

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：15401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656413

研究課題名(和文)レアアースフリー窒窒化物蛍光体の開発と白色LEDへの応用

研究課題名(英文)Development of rear earth free oxynitride phosphor and their application for white LED

研究代表者

奥山 喜久夫 (Okuyama, Kikuo)

広島大学・工学(系)研究科(研究院)・特任教授

研究者番号：00101197

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、レアアースフリー窒窒化物蛍光体BCNOの高性能化と白色LEDへの応用を目的として研究し以下の成果を得た。(1)BCNOの窒素源と炭素源に窒素含有ポリマーとしてポリエチレンジイミンを用いることで、これまでのBCNO蛍光体粒子と比べて内部量子効率の向上に成功した。(2)軟X線吸収分光測定(SPring8)によりBCNOはB-N結合、B-O結合、N-O結合とSP³カーボンから構成されていることが示唆された。3)マイクロ波加熱法を用いることでナノサイズの粒子合成が可能となり、ポリビニルアルコール中に均一に分散したBCNOナノコンポジットフィルムの合成が可能となった。

研究成果の概要(英文)：In this project, we focused on the development of highly luminescent rare-earth free BCNO phosphor and their application to white LED. As a result, the following results were obtained. (1) A polyethyleneimine provided BCNO phosphors with the high internal quantum efficiency. (2) XAFS spectra indicated the BCNO phosphor consists of B-N, B-O, N-O bond including SP³ carbon (3) A microwave heating can be used to synthesize BCNO nanoparticle phosphors. In addition, light-emitting polymer could be synthesized from a mixture of the prepared BCNO nanoparticles and a polyvinyl alcohol.

研究分野：微粒子工学

キーワード：発光材料 白色LED 蛍光体 微粒子合成 レアアースフリー 固相法

1. 研究開始当初の背景

白色 LED の変換効率が蛍光灯を抜き、更に我々の身近に LED 照明が進出することが予想される。LED の発光効率が世界中で改良される一方で、材料・製造コストの削減、製造プロセスの省エネ化が重大な課題となっている。特に現行の白色 LED に利用されている蛍光体には、希土類元素が必須であるが、わが国では中国、ロシアに依存せざるを得ない状況である。さらに、希土類元素を含む蛍光体は、一般に 1000°C 以上の高温条件により製造されるために、多大なエネルギーが必要である。よって、これら輸入に頼らなければ成らない金属元素を使用せず、省エネプロセスで合成可能な蛍光体材料の開発は必須である。

申請者らはこれまで数多くの蛍光体の合成及びその合成プロセスの省エネ化に取り組んでおり、蛍光体に関する研究論文を 50 報以上報告してきた。この状況下、申請者らは、希土類元素を使用せず可視光領域で発光する酸窒化物蛍光体の開発に成功した(Ogura: *Adv. Mater.*, 20, 3235(2008))。この蛍光体は、ホウ素、炭素、窒素、酸素という豊富に存在する安価な原料から構成される。さらに 900°C 以下というこれまでの酸窒化物材料の中では格段に低温で合成できるという特徴を持っており、正に白色 LED が抱える問題を解決できる可能性を持っている。そこで、本研究では我々が世界で初めて開発に成功したレアアースフリー酸窒化物蛍光体を白色 LED 用材料として開発することを目的とする。

2. 研究の目的

本研究では、レアアースフリー酸窒化物蛍光体 BCNO の高性能化と白色 LED への応用について萌芽的に研究する。具体的には、まず 1) 青色 LED 励起で黄・緑色領域で高輝度発光する BCNO 蛍光体の開発、2) 近紫外 LED 励起で赤、緑、青色領域で高輝度発光する BCNO 蛍光体の開発、3) 近紫外 LED 励起で白色発光する BCNO 蛍光体の開発を可能とする最適な操作条件 (原料の種類、原料組成、反応温度、反応時間、雰囲気、添加物の利用) を明らかにする。続いて、4) 各種分析により、蛍光体の組成、結晶性、電子構造を明らかにし、輝度や効率との相関性を調査することで、本蛍光体の発光メカニズムを解明する。さらに白色 LED のデバイス化のために、樹脂中へ蛍光体粒子を均一に分散し性能評価を検討する。

