

次世代照明における 蛍光体

Phosphors for New Lighting System
Key-words : Phosphor, Rare earth, White LED, Mercury free lamp

戸田 健司

Kenji TODA (Niigata University)

1. はじめに

日本で初めて電灯による照明が実用化されたのは、明治15年である。東京中央区の銀座には、日本最初の電気街灯建設の地を記念して銀座記念灯がたてられている。当時の電灯は、アーク放電を利用したカーボンアーク灯であった。照明器具は、1938年のインマンによる水銀を利用する蛍光灯の開発により大きく発展した¹⁾。水銀は、低い蒸気圧で放電させると、効率的な254nm（および185nm）の紫外スペクトルを発する。紫外線は目には見えないので、ガラス管内に塗布した蛍光体により白色光に変換する。蛍光灯は発熱が少ないため、同じ明るさを得るのに必要な消費電力は、白熱電球の1/5程度である。つまり、蛍光灯は家庭で利用できる簡易照明器具として最も効率的なものである。

しかし、欧州において採択されたRoHS指令により、電気・電子機器製造者は、鉛や水銀のような有害物質の使用を禁じられることが決まっている。水銀を利用する現在の蛍光灯は、代替技術のない現状から現時点では全廃の対象にはなっていないが、規制の対象になった時点で、われわれの身近にある現在の蛍光灯は姿を消し、代替技術に基づく照明がわれわれの周囲を照らすことになる。

蛍光灯を代替する照明技術としては、白色LED、水銀フリーランプおよび有機・無機ELが考えられる。本稿では、そのような次世代照明に関する蛍光体開発の状況について概説する。

2. 光の三原色

照明を理解するための基礎知識として、人間がどのように光を感じるかを知る必要がある。可視光の中で、特に赤・緑・青の三色の光のことを、光の三原色とよぶ。これは、目の網膜内にあり色を認識する三種

類の錐体細胞が、それぞれ青、緑、赤の波長に最も反応するタンパク質を含んでいるためである。図1に錐体細胞の感度に対する波長依存性を示す。緑と赤の波長依存性が似ているのは、進化の前段階では同一の細胞であったためである。人間の視覚がさまざまな光の色を認識するときには、その光の波長を直接感じているのではなく、三原色の錐体細胞がそれぞれ光を吸収する割合から光の色を認識している。そのため、三原色を混合することで錐体細胞に任意の色を感じさせることができる。人工的に白色光を得るためには、三原色のすべてを含む幅広い発光スペクトルを持つか、または赤・緑・青の三原色でそれぞれ発光する材料が必要である。どちらの手段により白色光を得るかは、用途によって異なる。そのため、蛍光体は、優れた特性を持つものが一つあれば良いというものではなく、励起波長と発光波長そしてそれぞれのスペクトルの幅を用途に合わせて設計する必要がある。

3. 白色発光ダイオード

現在の白色LED（白色発光ダイオード）のほとんどは、青色LEDと黄色の蛍光体の組み合わせで白色とする方式を用いている²⁾。この補色関係を利用する白色LEDの発光は、図1に示したように緑と赤の中間に位置する黄色光が両方の錐体を刺激するという原理による。この方式は、青色LEDの透過光を利用でき、かつ単一の蛍光体のみで光を高効率に変換できるため、発光効率が高い。現在最も幅広く使用されているLED用蛍光体は、 $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$ （YAG:Ce；セリウムをドープしたYttrium Aluminum Garnet）である³⁾。図2にYAG:Ceの励起および発光スペクトルを示す。しかし、この補色系の白色LEDを照明として用いることには、大きな問題点がある。自ら発光しない物体の色は、それを照らす照明からの反射光により

