

ノ ー ト

窒化炭素蛍光体の調製と発光特性

井上 淳*・田島 政弘*

1. 目 的

蛍光体は、ディスプレイ、照明や蛍光ペイントなどに使用されており、これまでに、有機系および無機系材料ともに様々な材料が開発されている。最も一般的な蛍光体として、蛍光灯に使用されているハロリン酸カルシウム(Ca₅(PO₄)₃(F,Cl):Sb³⁺,Mn²⁺)が挙げられる。しかし、この蛍光体に含まれるアンチモン(Sb)は人体への有害性が指摘されているほか¹⁾、蛍光灯は管内部に水銀蒸気を含むため、より安全な照明設備がよいとされる。そのため、近年では白色LEDや有機EL等を照明として利用する計画があり一部は実用化されているが、コスト、輝度、寿命等の面から、蛍光灯に置き換わるまでには至っていない。その他、既存の蛍光体はユーロピウム等の高価な希土類元素を含むものも多い。こうしたことから、より安全、安価、高輝度、長寿命といった特性を有する蛍光体の開発が求められている。

近年、窒化炭素が蛍光特性を示すことが報告され²⁾、蛍光体としての研究が行われつつある。これまでに、多くの窒化炭素蛍光体が作製されているが、その多くは、化学気相蒸着法や物理気相蒸着法により作製された非晶質窒化炭素薄膜である^{3)~5)}。その他には、グラファイト状窒化炭素超微粒子⁶⁾、トリアジン環骨格を有する分子状窒化炭素^{7), 8)}、および、配位子を窒化炭素とする金属錯体⁹⁾などが報告されている。

これまでに我々は尿素、シアヌル酸およびメラミン(1,3,5-triazine-2,4,6-triamine:C₃N₃(NH₂)₃(melamine))を原料とし、各々を熱処理することにより室温で青色の蛍光を

示す窒化炭素粉末蛍光体の作製に成功している^{10), 11)}。また、作製した窒化炭素粉末は、原料にメラミンを用いたものが最も強い蛍光を示すことが確認された。メラミンは図1に示すように窒素と炭素からなるトリアジン環を骨格として有しており、メラミンを熱処理することで、アンモニア(NH₃)を脱離しながら重合し、メレム(1,3,4,6,7,9,9b-heptaazaphenylene-2,5,8-triamine:C₆N₇(NH₂)₃(melem))、メロン((C₆N₉H₃)_x(melon))を介し、グラファイト状窒化炭素(g-C₃N₄)が生成されると報告されている^{12), 13)}。また、メラミンを原料として作製された窒化炭素の蛍光特性についても調査されている^{14), 15)}。しかし、これまでにメラミンの熱処理温度の最適化についての報告例はない。本研究では、熱処理温度を変化させて窒化炭素粉末蛍光体を作製することで、より強い蛍光を示す蛍光体の作製および発光波長の制御を目指した。また、作製した窒化炭素粉末蛍光体の構造についても評価したので報告する。

2. 方 法

2.1 窒化炭素粉末の調製

原料にはメラミン(和光純薬工業、純度99.0%)を用いた。メラミン約50gをムライト製るつぼに入れ蓋を被せた。これをマッフル炉(ADVANTEC, KM-160)に入れ、所定の温度および時間で熱処理をすることにより蛍光を示す窒化炭素粉末の作製を試みた。昇温速度は10℃/min.とし、熱処理温度を350~550℃の間で変化させた。なお、熱処理時間は2時間に固定した。熱処理時の雰囲気は大気とし、圧力は大気圧とした。熱処理後は、るつぼを炉から取り出し室温で自然冷却した。

