

ロータリーキルン炉を用いた熱処理法による  
Ca- $\alpha$ -SiALON粉末の合成

MURAKAMI, Ryou / 村上, 諒

---

(発行年 / Year)

2008-03-24

(学位授与年月日 / Date of Granted)

2008-03-24

(学位名 / Degree Name)

修士(工学)

(学位授与機関 / Degree Grantor)

法政大学 (Hosei University)

2007 年度 修士論文

ロータリーキルン炉を用いた熱処理法による  
Ca- $\alpha$ -SiAlON 粉末の合成

POWDER SYNTHESIS OF Ca- $\alpha$ -SiAlON BY HEATING METHOD  
USING A ROTARY FURNACE

指導教授 浜中廣見教授

法政大学大学院工学研究科  
物質化学専攻修士課程

06R2121

ムラカミ リョウ  
村上 諒

# 目次

<b>第1章 緒言</b> . . . . .	1
1-1 はじめに . . . . .	1
1-2 サイアロン (SiAlON) . . . . .	2
1-3 既往のサイアロン粉末合成法 . . . . .	3
1-4 蛍光体粉末合成における注意点 . . . . .	4
1-5 ロータリーキルン . . . . .	5
1-6 本研究の目的 . . . . .	7
<b>第2章 ロータリーキルン炉を用いた熱処理法による</b>	
<b>Ca-<math>\alpha</math>-SiAlON 粉末の合成</b> . . . . .	16
2-1 はじめに . . . . .	16
2-2 Ca- $\alpha$ -SiAlON の生成に関する予備的検討 . . . . .	16
2-2-1 実験方法 . . . . .	17
2-2-2 結果と考察 . . . . .	18
2-2-3 まとめ . . . . .	19
2-3 ロータリーキルン炉による Ca- $\alpha$ -SiAlON 粉末の合成の	
熱処理温度の決定 . . . . .	19
2-3-1 実験方法 . . . . .	19
2-3-2 結果と考察 . . . . .	20
2-3-3 まとめ . . . . .	21

2-4	ロータリーキルン炉による Ca- $\alpha$ -SiAlON 粉末の合成に及ぼす	
	熱処理時間と回転数の影響	21
2-4-1	実験方法	21
2-4-2	結果と考察	23
2-4-3	まとめ	27
2-5	ロータリーキルン炉による Ca- $\alpha$ -SiAlON 粉末の合成に及ぼす	
	熱処理中の回転数変化の影響	28
2-5-1	実験方法	28
2-5-2	結果と考察	29
2-5-3	まとめ	32
第3章	ロータリーキルン炉を用いた熱処理法による	
	<b>Ca-<math>\alpha</math>-SiAlON:Eu 粉末の合成</b>	55
3-1	はじめに	55
3-2	Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu の生成に関する予備的検討	55
3-2-1	実験方法	56
3-2-2	結果と考察	56
3-2-3	まとめ	57
3-3	ロータリーキルン炉による Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu 粉末の合成の	
	熱処理温度の決定	57
3-3-1	実験方法	57
3-3-2	結果と考察	58
3-3-3	まとめ	59

3-4	ロータリーキルン炉による Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu 粉末の合成に及ぼす	
	熱処理時間と回転数の影響	59
3-4-1	実験方法	59
3-4-2	結果と考察	61
3-4-3	まとめ	65
<b>第4章</b>	<b>総括</b>	<b>80</b>
	<b>参考文献</b>	<b>83</b>
	<b>謝辞</b>	<b>85</b>
	<b>付録</b>	<b>86</b>
5	ロータリーキルン炉による Ca- $\alpha$ -SiAlON 粉末の合成に及ぼす	
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ボールの影響	86
5-1	はじめに	86
5-2	実験方法	86
5-3	結果と考察	87
5-4	まとめ	89

# 第 1 章

## 緒言

### 1-1 はじめに

幅広い物性を持つサイアロン (SiAlON) は切削工具、ガスタービン翼、自動車エンジン部品といった構造材料として一部応用され<sup>1)</sup>、現在ではその化学組成、結晶構造の特徴から機能材料への利用も検討されている。その一端として注目されているのが、蛍光体の分野である。

蛍光体とは、ある波長の光を照射すると異なる波長の光を発する材料である。構成はホスト材料と発光中心からなる。発光中心として希土類元素が重要であり、それは希土類元素の持つ 4f 電子の差で多彩な蛍光特性を示すためである。 $\alpha$ -SiAlON の持つ 2 つの空間に発光中心を固溶させることで、 $\alpha$ -SiAlON 蛍光体になるという発想が生まれ、日本では無機材質研究所 (現 物質・材料研究機構) の解らにより、ヨーロッパでは Hintzen らにより Ca- $\alpha$ -SiAlON を蛍光体ホスト材料とし、Eu を発光中心とした Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu 蛍光体が同時期に合成された<sup>2,3)</sup>。Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu 蛍光体は、400 nm 近傍に励起波長を、590 nm 近傍に発光波長を持つ。つまり紫外から可視にかけての光を照射すると、黄色発光可以说える。原理的には青色の光を吸収させることで、補色である黄色発光し、青と黄色の光の混合により白色の光を得ることができる。そのため GaN 系青色 LED と Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu 蛍光体を組み合わせることで、白色 LED への応用が可能となる<sup>4)</sup> (図 1-1)。白色 LED は現在、携帯電話のバックライトなどとして需要が伸

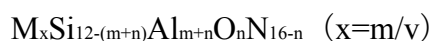
び、将来的には蛍光灯に代わる次世代の照明として期待されている。

## 1-2 サイアロン (SiAlON)

窒化ケイ素 (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) の焼結助剤の研究から、その固溶体である SiAlON が日英でほぼ同時期に発見された<sup>5,6)</sup>。

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> は高共有結合性で、 $\alpha$  と  $\beta$  の 2 つの結晶相を持っている。この Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の構造を構成する単位ユニットは SiN<sub>4</sub> 四面体であり、各ユニットは頂点で N 原子を共有している<sup>7)</sup>。Si-N の積層は、図 1-2 に示したように、AB 層と CD 層の 2 種類があり、 $\alpha$  相は AB 層と CD 層が重なることによって、 $\beta$  相は AB 層の積み重ねで構築されている<sup>8)</sup>。そのため  $\alpha$  相には 2 つの独立した空間が、 $\beta$  相には c 軸方向に平行にトンネルが存在する (図 1-3)。

SiAlON は Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の固溶体の総称である。そのため SiAlON も  $\alpha$  と  $\beta$  の 2 つの結晶相を持ち、基本となる Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の構造を引きずっている (図 1-4)。 $\alpha$ -SiAlON は  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の Si の位置に Al が、N の位置に O が置換型固溶すると同時に、電気的中性を保つため Li, Mg, Ca, Y やランタノイド元素が 2 つの空間に侵入型固溶することにより形成される (図 1-5)。組成式は、



で表される。M は 2 つの空間に侵入型固溶する各種金属、x は M イオンの固溶量、v は M イオンの価数である。m, n は電荷の中性を保つ条件などから決定される。

$\alpha$ -SiAlON の合成に際し、金属元素 M を導入するために、一般に酸化物として添加される。各種添加物の研究がさかんに行われた。地球上に豊富に存在し、安価である Ca 系酸化物の添加により、Ca 系ガラス相は共晶温度が低いため、

Ca系酸化物を含む中間相を生成しないという利点が見出された<sup>9)</sup>。そのためCa系酸化物の添加によるCa- $\alpha$ -SiAlONは、安価で容易に得ることができる<sup>10)</sup>。

固溶する金属元素Mの種類、量を制御することによって、硬度などの特性を変えることができる。また、熱処理などにより生成相や組織を制御することにより、強度や破壊靱性などの機械的性質に優れた材料が得られる可能性がある<sup>11)</sup>。

### 1-3 既往のサイアロン粉末合成法

#### 1. 固相反応法 (図 1-6 (a))

高純度窒化物を出発原料とし、粉砕、混合した後、常圧の窒素雰囲気中で熱処理を行う。得られた粉末を粉砕、分級して得る方法である。不純物が混入しにくいことや雰囲気の制御が容易である。しかし出発原料の窒化物が比較的高価である。

#### 2. ガス圧熱処理法<sup>12,13)</sup> (図 1-6 (b))

高純度窒化物を出発原料とし、粉砕、混合した後、高圧の窒素雰囲気中で熱処理を行う。得られた凝集体を粉砕、分級して得る方法である。不純物が混入しにくいことや雰囲気の制御が容易である。また窒素雰囲気中で高圧にすることで $\text{Si}_3\text{N}_4$ の分解を抑制することができるため、比較的高温でも熱処理が可能である。しかし出発原料の窒化物が比較的高価である。

#### 3. 炭素還元窒化法<sup>14,15)</sup> (図 1-6 (c))

酸化物とカーボンブラックを粉砕、混合とした粉末を出発原料とし、常圧の



窒素雰囲気中で熱処理を行う。得られた粉末を粉砕、分級して得る方法である。出発原料の酸化物が比較的安価である。しかし不純物が残留するケースが多い。

#### 4. ガス還元窒化法<sup>16,17)</sup> (図 1-6 (d))

酸化物を出発原料とし、常圧で窒素やアンモニア、メタン-アンモニア混合雰囲気などで熱処理を行う。得られた凝集体や粉末を粉砕して得る方法である。出発原料の酸化物が比較的安価である。しかし熱処理中の雰囲気制御が複雑であること、また気-固反応のため反応が不均一である。

固相反応法およびガス圧熱処理法は、熱処理温度が 1700-2000 °C と高温であるため、粒子の凝集が激しい。特にガス圧熱処理法は、ガス圧によって塊状で得られる。それにともない、合成後の粉末および凝集体の粉砕が必要になる<sup>12,13)</sup>。炭素還元窒化法は、原料粉末として使用した炭素の残留や、SiC の生成が問題である<sup>14,15)</sup>。β-SiAlON の生成も見受けられた。ガス還元窒化法もまた、メタンに含まれる炭素の残留や β-SiAlON の生成が問題である<sup>16,17)</sup>。

### 1-4 蛍光体粉末合成における注意点

蛍光体に合成において、樹脂への塗布性や発光特性を向上させるために、粒径制御が重要である。塗布性を考えたところ、粒子は小粒子が好ましい。小粒子ほど量は少なくても済み、均一に樹脂へ分散させることができる。大粒子は分散させている間に、樹脂中で沈降してしまう問題が起きる。

しかし発光特性を考えたところ、粒径が大きいほど発光特性が良い。蛍光体の表面には、内部よりも発光効率の低い層が存在する<sup>18)</sup>。小粒子のほうが表面

積が大きくなるため、低発光効率層を励起光が通過する回数が増えるためである。したがって発光特性の面からは大粒子のほうが好ましいが、塗布性の面からは問題を抱える。この塗布性と発光特性から、蛍光体に合わせて粒径を選定し、その粒径を狙った合成が必要である。

また合成粉末の純度が高いほうが良い。不純物を含むと、照射した光が発光中心物質のほかに不純物によって吸収されるため、そのぶん発光効率が下がる。そのため蛍光体の合成は、均一に反応させる必要がある。

合成粉末の粉砕も問題である。蛍光体において粉砕という工程は、極力避けたい。理由は蛍光体粒子に機械的エネルギーを与えると、内部欠陥が増加するためである。欠陥の存在は、発光効率を下げる原因となる<sup>18)</sup>。

前述した 4 つのサイアロン蛍光体粉末合成法に共通して言えることは、出発原料を静置して熱処理している点が挙げられる。出発原料は接する粒子と反応する。そのため不均一に反応、凝集していくため、均一な反応や粒径制御が難しい。

これらの問題を解決する方法として、原料混合粉末を動かしながら熱処理する方法が考えられた。原料混合粉末を動かしながら熱処理できる既往の装置を検討した。そこで着目した装置が、ロータリーキルンである。

### 1-5 ロータリーキルン

ロータリーキルンとは回転式窯炉のことで、加熱炉の一種である。廃棄物の焼却やクリンカー、セメントの合成に応用されている。構造は大きな円筒が多少傾斜されて横たわり、それを回転させながら上方から原料を送る。原料は回転にしたがって下方に移動し、下方から外部に排出され、この間円筒内部また

は外部から加熱される。長さ 38～160 m、長さ/直径の値が 14～20 である。長さが 100 m 以上のものをロングキルンという。傾斜は 3～6° が多い。円筒は鋼製で、内部にレンガなどの耐火物が張られている。ロータリーキルンの特長は、原料が回転円筒中を流れる間に攪拌が行われるので、比較的均一に混合、加熱される。また大量処理が可能であり、処理能力を多少制御できることなどが挙げられる。

1983 年に H. Henein らによって、ロータリーキルン炉 (内径 0.4 m、長さ 5.5 m) を断面から観察し、粉体の運動を検討した研究が報告されている<sup>19)</sup>。非凝集性の試料を使用し、粉体の運動は粉体の仕込み量、粉体の粒子径、ロータリーキルン炉のサイズ、そしてロータリーキルン炉の回転速度を静的および動的観点から研究された。粉体はロータリーキルンの回転数に応じて、6 つのタイプの運動が確認された (図 1-7)。

#### (a) Slipping

低速回転の場合、粉体がロータリーキルン炉の壁面を滑る (図 1-7 (a))。

#### (b) Slumping

粉体は壁を登り始め、ある程度の高さまでいったところで、ふたたび静止していたときの位置に壁を降りてくる (図 1-7 (b))。

#### (c) Rolling

「Slumping」の際、粉体の表面上に活動的な層がある。この粉体層は、自由に表面上を転がるように運動する (図 1-7 (c))。

#### (d) Cascading

低速回転でより粉体を活動的にさせるために、ロータリーキルン炉の壁を粗面化した。この結果、ロータリーキルン炉の壁面の粉体の登り方が変化した。今まで以上に壁面の高い位置まで上り、粉体は腎臓型の形になった (図 1-7 (d))。

#### (e) Cataracting

さらに回転速度を上げていくと粉体に波が発生し、壁面を登った粉体が滝のように降ってきた (図 1-7 (e))。

#### (f) Centrifuging

これ以上の回転速度では、遠心力により粉体は壁面を覆った (図 1-7 (f))。

このロータリーキルン炉の回転を制御することにより、原料粉末を運動させ均一に混合しながら熱処理ができると期待される。図 1-8 (a) にロータリーキルン炉を用いた熱処理法の工程を示す。熱処理温度、時間に加え、ロータリーキルン炉の炉心管の回転数を制御することによって、原料を混合することができる。また図 1-8 (b) に示したガス圧熱処理法と比べると、合成後の粉砕も必要としない。また回転中の粒子の凝集を制御し、炉心管の回転数を変化させることにより、意図した粒径の粉末合成も可能になると考えた (図 1-9)。

### 1-6 本研究の目的

$\alpha$ -SiAlON の蛍光体としての用途を考えた場合、不均一な反応や粒径にばらつきがあると発光特性を低下させる原因となるため、均一な反応および粒径制御

することが重要である。 $\alpha$ -SiAlON 粉末合成は主に、粉末試料を静置して熱処理する方法で行われている。しかしこの方法では合成粉末の不均一凝集や、反応が不均一という問題点がある。これらの問題を改善するため、ロータリーキルン炉を使用し、原料粉末を動かしながら熱処理する方法を採用し、その有効性を検討する。本研究はロータリーキルン炉を用いた熱処理法による、Ca- $\alpha$ -SiAlON および Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu 粉末の合成を行い、ロータリーキルン炉の回転数、熱処理の温度、保持時間が生成相、粒子径に及ぼす影響を検討した。

第 2 章ではロータリーキルン炉を用いた熱処理法による Ca- $\alpha$ -SiAlON 粉末の合成を行い、ロータリーキルン炉の回転数、熱処理の温度、保持時間が、Ca- $\alpha$ -SiAlON 粉末の合成において生成相、粒子径に及ぼす影響について報告する。

第 3 章ではロータリーキルン炉を用いた熱処理法による Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu 粉末の合成を行い、ロータリーキルン炉の回転数、熱処理の温度、保持時間が、Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu の合成において生成相、粒子径に及ぼす影響について報告する。

第 4 章で総括を述べる。



図 1-1 Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu 蛍光体を用いた電球色 LED

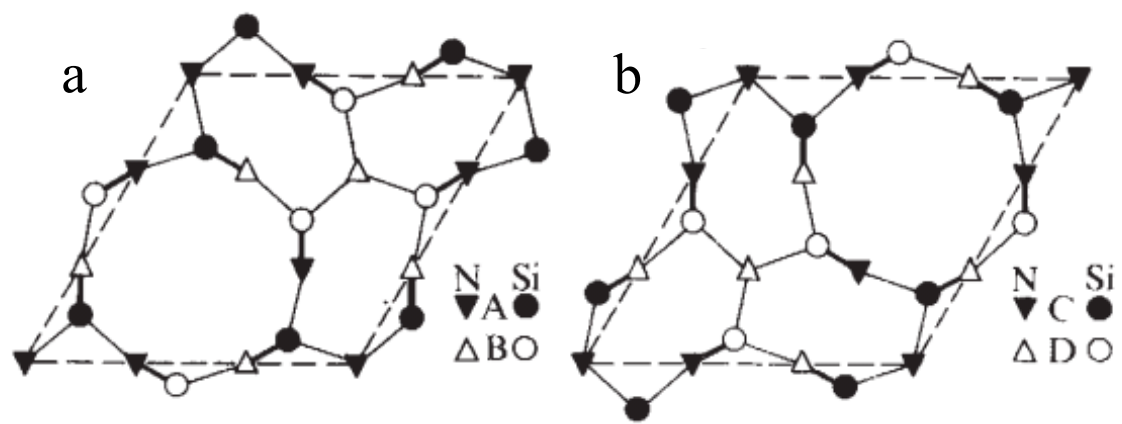


圖 1-2 Si-N 積層  
a : AB 層、b : CD 層

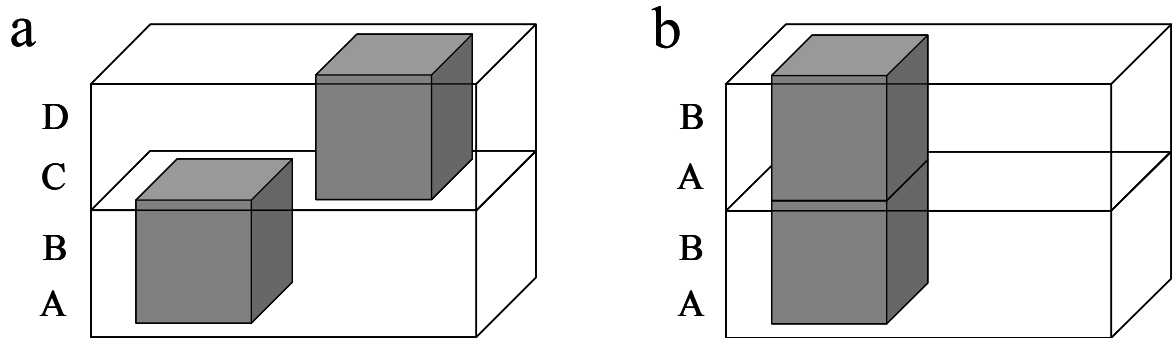


図 1-3  $\text{Si}_3\text{N}_4$  結晶の構築イメージ  
 a :  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、b :  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$

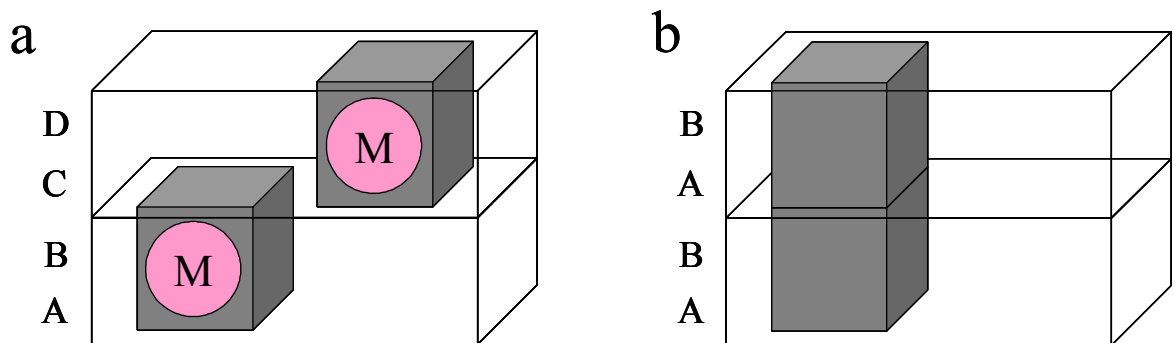


図 1-4  $\text{SiAlON}$  結晶の構築イメージ  
 a :  $\alpha\text{-SiAlON}$ 、b :  $\beta\text{-SiAlON}$   
 ( $\alpha\text{-SiAlON}$  の持つ 2 つの空間となる部分に金属元素 M が入る)



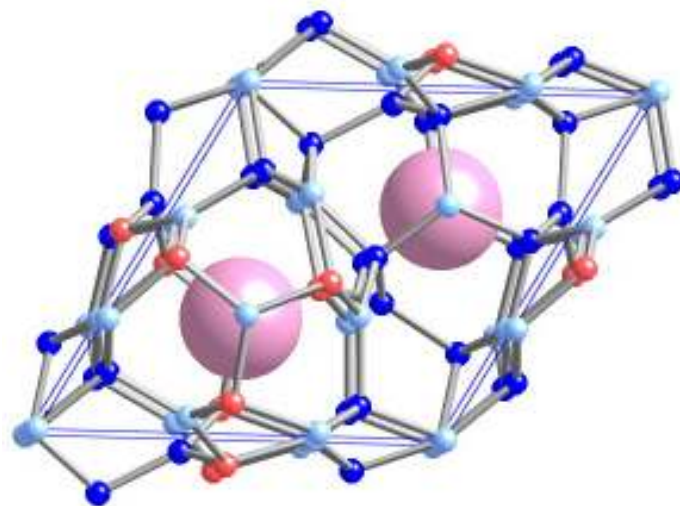


図 1-5  $\alpha$ -SiAlON の結晶構造モデル  
(Si, Al) : 青、赤 (N, O) : 水色  
2つの空間に侵入型固溶した金属元素 : ピンク

