

平成 22～23 年度 戦略的基盤技術高度化支援事業

「量子ドットによる高輝度LED用ナノ蛍光体の開発」

研究開発成果等報告書

平成 24 年 3 月

委託者：九州経済産業局

委託先：財団法人福岡県産業・科学技術振興財団

目 次

第 1 章 研究開発の概要	．．． 1
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	．．． 1
1-2 研究体制	．．． 3
1-3 成果概要	．．． 7
1-4 当該プロジェクト連絡窓口	．．． 7
第 2 章 各色ナノ蛍光体の構造最適化	．．． 8
2-1 複合粒子用迅速スクリーニングシステムの開発	．．． 8
2-2 ナノ蛍光体の複合構造最適化	．． 11
2-3 表面改質条件の探索	．． 12
第 3 章 量産化プロセスの検討	．． 15
3-1 量産化プロセスの検討	．． 15
第 4 章 実用化プロセスによる評価	．． 18
4-1 薄膜化プロセスによる評価	．． 18
4-2 デバイス化プロセスによる評価	．． 19
最終章 全体総括	．． 22

第 1 章 研究開発の概要

N S マテリアルズ株式会社	代表取締役	金海 榮一
	材料研究開発部 研究員	田中 雅典
	材料研究開発部 研究員	渡邊 厚介
	機器製造部 部長	小川 智之
独立行政法人産業技術総合研究所	生産計測技術研究センター	
	主任研究員	中村 浩之
	チームリーダー	前田 英明
	主任研究員	宮崎 真左也
	主任研究員	山下 健一

【概要】

独自のマイクロリアクター技術による超精密化学合成技術を用いて、これまで開発してきた量子ドットをLED蛍光体に適する結晶性、複合構造、表面修飾などの物性に最適化し、高い輝度、自在な蛍光（発光）の色調、光透過性など、優れた光学的特性を有するLED用ナノ蛍光体を開発する。これは薄膜プロセスへの応用が期待され、LEDデバイスやディスプレイパネルの高機能化につながる。

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

1-1-1 研究開発の背景

LEDバックライトは、液晶パネルディスプレイ用バックライトとして、高い発光効率、低消費電力、長寿命という優位性から広く採用がはじまっている。これらのバックライト用をはじめ、照明用LEDのほとんどは青色発光LEDに蛍光体を被せて蛍光させ、それを発光色としている。従来、この蛍光体には酸化物を主成分とした、数～数十 μm サイズのドープ型発光粒子が利用されているが、これらは光学的に見れば粗粒子であることやその材料由来の特性から様々な課題がある。我々は、これまでに半導体蛍光ナノ粒子である量子ドットの研究開発を続けてきた。この量子ドットは従来からの蛍光体の課題を解決する様々な特性を持ち合わせるものであり、この量子ドットをLED用に最適化することで、量子ドットによる高輝度LED用ナノ蛍光体の開発を行なうに至った。

1-1-2 研究目的及び目標

本研究の目的は、ディスプレイの高効率化、高精細化、高機能化に向けた、バックライトLED用ナノ蛍光体を開発することである。我々の独自のマイクロリアクター技術による超精密化学合成技術を用いて、これまで開発してきた量子ドットをLED蛍光体に適する結晶性、複合構造、表面修飾などの物性に最適化し、

高い輝度、自在な蛍光（発光）の色調、光透過性など、優れた光学的特性を有するLED用ナノ蛍光体を開発する。

本委託業務の研究項目（テーマ）とその技術的目標値は次の通りである。

各色ナノ蛍光体の構造最適化

・研究項目 複合構造用迅速スクリーニングシステムの開発

産総研で開発されたナノ粒子合成用コンビナトリアル合成装置の技術をもとに、複合構造用迅速スクリーニングシステムの開発を行う。

*目標値：50条件/dayの処理能力

・研究項目 ナノ蛍光体の複合構造最適化

複合構造用迅速スクリーニングシステムの活用を中心とした複合構造の最適化を行う。

*目標値：480～700nmの波長域における4波長（選定）のナノ蛍光体候補を合成

：高輝度（絶対量子収率>85%）

：200℃で4時間の熱処理への耐性

・研究項目 表面改質条件の探索

目的の樹脂に対して、ナノ蛍光体を使用可能な濃度で安定的に分散を行う。

*目標値：エポキシ系またはアクリル系樹脂への1wt%での安定分散

量産プロセスの検討

・研究項目 量産プロセスの検討

ナノ蛍光体を量産する際の課題について検討を行い、目標値が達成可能である検証データを得る。

*目標値：コスト15万円/g以下、10g/dayを実現するための検討を行う。

実用化プロセスによる評価

・研究項目 薄膜化プロセスによる評価

ガラス系基板やシリコン系基板への成膜条件を検討し、多層化などによる色調調整を検討する。

*目標値：薄膜化プロセスの確立

・研究項目 デバイス化プロセスによる評価

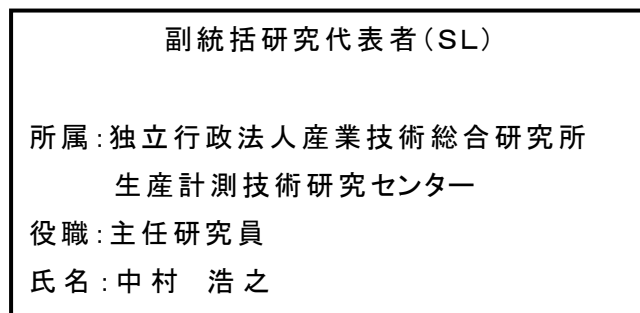
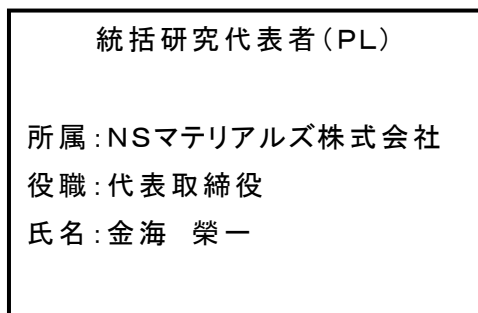
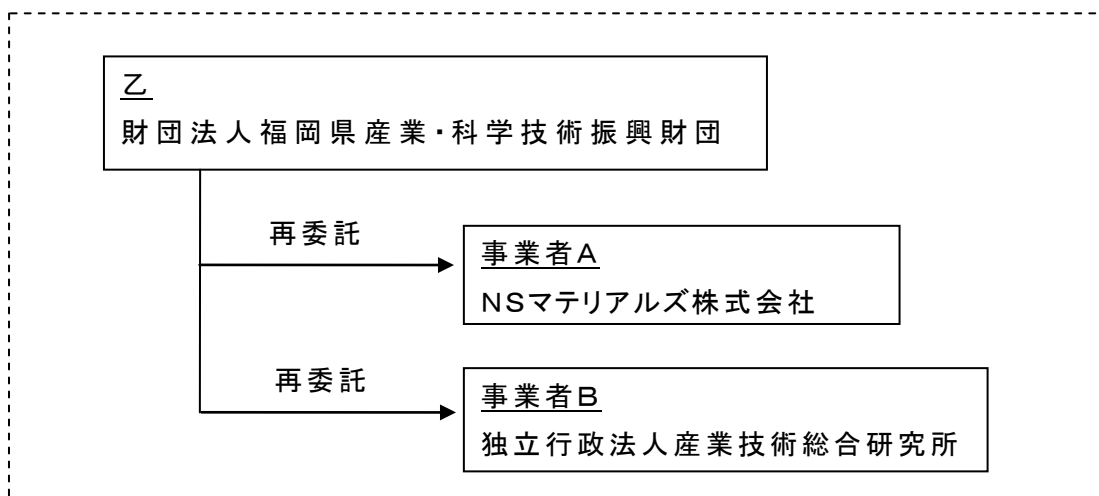
ナノ蛍光体をLEDデバイスに適用し、基本性能評価を実施する。

