

令和 2 年 6 月 26 日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03124

研究課題名(和文) マルチ発光中心を有する単一母結晶蛍光体の材料設計とLED用蛍光体への展開

研究課題名(英文) Material design and development for LED phosphors with multi-emitting centers in a single matrix

研究代表者

佐藤 峰夫 (Sato, Mineo)

新潟大学・自然科学系・フェロー

研究者番号：30149984

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：白色LED照明は多くの利点を有する照明である。この照明は高効率でしかも長寿命な照明システムであり従来の蛍光灯照明に代替するシステムである。しかし現状のLED照明では用いる黄色蛍光体は人間にとって赤み成分に欠ける白色を示すために複数の蛍光体を混合しなければならない。本研究プロジェクトでは、この問題を解決するために単一蛍光体でありながら「多色発光」という新しい発光現象を示す蛍光体の開発を提案した。本研究では種々の多色発光を示す蛍光体をいくつか開発し、その発光メカニズムを解明した。本研究で得られた成果は、より省エネで環境にやさしいLED照明システムの構築に大きく貢献できるものと確信している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

わが国では照明によるエネルギー消費量は家庭で約16%、オフィスで約21%を占めており、少ないエネルギーで明るさを実現できる「高効率照明」への転換は急務である。白色LED照明ではその製造コストの低減、発光効率の向上など課題は多くある。現状のLED照明に使われている蛍光体は混合物となっている。これを1つの蛍光体で賄うことができれば多大な製造エネルギーの低減が可能になる。本研究では学術的にも実用的にも新しい「多色発光蛍光体の開発」という理念の下で行われたところに意義がある。本研究の成果は、光エネルギーの利用効率の向上を目指して持続可能な社会の構築に大きく貢献するものであると確信している。

研究成果の概要(英文)：White LED has a lot of attractive performance. It has higher luminescence efficiency about two times and longer decay time about four times than the fluorescent lamp. However, at present, the White-LED has a demerit coming from lack of a color rendering because of it consists of blue-LED and YAG:Ce³⁺ of yellow emitting phosphors. To solve this problem, we have proposed a concept of new phosphor materials showing a multi-colored emission in this research. During this research project, we have developed many multi-colored emitting phosphors, so that we are expecting to develop new lighting systems with much more energy saving and environmentally friendly performance.

研究分野：無機材料化学

キーワード：蛍光体 LED照明 セラミックス 無機材料

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

2014年度のノーベル賞受賞者の赤崎，天野，中村氏らの先駆的な研究以来，LEDの発光効率の向上は劇的であり，LED照明への期待が高まっている．現状における白色LED照明の特徴は，

タイプ(a)：青色LED + 黄色蛍光体

- 黄色光($Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$, (YAG: Ce^{3+}))と青色LEDとの組み合わせで白色を得る
- YAG: Ce^{3+} は高い外部量子効率(QE > 99%)をもち，高出力に対応
- 熱的・化学的にも安定 (LED照明における蛍光体の作動温度は約120°C)
- このタイプの最大の欠点は赤色発光領域の強度が相対的に弱いことから，低演色性の白色光
- 赤色発光領域の強度を補うために $CaAlSiN_3:Eu^{2+}$ などの合成困難な窒化物系赤色蛍光体の添加が必要

タイプ(b):紫外LED + RGBの3つの蛍光体

- 本来の白色に必要なRGBの光を蛍光体から得て白色を実現するので，とても綺麗な白色になる．
- 近紫外LEDは青色LEDと比較して効率が劣るとともに白色光の発光効率も低い
- LEDチップ自体の寿命が短い

タイプ(c):RGBの3つのLED

- このタイプも本来の白色に必要なRGBの光をすべてLEDから得るので，とても綺麗な白色になる．
- 3つのLEDの明るさを合わせることが今後の課題．

であり，現状における白色LED照明はタイプ(a)である．しかし，上述のようにそれぞれ実用化には大きな問題点を抱えている．本研究で提案するLED照明は，上記のどのタイプとも異なるUV-LEDと一種類の蛍光体だけから構成されるものである．

