

平成 21 年 5 月 15 日現在

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2007 ～ 2008
 課題番号：19760468
 研究課題名 (和文) 界面制御による高輝度蛍光体ナノ微粉末の合成とその応用
 研究課題名 (英文) Synthesis and application of high efficient nano-sized phosphors by interfacial control
 研究代表者
 堀川 高志 (HORIKAWA TAKASHI)
 大阪大学・先端科学イノベーションセンター・特任助教
 研究者番号：40423214

研究成果の概要：微粒子蛍光体の合成手法として水熱合成法を用いることで、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Ce}^{3+}$ (1%) 微粒子蛍光体を得ることに成功した。また、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ を前駆体とし、S (硫黄) 粉末とともに密封ガラス管中で 600°C で反応させることで、単一相かつ粒径が 50 nm 程度の $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ti}$ (1%) 蛍光体微粒子が得られることが分かった。合成後の蛍光体粉末を酸で処理 (エッチング) することにより、粉末表面の欠陥が除去され滑らかになるため、蛍光体の発光強度が増加することが確認された。また $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ 等の還元剤が高品位な蛍光体の合成に有効であることが分かった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,500,000	0	2,500,000
2008 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	240,000	3,540,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、無機材料・物性

キーワード：蛍光体、微粒子、希土類元素、白色 LED、窒化物、酸処理

1. 研究開始当初の背景

近年、省エネルギー化への取り組みが益々重要になっている中、白色 LED は低消費電力、高耐久性、水銀等を用いておらず低環境負荷である等の利点から、巨大な市場規模をもつ照明器具への利用が進められている。そして、その更なる発展には用いる蛍光体の高輝度化と、高耐久性、高色純度の付与等の、蛍光体の特性における課題に加え、デバイスとしてパッケージされた LED における光取出し効率の向上が必須となる。市販の白色 LED の発光効率は 30 ~ 60 lm/W であり、白熱灯の効率 (15 lm/W) の 2 ~ 4 倍である。また、照明用とし

て使われている蛍光灯の発光効率 (75 ~ 100 lm/W) にも近づいてきているが、今後白色 LED を照明用光源として用いるためには、LED 素子 1 つ当たりの発光出力を大きく改善することが求められている。白色 LED の発光効率の改善方法として、(1) 励起光源である近紫外・青色 LED チップの発光効率の向上、(2) 用いる蛍光体の発光効率の向上、(3) 蛍光体塗布方法の改善、(4) パッケージング改良による光取出し効率の向上、等が挙げられる。

これに対する一つの解決策として、樹脂に高屈折率の金属や化合物粒子を混合した、より光取出し効率の高いパッケージの開発が進

められている。ここにおいて高い屈折率をもつ蛍光体を微粒子化することが可能となれば、これら蛍光体微粒子を、高屈折率化を促す添加剤としても利用可能となる。この際、蛍光体粒子をナノサイズ化し、光の散乱をレイリー散乱とすることができれば、光の非選択的反射による損失を低減できるとともに、可視光に対して透明性をもつという新たな機能を付与することが可能になると考えられる。

このような背景に対し申請者らの研究グループは、これまでに白色 LED 用蛍光体の探索と蛍光体粉末の発光特性の向上をめざし、複合金属窒化物蛍光体を高純度で合成する手法の確立と、それらの蛍光体を用いて作製した白色 LED の特性評価を行ってきた。しかしながら、蛍光体粉末の粒径の制御と LED としてパッケージする際の技術については、十分な検討・最適化が行われていないのが現状であるため、本研究課題を提案するに至った。

2. 研究の目的

本研究課題では、LED チップからパッケージ樹脂への光取出し効率を向上させることおよび良好な発光特性をもつナノ粒子蛍光体を開発することを目的とし、(1) 蛍光体のナノ粒子化および蛍光体表面状態の制御による発光効率の向上、(2) 蛍光体表面と LED 用パッケージ樹脂との界面の最適化、(3) 蛍光体の屈折率およびパッケージ方法の最適化による光取出し効率の向上などの要素技術を確認し、十分な輝度・発光特性をもつ蛍光体および高いエネルギー変換効率と優れた演色性を兼ね備えた白色 LED の実用化を見据えた検討を行う。