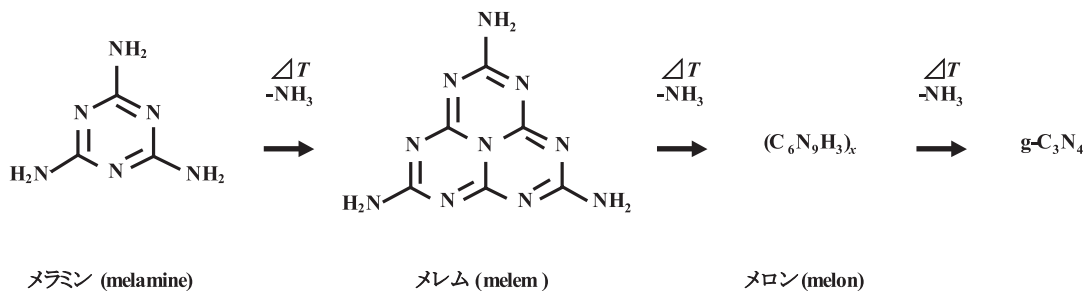


図1 メラミンの重合

*環境技術グループ

2.2 窒化炭素粉末の分析

化学結合性の評価は、フーリエ変換赤外分光分析装置(日本電子, JIR-WINSPEC100, 以下FT-IRと略す)により行った。なお, 測定には透過法を用いた。結晶相の同定にはX線回折装置(理学電機, RINT 2500+PSPC/MDG, 以下XRDと略す)を用いた。計測には入射X線として波長0.15418nmのCuK α 線を使用し, 管電圧40kV, 管電流30mA, スキャンスピード2.0°/min., スキャンステップ幅0.020°で $\theta/2\theta$ 法により結晶相の同定を行った。フォトルミネッセンス(以下PLと略す)観察は, 紫外線ランプ(東芝, FL20S・BLB20W×8本)からの紫外線を試料に照射することにより行った。本紫外線ランプは波長352nmにピークを持つ紫外線を照射することができる。PL測定は分光蛍光光度計(日本分光, FP-6500)により行った。励起光源には150Wのキセノンランプを用い, 励起波長は320nmとした。また, 測定は室温・大気中にて行った。

3. 結果および考察

3.1 試料重量測定および試料形状

表1に, 各熱処理条件における原料の重量および熱処理後の試料重量を示す。本実験において, 50gのメラミンからは, 約46~24gの窒化炭素が作製されることが確認された。この熱処理に伴う重量減少は, メラミンの昇華およびアンモニアの脱離による。これらの反応は熱処理温度の上昇とともに促進される。これにより, 熱処理温度が高くなるに従いメラミンの重合が進行し, 作製された試料の重量が減少したと考えられる。

窒化炭素試料形状は, 350~450℃の範囲で熱処理した場合は粉末状であったが, 475℃以上で熱処理した試料は熱処理温度を高くするに従い, より硬い塊状となった。このため, これらの試料は瑪瑙製乳鉢・乳棒で粉末状とし, 以下の測定を行った。

3.2 FT-IRによる化学結合性評価

図2に, メラミンおよび熱処理温度を350~550℃と変化させて作製した窒化炭素粉末のFT-IRスペクトルを示す。350℃で熱処理した試料からは, メラミンに類似したスペ

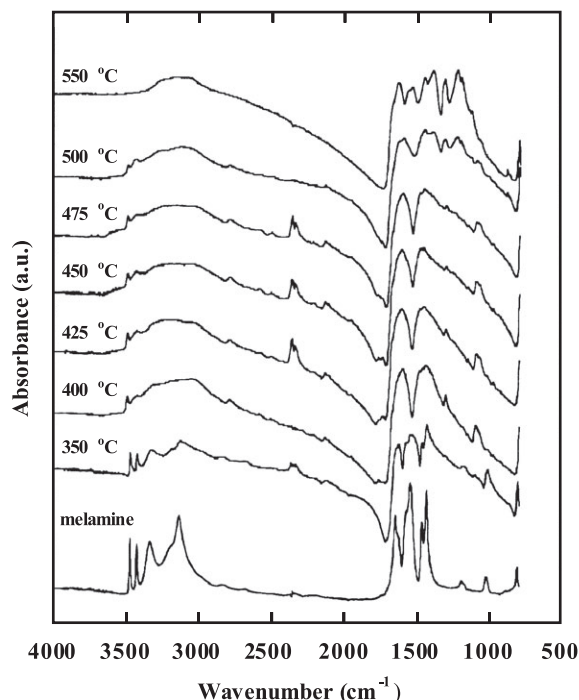


図2 メラミンおよび窒化炭素粉末のFT-IRスペクトル

クトル形状が得られた。このことは, この試料の大部分がメラミンで構成されていることを示している。また, 400~475℃で熱処理した試料からは, 3200cm $^{-1}$ 付近を中心とするブロードな吸収ピークおよび1600cm $^{-1}$ および1400cm $^{-1}$ 付近の2つの吸収ピークが確認された。3200cm $^{-1}$ 付近のピークは, O-H伸縮振動もしくはN-H伸縮振動に起因するとされる^{16)~18)}。また, 1600cm $^{-1}$ 付近のピークは, C=N伸縮振動もしくはC=C伸縮振動, 1400cm $^{-1}$ 付近のピークは, C-N伸縮振動によるものであると報告されている^{16)~18)}。一方, 500℃以上で熱処理をすることで得られた粉末からは, 1700~1200cm $^{-1}$ にかけて複数の吸収ピークが確認された。これらのピーク形状は, グラファイト状窒化炭素によるものに類似している^{6), 19)}。このことから, 500℃以上で熱処理した粉末はグラファイト状の構造を有していると考えられる。

