

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23350094

研究課題名(和文) 蛍光体ナノ結晶の合成とELデバイスへの応用

研究課題名(英文) Synthesis of nano phosphor and application to EL devices

研究代表者

伯田 幸也 (Hakuta, Yukiya)

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・主任研究員

研究者番号：30250707

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,500,000円、(間接経費) 4,650,000円

研究成果の概要(和文)：高温高压水中での水熱反応により希土類金属をドーピングしたペロブスカイト型金属酸化物ナノ蛍光体の合成に成功した。ナノ蛍光体の粒子径は20～40nmであり、その量子効率も最大で12%に達した。得られたナノ粒子を用いて作成した分散型EL素子は、1kHzの交流電界場において、典型的な電界発光挙動を示した。さらに分散層を薄膜化することで数Vの低電圧でもEL発光できた。金属酸化物ナノ粒子を使った新規な分散型EL発光デバイス利用が可能であることがわかった。

研究成果の概要(英文)：We have successfully synthesized rare earth metal ion doped Perovskite type metal oxide nanophosphor via hydrothermal reaction under supercritical water conditions. The size of the particles obtained was in the range from 20 to 40 nm. The quantum efficiency of the nanophosphors was 12% being comparable to that of bulk materials. The prototype dispersion electroluminescence (EL) element used the nanophosphors obtained showed the typical electroluminescence behaviors under an electric field of 350 V at 1 kHz. Furthermore, EL was observed under an electric field of low voltages by depressing the thickness of the dispersion layer to around 10 micron meter. These results show that metal oxide nanophosphors can be applicable to a novel dispersion electroluminescence device.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学、機能材料・デバイス

キーワード：電気・磁気デバイス ナノ蛍光体 水熱合成 ELデバイス

1. 研究開始当初の背景

研究開発、実用化を含めたナノサイズ蛍光体のほとんどは半導体が中心である。しかし、物理的・化学的安定性の観点から金属酸化物系ナノ蛍光体が望まれている。金属酸化物蛍光体の中で発光イオンとしてテルビウム、ユーロピウム、プラセオジウムなどの希土類金属イオンを極微量ドープしたペロブスカイト蛍光体は、熱的・化学的安定性に極めて優れており、発光イオンの種類、濃度、組み合わせを変えることで広範な蛍光を発現できる材料のひとつである。

ペロブスカイト蛍光体は従来高温(1300程度)の固相反応によって得られるが、数10ミクロンオーダーの結晶粒子であり、機械的強度にも優れるため、ナノ粒子化が極めて困難である。ペロブスカイトナノ蛍光体を合成するために、国内・国外において、固相法に代わる手法として、水熱法、沈殿法、ゾルゲル法や熱分解法による合成が試みられている。水熱法、沈殿法およびゾルゲル法では100nm以下の粒子を得ることはできるが、結晶性が低いため発光強度が得られず、前述のような高温焼成が必須であり、その熱処理過程での凝集焼結や合一が生じ、ナノ結晶を得るに至っていない。金属酸化物系で高結晶ナノ粒子の合成技術の開発が望まれている。本研究では、従来法では得ることができない粒子径を数nm~数10nmで制御された高結晶性を有するペロブスカイトナノ蛍光体の合成手法の確立を目的としている。

我々は、これまでに高温高圧水を反応晶析溶媒としたナノ粒子の連続製造技術の開発を行ってきた。本技術は、超臨界状態を含めた高温高圧状態の水を水熱反応の反応場として利用し、温度・圧力を同時に操作することで、反応速度と金属酸化物の溶解度、言い換えると過飽和度を制御することで数nm~数μmの種々の金属酸化物ナノ粒子を連続合成することができる。本方法により蛍光粒子のひとつであるテルビウムドープアルミン酸イットリウム(YAG:Tb)ナノ粒子の合成に成功している。これらの結果に基づけば、各種ペロブスカイトナノ蛍光体の合成が可能であり、蛍光特性や素子への加工性のサイズ依存性を明らかにすることで、産業への応用も可能であろうという着想を得た。

2. 研究の目的

高温高圧流体を用いて希土類元素をドープした粒子径制御されたペロブスカイト蛍光体ナノ結晶の合成と得られたナノ蛍光体のPL、EL特性を評価し、素子、デバイスへの応用を図る。高温高圧流体の温度圧力操作による溶解度変化を推算より予測することで、数ナノから100nmまで粒子径が整ったナノ蛍光体を合成する。得られたナノ蛍光体の発光特性と粒子径等の粒子特性との関係を明らかにするとともに、素子の試作により、デバイス等への応用展開の可能性を探る。

