

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 7 日現在

機関番号： 16301
 研究種目： 基盤研究（B）
 研究期間： 2010～2012
 課題番号： 22360038
 研究課題名（和文） 無水銀光源の高効率化に向けた量子分割型蛍光体材料の開発
 研究課題名（英文） Development of quantum cutting phosphor materials for efficacy improvement of mercury-free fluorescent lamps

研究代表者
 神野 雅文 （JINNO MASAFUMI）
 愛媛大学・大学院理工学研究科・教授
 研究者番号： 30274335

研究成果の概要（和文）：無水銀光源の発光効率を改善するために、1つの入射フォトンで可視領域のフォトンをもつ2個を放出させる「量子分割蛍光体」について原料組成や焼成条件の最適化を行い、その過程で、トラップ準位(STE)の存在を示し、これが効率低下の原因の1つであることを示した。試作蛍光体 ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}^{3+}$) を Xe DBD ランプに塗布し、色温度 7360K の発光色を得、白色発光蛍光体として利用できる可能性を示した。母体結晶 SrAl_2O_4 に Pr^{3+} を付活することで、252nm にピークを持つ UV-C 発光が得られ、殺菌・洗浄に効果が期待出来ることを世界で初めて見いだした。

研究成果の概要（英文）：For the purpose of efficacy improvement of mercury-free light sources, the authors focused on quantum cutting process in a special phosphor materials, in which two visible photons were emitted by one-photon excitation. During optimization of the mixtures of raw materials and sintering conditions, it is found that existence of STE (self-trapped excitation) band in the hand structure of sintered quantum cutting phosphor lowers its quantum efficiency. A Xe DBD lamp with the developed phosphor ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}^{3+}$) showed high color temperature (7360 K) emission, which showed a possibility of a practical use as a white light emission phosphor. Another host crystal (SrAl_2O_4) with Pr^{3+} dopant showed UV-C (252 nm) emission, which will be utilized for sterilization or cleaning purpose.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	7,800,000	2,340,000	10,140,000
2011 年度	3,200,000	960,000	4,160,000
2012 年度	2,900,000	870,000	3,770,000
年度			
年度			
総計	13,900,000	4,170,000	18,070,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物理学一般

キーワード：量子分割蛍光体、プラセオジウム、UV 蛍光体、LED、無水銀光源

1. 研究開始当初の背景

申請者らは蛍光ランプを無水銀化するために低気圧キセノン蛍光ランプの研究を放電・プラズ

マ制御の切り口で行い、外部補助電極を使用することで、輝度が 130%、ランプ効率が 60%改善されることを見だし、これにより 60 lm/W のラン

プ効率期待できるようになっていた。これは、世界的にもトップクラスの性能であったが、放電管の構造と放電・プラズマの電気的な制御による効率改善は限界に近く、広く使用されている水銀蛍光灯の80~90 lm/Wを超える発光効率を達成するためには、プラズマディスプレイパネル(PDP)用の蛍光体の実用化以後は大学や企業での開発が停止していたキセノン用の蛍光体の改良を行わなければならない状況にあった。

図1に示すように、一般的な赤色と緑色の蛍光体の励起スペクトルは、水銀の紫外放射である254nm付近に感度ピークを持っているが、キセノンの真空紫外放射スペクトルである147nm、172nm付近にも感度ピークが存在するため、PDPなどのXeによる励起にも使用されている。一方、青色蛍光体として一般的なユロピウム付活アルミン酸バリウム・マグネシウム($\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$ 通称 BAM)は励起帯が200nm~400nmで254nmと313nm付近に感度のピークを持つがキセノンに使用すると励起波長が合わず励起効率が低下する。これがキセノン蛍光灯の発光効率が低くなる原因の一つとなっている。また、キセノンの蛍光体励起波長は水銀の254nmや313nmに比べて短いため、図2に示すように1光子の持つエネルギーが高くストークス損が大きくなり、結果的に従来蛍光体では可視光への変換効率が低くなるという問題点がある。しかし、BAMを超える性能のキセノン用青色蛍光体は開発さ