3. 研究の方法

本研究は、上記の目的を達成するために (1) 窒素含有ポリマーを用いた BCNO 蛍光体粒子の合成と発光特性評価、(2) 軟 X 線吸収分

光測定 (SPRING8) による BCNO 蛍光体の電子状態、結合状態の解析、(3) 高輝度 BCNO 蛍光体粒子合成へ向けた BCNO 粒子への SiO₂ ナノ粒子添加、(4) マイクロ波加熱による BCNO ナノ蛍光体粒子の合成とポリマーコンポジット化について検討した。それぞれの具体的な実験方法については、研究成果の項目に示す。

4. 研究成果

(1) 窒素含有ポリマーを用いた BCNO 蛍光体粒子の合成と発光特性評価、および (2) 軟 X 線吸収分光測定 (SPRING8) による BCNO 蛍光体の電子状態、結合状態の解析

本研究では、B 源にホウ酸、N 源に尿素、C 源にポリエチレンイミン (PEI) ((-CH₂CHNH-)_n, M_w = 3000)、ポリアリルアミン (PAA) ((-CH₂CHCH₂NH-)_n, M_w = 70000) またはテトラエチレングリコール (TEG) を用いた。超純水にホウ酸、尿素とポリマーを加え、攪拌したものを原料溶液とした。調製した原料溶液をろつぽに入れ、所定の温度、時間で焼成後、室温まで自然冷却することで、サンプル粒子を合成した。合成したサンプル粒子の粒子形態、発光特性を、透過型電子顕微鏡 (HR-TEM)、蛍光分光光度計 (PL)、内部量子効率測定装置、示差熱重量同時測定装置 (TG-DTA) と SPRING8 における軟 X 線分析 (XAFS 分析) を用いて評価した。

Fig.1 に各ポリマーを用いて合成した BCNO 蛍光体の励起・発光スペクトルを示す。ここで、各ポリマーの添加量は既往の研究より炭素含有量で発光色が変化することが報告されているため、炭素含有量が同一になるようポリマーを添加した。その結果、PAA を用いた場合はほとんど発光を示さず、PEI を用いた時、最も高い発光強度を示した。従来の TEG を用いた場合と比べ、約 130 % の発光強度を示した。

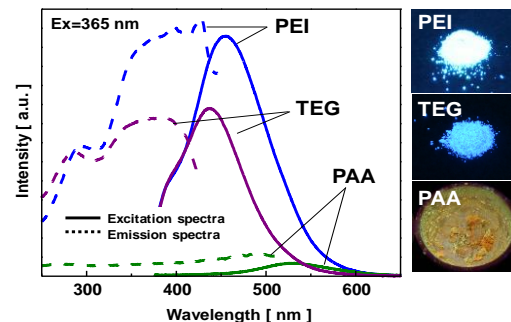


Fig.1 PL 測定結果および発光写真

ポリマーの種類が発光強度に与えた影響について熱分解温度による影響を調査した (Fig.2)。BCNO 蛍光体では炭素、窒素の導入が重要であり、ポリマーが熱分解する際に炭素の導入が進行すると考えられる。まず、PAA

を用いた場合、熱分解温度が高すぎるため炭素の構造中への導入が行われず、発光しなかったと考えられる。TEGを用いた場合、炭素の構造中への導入は行われるが、熱分解温度が低く、他元素との結合が弱いと考えられる。PEIを用いた場合、TEGに比べ、熱分解温度が高く、高温で炭素の導入が行われ他元素との結合が強くなり、発光強度が向上したと考えられる。さらに、PEIでは熱分解する際に、急激な発熱反応を生じることも発光強度の向上に繋がった要因であると考えられる。

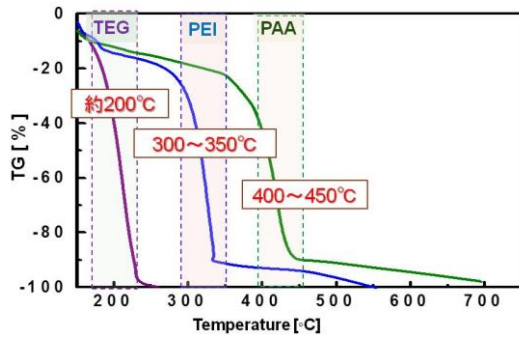


Fig.2 各ポリマーの熱分解挙動

Fig.3 に SEM、TEM 観察結果および TEM-EELS 測定結果を示す。SEM、TEM 写真より粒子径は約 5~10 μm で一部アモルファス部を含む多結晶体であることが確認された。また、TEM-EELS 測定結果より、PEI を炭素源として用いた場合も従来の BCNO 蛍光体と同様に B、C、N と O から構成される粒子であることが確認された。