*目標値：デバイスメーカーでのプレ評価

1-2 研究体制

1-2-1 研究組織及び管理体制

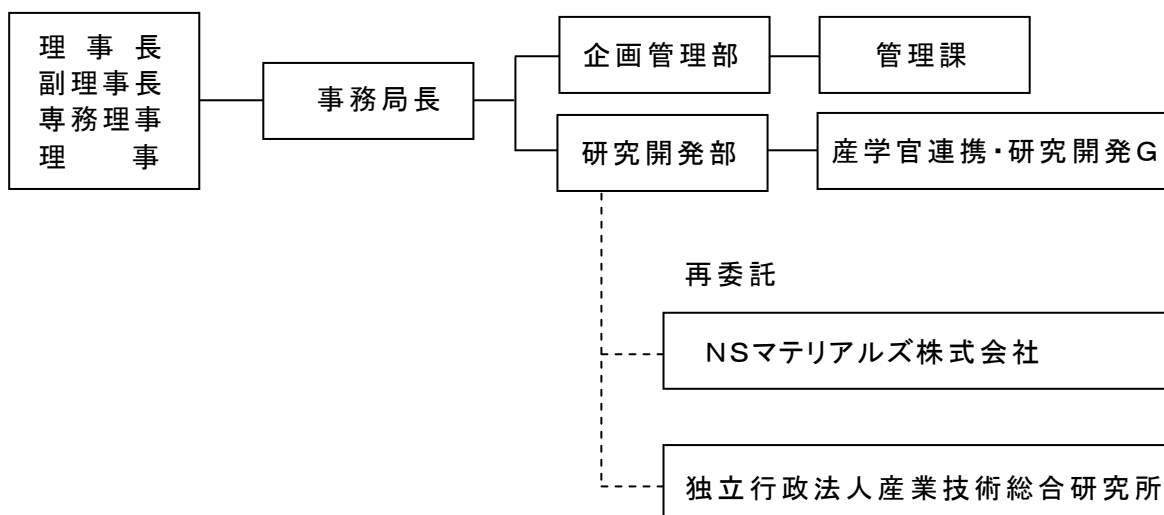
(1) 研究組織 (全体)



(2) 管理体制

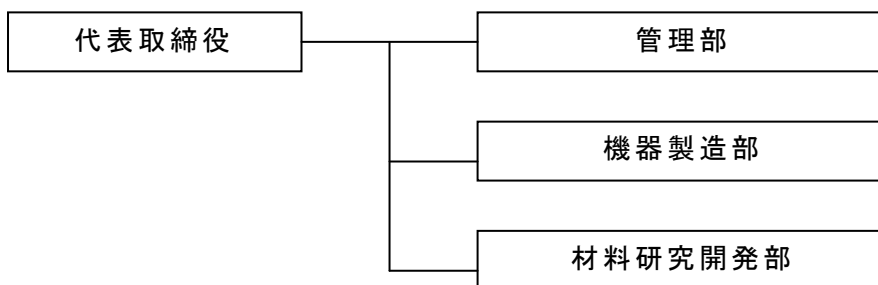
① 事業管理者

[財団法人福岡県産業・科学技術振興財団]

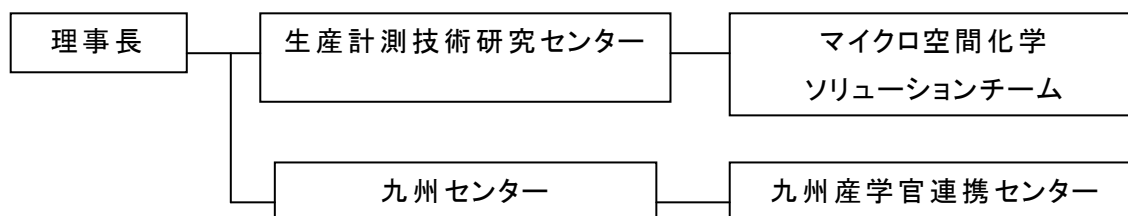


②（再委託先）

NSマテリアルズ株式会社



独立行政法人産業技術総合研究所



1 - 2 - 2 管理員及び研究員

【事業管理者】 財団法人福岡県産業・科学技術振興財団

① 理員

氏名	所属・役職	備考
中村 裕章	研究開発部 部長	
中村 憲和	研究開発部 主幹	
内野 正和	研究開発部 専門研究員	
石川 正洋	研究開発部 主任主事	
江田 智子	研究開発部 サブマネージャー	
松尾 朱三江	研究開発部 サブマネージャー	
小村 和彦	企画管理部 管理課長	
平田 学	企画管理部 事務主査	
舩添 史和	企画管理部 主任主事	

【再委託先】※研究員のみ

NSマテリアルズ株式会社

氏名	所属・役職	備考
金海 榮一	代表取締役	PL
田中 雅典	材料研究開発部 研究員	
渡邊 厚介	材料研究開発部 研究員	
小川 智之	機器製造部 部長	

独立行政法人 産業技術総合研究所

氏名	所属・役職	備考
中村 浩之	生産計測技術研究センター 主任研究員	SL
前田 英明	生産計測技術研究センター チームリーダー	
宮崎 真左也	生産計測技術研究センター 主任研究員	
上原 雅人	生産計測技術研究センター 研究員	
山下 健一	生産計測技術研究センター 主任研究員	

1-2-3 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

(事業管理者)

財団法人 福岡県産業・科学技術振興財団

(経理担当者) 企画管理部 管理課長 小村 和彦

(業務管理者) 研究開発部 部長 中村 裕章

(再委託先)

NSマテリアルズ株式会社

(経理担当者) 管理部 経理担当 石橋 由紀

(業務管理者) 代表取締役 金海 榮一

独立行政法人産業技術総合研究所九州センター

(経理担当者) 九州産学官連携センター 総括主幹 山口 秀樹

(業務管理者) 生産計測技術研究センター 主任研究員 中村 浩之

1 - 2 - 4 他からの指導・協力者名及び指導・協力事項

推進委員会委員

(外部推進委員)

氏名	所属・役職	備考
菅沼 利之	稲畑産業株式会社 取締役執行役員 経営企画室長	アドバイザー
花畑 誠	日産化学工業株式会社 機能性材料事業部 企画開発部長 理事	アドバイザー

(内部推進委員)

氏名	所属・役職	備考
金海 榮一	NSマテリアルズ株式会社 代表取締役	PL
中村 浩之	独立行政法人産業技術総合研究所 主任研究員	SL
前田 英明	独立行政法人産業技術総合研究所 チームリーダー	委
田中 雅典	NSマテリアルズ株式会社 研究員	委
小川 智之	NSマテリアルズ株式会社 機器製造部長	委
中村 裕章	財団法人福岡県産業・科学技術振興財団 研究開発部長	
太田 嘉孝	財団法人福岡県産業・科学技術振興財団 産学コーディネータ	

