

青色光励起赤色蛍光体

中山 享* 石川 千尋** 辻 久巳*** 塩見 正樹*** 朝日 太郎****

Blue Light Excitation Red Phosphor

Susumu NAKAYAMA* Chihiro ISHIKAWA** Hisami TSUJI*** Masaki SHIOMI*** Taro ASAHI****

Phosphors of the composition of $\text{Na}_3(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Na}(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{SiO}_4$, $\text{Na}_3(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{Si}_3\text{O}_9$, $\text{Na}_5(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{Si}_4\text{O}_{12}$ and $\text{Na}_9(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{Si}_6\text{O}_{18}$ were prepared by the conventional solid state reaction method. Blue excited red fluorescence characteristics were observed in all compositions. The strongest fluorescent intensity was observed in the composition of $\text{Na}_3(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{Si}_2\text{O}_7$.

1. 緒 言

液晶テレビにはバックライト光源が必要であり、冷陰極管光源が用いられて来たが、最近では LED 光源を用いることが多くなっている。従来の冷陰極管光源から LED 光源に変えると、①消費電力の大幅な低減、②有害物質の水銀の除去、③冷陰極管光源からの紫外線除去などのメリットがある。LED 光源としては、黄色蛍光体 ($\text{Ce} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) に青色 LED 光を照射して疑似白色光を得るタイプがまず用いられているが、液晶バックライトユニットの用途では色の再現性に問題があるとされている。その問題を解決するために、自然な白色が得られる赤色蛍光体 ($\text{CaAlSiN}_4 : \text{Eu}$) と緑色蛍光体 ($\beta\text{-Sialon} : \text{Eu}$) を青色 LED 光で照射するタイプが検討されている。しかしながら、 $\text{Ce} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 系蛍光体は、高温特性がやや悪く、特許面で大きな制約がある。一方、高温特性が改善され、特許上の制約のない窒化物蛍光体については、使用する原料が高価、使用装置も特殊で高価などの問題がある。そこで、我々は上記の問題を解決できる青色光励起の新規窒化物蛍光体の開発に取り組んでいる。例えば、蛍光体の母剤としての報告

例も数多い^[1-3] アパタイト型希土類-ケイ酸では、酸化物原料が白色である La と Gd を用いた場合に、蛍光元素の Eu によって赤色に光る蛍光スペクトルが観測される。この場合の励起波長は 394 nm で青色光より短い波長である。このランタン-ケイ酸塩とガドリニウム-ケイ酸塩を蛍光体の母材とし、発光元素に Eu と Tb を用い、青色光励起蛍光特性について検討を行ったところ、蛍光元素に Eu を用いた場合、465nm の青色光での励起でも 580nm 付近と 620nm 付近の赤色発光の蛍光スペクトルが観測された。しかしながら、その蛍光強度は実用化が難しいレベルである。蛍光元素に Tb を用いた場合、465 nm の青色光での励起で 544nm 付近に蛍光ピークを持つ緑色蛍光体が得られた。その蛍光強度は、実用化されている 254nm 励起で最も高い蛍光強度を有する $\text{Mn} : \text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 系よりも高い蛍光強度 (254nm 励起) が得られている。一方、465nm の青色光で励起した時に強い赤色の蛍光が得られるナトリウム-イットリウム-シリケート系セラミックスが最近報告されている^[4]。 $\text{Ce} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 系黄色蛍光体を用いた白色 LED が持つ赤味が足りないという問題点を、この蛍光体は解決できる可能性を秘めている。そこで、本研究

平成 30 年 10 月 1 日受付 (Received October 1, 2018)

*新居浜工業高等専門学校生物応用化学科 (Department of Applied Chemistry and Biotechnology, National Institute of Technology, Niihama College, Niihama, 792-8580, Japan)

**新居浜工業高等専門学校専攻科生物応用化学専攻 (Applied Chemistry and Biotechnology Program, Advanced Engineering Course, National Institute of Technology, Niihama College, Niihama, 792-8580, Japan) 現所属 : 丸住製紙株式会社、四国中央市 (Present address : Marusumi Paper Co., Ltd, Shikokuchuo, 799-0196, Japan)

***新居浜工業高等専門学校エンジニアデザイン教育センター (Engineering design education center, National Institute of Technology, Niihama College, Niihama, 792-8580, Japan)

****新居浜工業高等専門学校環境材料工学科 (Department of Environmental Materials Engineering, National Institute of Technology, Niihama College, Niihama, 792-8580, Japan)

