

色変換発光デバイス用ナノ蛍光体の
グリコサーマル合成と特性評価

2008年 3月

粕谷 亮

目次

第1章 緒言	1
1.1 蛍光体の用途とナノ蛍光体への期待	1
1.1.1 照明分野	1
1.1.2 ディスプレイ分野	3
1.1.3 セキュリティ分野	4
1.1.4 生体分野	5
1.2 ナノ蛍光体に関する研究	6
1.2.1 ナノ蛍光体に関する研究の変遷	6
1.2.2 ナノサイズ化による光散乱損失の抑制	7
1.2.3 ナノ蛍光体の問題点	9
1.2.4 ナノ蛍光体の合成法	9
1.2.4.1 焼成を経る液相法	9
1.2.4.2 焼成を必要としない液相法	10
1.3 色変換蛍光体に関する研究	11
1.4 研究目的	13
付録 1.1 ランタノイドイオンの遷移機構	18
付録 1.2 Ce ³⁺ と Eu ²⁺ による 4f-5d 遷移	20
付録 1.3 Eu ³⁺ による 4f-4f 遷移	20
第1章の参考文献	27
第2章 キャラクタリゼーション	33
2.1 無機物の構造評価	33
2.1.1 粉末 X 線回折(XRD)による結晶相の同定	33
2.1.2 Scherrer 法による結晶子径算出	33
2.1.3 Stokes-Wilson 法による格子歪み算出	33
2.1.4 内部標準法による結晶相の定量	35
2.1.5 収束電子線回折(CBED)による像観察	35
2.1.6 固体マジックアングルスピニング核磁気共鳴法(MAS-NMR)	35
2.1.6.1 シングルパルス励起(SPE)法	35
2.1.6.2 交差分極(CP)法	36
2.2 組成分析	37
2.2.1 誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-AES)	37
2.2.2 蛍光 X 線分析(XRF)	37
2.3 有機物の構造評価と熱挙動解析	37

2.3.1	Fourier 変換赤外分光分析法(FT-IR)	37
2.3.2	Raman 分光分析法.....	38
2.3.3	CP 法による $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ MAS NMR スペクトル測定	38
2.3.4	SPE 法による ^1H MAS NMR スペクトル測定	39
2.3.5	熱重量・示差熱分析(TG-DTA).....	40
2.4	粒子の微細構造と粒子径評価.....	40
2.4.1	透過型電子顕微鏡(FE-TEM)による像観察.....	40
2.4.2	走査型電子顕微鏡(FE-SEM)による像観察.....	40
2.4.3	動的光散乱法(DLS)を用いた粒度分布測定.....	40
2.5	光学特性評価.....	41
2.5.1	蛍光(PL)スペクトル測定	41
2.5.2	励起(PLE)スペクトル測定	41
2.5.3	紫外・可視(UV-vis)吸収スペクトル測定	42
2.5.4	Parker-Rees 法による相対内部量子効率(IQE_{comp})の算出	42
	第 2 章の参考文献.....	44
第 3 章	グリコサーマル法による YAG:Ce ³⁺ ナノ蛍光体の作製と特性評価.....	45
3.1	緒言	45
3.1.1	YAG の用途.....	45
3.1.2	ガーネット構造と YAG:Ce ³⁺ の光学特性.....	45
3.1.3	YAG の合成法.....	46
3.2	研究目的と概要.....	47
3.3	実験方法.....	48
3.3.1	試薬.....	48
3.3.2	試料の合成方法.....	48
3.3.3	試料の評価方法.....	49
3.4	結果と考察	49
3.4.1	異なるグリコール溶媒を用いて合成した試料	49
3.4.1.1	結晶特性	49
3.4.1.2	光学特性	49
3.4.1.3	元素組成と粒子特性	50
3.4.2	異なる熟成時間で合成した試料.....	52
3.4.2.1	結晶特性	52
3.4.2.2	光学特性	52
3.4.2.3	元素組成と粒子特性	52
3.4.2.4	有機物の表面修飾効果	55

3.4.2.5	合成試料の局所構造解析.....	56
3.4.3	YAG:Ce ³⁺ ナノ蛍光体の生成プロセス.....	56
3.4.3.1	粒子生成プロセスの概要.....	56
3.4.3.2	金属-酸素ネットワークの生成.....	57
3.4.3.3	前駆物質の構造と結晶化過程.....	57
3.4.3.4	溶液からの粒子生成プロセス.....	58
3.5	結論.....	74
	第3章の参考文献.....	75
第4章	グリコサーマル法で合成した YAG:Ce ³⁺ ナノ蛍光体における表面修飾効果.....	78
4.1	緒言.....	78
4.2	研究目的と概要.....	78
4.3	実験方法.....	79
4.3.1	試薬.....	79
4.3.2	試料の合成方法.....	79
4.3.3	試料の評価方法.....	80
4.4	結果と考察.....	80
4.4.1	XRDによる結晶相同定.....	80
4.4.2	PEG添加による IQE の増大.....	80
4.4.3	PEG添加による Al の局所構造緩和.....	81
4.4.4	TEM 像と DLS から求めた粒度分布.....	83
4.4.5	PEG添加による粒子表面の不動態化.....	83
4.5	結論.....	100
	第4章の参考文献.....	101
第5章	YAG:Ce ³⁺ ナノ蛍光体を含有する透明色変換フィルムの作製と特性評価.....	102
5.1	緒言.....	102
5.2	研究目的と概要.....	103
5.3	実験方法.....	103
5.3.1	試薬.....	103
5.3.2	試料の作製方法.....	103
5.3.3	試料の評価法.....	104
5.3.3.1	透過スペクトル.....	104
5.3.3.2	PL,PLE スペクトル.....	105
5.3.3.3	色度座標の算出.....	105
5.4	結果と考察.....	106

5.4.1	試料の外観と固体濃度の見積もり	106
5.4.2	試料の透過率と粒子特性	106
5.4.3	光散乱損失の低減	106
5.4.4	光照射による蛍光特性の変化	107
5.4.5	光劣化の機構	108
5.5	結論	122
補遺 5.1	YAG:Ce ³⁺ の理論透過率	123
補遺 5.2	ナノ粒子含有ペーストに含まれる固体濃度の体積分率	124
	第 5 章の参考文献	125
第 6 章	グリコサーマル法による青色→赤色変換シーライト型 LEW ナノ蛍光体の 作製と特性評価	126
6.1	緒言	126
6.1.1	複合タングステン酸塩とシーライト型 LEW 結晶	126
6.1.2	シーライト構造と LEW の多形	126
6.1.3	シーライト型化合物の合成法	126
6.1.4	研究目的と概要	127
6.2	実験方法	127
6.2.1	試薬	127
6.2.2	試料の合成方法	127
6.2.3	試料の評価方法	128
6.3	実験結果	128
6.3.1	XRD プロファイル	128
6.3.1.1	異なる W 源を用いて得られた試料	128
6.3.1.2	低温合成によって得られた試料	129
6.3.1.3	焼成試料	129
6.3.1.4	室温で保管した試料	129
6.3.2	TEM 像および CBED パターン	130
6.3.3	⁷ Li SPE-MAS NMR スペクトル	131
6.3.4	ICP-AES から求めた元素組成	132
6.3.5	FT-IR および Raman スペクトル	132
6.3.6	TG プロファイル	132
6.3.7	PL および PLE スペクトル	133
6.4	考察	133
6.4.1	リン酸基の置換によるシーライト型 LEW の結晶化促進	133
6.4.2	シーライト型結晶の生成プロセス	134

6.4.3	シーライト型 LEW 結晶の非化学量論組成	135
6.4.4	室温保管による第二相の生成.....	135
6.4.5	シーライト型 LEW 結晶の光学特性	136
6.5	結論	147
	第 6 章の参考文献.....	148
第 7 章	グリコサーマル法による青色→赤色変換シーライト型 NEW ナノ蛍光体の 作製と特性評価.....	150
7.1	緒言	150
7.1.1	シーライト型 LEW 結晶の特性評価から抽出された問題点.....	150
7.1.2	低温合成可能なシーライト型化合物の選択.....	150
7.2	研究目的と概要.....	151
7.3	実験方法.....	152
7.3.1	試薬.....	152
7.3.2	試料の合成方法.....	152
7.3.3	試料の評価方法.....	153
7.4	実験結果.....	153
7.4.1	XRD プロファイル	153
7.4.1.1	異なる W 源を用いて得られた試料	153
7.4.1.2	リン酸二水素アンモニウムを添加して得られた試料.....	153
7.4.1.3	低温合成によって得られた試料.....	153
7.4.1.4	室温で保管した試料.....	154
7.4.2	XRF から求めた元素組成.....	154
7.4.3	TG プロファイル	155
7.4.4	FT-IR スペクトル	155
7.4.5	TEM 像	155
7.4.6	PL および PLE スペクトル.....	155
7.5	考察	156
7.5.1	シーライト型化合物の結晶化挙動	156
7.5.2	リン酸二水素アンモニウムの添加による結晶化促進	157
7.5.3	有機物とリン酸基の含有状態.....	158
7.5.4	非化学量論組成.....	158
7.5.5	表面の不動態化による蛍光特性の向上	158
7.6	結論	164
	第 7 章の参考文献.....	165

第 8 章 総括と今後の展望	166
8.1 本研究から得られた結論	166
8.2 本研究から抽出された問題点とその対策	168
8.3 今後の展望	170
学術論文および学会発表	172
謝辞	174

第1章 緒言

青色発光ダイオード(LED)や有機エレクトロルミネッセンス(EL)、無機 EL といった青色発光デバイスの開発に伴い、青色励起が可能な蛍光体が求められている。白色 LED は青色 LED とミクロンサイズの蛍光体粒子で構成されるが、デバイス中で生じる光が蛍光体粒子により散乱され、光の取り出し効率が低下する問題がある。光散乱の強度は粒子サイズの 6 乗に比例することから、蛍光体をナノサイズ化することで光散乱を抑制、すなわち光の取り出し効率向上が期待できる。しかし、ナノ蛍光体は単位体積に対する表面積の割合が大きく、表面欠陥によって励起エネルギーがトラップされやすい問題がある。このことから、本研究では表面を有機物修飾したナノ蛍光体を合成し、表面修飾効果が光学特性に与える影響について検討した。これと同時に、ナノ蛍光体ではミクロンサイズ蛍光体と比較して光散乱損失を抑制できるかどうかを検討した。

1.1 蛍光体の用途とナノ蛍光体への期待

1.1.1 照明分野

蛍光体が最も広く用いられる分野として、照明およびディスプレイが挙げられる。現在最も普及している照明は、低圧水銀蒸気からのアーク放電(波長 254 nm)を利用した蛍光ランプである。この蛍光体では紫外光で励起され、可視部で発光する特性を有することと同時に、水銀による放電中でも劣化しにくいことが求められる[1-1]。

上述した特性に加えて、蛍光体では発光効率の向上が常に求められている。照明分野に用いられる主な蛍光体と、その蛍光の内部量子効率(Internal Quantum Efficiency, IQE)を Table 1-1 に示す。IQE とは、ある蛍光を発する系において吸収された励起光の光子数に対する、蛍光として放出された光子数の比と定義される[1-2,3]。IQE の測定方法には絶対測定法と相対測定法があり、絶対測定法による IQE (IQE_{absl}) は次式から算出される。

$$IQE_{absl} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda \cdot P(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda \cdot \{E(\lambda) - R(\lambda)\} d\lambda} \quad \text{Eq. 1-1}$$

$E(\lambda)$ は蛍光体に照射された励起光強度、 $R(\lambda)$ は反射率、 $P(\lambda)$ は蛍光強度を表す。ここでは波長変換に伴うエネルギーロスを考慮するため、分母、分子ともに λ を乗じた形で表される。一方、相対的な IQE (IQE_{comp}) の算出は、IQE_{absl} が既知の蛍光体を標準物質として、標準試料と未知試料の $E(\lambda)$ 、 $R(\lambda)$ 、 $P(\lambda)$ をそれぞれ測定することで求められる。このような算出方法の例としては、Parker-Rees 法(2.5.4 参照)が挙げられる。

Table 1-1 Internal quantum efficiency of phosphor samples.

Phosphor	Emitting ion (Color)	Excitation wavelength (nm)	IQE_{absl} (%)	Ref
BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu ²⁺ (BAM:Eu ²⁺)	Eu ²⁺ (blue)	254	86	[1-3]
(Sr, Ca, Ba) ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂ :Eu ²⁺	Eu ²⁺ (blue)	254	80	[1-3]
LaPO ₄ :Ce ³⁺ , Tb ³⁺	Tb ³⁺ (green)	254	84	[1-3]
ZnSiO ₄ :Mn ²⁺	Mn ²⁺ (green)	254	90	[1-4]
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce ³⁺ (YAG:Ce ³⁺)	Ce ³⁺ (green~yellow)	470	72	[1-5]
Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺	Eu ³⁺ (red)	254	80	[1-3]
Ca ₅ (PO ₄) ₃ (Cl, F):Mn ²⁺ , Sb ³⁺	Mn ²⁺ (orange), Sb ³⁺ (blue)	254	83	[1-4]

Table 1-1に示した蛍光体のうち、蛍光ランプ用途ではハロリン酸カルシウム系蛍光体が最もよく用いられる。ハロリン酸カルシウム系蛍光体では、Mn²⁺に由来するオレンジ色発光とSb³⁺に由来する青色発光との補色を混合することで白色光を得ている。この蛍光体では、Mn²⁺とSb³⁺の比率を変えることで、白色光の色温度を容易に調節できる利点がある。これに対して、RGBのそれぞれに発光を示す蛍光体を組み合わせると、三波長の混合による白色が得られる。このような三波長型の蛍光ランプでは、各色で発光する蛍光体の仕込み比を変えることで発光色を制御できる。

蛍光体の効率を示す数値には、 IQE のほかに外部量子効率(External Quantum Efficiency, EQE)が挙げられる。 EQE は蛍光体に照射された励起光の光子数に対する、蛍光の光子数の割合として定義される。吸収された光の一部が励起に用いられることから、 EQE は IQE よりも低い値となる。

一方、光源を含むデバイス全体の性能を表す数値としては、単位電力あたり取り出せる光束量(光束効率)が挙げられる。光束とは、放射束を標準分光視感効率 $V(\lambda)$ を持っている目の明るさ感覚で評価した量で、波長 λ の分光放射束 $\Phi(\lambda)$ による明るさ感覚量を可視波長域(360~830 nm)にわたって積分した値と定義される[1-6]。

現在の蛍光ランプは、光束効率 90 lm/Wを超える製品が市販されている。しかし近年ではRoHS(Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment)指令といった環境に対する配慮から、水銀を用いない光源の需要が高まっている[1-7]。

このような背景から、現在では白色LEDが照明光源としての関心を集めている。白色LEDはInGaNのような青色LEDと、青色→黄色変換蛍光体である $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YAG: Ce^{3+})を組み合わせて作製される。YAG: Ce^{3+} は蛍光ランプ用蛍光体と同様、紫外線励起でも緑黄色発光を示す。しかし、筆者の知る限りでは紫外線励起によるIQEは報告されていない。このためTable 1-1には青色励起を行った場合のIQEを示した。YAG: Ce^{3+} と青色LEDと組み合わせて白色光を得る場合は、蛍光を長波長側にシフトさせるために Y^{3+} の一部を Gd^{3+} に置換することが多い[1-8]。

白色LEDの光束効率近年急速に向上しており、現在の市販品では蛍光ランプとほぼ同等である。開発レベルでは 150 lm/Wと、蛍光ランプを上回る値が報告されている[1-9]。このような急速な効率向上の背景には、蛍光材料の効率改善と同時に、電極の透過率向上や発光層における光損失の抑制といった要因が挙げられる。InGaNの発光プロセスが解明されたことから、白色LEDの効率向上は今後も続くものと考えられている[1-10,11]。

ナノ蛍光体では、ミクロンサイズ蛍光体と比較して散乱強度(1.2.2参照)が減少するため、散乱による光損失を抑制できる期待がある。さらに、人間の目には透明に見えるほどナノサイズ化された蛍光体を樹脂のような媒体中に分散させることで、透明な色変換体を作製できると考えられる。このような蛍光性と透明性の両立はミクロンサイズ蛍光体では実現が困難であることから、ナノ蛍光体では透明性を要求する用途に対しても応用の可能性が拓けるものと考えられる。

1.1.2 ディスプレイ分野

カラー液晶ディスプレイ(LCD)は現在最も普及が進んでいるフラットパネルディスプレイのひとつである。LCDでは蛍光ランプを光源として、液晶分子の配向制御によってRGBそれぞれの光を取り出す。LCDの多くは冷陰極管型の蛍光ランプをバックライトに用いるため、蛍光ランプ用蛍光体を利用される。ディスプレイ用途では高い色純度が求められることから、BAM: Eu^{2+} (青色)、 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ (緑色)や $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (赤色)など、鋭い蛍光ピークを示す各色の蛍光体を組み合わせている[1-12]。

このうち、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ は Eu^{3+} の4f-4f遷移に由来する発光を示す。 Eu^{3+} の赤色発光ピークは610~615 nmの狭い範囲で観測されるため、深赤色領域(630~650 nm)の色再現性が低い問題があった。この問題を解決するため、RGBに加えて Sm^{3+} による深赤色発光を混合した報告もある[1-13]。

LCDのようなバックライト型ディスプレイの改良が進む一方、プラズマディスプレイパネル(PDP)やフィールドエミッションディスプレイ(FED)、無機ELや有機EL(OLED)とい

った自発光型ディスプレイの研究開発も盛んに行われている。とくにOLEDディスプレイは有機蛍光体の新しい用途となることから、精力的に研究が行われている[1-14]。自発光型ディスプレイでは、次に述べるいずれかの手法によってフルカラー化を達成している。

- (1) 青色を光源として、RG変換可能な蛍光体を組み合わせる
- (2) 白色光源にカラーフィルタを通してRGBを得る
- (3) RGBに対応する蛍光体をそれぞれ用いる

(1)は色変換法と呼ばれ、青色光源を用いるデバイスならば光源の種類によらず応用できる。この手法では青色光を励起源とするため、蛍光層の性能は青色光源に依存する。

(2)はRGBを含む白色光源から、フィルタを用いて各色を取り出す方式である。この手法では素子構造を簡便にできる、大画面化への対応が容易といったメリットがある。その一方、発光の一部がフィルタに吸収されるため、効率には限界が生じる。

(3)は三色塗り分け法と呼ばれるもので、表示用デバイス一般に広く用いられる手法である。この方法では、RGBそれぞれの蛍光体の寿命が異なると、長時間使用したときに色ずれが起こる可能性がある。

1.1.1で述べた白色LEDは、(1)の色変換法を用いて白色を得ている。一方、LCDでは(2)の方式が一般的である。近年では、RGB各色のLED光源を用いた(3)の方式によるLCDも実用化されている。フラットパネルディスプレイでは、フルハイビジョンのような高解像度の画像表示に対応するために画素の面積を小さくすること、また、画素間の距離を狭くして密度を向上することが求められている。このような背景から、ミクロンオーダーの蛍光体では基板上への高精細なパターニングや薄膜化が困難になると推測される。次世代ディスプレイデバイスの構想の一例としては、ナノ蛍光体1粒子を1画素として扱う提案がなされている[1-15]。

1.1.3 セキュリティ分野

蛍光体の多くは紫外励起により発光することから、紙幣の偽造防止のために蛍光体を利用される[1-16]。また、パスポートの写真付近や株券、証紙、郵便物の区分などでも応用例がある。これらの用途では、紫外線ランプなどの識別手段を用いたときに発光を示す必要がある。このため紫外励起→可視発光や紫外励起→赤外発光などの変換特性を持つ蛍光体を用いられる。

視認によって蛍光を識別する場合、視感度がある程度高い領域で発光することが望ましい。また屋外で利用する場合、光耐久性や耐水性といった化学的安定性が必要である。こ

れに対して、紙幣のように蛍光体を塗布する場合には、浸透性や塗布性を考慮した材料設計が求められる。

蛍光体のナノサイズ化によって、上に述べた浸透性や塗布性といった粒子特性を向上できる期待がある。さらにナノ粒子に特有な透明性を利用する場合、例えば蛍光を示す透明な塗料が作製できると考えられる。このような透明塗料では、ガラスやアクリル樹脂といった透明な媒体に塗布しても透明性を維持できる利点がある。

1.1.4 生体分野

生化学や医療の分野では、DNAの遺伝子塩基配列における一塩基多形(Single Nucleotide Polymorphisms, SNPs)の効率的、かつ高感度な検出法の確立が課題とされている。SNPsの検出には、蛍光体によって標識したビーズに、目的とする生化学分析や評価に必要な各種酵素・抗体や基質などを結合させた上でターゲットと反応させる手法が用いられる[1-17]。このようなビーズを用いる生化学実験においては、半導体量子ドットや有機蛍光体が蛍光標識剤として用いられる。

半導体量子ドットの光学特性は粒子サイズに依存するため、粒径を制御することで多色化が可能である。これとは別に、励起と発光スペクトルが互いに重なる二種類の蛍光体が10 nm以内に近接する場合に生じるエネルギー移動(Fluorescence Resonance Energy Transfer, FRET)を利用して蛋白質を検知する手法が提案されている[1-18]。近年では、生体透過性の高い近赤外光で励起し、励起光よりも波長の短い可視光で発光させるアップコンバージョン現象を利用した生体プローブも報告されている[1-19]。

これらの機能性粒子は、生体中の細胞や組織に対して相互作用できるよう、生体親和性が求められる。また、粒子径が細胞の大きさ(約1~30 μm)よりも大きいと、画像診断の際に標的部位を高い精度で決定できない問題がある。これに対して、細胞内に機能性粒子を送り込む場合、細胞による粒子の取り込みが抑制できる直径100 nm以下のナノ粒子が求められる[1-20,21]。

上述した検出用試薬としての応用のほかに、レーザメスのような医療器具に対しても蛍光材料が利用されている。レーザ材料の例としては、前述したYAGの Y^{3+} を一部 Nd^{3+} で置換した YAG:Nd^{3+} が挙げられる。 YAG:Nd^{3+} は1064 nmの基本波に加え、非線形光学結晶と組み合わせると532 nmの二倍高調波、266 nmの四倍高調波と紫外~赤外にかけての発振が可能なることから、生体応用のほかに分光学、材料加工など多方面に応用されている。通常のレーザ発振では単結晶が用いられるが、多結晶粉末を圧縮、成形して得られる透明な成形体でもレーザ発振が可能である[1-22]。

これに対して、ZnOのような半導体化合物をナノロッドやナノワイヤの形で作製することにより、発光ピーク幅が通常よりも狭くなる現象が観測される[1-23,24]。このような背景から、半導体ナノ材料はレーザ応用を目的とした研究が盛んに行われている。ナノ蛍光体によるレージング現象は、上に述べた蛍光標識としての応用のほかに、皮膚炎など光照射が治癒効果を持つ疾病の病態改善にも利用できると考えられる[1-25]。

1.2 ナノ蛍光体に関する研究

1.2.1 ナノ蛍光体に関する研究の変遷

ZnS:Mn²⁺は、ZnSのバンドギャップ(E_{gap})に相当する紫外線を照射することで、励起されたZnSからMn²⁺へ電子が移動し、Mn²⁺の3d-3d遷移に由来する橙色の発光を示す。ZnS:Mn²⁺ナノ蛍光体の表面を有機物で修飾すると、粒子径が小さくなるほど蛍光量子効率が增大することが1994年、Bhargavaらによって報告された[1-26]。この報告を端緒として、ナノ蛍光体に関する研究が広く関心を集めるようになった。

ナノ蛍光体に関する研究は、とくにZnS:Mn²⁺やCdSe、CdTeのようなII-VI族半導体で報告が多い。これに続く形で、フッ化物や酸化物蛍光体に関する研究が行われている。半導体ナノ蛍光体では、粒径の揃ったシングルナノ粒子を比較的簡便に合成できる[1-27]。また、粒径や組成に依存して光学特性を制御可能なことから、近年では生化学への応用例も多い。

半導体ナノ蛍光体は、 E_{gap} に相当する紫外光を照射することで電子-正孔対(励起子)が生成し、励起子が再結合することで発光を示す。ZnS:Mn²⁺ナノ蛍光体の場合、合成法の改良や表面修飾に用いる有機物の最適化によって、蛍光量子効率は24%にまで増大した[1-28]。

ZnSの励起子Bohr半径は2.5 nmであり、粒子直径が5 nm以下になると量子サイズ効果によって E_{gap} が増大する[1-29]。このようなZnS:Mn²⁺ナノ粒子をコアとして、その周辺にZnS:Mn²⁺よりも大きな E_{gap} を持つ化合物をシェルとして被覆すると、励起子がコアの中に閉じ込められる。このような量子閉じ込め効果を利用することで、蛍光量子効率を飛躍的に増大できる[1-30]。近年では、ZnS:Mn²⁺コア/CdSeシェル粒子に有機物修飾を施すことで、100%に近い蛍光量子効率を達成した報告がある[1-31]。CdSeはZnSコアに対してエピタキシャルなシェル構造を形成できるため、量子閉じ込め効果に加えてZnSコアのカチオン欠陥とアニオン欠陥の両方を被覆できる。

ナノ蛍光体の合成法が研究される一方で、試料の評価法や解釈に関しても進展が見られる。例えばMn²⁺は3d軌道に5個の不对電子を持っているため、電子スピン共鳴法を用いて

存在状態を評価できる[1-32,33]。ZnS:Mn²⁺ナノ粒子の場合では、ドーピングしたMn²⁺が粒子内部に存在するか、あるいは粒子表面近傍に存在するかによって、それぞれ異なる形状のピークを示すことが明らかにされた[1-34,35]。

Mn²⁺の3d-3d遷移は本来スピン、パリティともに禁制である。しかしZnS母体中のZn²⁺と置換固溶して四面体4配位をとった場合では、スピン-軌道相互作用を通して3d軌道とsp³混成軌道とが混じり合い、遷移が一部許容化される[1-29]。このような局所構造解析に基づく考察と組成の最適化、さらにはナノ粒子に特有な量子閉じ込め効果の利用によって、元来は数%程度だった蛍光量子効率を大幅に向上できた。現在、ZnS:Mn²⁺は薄膜EL素子への応用が研究されている[1-36,37]。

1.2.2 ナノサイズ化による光散乱損失の抑制

1.1.1で述べた白色LEDでは、チップから生じた青色光を蛍光変換層で黄色に変換する。蛍光変換層は、エポキシなどの樹脂中に蛍光体粒子を分散することで作製される。ここで白色を得るためには、LEDから生じた青色光が蛍光体層を透過する必要がある。このような透過型デバイスにミクロンサイズ蛍光体を用いると、散乱による損失のために光の利用効率に限界が生じる問題がある[1-12,38]。このような光散乱損失は、以下に述べる手段によって低減できる。

- (1) 単結晶や焼結体など、粒界に由来する散乱が少ない材料を用いる[1-22,39]
- (2) 樹脂と蛍光体の屈折率差を小さくする[1-40]
- (3) 散乱効率の非常に低いナノ粒子を用いる

Mieの理論によると、ミクロンサイズ粒子の光散乱強度 I_s は次式で表される[1-41]。

$$I_s = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{\nu=1}^{\infty} (2\nu+1) (|a_{\nu}|^2 + |b_{\nu}|^2) \quad \text{Eq. 1-2}$$

ここで λ は入射光の波長を表す。 a_{ν} と b_{ν} はMie級数と呼ばれ、Eq. 1-3に示すBessel関数とその導関数を用いて表される。

$$\varphi_{\nu}, \chi_{\nu}, \zeta_{\nu} = \varphi_{\nu} + i\chi_{\nu} \quad \text{Eq. 1-3}$$

$$a_{\nu}(\alpha, N_p) = \frac{\phi'_{\nu}(N_p\alpha)\phi_{\nu}(\alpha) - N_p\phi_{\nu}(N_p\alpha)\phi'_{\nu}(\alpha)}{\phi'_{\nu}(N_p\alpha)\zeta_{\nu}(\alpha) - N_p\phi_{\nu}(N_p\alpha)\zeta'_{\nu}(\alpha)} \quad \text{Eq. 1-4}$$

$$b_v(\alpha, N_p) = \frac{N_p \phi'_v(N_p \alpha) \phi_v(\alpha) - \phi_v(N_p \alpha) \phi'_v(\alpha)}{N_p \phi'_v(N_p \alpha) \zeta_v(\alpha) - \phi_v(N_p \alpha) \zeta'_v(\alpha)} \quad \text{Eq. 1-5}$$

ここで N_p は粒子の屈折率を表す。また、 α はサイズパラメータと呼ばれ、粒子直径 a を用いて次のように表される。

$$\alpha = \frac{\pi a}{\lambda} \quad \text{Eq. 1-6}$$

粒子直径が λ の 1/10 以下である場合、粒子の光散乱挙動は Rayleigh 散乱理論によって説明される。Rayleigh 散乱における粒子の光散乱強度 I_s は次式によって求められる [1-42]。

$$I_s = \frac{8\pi^4 N_m a^6}{\lambda^4 r^2} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 (1 + \cos^2 \theta) I_i \quad \text{Eq. 1-7}$$

ここで I_i は入射光強度、 m は N_p/N_m (N_m : 分散媒の屈折率)、 r は観測点と粒子の間の距離、 θ は散乱角を表す。Rayleigh 散乱では光散乱強度は粒子径の 6 乗に依存するため、粒子をナノサイズ化することで散乱による光損失を低減できる。

次に散乱強度の粒径依存性を検討するため、シミュレーションソフトによる計算を試みた [1-43]。シミュレーションの条件としては、25 °C の空气中に存在する水滴 (直径 10 nm ~ 10 μ m) に対して、波長 488 nm の光を入射した場合の散乱強度を算出した。

得られた結果 (Fig. 1-1) によると、ミクロンサイズの水滴では光散乱強度は $10^2 \sim 10^3$ オーダーである一方、直径 10 nm では散乱強度は 10^{-9} オーダーに減少した。このようなナノ粒子の散乱特性を利用することで、蛍光体に透光性という新しい機能を付与できる。実際に粒子の透明性が確認された例は、磁性ナノ粒子や量子ドットをはじめ、いくつかの報告がある [1-44~46]。

続いて散乱光の角度依存性を調べるため、適当な粒子径を選んで計算を行った。水滴の直径が入射光の波長より大きい場合 (Fig. 1-2 (a)) では Mie 散乱が生じ、散乱光のほとんどが粒子前方へ散乱される。一方、光の波長と粒子直径が比較的近い場合 (Fig. 1-2 (b)) では、側方散乱および後方散乱光の割合が増大する。これは Mie 散乱に由来する前方散乱と同時に、等方的な Rayleigh 散乱が加わるためと考えられる。さらに粒子径が λ の 1/10 程度にまで小さくなると、Rayleigh 散乱が支配的になり、光はほぼ等方的に散乱される (Fig. 1-2 (c))。このような散乱光の角度依存性を利用すると、ナノ粒子の形状を個別に測定できる [1-47]。

1.2.3 ナノ蛍光体の問題点

粒子の体積に対する比表面積はナノサイズ化によって増大するため、ナノ粒子表面ではダングリングボンド（未結合手）などの欠陥が無視できなくなる。ナノ蛍光体の粒子表面は模式的にFig. 1-3 (a)のように表せる。赤いアスタリスクは酸素欠陥を意味している。蛍光体の励起、発光はどちらも電子の遷移に伴う現象であるが、欠陥に由来する準位が励起準位と基底準位の間形成され、なおかつ発光イオンと欠陥サイトの位置が比較的近い場合、励起された電子が欠陥準位に移動して失活する[1-48]。このような欠陥は励起エネルギーの損失を引き起こすことから、発光キラーと呼ばれる。さらに単位面積あたりの表面エネルギーは粒子径と逆比例するため[1-49]、ナノ粒子では表面エネルギーを低減する作用、つまり粒子同士の凝集が生じやすい。

上に述べた問題を解決するために、 ZnS:Mn^{2+} では無機物や有機物を表面に修飾してシェル構造を形成することが試みられてきた。コア-シェル構造では、欠陥の被覆に加えて量子閉じ込め効果の増強が期待できる。さらに、有機物による表面修飾では官能基の種類や鎖長などを選択することで、粒子同士の静電的、立体的反発を向上できる。このため、ナノ粒子の粒成長や、凝集抑制に対して効果を発揮すると考えられる。

1.2.4 ナノ蛍光体の合成法

材料を微粒化する手法は、トップダウン、もしくはボトムアップ的なアプローチの二種類に大別できる。前者の例として、ビームエッチングを用いる手法[1-50]やリソグラフィ法[1-51]などが挙げられる。一方、ボトムアップ的な合成法では、多くの場合で液相を経由する液相法や、出発原料とフラックスを混合して焼成するフラックス法[1-52,53]が用いられる。ナノ蛍光体のような機能性微粒子は、主にボトムアップ的な手法で作製される[1-54]。

1.2.4.1 焼成を経る液相法

液相を経由する手法の一例として、ゾルーゲル法が挙げられる[1-55,56]。ゾルーゲル法では、金属イオンの加水分解・重縮合反応により前駆体ゾルを調製し、このゾルをさらに反応を進ませることでゲル化した後、ゲルを加熱して目的物を作製する方法である。ゾルーゲル法では焼結性が高い前駆体を得られる。一方、前駆体の組成が合成時の雰囲気によって左右されやすい問題がある。

これに対して、共沈法はある成分を液相中で沈殿させるとき、その条件下では本来溶液中に残存するはずの成分が原子スケールで均一に混合して析出する現象(共沈)を利用する手法である[1-57]。共沈法では、出発物質を溶解させた溶液に炭酸塩などの沈殿剤を添加して、粒子を難溶性の塩として回収することが多い。ここまでの手順で結晶化が十分に進行しない場合は、次に焼成のような熱処理によって結晶化を促進させる。共沈法は液相中で

粒子が析出するため、核生成が均一に起こる。このため固相法のような不均一反応と比較して化学的に均質、かつ反応性の高い粒子が得られる。

焼成処理によって結晶化を促進する場合、焼成中の粒成長や粒子間の凝集をどのように抑制するかが課題となる。とくに酸化物微粒子では表面吸着水の作用で粒子間にオキシ結合(M-O-M)が生成しやすく、これが強い凝集の原因となる[1-58]。

1.2.4.2 焼成を必要としない液相法

焼成を経ない液相法は、合成温度が溶媒の沸点を上回るか、そうでないかによって二種類に分けられる。前者は開放系、後者は密閉系での合成が一般的である。溶媒の沸点よりも低温で行う合成法としては、共沈法[1-59,60]、逆ミセルを反応場に用いる方法[1-61,62]、官能基を核生成サイトに用いる方法[1-48,63]、ポリオール法[1-64]などが挙げられる。また近年では、反応場にマイクロ波を照射して反応を促進させるマイクロ波支援合成法[1-65]が関心を集めている。

一方、溶媒の沸点以上で反応を行う場合は、オートクレーブと呼ばれる加圧容器が合成に用いられる。密閉容器に溶媒と出発原料を投入して加温する合成法は溶媒熱合成(ソルボサーマル)法と呼ばれ、超臨界・亜臨界状態にある種々の溶媒中で行う化学反応操作と定義される[1-66]。ソルボサーマル反応中、加圧容器は外側から加温されて温度が上昇し、溶媒の蒸発に伴って容器内部の圧力が上昇する。このとき反応溶液中での粒子は互いに衝突しながら反応、もしくは溶解―再析出を繰り返す。これらのプロセスを経ることによって生成物が得られる。

溶媒にグリコール、例えばエチレングリコールやグリセリン等を用いるソルボサーマル法を、特にグリコサーマル法と呼ぶ[1-67]。グリコールのような有機溶媒を合成に用いることで、金属アルコキシドやアセチルアセトナートなど、水系では加水分解される有機金属化合物を利用できる。グリコサーマル法では、このほかに酢酸塩も原料に用いられる。これらの出発原料をグリコール溶媒に投入し、オートクレーブを密閉して加温、熟成することで目的物が得られる。

アルコールを用いたソルボサーマル反応では、高温高压のアルコールが表面水酸基と反応して、金属(水)酸化物表面をアルコキシル化(M-OR、Mは金属、Rはアルキル基を示す)する[1-58]。これに対して、グリコサーマル反応ではFig. 1-4に示すように、(1) グリコール溶媒が金属アルコキシドに配位してグリコキシド前駆体が生成する、(2) 合成溶媒である1,4-ブチレングリコール(1,4-BG)が環化してテトラヒドロフラン(THF)が生成し、同時にM-OH結合が生成する、(3) (RO)₂-M-OHがM' (M'=Al, Y, Ce)とM-O-M'結合を介して誘導

体を形成する、という一連の反応を繰り返して結晶化が進行する[1-68,69]。(2)で生成するTHFについては、質量分析法などの評価から実際に生成することが確かめられている[1-69,70]。このようなグリコール溶媒の配位によって、ナノ粒子表面を不動態化できる。一方、原料に酢酸塩を用いた場合では、(4)に示すように $(RO)_2-M-OH$ に対して酢酸基が配位できる[1-71,72]。有機物修飾を行った粒子表面の模式図をFig. 1-3 (b)に示した。グリコール溶媒や酢酸基に由来する酸素が金属原子と共有結合することで未結合手の生成が抑制され、1.2.3で述べたような欠陥準位への非放射失活を低減できるものと推察される。

グリコサーマル法によってナノ蛍光体を合成し、発光特性を調べた例は、これまでYAG:Ce³⁺[1-69]やZnGa₂O₄:Mn²⁺[1-73]などが挙げられる。そのほかに、グリコサーマル法で合成後、焼成処理して蛍光体を作製した報告としてYAG:Er³⁺[1-74]やYAG:Tb³⁺[1-75]が挙げられる。

1.3 色変換蛍光体に関する研究

可視光励起によって可視部に発光を示す蛍光体を、本論文では色変換蛍光体と定義する。色変換蛍光体の例としては、1.1.1で述べたYAG:Ce³⁺による青色励起、緑黄色発光が挙げられる。色変換蛍光体のほとんどは、青色光によって励起され、発光を示す。青色は可視光の中で最もエネルギーが高いため、緑色や赤色といった低エネルギー側への色変換が容易である。

InGaN系青色LEDの開発以降、色変換蛍光体の研究は盛んに行われている[1-76]。現在発表されている色変換蛍光体をTable 1-2に示す。青色と黄色の混合によって白色を得る目的から、青色→黄色変換蛍光体の報告例が多い。これに対して、青色→赤色変換蛍光体では白色LEDで不足している赤色領域の色再現性を向上できる。

色変換蛍光体では、母体に発光イオンを固溶させて発光特性を付与している。このようなドーブ型蛍光体では、発光イオンの選択によって多彩な励起、発光特性を得られる特徴がある。色変換蛍光体では、Eu²⁺やCe³⁺に加え、Eu³⁺による赤色発光も用いられる。これらの発光イオンは高効率で色変換できる一方、その励起・発光特性は発光イオン周辺の状態、つまり組成や配位環境によって変化する。母体材料の選択にあたっては、このような結晶特性のほかに、熱的・化学的安定性を考慮する必要がある。

有機蛍光体や硫化物、窒化物などでは、耐水性が十分ではないために劣化や加水分解する場合がある。蛍光体と水分との接触を避けるには、樹脂による封止や捕水剤の添加が有効である。ところが有機蛍光体の場合では、樹脂と蛍光分子が反応して分解する。そこで化学的安定性を向上するために分子構造を改良すると、今度は輝度の維持が困難になる。

Table 1-2 List of color conversion phosphors.

Compound	Emitting ion (color)	Ref
$\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$	Ce^{3+} (green)	[1-77]
$\text{CaSc}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$	Ce^{3+} (green)	[1-78]
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YAG: Ce^{3+})	Ce^{3+} (green~yellow)	[1-5]
$\alpha\text{-SiAlON}:\text{Yb}^{2+}$	Yb^{2+} (green)	[1-79]
$\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$	Mn^{2+} (orange)	[1-80]
$(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$	Eu^{2+} (green~yellow)	[1-81]
$(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$	Eu^{2+} (green~orange)	[1-82,83]
$\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$	Eu^{2+} (yellow)	[1-84]
$\alpha\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$	Eu^{2+} (yellow)	[1-85]
$(\text{Sr}, \text{Ca})\text{GaS}_4:\text{Eu}^{2+}$	Eu^{2+} (yellow)	[1-86]
$(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$	Eu^{2+} (red)	[1-87,88]
$\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$	Eu^{2+} (red)	[1-89]
$(\text{Sr}, \text{Ca})\text{S}:\text{Eu}^{2+}$	Eu^{2+} (red)	[1-90,91]
$\text{Li}(\text{Eu},\text{Sm})\text{W}_2\text{O}_8$ (LEW: Sm^{3+})	Eu^{3+} (red)	[1-92]
$(\text{Na},\text{Li})(\text{Y},\text{Gd})\text{TiO}_4:\text{Eu}^{3+}$	Eu^{3+} (red)	[1-93]

一方、硫化物を用いる色変換蛍光体としては、例えば $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{S}:\text{Eu}^{2+}$ による青色→赤色変換が挙げられる。硫化物蛍光体では、酸素や水素、あるいは水分子と接触することでSとOが置換される[1-94]。このような分子の接触による劣化を抑制するためには、有機蛍光体と同様に樹脂封止が効果的である。ところが、封止用の樹脂と蛍光体が反応して着色が生じ、これによって光学特性が低下する問題がある。

また、AlNのような窒化物では空気中の水分によって加水分解され、粒子表面でオキシ水酸化物や酸化物が生成する[1-95]。また、有機蛍光体や硫化物では酸化物などと比較して耐熱性が高いとはいえ、たとえば液晶パネルの製造時に必要な150~200 °Cの熱処理工程によって劣化、もしくは分解する懸念がある[1-96]。

これに対して、半導体化合物を色変換用途に応用する場合、粒径の揃った量子ドットが比較的簡便に得られる利点がある。その一方、青色光による励起のためには、量子ドットの E_{gap} が青色光(400~480 nm = 2.6~3.1 eV)の範囲に収まっている必要がある。半導体化合物の E_{gap} は粒子径に依存するため、合成にあたっては精密な粒径制御が求められる。CdE (E=S, SeまたはTe)の場合では、青色励起が可能な量子ドットをオングストロームオーダーで分級、分取している[1-46,97]。また、このようにして作製される量子ドットは、量子閉

じ込め効果の増強と表面欠陥の被覆を同時に行うため、 E_{gap} の大きな硫化物でシェルを形成する場合が多い。この場合は、上述のように、水分子の接触によるシェル構造の劣化・加水分解をいかに抑制するかが課題と考えられる。

母体が内包する問題を総合的に考慮して、色変換蛍光体の研究例は無機蛍光体、とくに酸(窒)化物に関する報告が多い。中でも酸化物は融点が比較的高いものが多く、熱的安定性も期待できる。

Table 1-2に示す色変換蛍光体の多くは、変換波長の制御や蛍光量子効率のような光学特性を重視して作製される。この中には蛍光体とLED光源を組み合わせて白色光を得ている例もある[1-80,83]。これに対して、1.2.2で述べたような散乱に由来する光損失を低減する試みとしては、例えば半導体量子ドットを色変換用途に用いた報告が挙げられる[1-46]。一方、酸(窒)化物蛍光体による同様の研究は未だ報告が少なく[1-98]、今後の研究発展にかかる期待は大きい。

1.4 研究目的

本論文では、熱的・化学的安定性に優れる酸化物ナノ粒子を母体とし、母体結晶中に発光イオンを固溶させた色変換ナノ蛍光体のグリコサーマル合成と特性評価を行った。

母体の選択では、酸化物や硫化物、窒化物に加え、半導体量子ドットについても可能性を検討した。この結果、耐水性のような化学的安定性に加えて、熱的安定性においても優れた特性が期待できる酸化物を母体材料として選択した。

色変換蛍光体の粒径がミクロンサイズの場合、散乱による光損失が生じてデバイスの効率が低下する問題がある。このことから、本研究で作製する色変換蛍光体は、散乱強度の低減が可能なナノサイズであることを目的とした。その一方で、ナノ蛍光体では表面欠陥のような欠陥サイトに励起エネルギーがトラップされやすい。このようなエネルギーの失活を抑制するためには、例えば有機物修飾による表面の不動態化が有効である。

このため、焼成を必要としない溶媒熱合成法、中でもグリコサーマル法に着目した。グリコサーマル法による粒子合成では、反応中に溶媒に用いるグリコール分子が配位するため、ナノ粒子表面を不動態化できる。これにより、欠陥に由来する準位への非放射緩和が抑制でき、発光効率の維持・向上が期待できる。グリコール分子が反応溶媒として作用し、同時に表面修飾剤としての役割を果たす点が、ソルボサーマル法と比較した場合の長所といえる。

本研究で合成するナノ蛍光体は、青色→緑色変換蛍光体と青色→赤色変換蛍光体の二種類に分けられる。第3章から第5章までは、青色→緑色変換可能なYAG:Ce³⁺ナノ蛍光体のグリコサーマル合成と、その特性評価を行った。Ce³⁺の4f-5d遷移は許容遷移による高効率な励起、発光特性を示す。その一方で、5d軌道はCe³⁺の最外殻に位置するため、母体の結晶場強度が強いほど5d励起準位が低エネルギー側にシフトする。このことから、青色光によってCe³⁺を励起可能な母体として、酸化物の中では比較的結晶場強度の大きなYAG結晶を選択した。YAGナノ粒子は、溶媒に1,4-BGを用いてグリコサーマル合成することで得られる[1-70]。このことから、第3章ではグリコサーマル合成したYAGナノ粒子に対して、発光イオンであるCe³⁺が固溶するかどうかを確認した。合成試料は最初に結晶特性を評価し、YAG結晶の生成を確認した。次にYAG:Ce³⁺に特有な青色→緑黄色変換が観測されるかどうかを光学特性評価から検討した。

グリコサーマル法によるYAGナノ粒子の生成過程では、原料のAlアルコキシドがグリコールと反応して形成される誘導体を経由して結晶化することが示唆されている[1-99,100]。このことから、1,4-BG以外のグリコール溶媒を合成に用いることで、中間体の安定性や構造がどのようにYAG:Ce³⁺の生成に関与するかを検討した。ここで用いるグリコール溶媒は、炭素鎖長ならびに水酸基の位置に着目して選択した。粉末X線回折法(XRD)によりYAG結晶の生成が確認できた試料に関しては、光学特性評価として蛍光スペクトル測定、粒子特性評価としてTEM像観察と粒度分布測定を行った。

YAG:Ce³⁺では、発光イオンであるCe³⁺のほうがY³⁺よりもイオン半径が大きいため、結晶内でCe³⁺が偏析して励起エネルギーの回遊が生じる可能性がある。さらにCe³⁺はCe⁴⁺に酸化されると閉殻構造となり、色変換特性を示さなくなる。このことから、Ce³⁺の酸化抑制が光学特性向上のためには不可欠である。また、YAG母体の結晶性が低いと、置換固溶するY(Ce³⁺)の配位多面体の対称性が低下する可能性がある。このような発光イオン周辺の局所構造は、とくにCe³⁺の最外殻軌道である5d軌道に対して大きな影響を及ぼすと考えられる。これらの因子は、例えば異なる熟成温度や熟成時間で合成した試料の評価から複合的に議論できると考えられる。ここでは溶媒の発火点を考慮して熟成温度を300℃に固定し、熟成時間を0.5~4 hの範囲とすることで、YAG:Ce³⁺ナノ蛍光体の結晶特性、光学特性および粒子特性に関わる因子を議論した。合成試料のXRDプロファイルから、YAGの結晶化に必要な熟成時間を見積もった。YAG:Ce³⁺が得られた試料では、相対的なIQEを算出し、定量的に光学特性を評価した。また、粒子の形態観察と粒度分布測定から一次粒子径や分散状態が熟成時間に依存するかどうかを検討した。

第4章では、配位能力に優れるグリコール溶媒と、YAG:Ce³⁺ナノ蛍光体が結晶化する1,4-BGを混合して合成溶媒を作製し、YAG:Ce³⁺の結晶化と表面修飾効果を重畳できるかど

うかを検討した。グリコール溶媒は、溶媒末端の水酸基から H^+ が脱離し、生じた O^- が金属イオンに配位すると考えられる。そこで、分子量に対して水酸基の占める割合が最も高いグリコール溶媒として EG を選択した。また、これとは逆に、水酸基の割合が少ないグリコール溶媒として、高分子であるポリエチレングリコール(PEG)を選んだ。PEG では高分子に特有な多点吸着による粒子間の架橋が期待できる。合成試料は最初に XRD によって結晶相を同定し、YAG が生成した試料については引き続き光学特性と粒子特性を評価した。

粉体試料の結晶特性、光学特性ならびに粒子特性を評価する一方、修飾した有機物の存在状態についても評価した。YAG:Ce³⁺ ナノ蛍光体の合成には金属の酢酸塩とアルコキシド、そしてグリコール溶媒を用いていることから、合成試料は酢酸基(CH₃COO⁻)や、金属イオンに配位した 1,4-BG や PEG を含有していると考えられる。また、反応中に PEG 鎖の切断が起こっている場合は、PEG のモノマーユニットが検出される可能性が高い。これらの吸着種が試料中に含まれる割合を見積もるため、最初に熱重量・示差熱分析による試料の熱挙動解析を試みた。次に Fourier 変換赤外吸収分光分析法によって、試料に含有される有機物の種類を同定した。第 4 章ではグリコールの混合溶媒を合成に用いていること、反応中に PEG 鎖の切断が起こりうることから、有機物を官能基レベルで明確に区別可能な固体 Magic Angle Spinning 核磁気共鳴法(MAS NMR)による局所構造解析を行った。最初に交差分極法を用いた ¹H→¹³C MAS NMR 測定から官能基の帰属を試み、吸着種を同定した。次にシングルパルス励起法を用いた ¹H MAS NMR 測定を行った。得られた結果から、金属イオンに対する有機物の配位状態についても議論した。

有機物の構造評価以外にも、YAG:Ce³⁺ ナノ蛍光体に含まれる ²⁷Al も NMR によって観測した。²⁷Al の固体 NMR は、通常用いられるシングルパルス励起法に加えて、¹H から ²⁷Al への磁化移動を利用する交差分極法の二種類の手法で測定した。前者では試料全体の ²⁷Al からシグナルが得られるのに対して、後者では有機物に含まれる ¹H の近傍に存在する ²⁷Al、つまり粒子表面近傍の ²⁷Al だけを選択的に観測できる。得られた結果と YAG の結晶構造を対比することで、試料中の ²⁷Al の配位状態を議論した。

第 3 章で YAG:Ce³⁺ ナノ蛍光体が作製できたことから、第 5 章ではナノ粒子を含有する色変換フィルムとミクロンサイズ粒子を含有する色変換フィルムをそれぞれ作製し、両者の間にどのような光学特性の差異があるかを検討した。この目的のため、YAG:Ce³⁺ ナノ粒子が透明に分散した色変換媒体の作製を最初に試みた。具体的な作製手法としては、グリコサーマル合成で得られる YAG:Ce³⁺ ナノ粒子分散液を分級・濃縮することで透明ペーストを作製し、このペーストを成形することでフィルム試料とした。得られたフィルム試料は、最初に透過率測定から透明性が十分であるかどうかを確認した。これと同時に、成形前のペーストを加熱して有機物を除去することで、ペースト中の固体濃度を算出した。得られ

た結果をもとに、比較試料としてマイクロサイズ粒子含有フィルムを作製した。作製したフィルム試料は光学特性を中心に評価した。評価にあたっては、まず同じ膜厚のフィルム試料を最初に比較し、次に膜厚による差異が見られるかどうかを検討した。これと同時に、ナノ蛍光体に青色光を連続照射することで、有機物を含有する YAG:Ce³⁺ ナノ蛍光体の蛍光特性がどのように変化するかを検討した。この場合は、透明ペーストを青色 LED に塗布して LED パッケージを作製し、連続点灯による蛍光強度の変化を測定した。

第 6 章と第 7 章では、青色→赤色変換可能なシーライト(CaWO₄)型 AEuW₂O₈ (A=Li, Na) ナノ蛍光体のグリコサーマル合成と、その特性評価を行った。シーライト型蛍光体では、青色励起によって Eu³⁺ の 4f-4f 遷移に由来する赤色発光が観測される。AEuW₂O₈ の A カチオンに種々のアルカリ金属を導入して光学特性評価を行った報告[1-101]によると、Eu³⁺ の赤色発光強度は A=Li とした場合に最も高く、ついで Na, K, Cs, Rb という順になっている。さらに、シーライト型 LiYW₂O₈ に Eu³⁺ を固溶させた場合、Eu³⁺ と Y³⁺ が全て置換固溶して LiEuW₂O₈ (LEW) となった場合でも、Eu³⁺ の赤色発光はほとんど濃度消光を示さない。

このような背景から、第 6 章ではシーライト型 LEW 結晶のグリコサーマル合成と特性評価を行った。シーライト型化合物のグリコサーマル合成は、筆者の知る限りでは未だ報告されていない。このことから、合成試料の結晶特性を中心に評価を行った。

シーライト型 LEW 結晶の合成では、出発原料に YAG 系で有効であった酢酸塩と 1,4-BG を選択した。一方、W 源は目的物の結晶構造を考慮して WO₄ と WO₆ ユニットに着目し、複数の原料を比較検討した。シーライト型 LEW 結晶中では、ランダムに配列した 8 配位 Li および 8 配位 Eu で構成される 12 面体の周囲を WO₄ の 4 面体ユニットが取り囲んだ構造になっている。このような結晶構造を考慮して、W 源には WO₆ の 8 面体ユニットに加えて、PO₄ の 4 面体ユニットを含むポリタングステン酸塩を原料の候補のひとつとして選択した。PO₄ ユニットと WO₄ ユニットは同じ 4 面体構造をとることから、WO₄ ユニットの代わりに PO₄ ユニットが核生成の役割を担うことが期待できる。これに対して、WO₆ の 8 面体ユニットだけを含む W 源も比較のために用いた。この場合は、反応中に WO₆ ユニットから WO₄ ユニットへ構造変化を生じる必要がある。次に合成温度に関して、シーライト型構造の形成および一次粒子径の点から検討した。

合成試料は最初に XRD によって結晶相を同定し、次に局所領域における結晶相の生成に関して情報を得るため、収束電子線回折(CBED)パターンを観察した。CBED パターンでは、試料に含まれる結晶が単結晶ドメインによって構成されているかどうかを判断できる。一方、Raman 分光法では金属の配位多面体の形状や、その配列に関する情報が得られる。このことから、合成試料の Raman スペクトルを測定し、他のシーライト型結晶とピーク形状

が一致するかどうかを検討した。これに加えて、 ^7Li の固体 NMR による局所構造解析を行い、他の構造評価から得られた結果との対応を議論した。このように合成試料の特性評価を中心に行う一方で、室温保管の前後で試料の XRD プロファイルを比較し、試料中の結晶相の変化に関して検討した。これに加えて、粒子特性評価としては熱重量分析ならびに TEM 像観察を行った。

第 6 章の結果から、 PO_4 ユニットを含む W 源を用いると $300\text{ }^\circ\text{C}$ で 2 h 熟成するとシーライト型 LEW 結晶が単相で得られた。この試料を室温で保管すると、シーライト型 LEW 結晶に加えて第二相の結晶相が出現することが明らかにされた。この問題点を解決するため、第 7 章では NEW はシーライト型構造以外に多形を持たない NaEuW_2O_8 (NEW) を選択し、シーライト型 LEW 結晶と同様にグリコサーマル合成を試みた。このとき、W 源の種類はシーライト型 LEW 結晶と同様に選択し、シーライト型 NEW 結晶が単相で得られるかどうかを検討した。これとは別に、 PO_4 ユニットを含まない W 源に P 源であるリン酸二水素アンモニウムを添加することで、 PO_4 ユニットの導入によるシーライト型 NEW の結晶化促進効果を検討した。

付録1.1 ランタノイドイオンの遷移機構

光の電場または磁場の相互作用は、電子に対する(i) 電気双極子(ED)、(ii) 磁気双極子(MD)、あるいは(iii) 電気四重極子の作用に分類できる。大部分のランタノイドでは、ED遷移に由来する励起・発光ピークが観測される。

