

令和 6 年 5 月 14 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01630

研究課題名（和文）革新的近赤外蛍光体の劣化機構解明と高性能バインダの開発による超広帯域LEDの実現

研究課題名（英文）Achieving ultra-broadband LEDs by elucidating the degradation mechanism of highly efficient near-infrared phosphors and developing high-performance binders

研究代表者

福田 隆史（Fukuda, Takashi）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・総括研究主幹

研究者番号：50357894

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、我々が保有する高機能蛍光体を用いて次世代産業用超広帯域LEDを開発するため、劣化機構解明と対策の考究、耐UV・耐熱性に優れたバインダ材料への均一分散による高透明な蛍光体分散薄膜の作製技術、高熱伝導材の採用による排熱技術などの諸要素の開発と統合に取り組んだ。その結果、250℃以下で処理可能なバインダ材料と薄膜化プロセスの確立に成功した。また、劣化要因を抑えた条件下では蛍光体が極めて長時間安定（推定半減時間>20万時間）であることを確認し、実用デバイスへの道筋をつけた。また、近赤外蛍光体のさらなる長波長化と量子効率向上を目指した材料探索とバイオ・メディカルセンシング応用にも取り組んだ。

研究成果の学術的意義や社会的意義

次世代産業用超広帯域LEDの実現には、高量子効率蛍光体の開発、蛍光体の長期安定発光のための技術開発、高輝度化のための素子化技術開発、耐UV性・耐熱性・高透明性・加工性に優れたバインダ材料の開発、高熱伝導材料の採用による排熱技術の開発、光散乱を抑え、高い光取出し効率を実現するための知見と技術開発などの多くの要素の醸成が必要であるが、それぞれの革新を図るには基礎科学的洞察に立脚した仮説とその検証が必須である。本研究では、特に、劣化機構解明と新材料開発の推進を軸に、の検討も組合せながら、実用デバイスの実現に向け道筋をつけることが出来た点で有意義であったと言える。

研究成果の概要（英文）：In this research, to utilize our high-performance phosphors as next-generation industrial ultra-wideband LEDs, we investigated the deterioration mechanism and developed each process such as a process to obtain highly transparent remote phosphor in which the high-performance phosphors dispersed in UV and heat-resistant binder materials with low glass-transition temperature., and heat exhaust technology using high thermal conductivity materials. As a result, we succeeded in establishing the basis for a device fabrication process. We also confirmed that the phosphor is stable for an extremely long time (estimated half-life time > 200,000 hours) under conditions that suppress deterioration factors, paving the way for practical devices.

We also worked on searching for materials to further extend the luminescent wavelength of near-infrared phosphors and improve their quantum efficiency, as well as on bio-medical sensing applications.

研究分野：応用光学、材料科学

キーワード：次世代産業用光源 超広帯域LED 新規近赤外蛍光体 高耐久性バインダ材料 デバイス化プロセス開発

## 1. 研究開始当初の背景

RoHS 指令や水俣条約 (2020 年発効) への準拠要請等をはじめとして、民生用照明に続き、産業用光源もランプから次世代素子(環境負荷の小さい新たな光源)への移行が求められているが、民生用照明とは異なり、産業用光源には可視光波長範囲よりも広い発光が求められている。事実、近紫外や近赤外波長帯でのセンシングはさまざまところで幅広く活用されており、水銀灯/キセノンランプ/ハロゲンランプなどのランプ光源が現在も多用されている。しかしながら、現時点においてはそれらを代替する対応技術は存在せず、広帯域 LED などの開発に対する潜在的ニーズは強い。

我々はこれまでに、独自の近赤外蛍光体(ピーク波長 700nm 以上, 半値全幅 200nm 以上, 量子効率 50%以上の蛍光を発する Eu 賦活化窒化物)を用いた超広帯域 LED(350~1200nm の連続発光素子)の開発に取組み、全放射束が 200mW 程度のプロトタイプ開発までには成功している。

しかしながら、汎用的な産業応用(ハロゲンランプ代替目的)の目的、すなわち、発光強度(全放射束 1W 以上)と寿命(1 万時間以上)の達成に應えるためには、従来の開発方針の延長では不足であり、基礎科学に立ち返った研究を進め、各要素技術の革新が必要であるという判断に至ったことから本研究の提案に至った。

## 2. 研究の目的

我々は上述の問題、すなわち、現行のランプ光源を代替する超広帯域で高出力な新しい光源の開発を目指すために求められる項目要素を 3 つ (『素子の長寿命化』、『バインダー材料の高性能化』、『素子の高出力化』、『新たな蛍光材料とユースケースの開拓』) に分類し、それぞれにかかる取り組み課題を以下のように整理した。