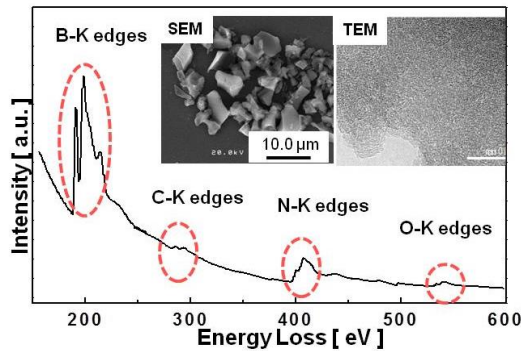


Fig.3 SEM, TEM, TEM-EELS 分析結果

Fig.4 に従来の BCNO 蛍光体粒子と PEI を使用して合成した粒子の元素マッピング結果を示す。元素マッピングより粒子中に B、C、N および O が粒子内に均一に存在することが確認できた。特に PEI を使用した粒子については窒素を多く含み均一に存在していることから、PEI によって窒化が促進されていると考えられる。

元素マッピングの結果より PEI によって粒子の窒化が促進されている可能性が見出さ

れた。この結果について、より詳しく分析を行うために、SPring8 での軟 X 線分析 (XAFS 分析) を行った (Fig.5)。リファレンスとして市販の BN および B_2O_3 を使い、ピーク位置の指紋照合法により、解析を行った。その結果、BCNO は B-N 結合、B-O 結合、N-O 結合と SP3 カーボンから構成されていることが示唆された。さらに PEI 添加量の増加により、構造中の B-O 結合が減少し、B-N 結合が増加していることが確認された。また、B 元素周辺の B-O 結合と B-N 結合の間にある 2 つの未知のピークが存在する (破線楕円部)。このピークは既往の研究より B-O 結合から B-N 結合へのシフトである。

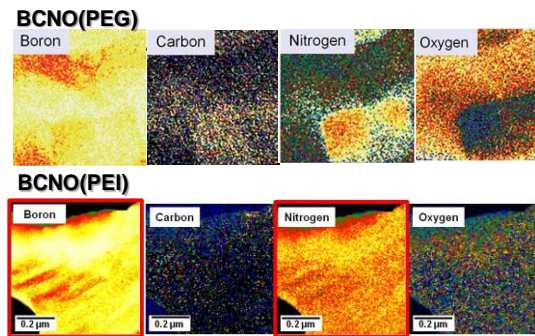


Fig.4 元素マッピング結果

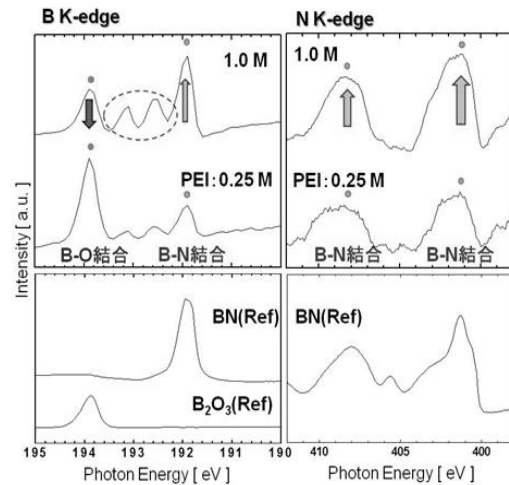


Fig.5 PEI 添加量による電子状態への影響

Fig.6 に炭素源である PEI 添加量を変化させ合成したサンプル粒子の PL 測定結果を示す。365 nm 励起により発光を 388 nm から 485 nm までシフトすることが確認できた。また、発光強度は PEI 添加量 1.0 M で最大となった。PEI 添加量が 1.0 M より少量の場合、炭素および窒素の導入が不十分であること、多量の場合には炭素が残存し粒子が黒色化したことにより発光強度が低下したと考えられる。

