

機関番号：32621

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008 ~ 2010

課題番号：20560630

研究課題名 (和文) 新規希土類添加酸窒化物蛍光体の創製と特性評価

研究課題名 (英文) Preparation of Novel Rare-Earth-Doped (Oxy)Nitride Phosphor and Evaluation of Characteristics

研究代表者

板谷 清司 (ITATANI KIYOSHI)

上智大学・理工学部・教授

研究者番号：90129784

研究成果の概要 (和文)：本研究では、超音波噴霧熱分解 - 還元窒化 (USP-CRN) 法による窒化ケイ素カルシウム ( $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ ; 1 mol%  $\text{Eu}^{2+}$ ;  $(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_2\text{Si}_5\text{N}_8$ ) の合成と形態制御について、特に噴霧熱分解用溶液のケイ素源に  $\text{Si}_3\text{N}_4$  を用いて検討を行った。すなわち、 $(\text{Ca}+\text{Eu})/\text{Si}$  比が 0.4 になるように  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  および  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  の混合水溶液 (溶液濃度:  $0.2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) を超音波噴霧し、 $600^\circ\text{C}$  で熱分解した。得られた酸化物-酸窒化物系混合粉体に炭素 (化学量論比に対する割合 ( $m$ ); 1.50) を混合して  $1400 \sim 1550^\circ\text{C}$ , 2 h,  $\text{N}_2$  雰囲気中で炭素熱還元窒化 (CRN) を行った。噴霧熱分解して得た酸化物-酸窒化物系混合粉体を  $1500^\circ\text{C}$  以上の温度で 2 h 炭素熱還元窒化すると  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  の単一相が得られた。比較のため、ケイ素源にコロイダルシリカ ( $\text{SiO}_2$ ; CS) を使用し、同じく USP-CRN 法によって粉体合成を行った場合と、従来法である固相反応 (SSR) 法と CRN 法との組み合わせによって合成した場合についてもあわせて検討した。いずれの方法で合成した場合もブラックライトを照射した時の発光色は橙色であったが、代表的な黄色蛍光体である  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  に対する相対発光強度は、SSR-CRN 法 ( $0.494$ )  $\geq$  USP-CRN ( $0.452$ ; ケイ素源,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ )  $>$  USP-CRN ( $0.0371$ ; ケイ素源, CS) の順になった。ケイ素源に  $\text{Si}_3\text{N}_4$  を使用して USP-CRN 法によって合成した  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$  粉体の相対発光強度は SSR-CRN 法のそれにほぼ匹敵する発光強度を示し、さらに SEM 観察によるとこの方法で  $1500^\circ\text{C}$ , 2 h 還元窒化して得た粒子の形態は規則的で、しかも大きさが  $2 \mu\text{m}$  程度に揃っていたことから、今後 LED 用蛍光体として応用が期待できることが分かった。

研究成果の概要 (英文)：In this work,  $\text{Eu}^{2+}$ -doped alkaline earth silicon nitride ( $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ ; 1 mol%  $\text{Eu}^{2+}$ ;  $(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_2\text{Si}_5\text{N}_8$ ) was synthesized by carbothermal reduction and nitridation of (oxy)nitride/oxide powder prepared by ultrasonic spray pyrolysis (USP-CRN). The starting solution ( $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) containing  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  and  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  ( $(\text{Ca}+\text{Eu})/\text{Si}$  ratio = 0.4) was spray-pyrolyzed at  $600^\circ\text{C}$ . After the spray-pyrolyzed powder was mixed with carbon (the ratio of carbon amount to stoichiometric amount; 1.50), the mixture was heated at a temperature between  $1400$  and  $1550^\circ\text{C}$  for 2 h in  $\text{N}_2$  atmosphere. A single phase of  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  could be obtained when the mixture had been carbothermally nitrided at and above  $1500^\circ\text{C}$ . Moreover, the synthesis of  $(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_2\text{Si}_5\text{N}_8$  was conducted by the USP-CRN technique, using colloidal silica ( $\text{SiO}_2$ ; CS), and solid-state reaction (SSR) and CRN. When the black light was irradiated to the  $(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_2\text{Si}_5\text{N}_8$ , the orange light was emitted. The relative emission intensities, compared to the case of YAG, *i.e.*, the standard substance:  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  (YAG), were:  $0.494$  (SSR-CRN)  $>$   $0.452$  (USP-CRN: utilization of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  as Si source)  $>$   $0.0371$  (USP-CRN; utilization of CS as Si source). The relative emission intensity of  $(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_2\text{Si}_5\text{N}_8$  prepared by USP-CRN, using  $\text{Si}_3\text{N}_4$  as Si source, was almost comparable to that prepared by SSR-CRN. SEM micrograph of this powder heated at  $1500^\circ\text{C}$  for 2 h in  $\text{N}_2$  atmosphere showed the spherical particles with diameters of around  $2 \mu\text{m}$ . Such particles are expected to be available as a phosphor for white-light LED.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

