



東北大学

平成 26 年 9 月 5 日

報道機関 各位

国立大学法人東北大学多元物質科学研究所

## 青色光励起により強い赤色発光を示す 新規シリケート系酸化物蛍光体の開発

### <概要>

国立大学法人東北大学・多元物質科学研究所(所長:河村純一)の垣花真人教授の研究グループは、青色光励起により強い赤色発光を示すシリケート系酸化物蛍光体(注 1)を開発しました。本研究では、これまで緑色蛍光体として知られてきた  $\text{Eu}^{2+}$  賦活カルシウムシリケートに対して、「結晶サイト工学」(注 2)の概念に基づいて  $\text{Eu}^{2+}$  置換サイトを制御することで、酸化物としては初めてとなる実用的な青色光励起・赤色蛍光体を実現しました。本蛍光体は、照明およびバックライト用高演色白色 LED 素子(注 3)への応用が期待されます。

本研究の詳細は、Angewandte Chemie International Edition 誌(John Wiley & Sons, Inc.)に 2014 年 7 月 21 日付けで公表されており、また日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム(9 月 9~11 日:鹿児島大学)および第 75 回応用物理学会秋季学術講演会(9 月 17~20 日:北海道大学)において口頭発表されます。

(お問い合わせ先)

東北大学 多元物質科学研究所

教授 垣花 真人

Mai: ikakihana@tagen.tohoku.ac.jp

Tel: 022-217-5649

准教授 加藤 英樹

Mail: hkato@tagen.tohoku.ac.jp

Tel: 022-217-5651

## 研究背景

近年のエネルギー問題への関心の高まりにより、照明素子としての白色 LED は急速に普及しております。これは、従来の照明素子に比べて、低消費電力、長寿命であり、照明分野での省エネルギー化が期待できるからです。また、同様の理由から、白色 LED は、平面ディスプレイや携帯電話などの液晶パネルのバックライト光源としても広く使用されています。現在、照明用途の白色 LED 素子の多くは、青色 LED と黄色蛍光体 (YAG:Ce) を組み合わせた二波長型と呼ばれるタイプですが、得られる白色光は赤色の光が弱く、照明用光源として使用するには演色性(注 4)が低いという課題があります。これに対して、青色 LED に緑色蛍光体と赤色蛍光体を組み合わせた三波長型白色 LED は、二波長型において不足している緑色および赤色領域の光を補うことができ、高い演色性を実現できます。しかしながら、現在までに青色光照射で強い緑色発光を示す蛍光体は多数報告されていますが、赤色蛍光体については実用的な蛍光体は数種類の窒化物のみに限られています。これらの窒化物蛍光体の合成には特殊な製造工程を必要とするという問題を抱えております。今後、蛍光灯代替など、白色 LED をより多種多様な光源へ利用するためには、より簡便な手法で合成可能な赤色蛍光体が求められています。

## 赤色発光酸化物蛍光体の特徴

本研究において、垣花グループは、青色光励起により深赤色(650nm)で発光するシリケート系酸化物蛍光体  $\text{Ca}_{1.2}\text{Eu}_{0.8}\text{SiO}_4$  を開発しました(図 1)。この蛍光体の母体となる物質は、アルカリ土類金属-シリコン複合酸化物であり、古くからセメント材料の主成分として使用されてきました。この物質に発光イオンである 2 価のユーロピウム( $\text{Eu}^{2+}$ )を高濃度賦活した場合、青色光励起において波長 650nm を中心とする深赤色発光を示し、その発光強度は市販の YAG:Ce<sup>3+</sup> とほぼ同等であります。また、 $\text{Ca}_{1.2}\text{Eu}_{0.8}\text{SiO}_4$  蛍光体は、波長 350~500nm の範囲に強い励起バンドを有しており、市販の紫外および青色 LED によって効率よく励起することができるため、白色 LED 用に適した赤色蛍光体であるといえます。さらに、 $\text{Ca}_{1.2}\text{Eu}_{0.8}\text{SiO}_4$  は、現在市販されている窒化物系赤色蛍光体の製造において不可欠とされる高圧焼成炉のような特殊な設備を必要とせずに合成できるというメリットを有しています。今後、照明用光源を中心に高演色が求められる白色 LED 素子への利用が期待されます。