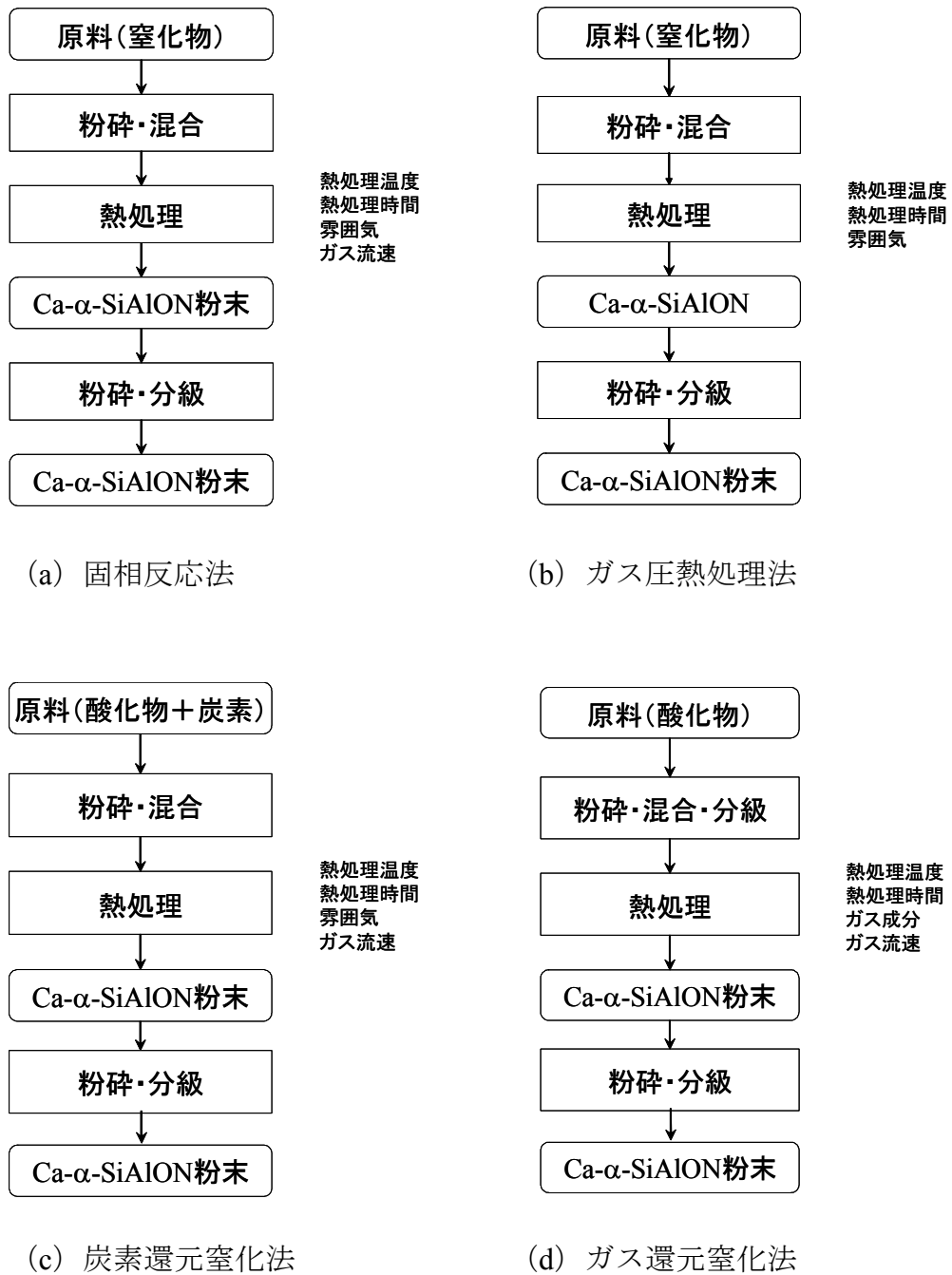


図 1-6 Ca- $\alpha$ -SiAlON 粉末合成法

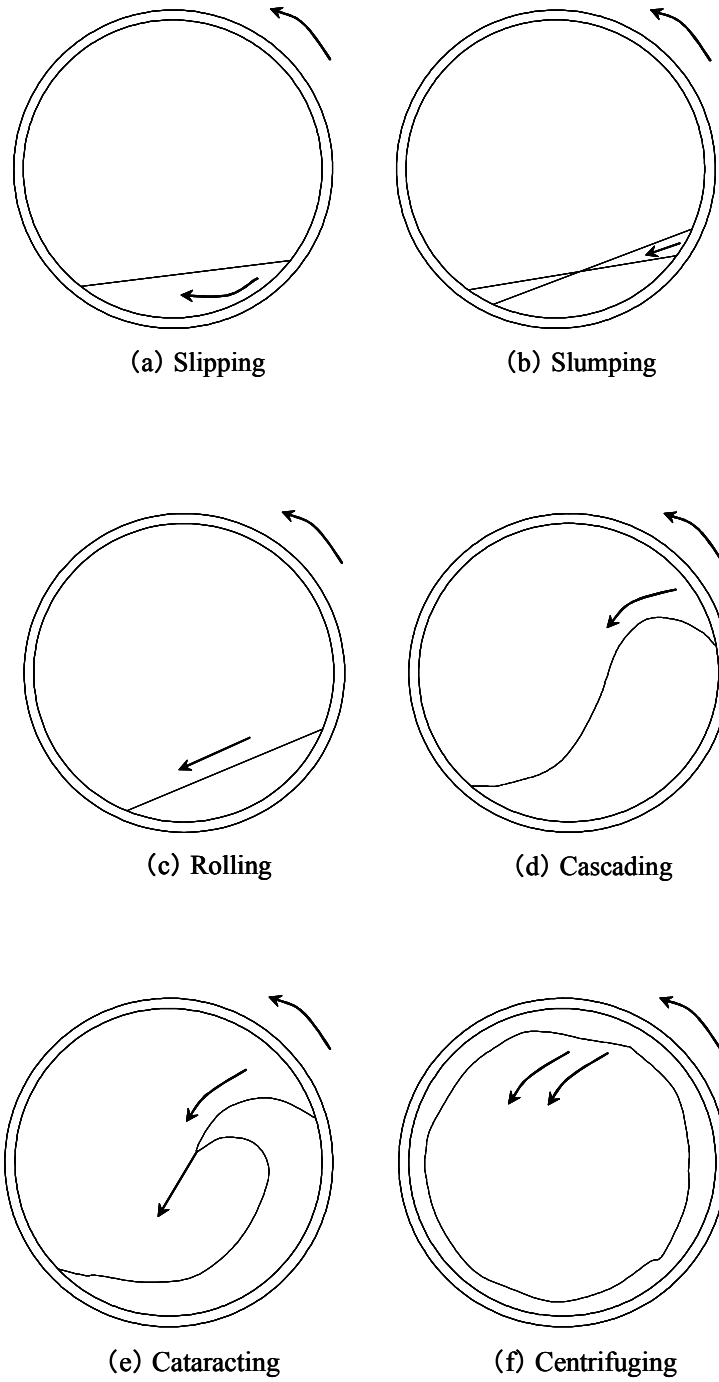


図 1-7 ロータリーキルン断面から見た粉体の運動

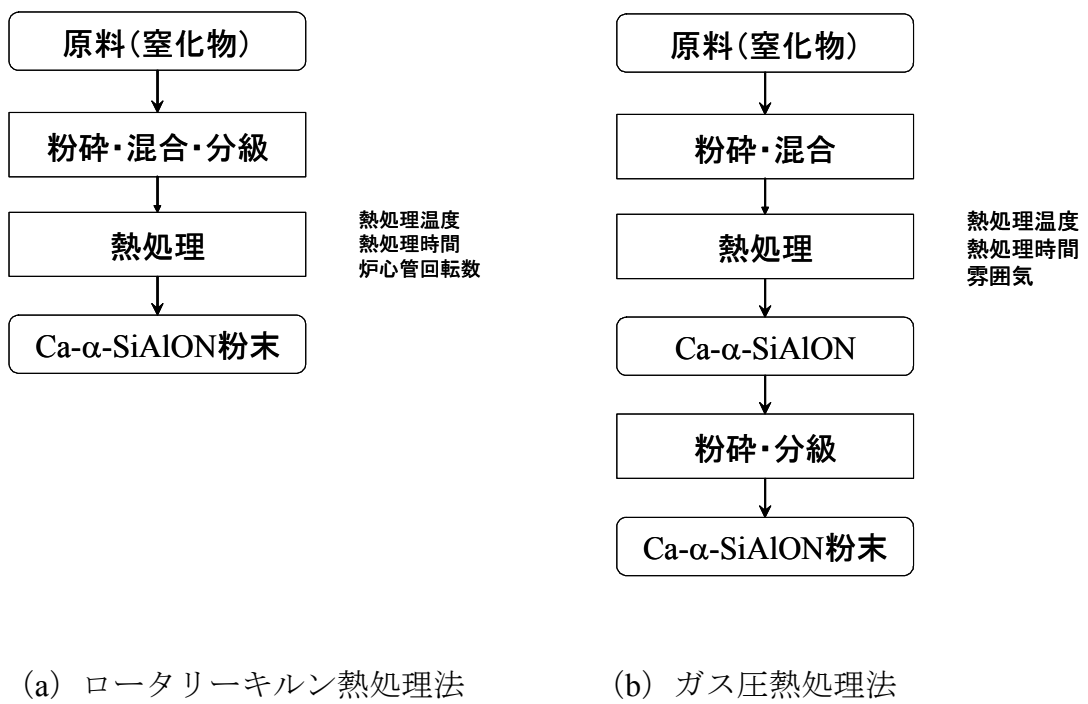


図 1-8 Ca-α-SiAlON 粉末合成法

## 第 2 章

### ロータリーキルン炉による

### Ca- $\alpha$ -SiAlON 粉末の合成

#### 2-1 はじめに

本章では、ロータリーキルン炉を用いた熱処理法による Ca- $\alpha$ -SiAlON 粉末の合成を行い、ロータリーキルン炉の回転数、熱処理の温度、保持時間が、Ca- $\alpha$ -SiAlON の合成において生成相、粒子径に及ぼす影響を検討した。

まず、2-2 で Ca- $\alpha$ -SiAlON の生成に関する予備的検討を行った。2-3 でロータリーキルン炉による Ca- $\alpha$ -SiAlON 粉末の合成の熱処理温度を決定した。2-4 でロータリーキルン炉による Ca- $\alpha$ -SiAlON 粉末の合成に及ぼす熱処理時間と回転数の影響を検討した。2-5 でロータリーキルン炉による Ca- $\alpha$ -SiAlON 粉末の熱処理中の回転数変化の影響を検討した。

#### 2-2 Ca- $\alpha$ -SiAlON の生成に関する予備的検討

Ca- $\alpha$ -SiAlON をロータリーキルン炉を用いて合成するにあたり、熱処理温度の設定は重要である。原料粉末を Ca- $\alpha$ -SiAlON 組成に混合し、熱分析を行うと、生成反応にともなう重量変化、熱の出入りから熱処理温度の設定に必要な情報が得られることが期待できる。またこの混合粉末をホットプレス装置を用いて加熱すると、液相生成にともない急激な緻密化が起こることから、液相の生成

温度が推定できる。分析を行う前に Ca- $\alpha$ -SiAlON の生成反応に関する検討を行った。原料粉末に窒化ケイ素( $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)、窒化アルミニウム (AlN)、炭酸カルシウム (CaCO<sub>3</sub>) の 3 つを用いた。CaCO<sub>3</sub> は熱処理過程で熱分解し、酸化カルシウム (CaO) と二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) となる。また  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> と AlN は、大気中の酸素によって酸化され、それぞれ二酸化ケイ素 (SiO<sub>2</sub>)、酸化アルミニウム (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) の酸化膜を形成している<sup>20,21,22</sup>)。そのため用いた原料粉末である CaCO<sub>3</sub>、 $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、AlN に加え、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の計 5 種の物質が生成反応に関与する。熱処理の過程で CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> の三成分系の酸化物が液相を形成する。図 2-1 に CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> の三成分系の相図を示す<sup>23</sup>)。この相図から、三成分系の組成に対する融点が見える。低い温度では 1170 °C から融点を持つ組成の生成相が確認できる。Ca- $\alpha$ -SiAlON の生成機構は液相と  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> が共存し、液相と  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> とが触れ合う表面から Ca- $\alpha$ -SiAlON が析出し成長していく<sup>24</sup>)。

### 2-2-1 実験方法

原料粉末として  $\alpha$ -窒化ケイ素( $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> : 宇部興産製、SN-E10 グレード)、窒化アルミニウム (AlN : トクヤマ製、F グレード)、炭酸カルシウム (CaCO<sub>3</sub> : 高純度化学製、純度 99.99 %) を使用した。原料粉末は電子分析天秤 (AB304-S、METTLER TOLEDO) を用いて、



の組成になるように、表 2-1 に示したそれぞれの原料粉末の重量を秤取した。原料粉末の混合は窒化ケイ素製乳鉢で 15 分間行った。原料混合粉末は、下記の測定により評価した。

### 示差熱重量分析 (TG-DTA)

示差熱重量分析は Ca- $\alpha$ -SiAlON の生成反応中の熱変化を見積もるために、STA 409 CD (NETZSCH) を使用し、窒素気流中で 30 °C から 1600 °C の温度範囲を昇温速度 20 °C/min で測定した。

### 加圧焼結法 (ホットプレス)

ホットプレスは Ca- $\alpha$ -SiAlON の生成反応中の液相生成温度を見積もるために、FVHP-1-3 FTR-20-3VH (富士電波工業) を使用し、窒素雰囲気下で 500 °C から 1600 °C の温度範囲を昇温速度 20 °C/min で熱処理し、試料の変位を測定した。

### 2-2-2 結果と考察

図 2-2 に TG-DTA の結果を示す。TG による重量変化から、750 °C に重量減少が確認された。これは CaCO<sub>3</sub> の熱分解によると考えられる。CaCO<sub>3</sub> が熱分解し、CaO となった際に CO<sub>2</sub> が発生する。この CO<sub>2</sub> が抜けたことによる重量減少と示唆される。DTA の結果では、750 °C に吸熱が確認された。試料の温度を上げていった場合、急激な化学反応や熱分解などが起こらない限り、通常試料の熱変化は標準試料の温度変化に比例して上がってゆく。試料の温度が標準試料の温度よりも高くなったら発熱反応、低くなったら吸熱反応が起こっていることがわかる。そのため吸熱反応が起こったと考えられる。CaCO<sub>3</sub> の熱分解により、熱分解に必要な熱が奪われたことが示唆される。DTA の結果で、1500 °C から吸熱が見られた。これは液相が生成したことが示唆された。

図 2-3 にホットプレスによる試料の変位の結果を示す。1345 °C から収縮が始まり、1500 °C からさらに急激な収縮が確認された。これは液相が生成し、粒子

が再配列したことによる収縮と考えられる。

TG-DTA による試料の吸熱と、ホットプレスによる試料の収縮から、液相生成温度は 1500 °C であることがわかった。

### 2-2-3 まとめ

Ca- $\alpha$ -SiAlON 生成反応に関する検討を行うため、TG による重量変化、DTA による熱変化、およびホットプレスによる試料の変位を分析した。その結果、750 °C で CaCO<sub>3</sub> の熱分解が起こり、1500 °C で液相を生成することがわかった。

## 2-3 ロータリーキルン炉による Ca- $\alpha$ -SiAlON 粉末の合成の熱処理温度の決定

2-2 の結果をもとに、実際にロータリーキルン炉での Ca- $\alpha$ -SiAlON 合成実験を行い、実験条件の一つである熱処理温度を決定した。

### 2-3-1 実験方法

原料粉末として  $\alpha$ -窒化ケイ素( $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> : 宇部興産製、SN-E10 グレード)、窒化アルミニウム (AlN : トクヤマ製、F グレード)、炭酸カルシウム (CaCO<sub>3</sub> : 高純度化学製、純度 99.99 %) を使用した。原料粉末は電子分析天秤 (AB304-S、METTLER TOLEDO) を用いて、



の組成になるように、表 2-1 に示したそれぞれの原料粉末の重量を秤取した。原料粉末の混合は窒化ケイ素製乳鉢で 15 分間行った。混合した原料粉末をふたたび電子分析天秤で 3 g 秤量した。この原料混合粉末を BN 製るつぼに入れた。図 2-4 にるつぼの写真を示す。両端の蓋にある穴は、ガス流を通すためのものであ



る。このるつぼをロータリーキルン炉の炉心管内に固定するため、アルミナ製のブランケットを使用した。本実験で用いたロータリーキルン炉の仕様を表 2-2 に示す。一般に販売されているロータリーキルン炉は常用温度 1400 °C 程度のものであるが、本実験で用いたものは 1600 °C まで上げることができる。図 2-5 にロータリーキルン炉の写真を示す。炉心管の傾斜はなく水平に設置されている。

このロータリーキルン炉を用いて、図 2-6 に示した熱処理パターンに従い、熱処理温度 1500, 1550, 1600 °C、保持時間 1 h, 4 h 20 min, 7 h 40 min、炉心管の回転数は 1 rpm、窒素雰囲気の下で行った。保持時間は 3 つの熱処理温度条件で、熱処理全体の時間が一定になるように決定した。合成試料は、下記の測定により評価した。

#### 粉末 X 線回折測定

粉末 X 線回折は合成試料の生成相の同定のために、RINT ULTIMA III (リガク) を使用し、Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) 線、40 kV、40 mA、スキャン速度 : 0.5 °/min、発散スリット : 2/3°、散乱スリット : 2/3°、受光スリット幅 : 0.6 mm の条件で行った。

#### 2-3-2 結果と考察

図 2-7 に合成粉末の粉末 X 線回折の結果を示す。1500 °C、7 h 40 min の条件で合成した粉末は、Ca- $\alpha$ -SiAlON (Calcium Aluminum Silicon Nitride Oxide : ICDD カード No. 33-0261) と  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Silicon Nitride : ICDD カード No. 9-0250) のピークが認められた。この  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> は、未反応の原料であると考えられる。1500 °C、7 h 40 min では Ca- $\alpha$ -SiAlON の生成が完了しないことがわかった。1550 °C、4 h

20 min の条件で合成した粉末の結果は、Ca- $\alpha$ -SiAlON のピークのみが認められた。1550 °Cの熱処理温度で、単一の Ca- $\alpha$ -SiAlON の合成が可能であることが示唆された。1600 °C、1 h、1 rpm の条件で合成した粉末の結果は、Ca- $\alpha$ -SiAlON のピークのみが認められた。1600 °Cの熱処理温度では、保持時間 1 h で単一の Ca- $\alpha$ -SiAlON の合成できることがわかった。1550 °Cで保持時間を短縮しての合成を試みたが、Ca- $\alpha$ -SiAlON 以外に $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の残存が認められた。

### 2-3-3 まとめ

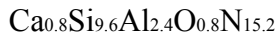
以上の結果から単一の Ca- $\alpha$ -SiAlON の合成は、1600 °Cでは1 h 以上、1550 °Cでは4 h 20 min 以上で行えることがわかった。本実験の熱処理温度は1600 °Cに決定した。

## 2-4 ロータリーキルン炉による Ca- $\alpha$ -SiAlON 粉末の合成に及ぼす熱処理時間と回転数の影響

ロータリーキルン炉を用いた熱処理法による Ca- $\alpha$ -SiAlON 粉末の合成を行った。熱処理時間と回転数を変化させることで、合成粉末の生成相や粒度分布への影響を検討した。

### 2-4-1 実験方法

原料粉末として  $\alpha$ -窒化ケイ素( $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>：宇部興産製、SN-E10 グレード)、窒化アルミニウム (AlN：トクヤマ製、F グレード)、炭酸カルシウム (CaCO<sub>3</sub>：高純度化学製、純度 99.99 %) を使用した。原料粉末は電子分析天秤 (AB304-S、METTLER TOLEDO) を用いて、



の組成になるように、表 2-1 に示したそれぞれの原料粉末の重量を秤取した。原料粉末の混合は窒化ケイ素製乳鉢で 15 分間行った。混合した原料粉末をふたたび電子分析天秤で 3 g 秤量した。この原料混合粉末を BN 製るつぼに入れた。るつぼはアルミナ製ブランケットで覆い、炉心管の中心部に固定した。

ロータリーキルン炉を用いて、図 2-8 に示した熱処理パターンに従い、熱処理温度 1600 °C、保持時間 1, 4, 8 h、炉心管の回転数は 0, 1, 5, 10 rpm、窒素雰囲気の下で行った。合成試料は、下記の測定により評価した。

#### 粉末 X 線回折測定

粉末 X 線回折は合成試料の生成相の同定のために、RINT ULTIMA III（リガク）を使用し、Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) 線、40 kV、40 mA、スキャン速度：0.5 °/min、発散スリット：2/3°、散乱スリット：2/3°、受光スリット幅：0.6 mm の条件で行った。

