総 説

水に分散可能な無機 Si クラスターを活用した水溶液プロセスによるケイ酸塩蛍光体の合成

佐藤 泰史¹, 加藤 英樹², 小林 亮², 金 知慧², 垣花 真人²¹ 東北大学多元物質科学研究所 [現: 岡山理科大学理学部化学科, 〒700-0005 岡山市北区理大町 1-1].² 東北大学多元物質科学研究所, 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1.Syntheses of Silicate Phosphors by Aqueous Solution Techniques
using Water-Dispersible Inorganic Si ClusterYasushi SATO¹, Hideki KATO², Makoto KOBAYASHI², Jihae KIM² and Masato KAKIHANA²¹Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

[Present Address: Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University of Science, 1-1 Ridai-cho, Kita-ku, Okayama 700-0005, Japan].

²Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan.

Received November 15, 2014

ABSTRACT

In this paper, we demonstrated the synthesis of silicate-based phosphors by solution techniques using glycol-modified silane (GMS) as a Si source. GMS is a water-dispersible inorganic Si cluster, which is vitally involatile and nonflammable compounds, compared to volatile and flammable Si-alkoxides such as tetraethoxysilane (TEOS). Therefore, GMS has allowed the silicon containing compounds to be synthesized through various solution processes for ceramic compounds such as polymerizable complex (PC) and amorphous metal complex (AMC) methods. This paper provides examples of synthesis of new silicate-based phosphors such as NaAlSiO₄:Eu²⁺, BaZrSi₃O₉:Eu²⁺, and CaSrSiO₄:Eu²⁺. In addition, other examples of improvement of emission for conventional silicate-based phosphors, Y₂SiO₅:Ce³⁺-Tb³⁺ and Zn₂SiO₄:Mn²⁺, prepared by the above solution techniques including homogeneous precipitation using GMS are also given in this paper.

KEY WORDS

glycol-modified-silane (GMS), solution parallel synthesis, mineral, exploration of new phosphors, silicate.

1 緒 言

蛍光体材料は、古くからテレビ用ブラウン管や照明用蛍光灯を中心に広く利用されてきたが、近年、テレビ用ブラウン管の衰退と白色 LED ランプの急速な普及の拡大に伴い、その用途は主に白色 LED 素子用蛍光体へと移行している¹⁻⁵⁾。特に青色 LED の青色光での励起によって黄色～赤色領域に強発光を示す蛍光体の開発は、白色 LED ランプへの応用の面からも強く望まれている。このような観点から、4f-5d 軌道間での電子遷移による励起一発光が可能な Ce³⁺ および Eu²⁺ を発光イオンとし、Si を含む酸化物、窒化物、酸窒化物をリード物質とした材料群が精力的に研究されている¹⁻⁷⁾。

現在の蛍光体に関する研究・開発は、大きく分けて2つの目標を設定することができる。一つ目は、「蛍光体の特性最適化」という点である。白色 LED 応用では、主に蛍光体の高効率化や可視光領域での波長制御といった実用的な性能を有する蛍光体の最適化が焦点になる。つまり、既知の実用的な蛍光体をベースにして、発光イオン濃度の最適化や母体

となるリード物質に対する元素置換、さらに合成プロセスの開発・改良による高純度・高品質試料粉末の製造といった検討が該当する。二つ目は、「蛍光体の新物質探索」という点である。新しい優れた性能を有する蛍光体をどのようにして探すが焦点になる。既知の蛍光体を大きく上回る輝度を有する蛍光体や既知蛍光体の発光波長では手薄な波長域（例えば、白色 LED 応用では、500 nm 前後の青緑色領域や 650 nm 前後の深赤色領域）において強い発光を示す蛍光体の発見が挙げられる。さらに Eu や Tb などの希少かつ高価な元素を使わずに、ありふれた汎用元素を中心に構成された新しい蛍光体の新規探索も挙げられる。

しかしながら、上述の2つの大きな課題を克服するには、いくつかの問題をクリアしていく必要がある。現行の蛍光体では、①典型的なリード物質であるケイ酸塩の高純度合成法とその簡略化、②発光源となる発光中心イオン（賦活剤）のリード物質での均一分散方法、③新規蛍光体探索における探索の指導原理、④効率的な候補物質のスクリーニング技術、

といった点が明確に確立されておらず、蛍光体の研究・開発を遅延させる要因にもなっている。

そこで我々のグループでは、これらの課題を解決するため、まず「蛍光体をつくる」という点については、水に分散可能なグリコール修飾シラン (GMS = Glycol-Modified-Silane) を活用した水溶液プロセスを開発し、従来合成が困難であったケイ酸塩系蛍光体の高純度合成と高度機能化、賦活剤の均一分散性の向上を試みた^{8,9)}。また、「蛍光体をさがす」という点については、まず蛍光体探索の指導原理として、「鉱物資源の中に新規蛍光体のヒントが隠されている」との信念のもと、「鉱物にヒントを得た溶液並列合成法による新蛍光体探索」という戦略を打ち出し、天然鉱物をベースにした人工組成のライブラリーを作成し、有望な候補物質を絞り込む事を提案するとともに、これらの候補物質を効率的に合成する手法として「溶液並列合成法」による合成法を考案した¹⁰⁻¹²⁾。