『素子の長寿命化』: 「蛍光体の熱劣化機構の解明と劣化抑制技術の開発」

『バインダー材料の革新』: 「リン酸ガラスの科学に基づく耐 UV/高透明性材料の開発」

『素子の高出力化』: 「光散乱抑制のための微粒子、積層構造、デバイス表面などの光学設計を通じた外部量子効率(光利用効率)の最大化」

『新たな蛍光材料と応用用途の開拓』: 「近赤外蛍光体のさらなる長波長化と量子効率向上を目指した材料探索とバイオ・メディカルセンシングへの応用」

本研究の目的は、上記の取り組み課題について基礎科学的な開発と考究を進め、超広帯域で高出力な革新的な LED 光源の実現に道筋をつけることである。

## 3. 研究の方法

提案する研究課題は物理・材料科学・プロセス・光学分野の領域横断テーマであり、各分野に関する深い知見と全体を俯瞰する視点が必要となる。そのため、本研究の実行にあたっては、各分野で活発な活動を展開している研究者の協力と分担で遂行した。

については、蛍光体の Eu イオン価数やホスト結晶場の構造変化の検証、酸素や水分の存在や電荷移動が量子効率低下に与えられる影響の検証とそれらを遮断するコーティングの検討、排熱のための高熱伝導性基盤やフィルターの導入の効果の検証、デバイス作製過程での蛍光体劣化を生じない低温プロセスの確立などに重点を置いた。については、網目構造の非対称化や低次元化を誘導する元素の添加、アルカリ混合効果の利用、Zn 導入による失透抑制、アルカリ土類金属の導入による化学的安定性向上、高分極性元素(例えば、Ti、Nb、Sn など)の添加とアルカリ電荷補償による分相抑制、不均化による着色防止などのための安定局所場形成、粘性の温度依存性の評価による適正なプロセス温度の決定などに重点を置いた。については、Mie 散乱と光伝搬シミュレーションによる積層構造やデバイス表面構造の最適化とそれに基づくプロトタイプの試作と性能評価などに重点を置いた。については、ホスト組成の最適化と Eu 添加濃度の最適化による高量子効率の追求、ホスト構成原子の電気陰性度やイオン半径ほかの特性に着目した結晶場 ( $M_{2-x}Si_3N_8:Eu_x$  系) の最適化(例えば、 $M=Ce, Nd$  などの追加導入と組成との相関)、発光中心の残光からのカスケード長波長蛍光に基づく新規な物質系の開拓とそのセンシング応用の検討などに重点を置いた。

## 4. 研究成果

上述の取り組みを通じて、蛍光体の熱劣化には酸素や水分は関与しておらず、配位子場中の希土類イオンの熱化学安定性(おおむね 300 以上において徐々に価数変化が進行する特性)が支配的な要因であることを明らかにした。また、その結果を踏まえて、ガラス転移温度が 200 を下回り、かつ、250 での粘度が十分低い低温熔融性ガラスの創成と 250 以下でリモートフォス

ファを成形できるプロセスの基盤を確立することによって、初期全放射束が300mWとなる条件において2万時間以上の連続発光試験を行い、輝度の低下が10%未満に抑制可能であることを確認できた。一方、用いている蛍光体の微細化を進めると蛍光量子効率が急激に低下することが判明した。バインダー材料の高屈折化による結果として、蛍光体分散マトリクス内での光散乱の低減や厚膜化には物理的限界が存在し、単一モジュールでの1W達成は難しいことが判明した。そこで、今後、COB(Chip on Board)化されたモジュールからの面状光の取り回し(合波、集光)などの工夫による問題解決を検討する予定である。

また、1 $\mu\text{m}$ よりさらに長波長の生体組織透過波長帯(第二生体窓(1000~1350nm))に適用できる新規な蛍光体の開発にも成功し、当該新規蛍光体を利用した近赤外バイオプローブとしての活用についての検討も進めることができた。

