

長残光蛍光体 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu, Dy のゾル-ゲル合成

白倉重樹・戸田健司*・今成裕一郎*・野々川貴志*・上松和義・佐藤峰夫・西須佳宏**・小林幹男**

新潟大学工学部化学システム工学科, 950-2181 新潟県新潟市五十嵐二の町 8050

*新潟大学大学院自然科学研究科, 950-2181 新潟県新潟市五十嵐二の町 8050

**産業技術総合研究所環境調和技術研究部門, 305-8569 茨城県つくば市小野川 16-3

Sol-Gel Synthesis of Long Persistent Phosphor $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu, Dy Thin Film

Shigeki SHIRAKURA, Kenji TODA,* Yu-ichiro IMANARI,* Takashi NONOGAWA,* Kazuyoshi UEMATSU, Mineo SATO, Yoshihiro NISHISU** and Mikio KOBAYASHI**

Department of Chemistry and Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Niigata University, 8050, Ikarashi 2-nocho, Niigata-shi 950-2181

*Graduate School of Science and Technology, Niigata University, 8050, Ikarashi 2-nocho, Niigata-shi 950-2181

**Research Institute for Green Technology, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 16-3, Onogawa, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8569

Long persistent phosphor $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu, Dy thin film was prepared by a sol-gel method. The phosphor showed bright blue-green long-lasting afterglow. The afterglow property of sol-gel derived sample was comparable to that of samples prepared by solid state reaction.

[Received December 3, 2004; Accepted April 21, 2005]

Key-words : Long persistent phosphor, Silicate, Sol-gel, Europium, Trap, Thin film

1. 緒言

蛍光とは、その名が示すように光を発する性質のことであり、化学的な発光のメカニズムは、物質の電子状態が外部からエネルギーが与えられることによって励起され、その励起エネルギーが光として放出されるというものである。この場合の光とは物理的には紫外、可視、赤外域の電磁波を意味し、この現象を示す物質が一般に蛍光体と呼ばれている。通常の蛍光体は、励起源からのエネルギー供給が停止すれば、発光しなくなる。対して残光とは、エネルギーの放出が段階的に行われることによって、励起エネルギーの供給が中断しても光を放出し続ける現象である。その中でも長時間にわたり残光を示す物質を長残光蛍光体と呼んでいる。1993年に、根本特殊化学により開発された二価の Eu と三価の Dy を共付活したアルミン酸ストロンチウム SrAl_2O_4 の長残光蛍光体は、放射性物質を含むことなく蛍光灯などの照明による励起で高輝度の長残光を示すために注目されてきた^{1)~4)}。長残光蛍光体は、夜間照明や避難誘導標識などさまざまな分野に利用されているが、通常の固相反応では粉末で得られるために、アクリル、ポリスチレンなどのプラスチックに混ぜて利用されることが多い。蛍光体の割合が多い方が性能は向上するわけだが、この方法では成型品の強度の理由から、全体の30%ほどしか混ぜることはできない⁵⁾。

更に、環境適応性の悪いプラスチックなどを含むので、大量に作製した場合に廃棄及びリサイクルが難しくなってしまう。

そこで本研究では、ケイ酸塩系の長残光蛍光体 $(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Dy}_{0.01})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ の薄膜化を試みた。この長残光蛍光体は、資源として豊富な Si 成分から構成される化合物であり、より安価で薄膜化やガラス化などの形態制御が容易な材料として幅広い分野に応用可能であると考えられている^{6),7)}。廃棄やリサイクルの問題を解決するためには、無機物質のみでの蛍光体の薄膜化が必要であるが、高真空状態が必要な真空蒸着法やスパッタリング法などでは、コストがかかり環境に配慮したプロセスとはなりにくい。これらの条件を考慮し、ゾル-ゲル法で直接

蛍光体を合成する方法を選択した。Sr と Al の二成分からなるアルミン酸塩系長残光蛍光体と異なり、Sr-Mg-Si の三成分からなるより複雑な組成のケイ酸塩系長残光蛍光体のゾル-ゲル合成の研究報告は非常に限られている⁸⁾。

