

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5156947号  
(P5156947)

(45) 発行日 平成25年3月6日(2013.3.6)

(24) 登録日 平成24年12月21日(2012.12.21)

(51) Int.Cl.		F I	
C09K 11/08	(2006.01)	C09K 11/08	J
C09K 11/67	(2006.01)	C09K 11/67	
B82B 1/00	(2006.01)	C09K 11/08	A
B82B 3/00	(2006.01)	B82B 1/00	
		B82B 3/00	

請求項の数 5 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2007-75048 (P2007-75048)  
 (22) 出願日 平成19年3月22日 (2007.3.22)  
 (65) 公開番号 特開2008-231313 (P2008-231313A)  
 (43) 公開日 平成20年10月2日 (2008.10.2)  
 審査請求日 平成22年3月16日 (2010.3.16)

(73) 特許権者 504159235  
 国立大学法人 熊本大学  
 熊本県熊本市中央区黒髪二丁目39番1号  
 (74) 代理人 100095382  
 弁理士 目次 誠  
 (74) 代理人 100086597  
 弁理士 宮▲崎▼ 主税  
 (72) 発明者 伊田 進太郎  
 熊本県熊本市黒髪二丁目39番1号 国立  
 大学法人 熊本大学内  
 (72) 発明者 松本 泰道  
 熊本県熊本市黒髪二丁目39番1号 国立  
 大学法人 熊本大学内

審査官 安藤 達也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化物ナノシート蛍光体及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ダブルペロブスカイト型のタンタル酸ストロンチウムビスマスを酸処理し、層間の酸化ビスマス層をプロトンと置換した後、層間に塩基性化合物を作用させて、層間を剥離することにより得られることを特徴とする酸化物ナノシート蛍光体。

【請求項2】

ビスマス/タンタルの組成比が0.05~0.15の範囲であり、かつストロンチウム/タンタルの組成比が0.30~0.45の範囲であることを特徴とする請求項1に記載の酸化物ナノシート蛍光体。

【請求項3】

波長400~550nmの範囲に発光ピークを有することを特徴とする請求項1または2に記載の酸化物ナノシート蛍光体。

【請求項4】

請求項1~3のいずれか1項に記載の酸化物ナノシート蛍光体を製造する方法であって、

ダブルペロブスカイト型のタンタル酸ストロンチウムビスマスを酸処理することによって、酸化ビスマス層を選択的にプロトンと置換する工程と、

プロトンに置換した層状酸化物に、塩基性化合物を作用させて、該層状酸化物の層間を剥離する工程とを備えることを特徴とする酸化物ナノシート蛍光体の製造方法。

【請求項5】

前記塩基性化合物が、エチルアミンであることを特徴とする請求項4に記載の酸化物ナノシート蛍光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸化物ナノシート蛍光体及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

オプトエレクトロニクスおよびフラットパネルディスプレイ等の技術の進歩に伴って、これらに用いられる、より優れた特性を有する光機能材料の要求が高まっている。このような光機能材料として、半導体ナノ粒子蛍光体が注目されている。この半導体ナノ粒子は、量子サイズ効果により、同じ材料で出来ていても粒径が小さくなるほどバンドギャップが短波長側にシフトし、同時に短波長側の発光を示すようになる。

10

【0003】

代表的な半導体ナノ粒子蛍光体として、テルル化カドミウムが知られており、最近の改良により高い発光効率が得られるようになった（非特許文献1）。しかしながら、発光色は緑色から赤色までであり、波長500nm以下の青色の発光は困難であった。また、カドミウムは人体に有害であるためカドミウムフリーの半導体ナノ粒子蛍光体の開発が期待されている。

【0004】

20

酸化物ナノシートを用いた蛍光体として、ゲスト種とホスト層とから構成される層状酸化物を1層のホスト層まで剥離して得られる酸化物ナノシートに希土類イオンを複合した蛍光体が報告されている（特許文献1及び2）。また、例えば、酸化チタンナノシートと3価のユーロピウムとの複合体から、赤色発光が得られたことが報告されている（非特許文献2）。しかしながら、このような複合体においても、青色発光を示す蛍光体は得られていない。

