

令和 3 年 6 月 17 日現在

機関番号：12701

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22045

研究課題名（和文）蛍光性窒化物系バルクセラミックスの極低散乱透明化

研究課題名（英文）Improvement of transparency of bulk nitride phosphor ceramics by low scattering

研究代表者

多々見 純一（Junichi, Tatami）

横浜国立大学・大学院環境情報研究院・教授

研究者番号：30303085

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究の目的は光の散乱源となる気孔や第二相、可視光の波長程度の粒径の粒子を限界まで除去することで窒化物系セラミックスの透明化を実現することである。Eu賦活したCa-SiAlONセラミックスについて、超高压CIP処理をすることで成形体の高密度化と均質化が達成され透明化することを見いだした。希土類添加-SiAlONに関しては、小さな希土類イオンを添加することで、結晶粒の微細化とガラス相の低減で透明化が達成した。AlNセラミックスについては、分極率の大きなイオンを添加することで第二相の屈折率をAlNに近づけることで透光性が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られたEu賦活Ca-サイアロンは、レーザー励起などの次世代高出力半導体照明用の蛍光体部材として利用することが期待される。また、希土類添加-SiAlONについては、希土類イオンを活かした新規なレーザー媒質やシンチレーター材料への展開が囑望される。透光性AlNセラミックスは、発光イオンを添加することで非常に高い熱伝導率や長残光性などを活かしたセキュリティ分野などへの社会実装が考えられる。また、ここで得られた学術的知見は、セラミックスの光学部材としての新たな道筋を示しただけでなく、高信頼性セラミックスを実現する上でも重要であるといえる。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study is to fabricate the transparent nitride ceramics by removing the pores, the secondary phase, and the particles with the size similar to the wavelength of visible light, which are the sources of light scattering. We found that the dense and homogeneous green bodies of Eu-doped Ca-SiAlON were obtained by ultra-high pressure CIP treatment. As for AlN ceramics, high translucency was achieved by adding ions with a large polarization ratio to bring the refractive index of the second phase closer to that of AlN.

研究分野：先進セラミックス

キーワード：セラミックス 窒化物 透明 蛍光

1. 研究開始当初の背景

ものづくり、情報・通信、環境、エネルギーをはじめとした次世代技術において、光機能を活かした無機固体材料の重要性が高まっている。無機固体材料の中でも熔融プロセスなどで作製される単結晶やガラスは透明であることがよく知られている。近年では光の散乱源を低減させることで透明な立方晶酸化ケイ素系セラミックスも開発されており、例えば、レーザー媒質やシンチレーター、蛍光体などに利用されている。しかし、これらを実現できる物質系は限られており、無機固体材料に高まる要求に十分応えられていなかった。窒化ケイ素をはじめとする窒化物系セラミックスは、これまで構造部材への適用を目指した研究が進められてきた、いわゆる、エンジニアリングセラミックスである。近年では、窒化物粒子を白色 LED 用の蛍光体として利用する研究も精力的に行われているが、窒化物系セラミックスを粉体ではなく、蛍光性などの優れた光機能を活かした透明なバルクなセラミックスとして実現した例はなかった。

2. 研究の目的

本研究では、窒化物系無機化合物の特異な発光特性と、研究チームの有する窒化物系セラミックスの高機能化に関する知見と粉体合成・セラミックス製造技術を融合しながら、光の散乱源となる気孔や第二相、可視光の波長程度の粒径の粒子を限界まで除去することで窒化物系セラミックスの透明化を実現することを目的とした。