3. 研究の方法

1) ペロブスカイト型ナノ蛍光体の合成と特性評価

種々の粒子サイズを有する蛍光体ナノ結晶の合成を目的として、作製した流通式水熱反応装置を用いて、温度、原料組成、アルカリ濃度等を操作パラメータとした広範な条件でのペロブスカイト型ナノ蛍光体の合成実験を行う。主に、プラセオジウム(Pr)を発光中心とするペロブスカイト($\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3:\text{Pr}_{0.002}$)を目的材料とした。得られた粒子は、X線回折による構造解析、電子顕微鏡による形状、サイズの評価、化学組成分析、および紫外線発光分光により特性評価を行う。

2) ELデバイスの試作と特性評価

合成実験で得られた種々のナノ蛍光体を用いて、圧粉法、スピンコート法、ディップ法により、透明導電性基板を使って簡単な分散型発光素子を試作する。印加電圧および蛍光体(ナノ蛍光体)層厚みを変化させて、電界発光特性を調べ、EL発光素子としての実用性を検証する。

4. 研究成果

1) ペロブスカイト型ナノ蛍光体の合成と特性評価

はじめに反応温度の生成相および粒子サイズへの影響を調べた。X線回折分析よれば、合成温度250以上で単一相ペロブスカイト相が得られることがわかった。図1に示すように透過型電子顕微鏡(TEM)観察によれば、生成物は立方体状の単結晶粒子であった。粒子サイズは合成温度に依存し、250で得られた粒子の粒子径はおおよそ30nmであるが、反応温度の増加とともに粒子サイズは小さくなり、400では粒子サイズは12nmとなった。このように合成温度を調整することで、粒子サイズ制御ができることがわかった。

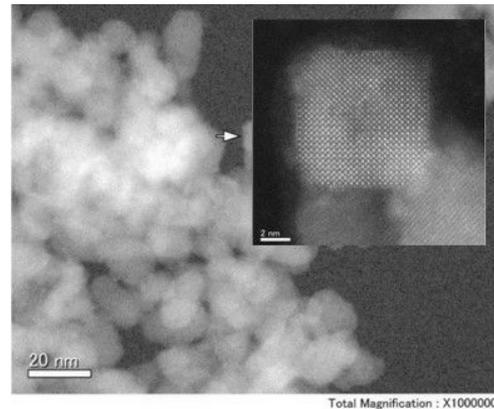


図1 蛍光体ナノ粒子の電子顕微鏡像

次に、得られたナノ粒子の化学組成を評価したところ、合成温度が水の臨界温度以上ではカルシウムおよびストロンチウムイオンが原料組成よりも小さくなることがわかった。これは高温場での化学平衡のシフトにより、アルカリ土類金属の固相への分配比が小さくなったためと推察している。そこで、原料溶液中のカルシウムおよびストロンチウム濃度およびアルカリ濃度をパラメータと

して、A/B 比を化学量論量比となるように合成条件の最適化を行い、化学量論組成物が得られる条件を見いだした。

得られた粒子の発光特性を評価したところ、いずれも紫外線照射により、発光波長 612nm にプラセオジウムイオン固有の強い赤色発光が観察され、ナノ粒子の組成を調整することで、発光強度が約 10 倍向上することがわかった。

次に、発光強度の増大を目的として、水熱法で得られたペロブスカイトナノ粒子をポストアニール処理し、その焼成温度の影響を調べた。その結果、800 から発光強度の増加がみられ、1000 で最大となった。電子顕微鏡観察によれば、粒子はおよそ 40nm まで粒成長していた。さらに、粒子の元素分析を行ったところ、カルシウム、ストロンチウムの分布が均一になった。粒子成長による結晶性の向上と組成の均一化によるものと考えている。

2) EL デバイスの試作と特性評価

ペロブスカイトナノ粒子を用いて、分散型発光素子を作成し、その EL 特性の評価を行った。発光素子は、透明導電性 ITO 蒸着基板にスパーサーとペロブスカイトナノ粒子粉末を挟み込み、基板に電極を接着させて作成した。スパーサーにはプラスチック製テープを用い、スパーサーの厚みは、10~50nm と変化させた。また、PCSTO ナノ粒子分散液をスピコートやディップによりコートしたのも作成した。