1-3 成果概要

1-3-1 研究項目「1. 各色ナノ蛍光体の構造最適化」

本研究項目は、次のサブ研究項目で構成されている。

- ・ナノ蛍光体の複合構造最適化
- ・表面改質条件の探索

「ナノ蛍光体の複合構造最適化」では、平成22年度に開発した複合ナノ粒子用スクリーニングシステム（以下、スクリーニングシステム）を用いて、平成22年度の実施により得られた3波長のナノ蛍光体候補の最適化を進め、平成23年度に4波長のナノ蛍光体の複合構造最適化を実施し、目標値である絶対量子収率85%以上、耐熱性150℃2hrのナノ蛍光体の開発を達成した。

「表面改質条件の探索」では、平成22年度に表面改質条件探索の手法を構築し、さらに平成23年度に、同手法により迅速な表面改質条件探索を行い、目標値であるエポキシ系樹脂への1wt%の安定分散を達成した。さらに、川下企業から提供を受けたシリコン系、フッ素系、ガラス系の封止材についても安定分散可能な条件を見出した。

1-3-2 研究項目「2. 量産プロセスの検討」

「量産プロセスの検討」では、目標値である10g/dayの生産量と15万円/gの製造コストを達成するための課題を抽出し、その達成のための処理能力とコスト低減のための課題に着目して、それぞれ解決のための検討と基礎実験による検証を行い、目標値達成とともに、今後の量産設備導入のためのアウトライン設計に必要なデータを得ることができた。

1-3-3 研究項目「3. 実用化プロセスによる評価」

本研究項目は、次のサブ研究項目で構成されている。

- ・薄膜化プロセスによる評価
- ・デバイス化プロセスによる評価

「薄膜化プロセスによる評価」では、国内有力川下企業と薄膜化による評価を開始したが、検証については川下企業の都合により、次年度から行うこととなっている。

「実用化プロセスによる評価」では、国内有力川下企業3社への評価サンプル提供を実施し、ナノ蛍光体をデバイスに適用して基本的な光学特性等の評価が終了し、目標値であるデバイス化プロセスによるプレ評価を達成した。

1-4 当該プロジェクト連絡窓口

財団法人 福岡県産業・科学技術振興財団 研究開発部

TEL：092-725-2781

FAX：092-725-2786

第2章 各色ナノ蛍光体の構造最適化

NSマテリアルズ株式会社	代表取締役	金海 榮一
	材料研究開発部 研究員	田中 雅典
	材料研究開発部 研究員	渡邊 厚介
独立行政法人産業技術総合研究所	機器製造部 部長	小川 智之
	生産計測技術研究センター	
	主任研究員	中村 浩之
	チームリーダー	前田 英明
	主任研究員	宮崎 真左也
	研究員	上原 雅人
	主任研究員	山下 健一

2-1 複合粒子用迅速スクリーニングシステムの開発

2-1-1 序論

産業技術総合研究所（以下、産総研）が開発したナノ粒子合成用コンビナトリアル合成装置を基に基本仕様を決定した装置を導入し、マイクロリアクターの組込や追加工などの改造を行い、複合粒子用迅速スクリーニングシステムとして完成させた。この複合粒子用迅速スクリーニングシステムは、複数の微量中圧ポンプ、ポンプから送られる原料を混合する混合器、様々な温度条件が作り出せる恒温ユニット、流路切替バルブなどから構成されたコンビナトリアル合成装置を2系統もち、吸光光度・蛍光分光分析機器と、2系統を連動（カスケード）させるための切替バルブなどから構成されている。それぞれの系統毎に、反応温度、原料濃度、反応時間などの合成条件や、流路の切替えなどの動作を制御し、複合構造ナノ蛍光体を合成するものである。また、各反応条件による生成物の分析測定結果が自動的に取り込める。この基本仕様の装置にマイクロリアクターの組込や追加工などの改造を行い、複合粒子用迅速スクリーニングシステムとして完成させた。

2-1-2 実施内容

産総研が開発した、ナノ粒子合成用コンビナトリアル合成装置をもとに、複合粒子用迅速スクリーニングシステムの開発に必要と考えられる基本仕様を検討し、さらにマイクロリアクターの組込や追加工などの改造を行い、複合粒子用迅速スクリーニングシステムを開発した。産総研が開発したナノ粒子合成用コンビナトリアル合成装置1台分に相当するシステムを左右に2系統配置し、中央部にはカスケードに必要な切替バルブや、分光分析部を配置している。制御用ソフトウェアはExcelで条件データを取込可能となっており、システムが稼働中でも、他のPCで条件データを制作することが可能である。また、得られた分光分析データはtxtまたはcsv形式で出力される。産総研では、この出力されるデータを簡便に分析できるデータ解析用マクロプログラムを開発しており、

これを使用することで様々なパラメータに関するデータ分析が可能となっている。

これまで、主としてナノ蛍光体のコアのみで反応条件最適化を行うことで比較的輝度の高いコア粒子を合成し、それをもとに、コア/シェルⅠ、コア/シェルⅠ/シェルⅡの複合構造ナノ蛍光体の研究開発を進めてきた。実用化に必要な輝度および耐性が高い複合構造ナノ蛍光体を得るためには、シェル（Ⅰ）およびシェル（Ⅱ）でコア粒子を被覆する必要がある。従来はシェル（Ⅰ）の被覆条件最適化した後、シェル（Ⅱ）の被覆条件最適化を行ってきた。しかし、シェル（Ⅰ）において輝度が一番高い被覆条件がシェル（Ⅱ）の最適条件とマッチングするとは限らない。例えば、シェル（Ⅰ）の結晶性や膜厚の違いで、それほど輝度が高くないでもシェル（Ⅱ）の被覆後は輝度が高くなる可能性があると考えられ、これらの条件の組み合わせは膨大となる。従って、複合構造の最適化には複合構造用のスクリーニングシステムの開発が必要であった。

複合粒子用迅速スクリーニングシステムの稼働手順を示す。以下は条件設定からデータ解析までの流れの概要である。

- ① Excel ファイルへ条件を記入
- ② ソフトウェアへのデータ転送
- ③ 複合粒子用迅速スクリーニングシステムの稼働
- ④ 稼働時のオンライン測定（吸光光度、蛍光光度分析）
- ⑤ データ解析
- ⑥ グラフ作成

複合粒子用迅速スクリーニングシステムの稼働を始めるにあたり、パラメータや合成条件の設定はナノ蛍光体複合構造の最適化に最も重要な要素である。これは、これまでの知見やノウハウから得られているものに加えて、実験による課題の検証などを必要とする。このための検証実験は、産総研が開発したナノ粒子合成用コンビナトリアル合成装置による、コア/シェル（Ⅰ）被覆粒子の合成にて実施した結果、次のような課題が抽出され、その対策を実施した。

① マイクロリアクターキャピラリーの延長と合成反応用恒温槽サイズ

これまでの産総研で開発されたナノ粒子合成用コンビナトリアル合成装置による最適化実験に用いるマイクロリアクターキャピラリーは3 m程度で収まるものがほとんどであったため、その合成反応用恒温槽サイズは5 cm³程度であったが、複合粒子用迅速スクリーニングシステムでは、これまでよりも大きいサイズの恒温槽を採用した。

