

# 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

京都大学大学院人間・環境学研究科

中西 貴之, 田部 勢津久

## Design of rare-earth doped glass ceramic phosphors for power illumination with high color rendering

Takayuki Nakanishi, Setsuhisa Tanabe

Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University

### 1. はじめに

一般的なガラスにおいて、重要な特徴の一つには、その透明さが挙げられる。これは、ガラス中に特定の結晶を析出させた結晶化ガラスにおいても同様で、とりわけ光機能性を付加させた光学用途の結晶化ガラスは、光の波長以下のナノ結晶を析出させている。そうすることでガラスとしての透明性を保ち、ガラスと結晶の特徴を兼ね備えた材料の開発が期待できる<sup>1)-5)</sup>。筆者らもそうした光機能性を付活させた透明ナノ結晶化ガラスの研究に従事してきた<sup>6)-10)</sup>。しかし、このような光学的な応用は、多種多様な結晶化ガラス部材の応用の一例に過ぎない<sup>11)-13)</sup>。

本稿では、これまで光学用途としてあまり注目されていない光機能性を付活させた半透明な結晶化ガラス蛍光体プレートの開発について述べる。それらは、白色 LED (Light emitting diode) のような次世代光デバイスの波長変換材料としての応用が期待される。また、白色 LED 開発と応用の現状、及び結晶化ガラスと白色

LED とを結ぶ我々の研究について、紹介させていただく。

### 2. 白色 LED の現状

近年、白色 LED は、インテリアやインジケータ、携帯の小型ディスプレイバックライトなどの用途に用いられてきた。今後さらに LED チップの高効率・高出力化が進めば、発光強度 (全光束) を必要とする照明や大型機器などへの実用化が進むと言われている。図 1 と図 2 には、それぞれ LED 照明推進協議会 (JLEDS) が発表した国内照明市場規模の概念図と白色 LED 発光効率についてのロードマッ

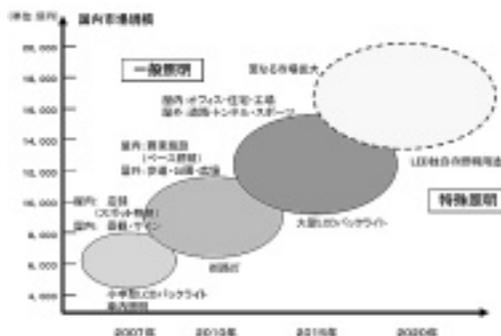


図 1 国内市場規模の概念図 (照明市場全体)

〒790-8577 京都府京都市左京区吉田二本松町  
TEL 075-753-6832  
FAX 075-753-6694  
E-mail: stanabe@gls.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

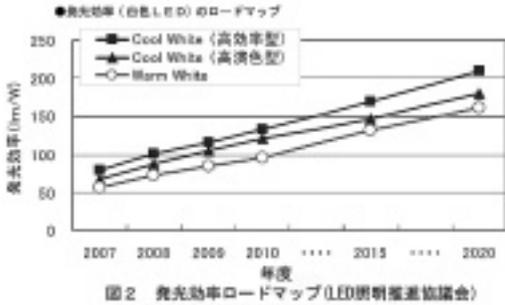


図2 発光効率ロードマップ (LED照明推進協議会)

ブ (2008年4月改定版)<sup>14)</sup>を示す。これによれば省エネなど環境問題の後押しを受け、2010年頃から大掛かりな商用施設などへの利用が進み、2015年辺りから住宅・オフィス・工場などへの利用が進むことが予測されている。また、ここ数年で光源効率 (lm/W) は、現在広く利用されている照明である蛍光灯の 100 lm/W を抜き、2015年頃には 150 lm/W に達することが予測される。しかしながら、明るさ当たりの光源価格 (円/lm) は、蛍光灯などに比べ、二桁程度高く、照明用白色 LED に掛かる全コストは、蛍光灯や HID (High Intensity Discharge) ランプに比べて 5~10 倍で、低コスト化も重要な要素となっている。

