

## 優れた発光性能と耐性を持つ，ナノコンポジット蛍光体

<sup>1</sup>(株)小糸製作所, <sup>2</sup>国立大学法人 名古屋大学, <sup>3</sup>国立大学法人 東京工業大学

大長 久芳<sup>1</sup>, 澤 博<sup>2</sup>, 細野 秀雄<sup>3</sup>

### Nanocomposite phosphor with high luminescence efficiency and excellent durability.

Hisayoshi Daicho<sup>1</sup>, Hiroshi Sawa<sup>2</sup>, Hideo Hosono<sup>3</sup>

<sup>1</sup>KOITO MANUFACTURING CO., LTD., <sup>2</sup>Nagoya University, <sup>3</sup>Tokyo Institute of Technology

#### 1. はじめ

蛍光体は，ブラウン管・蛍光灯，夜光塗料，シンチレーターなど様々な用途に，発光物質として使われてきた。蛍光体は発光性能を得るために，ホスト結晶の一部のカチオンを発光中心として希土類イオン等に置き換えているが，基本的には単一の結晶構造からなる無機多結晶粉末である。現在，低消費電力，スモールサイズ，有害物質規制の観点で有望視されている，LED，LD，及び，有機ELの固体光源の内，有機EL以外は多彩な色で発光させるために蛍光体が使われている。しかし，蛍光体の使われ方は，蛍光灯，ブラウン管等の管球光源に使われたときは様変わりしている。管球光源では，

蛍光体はガラス管球に封入され外気から遮断されていたが，固体光源では直接外気に曝されている。この変化により，これまで蛍光体に求められていなかった耐湿性が，重要視されるようになった。したがって，固体光源用の蛍光体はリジットな結晶構造を持つ，酸化物，または，(酸)窒化物をホスト結晶とした開発が行われている。しかしながら，酸素，及び，窒素のアニオンが希土類等の発光中心元素に配位した場合，その強い結合力から熱振動周波数が高くなり，吸収した励起エネルギーが熱振動を介した多フォノン緩和によって，失われるケースが多くなる。多フォノン緩和の抑制には，発光中心に配位するアニオンのイオン質量を大きく，負の原子価を低くすればよい。つまり，窒素イオンや酸素イオンよりハロゲンイオン，ハロゲンイオンの中でもヨウ素，臭素イオンのような原子量の大きいアニオンの配位が効果的となる。詳しい理由は，先行文献を参照して欲しい[1]。しかしながら，ヨウ素，臭素のようなアニオン

〒424-8764  
静岡県静岡市清水区北脇 500  
TEL 054-345-2386  
FAX 054-347-0454  
E-mail: hdaicho@koito.co.jp

が配位した結晶は、多くのケースで潮解性を示し、耐湿性が要求される固体光源用の蛍光体のホスト結晶への適用は、絶望的な状況にあった。

我々は、これまで蛍光体の常識であった単一のホスト結晶への発光中心イオンのドーピングではなく、一つの粒子中に2種の結晶が存在するナノコンポジット構造の形成に成功した。我々が合成したナノコンポジット蛍光体は、結晶性シリカ内に、ユーロピウムをドーピングしたヨウ化カルシウムを閉じ込めた構造をしており、優れた発光性能と耐性を両立している。本稿ではその概要について紹介する[2]。

## 2. ナノコンポジット蛍光体の構造

ナノコンポジット蛍光体は、後述するが、100%に近い変換効率で青色発光する。そのナノコンポジット蛍光体をSPRing-8で粉末SR-XRDを測定した結果、ほぼSiO<sub>2</sub>の高温結晶相 $\alpha$ -クリストバライトからできていた。Rietveld解析の結果( $R_{wp} = 6.81\%$ )から得られたナノコンポジット蛍光体粉末に含まれる成分、及び、各成分の体積占有率は、 $\alpha$ -クリストバライト97.5 vol.%, CaSiO<sub>3</sub> 2.0 vol.%, CaI<sub>2</sub> 0.5 vol.%であった。つまり、石ころ(SiO<sub>2</sub>)が眩しく発光していることになる。

ナノコンポジット蛍光体粒子を切断し、その断面を走査電子顕微鏡(SEM)で観察した(図1左)。ナノコンポジット蛍光体の粒径は約40

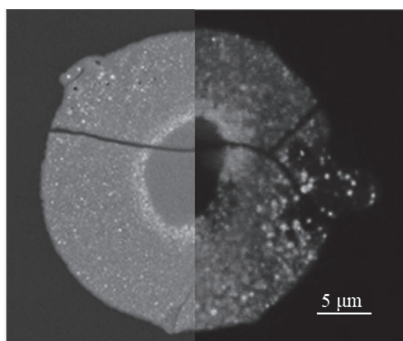


図1 左：ナノコンポジット蛍光体粒子断面の走査電子顕微鏡像。  
右：電子線照射によるナノコンポジット蛍光体粒子断面の発光状態。

$\mu$  mであり、直径約10  $\mu$  mの中心核と、その周りを約10  $\mu$  m厚の外周層からなっていた。中心核は単一成分で構成されているが、外周層では灰色のマトリックスの中に直径約50 nmの白点が点在する2成分が観察できる。図1右は、同じ粒子断面に5 keVの加速電圧の電子線の照射したときの、ナノコンポジット蛍光体の発光状態を示している。ナノコンポジット蛍光体は、外周部内の白点から発光していた。次に、原子吸光・STEM-EDX等を用い、中心核、外周部のマトリックス部、及び、白点部の各部位の組成分析を行った。その結果、中心核はアモルファスのSiO<sub>2</sub>、外周部マトリックス部は $\alpha$ -クリストバライトで構成されていた。発光部となる白点部は、ユーロピウムがドーピングされたヨウ化カルシウム(CaI<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>)のナノ単結晶であった。つまり本蛍光体は、 $\alpha$ -クリストバライトマトリックス内にナノ単結晶CaI<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>が点在したナノコンポジット構造をしていた。

