

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：12201

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560797

研究課題名(和文)無毒・安価な酸化物蛍光体材料の研究開発

研究課題名(英文)Research and development of oxide phosphor with low cost and nontoxic elements

研究代表者

単 躍進(Shan, Yue Jin)

宇都宮大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20272221

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：無毒かつ安価なアモルファスアルミナ蛍光体は溶液法によって合成に成功した。得た蛍光体は紫外線の照射により青色蛍光を示す。ESRなどの分析により、カーボンの存在と発光への関与が分かった。さらに、得た蛍光体の励起波長とアモルファスアルミナ中の酸素欠陥準位、価電子帯(0-2p軌道)とのエネルギー差(東京大学本田氏らの結果)を検討した。紫外光の照射によりアルミナ蛍光体の価電子帯の電子が酸素欠陥準位に励起され、その後炭素の不純物準位にトラップされて価電子帯に戻る。そのため、異なる励起波長により同様な蛍光波長を示す事実を解釈できた。

研究成果の概要(英文)：The amorphous alumina phosphors without containing expensive or toxic elements were prepared via solution method. The obtained sample indicates bluish-white emission centered in 390-430 nm by UV excitation. According to the measurement results of Electron Spin Resonance (ESR), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and organic microanalysis, it is found that the carbon impurities exist in the sample and they are essential for luminescence. On the other hand, there is a good correspondence among the excitation spectra of the emission samples, the experimental optical properties of amorphous alumina, and the calculated oxygen vacancies levels in amorphous alumina model. Therefore, the new luminescence mechanism can be proposed as follows; the electrons in valence band are excited to oxygen vacancies bands by UV light and return to ground state through the carbon impurities band, being accompanied by the bluish-white emission.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料 物性

キーワード：アルミナ蛍光体 光ルミネセンス 溶液法 カーボン不純物 酸素欠陥

1. 研究開始当初の背景

現代社会では室内・屋外の照明として、また、さまざまなディスプレイの光源として大量の光がつくられており、このために莫大なエネルギーが消費されている。このエネルギーを節約するため、白熱電灯のような熱エネルギーを用いた光源から蛍光灯・LEDへの完全な移行が進行中である。しかし、現在使われている蛍光灯やLEDは希土類元素やガリウムなどの希少元素が発光メカニズムの中心にあるため、資源の点から、また、希少元素の抽出コストの点から問題があり、新材料の発見が期待されている。我々は、普遍的に存在する元素を用いて、安価な方法で発光する物質(蛍光体)の合成を試みてきた。最初には、古くから知られている蛍光物質 $ZnGa_2O_4$ 中のガリウムを、アルミニウムに一部置換した固溶体物質 $ZnGa_{2-x}Al_xO_4 (0 \leq x \leq 2)$ の合成を試してみた。通常の固相反応法では、ガリウム含有量の減少とともに発光効率が低下した。しかし、水溶液を経る新たな合成法により、発光効率の高い固溶体物質を得ることができた。さらに、希少金属 Ga を全く含まない無毒・安価な新規蛍光体物質 $ZnAl_2O_4$ の合成にも成功し、最終に普遍の元素アルミニウムのみの酸化物蛍光体(アルミナ蛍光体)を見出した。

希土類などの金属元素を添加しないアルミナ蛍光体の研究は、薄膜の研究を含めて20年ぐらい前から報告があり、今までにはおよそ十数報の論文があった。蛍光を発するアルミナの合成はアルミニウム箔の電気化学酸化法から、有機溶媒を用いるゾルゲル法(ペチニ法)まで様々であった。得られた蛍光体の励起・発光波長は、多少異なっていたが、大雑把に紫外線の励起と青白い蛍光というようにまとめることもでき、結晶化していないアモルファスアルミナであることが、共通であった。しかし、これらの論文ともアモルファスアルミナ蛍光体の発光起因に触れなく、または特定に至らなかった。

