

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 28 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420308

研究課題名(和文)照明応用高輝度LEDに適した蛍光体単結晶の開発

研究課題名(英文)Development of phosphor single crystals for high-brightness lighting applications

研究代表者

島村 清史(Shimamura, Kiyoshi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・光・電子材料ユニット・グループリーダー

研究者番号：90271965

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：青色LED励起による高輝度白色照明用の新しい蛍光体のコンセプトとして、単結晶蛍光体を提案した。黄色用Ce:Y3Al5O12、緑色Ce:Lu3Al5O12は大型バルク単結晶成長が容易で生産性に優れ、物理的・化学的に安定、酸化の問題もないことから過酷な環境下での利用が可能である。内部量子効率が室温から300℃まで95%以上が維持され、温度安定性が極めて高いことが示された。赤色Ce:(Y1-xGdx)3Al5O12が150℃まで高い量子効率を維持し、幅広い色温度をカバーできることが示された。同時に単結晶蛍光体がLDを光源に用いた超高輝度照明にも適していることが分かった。

研究成果の概要(英文)：For applications requiring a high-brightness, current white light emitting diodes present overheating problems, which drastically decrease their emission efficiency, color quality and lifetime. In this work, single crystal phosphors (SCPs), which are proposed as novel alternative to conventional ceramic powder phosphors (CPPs), have been investigated. This totally new approach takes advantage of the superior properties of single crystals in comparison with ceramic materials. SCPs exhibit an outstanding conversion efficiency and thermal stability up to 300℃. Furthermore, compared with encapsulated CPPs, SCPs possess a superior thermal conductivity, so that generated heat can be released efficiently. Therefore, SCPs represent the ideal, long-demanded all-inorganic phosphors for high-brightness white light sources, especially those involving the use of high-density laser-diode beams. Promising green SCP Ce:Lu3Al5O12 is demonstrated as well as yellow SCP Ce:Y3Al5O12.

研究分野：新奇光学単結晶の開発と単結晶成長

キーワード：高輝度白色LED 蛍光体 単結晶 量子効率

1. 研究開始当初の背景

青色 LED (Light Emitting Diode) と黄色蛍光体の組み合わせによる白色 LED の一般照明への普及は急速に拡大している。しかし、プロジェクターや自動車のヘッドライトなどに代表される超高輝度白色光源の実現においては、技術的な課題がまだ残されている。その1つがセラミックス粉末蛍光体とそれを固定するバインダーの熱による大幅な効率低下である。そのため、熱に強く、バインダーを必要としない、いわゆるバインダーフリー、オール無機蛍光体が強く望まれている。

2. 研究の目的

そこで本研究では、高輝度化に適したバインダーフリーの白色 LED を実現するため、従来のセラミックスではなく、単結晶を用いた単結晶蛍光体を提案し、その有用性を実証することを目的とした。単結晶蛍光体は優れた光物性とその温度安定性を持つことから、LED のみでなく、光源に LD (Laser Diode) を用いる白色光源にも適していると期待される。

3. 研究の方法

黄色蛍光体として最も優れる Ce:YAG ( $Y_3Al_5O_{12}$ ) を材料として選択し、そのバルク単結晶を Czochralski (CZ) 法により育成した後、量子効率などの光物性の温度依存性を調べた。

更に、YAG の Y を Lu や Gd で置換した材料に対しても同様の試験を行い、光物性の温度依存性の検証を行うとともに、発光波長の変化も調べた。

4. 研究成果

4-1. 新コンセプト・単結晶蛍光体

図 1 (a) は従来型の LED であり、青色 LED の上にセラミックス粉末蛍光体がバインダーで固定されている。セラミックス蛍光体は温度特性が良くないが、熱伝導率の悪いバインダーで固定されることで、更に熱効率が悪くなる。

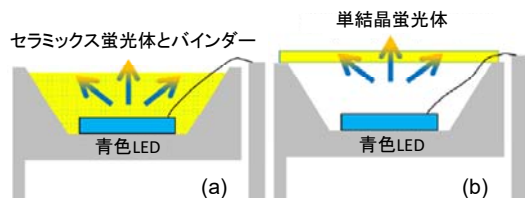


図 1 : LED 構造の比較

図 1(b) は本研究で提案する蛍光体の新しいコンセプト、単結晶蛍光体を用いた場合の模式図である。蛍光体が単結晶のみで構成されるので、バインダーを必要とせず、光物性、熱特性は単結晶の物性のみ依存することになる。そのため、従来型と比べ、大幅な特