【特許文献1】特開2006-96897（P2006-96897A）

【特許文献2】特開2006-291119（P2006-291119A）

【非特許文献1】李、村瀬、ケミストリーレターズ、34巻、92ページ（2005）

【非特許文献2】松本ら、ジャーナル オブ フィジカルケミストリーB、109巻、12748ページ（2005）

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、青色発光が可能な酸化物ナノシート蛍光体及びその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の酸化物ナノシート蛍光体は、ストロンチウム、タンタル及びビスマスを含む2次元結晶子であること特徴としている。

40

【0007】

本発明の酸化物ナノシート蛍光体は、酸化物ナノシート単独で蛍光特性を示すものであり、上述の従来の蛍光体のように、酸化物ナノシートと希土類イオンなどの複合体とは異なるものである。また、従来の蛍光体においては、上述のように、青色を発光する蛍光体は得られておらず、この点においても本発明の酸化物ナノシート蛍光体は、新規でかつ画期的なものである。

【0008】

本発明に従う好ましい実施形態における酸化物ナノシート蛍光体は、ダブルペロブスカイト層から構成されている。好ましくは、ダブルペロブスカイト層の1層から構成されている。このようなダブルペロブスカイト層が構成される酸化物ナノシート蛍光体は、例え

50

ば、 $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$ などで示されるダブルペロブスカイト型のタンタル酸ストロンチウムビスマス層を酸処理し、層間の酸化ビスマスをプロトンと交換した後、層間に塩基性化合物を作用させて、層間を剥離することにより製造することができる。

【0009】

図1は、 $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$ の結晶構造を示す模式図である。図1に示すように、 $[\text{Sr}_1\text{Ta}_2\text{O}_7]^{-2}$ で示されるホスト層の層間に、 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{+2}$ で示される酸化ビスマス層が挿入されることにより構成されている。このようなタンタル酸ストロンチウムビスマスを酸処理すると、層間の酸化ビスマス層が、プロトンすなわち $\text{H}^+$ に置換されたプロトン置換体を得られる。このプロトン置換体に有機アミンなどの塩基性化合物を作用させることにより、層間を剥離することができ、本発明の酸化ナノシート蛍光体を得ることができる。

10

【0010】

上述のように、ビスマス(Bi)は、層間に酸化ビスマス層として存在しているが、一部のビスマス(Bi)は、ホスト層のストロンチウム(Sr)等と置換していると考えられる。

【0011】

また、本発明においては、後述する実施例において示すように、使用する酸の濃度や種類等によって、得られる酸化ナノシート蛍光体における各元素の組成比が変化することがわかっている。また、原料として用いるストロンチウム、タンタル及びビスマスを含むビスマス層状酸化物における組成比によっても、得られる酸化ナノシート蛍光体中における各元素の組成比を変化させることができる。

20

【0012】

本発明における酸化ナノシート蛍光体においては、ビスマス/タンタルの組成比が0.05~0.15の範囲であることが好ましい。また、ストロンチウム/タンタルの組成比は0.30~0.45の範囲であることが好ましい。このような範囲内とすることにより、高い発光強度で青色発光を得ることができる。

【0013】

本発明の酸化ナノシート蛍光体は、波長400~550nmの範囲に、発光ピークを有することが好ましい。発光ピークは、本発明の酸化ナノシート蛍光体における各元素の組成比や、あるいは各元素を他の元素で置換することなどにより、シフトさせることができると考えられる。

