

令和元年6月24日現在

機関番号：33302

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06779

研究課題名(和文) 光音響・フォトルミネッセンス同時可視化技術による希土類フリーLED蛍光体の開発

研究課題名(英文) Development of rare-earth-free LED phosphors by simultaneous measurement of photoluminescence and photoacoustic signals

研究代表者

深田 晴己 (FUKADA, HARUKI)

金沢工業大学・工学部・准教授

研究者番号：90509176

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：光音響・フォトルミネッセンス同時可視化技術を用いて、希土類フリーLED蛍光体を開発した。Bi付活酸化物蛍光体において、母体としてYやGdを含むMonoclinic構造を有する結晶(Y4Al₂O₉やGd₄Al₂O₉)を用いることで、非発光中心や欠陥を生成させずに、母体中へのBiの高濃度付活が可能となり、結果的に強い発光を呈した。また、CaNb₂O₆:Bi蛍光体において、波長約455 nmをピークとする青から緑色にかけてのブロードな強い発光が得られた。さらに、CaNb₂O₆:Bi, Eu蛍光体からは、CIE色度座標(0.37, 0.27)に相当する疑似白色を呈することが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光音響・フォトルミネッセンス同時可視化技術は、同一の励起光照射下での発光過程のPLと非発光過程の熱の同時測定が可能である。さらに、断続光とともに定常光を同時に照射する二波長励起方式の採用により、詳細な非発光過程の解析が可能になり、蛍光体内の欠陥や非発光中心の定量化およびこれらによって形成される欠陥準位へのエネルギー伝達過程のメカニズムを明らかにできる可能性が高まった。この測定技術を使用し、「光らない」条件(非発光過程)を最小化することによって高発光効率な蛍光体を探索する手法は、蛍光体の新たな開発手法として極めて有用であると考えている。

研究成果の概要(英文)：The photoluminescent (PL) and photoacoustic (PA) properties in the powder phosphors of various oxide phosphors have been investigated. The intensities of PL and PA signals were found to be significantly affected by the substitution site and the crystalline structure of host material. Intense ultraviolet-blue PL emissions were observed from Bi-activated oxide phosphors prepared using monoclinic crystals such as Y₄Al₂O₉ or Gd₄Al₂O₉ as a host material. In addition, intense blue-green PL emission peaking at approximately 455 nm was obtained in the CaNb₂O₆:Bi (Bi content of 0.5 at%) phosphor with 0.5 at% Na doping. The whitish emission corresponds to the CIE color coordinates of (x=0.37, y=0.27) was obtained in the CaNb₂O₆:Bi, Eu phosphor (Bi content of 0.5 at% and Eu content of 4.0 at%), when excited by near-UV light at a wavelength of approximately 316 nm.

研究分野：光物性，無機材料，電子デバイス，光計測

キーワード：蛍光体 光音響 フォトルミネッセンス 希土類フリー 発光 非発光 酸化物 Bi

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

白色発光ダイオード（LED）を実現するためには、青色LED（もしくは近紫外LED）からの青色光（もしくは近紫外光）で励起できる高発光効率な蛍光体が必要不可欠である。現在、白色LED用として使用もしくは研究されているほとんどの蛍光体は、希土類元素を使用した蛍光体である。しかしながら、希土類元素は、地殻埋蔵量が少なく、かつ、その供給を中国からの輸入に依存していることから、原材料の安定供給や価格変動などに対する懸念が常に存在する。したがって、希土類元素を含まない白色LED用蛍光体の開発は、極めて重要な課題となっている。このような背景から、国内外において希土類フリー蛍光体について研究開発が行われているが、いまだに白色LEDに適用できるような高い発光効率を有する希土類フリー蛍光体は見出されていない。