2. 研究の目的

本研究では「マルチ発光中心を有する単一母結晶蛍光体の材料設計」という新しい材料設計を提案し，それを白色LED用蛍光体という絶好のターゲットに適用するという試みである．その具体的目標として，

- ターゲットとする蛍光体は，単一母体において近紫外LED励起による赤-緑-青の3波長を同時に発光する蛍光体及び青色LED励起による赤-緑の2波長を同時に発光する蛍光体である．
- 3波長(2波長)を同時に発光させる方法は，いわゆるエネルギー移動の原理に基づくもので，蛍光体母結晶に赤-緑-青の3波長(赤-緑の2波長)の源となる3種類(2種類)の発光中心イオンをドーブし，青色中心イオンから緑色および赤色中心イオンにエネルギーを伝達するものである．

に焦点を絞り，蛍光体の物性を制御する因子について Physics および Chemistry の立場からその本質を理解し，この考え方を蛍光体材料開発における強力な指導原理に発展させることである．

3. 研究の方法

マルチ発光中心を有する単一母結晶蛍光体の開発に際して，次の具体的な材料設計指針に基づいて研究を進めた．

- Eu^{2+} および Ce^{3+} を第一エネルギー吸収源として，それぞれ近紫外(400 nm 付近)およ

び青色 LED (450nm) に励起バンドをもつ蛍光体母結晶を探索

方法, サイトエンジニアリングおよび結晶場制御

- マルチ発光を発現させる指導原理として発光エネルギーの一部を同時に賦活した他の発光イオンへエネルギー転送を利用する
- これらイオンの発光波長をエネルギー移動させるターゲットイオンの選択

方法, 発光効率の点から緑発光は Tb^{3+} , 赤色発光は Sm^{3+} , Mn^{2+} および Mn^{4+} を検討

演色性の良い白色光の評価は xy 色度図の上の色度座標を測定し, それが黒体放射軌跡の 5000K 付近にあることを目標とした. 基本的には発光強度 (PL 測定) および色度座標の両面から最適濃度を評価していく. 白色 LED 用蛍光体では温度消光の評価は極めて重要であるので, これを蛍光分光光度計で評価する. 複数の発光中心がエネルギー移動により相互に関係しながらマルチ発光することを評価するためには, それぞれの発光中心の蛍光寿命の測定が最適であり, これによりエネルギー移動のメカニズムを推定する.

4. 研究成果

$Na_3Sc_2(PO_4)_3$ (NSP) を母体材料とし, これに Eu^{2+} , Tb^{3+} 及び Mn^{2+} の三種類の発光イオンを賦活しエネルギー遷移 (Energy transfer) を利用することで, 一種類の蛍光体から白色光を得る方式の蛍光体の合成に成功した. 蛍光寿命の測定より, この蛍光体は $Eu^{2+} \rightarrow Tb^{3+}$ 及び $Eu^{2+} \rightarrow Mn^{2+}$ のエネルギー

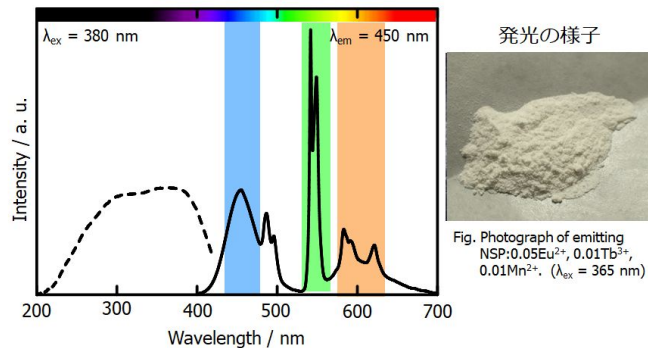


Fig. Emission and excitation spectra of NSP:0.05Eu²⁺, 0.01Tb³⁺, 0.01Mn²⁺

により賦活した三種類の発光イオン全てが発光を示し, 一種類の蛍光体から白色光を発することをことがわかった. その際, エネルギー移動の相互作用は双極子-双極子相互作用で, 発光イオン間の臨界距離は 10Å 程度とかなり短距離であり, このような母結晶を選択することが多色発光に必要な指針であると結論した.