3.3 XRDによる結晶構造解析

図3に, メラミンおよび熱処理温度を350~550℃と変化させて作製した窒化炭素粉末のXRDパターンを示す。図3において, 350℃で熱処理した粉末からは, 原料のメラミンに起因する回折ピークおよび, 未同定相aに起因するピークが確認された。この未同定相aは, メラムもしくはそれに類するメラミンの重合物であると予想される。400~475℃で熱処理を行った粉末からは, メラムに起因する回折ピークが得られた。これまでの報告により, メラムは380~507℃の範囲において形成されることがわかっており¹³⁾, 本研究においても同程度の温度で熱処理を行った試料からメラムの形成が確認できた。また, 425~500℃で熱処理した粉末からは, 未同定相bに起因する回折ピークが現

表1 各熱処理温度における原料および試料重量

熱処理温度 (°C)	原料重量 (g)	熱処理後試料重量 (g)
350	50.05	45.64
400	50.30	34.98
425	50.21	32.40
450	50.10	32.20
475	50.15	31.07
500	49.99	27.51
550	50.04	24.15

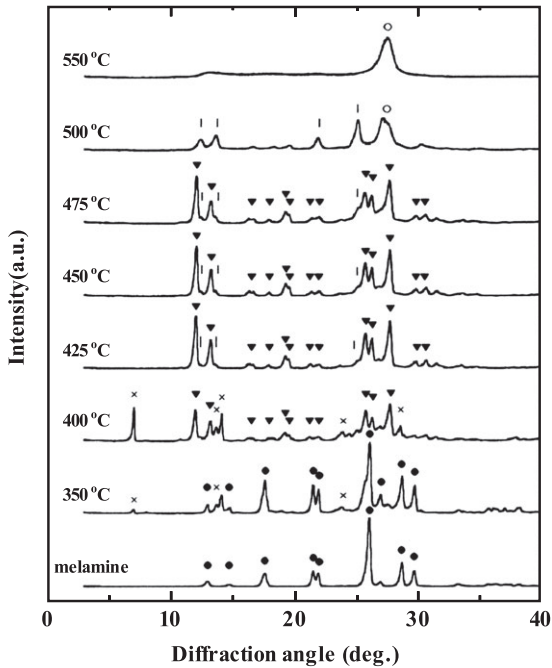


図3 メラミンおよび窒化炭素粉末の XRD パターン

- : メラミン ▼: メロン
- : グラファイト状窒化炭素
- ×: 未定相 a |: 未定相 b

れた。これはメロンの重合体であるメロンが形成されたためであることが予想されるが、メロンの X 線回折データが存在しないため、定かではない。さらに、500℃以上で熱処理した粉末からは、27.5°付近にブロードな回折ピークが現れた。このピークは、グラファイトの002面に起因する回折ピーク(26.38°)に類似している。このことから、これらの粉末はグラファイト状窒化炭素を含むと考えられる。XRDの結果は、FT-IRにより得られた結果と非常に高い相関がある。このことから、メラミンを熱処理することで、メロンを介しグラファイト状窒化炭素へ相変化する事が確認された。

3.4 ブラックライト照射による蛍光の確認

図4に、メラミンおよび熱処理温度を350~550℃と変化させて作製した窒化炭素粉末の写真を示す。図4において、

(a)は蛍光灯下、(b)は紫外線ランプ下の写真である。図4(a)より、低温で熱処理を行った粉末は白色であったが、熱処理温度を高くするに従い、薄黄色の粉末が得られた。さらに、550℃での熱処理により、より濃い黄色を呈する粉末が得られた。また同図(b)より、紫外線照射時において、原料のメラミンは蛍光を示さないが、熱処理を施すことで得られた窒化炭素粉末は、室温で青色の蛍光を示すことが確認された。目視において、その蛍光強度は450℃で熱処理した試料において最大であるように見えた。

