Durbin, T. Fukuda, Microstructures in oxide eutectic fibers grown by a modified micro-pulling-down method, Journal of Crystal Growth 205 (1999) 305-316.

[2] Y. Mizutani, H. Yasuda, I. Ohnaka, N. Maeda, Y. Waku, Coupled growth of unidirectionally solidified $Al_2O_3$–YAG eutectic ceramics, Journal of Crystal Growth 244 (2002) 384-392.

[3] D. Viechnichi, F. Schmid, Eutectic solidification in the system $Al_2O_3/Y_3Al_5O_{12}$, Journal of Materials Science 4 (1969) 84-88.

[4] P. Wu, A. D. Pelton, Coupled thermodynamic-phase diagram assessment of the rare earth oxide-aluminium oxide binary systems, Journal of Alloys and Compounds 179 259-287 (1992).

[5] O. Fabrichnaya, H. J. Seifert, T. Ludwig, F. Aldinger, A.Navrotsky, The assessment of thermodynamic parameters in the $Al_2O_3$-$Y_2O_3$ system and phase relations in the Y-Al-O system, Scandinavian Journal of Metallurgy 30 (2001) 175-183.

# 第 6 章
# VB 法による大口径 Ce-doped MGC 育成とその光学特性評価

## ６．１　緒言

工業生産の観点から、Ce-doped MGC の大口径化は最も重要な開発と考えられている。これまでも 3inch 以上の Ce-doped MGC の育成は検討されたが、凝固体から坩堝が取り出せなかったこと、育成した MGC にクラックが発生することなどのいくつかの問題点があった。しかしながら、第３章、第４章の研究結果から、VB 法における大口径 Ce-doped MGC 育成は可能であると考えられ[1]、また、第５章の検討結果から、白色 LED 用の光変換材料として Ce-doped MGC に必要とされる MGC 組織構造が明確となったため、Ce-doped MGC の生産に向けて、大口径凝固体作製用の VB 炉や坩堝の設計を行った。

本章では、MGC 種子を用いた直径 3inch Ce-doped MGC と $Al_2O_3$ 細種子から増径した直径 2inch Ce-doped MGC を育成した結果について述べる。また育成した直径 3inch Ce-doped MGC の光学特性の評価結果について示す。MGC の光学特性評価方法はこれまで様々な方法で行われてきたが、本章では材料特性の絶対値となる量子効率測定の結果を示す。蛍光体粉末の評価法としての一般的な量子効率測定は日本分光製の FP6500 などを用いた評価法が確立しているが、MGC のような板やフィルムのように厚みのある材料についての評価方法は確立していない。本章では我々の検討した板状サンプルの量子効率測定法についても述べる。

## ６．２　$Al_2O_3$ 細種子による 2inch MGC の育成実験

### ６．２．１　結晶育成方法および評価方法

Ce-doped MGC の原料には市販の粉末原料を $Al_2O_3$:81.10mol%、$Y_2O_3$:18.53mol%、$CeO_2$: 0.37mol%のモル比となるように混合し、混合粉を焼結した焼結体ブロックを用いた。図６－１のように、種子結晶としてこれまでより

小さい直径 18mm、長さ 15mm で側面を数度傾斜させた *a* 軸の $Al_2O_3$ 単結晶を使用した。図６－１使用したモリブデン (Mo) 坩堝を示す。この坩堝は小さい種子から大きい径をもつ結晶を育成させるため、内径 18mm の種子結晶接地部の上に、増径部、内径 2inch の直胴部をもつ。坩堝の長さは 200mm であり、坩堝の内側を数度傾斜させた。育成の VB 炉は第３章と同様の高周波加熱式 VB 炉を用いた。

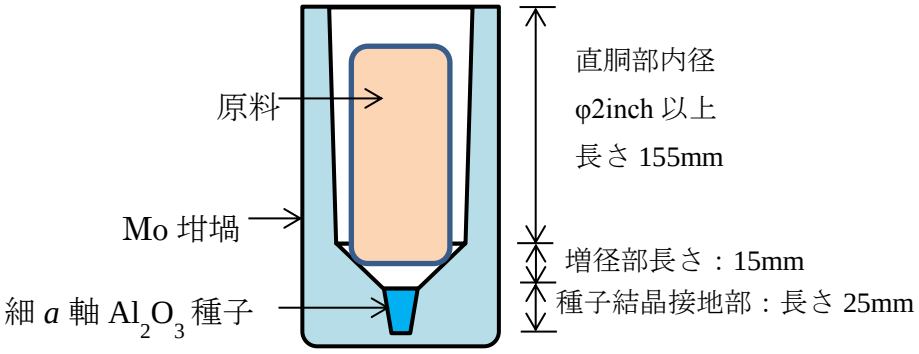



図６－１　VB 炉に設置した種子結晶と原料を入れた坩堝

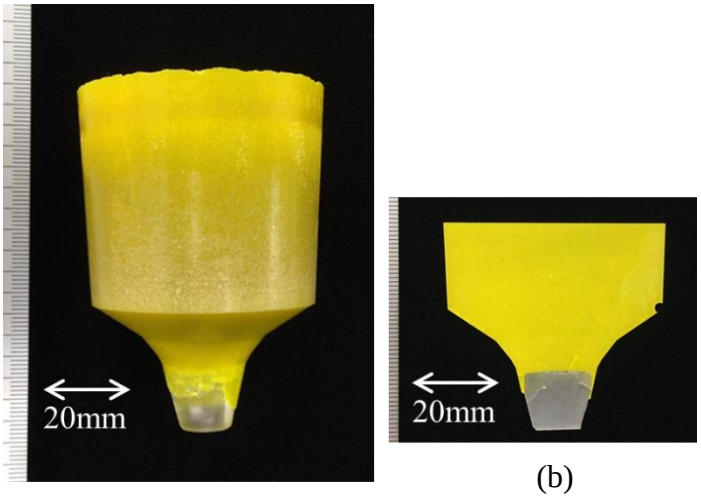
図６－１のように、坩堝内に $Al_2O_3$ 種子と原料を入れた後、坩堝を高周波加熱式の VB 炉内の坩堝軸上に設置した。種子付け工程では、原料ブロック全てと種子結晶の上部が少し溶ける位置まで、坩堝をゆっくりと上昇させ、一定時間坩堝を保持した。Ce-doped MGC を育成するため、5mm/h の速度でゆっくりと坩堝を引き下げた。育成された凝固体は約 100K/h の速度で冷却した。坩堝から取り出した凝固体は大気雰囲気下において、1773K、3 時間の温度条件での熱処理を行った。育成工程の詳細は第３章に示した通りである。