この「溶液並列合成法」は複雑な組成のセラミックスの均一合成に優れる錯体重合法¹³⁾やアモルファス金属錯体法¹⁴⁾を用いて、同じ条件で一度に数十種類の試料を合成する手法であり、GMSを含む溶液プロセスに適した原料を併用することで、従来研究では実現困難であったケイ酸塩系蛍光体候補物質の効率的なスクリーニングを可能にし、新しいケイ酸塩系蛍光体を見出すことが可能になった¹⁰⁻¹²⁾。

このように、我々の蛍光体研究において重要な役割を果たすものがSi源となるGMSである。本稿では、まず、プロピレングリコールを配位させたPGMS (Propylene-Glycol-Modified-Silane) を用いた水に分散可能な無機Siクラスターを活用した水溶液プロセスによる蛍光体合成と高度機能化について、これまでの当グループの研究例を紹介する。加えて、鉱物にヒントを得た溶液並列合成法による新蛍光体探索について、PGMSを利用した研究例も併せて紹介する。

2 GMSの特徴と合成方法^{8,9,14-22)}

これまでSiを含むセラミックスの合成プロセスとしては、簡便な原料粉末同士を混合した固相反応法や混合した原料粉末を溶融しアニール処理による結晶化する方法、さらに揮発性・可燃性の高い金属アルコキシドを原料としたゾルゲル法などが挙げられる。一方、これまで超伝導セラミックスなどの高純度試料の合成法として広く知られてきた錯体重合法やアモルファス金属錯体法などの水溶液プロセスによるケイ酸塩物質の検討は、水溶液に溶解もしくはクラスターレベルで分散できるSi原料がほぼ皆無であったことから、コロイダルシリカといった微粒子をSi源として使用した例を除き、ほとんど存在しない。これに対して、GMSは、水溶液中にクラスターレベルで均一に分散できる大変珍しいSi原料である。Fig. 1にPGMSの合成フローならびに予想される反応経路を示す^{8,9,15)}。

プロピレングリコール (PG) とテトラエトキシシラン (TEOS) を少量のH⁺共存下、80℃で加熱攪拌すると、TEOSのエトキシ基とPGとの置換基交換反応が進行し、PGMSが生成する。疎水性であるTEOSと親水性のPGだけを混合した場合、

Fig. 1 Flowchart of experimental procedures for preparation of propylene glycol modified silane dispersed in aqueous solution. Chemical structures of PGMS, TEOS and PG are also shown in this figure.

両者は互いに混ざらず二層分離する。一方、ここに触媒として塩酸や硝酸といった無機酸を少量添加すると、上記の置換基交換が起これ、一層のPGMSが形成される。そして、得られたPGMSを水に投入すると、PGMSは直ちに加水分解を受けケイ素クラスターを形成し、水中で均一に分散した状態となる。PGMSは、水と共存した状態では室温で放置していると徐々に縮合反応が進行し、最終的にゲル化してしまうが、PGMSを水に分散させた後、冷蔵保存した上、短期間で合成に使用することで、水溶液プロセスにも十分対応可能なSi原料となる。つまり、一定のSi濃度 (通常は1 mol/L-Si) に調整したPGMS溶液と各種金属水溶液を、錯体重合法やアモルファス金属錯体法の原料溶液に用いることで、簡便かつ高純度・高品質のケイ酸塩セラミックス粉末を合成することができる。なお、GMSは、PG以外のグリコール、例えばエチレングリコール、1-4ブタンジオールなどを用いても合成可能である。

3 GMSを用いた蛍光体合成の研究紹介

ここでは、PGMSを用いた我々のグループによるこれまでの蛍光体合成の研究例をいくつか紹介する。

3.1 溶液並列合成法によるY₂SiO₅:Ce³⁺-Tb³⁺蛍光体での増感イオンと発光イオンの最適濃度の決定⁹⁾

蛍光体の発光特性は、リード物質に微量ドーブした希土類などの発光イオンの分散性と濃度が強く影響する。一般に蛍光体の発光強度は発光イオン濃度の増加に伴い強くなるが、ある濃度を超えると濃度消光と呼ばれる強度低下が生じる。これには、①発光イオン自身による発光の吸収、②発光イオン同士の距離の減少に伴うイオン間でのエネルギー移動の増加、という2つの要因が考えられる。つまり、リード物質への発光イオンが不均一に分散した場合、リード物質内に発光イオン濃度の濃淡ができ、局所的に濃度の高い箇所では濃度消光が起これ、結果として蛍光体の発光強度低下が生じる。一般的な固相反応法では、原料粉末はミクロレベルでの混合となるため、この方法で合成された試料における発光イオンの分散性は、原料の粒径や拡散能の影響から低くなることが知られている。つまり、固相反応法で合成した試料による発