#### 走査型電子顕微鏡観察

走査型電子顕微鏡は試料の粒子形態を捉えるために、JSM-6700F（日本電子）を使用し、加速電圧を 10 kV で観察した。

#### レーザー回折・散乱法

レーザー回折・散乱法は試料の粒度分布を得るために、1064（CILAS）を使用した。粉末をヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液中に超音波分散させ、湿式で測定した。

## 分光光度測定

分光光度測定は試料の拡散反射率を調べるために、JASCO V-560（日本分光）を使用し、200 nm から 800 nm 波長範囲で測定した。

### 2-4-2 結果と考察

#### 粉末 X 線回折測定

##### 回転数の影響（保持時間 1 h）

熱処理温度 1600 °C、保持時間 1 h、炉心管の回転数 0（無回転）、1, 5, 10 rpm の条件で合成した、各粉末の粉末 X 線回折の結果を図 2-9 に示す。0 rpm および 1 rpm の合成粉末は、Ca- $\alpha$ -SiAlON のピークが認められた。1 rpm の回転で、単一の Ca- $\alpha$ -SiAlON の合成が可能であることがわかっている。5 rpm は Ca- $\alpha$ -SiAlON のほかに、 $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> のピークが認められた。これは未反応の原料であると考えられる。5 rpm の場合、保持時間 1 h では Ca- $\alpha$ -SiAlON の生成が完了しないことがわかった。10 rpm で合成した粉末は、Ca- $\alpha$ -SiAlON のピークが認められたが、図 2-10 に示すような塊となって得られた。比較的早い回転であったため、粉末は粘性がある液相をきっかけに、るつぼの壁面で凝集が進んだと考えている。

熱処理温度 1600 °C、保持時間 1, 4, 8 h、炉心管の回転数 0（無回転）、1, 5, 10 rpm の条件で合成した各粉末の粉末 X 線回折の結果から、生成相をまとめた表を表 2-3 に示す。

回転数 0, 1, 10 rpm の合成条件では保持時間 1 h で、回転数 5 rpm の合成条件では保持時間 8 h で単一の Ca- $\alpha$ -SiAlON の合成できた。回転数 10 rpm の合成条件では、激しい凝集が確認された。

## 走査型電子顕微鏡観察

熱処理条件 1600 °C, 1 h, 1 rpm で合成した粉末の典型的な SEM 像を図 2-11 (a) に示す。粒子は球状であり、この傾向は粒子径が異なっても同じであった。この粒子を拡大して観察した SEM 像を図 2-11 (b) に示す。粒径が 500 nm 程度の一次粒子が不規則に凝集している様子が観察された。これは原料粒子と同程度の大きさであり、この一次粒子が凝集して、大きな二次粒子が形成されたものと考えられる。その他の条件で合成した粉末も、ほぼ同様の微細構造であった。観察された二次粒子の大きさは 1  $\mu\text{m}$  から 100  $\mu\text{m}$  以上であり、粒度分布の結果とほぼ一致する。

## 粒度分布

### 回転数の影響 (保持時間 1 h)

熱処理温度 1600 °C、保持時間 1 h、炉心管の回転数 0 (無回転) , 1, 5, 10 rpm の条件で合成した各粉末の粒度分布測定の結果を図 2-12 (a) に示す。10 rpm の条件で合成した粉末は凝集が著しかったため、測定を行えなかった。比較として測定した原料混合粉末は、0.6  $\mu\text{m}$  の粒径に主たるピークを持つ形になった。

0, 1, 5 rpm の条件で合成した粉末と原料混合粉末の粒度分布を比較すると、合成粉末の方が広くなる傾向が確認された。1 rpm と 0 rpm の条件で合成した粉末の粒度分布を比較すると、顕著な差は認められなかった。5 rpm と 0 rpm の条件で合成した粉末の粒度分布を比較すると、5 rpm の条件の方が狭くなった。これは 5 rpm の回転により、粒子同士の接触時間が短くなったためと考察される。

#### 回転数の影響（保持時間 4 h）

熱処理温度 1600 °C、保持時間 4 h、炉心管の回転数 0（無回転）、1, 5 rpm の条件で合成した各粉末の粒度分布測定の結果を図 2-12 (b) に示す。1 rpm と 0 rpm の条件で得た粉末の粒度分布を比較すると、存在する粒子径の範囲は変わらないが、1 rpm の条件の方が小粒子径側に小さくなった。この結果から 1 rpm の回転により粒子同士の接触時間が短くなり、凝集が抑えられたためと考えられる。

5 rpm と 0 rpm の条件で得た粉末の粒度分布を比較すると、5 rpm の条件の方が広くなり、大粒子径側に大きくなった。これは 5 rpm の回転により、粒子の運動と、その際に生じている液相で凝集が進んだためと考察している。

#### 回転数の影響（保持時間 8 h）

熱処理温度 1600 °C、保持時間 8 h、炉心管の回転数 1, 5 rpm の条件で合成した各粉末の粉末 X 線回折の結果粒度分布測定の結果を図 2-12 (c) に示す。1 rpm と 5 rpm の条件で得た粉末の粒度分布を比較すると、顕著な差は認められなかった。

#### 保持時間の影響（回転数 1 rpm）

熱処理温度 1600 °C、保持時間 1, 4, 8 h、炉心管の回転数 1 rpm の条件で合成した各粉末の粒度分布測定の結果を図 2-12 (a, b, c) から比較、検討する。1 h と 4 h の条件で合成した粉末の粒度分布を比較すると、4 h の条件の方が狭い。1 h と 8 h の条件で合成した粉末の粒度分布を比較すると、8 h の条件の方が広くなり、主たるピークも大粒子径側であることが認められた。

保持時間を延長するということは、液相の存在する時間が長くなるというこ

と言え、粒子の凝集が進む傾向にある。しかし保持時間 4 h の条件で、相反する結果が得られた。この現象についてはまだよくわかっていない。

#### 保持時間の影響（回転数 5 rpm）

熱処理温度 1600 °C、保持時間 1, 4, 8 h、炉心管の回転数 5 rpm の条件で合成した各粉末の粒度分布測定の結果を図 2-12 (a, b, c) から比較、検討する。1 h と 4 h の条件で合成した粉末の粒度分布を比較すると、4 h の条件の方が広がった。4 h と 8 h の条件で合成した粉末の粒度分布は顕著な差は認められなかった。

1 h の保持時間では粒子同士の接触時間が短くなるため、粒子の凝集が抑制されたと考えている。保持時間を 4, 8 h と延長したことにより液相を介した粒子の凝集が進んだと考えられる。

#### 分光光度測定

##### 回転数の影響（保持時間 1 h）

分光光度測定の結果を図 2-13 に示す。単一の Ca- $\alpha$ -SiAlON が合成できた 0 rpm および 1 rpm の粉末は、可視光領域でほぼ 100 % の拡散反射率であることが確認できた。この結果は粉末が白色であることを意味しており、目視でも粉末が白色であることを確認した。蛍光体ホスト材料として拡散反射率が高いと、照射した光が蛍光体ホスト材料内を反射し、発光中心物質に効率よく受け渡すことができる。逆に拡散反射率が低いと、照射した光が蛍光体ホスト材料に吸収され、発光中心物質に受け渡す光が減少してしまう。そのため可視光領域でほぼ 100 % の拡散反射率であることは、蛍光体ホスト材料として重要である。5 rpm

および原料粉末は、可視光領域で吸収が確認された。この原因は、原料である  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  によるものであり、目視では灰色がかかった着色を確認した。発光特性を低下させると考えられる。

熱処理温度 1600 °C、保持時間 1, 4, 8 h、炉心管の回転数 0（無回転）, 1, 5, 10 rpm の条件で合成した各粉末の分光光度測定の結果から、拡散反射率の評価をまとめた表を表 2-4 に示す。

回転数 0, 1 rpm の合成条件では保持時間 1 h 以上で、回転数 5 rpm の合成条件では保持時間 8 h で、可視光領域でほぼ 100 %の拡散反射率である。

表 2-3 で示した粉末 X 線回折の結果と、表 2-4 で示した拡散反射率の結果を比較すると、単一の  $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$  が合成できたとき、可視光領域でほぼ 100 %の拡散反射率であることがわかる。また未反応の原料である  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  の残存があったとき、可視光領域で吸収が確認された。蛍光体ホスト材料として重要な拡散反射率を保持するためには、 $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$  単相が合成できる条件が必要であることが示唆された。

#### 2-4-3 まとめ

ロータリーキルン炉を用いた熱処理法による  $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$  粉末の合成を行い、熱処理時間と回転数を変化させることで、合成粉末の生成相や粒度分布への影響を検討した。比較的遅い回転数では、保持時間 1 h で単一の  $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$  の合成ができた。回転数が早いと保持時間は 8 h 必要であった。粒度分布は、早い回転数と保持時間をかけることで、広くなることがわかった。



## 2-5 ロータリーキルン炉による Ca- $\alpha$ -SiAlON 粉末の熱処理中の回転数変化の影響

2-4 ではロータリーキルン炉を用いた熱処理法による Ca- $\alpha$ -SiAlON 粉末の合成を行い、熱処理時間と回転数を変化させることで、合成粉末の生成相や粒度分布への影響を検討した。熱処理中の回転数は常に一定であった。その結果、比較的速い回転では単一の Ca- $\alpha$ -SiAlON の合成に時間がかかり、それにともない粒度分布が広がることがわかった。昇温時に速く回転し、最高温度保持以降で回転を遅くすることで、粒子の凝集を抑制した Ca- $\alpha$ -SiAlON 単相の合成が期待できると考えられる。

そこで 2-5 では、昇温時と最高温度保持以降の回転数を変化させることで生成相、粒度分布に及ぼす影響を検討した。

### 2-5-1 実験方法

原料粉末として  $\alpha$ -窒化ケイ素( $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> : 宇部興産製、SN-E10 グレード)、窒化アルミニウム (AlN : トクヤマ製、F グレード)、炭酸カルシウム (CaCO<sub>3</sub> : 高純度化学製、純度 99.99 %) を使用した。原料粉末は電子分析天秤 (AB304-S、METTLER TOLEDO) を用いて、



の組成になるように、表 2-1 に示したそれぞれの原料粉末の重量を秤取した。原料粉末の混合は窒化ケイ素製乳鉢で 15 分間行った。混合した原料粉末をふたたび電子分析天秤で 3 g 秤量した。この原料混合粉末を BN 製るつぼに入れた。るつぼはアルミナ製ブランケットで覆い、炉心管の中心部に固定した。

ロータリーキルン炉を用いて、図 2-14 に示した熱処理パターンに従い、窒素

雰囲気下で表 2-5 に示した熱処理温度、保持時間、炉心管の回転数の条件で行った。合成試料は、下記の測定により評価した。

#### 粉末 X 線回折測定

粉末 X 線回折は合成試料の生成相の同定のために、RINT ULTIMA III (リガク) を使用し、Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ ) 線、40 kV、40 mA、スキャン速度：0.5°/min、発散スリット：2/3°、散乱スリット：2/3°、受光スリット幅：0.6 mm の条件で行った。

#### レーザー回折・散乱法

レーザー回折・散乱法は試料の粒度分布を得るために、1064 (CILAS) を使用した。粉末をヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液中に超音波分散させ、湿式で測定した。

#### 分光光度測定

分光光度測定は試料の拡散反射率を調べるために、JASCO V-560 (日本分光) を使用し、200 nm から 800 nm 波長範囲で測定した。

### 2-5-2 結果と考察

#### 粉末 X 線回折測定

保持時間 1, 4 h、炉心管の回転数 5→0 rpm および 5→1 rpm の条件と、比較試料として 1600 °C、1, 4 h、0, 1, 5 rpm の熱処理条件で合成した粉末の粉末 X 線回折の結果から、生成相をまとめた表を表 2-6 に示す。

表 2-6 より 1600 °C、1 h、5→0 rpm の熱処理条件で合成した粉末は、

Ca- $\alpha$ -SiAlON と  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> のピークが認められた。1600 °C、4 h、5→0 rpm および 1600 °C、4 h、5→1 rpm の熱処理条件で合成した粉末は、Ca- $\alpha$ -SiAlON のピークのみが認められた。これらの結果を比較すると、生成反応は最高温度の保持以降で進行する可能性が示唆された。

## 粒度分布

### 回転数 5→0 rpm の影響（保持時間 1 h）

1600 °C、1 h、5→0 rpm の熱処理条件で合成した粉末および、比較試料として 1600 °C、1 h、0, 5 rpm の熱処理条件で合成した粉末の粒度分布の結果を図 2-15 (a) に示す。

5→0 rpm と 0 rpm の条件で合成した粉末の結果を比較すると、粒度分布の幅に顕著な変化は認められなかった。5→0 rpm と 5 rpm の条件で合成した粉末の結果を比較すると、最高温度保持以降に回転を止めることで、粒度分布は広くなった。以上の結果から、昇温時の回転は粒子の凝集の制御には寄与せず、最高温度保持以降に回転を止めると凝集が大きくなることが示唆される。

### 回転数 5→0 rpm の影響（保持時間 4 h）

1600 °C、4 h、5→0 rpm の熱処理条件で合成した粉末および、比較試料として 1600 °C、4 h、0, 5 rpm の熱処理条件で合成した粉末の粒度分布の結果を図 2-15 (b) に示す。

5→0 rpm と 0 rpm の条件で合成した粉末の結果を比較すると、粒度分布の幅に顕著な変化は認められなかったが、主たるピークが大粒子径側に分布した。昇温時の 5 rpm の回転が粒子を凝集させる働きをしたと考えられる。5→0 rpm

と 5 rpm の条件で合成した粉末の結果を比較すると、最高温度保持以降に回転を止めることで、粒度分布は狭くなった。以上の結果から、最高温度保持以降に回転を止めたことによって、粒子の凝集が制御できた。

#### 回転数 5→1 rpm の影響（保持時間 4 h）

1600 °C、4 h、5→1 rpm の熱処理条件で合成した粉末および、比較試料として 1600 °C、4 h、1, 5 rpm の熱処理条件で合成した粉末の粒度分布の結果を図 2-15 (b) に示す。

5→1 rpm と 1 rpm の条件で合成した粉末の結果を比較すると、熱処理中の昇温時に 5 rpm で回転させることで、粒度分布が広がった。昇温時の 5 rpm の回転が粒子を凝集させる働きをしたと考えられる。5→1 rpm と 5 rpm の条件で合成した粉末の結果を比較すると、最高温度保持以降に回転を遅くすることで、粒度分布が広がった。以上の結果から、熱処理中の保持、降温時に回転を遅くすることによって、粒子の凝集が進んだ。保持時間 1 h の条件では、回転数を遅くすると、粒子の凝集は抑制される傾向だった。しかし結果は粒子の凝集が進む、相反する結果が得られた。この現象についてはまだよくわかっていない。

#### 回転数変化の影響（保持時間 4 h、回転数 5→0, 5→1 rpm）

1600 °C、4 h、5→0 rpm と 1600 °C、4 h、5→1 rpm の条件で合成した粉末の粒度分布の結果を図 2-15 (b) に示す。最高温度保持以降に回転数を 1 rpm にすることによって、粒度分布が広がった。これは最高温度保持以降の回転により、粒子の運動とその際に生じている液相で凝集が進んだためと考察している。

## 分光光度測定

熱処理温度 1600 °C、保持時間 1, 4 h、炉心管の回転数 5→0 および 5→1 rpm の条件と、比較試料として 1600 °C、1, 4 h、0, 1, 5 rpm の熱処理条件で合成した各粉末の分光光度測定の結果から、拡散反射率の評価をまとめた表を表 2-7 に示す。

3 つの条件で、可視光領域でほぼ 100 % の拡散反射率である。1 h、5→0 rpm の条件で、粉末 X 線回折の結果から  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の残留が確認されたが、可視光領域でほぼ 100 % の拡散反射率であった。これは  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の残留が微量であったため、拡散反射率に影響を及ぼさなかったと考えている。

### 2-5-3 まとめ

粒子の凝集を抑制した Ca- $\alpha$ -SiAlON 単相の合成を行うため、ロータリーキルン炉の炉心管を昇温時に速く回転し、最高温度保持以降で遅く回転させる実験を試みた。

Ca- $\alpha$ -SiAlON の生成反応は、最高温度保持以降に回転を止めたほうが良い。粒度分布は保持時間 1 h では回転を止めたほうが大きくなるが、保持時間 4 h では回転させたほうが大きくなる傾向にあった。そのため保持時間と回転数変化の関係を最適化する必要がある。

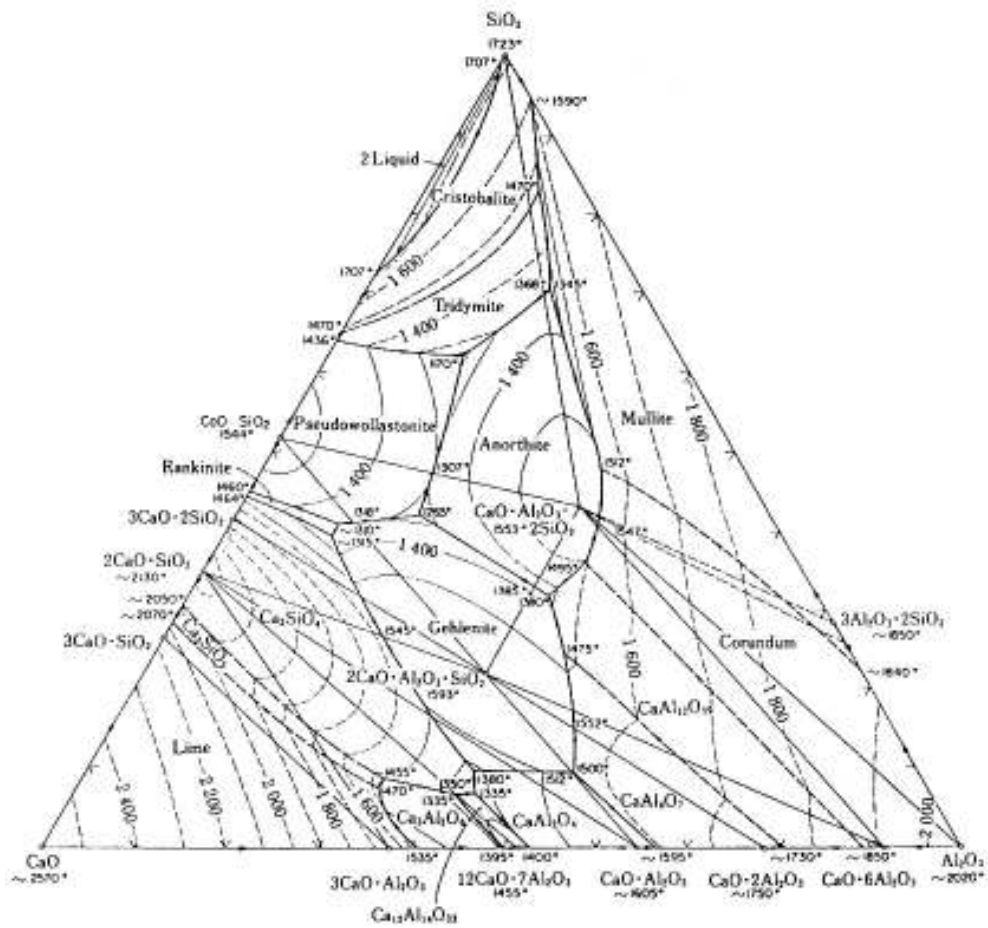


图 2-1 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系图<sup>4)</sup>

表 2-1 原料粉末の重量比

Material	Chemical composition (wt.%)
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	71.56
AlN	15.68
CaCO <sub>3</sub>	12.76
Total	100.00

