

# 博士論文

希土類フリーカーボン系発光材料の合成と機能評価

(Synthesis of rare-earth-free carbon based luminescent materials and their characterization)

広島大学大学院工学研究科

化学工学専攻 博士課程後期

岩崎 秀治

2016年 3月

## 第1章 序章

1.1	蛍光体材料の現状と課題について	5
1.2	株式会社クラレにおける蛍光体に関わる研究開発経緯	9
1.3	レアアースフリー窒化物蛍光体 BCNO について	11
1.4	カーボンドット蛍光体について	13
1.5	本論文の目的と構成	15
1.6	引用文献	17

## 第2章 性能向上へ向けた BCNO 蛍光体合成プロセスの改良

2.1	緒言	19
2.2	BCNO 蛍光体の基本的合成・評価方法	21
2.3	実験結果	23
2.3.1	液相法による青色 BCNO の合成と特性 [S-I]	25
2.3.2	固相法による青色 BCNO の合成と特性 [S-II]	25
2.3.2.1	原料の熱挙動	25
2.3.2.2	ホウ酸の窒化	26
2.3.2.3	PEG 20000 の役割	27
2.3.3	固相法による白色 LED の合成と特性 [S-III]	27
2.3.4	ボックス炉を用いる 2 段階焼成による青色 BCNO の合成と色ムラ解消 [S-IV]	27
2.3.5	黄色 BCNO の合成による黒点の解消法 [B-I]	29
2.3.6	PEG 後添加による黄色 BCNO の合成と黒点の解消 [B-II]	30
2.3.7	2 段階焼成による黄色 BCNO の合成と B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の抑制方法 [B-III]	31
2.3.8	高温焼成による黄色 BCNO の合成と B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の抑制 [B-IV]	33
2.3.9	2 段階焼成による黄色 BCNO の合成と B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の抑制 [B-V]	35
2.4	BCNO 蛍光体の安定性について	36
2.4.1	熱的安定性	36
2.4.1.1	高温安定性	36
2.4.1.2	低温安定性	36
2.4.2	衝撃安定性	38
2.5	BCNO 蛍光体の構造解析	39
2.5.1	分析用蛍光体の合成	39
2.5.2	蛍光体の結晶性	40

2.5.3	蛍光体の末端構造	41
2.5.4	蛍光体の構造（元素結合状態）	41
2.5.5	蛍光体の絶対組成分析	44
2.5.6	蛍光体の分子構造考察	45
2.6	結論	46
2.7	引用文献	47

### 第3章 白色発光材料 AlBCNO 蛍光体の合成と特性評価

3.1	緒言	48
3.2	実験装置および方法	49
3.3	実験結果	50
3.3.1	合成粒子の発光特性	50
3.3.2	合成粒子の結晶構造と形態の評価	52
3.3.3	合成粒子の粒子性状	53
3.3.4	合成粒子の組成分析結果	54
3.3.4.1	TEM 観測	54
3.3.4.2	合成粒子の電子状態、結合状態分析結果	55
3.3.4.3	白色発光メカニズムの考察	56
3.3.5	原料削減の検討	57
3.3.6	炭素・窒素の影響	58
3.3.7	原料組成による影響	59
3.3.8	昇温速度による影響	60
3.3.9	焼成温度による影響	62
3.3.10	再焼成による影響	62
3.3.11	蛍光寿命の測定	63
3.4	結論	64
3.5	引用文献	64

### 第4章 カーボン系発光材料のナノ粒子合成と特性評価

4.1	マイクロ波加熱法による BCNO 蛍光体のナノ粒子化	65
4.1.1	緒言	65
4.1.2	実験方法および評価方法	68

4.1.3 実験結果および考察	69
4.1.3.1 合成した粒子の性状評価	69
4.1.3.2 合成した粒子の発光特性	73
4.1.3.3 BCNO-PVA コンポジットポリマーの蛍光特性	77
4.1.4 まとめ	78
4.2 水熱合成法によるカーボンドットの合成と特性評価	79
4.2.1 緒言	79
4.2.2 実験方法及び評価方法	80
4.2.3 実験結果	83
4.2.3.1 炭素源の発光特性への影響	83
4.2.3.2 発光物質の構造と発光メカニズムの解明	84
4.2.3.3 操作条件の最適化	88
4.2.3.4 量子収率測定結果	89
4.2.3.5 ろ過による発光特性への影響	89
4.2.3.6 吸光度測定結果	90
4.2.4 まとめ	91
4.3 引用文献	92
第5章 結 言	94
謝 辞	96

# 第 1 章 序章

## 1.1 蛍光体材料の現状と課題について

紫外線から可視光線、電気エネルギーによって励起され、光に転換する発光材料は、天然物から人工物、有機物、無機物の間で数多くの物質が知られている。発光材料を用いた商品、技術は、蛍光灯から LED ライト、プラズマディスプレイから液晶ディスプレイ、有機 EL ディスプレイを経て量子ドットディスプレイ、蛍光灯表示板から蓄光材表示のように、時代と共に変化しながら幅広く利用され、我々の生活になくてはならないものになっている。更にこれらの用途に向け、省エネルギーの必要性が高まる中、よりエネルギー効率の高い発光材料、簡便な製造方法が求められ、多くの大学や研究機関で、発光材料の合成と機能化技術への応用に関する研究が盛んに行われている。表 1.1 および 1.2 には、固体照明やディスプレイに利用されている青色 LED 励起蛍光体および近紫外 LED 励起蛍光体の例を示している。例示した蛍光体は、いずれも希土類元素（レアアース）を発光中心に有している。蛍光体が如何にレアアースに依存した機能材料であるかがよくわかる事例である。

一方で、リーマンショックに始まった経済危機の中、中国からレアアースの輸入制限（図 1.1）があり、強力な永久磁石や蛍光体など、レアアースに依存したハイテク製品は、大きな打撃を受けた。最新の材料、技術が他国の経済状態や政策によりその存続を左右される事態の発生は、大きな社会問題に発展、これらに依存しない新しい技術の必要性を強く印象付ける形になった。この社会問題の中、日本をはじめとする先進各国では、レアアースを必要としない技術開発が一気に加速、レアアースを含まない永久磁石をはじめ、新しい技術の実用化が進んでいる。図 1.2 には、レアアースの需要状況を示した。セリウムの主用途は、半導体・太陽電池用シリコンウエハの研磨剤であり、国内半導体の生産量低下もあるが、セリウムの微細化技術等で使用量が削減されている。また、ネオジウムは超電導磁石等に利用されるが、既にネオジウムフリーの超強力磁石は実用化されている。蛍光体をはじめとする発光材料についても同様であり、種々の蛍光体等の提案が相次いでいる。表 1.3 に近年発表された、希土類フリーの蛍光体と蛍光色の例を示す。残念ながら、未だ十分な蛍光収率を有しておらず、また製造技術も高温・高圧を必要とするなど課題を有している。また、表 1.3 を見てわかるように、そのほとんどは重金属による結晶構造を含んでおり、レアアースを含まないことは経済的な進歩と言えるが、重金属を含む観点からは、我が国に資源がないことにおいて、レアアース使用と同様であり、資源の採掘から蛍光体の廃棄までを考慮すると決して環境適合性が高いとは言い難いのが現状である。

そのような背景の中で、レアアースやレアメタルを使用せず、安価で毒性の低い発光材料として、炭素系発光材料が注目されている。種類としては、ナノダイヤモンド、カーボンナノチュー

ブ(CNT)、カーボンドット(C-dot)、グラフェン量子ドット(GQDs)、グラフェンオキシド(GO)、BCNO 蛍光体など様々なものがある。中でも、2008年に世界で初めて重金属やレアアースを使用せず発光する蛍光体として報告された窒素化物蛍光体(BCNO)、ありふれた元素、ホウ素(B)、炭素(C)、窒素(N)、酸素(O)から構成される材料で、1.3で詳しく述べるような優れた性能を示すことから次世代型の発光材料として開発が進められている。

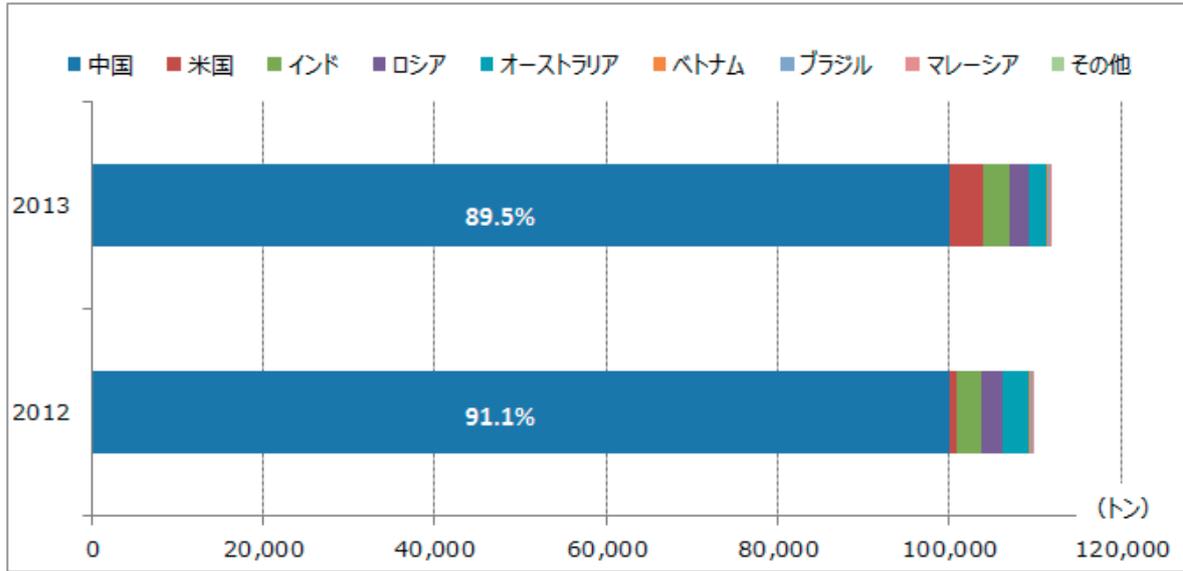
また、量子ドット(Quantum Dot)の一つであるカーボンドットも安価かつ安全な材料として注目されている。量子ドットは、量子化学、量子力学に従う独特な光学特性を持つナノスケールの有機物および無機物、またはその複合物から形成された半導体結晶のことを指す。半導体結晶が小さくなると、物質のExciton Bohr Radiusのサイズにまで近づき、電子エネルギー準位は連続でなくなり、エネルギー準位同士の間小さな分離が生じる。この分離したエネルギー準位の状態は、量子封じ込めと呼ばれ、この状態で半導体物質は、バルクではなくなり、量子ドットと呼ばれる状態になる。通常、量子ドットと呼ばれる物質は、2-10nmの直径で、10-50個ほどの原子で構成されている。この程度の大きさのコロイドナノ結晶は、そのサイズによってバンドギャップを調節することができることから、粒径に依存した特徴的な発光特性を持ち、特定の粒径が調整できれば、所望の蛍光色を得ることができる。量子ドットは、単に比較的高い量子効率で発光波長が調整でき、発光スペクトルの半値幅が狭い(色純度が高い)というだけでなく、同様に、粒径を制御することで様々な波長を吸収することができる特徴を有している。量子ドットは溶液(水、各種有機溶媒)に分散させて用いられ、低コストのプリント技術やコーティング技術への応用が期待されている。2015年量子ドットを搭載したTVの販売が本格的に始まった。現時点のTVでは、LEDからの光を量子ドット蛍光体で波長変換するタイプであり、粒径が小さいため、発光波長幅が狭く、より高精細な画質を達成する。Quantum Dot Display Technology & Market Report - H2 2015 Reported By his.co.LTDによれば、2015年2.8%に過ぎないとされる本法によるTVが2020年には25%(面積ベース)まで成長するとされている。更に、研究段階ではあるが、LEDに量子ドット発光体を組み込む、OLEDと量子ドットとの組み合わせが取り組まれている。しかし、量子ドットの製造技術は発展途上中であり、大きく分けると、①出来上がった材料を微細加工(粉碎、電子線リソグラフィ法)する方法と、②材料の結晶成長時に形成する方法(微細マスクを利用した選択成長、界面活性剤を用いた液相法)の2通りに分けられる。加えて、上記TVに組み込まれる量子ドット蛍光体はPbSeから成っている。使用される元素に有毒なものもあり、材料および製法のより一層の改良が望まれている。

表 1.1 青色 LED 励起萤光体

LED	Phosphor	Substance	Feature of the phosphor			
			Intensity	Width	Durability	Characteristics of temperature
Blue LED	Yellow Phosphor	$(Y,Gd)_3Al_5O_{12}:Ce$	○	broad	○	△
		$Tb_3Al_5O_{12}:Ce$	△	broad	○	△
		$CaGa_2S_4:Eu$	○	middle	×	×
		$(Sr,Ca,Ba)_2SiO_4:Eu$	○	broad	○	△
		$Ca-\alpha-sialon:Eu$	○	middle	○	○
	Red Phosphor	$(Sr,Ca)S:Eu$	○	broad	×	×
		$(Ca,Sr)_2Si_3N_8:Eu$	○	broad	△	△
		$CaAlSiN_3:Eu$	○	broad	○	○
		$(Sr,Ba)_3SiO_5:Eu$	○	broad	×	○
		$K_2SiF_6:Mn$	○	narrow	○	○
	Green Phosphor	$Y_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce$	△	broad	○	△
		$SrGa_2S_4:Eu$	○	middle	×	×
		$(Ba,Sr)_2SiO_4:Eu$	○	broad	○	△
		$Ca_3Sc_2Si_3O_{12}:Ce$	○	broad	○	○
		$CaSc_2O_4:Ce$	○	broad	○	○
		$\beta-sialon:Eu$	○	middle	○	○
		$(Sr,Ba)Si_2O_2N_2:Eu$	○	middle	△	○
$Ba_3Si_6O_{12}N_2:Eu$	○	middle	○	○		

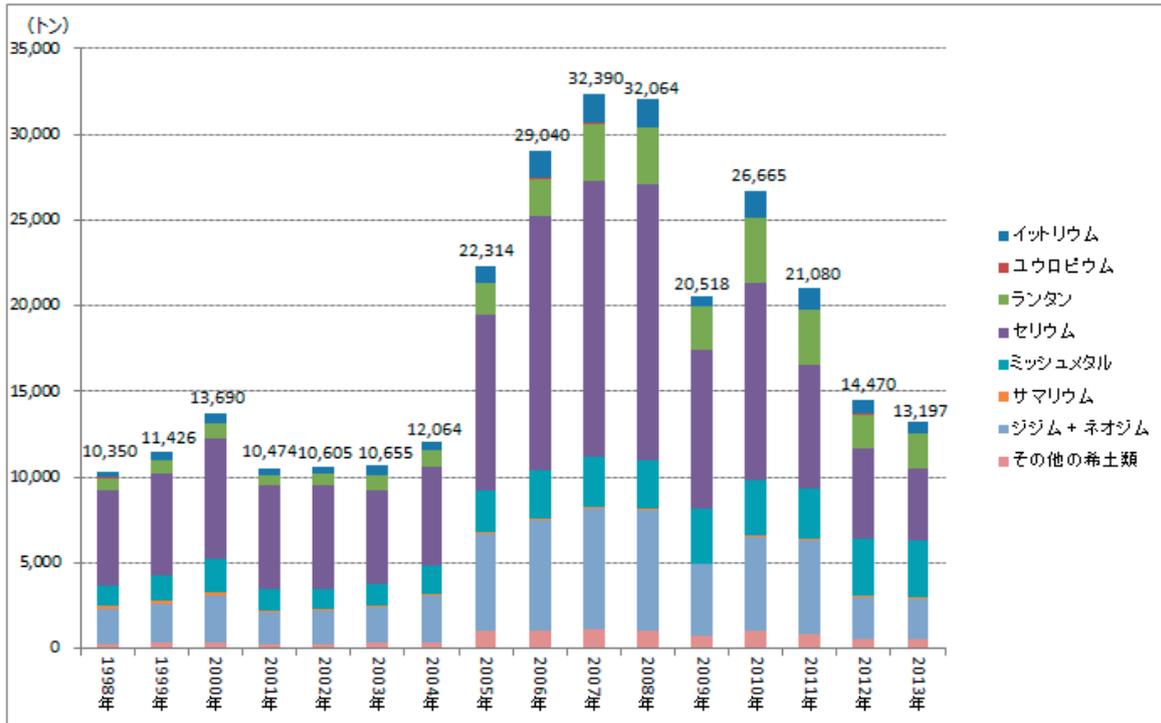
表 1.2 近紫外 LED 励起萤光体

LED	Phosphor	substance	Feature of phosphor			
			Intensity	Region	Durability	Characteristics of temperature
Near-ultra-violet LED	Red Phosphor	$(Sr,Ca)S:Eu$	○	broad	×	×
		$(Ca,Sr)_2Si_3N_8:Eu$	△	broad	○	△
		$CaAlSiN_3:Eu$	○	broad	○	○
		$La_2O_2S:Eu$	△	narrow	△	△
		$LiW_2O_8:Eu,Sm$	△	narrow	○	
		$3.5MgO \cdot 0.5MgF_2 \cdot GeO_2:Mn$	△	narrow	○	○
		$(Sr,Ca,Ba,Mg)_{10}(PO_4)_6Cl_2:Eu,Mn$	○	broad	○	○
	Green Phosphor	$Ba_3MgSi_2O_8:Eu,Mn$	○	broad	△	△
		$SrGa_2S_4:Eu$	○	middle	×	×
		$\beta-sialon:Eu$	○	middle	○	○
		$SrSi_2O_2N_2:Eu$	○	middle	○	○
		$Ba_3Si_6O_{12}N_2:Eu$	○	middle	○	○
		$BaMgAl_{10}O_{17}:Eu,Mn$	○	narrow	○	○
		$SrAl_2O_4:Eu$	○	broad	△	△
	Blue Phosphor	$(Sr,Ca,Ba,Mg)_{10}(PO_4)_6Cl_2:Eu$	△	narrow	○	△
		$(Ba,Sr)MgAl_{10}O_{17}:Eu$	○	middle	○	○
		$(Sr,Eu)Si_9Al_9ON_{31}$		middle		○
		$(Sr,Ba)_3MgSi_2O_8:Eu$	○	narrow	△	△



(出所) U.S. Department of the Interior/U.S. Geological Survey “Mineral Commodity Summaries 2014”を基に大和総研作成

図 1.1 レアアース生産量推移 (推定)



(注)

- ・ミッシュメタルを除き、酸化物換算で表示。
- ・ランタン、セリウムには純度の低い製品を含む。
- ・ミッシュメタルには電池用需要を含む。
- ・ネオジムに2005年よりジジムを含む。
- ・その他の希土類は、フッ化希土、酸化プラセオジム、酸化ガドリニウム、酸化ジスプロシウム、酸化テルビウム等の数量。
- ・2005年以降は新金屬協会非会員分の需要も考慮した。

(出所) 一般社団法人新金屬協会 希土類部会「希土類部会需要集計14年3月」を基に大和総研作成

図 1.2 日本レアアース需要

表 1.3 希土類フリー蛍光体例

蛍光体種	発光色	報告年	生成温度	量子効率
AlN:Mn <sup>2+</sup> <sup>1)</sup>	Orange	2015	1500°C	79%
Sn <sub>0.5-x</sub> MnZr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>2)</sup>	Orange	2015	1200°C	—
α-Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> /Sn <sup>2+</sup> :Mn <sup>2+</sup> <sup>3)</sup>	Orange	2014	950°C	—
SrO-HfO <sub>2</sub> <sup>4)</sup>	Blue	2013	1100°C	—
Sr <sub>3-x</sub> M <sub>x</sub> Al <sub>0.9</sub> In <sub>0.1</sub> O <sub>4</sub> F <sup>5)</sup> (M=Ca,Ba,0.1<x<0.7)	Yellow	2012	1100°C	—
Na <sub>x</sub> Al <sub>y</sub> F <sub>x+3y</sub> /CaF <sub>2</sub> <sup>6)</sup> (0.3 < x < 0.5, 0 < y < 0.1)	Violet	2012	500°C	1.2%
β-Zn <sub>3</sub> BPO <sub>7</sub> ·Mn <sup>7)</sup>	Orange-Red	2015	800°C	—
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> <sup>8)</sup>	Red	2013	550°C	—
Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> :Mn(ZSM) <sup>9)</sup>	Orange	2013	1000°C	—

## 1.2 株式会社クラレにおける蛍光体に関わる研究開発経緯

株式会社クラレは、大正 14 年に人工絹の製造会社として創業した。その後初の国産合成繊維としてビニロンを事業化、人工皮革クラリーノの事業化など、日本の繊維産業拡大と共に事業拡大した。近年は、日本繊維産業の縮小に伴い、繊維事業が縮小、代わって、ビニロンの原料である酢酸ビニル系樹脂事業、イソプレン関連事業およびスチレンーイソプレンまたはスチレンーブタジエン共重合体等のエラストマー事業を中心とする化学メーカーである。現在のクラレは、樹脂事業を支える高分子技術、整形加工技術、イソプレン関連事業を支える合成技術、活性炭などの炭素技術を支える熱化学技術から成っている。これらの技術を組み合わせて、種々の事業を展開しているが、人工絹（レーヨン）創業以来、希少な天然物を人工物に置き換え、自然環境、資源環境を侵さない事業構築を志としている。このようなクラレにおいて、蛍光体に関わる研究開発としては、以下に示す実績がある。

(第一期) 繊維中への蛍光材料の分散・染色による蛍光繊維の開発：<sup>10)</sup>

繊維中への分散から、微小な蛍光体・有機蛍光体による染色の検討が成されたが、無機蛍光体は購入、有機系蛍光体も染色・色素メーカーとの共同ワークが主である。現在も繊維への蛍光体添加変性は行われており、繊維延伸時の断線を起こさず、洗濯などへの耐候性の高い蛍光体は本用途で求められ続けている。

(第二期) 有機蛍光体の開発：<sup>11)</sup>

クラレは青酸を原料として有しており、クロロシアンを中心としたニトリル含有蛍光体の研究開発が行われた。特に植物成長促進波長への太陽光波長変換材が検討された。植物の育成に関わり、太陽光や人工光の有効利用と期待されたが、特に有効な育成を

示す植物での効果検証は1年に限られた回数に過ぎず、効果検証が難しいことから、開発を中断した。

(第三期) 有機蛍光体の開発：<sup>12)</sup>

合成化学と触媒化学をベースに金属錯体による有機EL用蛍光色素の研究開発が行われた。さらに、外部研究機関より技術導入し、高分子型蛍光色素から発光素子の開発を行った。色素単独での事業化は有機EL市場成長が進まなかったため、事業化への意欲が低下、高分子型による面発光体の開発に進展した。蛍光灯以上のエネルギー効率に至ることはなく開発の中断に至った。

(第四期) 高輝度無機ELの開発：<sup>13)</sup>

蛍光体開発は他社との技術協力を行い、超高輝度無機ELの開発を行った。しかし、初期に示された発光素子の素子蛍光体を再現するに至らず、開発は中断になった。

(第五期) 有機薄膜太陽電池の開発：<sup>14)</sup>

外部研究機関と連携し、有機薄膜系の太陽電池開発を行った。外部研究機関との連携により、素子開発まで進めたが、開発は中断になった。

それぞれの期において、数年の時間をかけて開発を行うも、繊維事業以外での事業化に至っていない。いずれも、開発時点で、文献、公開特許上の性能では、文献最高値に近いか同等以上の数値を示していたが、画期的な市場影響を与えるに至らないか、市場形成が十分でない。さらには、開発中に原理的に異なるより市場性の高い技術が台頭したことで開発意義が低下したことによる中断を余儀なくされている。クラレにとって、蛍光強度が高く、生産が容易で重金属を含まない蛍光体は、各事業に展開できることが期待され、このような蛍光体を囑望する状況にある。

上記に示すクラレの蛍光体の開発に関する状況下、クラレでは、次世代型の発光材料としてレアアースを使用しない酸窒化物蛍光体BCNOおよびカーボンドットに着目、研究開発を開始した。BCNOおよびカーボンドット蛍光体は、1.3、1.4に詳しく示すような優れた特長があるものの、新しい材料として、発光特性の向上、発光原理の解明などいくつかの課題があり、それらを克服することで実用化へ向けた取り組みを実施した。さらに、BCNO蛍光体やカーボンドットが、当社保有の樹脂であるポリビニルアルコール(PVA)、ポリメチルメタアクリレート(PMMA)等に均質分散、発光性を維持できれば、繊維化、押し出し成型などにより、現製品への機能付与に直接結びつくメリットがあり、本蛍光体の研究開発を進める意義は大きい。

### 1.3 レアアースフリー酸窒化物蛍光体 BCNO について

BCNO 蛍光体は、荻らによって 2008 年、世界で初めて開発に成功したレアアースを使用しない酸窒化物蛍光体として報告された<sup>15)</sup>。この酸窒化物蛍光体はホウ素(B)、炭素(C)、窒素(N)、酸素(O)という自然界に豊富な元素で構成され、レアアースを使用せずに高い量子効率(青色発光領域で約 80%)で発光し、組成比を変えるだけで可視光領域での発光制御が可能という興味深い特徴を持っている。BCNO 蛍光体は、図 1.3 に示すように、ホウ酸、尿素、汎用ポリマー（ポリエチレングリコール(PEG)など）を超純水で溶解して調製した原料溶液を電気炉にて焼成することで合成される。合成された粒子は多結晶体であり、結晶面間隔が 0.34 nm であることから乱層構造の窒化ホウ素(t-BN)であると考えられている。このサンプルに 365nm の励起光を照射すると発光し、ポリマー量、合成温度、反応時間などの最適化により、発光ピークを 367 から 571nm まで変化させることが可能となっている。これはポリマーの添加に伴い、炭素(C)が BN 結晶中の B または N 原子と置換することで、t-BN の本来持つバンドギャップが変化したためだと考えられる。さらに、内部量子効率も青色から緑色領域で約 80%と非常に高い値を示すことがわかっている。また、合成プロセスの観点からも 800°C・常圧という条件で合成可能であり、従来の酸窒化物系蛍光体の合成条件(1500°C 以上・1MPa)と比較して、格段にプロセスの省エネルギー化が実現されている。さらに、原料の共通性から、購入ルート、貯蔵設備の簡素化、重金属を使用しないことから、製造時の工業廃棄物負荷が小さいこと、製品廃棄時の廃棄負荷が小さいなど、多くの利点を有している。

一方で、BCNO 蛍光体には、未だ以下に示すような解決すべき課題を有している。

#### ■ BCNO 蛍光体の問題点

- ①大量合成に不向きな溶液からの析出焼成法合成である。
  - ②蛍光体中に未発光部分である黒点、酸化ホウ素由来の不純物を含むこと。
- ①では、開発された液相析出焼成法は、実験室的には、少量で扱え操作性も高いことから、試験的合成方法としては優れている。しかし、工業生産上は、容積効率が悪く、水の蒸発にエネルギーが必要であることに加え、水の蒸発温度では分解しない原料群のうち、最も溶解度の低い尿素が、容器気液界面に析出するため、水の蒸発に伴って、尿素の濃度勾配は大きくなり、蛍光体構成物に違いを生じる。スケールが大きくなるほどこの傾向は大きくなり、生成 BCNO 蛍光体の組成が変化、発光色に違いを生じる危険性が高くなる。また、添加物のポリエチレングリコール (PEG) などの燃焼除去のため酸化性条件下での焼成を行っているが、尿素分解時には可燃性のアンモニアが生成、また PEG 分解時も同様に可燃性物が生成していると考えられ、スケールアップに伴い、酸化性ガス下の本法は発火、燃焼の危険性が高まる。等、工業的規模での実施に向け製法転換は必須である。

②では、工業化・商品化において、蛍光体の発色の均質性に加えて、未発効部分や、光吸収性部分（黒点）の存在は、性能低下だけでなく、品質管理上(再現性や蛍光強度維持)の重要な課題である。現行上記様に、液相析出焼成法には生産上の課題もあり、品質的にも未発効部分の存在が外観的にも確認できる。品質安定性に向け、製法、原料選択は重要な課題である。これらの課題を解決することは、純粋な BCNO 蛍光体を得ることにつながり、未だ明確な構造推定が達成できていない BCNO 蛍光体構想が推定できるだけでなく、より高性能、高機能化の研究の一助になる。

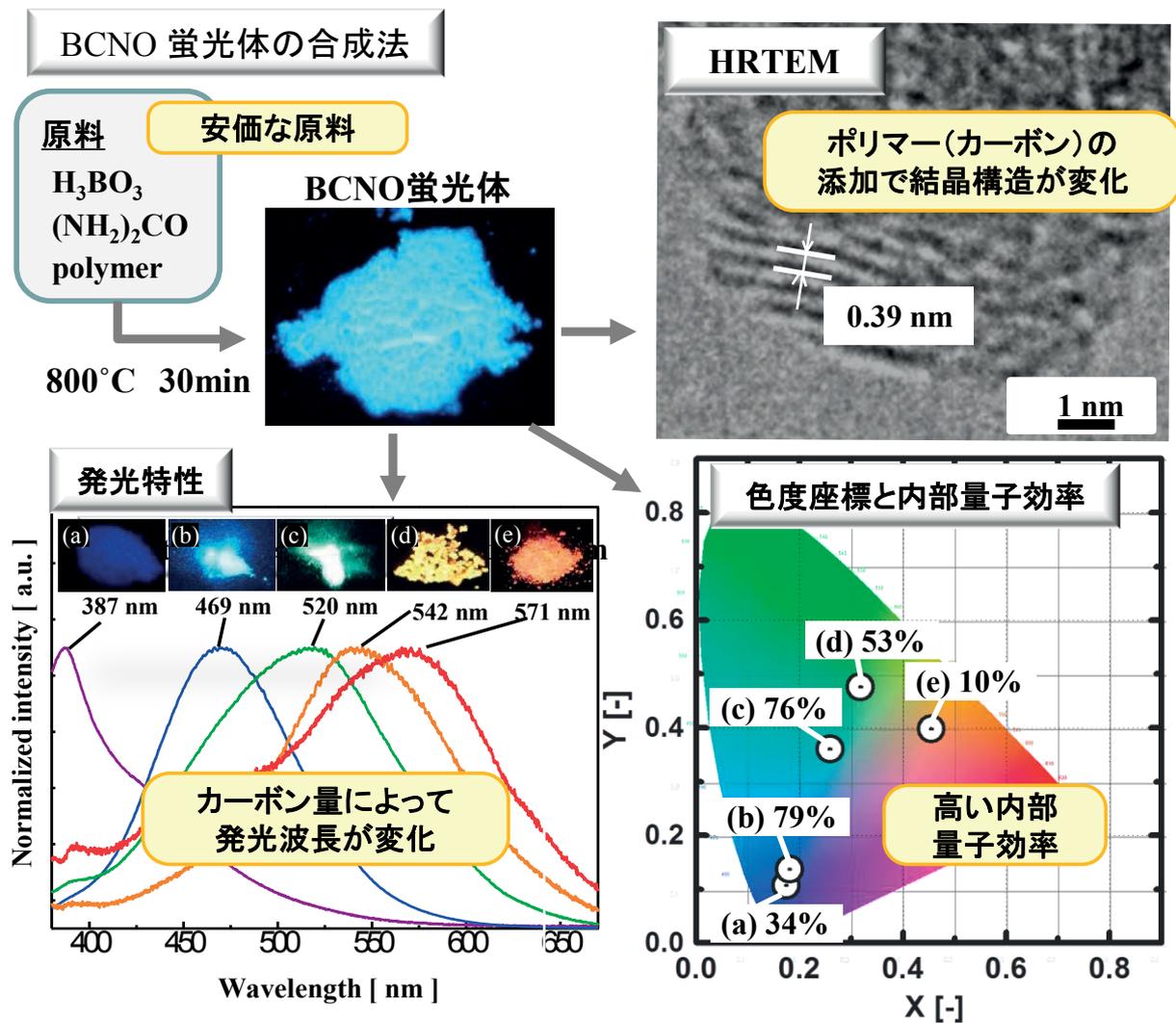


図 1.3 BCNO 蛍光体の特長

## 1.4 カーボンドット蛍光体について

カーボンドットはその名の通り、炭素を主にした量子ドットであり、これまでに図1.4に示すような開発が行われている。ナノサイズで発光する既存の発光材料(ナノ蛍光体や量子ドット)は、表1.4に示すような材料があるが、希土類元素が必須であることや有毒であること、プロセスコストが高く少量生産であるという問題がある。それに対してカーボンドットは、表1.5に示すように優れた特長があり、斬新な材料である。カーボンドットは新規発光材料として近年多くの研究が行われており、トップダウン法であるレーザー照射法や電気化学的酸化法、ボトムアップ法であるマイクロ波加熱法や水熱合成法といった様々な方法での合成が可能とされている。特に水熱合成法の場合には、比較的低温で大量かつワンステップで合成が可能であり、発光の効率を表す量子収率の値が68%(Y. Guo et al. 2013)<sup>16)</sup>、94%(D. Qu et al. 2014)<sup>17)</sup>と、他の合成方法で合成したものよりも比較的高い値であることが報告されている。カーボンドットはその表面に水酸基やカルボキシル基を多数有していることが多く、厳密には”Carbogenic dot (カーボジェニック ドット=炭素からなるドット)”と呼称すべきだが、簡略化のためカーボンドットと略称する。元素組成がC(炭素),H(水素),N(窒素),O(酸素)を主成分とするカーボンドット蛍光体の歴史は比較的新しい。すなわち、主に以下に示すような問題が挙げられる。

### ■カーボンドットの問題点

- ①最適な合成条件が確立されていない。
- ②合成した炭素ドットの粒径が均一でない。
- ③他の量子ドット蛍光体ほど発光効率が低い。
- ④量子ドット蛍光体と比べて発光波長の制御性が悪い。
- ⑤発光メカニズムが未解明である。

前述①～⑤の問題が解決できれば、安価で安全な蛍光体材料が供給できるため、高価だったLEDがより身近なものになるなど、より少ない消費電力で、省エネルギー化が期待できる。

またBCNO蛍光体は、これまでの研究の結果、X線回折測定より、明確な結晶構造を有していない。透過顕微鏡観察でも同様な結果を示していることから、微細な結晶子による蛍光発光と予想される。しかし、現時点では焼成法によりこの微細構造を生成させているため、過剰に縮合が進み、有機溶媒や水には分散できない。ホウ素を主体骨格とするBCNO蛍光体の構造をカーボンドット形成に取り込むことができれば、現在課題になっているカーボンドット蛍光体の製法確立、蛍光強度のアップに繋がることを期待され、BCNO蛍光体の用途が広がることを期待できる。

