

令和 5 年 5 月 4 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H04370

研究課題名（和文）白色LED用蛍光体の大気圧下非加熱合成プロセスの開発

研究課題名（英文）Synthesis of phosphors for white LED without heat assistance under atmospheric pressure

研究代表者

内藤 牧男（Naito, Makio）

大阪大学・接合科学研究所・教授

研究者番号：40346135

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 14,100,000円

研究成果の概要（和文）：白色LED用蛍光体材料の合成には、高温下で原料粉体の処理を行うことが不可欠である。そこで本研究では、酸化物蛍光体の原料粉体を、水素と窒素の混合ガス雰囲気下で粉砕機による機械的処理を行った結果、非加熱短時間で良好な蛍光体特性を示す材料の合成を実現した。その結果を基礎として、酸窒化物のサイアロン蛍光体の合成を試み、大気圧下で高温熱処理を施さずに蛍光体材料を合成するための処理条件について解析を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

粉砕等の機械的手法によって固体表面に局所的な高温、高圧場が生じることは古くから知られているが、この知見を従来高温、高圧場を要する粒子合成プロセスに展開した点は、学術的に独自性の高い成果である。また、本研究結果によって白色LED用蛍光体材料の合成プロセスが確立すれば、新LEDによる低環境負荷社会の実現に貢献するとともに、他材料のグリーンな製造プロセス開発にも貢献する。その結果、持続可能な社会の実現に大きく寄与するものと期待される。

研究成果の概要（英文）：High temperature processing is needed to synthesize phosphate materials for white light emitting diodes. In this study, synthesis of yttrium alumina garnet phosphor powders was investigated by mechanical method using attrition-type mill without heat assistance under a reducing atmosphere of mixing gas of nitrogen and hydrogen. The phosphor obtained by this method revealed good internal yield. The synthesis of SiAlON phosphate was investigated by the mechanical method. As a result, processing conditions to achieve the synthesis with no external heating under atmospheric pressure were discussed.

研究分野：粉体工学

キーワード：省エネルギー セラミックス 蛍光体 白色LED 粉体

様式 C - 19 , F - 19 - 1 , Z - 19 ( 共通 )

## 1 . 研究開発当初の背景

白色 LED は、従来型光源に対して省電力、高効率、及び長寿命という特徴を持ち、液晶テレビ、スマートフォン、タブレット型端末等のバックライトや、一般照明用光源の白色 LED 電球等の用途で急速な活用が進んでいる。それに伴い、高効率、高演色性、及び高信頼性の蛍光体が求められ、様々な材料が開発されている。しかし、代表的な白色 LED 用蛍光体である YAG:Ce<sup>3+</sup>の合成には、原料粉体を 1,500 以上の高温場で、かつ Ce<sup>3+</sup>を固溶させるために還元性雰囲気下で焼成する必要がある。さらに、窒化物系蛍光体の合成では、10 気圧程度の窒素加圧、かつ 2,000 近くの超高温場が必要である。この超高温、高圧力下での白色 LED 用蛍光体の合成プロセスは、効率的な合成プロセスとは言い難い。もし、これらの蛍光体の合成が、原料粉体から大気圧条件下非加熱で実現すれば、革新的な省エネルギーに資するだけでなく、多様な発光特性を持つ新蛍光体材料の開発促進とその実用化が大いに期待される。

そこで申請者は、酸化物蛍光体 YAG:Ce<sup>3+</sup>に対して、合成温度を下げる融剤を原料粉体に微量添加し、粒子界面に摩擦的作用を集中的に与えるだけで、非加熱での YAG:Ce<sup>3+</sup>粒子合成が可能であることを明らかにした。その結果を踏まえ、本研究では、まず融剤を使用せずに原料粉体のみを用いた非加熱一段プロセスによる高品質な酸化物蛍光体の合成を実現することを目標とした。そしてこれが実現すれば、得られた結果を基礎として、高温と窒素加圧が必要な酸窒化物であるサイアロン蛍光体材料の大気圧下非加熱合成も可能になると考えた。

## 2 . 研究の目的

本研究では、第一ステップとして白色 LED 用蛍光体材料の中で最も研究が進んでいる酸化物である YAG:Ce<sup>3+</sup>をモデル材料に選定し、その大気圧条件下非加熱合成に及ばず諸条件を系統的に調べる。融剤粒子を加えた系での非加熱合成は実証されているので、本研究では原料粉体のみから、性能に優れた蛍光体の大気圧下非加熱直接合成を目指す。

