

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360133

研究課題名(和文)レアアース・フリー赤色、緑色蛍光体の開発と応用

研究課題名(英文)Development and application of rare-earth free red and green phosphors

研究代表者

安達 定雄 (Adachi, Sadao)

群馬大学・理工学研究院・教授

研究者番号：10202631

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 7,000,000円、(間接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究によって得られた成果をまとめると、(1)種々のI2-IV-F6:Mn4+赤色蛍光体、(2)種々のII-IV-F6:Mn4+赤色蛍光体、(3)Na2SiF6:Mn2+黄色蛍光体、(4)CaCO3蛍光体、アルカリハライド蛍光体、(5)SnO2蛍光体、(6)Ga2O3蛍光体の作製及び特性評価を系統的に行った。また、将来のナノ構造蛍光体の開発を目指して、化合物半導体微結晶や多孔質Siの発光特性を調べた。さらに、金属微粒子を用いたガルバニックセル無電界エッチングによるSiナノワイヤーの作製にも成功した。

研究成果の概要(英文)：The results obtained in this study were:

(1)Various I2-IV-F6:Mn4+ red phosphors, (2) various II-IV-F6:Mn4+ red phosphors, (3) Na2SiF6:Mn2+ yellow phosphor, (4) CaCO3 phosphors, (5) SnO2 phosphors, and (6) Ga2O3 phosphors were synthesized and systematically evaluated using various experimental techniques. For the development of future nanostructured phosphor materials, the luminescent properties of some compound semiconductors and porous Si materials were also investigated. Moreover, Si nanowire structure was realized using a metal-particle/galvanic-cell system.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：蛍光体

1. 研究開始当初の背景

一般的な蛍光体は、透明な母体結晶に発光中心と呼ばれる賦活剤を微量不純物として添加して作られる。例えば、現行の白色LED(発光ダイオード)で用いられている $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 蛍光体は、YAG と呼ばれる $Y_3Al_5O_{12}$ 結晶に Ce^{3+} イオンが添加されている。ここでのYやCeは、「レアアース(希土類)」と呼ばれる希少元素である。今日、レアアースはハイテク製品に不可欠である。しかし、中国が全レアアースの97%を生産しており、これが今日でも日本との間での産業や経済、政治的摩擦の原因になっていることはよく知られている。

白色LED光源は、GaN系LEDからの青色発光とYAG蛍光体の黄色発光で白色発光を得ている。すなわち、現行の白色LEDは、緑色や赤色成分が欠如した不自然な白色である。そのため、自然な発色が要求される商品照明や食卓などの屋内照明には不適であり、自然光に近い白色LEDが待たれている。これの実現のためには、赤色、緑色蛍光体が不可欠である。なお、白色LEDの国内市場は、2015年には1兆円規模と予測されている(LED照明推進協議会ロードマップ)。

白色LEDに使われているYAGは超高温・高圧下で合成される。先行メーカーの特許問題を避けるため、他社では、例えば $Tb_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 蛍光体が試みられている。しかし、ここでのTbもレアアースである。また、LEDの赤や緑色成分を補うため、-サイアロン: Eu^{2+} 、サイアロン: Eu^{3+} と呼ばれる赤色、緑色の窒化珪素蛍光体が提案されている。Euもやはりレアアースであり、これら蛍光体は約2000、約10気圧の極限条件下で合成される。

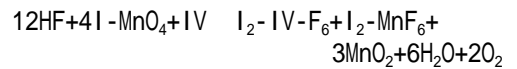
上記例のごとく、現在実用化されている蛍光体は(i)レアアースが構成元素、(ii)超高温、超高圧下での合成が必須であり、原料の安定供給と低価格化が問題になっている。

2. 研究の目的

- (1) レアアース・フリー赤色、緑色蛍光体の開発
 - 希少金属代替材料の開発で日本の産業界への貢献 -
- (2) 純化学的方法による蛍光体の作製
 - 電気炉に代わる、簡便かつ低コストの蛍光体作製技術の確立 -
- (3) 蛍光体の白色LED光源への応用
 - 高効率の白色LED照明への応用で低炭素社会の実現 -