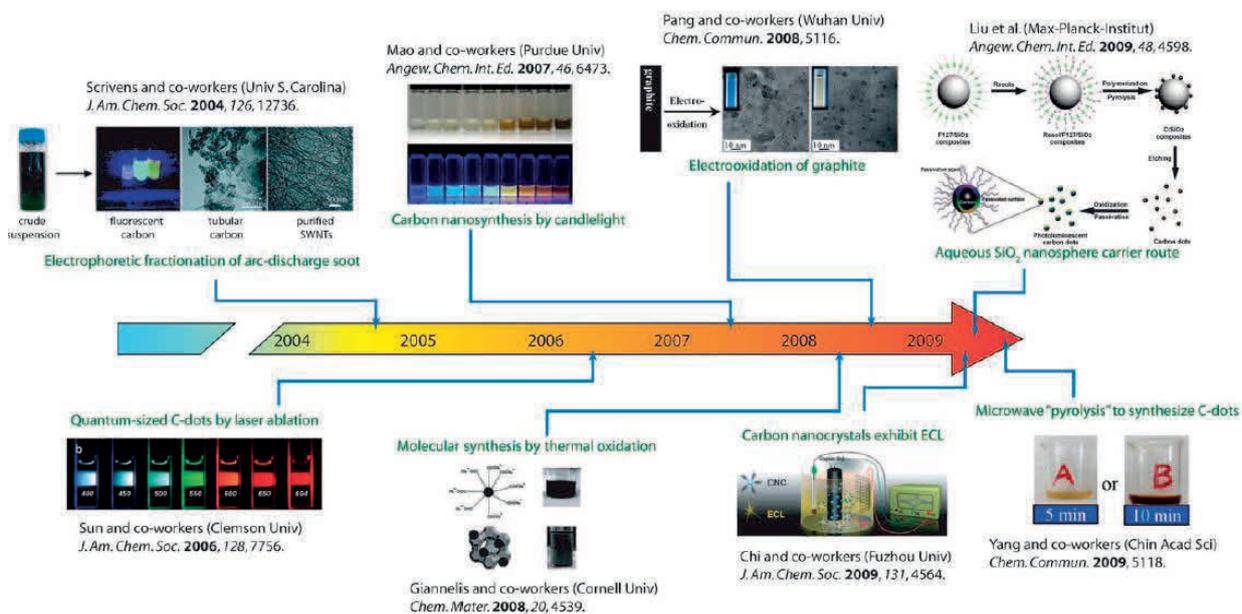


図1.4 カーボンドットの開発経緯

(S. N. Baker and G. A. Baker, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 6726 – 6744より抜粋)

表1.4 希土類フリー蛍光体例

材料	合成法/課題点
$\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$	錯体重合法/希土類元素, 発光効率
$\text{YNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$	PVA法/希土類元素, 発光効率
$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{2+}$	錯体均一沈殿法/希土類元素, 発光効率
$\text{YAG}:\text{Ce}$	グリコサーマル法/希土類元素, 発光効率
$\text{ZnS}, \text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$	逆ミセル法/希少金属
$\text{LaPO}_4:\text{Ln}$	水熱合成法/希土類元素, 発光効率
Si	レーザーアブレーション法/プロセスコスト
$\text{CdS}, \text{CdSe-ZnS}$	コロイド析出法/有毒元素

表1.5 カーボンドットの特長と独創性

- (i) レアースフリー (ありふれた元素で構成)
- (ii) 無毒 (重金属含まない)
- (iii) 原料が安価 (クエン酸、尿素、ホウ素)
- (iv) 大量合成可能、高速合成可能 (20分以内)
- (v) 均一な発光 (BCNO粉末は発光斑あり)
- (vi) 高い分散安定性 (水、有機溶剤中で安定)
- (vii) 高い光学的安定性 (量子効率30% 10日以上保持)

## 1.5 本論文の目的と構成

本研究では、BCNO 蛍光体の基本的な特性を論じ、更に、工業化に耐える製法および品質の改善策を検討した。加えて、本蛍光体の最も有効な用途と考えられる LED 用途に向け、既存の青色蛍光⇒白色化ではなく、より効率的な一段階白色化に関し検討した。一方、近年活発に研究がなされている超微細蛍光体である量子ドット蛍光体、カーボンドット蛍光体に BCNO 蛍光体の概念を取り込み、有機溶媒だけでなく、水中で蛍光を示す BCNO 発光材料の合成および発光特性の向上、さらにこの蛍光体を分散させたポリマー複合体の合成について検討した。また、本論文では、当研究室でレアアースを用いない蛍光体として BCNO 蛍光体の合成に成功したという背景から、その特性の一端を明らかとすることに加え、更に他金属の添加による影響を調べた。また、BCNO 蛍光体類の調整方法に着手、液相特に水熱反応による微細な蛍光体の製造と炭素源としたクエン酸の挙動、更に、水熱反応をより簡便な形で実施するため、マイクロ波照射下での BCNO 蛍光体の製造を検証した。本論文の構成は、以下の通りである。

本論文では、希土類を用いないカーボン系発光材料として、BCNO 系蛍光体およびカーボンドットに着目し、製造プロセスの改良、量子効率の向上、各種の分析による構造解析、および他金属の添加による影響について検討した。さらに、水および有機溶媒中での BCNO ナノ粒子およびカーボンドットの合成を行い、ポリマーとの複合化について検討した。本論文の構成は、以下の通りである。

第 1 章では、地政学的・経済的・地球的環境と希土類元素の関係から発光材料に求められる希土類フリー化の流れと蛍光体の必要性、株式会社クラレにおける蛍光体材料の研究開発・実用化の経緯を述べ、希土類フリー（且つ重金属フリー）発光材料である BCNO 蛍光体およびカーボンドットの有用性と工業化への課題を検討し、本論文の目的と構成について概説した。

第 2 章では、BCNO 蛍光体の実用的観点から、発光斑、黒点、 $B_2O_3$  生成の抑制による発光効率の向上について検討した。次に、蛍光体では、目視での均質性は重要であるが、ポリエチレングリコールなどの炭素質を原料とする本法では、炭化黒色化物が生成し、また自己縮合性の高いホウ酸を原料とするため無水ホウ酸が生成して発光斑の原因になっている。これらは蛍光体中では蛍光に寄与しない不純物であり、蛍光収率を下げることに繋がるため、これら不純物の生成抑制について検討した。その結果、ホウ酸メラミン等を原料に用いることにより、黒色化物および  $B_2O_3$  の生成を抑制し、量子効率を約 35%まで向上できることが明らかとなった。さらに、BCNO 蛍光体の熱的安定性、機械強度（衝撃強度）について検証した結果、BCNO 蛍光体は、熱的安定性、衝撃安定性に優れた蛍光体であることがわかった。また得られた蛍光体の詳細分析による BCNO 蛍光体の構造について検討した。

第 3 章では、近紫外励起で白色発光する希土類フリー蛍光体 AIBCNO の合成と発光特性につ

いて検討を行った。照明分野で目覚ましい発展を続ける白色 LED は、現在、青色 LED と黄色蛍光体の組み合わせで白色発光を実現しているが、よりエネルギー効率が高く省エネルギー化に繋がる紫外 LED と白色蛍光体の組み合わせによる白色発光が重要である。そこで、希土類を使用せずに黄色発光する BCNO 蛍光体と青色発光する  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  蛍光体に着目し、両者の原料を組み合わせることによって、白色発光する AIBCNO 蛍光体（量子効率約 14%）が合成できることが明らかとなった。

第 4 章では、ナノサイズのカーボン系発光材料の合成を目的として、マイクロ波加熱法による BCNO 蛍光体ナノ粒子の合成と水熱合成法によるカーボンドットの合成について検討した。マイクロ波加熱法により、ホウ酸、尿素、クエン酸の原料から BCNO 蛍光体ナノ粒子の合成を検討した結果、従来の電気加熱炉を用いた合成法と比較して、低温かつ短時間で発光斑のない BCNO 蛍光体ナノ粒子が合成出来ることを見出した。さらに水熱合成法によって、クエン酸と尿素よりカーボンドットを合成した結果、高い発光効率を達成する蛍光体を得るには、最適な反応時間があることが見出され、NMR、FTIR、TEM などの分析により、発光物質の構造を明らかにした。さらに合成された BCNO ナノ粒子およびカーボンドットは、水、有機溶媒に溶解するという特性を利用し、有機溶媒に分散した BCNO ナノ粒子およびカーボンドットを複合化したナノコンポジットポリマーの合成を検討した。その結果、ポリマー中への均一分散が可能となり、発光ポリマーおよび紫外線吸収フィルムなどへの応用可能性が示唆された。

第 5 章では、本研究で得られた成果を総括した。

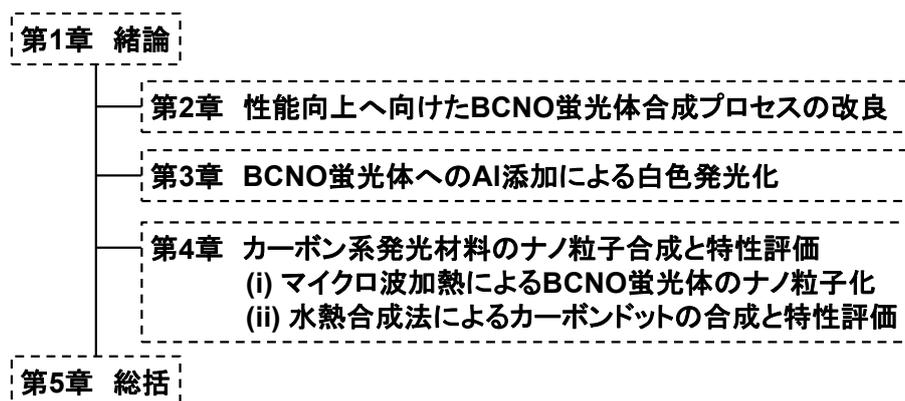


図 1.5 本論文の構成と各章の関わり

## 1.6 引用文献

- 1) E. Polikarpov, D. Catalini, A. Padmaperuma, P. Das, T. Lemmon, B. Arey, C.A. Fernandez; “A high efficiency rare earth-free orange emitting phosphor” *Optical Materials*, 46, 614-618(2015)

- 2) T. Nishizaki, T. Y. Shimizu” Preparation of Sn/Mn zirconium phosphate as rare earth free possible white emitting phosphor “Journal of Alloys and Compounds, 580, 369-372(2013)
- 3) X. Zhang, W. Jiang, Q. Pan, G. Yuan, H. J. Seo “Preparation of  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  co-doped  $\alpha\text{-Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  as rare-earth-free possible white emitting phosphor ” Materials Letters, Volume 128, 89-92(2014)
- 4) P. Boháček, B. Trunda, A. Beitlerová, J. Drahokoupil, V. Jarý, V. Studnička, M. Nikl ” Rare-earth-free luminescent non-stoichiometric phases formed in  $\text{SrO-HfO}_2$  ternary compositions “Journal of Alloys and Compounds, Volume 580, 468-474(2013)
- 5) W.C. Lee, S. Park “Preparation and characterization of rare-earth-ion free and orange yellow oxyfluoride phosphors ” Materials Letters, 79, 152-155(2012)
- 6) E.Z.Liu, J. Fan, X.Y.Hu, W.Q.Hou, H.Z.Dai “Visible to ultraviolet up-conversion in a novel rare earth-free up-converting phosphor ” Chinese Chemical Letters, 23, 117-120(2012)
- 7) Bing Han, Pengju Li, Jie Zhang, Lin Jin, Wen Luo, Hengzhen Shi “ $\beta\text{-Zn}_3\text{BPO}_7\text{:Mn}^{2+}$ : A novel rare-earth-free possible deep-red emitting phosphorOriginal ” Optical Materials, 42, 476-478(2015)
- 8) Y.P. Yuan, S.W.Cao, Y.S.Liao, L.S.Yin, C. Xue “Red phosphor/g- $\text{C}_3\text{N}_4$  heterojunction with enhanced photocatalytic activities for solar fuels production” Applied Catalysis B: Environmental, 140–141, 164-168(2013)
- 9) X. Li, F. Chen “Structure and luminescence properties of  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$  phosphor prepared with MCM-48” Materials Research Bulletin, 48, 2304-2307(2013)
- 10) 河本正夫 平川清司 田中和彦 田淵泉 公開特許公報 特開平 09-78471  
平川清司 田淵泉 前田佳貫 公開特許公報 特開平 08-74124
- 11) Maury Wite “LED 光源で植物の成長を促進、赤色光／青色光の波長が鍵に” LED’s Magazines JAPAN.9.14-18(2011)  
小野浩司 三沢和彦 小林孝嘉 公開特許公報 特開平 06-110096
- 12) 岩崎 秀治 谷口彬雄 公開特許公報 特開 2001-213866  
田井紳二 公開特許公報 特開 2003-103718
- 13) 辻嘉久 岩崎秀治 公開特許公報 特開 2008-105877  
乾能久 唐井賢 木町聖也 井上一真 小野啓治 寺部敦樹 公開特許公報 特開 2012-197370
- 14) 森原靖 伊澤隆文 杉岡尚 藤田明士 公開特許公報 特開 2013-042085  
大下浄治 播磨裕 森原靖 藤田明士 公開特許公報 特開 2014-114265
- 15) T. Ogi., Y. Kaihatsu, F. Iskandar, W. N. Wang and K. Okuyama; "Facile 5 Synthesis of New Full-color-emitting BCNO Phosphors with High Quantum Efficiency," Adv. Mater., 20, 3235-3238 (2008)
- 16) Y. M. Guo, Z. Wang, H. W. Shao, X. Y. Jiang, “Hydrothermal synthesis of highly fluorescent carbon nanoparticles from sodium citrate and their use for the detection of mercury ions”, Carbon. 52, 583-589

(2013).

17) D.Qu, M. Zheng, L. Zhang, H. Zhao, Z. Xie, X. Jing, R. E. Haddad, H. Fan, and Z. Sunb,

” Formation mechanism and optimization of highly luminescent N-doped graphene quantum dots.”

SCIENTIFIC REPORTS .4 , 5294(2014)

## 第2章 性能向上へ向けた BCNO 蛍光体合成プロセスの改良

### 2.1 緒言

広島大学で 2008 年に開発されたホウ素(B)、炭素(C)、窒素(N)、酸素(O)のみから成る蛍光体（以下 BCNO 蛍光体）<sup>1)</sup> は、ホウ酸、尿素、ポリエチレングリコール（以下 PEG）という希土類などの貴金属を使用しない安価な原料から調製できる蛍光体であることから、貧資源国である日本でも地政学的な影響が小さいだけでなく、1000℃以下の比較的低温で調製できることから、環境適合性も高く、経済的にも優れており、性能面を満足すれば既存の高価な蛍光体の代替となることが期待される。加えて、合成時のホウ素・ポリエチレングリコール・尿素の各原料仕込み組成や焼成温度などの条件を変えることにより、紫外～オレンジ色の蛍光を発することが確認されている。同一原料であることは、原料管理および在庫管理も容易であり、経済的な効果はさらに大きい。この蛍光体を選択的に、高輝度かつ簡便に得られれば、その有用性は非常に高くなる。一方で、同一原料でありながら様々な発光をするが、合成条件を制御することにより発光色を変えることは、幾種の副生成物を含む可能性がある。数種の副生成物の蛍光発光物を含むことは、品質管理上非常に大きな課題である。そのため、現状レベルでの BCNO 蛍光体について実用化に際して障害となる種々の課題を挙げ、これらを一つ一つ解決して製品展開できるよう、詳細な実験的検討を行う必要がある。特に、現合成方法により作製された蛍光体サンプルは、図 2.1 に示されるようにムラが発生する。工業化に向けてこの不均一さは、量産時の大きな課題となる。そのため、不均一は蛍光強度のさらなる向上を期待させる一方、発光メカニズムの解析妨げにもなり、今後の展開のため、まず、① 均一な発光体を調整する必要がある。

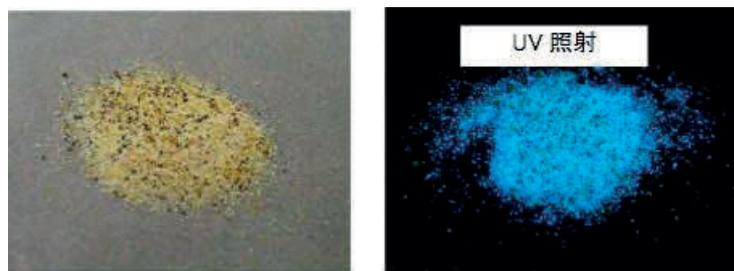


図 2.1 液相調製された BCNO 蛍光体

液相法による BCNO 蛍光体の調製方法は、水溶液からの析出焼成法であり、本方法の製造容積効率が低いだけでなく、水の蒸発という不要なエネルギーを必要とするため、製造エネルギー効率は高くない。近年不安視される、製造物による効果より製造に関わるエネルギーが大きいという課題を抱えることになる。したがって、次に、② エネルギー効率の高い固相法で製造工程を

構築し、且つ、蛍光の不均一性、より高い蛍光効率を目指す必要がある。

蛍光体として実用化を目指す上で、LED 用光変換剤を想定、青 LED の白色光変換剤として汎用されている黄色蛍光体 YAG ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ )の代替を目指し、黄色発光の BCNO 蛍光体の実用化に向けて検討した。処方改良を進め、基本の合成条件として、ホウ酸、尿素、ポリエチレングリコール（以下 PEG）を固体混合し、窒素下  $400^\circ\text{C}$  で焼成、その後粉砕して空気下  $800^\circ\text{C}$  で焼成するというプロファイルを設定した。同処方によって調製した黄色発光蛍光体は、量子効率が 15%程度と実用化に十分な量子効率は達成できておらず（YAG は 60%超）、蛍光顕微鏡観察では発光が見られない黒点部分の存在が観測され、XRD では発光に寄与しないと考えられる  $\text{B}_2\text{O}_3$  のピークが検出されている。これら蛍光体中の黒点と  $\text{B}_2\text{O}_3$  が発光効率を下げていると考えられることから、第 3 番目に、③ それぞれを生成させない BCNO 蛍光体の合成方法について検討を行った。

このように、均質性を高めることにより更に蛍光効率を高めるためにも、蛍光体の構造を明確にすることは、更に製造方法論を構築することにも繋がると考えられる。BCNO 蛍光体の文献情報<sup>2) 3)</sup> および組成分析の結果から、グラファイト構造の窒化ホウ素 (h-BN、図 2.2) 骨格を基本構造として、窒素が酸素原子に置換された B-N-O が基本骨格であると推測している。この B-N-O 骨格に微量

(1wt%前後) の炭素原子がドーパントとして導入され、蛍光体の光物性を発現させていると考えている。一般的な結晶性無機材料の構造特定には X 線回折(XRD)や高分解能透過型電子顕微鏡(HR-TEM)による原子配列像の直接観察が有効であるが、BCNO 蛍光体は前述の

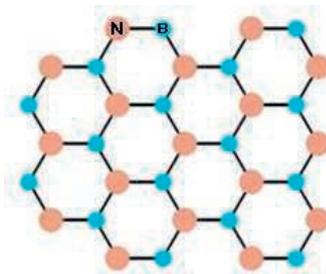


図 2.2 窒化ホウ素 (h-BN) の分子構造

ように非晶質のため、これらの分析手法による構造特定は極めて困難である。蛍光体の光物性の更なる向上には、的確な分子構造の把握が重要である。そこで、最後に、④ 各種分析手法を用いた蛍光体の分析と蛍光体を構成する各元素の結合状況の情報が得られる X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)<sup>4)</sup> を用いた分析により蛍光体の構造について考察を行った。

以上、第 2 章では、下記①から④に示す課題に取り組んだ。

- ①均一な発光体の調整
- ②固相法による BCNO 蛍光体の合成と蛍光の均一性および蛍光効率の向上
- ③BCNO 蛍光体中の黒点と  $\text{B}_2\text{O}_3$  が抑制による発光効率の向上
- ④各種分析手法を用いた蛍光体の構造解析による発光機構の解明

上記の①から④の課題に関して、2.3 節に述べるように種々の条件下で BCNO の合成実験と評

価を行い、これらの課題の解決に向けて検討を行った。なお、基本的な BCNO 蛍光体合成・評価方法に関して次節 2.2 にて概説する。

## 2.2 BCNO 蛍光体の基本的合成・評価方法

本章では、図 2.3 に示すように液相法および固相法の 2 つの合成プロセスで各種条件下で合成される BCNO 蛍光体の特性を比較するため、基本的なプレカーサーの調製方法、焼成方法、および蛍光体の特性評価方法について概説する。BCNO 蛍光体は、図 2.3 に示すように、(a) 液相法および(b) 固相法の 2 つの合成プロセスがある。

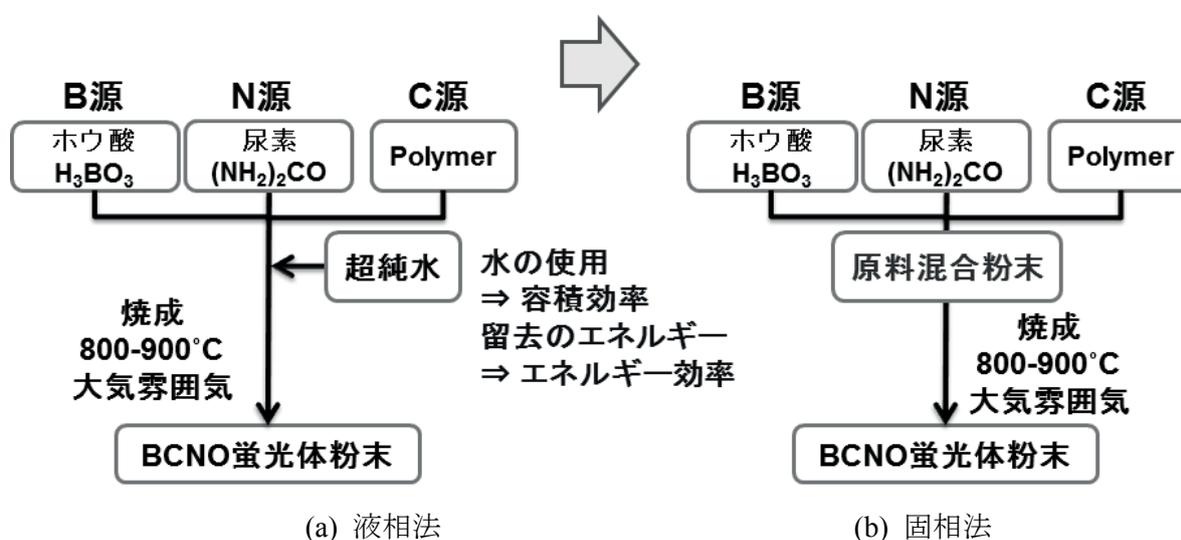


図 2.3 BCNO 蛍光体の液相法および固相法による合成プロセス

一般的な BCNO 蛍光体の液相合成方法は、以下に示す手順に従って 3 種のプレカーサーを用いて原料溶液の調製を行った後に、電気炉を用いて、所定の雰囲気下で、この溶液の加熱焼成を行う。まず、液相法の場合は、ホウ酸、尿素、PEG 20000 を超純水に加え、40°C で 1 時間攪拌してホウ酸、尿素、PEG を溶解させた。そのあと、調製した原料溶液をアルミナるつぼに入れ（フタはなし）、電気炉にセットし、大気雰囲気下（気体のフローはなし）20°C/min で昇温し、所定温度で焼成した。焼成後は 100°C まで自然冷却した。目的とする蛍光体の波長（発光色）に応じた仕込み量や加熱条件は、これまで得られた実験結果に従い、表 2.1 のように設定する。なお、ホウ酸に対する PEG の添加量と焼成温度、加熱時間が発光色に大きく影響し、特に PEG 添加量を増やすと発光色は長波長シフトする。

固相法における合成条件は、図 2.3 (b) に示すように、プレカーサーであるホウ酸、尿素、PEG 20000 を超純水に入れることなく、固体のまま、直接、混合・攪拌した後に、焼成をおこなう。また、目的とする BCNO 蛍光体の波長は表 2.1 のプレカーサー混合比の調整条件に従う。また、

本論文で BCNO 蛍光体の合成実験に用いた試薬・ガス・設備および合成された BCNO 蛍光体の評価・分析装置をそれぞれ表 2.2 および表 2.3 に示す。

表 2.1 BCNO 蛍光体調整条件

波長(nm) (発光色)	炉体寸法(cm)	ホウ酸	尿素	水	PEG	温度	加熱時間
450-470 (青)	20×17×30	1.5g	15.3g	33.3g or 0g	0.5g	800℃	10min
	10×13×23						30min
530-550 (緑)	10×13×23	1.5g	9.1g	45.0g or 0g	1.0g	700℃	45min
	10×10×14	1.5g	9.1g	14.3g or 0g	1.0g	700℃	30min
550-600 (黄)	10×13×23	4.33g	10.5g	0g	1.5g	700℃	45min

表 2.2 本合成に用いた試薬・ガス・設備

使用プレカーサー試薬	試薬メーカー	使用ガス および使用設備	試薬および設備メーカー
ホウ酸	WAKO 製特級試薬	窒素ガス	日本エアリキード製 (純度 99.99%)
尿素	WAKO 製特級試薬	air ガス	日本エアリキード製 圧縮乾燥空気
PEG 20000	WAKO 製特級試薬 (自動乳鉢で粉砕)	管状横型炉	アサヒ理化製作所製 回転式高温焼成炉 ARF-50ARHG 炉心管 (材質 HB) 外径 50 mm × 長さ 900 mm
メラミン	WAKO 製特級試薬	マッフル炉	東京理化学器械製 KDF P-90 奥行 23cm × 横 23 cm × 高さ 33 mm 容積 17 L
エタノール	WAKO 製特級試薬	自動乳鉢	日陶科学製 AMM-140D
		遊星ボールミル	FRITSCH 製 Pulverisette 6

表 2.3 評価・分析装置

分析装置	装置メーカー・型番	分析装置	装置メーカー・型番
PL 装置	日本分光製 FP-6500	蛍光顕微鏡	Leica 製 M205 FA 励起光波長 460nm
XRD 装置	Rigaku 製 MiniFlex II	蛍光 X 線装置	Rigaku 製 RIX3100
TG-DTA 装置	SII 製 EXSTAR 6000		

## 2.3 実験結果

2.2 節で述べた BCNO 蛍光体の基本的合成方法をもとに、BCNO 蛍光体の課題である色ムラの解消、固相法合成法、黒点解消、および  $B_2O_3$  抑制の性能向上に向けて、各種の合成実験および分析・評価を行った。なお、合成実験は次の項目に従って進めた。それぞれの実験を Run No. で示す。

### ① 色ムラの解消

- 1) 液相法による青色 BCNO の合成と特性 [S-I]
- 2) 固相法による青色 BCNO の合成と特性 [S-II]
- 3) 固相法による白色 LED の合成と特性 [S-III]
- 4) ボックス炉を用いる 2 段階焼成による青色 BCNO の合成と色ムラ解消 [S-IV]

### ② 黒点の解消

- 5) 黄色 BCNO の合成による黒点の解消法 [B-I]
- 6) PEG 後添加による黄色 BCNO の合成と黒点の解消 [B-II]

### ③ $B_2O_3$ の抑制

- 7) 2 段階焼成による黄色 BCNO の合成と  $B_2O_3$  の抑制方法 [B-III]
- 8) 高温焼成による黄色 BCNO の合成と  $B_2O_3$  の抑制 [B-IV]
- 9) 2 段階焼成による黄色 BCNO の合成と  $B_2O_3$  の抑制 [B-V]

これらの条件下で合成した BCNO 蛍光体とその特性評価結果を一覧表として表 2.4 に示す。

表 2.4 BCNOの課題と各種の合成法、合成条件および結果・特性に関する一覽表

課題	色ムラの解消					黒点解消					B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 抑制				
	S-I(液相)	S-II	S-III	S-IV	B-I	B-II	B-III	B-IV	B-V	B-III	B-IV	B-V	B-III	B-IV	B-V
Run No.															
プレカーサー	ホウ酸 尿素 PEG-2000 ホウ酸メラミ	○ ○ ○ -	○ ○ - -	○ ○ ○ -	○ ○ ○ -	○ ○ ○ -	○ ○ ○ -	○ ○ ○ -	○ ○ ○ -	○ ○ ○ -	○ ○ ○ -	○ ○ ○ -	○ ○ ○ -	○ ○ ○ -	○ ○ ○ -
加熱装置	調製法	イオン交換水(40℃)へ溶解	固体混合	固体混合	固体混合	固体混合	PEG 後添加	固体混合							
加熱容器	アルミナポート 管状構造炉	アルミナポート 管状構造炉	アルミナポート 管状構造炉	アルミナポート ボックス炉	アルミナポート 管状構造炉										
一次焼成	昇温条件 温度保持条件 (雰囲気)	~800℃ 20℃/min 800℃ 10 min (気流なし)	~800℃ 20℃/min 800℃ 10 min (気流なし)	~400℃ 20℃/min ~800℃ 20℃/min 400℃ 10 mi 800℃ 10 m (気流なし) (気流なし)	~200℃ 10℃/min 200℃ 20 min ~400℃ 10℃/min 400℃ 10 min (N <sub>2</sub> , 5 L/min)	~200℃ 10℃/min 200℃ 20 min ~400℃ 10℃/min 400℃ 60 min (N <sub>2</sub> , 5 L/min)	~200℃ 10℃/min 200℃ 20 min ~400℃ 10℃/min 400℃ 60 min (N <sub>2</sub> , 5 L/min)	~200℃ 10℃/min 200℃ 20 min ~400℃ 10℃/min 400℃ 60 min (N <sub>2</sub> , 5 L/min)	~200℃ 10℃/min 200℃ 20 min ~400℃ 10℃/min 400℃ 60 min (N <sub>2</sub> , 5 L/min)	~200℃ 10℃/min 200℃ 20 min ~400℃ 10℃/min 400℃ 60 min (N <sub>2</sub> , 5 L/min)	~200℃ 10℃/min 200℃ 20 min ~400℃ 10℃/min 400℃ 60 min (N <sub>2</sub> , 5 L/min)	~200℃ 10℃/min 200℃ 20 min ~400℃ 10℃/min 400℃ 60 min (N <sub>2</sub> , 5 L/min)	~200℃ 10℃/min 200℃ 20 min ~400℃ 10℃/min 400℃ 60 min (N <sub>2</sub> , 5 L/min)	~200℃ 10℃/min 200℃ 20 min ~400℃ 10℃/min 400℃ 60 min (N <sub>2</sub> , 5 L/min)	~200℃ 10℃/min 200℃ 20 min ~400℃ 10℃/min 400℃ 60 min (N <sub>2</sub> , 5 L/min)
二次焼成	昇温条件 温度保持条件	-	-	~800℃ 13℃/min 800℃ 20 min (N <sub>2</sub> , 5 L/min)	~200℃ 10℃/min 200℃ 20 min ~400℃ 10℃/min 400℃ 10 min (N <sub>2</sub> , 5 L/min)	~200℃ 10℃/min 200℃ 20 min ~400℃ 10℃/min 400℃ 60 min (N <sub>2</sub> , 5 L/min)	~200℃ 10℃/min 200℃ 20 min ~400℃ 10℃/min 400℃ 60 min (N <sub>2</sub> , 5 L/min)	~200℃ 10℃/min 200℃ 20 min ~400℃ 10℃/min 400℃ 60 min (N <sub>2</sub> , 5 L/min)	~200℃ 10℃/min 200℃ 20 min ~400℃ 10℃/min 400℃ 60 min (N <sub>2</sub> , 5 L/min)	~200℃ 10℃/min 200℃ 20 min ~400℃ 10℃/min 400℃ 60 min (N <sub>2</sub> , 5 L/min)	~200℃ 10℃/min 200℃ 20 min ~400℃ 10℃/min 400℃ 60 min (N <sub>2</sub> , 5 L/min)	~200℃ 10℃/min 200℃ 20 min ~400℃ 10℃/min 400℃ 60 min (N <sub>2</sub> , 5 L/min)	~200℃ 10℃/min 200℃ 20 min ~400℃ 10℃/min 400℃ 60 min (N <sub>2</sub> , 5 L/min)	~200℃ 10℃/min 200℃ 20 min ~400℃ 10℃/min 400℃ 60 min (N <sub>2</sub> , 5 L/min)	~200℃ 10℃/min 200℃ 20 min ~400℃ 10℃/min 400℃ 60 min (N <sub>2</sub> , 5 L/min)
特性評価 結果	蛍光色 色ムラ 黒色 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 色度(x,y) 量子収率 光吸収率	青色 発生 - 24.5% (0.175, 0.173)	青色 発生 発生 - 30.0% (0.163, 0.120)	青色 発生 発生 - 11.4% (0.172, 0.105)	青色 発生 発生 - 31.4% (0.163, 0.163)	青色 発生 発生 - 65% (0.399, 0.517)	青色 発生 発生 - 15.5% (0.399, 0.517)	青色 発生 発生 - 15.5% (0.399, 0.517)	青色 発生 発生 - 15.5% (0.399, 0.517)	青色 発生 発生 - 15.5% (0.399, 0.517)	青色 発生 発生 - 15.5% (0.399, 0.517)	青色 発生 発生 - 15.5% (0.399, 0.517)	青色 発生 発生 - 15.5% (0.399, 0.517)	青色 発生 発生 - 15.5% (0.399, 0.517)	青色 発生 発生 - 15.5% (0.399, 0.517)

### 2.3.1 液相法による青色 BCNO の合成と特性 [S-I]

蛍光体の合成では、同じ焼成条件であっても、炉の内容積によって発光色が若干変化するため、比較的発光色の安定する青色 BCNO 合成条件で試験を行った。加熱炉としては管状横型炉、容器はアルミナ燃焼ボートを使用し、まずは、発光色によらず蛍光体が得られるかに着目した。

その結果、焼成後の状態と得られた蛍光体の PL 分析結果、発光位置にムラはあるが、青色蛍光体が得られたが、本法では、ホウ酸、尿素、PEG 混合の均質性を高めるために水溶液から蛍光体を調製しているため、実際の濃縮過程では、溶解度差からつぼの局所に析出が起ることから、液中濃度は刻々変化しムラが大きくなる原因と考えられ、均質性向上の観点からは必ずしも溶液調製が必須ではないと考えられる。次に、今後のスケールアップを見据え、固体混合による蛍光体が得られるか検討した。

### 2.3.2 固相法による青色 BCNO の合成と特性 [S-II]

S-I と同じ比率でホウ酸、尿素、PEG を固体混合し、同条件で焼成を実施した。水溶液から調製した場合と発光色は異なるものの、固体混合からの焼成でも同様に蛍光体が得られる。ムラは S-I と同様に見られるものの、S-I のような局所的に強い蛍光を示すほど目立って顕著ではないため、固体混合と溶液法では、蛍光体合成には大差ないと考えている。発光色の違いは添加剤や焼成条件でコントロールすればよいため、以降は S-I の固体混合をベースとし、条件検討を行った。2.3.2 で得られた蛍光体は、目視レベルで粉体の色にムラが見られ、発光色も一様でない。発光効率アップに向けて条件検討を行っていくにあたり、ムラのない蛍光体を再現良く、安全に合成する条件を確立することが必要である。そこで、焼成時にどのような反応が起こっているか熱的観点から再検証し、固体合成による蛍光体生成安定性を考察した。

#### 2.3.2.1 原料の熱挙動

最初にプレカーサーの TG-DTA 測定を行い、焼成時の挙動を確認した結果を図 2.3 に示す。TG-DTA 測定条件は、50°C→800°C 20°C/min で昇温、800°C 保持 0min, air 100mL/min である。融点はホウ酸 185°C、尿素 133°C、PEG 20000 56~63°C である（ナカライテスク MSDS より）。上記の TG-DTA の結果も踏まえ、昇温に伴い、ホウ酸、尿素、PEG は単独ではそれぞれ以下のような挙動を呈している。

- ① PEG 20000 の融解（60°C 付近）
- ② 尿素的融解（133°C）→分解、二量体、三量体の生成（150~250°C：アンモニア発生）
- ③ ホウ酸の脱水→融解（185°C）→脱水して酸化ホウ素に（300°C：理論重量減少 44%）

- ④ PEG の分解 (200~400°C)
- ⑤ 尿素二、三量体の分解 (350~400°C)