## 本研究の内容

$\text{Eu}^{2+}$  を少量賦活した  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  が、紫外線励起により強い緑色発光を示すことは、古くから知られてきました。図 2 に示すように、低濃度の  $\text{Eu}^{2+}$  を賦活した  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  蛍光体 ( $\text{Ca}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{SiO}_4$ ) は、励起波長 365nm において、520nm 付近を最大強度とするブロードな緑色発光を示します。これに対して、今回、垣花グループが発見した高濃度の  $\text{Eu}^{2+}$  を賦活した  $\text{Ca}_{1.2}\text{Eu}_{0.8}\text{SiO}_4$  は、波長 365nm で励起した場合でも、最大発光波長を 650nm とする強い赤色発光を示します。

この  $\text{Ca}_{1.2}\text{Eu}_{0.8}\text{SiO}_4$  赤色蛍光体開発には、「結晶サイト工学」の概念を利用した  $\text{Eu}^{2+}$  の置換サイト制御が重要な鍵となっています。 $\text{Eu}^{2+}$  は、 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  の Ca サイトに置換することができます。ここで  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  は、大きく分けて 2 種類の Ca サイト [Ca(1n) および Ca(2n): n=1-3] を有しています(図 3)。Ca(1n) サイトの平均 Ca-O 距離は、Ca(2n) サイトのそれに比べて長くなっています。結合距離が短くなると結晶場(注 5)が強くなるため、 $\text{Eu}^{2+}$  からの発光が長波長化することが一般的に知られています。このことから、 $\text{Eu}^{2+}$  賦活  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  では、 $\text{Eu}^{2+}$  を Ca(2n) サイトに置換することで長波長の発光が得られると期待されます。しかしながら、 $\text{Eu}^{2+}$  イオンは  $\text{Ca}^{2+}$  イオンに比べて大きいため、空間的により広いサイトである Ca(1n) サイトに選択的に置換されます。ここで、 $\text{Eu}^{2+}$  賦活量を多くすると、 $\text{Eu}^{2+}$  の一部は、Ca(2n) サイトにも置換されるだろうと発想しました。実際に、 $\text{Eu}^{2+}$  の賦活量を大きく変化させると発光スペクトルが顕著に変化し、 $\text{Eu}^{2+}$  賦活量が 20mol% ( $\text{Ca}_{1.6}\text{Eu}_{0.4}\text{SiO}_4$ ) 以上になると、長波長発光が発現することがわかりました(図 2)。続いて、リートベルト解析(注 6)により、Ca(1n) および Ca(2n) サイトにおける  $\text{Eu}^{2+}$  占有率について調べてみると、緑色発光を示す低濃度賦

活試料( $\text{Ca}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{SiO}_4$ )では、大半の  $\text{Eu}^{2+}$ は  $\text{Ca}(1n)$ サイトに置換され、 $\text{Ca}(2n)$ サイトへの置換は0.2%程度にとどまっていますが、長波長発光を示す高濃度賦活試料( $\text{Ca}_{1.4}\text{Eu}_{0.6}\text{SiO}_4$  および  $\text{Ca}_{1.2}\text{Eu}_{0.8}\text{SiO}_4$ )では、 $\text{Eu}^{2+}$ は  $\text{Ca}(1n)$ サイトだけでなく、 $\text{Ca}(2n)$ サイトにも2.5~3.5mol%も置換されることが明らかになりました(表 1)。このように、これまで緑色蛍光体として知られていた  $\text{Eu}^{2+}$ 賦活  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  蛍光体に対して、「結晶サイト工学」の概念に基づいて  $\text{Eu}^{2+}$ の置換サイトを制御することで、高強度な赤色発光を得ることに成功しました。

## 今後の課題

今回開発した赤色発光酸化物蛍光体  $\text{Ca}_{1.2}\text{Eu}_{0.8}\text{SiO}_4$  では、 $\text{Eu}^{2+}$ の  $\text{Ca}(2n)$ サイト置換を実現するためにレアメタルである  $\text{Eu}$  を高濃度で使用しています。今後、「結晶サイト工学」を駆使した材料設計を行うことで、 $\text{Eu}$  使用量の低減を実現させることが求められています。

