

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19350101
 研究課題名（和文）
 白色光源用希土類含有透光性セラミックスの創製と光物性評価システムの確立
 研究課題名（英文） Fabrication of rare-earth doped transparent ceramics for white light sources and construction of evaluation system of optical properties
 研究代表者
 田部 勢津久（TANABE SETSUHISA）
 京都大学・大学院 人間・環境学研究科・教授
 研究者番号：20222119

研究成果の概要（和文）：

白色固体光源用希土類含有透光性セラミックス蛍光体材料の創製とその光物性評価システムの確立を行った。立方晶系で、優れた発光特性を持つ Ce:YAG に着眼し、透光性セラミックスを共沈法によるナノ粉末を用いた焼結法により作製した。また発光波長を変化させるために、Y サイトを光学的に不活性である Gd³⁺ で置換し、配位環境の制御を試みた。作製した試料は高い透過性を示し、厚さ 1mm の試料の 800 nm における透過率は最高で約 80 % を示した。Ce:YAG 試料は、465 nm 励起において 530 nm 付近をピークに持つ Ce³⁺ の 5d→4f 遷移によるブロードな黄色発光が見られた。Gd³⁺ イオンで Y サイトを置換した試料は、Gd³⁺ の濃度の増加に伴って発光波長が 530 nm から 560 nm まで変化することを確認した。また、その発光色の色度座標を青色 LED を励起光源として測定すると、厚さの増加に伴って、励起光の強度が減少し Ce³⁺ の発光が増加することがわかった。その色度座標は厚さ 0.5～0.7 mm の範囲で、色度図で白色領域(x, y)=(0.33, 0.33)に近い座標を示し、青色光との組み合わせにより白色光を実現できることがわかった。加えて、その発光色は Gd³⁺ の濃度の増加に伴って、発光色が白昼色から温かみのある電球色に変化することを確認した。また、LED と組み合わせ、デバイス化した場合の発光の全光束、量子収率等を調べるために波長可変光源及び積分球を用いた評価システムを確立した。

研究成果の概要（英文）： We have carried out fabrication of rare-earth doped transparent ceramics for white light sources and constructed evaluation system of optical properties. Transparent ceramics with compositions of (Y_{0.99-x}Gd_xCe_{0.01})₃Al₅O₁₂ were prepared from nanopowders prepared by co-precipitation methods. Sintered ceramics with 1mm-thickness showed good transparency of 80% at 800nm and showed yellow photoluminescence by blue LED excitation (465nm). The peak wavelength of PLE shifted from 530nm to 560nm with increasing Gd content.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
H19 年度	6,300,000	1,890,000	8,190,000
H20 年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
H21 年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
年度			
年度			
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

研究分野：無機材料化学、固体物理化学、固体光物性

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：希土類、蛍光体、白色光源、透光性セラミックス、蛍光スペクトル、積分球、

ガラス、セリウム

1. 研究開始当初の背景

1993年のInGaN系青色発光ダイオード(LED)の発明は、光エレクトロニクスの諸分野に大きなインパクトを与えた。中でも、この青色LEDと黄色蛍光体を組み合わせた白色LED開発への展開は、照明技術分野においても計り知れない技術革新を起こしつつある。これはすでにインジケータや、液晶や携帯のバックライトとして実用化されており、一般照明への応用も期待されている。この白色LEDは低消費電力動作(白熱電球の1/10倍、蛍光灯の1/2倍)長寿命、赤外線や紫外線を含まないこと、水銀を使わない親環境性などの特徴を有している。現在、世界の電力消費量の約20%程度を照明機器が占めており、上に述べたような特徴を持つ白色LEDが一般照明に応用された場合の省エネルギー効果は莫大であると考えられる。現在、最も使用されている白色LEDは、「青色LED + Ce: Y₃Al₅O₁₂ (YAG) 蛍光体 + それらを封止する有機樹脂」から構成されており、青色LEDの光とその光により励起されたYAG中のCe³⁺の5d-4f遷移によるブロードな黄色発光との加法混色により擬似白色光を作り出している。一般照明用の高出力・長時間動作可能な白色LEDの開発にあたり、大きな課題となっているのは封止樹脂の劣化である。この劣化により、透過率・発光強度の低下などが引き起こされてしまう。一般照明用白色LEDの実現のためにも、上記の問題を解決する材料の探索及び開発が望まれている。