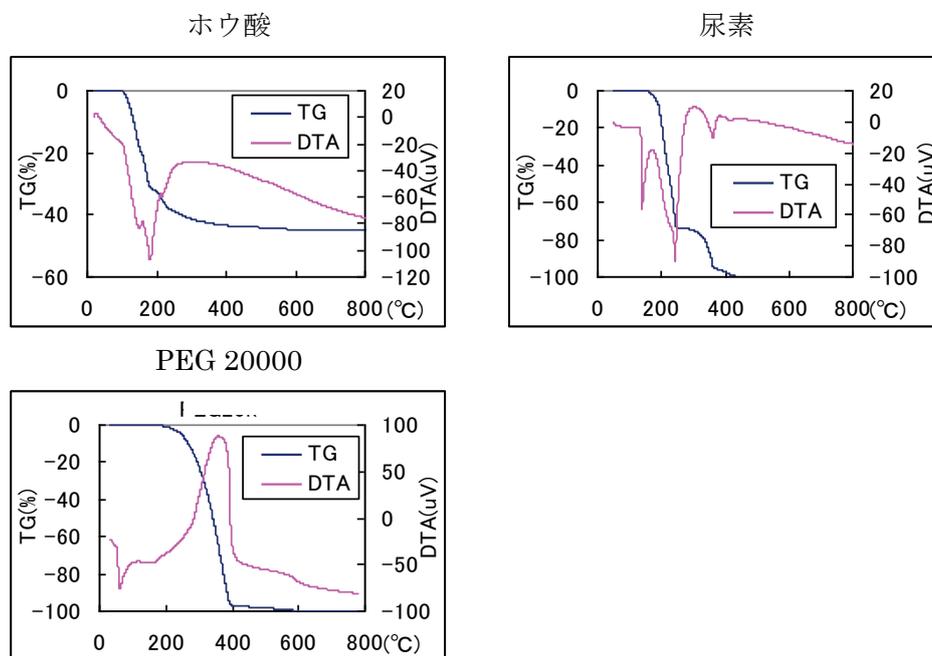


図 2.4 TG 測定結果

### 2.3.2.2 ホウ酸の窒化

ホウ酸が酸化ホウ素となる温度より前に尿素の分解が起こるため、150~250°Cの範囲でホウ酸の窒化が起こり、BN(BNO)が生成していくと考えられる。尿素のTG測定結果から、その温度は400°Cまでである。そこで、焼成 II と同じ条件で焼成を400°Cで行い、得られた粉末の構造をXRDで分析した。XRDのスペクトルを以下図2.5(a)に示す。400°C焼成後のブロードなピークは、乱層構造のBNに一致するものである。よって、ホウ酸の窒化により、主な構造として乱層構造のBNとなっていることがわかる。その後の800°Cでの焼成により、結晶性が向上し、同時に $B_2O_3$ が生成している(図2.5(b) 2014.5, 27.7のピークが相当)

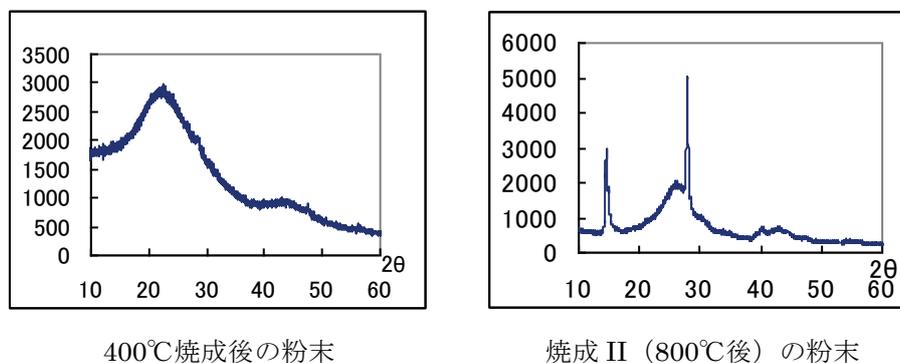


図 2.5(a) 400°C焼成, (b) 800°C焼成

### 2.3.2.3 PEG 20000 の役割

水溶液中では、PEG は、ホウ酸近傍に存在し、ホウ酸単独での縮合を抑制していると考えられる。そもそも尿素による窒化を志向し、PEG による分散性確保で窒化ホウ素の低温単独生成を目標とした。一方固体混合下でも組成物として、蛍光を示すものが得られたことから、分散剤として PEG は必ずしも必要ではないことが想定される。

### 2.3.3 固相法による白色 LED の合成と特性 [S-III]

PEG を抜いても蛍光体を得られることがわかったが、著しく短波長となり可視発光はほとんど観測されていない(非常に見た目の傾向が弱い)。400°C焼成品より 800°C焼成品の方が短波長であるのは、蛍光体中の炭素分が加熱により分解蒸散した結果と考えられる。一般に面的な分子の拡大が長波長化することとは逆の方向であることから、分解により、蛍光分子が分断されたためと考えられ、一般的な熱縮合による蛍光分子の巨大化は進んでいないことを示している。一方、量子効率も 800°C焼成品の方が高いことから、効率を上げるためには、ある程度結晶性を高めて熱への消費を抑える必要があると考えられる。本結果より、可視発光する蛍光体を得るには、BNO に炭素を導入する必要があるとあり、高温で炭素分を保つためには、PEG のように分解物が反応性を示し且つ、高い分解点を有する炭素源が必要となると考えている。以上を踏まえ、ホウ酸+尿素+PEG 20000 の混合品は、昇温に伴い、以下のような挙動をとると考える。

- ①PEG 20000 の融解 (60°C付近)
- ②尿素の融解 (133°C) →分解、二、三量体の生成 (150~250°C : アンモニア発生) と同時にホウ酸の窒化が進行 (BNO の生成)
- ③PEG が分解し(200~400°C)BNO 中に導入される
- ④尿素二、三量体の分解、PEG 分解物 (過剰炭素分) の燃焼
- ⑤結晶性の向上

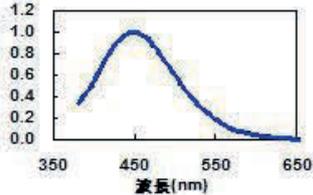
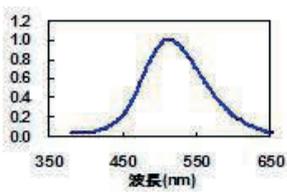
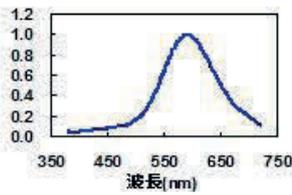
本結果を踏まえ、見た目にムラのない蛍光体を再現良く、安全に合成する条件を検討した。

### 2.3.4 ボックス炉を用いる 2 段階焼成による青色 BCNO の合成と色ムラ解消 [S-IV]

基本合成条件の確立を行うため、ラボのスケールアップに伴い、管状横型炉・アルミナボートに代わり、ボックス炉 (マッフル炉) ・るつぼに反応設備を変え、安全面、反応安定化の観点から次の処方を実施した。まず、尿素の分解に伴うホウ酸の窒化時には、アンモニアが発生することから、焼成時の爆発を避けるため、尿素分解が終了する 400°Cまでは窒素気流下で行った。また、尿素による窒化を十分に行うため、尿素の分解温度付近 (200°C程度) で保持を入れ、系内の反応成分分圧を高めた。この合成実験結果、窒素下 400°Cで焼成した時点で原料は粉末状態を

維持しておらず、ホウ酸、尿素の融解に伴い融着、さらに尿素の分解により発泡して一つの塊のようになった。この状態では PEG が分解、生成した炭素分が炭化状態で残っており、この過剰な炭素分を燃焼、除去しなければ、自らの発光を吸収し蛍光体とはならない。さらに加熱分解することでは、すでに炭化物化した物質に関しては、完全分解に至らない。よって、炭素分燃焼のために酸素存在下での熱処理が必要となった。一方、400°C後の塊に酸素を導入して焼成しても、表層をドーム状に覆った発泡状態の炭素分に阻まれ、粉体内部には酸素が到達しないことが想定され、その結果、表面と内部で燃焼状態が異なり、結果ムラとなることが考えられる。そこで、400°C後の塊を粉砕することで、空隙を確保して固体の比表面積を上げ、るつぼ内の酸素の拡散性の向上および酸素接触面積の向上を行ってから、800°Cで焼成した。本実験により得られた粉末は、見た目にも色ムラの改善されたものであった。一方、本処方でも酸化ホウ素は生成していた。また焼成 IV の手法で PEG の添加量を変えた場合の蛍光波長の変動を表 2.5 に示す。水溶液からの析出・焼成法と同様に、発光波長の変化が観測され、いずれの場合においても、見た目のムラは析出・焼成法からサンプル合成した場合と比較してかなり改善された。また、PEG の添加量の調整で発光波長をコントロールできることは同等に作用し、発光効率は、液相合成法同様に、長波長シフトするにつれて低下することが明らかとなった。

表 2.5 蛍光波長変動

PEG 添加量	1.0g	1.2g	1.5g
粉末写真			
PL スペクトル (励起波長 350nm)			
内部量子効率	31.4%	13.7%	6.1%
色度(x, y)	(0.163, 0.163)	(0.255, 0.463)	(0.480, 0.451)

### 2.3.5 黄色 BCNO の合成による黒点の解消法 [B-I]

BCNO 蛍光体の発光斑および黒点の解消に向けた取り組みのため、表 2.5 の示されるように、PEG の添加量を増やしていくことで、長波長化することがわかっている。まずは、発光色が黄色となる組成を検討し、基本の合成条件を以下の表 2.4 の B-I のように設定した。合成した BCNO は蛍光顕微鏡下の観察では、非発光の黒点が観測されまた、加えて XRD の分析では、蛍光体の基本構造である t-BN (乱層構造窒化ホウ素) とは別に、発光に寄与しないと考えられる  $B_2O_3$  のピーク (2027.7 立方晶(311)面) が観測された。蛍光体の内部量子効率(15.5%)と 460nm の光吸収率(65%)は、目標とする YAG の内部量子効率 63%、光吸収率 84%とは大きな隔たりがある。ホウ酸と PEG との反応では、ホウ酸の自己縮合による無水ホウ酸の形成だけでなく、ホウ酸エステルが形成されていると考えられる。しかし、ホウ酸エステルは、加熱により酸化ホウ素と無定形炭素となる報告<sup>5)</sup>があり、本反応でも図 2.6 に示すようにホウ酸エステルの加熱により生成する炭素化合物が、800°C の条件では燃焼しきれず、黒色化の要因となっていると考えられる。ホウ酸、尿素、PEG を同時に加熱すると、ホウ酸の 3 つの OH 基は、窒化とエステル化が同時に起こり、図 2.7 のイメージ図に示すように、複数の結合パターンが形成される。このうち、混合不十分でホウ酸と PEG が局部的に接触する部分では、ホウ酸エステルが優先的に生成し、加熱により炭素成分が遊離、PEG は熱条件下に完全分解により低沸点物にはならず、部分的に不定形炭化物を生成、結果蛍光体中では、微小な炭化物が黒点となっていることが考えられる。よって、尿素によるほう酸の窒化時に、局部的に起こるエステル化を抑制、PEG の単独分解のみを発生することで、黒色部は低減すると考えられる。そこで、図 2.8 のようにまず窒化によってホウ酸の反応点のいくつかを保護しておき、その後に PEG を反応させて、窒化と B-O-C 結合の形成を段階的に行う方法を考え、次の合成反応を行った。

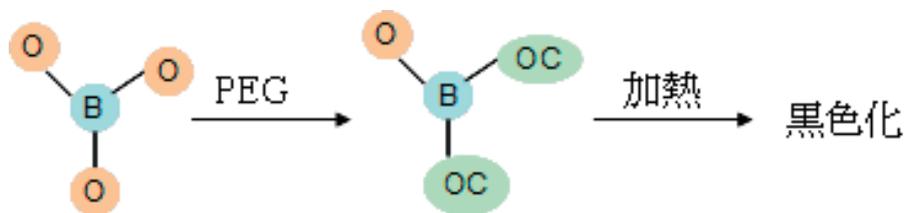


図 2.6 黒点生成の要因

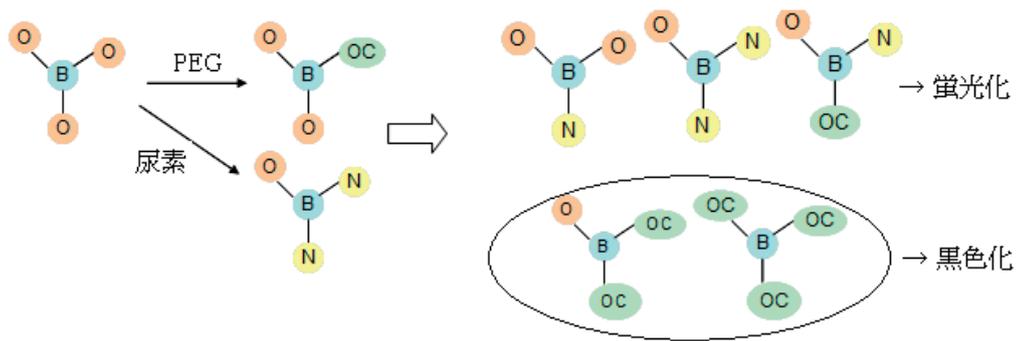


図 2.7 反応生成イメージ

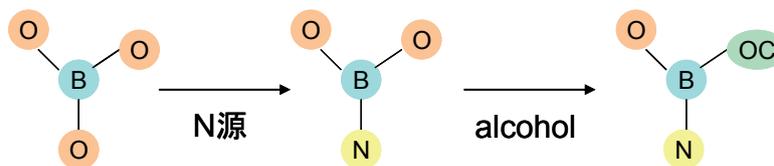


図 2.8 多段生成イメージ

### 2.3.6 PEG 後添加による黄色 BCNO の合成と黒点の解消 [B-II]

先にホウ酸と尿素のみと反応させて、ホウ酸の B-OH 基を部分的に B-N 結合で保護し、後から PEG を添加してエステル化を行うことで、粉末の黒色部分は大幅に少なくなった。これは、B-O-C が局所的に生成することが抑制されているためではないかと考えている。しかし、蛍光強度・蛍光効率には大きな影響を示していない。黒点は生成する蛍光を吸収、自己消光による効率低下を示すはずだが、その要因を少なくしても、蛍光強度の向上には必ずしもつながっていない。一方で、部分的な窒化処理を施した場合でも、依然として XRD で  $B_2O_3$  のピークは観測されている。まず、2.3.5 で示した基本合成条件 (B-I) において、どの段階で  $B_2O_3$  が生成しているのかを分析した。窒素下での  $400^\circ\text{C}$  一次焼成後に  $B_2O_3$  のピークは観測されず、空気による  $800^\circ\text{C}$  二次焼成後に  $B_2O_3$  が生成していることから、二次焼成時に酸化分解による B-O 結合の再生がより  $B_2O_3$  の生成を助長していると考えられる。一次焼成後の粉末中には分解した PEG 由来の炭素分が残存していて黒く、蛍光体化するためにはこの炭素を燃焼させて除く必要があり、二次焼成での空気導入は必須である。この過程を再考すると、先に燃焼のため必要とした高い温度での空気導入が、BN の酸化による  $B_2O_3$  生成を助長すると考えられることから、まずは高温域での空気導入を中止、 $N_2$  に替えて焼成するプロファイルにより検証を進めた。

空気→ $N_2$  切り替え温度の設定では、炭素分の燃焼に必要な温度を把握するため、B-I の一次焼成後の粉末を、TG-DTA 装置を用いて空気下  $500^\circ\text{C}$ ,  $550^\circ\text{C}$  で 30min それぞれ焼成した結果、図 2.9 の写真のように  $550^\circ\text{C}$  焼成品で炭素分の黒色が薄れており、燃焼には空気下で  $550^\circ\text{C}$  程度まで

昇温する必要があることがわかった。また、この 550°C で焼成したサンプルの XRD 測定では図 2.9 に示すように  $B_2O_3$  が検出されていない。一方、この段階で黒色化は見られない。外観上は、800°C で焼成物と際立った差はなく XRD でも 20° 付近に吸収ピークがあることから、t-BN に成長する基礎構造は、本段階で生成している。にもかかわらず本品が、800°C 加熱後に示すような強い蛍光を示すことはない。よって、本蛍光体は、t-BN に由来する構造を成長させることが必須ではないことを示している。上記結果より、空気導入を 550°C までとし、下記のように 550°C 以降を  $N_2$  で焼成するプロファイルを設定し、次の合成実験を実施した。

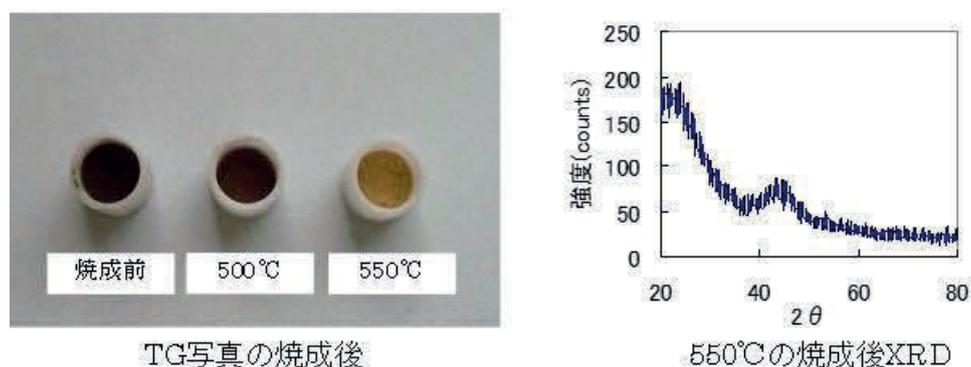


図 2.9 550°C 焼成後の外観および XRD スペクトル

### 2.3.7 2 段階焼成による黄色 BCNO の合成と $B_2O_3$ の抑制方法 [B-III]

800°C の二次焼成は、窒素下で実施しても同様に  $B_2O_3$  の生成が見られ、必ずしも空気による酸化ではないことを示している。この  $B_2O_3$  の生成時の分解により形成した構造部が蛍光機能を有していると考えられる。そこで、 $B_2O_3$  生成のメカニズムを図 2.10 のように考えた。ホウ酸と尿素の反応では、最初に乱層構造の BNO が生成し、熱処理とともに  $B_2O_3$  を排出しながら六方晶 BN 化が進むとの報告<sup>6)</sup>があり、上記結果から、800°C の二次焼成中に BNO から  $B_2O_3$  が排斥されていることが示唆される。この時、最初に生成した BNO 構造中に局所的に B-O-B 結合の多い部分からは加熱により  $B_2O_3$  が排斥されやすいと考えられ、このことから、BNO の生成の際に、B, N, O をより高分散させ、B-O-B が局所的に生成することを抑制すれば、加熱による  $B_2O_3$  生成を抑制できるのではないかと考えた。ホウ酸と尿素はいずれも 150°C 程度で融解して粘度が増加するため、混合度を上げるためには加熱時の機械的な攪拌力が必要であり、実験室機器で熱的には、強攪拌のオートクレイブを使用することで、実施はできるが、粘度上昇を考えると、ブラベンダーや二軸押し出し機などの使用が好ましい。しかし、現時点で均質性を判断することは難しいため、確実な等量化合物を形成する材料を原料とした方が、検証が容易と考えた。そこで、BN 合成法を調査したところ、ホウ酸メラミン (図 2.11)<sup>7)</sup> を BN 合成に使用した報告<sup>8,9,10)</sup>があった。メラミンは分解時に尿素同様にアンモニアを放出する。ホウ酸+尿素の代わりに一分子中

にBとNを有するホウ酸メラミンを原料とすることで、分子レベルでB, N, Oが均一混合され、 $B_2O_3$ の生成を抑制できないかと考えた。一方で、メラミンの縮合物がBCNO蛍光体中に分散するため、発光色では、尿素を使用する場合と調合量が異なることも考えられる。ホウ酸とメラミンからホウ酸メラミンを合成し（Support Information 参照）、空気下800℃で焼成したところ、図2.12のようにXRDでは $B_2O_3$ のピークが検出されなかった。このことから、B, N, Oを均一分散させることで、 $B_2O_3$ の生成を抑制できることがわかった。ホウ酸メラミンを焼成したのみでは、可視発光する蛍光体とはならなかったため、次にホウ酸メラミンにPEG 20000を混合して焼成し、蛍光体化するか次に検討した。

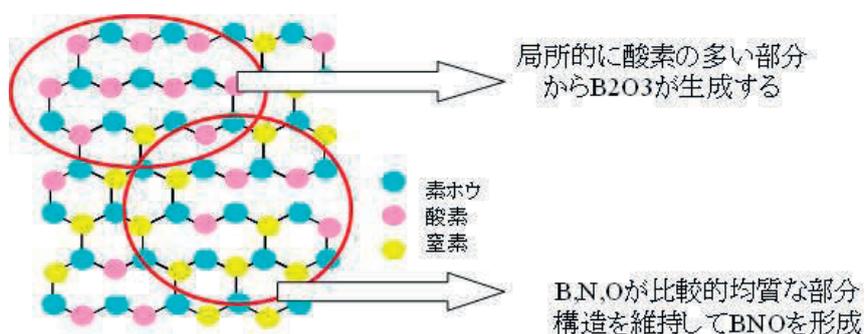


図 2. 10 BNO から  $B_2O_3$  生成のイメージ

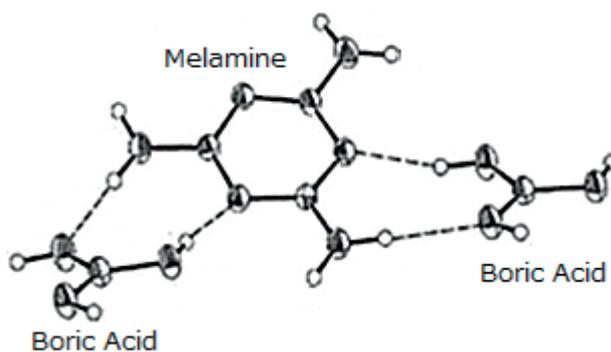


図 2. 11 ほう酸メラミンの 1 : 2 結晶構造

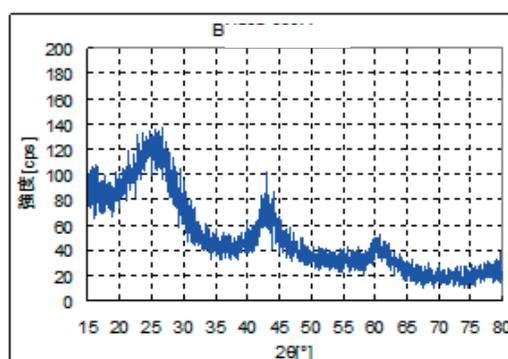


図 2. 12 ホウ酸メラミン 800℃焼成後の XRD スペクトル

### 2.3.8 高温焼成による黄色 BCNO の合成と B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の抑制 [B-IV]

ホウ酸メラミンに PEG 20000 を混合して焼成し、蛍光体化するか次に検討した結果、図 2. 13 に示すように目視では色ムラが低減した状態であった。また、得られた蛍光体の XRD 分析結果を図 2. 14 に示す。ホウ酸メラミン単独では、800℃焼成後も B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の生成は見られない。更に、PEG を添加焼成の場合に、蛍光発現と共に、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が生成している。PEG の添加により、PEG 分解物による構造変化により可視光内に蛍光を発する構造に至る。焼成の過程で、B-O-H 結合の再構成により B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が生成しやすい構造となっていることが示唆される。この理由を考察するため、TG-DTA と TG-MS の分析を行い、ホウ酸メラミンと PEG が何℃でどのように反応しているかを解析した。結果を図 2. 15 に示す。気流が空気の場合、N<sub>2</sub> の場合ともに 3 箇所重量減少が見られた。TG-MS の測定により、それぞれの重量減少が何に由来するものを解析したところ、以下のものであった。

- ・ 150℃付近の重量減少=ホウ酸メラミンの脱水反応 (検出分子量 18)
- ・ 400℃付近の重量減少=PEG およびメラミンユニットの分解 (検出分子量 126, 45, 43, 28, 17)
- ・ 600℃付近の重量減少=炭素の燃焼 (検出分子量 43, 17)

このうち、BCNO の主な結合形成が起こるのは、300～500℃の PEG とメラミンが分解する温度域であると考えられる。この温度域を、空気下で反応させた場合と、N<sub>2</sub> 下で反応させた場合では、発熱パターンが大きく異なることが DTA からわかる。空気下で焼成した場合は、燃焼に伴うと考えられる大きな発熱が見られることから、ここで反応が急激に進行して過剰エネルギーが供給され、結合形成が無作為に起こる結果、結合ムラが発生することが考えられる。また、燃焼により酸素原子の導入が起こり、過剰な B-O-B 結合の形成に繋がっていることも想定される。そこで、500℃までは、急激な発熱と燃焼による酸素導入を抑えるため、窒素下で焼成するパターンを検討した。



図 2. 13 ほう酸メラミン焼成後外観

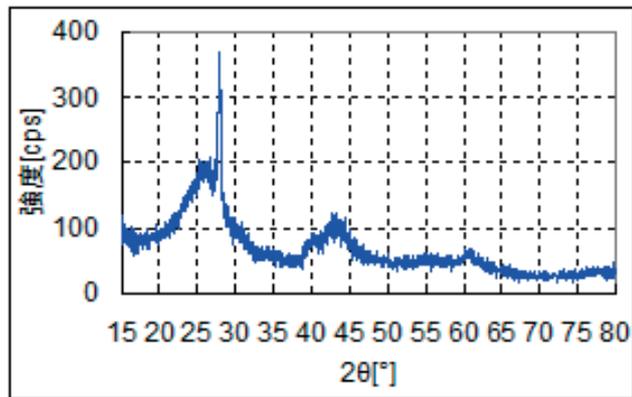


図 2.14 ほう酸メラミン焼成後 XRD スペクトル

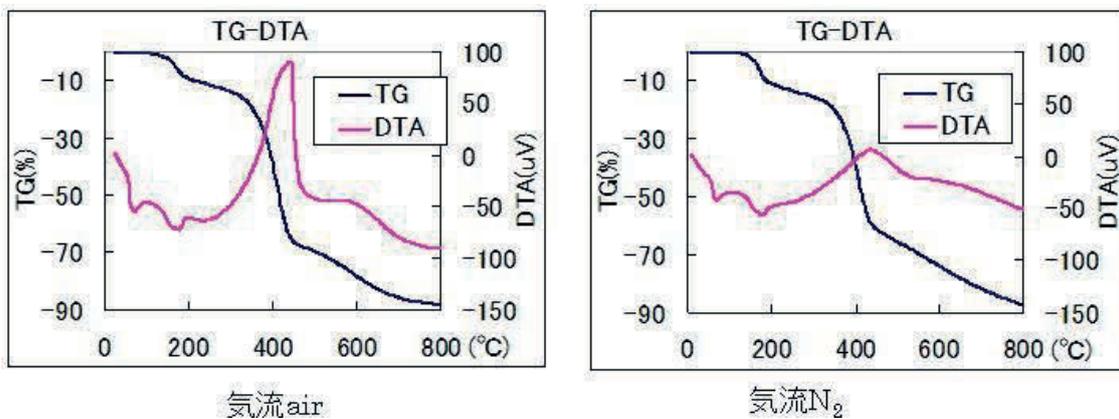


図 2.15 ホウ酸メラミンと PEG 20000 を重量比 1:1 で混合したサンプルの TG 挙動  
 20°C/min で 800°C まで昇温, 800°C 保持 0min, 気流 : 空気 100mL/min または N<sub>2</sub> 100mL/min

### 2.3.9 2段階焼成による黄色 BCNO の合成と B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の抑制 [B-V]

表 2.4 の B-V の実験条件で得られた蛍光体の蛍光顕微鏡観察分析、PL 測定、XRD スペクトル結果を以下に示す。図 2. 16-18 のように、発熱の大きい 500°C までを窒素下で焼成することにより、XRD で B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のピークのない BCNO 蛍光体を得た。加えて、蛍光顕微鏡観察では、蛍光体中の黒点も見られず、黒点、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のない BCNO 蛍光体の合成条件を確立することができた。しかし、まだ粒子の蛍光顕微鏡観察では発光ムラが見られ、量子効率も大幅な上昇が見られていないことがわかる。

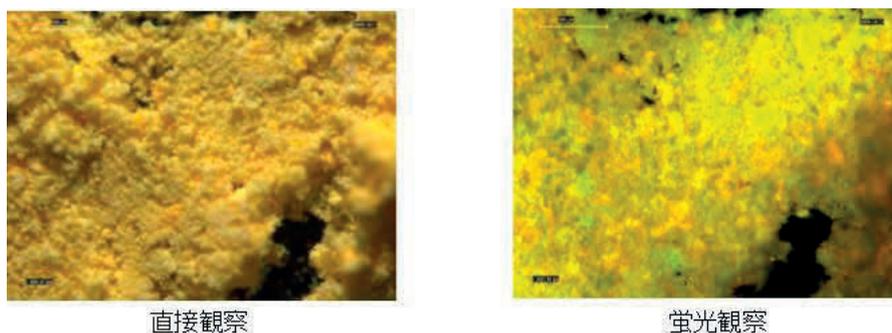


図 2.16 ほう酸メラミン+PEG 焼成蛍光顕微鏡観察

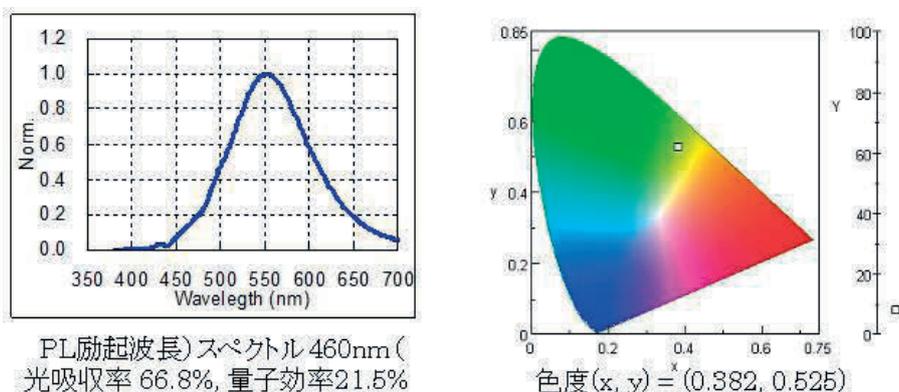


図 2.17 ほう酸メラミン+PEG 焼成 蛍光スペクトル

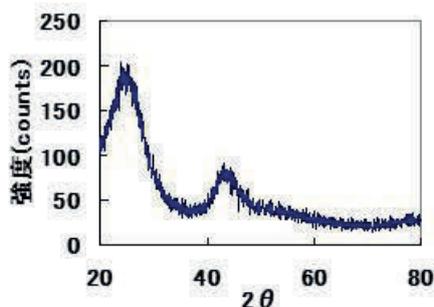


図 2.18 粉碎後の XRD スペクトル

## 2.4 BCNO 蛍光体の安定性について

### 2.4.1 熱的安定性

#### 2.4.1.1 高温安定性

演色性の高い蛍光体は青色 LED の色調変換として白色 LED への応用が期待される。この LED 用の白色変換蛍光体には、LED デバイス駆動時の発熱に対する耐久性(耐熱性)が必要とされる。一般に使用されている YAG 蛍光体は、高温での耐久性改良が進んでいるものの、図 2.20 に示すように、演色性を高めるために開発されているより長波長のものでは、加熱測定時の温度上昇に伴い著しく蛍光強度が低下しており、熱耐久性が低い。酸化ホウ素が XRD で検出されない BCNO 蛍光体の高温 PL を測定した結果、図 2.20 のように現行用いられている YAG より長波長蛍光を示すものであっても、200°C まではほぼ劣化が見られない。BCNO 蛍光体は高い演色性だけでなく、高い温度でも蛍光強度が低下しないという利点を有していることが解る。

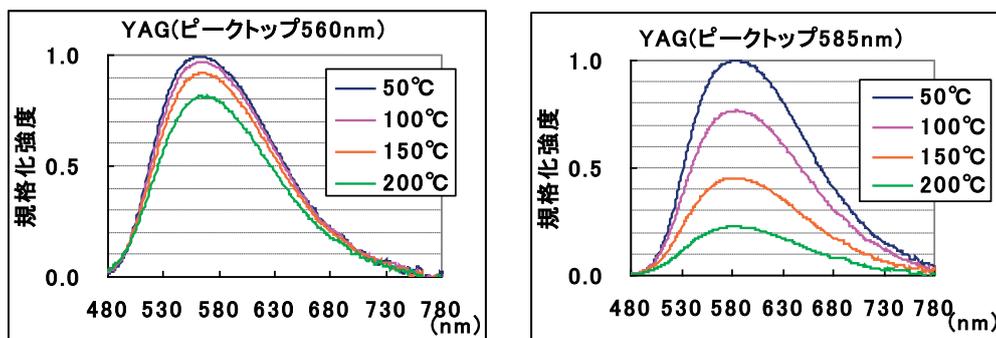


図 2.19 YAG 耐熱性 蛍光強度

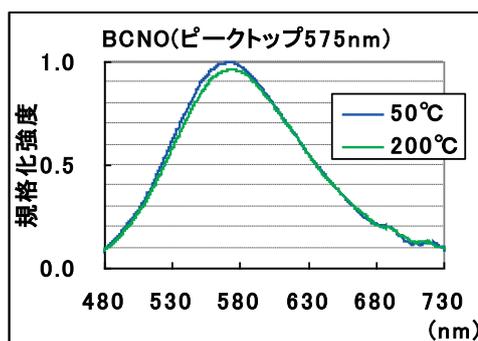


図 2.20 BCNO 耐熱性 蛍光強度

#### 2.4.1.2 低温安定性

低温下でも、熱による分子振動が影響を受けることにより、一般に蛍光強度と蛍光波長が変化することが知られていることから、BCNO 蛍光体の挙動を確認した。測定手順としては、蛍光体試料をクライオスタットのステージにセットし、顕微鏡によって測定場所 ( $\phi 30\mu\text{m}$ ) を固定した後真空排気を行い、常温から低温にステージ温度を下げながら PL を測定した。極低温 (約 10K、

-260°C、約 3 時間) PL 測定後、試料の熱収縮・膨張による測定場所の確認と PL 強度のヒステリシスや蛍光体のレーザーによる劣化などを確認するため、常温近くまで温度を上げながら再度 PL 測定を行った。また、励起光による劣化を少なくするため、手動シャッタを使用し測定時のみ光を試料に当てて測定した。測定結果を図 2. 21 に示す。常温 (22°C) の PL は 540nm が最大波長で 23000cps 程度の示し、-150°C (約 100K) まで PL 強度は急激に低下するがそれ以下の低温領域 (約 100~10K) では PL 強度は収束される結果である。一方、実用的な温度-20 程度までの蛍光強度低下は小さいため、実用上は全く問題ないレベルの蛍光強度を示す有効な蛍光体である。また、同一場所の 10K での測定後、励起光照射による蛍光体劣化を確認するため、測定場所を変えて測定しても PL 強度はほぼ同じ値でありレーザー照射による蛍光体の劣化などは少ないことが示唆された。10K (-260°C) の極低温測定後、常温まで戻しながら測定したところ、極低温領域では多少の PL 強度差が認められたものの、常温近くまで温度を戻すと、PL 強度も基の値まで回復した。一方、PL 波長は低温ほどやや短波長移動 (540→535nm) と、検出器の影響と思われる短波長領域 (<530nm) の PL 強度上昇傾向が認められている。

以上のように、BCNO 蛍光体の極低温 PL 測定の結果、100K 以下の低温では常温 PL 強度の 1/5 まで大幅に低下していることから、BCNO 蛍光体の末端官能基が PL 強度の低下要因では無いことが示唆された。一方、明らかに低温側の温度依存性 (PL 強度低下→消光因子存在) を持っていることから PL 発現に寄与していると思われる蛍光体分子自身の歪み (欠陥など) などによる励起子の運動 (再結合) が低温下では抑制されるためであると想定される。

