EDTA 錯体から作製された $Y_2O_3:Eu$ 赤色蛍光体粉末中村 淳^{*,**}・南部信義^{*,**}・河原謙一郎^{*}・大塩茂夫^{*}・斎藤秀俊^{*}^{*}長岡技術科学大学化学系, 940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1^{**}中部キレスト(株), 510-0886 三重県四日市市日永東 3-3-3Powder of $Y_2O_3:Eu$ Red Phosphor Synthesized from Metal-EDTA ComplexesAtsushi NAKAMURA^{*,**} Nobuyoshi NAMBU^{*,**} Kenichirou KAWAHARA^{*},Shigeo OHSHIO^{*} and Hidetoshi SAITOH^{*}^{*}Nagaoka University of Technology, 1603-1, Kamitomioka, Nagaoka-shi, Niigata 940-2188^{**}Chubu Chelest Co., Ltd., 3-3-3, Hinagahigashi, Yokkaichi-shi, Mie 510-0886

Powder of $Y_2O_3:Eu$ red phosphor was synthesized from metal-EDTA complexes as starting materials. The metal-EDTA complexes were formed by thermal drying of a solution mixture of Y- and Eu-EDTA $\cdot 2NH_4$ using a spray dryer. The EDTA powder obtained in this study was consisted of amorphous and spherical micro-particles. The $Y_2O_3:Eu$ powder was synthesized in a short time by thermal decomposition of the mixture of Y- and Eu-EDTA $\cdot 2NH_4$ powder. The morphology, crystallizing behavior, metal composition and luminescence characteristic of the samples were examined. The resulting powder indicated sufficient photoluminescence intensity.

[Received May 15, 2002; Accepted December 19, 2002]

Key-words: Metal-EDTA complex, Spray dry, Phosphor, $Y_2O_3:Eu$

1. 緒 言

酸化物セラミックス蛍光体には最小の重量で単位面積当たりの輝度が十分得られるような特性が求められる。すなわち最密充填に適した均一球形状を有しており、発光中心となる賦活元素の添加量が粒間で一定でなければならない。このふたつの特性を満足する酸化物セラミックス蛍光体粉末を形成するためのプロセスとして、本研究ではエチレンジアミン四酢酸(EDTA)を出発原料とする溶液法を活用した粉末製造プロセスを提案する。

溶液法は、構成元素が複雑な酸化物セラミックスの合成にしばしば用いられる手法である。溶媒にアルコールを利用する方法と水を利用する方法がある。例えば、ゾル-ゲル法では金属アルコキシドを原料に用い、アルコール溶媒中で徐々に加水分解を進行させることによりゲル前駆体を形成する。得られたゲル前駆体を加熱処理することにより溶媒と残留有機物を除去すると、酸化物セラミックスが得られる。ゾル-ゲル法は比較的簡便にさまざまな組成を有するセラミックスを得ることができるので、広く普及している¹⁾。一方、水溶媒中で比較的安定である有機金属錯体を金属原料として用いる方法も提案されている。例えば、Pechini法では、水溶液中の金属イオンをクエン酸により錯体を形成させて均一相とした後、ポリオールを加えてエステル重合することによりゲル前駆体を形成する²⁾。

EDTAを利用した溶液法は水溶媒法に分類される。EDTAは2価以上の金属イオンと安定な水溶性キレート錯体を形成することが知られており、その安定度はクエン酸などのオキシカルボン酸を遙かに凌ぐ³⁾。この安定性を利用して、例えばEDTAを利用した改良型Pechini法^{4),5)}、蒸発乾固法^{6),7)}、EDTAゾル-ゲル法⁸⁾などが報告されている。

本研究で提案するスプレードライ混合法は、金属-EDTA錯体溶液を気相中で瞬時に加熱乾燥することにより金属-EDTA錯体粉末を得る方法である。その溶液をスプレーし、球状の液滴を瞬時に乾燥してやれば、金属-EDTA錯体は球状の粒子からなる粉末として析出する。またスプレードライ混合法は、形態制御性ばかりでなく良好な組成制御性も併せ持つ。金属-

EDTA錯体溶液が数種類の金属を含む金属錯体の混合溶液であっても、水溶媒中では均一相となる。そのためスプレードライ後に得られる金属-EDTA錯体粉末では粒間の金属組成のばらつきは比較的少ないと考えられる。