2. 研究の目的

本研究では上記の問題を解決するために、固体レーザー用材料やシンチレーション検出器(電離放射線測定器)用材料として研究されている、希土類含有透光性セラミックスに注目した。この材料は、微小な単結晶の集合から構成されており、結晶粒界が小さく優れた光透過性を持つため、透過・散乱損失が非常に少ない。加えて、ガラスよりも構造の均一性が高いため優れた発光特性を持つ、粒界部分が少ないため結晶密度が高いなどの特徴を有する。近年では固体レーザー用材料(Nd:YAG)において、単結晶よりも優れた発光特性を持つことが確認された。また、この材料を励起用LEDの上に設置することで白色光が得られるが、このようなプレート状の蛍光体材料を励起用LEDの上に設置する構成方法は、現在の樹脂で封止する方法よりも高い蛍光体励起効率を得られることが知られており、この材料及び方法を用いること

で効率の高い白色LEDが実現できると考えられる。

3. 研究の方法

透光性セラミックスでは、内部での散乱を減らすために光学立方体である立方晶系の結晶を用いる必要がある。そこで本研究では立方晶系結晶であり、高い耐熱特性を持つ、YAGを母体組成に選んだ。また、高い演色性を得るために5d-4f遷移によってブロードな発光を示す希土類イオンのCe³⁺を光学活性イオンとして用いた。また発光波長を変化させるために、希土類イオンの中で可視域において光学的に不活性であるGd³⁺を添加し、配位環境の制御を試みた。

(1) 材料粉末の作製

材料粉末を共沈法(Normal-strike法)により作製した。共沈法は液相法の一つで、易溶性塩の溶液を混合し、反応させて難溶性塩として沈殿させ微粉末を得る方法である。試薬はY(NO₃)₃・6H₂O、Al(NO₃)₃・9H₂O、Gd(NO₃)₃・5H₂O、Ce(NO₃)₃・6H₂O(Yに対して0.1mol%添加)を用いた。化学量論比に従うように、水溶液を調整し、そこに炭酸水素アンモニウム(NH₄HCO₃)水溶液を滴下することで沈殿物を生じさせた。その後、沈殿物を乾燥させ、前駆体に残留する有機物を除去するために、800°Cで100時間熱処理を行った。その後、1200°C(大気)で1時間半熱処理を行った。作製した材料粉末の粒形を均一にするために分散処理工程を行った後、試料をスラリーにし、型に流し込み、乾燥させた。その後、試料を添加物や分散剤を除去するために800°Cで100時間熱処理し、1600°C~1780°C(真空および大気)で20時間焼成し、室温まで自然冷却した。その後、得られた焼結体をカット・研磨し、焼結体の厚さを調整した。

(2) 各種特性の評価

レーザー顕微鏡を用いて焼結体の粒径を観察した。また、焼結体の結晶構造をXRDにより解析した。透過率および吸収率を分光光度計、励起・発光スペクトルを蛍光光度計を用いて測定した。さらに、465nmLED(日亜化学:NFSB036B)励起時の光子分布スペクトル、光源効率および色度座標、波長可変光源励起時の量子収率を積分球により測定した。

4. 研究成果

(1) 研究の主な成果

透光性 Ce:YAG セラミックスの光物性評価

図1に作製した試料の表面のレーザー顕微鏡写真及びその外観を示す。図1から、粒径サイズは数~十数 μm であることがわかった。所々に見られる黒い点は気泡と考えられる。

