

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 24 日現在

機関番号：13102

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560008

研究課題名(和文)大気圧プラズマを用いたナノ蛍光体の還元・硫化・窒化処理とその凝集抑制・高効率化

研究課題名(英文)Reduction, sulfuration and nitridization of nano-sized phosphor by atmospheric pressure plasma for suppressing agglomeration and improving efficiency

研究代表者

加藤 有行(Kato, Ariyuki)

長岡技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：10303190

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：誘導結合型プラズマ(ICP)を用いて、錯体重合法により作製したK₂SrP₄:Eu蛍光体の還元処理を行った。水素を混合したバッファーガスを用いたICPを照射することで、還元された2価のEuイオンの発光が著しく増大した。Euイオンの還元量はバッファーガス中の水素濃度、投入電力、照射時間とともに増大し、水素濃度7%、投入電力80W、照射時間15分の条件下では、従来の加熱による還元処理(水素濃度5%、1000℃、3時間)に比べ、1/3程度にまで迫る還元量であった。ICP照射直後の試料温度は300℃以下であり、ICPは極めて短時間かつ低温で蛍光体中のEuイオンの還元処理できる方法であることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Reduction treatment using inductively coupled plasma (ICP) has been demonstrated for K₂SrP₄:Eu phosphor synthesized by polymerized complex method. The emission of reduced divalent Eu ions was enhanced significantly by irradiating ICP using hydrogen mixed buffer gas. The amount of reduced Eu ions was increased with increasing hydrogen concentration, input power and irradiation time. Under the conditions of hydrogen concentration of 5%, input power of 80 W and irradiation time of 15 minutes, the amount of reduced Eu ions has been attained one third of that by conventional heating treatment (hydrogen concentration of 5%, 1000°C, 3 hours). Temperature of the sample immediately after irradiation was less than 300°C. From the result above, ICP was found to be an effective way to reduce the Eu ions in phosphor in very short time at low temperature.

研究分野：光物性物理学

キーワード：誘導結合型プラズマ 蛍光体 還元処理

1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、ナノ蛍光体は生体内の蛍光標識として医療およびバイオテクノロジーの分野において大きな注目を集めている他、従来の蛍光体の応用分野であるエレクトロニクス分野においても、電気泳動堆積法やエアロゾルデポジション法のような薄膜成長法のための原料として利用することが期待されている。ナノ粒子を得る手法としては、溶液化した原料を圧力容器内で高温高压にすることで、配位能力の高い OH 基を持つ溶媒をキレート剤として、粒子表面に配位させ、粒子の成長を抑制させるソルボサーマル法のような液相法が広く用いられている。

(2) 液相法により合成したナノ蛍光体は多くの場合、表面に OH 基の吸着や残留有機物の残留があるため、発光効率が極めて低く、それらの除去のために熱処理が必要となる。また、蛍光体の中でも Eu^{2+} を発光中心に持つものは、その発光強度の高さ、スペクトル幅の広さ、そして波長制御のしやすさから、極めて有用な蛍光体であるが、Eu を 3 価から 2 価に還元するために水素雰囲気等のもとで還元処理を行う必要がある。さらに、 Eu^{2+} を発光中心に持つものは、母体が硫化物や酸窒化物であるものが多いので、その場合、硫化水素やアンモニア雰囲気中での硫化や窒化処理が必要となる。上記のような熱処理は高温下で長時間行う必要があるため、ナノ粒子の再凝集が起こってしまい、ナノ蛍光体として利用する際に問題となっていた。

2. 研究の目的

(1) 本課題では上記の熱処理による凝集の問題を解決すべく、反応性プラズマを用いた処理を行うことを目的とした。典型的な例としてリン酸塩を母体に持つために優れた化学安定性を持ち、照明用として期待されている $\text{K Sr PO}_4 : \text{Eu}$ 蛍光体に対し、 H_2 を導入した誘導結合型プラズマにより還元処理を試みた。

