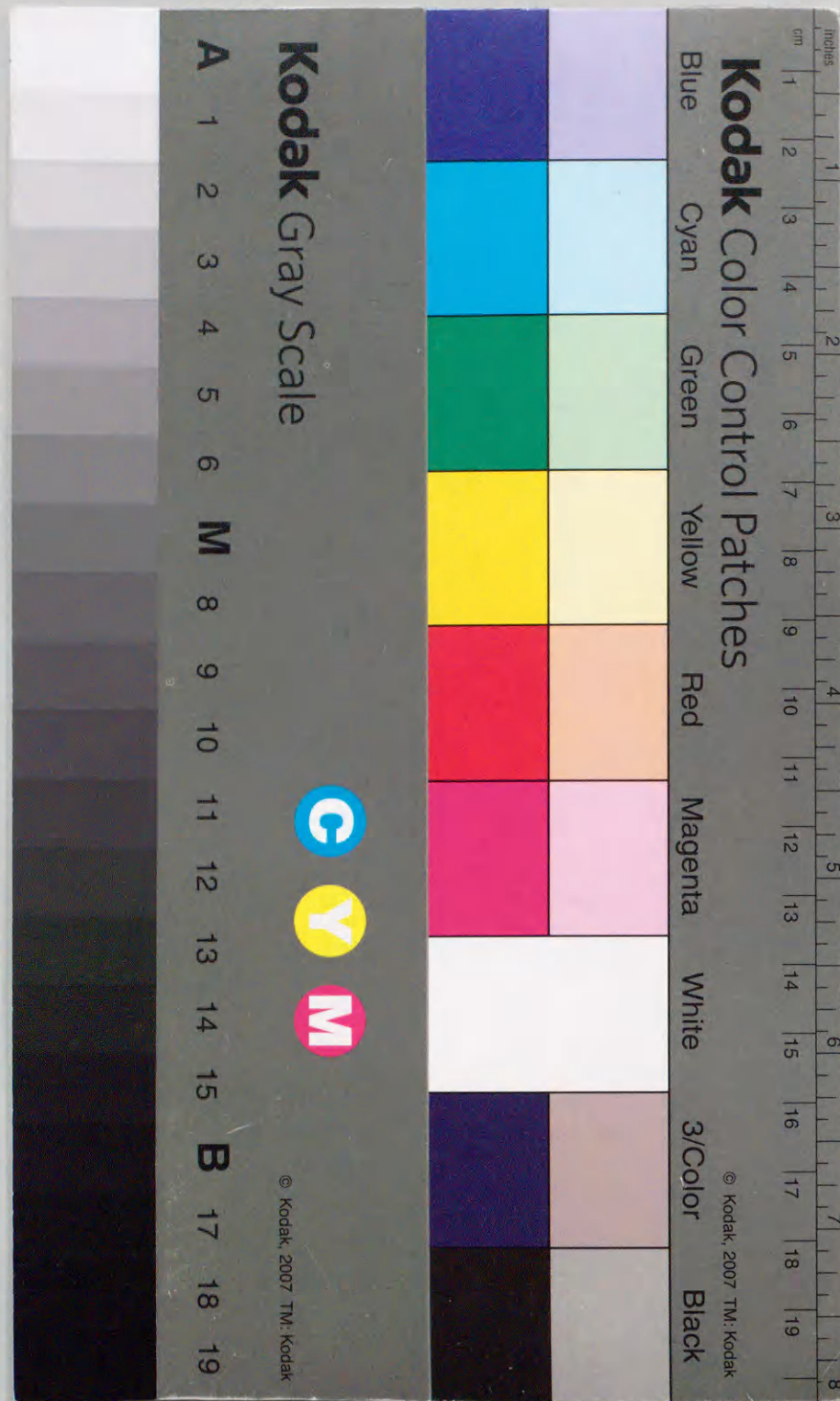


ゾルーゲル法で調製した無機蛍光体の発光特性と
辰所構造に関する研究

1995 年 9 月

博士（工学）

森 茂 龍 一
豊橋技術科学大学



ゾルーゲル法で調製した無機蛍光体の発光特性と

局所構造に関する研究

1995年9月

博士（工学）

森 茂 龍 一

豊橋技術科学大学

要旨

ゾルーゲル法で調製した無機蛍光体の発光特性と局所構造に関する研究

無機蛍光体は、粉体の混合物や溶液からの共沈澱物を高温で焼成し、そこで生じる固相反応を利用して合成されている。これらの調製法の基本的コンセプトは、蛍光体合成の初期の頃からほとんど変わっていない。ここ十数年来、新しい蛍光体の出現は少なく、蛍光体の研究開発よりもまわりのデバイスなどの改良に重点が置かれている。それは蛍光体が古くからオプティカルデバイスの一部として利用され、とくに応用面での研究に主眼がおかれた特殊な事情による。

近年、ハイビジョンテレビや大型ワイドテレビに代表されるような映像メディアの普及により蛍光体の高機能化が要求されてきた。このようなニーズにたいしては、高純度蛍光体の合成、あるいは蛍光体成分の分散性、発光中心近傍における構造のデザイン、さらには薄膜化を可能とするようなプロセッシングの検討など、新しいコンセプトに基づいた研究が重要となってきた。

このような観点から、本研究では高純度のセラミックス粉体が合成可能なゾルーゲル法に注目し、本法により蛍光体の製造条件と得られた粉末の粉体特性や発光特性を検討した。さらに蛍光体の材料設計を目的として発光中心に関する局所構造をEXAFS（広域X線吸収微細構造）を用いて測定し、発光と構造との関係を明らかにした。

第1章では研究の背景と目的を述べている。

第2章ではマンガンを付活したケイ酸亜鉛蛍光体（ $Zn_2SiO_4:Mn$ ）をゾルーゲル法により合成し、その特性について検討した。その結果、従来の方法と比較して焼成温度は約150℃低温で合成可能となり、また発光強度は約2倍程度強くなることが明らかになった。これはゾルーゲル法では分子レベルでの反応制御が可能であり、マンガンが母体中に高分散したためであると推論した。

第3章では蛍光体の微細化について検討した。蛍光体の粒度は機械的に粉砕して調整しているが不純物の混入や加圧崩壊により発光強度が低下することがある。粉砕工程なしに均一な粒径を有した蛍光体を合成する手段として噴霧燃焼法について検討した。その結果、平均粒径が約5 μm と微細で均一な粒度分布をもった単分散球状粒子の合成が可能であることが明らかになった。また微細化しても発光特性が低下しないという新しい機能も確認された。

表示デバイスの小型化や軽量化のニーズにたいしては薄膜化が重要な課題となっているので、第4章ではゾルーゲル溶液を用いスピニング法により $Zn_2SiO_4:Mn$ の薄膜化について検討した。

蛍光体薄膜の膜厚はスピナーの回転速度に依存し、回転速度の増加に伴って減少することがわかった。また、成膜の条件としてはゾル溶液の粘度や焼成条件が重要であり、とくに膜の亀裂はZn元素のまわりで発生しやすいことが明らかとなった。

希土類元素をドーブしたシリカガラスはレーザーガラスとしての応用が期待されているが、これをゾルーゲル法で合成し、発光中心近傍の局所構造をEXAFSを用い観測した。さらに、発光中心近傍での構造と発光特性の相関性については第5章で検討した。発光中心近傍の構造は電子スピン共鳴やメスバウワーの測定などにより行われているが確立したものはあまり例を見ない。ゾルーゲル法によりサマリウム(Sm)を付活したシリカ蛍光体にアルミニウム(Al)を添加すると飛躍的に発光強度が強くなることが明らかになった。この発光強度増加の原因を構造的に明らかにするためにSm原子のまわりの構造を調べた。その結果、Smに酸素を介してAlが配位しておりSmAlO₃に近い構造を有していることが判明した。

また、ユウロピウム(Eu)の2価と3価の発光の違いをEXAFSを用い構造的に検討した。その結果、Alを添加したものは酸化あるいは還元状態では、それぞれ赤と青に発光したが、Alを添加しないものは還元状態では発光しなかった。この結果はAlの添加は、Euイオンの還元を助長する働きがあることがわかった。EXAFSの結果は、酸化雰囲気焼成した場合、Al添加の蛍光体中のEu-Oの結合距離はEu-O-Al結合を形成しEu₂O₃よりもEuAlO₃に近いことを示した。

以上の結果から、蛍光体の合成にゾルーゲル法を用いると発光特性や粉体特性において従来の方法に見られない新しい機能が発現し、さらに発光中心近傍の構造決定にEXAFSが有効であるという結論を得た。

Study on emission properties and local structure of inorganic phosphors prepared by sol-gel method

The synthesis procedure of inorganic phosphors has not changed in its basic concept since the early stage of the phosphor production in 1930s. It consists of a solid phase reaction at high temperature using a mixture of reacting powders or coprecipitates obtained from a solution. The researches have been exclusively devoted to the improvement of production technique and the application of the known phosphors rather than the development of new phosphors.

However, advanced functions have recently been requested for phosphor by the appearance of the new televisions such as high vision TV and large scale TV. In order to respond the needs, the researches, based on new concepts, have been dealing with enhancements of the purity and the dispersion of component, a design of the emission center structure, and a development in the preparation process of thin films.

Although it has been known that the sol-gel method is available to prepare glasses and ceramics with a high purity and excellent properties, its application to the synthesis of phosphor has not been extensively investigated. In this thesis, the application of the sol-gel method to the syntheses of several phosphors and the emission properties of the resultant phosphors will be discussed. The local structures around the emission centers measured by EXAFS will be also discussed in terms of the emission properties.

First, the Zn₂SiO₄:Mn phosphor was prepared by the sol-gel method and compared with that obtained by the conventional method. The firing temperature required for the synthesis by the sol-gel method was made lower by about 150K and the emission intensity became about 2 times larger than that by the conventional method. This might be attributed to the uniform dispersion of the Mn ions in the Zn₂SiO₄. The details are described in Chapter 2.

The phosphors produced by the conventional method have usually been suffered from a disruption of particles and a contamination of impurities during a pulverization to adjust their sizes, resulting in a loss of the emission intensity. In order to get the phosphor of a uniform particle size without the pulverization, the fume pyrolysis method using the sol-gel solution was applied to the synthesis of the Zn₂SiO₄ phosphor as explained in Chapter 3, where the phosphor of spherical and uniform particles was made and the emission properties were found to depend on the particle size and the firing conditions.

The production procedure of thin phosphor films has been required to miniaturize and lighten visual devices. In Chapter 4, the thin films of Zn₂SiO₄:Mn phosphor were prepared by the spin-coating method using the sol-gel solution. The emission intensity was revealed to decrease with the film thickness that decreased with increasing the rate of revolution. In addition, the solution viscosity and the firing conditions were found to be controlling factors to obtain the films without cracks generative around the Zn ions.

Silicate glasses containing rare-earth ions are expected to

apply to laser devices. In Chapter 5, the Al-codoped SiO₂:Sm phosphor prepared by the sol-gel method will be discussed to examine the effects of the Al-dope on the emission properties and the local structure around the Sm ions. An addition of Al ions to SiO₂:Sm was found to increase the intensity of emission from Sm ions more than one order of magnitude. EXAFS study revealed that the Sm atoms were coordinated by the Al ions through Sm-O-Al bondings, which induced a drastic enhancement of the emission intensity.

The effect of an addition of Al ions was also studied for the SiO₂:Eu phosphor. The Al-doped and undoped phosphors fired in an oxidative atmosphere showed the red emission characteristic of Eu³⁺ ion. On the other hand, after firing in a reductive atmosphere although the emission from the undoped sample disappeared, a blue luminescence characteristic of Eu²⁺ ion was observed for the Al-doped sample. This will be discussed with EXAFS results, which indicated that the length of the Eu-O bond in the Al-doped phosphor fired in an oxidative atmosphere was closer to that in EuAlO₃ rather than that in Eu₂O₃, indicating that the Eu-O-Al bonds were formed.

第 1 章	緒 論	1
	参考文献	7
第 2 章	ゾルーゲル法による無機蛍光体の調製と特性化	
2. 1	緒 言	1 1
2. 2	実験	1 4
2. 2. 1	ゾルーゲル法による Zn ₂ SiO ₄ : Mn の調製法	
2. 2. 2	TG-DTA 測定	
2. 2. 3	粉末 X 線回折の測定	
2. 2. 4	発光スペクトル測定	
2. 2. 5	SEM による表面観察	
2. 3	結果と考察	1 8
2. 3. 1	焼成条件	
2. 3. 2	発光特性	
2. 4	本章のまとめ	2 8
	参考文献	2 9
第 3 章	噴霧燃焼法による蛍光体の微粒化	
3. 1	緒 言	3 1
3. 2	実験	3 3
3. 2. 1	溶液の調製法	
3. 2. 2	粉体の合成法	
3. 2. 3	粉体の粒度測定	

3. 2. 4	発光スペクトルおよび粉末X線回折測定	VI
3. 2. 5	走査型電子顕微鏡による粒子の形状の測定	
3. 3	結果と考察	3 6
3. 3. 1	粉体の焼成条件	
3. 3. 2	粉体の粒度分布	
3. 3. 3	発光特性	
3. 4	本章のまとめ	4 9
	参考文献	5 0
第4章	蛍光体の薄膜化	
4. 1	緒言	5 2
4. 2	実験	5 4
4. 2. 1	粘度測定および成膜法	
4. 2. 2	膜厚測定	
4. 2. 3	発光スペクトル測定	
4. 2. 4	薄膜X線による構造解析	
4. 2. 5	高分解能走査型電子顕微鏡およびX線 マイクロアナライザーによる表面分析	
4. 3	結果と考察	5 7
4. 3. 1	蛍光体膜の合成	
4. 3. 2	焼成条件と発光特性	
4. 3. 3	膜厚と発光特性	
4. 3. 4	膜の亀裂特性	
4. 4	本章のまとめ	7 1
	参考文献	7 2

第5章	EXAFSによる蛍光体の発光と局所構造の関係	VII
5. 1	緒言	7 5
5. 2	実験	7 7
5. 2. 1	AlをドーブしたSiO ₂ :Smと SiO ₂ :Euの合成法	
5. 2. 2	EXAFSの測定	
5. 2. 3	発光スペクトル測定	
5. 3	結果と考察	8 0
5. 3. 1	Alドーブによる発光強度の変化	
5. 3. 2	Smのまわりの局所構造	
5. 3. 3	Euの酸化と還元状態での発光の相違	
5. 3. 4	Euのまわりの局所構造	
5. 4	本章のまとめ	1 0 1
	参考文献	1 0 3
第6章	総括	1 0 6
	謝辞	1 1 0
	本論文に関連した公表論文	1 1 1

第1章

緒論

蛍光体 (P h o s p h o r) は紫外線や電子線等のエネルギーを物質に照射することによって物質内の電子が励起され、これらの励起エネルギーを光として放出する無機の粉体や薄膜の総称である。この放出される光の領域は紫外から赤外までの広範囲に及ぶが、ほとんどの蛍光体は400から700nmの可視領域において発光する。このような現象を一般にルミネッセンス (L u m i - n e s c e n c e) と言う^{1, 2)}。

ルミネッセンスの記述として最も古いものは10世紀に日本から中国に輸出された貝と硫黄を混合してつくられた夜光塗料であると言われている³⁾。17世紀には錬金術の実験中に発光物質 (硫化バリウム) が合成され、その後19世紀末から20世紀にかけてドイツのL e n a r d が本格的に蛍光体の研究を開始し今日の蛍光体の基礎を築いた。

日本における蛍光体の研究は、1930年頃から東大の亀山教授らが中心となりL e n a r d 蛍光体をベースに行われていたが、第二次大戦により戦時研究としてオシロスコープなどの発光材料の開発が中心となり応用面での研究に重点がおかれるようになった⁴⁾。日本における蛍光体の本格的な研究は、戦後、欧米文化の流入により蛍光ランプやテレビの普及に伴って急速に発展した。とくに1970年代になると希土類元素を用いた蛍光体がテレビのカラー化に重要な役割をはたしその後の研究の主流となった。

蛍光体は直径が数ミクロンから数十ミクロンからなる粉体であり、構成粒子はそれぞれが単結晶として存在している。ほとんどの蛍光体は母体と付活剤 (A c t i v a t o r) から構成されており発光中心 (L u m i n e s c e n - c e C e n t e r) は母体にたいして数パーセント導入された不純物イオンにより形成されている。一般的に母体は蛍光体の骨格となる結晶であり入射エ

エネルギーを効率よく付活剤に伝達する役割をもっている。一方、付活剤は母体を蛍光体として活性化させるという意味であり種類としてはほとんどが金属元素か錯体である⁵⁾。蛍光体の組成は、例えば $Zn_2SiO_4:Mn$ においては Zn_2SiO_4 が母体結晶の組成であり Mn が付活剤である。この両者を：の記号でつないで表現するのが一般的である⁶⁾。

蛍光体の製造法は乾式法と湿式法に大別され、両者とも高温（1000℃以上）で粉体間の固相反応により合成されている。固相反応を促進させるために融剤（Flux）と呼ばれる微量のハロゲン化物などを原料に添加している。この融剤は一種の触媒的な作用をする物質で蛍光体合成においては結晶成長の促進や低温合成などの重要な役割を担っている。乾式法は蛍光体製造法の主流であり、精製された原料粉体を水によりスラリー混合し所定の温度で焼成することにより蛍光体を合成する方法である。一方、湿式法は粉体を硫酸等の酸溶液に溶解させアンモニア等のアルカリを加えpH調整し沈澱物を生成し、これを乾燥、焼成することにより蛍光体を合成する方法である¹⁾。

このような方法で合成した蛍光体はかなり焼結しているので機械的に粉碎したのち分級により粗大粒子や微粒子を除去し、最終的に表面処理を行い製品としている。蛍光体の製造においてはとくに原料の精製や製造工程での鉄イオンなどの不純物の混入が発光特性に影響を及ぼすので不純物の混入を最小限にとどめる必要がある⁵⁾。また、焼成雰囲気により発光特性が変化することもあり焼成条件の制御も蛍光体製造においては重要な因子のひとつである。

現在、実用蛍光体として使用されているものは紫外線励起用で約30種、電子線用で約30種、X線用で約5種類あるが⁷⁾、ほとんどが希土類元素をベースにしたものであり1970年代以降は新種の蛍光体の出現は少なく、蛍光体の改良やデバイス等の改善に力がそそがれているのが現状である。

近年、ニューメディアとして普及してきているハイビジョンテレビや大型画面テレビの高品質化と繊細化⁸⁾、またパソコンの薄型化や軽量化などのニーズにたいしては既存の蛍光体の合成方法では限界にきており新しい蛍光体製造技術の開発が急務となっている。また製品の軽量化にたいしては蛍光体の薄膜化

が重要な課題となってきた。塩谷は現在の粉末蛍光体の分野はすでに技術的に成熟期にあり、今後の展望としては微粒子蛍光体の開発研究に重点をおくべきであると指摘している⁹⁾。その中で最近、Bhargavaらが $ZnS:Mn$ の微粒子蛍光体（粒子径が3から7nm）を合成した結果、従来の蛍光体と比較して高効率で減衰時間が5桁も早い特性があることを報告している¹⁰⁾。その特性に関する理論的な確証はまだ得られていないが、従来の蛍光体の理論では説明できない新しい物性である。また、1990年にポーラスなシリコンから強い可視光が放出されることが発見¹¹⁾されて以来、ナノメートルサイズあるいはクラスターなどの微結晶の研究もさかんに行われている。これらは量子サイズ効果や表面効果が複雑にミックスした領域であり、オプトエレクトロニクスへの新しい応用として期待されている。このように蛍光体の微粒化は従来の粉体にはみられない新しい特性が出現する可能性の高いことを示している。

本研究では高機能の蛍光体を製造するために、従来の粉末蛍光体の製造法にみられない全く新しい考えに基づいた蛍光体製造法を確立することを第1の目的とした。とくにガラスや触媒等の合成で成果をあげているゾルーゲル法に注目し、この方法をもちいて蛍光体の合成をこころみた。ゾルーゲル法は1970年前後から主にガラスやセラミックス等で研究開発が進められ、従来の方法にみられない液相を経由しての均一組成や低温合成を特徴として、新しい機能や製品を生み出し化学工業や電子工業において有用な製造法として注目されている¹²⁻¹⁶⁾。蛍光体の製造においてゾルーゲル法を用いた合成例¹⁷⁾⁻¹⁹⁾は少なく、先述のように、1970年代の希土類蛍光体の開発以降は蛍光体のまわりのデバイスの技術的な改良に主眼がおかれ、蛍光体自身の製造法にはあまり進展がみられない。しかし、テレビ画面のワイド化の要求によって蛍光体自身の高機能化が重要な問題となってきた。このような観点からゾルーゲル法により蛍光体を製造し、蛍光体の高機能化をはかることは意義があると考えられる。

本研究の第2の目的は、蛍光体の発光中心付近の構造をEXAFS（広域X線吸収微細構造）により測定して構造と発光との関係を明らかにし、蛍光体の

材料設計の目安とすることである。蛍光体の発光と構造に関しては構造敏感性²⁰⁾という言葉に代表されるように、昔から合成法によりわずかに異なった構造が発光に及ぼす影響が大きいと言われている。この蛍光体の構造決定は従来からX線回折を中心におこなわれてきたが、発光中心付近の構造を明らかにすることはかなり困難な問題であった。それは発光中心を形成すると考えられている付活剤の濃度が母体にたいして数パーセントと低いために、発光中心付近の構造を解明する測定手段がなかったことに起因する。蛍光体の発光中心付近に関する知見は電子スピン共鳴²¹⁾やメスバウワー²²⁾を用いて行われてはいるが確立した測定法はあまり例を見ない。EXAFSの測定は従来、大規模な放射光装置を利用しておこなわれているため測定にはかなりの制約を要したが、近年、高出力のX線源を利用することにより実験室レベルでの測定が可能となりその汎用性は広がっている^{23, 24)}。EXAFSはガラス²⁵⁾や触媒²⁶⁾などの構造決定に有力な手段として利用され成果をあげている。

荒井らは、プラズマトーチCVD法によりシリカにAl（アルミニウム）やP（リン）と希土類元素を共ドーピングすることによって、従来にない新しい機能をもったレーザーガラスを合成することが可能であると報告している^{27, 28)}。とくにAlやPのドーピングによりNd（ネオジウム）やCe（セリウム）の発光強度が飛躍的に向上している。このAlやPの添加効果についてラマン分光や蛍光寿命などの測定から、希土類元素のまわりにAlやPが酸素を介して配位している可能性があると言われているが、構造的な証明はなされていない²⁹⁾。Sm（サマリウム）やEu（ユウロピウム）はレーザーガラスの発光材料として可能性の高い元素であるが、これらをシリカガラスを母体として用いた研究例は少ない。それは母体であるシリカガラスを溶融するために高温での熱処理が必要であったり、また付活剤である希土類元素が塩化物の形で多く存在するために、合成に際し脱水や精製が必要となるからである。このようにシリカを母体とした蛍光体の合成には多くの技術的な問題がある。

そこで、高純度で均一な粉末を低温で合成することを特徴とするゾル-ゲル法に注目しSmとEuを発光中心としたシリカ蛍光体の合成をこころみた。Sm

にAlを10倍モル程度ドーピングすると発光強度が飛躍的に向上することが明らかになり、一方、Euをドーピングした場合は還元雰囲気ではAlを添加した場合にのみ発光が観察され新しい機能が現れた。このようにAl添加についてのこれらの発光特性とEXAFSによる発光中心付近の局所構造との関係を明らかにすることは、蛍光体の材料設計を行う上で重要なことである。

蛍光体は華やかな応用面での研究が多く基礎的な研究が遅れがちな傾向にあった。それは蛍光体の研究およびその技術のほとんどが粉体特性、構造特性、光物性など、多様な特性評価が必要であるために研究が細分化した結果であり、これらの特性をうまく総括するような概念が欠如していたからである。本論文ではゾル-ゲル法による新しい無機合成の考えに基づいて蛍光体の高機能化を探索し、さらにEXAFSを用いて蛍光体の発光中心の構造を明らかにすることで、蛍光体の材料設計のひとつの指針とすることを主たる目的とした。本論文は、その成果をまとめたものであり6章から構成されている。

第1章では研究の背景と目的を述べている。

第2章では緑色を発するマンガンを付活したケイ酸亜鉛蛍光体をゾル-ゲル法により合成し、乾式法で調製したものと調製条件や発光特性について比較した。ゾル-ゲル法で調製した試料は乾式法のものと比較して約150℃低い温度で蛍光体を合成することが可能であり、発光強度も約2倍程度強くなることが明らかになり蛍光体合成においてゾル-ゲル法の有用性を検証した。

第3章ではゾル-ゲル溶液を用いて噴霧燃焼法³⁰⁻³²⁾により合成したマンガン付活ケイ酸亜鉛蛍光体の特性について論じている。蛍光体は使用用途に応じて粒度を制御する必要がある。そのためには蛍光体を機械的に粉碎しなければならず、このとき不純物の混入や加圧崩壊³³⁾により蛍光体の結晶構造も変化し発光強度が低下することが知られている。このような粉碎による蛍光体の弊害を改善するためにゾル-ゲル溶液を超音波振動子により霧状液滴を発生させ、これを直接電気炉で焼成することにより、粉碎なしに粒度が均一な単分散球状粒子を合成することを検討した。

第4章ではゾルーゲル法を蛍光体の薄膜化へ応用した。EL（エレクトロルミネセンス）の薄膜化は早くからCVD法やスパッタリング法などにより研究されている³⁴⁻³⁷⁾が、薄膜を製造する場合、高価で大規模な装置が必要であり、大面積に均一に成膜することは困難であると言う欠点がある¹⁸⁾。また蛍光体を成膜する場合、蛍光体を有機系のバインダーとともに混合しガラス等に塗布しているが、粒子の形状や大きさによって膜特性や発光特性に影響を及ぼすことが解っている³⁸⁾。このような欠点を解消するためには液相からの成膜が可能であるスピコーティング法³⁹⁻⁴¹⁾やディッピング法⁴²⁻⁴⁴⁾が有用である。本章においてはスピコーティング法により蛍光体膜を合成し、ゾルーゲル溶液の粘性や回転速度がどの程度膜厚に依存するかを調べ薄膜蛍光体の最適化を検討した。

第5章では発光中心の構造と発光特性との関係をEXAFSを用いて検討した。サマリウムを付活したシリカ蛍光体にアルミニウム(AI)をドーピングすると発光特性がかなり改善されることが明らかになった。そこで、このAIの添加効果を構造的に明らかにするために発光中心付近の局所構造をEXAFSにより測定した。その結果、Sm-O-AI結合によりSmの周りにAIが配位するために、発光強度が強くなることが明らかになった。また、AIをドーピングしたユウロピウム付活シリカ蛍光体を酸化と還元雰囲気で焼成すると発光特性が異なる。この違いをEXAFSで測定した結果、AIドーピングによりEuの2価（還元雰囲気）と3価（酸化雰囲気）ではEu-Oの結合距離に変化が生じるために発光に変化を与えたことが明らかになった。このように、蛍光体における構造決定の手段としてEXAFSの有効性を検証した。

第6章は本論文の総括である。

参考文献

- 1) 蛍光体同学会 " 蛍光体ハンドブック", オーム社 (1987)
- 2) 日本化学会編, " 無機光化学", 学会出版センター (1983)
- 3) 高木克己, 山田祥二, " 半導体光物性", 産報出版社 (1980)
- 4) 小寺嘉秀, ニューセラミックス, 3, 59 (1993)
- 5) 小寺嘉秀, 色材, 58, 2, 80 (1985)
- 6) 山元 明, セラミックス, 28, 3, 272 (1993)
- 7) 玉谷正昭, 工業材料, 29, 2, 22 (1981)
- 8) 山元 明, 上原保彦, 化学と工業, 46, 4, 600 (1993)
- 9) 塩谷繁雄, 第250回蛍光体同学会講演予稿集, (1994) 33
- 10) Bhargava, J. Lumines, to be published
- 11) Canham, Appl. Phys. Lett., 57, 1046 (1990)
- 12) B. E. Yoldas, J. Mater. Sci., 12, 120 (1977)
- 13) B. E. Yoldas, J. Appl. Chem. Biotech., 23, 803 (1973)
- 14) 作花 済夫, "ゾルーゲル法の科学", アグネ承風社 (1988)
- 15) J. Zarzycki, Curr. Top. Cryst. Solids (ESP), 161 (1986)
- 16) L. Esquivias, J. Zarzycki, Curr. Top. Cryst. Solids., 409 (1986)
- 17) Y. Kotera, T. Higashi, M. Sugai, A. Ueno, J. Lumines., 31, 709 (1990)

- 18) 横山昌夫, 七尾勉, 江口民行, 谷口雅男, 日本セラミックス協会誌, 100, 1, 42 (1992)
- 19) 中村高遠, 木村隆志, 中西洋一郎, 立岡浩一, 桑原弘, 第240回蛍光体同学会講演予稿集, 5 (1992)
- 20) 加納 剛, 化学工業, 11, 44 (1986)
- 21) H. K. Perkins, M. J. Sienko, J. Chem. phys., 46, 6, 2398 (1967)
- 22) S. Tanabe, K. Hirao, N. Soga, J. Non-Cryst. Solids., 113, 178 (1989)
- 23) 宇田川康夫, "X線吸収微細構造", 学会出版センター (1993)
- 24) 田路和幸, 宇田川康夫, 分光研究, 32, 4, 255 (1983)
- 25) S. Benazeth, M. H. Tuillier, A. M. Loir-eau-Lozach, H. Dexpert, P. Lagarde, J. Flahaut, J. Non-Cryst. Solids., 110, 89 (1989)
- 26) 宇田川康夫, 触媒, 28, 5, 322 (1986)
- 27) K. Arai, H. Namikawa, K. Kumata, T. Honda, J. Appl. Phys., 15 (1986) 322
- 28) K. Arai, H. Namikawa, K. Kumata, Y. Ishi, H. Tanaka, I. Iida, J. Appl. Phys., 22, 7 (1983) 397
- 29) 荒井和雄, セラミックス, 21, 5 (1986) 419
- 30) H. Isizawa, O. Sakurai, N. Mizutani, M. Kato, Am. Ceram. Soc., 65, 10, 1399 (1986)

- 31) T. Ogawa, S. Yamada, T. Miki, H. Tsuiki, A. Ueno, Y. Suzuki, K. Koyama, S. Noguchi, M. Yamada, Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, 1844 (1989)
- 32) 永島和郎, 岩井田智広, 佐々木英弥, 片田江由紀子, 加藤昭夫, 日化, 1, 17 (1990)
- 33) 伊藤茂生, 利根川武, 第220回蛍光体同学会講演予稿集, 7 (1988)
- 34) W. J. Desisto, Y. T. Qian, C. Hannigan, J. O. Edwards, R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold, Mat. Res. Bull., 25, 183 (1990)
- 35) P. Masestro, J. Less. Common., 111 43, (1985)
- 36) 島岡五郎, 鈴木佳子, 真空, 28, 2, 82 (1985)
- 37) M. Aozasa, H. Chen, Thin Solid Films 199, 129 (1991)
- 38) L. Ozawa, Application of Cathodoluminescence to Display Devices, Kodansha, 34 (1994)
- 39) 高橋直行, 島内岳明, 長尾朝巳, 角田範義, 上野晃史, 科学と工業, 64, 11, 545 (1990)
- 40) C. J. Brinker, A. J. Hurd, G. C. Frye, P. R. Schunk, C. S. Ashley, J. Ceram. Soc. Jpn., 99, 10, 862 (1991)

- 41) 西出利一, 水上富士夫, 日本セラミックス協会誌, 100, 9, 1122 (1992)
- 42) 酒井秀樹, 土谷敏雄, 日本セラミックス協会誌, 99, 7, 630 (1991)
- 43) H. Unuma, K. Tonooka, Y. Suzuki, T. Furusaki, K. Kodaira, T. Matsushita, J. Materi. Science Lett., 1248 (1986)
- 44) 金子正治, 杉山進, 馬塚尚人, 村上健司, 山田保, 日本セラミックス協会誌, 102, 7, 683 (1994)