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：(1)窒素化合物 (2)希土類付活 (3)噴霧熱分解法 (4)粉体物性 (5)蛍光特性 (6)炭素熱還元法 (7)窒化ケイ素カルシウム (8)励起・発光スペクトル

1. 研究開始当初の背景

現在，最も一般的な照明は蛍光灯であるが，地球規模でのエネルギー・環境問題により，消費電力の少なく明るい照明光源が求められており，次世代照明光源として優れた性能を有する白色発光ダイオード（白色LED）に大きな期待が寄せられている。白色LEDの主な特徴としては，省エネルギー，長寿命，小型化可能および無水銀が挙げられる。白色LEDは白熱電球や蛍光灯と異なり，断線せず，劣化しにくいと寿命は約4万時間と長い。LED電球は寿命が白熱電球のその約40倍，また電球型蛍光灯のその3倍となっており，しかも白熱電球に比べて約90%も省電力化が図れる。

白色LEDに使用する蛍光体の励起源は従来の照明中と大きく異なる。従来の無機蛍光体に使用する励起源は電子線や水銀ガス ( $\lambda_{em} = 254 \text{ nm}$ ) であるのに対し，LEDに使用する励起源はUV (360 - 410 nm) または青色光 (420 - 480 nm) である。それ故，LED中の蛍光体はUVまたは青色光の高い吸収を有している必要がある。白色LED中に利用する最も一般的な蛍光体は黄色発光(YAG:  $\text{Ce}^{3+}$ )であり，オルトケイ酸塩，アルミン酸塩，硫化物のような蛍光体の他のタイプは白色LED中で使用される。しかしながら，酸化物を主体とする蛍光体のほとんどは可視光スペクトル中で吸収が低いため，青色LEDと組み合わせることは難しい。一方，硫化物を基にした蛍光体は湿気に非常に敏感であり，発光は保護皮膜層なしでは周囲の雰囲気下で著しく低下する。白色LEDにおいて，これらの問題を解決するために，窒化物や酸窒化物など新しい母体結晶に注目が集まっている。窒化物蛍光体において発光中心となる元素は希土類であり，中でも吸収と発光が  $f-d$  遷移に基づく  $\text{Eu}^{2+}$  と  $\text{Ce}^{3+}$  が多く用いられている。これらの窒化物蛍光体の場合，励起状態では  $5d$  電子が最外殻となるため結晶場の影響を受けやすく，長波長の領域で半値幅

が数10 nmにも及ぶブロードなスペクトルとなる。また，紫外から可視領域の光による励起可能であり，幅広い波長領域で発光が見られる。さらに，酸化物など他の系の蛍光体に比べて，窒化物は窒素による長波長吸収や長波長発光を示す。このように，窒化物系の化合物は青色LEDで励起可能な白色LED用赤色蛍光体として有望であり，現在各研究機関でLED用蛍光体として種々の窒化物および酸窒化物の合成が検討されている。

2. 研究の目的

本研究では安価で，酸窒化物より共有結合性の強いCa-Si-N系化合物としてアルカリ土類窒化ケイ素 ( $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ ) に注目した。この化合物は  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ ， $\text{Si}_3\text{N}_4$  および  $\text{EuN}_x$  の固相反応によって一般的に合成されているが，これらの方法では各化合物を機械的に混合するため，原子レベルで均質に混合することができず，そのため得られる蛍光体は局所的に化学組成の変動が起こりやすい。また，出発物質が空気中で不安定なものが多いため，グローブボックスなどの雰囲気制御を必要とし，高価な合成手法を用いる必要がある。さらに白色LEDで使用される蛍光体の粒径は一般的に2 ~ 3  $\mu\text{m}$  のものであるが，現在のところ粒度の制御が難しいため，蛍光体の塗布性，LEDからの光取り出し効率に問題がある。