2. 実験方法

2.1 ゾル-ゲル法による $(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Dy}_{0.01})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 粉末の合成

$(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Dy}_{0.01})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 粉末の合成のためのフローチャートを図1及び2に示す。それぞれ溶媒にメタノール(関東化学製)、を用いた場合とイオン交換水を用いた場合である。出発原料として $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (関東化学製)、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (関東化学製)、 $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ (関東化学製)、 Eu_2O_3 (関東化学製)、 Dy_2O_3 (関東化学製)を用いた。これらを化学量論比で秤量し、溶媒に完全に分散するまでかくはんし、フローチャートに示す順序で混合した。

混合溶液をそれぞれの温度で加熱することによりゲル化をはかり、不要な溶媒を蒸発させるため赤外線乾燥を行った。更に試料中の有機物を取り除くために900°Cにて3h仮焼成を行い、その後ペレット状に成形し、本焼成を行った。

2.2 コーティングゾルの調整

粉末を得た方法と同様に出発原料を調整した。化学量論比で混合した各出発原料に最終生成物 $(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Dy}_{0.01})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ に対し0.0416 mol/dm³となるように溶媒を調整し、スターラーにてかくはんを行った。ディップコーティング法においては、基板にシリコンウェハ板(日本シリコン製)を用いた。これは約10mm×40mmに整形し、使用した。基板の前処理として、アセトンで洗浄した後、 $\text{HNO}_3:\text{HCl}=1:1$ の溶液に24h浸漬し、その後イオン交換水で再度洗浄し、乾燥させたものを用いた。手順としては、コーティングゾル溶液に基板を浸して引き上げた後、空気中室温にて5min乾燥させ、再度浸けるという作業を3回繰り返す。その後800°Cにて仮焼成する。この手順

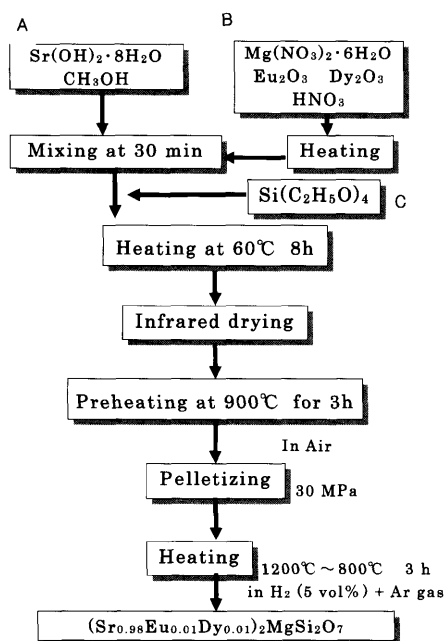


Fig. 1. Flowchart of sol-gel synthesis using methanol.

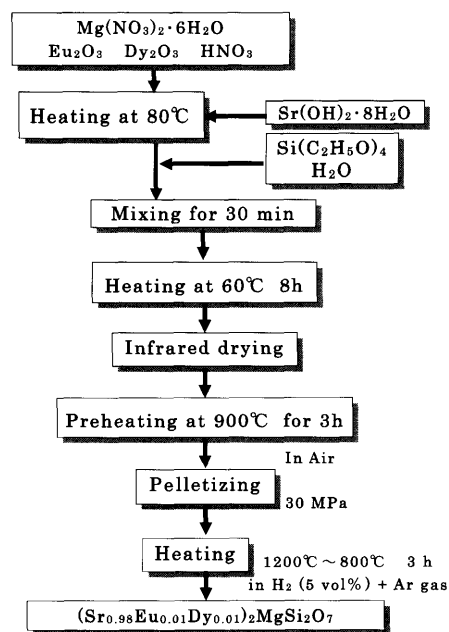


Fig. 2. Flowchart of sol-gel synthesis using water.

