

希土類フリーガラス蛍光体の開発と応用

¹ 京都大学化学研究所

² 東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻

³ 旭硝子株式会社中央研究所

¹ 正井 博和, ² 藤原 巧, ³ 松本 修治, ¹ 横尾 俊信

Fabrication of rare earth-free glass phosphor and the application

¹Hirokazu MASAI, ²Takumi FUJIWARA, ³Syuji MATSUMOTO, ⁴Toshinobu YOKO

¹Institute for Chemical Research, Kyoto University

²Department of Applied Physics, Tohoku University

³Research Center, Asahi Glass Co. Ltd.

1. 始めに

希土類元素が現在の産業において欠かせない構成元素であるということに異存ある人はほとんどいないであろう。しかしながら、現在、特定の国から安価な原料を輸入して大きく発展した材料・産業は、将来の安定供給に対して新たな産出先を検討するとともに、代替材料開発を積極的に検討している。将来的に希土類元素は、元素戦略物質として供給操作が行われる可能性が大きく、その影響を避けるためにも希土類フリー材料への転換は必要であるといえるであろう。さて、希土類元素とガラスとの実用・工業的な接点としては、主として発光材料や研磨剤が挙げられる。我々のグループでは、希土類フリーのガラス材料に注目して研究をおこなっている。しかしながら、レーザあるいはファ

イバンプに代表されるような希土類元素の $f-f$ 遷移を利用したシャープな発光を、他の元素で置換しようとすることは現実的ではない。むしろ、現在は、希土類元素が主として用いられているが、過去において希土類元素が用いられていない発光部材において、再考をおこない、代替できうる材料があれば検討するという方向がより現実的であろうと考えられる。希土類元素の発光は、大部分が $4f-4f$ 遷移に起因するものであり、この発光は結晶場の影響をほとんど受けないため、エネルギー準位に対応した鋭い発光特性を示す。そのため、従来の RGB 光源としての利用のほかに、最近では白色蛍光灯の演色性と高効率化のために、青、赤、緑の希土類含有蛍光体を含む 3 波長型蛍光灯が広く用いられるようになってきている[1-3]。一方で、青色発光ダイオード(LED)を光源として用い、黄色の蛍光を示す Ce^{3+} :YAG 蛍光体と組み合わせることにより白色光を実現する手法も開発され実用化に至っている[1-3]。しかし、多様な波長の足し合わせで実現される

〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄

TEL 0774-38-3131

FAX 0774-33-5212

E-mail: masai_h@noncry.kuicr.kyoto-u.ac.jp

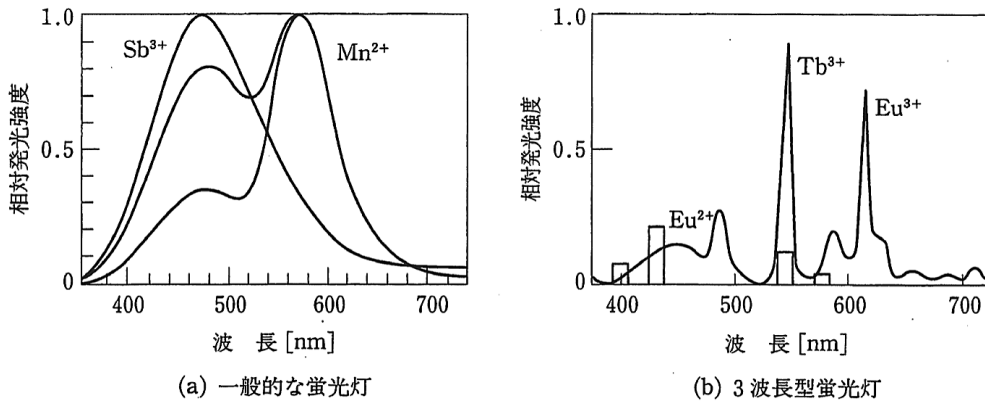


図1 蛍光灯の発光スペクトル [4] 3波長型蛍光灯としては, $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (青), $(\text{Ce,Tb})\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (緑), $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (赤) 等が用いられている (転載許可を得て掲載)

白色の発光部材は, 原理的には, 希土類元素でなくとも達成できうる材料であるといえる。この観点が, 本研究における我々のモチベーションである。ガラスの組成制御の多様性, 優れた賦形性と高い発光効率を有する材料が実現できれば, 学術的にも産業的にも非常に魅力的な材料となることに疑う余地はないであろう。