ゾルーゲル法によるマンガンを付活したケイ酸亜鉛蛍光体の合成

2. 1 緒言

マンガンを付活したケイ酸亜鉛蛍光体 ($Zn_2SiO_4:Mn$) は, 古くから発光性鉱物として天然にウィルマイトの形で存在することが知られており, 蛍光体合成の初期の頃より重要な発光材料として研究されてきた¹⁾。この蛍光体は高輝度に発光し, 化学的にも安定であり, しかも合成が比較的簡便であることから, 長く蛍光ランプやブラウン管の緑色成分として用いられてきた²⁾。現在では主に複写機や投射型テレビ用の蛍光体として使用されている³⁾。特に, 1991年に始まったハイビジョン試験放送を機に, 大画面壁掛けテレビの開発が進められている⁴⁾。その中で, 壁掛けテレビの候補としては, 蛍光体の励起をプラズマ放電により発生した紫外線で行うプラズマディスプレイ (Plasma Display Panel)⁵⁾が有力であり, $Zn_2SiO_4:Mn$ 蛍光体は緑色成分として広く用いられている。

この蛍光体の一般的な合成法としては乾式法が主流であり, それを簡単に記述すると以下のようなになる。原料である ZnO , SiO_2 そして $MnCO_3$ あるいは $MnCl_3$ の所定量をスラリー混合して乾燥させたのち, 電気炉中1250℃で2-4時間程度焼成することにより合成できる⁶⁾⁷⁾。生成物はかなり焼結しているので適当な方法で粉碎し, その後, 蛍光体中の不純物を除去するために酸やアルカリで洗浄する必要がある。蛍光体の発光特性は微量の不純物に大きく左右され, 特に硫化亜鉛蛍光体においては微量の鉄イオン (10ppm程度) が存在すると発光強度が約30%程度低下することが知られている²⁾。したがって, 蛍光体の製造工程においては不純物の混入を最少にすること

が望まれる。

ところで、無機蛍光体は一部の例を除きほとんどが高温での原料間の固相反応を利用して合成されている。この蛍光体調製についての基本的なコンセプトは蛍光体合成の初期の頃からほとんど変わっていない。

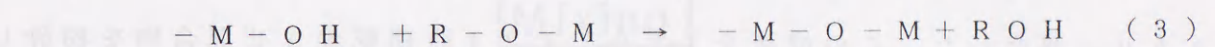
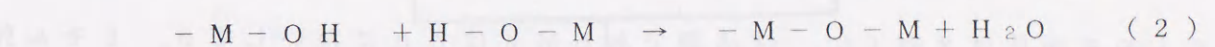
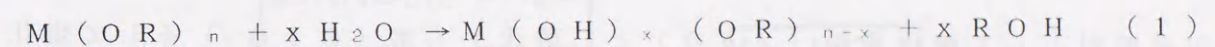
しかし、近年、ハイビジョンテレビや大型ワイドテレビに代表されるようなニューメディアの普及により蛍光体の高機能化が要求されてきた⁸⁾⁹⁾。このようなニーズにたいしては、高純度の蛍光体合成や蛍光体成分の高分散性を可能とするようなプロセッシングの検討などの新しいコンセプトに基づいた研究が重要となってきた。

このような観点から、本研究では高純度のセラミックス粉体が合成可能なゾルーゲル法に注目し無機蛍光体の合成を行い、従来の合成法と調製条件や発光強度などを比較検討した。

ゾルーゲル法は金属アルコキシドを出発原料として無機酸化物を合成する方法である。金属アルコキシド溶液を常温またはそれに近い温度で加水分解し、同時に起こる重縮合反応によりゾルを作り、さらに反応を進めてゲルとし、これを加熱することによってセラミックスを合成する方法である¹⁰⁻¹³⁾。ゾルーゲル法はD i s l i c hが1971年に加水分解と重合反応によって作ったゲルをガラス転移点よりわずかに高い温度で焼成することによりホウケイ酸ガラスを製造して以来広く研究されている¹⁴⁾。ゾルーゲル法を利用した研究例は、

E L (エレクトロルミネッセンス) の分野では近年多く見られる^{15,16)}が、無機蛍光体の合成に関してはあまり例を見ない。そこで本研究では、ゾルーゲル法による蛍光体合成のモデル化合物として先述のマンガンを含むケイ酸亜鉛蛍光体 ($Zn_2SiO_4:Mn$) を選択し合成した。 $Zn_2SiO_4:Mn$ を選択した理由のひとつは、この蛍光体が古くから研究がなされ調製法が確立されているためであり、ゾルーゲル法で合成したものと製造条件や得られた粉末の発光特性などについて比較しやすいことである。特にゾルーゲル法において出発原料として金属アルコキシドを用いるが、金属アルコキシドが入手あるいは合成困難な場合には水やアルコールに可溶な硝酸塩や酢酸塩が用いられている。

本研究においては、S i は、テトラエトキシシラン ($Si(O C_2H_5)_4$) を用い、Z n とM n は硝酸塩をアルコールに可溶させた溶液を用いた。一般にゾルーゲル法による反応は下記に示す加水分解反応 (1) と重縮合反応 (2) と (3) によって進行すると考えられている¹³⁾。ここで、M は金属、R はアルキル基を示す。



以上のような反応によって $-M-O-M$ の骨格が成長し反応が進行する。ゾルーゲル反応はビーカーやフラスコのなかで行われるために粉体間の混合と比較して容器からの不純物の混入する確率は低く、また溶液レベルでの混合であるため各成分の均質性も高くなる。このようなゾルーゲル法の利点を蛍光体合成に応用すれば従来の合成法には見られない新しい特性を有した蛍光体の出現する可能性が高いと推察される。したがって、本章においては $Zn_2SiO_4:Mn$ 蛍光体のゾルーゲル法による合成の有効性を検証した。

2. 2 実験

2. 2. 1 ゼル法による $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 蛍光体の調製法

1) 乾式法による $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ の調製法

出発原料として酸化亜鉛 (ZnO) と二酸化ケイ素 (SiO_2) そして塩化マンガン・4水和物 ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) を用いた。母体を形成する Zn と Si のモル比は2対1で、付活剤である Mn は Zn にたいして0.1モル%から10モル%の範囲で秤量し、それぞれの粉体をセラミックスの容器中で水でスラリー混合した。この溶液を 110°C で24時間乾燥させ混合物を粉砕した。この粉体をアルミナボートに充填し $900-1250^\circ\text{C}$ の範囲で2時間空气中で焼成することにより生成物を得た。得られた生成物は焼結に近い状態であったので乳鉢で粉砕した。

2) ゼル法による $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ の調製法

出発原料として硝酸亜鉛・6水和物 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) と硝酸マンガン・6水和物 ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) そしてテトラエトキシシラン ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) を用いた。所定の硝酸亜鉛と硝酸マンガン 30ml のエタノールに溶解させ、0.05モルの濃硝酸を滴下し30分間かくはんした。この溶液に所定のテトラエトキシシランを加え溶液が透明になるまでかくはん混合した。さらにテトラエトキシシランのモル数にたいして10倍モルの蒸留水を加え加水分解を行った。テトラエトキシシランは加水分解するのに時間を要するので反応を促進するために 70°C に加温した。こうして生成したゲルは、ロータリーエバポレーターを使用して減圧下で乾燥させた。生成した粉末は 100°C で24時間乾燥器で乾燥したのち、 900 から 1150°C の範囲で2時間空气中で焼成することによって $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 蛍光体を調製した。ゾル

ーゲル法による $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 蛍光体の調製法の手順を図2-1に示す。

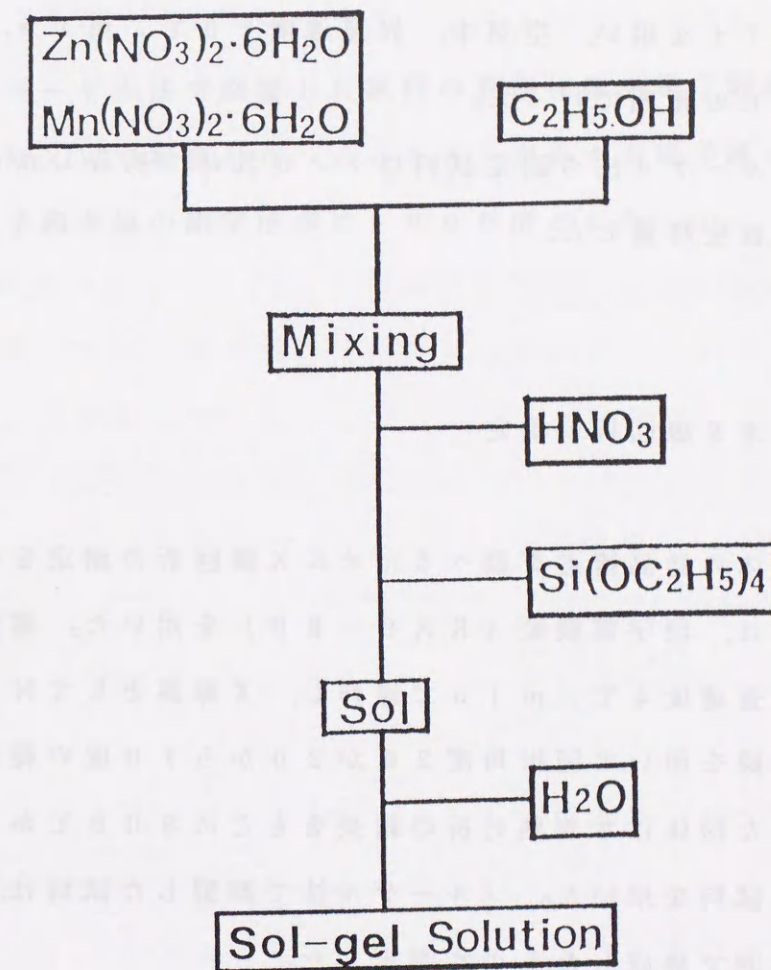


Fig. 2-1 Preparation procedure of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ phosphor by sol-gel method.

2. 2. 2 T G - D T A 測定

乾式法とゾルーゲル法で調製した粉体の結晶化の温度やゲル内に存在する有機物の除去の状態を調べるために T G - D T A を測定した。T G - D T A の測定は、示差熱分析器（理学電機製 8 0 7 6 D - 1）を使用した。対照物質としては α -アルミナを用い、空气中、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、測定温度は室温から 1200°C の範囲で行った。

乾式法およびゾルーゲル法の測定試料はメノウ乳鉢で粉碎したのち、電子天秤で約 0.5mg 程度秤量した。

2. 2. 3 粉末 X 線回折の測定

調製した蛍光体の結晶構造を調べるために X 線回折の測定を行った。粉末 X 線回折の測定には、理学電機製（RAD-II B）を用いた。電圧 30kV 、電流 20mA で走査速度 $4^{\circ}/\text{min}$ で操作し、X 線源として Ni フィルターを通した Cu K α 線を用いて回折角度 2θ が 20 から 70 度の範囲で測定した。乾式法で調製した粉体は示差熱分析の結果をもとに 800°C から 1250°C の範囲で焼成した試料を用いた。ゾルーゲル法で調製した試料は、 750°C から 1150°C の範囲で焼成したものを測定した。

2. 2. 4 発光スペクトルおよび励起スペクトル測定

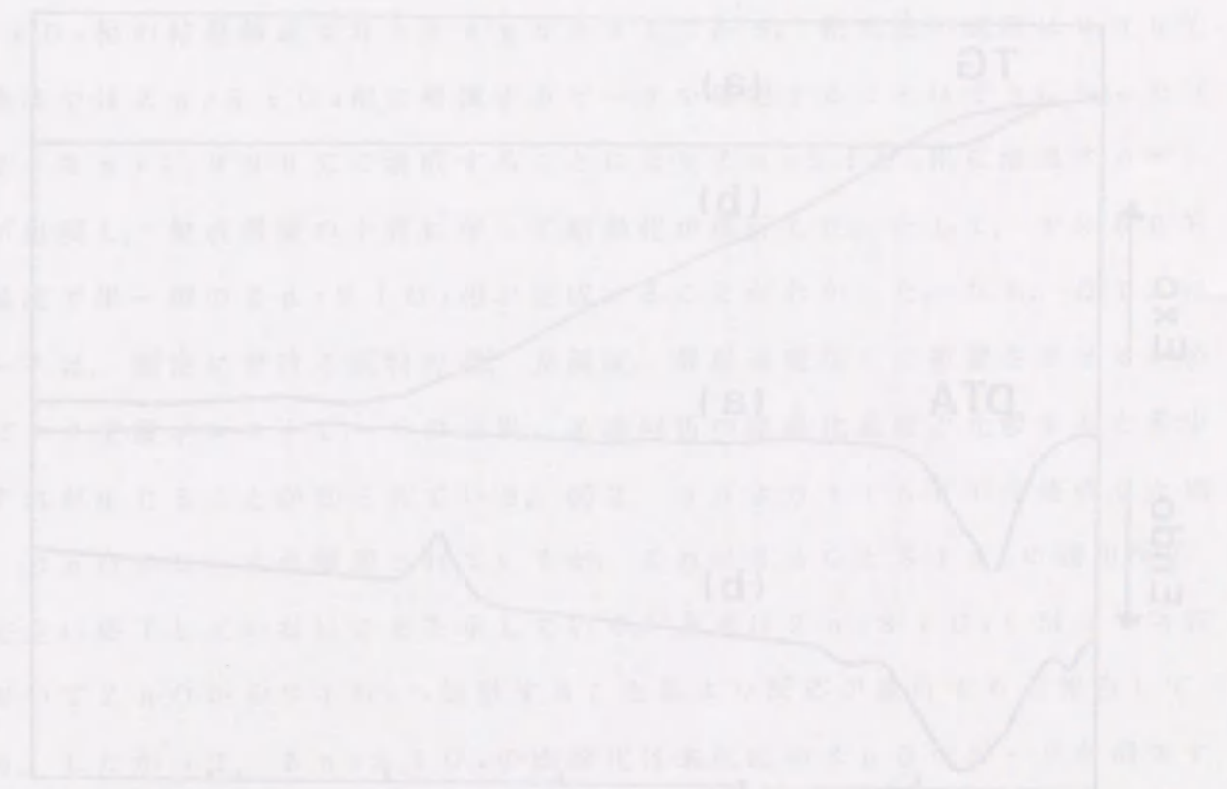
発光スペクトルは、島津製作所製（RF-500）を用い励起波長は 254nm で行った。測定範囲は $400-600\text{nm}$ であり、走査速度は、 $100\text{nm}/\text{min}$ である。また、励起スペクトルは、発光波長を 525nm に設定し $200-400\text{nm}$ の範囲で測定した。

なお、分光器のスペクトル分解能は 3nm である。 254nm で励起すると 5

10nm 付近に倍波が現れるので、この倍波を除去するために V-Y 47 のフィルターを用いた。乾式法で調製した試料は、かなり焼結しているのでメノウ乳鉢で粉碎した。

2. 2. 5 SEM による表面観察

乾式法とゾルーゲル法で調製した試料の表面状態を電子顕微鏡（日本電子 J X M - 8 6 2 M X）で観察した。このとき、走査する電子線の加速電圧は、 15kV 、電子顕微鏡の測定倍率は 1000 倍とした。



2. 3 結果と考察

2. 3. 1 焼成条件

マンガンを付活したケイ酸亜鉛蛍光体は古くから合成されており、その製造法はほとんどが確立されている。この蛍光体の代表的な製造法は乾式法と呼ばれ、粉体の混合物を固相反応を利用して高温で焼成することにより蛍光体を合成するものである²⁾。本研究では、新しいコンセプトに基づいた蛍光体製造法としてゾルーゲル法の有効性を検証することを目的とし、とくに乾式法との焼成条件や発光特性の相違について比較検討した。

まず、乾式法とゾルーゲル法の焼成時の反応状態を比較するために示差熱分析(DTA)および熱重量分析(TGA)を行った結果を図2-2に示す。

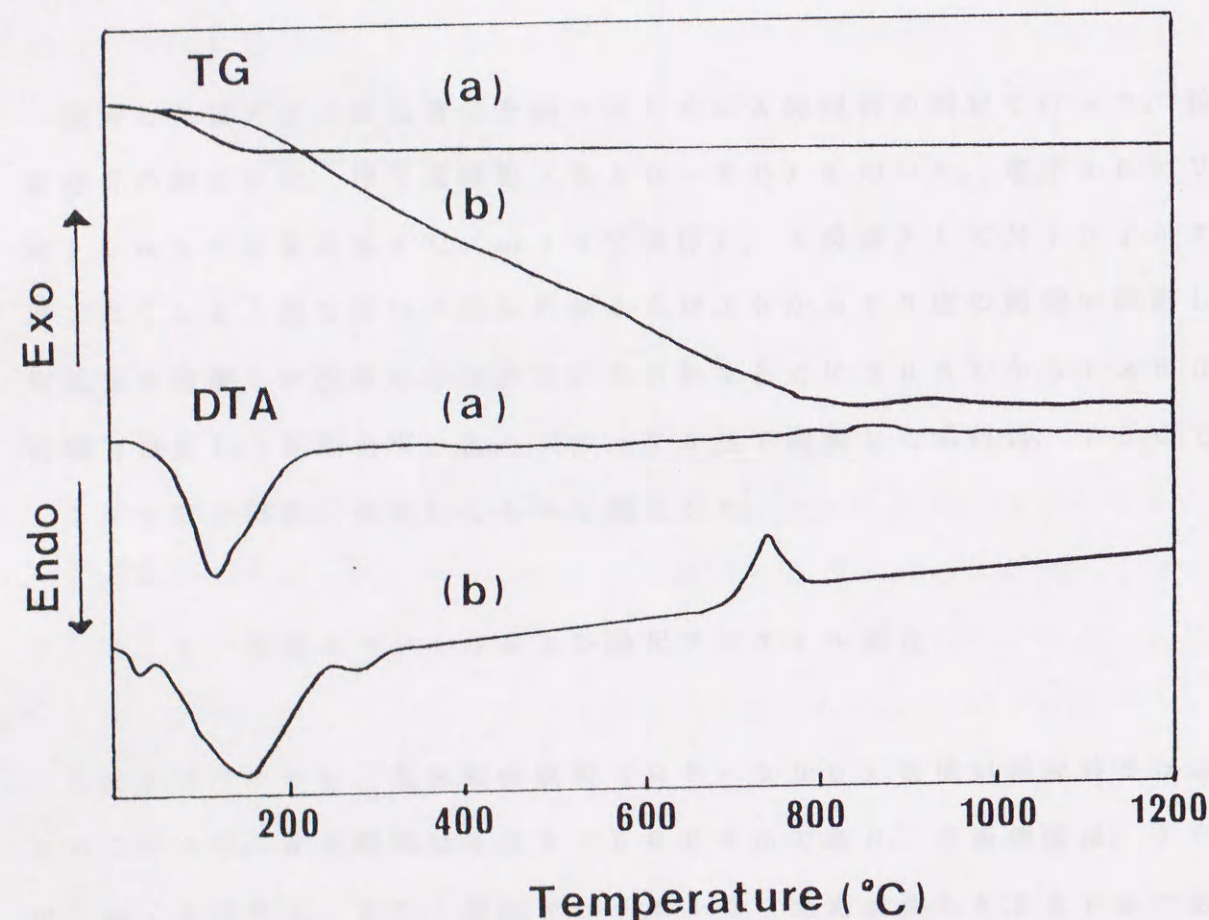


Fig. 2-2 TG-DTA curves for $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ obtained by dry (a) and sol-gel (b) methods. Mn concentration is 2mol%.

乾式法で調製した試料は770°Cから850°Cの間に小さな発熱ピークが観察された。高木らは、同様の粉体のDTAの測定を行った結果、770°C付近から発熱反応が始まることを報告している¹⁷⁾。重量変化は100°C付近に脱水に伴う吸熱ピークが観察されるが、それ以外は大きな変化は見られない。これに対して、ゾルーゲル法により調製された試料は720°C付近から発熱反応が始まっていることが明らかになった。また50°Cから300°Cの範囲において発熱や吸熱ピークが観察されたが、これらのピークは、ゲル表面の脱水やゲル内に残留している水酸基の脱離、あるいはエトキシ基などの有機物が燃焼したためのピークであると推察される。作花らはゾルーゲル法により合成した SiO_2 ゲルの示差熱分析において400°C以下の温度で、有機物の燃焼や脱水などが生じ発熱や吸熱ピークが観察されることを報告している¹³⁾。

つぎに、粉末X線回折測定により結晶相の同定を行った(図2-3)。 Zn_2SiO_4 相の結晶構造はHexagonalである。乾式法の試料は800°Cの焼成では Zn_2SiO_4 相に帰属するピークを確認することはできなかった(図2-3a)。900°Cで焼成することにより Zn_2SiO_4 相に帰属するピークが出現し、焼成温度の上昇に伴って結晶化が進行した。そして、1250°Cの温度で単一相の Zn_2SiO_4 相が生成することがわかった。なお、DTAのピークは、測定における試料の量、充填度、昇温速度などに影響を受けるためにピーク位置がシフトし、その結果、X線回折の結晶化温度と比較すると多少のずれが生じることが知られている。図2-3aより1150°Cで焼成した場合、 ZnO のピークが確認されているが、これは ZnO と SiO_2 の固相反応が完全に終了していないことを示している。高木は $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ の合成において ZnO から SiO_2 へ拡散することにより反応が進行すると報告している。したがって、 Zn_2SiO_4 の固溶化は未反応の ZnO のピークが消失する1150°Cから1250°Cの間で起こることが明らかになった。

これに対して、ゾルーゲル法で調製した試料は750°Cで焼成したときに Zn_2SiO_4 相のピークが出現し、900°Cの温度ではすでに Zn_2SiO_4 相が生成している。このため、1100°Cの温度では、すでに結晶化していることが

明らかになった(図2-3b)。乾式法で調製したものと比較すると結晶化温度が約150℃低くなっている。この理由として、ゾルーゲル法で調製した試料は各成分を液相段階で混合するために均質性が高くなり、その結果、反応が進行しやすくなったためと考えられる。

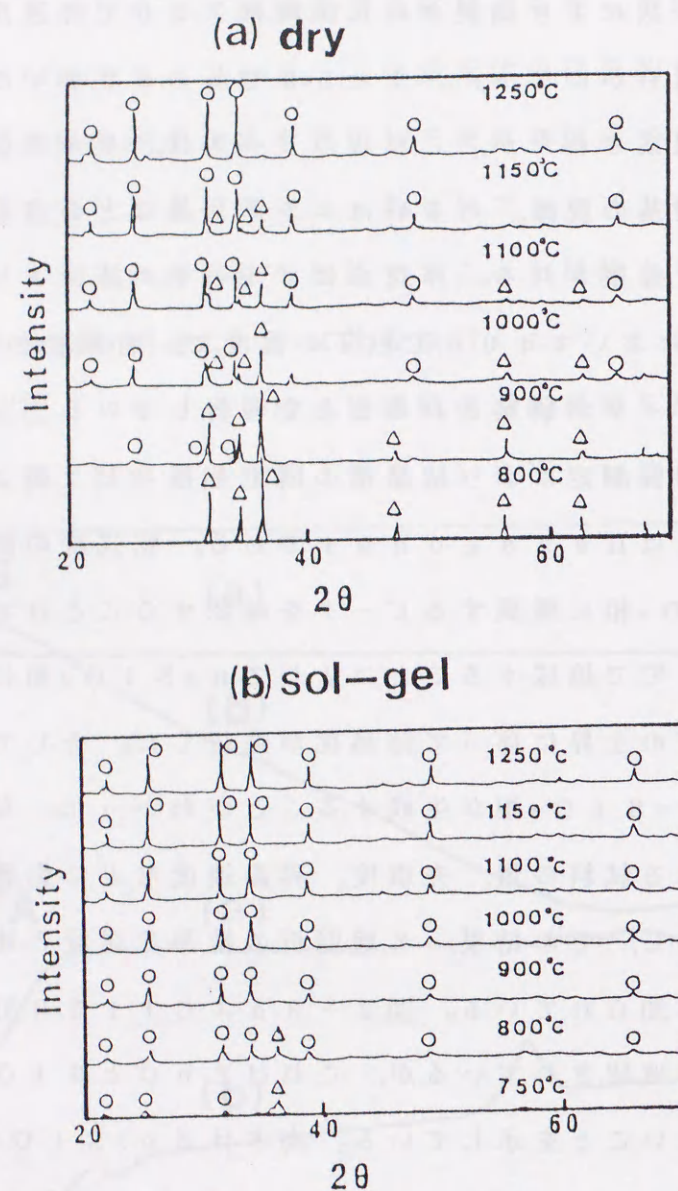


Fig. 2-3 X-ray powder diffraction patterns of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ obtained by dry(a) and sol-gel(b) methods at various temperatures. Circles and triangles indicate $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ and ZnO , respectively.

2. 3. 2 発光特性

$\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 蛍光体は、紫外線および電子線の励起で効率よく緑色に発光することが知られている。本実験では、254nmの紫外線の励起により発光スペクトルの測定を行った。その結果を図2-4に示す。

図2-4中の実線がゾルーゲル法、点線が乾式法の発光スペクトルである。両者の発光ピークは525nmにあり、幅の広いスペクトルを示している。この両者の発光スペクトルの半価幅(FWHM)を測定した結果、乾式法の試料は40nm、ゾルーゲル法の試料は35nmであった。半価幅が狭くなると発光色は鮮明になることから、ゾルーゲル法で調製した試料はかなり鮮明な緑色をしていることがわかる。この蛍光体の発光中心は2価のマンガン(Mn)に起因し、その発光準位は ${}^4\text{T}_1-{}^6\text{A}_1$ 遷移であるため、半価幅はかなり広くなることが知られている¹⁸⁾。ここで、ゾルーゲル法で調製した試料の発光強度が強くなったかを明らかにするために励起スペクトルの測定を行った。その結果を図2-5に示す。実線がゾルーゲル法、点線が乾式法の励起スペクトルである。ゾルーゲル法のスペクトルは220nmと250nm付近にピークが観察され、特に250nm付近のピークが大きいことがわかる。これに対して、乾式法のスペクトルは220nm付近のピークが250nm付近のピークよりも大きくなっている。この両者のスペクトルの違いが発光に影響を及ぼしていることは明かである。この励起スペクトルの違いは、発光中心であるMnの分布状態の違いによる可能性が高い。そこで、Mn濃度に対する発光強度の変化について検討した。その結果を図2-6に示す。

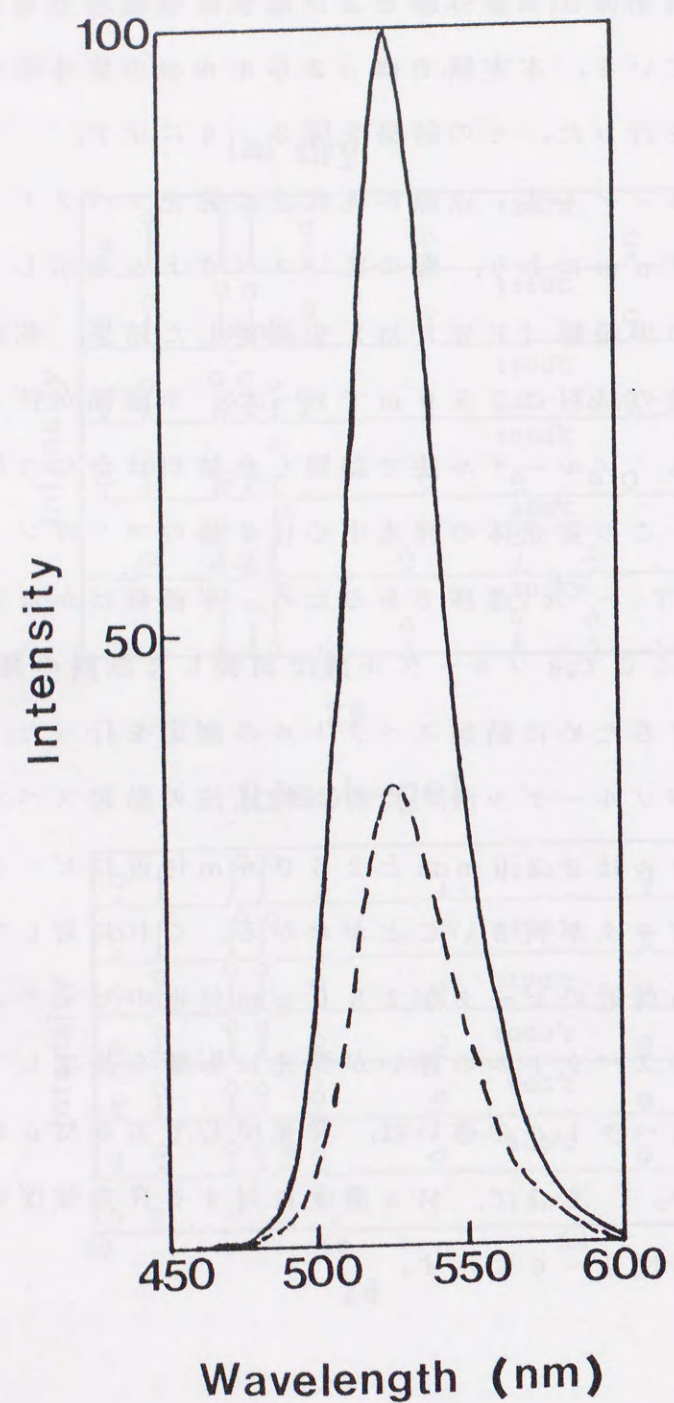


Fig.2-4 Emission spectra of phosphor obtained by sol-gel (solid line) and dry(dotted line) methods.

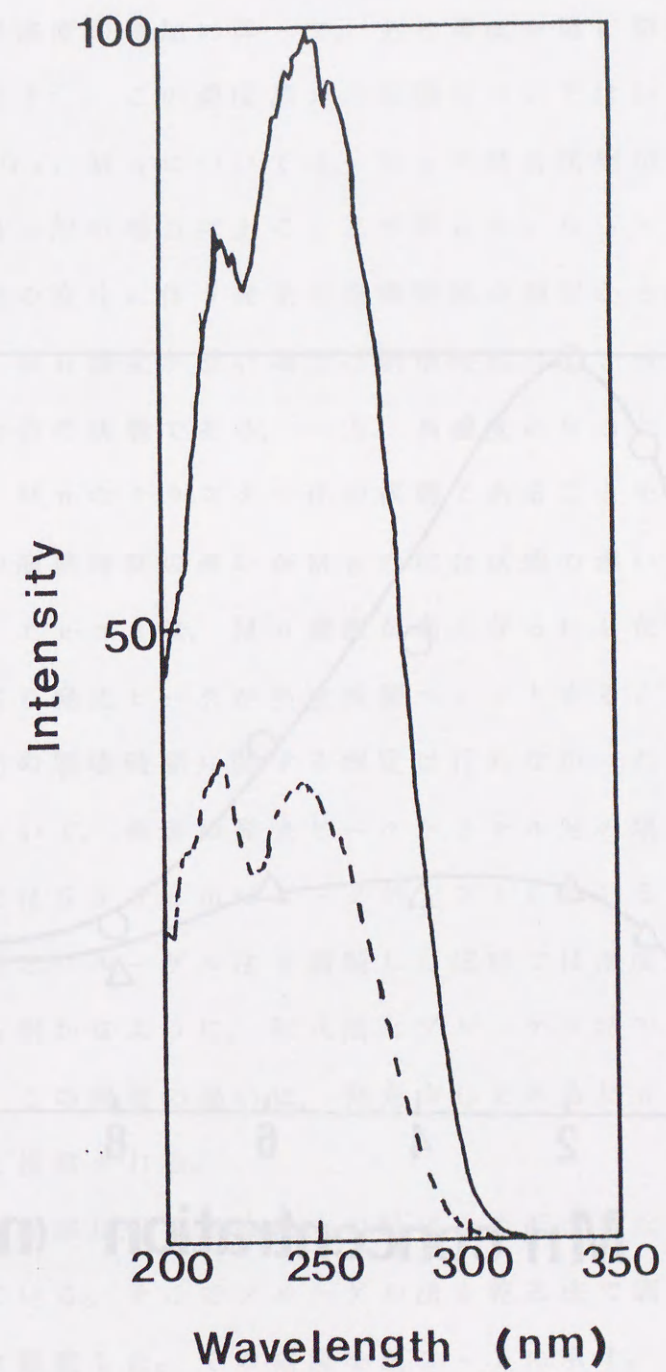


Fig.2-5 Excitation spectra of phosphor obtained by sol-gel(solid line) and dry(dotted line) methods.