一方，本研究で採用した噴霧熱分解法は目的の組成に調製した水溶液を電気炉の加熱部に噴霧し，瞬時に水分の蒸発，析出した金属塩の熱分解および固相反応をおこさせて目的とする粉体を得る方法である。この方法を用いると，単純な操作で化学組成の制御が可能となり，さらに粒径の揃った球状粒子が得られやすい。

本研究では噴霧熱分解法を用いて合成した酸化物粉体または酸化物-酸窒化物系混合粉体を炭素熱還元窒化することによって，白色LED用蛍光体として期待されている  $\text{Eu}^{2+}$  添加アルカリ土類窒化ケイ素 ( $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ ) を合成するための諸条件を検討した。

### 3. 研究の方法

#### (1) USP 法による酸化物/窒化物粉末の合成

窒化物前駆体として、噴霧熱分解粉末を合成するための出発物質には  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ；和光純薬工業)および硝酸ユウロピウム ( $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ ；和光純薬工業製)を使用し、さらに Si 源としてコロイダルシリカ(スノーテックス O, 日産化学工業製；CS) および窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ；Nanopowder；アルドリッチ製)を用いた。

Si 源に CS を使用した場合、 $0.14 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{SiO}_2$  を含む CS,  $0.057 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  および  $5.71 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  の水溶液をそれぞれ混合して全量を  $250 \text{ cm}^3$  とした (SP-CS と略記)。一方、Si 源に  $\text{Si}_3\text{N}_4$  を使用した場合、 $0.140 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $0.057 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  および  $5.71 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  を混合して全量を  $250 \text{ cm}^3$  とした (SP(SN-1.0))。そのほかにも全体の溶液濃度を上記の 1/2 の濃度に調製した溶液もあわせて実験に供した (SP-SN(0.5))。これらの溶液を噴霧熱分解装置に設置し、超音波発信器 (TDK 製 NB-80E-01-H, 周波数 2.35-2.60 MHz) により霧状にして、電気炉内に導入し、 $600^\circ\text{C}$  で熱分解して粉末を得た。

#### (2) 噴霧熱分解粉末の CRN

噴霧熱分解粉末の炭素熱還元窒化は以下の条件で行った。Si 源に CS を使用した場合、熱処理した酸化物粉末と炭素を秤り取り、得られた粉末を混合した。この混合粉末 (約  $0.15 \text{ g}$ ) を約  $237 \text{ MPa}$  の圧力で一軸加圧して直径が  $5.3 \text{ mm}$ 、厚さが約  $6 \text{ mm}$  の円板状成形体を作製した。その後、 $\text{N}_2$  気流中において  $900\text{-}1550^\circ\text{C}$  で  $2 \text{ h}$  加熱して炭素熱還元を行った。Si 源に  $\text{Si}_3\text{N}_4$  を使用した場合、熱処理した酸化物-窒化物混合粉末と炭素とを秤取り、混合した。この混合粉末 (約  $0.2 \text{ g}$ ) を、 $\text{N}_2$  気流中において  $1300 \sim 1500^\circ\text{C}$  の温度まで昇温し、所定の時間加熱して炭素熱還元を行った。

#### (3) CRN 法による $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ の合成

$\text{CaCO}_3$  粉末(関東化学),  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉末(宇部興産 SN-E10)および  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ (関東化学)をそれぞれ精秤し、目的の組成になるように混合した。混合比は  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  および  $\text{Si}_3\text{N}_4$  を  $(\text{Ca}+\text{Eu})/\text{Si}$  比が  $0.4$  になるように設定した。一方、炭素を以下に示すように、化学量論比に対して種々の割合 ( $m$ ) で混合した。

$$m = \frac{\text{実際に混合した炭素添加量}}{\text{化学量論量の炭素添加量}} \quad (1)$$

得られた粉末は、 $\text{N}_2$  気流中において  $1450 \sim 1600^\circ\text{C}$  の種々の温度で  $2 \text{ h}$  加熱し、固相反応 (SSR) および炭素熱還元を行った。