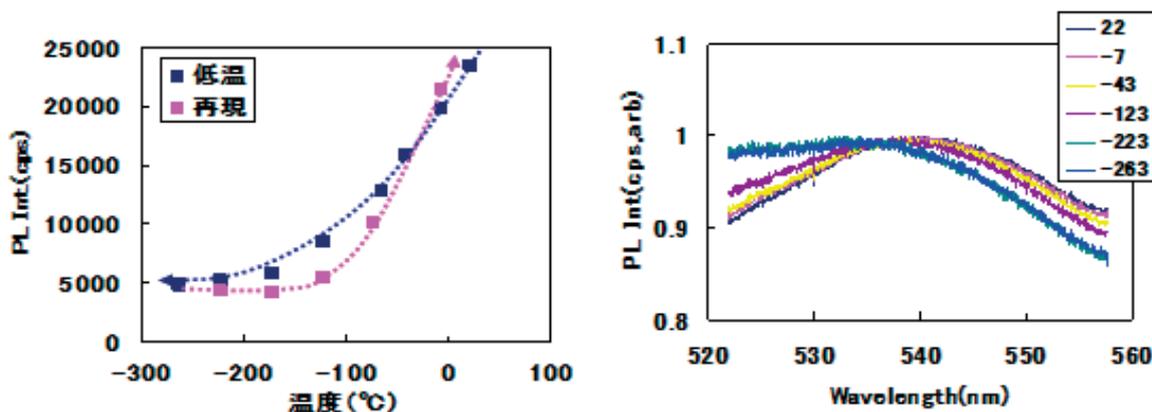


図 2.21 BCNO 蛍光体の極低温 PL 測定結果

蛍光体試料：HN052-05 分光測定用 KBr 板 (5mm 角) 2 枚に挟みプレスした成型体

## 2.4.2 衝撃安定性

一般的に、蛍光体はその結晶構造が、蛍光強度に大きな影響を与えることが知られている。しかし、BCNO 蛍光体は、明らかな結晶構造を有しているわけではなく、これまでの検証結果より、直接的な証拠はないが、構造が比較的アモルファスであるか、または、微細な結晶子により構成されており、そのため、前節のように熱的な挙動も安定していると考えられる。本衝撃試験には、比較的容易に調整できる青色蛍光体を用いて、衝撃試験を行った。粉砕機は、遊星ボールミル（レッチェ株式会社製）で粉砕条件は、回転数：500r.p.m、粉砕時間：20min、粉砕容器：20ml メノウ製、粉砕メディア：メノウ製 5 mm球 50 個、粉砕量：2g である。実験結果を図 2.22、表 2.6、図 2.23 に示す。BCNO 蛍光体は、粉砕により細かく砕かれても、高い量子効率を損なうことなく、また発光波長に大きな変化を与えることのない、安定な蛍光体であることが示された。

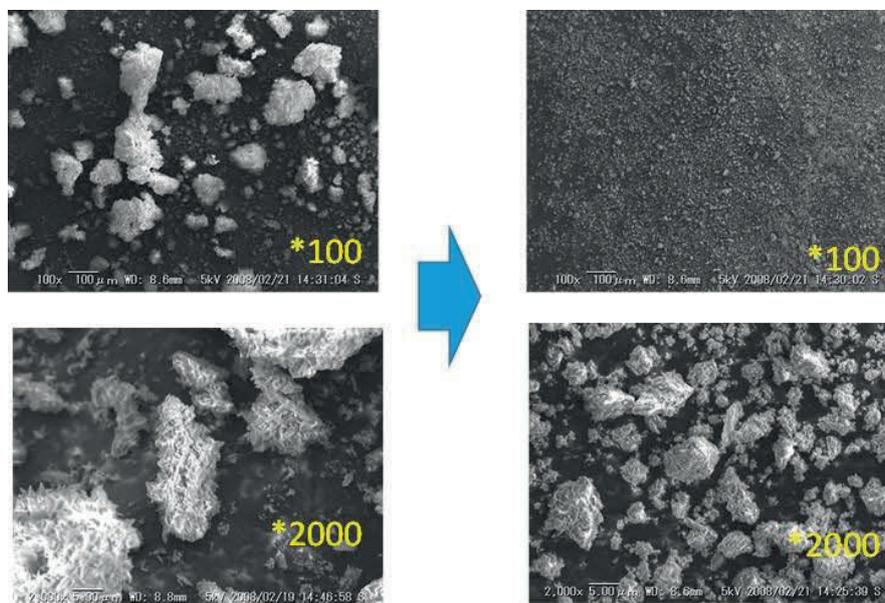


図 2.22 粉砕前後の SEM 画像イメージ

表 2.6 粉砕後の蛍光スペクトル変化

励起波長	300nm	300nm
内部量子効率	44.7%	44.2%
色度座標 x	0.1604	0.1584
色度座標 y	0.1278	0.1185
発光波長	473.13nm	470.82nm

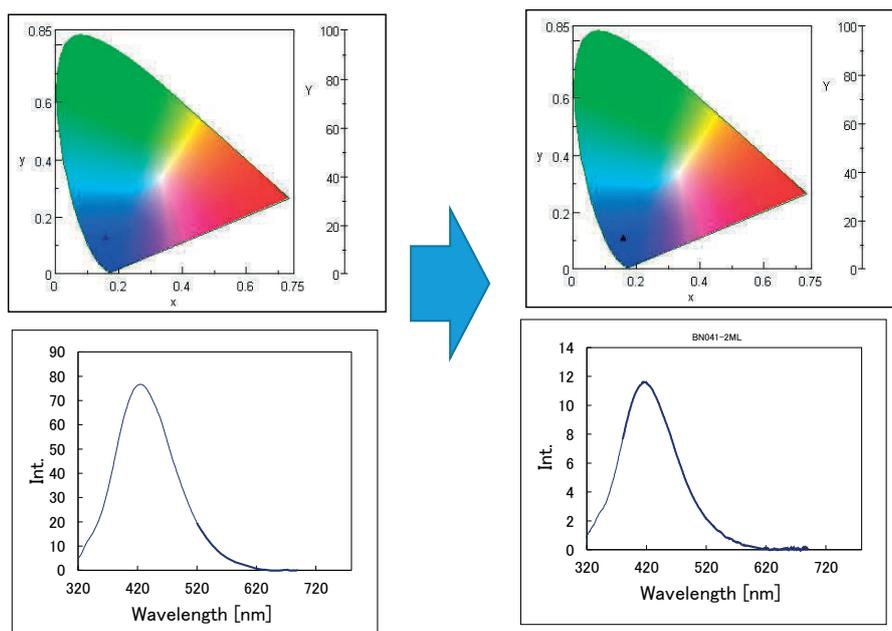


図 2.23 粉碎後の蛍光スペクトル

## 2.5 BCNO 蛍光体の構造解析

### 2.5.1 分析用蛍光体の合成

BCNO 蛍光体合成には、ホウ素源、窒素源、および酸素源として液相合成 (Melamine/Boric acid=1/2) したホウ酸メラミン (MB) を用い、炭素源として PEG またはポリアリルアミン (PAA) をメカニカル混合により MB に添加し、原料として用いている。蛍光体の合成工程を図 2.24 に示した。想定混合比で MB と PEG (PAA) を混合した原料をるつぽに充填し蓋をし、電気炉中で 500°C (400°C/h、N<sub>2</sub> 雰囲気) にて 3 時間保持の 1 次焼成によって褐色の BCNO 蛍光体の前駆体 (回収率約 40%) を合成する。この前駆体を再度粉碎し、750°C (N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> 雰囲気) で 3 時間保持することで約 50%の回収率で蛍光体を得ている。

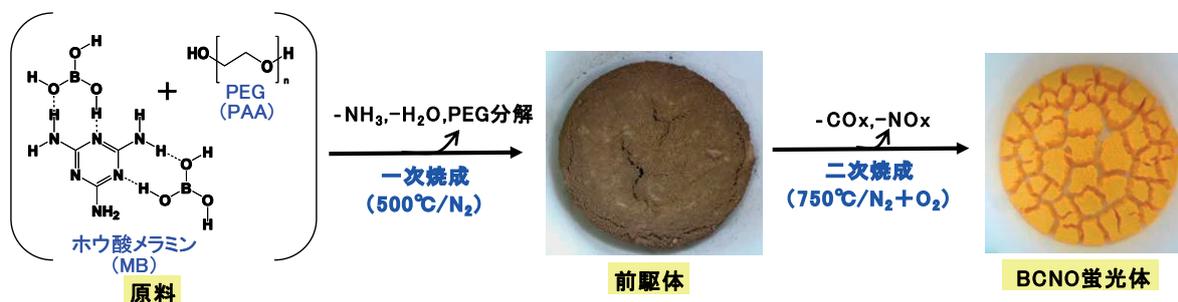


図 2.24 BCNO 蛍光体の合成工程と一次、二次焼成後の写真

より定量的な構成元素間の結合情報を得るために、炭素源 (PEG、PAA) を添加していない系 (ホウ酸メラミンのみ) で一次、二次焼成を行い蛍光体化し、各種分析に用いた。

## 2.5.2 蛍光体の結晶性

図 2.25 に原料 (MB)、前駆体および蛍光体の XRD パターンと高分解能 TEM 像を示した。原料 (MB) と比較して蛍光体は明確な回折パターンを示しておらず、 $26^\circ$ 、 $43^\circ$ 付近で BN の (002) 面および (100) 面相当の非常にブロードなピークのみが認められており、非晶質であることが示唆される。また、高分解能 TEM (HR-TEM) 像および制限視野電子回折像 (SAED) から無定形構造であることが確認された。以上の結果から BCNO 蛍光体の基本骨格はグラファイト構造の窒化ホウ素 (BN) 類似骨格であると考えられる。焼成温度が比較的低いため h-BN のような結晶構造までは発達しておらず、非晶質体 (乱相 BN 構造) に止まっていると考えられる。

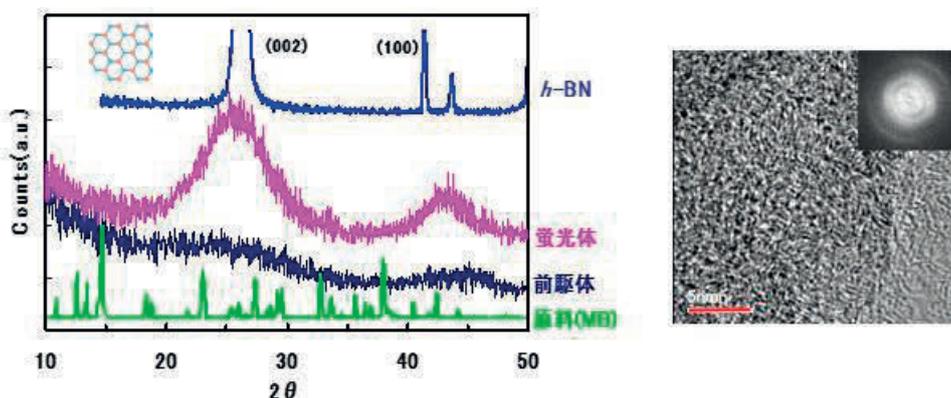


図 2.25 BCNO 蛍光体の XRD パターン(原料、前駆体、蛍光体、h-BN 比較)および HR-TEM 像

また、図 2.26 には蛍光体の顕微 Raman スペクトル (Ar レーザー、532nm 照射) を h-BN と比較して示した。前駆体においては Raman 吸収のピークが認められなかったが、蛍光体の場合は h-BN と同様、窒化ホウ素のシート構造特有の  $1370\text{cm}^{-1}$  付近の B-N 振動 ( $E_{2g}$ ) の Raman 吸収が強度差や半価幅の差は大きいものの、明確に検出されていることから非晶質の BN 構造であることを支持している。

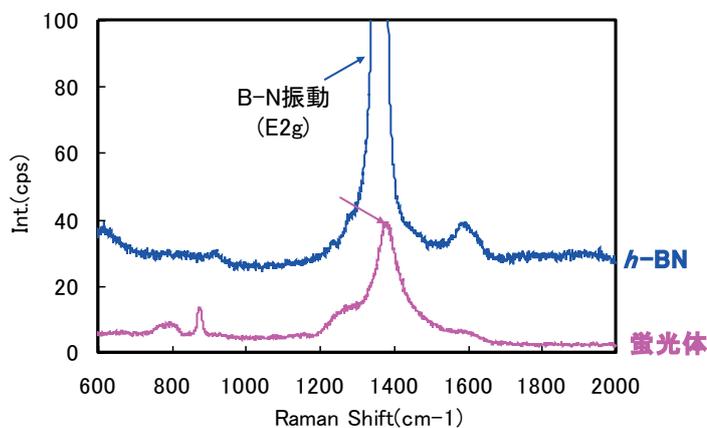


図 2.26 BCNO 蛍光体と h-BN の顕微 Raman スペクトル

### 2.5.3 蛍光体の末端構造

図 2.27 に原料 (MB)、前駆体および蛍光体と h-BN の FT-IR 結果を比較して示した。原料においてはメラミンの C-N 結合を含めて各官能基由来の鋭いピークが検出されている。前駆体の場合は、一次焼成によりメラミン骨格の分解により縮合物構造のため非常にブロードなピーク形状を示している。一方、二次焼成の蛍光体では、メインピークとして h-BN 結合に特異な B-N 伸縮振動(800、1400 $\text{cm}^{-1}$ )が認められ BN 骨格に類似していることが示唆される。また、1090 $\text{cm}^{-1}$  付近で B-O 結合と思われる小さいピークが認められることから B-N 骨格中への酸素の導入が示唆されている。さらに、蛍光体では h-BN では確認されない 3200、3400 $\text{cm}^{-1}$  付近のブロードなピークの存在が認められており、蛍光体は分子末端にアミン基 (-NH) または、水酸基 (-OH) が残存していることが示唆された。これは、h-BN の場合は不活性雰囲気 (もしくは、 $\text{NH}_3$  還元雰囲気) 下で 1000 $^{\circ}\text{C}$  以上の高温焼成により得られることに対して BCNO 蛍光体の焼成温度は 750 $^{\circ}\text{C}$  と比較的低温であり、かつ Air 導入により酸化雰囲気での焼成 (燃焼反応) であるため、分子末端の -NH、>B-OH が残存するものと考えられる。

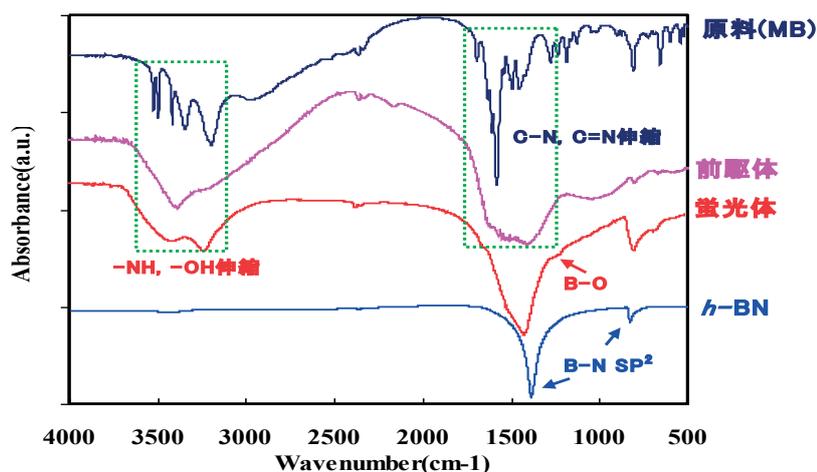


図 2.27 BCNO 蛍光体の FT-IR (原料、前駆体、蛍光体、h-BN 比較)

### 2.5.4 蛍光体の構造 (元素結合状態)

蛍光体に導入される炭素の結合環境を考察するために固体  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定結果を図 2.28 に原料 (MB)、前駆体および蛍光体と比較して示した。原料のホウ酸メラミンは 166ppm 付近でメラミンの C-N (C=N) 骨格由来のシャープなピークが観察されている。一次焼成 (500 $^{\circ}\text{C}/\text{N}_2$ ) の前駆体の場合は、メラミン骨格の分解により 166ppm のピーク強度は大幅に低下し、新しい炭素結合由来のピークがやや高磁場側 (160ppm) にシフトしてブロードピークで検出されており、複数の炭素結合を有する中間体であることが示唆される。一方、蛍光体の場合は Air 導入した二次焼

成 (750°C/N<sub>2</sub>→Air) で余剰炭素が燃焼反応で除去され、残存炭素が微量のため分析感度 (S/N 比) は悪いものの、163ppm 付近に比較的シャープな単一ピークとして検出されている。

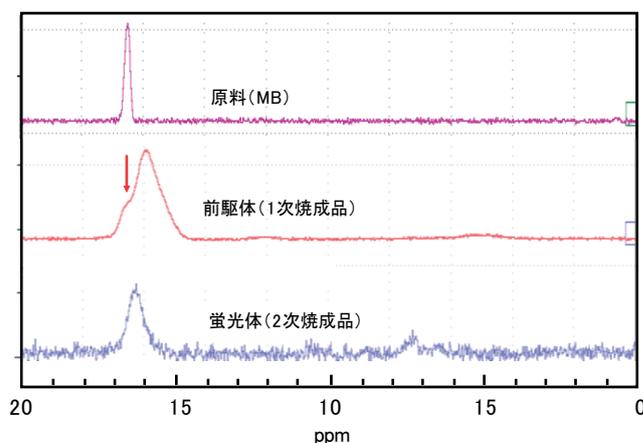


図 2.28 BCNO 蛍光体の <sup>13</sup>C-NMR (原料、前駆体、蛍光体比較)

図 2.29 と表 2.7 に原料 (MB)、前駆体および蛍光体の波形分離後の XPS プロファイルと波形分離結果から求めた各元素結合の同定結果を示した。表 2.8 の B/C/N/O 各元素の結合エネルギーを参考にして測定した XPS プロファイルの波形分離を行った。まず、各試料の炭素 C 1s の 284eV 付近のピークは、表面分析手法である XPS 測定時に検出される試料の表面コンタミ由来の炭素成分 (C-C、C-H) と考えられ、波形分離によりこのピークは除外して同定、考察を行った。各元素の波形分離後の半価幅 (FWHM) は原料より前駆体、蛍光体順に大きくなっていることから構成元素の結合環境が大きく変化していることを示唆している。原料の場合は、ホウ酸メラミンの主な結合である B-O (B 1s)、C-N (C=N)、N-C (N=C) [C 1s]、O-B (O-N) [O 1s] の結合エネルギーがそれぞれ 193eV、298eV、399eV、532eV で対象性のよい単一ピークとして得られていることが確認される。それに対して前駆体と蛍光体の B、N、O ピークの波形分離の結果、焼成反応 (窒化、酸化、燃焼) によって新しい結合が生成され、高エネルギー側にピークの対象性がやや欠けており、二成分以上の化学結合が含まれていることが分かる。まず、B 1s ピークの波形分離からは電気陰性度差 (F>O>N) により 191.7eV に主骨格由来の B-N 結合 (23.2wt%) が、高結合エネルギー側の 193.5eV 付近には B-O 結合 (8.9wt%) であると考えられる。C 1s の結果では、表面コンタミ由来と思われる半価幅の小さい (FWHM: 2.6eV) 285.4eV を除いて 288.9eV のピークは C-N (O) 結合であると考えられ、半価幅が 4.2eV と広いことから複数の元素と結合していると考えられる。N 1s の波形分離からは、主骨格の N-B 結合が 398.4eV (FWHM: 2.3eV、22.3wt%) で、高結合エネルギー側の 399.7eV (FWHM: 2.6eV、8.7wt%) は電気陰性度の高い酸素と結合した N-O 結合であると考えられる。O 1s は、O-B(N) 結合が 532.4eV (FWHM: 2.6eV、27.6wt%) であり、534.0eV (FWHM: 2.9eV、1.9wt%) は O-B=O 結合であることが考えられる。この 534.0eV 付近のピークは前駆体 (533.0eV、5.5wt%) でも認められており、蛍光体

合成の副生成物である酸化ホウ素 ( $B_2O_3$ ) 由来と考えられる。この  $B_2O_3$  ピークは蛍光体を EtOH 洗浄すると消失することが確認されている。今後、この  $B_2O_3$  と蛍光体の光物性との相関検証が必要であると考えられる。XPS 分析の波形分離により蛍光体の元素組成を算出した結果、B/N/O は共に 30wt%程度とほぼ同じ組成であることに対して、炭素は 4wt%程度とその導入率が低いことが確認された。これは、前述の  $^{13}C$ -NMR 結果でも推測したように蛍光体は B-N-O 結合を主骨格としていることを支持している。一方、蛍光体の B  $1s$  ピークからは 187eV 付近の低エネルギー側 (B-C : 187eV、表 2.8) のピークが認められないことから B-C 結合は存在せず、炭素は窒素あるいは、酸素と結合した構造であるものと推察される。XPS の定量結果から求めた原料、前駆体および蛍光体の BCNO の元素組成は、各々  $B_{1.00}C_{1.70}N_{3.50}O_{3.30}$  (理論組成 :  $B_{1.00}C_{1.67}N_{3.89}O_{4.45}$ )、 $B_{1.00}C_{0.84}N_{2.25}O_{1.18}$ 、 $B_{1.00}C_{0.11}N_{0.96}O_{0.91}$  である。XPS 分析精度上、原料の理論組成と比較するとやや誤差はあるものの、蛍光体化することで炭素と窒素の組成比が大幅に変化していることが確認される。

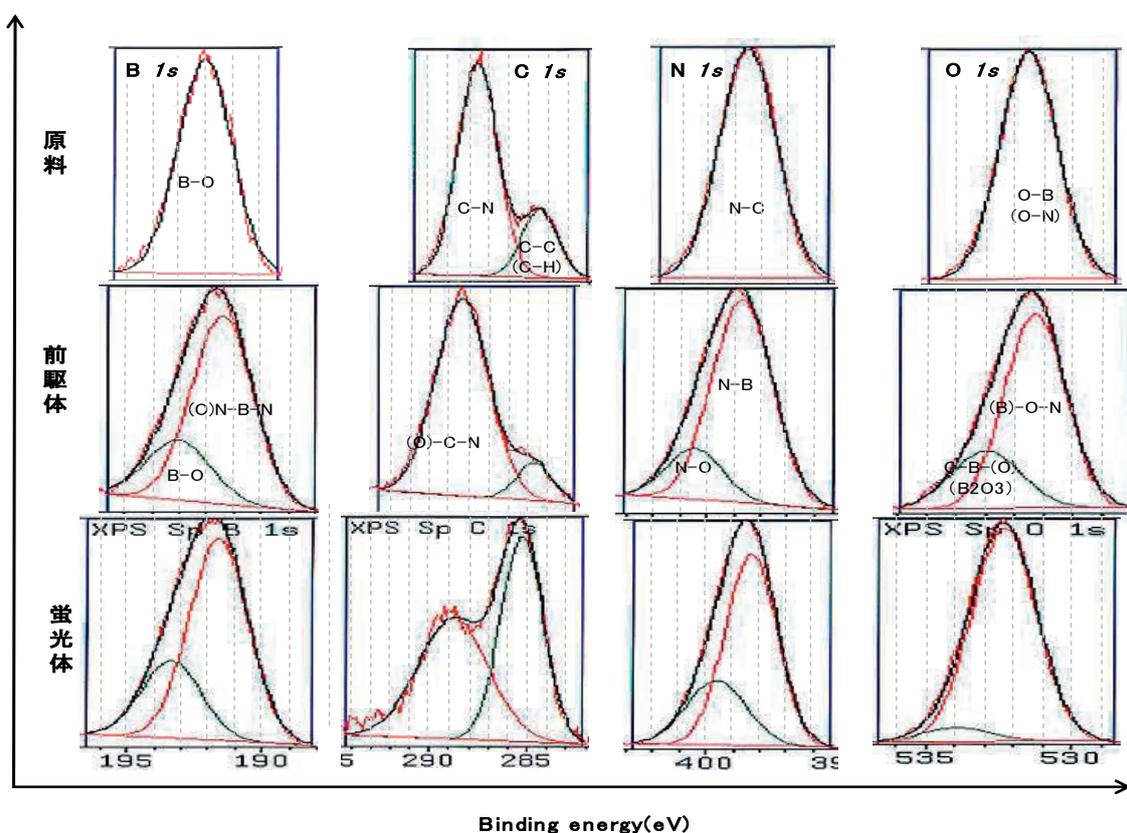


図 2.30 原料 (MB)、前駆体、蛍光体の XPS Profile (波形分離後)

表 2.7 原料 (MB)、前駆体、蛍光体の XPS 同定結果

分析元素	元素結合	原料				前駆体				蛍光体			
		結合E eV	FWHM eV	結合組成 wt%	元素組成* wt%	結合E eV	FWHM eV	結合組成 wt%	元素組成* wt%	結合E eV	FWHM eV	結合組成 wt%	元素組成* wt%
B 1s	(N)O-B-N	-	-	-	10.5	192.5	2.7	14.0	18.9	191.7	2.6	23.2	33.3
	B-O	192.2	2.4	10.0		193.1	2.8	4.6		193.5	2.6	8.9	
C 1s	C-C(C-H)	284.6	2.1	4.8	17.8	284.9	2.1	1.9	15.8	285.4	2.6	3.7	3.7
	(O)-C-N	287.7	2.3	17.0		288.5	3.2	15.3		288.9	4.2	3.6	
N 1s	N-B(N-C)	398.7	2.5	34.9	36.7	398.8	2.7	34.1	42.6	398.4	2.3	22.3	32.1
	N-O(=C)	-	-	-		400.5	2.4	7.9		399.7	2.6	8.7	
O 1s	N-O-B	531.6	2.3	33.1	34.7	531.4	2.5	16.5	22.3	532.4	2.6	27.5	30.4
	O-B=(B2O3)	-	-	-		533.0	2.8	5.5		534.0	2.9	1.9	
元素組成比		<b>B<sub>1.00</sub>C<sub>1.70</sub>N<sub>3.50</sub>O<sub>3.30</sub></b>				<b>B<sub>1.0</sub>C<sub>0.84</sub>N<sub>2.25</sub>O<sub>1.18</sub></b>				<b>B<sub>1.00</sub>C<sub>0.11</sub>N<sub>0.90</sub>O<sub>0.91</sub></b>			

\*: 表面コンタミ由来成分を除いた元素組成

表 2.8 BCNO 蛍光体関連の元素結合エネルギー(文献<sup>4)</sup>、実測値)

元素	化合物(結合)	結合エネルギー(eV)	元素	化合物(結合)	結合エネルギー(eV)
ホウ素(B)	BC4	187.4	窒素(N)	BN	398.1±0.2
	BN	190.1±0.3		NC	398.9±1.5
	B2O3	192.8±0.7		NH	399.2±0.5
	H3BO3	193.2±0.4		NO	407.6±0.6
炭素(C)	BC4	281.3	酸素(O)	OH	531.5±0.6
	Carbon	284.6±0.5		O-N	533.2±0.6
	C-O	286.6		H3BO3	533.8
	C-N	286.9±1.7		B2O3	534
	C=O	288			

### 2.5.5 蛍光体の絶対組成分析

上述のように XPS 分析は、表面分析手法であるため試料の表面状態(コンタミ、形状など)影響によってその定量精度はある程度の誤差を有するため、正確な元素組成を議論すること困難である。そこで、蛍光体の絶対元素組成を求めるため、熱分析手法により組成分析を実施した。分析は、堀場製作所に依頼して C/O/N/H の組成を分析(C/S 同時分析、N/O/H 同時分析)し、ホウ素(B)については全重量から C/O/N/H 分を差し引くことによって求めた。前駆体および蛍光体の精密組成分析結果を原料、窒化ホウ素の分析結果と比較して表 2.8 に纏めた。まず、熱分析の精度確認のため行った既知試料(BN、原料)の分析結果を見ると、分析元素組成は理論組成に非常に近く、本分析の精度が非常に高いことが確認される。この熱分析によって求められた蛍光体の元素組成は、前記 XRF の定量値と比較して炭素と酸素組成比が大きく異なっている。また、蛍光体には 2% ほどの水素元素の存在が確認されており、上記 FT-IR で示唆された分子末端(-NH、-OH)の存在が支持されている。

表 2.9 原料、前駆体、蛍光体の組成分析結果（熱分析）

Lot.	含有量(mass%)					Tot%	組成式
	B	C	N	O	H		
BN	42.9	0.01	56.1	0.60	0.40	100.0	B <sub>1.00</sub> C <sub>0.00</sub> N <sub>1.31</sub> O <sub>0.01</sub> H <sub>0.93</sub>
↑、理論組成	43.6	-	56.5	-	-	100.0	B <sub>1.00</sub> C <sub>0.00</sub> N <sub>1.30</sub> O <sub>0.00</sub> H <sub>0.00</sub>
原料(MB)	8.9	14.9	34.3	39.1	2.8	100.0	B <sub>1.00</sub> C <sub>1.68</sub> N <sub>3.86</sub> O <sub>4.40</sub> H <sub>0.31</sub>
↑、理論組成	8.7	14.4	33.6	38.4	4.8	100.0	B <sub>1.00</sub> C <sub>1.67</sub> N <sub>3.89</sub> O <sub>4.45</sub> H <sub>0.28</sub>
前駆体	16.6	13.5	37.7	28.7	3.5	100.0	B <sub>1.00</sub> C <sub>0.81</sub> N <sub>2.27</sub> O <sub>1.73</sub> H <sub>0.21</sub>
蛍光体	31.1	1.2	28.3	37.4	2.1	100.0	B <sub>1.00</sub> C <sub>0.04</sub> N <sub>0.91</sub> O <sub>1.20</sub> H <sub>0.07</sub>

### 2.5.6 蛍光体の分子構造考察

以上の各種分析結果を基に、凡その元素組成比（wt%）から推測した前駆体および蛍光体の分子構造を図 2.30 に示した。まず、原料ホウ酸メラミンは不活性雰囲気での一次焼成によって、ホウ酸からの脱水（-H<sub>2</sub>O）反応とメラミン骨格の分解脱ガス（-NH<sub>4</sub>）反応によりホウ酸骨格が導入されたメラミンの縮合物がグラファイト構造の基本骨格（前駆体）として得られるものと考えられる。この前駆体は、二次焼成の燃焼反応によりメラミン縮合物の分解（-CO<sub>x</sub>、-NO<sub>x</sub>、etc.）反応の促進と余分の炭化物などの不純物が除去され、B-C-N-O 構造が生成されるものと考えられる。また、蛍光体は FT-IR からの官能基（-NH、-OH）の存在や絶対組成分析でも 2wt%ほどの水素元素の検出が認められていることから分子末端には相当の官能基が残存していると考えられる。一方、ポリマー炭素源（PEG、PAA）を添加して合成した蛍光体においても多少の炭素組成比の増減や元素組成の変化はあるものの、本試験（炭素源未添加）の結果と同様の分析結果が得られており、炭素源添加による蛍光体分子構造の大きな変化は無いものと考えられる。

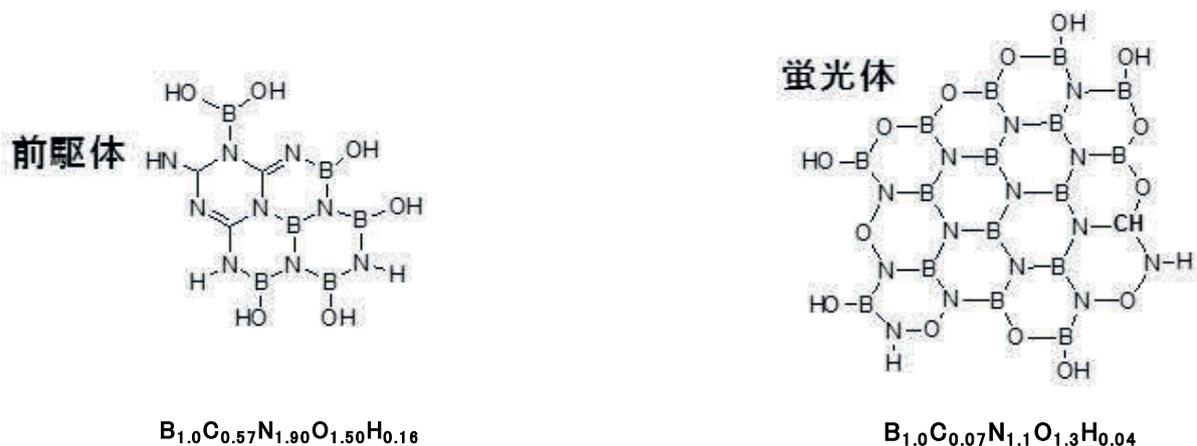


図 2.30 BCNO 蛍光体の前駆体と蛍光体の予測分子構造

## 2.6 結論

### 1. BCNO 固相製造

当研究室で開発された BCNO 蛍光体調製法である、液相調製法は、製造時の容積効率の低さ、蛍光強度、蛍光色のばらつきを示し、量産時課題になるが、溶液化せず、原料を固相で混合焼成することで液相同等の蛍光体を調製することができる。

### 2. BCNO 品質向上

固相焼成に加え、安全性を加味し、焼成工程を2段階に分割、すなわち、尿素などの窒化剤を窒素下で分解、更に酸素存在下に焼成することで、BCNO 中の黒点を削減できる。また、尿素に変え、メラミンを窒素源に用い、予めホウ素とのコンプレックスを形成したのち焼成することで、酸化ホウ素の生成を抑制できる

### 3. BCNO 安定性

BCNO 蛍光体は LED 稼働温度 $-20\sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲で実用上問題にならない安定性を示すことが解った。また衝撃に対しても安定性を示し、焼成後の塊状蛍光体を、ボールミルで粉碎しても蛍光強度、色調に変化がないことを確認した。

### 4. BCNO 構造

BCNO 蛍光体の分子構造をより定量的に議論するため、原料および中間体である前駆体を含めた蛍光体の各種分光分析手法や組成分析により次のような結果を得た。

- ①XRD、TEM、FT-IR、 $^{13}\text{C}$ -NMR、Raman 分析により蛍光体は、酸素原子が導入されたグラファイト構造の非晶質（乱相構造）窒化ホウ素（BN）骨格に類似した B-N-O 結合を主骨格としており、多数の分子末端基（-OH、-NH）が残留している。
- ②XPS 分析の結果、B-N-O 結合の一部に C が導入された構造であり、B/N/O の元素組成比は 30wt%前後で等しいが、C は 4wt%程度と少なく、C-N、C-O 結合として存在している。
- ③熱分析による蛍光体の絶対元素組成分析からも 2%ほどの水素（H）が検出され、分子末端基が存在する。以上のように、BCNO 蛍光体は低温の一次焼成段階で原料ホウ酸メラミンの縮合反応によりグラファイト構造の基本骨格が形成され、二次焼成の燃焼反応により余分の炭化物などの不純物が除去され、B-C-N-O 構造が生成されるものと考えられる。

## 2.7 引用文献

- 1) T. Ogi, Y. Kaihatsu, F. Iskandar, W. N. Wang and K. Okuyama; "Facile Synthesis of New Full-color-emitting BCNO Phosphors with High Quantum Efficiency," *Adv. Mater.*, 20, 3235-3238 (2008)
- 2) W.N. Wang, T. Ogi, Y. Kaihatsu, F. Iskandar and K. Okuyama, "Novel rare-earth-free tunable-color-emitting BCNO phosphors" , *J. Mater. Chem.*, 21, 5183 (2011)
- 3) X. Liu, S. Ye, Y. Qiao, G. Dong, Q. Zhang and J. Qiu, "Facile synthetic strategy for efficient and multi-color fluorescent BCNO nanocrystals" , *Chem. Commun.*, 4073(2009)
- 4) XPS装置 : <http://www.jeol.co.jp/science/xps/xps1.html>  
中村朋美、冨塚 仁、高橋元幾、星 孝弘、"XPSにおける粉末固定法とその評価"、表面科学、16, 515(1995)
- 5) 和田宏明・黒田一幸・加藤忠蔵"ホウ酸-グリセリン縮合物前駆体の熱処理による窒化ホウ素、炭化ホウ素の合成"窯業協会誌, **94** [1], 61-65(1986)
- 6) L.A.J.Garvie, H.Hubert, P.Rez, P.F.McMillan, P.R.Buseck, "BN<sub>0.5</sub>O<sub>0.4</sub>C<sub>0.1</sub>: Carbon- and oxygen-substituted hexagonal BN" , *J. Alloys Comp.*, 290, 34(1999)
- 7) 川崎 卓、黒田幸雄、西川 洋、"ホウ酸メラミンの結晶構造"、*J. Ceram. Soc. Jp.*, 104, 935(1996)
- 8) 小枝幾久雄, 伊藤 力, 公開特許公報, 昭60-151502.
- 9) 佐藤忠夫, 石井敏彦, 公開特許公報, 昭61-191505.
- 10) 萩尾 剛, 小林和夫, 佐藤忠夫, "ホウ酸メラミンの熱分解によるBNの生成" *J. Ceram. Soc. Japan*, 102, 1051-54 (1994).

