

## SPring-8戦略活用プログラム:戦略活用プログラム課題利用報告書

課題番号:2005B0900

課題名:微粒子蛍光体におけるドーパントの局所構造の検討

実験責任者:バンドー化学株式会社 R&Dセンター 武居正史

使用ビームライン:BL19B2

実験結果:従来言われていた蛍光体の粒径が小さくなると発光強度が低下するという議論は、必ずしも一般的なものでなく、粒径が小さくなくても発光中心イオンの局所構造に特に差異がないことが明らかにできた。また、いわゆるビルドアップ法で合成した蛍光体も発光中心イオンの局所構造は固相法合成品と差異がなく、適切な合成条件で作成すれば固相法を上回る発光強度を示す蛍光体が得られることが明らかにできた。また、蛍光体の高性能化の検討にXAFSが有効であることが明確にできた。

### 1. 緒言

Mnをドーパした珪酸亜鉛( $Zn_2SiO_4:Mn$ , ZSM)は緑色の蛍光体で、真空紫外光で効率良く励起されることから、主にプラズマディスプレイパネルに使用されている。ZSMの緑色発光は $Mn^{2+}$ に5個存在する3d電子の ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ 遷移に由来することが知られている<sup>1)</sup>。Mnイオンは $Mn^{2+}$ の他に $Mn^{4+}$ も安定な化合物を作ることが知られているが、 $Mn^{4+}$ は発光に寄与しないため、ZSMの発光においてMnイオンの価数は重要な因子である。また $Mn^{2+}$ は母体結晶によって発光波長が変わることが知られているが<sup>2)</sup>、同じ母体結晶であっても結晶場の構造が発光に影響するため<sup>1)</sup>、Mnイオンの局所構造も重要な因子である。近年このような研究においてXAFSから重要な知見が得られている<sup>3)</sup>。

現在の蛍光体に関する研究は、新規材料の探索に加えて、微粒子化の研究が盛んに行われている。現在市販の蛍光体はほとんど全てが固相法で作られた粒径2-10ミクロンの粒子であるため、気相法<sup>4,5)</sup>、液相法<sup>6,7)</sup>などのいわゆるビルドアップ法による微粒子化の研究が進められている。しかし、これらの報告によると、市販品よりも発光強度が劣っている。その原因については、母体結晶の結晶性、Mnイオンの価数、Mnイオンの局所構造等が考えられるが、その議論は十分でない。また、固相合成法を前提とした議論のなかで、粒径が小さくなると発光強度が低下することが避けられないと言われているが、その理由は必ずしも明確でない。よって、本研究では、固相合成法以外で作成したZSM微粒子について、Mnイオンの価数、Mnイオンの局所構造がZSMの発光特性に及ぼす影響について検討する。

## 2. 実験

### 2-1. 試料

液相法、水熱法、および固相法で合成したZSM試料を測定に供した。対照試料には、市販品(固相法で合成)を用いた。異なる価数のMnイオンの標準試料として試薬純度99%以上のMnO、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO<sub>2</sub>を用いた。

### 2-2. 測定

XAFSスペクトルはSPring-8のBL19B2ビームラインで測定した。各試料の7000eVの吸光度を1に規格化した。一次粒径は走査型電子顕微鏡写真から実測した平均値のおおよそを示した。結晶性の評価はX線回折装置を用いた。発光特性は真空紫外光で励起させて測定した。

## 3. 結果と考察

供試した試料の概要と評価結果を表1に示す。

表1. 試料の合成条件と評価結果

No.	製法	焼成温度 (°C)	一次粒径 (nm)	結晶性	発光強度
1L	液相法	—	500	120	116
2L	液相法	—	300	112	113
3L	液相法	—	100	114	103
4H	水熱法	—	50	38	12
5S	固相法	1100	—	103	105
6S	固相法	1000	—	83	79
7S	固相法	900	—	43	47
reference	固相法	—	5000	100	100