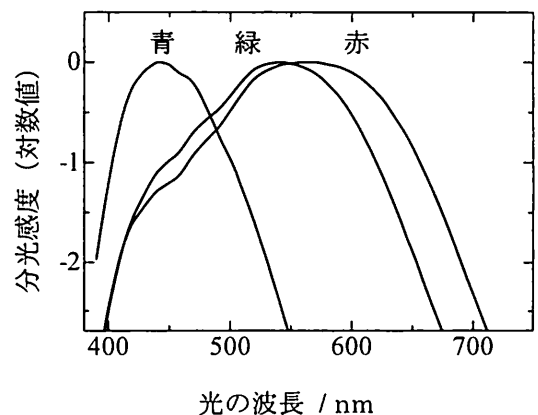


図1 錐体細胞の分光感度の波長依存性

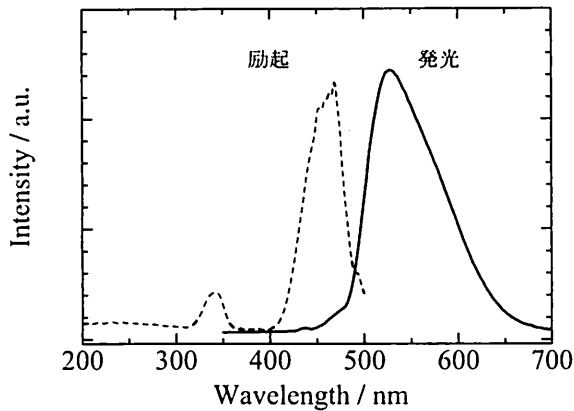


図2 YAG:Ceの励起および発光スペクトル

成っている。補色系の白色LEDは、光の三原色である赤緑青(RGB)のうちで赤色光成分を大きく欠いているために、赤の色を持つ物質を見たときに暗く見えてしまう。このことを、演色性が悪いという。そのため、光が三原色を含むように、比較的波長の長い近紫外光の励起により三原色で発光する蛍光体および青色LEDの励起により緑、赤で高効率に発光する新しい蛍光体の開発が求められている。窒化物蛍光体についてはすでに詳細に叙述されているので、本稿では窒化物蛍光体以外の白色LED用蛍光体について述べる。

3.1 有機系蛍光体およびナノ蛍光体

可視光や長波長紫外線の励起光は、蛍光体の内部まで侵入するので粒子の大きな蛍光体の方が効率がよい。そのため、一般的な白色LEDでは、チップに塗布する樹脂中に高温で合成した粗大な蛍光体粒子を粉碎して練り込むが、樹脂の透明性が悪くなってしまう。希土類イオンなどの発光イオンと有機配位子から構成される錯体系蛍光体は、透明性を保持したままプラスチックのような有機マトリックスの中に溶かし込むことができ、成形、加工が容易であることから注目されている⁴⁾。福井らは、複アルコキシドと呼ばれる数ナノメートルサイズの希土類元素を含むナノクラスターを有機材料に直接添加した有機無機複合光学材料を開発し、ポリマーへの高濃度の溶解と消光の抑制が可能であると報告している⁵⁾。磯部らは、液相法で合成したZnS:Mn²⁺やY₃Al₅O₁₂:Ce³⁺のナノ蛍光体を樹脂中に分散させることにより透明な蛍光シートを得ている⁶⁾。光の波長に対して、粒子の大きさが1/10以下である場合は、レイリー散乱が支配的になる。レイリー散乱において、散乱強度は粒径の六乗に比例するので、ナノ粒子化することは光散乱を低減するのに非常に有効である。

3.2 直接励起型赤色蛍光体

赤の効率的な発光イオンとして希土類であるEu³⁺が挙げられる。近紫外光でEu³⁺を含む赤色蛍光体を励起するメカニズムは、次の二つに大別できる。一つは、共有結合性の強い母体における近紫外域の電荷移動吸収バンドを利用した蛍光体であり、この代表としてはLa₂O₂S:Eu³⁺酸硫酸化物蛍光体がある⁷⁾。電荷移動吸収バンドは、共有結合性が強まると長波長側に移動する。そのため、硫化物では近紫外域のような長波長に位置する。図3に同形の化合物であるY₂O₂S:Eu³⁺の励起および発光スペクトルを示す。近紫外域の吸収は小さいために、効率的な励起ができない。別の原理としては、Eu³⁺の395nm付近に位置する4f電子軌道間の遷移を直接的に励起して、発光させる赤色蛍光体がある。この内部遷移は本来禁制であり吸収が非効率であるため、それを補うために発光イオンであるEu³⁺を通常の蛍光体より過剰にドーブしなければなら