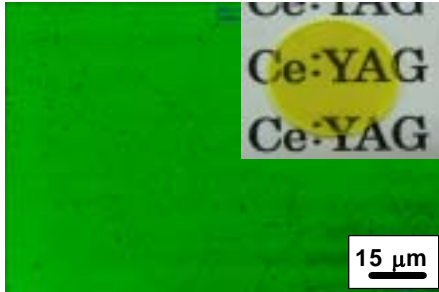


図1 本焼結後の試料の微細構造

る。

図2に異なる焼結温度の試料における透過率を示す。330 nm、460 nm に存在する吸収は、 Ce^{3+} の 4f-5d 遷移によるものである。1780 $^{\circ}\text{C}$ の試料では透過率が3つの試料の中で最も高く、300 ~ 800 nm の間で 70 % 前後の値をとった。1600 $^{\circ}\text{C}$ 及び 1700 $^{\circ}\text{C}$ で焼結した試料では、透過率が 800 nm でおおよそ 30 % で、短波長になるにつれてその値は減少した。この強度の減衰はレイリー散乱によるものだと考えられる。

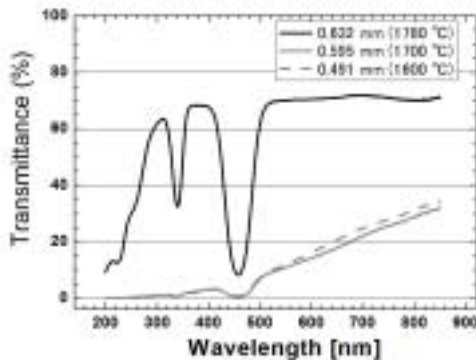


図2 異なる焼結温度の試料における透過率

図3に Ce:YAG の励起・発光スペクトルを示す。530 nm における励起スペクトルから 330 nm 及び 460 nm で、強い発光を示すことがわかった。また発光スペクトルでは、530 nm 付近をピークに持つ Ce^{3+} の 5d-4f 遷移によるブロードな発光が見られた。青色光励起によって黄色の発光を示すことから、本試料は青色と黄色の加法混色によって白色光を実現する白色 LED 用蛍光体としての十分条件を満たしている材料であるといえる。

図4及び図5に 465 nm LED 励起における光子分布スペクトル及び色度座標を示す。このスペクトルは、試料が LED チップの上に設置された状態で測定された。図4から

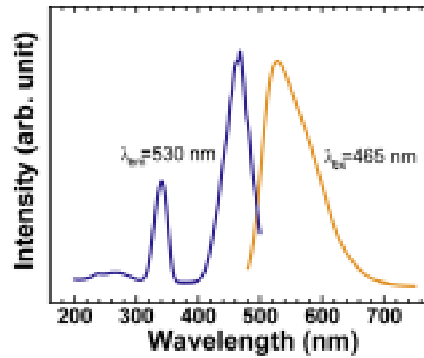


図3 Ce:YAG の発光スペクトル

試料の厚みが増加するにつれて Ce^{3+} の黄色発光が強くなっていることがわかった。図5から、青色 LED と試料との組み合わせの発光色は、厚さ 0.60 ~ 0.75 mm の範囲で、白色点 (0.33, 033) に近い座標 (0.30 ~ 0.35, 0.30 ~ 0.35) を示し、作製した試料において、青色光との組み合わせにより白色光を実現できることがわかった。

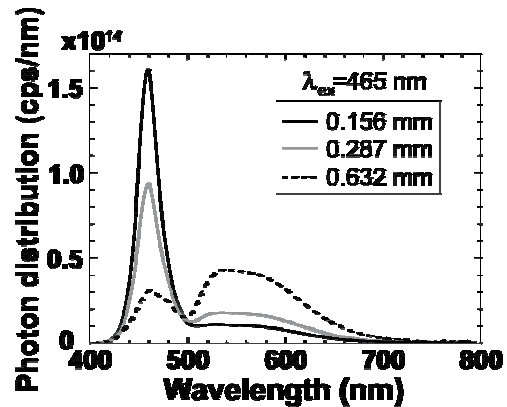


図4 465 nm LED 励起における光子分布スペクトル

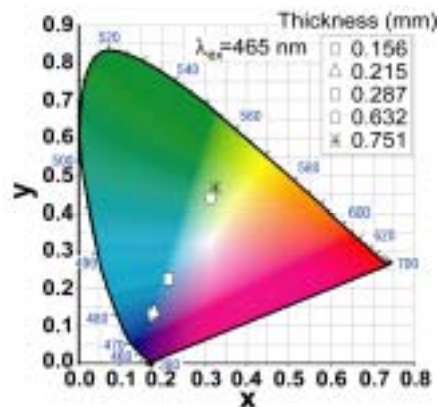


図5 厚みの異なる試料の色度座標

図6に試料の 465 nm LED 励起 (電流 : 20 mA, 消費電力 : 52.2 mW) における光源効率の厚さ依存性を示す。試料の厚さが厚くなるに従って、光源効率は増加し、厚さ 0.63 mm で蛍光灯の光源効率 80 lm/W と同程度の 75 lm/W を記録した。