2. 研究の目的

我々がアルミナ蛍光体の低温合成法を開発し、得られた蛍光体について、結晶構造や蛍光特性の評価と共に、TG-DTA-MASS、有機微量元素分析および固体 ^{27}Al -NMR、ESRなどの分析を行ない、また、それらの測定結果を蛍光の示さないアモルファスアルミナと比較して発光起因を推測した。さらに、得られたアルミナ蛍光体の励起波長と第一原理計算で得たアモルファスアルミナ中の酸素欠陥準位と価電子帯(O-2p軌道)とのエネルギー差と比べ、論理的に発光メカニズムを概説する。

3. 研究の方法

本研究は、図1に示したプロセスで無機イオン溶液と水溶性の有機物を原料に目的試料の合成を行った。原料として硝酸アルミニウム九水和物を用い、硝酸アルミニウム水溶液(0.48 M)を調整した。得られた水溶液とジエチレングリコール(DEG)をアルミニウムとDEGのモル比 $R(DEG/Al)$ が $R=4$ となるように混合し、アスピレーターとエバポレーターを用いて $80^\circ C$ で加熱濃縮し高粘度のゾル状試料を得た。そのゾル試料をルツボに入れ、排気ユニットが付いた箱型電気炉にて大気中 $350^\circ C$ で3時間の熱処理(第一加熱)を行なった。その後、大気中 $710-730^\circ C$ で3時間の熱処理(第二加熱)を行い、目的試料を得た。得られた粉末試料は粉末X線回折装置(XRD)を用いて、結晶状態の確認を行った。フォトルミネセンス(PL)特性は水銀UVライト照射(254 nm , 365 nm)下で発光の有無を確認し、

ウム九水和物を用い、硝酸アルミニウム水溶液(0.48 M)を調整した。得られた水溶液とジエチレングリコール(DEG)をアルミニウムとDEGのモル比 $R(DEG/Al)$ が $R=4$ となるように混合し、アスピレーターとエバポレーターを用いて $80^\circ C$ で加熱濃縮し高粘度のゾル状試料を得た。そのゾル試料をルツボに入れ、排気ユニットが付いた箱型電気炉にて大気中 $350^\circ C$ で3時間の熱処理(第一加熱)を行なった。その後、大気中 $710-730^\circ C$ で3時間の熱処理(第二加熱)を行い、目的試料を得た。得られた粉末試料は粉末X線回折装置(XRD)を用いて、結晶状態の確認を行った。フォトルミネセンス(PL)特性は水銀UVライト照射(254 nm , 365 nm)下で発光の有無を確認し、

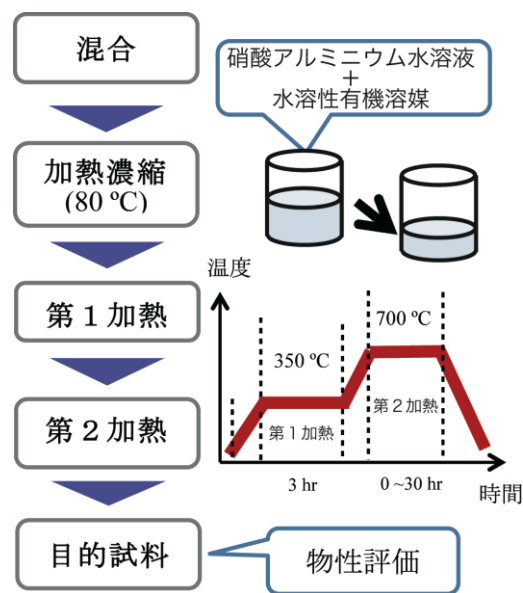


図1 アルミナ蛍光体粉末の合成プロセス

分光蛍光光度計を用いて PL スペクトルを測定、評価した。また、発光メカニズムの特定のため、電子スピン共鳴法(ESR)、固体磁気共鳴法(NMR)、フーリエ変換赤外分光法(FT-IR)、示差熱-熱重量分析(TG-DTA)、比表面積測定(BET法)などを用いた。

4. 研究成果

1 蛍光特性

得られたアルミナ蛍光体粉末は白色、もしくはやや黄色がかった白色であった。この試料に水銀UVランプ 254 nm ・ 365 nm を照射すると両方の励起波長とも青色発光を示し、PL特性を有することがわかった。また、UVランプの照射を止めた後も肉眼で数秒間にわたって発光を続けていることが確認され、試料は残光(燐光)特性を持っている。試料のPL特性について、蛍光分光光度計を用いて、より詳しく調査した。発光スペクトルと励起スペクトルの測定結果を図3に示す。図3に示したように、励起波長が約 310 nm のときに最大発光波長約 410 nm で青色発光を示した。励起スペクトルと発光スペクトルはどちらも幅広いスペクトルとなっている。このた