ではこのナトリウム－イットリウム－シリケート系蛍光体の組成と蛍光特性について検討を行った。

2. 実験

2-1 $\text{Na}_3(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{Si}_2\text{O}_7$ の試料作製

セラミックス母材 ($\text{Na}_3\text{YSi}_2\text{O}_7$ 組成物) の出発原料には、 Na_2CO_3 、 Y_2O_3 、 SiO_2 を用い、蛍光元素には Eu_2O_3 を用いた。蛍光元素は $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_2\text{O}_3 = 0.97 : 0.03$ の割合で添加した。ボールミル (ポリプロピレン容器とジルコニアボール) にて、20 g の配合物に適量のイオン交換水を加えて 20 時間湿式混練を行った。混練後、100℃で乾燥し、乳鉢で粉碎した後、蓋付きアルミナ坩堝 (ニッカー、SSA-H) に詰め、大気雰囲気中 1200℃にて 2 時間熱処理を行った。

2-2 $\text{Na}(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{SiO}_4$ 、 $\text{Na}_3(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{Si}_3\text{O}_9$ 、 $\text{Na}_5(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{Si}_4\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_9(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{Si}_6\text{O}_{18}$ の試料作製

$\text{Na}_3\text{YSi}_2\text{O}_7$ 組成物以外に知られているナトリウム－イットリウム－シリケート系セラミックス、 NaYSiO_4 組成物、 $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$ 組成物、 $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ 組成物、 $\text{Na}_9\text{YSi}_6\text{O}_{18}$ 組成物についても、2-1 の方法で試料調製した後、それぞれ大気雰囲気中 1350℃、1200℃、1140℃、1060℃にて 2 時間熱処理を行った。

2-3 各種測定

得られた粉末試料は、X 線回折装置 (リガク、MiniFlex II) により、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて $2\theta = 10^\circ \sim 70^\circ$ の範囲で測定し、母材が目的の結晶構造になっているか、蛍光元素が母材に固溶しているかを確認した。分光蛍光光度計 (日本分光、FP-6500) を用いて、得られた粉末試料の蛍光スペクトルと励起スペクトルを測定した。測定条件は、感度:low、励起バンド幅:1nm、蛍光バンド幅:1nm、レスポンス:0.5 sec とした。

3. 結果及び考察

3-1 $\text{Na}_3(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{Si}_2\text{O}_7$ の蛍光特性

X 線回折 (XRD) 結果を Fig.1 に示す。●印は $\text{Na}_3\text{YSi}_2\text{O}_7$ に帰属するピークを示しており、作製した試料は、目的の物質が得られていることがわかった。

Fig.2 に示すように、試料を 254 nm の励起光で測定した蛍光スペクトルには 613nm 付近に最も強い蛍光ピークが観測された。その 613nm にて励起スペクトルを測定した結果を、Fig.3 に示す。395 nm、465 nm、534nm で励起ピークが観測された。そこで、それら 3 つの波長 (395 nm、465 nm、534 nm) で励起光として再度蛍光スペクトルを測定した結果 (Fig.2)、465 nm と 534 nm で励起した場合に 613nm 付近で最も強い蛍光ピークが観測された。

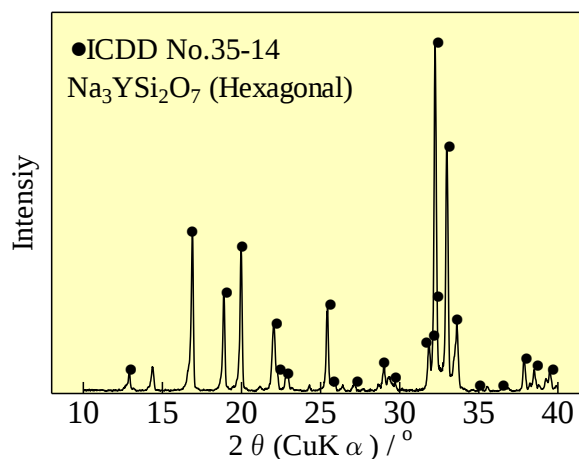


Fig.1 $\text{Na}_3(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{Si}_2\text{O}_7$ 組成物の XRD.