② 送液ラインの耐圧

前述（課題①）のマイクロリアクターキャピラリー長は、送液ポンプからマイクロリアクターキャピラリーの送液ラインにおいて圧力が大きく上昇するということにもつながるため、耐圧性の向上を図った。

③ 送液ポンプの不安定

様々なパラメータによる合成実験では、しばしば各送液ポンプの流量に大きな差が出る場合があり、流量の少ない送液ポンプ側が不安定になるという問題が発生した。そのため、各ポンプの逆流防止等で安定化を図った。

④ 送液ライン内での析出、閉塞

様々なパラメータによる合成実験では、原料溶液からの析出物などから、マイクロリアクターキャピラリーが閉塞するという問題が発生した。そのため、閉塞を抑止する方策をとった。このようなハードウェア面での対策も実施し、複合粒子用迅速スクリーニングシステムを開発し、その評価を行った結果、目標値である50条件/dayの処理能力を達成した。

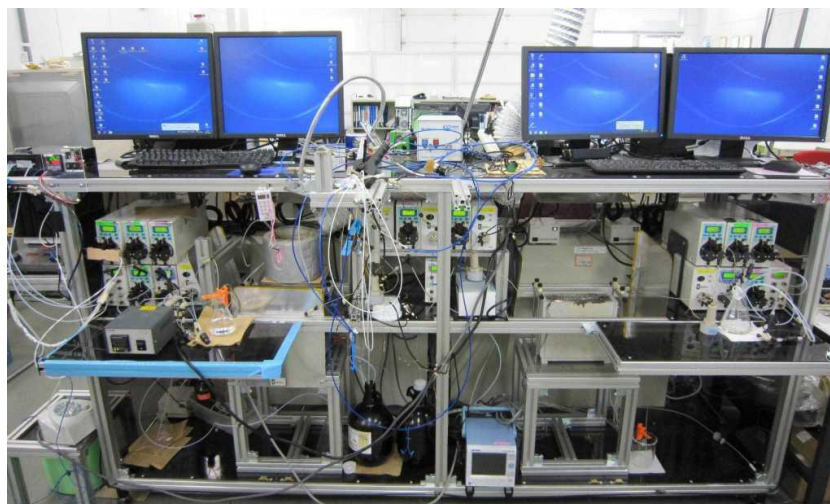


図 2-1 開発した複合粒子用迅速スクリーニングシステム

2-1-3 課題と対策

前述のように、複合粒子用迅速スクリーニングシステムは開発を終了し、順調な稼働となっているが、2つの課題が確認された。1つは、想定以上に複合粒子用迅速スクリーニングシステムの処理速度が高く、現状ではコア粒子の合成が追いつかないことである。そのため、平成23年度に複合粒子用迅速スクリーニングシステムのシステムIとシステムIIを別々に稼働できるように改造を行い、一方で複合構造の最適化、一方ではコア粒子の合成という2つの処理を同時に行えるようにし、必要量のコア粒子合成を確保した。(過去形の方が良いのではないのでしょうか?)

また、各パラメータの条件設定の煩雑の課題がある。これらはExcelを用いて全くの手作業で行っているが、パラメータの組合せが多岐にわたり、効率的でない。そのため、この条件設定の自動化を検討した。(自分は、過去形のような気がしましたが、今後のことなのではないでしょうか?)

2-1-4 まとめ

複合粒子用迅速スクリーニングシステムの開発における最終目標である、50条件/1day以上の処理能力を持つ複合粒子用迅速スクリーニングシステムを開発した。コア/シェルIの複合構造最適化では66条件/16hrの処理能力であり、コア/シェルI/シェルIIの複合構造最適化では40条件/6hrの処理能力であった。また、上の報告の通り、予め検証実験による課題抽出とその対応策の検討を進めていたことで順調な稼働となった。

2-2 ナノ蛍光体の複合構造最適化

2-2-1 序論

ナノ蛍光体の複合構造は、熱耐性などの耐久性や輝度などの物性そのものを決定する重要な要素である。また、白色LEDを作製するに当たり、複色のナノ蛍光体が必要となる。この複合構造をLED用ナノ蛍光体に適するように最適化することが、本研究項目の目的である。本事業で目的としているナノ蛍光体は、高輝度かつ耐久性（熱的・化学的安定性）を持つ必要がある。そのためにはコア粒子だけでは不十分であり、コア／シェル構造にすることが高輝度化と耐久性向上に必要なことであり、コア／シェル（Ⅰ）／シェル（Ⅱ）の3層構造とした。このような3層構造では、それぞれの工程で多数の合成パラメータが存在し、これらの合成条件の中からナノ蛍光体として最適な物性が得られる合成条件を見出さなければならない。平成22年度に開発した複合構造スクリーニングシステムを用いることで、原料種類、濃度、反応温度、反応時間などの多様で膨大なパラメータの相互的な組合せの中から効率的に最適条件を迅速に見出すことが可能となった。

2-2-2 実施内容

平成22年度においては、複合構造スクリーニングシステムの開発が終了する間、従来法により、まず、コア、コア／シェルⅠ、コア／シェルⅠ／シェルⅡの合成条件について、輝度や蛍光波長変化量などを指標として検討を行い、ナノ蛍光体合成の再現性を確立した。また、複合構造スクリーニングシステムの開発後には、このシステムを用いてナノ蛍光体3波長の候補を合成した。

平成23年度においては、スクリーニングシステムの改造により高効率化を図り、各色ナノ蛍光体複合構造の最適化を実施した。コアの発光（蛍光？）波長は粒径に依存し、高量子収率のコアを合成するためには、合成条件に対する傾向を知らなければならない。これまで550nm（緑色）のコアは産総研で得られた知見から、そのパラメータをより詳細に検討し、各波長域でのコアの最適合成条件探索を行った結果、最終目標波長（540, 570, 600, 640nm）を与えるための各コア粒子（4種）において、これまでに比べて高量子収率のナノ粒子を迅速に開発できた。次に、スクリーニングシステムを用いてシェル（Ⅰ）とコアの合成を検討し、目標とした絶対量子収率を持たせるためのシェル（Ⅰ）被覆手法の確立に成功した。次に、得られたシェル（Ⅰ）被覆したナノ粒子にシェル（Ⅱ）被覆を行う合成条件をスクリーニングシステムを用いて検討した。その結果、新たに検討した添加剤を使用し、目的波長を得るための複合構造最適化を行い、最終的に目標値である4波長（540nm、570nm、600nm、640nm）で量子収率85%を達成した。

また、耐熱性向上の目的は、樹脂分散の際の特性低下の抑止であるため、硬化条件が150℃2hrの樹脂に、高量子収率が得られたナノ蛍光体を分散させて硬化前後の絶対量子収率の測定を行った結果、硬化前後の量子収率に減衰などの変化は無く、目標値

である150℃2hrの耐熱性を達成した。

2-2-3 課題と対策

開発した各色のナノ蛍光体は、使用する原料によっても物性に影響を与える場合があり、量産化によるさらなる低コスト化を考慮して生産性を向上させる必要がある。そのため、補完研究として、より高い生産性と低コスト化を与える条件をスクリーニングシステムにより追求する。

