

# InGaN系発光素子励起Smドーブ赤色蛍光体

Samarium-Doped Red Phosphor for InGaN-Based Optical Device Pumping

齊藤 肇 <sup>*1</sup> Hajime Saito	森岡 達也 <sup>*1</sup> Tatsuya Morioka	川崎 修 <sup>*1</sup> Osamu Kawasaki	湯浅 貴之 <sup>*1</sup> Takayuki Yuasa	種谷 元隆 <sup>*2</sup> Mototaka Taneya
田部 勢津久 <sup>*3</sup> Setsuhisa Tanabe	川上 養一 <sup>*4</sup> Yoichi Kawakami	船戸 充 <sup>*4</sup> Mitsuru Funato	藤田 静雄 <sup>*5</sup> Shizuo Fujita	原田 雅史 <sup>*6</sup> Masafumi Harada

## 要 旨

近年、低環境負荷・長寿命・高効率な青紫色LEDを用いて蛍光体を励起する固体照明デバイスが多いに注目されている。本稿では、InGaN系発光素子の効率が最も高いと考えられる400nm帯励起により強い赤色発光を示すサマリウム(Sm)ドーブ蛍光体について報告する。Sm<sup>3+</sup>は400nm帯に最も強い励起帯を有し、上記波長の発光素子を用いた励起に適していると考えられる。我々が試作したボレートガラスを母体とする蛍光体では、内部量子効率として40%以上を確認している。Sm濃度・ホスト材料および組成を最適化することにより、発光強度・吸収効率およびブランチ比を制御した結果についても述べる。

Recently, the research and development of solid-state lighting devices using phosphors pumped by violet LED has attracted much attention because of low environmental load, high reliability and high luminous efficiency. In this paper, we describe a samarium-doped phosphor showing the intense emission in red-region due to pumping in a 400nm band, where InGaN-based optical devices have presumably highest efficiency. A trivalent samarium ion has an intense excitation band at around 400nm, which is most suitably pumped using the InGaN-based optical devices. The internal quantum efficiency of 40% was confirmed in a borate-glass host. The optimization of emission intensity, absorption efficiency and branching ratio by controlling the samarium content as well as the host material and its composition are discussed.

## まえがき

III族窒化物系半導体による青紫色発光素子は、近年その結晶成長・デバイス化技術が飛躍的に進歩し、いまや屋外における信号機や電光掲示板としても十分実用に供する発光効率を実現している<sup>1)</sup>。

半導体発光素子は、従来の熱や放電を利用する、所謂「管球光源」と比較して安全かつ長寿命であり、水銀などの有害物質を含まず環境負荷が低いため、世界で20兆円ともいわれる巨大な市場を有する照明機器分野においても「次世代の固体照明光源」として期待されている。

蛍光灯に代表される従来の管球光源は、遷移金属や希土類などの発光中心元素をドーブした蛍光体を用い

て紫外光を可視発光に変換している。図1に代表的な蛍光体の励起/発光スペクトルを示す<sup>2)</sup>が、多くの蛍光体は200~300nm帯の紫外域に励起帯を有しており、上記の波長帯における励起効率向上を半ば前提として開発がなされてきた。

一方、InGaN系発光素子は発光効率のピークを380~410nmの近紫外~青紫色域に有している<sup>3)</sup>(図1に併せて示した)ため、従来の蛍光体に対する励起光源としてはパワー変換効率が著しく低い。

管球光源を凌駕する効率を実現するためには、従来と同じ紫外発光を呈する半導体励起光源を開発するか、近紫外~青紫色域に励起帯を有する蛍光体材料の開発が必要となる。しかし、前者は蛍光体の分散や封止に用いられる樹脂材料が紫外光により分解劣化しや

\*1 技術本部 デバイス技術研究所 第1研究室

\*3 京都大学大学院 人間・環境学研究所

\*5 京都大学 国際融合創造センター

\*2 技術本部 デバイス技術研究所

\*4 京都大学大学院 工学研究科

\*6 奈良女子大学 生活環境学部 生活環境学科

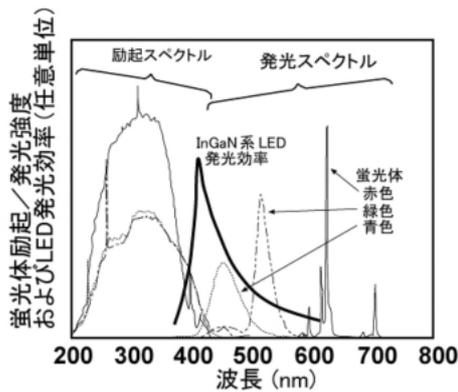


図1 一般的な蛍光体の励起/発光スペクトルとInGaN系LEDの発光効率

Fig. 1 Excitation and emission spectra of conventional phosphors and luminous efficiency of InGaN-based LED.