### 3. 蛍光体波長変換型白色 LED とその課題

現在、LED で白色光を実現する方法としては、大きく分け次の 3 タイプがある<sup>15)</sup>。

- (1)青色 LED+黄色蛍光体、或いは緑、赤色蛍光体による白色化
- (2)近紫外 LED+青、緑、赤色蛍光体による白色化
- (3)青、緑、赤色 LED による白色化

次世代固体照明への応用が確実視されるのは、近紫外~青色の (InGaN系) LED チップ<sup>16),17)</sup>と様々な可視蛍光体との組合せで白色発光を呈する蛍光体波長変換型白色 LED (Phosphor converting-white LED 以下 pc-wLED) である。図 3 にその典型的な構造の例とその特

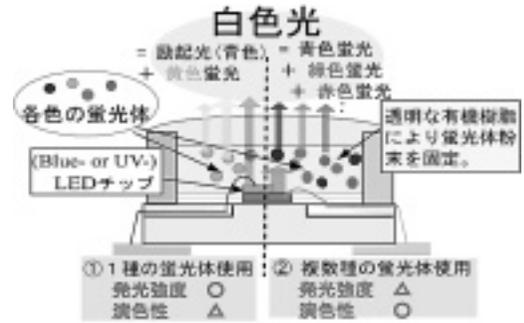


図3 蛍光体波長変換型白色 LED の構造

徴を示した。現在、照明などへ置き換えを目指す pc-wLED の多くは、青色 LED の上に波長変換材としての蛍光体を封止樹脂中に分散・固定した構造を採っている。しかし、LED チップ自体の高出力化が進むにつれ、大電力が投入されたチップの温度は局所的に 200℃ 程度まで達し<sup>18,19)</sup>、樹脂の劣化・変色に伴う光取り出し効率の低下が問題となっている。そこで、蛍光体を分散・固定化させる耐熱性の高い透明材料の開発が急務であるが、有機材料では限界に達しつつあるのが現状である。今後は、さらに過酷な環境下での使用も考えられ、新しい包括的な方法論と設計とが考えられてきた。図 4 には、白色 LED が抱える問題点とその要因について示す。この図から LED の寿命を左右するこれらの問題の多くは、直接 LED チップと接する蛍光体を封止した樹脂部分にあることが明らかである。

また、照明光として重要な要素の一つに白色光の演色性が挙げられる。演色性とは、ある光

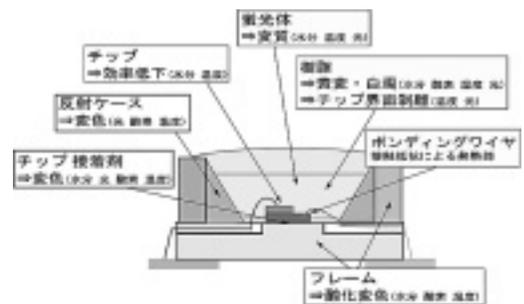


図4 pc-wLED の構造と構成部位の劣化要素

源と自然光とを対比させた評価指標の一つで、通常はJISで定められた平均演色評価指数(Ra)で表示され、Raが100に近いほど自然光に近い。現在、市販されている大部分のpc-wLEDは1996年に日亜化学工業(株)により初めて開発・商品化され、青色LEDとCe:YAG黄色蛍光体を組み合わせた構造である<sup>19)</sup>。開発当初からその白色スペクトルには緑や赤といった色成分が欠けていたため、その演色性に疑問が持たれていた。しかし、1996年出願時の白色LEDの基本特許<sup>20)</sup>には、平均演色評価指数86以上と明記されており、現在の主要な照明器機である蛍光灯でRa60や高演色性タイプの蛍光灯でもRa88であるのと比べても、当初から高い演色性を有していたことは意外に知られていない。しかしながら、構造や作製の技術的な面で未発達であったため、LEDから放たれる白色光には色むらがあり、人の目にはやや青白い光として認識されていた。近年では、こういった問題は、デバイス構成の技術的な進歩や複数の蛍光体を使用する高演色性白色LEDへの取り組みなどもあり<sup>21)</sup>、照明用途の白色LEDデバイスは日々、進歩している。

