

蛍光体の新規合成法 —ナノから単結晶まで—

新潟大学 大学院自然科学研究科

山梨 遼太, 渋田 裕介, 戸田 健司

Novel synthesis methods for nano-sized and single crystal phosphors

Ryota Yamanashi, Yusuke Shibuta, Kenji Toda

Graduate School and Science and Technology, Niigata University

1. はじめに

蛍光体はその用途によって求められる形態が異なっており、用途に適した合成プロセスの開発や改良は極めて重要である。本稿では当研究室が開発した二種類の物質拡散を制御する低温および高温での蛍光体の新規合成法を紹介する。

2. Water-assisted solid state reaction (WASSR) 法を用いたナノ蛍光体の合成

溶液法は均一溶液を出発源として材料合成を行うため、均一な材料組織をもつセラミックスが容易に得られるということが一般的なイメージである。しかしながら、溶液からの核発生を

厳密に制御しなければ均質かつ均一な固体粒子は得られない、さらに多成分系では均一な溶液を得ることすら困難であり、合成プロセスの煩雑化や製造コストの増大が避けられない^[1-4]。このことから、簡便にナノ蛍光体合成が可能な手法の開発は重要な研究課題である。これに対して、当研究室では新規な低温合成法：WASSR (Water-Assisted Solid State Reaction) 法を開発した^[5]。図1に WASSR 法の合成プロセスを示す。秤量した原料に対して目的生成物の10

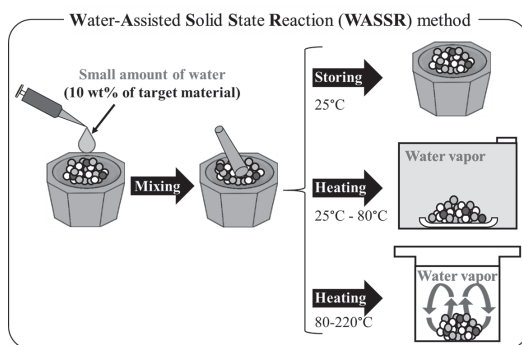


図1 WASSR 法の合成プロセス

〒 950-2181

新潟県新潟市西区五十嵐二の町 8050

TEL 025-262-6771

FAX 025-262-6771

E-mail: ktoda@eng.niigata-u.ac.jp

wt% に相当する水を加えて混合を行った後、(a) 25℃で静置、(b) 水蒸気雰囲気下において 25℃ - 80℃で加熱または、(c) 密閉容器を用いて 80 - 220℃で加熱するいずれかの処理を行うのみである。WASSR 法により合成された蛍光体の粒子径は 100 nm 以下であることが観察されており、これは、その合成温度が 25 - 220℃の極めて低温であることから、粒子成長が大幅に抑制されていると考えられる。表 1 に WASSR 法により合成に成功した蛍光体の一覧を示す^[6-9]。表 1 に示すように WASSR 法では酸化物のみならず、塩化物も合成可能であるほか、発光イオンとして使用する賦活剤 (Eu^{3+} や Ce^{3+} 等) も同様に反応しており、適用できる範囲が広い。溶解が起きていないので、原料物質は水に可溶でなくともよく、量産性から見ても

Starting materials	Obtained material	Condition
$A_2\text{CO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$)	$A\text{VO}_3$	25°C, 1 min
$\text{Rb}_2\text{CO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$	$\text{Rb}_3\text{V}_3\text{O}_{14}$	80°C, 6 h
$\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{Eu}_2\text{O}_3$	$\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$	80°C, 24 h
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{V}_2\text{O}_5$	CaV_2O_6	80°C, 24 h
$\text{KCl} + \text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	KMnCl_3	80°C, 24 h
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$	$\text{NaEu}(\text{MoO}_4)_2$	80°C, 48 h
$\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{V}_2\text{O}_5$	$\text{MgV}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	80°C, 96 h
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$	100°C, 6 h
$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ (amorphous)	$\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$	220°C, 24 h
$\text{CsCl} + \text{CaCl}_2 + \text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CsCaCl}_3:\text{Eu}^{2+}$	220°C, 12 h