電子の始めの状態の波動関数を ψ_{ini} 、光の作用で変化した終わりの状態を ψ_{fin} とすると、電気双極子による遷移確率 P_{rad} は次のように書ける。

$$P_{\text{rad}} \propto \left| \int \psi_{\text{ini}} \mathbf{er} \psi_{\text{fin}} d\mathbf{v} \right|^2 \quad \text{Eq. 1-8}$$

積分の結果が0にならないためには、 $\psi_{\text{ini}} \mathbf{er} \psi_{\text{fin}}$ が偶関数である必要がある。ここで電気双極子遷移ベクトル \mathbf{er} は奇関数なので、 ψ_{ini} と ψ_{fin} がともに奇関数、つまり ψ_{ini} と ψ_{fin} のパリティが異なる場合に遷移が許容される。このような許容遷移の例には、4f-5d遷移(付録 1.2参照)が挙げられる。

一方、発光イオンが結晶中に存在すると、スピナー軌道間の相互作用や反転対称を持たない奇パリティの結晶場が生じる。このため、始状態、終状態ともに他の状態の波動関数が混じり合う。この結果、本来はパリティ禁制である 4f-4f遷移(付録 1.3参照)においても、遷移が一部許容化される。

ランタノイドの 4f電子によって形成される場のハミルトニアン H_{4f} は、次式で表される[1-102,103]。

$$H_{4f} = H_0 + H_{\text{Coulomb}} + H_{\text{spin-orbit}} + H_{\text{crystal}} + H_{\text{spin-spin}} \quad \text{Eq. 1-9}$$

ここで H_0 は電子自身の電場相互作用で、他の相互作用に比べて圧倒的に大きい。一方、 $H_{\text{spin-spin}}$ は電子間のスピナースピナー相互作用を表し、こちらは無視できるほど小さい。 H_{Coulomb} は電子間のCoulomb相互作用、 $H_{\text{spin-orbit}}$ はスピナー軌道相互作用、 H_{crystal} は結晶場による効果を表し、希土類元素の多くは $H_{\text{Coulomb}} > H_{\text{spin-orbit}} > H_{\text{crystal}}$ となる。

このとき 4f 軌道における i 番目の電子の軌道角運動量を \mathbf{L}_i 、スピン角運動量を \mathbf{s}_i とすると、 n 個の電子が存在する 4f 軌道全体の総和は以下のように記述できる。

$$\mathbf{L} = \sum_{i=1}^n \mathbf{L}_i \quad \text{Eq. 1-10}$$

$$\mathbf{S} = \sum_{i=1}^n \mathbf{s}_i \quad \text{Eq. 1-11}$$

ここで \mathbf{L} は合成軌道角運動量、 \mathbf{S} は合成スピン角運動量を表す。また、全角運動量 \mathbf{J} は次式で表される。

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad \text{Eq. 1-12}$$

軌道に存在するすべての電子について \mathbf{l} と \mathbf{s} の総和 (\mathbf{L}, \mathbf{S}) をそれぞれ求め、次に $H_{\text{spin-orbit}}$ を考える手法を LS 結合と呼ぶ。また、4f 軌道の各エネルギー準位はスピン多重項 ($2S+1$) と J 、および L を用いて $^{2S+1}L_J$ と表記される。このうち L は磁気量子数 m_l を用いて次式のように表される。

$$L = M_L = \sum_{l=1}^n m_l \quad \text{Eq. 1-13}$$

ここで $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots, \pm L$ の値を取る。 $L = 0, 1, 2, 3 \dots$ はそれぞれ S, P, D, F... の記号で表記される。一方、 J は $H_{\text{spin-orbit}}$ に依存して縮退が解け、次式で示されるように最大で ($2S+1$) 本に分裂する。

$$J = L + S, L + S - 1, L + S - 2, \dots, |L - S| \quad \text{Eq. 1-14}$$

始状態および終状態のエネルギー準位をそれぞれ $^{2S+1}L_J$ および $^{2S'+1}L'_{J'}$ とすると、準位間の ED 遷移が許容されるためには、次の条件を満たす必要がある。

$$\begin{aligned} \Delta L &= \pm 1, 0 \\ \Delta S &= 0 \\ |\Delta J| &\leq 6 \end{aligned}$$

ただし $L=0$ から $L'=0$ への遷移は禁制となるほか、 $J=0$ から $J'=0, 1, 3, 5$ も同様に禁制遷移である。一方、MD 遷移が許容される組み合わせは

$$\begin{aligned} \Delta L &= 0 \\ \Delta S &= 0 \\ \Delta J &= \pm 1, 0 \end{aligned}$$

ただし $J=0$ から $J'=0$ への遷移は禁制となる。

さらに発光イオンが H_{crystal} の影響を受ける場合、 ΔJ に依存して各々のエネルギー準位が分裂 (Stark 分裂) する。 ΔJ が整数ならば最大で $2J+1$ 本に、 ΔJ が半整数の場合は $J+1/2$ 本に分裂する。

付録1.2 Ce³⁺とEu²⁺による 4f-5d遷移

Ce³⁺では1個の4f電子が4f-5d軌道間を遷移することで励起、発光を示す。4f-5d遷移はパリティ許容であり、さらに遷移の前後でスピンの状態が変わらないため、スピン許容でもある。

Ce³⁺の5d軌道は最外殻であるため、4f軌道よりも $H_{\text{spin-orbit}}$ と H_{crystal} の影響を受けやすい。Ce³⁺の5d軌道は結晶場分裂によって2~5本の準位を形成し、その中で最も浅い準位から2つの4f準位(${}^2F_{5/2}$, ${}^2F_{7/2}$)へ緩和することで発光する。Ce³⁺では結晶場強度が大きいほど5d準位の分裂が大きくなり、このため励起、発光波長が長波長側にシフトする(Fig. 1-5 (a))。

Ce³⁺はハロゲン化物や酸化物中に固溶すると、多くの場合で紫外~緑色光で発光する。ただし例外的に、YAG結晶中では緑黄~黄色発光を示す。これは、YAGが酸化物としては大きな結晶場強度を示すためと考えられる。結晶場強度の大きさは、Ce³⁺の配位数や配位子の種類、それから配位多面体の形状などに影響を受ける[1-104]。

一方、Eu²⁺は7個の4f電子があり、基底状態では全てのスピンの向きが同じ向きで軌道を占有している。励起状態では、このうち1つの電子がスピンの向きを反転して別の4f軌道へ遷移する。ここで4f⁷の電子配置は半閉殻で安定であるため、4f軌道の励起には大きなエネルギーを必要とする。一方、5d準位は $H_{\text{spin-orbit}}$ によって分裂するため、母体の結晶場強度によっては4f励起準位よりも低エネルギーで励起できる(Fig. 1-5 (b))。Eu²⁺の4f-5d遷移はパリティ許容であるため、高い確率で遷移が生じる。

Eu²⁺の発光は、酸化物やハロゲン化物を母体とする場合の多くでは近紫外~緑色を示す。これには例外もあり、例えばBa₃SiO₅のBaサイトとEu²⁺が置換固溶した場合には、Eu²⁺の5d-4f遷移に由来する赤色発光が観測される[1-105]。Ba²⁺が占有するサイトは結晶場の対称性が低く、歪んだ結晶場の作用によって5d準位の分裂が進み、発光がレッドシフトしたと考えられる。

付録1.3 Eu³⁺による 4f-4f遷移

4f電子を持たないLa³⁺、それから4f軌道が閉殻構造になっているLu³⁺とCe³⁺を除く3価ランタノイドの大部分は4f-4f遷移による励起、発光を示し、そのエネルギー準位は結晶場強度にほとんど依存しない。これは内殻の4f電子が外殻の5s²5p⁶軌道によって遮蔽されているためである[1-106]。3価ランタノイドのエネルギー準位はDiekeダイアグラムとしてまとめられている[1-107]。一方、4f-4f準位間のED遷移確率が0ではない値にするには、以下の2点のいずれかを満たす必要がある[1-108]。

- (1) 配位子が非対称な配置をとり、結晶場の対称性が低下する
- (2) 配位子との相互作用により、他の電子軌道が 4f 軌道に混じり込む

4f-4f 遷移を用いるランタノイドの一例として、ここでは Eu^{3+} の遷移機構に関して説明する。 Eu^{3+} は 4f 軌道に 6 個の電子があり、それぞれのスピンはすべて上を向いている。基底状態のエネルギー準位は、次に述べる Hund 則を満たす必要がある。

- (1) とりうる S のうち、最大の S を持つスピン多重項が最も低エネルギーである
- (2) 最大の S を持つ多重項が複数ある場合、その条件を満たす最大の L が最低のエネルギーとなる

Hund 則から L が最大値を取るように m_l を選択すると、Eq. 1-13 から

$$L = 3 + 2 + 1 + 0 + (-1) + (-2) = 3 \quad \text{Eq. 1-15}$$

また、スピン 1 個あたりのスカラー量、 s_i は $1/2$ なので、Eq. 1-11 に代入すると

$$S = \sum_{i=1}^6 s_i = \frac{1}{2} \times 6 = 3 \quad \text{Eq. 1-16}$$

よって、 Eu^{3+} の 4f 軌道におけるエネルギー準位は ${}^7F_J (J=0\sim6)$ となる。このうち、基底状態のエネルギー準位は 7F_6 、励起状態では 5D_0 となる。このため、 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ への遷移が発光スペクトルとして現れる。 Eu^{3+} が結晶場の影響を受けると Stark 分裂が生じるため、各々の遷移は最大で $2J+1$ 本に分裂する (Fig. 1-6)。

Eu^{3+} の場合、主に ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ の ED 遷移 (610~630 nm) と、 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ の MD 遷移 (580~610 nm) による赤色発光が観測される。Judd と Ofelt によって提唱された ED 遷移の選択律によると、 Eu^{3+} の占有サイトが低対称化するほど ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 遷移に由来する赤色発光が強くなる [1-109,110]。

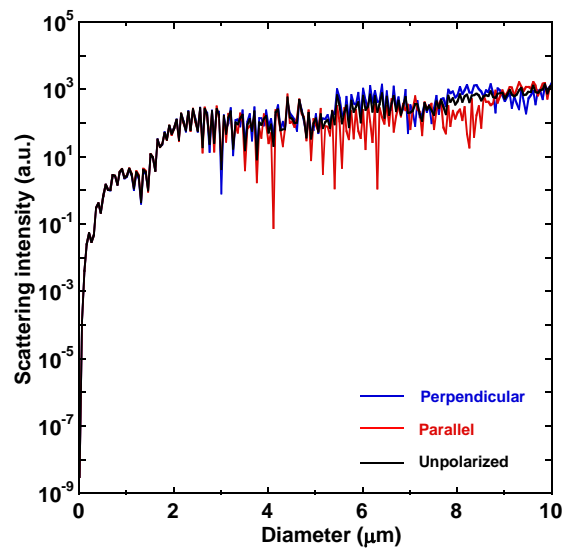


Fig. 1-1 Size dependency of scattering intensity.

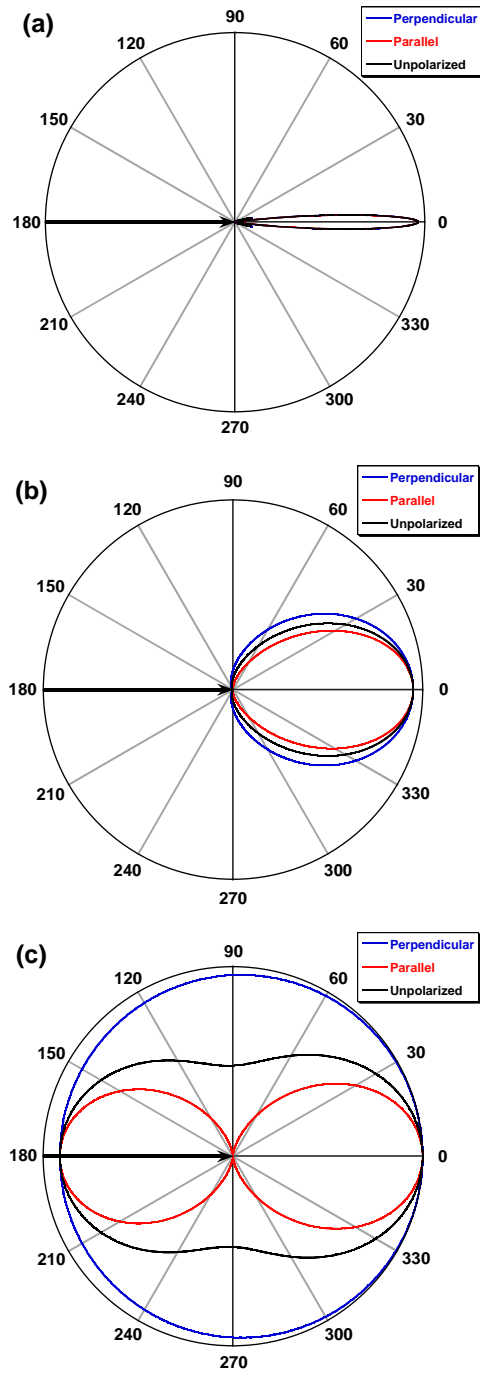


Fig. 1-2 Simulation result of scattering light for spherical particle.
 (a) particle diameter: 3 μm , (b) particle diameter: 0.3 μm , and (c) the particle diameter: 0.05 μm .

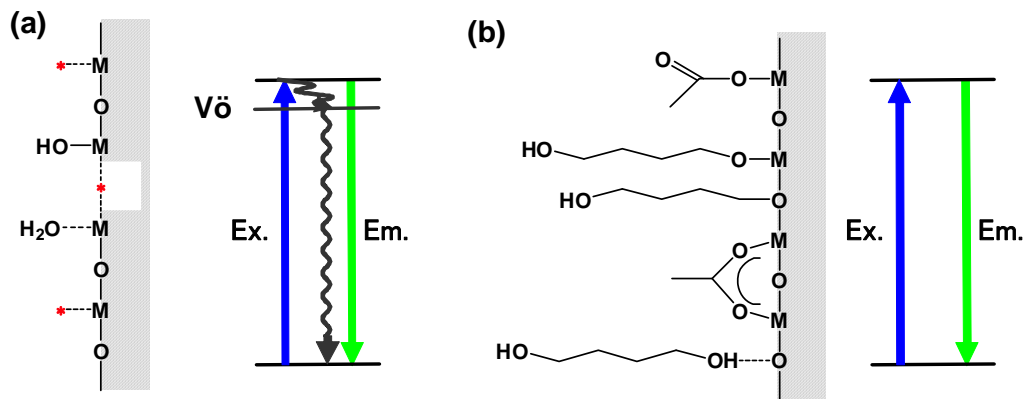


Fig. 1-3 Schematic representation of particle surface.

(a) the particle surface without organic modification, (b) the particle surface modified by organic species. An asterisk indicates the surface displacement such as oxygen defects. $V\ddot{o}$ indicates the trapping level due to the surface defects.

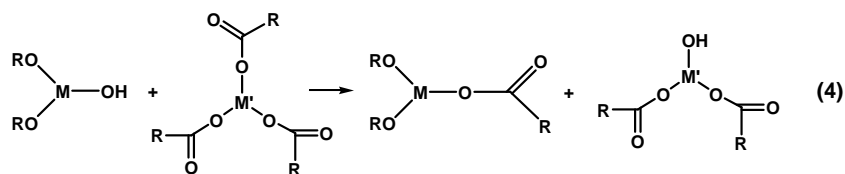
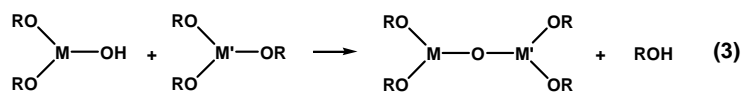
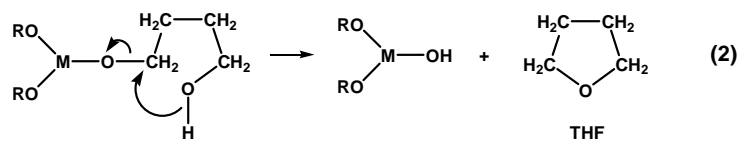
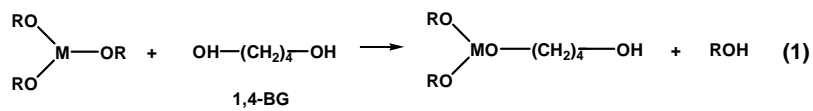


Fig. 1-4 Formation of M-O-M' (M, M' = Al, Y or Ce) bond during glycothermal reaction.

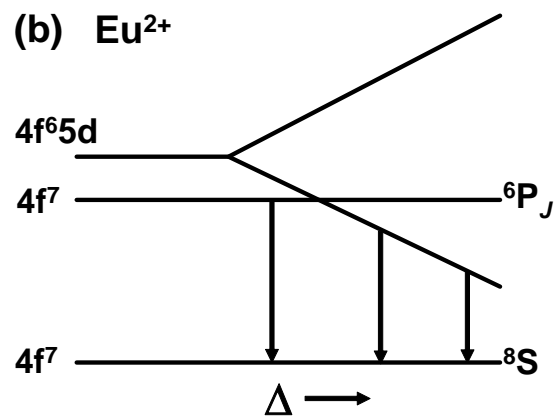
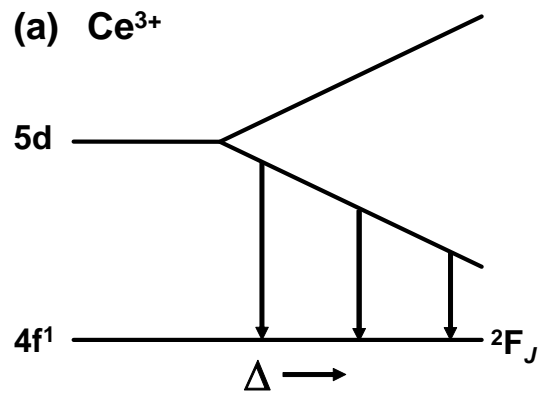


Fig. 1-5 Energy diagram of lanthanide ion.

(a) Ce^{3+} with $4f^1$ electron configuration,

(b) Eu^{2+} with $4f^7$ electron configuration.

Δ indicates crystal field strength.

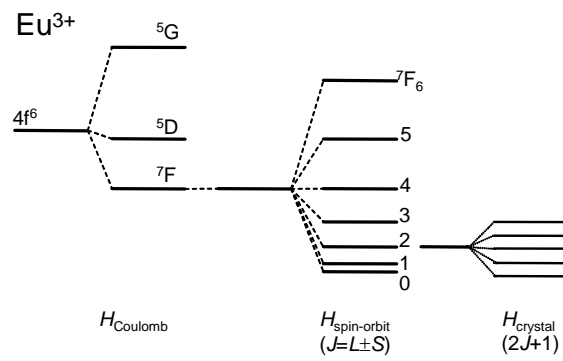


Fig. 1-6 Energy level splitting of Eu^{3+} with $4f^6$ electron configuration.

第 1 章の参考文献

- [1-1] 蛍光体同学会編, “蛍光体ハンドブック”, III 編第 2 章 [ランプ用蛍光体], オーム社 (1987).
- [1-2] 日本化学会編, “新実験化学講座 4 基礎技術 3 光[III]”, 第 8 章 [けい光とりん光の測定], 丸善 (1976).
- [1-3] K. Ohkubo, T. Shigeta, “Absolute Fluorescent Quantum Efficiency of NBS Phosphor Standard Samples”, *J. Illum. Engng. Inst. Jpn. (Shomei Gakkaishi)*, **83**, 87-93 (1999) [in Japanese].
- [1-4] P. D. Johnson, “Quantum Efficiencies of Some Inorganic Phosphors”, P. D. Johnson, *J. Opt. Soc. Am.*, **51**, 1235-1238 (1961).
- [1-5] B.-G. Yun, Y. Miyamoto, H. Yamamoto, “Luminescence Properties of $(\text{Sr}_{1-u}\text{Ba}_u)\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$, Yellow or Orange Phosphors for White LEDs, Synthesized with $(\text{Sr}_{1-u}\text{Ba}_u)_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ as a Precursor”, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, J320-J325 (2007).
- [1-6] 照明学会編, “照明ハンドブック”, 第 2 章 [光源と点灯回路], オーム社 (2003)
- [1-7] H. Tachibana, “Environmental Regulations on Lighting Products in Europe and North America”, *J. Illum. Eng. Inst. Jpn. (Shomei Gakkaishi)*, **86**, 37-40 (2002) [in Japanese].
- [1-8] J. M. Robertson, M. W. Van Tol, W. H. Smits, J. P. H. Heynen, “Colourshift of the Ce^{3+} Emission in Monocrystalline Epitaxially Grown Garnet Layers”, *Philips J. Res.*, **36**, 15-30 (1980).
- [1-9] 坂本孝史, “白色 LED 開発の現状”, 第 317 回蛍光体同学会講演会予稿集, 1 (2007) [in Japanese].
- [1-10] Y. Narukawa, S. Nagahama, H. Tamaki, T. Mukai, “Development of high-luminance white light source using GaN-based light emitting devices”, *Oyo Butsuri*, **74**, 1423-1432 (2005) [in Japanese].
- [1-11] S. F. Chichibu, A. Uedono, T. Onuma, B. A. Haskell, A. Chakraborty, T. Koyama, P. T. Fini, S. Keller, S. P. Denbaars, J. S. Speck, U. K. Mishra, S. Nakamura, S. Yamaguchi, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, J. Han, T. Sota, “Origin of defect-insensitive emission probability in In-containing (Al, In, Ga)N alloy semiconductors”, *Nat. Mater.*, **5**, 810-816 (2006).
- [1-12] 足立吟也ほか, “希土類の機能と応用”, 第 4 章 [光機能分野への応用], シーエムシー出版 (2006).
- [1-13] H. Saito, T. Morioka, O. Kawasaki, T. Yuasa, M. Taneya, S. Tanabe, Y. Kawakami, M. Funato, S. Fujita, M. Harada, “Samarium-Doped Red Phosphor for InGaN-Based Optical Device Pumping”, *Sharp Tech. J.*, **91**, 50-53 (2005) [in Japanese].
- [1-14] N. Ide, T. Komoda, J. Kido, “Color-Tunable Multi Photon Emission Organic LEDs with Improved Emission Characteristics”, *2005 MRS Fall Meeting*, D2.10 (2005).
- [1-15] H. Mimura, “21st Century Center of Excellence Program at Shizuoka University -Research and Education Center of Nanovision Science-”, *IEICE Tech. Rep.*, **106**, No. 208, 23-27 (2006) [in Japanese].
- [1-16] 小林洋志ほか, “蛍光体の基礎及び用途別最新動向”, 第 11 章 [有機蛍光体], 情報機構 (2005).
- [1-17] D. Wang, A. L. Rogach, F. Caruso, “Semiconductor Quantum Dot-Labeled Microsphere Bioconjugates Prepared by Stepwise Self-Assembly”, *Nano Lett.*, **2**, 857-861 (2002).
- [1-18] E. Oh, M.-Y. Hong, D. Lee, S.-H. Nam, H. C. Yoon, H.-S. Kim, “Inhibition Assay of Biomolecules based on Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET) between Quantum Dots and Gold Nanoparticles”, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 3270-3271 (2005).

- [1-19] G.-S. Yi, G.-M. Chow, "Water-Soluble NaYF₄:Yb,Er(Tm)/NaYF₄/Polymer Core/Shell/Shell Nanoparticles with Significant Enhancement of Upconversion Fluorescence", *Chem. Mater.*, **19**, 341-343 (2007).
- [1-20] C.-W. Lu, Y. Hung, J.-K. Hsiao, M. Yao, T.-H. Chung, Y.-S. Lin, S.-H. Wu, S.-C. Hsu, H.-M. Liu, C.-Y. Mou, C.-S. Yang, D.-M. Huang, Y.-C. Chen, "Bifunctional Magnetic Silica Nanoparticles for Highly Efficient Human Stem Cell Labeling", *Nano Lett.*, **7**, 149-154 (2007).
- [1-21] S. K. Banerji, M. A. Hayes, "Examination of Nonendocytotic Bulk Transport of Nanoparticles Across Phospholipid Membranes", *Langmuir*, **23**, 3305-3313 (2007).
- [1-22] A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata, K. Yoshida, "Fabrication and Optical Properties of High-Performance Polycrystalline Nd:YAG Ceramics for Solid-State Lasers", *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 1033-1040 (1995).
- [1-23] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang, "Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers", *Science*, **292**, 1897-1899 (2001).
- [1-24] P. Yang, "The Chemistry and Physics of Semiconductor Nanowires", *MRS Bull.*, **30**, 85-91 (2005).
- [1-25] 小林敬介, 内野梨香, 山元明, "皮膚炎治療用紫外蛍光体(La,Gd)PO₄:Pr³⁺の合成と発光特性", 第317回蛍光体同学会講演会予稿集, 6 (2007) [in Japanese].
- [1-26] R. N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong, A. Nurmikko, "Optical Properties of Manganese-Doped Nanocrystals of ZnS", *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 416-419 (1994).
- [1-27] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, M. G. Bawendi, "(CdSe)ZnS Core-Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites", *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9463-9475 (1997).
- [1-28] M. Tanaka, "Photoluminescence properties of Mn²⁺-doped II-VI semiconductor nanocrystals", *J. Lumin.*, **100**, 163-173 (2002).
- [1-29] T. Isobe, "Photoluminescence and Local Structure of Organic/Inorganic Hybrid ZnS:Mn Nanocrystal Phosphors", *J. Surf. Sci. Soc. Jpn. (Hyomen Kagaku)*, **22**, 315-322 (2001) [in Japanese].
- [1-30] M. A. Hines, P. Guyot-Sionnest, "Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals", *J. Phys. Chem.*, **100**, 468-471 (1996).
- [1-31] J. McBride, J. Treadway, L. C. Feldman, S. J. Pennycook, S. J. Rosenthal, "Structural Basis for Near Unity Quantum Yield Core/Shell Nanostructures", *Nano Lett.*, **6**, 1496-1501 (2006).
- [1-32] T. Miki, T. Isobe, "Low Temperature Synthesis of Zn₂SiO₄:Mn²⁺ Nanocrystal Phosphor in Supercritical Ethanol and its Photoluminescent Properties", *Proc. Eurodisplay 2002*, 755-758 (2002).
- [1-33] T. Miki, T. Ogawa, T. Isobe, H. Sfihi, "Low-Temperature Synthesis of Nanosize Zn₂SiO₄:Mn²⁺ Phosphor from the Precursor Sol in Supercritical Ethanol and its Photoluminescent Properties", *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **31**, 73-77 (2004).
- [1-34] T. Igarashi, T. Isobe, M. Senna, "EPR study of Mn²⁺ electronic states for the nanosized ZnS:Mn powder modified by acrylic acid", *Phys. Rev. B*, **56**, 6444-6445 (1997).
- [1-35] T. Igarashi, M. Ihara, T. Kusunoki, K. Ohno, T. Isobe, M. Senna, "Characterization of Mn²⁺ Coordination States in ZnS Nanocrystal By EPR Spectroscopy and Related Photoluminescence Properties", *J. Nanoparticle Res.*, **3**, 51-56 (2001).
- [1-36] 蛍光体同学会編, "蛍光体ハンドブック", III編第6章 [エレクトロルミネセンス用蛍光体], オーム社 (1987).
- [1-37] A. W. Topol, K. A. Dunn, K. W. Barth, G. M. Nuesca, B. K. Taylor, K. Dovidenko, A.

- E. Kaloyeros, R. T. Tuenge, C. N. King, "Chemical vapor deposition of ZnS:Mn for thin-film electroluminescent display applications", *J. Mater. Res.*, **19**, 697-706 (2004).
- [1-38] 板東完治, "発光ダイオードによる次世代固体照明の実現", *Kagaku to Kogyo*, **60**, 789-791 (2007) [in Japanese].
- [1-39] M. Sekita, H. Haneda, S. Shirasaki, T. Yanagitani, "Optical spectra of undoped and rare-earth (=Pr, Nd, Eu, and Er) doped transparent ceramic $Y_3Al_5O_{12}$ ", *J. Appl. Phys.*, **69**, 3709-3718 (1991).
- [1-40] H. Mataka, S. Yamaki, T. Fukui, "Nanostructured Organic Inorganic Composites as Transparent Materials for Optical Components", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 5819-5823 (2004).
- [1-41] 久保田広ほか, "光学技術ハンドブック", 第13章 [宇宙光学], 朝倉書店 (1975).
- [1-42] C. F. Bohren, D. R. Huffman, "*Absorption and Scattering of Light by Small Particles*", Chapter 5, [Particles Small Compared with the Wavelength], Wiley, NY (1983).
- [1-43] P. Laven, Computer code MIEPLOT, Version 3.5.01, 2007-10-01, <http://www.philiplaven.com/mieplot.htm>, (accessed 2007-10-07).
- [1-44] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, H. Koinuma, "Room-Temperature Ferromagnetism in Transparent Transition Metal-Doped Titanium Dioxide", *Science*, **291**, 854-856 (2001).
- [1-45] H. Sfihi, H. Takahashi, W. Sato, T. Isobe, "Photoluminescence and chemical properties of $ZnS:Mn^{2+}$ nanocrystal powder synthesized in the AOT reverse micelles modified with lauryl phosphate", *J. Alloys Compd.*, **424**, 187-192 (2006).
- [1-46] J. Lee, V. C. Sundar, J. R. Heine, M. G. Bawendi, K. F. Jensen, "Full Color Emission from II-VI Semiconductor Quantum Dot-Polymer Composites", *Adv. Mater.*, **12**, 1102-1105 (2000).
- [1-47] V. V. Volkov, T. Asahi, H. Masuhara, A. Masuhara, H. Kasai, H. Oikawa, H. Nakanishi, "Size-Dependent Optical Properties of Polydiacetylene Nanocrystal", *J. Phys. Chem. B*, **108**, 7674-7680 (2004).
- [1-48] A. A. Khosravi, M. Kundu, L. Jatwa, S. K. Deshpande, U. A. Bhagwat, S. K. Kulkarni, "Green luminescence from copper doped zinc sulphide quantum particles", *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 2702-2704 (1995).
- [1-49] 小林洋志ほか, "蛍光体の基礎及び用途別最新動向", 第7章 [ナノ粒子蛍光体とその発光効率を決める要因], 情報機構, (2005).
- [1-50] S. Samukawa, "Ultimate Top-down Etching Processes for Future Nanoscale Devices: Advanced Neutral-Beam Etching", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 2395-2407 (2006).
- [1-51] P. A. Gargini, "Silicon nanoelectronics and beyond", *J. Nanoparticle Res.*, **6**, 11-26 (2004).
- [1-52] K. Ohno, T. Abe, "Effect of BaF_2 on the Synthesis of the Single-Phase Cubic $Y_3Al_5O_{12}:Tb$ ", *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 638-643 (1986).
- [1-53] T. Murata, T. Tanoue, M. Iwasaki, K. Morinaga, T. Hase, "Fluorescence properties of Mn^{4+} in $CaAl_{12}O_{19}$ compounds as re-emitting phosphor for white LED", *J. Lumin.*, **114**, 207-212 (2005).
- [1-54] X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, Y. Li, "A general strategy for nanocrystal synthesis", *Nature*, **437**, 121-124 (2005).
- [1-55] 菅原義之, 梨本恵一, "セラミックス実験技術講座 ゾルーゲル法(1)", セラミックス, **33**, 308-312 (1998) [in Japanese].
- [1-56] 菅原義之, "ゾルーゲル法による新しい機能性無機-有機複合材料:有機修飾セラミックス", *J. Jap. Soc. Colour Mater. (Shikizai Kyokaiishi)*, **72**, 373-381 (1999) [in Japanese].

- [1-57] J.-G. Li, T. Ikegami, J.-H. Lee, T. Mori, "Characterization of yttrium aluminate garnet precursors synthesized via precipitation using ammonium bicarbonate as the precipitant", *J. Mater. Res.*, **15**, 2375-2386 (2000).
- [1-58] 荒井康彦ほか, "超臨界流体のすべて", 応用編第3章 [アルコール利用], テクノシステム (2002).
- [1-59] O. D. Jayakumar, H. G. Salunke, R. M. Kadam, M. Mohapatra, G. Yaswant, S. K. Kulshreshtha, "Magnetism in Mn-doped ZnO nanoparticles prepared by a co-precipitation method", *Nanotechnology*, **17**, 1278-1285 (2006).
- [1-60] K. Sooklal, B. S. Cullum, S. M. Angel, C. J. Murphy, "Photophysical Properties of ZnS Nanoclusters with Spatially Localized Mn²⁺", *J. Phys. Chem.*, **100**, 4551-4555 (1996).
- [1-61] G. Counio, S. Esnouf, T. Gacoin, J. P. Boilot, "CdS:Mn Nanocrystals in Transparent Xerogel Matrices: Synthesis and Luminescence Properties" *J. Phys. Chem.*, **100**, 20021-20026 (1996).
- [1-62] M. A. Chamarro, V. Voliotis, R. Grousson, P. Lavallard, T. Gacoin, G. Counio, J. P. Boilot, R. Cases, "Optical properties of Mn-doped CdS nanocrystals", *J. Cryst. Growth*, **159**, 853-856 (1996).
- [1-63] R. S. Kane, R. E. Cohen, R. Silbey, "Synthesis of PbS Nanoclusters within Block Copolymer Nanoreactors", *Chem. Mater.*, **8**, 1919-1924 (1996).
- [1-64] C. Feldmann, T. Jüstel, C. R. Ronda, P. J. Schmidt, "Inorganic Luminescent Materials: 100 Years of Research and Application", *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 511-516 (2003).
- [1-65] K. J. Rao, B. Vaidhyanathan, M. Ganguli, P. A. Ramakrishnan, "Synthesis of Inorganic Solids Using Microwaves", *Chem. Mater.*, **11**, 882-895 (1999).
- [1-66] 内田聡, 佐藤次雄, "ソルボサーマル反応による高活性光触媒の開発", *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, (*Shikizai Kyokaishi*), **72**, 680-689 (1999) [in Japanese].
- [1-67] M. Inoue, "Glycothermal synthesis of metal oxides", *J. Phys. Condens. Matter*, **16**, S1291-S1303 (2004).
- [1-68] M. Inoue, T. Nishikawa, H. Otsu, H. Kominami, T. Inui, "Synthesis of Rare-Earth Gallium Garnets by the Glycothermal Method", *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 1173-1183 (1998).
- [1-69] R. Asakura, T. Isobe, K. Kurokawa, T. Takagi, H. Aizawa, M. Ohkubo, "Effects of citric acid additive on photoluminescence properties of YAG:Ce³⁺ nanoparticles synthesized by glycothermal reaction", *J. Lumin.*, **127**, 416-422 (2007).
- [1-70] M. Inoue, H. Otsu, H. Kominami, T. Inui, "Synthesis of Yttrium Aluminum Garnet by the Glycothermal Method", *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1452-1454 (1991).
- [1-71] C. C. Landry, N. Pappé, M. R. Mason, A. W. Apblett, A. N. Tyler, A. N. MacInnes, A. R. Barron, "From Minerals to Materials: Synthesis of Alumoxanes from the Reaction of Boehmite with Carboxylic Acids", *J. Mater. Chem.*, **5**, 331-341 (1995).
- [1-72] M. Inoue, M. Kimura, T. Inui, "Alukoxyalumoxanes", *Chem. Mater.*, **12**, 55-61 (2000).
- [1-73] M. Takesada, T. Isobe, H. Takahashi, S. Itoh, "Glycothermal Synthesis of ZnGa₂O₄:Mn²⁺ Nanophosphor and Change in its Photoluminescence Intensity by Heat Treatment", *J. Electrochem. Soc.*, **154**, J136-J140 (2007).
- [1-74] M. Nishi, S. Tanabe, M. Inoue, M. Takahashi, K. Fujita, K. Hirao, "Fluorescence Properties of Er³⁺-Doped YAG Nano-Crystals Synthesized by Glycothermal Method", *日本セラミックス協会秋期シンポジウム講演予稿集*, **16**, 185 (2003) [in Japanese].
- [1-75] M. Inoue, T. Inui, "グリコサーマル法による希土類ガーネットの合成", *希土類錯体の新展開 平成6年度*, 475-480 (1995) [in Japanese].

- [1-76] S. Nakamura, "The Roles of Structural Imperfections in InGaN-Based Blue Light-Emitting Diodes and Laser Diodes", *Science*, **281**, 956-961 (1998).
- [1-77] Y. Shimomura, T. Honma, M. Shigeiwa, T. Akai, K. Okamoto, N. Kijima, "Photoluminescence and Crystal Structure of Green-Emitting $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ Phosphor for White Light Emitting Diodes", *J. Electrochem. Soc.*, **154**, J35-J38 (2007).
- [1-78] Y. Shimomura, T. Kurushima, N. Kijima, "Photoluminescence and Crystal Structure of Green-Emitting Phosphor $\text{CaSc}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$ ", *J. Electrochem. Soc.*, **154**, J234-J238 (2007).
- [1-79] R.-J. Xie, N. Hirosaki, M. Mitomo, K. Uheda, T. Suehiro, X. Xu, Y. Yamamoto, T. Sekiguchi, "Strong Green Emission from α -SiAlON Activated by Divalent Ytterbium under Blue Light Irradiation", *J. Phys. Chem. B*, **109**, 9490-9494 (2005).
- [1-80] J. S. Kim, P. E. Jeon, J. C. Choi, H. L. Park, S. I. Mho, G. C. Kim, "Warm-white-light emitting diode utilizing a single-phase full-color $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor", *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 2931-2933 (2004).
- [1-81] OSRAM Opto Semiconductors GmbH, A. C. A. Delsing, H. T. Hintzen, Y.-Q. Li, "Luminescent material, especially for LED application", PCT Patent, WO/2004/030109, 2004-04-08.
- [1-82] J. S. Kim, P. E. Jeon, J. C. Choi, H. L. Park, "Emission color variation of $\text{M}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ (M=Ba, Sr, Ca) phosphors for light-emitting diode" *Solid State Commun.*, **133**, 187-190 (2005).
- [1-83] J. K. Park, C. H. Kim, S. H. Park, H. D. Park, S. Y. Choi, "Application of strontium silicate yellow phosphor for white light-emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 1647-1649 (2004).
- [1-84] S.-D. Jee, J. K. Park, S.-H. Lee, "Photoluminescence properties of Eu^{2+} -activated Sr_3SiO_4 phosphors", *J. Mater. Sci.*, **41**, 3139-3141 (2006).
- [1-85] R.-J. Xie, N. Hirosaki, M. Mitomo, Y. Yamamoto, T. Suehiro, K. Sakuma, "Optical Properties of Eu^{2+} in α -SiAlON", *J. Phys. Chem. B*, **108**, 12027-12031 (2004).
- [1-86] P. Benalloul, C. Barthou, C. Fouassier, A. N. Georgobiani, L. S. Lepnev, Y. N. Emirov, A. N. Gruzintsev, B. G. Tagiev, O. B. Tagiev, R. B. Jabbarov, "Luminescence of Eu^{2+} in Calcium Thiogallate", *J. Electrochem. Soc.*, **150**, G62-G65 (2003).
- [1-87] X. Piao, T. Horikawa, H. Hanzawa, K. Machida, "Photoluminescence Properties of $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{Eu}^{2+}$ Nitride Phosphor Prepared by Carbothermal Reduction and Nitridation Method", *Chem. Lett.*, **35**, 334-335 (2006).
- [1-88] H. A. Höpfe, H. Lutz, P. Morys, W. Schnick, A. Seilmeier, "Luminescence in Eu^{2+} -doped $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$: fluorescence, thermoluminescence and upconversion", *J. Phys. Chem. Solids*, **61**, 2001-2006 (2000).
- [1-89] X. Piao, K. Machida, T. Horikawa, H. Hanzawa, Y. Shimomura, N. Kijima, "Preparation of $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{3+}$ Phosphors by the Self-Propagating High-Temperature Synthesis and Their Luminescent Properties", *Chem. Mater.*, **19**, 4592-4599 (2007).
- [1-90] N. Sawada, Y. Chen, T. Isobe, "Low-temperature synthesis and photoluminescence of IIA-VIB nano-phosphors doped with rare earth ions", *J. Alloys Compd.*, **408-412**, 824-827 (2006).
- [1-91] T. Baby, V. P. N. Nampoori, "Fluorescence emission of $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor-energy level splitting of Eu^{2+} ", *Solid State Commun.*, **81**, 367-369 (1992).
- [1-92] 小田喜勉, 橋本和明, 吉田克己, 戸田善朝, "LiEu_xSm_(1-x)W₂O₈ 固溶体における Sm³⁺ イオンから Eu³⁺ イオンへのエネルギー移動とその発光特性", *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, (*Shikizai Kyokaishi*), **77**, 163-168 (2004) [in Japanese].

- [1-93] K.-S. Sohn, D. H. Park, S. H. Cho, J. S. Kwak, J. S. Kim, "Computational Evolutionary Optimization of Red Phosphor for Use in Tricolor White LEDs", *Chem. Mater.*, **18**, 1768-1772 (2006).
- [1-94] 五十嵐崇裕, "ナノスケール複合化による ZnS 系蛍光体の発光特性改善とそのメカニズム", 慶應義塾大学, 博士論文 (2001).
- [1-95] J. Li, M. Nakamura, T. Shirai, K. Matsumaru, C. Ishizaki, K. Ishizaki, "Mechanism and Kinetics of Aluminum Nitride Powder Degradation in Moist Air", *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**, 937-943 (2006).
- [1-96] H. Kuma, "Present state of organic EL full color technology and light color transformation method of Idemitsu", *Idemitsu Tech. Rep.*, **46**, 213-219 (2003) [in Japanese].
- [1-97] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, "Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E=S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites", *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8706-8715 (1993).
- [1-98] K. Yamada, Y. Imai, K. Ishii, "A Study of the Light Source Device Composed of Blue LEDs and YAG Phosphor by Using Optical Simulation", *J. Illum. Eng. Inst. Jpn. (Shomei Gakkaishi)*, **86**, 308-312 (2005) [in Japanese].
- [1-99] M. Inoue, Y. Kondo, T. Inui, "An Ethylene Glycol Derivative of Boehmite", *Inorg. Chem.*, **27**, 215-221 (1988).
- [1-100] M. Inoue, Y. Kondo, H. Kominami, H. Tanino, T. Inui, "Formation of the Glycol Derivative of Boehmite by the Thermal Treatment of Gibbsite in Glycol", *J. Chem. Soc. Jpn. (Nippon Kagaku Kaishi)*, **1991**, 1339-1345 (1991) [in Japanese].
- [1-101] T. Odaki, K. Takagi, K. Hashimoto, Y. Toda, "Synthesis and Luminescence Properties of Inorganic Phosphors for White Light Emitting Silicone Cap", *J. Jpn. Soc. Colour Mater. (Shikizai Kyokaishi)*, **74**, 495-500 (2001) [in Japanese].
- [1-102] 足立吟也, "希土類の科学", 第 8 章 [希土類のスペクトル], 化学同人 (1999).
- [1-103] 山元明, "セラミックスの電磁氣的・光学的性質 VII. 光学的性質 発光イオンと蛍光特性", *セラミックス*, **40**, 398-406 (2005) [in Japanese].
- [1-104] P. Dorenbos, "The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds", *J. Lumin.*, **91**, 155-176 (2000).
- [1-105] M. Yamaga, Y. Masui, S. Sakuta, N. Kodama, K. Kaminaga, "Radiative and nonradiative decay processes responsible for long-lasting phosphorescence of Eu²⁺-doped barium silicates", *Phys. Rev. B*, **71**, 205102-1-7 (2005).
- [1-106] 日本化学会編, "化学総説 No.39 無機光化学", 第 3 章 [光プロセスの利用], 学会出版センター (1983)
- [1-107] G. H. Dieke, H. M. Crosswhite, "The spectra of the doubly and triply ionized rare earths", *Appl. Opt.*, **2**, 675-686 (1963).
- [1-108] H. Takebe, T. Murata, K. Morinaga, "Local Structure of Rare-Earth Ions Estimated by Judd-Ofelt Theory", *NEW GLASS*, **17**, 40-43 (2002) [in Japanese].
- [1-109] B. R. Judd, "Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions", *Phys. Rev.*, **127**, 750-761 (1962).
- [1-110] G. S. Ofelt, "Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions", *J. Chem. Phys.*, **37**, 511-520 (1962).

第2章 キャラクターゼーション

2.1 無機物の構造評価

2.1.1 粉末X線回折(XRD)による結晶相の同定

試料の結晶相の分析を行うため、X線回折装置(RINT 2200, 理学電機)を用いてTable 2-1の条件で測定を行った。

Table 2-1 Measurement conditions of XRD profiles.

Target	Cu
Measurement region (2 θ /deg)	10~60
Scan step (deg)	0.05
Scan speed (2 θ /(deg·min))	2
Receiving slit width (mm)	0.3
Current (mA)	30
Voltage (kV)	40

2.1.2 Scherrer法による結晶子径算出

結晶が理想的な格子を形成していると仮定できる場合、回折プロファイルにおける線幅の広がりには結晶子の大きさのみ依存すると考えられる。さらに、結晶子の大きさが均一である場合、以下に示すScherrerの式(Eq. 2-1)によって結晶子径を算出できる[2-1~3]。

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta_{\text{cryst}} \cos \theta} \quad \text{Eq. 2-1}$$

ここで D_{hkl} はhkl面に垂直な方向における結晶子径、 λ はX線の波長、 β はサイズ効果による線幅の広がり、 θ はBlaggの回折角、 k はScherrerの定数である。Eq. 2-1における β_{cryst} は結晶子の大きさによる線幅広がりであり、観測される回折ピーク線幅 B と装置の光学系に起因する線幅広がり係数 b を用いてEq. 2-2のように表現される。

$$\beta = B - b \quad \text{Eq. 2-2}$$

このため格子歪みが無視できるほど少なく、かつ結晶子径の十分大きい試料を外部標準として測定し、その測定線幅 B_0 と広がり係数 β_0 から b を求めておく必要がある。

2.1.3 Stokes-Wilson法による格子歪み算出

Scherrer法では、結晶が完全であるという仮定のもとで結晶子径を算出できる。しかし

現実の結晶は格子欠陥や格子歪みなどを含んでおり、プロファイルの広がりはこちらの影響を考慮する必要がある。Wilsonらによれば、格子歪みによる回折線幅の広がり β_{lattice} は次のように表せる[2-2]。

$$\beta_{\text{lattice}} = 4e \tan \theta \quad \text{Eq. 2-3}$$

ここで e は最大の格子歪みを表す。回折線幅の広がりが β_{cryst} と β_{lattice} によってもたらされる時、両方の因子に由来するプロファイル形状を近似する手法が用いられる。測定対象がナノ粒子の場合はLorentz関数を用いる手法1を、ミクロンサイズ粒子の場合はGauss関数を用いる手法2を用いることで、精度の高い近似が可能である[2-3]。

手法 1: 結晶子の大きさと格子歪みによるプロファイルの広がりが、ともに Cauchy (Lorentz)関数で近似できる場合

プロファイルに寄与する全ての因子を β_{total} とすると

$$\beta_{\text{total}} = \beta_{\text{cryst}} + \beta_{\text{lattice}} \quad \text{Eq. 2-4}$$

上式の単位をラジアン(2θ)から S 単位 ($S=2\sin\theta/\lambda$)へ変換すると

$$d\beta_{\text{total}} = d\beta_{\text{cryst}} + d\beta_{\text{lattice}} \quad \text{Eq. 2-5}$$

Eq. 2-3とScherrerの式(Eq. 2-1)についても、それぞれ同様に

$$d\beta_{\text{lattice}} = 2e\sigma \quad \text{Eq. 2-6}$$

$$L = \frac{k}{\frac{2 \cos \theta}{\lambda} \times d\theta} = \frac{k}{d\beta_{\text{cryst}}} \quad \text{Eq. 2-7}$$

Eq. 2-6中の σ は線幅広がりをS単位で表したものである。これらをEq. 2-5に代入すると

$$d\beta_{\text{total}} = \frac{k}{D_{\text{hkl}}} + 2es \quad \text{Eq. 2-8}$$

Eq. 2-8より、 $d\beta$ と s をプロットすると結晶子の大きさと格子歪みが算出できる。

手法 2: 結晶子の大きさと格子歪みによるプロファイルの広がりが、ともに Gauss 関数で近似できる場合

プロファイルに寄与する全ての因子を β_{total} とすると

$$\beta_{\text{total}}^2 = \beta_{\text{cryst}}^2 + \beta_{\text{lattice}}^2 \quad \text{Eq. 2-9}$$

Eq. 2-6とEq. 2-7を上式に代入すると

$$d\beta_{\text{total}}^2 = \left(\frac{k}{D_{\text{hkl}}} \right)^2 + (2es)^2 \quad \text{Eq. 2-10}$$

Eq. 2-10より、 $d\beta$ と s^2 をプロットすることで結晶子の大きさ、格子歪みが求まる。

2.1.4 内部標準法による結晶相の定量

LEW と NEW では、試料中に存在する結晶相を定量するため、XRD (Rint 2200, 理学電機)を用いて、標準物質として選んだ MgO(高純度超微粉マグネシア #500, 宇部興産)の(200)面(回折角 42.90°)に由来するピーク面積に対する、測定しようとする結晶相の第一強線に由来するピーク面積の比を算出した。測定に用いる試料は、粉体試料と MgO にアセトンを数 mL 添加し、めのう乳鉢中で混合して作製した。MgO に対する試料の重量比は、LEW の場合では 5 wt%/95 wt%、NEW の場合では 50 wt%/50 wt%とした。

2.1.5 収束電子線回折(CBED)による像観察

微小領域における結晶の生成に関して知見を得るため、FE-TEM(H-800, 日立)を用いて電子線のビーム径を 20 nm に絞って試料に照射し、選択した領域における CBED 像を得た。

2.1.6 固体マジックアングルスピニング核磁気共鳴法(MAS-NMR)

注目する核種に関して、固体 NMR 測定(ARX-400, Bruker もしくは ASX-500, Bruker)による局所構造解析を行った。

2.1.6.1 シングルパルス励起(SPE)法

SPE法による ^{27}Al の測定にあたっては、YAG:Ce $^{3+}$ ナノ蛍光体に含まれる有機物に由来するプロトン間のスピン結合の影響を取り除くため、デカップリングパルス 64 kHzを照射しながら測定を行った。これに対し、 ^7Li のNMRスペクトル測定においてはシーライト型LEW

ナノ蛍光体が有機物をほとんど含有していないことから、デカップリングパルスは照射していない。その他の測定条件をTable 2-2に示す。

Table 2-2 Measurement conditions of solid-state SPE-MAS NMR spectra.

	Sample	
	YAG:Ce ³⁺	LEW
Spectrometer	ARX-400	ASX-500
Nuclear	²⁷ Al	⁷ Li
Resonance frequency (MHz)	104.26	194.36
Static field (T)	9.39	11.74
Rotor	Zirconia	Zirconia
Spinning speed (kHz)	10	12
Pulse width (μs)	$\left\{ \begin{array}{l} 2.0 (^{27}\text{Al}) \text{ (chapter 3)} \\ 0.62 (^{27}\text{Al}) \text{ (chapter 4)} \end{array} \right.$	0.5 (⁷ Li)
Flip angle (rad)	$\left\{ \begin{array}{l} \pi/2 \text{ (chapter 3)} \\ \pi/20 \text{ (chapter 4)} \end{array} \right.$	$\pi/12$
Recycling delay (s)	3	$\left\{ \begin{array}{l} 10 \text{ (as-prepared sample)} \\ 200 \text{ (calcined sample)} \end{array} \right.$
Chemical shift calibration	Al(H ₂ O) ₆ ³⁺ aq. (δ=0 ppm)	1M LiCl aq. (δ=0 ppm)

2.1.6.2 交差分極(CP)法

CP法では¹Hスピンを90°パルスで横磁化させ、その磁化を対象とする核スピンの(たとえば¹³C)に移動させて測定を行う。CP法では緩和時間の比較的短い¹Hスピンを利用するため、繰り返し時間を短く設定できる。異なる核種間で磁化を移動させるには、以下のHartmann-Hahn条件を満たす必要がある[2-4]。

$$\gamma_{\text{C}} B_{\text{Cl}} = \gamma_{\text{H}} B_{\text{H1}} \quad \text{Eq. 2-11}$$

ここで γ_{C} と γ_{H} はそれぞれ観測核と¹Hの磁気回転比、 B_{Cl} と B_{H1} はそれぞれ観測核と¹Hに照射するラジオ波の磁場強度である。Hartmann-Hahn条件を満足することは、異なる核種のスピンの同じ速さで回転することに相当する。この同期をとる期間をコンタクトタイムと呼ぶ。¹H→²⁷Al CP-MAS NMRの測定では、コンタクトタイム 500 μs、パルス幅 3.9 μs (²⁷Alのフリップ角 $\pi/2$ に相当)を1回照射して測定した。このパルス幅は¹Hのフリップ角 $\pi/2$ に相当し、同時にデカップリングパルスとしても働く。その他の測定条件をTable 2-3に示す。

Table 2-3 Measurement conditions of solid-state $^1\text{H}\rightarrow^{27}\text{Al}$ CP-MAS NMR spectra.

Spectrometer	ARX-400
Nuclear	^{27}Al
Resonance frequency (MHz)	104.26
Spinning speed (kHz)	10
Static field (T)	9.39
Contact time (μs)	500
Pulse width (μs)	3.9
Flip angle (rad)	$\pi/2$ (^{27}Al)
Recycling delay (s)	-
Chemical shift calibration	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ aq. ($\delta=0$ ppm)

2.2 組成分析

2.2.1 誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-AES)

試料を白金皿に投入し、アルカリ熔融法によって 500 °C で熱処理した。その後、熔融した試料を 6 M 塩酸に溶解させ、セイコー電子工業製 SPS-1500VR を用いて ICP-AES によって原子濃度を求めた。

2.2.2 蛍光X線分析(XRF)

NEW ナノ蛍光体の元素分析を XRF (ZSXmini II, 理学電機)によって行った。原子量のもっとも小さい Na に関しては、マトリックス効果を考慮して添加法により組成を決定した。添加する標準物質には酢酸ナトリウム 3 水和物 (>99.0 %, 関東化学)を用いた。Eu, W および P についてはファンダメンタルパラメータ (FP)法を用いて、それぞれ組成を決定した。

2.3 有機物の構造評価と熱挙動解析

2.3.1 Fourier変換赤外分光分析法(FT-IR)

試料に吸着している有機物種の同定と金属イオンの配位状態を検討するため、赤外分光光度計 (Win175, Bio-Rad, FT/IR-6300, 日本分光もしくは FTS-60A, Bio-Rad)を用いて FT-IR スペクトルの測定を行った。検体の作製は KBr ディスク法によって行った。測定条件を Table 2-4 に示す。

Table 2-4 Measurement conditions of FT-IR spectra.

	Sample		
	YAG:Ce ³⁺	LEW	NEW
Spectrometer	Win175	FT/IR-6300	FTS-60A
Measurement region (cm ⁻¹)	400~4000	400~4000	400~4000
Resolution (cm ⁻¹)	4	4	4
Acquisition time	32	200	32

2.3.2 Raman分光分析法

FT-IRと同様に、試料に吸着している有機物種の同定と金属イオンの振動状態に関して検討するため、Raman分光光度計(NRS-3200, 日本分光)を用いてRamanスペクトルを測定した。測定条件をTable 2-5に示す。蛍光体の励起によるバックグラウンドの上昇を避けるため、光源にレーザダイオード($\lambda_{\text{ex}}=785$ nm)を用いた。波数の校正には、標準物質である硫黄で観測される 149, 215, 470 cm⁻¹ のRamanピークを用いた。

Table 2-5 Measurement conditions of Raman spectra.

Wavelength of incident light (nm)	785
Exposure time (sec)	30
Measurement region (cm ⁻¹)	85~1800
Resolution (cm ⁻¹)	4
Acquisition time	2
Standard material	Sulfur

2.3.3 CP法による ¹H→¹³C MAS NMRスペクトル測定

試料に含まれる有機物に関して局所的な評価を行うため、¹H→¹³C CP-MAS NMRスペクトル測定を行った。測定条件をTable 2-6に示す。¹³Cは天然存在比が 1.10%と少なく、さらに感度が低いため、SPE法では高いシグナル対ノイズ比(S/N比)でスペクトルを得ることは困難である。そこで、¹Hから¹³Cへの磁化移動を利用するCP法を用いて測定を行った。

Table 2-6 Measurement conditions of solid-state $^1\text{H}\rightarrow^{13}\text{C}$ CP-MAS NMR spectra.