3.5 蛍光光度計による蛍光強度測定

図5に、メラミンおよび熱処理温度を350~550℃と変化させて作製した窒化炭素粉末の蛍光スペクトルを示す。今回作製した窒化炭素粉末は、290~330nm付近にブロードな吸収ピークを有するため、蛍光強度測定における励起光波長は320nmとした。図5において、320nmにみられる強いピークは、試料ホルダーもしくは試料表面により反射した励起光が検出されたものである。

図5より、メラミンはほとんど蛍光を示さないが、メラミンを熱処理することで得られた粉末は蛍光を示すことが再確認された。蛍光強度は熱処理温度を高くするに従い次第に増加し、450℃において最大となった。その後、さらに熱処理温度を高くした場合は、蛍光強度は次第に減少することが確認された。また、得られた発光は、ピーク波長が410~460nmの青色発光であり、最大の蛍光強度が得られた450℃処理で作製した窒化炭素粉末においては、ピーク波長は430nmであった。これまでに、Jürgensらによりメロンの発光波長は、366nmであると報告されているが¹²⁾、今回得られた発光波長はこの値と比較して、60nm程度長波長にシフトした値であった。これは、Jürgensらが作製した試料と比較して、我々が作製した窒化炭素粉末がメロン単相ではなく、さらに重合が進んだ化合物を含むためであると考えられる。また、熱処理温度を高くすることで発光波長が長波長側へシフトする結果となった。これは、熱処理温度を高くすることにより重合が促進されたためであると考えられる。

	melamine	350℃	400℃	425℃	450℃	475℃	500℃	550℃
(a) 蛍光灯								
(b) 紫外線ランプ								

図4 メラミンおよび窒化炭素粉末の写真 (a) 蛍光灯下 (b) 紫外線ランプ下

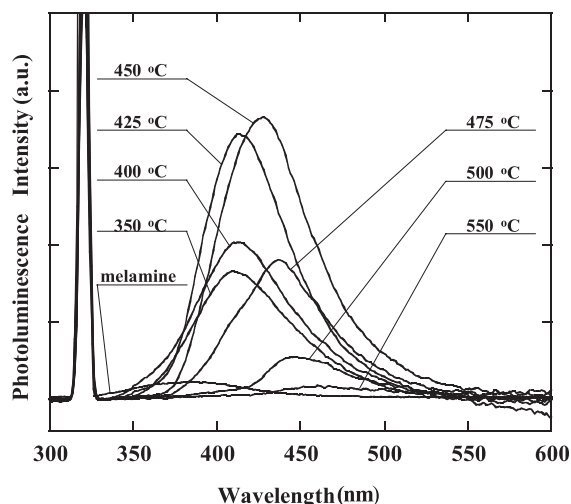


図5 メラミンおよび窒化炭素粉末の蛍光スペクトル

図5より、窒化炭素粉末の蛍光強度は、熱処理温度450℃において極大を示すことが明らかとなった。また、図3のXRDによる構造解析結果において、最大の蛍光強度が得られた450℃で熱処理を行った試料からは、メラミンの回折ピークのみが確認された。このことから、メラミンの存在が蛍光に大きく寄与していると予想できる。また、図3からは、550℃で熱処理した試料はほぼグラファイト状窒化炭素単相であり、また、500℃で熱処理した試料はグラファイト状窒化炭素と未同定相bの混合相であることが確認された。図5より、これらの試料はほとんど蛍光を示さないことから、グラファイト状窒化炭素および未同定相bは、蛍光にほとんど寄与していないと考えられる。一方で、未同定相aに起因するピークは400℃で熱処理した試料において最大となる。しかし蛍光強度は400℃にピークを持たないことから、未同定相aもメラミンよりは弱い蛍光しか示さないと予想される。

以上の結果より、熱処理の最適条件は、450℃であることが明らかとなった。これまでに報告されている窒化炭素蛍光体は、多くが非晶質状もしくはグラファイト状である。しかし、本研究により、グラファイト状まで重合が進行することで蛍光強度が減少することが確認された。このことから、本研究の最適条件にて得られた窒化炭素蛍光体粉末は、これまでに他の研究者により報告されているグラファイト状窒化炭素蛍光体より強い蛍光を示すことが予想され、本蛍光体を用いた製品の開発も期待できる。

文 献

- 1) 科学大辞典1. 縮刷版第34刷, 共立出版株式会社, 1993, p.1132.
- 2) Mendoza, D.; Aguilar-Hernández, J.; Contreras-Puente, G. Graphite-like bonding induced in hydrogenated amorphous carbon films with high nitrogen content. *Solid State Commun.* 1992, 84(11), p.1025-1027.
- 3) Lejeunea, M.; Durand-Drouhina, O.; Barthoub, C.; Lavallardc,