結晶性はreferenceを100としたときの(410)面ピーク強度の相対値で示した。

発光強度はreferenceを100としたときの相対値で示した。

### 3-1. 合成法の検討

製法が異なる試料のXANESスペクトルを図1に示す。メインエッジは1s→4p遷移に相当するが<sup>8)</sup>、Mnイオンの標準試料を見ても明らかなように、Mnイオンの酸化数が増えると高エネルギー側にシフトする。液相法(1L)と固相法(5S)は大体referenceのスペクトルと一致した。これらの試料のMnイオンはほとんどがMn<sup>2+</sup>だと考えられる。水熱法(4H)はそれらよりメインエッジが高エネルギー側にシフトしたため、酸化数が増えていると考えられる。メインエッジ頂点近傍のピークの分離は、非対称の金属-配位子結合に起因する反結合性軌道の縮退の解離によるものであり、Mnイオンに理想的には6配位しているOイオンの非対称性を示唆するが<sup>9)</sup>、これも液相法(1L)と固相法(5S)は大体referenceのスペクトルと一致した。水熱法(4H)は明瞭な分離が見られなかった。

これらのことから、液相法は固相法とMnイオンの状態がほとんど変わらないことが示唆され、結果的に市販品を上回る結晶性と発光強度を示す微粒子蛍光体が合成できた。よって、液相法自体に本質的な問題がないことが明らかにできた。水熱法についてはMnイオンの酸化数の増加が見られた。