を更に3回繰り返し、還元雰囲気下で本焼成し薄膜を得た。

2.3 キャラクタリゼーション

粉末X線回折パターン(理学電気製, ガイガーフラックス)は、生成物の同定をするために測定した。ゾル-ゲル法により合成した $(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Dy}_{0.01})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 粉末前駆体の熱的性質を調査するため、合成フローチャート中の赤外乾燥後の試料について示差熱分析と熱重量分析を行った。この測定は示差熱重量同時測定装置(セイコー電子工業, TG-DTA6300, EXSTAR 6000)を用いて行った。励起、発光スペクトル及び残光時間の測定には、日本分光, FP-6500型分光蛍光光度計を用いた。残光の測定は、波長を固定して発光の時間変化を測定するタイムス

キャンモードを使用した。最適な励起波長の位置は、固相反応により合成した試料のデータを参考にして、蛍光強度が最大になる波長357.2 nmに固定した。最適励起波長の光を5 min照射した後、励起光側のシャッターをおろして、測定を行った。

3. 結果と考察

目的物質である $(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Dy}_{0.01})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ を得るため、アルカリ土類の出発原料として SrCO_3 , $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, MgO , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ として溶媒としてメタノール, エタノール, イソプロパノール, イオン交換水の組合せを検討した。溶解実験の結果、有機溶媒においては、炭素鎖が長くなるほど各出発原料の溶解性が低下したため、最も溶解性の良好なメタノールを選んだ。イオン交換水は各硝酸塩と $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ に対し、溶解性が高かったため選定した。出発原料においてはこれらの溶媒に対し、室温でスターラーを用いて30 minかくはんを行ったとき、良好な溶解性を示すものを選んだ。Srでは $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ のみが溶解性を示した。Mgでは $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ともに良い溶解性を示したが、多種の酸成分が溶液中に存在すると反応が複雑化するため、今回は $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ とした。希土類に関しては酸化物以外の試薬はコスト的に不利であり、条件をみたくにくい。酸化物は硝酸に対して良好な溶解性を示すことが分かり、最も安価な酸化物を用いることとした。予備検討から、それぞれ $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$, Eu_2O_3 , Dy_2O_3 を選出し、溶媒として、メタノールとイオン交換水を選定した。

メタノールを溶媒とした場合、各出発原料を溶解しやすい溶液(A液 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, CH_3OH ; B液 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Eu_2O_3 , Dy_2O_3 , HNO_3 ; C液 $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$)に化学両論比で調整した。B液は、 Eu_2O_3 , Dy_2O_3 を硝酸に溶解させるため、Mgの硝酸塩である $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ とともに混合する。これらに5 ml HNO_3 を加え、加熱すると溶解する。C液を加えると加水分解反応と重合反応が起こる。よって、他の成分が完全に混合した状態になってから加える。イオン交換水を溶媒とした場合は、メタノールの場合とほぼ同様であるが、加水分解の要素の一つである H_2O 自体を溶媒とするので、C液混合時の温度を約80°Cとし、同時にかくはんを行った。

溶媒にメタノールを用いたゾル-ゲル法とイオン交換水を用いたゾル-ゲル法、これらと比較するため固相合成を用いて、1200°C, 1000°C, 800°Cで焼成を行った試料のX線回折データをそれぞれ図3~図5に示す。すべての場合において1200°Cでの焼成時に単一相が得られた。ゾル-ゲル法の場合には、1000°Cにおいてもすでに主相として、 $(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Dy}_{0.01})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ のピークがみられる。そのことより、固相合成よりもゾル-ゲル法において原料が均一に混合し、反応が促進されていると結論づけられる。1000°Cから800°Cの温度域における不純物は、おそらくこれらの温度域で種々のケイ酸塩化合物が熱力学的な安定相として存在できるためであると考えられる。図6に熱分析の結果を示す。これより、100°C付近に赤外乾燥後にも残留していた溶媒の蒸発による吸熱ピークとそれに伴う重量減少を確認することができる。また、およそ600°C付近には $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ に含まれている有機物の燃焼と蒸発によるピークと重量減少がみられる。これ以降に大きな重量変化は無く結晶化が進んでいる。

励起発光スペクトルと残光曲線を図7及び図8に示す。Peng⁹⁾やTang¹⁰⁾らが、ゾル-ゲル法により合成したアルミン酸塩系の長残光蛍光体において観察しているようなナノ構造化による