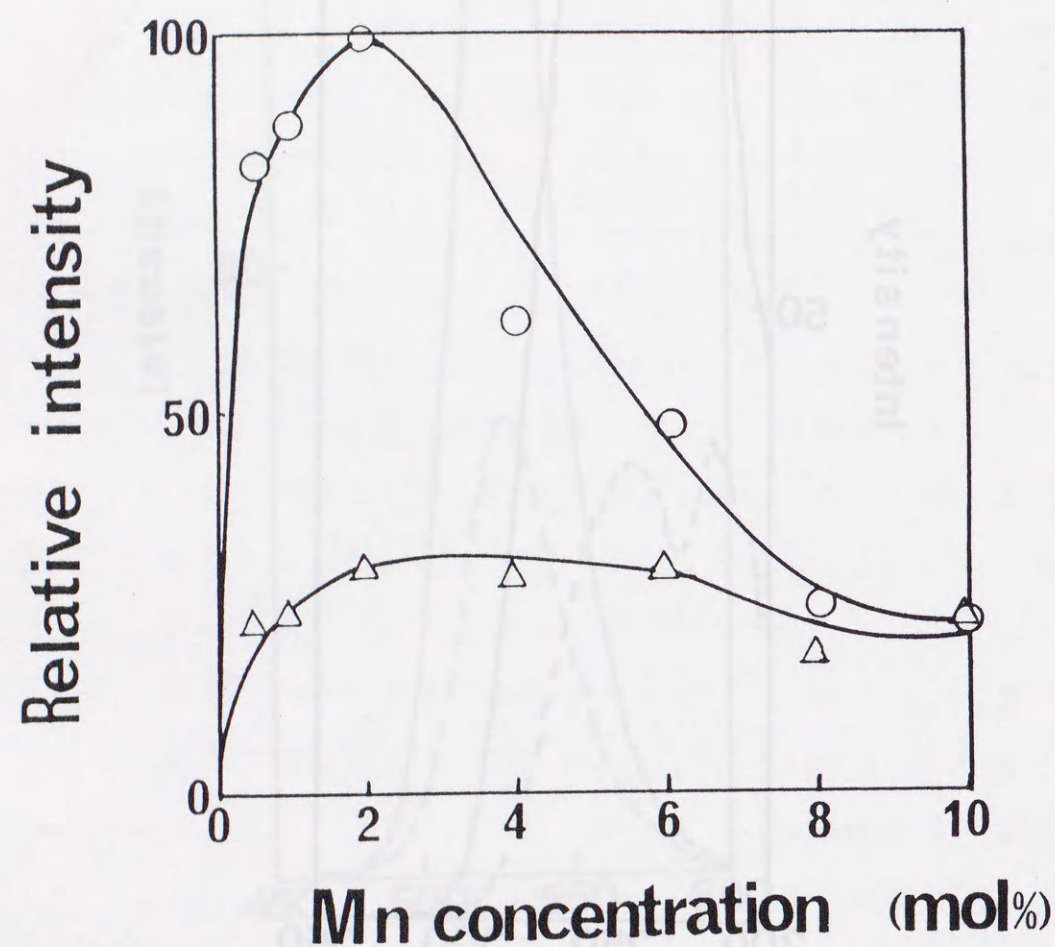
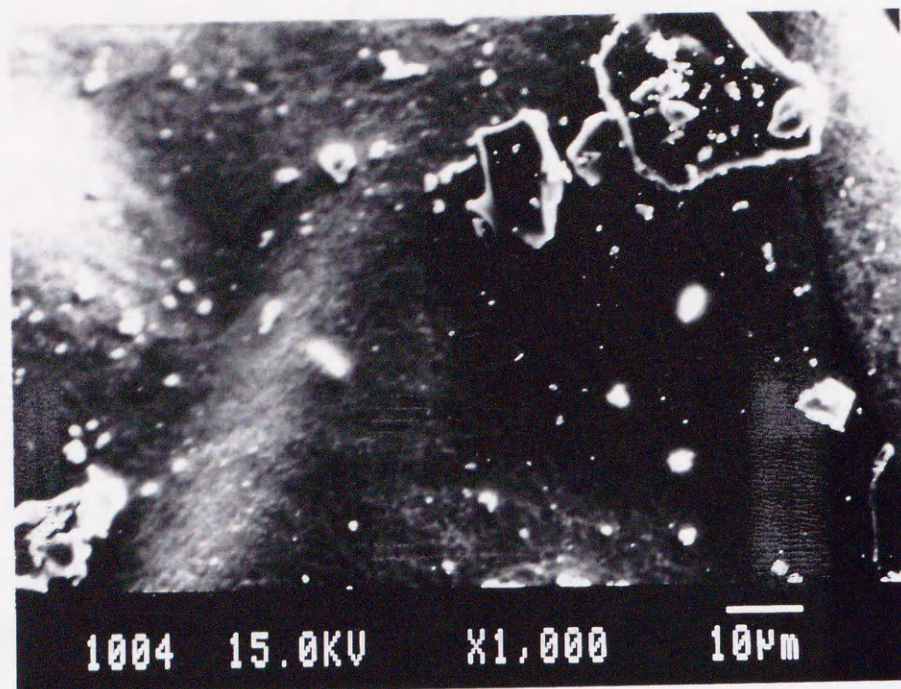


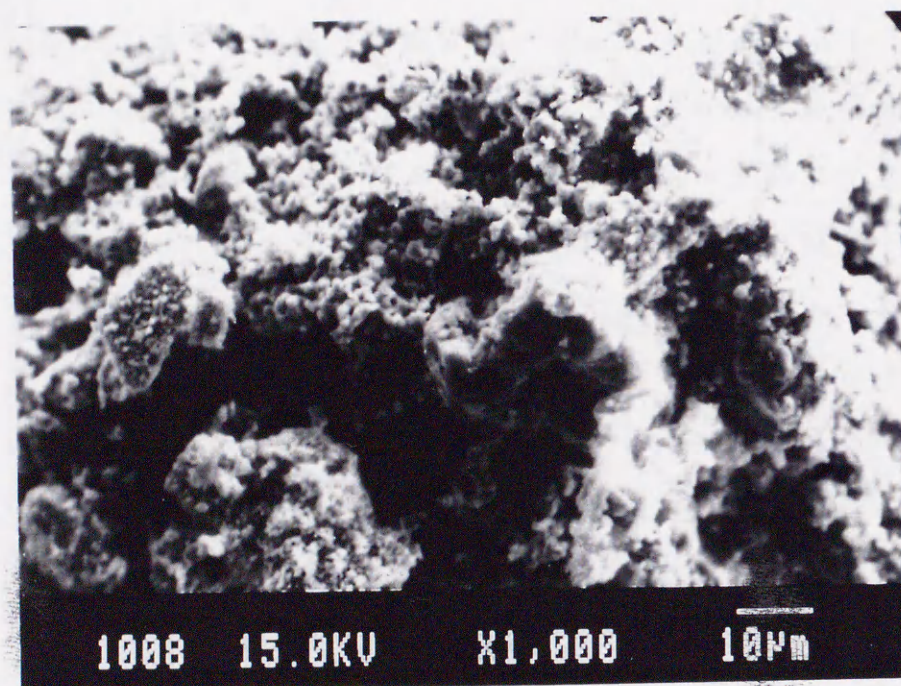
Fig.2-6 Dependence of relative emission intensity on Mn concentration measured by the peak height of wavelength at 525nm. Circles and triangles indicate sol-gel and dry method, respectively.

ゾルーゲル法で調製した試料は、付活剤濃度が2モル%のときに最も発光は強く、その後、Mn濃度の上昇に伴って発光強度は低下している。一方、乾式法の試料は2から6モル%をピークにわずかに発光強度は低下している。蛍光体において付活剤濃度の増加に伴って、ある濃度を境に発光強度が低下する現象を濃度消光と言う²⁾。この濃度消光の原因についてはいろいろ議論されているが、 $Zn_2SiO_4:Mn$ については、Mnの結合状態が単一のMnが会合した場合とMn-Mn対の場合によることが明らかになっている。Barthouらは、Mn濃度の変化に伴う発光の崩壊時間の測定から次のようなことを明らかにしている。Mn濃度が低い場合は崩壊時間が13ms程度であり、これは単一のMnの会合の状態であり、一方、高濃度になると1.5ms程度と短くなり、これは、Mnのクラスター化の状態であることを報告している¹⁹⁾。したがって、この崩壊時間の違いがMnの結合状態の違いとして現れるのである。また、Leverenzは、Mn濃度が高くなるにしたがってMn-Mnの相互作用が強くなり発光ピークが長波長側へシフトすることを報告している²⁰⁾。本研究では発光の崩壊時間に関する測定は行わなかったが、乾式法とゾルーゲル法の試料において、両者の発光ピークが2モル%の場合は525nmにあり、一方8モル%では530nmにピークがシフトしていることを確認した。この結果から乾式法とゾルーゲル法で調製した試料では濃度消光が起こっているが、図2-6からも明かなように、乾式法とゾルーゲル法での濃度消光にはかなりの違いがある。この両者の違いは、発光中心であるMnの分布状態に起因するのではないかと推察される。

蛍光体の発光効率は、蛍光体粉末の粒径や表面状態などに大きく影響されることが知られている。そこでゾルーゲル法と乾式法で調製した試料の表面状態をSEMにより観察した。その結果を図2-7に示す。ゾルーゲル法で調製した試料の表面(図2-7. a)は、多少微粒子が付着している程度である。これに対して、乾式法の試料では、ゾルーゲル法の試料と比較すると表面の微粒子が凝集あるいは焼結に近い状態であることがわかる(図2-7. b)。蛍光体の表面が粗いと励起光が蛍光体の表面で吸収および散乱されるために発光効



(a)



(b)

Fig. 2-7 SEM photographs of phosphor obtained by sol-gel method(a) and dry method(b).

率はかなり低下すると報告されている²¹⁾。このゾルーゲル法と乾式法による蛍光体の表面状態の違いは、調製法の違いによるところが大きいと考えられる。ゾルーゲル法は出発原料溶液である金属アルコキシドを分子レベルで混合するため、生成する粉体内の組成が容易に均質化できるという特徴を有する。実際、ガラス^{22,23)}や触媒担体^{24,25)}などのセラミックスの合成においてゾルーゲル法で調製した場合、粒子内の組成が均質であるという報告がなされている。これに対して乾式法の調製は、粉体間の熔融により反応が進行するために、各成分の反応速度が異なるために不均一な部分が生じやすくなる。したがって、目的とする化学組成にするために焼成温度を高くする必要がある。しかし、あまり高温で反応させると同一成分での反応が部分的に進行するために粒子が焼結や凝集を起こす可能性が高くなる。このため乾式法で調製した粉体はかなり焼結に近い状態であり粉体の凝集も多く観察された。これに対してゾルーゲル法で調製した粉体(1100℃で焼成)は、わずかに粉体の凝集は確認されたが焼結した状態は観察されなかった。このようにゾルーゲル法により $Zn_2SiO_4:Mn$ を調製した場合、焼成温度は示差熱分析やX線回折の結果から明らかなように乾式法よりも約150℃低い温度で合成可能となっている。したがってゾルーゲル法による無機蛍光体の製造は、乾式法と比較して粉体の低温焼成や組成の均質化において有効であることが明らかになった。

2. 4 本章のまとめ

ゾルーゲル法において $Zn_2SiO_4:Mn$ 蛍光体を合成し、従来の代表的な合成法である乾式法との結晶化温度や発光特性について比較検討した。

1) ゾルーゲル法で調製した試料は、720℃から結晶化が始まり、1100℃では Zn_2SiO_4 相が完全に生成した。乾式法の試料と比較して約150℃低い温度で合成が可能となった。この結果は、ゾルーゲル法は溶液レベルで混合するために $Zn_2SiO_4:Mn$ を構成する各成分の均質性が高くなるためであると推察した。

2) 発光強度は、ゾルーゲル法で調製した試料は乾式法の試料と比較して約2倍程度強くなった。半価幅は、乾式法の40nmより約5nm短くなり、かなり鮮明な緑色発光を示した。

3) 蛍光体の表面状態をSEMにより観察した。その結果、乾式法で調製した試料の表面は、ゾルーゲル法のものと比較してかなり粗く、微粒子が凝集あるいは焼結に近い状態であった。この表面状態の違いが発光強度へ影響を及ぼす一因ではないかと推察した。

参考文献

- 1) D. M. de Leeuw, G. W. 't Hooft, J. Lumin., 28, 275 (1983)
- 2) 蛍光体同学会” 蛍光体ハンドブック”, オーム社 (1987)
- 3) I. F. Chang, J. W. Brownlow, T. I. Sun, J. S. Wilson, J. Electrochem. Soc., 136, 11, 3532 (1989)
- 4) 山元明, 上原保彦, 化学と工業, 46, 4, 600 (1993)
- 5) 小池純郎, 第250回蛍光体同学会講演予稿集, 17 (1994)
- 6) 小寺嘉秀, 色材, 58, 2, 80 (1985)
- 7) A. L. N. Stevels, A. T. Vink, J. Lumin., 8, 443 (1974)
- 8) 山元 明, セラミックス, 28, 3, 272 (1993)
- 9) L. Ozawa, "Application of Cathodoluminescence to Display Devices", Kodansya (1994)
- 10) B. E. Yoldas, Ceram. Bull., 54, 3, 289 (1975)
- 11) 上野晃史, "金属アルコキシドを用いる触媒調製" アイピーシー出版 (1994)
- 12) 作花済夫, "ガラス非晶質の科学" 内田老鶴圃 (1983)
- 13) 作花済夫, "ゾルーゲル法の科学" アグネ承風社 (1988)
- 14) 作花済夫, 日化, 3, 243 (1988)
- 15) 横山昌夫, 七尾勉, 江口民行, 谷口雅男, 日本セラミックス協会誌, 100, 1, 42 (1992)
- 16) 中村高遠, 木村隆志, 中西洋一郎, 立岡浩一, 桑原弘, 第240回蛍光体同学会講演予稿集, 5 (1992)

- 17) 高木克己, 日化, 65, 6, 847 (1961)
- 18) A. L. N. Stevels, A. T. Vink, J. Lumines. 8, 443 (1974)
- 19) C. Barthou, J. Benoit, P. Benalloul, J. Electrochem. Soc., 141, 2, 524 (1994)
- 20) H. W. Leverenz: An Introduction to Luminescence of Solids, Dover publications (1968)
- 21) 宮内克己, 戸田堯三, "オプトセラミックス" 技報堂, 54 (1984)
- 22) J. Zarzycki, Curr Top Non Cryst Solids, 161 (1986)
- 23) 須佐憲三, 松山巖, 佐藤信, 固体物理, 206, 399 (1985)
- 24) A. Ueno, H. Suzuki, Y. Kotera, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 127 (1983)
- 25) 今井久雄, 表面, 21, 12, 748 (1983)

噴霧燃焼法による蛍光体の微粒化

3. 1 緒言

無機蛍光体のほとんどは固相反応を利用した乾式法により合成されている。乾式法にてMnを付活したケイ酸亜鉛蛍光体 ($Zn_2SiO_4:Mn$) を合成する場合, 化学組成を均一にするために1250℃程度の温度で焼成している¹⁾。焼成温度を高くすると同一成分だけで粒子間の焼結が進行し, 凝集粒子になる可能性が高い。この凝集粒子の状態では蛍光体として利用できない。そのため上記の方法で合成された粉体を蛍光灯やブラウン管などに使用する場合, 所望の粒径に制御する必要がある。この粒径制御のほとんどは機械的な粉碎により行なわれている²⁾。しかし, 粉碎時に不純物の混入や加圧により一次粒子破壊がおり, その結果, 発光強度の低下が生ずることが知られている³⁾。

一般に実用蛍光体を塗布する場合, 粒径が均一で小粒子の方が好ましく, 特に高価な希土類元素などを用いる場合は塗布量が少量ですみコスト面においても有利である。このように, 粒径を制御することは蛍光体製造において極めて重要なことである。この蛍光体の製造工程の中で粒径を左右する因子として, 出発原料の粒径, 融剤の種類, 焼成条件, 粉碎法などがあげられる⁴⁾。現状は, これらの因子を制御することにより発光強度の低下を最小限にとどめながら所望の粒径にしている。

近年, 出発原料の微細化やフラックス法により粉碎なしに蛍光体を合成する方法が報告されている。Changらは, 出発原料である SiO_2 や ZnO を機械的に微細化し, これを固相反応を利用して粒径が1から10 μm 程度の粒径を有した蛍光体粉末として合成することが可能であると報告している⁵⁾。こ

れは、粒径が小さくなるほど粒子間の反応開始点や各粒子間の拡散距離が近くなるために固体間の反応が速やかに進行するからである。Pham-Thiは、共沈法により Y_2O_3 と Eu_2O_3 を合成し、これに融剤としてS（イオウ）を添加し、焼成することにより粉碎なしに $Y_2O_3:Eu$ 蛍光体の合成を行ったことを報告している^{6,7)}。このなかで、特に融剤は粒子成長ばかりでなく、粒径や粒子の形状にも影響を及ぼすことを明らかにしている⁴⁾。このように、粉碎工程なしに蛍光体を合成する方法が提案されているが、粒子の形状や粒径の均一性の面ではかなり問題が残されている。

現在、粉碎することなしにセラミックスを合成する方法として超音波噴霧燃焼法が注目されている⁷⁾。超音波噴霧燃焼法とは原料溶液としてゾルーゲル溶液を用い、超音波振動子で霧状液滴を発生させ、これを酸素や空気をキャリアガスとして電気炉に送り込み瞬時に脱水、燃焼させることによりセラミックスを合成する方法である⁸⁻¹¹⁾。この方法で合成される粉体は次のような特徴を有している。1) 粉体は、液相を経由して合成されるので分散性がよく、組成が均一で、しかも一次粒子が小さい。2) 高純度で緻密な球状粒子が合成可能である。3) 粒子径はゾルーゲル溶液の粘度や発振子の大きさにより制御可能である。以上のような特徴があり、有用なセラミックス合成法のひとつとなりつつある¹²⁾。

蛍光体の合成において、粉碎することなしに粒径の揃った粉体を合成した例は少ない。したがって、液相から直接、所望の粒径を有した粉体を合成する方法が確立されれば、新しい蛍光体プロセッシングとしてその利用価値は高い。本章では、この超音波噴霧燃焼法を用いて $Zn_2SiO_4:Mn$ 蛍光体を製造し、調製条件やその発光特性を調べ、従来の方法で合成されたものと比較検討した。

3. 2 実験

3. 2. 1 溶液の調製法

噴霧溶液は、次のように調製した。所定の硝酸亜鉛・6水和物($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)と硝酸マンガニ・6水和物($Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)をエタノール(全容量の10分の1容)に溶解させ、これに硝酸(テトラエトキシシランに対して0.05モル)を加え混合した。さらに、テトラエトキシシランを加え溶液が透明になるまで攪はん混合し、全体の濃度が0.5mol/lになるように蒸留水を加えた。

3. 2. 2 粉体の合成法

噴霧燃焼法の装置図を図3-1に示す。装置は噴霧部、燃焼部、捕集部から構成されている。噴霧部の下部に1.5MHzの発振子がセットしてあり、噴霧タンクに2.1で調製したゾルーゲル溶液を噴霧溶液として充填し、液滴を発生させる。この液滴を10(1/min)の酸素のキャリアガスとともに950℃に保たれた電気炉に導入し、燃焼することにより粉体を生成した。生成した粉体は水を入れたビーカー内に捕集した。これらの粉体は110℃で乾燥させたのち所定の温度で焼成することにより蛍光体を合成した。

3. 2. 3 粉体の粒度分布測定

粉体の粒度分布は、遠心式自動粒度分布測定装置(HORIBA CAPA-500)を用いて1から10 μm の範囲で測定した。粒度を求める代表的な方法としては、沈降法や遠心法がある。しかし、微粒子になると沈降により時間がかかり、またブラウン運動による影響が顕著になるために本実験では遠心法を用いた。粒径を求めるためには、粉体の密度を測定する必要がありピクノメーター法¹³⁾により求めた。密度は、ゲールザック型の比重びんと恒温槽を用

いた。粉体の密度は約 $2.5 \times 10^{-3} \text{ (kg/m}^3\text{)}$ であり、分散剤としてヘキサメタリン酸ナトリウムの 0.2% 溶液を用い、これに粉体を分散させ、溶液粘度 $8.8 \times 10^{-4} \text{ (Pa} \cdot \text{s)}$ 、溶液密度 $1 \times 10^{-3} \text{ (kg/m}^3\text{)}$ の条件下で測定した。

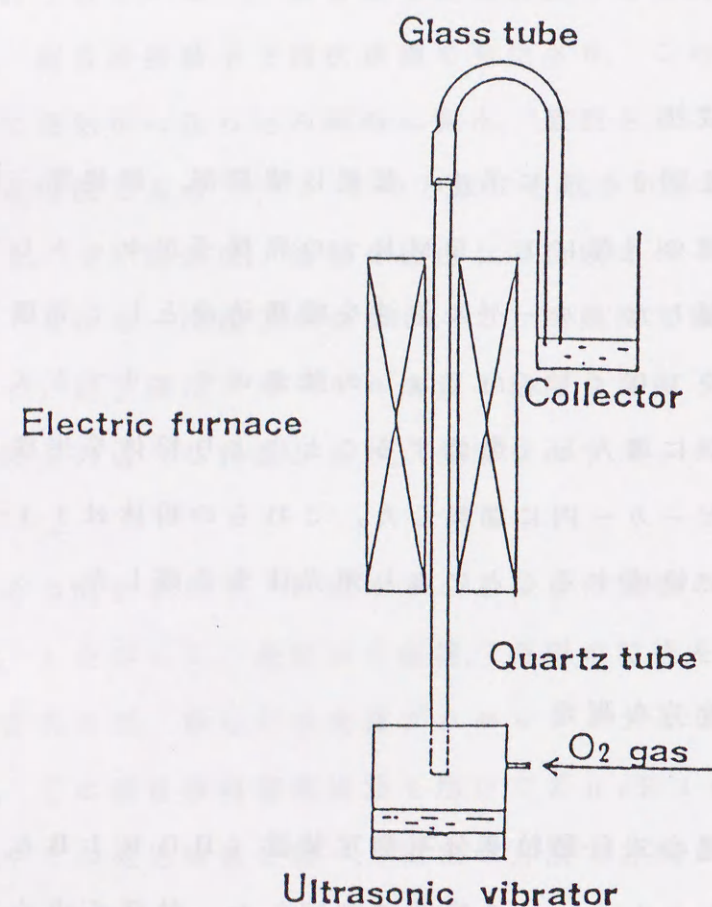


Fig. 3-1 Apparatus for fume pyrolysis.

3. 2. 4 発光スペクトルおよび粉末 X 線回折測定

発光スペクトルの測定は、島津製作所製分光光度計 (RF-500) を使用した。励起波長は 254 nm 、測定範囲は $400 - 600 \text{ nm}$ であった。励起スリットおよび発光スリットは 10 nm に設定した。

X 線回折による結晶構造の決定は、理学電機製 (RAD II B) を用い 2θ を 20 から 60 度の範囲で測定した。X 線源として Ni フィルターを通した Cu の $k\alpha$ 線を用いた。

3. 2. 5 走査型電子顕微鏡による粒子の形状の測定

合成した粉体の表面観察は、走査型電子顕微鏡 (日本電子 JSM T200) を用い、加速電圧 25 kV 、測定倍率 1500 倍で測定した。

試料は、粉体を両面テープで試料台に付着させ、電子線からのチャージアップを防止するために白金でコートした。

3. 3 結果と考察

3. 3. 1 粉体の焼成条件

噴霧燃焼法において焼成温度や焼成時間は粒子の形状や性状に影響を及ぼすと言われている。永島ら¹⁴⁾は銅微粒子の合成を噴霧熱分解法で行った結果、焼成温度の変化により粉体の形状が変化したり、また、噴霧した温度により微粒子が中空状になったりすることを報告している。桜井ら¹⁵⁾もチタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) を噴霧熱分解法で合成した場合、永島らと同様の結果になったことを指摘している。さらに桜井らは、噴霧した粉体の再焼成条件も粉体の形状や特性に影響を及ぼすことを明らかにしている。このように噴霧温度と再焼成温度は噴霧燃焼法において重要な因子のひとつである。したがって、本章では、噴霧燃焼法による $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 蛍光体の最適な調製条件について検討した。

$\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ の結晶化は 720°C 付近の温度から始まっているので、噴霧温度は 700°C 以上が必要である。桜井らは、低温で噴霧すると不定形粒子が生成し、一方、 1100°C 以上の高温で噴霧すると、粒子が中空になったり形状がくずれたりすることを指摘している¹⁵⁾。そのため本研究では、 950°C の温度で噴霧させた。

噴霧時の粉体と、これを更に 1100°C の温度で焼成した粉体の結晶構造を X 線回折により測定した。その結果を図 3-2 に示す。噴霧時の X 線回折パターンは非晶質であり、一方、 1100°C で焼成した粉体の回折パターンは、シャープなピークが観察された。これらのピークを JCPDS カード¹⁶⁾ で検索した結果、 Zn_2SiO_4 相であると同定した。噴霧時の粉体は非晶質であったが、これは超音波発振子で発生させた液滴を電気炉中で燃焼させた場合、液滴の反応時間があまりにも短いために、粉体の結晶化が不十分であるためと考えられる。したがって、噴霧時の加熱だけでは Zn_2SiO_4 相の生成は困難であり、噴霧した粉体を更に焼成する必要がある。

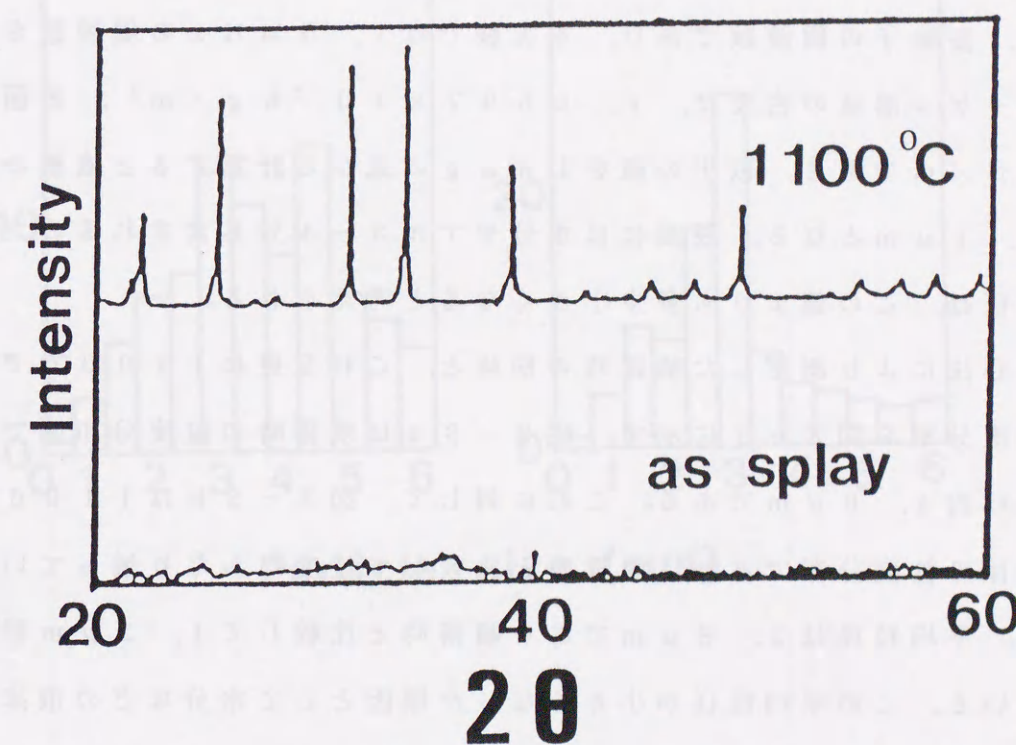


Fig.3-2 X-ray diffraction patterns of phosphors sprayed at 950°C and then fired at 1100°C .

3. 3. 2 粉体の粒度分布

超音波噴霧器は、大きさの均一な液滴を振動子の振幅や周波数の制御によって比較的簡単に生成することが可能である。Lang は振動子の周波数と液滴の平均粒径は次のような関係にあることを報告している¹⁷⁾。

$$d = 0.34 (8\pi\gamma / \rho f^2)^{1/3}$$

ρ は液体の密度 (kg/m^3), γ は表面張力 (N/m) である。

f は、振動子の周波数であり、本実験では 1.5 MHz の周波数を用いた。

ゾルーゲル溶液の密度は、 $1.0697 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ 、表面張力は 71.46 N/m である。以上の値を Lang の式から計算すると液滴の平均粒径は約 $3.1 \mu\text{m}$ となる。液滴には水分やアルコール分も含まれるので噴霧した後の粒径は、この値よりも多少小さくなると考えられる。

遠心法により測定した噴霧時の粉体と、これを更に 1100°C で焼成した後の粒度分布を図 3-3 に示す。図 3-3 a は噴霧時の粒度分布図であり、平均粒径は約 $4.0 \mu\text{m}$ である。これに対して、図 3-3 b は 1100°C で焼成した粉体の粒度分布であり、噴霧時と比較して粒度がかなり揃っていることがわかる。平均粒径は $2.8 \mu\text{m}$ であり噴霧時と比較して $1.2 \mu\text{m}$ 程度小さくなっている。この平均粒径が小さくなった原因として水分などの飛沫が考えられるので示差熱分析の測定を行った。その結果を図 3-4 に示す。

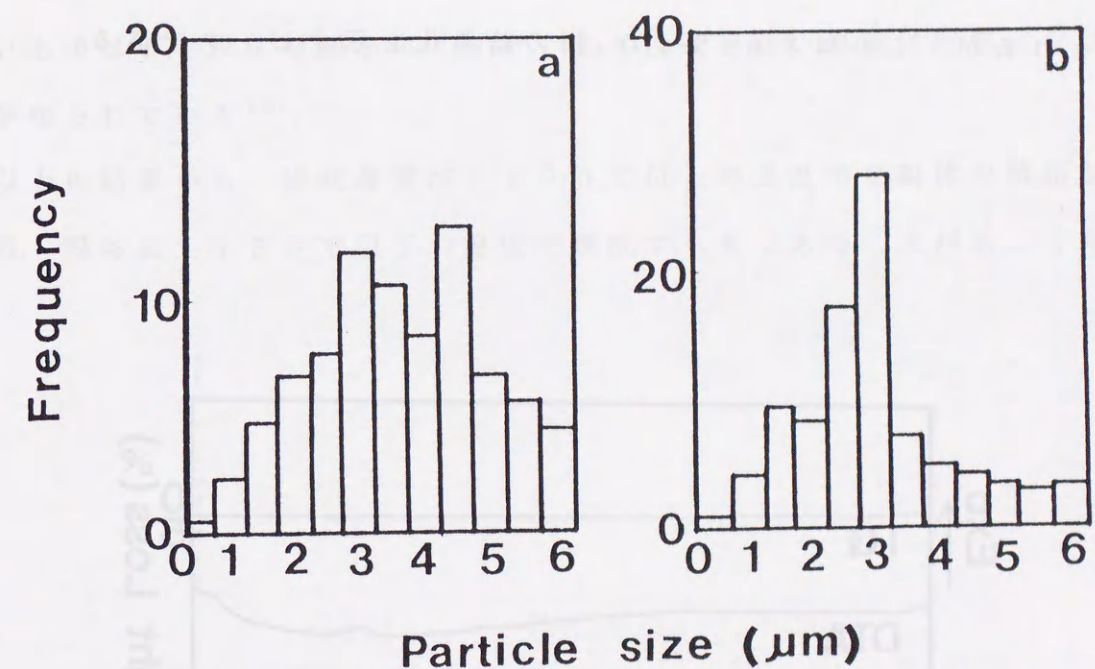


Fig.3-3 The particle size distributions of phosphors obtained by spray(a) and then fired at 1100°C (b).

