

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5919961号  
(P5919961)

(45) 発行日 平成28年5月18日 (2016. 5. 18)

(24) 登録日 平成28年4月22日 (2016. 4. 22)

(51) Int. Cl.	F I		
<b>C O 4 B 35/50 (2006. 01)</b>	C O 4 B 35/50		
<b>C O 4 B 35/653 (2006. 01)</b>	C O 4 B 35/60	A	
<b>H O 1 L 33/50 (2010. 01)</b>	C O 4 B 35/60	B	
<b>C O 4 B 35/44 (2006. 01)</b>	H O 1 L 33/00	4 1 0	
	C O 4 B 35/44		

請求項の数 6 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2012-80683 (P2012-80683)	(73) 特許権者	000000206
(22) 出願日	平成24年3月30日 (2012. 3. 30)		宇部興産株式会社
(65) 公開番号	特開2013-209245 (P2013-209245A)		山口県宇部市大字小串1978番地の96
(43) 公開日	平成25年10月10日 (2013. 10. 10)	(72) 発明者	田中 久男
審査請求日	平成27年1月28日 (2015. 1. 28)		山口県宇部市大字小串1978番地の96
			宇部興産株式会 社内
		(72) 発明者	官本 典史
			山口県宇部市大字小串1978番地の96
			宇部興産株式会 社内
		(72) 発明者	市園 泰之
			山口県宇部市大字小串1978番地の96
			宇部興産株式会 社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミック複合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

A1、Ln (Lnは、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、およびLuから選択される少なくとも一種の元素)、およびOからなる第1相と、A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる第2相とが連続的にかつ三次元的に相互に絡み合った組織を有するセラミック複合体の製造方法であって、

A1、Ln、およびOからなる粉末を成形し成形体を得る成形工程と、  
該成形体を1750以下で焼成して、相対密度80%以上の焼結体を得る焼成工程と、  
該焼結体をモリブデン(Mo)製の坩堝に充填して融解して、一方向凝固させる凝固工程と

からなることを特徴とするセラミック複合体の製造方法。

【請求項2】

前記成形体を1550以上で焼成することを特徴とする請求項1記載のセラミック複合体の製造方法。

【請求項3】

前記第1相がCeで付活されたY<sub>3</sub>A1<sub>5</sub>O<sub>12</sub>相であることを特徴とする請求項1または2記載のセラミック複合体の製造方法。

【請求項4】

前記焼成工程が、前記成形体を、1650 ~ 1750で焼成する工程であることを特徴とする請求項1 ~ 3いずれか一項記載のセラミック複合体の製造方法。

## 【請求項 5】

前記焼成工程が、前記成形体を、大気中で焼成する工程であることを特徴とする請求項 4 記載のセラミック複合体の製造方法。

## 【請求項 6】

前記焼成工程が、前記成形体を、10 Pa 以下の減圧下、1550 ~ 1750 で焼成する工程であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 いずれか一項記載のセラミック複合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ディスプレイ、照明、及びバックライト光源等に利用できる発光ダイオード等に用いられる光変換用セラミック複合体の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、青色発光素子を発光源とする白色発光装置の研究開発が盛んに行われている。特に青色発光ダイオード素子を用いた白色発光ダイオードは軽量で、水銀を使用せず、長寿命であることから、今後、需要が急速に拡大されることが予測されている。なお、発光素子として発光ダイオード素子を用いた発光装置を発光ダイオードという。青色発光ダイオード素子の青色光を白色光に変換する方法として最も一般的に行われている方法は、青色と補色関係にある黄色を混色することにより擬似的に白色を得るものである。例えば特許文献 1 に記載されているように、青色光を発光する発光ダイオード素子の前に、青色光の一部を吸収して黄色光を発する蛍光体を含有するコーティング層を設け、その先に光源の青色光と蛍光体から黄色光を混色するモールド層等を設けることで、白色発光ダイオードを構成することができる。蛍光体としてはセリウムで付活された YAG ( $Y_3Al_5O_{12}$ ) (以下 YAG : Ce と記す) 粉末等が用いられる。

## 【0003】

しかし、特許文献 1 に代表される、現在一般的に用いられる白色発光ダイオードの構造では、蛍光体粉末をエポキシ等の樹脂と混合し塗布するため、蛍光体粉末と樹脂の混合状態の均一性確保、及び塗布膜の厚みの安定化等の制御が難しく、白色発光ダイオードの色むら・バラツキが生じやすいことが指摘されている。また、蛍光体粉末を用いる際に必要となる樹脂は、金属やセラミックに比べ耐熱性に劣るため、発光素子からの熱による変性で透過率の低下を起こしやすい。そのため、現在求められている白色ダイオードの高出力化へのネックとなっている。

## 【0004】

本発明者らは、YAG : Ce 蛍光体相と  $Al_2O_3$  相とを含む複数の酸化物相が連続的にかつ三次元的に相互に絡み合って形成されている凝固体からなる光変換用セラミック複合体、及び青色発光素子と前記光変換用セラミック複合体を用いて構成される白色発光装置を提案している(特許文献 2)。前記光変換用セラミック複合体は、YAG : Ce 蛍光体相が均一に分布するため、均質な黄色蛍光を安定して得ることができ、かつセラミックであるため耐熱性に優れる。また、それ自身がバルク体であるため、特許文献 1 のように、白色発光装置の構成に樹脂を必要としない。このため白色発光装置は、色むら・バラツキが小さく、また高出力化に極めて好適である。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【特許文献 1】特開 2000 - 208815 号公報