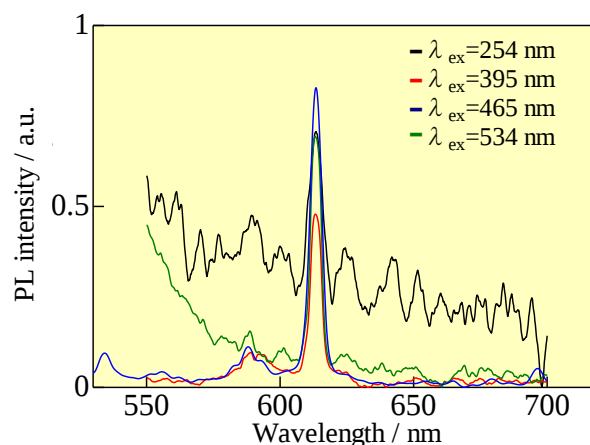


Fig.2 $\text{Na}_3(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{Si}_2\text{O}_7$ 組成物の蛍光スペクトル.

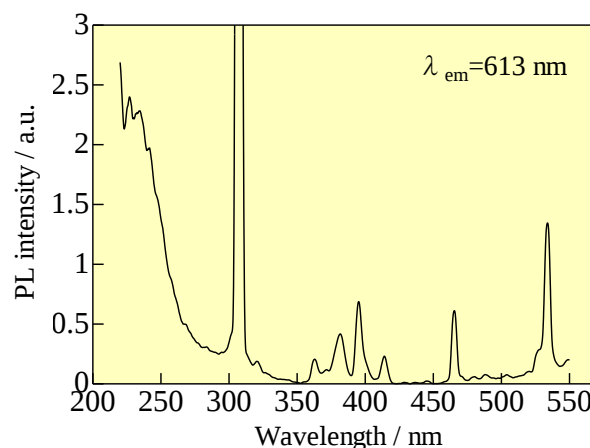


Fig.3 $\text{Na}_3(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{Si}_2\text{O}_7$ 組成物の励起スペクトル.

3-2 $\text{Na}(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{SiO}_4$ 、 $\text{Na}_3(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{Si}_3\text{O}_9$ 、 $\text{Na}_5(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{Si}_4\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_9(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{Si}_6\text{O}_{18}$ の蛍光特性

Fig.4、5、6、7 に、それぞれ $\text{Na}(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{SiO}_4$ 組成物、 $\text{Na}_3(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{Si}_3\text{O}_9$ 組成物、 $\text{Na}_5(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{Si}_4\text{O}_{12}$ 組成物、

$\text{Na}_9(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{Si}_6\text{O}_{18}$ 組成物の XRD 結果を示す。すべて目的の化合物が得られていることがわかった。

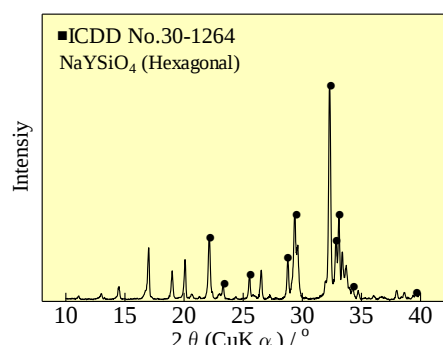


Fig.4 $\text{Na}(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{SiO}_4$ 組成物の XRD.

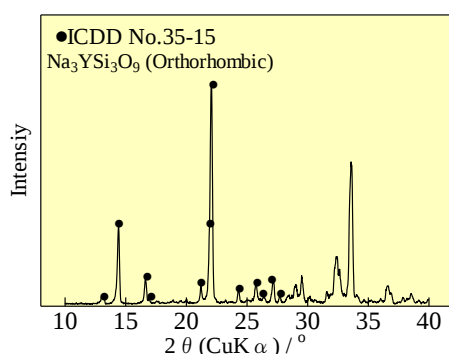


Fig.5 $\text{Na}_3(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{Si}_2\text{O}_7$ 組成物の XRD.

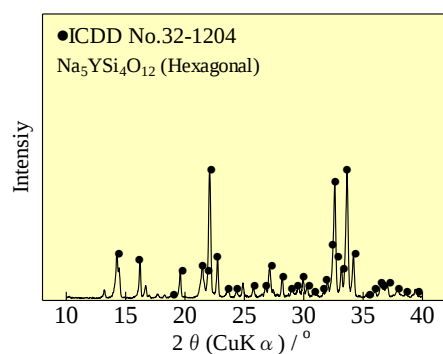


Fig.6 $\text{Na}_5(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{Si}_4\text{O}_{12}$ 組成物の XRD.