一般的に、高発光効率な蛍光体を得るには、優れた結晶性を有する母体内に、発光効率を低下させることなく発光中心を高濃度添加させることが極めて重要となる。このような蛍光体を開発するための手法（蛍光体の高発光効率化へのアプローチ）として、蛍光体に光を照射したときのフォトルミネッセンス（PL）を観測し、「よく光る」蛍光体を得るための材料設計と作製条件の最適化が一般的である。しかしながら、蛍光体の発光効率を低下させる最大の要因である、蛍光体が吸収したエネルギーが熱（フォノン）として消費される非発光過程については、まだ解明されていない部分が多い。これは、蛍光体における非発光過程の議論（欠陥や非発光中心によるフォノンの放出過程のモデル化）が、従来、PL減衰曲線などの発光測定の実験結果を基にされているのがほとんどであることも一因である。そこで本研究では、蛍光体の非発光過程に注目し、「よく光る」ための条件（発光過程）だけでなく、「光らない」条件（非発光過程）を明確にし、この「光らない」条件を最小化することによって、高発光効率な白色LED用の希土類フリー蛍光体の開発を目指す。なお、非発光過程を明確にするために、物質に光（断続光）を照射したときの局所発熱の応答を直接測定できる光音響（PA）分光法に着目した。

2. 研究の目的

本研究では、蛍光体の発光効率を低下させる最も重要な要因である、欠陥や非発光中心などによる非発光過程（「光らない」状態）を明確にし、この過程を最小化させることによって白色LED用の高発光効率な希土類フリー蛍光体の開発を目指す。具体的な研究項目は次の3つである。

- (1) 二波長励起方式の光音響・フォトルミネッセンス同時測定システムの構築
- (2) 希土類フリー蛍光体における発光中心及び非発光中心へのエネルギー伝達過程の詳細解析
- (3) 非発光過程を最小化した、白色LED用の高発光効率な希土類フリー蛍光体の開発

3. 研究の方法

本研究では、蛍光体に単一波長の断続光を照射（単波長励起）もしくは定常光と断続光を同時に照射（二波長励起）した場合のPA及びPL信号を同時に測定し、蛍光体における非発光過程（「光らない」条件）の特定、および発光・非発光過程の対応関係を明確化し、非発光過程の最小化による白色LED用（青色LED励起）の高発光効率な希土類フリー蛍光体を開発する。具体的には、次に示す3つの方法により実施される。

- (1) 試料に同一の励起光（波長、パワー、照射面積などがすべて同じ）を照射したときの局所発熱の応答（PA信号）とPL信号を同時に測定できる、図1に示すような二波長励起方式のPA・PL同時測定システムを構築する。