育成方向に垂直となるように育成後の凝固体の底部から 65mm の高さのウェハサンプルを切り出し、ウェハの中心部の極点測定を行った。測定には Rigaku 社製の Advanced Thin film X-ray system-Grazing (ATX-G) を用いた。$Al_2O_3$ (30-30)、YAG(400) の極点測定を行い、それぞれの面から育成面に垂直方向のス

テレオ投影図を作成し、育成方向に対する[11-20]$Al_2O_3$、 [011]YAG と [0001] $Al_2O_3$、[-112] YAG の方位を確認した。

## ６．２．２　結果と考察

図６－２(a) は *a* 軸 $Al_2O_3$ 細種子を用いて育成した直径 2inch の Ce-doped MGC 凝固体、図６－２(b) は育成方向に平行に切断した MGC ウェハの写真である。図６－２(a)に示すように透明な $Al_2O_3$ 種子上部が黄色い凝固体に包まれており、その上には黄色い Ce-doped MGC が確認された。増径や育成部にはクラックはなく、良好な 2inch Ce-doped MGC が育成されていると考えられる。また、図６－２(b) の断面図から $Al_2O_3$ 種子と育成した MGC の種子付け界面が確認された。種子と坩堝の間にみられる黄色い凝固体から育成中にその間に融液が流れこんだことが示唆された。しかし、その凝固体から生じるようなクラックは確認できなかった。また $Al_2O_3$ 種子にはクラックが発生していたが、このクラックは冷却工程の間に MGC と $Al_2O_3$ の熱膨張係数の差によって、種子付け界面付近に応力が生じ、発生したと考えられる。




(a)　(b)

図６－２ (a) *a* 軸 $Al_2O_3$ 細種子を用いた VB 法による Ce-doped MGC、(b) 育成方向に平行に切断したウェハ

図６－３は育成した MGC を育成方向に垂直に切り出したウェハの(30-30) $Al_2O_3$、(400)YAG の極点図と極点図から計算したステレオ投影図である。$Al_2O_3$ については育成方向に対して、[11-20] *a* 軸が平行にあり、YAG については複数の結晶方位の極点が確認された。この結果は $Al_2O_3$ 種子を用いた 1inch MGC の育成の結果と同様であり、育成した MGC は $Al_2O_3$ 種子の結晶方位を引き継ぐことができたことを示している。

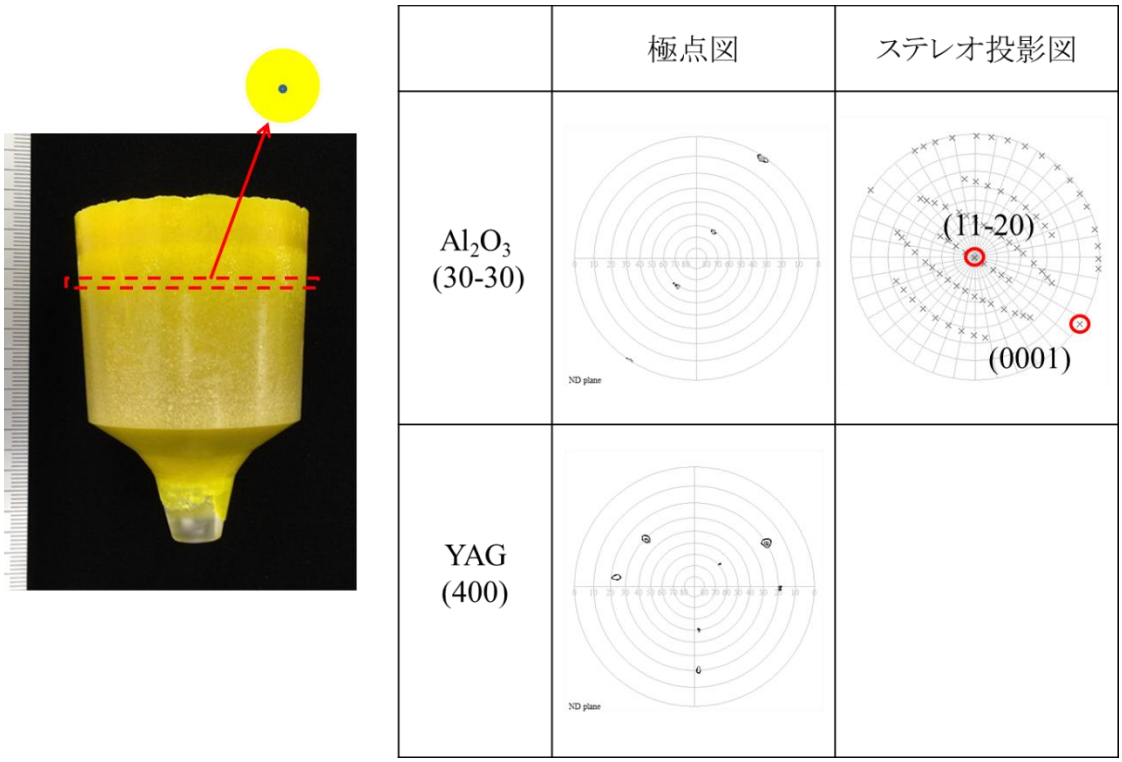



図６－３　*a* 軸 $Al_2O_3$ 細種子を用いた Ce-doped MGC の極点図とステレオ投影図

第４章の結果では *a* 軸 $Al_2O_3$ 種子を用いて育成した MGC の光学特性は MGC 種子を用いて育成した MGC と一致していることが示されている。本章で *a* 軸 $Al_2O_3$ 細種子を用い、VB 法によって大口径の MGC が育成できることが示された。このことから、白色 LED 用の青から黄色への光変換材料の生産において、

市販の $Al_2O_3$ 細種子から大口径の MGC を育成することで MGC の製造コスト削減ができると考えられ、VB 法による *a* 軸 $Al_2O_3$ 種子を用いた MGC 育成は工業生産の観点から有益な結果が得られた。