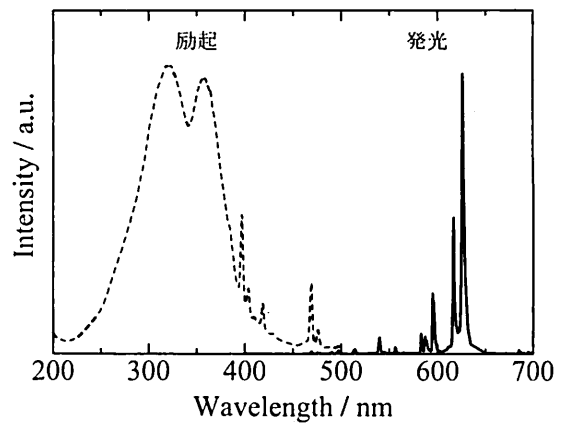


図3 Y₂O₂S:Eu³⁺の励起および発光スペクトル

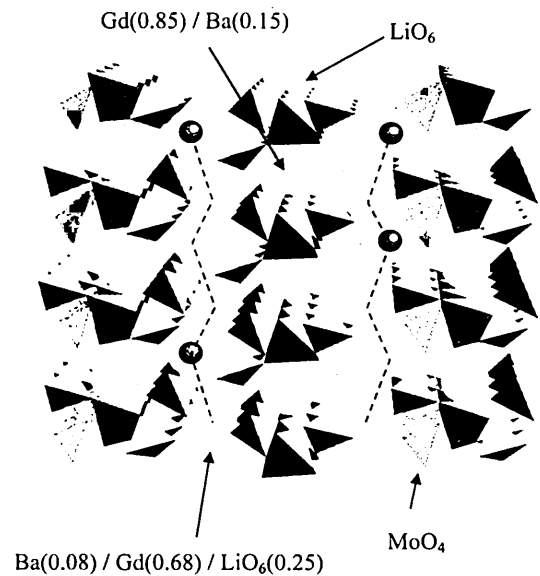


図4 Ba₂Gd₃Li₃Mo₈O₃₂の結晶構造

ない。小田喜らはシーライト関連構造を持つ $\text{Li}(\text{Eu}, \text{Sm})\text{W}_2\text{O}_8$ が、405nm 励起では $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ より変換効率が6.4倍高いことを報告している⁸⁾。また、山田らは、安価なケイ酸塩骨格の $\text{Ca}(\text{Eu}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{Si}_3\text{O}_{13}$ が395nm 励起で $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ より変換効率が2.3倍高い赤色蛍光体であることを報告している⁹⁾。最近、図4のように希土類イオンが一次元に配置された $\text{Ba}_2\text{Gd}_3\text{Li}_3\text{Mo}_8\text{O}_{32}:\text{Eu}^{3+}$ が、ピーク強度比で $\text{YAG}:\text{Ce}$ の5倍以上の強い赤色発光を示す材料であることが報告された¹⁰⁾。直接励起型赤色蛍光体では、高い発光イオン濃度で励起エネルギーの回遊により発光輝度が低下する濃度消光を抑制するように、発光イオン間距離が大きいか、または低次元の骨格構造を持った母体結晶を選択する必要がある^{11),12)}。

3.3 その他の新規蛍光体

5d 軌道が遷移に関与する Eu^{2+} や Ce^{3+} のような発光イオンでは、結晶場が強くなると励起状態の d 軌道の分裂が大きくなるため、基底状態とのエネルギー差が小さくなり発光波長が長波長側にシフトする。そのため、酸化物であっても共有結合性が強く、発光イオンに与える結晶場の影響が大きい材料であれば、長波長の青色光で励起可能な蛍光体を合成することができる。

$(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ は近紫外領域の励起により比較的効率が良い緑から黄色領域の発光を発する¹³⁾。問題点としては、水和しやすく、また高温で効率の低下と発光波長のシフトが起きやすいことである。 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$, Mn^{2+} も、 Eu^{2+} から Mn^{2+} へのエネルギー移動により近紫外光励起で赤色光を得られるが、耐水性に難がある^{14),15)}。村田らは、赤色蛍光体として、 Mn^{2+} ではなく Mn^{4+} をドープした $\text{CaAl}_2\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ を報告している¹⁶⁾。 $(\text{Ba}, \text{Sr})_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ は、酸化物でありながら青色領域の可視光を吸収して570~590nm 付近の黄色から赤までの発光を発する興味深い材料であるが、空気中で放置するだけでも水和する¹⁷⁾。最近、青色励起で503nm の緑色領域に発光ピークを有する $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 蛍光体が下村らにより報告された¹⁸⁾。結晶構造は、 $\text{YAG}:\text{Ce}$ と同様の安定なガーネット構造である。他にも青色LEDで励起可能な蛍光体として、 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ (黄)、 $\text{Ba}_9\text{Sc}_2\text{Si}_6\text{O}_{21}:\text{Eu}^{2+}$ (緑)、 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ (赤)などが報告されている^{10),19)}。これらの化合物の特徴としては、共有結合性が強く堅いケイ酸骨格から形成されていることおよび発光イオン周りの配位が歪んでおり結晶場の影響が大きいことである。効率的な励起光の取り込みと発光の観点から、透明なガラス材料を利用