われわれはこれまでスプレードライ混合法によって得た三種金属混合錯体(Sr, Ba, Ti)-EDTAや(Y, Ba, Cu)-EDTA粉末を加圧成形し、そして得られた試料をレーザー堆積法のターゲットに利用してきた^{9),10)}。ターゲットをアブレートして得られた金属EDTA微細粒子を600°C程度に過熱した基材の上に堆積させると、基材上で(Sr, Ba)TiO₃やYBa₂Cu₃O_{7-x}薄膜を得ることができる。組成比どおりに設計された焼結体をターゲットに用いて行われる従来法に比べて、結晶成長を低温化し、粒径制御性ならびに組成制御性が向上した。これはターゲット原料であるEDTA錯体粉末が均質混合されていることを示唆する。

本研究ではこの組成制御性と形態制御性を併せ持ったスプレードライ混合法によりY-及びEu-EDTA $\cdot 2NH_4$ 混合錯体を合成した。得られた錯体を加熱分解し、赤色蛍光体 $Y_2O_3:Eu$ を作製した。得られた(Y, Eu)-EDTA錯体の特性を評価するとともに、 $Y_2O_3:Eu$ 蛍光体粉の形態、結晶化挙動、金属組成及び蛍光特性を調査した。

2. 実験方法

次に示す化合物を出発原料に用いた。EDTA $\cdot 2NH_4$ (99.9%)は中部キレスト製である。一方金属原料である $Y_2(CO_3)_3 \cdot 3H_2O$ (99.99%)及び Eu_2O_3 (99.95%)は関東化学製試薬を用いた。EDTA $\cdot 2NH_4$ 水溶液に、所望の金属組成比となるように精秤した $Y_2(CO_3)_3 \cdot 3H_2O$ 及び Eu_2O_3 を加えた後、かくはんしながら100°Cで2h反応させた。その後室温まで徐冷し、蒸留水を加えて固形分濃度を15%に調整することによりpH4の無色澄明な(Y, Eu)-EDTA錯体溶液を得た。なおYとEuの金属組成比は $Y_{2-x}O_3:Eu_x$ として $x=0.01\sim0.20$ の範囲で変化させた。次いでこの溶液をスプレードライ法により温度160°Cで瞬時に乾燥し、Y, Eu-EDTA錯体粉末を得た。溶液の充填

量は最大で3 Lで、標準的なスプレー量は300 ml/hである。この量は、Y-EDTA粉末換算で50 g/hの製造速度に匹敵する。更にこの粉末を大気開放型マッフル炉中で加熱反応させることにより $Y_2O_3:Eu$ 粉末を作製した。

走査型電子顕微鏡 (SEM; T-300, JEOL) 法により反応前後の粒子の粒子径と形状を調査した。また構造解析には、X線回折装置 (XRD; M03XHF22, マックサイエンス) を用いた。更に粉末の金属組成比は誘導結合プラズマ原子発光分析 (ICP-AES; SPS-400, セイコー電子工業) により定量評価した。 $Y_2O_3:Eu$ 粉末蛍光体の蛍光スペクトルは、分光蛍光光度計 (XX-6500D, JASCO) を用いて、励起波長254 nmにおいて測定した。

3. 結果と考察

$Y_2O_3:Eu$ 粉末の形状を観察するために、反応温度と反応時間を変えて実験を行った。図1は反応温度を変えて作製された試料のSEM像である。(a)はスプレードライ法で作製した(Y, Eu)-EDTA錯体粉末である。原料の(Y, Eu)-EDTA錯体粉末はほぼ球状で、直径数 μm ～十数 μm の大きさを有することが分かった。一方、600～1000°Cで3 h反応して得られた酸化物粉末 $Y_{1.90}O_3:Eu_{0.10}$ のSEM像を(b)–(d)に示す。どの反応温度においても直径数 μm ～十数 μm の若干のくぼみを伴った球状が得られ、原料粉末の形状を維持したまま粒子が得られていることが確認できる。反応温度が高くなるにつれて粒子径は若干縮小傾向にあるものの、大きな変化は見られない。一方、反応時間を変化して得られた酸化物粉末 $Y_{1.90}O_3:Eu_{0.10}$ のSEM像を図2に示す。(Y, Eu)-EDTA錯体粉末を1000°Cで12 h反応しても球状を維持しているが、顕著な体積縮小は確認されなかった。