Fig.7 に焼成温度を変化させ合成したサンプルの PL 測定結果を示す。365 nm 励起によ

り発光を 388 nm から 485 nm までシフトすることが確認できた。また焼成温度 800 °C で発光強度が最大となり、800 °C より低温では炭素の残存、高温では炭素の分解・蒸発により発光強度が低下していると考えられる。

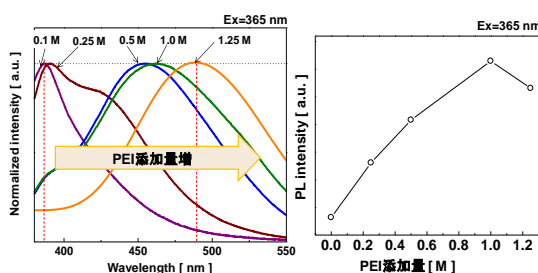


Fig.6 PEI 添加量による発光特性への影響

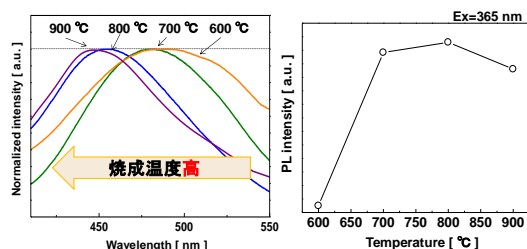


Fig.7 焼成温度による発光特性への影響

以上より、熱分解温度の異なる窒素含有ポリマーを用いて、発光特性の評価を行った。その結果、ポリエチレンジイミン(PEI)を用いた場合、従来使用されていた TEG を使用した場合と比べ、発光強度が向上した。最適な熱分解反応をもつポリマーの使用により、元素間の結合を強めることができた。さらに窒素含有ポリマーを用いることにより、粒子中に窒素を多く含む BCNO 蛍光体の合成に成功した。SPRING8 における XAFS 分析より、B-O 結合および B-N 結合の存在を確認し、PEI 添加量を増加させることにより、B-N 結合が増加したことから PEI によって窒化が促進されていることが確認できた。PEI 添加量、焼成温度を変化させることにより発光波長を 388 nm から 485 nm までシフトさせることに成功し、最適化により発光強度の向上に成功した。

(3)高輝度 BCNO 蛍光体粒子合成へ向けた BCNO 粒子への SiO₂ ナノ粒子添加

高発光効率・高輝度 BCNO 蛍光体粒子合成へ向けて、BCNO 粒子に SiO₂ ナノ粒子を添加する手法を試みた結果、BCNO 蛍光体の発光強度を増加させることに成功した。特に原料溶液中へ SiO₂ ナノ粒子を 3wt% 添加した場合、無添加の場合と比べて量子効率が 6 倍向上することが明らかとなった。また、量子効率に影響を及ぼす因子として粒子のサイズや結晶子のサイズがあるため、本研究では、低温で結晶性の高い粒子を合成するために、フラックス塩の添加を検討した。フラックス塩の種類や添加量が BCNO 蛍光体の結晶性や量

子効率に及ぼす影響を実験的に評価したが発光特性の向上に至らなかった。これまでの蛍光体の結晶構造解析より、副生成物として存在する B₂O₃ が増加するにつれて、発光強度が低下することが確認されていたため、本研究では、B₂O₃ が水溶性であることを利用して、合成した蛍光体を洗浄することで B₂O₃ 成分を溶解し量子効率を測定したが、逆に発光強度が低下することが明らかとなった。

(4) マイクロ波加熱による BCNO ナノ蛍光体粒子の合成とポリマーコンポジット化

プロセスコストの削減を目指して、カーボン原として安価なクエン酸を用いてマイクロ波加熱により BCNO 蛍光体の合成を検討した結果、均一かつ発光強度の高い BCNO 蛍光体が合成できることが明らかとなった。具体的にはマイクロ波加熱法によりホウ酸、尿素、クエン酸の原料から BCNO 蛍光体粒子の合成実験を実施した。その結果、従来の電気加熱炉を用いた合成法と比較して、低温かつ短時間で色むらのないナノサイズの BCNO 蛍光体粒子が合成出来ることを見出した。発光波長は、使用するホウ酸、尿素、クエン酸の混合比率で異なり、ホウ酸またはクエン酸に対する尿素の使用量が減少すると、350 nm 励起における発光波長は短波長化し、内部量子収率は向上した。さらに合成した BCNO 蛍光体粒子は、水や有機溶媒中で安定しており、ポリビニルアルコール水溶液中へ混合し、発光ポリマーの合成を検討した結果、Fig.8 に示すようにポリマー中に均一に分散された BCNO 蛍光体粒子は、ポリマーによって安定化されて、粒子単独の場合より量子収率が 54% と向上することが初めて明らかとなった。