3. 研究の方法

一般的にセラミックスは、原料粉体を混合し、成形したものを高温で焼成して作製される。本研究では、原料粉体の複合構造制御、成形体の高密度化・不均質制御、焼結体の高純度・高密度化・微構造制御の各項目の高度化を図った。難焼結物質である窒化物系セラミックスを緻密化する際には、所望の窒化物系物質のその場合成と液相生成を利用したプロセスが有効であることから、本研究でも複数の原料を用いた粉体プロセスで窒化物系セラミックスを作製する。また、材料中に存在する気孔や粗大粒子、粒界ガラス相等の光の散乱源や吸収源となる不均質な領域の多くは成形体中の不均質に起因して生じることから、高密度で均質な成形体を作製することが透光性向上のための重要なポイントとなる。そこで、1GPa のくり返し温間超高静水圧加圧成形が可能な装置を用いて成形体の高密度化と不均質構造の制御を行った。さらに、温度、時間、窒素分圧をパラメーターとしてガス圧焼結と熱間等方圧加圧焼結の条件を変化させた実験を行う。得られた焼結体の光学特性(透過率、蛍光特性)と微構造を評価して両者の相関関係を得るとともに、原料粉体調製・成形・焼成プロセスにフィードバックして、蛍光性窒化物系セラミックスの極低散乱透明化を実現した。

4. 研究成果

4.1 Eu 賦活 Ca- α SiAlON セラミックスの透明化

α -サイアロンは α - Si_3N_4 の固溶体であり、Li、Ca、Mg、Y またはいくつかのランタノイドのようなカチオン(M)が侵入固溶して安定化している。その一般式は $\text{M}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ ($x=m/v$, x と v はそれぞれ M イオンの溶解度と原子価) で表され、 $(m+n)$ 個の Si-N 結合が m 個の Al-N 結合と n 個の Al-O 結合で置き換えられている。(Si, Al)-(N, O) の強い共有結合に基づく α -サイアロンセラミックスは、 Si_3N_4 セラミックスと同様に有望なエンジニアリング・セラミック材料として応用されており、優れた機械的特性、化学的不活性、および熱衝撃耐性を有している。中でも、Ca- α -SiAlON: Eu^{2+} 青色光励起で黄色発光する蛍光体として、精力的な研究が行われている。ここでは、透明で蛍光性のある Ca- α SiAlON: Eu^{2+} 黄色蛍光体プレートの作製を試みた。

原料粉体として、 Si_3N_4 、AlN、 CaCO_3 、 Eu_2O_3 を用い、 $\text{Eu}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{Si}_9\text{Al}_3\text{O}_1\text{N}_{15}$ の組成となるようにこれらを秤量した。この混合粉体を、超高圧 CIP 装置 (Dr. CHEF, 最高圧力: 1000MPa, 株式会社神戸製鋼所) を用いて、200~1000MPa の圧力範囲で 60 秒間、ペレットを静水圧で冷間プレスし、この工程を 1~10 回繰り返した。空気中で 833K、3 時間のバインダーバーンアウトを行った後、ガス加圧焼結炉を用いて、0.9MPa の N_2 雰囲気中、1823~1923K で 2~4 時間焼成した。その後、焼結体を Ar と N_2 の 100MPa 混合雰囲気下で 1873K (GPS の温度に準拠) で 1 時間、HIP 処理をした。

図 1 に、GPS で 1873K、4 時間、HIP で 1873K、1 時間焼成した Ca- α SiAlON: Eu^{2+} の XRD パターンに対する CIP 圧力 (200~1000MPa) の影響を示す。CIP 圧力を 200~1000MPa に増加させても、第二相は生成せず、 α -サイアロンのピークのみが焼結後に確認された。図 2 は、Ca- α SiAlON: Eu^{2+} の成形体と焼結体の相対密度に対する CIP 圧力の影響を示したものである。比較のため、異なる GPS 温度と保持時間での焼結体の相対密度も示した。CIP の圧力を 200MPa から 1000MPa に上げると、成形体密度は 58% から 68% に上昇した。これに対応して、GPS を用いて 1873K で 4 時間、ポスト HIP を用いて 1 時間焼結した後の Ca- α SiAlON: Eu^{2+} の相対密度は、それぞれ 86% から 93%、88% から 98% に増加した。また、GPS の焼結温度を 1823K から 1873K に上げ、保持時間を 2 時間から 4 時間に延ばすと、相対密度も上昇した。これに対応して、相対密度が 98% 以上と高い試料 (図 3(c) および (d)) では、黄色く透明であった。