Spectrometer	ARX-400
Nuclear	^{13}C
Resonance frequency (MHz)	100.62
Spinning speed (kHz)	10
Static field (T)	9.39
Contact time (μs)	1000
Pulse width (μs)	3.9
Flip angle (rad)	$\pi/2$ for (^1H)
Recycling delay (s)	4
Chemical shift calibration	Glycine ($\delta=43.67$ ppm)

2.3.4 SPE法による ^1H MAS NMRスペクトル測定

^{13}C 固体NMRスペクトルのほかに、試料中の有機物に含まれる ^1H についても検討した。 ^1H のNMRスペクトルはSPE法により測定した。このとき ^{27}Al の場合と同様に、デカップリングパルス 64 kHzを照射しながら測定を行った。そのほかの測定条件をTable 2-7に示す。

Table 2-7 Measurement conditions of solid-state ^1H SPE-MAS NMR spectra.

Spectrometer	ARX-400
Nuclear	^1H
Resonance frequency (MHz)	100.62
Spinning speed (kHz)	10
Static field (T)	9.39
Pulse width (μs)	3.9
Flip angle (rad)	$\pi/2$ (^1H)
Recycling delay (s)	2
Chemical shift calibration	Adamantan ($\delta=1.91$ ppm)

2.3.5 熱重量・示差熱分析(TG-DTA)

試料の熱挙動を解析するため、熱重量・示差熱分析装置(2020, Mac ScienceもしくはThermo Plus 2 TG8120, 理学電機)を用いてTG-DTAプロファイルを測定した。ここでは試料とレファレンス用 α -Al₂O₃をそれぞれ白金皿に添加して測定を行った。その他の測定条件をTable 2-8に示す。

Table 2-8 Measurement conditions of TG-DTA profiles.

	Sample		
	YAG:Ce ³⁺	LEW	NEW
Analyzer	2020	2020	Thermo Plus 2 TG8120
Sample weight (mg)	20.0	20.0	20.0
Heating rate (°C)	10	10	10
Maximum temperature (°C)	1200	600	1000
Air flow (mL/min)	250	200	200

2.4 粒子の微細構造と粒子径評価

2.4.1 透過型電子顕微鏡(TE-TEM)による像観察

試料の形態と微細構造を観察するため、FE-TEM (H-800, 日立, TECNAI F20, FEI もしくは TECNAI 12, FEI)による像観察を行った。像観察に用いる検体は、試料をエタノール中に分散して得られた分散液をコロジオン膜貼付メッシュ上に数滴滴下し、乾燥することで作製した。

2.4.2 走査型電子顕微鏡(SE-SEM)による像観察

試料の形態と微細構造を観察するため、FE-SEM (S-4700, 日立)による像観察を行った。このとき電子線の加速電圧は3.0 kVとした。

2.4.3 動的光散乱法(DLS)を用いた粒度分布測定

分散液中での試料の凝集状態を評価するため、DLS(HPPS, Malvern)による粒度分布測定を行った。測定に用いる分散液は、試料を約30 mLの超純水に数滴滴下した後に数分間超音波を照射し、粒子を分散させて調製した。DLSの測定条件をTable 2-9に示す。DLSによる粒度分布測定では、分散質の屈折率が必要となる。ところが、LiEuW₂O₈(LEW)とNaEuW₂O₈(NEW)の屈折率に関して検討した文献は、筆者の知る限りでは存在しない。このことから、同形であるNaYW₂O₈の値、1.9で代用した[2-6]。また、DLSの測定回数は粒子の凝集状態や分散性に応じて自動的に決定され、得られる粒度分布はこの平均値となる。この自動測定を5セット行い、最も再現性の高い結果を選出した。

Table 2-9 Measurement conditions of particle size distribution by DLS.

	Sample		
	YAG:Ce ³⁺	LEW	NEW
Disperse medium	Ultrapure water	Ultrapure water	Ultrapure water
Refractive index of disperse medium (-)	1.33	1.33	1.33
Refractive index of dispersant (-)	1.82 ^{a)}	1.9 ^{b)}	1.9 ^{b)}
Measurement temperature (°C)	25	25	25

a) Quoted from the reference [2-5].

b) Quoted from the reference [2-6].

2.5 光学特性評価

2.5.1 蛍光(PL)スペクトル測定

試料の光学特性評価を行うため、蛍光光度計(FP-6500, 日本分光)を用いてPLスペクトル測定を行った。測定条件をTable 2-10に示す。YAG:Ce³⁺試料の場合では、蛍光強度はミクロンサイズのYAG:Ce,Gd 30mol%(P46-Y3, 化成オプトニクス)を最適励起波長 470 nmで励起したときの最大蛍光強度を 100 として規格化した。

Table 2-10 Measurement conditions of PL spectra.

	Sample		
	YAG:Ce ³⁺	LEW	NEW
Wavelength of excitation light (nm)	460	465	465
Measurement region (nm)	480~700	490~700	480~700
Spectral slit width on excitation (nm)	10	10	3
Spectral slit width on emission (nm)	1	1	3
Response (s)	1	1	1
Scan speed (nm/min)	100	100	100
Sampling step (nm)	0.1	0.1	0.1
Sensitivity or PMT voltage (V)	Low	Medium	250
Filter	None	UV-37	UV-37

2.5.2 励起(PLE)スペクトル測定

YAG:Ce³⁺のPLE強度はPLスペクトルの場合と同様に規格化を行った。測定条件をTable 2-11に示す。LEWとNEWの場合では、機器に由来する迷光をフィルタ(UV-37, 厚さ 2.5 ± 0.3 mm, 旭テクノグラス)により除去した。

Table 2-11 Measurement conditions of PLE spectra.

	Sample		
	YAG:Ce ³⁺	LEW	NEW
Wavelength of emission light (nm)	530	615	615
Measurement region (nm)	220~510	220~590	220~590
Spectral slit width on excitation (nm)	10	10	3
Spectral slit width on emission (nm)	1	1	3
Response (s)	1	1	1
Scan speed (nm/min)	100	100	100
Sampling step (nm)	0.1	0.1	0.1
Sensitivity or PMT voltage (V)	Low	Medium	250
Filter	None	UV-37	UV-37

2.5.3 紫外・可視(UV-vis)吸収スペクトル測定

試料の電子状態について調べるために紫外・可視分光光度計(V-550, 日本分光)を用いてUV-visスペクトル測定を行った。測定は積分球ユニットを用いた拡散反射スペクトルによって行った。その他の測定条件をTable 2-12に示す。

Table 2-12 Measurement conditions of UV-vis spectra.

Measurement region (nm)	220~700
Spectral slit width (nm)	1
Scan speed (nm/min)	100
Sampling step (nm)	0.5
Sensitivity	Medium

2.5.4 Parker-Rees法による相対内部量子効率(IQE_{comp})の算出

ある蛍光を発する系において、系の内部に吸収された光子数 n_{abs} に対する、系の内部で発生した光子数 n_{fl} の比、 n_{fl}/n_{abs} を内部量子効率(収率)という。この内部量子効率の測定法としては、絶対測定法と、絶対内部量子効率が既知である物質を標準物質に用いる相対測定法がある[2-7]。後者はParker-Rees法と呼ばれ、次式によって表される[2-8,2-9]。

$$\frac{IQE_{sample}}{IQE_{ref}} = \frac{F_{sample}}{F_{ref}} \times \frac{A_{ref}}{A_{sample}} \times \frac{I_{sample}}{I_{ref}} \times \frac{n_{ref}^2}{n_{sample}^2} \quad \text{Eq. 2-12}$$

ここで IQE は内部量子効率、 F は蛍光ピークの面積、 A は励起波長における吸光度、 I は励起光強度、 n は屈折率を表す。また添字の **sample** と **ref** はそれぞれ未知試料 ($\lambda_{ex}=460$ nm) と標準物質 ($\lambda_{ex}=470$ nm) を意味する。 IQE_{ref} の値は、標準物質として選択した YAG:Ce³⁺, Gd 30mol% (P46-Y3, 化成オプトニクス) の絶対内部量子効率、72 % を用いた [2-10]。未知試料と標準物質の屈折率と励起波長がほぼ等しいと仮定できる場合、Eq. 2-12 は単純に以下のように記述できる。

$$\frac{IQE_{sample}}{IQE_{ref}} = \frac{F_{sample}}{F_{ref}} \times \frac{A_{ref}}{A_{sample}} \quad \text{Eq. 2-13}$$

PL スペクトルから F を、UV-vis スペクトルから A を実測することで、上式から IQE_{sample} を算出した。

第 2 章の参考文献

- [2-1] H. P. Klug, L. E. Alexander, “*X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*”, Chapter 9 [Crystallite Size and Lattice Strains], Wiley, NY (1974).
- [2-2] A. R. Stokes, A. J. C. Wilson, “The Diffraction of X rays by Distorted Crystal Aggregates-I”, *Proc. Phys. Soc. London*, **56**, 174-181 (1944).
- [2-3] A. L. Ortiz, L. Shaw, “X-ray diffraction analysis of a severely plastically deformed aluminum alloy”, *Acta Mater.*, **52**, 2185 (2004).
- [2-4] 阿久津秀雄, 嶋田一夫, 鈴木榮一郎, 西村善文編, “*NMR 分光法*” 第 7 章 [固体 NMR の基礎], 学会出版センター (2003).
- [2-5] R. Murota, T. Kobayashi, Y. Mita, “Solid State Light Source Fabricated with YAG:Ce Single Crystal”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, L887-L888 (2002).
- [2-6] Z. X. Cheng, S. J. Zhang, J. R. Han, H. C. Chen, Q. M. Lu, H. C. Guo, “Optical Parameters of NaY(WO₄)₂ Crystals Doped with Pr and Ho”, *Cryst. Res. Technol.*, **36**, 449-455 (2001).
- [2-7] 日本化学会編, “*新実験化学講座 4, 基礎技術 3 光(II)*” 第 5 章 [光の検出], 丸善 (1976).
- [2-8] 日本化学会編, “*実験化学講座 7, 分光 II*”, 第 5 章 [蛍光およびりん光スペクトル] 丸善 (1992).
- [2-9] C. A. Parker, W. T. Rees, “Correction of fluorescence spectra and measurement of fluorescence quantum efficiency”, *Analyst*, **85**, 587-600 (1960).
- [2-10] B.-G. Yun, Y. Miyamoto, H. Yamamoto, “Luminescence Properties of (Sr_{1-u}Ba_u) Si₂O₂N₂:Eu²⁺, Yellow or Orange Phosphors for White LEDs, Synthesized with (Sr_{1-u}Ba_u)₂SiO₄:Eu²⁺ as a Precursor”, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, J320-J325 (2007).

第3章 グリコサーマル法によるYAG:Ce³⁺ナノ蛍光体の作製と特性評価

3.1 緒言

3.1.1 YAGの用途

イットリウムアルミニウムガーネット(Y₃Al₅O₁₂, YAG)はガーネット構造をとる酸化物で、1970 °Cという高い融点を有している。YAGは化学安定性も比較的高く、さらに 6.9 eVという広いバンドギャップを持つため、広い波長域の光をよく透過する[3-1,2]。これらの利点を活かし、レーザー母体や蛍光材料として広く用いられている。

レーザー光学への応用例として、YAGにNd³⁺を固溶させたYAG:Nd³⁺レーザーが挙げられる。Nd³⁺はYAG結晶のYと置換固溶し、810 nmで励起すると 1064 nmの赤外発光を示す[3-3,4]。Nd³⁺の光学特性は4f-4f遷移に由来し、PL、PLEともに鋭いピークが観測される。これに対して、蛍光体用途ではYAGにCe³⁺をドーピングしたYAG:Ce³⁺がよく知られている。YAG:Ce³⁺はCe³⁺の5d-4f遷移に由来する青色励起、黄緑色発光を示す。

YAG:Ce³⁺を用いた光学デバイスとしては、励起源にInGaNのような青色LEDを組み合わせた白色LEDが挙げられる(1.1.1 参照)。白色LEDは黄色と青色が混色されて白色光を表現するもので、YAG:Ce³⁺のブロードな励起、発光特性を効率よく利用できる。このような白色LEDは長寿命、構造が単純、省電力化が可能といった利点から広く市販されている。現在、白色LEDの光束効率実験室レベルで 150 lm/Wを超え、市販品でも蛍光灯の効率(80~100 lm/W)と同等である[3-5]。近年、省電力化に伴うCO₂排出量削減といった観点から、白熱灯のような従来照明の一部は白色LEDへと置き換えが進んでいる。白色LEDが主に照明用途に用いられる一方、ディスプレイ用途では青色光を発する無機ELと組み合わせてRGBを表現する、Color-By-Blueと呼ばれる波長変換方式が提案されている[3-6]。

3.1.2 ガーネット構造とYAG:Ce³⁺の光学特性

YAGはY³⁺とAl³⁺という二種の金属イオンを構造中に有するため、複合酸化物に分類できる。YAGは立方晶に属し、空間群はIa $\bar{3}d$ で表される。YAGをはじめとするガーネット結晶では、その組成はA₃B₂(CO₄)₃(A,B,Cはカチオン)と表記できる。YAG:Ce³⁺の場合、AサイトにはY³⁺(Ce³⁺)が8配位、BサイトにはAl³⁺が6配位、Cサイトには同じくAl³⁺が4配位の形で存在する。したがって、YAGはY₃Al₂(AlO₄)₃、もしくは単にY₃Al₅O₁₂と書ける。

発光イオンであるCe³⁺は、YAG結晶中のY³⁺と置換固溶して4f-5d遷移に由来する青色励起、黄緑色発光を示す。このとき、Ce³⁺の結晶場はD₂対称性を有している。Ce³⁺の4f-5d遷移はスピン許容とパリティ許容の条件を同時に満足するため、高いIQEを実現できる(付録1.1参照)。しかしながら、Ce³⁺の5d軌道は最外殻に位置しているため、結晶場の影響を

受けやすい。このため発光波長は母体の結晶場強度に依存して近紫外部から近赤外部まで多様に変化する。

YAG母体中での Ce^{3+} のエネルギー準位をFig. 3-1に示す。 Ce^{3+} は基底状態のときに $4f^1$ 軌道内に $^2F_{7/2}$ と $^2F_{5/2}$ の二つの準位を持つ。室温下では、基底準位のうち $^2F_{5/2}$ 準位には電子が存在するが、 $^2F_{7/2}$ 準位はほぼ空である[3-7,8]。

一方、 $5d$ 軌道はスピン-軌道相互作用によって5つの準位に分裂している。このうち、Fig. 3-1に示した d_1 - d_4 については準位の構造が明らかにされている。近年、5番目の準位(Fig. 3-1中の d_5)へ電子が遷移するために必要な励起エネルギーが報告された[3-7]。励起された $5d$ 電子は、まず最もエネルギーの低い準位(Fig. 3-1中の d_1)へ移動し、続いて $4f$ 準位である $^2F_{7/2}$ 、もしくは $^2F_{5/2}$ へ移動する。 $5d$ 軌道から $4f$ 軌道へ電子が遷移することで、緑黄色発光が観測される。

3.1.3 YAGの合成法

YAG粉体の合成法は固相反応法[3-9]、フラックス法[3-10]、自己燃焼法[3-11,12]、スプレ-熱分解法[3-13]、Pechini法[3-14]、共沈法[3-15,16]、ゾルーゲル法[3-17,18]、錯体重合法[3-19]、ソルボサーマル法[3-20,21]、超臨界流体による合成[3-22]が挙げられる。YAG単結晶の合成では、エピタキシ法[3-23]、Czochralski法[3-5, 6]といった手法が用いられる。さらに薄膜の作製法としては交互吸着法[3-24]やプラズマ溶射法[3-25]が挙げられる。

YAGの合成法は、環境負荷を考慮して低温合成への関心が高まっている。YAGの固相合成には、通常 $1500\sim 1600\text{ }^\circ\text{C}$ の焼成が必要とされる。このような高温での焼成が要求される理由は、焼成が不十分であると、 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (YAM)や YAlO_3 (YAP)などの副生成物が残留するためである。これに対して、液相を経由する合成法では、固相法より低温でYAG単相が得られる。共沈法では $1100\sim 1300\text{ }^\circ\text{C}$ 、ゾルーゲル法では $700\text{ }^\circ\text{C}$ の焼成でYAGが生成する。しかし、これらの方法は前駆体を焼成してYAGを結晶化させるため、焼成時に生じる粒成長や凝集を抑制することは困難である。

粒子特性の改善を目的として、近年では焼成を必要としない液相合成法が注目されている。YAGの場合では、特にソルボサーマル合成が盛んに研究されており、これまでに $400\text{ }^\circ\text{C}$ 、 30 MPa での超臨界水を用いた手法[3-22]、 $280\text{ }^\circ\text{C}$ でのエタノール-水の混合溶媒を用いた手法[3-21]が報告されている。これに対し、グリコール溶媒である1,4-ブチレングリコール(1,4-BG)を用いた場合では、 $300\text{ }^\circ\text{C}$ で2 h熟成するとYAG結晶が得られる[3-20]。

合成溶媒にグリコールを用いるソルボサーマル法を、特にグリコサーマル法と呼ぶ。ソルボサーマル合成は一般に压力容器を用いることから、よく結晶化した目的物を分散液の形で回収できる利点がある。これに加えて、グリコサーマル法では用いるグリコール溶媒分子が粒子に配位するため、表面が不動態化される。これによって粒子間でのオキシ(M-O-M)結合の形成が抑制され、粒子間の凝集が抑制される。蛍光体の合成にグリコサーマル法を応用することで、蛍光特性においては欠陥サイトへの非放射緩和を抑制する一方、粒子特性では高結晶性のナノ粒子が合成できると考えられる。さらに分散液の形で生成物が得られる点も魅力である。このような特徴を利用して、本章ではグリコサーマル法による YAG:Ce³⁺ ナノ蛍光体の合成を試みた。

3.2 研究目的と概要

本研究で合成する無機ナノ蛍光体は、青色→緑黄色変換蛍光体と青色→赤色変換蛍光体の二種類に分けられる。本章から第 5 章までは、青色→緑黄色変換可能な YAG:Ce³⁺ ナノ蛍光体のグリコサーマル合成を検討した。母体である YAG ナノ粒子は、溶媒に 1,4-BG を用いてグリコサーマル合成することで得られる。このことから、本章では同法により合成した YAG 母体に対して、発光イオンである Ce³⁺ が固溶するかどうかを最初に確認した。発光イオンの固溶は、合成試料の色変換特性を評価することで確認した。

光学特性評価から、合成試料は YAG:Ce³⁺ に由来する励起・発光を示した。このため、次に光学特性の向上を狙って異なるグリコール溶媒を合成溶媒に用いた。このとき、合成溶媒は炭素鎖長ならびに水酸基の位置に着目して選択した。異なる溶媒を用いて得られた試料は、最初に XRD によって YAG 結晶の生成を確認した。YAG 結晶が得られた場合は、光学特性評価によって、YAG:Ce³⁺ 由来の励起・発光特性を示すかどうか検討し、さらに IQE を算出した。粒子特性については、TEM 像観察や粒度分布測定により、合成試料の形態観察と粒子径の見積もりを行った。

溶媒組成の最適化によって光学特性の向上を検討する一方、1,4-BG を用いた合成経路においても光学特性向上の余地があるかどうか検討した。光学特性に大きく寄与するパラメータとしては、有機物の配位を促進させる観点から熟成温度と熟成時間が重要と考えられる。しかしながら、グリコールをはじめとする有機溶媒は、発火点を超える温度で熟成を行うと溶媒が燃焼し、結果的に炭化する場合がある。1,4-BG の大気圧下における発火点は 370 °C と比較的高い。しかし、高圧下での有機溶媒の発火点は、大気圧下と比較して低温側にシフトする [3-26]。このことから、熟成温度は 300 °C で固定し、熟成時間を種々変更する方針とした。

得られた試料は、異なる溶媒を用いた場合と同様、最初に XRD を用いて YAG の生成を確認した。次に光学特性評価から得られた結果をもとに、Parker-Rees 法を用いて相対的に IQE を算出した。IQE の算出は異なる熟成時間で得られた試料すべてについて行い、熟成時間と IQE の関係を議論した。これと同時に、Fourier 変換赤外分光分析法や熱重量・示差熱分析法を用いて、試料に含有される有機物の化学結合状態や、その含有量を検討した。さらに有機物の配位が蛍光強度にどの程度寄与しているかを調べるため、合成試料を焼成して有機物を除去した状態で光学特性評価を行い、未焼成試料と比較した。このように粒子が含有する有機物について評価する一方、合成試料の XRD プロファイルをもとに、結晶子径や格子歪みを Scherrer 法や Stokes-Wilson 法を用いて算出した。また、試料に含まれる Al に関しては、 ^{27}Al 固体 MAS NMR スペクトルによる局所構造解析を試みた。NMR スペクトルの測定にあたっては、通常用いられる SPE 法に加え、 ^1H から ^{27}Al への磁化移動を利用する CP 法でも測定を行った。以上の特性評価を通して、YAG:Ce $^{3+}$ ナノ蛍光体の蛍光特性に関与する因子を検討した。

3.3 実験方法

3.3.1 試薬

第 3 章で用いた試薬の一覧を Table 3-1 にまとめた。

Table 3-1 List of reagents.

Reagent (abbreviation)	Purity	FW	Maker
1,3-Propylene glycol (1,3-PrG)	>97.0% 500 mL	76.10	Wako Chemical
1,3-Butylene glycol (1,3-BG)	>98% 500 mL	90.12	Junsei Chemical
1,4-Butylene glycol (1,4-BG)	>97.0%(GC) 500 mL	90.12	Kanto Kagaku
1,5-Pentanediol (1,5-PG)	>95.0% 500 g	104.15	Kanto Kagaku
1,6-Hexanediol (1,6-HG)	>98.0% 500 g	118.17	Kanto Kagaku
Aluminum isopropoxide (AIP)	>99.9% (Im.S.) 250 g	204.24	Kanto Kagaku
Cerium(III) acetate monohydrate	>99.99% (Im.S.) 25 g	335.26	Kanto Kagaku
Ethylene glycol (EG)	>99.5%(GC) 500 mL	62.07	Kanto Kagaku
Polyethylene Glycol #200 (PEG)	500 g	190~210	Kanto Kagaku
YAG:Ce,Gd $_{30\text{mol}\%}$ (P46-Y3)	-	-	Kasei Optonix
Yttrium acetate tetrahydrate	>99.99% (Im.S.) 25 g	338.10	Kanto Kagaku

3.3.2 試料の合成方法

ガラス内筒に溶媒 52.8 mL を加え、続いて酢酸イットリウム 4 水和物 (>99.99 %, 関東化学) 7.425 mmol (2.51 g)、酢酸セリウム(III) 1 水和物 (>99.99 %, 関東化学) 0.075 mmol (0.0251 g) および AIP (>99.9 %, 関東化学) 12.50 mmol (2.55 g) を加えた。このとき

Ce:(Ce+Y)=1:100 となる。ガラス内筒をオートクレーブ(TVS-120-N2, 耐圧硝子工業)にセットし、熱伝導性を向上するために反応容器とガラス内筒との間の空隙に溶媒 10.8 mL を添加した。攪拌機による攪拌 (300 rpm)のもと、昇温速度 3.1 °C /min で 300 °C まで昇温して、そのままの温度で 2 h 熟成した。熟成終了後に空冷を行い、分散液を得た。

得られた分散液を遠心沈殿管に注ぎ、メタノール変性アルコールを添加した。この分散液を遠心分離(1.0×10^4 rpm, 10 min)することで粉体を沈降させた。アルコール洗浄および遠心分離の工程を合計 3 回行った後、送風乾燥(50 °C, 1 day)することで粉体試料を得た。合成手順のチャートをFig. 3-2に示す。サンプル名は(合成溶媒)-(熟成時間)(熟成温度)とした。サンプル 1,6-HG-2h300 に関しては、溶媒に用いた 1,6-HGが室温では固体であったため、60 °Cで湯煎し、融解させてから合成に用いた。

3.3.3 試料の評価方法

第2章で述べた評価のうち、XRD, TEM, DLS, ICP-AES, TG-DTA, FT-IR, ^{27}Al SPEMAS NMR, $^1\text{H} \rightarrow ^{27}\text{Al}$ CP-MAS NMR, PL, PLE, UV-vis による評価を行った。このうち、DLS では合成したコロイド溶液を超純水に分散することで検体を作製した。これらの評価に加え、結晶子径および格子歪みを Scherrer 法(2.1.2 参照)と Stokes-Wilson 法(2.1.3 参照)を用いて算出した。また、Parker-Rees 法(2.5.4 参照)を用いて相対的に IQEを算出した。

3.4 結果と考察

3.4.1 異なるグリコール溶媒を用いて合成した試料

3.4.1.1 結晶特性

合成試料の性状は、サンプルEG-2h300 がゲル状試料として得られた以外は、粉体試料として得られた。合成試料のXRDプロファイル(Fig. 3-3 (a)~(g))によると、サンプル 1,3-BG-2h300 (Fig. 3-3 (c))と 1,4-BG-2h300 (Fig. 3-3 (d))の場合は、立方晶YAGのJCPDSパターン(Fig. 3-3 (h))と一致した。その他の試料では、明瞭な回折ピークは観測されなかった。

3.4.1.2 光学特性

YAG結晶が得られた試料のPL, PLEスペクトルをFig. 3-4に示す。試料のPL強度は、レフアレンスとして用いたYAG:Ce,Gdの最大蛍光強度を 100 として規格化した。このため、PL, PLEスペクトルの縦軸は相対的に比較できる。

サンプル 1,4-BG-2h300 のPLEスペクトルは、340, 460 nm付近を頂点とする 2 本のPLEピークが観測された。これに対して、1,3-BGを用いた場合では短波長側のPLEピークは明瞭には見られなかった。短波長側のピークは $4f(^2F_j) \rightarrow 5d(^2B_{1g})$ 、長波長側のPLEピークは $4f(^2F_j) \rightarrow 5d(^2A_{1g})$ に、それぞれ帰属される[3-27, 28]。ここで J は全角運動量を表し、 Ce^{3+}

の場合は $J=5/2, 7/2$ となる。一方、PLスペクトルでは、どちらの試料でも525 nm付近を頂点とする1本のブロードなピークが観測された。PLピークは長波長側に存在するショルダーのため、非対称な形状となっている。トップピークは Ce^{3+} の $5d(^2A_{1g}) \rightarrow 4f(^2F_{5/2})$ 遷移に帰属される一方、長波長側のショルダーは $5d(^2A_{1g}) \rightarrow 4f(^2F_{7/2})$ 遷移に由来する。試料の最大蛍光強度は、YAG:Ce,Gd (P46-Y3)の最大蛍光強度を100として、1,4-BGを用いた場合は30.2だったが、1,3-BGを用いた場合では22.4に留まった。

炭素鎖長が4のグリコール溶媒を用いると、YAGが結晶化し、さらにYAG:Ce³⁺由来の青色励起、黄緑色発光が観測された。しかし、1,3-BGを用いてグリコサーマル合成した直後の分散液は、1,4-BGを用いた場合と比較して茶褐色に着色していた(Fig. 3-5)。

着色の影響を比較するため、UV-visスペクトル(Fig. 3-6)を測定した。ここで、縦軸は散乱などの影響を除去するためにバックグラウンドを差し引くことで、実質の吸光度(net. absorbance)として表記した。バックグラウンドは、測定領域(300~700 nm)における吸光度の最低値を全領域にわたって差し引くことで補正した。サンプル1,4-BG-2h300では、300 nmから350 nmにかけて右肩下がりの吸収が見られるほか、450 nm付近を頂点とするピークが観測された(Fig. 3-6の実線)。両者の吸収はPLEスペクトルで観測された2本の励起スペクトルと対応しており、300~350 nmで見られたショルダーは Ce^{3+} の $4f(^2F_j) \rightarrow 5d(^2B_{1g})$ 遷移に、450 nmのピークは Ce^{3+} の $4f(^2F_j) \rightarrow 5d(^2A_{1g})$ 遷移に、それぞれ帰属される。一方、1,3-BGを用いた試料のUV-visスペクトル(Fig. 3-6の破線)は右肩下がりの形状を示し、 Ce^{3+} 由来の吸収ピークは明瞭には観測されなかった。

YAG:Ce³⁺の励起波長に相当する460 nmで吸光度を比較したところ、サンプル1,3-BG-2h300では0.15であったのに対し、サンプル1,4-BG-2h300では0.13だった。次にYAG:Ce³⁺の蛍光ピーク波長である530 nmでの吸光度を見てみると、1,4-BGを用いた場合ではほぼ0であるのに対して、1,3-BGを用いた場合では0.06だった。

光学特性評価により得られた結果から、Parker-Rees法(2.5.4参照)を用いて蛍光のIQEを算出した。この結果、サンプル1,4-BG-2h300では21.3%、サンプル1,3-BG-2h300では14.2%と算出された。サンプル1,3-BG-2h300ではYAG:Ce³⁺に由来する緑黄色発光と吸収波長が互いに重なっている、すなわちYAG:Ce³⁺からの発光を試料自身が吸収している。このためIQEが低下した可能性が高い。

3.4.1.3 元素組成と粒子特性

ICP-AESから求めた元素組成(Table 3-2)は、溶媒の種類によらず、ほぼ仕込み比通りの値を示した。

Table 3-2 Results of elemental analysis measured by ICP-AES.

Sample	Element (at%)			Compositional ratio	
	Al	Y	Ce	Ce/(Y+Ce) (at%)	(Y+Ce)/Al (molar ratio)
1,4-BG-2h300	65.29	34.36	0.35	1.00	0.53
1,3-BG-2h300	63.08	36.52	0.40	1.08	0.59
Nominal	62.50	37.13	0.38	1.00	0.60

次に粒子形態を評価するため、TEMによる像観察を行った(Fig. 3-7 (a), (b))。どちらの試料でも球状の一次粒子が観測され、その直径は約 10 nmと見積もられた。また、1,3-BGを用いた試料では、粒子同士が互いに接触している様子が観測された一方、1,4-BGを用いた場合では、このような凝集は顕著には観測されなかった。続いてDLSによって粒度分布を測定した(Fig. 3-8)。これによると、試料の平均粒子径はサンプル 1,3-BG-2h300では 120 nmだったのに対し、サンプル 1,4-BG-2h300では 57 nmと算出された。

XRDによる構造評価から、炭素鎖長が4のグリコール溶媒を用いた場合にYAG結晶が生成した。光学特性評価の結果、合成試料はどちらもYAG:Ce³⁺に由来する青色励起、黄緑色発光を示した。またサンプル 1,3-BG-2h300では蛍光を自己吸収することがわかった。これにより、1,4-BGを用いた場合と比較してIQEが低下したものと推察される。

分散液が着色した原因は明確にはわかっていないが、300 °C熟成中に有機物が不完全燃焼し、一部が炭化した可能性がある。合成溶媒の発火点を比較してみると、1,3-BG (392 °C)のほうが1,4-BG (370 °C)よりも高い。このことから、グリコサーマル反応中に生成する有機物が着色に関与していると考えられる。1,4-BGを用いたYAGのグリコサーマル合成では、溶媒が脱水、環化反応という過程を経てテトラヒドロフランが生成する[3-29,30]。一方、触媒を用いて1,3-BGの脱水過程を検討した報告によると、1,3-BGは一段階目の脱水で3-ブテン-1-オール(CH₂=CH(CH₂)₂OH)などの不飽和アルコールが生成し、さらに二段階目の脱水によって1,3-ブタジエン(CH₂=CHCH=CH₂)が生成する[3-31,32]。これらの化合物に関しても、自然発火する温度はいずれも300 °Cを超えていることから、反応中の発火に伴う不完全燃焼は考えにくい。一方、1,3-ブタジエンのモノマーは70 °C以上で重合体を形成し、300 °C以上に加熱されると熱分解する[3-33]。このことから、1,3-BGが反応中に脱水されてジエン類が生成し、炭化した可能性がある。

3.4.2 異なる熟成時間で合成した試料

3.4.2.1 結晶特性

溶媒組成を検討した結果、YAG:Ce³⁺ナノ蛍光体の合成には 1,4-BG が最適な溶媒であると結論づけられた。この結論をもとに合成溶媒を 1,4-BG を用いて、熟成時間によって特性が向上できるかどうかを検討した。

異なる熟成時間で合成した試料のXRDプロファイル(Fig. 3-9)から、1 h以上の熟成によりYAGが結晶化した。一方、0.5 h熟成試料ではYAGに由来する回折ピークは観測されなかった。このことから、YAGは熟成時間が 0.5~1 hの間に生成することがわかった。

試料の結晶特性を比較するため、XRDプロファイルで観測された第一強線(YAGの(420)面)について、積分強度と積分幅を比較した(Fig. 3-10)。積分強度は回折ピークの面積に相当し、積分幅は積分強度を回折ピークの最大強度で除した値を意味する。これによると、積分強度、積分幅のどちらも、熟成時間に対して有意な変化は認められなかった。

3.4.2.2 光学特性

XRDによる評価の結果、試料の結晶特性は熟成時間によってほとんど変化しなかった。これに対して、PL,PLEスペクトル(Fig. 3-11)では熟成時間の延長に伴って蛍光強度が増大した。1 h以上熟成した試料ではYAG:Ce³⁺由来の青色励起、緑色発光が観測された一方、0.5 h熟成試料は青色光で励起しても有意な発光を示さなかった。

続いてUV-visスペクトル(Fig. 3-12)を測定したところ、YAGが生成した試料については450 nmを頂点とする吸収ピークが観測された。これに対して、0.5 h熟成試料では右肩下がりの形状を示し、青色領域では吸収ピークは観測されなかった。460 nmにおける吸光度は2 h熟成試料の0.129が最も大きく、ついで4 h熟成試料の0.121、1 h熟成試料の0.084、0.5 h熟成試料の0.02という順序であった。

光学特性評価から得られた結果から *IQE* を算出したところ、高い順に 29.0%(サンプル 1,4-BG-4h300)、24.9%(サンプル 1,4-BG-1h300)、21.3%(サンプル 1,4-BG-2h300)となった。

3.4.2.3 元素組成と粒子特性

合成試料の元素組成をICP-AESによって算出した(Table 3-3)。Ce/(Ce+Y)比は熟成時間によらず $(9.5 \pm 0.5) \times 10^{-3}$ と、ほぼ仕込み比通りの値を示した。

Table 3-3 Results of elemental analysis measured by ICP-AES.

Sample	Element			Compositional ratio	
	Al	Y	Ce	Ce/(Y+Ce)	(Y+Ce)/Al
	(at%)	(at%)	(at%)	(atomic ratio)	(atomic ratio)
1,4-BG-0.5h300	66.30	33.37	0.33	9.8×10^{-3}	0.51
1,4-BG-1h300	69.89	29.82	0.29	9.6×10^{-3}	0.43
1,4-BG-2h300	65.29	34.36	0.35	1.0×10^{-2}	0.53
1,4-BG-4h300	64.37	35.31	0.32	9.0×10^{-3}	0.55
Nominal	62.50	37.13	0.38	1.0×10^{-2}	0.60

続いて粒子形態を比較する目的で、TEMによる像観察を行った(Fig. 3-13 (a)~(e))。これによると、サンプル 1,4-BG-0.5h300 では粒子の形態が定まっていないが、1 h以上熟成した試料、すなわちYAG:Ce³⁺ナノ蛍光体が得られた試料の一次粒子径は熟成時間によらず、約 10 nmと見積もられた。また、一部の一次粒子では互いに同一の結晶方位を向いて合一している様子が観測された(Fig. 3-13 (b))。YAGが結晶化した試料に関しては、次にDLSによる粒度分布測定を行った(Fig. 3-14)。この結果、平均粒子径はそれぞれ1 h熟成試料では58 nm、2 h熟成試料では57 nm、4 h熟成試料では62 nmと求められた。

一方、Scherrer 法によって求めた結晶子径は、測定した格子面や熟成時間に依存せず、すべての試料で 22 ± 2 nm と算出された。次に Stokes-Wilson 法によって算出した結晶子径は、Scherrer 法で求めた結果との差異が ± 2 nm の範囲に収まった。Stokes-Wilson 法では、Cauchy 関数と Gauss 関数を用いて結晶子径を算出したが、両者に有意差はなかった。

計算により見積もられた結晶子サイズは、TEM 像観察で見積もった一次粒子径の値よりも大きい。この理由は一次粒子が同一の結晶方位を向いて合一することで、見かけの粒子径よりも結晶子径が大きくなったためと考えられる。これとは別に、Stokes-Wilson 法(2.1.3 参照)によって算出した格子歪みは、熟成時間によらず 0.2~0.3%に留まった。

構造特性に続き、試料が含有する有機物をFT-IRスペクトルによって同定した。ピークが最も明瞭に観測された2 h熟成試料(Fig. 3-15 (a))と、溶媒である1,4-BGのスペクトル(Fig. 3-15 (b))とを比較したところ、合成試料で観測されたピークの大部分は1,4-BGとよく一致した。これに加え、 $400 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ で観測されたブロードなピークはAl-O間の伸縮振動に帰属される[3-34]。YAGはAlO₆で構成される8面体とAlO₄の4面体構造を含むことから、観測された振動ピークはYAG結晶中のAl多面体に由来すると考えられる。

一方、1430, 1460 および 1560 cm^{-1} に観測されたピークは、いずれも金属イオンに配位したカルボキシル基に由来する。1430 および 1460 cm^{-1} の吸収ピークはカルボキシル基の対称伸縮振動に帰属される。一方、1560 cm^{-1} のピークは非対称伸縮振動に帰属される[3-35,36]。カルボキシル基は原料に用いた酢酸塩に含まれており、金属イオンに対して単座配位、もしくは二座配位できる(Fig. 3-16 (a)~(c))。ここで二座配位は、一原子をキレートする場合と、二原子間を架橋する場合の二通りに分けられる。単座配位では 1473~1466, 1570~1610, 1640~1680 cm^{-1} の領域に吸収ピークが観測される[3-37]。試料の吸収ピークはこれとは異なる位置で観測されており、単座配位の可能性は除外できる。一方、キレート型配位では対称、非対称伸縮振動に由来するピークの波数差が 200~300 cm^{-1} に達する[3-38]。ところが吸収ピークの波数差は最大で 130 cm^{-1} だったことから、キレート型に配位しているとは考えにくい。これに対して、架橋型の配位構造では対称伸縮振動に由来するピークが 1550~1590 cm^{-1} の範囲に観測されるほか、非対称伸縮振動に由来するピークが 1465~1485 cm^{-1} の範囲に現れる。試料の吸収ピーク位置を考慮すると、カルボキシル基は二座配位の形で二種類の金属イオン(M=Y, CeまたはAl)を架橋している可能性が高い。

次に試料中の有機物の割合と、その熱挙動をTG-DTAによって評価した。2 h 熟成試料のDTA曲線(Fig. 3-17 (a)の破線)によると、147 と 498 $^{\circ}\text{C}$ では吸熱ピークが観測された。これに対して、340, 460 $^{\circ}\text{C}$ では発熱ピークが観測された。TG曲線(Fig. 3-17 (b))で観測された重量減少は、両サンプルともDTA曲線のピーク温度とよく対応した。147 $^{\circ}\text{C}$ での吸熱反応は物理吸着水の蒸発、340 $^{\circ}\text{C}$ での発熱反応は金属イオンに配位した 1,4-BG や発物質由来の酢酸基の燃焼がそれぞれ生じていると推察される。これに対し、464 $^{\circ}\text{C}$ の発熱ピークと 498 $^{\circ}\text{C}$ の吸熱ピークは若干の重量減少を伴っている。この原因としては、例えば何らかの構造変化に伴って、残留有機物の分解が起こっていると考えられる[3-39]。

次に 1000 $^{\circ}\text{C}$ までの試料重量を YAG の重量と仮定して有機物の含有量を算出した。この結果、2 h 熟成試料では 17.1 wt% であった一方、4 h 熟成試料では 9.0 wt% と算出された。次に 1,4-BG の沸点に相当する 230 $^{\circ}\text{C}$ 以降での重量減少から、同様の手法で有機物の含有量を算出した。この結果、2 h 熟成試料では 6.7 wt%、4 h 熟成試料では 6.6 wt% と、ほぼ等しい値となった。

熱重量分析の結果から、粒子中に含有される有機物の一部は比較的高温でも分解されないことがわかった。1,4-BG の場合、末端に存在する水酸基からプロトンが解離し、金属原子と $\text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}\cdots\text{M}$ のような形で金属-酸素間で結合を形成している可能性がある。

粒子に含有される有機物としては、1,4-BG のほかに金属原料由来の酢酸基が考えられる。しかし、カルボキシル基の $\text{C}=\text{O}$ 結合に由来する IR ピークが明瞭には観測されていないこと

から、酢酸基の大部分は金属原子をキレート化していると考えられる。YAG:Ce³⁺ナノ蛍光体の粒子径を制御するためにクエン酸を添加した報告[3-30]によると、クエン酸添加量の増加とともに一次粒子径は減少し、最小で4 nmという値が得られている。クエン酸はカルボキシル基を3つ含んでいるため、金属イオンのキレート化のためにカルボキシル基を二個用いたとしても、残った一つのカルボキシル基がCOO⁻の形で静電的な反発を生み出せる。この静電的反発に加えて、水酸基を介した粒子間のオキソ(M-O-M)結合形成が低減されることで、粒成長が抑制されたものと考えられる。

これとは逆に、一次粒子径を増大するためには水などの助溶媒を用いることが効果的と考えられる。系内に水を添加することで加水分解—重縮合の速度が増大し、これによって粒子成長がより顕著になるものと推察される。粒子径に影響するパラメータとしては、助溶媒の種類や量に加えて、添加方法に関しても吟味する必要がある。合成時の溶媒添加には、(i)グリコール溶媒と助溶媒を直接混合する方法、(ii)ガラス内筒と反応容器との間隙に助溶媒を添加し、反応中に気相を経由して混合させる方法[3-40]が挙げられる。(i)の手法では出発物質を投入した時点で加水分解が進む一方、気相を経由する(ii)の手法では系内の温度が助溶媒の沸点に達した時点で溶媒の混合が始まる。水を助溶媒に用いる場合、粒子表面に配位した水酸基を介して凝集や粒子間の合一、さらにはOstwald成長が進むものと推察される。加水分解によって生じる副生成物が反応性に乏しいと予測される場合、あるいは粒成長を抑制しつつ結晶性を向上したい場合などは、(ii)の手法が有効と考えられる。

3.4.2.4 有機物の表面修飾効果

TG曲線から、試料を600 °C以上に加熱すると有機物が除去された。この結果をふまえ、1000 °Cで焼成を行い、焼成前後でPL,PLEスペクトルを比較した(Fig. 3-18)。この結果、PL強度は焼成前と比較して約1/10に低下した。

ナノ粒子では、比表面積がミクロンサイズ粒子よりも増大するため、表面欠陥の数が増大する。さらに発光イオンであるCe³⁺についても、表面近傍に存在する確率が高くなる。

また、発光イオンであるCe³⁺から5d電子が放出されるとCe⁴⁺へ酸化される。上述した比表面積の増加は、このようなCe³⁺の酸化を促進する可能性が高い。Ce⁴⁺は青色励起、緑黄色発光といった光学特性には寄与しないため、Ce³⁺/(Ce³⁺+Ce⁴⁺)比を増大する必要がある。グリコサーマル合成に用いるグリコール溶媒は還元剤として働くことが知られている[3-41]。このことから、Ce³⁺-O-(CH₂)₄-OHの形で金属—酸素間の共有結合を形成することで、Ce³⁺イオンにおける未結合手の生成と、それに伴うCe³⁺→Ce⁴⁺への酸化を抑制しているものと推察される。これと同時に、金属原料に由来する酢酸塩がキレート型、もしくは単座配位することで、酸素欠陥を被覆しているものと考えられる。

3.4.2.5 合成試料の局所構造解析

試料の局所構造解析を行うため、 ^{27}Al の固体MAS NMRスペクトル測定を行った。NMRスペクトルはSPE法とCP法の2種類の方法で測定した。SPE法では試料中に含まれる全ての ^{27}Al が測定される。一方、CP法は ^1H からの磁化移動を利用するため、 ^1H の近傍にある ^{27}Al 、つまり有機物が吸着している表面近傍の ^{27}Al だけを測定できると考えられる。

^{27}Al SPE MAS-NMRスペクトル(Fig. 3-19 (a))では、熟成時間によらず45~65 ppmにかけてのブロードなシグナルと、0 ppm付近を頂点とするピークが観測された。前者は4配位Alに、後者は6配位Alに帰属される[3-18,42]。

これに対して、 ^{27}Al CP-MAS NMRスペクトル(Fig. 3-19 (b))では2 h熟成試料、4 h熟成試料ともに0 ppm付近にピークが観測された。これはSPE法の場合と同様、6配位Alに帰属される。一方で、4配位Alに由来するピークは明瞭には観測されなかった。前述したように、CP法では表面近傍に存在するAlが測定される。このことから、表面近傍におけるAlの配位状態は6配位が支配的であると推察される。これは、ナノサイズ化により単位体積に占める表面積の割合が増加し、より配位数が多く、かつ対称性の高い6配位が優先的に形成されるものと解釈できる。

局所構造解析から、特に表面近傍においては6配位Alが多いことが示唆された。一方、発光イオンである Ce^{3+} はAl多面体に隣接している。このため、Alの配位状態が変化すると Ce^{3+} 周辺の結晶場が局所的に歪み、蛍光特性に影響している可能性がある。

3.4.3 YAG: Ce^{3+} ナノ蛍光体の生成プロセス

3.4.3.1 粒子生成プロセスの概要

YAG: Ce^{3+} ナノ蛍光体の生成プロセスは、最初にAlアルコキシドや金属酢酸塩といった出発原料が1,4-BGに溶解して金属-酸素のネットワークが形成されることから始まる。このネットワークはゾルまたはゲルのような状態をとっている可能性が高い。このため、熟成終了後に回収した粒子の形状が一定に定まらない(Fig. 3-7 (e)参照)ものと推察される。この中で加溶媒分解や重縮合反応(3.4.3.2参照)が生じることで、Alの酸水酸化物であるペーマイト($\gamma\text{-AlOOH}$)のグリコール誘導体(Glycol Derivative of Boehmite, GDB)のような前駆物質が形成される(3.4.3.3参照)。

この前駆物質からYAGが結晶化するためには、金属原子が特定のサイトへ移動する必要がある。しかしながら、有機物を多く含む前駆物質の中では金属原子は自由に移動できず、このため0.5 h熟成試料ではYAGに由来する回折ピークが観測されなかったものと考えられ

る。これに対して1 h熟成試料ではYAGが得られていることから、0.5 hから1 h熟成の範囲では分子内脱水や加水分解が進行してアルコール、酢酸といった有機物の脱離が起り、金属原子が移動できる空間が生じる。これと同時に重縮合過程を経ることでYAGが結晶化するものと考えられる。また、第4章ではポリエチレングリコール(PEG)と1,4-BGとを混合して反応溶媒とした。これにより得られた粒子は、PEGによる粒子間架橋のために凝集粒子径が増大した。この一連の反応をFig. 3-20に模式図として示した。PEG分子の相互作用は第4章で詳しく述べることにし、次に溶液からの粒子生成プロセスについて考察を行う。

3.4.3.2 金属-酸素ネットワークの生成

Fig. 1-4で示した反応をYAGにあてはめた場合、Fig. 3-21のように表せる。ここでは(1) AIPが1,4-BGと官能基を置換することで、Alグリコキシドが中間体として生成する、(2) 環化反応によるテトラヒドロフラン(THF)の生成に伴い、官能基の一部が水酸基に置換される、(3) 水酸基に置換されたAl中間体とAIPが重縮合反応した場合にはAl-O-Alの結合が生成し、(4) 水酸基に置換されたAl中間体と金属酢酸塩が重縮合した場合にはAl-O-Y(Ce)の結合が生成する。

ここまでの反応はグリコール分子との相互作用のみを考えているが、系内には原料物質の結晶水や溶媒に含まれる水分子が存在する。このため、青色の矢印で示した加水分解反応や、水酸基に置換されたAl中間体同士が重縮合反応することで、Al-O-Alのネットワークを形成するものと考えられる。

3.4.3.3 前駆物質の構造と結晶化過程

YAGの合成に用いる金属原料のうち、AIPのみを1,4-BG中で300 °Cで2 h熟成することで、層状化合物であるベーマイトにグリコール分子がインターカレートした化合物、GDBが得られる。GDBはFig. 3-22 (a)に示すような構造をとり、その層間距離は1.16 nmと見積もられている[3-43,44]。

YAGの生成においても、このGDBが関与する可能性が指摘されている[3-29]。YAGの合成では、AIPと金属酢酸塩とが共存する環境での反応となる。金属酢酸塩の大きさがGDBの層間距離よりも小さい場合、GDBが生成する過程で金属酢酸塩がGDBに取り込まれる可能性がある。これにより、Fig. 3-22 (b)に示すような複合体を形成する可能性がある。酢酸塩を取り込むことでGDBの層構造は歪み、これによって構造安定性が低下する。この結果、酢酸塩を含むGDBではフラグメント化が進行するものと考えられる。

ここから YAG が結晶化するためには、金属原子が特定のサイトへ移動する必要がある。しかし、金属原子の周辺には 1,4-BG や酢酸基などの有機物が多く存在しているため、金属原子の移動は阻害されている可能性が高い。ここから分子内脱水や加水分解が生じることでアルコールや酢酸が脱離することで、金属原子が移動できるだけの空間が生じ、同時に重縮合反応が起こることによって YAG の結晶化が可能になるものと考えられる。

3.4.3.4 溶液からの粒子生成プロセス

溶液から粒子が生成するプロセスは、LaMerモデル(Fig. 3-23 (a))によって説明することができる。溶質の供給量増大に伴い、溶質の濃度(縦軸)は飽和溶解度を超えて過飽和状態となる。溶質の過飽和度が臨界過飽和度を越えた時点(t_1)で核生成が始まる。生成したばかりの核(幼核)は、その一部が溶解して再び溶質に戻るが、残りは成長を続け、ある粒子径以上にまで成長すると熱力学的に安定な状態となる。発生した核は溶質を消費しながら成長する一方、新たな核生成も引き続き起こる。粒子成長と核生成は、溶質の濃度が臨界過飽和度を下回る時間(t_2)まで競合して起こる。 t_2 以降では核生成は停止し、既に存在している核の成長過程が支配的となる。粒子の成長とともに溶質の濃度は減少を続け、溶質の濃度が飽和溶解度と等しくなった時点で粒子成長が停止する。

これに対して、グリコサーマル反応で結晶化に寄与する化合物はAlグリコキシドなどの中間体、またはその重合体であるGDBと考えられるため、縦軸はこれら中間体の濃度として解釈する必要がある(Fig. 3-23 (b))。温度を 300 °Cで一定とし、横軸をグリコサーマル処理時間とすると、核生成と粒子成長が起こり始める時間(t_1)は 0.5~1 hの範囲内にあるものと考えられる。

YAG の粒子生成が LaMer モデルと同じプロセスを経る場合、熟成時間の延長に伴って粒子が成長するものと考えられる。これは粒子特性としては一次粒子径、もしくは凝集粒子径が増大することを意味する。しかしながら、TEM 像観察や DLS の結果から 1~4 h 熟成試料の一次粒子径、凝集粒子径はほぼ一定だった。このことから、粒子成長過程よりも、核生成過程が優先して起こっている可能性が高い。

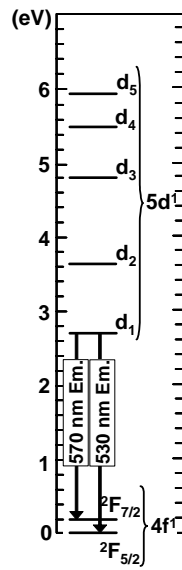


Fig. 3-1 Energy diagram of Ce^{3+} in YAG host.

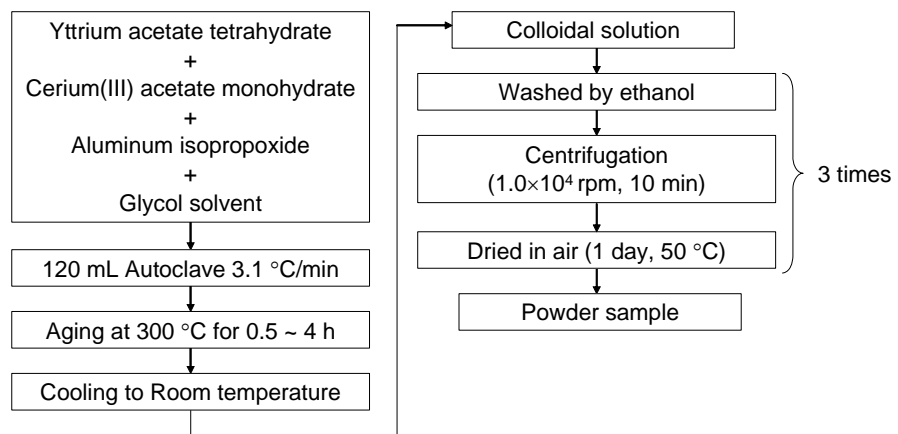


Fig. 3-2 Experimental flow chart of the synthesis of $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ nanoparticles.

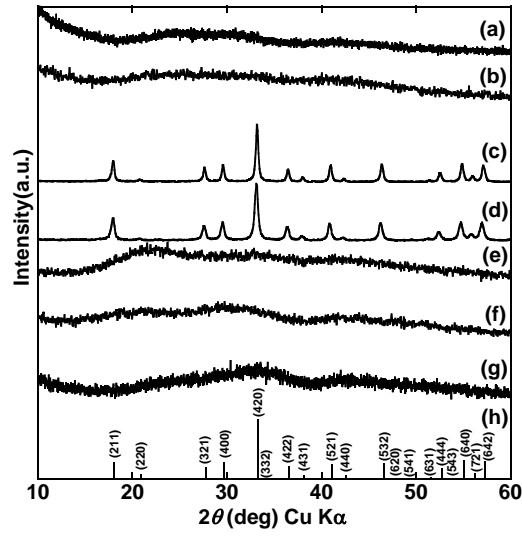


Fig. 3-3 XRD profiles.

(a) the sample EG-2h300, (b) the sample 1,3-PrG-2h300, (c) the sample 1,3-BG-2h300, (d) the sample 1,4-BG-2h300, (e) the sample 1,5-PG-2h300, (f) the sample 1,6-HG-2h300, (g) the sample PEG-2h300 and (h) the JCPDS card data for YAG (No. 33-40).

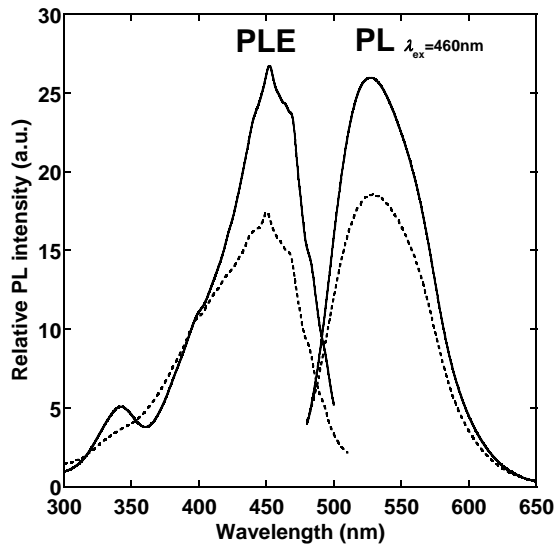


Fig. 3-4 PL and PLE spectra.

(dashed line) the sample 1,3-BG-2h300,

(solid line) the sample 1,4-BG-2h300.

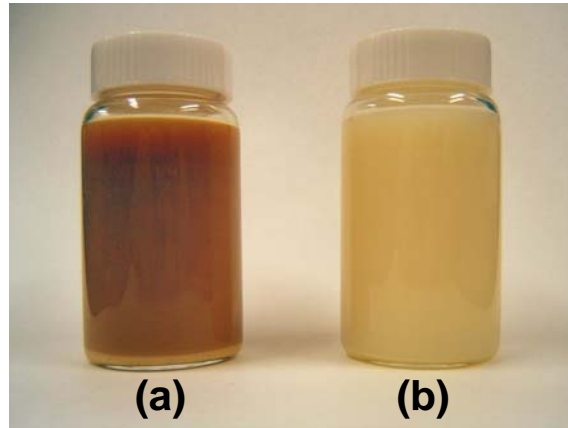


Fig. 3-5 Photograph of the as-prepared colloidal solution.
(a) the sample 1,3-BG-2h300, (b) the sample 1,4-BG-2h300.