2-2-4 まとめ

複合構造用迅速スクリーニングシステムにより、最終目標値である4波長(540nm、570nm、600nm、640nm)のナノ蛍光体合成を実施した結果、ナノ蛍光体のコアおよび複合構造を最適化することにより、4波長すべてのナノ蛍光体について絶対量子収率85%は達成した。また、耐熱性150℃2hrの目標についても、樹脂硬化前後の量子収率が変化していないことから達成した。今後は、デバイス化評価によりフィードバックされる結果から、実用化に必要なナノ蛍光体の改良や改善を行う。

2-3 表面改質条件の探索

2-3-1 序論

ナノ粒子に関する研究は、ここ10年程の間に急速に進展した。特に、ナノ粒子合成に関しては非常に多くの研究が発表され、多様な物質からなる様々な形態・構造のものが種々の目的で開発されてきており、現在も精力的な研究が続けられている。しかし、ナノ粒子の利用を考えると、単独で使われることはむしろ少なく、例えば、ポリマーへの分散やインクジェット用インク、バイオタグなど、他の材料や分子などと組み合わせで使われる事が多い。ところが、合成されたままのナノ粒子の表面は、そのような多様な応用すべてに適応できない。よって、適切な表面への改質する事ができなければ現実的利用は困難であり、ほとんどの用途でナノ粒子表面の改質・修飾技術は極めて重要な技術である。本研究開発では、多様なニーズはあってもノウハウ的である表面改質の手法を効率的に行うための手法を構築し、実際にLED製造メーカーである川下企業が望む形で提供を可能にする事を目的としている。本事業ではナノ蛍光体のような先端材料の高速開発の方法論を確立することも、大きな役割の一つであるととらえ、まず、高輝度蛍光体量子ドットの表面改質条件を効率的に探索する方法論を構築することで、表面改質条件探索に必要な時間と労力を低減させることを目指した。さらに、本事業で開発した手法を実際に表面改質に利用してその有効性を示すと共に、後述する川下企業での評価に能う特性のナノ蛍光体分散封止剤を得ることを目指した。

2-3-2 実施内容

一般に、粒子の表面改質には、数時間の処理時間をおく場合も多い。このためまず我々は、マイクロバッチを利用した高輝度蛍光体量子ドットの表面改質条件を効率的に探索する方法論を構築することで、効率的な条件検討を行い、必要な時間と労力を低減させ

る方法の構築を行った。なお、このような方法は、ナノ蛍光体の封止剤への分散のみならず、多様な目的のためのナノ粒子表面改質に利用できると考えている。

ここでは我々は、マイクロバッチを用いる方法を構築した。基本的には、約100個のマイクロバッチを用いて、それぞれ異なる条件でナノ粒子の表面改質・および評価を行えるようにし、さらに、封止剤中への改質ナノ蛍光体の分散を行って最終的に硬化させて、蛍光体を分散した封止剤の評価を行えるようにした。評価・分析は、マイクロバッチ中での分析と、LED担持後の分析の両方を行えるようにした。我々が開発した方法により、一日100条件以上の条件検討を行うことが可能になった。この方法を利用して、ナノ蛍光体の表面改質を行い、トルエンへの1wt%以上での安定分散をはじめとして、フッ素系溶媒など各種溶媒への安定分散を達成した。さらに、封止剤に関しては、目標としたエポキシ系封止剤への1wt%の安定分散を達成し、ほかにも、シリコン系などの封止剤へ、ナノ蛍光体の蛍光量子収率を85%程度に保ったままでの安定分散を実現するなど、当初予定した以上に多様な封止剤への分散を行う事ができた。


これらの検討の具体的な例として、図2-2に、エポキシ樹脂封止剤への1wt%の濃度でのナノ蛍光体の分散について検討を行った際の最終段階のスクリーニングの結果を示す。ここでは、表面改質材として、①～④の4種類の有機物を用い、ポリマー系分散剤としては、A(アニオン系)、B(ノニオン系(I))、C(ノニオン系(II))を用い、1wt%の濃度のナノ蛍光体の封止中への分散を試みた。各セルでの条件を最上段の表に示す。ここに示した結果の封止剤は、すべてこの条件で硬化している。中段に示した、未蛍光時の写真と、700nmの吸光度の値(この値が0.1以下だと、ナノ粒子の凝集による濁りは殆どないことを示す)から、表面改質材、分散剤共に無添加の状態は、ナノ蛍光体が凝集して濁っていることが分かる。これに対して、適切な界面活性剤の添加や表面改質によりナノ蛍光体の分散状態が良いことも、中段の写真および表から分かる。一方、蛍光強度は、条件によっては低下することがわかる。(例えば、界面活性剤A,Cのみの添加の場合は、分散性は向上するが、蛍光強度が低下する)。これに対して、①～④の界面活性剤を添加した場合、特に①および④の表面改質材を用いたときに蛍光強度の低下がよく抑えられることが分かる。中でも、(表面改質剤①のみ)、(界面活性剤A+表面改質材③)、(界面活性剤C+表面改質剤②)、そして、(界面活性剤C+表面改質材④)の組合せで、ナノ蛍光体の封止剤中での安定分散を保ちつつ、分散による蛍光強度の低下を抑制できることが分かった。

以上のように、本研究開発で開発したスクリーニング手法を用いて、ナノ蛍光体をエポキシ系封止剤に1wt%の濃度で安定分散させて硬化させる条件を探索することができた。

サンプルの並び

無添加	①	①+A	①+B	①+C
A	②	②+A	②+B	②+C
B	③	③+A	③+B	③+C
C	④	④+A	④+B	④+C

ベースライン吸光度(700nm)

	0.400	0.076	0.019	0.203	0.253
	0.007	0.824	0.022	0.350	0.003
	0.924	0.536	0.015	0.238	0.794
	0.009	0.855	0.013	0.401	0.006

蛍光強度

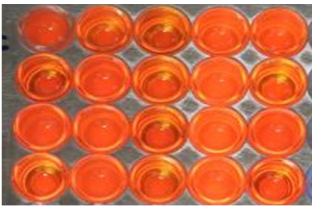
	1382126.8	1435177	1222473	1654891	2105908
	1042936.8	1328788	1360061	1293982	1318783
	1559456.6	1119793	1172431	1060919	1498329
	996150.84	1462193	1194151	1216959	1327402

図 2 - 2 エポキシ系封止剤へのナノ蛍光体分散検討結果

2 - 3 - 3 課題と対策

現状の課題としては、表面改質条件検討にある程度の量の蛍光ナノ粒子が必要な事であるが、1条件あたりの使用量の低減や、今後は、最適化された蛍光ナノ粒子を大量に合成、精製して検討を行う事で解決されると考える。

また、封止材は多種多様なものが使用されていることが判明したため、今後も川下企業からのサンプルや情報の提供を受けて補完研究を行う。

2 - 3 - 4 まとめ

平成22年度に確立したマイクロバッチを用いたナノ蛍光体の封止剤への安定分散条件探索法を、平成23年度では半自動化したシステムを構築し、これを用いることで、エポキシ系封止剤、川下企業が希望する、シリコーン系、フッ素系封止材、ガラス系封止材への安定的な高量子収率分散を達成した。

第3章 量産プロセスの検討

N S マテリアルズ株式会社	代表取締役	金海 榮一
	材料研究開発部 研究員	田中 雅典
	材料研究開発部 研究員	渡邊 厚介
	機器製造部 部長	小川 智之
独立行政法人産業技術総合研究所 生産計測技術研究センター	主任研究員	中村 浩之
	チームリーダー	前田 英明
	主任研究員	宮崎 真佐也
	主任研究員	山下 健一