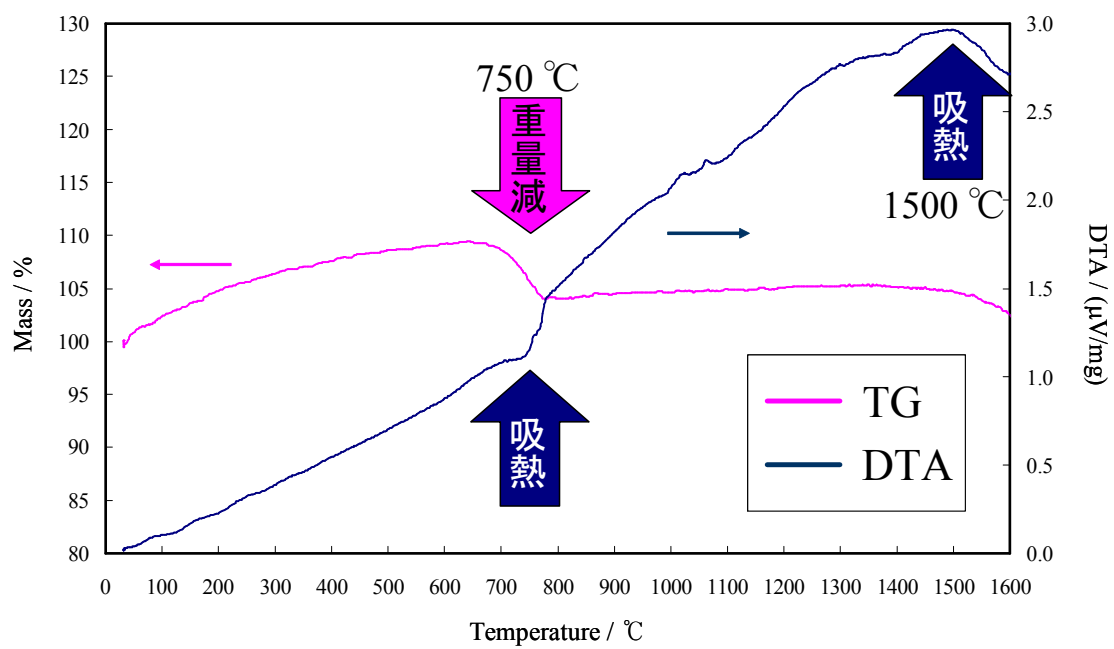


図 2-2 TG-DTA の結果



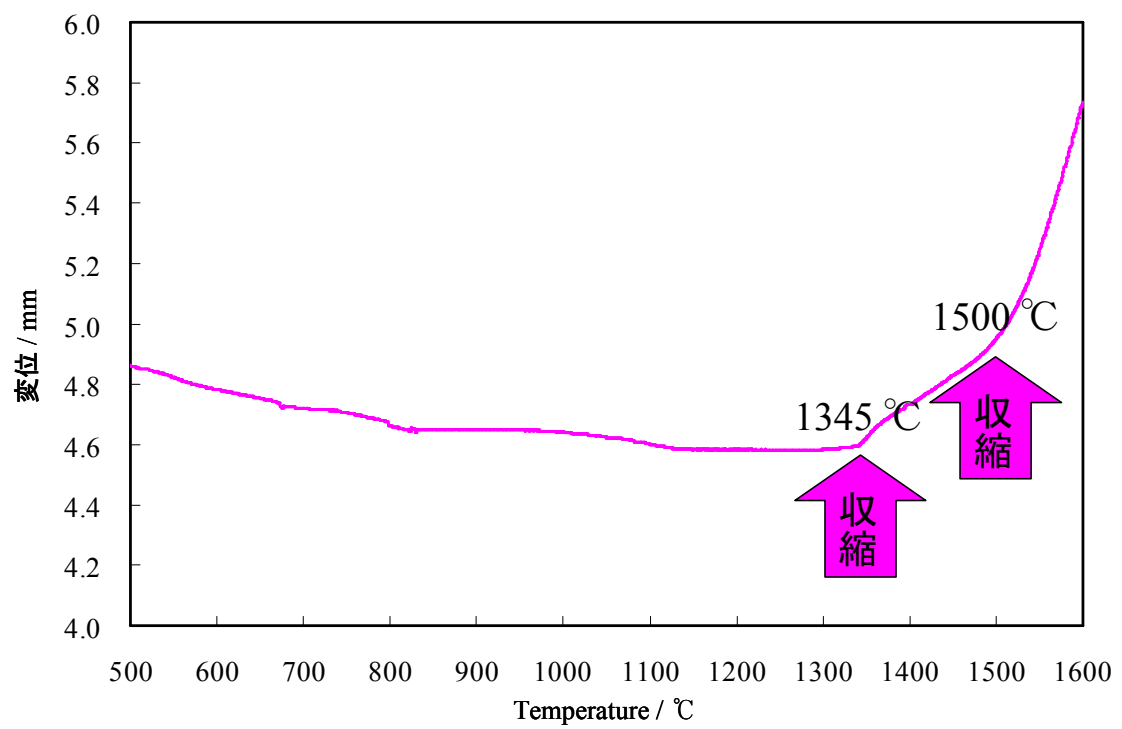


図 2-3 ホットプレスの結果



図 2-4 るつぼの外観

表 2-2 ロータリーキルン炉の仕様

装置仕様	
発熱体容量	3 kW
加熱室寸法	W200 mm * H200 mm * D300 mm
炉口寸法	φ 70 mm
最高温度	1700 °C
常用温度	1600 °C
発熱体	二珪化モリブデン (MoSi <sub>2</sub> ) 8 本
熱電対	白金ロジウム
炉心管	φ 60 mm * φ 50 mm * L800 mm (SSA-S)
炉心管回転数	1-10 rpm
雰囲気	N <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub>



図 2-5 ロータリーキルン炉の外観

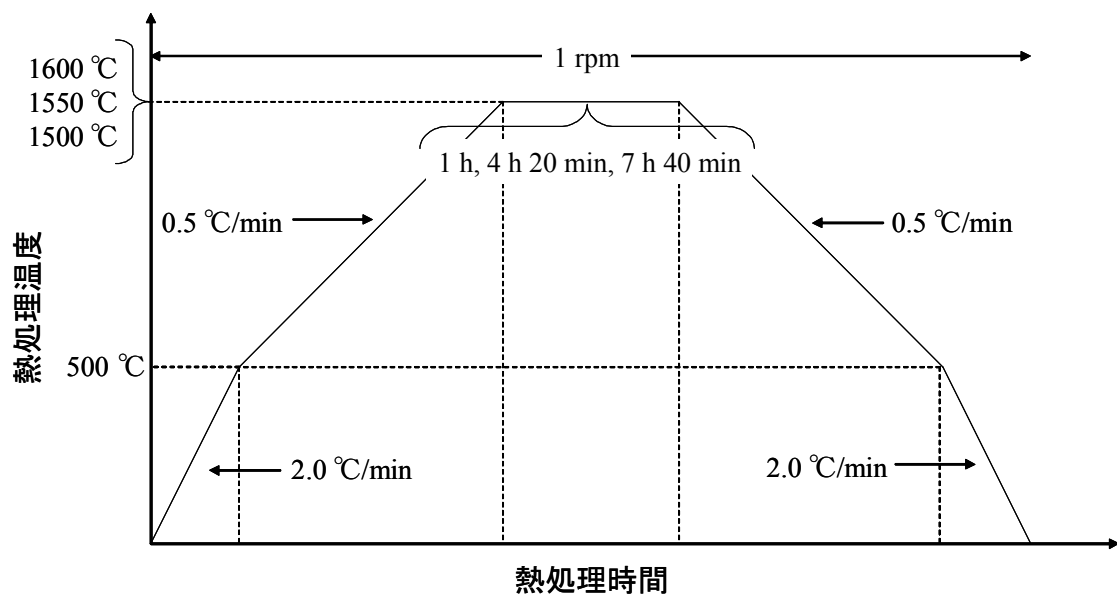


図 2-6 ロータリーキルン炉の熱処理パターン

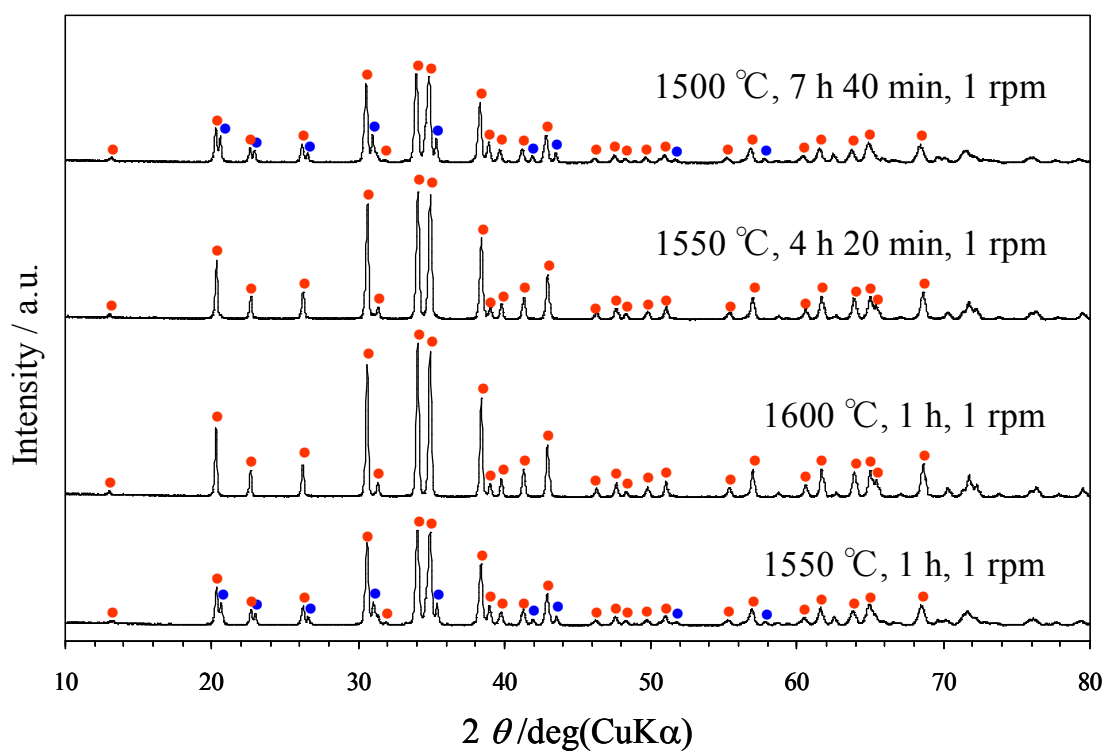


図 2-7 熱処理温度 1500, 1550, 1600 °C、保持時間 1 h, 4 h 20 min, 7 h 40 min、  
 炉心管の回転数 1 rpm の条件で熱処理した合成粉末の  
 粉末 X 線回折パターン  
 ● : Ca- $\alpha$ -SiAlON、● :  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

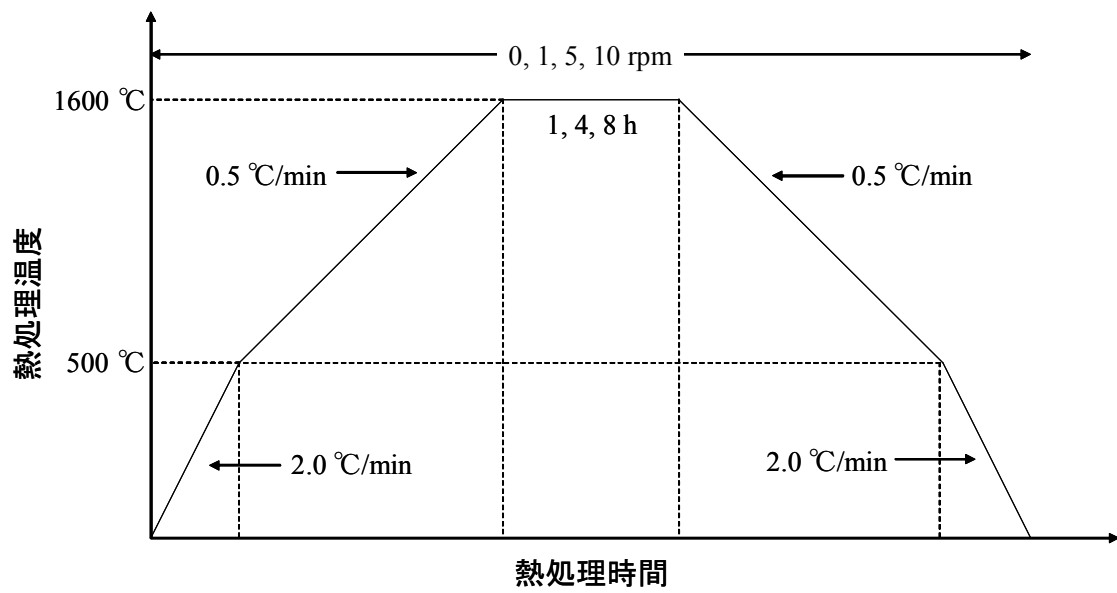


図 2-8 ロータリーキルン炉の熱処理パターン

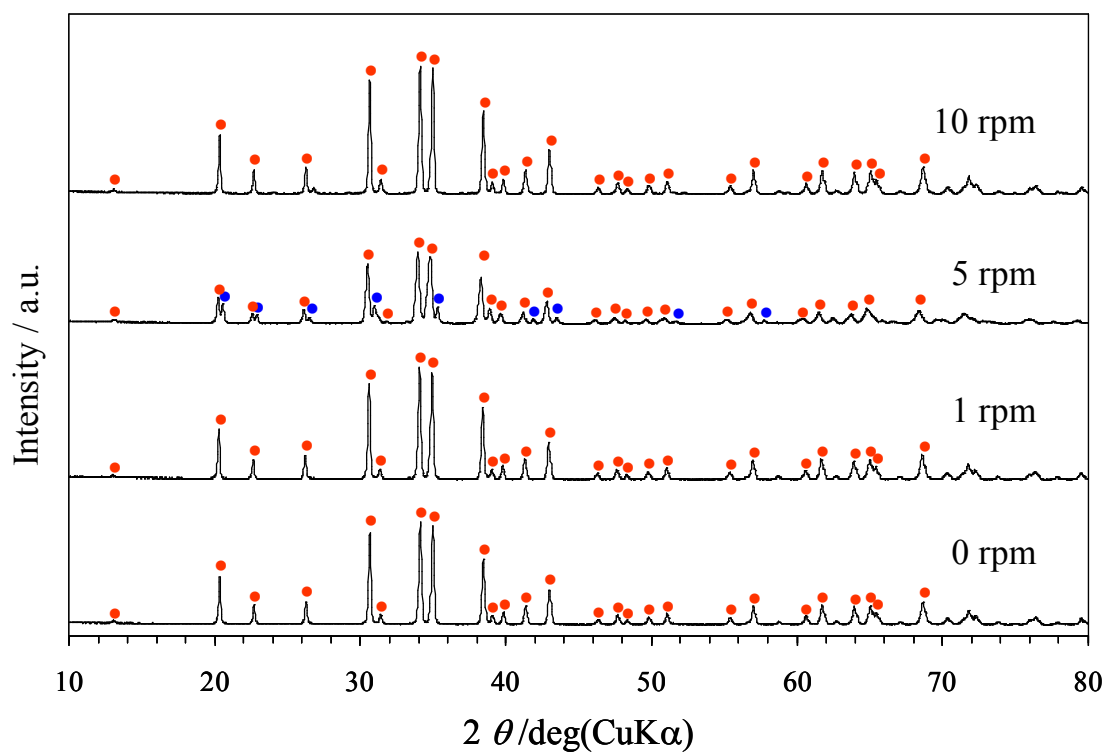


図 2-9 熱処理温度 1600 °C、保持時間 1 h、炉心管の回転数 0, 1, 5, 10 rpm の条件で熱処理した合成粉末の粉末 X 線回折パターン  
 ● : Ca- $\alpha$ -SiAlON、● :  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>



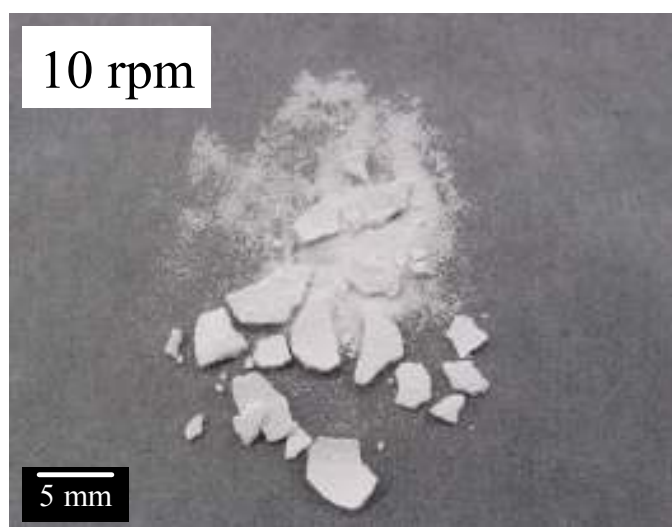


図 2-10 熱処理温度 1600 °C、保持時間 1 h、ロータリーキルン炉の回転数 10 rpm の条件で合成した粉末の写真

表 2-3 熱処理温度 1600 °C、保持時間 1, 4, 8 h、ロータリーキルン回転数 0, 1, 5, 10 rpm の条件で合成した試料の粉末 X 線回折による生成相のピーク  
 S : Ca- $\alpha$ -SiAlON、N :  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

XRD	1 h	4 h	8 h
0 rpm	S	S	---
1 rpm	S	S	S
5 rpm	S, N	S, N	S
10 rpm	S	---	---

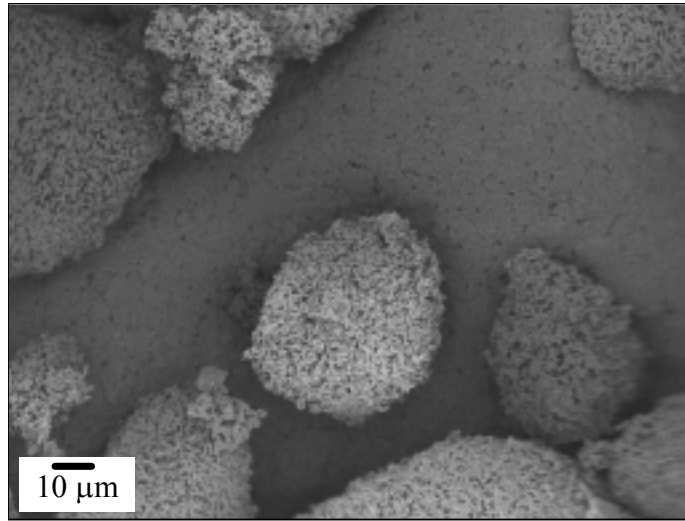


図 2-11 (a) 熱処理温度 1600 °C、保持時間 1 h、ロータリーキルン炉の回転数 1 rpm の条件で合成した粉末の SEM 像 (700 倍)

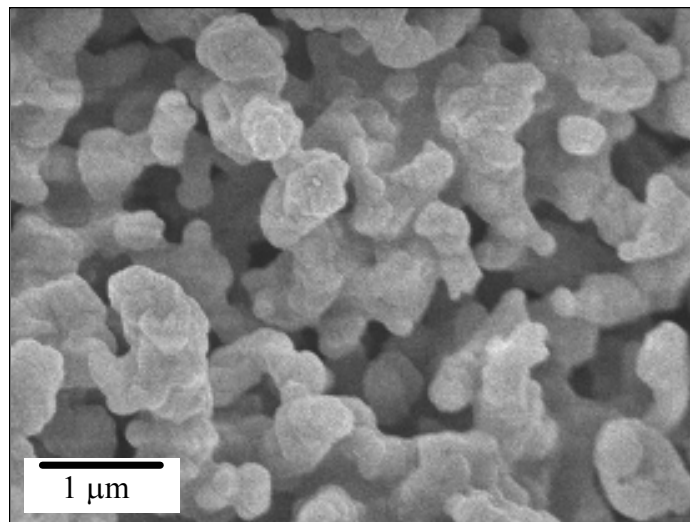


図 2-11 (b) 熱処理温度 1600 °C、保持時間 1 h、ロータリーキルン炉の回転数 1 rpm の条件で合成した粉末の SEM 像 (10000 倍)

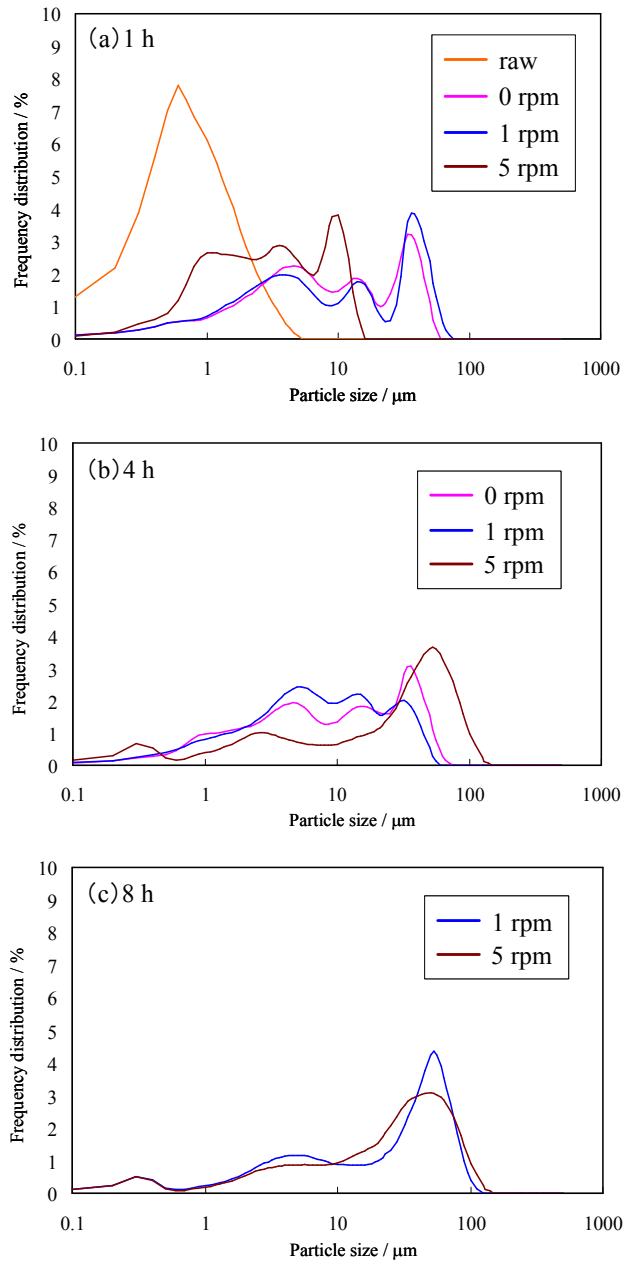


図 2-12 熱処理温度 1600 °C、保持時間 1, 4, 8 h、炉心管の回転数 0, 1, 5, 10 rpm の条件で合成した粉末の粒度分布  
 (a) : 保持時間 1 h、(b) : 保持時間 4 h、(c) : 保持時間 8 h