得られた成果を基礎として、本法を高圧下で超高温での固相合成が必要な酸窒化物に適用し、その代表的な(Ca- -SiAlON:Eu<sup>2+</sup>)サイアロン蛍光体をモデル材料として、機械的手法による大気圧下非加熱での合成プロセス実現を目指す。

## 3 . 研究の方法

(1) 本研究の遂行に際し、まず蛍光体粒子の合成プロセスを解析するための機械的手法による粉体処理装置を試作する。申請者が発案した機械的粒子合成手法を基礎として、原料粉体に作用する機械的条件(圧縮力、摩擦力)、処理温度、さらに処理雰囲気を制御可能な構造を有する新規装置を開発する。容器に投入された粉体原料には、高速回転する楕円ローターとその反対方向に回転する処理容器によって高いエネルギーが投入可能であり、また還元性ガス等の雰囲気制御が可能である。

(2) 粉体処理装置を用いて、YAG:Ce<sup>3+</sup>蛍光体の非加熱合成に及ぼす諸条件を系統的に調べる。処理後の粒子は、粒子サイズの測定、電子顕微鏡による微細構造の観察、結晶構造等の基礎的特性の評価等とともに、蛍光体としての特性を測定し、合成粒子の諸特性との関係を解析する。さらに、申請者のこれまでの研究成果である、機械的処理における粒子界面の最大到達温度と処理容器温度との関係や、粒子群の運動状態や粒子間に作用する力とその頻度のシミュレーション結果などを取り入れ、YAG:Ce<sup>3+</sup>の非加熱合成プロセスを解明し、原料粉体のみからの大気圧下非加熱での直接合成を実現する。

(3) 上記 YAG:Ce<sup>3+</sup>蛍光体の大気圧下非加熱での直接合成の研究成果を基礎として、酸窒化物であるサイアロン蛍光体をモデル材料として、非加熱合成を試み、大気圧下非加熱合成プロセスの開発に挑む。大気圧下の非加熱条件だけでは合成が困難な場合、処理後の粒子に窒素フロー下での加熱処理などを行い、大気圧条件下での合成に必要な条件を探索する。

#### 4. 研究成果

(1) まず原料粉体の特性が YAG:Ce<sup>3+</sup>蛍光体の非加熱合成に及ぼす影響について検討を行った。原料粉体にメカノケミカルな酸・塩基反応を誘起させる材料を選定すると低温合成に効果があることから、酸化物と水酸化物の混合粉体を Al の原料成分として選択し、酸化イットリウム、酸化セリウムを所定量配合した混合粉体に、粉体処理装置によって機械的エネルギーを付与した結果、融剤粒子を用いることなく、非加熱で YAG:Ce<sup>3+</sup>粒子を合成できることを実験的に見出した。また、合成された粒子は、比較的良好な蛍光体特性を示すことを明らかにした。

(2) さらに原料粉体の処理条件に関して種々の検討を行った結果、処理雰囲気の水素と窒素の混合ガスを使用した還元雰囲気に保ち、かつ機械的エネルギーも増加させることによって、融剤粒子を用いることなく、非加熱、短時間処理で YAG:Ce<sup>3+</sup>粒子を合成できることを見出した。また合成した粉体は、上記の処理品よりも良好な蛍光体特性を示した。

(3) 以上の酸化物蛍光体による大気圧下非加熱処理での合成結果を基礎として、酸窒化物であるサイアロン蛍光体の非加熱合成の検討を行った。原料粉体として、酸化カルシウム、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、酸化ユーロピウムを配合した混合粉体を、まず窒素雰囲気下で機械的エネルギーを集中的に粉体に付与する条件によって、短時間の処理を行った。得られた粉体を窒素ガス下で 1,800 で加圧焼成したところ、比較的良好な蛍光体特性を示すことを確認した。そこで、同様の機械的処理を行ったサンプルを、窒素加圧を行わず、窒素フロー下で熱処理をしたところ、蛍光体特性を示すことを見出した。以上の結果を解析することによって、大気圧下で高温熱処理を施さずに、白色 LED 用サイアロン蛍光体を合成するための処理条件について種々の考察を行った。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Akira Kondo, Takahiro Kozawa, Toshihiro Ishikawa, Makio Naito	4. 巻 19
2. 論文標題 Rapid synthesis of YAG phosphor by facile mechanical method	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 International Journal of Applied Ceramic Technology	6. 最初と最後の頁 681-687
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1111/ijac.13861	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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	小澤 隆弘 (Kozawa Takahiro) (40734158)	大阪大学・接合科学研究所・助教  (14401)	
研究分担者	石川 敏弘 (Ishikawa Toshihiro) (60756104)	山陽小野田市立山口東京理科大学・工学研究科・教授  (25503)	

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
---------	---------