

# 白色LED照明用の赤色蛍光体合成に関する研究

高橋 徹

## Study on Synthesis of Red Phosphor for Light Emitting Diode White Lump

TouRu TAKAHASHI

キーワード：白色LED照明，近紫外励起，赤色蛍光体，タングステン酸ユーロピウム，使用済み蛍光管

### 1. はじめに

現在、水銀フリーの白色LED照明の需要が拡大している<sup>1)</sup>が、さらにディスプレイや、展示用用途に使われている高演色性白色LED照明の需要も伸びている。白色LEDは図1に示すような3つの構成・原理で白色を呈している。①青色LEDと黄色の蛍光体の組み合わせによる白色LED照明は明るく、発光効率がいため、様々な形で利用されている。しかし、青白い呈色であることから演色性が悪く、自然光に近い色合いが得られない、色むらが大きい等の欠点を有している。②紫外LEDの紫外線励起により発光する赤、青及び緑色の蛍光体を用いた白色LED照明は演色性が高い利点を有している。しかし、現在使用されている赤色蛍光体の明るさが弱いため、全体的な明るさが弱く、色むらが発生する欠点を有している。③赤、青および緑色LEDにより白色を呈するLED照明は、各LEDの明るさの差が大きく、普及には多くの研究成果が必要とされている。そのようなことから、紫外LEDで発光する明るい新規赤色蛍光体の合成法についての研究が盛んに行われている<sup>2~8)</sup>。本研究では新規赤色蛍光体として有望視されているタングステン酸ユーロピウムの合成法について検討した<sup>9)</sup>。タングステン酸ユーロピウムは、蛍光管用フィラメントに使用されているタングステンと蛍光管用蛍光体に含まれるユーロピウムを利用して合成可能であることから、廃棄物の有効利用、循環型社会形成に貢献できる。

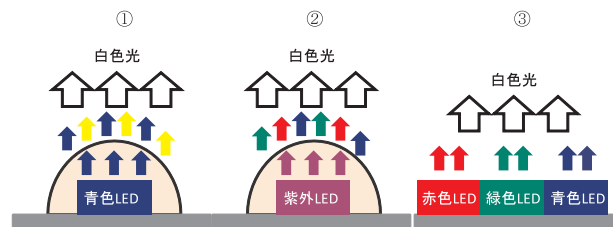


図1 白色LED照明用の構成・原理

### 2. 実験方法

#### 2.1 合成方法

図2および3に示した湿式合成法と乾式合成法によりタングステン酸ユーロピウムを合成した。湿式合成法に用いたタングステン酸溶液は酸化タングステンをアンモニア水溶液又は水酸化カリウム溶液に溶かし、約30mg/mL溶液とした。酸化タングステンと酸化ユーロピウムの最適当量比を求めため、酸化ユーロピウムと酸化タングステンの当量比が1~3になるようにユーロピウム水溶液を添加した。その後、濃塩酸を攪拌しながら添加し、白色沈殿を発生させる。pH1程度まで添加を続け、放置し、沈降した沈殿を孔径1.0 $\mu$ mのメンブランフィルターでろ過し、焼結補助剤のホウ酸バリウムを加え、乾燥・焼成を行った。乾式合成法も湿式合成法と同様に、酸化ユーロピウムと酸化タングステンの当量比が1~3になるようにユーロピウム水溶液を添加した。均一性を保つため、粉末ではなく、硝酸ユーロピウムを水に溶かした水溶液を使用した。その溶液に焼結補助剤のホウ酸バリウムを加え、乾燥・焼成を行った。

実験に使用した酸化タングステン(VI)および硝酸ユーロピウム(III)6水塩はキシダ化学社製 純度99.9%以上の試薬を用い、その他の試薬は特級以上のグレードを用いた。