単一の発光イオンを含蛍光体でありながら白色光を発する新規な蛍光体 $Li_3NaSiO_4:Eu^{2+}$ を見出した. この蛍光体の母結晶には Eu^{2+} 発光イオンが固溶すると考えられるサイトが 2 種類ある. 発光スペクトルおよび蛍光寿命測定より, Eu^{2+} は 6 配位の Na サイトに固溶することで青色発光を示し, 5 配位の Li サイトに置換されると黄色発光を示すこ

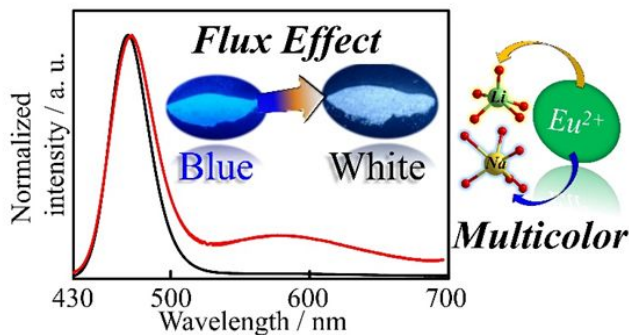


Fig. Emission spectra of $Li_3NaSiO_4:Eu^{2+}$ (the photographs show the emission of each phosphor under black light ($\lambda_{ex} = 365$ nm))

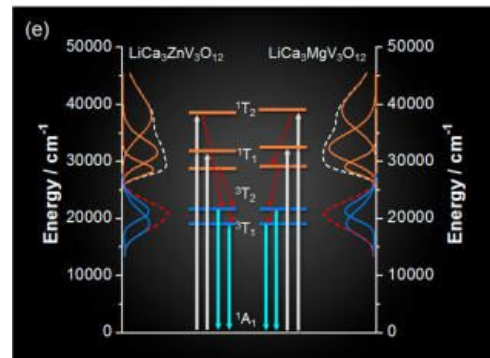
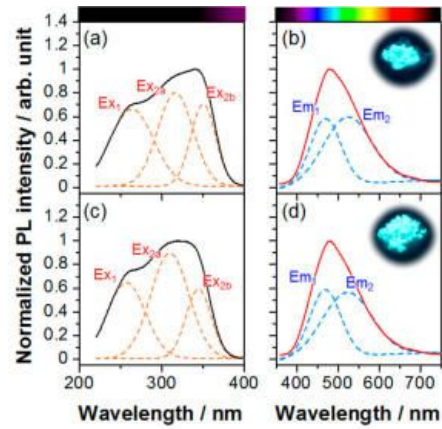
とにより白色を発すると結論付けた. いわゆるサイトエンジニアリングによる単一発光イオンによる多色発光である. このようなメカニズムによる多色発光は, 結晶場の大きさにより電子遷移が大きく影響を受ける $f \rightarrow d$ 遷移が可能な Eu^{2+} や Ce^{3+} 発光イオンに有効であることがわかった.

希土類元素を含まない多色発光蛍光体 $LiCa_3MV_3O_{12}$ ($M=Zn, Mg$) を新規の合成することができた.