3-1 量産プロセスの検討

3-1-1 序論

各色ナノ蛍光体の構造最適化により得られた、目標値を満たすナノ蛍光体の合成条件結果に基づき、最終目標である製造コスト15万円/g以下、製造量10g/dayを実現するための検討に着手した。具体的には、量産時におけるボトルネックを解消するため、物性に大きな影響を及ぼすプロセスを特定し、そのプロセスが大量処理に際しても安定的となるような合成・処理条件について検討および検証を行った。

3-1-2 実施内容

平成22年度では、その時点でのナノ蛍光体合成方法の各プロセスにおいて、量産プロセスに至る場合に課題となる要因を抽出した。

- ①処理能力（キャピラリー再選定・並列化）
- ②洗浄方法（洗浄方法・溶媒見直し）
- ③各反応種の高濃度化

平成23年度では、これらの課題について具体的な解決策の検討を行った。

①処理能力（キャピラリー再選定・並列化）については、反応器として用いるキャピラリーについて、長さ、内径を大きくして体積を増大させることで処理能力は飛躍的に増大することが可能であるため、複合粒子用迅速スクリーニングシステムにより、ナノ蛍光体の合成に影響がない条件に収まる条件検討を行い、ナノ蛍光体の目的の物性を損なうことなく合成可能な条件を探索し、処理能力の増大を検証した結果、8～12倍の処理能力を実現した。併せて、キャピラリーの並列化について、キャピラリーを分岐する方法も検証し、1%程度の誤差での高い精度で並列化が可能であることを確認し、目標の処理能力を達成した。

②洗浄方法（洗浄方法・溶媒見直し）については、合成プロセスの洗浄工程を

見直し、より安価な溶媒への変更、溶媒使用量減、遠心処理高速化の検討および検証を行った。溶媒は2種の異なる溶媒の混合比を調整することで、使用量が1/2となり、安価な溶媒への代替も実現した。これにより溶媒のコストはこれまでの1/10となった。遠心分離については洗浄方法の検討結果により処理量が大幅に低減したことに伴い、処理能力、時間短縮と作業を簡素化させることを実現した。

③高濃度化合成の検討についても、②洗浄方法（洗浄方法・溶媒見直し）が大きく影響しており、洗浄方法の見直しでこれまでの数倍の濃縮化を実現し、その後のプロセスにおける処理量の低減化につながった。

以上のような、量産プロセスにおいて抽出された課題に対する検討および検証結果から、ナノ蛍光体合成の各プロセスにおいて、図3-1のようなコストダウンに繋がり、目標値であったコスト15万円/g以下と、10g/dayの生産量を達成した。

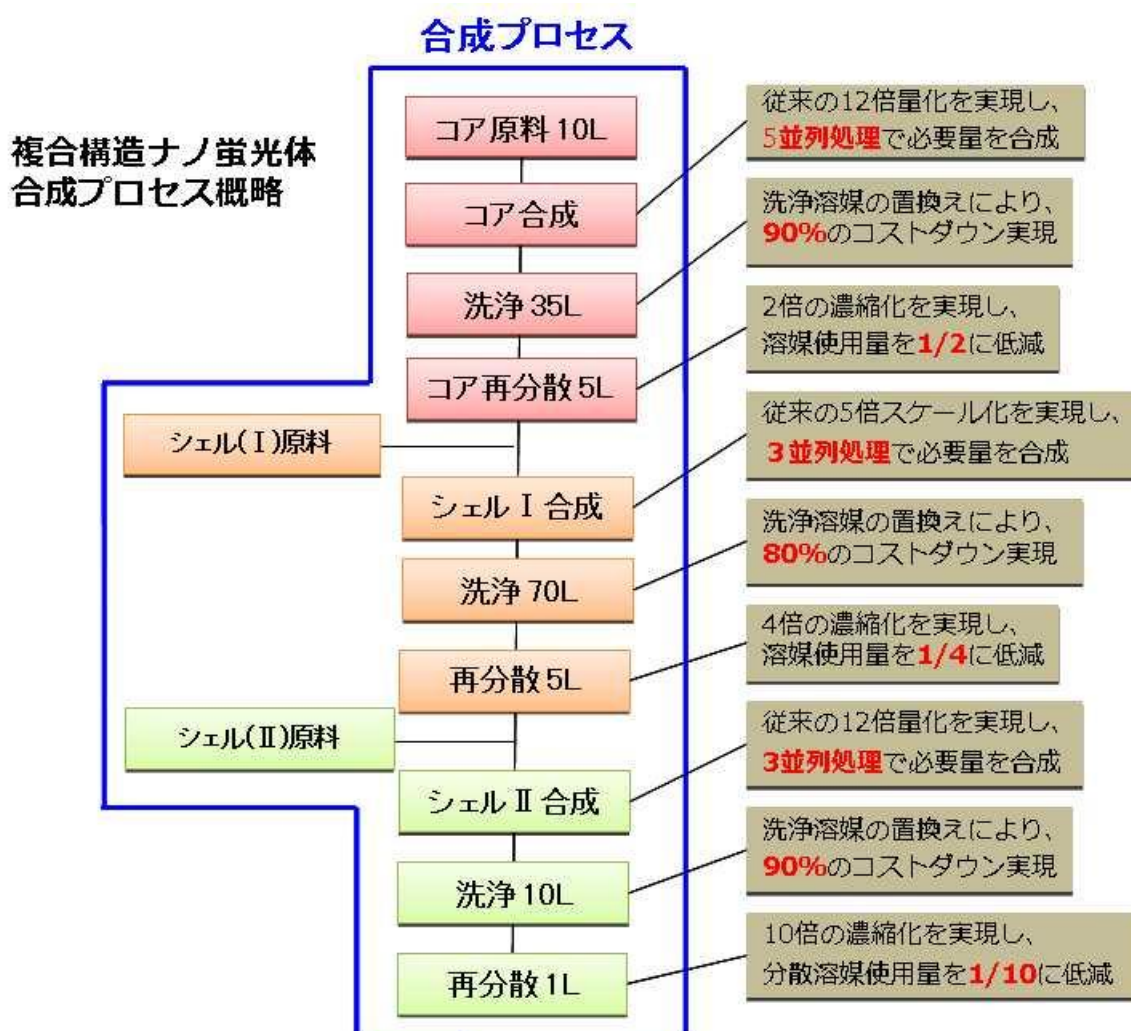


図3-1 検討後の複合構造ナノ蛍光体合成プロセス

3-1-3 課題と対策

今後の課題としては、本年度の検証結果に基づいた量産プロセスの実証である。次に、更なるコストダウンを図るため、各原料をより安価な他メーカー品などへ変更する必要がある、スクリーニングシステムを用いて、変更した原料によるナノ蛍光体合成を行い、現状の原料で合成したナノ蛍光体との絶対量子収率、吸収・蛍光波長、蛍光強度、粒子形状などの各物性を比較する。また、大量に使用する洗浄溶媒のリサイクル（再蒸留）も課題であるが、これは自動蒸留装置などの導入によりコストダウンを図る。さらに、LEDデバイスによる評価結果および今後の川下企業による評価結果のフィードバックにより、複合構造ナノ蛍光体の改良・改善が必要な場合それに応じた量産プロセスの再検討を、補完研究として引き続き実施する。