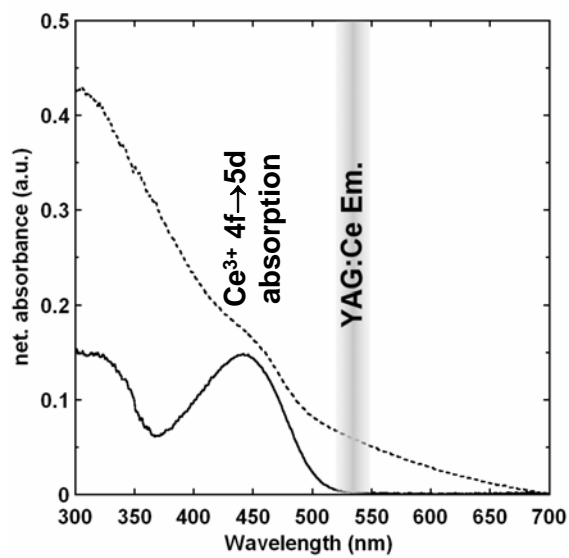


Fig. 3-6 UV-vis spectra.
(dashed line) the sample 1,3-BG-2h300,
(solid line) the sample 1,4-BG-2h300.

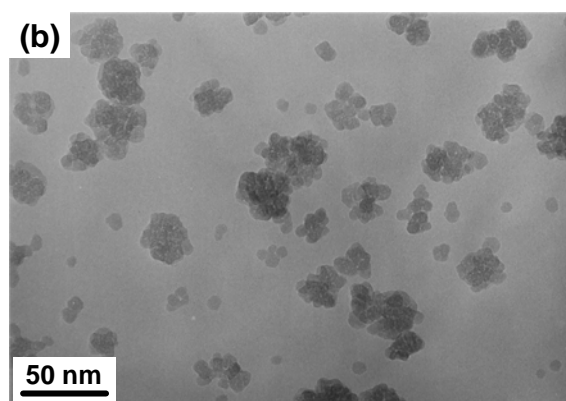
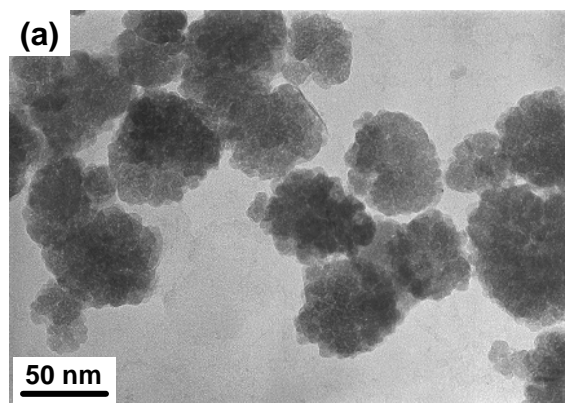


Fig. 3-7 TEM micrographs.

(a) the sample 1,3-BG-2h300,

(b) the sample 1,4-BG-2h300.

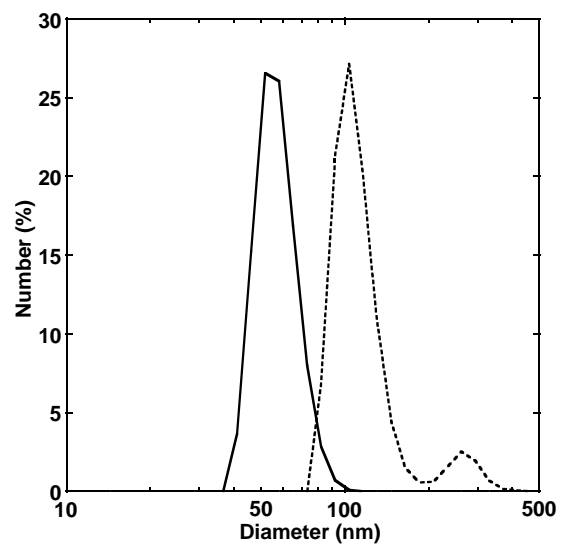


Fig. 3-8 Particle size distribution measured by DLS.
(dashed line) the sample 1,3-BG-2h300,
(solid line) the sample 1,4-BG-2h300.

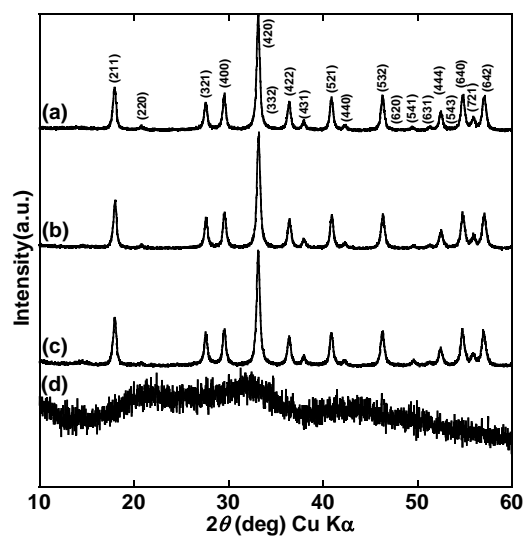


Fig. 3-9 XRD profiles.
 (a) the sample 1,4-BG-4h300, (b) the sample 1,4-BG-2h300,
 (c) the sample 1,4-BG-1h300 and (d) the sample 1,4-BG-0.5h300.

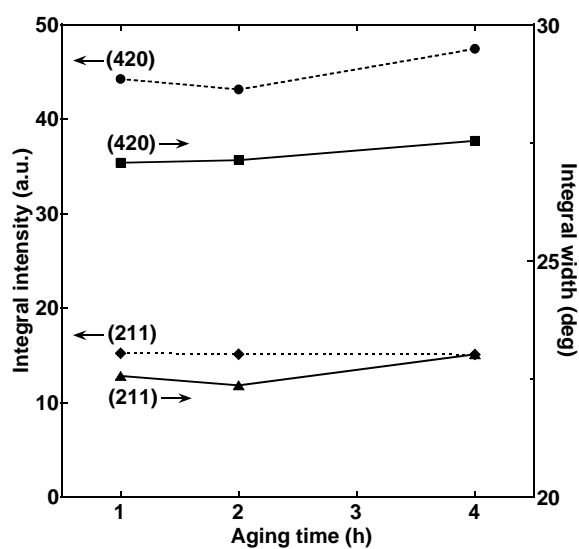


Fig. 3-10 Change in integral intensity and integral width.
 (dashed line) the integral intensity of the diffraction peak,
 (solid line) the integral width of the diffraction peak.

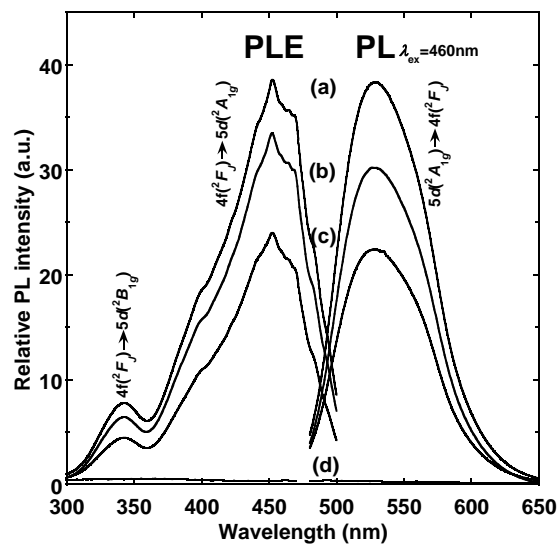


Fig. 3-11 PL and PLE spectra.

(a) the sample 1,4-BG-4h300, (b) the sample 1,4-BG-2h300,

(c) the sample 1,4-BG-1h300 and (d) the sample 1,4-BG-0.5h300.

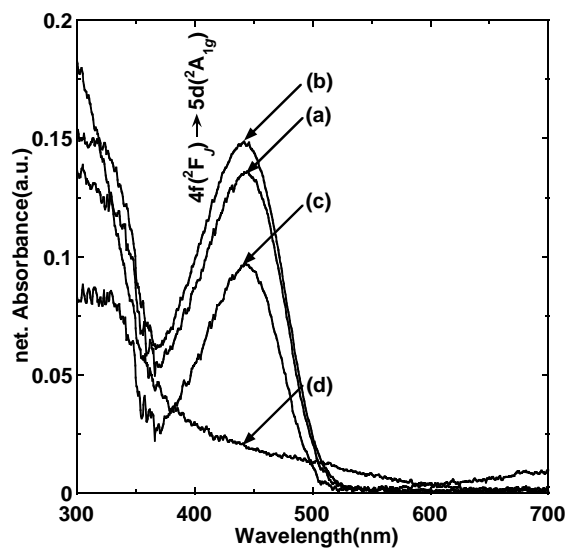


Fig. 3-12 UV-vis spectra.

(a) the sample 1,4-BG-4h300, (b) the sample 1,4-BG-2h300,

(c) the sample 1,4-BG-1h300 and (d) the sample 1,4-BG-0.5h300.

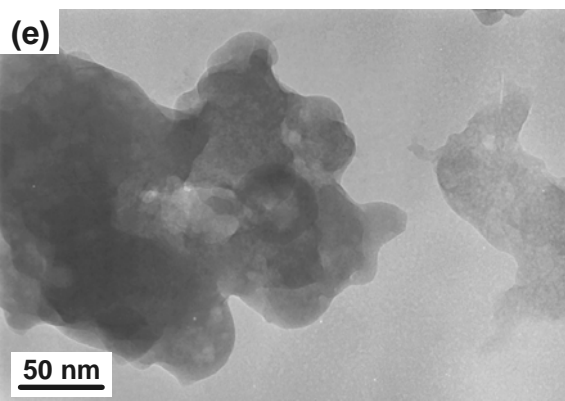
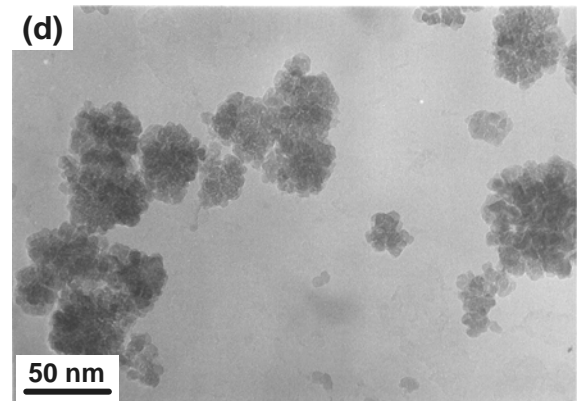
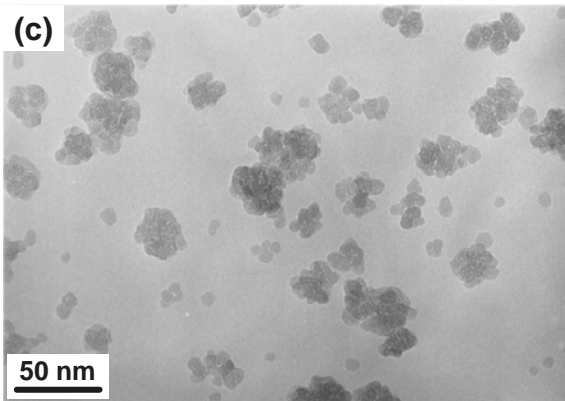
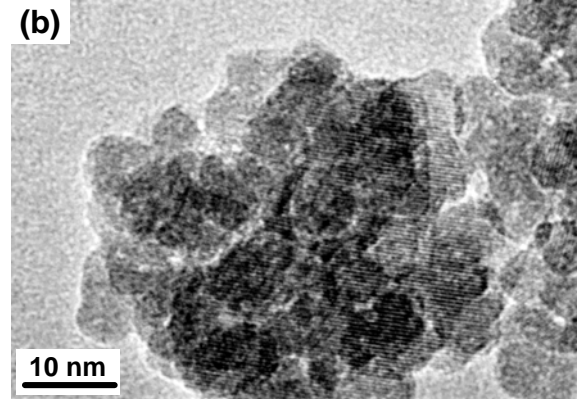
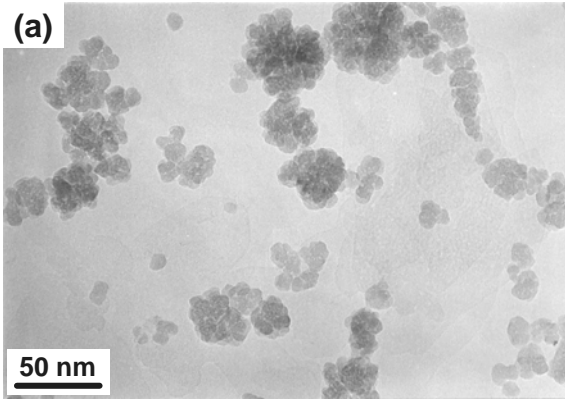


Fig. 3-13 TEM micrographs.

(a) the sample 1,4-BG-4h300, (b) the sample 1,4-BG-4h300 (expanded image), (c) the sample 1,4-BG-2h300, (d) the sample 1,4-BG-1h300, and (e) the sample 1,4-BG-0.5h300.

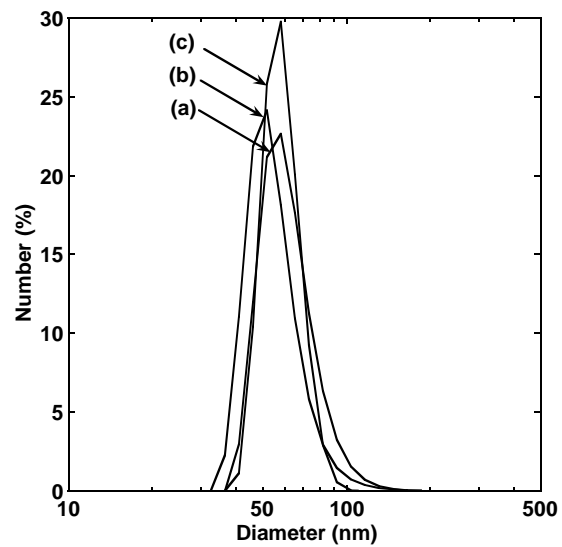


Fig. 3-14 Particle size distribution measured by DLS. (a) the sample 1,4-BG-4h300, (b) the sample 1,4-BG-2h300 and (c) the sample 1,4-BG-1h300.

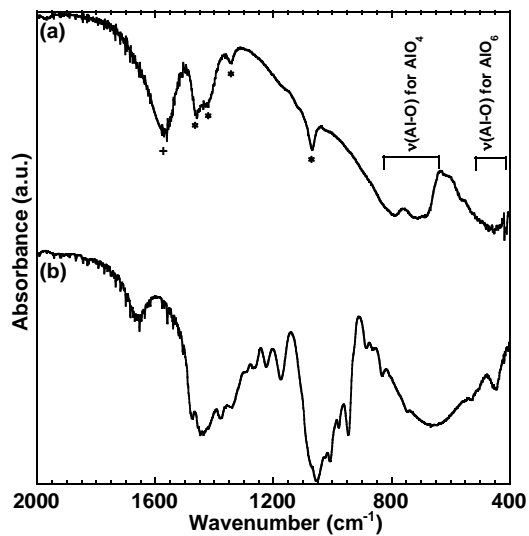


Fig. 3-15 FT-IR spectra.

(a) the sample 1,4-BG-2h300, (b) 1,4-BG solvent molecule.

The peaks marked by an asterisk are identified with 1,4-BG and the peak marked by a plus sign are attributed to an acetic group.

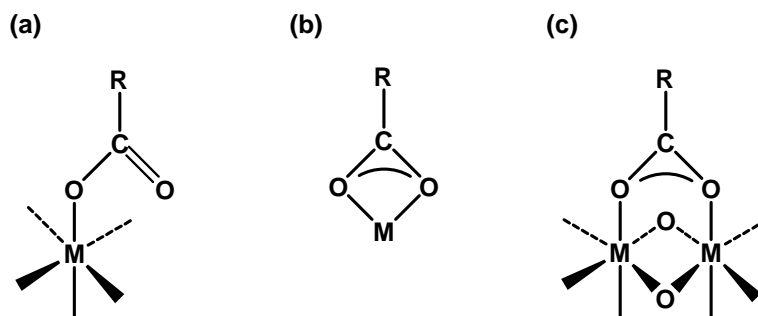


Fig. 3-16 Coordination scheme of carboxyl group.

(a) monodentate, (b) bidentate chelating and (c) bidentate bridging.

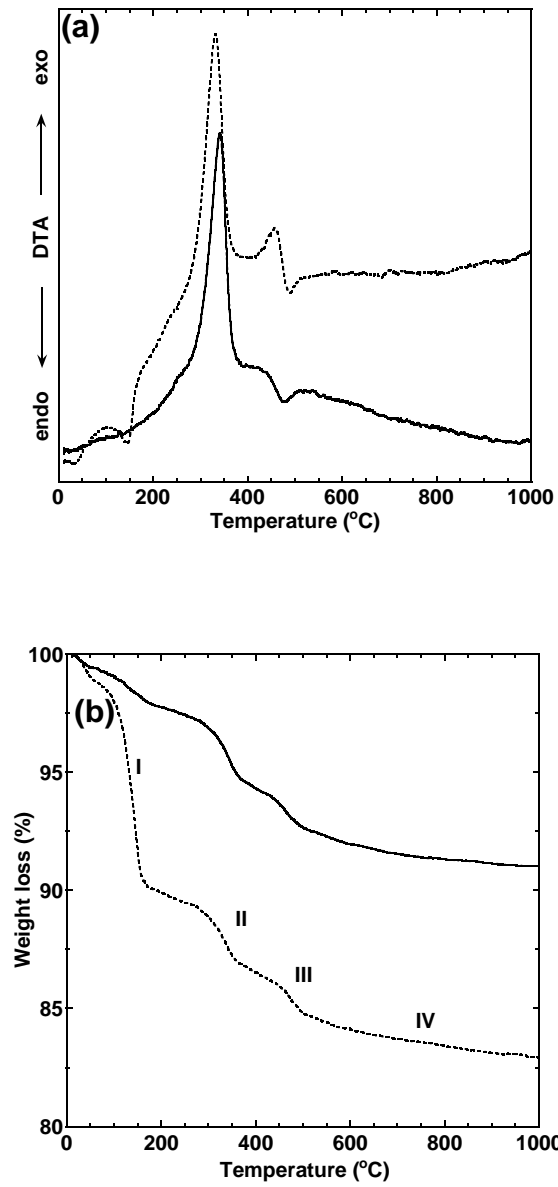


Fig. 3-17 (a) DTA profile, (b) TG profile.
 (dashed line) the sample 1,4-BG-2h300,
 (solid line) the sample 1,4-BG-4h300.

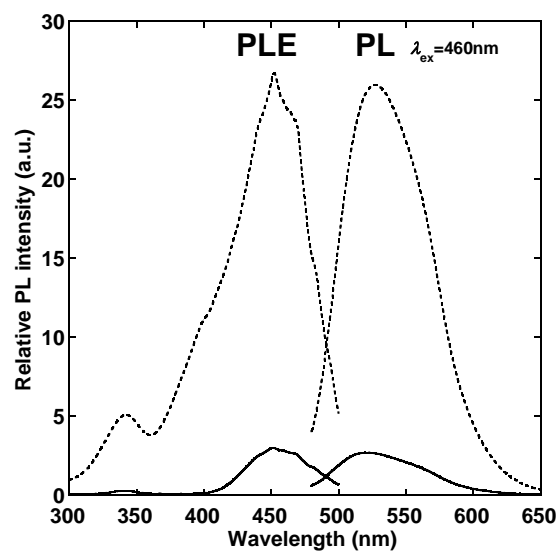


Fig. 3-18 PL and PLE spectra.
(dashed line) the sample 1,4-BG-2h300,
(solid line) the calcined sample 1,4-BG-2h300.

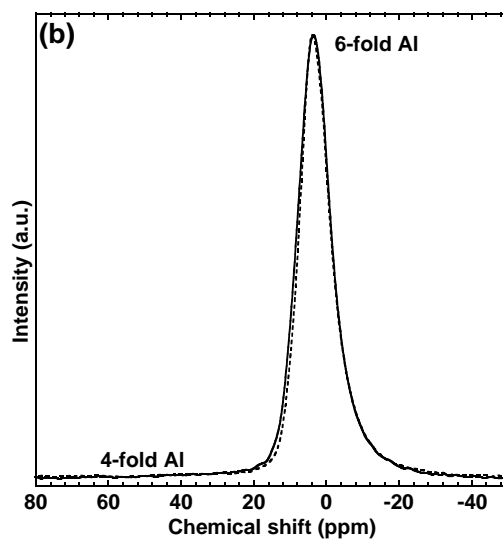
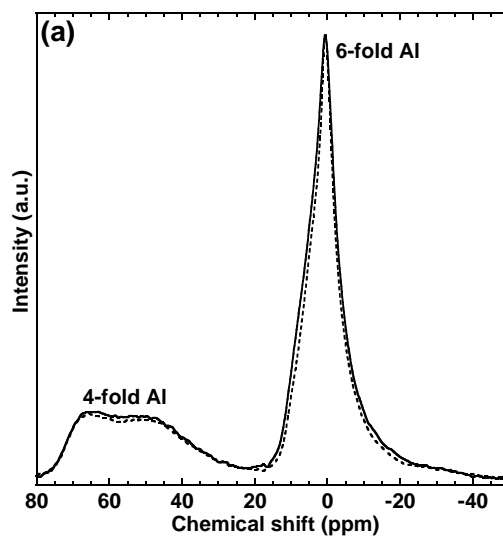


Fig. 3-19 Solid-state ^{27}Al NMR spectra.
(a) SPE method, (b) CP method.
(dashed line) the sample 1,4-BG-2h300,
(solid line) the sample 1,4-BG-4h300.

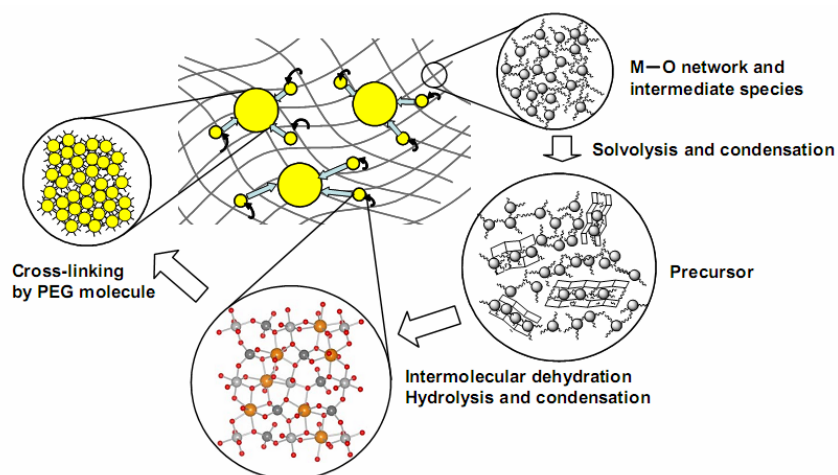


Fig. 3-20 Schematic representation of the reaction process.

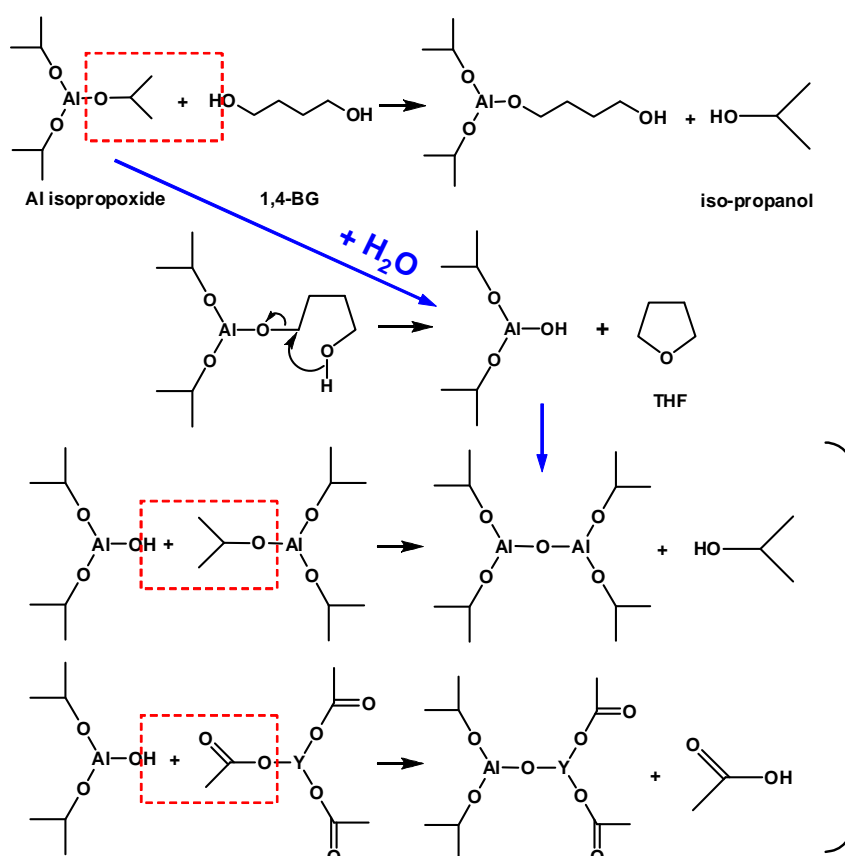


Fig. 3-21 Formation of Al-O-Al and Al-O-Y(Ce) bond during glycothermal reaction.

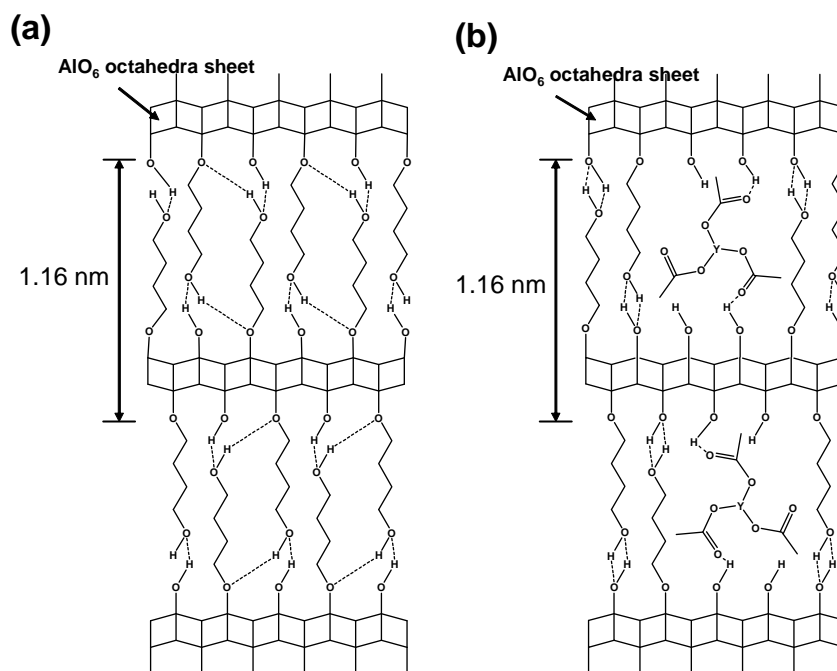


Fig. 3-22 Structure of the glycol derivative of boehmite.
 (a) layered structure without metal acetates, (b) layered structure which contains metal acetates.

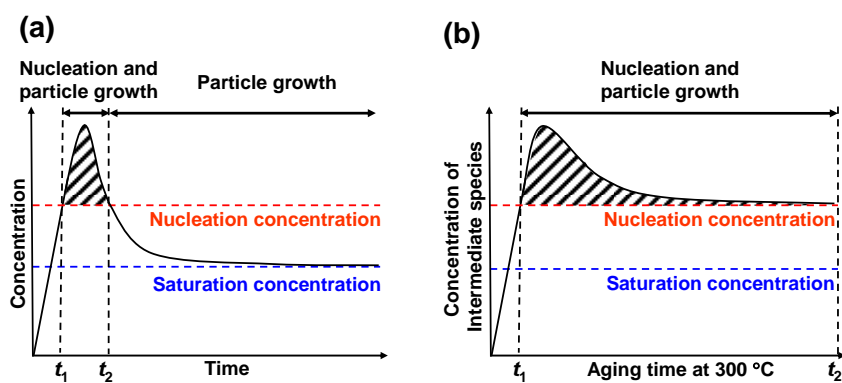


Fig. 3-23 Schematic representations of the nucleation process and particle growth.
 (a) LaMer model, (b) the model in the case of glycothermal reaction.

3.5 結論

グリコサーマル法による YAG:Ce³⁺ ナノ蛍光体の合成条件を検討した。種々のグリコール溶媒を用いてグリコサーマル合成を行った結果、炭素鎖長が 4 のグリコール溶媒を用いた場合に YAG:Ce³⁺ ナノ蛍光体を得られた。合成溶媒に 1,4-BG を用いて熟成時間を変化させたところ、300 °C で 1 h 以上熟成することで YAG:Ce³⁺ ナノ蛍光体が生成した。得られた YAG:Ce³⁺ ナノ蛍光体の一次粒子径は約 10 nm、また二次粒子径は約 50 nm であり、これらの値は熟成時間には依存しなかった。また、光学特性評価の結果から相対的に算出した蛍光の内部量子効率、4h 熟成試料が 29.0%、ついで 1h 熟成試料では 24.9%、2h 熟成試料では 21.3% となった。一方、焼成によって有機物を除去すると蛍光強度が低下したことから、表面修飾による粒子表面の不動態化が YAG:Ce³⁺ ナノ蛍光体の蛍光特性の維持に寄与している。また、固体 NMR による ²⁷Al の局所構造解析から、合成試料は 6 配位 Al を過剰に含有していることが明らかになった。このような Al 多面体の局所的な構造緩和に加えて、Ce³⁺/(Ce³⁺+Ce⁴⁺)比や Ce³⁺の固溶状態といった要因が複合的に寄与すると結論づけられる。

第3章の参考文献

- [3-1] S. Nakayama, A. Ikesue, M. Sakamoto, "Preparation of Transparent YAG Ceramic and Its Application to Window Material of Infrared Spectrophotometer", *J. Chem. Soc. Jpn. (Nippon Kagaku Kaishi)*, **2000**, 437-440 (2000) [in Japanese].
- [3-2] E. Zych, C. Brecher, H. Lingertat, "Host-associated luminescence from YAG optical ceramics under gamma and optical excitation", *J. Lumin.*, **78**, 121-134 (1998).
- [3-3] J. Lu, M. Prabhu, J. Song, C. Li, J. Xu, K. Ueda, A.A. Kaminskii, H. Yagi, T. Yanagitani, "Optical properties and highly efficient laser oscillation of Nd:YAG ceramics", *Appl. Phys. B*, **71**, 469-473 (2000).
- [3-4] A. Lempicki, M. H. Randles, D. Wisniewski, M. Balcerzyk, C. Brecher, A. J. Wojtowics, "LuAlO₃:Ce and other Aluminate Scintillators", *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **42**, 280-283 (1995).
- [3-5] 坂本孝史, "白色 LED 開発の現状", 第 317 回蛍光体同学会講演会予稿集, 1 (2007) [in Japanese].
- [3-6] X. Wu, A. Nakua, D. Cheong, "Full Color Inorganic EL Display by Color Conversion", The Proc.10th International Display Workshops, 1109-1112 (2003).
- [3-7] T. Tomiki, T. Kohatsu, H. Shimabukuro, Y. Ganaha, "Ce³⁺ Centres in Y₃Al₅O₁₂ (YAG) Single Crystals. II", *J. Phys. Soc. Jpn.*, **61**, 2382-2387 (1992).
- [3-8] T. Tomiki, H. Akamine, M. Gushiken, Y. Kinjoh, Meiko Miyazato, T. Miyazato, N. Toyokawa, M. Hiraoka, N. Hirata, Y. Ganaha, T. Futemma, "Ce³⁺ Centres in Y₃Al₅O₁₂(YAG) Single Crystals", *J. Phys. Soc. Jpn.*, **60**, 2437-2445 (1991).
- [3-9] X. Guo, K. Sakurai, "Formation of Yttrium Aluminum Perovskite and Yttrium Aluminum Garnet by Mechanical Solid-State Reaction", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 1230-1234 (2000).
- [3-10] K. Ohno, T. Abe, "Effect of BaF₂ on the synthesis of the single-phase cubic Y₃Al₅O₁₂:Tb", *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 638-642 (1986).
- [3-11] M. B. Kakade, S. Ramanathan, S. K. Roy, "Synthesis of YAG powder by aluminum nitrate-yttrium nitrate-glycine reaction", *J. Mater. Sci. Lett.*, **21**, 927-929 (2002).
- [3-12] R. Krsmanović, P. Canton, A. Speghini, M. Bettinelli, S. Polizzi, "Characterization of Nanoporous Lanthanide-Doped YAG Powders Obtained by Propellant Synthesis", *Mater. Sci. Forum*, **453-454**, 251-256 (2004).
- [3-13] M. Nyman, J. Caruso, M. J. H. Smith, T. T. Kostas, "Comparison of Solid-State and Spray-Pyrolysis Synthesis of Yttrium Aluminate Powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 1231-38 (1997).
- [3-14] G. E. Gazza, S. K. Dutta, "Hot Pressing Ceramic Oxides to Transparency by Heating in isothermal increments", US Patent, 3767745, 1973-10-23.
- [3-15] Y. Murayama, S. Shiratori, "The Fabrication and Characterization of YAG:Ce³⁺ Nano-Particles", *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **27**, 791-794 (2002).
- [3-16] J. G. Li, T. Ikegami, J. H. Lee, T. Mori, "Characterization of yttrium aluminate garnet precursors synthesized via precipitation using ammonium bicarbonate as the precipitant", *J. Mater. Res.*, **15**, 2375-2386 (2000).
- [3-17] G. Gowda, "Synthesis of yttrium aluminates by the sol-gel process", *J. Mater. Sci. Lett.*, **5**, 1029-1032 (1986).
- [3-18] M. Veith, S. Mathur, A. Kareiva, M. Jilavi, M. Zimmer, V. Huch, "Low temperature synthesis of nanocrystalline Y₃Al₅O₁₂ (YAG) and Ce-doped Y₃Al₅O₁₂ via different sol-gel methods", *J. Mater. Chem.*, **9**, 3069-3079 (1999).
- [3-19] T. Nakamura, T. Yamamoto, Y. Wada, T. Kitamura, S. Yanagida, "マイクロ波・ポリオール法合成 Yttrium-Aluminum 複合酸化物結晶相に対するポリオール溶媒の影響", 日本

- 化学会講演予稿集, **83**, 250 (2003) [in Japanese].
- [3-20] M. Inoue, H. Otsu, H. Kominami, T. Inui, "Glycothermal synthesis of rare earth aluminium garnets", *J. Alloys Compd.*, **226**, 146-151 (1995).
- [3-21] X. Zhang, H. Liu, W. He, J. Wang, X. Li, R. I. Boughton, "Synthesis of monodisperse and spherical YAG nanopowder by a mixed solvothermal method", *J. Alloys Compd.*, **372**, 300-303 (2004).
- [3-22] Y. Hakuta, K. Seino, H. Ura, T. Adschiri, H. Takizawa, K. Arai, "Production of phosphor (YAG:Tb) fine particles by hydrothermal synthesis in supercritical water", *J. Mater. Chem.*, **9**, 2671-2674 (1999).
- [3-23] J. M. Robertson, M. W. Van Tol, W. H. Smits, J. P. H. Heynen, "Colourshift of the Ce³⁺ emission in Monocrystalline Epitaxially grown Garnet Layers", *Philips J. Res.*, **36**, 15-30 (1981).
- [3-24] 村山仁昭, 前原佳紀, 磯部徹彦, 白鳥世明, "交互吸着法による YAG:Ce³⁺ ナノ粒子/ポリマー複合薄膜の作製", 第 49 回応用物理学術関係連合講演会講演予稿集, 1323 (2002) [in Japanese].
- [3-25] S. Parukuttyamma, J. Margolis, H. Liu, C. P. Grey, S. Sampath, H. Herman, J. B. Parise, "Yttrium Aluminum Garnet (YAG) Films through a Precursor Plasma Spraying Technique", *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 1906-908 (2001).
- [3-26] H. Itagaki, "The Dependence of Initial Pressure on the Autoignition Temperature of Flammable Liquid", 産業安全研究所研究報告, NIIS-RR-2002-06, 51-56 (2003) [in Japanese].
- [3-27] C.-H. Lu, H.-C. Hong, R. Jagannathan, "Sol-gel synthesis and photoluminescent properties of cerium-ion doped yttrium aluminium garnet powders", *J. Mater. Chem.*, **12**, 2525-2530 (2002).
- [3-28] D. J. Robbins, "The Effects of Crystal Field and Temperature on the Photoluminescence Excitation Efficiency of Ce³⁺ in YAG", *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1551-1555 (1979).
- [3-29] M. Inoue, H. Otsu, H. Kominami, T. Inui, "Synthesis of Yttrium Aluminum Garnet by the Glycothermal Method", *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1452-1454 (1991).
- [3-30] R. Asakura, T. Isobe, K. Kurokawa, T. Takagi, H. Aizawa, M. Ohkubo, "Effects of citric acid additive on photoluminescence properties of YAG:Ce³⁺ nanoparticles synthesized by glycothermal reaction", *J. Lumin.*, **127**, 416-422 (2007).
- [3-31] A. Igarashi, N. Ichikawa, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, "Dehydration of butanediols over CeO₂ catalysts with different particle sizes", *Appl. Catal. A Gen.*, **300**, 50-57 (2006).
- [3-32] N. Ichikawa, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, "Catalytic reaction of 1,3-butanediol over solid acids", *J. Mol. Catal. A Chem.*, **256**, 106-112 (2006).
- [3-33] P. Castellano, R. Argüello, H. E. Bertorello, "Thermal behavior of 1,3-butadiene-acrylic acid copolymers", *Polym. Bull.*, **17**, 263-269 (1987).
- [3-34] O. Yamaguchi, K. Takeoka, K. Hirota, H. Takano, A. Hayashida, "Formation of alkoxy-derived yttrium aluminum oxides", *J. Mater. Sci.*, **27**, 1261-1264 (1992).
- [1-35] W. Brzyska, W. Ożga, "Thermal and Spectral Studies of Rare Earth Element 3-methoxy-4-methylbenzoates", *J. Therm. Anal. Calorim.*, **78**, 999-1007 (2004).
- [3-36] V. D. Noto, V. Münchow, M. Vinadello, J. C. Collet, S. Lavina, "Synthesis and Characterization of Lithium and Magnesium Complexes Based on [EDTA]₃[PEG400]₂ and [EDTA]₃[PEG400]₇", *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 1211-1227 (2002).
- [3-37] C. C. Landry, N. Pappé, M. R. Mason, A. W. Apblett, A. N. Tyler, A. N. MacInnes, A. R. Barron, "From Minerals to Materials: Synthesis of Alumoxanes from the Reaction

- of Boehmite with Carboxylic Acids”, *J. Mater. Chem.*, **5**, 331-341 (1995).
- [1-38] Y. Ren, K. Iimura, T. Kato, “Structure of Barium Stearate Films at the Air/Water Interface Investigated by Polarization Modulation Infrared Spectroscopy and π -A Isotherms”, *Langmuir*, **17**, 2688-2693 (2001).
- [3-39] M. Inoue, M. Kimura, “Alkyl Derivatives of Boehmite Having the Second Stage Structure”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **341**, 431-436 (2000).
- [3-40] H. Kominami, “Solvothelmal Synthesis of Highly Active Photocatalysts”, *Mater. Integr.*, **17**, 7-12 (2004) [in Japanese].
- [3-41] H. Kominami, S. Onoue, K. Matsuo, Y. Kera, “Synthesis of Microcrystalline Hematite and Magnetite in Organic Solvents and Effect of a Small Amount of Water in the Solvents”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 1937-1940 (1999).
- [3-42] P. Florian, M. Gervais, A. Douy, D. Massiot, J.-P. Coutures, "A Multi-nuclear Multiple-Field Nuclear Magnetic Resonance Study of the Y_2O_3 - Al_2O_3 Phase Diagram", *J. Phys. Chem. B*, **105**, 379-391 (2001).
- [1-43] M. Inoue, H. Kominami, T. Inui, “Thermal Reaction of Aluminum Alkoxide in Glycols”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 1100-1102 (1990).
- [1-44] M. Inoue, H. Kominami, Y. Kondo, T. Inui, “Organic Derivatives of Layered Inorganic Having the Second Stage Structure”, *Chem. Mater.*, **9**, 1614-1619 (1997).

第4章 グリコサーマル法で合成したYAG:Ce³⁺ナノ蛍光体における表面修飾効果

4.1 緒言

グリコサーマル法によって得られたYAG:Ce³⁺ナノ粒子を 1000 °Cで焼成すると、蛍光強度は焼成前の約 1/10 に低下した。これによって、YAG:Ce³⁺ナノ粒子に吸着した有機物が蛍光強度の維持に寄与している可能性が示唆された。ここでいう有機物とは、合成に用いた 1,4-BGと、原料由来の酢酸(カルボキシル)基である。カルボキシル基がYAG:Ce³⁺に配位し、一次粒子径が 10 nmから 4 nmへ減少すると、表面近傍に存在するIQEの低いCe³⁺がCe⁴⁺へと酸化される。この結果、IQEは 22.0%から 40.1%へと増大することが報告されている[4-1]。第 4 章では、合成溶媒の組成を最適化することで、蛍光強度とIQEのさらなる増大が可能かどうか検討した。

グリコール溶媒は、溶媒末端の水酸基から H⁺が脱離し、生じた O⁻が金属イオンに共有結的に配位すると考えられる。そこで、分子量に対して水酸基の占める割合が最も高い EG (HO-(CH₂)₂-OH)を溶媒に用いた。また、これとは逆の溶媒として、水酸基の割合が少ない PEG (HO-(CH₂-CH₂-O)_n-H)を選択した。PEG では高分子に特有な多点吸着による粒子間の架橋が期待できる。

しかしながら、合成溶媒として EG、もしくは PEG だけを用いても YAG は結晶化しない(3.4.1.1 参照)。そこで、YAG 結晶が生成する 1,4-BG に加え、EG もしくは PEG を混合して合成溶媒とすることで、YAG の結晶化と表面修飾効果の増強が可能かどうか検討した。

4.2 研究目的と概要

第 3 章で得られた知見をもとに、発光強度増大のための手法として表面修飾剤の導入を試みた。表面修飾剤の選択にあたっては、YAG が結晶化した 1,4-BG と相溶性のあるグリコール溶媒として EG と PEG を選択し、それぞれを 1,4-BG と混合して合成溶媒に用いた。表面修飾剤の導入効果は光学特性評価から確認し、その原因を明らかにするため無機・有機の両方の観点から評価を行った。具体的には X 線回折法をはじめとする無機結晶のマクロな評価に加え、²⁷Al の固体 NMR などによる YAG:Ce³⁺ナノ蛍光体の局所構造解析を行った。一方、ナノ粒子表面に配位した有機物の評価には、はじめに試料に含有される有機物を官能基のレベルで特定する目的で ¹³C、ならびに ¹H の固体 NMR を測定した。これによって有機物の種類を特定したのち、その化学結合状態をフーリエ変換赤外吸収分光法によって評価した。さらに熱重量・示差熱分析によって試料全体の熱挙動解析を試みた。これと同時に、熱重量曲線から試料中に含まれる有機物の割合を算出した。

4.3 実験方法

4.3.1 試薬

第4章で用いた試薬の一覧をTable 4-1にまとめた。

Table 4-1 List of reagents.

Reagent (abbreviation)	Purity	FW	Maker
1,4-Butylene glycol (1,4-BG)	>97.0% (GC) 500 mL	90.12	Kanto Kagaku
Aluminum isopropoxide (AIP)	>99.9% (lm.S.) 250 g	204.24	Kanto Kagaku
Cerium(III) acetate monohydrate	>99.99% (lm.S.) 25 g	335.26	Kanto Kagaku
Ethylene glycol (EG)	>99.5% (GC) 500 mL	62.07	Kanto Kagaku
Polyethylene Glycol #200 (PEG)	500 g	190~210	Kanto Kagaku
YAG:Ce,Gd _{30mol%} (P46-Y3)	-	-	Kasei Optonix
Yttrium acetate tetrahydrate	>99.99% (lm.S.) 25 g	338.10	Kanto Kagaku

4.3.2 試料の合成方法

ガラス内筒に溶媒 52.8 mL を加え、続いて酢酸イットリウム 4 水和物 (>99.99 %, 関東化学) 7.425 mmol (2.51 g)、酢酸セリウム(III) 1 水和物 (>99.99 %, 関東化学) 0.075 mmol (0.0251 g) および AIP (>99.9 %, 関東化学) 12.50 mmol (2.55 g) を加えた。このとき Ce:(Ce+Y)=1:100 となる。また、ここで添加する溶媒は 1,4-BG と EG、もしくは PEG を等体積ずつ混合して作製した。

出発物質を投入したガラス内筒をオートクレーブにセットし、熱伝導性を向上するために反応容器とガラス内筒との間の空隙に溶媒 10.8 mL を添加した。攪拌機による攪拌(300 rpm)のもと、昇温速度 3.1 °C/min で 300 °C まで昇温して、そのままの温度で 2 h 熟成した。熟成終了後に空冷を行い、分散液を得た。

得られた分散液を遠心沈殿管に注ぎ、メタノール変性アルコールを添加した。この分散液を遠心分離(1.0×10⁴ rpm, 10 min)することで粉体を沈降させた。アルコール洗浄および遠心分離の行程を合計 3 回行った後、送風乾燥(50 °C, 1 day)することで粉体試料を得た。合成手順のチャートをFig. 4-1に示す。サンプル名は溶媒組成の形で表記することとした。例えば 1,4-BG と PEG の混合溶媒を用いて得た試料名は、サンプル 1,4-BG:PEG=1:1 となる。したがって、本章で評価するサンプル 1,4-BG:PEG=1:0 は、第 3 章で評価したサンプル 1,4-BG-2h に相当する。

4.3.3 試料の評価方法

第 2 章で述べた評価のうち、XRD, TEM, DLS, ICP-AES, TG-DTA, FT-IR, $^1\text{H}\rightarrow^{13}\text{C}$ CP-MAS NMR, ^{27}Al SPE-MAS NMR, $^1\text{H}\rightarrow^{27}\text{Al}$ CP-MAS NMR, ^1H SPE-MAS NMR, PL, PLE, UV-visによる評価を行った。このうち、DLSでは合成した分散液を超純水に分散することで検体を作製した。また、本章では ^{27}Al SPE-MAS NMRスペクトル測定によって、表面修飾剤の添加前後でAlの配位状態を比較した。YAG結晶には4配位と6配位の ^{27}Al が存在するため、測定においてはパルス照射による選択的励起を回避する必要がある[4-2]。このため最初にパルス幅を種々変更して測定を行い、選択励起を抑制できるパルス条件を決定した。これらの評価に加え、結晶子径および格子歪みをScherrer法(2.1.2 参照)とStokes-Wilson法(2.1.3 参照)を用いて算出した。また、Parker-Rees法(2.5.4 参照)を用いて相対的にIQEを算出した。

4.4 結果と考察

4.4.1 XRDによる結晶相同定

サンプル 1,4-BG:EG=1:1、1,4-BG:PEG=1:1 のXRDプロファイルを図 4-2 (a),(c)に、それぞれ示す。比較のため、1,4-BGだけを用いて合成したサンプル 1,4-BG:PEG=1:0 のXRDプロファイルを図 4-2 (b)に示す。サンプル 1,4-BG:EG=1:1 ではハローピークが観測された。これより、EGを添加するとYAGは結晶化しないことがわかった。これに対し、PEG添加後のXRDプロファイル形状は、添加前と比較してよく一致した。

4.4.2 PEG添加によるIQEの増大

YAG結晶が生成した試料について、光学特性評価を行った。PL, PLEスペクトル(図 4-3)から、PEG添加によりYAG:Ce³⁺の蛍光強度は1.9倍増大した。一方、スペクトルの形状はPL, PLEともに顕著な変化は見られなかった。これらは3.4.1.2で述べたように、Ce³⁺の4f-5d遷移に帰属される。PL強度はPEG添加により増大した一方、UV-visスペクトル(図 4-4)によると吸光度の最大値はPEG添加により14%低下した。この吸収ピークは445 nmを中心に観測され、Ce³⁺の4f→5d遷移に由来する。

次にPL, PLE, UV-vis スペクトルから得られた結果を用いて、YAG:Ce³⁺ナノ蛍光体のIQEをParker-Rees法(2.5.4 参照)により算出した。この結果、PEG添加によりIQEは21.3%から37.9%へと1.8倍増大した。

IQEの算出に続き、PEG添加によるスペクトル形状の変化を検討するためにカーブフィッティングによるピーク分離を試みた(図 4-5 (a),(b))。ここで、フィッティング曲線は破線で、実際のスペクトルを実線でそれぞれ表記してある。フィッティングにより求められたピーク位置とその半値全幅(FWHM)、それからピーク面積をTable 4-2に示す。PEG添加

後では、ピークNo.2のピークFWHMは13.9 nm増大した一方、ピーク波長は4.7 nmレッドシフトした。

Table 4-2 Fitting results of the PLE spectra.

Sample	Peak No.	Peak wavelength (nm)	Peak FWHM (nm)	Peak area (%)
1,4-BG:PEG=1:0	1	340.3	38.7	9.8
	2	400.1	50.0	12.0
	3	456.8	59.5	78.2
1,4-BG:PEG=1:1	1	339.1	40.7	10.2
	2	404.8	63.9	16.6
	3	458.3	58.7	73.2

ピーク FWHM の増大は、ナノ粒子に特有な Ce^{3+} 、つまり表面近傍などに位置する Ce^{3+} の準位が、PEG 添加により多様化するためと考えられる。これに対して、PLE ピークのレッドシフトは Ce^{3+} の結晶場強度が増大したことを示唆している(5.4.3 参照)。

次にピークNo.2のピーク面積を比較してみると、PEG添加前では12.0%であったのに対し、PEG添加後では16.6%へと増加した。PEG添加によって、表面近傍に存在するAl多面体が構造緩和する(4.4.3参照)。これに伴って、Al多面体に隣接する Ce^{3+} 多面体の結晶場強度が増大し、さらに高効率で発光するようになったものと考えられる。

4.4.3 PEG添加によるAlの局所構造緩和

Ce^{3+} はAlの配位多面体に隣接しているため、Alの配位状態を評価することで Ce^{3+} の局所構造に関しても手がかりが得られる可能性が高い。このため、固体NMR測定によるAlの局所構造解析を行った。Alに関してNMRから定量的に議論する場合、溶液の $\pi/2$ パルス幅の1/6以下の長さのパルス幅を用いることが望ましい[4-3]。ここで標準物質に用いた $Al(NO_3)_3$ aq.の $\pi/2$ パルス幅は6.2 μs だった。これに対して、第3章で測定に用いた $\pi/2$ パルス幅は2.0 μs と長く、すべての核スピンの完全に緩和しないために ^{27}Al が選択的に励起された可能性がある。そこで、 ^{27}Al の選択的励起を抑制できるパルス条件を検討した。

PEG添加試料に関して、パルス幅を変更して測定した ^{27}Al SPE-MAS NMRスペクトルをFig. 4-6に示す。ここで測定範囲は-50~80 ppmとした。観測された2本のピークのうち、高磁場側の鋭いピークが6配位Alに、低磁場側のブロードなピークが4配位Alに帰属される。得られたスペクトルから、4配位Alの積分強度($I_{Altetra}$)と6配位Alの積分強度(I_{Alocta})をそれぞれ算出した(Fig. 4-7)。これによると、積分強度はAlの配位数によらず、いずれもパ

ルス幅 2.2 μs のときに極大値となる。また、パルス幅がこれよりも短い場合では、プロットの傾きは I_{Altetra} のほうが I_{Alocta} よりも大きい。このことから、第3章の測定条件では4配位Alを選択励起していた可能性が高い。

積分強度がパルス幅に依存するため、パルス幅に対して $I_{\text{Altetra}}/I_{\text{Alocta}}$ 比をプロットした(Fig. 4-8)。これによると、パルス幅 0.6 μs の場合、 $I_{\text{Altetra}}/I_{\text{Alocta}}$ 比は 0.75 と算出された。したがって、本章で用いるパルス幅、0.62 μs では選択励起の影響を最小限に抑制できると考えられる。

合成試料の ^{27}Al SPE-MAS NMRスペクトル(Fig. 4-9 (a))によると、PEG添加後では6配位Alに由来するピークがシャープになり、さらに $I_{\text{Altetra}}/I_{\text{Alocta}}$ 比が 0.53 から 0.72 へと増加した。しかし、これらの値は依然としてバルク結晶の値、1.5[4-4,5]よりも小さい。これは、ナノ化により単位体積に占める表面積の割合が増加し、より配位数の多く、かつ対称性の高い6配位が優先的に形成されるものと解釈できる。これに対して、CP法で測定を行った場合(Fig. 4-9 (b))では、4配位Alに由来するピークは明確に観測されなかった。Fig. 4-9 (b)のインセットに、4配位Alに由来するピークを拡大して示す。これによると、若干ではあるがPEG添加によって4配位Alが増大した。

YAGの単位格子は、Fig. 4-10 (a)に示すようなユニットが異なる方向に8個組み合わせることで構成される[4-6]。YAG結晶中で $\text{Y}(\text{Ce}^{3+})$ は酸素が8配位した12面体の形で存在する。このとき、多面体は3本の2回回転軸を有している(D_2 サイト対称性)[4-7]。一方で、4配位、6配位したAlサイトはどちらも $\text{Y}(\text{Ce}^{3+})$ 多面体に隣接している(Fig. 4-10 (b))。このためAl配位多面体の比率が変化すると、隣接する Ce^{3+} サイトの結晶場は局部的に歪む可能性が指摘できる。 D_2 サイト対称性を構成する対称要素は $\{\text{E}, \text{C}_2^{(1)}, \text{C}_2^{(2)}, \text{C}_2^{(3)}\}$ の4種類であるが、例えば C_2 回転軸の回転対称性が低下して C_1 回転軸となる場合や、あるいは回転対称性を失うことが考えられる。したがって、PEG添加によるAlの局所構造緩和が Ce^{3+} サイトの対称性を向上し、これによって蛍光のIQEが増大した可能性がある。 $I_{\text{Altetra}}/I_{\text{Alocta}}$ 比をさらに向上してYAG結晶の理論値、1.5に近づけることができれば、蛍光のIQEはさらに向上するものと考えられる。

試料に含有される4配位Alの割合を増やすには、例えば4配位Alを多く含むAl源を出発物質に選ぶなどの手段が有効と考えられる。本研究で用いているAIP (Fig. 4-11 (a))では、分子中に4配位Alが3ユニット、6配位Alが1ユニット含まれている。これに対して、Alのエトキシド(Fig. 4-11 (b))やtert-ブトキシド(Fig. 4-11 (c))は4配位Alユニットだけで構成される[4-8]。このようなアルコキシドをAl源に用いることで、試料が含むAlの配位状態を制御できると考えられる。

4.4.4 TEM像とDLSから求めた粒度分布

YAG結晶の局所構造解析に続き、粒子特性を評価した。YAGが生成したサンプル 1,4-BG:PEG=1:0 と 1,4-BG:PEG=1:1 のTEM像をそれぞれFig. 4-12 (a)と(b)に示す。ともに球形の一次粒子が観測され、その一次粒子径は約 10 nmと見積もられた。PEG添加を行ったサンプルでは、添加前と比較して一次粒子の凝集が進行している様子が観察された。

DLS によって求めた平均粒子径は、サンプル 1,4-BG:PEG=1:0 では 57 nm、サンプル 1,4-BG:PEG=1:1 では 89 nm だった。XRD プロファイルから Scherrer 法(2.1.2 参照)によって結晶子径を求めたところ、サンプル 1,4-BG:PEG=1:0 では 20 ± 2 nm、サンプル 1,4-BG:PEG=1:1 では 22 ± 2 nm と算出された。また、Stokes-Wilson 法(2.1.3 参照)により求めた格子歪みは、両方のサンプルで 0.2 ± 0.1 % だった。以上をまとめると、PEG 添加後も結晶子径や格子歪み、および一次粒子径には顕著な変化は見られなかったが、一次粒子同士を PEG が架橋することで凝集状態に変化が観測された。

ICP-AESによって組成分析を行った結果をTable 4-3に示す。(Y+Ce)/Al比はPEG添加の有無によらず、ほぼ理論比 0.60 と一致した。これに対し、Ce/(Y+Ce)比はPEG添加により 0.94 at%から 1.02 at%へ 1.1 倍増大した。しかしながら、PEG添加によるPL強度とIQEの増大はそれぞれ 1.9 倍と 1.8 倍であり、Ce含有量だけでは、これらの増大を十分に説明できない。そこでPEGの表面修飾効果を検討するため、粒子に含まれる有機物の構造評価と、その含有量を評価した。

Table 4-3 Results of elemental analysis (ICP-AES).

