

機関番号：13903

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20360297

研究課題名（和文） 新規窒化物系セラミック蛍光体の合成開発

研究課題名（英文） Development of novel nitride ceramic-based phosphors

研究代表者

岩本 雄二（IWAMOTO YUJI）

名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：40399598

研究成果の概要（和文）：

ポリマープレカーサー法などの化学的手法を利用した新規なセラミック蛍光体の合成開発を実施した。その結果、 $\text{Si-M-O-N}:\text{Re}$ （ $\text{M}:\text{Y, Al}$ 、 $\text{Re}:\text{Eu, Ce}$ ）系を対象とした新たな材料合成基礎技術を構築するとともに、青色発光機能を有する表面コーティング膜の形成にも成功した。また、 $\text{Si-Y-O-N}:\text{Ce}$  系を対象に、発光特性の  $\text{Ce}$  の置換固溶量依存性を詳細に検討し、窒化物系ホスト化合物の利点を生かした発光波長の制御についての知見を得た。

研究成果の概要（英文）：

Novel ceramic-based phosphor materials have been designed and synthesized by using chemical processing techniques such as sol-gel, and polymer pyrolysis method. Multicomponent  $\text{Si-M-O-N}:\text{Re}$  ( $\text{M}:\text{Y, Al}$ 、 $\text{Re}:\text{Eu, Ce}$ ) have been successfully synthesized, and their PL blue emission property has been achieved for a thin surface coating layer on BN filler particles. Further study of the effect of the amount of Ce dissolved in the  $\text{Si-Y-O-N}$  matrix phase lead to recognize one of the advantages of  $\text{Si-Y-O-N}$  oxynitride system for controlling the PL emission properties.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	7,400,000	2,220,000	9,620,000
2009年度	4,600,000	1,380,000	5,980,000
2010年度	2,800,000	840,000	3,640,000
年度			
年度			
総計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：無機材料・物性

キーワード：機能性セラミックス、分離膜

## 1. 研究開始当初の背景

窒素化ケイ素（ $\text{Si}_3\text{N}_4$ ）やサイアロン（ $\text{Si-Al-O-N}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  と  $\text{AlN}$  の固溶体）系セラミックスは、優れた耐熱性や高温強度特性を有することから、高温ガスタービンへの応用

検討をはじめ、自動車用ターボローターや、ベアリングボール等としての実用化が図られている。さらに一部の材料系は、導電性や蛍光などの機能特性を有していることから、将来の環境・エネルギー・情報分野に極めて

有用な材料系である。しかし、蛍光体の合成においては、結晶質の粉末を出発原料とした粉末冶金法で、高温かつ加圧雰囲気下、またはホットプレス等の高圧下での処理が必要となっており、窒化物、および酸窒化物系蛍光体の材料開発の障害の一つとなっている。

## 2. 研究の目的

近年、有機金属モノマーやポリマーを前駆体を利用したセラミック材料合成に関する研究に取り組んでおり、特にケイ素系無機ポリマーを利用した窒化物、酸窒化物の合成では、多元素系アモルファスセラミックスの合成と、アモルファス体からの結晶化と組織形成制御により、従来の粉末冶金法では合成が困難な窒化物、酸窒化物系セラミックスの合成や、 $1000^{\circ}\text{C}$ の低温での窒化ケイ素セラミックスの合成が可能となっている。そこで本研究では、新規なセラミック蛍光体の合成開発を目指して、化学的手法を利用したセラミック材料の合成手法の構築と、蛍光体の探索合成を実施することを目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) 化学的手法を利用した合成手法の構築