30

【0014】

本発明の酸化ナノシート蛍光体の厚みは、特に限定されるものではないが、例えば、0.8~5nmの範囲である。上述のように、ダブルペロブスカイト層から構成される場合、ダブルペロブスカイト層1層の厚みであってもよいし、2層~5層程度の厚みであってもよい。微細な酸化ナノシート蛍光体を得る目的からは、ダブルペロブスカイト層1層分の厚みものであることが好ましい。

【0015】

本発明の酸化ナノシート蛍光体の厚み方向と垂直な方向における幅は、特に限定されるものではないが、例えば、0.01~5 $\mu\text{m}$ の範囲である。酸化ナノシート蛍光体の幅は、原料となるビスマス層状酸化物の粒子径などを調整することにより、制御することが可能である。

40

【0016】

タンタル酸ストロンチウムビスマスは、強誘電体を有する酸化物として近年注目されており、種々検討されている。例えば、ビスマス、ストロンチウム、あるいはタンタルなどの構成元素を他の元素で置換することなども検討されている。例えば、ストロンチウムの一部を、カルシウムなどの2価の金属元素で置換してもよい。また、タンタルの一部を、ニオブなどの元素で置換してもよい。また、ビスマスの一部を3価の希土類元素などで置換してもよい。

【0017】

50

従って、本発明の酸化物ナノシート蛍光体においては、ストロンチウム、タンタル及びビスマス以外に、上記の置換元素が含まれていてもよい。

【0018】

本発明の製造方法は、上記本発明の酸化物ナノシート蛍光体を製造することかできる方法であり、ストロンチウム、タンタル及びビスマスを含むビスマス層状酸化物を酸処理することによって、酸化ビスマス層を選択的にプロトンと置換する工程と、プロトンに置換した層状酸化物に塩基性化合物を作用させて、該層状酸化物の層間を剥離する工程とを備えることを特徴としている。

【0019】

本発明の製造方法によれば、本発明の酸化物ナノシート蛍光体を、効率良く製造することができる。

10

【0020】

ビスマス層酸化物を酸処理する際に用いる酸の種類は特に限定されるものではないが、例えば、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸や、有機酸などを挙げることができる。酸濃度としては、0.1～1.0モル/リットルの範囲が一般的である。

【0021】

酸処理により、上述のように、層間の酸化ビスマス層を水素イオンと置換し、プロトン置換層状酸化物を得ることができる。酸処理後は、好ましくは、純水で洗浄し、次に塩基性化合物を作用させる。塩基性化合物としては、有機アミンが一般的に好ましく用いられる。有機アミンとしては、エチルアミン、メチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、テトラメチルアミン、テトラエチルアミン、テトラプロピルアミン、テトラブチルアミンなどが挙げられる。これらの中でも、特にエチルアミンが好ましい。エチルアミンを用いることにより、より薄い酸化物ナノシート蛍光体を得ることができる。作用させる塩基性化合物の濃度としては、0.01～1.0モル/リットルの範囲が一般的である。

20

【0022】

塩基性化合物を作用させて層間を剥離することにより、本発明の酸化物ナノシート蛍光体が分散したコロイド溶液が一般的に得られる。このコロイド溶液から、酸化物ナノシート蛍光体を分離し、乾燥させて粉末状の酸化物ナノシート蛍光体を得ることができる。また、コロイド溶液をそのまま用いることも可能である。例えば、コロイド溶液に、必要に応じてバインダ等を添加し、塗料にして、塗布することにより、蛍光体含有塗料を調製することも可能である。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

以下、本発明を実施例により、具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0024】

(実施例1)

〔ビスマス層状酸化物の調製〕

酸化ビスマス( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )、酸化ストロンチウム( $\text{SrO}$ )、及び酸化タンタル( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ )を、モル比で2:1:2の割合となるように混合し、この混合物を大気中で900～4時間焼成した後、さらに大気中で1200～4時間焼成することにより、 $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$ で示されるダブルペロブスカイト型のビスマス層状酸化物を得た。以下、このビスマス層状酸化物をBSTと表記する。