#### 4. 白色LED用結晶化ガラスプレート蛍光体の開発

先に示したように高出力化が現実になるにつれpc-wLEDが抱える問題は、無機材料で構成されたLED構造の中に有機物である樹脂を用いた点にある。そこで我々は、耐熱性向上を目指した『All Inorganic Solution』として、シリケートガラスマトリックスに希土類蛍光体の粒子を分散・析出させた結晶化ガラスプレート蛍光体の提案とその開発を行ってきた<sup>22)~26)</sup>。図5にその例として全て無機材料で構成された白色LED構造を示す。結晶化ガラスは一般的に耐熱・耐水性が良く、その成形性も優れている。本研究グループでは、シリケートガラスマトリックス中に白色LED用蛍光体として有用であ

#### 有機樹脂フリーのLED完全無機化

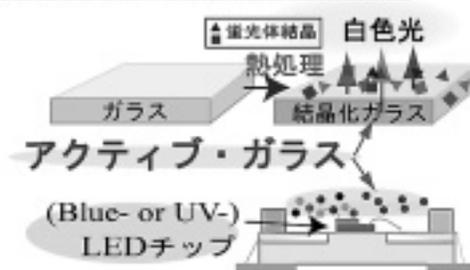


図5 結晶化ガラス蛍光体の応用例

ったCe:YAG結晶を析出分散させた結晶化ガラスの開発を行った<sup>22)</sup>。図6と図7には、その結晶化ガラスの概観と析出結晶の分布の様子(SEM像)を示す。この蛍光体から得られる白色光の蛍光特性や熱特性は市販のCe:YAG蛍光体とほとんど変わらない。しかし耐熱試験の実験結果では大きな差があった。蛍光体粉末を樹脂に塗布した通常の白色LED構造と、図5に示すような結晶化ガラス蛍光体を用いた白色LED構造では、150℃で600hの耐熱試験を行った結果、全光束の低下が従来の樹脂使用で半分以下に低下した一方、結晶化ガラス利用では、その概観、全光束ともに全く変化が観測されなかった<sup>24)</sup>。本来Ce:YAG結晶自体の熱伝導率は良い。熱的な劣化の要因の一つには、構成される材料の熱伝導率が挙げられる。Ce:YAG自体の熱伝導率が $12 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ に対し、エポキシやシリコンといった封止樹脂は $0.2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ と非常に低く、熱がデバイス内から放出されにくいことも、熱劣化の要因になっていると考えられている。完全な無機材料である結晶化ガラスは、熱特性の極端に悪い樹脂を用いない高出力LEDの波長変換蛍光体材料として有用である。一方、無機材料であれば、低融点ガラスに蛍光体を分散させても同じでないのかという質問をよく受けるがそれは少し違う。そもそも結晶化ガラスは、析出させる結晶と似かよった組成のガラスから熱処理により結晶を析出させているため、ガラスの支持材と蛍光体



図6 Ce:YAG 結晶化ガラス概観 [22]  
(a)結晶化前のガラス (b)結晶化後

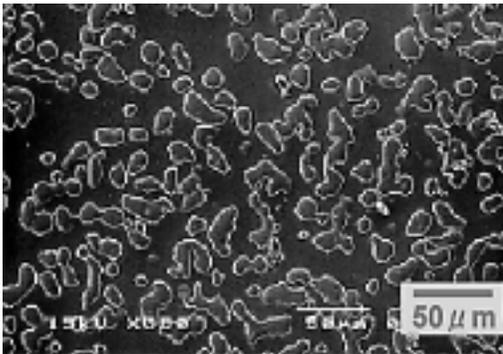


図7 Ce:YAG 結晶化ガラスのSEM像 [22]