#### (4) 粉体物性の評価

合成粉末の結晶相を粉末 X 線回折法 (XRD) により同定した。測定には粉末 X 線回折装置 (RINT2100V/P, リガク製) を用い、管電圧および管電流をそれぞれ  $40 \text{ kV}$  および  $40 \text{ mA}$  の条件で測定した。反応過程における発熱・吸熱挙動および質量変化は、示差熱 (DTA) - 熱重量 (TG) 分析装置 (Thermo Plus TG8120, リガク製) を用いて、空気中において測定を行った。粒子形態の観察は電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM, S-4500 または SU8000, 日立製作所製；加速電圧,  $5 \text{ kV}$ ) を用いて、また合成粉末中の Si および Ca の定性および定量分析はエネルギー分散型 X 線微小分析装置 (EDX；EMAX-5770, 堀場製作所製) を用いてそれぞれ行った。一方、種々の粉末の蛍光特性を評価するため、蛍光分光光度計 (F-7500 日立製) を用いて励起および発光スペクトルを測定した。さらに、種々の粉末の光学特性を評価するため、蛍光分光光度計 (LS-50B Perkin Elmer 製) を用いて拡散反射スペクトルを測定した。

### 4. 研究成果

#### (1) CS を用いた USP 法による $(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_2\text{Si}_5\text{N}_8$ の調製

最初に、噴霧熱分解粉末の FE-SEM 写真を、粒径分布とともに図 1 に示す。噴霧熱分解して得た粉末は約  $1 \mu\text{m}$  程度の球状粒子から構成されていた。このような球状粒子は一次粒子が集合して形成された二次粒子 (凝集粒子) である。一方、SEM 写真で撮影された約 200 個の凝集粒子の直径をノギスにより測定して粒径分布を作成した。粒径分布は正規分布に近い形を示しており、平均径は  $0.96 \mu\text{m}$  と見積もられた。このような凝集粒子の形態と大きさは噴霧時の液滴のそれらを反映したものと考えられる。XRD によって結晶相を調べてみたが、噴霧熱分解粉末からは特に明確な結晶相が見られなかった。このこと

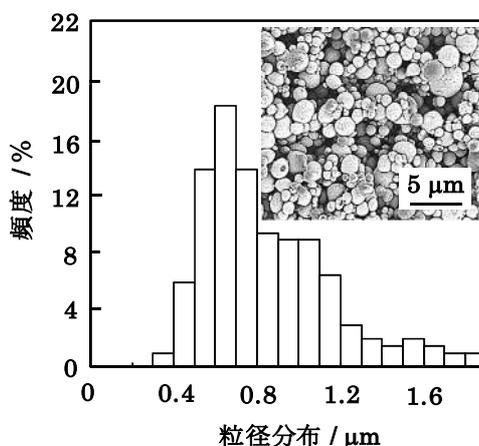


図 1  $600^\circ\text{C}$  で噴霧熱分解して得た粉末の FE-SEM 写真と粒径分布  
Si 源：CS

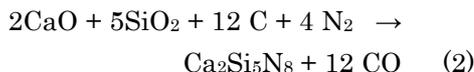
から、噴霧熱分解直後の粉体は非晶質状態であることが分かった。

噴霧熱分解粉体が加熱中にどのような相変化を示すかを調べるため、DTA-TG 測定を行った。SP-CS を噴霧熱分解して調製した粉体について、TG 曲線上では 30 ~ 800°C 間で徐々に質量減少が続く、その後ほぼ一定となった。一方、DTA 曲線上には 900°C 付近から発熱が認められた。この相変化を更に詳細に調べるため、種々の温度で得られた粉体を XRD によって存在する結晶相を調べた。800°C で 10 min 仮焼した時、特に結晶生成物は認められなかった。反応生成物である  $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub> は 1000 および 1200°C で 10 min 仮焼すると検出された。さらに、1300°C で 10 min 仮焼すると  $\alpha$ -CaSiO<sub>3</sub> に加えて SiO<sub>2</sub> が検出された。1000 ~ 1200°C の温度範囲で  $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub> が検出されたところから、DTA 曲線上に 900°C 付近から始まった発熱は非晶質相から  $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub> が結晶化する過程に対応していることが分かった。