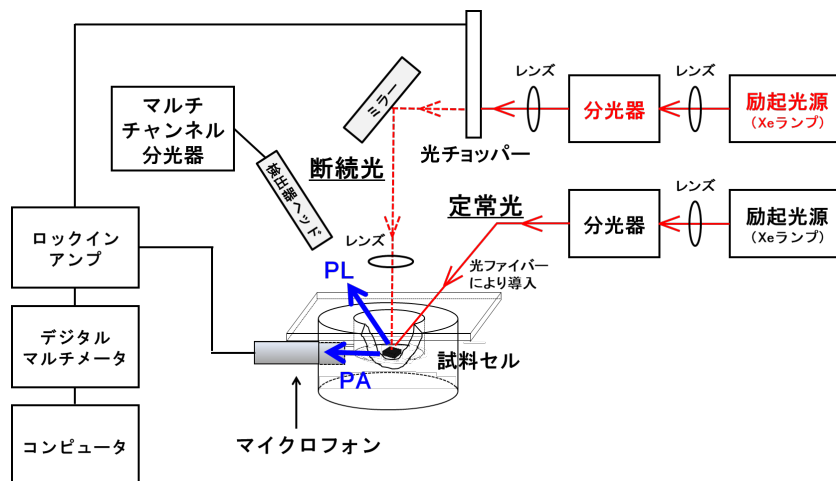


図1 二波長励起方式 PA・PL 同時測定システムの概略図

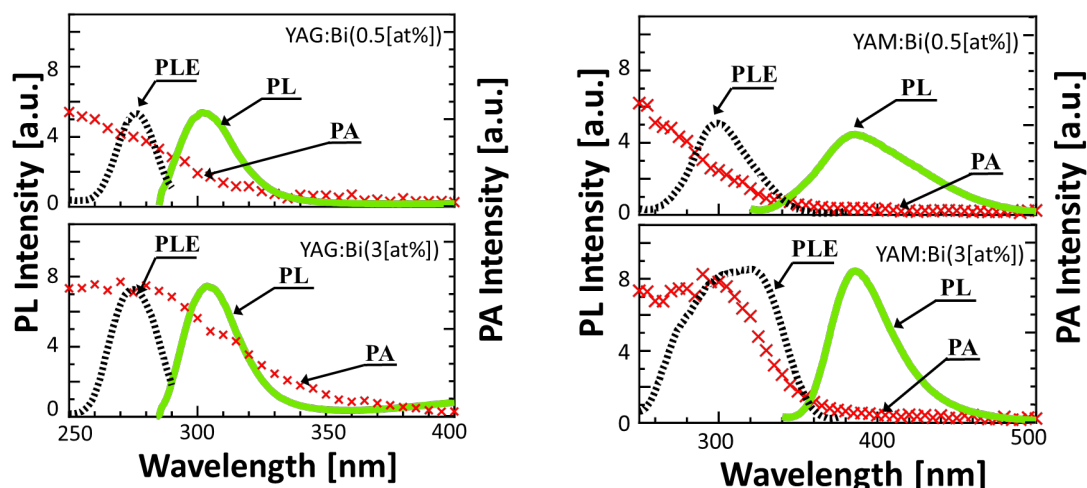
- (2) 図1の測定システムを使用して、希土類フリー蛍光体のPA・PL同時測定を行い、発光中心および非発光中心へのエネルギー伝達過程を明確にする。
- (3) 非発光過程(「光らない」状態)を最小化することによって、青色光もしくは近紫外光励起により発光する希土類フリー蛍光体の高効率化に向けた検討を行う。発光中心には、最外殻に s^2 電子を有する Bi^{3+} 、 Sb^{3+} 、 Cu^+ イオン、もしくは遷移金属イオン(Mn^{2+} 、 Mn^{4+} 、 Cr^{3+} 、 Ti^{3+} など)を使用する。また、母体材料には熱的・化学的に安定な酸化化合物材料を使用する。

4. 研究成果

(1) Bi付活酸化物蛍光体の開発

Bi^{3+} の置換サイト(Y^{3+} 、 Gd^{3+} もしくは La^{3+})となる元素を含むGarnet構造もしくはMonoclinic構造を有する酸化物を母体材料としたBi付活酸化物蛍光体について検討した。各種蛍光体は錯体重合法を用いて作製された。ここでは一例として、 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9(\text{YAM})\text{:Bi}$ 蛍光体の作製方法について述べる。まず、原料として化学量論比に秤量された各種硝酸塩を超純水に溶解させた後に、適量のクエン酸とプロピレングリコールを順に添加・溶解させることで金属クエン酸錯体をグリコール共存下で重合エステル化させ、これを約 $200\sim 220^\circ\text{C}$ の温度条件下で熱攪拌を施した後に約 300°C で約1時間の熱分解を行うことで前駆体を得た。次に、これを大気中において約 $1100\sim 1400^\circ\text{C}$ の温度条件下で約1時間の焼成を施すことで目的の蛍光体を完成させた。なお、Biの仕込み濃度($\text{Bi}/(\text{Y}+\text{Bi})$ 原子数比)は約 $0.5\sim 10\text{ at}\%$ で変化させた。