【特許文献 2】WO2004/065324

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

10

20

30

40

50

前記セラミック複合体は、適当な温度勾配をもった炉内で融解した試料を入れた坩堝を移動して、融解した試料を一方向凝固させるブリッジマン法により製造されている。坩堝には、イリジウム（以下Irと記す）製やモリブデン（以下Moと記す）製のもの等を用いることができるが、Irは高価であるので、通常はMo製の坩堝を用いる。ところが、Mo製の坩堝を用いて一方向凝固を減圧下で行う場合、高温の減圧下で融解試料を保持したMo製の坩堝が損耗して、坩堝から融解試料にMoが混入することがある。そして、混入したMoは凝固後のセラミック複合体の表面近傍に残留することがある。

【0007】

一方向凝固工程において混入したMoが前記セラミック複合体に残留すると、Moが混入し汚染された部分はセラミック複合体本来の特性を発現しないので、除去する必要があり、その場合、製品歩留まりが低下し、またその除去工程が必要にもなり、前記セラミック複合体の製造コストが増加する。

10

【0008】

本発明の目的は、Mo製の坩堝を融解試料の保持に用いた減圧下でのブリッジマン法での一方向凝固による前記セラミック複合体の製造において、前記セラミック複合体へのMoの混入による汚染を抑制できるセラミック複合体の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

以上の目的を達成するために、本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、Mo製の坩堝に充填する試料を、相対密度80%以上の焼結体とすることで、セラミック複合体へのMoの混入による汚染が抑制できることを見出し、本発明に至った。

20

【0010】

即ち、本発明は、Al、Ln（Lnは、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、およびLuから選択される少なくとも一種の元素）、およびOからなる第1相と、 $Al_2O_3$ からなる第2相とが連続的にかつ三次元的に相互に絡み合った組織を有するセラミック複合体の製造方法であって、Al、Ln、およびOからなる粉末を成形し成形体を得る成形工程と、該成形体を1750以下で焼成して、相対密度80%以上の焼結体を得る焼成工程と、該焼結体をMo製の坩堝に充填して融解して、一方向凝固させる凝固工程とからなることを特徴とするセラミック複合体の製造方法に関する。

30

また本発明は、前記成形体を1550以上で焼成することを特徴とする前記セラミック複合体の製造方法に関する。

【0011】

また本発明は、前記第1相がCeで付活された $Y_3Al_5O_{12}$ 相であることを特徴とするセラミック複合体の製造方法に関する。

【0012】

また本発明は、前記焼成工程が、前記成形体を、1650～1750で焼成する工程であることを特徴とする前記セラミック複合体の製造方法に関する。

【0013】

また本発明は、前記焼成工程が、前記成形体を、大気中で焼成する工程であることを特徴とする前記セラミック複合体の製造方法に関する。

40

【0014】

また本発明は、前記焼成工程が、前記成形体を、10Pa以下の減圧下、1550～1750で焼成する工程であることを特徴とする前記セラミック複合体の製造方法に関する。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、前記セラミック複合体の原料が焼成された相対密度80%以上の焼結体を調製し、該焼結体をMo製の坩堝に充填して融解して、一方向凝固することで、Mo製の坩堝を用いた減圧下でのブリッジマン法によっても、Moの混入による汚染が抑制さ

50

れた前記セラミック複合体を製造できる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】図1は実施例1で得られたセラミック複合体の外観写真である。

【図2】図2は比較例1で得られたセラミック複合体の外観写真である。

【図3】図3は比較例2で得られたセラミック複合体の外観写真である。

【図4】図4は実施例6で得られたセラミック複合体の外観写真である。

【図5】図5は比較例6で得られたセラミック複合体の外観写真である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明のセラミック複合体について説明する。

【0018】

本発明のセラミック複合体は、Al、Ln(Lnは、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、およびLuから選択される少なくとも一種の元素)、およびOからなる第1相と、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる第2相とが連続的にかつ三次元的に相互に絡み合った組織を有するセラミック複合体である。

【0019】

前記第1相としては、例えば、Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>相、Tb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>相、Dy<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>相、Ho<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>相、Er<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>相、Yb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>相、Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>相、LaAlO<sub>3</sub>相、PrAlO<sub>3</sub>相、NdAlO<sub>3</sub>相、SmAlO<sub>3</sub>相、EuAlO<sub>3</sub>相、GdAlO<sub>3</sub>相、または、これらに他の少なくとも一種のLnが固溶した結晶相などが選ばれる。

【0020】

前記第1相と、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる第2相とが連続的にかつ三次元的に相互に絡み合った組織を有するセラミック複合体は、室温から高温までの広い範囲にわたって機械的強度が大きく、かつ、耐クリープ特性が良好であり、高温に暴露される構造材料や機能材料として好適に使用することのできるセラミック複合体である。