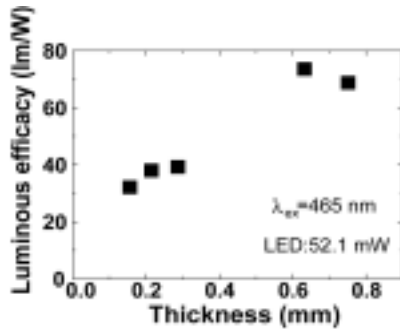


図6 作製した試料の光源効率の厚み依存性

厚さが薄い場合には青色の透過光が強く、視感度曲線は青色部分で低いため、光源効率は厚い試料と比較すると相対的に小さい値になったと考えられる。

図7に、400 ~ 470 nm 励起時の 1780 °C で焼結した試料の量子収率を示す。量子収率は、全ての試料で 80 % 程度の値で波長に対して大きな変化は無かった。このことから、室温における 460 nm 付近の励起準位から、基底準位への発光過程において、その発光確率、無輻射遷移確率及び励起状態吸収がこの励起波長範囲の励起光に依存しないということがわかった。また、この励起波長範囲の任意の青色 LED に対して、高い量子収率を実現することがわかった。

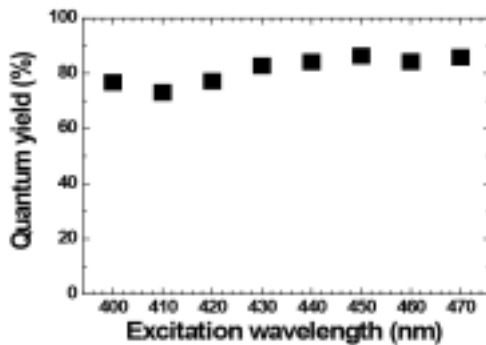


図7 400 - 470 nm 励起時の 1780 °C で焼結した試料の量子収率

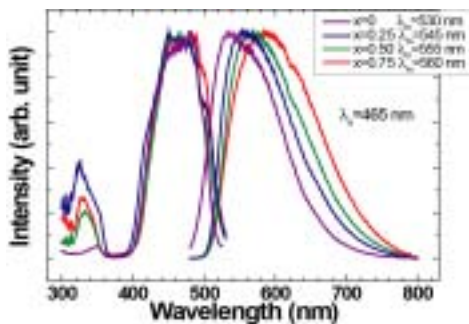


図8 各組成 $\text{Ce}:(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$) の励起・発光スペクトル

Gd^{3+} 添加による発光特性の変化

組成 $\text{Ce}:(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$)
 図8に励起・発光スペクトルの測定結果を示す。460 nm 付近の励起バンドにおいて、 x の値が小さい試料の方が長波長側にバンドが

広がっていた。また、発光ピーク波長は x の増加に伴って長波長側へシフトし、530 nm ($x=0$)、550 nm ($x=0.25$)、570 nm ($x=0.50$)、590 nm ($x=0.75$) となった。これは、 Gd^{3+} の添加量の増加に伴い、 Ce^{3+} の配位子場が強くなったためだと考えられる。このことから Gd^{3+} を添加することによって発光波長を 530 ~ 590 nm の間で制御できることがわかった。

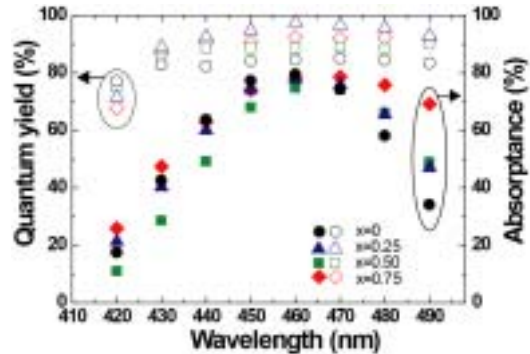


図9 各組成 $\text{Ce}:(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$) の量子収率と吸収率の波長依存性