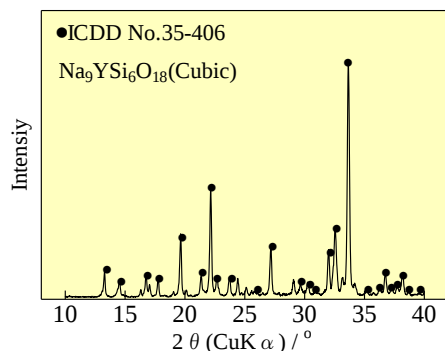


Fig.7 $\text{Na}_9(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{Si}_6\text{O}_{18}$ 組成物の XRD.

3-1 と同様に、まず 254nm の励起光で蛍光スペクトルを測定した結果を、Fig.8、9、10、11 に示す。それぞれの最も強い蛍光強度の得られた蛍光ピーク波長 ($\text{Na}(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{SiO}_4$ 組成物では 613 nm、 $\text{Na}_3(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{Si}_2\text{O}_7$ 組成物では 614 nm、 $\text{Na}_5(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{Si}_4\text{O}_{12}$ 組成物では 611 nm、 $\text{Na}_9(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{Si}_6\text{O}_{18}$ 組成物では 613 nm) にて励起スペクトルを測定したところ、 $\text{Na}(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{SiO}_4$ 組成物では 395 nm、466 nm、534 nm、 $\text{Na}_3(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{Si}_2\text{O}_7$ 組成物では 395 nm、465 nm、535 nm、 $\text{Na}_5(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{Si}_4\text{O}_{12}$ 組成物では 396 nm、470 nm、533 nm、 $\text{Na}_9(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{Si}_6\text{O}_{18}$ 組成物では 396 nm、464 nm、535 nm で励起ピークが観測された。さらに、各試料で観測されたそれぞれの励起ピーク波長を励起光として、再度蛍光スペクトルを各サンプルで測定した。(Fig.8、9、10、11) 254 nm 以外の励起波長でも、 $\text{Na}(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{SiO}_4$ では 613 nm 付近で、 $\text{Na}_3(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{Si}_2\text{O}_7$ では 614 nm 付近で、 $\text{Na}_5(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{Si}_4\text{O}_{12}$ では 611 nm 付近で、 $\text{Na}_9(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{Si}_6\text{O}_{18}$ では 613 nm 付近で最も強い蛍光ピークが観測された。

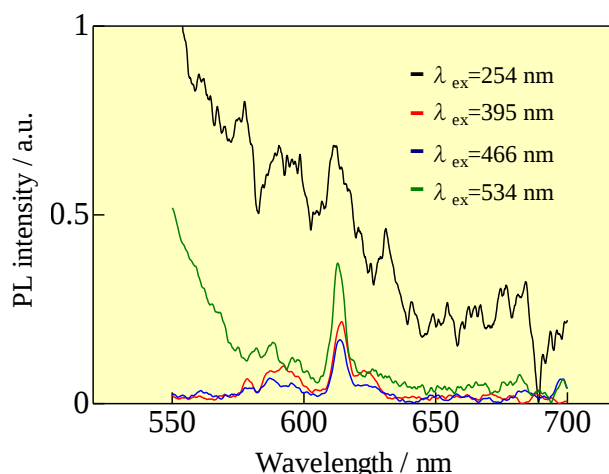


Fig.8 $\text{Na}(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{SiO}_4$ 組成物の蛍光スペクトル.