Sample	Element			Compositional ratio	
	Al (at%)	Y (at%)	Ce (at%)	Ce/(Ce+Y) (at%)	(Y+Ce)/Al (molar ratio)
1,4-BG:PEG=1:0	63.2	36.4	0.34	0.94	0.58
1,4-BG:PEG=1:1	62.7	36.9	0.38	1.02	0.59
Nominal	62.5	37.1	0.38	1.00	0.60

4.4.5 PEG添加による粒子表面の不動態化

試料に含まれる有機物を同定するため、 $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CP-MAS NMRスペクトルを測定した(Fig. 4-13)。また、ピーク位置と帰属をTable 4-4に示した。サンプル 1,4-BG:PEG= 1:0 で観測されたピークは、全て 1,4-BGと酢酸に帰属される。一方PEG添加試料では、これらのピークに加えてPEG鎖に由来するピークが観測された。

$^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CP-MAS NMR スペクトルの測定では、Hartmann-Hahn の共鳴条件(2.1.6.2 参照)を利用して ^1H から ^{13}C へ磁化を移動させる。磁化の供給元となる ^1H の磁気共鳴は、デカップリングパルス照射して飽和させる。これによって、 ^1H が結合している ^{13}C のシグナル強度が増大する(核 Overhauser 効果)。シグナルが増大する割合は原子核間距離の 6 乗に比例するため、複数の有機物を含む試料からの信号強度は ^{13}C の数と比例しなくなると考えられる。このことから、有機物種の定量化は困難であると推察される。

Table 4-4 Assignments of $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CP-MAS NMR spectra.

Peak No.	Chemical shift (ppm)					Assignment
	1,4-BG:PEG=1:0	1,4-BG:PEG=1:1	AC ^{a)}	1,4-BG ^{a)}	TEG ^{b)}	
1	24.1	25.2	20.8			$\text{C}^*\text{H}_3\text{-COO-Metal}$
2	29.0	30.0		29.2		$\text{HO-CH}_2\text{-C}^*\text{H}_2\text{-C}^*\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$
3	61.7	62.2		60.9	61.4	$\left\{ \begin{array}{l} \text{HO-C}^*\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}^*\text{H}_2\text{-OH} \\ \text{HO-C}^*\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-(O-CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_n\text{-} \end{array} \right.$
4		71.3			70.5	$\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(O-C}^*\text{H}_2\text{-CH}_2\text{)}_n\text{-}$
5		73.1			72.7	$\text{HO-CH}_2\text{-C}^*\text{H}_2\text{-(O-CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_n\text{-}$
6	179.4	187.8	178.1			$\text{CH}_3\text{-C}^*\text{OO-Metal}$

a) Quoted from the reference [4-9] for acetic acid (AC) (SDBS No. 306) and 1,4-BG (SDBS No. 1892).

b) Simulated by ChemDraw (Cambridge Soft Co.) for tetraethylene glycol (TEG).

試料が含有する有機物の ^{13}C を固体 NMR によって帰属できたことから、次に ^1H の固体 NMR 測定を行った。 ^1H SPE-MAS NMR スペクトルを Fig. 4-14 に、ピーク位置と帰属を Table 4-5 にそれぞれ示す。PEG 添加により、添加前に観測された 3 本のピークは高磁場側に 1.3~1.6 ppm シフトした。これは ^1H の電子密度が増大し、磁場が強く遮蔽されることに相当する [4-10]。電気陰性度の大きな原子、たとえば O が持つ電子を引き寄せることで、電子密度が増大したと解釈できる。

試料に含有される有機物がほぼ同定できたことから、次に有機物の結合状態を FT-IR によって評価した。合成試料の FT-IR スペクトルを Fig. 4-15 に、その帰属を Table 4-6 に、それぞれ示す。吸収ピークの大部分はアルキル基やカルボキシル基に帰属される。アルキル基は溶媒に用いた 1,4-BG や PEG、それから原料由来の酢酸基に由来する。

Table 4-5 Assignments of ¹H SPE-MAS NMR spectra.

Peak No.	Chemical shift (ppm)					Assignment	
	1,4-BG:PEG=1:0	1,4-BG:PEG=1:1	AC ^{a)}	1,4-BG ^{a)}	TEG ^{b)}		
1	3.0	1.7		1.4		HO-CH ₂ -CH [*] ₂ -CH [*] ₂ -CH ₂ -OH	
					2.0	H [*] O-CH ₂ -CH ₂ -(O-CH ₂ -CH ₂) _n -	
2		3.7			2.1	CH [*] ₃ COOH	
					3.5	HO-CH ₂ -CH ₂ -(O-CH [*] ₂ -CH [*] ₂) _n -	
						3.6	HO-CH ₂ -CH [*] ₂ -(O-CH ₂ -CH ₂) _n -
						3.7	HO-CH [*] ₂ -CH ₂ -(O-CH ₂ -CH ₂) _n -
3	5.0			3.4	HO-CH ₂ [*] -CH ₂ -CH ₂ -CH [*] ₂ -OH		
4	6.5	4.9		4.5	H [*] O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH [*]		
					11.4	CH ₃ COOH [*]	

a) Quoted from the reference [4-9] for acetic acid (AC) (SDBS No. 306) and 1,4-BG (SDBS No. 1892).

b) Simulated by ChemDraw (Cambridge Soft Co.) for tetraethylene glycol (TEG).

Table 4-6 Assignments of FT-IR spectra.

Peak No.	Peak wavenumber (cm ⁻¹)		Assignment	Ref.
	1,4-BG:PEG=1:0	1,4-BG:PEG=1:1		
1	~450	~450	v(Al-O) for AlO ₆	[4-11]
2	~700	~700	v(Al-O) for AlO ₄	[4-11]
3	790	790	v(Al-O) for AlO ₄	[4-11]
4		945	r(CH ₂), t(CH ₂)	[4-12]
5	1070	1070	v(C-O)	[4-12]
6		1110	v(C-O), v(C-C)	[4-12]
7		1250	t(CH ₂)	[4-12]
8		1295	t(CH ₂)	[4-12]
9		1350	w(CH ₂)	[4-12]
10	1430	1420	v ^s (COO)	[4-12, 13]
11	1460	1455	sr(CH ₂), v ^s (COO)	[4-12, 14]
12	1560	1570	v ^a (COO)	[4-12, 14]
13		1725	v(C=O)	[4-12]

v: stretching, r: rocking, t: twisting, w: wagging, sr: scissoring, a: asymmetric mode, s: symmetric mode.

カルボキシル基に由来するピークのうち、1430 および 1460 cm^{-1} の吸収ピークは対称伸縮振動に帰属される。一方、1560 cm^{-1} のピークはカルボキシル基の非対称伸縮振動に帰属される[4-12~14]。吸収ピークの波数を考慮すると、カルボキシル基は金属イオンに対して二座配位の形で二種類の金属イオン(M=Y, CeまたはAl)を架橋していると考えられる(3.4.2.3 参照)。これに加えて、PEG添加後では1725 cm^{-1} に吸収ピークが新たに出現した。これはC=O伸縮振動に帰属され、カルボキシル基と同様に原料の酢酸塩に由来する。

PEG 添加前では C=O 結合に由来する吸収ピークが見られないことから、カルボニル基は YAG:Ce³⁺ 表面で C-O \cdots M のような結合を形成していると考えられる。これに対し、PEG 添加後では、PEG の O 原子がカルボニル基よりも優先的に吸着する可能性が高い。また、¹H の固体 NMR の結果から、PEG 添加試料では表面近傍の電子密度が増大していることが示唆された。したがって、PEG の吸着により Ce³⁺→Ce⁴⁺への酸化を抑制し、結果的に Ce³⁺/(Ce³⁺+Ce⁴⁺)比を向上できたと考えられる。

続いて有機物を含有する試料の熱挙動を解析するため、TG-DTAによる評価を行った。サンプル 1,4-BG:PEG=1:0 の DTA 曲線(Fig. 4-16 (a)の破線)によると、147, 498 °Cでは吸熱ピークが、340, 464 °Cでは発熱ピークがそれぞれ観測された。TG 曲線(Fig. 4-16 (b))で観測された重量減少は、両サンプルとも DTA 曲線のピーク温度とよく対応した。147 °Cでの吸熱反応は物理吸着水の蒸発、340 °Cでの発熱反応は配位した 1,4-BG や出発物質由来の酢酸基の燃焼がそれぞれ生じていると推察される。464 °Cの発熱ピークと 498 °Cの吸熱ピークの間では、若干の重量減少が生じている。この原因としては、例えば何らかの構造変化に伴って、残留有機物の分解が起こっている可能性がある[4-15]。

これに対し、サンプル 1,4-BG:PEG=1:1 の DTA 曲線(Fig. 4-16 (a)の実線)では 221 と 334 °Cのそれぞれに発熱ピークが見られた。前者はPEGや、緩く結合した酢酸基が燃焼している可能性がある。後者はサンプル 1,4-BG:PEG=1:0 で見られた 340 °Cの発熱ピークが、PEG 添加によって低温側にシフトしたものと見られる。PEG 添加後では、450 °C以上に昇温しても目立ったピークは観測されなかった。

次に 700 °C における試料重量を YAG の重量と仮定して有機物の含有量を算出した。この結果、試料中に占める有機物の割合は PEG 添加により 17.4 wt%から 27.3 wt%へ増大した。これより、PEG は 1,4-BG と比較しても優先的に吸着すると推測される。

1.2.3 で述べたように、ナノ粒子では表面の割合が多くなるため、表面欠陥による影響がミクロンサイズ粒子と比較して顕著に現れる。とくにダングリングボンドのような表面欠陥に由来する準位は、励起エネルギーをトラップして発光を阻害する。YAG:Ce³⁺の場合、

この欠陥準位は Ce^{3+} の励起準位と基底準位の間形成される[4-16]。PEG添加試料の粒子表面を模式的にFig. 4-17に示した。合成に用いたPEGの分子量は約200のため、ここではテトラエチレングリコール($\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4\text{H}$, 分子量 194.23)として図示した。分子力学計算(MM2)から見積もったテトラエチレングリコール分子の長さは1.5~1.6 nmと見積もられた。この値はYAG: Ce^{3+} ナノ蛍光体の一次粒子径、10 nmよりも小さいことから、多数の一次粒子を粒子間架橋することは困難と考えられる。

PEGによる架橋は、Fig. 4-17に示したように(1)水酸基に含まれる H^+ が脱離し、分子末端の酸素が金属原子と結合する場合と、(2)エトキシ基に含まれる酸素と金属原子が静電的引力によって吸着する、または(3) エトキシ基に含まれる酸素が1,4-BGやPEG分子の水酸基と水素結合を形成する、以上の三種類に大別できる。PEG分子では水酸基の数よりもエトキシ基の数が多いため、(2)の物理吸着や(3)の水素結合によって凝集が進行するものと考えられる。

PEG添加による蛍光強度の増大要因としては、第一に有機物の含有量増大、とくにPEG分子の優先吸着による表面欠陥の被覆率増大が挙げられる。これはTGプロファイルの結果から明らかにされた。次に ^1H の固体NMRから観測されたピークの高磁場シフト、これはPEG添加により表面の電子密度が増大することを意味しており、これによって Ce^{3+} の酸化が抑制された可能性がある。三番目には ^{27}Al の固体NMRの結果から明らかにされたAl多面体の構造緩和が挙げられる。PEG分子のエトキシ基と金属原子は共有結合を形成しないため、過剰な6配位Alの生成を抑制できる。この結果、Al多面体に隣接する Ce^{3+} の結晶場歪みが低減されるものと推察される。

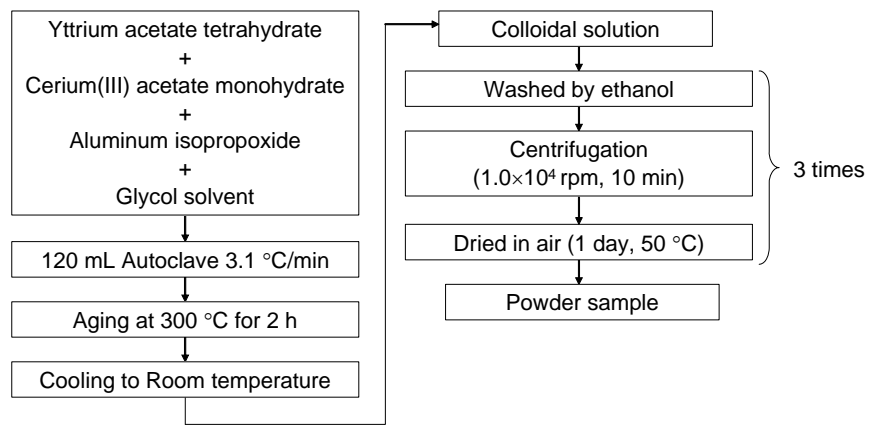


Fig. 4-1 Experimental flowchart of the synthesis of YAG:Ce³⁺ nanoparticles.

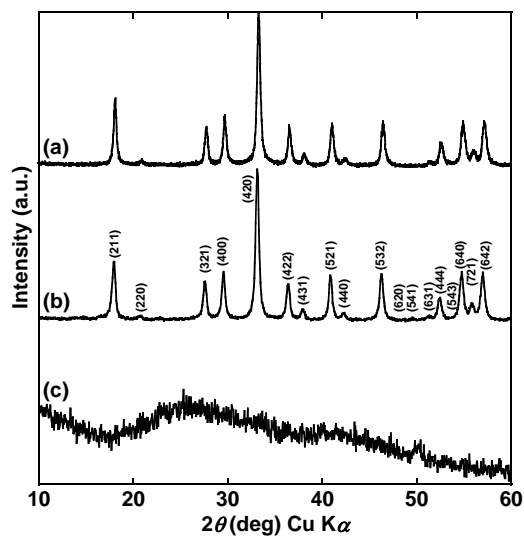


Fig. 4-2 XRD profiles.

(a) the sample 1,4-BG:EG=1:1, (b) the sample 1,4-BG:PEG=1:0 and (c) the sample 1,4-BG:PEG=1:1.

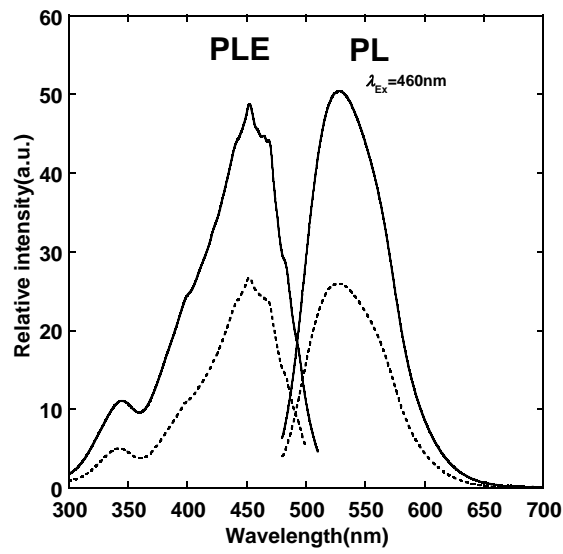


Fig. 4-3 PL and PLE spectra.
 (dashed line) the sample 1,4-BG:PEG=1:0,
 (solid line) the sample 1,4-BG:PEG=1:1.

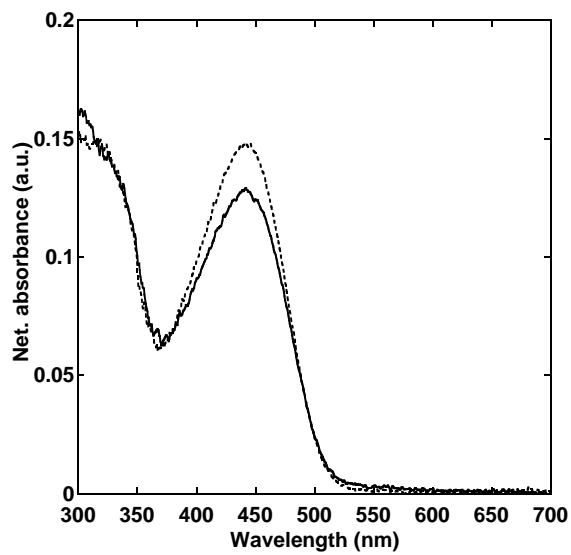


Fig. 4-4 UV-vis spectra.
 (dashed line) the sample 1,4-BG:PEG=1:0,
 (solid line) the sample 1,4-BG:PEG=1:1.

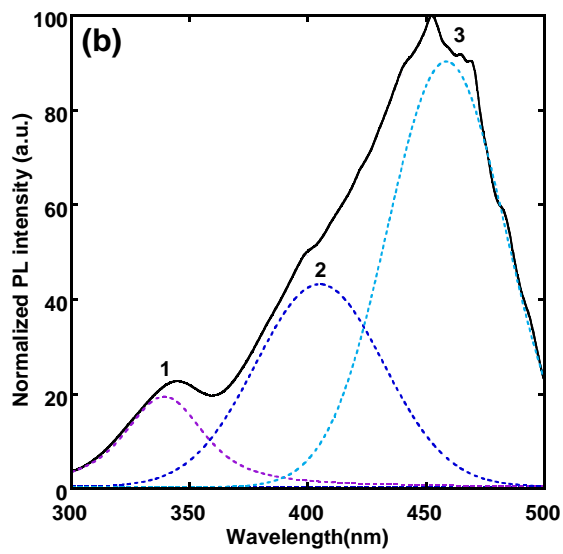
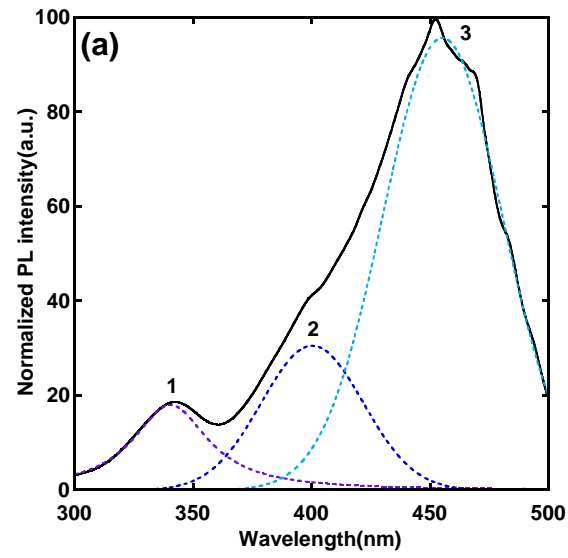


Fig. 4-5 PLE spectra and decomposed components.

(a) the sample 1,4-BG:PEG=1:0, (b) the sample 1,4-BG:PEG=1:1.

(dashed line) fitting curve decomposed by Voigt function,

(solid line) observed spectra.

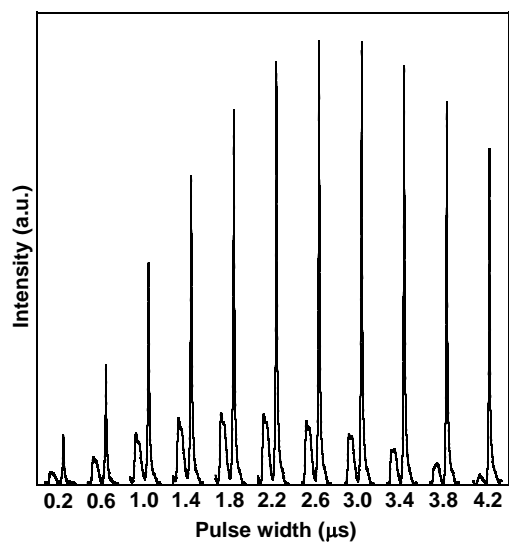


Fig. 4-6 Solid-state ^{27}Al SPE-MAS NMR spectra of the sample 1,4-BG:PEG200=1:1.

The pulse width was changed from 0.2 to 4.2 μs .

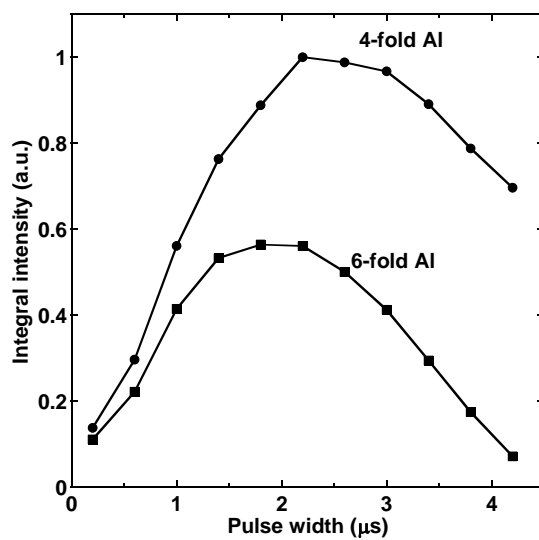


Fig. 4-7 Pulse width dependency and integral intensity due to 4-fold Al and 6-fold Al.

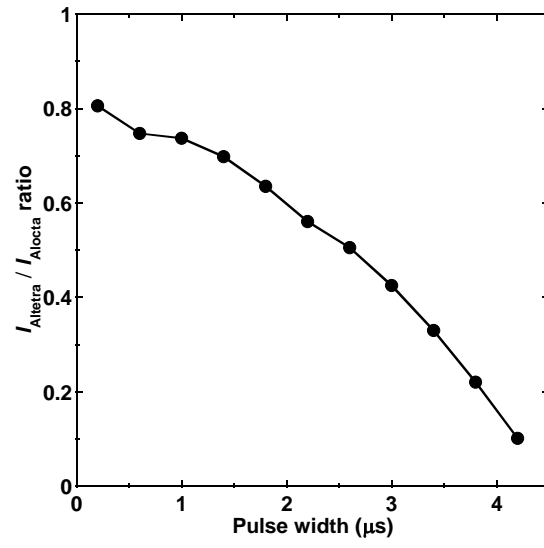


Fig. 4-8 Pulse width dependency of $I_{\text{Alterra}} / I_{\text{Alocta}}$ ratio.

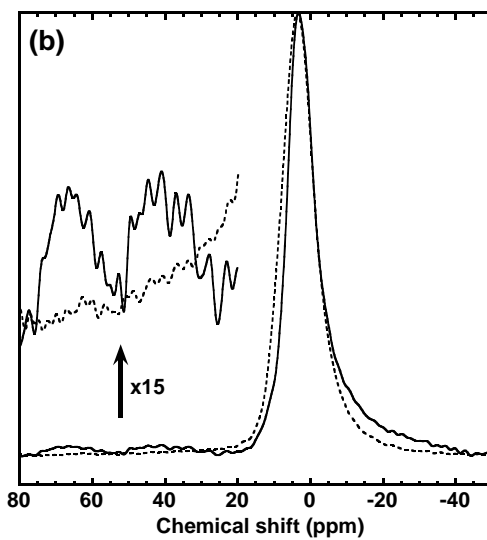
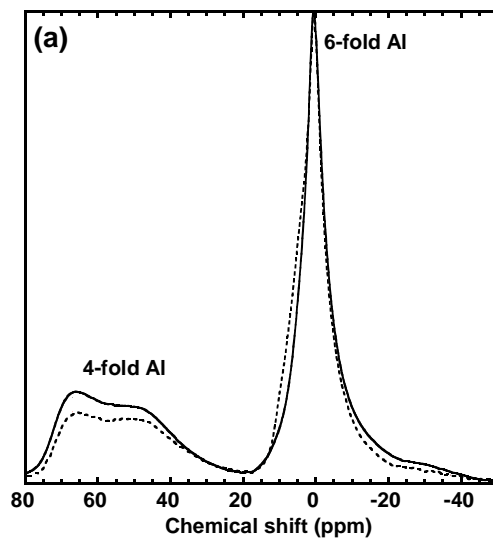


Fig. 4-9 Solid-state ^{27}Al MAS NMR spectra.
 (a) SPE method, (b) CP method.
 (dashed line) the sample 1,4-BG:PEG=1:0,
 (solid line) the sample 1,4-BG:PEG=1:1.

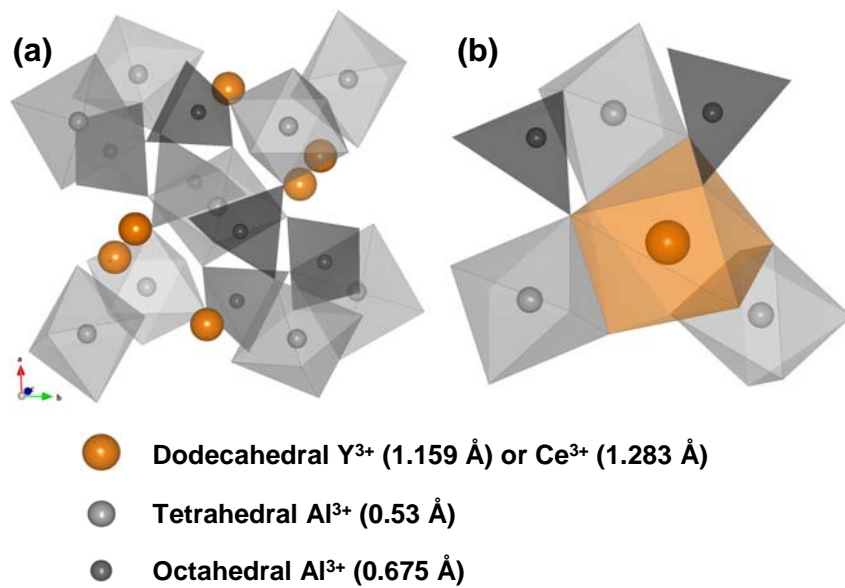


Fig. 4-10 Crystal structure of YAG.

(a) garnet structure of YAG, (b) the local structure of YAG and ionic radii.

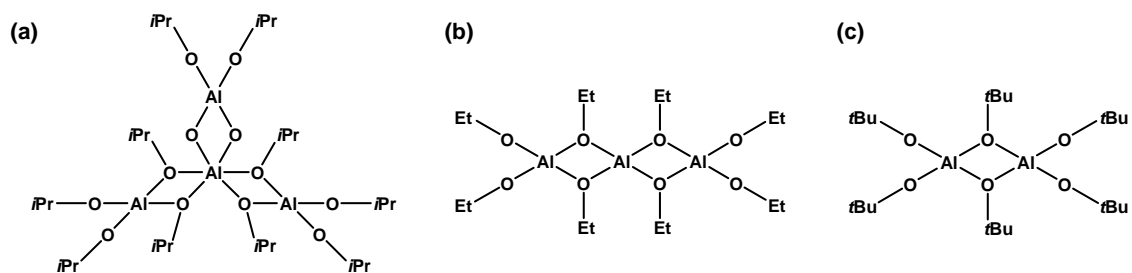


Fig. 4-11 Structure of aluminum alkoxides.

(a) aluminum isopropoxide, (b) aluminum ethoxide and
(c) aluminum tert-butoxide.

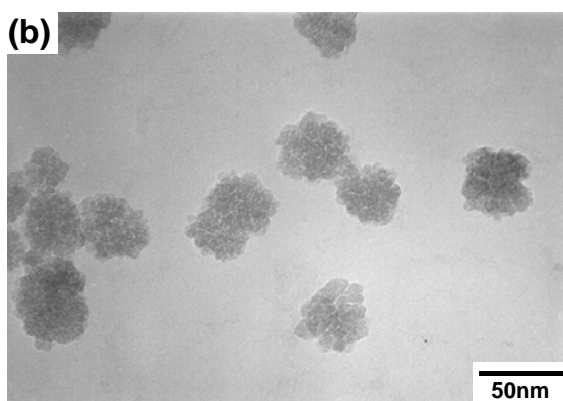
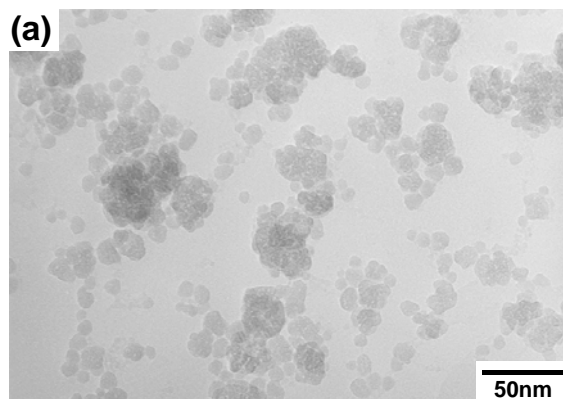


Fig. 4-12 TEM micrographs.

(a) the sample 1,4-BG:PEG=1:0,

(b) the sample 1,4-BG:PEG=1:1.

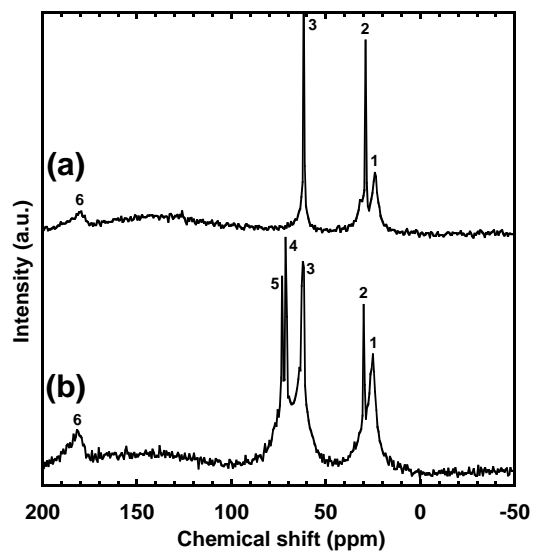


Fig. 4-13 $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CP-MAS NMR spectra.
 (a) the sample 1,4-BG:PEG=1:0,
 (b) the sample 1,4-BG:PEG=1:1.

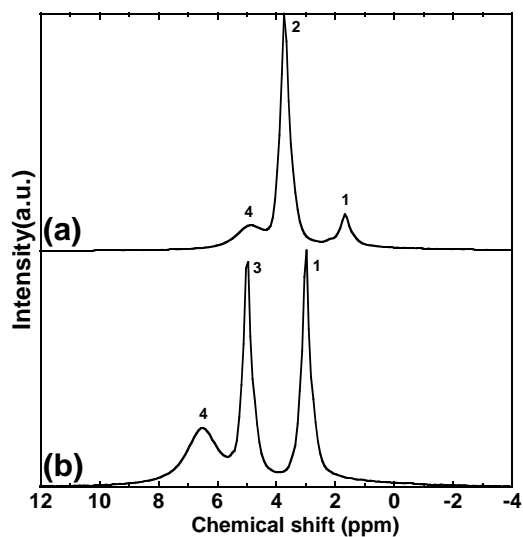


Fig. 4-14 ^1H SPE-MAS NMR spectra.
 (a) the sample 1,4-BG:PEG=1:0,
 (b) the sample 1,4-BG:PEG=1:1.

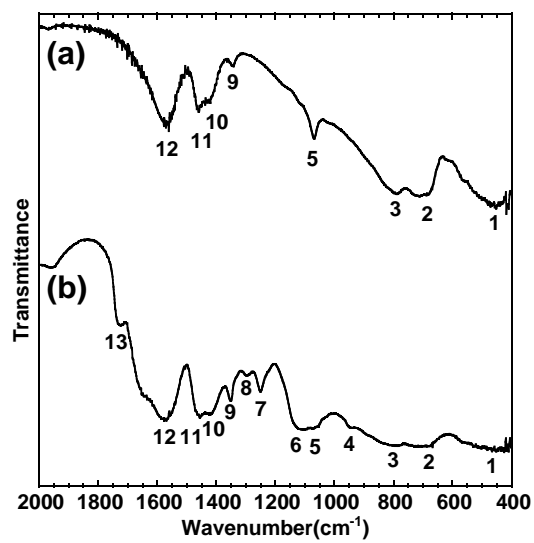


Fig. 4-15 FT-IR spectra.

(a) the sample 1,4-BG:PEG=1:0,

(b) the sample 1,4-BG:PEG=1:1.

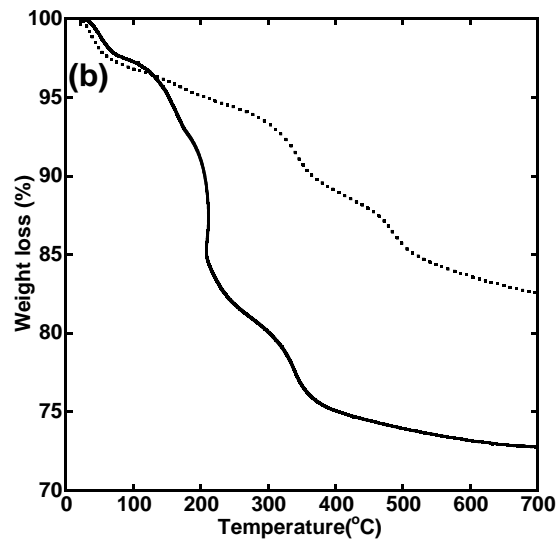
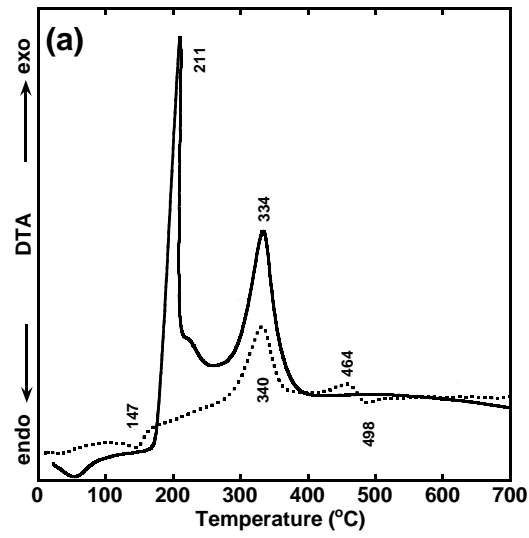


Fig. 4-16 (a) DTA profile, (b) TG profile.
 (dashed line) the sample 1,4-BG:PEG=1:0,
 (solid line) the sample 1,4-BG:PEG=1:1.

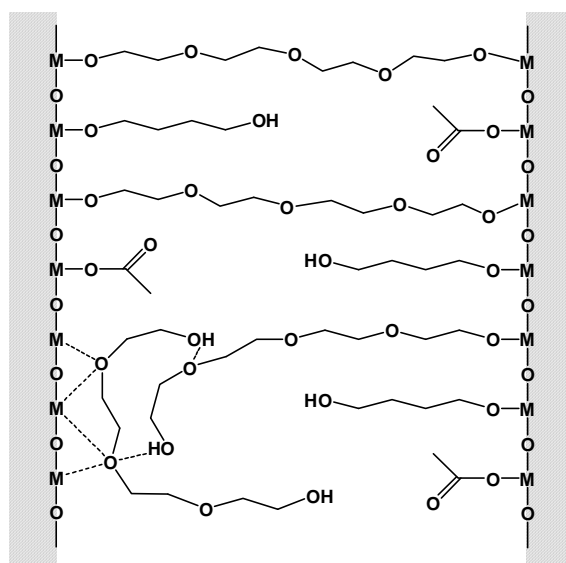


Fig. 4-17 Schematic representation of PEG-modified particle surface.

4.5 結論

YAG:Ce³⁺ナノ蛍光体への表面修飾剤の導入効果について検討した。EG 添加では YAG は結晶化しなかった一方、PEG 添加を行った場合では結晶化した YAG:Ce³⁺ナノ蛍光体が得られた。PEG の表面修飾効果を TG-DTA プロファイル、FT-IR スペクトル、¹H→¹³C CP-MAS NMR スペクトル、¹H SPE-MAS NMR スペクトルから確認し、粒子への PEG の吸着を明らかにした。²⁷Al SPE-MAS NMR スペクトルによると、PEG 添加により 6 配位 Al サイトに対する 4 配位 Al サイトの積分強度比が 0.53 から 0.72 へと増加した。光学特性評価の結果から相対的に算出した YAG:Ce³⁺の蛍光内部量子効率、PEG 添加によって 21.3%から 37.9%へ増大した。この要因として、

- (i) 表面修飾による粒子表面の不動態化
- (ii) 表面修飾による Ce³⁺の酸化抑制
- (iii) 局所的な構造緩和

といった要因が複合的に寄与すると結論づけられる。

第4章の参考文献

- [4-1] R. Asakura, T. Isobe, K. Kurokawa, T. Takagi, H. Aizawa, M. Ohkubo, "Effects of citric acid additive on photoluminescence properties of YAG:Ce³⁺ nanoparticles synthesized by glycothermal reaction", *J. Lumin.*, **127**, 416-422 (2007).
- [4-2] D. Massiot, C. Bessada, J. P. Coutures, F. Taulelle, "A quantitative study of ²⁷Al MAS NMR in crystalline YAG", *J. Magn. Reson.*, **90**, 231-242 (1990).
- [4-3] 林繁信, 中田真一, "チャートで見る材料の固体NMR", 第1章 [固体NMRスペクトルの実例], 講談社 (1993).
- [4-4] K. J. D. Mckenzie, T. Kemmitt, "Evolution of crystalline aluminates from hybrid gel-derived precursors studied by XRD and multinuclear solid-state MAS NMR II. Yttrium-aluminium garnet, Y₃Al₅O₁₂", *Thermochim. Acta*, **325**, 13-18 (1999).
- [4-5] P. Florian, M. Gervais, A. Douy, D. Massiot, J.-P. Coutures, "A Multi-nuclear Multiple-Field Nuclear Magnetic Resonance Study of the Y₂O₃-Al₂O₃ Phase Diagram", *J. Phys. Chem. B*, **105**, 379-391 (2001).
- [4-6] 小田喜勉, 橋本和明, 吉田克己, 戸田善朝, "LEDの白色化とそれに関する蛍光体", *J. Jpn. Soc. Colour Mater. (Shikizai Kyokaiishi)*, **76**, 439-444 (2003). [in Japanese]
- [4-7] 今野豊彦, "物質の対称性と群論", 第2章 [点群], 共立出版 (2001).
- [4-8] A. Abraham, R. Prins, J. A. van Bokhoven, E. R. H. van Eck, A. P. M. Kentgens, "Multinuclear Solid-State High-Resolution and ¹³C-²⁷Al Double-Resonance Magic-Angle Spinning NMR Studies on Aluminum Alkoxides", *J. Phys. Chem. B*, **110**, 6553-6560 (2006).
- [4-9] 産業技術総合研究所, 有機化合物のスペクトルデータベース(SDBS), 研究情報公開データベース(RIO-DB), URL http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/cre_index.cgi.
- [4-10] 中崎昌雄, "有機化学者のための核磁気共鳴スペクトル解析", 第2章 [核磁気共鳴スペクトル], 東京化学同人 (1976).
- [4-11] O. Yamaguchi, K. Takeoka, K. Hirota, H. Takano, A. Hayashida, "Formation of alkoxy-derived yttrium aluminum oxides", *J. Mater. Sci.*, **27**, 1261-1264 (1992).
- [4-12] V. D. Noto, V. Münchow, M. Vinadello, J. C. Collet, S. Lavina, "Synthesis and Characterization of Lithium and Magnesium Complexes Based on [EDTA][PEG400]₂ and [EDTA]₃[PEG400]₇", *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 1211-1227 (2002).
- [4-13] W. Brzyska, W. Ożga, "Thermal and Spectral Studies of Rare Earth Element 3-methoxy-4-methylbenzoates", *J. Therm. Anal. Calorim.*, **78**, 999-1007 (2004).
- [4-14] C. C. Landry, N. Pappe, M. R. Mason, A. W. Aplett, A. N. Tyler, A. N. MacInnes, A. R. Barron, "From Minerals to Materials: Synthesis of Alumoxanes from the Reaction of Boehmite with Carboxylic Acids", *J. Mater. Chem.*, **5**, 331-341 (1995).
- [4-15] M. Inoue, M. Kimura, "Alkyl Derivatives of Boehmite Having the Second Stage Structure", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **341**, 431-436 (2000).
- [4-16] C.-H. Lu, H.-C. Hong, R. Jagannathan, "Sol-gel synthesis and photoluminescent properties of cerium-ion doped yttrium aluminium garnet powders", *J. Mater. Chem.*, **8**, 2525-2530 (2000).

第5章 YAG:Ce³⁺ナノ蛍光体を含有する透明色変換フィルムの作製と特性評価

5.1 緒言

YAG:Ce³⁺蛍光体の重要な用途として、InGaNのような青色LEDと組み合わせた白色LEDが挙げられる。このような二色混合による白色LEDでは、チップから生じた青色光を蛍光変換層で黄色に変換する。蛍光変換層は、エポキシなどの樹脂中にYAG:Ce³⁺粒子を分散させて作られる。このとき、生じた蛍光が蛍光体粒子によって散乱され、光の利用効率に限界が生じる問題が指摘されている[5-1,2]。光散乱による損失の割合はデバイスの形状などに依存し、最大で70%にも及ぶことが示唆されている[5-3,4]。光散乱損失は、以下に述べる手段によって低減が可能である。

- (i) 単結晶や焼結体など、粒界に由来する光散乱が少ない材料を用いる[5-5]
- (ii) 樹脂と蛍光体の屈折率差を小さくする[5-6]
- (iii) 光散乱係数の非常に低いナノ粒子を用いる

粒子径が光の波長400~700 nmの約1/10に相当する場合、散乱の挙動はEq. 5-1に示すRayleigh散乱理論によって記述できる[5-7]。

$$I_s = \frac{8\pi^4 N_m a^6}{\lambda^4 r^2} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 (1 + \cos^2 \theta) I_i \quad \text{Eq. 5-1}$$

ここで I_s は散乱光強度、 I_i は入射光強度、 a は粒子直径、 m は N_p/N_m (N_p : 粒子の屈折率、 N_m : 分散媒の屈折率)、 λ は入射光の波長、 r は観測点と粒子の間の距離、 θ は散乱角を表す。Rayleigh散乱では、散乱光の強度は粒子径の6乗に依存する。このため、粒子をナノサイズ化することで光散乱による損失を低減できる。一般に凝集粒子径が50 nm以下であれば、粒子を可視光に対して透明に分散できる[5-8]。

DLSを用いた粒度分布測定によると、グリコサーマル合成したYAG:Ce³⁺ナノ蛍光体の平均粒子径は約50 nmだった。この値は、上で述べた透明分散可能な粒子径とほぼ等しい。このことから、本章ではグリコサーマル合成によって得られたYAG:Ce³⁺ナノ蛍光体を透明に分散するための手法を検討した。具体的には、グリコサーマル合成直後に得られる分散液を分級・濃縮して、YAG:Ce³⁺ナノ蛍光体を含有するペーストを作製した。次にこのペーストを成形することで、透光性を有するナノ粒子含有フィルムの作製を試みた。

5.2 研究目的と概要

ミクロンサイズの粒子では抑制が困難な散乱による光損失を、ナノ粒子では低減できるかどうかを検討した。検討にあたっては、最初にナノ蛍光体を含有する透明な色変換媒体の作製を試みた。色変換媒体は、グリコサーマル合成した YAG:Ce³⁺ナノ蛍光体分散液を分級・濃縮して固体濃度を上げ、ペーストを作製してからフィルム状に成形した。

本章で作製した色変換フィルムは、最初に透過スペクトルを測定した。これによって、フィルムが透光性を有しているかを確認した。これと同時に、成形前のペーストを加熱して有機物を除去することにより、ペースト試料中の固体濃度を算出した。有機物の除去が完了したかどうかは、熱重量分析から判断した。ここで算出した固体濃度をもとに、比較のためミクロンサイズ粒子含有フィルムを作製した。

得られた試料は、光学特性を中心に評価した。とくに蛍光スペクトル測定では、評価目的に応じて三種類の手法により測定を行った。これらの測定はいずれも膜厚の異なるフィルムを用いて、蛍光強度の膜厚依存性を検討した。これらの特性評価を通して、ナノ粒子による光散乱損失の抑制が可能であるかを議論した。これと同時に、ナノ粒子含有ペーストを青色 LED に塗布して白色 LED を作製し、青色 LED の光を連続的に照射した際に、有機物を含有する YAG:Ce³⁺ナノ蛍光体の蛍光特性がどのように変化するかを検討した。

5.3 実験方法

5.3.1 試薬

第 5 章で用いた試薬の一覧を Table 5-1 にまとめた。

Table 5-1 List of reagents.

Reagent (abbreviation)	Purity	FW	Maker
1,4-Butylene glycol (1,4-BG)	>97.0% (GC) 500 mL	90.12	Kanto Kagaku
Aluminum isopropoxide (AIP)	>99.9% (Im.S.) 250 g	204.24	Kanto Kagaku
Cerium(III) acetate monohydrate	>99.99% (Im.S.) 25 g	335.26	Kanto Kagaku
YAG:Ce ³⁺ (P46-Y1)	-	-	Kasei Optonix
Yttrium acetate tetrahydrate	>99.99% (Im.S.) 25 g	338.10	Kanto Kagaku

5.3.2 試料の作製方法

ガラス内筒に 1,4-BG (>97.0%, 関東化学) 52.8 mL を加え、続いて酢酸イットリウム 4 水和物 (>99.99 %, 関東化学) 7.462 mmol (2.52 g)、酢酸セリウム(III) 1 水和物 (>99.99 %, 関東化学) 0.037 mmol (0.0126 g) および AIP (>99.9 %, 関東化学) 12.50 mmol (2.55 g) を加えた。このとき Ce:(Ce+Y)=0.5:100 となる。ガラス内筒をオートクレーブにセットし、熱

伝導性を向上するために反応容器とガラス内筒との間の空隙に1,4-BG 10.8 mLを添加した。攪拌機による攪拌(300 rpm)のもと、300 °Cで45 min熟成した。ここで昇温速度は280 °Cまでは5 °C/min、280~300 °Cでは2 °Cとした。熟成終了後に空冷を行い、分散液を得た。

分散液を4 °Cの冷蔵庫で2週間静置して粗大粒子を沈降させた後、デカンテーションを行って上澄みを得た。この上澄みと同体積のメタノール変性アルコールを加えて遠心分離(1.0×10⁴ rpm, 30 min)を行い、沈殿物として黄色透明ペーストを得た。ペーストの作製手順をフローチャート(Fig. 5-1)に示す。得られたペーストをスライドガラス(26 mm×26 mm、厚さ 1.1 ± 0.1 mm)とカバーガラス(18 mm×18 mm、厚さ 0.15 ± 0.3 mm)で挟み込み、接着剤で封止した。厚さ 100 μmのポリエチレン製のスペーサを用いて、フィルム厚さは100から300 μmまで調節した。上方向、ならびに横方向から見たフィルムの模式図をFig. 5-2 (a)に示す。また、これとは別に黄色透明ペーストを青色LED(チップサイズ 300 μm×300 μm、素子サイズ 0.8 mm×0.8 mm)に直接塗布し、エポキシ樹脂でコートした後に150 °Cで8 hの硬化処理を行うことで、白色LEDを作製した。

5.3.3 試料の評価法

第2章で述べた評価のうち、XRD, FE-TEM, FE-SEM, DLS, ICP-AES, TG-DTA, PL, PLEによる評価を行った。TEM像観察に用いる検体は合成直後の分散液を用いて作製した。一方、DLSとTG-DTAに関しては黄色透明ペーストを検体とした。これに対して、XRD測定に用いる粉体試料は以下の手順により作製した。合成した分散液を遠心沈殿管に注ぎ、95%メタノール変性アルコールを添加した。この分散液を遠心分離(1.0×10⁴ rpm, 10 min)することで粉体を沈降させた。アルコール洗浄および遠心分離の行程を合計3回行った後、送風乾燥(50 °C, 1 day)して粉体試料を作製した。

第5章で中心に扱うフィルム試料は、これまで中心に扱ってきた粉体試料とは形態が異なっている。このため、次に述べるような測定手法を用いることで、とくに試料の光透過性を考慮した特性評価を行った。

5.3.3.1 透過スペクトル

透過スペクトル測定には、紫外・可視吸光度計(V550, 日本分光)を用いた。測定は積分球ユニットと、MgO白色板を用いて行った。測定方法の模式図をFig. 5-3に示す。試料を設置しない状態でベースラインを測定し、次にフィルム試料の測定を行った。その後、フィルム作製に用いたスライドガラス、およびカバーガラスの吸収スペクトルを差し引くことで、試料の正味の透過率を求めた。

5.3.3.2 PL,PLEスペクトル

PL,PLEスペクトル測定は日本分光製FP-6500を用いて、Fig. 5-4 (I)~(III)に示すような3種類の方法で行った。方法(I)では色変換フィルムの後方が空洞になっており、フィルム後方へ透過した光は検出されない。これに対し、方法(II)では色変換フィルムの後方に蒸着ミラーを設置してあるため、フィルム後方へ透過した蛍光を前方へ取り出せる。方法(III)では、ミラーによって反射した励起光によってフィルムを後方から励起し、前方に取り出された蛍光が検出される。これに対して、白色LEDの評価では青色LEDへの印加電流を20 mAとし、連続で96 hの光照射を行った。LEDから生じた光は蛍光光度計(F-4500, 日立)を用いて検出した。評価はLEDパッケージ5個について、すべて同様の手法により行った。

5.3.3.3 色度座標の算出

白色LEDでは、連続点灯に伴う色度変化を検討するために色度座標を算出した。算出にあたっては、1931年に国際照明委員会(Commission Internationale de l'Eclairage, CIE)によって求められた等色関数(Fig. 5-17) [5-9]、ならびに以下に示す式を用いて三刺激値XYZを算出し、次にxy座標を求めてCIE色度図上にプロットした。

$$X = k \int_{380}^{780} P(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \quad \text{Eq. 5-2}$$

$$Y = k \int_{380}^{780} P(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad \text{Eq. 5-3}$$

$$Z = k \int_{380}^{780} P(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \quad \text{Eq. 5-4}$$

ここで $P(\lambda)$ は白色LEDの蛍光強度を意味している。また、 $\bar{x}(\lambda)$ 、 $\bar{y}(\lambda)$ 、 $\bar{z}(\lambda)$ は等色関数であり、それぞれRGBを感じる度合いの波長依存性を表す。また、 k は刺激値 Y の値を測光値に一致させるための定数である。観測されたスペクトルから三刺激値XYZをそれぞれ求め、次にEq. 5-5から座標 x を、Eq. 5-6から座標 y を算出することで色度座標が求まる。なお、座標(0.33, 0.33)を白色点と呼ぶ。

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad \text{Eq. 5-5}$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad \text{Eq. 5-6}$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z} = 1 - x - y \quad \text{Eq. 5-7}$$

5.4 結果と考察

5.4.1 試料の外観と固体濃度の見積もり

ペーストから作製した、厚さ 200 μm の色変換フィルムの写真をFig. 5-2 (b)に示す。フィルム試料の下部には、文字を印刷した紙を敷いてある。フィルム越しに文字を見通せることから、試料の光透過性は高いことがわかる。その一方、TG曲線(Fig. 5-5)で観測された1300 $^{\circ}\text{C}$ までの重量減少の値から、透明ペーストの固体濃度は70.7 wt%と見積もられた。比較としてミクロンサイズの市販YAG:Ce³⁺(P46-Y1, 化成オプトニクス)を1,4-BGへ分散して固体濃度61.6 wt%の200 μm の厚膜(Fig. 5-2 (c))を作製した。ミクロンサイズ粒子含有フィルムでは、フィルム下部の文字を確認することはできなかった。

5.4.2 試料の透過率と粒子特性

厚さ 200 μm の色変換フィルムの透過スペクトルをFig. 5-6に示す。YAG:Ce³⁺の蛍光ピーク波長525 nmにおける透過率は、ナノ粒子含有フィルムでは82%であったのに対して、ミクロンサイズ粒子含有フィルムでは3.8%に留まった。440 nmに見られる吸収ピークは、YAG:Ce³⁺の4f(²F_J) \rightarrow 5d(²A_{1g})に帰属される。

次に合成直後のYAG:Ce³⁺ナノ粒子をTEMによって形態観察した(Fig. 5-8)。これによると、直径約10 nmの一次粒子が観測された。これと同時に、一次粒子同士が互いに接触している部分も見られた。一方、SEM像によってミクロンサイズYAG:Ce³⁺の形態観察を試みたところ、 μm オーダーの粒子が観測された(Fig. 5-8)。

DLSによる粒度分布測定の結果、透明ペーストの平均粒子径は47 nmと見積もられた(Fig. 5-9)。さらにICP-AESによる組成分析の結果、Ce/(Ce+Y)原子比は 8.5×10^{-3} だった一方、(Y+Ce)/Al原子比は0.46だった。(Y+Ce)/Al原子比は理論比である0.60よりも低い、合成試料のXRDプロファイル(Fig. 5-10)はYAGのJCPDSパターンとよく一致した。

5.4.3 光散乱損失の低減

色変換フィルムのPL, PLEスペクトル(Fig. 5-11)で観測されたピークは、いずれもCe³⁺の4f-5d遷移に帰属される。ナノ粒子含有フィルムのPLEスペクトルは、ミクロンサイズ粒子含有フィルムと比較して短波長側にシフトし、かつ、短波長側に非対称にブロードニングしている。これは、ナノサイズ化と有機物の配位によってCe³⁺周辺の結晶場が多様化し、かつ、弱くなることで最外殻である5d軌道の分裂を引き起こしていると考えられる(Fig. 5-12 (a))。PLEピークはナノサイズ化によってブルーシフトしていることから、励起準位は高エネルギー側に形成されることが考えられる(Fig. 5-12 (b))。この結果、幅広い波長での励起が可能になる。

これに対して、PLスペクトルでは 525 nmを頂点とするピークと、長波長側にショルダーが観測された。これらはどちらもCe³⁺の 5d→4f遷移によるもので、前者は 5d(²A_{1g})→4f(²F_{5/2})に、後者は 5d(²A_{1g})→4f(²F_{7/2})に帰属される[5-10,11]。PLピークは、PLEピークほど顕著にブロードニングしなかった。これは、励起エネルギーが 5d準位の中で最も浅い準位へ一度緩和してから、4f軌道へ遷移するためと考えられる。

続いて、方法(I)でフィルムのPL強度を測定した(Fig. 5-13 (a))。ここで縦軸はフィルム厚さ 100 μmのサンプルで測定した、525 nmにおけるPL強度を 1 として規格化した。方法(I)では、ナノ粒子含有フィルムの蛍光強度は膜厚に比例して増大した(Fig. 5-13 (a)の実線)。一方、ミクロンサイズ粒子含有フィルムでは膜厚を増大しても蛍光強度は倍増までは至らず、300 μmで 1.8 倍に留まった(Fig. 5-13 (a)の破線)。これは、励起光がフィルムの奥まで十分に到達していないことを示している。

次に方法(II)でPL強度を測定した(Fig. 5-13 (b))。グラフの縦軸は、方法(I)で規格化に用いた数値、つまりフィルム厚さ 100 μmにおける波長 525 nmのPL強度を 1 として規格化した。ナノ粒子含有フィルムの蛍光強度は、励起光がミラーにより十分に反射されることで方法(I)と比較して 2 倍に増加したが、ミクロンサイズ粒子含有フィルムでは顕著な増大は見られない。

さらに、フィルム後方から励起して前方から蛍光を測定する方法(III)によって蛍光強度を評価した(Fig. 5-13 (c))。この結果は方法(I)とほぼ同等であり、ナノ粒子含有フィルムでは蛍光強度は膜厚に比例して増加した。一方、ミクロンサイズ粒子含有フィルムでは膜厚を増加させても蛍光強度は増大しなかった。この結果から判断すると、ナノ粒子含有フィルムではミクロンサイズ粒子含有フィルムと比較して光散乱損失を抑制できたことと結論できる。また、ここでは青色光の散乱に加えて、YAG:Ce³⁺由来の緑黄色発光の散乱についても抑制できた可能性が高い。

5.4.4 光照射による蛍光特性の変化

白色LEDを印加電流 20 mAで連続点灯したときの写真をFig. 5-14 (a)~(f)に示した。ここではペーストの色を比較するため、一時的に電流を止めて写真を撮影した。この結果、点灯時間の延長に伴い、中央部の一部のペーストが黄色から無色へ変化している様子が観察された。これはYAG:Ce³⁺ナノ蛍光体による青色光の吸光度が低下したことを示している。

また、所定の時間点灯を行った後に測定した白色LEDの発光スペクトル(Fig. 5-15)によると、YAG:Ce³⁺ナノ蛍光体に由来する緑黄色のPLピーク面積は点灯時間の延長に伴って低下した。以上の結果から、ペーストの脱色に伴って蛍光強度が減少したことがわかる。これ

とは逆に、励起用LEDに由来する青色光の面積は点灯時間が増加すると共に増大した。これはYAG:Ce³⁺ナノ蛍光体の青色吸収が低下したことと対応する。96 hの連続点灯によって、YAG:Ce³⁺ナノ蛍光体に由来する緑黄色の蛍光強度は初期強度の約半分に低下した(Fig. 5-16)。ここで初期強度は点灯試験前(0 h)の緑黄色の蛍光強度、1.21 lmを100%として換算した。次に観測されたスペクトルから色度座標をそれぞれ計算し、色度図上にプロットした(Fig. 5-18)。これによると、点灯時間の延長に伴って色度座標が左下へ移動している様子がわかる。これは青色光の成分が増大したことと対応する。市販されている白色LEDの場合、蛍光強度を半減させるには少なくとも2~3万時間以上の連続点灯が必要である。このことから、ナノ蛍光体の劣化は市販されている白色LEDと比較して100倍以上の速度で進行することがわかった。

5.4.5 光劣化の機構

光劣化の挙動を粉体試料とフィルム試料とで比較した研究[5-12]によると、青色光を連続照射することで粉体試料の蛍光強度は初期強度を100%とした場合、39.5%まで低下する。この値は封止を行わなかったフィルム試料の値(50~60%)よりも低い。その一方、ガラスでペースト試料を挟み込み、間隙を封止したフィルム試料の退色限界値は80%以上と、大幅に改善されている。このことから、光劣化は空気中に含まれる分子、例えば酸素分子といった外的要因が関与するものと推察される。第5章で作製したLEDパッケージはエポキシ樹脂によるコーティングを行ったが、空気分子がコート層を通り抜けてYAG:Ce³⁺を光劣化した可能性が高い。

光劣化の機構を模式的にFig. 5-19 (a)~(d)に示した。最初にCe³⁺の4f電子が青色光で励起されて5d準位へ移動し(Fig. 5-19 (a))、次に5d電子が酸素分子の π^* 軌道へと移動する(Fig. 5-19 (b))。この過程はパリティ許容であるため、比較的進行しやすい可能性がある。酸素分子は電子を受け取ることでスーパーオキシドラジカルとなる(Fig. 5-20 (1)) [5-13]。一方、不対電子を失ったCeは4価へ酸化される。

生成したスーパーオキシドラジカルは、次に述べる二種類のいずれかの反応を経て電子を供与すると考えられる。一番目はFig. 5-19 (c)に示したようにCe⁴⁺がスーパーオキシドラジカルを求電子攻撃し、Ce³⁺へ還元される過程が挙げられる。これは酸素の π^* (2p軌道)に存在する電子がCe⁴⁺の4f軌道へ遷移する、すなわち同じパリティをもつ電子軌道間の遷移であるため、禁制遷移であると考えられる。二番目はスーパーオキシドラジカルが周辺のアルコールや酢酸に含まれるH⁺と反応して過酸化水素水を生成(Fig. 5-20 (2))し、過酸化水素水が分解することでヒドロキシルラジカルを生成する(Fig. 5-20 (3))。ヒドロキシルラジカルは求電子性のラジカルであるため、別のCe³⁺から不対電子を奪うことができる。以上のような過程を経てCe³⁺の酸化が進行する(Fig. 5-20 (4))。

YAG:Ce³⁺粉末試料に対して光照射を行うと、Ce⁴⁺とO²⁻との間での電荷移動遷移、それからCe³⁺の4f-5d遷移に由来する紫外域での吸収が増大する。一方、青色吸収はほとんど低下しない[5-12]。このことから、ヒドロキシルラジカルによるCe³⁺、つまり二番目の劣化過程が優先的に起こっているものと考えられる。

さらに、ヒドロキシルラジカルは有機物に対しても酸化剤として働く[5-14]。このため、金属イオンと結合した1,4-BGのC-C結合が切断される、あるいはグリコール分子自身が酸化されるといった形で有機物が劣化、あるいは分解し、未結合手の生成に伴って形成される欠陥準位に対して5d電子が遷移し、失活する可能性がある。

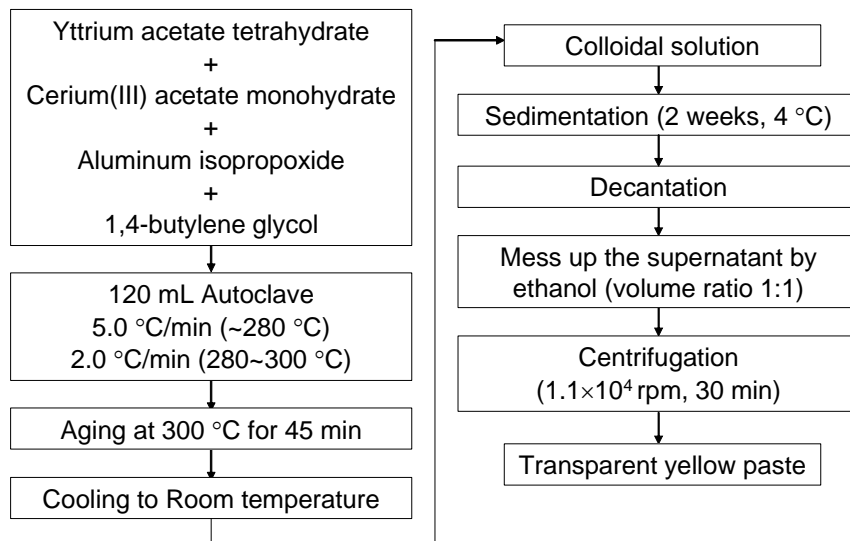


Fig. 5-1 Experimental flow chart of the synthesis of the transparent yellow paste containing YAG:Ce³⁺ nanoparticles.

