Y₂O₂S 蛍光体粒径に及ぼす希土類イオン添加効果

小栗康生・安達隆二・戸野秀夫・中島教夫*・遠藤 忠*

化成オプトニクス(株), 250 神奈川県小田原市成田 1060

*東北大学大学院工学研究科材料化学専攻, 980-77 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉

The Effect of Rare Earth Ion Dopants on the Grain Size of Y₂O₂S Phosphors

Yasuo OGURI, Ryuji ADACHI, Hideo TONO, Norio NAKAJIMA* and Tadashi ENDO*

Kasei Optonix, 1060, Naruta, Odawara-shi, Kanagawa 250

*Division of Material Chemistry, Graduate School of Engineering, Tohoku University,
Aza-Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi 980-77

Red light emitting phosphors (Y, Eu, Ln)₂O₂S were crystallized in (Li₂CO₃+S) fluxes containing various rare earth ions such as La³⁺, Nd³⁺, Gd³⁺, Yb³⁺ and Lu³⁺. According to the SEM observations, the grain size of (Y, Eu)₂O₂S was decreased by adding La³⁺, Nd³⁺ or Gd³⁺ ions, but increased by adding Yb³⁺ or Lu³⁺ ions. Such a profile was closely related to the changes of the unit cell parameters of (Y, Eu, Ln)₂O₂S. Addition of La³⁺ ions has given little effect on the luminescent properties and the formation reaction mechanism of (Y, Eu)₂O₂S. Furthermore, the minimum grain size of (Y, Eu)₂O₂S phosphor was obtained at 3 mol% of La³⁺ doping. The flux growth mechanism was discussed in the formation process of oxysulfides.

[Received June 11, 1996; Accepted September 19, 1996]

Key-words: Oxysulfide phosphor, Rare earth ion, Grain-size control, Flux growth, Cathodoluminescence

1. 緒 言

1897年, Braun によって発明されたブラウン管 (CRT: cathode-ray tube) は, 現在でもディスプレイデバイスとして最も広く用いられている. 赤, 緑, 青のおおの蛍光体に対応する3個の電子銃から出た電子ビームは, シェドウマスクの孔を通過し, それぞれ独立に蛍光体を照射し, 必要な色が再現される. こうしたカラーテレビ用 CRT は, 既に成熟期にあるとされながらも, その用途の多様性から, 益々高精細な画面であることが要求されるようになっている. 例えば, テレビ画像だけでなく, パソコン出力も表示できるようにした CRT では, 従来の0.7 mm ピッチ (14型の場合) のシェドウマスクピッチを0.5~0.4 mm まで細かくして, 文字表示を見やすくした, いわゆる「ファインピッチ管」が用いられている.

従来より用いられてきた蛍光体粒子の大きさは, 小さいもので4~5 μm, 普通は6~7 μm のものである. また, ブラウン管内表面における蛍光体膜の厚みは, 3~4 層で, 積層して用いることが一般的である. したがって, 蛍光体においても, これまでとは違った特性, つまり蛍光体の微粒子 (小粒子) 化が要求されるようになってきた^{1),2)}.

1955年に³⁾, 610 nm 付近にピークのあるシャープなスペクトルをもつものがカラーテレビジョン用の赤色蛍光体として理想的であることは既に指摘されている. しかし, 当時の蛍光体の Zn₃(PO₄)₂: Mn²⁺ や (Zn, Cd)S: Ag⁺ では, 視感度の小さな深赤部まで発光スペクトルが広がることから, 「色相」, 「明度」, 「彩度」の点で満足できるものでなかった. その後, 希土類イオンを含む蛍光体の研究が盛んに行われるようになり, 1962年には, Eu³⁺ で付活した (Y, Eu)VO₄ 蛍光体⁴⁾が, 1963年には, (Y, Eu)₂O₃ 蛍光体が報告⁵⁾された. 現在, ほとんどのカラーテレビにおいて, 塗布液中での化学的安定性や回収の容易さから, オキシ硫化物の一つ (Y, Eu)₂O₂S^{6)~8)}が用いられている. (Y, Eu)₂O₂S の工業的な製造法では, 原料の Y₂O₃, Eu₂O₃ に S とアルカリ金属塩のフラックスを加え, 焼成する「sulfide fusion」法と呼ばれるものが用いられている^{9),10)}.

本研究では, Y₂O₂S: Eu³⁺ 赤色蛍光体を対象にして, 粒径

及び形態を制御し, 小粒子化のための合成方法を探るとともに, 実用レベルの輝度をもつ蛍光体の作製の最適条件について系統的に検討したので, その結果を報告する.