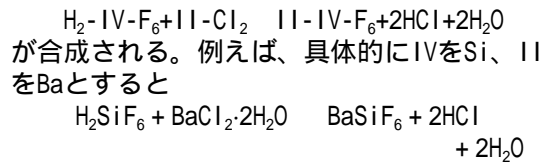
3. 研究の方法

フッ化物系 Mn^{4+} 赤色蛍光体の作製
 I_2-IV-F_6 ・ Mn^{4+} 蛍光体の反応式は



で与えられる。ここで $I_2-IV-F_6 + I_2-MnF_6$ は Mn^{4+} 蛍光体(I_2-IV-F_6 の IV^{4+} サイトに Mn^{4+} が置換)である。この式のIをKやNaなどに、IVをSiやGeなどに代えることで、種々の蛍光体の合成が原理的に可能となる。

同じような考え方で、先ず H_2-IV-F_6 を合成し、これから以下の反応式



が合成される。

本研究では、上記二つの式での原材料の選択肢を広げ、種々の Mn^{4+} ベースの蛍光体を目指す。また、発光機構の詳細な解明も目指す。

Mn^{2+} 系黄色蛍光体

酸化物系蛍光体では、 Mn^{4+} イオンは波長~630nm近辺の赤色発光しか観測されていない。しかし、 Mn^{2+} イオンは母体結晶の置換位置によって、赤色から緑色まで幅広く発光する。本研究では、 Mn^{4+} 蛍光体で得た知見を活かし、レアアース・フリーの新しい緑色・黄色蛍光体の作製も目指す。つい最近、申請者等は $HF/K_2Cr_2O_7/Mn$ 溶液にSi基板を浸漬させることで、黄色蛍光体 $K_2SiF_6:Mn^{2+}$ (注: Mn^{4+} ではなく Mn^{2+})の作製に成功した。この黄色蛍光体の Mn^{2+} の置換サイトとして、 K_2SiF_6 母体結晶中の(K-K) $^{2+}$ 分子サイトを考えている。六フッ化物中の Mn^{2+} イオンによる黄色発光の観測は、これが唯一である。先ず、再現性の検討を兼ねて、 $K_2SiF_6:Mn^{2+}$ と類似した $Na_2SiF_6:Mn^{2+}$ 黄色蛍光体の合成が可能かどうかを検討し、可能であれば発光特性の詳細な解明も試みる。

Sn系蛍光体

スズ食器などで親しみのあるSnをベースとした蛍光体の実現を目指して、化学反応のみ、あるいは化学反応と焼成を合わせた新しい蛍光体の可能性を探る。具体的には、 Sn^{2+} 賦活蛍光体(母体結晶は、例えばアルカリハライド結晶)やSnをマトリクス元素とする蛍光体(例えば SnO_2 を母体とする蛍光体)などである。

Ga_2O_3 蛍光体

Ga_2O_3 結晶は、 SnO_2 と同様、比較的新しい半導体結晶である。これらの半導体結晶のバンドギャップエネルギーは、フッ化物母体やアルカリハライド結晶のそれらよりも著しく小さいことが特徴である。この特徴を活かした蛍光体の開発も試みる。

アルカリハライド蛍光体

KClやNaClなどのアルカリハライド結晶は、色中心の研究として古くから調べられている材料である。ここでは、非レアアース賦活金属だけでなく、レアアース金属を賦活イオンとした蛍光体の作製を試みる。勿論、作成