図 3 は、Ca- α SiAlON: Eu^{2+} のグリーンおよび焼結体の相対密度に対する 1000 MPa での CIP の繰り返し回数の影響を示したものである。比較のため、1873~1923K という異なる GPS 焼結

温度が相対密度に及ぼす影響も示した。図2の相対密度に対するGPS焼結温度の影響と同様に、GPS温度が高いほど相対密度は高くなる。しかし、1898K以上では、焼結温度の上昇に伴う相対密度の変化は見られなかった。図2の相対密度に対するCIP圧力の影響と比較して、CIPの繰り返し回数は相対密度にほとんど影響を与えなかった。CIP回数を1回から10回に増やすと、1873KでのCIPおよびGPSの後、相対密度はそれぞれ65%から68%、91%から93%にわずかに増加した。さらに、CIPの繰り返し回数やGPSの焼結温度を変えても、HIP後の相対密度は98%とほぼ一定であった。

図4は、CIP圧力を200(a)、500(b)、800(c)、1000(d)と変化させたHIP後のCa- α SiAlON:Eu²⁺焼結体の破断面のSEM写真である。図4(a)のCIP圧力が200MPaの時には、2~3 μ mの大きさの気孔が多く見られた。CIP圧力を500MPaにすると(図4(b))、気孔の数はわずかに減少し、ポアのサイズは1~2 μ mになった。さらにCIP圧力を800MPa、1000MPaに上げると(図4(c)、(d))、ポアがほとんど見られない均一な組織になり、結晶粒径も劇的に小さくなった。

図5は、CIP圧力200~1000MPaで10回繰り返しして作製したHIP後のCa- α SiAlON:Eu²⁺焼結体と、CIP圧力1000MPaで負荷をかけたときのCIPの繰り返し回数1~10回での、波長200~800nmでの直線透過率である。CIP圧力が200MPaと500MPaの試料では透過率が0に近く、その他の透明な試料では、波長が490nmから800nmになるにつれて透過率が2%から33%にほぼ直線的に増加した。

図6~8に、Ca- α SiAlON:Eu²⁺焼結体の全光線透過率、反射率、吸収率を示す。CIP圧力が200MPaと500MPaの試料の全光線透過率は低く、波長が500nmから800nmになると、それぞれ0から7%と12%に上昇していた。このときの反射率は、波長が400nmから800nmになるにつれて、

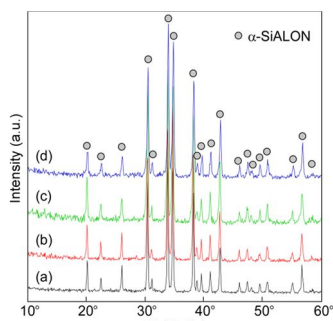


図1 Ca- α SiAlON:Eu²⁺セラミックスのXRDプロファイル CIP圧力: 200 MPa (a), 500 MPa (b), 800 MPa (c), 1000 MPa (d).

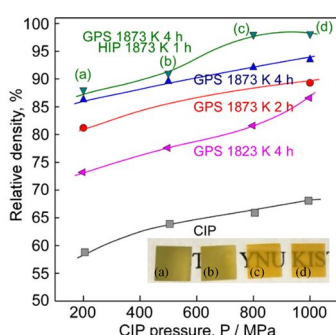


図2 Ca- α SiAlON:Eu²⁺セラミックスの相対密度に及ぼすCIP圧力の影響

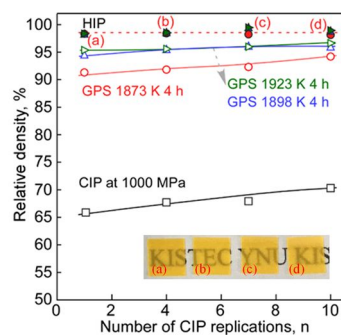


図3 Ca- α SiAlON:Eu²⁺セラミックスの相対密度に及ぼす繰り返しCIP処理の影響

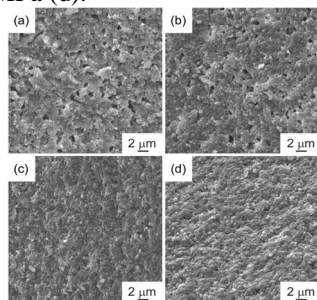


図4 Ca- α SiAlON:Eu²⁺セラミックスの破断面のSEM写真 CIP圧力: 200 MPa (a), 500 MPa (b), 800 MPa (c), 1000 MPa (d).

