

[研究論文]

錯体重合法により合成した $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ 系蛍光体 ——材料分析室利用研究成果、その XXVI(5)——

佐藤宏樹・竹本稔

工学部応用化学科

$\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ phosphors synthesized by a polymerized complex method
-- Research works accomplished by using materials analysis facilities: XXVI(5) --

Hiroki SATOH and Minoru TAKEMOTO

Abstract

It is known that $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}:\text{Mn}^{4+}$ synthesized by a solid state reaction from metal oxides and carbonates are red phosphors. In the present study, $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ based phosphors were successfully synthesized for the first time by a polymerized complex method. In addition to manganese, titanium was added as a luminescent center and luminescent color of $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ based phosphor was modified by varying the ratio of both luminescent centers. The phosphor containing only titanium as a luminescent center showed blue fluorescence under irradiation of UV at 254 nm. The luminescent color was changed from blue to magenta with increasing manganese content, and the luminescent color of the phosphor containing only manganese as a luminescent center was red.

Keywords: Phosphor, Multicolor luminescence, Polymerized complex method

1. はじめに

白色 LED は青色 LED と、その青色光により黄色に発光する蛍光体を組み合わせて作られている。近年では演色性を向上させるために、さらに緑色蛍光体や赤色蛍光体が追加されている。一般的に温度特性や劣化速度は蛍光体の種類によって異なる。このため、実際に組み込むべき蛍光体の選定には十分な検討が必要になるのは当然であり、また、現在でも蛍光体の研究開発は盛んに行われている。より望ましいのは単一の物質で複数の波長で発光する蛍光体を開発することである。

実用的な蛍光体は、一般的に発光元素をホスト物質に組み込んだ化学組成、構造を持つ。したがって、現在、発光元素としてはその高い発光効率のため希土類元素が多用されている。しかし、希土類元素は希少であり、かつ産出地域が偏在しているため、コスト高が懸念されるだけでなく、将来の安定供給が危惧される元素である。使用する元素に関するこのような問題点はホスト物質についても同

様に考慮されるべきである。

Lü ら[1]、および Sada ら[2]はそれぞれ独立にホスト物質として $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ を、発光元素として Mn を選び、金属酸化物や金属炭酸塩を出発原料に用いた固相反応法による赤色蛍光体の合成を報告している。使用されている元素はいずれも比較的安定的に供給されている元素である。 $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ の結晶構造[3]を図 1 に示す。空間群 $F23$ (No. 196) の立方晶系で、 $a = 1.4868 \text{ nm}$ である。四面体型の ZnO_4 配位多面体、および Al と Zn が中心を $0.8333 : 0.1667$ の確率で統計的に占有した四面体形、および八面体形の配位多面体を有する。いずれの研究グループも試料中で Mn^{4+} が八面体形配位多面体の中心を占有することが、赤色の蛍光の原因となっていると結論している。

実用化のためにはさらに製造時のコストも無視できない。金属酸化物を合成する際、液体原料を用いる方法を採用すると金属が原子レベルで混合され、固相反応法を採用したときよりも、より低温、より短時間の焼成で目的の金属酸化物が合成されることが期待される。

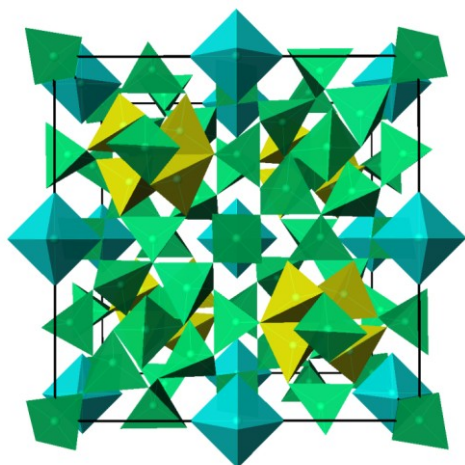


図1 $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ の結晶構造。Ca と O は省略している。黄色の四面体は ZnO_4 配位多面体、緑色の四面体、水色の八面体は中心に Al と Zn が統計的に存在する多面体を示す。