性改善がもたらされると期待される。

4-2. 黄色の単結晶蛍光体 : Ce:YAG

図 2 に Cz 法により育成した Ce:YAG 単結晶蛍光体を示す。大型の単結晶が容易に得られ、生産性の高さが分かった。この結晶は物理的・化学的に高い安定性を持ち、窒化物で見られるような酸化の問題もない。そのため、過酷な環境下でも安定して利用できる。



図 2 : 直径約 2 インチ Ce:YAG 単結晶蛍光体

Ce の YAG に対する偏析係数は 0.067 と小さく、濃度も 0.5% くらいが限界であった。この濃度はセラミックス蛍光体で最適とされる濃度 1~2% より小さいが、単結晶蛍光体は薄い板 ( $\ll 1$  mm) で高強度光を十分に変換する優れた光物性を持つことがわかった。

図 3 に温度上昇に伴う吸収の低下を考慮して補正した相対発光強度と、発光寿命の温度依存性を示す。セラミックス蛍光体で一般にみられる傾向と異なり、単結晶蛍光体の発光強度は約 250°C まで温度とともに緩やかな増加を見せた。また発光強度と寿命は同様な温度依存性を示した。これは単結晶蛍光体における非発光性再結合が極めて小さく、約 250°C で最少となることを示している。

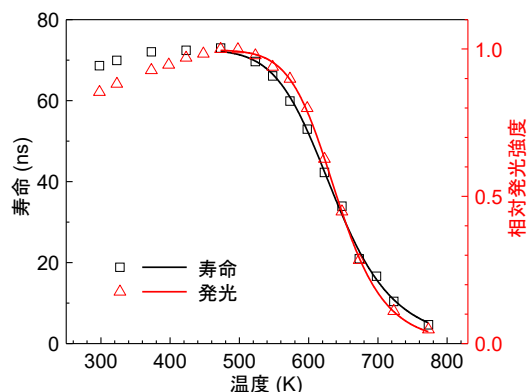


図 3 : 相対発光強度と発光寿命の比較

図 4 に内部量子効率の比較を示す。単結晶蛍光体の内部量子効率は室温から 300°C まで 95% 以上という高い値を示し、約 250°C で最大となった。それに対しセラミックス蛍光体は、室温では高い値を示したが、150°C を超えると内部量子効率は温度上昇とともに

減少した。これは非発光性再結合がセラミックス蛍光体内で多く発生していることを示している。

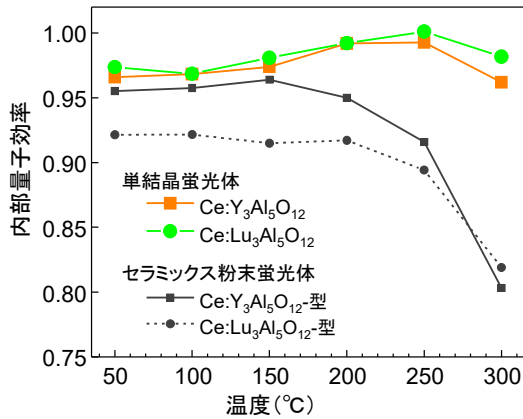


図 4：内部量子効率の比較

Ce:YAG 単結晶蛍光体と青色の組み合わせにより、相関色温度 (Tc) = 6500K の昼光色を含む、5600~7000K の色温度領域で、平均演色評価数 (Ra) が 60~75 に相当する白色光が得られることがわかった。

#### 4-3. 緑色の単結晶蛍光体：Ce:LuAG

発光ピークの緑色シフトを目指し、Ce:YAG の Y を Lu による置換を試みた。Lu は Y よりもわずかに小さいため、Lu の偏析係数は 1 より大きい。100%置換することで Ce:LuAG (Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) となる。Ce:LuAG は完全固溶するので、Ce:YLuAG ((Y<sub>1-x</sub>Lu<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) はどの組成でも育成可能である。実際に Ce:YLuAG 単結晶を育成したところ、Ce<sup>3+</sup>の発光ピークは 530 から 500nm へとシフトした。結果として、黄色発光する Ce:YAG とは対照的に、Ce:LuAG の発光はクリアな緑となった。図 5 に、育成した Ce:LuAG 単結晶蛍光体を示す。