2. 実験方法

2.1 原料及び蛍光体の調製

希土類三二酸化物の出発原料として, Y₂O₃, Eu₂O₃, La₂O₃, Nd₂O₃, Gd₂O₃, Yb₂O₃, Lu₂O₃ (三菱化成製, 純度99.99%以上) を用いた. また, 硫化のために粉末状 S (細井化学製, 純度99%, 粒度325メッシュ以下), フラックス剤として, Li₂CO₃ (和光純薬工業製, 試薬特級) を用いた.

Y₂O₃ を10 g (96.34 mol% 相当), Eu₂O₃ を0.592 g (3.66 mol%相当), S を5 g, 更に, Li₂CO₃ を3.843 g とする混合組成物に対して, Y₂O₃ の1.4 mol%に相当する M₂O₃ (M=La, Nd, Gd, Yb, Lu) を適宜加え, これらをボールミルにて24h 乾式混合した.

得られた粉末状混合物をアルミナ製するつぼに入れふたをし, 更にそれより大きなアルミナ製するつぼ内にこれを配置するとともに, 雰囲気保持を目的にその周りに Li₂CO₃/S=10 g/10 g の混合粉末を入れ, ふたをした.

シリコニット製箱型電気炉を用いて, これを1100°Cで1h 焼成した後, 炉よりすばやく取り出した.

取り出したフラックスを含む生成物については, 2.5 l の純水による30 min の洗浄を2回繰り返して行い, 次いで, 1.8 l の1N HCl 溶液に24h 浸漬した後, 上澄み液を除去した. フラックスの除かれた蛍光体粒子は, 2.5 l の純水にて30 min の洗浄を2回行った後, 120°Cで乾燥した.

更に, Y₂O₂S: Eu³⁺ の La³⁺ 添加効果を調べるため, 100 g の (La₂O₃+Y₂O₃) に対し, Eu₂O₃ を一定量 (5.92 g=3.8 mol%) 秤量混合し, La₂O₃ と Y₂O₃ との割合を変化させた場合の蛍光体を上述の方法に準じて作製した.

2.2 キャラクタリゼーション

蛍光体の結晶相の同定には, 粉末 X 線回折装置としてフィリップス社製, APD1700を用いた. なお, X 線源としては,

NiをフィルターとするCu K α 線を用いた。測定条件は、連続スキャン法で、1°/minの走査速度、 $2\theta=10\sim70^\circ$ の角度範囲とした。なお、正確な格子定数を求める際には、シリコンを内部標準として回折角度の校正を図った。

得られた蛍光体の粒径や粒子表面を観察するのに、走査型電子顕微鏡 (SEM; 明石製作所製, ABT 55) を用いた。測定に供する粉末試料は、真ちゅう製の試料台に固定し、あらかじめ帯電を防止するために、イオンスパッター装置による金蒸着を行った。

原料及び蛍光体の粒度分布測定は、「coulter counter」法¹¹⁾によった。測定試料5 mgを、電解質溶液 (NaCl水溶液, 0.3 mol%) 150 ml中に懸濁させ、超音波発振器 (海上電機製, TA-42805) を用いて分散させた後、Coulter Counter model TA-2 (コールターカウンター製) を使用して測定した。なお、中央粒度、 D_{50} の値は、測定する粉体が対数正規分布に従うものと仮定して、累積粒度分布から求めた。

2.3 発光特性評価

蛍光体のカソードルミネッセンス特性は、蛍光体粉末を塗布した試料板を真空容器内に設置し、電子線を照射して⁹⁾、その発光を色彩輝度計で反射光として測定する方式により評価した。

ピーカーの底面積当たり20 mg/cm²となる量の蛍光体粉末を秤量し、これをカリ水ガラス (SiO₂の含有量: 28 mol%) の100倍に希釈した水溶液へ分散させた後、25 mm×25 mmのステンレス板を底に配置し、得られたスラリーをピーカー中に注入した。15 min 放置後、上澄み液を除去し、120°Cにて乾燥し、ステンレス板に沈降した蛍光体を測定試料とした。

電子銃は、7インチ投写管用 (日立製作所製)、色彩輝度計はBM-7型 (トプコン製) を使用した。測定条件は加速電圧12 kV、電流1 μ A/cm²とした。なお、試料室内の真空度は0.67 μ Pa以下で測定した。輝度評価は、あらかじめ用意した標準試料 (化成オプトニクス製、標準品 (Y, Eu)₂O₃S) の輝度計の読み値 (cd/m²) を100として、その相対値で表した。色度評価については、色彩輝度計に表示された x, y の値を使用した。

