

ユウロピウムイオンのみを発光中心とした白色発光する アルミン酸ストロンチウム蛍光体の合成

日大生産工 〇森 健太郎 日大生産工 大坂 直樹
日大・理工 小嶋 芳行 日大・理工 遠山 岳史

1. まえがき

近年、発光ダイオード (LED) は日常生活から工業的な利用など、幅広く用いられている。特に白色LEDは家庭用の照明を始め、使用用途は多岐に渡るため需要は高い。その白色発光は、一般的に青色LEDによる青色発光とその青色を励起光とする黄色蛍光体の黄色発光によって得る方法が用いられている。しかし、この方法で得られた白色光は、緑色や赤色成分が不足するため演色性の不足が欠点として挙げられている。その対策として挙げられている方法は、光の三原色である赤・緑・青色をそれぞれ発光する蛍光体を用いて白色を得る方法である。しかしこの方法でも3種類の蛍光体間でそれぞれの光を吸収してしまう発光効率の低下や複数の蛍光体を用いることによるコストが問題視されている。このため、単一の蛍光体から白色発光を得るための開発が求められている。このような蛍光体には母体結晶と付活剤、それぞれの発光を合わせて白色を得るものや、複数の発光中心を用いて白色を得る蛍光体の報告例はあるが、1種類の付活剤から白色発光を得る蛍光体の報告例はほとんどない。我々は、蛍光体の母体結晶としても報告例の多いアルミン酸ストロンチウムの1つ、 SrAl_2O_9 をゾル-ゲル法を用いて合成し^{1),2)}、付活したEuイオンを異なる価数で母体結晶中に混在させ、それぞれのイオンから得られる発光色を合わせて白色光を得られることをすでに報告している³⁾。本研究では、より演色性の高い白色発光を得ることを目的とし、焼成温度および焼成時間が及ぼす蛍光特性への影響について検討を行った。

2. 提案手法

本研究で提案する1種類の付活剤からより演色性の高い白色発光を得るための手法としては、母体結晶内に付活したEuイオンを一部だけ還元し、異なる価数のEuイオンを母体結晶内に混在させることで、 Eu^{2+} イオンから得られる青～緑色、 Eu^{3+} イオンから得られる赤色の発光色を組み合わせ、白色発光を得る手法で

ある。この手法により、付活剤を多種類用いることなく演色性の高い白色光を得られれば、合成法の簡便化・効率化および低コスト化が可能であると考えられる。

3. 実験方法および測定方法

硝酸ストロンチウム6.68g、硝酸アルミニウム九水和物11.48gおよび尿素54.60gをそれぞれ加えた混合溶液80mLを調製した。初期Eu/Sr原子比が0.04となるように酸化ユウロピウムを添加後、80°Cで16時間以上攪拌を行い、 Eu^{3+} 付活アルミン酸ストロンチウムゲルを得た。この試料を水洗およびろ過した後、400°Cで2時間加熱、その後、管状炉を用いて、1200～1400°Cの空気雰囲気下で0.5～3時間焼成後、粉碎を行い、Eu付活アルミン酸ストロンチウムを得た。得られた試料の蛍光特性は分光蛍光光度計 (日立製 F-4500) および輝度計 (トプコンテクノハウス製 BM-7A) を用いて検討した。得られた励起・発光スペクトルの相対発光強度の算出には、YAG:Ceに455 nmの励起光を照射した際の550 nmの発光強度を用いた。

4. 実験結果および検討

図1に焼成時間0.5 hにおいて、焼成温度を変化させて得られた蛍光体の発光スペクトルを示す。励起波長365nmに対し、全ての焼成温度において、 Eu^{3+} イオンの $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 遷移を示す589 nmおよび $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 遷移を示す612 nmなどの橙～赤色を示す発光ピークがそれぞれ確認された。さらに、490 nm付近に Eu^{2+} イオンの $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ 遷移を示す青～緑色の発光ピークも確認された。これより、得られた試料が価数の異なるEuイオンをそれぞれ発光中心とした蛍光特性を持つことが確認された。また、焼成温度の上昇に伴う Eu^{2+} イオンの発光ピーク強度の上昇および Eu^{3+} イオンの発光ピーク強度の減少傾向から、付活した Eu^{3+} イオンが、0.5 hという比較的短い時間で、空気雰囲気下の焼成により Eu^{2+} イオンに還元され、還元される量は焼成温

Synthesis of Strontium Aluminate Phosphor which Emits White Light with only Europium as the Emission center