図1には, 2種類の蛍光灯における発光スペクトルを示す [4]。(a)は $\text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ 含有ハロリン酸カルシウム (例えば, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}):\text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$) 結晶を用いた従来の蛍光灯, (b)は希土類元素を用いた3波長型の蛍光灯のものである。従来の蛍光灯は, 主として254 nmの水銀の輝線を用いて励起され, Sb^{3+} による発光と Sb^{3+} からのエネルギー移動による Mn^{2+} の発光から構成されている。 Sb^{3+} は, 基底状態で ns^2 電子 ($n \geq 4$) 状態を有する ns^2 型発光中心に分類される発光種である。 ns^2 型発光中心は励起状態 ns^1np^1 を取り, 基底状態・励起状態共に最外殻に電子を有するため, 配位子場の影響を強く受ける。これまでに報告されているブロードな蛍光を与える ns^2 型発光中心としては, $\text{Sn}^{2+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Ti}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Hg}^0$ がある [2–4]。特にこれらは, 発光効率が高いという特徴を有しており, その中でも Sb^{3+} を含有したハロリン酸カルシウム結晶が実用に供されたといえる

であろう。しかし, この結晶は, 図1のように約480 nmに最大発光強度を有するブロードな発光を示すため青色部の蛍光特性が十分とはいえず, 実際には $\text{Sr}_4\text{Al}_4\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ などの希土類を含有した青緑色蛍光体を加える手法が検討されている [3]。

一方で, 発光特性を有する微結晶 (例えば, $\text{Ce}^{3+}:\text{YAG}$) を有機系ポリマー中に分散させる手法では, その耐光性, 耐熱性の観点から, 将来のLEDにおける高強度化・あるいは短波長化に対して限界がある。このことは, 現状において紫外LEDが広く普及していない要因の一つになっている [4]。LED自体よりも, その封止剤の劣化がデバイスの長期安定性を決めているとも言われていることから, 将来的に, 無機ガラスが必要とされる1分野であることは間違いないと思われる。一方, 色分散 (歩留り) の問題が必ず付きまとう結晶分散型の白色LED材料とは異なり, 1つのLEDとマトリックスで白色を出すことができれば, 工業的にも応用可能な材料となる。このような点から, 例えば, 青色LEDと黄色蛍光特性を有する微結晶を熱処理によってガラス中に析出させる結晶化ガラスの手法なども検討されている [5]。

我々のアプローチは, 従来の蛍光体に代表されるように, 本来, 多様な波長の足し合わせで

表1 従来の白色発光デバイスと本研究で提案する酸化物ガラス蛍光体

	従来型			本提案
	 広帯域型白色灯	 3波長型白色灯	 白色LED	 新規白色光源
蛍光体	ハロリン酸 カルシウム結晶	希土類含有 結晶	Ce ³⁺ :YAG 結晶	酸化物 ガラス
希土類フリー	△	×	×	○
水銀フリー	×	×	○	○

実現される白色光源の蛍光体をブロードな発光特性を示す蛍光体、つまり、希土類フリーのガラス蛍光体を用いて実現するというものである。希土類元素の発光を用いる場合は、f-f遷移に伴う狭い発光帯が、自然な色の見え方を示す「濁色性」に関して低い原因となっている。賦形性に優れたガラス自体が希土類元素を含むことなく結晶材料に匹敵する発光特性を示すことができれば、ガラスの組成選択の自由度や優れた賦形性などの特徴を利用して、大面積にも展開可能な新規蛍光材料となることは想像に難くない。

本研究においては、将来実現するであろう、短波長深紫外LEDの実用化を見据え、深紫外励起により白色発光を示すリン酸塩ガラスの創製と新規蛍光材料としての応用展開を目指している。従来の結晶蛍光体に匹敵する蛍光量子収率を有し、かつ、白色発光特性を示すガラス蛍光体を開発することができれば、新規光学部材として新しいガラスの一分野を拓くと期待される。