方法は純化学的な方法であり、固化には完全蒸発法と貧溶媒法を試みる。

4. 研究成果

フッ化物系 Mn^{4+} 赤色蛍光体の作製

本研究室で作製に成功した I_2 -IV-F₆系 Mn^{4+} 赤色蛍光体(母体結晶)を列挙する。 K_2SiF_6 、 K_2SiF_6 、 Na_2SiF_6 、 Na_2GeF_6 、 K_2GeF_6 、 K_2MnF_6 、 $K_2SnF_6 \cdot H_2O$ 、 K_2TiF_6 、 Cs_2TiF_6 、 Na_2TiF_6 、 Cs_2SiF_6 、 Cs_2GeF_6 、 Na_2SnF_6 、 Cs_2SnF_6 、 $(NH_4)_2SiF_6$ 、 $(NH_4)_2GeF_6$ 、 $(NH_4)_2SnF_6$ 、 $(NH_4)_2TiF_6$ 、 K_2ZrF_6 、 Na_2ZrF_6 である。また、 $KNa_2SiF_6:Mn^{4+}$ 赤色蛍光体の作製にも成功し、諸特性を測定した。さらに、II-IV-F₆系 Mn^{4+} 赤色蛍光体(母体結晶)として、 $BaSiF_6$ 、 $BaTiF_6$ 及び $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ の純化学的手法による合成にも成功し、諸特性を報告した。

Mn^{2+} 系黄色蛍光体

$K_2SiF_6:Mn^{2+}$ 黄色蛍光体に続いて、黄緑色発光の $Na_2SiF_6:Mn^{2+}$ 蛍光体の作製に成功した。やはり、Crイオン($K_2Cr_2O_7$ ソース)が触媒的な働きをすることで、 Mn^{2+} イオンがK-KあるいはNa-Naサイトに置換しているものと推定される。なお、 $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O:Mn^{4+}$ 赤色蛍光体は可視光照射による発光強度の劣化を示すというユニークな性質を示すが、 $K_2SiF_6:Mn^{2+}$ 黄色蛍光体も類似の光照射劣化現象を示し、現在、詳細を検討中である(現在のところ、光照射によるMnイオンのrecharging現象の可能性が大きいと判断している)。

Sn系蛍光体

Sn金属の HNO_3 水溶液によるエッチングで SnO_2 が簡単に作製可能であることを見出し、この母体結晶の焼成効果や光物性を詳細に検討した。そして、 SnO_2 にMnイオンや Eu^{3+} イオンをドーピングした近赤外やオレンジ発光蛍光体の合成にも成功した。この母体材料はバンドギャップが約3.6 eVと非常に小さいため、禁制遷移であるはずの Eu^{3+} 内核遷移が共賦活イオンとエネルギー輸送することなくして、強く発光することが分かった。

Ga_2O_3 蛍光体

有機金属堆積法により、 Cr^{3+} や Eu^{3+} 、 Tb^{3+} イオン賦活 Ga_2O_3 蛍光体を作製し、諸特性を調べた。

アルカリハライド蛍光体

NaClやKCl結晶に Sn^{2+} や Ce^{3+} 、 Tb^{3+} イオンを賦活した蛍光体を作製した。完全蒸発法はドーズ制御が容易であるのに対し、貧溶媒法では高品質化が用意であることが分かった。

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計 43件)

T. Arai and S. Adachi, Simple wet chemical synthesis and photoluminescence characterization of $SnO_2:Eu^{3+}$ reddish-orange phosphor, J. Lumin. 153, pp. 46-53 (2014). 査読有 DOI:

org/10.1016/j.jlumin.2014.03.011

T. Nakamura, T. Moriyama, N. Nabatova-Gabain, and S. Adachi, Emission decay rate of a light emitter on thin metal films, Jpn. J. Appl. Phys. 53, pp. 045201-1-5 (2014). 査読有 DOI: org/10.7567/JJAP.53.045201

D. Sekiguchi and S. Adachi, Synthesis and optical properties of $BaTiF_6:Mn^{4+}$ red phosphor, ECS J. Solid State Sci. Technol. 3, pp. R60-R64 (2014). 査読有 DOI: 10.1149/2.025404jss

Y. Nagaoka and S. Adachi, High energy transfer efficiency in photoluminescence of (Ce^{3+}, Tb^{3+}) -codoped NaCl green phosphor, ECS J. Solid State Sci. Technol. 3, pp. R43-R49 (2014). 査読有 DOI: 10.1149/2.006404jss