図9に量子収率および試料の吸収率の励起光依存性を示す。量子収率は、それぞれ 77.2 ~ 85.0 % ($x=0$)、71.6 ~ 97.6 % ($x=0.25$)、75.1 ~ 89.8 % ($x=0.50$)、67.7 ~ 92.5 % ($x=0.75$) であった。各試料とも、短波長側では低い量子収率であったが、440 nm からほぼ一定もしくは若干波長依存性を持っていた。各組成の量子収率の最高値は、 $x=0$ (85.0 %)、 $x=0.50$ (89.8 %)、 $x=0.75$ (92.5 %)、 $x=0.25$ (97.6 %) の順で大きかった。このことから、量子収率は x の値に大きく影響されていないと考えられる。また、励起光の吸収率は 460 nm で最大 (約 80%) となり、透過率の吸収ピーク波長とほぼ一致していた。また、490 nm において吸収率は x の増加とともに増加していた。これは、励起バンドが Gd^{3+} の添加量によって変化していることを示している。

図10に465 nm 青色 LED 励起時の厚みの異なる試料の色度座標を示す。厚みの異なる試料の色度座標 (x, y) は、 $x=0$ において (0.29 ~ 0.33, 0.37 ~ 0.45)、 $x=0.25$ において (0.37 ~ 0.44, 0.43 ~ 0.53)、 $x=0.50$ において (0.36 ~ 0.46, 0.37 ~ 0.50)、 $x=0.75$ において (0.40 ~ 0.48, 0.41 ~ 0.48) の範囲で大きく変化した。厚みの異なる同組成の試料の色度座標を結ぶ直線から、 Gd^{3+} を添加しない試料よりも Gd^{3+} を添加した試料の方が理論白色点 (0.33, 0.33) 付近を実現しやすいと考えられる。 $x=0.75$ の試料では、黒体輻射軌跡の 3000 ~ 4000 K に色度座標があるため、温かみのある白色光を実現できると考えられる。

(2) 得られた成果の国内外における位置づけとインパクト

省エネルギー化を提唱する昨今において、

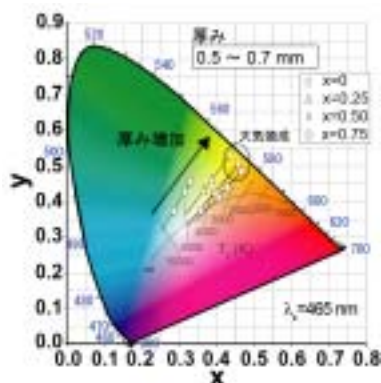


図 10 各組成 $\text{Ce}:(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$)の色度座標

低消費電力で駆動する LED を用いた一般照明用白色 LED の開発は必須である。その実現のために、高効率の蛍光体材料及び封止樹脂の研究・開発が盛んに行われているが、本研究のような、高い耐熱特性を持つ透光性セラミックスを用いた白色 LED 用蛍光体材料開発の報告例は無い。開発した材料は耐熱特性の改善及び発光波長変換という 2 つの機能を担うことができ、製造プロセスの点においても非常に優れている材料であるといえる。本研究の有機材料を用いない「白色 LED の完全無機化」は、白色 LED の材料設計に大きな発展をもたらすことになるだろう。

(3) 今後の展望

デバイス化した場合に備え、以下の要素について調査する必要がある。

蛍光体の発光の温度特性

LED チップの発熱によって蛍光体材料は高温状態 (200 度以下) になるため、発光特性の温度依存性が重要となってくる。これを解明するために、発光ピーク波長及び発光量の温度依存性を綿密に調べる必要がある。

励起用 LED と組み合わせた場合の配光分布特性の評価

試料の形状が放射光の色分布にどのような影響を与えるかを検討するために、配光分布特性を光線追跡シミュレーション及び配光分布測定装置を用いて解析する。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者には下線)

[雑誌論文](計 18 件)