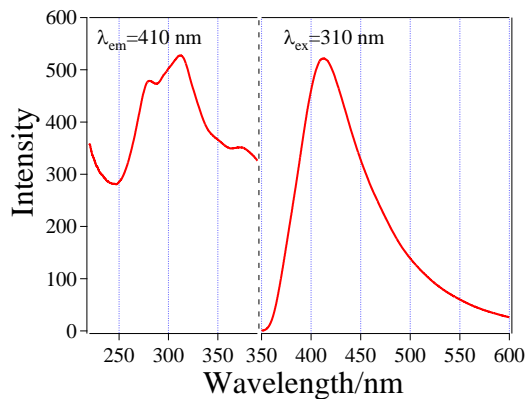


図2 アルミナ蛍光体の励起・蛍光スペクトル
 めに UV ランプで 254 nm と 365 nm の光を照射した際、どちらの波長でも発光が見られたことが理解できた。蛍光試料に励起光を照射してから遮断し、時間に対する発光強度の変化、燐光スペクトルの測定を行ない、残光はおよそ 150 msec 続いていることが分かった。

2 構造の特徴

得られたアルミナ蛍光体の XRD 回折パターンは全体的に強度が低く、顕著なピークが見られなかったことから、アモルファスであ

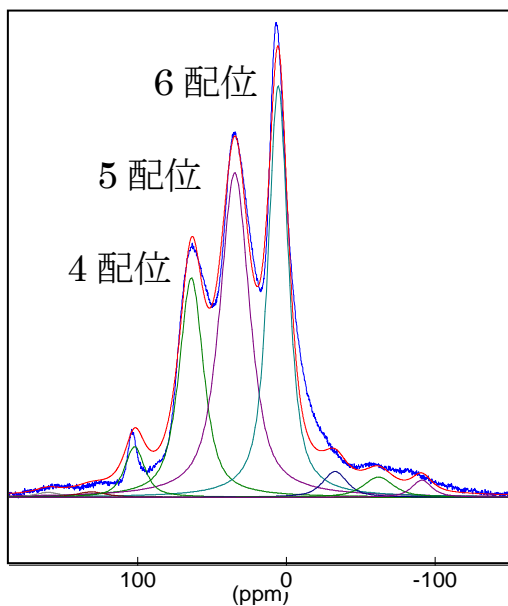


図3 アルミナ蛍光体の²⁷Al-NMR スペクトル

ることが分かった。²⁷Al-NMR の測定結果(図3)から、アモルファスアルミナ中の Al は酸素と 4 配位、5 配位、6 配位の 3 種類配置があり、得られた各シングナルの面積比からそれらの割合は 1:2:2 であった。アルミナ中の 4 配位の Al は酸素原子と四面体構造を、6 配位の Al は酸素原子と八面体構造を形成する。一方、5 配位の Al は、6 配位の Al(八面体構造)から 1 つの酸素原子が欠損した状態(酸素欠陥)であると考えられる。長距離的な原子配列の規則性が見られなかったが、近距離的には Al は 4~6 の配位をとっていた。このような酸素欠陥に電子が 1 つトラップされると F 中心となり、照射された光の吸収により発