2. Sn²⁺含有ガラスにおける発光特性

従来、SnO-ZnO-P₂O₅系ガラスは、低融点ガラスとして注目され、封着用ガラスとしての研究報告があるが[6, 7]、対して、発光材料と

して注目されたことはほとんどない。しかし、ns²型の発光中心であるSn²⁺を含み、イオン性の酸化物であるリン酸塩をベースとすることから、発光材料としての可能性は十分に存在すると考えられる。我々は、最近、このガラスが、希土類元素を含むことなく、深紫外線を照射することにより高効率な青色発光を示すことを見出した[8]。出発原料として、ZnO, (NH₄)₂HPO₄, SnOを秤量混合し、脱アンモニア処理をおこなった後、アルミナ坩堝を用いて空気中1100℃で40分間溶融し、プレス急冷することにより、無色透明なガラスを得た。図2aに作製した5SnO-55ZnO-40P₂O₅ガラスにおける蛍光(PL)・蛍光励起(PLE)スペクトルと光吸収スペクトルを示す。透明なガラスは、深紫外光で励起することにより、ブロードな発光を示した。蛍光励起バンドは、光学吸収端近傍に存在しており、PLバンドーPLEバンド間のストークスシフトは1.4eV程度と見積もられる。この発光を3Dマッピングしたものが、図2bである。縦軸に励起エネルギー、横軸に発光エネルギーをとると、ブロードな発光が視覚的に理解できる。このガラス蛍光体からの最大の量子効率従来はMgWO₄結晶などの結晶蛍光体に匹敵し、希土類を含有しないアモルファスガラス自体からの発光としては世界最高の

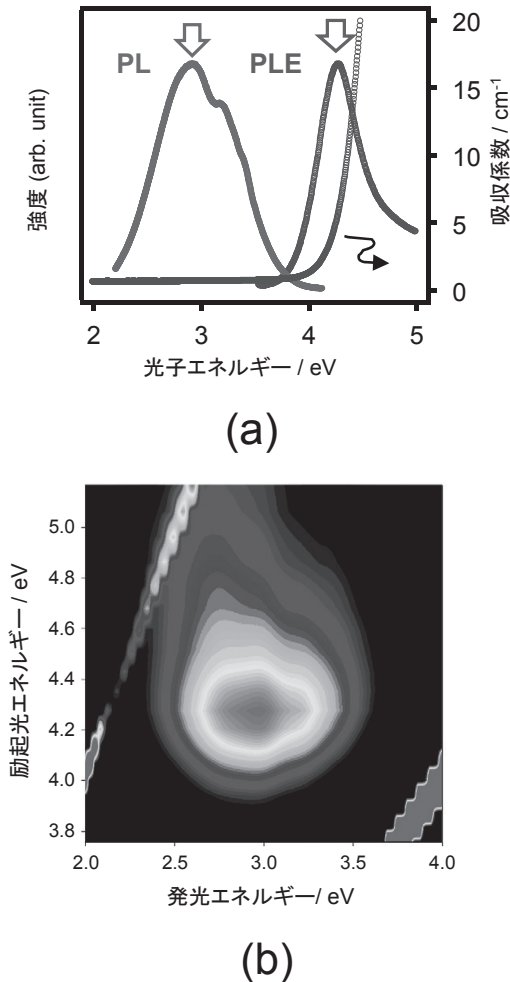


図2 (a) 5 SnO-55 ZnO-40 P₂O₅ ガラスにおける蛍光 (PL) ・蛍光励起 (PLE) スペクトルと光吸収スペクトル
(b) 5 SnO-55 ZnO-40 P₂O₅ ガラスにおける3D 蛍光マッピング

値である。この発光は、 ns^2 型発光中心の中でも、最も安価で毒性の低い元素である Sn^{2+} からの発光であり、発光波長は、420 nm (2.95 eV) 付近に発光ピーク波長を有する (図 2b)。すなわち、近紫外部の青色発光を十分に含んでいるため、従来の Sb^{3+} 含有ハロリン酸カルシウムにおける広帯域発光に比べてより簡便に色度調整が可能になるという利点がある。このガラス蛍光体の発光は、SnO 量の増加とともに

