

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06448

研究課題名(和文)高出力レーザー固体照明用窒化物蛍光体ガラスの作製とその応用

研究課題名(英文) Preparation and application of nitride phosphor-in-glass for high-power solid state laser lighting

研究代表者

解 栄軍 (XIE, RONG-JUN)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・サイアロングループ・主席研究員

研究者番号：00370297

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：白色レーザー固体照明は白色LEDより高い入力パワー密度及び超高輝度を実現でき、近年注目されている。本研究には、レーザー照明用窒化物蛍光体-ガラス(PiG)蛍光体や蛍光セラミックを開発することを目的とし、窒化物PiG及びセラミックス発光材料の合成と発光特性を調べた。結果として、低温で半透明PiG発光材料を焼結することができたが、強い発光飽和を示した。さらに、放電プラズマ焼結法を用いて緻密な発光セラミックを制作できた。発光セラミックは比較的高い熱伝導率を示し、PiG材料よりも低い発光飽和を示すことを分かった。

研究成果の概要(英文)：The blue laser-driven solid-state lighting is superior to white LEDs in super-high power density and super-high brightness, which attracts great attention in recent year. In this research, we attempted to develop luminescent phosphor-in-glass (PiG) and ceramic materials as color converters in laser lighting, and investigated the preparation of nitride PiG and ceramic materials and their photoluminescence properties under blue laser irradiations. The results showed that translucent PiG luminescent materials could be prepared at low temperatures, but they exhibited strong luminescence saturation under the high-power blue laser excitation. In addition, highly densified luminescent ceramics could be fabricated by using spark plasma sintering. These luminescent ceramics had relatively higher thermal conductivities, and thus showed less luminescence saturation than the PiG materials.

研究分野：工学

キーワード：レーザー照明 蛍光体 窒化物 ガラス 発光ガラス 発光セラミックス

1. 研究開始当初の背景

白色 LED は、従来の CCFL、蛍光管、および白熱電球の代わりに、LCD バックライトおよび一般照明に広く使用されてきた。さらに、高価で寿命の短い Xeon ランプを代用することにより、データプロジェクタ、車両ヘッドライト、映画館、ホームシアターの市場に浸透しています。後者の場合、5,000~10,000 ルーメン級の超高輝度白色光源が急務である。それを達成するために、赤色 LED と青色レーザーを組み合わせて蛍光体ホイールをバウンスさせて緑色を生成するレーザー/LED ハイブリッドを、最良の解決策の 1 つとして考えています。レーザー光は LED のものよりもはるかに狭くて強いので、高密度レーザー照射下の発光材料は熱攻撃の深刻な問題に直面するため、蛍光体は高温でその効率を保持する必要があります。

窒化物蛍光体は、酸化物蛍光体や硫化物 蛍光体に比べ、優れた励起・発光特性、高い熱安定性を持ち、レーザー照明用発光材料として期待されている。一方、窒化物蛍光体は YAG:Ce³⁺よりも高い熱安定性を有するが、深刻な発光飽和を観察した。蛍光体の発光飽和を最小限に抑えるために、革新的な方法は、従来の熱伝導率が高い、劣化が少ない蛍光体ガラスまたは蛍光体セラミックを利用することである。

従って、本研究には、緻密な窒化物蛍光体ガラス (PiG) または蛍光体セラミックを合成し、レーザー入力パワーが発光特性に与える影響を調べ、発光飽和が少ない高信頼性発光体を開発することを目指す。

2. 研究の目的

白色レーザー固体照明は高い入力パワーで超高輝度が実現でき、白色 LED より優れていることが明らかになる。それには、高密度、強いレーザー光を照射するため、より熱的に安定及び輝度飽和しないレーザー蛍光体が求められる。本研究の目的は以下の通りとする。1. 低温で赤色或は緑色窒化物蛍光体とガラスを焼成し、優れた耐久性や演色性を持つ蛍光体-ガラス複合透明発光材料を開発する。さらに、焼成した発光材料に対し、発光性能と組成・微構造・プロセスとの関係を調べる。2. 色成分を増強する蛍光体-ガラス複合発光材料の発光特性 (例えば、吸収、量子効率、温度消光) 及び輝度飽和のレーザー照射密度依存性を調べる。3. 開発した複合発光材料は高密度レーザー照明への適合性と信頼性を確認する。