表 1 WASSR 法を用いて合成した蛍光体

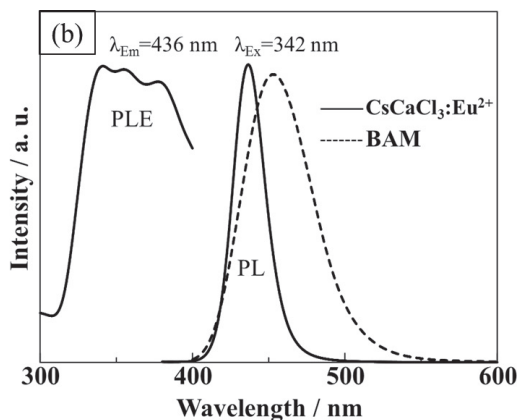
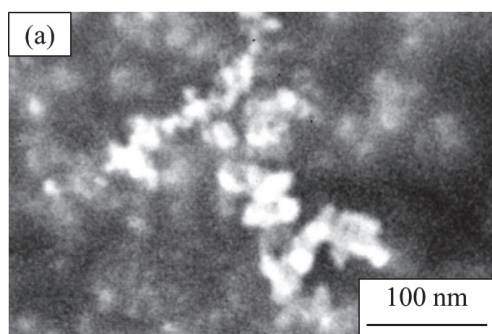


図 2 WASSR 法により合成した $\text{CsCaCl}_3:\text{Eu}^{2+}$ (a) SEM 画像 (b) 励起・発光スペクトル (実線) および市販青色蛍光体 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM) の発光スペクトル (破線)

低コストである有望な合成法と言える。本稿では、WASSR 法により合成に成功している蛍光体の中から、青色蛍光体 $\text{CsCaCl}_3:\text{Eu}^{2+}$ について詳細に示す。

図 2 (a) に WASSR 法により合成した青色蛍光体 $\text{CsCaCl}_3:\text{Eu}^{2+}$ の走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像を示す。得られた粒子径は 50 nm 以下と非常に小さく、ポリマーやガラス中に分散させた際、可視光の散乱が抑制され、透明性が失われないことが期待できる。図 2 (b) に WASSR 法により合成した青色蛍光体 $\text{CsCaCl}_3:\text{Eu}^{2+}$ の励起 - 発光スペクトルを示す。WASSR 法により得られた $\text{CsCaCl}_3:\text{Eu}^{2+}$ は Eu^{2+} の 4f-5d 遷移によって 300-400 nm の紫外光領域を幅広く吸収し、436 nm に最大発光ピークを持つ青色発光を示した。これは既に報告されている励起 - 発光スペクトルと一致している。また、WASSR 法により得られた $\text{CsCaCl}_3:\text{Eu}^{2+}$ の発光強度は市販されている青色蛍光体 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ と同等の発光強度を示している。一般的にナノ蛍光体はマイクロオーダーの蛍光体に比べて、表面欠陥の割合が増加することから発光強度が著しく低下するが、この結果から WASSR 法を用いて合成されるナノ蛍光体は表面欠陥の少ないことが示唆される^[10]。

3. 集光炉を用いた熔融急冷合成法による透明蛍光体の合成

白色 LED に用いる蛍光体を分散させる一般的な材料はシリコン樹脂であるが、今後の青色 LED およびレーザーの出力増加により劣化する問題が懸念されている。そこで、蛍光体粉末をガラス相中に分散させた蛍光体封止ガラス (Phosphor in Glass; PiG) の研究が近年盛んに行われている^[11-12]。蛍光体封止ガラスの作製プロセスは、予め合成したガラスを一度粉碎し、そのガラスと蛍光体粉末を混合後に焼成することが一般的であるが、蛍光体 (特に窒化物蛍光体) とガラスが反応し、劣化するという問題が起こっている。当研究室は集光炉による熔融急冷合成法を提案し、これまでに蛍光体粉末およびガラス蛍光体を合成してきた^[13-17]。集光炉の模式図を図 3 に示す。本集光炉とは、キセノンアークランプ光をアルミニウム楕円ミラーで一点に集光させることにより粉末試料を急速に加熱熔融することができ、銅製試料台の下部を冷却水が流れているため急冷が可能である。キセノンアークランプは太陽光に類似のスペクトルを持つことから、原料の吸収波長にあまり依存せずに集光部を約 2000 °C 程度まで短時間で上昇させることが可能である。加えて、炉内をガス置換により還元雰囲気に変更できるため、還元雰囲気下での焼成を必要とする Eu^{2+} や Ce^{3+}