すいという問題があり、固体照明デバイスへの適用に至るには解決すべき技術課題が多い。

一方、後者については未だ深く研究がなされておらず、キーとなる蛍光体材料についても未知数である。そこで我々は、発光中心材料である希土類元素の励起/発光特性を、InGaN系発光素子を用いて高効率励起/発光が可能かどうかという観点から検討を行った。

## 1. Sm (サマリウム) 発光中心

InGaN系発光素子を励起光源に用いて高いパワー変換効率を示す蛍光体候補材料としては、400nm強(エネルギー換算で $25000\text{cm}^{-1}$ 弱)に強い励起帯を有することが必須の条件である。

3価希土類イオンの4f電子準位と400nm帯励起波長の関係を考察した結果、我々は従来蛍光体材料としてはあまり省みられることのなかったサマリウム(Sm)に注目した。

図2に、 $\text{Sm}^{3+}$ イオンの4fエネルギーレベルを示す。

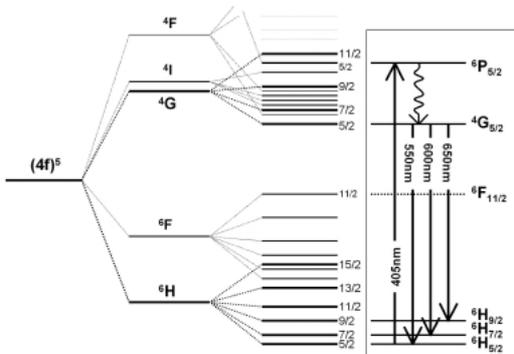


図2  $\text{Sm}^{3+}$ イオンの4fエネルギーレベル

Fig. 2 4f energy level splitting of  $\text{Sm}^{3+}$  ion.

Smは、400nm付近に励起帯( ${}^6P_{5/2}$ )を有し、直下準位( ${}^6F_{11/2}$ )とのエネルギー差が大きい発光始準位( ${}^4G_{5/2}$ )を持つ理想的な青紫光吸収体である。また、可視発光は550/600/650nm付近に3本の主ピークを有し、赤～橙色を呈する蛍光体として利用することが出来る。

一方、蛍光体の発光効率 $\eta$ については、以下の式で表される<sup>4)</sup>。

$$\eta = A / (A + W_p)$$

$$W_p = W_0 \exp \{ -\alpha \cdot \Delta E / (h\omega) \}$$

ここで、A：自然放出係数、 $W_p$ ：多フォノン緩和速度( $W_0$ ： $\Delta E = 0$ の場合)、 $\alpha$ ：電子-フォノン結合強度に関係した定数、 $\Delta E$ ：発光始準位と直下準位とのエネルギー差、 $h\omega$ ：ホストのフォノン振動エネルギーである。すなわち、高い発光効率を得るためには多フォノン緩和による非輻射損失を抑制することが重要であり、フォノン振動エネルギーの小さなホスト材料を選択すると共に、直下準位とのエネルギー差が大きい発光始準位を持つ発光中心を選択する必要がある。

$\text{Sm}^{3+}$ イオンの発光始準位 ${}^4G_{5/2}$ は $7000\text{cm}^{-1}$ の $\Delta E$ を有しており、ホストの $h\omega$ が $1000\text{cm}^{-1}$ 以下であれば、十分高い $\eta$ を実現出来ると考えられる。

## 2. InGaN系発光素子を用いた励起/発光特性

Smを低融点のボレートガラスにドーブし、その発光特性を調べた。フォノン振動エネルギーの大きなボレートガラスを敢えて用いたのは、 $\text{Sm}^{3+}$ イオン自体の光物性検討を簡便に行えることが理由である。ガラス組成はZnO (30%) - $\text{Na}_2\text{O}$  (20%) - $\text{B}_2\text{O}_3$  (50%)とし、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ を0.1mol%添加した。励起光を導波させるため $8\text{mm} \times 8\text{mm} \times 50\text{mm}$ の直方体に成型の上、側端面を鏡面研磨した。

励起には、405nmにピーク波長を有する光ディスク用InGaN系半導体レーザー素子を用いた。レーザー光出力30mWにおけるSmドーブボレートガラスの励起/発光スペクトルを図3に示す。また、実際の励起の様子を写真1に示す。

発光スペクトルは、550/600/650nmピークの混在により橙色に近い赤色蛍光が得られた。吸収スペクトルは401nmに急峻な励起ピークを有しており、InGaN系発光素子の効率が最も高い帯域で高効率励起が可能であると考えられる。