噴霧した粉体を室温から1200℃まで昇温させ示差熱（DTA）および重量変化（TG）を測定した。重量減少は1200℃まで昇温しても全重量の3%程度である。DTAは100℃以下に吸熱ピークが確認されたが、このピークは脱水に伴うものである。その後、200℃から400℃の間でなだらかな発熱ピークが観察されるが、これは粉体内の残留有機物の燃焼に伴うものであると推察される。作花らはゾルーゲル法で合成したシリカのゲルを示差熱分析した結果、200から400℃の間で発熱ピークを観察し、このピークが有機物の燃焼に起因することを報告している¹⁸⁾。また、900℃付近に発熱ピークが観察されるが、これは Zn_2SiO_4 相の結晶化を示すピークである。

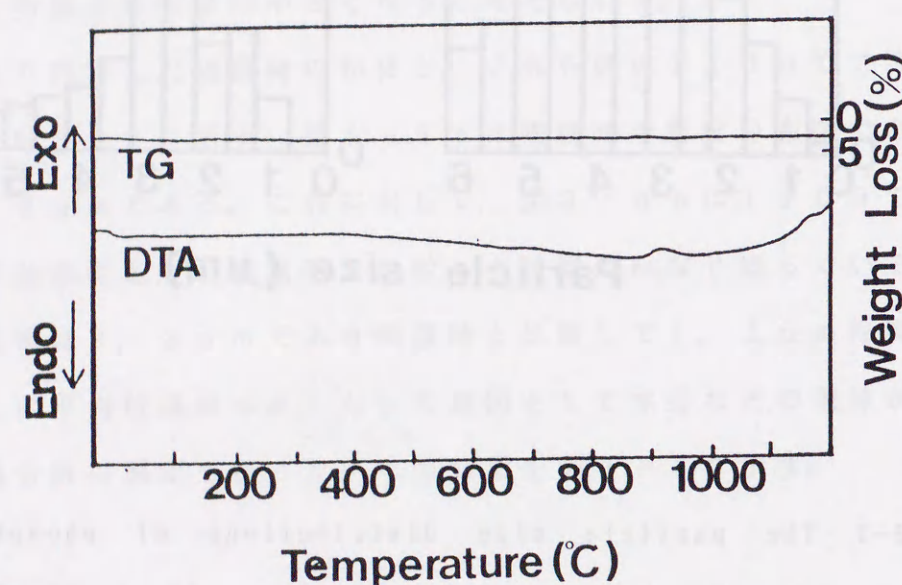


Fig. 3-4 TG-DTA curves for the phosphor obtained by fume pyrolysis method.

ここで焼成温度と粒径についての結果を図3-5に示す。焼成温度が950℃と1100℃の場合、焼成温度の上昇に伴って粒径が、1μm程度大きくなっている。この結果は、SEM写真（図3-6）から粒子の焼結に起因することが明らかになった。図3-6aが1000℃、bが1150℃で焼成した粉体のSEM写真である。1000℃で焼成した場合は、球状粒子が分散しており焼結していない。これに対して、1150℃で焼成した粉体は粒子間にネックを形成しており、焼結が起こっている。噴霧燃焼法により生成した粉体は粒子が小さく、焼結しやすい状態にある。一般的に固相反応においては粒径の小さいものほど、反応時間が短くなり、また比較的低い温度で反応が完結することが知られている¹⁸⁾。

以上の結果から、焼成温度が1150℃以上の高温では粉体の焼結が生ずるため、粉体は1150℃以下の温度で焼成すべきであることがわかった。

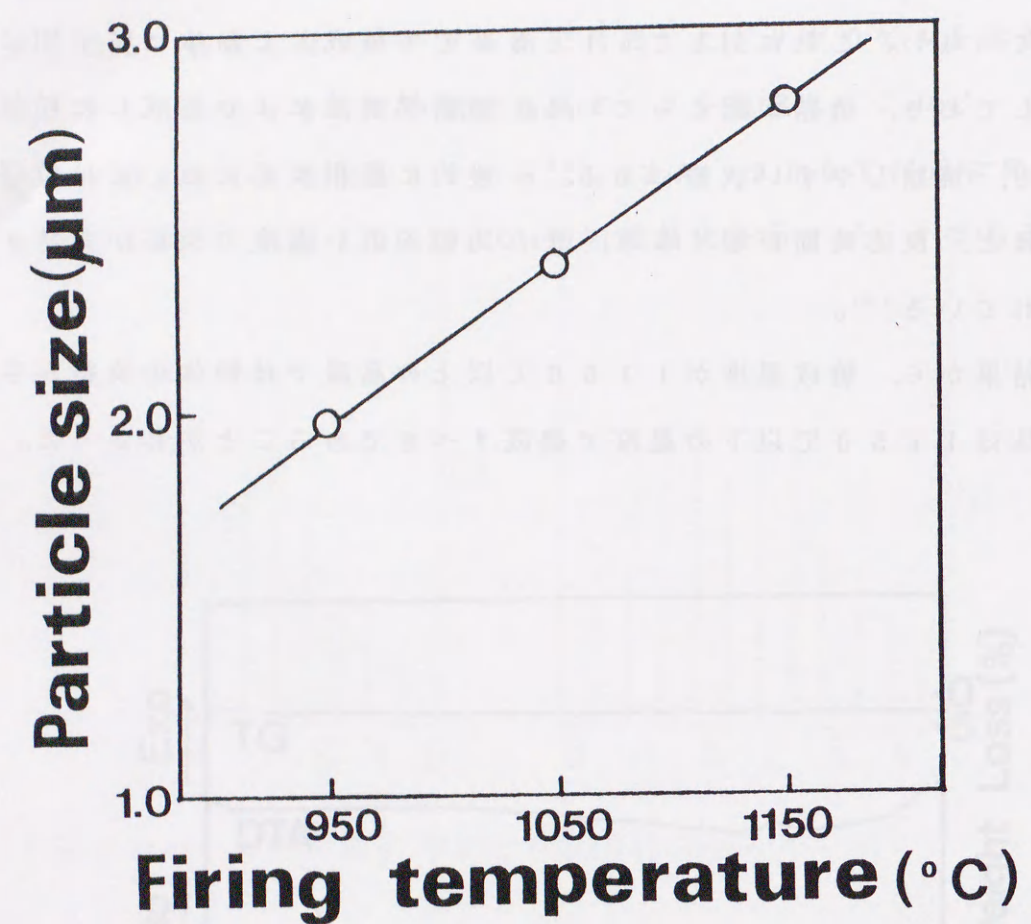


Fig.3-5 The relationship between particle size and firing temperature.

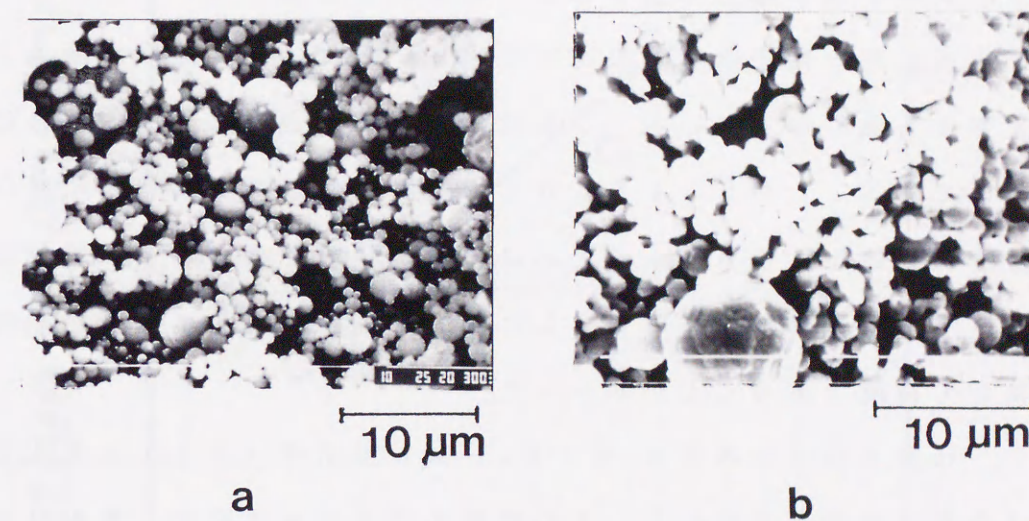


Fig.3-6 SEM photographs of phosphor fired at 1000°C (a) and fired at 1150°C (b).

3. 3. 3 発光特性

噴霧時の粉体と、この粉体を更に1100℃で焼成した場合の発光強度を比較した。噴霧時の発光強度は、1100℃で焼成した場合と比較して10分の1程度以下である。これは先述のX線回折の測定から明らかなように、噴霧しただけでは Zn_2SiO_4 相の結晶化が不十分なことによる。したがって、発光強度を強くするためには噴霧した粉体を更に焼成する必要がある。本章では、粉体の表面状態や粒子径を考慮しながら最適焼成温度について検討した。

ここで焼成温度と発光強度との関係を図3-7に示す。焼成温度の上昇に伴って発光強度も強くなっている。これは焼成温度の上昇によって結晶化が促進されるためである。しかし、1150℃の温度ではSEM観察の結果からも明らかなように焼結が始まっているために粉体の状態を考えると、焼成温度は1150℃以下でなければならない。したがって噴霧燃焼法による最適焼成温度は1100℃程度であることがわかった。

ここで、市販されている $Zn_2SiO_4:Mn$ 蛍光体(P1)と本法で合成した蛍光体の発光強度を比較した。その結果を図3-8に示す。実線が本法で合成した発光スペクトルであり、点線が市販の蛍光体のものである。発光ピークは両者とも525nmにあるが、発光強度は市販の蛍光体よりも本法の蛍光体の方が優れている。一般に発光強度は蛍光体粒子の表面状態や粒子径に依存することが知られている⁴⁾。市販の蛍光体の粒度は、使用目的に応じて機械的に粉砕されており、この粉砕時に一次粒子の破壊や結晶の破壊により蛍光体表面に無定形層が生成することにより発光が低下することがわかっている。また、蛍光体への汚染として、粉砕時にボールミルや容器からの不純物の混入が起こり発光が低下することが知られている²⁾。特に粒子径が小さいと発光強度は、かなり低下すると言われている。それは蛍光体が励起エネルギーを吸収した時に、粒径が小さいと粒子間でエネルギーの散乱が起こり、蛍光体内部へのエネルギー伝達が低下するためである。

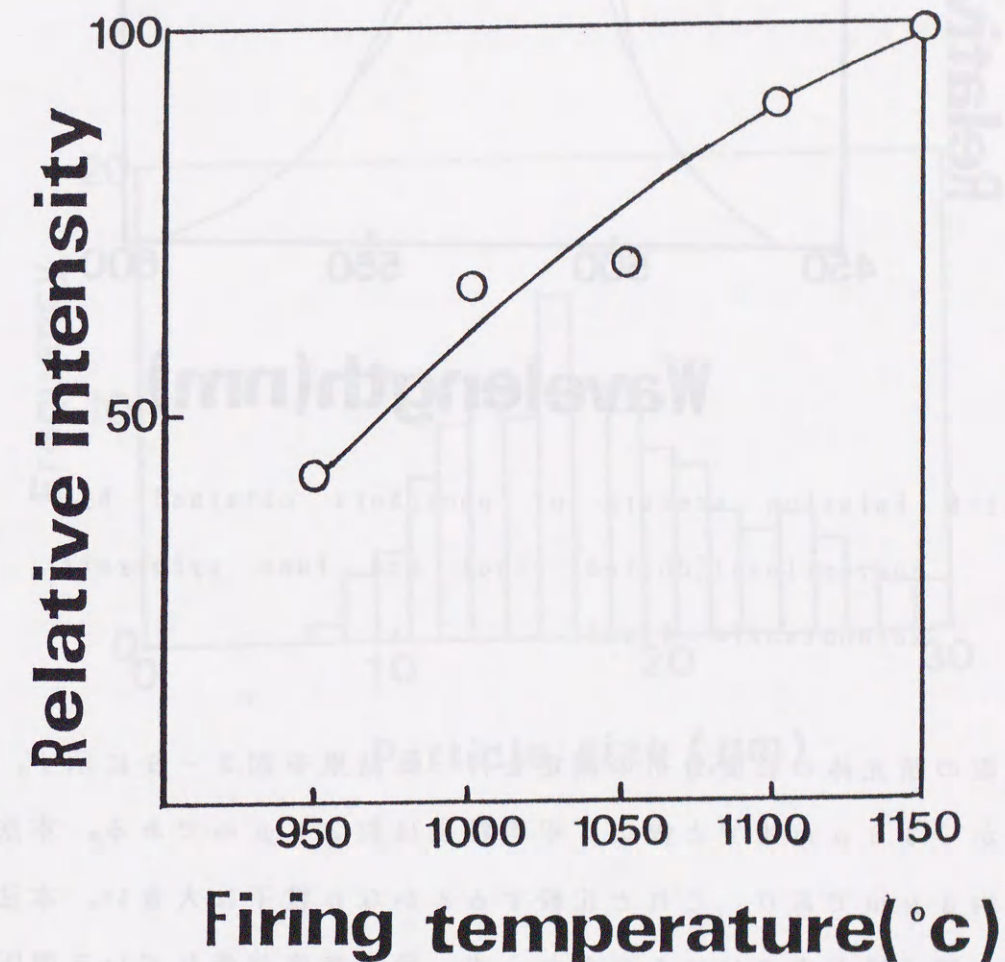


Fig.3-7 The relationship relative emission intensity and firing temperature.

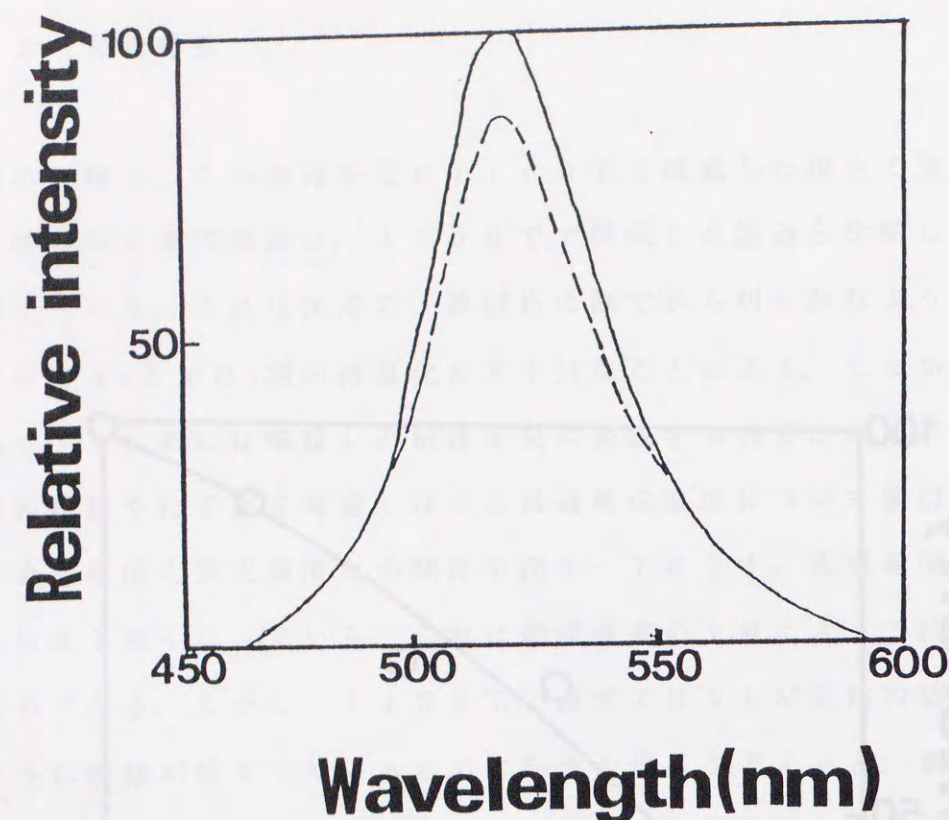


Fig.3-8 Emission spectra of phosphors obtained by conventional(dotted line) and fume pyrolysis method(solid line).

次に市販の蛍光体の粒度分布の測定を行った結果を図3-9に示す。粒子の分布は8から30 μm までと幅広く平均粒径は約20 μm である。本法の平均粒子径は約3 μm であり、これと比較するとかなり粒子は大きい。本法で調製した粉体の粒子径が小さいにもかかわらず、発光強度が優れている要因として次のようなことが考えられる。ひとつは、2章でも記述したようにゾルーゲル法で調製した物質は分子レベルでの混合が可能であるので、発光中心成分であるMnが比較的、均一に母体中に分散するためであると推察される¹⁹⁾。Mnが凝集すると、Mn-Mnのクラスターが形成され発光強度が低下する²⁰⁾が、いかにして発光中心であるMnのクラスター化を防ぐかが重要な鍵となる。ふたつめは、噴霧燃焼法では粉碎工程がないために、液相から固相に変化する間に不純物の混入する確率が従来の製造法と比較して低いということである。

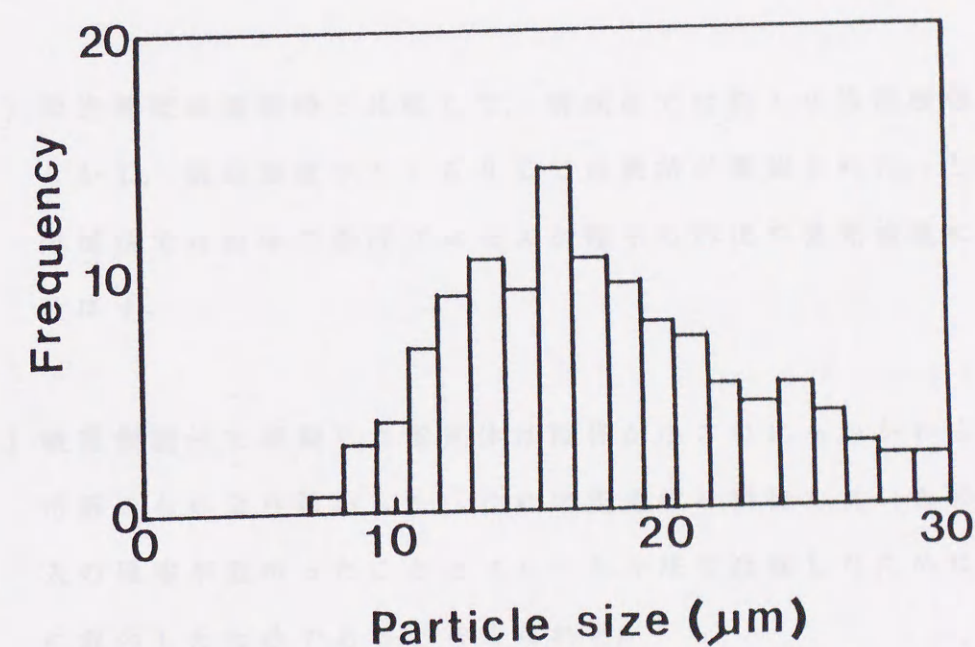
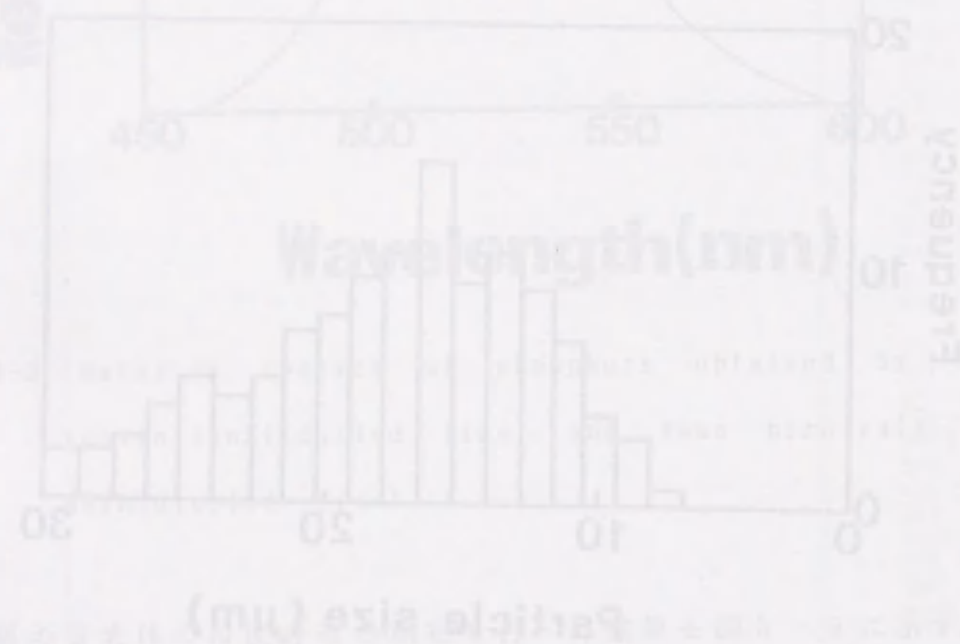


Fig.3-9 The particle size distribution of phosphor obtained by conventional method.

このように蛍光体の合成において噴霧燃焼法は、粉砕工程なしに均一な球状粒子の合成が可能であり、また、従来の方法で調製したものよりも低い温度で発光強度の強い蛍光体の製造が可能であることが明らかになった。

しかし、噴霧燃焼法の実用化の面での課題として次のようなことがある。1) 収率が乾式法と比較してかなり低い。2) 噴霧溶液の状態が生成した粉体の形状に影響を及ぼす。以上の問題をクリアーすれば噴霧燃焼法は有効な蛍光体製造法となりうる可能性が高い。



3. 4 本章のまとめ

ゾルーゲル溶液を出発原料として噴霧燃焼法により $Zn_2SiO_4:Mn$ 蛍光体を合成した。特に粒子の形状と発光特性について検討した。その結果、次のようなことが明らかになった。

1) 粒子の形状は球形であり、粒度はかなり均一で平均粒径が約 $3 \mu m$ であった。また分散性の高い粉体を得られた。

2) 発光強度は噴霧時と比較して、焼成後では約 10 倍程度強くなった。

しかし、焼成温度が $1150^\circ C$ では焼結が確認された。したがって噴霧燃焼法では粉体の焼成プロセスが粒子の形状や発光強度にかなり影響を及ぼす。

3) 噴霧燃焼法で調製した蛍光体は粒径が小さいにもかかわらず発光強度は市販のものより強かった。これは蛍光体を粉砕しないために不純物の混入の確率が低かったこととゾルーゲル法で合成したために各成分が均一に混合したためであると考えられる。

参考文献

- 1) K. H. Butler, "Fluorescent Lamp Phosphors", The Pennsylvania State University Press (1980)
- 2) 蛍光体同学会"蛍光体ハンドブック"オーム社(1987)
- 3) 伊藤茂生, 利根川武, 第220回蛍光体学会講演予稿集, 7(1988)
- 4) 山元明, セラミックス, 28, 3, 272(1993)
- 5) I. F. Chang, J. W. Brownlow, T. I. Sun, J. S. Wilson, J. Electrochem. Soc., 136, 3532(1989)
- 6) M. Pham-Tin, A. Morell, J. Electrochem. Soc., 138, 1100(1991)
- 7) M. Pham-Thi, G. Ravoux, ibid., 126, 305(1991)
- 8) H. Isizawa, O. Sakurai, N. Mizutani, M. Kato, Am. Ceram. Soc., 65, 10, 1399(1986)
- 9) 金福照, 植田和茂, 桜井修, 水谷惟恭, J. Ceram. Soc. Jpn 100, 3, 246(1992)
- 10) 今井久雄, 表面, 21, 12, 748(1983)
- 11) S. Kanzaki, S. Tabata, J. Am. Ceram. Soc., 68, 1, C6(1985)
- 12) 角田範義, "金属アルコキシドによる触媒調製"アイピーシー出版(1994)
- 13) 化学同人編集部, "実験を安全に行うために"化学同人(1981)
- 14) 永島和郎, 岩井田智広, 佐々木英弥, 片田江由紀子, 加藤昭夫, 日化, 1, 17(1990)

- 15) 桜井修, 水谷惟恭, 加藤誠軌, 窯業協会誌, 94, 8, 813(1986)
- 16) JCPDSカード 80-492
- 17) R. J. Lang, J. Acoust. Soc. Amer., 34, 6(1962)
- 18) 水谷惟恭, "セラミックスプロセッシング"技報堂(1985)
- 19) R. Morimo, K. Matae, Mater. Res. Bull., 24, 175(1989)
- 20) C. Barthou, J. Benoit, P. Benalloul, A. Morell, J. Electrochem. Soc., 141, 2, 524(1994)

蛍光体の薄膜化

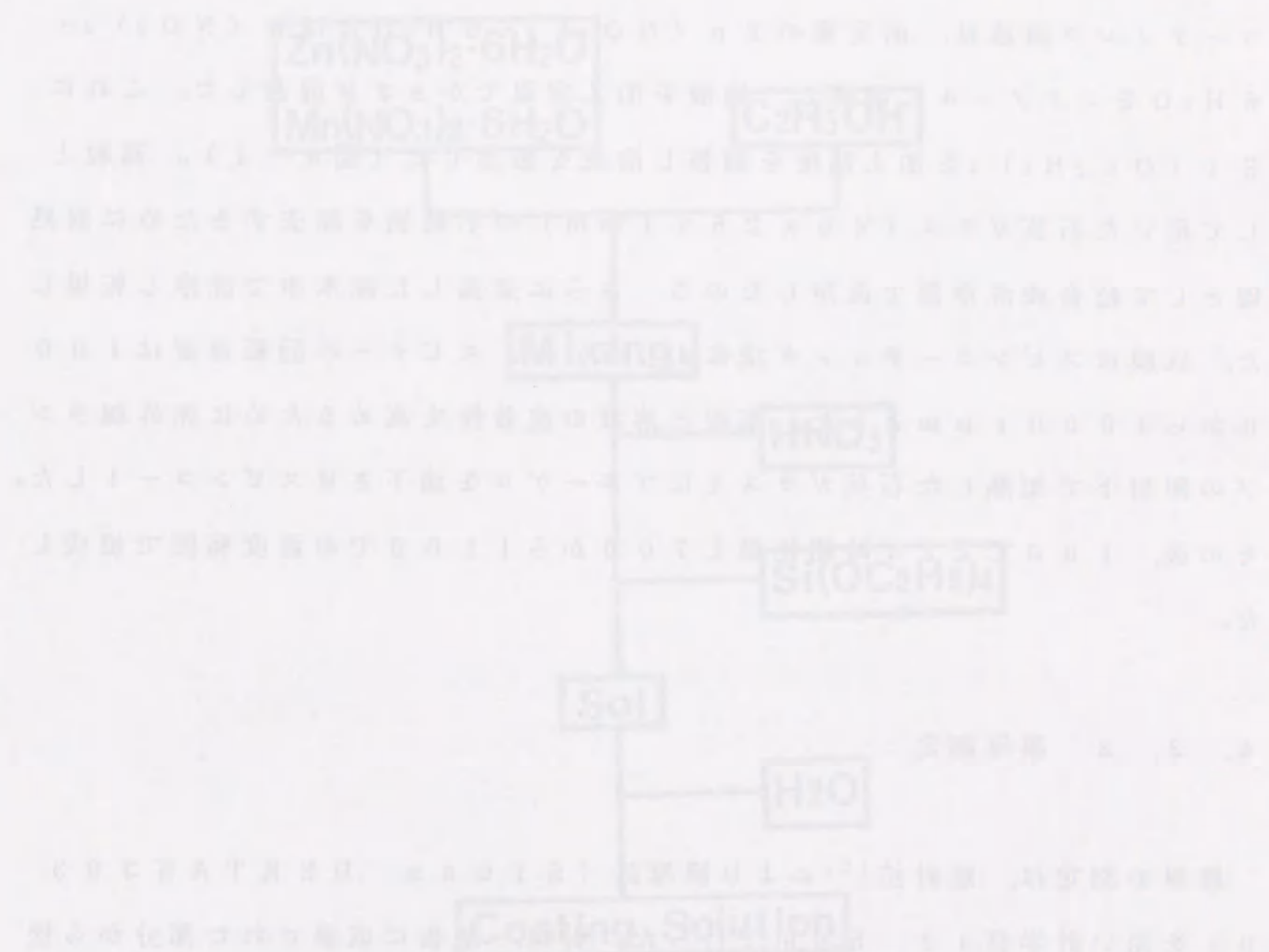
4. 1 緒言

無機蛍光体は蛍光灯やブラウン管などのディスプレイデバイスとして利用され、ますます重要な発光材料となっている。近年、映像メディアの進歩や普及とともに蛍光体に関するニーズは飛躍的に高まっている¹⁾。高画質で大画面映像を実現しやすい投射形テレビは、遠心沈降法により高密度の蛍光膜が開発され実用化されている²⁾。しかし、水ガラスや電解質などを蛍光体と混合させて用いるために発光強度が低下するという弊害が生じている。発光強度の低下を防ぐためには膜厚を厚くする必要がある。蛍光体はそのほとんどが粉体として用いられているが粒子の形状や均一性の面で問題があり³⁾、蛍光体の性能向上に関しては新しい製造法の出現が期待されている。とくに、大型ブラウン管やハイビジョンテレビに見られるような高性能化や高品質化のニーズに対しては従来の蛍光体製造法では技術的な改良は限界にきている。このようなニーズに対応するためには粉体、すなわちバルクとしてではなく蛍光体の薄膜化が重要な課題となってきている。

蛍光体の薄膜化に関してはEL（エレクトロルミネッセンス）用⁴⁾としてスパッタリング法⁵⁾やCVD法⁶⁾（化学堆積法）などにより研究開発されている。しかし膜厚分布や発光中心などの膜中濃度が不均一であるという欠点や、コスト面においても上記の方法では大規模な装置や高価な原料が必要であるという問題が残されている^{7, 8)}。

近年、ゾルゲル法によるセラミックスの粉末や薄膜の研究が盛んになっている⁹⁻¹¹⁾。ゾルゲル溶液を用いた成膜法としては、ディップコーティング

法¹²⁾、スピンコーティング法¹³⁾そして塗布熱法¹⁴⁾が代表的である。なかでもスピンコーティング法は比較的安価な装置で、しかも均一で大面積の膜を容易に製造することが可能である。本研究では出発原料としては低温合成と均一組成を特徴とするゾルゲル溶液を用い、スピンコーティング法により $Zn_2SiO_4:Mn$ 蛍光体膜の合成を試みた。特に $Zn_2SiO_4:Mn$ 薄膜の合成条件とその発光特性について検討した。



4. 2 実験

4. 2. 1 粘度測定および成膜法

粘度の測定は、 25°C ($\pm 0.5^{\circ}\text{C}$) に保たれた恒温槽にゾルーゲル溶液を入れ、この溶液をピペットで適宜サンプリングした。この溶液を直ちに回転粘度計 (東京精機 V i s c o n i c E. L. D) にセットし測定した。

コーティング溶液は、所定量の $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ をエタノールに溶解し、硝酸を加え室温でかきまぜ混合した。これに $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を加え粘度を調整し溶液を製造した (図 4-1)。基板として用いた石英ガラス ($40 \times 25 \times 1 \text{ mm}$) の不純物を除去するために前処理として超音波洗浄器で洗浄したのち、さらに煮沸した純水中で洗浄し乾燥した。成膜はスピンコーティング法により行った。スピナーの回転速度は 1000 から 4000 rpm とした。基板と溶液の密着性を高めるために赤外線ランプの照射下で加熱した石英ガラス上にゾルーゲルを滴下させスピンコートした。その後、 100°C で 24 時間乾燥し 700 から 1100°C の温度範囲で焼成した。

4. 2. 2 膜厚測定

膜厚の測定は、触針法¹⁵⁾により膜厚計 (S l o a n D E K T A K 3 0 3 0) を用い針半径 $12.5 \mu\text{m}$ で行った。針は、基板に成膜された部分から塗布されていない方向に移動させた。膜厚の測定試料は、 1000°C で 1 時間焼成したものを用いた。

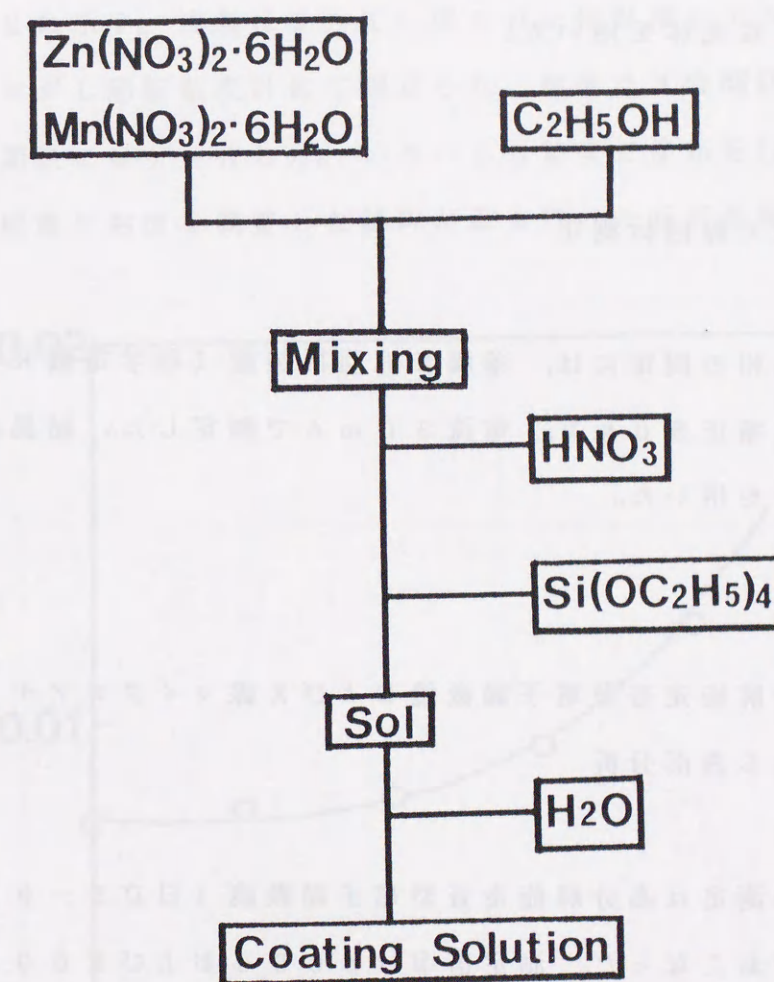


Fig.4-1 Preparation procedure of coating solution.