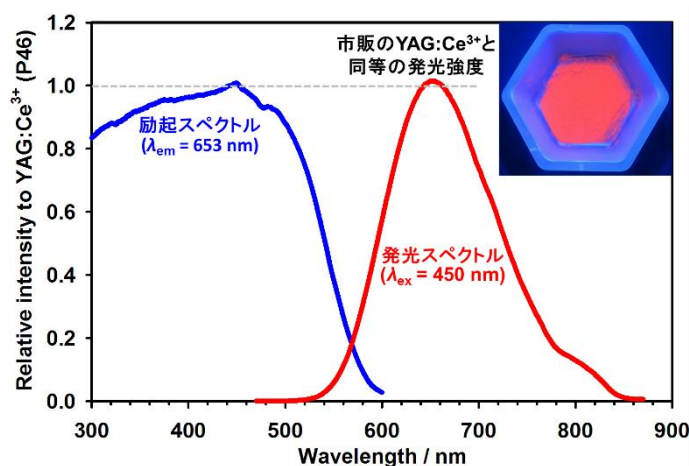


図 1 青色光励起による強い赤色発光を示すシリケート系酸化物( $\text{Ca}_{1.2}\text{Eu}_{0.8}\text{SiO}_4$ ) 蛍光体の励起発光スペクトルおよび外観写真。

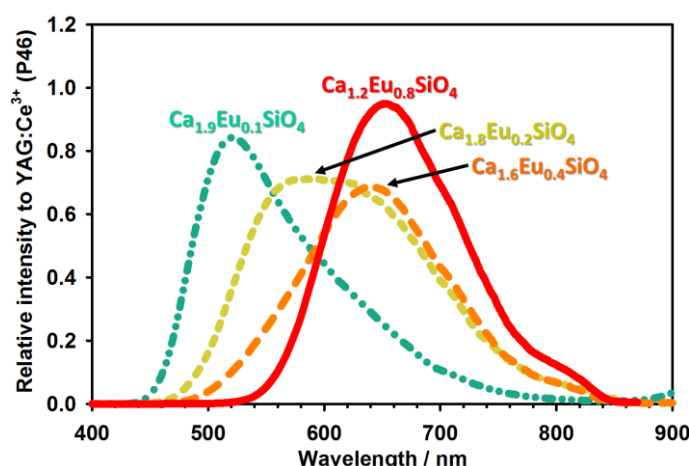


図 2  $\text{Eu}^{2+}$ 賦活量の異なる  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  系酸化物蛍光体の発光スペクトル。

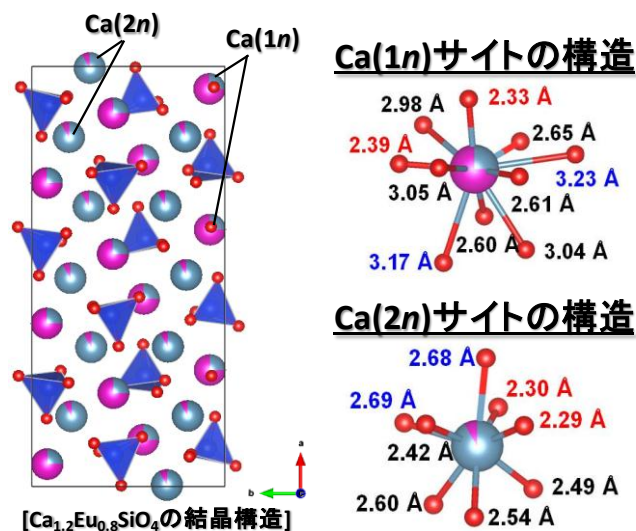


図 3 Ca<sub>1.2</sub>Eu<sub>0.8</sub>SiO<sub>4</sub> 赤色蛍光体の結晶構造(左)と結晶内に含まれる 2 種類の Ca サイトの比較(右)。上記の結晶構造図は結晶構造描画ソフトウェア「VESTA」を用いて作成した[K. Momma & F. Izumi, J. Appl. Crystallogr., 44 (2011) 1272]。