3-1-4 まとめ

ナノ蛍光体合成プロセスを量産に至るまでの各課題抽出とその解決策の検討および検証を行い、ナノ蛍光体合成の各プロセスにおいて必要な処理能力を実現し、並列化と併せることで、目標値である10g/dayに必要な処理能力を達成した。また、洗浄方法の見直しを行なうことで工程の簡素化とより安価な溶媒への代替について検討および検証を行った結果、コストに関しては使用量低減に加え、従来溶媒より安価な溶媒へ置換えが可能となり、大幅なコストダウンと溶媒使用量の低減による処理時間の短縮、作業の簡素化によって、目標値であるコスト15万円/g以下を実現した。

第4章 実用化プロセスによる評価

N S マテリアルズ株式会社	代表取締役	金海 榮一
	材料研究開発部 研究員	田中 雅典
	材料研究開発部 研究員	渡邊 厚介
	機器製造部 部長	小川 智之

4-1 薄膜化プロセスによる評価

4-1-1 序論

ナノ蛍光体はnmオーダーの粒子径サイズであり、使用するための濃度も低く、また透過性にも優れているため薄膜化が可能である。LEDデバイスにおいて蛍光体層の薄膜化が可能となれば、大面積基板上で発光素子周辺の配線等と蛍光体を含む封止層が製造可能となるため、大幅な製造コスト削減が実現する可能性がある。

4-1-2 実施内容

ナノ蛍光体の薄膜化プロセスの検討を行い、ある薄膜用封止材を用いた薄膜化とその評価、検証を行うことを進めた。まずは、薄膜用封止材に開発したナノ蛍光体を分散するための分散条件探索を、サブテーマ「ナノ蛍光体の複合構造最適化」の「表面改質条件の探索」にて実施し、安定分散が可能となった。その後、ナノ蛍光体の高濃度化などを検討し、薄膜用封止材を用いた薄膜化プロセスの検討を行った。薄膜化プロセスでは、ガラス基板を用いて主にスピコートによる薄膜形成を行い、薄膜化が可能であることを確認した。

4-1-3 課題と対策

実際にLEDデバイスを用いた薄膜プロセスの評価を行うには、基板によるLEDデバイスを製造する必要があるため、川下企業の開発スケジュールに合わせて実施するものとする。

4-1-4 まとめ

本年度、目標値であった「薄膜プロセスの確立」については、薄膜化方法の確立は達成したものの、薄膜による評価に至っていないため、補完研究を含めて、引き続きこれらの評価を実施する計画である。

4-2 デバイス化プロセスによる評価

4-2-1 序論

従来の蛍光体は時間と共に封止材中で沈殿が進み、結果として、LEDデバイスの発光特性のバラツキを増大させて歩留まりを低下させる要素の一つとされている。ナノ蛍光体はnmオーダーの粒子径サイズのため、分散後に沈殿は起こらないため、歩留まりの改善が見込まれる。これを含め、ナノ蛍光体の有効性を示す基礎データを取得し、実デバイスを用いた基礎的な評価を行う。

4-2-2 実施内容

デバイス化による評価においては、開発した各色ナノ蛍光体をLEDデバイスに用いて、どのような有効性があるかを評価、検証した。

図4-1は従来の黄色蛍光体とナノ蛍光体を用いて光量を比較したものである。ナノ蛍光体と従来蛍光体の光量を、各スペクトル面積から比較すると、従来蛍光体に対して、1/200~1/800の使用量で同等の発光量が得られている。

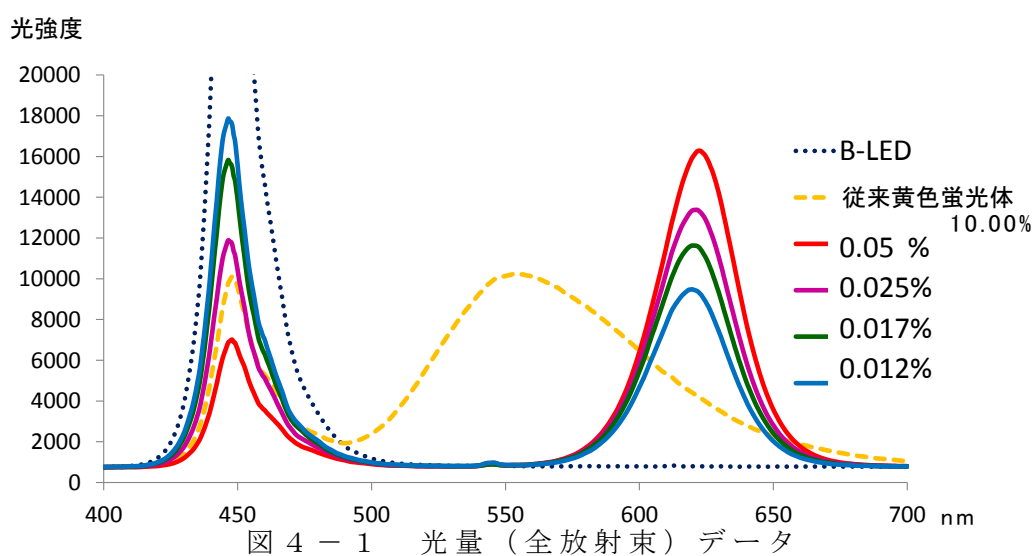


図4-1 光量 (全放射束) データ

また、50個のナノ蛍光体適用LEDデバイスの可視光波長域での発光スペクトルを個々に測定した結果、蛍光ピークのバラツキはCV (変動係数) 値で2%程度であり、手作業による塗布の作業バラツキを考慮すれば、従来蛍光体と比較すると極めて小さいバラツキであった。

次に、色調の制御に関する評価と検証を行った。図4-2は、従来蛍光体を使用した市販の白色LEDデバイスを7種類用意し、それぞれの色度座標を測定したデータと、3色のナノ蛍光体を各々適宜混合して同様の色度を作製したものである。

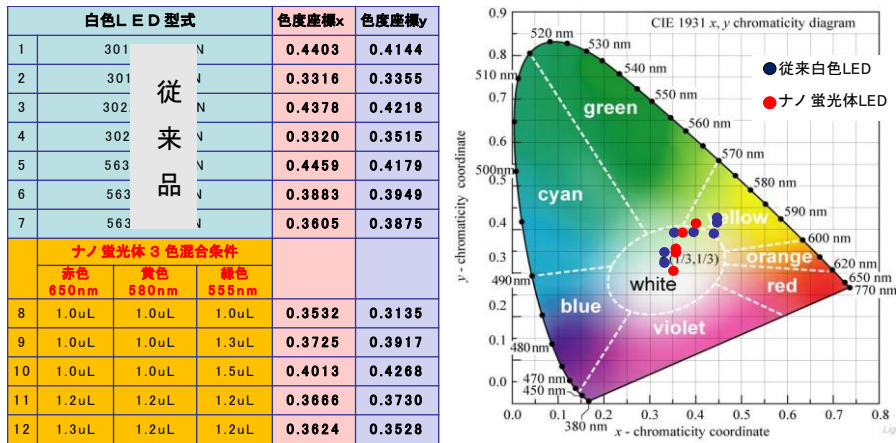


図 4 - 2 従来蛍光体とナノ蛍光体の色度座標

また、ナノ蛍光体は従来蛍光体の色調変換や補正剤としても利用可能であると考え、既存の白色LEDデバイスにナノ蛍光体を塗布した結果、図 4 - 3 のように、塗布したナノ蛍光体の色合いが発光に現れることが確認出来た。