- Ph.; von Bardelebenc, H.-J.; Zeinerta, A. Microstructure related photoluminescence in a-CN_x films deposited by reactive rf magnetron sputtering. *Solid State Commun.* 2004, 129, p.107-112.
- 4) Fanchini, G.; Ray, S. C.; Tagliaferro, A. Photoluminescence investigation of carbon nitride-based films deposited by reactive sputtering. *Diamond Relat. Mater.* 2003, 12, p.1084-1087.
- 5) Kinoshita, Haruhisa; Ikuta, Ryo; Sakurai, Katsutoshi. Formation of wide and narrow optical-band-gap amorphous CN_x:H films using *i*-C₄H₁₀/N₂ supermagnetron plasma. *Appl. Surf. Sci.* 2005, 244, p.314-317.
- 6) Li, Cun; Yang, Xiaogang; Yang, Baojun; Yan, Yan; Qian, Yitai. Synthesis and characterization of nitrogen-rich graphitic carbon nitride. *Mat. Chem. Phys.* 2007, 103, p.427-432.
- 7) Kroke, Edwin; Schwarz, Marcus; Horath-Bordon, Elisabeth; Kroll, Peter; Noll, Bruce; Norman, Arlan D. Tri-s-triazine derivatives. Part I. From trichloro-tri-s-triazine to graphitic C₃N₄ structures. *New J. Chem.* 2002, 26, p.508-512.
- 8) Miller, Dale R.; Swenson, Dale C.; Gillan, Edward G. Synthesis and Structure of 2,5,8-Triazido-s-Heptazine: An Energetic and Luminescent Precursor to Nitrogen-Rich Carbon Nitrides. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, p.5372-5373.
- 9) Hasegawa, Miki; Ishii, Ayumi; Habu, Koji; Ichikawa, Hiroko; Maeda, Kazuma; Kishi, Shinobu; Shigesato, Yuzo. Excitation energy transfer between D_{3h} melamines and Pr(III) in the solid state. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2006, 7, p.72-76.
- 10) 島根県. 蛍光材料の製造方法. 特開2008-101094. 2008-5-1.
- 11) 島根県. 蛍光体複合化多孔体及びその製造方法. 特開 2008-144 012. 2008-6-26.
- 12) Jürgens, Barbara; Irran, Elisabeth; Senker, Jürgens; Kroll, Peter; Müller, Helen; Schnick, Wolfgang. Melem (2,5,8-Triamino-tri-s-triazine), an Important Intermediate during Condensation of Melamine Rings to Graphitic Carbon Nitride: Synthesis, Structure Determination by X-ray Powder Diffractometry, Solid-State NMR, and Theoretical Studies. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, p.10288-10300.
- 13) V. Lotsch, Bettina; Schnick, Wolfgang. New Light on an Old Story: Formation of Melam during Thermal Condensation of Melamine. *Chem. Eur. J.* 2007, 13, p.4956-4968.
- 14) Kawaguchi, Masaki; Nozaki, Koji. Synthesis, Structure, and Characteristics of the New Host Material [(C₃N₃)₂(NH)]₃. *Chem. Mater.* 1996, 7, p.257-264.
- 15) Yu, D. L.; He, J. L.; Liu, Z. Y.; Xu, B.; Li, D. C.; Tian, Y. J. Phase transformation of melamine at high pressure and temperature. *J. Mater. Sci.* 2008, 43, p.689-695.
- 16) Kawaguchi, M.; Yagi, S.; Enomoto, H. Chemical preparation and characterization of nitrogen-rich carbon nitride powders. *Carbon.* 2004, 42, p.345-350.
- 17) Mutsukura, N.; Akita, K. Photoluminescence and infrared absorption of hydrogenated amorphous CN_x films. *Diamond Relat. Mater.* 2000, 9, p.761-764.
- 18) Daigo, Yoshiaki; Mutsukura, Nobuki. Structures and luminescence properties of polymer-like a-CN_x:H films. *Diamond Relat. Mater.* 2004, 13, p.2170-2173.
- 19) Khabashesku, Valery N.; Zimmerman, John L.; Margrave, John L. Powder Synthesis and Characterization of Amorphous Carbon Nitride. *Chem. Mater.* 2000, 12 p.3264-3270.