

高効率LED照明のための輝線発光蛍光体

Line-emitting Phosphors for High-Performance LED Lighting Systems

大塩 祥三
Shozo Oshio

佐藤 夏希
Natsuki Sato

阿部 岳志
Takeshi Abe

山崎 圭一
Keiichi Yamazaki

要 旨

LED (Light Emitting Diode) 照明の数十%の効率向上効果を理論的に期待できる輝線発光蛍光体の実現可能性を調査した。発光イオンがもつ“エネルギー伝達”と呼ばれる物理現象に注目し、LEDが放つ青色光を輝線状の緑色光あるいは赤色光に変えることができる蛍光体材料そのものを、世界に先駆け創製しようとする調査研究である。その結果、紫～青色光を、輝線状の緑色光（ピーク約555 nm）や輝線状の赤色光（ピーク約620 nm）に変えることができる蛍光体材料の存在が明らかになった。

本稿では、筆者らが見いだした、輝線状の光成分を放つ新規な緑色および赤色蛍光体の蛍光特性を、実用可能性を含めて調べた結果を記す。

Abstract

A feasibility study on phosphors that produce line emissions has been carried in an attempt to improve their efficiency by up to several ten percent in theory. The aim is to use them in high-performance Light Emitting Diode (LED) lighting systems. This study is a pioneering work to create novel phosphor materials that can convert the blue light of an LED to green- or red line-emissions. It focuses on physical phenomena called “energy transfer” which luminescent ions have. This study has demonstrated the presence of phosphor materials which convert violet or blue light to green- or red line-emissions having an emission peak at around 555 nm or 620 nm.

This paper describes the luminescence properties that novel phosphors which emit green- or red line-emissions have, and mentions the possibility of putting these phosphors to practical use.

1. はじめに

現在普及している白色LED (Light Emitting Diode) 照明の基本構成は青色LEDと蛍光体との組み合わせであり、LEDが放つ青色光と蛍光体が放つ蛍光の混色によって白色光とする。住宅照明用などの高演色性照明に専ら利用される蛍光体が、 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (YAG) と $(Sr,Ca)AlSiN_3:Eu^{2+}$ (SCASN) であり、前者は黄緑色、後者は赤色の蛍光を放つ蛍光体である[1]。なお、蛍光スペクトル幅はいずれも広く、LED照明の分光分布は3波長域発光形蛍光ランプ（以降、3波長形蛍光ランプ）のそれとは大きく異なる。3波長形蛍光ランプでは、赤と緑と青の視感度の比較的高い波長域に光成分を集中させる照明設計であり、これが高効率と高演色性を両立する[2]。

LED照明を技術進化させる候補技術に、3波長形のLED照明技術があり、具現化の一候補技術が輝線発光蛍光体である[3]。なお、輝線発光蛍光体は、特定の波長領域にスペクトル成分が集中する蛍光を放つ蛍光体を指す。

輝線発光蛍光体は、3波長形蛍光ランプや電子管、あるいは、プラズマディスプレイ (PDP) 用の蛍光体としての実用経緯をもつ。三価希土類イオン (Tb^{3+} , Eu^{3+} ほか) を発光イオンとする蛍光体が当該輝線発光蛍光体に相当し、具体的には、ランプ用の $(La,Ce)PO_4:Tb^{3+}$ (緑) や $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (赤)、電子管用の $Y_3(Al,Ga)_5O_{12}:Tb^{3+}$ (緑) や

$Y_2O_2S:Eu^{3+}$ (赤)、PDP用の $YBO_3:Tb^{3+}$ (緑) や $(Y,Gd)BO_3:Eu^{3+}$ (赤) などが代表例である[4][5]。これら蛍光体は、紫外線や電子線をよく吸収して、緑あるいは赤の輝線発光に変換する。なお、三価希土類イオンの輝線発光は、イオンがもつ4fⁿ電子のエネルギー遷移 (4fⁿ-4fⁿ*パリティ禁制遷移) に起因する[6][7]。