ケイ素系無機ポリマーの一つで、 $\text{Si-N}$ 結合で主骨格が形成されているポリシラザンを出発原料とした窒化物、酸窒化物の合成手法を構築する。ここでは、ケイ素 (Si) 以外の金属元素を含有する有機金属モノマーやポリマーによるポリシラザンの化学改質反応を利用して、多元素系セラミック前駆体の設計と合成を行う。そして、加熱処理による前駆体(有機)/無機変換プロセスを詳細に解析して、従来法では困難な原子・分子レベルでの化学組成の制御、および低温 ( $T$ : 温度,  $1000^{\circ}\text{C} < T < 1800^{\circ}\text{C}$ )、常圧下での合成が可能な窒化物、および酸窒化物系セラミック蛍光体の新規合成手法を構築する。

### (2) 新規窒化物、酸窒化物系セラミック蛍光体の合成開発

有機前駆体の化学組成や構造と、セラミックスへ変換するための加熱処理条件、そして生成するセラミックスの結晶性や微細構造、および蛍光特性の関係を系統的かつ詳細に解析して、新規蛍光体の合成開発を目指す。なお、ここでは従来の結晶質窒化物、あるいは酸窒化物のみならず、多元素系アモルファス、アモルファス/微細結晶コンポジットを

も対象として、新規なセラミック蛍光体の創出を目指す。また、金属炭酸塩や金属酸化物と有機金属プレカーサーの高温反応と窒化、あるいはケミカルプロセスを駆使して得られる複合炭化物の高温窒化反応を利用した新たな酸窒化物系蛍光体の創製を試みる。特に酸化物系ではあらかじめ蛍光特性を有する材料系を対象に、高温窒化による酸窒化物系材料への変換と、蛍光特性の評価を通じた新たな蛍光体の開発を目指す。

## 4. 研究成果

### (1) 化学的手法を利用した合成手法の構築

市販のポリシラザン (PSZ)、およびポリシロキサン (PSO) を出発原料として、金属アルコキシド、金属アミド等の有機金属モノマーによる化学改質反応を種々検討した。その結果、 $\text{Si-M-O-N}$  ( $M=\text{Y, Al}$ ) マトリックスを合成するための多元素系ポリマーの合成においては、パーヒドロポリシラザン (PHPS)  $[-\text{SiH}_2-\text{NH}-]_n$  が金属有機モノマーとの反応性が高く、より広範な材料系への合成展開が期待できることが分かった。また、このような多元素系ポリマーへの賦活元素の導入には、対応する金属塩化物が有用であることが分かった。金属塩化物は、PHPSのNH基と反応し新たな結合を形成するとともに、重合化を促進して、ポリマー/セラミックス変換収率の向上にも寄与できることが確認された。

一方、ポリシロキサンを出発原料とした場合は、まず  $\text{Si-M-C-O}$  系ポリマーを調製し、最終的に高温窒化反応を利用して、 $\text{Si-M-O-N}$  系へ変換する合成ルートとなる。本研究では、種々の化学組成を有する  $\text{Si-M-O}$  系ポリマーを合成して、 $\text{Si-M-O-N}$  系への変換を検討してきたが、収率や得られる材料の残留炭素の厳密な管理など、解決すべき課題が多いことが分かった。そこで本研究では、PHPSを出発原料とした合成ルートによる新規蛍光体の合成開発を主に展開した。

### (2) 新規窒化物、酸窒化物系セラミック蛍光体の合成開発

図1には  $\text{Si-Y-O-N}:\text{Ce}$  系を対象としたポリマープレカーサー法を利用した合成ルートを示す。蛍光体の構成元素をすべて含有する多元素系ポリマーからの変換条件を種々検討した結果、 $\text{Si-M-O-N}$  ( $M=\text{Y, Al}$ ) 系では、 $1700^{\circ}\text{C}$ 以上の高温で目的とする  $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_9\text{N}_4$  相や  $\text{SiAlON}$  相の生成が確認された。