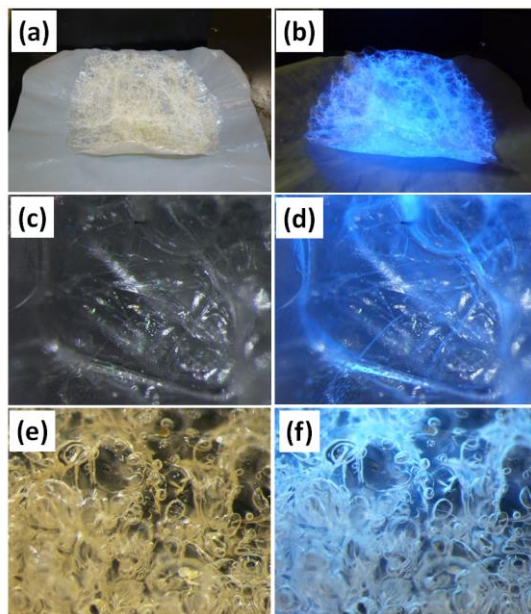


Fig.8 BCNO 蛍光体のナノコンポジット化 (a,c,e: PVA のみ, b,c,f: BCNO-PVA コンポジット) 励起波長 350 nm.

さらに、XRF, FTIR および ¹H-NMR の解析結果より、生成粒子はクエン酸アミドまたはクエン酸の縮合物およびそのホウ酸エステル縮合体が形成していることが示唆された。マイクロ波加熱を使用する特徴である早い反応を利用し、反応、蒸発乾固という方法をとることで、排水などの処理も必要なく、省エネルギーの蛍光体合成方法であることも確認された。得られた蛍光体は、無色で均一な発光を示し、ポリマー中に分散しても内部量子収率は低下することなく、着色することもないことがわかった。

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 9 件)

- ① T. Ogi, A.B.D. Nandiyanto, K. Okuyama, Nanostructuring strategies in functional fine-particle synthesis towards resource and energy saving applications, *Adv. Powder Technol.*, 25, 3-17, (2014), 査読有, doi: 10.1016/j.appt.2013.11.005
- ② I. D. Faryuni, B. W. Nuryadin, F. Iskandar, M. Abdullah, Khairurrijal, T. Ogi, K. Okuyama, Synthesis and photoluminescence of BCNO/SiO₂ nanocomposite phosphor materials, *J. Lumin.*, 148, 3-17, (2014) 査読有, doi: 10.1016/j.jlumin.2013.12.033
- ③ B. W. Nuryadin, T. P. Pratiwi, F. Iskandar, M. Abdullah, Khairurrijal, T. Ogi, K. Okuyama, Photoluminescence Optimization of BCNO Phosphors Synthesized Using Citric Acid as a Carbon Source, *Adv. Powder Technol.*, 25, 891-895 (2014), 査読有, doi: 10.1016/j.appt.2014.01.003
- ④ T. Ogi, H. Iwasaki, A. B. D. Nandiyanto, F. Iskandar, W. N. Wang, K. Okuyama, Direct White Light Emission from a Rare-Earth-Free Aluminium-Boron-Carbon-Oxynitride Phosphor, *J. Mater Chem. C*, 2, 4297-4303, (2014), 査読有, doi: 10.1039/C3TC32314E
- ⑤ T. Ogi, A.B.D. Nandiyanto, K. Okino, F. Iskandar, W. N. Wang, E. Tanabe, K. Okuyama, Towards better phosphor design: effect of SiO₂ nanoparticles on photoluminescence enhancement of YAG:Ce, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2, R91-95 (2013), 査読有, doi: 10.1149/2.021305jss
- ⑥ 荻 崇, 木崎原裕, I Made Joni, 岩木貴, 奥山喜久夫, 「酸化チタンの表面改質による無色透明ナノ粒子分散液の作製」, *粉体工学会誌*, 50, 421-428, 査読有, (2013), doi: 10.1021/ie302179p
- ⑦ T. Ogi, A. B. D. Nandiyanto, W-N Wang, F. Iskandar, K. Okuyama, Direct synthesis of

spherical YAG:Ce phosphor from precursor solution containing polymer and urea, *Chem. Eng. J.*, 210, (2012), 461-466, 査読有, doi: 10.1016/j.cej.2012.09.033