40

【0025】

得られたBST粉末は、図2の(a)に示すようなXRD回折プロファイルを示した。

【0026】

〔BST粉末の酸処理〕

得られたBST粉末0.5gを、3規定の塩酸溶液100mlに添加して混合し、室温で24時間乾燥させた。その後、遠心分離により、上澄みを取り除き、新しい酸水溶液に

50

入れ換え攪拌した。この操作を3回繰り返した。その後、遠心分離によって、上澄みを取り除き、得られた粉末を純水で洗浄した。

【0027】

以上の工程により、BST粉末の層間のビスマスイオンの大部分を、水素イオンと置換したプロトン体BST粉末を得た。得られたプロトン体BST粉末は、図2の(b)に示すようなXRD回折プロファイルを示した。

【0028】

〔プロトン体BST粉末の剥離処理〕

上記のようにして得られたプロトン体BST粉末0.4gを、0.1モル/リットルのエチルアミン水溶液100ml中に添加し、3日間攪拌した。このアミン水溶液中での攪拌工程により、プロトン体BST粉末の層間を剥離し、酸化物ナノシート蛍光体を得ることができる。

10

【0029】

次に、得られた溶液を3000rpmで遠心分離し、遠心分離用の容器の底に沈降する未剥離の層状酸化物を取り除いて、酸化物ナノシート蛍光体のコロイド溶液を得た。

【0030】

得られたコロイド溶液をマイカの上に滴下した後、乾燥させ、酸化物ナノシート蛍光体を原子間力顕微鏡で観察した。

【0031】

図3は、酸化物ナノシート蛍光体の原子間力顕微鏡像を示す図である。図3に示すように、酸化物ナノシート蛍光体の厚さは、約1.3nmであり、その幅は30~600nm程度であった。なお、酸化物ナノシート蛍光体の厚さである約1.3nmは、出発物質である層状酸化物のホスト層1層の厚さに対応している。

20

【0032】

得られた酸化物ナノシート蛍光体について、ICPで元素分析を行った。その結果、ビスマス/タンタル比(原子比)は0.08であり、ストロンチウム/タンタル比(原子比)は0.38であった。

【0033】

図4は、得られた酸化物ナノシート蛍光体の紫外可視光吸収スペクトルを示す図である。図4に示すように、紫外領域において吸収が存在している。

30

【0034】

得られた酸化物ナノシートのコロイド溶液に、290nmの紫外光を照射すると、図5に示すように、波長400~550nmの範囲にピークを有する発光スペクトルが得られた。図5には、470nmの発光をモニターして得られた励起スペクトルと、酸化物ナノシート蛍光体からの発光スペクトルを示す。

【0035】

以上のことから明らかなように、本実施例の酸化物ナノシート蛍光体は、青色発光可能な蛍光体であることが確認された。

【0036】

(実施例2)

40

実施例1において、酸処理する際に用いた酸溶液を1規定の塩酸溶液100mlとし、層間剥離処理に用いた有機アミン水溶液を、0.1モル/リットルのブチルアミン水溶液100mlとする以外は、実施例1とほぼ同様にして酸化物ナノシート蛍光体を得た。

【0037】

図6は、得られた酸化物ナノシート蛍光体の原子間力顕微鏡像を示す図である。

【0038】

図6(a)は、厚みの厚いナノシート蛍光体であり、このナノシート蛍光体は、3~4層に相当するナノシートであると考えられる。また、図6(b)に示すナノシート蛍光体は、2層に相当するナノシートであると考えられる。得られたナノシート蛍光体においては、厚さ1.3nm程度のものも含まれていた。従って、本実施例で得られた酸化物ナノ

50

シート蛍光体には、ホスト層1層のものも含まれているが、ホスト層1層にまで完全に剥離されていない、バイレイヤー(2層)、トリプルレイヤー(3層)などの数層積層したナノシートが含まれていると考えられる。