した蛍光体材料も検討されている。 Sm ドープ $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ ガラス蛍光体²⁰⁾、 Eu ドープ $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 蛍光体²¹⁾ や $\text{YAG}:\text{Ce}$ 結晶化ガラス²²⁾ がその例である。

4. 水銀フリーランプ (キセノン放電ランプ)

白色LEDはすぐれた照明材料であるが、半導体素子からの発光というデバイスの構成から、光照射の指向性が強すぎるという問題がある。すなわち、スポットライトや反射光を利用する間接照明には適しているが、部屋全体を照らす直接照明には向いていない。また、照明以外の分野でも、液晶ディスプレイのバックライトは冷陰極管と呼ばれる家庭用の蛍光灯と類似の発光原理を利用したランプである。そのため、水銀フリーの次世代蛍光灯としてキセノン放電を用いる水銀フリーランプが注目されている。原理はプラズマディスプレイパネル(PDP)と類似している。フラットパネル化で放電空間を大きくすることや安定な放電を維持できるバリア放電を利用することにより、水銀を用いない手法としては最も高い効率を得ている²³⁾。

このランプの最も大きな問題点は蛍光体の劣化である。キセノン放電のエネルギー147nm (8.4eV) は、水銀の放電による254nm (4.9eV) の紫外線のほとんど二倍であり、励起光が非常に短波長のため十分な発光効率を得られない、蛍光体の劣化が生じやすい、表面が損傷し発光効率が低下するなどの問題が存在する。蛍光体としては、真空紫外線の励起により効率的に発光するPDP用蛍光体($\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ (赤)・ $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ (緑)・ $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (青)が考えられるが、各色とも実用上において多くの問題点を抱えている。特に、青色蛍光体である層状構造の $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM) は、プラズマディスプレイパネル(PDP)と同様に、パネル作製時の高温処理および点灯時に急速な劣化が起こってしまう。青色BAM蛍光体の劣化は、層間イオンがイオン伝導性を示し、それにより二価のユーロピウムが酸化するという、結晶構造に起因するものであるから、BAMを母体結晶として用いる限り本質的な解決は不可能である。そこで、適切な結晶構造を持つ新しい青色蛍光体の母体結晶を探索しなければならない。最近、475nm で発光するホウリン酸塩系蛍光体 $\text{Sr}_6\text{BP}_5\text{O}_{20}:\text{Eu}^{2+}$ が真空紫外線の励起の下で高い輝度を示す材料であることが報告された^{24),25)}。結晶構造を図5に示す。この蛍光体をパネルとして評価した結果、熱処理やイオン衝撃にも強く、キセノン放電ランプ用蛍光体としてすぐれた特性を持っていることが明らかになった。また、PDP用蛍光体として図6に示すような堅い骨