4. 2. 3 発光スペクトル測定

発光スペクトルは蛍光分光器（日本分光FP-777）を用い254 nmの励起光を直接、蛍光体膜に照射することにより測定した。254 nmの励起では、510 nm付近に倍波が現れるため、V-Y47のフィルターにより除去した。発光スペクトルの測定は450から600 nmの範囲で測定した。また発光強度は、525 nmのピーク高さから求めた。粉体の測定は、蛍光体の標準試料であるP1蛍光体を用いた。

4. 2. 4 薄膜X線回折測定

蛍光体膜の結晶相の同定には、薄膜X線回折装置（理学電機RAD-A）を用い入射角5度、電圧50 kV、電流30 mAで測定した。結晶相の同定は、JCPDSカードを用いた。

4. 2. 5 高分解能走査型電子顕微鏡およびX線マイクロアナライザーによる表面分析

膜の微小部分の測定は高分解能走査型電子顕微鏡（日立S-900）を用い加速電圧5 kVでおこなった。測定倍率は5000および50000倍とした。膜の面分析は電子線マイクロアナライザー（日本電子JXM-862MX）により測定した。加速電圧は15 kV、測定倍率は5000倍とした。測定試料はチャージアップを防止するためにPtで薄くコートした。

4. 3 結果および考察

4. 2. 1 蛍光体膜の作製

ゾルゲル溶液を用いて粉末や膜を合成する場合、溶液粘度の制御は重要である¹⁶⁾。それは膜の表面特性や石英基板と膜との密着性に影響を及ぼすからである。そこで、本研究で合成したゾル溶液の粘度の時間変化について調べた結果を図4-2に示す。実験は25℃に保たれた恒温槽にゾルゲル溶液を入れ適宜サンプリングし回転粘度計にて測定した。粘度は3時間経過したのち急激に上昇し5時間後にはゲル化した。いろいろな粘度で塗布を行った結果、0.01 Pa・s程度に粘度を調整した試料が最も均一に石英基板上に成膜できた。

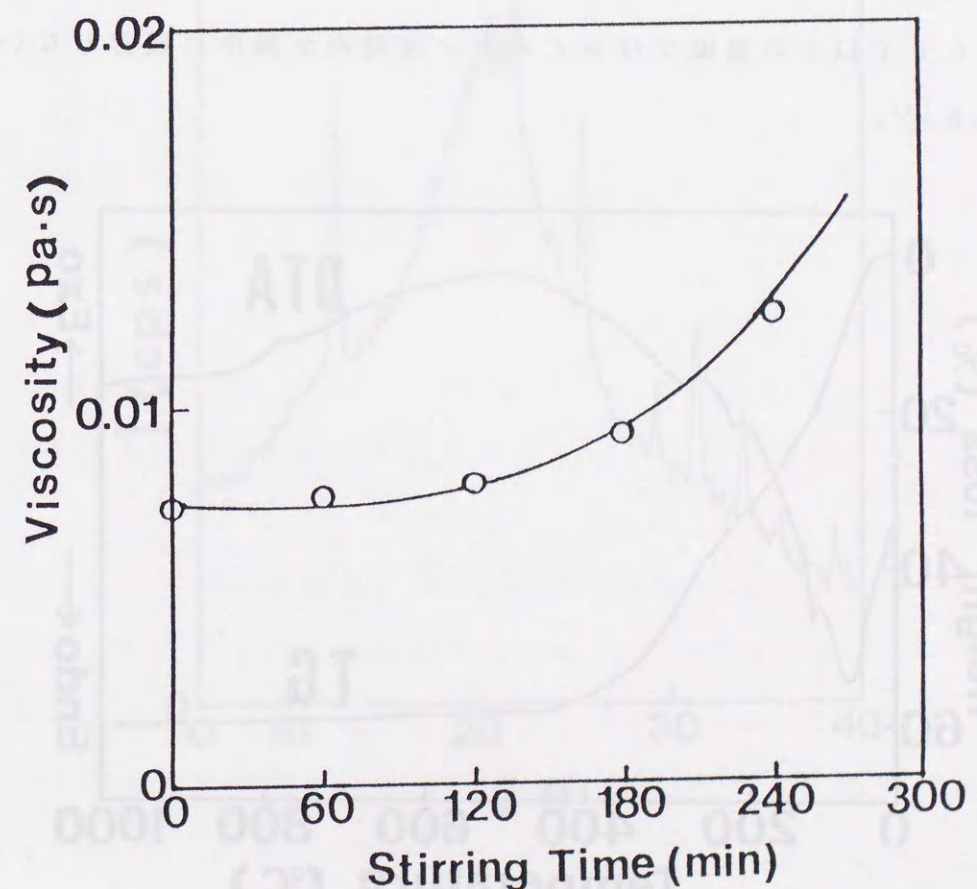


Fig.4-2 Relationship between the viscosity and stirring time.

膜は赤外線ランプで保温された石英基板上に粘度調整した溶液を1000から4000rpmの回転速度で塗布し、さらに100℃に保った乾燥器で24時間乾燥させた。その後、所定の温度で焼成することにより蛍光体膜を合成した。

膜の焼成条件を決定するために示差熱分析(DTA-TG)を行った結果を図4-3に示す。200から300℃の発熱ピークはゲル内に残存していた C_2H_5 基やOH基が脱離したためであることが推察される。750℃付近に発熱ピークが観察されるが、これは Zn_2SiO_4 相の結晶化を示すピークである。したがって Zn_2SiO_4 相を生成するためには700℃以上の温度での熱処理が必要であることがわかる。重量は400℃以下の温度で約95%程度減少しており、ゲル内の残留物(アルコキシル基に由来する有機物)はほとんど除去されていることがわかる。西出らも TiO_2 薄膜の合成において熱分析の結果から、500℃以下の温度ではほとんどの有機物が膜中に残存しないことを報告している¹⁷⁾。

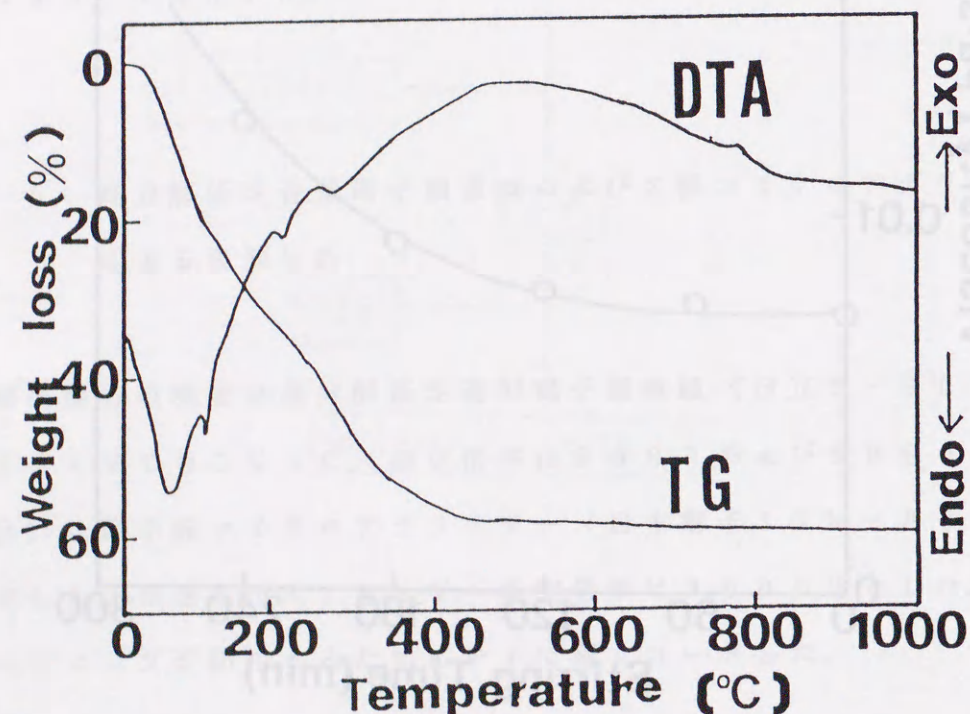


Fig. 4-3 TG-DTA curves of gel

ここで膜の結晶構造を明らかにするために薄膜X線回折測定を行った結果を図4-4に示す。X線回折図より 2θ が 12.3° , 21.7° , 25.2° , 31.2° そして 33.8° に大きなピークが観察された。これらのピークをJCPDSカード¹⁸⁾で検索した結果、 Zn_2SiO_4 相であると同定された。しかし、回折線の位置がJCPDSカードの値と比較してわずかにずれていた。この回折線のずれの原因としては、測定の際の入射X線の角度が5度と浅かったためか、あるいは薄膜を構成する結晶粒がバルクに比べて小さく、その中に歪が入ったためであると考えられる¹⁹⁾。バックグラウンドが高いのは基板である石英ガラスに起因するブロードな回折ピークのためである。

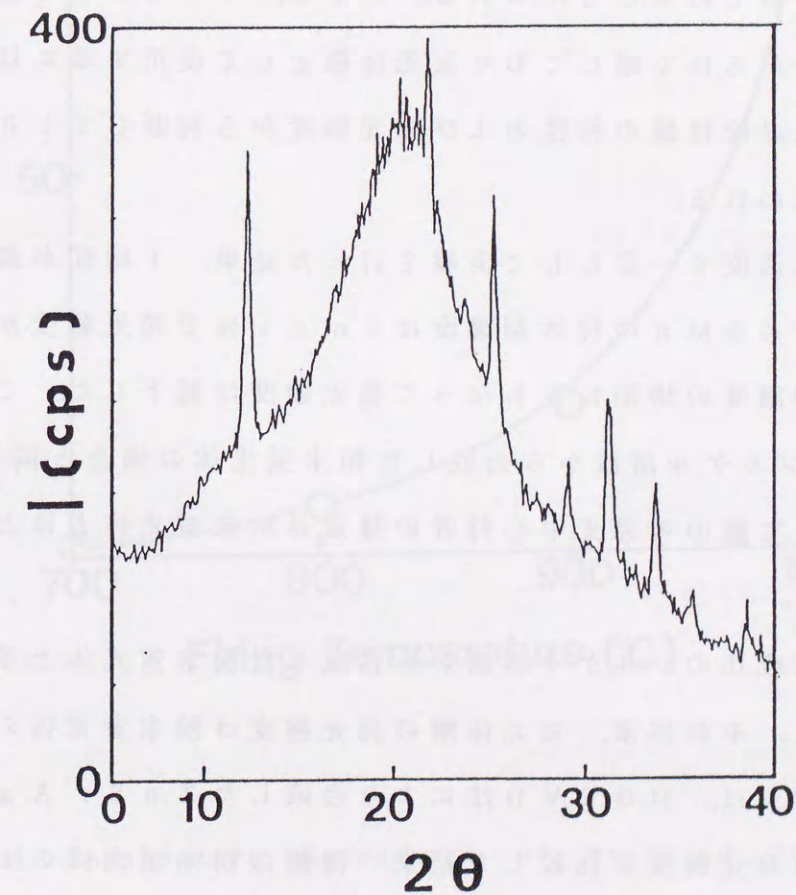


Fig. 4-4 XRD pattern of $Zn_2SiO_4:Mn$ thin films fired at 1000°C

4. 3. 2 焼成条件と発光特性

次に、この膜の最適焼成条件を決定するためにスピコートした石英ガラス基板を電気炉中で焼成した。焼成温度に対する発光強度の変化を図4-5に示す。焼成温度を700から1000℃まで変化させ発光強度を比較した。発光ピークは525nmに主ピークをもち、半値幅は約35nmで粉末蛍光体の $Zn_2SiO_4:Mn$ と同様の幅広いスペクトルを示した。なお、発光強度は525nmのピーク高さから求めた。焼成温度の上昇にともなってほぼ直線的に発光強度は増加しているが、とくに900から1000℃の間では急激に発光強度が強くなっている。おそらく、この温度範囲内で Zn_2SiO_4 相が完全に結晶化するためであると考えられる。しかし、1100℃で焼成した試料の膜の一部は基板からはく離しており蛍光体膜として使用するには問題があった。したがって焼成温度は膜の特性および発光強度から判断して1000℃付近が最適であると思われる。

焼成時間は昇温速度を一定にして実験を行った結果、1時間が最適であった。また発光中心であるMnの付活剤濃度は2mol%で発光強度が最大であり、その後は付活剤濃度の増加にともなって発光強度は低下した。この結果は以前に報告²⁰⁾したゾルゲル溶液から合成した粉末蛍光体の場合と同様の結果となった。したがって膜中の発光中心付近の構造は粉末蛍光体とほとんど同じであると推察される。

ここで同じ組成比のゾルゲル溶液から合成した粉末蛍光体と蛍光体膜の発光強度を比較した。その結果、蛍光体膜の発光強度は粉末蛍光体の5分の1程度であった。椎木らは、MOCVD法により合成した $ZnS:Ag$, Cl薄膜と粉末蛍光体との発光強度を比較した結果、薄膜は粉末蛍光体の10分の1程度であることを報告している²¹⁾。また、Sluzkyらは、 $Y_3Al_5O_{12}:Tb$ の薄膜の発光強度は粉体の5分の1程度であると報告している²²⁾。一般に蛍光体において粒子が小さくなると発光強度は低下することが知られている²³⁾。これは粒子が小さいと発光中心が捕獲するエネルギーが低下し、さらに

発光中心が吸収したエネルギーをこれらの微粒子が散乱するために発光強度の低下をまねくからである^{24,25)}。粉末蛍光体の平均粒子径は20μm程度であり、一方、膜を構成する粒子はこれよりもかなり小さいと考えられるので上述の理由により蛍光体膜の発光強度は粉体と比較するとかなり弱いことがわかった。

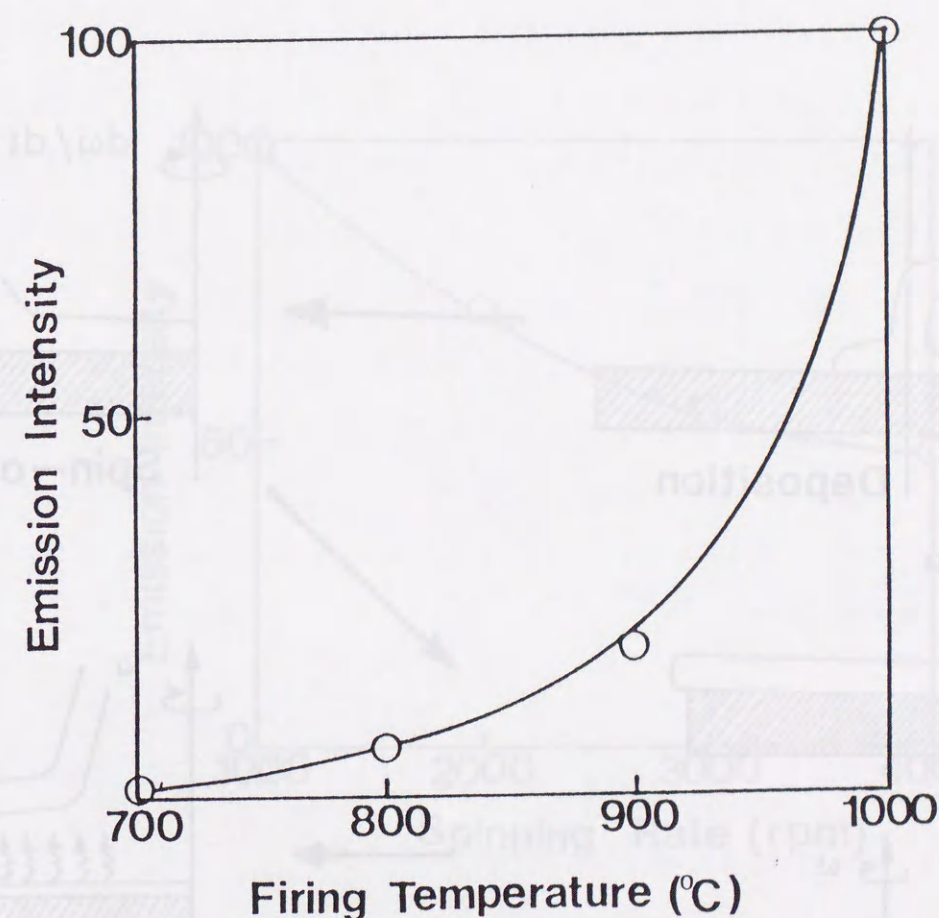


Fig.4-5 Temperature dependence of emission intensity.

4. 3. 3 膜厚と発光特性

最適な蛍光体膜を合成するためには膜厚を制御する必要がある。Bronside²⁶⁾は、スピンコーティング法には4つの製造段階（堆積、スピンの開始、スピンの終了、蒸発）があることを示している（図4-6）。なかでもスピンコーティング法による膜厚は溶液濃度およびスピナーの回転速度により制御できることが知られている^{10, 27)}。

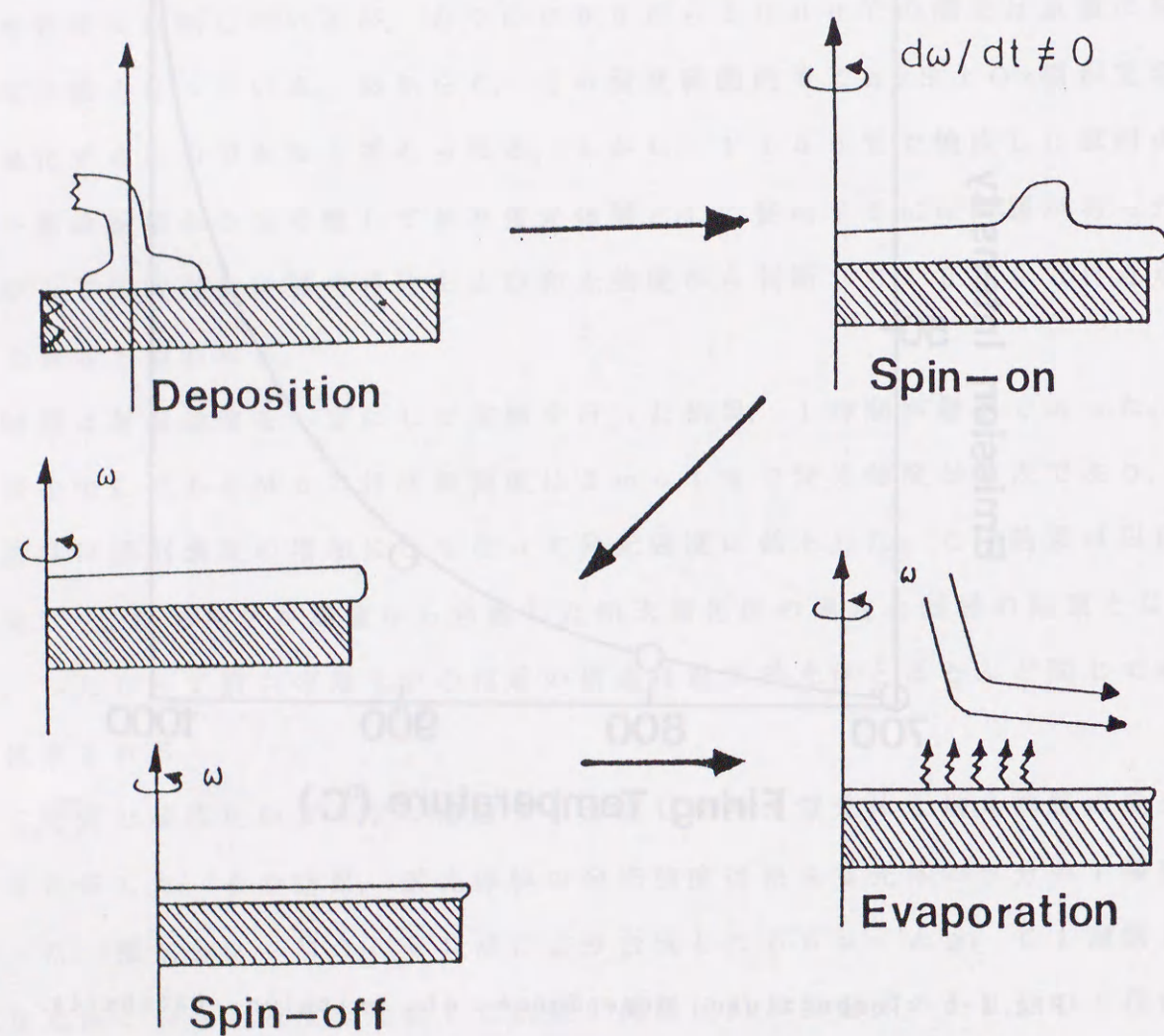


Fig.4-6 The four stages of spin-coating process.

本研究では組成変化が起こりにくく比較的簡単に膜厚制御が可能なスピナーの回転速度の制御により蛍光体膜を合成し膜厚と発光強度との関係について調べた。回転速度を1000から4000rpmの範囲で変化させ発光強度を比較した結果を図4-7に示す。

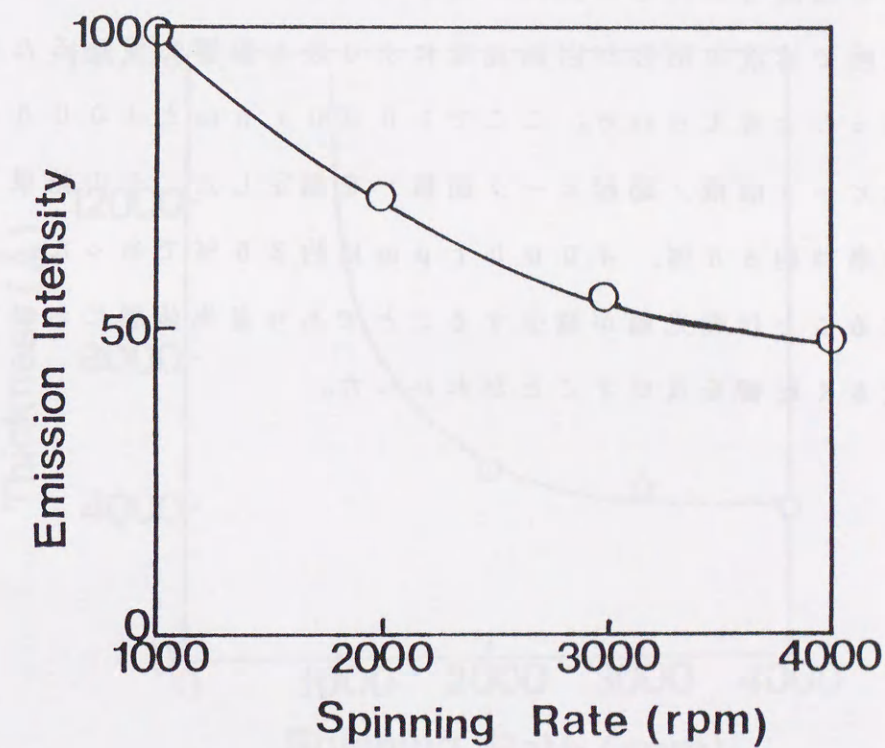


Fig.4-7 Relationship between the spinning rate and emission intensity.

スピナーの回転速度が速くなるにしたがって発光強度は低下していくことが明らかになった。とくに4000 rpmの蛍光体膜の発光強度は1000 rpmと比較して半分程度に低下している。この発光強度の低下の要因は回転速度に起因していると考えられるので、これらの試料の膜厚を測定した(図4-8)。膜厚は1000 rpmの場合は約13000 Åであり、4000 rpmの場合は約4000 Åであった。4000 rpmで塗布した蛍光体膜は1000 rpmのものと比較して膜厚は約4分の1程度に減少していた。なかでも1000から2000 rpmにかけて急激に膜厚は減少しているが2000から4000 rpmの範囲では大きな変化は見られない。これは1000から2000 rpmの範囲で溶液の粘性が回転速度により最も影響を受けるためにこのような結果になったと考えられる。ここで1000 rpmと4000 rpmの発光効率(発光ピーク面積/励起ピーク面積)を測定した。その結果1000 rpmの発光効率は約38%, 4000 rpmは約25%であった。したがって膜厚が薄くなることは発光層が減少することであり蛍光体膜においては膜厚が発光強度に大きく影響を及ぼすことがわかった。

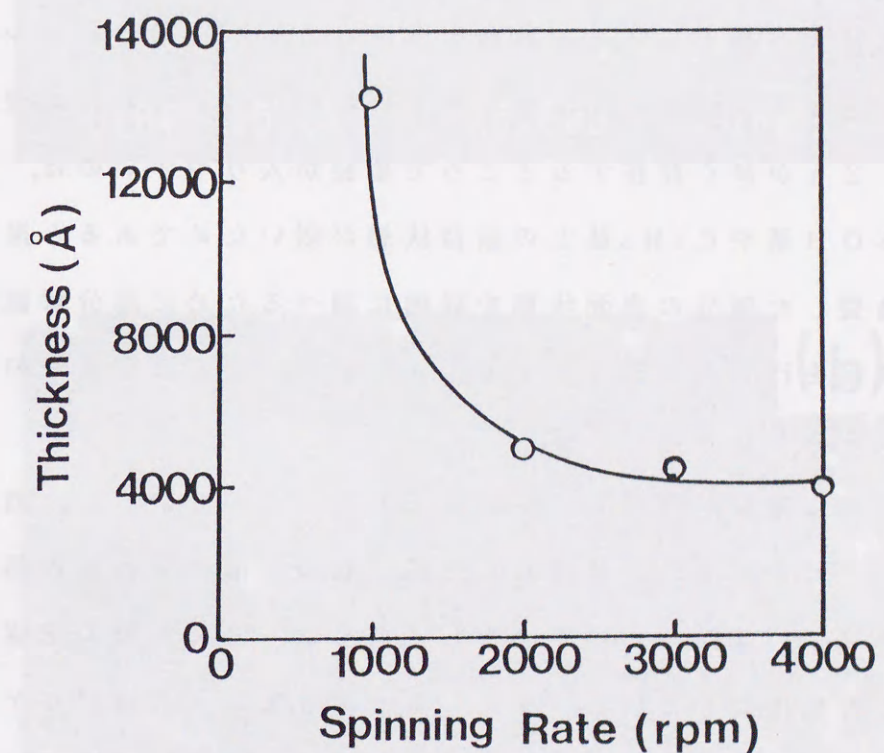


Fig.4-8 Relationship between the film thickness and spinning rate.