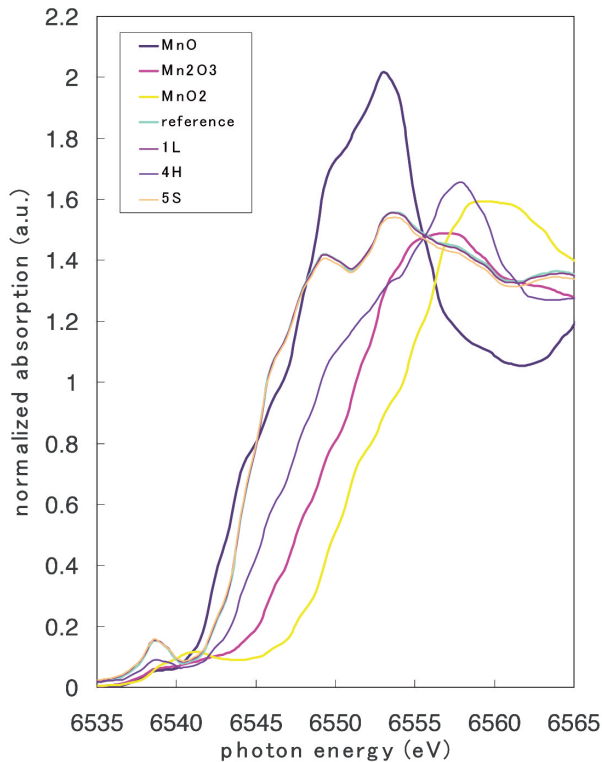


図 1. 合成法が異なる試料の XANES スペクトル  
1L) 液相法、4H) 水熱法、5S) 固相法

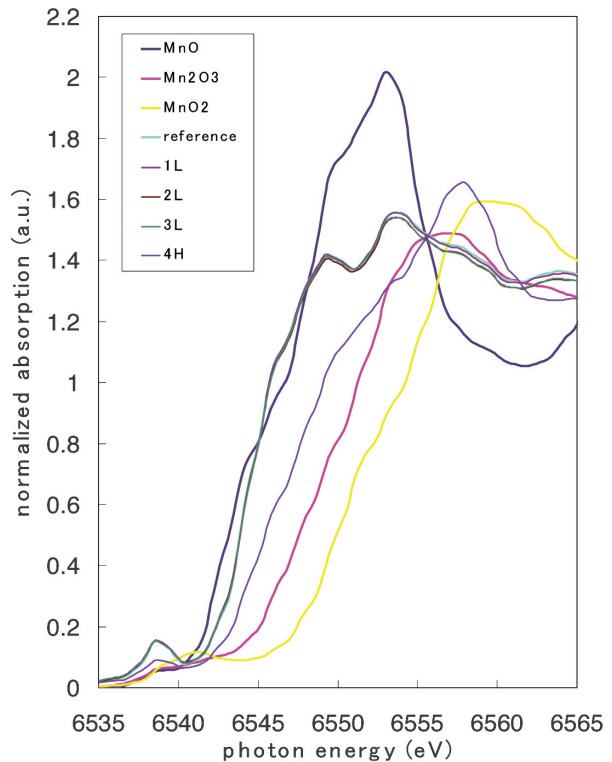


図 2. 粒径が異なる試料の XANES スペクトル  
1L) 500nm、2L) 300nm、3L) 100nm、4H) 50nm

### 3-2. 粒径の検討

粒径が異なる試料の XANES スペクトルを図2に示す。500、300、100nmの試料はいずれも液相法の試料だが、これらスペクトルはreferenceと大体一致した。これらの試料は結晶性や発光強度は市販品を上回り、よく言われている粒径を小さくすると発光強度が低下することは、一般的に当てはまるものではないことが明らかにできた。発光強度が低下する理由は、従来から言われているように粉碎工程における表面欠陥の増加と関連するものであり、液相法の場合、粒径を小さくしてもそのような欠陥が生じにくいと考えられる。50nmの試料は水熱法の試料であるが、後述するようにMnイオンの存在状態が異なるため、単純に粒径の影響を反映していないと考えられる。

### 3-3. 焼成温度の検討、および水熱法との比較

焼成温度が異なる試料のXANESスペクトルを図3に示す。焼成温度を変えるとXANESスペクトルは大きく変化した。焼成温度が高くなると、メインエッジの吸収は全く変化が見られないのに、メインエッジ頂点近傍のピーク分離のクレバスが深くなり、かつプレピークの吸収が大きくなった。1100°Cの試料はreferenceとほぼ同じスペクトルを示した。プレピークは $1s \rightarrow 3p$ 遷移に相当するが、このピーク強度は中心対称性の増加とともに強くなると言われており<sup>9)</sup>、焼成温度が高くなったとき、 $Zn_2SiO_4$ の結晶性が上がると同時にMnイオンの中心対称性もよくなったと考えられる。水熱法の試料(4H)のプレピーク強度はこれらの試料に比べてかなり低い。結晶性は900°C焼成の7Sと変わらないのに発光強度が低い原因は、Mnイオンの中心対称性が低いためと考えられる。よって、水熱法の発光強度が低い原因は、酸化数が高いMnイオンが混在し、中心対称性が低下したことによると考えられる。