作製した各種Bi付活蛍光体から得られた発光および非発光特性は、母体の結晶構造やBiの置換サイトに著しく依存した。まず、異なる母体結晶を用いた場合の結果について述べる。具体的には、Garnet構造を有する $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}(\text{YAG})\text{:Bi}$ 蛍光体とMonoclinic構造を有する $\text{YAM}\text{:Bi}$ 蛍光体についての結果を示す。図2(a)にBiを約 $0.5\text{ at}\%$ または約 $3\text{ at}\%$ 添加した場合のYAG:BiにおけるPAスペクトルを示す。また同図には参考として、同試料のPLEスペクトルとPLスペクトルも示した。同図より明らかなように、Bi濃度が約 $0.5\text{ at}\%$ の試料では、波長約 250 nm から長波長側にかけて裾を引くようなPAスペクトルが得られた。また、同試料から波長約 $260\sim 290\text{ nm}$ の領域にPLEスペクトルが観測されることから、この波長領域のPA信号は Bi^{3+} の $6p$ 軌道に励起された電子が無輻射遷移過程を介して熱として消費されたものであると考えられる。また、波長約 290 nm より長波長側に確認されるPA信号は、Bi無添加のYAG試料では確認されなかったことから、Biを添加することにより生ずる欠陥などを介した無輻射遷移によるものではないかと思われる。また同図より、この波長約 290 nm よりも長波長側に確認されたPA信号は、PLスペクトルにおけるPL信号の観測波長領域と重なっていることがわかる。これは、YAG:Biからの輻射遷移による発光のエネルギーの一部が蛍光体に再吸収され、結果的に無輻射遷移による熱として消費されていた可能性があることを示唆している。一方、同図から明らかなように、Bi濃度が約 $3\text{ at}\%$ の試料では、PA信号の増加に伴って、PAスペクトルとPLスペクトルの重なりが顕著になっていることがわかる。すなわち、Biを高濃度添加することにより、再吸収が顕著になっているのではないかと推察される。図2(b)にBiを約 $0.5\text{ at}\%$ または約 $3\text{ at}\%$ 添加した場合のYAM:BiにおけるPAスペクトルを示す。なお同図には、同試料のPLEスペクトルとPLスペクトルも示した。同図から明らかなように、Bi濃度が約 $0.5\text{ at}\%$ のYAM:Biでは、約 250 nm から約 360 nm の波長領域にPAスペクトルが確認された。また、PAスペクトルとPLEスペクトルの観測波長領域を比較すると、YAG:Biの場合とは異なり、両スペクトルの長波長側への裾の引き方が類似している。この傾向は、Biを高濃度添加した場合(約 $3\text{ at}\%$)においても大きな変化は見られなかった。すなわち、YAM:Biでは、YAG:Biとは異なり、蛍光体からの輻射遷移による発光のエネルギーの一部の再吸収がほとんど起こらず、Biを高濃度まで添加しても高い発光効率を有する蛍光体の形成が可能であることを示唆する。



(a) YAG:Bi 蛍光体

(b) YAM:Bi 蛍光体

図2 Bi付活酸化物蛍光体のPL, PLE およびPA スペクトル

図 3 に YAG:Bi および YAM:Bi 蛍光体の PL ピーク強度の Bi 濃度依存性を示す。なお、同図の各プロットは、YAG:Bi は波長約 275 nm の光で励起した場合に観測される発光ピーク波長約 305 nm の強度、YAM:Bi は波長約 320 nm の光で励起した場合の発光ピーク波長約 385nm の強度を表している。同図より明らかなように、YAG:Bi の場合には、Bi 濃度を約 0.5~1at% まで増加させるに従って PL 強度は僅かに大きくなったが、約 1 at% 以上添加した場合には発光強度が低下した。これに対して、YAM:Bi 蛍光体の場合には、Bi 濃度を約 0.5 at% から増加させるに従って発光強度が顕著に増大し、Bi を約 3 at% まで添加することで最大の発光強度が得られた。以上の結果より、Monoclinic 構造を有する YAM を母体材料とした場合に、Bi を高濃度添加しても蛍光体内に生じる欠陥が少なく、結果的に強い発光が得られたと考えられる。一方、母体の構成元素を Al から Ga に変えた場合、すなわち Monoclinic 構造を有する $Y_4Ga_2O_9$ を母体材料とした Bi 蛍光体においても同様の結果が得られた。つまり、母体材料として Monoclinic 構造を有する化合物を採用した場合に、Bi の高濃度添加が可能な、高い発光効率を示す蛍光体が形成できることが明らかとなった。