そこで本研究では、 $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ をホスト物質とする蛍光体を錯体重合法で合成した。また、発光元素として Mn に加え、Ti も同時に導入し、発光色の多色化を狙った。

2. 実験方法

本研究では調合組成が $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ 、および $\text{Ca}_{14}(\text{Al}_{0.98}\text{Ti}_{0.01-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.01})_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ ($x = 0 \sim 0.01$) の試料を合成した。通常 Ti は 4 価の状態が安定である。このため Mn^{4+} と同様、八面体サイトを占有しやすく、さらに Zn^{2+} よりも価数の近い Al^{3+} を置換しやすいと考えられる。また、チャージバランスを維持するためには Ti^{4+} および Mn^{4+} の導入量と同じだけの Zn^{2+} を導入する必要があると考えた。以上のことから後者の調合組成を設定し、 x を変えることで発光色を調整することを狙った。

硝酸カルシウム四水和物 (99.9 %)、硝酸アルミニウム九水和物 (99.9 %)、酢酸亜鉛二水和物 (99.0 %)、チタンペルオキシクエン酸アンモニウム四水和物 (~20 % as Ti)、酢酸マンガン(II)四水和物 (99.9 %) を出発原料に用い、イオン交換水に溶解させた。クエン酸を加え、60 °C で加熱した。さらにエチレングリコールを加え、90 °C 程度の温度で加熱した。その後 110 °C で乾燥させた。乾燥後の試料を空气中、300 °C で 2 h 焼成し、前駆体を得た。前駆体を粉砕後、空气中、1100 °C で 5 h 焼成し、試料を得た。

粉末 X 線回折測定 (RINT2500VHF, Rigaku) により生成相の同定を行った。分光蛍光光度計 (FP-8300, JASCO) を用いて室温で蛍光特性を測定した。ロードミン B (200 nm ~)、および副標準ハロゲン光源 (~900 nm) を組み合わせて作成したデータ (200 nm ~ 900 nm) により、すべてのスペクトルを補正した。

3. 実験結果と考察

図2に調合組成が $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ の試料の粉末 X 線回折測定結果を示す。(a)は本研究にて錯体重合法で合成した試料である。目的の $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ が主相として得られ、ごくわずかに $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{ZnO}_{10}$ と CaO が不純物相として検出された。他の調合組成の試料も同様の結果を得た。Lü ら [1] は CaCO_3 、 Al_2O_3 、 ZnO を出発原料に用い、1220 °C で 4 h の固相反応で試料を得ている。彼らの温度よりも低い温度で目的の物質を合成することができた。(b)と(c)は比較のため、 CaCO_3 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 ZnO を出発原料に用い、固相反応法で合成した試料の結果である。(a)と同様の焼成条件である(b)では $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ の生成量は少なく、中間生成物の $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{ZnO}_{10}$ が多く生成し、原料の CaO と ZnO が未反応で残存していた。粉砕・混合処理と焼成を繰り返し、合計 20 h 焼成した試料が(c)である。この焼成条件は Sada ら [2] の焼成条件と同じである。 $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ が主相として得られたが、(a)と同様に $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{ZnO}_{10}$ と CaO が不純物相として検出され、それらの生成量は(a)よりも多かった。よって、Sada らよりも短時間で目的の物質を合成することができた。以上のことから、本研究で採用した錯体重合法により、通常の固相反応法よりも短時間の焼成で目的の $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ が得られることが分かった。さらに低温で