しかし、これまで、青色光をよく吸収する輝線発光蛍光体の報告例は無いに等しく、最近になって、遷移金属イオンの Mn^{4+} を発光イオンとして赤色光を放つフッ化物蛍光体 (例えば、 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ (KSF)) が話題性をもつにすぎない[8]-[11]。ただし、KSF赤色蛍光体は水溶性であり、長期信頼性への要求水準が高い照明用途に適する蛍光体とは言いがたい。さらに、KSFは、取り扱いに注意を要するフッ酸を合成で必要とするため、工業生産のみならず開発にも困難が伴う[8]-[11]。

そこで、各種発光装置用としての高い実用実績をもつ三価希土類イオンを発光イオンとする蛍光体に着目し、LED照明用の輝線発光蛍光体としての可能性を調査した。これを実現できれば、高演色性のLED照明技術は非連続成長を遂げる。

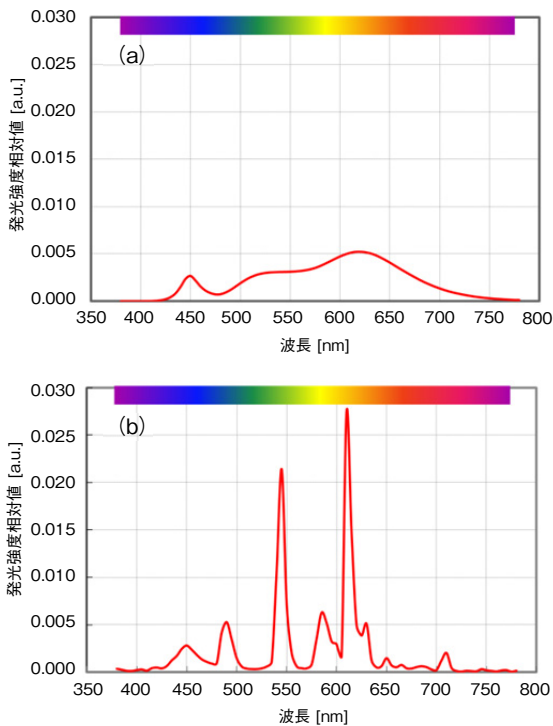
2. 3波長形の特徴

3波長形によって、LED照明のエネルギー効率（以降、

効率と記す)は、理論上、照明光の質(照らされたものの見え方)を保ったままで、数10%向上することが広く知られる。

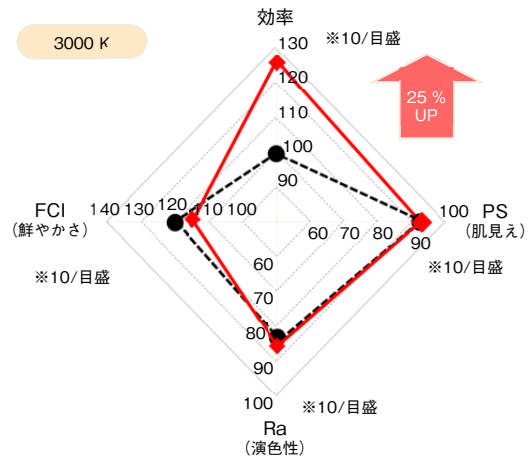
第1図(a)は、黒体輻射(ふくしゃ)の軌道上にある色温度が3000 Kの照明光を、青色LEDと輝線発光する緑色および赤色蛍光体の組み合わせでシミュレーションした分光分布である。一方、第1図(b)は、同照明光を、青色LEDと前記のYAG緑色蛍光体およびSCASN赤色蛍光体の組み合わせでシミュレーションした分光分布である。なお、第1図(a)のシミュレーションでは、定性評価の都合上、前記ランプ用の(La,Ce)PO₄:Tb³⁺緑色蛍光体とY₂O₃:Eu³⁺赤色蛍光体の蛍光スペクトルを利用した。

第1図(a)に示すように、輝線発光蛍光体の利用によって、波長が450 nm付近の青色と、555 nm付近の緑色と、610 nm付近の赤色の波長域に光成分が集中した、“3波長形”と呼ばれる独特の分光分布をもつ照明光を提供できる。



第1図 照明光の分光分布のシミュレーション
Fig. 1 Simulated spectral distribution of the illumination light