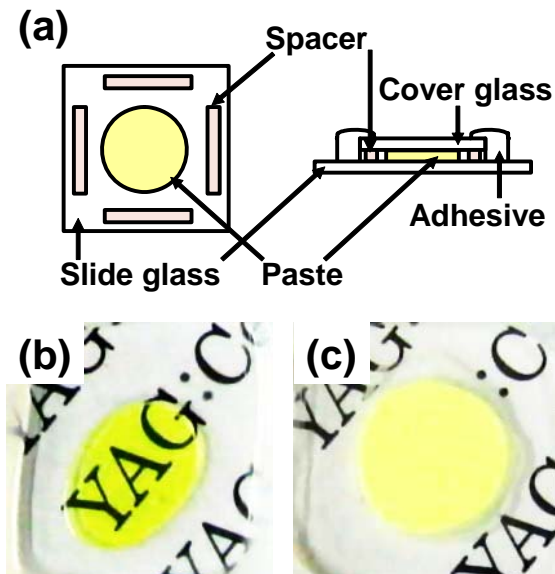


Fig. 5-2 Scheme and photographs of the color conversion film.
 (a) top view (left) and side view (right) of the prepared film, (b) the 200 μm thick film containing $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ nanoparticles. The solid content estimated by TG curve was 70.7 wt% and (c) the 200 μm thick film containing commercial micron sized $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$. The solid content was 61.6 wt%.

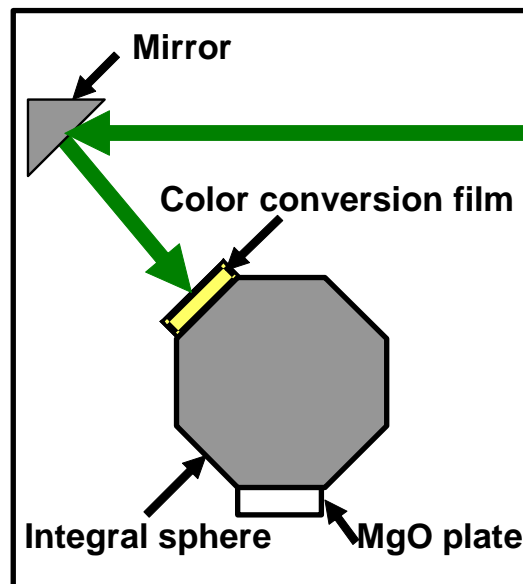


Fig. 5-3 Measurement method of transmittance spectra.

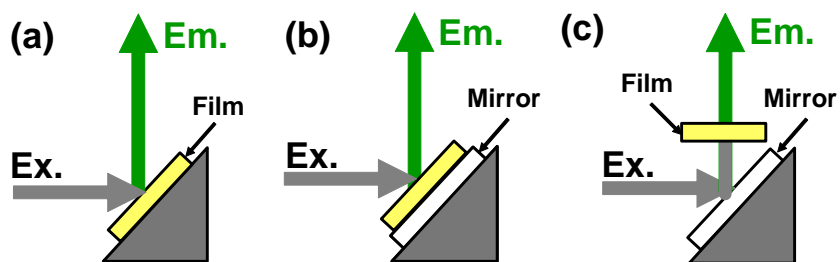


Fig. 5-4 Measurement methods of PL and PLE spectra.
 (a) measurement method (I), (b) measurement method (II) and
 (c) measurement method (III).

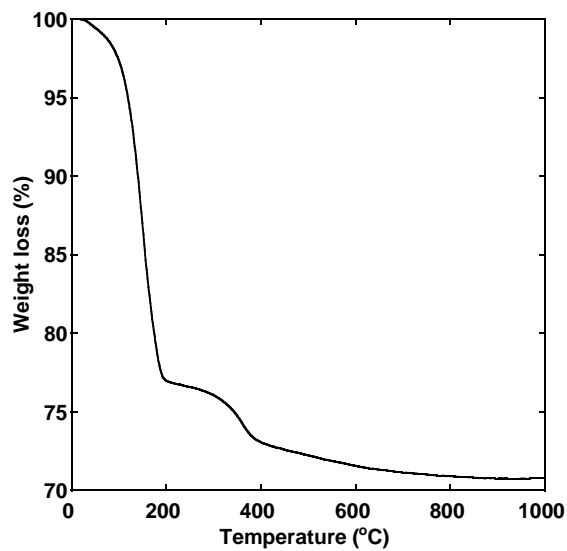


Fig. 5-5 TG profile of the transparent yellow paste.

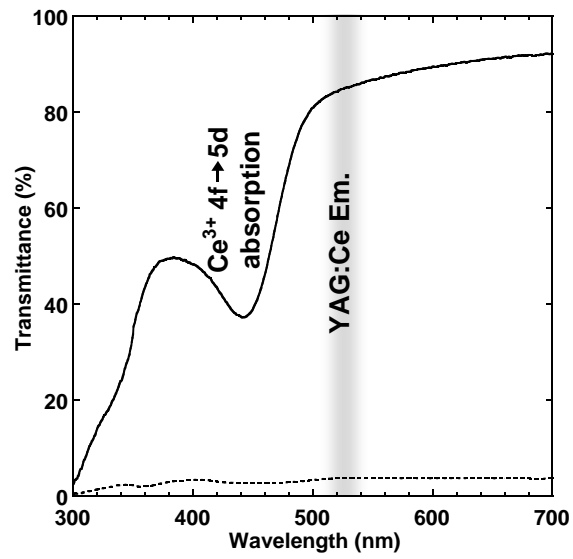


Fig. 5-6 Transmittance spectra of the 200 μm thick film.
(dashed line) the film containing commercial micron sized YAG:Ce³⁺,
(solid line) the film containing YAG:Ce³⁺ nanoparticles.

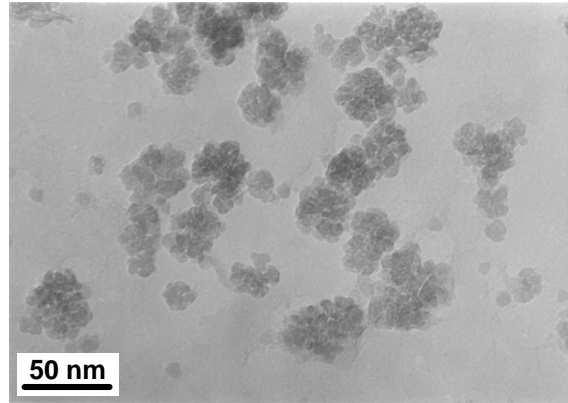


Fig. 5-7 TEM micrograph of the as-prepared YAG:Ce³⁺ nanoparticles.

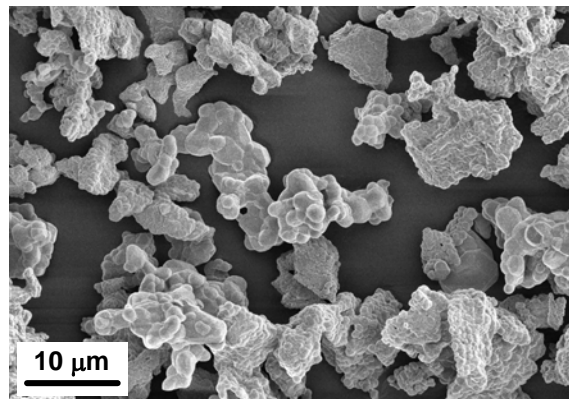


Fig. 5-8 SEM micrograph of the commercial micron sized YAG:Ce³⁺.

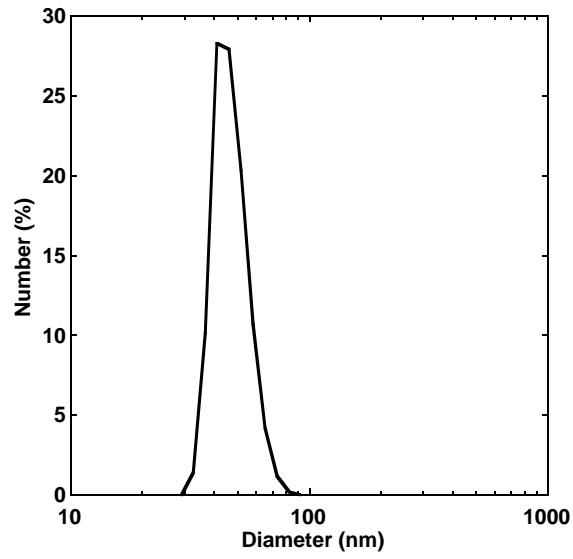


Fig. 5-9 Particle size distribution of the transparent yellow paste measured by DLS.XRD profiles.

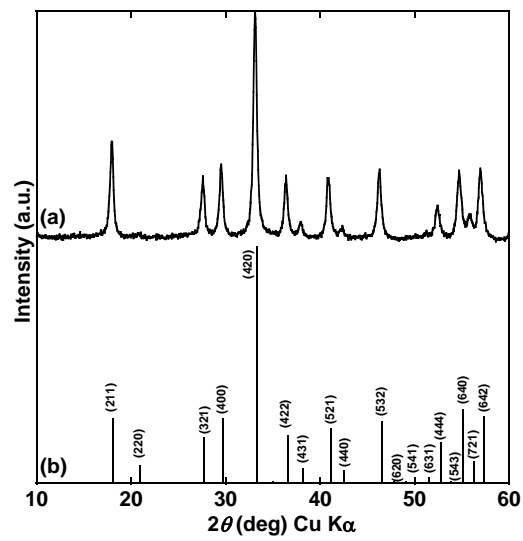


Fig. 5-10 XRD profiles.

(a) the powdered sample, (b) the JCPDS card data for YAG (No. 33-40).

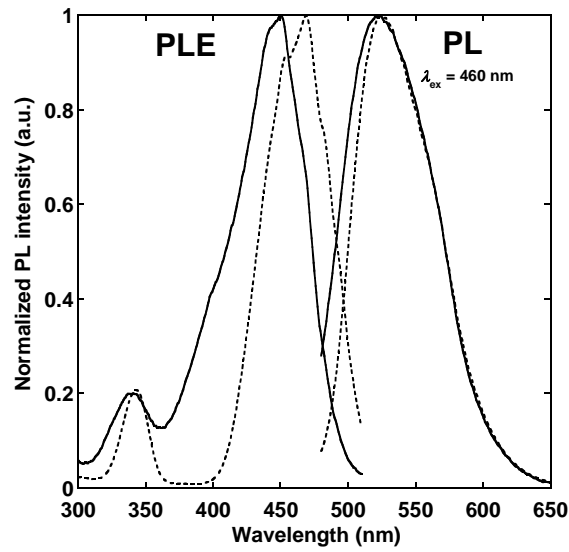


Fig. 5-11 PL and PLE spectra of the 200 μm thick film.

(dashed line) the film containing commercial micron sized $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$,

(solid line) the film containing $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ nanoparticles.

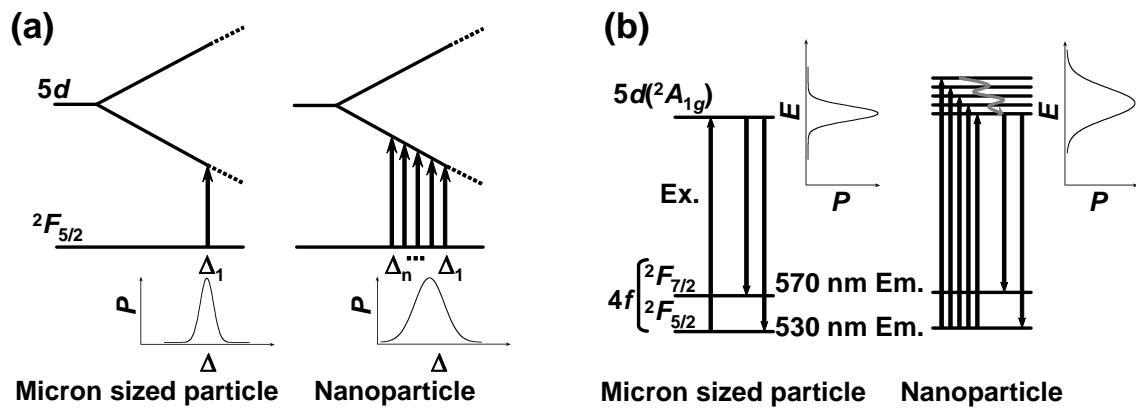


Fig. 5-12 Energy diagram of Ce^{3+} with the $4f^1$ electron configuration.

(a) change in $5d$ orbital splitting of Ce^{3+} with crystal field strength (Δ), excitation process of $4f(^2F_{5/2}) \rightarrow 5d$ transitions, and the population (P) of Δ . $\Delta_1 > \dots > \Delta_n$;

(b) excitation and emission processes of Ce^{3+} in YAG host, and the population of the excitation $5d$ level with its energy (E).

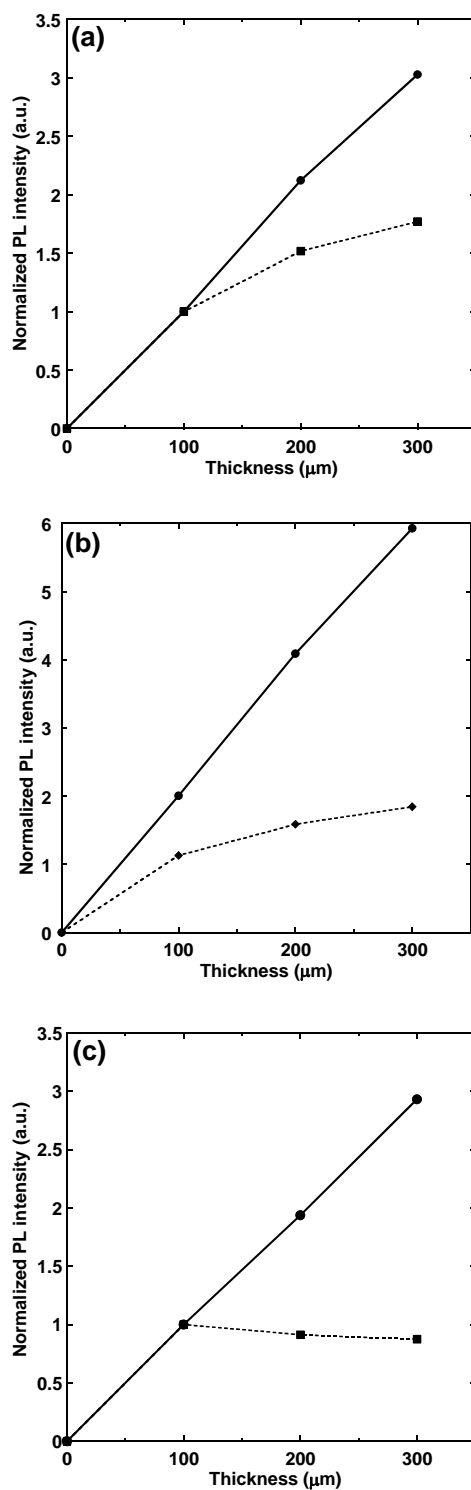


Fig. 5-13 The thickness dependence of the PL intensity of the films. (a) measured by method (I), (b) measured by method (II) and (c) measured by method (III). (dashed line) the film containing commercial micronsized YAG:Ce³⁺, (solid line) the film containing YAG:Ce³⁺ nanoparticles. The PL intensity of each film relative to that of 100 μm thick film is plotted as a function of the film thickness.

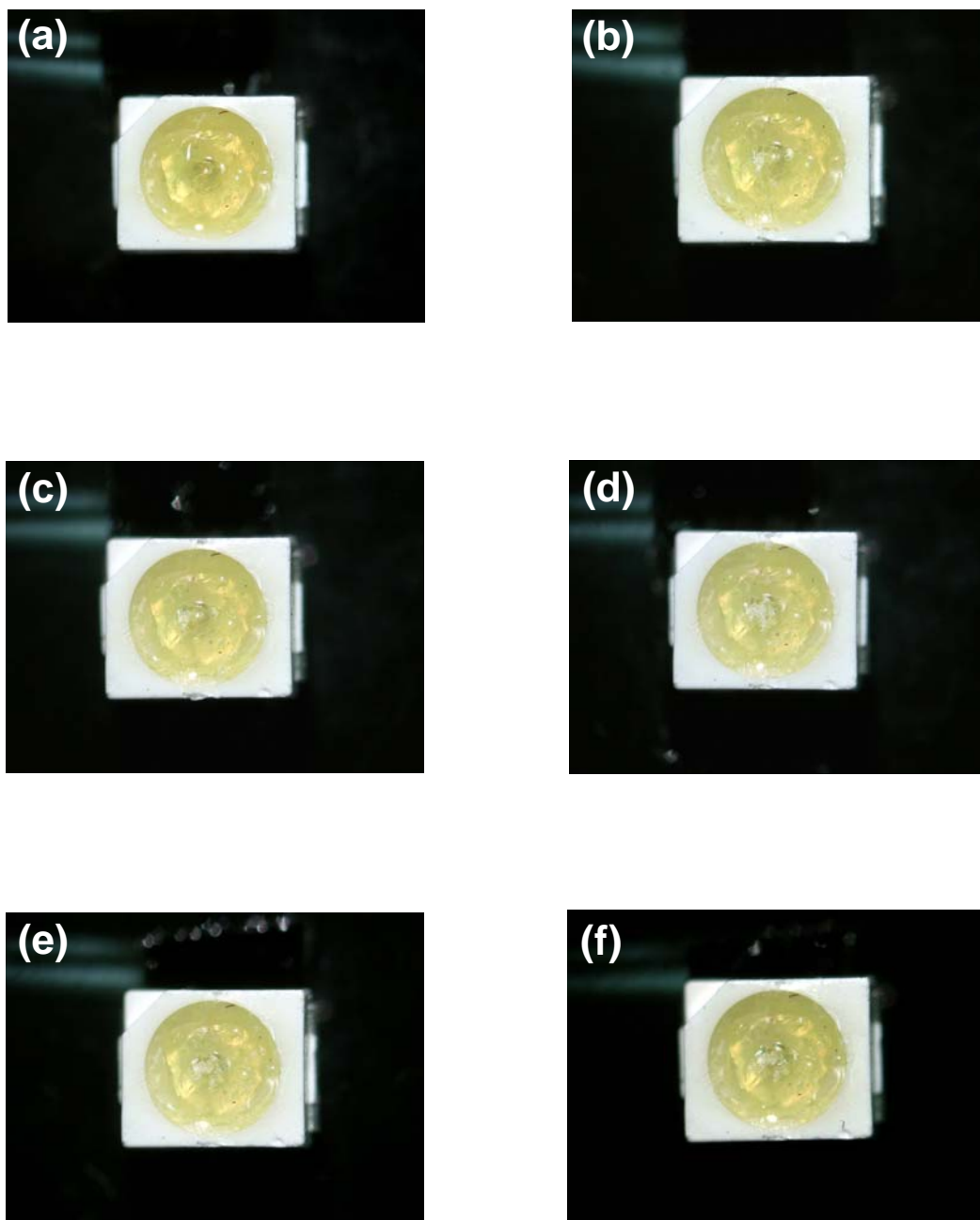


Fig. 5-14 Photograph of the white LED package.
Operation time under 20 mA current: (a) 0 h, (b)
6 h, (c) 12 h, (d) 24 h (e) 48 h and (f) 96 h.

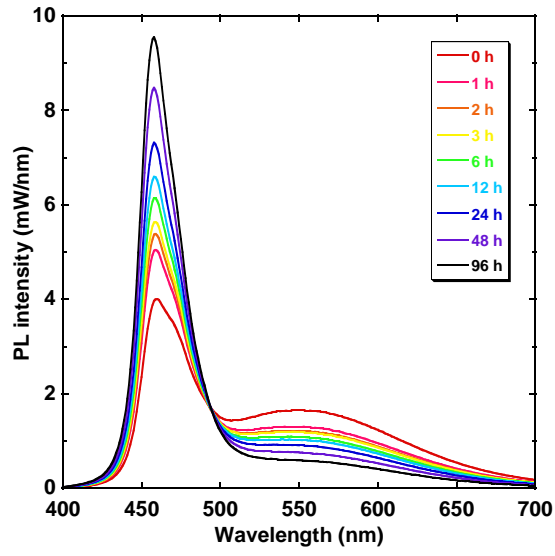


Fig. 5-15 PL spectra of the white LED package.

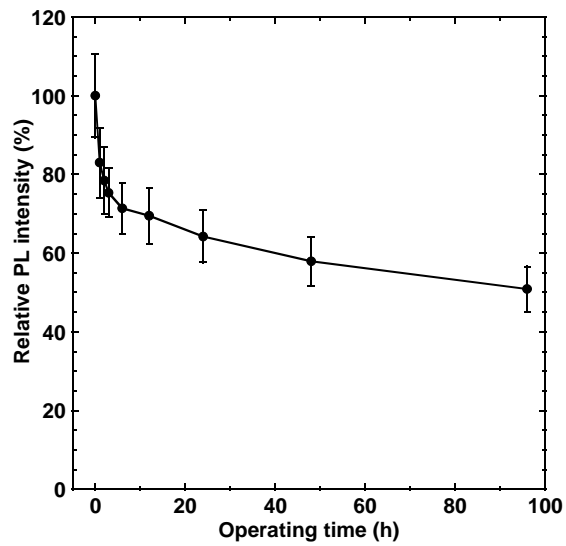


Fig. 5-16 Change of the PL intensity of the white LED package.

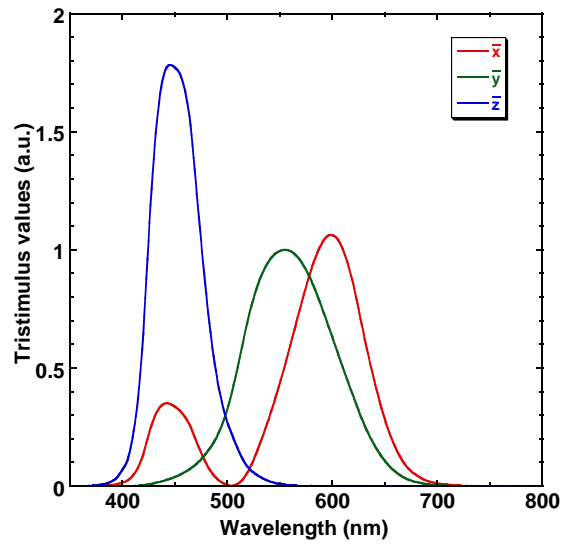


Fig. 5-17 Color matching functions between 380 nm and 780 nm.

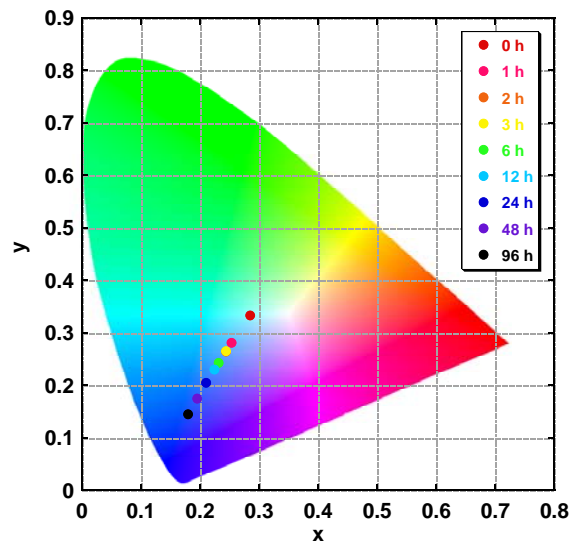


Fig. 5-18 Change of chromaticity coordinates of the white LED package.

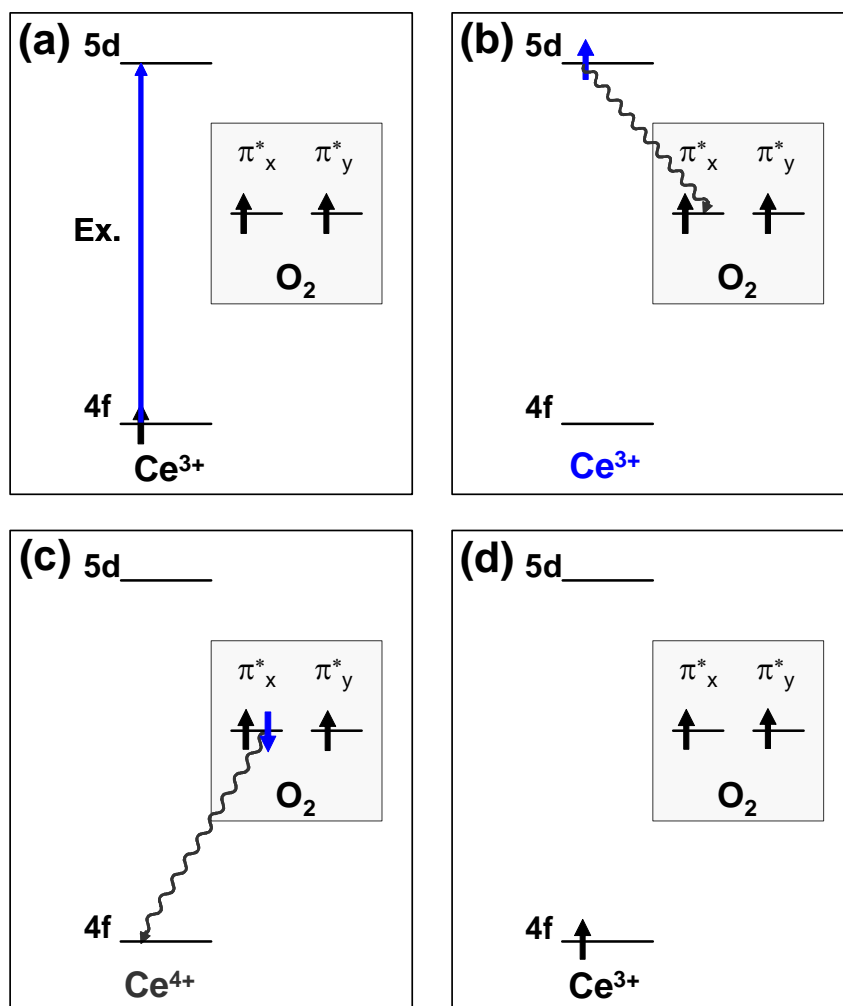


Fig. 5-19 Schematic representation of the photo-bleaching process. (a) excitation of Ce³⁺, (b) electron transfer from 5d orbital to π* orbital, (c) recombination process, and (d) reduction of Ce⁴⁺.

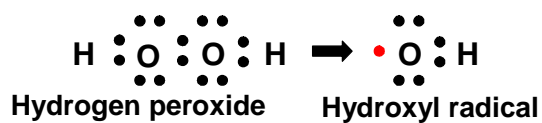
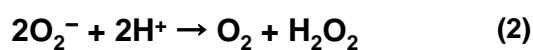
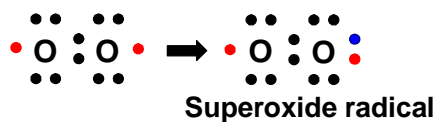
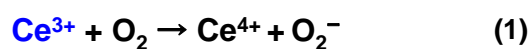


Fig. 5-20 Formation of the hydroxyl radical and its oxidation process.

5.5 結論

グリコサーマル法により合成した YAG:Ce³⁺ ナノ粒子分散液を分級・濃縮することで得た透明ペーストを成形し、高い透過性を有する色変換フィルムの作製を行った。YAG:Ce³⁺ の蛍光ピーク波長 525 nm における色変換フィルムの透過率は 82% だった。一方で、フィルムに含有される YAG:Ce³⁺ の固体濃度は 70.7 wt% と見積もられた。色変換フィルムは YAG:Ce³⁺ に由来する青色励起、黄色蛍光を生じ、その蛍光強度は膜厚に比例して増大した。さらに、放射した蛍光をミラーで反射することで、蛍光強度を倍増できた。これにより、光散乱の抑制に対してナノ蛍光体が有用であることがわかった。作製した黄色透明ペーストを青色 LED に実装したところ、約 100 h の連続点灯により LED パッケージの蛍光強度が半減した。これは、ナノ蛍光体の劣化はミクロンサイズ蛍光体の 100 倍以上の速度で進むことを意味している。これにより、青色光照射に対する耐久性の向上が今後の課題であることがわかった。

補遺5.1 YAG:Ce³⁺の理論透過率

屈折率 n_2 の透明材料の内部から光が媒質(屈折率 n_1)に出ようとする場合の反射率 R を算出する[5-15]。いま、入射光が入射面に平行な偏光成分と垂直な偏光成分の合成により成り立っているとすると、各成分は以下のように表現できる。

$$R_{\text{horizontal}} = \left\{ \frac{(n_1 \cos \theta_2 - n_2 \cos \theta_1)}{(n_1 \cos \theta_2 + n_2 \cos \theta_1)} \right\}^2 \quad \text{Eq. 5-8}$$

$$R_{\text{vertical}} = \left\{ \frac{(n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2)}{(n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2)} \right\}^2 \quad \text{Eq. 5-9}$$

ここで入射角と法線のなす角をそれぞれ θ_1 、 θ_2 とした。垂直入射の場合では $\theta_1 = \theta_2 = 0^\circ$ となり、2種類の偏光成分は同じ値となる。この場合、以下のように書ける。

$$R_{\text{horizontal}} = R_{\text{vertical}} = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad \text{Eq. 5-10}$$

例として、空気からYAG:Ce³⁺に垂直入射した場合を考える。YAG:Ce³⁺単結晶の屈折率 n_2 は以下の実験式(Eq. 5-11)から求められる[5-16]。

$$n_2^2 - 1 = \frac{2.2831\lambda^2}{\lambda^2 - 0.012604} \quad \text{Eq. 5-11}$$

ここで λ は入射光の波長(μm)であり、YAG:Ce³⁺の蛍光ピーク波長である0.525 μm を代入すると $n_2 = 1.84$ と求まる。簡単のため空気の屈折率 n_1 を1.00とすると、波長525 nmにおける反射率 R はEq. 5-10より8.5%と算出される。透過率 T は R を用いて次式から求められる[5-17]。

$$T = 1 - R \quad \text{Eq. 5-12}$$

以上より、YAG:Ce³⁺単結晶の理論透過率は、 λ が525 nmの場合では91.5%と算出される。

補遺5.2 ナノ粒子含有ペーストに含まれる固体濃度の体積分率

TGプロファイルより、黄色透明ペーストに含まれるYAG:Ce³⁺の重量は70.7 wt%と見積もられた。ペーストがYAG:Ce³⁺と有機物によって構成されると仮定したとき、ペーストに占めるYAG:Ce³⁺の体積分率 V_p はEq. 5-13より求められる。

$$\frac{V_p}{V_{\text{total}}} = \frac{V_p}{V_p + V_m} = \frac{\frac{W_p}{\rho_p}}{\frac{W_p}{\rho_p} + \frac{W_m}{\rho_m}} \quad \text{Eq. 5-13}$$

ここで V は体積分率、 W は重量分率、 ρ は密度をそれぞれ意味する。添字の p および m はそれぞれ YAG:Ce³⁺ および有機物を意味する。 W_p は 70.7 wt%、 W_m は $100 - 70.7 = 29.3$ wt%、 ρ_p は YAG の密度 4.56 g/cm^3 を表す。 ρ_m は有機物の組成により変化するため、ここでは濃縮の際に用いたエタノールの密度 0.789 g/cm^3 、または合成溶媒である 1,4-BG の密度 1.02 g/cm^3 を用いることにする。

有機物の全てがエタノールで占められていると仮定した場合、 V_p は 29.4 vol% と求まる。これに対して、有機物が全て 1,4-BG であるとする、 V_p は 35.0 vol% と算出される。したがって、ペースト中に占める YAG:Ce³⁺ の体積分率はこの範囲の値であると推察される。分級、濃縮のプロセスを最適化することで、YAG:Ce³⁺ の体積分率は向上できると考えられる。

第 5 章の参考文献

- [5-1] C. Burroughs, "Sandia researchers use quantum dots as a new approach to white, blue solid-state lighting", *Sandia Lab News* (July 11, 2003), **55**, 1 (2003).
- [5-2] 板東完治, "発光ダイオードによる次世代固体照明の実現", *Kagaku to Kogyo*, **60**, 789-791 (2007) [in Japanese].
- [5-3] A. Fujimoto, K. Asakawa, "Higher Luminescence LED Using Nanostructured Surface Fabricated by Self-Assembled Block Copolymer Lithography", *Toshiba Rev.*, **60**, 32-35 (2005) [in Japanese].
- [5-4] K. Yamada, Y. Imai, K. Ishii, "A Study of the Light Source Device Composed of Blue LEDs and YAG Phosphor by Using Optical Simulation", *J. Illum. Engng. Inst. Jpn. (Shomei Gakkaishi)*, **86**, 308-312 (2002). [in Japanese]
- [5-5] A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata, K. Yoshida, "Fabrication and Optical Properties of High-Performance Polycrystalline Nd:YAG Ceramics for Solid-State Lasers", *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 1033-1040 (1995).
- [5-6] H. Mataka, S. Yamaki, T. Fukui, "Nanostructured Organic Inorganic Composites as Transparent Materials for Optical Components", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 5819-5823 (2004).
- [5-7] C. F. Bohren, D. R. Huffman, "*Absorption and Scattering of Light by Small Particles*", Chapter 5 [Particles Small Compared with the Wavelength], Wiley, NY, (1980).
- [5-8] M. Saito, "Surface Modification of Plastics 4. Optical Function Coatings on Plastics by Wet Method", *Bull. Jpn. Soc. Print. Sci. Technol.*, **36**, 50-55 (1996). [in Japanese]
- [5-9] 篠田博之, 藤枝一郎, "色彩工学入門", 第 3 章 [表色系], 森北出版 (2007)
- [5-10] D. J. Robbins, "The Effects of Crystal Field and Temperature on the Photoluminescence Excitation Efficiency of Ce^{3+} in YAG", *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1551-1555 (1979).
- [5-11] T. Tomiki, T. Kohatsu, H. Shimabukuro, Y. Ganaha, " Ce^{3+} Centres in $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) Single Crystals. II", *J. Phys. Soc. Jpn.*, **61**, 2382-2387 (1992).
- [5-12] T. Hiroshima, R. Asakura, R. Kasuya, T. Isobe, "Study on photo-bleaching process of YAG:Ce³⁺ nanophosphors", The 46th Symposium on Basic Science of Ceramics Abstract Book, 42-43 (2008) [in Japanese].
- [5-13] F. Goubin, X. Rocquefelte, M.-H. Whangbo, Y. Montardi, R. Brec, S. Jobic, "Experimental and Theoretical Characterization of the Optical Properties of CeO₂, SrCeO₃, and Sr₂CeO₄ Containing Ce⁴⁺ (f⁰) Ions", *Chem. Mater.*, **16**, 662-669 (2004).
- [5-14] I. Magneron, V. Bossoutrot, A. Mellouki, G. Laverdet, G. L. Bras, "The OH-Initiated Oxidation of Hexylene Glycol and Diacetone Alcohol", *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 4170-4181 (2003).
- [5-15] 小林洋志ほか, "蛍光体の基礎及び用途別最新動向", 第 13 章 [その他蛍光体の最新技術動向], 情報機構 (2005).
- [5-16] T. Tomiki, J. Tamashiro, M. Hiraoka, N. Hirata, T. Futemma, "A Determination of the Spectra of $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)-Reflectivity and Intrinsic Tail Absorption in VUV Region", *J. Phys. Soc. Jpn.*, **57**, 4429-4433 (1988).
- [5-17] F. Stern, "Transmission of Isotropic Radiation Across in Interface Between Two Dielectrics", *Appl. Opt.*, **3**, 111-113 (1964).

第6章 グリコサーマル法による青色→赤色変換シーライト型LEWナノ蛍光体の作製と特性評価

6.1 緒言

6.1.1 複合タングステン酸塩とシーライト型LEW結晶

シーライト (CaWO_4)型化合物の組成は ABM_2O_8 (A: アルカリ金属、B: 3 価希土類, M: Mo^{6+} もしくは W^{6+})と表される。例えば KYW_2O_8 や KGdW_2O_8 はレーザ母体としてよく用いられる。これらの複合タングステン酸塩は、その構造から主にシーライト型、ウォルフラマイト型、擬シーライト型に分類できる[6-1]。このうち、シーライト型化合物に Eu^{3+} を構造中に持つ AEuM_2O_8 (A=Li, Na, K, CsまたはRb, M=MoまたはW)は、青色励起によって赤色発光を示す。とくにAカチオンをLiとした LiEuW_2O_8 (LEW)は、この中で最も高い発光強度を示す[6-2]。

6.1.2 シーライト構造とLEWの多形

シーライト型LEW結晶と同形であるシーライト型 LiYM_2O_8 の構造解析[6-3]によると、LEWは以下のような結晶特性を有していると推察される。(i)結晶形は正方晶に属し、空間群は $I4_1/a$ で表される、(ii)ランダムに配列した8配位Li、および8配位Euで構成される12面体の周辺を WO_4 の4面体ユニットが取り囲んだ構造になっている(Fig. 6-1)。このことを強調するため、 ABM_2O_8 を $\text{AB}(\text{MO}_4)_2$ と表記する場合もある。

光学特性の観点からも、シーライト型LEW結晶は以下の長所を有している。(i)紫外、青色、緑色光のいずれかで励起することで、 Eu^{3+} の4f-4f遷移に由来する赤色発光を示す、(ii)シーライト型化合物では、濃度消光がほとんど生じない[6-4]。(i)で述べたうち、青色励起は ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ 遷移に由来し、その遷移確率は Eu^{3+} とOが形成する多面体の対称性に依存する[6-5]。一方、(ii)の濃度消光が抑制される理由は、 Eu^{3+} の配列が低次元、かつ WO_4 ユニットに囲まれることで、励起エネルギーの回遊が抑制されるためと考えられている[6-4,6]。

6.1.3 シーライト型化合物の合成法

シーライト型LEW結晶はこれまで、酸化物を原料とした固相法を用いて900~1000°Cでの焼成を経て作製されてきた[6-2]。一方で近年は低温合成の研究が盛んに行われている。一例としては、金属アルコキシドを原料に用いて得られた前駆体を600°Cで焼成して、 $\text{LiLaMo}_2\text{O}_8$ を合成した報告がある[6-7]。これに対し、焼成を経ない合成法としては $\text{NaLaW}_2\text{O}_8:\text{RE}^{3+}$ (RE=Eu, ErまたはNd)を180°Cで水熱合成した報告がある[6-8]。ここで得られた一次粒子径の直径は、約1~2 μmと見積もられている。水熱法による合成は NaYW_2O_8 (NYW)の場合でも行われており、こちらでは260°Cでの熟成によって直径約65 nmの一次粒子が得られている[6-9]。

6.1.4 研究目的と概要

第3章から第5章にかけて述べた青色→緑色変換 YAG:Ce³⁺に対して、青色→赤色変換蛍光体にはシーライト型 LEW 結晶を選択し、そのグリコサーマル合成を検討した。合成条件の選択にあたっては、出発原料に YAG 系で有効だった酢酸塩と 1,4-BG を選択した。W 源に関しては、反応性に富むポリタングステン酸塩を中心に原料を選択した。また合成温度については、YAG と同様に 300 °C で生成するかどうかを最初に確認した。その後低温合成を試みることで、シーライト型 LEW 結晶が合成可能な温度範囲を模索した。

シーライト型 LEW 結晶の生成は、XRD を用いて最初に確認を行った。次に微小領域における収束電子線回折像を観察することで、試料に含まれる結晶が単結晶ドメインによって構成されているかを確認した。試料の局所構造解析としては、このほかに Raman 分光法によってシーライト型 LEW 結晶に含まれる四面体 WO₄ ユニットの環境を評価した。また、⁷Li の固体 MAS-NMR スペクトルを解析することで、試料に含まれる ⁷Li の存在状態を議論した。これらの局所構造解析に関しては、バルク試料で得られた結果をもとに比較検討した。なお、バルク試料はグリコサーマル合成した試料を焼成することで作製した。本章では試料の結晶特性を中心に評価する一方で、誘導結合プラズマ発光分光分析法による元素分析、ならびに熱重量示差熱分析を通して試料の非化学量論組成に関しても検討した。

6.2 実験方法

6.2.1 試薬

第6章で用いた試薬の一覧を Table 6-1 に示す。

Table 6-1 List of reagents.

Reagent (Abbreviation)	Purity	FW	Maker
1,4-Butylene glycol (1,4-BG)	>97.0% (GC) 500 mL	90.12	Kanto Kagaku
Europium(III) acetate tetrahydrate	>99.9% 25 g	401.16	Wako Chemical
Lithium acetate dihydrate	>99.0% (T) 25 g	102.02	Kanto Kagaku
Dodecatungstophosphoric acid hexahydrate (DPA)	EM Grade	2880.50	TAAB
Lithium tungstate (Li ₂ WO ₄)	>95.0% 25 g	261.73	Alfa Aesar
Ammonium paratungstate pentahydrate (APT)	25 g	3132.52	Wako Chemical

6.2.2 試料の合成方法

ガラス内筒に 1,4-BG 50.0 mL を加え、続いて酢酸リチウム 2 水和物 (>99.9 %, 関東化

学) 2.500 mmol (0.255 g)、酢酸ユウロピウム(III) 4 水和物 (>99.9%, 和光純薬) (2.500 mmol (1.003 g)および W 源を加えた。W 源の投入量は、12-タングストリン酸 6 水和物 (DPA, TAAB)ならびにパラタングステン(VI)酸アンモニウム 5 水和物 (APT, 和光純薬)の場合では 0.417 mmol (DPA: 1.200 g, APT: 1.305 g)とした。これとは別に、タングステン(VI)酸リチウム (Li_2WO_4 , Alfa Aesar)を用いた実験では 5.000 mmol (1.309 g)添加した。 Li_2WO_4 は Li 源としても働くため、他の Li 源は投入しなかった。ガラス内筒をオートクレーブにセットし、昇温速度 4.0 °C で 250、275 または 300 °C まで昇温して、そのままの温度で 2h 熟成した。熟成終了後に空冷を行い、分散液を得た。

得られた分散液を遠心沈殿管に注ぎ、メタノール変性アルコールを添加した。この分散液を遠心分離 (1.0×10^4 rpm, 10 min)することで粉体を沈降させた。アルコール洗浄および遠心分離の工程を合計 3 回行った後、送風乾燥 (50 °C, 1 day)することで粉体試料を得た。合成手順のフローチャートを Fig. 6-2 に示す。サンプル名は(W源)-(熟成時間)(熟成温度)とした。

結晶特性や ^7Li SPE-MAS NMR スペクトルの比較対象に用いるため、サンプル DPA-2h300 を焼成してバルク試料を作製した。アルミナボートに投入した粉体試料を、横型管状炉にて昇温速度 10 °C/min で 600 °C まで昇温し、その後 600 °C で 2 h 焼成した。焼成は空気フロー (250 mL/min)下で行った。焼成試料のサンプル名は、末尾に C を加えた DPA-2h300C とした。

6.2.3 試料の評価方法

第 2 章で述べた評価のうち、XRD, TEM, CBED, ICP-AES, TG-DTA, Raman, FT-IR, ^7Li SPE-MAS NMR, PL, PLE による評価を行った。これに加え、内部標準法(2.1.4 参照)による結晶相の定量化を行った。これらの評価は、XRD を除いて試料の合成後から最低 1 日経過後に行った。

6.3 実験結果

6.3.1 XRD プロファイル

6.3.1.1 異なる W 源を用いて得られた試料

W 源を種々変更して得られた試料の XRD プロファイルを Fig. 6-3 (a)~(c) に示す。LEW の構造解析は未だ報告されていないことから、比較のため同形である NYW (JCPDS No. 48-886) の XRD パターンを Fig. 6-3 (d) に示す。固相反応により合成したシーライト型 LEW の XRD プロファイルは、シーライト型 NYW 結晶の JCPDS パターンと同様の形状を示す [6-2]。このことから、シーライト型 LEW 結晶の面指数はシーライト型 NYW の JCPDS パターンを代用して帰属できると考えられる。

サンプル $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{-2h300}$ のXRDプロファイル(Fig. 6-3 (a))は原料に用いた Li_2WO_4 とよく一致し、シーライト型LEW結晶の生成は確認されなかった。APTを用いた場合では、シーライト型LEW結晶に帰属される回折ピークに加え、 $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ (JCPDS No. 28-598)に由来する回折ピークも同時に観測された(Fig. 6-3 (b))。一方、サンプルDPA-2h300のXRDプロファイル(Fig. 6-3 (c))では、シーライト型LEW結晶に帰属される回折ピークのみが観測された。

6.3.1.2 低温合成によって得られた試料

W源にDPAを用いて300°C熟成を行うと、シーライト型LEW結晶が単相で得られた。次にLEWの生成条件を模索するため、W源にDPAを用いて300°Cより低温での合成を試みた。しかしながら、250°C、および275°C熟成試料のXRDプロファイル(Fig. 6-4 (a), (c))では、シーライト型LEW結晶に由来する回折ピークは明瞭には確認されなかった。

6.3.1.3 焼成試料

サンプルDPA-2h300を600°Cで2h焼成したサンプルDPA-2h300CのXRDプロファイル(Fig. 6-4 (g))では、未焼成試料と同様に全ての回折ピークがシーライト型LEW結晶に帰属された。 $2\theta=28.9^\circ$ に観測された第一強線のFWHMは、焼成によって 0.31° から 0.21° へ減少した。

6.3.1.4 室温で保管した試料

サンプルDPA-2h250を19ヶ月間室温で保管したところ、熟成前と同様にハローピークが観測された(Fig. 6-4 (b))。これに対して、シーライト型LEW結晶が生成したサンプルDPA-2h300とDPA-2h300Cを合成後1日室温で保管したところ、シーライト型LEW結晶に由来する回折ピークに加えて、新しく2本の回折ピークが $2\theta=13.5^\circ$ と 14.6° に観測された(Fig. 6-4 (e), (h))。DPA-2h300を1日室温保管した場合(Fig. 6-4 (e))では、さらに $2\theta=32.3^\circ$ にも回折ピークが見られる。これは Li_2WO_4 の(300) (Fig. 6-4 (k))に帰属される。

第二相に由来するピーク強度が室温保管の延長により変化するかどうかを検討するため、サンプルDPA-2h300をさらに18ヶ月間室温で保管してから再度XRD測定を行った。この結果、新たに出現した回折ピークの相対強度は1日保管と比べて増大した(Fig. 6-4 (f))。

第二相に由来するピークのうち、焼成の有無によらず新たに出現した2本の回折ピーク($2\theta=13.5^\circ$ と 14.6°)とシーライト型LEW結晶との定量化を行うため、内部標準法(2.1.4 参照)を用いて内部標準物質の回折ピーク面積(I_{MgO})に対するシーライト型LEW結晶の回折ピーク面積($I_{\text{scheelite}}$)の比、 $I_{\text{scheelite}}/I_{\text{MgO}}$ 比を算出した。これと同時に、 I_{MgO} に対する第二相の回折ピーク面積($I_{\text{secondary}}$)の比、 $I_{\text{secondary}}/I_{\text{MgO}}$ 比を算出した。結果をTable 6-2に示す。

未焼成試料の $I_{\text{scheelite}}/I_{\text{MgO}}$ 比は 18 ヶ月間の室温保管前後で変化しなかったが、焼成試料では 1.44 から 1.26 へ減少した。これに対して、 $I_{\text{secondary}}/I_{\text{MgO}}$ 比は焼成の有無に関わらず、室温保管によって増加した。

Table 6-2 Change in $I_{\text{scheelite}}/I_{\text{MgO}}$ ratio and $I_{\text{secondary}}/I_{\text{MgO}}$ ratio.