スプレードライ法で作製した(Y, Eu)-EDTA錯体粉末のX線回折図を図3に示す。明確な回折線が観察されないことからアモルファスであることが分かった。これはY-EDTA錯体分子及びEu-EDTA錯体分子が乱雑に配置していることを示している。なお単金属のEDTA錯体は通常分子結晶を形成する⁹⁾。

(Y, Eu)-EDTA錯体粉末をさまざまな条件で反応させると、得られる粉末結晶の結晶性にわずかな差が生じた。600～1000°Cで3 h反応及び1000°Cで0.5～12 h反応して得られた酸化物粉末 $Y_{1.90}O_3:Eu_{0.10}$ のX線回折図を図4及び図5に示す。金属-EDTA錯体は温度300°C～400°Cで分解するため、600°C

において明確な Y_2O_3 に帰属できるピークを示した。 Y_2O_3 相の(222)だけでなく、(400)、(440)及び(622)回折線も確認され、 Eu_2O_3 を代表とする不純物相は確認されなかった。また温度を上げるにつれて Y_2O_3 のピークがより明瞭になった。温度1000°Cで反応させると、0.5 hですでにEDTA錯体は消失し、

Fig. 2. SEM images of the morphology of $Y_{1.90}O_3:Eu_{0.10}$ powders heat-treated at 1000°C for various treated time: (a) 3 h, (b) 6 h, (c) 9 h and (d) 12 h.

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Y, Eu-EDTA powders with various Eu compositions (x) prepared by spray-dried method.

Fig. 1. SEM images of the morphology of $Y_{1.90}O_3:Eu_{0.10}$ powders as-prepared and heat-treated at various temperatures for 3 h. (a) as-prepared, sintered at (b) 600°C, (c) 800°C and (d) 1000°C.

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of $Y_{1.90}O_3:Eu_{0.10}$ powders fired at various temperatures for 3 h.

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of $\text{Y}_{1.90}\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.10}$ powders fired at 1000°C . Reaction time was varied between 0.5 h and 12.0 h.

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of $\text{Y}_{2-x}\text{O}_3 : \text{Eu}_x$ powders fired at 1000°C for 3 h. The Eu composition x was varied from 0.01 to 0.20.

Y_2O_3 結晶が析出することが分かった。一方 (Y, Eu)-EDTA 錯体粉末を 800°C で 3 h 反応して得られた酸化物粉末 $\text{Y}_{2-x}\text{O}_3 : \text{Eu}_x$ ($x=0.01\sim 0.20$) の X 線回折図を図 6 に示す。Eu の添加量を $x=0.20$ まで増加しても不純物相の析出は認められず、固溶体を形成していることが確認された。以上の結果から、 600°C の比較的低温で、0.5 h の短時間に、 $x=0.20$ にも及ぶ Eu を含有した Y_2O_3 結晶が得られることが分かった。

金属-キレート錯体を出発物質とした 2 成分系の加熱反応は、(1)金属-EDTA 錯体の熱分解による Y_2O_3 相及び Eu_2O_3 相の生成 (中間体の生成)、(2)隣接した Y_2O_3 と Eu_2O_3 との熱拡散による固溶体形成、の二段階により進行すると考えられる。スプレッドライ混合法で合成した錯体粒子内部では、Y-EDTA 錯体分子からなる領域と Eu-EDTA 錯体分子からなる領域とが分散した混合状態にあると思われる。したがって、加熱反応後に得られる中間体でも Y_2O_3 相と Eu_2O_3 相とがお互い比較的短い間隔で分布し相互に接触していると考えられる。その結果比較的低温あるいは比較的短時間のうちに結晶成長が進行するものと考えられる。

反応前の (Y, Eu)-EDTA 錯体粉末の x 値及び反応温度と得られた $\text{Y}_{2-x}\text{O}_3 : \text{Eu}_x$ 粉末の x 値の関係を図 7 (a) 及び (b) に示

Fig. 7. Composition of Eu in phosphor x as a function of (a) Eu in EDTA complexes and (b) firing temperatures.