## ６．３　直径 3inch Ce-doped MGC の育成実験

### ６．３．１　実験方法および評価方法

坩堝には内径が 3inch、長さが 200mm であり、内側を数度傾斜させた形状の Mo 坩堝を用いた。種子結晶には外径 75mm、高さ 30mm の Ce-doped MGC を用いた。この種子結晶内の $Al_2O_3$ 相、YAG 相は育成方向に対して、[11-20] (*a* 軸) 、[011]が平行となる結晶方位をもつ。原料にはこれまでと同様に焼結体原料を用いた。市販されている $Al_2O_3$ 粉末、$Y_2O_3$ 粉末、$CeO_2$ 粉末を$(Y_{0.99}Ce_{0.01})_3Al_5O_{12}$: 20mol%、$Al_2O_3$: 80mol%となるように秤量し、混合した。混合後の粉末を大気雰囲気において 1000℃、5 時間の焼成を行った。焼成した粉末をゴム型に詰めて、150MPa、5 分の条件下で CIP 成型した。CIP 後のブロックは大気雰囲気下において、1700℃、3 時間の焼成を行い、焼結体を作製した。作製した焼結体の密度は約 4.0g/cm$^3$ であった。

本実験に使用する VB 炉は 3inch 以上の大口径 MGC を育成するために新規に構築し、ホットゾーンの設計を行った。VB 炉の加熱方式は出力の安定性や消費電力の抑制を考え、カーボン材のヒータを用いた抵抗加熱式を採用した。図６－４(a) に本実験に用いた大口径 MGC 育成用の抵抗加熱式 VB 炉の写真を示し、図６－４(b) に説明図を示す。VB 炉は Mo 坩堝軸上に坩堝が設置され、回転し、垂直方向へ移動が可能な構造となる。坩堝底の温度を測定するために、坩堝軸の中に W/Re 熱電対が挿入されている。炉内圧力はロータリーポンプと Ar ガスの流量により調整できる方式となっている。