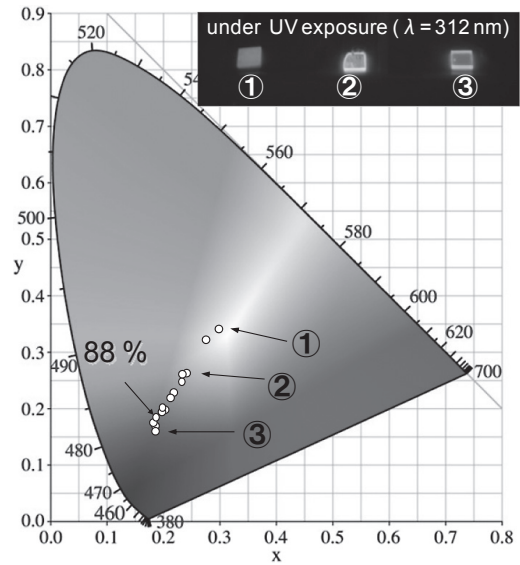


図3 SnO-ZnO-P₂O₅ 系ガラスの色度座標マッピング [8] Sn^{2+} 量に依存した発光色が確認できる。(上は 312 nm で励起した際の試料写真: 図中に番号で表示)

に、白から青に変化する。図 3 は、得られた SnO-ZnO-P₂O₅ 系ガラスの色度座標マッピングである。また、概して発光効率も SnO 量に依存し、SnO 量が少ないガラス (1~5 mol%) において、結晶蛍光体に匹敵する内部量子収率 (80% 以上) を示した。一方、このガラスの軟化点温度付近まで昇温し成形加工が可能な温度を経ても、SnO-ZnO-P₂O₅ 系ガラス蛍光体の発光特性が大きく変化しないことを実証した。この作業温度は 500℃ 程度であり、これは窒化物系 LED の封止剤としても適応可能な温度領域である。つまり、このガラス系を用いることで、封止剤と発光部材とを兼ね備えた新規光学材料として、高いポテンシャルを有していることが実証された。

図 3 のように、この 3 成分系ガラスにおいては、SnO 量の多い領域で白色の発光を示すガラスも得られたが、発光効率が低いため、それ自体で実用化を検討することは困難である。そのため、次に他の成分の置換・あるいは添加による発光特性の制御を試みた。

3. Sn^{2+} — Mn^{2+} 共添加ガラスにおける発光特性

前述した SnO — ZnO — P_2O_5 (SZP) 系ガラスにおける従来の結晶蛍光体に匹敵する高い量子収率は、結晶を含有しないランダム系の酸化物ガラス蛍光体が、実用材料として高いポテンシャルを有している証左である。本ガラス蛍光体の発光は、透明性を有する、 Sb ドープのハロリン酸カルシウムと比較してより短波長である、発光波長が組成により広範囲にわたり制御できるといった、従来の結晶蛍光体にはない特徴を有する。希土類元素を含有しない純粋なアモルファス(ガラス)からの発光特性としては、世界最高の値であり、ガラスの特徴であるところの賦形性、組成の自由度、プロセスに依存した多様な機能性のみならず、希土類・重金属フリー、安価で無害の構成元素であることなどを考慮すると、将来的に高強度化が期待される深紫外 LED 用の蛍光材料として、極めて有用な無機材料であるといえる。そこで、本リン酸塩ガラスを母体とするガラス蛍光体に微量元素を添加し、希土類フリーの白色発光部材の実現に向けた検討をおこなった。

ガラスの基本組成として、以前の報告で高い量子収率を示した 2.5 SnO — 57.5 ZnO — $40 \text{ P}_2\text{O}_5$ を選択した。このガラス組成に、他の酸化物を外モルで添加することにより、前述と同様の手法でガラスを作製した。 TiO_2 を添加した試料では、 Ti の還元による着色と発光の消失が確認され、ガラス作製時に強還元状態であることを示している。一方、 MnO を添加した試料においては、 MnO 添加量を制御することにより、透明なガラスからの発光を、青色～白色～赤色と連続的に変化させることに成功した。図4に 254 nm の深紫外光を照射したガラス蛍光体の写真とその色度座標を示す。これより、得られたガラス蛍光体は、白色発光部材として十分な色度を有していることが判る。この発光は、 Sb^{3+} 、 Mn^{2+} 含有ハロリン酸カルシウム結晶