Y. Matsui and S. Adachi, Synthesis and properties of "black silicon" formed by Pd-catalyst etching in NH_4HF_2/H_2O_2 solution, ECS J. Solid State Sci. Technol. 3, pp. P48-P54 (2014). 査読有 DOI: 10.1149/2.004404jss

T. Nakamura, S. Sonoda, and S. Adachi, Plasmonic control of ZnO random lasing characteristics, Laser Phys. Lett. 11, pp. 016004-1-5 (2014). 査読有 DOI: 10.1088/16122011/11/1/016004

Y. Tosaka and S. Adachi, Effects of Ce concentration and temperature on photoluminescence intensity in $KCl:Ce^{3+}$ blue phosphor, ECS J. Solid State Sci. Technol. 3, pp. R14-R17 (2014). 査読有 DOI: 10.1149/2.008402jss

Y. Nagaoka and S. Adachi, Photoluminescent properties of $NaCl:Ce^{3+}$ phosphor synthesized using antisolvent crystallization, J. Lumin. 145, pp. 797-802 (2014). 査読有 DOI: org/10.1016/j.jlumin.2013.08.062

R. Hoshino and S. Adachi, Optical spectroscopy of $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O:Mn^{4+}$ red phosphor, J. Appl. Phys. 114, pp. 213502-1-6 (2013). 査読有 DOI: org/10.1063/1.4836896

Y. Tokida and S. Adachi, Photoluminescent properties of Eu^{3+} in $G_2O_3:Cr^{3+}$ films prepared by metal organic deposition, Jpn. J. Appl. Phys. 52, pp. 101102-1-5 (2013). 査読有 DOI: org/10.7567/JJAP.52.101102

T. Arai and S. Adachi, IR emission band and multiple-peak structure in photoluminescence spectra of $SnO_2:Mn$, ECS J. Solid State Sci. Technol. 2, pp. R172-R177 (2013). 査読有 DOI: 10.1149/2.029309jss