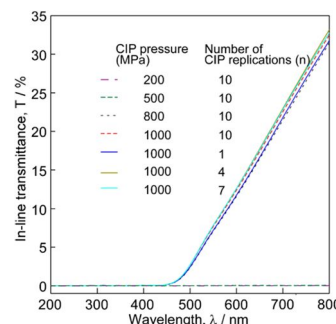


図5 Ca- α SiAlON:Eu²⁺セラミックスの直線透過率

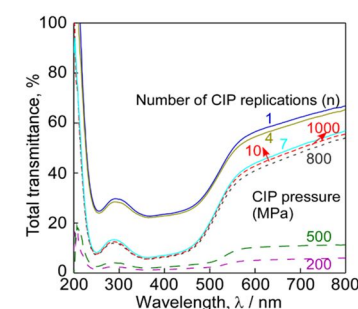


図6 Ca- α SiAlON:Eu²⁺セラミックスの全透過率

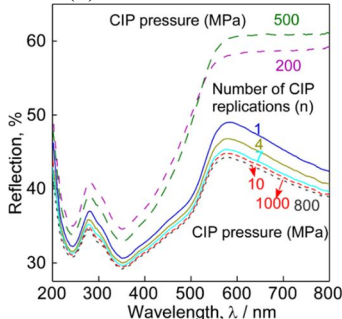


図7 Ca- α SiAlON:Eu²⁺セラミックスの反射率

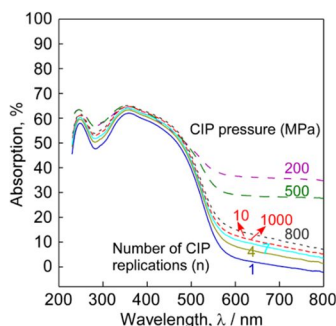


図8 Ca- α SiAlON:Eu²⁺セラミックスの吸収率

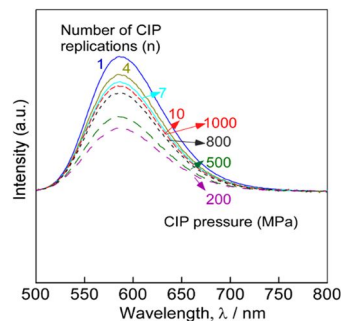


図9 Ca- α SiAlON:Eu²⁺セラミックスの発光スペクトル (励起波長 455nm)

30%から58%に、32%から61%に増加した。これに対応して、吸収率は、400nmから800nmへの波長の増加に伴い、それぞれ60%から40%と30%に減少した。一方、高い直線透過率を示した試料では、CIP圧力を800MPaから1000MPaに上げ、CIP回数を10回から1回に減らすと、相対密度が向上したことに起因して透過率も向上し、吸収は減少した。図9は、CIP圧力200~1000MPaでのHIPを10回繰り返した後のCa- α -SiAlON:Eu²⁺焼結体の波長455nmで励起した際の発光スペクトルである。発光波長のピークは試料によらず同様であるが、CIP圧力を200MPaから1000MPaに上げ、CIPの繰り返し回数を10回から1回に減らすと、発光スペクトルの強度は増加した。また、これらの試料の内部量子効率も40%以上であった。これらの結果から、Ca- α -SiAlON:Eu²⁺を用いた透明黄色蛍光体の作製に成功した。

4.2 希土類添加 α -SiAlON セラミックスの透明化

セラミックスとしての α -SiAlON の透明性は微構造中の気孔、第二相、 α -SiAlON 粒子自身などでの散乱やガラス相などでの吸収により低減する。これらの微構造は焼結時の液相を介して発達し、この液相は原料として添加した希土類化合物に由来する。従って希土類添加物が透明性に及ぼす影響は大きいと考えられる。そこでここでは、 α -SiAlON セラミックスの透明性に及ぼす希土類添加物の影響について検討した。