3. 研究の方法

(1) 対象とする蛍光体は、主として白色 LED 用蛍光体として現在実用化もしくは実用化が検討されている酸化物・酸窒化物・窒化物蛍光体とする。微粒子蛍光体合成手法として、粉砕法、水熱合成法、共沈法、金属の反応性の高さを利用した合金前駆体法、還元法、燃焼合成法、高分子錯体法などを適用し、所望の粒径をもち、かつ発光強度の高い蛍光体微粒子の作製技術の確立を目指し検討を行う。

(2) 蛍光体および LED チップとパッケージ樹脂界面での屈折率のマッチング、親和性、密着性に着目し、パッケージ用樹脂材質の選択および樹脂と蛍光体との混合方法の最適化を行う。

(3) 380 ~ 460 nm に発光波長をもつ市販の近紫外 LED や青色 LED チップと作製した蛍光体を用いて白色 LED を試作するとともに、光度、色度、配光特性、演色性、温度特性などの物性の評価および耐久性試験により、性能の評価を行う。また、様々な相関色温度の光を発光可能な LED の作製技術を確認する。

(4) 合成した蛍光体試料は、相の同定を粉末 X 線回折装置によって行う。また、蛍光スペクトルの測定は分光蛍光光度計（日立製作所、F-4500）を用いて行う。試料の組成および窒素・酸素濃度はそれぞれエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置（EDX, HORIBA, EMAX EX-220SE）および酸素窒素分析装置（HORIBA, EMGA-550）により評価を行う。

4. 研究成果

(1) 2007 年度の研究成果

初年度は、主に蛍光体微粒子の作製技術の開発・検討を行った。その結果、水熱合成法を用いることにより、以下に示す微粒子蛍光体を得ることに成功した。

① $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 、 SiO_2 を用い、pH を 9 に調整した溶媒と混合したものを出発原料とし、 200°C で 24 時間水熱合成することによって前駆体を得た。これを空气中 $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ で熱処理をすることで、微粒子の $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Ce}^{3+}(1\%)$ 蛍光体が単一相として得られることが分かった（図 1）。得られた蛍光体の発光特性は、 1000°C で処理したものが最も高く、 264 nm で励起することにより、従来の固相法で作製した場合よりも著しく良好な発光が 460 nm 付近に見られた（図 2）。本蛍光体の励起波長・発光波長は、現在一般的に用いられている白色 LED の構成としては適してはいないものの、紫外光励起の青色発光蛍光体という点で、今後の需要が期待されているより演色性の高い光源用途として興味深い。

XRD 測定の結果と Sherrer の式より結晶子サイズを見積もったところおよそ 50 nm であった。実際に SEM 観察結果より、粒径は $80 \sim 200 \text{ nm}$ 程度であり、形状も比較的均一であることが分かった（図 3）。本合成方法は高温での還元処理が必要でないため、微粒子蛍光体の作製には適しており、本手法の他の化合物系への適用が可能であると思われる。特に、賦活剤として添加する際に還元を必要としない Ce^{3+} を用いた系で有効であると考えられる。

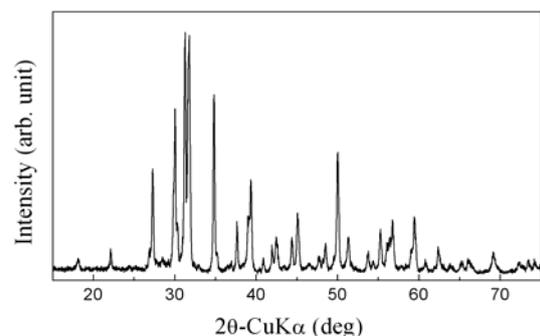


図 1. 1000°C で 1 時間焼結した後の試料の XRD パターン

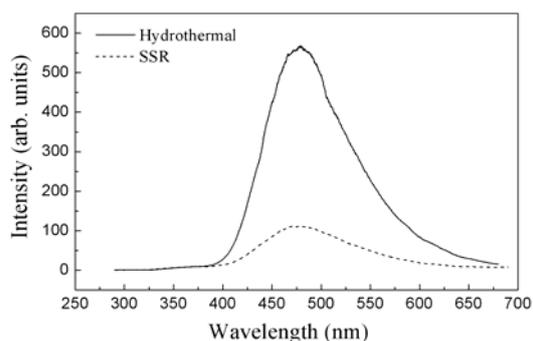


図 2. 264 nm で励起した際の発光スペクトルの比較 (実線：水熱合成、点線：従来の固相反応)