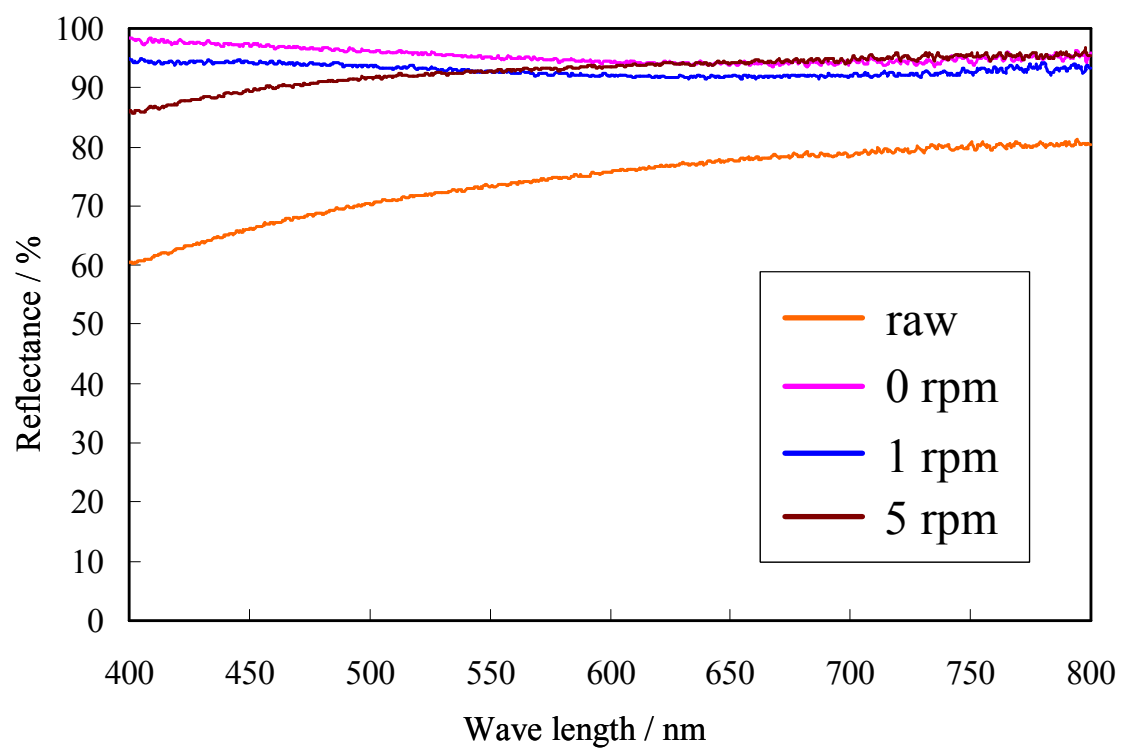
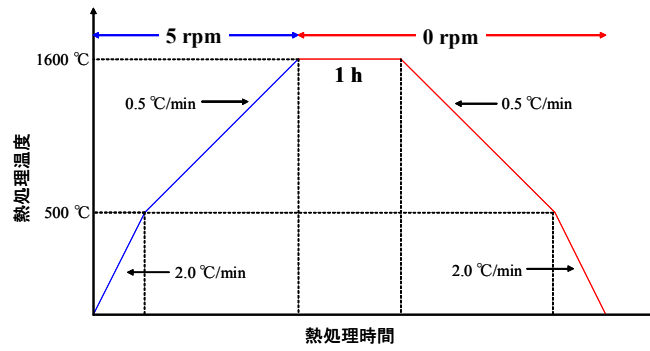


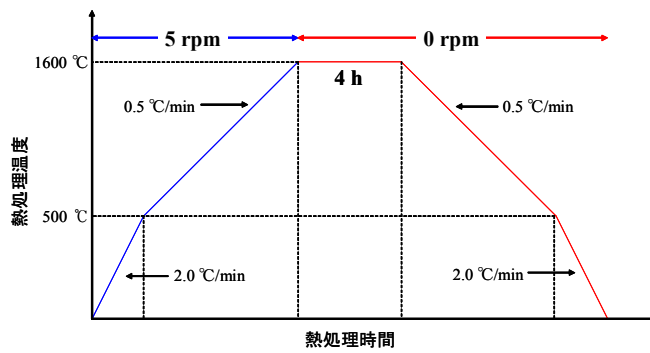
図 2-13 原料混合粉末および熱処理温度 1600 °C、保持時間 1 h、ロータリーキルン炉の回転数 0, 1, 5 rpm の条件で合成した粉末の拡散反射率

表 2-4 熱処理温度 1600 °C、保持時間 1, 4, 8 h、ロータリーキルン回転数  
 0, 1, 5, 10 rpm の条件で合成した試料の分光光度測定による  
 可視光領域の拡散反射率の評価  
 ○ : 可視光領域の拡散反射率が 90-100 % を維持  
 × : 可視光領域の拡散反射率が 80 % 以下の吸収が存在

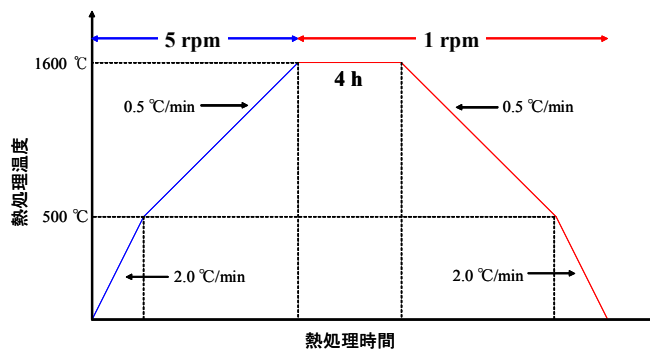
Reflectance	1 h	4 h	8 h
0 rpm	○	○	---
1 rpm	○	○	○
5 rpm	×	×	○
10 rpm	○	---	---



(a) 1600 °C、1 h、5→0 rpm



(b) 1600 °C、4 h、5→0 rpm



(c) 1600 °C、4 h、5→1 rpm

図 2-14 ロータリーキルン炉の熱処理パターン

表 2-5 ロータリーキルン炉の熱処理条件

Heat treatment temperature	Soaking time	Rotating rate
1600 °C	1 h	5→0 rpm
1600 °C	4 h	5→0 rpm
1600 °C	4 h	5→1 rpm



表 2-6 熱処理温度 1600 °C、保持時間 1, 4 h、ロータリーキルン回転数  
 5→0 および 5→1, 0, 1, 5 rpm の条件で合成した試料の  
 粉末 X 線回折による生成相のピーク  
 S : Ca- $\alpha$ -SiAlON、N :  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

XRD	1 h	4 h
5→0 rpm	S, N	S
5→1 rpm	---	S
5 rpm	S, N	S, N
1 rpm	---	S
0 rpm	S	S

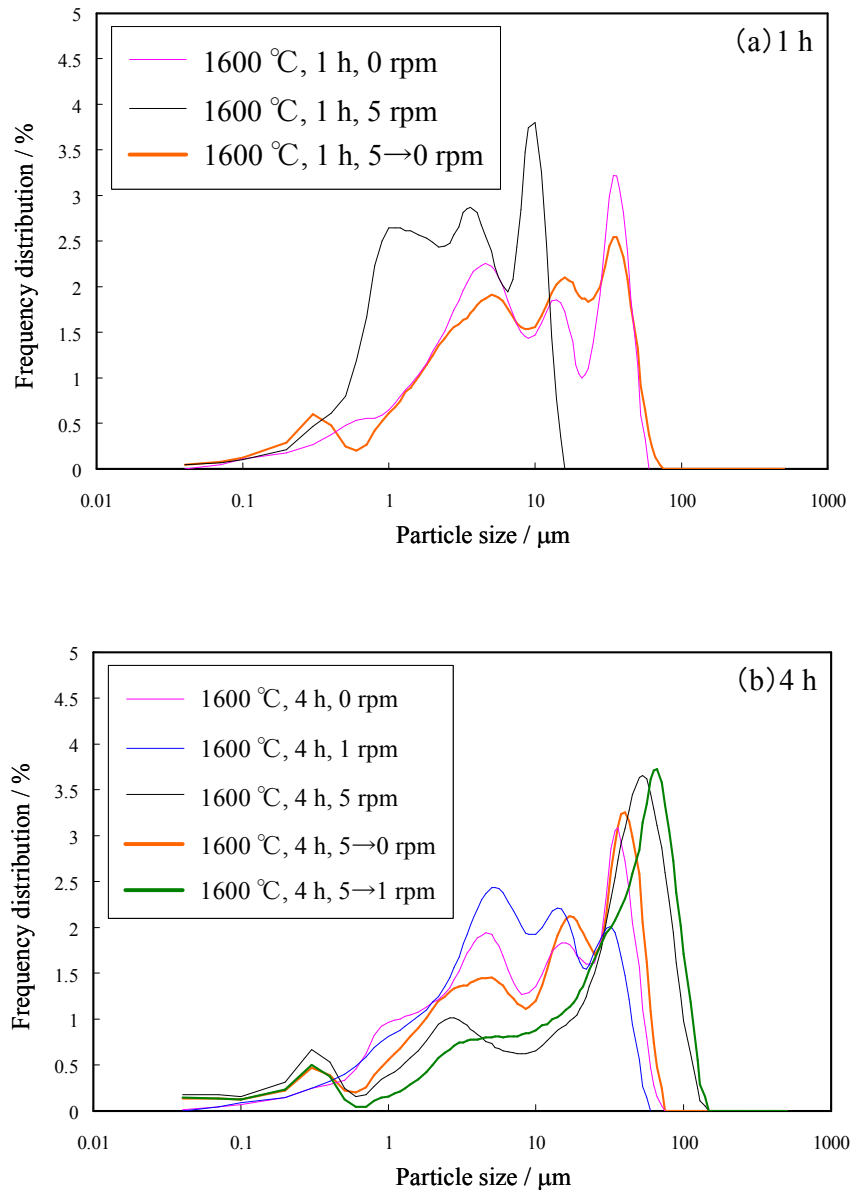


図 2-15 熱処理温度 1600 °C、保持時間 1, 4 h、炉心管の回転数 0, 1, 5, 5→0 および 5→1 rpm の条件で合成した粉末の粒度分布

(a) : 保持時間 1 h、(b) : 保持時間 4 h

表 2-7 熱処理温度 1600 °C、保持時間 1, 4 h、ロータリーキルン回転数  
 5→0 および 5→1, 0, 1, 5 rpm の条件で合成した各粉末の  
 分光光度測定による可視光領域の拡散反射率の評価  
 ○：可視光領域の拡散反射率が 90-100 %を維持  
 ×：可視光領域の拡散反射率が 80 %以下の吸収が存在

Reflectance	1 h	4 h
5→0 rpm	○	○
5→1 rpm	---	○
5 rpm	×	×
1 rpm	---	○
0 rpm	○	○

## 第3章

### ロータリーキルン炉による

### Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu 粉末の合成

#### 3-1 はじめに

本章では、ロータリーキルン炉を用いた熱処理法による Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu 粉末の合成を行い、ロータリーキルン炉の回転数、熱処理の温度、保持時間が、Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu の合成において生成相、粒子径に及ぼす影響を検討した。まず、3-2 で Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu の生成に関する予備的検討を行った。3-3 でロータリーキルン炉による Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu 粉末の合成の熱処理温度を決定した。3-4 ではロータリーキルン炉による Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu 粉末の合成に及ぼす熱処理時間と回転数の影響を検討した。

#### 3-2 Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu の生成に関する予備的検討

熱処理条件を検討するために2-2で行った Ca- $\alpha$ -SiAlON の生成反応に関する検討と同様の測定を Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu について行う。結果は 750 °C で CaCO<sub>3</sub> の熱分解が起こり、1500 °C から CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> の三成分系の液相が生成する。Eu 添加が CaCO<sub>3</sub> の熱分解、液相生成、および Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu 生成の温度にどのような影響を及ぼすか検討した。

### 3-2-1 実験方法

原料粉末として  $\alpha$ -窒化ケイ素( $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> : 宇部興産製、SN-E10 グレード)、窒化アルミニウム (AlN : トクヤマ製、F グレード)、炭酸カルシウム (CaCO<sub>3</sub> : 高純度化学製、純度 99.99 %)、酸化ユーロピウム (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 信越化学製、純度 99.9 %) を使用した。原料粉末は電子分析天秤 (AB304-S、METTLER TOLEDO) を用いて、



の組成になるように、表 3-1 に示したそれぞれの原料粉末の重量を秤取した。原料粉末の混合は窒化ケイ素製乳鉢で 15 分間行った。原料混合粉末は、下記の測定により評価した。

#### 示差熱重量分析 (TG-DTA)

示差熱重量分析は Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu の生成反応中の熱変化を見積もるために、STA 409 CD (NETZSCH) を使用し、窒素雰囲気下で 30 °C から 1600 °C の温度範囲を昇温速度 20 °C/min で測定した。

#### 加圧焼結法 (ホットプレス)

ホットプレスは Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu の生成反応中の液相生成温度を見積もるために、FVHP-1-3 FTR-20-3VH (富士電波工業) を使用し、窒素雰囲気下で 500 °C から 1600 °C の温度範囲を昇温速度 20 °C/min で熱処理し、試料の変位を測定した。

### 3-2-2 結果と考察

図 3-1 に TG の結果を示す。750 °C で  $\text{CaCO}_3$  の熱分解による重量減少が認められた。2-2 で行った無添加の系と一致した。

図 3-2 に DTA の結果を示す。750 °C で吸熱が確認された。2-2 で行った無添加の系とも一致した。1250 °C から 1600 °C にかけて吸熱ピークが見られた。これは液相が生成したためと考えられる。

図 3-3 にホットプレスによる試料の変位の結果を示す。液相の生成による 1500 °C の試料の収縮が確認された。2-2 で行った無添加の系と一致した。

### 3-2-3 まとめ

Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu 生成反応に関する検討を行うため、TG による重量変化、DTA による熱変化、およびホットプレスによる試料の変位を分析した。その結果、750 °C で  $\text{CaCO}_3$  の熱分解が起こり、1250 °C から CaO、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  の三成分系の液相が生成することがわかった。Eu 無添加の系よりも低い温度から液相が生成した。

## 3-3 ロータリーキルン炉による Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu 粉末の合成の

### 熱処理温度の決定

3-2 の結果をもとに、実際にロータリーキルン炉での Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu 合成実験を行い、実験条件の一つである熱処理温度を決定した。

### 3-3-1 実験方法

原料粉末として  $\alpha$ -窒化ケイ素( $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  : 宇部興産製、SN-E10 グレード)、窒化

アルミニウム (AlN : トクヤマ製、F グレード)、炭酸カルシウム (CaCO<sub>3</sub> : 高純度化学製、純度 99.99 %)、酸化ユーロピウム (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 信越化学製、純度 99.9 %) を使用した。原料粉末は電子分析天秤 (AB304-S、METTLER TOLEDO) を用いて、



の組成になるように、表 3-1 に示したそれぞれの原料粉末の重量を秤取した。原料粉末の混合は窒化ケイ素製乳鉢で 15 分間行った。混合した原料粉末をふたたび電子分析天秤で 3 g 秤量した。この原料混合粉末を BN 製るつぼに入れた。るつぼはアルミナ製ブランケットで覆い、炉心管の中心部に固定した。

ロータリーキルン炉を用いて、図 3-4 に示した熱処理パターンに従い、熱処理温度 1550、1600 °C、保持時間 4 h、7 h 20 min、炉心管の回転数は 1 rpm、窒素雰囲気の下で行った。保持時間は 2 つの熱処理温度条件で、熱処理全体の時間が一定になるように決定した。合成試料は、下記の測定により評価した。

### 粉末 X 線回折測定

粉末 X 線回折は合成試料の生成相の同定のために、RINT ULTIMA III (リガク) を使用し、Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ ) 線、40 kV、40 mA、スキャン速度 : 0.5 °/min、発散スリット : 2/3°、散乱スリット : 2/3°、受光スリット幅 : 0.6 mm の条件で行った。

### 3-3-2 実験結果

図 3-5 に合成粉末の粉末 X 線回折の結果を示す。1550 °C、7 h 20 min、1 rpm の条件で合成した粉末は、Ca- $\alpha$ -SiAlON、 $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> および AlN (Aluminum Nitride :

ICDD カード No. 25-1133) のピークが認められた。この  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  および  $\text{AlN}$  は、未反応の原料であると考えられる。この条件では  $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON:Eu}$  の生成が完了しないことがわかった。1600 °C、4 h、1 rpm の条件で合成した粉末の結果は、 $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$  のピークのみが認められた。1600 °C の熱処理温度では、保持時間 1 h で単一の  $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON:Eu}$  の合成できることがわかった。

### 3-3-3 まとめ

単一の  $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON:Eu}$  の合成は、熱処理温度 1600 °C、保持時間 4 h で行えることがわかった。本実験の熱処理温度は 1600 °C に決定した。

## 3-4 ロータリーキルン炉による $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON:Eu}$ 粉末の合成に及ぼす

### 熱処理時間と回転数の影響

ロータリーキルン炉を用いた熱処理法による  $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON:Eu}$  粉末の合成を行った。熱処理時間と回転数を変化させることで、合成粉末の生成相や粒度分布への影響を検討した。

#### 3-4-1 実験方法

原料粉末として  $\alpha$ -窒化ケイ素 ( $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  : 宇部興産製、SN-E10 グレード)、窒化アルミニウム ( $\text{AlN}$  : トクヤマ製、F グレード)、炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$  : 高純度化学製、純度 99.99 %)、酸化ユーロピウム ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$  : 信越化学製、純度 99.9 %) を使用した。原料粉末は電子分析天秤 (AB304-S、METTLER TOLEDO) を用いて、





の組成になるように、表 3-1 に示したそれぞれの原料粉末の重量を秤取した。原料粉末の混合は窒化ケイ素製乳鉢で 15 分間行った。混合した原料粉末をふたたび電子分析天秤で 3 g 秤量した。この原料混合粉末を BN 製るつぼに入れた。るつぼはアルミナ製ブランケットで覆い、炉心管の中心部に固定した。

ロータリーキルン炉を用いて、図 3-6 に示した熱処理パターンに従い、熱処理温度 1600 °C、保持時間 1, 4, 8 h、炉心管の回転数は 0, 0.5, 1 rpm、窒素雰囲気の下で行った。合成試料は、下記の測定により評価した。

#### 粉末 X 線回折測定

粉末 X 線回折は合成試料の生成相の同定のために、RINT ULTIMA III (リガク) を使用し、Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ ) 線、40 kV、40 mA、スキャン速度：0.5 °/min、発散スリット：2/3°、散乱スリット：2/3°、受光スリット幅：0.6 mm の条件で行った。

#### レーザー回折・散乱法

レーザー回折・散乱法は試料の粒度分布を得るために、1064 (CILAS) を使用した。粉末をヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液中に超音波分散させ、湿式で測定した。

#### 分光光度測定

分光光度測定は試料の拡散反射率を調べるために、JASCO V-560 (日本分光) を使用し、200 nm から 800 nm 波長範囲で測定した。

## 分光蛍光光度測定

試料の励起および発光波長や強度を調べるために、分光蛍光光度測定は F-4500（日立ハイテック）を使用し、励起は 200 nm から 600 nm、発光は 200 nm から 900 nm の波長範囲で測定した。

励起スペクトル：発光スペクトルのある特定波長における光強度に着目し、その励起エネルギー依存性を観測したもの。

発光スペクトル：励起源のエネルギー分布を一定にしておき、試料の発光を波長走査して分光したもの。

## 3-4-2 結果と考察

### 粉末 X 線回折測定

#### 保持時間変化の影響（回転数 1 rpm）

熱処理温度 1600 °C、保持時間 1, 4, 8 h、炉心管の回転数 1 rpm の条件で合成した、各粉末の粉末 X 線回折の結果を図 3-7 に示す。保持時間 1 h は Ca- $\alpha$ -SiAlON のほかに、 $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> と AlN（Aluminum Nitride : ICDD カード No.25-1133）のピークが認められた。これは未反応の原料であると考えられる。保持時間 4, 8 h の合成粉末は、Ca- $\alpha$ -SiAlON のピークのみが認められた。Eu の添加した系で単一の Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu を合成する場合、保持時間が 4 h 以上必要であることが示唆された。

熱処理温度 1600 °C、保持時間 1, 4, 8 h、炉心管の回転数 0（無回転）, 0.5, 1 rpm の条件で合成した各粉末の粉末 X 線回折の結果から、生成相をまとめた表を表 3-2 に示す。

保持時間 1 h の条件では、単一の Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu の合成はできなかった。回

回転数 0 rpm の合成条件では、保持時間 4 h でも単一の Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu の合成はできなかった。回転数 0.5 , 1 rpm の合成条件では保持時間 4 h で、単一の Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu の合成できた。Eu を添加した系では保持時間が 4 h 以上、また回転させることによって、単一の Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu が合成できることが示唆された。

## 粒度分布

### 保持時間の影響（回転数 1 rpm）

保持時間 1, 4, 8 h の条件で合成した各粉末の粒度分布測定の結果を図 3-8 に示す。保持時間 1, 4, 8 h の条件で合成した粉末は、存在する粒子径の範囲に顕著な差は認められなかった。1 h と 4 h の条件で合成した粉末の粒度分布を比較すると、4 h の条件の方が大粒子径側に大きくなった。4 h と 8 h の条件で合成した粉末の粒度分布を比較しても、8 h の条件の方が大粒子径側に大きくなった。保持時間を 4, 8 h と延長したことにより、液相を介した粒子の凝集が進んだと考えられる。