これら以外の多元素系では、添加元素によって約 1500°C の高温までアモルファス相を保持すること、あるいはナノメートルサイズレベルでの部分的な結晶化と相分離が進行してユニークなナノ結晶分散アモルファスセラミックコンポジットが生成ことを確認した。一方、金属酸化物や複合炭化物の高温窒化反応を利用した新たな窒化物や酸窒化物系蛍光体の創製検討においても、従来報告されていない化学組成を有する窒化物や酸窒化物が得られることが分かった。これらの新規材料系については、酸化物での発光特性をベースに窒化物や酸窒化物へ変換した材料の発光特性の相対的な評価を進めるとともに、材料組成と微構造組織、そして賦活元素の存在状態の関係などの詳細な検討を継続している。そこで本報告では、ポリマープレカーサー法を利用した研究成果より、Si-Y-O-N:Ce 蛍光体の合成研究で得られた成果を中心にまとめて示す。

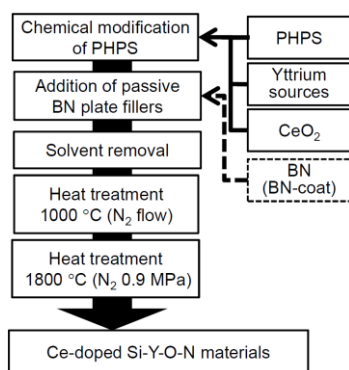


図1 Si-Y-O-N:Ce 系を対象としたポリマープレカーサー法を利用した蛍光体の合成ルート。

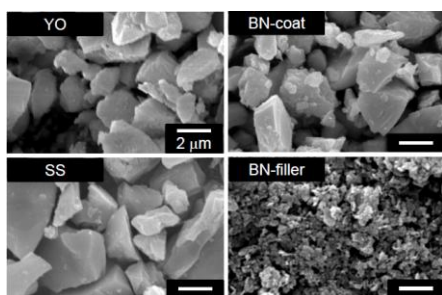


図2 ポリマープレカーサー法を利用して合成した Si-Y-O-N:Ce 系粉末と従来の固相法による粉末、フィラーに用いた BN 粉末の SEM 像。

図2には、窒素加圧雰囲気下、1800°C の加熱処理で合成した材料粉末の SEM 像を示す。また、

比較対象として、蛍光粉体合成用フィラーに利用した市販の BN 粉末も合わせて示す。比較対象として固相反応で合成した試料 (SS) と、ほぼ同様のモルフォロジーを有する試料 (YO) が得られた。この系では、プレカーサー段階での化学組成制御を基に、目的とした生成相の  $Y_8Si_4O_{14}N_4$  相の生成条件を詳細に検討した。その結果、焼成温度:  $T < 1700^\circ\text{C}$  で  $Y_8Si_4O_{14}N_4$  が単相で得られることを確認できた。しかし、Y ソースに用いる前駆体にアルコキシドを利用すると不純物酸素量が増加して、 $Y_8Si_4O_{14}N_4$  などが副生することが分かった。一方、ポリマープレカーサーが液体として取り扱いが可能であることから、フィラー上へのコーティング層の形成と新たな蛍光体材料として利用の可能性についても検討を行った。ここでは、窒化物、あるいは酸窒化物系材料に適したフィラーとして、BN 系を選択した。市販の h-BN 粉末をポリマープレカーサー溶液に加えて攪拌することで、BN 粉末表面にプレカーサーを均一にコートした。得られた複合粉末を加圧窒素雰囲気下、1700°C 以上の高温で熱処理した。得られた複合粉末の XRD 解析より、目的とする  $Y_2Si_3O_3N_4$ /BN コンポジット粉末が得られたことを確認した。しかし、 $Y_8Si_4O_{14}N_4$  も一部生成していたことから、フィラーに用いた BN 粉末表面の不純物酸素、あるいは吸着水などの影響を受けたことが強く示唆された。

図3にはこれらの粉末試料の発光スペクトルと相対発光強度を示す。いずれの試料も、賦活元素の Ce による青色発光が確認された。発光強度は SS に比べて YO は劣ったが、これは 1700°C と比較的低温で処理したことが原因の一つと考えられる。一方、BN フィラーを用いた試料の発光共同も YO とほぼ同様となったことから、この合成法を利用することで、種々の応用を目的とした蛍光体表面層の形成についての展開が可能となることを確かめた。

