

白色発光を示す希土類元素フリーの酸化物ガラスを開発

京都大学化学研究所

助教 正井博和 E-mail masai_h@noncry.kuicr.kyoto-u.ac.jp 電話 0774-38-3131

主な研究者

| | | |
|------|--------------|----|
| 正井博和 | 京都大学化学研究所 | 助教 |
| 横尾俊信 | 京都大学化学研究所 | 教授 |
| 藤原巧 | 東北大学大学院工学研究科 | 教授 |
| 松本修治 | 旭硝子中央研究所 | 主席 |

1. 背景

近年、低消費電力、かつ、長寿命な青色 LED を用いた白色 LED が盛んに開発されている。これらは、希土類元素の f-f 遷移の特徴を生かしたシャープな発光ピークから構成される白色光で、演色性（自然な色合いに見える具合）が低いという問題があった。一方、蛍光灯などで用いられるブロードな白色発光を示す Sb^{3+} , Mn^{2+} 含有ハロリン酸カルシウム ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}): \text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$) 結晶蛍光体は、発光サイトが決まっているため、発光波長を自在に変化させることが困難であった。これに対して、ガラスの組成に依存した発光特性を示す Sn^{2+} を発光中心として有するガラス蛍光体は、賦形性に優れた透明発光材料として、従来の結晶蛍光体とは一線を画する発光素子となり得る。一般に、通常の酸化物ガラスにおける発光効率は低いため、ガラスを発光材料として使用するためには、通常、 Eu^{2+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} などの希土類元素を発光中心イオンとしてガラス中に分散させる手法が用いられてきたが、希土類フリーのアモルファス酸化物ガラスを用いて、ハロリン酸カルシウム蛍光体よりも広帯域、かつ結晶材料に匹敵する発光特性を示す蛍光体を開発できれば、大面積にも展開可能な新規蛍光体材料となることは想像に難くない。

2. 本研究の主たる成果

$\text{MnO-SnO-ZnO-P}_2\text{O}_5$ の 4 成分からなる酸化物ガラスを熔融急冷法により作製した。この試料において、 MnO 添加量を制御することにより、青色～白色～赤色と連続的に発光色度を変化させることに成功した。また、ガラス組成を変化させることによっても発光を制御できることを見出した。図 1 に 254 nm の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。実用

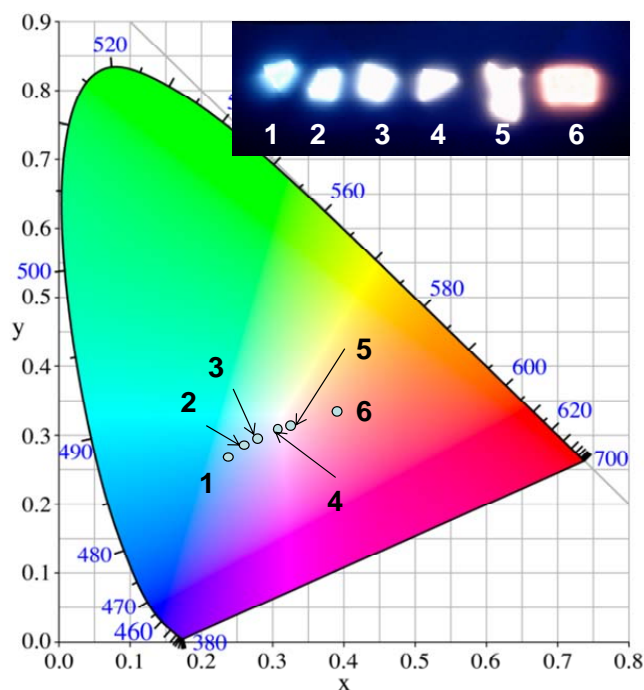


図 1 MnO を添加した $\text{SnO-ZnO-P}_2\text{O}_5$ ガラスの色度座標マッピング。(上は 254nm で励起した際の試料写真: 図中に番号で表示)

蛍光体である MgWO_4 の実測値(励起波長 254nm)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、これらのガラスは概して量子収率 80%以上といわれる MgWO_4 結晶に匹敵する高い量子収率を示した。

3. 本研究の意義

本成果の特筆すべき事項は、紫外光源により、ガラス蛍光体が、結晶を含有することなく実用蛍光体 MgWO_4 に匹敵する効率で、白色光を示すことである。希土類元素を含有しないアモルファス（ガラス）からの発光特性としては、世界最高レベルであることから、本ガラス蛍光体は、希土類フリーという観点のみならず、透明性・発光波長帯の広さ、更に、プロセスの短縮という工業的観点からも、優れた特徴を有しているといえる。特に、将来的に高強度化が期待される紫外・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。また、発光・透過特性の制御が微量添加元素により簡便に行えるというガラスの特徴は、従来の結晶蛍光体とは、全く異なる点である。更に、本ガラス系は作業温度が 500°C 程度と低いため、成形加工に要するエネルギーを抑えることができる。これは、デバイスの耐熱性・耐久性に関する諸問題を解決すると同時に環境問題が叫ばれる昨今の状況と非常に合致していると考えられる。

4. 今後の展開

研究成果は、紫外 LED と組み合わせた新規蛍光ガラス蛍光体としての応用展開が期待される。本ガラス蛍光体は、賦形性に優れたアモルファスガラス自体が高い蛍光特性を示すことから、 $\text{Ce}^{3+}:\text{YAG}$ 蛍光体や他のゲスト-ホスト型の固体材料とは一線を画す材料である。蛍光体としての本材料の利点は、希土類・重金属フリー、発光色度座標が調整可能、安価、透明などの特徴を有するところである。これらの特徴を有する材料は他に類を見ない。同時に、 500°C 程度という低温において熔融・成形が可能であることから、高効率な白色発光をもたらすガラスベースの材料は、紫外 LED と組み合わせることにより、現在、広く用いられている白色素子を置き換える可能性を有している。白色 LED は昨今のエネルギー事情により今後ますます研究開発が進んでいくと考えられるが、本研究は、近い将来の実現がほぼ見込まれる、高効率紫外 LED 用の次世代型蛍光材料といえる。



図 2 作製したガラス蛍光体と紫外線(254nm)照射による発光の様子