## 3. ナノコンポジット蛍光体の発光特性

図2は、室温で波長400nmの光で励起させたときのナノコンポジット蛍光体の発光スペクトルを示す。発光ピーク波長は471 nm、半値幅32 nmの眩しい青色発光を確認した。比較のために、プラズマディスプレイ、蛍光灯、近紫外LED用途等に広く活用されているBaMaAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> (BAM:Eu<sup>2+</sup>)の400 nm励起

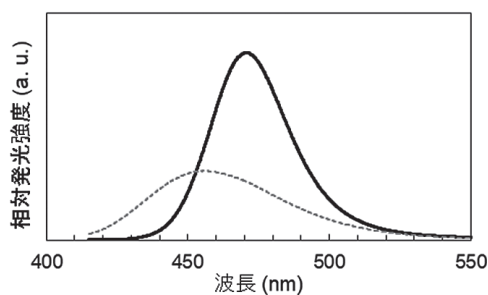


図2 室温で400 nmの励起光照射時の発光スペクトルの比較。  
ナノコンポジット蛍光体は黒実線、BAM:Eu<sup>2+</sup>は灰色点線。

の発光スペクトルを載せる。ナノコンポジット蛍光体の発光ピーク強度は、BAM:Eu<sup>2+</sup>と比較して2.7倍もの高い発光強度を示し、その内部変換効率は98%に達していた。特筆すべきは、その高い発光強度にも関わらず、ナノコンポジット蛍光体が含有する希土類イオンEu<sup>2+</sup>の量は、BAM:Eu<sup>2+</sup>の1/6に過ぎず、レアアースの使用量を大幅に減らすことができた。また、ナノコンポジット蛍光体は温度特性も良好で、サンプル温度を150℃に加熱しても室温に対する発光強度維持率は96%と従来蛍光体BAM:Eu<sup>2+</sup>と同等の性能を示した。

#### 4. ナノコンポジット蛍光体の耐性

ナノコンポジット蛍光体は、ハロゲン化物の中で最も潮解性の高い物質のひとつであるCaI<sub>2</sub>が発光部のホスト結晶を形成しているにも関わらず、優れた耐性を示す。固体光源用蛍光体の最大の課題である耐湿性においては、温度85℃湿度85%の高温高湿下で2000時間放置しても、ナノコンポジット蛍光体の発光性能は初期と僅か3%しか変化しないことを確認した。加えて耐酸化劣化性も優れており、従来蛍光体BAM:Eu<sup>2+</sup>は、650℃の高温に曝されると、Euイオンの60%が酸化(Eu<sup>2+</sup>→Eu<sup>3+</sup>)され、発光強度が加熱前の25%に激減するのに対し、

ナノコンポジット蛍光体のEuイオンは650℃に曝されても酸化されることはなく、発光強度は80%以上に保たれた(図3)。ナノコンポジット蛍光体の優れた耐性は、脆弱な耐性の発光部CaI<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>が、堅固な結晶性SiO<sub>2</sub>であるα-クリストバライト中に埋め込まれていることから、外界(湿度、酸化)の影響を遮断できているためである。

#### 5. おわりに

今回、単一結晶構造に発光中心のドーピングという常識的な蛍光体構造を覆し、蛍光体のナノコンポジット化により、優れた発光性能と耐性が両立できることを確認した。この技術は、これまで検討されてこなかったハロゲン化物のような熱振動周波数が小さく発光性能は優れているが耐性が乏しい素材に、実用耐性の付与することができ、材料探索の範囲を大幅に広げるものである。今後、本技術が蛍光体だけでなく、様々な機能材料探索に活用されることを期待する。

#### 参考文献

- [1] 角野広平 NEW GLASS, 21, 50 (2006).  
 [2] H. Daicho et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 9, 47, 41405-41412, (2017).

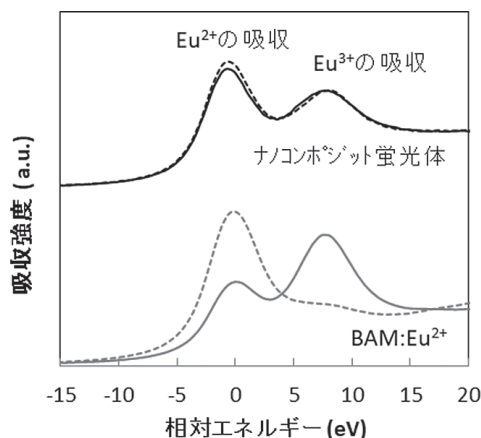


図3 酸化処理前後のエックス線吸収端近傍構造スペクトルの比較。  
酸化処理前は破線、処理後は実線。