### 回転数の影響（保持時間 1 h）

炉心管の回転数 0（無回転）, 0.5 , 1 rpm の条件で合成した各粉末の粒度分布測定の結果を図 3-9（a）に示す。0.5 rpm と 0 rpm の条件で合成した粉末の粒度分布を比較すると、0.5 rpm の条件の方が粒度分布は広くなった。1 rpm と 0.5 rpm の条件で合成した粉末の粒度分布を比較すると、顕著な差は認められなかった。

### 回転数の影響（保持時間 4 h）

炉心管の回転数 0（無回転）、0.5、1 rpm の条件で合成した各粉末の粒度分布測定の結果を図 3-9（b）に示す。3つの条件で、存在する粒子径の範囲に顕著な差は認められなかった。0.5 rpm と 0 rpm の条件で合成した粉末の粒度分布を比較すると、0.5 rpm の条件の方が大粒子径側に大きくなった。1 rpm と 0.5 rpm の条件で合成した粉末の粒度分布を比較すると、0.5 rpm の条件の方が大粒子径側に大きくなった。Eu の添加した系では、回転数 0.5 rpm で粒子の凝集に寄与する働きをし、回転数 1 rpm で粒子の凝集を抑制する働きをすることがわかった。

### 分光光度測定

#### 保持時間変化の影響（回転数 1 rpm）

熱処理温度 1600 °C、保持時間 1, 4, 8 h、炉心管の回転数 1 rpm の条件で合成した各粉末の分光光度測定の結果を図 3-10 に示す。400 nm から 600 nm の領域にかけて、吸収が確認された。これは Eu 添加の影響と考えている<sup>12)</sup>。そのため拡散反射率の検討は、600 nm から 800 nm の領域で行うこととする。保持時間にかかわらず、600 nm から 800 nm の領域でほぼ 100% の拡散反射率であることが確認でき、顕著な差は見られなかった。しかし未反応の原料である  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> と AlN の残留が見られた保持時間 1 h で合成した粉末は、保持時間 4, 8 h で合成した各粉末より拡散反射率が若干劣る結果となった。

熱処理温度 1600 °C、保持時間 1, 4, 8 h、炉心管の回転数 0（無回転）、0.5、1 rpm の条件で合成した各粉末の分光光度測定の結果から、拡散反射率の評価をまとめた表を表 3-3 に示す。

すべての条件で、600-800 nm の領域の拡散反射率が、ほぼ 100% を維持した。

前章より粉末 X 線回折と拡散反射率は関連性があることがわかっている。1600 °C、1 h、0, 0.5, 1 rpm の条件および 1600 °C、4 h、0 rpm の条件で、粉末 X 線回折の結果から  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> と AlN の残留が確認されたが、600-800 nm の領域の拡散反射率がほぼ 100 %を維持した。これは  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> と AlN の残留が微量であったため、拡散反射率に影響を及ぼさなかったと考えている。

## 分光蛍光光度測定

### 保持時間変化の影響（回転数 1 rpm）

熱処理温度 1600 °C、保持時間 1, 4, 8 h、炉心管の回転数 1 rpm の条件で合成した各粉末の励起・蛍光測定の結果を図 3-11 に示す。合成した粉末は、紫外から可視光の領域にかけて幅広い励起が可能であり、590 nm 近傍の黄色発光を示す。蛍光特性をピーク強度の高さで比較すると、保持時間 4, 8 h で合成した粉末に比べ保持時間 1 h で蛍光特性が劣る結果となった。保持時間 1 h で合成した粉末は、粉末 X 線回折より  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> と AlN の残留が確認されている。以上の結果から保持時間変化による蛍光特性は、生成相の影響が大きいことが示唆された。

### 回転数の影響（保持時間 1 h）

炉心管の回転数 0（無回転）, 0.5, 1 rpm の条件で合成した各粉末の励起・蛍光測定の結果を図 3-12 (a) に示す。蛍光特性をピーク強度の高さで比較すると、回転数 0 rpm で合成した粉末が最も優れた特性を示した。回転数 1 rpm で合成した粉末は粒子同士の接触時間が短いため、回転数 0.5, 0 rpm よりも未反応原料の残留があったと考えられる。以上の結果から回転数変化による蛍光特性は、生成相の影響が大きいことが示唆された。

### 回転数の影響（保持時間 4 h）

熱処理温度 1600 °C、保持時間 4 h、炉心管の回転数 0（無回転）、0.5、1 rpm の条件で合成した各粉末の励起・蛍光測定の結果を図 3-12（b）に示す。蛍光特性をピーク強度の高さで比較すると、回転数 0.5、1 rpm で合成した粉末は顕著な差は認められなかった。回転数 0 rpm で合成した粉末は未反応原料の残留があったため、蛍光特性が劣る結果となった。以上の結果から回転数変化による蛍光特性は、生成相の影響が大きいことが示唆された。

### 3-4-3 まとめ

ロータリーキルン炉を用いた熱処理法による Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu 粉末の合成を行い、熱処理時間と回転数を変化させることで、合成粉末の生成相、粒度分布、光学特性への影響を検討した。

Eu の添加した系で単一の Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu を合成する場合、保持時間が 4 h 以上必要であった。また回転数 0.5、1 rpm の条件で、単一の Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu の生成が完了した。回転により粒子や液相が均一になり、反応が進んだためと考えられる。また回転数によって異なる粒度分布を示した。回転数に最適値が存在することが示唆された。生成相の影響により、励起・蛍光測定の結果に差が認められた。蛍光体として重要な励起・蛍光特性を保持するためには、Ca- $\alpha$ -SiAlON 単相が合成できる条件が必要であることが示唆された。

表 3-1 原料粉末の重量比

Material	Chemical composition (wt.%)
$\text{Si}_3\text{N}_4$	64.90
AlN	18.97
$\text{CaCO}_3$	14.51
$\text{Eu}_2\text{O}_3$	1.63
Total	100.00

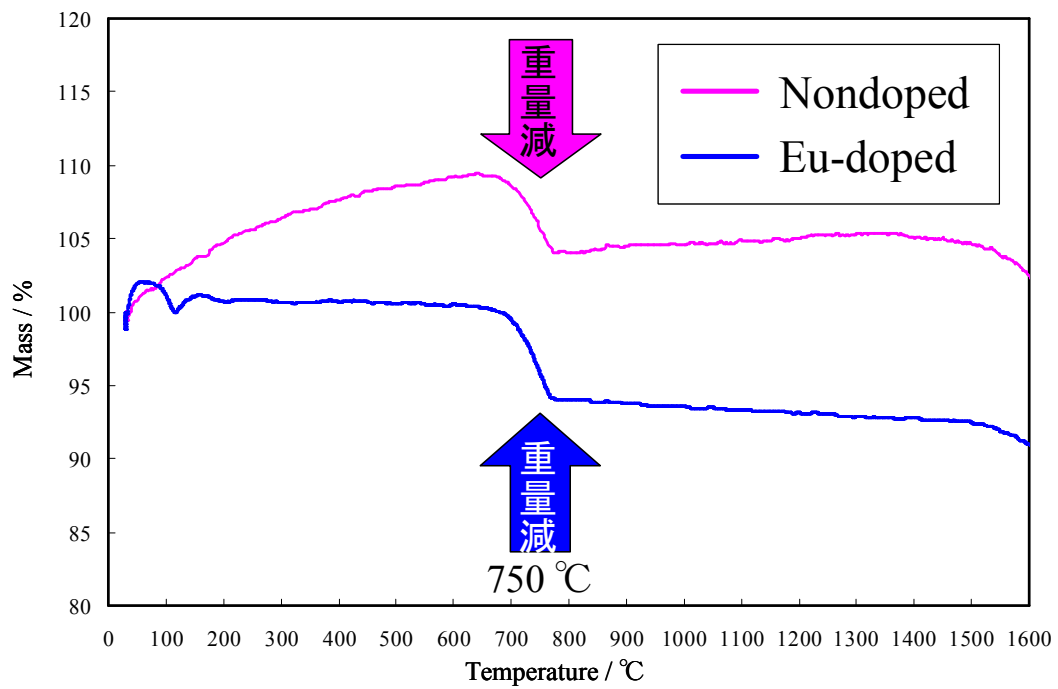


図 3-1 TG の結果

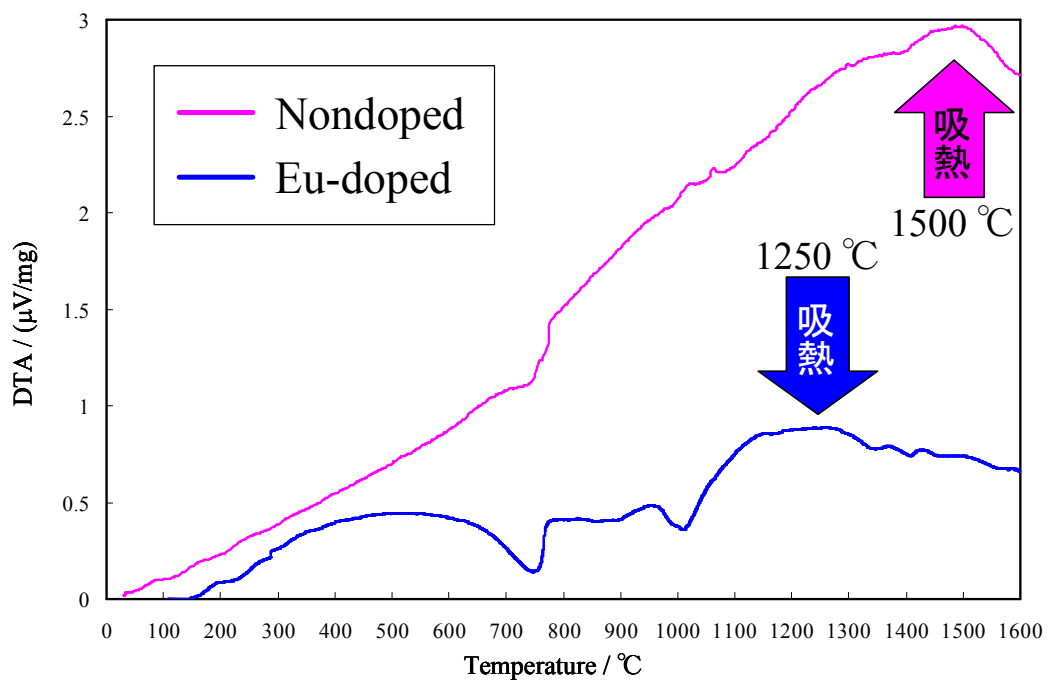


図 3-2 DTA の結果



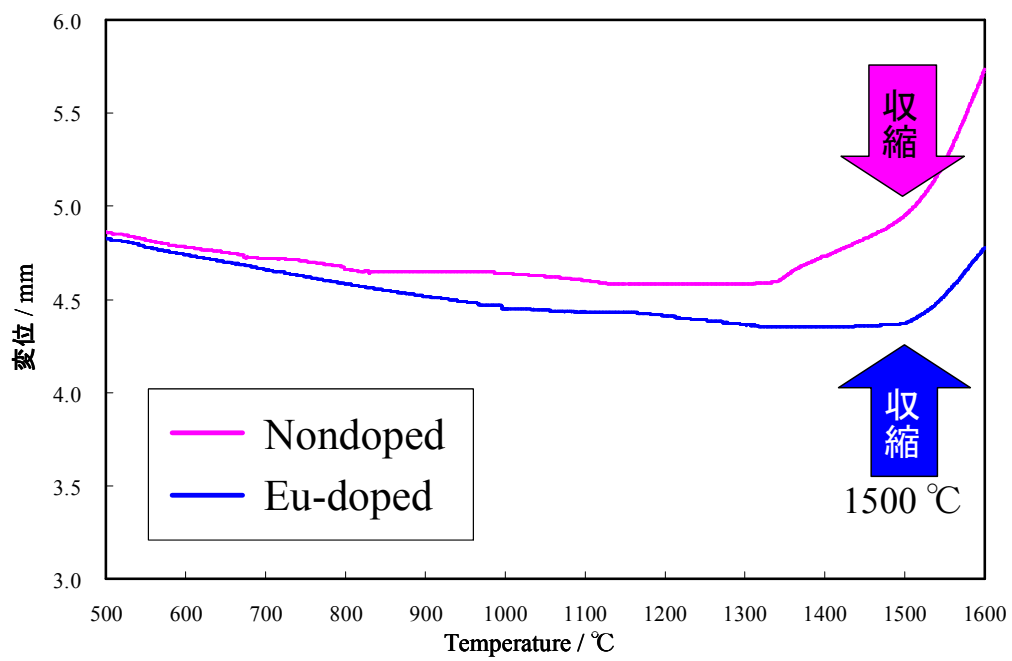


図 3-3 ホットプレスの結果

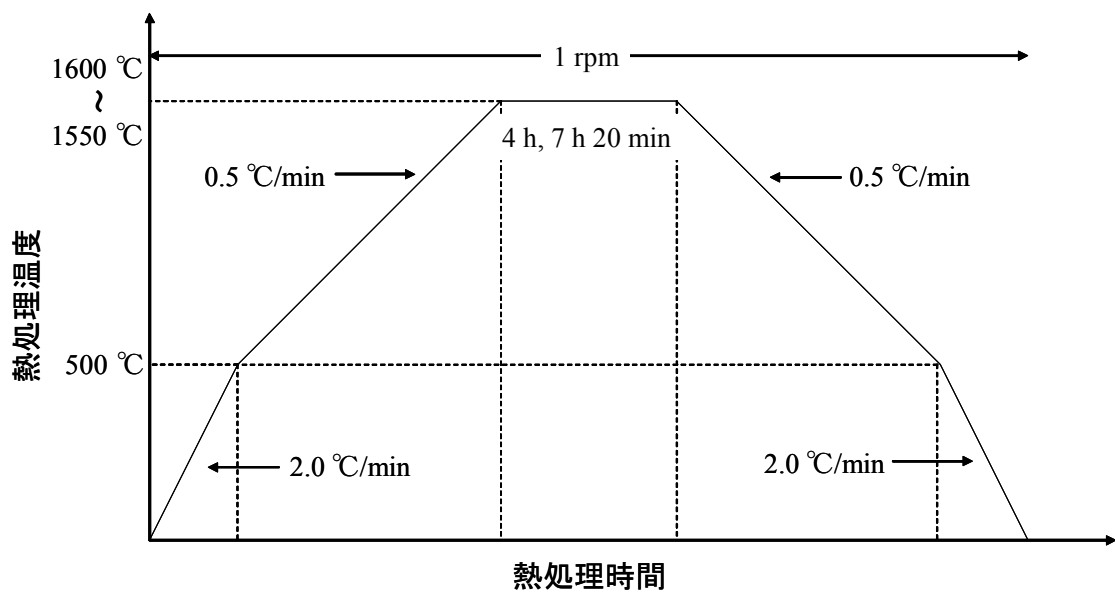


図 3-4 ロータリーキルン炉の熱処理パターン

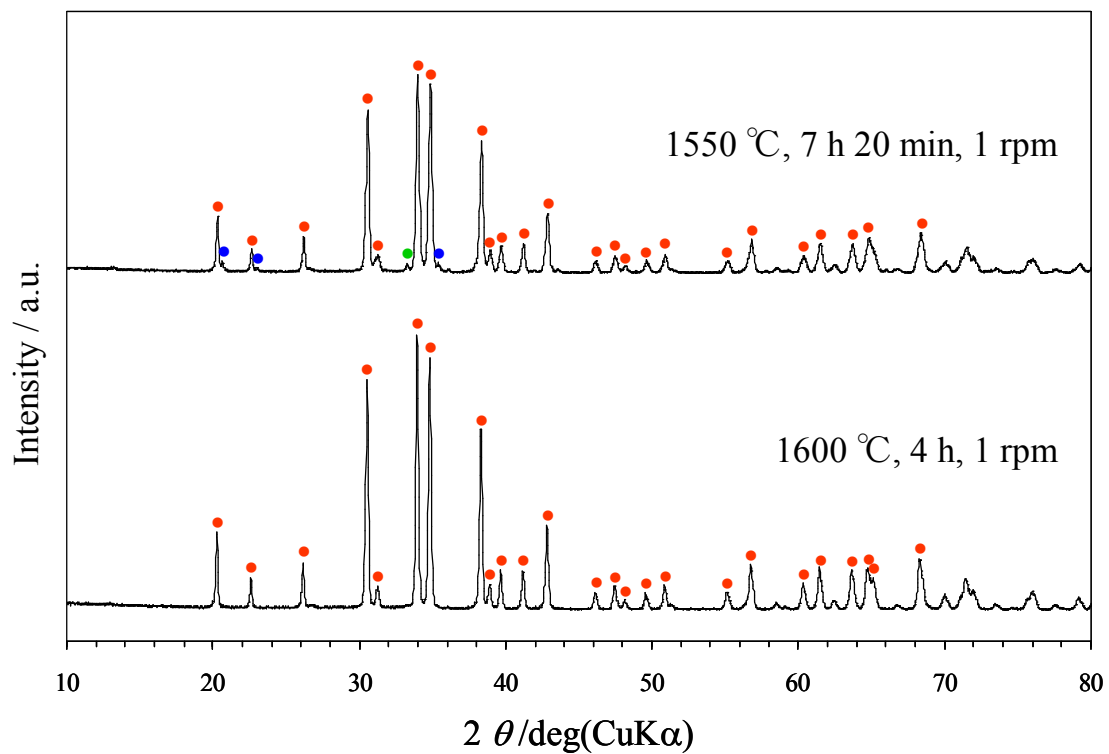


図 3-5 熱処理温度 1550, 1600 °C、保持時間 4 h, 7 h 20 min、  
 炉心管の回転数 1 rpm の条件で熱処理した  
 合成粉末の粉末 X 線回折パターン  
 ● : Ca- $\alpha$ -SiAlON、● :  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、● : AlN

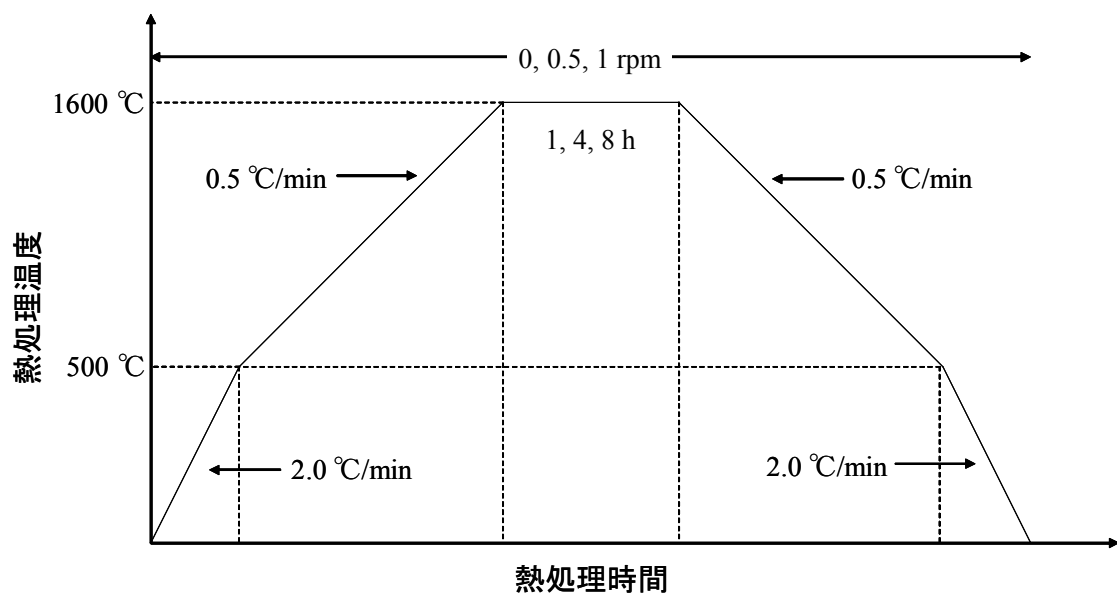


図 3-6 ロータリーキルン炉の熱処理パターン

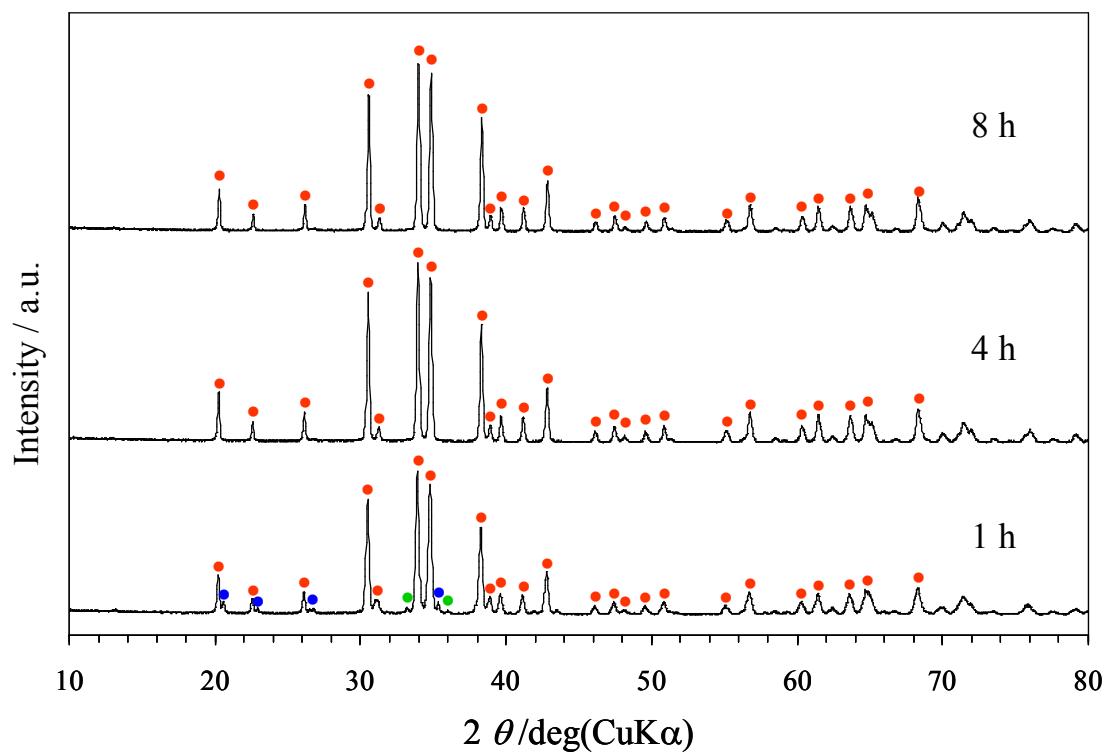


図 3-7 熱処理温度 1600 °C、保持時間 1, 4, 8 h、炉心管の回転数 1 rpm の条件で

熱処理した合成粉末の粉末 X 線回折パターン

● :  $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ 、● :  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、● :  $\text{AlN}$