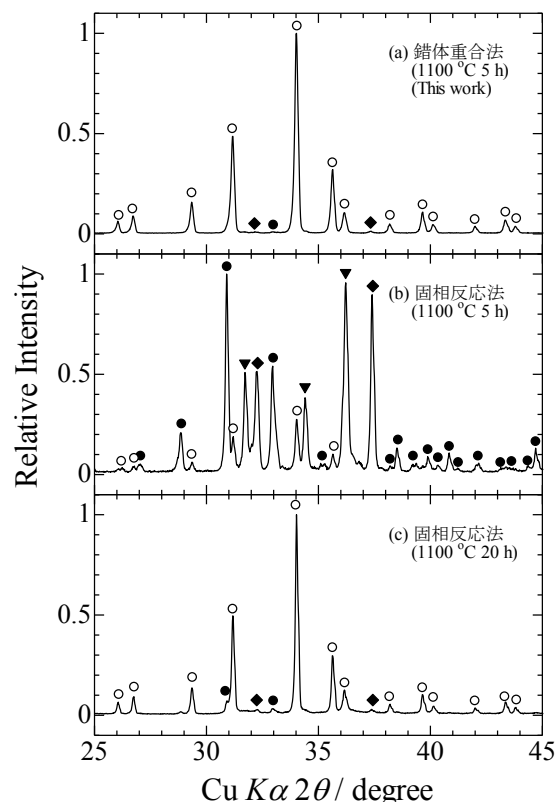


図2 調合組成が $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ の試料の粉末 X 線回折測定結果。(a) 錯体重合法、(b) 固相反応法 (1100 °C、5h)、(c) 固相反応法 (1100 °C、20 h)

○: $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ (PDF #50-0426)、●: $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{ZnO}_{10}$ (PDF #87-0266)、◆: CaO (PDF #37-1497)、▼: ZnO (PDF #36-1451)

の合成を試み、前駆体を 1000°C で 5 h 焼成したところ、単一相は得られず、図 2(b)と同様の測定結果となった。本研究で採用した方法では、良質の目的物質を合成するには 1100°C 以上の焼成が必要であると思われる。

図 3 に錯体重合法で合成した試料の励起・蛍光スペクトルを示す。これらは同一のレンジで測定された結果である。発光元素を導入していない $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ (同図(a))において、波長 584 nm を中心とし、幅広く、ごく弱い蛍光が測定された。 254 nm の紫外線照射下でこの試料は黄色の蛍光を発することが肉眼で確認された。励起光の強度を変えて蛍光スペクトルを測定したがスペクトルの形状の変化は見られなかった。このことからこの発光は少なくともドナー・アクセプター対による発光[4]ではない。不純物による汚染の可能性も含め、今後検討したいと考えている。

発光元素として Ti を導入した試料(同図(b))においては、バンドが 2 つ重なり、波長 365 nm を中心とする発光バンドが測定された。鉱物ペニトアイト $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$ は紫外線照射下で青色の蛍光を示す。これは結晶構造中に存在する孤立した $(\text{TiO}_6)^8-$ 八面体において、紫外線の照射により酸素からチタンへの電荷移動が起こり、その励起状態から基底状態へ遷移する際の発光であると説明されている[5]。図 1 に示したように、ホスト物質 $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ には孤立した八面体形の金属-酸素配位多面体があり、その八面体の中心に存在する Al^{3+} を Ti^{4+} で置換しようと試みて、この調合組成を設定したことは既に述べた。スペクトルは青色系の発光であることを示し、実際 254 nm の紫外線照射下で青色の蛍光を肉眼で観測することができた。このことから、導入した Ti^{4+} はホスト物質中で八面体形多面体の中心を占有し、酸素からチタンへの電荷移動による発光中心として機能していると考えられる。