【0021】

前記セラミック複合体の中でも、前記第1相がCeで付活されたY<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>相(YAG:Ce相)、またはさらにYAG:CeのYサイトの一部がGdで置換されたYAG:Ce相である前記セラミック複合体は耐熱性に優れた光変換材料として特に有用なセラミック複合体である。

【0022】

本発明のセラミック複合体の製造方法は、Al、Ln、およびOからなる粉末を成形し成形体を得る成形工程と、該成形体を焼成して、相対密度80%以上の焼結体を得る焼成工程と、該焼結体をMo製の坩堝に充填して融解して、一方向凝固させる凝固工程とからなることを特徴とする。

【0023】

(成形工程)

本発明の成形工程では、Al、Ln、およびOからなる粉末を成形し成形体を得る。

【0024】

Al、Ln、およびOからなる粉末としては、一般的には、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末、およびLnの酸化物の粉末が混合された混合粉末を用いる。混合粉末を得る際の混合方法は特に限定されないが、アルコール、水などを溶媒に用いたボールミルによる湿式混合やV型混合機による乾式混合を採用することができる。湿式混合の場合は、混合後に、ロータリーエバポレータなどによるドライアップやスプレードライなどにより溶媒を除去して、混合粉末を得る。

【0025】

また、Al、Ln、およびOからなる粉末としては、このような混合粉末に限定されるわけではなく、例えばゾルゲル法などによって、所望組成割合のAl、Ln、およびOか

10

20

30

40

50

らなるように調整された粉末を用いることもできる。

【0026】

本発明のセラミック複合体の第1相が、Ceで付活された $Y_3A_{1.5}O_{1.2}$ 相(YAG:Ce相)である場合は、Al、Y、Ce、およびOからなる粉末を用いる。通常は、 $Al_2O_3$ 粉末、 $Y_2O_3$ 粉末、および $CeO_2$ 粉末を湿式混合し、溶媒を除去して得られた混合粉末を用いる。

【0027】

次に、Al、Ln、およびOからなる粉末を成形し成形体を得る。Al、Ln、およびOからなる粉末を成形する方法は、特に限定されるわけではないが、成形体の相体密度を40%以上にすることができ、また低コストで量産性に優れる方法が好ましい。成形体の相体密度が40%以上にできる成型方法が好ましいのは、成形体の相体密度が40%以上であれば、この後の焼成工程によって、相体密度80%以上の焼結体が得られやすいからである。

【0028】

成形体の好ましい形状および寸法は、凝固工程で用いられるMo製の坩堝の形状によるが、焼成工程で得られる焼結体の1個あたりの容積が坩堝の内容積の5%以上になるように、焼結による収縮を見込んで適切に選択されることが好ましい。Mo製の坩堝の形状が底付の円筒状である場合は、焼結体が坩堝の内径よりもわずかに小さい直径の円柱状になるように、成形体の形状および寸法を決定することが好ましい。焼結体の坩堝への充填性が良くなるからである。

【0029】

Al、Ln、およびOからなる粉末を成形する方法としては、一般的には金型成形または冷間等方加圧成形(CIP)が用いられる。金型成形は、粉末を金型に充填して、一軸方向に加圧して成形する方法であり、通常、98MPa以上の圧力で一軸方向に加圧して成形体を得る。CIPは、粉末をゴム型に充填して、真空密封して、等方的に加圧して成形する方法であり、通常、98MPa以上の圧力で等方的に加圧して成形体を得る。金型成形およびCIPは、量産に適した成型法であり、特にCIPは、多数の成形体を一度に得ることができ、また大型化も容易であるため、特に量産性に優れた方法である。

【0030】

(焼成工程)

次に、成形工程により得られた成形体を焼成し焼結体を得る。

【0031】

成形体を焼成する工程は、相対密度80%以上の焼結体が得られる工程であればいかなる工程でも良いが、成形体を1650 ~ 1750 で焼成する工程であることが好ましい。焼成工程が、成形体をこの温度範囲で焼成する工程であれば、焼成工程の雰囲気は特に限定されず、大気雰囲気などの酸素含有雰囲気、不活性ガス雰囲気、還元性ガス雰囲気のいずれの雰囲気でも、目的である相体密度が80%以上の焼結体が容易に得られる。

【0032】

中でも、焼成工程が、前記成形体を大気中で焼成する工程であることが好ましい。焼成工程が、成形体を大気中で焼成する工程であれば、焼成に用いる焼成炉の雰囲気置換に要する付帯設備や焼成炉の運転に伴う雰囲気ガスのコスト等が抑制される。

【0033】

また、焼成工程の雰囲気の圧力については特に限定されるものではないが、焼成工程が、前記成形体を10Pa以下の減圧下で焼成する工程であれば、焼結体の緻密化が進みやすいので焼成温度を低くすることができ、焼成温度が1550 以上であれば容易に相対密度80%以上の焼結体を得ることができる。

【0034】

また、いずれの雰囲気、いずれの雰囲気圧力下でも、焼成は、通常アルミナなどの耐熱性セラミックス製の容器に成形体を収容して行うが、1750 を超える温度で焼成を行うと、焼結体と容器が反応して、焼結体を容器から取り出すことが困難になったり、焼結