1. 田部勢津久, "白色 LED 用結晶化ガラス蛍光体の開発", 「応用物理」79[1], (2010) 54-58. 査読無
2. S. Fujita, Y. Umayahara, S. Tanabe, "Influence of light scattering on luminous efficacy in Ce: YAG glass-ceramic phosphor", J. Ceram. Soc. Jpn. 118, (2010) 128-131. 査読有
3. T.Nakanishi, S.Tanabe, "Preparation and luminescent properties of Eu^{2+} -activated glass ceramic phosphor precipitated with $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ and $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ ", Phys. Status

4. Solidi A 206[5], (2009), 919-922. 査読有
5. S. Nishiura and S. Tanabe, "Preparation and luminescence properties of glass ceramics precipitated with $\text{M}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} (M= Sr, Ca) phosphor for white light source", J. Select. Top. Quant. Electron. 15[4], (2009) 1177-1180. 査読有
6. T.Nakanishi, S.Tanabe, "Novel Eu^{2+} -activated glass ceramics precipitated with green and red phosphors for high power white LED", J. Select. Top. Quant. Electron. 15[4], (2009) 1171-1176. 査読有
7. T. Nakanishi, S. Tanabe, "Quantitative analysis of Eu(II)/Eu(III) ratio in alkaline-earth silicate phosphors by ^{151}Eu Mossbauer spectroscopy", IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, Vol.1, (2009) 012027(6p). 査読有
8. 中西貴之、田部勢津久, "高出力・高演色性白色 LED のための希土類付活結晶化ガラス蛍光体の創製", 「ニューガラス」24[1], (2009) 44-51. 査読無
9. S. Nishiura, S. Tanabe, K. Fujioka, Y. Fujimoto, M. Nakatsuka, "Preparation and optical properties of transparent Ce:YAG ceramics for high power white LED", IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 1, (2009) 012031(5p), 査読有.
10. J. Ueda and S. Tanabe, "Visible to near infrared conversion in $\text{Ce}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ co-doped YAG ceramics", J. Appl. Phys. 106[4], (2009) 043101(5p). 査読有
11. S. Fujita, A. Sakamoto, S. Tanabe, "Luminescence characteristics of YAG glass-ceramic phosphor for white LED", J. Selected Top. Quant. Electron. 14[5], (2008) 1387-91. 査読有
12. S. Nishiura and S. Tanabe, "Preparation and optical properties of Eu^{2+} and Sm^{3+} co-doped glass ceramic phosphors emitting white color by violet laser excitation", J. Ceram. Soc. Jpn. 116, (2008) 1096-1099. 査読有
13. 田部 勢津久, "Ce:YAG 結晶化ガラスの開発と発光特性", セラミックス 43[12], (2008) 1046-1050. 査読無
14. 田部 勢津久, 藤田俊輔, 「結晶化ガラス蛍光板による青色 LED の白色化」, Material Stage, [11], (2007) 49-53. 査読有

[学会発表](計 32 件)

1. 田部勢津久, 「ガラス・セラミックスの構造制御による新規希土類発光材料の開発」, 日本セラミックス協会年会 (受賞講演) 2010/3/23、小金井.
2. S.Tanabe, T.Nakaknishi, "Studies on photoconductive property of Eu^{2+} activated