3. 結果と考察

3.1 蛍光体粒子形状と大きさの評価

図1に、出発原料として用いたY₂O₃とEu₂O₃粉末のSEM写真を示す。いずれもシュウ酸塩からの熱分解により合成されたものであるが、形は不ぞろいで、自形面をもったものでない。更に、粒度は、0.1~10 μ mとかなり広い分布を示すものであった。

図2に、フラックス (Li₂CO₃+S) とともに、これら出発原料とM₂O₃とを所定比に混合、1100°Cで1h焼成して得られた(Y, Eu, M)₂O₃S 蛍光体のSEM写真を示す。ここで、図2(a), (b), (c), (d), (e), (f)はおののM³⁺=La³⁺, Nd³⁺, Gd³⁺,

Fig. 1. SEM photographs of Y₂O₃ and Eu₂O₃ powders used as starting materials. (a), (b) : Y₂O₃ and (c), (d) : Eu₂O₃.

Fig. 2. SEM photographs of (Y, Eu, M)₂O₃S crystals. (a) : M=La, (b) : M=Nd, (c) : M=Gd, (d) : M=Eu, (e) : M=Yb and (f) : M=Lu.

Eu^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+} の試料に対応する. いずれも M^{3+} を 2.8 mol% 添加した試料である.

SEM 観察により, これらの多くの粒子が原料のものとは異なり, 六角板状の外形をもつ結晶となっていることが分かる. 更に, 図 2 (e), (f) では, 双晶になっているものも含めて, c 軸方向に若干の厚みをもつ粒子が数多く認められる傾向にあった. つまり, これらの写真をみるかぎり, 第三の希土類イオン (M^{3+}) を加えなかったもの (図中(d)に対応) と比較すると, 粒成長の抑制されたものは Gd_2O_3 , Nd_2O_3 , La_2O_3 を添加した系で, 逆に粒成長を促進したようにみえたのは, Lu_2O_3 , Yb_2O_3 を添加した系であった.

3.2 粉末 X 線回折による組成と結晶構造

図 3 (a), (b) に, フラックスを加えて得られたおのおの (Y , Eu) $_2\text{O}_2\text{S}$ と (La , Eu) $_2\text{O}_2\text{S}$ 蛍光体の格子定数と Eu^{3+} 濃度 (x) の関係を示す. いずれも A 型-希土類三산화物構造からなり, 六方晶系で指数づけできる. また, a 軸及び c 軸の大きさは, 図から分かるように実験誤差内で, Eu^{3+} 濃度に対して単調な直線関係を示した. このことから, フラックス系においても, Eu^{3+} の仕込み濃度に対応して固溶置換の生じていることが分かる.

$\text{M}_2\text{O}_2\text{S}-\text{M}'_2\text{O}_2\text{S}$ (M , M' は希土類元素) 系での固溶体は, 希土類イオンのイオン半径⁶⁾の差によって固溶域が幾分異なる. 希土類イオン間でのイオン半径の違いが, 10% 以下のときには全率固溶するが, 10% を超えると部分固溶する¹²⁾ のと報告されている. 上述の実験の組成範囲内 (<12 mol%) では, M , $\text{M}' = \text{La}$, Nd , Gd , Eu , Yb , Lu のいずれの組み合わせからも, 置換型固溶体が単一相として得られることが確認できた. 本フラックス系で得られた $\text{M}_2\text{O}_2\text{S}$ の格子定数を表 1 にまとめる.

ここで 3.1 節で述べた, (Y , Eu , M) $_2\text{O}_2\text{S}$ 蛍光体粒子の大きさについて考えると, 小さな粒径ものは, $\text{M}_2\text{O}_2\text{S}$ の格子定数が

Table 1. Lattice Constants of $\text{M}_2\text{O}_2\text{S}$ in nm

$\text{M}_2\text{O}_2\text{S}$	Lattice Constants / nm	
	a (nm)	c (nm)
$(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_2\text{S}$ $x=0.0366$	0.37914(2)	0.65837(9)
$\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$	0.40497(6)	0.69508(2)
$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	0.39481(2)	0.67934(3)
$\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$	0.38750(3)	0.66901(2)
$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$	0.38582(3)	0.66704(6)
$\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$	0.37275(5)	0.65047(4)
$\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$	0.37071(3)	0.64918(5)

$(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_2\text{S}$ ($x=0.0366$) のものより大きい場合であり, 大きな粒径になったものは, 逆に小さい場合の組み合わせであることが分かる.