結晶の間に光のロスとなる粒界がなく，作製もガラスを熱処理するだけで非常に容易である。また，母体のガラスマトリックスと結晶との屈折率差による光散乱によって僅かに不透明な概観となるが，蛍光体としては励起光を散乱効果により効率よく吸収でき，発光強度は強くなり都合が良い。一方で低融点ガラスを支持材に使用する場合，ガラス熔融状態で蛍光体を攪拌・分散させる必要があるが，この作業は樹脂に蛍光体粉末を分散させるようには上手くいかず，必ずしも実用的ではない。

以下には，この結晶化ガラスを用いた照明光に重要な高い演色性に対する取り組みを紹介する。

## 5. 高演色性白色 LED 蛍光体の開発

高い演色性の実現は，なるべく可視波長領域にディップのない太陽光のようなブロードな発

光のスペクトルを持つ蛍光体材料をつくることである。現在，開発が盛んに行われている高演色白色 LED においては，青色 LED に緑や赤といった 2 種類の蛍光体を掛合わせたものや近紫外 LED 励起で青・黄・赤といった 3 種の蛍光体を用いる複数蛍光体方式が提案されている<sup>21)</sup>。基本的なコンセプトは，結晶化ガラス蛍光体においても同様であり，如何にして意中の蛍光を示す蛍光体を析出させるかが重要なポイントである。

我々は付活イオンに  $\text{Eu}^{2+}$  を選択し，ホスト結晶にはアルカリ土類珪酸塩結晶 ( $\text{MO-SiO}_2$  系， $\text{M}=\text{Ba}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ca}$ ) の蛍光体に注目した。これらの蛍光体は  $\text{Eu}^{2+}$  が ( $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ ) の 2 価サイトに安定に置換固溶することで  $4f^5 d^1 \rightarrow 4f^6$  遷移によるブロードな可視蛍光体を得られることで知られる<sup>27)-30)</sup>。その発光中心波長は，450 nm~650 nm の可視域に現れ，その最大励起波長は励起光源である InGaN-LED の発光波長領域 (380 nm~480 nm) と一致することから，LED 励起の蛍光体材料として有用である。

我々は，様々な  $\text{MO-SiO}_2$  系の  $\text{Eu}^{2+}$  : 蛍光体結晶のうち，それぞれ緑色と赤色の蛍光を示す  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+31)}$  と  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+32)}$  の蛍光体に注目した。これらは化学組成が似ており，結晶化ガラスとして 2 つの結晶の同時析出を狙うことができる。これら 2 種の結晶を含む結晶化ガラスを作成するため，Eu を添加した組成 60  $\text{CaO-40 SiO}_2$  の混合原料から， $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  結晶とガラス相からなる結晶化ガラス (As-made 試料) を作成した。図 8 には  $\text{CaO-SiO}_2$  の相図を示す<sup>34)</sup>。本来，この出発原料の組成比率はガラス形成領域 ( $43 \text{ mol}\% < \text{SiO}_2 < 71 \text{ mol}\%$ )<sup>35)</sup> になく，透明なガラスを得ることができない。しかしながら，この組成においては 1450~1600°C の温度範囲で“ $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  結晶相”と“ $\text{SiO}_2$  に偏った液相”とが混在した相分離状態が存在する。我々は，この相分離状態を利用し，本来なら析出させることの難しい結晶相を狙った結晶化ガラスの作成を行った。我々は，この新規