## 第3章 白色発光材料 AIBCNO 蛍光体の合成と特性評価

### 3.1 緒言

現在、省エネルギー型の次世代照明として白色 LED の需要が急速に伸びている<sup>1,2)</sup>。富士経済の予測によれば、2014年 1,362 億個(1兆 4,120 億円)の市場が、2020年には、2,460 億個と個数では 180.6%、金額 1兆 9,300 億円と 136.7%の伸びが予想されている。今後、現在、白色 LED は、青色発光 LED に黄色蛍光体 (YAG)を塗布した形態が主流であるが、よりエネルギー効率の高い紫外発光 LED (365~420 nm) を利用して、その上に赤・緑・青蛍光体 (RGB 蛍光体) を塗布した構造が主流となると考えられている。しかし、現在、個々の蛍光体のコストが高いばかりでなく、三種類の蛍光体を使用することにより、レアアース使用量の増加、製造プロセスの高コスト化等の問題が顕在化してくる。そこで、紫外励起で単一の材料で白色発光する蛍光体を開発することができれば、製造コストを圧縮、低コスト化を達成でき、更に、レアアースを含まない蛍光体によれば、その経済的効果は、地質学的影響を受けないことを含め計り知れないものがある。更に、白色 LED の普及に大きく貢献できると考えられる(図 3.1)。そこで本章では、省資源、省エネルギー型の白色 LED の実現を目指して、単一の材料で白色発光するレアアースフリー蛍光体の開発を目的とした。この目的を達成するために、これまでに当研究室で開発されたレアアースフリー窒化物蛍光体に着目した。ホウ酸、ポリマー、尿素から黄色蛍光体が合成されるという結果(図 3.2(a))<sup>3)</sup>と、硝酸アルミニウム、ポリマー、尿素から青色発光体が合成される(図 3.2(b))<sup>4)</sup>という知見に基づいて、単一の材料で白色発光するレアアースフリー蛍光体の開発を検討した。

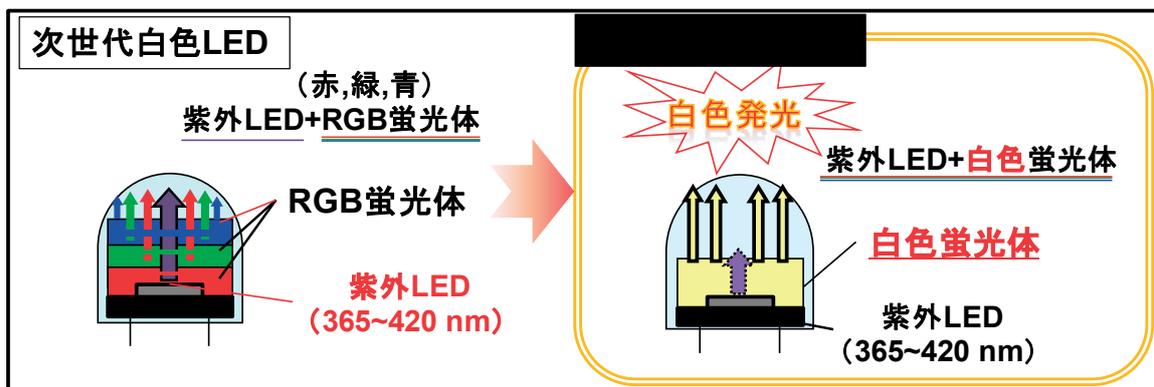


図 3.1 白色 LED の構造

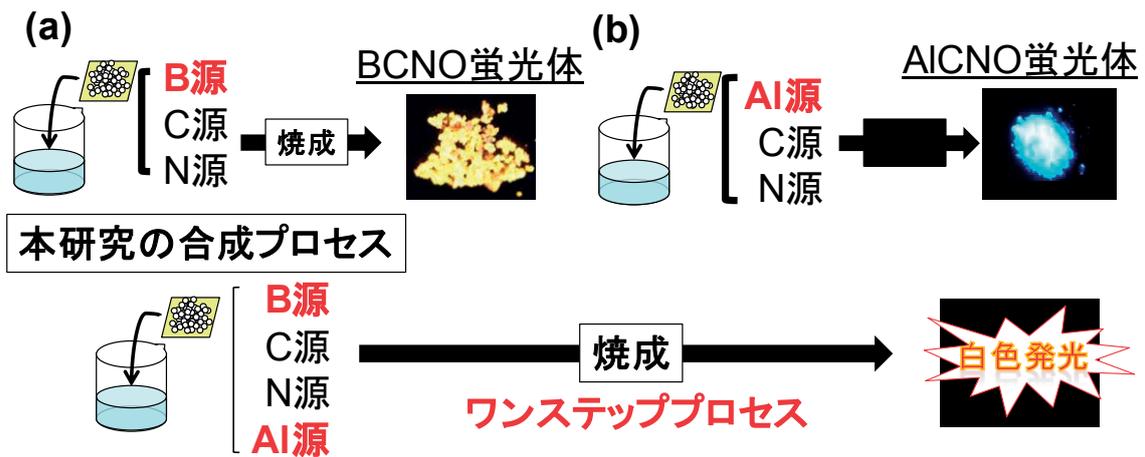


図 3.2 白色蛍光体の合成プロセス

(a)BCNO 蛍光体 (b)AlCNO 蛍光体の合成プロセス

### 3.2 実験装置および方法

白色発光蛍光体粒子の合成フローを図 3.3 に示す。溶媒は超純水とした。調製した原料溶液をるつぼに移し、加熱炉にて所定の温度・時間で加熱焼成を行う事で蛍光体粒子を合成した。

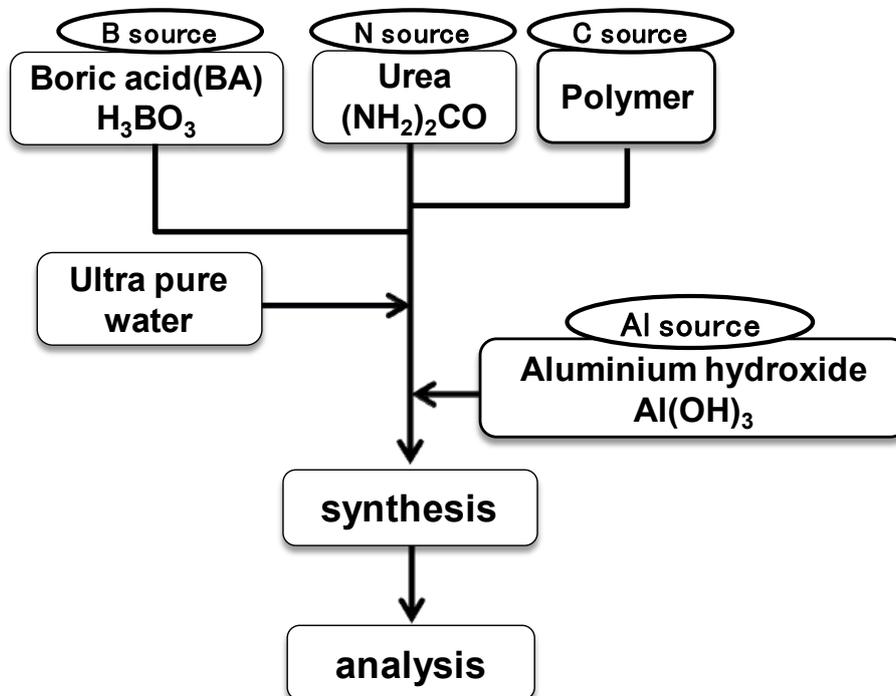


図 3.3 合成プロセスフロー

### 3.3 実験結果

#### 3.3.1 合成粒子の発光特性

図 3.4-6 に本研究で合成した粒子と、BCNO 蛍光体、AICNO 蛍光体の発光特性結果を示す。図 3.4 の PL 測定結果より合成粒子の発光スペクトルは BCNO 蛍光体と AICNO 蛍光体のスペクトルを積算した波形となっていることが確認された。発光スペクトルはブロードであり、370 nm から 570 nm の広い可視光領域をカバーした半値幅がかなり広い蛍光体であることがわかる。また、図 3.5 の励起スペクトルはブロードなスペクトルであり、紫外励起により蛍光強度が高くなることが確認された。さらに、図 3.6 の CIE 色度座標において、合成粒子の発光色は青色と黄色の間にあり、白色発光していることが確認された。これらの結果より、BCNO 蛍光体の原料と AICNO 蛍光体の原料を組み合わせることで白色に発光する新規蛍光体の開発に成功した。さらに、この白色蛍光体は常圧、低温でのワンステッププロセスで合成でき、レアアースを全く使用しない非常に安価な蛍光体という優れた材料である。

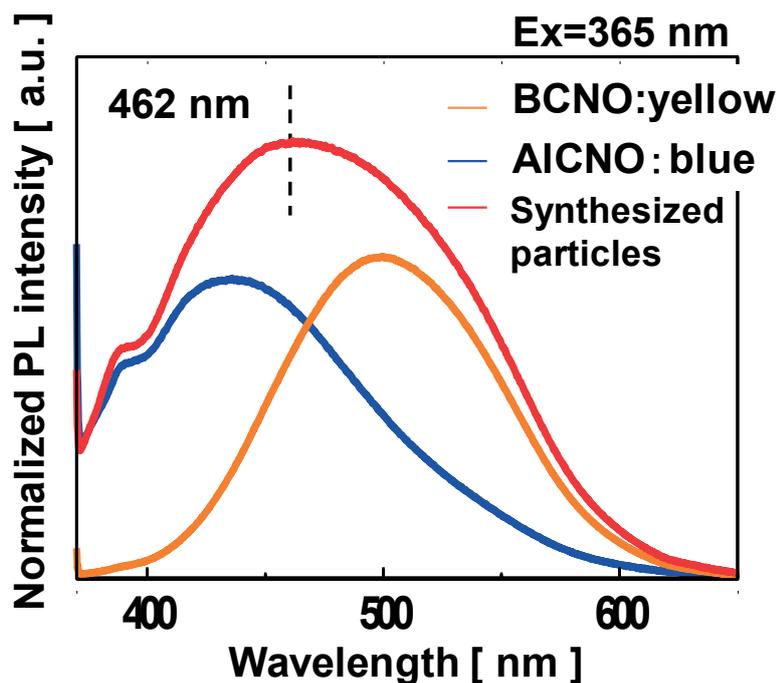


図 3.4 合成粒子と既往の蛍光体の PL 発光特性の比較

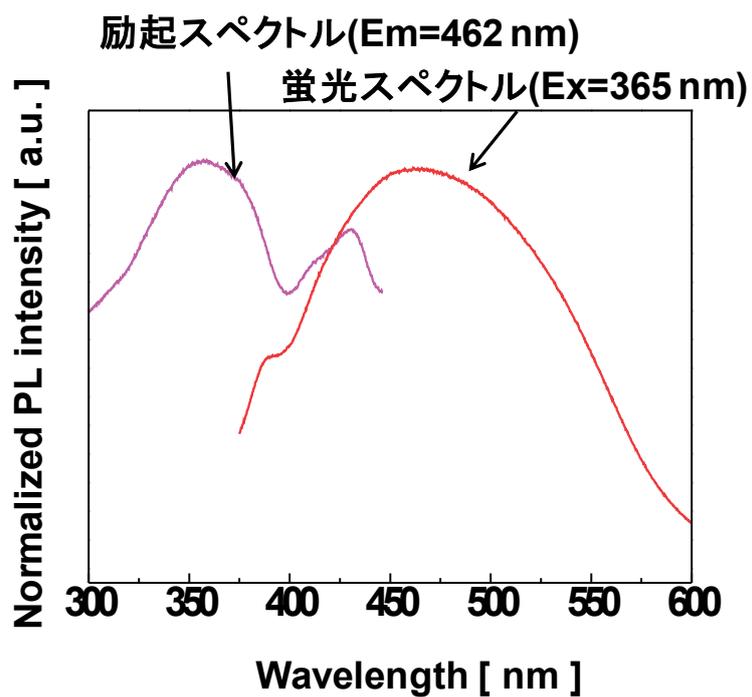


図 3.5 合成粒子の発光・励起スペクトル

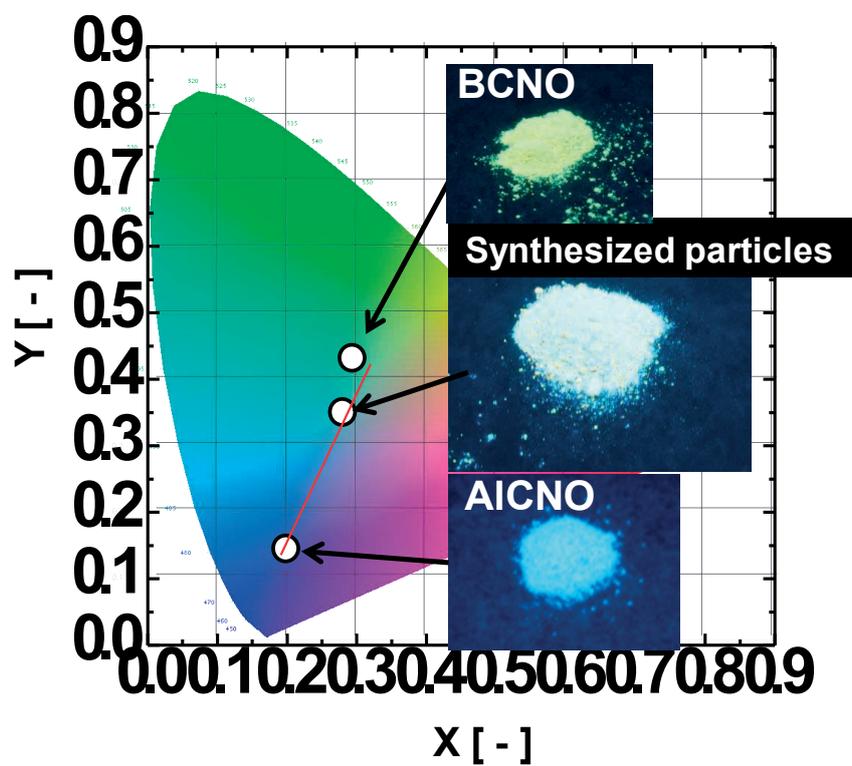


図 3.6 合成粒子と既往の蛍光体の CIE 色度座標上での比較

### 3.3.2 合成粒子の結晶構造と形態の評価

合成粒子および BCNO 蛍光体、AICNO 蛍光体の XRD 測定結果を図 3.7 に示す。XRD 測定結果より合成された粒子は  $B_2O_3$ 、 $Al_5BO_9$ 、 $Al_3O_3N$  および BN の混晶系であることが確認された。

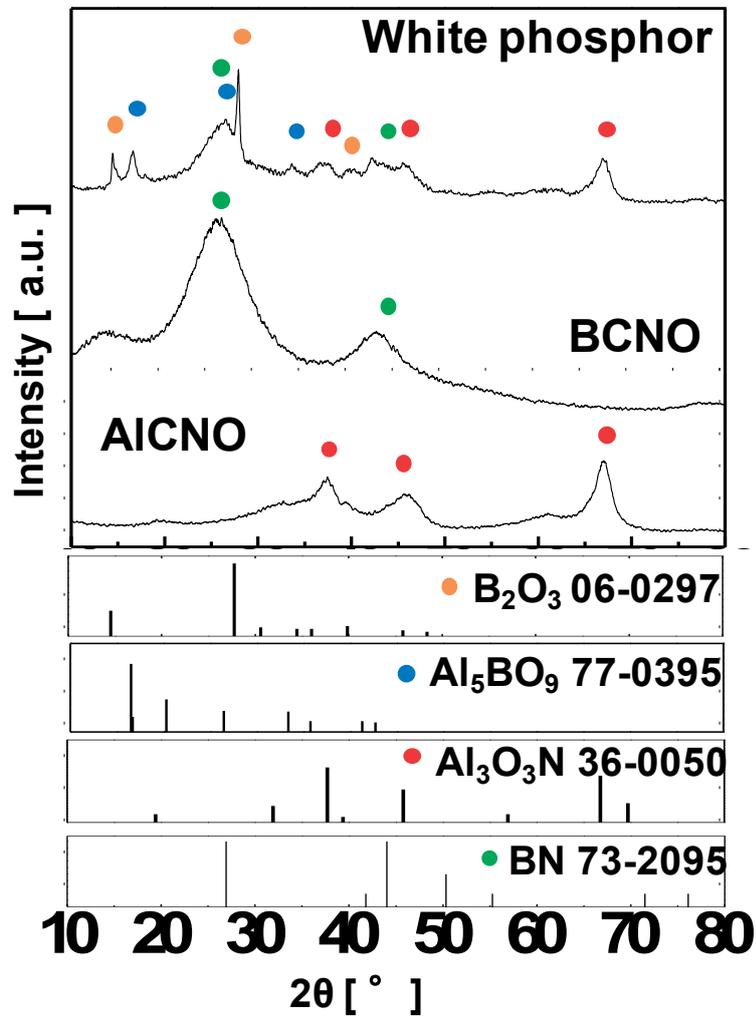


図 3.7 合成粒子の XRD 測定結果

### 3.3.3 合成粒子の粒子性状

SEM 写真より合成した白色蛍光体は BCNO 蛍光体の板状または膜状粒子中に AICNO 蛍光体の粒子が複合化された構造であると明らかとなった。また、粒状部分を拡大して観察すると、BCNO 蛍光体、AICNO 蛍光体では確認されなかった針状結晶が確認された。この針状部分は従来の蛍光体 (BCNO, AICNO) では確認されていないことから  $\text{Al}_3\text{BO}_9$  ではないかと考えられる。

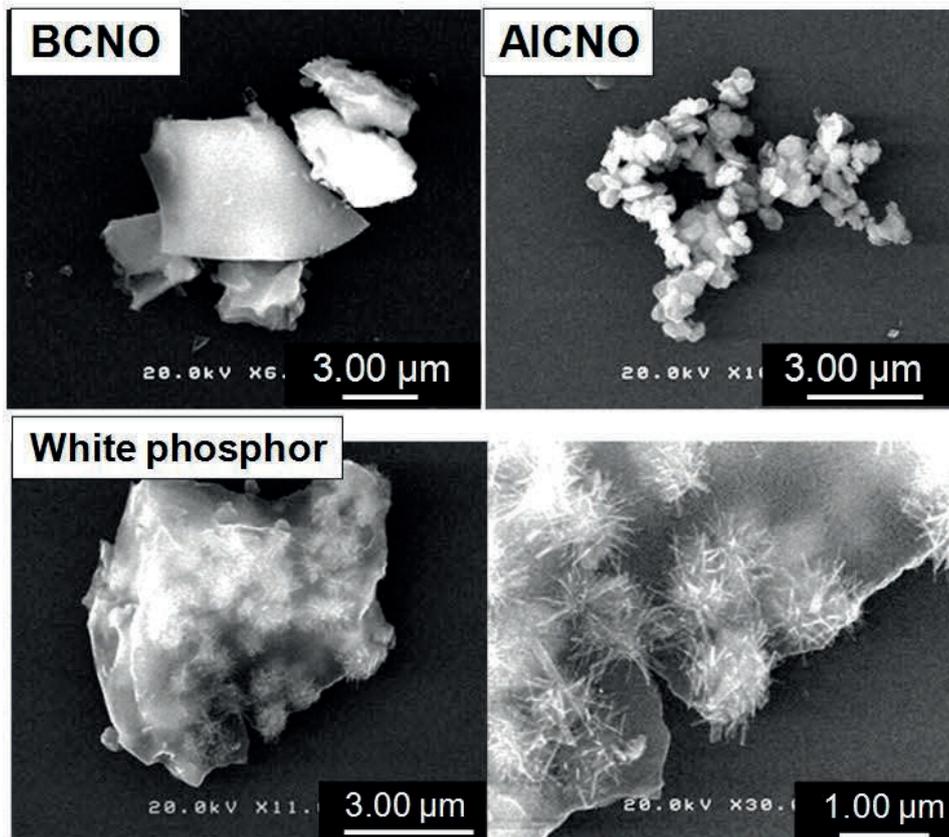


図 3.8 合成粒子、BCNO 蛍光体および AICNO 蛍光体の SEM 写真

### 3.3.4 合成粒子の組成分析結果

#### 3.3.4.1 TEM 観測

図 3.9 に TEM 写真、図 3.10 に元素マッピングの結果を示す。TEM 観察結果より、膜状部分 (position1) はアモルファス、粒状部分 (position2) は微粒子集合体、そして針状部分 (position3) は高い結晶性をもつことが確認された。また、元素マッピングより膜状部分は B、C と N を多く含み、粒状部分は Al と O を多く含むことがわかった。よって、position1 は B、C と N を多く含む膜状アモルファス、position2 は Al と O を多く含む多結晶集合体、position3 は TEM-EELS 測定結果より Al、B と O を多く含む結晶性の高い針状結晶であることが確認された。既往の研究より、BCNO 蛍光体はアモルファスであることが確認されているため、膜状部分が BCNO 蛍光体由来であり、多結晶集合体部分が AICNO 蛍光体由来であると考えられる。よって、合成粒子の白色発光メカニズムは、膜状部分の BCNO 蛍光体の黄色発光と多結晶集合体部分の AICNO 蛍光体の青色発光の混色によって白色発光していると考えられる。

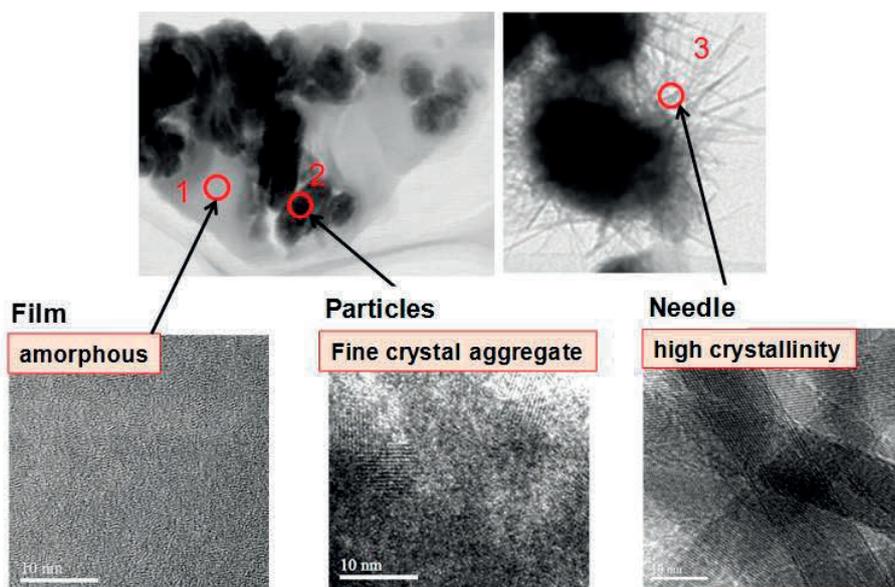


図 3.9 合成粒子の TEM 写真

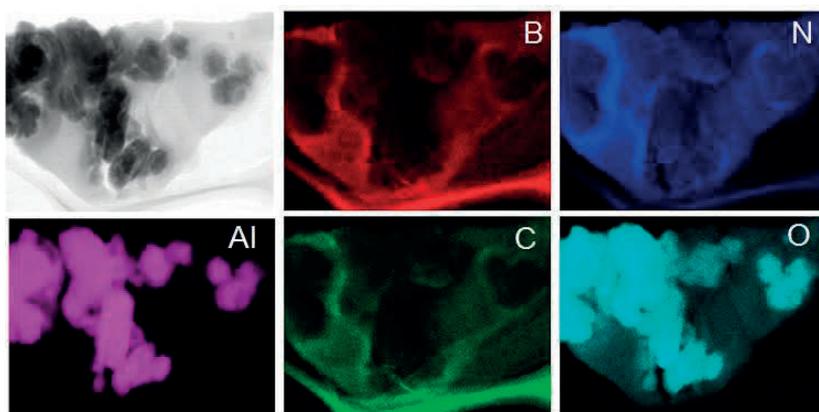


図 3.10 元素マッピング結果

### 3.3.4.2 合成粒子の電子状態、結合状態分析結果

合成粒子の電子状態および結合状態について、TEM-EELS による分析を実施した。合成粒子（膜状(position1)、結晶(position2))の Low Loss スペクトル、B-K edge スペクトル、C-K edge スペクトル、N-K edge スペクトル、N-K edge スペクトルおよび Al-L edge スペクトルを図 5.11 に示す。TEM-EELS 分析結果より、膜状部には B,C,N および O が存在し、結晶粒子部には Al,O の存在することが明らかになった結晶粒子部における、B,C および N のピークについては膜状部と同様のスペクトルが得られているが、膜状部に覆われていることによって膜状部の影響が出ているため、これらの元素の存在は不明確である。膜状部について、B K-edge スペクトルより 194 eV と 203 eV にピークが確認されたことから、含有元素より B-N の  $\pi^*$ 、 $\sigma^*$  結合であると考えられる。また、Low Loss スペクトルより、7 eV 付近に B-N のバンド間遷移ピークが確認された。よって、膜状部分には強固な  $\sigma$  結合をもつ B-N 結合が存在することが明らかとなった。C K-edge スペクトルより膜状部において炭素の存在が確認され。膜状部について、アモルファス炭素の  $\pi^*$  (285 eV)、 $\sigma^*$  (291 eV) ピークのシフトが確認された。炭素間結合内への B,N,O の置換によるピークシフトであると考えられる。

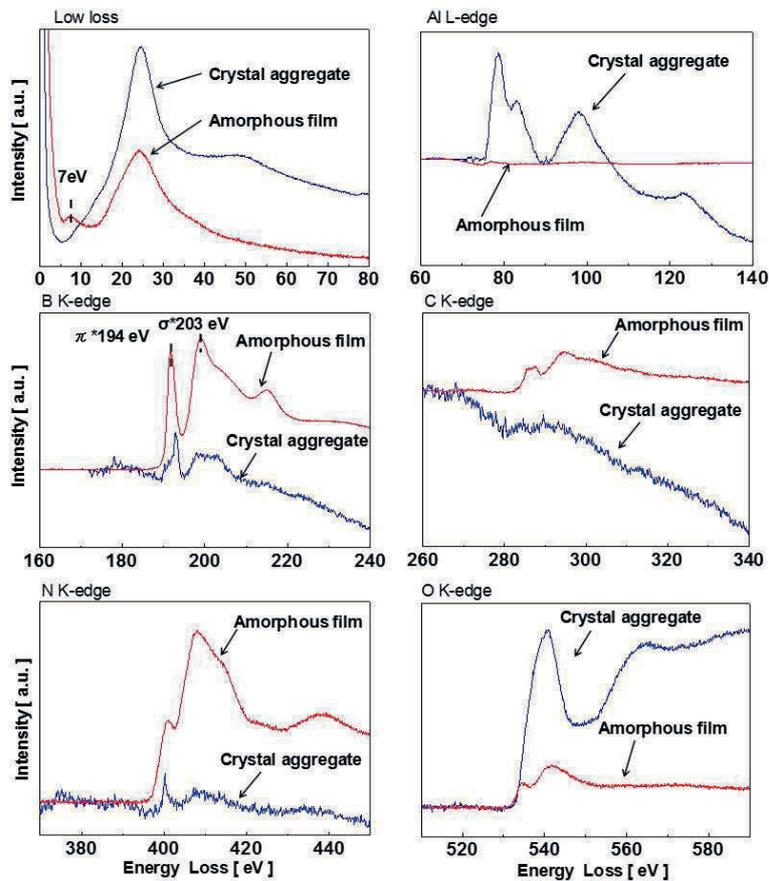


図 3.11 各元素の TEM-EELS スペクトル

(赤：膜状アモルファス、青：微結晶集合体)

### 3.3.4.3 白色発光メカニズムの考察

各種分析の結果、BCNO 蛍光体由来の膜状アモルファスと AICNO 蛍光体由来の微結晶集合体から構成されていると考えられる。そこで、合成粒子が白色発光するメカニズムについて考察を行った。図 3.12 に BCNO 蛍光体の膜状アモルファス中に AICNO 粒子が複合化している模式図を示す。この蛍光体に紫外光が照射されると、膜状部からは黄色発光が生じ、粒子部分からは青色発光が生じると考えられる。そして、青色と黄色の混色により白色発光が生じていると考えられる。

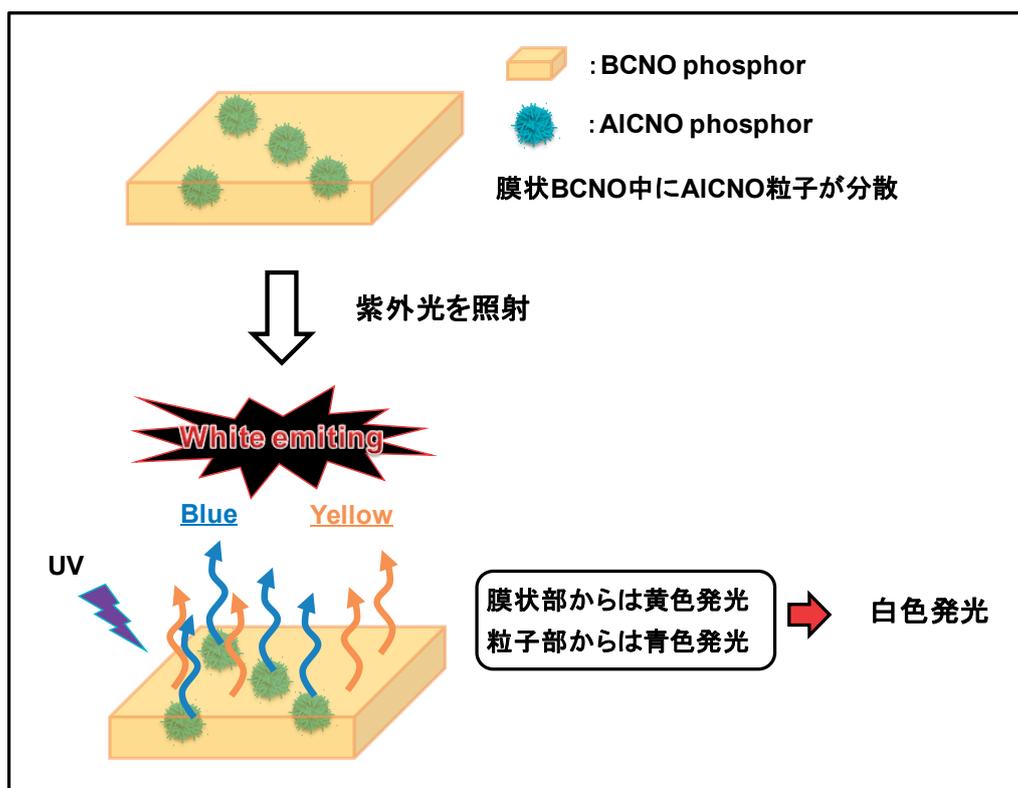


図 3.12 白色発光メカニズム

### 3.3.5 原料削減の検討

TEM-EELS 分析結果より、膜状部は BCNO 蛍光体由来、結晶部は AlCNO 由来であることが明らかとなった。そこで、既往の BCNO 蛍光体の研究より、炭素および窒素を構造中に含むポリエチレンイミン (PEI) を使用することにより、粒子の窒化が促進されるという知見を応用し、尿素を使用せず、PEI のみで炭素源、窒素源を補う事を検討した。図 3.13 に CIE 色度座標における評価の結果を示す。尿素を使用せず PEI のみを用いた場合においても、白色発光していることが確認された。窒素は蛍光体化に必須の原料であるが、窒素を含む PEI を使用することによって、窒素源である尿素を必要としないことが明らかとなり、原料削減に成功した。

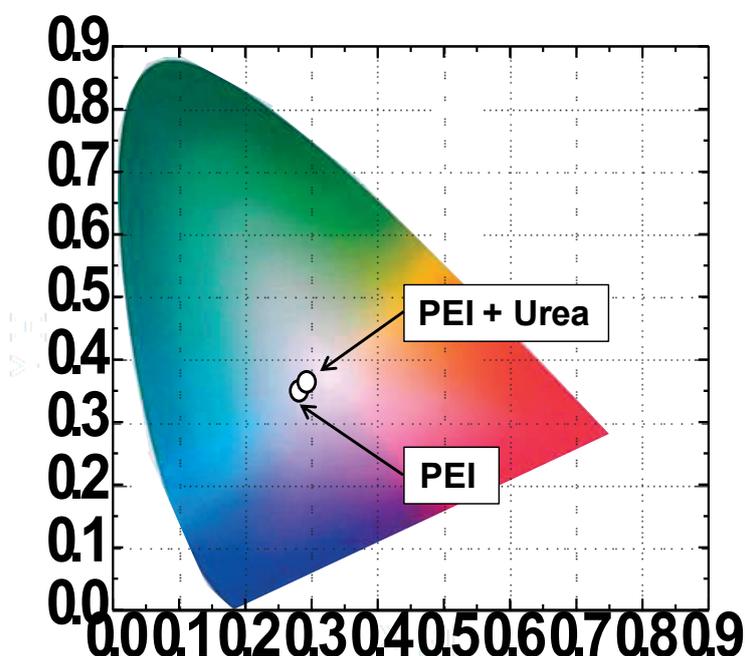


図 3.13 原料削減による発光色へ与える影響

### 3.3.6 炭素・窒素の影響

前項の結果より PEI を使用することによって、原料削減に成功した。この結果より、実際には窒素は不要ではないかという結論も考えられる。そこで、炭素源に窒素を含まないポリエチレングリコール (PEG) を使用して窒素の必要性について検討を行った。原料条件を変化させて合成した粒子の発光写真と PL 測定結果をそれぞれ図 3.14、図 3.15 に示す。PEG、尿素の両方を添加しなかった場合は蛍光を示さなかった。さらに、尿素を添加せず PEG を添加した場合についても発光を示さなかった。この結果、尿素は蛍光体化に必須であることが明らかとなった。さらに PEG の添加の有無によって発光強度に大きな違いが確認された。よって、炭素は発光強度の向上に大きく寄与していると考えられる。以上の結果より、炭素源および窒素源として PEI のみを使用することで炭素・窒素を同時に供給でき、原料の削減ができ、製造プロセスの低コスト化に成功した。