## 3. 発光効率

積分球を用いた効率評価の結果を表1に示す。

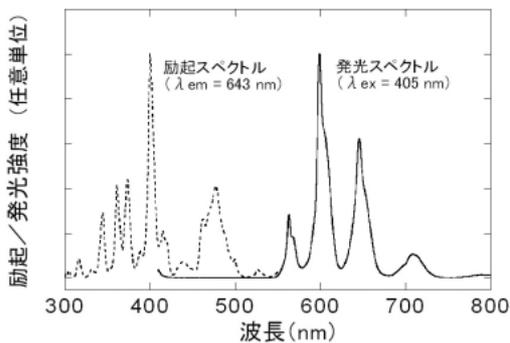


図3 Smドーブポレートガラスの励起/発光スペクトル  
Fig. 3 Excitation and emission spectra of a Sm-doped borate glass.

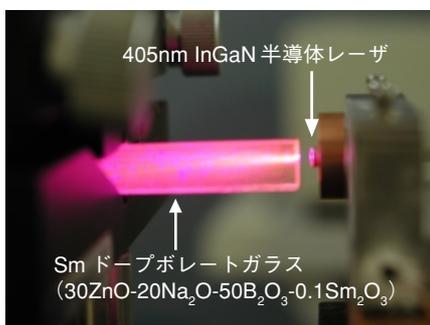


写真1 青紫色レーザー素子によるSmドーブポレートガラス励起の様子  
Photo 1 Excitation of a Sm-doped borate glass using violet laser diode.

フォノン振動エネルギーが大きいボレートガラスホストを用いたため、内部量子効率(蛍光体が吸収した光子の個数に対して、蛍光体の外部に取り出された光子の個数を割合で示したもの)は40%と市販蛍光体に比べて劣るが、ホスト材料の最適化によりエネルギー損失を抑え、内部量子効率をより向上させることも可能であると試算している。

#### 4. 色度

CIE色度図上における色度座標は(0.609, 0.388)であった(図4)。これを緑色蛍光体および青色蛍光体と組み合わせることにより、演色性の高い白色領域を含む広帯域の色制御を行うことが出来る。更に、ピー

表1 Smドーブポレートガラスの内部量子効率  
Table 1 Internal quantum efficiency of a Sm-doped borate glass.

	内部量子効率
Smドーブポレートガラス	40.1%
市販赤色蛍光体	70.8%

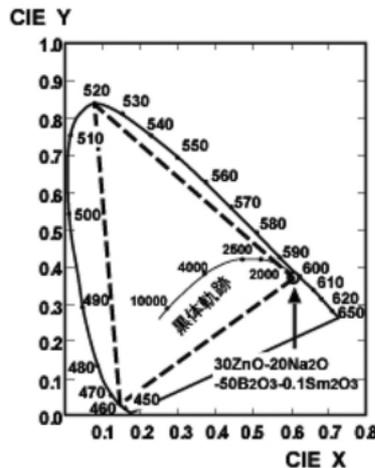


図4 CIE色度図  
Fig. 4 CIE chromaticity coordinates.

ク強度比の制御によって赤単色でもニーズに合わせた発色をカスタマイズ可能である。

#### 5. 特性の改善

SmがInGaN系発光素子励起に適した発光中心であることが確認出来たが、赤色蛍光体としての実用化に際しては、更に特性を向上させる必要がある。ここでは、発光/吸収特性の向上と発光色の制御を目的とした特性改善について述べる。

##### 5.1 発光強度

蛍光体においてホスト中の発光中心ドーブ濃度には最適値が存在し、それ以上では濃度消光と呼ばれる発光効率の減少が観察される<sup>4)</sup>。濃度消光の原因には、クロス緩和や近接イオン間の相互作用、欠陥へのエネルギー移動による非輻射遷移の増大などが挙げられる。

図5にボレートガラス中における内部量子効率および緩和速度のSm濃度依存性を示す。Sm濃度は0.1~0.2mol%の間で最大効率を示した。また、緩和速度がSm濃度に比例して増大する傾向が見られた。0.2mol%以上のSm濃度では、非輻射遷移の割合が増大すると考えられる。

##### 5.2 ブランチ比

発光色は、650nm/600nmピーク強度比(これをブランチ比と称する)を制御することによって調整可能である。

図6に、ブランチ比のNa<sub>2</sub>O組成依存性を示す。Sm<sup>3+</sup>イオンは通常600nmピーク強度が強いが、Na<sub>2</sub>Oの増大に伴い650nm/600nmブランチ比の増大が確認された。