- ⑧ T. Ogi, F. Iskandar, A. B. D. Nandiyanto, W-N Wang, K. Okuyama, Influence of Polymer Decomposition Temperature on the Formation of Rare-earth Free Boron Carbon Oxynitride Phosphors, *J. Chem. Eng. JPN*, 45, (2012), 995-1000, 査読有, doi: 10.1252/jcej.12we138
 - ⑨ 田原 隆志, 院去 貢, 今城 祐二, 荻 崇, 奥山 喜久夫, 2 軸式ビーズミルによるチタニアナノ粒子の分散, 凝集および再分散過程における粒子特性の変化, *化学工学論文集*, 39, 426-432 (2009), 査読有, doi: 10.1252/kakoronbunshu.39.426
- [学会発表] (計 10 件)
- ① 荻 崇, 奥山 喜久夫, 「固相法によるレアアースフリー白色蛍光体材料の開発」, 化学工学会第 79 年会, 2014 年 03 月 19 日, 岐阜大学
 - ② K. Okuyama, Ratna Balgis, T. Ogi, Synthesis of Nanostructured Fine-Particles for Energy and Resources Saving, The 5th Nanoscience and Nanotechnology Symposium 2013 (招待講演), 2013 年 10 月 23 日, Surabaya, Indonesia
 - ③ 荻 崇, 「ナノ粒子ハンドリングプロセスの開発に関する研究」, 2013 年度 秋期研究発表会, 2013 年 10 月 8 日, 大阪南港 ATC
 - ④ 荻 崇, Ferry Iskandar, Asep Bayu Dani Nandiyanto, Wei-Ning Wang, 奥山 喜久夫, 「窒素含有ポリマーを用いたレアアースフリー酸窒化物蛍光体の合成」, 第 45 回化学工学会秋季大会, 2013 年 9 月 18 日, 岡山大学
 - ⑤ 荻 崇, 奥山 喜久夫, 「エアロゾルプロセスを利用したナノ構造体材料の創製と評価」, 第 30 回エアロゾル科学・技術研究討論会, 2013 年 8 月 28 日, 京都大学
 - ⑥ 荻 崇, 「レアアースフリー酸窒化物蛍光体材料の開発と発光特性の制御」, 平成 25 年度中国地区化学工学懇話会 (招待講演), 2013 年 4 月 26 日, 広島
 - ⑦ 荻 崇, 「蛍光体微粒子材料の構造化と発光特性の制御に関する研究」, 化学工学会第 78 年回 (招待講演), 2013 年 03 月 17 日~2013 年 03 月 19 日, 大阪大学
 - ⑧ 荻 崇, "Aerosol Process for Materials Synthesis on the Use of Rare Metal", NEPTIS21(21th Nisshin Engineering Particle (招待講演), 2012 年 12 月 02 日~2012 年 12 月 05 日, 金沢
 - ⑨ 沖野 浩奨, 荻 崇, 奥山 喜久夫, 「ポリマーを用いたレアアースフリー酸窒化物蛍光体の合成と発光特性」, 化学工学会第

44回秋季大会（招待講演）2012年09月
18日～2012年09月20日,仙台

- ⑩ 奥山 喜久夫, 荻 崇, Asep Bayu Dani
Nandiyanto, Ratna Balgis, “Aerosol Material
Processing for Energy and Environmental
Application”, 第一回日中エアロゾルシン
ポジウム（招待講演）,2012年09月19日
～2012年09月19日,金沢

6. 研究組織

(1) 研究代表者

奥山 喜久夫 (OKUYAMA KIKUO)
広島大学・大学院工学研究院・特任教授
研究者番号：00101197

(2) 研究分担者

荻 崇 (TAKASHI OGI)
広島大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：30508809