第2図は、第1図の分光分布をもとに算出した照明光の効率と照明光の質を示す代表指標をまとめたレーダーチャートである。第2図中の赤実線と黒点線のデータが、おのおの、第1図(a)と(b)に示す分光分布の照明光に対応する。なお、照明光の質を示す指標として、平均演色評価数(Ra)と、日本人女性の肌の好ましき指数



第2図 照明光の効率と質のシミュレーション結果
Fig. 2 Simulation results of the efficiency and quality of the illumination light

(PS)と、選択彩が鮮やかに目立って見える効果指数(FCI)を選択している[12][13]。

第2図からわかるように、輝線発光蛍光体の利用によって、前記指標は高い数値(Ra≥80, PS≥90, FCI≥110)を保ったままで、効率は約25%向上する。なお、相関色温度を5000 Kとしたシミュレーションでも、同様の結果となる。このため、輝線発光蛍光体は、LED照明の非連続成長を促す材料技術と位置付けられ、有力候補物質の創製がLED照明の開発当初から切望されている[3]。

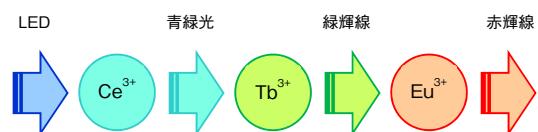
3. 輝線発光蛍光体の技術コンセプト

3.1 三価希土類イオンのエネルギー伝達

本調査は、三価希土類イオンがもつ“エネルギー伝達”と呼ばれる物理現象の利用に関するもので、最初に、材料技術の概要を説明する[14]。

第3図は、調査対象とした輝線発光を得る原理を示す図である。

簡潔に言うと、蛍光体の光吸収イオンや発光イオンとして、Ce³⁺とTb³⁺と、必要に応じてEu³⁺を利用する材料技術である。この技術では、Ce³⁺が吸収したLED光(青色光)を、Tb³⁺による緑色光やEu³⁺による赤色光へと波長

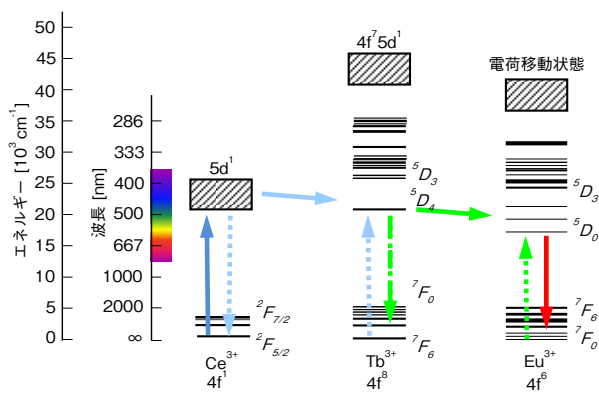


第3図 輝線発光を得る原理
Fig. 3 Principle of obtaining line emissions

変換する。

詳細は専門書に委ねるが、 Ce^{3+} は発光イオンを添加する化合物結晶によって、光吸収（と発光）の波長域が変わる性質をもつ。また、 Tb^{3+} は Ce^{3+} が吸収した光エネルギーを受け取り、555 nm付近に主発光ピークをもつ複数輝線からなる緑色光に波長変換しやすい性質をもつ[4][7]。このため、発光イオンを添加する化合物結晶の選択によって、 Ce^{3+} による、所望の波長領域における光吸収と、 Tb^{3+} による緑色の輝線発光とを両立する緑色蛍光体を実現できる[15][16]。また、 Eu^{3+} は、 Tb^{3+} の前記主発光ピーク付近の波長の光を吸収して、赤色波長域の610 nm～630 nm付近に主発光ピークをもつ複数輝線からなる赤色光に波長変換する性質をもつ。このため、さらに Eu^{3+} の添加によって、 Ce^{3+} による光吸収と、 Eu^{3+} による赤色の輝線発光とを両立する赤色蛍光体を実現できる[15][16]。

第4図は、上記“エネルギー伝達”を示す図であり、縦軸は、三価希土類イオンの発光に寄与する電子のエネルギーレベルを示す。なお、これらエネルギーレベルの形成には、個々の希土類イオンがもつ4f電子や5d電子が関与する[7]。