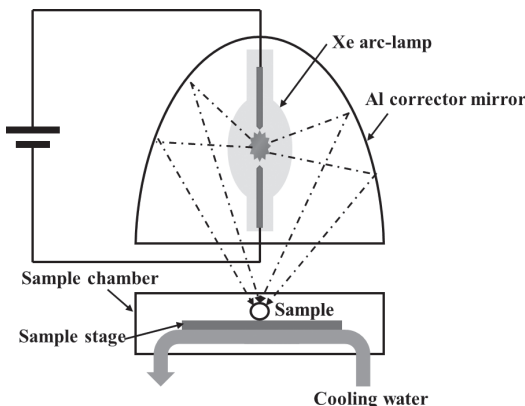


図 3 集光炉を用いた熔融合成の模式図

を発光イオンとする希土類蛍光体の合成が可能である。熔融時には均一なメルトが得られ、急冷することから発光イオンは均一に分散している。

本稿では、集光炉を用いた熔融急冷合成法により $\text{Ba}_3\text{Al}(\text{PO}_4)_3\text{Eu}^{2+}$ 単結晶とガラス相のコンポジットを作製した結果を紹介する。図 4 (a) に集光炉を用いて合成した $\text{Ba}_3\text{Al}(\text{PO}_4)_3\text{Eu}^{2+}$ 単結晶の励起-発光スペクトルを示す。得られた $\text{Ba}_3\text{Al}(\text{PO}_4)_3\text{Eu}^{2+}$ 単結晶は 425 nm の青色光励起において、 Eu^{2+} の 4f-5d 遷移に起因する幅広い発光を 500-700 nm の可視光領域に示した。急冷で得られた $\text{Ba}_3\text{Al}(\text{PO}_4)_3\text{Eu}^{2+}$ 単結晶中に $\text{BaO}\cdot 0.5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.5\text{P}_2\text{O}_5$ ガラス相が分散し、図 4 (b) に示すように高い透明性を持つことが観察された。本単結晶蛍光体は、イオン半径が大きく異なる Ba と Al が同一サイトを占めるといった結晶学的な常識に反した構造を持っており、固相反応では得られない準安定相である。我々は集光炉による単結晶-ガラス複合蛍光体の合成メカニズムを以下のように考えている。試料は約 2000 °C に加熱されることで熔融し、温度が最も低い試料台との接触点においてのみ $\text{Ba}_3\text{Al}(\text{PO}_4)_3\text{Eu}^{2+}$ の種結晶が生成する。一般的な安定相であれば、核発生は多くの部分で起こり、最終生成物は多結晶の焼結体もしくはガラスとなる。今回の急冷では少数の核から熔融塩中における各イオンの拡散により急激な

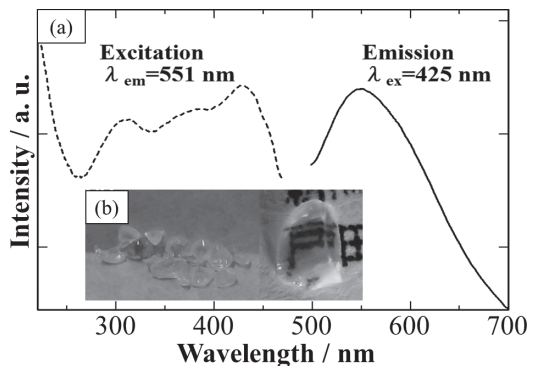


図 4 集光炉による熔融法を用いて合成した $\text{Ba}_3\text{AlPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ガラス蛍光体 (a) 励起-発光スペクトル (b) 蛍光灯下での写真

成長が起こるため、単結晶が得られたと考えている。

4. まとめ

当研究室が開発した蛍光体の新規合成法である WASSR 法と集光炉を用いた熔融急冷合成法を紹介した。これまでに、WASSR 法では結晶自身が発光する蛍光体に限らず、結晶に Eu^{2+} や Ce^{3+} 等を賦活した希土類蛍光体の合成に成功しており、いずれも得られる粒子径は 100 nm 以下であることを確認している。WASSR 法は適用可能な原料が幅広く、溶液法と比較して合成プロセスが非常に簡便であるため、低コストでのナノ粒子合成が期待できる。