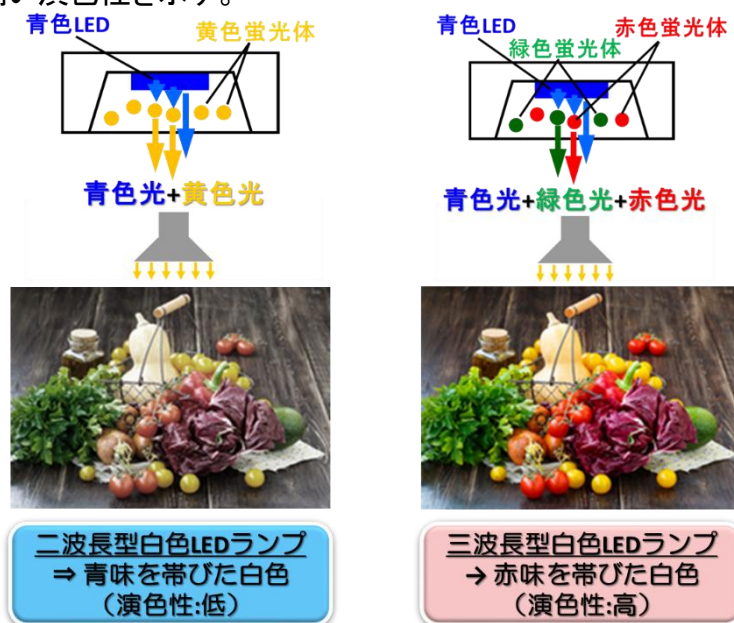
表 1 リートベルト解析から見積もった各試料の Ca(1n)および Ca(2n)サイトにおける Eu<sup>2+</sup> 占有率。

試料名	Eu <sup>2+</sup> 賦活量 (mol%)	Eu <sup>2+</sup> の占有率 (mol%)	
		Ca(1n)サイト	Ca(2n)サイト
Ca <sub>1.9</sub> Eu <sub>0.1</sub> SiO <sub>4</sub>	5.0	4.8	0.2
Ca <sub>1.8</sub> Eu <sub>0.2</sub> SiO <sub>4</sub>	10.0	9.6	0.4
Ca <sub>1.6</sub> Eu <sub>0.4</sub> SiO <sub>4</sub>	20.0	19.2	0.8
Ca <sub>1.4</sub> Eu <sub>0.6</sub> SiO <sub>4</sub>	30.0	27.5	2.5
Ca <sub>1.2</sub> Eu <sub>0.8</sub> SiO <sub>4</sub>	40.0	36.5	3.5

### (用語説明)

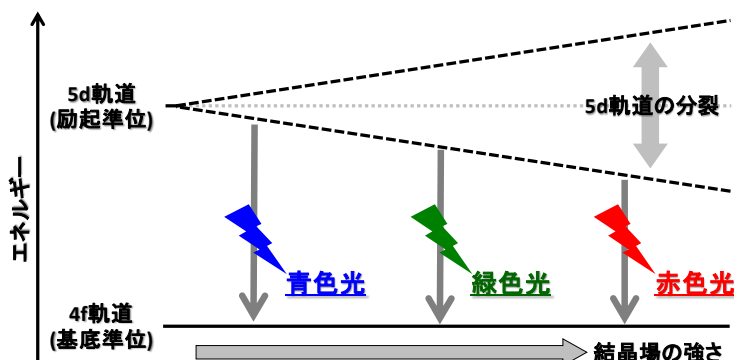
- (注 1) 蛍光体: 光エネルギーを吸収すると、吸収した光よりも長い波長の光を発する機能性材料のこと。蛍光灯や白色 LED、およびプラズマディスプレイなどで使用されている。
- (注 2) 結晶サイト工学: 母結晶においてドーパントが占有すサイトを制御することで、物質の特異な機能を引き出すことができる。蛍光体の物質探索においては、新しい物質探索技術である。
- (注 3) 白色 LED 素子: 下図のような構造を持つ。LED チップからは、青色(約 455nm)光と、青色光が蛍光体によって変換された黄色の光が出る。これは二波長型と呼ばれる白色 LED 素