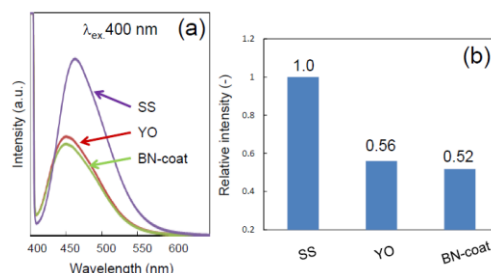


図3 合成した Si-Y-O-N:Ce 系粉末の (a) 発光スペクトル、および (b) 相対発光強度。

また、Ce賦活元素の添加量と発光特性の関係についても詳しく調べた。その結果、得られる粉末試料のモルフォロジーには特に変化はみられず、Ceは5mol%程度まで容易に固溶できることが確かめられた(図4)。また、得られた粉末試料の発光特性を調べた結果、Ce固溶量の増加とともに発光ピークは長波長側にシフトするが、励起スペクトルにおいてはピーク強度に変化がみられるものの、シフトは観察されなかった。これらの結果より、Ce添加量に依存して結晶構造の歪みが増加して、ストークスシフトが増大した結果、発光ピークが長波長側へシフトしたと考えられた。このようなストークスシフトに着目した発光ピークのシフトは、本研究で合成した他の酸窒化物系材料においても観察されていることから、このような化学組成制御を通じた発光特性制御を利用した新たな蛍光体の開発が期待される。

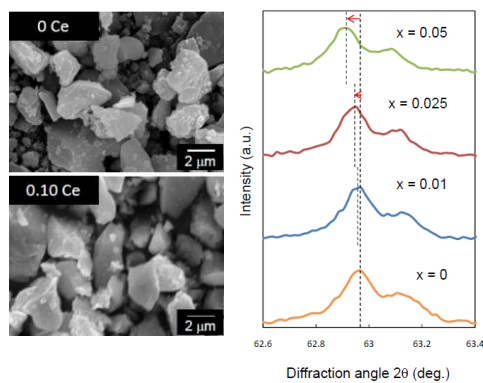


図4 ポリマープレカーサー法を利用して合成した Si-Y-O-N:Ce 系粉末の SEM 像と XRD パターン。

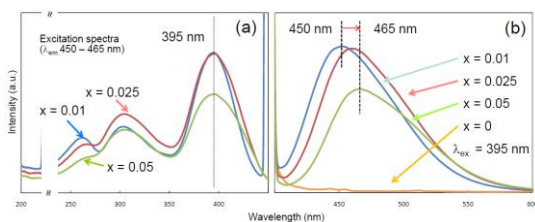


図5 ポリマープレカーサー法を利用して合成した Si-Y-O-N:Ce 系粉末の (a) 励起・(b) 発光スペクトル。

## 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4件)

① S. Hashimoto, K. Hattori, K. Inoue, A. Nakahashi, S. Honda and Y. Iwamoto “Self Synthesis and Photoluminescent Properties of  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ ” Mater, Res. Bull., 査読有 70-73 (2009).

② S. Hashimoto, T. Ishihara, K. Inoue, S. Honda, Y. Iwamoto and S. Zhang, “Synthesis and Mechanical Properties of  $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ ”, J. Ceram. Soc. Japan, 査読有 117, 18-21 (2009).