光イオンの最適濃度の決定は非常に困難であるといえる。これに対して、水溶液プロセスでは構成イオンを原子レベルで化学混合するため、得られた前駆体を適切な温度で焼成することで、発光イオンが均一に分散された蛍光体を合成することができる。ここでは、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$ 蛍光体に対する水溶液法を利用した発光イオンの最適濃度の決定と均一分散に関する取り組みを紹介する。

$\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$ は、 Ce^{3+} の4f-5d遷移に関係する強い光吸収を利用し、 Ce^{3+} の励起エネルギーを Tb^{3+} へ移動させることで、 Tb^{3+} の4f-4f遷移に伴う強い緑色発光(Tb^{3+} の $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$)を与える蛍光体である²³⁾。この蛍光体の高輝度化には、 Ce^{3+} から Tb^{3+} への効率的なエネルギー移動と Tb^{3+} の濃度消光の抑制が重要であり、これまでに Ce^{3+} および Tb^{3+} の最適濃度は上記の固相反応法により決定されていたが、その信頼性には問題があった。そこで、リード物質内での $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ の最適な比率を検討するため、約30通りもの Ce^{3+} と Tb^{3+} 濃度の比率の組み合わせを用意し、PGMSならびにY, Ce, Tbの各錯体水溶液を用いて溶液並列合成法により、各組成の試料合成を行った(Fig. 2)。その結果、得られた試料の発光強度の強さから、 Y_2SiO_5 系における最適な $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 比率を絞り込み、 $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+} = 0.015/0.115$ の試料の発光強度が最も高いことを明らかにした。さらに、この最適組成($\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+} = 0.015/0.115$)の試料について錯体重合法(PC)を用いて合成し、同じく固相反応法(SSR)を用いて合成した試料との比較を行ったところ、錯体重合法を用いて合成した試料の発光強度は、固相反応法の試料に比べて10倍以上も高い発光強度を示すことを確認した(Fig. 3)。

このように、溶液並列合成法を用いることで、 Y_2SiO_5 蛍光体において最適な $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ の濃度比を決定することに成功した。上述の結果は、従来では不可能であったケイ酸塩蛍光体での正確な発光イオン濃度の決定において、PGMSを用いた溶液並列合成法が極めて有用であることを示した例といえる。

3.2 溶液並列合成法による新規ケイ酸塩蛍光体物質の探索^{10,19,22,24)}

蛍光体の新規物質探索において、発光に適した結晶サイトを有するリード物質の選択は非常に重要である。しかしながら、無機化合物の場合、製薬開発の分野で広く利用されているコンビナトリアル合成の概念をそのまま適用する事は困難であり、スクリーニングを行うことで候補となるリード物質の選定条件を設けた上で検討する必要がある。そこで、我々のグループでは、長年にわたり蓄積された天然鉱物や無機化合物に関するデータベースを活用することで、結晶化学的知見に基づいた人工組成を提案し、この人工組成をベースにした組成ライブラリーを作成し、新規蛍光体物質の探索を進めてきた。例えば、1つの人工組成について、まず電荷、イオン半径、化学的性質を考慮した元素置換や Eu^{2+} や Ce^{3+} といった賦活剤の種類や添加量の変化から組成ライブラリーを作成し、このライブラリーに基づき合成を進めていく。このように多数の蛍光体組成を短時間でスクリーニングする必要があり、粉末同士を混合する従来の固相反応法による合成は

Fig. 2 Scheme of solution parallel synthesis for the optimization of Ce^{3+} and Tb^{3+} concentrations in $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$ phosphors. GMS was used as the silicon source. Visual observation of emission light by illumination with near-UV light is also shown as the image.

Fig. 3 Emission spectra of $\text{Y}_{1.870}\text{Tb}_{0.115}\text{Ce}_{0.015}\text{SiO}_5$ prepared by the polymerizable complex (PC) method and by the solid-state reaction (SSR) method. Excitation wavelength was 356 nm.

効率が悪く適さない。一方、溶液並列合成法では、各金属成分のストック溶液を用意し、ピペットを用いて採取することで組成制御を容易に行うことができる。よって、この方法は、複数の組成をスクリーニングする上で大変有用である。Fig. 2と同様に、PGMSと各金属塩水溶液を用いることで、Siベースの蛍光体物質のスクリーニングが可能になる。なお、溶液並列合成法による新物質探索の詳細ならびにこれまでの実施例については、参照に挙げた文献を参考されたい^{10,19,22,24)}。今回は、一例としてケイ酸塩蛍光体である $\text{NaAlSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 系を取り上げる¹⁹⁾。

$\text{NaAlSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ のリード物質は霞石(Nepheline)と呼ばれる鉱物であり、当グループにおいて考案した“ケイ酸ナトリウム・アルミニウム系鉱物”の人工組成群(計30組成)の中に含まれる。Fig. 4に $\text{NaAlSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ の発光特性を示す。ま

Fig. 4 Excitation and emission spectra of $\text{NaAlSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ (1 mol% for Na) discovered by employing solution parallel synthesis method.