一例として、図 2 にスパーサー厚み 50 μm 、粉末を圧粉して作製した EL 素子の EL スペクトルを示す。交流周波数は 1 kHz として印加電圧を 10~500V と変化させたところ、250V から赤色発光が見られ、400V では発光強度は 1 カンデラに達し、典型的な電界放射型の発光現象が観察できた。発光層(ナノ粒子層)の厚みを小さくすることで、低電圧発光挙動も観察され、素子構造を改良し発光効率を向上させることで、ナノ粒子分散型 EL 素子を実用できること考える。

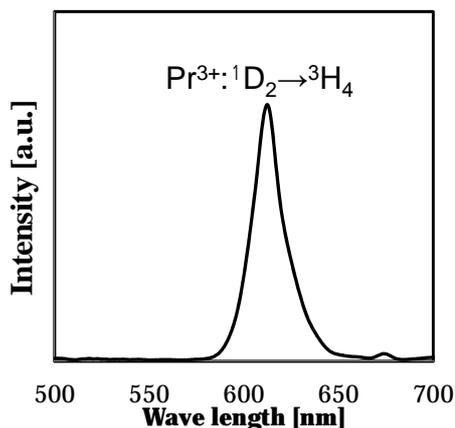


図 2 蛍光体ナノ粒子を使った分散型 EL 素子の発光スペクトル (350V, 1kHz)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 5 件)

陶 究、小野 剛、伯田 幸也、高島 浩、浜根大輔、佐藤剛史、大原 基広、青木 光子、竹林 良浩、依田 智、日秋俊彦、古屋 武、 "Ultrafast Hydrothermal Synthesis of Pr-doped $\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ Red Phosphor Nanoparticles using Corrosion Resistant Microfluidic Devices with Ti-lined Structure under High-Temperature and High-Pressure Condition"、CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL、査読有、vol.239、2013、360-363.

小野 剛、陶 究、青木 光子、伯田 幸也、竹林 良浩、依田 智、古屋 武、佐藤敏幸、日秋俊彦、 "Continuous hydrothermal synthesis of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ solid-solution nanoparticles using a T-type micromixer"、JOURNAL OF SUPERCRITICAL FLUIDS、査読有、vol.85、2013、159-164.

南 公隆、伯田 幸也、大原 基広、青木 光子、陶 究、高島 浩、Preparation and Photoluminescence Property of Praseodymium doped Calcium Titanate Nanocrystals、ECS Transactions、査読有、vol.50、no.41、2013、19-24.

伯田 幸也、南 公隆、青木 光子、大原 基広、陶 究、竹林 良浩、依田 智、高島 浩、Preparation and PL/EL Property of Rare-Earth Doped Perovskite Metal Oxide Nano Crystals Using Supercritical Water Method、Proceedings of The International Display Workshops、vol.19、2012、1715-1718.

伯田 幸也、陶 究、竹林 良浩、依田 智、古屋 武、高島 浩、Preparation of rare-earth doped zirconia nanoparticles via supercritical hydrothermal method for luminescence properties、Key Engineering Materials、査読有、vol.512-515、2011、59-64.

[学会発表](計 20 件)

武真正樹、伯田 幸也、高島 浩、小野寺 彰、超臨界水熱合成法で作成された BaTiO_3 ナノ結晶の広帯域光散乱分光、日本物理学会 2013 年秋季大会、徳島、2013/9/25

青木 光子、高島 浩、伯田 幸也、分散型 EL 用ペロブスカイト型酸化物蛍光体ナノ粒子の合成、日本セラミックス協会 第 26 回秋季シンポジウム、長野、2013/9/5

中川 祐希、三浦 登、伯田 幸也、青木 光子、高島 浩、ペロブスカイト型酸化物蛍光体ナノ粒子を用いた粉末型 EL 素子、日本セラミックス協会 第 26 回秋季シン