非晶質相の炭素熱還元操作、すなわち酸素原子と窒素原子の置換は結晶性化合物の場合よりも非晶質化合物の方が容易と判断されたことから、噴霧熱分解粉体を 800°C で 10 min 仮焼した粉体を用いて、以後の炭素熱還元を行うことにした。噴霧熱分解/仮焼粉体を種々の温度で 4 h CRN 処理を行ったあとの結晶相を XRD によって調べた。なお、化学量論を基準とした炭素添加量 ( $m$ ) は、予備実験の結果 ( $1.0 \leq m \leq 2.0$ ) から 1.5 に設定した。900°C で 4 h CRN 処理して得た粉体の結晶相は炭素だけであった。1100°C で 4 h CRN 処理して得た粉体の結晶相は炭素と  $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub> が認められた。1300°C および 1500°C で 4 h 炭素熱還元窒化処理を行って得た粉体の結晶相は Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> だけとなった。

特徴的な XRD の回折線を基に、噴霧熱分解/仮焼粉体の相変化を、代表的な FE-SEM 写真とともに図 2 に示す。特徴的な炭素の X 線回折強度は 900°C には低下が始まり、1200°C で消失した。一方、 $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub> と SiO<sub>2</sub> は還元窒化温度が 900 ~ 1300°C の間で消失した。Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> の単一相は 1300°C 以上の温度で各 4 h 還元窒化すると得られた。この温度で炭素熱還元して得た粉体の FE-SEM 写真では、1 ~ 5  $\mu$ m 程度の大きさの不規則な形態の粒子が観察された。

上記の相変更に基づく炭素熱還元のプロセスは、次のように表すことができる。



ここで、 $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub> は CaO と SiO<sub>2</sub> の反応によって生成したものと考えられる (式(2)参照)。目的とする Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> は C の消失とともに生成し、さらに CaSi<sub>5</sub>N<sub>8</sub>: Eu<sup>2+</sup>、すなわち

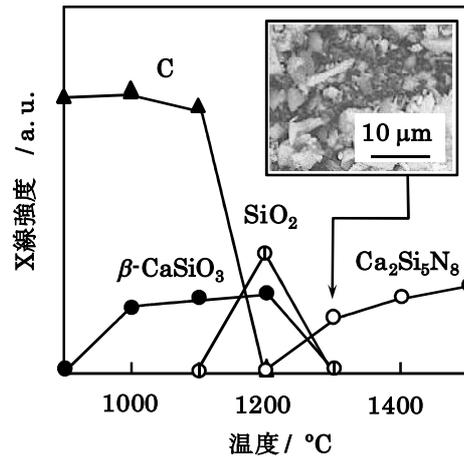


図 2 噴霧熱分解粉体 (Si 源: CS) の炭素熱還元 ( $m$ : 1.5) を行った時の相変化と、代表的な FE-SEM 写真

Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>

( $2\theta = 35.2^\circ$ ; JCPDS 82-1489)

SiO<sub>2</sub> ( $2\theta = 26.8^\circ$ ; 52-1425)

$\beta$ -CaSiO<sub>3</sub> ( $2\theta = 29.90^\circ$ )

C ( $2\theta = 26.60^\circ$ )

噴霧熱分解粉体の仮焼温度:

800°C, 10 min. 空气中

CRN 処理条件: 2 h, N<sub>2</sub> 雰囲気

(Ca<sub>0.99</sub>Eu<sub>0.01</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> の単一相を 1300°C 程度の比較的低い温度で得ることができた。ただし、粒子形態については不規則であり、この方法では形態の制御が十分にできないことが判明した。

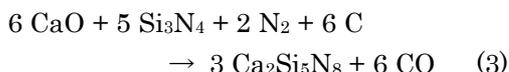
## (2) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> を用いた USP 法による (Ca<sub>0.99</sub>Eu<sub>0.01</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> の合成