図 5：緑色の Ce:LuAG 単結晶蛍光体

Ce:YLuAG 単結晶の内部量子効率を相当するセラミックス蛍光体と比較したところ、内部量子効率は Lu 濃度に全く依存しなかった。図 4 に Ce:LuAG 単結晶蛍光体の内部量子効率を他の材料と比較して示す。Ce:LuAG 型のセラミックス蛍光体は Ce:YAG 型のセラ

ミックス蛍光体よりも更に低い内部量子効率を示しているが、Ce:LuAG 単結晶蛍光体は Ce:YAG 単結晶蛍光体に匹敵する値を示しているのみでなく、温度上昇によりさらに高い値を示した。このことから、Ce:LuAG 単結晶蛍光体は Ce:YAG 単結晶蛍光体と同じく高い内部量子効率を持ち、それが 300°C まで安定である、優れた緑色の蛍光体であるといえる。

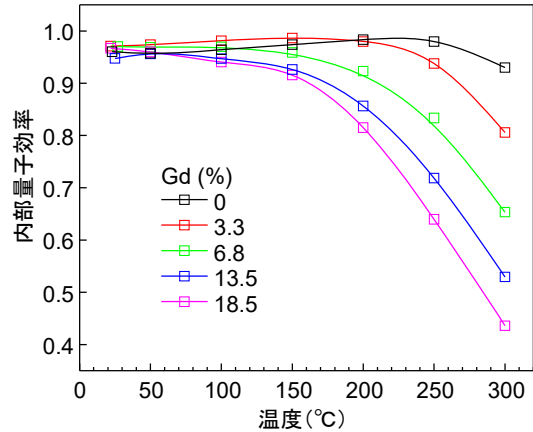


図 6：内部量子効率の温度依存性

Ra を上げ、幅広い Tc を達成するには、黄色の蛍光体を利用するだけでなく、緑色と赤色成分を増やすため、2 つの蛍光体を利用するのが一案である。そのため、Ce:YLuAG 単結晶蛍光体と CASN (CaAlSiN<sub>3</sub>) のような赤色蛍光体を組み合わせることも有効と考えられる。これにより、Ra > 90 と幅広い Tc の組み合わせが達成可能となるであろう。

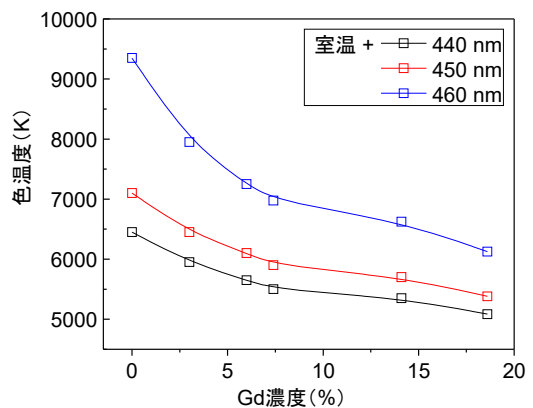


図 7：青色光源と組み合わせた色温度

#### 4-4. 赤色へ：Ce:YGdAG 単結晶蛍光体

Ce<sup>3+</sup>の発光ピークを赤側にシフトさせるため、Ce:YAG における Y の一部を Gd で置換した単結晶蛍光体を試みた。Gd は Y よりも大きく、Gd で 100%置換するとペロブスカイト相が安定となるため、ガーネット相を維持できる Gd の固溶限界はおよそ 20%程度に限定された。

Ce:(Y<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (Ce:YGdAG) にお

る Gd の偏析係数は 0.59 であり、図 6 に見られるように、内部量子効率の温度依存性は Gd 濃度により変化した。しかし Gd 濃度が高くても、150°C までは高い内部量子効率が維持されており、急速な温度消光が観察される Ce:YAG セラミックス蛍光体とは大きく異なることがわかった。

図 7 に示すように、Gd による置換は Tc の減少には効果的であった。Tc は Gd 濃度の増加により減少したが、ほぼ 5% くらいでその効果は低減した。Tc は、青色光源の波長にも大きく依存し、440nm の光源と組み合わせた場合、室温で 5500K から 6500K が達成可能であると推測されることがわかった。