事業名：外部資金活用研究

課題名：レアアース含有廃棄物からのディスプレイ用蛍光管回収およびLED用蛍光体の合成

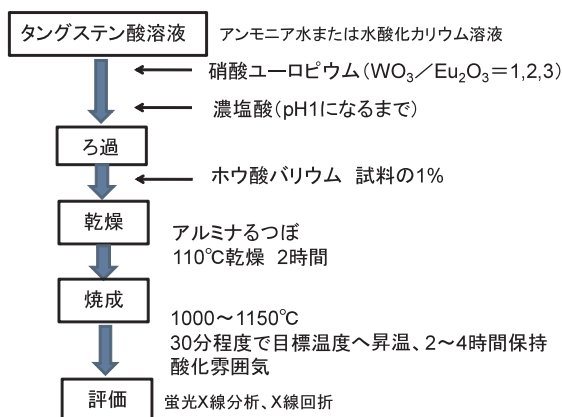


図2 湿式合成法によるタンゲステン酸ユーロピウムの合成フロー

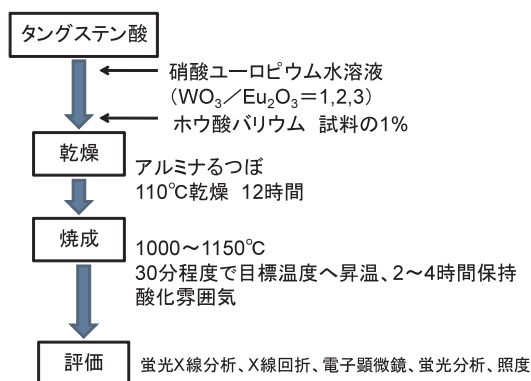


図3 乾式合成法によるタンゲステン酸ユーロピウムの合成フロー

2.2 焼成および合成した蛍光体の評価

蛍光体の焼成実験では温度および時間の影響について検討した。なお、昇温速度は約30°C/minとし、大気圧および空気雰囲気での焼成条件で実験を行った。合成した蛍光体粒子は走査型電子顕微鏡（日本電子(株)製JSM-5800LV）による粒子形状の観察、蛍光X線分析装置（(株)リガク社製 ZSX primus II）による成分分析、X線回折装置（(株)リガク社製 Ultima IV）による結晶構造解析および蛍光光度計（(株)パーキンエルマー製 LS-50）による発光特性等の測定結果により、総合的に評価した。

3. 実験結果および考察

3.1 湿式合成法による蛍光体

蛍光X線分析結果を表1に示す。表から合成した赤色蛍光体の98%以上が酸化タンゲステンであり、タンゲステン酸ユーロピウムの沈殿生成はできなかった。カリウムはタンゲステン酸溶液からの汚染、カルシウムおよびアルミニウムはガラスビーカーまたは、ろつばからの汚染と考えられる。タンゲステン酸溶液にユーロピウム水溶液と塩酸を添加した時の反応は、アルカリ性において、水酸化ユーロピウムの沈殿生成

表1 湿式合成した蛍光体の化学組成 (%)

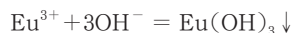
タンゲステン酸水溶液(4mol/L KOH)					
目標設定 WO <sub>3</sub> /Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2	98	0.3	0.5	0.4	<0.1
3	98	0.2	0.4	0.6	0.2

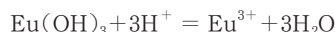
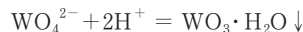
タンゲステン酸水溶液(7.5mol/L NH <sub>4</sub> OH)					
目標設定 WO <sub>3</sub> /Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2	99	<0.1	0.5	0.2	<0.1
3	99	0.1	0.4	0.1	<0.1