- J. Nara and S. Adachi, Efficient resonant energy transfer in (Ce³⁺, Tb³⁺)-codoped CaCO₃ green phosphor, ECS J. Solid State Sci. Technol. 2, pp. R135-R141 (2013). 査読有 DOI: 10.1149/2.016307jss
- D. Sekiguchi, J. Nara, and S. Adachi, Photoluminescence and Raman scattering spectroscopies of BaSiF₆:Mn⁴⁺ red phosphor, J. Appl. Phys. 113, pp. 183516-1-6 (2013). 査読有 DOI: org/10.1063/1.4803880
- Y. Matsui and S. Adachi, Optical properties of "black silicon" formed by catalytic etching of Au/Si(100) wafers, J. Appl. Phys. 113, pp. 173502-1-9 (2013). 査読有 DOI: org/10.1063/1.4803152
- H. Tomioka and S. Adachi, Optical absorption, photoluminescence, and Raman scattering studies on Si nanowire arrays formed in Ag₂SO₄-HF-H₂O solution, ECS J. Solid State Sci. Technol. 2, pp. P253-P258 (2013). 査読有 DOI: 10.1149/2.007306jss
- J. Nara and S. Adachi, Photoluminescence properties of (Ce³⁺, Mn²⁺)-codoped CaCO₃ red phosphor, J. Appl. Phys. 113, pp. 033519-1-9 (2013). 査読有 DOI: 10.1063/1.4779856
- M. Kondo and S. Adachi, Optical properties of NaCl:Sn²⁺ phosphor synthesized from aqueous NaCl/SnCl₂/HCl solution, ECS J. Solid State Sci. Technol. 2, pp. R9-R15 (2013). 査読有 DOI: 10.1149/2.029301jss
- T. Nakamura, B. P. Tiwari, and S. Adachi, Strongly modified spontaneous emission decay rate of silicon nanocrystals near semicontinuous gold films, Opt. Express 20, pp. 26548-26558 (2012). 査読有 DOI: org/10.1364/OE.20.026548
- T. Nakamura, K. Firdaus, and S. Adachi, Electron-hole plasma lasing in a ZnO random laser, Phys. Rev. B 86, pp. 205103-1-7 (2012). 査読有 DOI: 10.1103/PhysRevB.86.205103
- Y. Tokida and S. Adachi, Photoluminescence spectroscopy and energy-level analysis of metal-organic-deposited Ga₂O₃:Cr³⁺ films, J. Appl. Phys. 112, pp. 063522-1-9 (2012). 査読有 DOI: org/10.1063/1.4754517
- (21) T. Arai and S. Adachi, Synthesis and photoluminescence properties of SnO₂ nanopowder, Jpn. J. Appl. Phys. 51, pp. 105002-1-5 (2012). 査読有 DOI: org/10.1143/JJAP.51.105002
- (22) T. Nakamura and S. Adachi, Properties of magnetic nickel/porous-silicon composite powders, AIP Adv. 2, pp. 032167-1-12 (2012). 査読有 DOI: org/10.1063/1.4754152
- (23) Y. Matsui and S. Adachi, Optical properties of porous silicon layers formed by electroless photovoltaic etching, ECS J. Solid State Sci. Technol. 1, pp. R80-R85 (2012). 査読有 DOI: 10.1149/2.017202jss
- (24) T. Arai and S. Adachi, Photoluminescence properties of SnO₂-H₂O phosphor, ECS J. Solid State Sci. Technol. 1, pp. R15-R21 (2012). 査読有 DOI: 10.1149/2.005201jss
- (25) T. Nakamura and S. Adachi, Photoluminescence decay dynamics of silver/porous-Si nanocomposites formed by metal-assisted etching, J. Lumin. 132, pp. 3019-3026 (2012). 査読有 DOI: org/10.1016/j.jlumin.2012.06.031
- (26) R. Kasa and S. Adachi, Mn-activated K₂ZrF₆ and Na₂ZrF₆ phosphors: Sharp red and oscillatory blue-green emissions, J. Appl. Phys. 112, pp. 013506-1-6 (2012). 査読有 DOI: .org/10.1063/1.4732139
- (27) K. Firdaus, T. Nakamura, and S. Adachi, Improved lasing characteristics of ZnO/organic-dye random laser, Appl. Phys. Lett. 100, pp. 171101-1-4 (2012). 査読有 DOI: org/10.1063/1.4705471
- (28) Y. Kato and S. Adachi, Fabrication and optical characterization of Si nanowires formed by catalytic chemical etching in Ag₂O/HF solution, Appl. Surf. Sci. 258, pp. 5689-5697 (2012). 査読有 DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.02.063
- (29) T. Nakamura, S. Adachi, M. Fujii, K. Miura, and S. Yamamoto, Phosphorous and boron codoping of silicon nanocrystals by ion implantation: Photoluminescence properties, Phys. Rev. B 85, pp. 045441-1-7 (2012). 査読有 DOI: 10.1103/PhysRevB.85.045441
- (30) R. Kasa and S. Adachi, Red and deep red emissions from cubic K₂SiF₆:Mn⁴⁺ and hexagonal K₂MnF₆ synthesized in HF/KMnO₄/KHF₂/Si solutions, J. Electrochem. Soc. 159, pp. J89-J95 (2012). 査読有 DOI: 10.1149/2.005204jes
- (31) S. Adachi, H. Abe, R. Kasa, and T. Arai, Synthesis and properties of hetero-dialkaline hexafluorosilicate red phosphor KNaSiF₆:Mn⁴⁺. J.