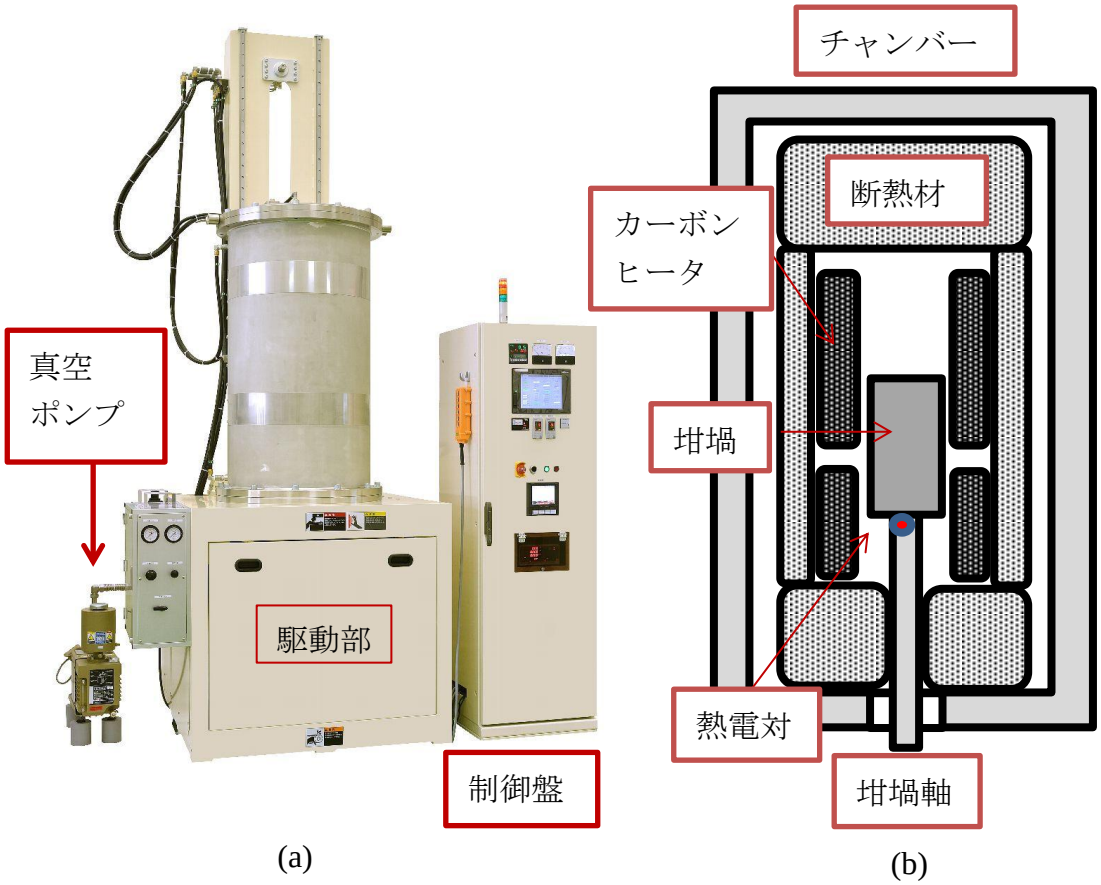



図６－４　(a) 抵抗加熱式 VB 炉の写真、(b) 抵抗加熱式 VB 炉の概

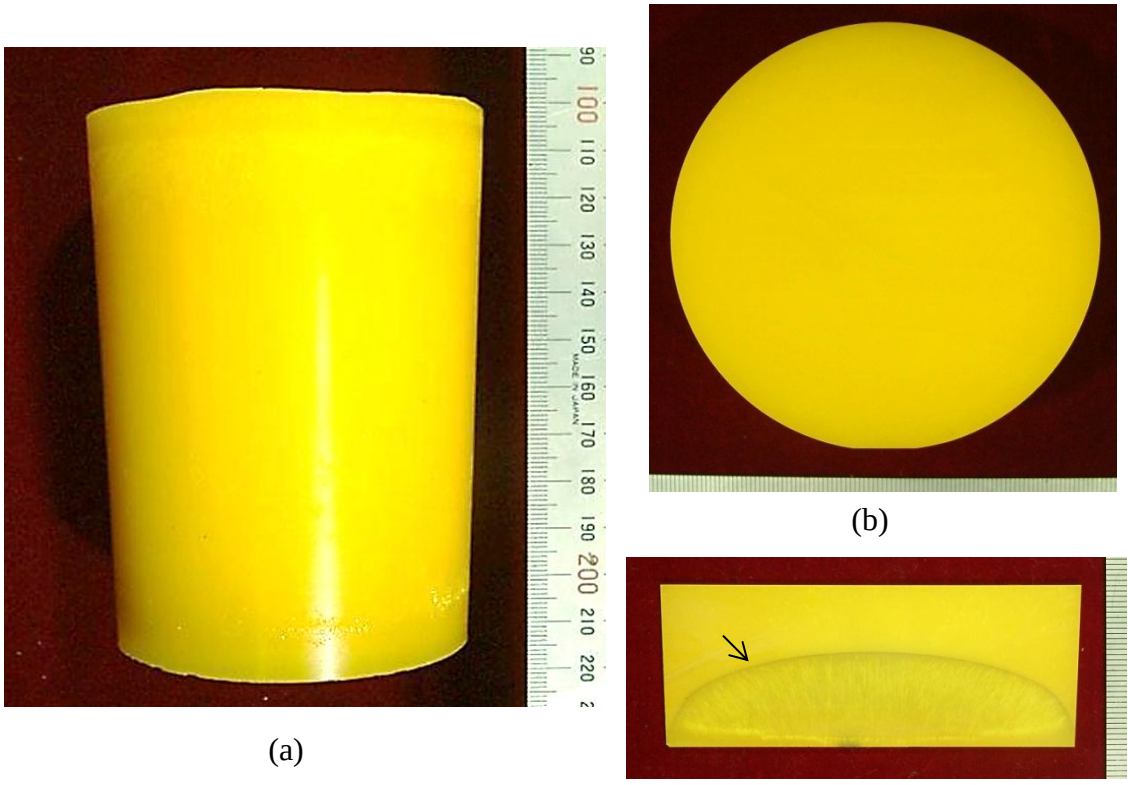
育成工程は以下のようにした。種子結晶と原料を入れた坩堝を炉内の坩堝軸上に設置した。所定の温度分布となるようにカーボンヒータの出力を調整し、熱電対で測定される温度が安定するまで数時間保持した。種子付け工程において、坩堝を原料ブロック全てと種子結晶の上部の一部が融解する種子付け位置まで上昇させた。その後、育成工程となり坩堝をゆっくりと引き下げた。全ての融液が凝固し終わった後、炉内は常温まで 100K/h の速度で冷却し、坩堝を炉内から取り出した。取り出された坩堝を逆さにし、坩堝から凝固体を取り出した。育成工程の詳細は第３章に記載したため、省略する。

育成した Ce-doped MGC の凝固体の底部から 100mm の高さの横切断ウェハ

を切り出し、研磨したウェハについて Scanning Electron Microscope (SEM) による反射電子像の測定を行うことで、MGC の組織構造を確認した。また、同様の位置の凝固体の粉砕粉を用意し、X-Ray Diffraction (XRD) による MGC の構造解析を行い、その組成を同定した。また Ce-doped MGC の結晶方位は下記の方法で測定した。育成方向に垂直となるように底部から 40mm の高さのウェハサンプルを切り出し、ウェハの中心部の極点測定を行った。測定には Rigaku 社製の Advanced Thin film X-ray system-Grazing (ATX-G) を用いた。$Al_2O_3$ については (30-30)、YAG については (400) の極点測定を行い、それぞれの面から育成面に垂直方向のステレオ投影図を作成し、育成方向に対する[11-20] $Al_2O_3$、[011]YAG と　相の[0001] $Al_2O_3$、[-112] YAG の方位を確認した。

### ６．３．２　結果と考察

図６－５(a) に育成した坩堝から取り出した 3inch Ce-doped MGC、図６－５(b) に円筒研削を行い、マルチワイヤーソーにより加工したウェハ、図６－５(c) 種子付け界面部を育成方向に平行に切断したウェハを示す。3inch MGC の坩堝からの取り出しはこれまで行なってきた 1inch、2inch の MGC と比べて容易であり、サイズが大きくったことにより坩堝と凝固体の隙間が大きくなったことが伺える。取り出した凝固体は全体的に黄色く、クラックのないものであった。図６－５(b)のように、マルチワイヤーソーにより加工した複数枚のウェハは全てクラックフリーであった。図６－５(c) のウェハからは矢印の位置に上に凸の種子付け界面が確認され、種子付けが成功したことがわかる。



(a)　(b)　(c)

図６－５　(a) 3inch Ce-doped MGC、(b) 切断ウェハ、(c) 種子付け界面部の育成方向に平行切断ウェハ

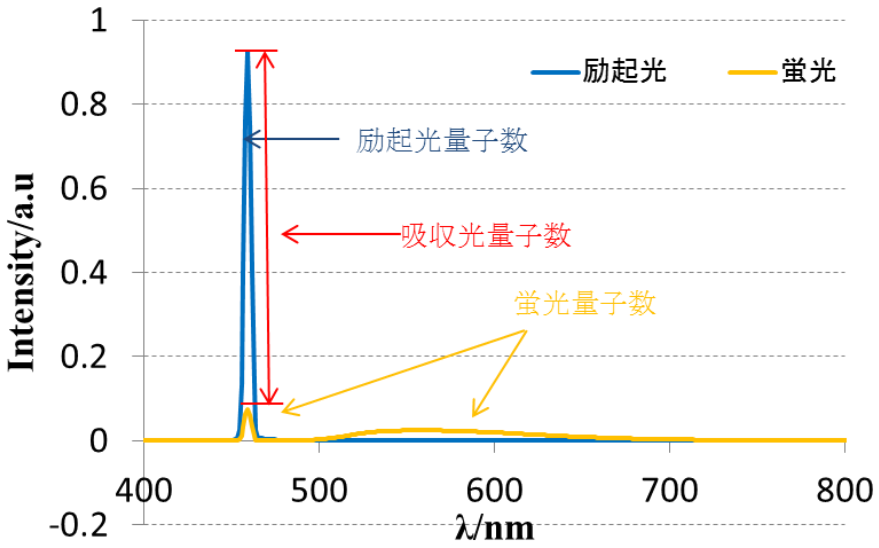
XRD による構造解析や SEM による反射電子像測定から、3inch Ce-doped MGC の組成、組織構造はこれまで検討した 1inch Ce-doped MGC と同様の $Al_2O_3$/YAG:Ce のラメラ構造であった。また結晶方位についても極点法から、$Al_2O_3$、YAG 共に MGC 種子結晶の結晶方位を引き継いでいることがわかった。