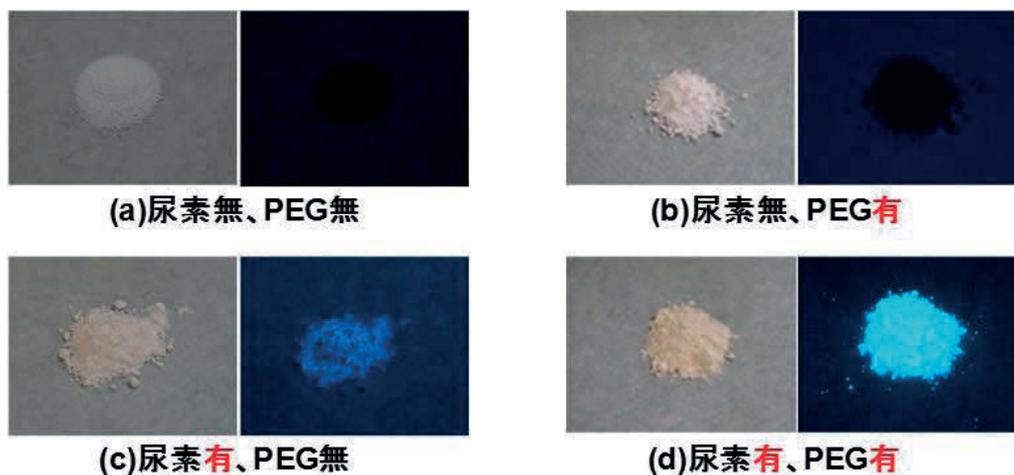


図 3.14 原料条件が発光特性に及ぼす影響  
(左：粒子写真、右：蛍光写真 (365nm 励起))

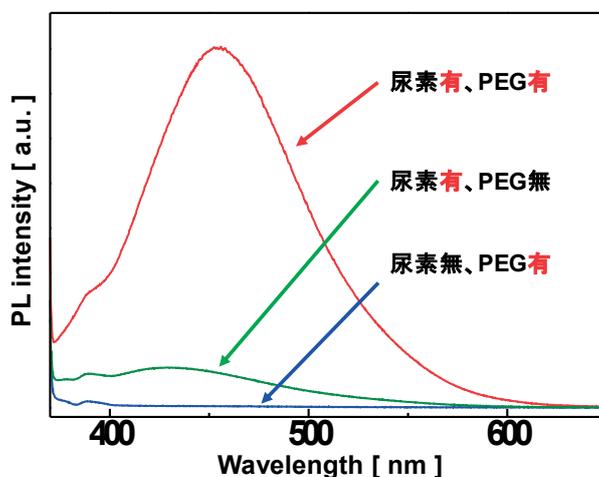


図 3.15 原料条件が PL 発光特性に及ぼす影響

### 3.3.7 原料組成による影響

図 3.16、17 に原料組成 (B/Al) が合成粒子の結晶構造と発光特性に及ぼす影響を評価した結果を示す。原料組成の影響については、B 源であるホウ酸と Al 源である水酸化アルミニウムの添加量比を変化させ調査を行った。その結果、図 3.16 の XRD 測定結果より、B/Al 比を増加させることにより  $B_2O_3/Al_5BO_9$  ピーク強度比が増加していることが確認された。また、図 3.17 の CIE 色度座標において、B 源比を大きくすることにより、発光色が青色から黄色へと変化していることが確認された。これらの結果から合成した白色蛍光体は青色と黄色の混色で白色発光しており、原料組成により発光色を制御可能であることが明らかとなった。

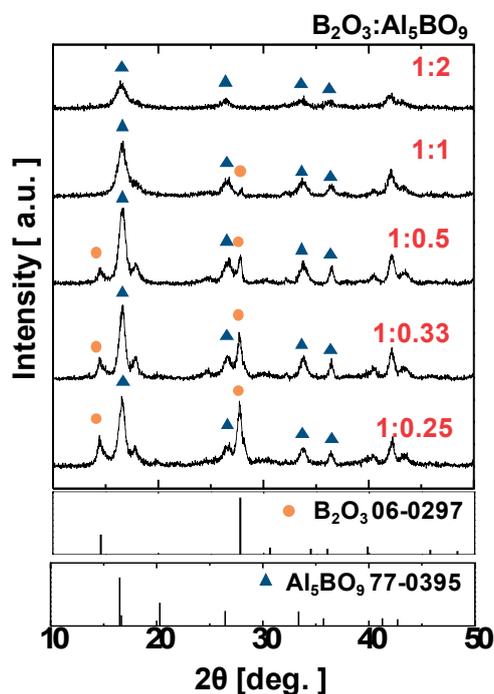


図 3.16 原料組成が結晶構造へ及ぼす影響

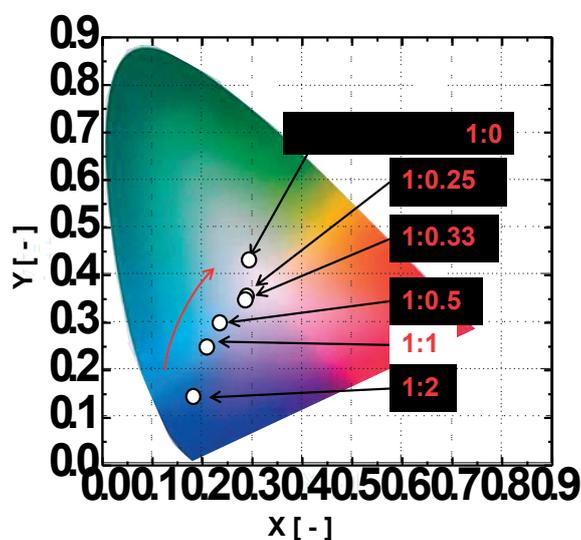


図 3.17 原料組成が発光色へ及ぼす影響

### 3.3.8 昇温速度による影響

原料組成の影響より、結晶構造により発光色が変化することが明らかとなった。そこで、蛍光体粒子合成時の昇温速度による影響を確認した。図 3.18,19,20 に蛍光特性への影響、結晶構造への影響を示す。昇温速度を速くすることにより、結晶性が低下していることが確認された。また、昇温速度を速くすると、 $B_2O_3/Al_5BO_9$  ピーク強度比が増加していることも確認された。そして、原料組成による影響と同様に  $B_2O_3/Al_5BO_9$  ピーク強度比が増加することによって発光色が白色へとシフトしていることが明らかとなり、発光波長は 417 nm から 472 nm までシフトしていることも確認された。

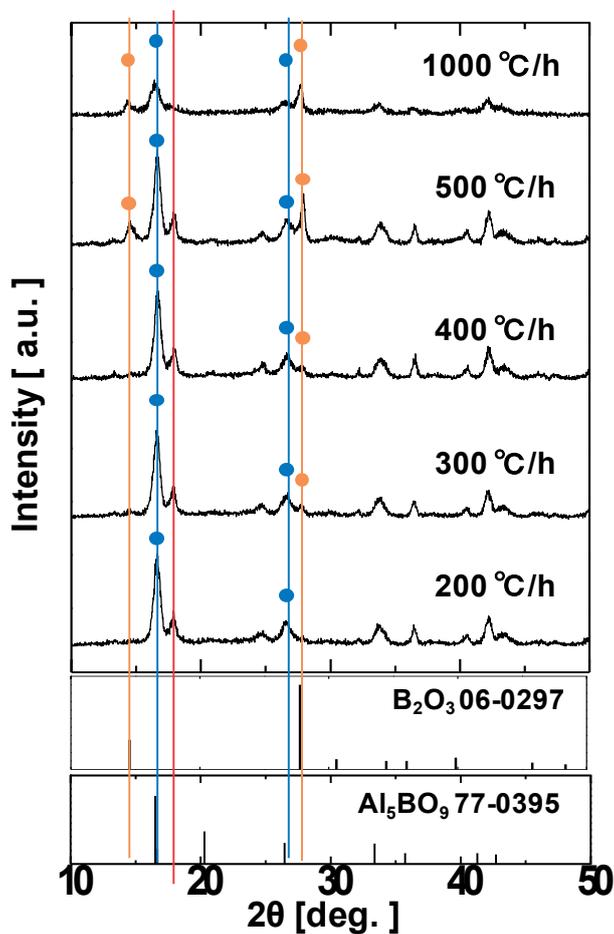


図 3.18 昇温速度が結晶構造へ及ぼす影響

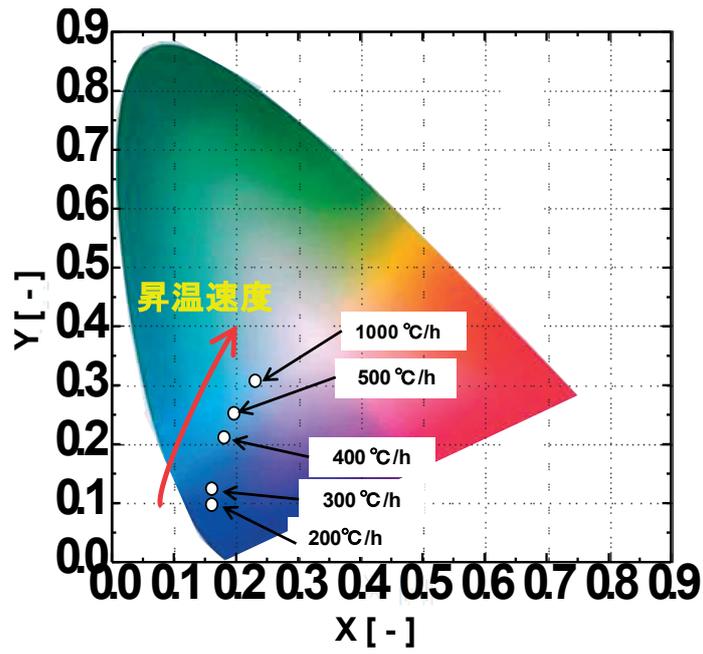


図 3.19 昇温速度が発光色へ及ぼす影響

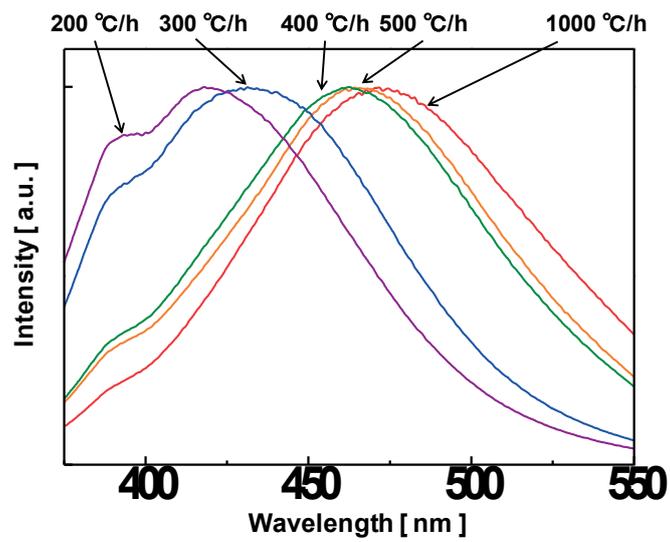


図 3.20 昇温速度が発光波長へ及ぼす影響

### 3.3.9 焼成温度による影響

図 3.21 に焼成温度が発光特性に及ぼす影響について評価した結果を示す。800 °C から 900 °C ま で温度を変化させ合成を行った結果、890 °C において最も発光強度が高くなった。

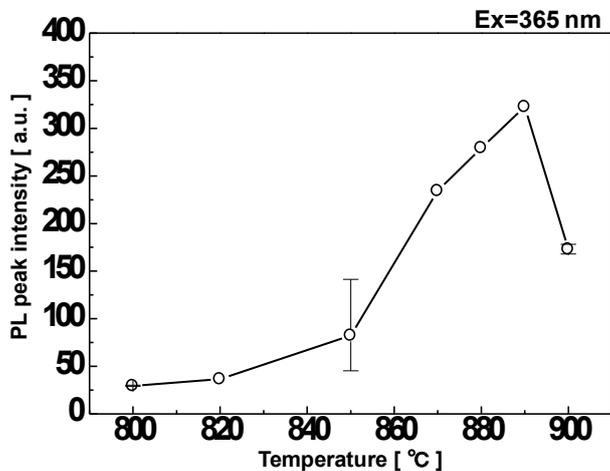


図 3.21 焼成温度による PL 発光強度への影響

### 3.3.10 再焼成による影響

ここまでの結果で焼成の度合いによって、結晶性が変化し、発光色がシフトしていることが確認されている。そこで、白色発光粒子を再焼成することによる発光特性への影響を調査した。再焼成前粒子と再焼成温度 800 °C、1h で再焼成した粒子の発光スペクトルの比較の結果を図 3.22 に示す。再焼成することによって、500 nm から 550nm 付近の発光強度が低下していることが明らかとなった。BCNO 蛍光体の既往の研究より、BCNO 蛍光体中の炭素含有量によって発光色が変化すること（炭素量増で長波長側へシフト）、高温焼成によって、炭素成分の蒸発・分解が生じ、短波長側へシフトすることが報告されている。よって、再焼成によって、炭素成分の分解・蒸発が起き、黄色発光蛍光体が青色発光側へシフトしたため、500nm から 550 nm 付近の発光強度が低下したと考えられる。

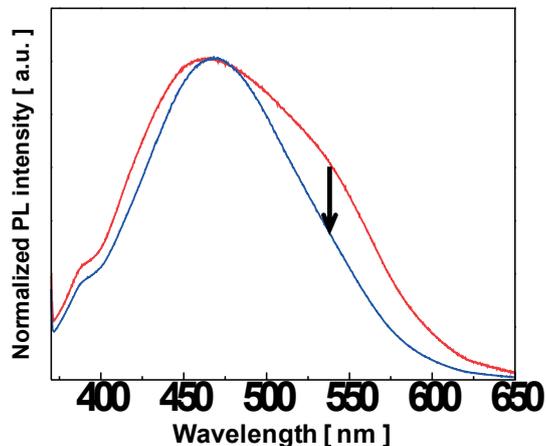


図 3.22 再焼成による発光スペクトルへの影響

### 3.3.11 蛍光寿命の測定

蛍光寿命とは、蛍光分子が励起状態にとどまる平均時間を表す蛍光体性能を表す指標の一つである。そこで、今回合成した白色蛍光体についても蛍光寿命の測定を行った。比較対象として青色蛍光体として主流である  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  (BAM :  $\text{Eu}^{2+}$ ) を用いた。測定結果を図 5.23 に示す。蛍光寿命はグラフより BAM 蛍光体が約  $2.8 \mu\text{s}$  であり、白色蛍光体は約  $23 \text{ ns}$  と白色蛍光体は非常に短い蛍光寿命であり、BAM 蛍光体と比べて 100 倍以上短い蛍光寿命となった。蛍光寿命が短い蛍光体はシンチレータとしても利用可能であり、今回合成した粒子の使用用途はさらに広がった。

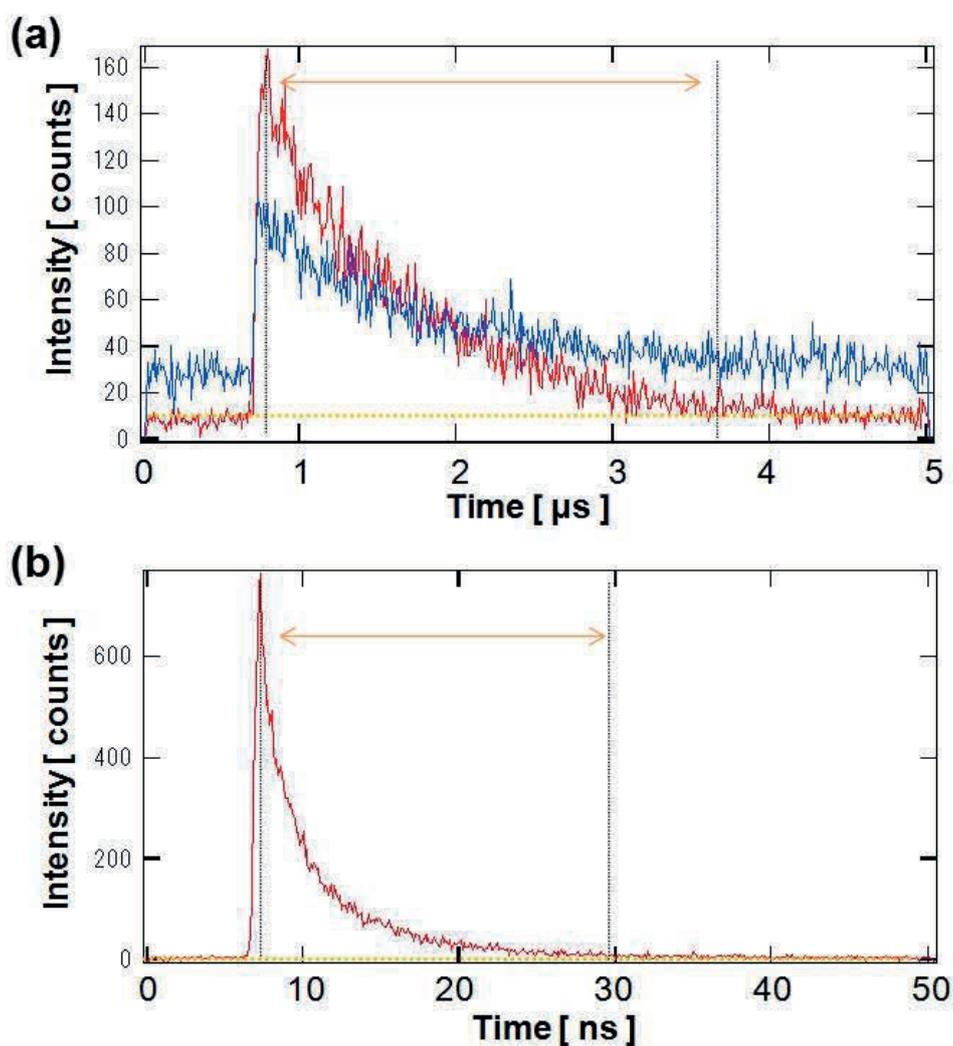


図 3.23 蛍光寿命測定結果 ((a)BAM 蛍光体、(b)白色蛍光体)

### 3.4 結論

本研究では世界で初めて単一の材料で白色発光するレアアースフリー新規蛍光体の開発に成功した。しかも、この蛍光体は合成条件が常圧・低温で合成でき、レアアースを全く含まない優れた材料であるといえる。各種分析の結果、BNの膜状アモルファス部、Alの酸化物を主成分とする微結晶集合体、高い結晶性をもつ針状部から構成されることが確認された。また、操作条件を変化させることによって発光色を青色から黄色まで制御できることが確認された。将来、省資源かつ省エネルギー型の白色LEDへの利用が期待できる。

### 3.5 引用文献

- 1) 田口常正；「白色LED照明技術のすべて」、工業調査会（2009）
- 2) 金光義彦、岡本信治；「発光材料の基礎と新しい展開—固体照明・ディスプレイ材料—」、オーム社（2008）
- 3) Kaihatsu, Y., W. N. Wang, F. Iskandar, T. Ogi and K. Okuyama; "Effect of the Carbon Source on the Luminescence Properties of Boron Carbon Oxynitride Phosphor Particles," J. Electrochem. Soc., 157, J329-J333 (2010) 70
- 4) Ogi, T., Y. Kaihatsu, F. Iskandar, W. N. Wang and K. Okuyama; "Facile Synthesis of New Full-color-emitting BCNO Phosphors with High Quantum Efficiency," Adv. Mater., 20, 3235-3238 (2008)

## 第4章 カーボン系発光材料のナノ粒子合成と特性評価

### 4.1 マイクロ波加熱による BCNO 蛍光体のナノ粒子化

#### 4.1.1 緒言

近年、光源のエネルギー効率向上の必要性が高まり、電球から蛍光灯, LED が多く使用されるようになってきている。しかし、蛍光灯では、 $(\text{SrCaBaMg})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{1)}$  や  $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$ ,  $\text{Tb}^{2,3)}$  などの蛍光体、LED では、 $(\text{Y,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{4-7)}$  などの蛍光体が用いられ、何れも希土類、貴金属元素を含むために、これらの元素を含まない蛍光体の開発および、高効率化さらに簡便な製造方法に注目が集まっている。

ホウ素(B)、炭素(C)、窒素(N)、酸素(O)から構成される BCNO 蛍光体は、その蛍光成分に希土類、貴金属を含まず、原料も安価で入手容易な化合物より合成できる発光材料として研究が進められている<sup>8, 9)</sup>。既に報告した方法では、ホウ素源として、ホウ酸、窒素源として尿素類、またはポリエチレンジアミン、酸素欠陥を促す炭素源としてポリエチレングリコール<sup>9)</sup>、テトラエチレングリコール<sup>10)</sup>、ポリアクリロニトリル<sup>11)</sup>(Suryamas et al. 2011)、ポリエチレンイミン<sup>12,13)</sup>、クエン酸<sup>14)</sup>(Nuryadin et al. 2014) などが使用され、水溶液からの加熱縮合により蛍光体を合成する方法として、様々な発光色をその原料組成により合成することができることが報告されている。一方で、高い温度で調整するため、その熱過程が長く、同時に様々な反応が進行することによる発光色斑(色むら)が製造上の大きな課題になっている。

そこで、本研究では、均一かつ短い時間での反応が実現できるマイクロ波加熱法<sup>15,16)</sup>に着目した。マイクロ波加熱法では反応時間が短い、すなわち長時間の加熱を必要としないため、副反応が抑制され、均一な組成を持つ材料を合成できるため、均一な発光を持つ BCNO 蛍光体を合成できる可能性を秘めている。また、マイクロ波加熱法では水を溶媒とし、有機溶媒を使用せず、さらに無触媒合成条件でも迅速合成ができるため、グリーンケミストリーに適合した化学プロセスへの展開が可能となる。このような利点を化学プラントの熱源として利用することで、プラントのダウンサイジングが可能となり、省エネ化に繋がることを期待できる。

以上の背景より、本研究では、ホウ酸、尿素(またはメラミン)、クエン酸の水溶液を原料として、マイクロ波により反応速度が高められ、蛍光体化が速やかに進行することの期待の下、マイクロ波加熱法による BCNO 蛍光体の合成を検討した。さらに、得られた BCNO 蛍光体粒子をポリビニルアルコール中へ混合した発光ポリマーの合成についても検討した。これまでに報告されている BCNO 蛍光体に関する一連の研究において、マイクロ波加熱を用いた BCNO 蛍光体の合成は初めての試みである。

一方、クエン酸の縮合により、青色蛍光体を形成することはすでに知られている<sup>17)</sup>が、その

温度依存性に関して十分な情報が示されていない。クエン酸は、融点 157℃、沸点 174℃ではあるが、沸点＝分解温度であることが分かっている。クエン酸の蛍光化挙動を示した文献では、水熱条件下 200℃での蛍光挙動であり、常温付近に関しては、蛍光挙動の報告はない。よって、文献に示された縮合挙動は、水熱下に限定された推論である。よってクエン酸単独での熱挙動の確認が必要である。サンプル管(2ml)にクエン酸 100mg を採取、160℃で所定時間保持し冷却したときの試料概観を図 4.1 に、発光特性評価を図 4.2 および表 4.1 に示す。図 4.1 より蛍光体化はクエン酸単独で起こることが分かるが、加熱 60min で着色が進み 180min では明らかな黄色を示している。その結果として図 4.2 のように蛍光強度は時間とともに変化し、蛍光強度は低い、明らかな蛍光体化を示していることがわかる。着色と同時の蛍光波長の短波長化は、更に長時間の加熱では液黒色化が進むことから、グラフェン化と考えられる。さらに、クエン酸単独での蛍光化挙動が確認されたことから、尿素およびアミン共存下での蛍光挙動把握を行った。尿素分解により生じるアンモニア、アミン類はいずれも、クエン酸とアミド結合を生成すると考えられる。反応条件はいずれも、アミン成分をクエン酸の 3 モル倍量を使用、沸点が低い場合もあることから、160℃で一旦クエン酸を融解、120℃まで冷却したのちに、アミン成分を添加、再び 160℃に昇温したのち 120min 加熱に固定化し、挙動観察を行った。表 4.2 に各アミン種と蛍光収率測定結果を示す。クエン酸とアミン類の縮合においても同様に蛍光体を与えることが確認された。しかし、蛍光収率はいずれも低いことがわかり、更に加熱を続けるといずれも黒色化し、蛍光体としての機能を失うことが解った。



図 4.1 加熱 10,30,60,180min 紫外線照射下 10,30,60,180min

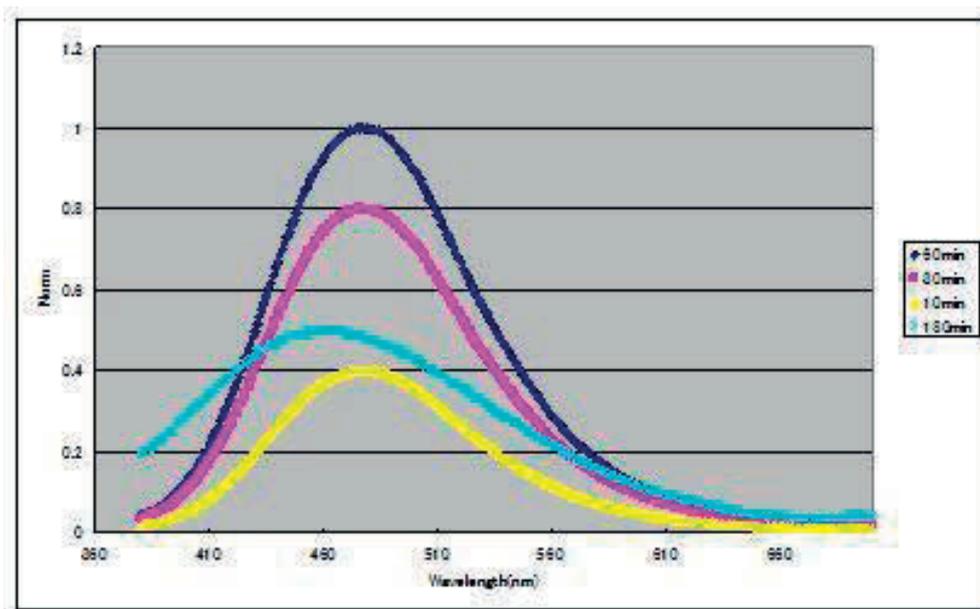


図 4.2 蛍光強度時間依存性

表 4.1 蛍光収率時間依存性

Entry	加熱時間(min)	Internal Quantum yield (%)
1	10	2.1
2	30	3.6
3	60	7.1
4	180	2.7

表 4.2 アミン種と蛍光強度

Entry	アミン種	Internal Quantum yield (%)
1	尿素	10.2
2	オクチルアミン	17.1
3	エタノールアミン	19.1
4	ジオクチルアミン	0.7
5	アニリン	0
6	メラミン	0

#### 4.1.2 実験方法および評価方法

図 4.3 に合成フローを示す。BCNO 蛍光体粒子の原料溶液は、ホウ酸、尿素(またはメラミン)、クエン酸・一水和物を溶媒であるイオン交換水に溶解して調製した。BCNO 蛍光体粒子を生成する原料溶液は、各試薬をイオン交換水 15 ml に溶解し、溶解液を 50 ml ビーカーに取り、単機能電子レンジ(KMB22-0395D/60Hz Kohnan Shoji Co.,LTD)に入れ、800 W の出力で、水の乾固までに 80 秒、更に 40 秒加熱して蛍光体粒子を製造した。表 4.3 に本研究で合成したサンプルの原料組成比を示す。また、マイクロ波照射により得られた蛍光体粒子を、分子量 1000 程度のポリビニルアルコール(株式会社クラレ製 PVA117)中に分散した。まず、60 °C に加熱されたイソプロピルアルコールと水の混合液 100 g にポリビニルアルコール 10 g を溶解した。このとき、イソプロピルアルコールと水の混合比はイソプロピルアルコール:水=3:1 (wt/wt)とした。その後、合成した蛍光体粒子 1 g をポリビニルアルコール水溶液に混合させた。合液は 80°C、1 Torr の真空乾燥機に入れ、12 時間加熱、真空乾燥して、BCNO 蛍光体粒子がポリビニルアルコール中に複合された BCNO-PVA コンポジットポリマーを合成した。生成した蛍光体粒子の粒子形状については、走査型電子顕微鏡(S-5000, Hitachi Corp., Tokyo, Japan)および蛍光実体顕微鏡(M165FC-T-ST, Leica MicroSystems., Tokyo, Japan)にて観察した。結晶構造については X 線回折装置(Mini-Flex II, Rigaku Co., Japan)、構成元素(元素分析)については、XRF (RIX3100, Rigaku Co., Tokyo, Japan), FTIR (IRAffinity-1S, Shimadzu Co., Tokyo, Japan)および超伝導核磁気共鳴装置(JNM-GSX270, JEOL., Co., Japan)にて分析した。蛍光特性(蛍光スペクトルおよび内部量子収率)は分光蛍光光度計(FP-6500,JASCO Co., Japan)を用いて測定を行った。

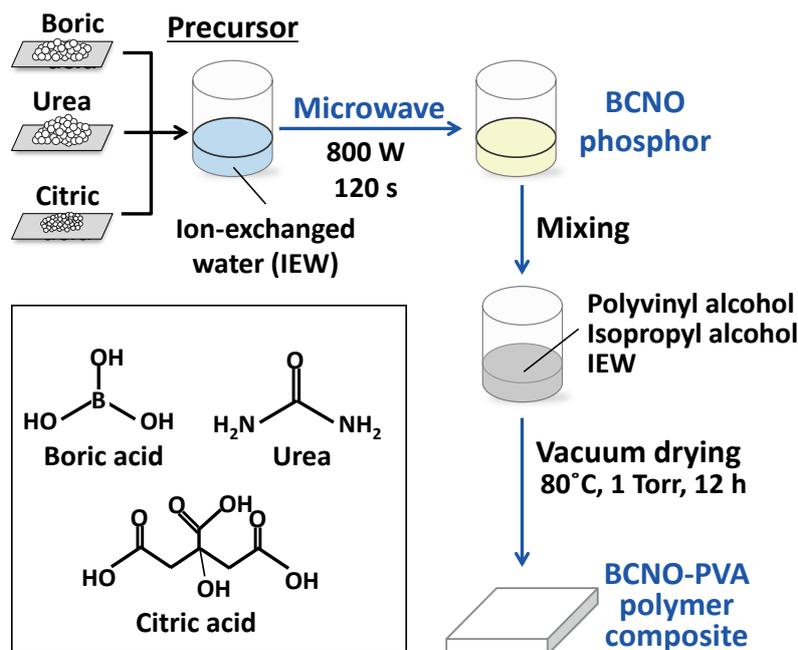


図 4.3 Synthesis of BCNO phosphor and BCNO-PVA composite polymer

表 4.3 Precursor components

Sample	B source	N source		C source	Molar Ratio of source B:N:C
	Boric acid [g]	Urea [g]	Melamine [g]	Citric acid monohydrate [g]	
1	0.30	0.30	-	2.10	1:1:2
2	0.30	0.30	-	1.05	1:1:1
3	0.30	0.60	-	1.05	1:2:1
4	0.15	0.30	-	1.05	1:2:2
5	0.60	0.60	-	1.05	1:1:0.5
6	0.30	0.15	-	1.05	1:0.5:1
7	0.30	0	-	1.05	1:0:1
8	0	0.60	-	2.10	0:1:1
9	0.30	-	0.61	2.10	1:1:2
10	0.30	-	0.30	1.05	1:1:1

#### 4.1.3 実験結果および考察

##### 4.1.3.1 合成した粒子の性状評価

図 4.4 および表 4.4 に Sample 1 の XRF による元素組成の測定結果を示す。XRF の測定結果より、生成した粒子はホウ素、炭素、窒素および酸素を含有していることが示され、BCNO 蛍光体が合成されていることが分かる。表 4.4 より、マイクロ波加熱にて生成した混合物から算出される各元素の組成量と XRF で分析した組成量は、オーダー的に大きな差異を有していないことが確認された。また、Sample 1 の X 線回折結果測定結果を図 4.5 に示す。ホウ素やクエン酸による確かな結晶性を持たず、これまでに知られている BCNO 蛍光体同様(Ogi et al. 2008)であり、非結晶性であることが確認された。

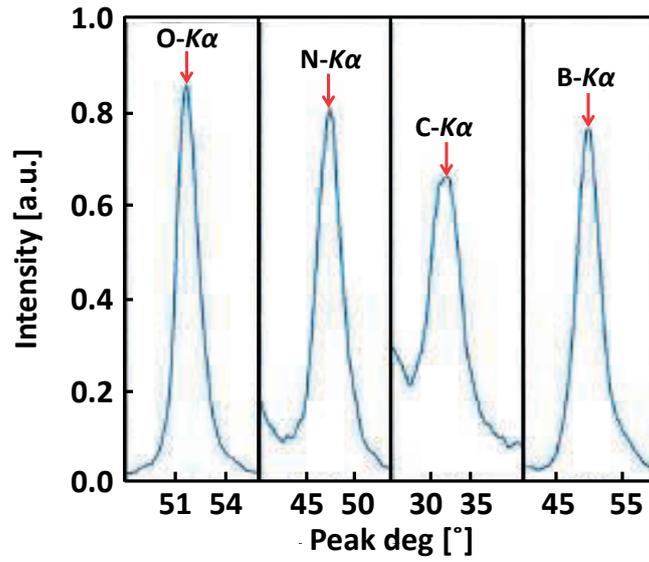


図 4.4 XRF analysis of the sample 1

表 4.4 Elemental composition of the sample 1

Elemental composition [wt%]					
	B%	C%	N%	O%	H%
Sample 1	6.01	33.61	13.01	44.48	1.41
混合物計算値	3.44	22.94	8.92	56.05	4.81

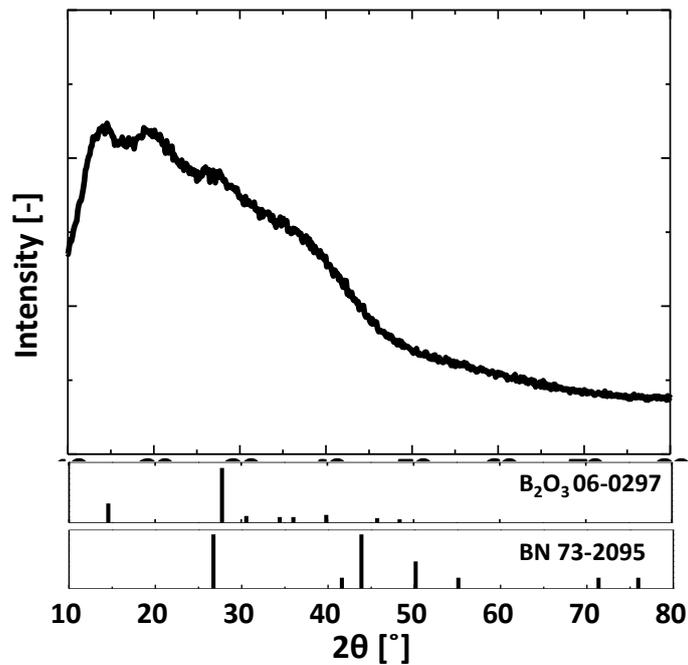


図 4.5 XRD analysis of the sample 1

次に Sample 1 の条件で合成した粒子の SEM 観察結果を図 4.6 に示す。SEM 観察結果より、生成粒子は、粒子径が約 10–20 nm の一次粒子が凝集した状態で存在していることがわかる。マイクロ波加熱法より合成された BCNO 蛍光体の一次粒子径は、これまでに報告されている電気加熱炉(800°C、30分)によって合成された BCNO 蛍光体<sup>8)</sup>と比較してかなり小さいことが分かり、これはマイクロ波加熱法による反応時間が 120 秒と短時間であることに起因していると考えられる。