Sample	$I_{\text{scheelite}}/I_{\text{MgO}}$		$I_{\text{secondary}}/I_{\text{MgO}}$	
	as-prepared	18 months after preparation	as-prepared	18 months after preparation
DPA-2h300	1.18	1.18	0.14	0.33
DPA-2h300C	1.44	1.26	0.13	0.21

LEWの多形に関する詳しい研究は、筆者の知る限りでは報告されていない。相図によると、低温ではシーライト型よりもウォルフラマイト型のほうが安定に存在する[6-1]。しかしながら、観測された $2\theta=13.5$ と 14.6° の回折ピークは、ウォルフラマイト型 NaInW_2O_8 の構造から計算したXRDプロファイルとは一致しない[6-10,11]。一方、 $2\theta=13.5$ と 14.6° の回折角は、擬シーライト型 $\beta\text{-KNdW}_2\text{O}_8$ の(111)と(110,001)の回折角に、それぞれ近い(Fig. 6-4 (j))。このことから、室温保管中に現れた $2\theta=13.5$ と 14.6° の回折ピークは擬シーライト型LEW結晶に由来すると考えられる。

6.3.2 TEM像およびCBEDパターン

サンプルDPA-2h250, DPA-2h275, DPA-2h300, DPA-2h300CのTEM像をFig. 6-5 (a)~(d)に、それぞれ示す。サンプルDPA-2h275では一次粒子がよく分散している様子が観測された。それ以外のサンプルでは、一次粒子がネックを形成して合一している様子が観察された。また、一次粒子径はグリコサーマル合成温度を 250 から 300 °Cに上昇すると増大した。一方、サンプルDPA-2h300を 600 °Cで焼成したところ、焼成前と比較して粒成長が促進された。

Fig. 6-5 (a)~(d)のインセットに、サンプルDPA-2h250, DPA-2h275, DPA-2h300, DPA-2h300CのCBED像をそれぞれ示す。ここで電子線のビーム径は 20 nmに絞って回折像を得た。サンプルDPA-2h275とDPA-2h300、それからDPA-2h300Cでは、正方晶のシーライト型LEW結晶に帰属されるスポットパターンが観測された。スポットパターンは原子の配列が規則的である場合に観測される。したがって、得られた粒子は単結晶ドメインによって構成されていると考えられる。サンプルDPA-2h275はXRDプロファイルからはシーライト型LEW結晶の生成を確認できなかったが、局所的には結晶化が進行していることが確認された。その一方、サンプルDPA-2h250ではハローリングのみが観測された。

ハローリングは原子の配列に規則性がない場合に観測されるため、アモルファス相として帰属される。

6.3.3 ^7Li SPE-MAS NMRスペクトル

サンプルDPA-2h300とDPA-2h300Cの ^7Li SPE-MAS NMRスペクトルをそれぞれFig. 6-6 (a)と(b)に示す。インセットにはスピニングサイドバンドを含む広い領域の測定結果を示す。いずれのサンプルでも、センターシグナルの形状から、少なくとも-6 ppm付近を頂点とする幅広いピークと、0 ppm付近を頂点とする幅の狭いピークが存在する。これと同様のスペクトルが ^6Li SPE-MAS NMRでも観測された。観測されたピークは、いずれも ^7Li の $+1/2 \rightarrow -1/2$ 間の遷移に帰属される[6-12]。この結果から、焼成試料、未焼成試料ともに ^7Li の環境は少なくとも2種類存在することが示唆される。

NMRで観測されたピークの形状はショルダーを伴っていたことから、次にGauss曲線によるピーク分離を試みた。2本のピークを仮定した場合には良好なフィッティングが得られなかったため、0 ppm付近を頂点とする中程度のFWHMをもつピーク1本を追加した。得られた結果をTable 6-3にまとめた。ピークNo. 1とピークNo. 2のFWHMは、どちらも焼成によって減少した。この理由は、焼成によって二つの相の結晶性が向上したためと考えられる。また、ピークNo. 1の最大強度は、サンプルDPA-2h300では繰り返し時間10 sで観測されたのに対して、サンプルDPA-2h300Cでは200 sだった。これはスピナー格子緩和時間が、結晶性の向上に伴って増加したためと考えられる。

Table 6-3 Characteristics of the ^7Li SPE-MAS NMR decomposed lines.

Sample	Peak No.	Peak position (ppm)	Peak FWHM (ppm)	Peak area (%)
DPA-2h300	1	0.04	3.14	13.5
	2	0.84	6.41	24.4
	3	-3.37	23.0	62.1
DPA-2h300C	1	0.52	1.93	11.0
	2	0.83	5.10	19.1
	3	-3.25	23.5	69.9

XRDの結果と結晶構造を考慮すると、ピーク No. 3は ^7Li 周辺の環境が広く分布していることを示しており、Liがランダムに配列したシーライト型 LEW 結晶に帰属される。これとは逆に、ピーク No. 1は ^7Li 周辺の環境が揃っていることを示唆している。このことから、擬シーライト型、もしくはウォルフラマイト型 LEW 結晶に由来する可能性が高い。

最後にピーク No. 2 であるが、こちらは明確な同定が困難である。ピークの位置と FWHM を考慮すると、このピークはアモルファス相に由来すると考えられる。また、XRD プロファイルによると、サンプル DPA-2h300 は副生成物として Li_2WO_4 を含む。 Li_2WO_4 でも ^7Li の環境は揃っているため、シグナルはいずれかのピークと重なる形で観測されているものと推察される。

6.3.4 ICP-AESから求めた元素組成

ICP-AESによって求めた組成分析の結果をTable 6-4に示す。オートクレーブ処理温度が250 から 300 °Cへ上昇すると、(Li+Eu)/W比は0.88 から 0.99 へ増大し、ほぼ化学量論比、1.00 と等しい値となった。これに対して、Li/Eu比は熟成温度の増大に伴って0.59 から 0.80 へ増加した。次に焼成の前後で比較してみると、(Li+Eu)/W比は0.99 → 0.94、Li/Eu比は0.80 → 0.75 となっており、顕著な変化は見られなかった。

これらの結果に加え、すべての試料が DPA に由来する P を含有していることが明らかになった。P/W 比は熟成温度や焼成の有無に依存せず、0.07 と一定の値を示した。

Table 6-4 Results of elemental analysis measured by ICP-AES.

Sample	Element (at%)				Compositional ratio		
	Li	Eu	W	P	Li/Eu	(Li+Eu)/W	P/W
DPA-2h300C	20.1	26.8	49.8	3.3	0.75	0.94	0.07
DPA-2h300	21.3	26.7	48.5	3.5	0.80	0.99	0.07
DPA-2h250	16.7	28.4	51.1	3.8	0.59	0.88	0.07
Nominal	25.00	25.00	50.00	0.00	1.00	1.00	0.00

6.3.5 FT-IRおよびRamanスペクトル

サンプルDPA-2h250 のRamanスペクトルとFT-IRスペクトルをFig. 6-7 (a)とFig. 6-8 (a)にそれぞれ示す。観測されたピークの大部分は、溶媒に用いた 1,4-BGと出発物質由来の酢酸基に帰属される[6-13]。これに対して、サンプルDPA-2h300 とDPA-2h300CのRamanスペクトル(Fig. 6-7 (b), (c))では、大部分のピークは正方晶のシーライト型LEW結晶に由来する振動モードに帰属される[6-14,15]。一方、FT-IRスペクトル(Fig. 6-8 (b), (c))では、 WO_4 ユニット由来のピークに加え、 PO_4 ユニットの振動モードに帰属されるピークが観測された[6-16]。

6.3.6 TGプロファイル

サンプルDPA-2h300 のTG曲線(Fig. 6-9の実線)では、3段階の重量減少(I~III)を示し、続

く 4 段階目では重量増加(IV)が観測された。ステップIとIIは洗浄に用いたアルコールと吸着水の脱着に、ステップIIIは 1,4-BGと酢酸基の分解に起因すると考えられる。一方で、ステップIVで観測された重量増加は酸素の収着によると考えられる。これに対し、サンプルDPA-2h300CのTG曲線(Fig. 6-9の破線)はほぼ平坦な形状を示した。

6.3.7 PLおよびPLEスペクトル

試料のPLEおよびPLスペクトルをそれぞれFig. 6-10,11Fig. 6-11に示す。PLスペクトルでは、観測された全てのピークがEu³⁺の⁵D₀→⁷F_J (J=0,1,2)遷移に帰属された。PLピークの形状を比較してみると、サンプルDPA-2h250 ではブロードなピークが各遷移に対して1本ずつ観測されたが、サンプルDPA-2h300 とDPA-2h300Cではピークが複数に分裂して観測された。

これに対して、PLEスペクトルでは近紫外、青色、緑色に相当する領域にピークが観測された。これらはEu³⁺の4f-4f遷移に帰属される。これに加えて、測定した全試料で275~300 nmを頂点とするブロードなPLEピークが観測された。これは母体とEu³⁺間の電荷移動遷移に帰属される[6-6]。

6.4 考察

6.4.1 リン酸基の置換によるシーライト型LEWの結晶化促進

W源に用いたLi₂WO₄は、グリコサーマル処理に対してほとんど反応性を示さなかった。これとは対照的に、DPAもしくはAPTを用いるとシーライト型LEW結晶が生成した。特にDPAを用いることで、シーライト型LEW結晶が単相で得られた。一方、APTを用いた場合には、シーライト型LEW結晶とともにLi₂W₂O₇が生成した。

出発物質として用いたW源のうち、DPAとAPTはポリ酸として分類され、その化学式はそれぞれ[PW₁₂O₄₀]³⁻、[H₂W₁₂O₄₂]¹⁰⁻と表される[6-17,18]。DPAはFig. 6-12 (a)に示すようなKeggin構造をとり、中央に存在するPO₄ユニットが4つのW₃O₁₃ユニットと辺共有している。W₃O₁₃ユニットは3つのWO₆ユニットが互いに頂点共有することで構成される。APT (Fig. 6-12 (b))でも、PO₄に相当するWO₄は含まれていない[6-19]。ただし、こちらはPO₄ユニットを含んでいない。これに対して、Li₂WO₄はWO₄ユニットのみで構成されており、次に述べるようなW多面体の構造変化を経由する必要がない。しかし、WO₄ユニットの酸素は構造水と水素結合しているため、300 °Cの加温ではほとんど脱水されない[6-20]。このため、シーライト型LEWの結晶化には300 °C以上での反応が必要と考えられる。

シーライト型LEW結晶は、Fig. 6-1に示したようにWO₄ユニットによって構成される。このため、ポリ酸をW源として用いている場合は、シーライト型LEWが結晶化する際にWO₆

から WO_4 への短距離秩序の構造変化を生じる必要がある。APTの場合では、 WO_6 鎖が開裂して WO_4 ユニットへ構造変化することになる。一方、DPAを用いると PO_4 ユニットがシーライト型LEW結晶の核生成サイトとなり、シーライト型LEWの結晶化を容易にしたと考えられる。シーライト型 NaEuW_2O_8 (NEW)結晶のグリコサーマル合成を検討した結果、原料としてAPTを用いた場合ではシーライト型NEW結晶は生成しないが、 PO_4 を含む化合物としてリン酸二水素アンモニウムを合成時に添加したところ、シーライト型NEW結晶が得られた(7.4.1.2 参照)。このことから、シーライト型LEW結晶でも PO_4 ユニットの存在が結晶化促進に寄与しているものと推察される。

6.4.2 シーライト型結晶の生成プロセス

試料の粒子特性は、250 °C熟成試料では粒子同士の配位が見られる一方、275 °C熟成試料では一次粒子がよく分散している様子が観測された。CBED像によると、275 °C熟成の時点で単結晶が生成したことがわかる。さらに熟成温度を300 °Cまで増加させると、再び粒子同士が配位することでネックを形成した。サンプルDPA-2h300の微細構造は、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の粉末を1700 °Cで加温して焼結させた粒子形態とよく類似している[6-21]。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の場合、粒子同士の接触部分からネック形成が進行し、次に粒界が移動する過程を経て粒子同士が鎖状に配位する。このとき原子の表面拡散が生じて粒子間配位が促進される。

複合酸化物であるシーライト型LEW結晶と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ とは一次粒子のスケールが異なるものの、同様のメカニズムで粒子間配位が起こっているものと考えられる。LEWに含まれるカチオン、 Li^+ 、 Eu^{3+} 、 W^{6+} のうちサイズが最も小さく、かつ1,4-BGへの溶解度が最も高い Li^+ が表面拡散に大きく寄与しているものと推察される。これに対して、DPA-2h250で観測された粒子は前駆物質の構造を見ているものと考えられる。W源の多くは酸性溶液中でポリアニオンの形態を取り、これがカチオンや水を取り込んでネットワークを形成できる[6-22]。Fig. 6-13に反応の模式図を示した。ポリタングステン酸をEGなどの有機溶媒中でソルボサーマル処理すると、タングステンブロンズ構造を持つ化合物が得られる[6-23]。タングステンブロンズ構造は WO_6 ユニットが環状に配列した構造となっており、環の中央に位置するチャンネルサイトに種々の金属イオンを取り込むことができる。このことから、タングステンブロンズ構造が生成する過程でチャンネルサイトに Eu^{3+} や Li^+ が取り込まれる可能性がある。また、DPAに含まれる PO_4 ユニットはタングステンブロンズ構造に含まれる WO_6 ユニットと置換して、鎖状構造を形成する役割を担っていると考えられる。

前駆物質からシーライト型LEW結晶が生成するためには、YAGの場合と同様に金属原子がサイトへ移動する必要がある。DPAが1,4-BGを脱水することで生じた水が前駆物質に吸着することで、鎖状構造がフラグメント化するものと考えられる[6-24]。これにより原子が移動できるようになり、結晶化が進行するものと考えられる。この時点では粒子間の配位

や粒子成長が顕著には生じておらず、このためサンプルDPA-2h275のようなよく分散した一次粒子が観測されたものと考えられる。しかし熟成温度を 300 °Cまで増加した場合には、水分子による溶解-再析出機構による粒子の成長と同時に、粒子間の配位が進行するものと考えられる。

6.4.3 シーライト型LEW結晶の非化学量論組成

4.4.5 で述べたように、グリコサーマル法で作製した YAG:Ce³⁺の有機物含有量は 17.4 wt%だった。また、一次粒子のネック形成は顕著には見られなかった。これと比較して、サンプル DPA-2h300 に含まれる有機物の割合は 2.4 wt%と低い。このため粒子同士が直接接触し、合一が促進されたものと考えられる。

有機物が十分に吸着しなかった原因として、出発物質に用いたDPAが有機溶媒をプロトン化したことが考えられる [6-25,26]。グリコール溶媒がプロトン化されると、粒子表面の酸素欠陥と静電的な反発を生じることで配位が阻害される。プロトン化作用は系内の温度が上がるほど促進されるため、有機物の含有量を増大させるには結晶化温度を下げる工夫が必要と考えられる。これとは別に、プロトン化されやすい官能基を持つ化合物、例えば金属のクエン酸塩などを合成時に添加することで、1,4-BGや酢酸基へのプロトン化を抑制できる期待がある。

溶媒分子が共有結合を介してシーライト型 LEW 結晶に酸素を供給できないと仮定すると、W に対する O の組成比は LEW の化学量論組成に対して不十分である。DPA (H₃[PW₁₂O₄₀])の O/W 比は 40/12=3.33 である一方、シーライト型 LEW 結晶(LiEuW₂O₈)の O/W 比は 8/2=4.00 である。シーライト型 LEW 結晶は単位胞あたり 4 個の W 原子を含んでいることから、(4.00-3.33)×4=2.68 個の O 原子が不足する。

これに加え、O 原子の不足は Eu(II)や W(V)といった還元種の生成を誘起する可能性がある。これらの非化学量論組成が、サンプル DPA-2h300 の TG 曲線で観測されたステップ IV の重量増加と関係していると考えられる。また、ICP-AES から算出したサンプル DPA-2h300 の化学式は Li_{0.88}Eu_{1.1}W₂O_{8-x}となった。過剰な Eu 原子が Li サイトを占有すると、電子数の増加を補償するため Eu(III)から Eu(II)への還元や W(VI)から W(V)への還元を生じる可能性がある。

6.4.4 室温保管による第二相の生成

サンプル DPA-2h250 は、室温で保管した後も結晶の生成を確認できなかった。このことから、試料には長距離秩序が存在しないと考えられる。一方、サンプル DPA-2h300 ではシーライト型 LEW 結晶が生成したが、室温保管によって新たに第二相が生成した。構造評価

と相図から、第二相は擬シーライト型 LEW 結晶と推察される。さらに内部標準法の結果から、第二相はアモルファス相から結晶化した可能性が高い。

第二相を含む試料の構造評価を行うため、 ^7Li SPE-MAS NMR スペクトルによる局所構造解析を検討した。この結果、焼成、未焼成試料ともに第二相に由来するピークが観測された。

6.4.5 シーライト型LEW結晶の光学特性

グリコサーマル合成によって得た試料は、 Eu^{3+} の $4f-4f$ 遷移に由来する青色励起、赤色発光を示した。このことから、青色→赤色変換蛍光体として有用であることがわかった。

また、サンプルDPA-2h300 とDPA-2h300CのPLスペクトル(Fig. 6-10 (b), (c))はシングレットの $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ 、ダブルットの $^7\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 、カルテットの $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 遷移から構成される。これは同形であるシーライト型NYW: Eu^{3+} のスペクトル形状とよく一致する[6-27]。シーライト型NYW中で Eu^{3+} はYと置換し、 S_4 サイト対称性を有している。

パリティ選択則によると、蛍光イオンが反転対称を持つ場合、電気双極子遷移である $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 遷移は禁制となる[6-28]。しかしながら、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 遷移に由来するPL強度は他の遷移よりも高い。したがって、 Eu^{3+} イオンは反転対称を持たないサイトを占有していると考えられる。これに対して、シーライト型LEW結晶が生成しなかったサンプルDPA-2h250は、一本の幅広いPLピークを示した。これは Eu^{3+} 周辺の環境が多様な状態にあることを示唆している。

DPAに由来する PO_4^{3-} ユニットが WO_4^{2-} ユニットと置換してシーライト型LEWの結晶化を促進する可能性は、6.4.1で述べた。この仮説が正しいならば、酸素欠陥と Eu(II) や W(V) などの還元種は、電荷補償の観点から同時に生成され、両者とも発光効率を低下させる因子となる。DPAを出発物質に用いる前提で発光効率を改善するためには、2価イオン(例えば Mg^{2+})を Li^+ に添加するなどの対策が有効であると考えられる。

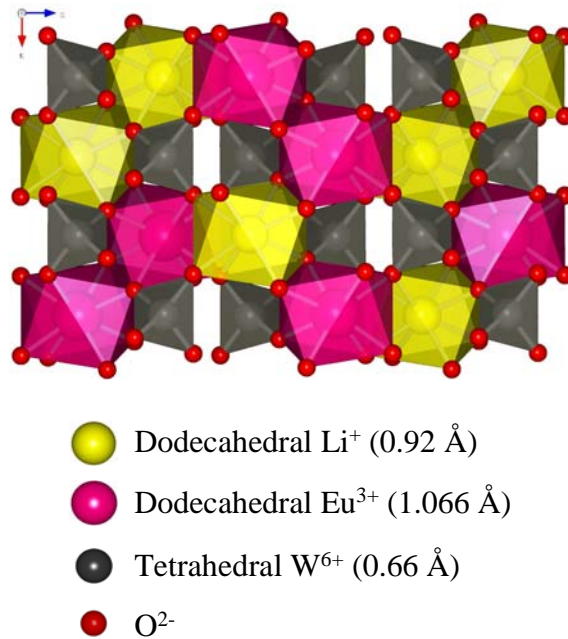


Fig. 6-1 Crystal structure of scheelite-type LEW.

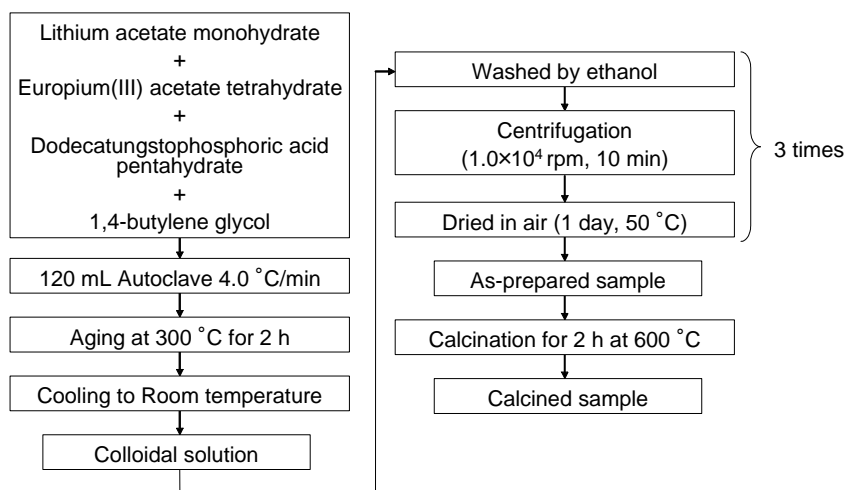


Fig. 6-2 Experimental flow chart of the synthesis of LEW nanoparticles.

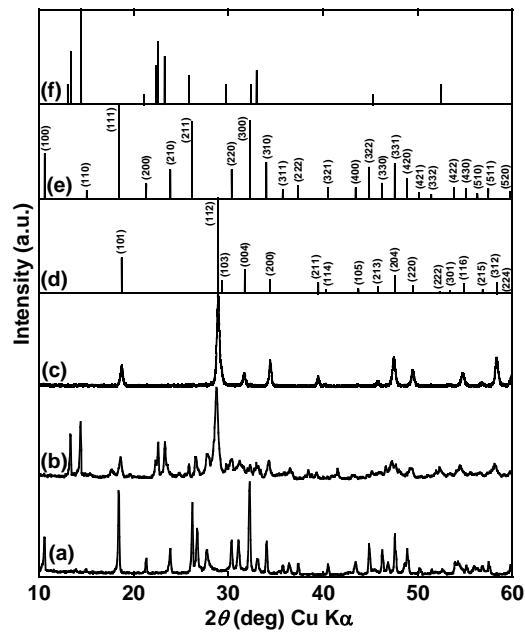


Fig. 6-3 XRD profiles of the samples prepared by different tungsten sources. (a) the sample Li_2WO_4 -2h300, (b) the sample APT-2h300, (c) the sample DPA-2h300, (d) the JCPDS card data for NaYW_2O_8 (No. 48-886), (e) the JCPDS card data for $7\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (No. 35-826) and (f) the JCPDS card data for $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ (No. 28-598). The Miller indices of $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ were not shown in JCPDS database.

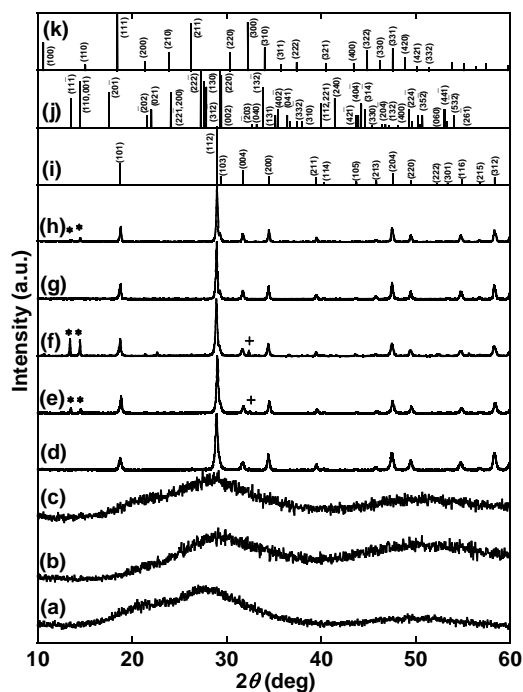


Fig. 6-4 XRD profiles of the samples prepared by different aging temperatures. (a) the sample DPA-2h250 immediately after preparation, (b) the sample DPA- 2h250 nineteen months after preparation, (c) the sample DPA-2h275 immediately after preparation, (d) the sample DPA-2h300 immediately after preparation, (e) the sample DPA-2h300 one day after preparation, (f) the sample DPA-2h300 eighteen months after preparation, (g) the sample DPA-2h300C immediately after preparation, (h) the sample DPA-2h300C one day after preparation, (i) the JCPDS card data for NaYW_2O_8 (No. 48-886), (j) the JCPDS card data for $\beta\text{-KNdW}_2\text{O}_8$ (No. 24-884) and (k) the JCPDS card data for $7\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (No. 35-826). The diffraction peaks marked by an asterisk can be attributed to the secondary phase and the diffraction peaks marked by a plus sign are identified with $7\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

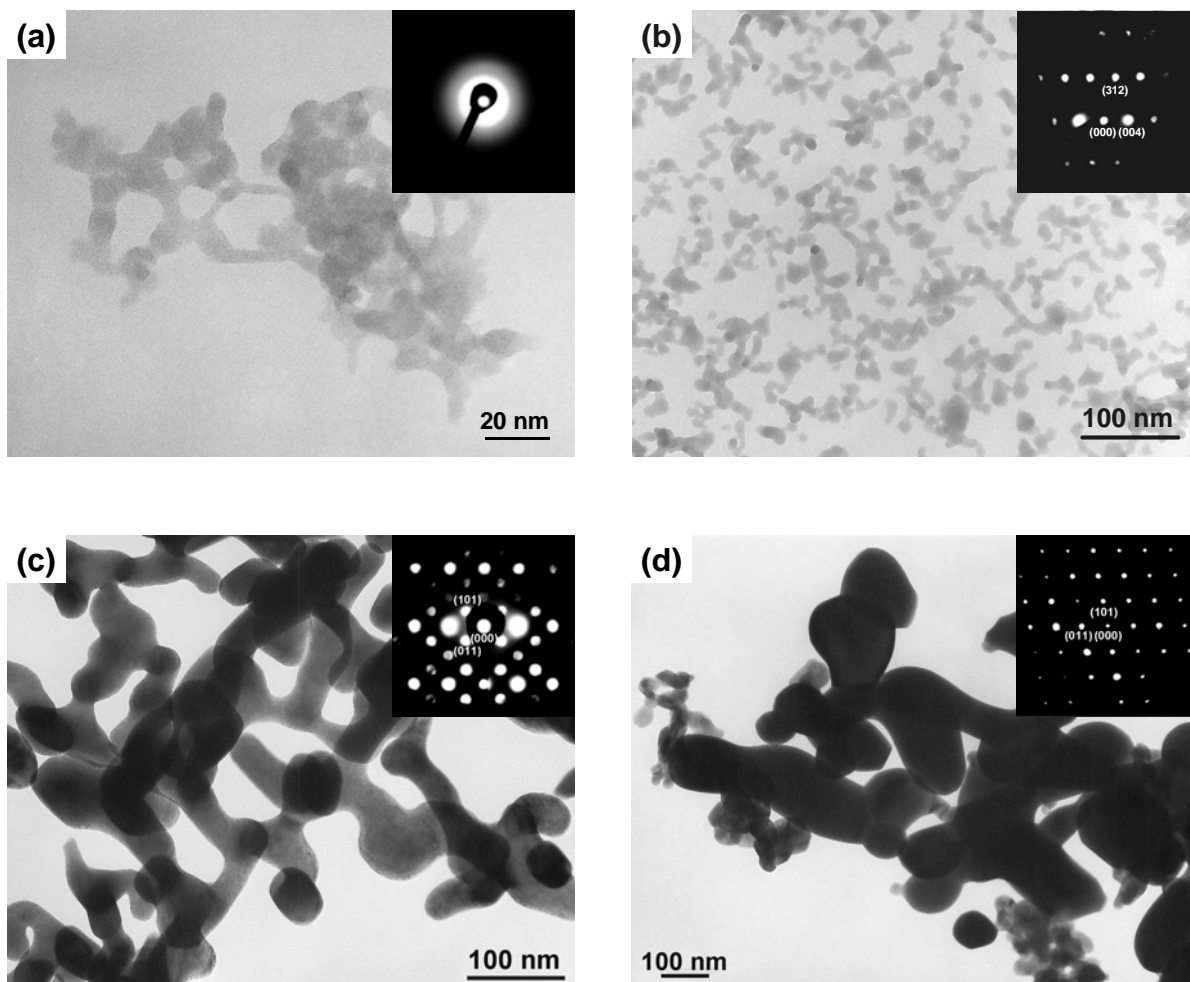


Fig. 6-5 TEM images.

(a) the sample DPA-2h250, (b) the sample DPA-2h275, (c) the sample DPA-2h300, and (d) the sample DPA-2h300C. CBED images are also shown as insets.

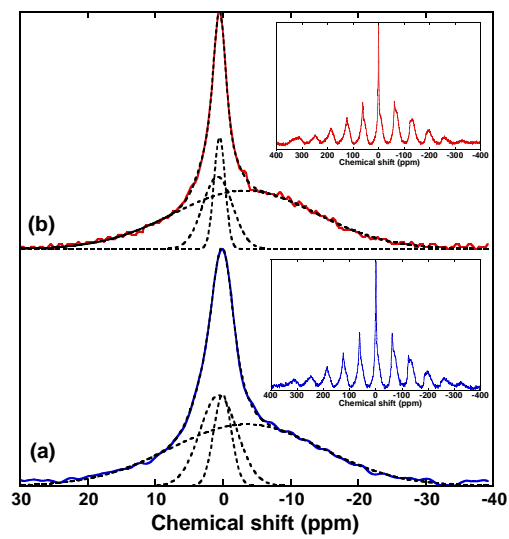


Fig. 6-6 ${}^7\text{Li}$ SPE-MAS NMR spectra.

(a) the sample DPA-2h300 and (b) the sample DPA-2h300C.

(dashed line) decomposed components, (solid line) observed spectra.

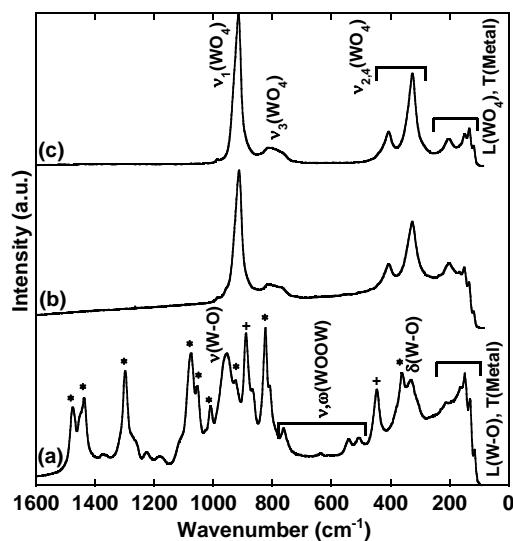


Fig. 6-7 Raman spectra.

(a) the sample DPA-2h250, (b) the sample DPA-2h300 and (c) the sample DPA-2h300C. The peaks marked by an asterisk are identified with 1,4-BG and the peak marked by a plus sign are attributed to an acetic group: ν: vibrational, ω: wagging, δ: bending, L: liberational mode, and T: translational mode.

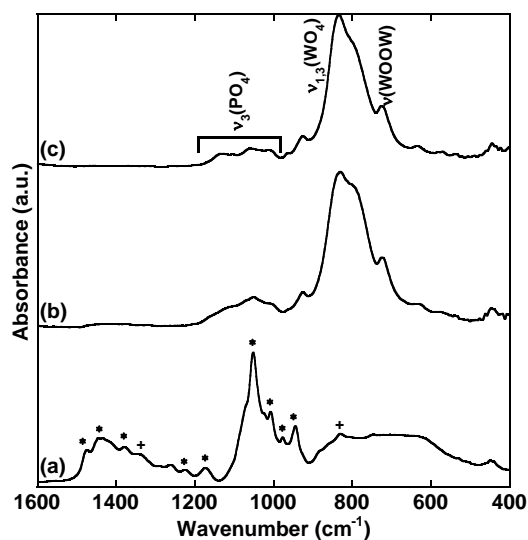


Fig. 6-8 FT-IR spectra.

(a) the sample DPA-2h250, (b) the sample DPA-2h300, and (c) the sample DPA-2h300C. The peaks marked by an asterisk are identified with 1,4-BG and the peaks marked by a plus sign are attributed to an acetic group.

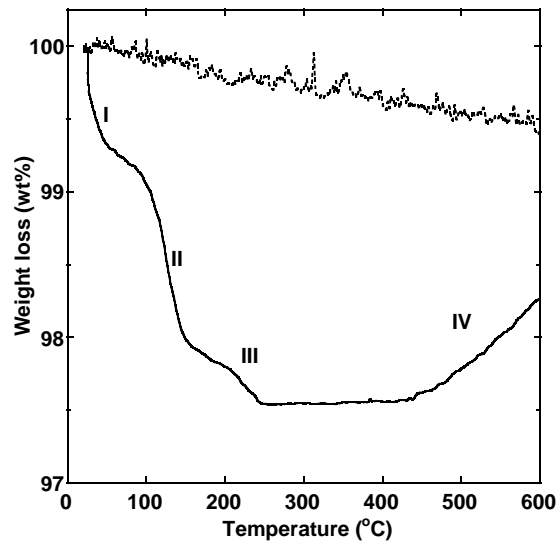


Fig. 6-9 TG profiles.
(dashed line) the sample DPA-2h300C,
(solid line) the sample DPA-2h300.

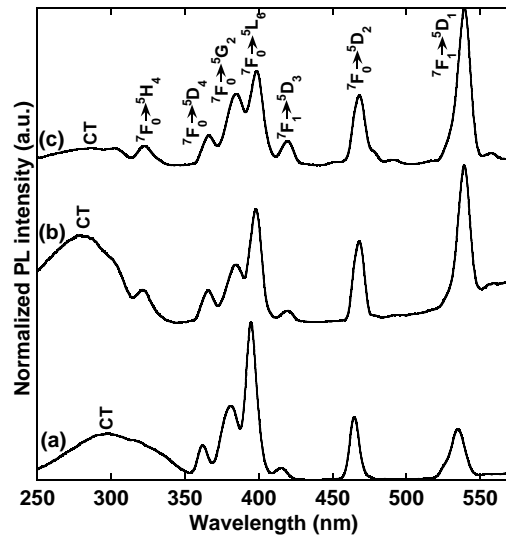


Fig. 6-10 PLE spectra.
 (a) the sample DPA-2h250, (b) the sample DPA-2h300 and (c) the sample DPA-2h300C.

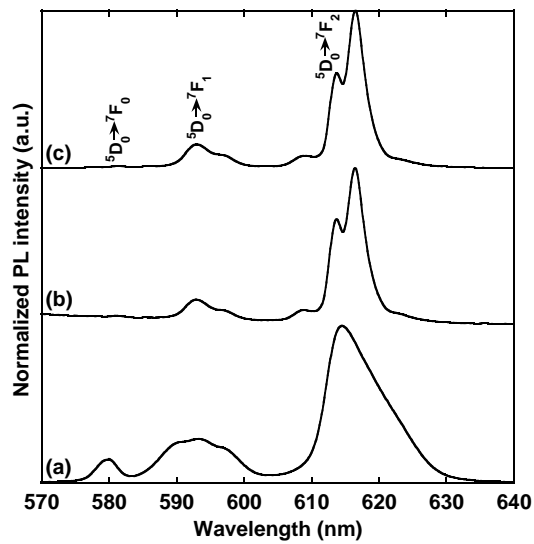


Fig. 6-11 PL spectra.
 (a) the sample DPA-2h250, (b) the sample DPA-2h300 and (c) the sample DPA-2h300C.

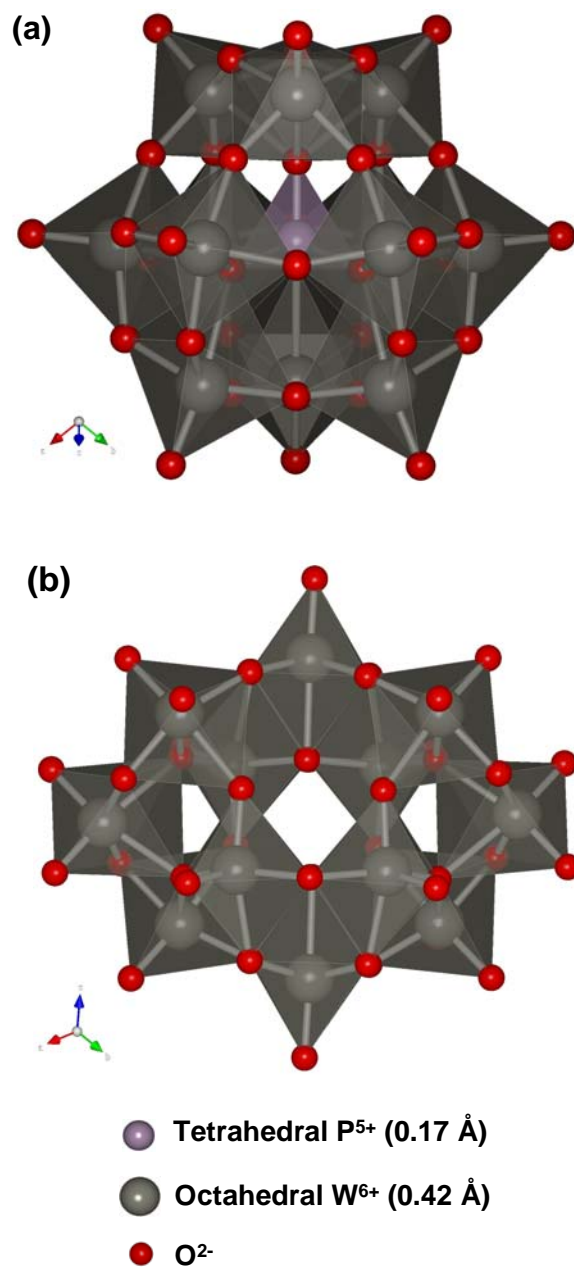


Fig. 6-12 Local structure of polytungstates.
 (a) dodecatungstophosphoric acid, $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ and
 (b) paratungsten ammonium, $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]$.

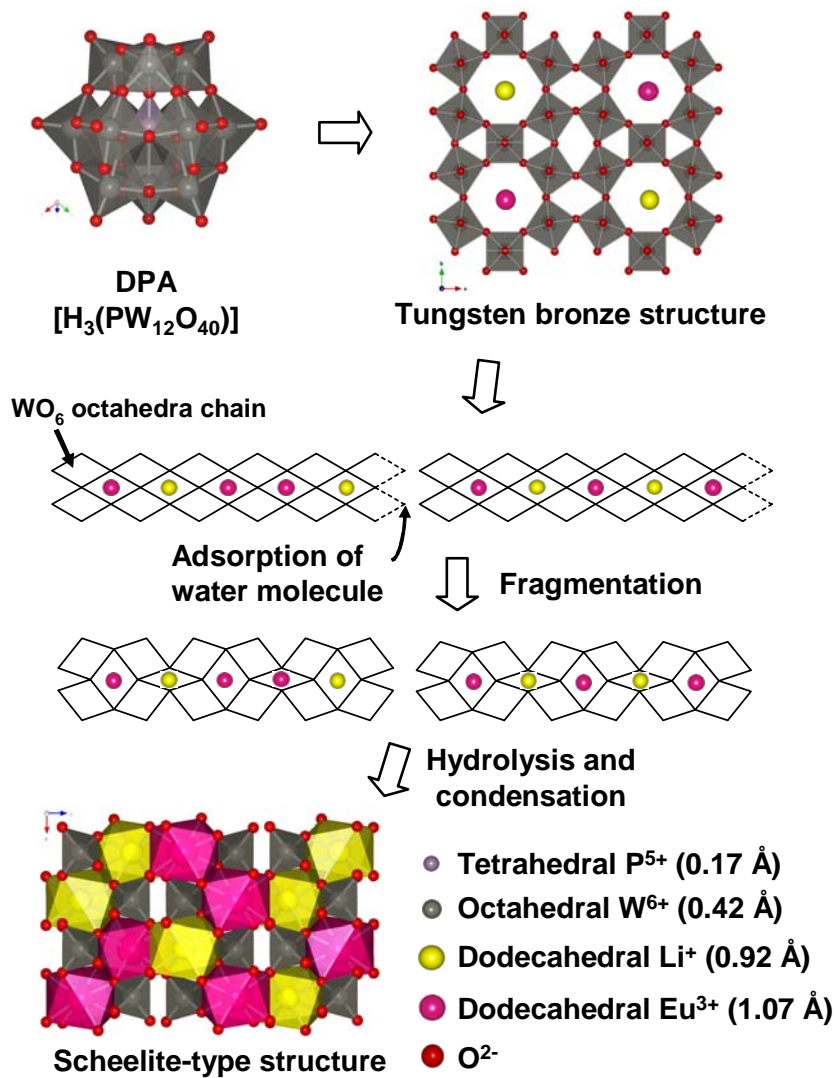


Fig. 6-13 Schematic representation of formation process of the scheelite-type structure.

6.5 結論

W 源にリンタンゲステン酸を用いて 300 °C で 2 h 熟成することで、シーライト型 LEW 結晶が単相で得られた。その一方、250 °C で 2 h 熟成した試料では、明瞭な回折ピークは観測されなかった。TEM 像観察によると、直径約 50 nm の一次粒子が互いに直接接触して合一している様子が観測された。一方、CBED 像では LEW に帰属されるスポットパターンが観測されたことから、ナノ粒子は単結晶ドメインにより構成されている。300 °C 熟成試料で観測された蛍光ピークは Stark 分裂を示し、そのピーク本数は同形のシーライト型 NYW:Eu³⁺ とよく一致した。得られた試料を室温で保管したところ、第二相に由来する回折ピークが新たに出現した。300 °C 熟成試料、および焼成試料を ⁷Li 固体 NMR により解析した結果、これらの試料はシーライト相、第二相、そしてアモルファス相に帰属される 3 本のピークを示した。

第 6 章の参考文献

- [6-1] P. V. Klevtsov, R. F. Klevtsova, “Polymorphism of the double molybdates and tungstates of mono- and trivalent metals with the composition $M^+R^{3+}(EO_4)_2$ ”, *Zh. Strukt. Khim.*, **18**, 419-439 (1977) [Translation: *J. Struct. Chem.*, **18**, 339-355 (1977)]
- [6-2] T. Odaki, K. Takagi, K. Hashimoto, Y. Toda, “Synthesis and Luminescence Properties of Inorganic Phosphors for White Light Emitting Silicone Cap” *J. Jpn. Soc. Colour Mater. (Shikizai Kyokaishi)*, **74**, 495-500 (2001) [in Japanese].
- [6-3] U. Kolitsch, “The crystal structures of phenacite-type $Li_2(MoO_4)$, and scheelite-type $LiY(MoO_4)_2$ and $LiNd(MoO_4)_2$ ”, *Z. Kristallogr.*, **216**, 449-454 (2001).
- [6-4] L. V. Van Uitert, L. F. Johnson, “Energy Transfer Between Rare-Earth Ions”, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3514-3522 (1966).
- [6-5] H. Takebe, T. Murata, K. Morinaga, “Analyses of Local Structure of Rare Earth Ions in Glasses by Phonon Sideband Spectra”, *NEW GLASS*, **17**, 189-195 (2002) [in Japanese].
- [6-6] J. P. M. Van Vliet, G. Blasse, L. H. Brixner, “Luminescence Properties of Alkali Europium Double Tungstates and Molybdates $AEuM_2O_8$ ”, *J. Solid State Chem.*, **76**, 160-166 (1988).
- [6-7] V. G. Kessler, A. N. Panov, N. Y. Turova, A. Y. Borissevitch, “Solution Stoichiometry Control for Pure $LiLaMo_2O_8$ Phases in Sol-Gel Preparation”, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **8**, 1049-1051 (1997).
- [6-8] F. Wang, X. Fan, D. Pi, Z. Wang, M. Wang, “Hydrothermal synthesis and luminescence behavior of rare-earth-doped $NaLa(WO_4)_2$ powders”, *J. Solid State Chem.*, **178**, 825-830 (2005).
- [6-9] N. Xue, X. Fan, Z. Wang, M. Wang, “Synthesis process and luminescence properties of Ln^{3+} doped $NaY(WO_4)_2$ nanoparticles”, *Mater. Lett.*, **61**, 1576-1579 (2007).
- [6-10] P. V. Klevtsov, R. F. Klevtsova, “Single-Crystal Synthesis and Investigation of the Double Tungstates $NaR^{3+}(WO_4)_2$, where $R^{3+}=Fe, Sc, Ga$ and In ” *J. Solid State Chem.*, **2**, 278-282 (1970).
- [6-11] F. Izumi, T. Ikeda, “A Rietveld-analysis program RIETAN-98 and its applications to zeolites”, *Mater. Sci. Forum*, **321**, 198-203 (2000).
- [6-12] M. Vijayakumar, S. Selvasekarapandian, K. Nakamura, T. Kanashiro, R. Kesavamoorthy, “ 7Li MAS-NMR and vibrational spectroscopic investigations of $Li_xV_2O_5$ ($x=1.0, 1.2$ and 1.4)” *Solid State Ionics*, **167**, 41-47 (2004).
- [6-13] V. D. Noto, V. Münchow, M. Vittadello, J. C. Collet, S. Lavina, “Synthesis and Characterization of Lithium and Magnesium Complexes Based on $[EDTA][PEG400]_2$ and $[EDTA]_3[PEG400]_7$ ”, *Macromol. Chem. Phys.* **203**, 1211-1227 (2002).
- [6-14] L. Macalik, J. Hanuza, A. A. Kaminskii, “Polarized raman spectra of the oriented $NaY(WO_4)_2$ and $KY(WO_4)_2$ single crystals”, *J. Mol. Struct.*, **555**, 289-297 (2000).
- [6-15] E. Galluci, C. Goutaudier, G. Boulon, M. T. Cohen-Adad, B. F. Mentzen, “Nonstoichiometric $KY(WO_4)_2$: crystal growth, chemical and physical characterization”, *J. Cryst. Growth*, **209**, 895-905 (2000).
- [6-16] F. Casciani, R. A. Condrate, “The Raman Spectrum of Monetite, $CaHPO_4$ ” *J. Solid State Chem.*, **34**, 385-388 (1980).
- [6-17] A. Kremenović, A. Spasojević-de Biré, F. Bourée, P. Colomban, R. Dimitrijević, M. Davodović and U. B. Mioč, “Structural modifications of dodecatungstophosphoric acid hexahydrate induced by temperature in the 10–358K range. In situ high-resolution neutron powder diffraction investigation”, *Solid State Ionics*, **150**, 431-442 (2002).

- [6-18] Von R. Allmann, “Die Struktur des Ammoniumparawolframates $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ”, *Acta Cryst. B*, **27**, 1393-1404 (1971) [in Germany].
- [6-19] M. T. Averbuch-Pouchot, I. Tordjman, A. Durif, J. C. Guitel, “Structure d'un Paratungstate d'Ammonium $(\text{NH}_4)_6\text{H}_6\text{W}_{12}\text{O}_{42} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ”, *Acta Cryst. B*, **35**, 1675-1677 (1979) [in French].
- [6-20] A. Hüllen, “Struktur und thermischer Abbau des $7\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ”, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **70**, 598-606 (1966) [in Germany].
- [6-21] C. Greskovich, K. W. Lay, “Grain Growth in Very Porous Al_2O_3 Compacts”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 142-146 (1972).
- [6-22] J.-H. Choy, Y.-I. Kim, B.-W. Kim, N.-G. Park, G. Campet, J.-C. Grenier, “New Solution Route to Electrochromic Poly(acrylic acid)/ WO_3 Hybrid Film”, *Chem. Mater.*, **12**, 2950-2956 (2000).
- [6-23] K. P. Reis, A. Ramanan, M. S. Whittingham, “Low-Temperature Hydrothermal Reduction of Ammonium Paratungstate”, *J. Solid State Chem.*, **91**, 394-396 (1991).
- [6-24] I. Tsuyumoto, T. Kudo, “Humidity Sensor Using Potassium Hexagonal Tungsten Bronze Synthesized From Peroxo-polytungstic Acid and Its Resistivity Change Mechanism”, *Mater. Res. Bull.*, **31**, 17-28 (1996).
- [6-25] Z. Zhu, R. Tain, C. Rhodes, “A study of the decomposition behaviour of 12-tungstophosphate heteropolyacid in solution”, *Can. J. Chem.*, **81**, 1044-1050 (2003).
- [6-26] 日本化学会編, “季刊化学総説 20 ポリ酸の化学 金属酸化物分子と集合体の構造と機能”, 第9章 [相間移動型酸化触媒], 学会出版センター (1993).
- [6-27] Z. X. Cheng, S. J. Zhang, J. R. Han, H. C. Chen, X. S. Liu, Y. Y. Yang, J. Yang, “Growth and Optical Properties of $\text{NaY}(\text{WO}_4) \cdot \text{Eu}$ Crystals”, *Cryst. Res. Technol.*, **36**, 135-140 (2001).
- [6-28] S. Fujihara, M. Oikawa, “Structure and luminescent properties of CeO_2 :rare earth ($\text{RE}=\text{Eu}^{3+}$ and Sm^{3+}) thin films”, *J. Appl. Phys.*, **95**, 8002-8006 (2004).

第7章 グリコサーマル法による青色→赤色変換シーライト型NEWナノ蛍光体の作製と特性評価

7.1 緒言

7.1.1 シーライト型LEW結晶の特性評価から抽出された問題点

第6章では、青色→赤色変換可能なシーライト型 LEW 結晶のグリコサーマル合成を試みた。この結果、W 源に DPA を用いて 300 °C で熟成を行った場合にシーライト型 LEW 結晶が単相で生成した。その一方、特性評価から問題点も明らかにされた。第一には、試料に有機物がほとんど含まれていないことが挙げられる。第二の問題は、得られた試料を室温で保管すると、第二相が生成することである。

最初に述べた問題は、粒子形態と蛍光特性の両方に影響していると考えられる。具体的には炭素鎖による立体的反発や、官能基による静電的反発が得られず、一次粒子の合一が促進される。粒子の合一による粒子径の増大は、光の散乱効率を増大する要因となる。さらに蛍光特性においても、表面欠陥のキャッピングが困難となるため、欠陥準位への非放射緩和を抑制できずに *IQE* が低下する。

有機物がほとんど吸着しない原因は、W 源に用いた DPA が有機溶媒をプロトン化し、静電反発によって吸着を阻害したためと考えられる。したがって、触媒作用を持たない W 源を出発物質に選んで合成を行うか、もしくは DPA の触媒作用を抑制できるような反応条件を模索する必要がある。しかし、DPA 以外の W 源を用いるとシーライト型 LEW 結晶は単相で得られなかった。また、熟成温度を 300 °C から 250 °C へ下げると、今度はシーライト型 LEW 結晶が結晶化しなくなる問題がある。

グリコサーマル処理によってシーライト型 LEW を完全に結晶化できれば、二番目に述べた問題点は解決できると考えられる。しかしながら、結晶化を促進するため高温・長時間の熟成を行うと、今度は粒子同士の合一がさらに進行する可能性が高い。

7.1.2 低温合成可能なシーライト型化合物の選択

7.1.1で述べた問題点を同時に解決するには、シーライト型LEW結晶よりも低温で結晶化する材料を選択する必要がある。さらに、生成物が多形転移しないことが望ましい。その一方、光学特性が良好な材料を選択する必要がある。

シーライト型化合物は大きくタングステン酸塩とモリブデン酸塩に分けられる。報告によると、 Eu^{3+} を含む系ではタングステン酸塩のほうが高いPL強度を示す[7-1]。また、複合タングステン酸塩 AEuW_2O_8 の結晶系はAカチオンの種類に依存し、 $\text{A}=\text{Li}, \text{Na}$ の場合は正方

晶、A=K, RbまたはCsの場合は三斜晶または単斜晶となる[7-2]。このうちA=Na、すなわちシーライト型 NaEuW_2O_8 (NEW)はシーライト型LEW結晶と同様、濃度消光をほとんど示さない[7-3]。シーライト型NEWはシーライト型LEW結晶と同じ空間群 $I4_1/a$ に分類され、酸素が8配位した Eu^{3+} の周辺を WO_4 ユニットが取り囲んだ構造をとる。シーライト型NEW結晶における Eu^{3+} 間の距離は約4 Åと見積もられている[7-4]。

一方、ガラスマトリックス中では Eu^{3+} 間の距離が3.9 Åでも濃度消光が起こる[7-5]。このことから、シーライト型NEW結晶では Eu^{3+} 間の相互作用が金属の配位多面体ユニットにより遮蔽されていると考えられる。さらにNEW結晶はシーライト型以外の多形を持たないため、第6章で問題だった第二相の生成を抑制できる可能性が高い。このような背景から、本章ではシーライト型NEW結晶のグリコサーマル合成に関して検討し、その特性評価を行った。

7.2 研究目的と概要

第6章で抽出された問題点を解決するため、本章では多形を持たないシーライト型NEW結晶を選択し、そのグリコサーマル合成を検討した。検討の順序は、最初にシーライト型NEWの結晶化が可能かどうかの見通しを得るため、シーライト型LEW結晶の場合と同様に300 °Cでの合成を試みた。このとき、DPA以外のW源を用いた場合でもシーライト型NEW結晶が生成するかどうかを検討した。次に室温保管の前後でXRDプロファイルを測定し、第二相に由来する回折ピークが観測されるかどうかを検討した。この確認は、次に述べる300 °Cよりも低い温度で合成した試料についても同様に行った。

300 °Cでのグリコサーマル合成によってシーライト型NEW結晶が生成したため、次に粒子特性ならびに蛍光特性の改善を目的として、試料が有機物を含む熟成条件を模索した。DPAは、加熱されるとプロトン化された構造水が徐々に放出される[7-6]。この構造水が有機物をプロトン化する可能性を考慮して、300 °Cより低温でのグリコサーマル合成を検討した。

シーライト型NEWが結晶化する温度を探索する一方、第6章で指摘した PO_4 と WO_4 ユニットの置換についても追究した。具体的にはAPTを用いた場合など、元来Pを含まない出発物質とP源を混合してグリコサーマル合成を行った。得られた試料の構造評価から、P源の添加によってシーライト型NEWの結晶化が促進されるかどうか議論した。

シーライト型NEW結晶の生成と、室温保管による第二相の生成はXRDを用いて確認した。次に有機物の含有量と、その存在状態に関してFT-IRと熱重量分析から議論した。合成試料の元素組成はXRFにより決定した。粒子特性とその微細構造に関してはTEM像観

察を行い、粒子の形態と有機物含有量との関係を検討した。最後に光学特性評価を行い、得られた結果から蛍光特性に寄与する因子を考察した。

7.3 実験方法

7.3.1 試薬

第7章で用いた試薬の一覧をTable 7-1にまとめた。

Table 7-1 List of reagents.

Reagent (Abbreviation)	Purity	FW	Maker
1,4-Butylene glycol (1,4-BG)	>97.0%(GC) 500 mL	90.12	Kanto Kagaku
Europium(III) acetate trihydrate	>99.9% 25 g	383.14	Soekawa Chemical
Sodium acetate	>98.5%(T) 25 g	82.03	Kanto Kagaku
Dodecatungstophosphoric acid hexahydrate (DPA)	EM Grade	2880.50	TAAB
Sodium tungstate dihydrate	>99.0~100.5% 25 g	261.73	Kanto Kagaku
Ammonium paratungstate pentahydrate (APT)	25 g	3132.52	Wako Chemical
Ammonium dihydrogenphosphate	25 g	115.03	Kanto Kagaku

7.3.2 試料の合成方法

ガラス内筒に 1,4-BG 50.0 mL を加え、続いて酢酸ナトリウム (>99.9%, 関東化学) 2.500 mmol (0.205 g)、酢酸ユウロピウム(III) 3水和物 (>99.9%, 添川理化学) (2.500 mmol (0.958 g))およびW源を加えた。W源の投入量は、DPAならびにAPTの場合では0.417 mmol (DPA: 1.200 g, APT: 1.305 g)とした。これに対して、タングステン(VI)酸ナトリウム 2水和物 (Na₂WO₄, 関東化学)を用いた場合では5.000 mmol (1.309 g)添加した。Na₂WO₄はNa源としても働くため、他のNa源は投入しなかった。ガラス内筒をオートクレーブにセットし、昇温速度 4.0 °C で所定の温度まで昇温して、そのままの温度で 2 h 熟成した。熟成温度は 175~300 °C の範囲とした。熟成終了後に空冷を行い、分散液を得た。

得られた分散液を遠心沈殿管に注ぎ、メタノール変性アルコールを添加した。この分散液を遠心分離 (1.0×10⁴ rpm, 10 min)することで粉体を沈降させた。アルコール洗浄および遠心分離の行程を合計 3 回行った後、送風乾燥 (50 °C, 1 day)することで粉体試料を得た。合成手順のフローチャートをFig. 7-1に示す。サンプル名は(W源)-(熟成時間)(熟成温度)とした。なお、添加物としてリン酸二水素ナトリウムを加えた場合は、サンプル名の末尾にPを添えた。

7.3.3 試料の評価方法

第2章で述べたうち、XRD, TEM, XRF, TG-DTA, FT-IR, PL, PLEによる評価を行った。これに加え、内部標準法(2.1.4参照)による結晶相の定量化を行った。LEWと同様、これらの評価はXRDを除いて試料の合成後から最低1日経過後に行った。

7.4 実験結果

7.4.1 XRDプロファイル

7.4.1.1 異なるW源を用いて得られた試料

Na_2WO_4 , APT, DPAを用いた合成試料のXRDプロファイルをFig. 7-2 (a), (c), (e)に、それぞれ示す。シーライト型NEW結晶の構造はシーライト型LEW結晶と同様、未だ解析されていない。このため、同形であるシーライト型NYW (JCPDS No. 48-886)のXRDパターンをFig. 7-2 (f)に示す。固相反応によって合成したシーライト型NEW結晶のXRDプロファイルは、シーライト型NYWのJCPDSパターンと同様の形状を示す[7-1]。このことから、シーライト型NEW結晶の面指数はシーライト型NYWのJCPDSパターンを代用して帰属できると考えられる。サンプル $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{h}300$ のXRDプロファイル(Fig. 7-2 (d))は、原料に用いた Na_2WO_4 の回折パターン(Fig. 7-2 (g))とよく一致した。これに対して、W源にDPAを用いた場合(Fig. 7-2 (e))では、観測されたすべてのピークがシーライト型NEW結晶に帰属された。APTを用いた場合(Fig. 7-2 (c))では、シーライト型NEW結晶に加え、 $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ (JCPDS No. 28-598)に帰属される回折ピークが同時に観測された。

7.4.1.2 リン酸二水素アンモニウムを添加して得られた試料

サンプルAPT $\cdot 2\text{h}300\text{P}$ のXRDプロファイル(Fig. 7-2 (d))では、回折ピークの大部分がシーライト型NEW結晶に帰属された。その他の回折ピークは $\text{WO}_3\cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS No. 35-270)に帰属される。これに対し、サンプル $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{h}300\text{P}$ では、P源の添加によって Na_2WO_4 の(111)面に帰属されるピーク強度が相対的に上昇した(Fig. 7-2 (b))。

7.4.1.3 低温合成によって得られた試料

W源にDPAを用いて300 °C 熟成を行うと、シーライト型NEW結晶が単相で得られた。次にシーライト型NEWが結晶化する温度範囲を調べるため、W源をDPAに固定して低温合成を試みた。熟成温度を種々変更した結果から、200 °Cまで熟成温度を下げててもシーライト型NEW結晶が得られた(Fig. 7-3 (a)~(d))。一方、熟成温度を175 °Cに下げた場合では、ブロードな回折ピークのみが観測された(Fig. 7-3 (e))。このことから、シーライト型NEWはほとんど結晶化していないと考えられる。以上の結果を踏まえ、200~300 °Cの範囲で熟成した試料をさらに室温で保管し、第二相が生成するか追跡した。

7.4.1.4 室温で保管した試料

試料のXRDプロファイル(Fig. 7-4 (a)~(c))によると、5ヶ月間室温で保管した後でもシーライト型NEW結晶に由来するピークだけが観測された。

次にシーライト型 NEW 結晶の量が室温保管により増減するか調べるため、内部標準法(2.1.4 参照)によって $I_{\text{scheelite}}/I_{\text{MgO}}$ 比を算出した。これと同時に、試料の結晶性を比較する目的で、第一強線の FWHM を算出した。ピークの FWHM は、回折ピークを擬 Voigt 曲線でフィッティングして求めた。

Table 7-2に $I_{\text{scheelite}}/I_{\text{MgO}}$ 比とピークのFWHMをまとめた。これによると、両者とも室温保管の前後で顕著な変化は見られない。一方、熟成温度を下げると $I_{\text{scheelite}}/I_{\text{MgO}}$ 比は減少した。FWHMは 300 °C熟成と 250 °C熟成の間でほとんど変化しなかった。ところが 200 °C熟成した試料では 0.36 と、高温熟成試料よりも大きな値を示した。

Table 7-2 The $I_{\text{scheelite}}/I_{\text{MgO}}$ ratio and peak FWHM.