10

20

30

40

50

体の一部が目的の組成物にならなくなったりする。

【0035】

焼成工程の雰囲気圧力が常圧である場合、焼成には、前記のいずれの雰囲気でも、例えば、モリブデンシリサイド ( $\text{MoSi}_2$ ) 製のヒーターと、酸化物系耐火物の断熱材を備えた電気炉が好適に用いられる。雰囲気が大気などの酸素含有雰囲気以外である場合は、Mo またはタングステン (以下Wと記す) 製のヒーターと、Mo またはW製の断熱材を備えた雰囲気置換設備が付帯した金属ヒーター炉などを用いることもできる。

【0036】

焼成工程の雰囲気圧力が減圧である場合は、例えば、真空排気設備が付帯した前記金属ヒーター炉が好適に用いられる。

10

【0037】

また、焼成工程に、焼成を加圧雰囲気で行う熱間等方加圧成形 (HIP) を採用することもできるが、一般的には、高コストな工程になる。一軸に加圧しながら成形と焼成を同時に行うホットプレスを採用することもできるが、大型の焼結体を得ることが困難で、生産性が低く、高コストな工程になる。

【0038】

また、凝固工程で使用するMo製の坩堝に収容する焼結体の数はできるだけ少ない方が良く、坩堝1個あたりの焼結体の収容数を20個までとすることが好ましい。また、焼結体の1個あたりの容積は、一方向凝固に用いるMo製の坩堝の内容積の5%以上であることが好ましい。この範囲であれば、焼結体の表面積が十分小さく、セラミック複合体へのMoの混入による汚染が特に良く抑制される。

20

【0039】

(凝固工程)

次に、得られた焼結体をMo製の坩堝に充填して融解して、一方向凝固させて、セラミック複合体を得る。

【0040】

本発明のセラミック複合体は、坩堝に収容した焼結体を融解温度以上の所定温度に加熱して融解し、融解試料を、冷却速度を制御しながら冷却凝固 (凝固) させる一方向凝固法で凝固体を得ることができる。一方向凝固法は、固相/液相界面に最適な温度勾配を与え、結晶成長を一方にコントロールして凝固を行う方法であり、本発明のセラミック複合体は、含まれる第1相および第2相は単結晶状態で連続的に成長する。

30

【0041】

本発明のセラミック複合体は、一方向凝固法の一つであるブリッジマン法により得られる。ブリッジマン法とは、適当な温度低下勾配をもった炉内で熔融試料を入れた坩堝を移動するか、炉の温度を下げるかして、坩堝の先端部から順次融解試料を凝固させる方法である。本発明では、融解試料を入れた坩堝を移動する方法を採っているが、坩堝の先端部から順次融解試料を凝固させる方法を採用することもできる。

【0042】

本発明のセラミック複合体は、焼結体をMo製の坩堝に収容し、減圧下で坩堝を焼結体の融点以上の温度に加熱して焼結体を融解し、坩堝を温度低下勾配が付与された領域を移動させて、融解試料を一方向凝固させることで得られる。

40

【0043】

本発明のブリッジマン法による一方向凝固では、凝固方向に付与される温度低下勾配、及び凝固方向への移動速度を制御する。温度低下勾配は好ましくは  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}$  以上、移動速度は好ましくは  $50 \text{ mm}/\text{時間}$  以下であり、温度低下勾配と移動速度がこの範囲であれば、割れのない直径が  $54 \text{ mm}$  程度のセラミック複合体を得ることが可能である。また、セラミック複合体が第1相がCeで付活された  $\text{Y}_3\text{A}_{15}\text{O}_{12}$  相 (YAG:Ce相) であるセラミック複合体である場合は、温度低下勾配は、好ましくは  $40 \text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}$  以上である。温度低下勾配を  $40 \text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}$  以上とすることは、第1相及び第2相以外の酸化物相の生成を抑制させることに有効である。温度低下勾配が  $40 \text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}$  より低いと、CeA

50

$10_3$ 相、 $CeAl_{11}O_{19}$ 相等の複合酸化物相が高い体積割合で生成し、青色発光素子と第1相がCeで付活された $Y_3Al_5O_{12}$ 相(YAG:Ce相)であるセラミック複合体とから白色発光装置を構成した場合に、白色発光装置から得られる全放射束が小さくなる場合がある。また、前記の複合酸化物相にはCeが含まれているため、第1相に含有するCeの量が減少してしまう場合がある。移動速度は、好ましくは25mm/時間以下、さらに好ましくは1~15mm/時間である。移動速度をこの範囲にすることは、第1相及び第2相以外の酸化物相の生成を抑制させることに有効である。移動速度が25mm/時間を越えると、前記と同様に、 $CeAlO_3$ 相や $CeAl_{11}O_{19}$ 相等の複合酸化物相が高い体積割合で生成し、青色発光素子と第1相がCeで付活された $Y_3Al_5O_{12}$ 相(YAG:Ce相)であるセラミック複合体とから白色発光装置を構成した場合に、白色発光装置から得られる全放射束が小さくなる場合がある。また、前記のCeを含む複合酸化物相が高い体積割合で生成するため、第1相に含有するCeの量が減少してしまう場合がある。

10

## 【0044】

温度低下勾配とは、例えば、一方向凝固を、融解試料が収容された坩堝の移動、又は融解試料の引上げ、引下げにより行う場合においては、凝固方向に対して平行な方向に一定間隔で設けられた熱電対等で測定された加熱手段の1cm毎の温度差である。