## ６．４　Ce-doped MGC の量子効率測定

### ６．４．１　評価方法

量子効率は１個の光子により励起、発光する確率である。図６－６、及び式６－１で示されるように、内部量子効率は蛍光物質に吸収された光子数に対して発光光子の数を示している。一方、外部量子効率は励起エネルギーとして用

いた全ての光子数に対して、発光した光子数を示している。




$$\text{内部量子効率}:\eta_{in}=\frac{\text{蛍光量子数}}{\text{吸収光量子数}} \qquad \text{外部量子効率}:\eta_{ex}=\frac{\text{蛍光量子数}}{\text{励起光量子数}} \qquad \text{式6－1}$$

図６－６　量子効率測定説明図

蛍光体粉末における量子効率測定は例えば日本分光製の FP6500 のような分光光度計を使用する方法が確立されている。しかし、蛍光体粉末と同様の測定方法を用いて、Ce-doped MGC のような光を透過する板状のサンプルを測定した場合、図６－７に示すようにサンプルホルダの後方に光が透過してしまい、この透過した光がサンプルホルダのダークスポットで吸収されるため、本来の蛍光強度を測ることができない。

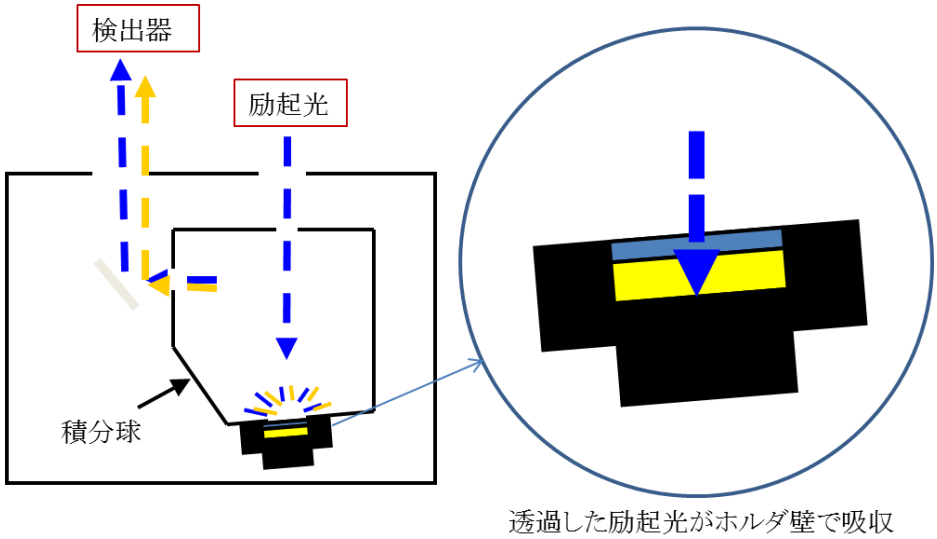



図６－７　粉末蛍光体の量子効率測定

そこで MGC のような光を透過する板状サンプルの量子効率を測定する場合はサンプルを積分球内に挿入する測定法が好ましいと考え、図６－８で示す大塚電子製の QE-1100F 半積分球型量子効率システムを用いて量子効率測定を行うこととした。測定サンプルには 5mm/h、10mm/h の速度で育成した 3inch Ce-doped MGC と比較材料として Ce-doped MGC と同様の組成で焼成した $Al_2O_3$/YAG 焼結体を用意した。Ce-doped MGC サンプルは坩堝底から 70mm の位置から育成方向に垂直に切り出したウェハを φ16mm、厚み 0.20mm に加工して使用した。ウェハサンプルを積分球内に設置し、外部量子効率と内部量子効率の測定を行った。

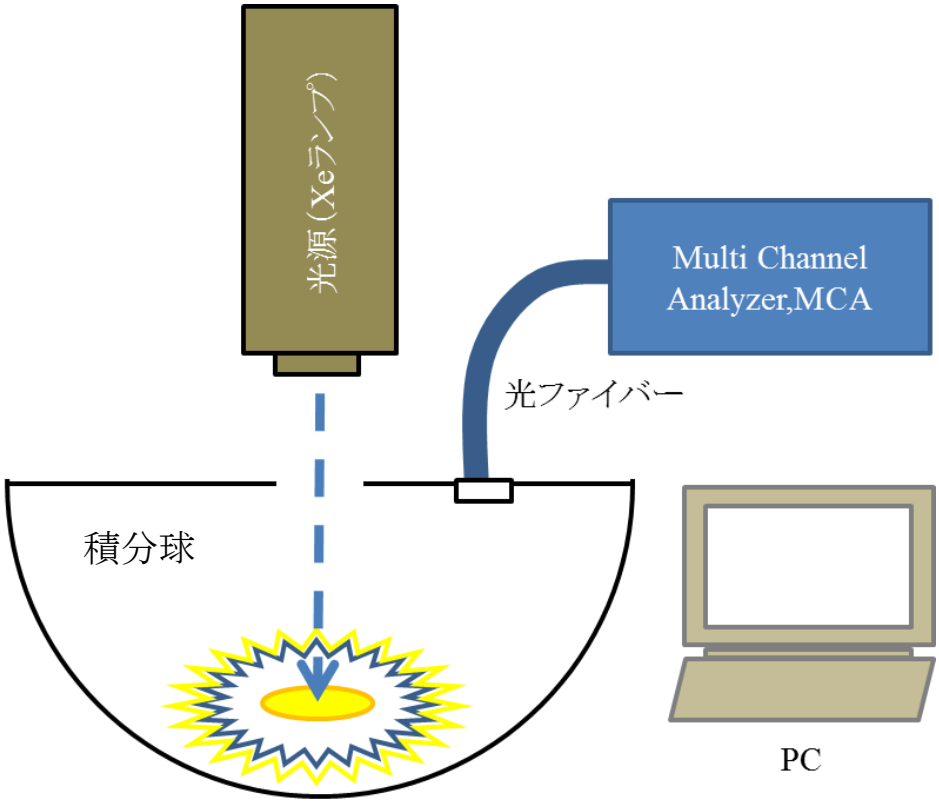



図６－８　半積分球型量子効率測定システム説明図

６．４．２　結果と考察

表６－１ に内部量子効率と外部量子効率を示す。$Al_2O_3$/YAG:Ce 焼結体に対して Ce-doped MGC の内部量子効率、外部量子効率がが高いことがわかった。また、育成速度 5mm/h と 10mm/h では 5mm/h の方の量子効率が高い値を示した。第５章で説明したように育成速度が速くなることで第三相の $CeAl_{11}O_{18}$ が発生することと関係しており、10mm/h では第三相の $CeAl_{11}O_{18}$ の影響などから光吸収が生まれ、量子効率が下がったと考えられる。

