

幅広い色相を示すユウロピウム付活アルミン酸ストロンチウム 白色蛍光体の合成

日大生産工 ○森 健太郎 日大生産工 大坂 直樹 日大生産工 山根 庸平
日大・理工 遠山 岳史 日大・理工 小嶋 芳行

1. まえがき

これまで長年一般的な照明器具として用いられてきた白熱電球等の代替照明器具として、省エネルギーな発光ダイオード (LED) は、現在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るが、この方法の場合、緑色と赤色の成分が不足しているため疑似白色とも呼ばれ、演色性の低さが問題視されている。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るが、この方法では複数の蛍光体を別々に合成する必要がある。筆者らは、一度の合成で得られる複数の蛍光体から、白色光を得る報告を行っている¹⁾。この報告では、得られた複数の母体結晶のうち、一部の母体結晶のアルミン酸ストロンチウム内にて、Euイオンの一部が還元されることで、蛍光材料の中で、2価と3価が混在し、それぞれの発光色が青緑色と赤色のため、白色発光が得られた事を明らかにした。そのため、この2種類のイオンの発光強度を調整することで、白色も含めた幅広い色相の蛍光体を合成し、その使用用途も拡大できると考えた。本研究では、アルミン酸ストロンチウムを母体結晶とした蛍光体の使用用途の拡大を目指した色相制御を目的とし、発光特性に及ぼす焼成温度と付活剤の添加量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、複数の母体結晶を用いて、1種類の付活剤から価数の異なる発光を、色相制御をしながら得るための手法としては、ある母体結晶内に付活したEuイオンを還元し、異なる価数のEuイオンを蛍光材料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、幅広く色相制御を行う手法である。その際、Eu²⁺イオンとEu³⁺イオンの存在比率を変えることや焼成温度を変化させることで色相の制御を試みる。この手法により、付活剤を多種類用いることなく幅広い色相制御が行えれば、合成法の簡便化・効率化・低コスト化が行えた上で、利用用途の拡大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0.004～0.008となるように酸化ユウロピウムを添加後、80℃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℃で2時間加熱、その後、管状炉を用いて1200～1400℃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に初期Eu/Sr原子比0.006において、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、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、全ての焼成温度において確認され、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

Synthesis of White Emitting Phosphor of Europium Doped Strontium Aluminate
Showing the Wide Range of Hues

Kentaro MORI, Naoki OSAKA, Yohei YAMANE,
Takeshi TOYAMA and Yoshiyuki KOJIMA

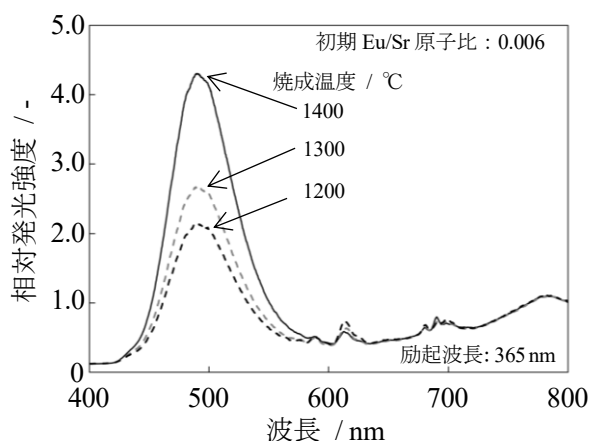


図1. 焼成温度を変化させて得られた蛍光体の発光スペクトル

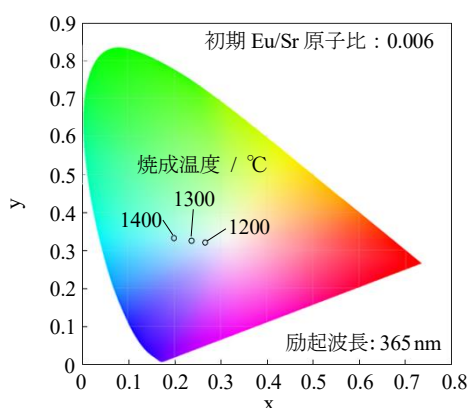


図2. 焼成温度を変化させて得られた蛍光体のCIE色度図

状態で発光した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、特に1400℃において、最も還元されたことも示していると考えられる。図2に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、1200℃の色度座標(0.27, 0.32)が示す白色に近い薄い青色から、1400℃の(0.20, 0.33)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、 Eu^{2+} イオン由来の青緑色のピーク強度が増加したことが色相の変化の原因と考えられる。さらに、発光色の色相を変化させるため、最も白色に近い発光色であった焼成温度1200℃において、初期Eu/Sr原子比を変化させて検討を行った。得られた試料の発光スペクトルからは、初期Eu/Sr原子比の変化に伴い、主に Eu^{2+} イオンの発光である490 nm付近のピーク強度の変化が確認された。図3に初期Eu/Sr原子比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、初期Eu/Sr原子比0.004の

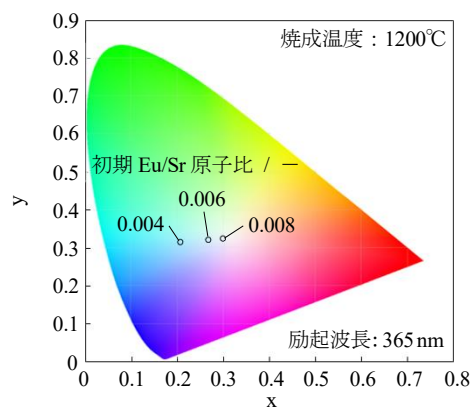


図3. 初期Eu/Sr原子比を変化させて得られた蛍光体のCIE色度図

色度座標(0.20, 0.32)が示す薄青緑色から、初期Eu/Sr原子比0.008の色度座標の(0.30, 0.33)が示す白色に近い色へと変化した。これは、発光色が薄青緑色から白色に近い色まで色相が変化したことを示す。

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) 空気雰囲気下での焼成により、母体結晶内の一部の Eu^{3+} イオンが Eu^{2+} イオンへ還元され、焼成温度の上昇に伴いこの還元反応が進行することで、発光色の色相は青緑色側へ変化した。
- 2) 初期Eu/Sr原子比の変化に伴い、 Eu^{2+} イオンと Eu^{3+} イオンの存在比率が変化することで、発光色の色相は変化した、薄青緑色から白色付近まで変化した。
- 3) 焼成温度や初期Eu/Sr原子比の調整により、 Eu^{2+} イオンに由来する青緑色の発光および Eu^{3+} イオンに由来する赤色の発光の割合が変化した、励起波長365 nmの照射に対して、白色に近い青色から薄青緑色へと、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) K. Mori, et al, "Novel White Emitting Phosphors Composed of Two Types of Strontium Aluminate and Eu Ions Obtained in a Single Synthesis", Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, Vol.31, No.429 (2024) pp.69-76.