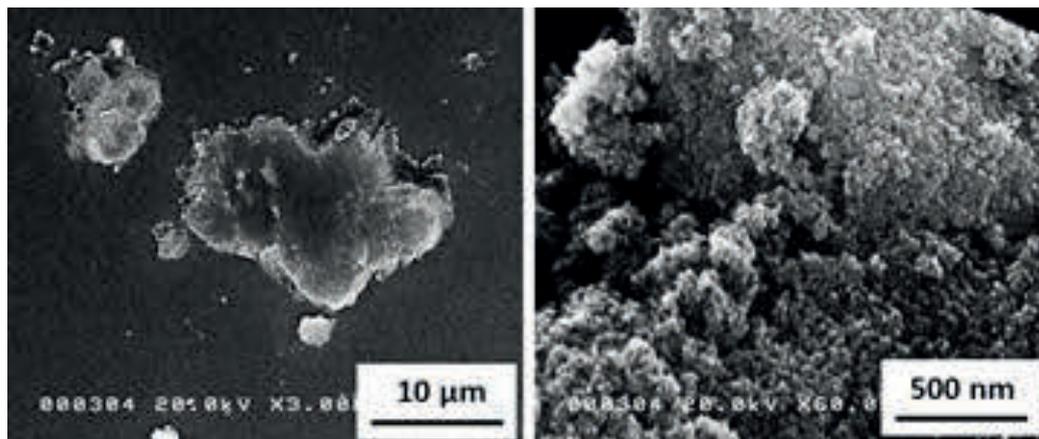


図 4.6 SEM images of the sample 1

図 4.7 に Sample 1 の FTIR スペクトルの測定結果を示す。測定結果によると、 $1500\text{ cm}^{-1}$  付近のピークがブロードであることから、COOH, CONH など複数のカルボニル化合物を含有していることがわかる。マイクロ波加熱により、合成時に使用した溶媒は蒸発しており、尿素の自分解が促進し、発生したアンモニアやイソシアネートは気化蒸散する条件であることから、反応物は化学的に反応し、生成粒子中に取り込まれていると考えられる。また、 $3000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  には水酸基およびアミノ基に由来するピークを示しており、クエン酸に由来する水酸基やカルボニル基の全てが脱水縮合されたわけではなく、カルボニル基同等の吸収強度を有していることから、相当量の水酸基が残留していることがわかる。

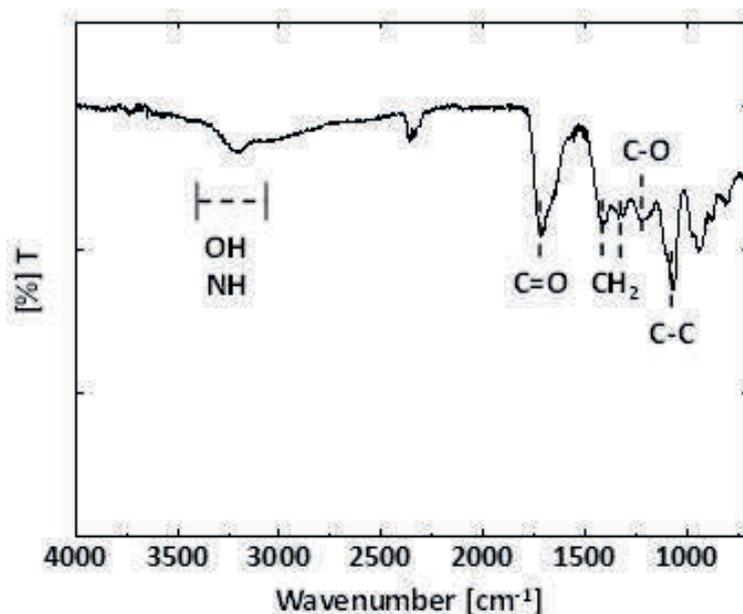


図 4.7 FT-IR analysis of the sample 1

次に Sample 1 の  $^1\text{H-NMR}$  測定結果を図 4.8 に示す。重水を基準とした  $^1\text{H-NMR}$  測定において、原料となるクエン酸と同じカルボニルの  $\alpha$  位や水酸基の根元炭素に結合した水素の領域にのみ複雑なピークを示していることがわかる。▼で示されたピークは、原料であるクエン酸より僅かに低磁場にシフトしてはいるが、ほぼ同じカップリング定数を示しており、基本骨格がクエン酸骨格であることを示している。また、低磁場シフトしていることから、水素結合などの束縛を受けていることが示唆されている。さらに、オレフィンおよび芳香族領域にピークを有さないことから、クエン酸の基本骨格を残しつつ、カルボン酸またはアミド結合に由来する水素結合やホウ素を介在とした配位化合物、一部脱水反応により縮合した複雑な化合物の混合物であること計算値より低いことからも指示されている。特に酸素は、クエン酸に由来するカルボニルのアミド化とホウ酸のエステル化、アミド化により、酸素含量が低下したと考えられる。さらに、1, 2 で示したピークより、これらはいずれもカップリング定数が 15 Hz であり、クエン酸のメチレンプロトン由来で、高磁場シフトしていることから、より立体的に込み合った環境を有していることが解る。

一方で、後述する蛍光スペクトルは、幾つものピークの集合体のように観測されず、規則的な波形を示していることから、様々な種類の配位化合物が存在するのではなく、縮合により一定の比率になった縮合物が生成していることを示していると考えられる。

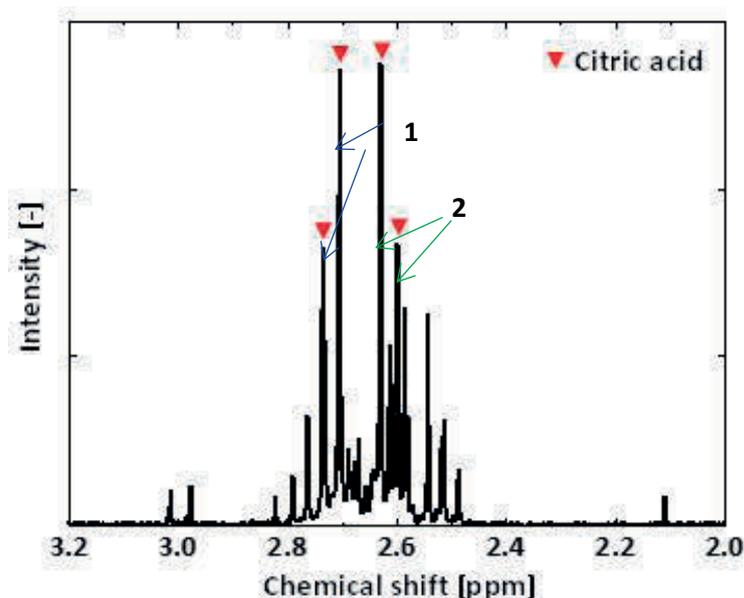


図 4.8  $^1\text{H}$ -NMR analysis of the sample 1.

#### 4.1.3.2 合成した蛍光体粒子の発光特性

表 4.3 に示した各原料組成で合成した蛍光体の発光特性の評価を実施した。ホウ酸を含まない原料を用いた場合(Sample 8)は、マイクロ波の照射と共に溶液色が褐色化し、また電子レンジから取り出した後、吸湿性が激しく、内部量子収率を測定することが出来なかった。また、窒素源に尿素分解縮合物であるメラミンを用いた場合 (Sample 9 および 10) には、反応物の褐色化は認められなかったが、蛍光は示さず、蛍光を得ることは出来なかった。一方で、その他のサンプル (Sample 1-7) については、いずれも発光を示した。

得られた蛍光体 Sample 1 および 5 に UV ランプ (350 nm) を照射して蛍光発色させた写真を図 4.9 に示す。蛍光発色は均一であり、着色した粒子はなく蛍光体が斑無く発光している様子がわかる。さらに、図 4.10 に Sample1 に対して、励起波長 350 nm で観察した蛍光顕微鏡の観察写真を示す。各粒子は、微細な粒子の凝集粒子であるが、均質に蛍光を示しており、各々の粒子が均質な組成物であることを示唆しているものと考えられる。これより、マイクロ波加熱法を用いることで色むらがなく均一に発光する BCNO 蛍光体粒子が合成できることが明らかとなった。



図 4.9 Digital photographs of the Sample 1(left) and Sample 5(right) under excitation at 350 nm.

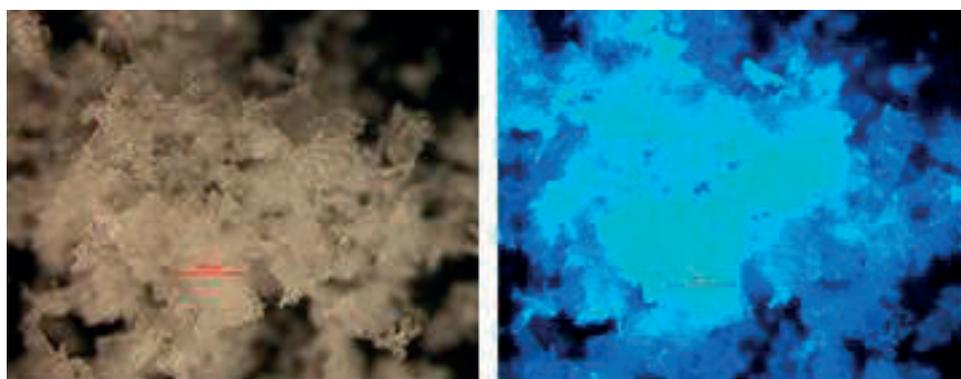


図 4.10 Fluorescent microscope analysis of the Sample 1: (a) before and (b) after excitation at 350 nm.

図 4.11 に合成したサンプルの発光スペクトル、表 4.5 に内部量子収率の測定結果を示す。

図 4.11 (a)より、合成したサンプルは、400-600 nm の可視光領域で発光を示すことがわかる。

図 4.11(b) は sample1 の励起スペクトルを示すが、近紫外領域で比較的、鋭いピークを持つことがわかる。本蛍光体の生成において、ホウ酸またはクエン酸に対する尿素の使用量が多くなると蛍光体の 350 nm 励起における蛍光波長は長波長化する一方で、内部量子収率は低下する。一方で、ホウ酸とクエン酸のみの場合は、著しく蛍光スペクトルが変化し、内部量子収率も低下している。これは、尿素から発生するアンモニアによりクエン酸はアミド化され、それぞれがアミド、カルボン酸による水素結合とホウ酸エステルの形成により、非晶性の化合物が生成するものと考えられる。そのため、過剰な尿素の存在は、ホウ酸アミドの生成を促し、クエン酸由来のアミド、カルボン酸の水素結合を阻害することで、緩やかな構造を形成し、その結果、量子効率が低下するものと考えられる。さらに、ホウ酸およびホウ酸の脱水から生成する酸化ホウ素由来のピークが X 線回折により観測されないことから、ホウ酸単独の縮合は無く、有機物とのエステルまたは

アミドを形成していると考えられる。よって、初期の構造としては、図 4.12 に示すようなクエン酸アミドまたはクエン酸の縮合物およびそのホウ酸エステル縮合体が形成していると考えられる。

一方、窒素源としてメラミンを用いた場合には、マイクロ波による加熱でアンモニアは生成せず、メラミンはホウ酸とのアミドまたはクエン酸とのアミドを形成すると考えられる。メラミンは立体的に大きく、且つ平面性であるため、化合したホウ酸またはクエン酸は非晶質かつランダムな構造を形成し、尿素を過剰に加えた場合より更に緩やかな構造を形成するため、紫外線励起によって得たエネルギーは、分子振動による構造緩和に使われ、蛍光を観測できなかったものと考えられる。図 4.12 の構造のアミド部分をメラミンに置き換えると、その立体障害 (図 4.13) により、図 4.12 の様な構造の縮合物の形成は難しく、蛍光体形成が出来ないと考えられ、メラミンをアミン源とした場合のサンプルが発光を示さなかった結果を支持していると考えられる。

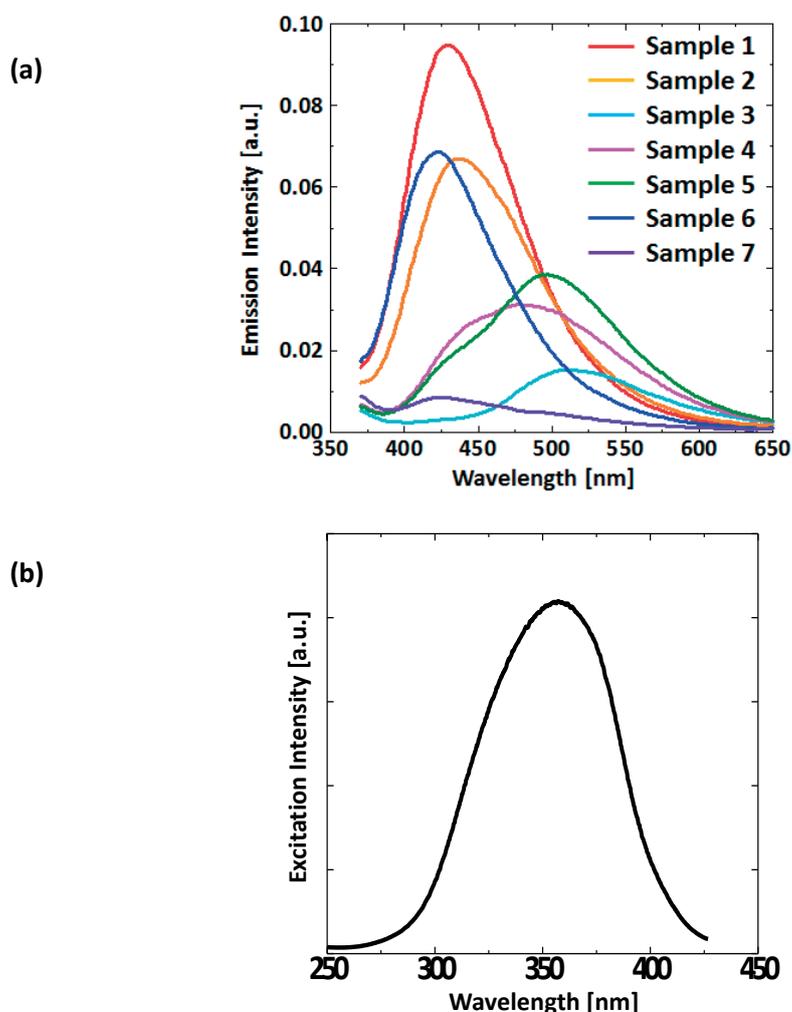


図 4.11 (a) Photoluminescence properties of the phosphor samples produced by different precursor components under excitation at 350 nm. (b) Excitation spectra of sample 1 under emission at 430 nm.

表4.5 Internal quantum yield of the phosphor samples produced by different precursor components under excitation at 365 nm

Sample	Internal quantum yield [%]
1	50.9
2	40.0
3	7.5
4	19.9
5	23.2
6	41.2
7	3.5
8	-
9	0
10	0

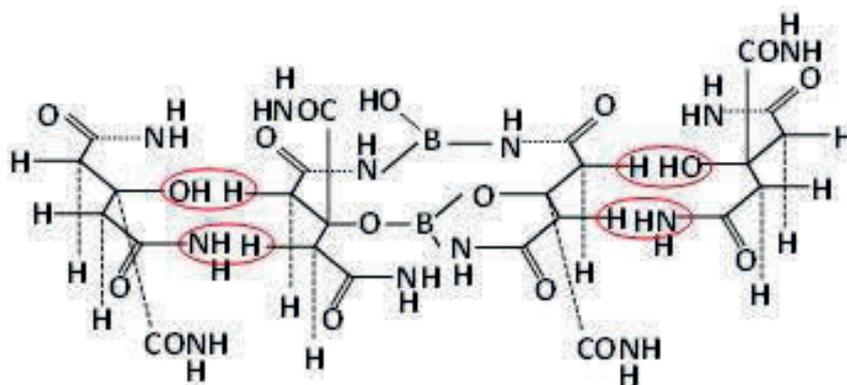


图 4.12 Schematic image of the produced phosphor .

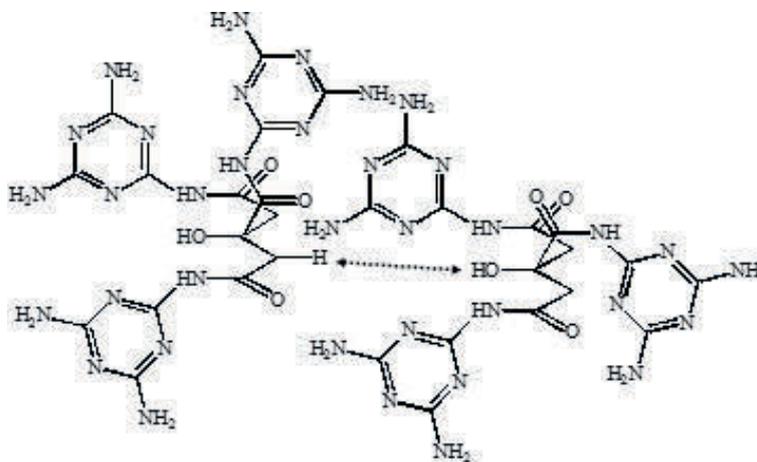


图 4.13 Schematic image of the steric repulsion.

#### 4.1.3.3 BCNO-PVA コンポジットポリマーの蛍光特性

図 4.14(a)に Sample 1 を用いて合成した BCNO 蛍光体粒子を PVA 中に分散したポリマーを、図 4.14(b)にこのポリマーに 350 nm の紫外線を照射した写真を示す。得られた BCNO-PVA コンポジットポリマーは可視光下にて無色であり、紫外線を照射することで、青色に発光していることがわかる。さらに、図 4.14(c), 図 4.14 (d) に蛍光顕微鏡による観察結果を示す。BCNO 蛍光体粒子は PVA 中に分散しており、蛍光点を特定できないほどに均一に分散していることがわかる。

図 4.15 にこの BCNO-PVA コンポジットポリマーの発光スペクトルおよび励起スペクトルを示す。BCNO-PVA コンポジットポリマーの発光ピークは 452 nm であり、BCNO 蛍光体粒子単独の場合 (430 nm) と比較して、20 nm 程度高波長側へシフトしていることがわかる。これは BCNO 蛍光体を構成する分子構造の一部が、ポリビニルアルコールと結合し、エネルギーバンドが変化したことに起因すると考えられる。さらに、この BCNO 蛍光体粒子を分散した発光ポリマーの蛍光量子効率は 54% であり、蛍光体そのものの内部量子収率を 8% 以上向上させている。このことは、蛍光体中に含まれるアミド基、カルボニル基、水酸基と PVA 中の水酸基の水素結合により、蛍光体の構造緩和に関与する官能基の分子運動が束縛され、励起エネルギーから蛍光への変換効率が向上したためだと考えられる<sup>18)</sup>。

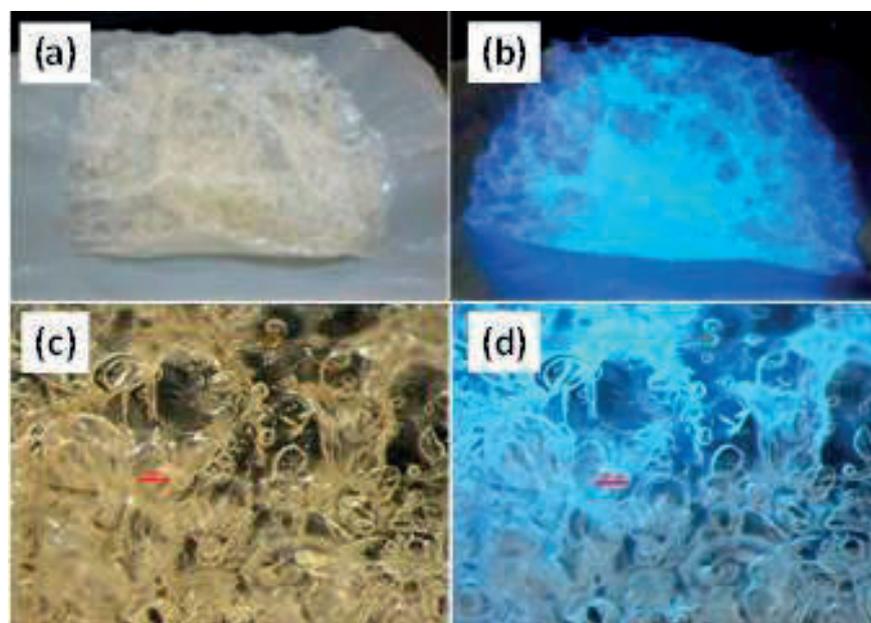


図 4.14 Digital photographs (a, b) and fluorescence microscope images (c, d) of the BCNO-PVA composite polymer: (a,c) before and (b,d) after excitation at 350 nm.

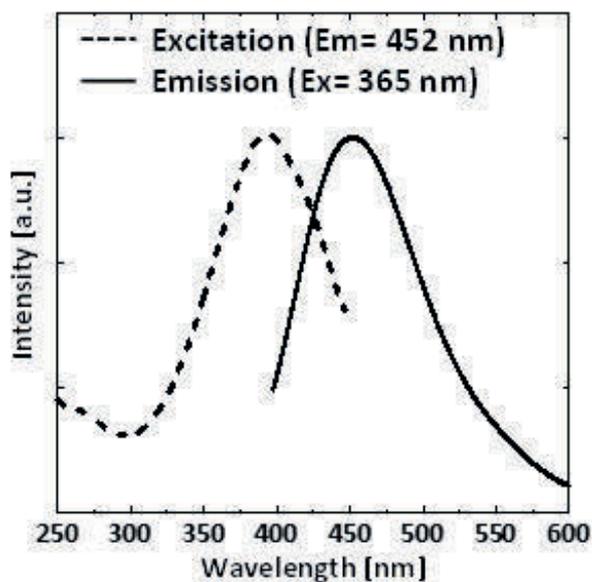


図 4.15 Photoluminescence properties of the BCNO-PVA composite polymer under excitation at 365 nm.

#### 4.1.4 まとめ

マイクロ波加熱法を使用することで、一般的に蛍光体を合成するような高い温度を使用することなく、ホウ酸、尿素、クエン酸を原料とする BCNO 蛍光体粒子が合成出来ることを見出した。XRF、FTIR および  $^1\text{H-NMR}$  の解析結果より、生成粒子はクエン酸アミドまたはクエン酸の縮合物およびそのホウ酸エステル縮合体が形成していることが示唆された。発光波長は、使用するホウ酸、尿素、クエン酸の比率で異なり、内部量子収率も発光波長の長波長化に伴い低下した。一方で、マイクロ波加熱を使用する特徴である早い反応を利用し、反応、蒸発乾固という方法をとることで、排水などの処理も必要なく、省エネルギーの蛍光体合成方法であることも確認された。得られた蛍光体は、無色で均一な発光を示し、ポリマー中に分散しても、内部量子収率は低下することなく、着色することもないことがわかった。

## 4.2 水熱合成法によるカーボンドットの合成と特性評価

### 4.2.1 緒言

液状発光材料は、バイオイメージング等の生物学的分野や、太陽電池、発光ダイオード (LED) といったエネルギー変換分野などへ応用されている (S. Qu et al., *Angew. Chem.*, 2012<sup>19</sup>) ; S. K. Bhunia et al., *Sci. Rep.*, 2013<sup>20</sup>; W. Wang et al., *J. Mater. Chem. B*, 2014<sup>21</sup>)。しかし、現在、液状発光材料として用いられている量子ドット (CdSe, CdS 等) は、カドミウムやセリウム等の重金属イオンによる生体毒性や環境汚染といった問題点がある (S. Qu et al., *Angew. Chem.*, 2012<sup>19</sup>) ; Y. Guo et al., *CARBON*, 2013<sup>22</sup>)。また、近年、重金属イオンを用いない液状発光材料としてカーボンドットが注目されているが、高温・長時間といった合成条件や、低発光強度・低量子収率などの問題があり、改善が求められる (S. Qu et al., *Angew. Chem.*, 2012<sup>19</sup>) ; S. Sahu., *Chem. Commun.*, 2012<sup>23</sup>)。近年報告されている液状発光材料の原料、量子収率及び粒子サイズを比較し、表 4.6 に示す。当研究室では、レアアースを使用しない発光材料として BCNO 蛍光体の合成に成功している (T. Ogi et al., *Adv. Mater.*, 2008<sup>8</sup>) ; Y. Kaihatsu et al., *ESL*, 2009<sup>24</sup>) ; W. N. Wang et al., *Mater Res Bull.*, 2009<sup>25</sup>) ; Y. Kaihatsu et al., *J. Electrochem. Soc.*, 2010<sup>10</sup>) ; W. N. Wang et al., *J. Mater. Chem*, 2011<sup>9</sup>) ; Adi.B.S. et al., *J. Mater. Chem*, 2011<sup>11</sup>) ; T. Ogi et al., *JCEJ*, 2012<sup>13</sup>)。この蛍光体は、ホウ素、炭素、窒素及び酸素という豊富に存在する安価な原料のみから構成され、常圧・低温で合成される。さらに、原料組成を変えることで発光波長の制御を行うことができるという特長がある。しかしこれまでの BCNO 蛍光体は粉末状のものだけであり、もし液状で発光する BCNO 蛍光体の合成が可能になれば、ハンドリングが容易となり、コーティングやポリマーとの混合など応用の範疇を広げることができる。以上の背景より、本研究ではオートクレーブを用いて液状で発光する高効率の BCNO 蛍光体の合成について検討し、その発光特性の評価を行った。

表 4.6 液状発光剤原料 量子収率 粒子サイズ

Quantum dot	Raw material		QY [%]	Size [nm]	Publication
Carbon dots	Citric acid Urea	Distilled water	14.0	4.0	<i>S.Qu. et al., Angew.Chem., (2012)</i>
Carbon dots	Orange juice		26.0	2.5	<i>S.Sahu et al., Chem.Comm., (2012)</i>
Cu-In-Ga-S/ZnS	Cu(I) iodide In acetate Zn stearate	Ga acetylacetonate 1-Dodecanethiol 1-Octadecene	83.0	3.2-4.2	<i>W.S.Song et al., J. Mater. Chem., (2012)</i>
CdTeSe/ZnS	CdCl <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O TGA NaBH <sub>4</sub> TeO <sub>2</sub>	SeO <sub>2</sub> ZnCl <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> S·9H <sub>2</sub> O	16.0	4.0-5.0	<i>X.Xu et al., Materials Chemistry and Physics 139, (2013)</i>
Ag <sup>+</sup> -doped ZnCdS	Zinc acetate Cadmium acetate Silver nitrate Thiourea	L-Glutathione Sodium sulfide Sodium hydroxide Isopropyl alcohol	31.0	5.4	<i>Y.Chen et al., J.Mater.Chem.C, (2013)</i>
Carbon dots	Sodium citrate NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	Water	68.2	1.5-2.0	<i>Y.Guo. et al., CARBON52, (2013)</i>
ZnO	Zinc acetate Citric acid	Water	94.0	13.45	<i>G.Swati et al., J.ALLOYS COMPOUNDS., (2013)</i>
CdSe	Cadmium acetate Selenium powder Sodium sulphite	3-Mercaptopropionic acid Deionized water	16.0	3.0	<i>K.Zhang. et al., SENS ACTUATORS B, (2014)</i>

#### 4.2.2 実験方法及び評価方法

本研究では、ホウ素源としてホウ酸 (Aldrich, Japan)、炭素源としてクエン酸 (CA, Aldrich, Japan)、ポリエチレングリコール (PEG, Mw = 20000, Wako, Osaka)、テトラエチレングリコール (TEG, Aldrich, USA)、シュウ酸、酒石酸及びグルタル酸、窒素源として尿素 (Aldrich, USA)、溶媒として超純水を用いた。炭素源に用いたポリマーの構造を図 4.16 に示す。

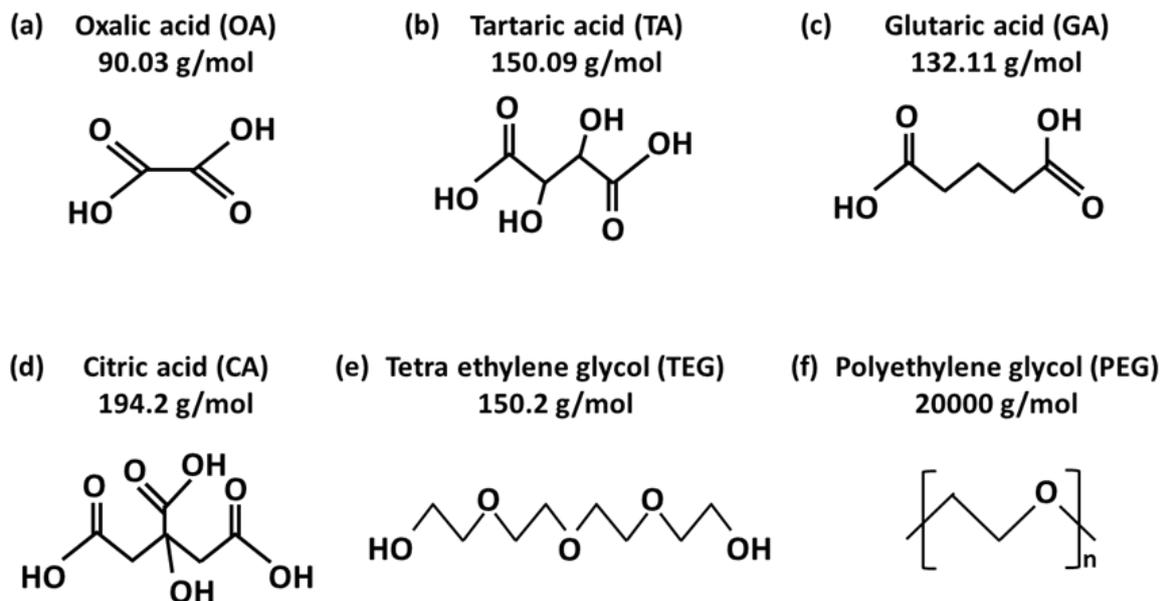


図 4.16 炭素源に用いたポリマーの構造及び分子量.

- (a) Oxalic acid (OA), (b) Tartaric acid (TA),  
(c) Glutaric acid (GA), (d) Citric acid (CA),  
(e) Tetra ethylene Glycol (TEG), (f) Polyethylene Glycol (PEG)

BCNO 液状蛍光体の合成フローを図 4.17 に示す。超純水 (50 ml) にホウ酸 (0.0024 M)、尿素 (0.25 M) と炭素源 (0.0042 M) を加え、70°C で 10 分程度攪拌して原料溶液を調製した。調製した原料溶液をオートクレーブを用いて 170°C で 60-120 分加熱し、合成を行った。図 4.18 に実験装置の概要を示す。反応槽を電気炉で加熱し、反応槽内で攪拌しながら合成を行う。サンプリング管からサンプリングを行うことができ、経時変化の測定が可能である。

合成した液状蛍光体の蛍光特性及び構造を、蛍光分光光度計 (PL, 島津製作所: RF-5300PC)、紫外可視分光光度計 (UV-vis, 島津製作所: UV-2450)、量子収率測定装置 (浜松ホトニクス株式会社: C-9920-02)、走査型電子顕微鏡 SEM (日立製作所: S-5000)、透過型電子顕微鏡 HRTEM (日本電子株式会社: JEM-3000F)、粒度分布測定装置 (DLS, Malvern: ZEN5600)、核磁気共鳴装置 ( $^1\text{H}$  NMR) により評価した。なお、蛍光スペクトルの測定における励起波長はすべて 365 nm で行った。

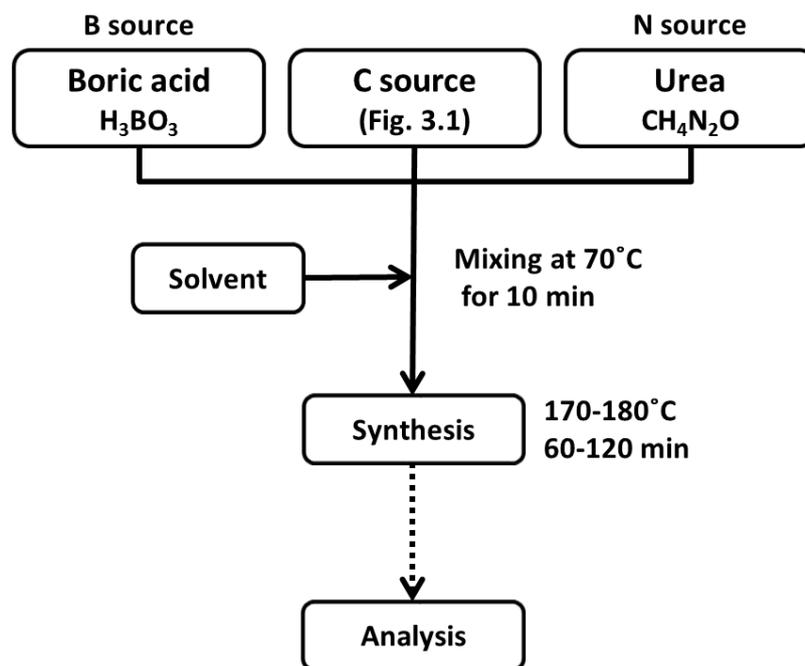


図 4.17 BCNO 液状発光材料の合成フロー

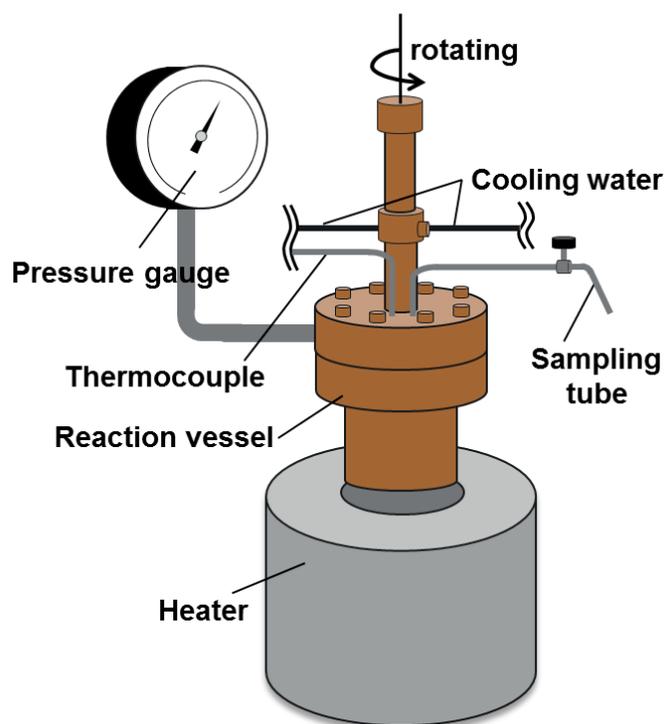


図 4.18 実験装置の概要

Heater (350°C–450°C), Pressure gage (0.1 MPa–2.5 MPa),  
Rotating speed(350 rpm–400 rpm), Vessel (50 mL)

### 4.2.3 実験結果

#### 4.2.3.1 炭素源の発光特性への影響

炭素源として、既往の BCNO 蛍光体の研究において用いられてきた PEG と TEG に加えて、クエン酸、シュウ酸、酒石酸及びグルタル酸を用いた場合と炭素源を用いない場合の 6 つの条件で液状蛍光体の合成を行い、発光特性に及ぼす影響の検討を行った。ここで、各炭素源の添加量は炭素含有量が同一になるように添加し、合成条件は溶液温度 170°C、合成時間 120 分で行った。表 4.7 に各炭素源の構造及び蛍光の有無、図 4.19 に PL 測定結果を示す。これより、炭素源に PEG、TEG、シュウ酸、酒石酸及びグルタル酸を用いた場合と炭素源を用いない場合はほとんど発光を示さなかったが、クエン酸を用いた場合のみ 444 nm（青色領域）に強い発光を示し、液体状態でも発光することが明らかとなった。

表 4.7 炭素源に用いたポリマーの構造及び蛍光の有無

Sample name	Number of C	Carboxyl group (-COOH)	Hydroxyl group (-OH)	Emission
Oxalic acid (OA)	2	2	2	×
Tartaric acid (TA)	4	2	4	×
Glutaric acid (GA)	5	2	2	×
Citric acid (CA)	6	3	4	○
Tetra ethylene Glycol (TEG)	8	0	2	×
Polyethylene Glycol (PEG)	2n	0	2	×
Without C source	-	-	-	×

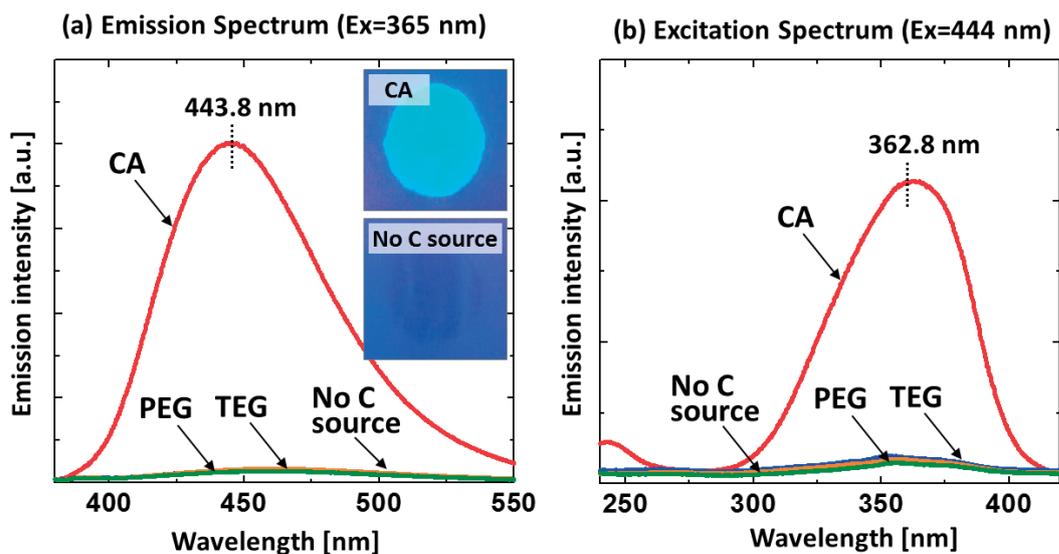


図 4.19 ポリマーの種類による発光特性への影響

(a) Emission spectra and (b) Excitation spectra

#### 4.2.3.2 発光物質の構造と発光メカニズムの解明

S. Qu et al., (2012)<sup>19)</sup>より、尿素とクエン酸が発光に大きく関与していると考えられることから、尿素と炭素源にクエン酸を用いた試料において合成時間と溶液温度が発光強度に及ぼす影響の検討を行った（溶液温度 75-198°C、合成時間 450 分）。図 4.20 に発光強度と溶液温度の経時変化を示す。発光強度は時間の経過とともに高くなり、ほぼ一定の値をとった後、低下した。この結果から、発光強度には限界があり、発光物質の反応が進みすぎると発光を示さなくなることが分かった。そこで、図 4.20 において発光強度の異なる合成時間 18 分、52 分、180 分の 3 つの試料について <sup>1</sup>H-NMR 測定を行った。

NMR 測定結果を図 4.21 に示す。合成時間 18 分の試料は 2.402、2.433、2.502、2.532 に 4 つの大きなピークが観測された。これはクエン酸のピークと非常に近く、クエン酸の基本構造が残っているといえる。さらに尿素由来のピークが検出されなかったため、尿素と反応してクエン酸アミドの状態であると考えられる。次に合成時間 52 分の試料は、合成時間 18 分の試料のピークと比較して 2.433 と 2.502 のピーク強度が低下した。これはクエン酸アミド同士で縮合が起き、水素が脱離したためだと考えられる。最後に合成時間 180 分の試料は、測定を行うことができなかった。これは、縮合が進みすぎたことで水素の量がかなり減少したからだと考えられる。

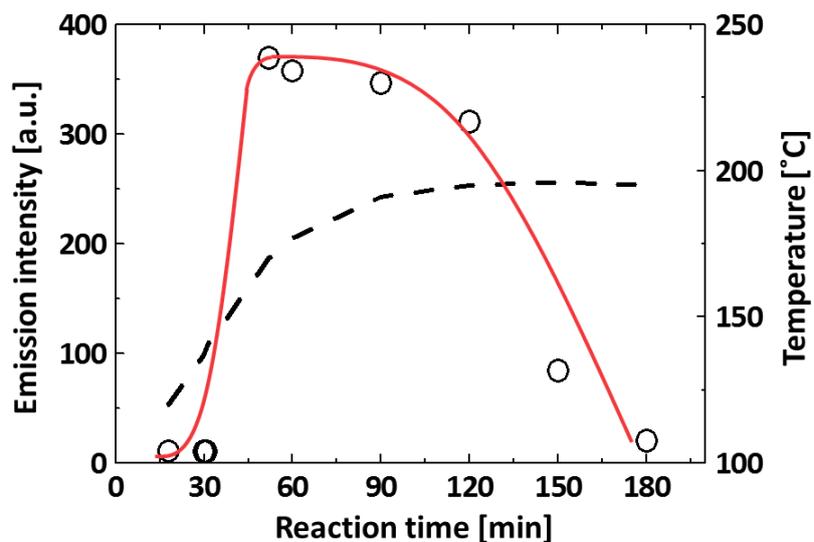


図 4.20 水熱合成における溶液温度と発光強度の経時変化

Solid line indicated emission intensity under the excitation at 365 nm and dashed line indicates reaction temperature in the reactor.

