

## ユーロピウム添加縮合リン酸塩蛍光体の合成と蛍光特性

(材料設計) 船本 武宏

## 1. 緒言

現在、省エネルギー・高効率化がすすめられている中で、蛍光灯やブラウン管などに代わる白色LEDやプラズマディスプレイなどの照明・表示デバイスへの応用に蛍光体が注目されている。その蛍光体の中でも、希土類イオンを添加した蛍光体が広く用いられている。希土類イオンは、内殻に4f軌道の空軌道を持ち、4f軌道よりもエネルギーが低い外殻の5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup>軌道によって外場から遮蔽されている。この遮蔽効果により、外場からの影響はほとんど受けなため光の吸収・発光スペクトルの線幅は細く鋭くなり、高効率の発光を示す。中でも、ユーロピウムは、橙色や赤色領域での強く鋭い発光スペクトルを示すため、照明・表示デバイスの赤色蛍光体として重要である。特に近年のニーズでは、610nm付近に最大ピークを示すものが求められている。

最近では、蛍光体粉末を分散させたガラスが開発されているが、表面処理時に蛍光体粉末も処理されてしまう。そのため、蛍光体粉末自体の薬品耐性が求められる。

そこで本研究では、母体結晶に化学的に安定で耐熱性のあるリン酸ランタンを用い、発光中心にユーロピウムを用いた。リンと希土類の割合を変えて固相反応法で合成し、オルソリン酸塩および縮合リン酸塩蛍光体の蛍光特性と耐フッ酸性について検討した。

## 2. 実験方法

すべての試料の合成は、固相反応法により行った。La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Eu添加量: 0-4mol%)の粉末を混合し、その混合粉末とH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>をP/(La+Eu)原子比が1、2、3、4、5になるように加え、攪拌する。攪拌後、電気炉にて空気雰囲気下で700°C(昇温速度10°C/min)、20時間反応させてEu<sup>3+</sup>添加リン酸ランタンを得た。得られた試料について以下のような評価を行った。

- ・粉末X線回折装置(XRD)と赤外分光光度計(FT-IR)を用いて試料の組成を評価した。
- ・走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて、粒子の形状とサイズの変化を観察した。
- ・蛍光分光光度計を用いて、励起・蛍光スペクトルの測定を行った。
- ・耐フッ酸性の評価として、5%フッ化水素酸100mlに試料0.2gを浸漬させ、24時間静置後に濾過した。濾過した試料を風乾した後、残存率を求めることで耐性を評価した。

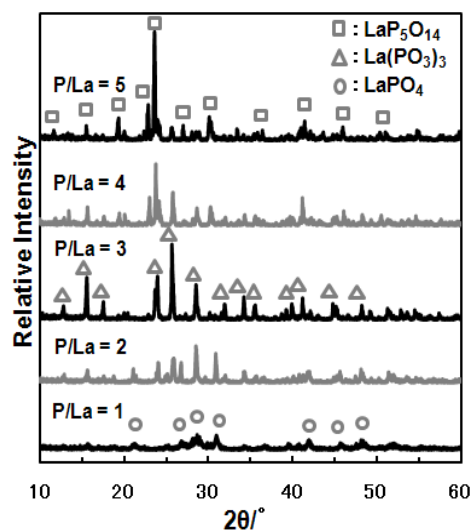


Fig.1. XRD patterns of samples (Eu:0mol%).

### 3. 結果および考察

#### 3.1 組成評価

Fig.1にはXRDの測定結果を示した。XRDはJCPDSカードとの比較により、 $P/(La+Eu)=1, 3, 5$ の試料はそれぞれ単斜晶系  $LaPO_4$ 、斜方晶系  $La(PO_3)_3$ 、斜方晶系  $LaP_5O_{14}$ であることが分かり、 $P/(La+Eu)=2, 4$ の試料はそれぞれ、 $LaPO_4+La(PO_3)_3$ 、 $La(PO_3)_3+LaP_5O_{14}$ が混合したピークを示した。また、FT-IRの測定結果においても、同様の組成を示すピークが見られた。このことから、今回の固相反応法により目的のオルソおよび縮合リン酸ランタンが合成できた。