## 【0045】

移動速度とは、例えば、一方向凝固を坩堝の移動、又は融解試料の引上げ、引下げにより行う場合においては、凝固方向に対して平行な方向に坩堝等が移動する速度である。

20

## 【0046】

以上のような条件での一方向凝固が、本発明に係るセラミック複合体の製造に好適である。ただし、前記の条件以外でも、第1相及び第2相が共存して凝固すれば本発明に係るセラミック複合体を製造することができる。

## 【0047】

また、融解試料を一方向凝固させる装置としては、垂直方向に設置された円筒状の容器内にMo製の坩堝が上下方向に移動可能に収納されており、円筒状容器の略中央部外側に、加熱用の高周波誘導コイルと、断熱材と、高周波誘導コイルにより加熱される黒鉛セプターとが取り付けられており、容器内空間を減圧にするための真空ポンプが設置されている、それ自体公知のブリッジマン装置を使用することができる。

30

## 【0048】

(セラミック複合体へのMo混入による汚染の確認)

融解試料を一方向凝固して得られたセラミック複合体は、Moの混入がなければ、その表面はセラミック複合体本来の色で均一であるが、Moが混入して汚染されると、汚染されたセラミック複合体の表面には、金属光沢がある部分的な変色が見られる。このような変色したセラミック複合体は、それが、前記第1相がCeで付活された $Y_3Al_5O_{12}$ 相であるセラミック複合体である場合、その光学特性は著しく悪いものになる。

## 【0049】

したがって、セラミック複合体へのMoの混入による汚染の有無は、凝固工程終了後にセラミック複合体を坩堝から取り外し、得られたセラミック複合体の表面を観察して、セラミック複合体が本来の色からなっているかどうか、また、Moによる部分的な変色がないかどうかで確認する。

40

## 【実施例】

## 【0050】

次に本発明を更に具体的に説明するために実施例を挙げるが、本発明は以下の実施例に制限されるものではない。

## 【0051】

(実施例1)

- $Al_2O_3$ 粉末(純度99.99%)と $Y_2O_3$ 粉末(純度99.999%)をモル比で82:18となるように、また $CeO_2$ 粉末(純度99.99%)得られるセラミ

50

ック複合体の第1相を構成する $Y_3Al_5O_{12}$ の1モルに対して、0.03モルとなるように秤量した。これらの粉末をエタノール中で、ボールミルによって16時間湿式混合した後、ロータリーエバポレータを用いてエタノールを除去して混合粉末を得た。得られた混合粉末を、直径6.4cm、高さ5.6cmのゴム型に充填して、真空密閉して、CIPによって、147MPaの圧力で5分間加圧して、直径5.5cm、高さ4.7cmの相体密度が57.0%の成形体を得た。得られた成形体は、真空雰囲気炉を用いて、2.7Paの減圧下、1550 で5時間焼成して、直径5.1cm、高さ4.4cmの焼結体を得た。得られた焼結体の相対密度は84.1%であった。次に、この焼結体4個を直径5.4cm、高さ20cmのMo製の坩堝に仕込み、一方向凝固装置にセットし、 $1.33 \times 10^{-3}$  Paの減圧下で原料を融解した。次に同一の雰囲気において、50 の温度低下勾配が付与された炉内を、Mo製の坩堝を10mm/h時間の移動速度で下降させることで一方向凝固を行い、図1に示す、Ceで付活された $Y_3Al_5O_{12}$ 相と $Al_2O_3$ とが連続的にかつ三次元的に相互に絡み合った組織を有するセラミック複合体を得た。図1に示すように、得られたセラミック複合体の表面は、本来のセラミック複合体の色からなり、不純物による変色や汚染などは確認されなかった。また、得られたセラミック複合体が、 $Y_3Al_5O_{12}$  : Ceおよび $Al_2O_3$ から構成されることは、その粉砕物のX線回折チャート図より確認した。

10

## 【0052】

## (実施例2)

焼成時の保持時間を3時間に変更した以外は実施例1と同様にして、焼結体を得た。得られた焼結体の相対密度は、83.9%であった。得られた焼結体を用いて、実施例1と同様の方法で一方向凝固を行い、 $Y_3Al_5O_{12}$  : Ceおよび $Al_2O_3$ から構成されるセラミック複合体を得た。得られたセラミック複合体の表面は、本来のセラミック複合体の色からなり、不純物による変色や汚染などは確認されなかった。

20

## 【0053】

## (実施例3)

焼成時の温度を1650 に変更した以外は実施例1と同様にして、焼結体を得た。得られた焼結体の相対密度は、94.0%であった。得られた焼結体を用いて、実施例1と同様の方法で一方向凝固を行い、 $Y_3Al_5O_{12}$  : Ceおよび $Al_2O_3$ から構成されるセラミック複合体を得た。得られたセラミック複合体の表面は、本来のセラミック複合体の色からなり、不純物による変色や汚染などは確認されなかった。