以上の結果を踏まえて, 硫化を伴うフラックスからの結晶成長機構について考察した. これまで, 酸硫化物蛍光体の合成においては, 次式のような反応が起こっていると推測されてきた^{9), 10)}.

種々の多硫化物, Na_2S が, 逐次生成されることは Na-S の相図¹³⁾ から容易に理解できるが, 同時に, Na_2CO_3 がフラックスとして機能していることが分かる. したがって, フラックス成長法においては, Y_2O_3 結晶粒に対して, 次の三つの過程が関与する¹⁴⁾ のと考えられた.

(1) フラックスと Y_2O_3 結晶粒との界面において, フラックスから原子やイオンが結晶格子内に組み込まれる反応過程 (固溶置換)

(2) 結晶成長のために, フラックスから結晶粒表面へ原子やイオンが補給 (拡散) される過程

(3) 結晶成長に伴うフラックス界面での潜熱の緩和過程

以上のどれかが律速する場合において, 成長速度はその過程に強く支配される. 本系では, (2) や (3) の影響は少なく, (1) による影響が大きいと考えられた. つまり, イオン半径の小さい原子を同時に固溶させることにより, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ 結晶での Eu^{3+} の置換による格子定数の増加を補償する効果がおこっている. 言い換えれば, イオン半径の大きい元素の固溶では, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ 格子を更に歪ませ, フラックスとの界面で固溶に伴う格子再配列のポテンシャルが高くなり, 結晶成長速度が低下するものとして説明できた.

3.3 色度座標から見た反応

表 2 に, 得られた種々の蛍光体の輝度及び色度の測定結果をまとめる. 表から, (Y , Eu) $_2\text{O}_2\text{S}$ の輝度に及ぼす希土類元素の添加については, Nd_2O_3 を添加する系のみで輝度が極端に小さくなっているが, 他の系については, おおむね同じ値で, 顕著な影響を受けるものでないことが分かる. また, 色度座標 (x, y) の値についても Nd_2O_3 の場合だけ異なった値となった. 一般に, 輝度や色度は蛍光体の化学的均質性と深い関わりがあるものと考えられている. しかし, この場合には, 希土類イオンのエネルギー準位図¹⁵⁾ から考えて, 次のような解釈が可能

Fig. 3. (a) Lattice constants a : (○) and c : (△) plotted against x in $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_2\text{S}$.
(b) Lattice constants a : (○) and c : (△) plotted against x in $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_2\text{S}$.

Table 2. Brightness and Color Chromaticity of the Phosphors

(Y, Eu, M) ₂ O ₂ S	Brightness*	Chromaticity Coordinate	
		x	y
(Y, Eu, La) ₂ O ₂ S	117	0.640	0.349
(Y, Eu, Nd) ₂ O ₂ S	16	0.550	0.400
(Y, Eu) ₂ O ₂ S	123	0.645	0.346
(Y, Eu, Gd) ₂ O ₂ S	120	0.640	0.347
(Y, Eu, Yb) ₂ O ₂ S	101	0.638	0.349
(Y, Eu, Lu) ₂ O ₂ S	120	0.640	0.349-

*Relative brightness, standard sample= 100.

であろう。つまり、Eu³⁺ の添加では、⁵D₁→⁷F_J 遷移によって可視光領域に多数の線状発光スペクトルが認められ、特に⁵D₀→⁷F₂ (610~630 nm) 遷移に基づく赤色発光の強度が大きい。色度座標上では $x=0.64\sim 0.65$, $y=0.34\sim 0.35$ に相当する値を示す。一方 Nd³⁺ では ⁴F_{3/2}→⁴I_{9/2} (870~950 nm), ⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2} (1050~1120 nm), ⁴F_{3/2}→⁴I_{13/2} (~1340 nm) などの遷移による発光がある。したがって、(Y, Eu)₂O₂S に Nd³⁺ を添加すると、発光色が $x=0.550$, $y=0.400$ の値に変化していることや、輝度が他の希土類イオンの添加の場合に比べて極端に低い値を示していることから考えて、励起エネルギーが Eu³⁺ の ⁵D₀→⁷F₂ 発光に対してではなく可視光領域にない Nd³⁺ の発光に消費された可能性が指摘できた。これに対して La³⁺, Gd³⁺, Yb³⁺, Lu³⁺ などのイオンでは、Nd³⁺ のようなエネルギー準位が見当たらず、Eu³⁺ の可視部の輝度が低下する効果は示すに至らなかったと推測される。