3. 研究の方法

(1) 本課題では当初、誘電体バリア放電による大気圧プラズマを用いる予定であったが、より定量的な議論をしやすいするために、プラズマの均一性に優れた誘導結合型プラズマ (ICP) を用いることにした。図 1 に本課題で用いた自作の ICP 装置の概略図を示す。RF 電源 (13.56 MHz, 300 W) は LC マッチングボックスを介して、石英管に巻きつけたコイルに接続されている。石英管内に処理する試料が置かれ、2 台のマスフローコントローラーと真空ポンプを用いて、バッファーガスが導入、排気される。当初は、一台のマスフローコントローラーのみで、バッファーガスとして N_2 または $\text{H}_2(3\%)/\text{N}_2$ を切り替えて使用していたが、後に H_2 濃度を 0% から 10% の範囲で制御するために図 1 のようにマスフローコントローラーを二台に増設した。

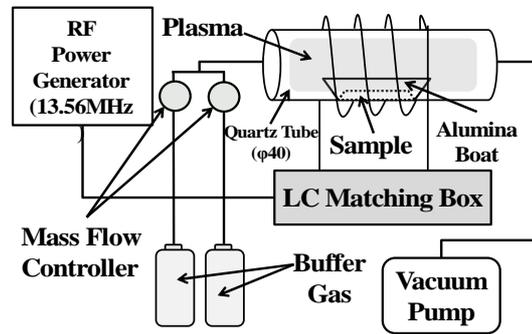


図 1 本課題で用いた ICP 装置

(2) 構築した ICP 装置を用いて、 $\text{K Sr PO}_4 : \text{Eu}$ 蛍光体に対して還元処理を試みた。還元を用いる $\text{K Sr PO}_4 : \text{Eu}(0.4\%)$ 前駆体は以下に示す均一な組成の微粒子が高い収率で得られる錯体重合法により作製した。化学的当量比に秤量されたリン酸二水素カリウム (KH_2PO_4)、炭酸ストロンチウム (SrCO_3)、酸化ユーロピウム (Eu_2O_3) を、希硝酸水溶液に溶解し、金属イオンの二倍のモル比のクエン酸一水和物に加え、80 で 2 時間攪拌することにより、金属イオンをキレート化させた。クエン酸一水和物と同モル量のプロピレングリコールを加え、100 で重合反応を起こさせることにより、エステル樹脂を得た。得られた樹脂を 350 で熱分解させ、さらに大気中 800 で 3 時間仮焼することで、 $\text{K Sr PO}_4 : \text{Eu}$ 前駆体を得た。

4. 研究成果

(1) バッファーガスとして $\text{H}_2(3\%)/\text{N}_2$ を 20 sccm の流量で流し、40 W の投入電力で 10 分間、ICP を $\text{K Sr PO}_4 : \text{Eu}$ 前駆体に照射した。図 2 に ICP 照射前と照射後の $\text{K Sr PO}_4 : \text{Eu}$ の PL スペクトルを示す。ICP 照射により 430 nm 付近にピークを持つ Eu^{2+} の発光が約 20 倍増大した。このことから、 K Sr PO_4 中の Eu^{3+} は ICP により Eu^{2+} に還元することができることがわかった。一方、620 nm 付近の Eu^{3+} による発光は、ICP 照射により減少しないことから、ICP により還元された Eu^{3+} はほんの一部であることがわかった。

(2) 図 3 に Eu^{2+} の発光強度 (すなわち還元された Eu^{3+} の量) の ICP 照射時間依存性 ($\text{H}_2(3\%)/\text{N}_2$, 40 sccm, 80 W) を示す。照射後すぐに還元が起こり、15 分までは Eu^{2+} の発光強度が線形的に増加するが、それ以降飽和することがわかる。このことから、ICP を用いると非常に短時間で還元処理ができることがわかった。

(3) 図 4 に Eu^{2+} の発光強度の投入電力依存性を示す。その他の ICP 照射条件は、バッファーガス $\text{H}_2(3\%)/\text{N}_2$ 、ガス流量 40 sccm、照射時間 15 分である。投入電力が増大すると