が起き、酸性になったときに酸化タンゲステンの沈殿生成が起きると考えられ、さらに酸性下で、水酸化ユーロピウムが再溶解したと考えられる。反応式は下記のとおり。

アルカリ性



酸性



酸化タンゲステンは焼成すると脱水し、黄色を呈するため、蛍光体としての使用は困難である。沈殿反応によるタンゲステン酸ユーロピウムの湿式合成法は、今後の課題である。

3.2 乾式合成法による蛍光体

3.2.1 タンゲステン酸ユーロピウムの合成

合成した赤色蛍光体の蛍光X線分析結果を表2に、X線回折スペクトルを図4に示す。また、蛍光X線分析結果とX線回折の結果から推定したEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・WO<sub>3</sub>モル比および各化合物の組成を表3に示す。酸化タンゲステンと酸化ユーロピウムのモル比を1倍(Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・WO<sub>3</sub>)、2倍(Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・2WO<sub>3</sub>)および3倍(Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・3WO<sub>3</sub>)に設定し、合成したLED用赤色蛍光体の主成分は酸化タンゲステンおよび酸化ユーロピウムであり、当量比に近い組成を示している。カルシウムは先述したガラス容器からの溶出による汚染、バリウムは焼結補助剤からの汚染と考えられる。両元素とも白色であり蛍光特性には悪影響を与えないと考えられる。また、合成したLED用赤色蛍光体の主結晶構造は目標の結晶構造とほぼ一致し、各当量比のタンゲステン酸ユーロピウムが得られた。しかし、設定どおりのEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/WO<sub>3</sub>モル比が1、2および3に対して、合成した蛍光体のEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/WO<sub>3</sub>モル比はそれぞれ1.2、1.7および2.6となっており、結晶構造も単一結晶にはならず、主結晶が80~90%程度の2~3相の結晶構造であった。色むらの発生を抑えるため、蛍光体の結晶構造は単一相が望ましい。単一結晶構造にするには、原料の混合方法および乾燥、焼成条件の詳細な検討が必要であり、今後の課題である。

表2 合成した赤色蛍光体の分析結果 (%)

目標設定 WO <sub>3</sub> /Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	BaO	K <sub>2</sub> O
1	44	56	0.3	0.3	<0.1
2	52	47	0.3	0.3	<0.1
3	62	36	0.3	0.5	<0.1

表3 合成した蛍光体のEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/WO<sub>3</sub>モル比および各化合物の組成

目標設定 WO <sub>3</sub> /Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	合成蛍光体 WO <sub>3</sub> /Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	各化合物の組成(%)		
		Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・WO <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・2WO <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・3WO <sub>3</sub>
1	1.2	77	23	—
2	1.7	18	82	—
3	2.6	—*	12	88

\* : Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・WO<sub>3</sub>の存在が確認されたが、計算の都合上、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・2WO<sub>3</sub>とEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・3WO<sub>3</sub>の2相として計算した。

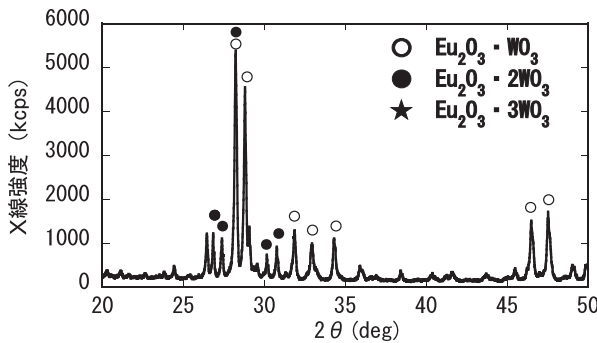


図4-1 合成した赤色蛍光体のXRD結果 (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・WO<sub>3</sub>)

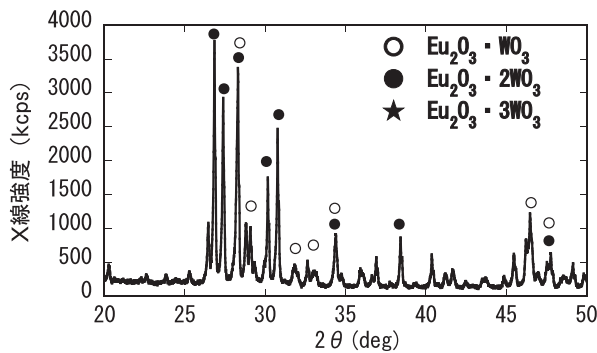


図4-2 合成した赤色蛍光体のXRD結果 (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・2WO<sub>3</sub>)