4. 3. 4 膜の表面構造

膜表面の観察および元素分析をEPMAにより行った。SEM写真を図4-9に示す。aは1000rpm, bは4000rpmの試料である。1000rpmの写真を観察すると膜の亀裂した部分が観察され表面もかなり荒いことがわかる。

この膜の亀裂の多い部分をZn, Si, Mnのそれぞれの元素について面分析を行った。その結果, 膜の亀裂している部分はZn元素の濃度が高いことがわかった(図4-10)。スピナーの回転速度が1000rpm程度では, 遠心力よりも粘性力が強く働くために膜厚が厚くなり, そのためゲル内のOH基やC₂H₅基が乾燥や焼成により蒸発しやすい状態にあるために亀裂が生じると考えられる。Znが多く存在するところで亀裂が入りやすいのは, Znと膜内部に存在するOH基やC₂H₅基との結合状態が弱いためであると推察される。

ここで亀裂した部分の表面状態を詳細に調べるために高分解能SEMにより膜表面の観察を行った(図4-11, a, b)。SEM写真aの倍率は5000倍, bは50000倍である。

SEM写真から亀裂した部分は多孔質であることがわかった。酒井らはPZT薄膜をディッピング法により合成した際, 膜の一部に多孔質の部分が生成したことを報告している²⁾。この原因として彼らは一度に多量の溶媒が蒸発したためであることを指摘している。また, Brinkerらはゾルゲル薄膜の合成に関しては溶媒の蒸発速度や溶媒の排出などが膜の性状に影響を及ぼすことを報告している²⁸⁾。このように膜厚が厚いと溶媒の蒸発にともなって亀裂がはいりやすくなることが明らかになった。

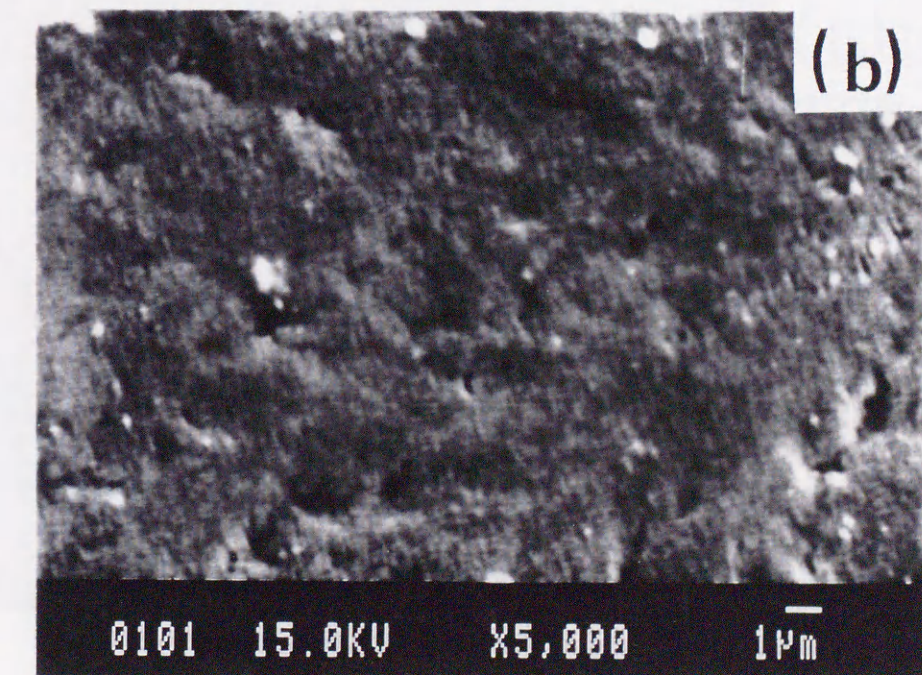
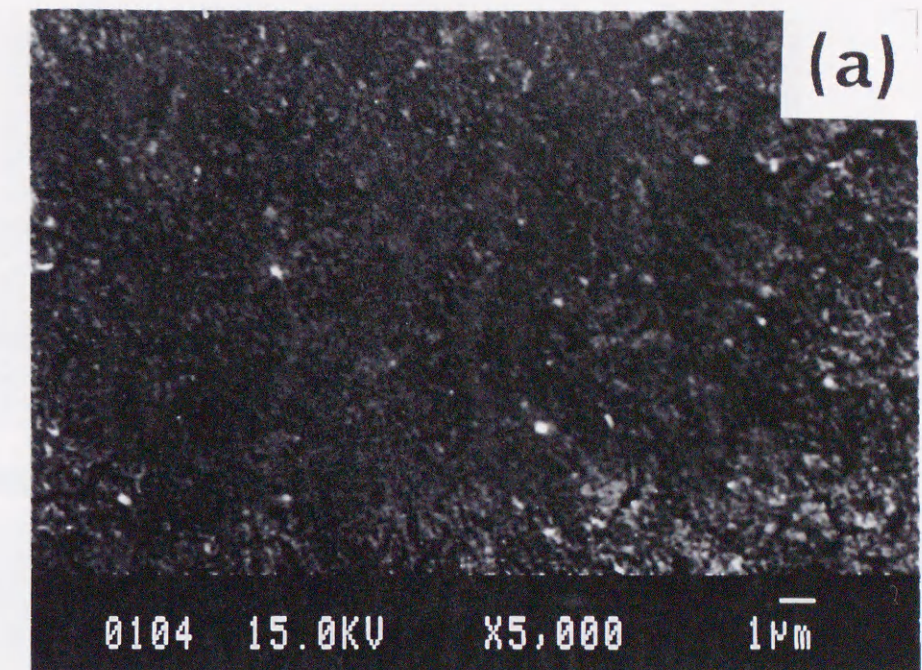


Fig.4-9 SEM photographs of Zn₂SiO₄:Mn phosphor films fired at 1000°C. a)1000rpm b)4000rpm

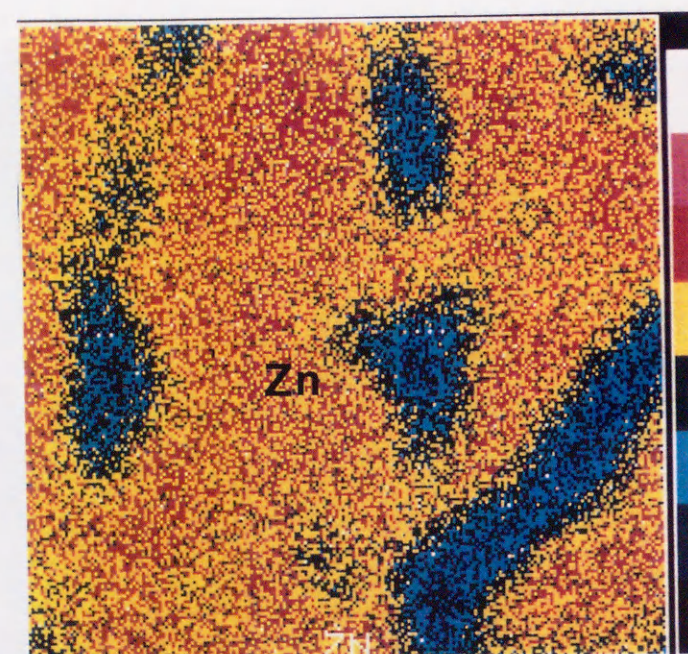
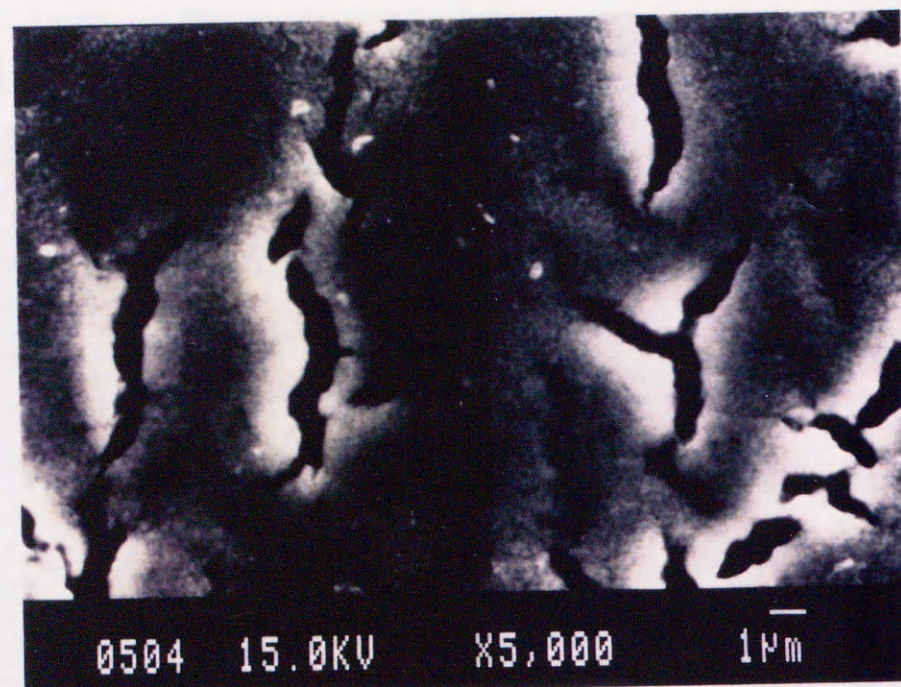


Fig.4-10 SEM photograph and EPMA analysis of Zn on the fractured surface of film. Toward the white side the existence of Zn is increased.

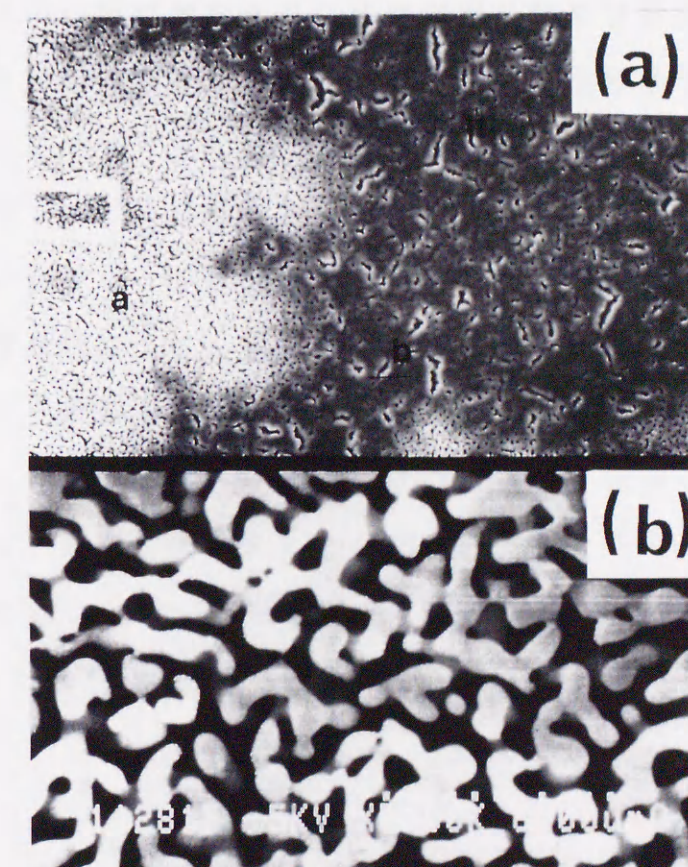


Fig.4-11 High-resolution SEM photographs $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$

このように回転速度の増加にともなう膜表面の状態はかなり平滑化される傾向にあることがわかったが発光強度は低下するというデメリットが生じた。蛍光体膜の発光強度を強くする方法としてはスピンコート回数を減少させることによって膜厚を厚くすることが考えられる^{29, 30)}が、膜と膜との間の空隙を除去することや多重塗りによる組成変化などの弊害も考えられるのでこれらの点に留意する必要があると思われる。また、蛍光体粉末を用いた従来の蛍光体膜において蛍光膜の層数が多い膜では膜中に蓄積された熱により蛍光体が劣化するという現象も報告されている³¹⁾。

スピンコート法により石英ガラス上に $Zn_2SiO_4:Mn$ 蛍光体膜を合成した。その結果次のようなことが明らかになった。

参考文献

- 1) 山元明, セラミックス, 28, 3, 272 (1993)
- 2) 上原保彦, 森田安一, 浅野哲夫, 中山恒吉, 中井日出海, 藤巻和彦,
第243回蛍光体同学会講演予稿集, 7 (1992)
- 3) 金久 修, 右田雅人, 椎木正敏, 第220回蛍光体同学会予稿集, 1
(1988).
- 4) 大滝仁之, 木戸博康, 星川武, 科学と工業, 62, 11, 451
(1988)
- 5) M. Aozasa, H. Chen, K. Ando, Thin Solid
Films, 199, 129 (1991)
- 6) I. J. Hsieh, J. Electrochem. Soc., 141,
6, 1617 (1994)
- 7) 横山昌夫, 七尾 勉, 江口 民行, 谷口 雅男, セラミックス協会誌,
100 (1), 42 (1992)
- 8) 酒井秀樹, 土谷敏雄, 日本セラミックス協会誌, 99 (7), 630
(1991)
- 9) 作花済夫, 日本化学会誌, 3, 243 (1988)
- 10) 高橋直行, 島内岳明, 長尾朝巳, 角田範義, 上野晃史, 科学と工業,
64 (11), 545 (1990).
- 11) W. J. Desisto, Y-T. Qian, C. Hannigan,
J. O. Edwards, R. Kershaw, K. Dwight,
A. Wold, Mat. Res. Bull., 25, 183 (1990)
- 12) H. Unuma, K. Tonooka, Y. Suzuki,
T. Furusaki, K. Kodaira, T. Matushita
J. Mat. Sci., 5, 1248 (1986)
- 13) H. Cui, H-S. Shen, Y-M. Gao, K. Dwight
A. Wold, Mat. Res. Bull., 28, 195 (1993)
- 14) C. Falcony, A. Ortiz, J. M. Dominguez,
M. H. Farias, G. Soto, J. Electrochem.
Soc., 139, 1, 267 (1992)
- 15) 吉田貞史, "薄膜", 倍風館, 80) (1990)
- 16) R. Masuda, W. Takahashi, M. Ishi,
J. Non. Cryst. Solids., 121, 389 (1990)
- 17) 西出利一, 水上富士夫, 日本セラミックス協会誌, 100, 9, 123
(1992)
- 18) JCPDSカード No 80-492
- 19) 金原あきら, 藤原英夫, "薄膜", 49 (1979)
- 20) R. Morimo, K. Matae, Mat. Res. Bull.,
24, 175 (1989)
- 21) 椎木正敏, 外山 久, 松清秀次, 第249回蛍光体同学会予稿集
9 (1994)
- 22) E. Sluzky, K. Hesse, J. Electrochem.
Soc., 135, 2893 (1988)
- 23) 蛍光体同学会編, "蛍光体ハンドブック", p174 (1987)
- 24) 宮内克己, "オプトセラミックス" 技報堂, 60 (1984)
- 25) L. Ozawa, "Cathodoluminescence"
KODANSHA, 115 (1990)
- 26) D. E. Bornside, C. W. Macosko, L. E.
Scrien, J. Appl. Phys., 66, 5185
(1989)
- 27) L. E. Scrien, Mat. Res. Soc. Proc., 121,
717 (1988)

- 28) C. J. Brinker, A. J. Hurd, G. C. Frye, P. R. Schunk, C. S. Ashley, 日本セラミックス協会誌, 99(10), 862(1991)
- 29) 金子正治, 杉山進, 馬塚尚人, 村上健司, 山田保, 日本セラミックス協会誌, 102, 7, 683(1994)
- 30) 作花済夫, "ガラス非晶質の科学", 内田老鶴圃(1953)
- 31) 中山恒吉, 上原保彦, 浅野哲夫, 松清秀次, 第253回蛍光体同学会講演予稿集, 15(1993)

EXAFSによる蛍光体の発光と局所構造の関係

5. 1 緒言

希土類元素をドーブした蛍光体は、蛍光ランプやカラーブラウン管などに使用され、近年、重要な発光材料となっている。希土類イオンは4f電子の外側に位置する外殻電子の遮蔽効果により配位子場に影響されにくいという特徴を有している。そのため、エネルギー準位が環境の影響を受けにくく、イオン固有の特性が出現するのでガラスの構造や発光サイトなどの研究材料として注目されている^{1,2)}。なかでもユウロピウム(Eu)やサマリウム(Sm)は赤や青の発光中心としてその用途が広く、レーザー材料としての可能性も高い元素である。特に、Nd含有のYAGやPrドーブのガラスは固体レーザーとして実用化されている³⁾。このようなレーザーガラスは、一般的に熔融法⁴⁾やCV法⁵⁾などにより合成されているが高温焼成や不純物混入あるいは原料のコスト面で問題が残されている。本研究の第一の目的は、低温合成と均一組成の合成を特徴とするゾルゲル法⁶⁾によりシリカに希土類元素をドーブした蛍光材料を合成することである。第二の目的は、蛍光材料の発光中心付近の構造を明らかにし発光に及ぼす影響を検討することである。

これまで、蛍光材料の発光中心付近の構造決定に関する知見はESR⁷⁾やMössbauer⁸⁾を用いて得られてはいるが確立した測定法はあまり例を見ない。最近ではレーザー光を用い発光サイトの配位状態を決定するFLN(Fluorescence Line Narrowing)法やコンピューターシミュレーションによる構造決定法により希土類イオンの配位状態が明らかになりつつある²⁾。しかし、この発光中心付近の構造が解明されない一因としては発光中心である元素のドー

プ量が母体に対して数パーセントと微量であることがあげられる。

近年, EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure 広域X線吸収微細構造) は触媒やガラスの構造決定に有力な手段として用いられている⁹⁻¹³⁾。また微量元素の測定もEXAFS装置の技術的な改良とともに可能となっている。Charreireらは, EXAFSの測定によりZnS:Tb薄膜蛍光体の発光中心付近の構造がTbを含んだクラスターであることを報告している¹⁴⁾。このようにEXAFSは蛍光材料の発光中心付近の構造を解析する手法として有用な手段となりつつある。

本章ではゾルーゲル法によりAl (アルミニウム) をドーブしたSiO₂:SmやSiO₂:Eu蛍光体の合成法を確立すること, さらにAlドーブによる局所構造の差異と発光特性との関係について比較検討した。

5. 2 実験

5. 2. 1 AlをドーブしたSiO₂:EuとSiO₂:Smの合成法

アルミニウムをドーブしたSiO₂:Euの調製法を図5-1に示す。SiO₂:Smも同様の方法で調製した。試薬はすべて特級を用いた。Eu(NO₃)₃・6H₂OとAl(NO₃)₃・6H₂Oをエタノールに溶解させ, これにSi(OC₂H₅)₄を加えかきまぜ混合した。更にケイ酸エチルに対して水を10倍モル加えることによってゲルを生成した。このゲルを110℃で24時間乾燥させたのち950℃, 4時間空気および水素雰囲気中で焼成した。

SiO₂:Smの試料は950℃, 4時間空気中において焼成した。

焼成した試料はメノウ乳鉢で粉碎した。

5. 2. 2 TG-DTA測定

示差熱の測定はマックサイエンス社製(TG-DTA2000)を用い, 昇温速度10℃/minで室温から1000℃まで測定した。対照化合物としてはα-アルミナを用い, 測定試料はメノウ乳鉢で粉碎したのち電子天秤で約0.5mg秤量した。

5. 2. 3 発光および励起スペクトル測定

発光スペクトルは、日本分光製 (FP-777) を用いた。

SiO₂:Sm 蛍光体の励起波長は 403 nm で行った。また励起スペクトルは発光波長を 650 nm に設定して 320-570 nm の範囲で測定した。

SiO₂:Eu 蛍光体の発光スペクトルは、励起波長を 394 nm に設定し 400-650 nm の範囲で測定した。

5. 2. 4 広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) の測定

EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) を用いて蛍光体中の発光中心である Sm や Eu イオン周囲の局所構造を調べた。測定には回転対陰極 X 線発生装置 (理学電機製, RU-200) と Johansson 型湾曲分光結晶 (Ge (220)) と固体検出器およびカウンティング機器等を組み合わせた Laboratory EXAFS 測定装置を用いた。特に 8 keV 以下のエネルギーの X 線は空気によってかなり吸収されるのでこれを防止する必要がある。そのために測定試料の前にヘリウムガスを封入した風船を設置した。測定試料は窒化ホウ素 (BN) と試料をメノウ乳鉢で混合し、これをペレットとして用いた。X 線源のターゲットとして Ag を使い、管電圧 13 kV, 管電流 200 mA で測定した。Sm と Eu の吸収端は L III で測定した。測定操作や EXAFS スペクトルの解析法は、田路らの方法¹⁵⁾に準じた。

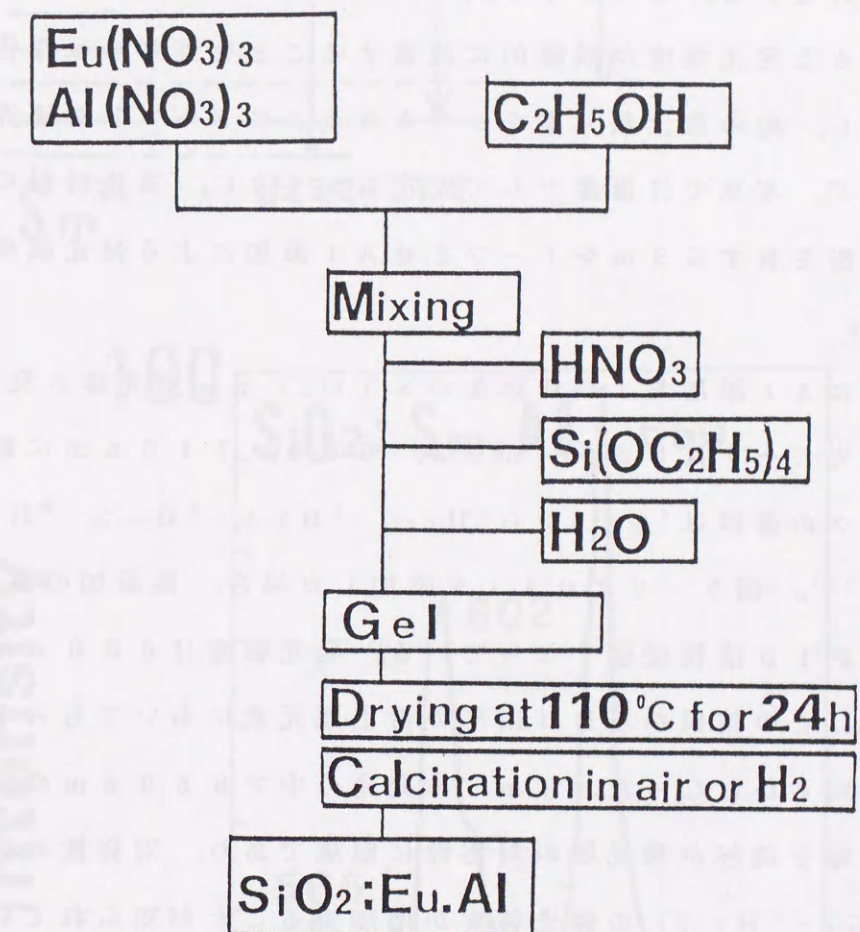


Fig.5-1 Preparation procedure of Al-doped SiO₂:Eu.

5. 3 結果および考察

5. 3. 1 A1をドーピングしたSiO₂:Sm蛍光体の発光特性

シリカガラスにNd（ネオジウム）をドーピングしたものはレーザーガラスとして実用化されている。このSiO₂:Ndにアルミニウム（Al）やリン（P）をドーピングすると発光強度が飛躍的に改善することを荒井らは報告している^{16, 17)}。しかし、他の希土類元素をシリカガラスにドーピングした研究例はかなり少ない。そこで、本章では母体として安定なシリカに、蛍光材料の発光中心として優れた特徴を有するSmをドーピングさせAl添加による発光強度の変化について検討した。

図5-2にAl添加および無添加のSiO₂:Sm蛍光体の発光スペクトルを示す。発光ピークは565, 602, 650, 710 nmに観察された。これらのピークの遷移は⁴G_{5/2}から⁶H_{5/2}, ⁶H_{7/2}, ⁶H_{9/2}, ⁶H_{11/2}に各々、帰属される¹⁸⁾。図5-2よりAlを添加した場合、無添加の試料と比較して発光強度は約10倍程度強くなっている。発光強度は650 nmのピーク高さから求めた。この結果からNd以外の希土類元素においてもAlの添加効果があることが明らかになった。Sm³⁺の発光の中で650 nmのピークについては、電気双極子遷移が発光場の対称性に敏感であり、対称性の低下により650 nm (⁴G₅ - ⁶H_{7/2}) の発光強度が増加することが知られている¹⁹⁾。Alの添加により、この650 nmのピークが増大したことはSmのまわりの構造に変化が生じたことを示唆している。そこで、Al添加および無添加のSiO₂:Smの励起スペクトルの測定を行った。その結果を図5-3に示す。励起強度は異なるが励起スペクトルはAl添加あるいは無添加に関係なく、それぞれ、345, 362, 403, 478 nmにピークが観察された。

上述の発光スペクトルと励起スペクトルの測定結果は、Al添加あるいは無添加に関わらずシリカ中の発光中心は両者ともSm原子であり、Smのまわりの電子状態に大きな相違がないことを示唆している。

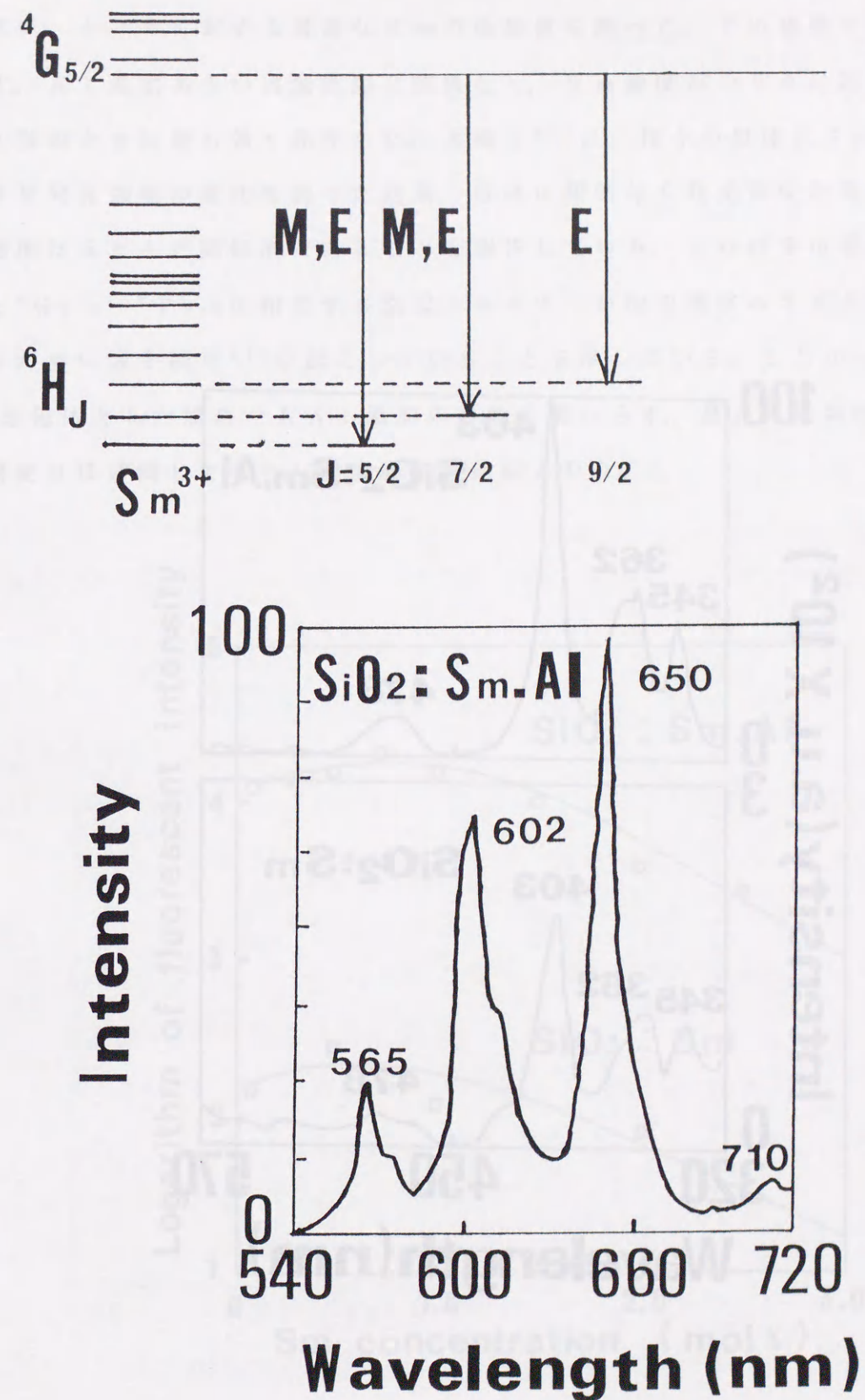


Fig.5-2 Emission spectra of SiO₂:Sm and Al-doped SiO₂:Sm obtained with excitation.

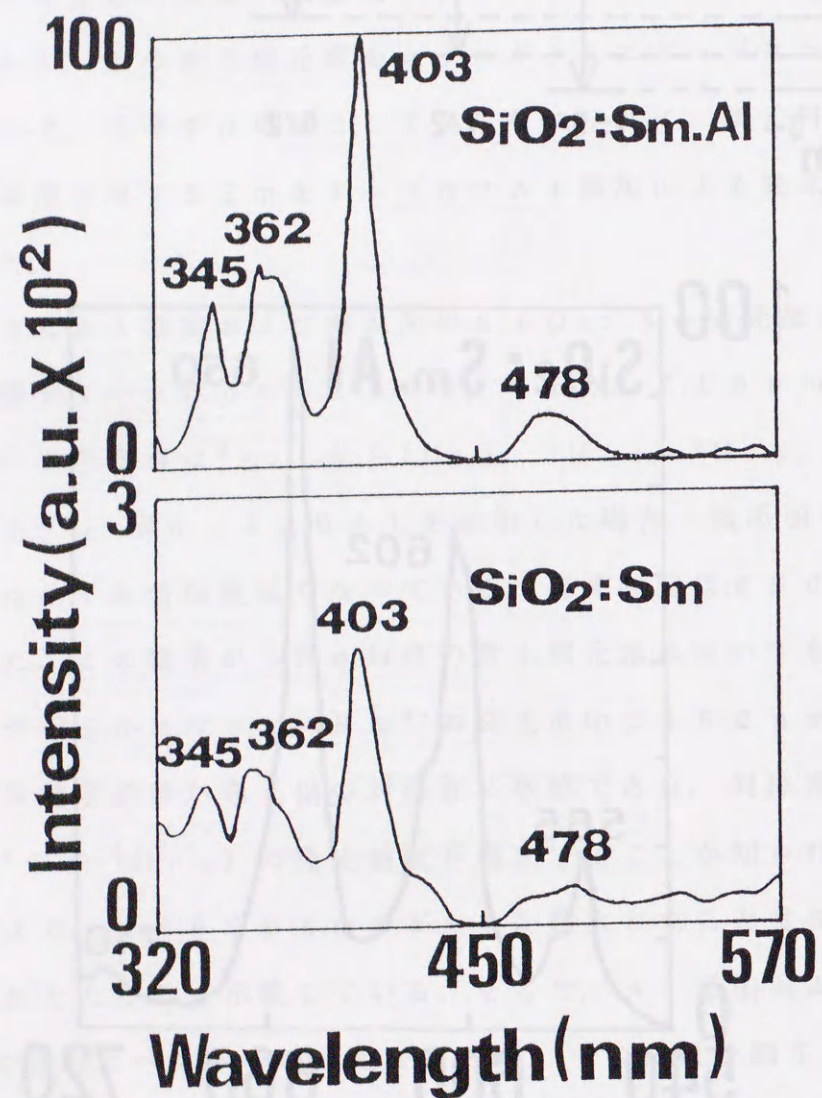


Fig.5-3 Excitation spectra of $\text{SiO}_2:\text{Sm}$ and Al-doped $\text{SiO}_2:\text{Sm}$ observed by monitoring at 650nm.