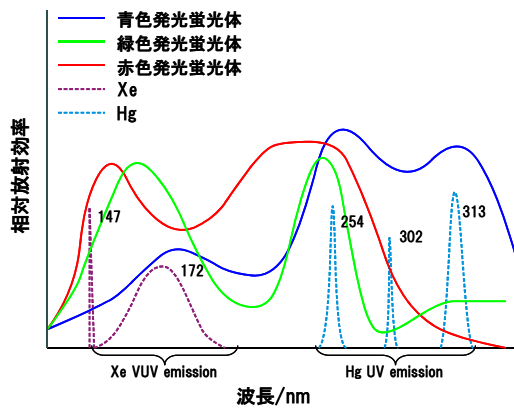


図1 キセノンおよび水銀の放射スペクトルと蛍光体の励起スペクトル

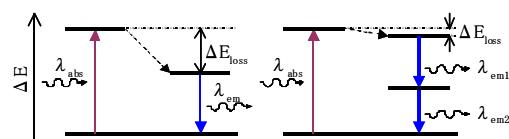


図2 通常蛍光体(左)と量子分割蛍光体(右)の動作

れていないため、キセノン蛍光灯の高効率化の鍵は青色蛍光体の開発にある。

真空紫外領域の高エネルギーを持つ1個の入射光子で、母体中に付活された発光体である希土類イオンを高エネルギー準位まで励起させ、可視領域の光子を2個放出させる量子分割(Quantum Cutting)を可能とする蛍光体として、近年、プラセオジウムイオン(Pr^{3+})によるものが報告されており、実用化が期待されている。 Pr^{3+} を付活剤とした蛍光体は、405nmと485nmの青色の2光子を放出するが、 Pr^{3+} の第一遷移放射である405nmにおけるヒトの目の感度は低いので、共付活剤(co-dopant)を利用することで、発光効率をさらに改善できる可能性がある(図3)。共付活剤としては、 Pr^{3+} の第一遷移放射に近い 20000cm^{-1} 前後に励起スペクトルを持つ発光体が有望で、具体的には、 Eu^{2+} 、 Ce^{3+} などが候補となるがこれまでにこれらを試したという報告は無い。

2. 研究の目的

無水銀光源の発光効率を実用に足るレベルに引き上げる技術として、本研究では1個の入射光子で発光体である希土類イオンを高エネルギー準位まで励起し、可視領域の光子を2個放出させる「量子分割蛍光体」を開発を目指す。そして、開発した量子分割蛍光体を実際にキセノン封入蛍光灯に適用し、発光効率の向上効果を検証しながら、蛍光体の組成や焼成条件の最適化を進めて量子分割蛍光体の性能向上をはかる。さらに、開発した蛍光体をレーザーアブレーション法により薄膜化し、透過型平面光源における高効率化を目指す。これら一連の研究によりキセノン無水銀蛍光灯を現行の水銀蛍光灯と同等以上の発光効率に向上させることを目指す。

3. 研究の方法

まず第1段階として、量子分割の成功例として報告されている Pr^{3+} を一般的な青色蛍光体に付活したものを作成し、生成条件と基

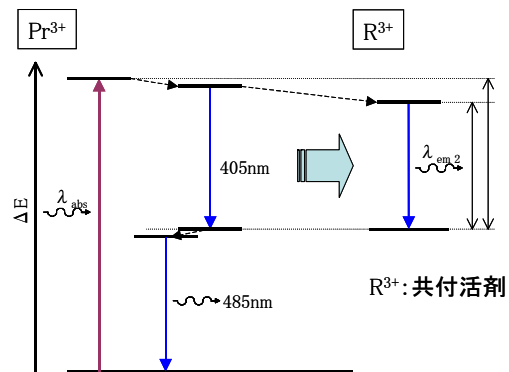


図3 共付活剤による発光効率改善の概念図

礎的な発光特性を確認する。次に、第2段階として共付活剤(Eu^{2+} 、 Ce^{3+} など)により、 Pr^{3+} の第1発光(405nm)をより長波長で比視感度の高い450~500nmに変換する改良型量子分割蛍光体を開発する。これは、第1段階における Pr^{3+} の開発で得た知見を基に、焼成温度や母体結晶の組成比などをパラメータとして系統的に試作を行う。第3段階として、生成した蛍光体をレーザーアブレーションによって微細粒子化、薄膜化し平面透過型での用途へ拡張する。第1から第3段階の各段階において、申請者らの開発したキセノン蛍光ランプや新規の平面型ランプで実際の発光効率の評価を行う。これらのステップを経て、最終的にキセノン蛍光ランプについて現状の60 lm/Wから、水銀蛍光ランプの80~90 lm/Wを超える発光効率達成を目指す。