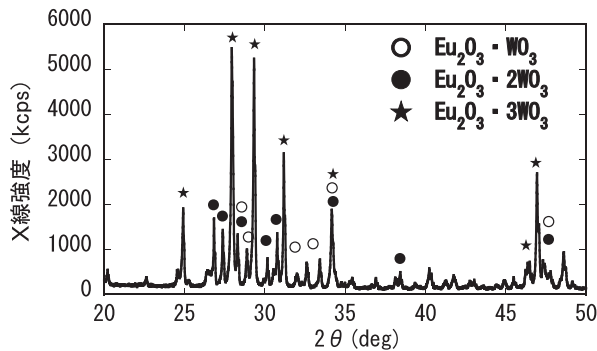


図4-3 合成した赤色蛍光体のXRD結果 (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・3WO<sub>3</sub>)

### 3.2.2 合成した赤色蛍光体の評価

合成したLED用赤色蛍光体のSEM像を図5に示す。粒径5 μmの良好な焼結体であり、図には示さないが、各粒子の微小分析の結果から、各粒子の元素組成は均一分布しており、タングステン酸ユーロピウムが生成されていることが分かった。合成した各LED用赤色蛍光体の発光スペクトルを図6に、焼成温度と発光特性の関係を図7に、焼成時間と発光強度の関係を図8に示す。励起波長372~412nmにおける各発光スペクトルは614nmに半値幅の小さいピークを有しており、近紫外外部励起での赤色発光が確認できた。発光スペクトル614nmにおける励起波長のピークは394nmであり、紫LEDの発光スペクトル390nm近辺であることから、LED用赤色蛍光体としての発光特性を有していることが分かった。614nmにおける発光スペクトル強度が最も高くなる組成はEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・2WO<sub>3</sub>であり、発光強度が最も高くなる焼成温度は1100℃以上、焼成時間は3時間以上であることが分かった。LED照明用赤色蛍光体の最適合成条件は、酸化タングステンと酸化ユーロピウムのモル比が2倍 (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・2WO<sub>3</sub>)、焼成温度が1100℃、焼成時間が3時間であった。

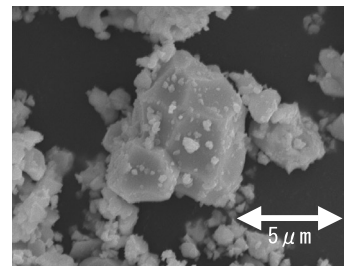


図5-1 合成したLED用赤色蛍光体のSEM像 (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・WO<sub>3</sub>)

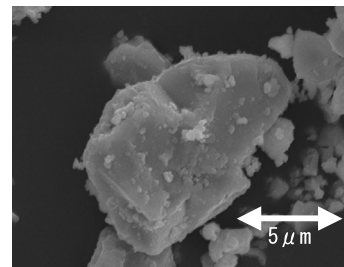


図5-2 合成したLED用赤色蛍光体のSEM像 (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・2WO<sub>3</sub>)

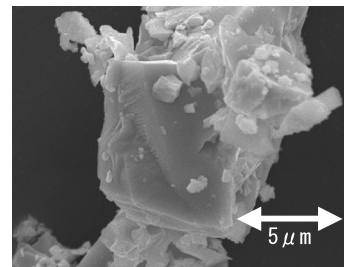


図5-3 合成したLED用赤色蛍光体のSEM像 (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・3WO<sub>3</sub>)