原料粉体にはSi₃N₄、AlN、Y₂O₃および各ランタノイド酸化物 M_xO_y を用いた。各粉体は組成式 Mo.33Si10.5Al1.5O0.33x/yN15.5 となるように秤量し、エタノールを分散媒として、分散剤を添加して湿式混合した。スラリーを乾燥後、バインダーを添加して得られた造粒粉体を一軸成形及びCIP成形して15mm×2mmの成形体を得た。脱脂した成形体を最高温度1600℃、保持時間4h、0.9MPa N₂ 雰囲気下の条件でガス圧焼結した。得られた焼結体に対してアルキメデス法による密度測定、XRDによる構成相同定およびUV-Visによる全透過率・全反射率・直線透過率の測定を行った。また、プラズマエッチング面に対してSEMによる微構造観察を行った。

XRDによる構成相同定の結果、得られた試料は主相として α -SiAlON、少量の β -SiAlON および添加した希土類元素に由来した結晶相から構成されることが分かった。イオン半径の小さな Y、Ho、Er、Tm、Yb、Lu を添加した試料の相対密度と α -SiAlON 率は高い値となった(図10)。これは、希土類のイオン半径が小さい α -SiAlON は単一相生成領域が広いことから、焼結時に多数の α -SiAlON の核が生成したことに起因すると考えられる。図11に Y、Ho、Er、Tm、Yb、Lu を添加して作製した α -SiAlON セラミックスの直線透過率を示す。添加した希土類元素により差異はあるものの、いずれも高い直線透過率となった。図12に、希土類元素に起因した吸収のない600nmにおける各 α -SiAlON セラミックスの全透過率、全反射率、吸収率を示す。これより、直線透過率が高い試料は全透過率も高い値となった。また、全透過率を決める全反射率と吸収率が希土類に依存していた。そこで、全反射率と吸収率を微構造の添加希土類元素依存性の観点から考察した。まず、吸収率について、Ybを添加した試料では Yb²⁺の4f-5d遷移による吸収により高い吸収率を示したと推測される。また、同じ粒界結晶層が存在している Ho と Y (いずれもメリライト相) および、Lu と Tm (いずれも J 相) で存在量を比較すると、Ho および Lu の試料では粒界結晶相の量は多く、すなわち、ガラス相の量は少ないと推察された。SiAlON ガラスの多くは可視光を吸収することから、これらの量が少ない Ho および Lu を添加した試料では低い吸収率となったと考えられる。次に全反射率について、吸収光を除いて考えたとき、全透過率に対する全反射率の比は Ho や Er を添加した試料で小さかった。まず、相対密度および α -SiAlON の割合はいずれの試料でも同程度であったことから、散乱源としての気孔や第二相の影響の希土類依存性は小さいと考えられる。一方、Ho と Er を添加した試料の α -SiAlON 粒子は他と比較して微細であった。その結果、Ho と Er を添加した α -SiAlON セラミックスでは結晶粒子に起因した散乱が抑制されたために、反射率は低い値となったと考えられる。以上より、Ho を添加した α -SiAlON セラミックスにおいて、 α -SiAlON 粒子の微細化とガラス相の低減により高い透明性を示すことが明らかとなった。