30

## 【0054】

## (実施例4)

焼成時の温度を1700 に変更した以外は実施例1と同様にして、焼結体を得た。得られた焼結体の相対密度は、95.8%であった。得られた焼結体を用いて、実施例1と同様の方法で一方向凝固を行い、 $Y_3Al_5O_{12}$  : Ceおよび $Al_2O_3$ から構成されるセラミック複合体を得た。得られたセラミック複合体の表面は、本来のセラミック複合体の色からなり、不純物による変色や汚染などは確認されなかった。

## 【0055】

## (実施例5)

焼成時の温度を1750 に変更した以外は実施例1と同様にして、焼結体を得た。得られた焼結体の相対密度は、96.5%であった。得られた焼結体を用いて、実施例1と同様の方法で一方向凝固を行い、 $Y_3Al_5O_{12}$  : Ceおよび $Al_2O_3$ から構成されるセラミック複合体を得た。得られたセラミック複合体の表面は、本来のセラミック複合体の色からなり、不純物による変色や汚染などは確認されなかった。

40

## 【0056】

## (比較例1)

実施例1と同様の方法で混合粉末を得た。混合粉末を、直径8.6cm、高さ20cmのMo製の坩堝に充填して、 $1.2 \times 10^{-2}$  Paの減圧下で、坩堝を高周波誘導加熱して混合粉末を溶解し、Mo製の鋳型に鋳込んで、直径5.2cm、高さ17cmのインゴ

50

ットを得た。次に、直径5.4cm、高さ20cmのMo製の坩堝に仕込み、実施例1と同様の方法で一方向凝固を行い、図2に示す、 $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ および $Al_2O_3$ から構成されるセラミック複合体を得た。図2に示すように、得られたセラミック複合体の表面には、Moによる部分的な変色が見られた。

【0057】

(比較例2)

焼成時の温度を1450に変更した以外は実施例1と同様にして、焼結体を得た。得られた焼結体の相対密度は、74.8%であった。得られた焼結体を用いて、実施例1と同様の方法で一方向凝固を行い、図3に示す、 $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ および $Al_2O_3$ から構成されるセラミック複合体を得た。図3に示すように、得られたセラミック複合体の表面には、Moによる部分的な変色が見られた。

10

【0058】

(比較例3)

焼成時の温度を1500に変更した以外は実施例1と同様にして、焼結体を得た。得られた焼結体の相対密度は、79.7%であった。得られた焼結体を用いて、実施例1と同様の方法で一方向凝固を行い、 $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ および $Al_2O_3$ から構成されるセラミック複合体を得た。得られたセラミック複合体の表面には、Moによる部分的な変色が見られた。

【0059】

(実施例6)

焼成時の雰囲気を実験室とし、圧力を常圧として、さらに温度を1650に変更した以外は実施例1と同様にして、焼結体を得た。得られた焼結体の相対密度は、85.1%であった。得られた焼結体を用いて、実施例1と同様の方法で一方向凝固を行い、図4に示す、 $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ および $Al_2O_3$ から構成されるセラミック複合体を得た。得られたセラミック複合体の表面は、本来のセラミック複合体の色からなり、不純物による変色や汚染などは確認されなかった。

20

【0060】

(実施例7)

焼成時の雰囲気を実験室とし、圧力を常圧として、さらに温度を1700に変更した以外は実施例1と同様にして、焼結体を得た。得られた焼結体の相対密度は、88.3%であった。得られた焼結体を用いて、実施例1と同様の方法で一方向凝固を行い、 $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ および $Al_2O_3$ から構成されるセラミック複合体を得た。得られたセラミック複合体の表面は、本来のセラミック複合体の色からなり、不純物による変色や汚染などは確認されなかった。

30

【0061】

(実施例8)

焼成時の雰囲気を実験室とし、圧力を常圧として、さらに温度を1750に変更した以外は実施例1と同様にして、焼結体を得た。得られた焼結体の相対密度は、93.4%であった。得られた焼結体を用いて、実施例1と同様の方法で一方向凝固を行い、 $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ および $Al_2O_3$ から構成されるセラミック複合体を得た。得られたセラミック複合体の表面は、本来のセラミック複合体の色からなり、不純物による変色や汚染などは確認されなかった。

40

【0062】

(比較例4)

焼成時の雰囲気を実験室とし、圧力を常圧として、さらに温度を1450に変更した以外は実施例1と同様にして、焼結体を得た。得られた焼結体の相対密度は、64.5%であった。得られた焼結体を用いて、実施例1と同様の方法で一方向凝固を行い、 $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ および $Al_2O_3$ から構成されるセラミック複合体を得た。得られたセラミック複合体の表面には、Moによる部分的な変色が見られた。

【0063】

50

## (比較例5)

焼成時の雰囲気を大気とし、圧力を常圧として、さらに温度を1500に変更した以外は実施例1と同様にして、焼結体を得た。得られた焼結体の相対密度は、71.3%であった。得られた焼結体を用いて、実施例1と同様の方法で一方向凝固を行い、 $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ および $Al_2O_3$ から構成されるセラミック複合体を得た。得られたセラミック複合体表面には、Moによる部分的な変色が見られた。

## 【0064】

## (比較例6)

焼成時の雰囲気は大気とし、圧力を常圧として、さらに温度を1550に変更した以外は実施例1と同様にして、焼結体を得た。得られた焼結体の相対密度は、75.2%であった。得られた焼結体を用いて、実施例1と同様の方法で一方向凝固を行い、図5に示す、 $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ および $Al_2O_3$ から構成されるセラミック複合体を得た。得られたセラミック複合体の表面には、Moによる部分的な変色が見られた。