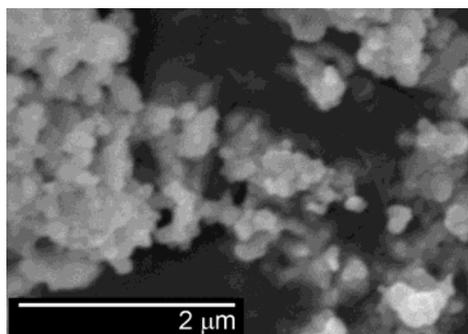


図 3. 得られた試料の SEM 画像

② $Y(NO_3)_3$ 、尿素、水、エチレングリコールを用いて $180^\circ C$ で水熱合成した $Y_2O_2CO_3$ 前駆体を、S (硫黄) 粉末とともに密封したガラス管中もしくは N_2 雰囲気中で反応させることで、単一相かつ XRD パターンより見積もった粒径が $15 \sim 50 \text{ nm}$ 程度の $Y_2O_2S:Ti(1\%)$ 蛍光体微粒子が得られることが分かった。反応温度は、 $1250^\circ C$ では目的の Y_2O_2S 相が分解して Y_2O_3 になってしまうので、不純物のない試料が得られる $600^\circ C$ 前後が適していると考えられる (図 4)。現在のところ、十分な蛍光特性を得るまでには至っていないが、合成条件の最適化により良好な特性をもった微粒子蛍

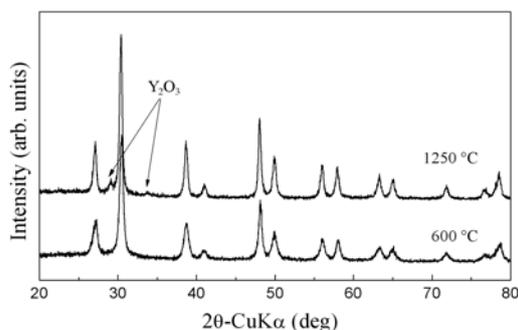


図 4. 合成温度の違いによる試料の XRD パターンの比較

光体を得られるものと期待できる。特に蛍光体粉末のサイズが小さくなることで、吸収可能な励起光量が減少してしまうので、効率よく光を吸収できるように粉末表面の状態の最適化が今後の検討課題である。

(2) 2008 年度の研究成果

前年度に引き続き、微粒子蛍光体の作製技術を最適化することを目標とし、特に過去に報告のない窒化物蛍光体について重点的に研究を行った。蛍光体の合成方法として、合金前駆体法、原料中に含まれる分子性炭素による還元法を比較検討した。また、微粒子化の手法として、出発原料の組成、粉碎等の処理方法、焼結条件等について様々な検討を行った。さらに、得られたいくつかの蛍光体については、実際に白色 LED を作製し特性の評価を行った。

① 合成した $Sr_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ 蛍光体において、合成後の試料を 350 rpm で 18 時間ボールミル粉碎することで、合成直後は粒径 $2 \sim 3 \mu m$ であった粉末を、 $200 \sim 300 \text{ nm}$ の微粉末とすることができたが、発光強度の低下が見られ、当初の目的であったナノサイズの高特性の微粒子窒化物蛍光体粉末の合成は、現状では十分に達成できていない (図 5, 6)。ボールミル