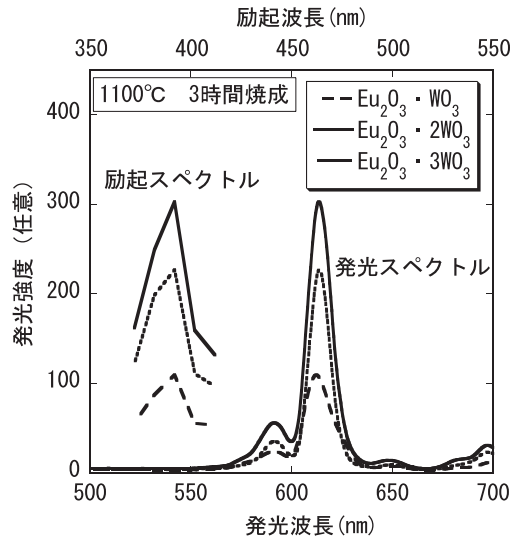


図6 合成した各LED用赤色蛍光体の発光スペクトル

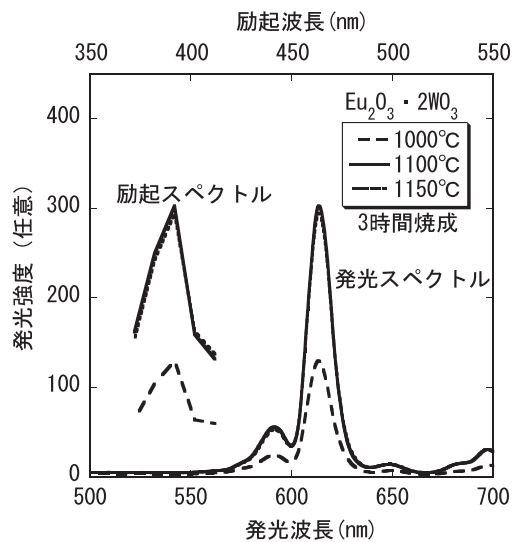


図7 焼成温度と発光特性の関係

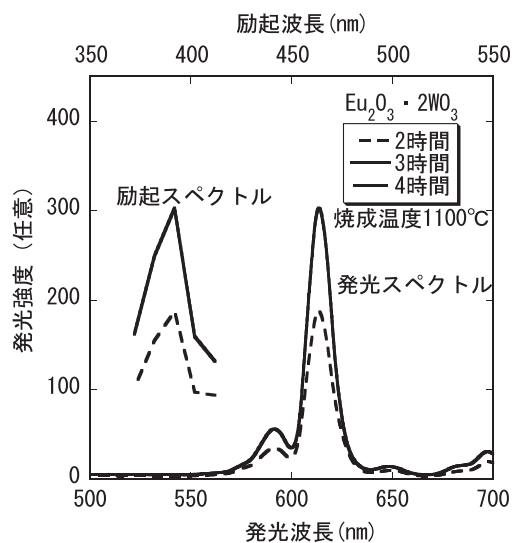


図8 焼成時間と発光特性の関係

### 3.3 使用済み蛍光管中のタングステンおよびユーロピウム

使用済み蛍光管のタングステンおよびユーロピウムの組成を調べた。直管形蛍光体の口金の部分を外し、蛍光体が付着したまま湿式ボールミルで破碎およびガラスと蛍光体の分離を行った（図9参照）。蛍光管の組成について、ガラス管（ソーダガラス）は90%、アルミニウムと鉛ガラスの口金部は7%、タングステンフィラメントは0.01%であり、蛍光体は3%を占めていることを確認した。回収した蛍光体およびタングステンフィラメントの化学組成を表4および5に示す。表4から主成分はアルミニウム、ストロンチウムおよびケイ素、副成分としてナトリウム、マグネシウム、リン、バリウム、カルシウムが含まれている。レアアースはランタン、セリウム、テルビウム、ディスプロシウム、ユーロピウムおよびイットリウムが含まれている。この成分結果から、赤色蛍光体 ( $Y_2O_3:Eu$ )、緑色蛍光体 ( $LaPO_4:La, Ce, Tb$ )、青色蛍光体 ( $BaAl_{18}O_{13}:Eu$ )、ガラス ( $Na_2O, MgO, SiO_2, Al_2O_3, MgO, K_2O$ ) の形態で存在していると考えられる。筆者らは蛍光体からユーロピウムを回収する技術を開発<sup>10)</sup>しており、その応用により、高純度ユーロピウム溶液が得られる。また、回収したタングステンフィラメントは少量の蛍光体が付着しているが、超音波洗浄により、95%タングステン金属が得られた。タングステンフィラメントの表面にはカルシウム、ストロンチウム、バリウムおよびジルコニウムの酸化皮膜が形成されていることが分かった。得られたタングステン金属をふっ化水素酸、硝酸、水の混酸により溶解し、さらに蒸発乾固して、高純度酸化タングステンを生成した。この様に、使用済み蛍光管に含まれているタングステンフィラメントおよび蛍光体に含まれているユーロピウムは、タングステン酸ユーロピウムの合成に必要な原料として使用できることを確認した。しかし、蛍光管中に使用されているタングstenは0.01%、ユーロピウムは0.03%であるため、貴重なレアメタルではあるが、量が少ない。そのため、選別および分離工程で蛍光管から精度良くフィラメントと蛍光体を分ける必要がある。



