

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 蛍光体の色相制御

日大生産工 ○森 健太郎 元日大生産工 (応化) 飯田 卓也 日大生産工 大坂 直樹
日大生産工 山根 庸平 日大生産工 中釜 達朗
日大・理工 遠山 岳史 日大・理工 小嶋 芳行

1. まえがき

近年、発光ダイオード (LED) は幅広い分野に用いられている。特に白色LEDは一般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。その発光の仕組みは、青色LEDで発せられた青色とその光を励起光とする黄色蛍光体による黄色との組み合わせで白色光とする方法が一般的であり、他に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利用して白色光を得る方法が用いられている。しかし、これらの方法で得られた白色光は、演色性や発光効率の低さが問題視されている。そのため、単一の蛍光体から白色光が得られる蛍光体の開発が求められている。その報告例として、母体結晶と付活剤、それぞれの発光を合わせて白色光を得るものや、2種類以上の発光中心を用いて白色光を得るものはあるが、1種類の付活剤から白色光を得る蛍光体の報告例はほとんどない。筆者らは、蛍光体の母体結晶として報告例の多いアルミン酸ストロンチウムをゾル-ゲル法を用いて合成し^{1),2)}、その際に付活したEuイオンを異なる価数で混在させ、それぞれのイオンから得られる発光色によって白色光が得られることをすでに報告している³⁾。本研究では、この白色発光蛍光体の使用用途の拡大を目指した発光色の色相制御を目的とし、焼成温度と付活剤の添加量が及ぼす白色光の色相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、色相制御をしながら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、Eu²⁺イオンから得られる青～緑色、Eu³⁺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。その際、Eu²⁺イオン

とEu³⁺イオンの存在比率を変えることにより色相の制御も試みる。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6.68 g, 硝酸アルミニウム九水和物11.48 gおよび尿素54.60 gをそれぞれ加えた混合溶液80 mLを調製した。初期Eu/Sr原子比が0.002~0.010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、Eu³⁺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後、電気炉を用いて400°Cで2時間加熱、その後、管状炉を用いて1100~1400°Cにて空気雰囲気下で2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)を用いて検討した。得られた発光スペクトルはYAG:Ceの発光強度と比較し、相対発光強度を算出した。さらに、試料から得られる発光色のCIE色度図は輝度計(トプコンテクノハウス製BM-7A)を用いて評価した。

4. 実験結果および検討

図1に焼成温度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365 nmに対し、全ての焼成温度において、490 nm付近にEu²⁺イオンの4f⁶ 5d¹→4f⁷遷移を示す青～緑色の発光ピークが確認され、Eu³⁺イオンの⁵D₀→⁷F₁遷移を示す589 nmおよび⁵D₀→⁷F₂遷移を示す613 nmの発光ピークもそれぞれ確認された。これは、合成時に付活されたEu³⁺イオンが、焼成時にEu²⁺イオンに還元され、Euイオンが異なる価数の状態で混在することを示すと考えられる。また、焼成温度の上昇に伴い、還元反応が進行したことも考えられる。図2に

Hue Control of Europium Doped Strontium Aluminate Phosphor
Emitting White Light

Kentaro MORI, Takuya IDA, Naoki OSAKA, Yohei YAMANE,
Tatsuro NAKAGAMA, Takeshi TOYAMA and Yoshiyuki KOJIMA