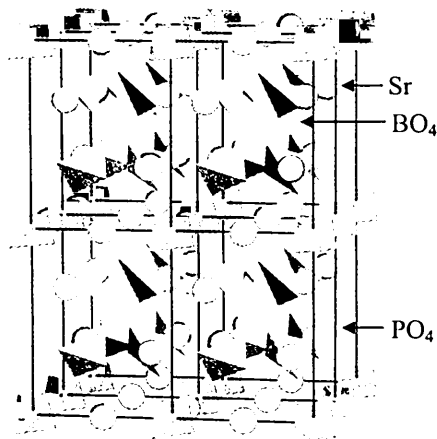


図5 Sr₆BP₅O₂₀の結晶構造

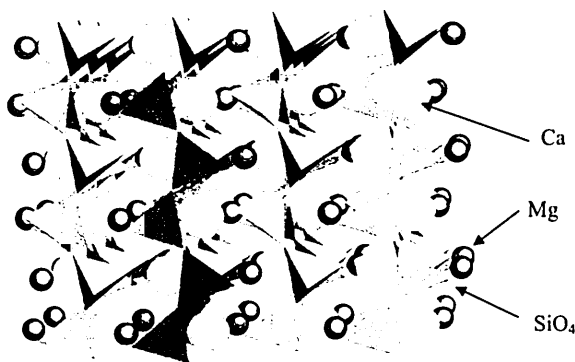


図6 CaMgSi₂O₆の結晶構造

格を持つ青色蛍光体 CaMgSi₂O₆:Eu²⁺ (CMS)が開発されている²⁶⁾。CMSは、BAMより一桁長い寿命を持つため、水銀フリーランプ用の青色蛍光体としての利用が期待できる。

最近、キセノン以外の紫外線放射効率の良好なガス種として窒素放電を利用する放電管の検討に関する結果が報告されている²⁷⁾。窒素ガスの放電は、300～400nmの領域に複数の鋭いピークを示す。そのため、白色LED用の蛍光体がこの領域の励起に適する蛍光体として使用できる可能性がある。毒性のない安価な放電ガスとして窒素は大変魅力的であるため、放電条件等の検討も含めて今後の研究の進展が期待される。

5. エレクトロルミネセンス

エレクトロルミネセンス (EL=Electroluminescence) とは、主に半導体中において、電界を加えることにより得られるルミネセンスを指しており、電界励起型EL (真性EL) とキャリア注入型ELの二つに大別される。電界励起型ELは、電界により加速した電子が発光中心に衝突し、その発光中心が励起されて発光するものである。一方注入型ELは、電界によって電子

と正孔を注入し、その再結合によって発光をさせるものである。狭い意味では、ELというと電界励起型の電界励起型ELを指し、キャリア注入型の無機EL素子はLEDとよばれてきた。一方で、最近注目されている有機EL素子は、キャリア注入型の発光メカニズムを持つため有機LEDとよぶべきであるが、日本では歴史的に有機ELとよばれることが多い。

単色の無機ELディスプレイは、二つの電極で挟んだZnSを主とする蛍光体薄膜に電圧をかけることによって発光させ、画面の表示を行っている。構造が単純な上に、高輝度・高コントラスト・高視認性であることから、24時間使用し続けるコンビニエンスストアのレジのディスプレイや医療機器の表示ディスプレイなどに利用されている。最近、高輝度(350000 cd/m²)の青色発光材料の開発が茶谷産業(株)から報告されたことにより、ディスプレイおよび照明材料として再び注目されている。ZnSをベースにした材料であると言われているが、材料に関する詳細な報告はない。

有機ELは、有機薄膜に陽極と陰極をつけた構造で、電子と正孔を注入し、発光層で結合することにより発光する。発光層として低分子では tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq₃) が代表的であり、高分子ではフェニレンビニレンのような共役系高分子が用いられている。発光層に高分子と低分子のどちらを利用する方法でも原理は、ほぼ同じであるが、低分子系では膜を蒸着により形成するのに対し、高分子系では溶液で塗布できるためコストを下げることができ、照明としての応用を期待されている。現時点では耐久性や輝度の低さのため、照明光源としては試作段階である。

6. おわりに

水銀に対する規制へのおそれから、水銀フリー照明として白色LEDへの期待が過剰に高まっているが、半導体プロセスおよびガリウム原料の採掘、高純度化までのエネルギー消費とリサイクルを考えた場合に、必ずしもすべての照明システムが白色LEDに置き換えられるとは考えられない。今後も水銀放電に基づく蛍光灯の改善は必要であり、また新しい放電システムに基づいた照明の開発も重要な検討課題となる。白色LEDおよび水銀フリーランプは、現状では蛍光灯の効率を上回るレベルには達しておらず、さらなる改良が求められている。その中で蛍光体の果たす役割は大きくなってきており、多くの研究者が共同しての地道な開発努力を継続していく必要があるだろう。