次に、シリカに対する最適な Sm の添加量を調べた。その結果を図 5-4 に示す。Al 添加あるいは無添加に関係なく、Sm 濃度がシリカに対して 0.7 モル%のときに最も強く発光した。大滝ら²⁰⁾は、種々の母体に Sm^{3+} をドーピングさせ発光強度の変化を調べた結果、母体に関係なく発光強度が最大を示す Sm 濃度はほとんど同程度であることを報告している。これは Sm 濃度が増加すると $^4\text{G}_{5/2} - ^6\text{F}_{9/2}$ に相当する励起エネルギーが他の遷移エネルギーに使用されるために濃度消光²¹⁾が起こっていることを示している。したがって、 SiO_2 を母体とした場合でも Al 添加の有無に関わらず、最大発光強度を示す Sm 濃度はほぼ同じであり、濃度消光が確認された。

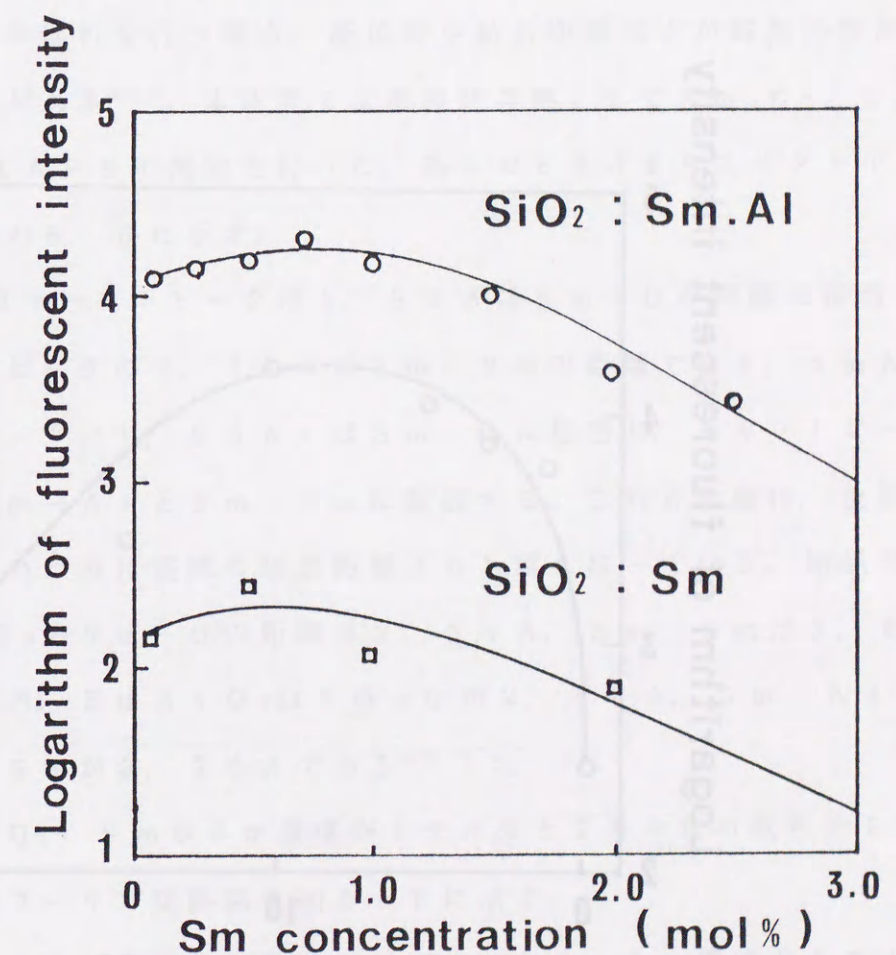


Fig.5-4 Relationship between Sm concentration and emission intensity.

さらに最適な Al 添加量を調べるために Sm/SiO_2 比を 0.7 モル%として, Al の添加量に対する発光強度の変化について検討した (図 5-5)。Al の添加量の増加とともに発光強度は強くなり, Al/Sm 比が 10 の場合が最も発光強度は強くなっている。その後, Al の添加量の増加に伴って発光強度は急減に低下している。 $\text{SiO}_2:\text{Nd}^{16)}$ においても Sm の場合と同様の結果となっている。この Al 添加による急激な発光強度の変化は, 発光中心である Sm や Nd のまわりに Al が構造的に近距離で相互作用している可能性が高いことを示している。また, Okumura らは, Al 添加, 無添加の $\text{SiO}_2:\text{Sm}$ の TEM 観察から Al 添加した試料は 200 から 500 Å 程度の微結晶が存在することを報告している²²⁾。

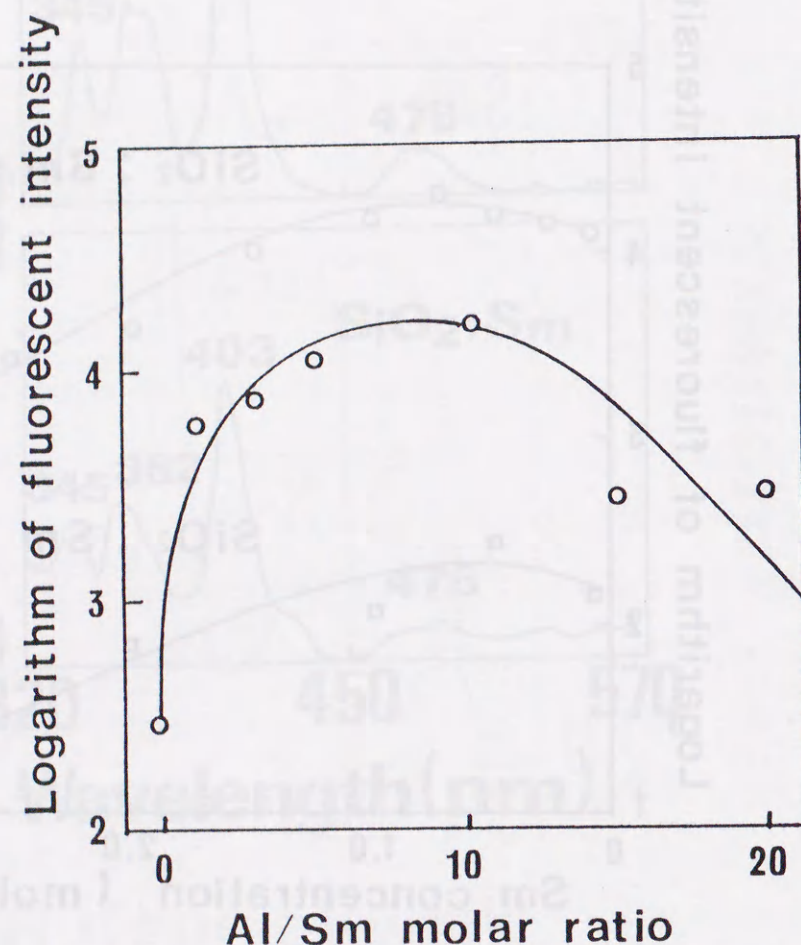


Fig. 5-5 Relationship between Al/Sm and emission intensity.

5. 3. 2 Sm のまわりの局所構造

それでは, 5. 3. 1 で記述した Al 添加による発光強度の増加の原因は何に起因するのであろうか。

荒井らは, ラマン分光や蛍光寿命の測定から $\text{SiO}_2:\text{Nd}$ に Al や P をドーブすると発光中心である Nd に Al や P が選択的に配位するため Nd が会合しなくなり, その結果, 発光特性が改善されると報告している¹⁶⁾。しかし, Al 添加による Nd のまわりの構造に関する知見は得られていない。本章では EXAFS を用いて Al 添加による Sm 原子のまわりの構造を明らかにし, 発光に及ぼす影響を検討した。

EXAFS の解析を行う場合, 配位数や結合距離などが既知の参照化合物を選定する必要がある²³⁾。本研究では参照化合物として Sm_2O_3 と SmAlO_3 を選択し EXAFS の測定を行った。各々の EXAFS スペクトルとフーリエ変換図を図の 5-6 に示す。

Sm_2O_3 のファーストピークの 1.98 Å は Sm-O の距離に相当するもので, セカンドピークの 3.11 Å は Sm-Sm の距離である。 SmAlO_3 のファーストピーク (1.93 Å) は Sm-O に相当し, セカンドピーク (3.05 Å) は Sm-Al と Sm-Sm に起因する。これらの値は, 位相シフトを考慮していないために実際の結合距離よりも短くなっている。結晶学データによると Sm_2O_3 の Sm-O の距離は 2.34 Å, Sm-Sm は 3.58 Å である^{24, 25)}。一方, SmAlO_3 は Sm-O が 2.65 Å, Sm-Al が 3.24 Å, Sm-Sm が 3.76 Å である^{26, 27)}。

ここで $\text{SiO}_2:\text{Sm}$ の Sm 濃度が 1 モル%と 2 モル%の試料の EXAFS スペクトルとフーリエ変換図を図 5-7 に示す。

両者のスペクトルの相違はセカンドピークにある。Sm 濃度が 1 モル%の場合はセカンドピークは確認されないが, 2 モル%の場合は 3.16 Å にピークが確認された。

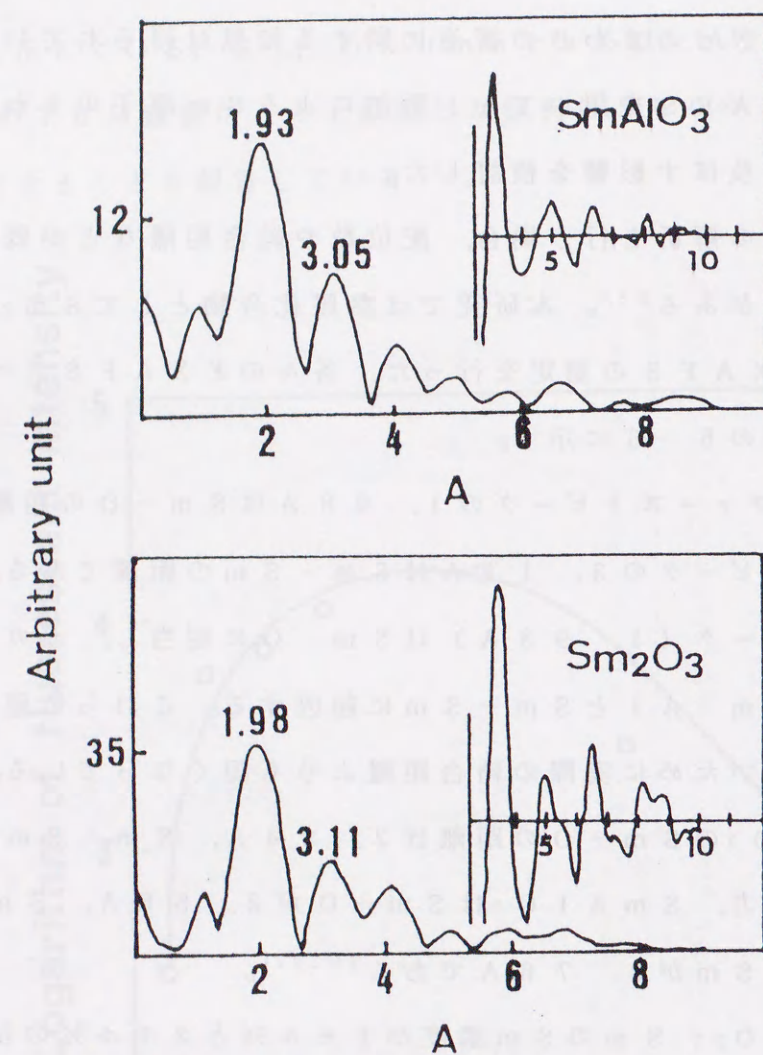


Fig. 5-6 EXAFS oscillation and the associated Fourier transforms of the reference compounds Sm_2O_3 and SmAlO_3 .

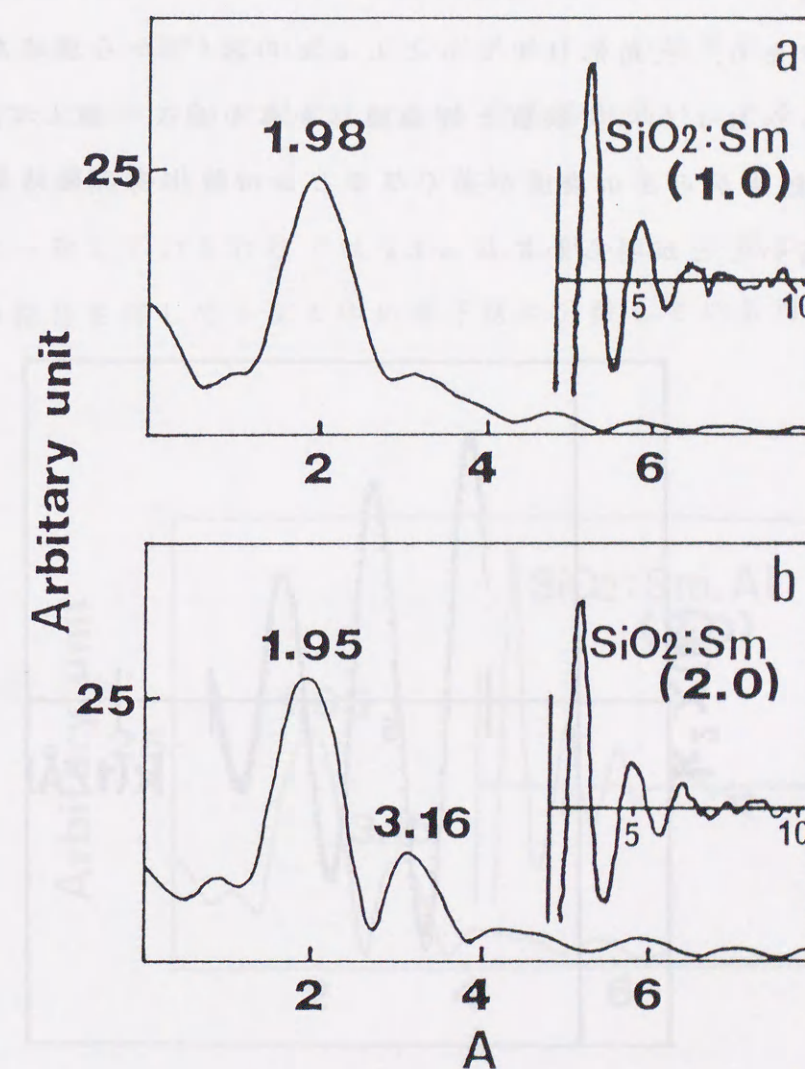


Fig. 5-7 EXAFS oscillations and the associated Fourier transforms of 1 and 2mol% $\text{SiO}_2:\text{Sm}$.

1 モル% の場合は、シリカネットワーク中の Sm 原子が原子状に分散しているか、あるいは非晶質の Sm 酸化物が存在するためにセカンドピークが不鮮明になると考えられる。これに対して Sm 濃度が 2 モル% の場合、図 5-4 に示した Sm 濃度と発光強度の関係から明かなように、すでに濃度消光が確認されている。したがって、このセカンドピークの出現は、Sm 酸化物が凝集している可能性が高いことを示唆している。そこで、このセカンドピークの同定を Sm-O-Sm の結合を仮定し最小自乗法を用いたカーブフィッティングを行った。その結果を図 5-8 に示す。実線は図 5-7 b のセカンドピークの逆フーリエ（実験値）であり、三角形は Teo と Lee の表²⁸⁾から求めた理論値である。図から明かなように実験値と理論値はかなり良く一致している。このフィッティングの結果から Sm 濃度が高くなると Sm 酸化物の微結晶が凝集している可能性が高いことが明らかになった。

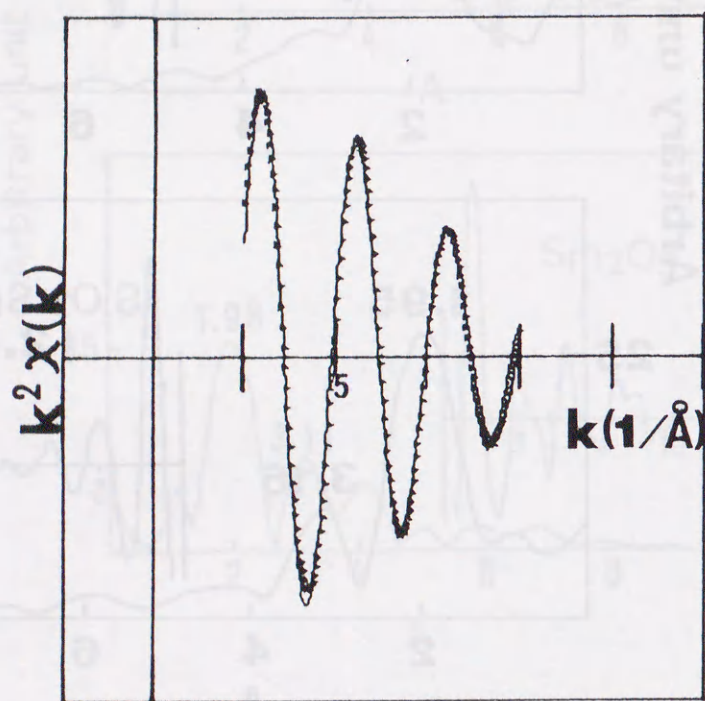


Fig.5-8. Inverse Fourier transform of the second peak of Fig.5-6.b(solid line) and a calculated $k^2 \chi(k)$ by assuming Sm-Sm scattering(triangles).

次に $\text{SiO}_2:\text{Sm}$ に Al を添加すると発光強度がかなり改善されることはすでに記述した。この Al 添加による Sm 原子のまわりの構造を明らかにするために EXAFS の測定を行った。その結果を図 5-9 に示す。1.95 Å に観察されたファーストピークは Sm-O に起因するピークである。セカンドピークを同定するために先述の $\text{SiO}_2:\text{Sm}$ のセカンドピークの同定と同様の手法によりカーブフィッティングを行った（図 5-10）。図中の点線は理論値で実線は実験値である。理論値は Teo と Lee の表の Gd と Ce のパラメーターの平均値から求めた。図から明かなように Sm-Sm よりも Sm-Al の方が理論値と良く一致している。この EXAFS の結果は、Al 原子は Sm-O-Al 結合により Sm に配位している可能性が高いことを示している。フィッティングの結果は、Sm-Al の方が Sm-Sm よりもかなり一致しているが完全に一致しているわけではない。したがって、一部の Sm 原子は Sm-O-Sm の結合を有してシリカ中に原子状に分散している可能性も考えられる。

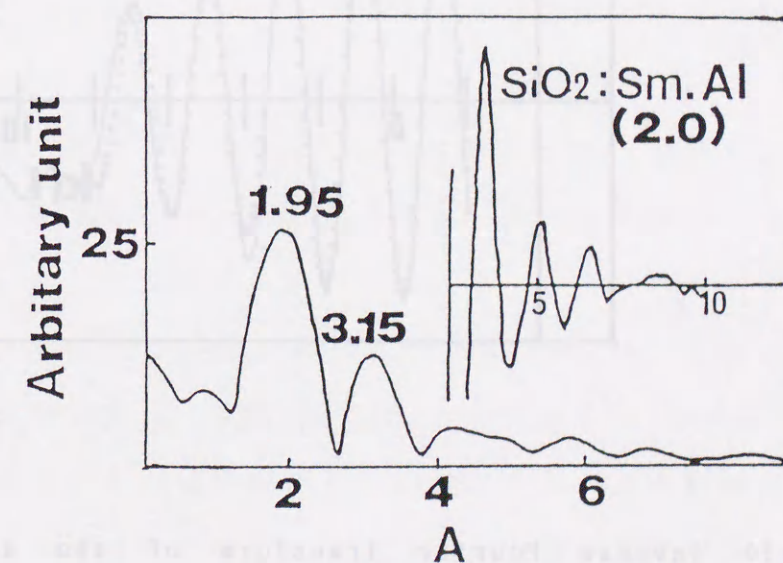


Fig.5-9 An EXAFS spectrum and the associated Fourier transform of Al codoped $\text{SiO}_2:\text{Sm}$ concentration of 2mol%.

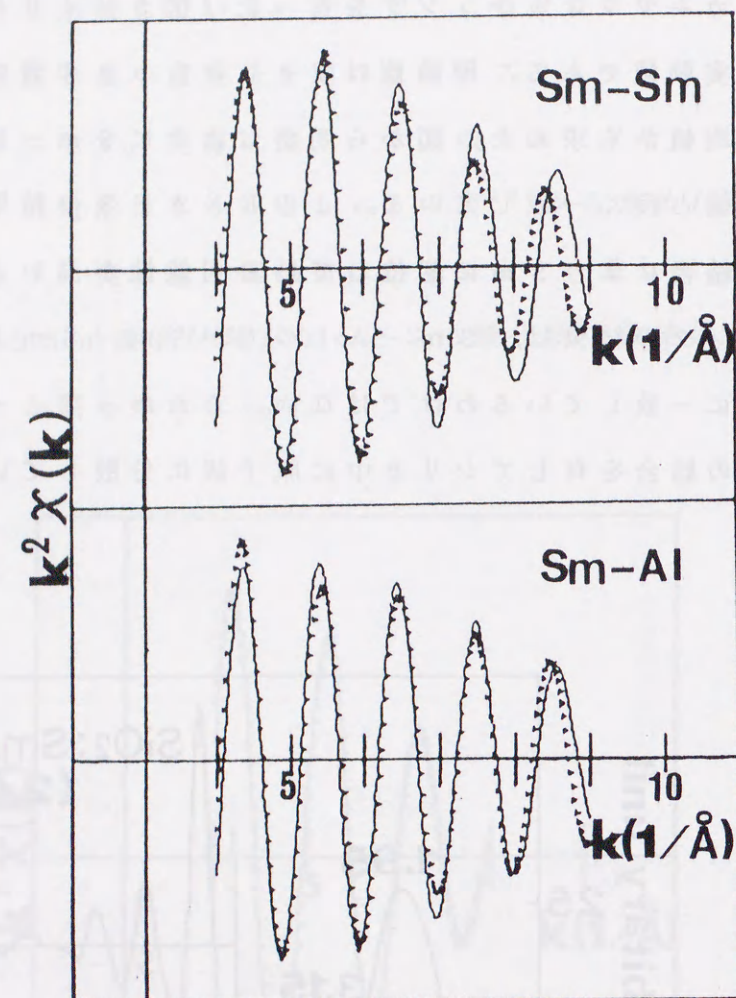


Fig. 5-10 Inverse Fourier transform of the second peak of Fig. 5-9 (solid line) and calculated curves by assuming Sm-Sm scattering (triangles).

このように $\text{SiO}_2 : \text{Sm}$ への Al 添加は、発光強度をかなり向上させる効果があったが、これは構造的にシリカネットワーク中に $\text{Sm}-\text{O}-\text{Al}$ 結合を形成するために発光中心である Sm のまわりの構造が安定化することによると推察される。藤山ら^{29,30)}は、ゾルゲル法により Al と Nd を共ドーブしたシリカガラスを合成し Al の配位状態について報告している。その中で Al はウェットゲルの状態ですでにシリカネットワーク中に存在し、 500°C では酸素を介して Nd に配位していることを Al-NMR の測定により明らかにしている。

5. 3. 3 E u の酸化と還元状態での発光の相違

A l 添加および無添加の $\text{SiO}_2:\text{Eu}$ 蛍光体を空気中および水素雰囲気中でそれぞれ 4 時間焼成した試料の発光スペクトルを図 5-11 に示す。付活剤である E u 濃度は 2 m o l % であり, A l を添加した場合の A l のドーピング量は 1 0 m o l % である。図 5-11. a は A l 添加, b は無添加の試料を空気中で焼成した場合の発光スペクトルである。図から明らかなように, A l の添加あるいは無添加にかかわらず 6 1 4, 5 9 8, 5 7 8 n m にピークが確認された。これらのピークは, それぞれ $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0-^7\text{F}_0$ にそれぞれ帰属された³¹⁾。また, この遷移は f-f 遷移であるために三価の E u 特有のシャープなスペクトルを示す³²⁾。

一方, 水素雰囲気中で焼成した試料の発光スペクトルを図 5-11. c および d に示す。c は A l 添加, d は無添加の試料である。A l を添加した試料は 4 7 3 n m にピークをもち, $4f^65d^1$ から $4f^7$ の遷移に帰属³³⁾されるもので半値幅の広い二価の E u に特有なスペクトルを示した。すなわち還元雰囲気では E u は三価から二価に還元されることを示す。これに対して, A l 無添加の $\text{SiO}_2:\text{Eu}$ は還元雰囲気中で焼成してもわずかに 5 9 1 n m 付近にピークが確認されただけではほとんど発光せず, 二価の E u の存在は確認されない。したがって, A l 添加は E u の還元を助長する働きがあると考えられる。

次に空気中で焼成した A l 添加および無添加の試料について E u 濃度依存を調べた結果を図 5-12 に示す。発光強度の比較は 6 1 0 n m のピーク強度により行った。図から明らかなように E u の濃度が高濃度領域では A l を添加したものは発光強度が強くなっている。この結果は, A l の添加による E u-O の結合距離の違いが発光特性の違いとして現れたものである。一般に三価の E u は, 母体の結晶構造の違いによって発光強度が最大となる濃度が異なっていることが知られている³⁴⁾。以上の発光特性の違いは A l の添加により母体中の発光中心付近の構造が変化した可能性が高いことを示唆している。

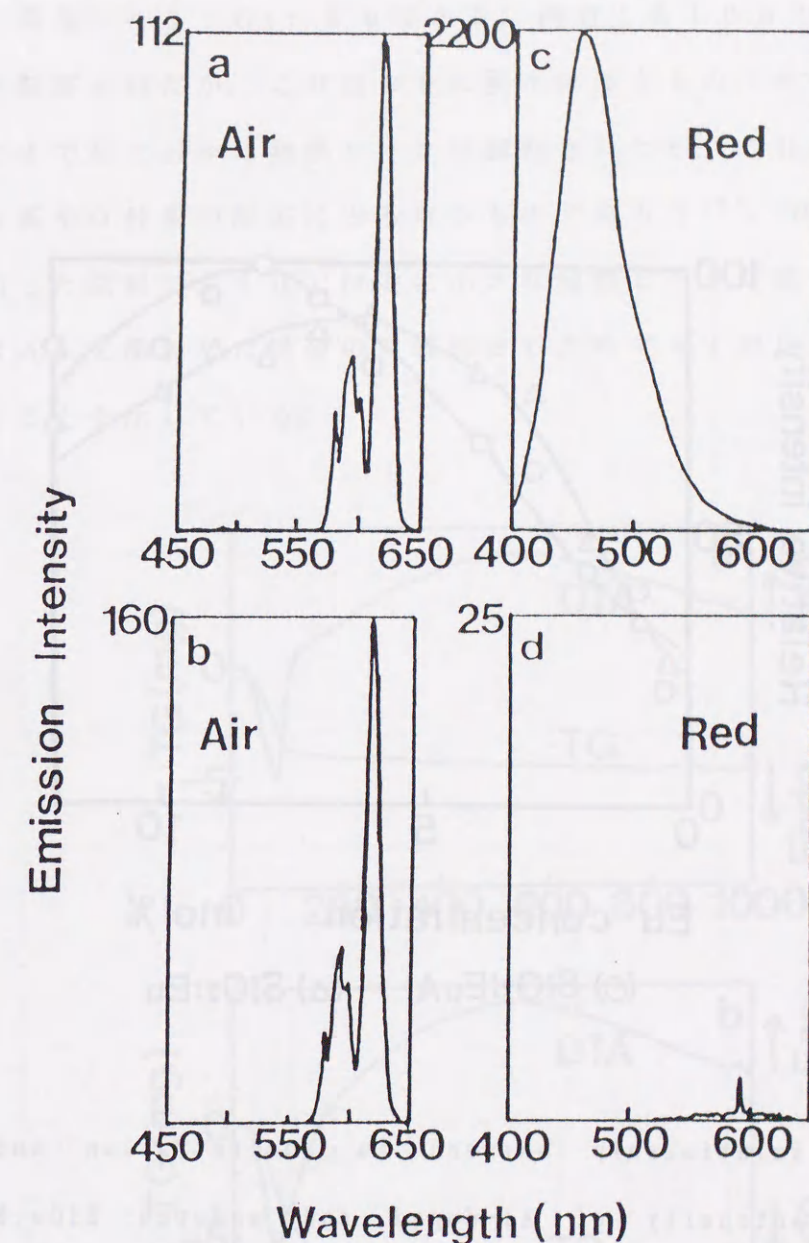


Fig.5-11 Emission spectra of Al-doped and undoped $\text{SiO}_2:\text{Eu}$ phosphors fired at 950°C in air(a)(b) and reducing atmosphere(c)(d).

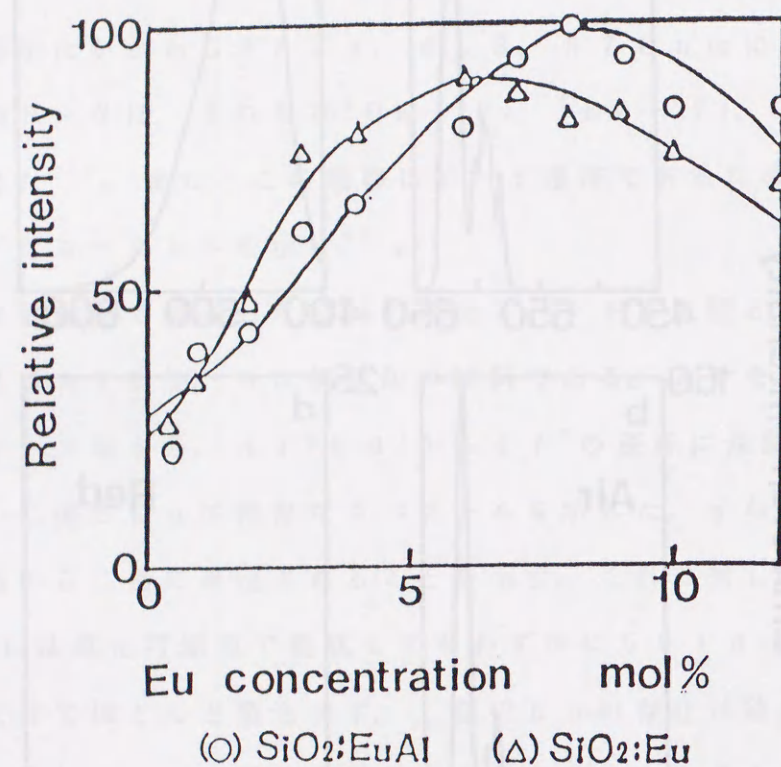


Fig. 5-12 Relationship between Eu concentration and emission intensity of Al-doped and undoped SiO₂:Eu.

5. 3. 4 Euの局所構造

図5-13に乾燥後の試料の熱分析の結果を示す。aはSiO₂:Euで、bはAlを添加したSiO₂:Euである。両者とも100℃付近に大きな吸熱ピークが観察されたが、これはおもに脱水に伴うものである。150℃から1000℃までなだらかな発熱ピークが観察されたが、これはゲル内に残留したOC₂H₅基やOH基の除去にともなうものであろう³⁵⁾。注目すべきことは、Alを添加した試料で950℃付近に小さな発熱ピークが観察されたことである。これはAlを添加した場合のみ確認されたのでAlの化合物が生成した可能性が高いことを示している。

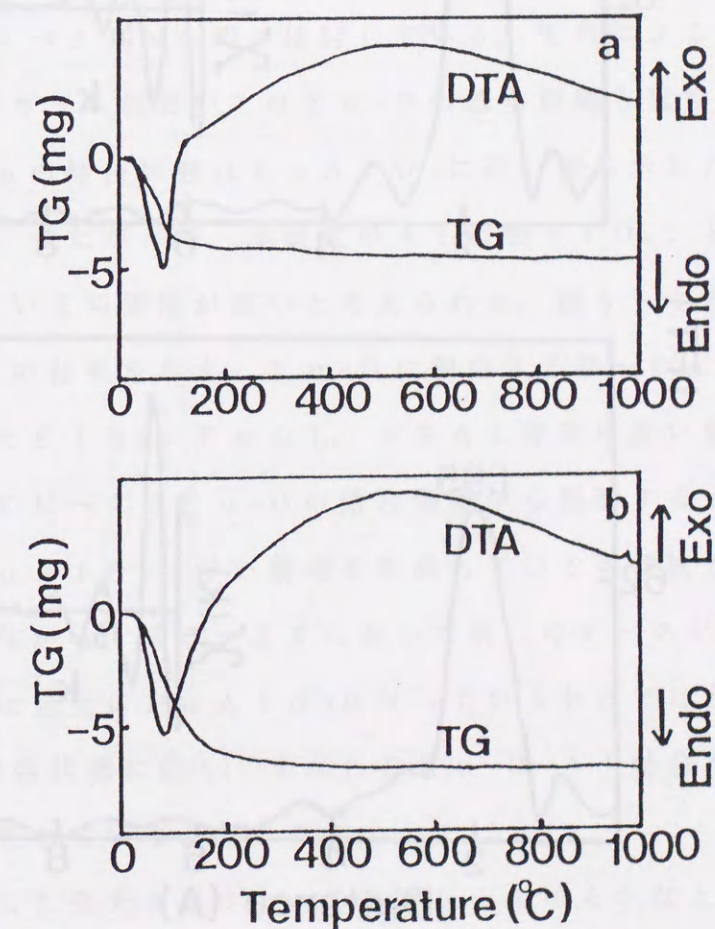


Fig. 5-13 TG-DTA curves for SiO₂:Eu(a) and Al-doped SiO₂:Eu(b).