ず、この蛍光体は、近紫外領域の光により励起が可能であり、最大励起波長は320 nmであることわかる。そして、試料を波長320 nmで励起した場合、波長553 nmを最大発光波長とする強い黄緑色発光が観測され、その発光強度は市販の黄色蛍光体である $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YAG: Ce^{3+} , P46) とほぼ同等であった。この $\text{NaAlSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 系は、当グループの発見とほぼ同時期に韓国・成均館大学+新潟大学グループからも報告されているが²⁵⁾、それ以前の研究報告はなく、全く新しい蛍光体物質といえる。また、我々は、この系をベースに、 Na^+ を2価のMg, Ca, Srに、また電荷のバランスをとるため、 Si^{4+} を3価 Al^{3+} に置き換えた電荷補償型組成についても溶液並列合成法による検討を行った¹⁹⁾。その結果、 Na^+ の一部を Mg^{2+} に、 Si^{4+} の一部を Al^{3+} でそれぞれ置換した系($\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{1.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$)では、未置換系($\text{NaAlSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$)に比べて、さらに約1.3倍も高い発光を示すことを見出した。このように、我々が提案した天然鉱物をヒントにした物質探索の指針とPGMSを利用した溶液並列合成法の組み合わせは、新規蛍光体物質を効率的に探索する上で非常に有効であることがわかる。

なお、我々は、さらにケイ酸ジルコニウム系鉱物の人工組成群(計49組成)について溶液並列合成法を用いてスクリーニングを行ったところ、ベニト石系列の鉱物をリード物質とした $\text{BaZrSi}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}$ という組成を見出した²⁴⁾。この蛍光体は、紫外光～近紫外光照射下で目視可能な非常に強い青緑色の発光を示し、市販の青色蛍光体である $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ に匹敵する強い発光強度を示すことを確認している。

3.3 均一沈殿法による $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 蛍光体の高純度合成¹⁸⁾

均一沈殿法は、加熱により尿素などの加水分解をおだやかに進行させることで溶液中のpHを均一に変化させて均質な沈殿を得る方法であるが、これまで適用可能な水溶性Si原料がなく、Si含有セラミックスを均一沈殿法により合成することは困難であった。これに対して、我々のグループでは、PGMSをSi原料として用いた場合、均一沈殿法によるSi含有セラミックスの合成が可能になることを見出した¹⁸⁾。ここでは、ブラウン管や蛍光灯、プラズマディスプレイパネルをはじめとして工業的に広範に用いられてきた $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 緑

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ phosphors prepared by homogeneous precipitation (HP) using PGMS; (a) precursor and after annealing at (b) 700, (c) 800, (d) 1100 and (e) 1300 °C. The standard diffraction pattern of Zn_2SiO_4 (JCPDS 37-1485) was also shown as reference (f). The heat treatment time was 2 h for all cases. The concentration of urea was 4.5 mol.

色蛍光体について^{26,27)}、均一沈殿法による合成を例として取り上げる¹⁸⁾。

初めに、PGMSを用いた均一沈殿法による $\text{Zn}_{1.96}\text{Mn}_{0.04}\text{SiO}_4$ 粉末の合成手順を簡単に説明する。まず、原料である $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液、PGMS (1M-Si)を所望の組成になるように採取し、続いて、沈殿剤である尿素またはヘキサメチレンテトラミン (HMT)を加え、ビーカー内でよく混合した。この際、純水を加えることで、Zn, Mn, Siの合計濃度を0.1 mol (75 mL)に調整した。そして、混合水溶液にHClを添加し、初期pHを2.5に調整した。ビーカーにふたをし、溶液温度が90 °C、攪拌速度が400 rpmとなるように湯浴を用いて加熱を行ったところ、時間の経過とともに白い沈殿が析出した。なお、加熱により Zn^{2+} が析出するpHまで比較的短時間で上昇させることで、所望の組成を得ることができた。そして、得られた沈殿をろ過し蒸留水で洗浄・乾燥させた後、1100 °Cおよび1300 °Cで焼成することで最終生成物を得た。Fig. 5に均一沈殿法を用いて作製した $\text{Zn}_{1.96}\text{Mn}_{0.04}\text{SiO}_4$ 粉末のX線回折パターンを示す。前駆体および700 °Cで焼成した試料のパターンは、明瞭なピークを示さないアモルファスであるが、800 °Cでアニールした試料は Zn_2SiO_4 単相のパターンを示し、さらに高温下での焼成では、結晶性の向上に伴い Zn_2SiO_4 相の回折ピークはシャープになるとともに強度が増加した。通常、固相法による合成では、800 °Cでの焼成後の試料には原料のZnOが残存しており、 Zn_2SiO_4 の単相を得るためには1100 °C以上での焼成が必要であった。つまり、PGMSを用いた均一沈殿法では、 Zn_2SiO_4 単相試料をより低温で合成することが可能である。

次に、これらの試料の発光特性を評価した。Fig. 6に均一沈殿法 (HP) で前駆体を作製し1100 °Cおよび1300 °Cで焼成した $\text{Zn}_{1.96}\text{Mn}_{0.04}\text{SiO}_4$ 粉末の励起・発光スペクトルを示す。ここで、固相反応法 (SSR) で作製した試料 (1100 °Cおよび1300 °Cで焼成) の励起・発光スペクトルも比較として併せて示す。いずれの $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 粉末も235–260 nmの紫外

Fig. 6 Excitation and emission spectra of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$, HP samples annealed at (a) 1100 and (b) 1300 °C, and SSR samples calcined at (c) 1100 and (d) 1300 °C. All the emission intensities were normalized by the emission intensity of commercial $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ phosphors (G-29).