3. 研究の方法

伝統的な焼結法や放電プラズマ焼結法を用いて、緻密な窒化物蛍光体ガラスまたは蛍光体セラミックを作った。そして、蛍光分光光度計、量子効率計測装置、温度特性測定装置を利用し、フォトルミネッセンスとカソードルミネッセンスを測定し、これら蛍光体ガラス及び蛍光セラミックスの発光特性を評価した。粉末回折装置により結晶相を同定および結晶学的な微細構造を観察した。化学分析、XPS、SEM、EDS、超高分解能電子顕微鏡(HRTEM)を利用し、結晶や表面の組成を分析した。

4. 研究成果

(1) β -sialon:Eu²⁺ PiG の製作と発光特性

本研究には、ハイパワーレーザー照明用蛍光体-ガラス (PiG) 蛍光体を作製し、市販 β -sialon:Eu²⁺と ZnO·B₂O₃·Ba₂O₃·Al₂O₃ ガラス混合して、大気中 500-650°C でペレット状 PiG 蛍光体を焼成できた。 β -sialon:Eu²⁺蛍光体はガラスマトリックス中に均一に分布しており、PiG 蛍光体は基本的な緻密化されているが、依然としていくつかの細孔がある。各 β -sialon:Eu²⁺蛍光体粒子が緑色の CL 発光を示すことが分かった。

PiG の発光強度が β -sialon:Eu²⁺蛍光体濃度の増加によって上がるが、透過率が下がった (図 1)。また、PiG の発光輝度は青色レーザー光入力パワーとの依存性があった。青色レーザーパワー密度を 0.7 W/mm² 以下にすると発光輝度が線形関数的に増加するが、それ以上になると発光輝度が飽和する傾向が見られた。優れたレーザー発光材料の設計・創製ため、発光強度飽和要因と現象の解明が必要であることが分かった。

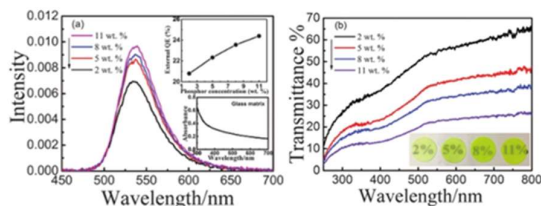


Fig. 1 (a) PL spectra and external quantum efficiency of the PiG samples with varying phosphor concentrations, and the glass matrix absorbance spectrum, and (b) in-line transmittance spectra of the PiG samples with varying phosphor concentrations. The insets in (a) are the external quantum efficiency (upper) of PiGs and absorbance (lower) of the glass matrix. The inset in (b) is photographs of PiGs with varying phosphor concentrations.

(2) CaAlSiN₃:Eu²⁺ PiG の製作と発光特性

市販赤色 CaAlSiN₃:Eu²⁺ と ZnO·B₂O₃·Ba₂O₃·Al₂O₃ ガラスフリット混合し、大気中 500–650°C でペレット状 PiG を焼成できた。CaAlSiN₃:Eu²⁺ 蛍光体はガラスマトリックス中に均一に分布しており、各 CaAlSiN₃:Eu²⁺ 蛍光体粒子 (白色) が緑色の CL 発光を示した。また、蛍光体粒子とガラスフリットとの間の界面反応は、EDS 分析によって行われなかった。大気中 650°C である程度可視光透過性を有する緻密な CaAlSiN₃:Eu²⁺ PiG 発光材料を達成できた。

図 2 に示すように、CaAlSiN₃:Eu²⁺ 蛍光体含有量が増加するにつれて PiG の発光強度は増加するが、透過率は減少することをわかった。5wt% の CaAlSiN₃:Eu²⁺ 蛍光体を含む PiG サンプルは、適切な透過率および発光効率があり、高出力青色レーザーへの応用を考えている。

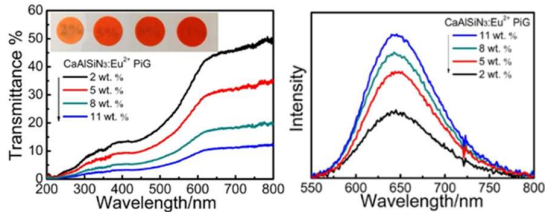


Fig. 2 (left) Optical transmission spectra of the PiG samples with varying phosphor concentrations synthesized at 650°C for 40 min; and (Right) PL spectra of the PiG samples with varying phosphor concentrations synthesized at 650°C for 40 min.