図9 使用済み蛍光管の構成部位

表4 回収された蛍光体の化学組成

元素	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SrO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
含有量(%)	3.9	1.2	23	20	4.5	16	13
元素	BaO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
含有量(%)	1.4	4.5	2.0	1.0	1.0	0.03	1.5

表5 回収されたタングステンフィラメントの化学組成 (%)

	W	CaO	SrO	BaO	ZrO
タングステンフィラメント	95	0.5	0.9	1.2	0.5

#### 4. まとめ

使用済み蛍光管の有効利用の一環として、LED照明用赤色蛍光体 (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・2WO<sub>3</sub> 蛍光体)の合成法について検討した結果を下記に示す。

- (1) 酸化タングステンと酸化ユーロピウムのモル比を1倍 (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・WO<sub>3</sub>)、2倍 (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・2WO<sub>3</sub>)および3倍 (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・3WO<sub>3</sub>)に設定し、合成したLED用赤色蛍光体の主結晶構造は目標の結晶構造とほぼ一致した。
- (2) 合成したLED照明用赤色蛍光体は、粒径5 μmの良好な焼結体であり、近紫外部で赤色に発光することが分かった。
- (3) LED照明用赤色蛍光体の最適合成条件は、酸化タングステンと酸化ユーロピウムのモル比が2倍 (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・2WO<sub>3</sub>)、焼成温度が1100℃、焼成時間が3時間であった。
- (4) 使用済み蛍光管中のフィラメントおよび蛍光体中の成分組成を調べ、酸化タングステンとしての回収方法、蛍光体からのユーロピウム分離回収法を提案した。タングステンフィラメントおよび蛍光体に含まれているユーロピウムは、タングステン酸ユーロピウムの合成に必要な原料として使用できることを確認した。

#### 参考文献

- 1) LED照明推進協議会：白色LEDの技術ロードマップ、JLEDS Technical Report Vol.2, (2008)
- 2) 中野智行, 佐藤峰夫他：LED用の新規Ba-Sc-Si系酸化物と酸窒化物の合成, 第26回希土類討論会要旨集, p152-153 (2009)
- 3) 初森智紀, 佐藤峰夫他：白色LED用アルミン酸塩蛍光体の合成, 第26回希土類討論会要旨集, p154-155 (2009)
- 4) 佐藤夏希, 佐藤峰夫他：白色LED用新規リン酸塩蛍光体の合成, 第26回希土類討論会要旨集, p156-157 (2009)
- 5) 戸田健司, 佐藤峰夫他：白色LED用ケイ酸塩系蛍光体の合成, 第27回希土類討論会要旨集, p68-69 (2010)
- 6) 佐藤夏希, 佐藤峰夫他：白色LED用新規青色塩蛍光体 KMBP<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup> (M = Sr, Ba) の開発, 第27回希土類討論会要旨集, p70-71 (2010)

- 7) 平松亮介, 福田由美, 浅井博紀他：(Sr, Ba)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Tb, Eu蛍光体の発光特性, 第326回蛍光体同学会講演予稿集, p1-8 (2009)
- 8) 亀井真之介, 西宮伸幸他：液相法を利用した新規Eu付活ケイ酸バリウムストロンチウム蛍光体の合成と発光特性, 第332回蛍光体同学会講演予稿集, p8 (2010)
- 9) 特開2004-269834
- 10) 高橋徹, 高野明富, 斎藤隆之, 長野伸泰：向流多段抽出法による蛍光体スラッジからの希土類元素の分離回収, 北海道立工業試験場報告, p41-48 (2003)