光で励起したところ、 Mn^{2+} の ${}^4\text{T}_1\text{-}{}^6\text{A}_1$ のエネルギー遷移に由来する 523 nm にピークをもつ幅広い発光を示す。さらに、均一沈殿法および固相法による試料はいずれも焼成温度が高くなるに従い発光強度が強くなった。これは、高温焼成による結晶性の向上が要因であると考えられる。しかしながら、いずれの焼成温度においても均一沈殿法で合成した試料の方が強い発光を示し、1300 °C で焼成した均一沈殿法の試料は、同温度で合成した固相法の試料の 1.2 倍の発光強度を示した。この結果は、両合成法で作製した試料は同程度の結晶性を有するものの、均一沈殿法による試料では賦活剤となる Mn^{2+} の分散性が高いために高輝度化が達成されたためだと解釈できる。

3.4 凍結乾燥法による青色励起・赤色発光を示すシリケート蛍光体の開発²¹⁾

最後に、PGMS を利用した水溶液プロセスと凍結乾燥法を用いることで、ケイ酸塩化合物として大変珍しい青色励起可能な赤色発光を示す蛍光体を見出したので紹介する。ここで用いた凍結乾燥法は、主に食品加工分野で広く使われ、真空減圧下での水の昇華現象を利用し、水分を取り除く方法である。この方法を用いることで、食品を長期に保存することが可能になる。この方法をセラミックス材料の合成に利用する場合、水溶液から金属成分を偏析することなく固化でき、金属成分が原子レベルで均一に分散した前駆体を作製することができる。したがって、リード物質中に発光イオンを均一に分散させることが求められる蛍光体の製造法として有用な方法だと言える。 $\text{CaSrSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ は、紫外光から可視光領域での波長で励起可能な蛍光体であり、青色光励起で黄～橙色で発光する蛍光体として報告されてきた。今回、この系について、発光イオンの分散性ならびに試料純度の向上を目指し、PGMS と凍結乾燥技術を組み合わせた水溶液プロセスによる合成を検討した。

まず、Si 濃度を 1 mol/L に調整した PGMS 溶液に、酢酸ストロンチウム ($\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)、酢酸カルシウム ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)

Fig. 7 Emission spectra of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_{2x}\text{SiO}_4$ with $\text{Eu}^{2+}(x)$ at 0.0025, 0.0050, 0.0250, 0.0500 and 0.1000, excited at 370 nm. The excitation spectra that were measured by monitoring at the maximum emission wavelengths are also shown.

Fig. 8 Emission spectra of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_{2x}\text{SiO}_4$ with $\text{Eu}^{2+}(x)$ at 0.0025, 0.0050, 0.0250, 0.0500 and 0.1000, excited at 450 nm. The excitation spectra that were measured by monitoring at the maximum emission wavelengths are also shown.

および酢酸ユーロピウム ($\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3$) の各水溶液を用意し、所望の化学組成に応じて混合し攪拌した。攪拌後、50 °C で静置するとゲル化した。続いて、得られたゲルをドライチャンバー内に入れ、-30 °C まで冷却し、真空に引き、温度を 20 時間かけて 30 °C まで徐々に上昇させることで、凍結乾燥された前駆体粉末を得た。これを、1000 °C、12 時間、大気下で仮焼成し、さらに 1200 °C、4 時間、Ar (96%) - H_2 (4%) ガス雰囲気下で還元焼成処理を行い、最終生成物を得た。なお、還元焼成の際、結晶性の向上及び結晶欠陥を減らす目的で、フラックスとして 20 wt% の塩化バリウム二水合物 ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を混合し、還元焼成処理を行った。

異なる Eu^{2+} 濃度で合成した $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_{2x}\text{SiO}_4$ ($x = 0.0025, 0.0050, 0.0250, 0.0500, 0.1000$) の励起・発光スペクトルを Fig. 7 および Fig. 8 に示す。ここで励起波長は、それぞれ波長 370 nm および 450 nm である。まず、励起スペクトルの波長範囲は Eu^{2+} 濃度の増加に伴い長波長側へ拡張し、特に $x = 0.1000$ のときの最大励起波長は 450 nm であった。一方、励起スペクトルの場合と同様に、発光スペクトルの最大発光波長は Eu^{2+}