Kentaro MORI, Naoki OSAKA, Takeshi TOYAMA and Yoshiyuki KOJIMA

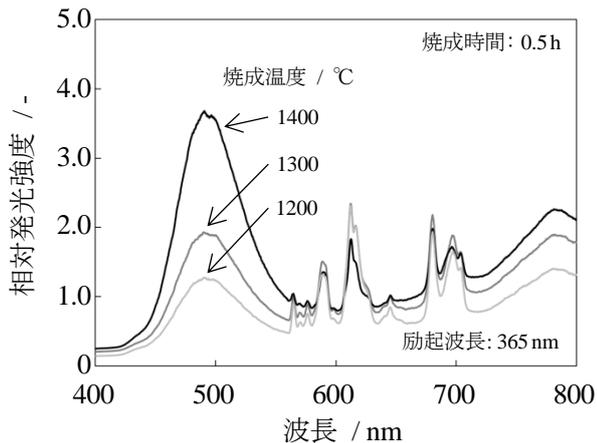


図1. 焼成温度を変化して得られた蛍光体の発光スペクトル

度に依存する可能性が示唆された。

さらに Eu^{3+} イオンと Eu^{2+} イオンの存在割合を調整し、演色性の高い白色発光を得るため、焼成時間を変化させて検討を行った。図2に焼成時間を変化させて得られた試料の発光スペクトルを示す。励起波長 365nm に対し、得られた発光スペクトルでは、焼成時間 2h までは、 Eu^{2+} イオンの発光ピークが増加し、それ以上では減少した。これより、焼成時間を延長することにより、 Eu^{2+} イオンへの還元反応は進行することが確認された。しかし、 3h 以上においては、スペクトル全体の発光強度の低下が確認されたため、還元反応の進行による変化ではなく、母体結晶の変化に伴う蛍光特性への影響が示唆された。

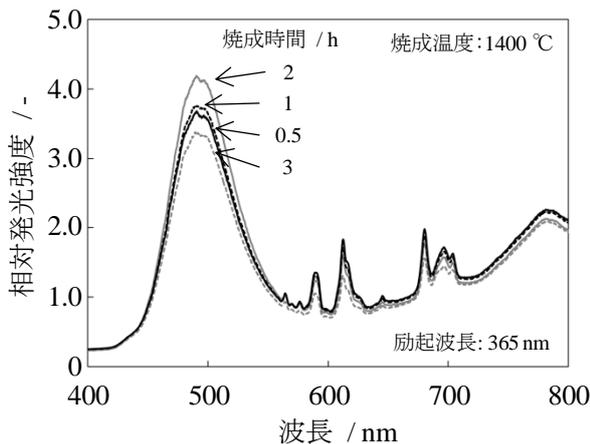


図2. 焼成時間を変化して得られた蛍光体の発光スペクトル

図3に得られた試料に、紫外線(UV)ランプを用いて 365nm のUVを照射した際に得られたCIT色度図を示す。焼成時間 $0.5, 1, 2, 3\text{h}$ の順に、CIT色度図の座標はそれぞれ $(0.34, 0.34)$ 、 $(0.33, 0.34)$ 、 $(0.31, 0.34)$ 、 $(0.29, 0.34)$ に対応した発光色が得られた。CIT色度図上において

$(0.33, 0.33)$ の座標が白色点と呼ばれる座標であり、焼成温度 1h において最も白色点に近い発光色が得られた。また、焼成温度の変化により、色調の調整も可能であることが確認された。

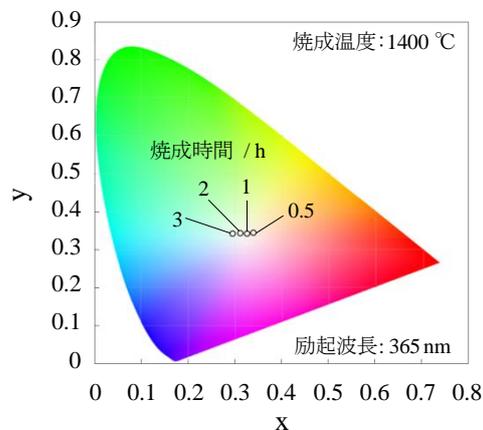


図3. 焼成時間を変化して得られた蛍光体のCIT色度図

5. まとめ

□本研究では、 Eu 付活アルミン酸ストロンチウム蛍光体の焼成温度および焼成時間がおおよぼす蛍光特性への影響について主に検討を行った結果、以下の結果が得られた。

- 1) これまでより短い 0.5h の焼成時間において、空気雰囲気下 1200°C 以上の焼成により、母体結晶内の Eu^{3+} イオンの一部は Eu^{2+} イオンへ還元され、価数の異なる発光中心が混在する蛍光体を得られた。
- 2) 合成条件：焼成温度 1400°C 、焼成時間 1h において、 365nm のUVの照射に対して最も白色点に近い発光が観測される蛍光体を得られ、その合成条件を調整することで、発光色の色調も制御できることが確認された。

参考文献

- 1) Marcos V. dos S. Rezende et al, "Optical properties of Pr and Eu-doped $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$: A theoretical study", Optical Materials, 48 (2015) p.105-109.
- 2) V. Singh et al., "Preparation, luminescence and defect studies of Eu^{2+} -activated strontium hexa-aluminate phosphor prepared via combustion method", Journal of Solid State Chemistry, 179 (2006) p.2589-2594.
- 3) 森健太郎 大坂直樹 遠山岳史 小嶋芳行, 白色発光するユウロピウム付活アルミン酸ストロンチウム蛍光体の合成, 無機マテリアル学会 第139回 学術講演会講演要旨集, 2019年, pp.50-51.