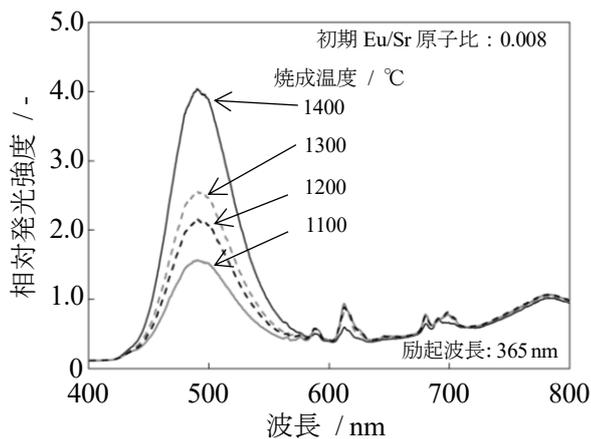


図1. 焼成温度を変化させて得られた蛍光体の発光スペクトル

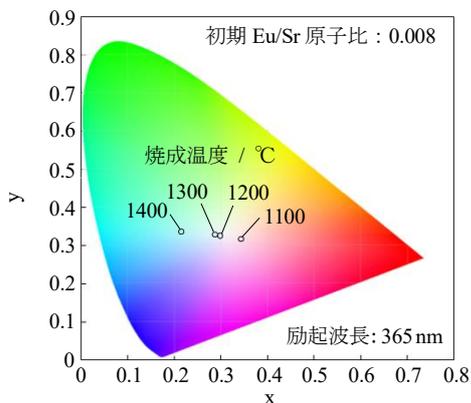


図2. 焼成温度を変化させて得られた蛍光体の CIE 色度図

焼成温度を変化させて得られた蛍光体の CIE 色度図を示す。得られた CIE 色度図の結果より、発光色は、1100°C の色度座標(0.34, 0.32)が示す白色から、1400°C の(0.21, 0.34)が示す薄い青緑色へと変化した。これは、焼成温度の上昇に伴い、図1で示された、青緑色のピーク強度が増加したことが原因と考えられる。さらに、白色発光の色相を赤色側に変化させるため、焼成温度1100°Cにおいて初期Eu/Sr原子比を変化させて検討を行った。図3に初期Eu/Sr原子比を変化させて得られた試料の発光スペクトルを示す。得られた発光スペクトルでは、初期Eu/Sr原子比の増加に伴い、0.006まではEu²⁺イオンの発光である490 nm付近のピーク強度が増加し、それ以降は減少した。それに対しEu³⁺イオンの発光である613 nm付近のピーク強度は、初期Eu/Sr原子比の増加に伴い増加傾向を示した。また、これらの試料の CIE 色度図から、初期Eu/Sr原子比の増加に伴い、座標が(0.20, 0.29)から(0.35, 0.32)まで移動したことが確認された。これは、発光色が薄青色から白色を経由して薄赤色へと色相が幅広く変化したことを示す。

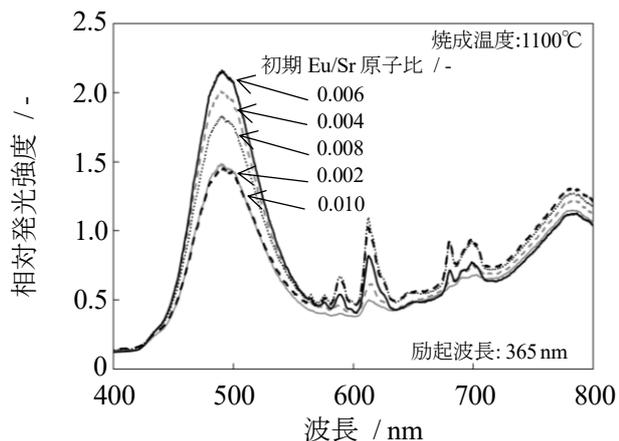


図3. 初期Eu/Sr原子比を変化させて得られた蛍光体の発光スペクトル

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初期Eu/Sr原子比がおよぼす発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) 空気雰囲気下での焼成により、母体結晶内の一部のEu³⁺イオンはEu²⁺イオンへ還元され、焼成温度の上昇に伴い還元反応は進行した。
- 2) 初期Eu/Sr原子比の増加に伴い、Eu²⁺イオンとEu³⁺イオンの存在比率が変化することで、発光色の色相は大幅に変化した。
- 3) 焼成温度や初期Eu/Sr原子比の調整により、Eu²⁺イオンに由来する青緑色の発光およびEu³⁺イオンに由来する赤色の発光の割合が変化し、365 nmのUVの照射に対して、赤色を帯びた白色から青緑色を帯びた白色へと、発光色の色相を制御することが可能であった。

参考文献

- 1) Marcos V. dos S. Rezende et al, "Optical properties of Pr and Eu-doped SrAl₁₂O₁₉: A theoretical study", *Optical Materials*, 48 (2015) p.105-109.
- 2) V. Singh et al. , "Preparation, luminescence and defect studies of Eu²⁺-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.