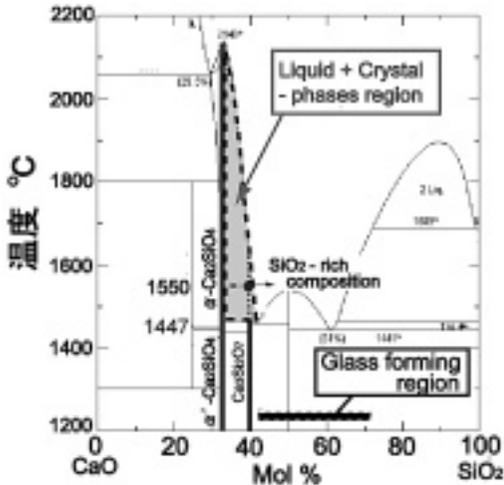


図8 CaO-SiO<sub>2</sub> 相図

## “Frozen sorbet method”

### 液相と結晶相

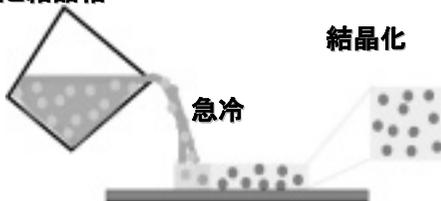


図9 フロズン・ソルベ法

結晶化ガラス合成法に“フロズン・ソルベ法”<sup>33)</sup>と名付けた。このフロズン・ソルベ法は、液相と固相の混合融液を急冷することで、目的の結晶相 (Eu<sup>2+</sup>:Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) とガラス相で構成された結晶化ガラスを作成する新しい手法である。そのイメージを図9に示す。今回は、得られた結晶化ガラスに対し、ポストアニールを行なうことでもう一種類の Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 結晶相 (赤色蛍光体) の析出を狙った。図10には、As-made 試料と熱処理試料の XRD 結果を示す。As-made 試料の回折パターンからは  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (JCPDS 33-0302) による回折パターンとガラスのハローが観測された。1050°C 熱処理試料からは新たに Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (JCPDS 22-0539) 相の析出を確認し、1200°C 熱処理試料は Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

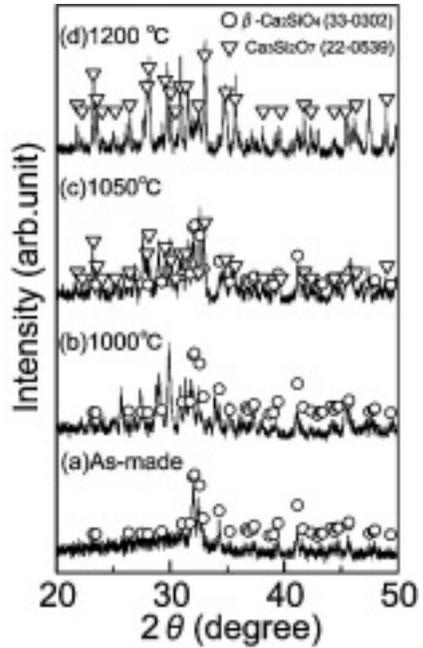


図10 As-made 試料と熱処理試料の XRD

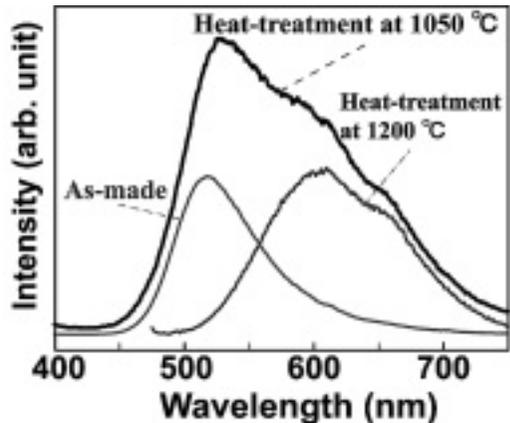


図11 As-made 試料と 1050, 1200°C 熱処理試料の発光スペクトル

の単一相となった。図11には、各試料の発光スペクトルを示す。析出結晶相の変化と共に Eu<sup>2+</sup> 発光の様子も異なった。特に2結晶相が析出した 1050°C 熱処理試料からは、主要可視領域である 450~700 nm に広がった発光を観測した。図12には As-made 試料の SEM 像を示す。As-made 試料では、20~40  $\mu$ m の球状結