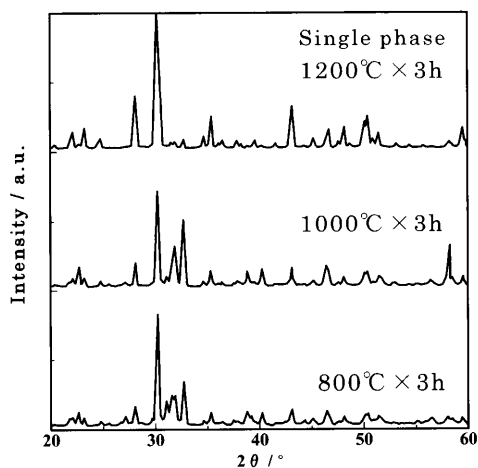


Fig. 3. Powder XRD patterns of $(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Dy}_{0.01})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ prepared by the sol-gel method using methanol.

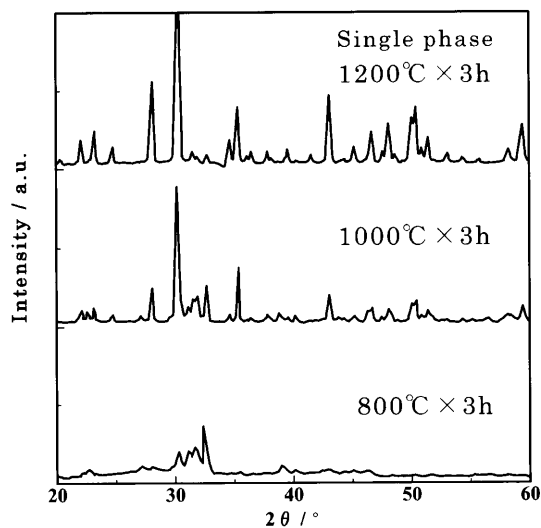


Fig. 4. Powder XRD patterns of $(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Dy}_{0.01})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ prepared by the sol-gel method using water.

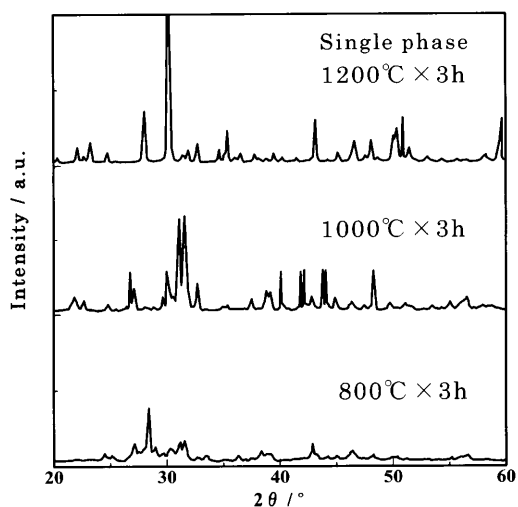


Fig. 5. Powder XRD patterns of $(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Dy}_{0.01})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ prepared by the solid state reaction.

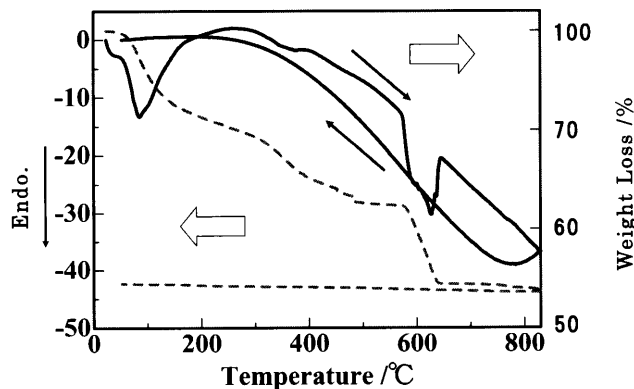


Fig. 6. TG-DTA curves of precursor for sol-gel method.