一方、(Y, Eu)₂O₂S の La³⁺ 添加効果について調べた結果からみると、La³⁺ は、Eu³⁺ の発光に影響を与えず、粒径が小さくなることが分かった。よって、粒径を制御する際に添加イオンとしての効果が期待できる。しかし、Nd³⁺ については Eu³⁺ の発光特性、特に輝度と色度とに大きな影響を与えたことから添加剤として使用することは難しいことが分かった。

表 3 に、(Y, Eu, La)₂O₂S 蛍光体における La³⁺ イオン添加量と粒径 (D_{50})、色度、輝度の関係を示す。表より、色度は

Table 3. Value of D_{50} , Chromaticity Coordinate and Brightness as a Function of La³⁺ Content

Sample	La ³⁺ /mol%	$D_{50}/\mu\text{m}$	Chromaticity Coordinate	Brightness/%
			x / y	
1	0	5.3	0.656/0.336	100
2	0.5	4.5	0.653/0.337	101
3	3	1.6	0.653/0.339	102
4	6	2.2	0.647/0.342	94
5	9	4.3	0.645/0.344	88
6	12	4.8	0.645/0.344	81

La³⁺ 量の増加とともに x は小さく、 y は大きくなった。こうした数値の変化は、前述したように、固溶が不完全であったり、不均一相の生成したりすることを反映したものと説明されているが、その詳細は不明である。また、La³⁺ イオンの添加量に伴い、蛍光体粒径は小さくなり、3 mol% 近くで極小値となることが分かる。更に、輝度もこの粒径の極小点を過ぎると低下する傾向にあることが分かった。

4. 総括

本論文で得られた結果を以下にまとめる。

(1) フラックス (Li₂CO₃+S) からの (Y, Eu)₂O₂S 蛍光体の合成過程において、1~6 μm の大きさの六角板状からなる結晶が得られた。

(2) (Y_{1-x-y}M_xEu_y)₂O₂S 固溶体において、(Y, Eu)₂O₂S 蛍光体に比して粒成長が抑制されるのは、M³⁺=La³⁺, Nd³⁺, Gd³⁺ であり、反対に促進するのは、Yb³⁺, Lu³⁺ であったことが分かった。これを M³⁺ の固溶に伴う格子定数の変化、格子歪みとの相関において議論することができた。

(3) Nd³⁺ を固溶した (Y_{1-x-y}M_xEu_y)₂O₂S 蛍光体の輝度は低下するが、La³⁺ を固溶した蛍光体では、色度、輝度ともに変化がなく、粒径のみ小さくなった。

本実験で明らかにした希土類イオン固溶による蛍光体の粒径制御の考え方は、フラックスを用いた (Y, Tb)₂O₂S, (La, Tb)₂O₂S, (Gd, Tb)₂O₂S, (Y, Er, Yb)₂O₂S などの他の蛍光体合成においても、幅広く適用できるものと期待できる。

文 献

1) W. Busselt and R. Raue, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 764-71 (1988).
2) 君塚雄一, 佐野直樹, 安部具彦, 大野勝利, 公開特許報, 平 3-54291.
3) A. Bril and H. A. Klasens, *Philips Res. Reports*, **10**, 305-09 (1955).
4) L. G. Van Uitert, R. C. Linares, R. R. Soden and A. A. Ballman, *J. Chem. Phys.*, **36**, 702-05 (1962).
5) N. C. Chang, *J. Appl. Phys.*, **34**, 3500-04 (1963).
6) M. R. Royce, U. S. Pat. 3, 418, 246 (1968).
7) M. R. Royce, A. L. Smith, S. M. Thomsen and P. N. Yocom, *Electrochem. Soc., Spring Meeting (New York) Abstract* 86 (1969) pp. 201-03.
8) H. Yamamoto and T. Kano, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 305-12 (1979).
9) O. Kanehisa, T. Kato and H. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 2023-27 (1985).
10) M. Kattaisamy, R. Jagannathan, R. P. Rao, M. Avudaitalai, L. K. Srivansan and V. Sundaram, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3205-09 (1995).
11) 日本化学会編, “新実験化学講座, 18 界面とコロイド”, 丸善 (1977) pp. 385-86.
12) M. Leskelae and L. Niinistoe, *J. Solid State Chem.*, **19**, 245-50 (1976).
13) R. S. Roth, T. Negas and L. P. Cook, “Phase Diagrams for Ceramists”, Vol. 5, Am. Ceram. Soc. (1983) p. 273.
14) 黒田登志雄, 固体物理, **20**, 27-36 (1985).
15) 蛍光体同学会編, “蛍光体ハンドブック”, オーム社 (1987) pp. 112-18.