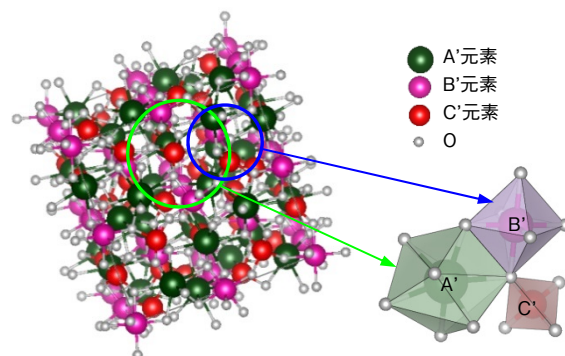
第4図 $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ のエネルギー伝達を示す図

Fig. 4 Diagram that illustrates $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ energy transfer

3.2 蛍光体の母体結晶

第3図の原理に基づく、青色光励起可能な輝線発光蛍光体の存在を確認する目的で、蛍光体の母体として選んだ結晶がガーネットである。ガーネット結晶は、希土類を含ませることができ、結晶の構成元素を自在に変えることもできる。このため、 Ce^{3+} による光吸収や発光の波長域のコントロールが容易である。また、酸化物のガーネットは、固相反応を利用するオーソドックスなセラミックス技術で、高品質結晶を容易に合成できる。このような理由で、検証に都合よい。

第5図は、ガーネットの結晶構造である。化合物のガーネットは化学式 $A'_3B'_2(C'D'_4)_3$ で表される。ここで、主成分A'は、希土類、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属など、主成分B'は、遷移金属のほか、Mg, Zn, Al, Gaなど、主成分C'は、Li, V, Fe, Al, Ga, Si, Geなどで構成できる。そして、主成分D'は、Oに限らず、Fなどでも構成できる[17][18]。



第5図 ガーネットの結晶構造

Fig. 5 Crystal structure of garnet

4. 輝線発光蛍光体とその蛍光特性

結晶の構成元素を変える調査の結果、新規なガーネット化合物群 ($Ca_2LnZr_2(AlO_4)_3; Ln = Y, Tb, Eu$ etc.) の発見に至り、当該ガーネット化合物によって初めて、紫～青の光を、緑や赤の輝線に変換できる輝線発光蛍光体を創製できた[19][20]。なお、 Ce^{3+} に由来するスペクトル幅の広い蛍光を放つ当該ガーネット化合物系の蛍光体の結晶構造や蛍光特性については、最近の公開文献に詳しい[21][22]。

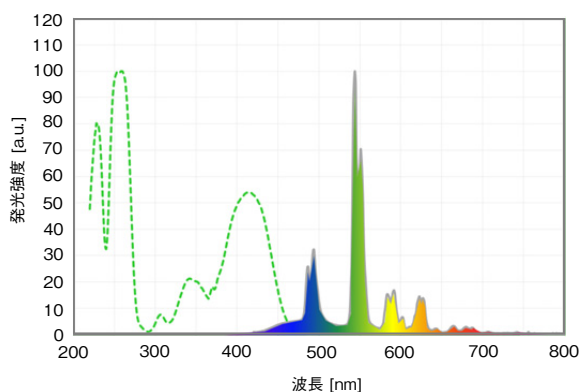
以下、成果の具体例を概説する。

4.1 輝線発光緑色蛍光体[19]

第6図は、創製した $Ca_2TbZr_2(AlO_4)_3:Ce^{3+}$ 蛍光体の励起スペクトル（点線）と蛍光スペクトル（実線）である。

第6図は、紫～青の波長領域（380 nm～450 nm）の短波長可視光を幅広く吸収して、緑の波長領域（546 nm）に主ピークをもつ複数輝線に変換する蛍光特性を意味する。蛍光の見た目が緑色のため、 $Ca_2TbZr_2(AlO_4)_3:Ce^{3+}$ 蛍光体は輝線発光緑色蛍光体とみなされる。