## 【0065】

## (実施例9)

焼成時の雰囲気アルゴンガスとし、圧力を常圧として、さらに温度を1650に変更した以外は実施例1と同様にして、焼結体を得た。得られた焼結体の相対密度は、85.3%であった。得られた焼結体を用いて、実施例1と同様の方法で一方向凝固を行い、 $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ および $Al_2O_3$ から構成されるセラミック複合体を得た。得られたセラミック複合体の表面は、本来のセラミック複合体の色からなり、不純物による変色や汚染などは確認されなかった。

## 【0066】

## (実施例10)

焼成時の雰囲気水素2%入りアルゴンガスとし、圧力を常圧として、さらに温度を1650に変更した以外は実施例1と同様にして、焼結体を得た。得られた焼結体の相対密度は、84.8%であった。得られた焼結体を用いて、実施例1と同様の方法で一方向凝固を行い、 $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ および $Al_2O_3$ から構成されるセラミック複合体を得た。得られたセラミック複合体の表面は、本来のセラミック複合体の色からなり、不純物による変色や汚染などは確認されなかった。

## 【0067】

## (実施例11)

$Al_2O_3$ 粉末(純度99.99%)と $Gd_2O_3$ 粉末(純度99.999%)をモル比で78:22となるように秤量し混合したと、焼成時の保持時間を2時間とした以外は実施例1と同様にして、焼結体を得た。得られた焼結体の相対密度は、85.1%であった。得られた焼結体を用いて、実施例1と同様の方法で一方向凝固を行い、セラミック複合体を得た。得られた $GdAlO_3$ および $Al_2O_3$ から構成されるセラミック複合体の表面は、本来のセラミック複合体の色からなり、不純物による変色や汚染などは確認されなかった。また、得られたセラミック複合体が $GdAlO_3$ および $Al_2O_3$ から構成されることは、その粉碎物のX線回折チャート図より確認した。

## 【0068】

## (実施例12)

焼成時の雰囲気大気とし、圧力を常圧として、さらに温度を1650に変更した以外は実施例11と同様にして、焼結体を得た。得られた焼結体の相対密度は、84.7%であった。得られた焼結体を用いて、実施例1と同様の方法で一方向凝固を行い、 $GdAlO_3$ および $Al_2O_3$ から構成されるセラミック複合体を得た。得られたセラミック複合体の表面は、本来のセラミック複合体の色からなり、不純物による変色や汚染などは確認されなかった。

## 【0069】

## (比較例7)

$Al_2O_3$ 粉末(純度99.99%)と $Gd_2O_3$ 粉末(純度99.999%)を

モル比で78 : 22となるように秤量し混合したこと以外は比較例1と同様の方法でインゴットを得た。得られたインゴットを用いて、実施例1と同様の方法で一方向凝固を行い、 $GdAlO_3$ および $Al_2O_3$ から構成されるセラミック複合体を得た。得られたセラミック複合体の表面には、Moによる部分的な変色が見られた。

【0070】

(比較例8)

焼成時の温度を1450に変更した以外は実施例11と同様にして、焼結体を得た。得られた焼結体の相対密度は、75.5%であった。得られた焼結体を用いて、実施例1と同様の方法で一方向凝固を行い、 $GdAlO_3$ および $Al_2O_3$ から構成されるセラミック複合体を得た。得られたセラミック複合体の表面には、Moによる部分的な変色が見られた。

10

【0071】

(実施例13)

$Al_2O_3$ 粉末(純度99.99%)と $Er_2O_3$ 粉末(純度99.999%)をモル比で81 : 19となるように秤量し混合したことと、焼成時の温度を1600とした以外は実施例1と同様にして、焼結体を得た。得られた焼結体の相対密度は、85.5%であった。得られた焼結体を用いて、実施例1と同様の方法で一方向凝固を行い、セラミック複合体を得た。得られた $Er_3Al_5O_{12}$ および $Al_2O_3$ から構成されるセラミック複合体の表面は、本来のセラミック複合体の色からなり、不純物による変色や汚染などは確認されなかった。また、得られたセラミック複合体が $Er_3Al_5O_{12}$ および

20

【0072】

(実施例14)

焼成時の雰囲気を大気とし、圧力を常圧として、さらに温度を1650に変更した以外は実施例13と同様にして、焼結体を得た。得られた焼結体の相対密度は、84.0%であった。得られた焼結体を用いて、実施例1と同様の方法で一方向凝固を行い、 $Er_3Al_5O_{12}$ および $Al_2O_3$ から構成されるセラミック複合体を得た。得られたセラミック複合体の表面は、本来のセラミック複合体の色からなり、不純物による変色や汚染などは確認されなかった。

【0073】

(比較例9)

$Al_2O_3$ 粉末(純度99.99%)と $Er_2O_3$ 粉末(純度99.999%)をモル比で81 : 19となるように秤量し混合したこと以外は比較例1と同様の方法でインゴットを得た。得られたインゴットを用いて、実施例1と同様の方法で一方向凝固を行い、 $Er_3Al_5O_{12}$ および $Al_2O_3$ から構成されるセラミック複合体を得た。得られたセラミック複合体の表面には、Moによる部分的な変色が見られた。