【0039】

上記実施例1と同様にして、得られた酸化物ナノシート蛍光体の元素分析を行ったところ、ビスマス/タンタル比は、0.11であり、ストロンチウム/タンタル比は0.41であった。

【0040】

また、実施例1と同様に、波長400~550nmの範囲に発光ピークを有する発光スペクトルが得られた。実施例1で得られた最大の発光強度を1とすると、本実施例の酸化物ナノシート蛍光体の発光強度は0.90であった。

【0041】

(実施例3)

実施例1において、酸処理する際に用いた酸溶液を5規定の塩酸溶液100mlとし、層間剥離処理に用いた有機アミン水溶液を、0.1モル/リットルのプロピルアミン水溶液100mlとする以外は、実施例1とほぼ同様にして酸化物ナノシート蛍光体を得た。

【0042】

得られた酸化物ナノシート蛍光体について原子間力顕微鏡で観察したところ、実施例2と同様に、ホスト層1層にまで完全に剥離されていない、バイレイヤー(2層)、トリプルレイヤー(3層)などの数層積層したナノシートも含まれていると考えられる。

【0043】

上記実施例1と同様にして、得られた酸化物ナノシート蛍光体の元素分析を行ったところ、ビスマス/タンタル比は、0.075であり、ストロンチウム/タンタル比は0.33であった。

【0044】

また、実施例1と同様に、波長400~550nmの範囲に発光ピークを有する発光スペクトルが得られた。実施例1で得られた最大の発光強度を1とすると、本実施例の酸化物ナノシート蛍光体の発光強度は0.82であった。

【0045】

(実施例4)

実施例1~3の剥離工程(アミン水溶液処理)後の遠心分離の際に、沈殿した沈殿物を回収し、この沈殿物0.1g程度をエタノール50ml中に入れ、1日攪拌した。その後、得られた溶液を3500rpmで遠心分離し、遠心分離後の容器の底に沈降する未剥離の層状酸化物を取り除き、酸化物ナノシート蛍光体のコロイド溶液を得た。

【0046】

この酸化物ナノシート蛍光体のコロイド溶液に290nmの紫外光を照射すると、図5に示すような波長400~550nmの範囲に発光ピークを有する発光スペクトルを得ることができた。

【0047】

実施例1で得られた最大発光強度を1とすると、本実施例で得られた酸化物ナノシート蛍光体の発光強度は0.65であった。

【0048】

(比較例1)

比較として、層状酸化物 $CsSr_2Ta_3O_{10}$ を酸処理した後、剥離することによって、酸化物ナノシートを作製した。具体的には、硝酸セシウム( $CsNO_3$ )、酸化ストロンチウム( $SrO$ )、酸化タンタル( $Ta_2O_5$ )を1.5:2:3のモル比で混合し、これを大気中で900℃4時間で焼成した後、さらに大気中で1200℃4時間焼成することにより、 $CsSr_2Ta_3O_{10}$ を得た。

【0049】

得られた粉末0.5gを、3規定の塩酸溶液100mlに添加混合し、室温で24時間

10

20

30

40

50

攪拌させた。その後、遠心分離により、上澄みを取り除き、新しい酸水溶液に入れ換え攪拌した。この操作を3回繰り返した。

【0050】

その後、遠心分離によって、上澄みを取り除き、得られた粉末を純水で洗浄し、プロトン体粉末とした。

【0051】

次に、このプロトン体粉末0.4gを0.1モル/リットルのテトラメチルアミン水溶液100mlに添加し、3日間攪拌した。このアミン水溶液中での攪拌工程により、酸化物ナノシートの層間を剥離した。

【0052】

その後、得られた水溶液を3000rpmで遠心分離し、遠心分離後の容器の底に沈降する未剥離の層状酸化物を取り除いて、 $Sr_2Ta_3O_{10}$ のナノシートのコロイド溶液を得た。