なお、第6図の励起スペクトルは、波長250 nm～480 nmの範囲内の単一波長光を照射したときの、波長546 nmに位置する蛍光ピーク高さを、横軸を前記単一波長光の波長としてまとめたデータである。一方、蛍光スペクトル



第6図 輝線発光緑色蛍光体の励起／蛍光スペクトル
Fig. 6 Excitation and emission spectra of a green line-emitting phosphor

は、可視域（波長380 nm～780 nm）の励起ピークとなる420 nmの紫色光の単一波長光を照射したときに、蛍光体が放つ蛍光を、横軸を波長、縦軸を蛍光強度としてまとめたデータである。これらの蛍光特性は、分光蛍光光度計を利用して評価した。

詳細は専門書に委ねるが、励起スペクトルは Ce^{3+} に由来する光吸収成分、発光スペクトルは Tb^{3+} に由来する蛍光成分が主体である[4][7]。第6図は、 Ce^{3+} が発光イオンとしては機能せず、紫～青の光を吸収する光吸収イオンとして機能すること、および、 Tb^{3+} が発光イオンとして機能することを示す。そして、当該蛍光体における、 Ce^{3+} から Tb^{3+} への効率良いエネルギー伝達の存在を示唆する。

なお、輝線発光緑色蛍光体の代表組成は $\text{Ca}_2(\text{Tb}_{0.98}\text{Ce}_{0.02})\text{Zr}_2(\text{AlO}_4)_3$ であり、短波長可視光の励起下における最大内部量子効率（ IQE_{max} ）は約35%である。实用検討水準（ $\text{IQE}_{\text{max}} \geq 60\%$ ）には及ばないものの、酸化物原料と少量のフッ化物系の反応促進剤を使用する、還元雰囲気中でのオーソドックスな固相反応（1600℃、96 vol.%窒素4 vol.%水素中、2時間）で単一結晶相に近い化合物を合成できた。

4.2 輝線発光赤色蛍光体[20]

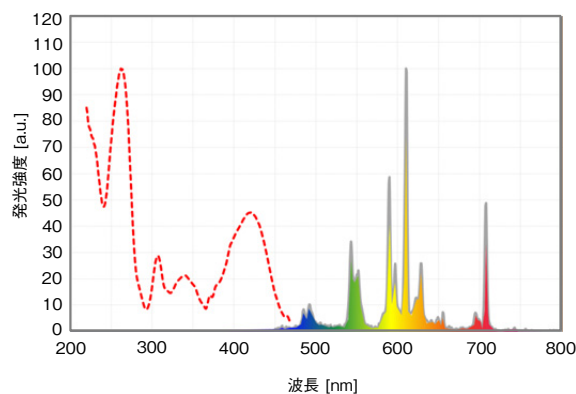
第7図は、創製した $\text{Ca}_2\text{TbZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ 蛍光体の励起スペクトル（点線）と蛍光スペクトル（実線）である。

第7図は、短波長可視光（紫～青の光）を幅広く吸収して、赤の波長領域（611 nm）に主ピークをもつ複数輝線に変換する蛍光特性を意味する。蛍光の見た目が赤色のため、 $\text{Ca}_2\text{TbZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ 蛍光体は輝線発光赤色蛍光体とみなされる。

励起スペクトルは Ce^{3+} に由来する光吸収成分、発光ス

ペクトルは Eu^{3+} に由来する蛍光成分が主体である[4][7]。第7図は、 Ce^{3+} が紫～青の光を吸収する光吸収イオンとして機能し、 Eu^{3+} が発光イオンとして機能することを示す。そして、当該蛍光体における、 Ce^{3+} から Eu^{3+} への Tb^{3+} を介したエネルギー伝達の存在を示唆する。