表６－１　$Al_2O_3$/YAG:Ce 焼結体と Ce-doped MGC の量子効率の比較

| | 内部量子効率(%) | 外部量子効率(%) |
|---|---|---|
| $Al_2O_3$/YAG焼結体 | 88.3 | 82.0 |
| Ce-doped MGC 10mm/h | 94.1 | 84.0 |
| Ce-doped MGC 5mm/h | 97.1 | 85.3 |

量子効率の値が良好であった 5mm/h の Ce-doped MGC を LED メーカーに提出し、白色 LED パッケージを作製し、700mA の電流を流し、全光測定を行った。その結果、全光束と量子効率の値には相関があることが確認され、Ce-doped MGC の全光束は競合品と比較して、10%高いことがわかった。しかしながら、第５章で説明したように Ce-doped MGC には光学ムラが存在するため、今後は光学ムラの抑制が重要な課題となる。その対策として、育成速度と温度勾配の制御や Ce 濃度の調整が挙げられ、組成的過冷却現象を抑制することで、コロニー構造のない Ce-doped MGC の製造が期待できる。

## ６．５　まとめ

高周波加熱式 VB 炉を用い、*a* 軸 $Al_2O_3$ 細種子を用い直径 2inch Ce-doped MGC の育成を行った。育成した MGC が細い *a* 軸 $Al_2O_3$ 種子の結晶方位を引き継ぐことを確認できた。更に抵抗加熱式 VB 炉を用い直径 3inch Ce-doped MGC の育成を行った。育成した MGC は坩堝から容易に取り出しが可能であり、クラックがなく、種子結晶の結晶方位を引き継いだ凝固体であった。育成した MGC の量子効率は外部量子効率が 89.5%と内部量子効率が 97.9%となり、$Al_2O_3$/YAG:Ce 焼

結体より良好であることがわかった。また、育成速度を変えた Ce-doped MGC については育成速度が遅いほど量子効率は高かった。これらの結果はコロニー幅と対応しており、コロニー構造が量子効率に影響することを推測させる。また、Ce-doped MGC の白色 LED パッケージを行い、全光束測定を行ったところ、競合品よりも 10%高い値を示した。

これらの結果は VB 法による Ce-doped MGC の大口径育成は可能であることを明らかにし、また育成した Ce-doped MGC の光学特性は良好であることを示した。

## ６．６　参考文献

[1] M. Yoshimura, S. Sakata, H. Iba, T. Kawano, K. Hoshikawa, Vertical Bridgman growth of $Al_2O_3$/YAG:Ce melt growth composite, Journal of Crystal Growth 416 (2015) 100-105.

# 第７章
# 総括と結論

白色 LED は水銀フリー、低消費電力、高寿命であることから新しいは白色光源として注目されている。近年、その用途は、家庭用の一般照明、テレビのバックライト、自動車用のヘッドライト等、様々な分野に広がりつつある。今後はより高輝度で高耐久性の白色 LED が望まれる。Ce-doped MGC はその組織構造とセラミックス材料であることから自動車用のヘッドライト等に用いられる高輝度、高寿命の白色 LED 用の新しい光変換材料として期待されている。Ce-doped MGC は製品化に向けて、その製造技術の確立と光学特性の向上が求められており、製造技術の確立においては大口径 MGC の育成と低コストで安定な製造プロセスの開発が必須である。

本論文では、大口径単結晶育成が可能である垂直ブリッジマン(VB) 法を用いて、Ce-doped MGC の育成を行った。安定製造と低コストの観点から種子結晶に $Al_2O_3$ を用いた育成についても行った。また、Ce-doped MGC の光学評価を行い、組織構造による光学ムラや量子効率による発光効率の評価を行った。

本論文の各章について、検討事項と結果及び結論を以下にまとめる。

（1）第 1 章では、本研究の背景と目的について述べ、本論文の構成について示した。

（2）第 2 章では、本研究で扱う Ce-doped MGC の概略について述べ、一般的な共晶反応や共晶体の組織構造、成長条件の関係について紹介した。従来の研究から酸化物共晶体における組織構造制御のメカニズムを紹介し、組成的過冷却現象からのコロニー構造の発生や、育成速度における組織サイズの制御について記載し、Ce-doped MGC について組織制御の可能性を示唆した。

また、これまでに報告されている Ce-doped MGC の育成方法の特長と問題点について触れ、各方法の長所、短所について示した。VB 法における Ce doped MGC の課題は育成した MGC を坩堝から取り出すこと、$Al_2O_3$ 種子を使用し、低コストで安定な製造プロセスを実現することで、これらの課題を解決することにより大口径 MGC の低コスト生産が可能となることを示した。

（3）第 3 章では、VB 法における Ce-doped MGC の育成に使用する坩堝の設計について述べた。結晶の坩堝からの取り出しは坩堝材料と結晶の熱膨張差を利用することにより可能となる。熱膨張差に大きく差のある Ir と Mo を用いて、坩堝材料と Ce-doped MGC の熱膨張差による坩堝からの取り出しの検討を行った。また、坩堝の厚みが薄くなることにより、育成中に坩堝が変形すると仮説を立て、実験と計算からその事実についての検討を行った。

（ⅰ）熱膨張率に大きく差のある Mo 坩堝と Ir 坩堝を用い、VB 法により Ce-doped MGC を育成したところ、Mo 坩堝については取り出しが可能であったが、Ir 坩堝については不可能であった。Mo 坩堝で育成した Ce-doped MGC は種子結晶の結晶方位を引き継ぎ、その組成や構造は従来報告されている Ce-doped MGC と一致した。

（ⅱ）Ce-doped MGC の線熱膨張係数の温度依存性を測定し、坩堝材料の線熱膨張係数の温度依存性と比較した。Mo については全ての温度領域において、Mo の線熱膨張係数が Ce-doped MGC の線熱膨張係数より小さいことから坩堝からの取り出しが容易になったと考えられる。また、Ir については Ce-doped MGC の線熱膨張係数と交差する領域があることから取り出しが困難であったと考えた。