以下に各要素ごとの成果について補足を記す。

『素子の長寿命化』と『素子の高出力化』について：

劣化機構解明の検討に当たっては、1~3W/cm<sup>2</sup>の紫外LED励起を行い、蛍光体微粒子が受ける温度上昇について高精度顕微サーモグラフィ計測を行い、励起強度と蛍光体微粒子の局所温度の関係について定量的な評価を行った。その結果、配位子場中の希土類イオンの熱化学的变化が蛍光劣化の支配要因であり、概ね300 $^{\circ}\text{C}$ 以上において徐々に価数変化が進行することを明らかにした。裏を返せば、デバイス製造プロセスや光励起強度を管理し、蛍光体温度が250 $^{\circ}\text{C}$ 以下である条件を維持できれば極めて長期間安定動作可能である(2状態間の単純直接遷移を仮定すれば半減期は約25.6年と推定される)ことを実証した。さらに、大気下、または、真空下における一定時間加熱を行い、各温度における蛍光特性(強度、波長)変化に関するデータを取得・比較し、熱劣化機構について考察を進めた。また、各種バインダーやフィラーについて熱伝導シミュレーションと各種材料(石英、アルミナ、マグネシア、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、ダイヤモンドなど)を用いた実際の検討を行い、熱的・光学的特性の評価を行った。

『バインダー材料の革新』に関する成果：

のべ20種以上の異なる組成の低温溶融性リン酸ガラス材料(最もガラス転移温度が低いものは約180 $^{\circ}\text{C}$ )を調製のうえ、薄膜の光線透過性や蛍光体微粒子の発光特性に与える影響の有無、空気中での安定性などを検討した。その結果、400~450 $^{\circ}\text{C}$ で十分低粘度の融液を、気泡を含まない1~3mmの薄板に一旦展開し、250 $^{\circ}\text{C}$ でさらに圧延する方法を取ることで、透明な薄膜(ヘイズ10%以下、厚さ100 $\mu\text{m}$ 程度)を得ることに成功した。この圧延に際しては、薄膜ガラス薄膜を最終的に剥離を可能とするための界面制御や基板とバインダーの熱膨張率の格差を緩和し、薄膜のヒビ割れを避ける緩衝層の導入などのプロセスノウハウも考案した。なお、250 $^{\circ}\text{C}$ 以下のプロセス温度ではバインダーの粘度は極めて高く、気泡の混入を排除した上で、蛍光体微粒子をバインダーに均一に混和することは困難であることから、リモートフォスファの作製にあたっては、得られたガラス薄膜に蛍光体微粒子を静電吸着させ、その後、250 $^{\circ}\text{C}$ のアニールによって微粒子をバインダーに没入させることでプロセスを確立した。

また、国際ガラスデータベースINTERGLADに収められているデータから有望な低融点リン酸塩ガラスの組成候補を抽出し、解析を行った結果、酸化物ベースよりもカチオンベースの組成設計が有効であることも見出された。

『新たな蛍光材料と応用先の開拓』に関する成果：

新規蛍光体の開発に関しては、LaAlO<sub>3</sub>ペロブスカイトにおけるNiの2価状態を安定化させる仕組みの検討を通じて900-1400nmにおいて非常に広帯域の発光を示す蛍光体の開発に成功し、さらに、この蛍光体のクエンチ温度が600K程度と比較的安定であることも確認した。そのほか、Cr<sup>3+</sup>の残光からのカスケード長波長蛍光(1200~2000nm)を呈する新規なHo賦活化ペロブスカイト系蛍光体の探求(LaAlO<sub>3</sub>:Cr,Sm,HoやLaGaO<sub>3</sub>:Cr,Hoなど)にも取り組み、第三生体窓(1500~1800nm)に対応可能な新規の近赤外プローブの開発にも成功し、励起光による細胞の自家蛍光、光散乱、光毒性等といった問題を回避した高SNRイメージングの実現に資する成果を得た。