[学会発表] (計19件)

① T. Ishii, Y. Zhou, K. Hirao, S. Honda and Y. Iwamoto “Synthesis and characterization of Si-Y-O-N phosphors” 35th International Conference & Exposition on Advanced Ceramics & Composites (ICACC’ 11), Daytona Beach, USA (2011/1/23-29)

② Y. Amano, K. Inoue, S. Honda, S. Hashimoto and Y. Iwamoto “Synthesis and characterization of lithium aluminate red phosphor” 35th International Conference & Exposition on Advanced Ceramics & Composites (ICACC’ 11), Daytona Beach, USA (2011/1/23-29)

③ 石井卓、本多沢雄、岩本雄二、周游、平尾喜代司 “Si-Y-O-N 系蛍光体の合成研究” 平成 22 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会 名古屋 (2010/12/18)

④ 脇本大樹、橋本忍、岩本雄二、周游、平尾喜代司 “燃焼合成法を用いた  $\text{MgSiN}_2$  蛍光体の合成と評価” 平成 22 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会 名古屋 (2010/12/18)

⑤ D. Wakimoto, S. Hashimoto, Y. Iwamoto, Y. Zhou and K. Hirao “Preparation of  $\text{MgSiN}_2$  Phosphors by Combustion Synthesis” 4<sup>th</sup> International Workshop on Advanced Ceramics (IWAC04) Nagoya (2010/12/10-12)

⑥ T. Ishii, Y. Zhou, K. Hirao S. Honda and Y. Iwamoto “Synthetic Study of Si-Y-O-N phosphors” 4<sup>th</sup> International Workshop on Advanced Ceramics (IWAC04) Nagoya (2010/12/10-12)

⑦ Y. Amano, K. Inoue, S. Hashimoto, S. Honda and Y. Iwamoto “Synthesis and characterization of lithium aluminate red phosphor” 4<sup>th</sup> International Workshop on Advanced Ceramics (IWAC04) Nagoya

(2010/12/10-12)

⑧M. Aoyama, K. Inoue, S. Honda and Y. Iwamoto “Synthesis and characterization of aluminosilicate phosphors derived from zeolites” 4<sup>th</sup> International Workshop on Advanced Ceramics (IWAC04) Nagoya (2010/12/10-12)

⑨D. Wakimoto, S. Hashimoto, Y. Iwamoto, Y. Zhou and K. Hirao “Preparation of MgSiN<sub>2</sub> Phosphors by Combustion Synthesis” 3<sup>rd</sup> International Congress on Ceramics (ICC3) Osaka (2010/11/14-18)

⑩Y. Shimokawa, K. Inoue, S. Iwata, S. Sakaida, S. Honda and Y. Iwamoto “Synthesis and characterization of perovskite type phosphors” 3<sup>rd</sup> International Congress on Ceramics (ICC3) Osaka (2010/11/14-18)

⑪M. Aoyama, K. Inoue, S. Honda and Y. Iwamoto “Development of zeolite-derived novel phosphors” 3<sup>rd</sup> International Congress on Ceramics ( ICC3 ) Osaka (2010/11/14-18)

⑫Y. Iwamoto, H. Ishihara, K. Sato and T. Saito “Crystallization Behaviors of Polymer-derived Amorphous Si-Ti-(C)-N Ceramics” PACRIMS Vancouver, Canada (2009/5/31-6/5)

⑬ Y. Iwamoto and R. Riedel “Polymer-derived amorphous Si-(M)-C-N ceramics” PFAMXVIII Sendai Uni., Japan (2009/12/12/14)

[図書] (計 1 件)

①岩本雄二・菅原義之, 日本学術振興会先進セラミックス第124委員会編 内田老鶴圃, 「窒化ケイ素セラミック新材料-最近の展開-」, 4. 合成, 4.5 “有機-無機変換法” (2009), pp. 158-170.

[その他]

ホームページ等

<http://nityz.mse.nitech.ac.jp/~iwamotolab/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

岩本 雄二 (IWAMOTO YUJI)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号 : 40399590

### (2) 研究分担者

福田 功一郎 (FUKUDA KOUICHIRO)  
名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号 : 90189944

橋本 忍 (HASHIMOTO SHINOBU)  
名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号 : 10242900

### (3) 連携研究者 : 無