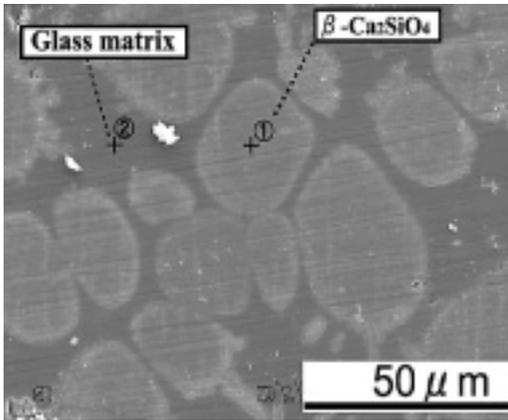


図12 As-made 試料のSEM像

晶が析出していた。図13にはAs-made 試料と1050℃熱処理試料のカソードルミネッセンス(CL)の緑色蛍光と赤色蛍光のマッピング像を示す。緑色と赤色の蛍光は、それぞれ異なった位置から強く発光していた。CL測定では、As-made 試料と1050℃熱処理試料において数十μm程度の球状粒子(β-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)の分散と515nmのブロードな緑蛍光が観測されている。また熱処理試料においては、先の主相粒子以外に粒子周辺に新たに析出した微結晶相から600nmのブロードな発光があることがわか

った。またEDX組成分析結果と併せて、600nmの発光は、新たに析出したEu<sup>2+</sup>:Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>結晶からの発光であることを確認した。また、図14には、378nmレーザーダイオード励起による色度座標の熱処理温度依存性を示す。座標位置は、析出結晶の変化により大きく変化した。これより、2つの結晶が同時に析出する1050℃前後の熱処理試料では2種の結晶量の違いから、緑蛍光と赤蛍光の発光強度比率が変化することがわかった。このことから、この材料では熱処理のみで温白色や電球色といった色調の制御が可能であるといえる。

## 6. おわりに

現在の蛍光体波長変換型白色LEDが抱える問題と本研究グループで研究を行っている白色LED用結晶化ガラス蛍光体について述べた。高出力白色LED開発の課題は、すぐに克服できるようなことばかりではないが多くの企業・研究者たちの絶え間ない努力によって着実に前進しつつある。本研究で紹介した結晶化ガラスを用いた取り組みは、「アクティブカバーガラス」として樹脂を使用することなくシンプルな