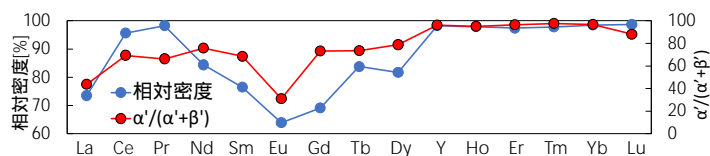


図10 希土類添加 α -SiAlON セラミックスの相対密度と

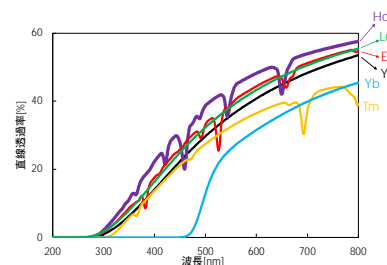


図11 希土類添加 α -SiAlON:Eu²⁺セラミックスの直線透過率

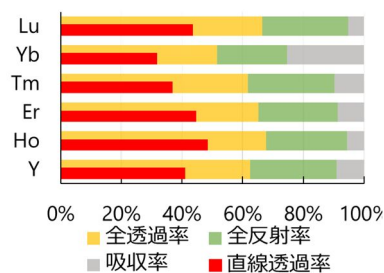


図12 希土類添加 α -SiAlON:Eu²⁺セラミックスの600nmにおける全透過率、全反射

4.3 AlNセラミックスの透明化

窒化アルミニウム(AlN)は、耐熱性、高い熱伝導率、優れた電気絶縁性といった他材料にない特性を持つため、高熱伝導性放熱基板などに応用されている。また、可視・近赤外領域において光吸収しないため、近年では新規光学材料としても注目されている。しかし、一般的な方法で作製される AlN セラミックスは透光性が低い。このような AlN セラミックスは AlN 結晶粒子とともに、残存した気孔や焼結助剤と呼ばれる添加物に起因した第二相から構成され、それらの屈折率の違いにより光散乱が生じる。また、微構造は混合、成形、脱脂、焼成といった製造プロセスに起因する。したがって、AlN セラミックスの透光性は製造プロセスに依存する。中でも、焼結助剤は粒成長、緻密化、粒界第二相の存在割合を決定する因子であり、微構造中の光の散乱源全てに寄与するため、透光性に及ぼす影響は大きいと考えられる。これまで、焼成時間や焼成方法についての報告例はあるが、焼結助剤が AlN セラミックスの光学的特性に及ぼす影響は解明されていないのが現状である。ここでは、焼結助剤が AlN セラミックスの透光性に及ぼす影響について検討した。

原料粉体には AlN、焼結助剤として Y_2O_3 、 $CaCO_3$ 、 Dy_2O_3 、 Lu_2O_3 を用いた。

AlN に対して Y_2O_3 を 0.03 mol% ~ 0.6 mol%、あるいは、 Y_2O_3 と $CaCO_3$ を助剤量が 0.1 mol% となるように混合比を変えて添加した。また、 Dy_2O_3 、 Lu_2O_3 を AlN に対して 0.1 mol% 添加した。さらに、 Y_2O_3 を 0.1mol% 添加した系では、0.4 mol% の MnO 添加も行った。以降、0.1 mol% の Y_2O_3 を添加した試料は 0.1Y、0.05 mol% の Y_2O_3 と 0.05 mol% の $CaCO_3$ を併せて添加した試料は 0.05Y-0.05Ca というように表記する。これらの粉体を、エタノールを分散媒として、分散剤を添加して湿式混合した。スラリーを乾燥後、バインダーとしてパラフィンを追加して得られた顆粒を一軸成形及び CIP 成形して $15\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ の成形体を得た。脱脂した成形体を最高温度 1850 °C、保持時間 2h、0.6 MPa N_2 雰囲気下の条件でガス圧焼結した。得られた焼結体に対して密度測定、SEM による微構造観察、XRD による構成相同定、分光光度計による透光性評価、熱伝導率測定を行った。

いずれの試料も 97.2 % 以上の相対密度を有しており、十分な緻密化が確認された。また、AlN 結晶粒径は $1.5\text{ }\mu\text{m} \sim 5.0\text{ }\mu\text{m}$ と狭く分布していたことから、AlN 結晶粒子の光散乱の割合に差はないと考えられる。XRD の結果から、AlN 以外に、AlN 表面の Al_2O_3 と助剤から成る第二相の存在が確認された。生成した第二相の組成は、添加した焼結助剤に応じて異なっていた。

図 13 に各試料の 600nm における全透過率、全反射率、吸収率を示す。全透過率は、助剤量・種類に応じて異なっていた。0.1Lu 以外では、試料間の吸収率の差が小さいことから、全透過率の差は全反射率の差に起因することが分かった。一方、0.1Lu では、吸収率が增大しており、全反射率と吸収率、両方の差が全透過率に影響することが分かった。また、試料間で粒径や密度に差がなかったことから、全反射率の差は粒界第二相の差によるものだと考えられる。