濃度の増加とともに長波長側へシフトし, 特に, $x = 0.0500$ および 0.1000 において, 波長 610 nm 付近を中心とする Eu^{2+} の $4f^7-4f^65d^1$ 遷移に対応する強いブロードの発光が確認できる. この Eu^{2+} の低濃度領域で観測される緑色発光から高濃度領域で観測される赤色発光への変化については, リード物質である $\alpha\text{-CaSrSiO}_4$ 内に存在する結晶学的に異なる二種類の歪んだ Ca サイト [Ca(1) および Ca(2) サイト] への Eu^{2+} の置換が深く関係すると考えている^{21,28,29)}. Ca(2) サイトの平均 Ca-O 距離は, Ca(1) サイトに比べて極めて短いことが報告されており, Ca^{2+} に比べてイオン半径の大きい Eu^{2+} が Ca(2) サイトへ置換した場合, Eu-O 間の相互作用は強くなることが予想される^{21,29)}. 加えて, Eu^{2+} はサイズの大きい Ca(1) サイトへ優先的に置換するが, Eu^{2+} 置換量の増加に伴い, サイズの小さい Ca(2) サイトにも置換していく. この点は, CaSrSiO_4 の類似構造である $\text{Ca}_{2-x}\text{Eu}_x\text{SiO}_4$ の結果からも予想できる²⁹⁾. 以上のことから, 低 Eu^{2+} 濃度の試料で観測された緑色発光は主に Ca(1) サイトへ置換した Eu^{2+} から発光であり, Eu^{2+} 濃度の増加に伴い出現する赤色発光は Ca(2) サイトに置換した Eu^{2+} から発光であると考えられることができる. なお, 青色 LED の励起範囲 (450 nm) で励起したときの発光ピーク (最大発光波長: 615 nm) は, 市販黄色蛍光体 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ (P46) の最大発光強度 (励起波長: 460 nm) を 100% とした場合, 若干高い 110% を示した. 同組成の蛍光特性については, 既往の研究においても検討が行われてきたが, 作製された試料の発光ピークはいずれも 600 nm を超える赤色発光を示すことはなかった³⁰⁻³²⁾. この理由に関しては明確な解釈は得られていないが, 現時点で我々は固相反応法を用いたことによる Eu^{2+} の分散性の低さを理由として挙げている²¹⁾. まず, Eu^{2+} 濃度の濃い領域では緑色発光も赤色発光の両発光とも濃度消光により微弱になるが, Eu^{2+} 濃度の薄い領域では緑色発光が強くなることが予想できる. さらに, Eu^{2+} 濃度の分布が中間の場合, 赤色発光の観測が期待できるが, 既報において明確な赤色発光が確認されていないことを考えると, 不均一な試料のため, そのような中間的な濃度分布を持つ領域は試料内には非常に少なく, 赤色発光はほとんど観測できないか, もしくは緑色発光の長波長側に裾のような状態で観測されるといったことが予想される. 加えて, 主相である CaSrSiO_4 相以外の不純物相の析出も予想され, 発光に寄与しない Eu^{2+} や Eu^{3+} が試料内に多く存在することも予想される. これに対して, 我々が用いた PGMS を用いた凍結乾燥法は, Si を含むすべての金属イオンが原子レベルで化学的に均一に混合されていることから, 試料中の Eu^{2+} は均一に分散性し, ほぼ完全な単相試料が得られたと解釈できる. つまり, PGMS を原料として使用することで, Eu^{2+} 濃度に応じた CaSrSiO_4 系本来の蛍光特性の発現が考えられる²¹⁾. これまでに広く知られた青色光励起・赤色蛍光体としては窒化物系赤色蛍光体 ($\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ や $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ など) が挙げられるが^{33,34)}, 今回示した青色光励起により 600 nm を超える強い赤色発光を示す酸化物蛍光体の報告例は非常に少なく, 新しい白色 LED 用赤色蛍光体としてその応用が大いに期待できる.

4 ま と め

本報では, 近年, 白色 LED への応用が期待されるケイ酸塩系蛍光体物質の新物質探索ならびに既知蛍光体の機能向上を目的に, 水溶液をベースにした合成を用いた当グループの代表的な研究成果について紹介した. ケイ酸塩蛍光体に関しては, 主成分である Si の原料が酸化ケイ素粉末やケイ素系アルコキシド (主に TEOS: tetraethoxysilane など) であり, 水溶液ベースの合成法によるアプローチは事実上不可能であった. これに対して, 我々は, GMS を水溶液ベースの蛍光体合成に適用することで, 溶液並列合成法による迅速な候補物質の探索や物質の高機能化に成功した. 加えて, 均一沈殿法による新しいケイ酸塩系蛍光体物質の高輝度化と凍結乾燥技術を用いた水溶液法によるケイ酸塩系青色光励起・赤色体を見出すことに成功した. GMS は既存のケイ素アルコキシドの問題点を克服したケイ素原料であり, GMS を用いることで, 溶液法による合成により新規ケイ酸塩化合物の探索や既知蛍光体の高機能化などを容易かつ効率的に行うことができる. また, GMS による合成は今回紹介したケイ酸塩酸化物だけでなく, Si 含有の窒化物, 酸窒化物, 硫化物の前駆体合成にも応用可能であり, 例えば酸窒化物に関する研究例はすでに報告されている^{14,20)}. GMS を用いた溶液合成プロセスが, ケイ酸塩蛍光体を含む多くの Si 含有セラミックス材料の高純度合成法として広く利用される事を期して本稿を閉じたい.