(Citric acid: 0.0042 M, Urea: 0.25 M, Pure water: 50ml)

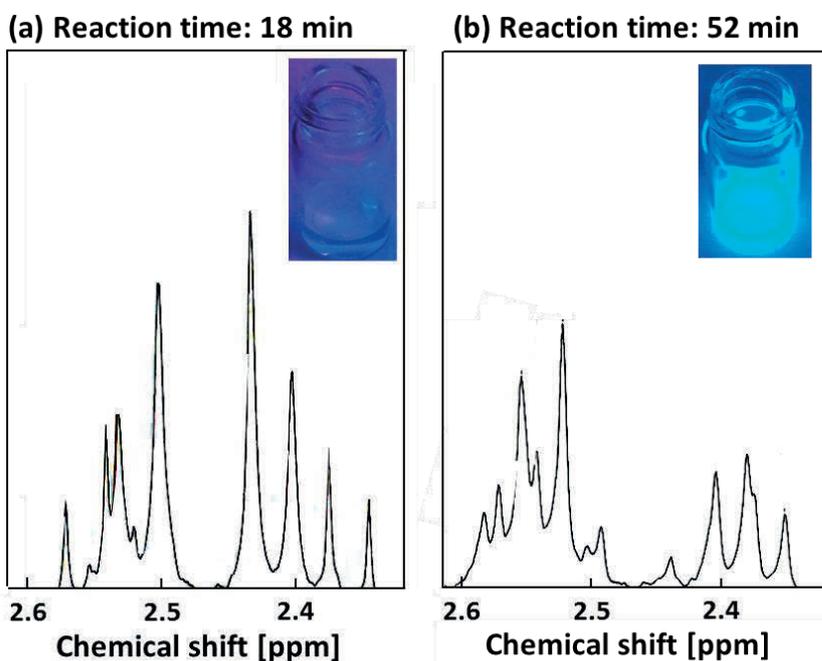


図 4.21 合成時間・溶液温度の異なる試料の  $^1\text{H}$  NMR 測定結果

(a) 18 min, 120 °C and (b) 52 min, 170 °C

NMR 測定結果から考察されるクエン酸と尿素の反応過程を図 4.22 に示す。クエン酸と尿素の反応によりクエン酸アミドが形成され、極性分子であるカルボン酸の特性から自己会合をして会合体となる。さらに加熱すると縮合によって水やアンモニアが脱離し、やがてグラフェン状の物質になる (G. Eda et al., *Adv. Mater.*, 2010<sup>26)</sup>)。クエン酸アミドの単量体では発光を示さない上、グラフェン状まで反応が進むと自己吸収によって発光強度は低くなる。よって、発光物質はクエン酸アミドがある程度会合または縮合した状態であると考えられる。

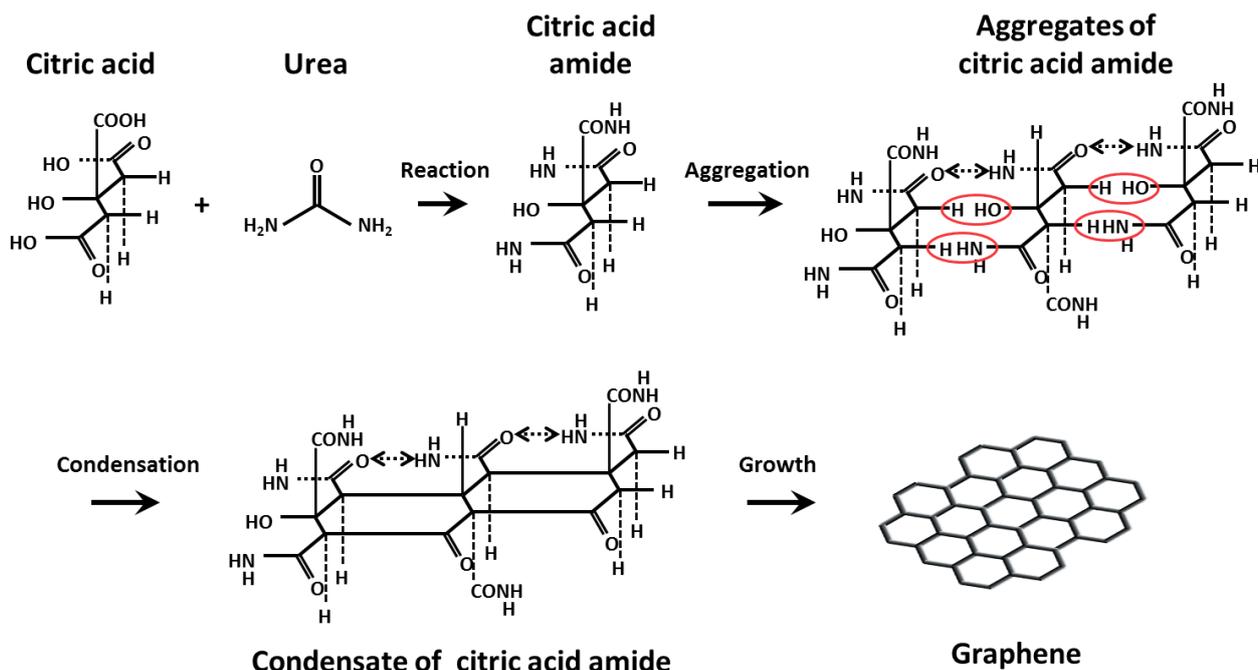


図 4.22 クエン酸と尿素との反応による液状蛍光体形成の概略図

また、図 4.23 に TEM 画像を示す。液体を乾燥させて観察を行ったため、凝集した部分があるが、10 nm 以下の粒子状の物質が確認できた。さらにこの粒子状物質は、電子回折像の結果から結晶性粒子であることが分かった。

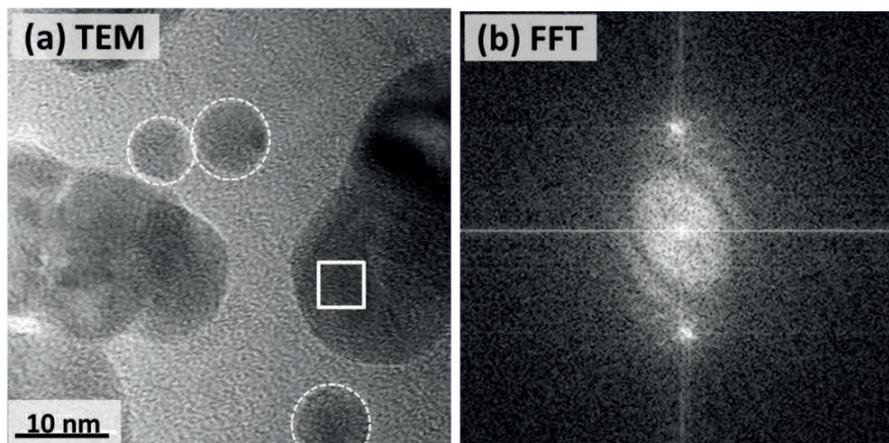


図 4.23 液状蛍光体 TEM 画像

(a) TEM images (b) FFT analysis

G. Eda et al. (2010)<sup>26)</sup> では、グラフェンオキシドが青色発光することが報告されており、Y. Dong et al. (2012)<sup>17)</sup> では、発光するグラフェンオキシドをクエン酸の熱分解から合成したことが報告されている。G. Eda et al. (2010)<sup>26)</sup> による発光メカニズムは、グラフェンオキシド中 C-O の  $sp^3$  母体内に存在する  $sp^2$  混成軌道領域において、伝導帯（励起状態）の電子が価電子帯の正孔と再結合（放射再結合）する際に放出されるエネルギーによって発光すると示されている。本研究におけるクエン酸アミドの縮合体はこのグラフェンオキシドの構造に近いものであり、同様に電子が正孔と再結合する際に放出されるエネルギーによって発光していると考えられる。さらに、分子が水素結合によって束縛され、振動・回転エネルギーが小さくなることで、蛍光エネルギーが増加し、発光強度が向上したと考えられる。

Y. Dong et al. (2012)<sup>17)</sup> において、クエン酸のみでグラフェンオキシドを合成していることから、本研究においてもクエン酸のみの原料で合成を行った。しかし、その発光強度は低く、本研究で合成したクエン酸アミドの発光強度の方が 40 倍以上高い結果となった。さらに量子収率についても、Y. Dong et al. (2012)<sup>17)</sup> では 9.0 % だったのに対して、クエン酸アミドの量子収率は 27.0 % であり、3 倍増加した。このことから、アミド結合を持つことで発光特性が向上することが分かった。クエン酸よりもクエン酸アミドの発光強度（≒量子収率）が高くなった理由として、水溶液中での水と COOH 基または CONH<sub>2</sub> 基の相互作用が関係していると考えられる。クエン酸の場合、COOH 基と水の相互作用が強いためにクエン酸同士の水素結合が弱くなる。これに対してクエン酸アミドの場合、CONH<sub>2</sub> 基は水の影響をあまり受けないため、クエン酸アミド同士の水素結合が強くなる。これによって分子がより固定化され、発光強度（≒量子収率）が向上したと考えられる。

#### 4.2.3.3 操作条件の最適化

クエン酸と尿素を用いた試料について合成温度（130-190°C）と合成時間（0-120 min）の発光強度へ及ぼす影響の検討を行い、水熱合成における操作条件の最適化を行った。ただし、合成時間は溶液温度が設定温度に達してからの時間である。図 4.24 と図 4.25 に発光強度と合成温度・合成時間の関係を示す。図 4.24 より、合成温度 130°C では温度が低くて発光物質が生成せず、逆に合成温度 180°C 以上になると温度が高すぎて発光物質が消滅することが分かった。よって、最適な合成温度は 160-180°C であるといえる。また図 4.25 より、最適温度 160-180°C において発光強度が高くなるのは合成時間 60-120 分であった。以上の結果より、合成温度 160-180°C、合成時間 60-120 分が水熱合成における操作条件の最適値だと分かった。

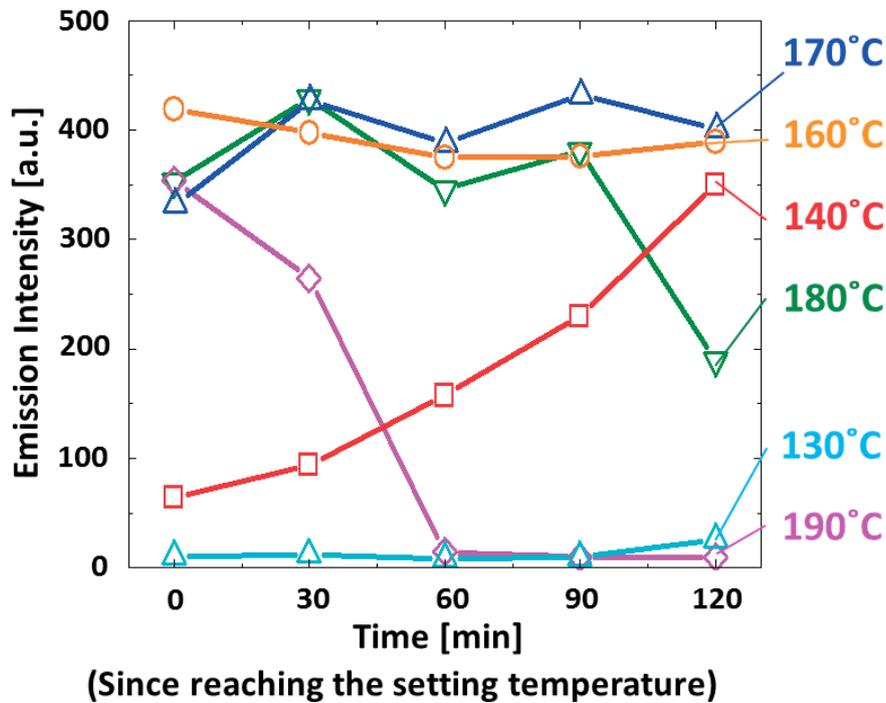


図 4.24 発光強度と合成温度の関係

(Citric acid: 0.0042 M, Urea: 0.25 M, Pure water: 50ml)

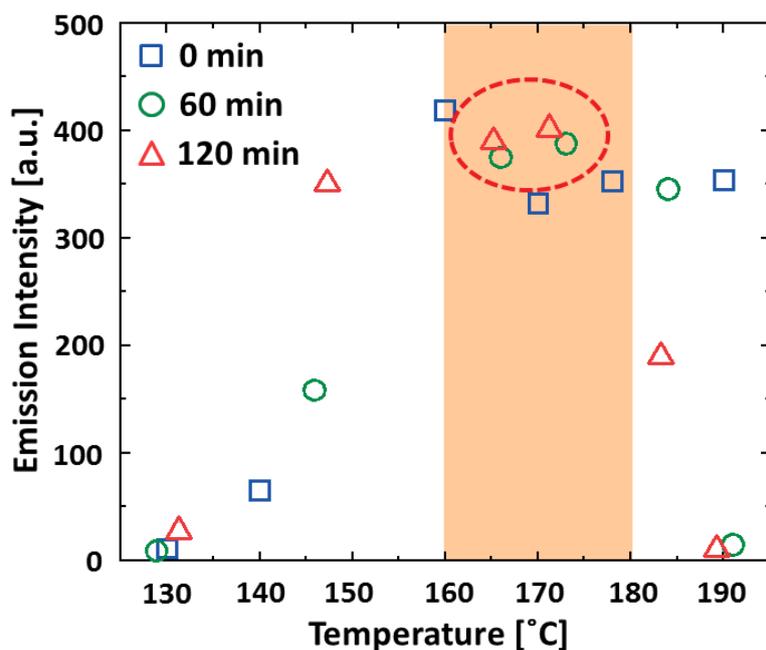


図 4.25 発光強度と合成時間の関係

(Citric acid: 0.0042 M, Urea: 0.25 M, Pure water: 50ml)

#### 4.2.3.4 量子収率測定結果

原料をクエン酸 (0.0042 M)、尿素 (0.25 M) とし 170°C、120 分で合成した試料について量子収率の測定を行ったところ、28.0%となった。表 4.6 より、重金属イオンを含まない液状蛍光体の量子収率としては高くなった。

#### 4.2.3.5 ろ過による発光特性への影響

クエン酸 (0.0042 M) と尿素 (0.25 M) を用いた試料について DLS 測定を行った。測定結果を図 4.26 に示す。200 nm あたりにピークが確認されたため、100 nm のフィルターでろ過を行い、ろ過前後での発光強度を比較した。PL 測定結果を図 4.27 に示す。図 4.27 よりろ過後の発光強度の方が高くなることが分かった。

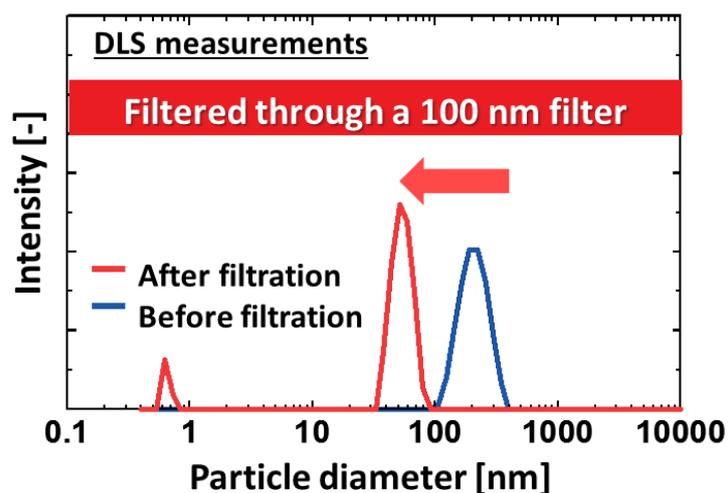


図 4.26 DLS 測定結果

Reaction time: 120 min, Reaction temperature: 170 °C

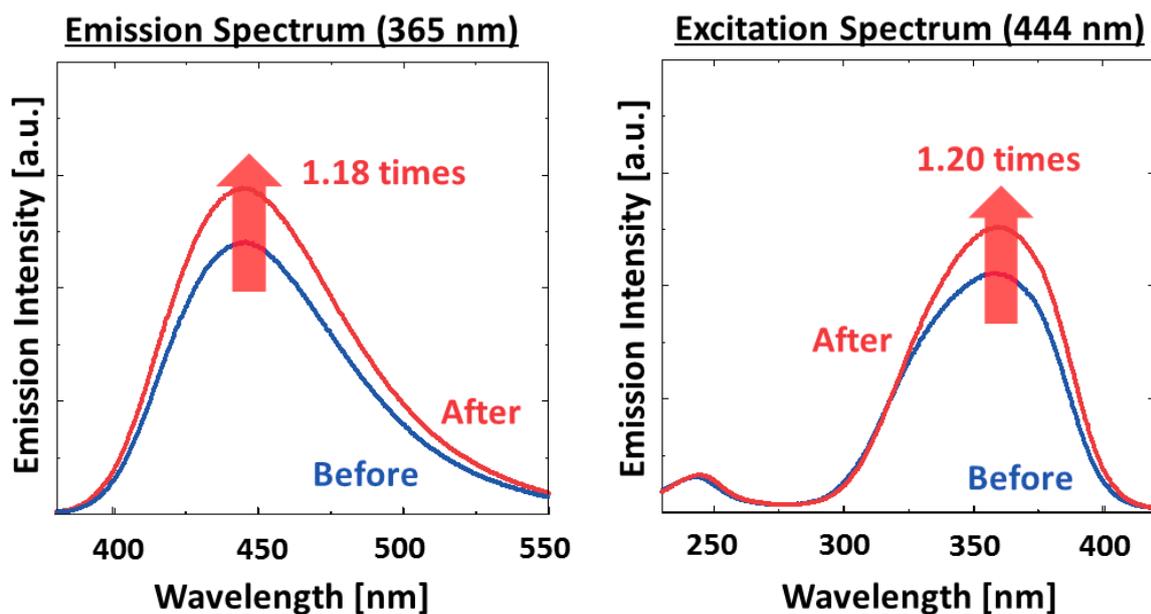


図 4.27 PL 測定結果

Reaction time: 120 min, Reaction temperature: 170 °C

#### 4.2.3.6 吸光度測定結果

原料をホウ酸 (0.0015 M)、クエン酸 (0.0042 M)、尿素 (0.25 M) とし 170°C、60 分で合成した試料について UV-vis 測定を行った。測定結果を図 4.28 に示す。測定結果より、紫外線領域 (~380 nm) で高い吸収率を示し、可視光領域 (380 nm~750 nm) で高い透過率を示すことが分かった。

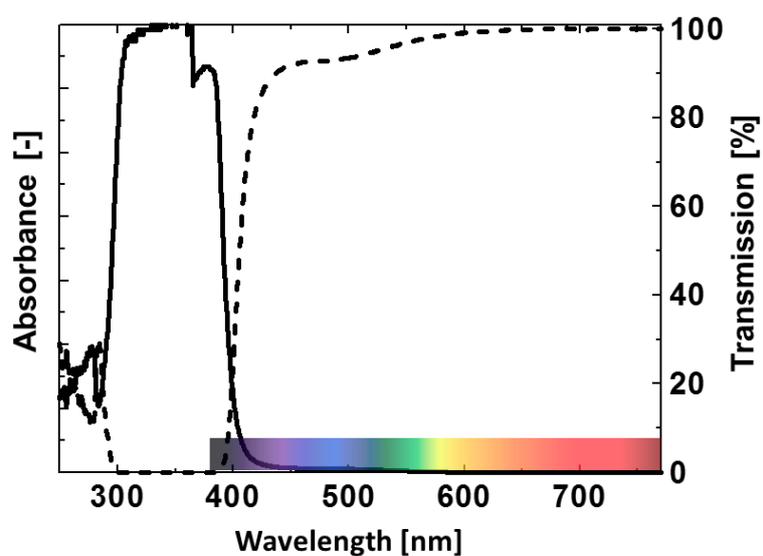


図 4.28 UV-vis 測定結果

Reaction time: 60 min, Reaction temperature: 170 °C

Solid line indicated absorbance and dashed line indicates transmission.

#### 4.2.4 まとめ

今回、世界で初めてオートクレーブを用いて BCNO 成分から構成される液状発光材料の合成に成功した。発光物質はクエン酸アミドの会合体または縮合体であり、アミド結合を介することで量子収率が向上した（アミド結合を持たない場合の約 40 倍）。また、ホウ酸の最適な添加によっても量子収率が向上することが分かった（無添加の場合の 1.4 倍）。

### 4.3 引用文献

- 1) Y.-Q. Li, Y. Dong and W. Shan, Google Patents, 2007.
- 2) H. Meysamy, K. Riwozki, A. Kornowski, S. Naused and M. Haase, "Wet-Chemical Synthesis of Doped Colloidal Nanomaterials: Particles and Fibers of LaPO<sub>4</sub>:Eu, LaPO<sub>4</sub>:Ce, and LaPO<sub>4</sub>:Ce,Tb" *Advanced Materials*, 11, 840-844(1999)
- 3) I. Wuled Lenggoro, B. Xia, H. Mizushima, K. Okuyama and N. Kijima, "Synthesis of LaPO<sub>4</sub>:Eu,Tb Phosphor Particles by Spray Pyrolysis" *Materials Letters*, 50, 92-96(2001)
- 4) Y. Pan, M. Wu and Q. Su, "Tailored photoluminescence of YAG:Ce phosphor through various methods" *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65, 845-850(2004).
- 5) T. Ogi, A. B. D. Nandiyanto, W.-N. Wang, F. Iskandar and K. Okuyama, "Direct synthesis of spherical YAG:Ce phosphor from precursor solution containing polymer and urea" *Chemical Engineering Journal*, 210, 461-466(2012)
- 6) T. Ogi, A. B. D. Nandiyanto, K. Okino, F. Iskandar, W.-N. Wang, E. Tanabe and K. Okuyama, "Towards Better Phosphor Design: Effect of SiO<sub>2</sub> Nanoparticles on Photoluminescence Enhancement of YAG:Ce" *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2, R91-R95 (2013).
- 7) A. Purwanto, W.-N. Wang, T. Ogi, I. W. Lenggoro, E. Tanabe and K. Okuyama, "High Luminance YAG:Ce nanoparticles Fabricated from Urea Added Aqueous Precursor by Flame Process" *Journal of Alloys and Compounds*, 463, 350-357 (2008).
- 8) T. Ogi, Y. Kaihatsu, F. Iskandar, W. N. Wang and K. Okuyama, "Facile Synthesis of New Full-Color-Emitting BCNO Phosphors with High Quantum Efficiency," *Advanced Materials*, 20, 3235-3238(2008)
- 9) W. N. Wang, T. Ogi, Y. Kaihatsu, F. Iskandar and K. Okuyama, "Novel Rare-Earth-Free Tunable-Color-Emitting BCNO Phosphors" *Journal of Materials Chemistry*, 21, 5183-5189(2011).
- 10) Y. Kaihatsu, W. N. Wang, F. Iskandar, T. Ogi and K. Okuyama, "Effect of the Carbon Source on the Luminescence Properties of Boron Carbon Oxynitride Phosphor Particles" *Journal of the Electrochemical Society*, 157, J329-J333(2010).
- 11) A. B. Suryamas, M. M. Munir, T. Ogi, Khairurrijal and K. Okuyama, "Intense green and yellow emissions from electrospun BCNO phosphor nanofibers" *Journal of Materials Chemistry*, 21, 12629-12631(2011)
- 12) T. Ogi, H. Iwasaki, A. Nandiyanto, F. Iskandar, W.-N. Wang and K. Okuyama, "Direct white light emission from a rare-earth-free aluminium-boron-carbon-oxynitride phosphor" *Journal of Materials Chemistry C*, 2, 4297-4303(2014)
- 13) T. Ogi, F. Iskandar, A. B. D. Nandiyanto, W.-N. Wang, K. Okuyama: Influence of Polymer

Decomposition Temperature on the Formation of Rare-earth Free Boron Carbon Oxynitride Phosphors, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 45(12), 995-1000 (2012)

14) B. W. Nuryadin, T. P. Pratiwi, F. Iskandar, M. Abdullah, K. Khairurrijal, T. Ogi and K. Okuyama, "Photoluminescence optimization of BCNO phosphors synthesized using citric acid as a carbon source" *Advanced Powder Technology*, 25, 891-895(2014)

15) R. J. Giguere, T. L. Bray, S. M. Duncan and G. Majetich, "Application of commercial microwave ovens to organic synthesis" *Tetrahedron letters*, 27, 4945-4948(1986)

16) R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge and J. Rousell, "The use of microwave ovens for rapid organic synthesis" *Tetrahedron letters*, 1986, 27, 279-282.

17) Y. Dong, J. Shao, C. Chen, H. Li, R. Wang, Y. Chi, X. Lin, G. Chen; "Blue luminescent graphene quantum dots and grapheme oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid", *CARBON*, 50, 4738-4743 (2012)

18) T. Ogi, H. Iwasaki, K. Aishima, F. Iskandar, W.-N. Wang, K. Takimiya and K. Okuyama, "Transient nature of graphene quantum dot formation via a hydrothermal reaction" *RSC Advances*, 4, 55709-55715 (2014)

19) S. Qu, X. Wang, Q. Lu, X. Liu, L. Wang; "A Biocompatible Fluorescent Ink Based on Water-Soluble Luminescent Carbon Nanodots", *Angewandte Chemie*, 51, 12215-12218 (2012)

20) S. K. Bhunia, A. Saha, A. R. Maity, S. C. Ray, N. R. Jana; "Carbon Nanoparticle-based Fluorescent Bioimaging Probes", *SCIENTIFIC REPORTS*, 1473 (2013)

21) W. Wang, Y. Li, L. Cheng, Z. Cao, W. Liu; "Water-soluble and phosphorus-containing carbon dots with strong green fluorescence for cell labeling", *Journal of Materials Chemistry B*, 2, 46-48 (2014)

22) Y. Guo, Z. Wang, H. Shao, X. Jiang; "Hydrothermal synthesis of highly fluorescent carbon nanoparticles from sodium citrate and their use for the detection of mercury ions", *CARBON*, 52, 583-589 (2013)

23) S. Sahu, B. Behera, T. K. Maiti, S. Mohapatra; "Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange juice: application as excellent bio-imaging agents", *Chem. Commun.*, 48, 8835-8837 (2012)

24) Y. Kaihatsu, F. Iskandar, H. Widiyandari, W. N. Wang and K. Okuyama, "Fabrication and Characterization of a Yellow Emitting BCNO Phosphor for White Light Emitting Diodes" *Electrochem Solid State Lett.*, 12, 33-36(2009)

25) Wang, W. N., Y. Kaihatsu, F. Iskandar and K. Okuyama: Chemical and photoluminescence analyses of new carbon-based boron oxynitride phosphors, *Mater. Res. Bull.*, 44(11), 2099-2102 (2009)

26) G. Eda, Y. Y. Lin, C. Mattevi, H. Yamaguchi, H.-A. Chen, I.-S. Chen, C.-W. Chen, M. Chhowalla; "Blue Photoluminescence from Chemically Derived Graphene Oxide", *Advanced Materials*, 22, 505-509 (2010)

## 第5章 結言

### BCNO 蛍光体について

BCNO 蛍光体は、原料組成日によって、青色からオレンジ色まで幅広い蛍光発色を示す安価かつ幅広い用途に耐える蛍光体であるばかりでなく、粉碎による衝を、微細化による表面積の増大、結晶性の変化にも強く、更に 200°C 温度下にも高い耐久性を示す、従来の蛍光体にはない特性を有する蛍光体であることが確認された。

また、蛍光体の構造解析により、発光しているのは、BCNO を主成分とする化合物であり、t-BN のような巨大な結晶体ではないことを示唆する結果を得た。このことは、上述の微細化でも発光効率が低下しないこと、熱的に安定であり結晶構造由来でないことにも合致する。本蛍光体は、固体混合から調整でき、発泡性の尿素だけでなく、メラミンなどの定着率の高い化合物からも調整できることから、量産において多大な問題を発生させることなく実施できると考えられる。

### 白色蛍光体について

当研究室より出願した「M-C-N-O 系蛍光体」WO2008/126500 に示したように、ホウ素をアルミニウム以上の長周期金属に置き換えることで、発光波長は長波長化する。この知見を基に、複数の発光中心金属となるホウ素とアルミニウムの共存下に、窒素源を尿素、ポリアリルアミン、ポリエチレンジイミンと分解性ものを選択し、レアアースフリーな白色蛍光体を初めて調整することができた。本物質は、BCNO の基本的な製法・挙動を共有しており、耐熱性がたかいことが期待される。また、1000°C 以下の温度で生産できることから、製造時の省エネルギー化も達成できる。加えて、BCNO 蛍光体同様に、非常に蛍光寿命が短いという特徴を有しており、LED 用蛍光体だけでなく、シンチレーションファイバーへの応用など幅広い用途が期待できる。

### 量子ドット（カーボンドット）蛍光体について

クエン酸を基本材料とする量子ドット蛍光体の調整方法として、水系、有機系溶媒下での加熱調整およびマイクロウェーブ照射下による調整を検討した。いずれの方法も再現性良く蛍光体を得ることができる。一方で、蛍光体化できる原材料は限定され、クエン酸が最も効果的であり、相互配位による位置固定と、縮合時に黒鉛骨格に収斂する骨格が重要であり、クエン酸の優位性に唾がっている。一方、蛍光強度（量子収率）には、クエン酸単独でなく、アミン他配位を促す助剤が必要であり、この助剤も立体的に込み入った配位構造に導くものは好ましくない。結果、単純なアミン、1級アミンが好ましいことが分かった。本蛍光体は、高分子化合物中でも発光効率が低下することがなく、ポリビニルアルコールなど水酸基によ

る配位をもたらす物質中では、効率が向上するなど従来の蛍光体にはない挙動を示しており、新しい用法展開が期待される。更に、現在、製法が定まらず、量子効率向上が望まれるカーボンドット蛍光体の効率的かつ効果的な製法を提供している。

## 謝辞

本研究の機会を与え頂き、かつ本研究に終始ご丁寧な御指導ご支援を頂きました、広島大学学院工学科奥山喜久夫特任教授、荻准教授に心より感謝申し上げます。また、試験検証に関する議論において数多きご助言を頂きました熱流体材料工学研究室 岩木貫研究員ならびに同研究室の皆様に深く感謝いたします。

さらに、本研究に多大なご支援とご配慮をいただきました株式会社クラレ ぐらしき研究センター 高本克則 前センター長を初め、ぐらしき研究センターおよび株式会社クラレの皆様に深く感謝いたします。

本研究は、以上の方々の暖かいご支援によりなされたことであることをここに記し、今一度、心から厚くお礼申し上げます。