Sample	$I_{\text{scheelite}}/I_{\text{MgO}}$ ratio		Peak FWHM (deg)	
	as-prepared	5 months after preparation	as-prepared	5 months after preparation
DPA-2h200	5.5	5.9	0.36	0.38
DPA-2h250	6.6	6.4	0.29	0.26
DPA-2h300	7.9	8.2	0.28	0.26

7.4.2 XRFから求めた元素組成

XRFにより求めた元素組成をTable 7-3に示す。熟成を低温で行った場合ほど、Na/Eu比と(Na+Eu)/W比は低下した。これに加え、元素分析ではW源に用いたDPAに由来するPが検出された。Pは 300 °C熟成試料にはほとんど含まれないが、250 °C以下で熟成を行った場合には、約 4 at%が残存していた。

Table 7-3 Results of Elemental analysis measured by XRF.

Sample	Element (at%)				Compositional ratio		
	Na	Eu	W	P	Na/Eu	(Na+Eu)/W	P/W
DPA-2h200	17.41	25.51	53.32	3.76	0.68	0.80	0.07
DPA-2h250	18.08	25.76	51.97	4.19	0.70	0.84	0.08
DPA-2h300	22.05	24.85	52.67	0.43	0.89	0.89	0.01
Nominal	25.00	25.00	50.00	0.00	1.00	1.00	0.00

7.4.3 TGプロファイル

250 と 300 °C 熟成試料のTGプロファイル(Fig. 7-5 (a))では、260 °Cまでに2段階の重量減少(I, II)が観測された。続く400~600 °Cの温度領域では、重量はいったん増加した(III)。250, 300 °C 熟成試料の試料重量は、ステップIIIでどちらも0.72 wt%増加した。これとは逆に、600~700 °Cにかけては重量減少が観測された(IV)。ステップIは洗浄に用いたアルコールと吸着水の脱着に、ステップIIは1,4-BGと酢酸基の分解に、それぞれ帰属される。ステップIIIはシーライト型LEW結晶と同様、酸素の収着に起因すると考えられる。その一方、ステップIVは表面水酸基の脱着に帰属される。

200 °C 熟成試料だけは、ステップIIIに相当する温度範囲で重量減少を示した。この領域は溶媒に用いた1,4-BGの沸点(230 °C)よりも高温である。したがって、試料に配位した、もしくはアモルファス部分に含まれる有機物が熱分解している可能性がある。1000 °Cまで昇温した時点での試料重量から、有機物の含有率を算出した。この結果、サンプルDPA-2h300では3.4 wt%、サンプルDPA-2h250では7.9 wt%、サンプルDPA-2h200では11.0 wt%と算出された。

7.4.4 FT-IRスペクトル

FT-IRスペクトル(Fig. 7-6 (a)~(c))によると、すべてのサンプルで WO_4 の伸縮振動に由来するピークが観測された。200 °C熟成試料では、これに加えて PO_4 の伸縮振動による吸収が1000~1150 cm^{-1} にかけて見られた。前者はシーライト型NEW結晶中の WO_4 ユニットに帰属される[7-7,8]。これに対して、後者は出発物質に用いたDPAに起因する。

その他に観測された吸収ピークは、主にアルキル基とカルボキシル基に帰属される。これらは出発物質に用いた1,4-BGと金属酢酸塩に由来する[7-9,10]。200 °C熟成試料では、1650 cm^{-1} 付近の吸収ピークが新たに観測された。これは表面吸着水のOH伸縮振動に帰属される[7-11]。

7.4.5 TEM像

サンプルDPA-2h300とDPA-2h250のTEM像(Fig. 7-7 (a), (b))では、一次粒子が合一して凝集している様子が観測された。これに対し、200 °C熟成試料(Fig. 7-7 (c))では複数の粒子が互いに接触しているが、粒子同士の合一は顕著には見られない。TEM像から見積もった一次粒子径は、熟成温度によらず約25 nmだった。一方、XRD測定でハローパターンを示した175 °C熟成試料(Fig. 7-7 (d))では、粒子同士が合一している様子が観測された。

7.4.6 PLおよびPLEスペクトル

合成試料のPLEスペクトル(Fig. 7-8)によると、観測されたピークのほとんどが Eu^{3+} の

4f-4f遷移に帰属される。短波長側に見られるブロードなピークは、シーライト型LEW結晶と同様にCT遷移に由来する[7-2]。これに対して、PLスペクトル(Fig. 7-9)では、観測された全てのピークがEu³⁺の4f(⁵D₀)→4f(⁷F_J)遷移に帰属される。PL強度の最大値は、300 °C熟成試料では3.2、250 °C熟成試料では62.8、200 °C熟成試料では269.0と、低温で熟成するほど増加した。

次に蛍光バンド幅を通常の測定条件である3 nmから1 nmに狭めて、サンプルDPA-2h200のPLスペクトルを測定した(Fig. 7-9のインセット)。この結果、4f(⁵D₀)→4f(⁷F_J)に帰属されるPLピークは4本に分かれて観測された。

7.5 考察

7.5.1 シーライト型化合物の結晶化挙動

異なるW源を用いて得られた生成物を比較してみると、LEW系とNEW系は互によく類似した結果を示すことがわかる(Table 7-4)。DPAがシーライト型化合物の合成に適している理由は、6.4.1で述べたように(i) WO₆ユニットが解裂しやすい結合状態であること、(ii) DPAに含まれるPO₄ユニットがWO₄ユニットと置換して結晶化を容易にする、という二点が影響していると考えられる。

ポリ酸をW源に用いるとシーライト型化合物が得られた一方、Na₂WO₄とLi₂WO₄はグリコサーマル処理に対して反応性を示さなかった。Na₂WO₄は水溶性であることから、グリコサーマル反応中にほとんど溶解しなかった可能性がある。水熱合成法を用いることで原料の溶解を促進し、反応性を向上できると推察される。

Table 7-4 Product obtained by the different starting materials.

Starting material	Product	
	LEW	NEW
DPA	LEW	NEW
APT	LEW, Li ₂ W ₂ O ₇	NEW, Na ₂ W ₃ O ₁₀
A ₂ WO ₄ (A=Li or Na)	Li ₂ WO ₄	Na ₂ WO ₄

グリコサーマル合成によって得たシーライト型LEW結晶では、合成試料に含まれるアモルファス部分から第二相が生成する可能性を指摘した。これに対してシーライト型NEW結晶では、5ヶ月間の室温保管後も第二相に由来する回折ピークは観測されなかった。

熟成温度を低下させるとI_{scheelite}/I_{MgO}比が減少した理由は、低温で合成した試料ほどアモルファス部分が多く含まれているためと考えられる。しかしながら、室温保管による第二

相の生成は、いずれの試料でも観測されなかった。また、ピーク FWHM も室温保管では変化しなかった。これらの結果から、シーライト型 NEW 結晶の結晶特性は室温保管しても変化しないと推測される。

シーライト化合物 ABM_2O_8 では、AカチオンとBカチオンのサイズ比、 r_A/r_B 比が 1 に近いほど低温で安定に存在する[7-12]。LEWの r_A/r_B 比は $r_{Li}/r_{Eu}=0.92(\text{\AA})/1.066(\text{\AA})=0.86$ であるのに対し、シーライト型NEW結晶では $r_{Na}/r_{Eu}=1.18(\text{\AA})/1.066(\text{\AA})=0.94$ と、より 1 に近い[7-13]。このため、シーライト型LEW結晶よりも低温で生成し、なおかつ室温保管に対しても構造変化が起こりにくいものと考えられる。

300 °C 熟成して得られたシーライト型 LEW 結晶は、粒子同士が配位してネックを形成している様子が観測された。また、一次粒子径は 275 °C 熟成試料と比較して増大した(Fig. 6-5 (b), (c)参照)。これは粒子間での表面拡散に加えて、固液界面での物質移動が起こっていたことを示唆している。一方、250 °C 熟成して得られたシーライト型 NEW 結晶では、粒子間の配位は進んでいるものの、一次粒子径の増大はあまり顕著には見られない。これは Li よりも Na のほうが 1,4-BG に対して溶解しにくく、このため溶質からの物質移動の速度が低下するためと考えられる。

シーライト型 NEW 結晶が生成する 175~200 °C にかけての粒子形態の変化は、シーライト型 LEW 結晶の場合(250~275 °C 熟成試料)とよく類似している。このことから、シーライト型 NEW 結晶においてもタンゲステンブロンズ構造のような鎖状、あるいはネットワーク構造を持つ前駆物質が生成し、次に 1,4-BG や水分子の吸着によって前駆物質の断片化が起こりやすくなる。次に有機物の脱離と重縮合過程が起こることで金属原子が移動できるようになり、結晶化が進むものと推察される。

7.5.2 リン酸二水素アンモニウムの添加による結晶化促進

APTにP源を添加したところ、シーライト型NEW結晶をほぼ単相で得ることができた。シーライト型NEW結晶は、シーライト型LEW結晶と同様に、 WO_4 ユニットによって構成される(6.4.1 参照)。このため、シーライト型NEWの結晶化には WO_6 から WO_4 への短距離秩序の構造変化を生じる必要がある。 Na_2WO_4 やAPTの場合では、 WO_6 鎖が開裂して WO_4 ユニットへ構造変化することになる。一方、DPAを用いた場合では、DPAに含まれる PO_4 ユニットがシーライト型NEW結晶の核生成に必要な WO_4 ユニットの役割を代わりに果たしている可能性がある。これによって、 PO_4 を含まない他のW源と比較して、シーライト型NEWの結晶化が促進されたものと考えられる。

7.5.3 有機物とリン酸基の含有状態

TG 曲線から、熟成温度を低下させると有機物の含有率が向上した。 $I_{\text{scheelite}}/I_{\text{MgO}}$ 比を考慮すると、有機物は粒子表面に吸着している可能性と、試料の非晶質部分に含有される可能性がある。FT-IR スペクトルから、試料に含まれる有機物としては 1,4-BG と原料由来の酢酸基が考えられる。また、 PO_4 の振動モードに由来するピークが観測されたことから、シーライト型 LEW 結晶と同様に PO_4 ユニットの WO_4 ユニットの置換固溶していると考えられる。

7.5.4 非化学量論組成

TG 曲線から判断すると、200 °C 熟成試料は高温熟成試料と比較して有機物を多く含有している。これにより立体的・静電的な反発力が働くようになり、結果的に粒子同士の合一を抑制できたものと考えられる。その一方、Na/Eu 比は低温で熟成を行った場合ほど低下した。この問題はシーライト型 LEW 結晶から引き続き解決できていないが、Na、もしくは Li の仕込み比を増やすことで改善できると考えられる。

7.5.5 表面の不動態化による蛍光特性の向上

シーライト型 NEW 結晶の含有量と結晶性は、どちらも低温で熟成を行った試料ほど低い結果となった。しかしながら、200 °C 熟成試料の PL 強度は他の高温熟成試料と比較して大きく上回っている。この原因として、シーライト型 NEW 結晶とは別の相、例えばアモルファス相に含まれる Eu^{3+} 由来の発光が考えられる。また、試料は有機物を含有していることから、 Eu^{3+} 錯体のような化合物からの発光を測定している可能性がある。これらを検討するため、蛍光バンド幅を狭めて PL スペクトルを測定した。この結果、PL スペクトルはシーライト型 LEW 結晶や、過去に報告されている NYW:Eu³⁺ と同様に Stark 分裂していることがわかった。したがって、観測された発光はシーライト型 NEW 結晶に由来すると考えられる。

高温熟成によってシーライト型 NEW 結晶の結晶性は増す一方、有機物の含有量が減少するため表面欠陥の被覆率は低下する。これにより、欠陥準位への非放射緩和が生じる可能性は増加すると考えられる。ここでは結晶性の向上と比較して、表面の不動態化による非放射緩和の抑制が蛍光強度に大きく寄与していると解釈できる。

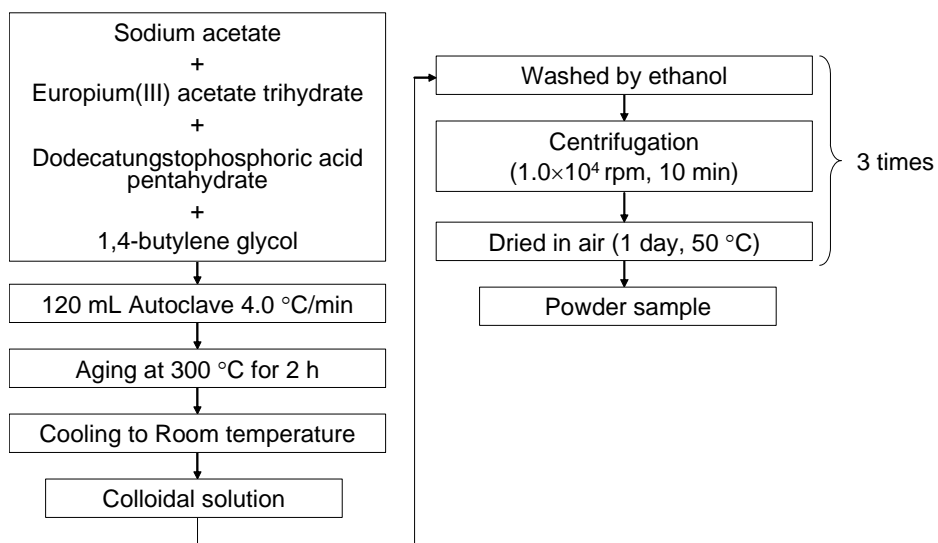


Fig. 7-1 Experimental flow chart of the synthesis of NEW nanoparticles.

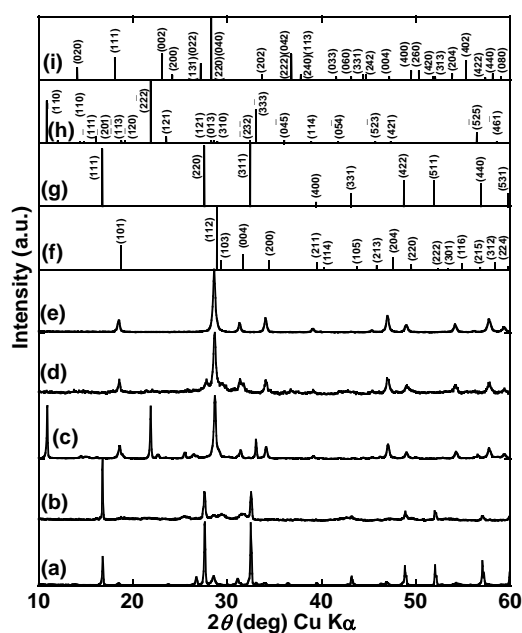


Fig. 7-2 XRD profiles.

(a) the sample Na_2WO_4 -2h300, (b) the sample Na_2WO_4 -2h300P, (c) the sample APT-2h300, (d) the sample APT-2h300P, (e) the sample DPA-2h300, (f) the JCPDS card data for NYW (No. 48-886), (g) the JCPDS card data for Na_2WO_4 (No. 12-772), (h) the JCPDS card data for $\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$ (No. 56-901), and (i) the JCPDS card data for $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (No. 35-270).

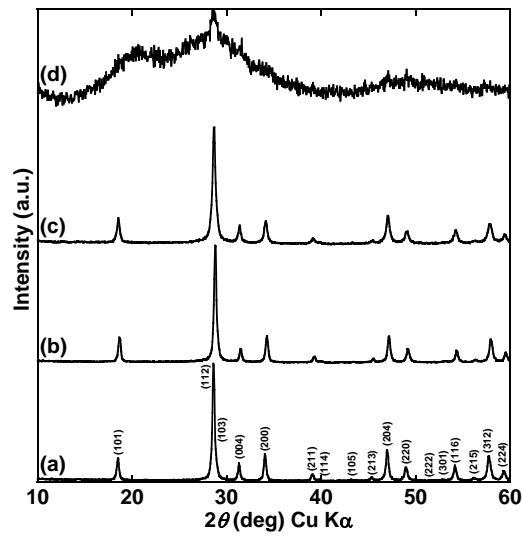


Fig. 7-3 XRD profiles of the samples immediately after preparation. (a) the sample DPA-2h300, (b) the sample DPA-2h250, (c) the sample DPA-2h200 and (d) the sample DPA-2h175. The Miller indices for NYW (JCPDS No. 48-886) are also shown in.

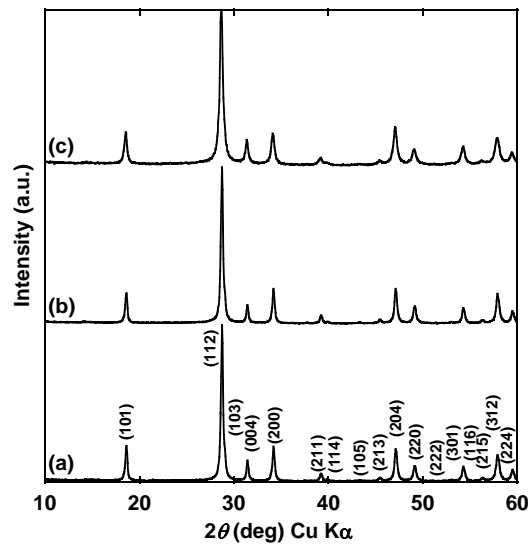


Fig. 7-4 XRD profiles of the samples 5 months after preparation. (a) the sample DPA-2h300, (b) the sample DPA-2h250 and (c) the sample DPA-2h200. The Miller indices for NYW (JCPDS No. 48-886) are also shown in.

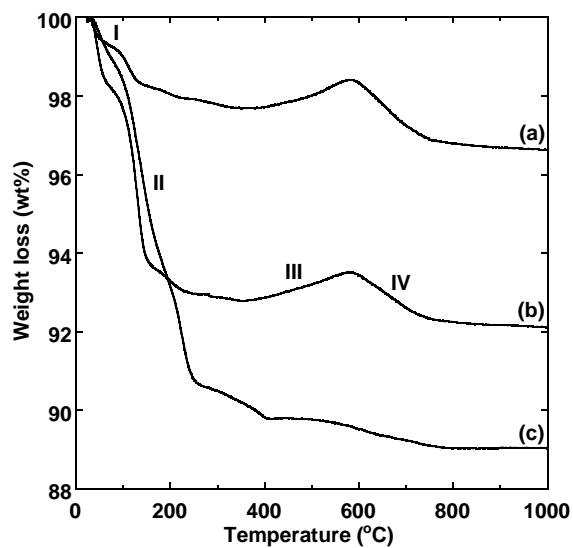


Fig. 7-5 TG profiles.

(a) the sample DPA-2h300, (b) the sample DPA-2h250 and (c) the sample DPA-2h200.

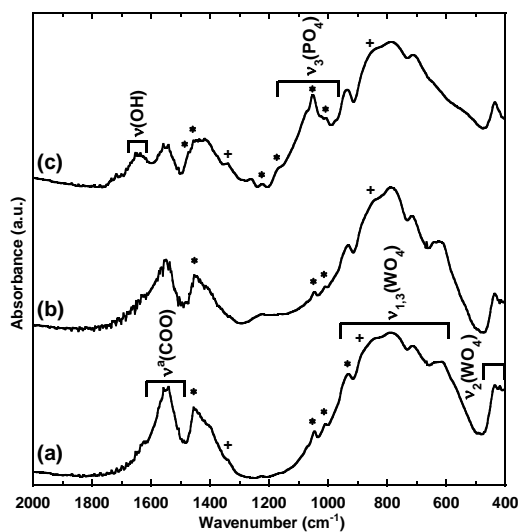


Fig. 7-6 FT-IR spectra.

(a) the sample DPA-2h300, (b) the sample DPA-2h250 and (c) the sample DPA-2h200. The peaks marked by an asterisk are identified with 1,4-BG and the peak marked by a plus sign are attributed to an acetic group: ν : vibrational mode, a : asymmetric mode.

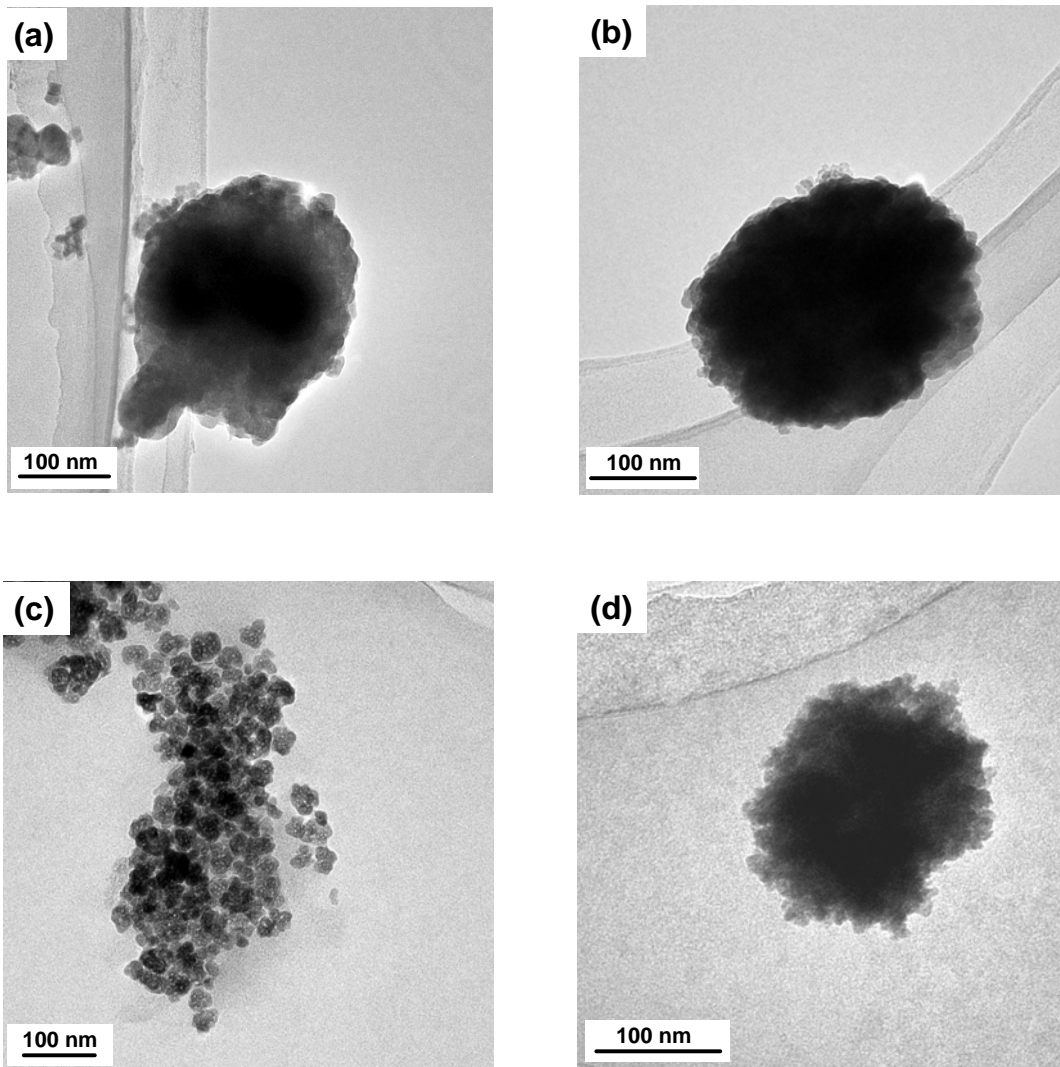


Fig. 7-7 TEM micrographs.

(a) the sample DPA-2h300, (b) the sample DPA-2h250,
(c) the sample DPA-2h200, and (d) the sample DPA-2h175.

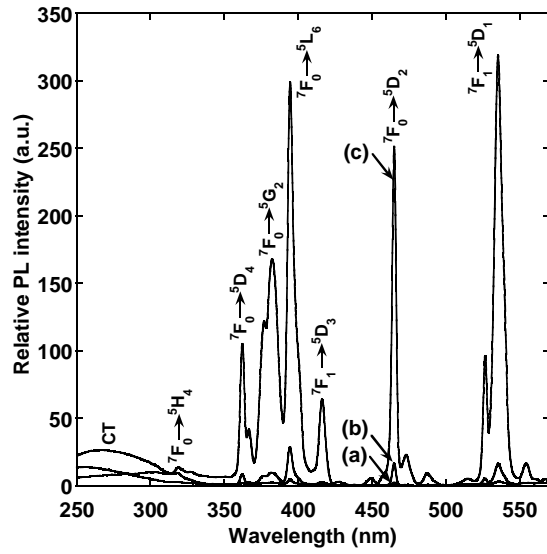


Fig. 7-8 PLE spectra.

(a) the sample DPA-300, (b) the sample DPA-2h250 and (c) the sample DPA-2h200.

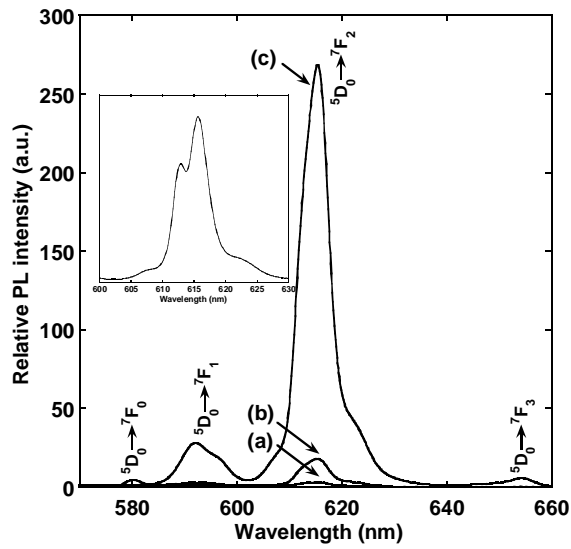


Fig. 7-9 PL spectra.

(a) the sample DPA-300, (b) the sample DPA-2h250 and (c) the sample DPA-2h200.

7.6 結論

シーライト型 NEW ナノ蛍光体のグリコサーマル合成について検討した。W 源を種々変更した結果、LEW と同様に DPA を用いると単相でシーライト型 NEW が得られた。低温合成を検討した結果、シーライト型 NEW は 200~300 °C の範囲で熟成した場合に得られた。これらの試料は、5 ヶ月間の室温保管後も単相を維持していた。TG 曲線から見積もった有機物含有量は熟成温度が低温化するにつれ増大し、200 °C 熟成では 11 wt% と算出された。光学特性評価から、PL 強度は熟成温度が低温であるほど増加した。この要因として、有機物の吸着が表面の不動態化を促進したことによる非放射緩和の抑制が考えられる。

第7章の参考文献

- [7-1] T. Odaki, K. Takagi, K. Hashimoto, Y. Toda, "Synthesis and Luminescence Properties of Inorganic Phosphors for White Light Emitting Silicone Cap", *J. Jpn. Soc. Colour Mater. (Shikizai Kyokaishi)*, **74**, 495-500 (2001) [in Japanese].
- [7-2] J. P. M. Van Vliet, G. Blasse, L. H. Brixner, "Luminescence Properties of Alkali Europium Double Tungstates and Molybdates AEuM_2O_8 ", *J. Solid State Chem.*, **76**, 160-166 (1988).
- [7-3] L. V. Van Uitert, L. F. Johnson, "Energy Transfer Between Rare-Earth Ions", *J. Chem. Phys.*, **44**, 3514-3522 (1966).
- [7-4] A. C. McGrath, J. D. Cashion, N. B. Manson, P. T. H. Fisk, "Electric Quadrupole Interactions of Europium in Alkali Europium Tungstates by Mössbauer and Laser Spectroscopies", *Hyperfine Interact.*, **53**, 355-360 (1990).
- [7-5] N. S. Hussain, Y. P. Reddy, S. Buddhudu, "Luminescence spectra of Eu^{3+} -doped $\text{GeO}_2\text{-PbO-Bi}_2\text{O}_3$ glasses", *Mater. Res. Bull.*, **36**, 1813-1821 (2001).
- [7-6] C. Pazé, S. Bordiga, A. Zecchina, " H_2O Interaction with Solid $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$: An IR Study", *Langmuir*, **16**, 8139-8144 (2000).
- [7-7] M. L. Zorina, L. F. Syritso, *J. Appl. Spectrosc.*, "IR spectra and structures of tungstates", **16**, 774-776 (1972). [Translation: *Z. Priklad. Spektrosk.*, **16**, 1043 (1972)]
- [7-8] P. Y. Jia, X. M. Liu, G. Z. Li, M. Yu, J. Fang, J. Lin, "Sol-gel synthesis and characterization of $\text{SiO}_2\text{@CaWO}_4$, $\text{SiO}_2\text{@CaWO}_4\text{:Eu}^{3+}\text{/Tb}^{3+}$ core-shell structured spherical particles", *Nanotechnology*, **17**, 734-742 (2006).
- [7-9] Spectral Database for Organic Compounds, SDBS, URL <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/>. No. 1892 (1,4-butanediol).
- [7-10] Spectral Database for Organic Compounds, SDBS, URL <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/>. No. 306 (acetic acid).
- [7-11] S. Badilescu, N. Minh-Ha, G. Bader, P. V. Ashrit, F. E. Girouard, V.-V. Truong, "Structure and infrared spectra of sol-gel derived tungsten oxide thin films", *J. Mol. Struct.*, **297**, 393-400 (1993).
- [7-12] P. V. Klevtsov, R. F. Klevtsova, "Polymorphism of the double molybdates and tungstates of mono- and trivalent metals with the composition $\text{M}^+\text{R}^{3+}(\text{EO}_4)_2$ ", *J. Struct. Chem.*, **18**, 339-355 (1977).
- [7-13] R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", *Acta Cryst. A*, **32**, 751-767 (1976).

第8章 総括と今後の展望

8.1 本研究から得られた結論

本研究では、グリコサーマル合成により作製した色変換ナノ蛍光体の表面修飾効果を検討すること、ならびに透明分散可能なナノ蛍光体とミクロンサイズ粒子との光学特性を比較すること、という二点を目的とした。これらの目的に対して、本研究で明らかになった事柄を以下にまとめる。

第3章では、青色→緑黄色変換 YAG:Ce³⁺ナノ蛍光体の合成条件を検討した。異なるグリコール溶媒を用いて合成を行った結果、炭素鎖長が4のグリコール溶媒を用いたときに YAG:Ce³⁺ナノ蛍光体が生成することが明らかになった。これに対して、熟成時間を1h以上に延長しても、YAG:Ce³⁺ナノ蛍光体の粒子特性や結晶特性は顕著には変化しない。グリコサーマル合成では、粒子に有機物が配位することで熟成中の粒成長を抑制できる。また、YAG:Ce³⁺ナノ蛍光体から有機物を除去すると、表面欠陥への非放射緩和が促進されるために蛍光強度が減少する。このことから、YAG:Ce³⁺ナノ蛍光体の光学特性を向上するためには有機物による表面の不動態化が有効であることがわかった。

そこで、第4章では、YAG:Ce³⁺ナノ蛍光体の結晶化と表面修飾効果の増強を両立できるかどうかを検討した。このため、異なるグリコール溶媒を混合して合成溶媒を作製して合成に用いた。YAG:Ce³⁺ナノ蛍光体の結晶化が可能な1,4-ブチレングリコールと、高分子のグリコール溶媒であるポリエチレングリコールとを混合して用いることで、蛍光の内部量子効率が増大した。PEGは1,4-BGや原料由来のカルボキシル基よりも優先的に粒子に配位するため、表面欠陥を効果的に被覆できる。これと同時に、PEGの配位によって試料が含有するAlの配位状態がYAG結晶の理論値に近づく。4配位、6配位したAlサイトはどちらもY(Ce³⁺)多面体に隣接しているため、Al配位多面体の比率が変化すると、隣接するCe³⁺サイトの結晶場は局所的に歪むと考えられる。このようなCe³⁺周辺の結晶場の歪みを緩和することで、蛍光の内部量子効率が増大した可能性がある。これに加えて、表面修飾によるCe³⁺の酸化抑制とYAG結晶中でのCe³⁺の分布状態改善が複合的に関与すると結論づけられる。

第5章では、ナノ粒子としての光学特性を評価するために、凝集していないYAG:Ce³⁺ナノ粒子だけを回収して透明な色変換フィルムの作製を試みた。次に、ナノ粒子含有フィルムとミクロンサイズ粒子含有フィルムとの間にどのような光学特性の差異が見られるかを検討した。作製したナノ粒子含有フィルムは透明性を有していると同時に、固体濃度70.7wt%の割合でYAG:Ce³⁺ナノ蛍光体を含むことが明らかになった。粒子の散乱係数は粒子径の6乗に依存するため、ナノ蛍光体を用いることで光散乱による蛍光の取り出し損失を抑

制できる。その一方、黄色透明ペーストを青色 LED に塗布して約 100 h 連続点灯すると、蛍光強度が半減することが明らかになった。ナノサイズ化に伴う比表面積の増大や有機物の配位のため、ナノ蛍光体ではミクロンサイズ蛍光体と比較して寿命が短くなるものと考えられる。

また、YAG:Ce³⁺ナノ蛍光体の励起ピークは、ミクロンサイズ蛍光体と比較して短波長側にシフトし、かつブロードニングした。これはナノサイズ化と有機物の配位によって Ce³⁺ 周辺の結晶場が多様化し、同時に結晶場強度が弱くなったことを示唆している。この影響は、特に Ce³⁺ の最外殻軌道である 5d 軌道で顕著であった。5d 軌道の電子雲は拡がりが大きく、このため周辺の環境に影響を受けやすい。一方、4f 軌道は外側に位置する 5s および 5p 軌道による遮蔽効果を受ける。これに加えて、4f 電子雲の形状は異方性が高いため、周辺の環境の変化に対して影響されにくい。

第 6 章では、青色→赤色変換シーライト型 LEW ナノ蛍光体の合成条件を検討した。シーライト型 LEW 結晶は WO₄ ユニットによって構成される一方、出発物質に用いる W 源の多くは WO₆ ユニットからなっている。このようなユニット形状の差異を考慮して、PO₄ の 4 面体ユニットを含有するポリタングステン酸塩を原料の候補のひとつとして選択した。このほかに WO₆ ユニットだけを含む W 源を出発原料として選び、比較検討を行った。PO₄ ユニットを含む W 源を用いるとシーライト型 LEW 結晶が単相で得られた。しかしながら、合成試料を室温で保管すると、シーライト型 LEW 結晶に加えて、第二相の結晶相が出現することがわかった。

第 7 章では、第 6 章で明らかにされた第二相の生成を抑制でき、なおかつ低温で合成可能なシーライト型化合物の合成を目的とした。シーライト型化合物の組成は ABW₂O₈ で表され、A⁺ と B³⁺ のイオンサイズ比が近いほど広い温度領域で安定に存在する。特に A カチオンを Na⁺ としたシーライト型 NEW 結晶は多形を持たないことが示唆されていることから、シーライト型 NEW 結晶のグリコサーマル合成を試みた。シーライト型 LEW 結晶の場合と同様に W 源を検討した結果、PO₄ ユニットを含有するポリタングステン酸塩を用いると 200 から 300 °C の温度範囲でシーライト型 NEW 結晶が単相で得られた。この温度範囲で合成した試料は、室温で 5 ヶ月間保管した後も第二相は生成しなかった。シーライト NEW 結晶では Na⁺ と Eu³⁺ のイオン半径が比較的近いこと、構造を維持しやすいものと推察される。また、低温合成によって得た試料ほど有機物を多く含有し、かつ、高い蛍光強度を示した。低温合成試料では W 源による有機物のプロトン化が抑制され、粒子への配位が促進されるものと解釈される。これと同時に、欠陥サイトへのエネルギートラップを低減できたものと考えられる。

YAG:Ce³⁺ナノ蛍光体ではCe³⁺による4f-5d遷移、シーライト型NEW結晶ではEu³⁺による4f-4f遷移を利用しているが、有機物修飾による蛍光強度の向上が可能な点は、このような遷移の機構の差異によらず、両者に共通している。これは、欠陥に由来する準位が基底準位と励起準位との間に形成されるため、表面の不動態化による非放射緩和の抑制効果が同様に働くためと考えられる。

8.2 本研究から抽出された問題点とその対策

本研究によって、複合酸化物ナノ蛍光体をグリコサーマル合成できることが明らかになった。その一方で、疑問点、問題点も数多く抽出された。

(1) 価数の制御と非化学量論比

YAG:Ce³⁺ナノ蛍光体を塗布したLEDパッケージでは、約100 h青色光を照射すると蛍光強度が半減する。この原因としては有機物修飾の劣化やCe³⁺→Ce⁴⁺への酸化が考えられるが、本研究からは劣化の支配的な要因を明確に捉えることはできなかった。光照射後の試料を有機物の存在状態、ならびにCeの電子状態といった観点から評価し、まず劣化の原因を特定する必要がある。

発光イオンの酸化が劣化の主な要因である場合、YAG結晶に正孔を導入して電荷補償を利用する手法が効果的と考えられる。YAG:Ce³⁺ナノ蛍光体が含有するAlO₄ユニットの代わりに、例えば(PO₄)³⁻のような四面体ユニットを(AlO₄)⁵⁻ユニットの代わりに導入すると、正孔が2個生成する。これにより、Ce³⁺からCe⁴⁺への酸化を抑制できると推察される。

一方、金属イオンや酸素欠陥に対して有機物が強固に配位すれば、有機物の劣化とCe³⁺の酸化を同時に抑制できると考えられる。特にキレート型のような多座配位を利用すると、劣化に対する安定性を向上できるものと推察される。これと同時に電子供与性の高い配位子を選択することで、金属イオン-酸素間の共有結合性を増大でき、結果的にCe³⁺の環境を維持できることにつながる。Ce³⁺周辺の環境は、このほかに配位子との結合角や結合距離といった要因にも左右される。したがって、配位子の選択に際しては同時に多くのパラメータを考慮して決定する必要がある。

一方、シーライト型蛍光体はPO₄ユニットの導入により結晶化が促進されるものの、(PO₄)³⁻が(WO₄)²⁻と置換することで電子が1個生成する。この負電荷を補償しようとして、酸素欠陥の生成、またはEu³⁺→Eu²⁺やW⁶⁺→W⁵⁺への還元が生じる問題がある。このような非化学量論組成に由来する発光カラーを低減するには、(WO₄)²⁻よりも負電荷が少ない四面体ユニットの導入が有効と考えられる。このような例として過マンガン酸イオン(MnO₄)⁻があるが、Mnを7価の状態で維持することは容易ではない。根本的な解決策としては、

WO₄ユニットだけで構成される W 源の利用が挙げられる。しかし W は 6 価と価数が大きく、高酸化数と低配位状態を両立できる化合物は少ない。YAG では Al³⁺が安定であるため、アルコキシドを原料に用いることができた。これに対して、W アルコキシドの多くは W-W 間に結合を形成して、W⁵⁺のような還元状態で存在する。今後、適切な構造を持つ W 源の探索が重要な課題として挙げられる。

(2) 骨格ユニットの構造緩和

ナノ粒子は一般に高い表面エネルギーを持つため、表面近傍に存在する原子では本来の位置から若干変位することで、表面エネルギーを低下させようとする作用が働く。YAG:Ce³⁺ ナノ蛍光体では、このような表面原子の変位に加えて、グリコール分子といった有機物の配位によって、4 配位 Al よりも対称性の高い 6 配位 Al が過剰になったものと解釈できる。Al の配位状態が変化するとともに、表面近傍に存在する Ce³⁺周辺の対称性が低下する。この結果、表面組成に由来する励起ピークがブルーシフトし、かつブロードになる。これは、青色光で励起される割合が減少することを意味している。表面近傍に存在する Ce³⁺の環境を粒子内部と同様に維持するには、無機物によるシェル層の形成が有効と考えられる。コア-シェル間の格子整合性を考慮すると、シェル層の形成はコア粒子に対してエピタキシャル的であると、より効果を発揮できると考えられる。

また、高分子のグリコール溶媒であるポリエチレングリコールは優先的に配位することで、欠陥の被覆効果を増大すると同時に Al 多面体ユニットの構造を緩和できる。しかしながら、一次粒子同士を架橋するために凝集粒子径が増大する問題があった。つまり、蛍光特性と分散性がトレードオフの関係にある。PEG 分子は非イオン性のため、静電反発力を有する官能基、例えばカルボキシル基やアミノ基を付加することで分散状態を向上できると考えられる。

一方、シーライト型蛍光体ではナノサイズ化による骨格ユニットの配位数増加は観測されなかった。シーライト構造の生成に際しては、W 源に含まれる PO₄ユニットが WO₄ユニットの代わりに核生成サイトとしての役割を果たすと考えられる。PO₄ユニットが WO₄ユニットと置換固溶することで、結晶生成後も 4 面体ユニットの構造維持に関与している可能性がある。この仮定が正しい場合、PO₄ユニットを YAG:Ce³⁺ナノ蛍光体の核生成サイトとして利用することで、ナノサイズ化に伴う Al 配位多面体の構造変化を軽減できるものと推察される。

また、シーライト型蛍光体の合成に用いたポリタングステン酸が反応中にどのように構造変化するかを明らかにできれば、前述したシーライト構造の維持に関して議論を進展できる可能性が高い。原料に用いたポリタングステン酸の場合、反応前では WO₆ユニットと

PO₄ユニットからなる Keggin 型構造として存在し、最終的にシーライト結晶中の WO₄ ユニットへと構造変化する。しかしながら、ポリ酸は一般に多くの類似構造を有しており、その安定性は溶媒の種類や pH、カウンターイオンの種類、さらには温度といった様々な要因に左右される。このため、水溶液のような単純な系が研究対象とされる場合が多い。今後、有機溶媒を用いた系でも評価、検討例を充実してゆくことが重要な課題として挙げられる。

(3) 室温保管による第二相の生成

シーライト型 LEW 結晶では、室温保管中に生成する第二相の結晶相が問題であった。シーライト型 NEW 結晶では単相が維持できるものの、バルク結晶の蛍光特性はシーライト型 LEW 結晶のほうがシーライト型 NEW 結晶よりも高いことが報告されている。Eu³⁺ に対する 1 価カチオンのサイズ比に近い NEW 結晶ではシーライト型構造を生成、維持しやすい。一方、シーライト型 LEW 結晶では、Li と同じサイトを占有する Eu³⁺ 多面体の形状がシーライト型 NEW 結晶よりも歪んだ状態にあると考えられる。この結果、本来は禁制されている Eu³⁺ の 4f 軌道と他の軌道との間で混成が促進される。これによって青色励起の効率が增大すると解釈できる。この点に関しては、対称性の向上に伴って蛍光強度が増大する Ce³⁺ の 4f-5d 許容遷移とは逆の傾向となっている。

シーライト型 NEW 結晶中に存在する Eu³⁺ 多面体の対称性を低下させるには、例えば Na⁺ とはサイズが異なる 1 価カチオンをドーピングするといった手法が挙げられる。これにより、シーライト構造の維持と光学特性の向上を両立できると考えられる。さらに Eu³⁺ や W⁶⁺ を表面近傍に存在させることができれば、還元による発光カラーの生成を抑制できるものと推察される。

8.3 今後の展望

本研究によって、複合酸化物ナノ蛍光体をグリコサーマル合成できることが明らかになった。今後、反応プロセスの解明が進むに従って、ナノ蛍光体の特性をこれまでよりも高いレベルで制御できる期待がある。YAG のグリコサーマル合成では、反応中に金属グリコキシドが中間体として生成することが指摘されている。このような中間体の生成が他の系でも同様に生成するかどうかは、未だ系統的な理解を得るには研究例が不足している。今後はグリコサーマル合成可能な化合物の探索だけでなく、このような中間体に焦点を当てた研究についても発展が望まれる。一方、ナノ蛍光体を含有するペースト試料は可塑性を有していることから、ナノ蛍光体の含有量とペースト試料の粘弾性は互いに影響を与えるものと推察される。ペースト中に存在するナノ蛍光体の配列や、その割合に関してはレオロジー的な解析に加え、小角 X 線散乱のような散乱分光法からも議論できる。これらはマクロな評価法として用いられる一方、近接場光学顕微鏡を用いることで個々のナノ蛍光

体に対して形態観察を行える。これにより、各々のナノ粒子に対して蛍光特性を評価できる可能性がある。

また、有機物の修飾効果が色変換ナノ蛍光体の光学特性を向上するために不可欠であることが明らかとなった。今後さらに、理論計算を用いて、発光イオンの局所的な環境と光学特性との関係について、より深い知見を得ることが必要である。計算によって求められた電子構造を実験的に評価する手法としては、光電子分光法やエネルギー損失分光法などが挙げられる。これらの評価は元素の種類や価数に応じたシグナルが得られる一方、ドーパントのような微量元素の高精度な分析は容易ではない。X線吸収分光法を用いると、微量元素を高感度に分析できるほか、対象元素の価数分布状態や動径分布関数といった微細構造に関する情報が得られる。

さらに、ナノ粒子では表面近傍に存在する原子が多くなるため、粒子表面に特有な結果と、粒子内部に由来する結果をそれぞれ抽出して評価する手法が有効であると考えられる。発光イオンであるランタノイド元素の多くは4f軌道に不対電子を持っているため、電子スピン共鳴法(ESR)による評価が可能と考えられる。 ZnS:Mn^{2+} ナノ蛍光体と同様の解釈が成立する場合、発光イオンを評価する上で極めて効果的な手段と考えられる。ESRは微量元素に対しても高い感度でシグナルが検出されるが、不対電子を持たない元素に対しては応答を示さない。一方、Mössbauer分光法では観測核の価数分布状態や核間距離といった微細構造に関する情報が得られるものの、容易に観測できる核種はあまり多くない。これに対して、本研究で行ったNMRによる局所構造解析では、発光イオンに隣接するカチオンを評価することで、発光イオンの存在状態に関する手がかりを得ることができた。これは、直接的な評価が困難な元素を用いている材料の評価や、前述した電子状態評価との対応を確認する上でも、重要な情報源として活用できる。上に述べたような評価を適宜組み合わせることが、ナノ蛍光体をはじめとする機能性ナノ粒子の特性評価を行う上で必要不可欠と考えられる。

学術論文および学会発表

本研究の成果は、以下により公表されている。

1. 主論文に関連する原著論文

- [1] R. Kasuya, T. Isobe, H. Kuma, J. Katano, "Photoluminescence enhancement of PEG-modified YAG:Ce³⁺ nanocrystal phosphor prepared by glycothermal method", *J. Phys. Chem. B*, **109**, 22126-22130 (2005).
- [2] R. Kasuya, T. Isobe, H. Kuma, "Glycothermal synthesis and photoluminescence of YAG:Ce³⁺ nano-phosphors", *J. Alloys Compd.*, **408**, 820-823 (2006).
- [3] R. Kasuya, A. Kawano, T. Isobe, H. Kuma, J. Katano, "Characteristic optical properties of transparent color conversion film prepared from YAG:Ce³⁺ nanoparticles", *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 111916/1-3, (2007).
- [4] R. Kasuya, T. Isobe, S. Yamao, "Glycothermal synthesis of scheelite-type LiEuW₂O₈ nanophosphors and their structural characterization", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 5879-5884 (2007).

2. 国際会議論文

- [1] R. Kasuya, T. Isobe, S. Yamao, H. Sfihi, "Effects of Post Calcination Treatment on Photoluminescence and Structural Properties of Scheelite-Type LiEuW₂O₈ Nanocrystals Synthesized by Glycothermal Reaction", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **951**, E03-29 (2007).

3. その他の国際会議発表

- [1] R. Kasuya, T. Isobe, H. Kuma, "Glycothermal synthesis and photoluminescence of YAG:Ce³⁺ nano-phosphors", Rare Earths '04, (Nara, JAPAN, November 2004).
- [2] R. Kasuya, T. Isobe, H. Kuma, J. Katano, "Roles of solvents on the formation of YAG:Ce³⁺ nano-phosphor during solvothermal reaction", 2005 MRS Spring Meeting, (San Francisco, USA, March 2005).
- [3] R. Kasuya, T. Isobe, H. Kuma, J. Katano, "Low temperature synthesis of LiEuW₂O₈ phosphors with scheelite-type structure", SOL-GEL 2005 13th International Workshop, (Los Angeles, USA, August 2005).

- [4] R. Kasuya, T. Isobe, H. Kuma, J. Katano, "Photoluminescence enhancement of PEG-modified YAG:Ce³⁺ nanophosphor prepared by glycothermal method", 2006 MRS Spring Meeting, (San Francisco, USA, April 2006).

4. 国内学会発表

- [1] 粕谷亮, 磯部徹彦, 熊均, "グリコサーマル法による YAG:Ce³⁺ ナノ蛍光体の合成と発光特性", 第 51 回応用物理学関係連合講演会, 2004 年 3 月 (東京).
- [2] 粕谷亮, 磯部徹彦, 熊均, 片野淳一, "種々の溶媒を用いた YAG:Ce³⁺ ナノ蛍光体のソルボサーマル合成", 第 43 回セラミックス基礎科学討論会, 2005 年 1 月 (千葉).
- [3] 河野有弥, 粕谷亮, 磯部徹彦, 片野淳一, 熊均, "YAG:Ce³⁺ ナノ蛍光体を用いた透明な青色→緑色波長変換膜の作製と発光特性", 第 52 回応用物理学関係連合講演会, 2005 年 3 月 (埼玉).
- [4] 粕谷亮, 磯部徹彦, 熊均, 片野淳一, "リンタングステン酸を用いたシーライト型構造 LiEuW₂O₈ の低温合成と光学特性", 第 22 回希土類討論会, 2005 年 5 月 (大阪).
- [5] 粕谷亮, 磯部徹彦, 熊均, 片野淳一, "PEG 表面修飾による YAG:Ce³⁺ ナノ蛍光体の PL 増強効果", 第 66 回応用物理学会学術講演会, 2005 年 9 月 (徳島).
- [6] 粕谷亮, 磯部徹彦, 山尾忍, "シーライト型 LiEuW₂O₈ のグリコサーマル合成と発光特性", 第 53 回応用物理学会関係連合講演会, 2006 年 3 月 (東京).
- [7] 廣嶼雄彦, 朝倉亮, 粕谷亮, 磯部徹彦, "YAG:Ce³⁺ ナノ蛍光体の光退色挙動の究明", 第 46 回セラミックス基礎科学討論会, 2008 年 1 月 (愛知).

5. その他の成果

- [1] 磯部徹彦, 粕谷亮, 河野有弥, 熊均, 片野淳一, "金属酸化物系蛍光体微粒子及びその製造方法、それを利用した分散液、蛍光変換膜、金属酸化物系蛍光体微粒子の分離方法、蛍光性液体、蛍光性ペースト、蛍光体及びその製造方法並びに蛍光変換体", PCT 特許, JP2005/000976, 2005 年 8 月 11 日公開.
- [2] 磯部徹彦, 粕谷亮, 片野淳一, "微粒子およびそれを用いた赤色蛍光変換媒体", PCT 特許, JP2006/309383, 2006 年 11 月 30 日公開.
- [3] 粕谷亮, 磯部徹彦, 書籍 "ナノ蛍光体の開発と応用" 第 3 章 4 節 YAG:Ce ナノ蛍光体, シーエムシー出版, pp. 145-155 (2007).

謝辞

本論文を完成するにあたり、最初に指導教員である磯部徹彦准教授の御指導、御鞭撻を絶えず承りましたことに、心より感謝の意を述べさせていただきます。論文の審査を行って下さいました副査の木村敏夫教授、今井宏明教授、高橋信一准教授に深く感謝申し上げます。また、工業物理学研究室の仙名保教授からもプレゼンテーションに対する基本的姿勢や研究の問題点について、数多く有益な御教唆を頂きました。ここに厚く御礼を申し上げます。NMR 測定のために渡仏した際には、Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris, Laboratoire de Physique Quantique(パリ市立工業物理化学高等専門大学・量子物理研究室)の Hocine Sfihi 准教授に公私にわたり格別なるご配慮をいただきました。深く感謝申し上げます。

著者と共に本研究に携わった河野亜弥さんに、心より御礼申し上げます。また、光劣化の挙動に関しては廣嶼雄彦君の研究結果をもとにメカニズムを考察しました。深謝申し上げます。共同研究先である出光興産株式会社の片野淳一様、熊均様、関谷隆司様、山尾忍様、中川将様、木寺弘親様、安江準二様、諸富尚明様からも、数々の有益なご意見、ならびに多大なる御助力を賜りました。謹んで感謝の意を表させていただきます。比較用試料の御提供を賜りました化成オプトニクス株式会社に、心より御礼申し上げます。日本分光株式会社の大久保優晴様、閑林直人様、郡川誓幸様からは、試料測定および測定機器に関する様々なディスカッションの面から御尽力を頂きました。深く感謝致します。スタンレー電気株式会社の田谷周一様には、試料評価の面で多大なる御協力を賜りました。誠に有り難うございました。古河電気工業株式会社の高木智洋様、会澤英樹様、大久保典雄様には材料応用の観点から数々の御指摘、御助言を頂きました。この場で御礼を申し上げます。三谷智明様をはじめとする中央試験所の皆様にも、たいへんお世話になりました。感謝致します。

三木拓朗さん、久保優吾さんをはじめ、機能材料デザイン研究室の皆様には、平素より親切にいただきました。また根本励さん、渡辺洋人さんをはじめ、工業物理化学研究室の皆様からも、多角的な観点から御意見、御教唆をいただきました。研究室の皆様から賜りました御指導、御協力に対しまして、ここに謹んで感謝の意を表させていただきます。

なお、本研究の一部は、独立行政法人日本学術振興会特別研究員制度(DC1)、平成 18 年度科学研究費補助金(特別研究員奨励費)(課題番号6056)による助成を受けて遂行されました。