謝 辞

本報を執筆するに当たり, 東北大学・垣花研究室にて蛍光体研究に取り組み, 多くの研究成果を挙げていただいた旧スタッフならびに多くの学生諸君に深く感謝いたします. また, 住友金属鉱山の小向哲史氏, 高塚裕二氏には, 共同研究者として本研究全般に携わっていただくとともに, 多くの面でご議論いただきました. ここに深く謝意を表します. 本研究の一部は, 文部科学省科学研究費補助金・新学術領域研究「融合マテリアル」(平成 22-26 年度: No. 2206) の援助を受けて行われました.

文 献

- 1) E. F. Schubert, J. K. Kim: "Solid-State Light Sources Getting Smart", *Science*, **308** (2005) 1274-1278.
- 2) H. Yamamoto: "Recent Progress toward Future Breakthrough in Phosphor Research", *Bull. Ceram. Soc. Japan*, **41** (2006) 582-587.
- 3) K. Toda: "Phosphors for New Lighting System", *Bull. Ceram. Soc. Japan*, **41** (2006) 607-611.
- 4) H. Yamamoto: "Present Status and Prospect of Multinary Phosphor Materials," *Oyo Buturi*, **76** (2007) 241-251.
- 5) P. F. Smet, A. B. Parmentier, D. Poelman: "Selecting Conversion Phosphors for White Light-Emitting Diodes", *J. Electrochem. Soc.*, **158** (2011) R37.
- 6) P. Dorenbos: "The 5d Level Positions of the Trivalent Lanthanides in Inorganic Compounds", *J. Lumin.*, **91** (2000) 155-176.