集光炉を用いた熔融急冷合成では $\text{Ba}_3\text{Al}(\text{PO}_4)_3\text{Eu}^{2+}$ 単結晶蛍光体とそのガラス相のコンポジットを約 30 秒という極めて短い時間で合成することに成功した。一般的に蛍光体をガラス中に分散させる際、作製したガラスを一度粉碎し、蛍光体粉末とガラスを混合後に焼成するプロセスを経由するが、集光炉を用いた熔融急冷合成は同時に蛍光体相とガラス相が得られているため、簡便なガラス蛍光体の合成手法といえる。また、これまでにガラス自身が発光を示す $0.4\text{CaO}-0.1\text{BO}_{1.5}-0.5\text{SiO}_2\text{Eu}^{2+}$ 蛍光ガラスの合成にも成功しており、この発光性ガラスを用いることで蛍光体粉末の発光が乏しい波長領域を補った色純度の高い蛍光体封止ガラスへの展開が期待される。

参考文献

- [1] Y. Hakuta, K. Seino, H. Ura, T. Adschiri, H. Takizawa and K. Arai, *J. Mater. Chem.*, 9, 2671-2674 (1999).
- [2] M. Yang, H. You, K. Liu, Y. Zheng, N. Guo and H. Zhang, *Inorg. Chem.*, 49, 4996-5002 (2010).
- [3] R. P. Rao, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 188-197 (1996).
- [4] G. Blasse and A. Bril, *Appl. Phys. Lett.*, 11, 53-55 (1967).
- [5] 戸田健司, 佐藤峰夫, 上松和義, 石垣雅: 特開 2011-16670 (P2011-16670A).
- [6] K. Toda, S. W. Kim, T. Hasegawa, M. Watanabe, T. Kaneko, A. Toda, A. Itadani, M. Sato, K. Uematsu, T. Ishigaki, J. Koide, M. Toda, Y. Kudo, T. Masaki and D. H. Yoon, *Key Eng. Mater.*, 690, 268-271 (2015).
- [7] S. W. Kim, T. Hasegawa, M. Watanabe, K. Sugimoto, Y. Saito, K. Uematsu, K. Toda and M. Sato, *Dyes Pigs.*, 136, 219-223 (2017).
- [8] S. W. Kim, Y. Abe, M. Watanabe, T. Hasegawa, M. Muto, A. Toda, T. Ishigaki, K. Uematsu, K. Toda, M. Sato, E. Kawakami, J. Koide, M. Toda, Y. Kudo, T. Masui, T. Masaki and D. H. Yoon, *Dyes Pigs.*, 145, 339-344 (2017).
- [9] T. Hasegawa, S. W. Kim, Y. Abe, M. Muto, M. Watanabe, T. Kaneko, K. Uematsu, T. Ishigaki, K. Toda, M. Sato, J. Koide, M. Toda and Y. Kudo, *RSC Adv.*, 7, 25089-25094 (2017).
- [10] F. Wang, J. Wang and X. Liu, *Angew. Chem.*, 122, 7618-7622 (2010).
- [11] R. Zhang, H. Lin, Y. Yu, D. Chen, J. Xu and Y. Wang, *Laser Photon. Rev.*, 8, 158-164 (2014).
- [12] Y. K. Lee, J. S. Lee, J. Heo, W. B. Im and W. J. Chung, *Opt. Lett.*, 37, 3276-3278 (2012).
- [13] T. Ishigaki, K. Toda, T. Watanabe, N. Sakamoto, N. Matsushita, M. Yoshimura, *J. Mater. Sci.*, 43, 4749-4752 (2008).
- [14] T. Ishigaki, M. Yoshimura, N. Matsushita, K. Uematsu, K. Toda and M. Sato, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 30, 165-169 (2010).
- [15] T. Ishigaki, K. Toda, M. Yoshimura, K. Uematsu and M. Sato, *Sci. Adv. Mater.*, 12, 1-4 (2011).
- [16] S. W. Kim, T. Hasegawa, T. Ishigaki, K. Uematsu, K. Toda and M. Sato, *Solid State Lett.*, 2(12), 49 (2013).
- [17] S. W. Kim, T. Hasegawa, M. Inoue, T. Ishigaki, K. Uematsu, K. Toda and M. Sato, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 122, 452-455 (2014).