発光元素として Mn を導入した試料(同図(c))においては波長 714 nm を中心とし、微細構造をもつ発光スペクトル

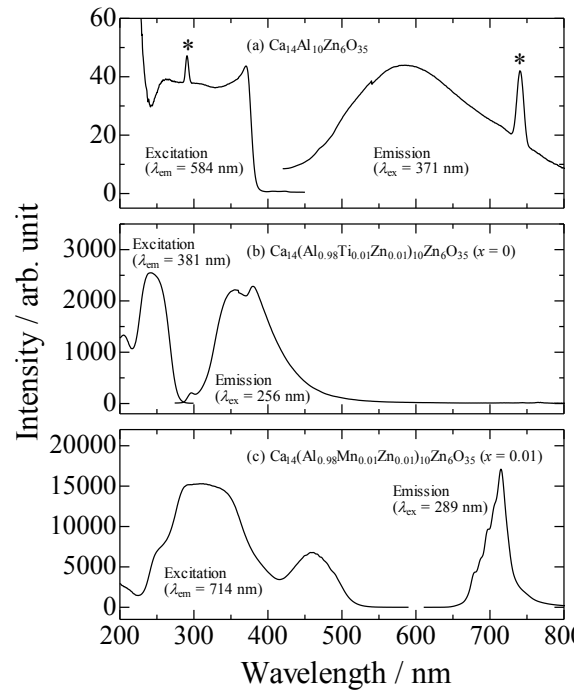


図 3 錯体重合法で合成した試料の励起・蛍光スペクトル。

(a) $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ 、(b) $\text{Ca}_{14}(\text{Al}_{0.98}\text{Ti}_{0.01}\text{Zn}_{0.01})_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ ($x = 0$)、(c) $\text{Ca}_{14}(\text{Al}_{0.98}\text{Mn}_{0.01}\text{Zn}_{0.01})_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ ($x = 0.01$)。 (a) の星印は高次の励起光に由来する発光ピークである。

が測定された。これは八面体形のサイトを占有した Mn^{4+} に特有のスペクトル[6]で、固相反応法で合成した試料でも測定されている[1, 2]。 254 nm の紫外線照射下で赤色の蛍光が肉眼で観測された。