前節では、CS を用いた噴霧熱分解法と炭素熱還元窒化法の組み合わせによって 1300°C という比較的低温で Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> の単一相が得られることを述べた。しかしながら、粒子形態についてはこの方法で十分に制御することができなかった。この原因として、活発な物質移動によって粒子形態が不規則になったものと判断された。そこで、Si 源を CS から Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> に変更して、再度 (Ca<sub>0.99</sub>Eu<sub>0.01</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> の合成を試みた。なお、濃度の高い溶液を SP(SN-1.0)、また濃度が 1/2 の溶液を SP(SN-0.5) と略記し、それぞれ実験で使用した (3 章 研究の方法参照)。SP(SN-1.0) を噴霧熱分解して得た粉体の XRD 図からは CaCO<sub>3</sub> が検出されたが、バックグラウンドの盛り上がり認められた。また、0.2  $\mu$ m 程度の粒子が集合して凝集体を形成していた。他方、SP(SN-0.5) を噴霧熱分解して得た粉体の XRD 図からは特に結晶化合物は検出されず、バックグラウンドの盛り上がり認められた。また、0.3  $\mu$ m 程度の粒子が集合して凝集体を形成していた。

SP(SN-1.0)を噴霧熱分解して得た粉体からは  $\text{CaCO}_3$  の生成が確認された。 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  および  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  を含む酸性溶液を  $600^\circ\text{C}$  で噴霧熱分解すると、 $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の反応が抑制され、むしろ  $\text{Ca}^{2+}$  と溶液中に存在する  $\text{CO}_2$  との反応が優先的に進行して  $\text{CaCO}_3$  が生成したものと判断される。SP(SN-1.0)および SO(SN-0.5)溶液の例が示すように、 $\text{CaCO}_3$  の生成は溶液濃度の低下に伴って抑制されたが、これは  $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{CO}_2$  の反応が抑制されたことを示している。

SP(SN-1.0)溶液を噴霧熱分解して得た粉体 ( $\text{CaCO}_3$  含有) を  $1300$  および  $1500^\circ\text{C}$  の温度範囲で還元窒化を行った。この場合、反応生成物は炭素の他に、 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  と未知相が認められた。目的とする  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  が得られなかったことから、SP(SN-1.0)よりも稀薄な SP(SN-0.5)を噴霧熱分解して得た粉体を同様に炭素熱還元を  $1400$  から  $1600^\circ\text{C}$  の温度範囲で行った。代表的な XRD 図を図 3 に示す。 $1400^\circ\text{C}$  で  $2$  h,  $\text{N}_2$  雰囲気中で炭素熱還元を行うと、 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  が  $\text{C}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  および未知相とともに生成した。一方、 $1500$  および  $1600^\circ\text{C}$  で  $2$  h,  $\text{N}_2$  雰囲気中で炭素熱還元を行うと、 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  の単一相になった。

ここで、 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  の生成反応は以下の経路で進むものと判断される。



代表的な FE-SEM 写真を図 4 に示す。 $1400^\circ\text{C}$  で炭素熱還元を行うと、粒子径は約  $1 \mu\text{m}$  であった。粒子径は炭素熱還元温度の増

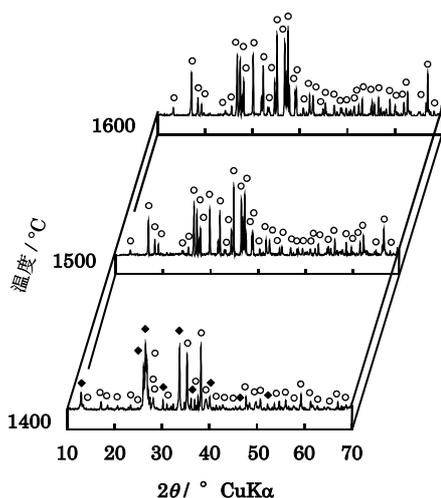


図 3 SP(SN-0.5)の噴霧熱分解によって調製した粉体の炭素熱還元後の XRD 図

○:  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  ▲:  $\text{C}$   
 △:  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (JCPDS 73-1210) ◆: 未知相  
 炭素熱還元条件:  $2$  h,  $\text{N}_2$  雰囲気  
 $m : 1.5$

加に伴って増加し、炭素熱還元温度が  $1500^\circ\text{C}$  において約  $2 \mu\text{m}$ ,  $1600^\circ\text{C}$  において約  $3 \mu\text{m}$  となった。注目するのは、生成粉体はほとんど凝集がなく、しかも従来の報告例 (粒径: 約  $20 \mu\text{m}$ ; SSR-CRN) と比較して粒径は約  $10$  分の  $1$  であったことである。