子である。青色と黄色は補色の関係にあるため交じり合っ白色に見える(下図:左)。これに対して、LEDチップからの青色光とその青色光で励起された2種類の蛍光体からそれぞれ緑色光と赤色光を交わった場合でも白色を作ることできる。この白色LED素子は、三波長型と呼ばれ(下図:右)、二波長型で不足している緑色光と赤色光領域の光成分を補うことができ、高い演色性を示す。



(注 4) 演色性:光源が物体を照らした時に、その物体の色の見え方に及ぼす光源の性質のこと。基準光(CIE 昼光や黒体放射)で照らした時の色の見え方からのずれが小さいほど演色性が高いと言われる。平均演色評価数(Ra)を用いて評価し、基準光と同じ色の見え方の場合は Ra=100 となる。蛍光灯が Ra=84~88 なのに対し、青色LEDと黄色蛍光体(YAG:Ce)を組み合わせた白色LEDは Ra<80 となる。

(注 5) 結晶場:結晶内での中心イオンと周りを囲む他のイオンとが作る静電場の総和である。中心イオンと周囲のイオンとの間の結合距離が短い場合や結合強度が強い場合、結晶場は強くなる。下の図のように、結晶場の強さに応じて5d軌道の分裂幅が増加すると、5d軌道下端のエネルギー準位は低下する。4f軌道(基底準位)から5d軌道(励起準位)に上がった電子が再び4f軌道に戻る場合、電子は4f-5d軌道間のエネルギー差に応じた光を放出する。つまり、結晶場が弱い場合には発光波長は短波長(青色光)となり、結晶場が強い場合には発光波長は長波長(赤色光)となる。



(注 6) リートベルト解析: 試料の粉末 X 線・中性子線回折パターンに対して、結晶構造モデルを与え、その結晶構造パラメーターならびに各種プロファイルパラメーターから算出した回折パターンを用いて最小二乗法によりフィッティングすることで、試料の結晶構造パラメーターを精密化する結晶構造解析法であり、結晶サイトにおける置換率を解析することができる。なお、本研究では解析プログラムとして「RIETAN-FP」[F. Izumi & K. Momma, Solid State Phenom., 130 (2007) 15.]を使用し、結晶構造パラメーターを精密化した。

#### (発表論文)

1. Y. Sato, H. Kato, M. Kobayashi, T. Masaki, D.-H. Yoon, and M. Kakihana: "Tailoring of Deep-Red Luminescence in  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53** (2014) 7756 (<http://dx.doi.org/10.1002/anie.201402520>).

#### (口頭発表)

1. 垣花真人, 加藤英樹, 小林亮, 佐藤泰史: 鉱物をヒントにした新規蛍光体探索: “結晶サイト工学に立脚したアプローチ(招待講演)”, 日本セラミックス協会 第 27 回秋季シンポジウム, 9 月 9 日-11 日, 鹿児島大学・郡元キャンパス.
2. 佐藤泰史, 桑原寛季, 加藤英樹, 小林亮, 垣花真人: “青色光励起が可能なシリケート系赤色蛍光体の発光特性(依頼講演)”, 日本セラミックス協会 第 27 回秋季シンポジウム, 9 月 9 日-11 日, 鹿児島大学・郡元キャンパス.
3. 桑原寛季, 佐藤泰史, 加藤英樹, 小林亮, 垣花真人: “赤色蛍光体  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  の発光特性に与える組成の影響”, 日本セラミックス協会 第 27 回秋季シンポジウム, 9 月 9 日-11 日, 鹿児島大学・郡元キャンパス.
4. 佐藤泰史, 桑原寛季, 加藤英樹, 小林亮, 正木孝樹, 垣花真人: “青色光励起・赤色発光を示す  $\text{Eu}^{2+}$  賦活  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  蛍光体の発光特性”, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 9 月 17 日-20 日, 北海道大学・札幌キャンパス.