ポジウム、長野、2013/9/5
青木 光子、池上 敬一、伯田 幸也、高島 浩、流通式水熱合成法で合成した酸化物ナノ結晶を用いた分散型 EL 素子の発光特性、第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、京都、2013/9/18
南 公隆、伯田幸也、大原 基広、青木 光子、陶 究、高島 浩、Preparation and Photoluminescence Property of Praseodymium doped Calcium Titanate Nanocrystals、Pacific Rim Meeting on Electrochemical and solid-state science 2012、ホノルル、2012/10/9
伯田 幸也、青木 光子、大原 基広、南 公隆、陶 究、竹林 良浩、依田 智、高島 浩、Preparation and PL/EL Property of Rare-Earth Doped Perovskite Metal Oxide Nano Crystals Using Supercritical Water Method、The 19th International Display Workshops in conjunction with Asia Display 2012、京都、2012/12/7
伯田 幸也、Flow Production of Nanoparticles Based on Hydrothermal Method、1st. SKLFMC/ECUST-NRI/AIST JOINT WORKSHOP、上海、2012/7/2
伯田 幸也、Preparation of Provskite type metal oxide nanocrystals in supercritical water and its photoluminescence property、CJK-FEOMA 2012、上海、2012/6/30
伯田 幸也、Production of Perovskite-type Metal Oxide Nanocrystals via Supercritical Water Method、11th International Symposium on Ferroic Domains and Micro - to Nanoscopic Structures、エカテリンブルグ、2012/8/24
青木 光子、高島 浩、陶究、伯田幸也、希土類イオンをドーブしたペロブスカイト型酸化物ナノ粒子の合成と S T E M 観察、日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム、名古屋、2012/9/19
陶 究、川崎 慎一郎、伯田 幸也、耐食性マイクロ流体デバイスを用いた高品質酸化物ナノ粒子の連続水熱合成、日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム、名古屋、2012/9/20
伯田 幸也、陶 究、依田 智、竹林 良浩、古屋 武、高島 浩、Preparation of rare-earth doped zirconia nanoparticles via supercritical hydrothermal method for luminescence properties The Seventh International Conference on High-Performance Ceramics、厦門、2011/11/6
高島 浩、伯田 幸也、ペロブスカイト型酸化物 PCSTO ナノ粒子の PL と EL 特性、2012 年春季 第 59 回 応用物理学関係連

合講演会、東京、2012/3/18
小野 剛、陶 究、青木 光子、伯田 幸也、竹林 良浩、依田 智、古屋 武、佐藤敏幸、日秋俊彦、マイクロミキサを用いた連続式水熱法による $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ナノ粒子の合成、日本セラミックス協会 2012 年年会、京都、2012/3/19
青木光子、陶 究、小野 剛、伯田 幸也、竹林 良浩、依田 智、古屋 武、佐藤敏幸、日秋俊彦、マイクロミキサを用いた連続水熱法による赤色蛍光体ナノ粒子 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3:\text{Pr}$ および $\text{Ca}_y\text{Ba}_{1-y}\text{TiO}_3:\text{Pr}$ の合成、東京、化学工学会第 77 年会、2012/3/17
伯田 幸也、高島 浩、陶 究、古屋 武、超臨界水熱法によるペロブスカイト型酸化物ナノ粒子の合成と PL 特性、日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム、札幌、2011/9/7
伯田 幸也、陶 究、竹林 良浩、依田 智、古屋 武、高島 浩、水熱反応によるペロブスカイトナノ蛍光体の作製と PL、EL 特性評価、化学工学会第 43 回秋季大会、名古屋、2011/9/15
高島 浩、伯田 幸也、超臨界水熱法によって作製したペロブスカイト型酸化物ナノ粒子の PL・EL 特性、日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム、札幌、2011/9/8
青木光子、陶 究、伯田 幸也、古屋 武、日秋俊彦、マイクロミキサを用いた Pr^{3+} ドープ $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 蛍光体ナノ粒子の連続水熱合成、日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム、札幌、2011/9/8
陶 究、青木光子、伯田 幸也、川崎 慎一郎、佐藤剛史、竹林 良浩、依田 智、古屋 武、佐藤敏幸、日秋俊彦、マイクロミキサを用いた連続水熱法によるペロブスカイト型酸化物赤色蛍光体ナノ粒子の合成、化学工学会第 43 回秋季大会、名古屋、2011/9/15

〔産業財産権〕
出願状況（計 1 件）

名称：蛍光体微粒子の製造方法、蛍光体薄膜、波長変換膜、波長変換デバイス及び太陽電池
発明者：高島浩、伯田幸也、鳥井淳史、菱木達也
権利者：同上
種類：特許
番号：特願 2014-022870
出願年月日：H26/02/07
国内外の別：国内

6. 研究組織
(1) 研究代表者
伯田幸也 (Yukiya Hakuta)
産業技術総合研究所、ナノシステム研究部

門、主任研究員
研究者番号： 3 0 2 5 0 7 0 7

(2)研究分担者

陶 究 (Kiwamu Sue)
産業技術総合研究所、ナノシステム研究部
門、主任研究員
研究者番号： 6 0 3 3 3 8 4 5

(3)連携研究者

高島 浩 (Hiroshi Takashima)
産業技術総合研究所、光電子研究部門、主
任研究員
研究者番号： 1 0 3 5 7 3 5 3