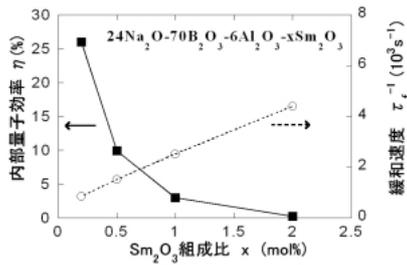
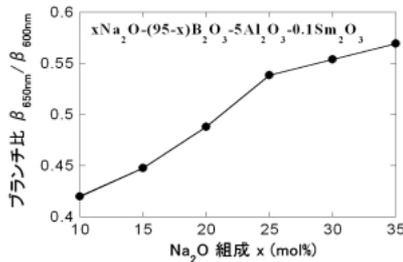


図5 内部量子効率と緩和速度のSm濃度依存性

Fig. 5 Plot of internal quantum efficiency and relaxation time vs Sm content.

図6 ブランチ比のNa<sub>2</sub>O組成依存性Fig. 6 Plot of branching ratio vs Na<sub>2</sub>O content.

650nm帯の発光強度比が増大したのは、Na<sub>2</sub>O組成の増加により配位子場の対称性低下および配位子の電子供与性増加の効果が発現したためと考えている。

なお、Na<sub>2</sub>O組成が0.35を超えると、冷却時に結晶化が起こり易く、透明なボレートガラスの作製が困難になった。

### 5・3 吸収特性

蛍光体宿主材料の選択は、吸収特性の制御においても非常に重要である。

図7 (a) は、ボレートガラスにおける励起スペクトルのNa<sub>2</sub>O組成依存性である。組成の増大により、吸収スペクトルは長波長化し、405nmに近づく傾向を示した。図7 (b) は宿主材料に種々のイットリウム(Y)系セラミックスを用いた場合で、吸収スペクトルの大幅な長波長化と半値幅の増大が見られた。

結晶構造の異なるセラミックス宿主間でスペクトルの違いが見られるのは、非晶質のガラス宿主に比べSm<sup>3+</sup>イオン周囲の結晶場が大きく変わるためと考えられる。

このような吸収スペクトル制御により、励起光源のピーク波長やゆらぎに合わせて蛍光体吸収効率を最適化したり、また半値幅の広い励起光源に対しても高いエネルギー変換効率を維持することが出来る。

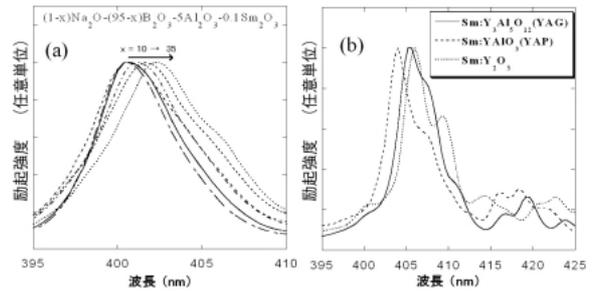


図7 励起特性の宿主組成・材料依存性

Fig. 7 Excitation spectra of various host contents and materials.

### むすび

InGaN系発光素子励起Smドーブ蛍光体について説明した。Smは400nm帯に励起ピークを有し、高い発光効率を有する赤色発光中心候補材料であることを、ボレートガラスにドーブしたSm<sup>3+</sup>イオンの発光特性評価により確認した。405nm励起光の吸収効率は56%で、内部量子効率は40%であった。最適Smドーブ濃度は0.1~0.2mol%であった。また、宿主材料の選択により、ブランチ比および吸収特性を制御し、高効率な固体照明が実現出来る可能性を示した。

今後は、Smドーブ赤色蛍光体の励起・発光特性の更なる改善と共に、InGaN系発光素子励起に適した青緑色蛍光体を開発し、高効率な固体照明デバイス実現を推進していく。

### 謝辞

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の産業技術実用化開発費助成を受けて推進しました。関係各位に感謝致します。

### 参考文献

- 1) 例えば、板東、楠瀬, "照明光源をめざしたGaN系発光ダイオード", 応用物理第71巻第12号, pp.1518-1522(2002).
- 2) 只友、岡川、城市、加藤、原田、田口, "3波長蛍光体白色LEDの開発", 三菱電線工業時報第99号, pp.35-41(2002).
- 3) 例えば、S.DenBaars, "Status of GaN UV LEDs and Resonant Cavity Structures for Solid State Lighting", Extended Abstracts of the International Symposium on The Light for the 21st Century, pp.2-3(2002).
- 4) 足立吟也編, "希土類の科学", 32章 発光材料, 化学同人(1999).

(2005年1月26日受理)