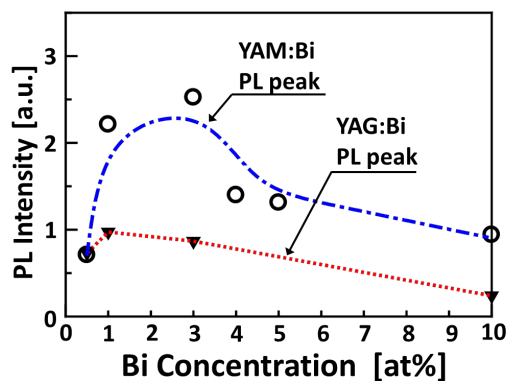


図 3 YAG:Bi および YAM:Bi 蛍光体の PL ピーク強度の Bi 濃度依存性

次に、同じ Monoclinic 構造を有する蛍光体において Bi の置換サイトを変化させた場合の発光特性および非発光特性について検討した。ここでは、強い発光が得られた YAM:Bi に着目し、Bi の置換サイトを Y から La や Gd に変化させた $La_4Al_2O_9(LAM):Bi$ と $Gd_4Al_2O_9(GAM):Bi$ の発光および非発光特性の結果を示す。図 4 に Bi 濃度が約 1 at% の場合の LAM:Bi および GAM:Bi から得られた発光特性 (PL および PLE スペクトル) と非発光特性 (PA スペクトル) を示す。なお、同図には YAM:Bi の結果も示している。同図より明らかなように、YAM:Bi と GAM:Bi からは、いずれも波長約 400 nm にピークを有する強い発光が確認された。また、これらの PA スペクトルはいずれも約 250~350 nm の波長領域に確認された。一方、LAM:Bi ではこれらの試料と比較して発光ピーク波長は約 60~75 nm 長波長側に観測され、かつ、その発光強度は非常に弱かった。これに対して、LAM:Bi の PA 信号は、YAM:Bi や GAM:Bi のそれに比べて強く (特に、波長約 300 nm における PA 信号が顕著である)、しかも波長約 350 nm

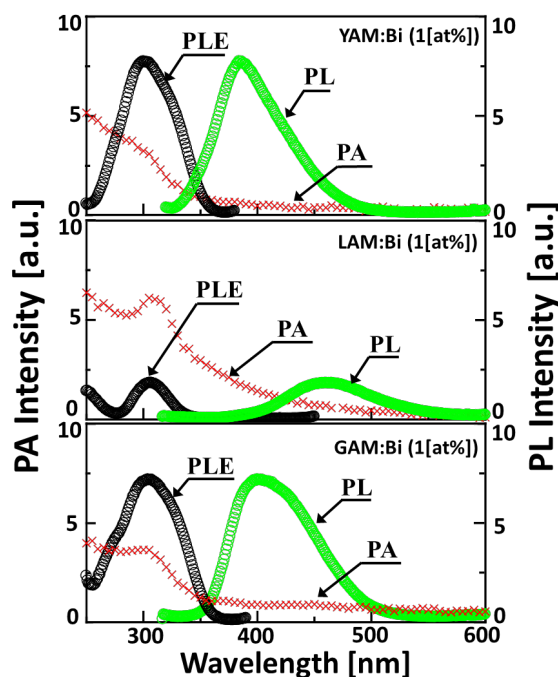


図 4 YAM:Bi, GAM:Bi および LAM:Bi 蛍光体の PL, PLE および PA スペクトル

よりも長波長側に裾を引くようなスペクトル形状であった。つまり、LAM:Bi では Bi が La サイトに置換されることで、蛍光体内に欠陥が形成され、蛍光体に吸収されたエネルギーの多くが無輻射遷移過程である熱として消費され、結果的に発光強度の低下を引き起こしているのではないかと考えられる。以上より、高発光効率な Bi 付活蛍光体を得るには、Monoclinic 構造を有する母体材料を用い、かつ、Bi の置換サイトとして Y または Gd を選択することが重要であることが明らかとなった。