図 14(a)に 0.6Y の研磨面の SEM 画像(反射率電子像)を示す。暗い領域が AlN、明るい領域が第二相であり、異なる大きさの第二相が存在していることが確認された。他の試料も同様であった。第二相の中でも可視光波長以上の大きさを持つものが光散乱すると考え、画像処理により $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 以上の第二相の割合[個/ μm^2]を算出したところ、助剤量が多い程、 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 以上の第二相も増大する傾向が見られた。図 14(b)に、各試料の 600 nm における全反射率と $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 以上の第二相の関係および各試料で生成していた第二相の種類を示す。 Y_2O_3 添加量が増加する程、 Y_2O_3 由来の Y を多く含む第二相が生成していた。焼結助剤の条件においては両者に関係性は見られなかったが、生成した第二相が同じ試料間を比較すると、 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 以上の第二相が増大する程、全反射率が増加していた。また、 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 以上の第二相が $0.013\text{ 個}/\mu\text{m}^2$ 付近で同程度であった試料間を比較すると、Y を多く含む $Y_4Al_2O_9$ が確認された試料の方が全反射率が低減されていた。これは、Y を多く含む第二相の方が屈折率が大きい、すなわち AlN との屈折率差が小さいため、光散乱が抑制されたためだと考えられる。0.1Y と比較して 0.1Dy の全反射率が大きく、0.1Lu や 0.1Ca が小さかったのも、分極率が高い元素を含む第二相ほど屈折率が高く、AlN との屈折率差が低減したためだと考えられる。

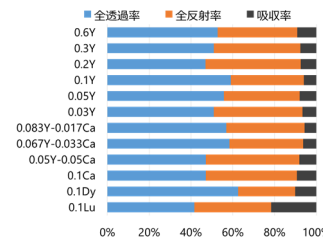


図 13 AlN セラミックスの 600nm における全透過率、全反射率、吸収率、直線透過率

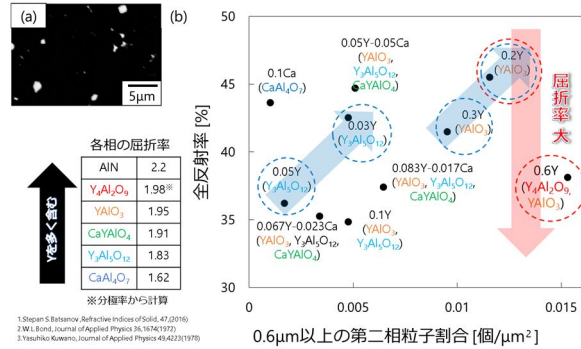


図 14 AlN セラミックスの粒界第二相 (a) 研磨面の反射電子像、(b) 円相当径が $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 以上の第二相の割合と全反射率の関係

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 李穎、高橋拓実、横内正洋、多々見純一
2. 発表標題 Preparation of Transparent and Fluorescent Ca- -SiAlON: Eu ²⁺ Bulk Ceramics
3. 学会等名 PACRIM13 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 李穎、多々見純一、高橋拓実、横内正洋
2. 発表標題 Lower temperature densification of Ca SiAlON: Eu ²⁺ ceramics using bead milled raw materials
3. 学会等名 日本セラミックス協会2020年年会 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 網中康平、多々見純一、飯島志行、高橋拓実、横内正洋
2. 発表標題 低温焼結による透明Lu- -SiAlONの作製
3. 学会等名 日本セラミックス協会2020年年会 (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

横浜国立大学 多々見・飯島研究室
<http://ceramics.ynu.ac.jp/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	高橋 拓実 (Takahashi Takuma) (30715991)	地方独立行政法人神奈川県立産業技術総合研究所・「革新的高信頼性セラミックス創製」プロジェクト・研究員(任期無) (82718)	
研究分担者	李 穎 (Li Ying) (40789319)	地方独立行政法人神奈川県立産業技術総合研究所・「革新的高信頼性セラミックス創製」プロジェクト・研究員(任期有) (82718)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関