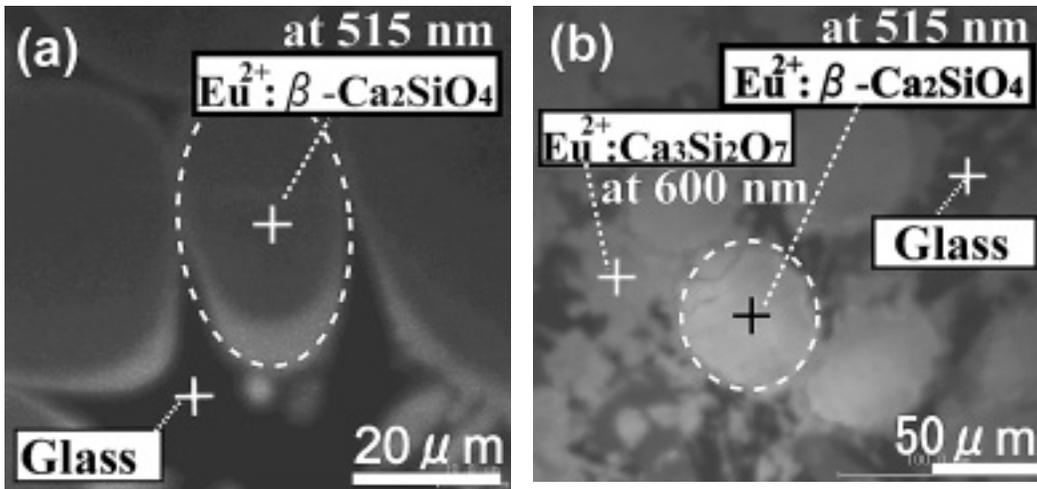


図13 (a)As-made 試料と(b)1050℃熱処理試料のCLマッピング像

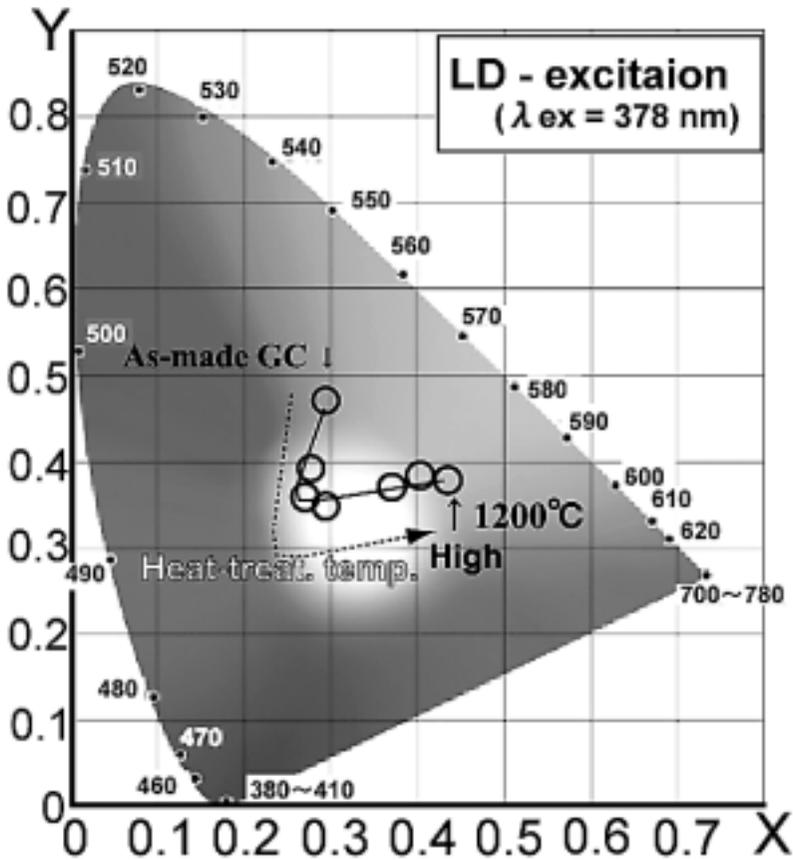


図 14 色度座標の温度依存性

構造で信頼性優れる白色 LED パッケージの実現に貢献できる一つの手法として有用であると考え。とりわけ、結晶化ガラスの利点とポテンシャルについて特に強調したい。今後、光機能性ガラスと白色 LED の将来の発展を切に願っている。

### 謝辞

本研究の CL 測定は日本電気硝子（株）の藤田俊輔氏にお願いご協力頂いた。

### 参考文献

- 1) G. H. Beall, *Proc. Int. Cong. Glass, Extended Abstract, 2.* (2001) pp.170-171.
- 2) L. R. Pinckney, *Congr. Glass, Extended Abstract, 2.* (2001) pp.412-413.
- 3) Y. Wang and J. Ohwaki, *Appl. Phys. Lett.* 63, (1993) p. 3268.
- 4) P. A. Tick et al., *J. Appl. Phys.* 78, (1995) pp.6367-6370.
- 5) M. J. Dejneka, *J. Non-Cryst. Solids* 239, (1998) p. 149.
- 6) S. Tanabe, "Novel Oxide Glass and Glass Ceramic Materials for Optical Amplifiers", in "*Advances in Photonic Materials and Devices*", (Eds. S. Bhandarkar, The American Ceramic Society, 2005) pp. 1-16.
- 7) 田部勢津久, 杉本直樹, "機能性ガラス・ナノガラスの最新技術", ((株) エス・ティイー・エス, 2006) pp.260-272.