(2) ニオブ酸カルシウム蛍光体の開発

ニオブ酸カルシウム (CaNb_2O_6) に各種不純物 (Mn, Sb, Bi, Sm, Eu, Sn または Pr) を添加した蛍光体を作製し、その発光特性について検討した。ここでは一例として、不純物として Bi を添加した $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Bi}$ 蛍光体の作製方法について述べる。まず、所定量に秤量された CaCO_3 , Nb_2O_5 および Bi_2O_3 を約 30 分間乾式混合した後、大気中において約 1000°C の温度条件下で約 1 時間の焼成を施すことで蛍光体を得た。Bi の仕込み濃度は約 0.3~5.0at% の間で変化させた。作製した各試料を PL 測定した結果、Sn または Pr を付活した試料からは発光を確認できなかったが、その他の不純物のいずれかを添加した試料からは発光が確認された。図 5(a)~(e) に CaNb_2O_6 に各種不純物を付活した蛍光体から得られた典型的な PL および PLE スペクトルを示す。なお、図中のスペクトルはピーク強度で規格化している。図 5(a) より明らかなように、Bi 付活蛍光体からは波長約 316nm の光励起により、 Bi^{3+} に起因する波長約 455 nm をピークとする青から緑色にかけてのブロードな強い発光が得られた。また、図 5(b) より Sb 付活蛍光体からは Sb^{3+} に起因する波長約 441 nm をピークとする発光が得られた。次に、図 5(c) より明らかなように、Mn 付活蛍光体からは Mn^{2+} に起因する波長約 626 nm をピークとするブロードな赤色発光が得られた。さらに、希土類元素である Sm または Eu を付活した蛍光体からは f-f 遷移に起因する発光がそれぞれ確認された。図 5(d) より、Sm 付活蛍光体からは波長約 405 nm の近紫外光励起により波長約 550~660 nm の間に複数のシャープなピークで構成された赤色発光が得られた。また、図 5(e) より、Eu 付活蛍光体からは波長約 463 nm の青色光励起により波長約 590~705 nm の間に複数のシャープな赤色発光が得られた。

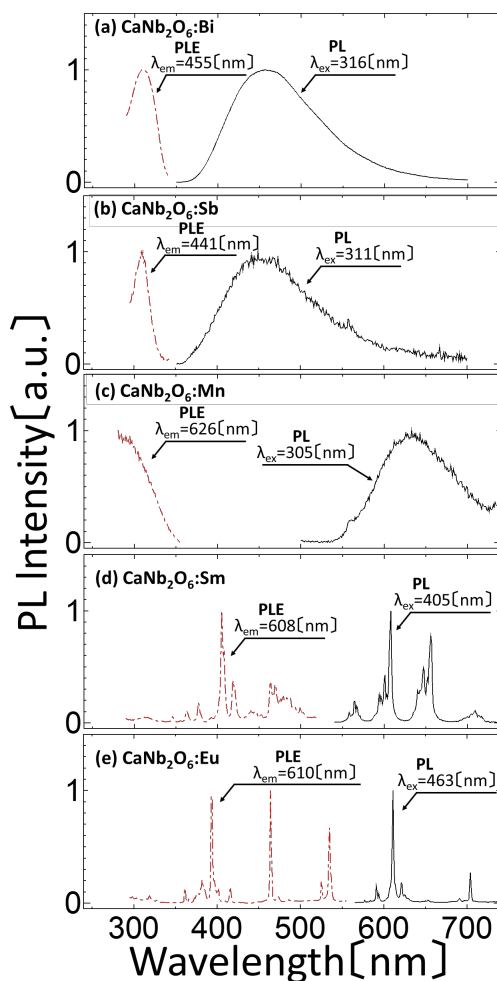


図 5 各種不純物を添加したニオブ酸カルシウム蛍光体の PL および PLE スペクトル

次に、上記の 5 種類の蛍光体のなかで強い発光が得られた Bi, Sm または Eu を付活した蛍光体について、発光中心濃度を最適化した結果、Bi は約 0.5at%, Sm は約 4.0at%, Eu は約 4.0at% 添加した場合に、それぞれ最も強い発光が得られた。さらに、3 価の陽イオンであるこれらの

発光中心(Bi^{3+} , Sm^{3+} および Eu^{3+})が、母体内の Ca^{2+} と置換された際に生じる電荷の不一致を解消するための電荷補償剤として、1価の陽イオン (Na^+) を適量添加した結果、 Na 無添加試料よりも約 1.3~3.6 倍発光強度が大きくなった。

