

新たな発光材料の可能性を拓く 「ナノコンポジット蛍光体」を開発！ ～蛍光体探索の新たな道筋を示す～

株式会社小糸製作所は、東京工業大学の細野秀雄教授の研究グループ、名古屋大学の澤博教授の研究グループとの共同研究の結果、空気中ですぐに潮解してしまうヨウ化カルシウムを用い、優れた耐久性と高い発光性能を持つ「ナノコンポジット^{※1} 蛍光体」の開発に成功しました。

蛍光体は、白色LED、蛍光灯など、私たちの身の回りの光源に使われています。従来の蛍光体は、希土類^{※2} イオンを微量添加（ドーピング）した酸化物、または、窒化物化合物の単一組成の無機粉末で構成されていました。今回開発されたナノコンポジット蛍光体は、1つの粒子の中に異なる2つの成分（ヨウ化カルシウムとクリストバライト^{※3}）が存在する新しいタイプの蛍光体です。

ナノコンポジット蛍光体の特長

- 【構造】 耐久性の高いクリストバライト粒子内に、直径約 50nm のヨウ化カルシウムのナノ単結晶を埋め込んだ構造をとり、ナノ単結晶は希土類ユーロピウムイオン^{※4} のドーピングにより、ナノサイズの発光部を形成します。
- 【耐久性】 発光部のヨウ化カルシウムナノ単結晶は、クリストバライトにより外気から保護されているため、優れた耐久性を示します。
- 【発光性能】 従来の蛍光体に比べ、ユーロピウム含有量が 1/6 と少ないにもかかわらず、その発光強度は 2.7 倍の高い青色発光強度を示します。
- 【製法】 自己組織化により簡便な固相法^{※5} で合成できます。

今回成功したヨウ化カルシウムを用いたナノコンポジット蛍光体は、耐久性不足で機能材料への適用検討の対象から外れていたハロゲン化物、カルコゲン化物に対し、実用化の道筋を示しました。この手法は、蛍光体だけに留まらず、さまざまな機能材料探索へも応用が期待できます。

本研究では、名古屋大学が大型放射光施設 SPring-8 ^{※6} の高輝度放射光を用いて、ナノコンポジット蛍光体の詳細な結晶構造解析を行い、東京工業大学がナノコンポジット蛍光体の生成メカニズムの解明を行っています。

本研究成果は、11 月 15 日発行の米国科学誌『ACS Applied materials & Interfaces』オンライン版に掲載されました。

【研究背景】

ハロゲン化物、カルコゲン化物に発光元素をして希土類を微量含有(ドーピング)させると、その緩やかな原子結合(結合の熱振動が小さい)から、内部損失の少ない蛍光体が作製できます。しかし、これらの化合物は耐湿性が低く、実際に使用できるケースは稀でした。

本研究は、最も耐湿性が低い化合物のひとつであるヨウ化カルシウムに希土類のユーロピウムイオンをドーピングした蛍光体に対し、実用耐久の付与を目的にナノコンポジット化を試みました。

【研究の内容と成果】

ユーロピウムをドーピングした直径約 50nm のヨウ化カルシウムのナノ単結晶を、結晶性シリカ(クリストバライト)内に埋め込んだナノコンポジット蛍光体の合成に成功しました。図1は、合成した直径 50 μ m ほどのナノコンポジット蛍光体粒子断面の電子線照射による発光を示します。クリストバライトに埋め込まれたナノ単結晶(左図白色部)のみが発光している様子がわかります。

得られたナノコンポジット蛍光体を 85 $^{\circ}$ C85%の高温高湿下に 2000 時間曝した後の発光強度の低下は、僅か 2%でした。ナノコンポジット蛍光体の 400nm 励起での内部量子効率 は 98%に達し、最高レベルの効率を示します。その結果、青色発光の代表的な蛍光体である BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ ※7 と比較し、2.7 倍の強い青色発光が得られます。ナノコンポジット蛍光体の合成は、固相反応中でヨウ化カルシウムがフラックス ※8 としてガラス質のシリカ粒子を結晶化させたとき、結晶化したシリカ(クリストバライト)中に取り込まれたフラックスが固化・結晶化する自己組織化を活用しています。

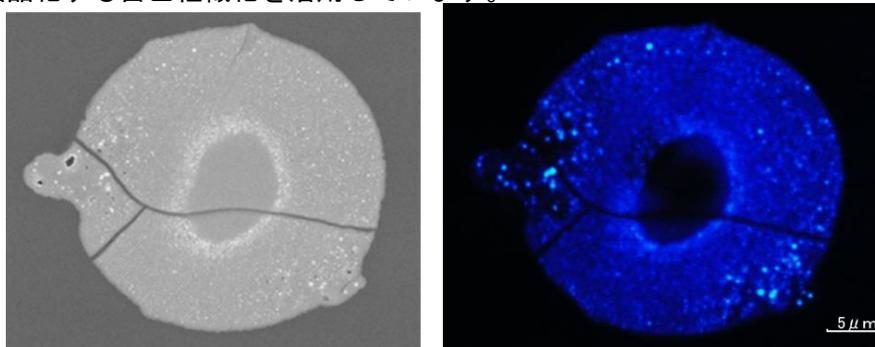


図1 ナノコンポジット蛍光体断面 SEM 像(左)と電子線発光像(右)

【今後の展開】

ハロゲン化物、カルコゲン化物は、本来、優れた発光性能を示しますが、耐久性の懸念から、これまで、機能材料としては検討されていませんでした。しかし、今回の研究成果から、本技術を用い新たな発光材料の開発に展開していきます。

【掲載情報】

題名 : Nanocomposite Phosphor Consisting of CaI₂:Eu²⁺ Single Nanocrystals Embedded in Crystalline SiO₂

著者 : Hisayoshi Daicho, Takeshi Iwasaki, Yu Shinomiya, Akitoshi Nakano, Hiroshi Sawa, Wataru Yamada, Satoru Matsuishi, Hideo Hosono

ジャーナル名 : ACS Applied Materials & Interfaces

DOI: [10.1021/acsami.7b14132](https://doi.org/10.1021/acsami.7b14132)

【用語説明】

※1：ナノコンポジット

1-100 nm に粒子化した素材を、別の素材に練りこんで拡散させた複合材料。

※2：希土類

周期表 3 (ⅢA) 族であるスカンジウム・イットリウム・ランタノイド 15 元素を合わせた 17 元素の総称。

※3：クリストバライト

シリカ (SiO_2) は、多くの結晶形態を持ち、クリストバライトは高温で結晶化したときの構造を持つ無色透明のシリカ。

※4：ユーロピウム (Eu)

原子番号 63 の希土類元素の 1 つで、ランタノイドに属する。蛍光体の発光元素として活用される。

※5：固相法

異なる原料粉末を混ぜ合わせ加熱。高温での粉末間のイオン拡散により反応させる方法。

※6：大型放射光施設 SPring-8

兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高性能の放射光を生み出す理化学研究所の施設で、その運転と利用者支援などは高輝度光科学研究センター (JASRI) が行っている。放射光とは、電子を光とほぼ等しい速度まで加速し、電磁石によって進行方向を曲げた時に発生する、細く強力な電磁波。SPring-8 では、この放射光を用いて、ナノテクノロジー、バイオテクノロジーや産業利用まで幅広い研究が行われている。

※7： $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$

蛍光灯、プラズマディスプレイに用いられている代表的な青色蛍光体。

※8：フラックス

融剤ともいう。固相反応やセラミックの焼結反応を促進させるため添加される薬剤。フラックスは溶融しながら、固体原料間のイオン移動を活発化させる。