- 8) 田部勢津久, " 赤外可視変換希土類含有ガラスセラミックス材料の開発",「テレコムフロンティア」39, (2003) pp.29-36.
- 9) T. Murakami, S. Tanabe, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 115 [10], (2007) pp.605-607.
- 10) Y. Kishi, S. Tanabe, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 [12], (2005) pp.3423-3426.
- 11) 日本セラミックス協会編, "セラミックス工学ハンドブック (第2版)", (技報堂,2002)
- 12) 二宮正幸, セラミックス, 43-3, (2008) pp.214-216.
- 13) 山根正之, "ガラス工学ハンドブック", (朝倉書店,1999) pp.587-589.
- 14) 2008年4月(改定): JLEDS Technical Report Vol. 2.
- 15) LED照明推進協議会編, "LED照明ハンドブック", ((株) オーム社,2006)
- 16) S. Nakamura, M. Senoh and T. Mukai, *Appl. Phys. Lett.* 62, (1993) pp.2390-2392.
- 17) D. Malakoff, *Science* 296, (2002) p.1782
- 18) H. Luo, J. K. Kim, E. F. Schubert, J. Cho, C. Sone and Y. Park, *Appl. Phys. Lett.* 86, (2005) pp.243505 (3 p).
- 19) 清水義則, "白色LED蛍光体"「希土類の機能と応用」, (足立吟也編, CMC出版,2006) pp.94-99.
- 20) 日本国特許第2927279号
- 21) N. Kijima et al., *First Inte. Conf. White LEDs.*, Proc. pp.135-140. (Tokyo, Nov. 28, 2007)
- 22) 田部勢津久, "最新LED部材の開発", (技術情報協会,2007) pp.188-194.
- 23) S. Tanabe, S. Fujita, A. Sakamoto, S. Yamamoto, "Glass Ceramics for Solid-state Lighting", in "*Advances in Glass and Optical Materials*" (eds. S. Jiang, The American Ceramic Society, 2005) pp.19-25.
- 24) 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) pp.49-53.
- 25) T. Nakanishi, S. Tanabe, *The Light & Visual Environ.* 32 [2], (2008), pp.93-96.
- 26) S. Fujita, A. Sakamoto, S. Tanabe, *J. Selected Topics Quant. Electron.* 14 [5], (2008) pp.1387-1391.
- 27) J. S. Kim, P. E. Jeon, J. C. Chui and H. L. Park, *Solid. State. Commun.* 133, (2005) pp.187-190.
- 28) J. K. Park, M. A. Lim, C. H. Kim and H. D. Park, *Appl. Phys. Lett.* 82 [5], (2003) pp.683-685.
- 29) T. L. Barry, *J. Electrochem. Soc.* 115, (1968) pp.1181-1184.
- 30) V. B. Bhatkar, S. K. Omanwar, S. V. Moharil, *Opt. Mater.* 29, (2007) pp.1066-1070.
- 31) P. Dorenbos, *J. Lumin.* 104, (2003) p.239-260.
- 32) Y. Kawakami et al., *First Inte. Conf. White LEDs.* Proc. (Tokyo, Nov. 28, 2007), pp.500-503.
- 33) T. Nakanishi, S. Tanabe, *Physica Status Solidi C*, ICOOPMA 2008 proceedings. Accepted.
- 34) G. Eriksson, P. Wu, M. Blander, and A. D. Pelton, *Canadian. Metall. Q.* 33 [1], (1994) pp.13-21.
- 35) "ガラスハンドブック", (作花済夫, 境野照雄, 高橋克明編, 朝倉書店,1975) p.882