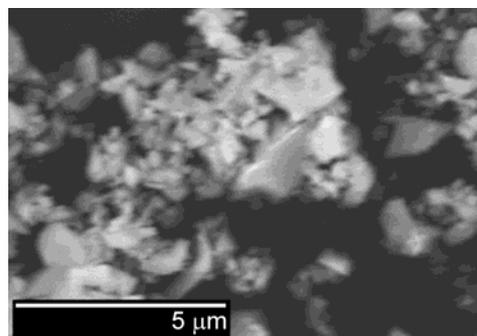


図 5. ボールミル後の試料の SEM 画像

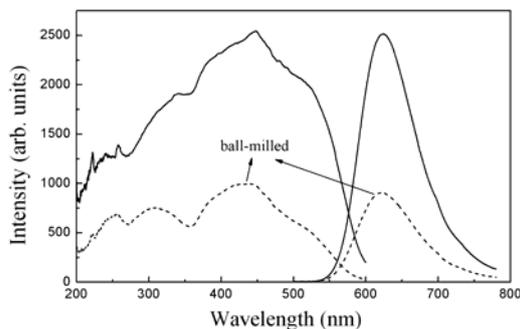


図 6. ボールミル前後の励起・発光スペクトルの比較 (実線：前、点線：後)

処理の前後で XRD パターンには変化が見られていないため、粉末表面の欠陥などにより特性が劣化しているものと考えられる。この点を改善するために、ボールミルをする際の溶媒、添加剤（界面活性剤）などについて引き続き検討を行っていききたい。

② 合成後の蛍光体粉末を酸で処理（エッチング）することにより、粉末表面の不純物成分および欠陥が除去され滑らかになるため、蛍光体の発光強度が増加することが確認された。一般的に窒化物蛍光体は酸に対して安定であるので、この手法は適用範囲が広い技術である。

③ 還元法を用いた合成方法では、微粒子ではないものの、新規な還元剤としてメラミン（ $C_3H_6N_6$ ）、ジシアンジアミド（ $C_2H_4N_4$ ）、酢酸ストロンチウム（ $Sr(CH_3COO)_2$ ）を用いることで、従来の炭素粉末を還元剤とした還元法で問題となっていた不純物炭素および酸素濃度が低く、良好な発光を示す蛍光体（ $Sr_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ 等）が得られることが分かった。これは、種々の蛍光体の合成において適用可能であり、今後の研究の展開において示唆に富む結果である。

特に、 $Sr_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ (2 at%) 蛍光体においては、 $C_3H_6N_6$ および $C_2H_4N_4$ を用いた場合、 $Sr(CH_3COO)_2$ を用いた場合、標準蛍光体である YAG:Ce³⁺ (P46-Y3) と比べそれぞれ 125%、155% の発光強度 (460 nm 励起時) を示した (図 7)。

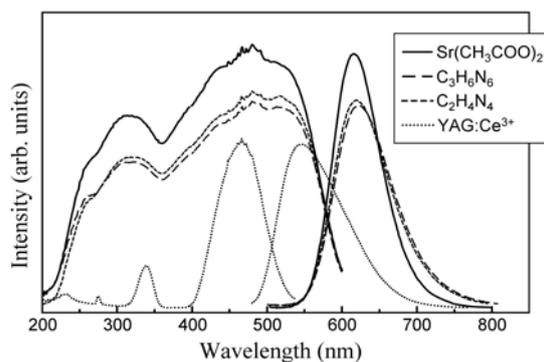


図 7. 種々の還元剤を用いて合成した試料の励起・発光スペクトルの標準蛍光体 (YAG:Ce³⁺) との比較

④ 上記手法で作製した $Sr_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ (2 at%) 蛍光体は非常に彩度が高く、CIE1931 色度図上の座標は $(x, y) = (0.622, 0.374) \sim (0.638, 0.359)$ の範囲であり、白色 LED 用の赤色成分として適している (図 8)。実

際に作製した $Sr_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ (2 at%) 蛍光体を用いて白色 LED を試作したところ、蛍光体の混合比を変えることで色温度が 2900 ~ 6300 K の範囲の白色光が演出可能であり (図 8, ○)、平均演色指数 R_a も約 80 と、本蛍光体を用いないものに比べ非常に良好な値となった (図 9)。