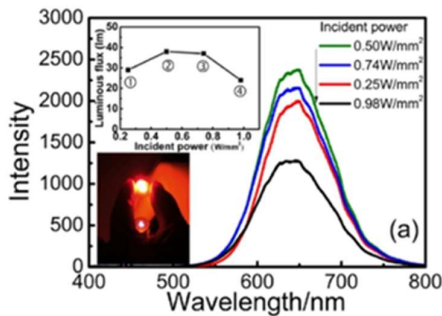


Fig. 3 Emission spectra of the CaAlSiN₃:Eu²⁺ PiG sample under the blue laser excitation and the effect of incident laser power ($\lambda_{em} = 441 \text{ nm}$) on the luminous flux.

CaAlSiN₃:Eu²⁺ 含有率が 5 モル% の場合には、青色光照射下で作った PiG の熱伝導率は 1.12 Wm⁻¹K⁻¹ であり、外部 QE は 43% であった。0.5 Wmm⁻² の青色レーザー光束密度で照射された場合には 39 lm の輝度を達成した。一方、青色レーザーパワー密度は 0.5 Wmm⁻² 以上をすると、

輝度飽和が見られた。今の段階で CaAlSiN₃:Eu²⁺ PiG はハイパワーレーザー照明への応用が困難である (図 3)。

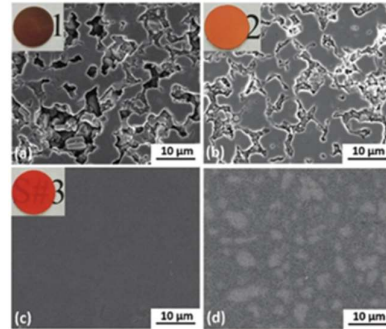


Fig. 4 Representative surface SEM images of samples, where (a) S1 (no sintering additives), (b) S2 (20 wt% Si₃N₄), and (c) S3 (12 wt% Si₃N₄ and 8 wt% SiO₂) show obvious differences in levels of densification. The back-scattered electron (BSE) image (d) of S3 reveals that CaAlSiN₃:Eu²⁺ particles with a high contrast are homogeneously distributed in a matrix.

(3) CaAlSiN₃ 発光セラミックスの焼結と発光特性

焼結添加剤として Si₃N₄ と SiO₂ を用いて、半透明な CaAlSiN₃:Eu²⁺ セラミックスを合成した (図 4)。

作った発光セラミックスの微細構造は、蛍光体粒子がセラミックマトリックス中に均一に分布し、各蛍光体粒子がコア-シェル構造を示した。また、HRTEM や EPMA など分析技術を利用し、CaAlSiN₃:Eu²⁺ セラミックスの微細構造を解明した。図 5 に示すように、3 つの代表的な大、中、小の粒子を調べた。シェルは、コアよりも高い欠陥密度を含むように見える。コアとシェルの選択された領域電子回折 (SAED) パターンは、それらの両方が同じ結晶構造 (斜方晶、空間群 Cmc21) に属することを分かった (図 6b, c)。また、d 値は違いから、コアとシェルはそれぞれ CaAlSiN₃ と CaAlSiN₃-Si₂N₂O (Ca_{1-x}Al_{1-x}Si_{1+x}N_{3-x}O_x:Eu²⁺) 固溶体であることが確認された。中型粒子に対して、コアおよびシェルにもそれぞれ CaAlSiN₃ および CaAlSiN₃-Si₂N₂O 固溶体であった (図 6e, f)。小さな粒子 (図 6g) に関して、粒子全体が Ca_{1-x}Al_{1-x}Si_{1+x}N_{3-x}O_x:Eu²⁺ 固溶体であることを分かった。

作った CaAlSiN₃:Eu²⁺ 発光セラミックスは 450nm 励起時に外部量子効率が 60% (蛍光体の 87%) であった。セラミックスの輝度は、密青色レーザー光束密度が 20 から 150Wcm⁻² まで増加

すると入射パワーと線形の関係を示し、入射パワーが増加し続けると、いわゆる発光輝度が変化しないままであっても低下し始めた。最後に、 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ セラミックスは 42.2 lmW^{-1} の最大発光効率を達成し、レーザー照明用発光材料として期待される。