4. 研究成果

無水銀光源の発光効率を実用に足るレベルに引き上げる技術として、1つの入射光子で発光体である希土類イオンを高いエネルギー準位まで励起し可視領域の光子を2個放出させる「量子分割蛍光体」を開発し、これを実際にキセノン封入蛍光ランプに適用し、発光効率の向上効果を検証しながら、蛍光体の組成や焼成条件の最適化を進めて量子分割蛍光体の性能向上をはかること、を目的として、本研究を実施し、以下の成果を得た。

- (1) 母体結晶 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ に Pr を付活することにより、量子分割蛍光スペクトルが得られることを実証した。また発光効率が最も高

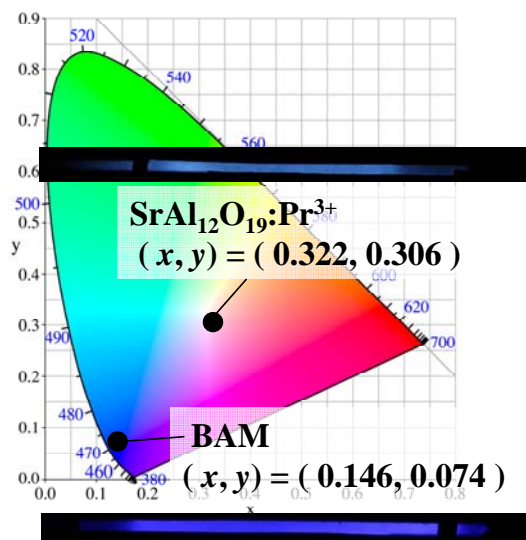


図4 Xe DBD ランプにより試作量子分割蛍光体および現行青色蛍光体を励起したときの発光特性

くなる Pr 付活量および結晶の焼成条件の最適化を行った。現行青色蛍光体 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ と比較し、相対量子効率を評価し、トラップ準位(STE)の存在を示し、これが効率低下の原因の1つであることを示した。

- (2) 試作した量子分割蛍光体を Xe DBD ランプに塗布し、光学的特性を明らかにした(図4)。色温度7360Kの発光色という測定結果は、既存の $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3\text{FCl}:\text{Sb, Mn}$ (ハロリン酸カルシウム) 蛍光体と異なり環境負荷物質を含んでいないこととあわせて、将来の白色発光蛍光体として利用できる可能性があることを示した。
- (3) 蛍光体のナノ粒子化シミュレーションにより、粒子径と最適膜厚、励起光の平均自由行程との関係を示し、ナノ粒子化することで光束を増やすことが可能であり、そのための条件を示した。
- (4) 母体結晶 SrAl_2O_4 に Pr を付活することで、Xeの真空紫外励起によってUV-C発光が得られることを見出した。この発光は現在までに報告例が無く、また発光のピーク波長が殺菌・洗浄に効果が期待出来る260nmに近い252nmであることから、発光特性・効率の改善により実用化の可能性があることを示した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

- (1) Y. Ikeda, K. Masada, H. Kurokawa, H. Motomura, M. Jinno and K. Tachibana, “Fluorescence Properties of $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}^{3+}$ Quantum Cutting Phosphor”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 査読有, Vol. 46, 2013, 065305
DOI: 10.1088/0022-3727/46/6/065305

[学会発表] (計13件)

- (1) Yoshihisa Ikeda, Yuki Kubo, Hisayoshi Kurokawa, Hideki Motomura, Masafumi Jinno and Kunihide Tachibana, “UV-C Emitting Phosphor $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Pr}^{3+}$ under VUV Excitation”, *International Symposium for Phosphor Materials 2012*, Nov. 16, 2012, Hsinchu, Taiwan
- (2) 久保 友紀、池田 善久、本村 英樹、神野 雅文、橘 邦英、「無水銀殺菌ランプのための紫外放射蛍光体 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Pr}^{3+}$ 」、第73回応用物理学会学術講演会、2012年9月13日、松山