(i)  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  および  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  を出発物質に用いた SSR-CRN 法 (従来法;  $1550^\circ\text{C}$ ,  $2$  h), (ii) Si 源に CS を用いた USP-CRN 法 ( $1300^\circ\text{C}$ ,  $2$  h), (iii) SP(SN-0.5)の USP-CRN 法 ( $1500^\circ\text{C}$ ,  $2$  h) のそれぞれの方法で得た粉体を EDX により調べた。これらの粉体の化学組成は理論値 ( $\text{Ca}: 28.4 \text{ mol}$ ,  $\text{Si}: 71.6\%$ ,  $\text{Ca}/\text{Si}: 0.396$ ) ほぼ一致した。したがって、従来法である CRN 法と同様に、USP 法と CRN 法の組み合わせによって  $\text{Eu}^{2+}$ -ドープ  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  ( $(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_2\text{Si}_5\text{N}_8$ ) の合成が可能であることが分かった。

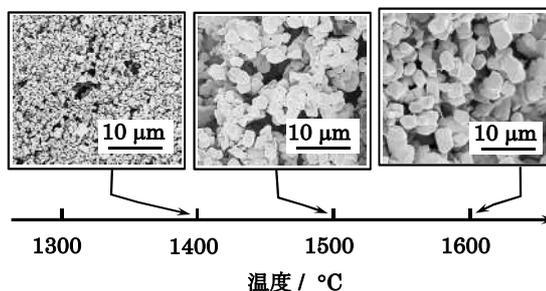


図 4 SP(SN-0.5)を噴霧熱分解後、炭素熱還元して得た  $(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_2\text{Si}_5\text{N}_8$  粉体の FE-SEM 写真  
 炭素熱還元条件: 各  $2$  h,  $\text{N}_2$  雰囲気  
 $m : 1.5$

(3)  $(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_2\text{Si}_5\text{N}_8$  粉体の蛍光特性  
 調製した種々の  $(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_2\text{Si}_5\text{N}_8$  の励起・発光スペクトルを測定し、蛍光特性を評価した。これらの粉体の励起・発光スペクトルを図 5 に示す。 $(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_2\text{Si}_5\text{N}_8$  粉体はいずれも  $200$  から  $500 \text{ nm}$  に幅広いスペクトルを有し、 $450 \text{ nm}$  の波長の光で励起すると、約  $590 \text{ nm}$  の波長で発光することが分かった。この発光には  $\text{Eu}^{2+}$  が関わっており ( $4f^7 \rightarrow 4f^65d$ )、発光ピークは  $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$  遷移に起因している。 $(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_2\text{Si}_5\text{N}_8$  粉体の  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  に対する相対発光強度は、SSR-CRN 法 ( $0.494$ )  $\geq$  USP-CRN 法 ( $0.452$ ; ケイ素源,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ )  $>$  USP-CRN 法 ( $0.0371$ ; ケイ素源, CS) の順になった。ケイ素源に  $\text{Si}_3\text{N}_4$  を使用し、USP-CRN 法によって合成した  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$  粉体の相対発光強度は SSR-CRN 法のそれにほぼ匹敵する発光強度を示し、さらに SEM 観察によるとこの方法で合成した粒子の形態は規則的で、しかも大きさが  $2 \mu\text{m}$  程度に揃っていたことから、今後 LED 用蛍光体として応用が期待できることが分かった。

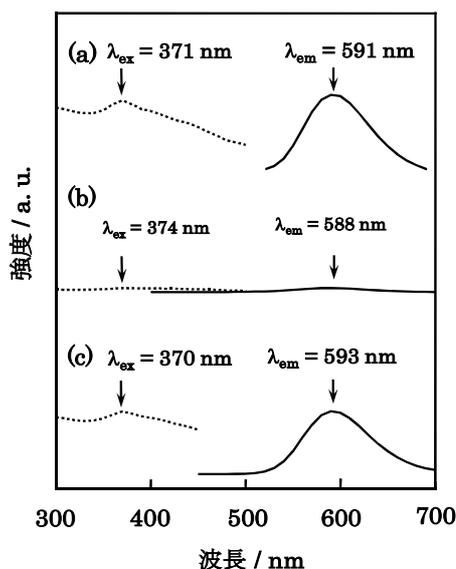


図 5 各種 $(Ca_{0.99}Eu_{0.01})_2Si_5N_8$  粉体の励起・発光スペクトル

- (a) SSR-CRN 法(1550°C, 2 h,  $N_2$  雰囲気,  $m = 1.5$ )  
 (b) USP-CRN 法 (SP-CS; 1300°C, 2 h,  $N_2$  雰囲気,  $m = 1.5$ )  
 (c) USP-CRN(SP-SN(0.5)); 1500°C, 2 h,  $N_2$  雰囲気,  $m = 1.5$ )