そこで、この両者の構造の違いを明らかにするためにX線回折により構造解析を行ったが非晶質であるために構造の差異は確認できなかった。したがってAl添加の有無による発光特性の違いの原因を明らかにするため、EXAFSを用いてEu周囲の局所構造を比較検討した。

図5-14 aおよびbにAl無添加および添加のSiO₂:EuのEXAFSスペクトルのフーリエ変換図を示す。

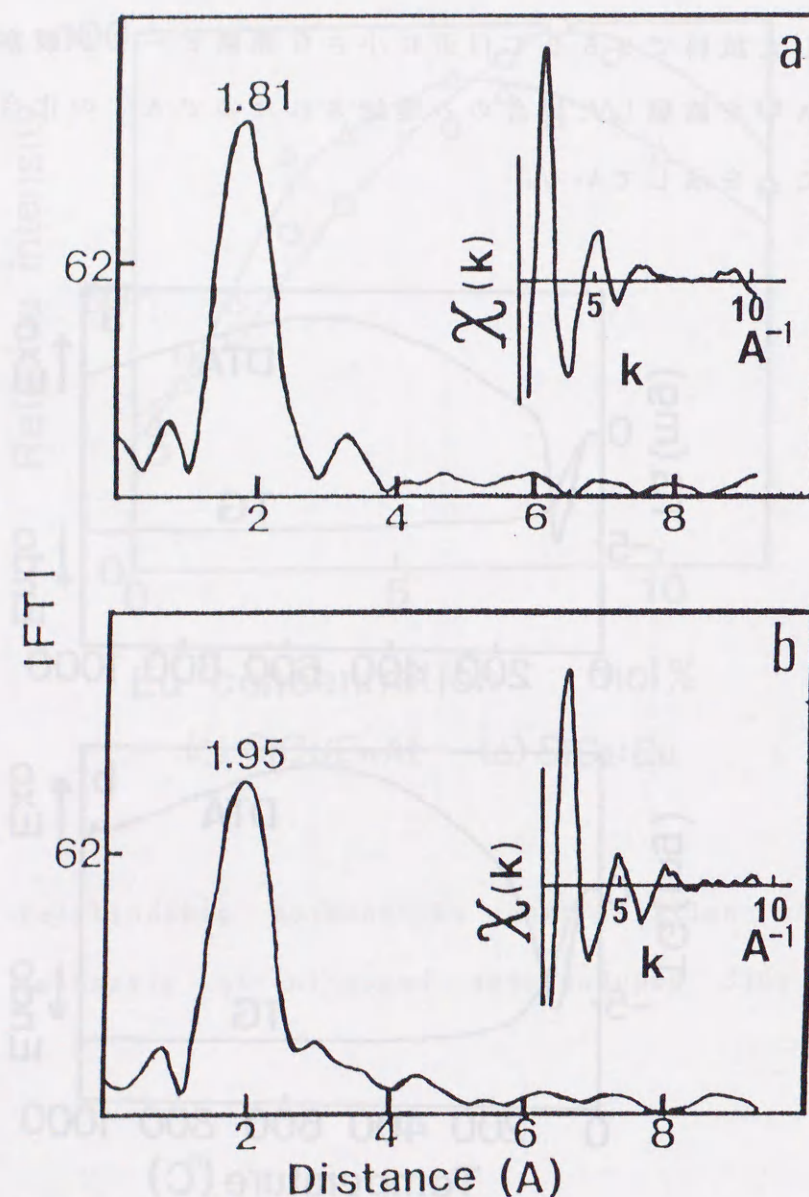


Fig.5-14 Fourier transforms of EXAFS spectra for undoped(a) and Al-doped(b) SiO₂:Eu phosphors fired in air.

両者ともサンプルは空气中で4時間焼成したものでEuのドーパ量は2 mol %である。それぞれの第一のピークはEu-Oに相当するピークである。

Eu-Oの距離はAlを添加したものは1.95 Åであり、添加していないものは1.81 Åである。距離の値は位相シフトを考慮していないので実際の結合距離よりも短くなっている。図5-15. aにリファレンス化合物としてEu₂O₃のEXAFSスペクトルのフーリエ変換図を示す。Eu-Oの結合距離は1.86 Åであり、Al無添加の場合のEu-Oの結合距離に近いことがわかる。また、Alを添加することによりEu-Oの結合距離に変化がみられ、Al無添加のものに比べ約0.15 Å程度長くなっている。これは、Al添加によるEuのまわりの結合状態の違いを示唆している。

田部ら³⁶⁾はEu₂O₃を含有したガラスを製造しEuの配位状態についてMössbauerスペクトルを用い検討している。それによるとSiO₂-Al₂O₃-Eu₂O₃系のガラスにおいてはEu-Oの結合距離と異性体シフトの関係からガラス中のEuの結合状態はEuAlO₃に近い値を示したことを明らかにしている^{37,38)}。したがって、本研究のAl添加SiO₂:Eu中にもEuAlO₃が生成している可能性が高いと考えられる。図5-15. bにEuAlO₃のEXAFSの結果を示す。Eu-Oに相当する第一のピークは1.96 ÅでAlを添加したSiO₂:Euの1.95 Åと非常に近い値を示している。したがって、第一のピークのEu-Oの結合距離から判断するとAlを添加することによってEuAlO₃に近い構造を形成している可能性が高いことを示している。しかしながら、図5-15において第二のピークが全く確認されないことから、Euは完全にEuAlO₃になっているわけではないが、EuAlO₃中のEuの結合状態に近く、すなわちEu-O-Al結合を形成してアモルファスとして存在していると思われる。

図5-11に示した発光スペクトルの差異からも明らかなようにAlはEuを還元するためには重要な因子であることはまちがいない。そこで、Euのまわりの構造の違いを明らかにするために、還元雰囲気焼成したAl無添加および添加のSiO₂:EuのEXAFSスペクトルを測定した。その結果を図

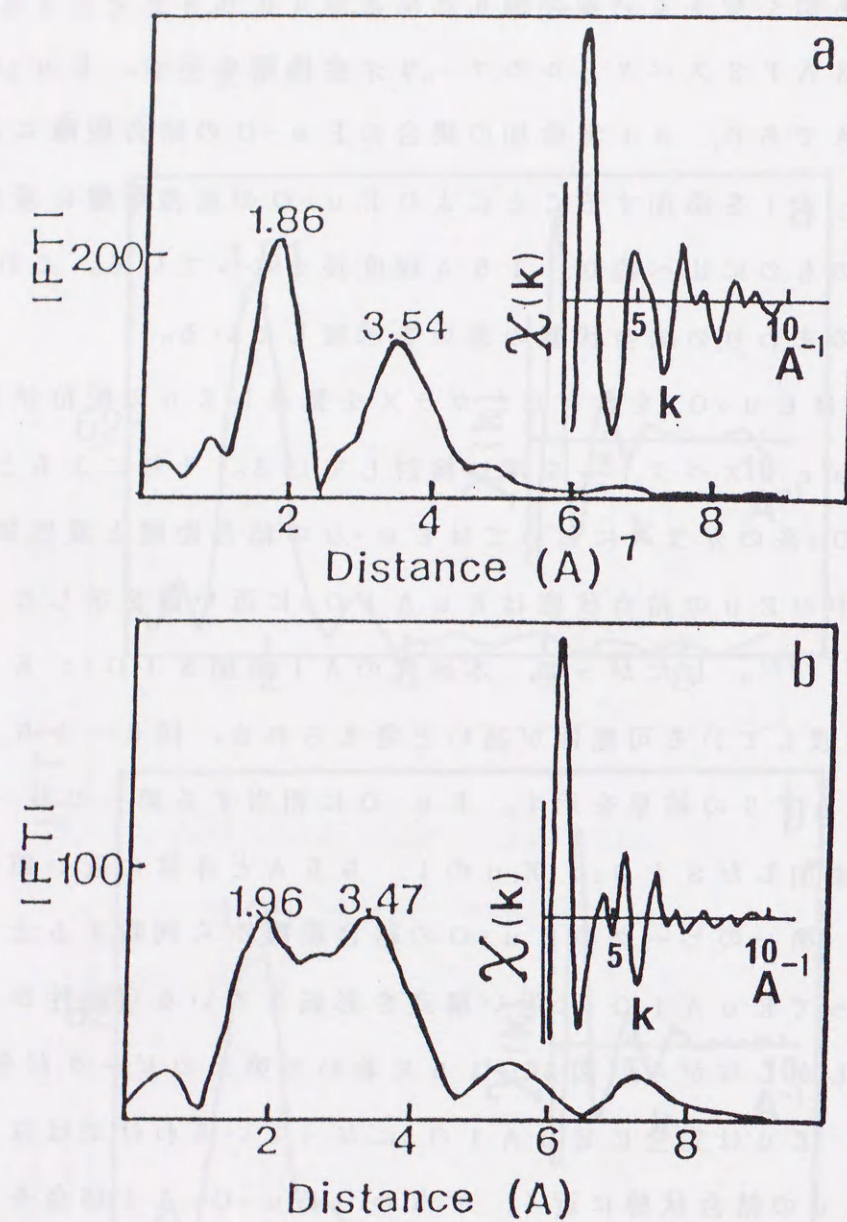


Fig.5-15 Fourier transforms of EXAFS spectra for Eu_2O_3 (a) and EuAlO_3 (b).

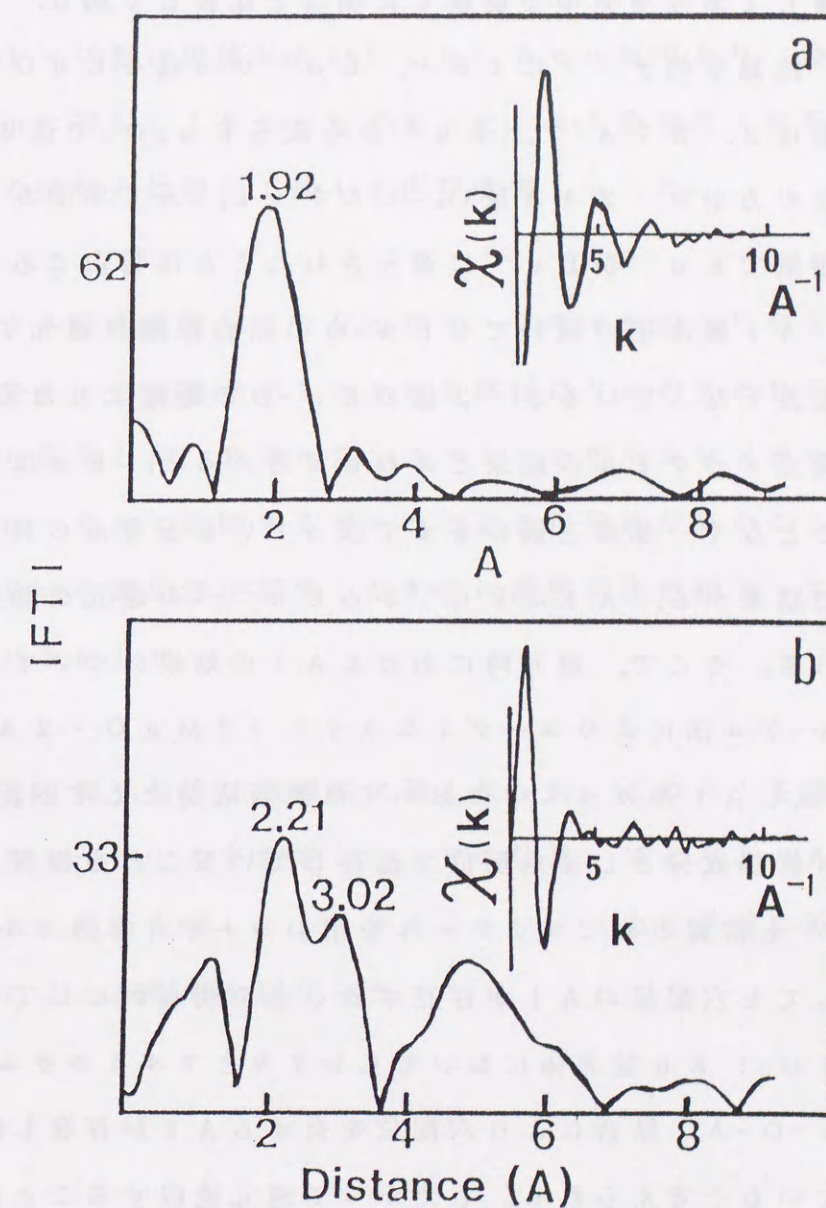


Fig.5-16 Fourier transforms of EXAFS spectra for undoped(a) and Al-doped(b) $\text{SiO}_2:\text{Eu}$ phosphors fired in reducing atmosphere.

両者とも図5. 14の空气中で焼成したものと比較するとEu-Oに帰属する第一のピークの距離が長くなっている。特に、Al添加の場合はEXAFSスペクトルにおける吸収端の位置が空气中の場合と比較して4~6 eV程度低エネルギー側にシフトし、またフーリエ変換における第一のピークは2. 21 Åで、0. 26 Åほど長くなっている。これはEuの価数が3から減じていることを示唆しており空气中で焼成した場合と比較して約0. 26 Åほど長くなっている。結晶学的データによると、Eu²⁺から成るEuO中のEu-Oの平均結合距離は2. 57 Å³⁹⁾、Eu³⁺から成るEu₂O₃では2. 33 Å²³⁾で、二価の場合の方が0. 24 Å長い。したがって、Al添加SiO₂: Euでは、還元雰囲気Eu³⁺がEu²⁺に還元されたことは明白である。

一方、Al無添加の試料でもEu-Oの結合距離は還元することによって0. 1 Å程度長くなっているが、二価のEu-Oの距離よりは短い。また図5-11dの発光スペクトルの結果とあわせて考えると、Euは完全に二価まで還元されることなく一部は三価のままに残っていると考えられる。

以上の結果から、AlはEu³⁺からEu²⁺への還元を助長する効果があると結論される。そこで、還元時におけるAlの効果について考察してみた。福井らはゾル-ゲル法によりコーディエライト(2MgO・2Al₂O₃・5SiO₂)を合成しAlがガラス中においては網目成分として四配位で存在し、一部はガラス修飾成分として六配位で存在していることを報告している⁴⁰⁾。また、菊地ら⁴¹⁾も溶媒としてエタノールを用いコーディエライトを調製した場合、結晶化しても六配位のAlが存在することを明らかにしている。おそらくAl添加SiO₂: Eu蛍光体においてもシリカとアルミニウムのマトリックス中で、Si-O-Al結合により六配位を有するAlが存在し酸素を介してEuに結合していると考えられる。したがって還元焼成することは六配位の状態のAlが四配位に変化したときに、このまわりに存在していたEuが構造的に還元されやすくなるためではないかと考えられる。

5. 4 本章のまとめ

5. 4. 1 Al添加によるSiO₂: Sm蛍光体の発光とその局所構造

ゾル-ゲル法によるAl添加SiO₂: Smの合成とその発光中心付近の構造の発光に及ぼす影響について検討した。

1) 最適なSmドープ量は母体にたいして0. 7モル%であり、最適なAlの添加量はSmに対して10モル%であった。Al添加により発光強度は、Al無添加の試料と比較して約10倍程度強くなった。

2) 発光スペクトルの測定結果よりSmが0. 7モル%以上になると濃度消光が起こっている。Sm濃度が2モル%の試料のSmのまわりの構造をEXAFSにより測定した。EXAFSスペクトルのセカンドピークの同定した結果、Sm-Smに起因するピークである可能性が高いことがわかった。すなわち、Smの酸化物が凝集したために濃度消光が起こっていることを構造的に明らかにした。

3) Al添加により発光強度は飛躍的に強くなった。このAlを添加した試料のEXAFSスペクトルを測定した。その結果、ほとんどのAl原子はSm-O-Al結合を有してシリカネットワーク中で安定に存在している可能性が高いことが明らかになった。

5. 4. 2 Al 添加による Eu の 2 価と 3 価の局所構造

Al を添加した $\text{SiO}_2\text{:Eu}$ 蛍光体をゾルーゲル法により合成した。この蛍光体を空气中で焼成すると三価のユーロピウムの発光を示し、この試料を還元雰囲気中で焼成すると二価のユーロピウムの発光を示した。この二価と三価のユーロピウムのまわりの局所構造を EXAFS により測定した。結果を要約すると次のようになる。

- 1) $\text{SiO}_2\text{:Eu}$ に Al を添加し還元雰囲気中で焼成すると発光ピークが 610 nm から 470 nm に変化した。Al 無添加の場合は還元しても 610 nm 付近にわずかにピークが観察されただけで青の発光は示さなかった。
- 2) ユーロピウムの価数が三価の状態では、Al を添加することにより Eu-O に相当するピークが Eu_2O_3 よりも約 0.1 Å 以上長くなっていることが明らかになった。これは Eu のまわりの構造が Eu-O-Al 結合により EuAlO_3 に近い構造を有している可能性が高いことを示している。
- 3) 還元雰囲気中で焼成すると Al 添加の試料は青に発光するが、Al 無添加の試料は発光しない。EXAFS の測定結果によると還元雰囲気中で焼成することにより Al を添加した試料の Eu-O の結合距離は、Al 無添加の試料と比較して約 0.3 Å 程度長くなっており、この Eu-O の結合距離が二価の発光に影響を及ぼすことが明らかになった。

参考文献

- 1) 加納剛, 柳田博明, "レア・アース", 技報堂, 177 (1980)
- 2) 泉谷徹郎, 虎溪久良, 固体物理, 18, 5, 43 (1983)
- 3) 末元徹, "セラミックス" 28, 2, 135 (1993)
- 4) 宮内克己, 戸田堯三, "オプトセラミックス" 技報堂 (1984)
- 5) H. Namikawa, K. Arai, K. Kumata, Y. Ishii, H. Tanaka, J. J. Appl. phys., 21, 6, 360 (1982)
- 6) 作花済夫, 日本化学会誌, 3, 243 (1988)
- 7) N. Yamashita, J. Electrochem. Soc., 140, 3, 840 (1993)
- 8) S. Tanabe, K. Hirao, N. Soga, J. Non-Cryst. Solids., 113, 178 (1989)
- 9) 田路和幸, 宇田川康夫, 原田睦, 上野晃史, 日本化学会誌, 11, 1553 (1986)
- 10) 宇田川康夫, 触媒, 28, 5, 322 (1986)
- 11) S. Benazeth, M. H. Tuillier, A. M. Loir-eau-Lozac'h, H. Dexpert, P. Lagarde, J. Flahaut, J. Non-Cryst. Solids., 110, 89 (1989)
- 12) M. A. Marcus, A. Poelman, J. Non-Cryst. Solids., 136, 260 (1991)
- 13) K. Okasaka, H. Nasu, K. Kamiya, J. Non-Cryst. Solids., 136, 103 (1991)
- 14) Y. Charreire, A. Marbeuf, G. Tourillon, J. Electrochem. Soc., 139, 619, (1992)

- 15) 田路和幸, 宇田川康夫, 分光研究, 32, 4, 255 (1983)
- 16) K. Arai, H. Namikawa, K. Kumata,
T. Honda, J. Appl. phys., 59, 10, 3430
(1986)
- 17) 荒井和雄, セラミックス, 21, 5, 419 (1986)
- 18) A. Garcia, F. Guillen, C. Fouassier,
J. Lumine., 33, 15 (1985)
- 19) 田村保暁, 第253回蛍光体同学会講演予稿集, 21 (1994)
- 20) 大滝仁之, 木戸博康, 星川武, 科学と工業, 62, 11, 451
(1988)
- 21) L. G. V. Uiter t, L. F. Johnson, J. Chem.
phys., 449, 3514 (1966)
- 22) H. Okumura, N. Kakuta, A. Ueno,
R. Morimo, T. Mizushima, Y. Udagawa,
H. Namikawa, Chem. Lett., 829 (1989)
- 23) 宇田川康夫, "X線吸収微細構造", 学会出版センター (1993)
- 24) D. H. Templeton, C. H. Dauben, J. Am.
Chem. Soc., 76, 5237 (1954)
- 25) D. T. Cromer, J. Am. Chem. Soc., 61, 753
(1957)
- 26) S. Geller, V. B. Bala, Acta Cryst., 9,
1019 (1956)
- 27) M. Marezio, P. D. Dernier,
J. P. Remeika, J. Solid, State. Chem.,
4, 11 (1972)
- 28) B. K. Teo, P. A. Lee, J. Am. Chem. Soc.,
101, 2815 (1979)
- 29) T. Fujiyama, T. Yokoyama, M. Hori,

- M. Sasaki, J. Non-Cryst. Solids., 135
198 (1991)
- 30) T. Fujiyama, M. Hori, M. Sasaki, J. Non
-cryst. Solids., 121, 273 (1990)
- 31) 大滝仁之, 木戸博康, 星川武, 島田昌彦, 小泉光恵, 日本セラミックス
協会誌, 96, 2, 124 (1988)
- 32) T. Baby, V. P. N. Nampoori, Solid. Sta-
te. Comm., 81, 4, 367 (1992)
- 33) 日本化学会編, "無機光化学", 199 (1983)
- 34) 蛍光体同学会, "蛍光体ハンドブック", オーム社 (1987)
- 35) R. Campostrini, G. Carturan,
M. Ferrari, M. Montagna, O. Pilla,
J. Mater. Res., 7, 3, 745 (1992)
- 36) S. Tanabe, K. Hirao, N. Soga, J. Non-
Cryst. Solids., 113, 178 (1989)
- 37) S. Todoroki, K. Hirao, N. Soga,
J. Ceram. Soc. Jpn., 101, 9, 1065 (1993)
- 38) S. Todoroki, S. Tanabe, K. Hirao,
N. Soga, J. Non-Cryst. Solids., 136,
213 (1991)
- 39) A. Eick, N. C. Baenziger, L. Eyring,
J. Am. Chem. Soc., 78, 5147 (1956)
- 40) 福井俊巳, 桜井千尋, 奥山雅彦, 日本化学会誌, 1991, 281.
- 41) 菊地直人, 清 忠師, 土谷敏雄, 林 繁信, 早水紀久子,
日本セラミックス協会誌, 101 (7) 824, (1993).

総括

光はヒューマンライフにとって必須のものである。人類が人工的に火を発生させることが可能となって以来、光は照明や通信の手段として利用されてきた。今世紀に入り人類は、ある種のエネルギーを吸収し、これを光のエネルギーに変換する材料である蛍光体の合成に成功した。蛍光体は当初、照明としてランプに多く用いられてきたが、テレビなどの普及により情報伝達の表示素子としてその利用価値は高くなっていった。人類融合の過程の中で今後の情報量が増加することは容易に推察される。このような状況下で情報伝達のデバイスの開発や改良はもちろんのことであるが、それを構成する各種材料の高性能化がますます重要な課題となってきた。

無機蛍光体は、粉体の混合物や溶液からの共沈澱物を高温で焼成し、そこで生じる固相反応を利用して合成されている。これらの調製法の基本的コンセプトは、蛍光体合成の初期の頃からほとんど変わっていない。ここ十数年来、新しい蛍光体の出現は少なく、蛍光体の研究開発よりもまわりのデバイスなどの改良に重点が置かれている。それは蛍光体が古くからオプティカルデバイスの一部として利用され、とくに応用面での研究に主眼がおかれた特殊な事情による。

近年、ハイビジョンテレビや大型ワイドテレビに代表されるような映像メディアの普及により蛍光体の高機能化が要求されてきた。このようなニーズにたいしては、高純度蛍光体の合成、あるいは蛍光体成分の分散性、発光中心近傍における構造のデザイン、さらには薄膜化を可能とするようなプロセッシングの検討など、新しいコンセプトに基づいた研究が重要となってきた。

このような観点から、本研究では高純度のセラミックス粉体が合成可能なゾルーゲル法に注目し、本法により蛍光体の製造条件と得られた粉末の粉体特性

や発光特性を検討した。さらに蛍光体の材料設計を目的として発光中心に関する局所構造をEXAFS（広域X線吸収微細構造）を用いて測定し、発光と構造との関係を明らかにした。

第2章ではマンガンを付活したケイ酸亜鉛蛍光体（ $Zn_2SiO_4:Mn$ ）をゾルーゲル法により合成し、その特性について検討した。その結果、ゾルーゲル法で調製した試料は、720℃から結晶化が始まり、1100℃の温度では Zn_2SiO_4 相が完全に生成した。乾式法と比較して焼成温度は約150℃低温で合成可能となり、また発光強度は約2倍程度強くなることが明らかになった。更に525nmの発光ピークの半価幅は、乾式法の40nmよりも約5nm狭くなり、より鮮明な緑色となった。このような結果から、ゾルーゲル法で調製した試料は溶液レベルで混合するために、乾式法の試料と比較して、発光中心であるマンガンが母体中に高分散したためであると推論した。

第3章ではゾルーゲル溶液を用いて蛍光体の微細化について検討した。蛍光体の粒度は機械的に粉碎して調整しているが、不純物の混入や加圧崩壊により発光強度が低下することが知られている。粉碎工程なしに均一な粒径を有した蛍光体を合成する手段として噴霧燃焼法により $Zn_2SiO_4:Mn$ 蛍光体を合成した。その結果、平均粒径が約3μmと微細で均一な粒度分布をもった単分散球状粒子の合成が可能であることが明らかになった。また微細化しても発光特性が低下しないという新しい機能も確認された。

第4章ではゾルーゲル溶液を用いて蛍光体の薄膜化について検討した。表示デバイスの小型化や軽量化のニーズにたいしては薄膜化が重要な課題となっているので、そこでスピンコーティング法による $Zn_2SiO_4:Mn$ の薄膜化を行った。ガラス基板と膜との密着性を良くするためには溶液の粘度を調整する必要がある、この溶液では0.01Pa・s程度が最適であった。蛍光体薄膜の膜厚はスピナーの回転速度に依存し、回転速度の増加に伴って減少することがわかった。更に発光強度も回転速度の増加にともなって低下した。膜の表面状態と発光強度の両面から考えると回転速度は2000から4000rpmが妥当である。成膜の条件としてはゾル溶液の粘度や焼成条件が重要であり、と

くに膜の亀裂はZn元素のまわりで発生しやすいことがEPMAの測定により明かとなった。

第5章では、ゾルーゲル法によりレーザーガラスとしての可能性のあるAl添加の $\text{SiO}_2:\text{Sm}$ や $\text{SiO}_2:\text{Eu}$ を合成し、Al添加による発光特性と発光中心近傍の局所構造との相関性について検討した。発光中心近傍の構造は電子スピン共鳴(ESR)やメスバウワー(Mössbauer)の測定などにより行われているが確立したものはあまり例を見ない。ゾルーゲル法によりサマリウム(Sm)を付活したシリカ蛍光体にアルミニウム(Al)を添加すると飛躍的に発光強度が強くなることが明らかになった。この発光強度増加の原因を構造的に明らかにするためにSm原子のまわりの構造を調べた。その結果、Smに酸素を介してAlが配位しており SmAlO_3 に近い構造を有していることが判明した。

また、 $\text{SiO}_2:\text{Eu}$ 蛍光体中のユウロピウムの2価と3価の発光の違いをEXAFSを用い構造的に検討した。その結果、Alを添加したものは酸化あるいは還元状態では、それぞれ赤と青に発光したが、Alを添加しないものは還元状態では発光しなかった。この結果よりAlの添加は、Euイオンの還元を助長する働きがあることがわかった。EXAFSの結果は、酸化雰囲気で焼成した場合、Al添加の蛍光体中のEu-Oの結合距離はEu-O-Al結合を形成し Eu_2O_3 よりも EuAlO_3 に近いことを示した。

以上の結果から、蛍光体の合成にゾルーゲル法を用いると発光特性や粉体特性において従来の方法に見られない新しい機能が出現し、さらに発光中心近傍の構造決定にEXAFSが有効であるという結論を得た。

本研究では新しい蛍光体の製造法としてゾルーゲル法の有効性をひとつの蛍光体に関して提案したに過ぎない。今後は、より多くの蛍光体をゾルーゲル法で製造し、ゾルーゲル法のもつ特徴をあらゆる角度から検討する必要がある。また、発光中心近傍の構造をより確かなものとするためにEXAFSやESRそしてMössbauerなどのデーターを基に、コンピュータシミュレーション等により総合的に蛍光体の材料設計を確立する必要がある。

これからの電化製品や日本の工業製品をとりまく市場環境は非常に厳しい状況にある。低コストと高性能の両立を可能とするような技術を開発することがキーワードであると考えられる。そのためには既存の技術をベースにして新しい発想(知恵)のもとに材料を開発しなければならない。

謝 辞

本研究を行うにあたり、終始あたたかくご指導いただきました静岡大学工学部 上野晃史教授に深謝致します。

本研究をまとめるにあたり、ご助言とご指導いただきました豊橋技術科学大学 堤和男教授、後藤圭司教授、角田範義助教授に厚く御礼申し上げます。

本研究の指針を示していただいた元豊橋技術科学大学 小寺嘉秀教授に深く感謝致します。EXAFSの測定や解析に関して有益なご助言とご協力を戴いた豊橋技術科学大学 水嶋生智助手、EXAFS測定の機会を与えてくださり、またEXAFSを基礎からご指導いただいた東北大学科学計測研究所 宇田川康夫教授、東北大学工学部 田路和幸助教授、実験の遂行にあたっては東京農工大学 高橋直行助手、豊橋技術科学大学角田研究室の学生諸氏、および国立都城高専、中島幸一、故兼藤和雅、俣江幸治、中村和洋、細山田光宏、戸島昌和、藤田信彦の学生諸氏に感謝致します。

さらに、この研究の遂行にあたって公私ともに暖かいご支援とご助言を賜った都城高専 平原洋和博士に厚く感謝の意を表します。

この他、高専在学中よりご指導いただいた占部正義教授をはじめとする工業化学の諸先生方、常に激励して戴いた高山義邦教授、菊地康太郎教授、多くの実験装置を製作していただいた機械工学科 川崎敬一技官、学ぶことのすばらしさをご教授いただいた都城市立安久小学校教諭 稲田洋子先生に感謝の意を表します。

最後に本研究をおこなうにあたり苦勞をかけた妻 加代子、長女 南里、次女 文里に感謝の気持ちを捧げたい。ありがとう。

平成7年7月

本論文に関連した公表論文

1. R. Morimo, K. Matae, "Preparation of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ phosphor by Alkoxide method", Mat. Res. Bull., 24, 175 (1989)
2. H. Okumura, N. Kakuta, A. Ueno, R. Morimo, T. Mizushima, Y. Udagawa, H. Namikawa, "Preparation and characterization of Aluminum-doped $\text{SiO}_2\text{:Sm}$ phosphor", Chemistry Letters, 829 (1989)
3. R. Morimo, T. Mizushima, Y. Udagawa, N. Kakuta, A. Ueno, H. Okumura, H. Namikawa, "Enhancement of Fluorescent Intensity of $\text{SiO}_2\text{:Sm}$ glass by Al codoping and Local structure around Sm by EXAFS study", J. Electrochem. Soc., 137, 7, 2340 (1990)
4. R. Morimo, R. Mochinaga, K. Nakamura, "Preparation and characterization of a Manganese activated Zinc Silicate phosphor by Fume pyrolysis of an Alkoxide solution", Mat. Res. Bull., 29, 7, 751 (1994)
5. 森茂龍一, "Al を添加した $\text{SiO}_2\text{:Eu}$ 蛍光体の発光特性と EXAFS による Eu 周囲の局所構造の解明", 日本化学会誌, 9, 777 (1994)
6. 森茂龍一, "スピンコーティング法による $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ 蛍光体膜の合成", 日本化学会誌, 11, 1003 (1994)

ゾルーゲル法で調製した無機蛍光体の発光特性と局所構造に関する研究

1995年9月

森茂龍一