- Electrochem. Soc. 159, pp. J34-J37 (2012). 査読有 DOI: 10.1149/2.064202jes
- (32) Y. K. Xu and S. Adachi, Photoluminescence and Raman scattering spectra in $(\text{NH}_4)_2\text{XF}_6:\text{Mn}^{4+}$ (X = Si, Ge, Sn, and Ti) red phosphors, J. Electrochem. Soc. 159, pp. E11-E17 (2012). 査読有 DOI: 10.1149/2.026201jes
- (33) T. Nakamura, B. P. Tiwari, and S. Adachi, Control of random lasing in $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanopowders, Appl. Phys. Lett. 99, pp. 231105-1-3 (2011). 査読有 DOI: 10.1063/1.3665913
- (34) J. Nara and S. Adachi, Optical properties of $\text{KCl}:\text{Sn}^{2+}$ phosphors synthesized from aqueous KCl/SnCl_2 solutions, J. Appl. Phys. 110, pp. 113508-1-8 (2011). 査読有 DOI: 10.1063/1.3664916
- (35) T. Arai and S. Adachi, Mn-activated Na_2SiF_6 red and yellowish-green phosphors: A comparative study, J. Appl. Phys. 110, pp. 063514-1-9 (2011). 査読有 DOI: 10.1063/1.3639298
- (36) T. Arai and S. Adachi, Excited states of $3d^3$ electrons in $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ red phosphor studied by photoluminescence excitation spectroscopy, Jpn. J. Appl. Phys. 50, pp. 092401-1-5 (2011). 査読有 DOI: 10.1143/JJAP.50.092401
- (37) T. Nakamura, B. P. Tiwari, and S. Adachi, Direct synthesis and enhanced catalytic activities of platinum and porous-silicon composites by metal-assisted chemical etching, Jpn. J. Appl. Phys. 50, pp. 081301-1-4 (2011). 査読有 DOI: 10.1143/JJAP.50.081301
- (38) Y. Arai and S. Adachi, Optical properties of Mn^{4+} -activated Na_2SnF_6 and Cs_2SnF_6 red phosphors, J. Lumin. 131, pp. 2652-2660 (2011). 査読有 DOI: 10.1016/j.jlumin.2011.06.042
- (39) T. Arai and S. Adachi, Temperature-dependent photoluminescence properties of MnF_2 : Configurational-coordinate model analysis, J. Appl. Phys. 109, pp. 103506-1-6 (2011). 査読有 DOI: 10.1063/1.3592156
- (40) Y. Kato and S. Adachi, Synthesis of Si nanowire arrays in AgO/HF solution and their optical and wettability properties, J. Electrochem. Soc. 158, pp. K157-K163 (2011). 査読有 DOI: 10.1149/1.3583598
- (41) J. Nara and S. Adachi, Optical properties of SnCl_2 phosphor, J. Appl. Phys. 109, pp. 083539-1-7 (2011). 査

読有 DOI: 10.1063/1.3576118

- (42) T. Nakamura, T. Hosaka, and S. Adachi, Surface-plasmon-enhanced band-edge emission from Au/GaN powders, Appl. Phys. Lett. 98, pp. 161906-1-3 (2011). 査読有 DOI: 10.1063/1.3581214
- (43) Y. Arai and S. Adachi, Optical transitions and internal vibronic frequencies of MnF_6 ions in Cs_2SiF_6 and Cs_2GeF_6 red phosphors, J. Electrochem. Soc. 158, pp. J179-J183 (2011). 査読有 DOI: 10.1149/1.3576124

〔学会発表〕(計 55 件)

星野良介, 安達定雄, $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ 赤色蛍光体の紫外光照射による劣化現象, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 2014.3.19, 神奈川県相模原市(青山学院大学)

〔図書〕(計 3 件)

S. Adachi, World Scientific, The Handbook of Optical Constants of Metals: In Tables and Figures, 2012, 683 頁.

S. Adachi, World Scientific, The Handbook of Optical Constants of Semiconductors: In Tables and Figures, 2012, 631 頁.

S. Adachi (共著), John Wiley & Sons, Inc., Mercury Cadmium Telluride: Growth, Properties and Applications, 2011, 51-73 頁.

〔産業財産権〕

取得状況 (計 1 件)

名称: 多孔性シリコン基板及びこれを利用する発光素子並びにそれらの製造方法

発明者: 安達定雄、宮崎卓幸

権利者: 群馬大学

種類: 特許

番号: 特許第 4960737 号

取得年月日: 2012 年 3 月 30 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安達 定雄 (ADACHI, Sadao)

群馬大学・理工学研究院・教授

研究者番号: 10202631

(2) 研究分担者

中村 俊博 (NAKAMURA, Toshihiro)

群馬大学・理工学研究院・助教

研究者番号: 90451715