【0053】

得られたコロイド溶液をマイカ上に滴下して乾燥させ、原子間力顕微鏡で観察した。

【0054】

図7に示すように、厚さ1.7nmのナノシートが観察された。

【0055】

この酸化物ナノシートのコロイド溶液に290nmの紫外光を照射したところ、図8(b)に示すような発光スペクトルであり、極めて発光強度が弱く、蛍光特性は得られなかった。

【0056】

(比較例2)

比較として、層状酸化物 $Bi_2SrNb_2O_9$ を酸処理した後、剥離することによって、酸化物ナノシートを作製した。具体的には、酸化ビスマン( $Bi_2O_3$ )、酸化ストロンチウム( $SrO$ )、酸化ニオブ( $Nb_2O_5$ )を2:1:2のモル比で混合し、これを大気中で900℃4時間で焼成した後、さらに大気中で1200℃4時間焼成することにより、 $Bi_2SrNb_2O_9$ を得た。

【0057】

得られた粉末0.5gを、3規定の塩酸溶液100mlに添加混合し、室温で24時間攪拌させた。その後、遠心分離により、上澄みを取り除き、新しい酸水溶液に入れ換え攪拌した。この操作を3回繰り返した。

【0058】

その後、遠心分離によって、上澄みを取り除き、得られた粉末を純水で洗浄し、プロトン体粉末とした。

【0059】

次に、このプロトン体粉末0.4gを0.1モル/リットルのエチルアミン水溶液100mlに添加し、3日間攪拌した。このアミン水溶液中での攪拌工程により、酸化物ナノシートの層間を剥離した。

【0060】

その後、得られた水溶液を3000rpmで遠心分離し、遠心分離後の容器の底に沈降する未剥離の層状酸化物を取り除いて、ナノシートのコロイド溶液を得た。

【0061】

得られたコロイド溶液をマイカ上に滴下して乾燥させ、原子間力顕微鏡で観察したところ、厚さ1.3nmのナノシートが観察された。

【0062】

この酸化物ナノシートのコロイド溶液に290nmの紫外光を照射したところ、図8(c)に示すような発光スペクトルであり、極めて発光強度が弱く、蛍光特性は得られなかった。

【0063】

10

20

30

40

50

以上のように、層状酸化物  $CsSr_2Ta_3O_{10}$  や、 $Bi_2SrNb_2O_9$  をプロトン交換した後、剥離反応によって得られるナノシートは、青色発光を示さないのに対して、本発明の酸化物ナノシート蛍光体は、特異的に青色発光を示すものであることが確認された。

【0064】

本発明の酸化物ナノシート蛍光体は、上述のように、青色発光可能な蛍光体であり、プラズマディスプレイ、発光プローブ、照明器具等の発光デバイスに応用することが可能なものである。

【図面の簡単な説明】

【0065】

【図1】ピスマス層状酸化物である  $Bi_2SrTa_2O_9$  の結晶構造を示す模式図。

【図2】本発明の実施例におけるBST粉末のXRDパターン及びプロトン体BST粉末のXRDパターンを示す図。

【図3】本発明の実施例において得られた酸化物ナノシート蛍光体の原子間力顕微鏡像を示す図。

【図4】本発明の実施例において得られた酸化物ナノシート蛍光体の吸収スペクトルを示す図。

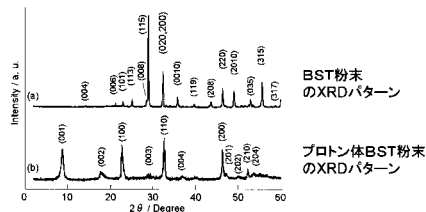
【図5】本発明の酸化物ナノシート蛍光体の励起スペクトル及び発光スペクトルを示す図。