光する可能性がある。アルミナ蛍光体の比表面積を、BET 法によって測定したところ、比表面積は約 130 cm²/g であった。

3 発光に関わる要素

物質の発光は物質内部の電子遷移と深く関係する。一般に物質中の不対電子は遷移が可

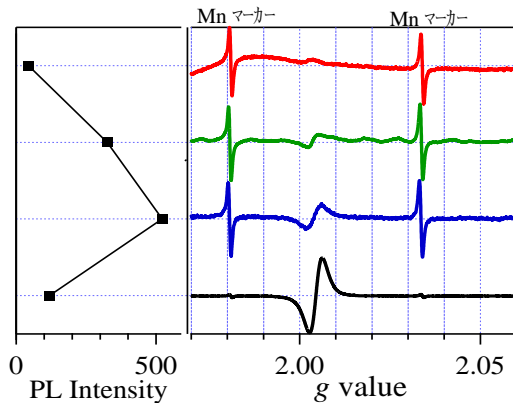


図4 異なる蛍光強度のアルミナ試料の ESR スペクトル

能であり、本研究のアルミナ蛍光体の発光にも不対電子が関わっていると考えられる。そこで、発光強度の異なるアモルファスアルミナの試料について、不対電子(電子スピン)を高感度に検出することができる ESR の測定を行った。その結果を図4に示す。すべての試料において同様の g 値(2.0046)のシグナルが観測され、その値は自由電子の g 値(2.00)に近い。また、スピン密度と発光強度との関連性があり(図5)、発光に最適なスピン密度が存在することが分かった。一方、

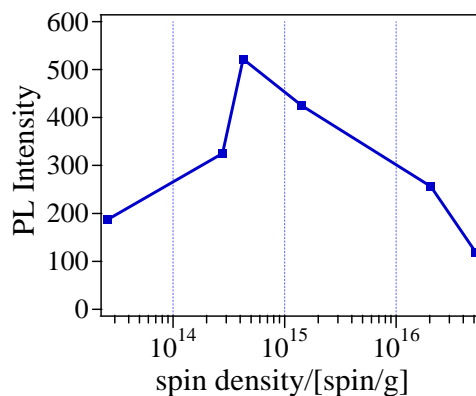


図5 蛍光強度とスピン密度の関係

異なる発光強度の試料は、同じ熱処理温度で加熱時間を調整して作成された物であるため、得られた蛍光試料の加熱過程を詳細に調べて比較すれば、発光に関わる要因が明らかにできると考えられる。

そこで、図5に示されている最大、最小および最適のスピン密度を有する三つの試料(熱処理時間は2時間、5時間、3時間)について TG-DTA の測定を行い、三者の質量減少率を比較し、MASS の分析結果と照らし合わせて検討した。三つの試料の TG-DTA の測

定結果 (図 6) は類似しており, DTA 曲線上の吸熱, 発熱ピークに沿って, 大雑把に三つの温度領域, 室温から 400 °C, 400-800 °C, 800 °C 以上, に分けられる。室温から 400 °C までの DTA 曲線に大きな吸熱ピークがあり, 同時に大きな質量減少も起こっていた。この質量減少は主に試料に物理吸着した水や二酸化炭素の脱離が原因と考えられる。一方, 850 °C 付近の DTA 曲線には大きな発熱ピーク

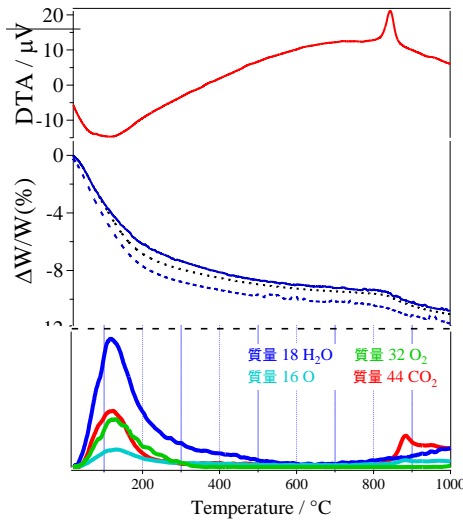


図 6 異なる蛍光強度の試料の TG-DTA 結果
 上図: DTA。中図: 実線: 730°C で 3 h 加熱;
 真ん中の点線: 730°C で 2 h; 一番下の点線:
 730°C で 5 h。下図: MASS の測定結果

クが見られ, 同時に質量減少も起こっていた。この発熱ピークは試料がアモルファスアルミナから γ -アルミナへ結晶化し, 相転移が起こっていることを示唆していた。MASS の測定結果から, 二酸化炭素の発生を伴うものと分かっている。試料の結晶化によって, 炭素関連不純物とアルミナとの結合が切れて炭素関連不純物が放出されたため, 二酸化炭素が発生したと考えられる。言い返すと, 炭素関連不純物の存在はアモルファスアルミナの結晶化を阻害し, 高温までにアモルファス状態のアルミナを実現させている。400-800 °C の温度領域は, DTA 曲線にピークが現れてなく, 以上に述べた 2 つの温度領域と比べ, 質量減少が比較的小さく, MASS にも顕著なシグナルがないことから, 変化のない温度領域と言える。