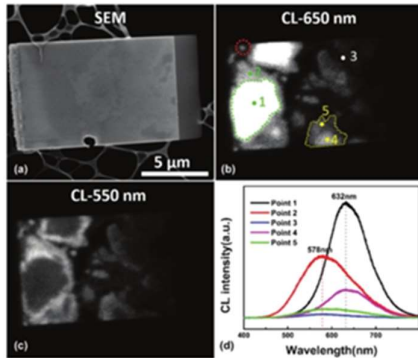


Fig. 5 (a) SEM image of the $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ ceramic processed after the FIB technique. CL mapping images taken at (b) 650 nm and (c) 550 nm. (d) The emission spectra of points 1–5 marked in (b).

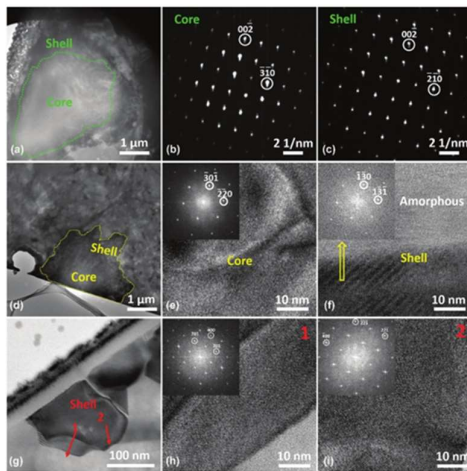


Fig. 6 (a) TEM image of the large particle, and the selected area electron diffraction (SAED) patterns of (b) core area and (c) shell area. (d) TEM image of the medium particle circled with a yellow dotted line in Fig. 3b, and HRTEM images of (e) core area and (f) shell area. (g) TEM image of the small particle circled with a red dotted line in Fig. 3b, and HRTEM images of (h) area 1 and (i) area 2. The insets in (e and f) and (h and i) show the corresponding fast Fourier transform (FFT) patterns.

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 13 件)

(1) Q.-Q. Zhu, X. Xu, L. Wang, Z.-F. Tian, Y.-Z. Xu,

N. Hirosaki, R.-J. Xie, A robust red-emitting phosphor-in-glass (PiG) for use in white lighting sources pumped by blue laser diodes, *J. Alloys Compds.* 査読有, 702 (2017) 1193-198.

(2) H.-B. Xu, W.-D. Zhuang, L. Wang, R.-H. Liu, Y.-H. Liu, L. Liu, Y. Cho, N. Hirosaki, R.-J. Xie, Synthesis and Photoluminescence Properties of a Blue-Emitting $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ Phosphor, *Inorg. Chem.* 査読有, 56 (2017) 14170-14177.

(3) H. Ji, Y. Cho, L. Wang, N. Hirosaki, M. S. Molokeeve, Z. Huang, R.-J. Xie, Phase formation of $(\text{Y,Ce})_2\text{BaAl}_4\text{SiO}_{12}$ yellow microcrystal-glass phosphor for blue LED pumped white lighting. *Ceram. Int.* 査読有, 43 (2017) 6425-6429.

(4) Z. Chen, Q. Zhang, Y. Li, H. Z. Wang, R.-J. Xie, A promising orange-yellow-emitting phosphor for high power warm-light white LEDs: Pure-phase synthesis and photoluminescence properties. *J. Alloys Compds.* 査読有, 715 (2017) 184-191.

(5) S. Li, D. Tang, Z. Tian, X.-J. Liu, T. Takeda, N. Hirosaki, F.F. Xu, Z. Huang, R.-J. Xie, New insights into the microstructure of translucent $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ phosphor ceramics for solid-state laser lighting. *J. Mater. Chem. C.* 査読有, 5 (2017) 1042-1051.

(6) S. Li, Q. Zhu, L. Wang, D. Tang, Y. Cho, X. Liu, N. Hirosaki, T. Nishimura, T. Sekiguchi, Z. Huang, and R.-J. Xie, $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ translucent ceramic: a promising robust and efficient red color converter for solid state laser displays and lighting. *J. Mater. Chem. C.* 査読有, 4 (2016) 8197-8205.