【図6】本発明の実施例において得られた酸化物ナノシート蛍光体の原子間力顕微鏡像を示す図。

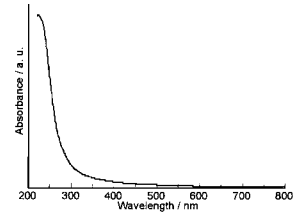
【図7】比較例において得られた酸化物ナノシートの原子間力顕微鏡像を示す図。

【図8】実施例及び比較例における酸化物ナノシートの励起スペクトル及び発光スペクトルを併せて示す図。

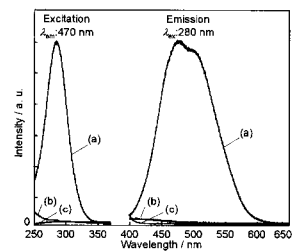
【図2】



【図4】

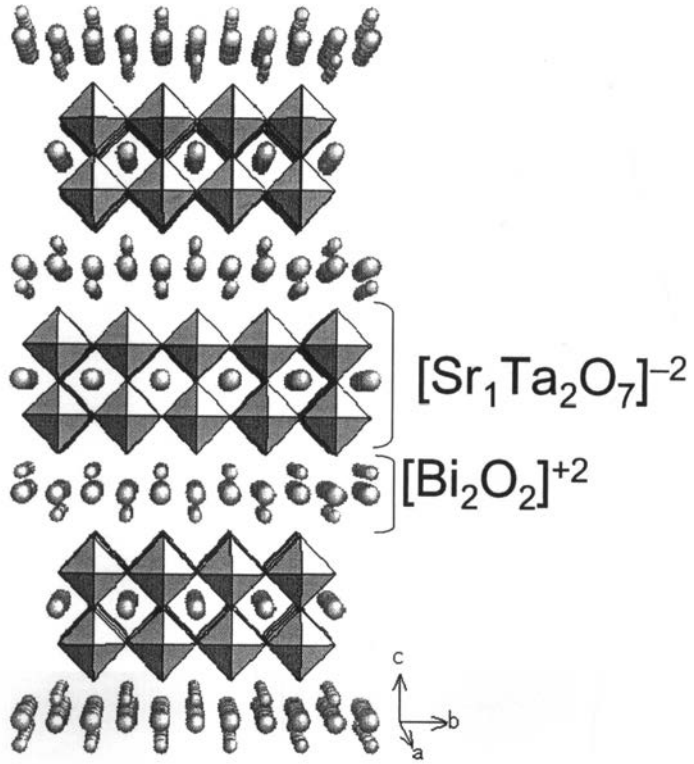


【図8】

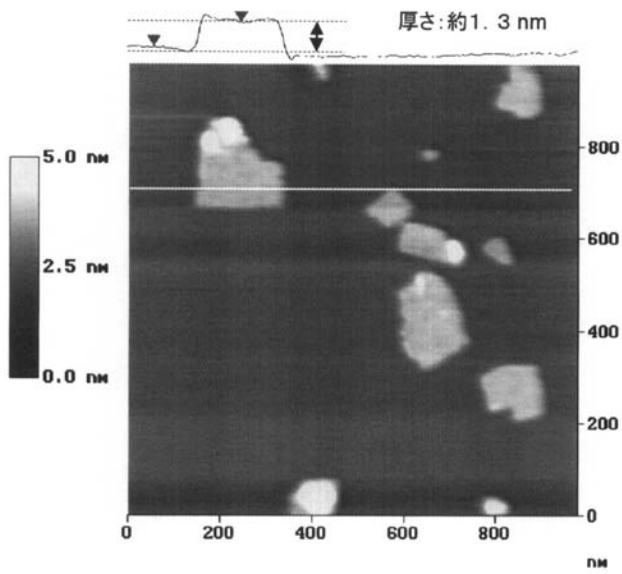




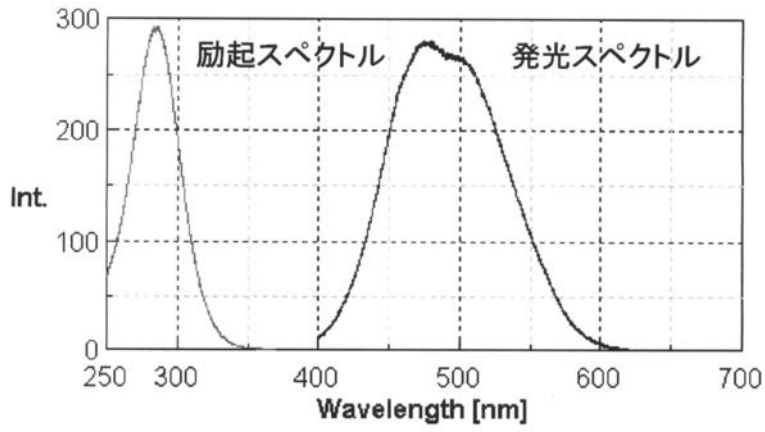
【 図 1 】



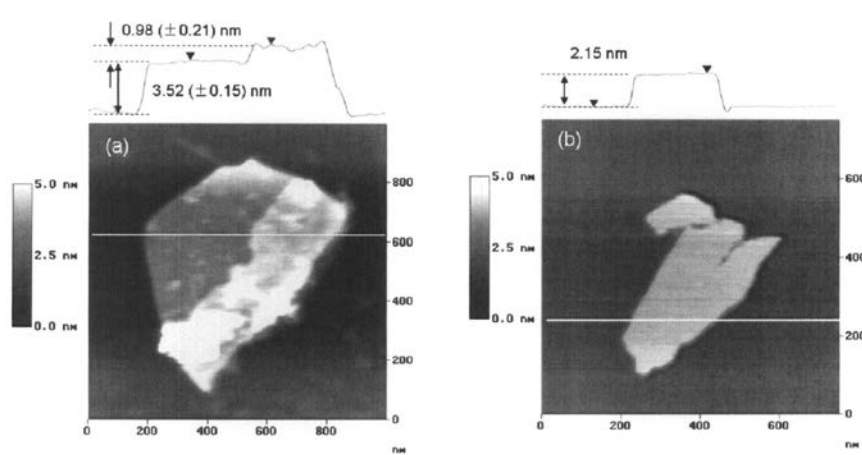
【 図 3 】