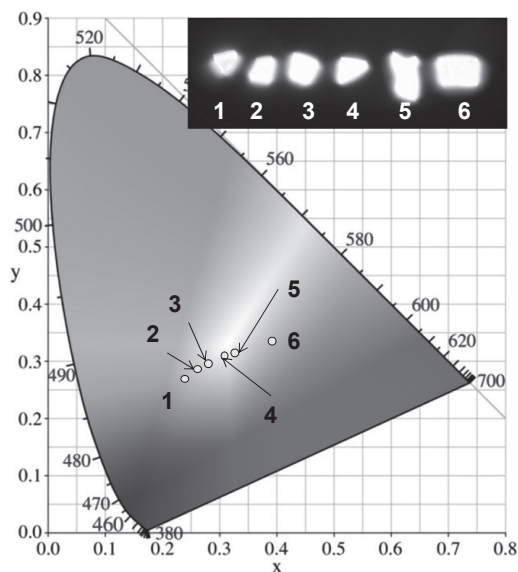


図4 MnO を添加した SnO — ZnO — P_2O_5 系ガラスの色度座標マッピング。青～白～赤の発光色度が達成されている。(上は 254 nm で励起した際の試料写真：図中に番号で表示)

と同様、 ns^2 型の Sn^{2+} より Mn^{2+} へのエネルギー移動により実現されていると考えられるが、ランダムなアモルファスガラスでも達成されたというのは、応用に際し、特筆すべきことと考えられる。実用蛍光体である MgWO_4 の実測値（励起波長 250 nm ）で規格化した規格化量子収率を用いて発光特性を評価した結果、これらの試料は概して量子収率 80% 以上といわれる MgWO_4 に匹敵する高い量子収率を示したことから、今後、詳細な発光機構の解明をおこない、更なる特性向上を図りたいと考えている。

従来の紫外 LED を用いた白色蛍光材料は、有機封止剤の劣化、希土類元素の含有のみならず、発光効率が低い、LED 個体間の色調のばらつきがあるなどの欠点があり、実用化は遅々として進んでいない状況にある。しかし、昨今の LED に関する研究分野は、省エネに対する社会意識の高まりを受けて目覚ましい発展を遂げており、次世代型（高強度化・短波長化）

LED に対する取り組みが積極的に推進されている。最近公開された 100 mW 深紫外光源（～240 nm）の開発の報告はそれを如実に示したものであろう [9]。本研究の酸化物ガラス蛍光体の開発は、紫外・深紫外 LED の実用化を強く推進すると同時に、更なる LED の研究開発を促進するものであると期待される。 Sn^{2+} を発光中心とするガラスは、既にガラス産業界でも規制に関する動きがでているアンチモンや鉛を含むことなく、発光特性をかなり自在に制御できる実用的な材料である。一方で、実用化にあたり、低温での成形加工が可能であるという特徴は、昨今のエネルギー低減の事情とも合致するものである。本研究のガラス蛍光体が次世代の白色部材としてさらなる脚光を浴びるためには、高強度の深紫外光源の実用化を待たなければいけないというのが実情であるが、その日がそう遠くない時期に実現すると信じたいと思う。

最後に

本稿、執筆依頼を受けて間もなく、東日本大震災により、多くの尊い命が失われたことに、深い哀悼の意を表します。東北大学・藤原研究室も、震災により大きなダメージを受けられ、現在、一歩ずつ復興に向けて歩みを進められている状況だと伺っています。被災された地方・皆様の一日も早い復興を願ってやみません。

参考文献

- 1) 一ノ瀬昇, 中西洋一郎, 次世代照明のための白色 LED 材料 日刊工業新聞社 (2010).
- 2) Shinkichi Tanimizu Principal phosphor materials and their optical properties in *Phosphor Handbook 2nd Ed.*, CRC Press, Boca Raton, (2007).
- 3) 金光義彦・岡本信治 発光材料の基礎と新しい展開 193–203 (2008).
- 4) 小林洋志 発光の物理 朝倉書店 (2000).
- 5) 藤田俊輔, 田部勢津久 特許公開 2008–231218.
- 6) R. Morena, *J. Non-Cryst. Solids*, 263–264, 382 (2000).
- 7) 松本修治, 大崎康子, 中村伸宏 特開 2008–300536.
- 8) H. Masai, Y. Takahashi, T. Fujiwara, S. Matsumoto, T. Yoko, *Appl. Phys. Express* 3, 082102 (2010).
- 9) T. Oto, R. G. Banal, K. Kataoka, M. Funato, Y. Kawakami, *Nature Photonics* 4, 767–771 (2010).