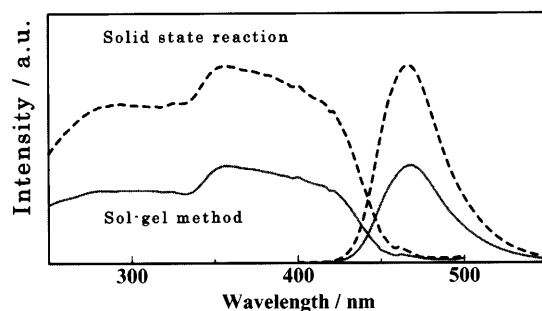


Fig. 7. Excitation and Emission spectra of $(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Dy}_{0.01})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$.

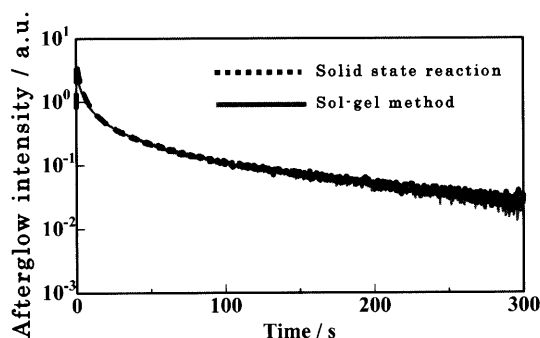


Fig. 8. Decay curve of $(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Dy}_{0.01})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$. The decay was recorded after UV irradiation (357.2 nm) for 5 min.

ピークのシフトは見られず、本質的に固相反応と同一のバルク粒子がゾル-ゲル法により合成できることが確認された。残光の減衰曲線のプロファイルは固相合成の試料とほぼ同等であり、ゾル-ゲル法により合成したアルミン酸塩系の長残光においてしばしば観察されているような残光強度の顕著な低下もなかった^{9)~11)}。

ゾル-ゲル溶液を前駆体とする膜の光学顕微鏡観察の結果を図9に示す。“はじき”により膜表面にムラはあるものの、ゾル-ゲル溶液を用いて薄膜を形成することができた。図10に残光の観察結果を示す。膜も、粉末と同様の水色の発光と長残光を示している。石英基板を利用した場合には、高温で蛍光体と反応することにより基板に失透及び脆化が発生し、蛍光は観察

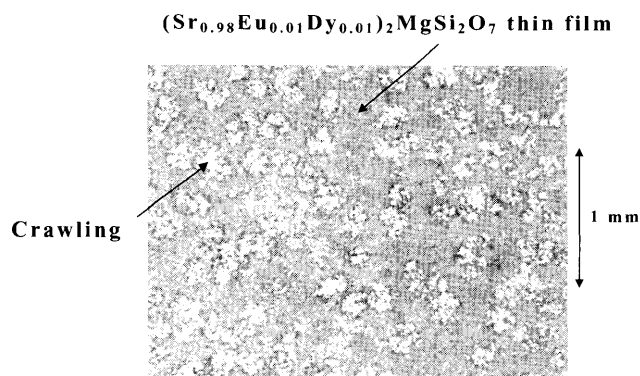


Fig. 9. Optical microscope picture of $(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Dy}_{0.01})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ thin film prepared by dip coating.