## 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 H. Moriyasu, J. Kita, H. Suemasu, I. J. Davies, S. Koda and K. Itatani, Effect of Surface-Modified Si-Al-C® Fibre Addition on the Mechanical Properties of Silicon Carbide Composite, *Advances in Science and Technology*, 査読有, 71 巻, 2010, 127-132
- ② S. Mihara, K. Yamaguchi, H. T. Hintzen, A. C. A. Delsing, S. Koda and K. Itatani, Synthesis and Luminescence Properties of Rare-Earth Doped Gadolinium Silicon Oxynitride with Cuspidine Structure, *Advances in Science and Technology*, 査読有, 62 巻, 2010, 95-100
- ③ J. Kita, H. Suemasu, I. J. Davies, S. Koda and K. Itatani, Fabrication of Silicon Carbide Composites with Carbon Nanofiber Addition and Their Mechanical Strength, *Journal of Materials Science*, 査読有, 45 巻, 2010, 6052-6058

[学会発表] (計 24 件)

- ① H. Moriyasu, K. Itatani, Influence of Acid Treatment on the Characteristics

of Si-Al-C Fiber with Carbon Interface  
 6<sup>th</sup> Australasian Congress on Applied Mechanics 2010 年 12 月 13 日, Perth Convention Exhibition Centre, Perth, Western Australia.

- ② K. Itatani, Mechanical Properties of Silicon Carbide Composite with Surface-Modified Si-Al-C Fibre Addition, 5<sup>th</sup> International Workshop on Spinel Nitrides and Related Materials, 2010 年 9 月 2 日, Ruedesheim (Germany).
- ③ 三原 櫻子, 山口一陽, H. T. Hintzen, 幸田 清一郎, 板谷清司, カスピダイン構造を有する酸窒化ケイ素ガドリニウムの合成と蛍光特性, 第 26 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会, 2010 年 7 月 22 日, 日立市多賀市民公民館(茨木県).
- ④ H. Moriyasu, J. Kita, H. Suemasu, I. J. Davies, S. Koda and K. Itatani, Effect of Surface-Modified Si-Al-C® Fibre Addition on the Mechanical Properties of Silicon Carbide Composite 12<sup>th</sup> International Ceramics Congress, 2010 年 6 月 10 日, Montecatini Terme, Italy.
- ⑤ S. Mihara, K. Yamaguchi, H. T. Hintzen, A. C. A. Delsing, S. Koda and K. Itatani, Synthesis and Luminescence Properties of Rare-Earth Doped Gadolinium Silicon Oxynitride with Cuspidine Structure, 12<sup>th</sup> International Ceramics Congress, 2010 年 6 月 10 日, Montecatini Terme, Italy.
- ⑥ 佐々木 貴之, 山口一陽, 黒江晴彦, 赤星 大介, H. T. Hintzen, 幸田 清一郎, 板谷清司, セリウム付活酸窒化ケイ素バリウムの蛍光特性に及ぼす体元素置換の影響, 無機マテリアル学会, 2010 年 6 月 3 日, 上智大学(四谷).
- ⑦ 山口一陽, 桑原英樹, 関根智幸, 黒江晴彦, 赤星 大介, H. T. Hintzen, 幸田 清一郎, 板谷清司, 噴霧熱分解粉体の炭素熱還元窒化による  $Eu^{2+}$  付活アルカリ土類窒化ケイ素の合成と蛍光特性, 無機マテリアル学会 120 回学術講演会, 2010 年 6 月 3 日, 上智大学(四谷).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

板谷 清司 (ITATANI KIYOSHI)

上智大学・理工学部・教授

研究者番号: 90129784

### (2) 研究分担者: なし

### (3) 連携研究者: なし