この蛍光体の構造はよく知られたガーネット型の構造を有している．その発光スペクトルは 481nm に極大をもつが，その発光範囲は 400-700nm にわたる広範囲の発光を示すことが特徴である．希土類元素や遷移元素を発光イオンとして含まないことも特徴であり，発光源は VO_4 四面体である．他のバナジウムガーネット型の構造と異なり VO_4 四面体中の V-O 結合距離が著しく短く，このことが図に示すような複数の VO_4 四面体発光源が分布することにより青みがかかった白色を示す要因であることが分かった．このことは，いわゆるバナジン酸イオンを発光源とする多色発光蛍光体の設計指針ともなる．

以上のように本研究において，異なるタイプの蛍光体に対して多色発光を示す蛍光体の開発に貢献するそれぞれの材料設計指針を見出した．多色発光を示す要因について新しい知見を得ることができたが，この蛍光体を実用的な LED 照明に実用化するには

はまだ多くの課題があると考えられる．発光効率の向上，温度消光に対する対策，励起源として用いる LED 素子とのマッチングなどが今後の課題となるであろう．



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 6件）

1. 著者名 Atsushi TSU-URA, Hirotaka TORII, Takuya HASEGAWA, Dai MURAYAMA, Sun Woog KIM, Kazuyoshi UEMATSU, Kenji TODA, and Mineo SATO	4. 巻 126
2. 論文標題 Synthesis of Na ₂ FeP _{0.4} F using polytetrafluoroethylene	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 336-340
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） http://doi.org/10.2109/jcersj2.17230	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Yuya Higuchi, Masato Iwaki, Atsuya Koizumi, Ryota Yamanashi, Kazuyoshi Uematsu, Kenji Toda, and Mineo Sato	4. 巻 58
2. 論文標題 Single crystal growth of nitride and oxynitride phosphors using a gas-solid phase hybrid synthesis method	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics 58, SFFD01 (2019)	6. 最初と最後の頁 SFFD01-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab0c74	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Masato Iwaki, Shota Kumagai, Shoma Konishi, Atsuya Koizumi, Takuya Hasegawa, Kazuyoshi Uematsu, Atsushi Itadani, Kenji Toda, Mineo Sato	4. 巻 776
2. 論文標題 Blue-yellow multicolor phosphor, Eu ²⁺ -activated Li ₃ NaSi _{0.4} O ₄ : Excellent thermal stability and quenching mechanism	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 1016-1024
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.299	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Koizumi, Atsuya, Hasegawa, Takuya, Itadani, Atsushi, Toda, Kenji, Zhu, Taoyun and Sato, Mineo	4. 巻 73
2. 論文標題 A new lanthanum(III) complex containing acetylacetone and 1H-imidazole	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Acta Crystallographica Section E	6. 最初と最後の頁 1739-1742
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） doi:10.1107/S205698901701461X	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Koizumi, Atsuya, Hasegawa, Takuya, Itadani, Atsushi, Toda, Kenji, Zhu, Taoyun and Sato, Mineo	4. 巻 74
2. 論文標題 Structure of triaquatris(1,1,1-trifluoro-4-oxopentan-2-olato)cerium(III) as a possible fluorescent compound	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Acta Crystallographica Section E	6. 最初と最後の頁 229-232
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1107/S2056989018001135	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Hasegawa, Takuya Abe, Yusuke Koizumi, Atsuya Ueda, Tadaharu Toda, Kenji Sato, Mineo	4. 巻 57
2. 論文標題 Bluish-White Luminescence in Rare-Earth-Free Vanadate Garnet Phosphors: Structural Characterization of LiCa ₃ MV ₃ O ₁₂ (M = Zn and Mg)	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 857-866