#### 4-5. まとめ

新しいコンセプトの蛍光体として、単結晶蛍光体に関する研究を行った。単結晶蛍光体は高輝度照明において、従来のセラミックス蛍光体では困難であった様々な問題を解決できると期待できる。単結晶蛍光体は従来のセラミックス蛍光体と比べて際立った内部量子効率とその温度安定性を示した。これらの特徴は、超高輝度白色照明、特に高出力 LD を光源とした場合にさらにその特徴が発揮されるであろう。

黄色発光する Ce:YAG 単結晶蛍光体のみでなく、クリアな緑色発光をする Ce:LuAG 単結晶蛍光体も見出した。これは新しい緑色光源として大きな期待が持てるのではないかと考えている。

これまで蛍光体＝粉末セラミックスと考えられ、単結晶は初めから検討対象にすらならなかった分野において、あえて単結晶を用いるというアプローチを取って見た結果、このような材料を見出すことができた。

今後は多様な白色光のニーズに応えるべく、様々なバリエーションを展開していきたい。また、超高輝度光源のニーズを背景に、これらの材料が大きく飛躍していくことを願ってやまない。

#### 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 5 件)

1. E.G. Villora, S. Arjoca, D. Inomata and K. Shimamura, Single-crystal phosphors for high-brightness white LEDs/LDs, Proc. of SPIE, Light-Emitting Diodes: Materials, Devices, and Applications for Solid State Lighting XX, 査読有, 9768 (2016) 976805, DOI: 10.1117/12.2212233
2. E.G. Villora, S. Arjoca, D. Inomata, K. Aoki and K. Shimamura, Single-Crystal Phosphors for High-Brightness White LEDs and LDs, 日本結晶成長学会誌, 査読有, 42 (2015) 119-129
3. S. Arjoca, E.G. Villora, D. Inomata, K.

Aoki, Y. Sugahara and K. Shimamura, Temperature dependence of Ce:YAG single-crystal phosphors for high-brightness white LEDs/LDs, Mater. Res. Exp., 査読有, 2 (2015) 055503, DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/2/5/055503>

4. E.G. Villora, S. Arjoca, K. Shimamura, D. Inomata and K. Aoki,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and single-crystal phosphors for high-brightness white LEDs & LDs, and  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> potential for next generation of power devices, Proceedings of SPIE Photonic West, 査読有, 8787U (2014) 1-12, DOI: 10.1117/12.2039305
5. S. Arjoca, E.G. Villora, D. Inomata, K. Aoki, Y. Sugahara and K. Shimamura, Ce:(Y<sub>1-x</sub>Lu<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> single-crystal phosphor plates for high-brightness white LEDs/LDs with highcolor rendering (Ra > 90) and temperature stability, Mater. Res. Exp., 査読有, 1 (2014) 25041, DOI: 10.1088/2053-1591/1/2/025041

[学会発表] (計 23 件)

1. K. Shimamura, E.G. Villora, S. Arjoca, D. Inomata, K. Aoki, J. Hayashi, Single crystal phosphors for high-power white LEDs and LDs, Phosphor Global Summit 2016 (招待講演), 2016年03月07日~2016年03月09日, California, USA
2. E.G. Villora, S. Arjoca, D. Inomata, K. Shimamura, Single crystal phosphors for high-brightness white LEDs/LDs, SPIE Photonics West 2016 (招待講演), 2016年02月13日~2016年02月18日, San Francisco, USA
3. K. Shimamura, E.G. Villora, N. Ohashi, Novel single crystals for eletro-optical application, 40th International Conference and Expo on Advanced Ceramics (招待講演), 2016年01月24日~2016年01月29日, Daytona Beach, USA
4. K. Shimamura, E.G. Villora, S. Arjoca, D. Inomata, K. Aoki, J. Hayashi, Single crystal phosphors for high-power LEDs and LDs, 5th workshop NIMS-UR1-CNRA-Saint Gobain (招待講演), 2015年10月11日~2015年10月14日, Rennes, France
5. E.G. Villora, S. Arjoca, K. Shimamura, Yellow-Green phosphors based on Ce:(Y,Lu)AG single-crystals for high-brightness / high-power white LEDs & LDs, MCARE2015 (招待講演), 2015年02月24日~2015年02月27日, Jeju Korea
6. K. Shimamura, E.G. Villora, Garnet single crystals for efficient phosphor and optical isolator applications, 39th