Fig. 8. Photoluminescence spectra of $\text{Y}_{1.90}\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.10}$ fired at the temperatures of $600\sim 1000^\circ\text{C}$ for 3 h.

Fig. 9. Photoluminescence spectra of $\text{Y}_{1.90}\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.10}$ fired at the temperatures of 1000°C for 0.5–12 h.

す。 x 値は ICP-AES による定量評価より求めた。反応前後において Eu の組成比に変化は見られず、また反応温度による組成変化も見られないことから反応工程における組成ずれが起らないことが確認された。

図 8～10 に (Y, Eu)-EDTA 錯体粉末を $600\sim 1000^\circ\text{C}$ で 3 h

Fig. 10. Photoluminescence spectra of $Y_{2-x}O_3:Eu_x$ fired at the temperatures of 800°C for 3 h.

Fig. 11. PL intensity of $Y_{2-x}O_3:Eu_x$ powders fired at the temperature of 800°C for 3 h. The Eu composition x was varied from 0.01 to 0.20.

反応して得られた酸化粉末 $Y_{1.90}O_3:Eu_{0.10}$ の励起波長 254 nm による蛍光スペクトル, 1000°C で 0.5~12 h 反応して得られた酸化粉末 $Y_{1.90}O_3:Eu_{0.10}$ の励起波長 254 nm による蛍光スペクトル及び 800°C で 3 h 反応して得られた酸化粉末 $Y_{2-x}O_3:Eu_x$ ($x=0.01\sim0.20$) の蛍光スペクトルをそれぞれ示す。いずれの条件においても $Y_2O_3:Eu$ に起因する発光波長 611 nm の赤色発光が確認されている。また反応温度が高いほど蛍光強度が大きくなる傾向にあるが、反応時間に関しては依存性は見られなかった。このことは短時間反応により十分な発光強度を得ることができることを示唆している。また Eu 添加量に関して調査した結果、図 11 より $x=0.08$ において最大輝度を示すことが分かった。Kang らの報告では、硝酸塩水溶液からスプレー熱分解法により作製した $Y_2O_3:Eu$ は Eu ドープ量が Y に対して 6 mol% で最大輝度を示している¹¹⁾。一方本報告の結果においては、 $Y_{1.92}O_3:Eu_{0.08}$ すなわち Eu ドープ量が Y に対して 4 mol% で最大輝度を示した。

酸化粉末 $Y_{1.90}O_3:Eu_{0.10}$ の反応温度に対する結晶子サイズ及び比発光強度の関係を図 12 に示す。なお反応時間は 3 h であり、酸化粉末の比発光強度は 1000°C での反応における発光

Fig. 12. Crystallite size and relative PL intensity as a function of fired temperature.

Fig. 13. Crystallite size and relative PL intensity as a function of firing time at 1000°C.

強度を 100 とした場合の相対値で示している。また酸化粉末の結晶子サイズ t は X 線回折図で得られた $2\theta=29.0^\circ$ のピークの半値幅を用いて以下に示す Scherrer の式により算出した。

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (1)$$

ここで、 λ は X 線の波長 ($\lambda=1.5405 \times 10^{-1}$ nm), B は回折線の半値幅, 更に θ_B は回折角度を示す。反応温度が高くなるほど結晶子サイズが大きくなる傾向にあることから、結晶成長が進行していることが明らかである。また結晶子サイズの増大に伴って蛍光強度も増加していることが確認された。この結果は前述の Kang らの報告と一致する¹¹⁾。これは結晶子サイズの増大に伴い欠陥が少なくなった結果であると考えられる。酸化粉末 $Y_{1.90}O_3:Eu_{0.10}$ の反応時間に対する結晶子サイズ及び比発光強度の関係を図 13 に示す。反応温度は 1000°C であり、酸化粉末の比発光強度は 9 h の反応における発光強度を 100 とした場合の相対値で示している。結晶子サイズの反応時間依存性は小さく、1000°C 反応においては 30~50 nm の結晶子サイズであることが確認された。また図 12 と同様に結晶子サイズと蛍光強度の挙動はほぼ一致していることが確認された。以上より、蛍光強度は結晶子サイズに大きく依存し、結晶子サイズが大きいほど蛍光強度が大きくなることが分かった。