30

【0074】

(比較例10)

焼成時の温度を1450に変更した以外は実施例11と同様にして、焼結体を得た。得られた焼結体の相対密度は、73.5%であった。得られた焼結体を用いて、実施例1と同様の方法で一方向凝固を行い、 $Er_3Al_5O_{12}$ および $Al_2O_3$ から構成されるセラミック複合体を得た。得られたセラミック複合体の表面には、Moによる部分的な変色が見られた。

40

【0075】

【表 1】

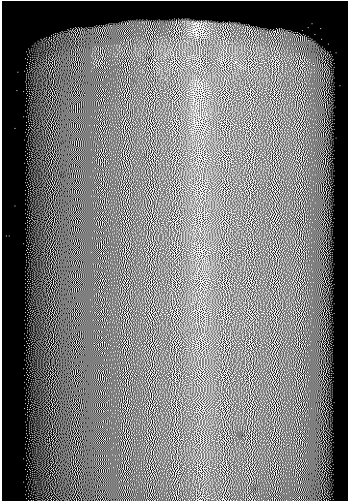
	組成	溶解原料 形態	焼成条件			相対密度 (%)	セラミック複合体 表面の汚染の有 無
			雰囲気	温度(°C)	保持時間		
実施例 1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub>	焼結体	減圧	1550°C	5時間	84.1	無し
実施例 2				1550°C	3時間	83.9	無し
実施例 3				1650°C	5時間	94.0	無し
実施例 4				1700°C	5時間	95.8	無し
実施例 5				1750°C	5時間	96.5	無し
比較例 1		インゴット	—	—	—	—	有り
比較例 2		焼結体	減圧	1450°C	5時間	74.8	有り
比較例 3				1500°C	5時間	79.7	有り
実施例 6			大気	1650°C	5時間	85.1	無し
実施例 7				1700°C	5時間	88.3	無し
実施例 8				1750°C	5時間	93.4	無し
比較例 4				1450°C	5時間	64.5	有り
比較例 5				1500°C	5時間	71.3	有り
比較例 6				1550°C	5時間	75.2	有り
実施例 9			Ar	1650°C	5時間	85.3	無し
実施例 10	Ar-2%H <sub>2</sub>		1650°C	5時間	84.8	無し	
実施例 11	減圧	1550°C	2時間	85.1	無し		
実施例 12		大気	1650°C	2時間	84.7	無し	
比較例 7	インゴット	—	—	—	—	有り	
比較例 8	焼結体	減圧	1450°C	5時間	75.5	有り	
実施例 13			1600°C	5時間	85.5	無し	
実施例 14	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	大気	1650°C	5時間	84.0	無し	
比較例 9			インゴット	—	—	—	有り
比較例 10		焼結体	減圧	1450°C	5時間	73.5	有り

10

20

30

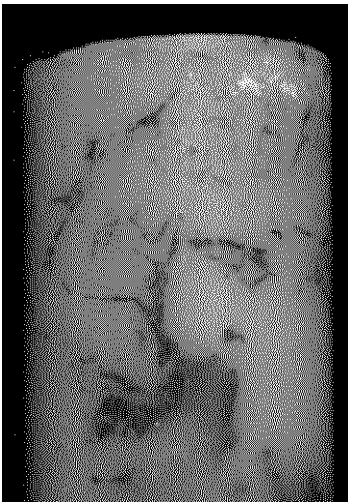
【図 1】



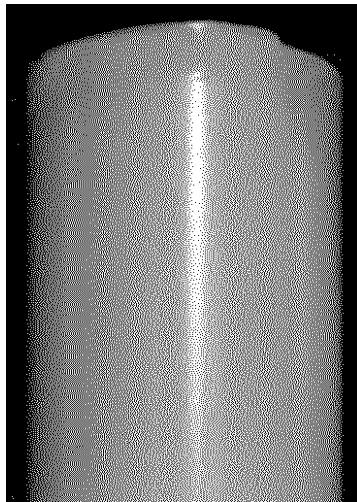
【図 2】



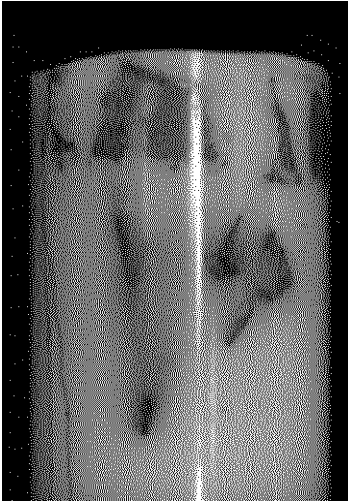
【図 3】



【図 4】



【 図 5 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 河野 孝史

山口県宇部市大字小串1978番地の96

宇部興産株式会社内

審査官 佐溝 茂良

(56)参考文献 特開平10-017396(JP,A)  
特開2001-354495(JP,A)  
特開昭58-135200(JP,A)  
特開平06-203668(JP,A)  
特開平02-255575(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/50

C04B 35/44

C04B 35/653

H01L 33/50

JSTPlus(JDreamIII)