3 種類試料の各温度領域における質量減少率の比較を表 1 に示す。室温から 400 °C の温度領域において, スピン密度最大, 最小, 最大

表 1 TG 結果の各温度領域における質量減少率 (wt%)

	室温-400 °C	400-800 °C	800-1000 °C	Total
730 °C, 2 h	8.48	1.12	1.44	11.04
730 °C, 3 h	8.08	1.25	1.47	10.80
730 °C, 5 h	9.32	1.04	1.31	11.7

適の試料順に質量減少率が小さくなっていったが, 800-1000 °C の温度領域では, スピン密度最適, 最小, 最大の試料順に質量減少率が大きくなっていった。この結果から, 以下の二点が明らかになった:

- 1) 試料に含まれているスピンの一部しか, 発光に関与していなかった。
- 2) 長時間の熱処理によって, アルミニウムと炭素の結合が強まり, スピンが消失してしまう。

以上のことを整理すると, このようなプロセスで作られていたアルミナ蛍光体の発光は, 5 配位の酸素, つまり酸素欠陥と, 微量の炭素の共存により, ラジカル (スピン) を生じさせ, 発光特性が現れたものである。

4 発光モデル

3 で述べたように, 本研究で開発されたアルミナ蛍光体の発光には炭素と酸素欠陥を有するアモルファスアルミナが関わっている。まず, 酸素欠陥の役割を考えている。一般に, 酸素欠陥は荷電状態の異なる 3 種類 (V_O^0 , V_O^{+1} , V_O^{+2}) が存在していると考えている。アモルファスアルミナにおいて, その 3 種類の酸素欠陥の平均エネルギー準位は東京大学 靱田氏らによって第一原理計算から求められ¹⁰⁻¹³⁾, それらと価電子帯とのエネルギー差は, それぞれ 2.28, 2.74, 3.60 eV と報告された。通常, 理論計算は実測よりエネルギー準位の値が過小評価されている。靱田氏らの論文によると, 彼らの計算結果は実測値より 1.3~3.1 eV 程度過小評価していた。そこで, 仮に欠陥準位と価電子帯とのエネルギー差の過小評価分を 1.7 eV とし, それぞれのエネルギー差を波長に換算してみたところ, 本研究のアルミナ蛍光体の励起波長とおおよそ一致していることが分かった。一方, 蛍光波長は炭素不純物によるエネルギー準位と価電子帯とのエネルギー差に対応すると考えると矛盾なく励起・蛍光波長を説明することが出来る。

これまでに検討したことを総合して, 本研究で得たアルミナ蛍光体の発光モデルを図 7 のように提案する: アモルファスアルミナのバンド構造において, 価電子帯は酸素の 2p

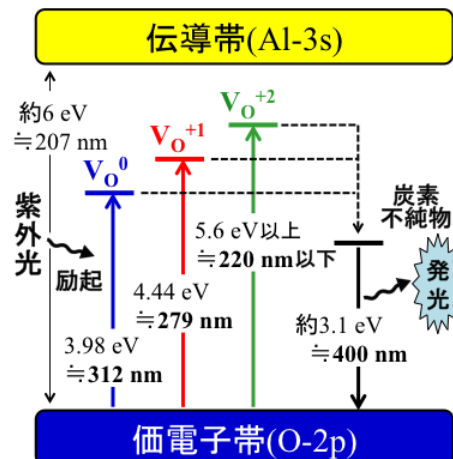


図 7 アルミナ蛍光体の発光モデル

軌道,伝導体はアルミニウムの3s軌道から成り,そのバンドギャップ中に3種類の酸素欠陥(V_O^0 , V_O^{+1} , V_O^{+2})準位が存在する。酸素欠陥準位と価電子帯のエネルギー差は,ほぼ紫外光の波長に相当し,アルミナ蛍光体にその紫外光を照射されると,価電子帯の電子は酸素欠陥準位に励起された状態になる。励起された電子は一旦,炭素不純物によるエネルギー準位にトラップされ,その後,価電子帯に戻る。そのような発光モデルなら,3つの異なる励起波長(220 nm以下,約280 nm,約310 nm)によって励起された電子が全て,炭素不純物によるエネルギー準位を経て価電子帯に戻ることになり,ほぼ同様の蛍光波長を示したという実験事実について説明ができた。