なお、現在市販されている赤色蛍光体 $Y_2O_3:Eu$ (Eu ドープ量: 4 mol%, 平均粒径 5 μm) と本法による 1000°C, 3 h 反応により作製した蛍光体 $Y_{1.90}O_3:Eu_{0.10}$ の蛍光強度を比較する

と、本研究で得た試料の蛍光強度は市販品の81%であることが確認された。

蛍光強度の低下を及ぼす因子として、蛍光体粒子の結晶性以外に蛍光体中の微量不純物による影響¹²⁾が考えられる。van Schaik らは赤色蛍光体 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ に対して最も悪影響を与える不純物は Fe であり、それは Eu^{3+} に比べて吸収係数が65倍である Fe^{3+} による競合吸収によるものであると報告している¹³⁾。本実験では出発原料は全て高純度品を使用しており、また作製された $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 粉末中の Fe 含量は ICP-AES により 10 ppb 以下であることから、作製工程中のコンタミネーションがほとんどないことを確認している。よって本実験での蛍光強度の低下は、蛍光体粒子の結晶子サイズが小さいことに起因する。この蛍光強度の低下に関しては錯体粉末作製条件及び反応条件の最適化により改善され则认为しており、現在検討中である。

4. 結 論

組成制御性と形態制御性を併せ持ったスプレードライ混合法による (Y, Eu)-EDTA 錯体粉末を赤色蛍光体 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ の原料として作製し、これを焼成することにより直径数 μm ~十数 μm である球状の $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ が得られた。また Eu を $\text{Y}_{2-x}\text{O}_3:\text{Eu}_x$ として $x=0.20$ においても $600^\circ\text{C} \times 0.5 \text{ h}$ の反応により固溶体を形成し、 1000°C で 0.5 h の短時間反応により結晶性の良い粉末を得ることが可能であった。蛍光体の発光輝度は結晶性の向上に伴って増大したが、市販品と比較すると輝度が81%であり、更なる結晶性の向上により改善されるものと推測さ

れる。

References

- 1) Sakka, S., "Sol-Gel Hou no Kagaku," AGNE Shofusha (1988) p. 8.
- 2) Pechini, M. P., US Patent, 3, 330, 697 (1967).
- 3) Buckingham, D. A., Craig, D. P., Dwyer, F. P., Falk, J. E., Garvan, F. L., Goodwin, H. A., Harris, C. M., Livingstone, S. E., Mellor, D. P., Nyholm, R. S., Phillips, J. N., Sargeson, A. M. and Shulman, A., "Chelating Agents and Metal Chelates," Ed. by Dwyer, F. P. and Mellor, D. P., Academic Press, New York (1964) pp. 283-329.
- 4) Xu, Y., He, Y. and Wang, L., *J. Mater. Res.*, Vol. 16, pp. 1195-1199 (2001).
- 5) Asai, T., Camargo, E. R., Kakihana, M. and Osada, M., *J. Alloys Compd.*, Vol. 309, pp. 113-117 (2000).
- 6) Sheen, S. R., Chen, D. H., Huang, Y. and Wu, M. K., *J. Mater. Sci.*, Vol. 32, pp. 6681-6685 (1997).
- 7) van Doorn, R. H. E., Boeijsma, J. and Burggraaf, A. J., *Powder Diffraction*, Vol. 10, pp. 261-262 (1995).
- 8) Rouessac, V., Wang, J., Provost, J. and Desgardin, G., *J. Mater. Sci.*, Vol. 31, pp. 3387-3390 (1996).
- 9) Nakamura, A., Satoh, R., Ohshio, S., Nambu, N. and Saitoh, H., *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 41, pp. 3033-3038 (2002).
- 10) Tanaka, N., Wakabayashi, H., Takata, Y., Ohshio, S., Saitoh, H. and Uematsu, K., *Mater. Res. Innovat.*, Vol. 2, pp. 39-44 (1998).
- 11) Kang, Y. C., Park, S. B., Lenggoro, I. W. and Okuyama, K., *J. Mater. Res.*, Vol. 14, pp. 2611-2615 (1999).
- 12) Blasse, G., *J. Alloys Compd.*, Vol. 225, pp. 529-533 (1995).
- 13) van Schaik, W. and Blasse, G., *Chem. Mater.*, Vol. 4, pp. 410-415 (1992).