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.7b02820	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計15件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 樋口祐哉、勝峰徳、岩城将人、上松和義、戸田健司、佐藤峰夫
2. 発表標題 Single Crystal Growth of Nitride and Oxynitride Phosphors using a Gas-Solid Phase Hybrid Synthesis Method
3. 学会等名 19th Int Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence / 2018 Int Conf on the Science and Technology of Emissive Displays and Lighting (EL2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 勝峰徳、長谷川拓哉、上松和義、戸田健司、佐藤峰夫
2. 発表標題 Luminescence Properties in Ce ³⁺ -activated Rare Earth Oxide Host Materials
3. 学会等名 Phosphor Safari 2018 in Seoul (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 勝峰徳、武藤雅、上松和義、戸田健司、佐藤峰夫
2. 発表標題 集光炉を用いた熔融法による新規赤色蛍光体の合成
3. 学会等名 第55回日本電子材料技術協会秋季講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岩城将人、長谷川拓哉、上松和義、戸田健司、佐藤峰夫
2. 発表標題 近紫外LED用新規白色蛍光体 $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}^{2+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ におけるエネルギー移動
3. 学会等名 日本希土類学会第34回希土類討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岩城将人、長谷川拓哉、上松和義、戸田健司、佐藤峰夫
2. 発表標題 Novel Blue-Yellow Multicolor Phosphor, Eu^{2+} -Activated $\text{Li}_3\text{NaSiO}_4$
3. 学会等名 Phosphor safari 2018 in Seoul (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岩城将人、長谷川拓哉、上松和義、戸田健司、佐藤峰夫
2. 発表標題 $\text{Ca}_6\text{BaP}_4\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ におけるサイトエンジニアリング現象の調査
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第31回秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岩城将人、長谷川拓哉、上松和義、戸田健司、佐藤峰夫
2. 発表標題 サイトエンジニアリング現象を用いた白色LED用蛍光体の開発
3. 学会等名 第55回日本電子材料技術協会秋季講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 千々波尚敏、上松和義、佐藤峰夫、戸田健司
2. 発表標題 新規低温合成法によるMn ²⁺ 塩化物蛍光体の合成
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第31回秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 洪田裕介、長谷川拓哉、金善旭、上松和義、戸田健司、佐藤峰夫
2. 発表標題 Water-Assisted Solid State Reaction (WASSR) 法を用いたナノ蛍光体の低温合成
3. 学会等名 第57回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小野寺瑞穂、岩城将人、上松和義、戸田健司、佐藤峰夫
2. 発表標題 SrY ₂ O ₄ を母体とした近紫外LED用白色発光蛍光体の合成
3. 学会等名 日本希土類学会第34回希土類討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小野寺瑞穂、岩城将人、上松和義、戸田健司、佐藤峰夫
2. 発表標題 単一母体白色発光蛍光体におけるエネルギー移動のメカニズム解明
3. 学会等名 平成30年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 勝峰徳、長谷川拓哉、上松和義、戸田健司、佐藤峰夫
2. 発表標題 集光炉を用いた新規緑色蛍光体SrCa ₂ Lu ₁₀₀ 18:Ce ³⁺ の合成
3. 学会等名 第54回日本電子材料技術協会秋期講演大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 洪田裕介、長谷川拓哉、上松和義、戸田健司、佐藤峰夫
2. 発表標題 WASSR(Water-Assisted solid state Reaction)法を用いたナノフォトセラミックスの合成
3. 学会等名 日本セラミックス協会第30回秋期シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 岩城 将人、板谷篤司、上松和義、戸田健司、佐藤峰夫
2. 発表標題 Eu ²⁺ によるLi ₃ NaSi ₄ O ₁₄ の白色発光メカニズムの解明
3. 学会等名 日本希土類学会第33回希土類討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 丸山達也、板谷篤司、内山彩、上松和義、戸田健司、佐藤峰夫
2. 発表標題 Eu(II)イオンの発光をプローブとしたMFI 型ゼオライト中のイオン交換サイトの状態解析
3. 学会等名 日本希土類学会第33回希土類討論会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	戸田 健司 (Toda Kenji) (20293201)	新潟大学・自然科学系・研究教授 (13101)	
研究分担者	板谷 篤司 (Itadani Atsushi) (60379708)	帯広畜産大学・畜産学部・准教授 (10105)	