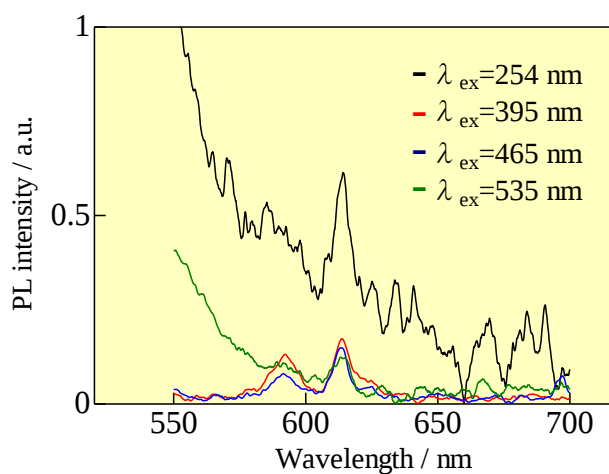
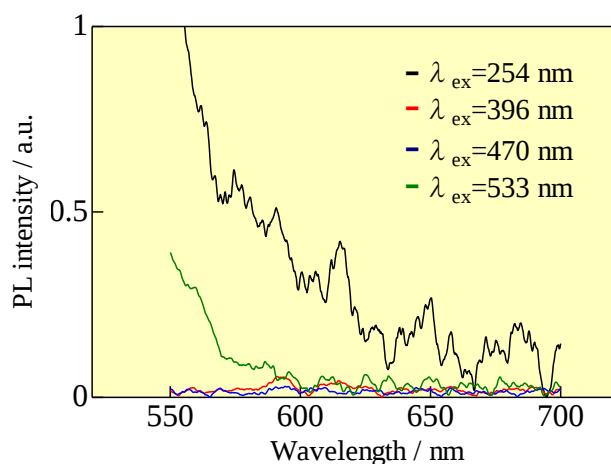
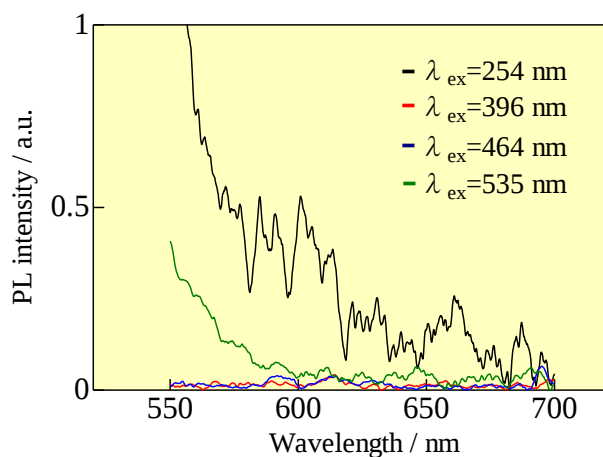


Fig.9 $\text{Na}_3(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{Si}_2\text{O}_7$ 組成物の蛍光スペクトル.

Fig.10 $\text{Na}_5(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{Si}_4\text{O}_{12}$ 組成物の蛍光スペクトル.Fig.11 $\text{Na}_9(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{Si}_6\text{O}_{18}$ 組成物の蛍光スペクトル.

参考文献

- [1] X. M. Han, J. Lin, R. B. Xing, J. Fu, S. B. Wang, Y. C. Han, "Preparation, patterning and luminescent properties of oxyapatite $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_6)_4\text{O}_2:\text{A}(\text{A}=\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+})$ phosphor films by sol-gel soft lithography", *J. Phys: Condens. Matter*, **15**, 2115 -2121 (2003).
- [2] Y. C. Li, Y. H. Chang, B. S. Tsai, Y. C. Chen, Y. F. Lin, "Luminescent properties of Eu-doped germanate apatite $\text{Sr}_2\text{La}_8(\text{GeO}_4)\text{O}_2$ ", *J. Alloys Compd.*, **416**, 199-205 (2006).
- [3] T. Hirai and Y. Kondo, "Preparation of $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ln}^{3+}$ (Ln = Eu, Tb, Sm) and $\text{Gd}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ln}^{3+}$ (Ln = Eu, Tb) Phosphor Fine Particles Using an Emulsion Liquid Membrane System", *J. Phys. Chem. C*, **111**, 168-174 (2007).
- [4] S. Kousaka, K. Toda, T. Ishigaki, K. Uematsu, M. Sato, "Development of New Red Phosphor $\text{Na}_3\text{YSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ for a White LED", *Key Eng. Mater.*, **421-422**, 360-363 (2010).

4. 結 言

蛍光体母材の出発原料として Na_2CO_3 、 Y_2O_3 (La_2O_3 、 Gd_2O_3) SiO_2 を、蛍光元素として Eu_2O_3 を用い、固相反応法によって、ナトリウム-イットリウム-シリケート系セラミックス青色光励起赤色蛍光体蛍光体を作製した。

1. $\text{Na}_3(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{Si}_2\text{O}_7$ 組成物について、613 nm 付近に最も蛍光強度の強いピークが観測された。その蛍光波長 613 nm で励起スペクトルを測定すると、395 nm、465 nm、534 nm での蛍光ピークが得られた。その 3 つの波長においても蛍光スペクトルを測定した結果、465 nm、534 nm でも 254 nm での測定と同じくほぼ赤色の波長である 615 nm 付近で最も高い強度を示した。
2. $\text{Na}(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{SiO}_4$ 組成物、 $\text{Na}_3(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{Si}_3\text{O}_9$ 組成物、 $\text{Na}_5(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{Si}_4\text{O}_{12}$ 組成物、 $\text{Na}_9(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{Si}_6\text{O}_{18}$ 組成物について、1.と良く似た結果となった。励起波長 465 nm で強い蛍光ピークが観測された。