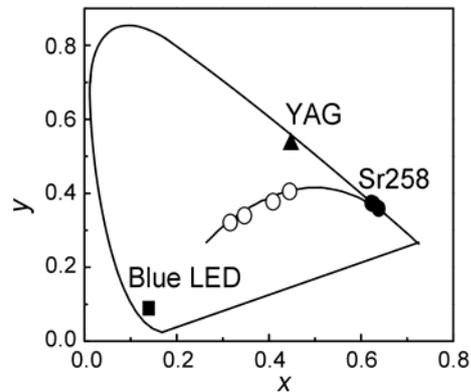


図 8. 作製した $Sr_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ (2 at%) 蛍光体 (●)、市販の黄色蛍光体 (YAG:Ce³⁺, ▲)、青色 LED チップ (■) および作製した白色 LED (○) の CIE1931 色度図上の座標

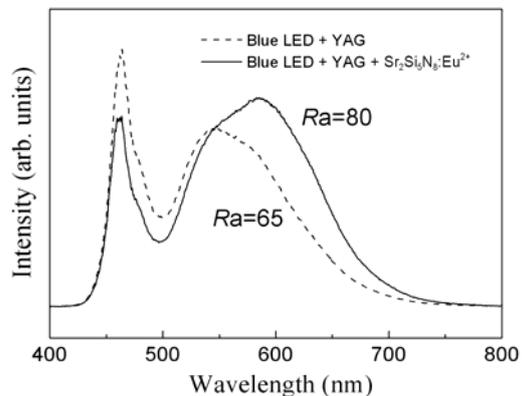


図 9. 典型的な作製した白色 LED に発光スペクトルにおける $Sr_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ (2 at%) 蛍光体の有無による比較

(3) 本研究課題の遂行により、いくつかの新規微粒子蛍光体の合成に成功した。また、新しい還元剤の適用により、良好な特性をもつ蛍光体を得られた。しかしながら、作製した蛍光体の LED とのパッケージ方法についての最適化は、微粒子蛍光体の作製が当初の予定どおりに進まず、十分な検討を行うことができなかった。このため、高特性の微粒子窒化物蛍光体粉末の合成と併せ、引き続き研究を行っていきたいと考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① T. Horikawa, M. Fujitani, X.Q. Piao, H. Hanzawa, and K. Machida, Preparation of $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ Phosphors using Various Novel Reducing Agents and Their Luminescent Properties, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 1 (2009) 012024-1-3, 査読有
- ② T. Horikawa, M. Fujitani, X.Q. Piao, H. Hanzawa, and K. Machida, Synthesis and Characterization of $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ Phosphor Using Strontium Carboxylate, Journal of the Ceramic Society of Japan, 111 (2007) 623-627, 査読有
- ③ 堀川 高志, 柳 漢根, 町田 憲一, 半沢 弘昌, 木島 直人, 下村 康夫, 合金前駆体を用いた複合金属窒化物 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体の合成とその応用, 希土類, 50 (2007) 150-151, 査読無

[学会発表] (計3件)

- ① T. Horikawa, Preparation of $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ Phosphor using Various Reducing Agents and Their Luminescent Properties, IUMRS-ICA2008, 2008.12.10, 名古屋国際会議場
- ② 堀川 高志, シアナミド還元窒化による複合金属窒化物 $(\text{Ca},\text{Sr})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体の合成と白色LEDの試作, 第2回 日本セラミックス協会関西支部学術講演会, 2007.7.13, 大阪大学 银杏会館
- ③ 堀川 高志, 合金前駆体を用いた複合金属窒化物 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体の合成とその応用, 第24回 希土類討論会, 2007.5.18, 九州大学医学部 百年講堂

[図書] (計1件)

- ① 堀川 高志 (分担執筆), 株式会社エヌ・ティー・エス, 「希土類の材料技術」, 2008, 総ページ数 1050, 担当: 第2章 第12節 窒化物・酸窒化物蛍光体

6. 研究組織

(1) 研究代表者

堀川 高志 (HORIKAWA TAKASHI)

大阪大学・先端科学イノベーションセンター・特任助教

研究者番号: 40423214