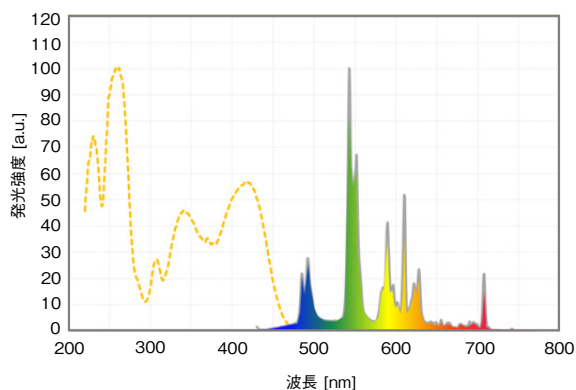
なお、輝線発光赤色蛍光体の代表組成は $\text{Ca}_2(\text{Tb}_{0.86}\text{Ce}_{0.06}\text{Eu}_{0.08})\text{Zr}_2(\text{AlO}_4)_3$ であり、前記 IQE_{max} は約30%である。前記した輝線発光緑色蛍光体と同様の固相反応で、単一結晶相に近い化合物を合成できた。



第7図 輝線発光赤色蛍光体の励起／蛍光スペクトル
Fig. 7 Excitation and emission spectra of a red line-emitting phosphor

4.3 輝線発光黄色蛍光体

第8図も、 $\text{Ca}_2\text{TbZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ 蛍光体の励起スペクトル（点線）と蛍光スペクトル（実線）である。ただし、前記の輝線発光赤色蛍光体よりも Eu^{3+} の添加量が少ない化合物である。



第8図 輝線発光黄色蛍光体の励起／蛍光スペクトル
Fig. 8 Excitation and emission spectra of a yellow line-emitting phosphor

第8図は、短波長可視光を吸収して、緑の波長領域(546 nm)の主ピークと赤の波長領域(611 nm)のサブピークをもつ複数輝線に変換する蛍光特性を意味する。緑と赤の光成分の加法混色によって蛍光の見た目は黄色になるため、 $\text{Ca}_2\text{TbZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ 蛍光体は輝線発光黄色蛍光体とみなされる。

第6図～第8図を比較してわかるように、 $\text{Ca}_2\text{TbZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ は、可変蛍光スペクトルの蛍光体である。 Eu^{3+} の添加量によって、蛍光色は、緑～黄～赤の範囲内で変わる。これは、 Tb^{3+} に由来する緑の蛍光成分(主ピーク:546 nm)と Eu^{3+} に由来する赤の蛍光成分(主ピーク:611 nm)の強度比が、 Ce^{3+} から Tb^{3+} までのエネルギー伝達と、さらに Eu^{3+} にまで至るエネルギー伝達の発生割合に関係するためである。少ない Eu^{3+} の添加量では、 Eu^{3+} にまで至るエネルギー伝達の発生率が小さく、 Tb^{3+} までで終わるエネルギー伝達が優勢になるので、 Tb^{3+} に由来する緑の蛍光成分割合が多くなる。

なお、輝線発光黄色蛍光体の代表組成は $\text{Ca}_2(\text{Tb}_{0.93}\text{Ce}_{0.06}\text{Eu}_{0.01})\text{Zr}_2(\text{AlO}_4)_3$ であり、前記 IQE_{max} は約15%である。

5. まとめ

LED照明を非連続成長させる候補技術として、輝線発光蛍光体が注目されるなか、三価希土類イオンのエネルギー伝達($\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$)を利用するタイプの候補蛍光体を創製した。輝線発光蛍光体は、LED照明のさらなる高効率化を可能にする一候補技術と位置付けられ、住宅照明における電気使用量の上位を占める照明器具のエネルギー削減に大きく貢献できると考えられる。今後一層の高効率照明の実現に向けて、本蛍光体の内部量子効率と青色光の吸収率の向上が実用化に向けての開発課題である。