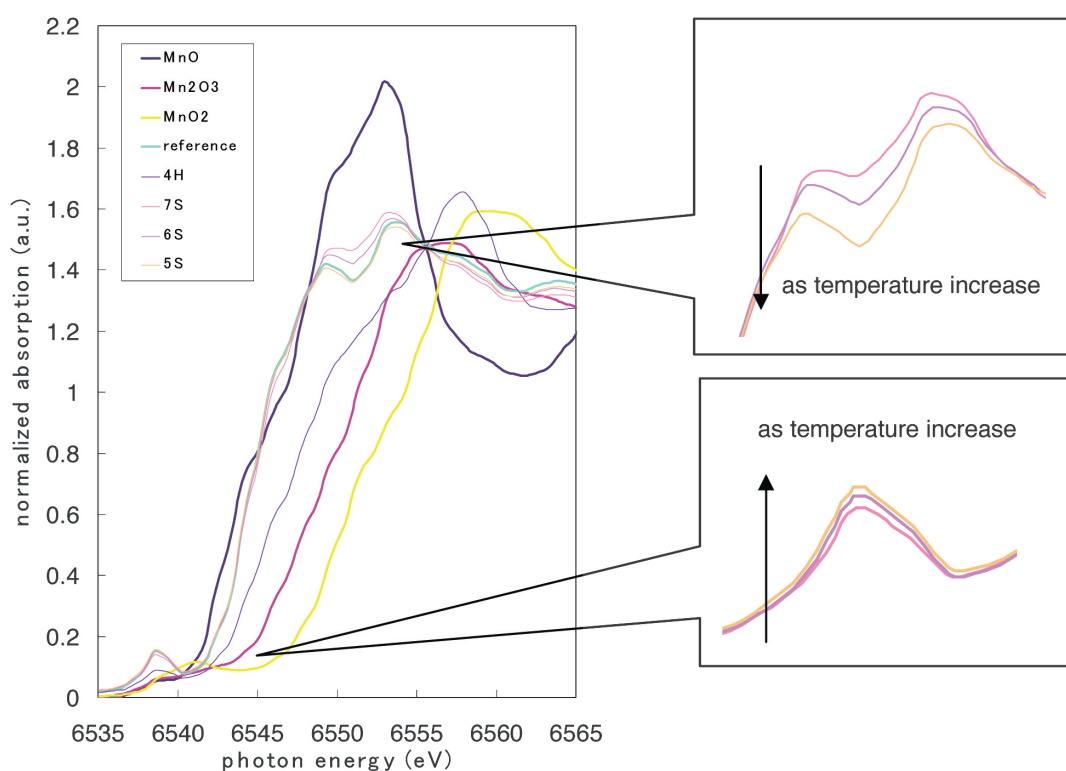


図3. 焼成温度が異なる試料のXANESスペクトル  
5S) 1100°C、6S) 1000°C、7S) 900°C、4H)水熱法

## 4. 結論

従来言われていた蛍光体の粒径が小さくなると発光強度が低下するという議論は、必ずしも一般的なものでなく、粒径が小さくても発光中心イオンの局所構造に特に差異がないことが明らかにできた。また、いわゆるビルドアップ法で合成した蛍光体も発光中心イオンの局所構造は固相法合成品と差異がなく、適切な合成条件で作成すれば固相法を上回る発光強

度を示す蛍光体が得られることが明らかにできた。また、蛍光体の高性能化の検討にXAFSが有効であることが明確にできた。

## 5. 引用文献

- 1) 山元明, セラミックス, **40**, 398-406 (2005).
- 2) Yen, W. M. and Weber, M. J., “Inorganic Phosphors”, CRC Press, Boca Raton (2004).
- 3) Hirose, I., Honma, T., Kato, K., Kijima, N., and Simomura, Y., *J. Soc. Info. Display*, **12**, 269-273 (2004).
- 4) Lee, C. H., Kang, Y. C., Jung, K. Y., and Choi, J. G., *Mater. Sci. Eng.*, **B117**, 210-215 (2005).
- 5) Yang, L. W., Wu, X. L., Huang, G. S., Qiu, T., Yang, Y. M., and Siu, G. G., *Appl. Phys.*, **A 81**, 929-931 (2005).
- 6) Chakradhar, R. P. S., Nagabhushana, B. M., Chandrappa, G. T., Ramesh, K. P., and Rao, J. L., *J. Chem. Phys.*, **121**, 10250-10259 (2004).
- 7) Yoon, C. and Kang, *J. Mater. Res.*, **16**, 1210-1216 (2001).
- 8) Apte, M. Y. and Mande, C., *J. Phys. Chem. Solids*, **41**, 307-312 (1980).
- 9) Choi, Y. G., Kim, K. H., Sohn, K. S., Park, H. D., and Lee, J. M., *J. Mater. Sci. Lett.*, **18**, 621-624 (1999).

## 6. 謝辞

本課題の実施に際して多大なる尽力を戴いた、財団法人高輝度光科学研究センターの西野潤一、本間徹生、大淵博宣、谷口陽介、廣澤一郎、古宮聰の各氏に深く感謝する。

以上