もに Eu^{2+} の発光強度も増大するが、80 W 以上になると逆に減少した。この減少の原因については現段階では不明である。

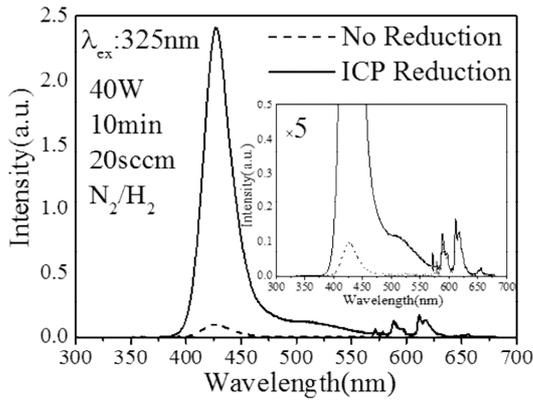


図2 ICP 照射前と照射後の PL スペクトル

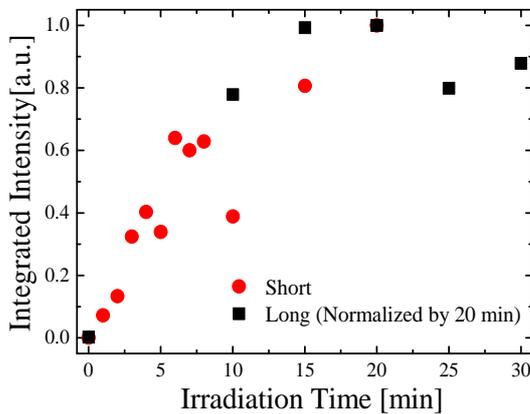


図3 Eu^{2+} 発光の ICP 照射時間依存性

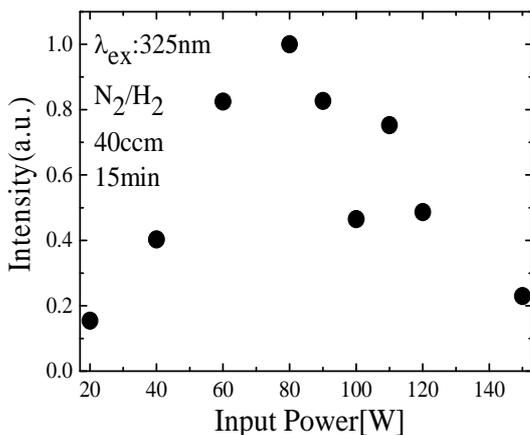


図4 Eu^{2+} 発光の投入電力依存性

(4) 図5 にバッファーガス中の水素濃度依存性を变化させたときの Eu^{2+} の発光強度の変化を示す。7%までは Eu^{2+} の発光強度が増加するが、それ以上の濃度では飽和していることがわかる。このことから、 Eu^{3+} の還元には、ICP 中の水素ラジカルが寄与していると考えられる。一方、バッファーガスの流量を变化させても、 Eu^{2+} の発光強度はほとんど変化し

なかった。

(5) 本課題において最大の Eu^{2+} の発光強度が得られた ICP 照射条件 (H_2 (7%)/ H_2 , 40 sccm, 80 W, 15 分) により処理した $\text{K}_2\text{SrPO}_4:\text{Eu}$ と、従来の電気炉加熱 (H_2 (5%)/ H_2 , 1000 °C, 3 時間) により処理した $\text{K}_2\text{SrPO}_4:\text{Eu}$ の PL スペクトルを図6に示す。従来法に比べ ICP による処理では 1/3 程度の Eu^{2+} の発光強度しか得られず、 Eu^{3+} の発光も残っている。これは今回用いた $\text{K}_2\text{SrPO}_4:\text{Eu}$ 試料は錯体重合法で作製したため、粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以上と、当初、本課題で処理対象としていたナノ蛍光体粒子に比べ非常に大きいため、試料の表面付近でしか還元が起こっていないためと考えられる。また、ICP 照射後の試料の温度は 300 °C 以下であったので、ナノ蛍光体粒子に対して ICP を照射すれば、当初の目的どおり、低温かつ短時間で凝集を発生させることなく極めて効果的に還元処理が行えると考えられる。さらに、 $\text{K}_2\text{SrPO}_4:\text{Eu}$ 以外に、ケイ酸塩蛍光体 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4:\text{Eu}$, $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}$, $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:\text{Eu}$ に対しても ICP 照射により還元が起こることを確認しており、本課題の手法は、他の多くの Eu 添加酸化物蛍光体について適用範囲を広げられる可能性があることがわかった。

