

〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-1

# 気体から秩序形成する無機固体蛍光体

固体照明素子や放射線撮像の次世代技術に利用可能

## 本研究のポイント

- ・ガーネット-サファイア共晶系における秩序構造の化学気相析出に成功
- ・熔融凝固法に限定されていたセラミックス共晶の自己組織化を気相法で実現
- ・セラミックス共晶体のデバイス実装やコーティング技術として期待

【研究概要】横浜国立大学大学院環境情報研究院の伊藤暁彦 准教授、三薺佑理 (当時 博士課程前期 2 年)、松本昭源 (当時 博士課程後期 3 年) の研究グループは、ガーネット-サファイア共晶系における秩序構造の化学気相析出に成功しました。レーザー照射によって原料ガスの析出反応を促進することで、これまで熔融凝固法に限定されていたセラミックス共晶体の製造を、気相析出法で実現しました。サファイア透明体中にガーネット蛍光体を自己組織化させた蛍光体は、次世代の固体照明素子や放射線撮像技術への展開が期待できます。

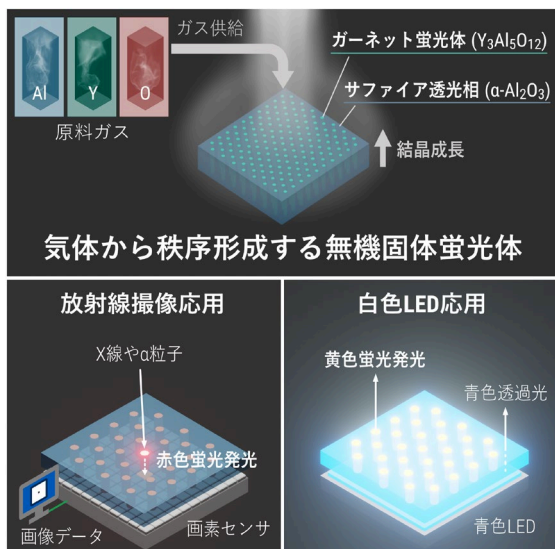


図 1. (上) 本技術と概念図と (下) 本技術で製造した無機固体蛍光体の応用例: 高分解能放射線撮像と白色 LED 照明。

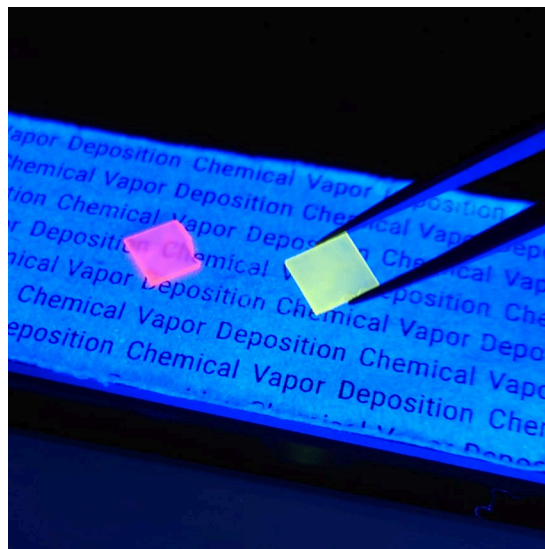


図 2. 本技術で製造した赤色および黄色に蛍光発光する YAG-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 気相析出共晶体. 紫外光照射下での発光の様子。

## 【研究成果】

自己組織化とは、個々の分子の局所的な相互作用が、総体としての秩序構造を自発的に生み出す現象であり、シマウマやタテジマキンチャクダイに見られる体表模様はその一例です。これとよく似た水玉や迷路模様の形成は、金属材料やセラミックス材料においては共晶 (注 1) 組織として知られ、共晶体は単体材料には見られない卓越した機能性を発現します。しかし専門書には、共晶組織は液相から複数の固相が凝固する過程で生じると説明

されており、この先入観が共晶体の材料研究や実用化の幅を制限してきました。特にセラミックスの融点はしばしば 2000 度を超えることから、何らかの基材上にセラミックス共晶体をコーティングして機能発現や特性向上を狙うことは困難でした。

今回研究グループは、ガーネット-サファイア共晶系 (注 2) における秩序構造の化学気相析出 (注 3) に成功しました。具体的には、 $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG)- $Al_2O_3$  共晶系において、 $\alpha$ - $Al_2O_3$  結晶中にサブミクロンサイズの YAG 結晶が周期的に配列した構造や、その逆の構造を合成できました。溶融凝固法と比べ、気相法では自己組織化が起こる化学組成範囲が広いことがわかり、ガーネット系の溶融凝固体では報告がなかったロッド状結晶の秩序構造が新たに見つかりました。

産業応用に向けて YAG 相に  $Eu^{3+}$  や  $Ce^{3+}$  イオンといった発光中心を微量添加したガーネット-サファイア共晶系蛍光体を合成し、X 線イメージングや白色発光のデモンストレーションに成功しました。これらの蛍光体は、高分解能 X 線撮像技術や耐環境性に優れた白色 LED 固体照明への応用が期待されます。