(7) S. Li, Q. Zhu, D. Tang, X. Liu, G. Ouyang, L. Cao, N. Hirosaki, T. Nishimura, Z. Huang, and R.-J. Xie, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG:Ce}$ composite phosphor ceramic: a thermally robust and efficient color

- converter for solid state lighting. J. Mater. Chem. C. 査読有, 4 (2016) 8648-8654.
- (8) X.-J. Wang, S. Funahashi, T. Takeda, T. Suehiro, N. Hirosaki, and R.-J. Xie, Structure and luminescence of a novel orange-yellow-emitting $\text{Ca}_{1.62}\text{Eu}_{0.38}\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ phosphor for warm white LEDs, discovered by a single-particle-diagnosis approach. J. Mater. Chem. C. 査読有, 4 (2016) 9968-9975.
- (9) S. Li, L. Wang, Q.Q. Zhu, D. Tang, X. Liu, G. Cheng, L. Lu, T. Takeda, N. Hirosaki, Z. Huang and R.-J. Xie, Crystal structure, tunable emission and applications of $\text{Ca}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x}\text{N}_{3-x}\text{O}_x:\text{RE}$ ($x = 0-0.22$, $\text{RE} = \text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$) solid solution phosphors for white light-emitting diodes. J. Mater. Chem. C. 査読有, 4 (2016) 11219-11230.
- (10) Q.-Q. Zhu, L. Wang, N. Hirosaki, L.Y. Hao, X. Xu, and R.-J. Xie, Extra-Broad Band Orange-Emitting Ce^{3+} -Doped $\text{Y}_3\text{Si}_5\text{N}_9\text{O}$ Phosphor for Solid-State Lighting: Electronic, Crystal Structures and Luminescence Properties. Chem. Mater. 査読有, 28 (2016) 4829-4839.
- (11) Q.Q. Zhu, X.J. Wang, L. Wang, N. Hirosaki, T. Nishimura, Z.F. Tian, Q. Li, Y.-Z. Xu, X. Xu, and R.-J. Xie, Beta-sialon:Eu phosphor-in-glass: A robust green color converter for high power blue laser lighting. J. Mater. Chem. C. 査読有, 3 (2015) 10761-10766.
- (12) X.J. Wang, L. Wang, T. Takeda, S. Funahashi, T. Suehiro, N. Hirosaki, and R.-J. Xie, Blue-emitting $\text{Sr}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{O}_{7+x}\text{N}_{8-x}:\text{Eu}^{2+}$ discovered by a single-particle-diagnosis approach: Crystal structure, luminescence, scale-up synthesis and its abnormal thermal quenching behavior. Chem. Mater. 査読有, 27 (2015) 6789-7697.
- (13) L. Wang, X.J. Wang, T. Kohsei, K. Yoshimura, M. Izumi, N. Hirosaki, and R.-J. Xie, Highly efficient

narrow-band green and red phosphors enabling wider color-gamut LED backlight for more brilliant displays. Opt. Exp. 査読有, 23 (2015) 28707-28717.

[学会発表] (計 5 件)

- (1) 解榮軍, 李淑星, CHO Yujin, 武田隆史, 広崎尚登, YAG/ Al_2O_3 複合セラミックス発光材料の合成と発光特性, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 2017, 2017 年 9 月 6 日, 福岡。
- (2) 解榮軍, 李淑星, CHO Yujin, 武田隆史, 広崎尚登, $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 発光セラミックスの作製, 2016 年第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016, 2016 年 9 月 15 日, 新潟。
- (3) 解榮軍, 広崎尚登, 武田隆史, Luminescent Ceramics for Solid State Laser Lighting, International Symposium on Luminescence, Spectra and Application(Phosphor Safari 2016), 2016, 2016 年 12 月 1 日, Hong Kong.
- (4) 解榮軍, 武田隆史, 広崎尚登, Transparent Phosphor-in-glass (PiG) Luminescent Materials for Solid State Laser Lighting, Materials Science & Technology 2016, 2016, 2016 年 10 月 23 日, Salt Lake City (USA).
- (5) 解榮軍, Qiangqiang Zhu, Xin Xu, 広崎尚登, Preparation of green-emitting beta-sialon-in-glass for laser lighting, 11th Laser Ceramics Symposium, 2015, 2015 年 12 月 2 日, 徐州 (中国)。

6. 研究組織

研究代表者 解 榮軍 (RONG-JUN XIE) 国立研究開発法人 物質・材料研究機構・サイアロングループ・主席研究員 研究者番号: 00370297