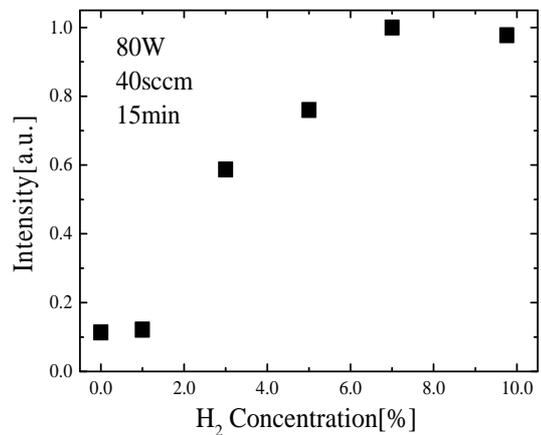


図5 Eu^{2+} 発光の水素濃度依存性

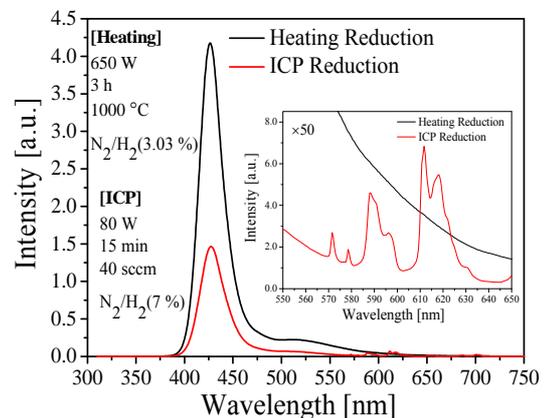


図6 ICP 照射と電気炉加熱による処理後の PL スペクトル

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)

[学会発表](計5件)

Masuo Takachi, Kohei Yamagami, Kazumasa Takahashi, Toru Sasaki, Takashi Kikuchi, Ariyuki Kato, Reduction Treatment of $\text{K}\text{Sr}\text{P}\text{O}_4\text{:Eu}$ Phosphor by Inductively Coupled Plasma, 8th International Conference on Reactive Plasmas and 31st Symposium on Plasma Processing (ICRP-8/SSP-31), 6P-AM-S06-P16, 2014.

高地満寿夫, 山上紘平, 高橋一匡, 佐々木徹, 菊池崇志, 加藤有行, 誘導結合プラズマによる $\text{K}\text{Sr}\text{P}\text{O}_4\text{:Eu}$ 蛍光体の還元処理, 第61回応用物理学会春季学術講演会, 18a-PG6-20, 2014.

高地満寿夫, 高橋一匡, 佐々木徹, 菊池崇志, 加藤有行, Eu添加蛍光体還元処理のための誘導結合プラズマの分光, 日本物理学会新潟支部第43回例会, 2014.

高地満寿夫, 山上紘平, 高橋一匡, 佐々木徹, 菊池崇志, 加藤有行, 誘導結合プラズマによる Eu 添加 $\text{K}\text{Sr}\text{P}\text{O}_4$ 蛍光体の還元効果の水素濃度依存性, 第62回応用物理学会春季学術講演会, 13p-P18-1, 2015.

Masuo Takachi, Kohei Yamagami, Kazumasa Takahashi, Toru Sasaki, Takashi Kikuchi, Ariyuki Kato, H_2 Concentration Effect on Reduction Treatment of Eu Doped $\text{K}\text{Sr}\text{P}\text{O}_4$ Phosphor by Inductively Coupled Plasma and Its Plasma Spectroscopy, 5th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2015), P1-86, 2015.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加藤 有行 (KATO, Ariyuki)

長岡技術科学大学・大学院工学研究科

・准教授

研究者番号：10303190

(2) 研究分担者

菊池 崇志 (KIKUCHI, Takashi)

長岡技術科学大学・大学院工学研究科

・准教授

研究者番号：30375521