研究成果は、米国セラミックス協会の学術誌 *Journal of the American Ceramic Society* に、掲載され、オープンアクセス論文として公開されました。

### 【実験手法】

研究チームで自作した化学気相析出装置を用いて、サファイア基板上に 10~20  $\mu\text{m}$  の厚みを持つ YAG- $Al_2O_3$  共晶体を合成しました。原料ガスとしてイットリウム (Y)、アルミニウム (Al) に加えて、ユーロピウム (Eu) およびセリウム (Ce) の有機金属化合物と酸素ガスを用いました。蛍光発光スペクトルは分光光度計を用いて測定し、X 線撮像試験は汎用 X 線源と CMOS カメラを組み合わせた撮像系を自作して実施しました。

### 【社会的な背景】

セラミックス共晶系の一方向性凝固共晶体 (DSE: directionally solidified eutectics) や融液成長複合材料 (MGC: melt growth composite) は、1990 年代に高温強度や耐久性に優れたセラミックス複合材料として報告され、航空宇宙用途の高温構造材料として注目を集めました。2000 年代に入ってから、秩序構造を利用した放射線撮像の高分解能化が研究されますが、溶融凝固法では、DSE や MGC を大面積に均質に製造することは困難でした。近年マイクロメートル厚さの厚膜蛍光体の開発が、次世代の白色 LED 照明や X 線撮像の要とされておりますが、溶融凝固法で育成した共晶体を切断研磨する方法は、大きな製造コストを要します。またガーネット-サファイア共晶系においては、特に優れた物性の発現が期待されるロッド状秩序構造の合成ができなかったこともあり、いずれも実用化には至っていません。

本技術によりセラミックス共晶体を気相から直接合成できるようになることで、自己組織化した厚膜蛍光体を効率よく製造できるだけでなく、秩序構造をもつセラミックスのコーティングや 3D プリント技術への応用が期待できます。

## 【今後の展開】

本研究では、化学気相析出法がセラミックス共晶体の製造技術として有効であることを実証しました。我々はこれを気相析出共晶体 (CDE: **chemically deposited eutectics**) と名付けました。対象材料は蛍光体に限定されず、様々な機能性結晶や構造材料に適用することが可能です。本研究は、共晶系における秩序構造の形成が、熔融凝固過程だけでなく気相析出過程においても起こることを示す結果であり、その機序解明にも取り組んでいきます。

## 【付記】

本技術に関連して、横浜国立大学 伊藤暁彦研究室は、国立研究開発法人科学技術振興機構 (JST) が主催する「大学見本市 2023～イノベーション・ジャパン」に出展いたします (日時: 2023年8月24日(木)～25日(金)、場所: 東京ビッグサイト)。

## 【謝辞】

本研究は、JSPS 科学研究費補助事業 学術変革領域研究(A) 「超温度場材料創成学」および基盤研究(B)、NEDO 官民による若手研究者発掘支援事業、JSPS 特別研究員奨励費、JST-SCORE IdP-GAP ファンド、横浜国立大学大学院環境情報研究院共同研究推進プロジェクト、財団法人横浜工業会の支援を受けて得られたものです。

## 【発表論文】

論文題目: Chemical Vapor Deposition of Ordered Structure in YAG–Alumina Eutectic System

論文著者: Yuri Mitsuhashi, Shogen Matsumoto, Akihiko Ito\*

雑誌名 (発行者): Journal of the American Ceramic Society (American Ceramic Society)

DOI: 10.1111/jace.19176

早期公開日: 2023年5月5日, オープンアクセス公開日: 2023年6月7日

## 【用語説明】

注1. **共晶 (eutectic)**: 複数の構成相からなる系において、ある特定の化学組成で融点が低くなり、その温度で構成相が液相から同時に結晶化する材料のこと。Eutectic は、ギリシャ語の「容易に溶ける」が語源。

注2. **サファイア (sapphire)**: コランダム構造をとる  $\alpha$  相  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のうち、 $\text{Ti}^{4+}$  や  $\text{Fe}^{2+}$  を微量に含み青色を呈した宝石の名称。ただし工業的には、無添加で無色透明の工業用人工宝石の俗称としても用いられる。

**ガーネット (garnet)**: 天然には柘榴石として産出するが、工業的には、例えば希土類元素 ( $RE = \text{Y}, \text{Lu}, \text{Yb}$  など) とアルミニウムの複酸化物のうち  $\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  の化学式で表される物質群を指す。YAG (ヤグ) や LuAG (ルアグ) と呼ばれ、賦活元素を微

量に添加した結晶は、レーザー媒質やシンチレータとして実用される。

- 注3. **化学気相析出法 (chemical vapor deposition)** : 気相からの析出反応により、基材上に結晶を得たり、基材をコーティングしたりする材料合成の技術。析出反応の主な駆動力は熱エネルギーだが、レーザーやマイクロ波といった外部場によって析出プロセスを活性化することができる。

本件に関するお問い合わせ先

横浜国立大学大学院環境情報研究院 准教授 伊藤暁彦

メールアドレス : [ito-akihiko-xr@ynu.ac.jp](mailto:ito-akihiko-xr@ynu.ac.jp)