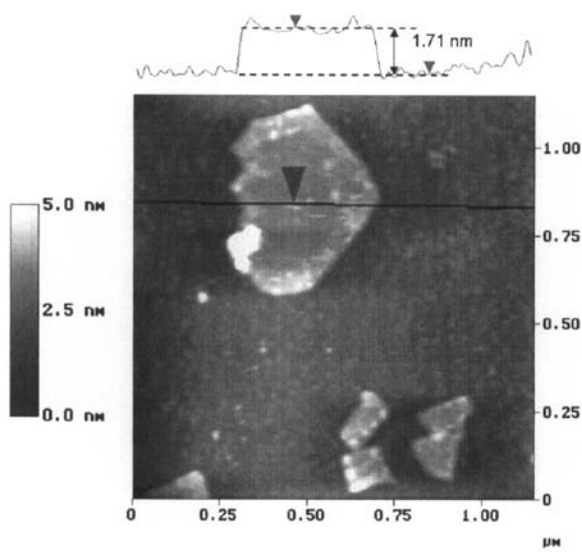
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平09-142844(JP,A)  
特開平10-226572(JP,A)  
特開2006-291119(JP,A)  
特開2006-096897(JP,A)  
特開2008-037961(JP,A)  
特開2002-367430(JP,A)  
特開2003-260356(JP,A)  
国際公開第96/000704(WO,A1)  
佐々木高義,新しいナノ素材:酸化ナノシートコロイド,色材協会誌,社団法人色材協会,2003年10月20日,76巻第10号,391-396頁  
電気化学会第74回大会講演要旨集,,P.425

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C09K11/00~C09K11/89  
B82B1/00~B82B3/00