- International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (招待講演), 2015年01月25日~2015年01月30日, Florida, USA
7. S. Arjoca, E.G. Villora, D. Inomata, K. Aoki, Y. Sugahara, K. Shimamura, Temperature dependence of single-crystal phosphors for high-brightness /high-power white LEDs/LDs, Japan Electronic Materials Society (JEMS) Conference, 2014年11月13日, Tokyo
  8. K. Shimamura, E.G. Villora, Novel single crystals for efficient optical isolator and phosphors application, 2014 ISCGCT (招待講演), 2014年11月12日~2014年11月14日, Wonju Korea
  9. S. Arjoca, E.G. Villora, D. Inomata, K. Aoki, Y. Sugahara, K. Shimamura, Temperature dependence of emission in Ce:YAG single-crystal phosphors for HB wLEDs, NCCG-14 (Japan National Conference for Crystal Growth), 2014年11月06日, Tokyo
  10. K. Shimamura, E.G. Villora, S. Arjoca, Garnet single crystals for efficient optical isolator and phosphor application, The 4th NIMS-UR1Workshop 2014 (招待講演), 2014年10月27日~2014年10月29日, Tsukuba, Japan
  11. K. Shimamura, E.G. Villora, S. Arjoca, D. Inomata, K.Aoki, J. Hayashi, Single crystal phosphors for high-brightness white LEDs and LDs, MS&T14, 2014年10月12日~2014年10月16日, Pittsburgh, USA
  12. S. Arjoca, E.G. Villora, D. Inomata, K. Aoki, Y. Sugahara, K. Shimamura, High-brightness and high color rendering index white LEDs/LDs based on Ce:(Y,Lu)AG single-crystal phosphors, The Electrochemical Society of Japan, 2014年09月27日, Sapporo
  13. K. Shimamura, E.G. Villora, S. Arjoca, D. Inomata, K. Aoki, J. hayashi, Single crystal phosphors for high-brightness white LEDs and LDs, The 17th International Conference on Luminescence (招待講演), 2014年07月13日~2014年07月18日, Walclaw Poland
  14. K. Shimamura, E.G. Villora, S. Arjoca, D. Inomata, K. Aoki, J. Hayashi, Ce:(Y<sub>1-x</sub>Lu<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> single crystal phosphors for high-brightness white LEDs, The 14th International Balkan Workshop on Applied Physics (招待講演), 2014年07月02日~2014年07月04日, Constanta, Romania
  15. S. Arjoca, E.G. Villora, D. Inomata, K. Aoki, Y. Sugahara, K. Shimamura, High-brightness and high color rendering white LEDs/LDs based on Ce:(Y<sub>1-x</sub>Lu<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> single crystal phosphor plates, STAC-8 (The Eighth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics), 2014年06月27日, Yokohama
  16. K. Shimamura, E.G. Villora, Bulk single crystal growth of oxides and fluorides for optical applications, CIMTEC 2014/ 13th International Ceramics Congress (招待講演), 2014年06月08日~2014年06月20日, Tuscany, Italy
  17. S. Arjoca, E.G. Villora, D. Inomata, K. Aoki, Y. Sugahara, K. Shimamura, High-brightness and high color rendering white LEDs/LDs based on Ce:(Y<sub>1-x</sub>Lu<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> single crystal phosphor plates, Materials Science Society of Japan Annual Meeting, 2014年06月06日, Tokyo
  18. K. Shimamura, E.G. Villora, Development of electro-optical single crystals for energy saving, 38th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (招待講演), 2014年01月26日~2014年01月31日, Daytona Beach Florida, USA
  19. K. Shimamura, E.G. Villora, Crystal growth and optical characteristics of novel single crystals, The 3rd NIMS-UR1 Workshop (招待講演), 2013年10月27日~2013年10月29日, Rennes, France
  20. K. Shimamura, E.G. Villora, Crystal growth and optical characteristics of novel single crystals, CST International Symposium 2013 on Inorganic Functional Materials for Constructing a Sustainable Development (招待講演), 2013年08月22日~2013年08月23日, 日本大学理工学部
  21. K. Shimamura, E.G. Villora, Crystal growth of novel single crystals for electro-optical applications, 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (招待講演), 2013年08月11日~2013年08月16日, Warsaw, Poland
  22. K. Shimamura, E.G. Villora, Novel electro-optoc single crystal materials, The 7th International Conference on Information Optics and Photonics (招待講演), 2015年07月12日~2015年07月15日, Nanjing, China
  23. K. Shimamura, E.G. Villora, Novel electro-optic single crystal materials, 9th International Physics Conference of the Balkan Physical Union (招待講演), 2015年08月24日~2015年08月27日, Istanbul,