表 3-2 熱処理温度 1600 °C、保持時間 1, 4, 8 h、ロータリーキルン回転数 0, 0.5, 1 rpm の条件で合成した試料の粉末 X 線回折による生成相のピーク

S : Ca- $\alpha$ -SiAlON、N :  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、A : AlN

XRD	1 h	4 h	8 h
0 rpm	S, N, A	S, N, A	---
0.5 rpm	S, N, A	S	---
1 rpm	S, N, A	S	S

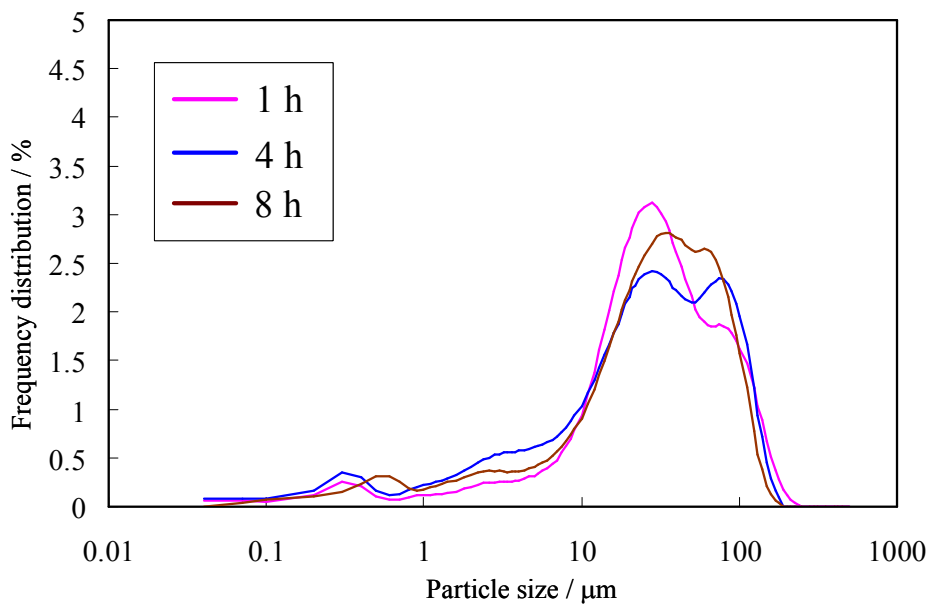


図 3-8 熱処理温度 1600 °C、保持時間 1, 4, 8 h、炉心管の回転数 1 rpm の条件で合成した粉末の粒度分布

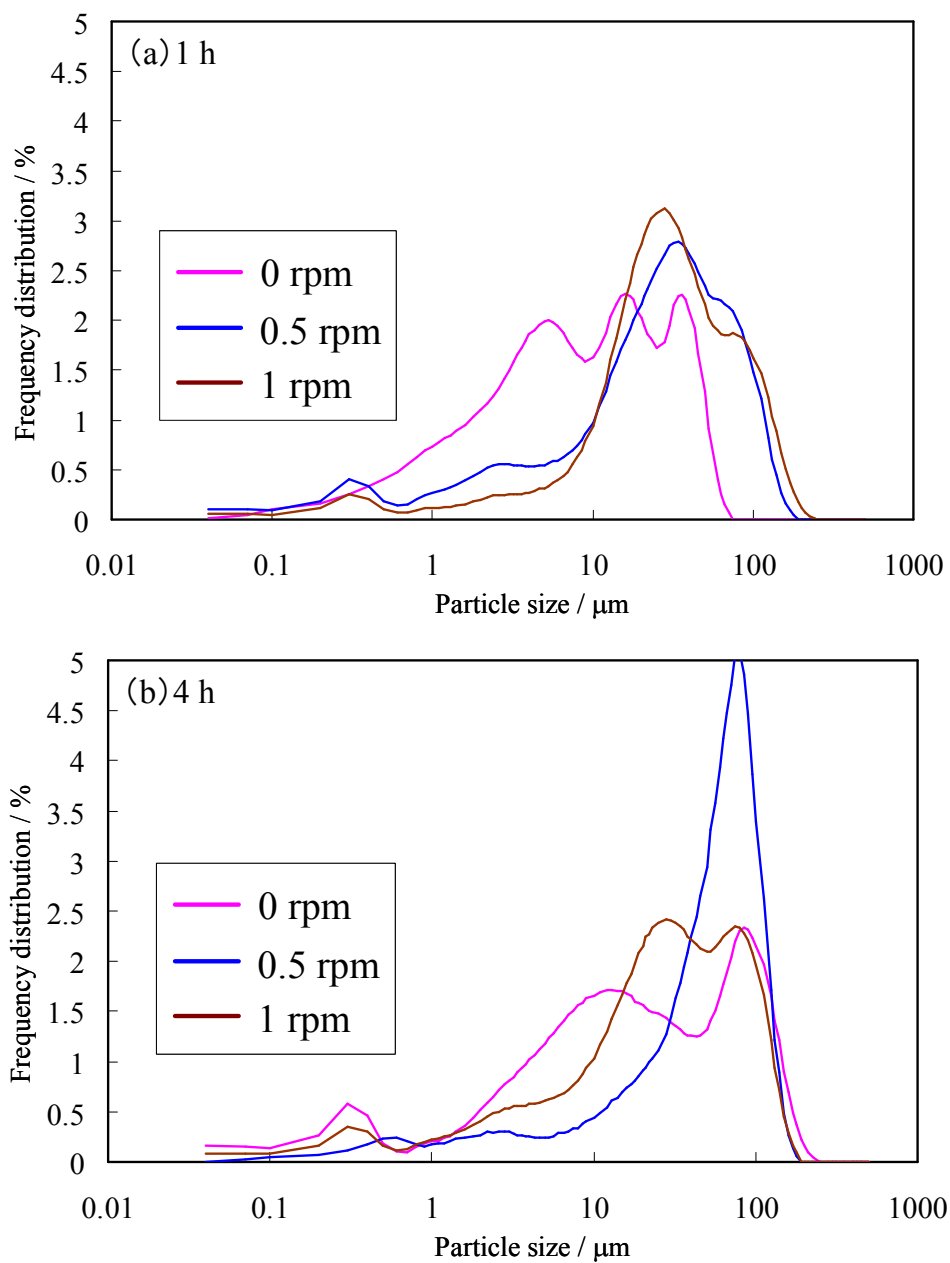


図 3-9 熱処理温度 1600  $^{\circ}\text{C}$ 、保持時間 1, 4 h、炉心管の回転数 0, 0.5, 1 rpm の条件で合成した粉末の粒度分布  
(a) : 保持時間 1 h、(b) : 保持時間 4 h



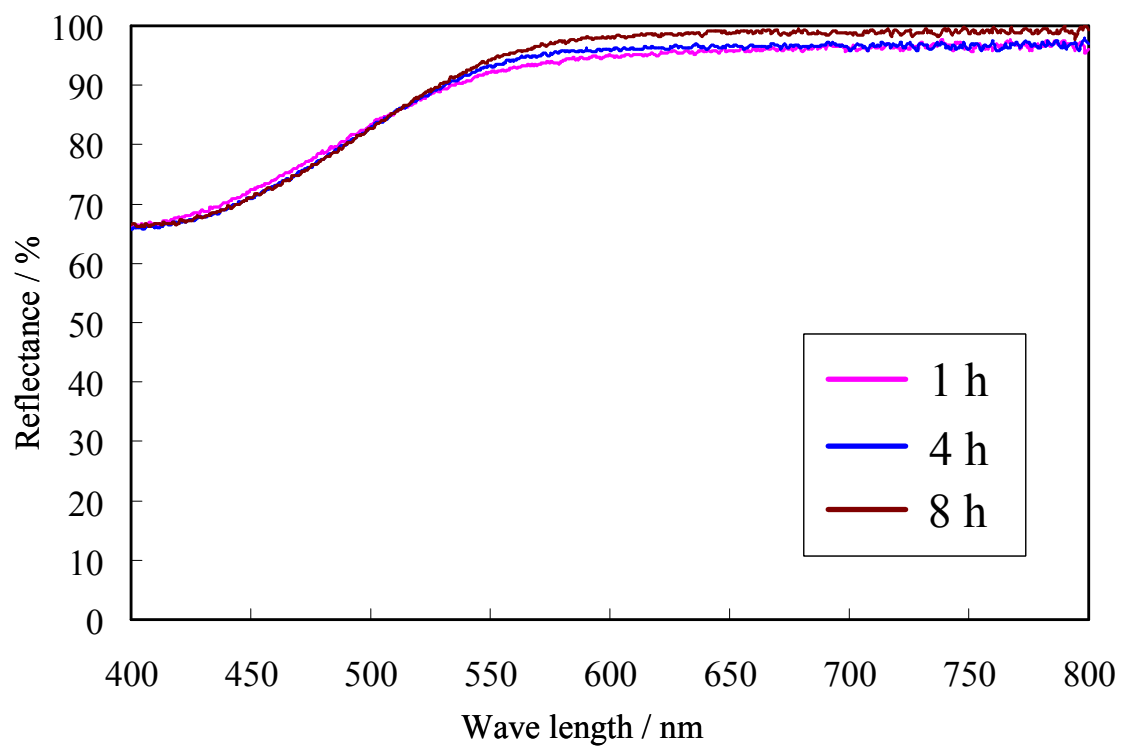


図 3-10 熱処理温度 1600 °C、保持時間 1, 4, 8 h、ロータリーキルン炉の回転数 1 rpm の条件で合成した粉末の拡散反射率

表 3-3 熱処理温度 1600 °C、保持時間 1, 4, 8 h、ロータリーキルン回転数 0, 0.5, 1 rpm の条件で合成した試料の分光光度測定による可視光領域の拡散反射率の評価

- : 600-800 nm の領域の拡散反射率が 90-100 % を維持  
 × : 600-800 nm の領域の拡散反射率が 80 % 以下の吸収が存在

Reflectance	1 h	4 h	8 h
0 rpm	○	○	---
0.5 rpm	○	○	---
1 rpm	○	○	○

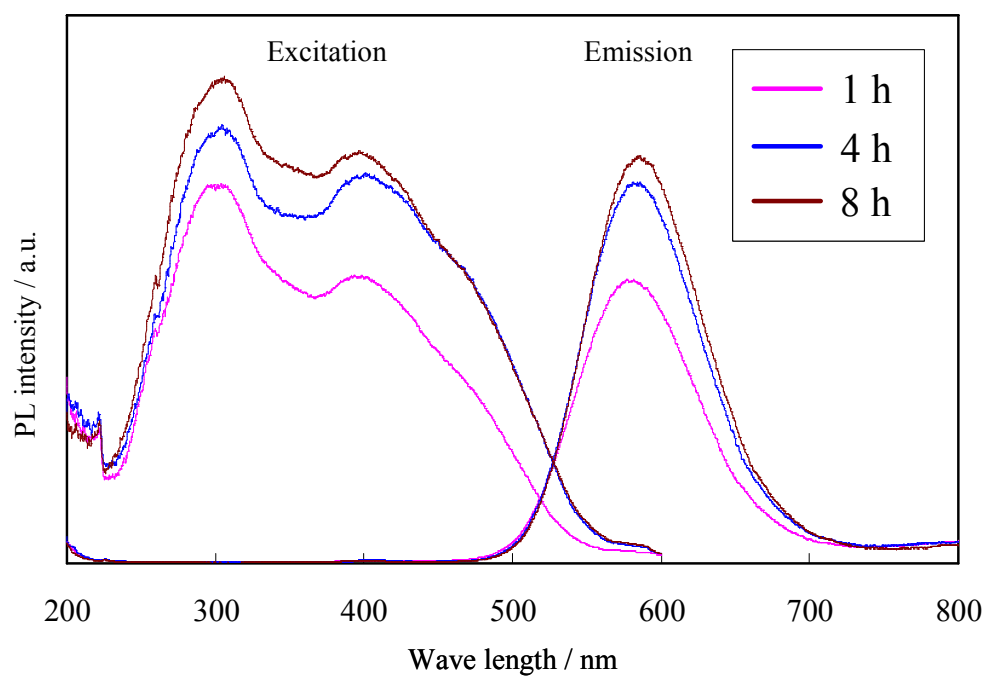


図 3-11 熱処理温度 1600 °C、保持時間 1, 4, 8 h、ロータリーキルン炉の回転数 1 rpm の条件で合成した粉末の励起・蛍光特性

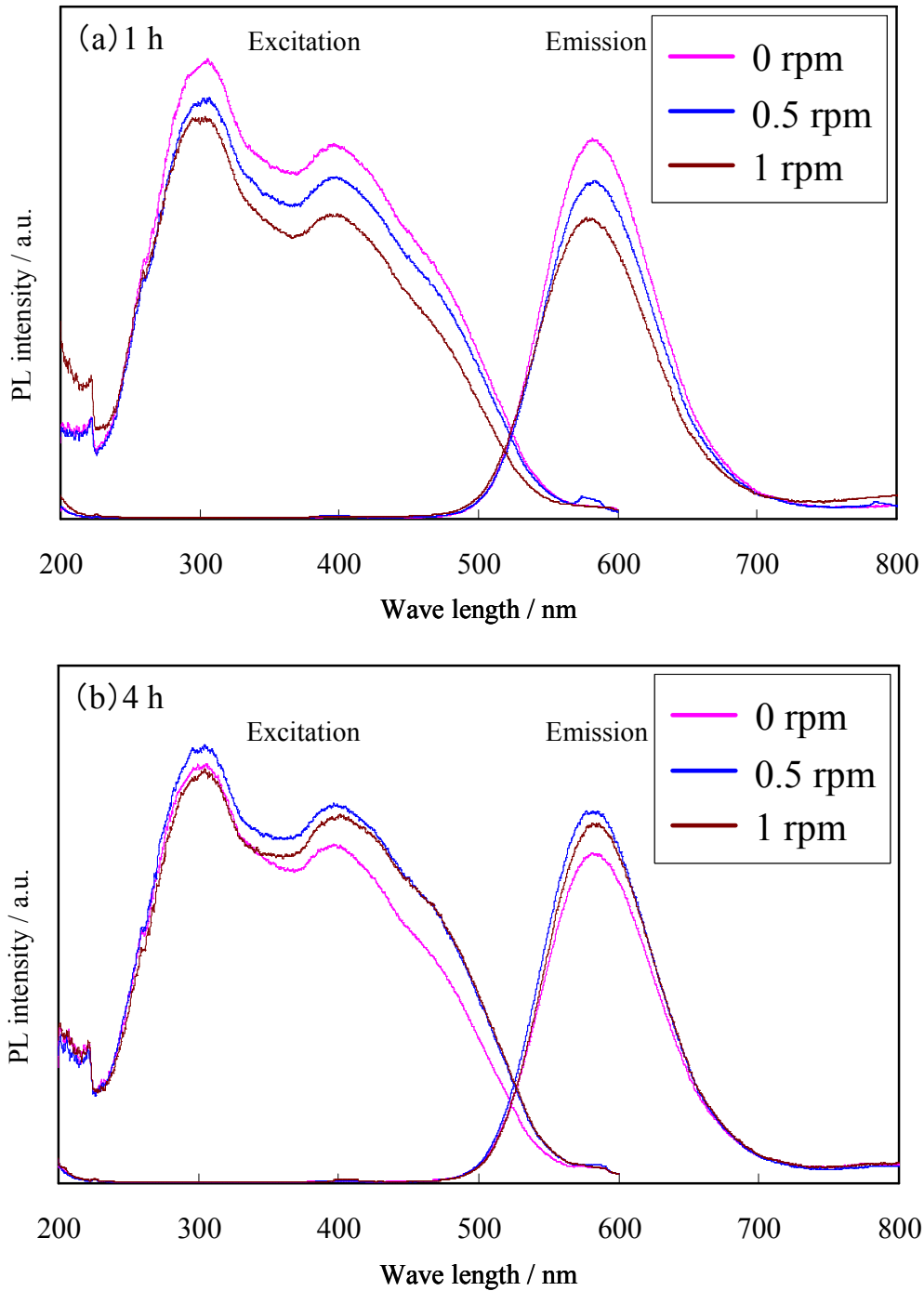


図 3-12 熱処理温度 1600 °C、保持時間 1, 4 h、ロータリーキルン炉の回転数 0, 0.5, 1 rpm の条件で合成した粉末の励起・蛍光特性

## 第4章 総括

$\alpha$ -SiAlON の蛍光体としての用途を考えた場合、不均一な反応や粒径にばらつきがあると発光特性を低下させる原因となるため、均一な反応および粒径制御することが重要である。 $\alpha$ -SiAlON 粉末合成は主に、粉末試料を静置して熱処理する方法で行われている。しかしこの方法では合成粉末の不均一凝集や、反応が不均一という問題点がある。これらの問題を改善するため、ロータリーキルン炉を使用し、原料粉末を動かしながら熱処理する方法を採用し、その有効性を検討した。本研究はロータリーキルン炉を用いた熱処理法による、Ca- $\alpha$ -SiAlON および Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu 粉末の合成を行い、ロータリーキルン炉の回転数、熱処理の温度、保持時間が  $\alpha$ -SiAlON および Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu 粉末の合成において生成相、粒子径に及ぼす影響を検討した。

第1章では、緒言として、サイアロン (SiAlON) の特徴および既往のサイアロン蛍光体粉末合成法を述べ、ロータリーキルンの特徴および研究報告例を挙げ、本研究の目的について示した。

第2章では、ロータリーキルン炉を用いた熱処理法による Ca- $\alpha$ -SiAlON 粉末の合成を行い、ロータリーキルン炉の回転数、熱処理の温度、保持時間が、Ca- $\alpha$ -SiAlON の合成において生成相、粒子径に及ぼす影響について報告した。

その結果、比較的遅い回転数で、短時間で単一の Ca- $\alpha$ -SiAlON の合成でき、粒度分布は早い回転数と保持時間をかけることで、広くなることがわかった。

また単一の Ca- $\alpha$ -SiAlON の生成は、最高温度保持以降に回転を止めたほうが良い。粒度分布は保持時間によって異なった。そのため保持時間と回転数変化の関係を最適化する必要があることがわかった。

第 3 章では、ロータリーキルン炉を用いた熱処理法による Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu 粉末の合成を行い、ロータリーキルン炉の回転数、熱処理の温度、保持時間が、Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu の合成において生成相、粒子径、光学特性に及ぼす影響について報告した。

単一の Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu を合成する場合、保持時間が 4 h 以上必要であった。また回転させることで、単一の Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu の生成が完了した。回転により粒子や液相が均一になり、反応が進んだためと考えられる。粒度分布は回転数によって異なった。励起・蛍光測定の結果は、生成相の影響が大きかった。蛍光体として重要な励起・蛍光特性を保持するためには、Ca- $\alpha$ -SiAlON 単相が合成できる条件が必要であることが示唆された。

第 4 章では、総括として、本研究の内容をまとめた。

## 今後の展望

今回の実験で合成した粉末の粒度分布は、多くの場合 3 つのピークを持つ分布となった。単分散に近い、粒度がそろった分布で、粒径制御できることが望ましいが、そこまでの制御技術を確立することには至らなかった。本実験で合成した Ca- $\alpha$ -SiAlON および Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu 粉末は、回転による粉末の運動が液相生成によって、凝集の抑制に寄与しない傾向にあった。また単一の SiAlON の

生成は、回転を遅くする、もしくは回転を止める必要がある。粒度分布と SiAlON 生成の両面から考えると、液相生成時に回転を止める熱処理を検討する余地があると考えられる。

また原料混合粉末の粒度の影響は今回検討できなかったが、合成粉末の粒度分布に影響を及ぼす一つの因子であるため、原料粉末の粒子径を変えて行う実験も検討する必要があると考えられる。

今回の実験の合成粉末の粒度分布の多くが3つのピークを持った理由として、粉末が全体的に運動していなかった可能性が考えられる。そこでるつぼ内に邪魔板を仕込むことで、粉末全体を強制的に運動させる実験も検討している。

最後に、既往のサイアロン蛍光体粉末合成法で紹介したガス還元窒化法は、ガスと粉末が触れ合うことで反応が進行する。ロータリーキルン炉の回転により、粒子が運動することによって粒子表面とガスが効率良く触れ合い、反応進行に寄与すると考えられる。そこでガス還元窒化をロータリーキルン炉で行う実験も、検討していく価値があると考えている。