まとめ

安価の原料,簡便な方法により,無毒なアルミナ蛍光体の合成に成功した。得られたアルミナ蛍光体試料は非晶質であり,310 nmの励起波長において,約410 nmの発光を示した。また,さまざまな分析結果により,作製されたアルミナ蛍光体の発光には,炭素関連不純物と試料がアモルファス状態であることが必要であることが分かった。さらに,第一原理計算によるアモルファスアルミナ中の酸素欠陥のエネルギー準位と価電子帯(O-2p軌道)とのエネルギー差が,本研究のアルミナ蛍光体の励起波長とおおよそ一致したことを明らかにし,アルミナ蛍光体の発光モデルを以下のように提案した:紫外線によってアルミナ蛍光体の価電子帯にある電子が酸素欠陥順位に励起され(励起波長),励起された電子が炭素関連不純物順位を介して,基底の価電子帯に戻る。その際の遷移エネルギー差が発光波長に相当し,アルミナ蛍光体はそのように発光した。

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 1 件)

- ① 単 躍進, アルミナ蛍光体に関する研究, *耐火物*, 査読無, **65**(7), 2013, 288-292.

[学会発表] (計 6 件)

- ① 高橋佳那子, 川畑綾也, 単 躍進, 井本英夫, 手塚慶太郎, “溶液法によるアルミナ蛍光体の合成”, 日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム (2011 年)
- ② 武井亜紀, 単 躍進, 手塚慶太郎, 井本英夫, “ Al_2O_3 蛍光体膜合成の検討”, 日本セラミックス協会第 27 回関東支部研究発表会 (2011 年)
- ③ Yue Jin Shan, “Synthesis of alumina phosphor by an aqueous solution method”, China-Japan-Korea Forum on Electric and Optical oxide materials and Applications (2012 年)
- ④ 湧井宣考, 単 躍進, 手塚慶太郎, “有機溶媒

(ジエチレングリコール)量とアルミナ蛍光体の発光特性の関係”, 日本セラミックス協会第 28 回関東支部研究発表会 (2012 年)

- ⑤ 鈴木敦子, 単 躍進, 井本英夫, 手塚慶太郎, “溶液法による $ZnGa_{2-x}Al_xO_4$ 系固溶体の PL・EL 特性の評価”, 日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム (2012 年)
- ⑥ 単 躍進, 湧井宣考, 手塚慶太郎, “溶液法で合成されたアルミナ蛍光体の発光メカニズムの検討”, 日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム (2013 年)

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称: 酸化アルミニウム蛍光体の製造方法
発明者: 単 躍進, 川畑 綾也, 高橋 佳那子, 手塚 慶太郎, 井本 英夫
権利者: 国立大学法人宇都宮大学
種類: 特許
番号: 特願 2011-65187
出願年月日: 平成 23 年 3 月 31 日
国内外の別: 国内

名称: 透明蛍光発光体及びその製造方法
発明者: 単 躍進, 湧井 宣考, 手塚 慶太郎, 細川 翔悟, 篠崎 紀文
権利者: 国立大学法人宇都宮大学, 株式会社龍森
種類: 特許
番号: 特願 2014-004507
出願年月日: 平成 26 年 1 月 14 日
国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

単 躍進 (SHAN, Yue Jin)
宇都宮大学・工学研究科・教授
研究者番号: 20272221

(2)研究分担者

井本 英夫 (IMOTO, Hideo)
宇都宮大学・その他部局等・教授
研究者番号: 20168529

(3)研究分担者

手塚 慶太郎 (TEZUKA, Keitaro)
宇都宮大学・工学研究科・助教
研究者番号: 00334079