最後に、 CaNb_2O_6 母体に Bi (約 0.5at%) と Eu (約 4.0at%) を共添加し、電荷補償剤として Na を約 5.5at% 添加した蛍光体を作製した。この蛍光体に波長約 316 nm の光を照射すると、 Bi に起因する青から緑色にかけてのブロードな発光と波長約 590~705 nm の間で Eu に起因する複数のシャープな赤色発光が確認された。この Eu に起因する発光は、図 5(e)に示した PLE スペクトルより、波長約 316 nm に励起帯が観測されていないことから、 Bi からのエネルギー伝達により生じたと思われる。なお、このときの $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Bi},\text{Eu}$ 蛍光体からの発光の CIE 色度座標値は (0.37, 0.27) であった。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 9 件)

- ① 佐久間洸輔, 下沖祐太, 島林晃平, 深田晴己, 山口敦史: Bi 付活酸化物蛍光体におけるフォトルミネッセンスと光音響信号の関係, 第 3 回有機・無機エレクトロニクスシンポジウム, 2016 年 7 月 15 日, 石川県政記念しいのき迎賓館 (石川県金沢市)
- ② Haruki Fukada (INVITED): Analysis of radiative and non-radiative processes in oxide phosphors by simultaneous measurement of photoluminescence and photoacoustic signals, Solution to quenching problems of nano opto-electronic materials in international framework, 2016.8.19, Kyoto University (Kyoto)
- ③ 佐久間洸輔, 下沖祐太, 島林晃平, 深田晴己, 山口敦史: Y_2O_3 ベース酸化物蛍光体における輻射および無輻射遷移過程, 2016 年 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016 年 9 月 15 日, 朱鷺メッセ (新潟県新潟市)
- ④ 佐久間洸輔, 下沖祐太, 深田晴己, 山口敦史: Bi 付活 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系蛍光体の発光特性と非発光特性, 平成 28 年度 応用物理学会 北陸・信越支部 学術講演会, 2016 年 12 月 10 日, 富山県民会館 (富山県富山市)
- ⑤ 佐久間洸輔, 下沖祐太, 深田晴己, 山口敦史: Bi 付活酸化物蛍光体における発光特性の母体結晶依存性, 2017 年 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017 年 3 月 15 日, パシフィコ横浜 (神奈川県横浜市)
- ⑥ 佐久間洸輔, 下沖祐太, 吉本祐輝, 四日翔大, 深田晴己, 山口敦史: 単斜晶系 Bi 付活酸化物蛍光体における発光特性と非発光特性, 2017 年 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 2017 年 9 月 6 日, 福岡国際センター (福岡県福岡市)
- ⑦ 佐久間洸輔, 下沖祐太, 吉本祐輝, 四日翔大, 深田晴己, 山口敦史: Bi 付活酸化物蛍光体における発光・非発光特性評価と高効率化への検討, 発光型/非発光型ディスプレイ合同研究会, 2018 年 1 月 26 日, 静岡大学 (静岡県静岡市)
- ⑧ Y. Shimooki, Y. Yoshimoto, S. Yokka, K. Sakuma, H. Fukada and A. A. Yamaguchi: Photoluminescent and Photoacoustic Properties in Bi-Activated $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$) Phosphors, 19th Int. Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence & 2018 Int. Conf. on the Sci. and Tech. of Emissive Displays and Lighting, Tokyo, Japan, 2018, 2018.9.12, Meiji University (Tokyo)
- ⑨ 小塚雄平, 四日翔大, 深田晴己, 山口敦史: アルカリ土類金属ニオブ酸蛍光体の作製と発光特性, 平成 30 年度 応用物理学会 北陸・信越支部 学術講演会, 2018 年 12 月 1 日, 富山県民会館 (富山県富山市)

[その他]

- ① 深田晴己: 蛍光体開発のための発光・非発光過程の同時可視化技術, 化学工業, Vol.67, No.6, 2016, pp. 40-45.

6. 研究組織

- (1) 研究分担者
なし
- (2) 研究協力者
なし

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。