## 参考文献

- 1) 米屋勝利、セラミックス、**13**, 309 (1978)
- 2) R.-J. Xie, M. Mitomo, K. Uheda, F.F. Xu and Y. Akimune, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 1229-1234 (2002)
- 3) J.W.H. van Krevel, J.W.T. van Rutten, H.Mandal, H.T. Hintzen and R.Metselar, *J.Solid State Chem.*, **165**, 19-24 (2002)
- 4) R.-J. Xie, N. Hirosaki, K. sakuma, Y. Yamamoto, M. Mitomo, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 54045406 (2004)
- 5) Y. Oyama and O. Kamigaito, *J. Appl. Phys.*, **10** (1971)
- 6) K.H. Jack and W.I. Wilson, *Nature.*, **238**, 28 (1972)
- 7) K.H. Jack, *J. Mater. Sci.*, **11**, 1135 (1976)
- 8) S.Hampshire, H. K. Park. D.P. Thompson and K.H.Jack, *Nature.*, **274**, 880-882 (1978)
- 9) C.L.Hewett, Y.-B.Cheng, B.C.Muddle and M.B.Trigg, *J.Am.Ceram.Soc.*, **81**, 1781 (1998)
- 10) C.A.Wood, H.Zhao and Y.-B.Cheng, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 421 (1999)
- 11) 日本セラミックス協会編、セラミック工学ハンドブック、64-66 (2002)  
技報堂発行
- 12) R.-J. Xie, N. Hirosaki, M. Mitomo, Y. Yamamoto and K. Sakuma, *J. Phys. Chem. B.*, **108**, 12027-12031 (2004)
- 13) K. Sakuma, N. Hirosaki and R.-J. Xie, *J. Lumin.*, **126**, 843-852 (2007)



- 14) M. Mitomo, M. Takeuchi and M. Ohmura, *Ceram. Int.*, **14**, 43-38 (1988)
- 15) J.W.T. van Rutten, R.A. Terpstra, J.C.T. van der Heijde, H.T. Hintzen and R. Metselaar, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **15**, 599-604 (1995)
- 16) T. Suehiro, N. Hirosaki, R.-J. Xie and M. Mitomo, *Chem. Mater.*, **17**, 308-314 (2005)
- 17) H.-Li. Li, N. Hirosaki, R.-J. Xie, T. Suehiro and M. Mitomo, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **8**, 601-606 (2007)
- 18) 蛍光体同学会編、蛍光体ハンドブック、173-175 (1987) オーム社発行
- 19) H. Henein, J.K. Brimacombe and A.P. Watkinson, *Metall. Trans. B.*, **14B**, 191-205 (1983)
- 20) S. Wild, P. Grieveson and K. H. Jack, "Special Ceramics, 5", Ed. By P. Popper, British Ceramic Research Association, Stoke-on-Trent, Manchester, 385-395 (1972)
- 21) H. Jenett, H. Bubert and E. Grallath, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **333**, 502-6 (1989)
- 22) A. Thomas *et al.*, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **8**, 11 (1991)
- 23) E. F. Osborn Arnulf Muan, revised and redrawn  
"Phase Equilibrium Diagrams of Oxide Systems," Plate 1, published by the American Ceramic Society and the Edward Orton, Jr., Ceramic Foundation (1960)
- 24) S.-L. Hwang and I.-W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1711 (1994)

# 謝辞

本論文をまとめるにあたり、非常に多くの方から、ご指導ならびにご支援を頂きました。

法政大学工学部物質化学科 浜中廣見教授、守吉佑介教授（現 法政大学マイクロ・ナノテクノロジー研究センター 客員教授）には、筆者が卒業研究生として研究室に配属されてから今日に至るまでの3年間、研究活動、日常生活全般に関して、懇切丁寧なご指導、ご鞭撻を賜りました。心より感謝し、御礼申し上げます。

法政大学工学部物質化学科 中村暢男教授には、本論文の審査過程において、貴重な御教示と御助言と頂きました。

独立行政法人 物質・材料研究機構 ナノセラミックスセンター 非酸化物焼結体グループ 西村聡之主幹研究員、窒化物粒子グループ 広崎尚登グループリーダーには、研修生であった筆者の指導担当者として素晴らしい研究テーマを与えて頂き、また約2年間にわたり本研究を行う上での御指導ならびに非常に貴重な御助言をいただきました。心より御礼申し上げます。

そして、これまで大学生活において充実した時間を共に過ごしてきた池田征史氏、村田直哉氏、渡邊述和氏および同級生諸氏、先輩・後輩一同、そして卒業生の皆様にも心から感謝しています。本当にありがとうございました。

以上に述べました方々及び御氏名を挙げることを略させて頂きました多くの方々に心から厚く御礼を申し上げます。

# 付録

## 5 熱処理中の Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ボールの影響

### 5-1 はじめに

第 2 章での実験結果では、熱処理にともなう粒子径変化はほとんどが増大の方向であり、粒子凝集の抑制は難しいことがわかっている。ボールミルは粉末とボールを容器に入れ、容器内で粒子とボールが衝突することにより粉砕、混合する方法であり、同様にるつぼ内に Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ボールを入れ、ロータリーキルン炉で熱処理することにより、粒子の凝集を抑制し、均一な反応が期待できると考えた。そこでるつぼの中に原料混合粉末とともに Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ボールを入れて、ロータリーキルン炉を用いた熱処理法による Ca- $\alpha$ -SiAlON 粉末の合成を行い、合成粉末の生成相や粒度分布への影響を検討した。

### 5-2 実験方法

原料粉末として  $\alpha$ -窒化ケイ素( $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> : 宇部興産製、SN-E10 グレード)、窒化アルミニウム (AlN : トクヤマ製、F グレード)、炭酸カルシウム (CaCO<sub>3</sub> : 高純度化学製、純度 99.99 %) を使用した。原料粉末は電子分析天秤 (AB304-S、METTLER TOLEDO) を用いて、



の組成になるように、表 5-1 に示したそれぞれの原料粉末の重量を秤取した。原料粉末の混合は窒化ケイ素製乳鉢で 15 分間行った。混合した原料粉末をふたたび電子分析天秤で 3 g 秤量した。この原料混合粉末と Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ボール (SUN-11、 $\phi$  5

mm、ニッカトー) 16, 40, 80 個を BN 製のるつぼに入れた。るつぼはアルミナ製ブランケットで覆い、炉心管の中心部に固定した。

ロータリーキルン炉を用いて、図 5-1 に示した熱処理パターンに従い、熱処理温度 1600 °C、保持時間 1 h、炉心管の回転数は 1 rpm、窒素雰囲気の下で行った。合成試料は、下記の測定により評価した。

#### 粉末 X 線回折測定

粉末 X 線回折は合成試料の生成相の同定のために、RINT ULTIMA III (リガク) を使用し、Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) 線、40 kV、40 mA、スキャン速度 : 0.5 °/min、発散スリット : 2/3°、散乱スリット : 2/3°、受光スリット幅 : 0.6 mm の条件で行った。

#### 分光光度測定

分光光度測定は試料の拡散反射率を調べるために、JASCO V-560 (日本分光) を使用し、200 nm から 800 nm 波長範囲で測定した。

### 5-3 結果と考察

原料混合粉末とともに Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ボールを 16, 40, 80 個入れて合成した各粉末の写真を図 5-2 に示す。3 つの条件で、粒子が激しく凝集している様子が確認できた。また Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ボール 40 個の条件では 5 個、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ボール 80 個の条件では 34 個のボールがるつぼの外に出ていることが確認された。

熱処理温度 1600 °C、保持時間 1 h、炉心管の回転数 1 rpm の条件で、原料混合粉末とともに Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ボールを 16, 40, 80 個入れて合成した各粉末、および比較

試料の熱処理温度 1600 °C、保持時間 1 h、炉心管の回転数 1 rpm、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ボール 0 個の条件で合成した粉末の粉末 X 線回折の結果を図 5-3 に示す。

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ボール 16 個の条件で合成した粉末は、Ca- $\alpha$ -SiAlON、 $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> および BN (Boron Nitride : ICDD カード No. 45-1171) のピークが認められた。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ボール 40 個の条件で合成した粉末は、Ca- $\alpha$ -SiAlON と BN のピークが認められた。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ボール 80 個の条件で合成した粉末は、Ca- $\alpha$ -SiAlON と  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> のピークが認められた。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ボール 16, 40 個の条件で合成した粉末に BN のピークが認められたのは、るつぼの成分が不純物として混入したと考えられる。

分光光度測定の結果を図 5-4 に示す。未反応の原料である  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の残留がなかった Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ボール 40 個の条件で合成した粉末は、可視光領域でほぼ 100 % の拡散反射率であることが確認できた。未反応の原料である  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の残留が見られた Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ボール 16, 80 個の条件で合成した各粉末は、可視光領域で吸収が確認された。BN の残留の影響は認められなかった。

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ボール 16 個 :

写真の様子から、粒子はるつぼの壁面に沿って凝集が進んだと考えられる。熱処理時にボールが動くことによって粒子と衝突し、粒子同士の接触時間が短くなる。そのため Ca- $\alpha$ -SiAlON の生成が完了しなかったと考えられる。

重量や径が異なる粒子とボールは、回転によりるつぼ内で徐々に別れて存在すると考えられる (図 5-5)。液相生成時ボールが転がることにより、ボール表面に液相膜を形成する。液相膜を形成したボールが転がることによって、るつぼ壁面に液相が塗布された。壁面に存在する液相と回転により動いている粒子が接触する。この接触面から Ca- $\alpha$ -SiAlON の生成反応が進行する。よってるつ

ぼ壁面で焼結したと考えられる。

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ボール 40 個 :

写真の様子から、粒子はるつぼの端で凝集が進んだと考えられる。ボールが  
るつぼの外に向かって移動する際に、粒子もるつぼの端に追いやられ、ボール  
による圧力を受けたと考えられる。40 個という Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ボールの量は、るつぼ内  
部で密に存在しているため、ボールや粒子の移動は、緩やかに起こったと考え  
られる。そのため Ca- $\alpha$ -SiAlON の生成反応が完了したと考えられる。

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ボール 80 個 :

写真の様子から、粒子はるつぼの端で凝集が進んだと考えられる。ボールが  
るつぼの外に向かって移動する際に、粒子もるつぼの端に追いやられ、ボール  
による圧力を受けたと考えられる。合成中に 34 個のボールがるつぼの外に出た  
結果から、るつぼ内のボールと粒子は継続的に動いていたため、粒子同士の接  
触時間が短くなった。そのため Ca- $\alpha$ -SiAlON の生成が完了しなかったと考えら  
れる。

#### 5-4 まとめ

粒子の凝集を抑制すること、均一に反応させることを目的とし、原料混合粉  
末とともに Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ボールを加えて合成を行った。しかし Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ボールを入れたこ  
とにより、粒子の著しい凝集が起こった。また  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の残留や BN の混入が認  
められた。BN は、るつぼが Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ボールにより一部磨耗し、不純物として混入  
したと考えられる。この問題は、るつぼの材質を BN よりも高硬度である Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

に変更することによって、解決できると期待している。またコスト面を考慮した場合、BN 製のるつぼの内壁に  $\text{Si}_3\text{N}_4$  を内張りしても、同じ効果が得られると考えている。このようなるつぼの材質を変えた実験も、今後検討の余地があると考えている。

表 5-1 原料粉末の重量比

Material	Chemical composition (wt.%)
$\text{Si}_3\text{N}_4$	71.56
AlN	15.68
$\text{CaCO}_3$	12.76
Total	100.00



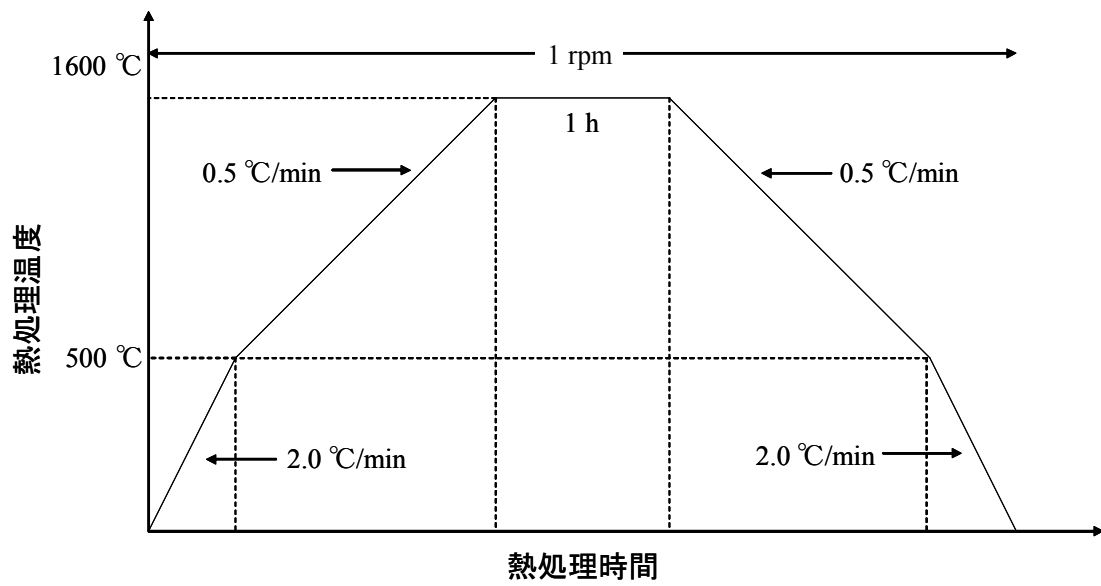


図 5-1 ロータリーキルン炉の熱処理パターン

16 個



40 個



80 個



図 5-2 熱処理温度 1600 °C、保持時間 1 h、ロータリーキルン炉の回転数 1 rpm、  
Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ボールの個数 16, 40, 80 個の条件で合成した粉末の写真

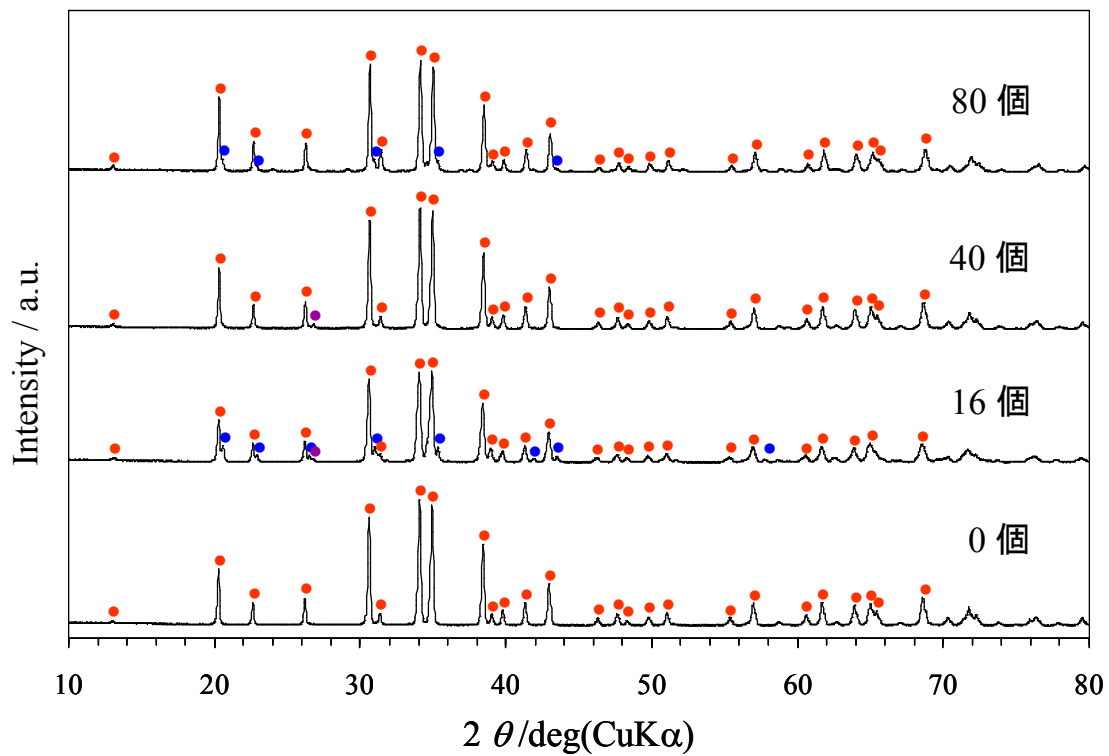


図 5-3 熱処理温度 1600 °C、保持時間 1 h、ロータリーキルン炉の回転数 1 rpm、  
Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ボールの個数 0, 16, 40, 80 個の条件で合成した粉末の  
粉末 X 線回折パターン  
● : Ca-α-SiAlON、● : α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、● : BN

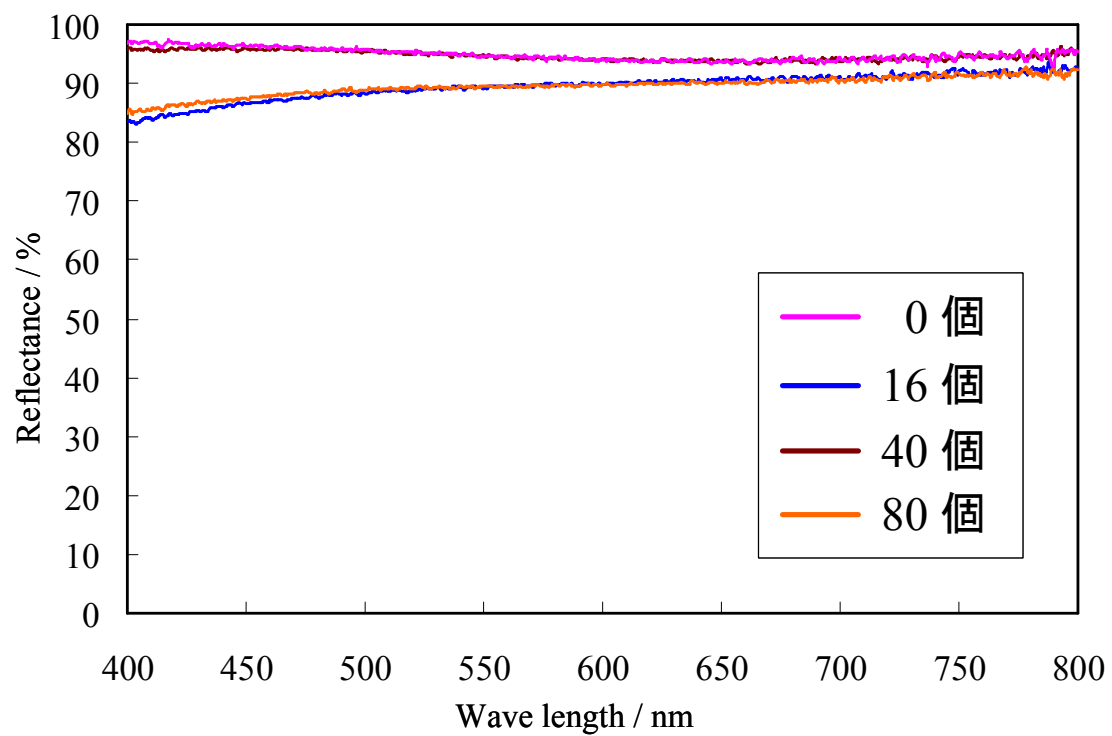


図 5-4 熱処理温度 1600 °C、保持時間 1 h、ロータリーキルン炉の回転数 1 rpm、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  ボールの個数 0, 16, 40, 80 個の条件で合成した粉末の拡散反射率

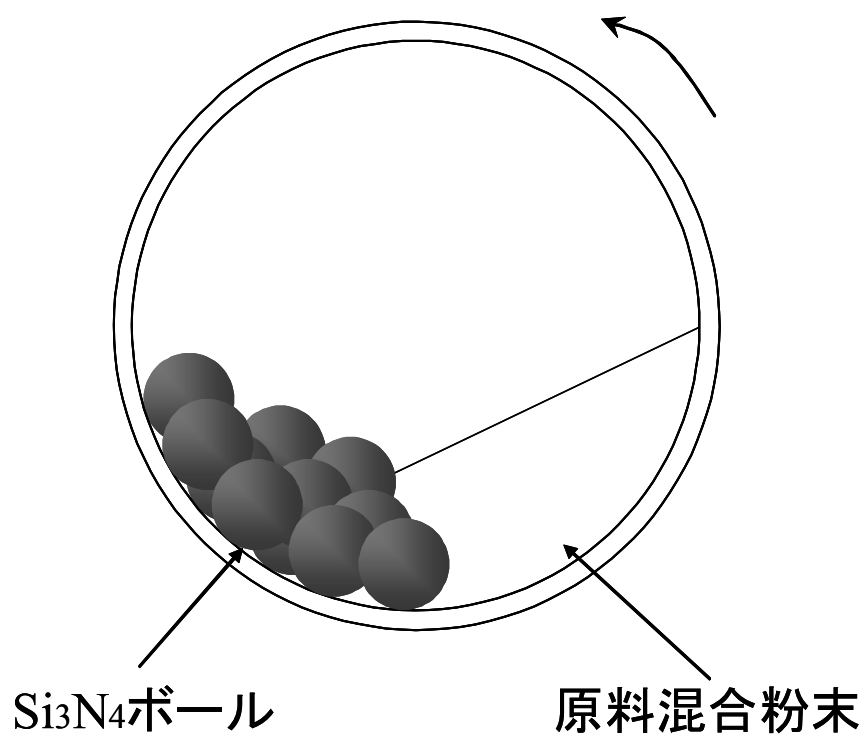


図 5-5 回転時、るつぼ内のイメージ