以上の結果から、導入した Ti および Mn は試料中でい

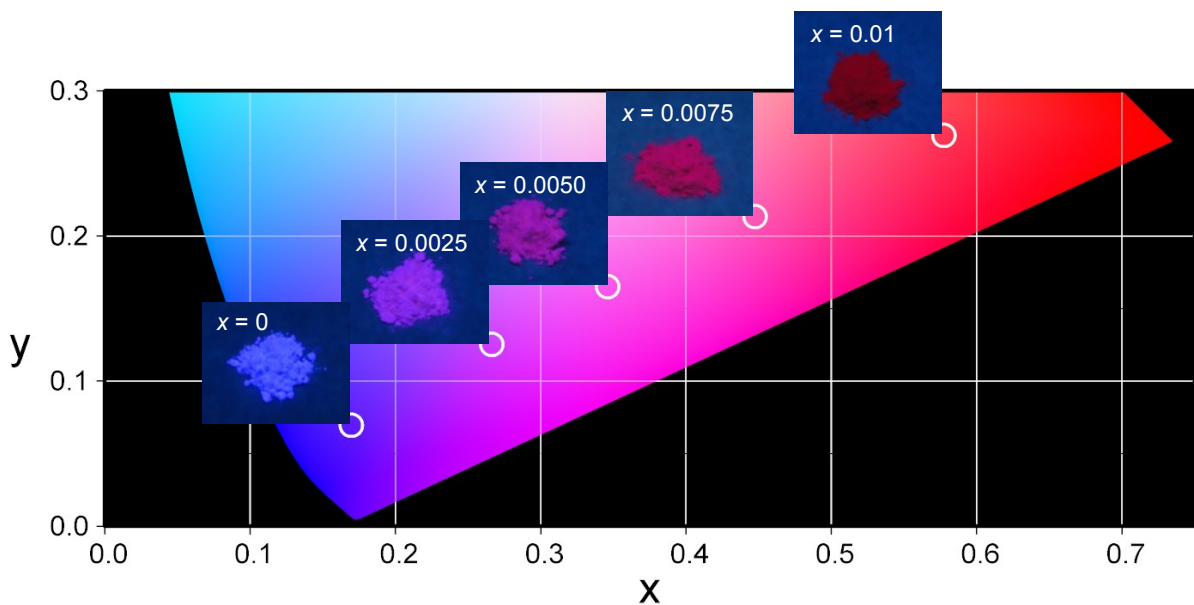


図 4 波長 254 nm で励起したときの発光色の色度(CIE1931)、および試料の発光のようす。

ずれも 4 価の状態で酸素に八面体形に囲まれたサイトを占有し、それぞれ青色系、赤色系の発光を示すことが分かった。希土類元素とは異なり、一般に d ブロック金属元素の発光バンド幅は結晶場の影響を強く受けるため、図 3 に示したように広い。このことは逆に、単一の励起波長で複数の発光元素を励起できる可能性がある、ということである。すでに述べたように、波長 254 nm の紫外線で試料中の Ti^{4+} 、 Mn^{4+} いずれも励起することができた。そこで Ti^{4+} と Mn^{4+} を同時に導入した調合組成 $\text{Ca}_{14}(\text{Al}_{0.98}\text{Ti}_{0.01-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_x)_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ の試料について、励起波長を 254 nm に設定して発光スペクトルを取得した。スペクトルを補正後、色度(CIE1931)を計算した。色度図上にプロットしたものを図 4 に示す。またこの図には波長 254 nm の紫外線励起によって試料が発光しているようすを添えた。 Mn^{4+} の導入比率 x の増加とともに色度は青色領域から赤色領域へと変化した。発光色も青色～赤紫色～赤色へと変化するようすが実際に観察された。

4. まとめ

金属硝酸塩、酢酸塩、クエン酸塩を出発原料に用いた錯体重合法によって、 $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ 、およびこれをホスト物質とし、チタンとマンガンを導入した化合物 $\text{Ca}_{14}(\text{Al}_{0.98}\text{Ti}_{0.01-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_x)_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ を初めて合成することができた。これまで $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ 、およびこれにマンガンを導入した試料が金属酸化物、炭酸塩を出発原料に用いる固相反応法で合成されてきたが、その方法よりも低温、短時間で合成することができた。

チタンを導入した試料は紫外線照射下で青色の蛍光を示すことが初めて見いだされた。マンガンを導入した試料で

は既報と同様に赤色の蛍光を示した。紫外線の波長が 254 nm ならば、上記の 2 つの蛍光を同時に励起することができるとが分かり、チタンの代わりにマンガンを導入していくと、その導入比率の増加に伴い、発光色は赤味を増し、中間の組成では赤紫色の発光を示した。つまり、 $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ をホスト物質とし、チタンとマンガンを発光元素として採用すると、両者の組成比を調整することで、青色～赤紫色～赤色に蛍光色を任意に調整できることが分かった。

参考文献

- [1] W. Lü, W. Lv, Q. Zhao, M. Jiao, B. Shao, and H. You: A Novel Efficient Mn^{4+} Activated $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ Phosphor: Application in Red-Emitting and White LEDs, *Inorg. Chem.* 53, 11985 (2014).
- [2] S. Sada and M. Takemoto: New Red Phosphors $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}:\text{Mn}$, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* 39, 419 (2014).
- [3] V. D. Barbanyagre, T. I. Timoshenko, A. M. Ilyinets, and V. M. Shamshurov: Calcium aluminozincate of $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{Zn}_k\text{O}_n$ composition, *Powder Diffraction* 12, 22 (1997).
- [4] 小林洋志: 現代人の物理 7 発光の物理、朝倉書店
- [5] M. Graft, L. Nagli, G. Waychunas, and D. Weiss: The nature of blue luminescence from natural benitoite $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$, *Phys. Chem. Minerals* 31, 365 (2004).
- [6] T. Murata, T. Tanoue, M. Iwasaki, K. Morinaga, and T. Hase: Fluorescence properties of Mn^{4+} in $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ compounds as red-emitting phosphor for white LED, *J. Lumin.* 114, 207 (2005).