参考文献

- [1] R.J. Xie et al., Nitride Phosphors and Solid-State Lighting, CRC Press, Boca Raton, 2011, Chapter 1, Chapter 3, Chapter 5.
- [2] 蛍光体ハンドブック, 第1版, 蛍光体同学会編, (株)オーム社, 東京, 1987, pp. 198-199.
- [3] A.A. Setlur, "Sensitizing Eu^{3+} with Ce^{3+} and Tb^{3+} to Make Narrow-Line Red Phosphors for Light Emitting Diodes," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 15 no. 6, pp. J25-J27, 2012.
- [4] 蛍光体ハンドブック, 第1版, 蛍光体同学会編, (株)オーム社, 東京, 1987, 第2章, 第3章, 第7章.
- [5] 星名輝彦, "最近の蛍光体研究," *応用物理*, 第49巻, 第6号, pp. 571-578, 1980.
- [6] 星名輝彦, 希土類イオンのルミネッセンス, ソニー中央研究所研究情報室, 横浜, 1983, 第2章, 第5章.
- [7] 小林洋志, 発光の物理, 初版, (株)朝倉書店, 東京, 2000, pp. 46-69.
- [8] A. G. Paulusz, "Efficient Mn(IV) Emission in Fluorine Coordination," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 120, no. 7, pp. 942-947, 1973.
- [9] T. Takahashi et al., "Mn⁴⁺-Activated Red Photoluminescence in K_2SiF_6 Phosphor," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, no. 12, pp. E183-E188, 2008.
- [10] J.E. Murphy et al., "PFS, $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$: the Red-line Emitting LED Phosphor behind GE's TriGain Technology™ Platform," *SID Symposium Digest of Technical Papers*, vol. 46, no. 1, pp. 927-930, 2015.
- [11] 江川 真 他, "フッ化物蛍光体のバックライトLED適用について," 第358回蛍光体同学会講演予稿, pp.23-26, 2015.
- [12] 矢野 正 他, "照明光下での日本人女性の肌色に対する好ましさの評価方法," *照明学会誌*, 第82巻, 第11号, pp.895-901, 1998.
- [13] K. Hashimoto et al., "New Method for Specifying Color-Rendering Properties of Light Sources Based on Feeling of Contrast," *COLOR research and application*, vol. 32, no. 5, pp.361-371, 2007.
- [14] G. Blasse et al., *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, Berlin, 1994, Chapter 5, Chapter 6.
- [15] Y. Jia, et al., "Spectral tuning of the n-UV convertible oxynitride phosphor: orange color emitting realization via an energy transfer mechanism," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 33, pp.13810-13813, 2013.
- [16] D. Wen et al., "A novel narrow-line red emitting $\text{Na}_2\text{Y}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ phosphor with high efficiency activated by terbium chain for near-UV white LEDs," *Dalton Trans.*, vol. 42, no. 47, pp. 16621-16629, 2013.
- [17] F.S. ガラッソー, 図解ファインセラミックスの結晶化学, 第3版, 加藤誠軌, 植松敬三(訳), (株)アグネ技術センター, 東京, 2002, pp. 277-284.
- [18] E.S. Grew et al., "Nomenclature of the garnet supergroup," *American Mineralogist*, vol. 98, no. 4, pp. 785-811, 2013.
- [19] 佐藤 夏希 他, " $\text{Ca}_2\text{TbZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}^{3+}$ 緑色蛍光体の発光特性," 第75 回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集 p. 14-190, 2014.
- [20] 佐藤 夏希 他, " $\text{Ca}_2\text{TbZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ 赤色蛍光体の発光特性," 第75 回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集 p.14-191, 2014.
- [21] X. Gong et al., "Novel Garnet-Structure $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2(\text{AlO}_4)_3: \text{Ce}^{3+}$ Phosphor and Its Structural Tuning of Optical Properties," *Inorg. Chem.*, vol. 53, no. 13, pp. 6607-6614, 2014.
- [22] X. Wang et al., "Synthesis, Structure, and Photoluminescence Properties of Ce^{3+} -Doped $\text{Ca}_2\text{YZr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$: A Novel Garnet Phosphor for White LEDs," *J. Phys. Chem. C* vol. 119, no. 28, pp. 16208-16214, 2015.

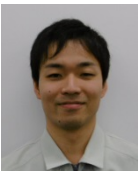
執筆者紹介



大塩 祥三 Shozo Oshio
エコソリューションズ社 技術本部
Engineering Div., Eco Solutions Company
工学博士



佐藤 夏希 Natsuki Sato
エコソリューションズ社 技術本部
Engineering Div., Eco Solutions Company



阿部 岳志 Takeshi Abe
エコソリューションズ社 技術本部
Engineering Div., Eco Solutions Company



山崎 圭一 Keiichi Yamazaki
エコソリューションズ社 技術本部
Engineering Div., Eco Solutions Company