#### 3.2 形態評価

SEMでの観察により、 $P/(La+Eu)$ が大きくなると粒子サイズが大きくなることが分かった。また、形状は粒状から棒状になった。これは $P/(La+Eu)=1$ の試料は単斜晶系の結晶のみが存在し、それ以外の試料は斜方晶系の結晶が存在するためであると考えられる。

#### 3.3 機能性評価

蛍光特性において、まず励起スペクトルを測定することで吸収効率の良い波長  $254nm$  を励起光に決定した。Fig.2の発光スペクトルでは、短波長側のピークから順に  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2,3,4}$  に一致した。重要なのは、 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (磁気双極子遷移: MD)、 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (電気双極子遷移: ED)である。また、MD/ED比が小さい方が発光色は赤色になり、ニーズに見合う結果になる。 $Eu^{3+}$ の添加量が  $0-4mol\%$ の範囲ですべての試料に濃度消光が見られた。発光強度が最も強いのは  $P/(La+Eu)=2$ の試料であった。またMD/ED比が最大  $1.56$  から  $0.85$  まで減少し、特に  $P/(La+Eu)=3, 4, 5$ の試料でMD/ED比が大きく減少した。これらのことから、単斜晶系オルソリン酸塩では発光強度は強いが、MD/ED比も大きいので橙色に近く、反対に斜方晶系の縮合リン酸塩では発光強度が弱い、MD/ED比が小さいため赤色に近くなった。

耐フッ酸性の結果は Fig.3 に示した。比較対象としてガラスの主成分である  $SiO_2$  を用いた。 $SiO_2$  は残存率  $0\%$  であったのに対して、リン酸塩試料の残存率は最低でも  $71\%$  であった。すべての試料は、

フッ化水素酸に対して高い耐性を示し、オルソリン酸塩( $LaPO_4$ )→ポリリン酸塩( $La(PO_3)_3$ )→ウルトラリン酸塩( $LaP_5O_{14}$ )の順番に耐性が高くなった。

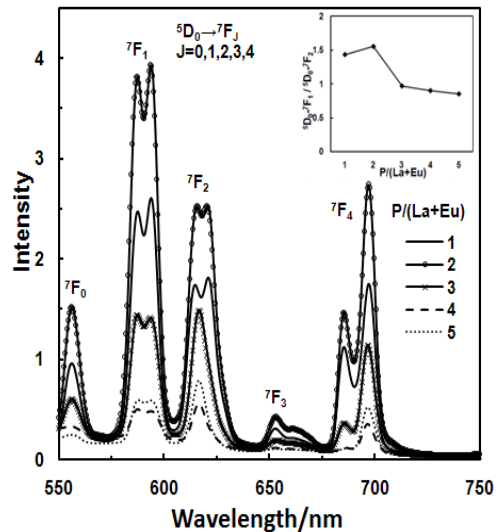


Fig.2. Emission spectra of samples. The inset is  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  ratio.

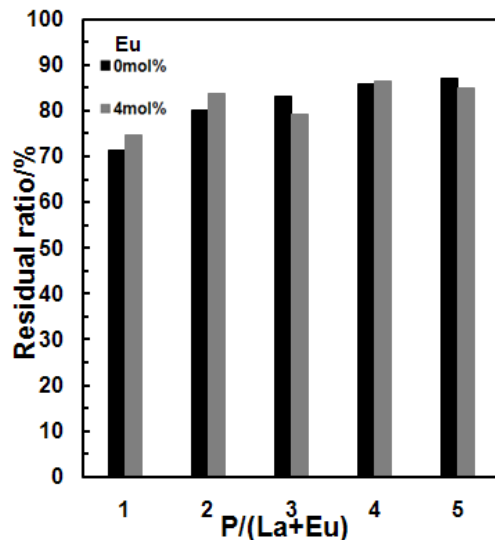


Fig.3. Residual ratio of samples after dipping into HF solution.