文 献

- 1) G.E. Inman, *Trans. Illum. Eng. Soc.*, 34, 65-86 (1939).
- 2) 玉置寛人, 高島 優, 亀島正敏, 村崎嘉典, 応用物理学会結晶光学分科会第122回研究会テキスト, 29-34 (2005).
- 3) 板東完治, 野口泰延, 阪野顕正, 清水義則, 第264回蛍光体同学会講演予稿 (1996) p.5.
- 4) 柳田祥三, 和田雄二, 長谷川靖哉, 第293回蛍光体同学会講演予稿 (2002) p.15.
- 5) 福井俊巳, 股木宏至, 希土類, 46, 212-13 (2005).
- 6) 磯部徹彦, マテリアルステージ, 5, 7-14 (2005).
- 7) T. Hoshina, S. Imanaga and S. Yokono, *J. Lumin.*, 15, 455-71 (1977).
- 8) 小田喜勉, 橋本和明, 吉田克己, 戸田善朝, 第298回蛍光体同学会講演予稿 (2003) p.9.
- 9) 山田健一, 大田正人, 田口常正, 照明学会誌, 88, 297-303 (2004).
- 10) 戸田健司, 上松和義, 佐藤峰夫, 第73回電気化学会講演予稿, IC19 (2006) p.38.
- 11) S. Kubota, M. Izumi, H. Yamane and M. Shimada, *J. Alloys and Compd.*, 283, 95-101 (1999).
- 12) T. Honma, K. Toda, Z.G. Ye and M. Sato, *J. Phys. and Chem. solids*, 59, 1187-93 (1998).
- 13) J.S. Kim, Y.H. Park, S.M. Kim, J.C. Choi and H.L. Park, *Solid State Comm.*, 133, 445-48 (2005).
- 14) J.S. Kim, P.E. Jeon, Y.H. Park, H.L. Park, G.C. Kim and T.W. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, 85, 3696-98 (2004).
- 15) 上田恭太, 広崎尚登, 山元 明, 解榮軍, 第305回蛍光体同学会講演予稿 (2005) p.37.
- 16) T. Murata, T. Tanoue, M. Iwasaki, K. Morinaga and T. Hase, *J. Lumin.*, 114, 207-12 (2005).
- 17) 安田論史, 山元 明, 上田恭太, 笹野 晃, 第51回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 29p-P11-10 (2004年春) p.1607.
- 18) 下村康夫, 本間徹生, 茂岩統之, 赤井俊雄, 木島直人, 希土類, 46, 116-17 (2005).
- 19) K. Toda, Y. Kawakami, S. Kousaka, Y. Ito, A. Kome-no, K. Uematsu and M. Sato. *Proceeding of IDW/AD'05*, PHp-5, 529-30 (2005).
- 20) 澁谷吉紀, 田部勢津久, 川上養一, 齋藤 肇, 湯浅貴之, 種谷元隆, 希土類, 46, 136-37 (2005).
- 21) 三好潤一, 戸田健司, 上松和義, 佐藤峰夫, 西須佳宏, 小林幹男, *J. Ecotech. Res.*, 9, 137-42 (2003).
- 22) 田部勢津久, 藤田俊輔, 吉原 聡, 坂本明彦, 山本 茂, 第309回蛍光体同学会講演予稿 (2005) p.27.
- 23) 志賀智一, 吉川智和, 御子柴茂生, 安田 誠, 照明学会誌, 88, 517-21 (2004).
- 24) 戸田健司, マテリアルインテグレーション, 17 [3] 15-20 (2004).
- 25) K-S. Sohn, J.G. Yoo, N. Shin, K. Toda and D-S. Zang, *J. Electrochem. Soc.*, 152, 213-18 (2005).
- 26) 國本 崇, 第304回蛍光体同学会講演予稿 (2004) p.7.
- 27) 川島康貴, 第306回蛍光体同学会講演予稿 (2005) p.9.

筆者紹介



戸田 健司 (とだ けんじ)

昭和63年長岡技術科学大学材料開発工学専攻修士課程修了, 平成7年新潟大学大学院自然科学研究科物質科学専攻博士後期課程修了, 平成12年より新潟大学大学院自然科学研究科助教授, 専門分野はソフト化学による材料合成および光に関わるセラミックス材料 (蛍光体, 光触媒) の評価。

[連絡先] 〒950-2181 新潟市五十嵐二の町
8050 新潟大学大学院自然科学研究科
E-mail: ktoda@eng.niigata-u.ac.jp