（ⅲ）線熱膨張係数から冷却中の坩堝の内径と Ce-doped MGC の内径を計算

した。その結果から Mo 坩堝については冷却工程に坩堝と Ce-doped MGC の間に隙間が発生することで取り出し可能となることが明確となった。一方、Ir 坩堝については冷却工程に坩堝と Ce-doped MGC の間に強い応力が発生するため、坩堝からの取り出しが不可となった。

（ⅳ）Mo 坩堝からの取り出しが Mo と MGC の熱膨張係数に影響するため、MGC の径を大きくするにつれ、坩堝と MGC の間に発生する隙間が大きくなることから、坩堝からの取り出しはより容易となる。この点から VB 法は Ce-doped MGC の大口径化技術として適していると考えられる。

（ⅴ）1mm、3mm、5mm、12mm と厚み差のある複数の Mo 坩堝を用い、坩堝の変形と取り出しについて検討した。坩堝の厚みが薄くなるにつれ、VB 育成後に坩堝の収縮が大きくなり、1mm 厚の坩堝においては坩堝から MGC を取り出すことが出来なかった。また、12mm 厚坩堝の場合、坩堝の変形はほとんどなく、坩堝からの取り出しは容易であった。

（ⅵ）実験結果と計算結果が対応しており、薄い坩堝は坩堝の内側から MGC が坩堝を引っ張ることにより、変形したことが明らかとなった。計算から坩堝の変形を予測できることから今後坩堝の設計にこの計算が役に立つこととなる。

（４）第４章では、*a* 軸 サファイア種子を用いた VB 法による Ce-doped MGC 育成を行った。$Al_2O_3$ 種子は MGC 融液に溶解することが懸念されるため、種子付け時間の制御により $Al_2O_3$ 種子の溶解の抑制を検討した。育成した Ce-doped MGC は詳細に結晶方位の解析をするためにその断面の EBSD による結晶方位マッピング測定を行った。$Al_2O_3$ 種子で育成した MGC の光学特性評価を行い、$Al_2O_3$ 種子の有用性を示した。

（ｉ）種子付け工程における保持時間を短縮により、$Al_2O_3$ 種子の溶解の抑制に成功した。溶解した $Al_2O_3$ 種子の影響により、MGC 内に粗大な $Al_2O_3$ 相が発生する。この粗大相は MGC の光学ムラに大いに影響することが懸念されることから $Al_2O_3$ 種子の溶解は抑制する必要がある。

（ⅱ）$Al_2O_3$ 種子で育成した MGC は $Al_2O_3$ の結晶方位は引き継ぐことができたが、YAG については一定の方位ではなかった。しかしながら、育成が進むにつれて MGC 内の YAG の結晶方位はある一定の方位に選別されることがわかった。選別されている YAG の結晶方位と $Al_2O_3$ の結晶方位は従来報告されている[0001] $Al_2O_3$ // [-112]YAG と一致することから、この結晶方位関係は安定であると考えられる。

（ⅲ）$Al_2O_3$ 種子を用いて育成した Ce-doped MGC と MGC 種子を用いて育成した MGC の光学特性の比較を行った。二つの MGC は色度、発光効率共にほぼ一致していたため、$Al_2O_3$ 種子を使用した MGC についても光変換変換材料として使用可能であるとわかった。

（５）第５章では、育成速度における Ce-doped MGC の組織構造についての検討を行い、2inch の Mo 坩堝を用い、育成速度 10、5、2mm/h の VB 法による Ce-doped MGC の育成を行った。その結果から組成的過冷却現象から生じるコロニー構造と組織サイズとなるラメラ間隔とコロニー幅についての考察を行った。また、組織構造に差のある Ce-doped MGC の光学ムラの評価を行い、組織構造と光学特性の関係についての検討を行った。

（ｉ）育成速度を遅くすることによりコロニー構造は大きくなり、2mm/h においてはコロニー構造を抑制することができた。育成速度 10、5mm/h で育成した MGC にはコロニー構造が存在し、界面領域には $CeAl_{11}O_{18}$ の第三相が存

在した。コロニー構造は MGC の添加剤となる Ce の影響により生じる組成的過冷却現象により生じたと考えられ、育成速度を遅くし、Ce 濃度を減らすことによりコロニー構造の抑制は可能と考えた。

（ⅱ）育成速度が速くなることによってコロニー幅が小さくなった。この現象には Ce が拡散し難くなり、固液界面の Ce 濃度が高くなることから密度の高いコロニー構造となると考えた。

（ⅲ）組織構造に差のある育成速度 10、5、2mm/h の Ce-doped MGC についての光学ムラの評価を行なった。10mm/h のコロニー幅が狭い MGC については光学ムラが明確に確認された。それに対して 2mm/h のコロニー構造のない MGC についての光学ムラは少なく、市販の白色 LED と大差なく良好であると考えた。これらの結果はコロニー構造が発光ムラに影響することを示しており、今後コロニー構造を抑制するという開発指針を立てた。

（６）第６章では、本論文のまとめとして、VB 法における MGC 光変換材料の大口径育成について述べた。育成した MGC の光学特性の評価として、量子効率の測定を行った。VB 法により Ce-dpped MGC の大口径化は可能であり、その光学特性についても良好であることを示した。

（ⅰ）$Al_2O_3$ 細種子用いて、直径 2inch の Ce-doped MGC の育成を行った。育成した MGC は $Al_2O_3$ 種子からの結晶方位を引き継いでおり、クラックの内インゴットであった。このことから、VB 法により、$Al_2O_3$ 細種子を用いて大口径の Ce-doped MGC の育成が可能であることを示した。

（ⅱ）VB 法により育成した直径 3inch MGC は 2inch や 1inch の MGC と比較して坩堝からの取り出しが非常に容易であった。坩堝径が大きくなることで坩堝と MGC の間の隙間が大きくなったことを意味しており、大口径化によ

り坩堝からの取り出しはより容易になることを示している。このことからCe-doped MGC の大口径化に VB 法は適していると結論した。

（iii）3inch MGC の量子効率の結果は一般的な $Al_2O_3$/YAG:Ce 焼結体と比較して、非常に高いことがわかった。また、育成速度 10mm/h と 5mm/h の MGC の量子効率を比較した場合、5mm/h の量子効率が高かった。この原因はコロニー構造の影響と考えており、育成速度を下げることで $CeAl_{11}O_{18}$ などの第三相を減少させることで、第三相による光吸収を抑制し、量子効率が上がったとが考えている。

