

新規な白色LED用ケイ酸塩蛍光体

戸田 健司, 川上 義貴, 高坂真一郎, 伊藤 豊,
米野 憲, 上松和義, 佐藤 峰夫

New Silicate Phosphors for a White LED

by Kenji TODA, Yoshitaka KAWAKAMI, Shinichiro KOUSAKA, Yutaka ITO,
Akira KOMENO, Kazuyoshi UEMATSU and Mineo SATO

近年、欧州において採択された WEEE 指令・RoHS 指令により、電気・電子機器製造者はヨーロッパ市場に投入する製品の廃棄物処理費用を負担すること、および鉛、水銀、カドミウム、六価クロムのような有害物質の使用が禁止されることが決まっている。この両規制により、2006年7月以降に有害物質を含む製品を欧州市場に出すことはできなくなる¹⁾。照明用途で主流となっている有害な水銀を含んでいる蛍光灯は、現状では代替技術が確立していないために現時点での全廃の対象にはなっていないが、近い将来廃止の方向へ向かうと思われる。すなわち、蛍光灯に変わる照明技術の開発は急務となっている。水銀フリーランプの候補として白色LEDがある。白色LEDは長寿命、低消費電力、高速応答性など蛍光灯に比べ優れた特性を有している。しかし、現行の白色LEDは青色LEDと黄色蛍光体(YAG:Ce³⁺)の補色を組み合わせた擬似白色であるため演色性に乏しい。近年では、こうした問題を解決するために、青色LEDと緑色蛍光体・赤色蛍光体を組み合わせた白色LEDや近紫外LEDと青色・緑色・赤色の三色の蛍光体を用いて高演色性を得る白色LEDの方式が考案されている。そこで、本研究では、白色LED用蛍光体として有望なケイ酸系蛍光体の開発を行った。

一つ目の蛍光体として、Li₂SrSiO₄について述べる。Li₂SrSiO₄は[LiO₄]と[SiO₄]の四面体が三次元的にネットワークを組んでいる構造で、Eu²⁺を置換するSr²⁺サイトは歪んだ八配位を有している。そして、

その発光特性は、400～480nmの青色波長で励起し、570nmの黄色の発光を示した。発光輝度は現行の黄色蛍光体であるYAG:Ce³⁺と同等であり、また、100℃における温度消光は10%しかなく、温度特性も非常に優れている。

二つ目の蛍光体として、Ba₀Sc₂Si₆O₂₄について述べる。[SiO₄]の四面体と[ScO₆]の八面体が連結した構造を有し、Eu²⁺を置換するBa²⁺イオンは三つの異なるサイトを占有している。発光特性は、350～450nmの可視光で励起でき、510nm付近の緑色の発光を示す。発光強度は、現行の黄色蛍光体であるYAG:Ce³⁺と同等である。また、100℃における発光強度の減少は25%であった。

三つ目の蛍光体として、Ca₃Si₂O₇について述べる。Ca₃Si₂O₇は[Si₂O₇]の層間に三つの異なる配位を持つCaイオンが存在する。このCa²⁺サイトは非常に歪んだ七配位をしている。この物質はブロードな励起バンドを持ち、470nmの波長を吸収することができる。そしてこの蛍光体は600nmのオレンジがかった赤色の発光を示す。Eu²⁺の発光は母体構造によってUV領域から赤色で変化することはよく知られている。また、ほとんどのケイ酸塩系化合物におけるEu²⁺の発光はUV領域近くから緑色の間にある。Ca₃Si₂O₇:Eu²⁺の広い発光波長は、発光中心の周りの環境が歪んでいることによる強い結晶場のためである。

四つ目の蛍光体として、Ba₂MgSi₂O₇について述べる。通常、ケイ酸塩系母体にEu²⁺をドープさせた蛍

光体は、アルカリ土類元素の部分をより小さい元素に置換すると、結晶場が強くなり発光波長は長波長側にシフトする。しかし、360～450nmの青色励起によって $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ が青色発光、 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ が黄色発光を示すのに対して、 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ は505nmの緑色発光を示す。これは単斜晶である $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ の結晶場が非対称であることが起因しておこる発光波長のシフトである。そして、 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ の発光強度は現行の黄色蛍光体である $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ に匹敵する。また、100℃における温度消光は15%しかなく、温度特性も優れている。

ここで示した四つの蛍光体の発光特性は母体構造に依存する。共通して挙げられる構造の特徴は Eu^{2+} の周囲環境が歪んでいることである。これは、共有結合である Si-O 結合によって構成されたネットワーク構造が Eu^{2+} の歪んだ周囲環境を作っているからである。つまり、強い結晶場によって d 軌道と f 軌道のエネルギー差が小さくなることで発光波長が長波長側にシフトしている。さらに、ケイ酸塩系蛍光体は比較的低温で合成することができ、また低コストで合成することができることから、実用的も重要である。