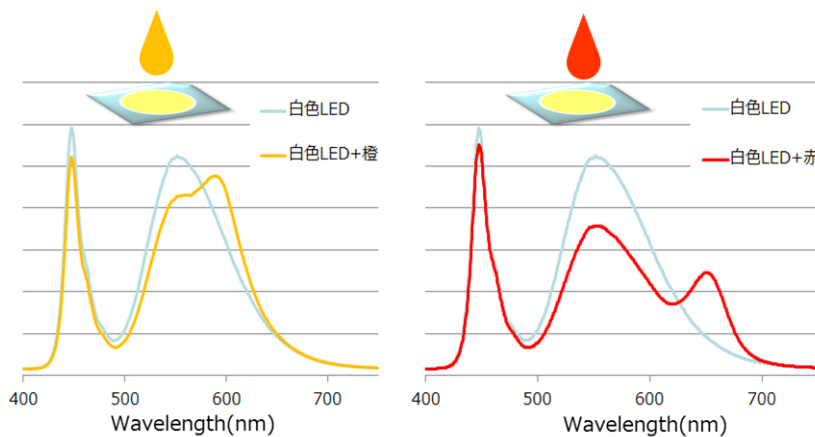


図 4 - 3 既存白色LEDへのナノ蛍光体塗布

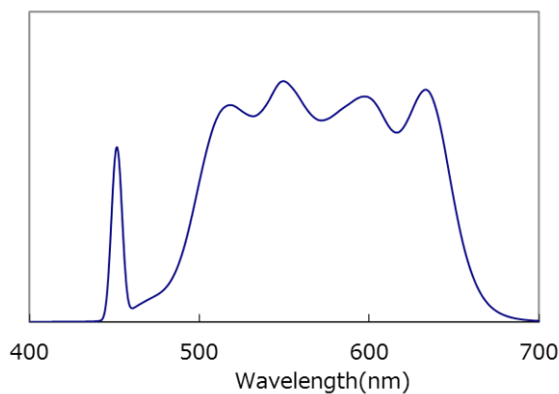


図 4 - 4 ナノ蛍光体多色使用の広域発光スペクトル

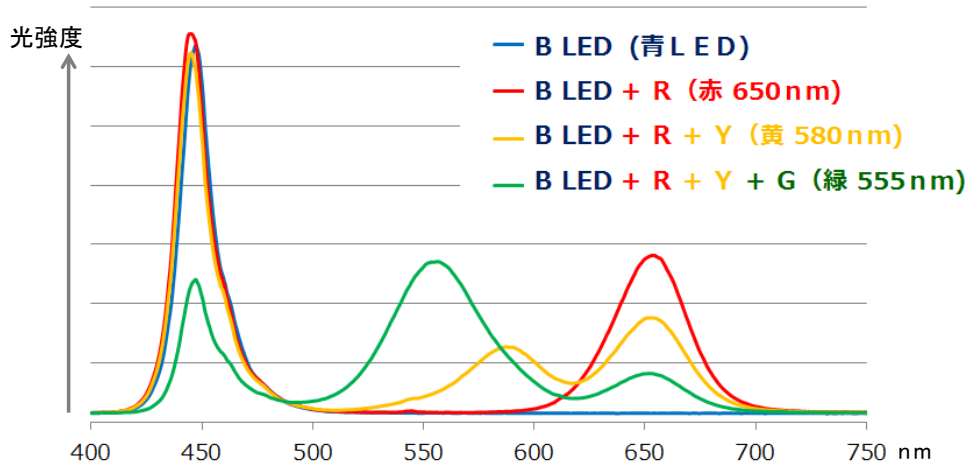


図 4 - 5 ナノ蛍光体複色使用の発光スペクトル

図 4 - 4 および図 4 - 5 は、複数のナノ蛍光体を使用することで、様々な発光スペクトルが得られることの事例である。これらのナノ蛍光体の有効性データをもとに川下企業を訪問し、プレ評価についての検討と実施を行った。その結果、ナノ蛍光体の優れた輝度と発光特性が得られた。

4 - 2 - 3 課題と対策

今後の課題としては、川下企業からのフィードバックをもとに、実用化に向けたナノ蛍光体の改良が必要になると考えられる。そのため、今後も引続きスクリーニングシステムや表面改質条件探索システムなどを有効活用した補完研究を行う。

4 - 2 - 4 まとめ

平成 23 年度において、川下企業であるデバイスメーカーによる基礎評価を終えて「デバイスメーカーでのプレ評価」の目標値を達成した。この評価結果にナノ蛍光体の有効性が実証されたため、引き続き評価を行い、評価結果のフィードバックから、ナノ蛍光体の実用化に向けた改良を補完研究として実施する。

最終章 全体総括

全体総括

量子ドットによるLED用ナノ蛍光体の開発は、量子ドットの機能性複合構造の最適化が中心である。これにあたり、まずは、産総研で開発されたナノ粒子の最適化技術という基盤技術を、ナノ蛍光体という具体的テーマに特化した、「ナノ蛍光体の複合構造スクリーニングシステム」を開発して進めてきた。そして、このスクリーニングシステムを中心としたナノ蛍光体の複合構造最適化には、輝度と耐熱性の両面をオンラインで同時に測定する点にいくつかの課題が発生し、これらの対処を行いながらの作業であったが、最終的には目標の物性を持つ4色のナノ蛍光体が開発された。また、ナノ蛍光体を目的の樹脂に分散するための表面置換探索についても、これらの探索方法論の確立と半自動化システムの構築により、目標以外に川下企業が要求する3種の封止材についても安定的な分散が可能な表面置換条件も得ることができ、目標以上の成果を得ることができた。

前述のこれらの成果をもとに量産化についてプロセス毎に検討を行い、各合成プロセスにおける処理能力の増強方法を確立し、並列化による目標処理能力が見込まれる合成方法を検証することができた。また、洗浄プロセスにおいては安価な洗浄用溶媒への置き換えや使用量低減が可能となった。その他の処理量の低減策も図り、目標コストも達成できた。併せて、川下企業へナノ蛍光体評価用サンプルを提供し、実デバイスに搭載して、その基本的評価を実施していただいた結果、従来蛍光体よりも優れた光学的特性が見込まれる結果が得られており、今後も継続的な評価を行うこととなった。

このように、LED用途に必要な光学特性、耐熱性を有する複合構造の最適化とLEDに用いられる樹脂や封止材への安定分散、従来品への光学優位性など、革新的なLED用ナノ蛍光体が開発できたと考える。

今後の予定

前述の通り、LED用ナノ蛍光体としての基本的な性能が確認できたため、引き続き川下企業と連携したデバイスによる評価と、その結果のフィードバックから、ナノ蛍光体実用化に向けた改良を実施していく予定である。また、量産に向けてプロセス毎に検証した結果から、量産化設備等の整備をアウトライン設計から段階的に実施し、量産化の実証・検証を行い、これらを量産ラインの整備と拡張につなげたい。

一方で、ナノ蛍光体の複合構造最適化スクリーニングシステムや表面置換条件探索システムは、ナノ蛍光体以外の先端ナノ材料にも転用可能な技術であり、これらを必要とする分野への展開も視野に入れておくことを考えている。