- 7) P. Dorenbos: "Energy of the First $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d$ Transition of Eu^{2+} in Inorganic Compounds", *J. Lumin.*, **104** (2003) 239-260.
- 8) M. Kakihana, Y. Suzuki: "Aqueous Solution Process Utilizing Novel Water-Soluble Silicon Compounds—Development toward Synthesis of Phosphors with High Brightness—", *Bull. Ceram. Soc. Japan*, **44** (2009) 594-597.
- 9) M. Kakihana: "Synthesis of High-performance Ceramics Based on Polymerizable Complex Method", *J. Ceram. Soc. Japan*, **117** (2009) 857-862.
- 10) M. Kakihana, J. H. Kim, T. Komukai, H. Kato, Y. Sato, M. Kobayashi, Y. Takatsuka: "Exploration of New Phosphors using a Mineral-Inspired Approach in Combination with Solution Parallel Synthesis", *Opt. Photonics J.*, **03** (2013) 5-12.
- 11) Y. Suzuki, M. Kakihana: "Parallel Synthetic Exploration of Tm^{3+} -Doped Alkaline-Earth Gallate Phosphors by use of Polymerizable Complex Method", *J. Ceram. Soc. Japan*, **115** (2007) 612-614.
- 12) Y. Suzuki, M. Kakihana: "Parallel Solution-Based Synthesis Approach for Search of Lanthanoid-Activated Ca_2SnO_4 Phosphor Materials", *J. Am. Ceram. Soc.*, **92** (2009) S168-S171.
- 13) M. Kakihana: "Sol-Gel Preparation of High Temperature Superconducting Oxides", *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **6** (1996) 7-55.
- 14) C. Yasushita, H. Kato, M. Kakihana: "Synthesis of an Oxynitride-Based Green Phosphor $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ via an Aqueous-Solution Process, using Propylene-Glycol-Modified Silane", *J. Inf. Disp.*, **13** (2012) 107-111.
- 15) Y. Suzuki, M. Kakihana: "Preparation of Water Soluble Silicon Compound and its Application for Synthesis of $(\text{Y,Ce,Gd})_2\text{SiO}_5$ Blue Emission Phosphor", *J. Ceram. Soc. Japan*, **117** (2009) 330-334.
- 16) N. Takahashi, Y. Suzuki, M. Kakihana: "Synthesis of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ Green Emission Phosphor by Hydrothermal Gelation Method using a Novel Water Soluble Silicon Compound", *J. Ceram. Soc. Japan*, **117** (2009) 313-315.
- 17) Y. Y. Luo, D. S. Jo, K. Senthil, S. Tezuka, M. Kakihana, K. Toda, T. Masaki, D. H. Yoon: "Synthesis of High Efficient $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ Green Emitting Phosphor by a Liquid Phase Precursor Method", *J. Solid State Chem.*, **189** (2012) 68-74.
- 18) K. Yoshizawa, H. Kato, M. Kakihana: "Synthesis of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ by Homogeneous Precipitation using Propylene Glycol-Modified Silane", *J. Mater. Chem.*, **22** (2012) 17272-17277.
- 19) J. H. Kim, H. Kato, M. Kakihana: "Control of $\text{NaAlSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ Photoluminescence Properties by Charge-Compensated Aliovalent Element Substitutions", *J. Inf. Disp.*, **13** (2012) 97-100.
- 20) J. H. Kim, H. Kato, M. Kobayashi, Y. Sato, M. Kakihana: "Synthesis of a Novel Bluish-Green Emitting Oxynitride $\text{Ca}_3\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{17}\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ Phosphor in a $\text{CaAl}_{4-x}\text{Si}_x\text{O}_{7-x}\text{N}_x$ Solid Solution System", *Opt. Photonics J.*, **3** (2013) 29-33.
- 21) S. Tezuka, Y. Sato, T. Komukai, Y. Takatsuka, H. Kato, M. Kakihana: " Eu^{2+} -Activated CaSrSiO_4 : a New Red-Emitting Oxide Phosphor for White-Light-Emitting Diodes", *Appl. Phys. Express*, **6** (2013) 072101.
- 22) J. H. Min, T. Yamaguchi, H. Kato, M. Kobayashi, H. Yamane, M. Kakihana: "Development of Two Novel Eu^{2+} -Activated Phosphors in the Na-Sc-Si-O System and their Photoluminescence Properties", *J. Lumin.*, **154** (2014) 285-289.
- 23) J. A. Gonzalez-Ortega, E. M. Tejada, N. Perea, G. A. Hirata, E. J. Bosze, J. McKittrick: "White Light Emission from Rare Earth Activated Yttrium Silicate Nanocrystalline Powders and Thin Films", *Opt. Mater.*, **27** (2005) 1221-1227.
- 24) T. Komukai, Y. Takatsuka, H. Kato, M. Kakihana: "Luminescence properties of $\text{BaZrSi}_3\text{O}_9:\text{Eu}$ synthesized by an aqueous solution method", *J. Lumin.*, **158** (2015) 328-332.
- 25) T. Abe, K. Toda, K. Uhematsu, M. Sato, T. Ishigaki, K. B. Sung, D. S. Jo, T. Masaki, D. H. Yoon: "Synthesis and the Luminescent Properties of Silicate $\text{NaAlSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ Phosphor using SiO Powder as a Silica Source", *Key Eng. Mater.*, **582** (2013) 214-217.
- 26) A. L. N. Stevels, A. T. Vink: "Fine Structure in the Low Temperature Luminescence of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ and $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9:\text{Mn}$ ", *J. Lumin.*, **8** (1974) 443-451.
- 27) X. Ouyang, A. H. Kitai, T. Xiao: "Electroluminescence of the Oxide Thin Film Phosphors Zn_2SiO_4 and Y_2SiO_5 ", *J. Appl. Phys.*, **79** (1996) 3229-3234.
- 28) M. Catti, G. Gazzoni, G. Ivaldi: "Order-Disorder in the α' -(Ca,Sr) $_2\text{SiO}_4$ Solid Solution: A Structural and Statistical-Thermodynamic Analysis", *Acta Cryst.*, **B40** (1984) 537-544.
- 29) Y. Sato, H. Kato, M. Kobayashi, T. Masaki, D. H. Yoon, M. Kakihana: "Tailoring of Deep-Red Luminescence in $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53** (2014) 7756-7759.
- 30) Z. -J. Wang, Z. -P. Yang, Q. -L. Guo, P. -L. Li, G. -S. Fu: "Luminescence Characteristics of Eu^{2+} Activated Ca_2SiO_4 , Sr_2SiO_4 and Ba_2SiO_4 Phosphors for White LEDs", *Chin. Phys. B*, **18** (2009) 2068-2071.
- 31) H. Yu, Y. Lai, G. Gao, L. Kong, G. Li, S. Gan, G. Hong: "Photoluminescence and Energy Transfer Studies on Eu^{2+} and Ce^{3+} Co-Doped SrCaSiO_4 for White Light-Emitting-Diodes", *J. Alloys Compd.*, **509** (2011) 6635-6639.
- 32) W. J. Park, Y. H. Song, D. H. Yoon: "Synthesis and Luminescent Characteristics of $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ as a Potential Green-Emitting Phosphor for Near UV-White LED Applications", *Mater. Sci. Eng. B*, **173** (2010) 76-79.
- 33) K. Uheda, N. Hirosaki, H. Yamamoto: "Host Lattice Materials in the System $\text{Ca}_3\text{N}_2\text{-AlN-Si}_3\text{N}_4$ for White Light Emitting Diode", *Phys. Status Solidi*, **203** (2006) 2712-2717.
- 34) R. Xie, N. Hirosaki, T. Suehiro: F. Xu, M. Mitomo, "A Simple, Efficient Synthetic Route to $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ -Based Red Phosphors for White Light-Emitting Diodes", *Chem. Mater.*, **18** (2006) 5578-5583.