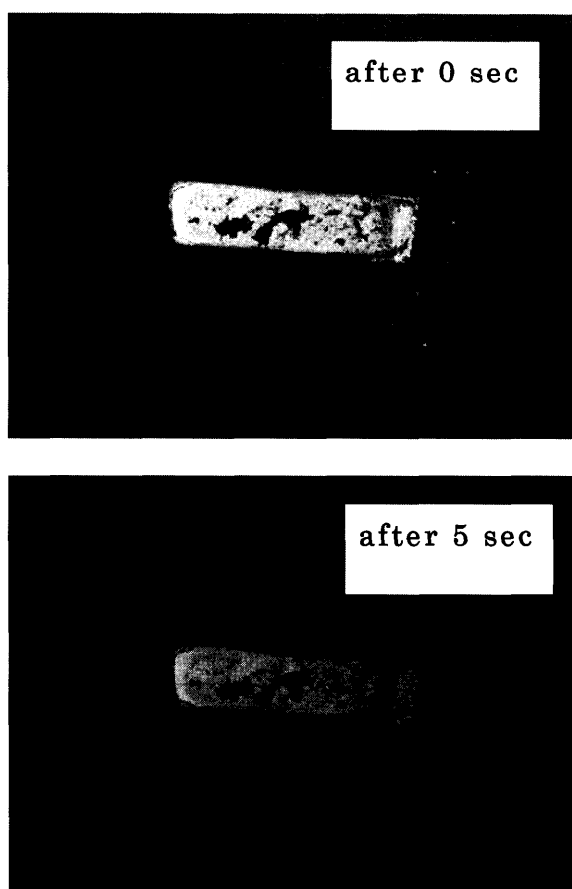


Fig. 10. Picture of $(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Dy}_{0.01})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ thin film under excitation at 365 nm.

されなかった。また、白金基板は 1200°C という高温の還元雰囲気に対しては不安定である。それゆえ、今後の研究では、基板材料の選定も重要な課題となる。膜厚については、長残光蛍光体薄膜の有効な厚みはおよそ 3 mm とも言われている。現在の濃度のコーティング溶液を利用したときに、一度のディップコーティングで得られる膜厚は、 $0.1\sim 0.3\ \mu\text{m}$ であり、良好な特性を持つ厚膜を得るためには更に高濃度の溶液を作製する必要がある。塗膜の改善のためには、多くの検討課題が残されているものの、Sr-Mg-Siの三成分からなる、蛍光特性の良好なケイ酸塩系長残光蛍光体をゾル-ゲル法により合成できることが確認できた。

4. 結 論

長残光蛍光体 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu, Dy 薄膜をゾル-ゲル法により作製した。蛍光体は青緑色の長残光を示した。ゾル-ゲル合成した試料粉末の長残光特性は、固相反応で合成した試料の特性に匹敵する。ゾル-ゲル前駆体溶液を用いてシリコン基板上に 1200°C で形成した薄膜においても、長残光現象が観察された。

謝 辞 本研究の一部は、ミレニアムプロジェクト「水銀フリーランプ用蛍光体の開発」(課題番号12317)及び新潟大学プロジェクト推進経費(若手研究者奨励研究)により行われた。

References

- 1) "Phosphor Handbook," Ed. by Phosphor Research Society (1993) pp. 346-350 [in Japanese].
- 2) Matsuzawa, T., Takeuchi, N., Aoki, Y. and Murayama, Y., The 248th Meeting Technical Digest (1993) pp. 7-13 [in Japanese].
- 3) Murayama, Y., *Nikkei Science*, Vol. 26, pp. 20-29 (1996) [in Japanese].
- 4) Matsuzawa, T., Aoki, Y., Takeuchi, N. and Murayama, Y., *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143, pp. 2670-2673 (1996).
- 5) Fujita, A., Maruyama, T., Shimoda, T. and Takeishi, H., "Hoso: Pavement," *Kensetsu Tosyo* (1997) pp. 32-36 [in Japanese].
- 6) Lin, Y., Tang, Z., Zhang, Z., Wang, X. and Zhang, J., *J. Mater. Sci. Lett.*, Vol. 20, pp. 1505-1506 (2001).
- 7) Toda, K., Imanari, Y., Nonogawa, T., Miyoshi, J., Uematsu, K. and Sato, M., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 110, pp. 283-288 (2002) [in Japanese].
- 8) Jiang, L., Chang, C., Mao, D. and Zhang, B., *Mater. Lett.*, Vol. 58, pp. 1825-1829 (2004).
- 9) Peng, T., Huajun, L., Yang, H. and Yan, C., *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 85, pp. 68-72 (2004).
- 10) Tang, Z., Zhang, F., Zhang, Z., Huang, C. and Lin, Y., *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 20, pp. 2129-2132 (2000).
- 11) Lu, Y., Li, Y., Xiong, Y., Wang, D. and Yin, Q., *Microelectro. J.*, Vol. 35, pp. 379-382 (2004).