- (3) 久保 友紀、池田 善久、政田 洗平、本村英樹、神野 雅文、橘 邦英、「量子分割蛍光体 SrAl₁₂O₁₉:Pr³⁺における AlF₃ の融剤としての効果」、第 45 回照明学会全国大会、2012 年 9 月 7 日、山口
- (4) Yuki Kubo, Yoshihisa Ikeda, Hideki Motomura, Masafumi Jinno and Kunihide Tachibana, “Development of UV-C Emitting Phosphor for Sterilization Purpose”, 2012 CJK Lighting Conference, Aug. 24, 2012, Tokyo
- (5) 政田 洗平、久保 友紀、池田 善久、本村英樹、神野 雅文、橘 邦英、「遠赤外線集光加熱による量子分割蛍光体 SA:Pr³⁺の結晶成長促進」、第 59 回応用物理学関係連合講演会、2012 年 3 月 16 日、厚木
- (6) K. Masada, Y. Ikeda, H. Motomura, M. Jinno and K. Tachibana, “Study on Photoluminescence Characteristics of Pr³⁺ Activated Strontium Aluminate as Quantum Cutting Phosphor”, International Symposium on Phosphor Materials 2011, Nov. 22, 2011, Niigata
- (7) Y. Ikeda, K. Masada, H. Motomura, M. Jinno and K. Tachibana, “PLD preparation and evaluation of BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ nanoparticle phosphor”, International Symposium on Phosphor Materials 2011, Nov. 22, 2011, Niigata
- (8) 政田 洗平、池田 善久、本村英樹、神野雅文、橘 邦英、「量子分割蛍光体 SrAl₁₂O₁₉:Pr³⁺の発光特性」、第 44 回照明学会全国大会、2011 年 9 月 16 日、松山
- (9) 池田 善久、政田 洗平、本村英樹、神野雅文、橘 邦英、「PLD による BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ ナノ蛍光体の作製と評価」、第 44 回照明学会全国大会、2011 年 9 月 16 日、松山
- (10) Y. Ikeda, K. Masada, H. Kurokawa, H. Motomura, M. Jinno, K. Tachibana, “Fluorescence Properties of SrAl₁₂O₁₉:Pr³⁺ Quantum Cutting Phosphor”, The Fourth Asia-Pacific Light Sources Workshop 2011, Apr 13–14, 2011, Jong-Li, Taiwan
- (11) 政田 洗平、池田 善久、本村英樹、神野雅文、橘 邦英、「量子分割蛍光体 SA:Pr³⁺の発光特性の研究」、第 58 回応用物理学関係連合講演会、2011 年 3 月 26 日、厚木
- (12) 池田 善久、政田 洗平、本村英樹、神野雅文、橘 邦英、「量子分割蛍光体 SAO:Pr³⁺の発光特性の研究」、第 43 回照明学会全国大会、2010 年 9 月 7 日、大阪
- (13) Y. Ikeda, K. Masada, H. Kurokawa, H. Motomura, M. Jinno, K. Tachibana, “Photon Cascade Emission of Pr³⁺ in Strontium Aluminate”, 12th International Symposium

on the Science and Technology of Light Sources and the 3rd International Conference on White LEDs and Solid State Lighting, Eindhoven, Jul. 15, 2010, Netherland

6. 研究組織

(1) 研究代表者

神野 雅文 (JINNO MASAFUMI)
愛媛大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：30274335

(2) 研究分担者

本村 英樹 (MOTOMURA HIDEKI)
愛媛大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号：80332831

上村 明 (UEMURA AKIRA)
愛媛大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号：40274336

[2010 年度まで]

橘 邦英 (TACHIBANA KUNIHIDE)
愛媛大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：40027925

(3) 連携研究者

後藤英和 (GOTOH HIDEKAZU)
大阪大学・工学研究科・准教授
研究者番号：80170463