（iv）白色 LED パッケージを行い、700mA の電流を流し、全光測定を行った。その結果、全光束と量子効率の値には相関があることが確認され、Ce-doped MGC の全光束は競合品と比較して、10％高いことわかった。

（7）第 7 章では、本研究をまとめ、結論を述べた。

本研究により、直径 3inch の Ce-doped MGC が連続的に育成することが可能となった。$Al_2O_3$ 種子による Ce-doped MGC 技術についても大口径化が可能となり、その際の坩堝からの MGC の取り出しが用意であり、坩堝の再利用も実現できたことから、低コスト、高安定の大口径 Ce-doped MGC の育成技術を確立することができた。また Ce-doped MGC の組織構造と光学特性の関係についても着手し、Ce-doped MGC の光変換材料としての可能性を見出すことができた。今後は直径 4inch、6inch と更なる大口径育成の開発を進めることと、その組織構造や組成を検討することで光学ムラが少なく、より発光効率の良い Ce-doped MGC を開発されることが期待される。

# 研究業績

本論文に関係する査読付論文

1. Masafumi Yoshimura, Shin-ich Sakata, Hisayoshi Iba, Takafumi Kawano, Keigo Hoshikawa,
   Vertical Bridgman growth of $Al_2O_3$/YAG:Ce melt growth composite,
   Journal of Crystal Growth 416 (2015) 100-105.

2. Masafumi Yoshimura, Shin-ich Sakata, Seiya Yamada, Toshinori Taishi, Keigo Hoshikawa,
   The growth of $Al_2O_3$/YAG:Ce melt growth composite by the vertical Bridgman technique using an *a*-axis $Al_2O_3$ seed,
   Journal of Crystal Growth 427 (2015) 16-20.

海外会議における発表

口頭発表

1. Masafumi Yoshimura, Shin-ich Sakata, Hisayoshi Iba, Takafumi Kawano, Keigo Hoshikawa,
   Reuse of crucibles in VB growth of $Al_2O_3$/YAG:Ce melt growth composite,
   The 24th American Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ACCGE-24).

国内学会における発表

口頭発表

1. 吉村正文, 山田聖也, 干川圭吾, 坂田信一, 射場久善, 河野孝史

   垂直ブリッジマン（VB）法による $Al_2O_3$/YAG:Ce-MGC の成長（Ⅰ）

   2014 年 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会

2. 干川圭吾, 山田聖也, 吉村正文, 坂田信一

   垂直ブリッジマン（VB）法による $Al_2O_3$/YAG:Ce-MGC の成長（Ⅱ）

   2014 年 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会

3. 山田聖也, 大葉悦子, 干川圭吾, 吉村正文, 坂田信一

   垂直ブリッジマン（VB）法による $Al_2O_3$/YAG:Ce-MGC の成長（Ⅰ）

   成長速度と微細組織

   第 44 回結晶成長国内会議（NCCG-44）

4. 吉村正文, 山田聖也, 干川圭吾, 坂田信一

   垂直ブリッジマン（VB）法による $Al_2O_3$/YAG:Ce-MGC の成長（Ⅱ）

   サファイア（$Al_2O_3$）種子からの成長

   第 44 回結晶成長国内会議（NCCG-44）

5. 山田聖也, 大葉悦子, 太子敏則, 干川圭吾, 吉村正文, 坂田信一

   垂直ブリッジマン法 $Al_2O_3$/YAG:Ce-MGC の微細組織

   2015 年 第 62 回応用物理学会春季学術講演会

6. 吉村正文, 坂田信一, 山田聖也, 大葉悦子, 干川圭吾

垂直ブリッジマン法による白色 LED 用 $Al_2O_3$/YAG:Ce 共晶体の育成と評価

日本学術振興会第 161 委員会 第 92 回研究会

「甲信地域の結晶技術のアクティビティ：天然水晶を起源として」

本発明に関する特許

1. 吉村正文, 射場久善, 坂田信一,石飛信一,宮本典史

特願 2013-167706

セラミックス複合体の製造方法

2. 吉村正文, 坂田信一, 河野孝史, 射場久善, 干川圭吾

特願 2014-020883

セラミックス複合体の製造方法

# 謝辞

本研究の遂行と本論文の執筆にあたり、終夜寝る間も惜しまず全面的なご協力と終始懇切なご指導、ご助言を頂きました信州大学環境・エネルギー材料科学研究所の太子敏則准教授に謹んで感謝申し上げます。

本論文の審査にあたり、信州大学カーボン科学研究所の橋本佳男教授、工学部電気電子工学科の佐藤敏郎教授、番場教子准教授には、大変有益なご指導とご教授を頂きました。東北大学金属材料研究所の吉川彰教授には専門的な視点より本論文を審査して頂きました。ご多忙の中、お時間を割いていただきまして、心より感謝いたします。

そして、信州大学工学部機能性単結晶材料創製と応用共同研究部門の干川圭吾特任教授には、本論文の作成を強くおすすめ頂き、本研究の遂行と本論文の執筆にあたり、大形バルク単結晶育成の高度な専門性に基づいた議論とご指導を頂きました。ここに謹んで感謝申し上げます。

社会人学生として、研究を進めることができましたのも、勤務先である宇部興産株式会社の方々の多大なる支援があってこそのことでした。研究開発本部、無機機能材研究所の植木明所長、坂田信一主席、河野孝史グループリーダー、射場久善主席、田中久男主席、三谷敦志主席、稲森太主席、市薗泰之研究員、長井淳研究員、児玉努研究員、化学カンパニーの石飛信一氏、現超高温材料研究所の宮本典史氏、無機材料開発センターの佐藤光彦センター長、山岡裕幸グループリーダー、そのほかの関係者の方々にも深く感謝いたします。

本研究の装置開発や製造技術開発を推進するにあたり、多くの方々にお世話になりました。本研究の実験を共に行って頂きました信州大学の大葉悦子氏、

山田聖也氏に大変感謝いたします。株式会社オキサイドの古川保典社長、不二越機械工業株式会社の中村由夫執行役員部長、東京工科大学山元明名誉教授とそのほかの関係者の方々にも深く感謝致します。

最後に本研究の遂行と本論文の執筆には家族の理解と協力により、成し遂げることができました。支えてくれた家族に感謝致します。