なお、新規蛍光体の探索と発光メカニズムの解明に関しては、単結晶X線回折、単一粒子分光、ストリークカメラによる時間分解分光などの手法を用いた。また、分担者らが独自に開発している単粒子分光分析評価系を活用して、新規蛍光体の探索と発光と蛍光飽和現象のメカニズム解明を進めた。その結果を踏まえた、レーザー、また、応用面からの蛍光体特性評価も実施した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 H. Masai, T. Mihara, K. Kintaka	4. 巻 -
2. 論文標題 Data analysis of compositional distribution and glass transition temperature of low-melting phosphate glass using big data	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 accepted
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 M. Back, J. Xu, J. Ueda, A. Benedetti, S. Tanabe	4. 巻 34
2. 論文標題 Thermochromic Narrow Band Gap Phosphors for Multimodal Optical Thermometry: The Case of Y3+-Stabilized -Bi2O3:Nd3+	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 8198-8206
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.chemmater.2c01262	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 該当する
1. 著者名 M. Back, J. Xu, J. Ueda, S. Tanabe	4. 巻 131
2. 論文標題 Neodymium(III)-doped Y3Al2Ga3O12 garnet for multipurpose ratiometric thermometry: From cryogenic to high temperature sensing	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 57-61
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2109/jcersj2.22167	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 Jian Xu, Shiro Funahashi, Kohsei Takahashi, Takayuki Nakanishi, Naoto Hirotsuki, Takashi Takeda	4. 巻 10
2. 論文標題 Cyan-Emitting Sialon-Polytypoid Phosphor Discovered by a Single-Particle-Diagnosis Approach	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ECS Journal of Solid State Science and Technology	6. 最初と最後の頁 116002 1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/2162-8777/ac331c	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 福田 隆史
2. 発表標題 Development of Ultra-broadband LED using Novel High-efficiency Near-infrared Phosphors
3. 学会等名 2022 International Conference on Organic Photonics and Electronics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 許 健, 高橋 向星, 中西 貴之, 広崎 尚登, 武田 隆史
2. 発表標題 New insights into the saturation mechanism of Ce <sup>3+</sup> /Eu <sup>2+</sup> -doped LED phosphors under high-power laser excitation
3. 学会等名 第38回希土類討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 許 健, 舟橋 司朗, 中西 貴之, 高橋 向星, 広崎 尚登, 武田 隆史
2. 発表標題 Discovery of New (oxy)nitride phosphors by single-particle-diagnosis approach and time-resolved spectroscopy
3. 学会等名 応用物理学会第83回秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 許 健, 中西 貴之, 高橋 向星, 広崎 尚登, 武田 隆史
2. 発表標題 Insights into Multi-Band Emission of Inorganic (Persistent) Phosphors by Time-Resolved Spectroscopy
3. 学会等名 応用物理学会 極限的励起状態の形成と量子エネルギー変換研究グループ 第7回研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Jian Xu, Kohsei Takahashi, Takayuki Nakanishi, Takashi Takeda, Naoto Hiroasaki
2. 発表標題 Insights into the multi-site emission from SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Eu <sup>2+</sup> -Dy <sup>3+</sup> persistent phosphors by time-resolved streak imaging
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Jian Xu, Kohsei Takahashi, Takayuki Nakanishi, Takashi Takeda, Naoto Hiroasaki
2. 発表標題 Low temperature time-resolved spectroscopy of the multi-site emission in SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Eu <sup>2+</sup> -Dy <sup>3+</sup>
3. 学会等名 第37回希土類討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Jian Xu, Kohsei Takahashi, Takayuki Nakanishi, Takashi Takeda, Naoto Hiroasaki
2. 発表標題 Revisiting the Multi-site Emission from SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Eu <sup>2+</sup> -Dy <sup>3+</sup> by Time-resolved Spectroscopy
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Jian Xu, Kohsei Takahashi, Takayuki Nakanishi, Takashi Takeda, Naoto Hiroasaki
2. 発表標題 Insights Into the Saturation Mechanism of LED Phosphors
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Jian Xu, Kohsei Takahashi, Takayuki Nakanishi, Naoto Hirotsuki, Takashi Takeda
2. 発表標題 Revisiting the Eu <sup>2+</sup> Emission in CaAlSi <sub>3</sub> N <sub>3</sub> (CASN) Red Phosphor by Time-Resolved Spectroscopy
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Jian Xu, Kohsei Takahashi, Takayuki Nakanishi, Naoto Hirotsuki, Takashi Takeda
2. 発表標題 Saturation Mechanism of Ce <sup>3+</sup> /Eu <sup>2+</sup> -Doped LED Phosphors Under High-Power Excitation
3. 学会等名 日本セラミックス協会2022年年会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 Jian Xu, Xin Liu, Jiang Li	4. 発行年 2021年
2. 出版社 Wiley Blackwell	5. 総ページ数 87
3. 書名 Solid-State Lighting	

1. 著者名 Jian Xu, Michele Back, Setsuhisa Tanabe	4. 発行年 2022年
2. 出版社 CRC Press	5. 総ページ数 56
3. 書名 Phosphor Handbook (3rd edition)	

〔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	正井 博和  (Masai Hirokazu)  (10451543)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員    (82626)	
研究分担者	許 健  (Xu Jian)  (10889918)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・若手国際研究センター・ICYS研究員    (82108)	
研究分担者	芦葉 裕樹  (Ashiba Hiroki)  (90712216)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員    (82626)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関