## Turkey

[図書]: 該当なし

[産業財産権]

○出願状況 (計 6 件)

名称: 単結晶蛍光体及び発光装置  
発明者: 島村清史、ビジョラ ガルシア、猪股大介、青木和夫  
権利者: 物質・材料研究機構、(株)光波  
種類: 特許  
番号: 特願 2013-220682  
出願年月日: 2013 年 10 月 23 日  
国内外の別: 国内

名称: YAG 単結晶の製造方法  
発明者: 島村清史、ビジョラ ガルシア、東海林利男、福岡昭弘、井出大介、林潤一  
権利者: 物質・材料研究機構、(株)新興製作所  
種類: 特許  
番号: 特願 2014-109581  
出願年月日: 2014 年 05 月 27 日  
国内外の別: 国内

名称: 蛍光体及び発光装置  
発明者: 島村清史、ビジョラ ガルシア、渡邊誠、猪俣大介、青木和夫  
権利者: 物質・材料研究機構、(株)光波  
種類: 特許  
番号: 特願 2014-191774  
出願年月日: 2014 年 09 月 19 日  
国内外の別: 国内

名称: 発光装置  
発明者: 島村清史、ビジョラ ガルシア、猪股大介、佐野広明、吉田清太郎、青木和夫  
権利者: 物質・材料研究機構、(株)タムラ製作所、(株)光波  
種類: 特許  
番号: PCT/JP2014/71057  
出願年月日: 2014 年 08 月 08 日  
国内外の別: 外国

名称: 単結晶蛍光体及び発光装置  
発明者: 島村清史、ビジョラ ガルシア、猪股大介、新井祐輔、佐野広明、青木和夫  
権利者: 物質・材料研究機構、(株)光波  
種類: 特許  
番号: PCT/JP2014/078105  
出願年月日: 2014 年 10 月 22 日  
国内外の別: 外国

名称: 単結晶蛍光体及び発光装置  
発明者: 島村清史、ビジョラ ガルシア、猪股大介、青木和夫  
権利者: 物質・材料研究機構、(株)光波  
種類: 特許  
番号: PCT/JP2014/77843  
出願年月日: 2014 年 10 月 20 日  
国内外の別: 外国

○取得状況 (計 3 件)

名称: 単結晶蛍光体及び発光装置  
発明者: 島村清史、ビジョラ ガルシア、猪股大介、新井祐輔、佐野広明、青木和夫  
権利者: 物質・材料研究機構、(株)光波  
種類: 特許  
番号: 5620562  
取得年月日: 2014 年 09 月 26 日  
国内外の別: 国内

名称: 蛍光体及びその製造方法、並びに発光装置  
発明者: 島村清史、ビジョラ ガルシア、渡邊誠、猪俣大介、青木和夫  
権利者: 物質・材料研究機構、(株)光波  
種類: 特許  
番号: 5649202  
取得年月日: 2014 年 11 月 21 日  
国内外の別: 国内

名称: 単結晶蛍光体及び発光装置  
発明者: 島村清史、ビジョラ ガルシア、猪股大介、新井祐輔、佐野広明、青木和夫  
権利者: 物質・材料研究機構、(株)光波  
種類: 特許  
番号: 5749845  
取得年月日: 2015 年 05 月 22 日  
国内外の別: 国内

[その他]: 該当なし

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

島村 清史 (SHIMAMURA Kiyoshi)  
国立研究開発法人 物質・材料研究機構  
光・電子材料ユニット グループリーダー  
研究者番号: 90271965

### (2)研究分担者

ビジョラ ガルシア (Villora García)  
国立研究開発法人 物質・材料研究機構  
光・電子材料ユニット 主任研究員  
研究者番号: 70566760

### (3)連携研究者: 該当なし

以下余白