- SrAl₂O₄ as functions of excitation-wavelength and temperature", 日韓合同蛍光体同学会講演会、2010/2/5, 東京.
3. S. Tanabe, S. Nishiura, K. Fujioka, Y. Fujimoto, "Properties of Transparent Ce: YAG Ceramic Phosphors for White LED", 5th International Symposium on Transparent Ceramics for Photonic Applications (LCS09), 2009/12/11, Bilbao.
 4. 西浦聖太郎、田部勢津久、藤岡加奈、藤本靖、"白色 LED 用透光性セラミックス蛍光体の作製と光学特性の評価"、日本セラミックス協会ガラス及びフォトニクス材料討論会、2009/10/29、京都
 5. S. Tanabe, "Ceramic and Glass Ceramic Phosphors for Solid-state Lighting", Advances in Optical Materials (AIOM), 2009/10/14, San Jose.
 6. S. Tanabe, S. Nishiura, "White LED Based on Transparent Ceramic YAG:Ce for Power Illumination", The 8th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO/PacRim2009), 2009/9/2, Shanghai
 7. S. Fujita, S. Tanabe, "Thermal quenching of Ce:YAG glass ceramic phosphors", The 8th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro- Optics (CLEO/PacRim2009), 2009/9/1, Shanghai.
 8. S. Tanabe, T. Nakanishi, "Novel silicate glass ceramics containing green and red phosphors for white LED with high color-rendering", 8th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, Symposium 25: Glasses for Optoelectronics and Optical Applications, 2009/6/2, Vancouver.
 9. 中西貴之、田部 勢津久、"Eu²⁺付活 SrAl₂O₄ 蛍光体の光伝導性とその温度消光"、応用物理学会連合講演会、2009/3/31
 10. 西浦聖太郎・田部勢津久・藤岡加奈、藤本靖、中塚正大、"高出力白色 LED 用透光性 Ce:YAG セラミックスの作製とその光物性の評価"、日本セラミックス協会年会、2009/3/23、野田
 11. 中西貴之、田部 勢津久、"-Ca₂SiO₄, Ca₃Si₂O₇ 析出 Eu²⁺ 付活結晶化ガラス蛍光体の創製とその発光特性"、The 19th Meeting on Glasses for Photonics, 2009/2/3.
 12. S. Nishiura, S. Tanabe, K. Fujioka, S. Fujimoto, "Preparation and Optical Properties of Transparent Ce:YAG Ceramics for High Power White LED", IUMRS-ICA2008 Int'l Conf, 2008/12/10, 名古屋.
 13. S. Tanabe, T. Murakami, "Transparent Active Glass Ceramics Containing Fluorite Solid-Solutions for Lanthanide Applications", Third Int'l Conf. on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications (ICOOPMA2008), 2008/7/23, Edmonton.
 14. T. Nakanishi, S. Tanabe, "Preparation and Luminescent Properties of Eu²⁺-Activated Glass Ceramic Phosphor Precipitated with β-Ca₂SiO₄ and Ca₃Si₂O₇", 3rd International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications (ICOOPMA2008), 2008/7/23, Edmonton.
 15. S. Tanabe, T. Nakanishi, S. Fujita, "Glass ceramic Phosphors; All inorganic solution for solid-state lighting", Third International Conf. on Smart Materials Structures Systems (CIMTEC 2008), 2008/6/10, Sicily.
 16. S. Tanabe, T. Nakanishi, "Silicate glass ceramic phosphors for solid-state lighting", The American Ceramic Society, GOMD Meeting, 2008/5/21, Tucson.
 17. S. Tanabe, T. Nakanishi, "Fabrication and luminescent properties of Eu²⁺ doped silicate glass ceramic phosphors", Phosphor Global Summit 2008, 2008/3/4, San Diego.
 18. S. Tanabe, "Transparent active glass ceramics containing fluorite solid-solution", 7th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, 2007/11/11, 上海.
 19. 田部 勢津久、"白色 LED 用希土類含有結晶化ガラス蛍光体の開発"、日本セラミックス協会秋季シンポジウム「フォトセラミックス」, 2007/9/13、名古屋.
- 〔図書〕(計4件)
1. 田部勢津久、藤田俊輔、中西貴之、シーエムシー出版、『先端ガラスの産業応用と新しい加工』、(2009)、pp.279-292.
 2. 田部 勢津久、エヌティーエス出版、『希土類の材料技術ハンドブック 第2章 発光材料、第13節 レーザ材料、1. YAG レーザ、2. ガラスレーザ』(2008)、112-119.
 3. 田部 勢津久、技術情報協会、『"最新 LED 部材の開発"、第2章 蛍光体：第2節「白色 LED 用結晶化ガラス蛍光体材料の開発と発光特性評価」』(2007) 240
 4. 田部 勢津久、朝倉書店、『ガラスの百科事典』、(2007) 836.
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
田部 勢津久 (TANABE SETSUHISA)
 京都大学・大学院人間環境学研究所・教授
 研究者番号：20222119
- (2) 研究分担者
 西 正之 (NISHI MASAYUKI)
 京都大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号：50402962