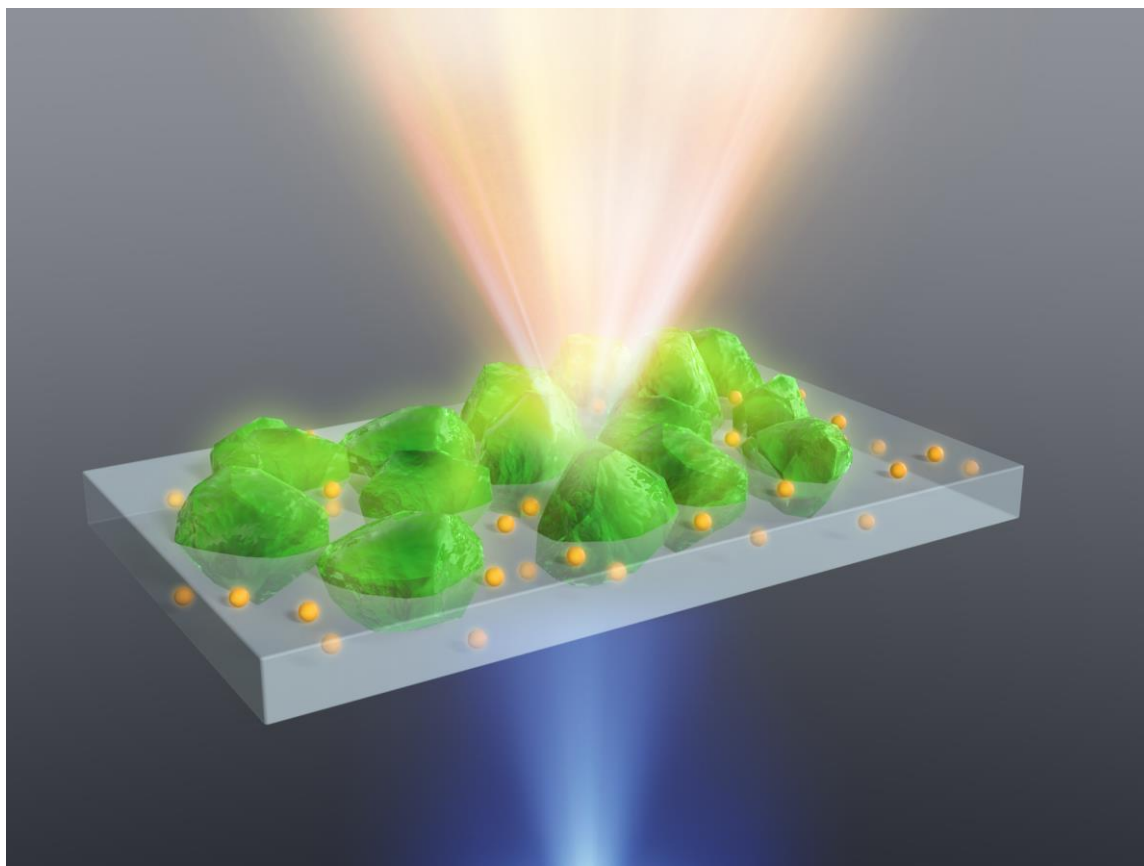


## 暖色白色 LED 用結晶化ガラスの開発に成功

### 概要

高原 工学研究科博士課程学生、村井俊介 同助教、田中勝久 同教授、篠崎健二 産業技術総合研究所研究員、邱建備 中国・昆明理工大学教授は、ガラスの結晶化技術を用い、新規白色 LED 用蛍光体の開発に成功しました。現在広く普及している白色 LED はオレンジ色が不足しているため、冷たい色になることが欠点でした。これを克服するために複数の蛍光体を混ぜる研究がなされていますが、色の均一性や有機樹脂バインダーの劣化などの課題がありました。本研究では、ガラス中にオレンジ色と青～緑色に発光する 2 種類の蛍光体結晶を均一に析出する技術を開発することで、これらの問題を解決しました。結晶がガラス中に均一に析出することで色ムラの無い暖かみのある白色光の発生が可能となり、また、ガラスは成形性があるため有機樹脂バインダーが不要になります。今後の研究により、現在普及している蛍光体より演色性が高く、高耐熱性でハイパワー光源への適用が可能な材料の開発を目指します。

本研究成果は、2019 年 5 月 24 日に国際学術誌「ACS Applied Electronic Materials」にオンライン掲載されました。



図：ガラスに 2 種類の蛍光体結晶が析出し、それぞれが紫外光を吸収して青～緑色およびオレンジ色に光ることで暖色性のある白色が実現します。

## 1. 背景

白色 LED は青色光あるいは紫外光を発する LED と、青色光あるいは紫外光を吸収して可視光を放つ蛍光体結晶粒子の組み合わせで白色を得るデバイスです。現在普及している白色 LED は青白い、冷たい光を放つものが多いのですが、これは蛍光体が放つ光の成分にオレンジ色が不足していることが原因です。そこで、これを補うために多くの研究がなされてきました。代表的な研究は現在使われている黄色蛍光体結晶にオレンジ色を放つ蛍光体結晶を混ぜる研究で、実用化もされています。しかしながら、①混合の不均一さが色ムラにつながる、②成形する段階で使用する有機樹脂バインダーが使用とともに劣化するという 2 つの問題がありました。京都大学・産総研・昆明理工大学からなる本共同研究チームは、これら 2 つの問題を一度に解決する手法を見出しました。

## 2. 研究手法・成果

今回の研究成果のキーワードは「結晶化ガラス」と「価数制御」です。ガラスにはいろいろな元素・物質を混ぜられるので、蛍光体結晶粒子を含ませたガラスを作製することもできます。結晶を含むガラスは結晶化ガラスと呼ばれ、ガラスの成形性と結晶の機能性を併せ持つ材料として多様な研究開発例があります。今回研究チームは、ユウロピウム (Eu) イオンを含む蛍光体結晶粒子を含む結晶化ガラスに着目しました。Eu イオンには 2 価( $\text{Eu}^{2+}$ )と 3 価( $\text{Eu}^{3+}$ )の 2 種類の状態があり、それぞれ主に青～緑色、オレンジ～赤色に光るため、両者を含む結晶粒子を適切な比で混ぜることで白色を得ることができます。しかしながら、結晶中での安定性の違いから  $\text{Eu}^{2+}$ と  $\text{Eu}^{3+}$ の両方を 1 種類の結晶に含ませて望まれる濃度比を得ることが容易ではないため、結晶中の Eu の価数制御で白色を実現することはこれまで困難でした。これに対し研究チームは原料組成を工夫し、更に結晶化を制御することで 2 種類の結晶をガラス内に析出させ、 $\text{Eu}^{2+}$ と  $\text{Eu}^{3+}$ をそれぞれ別の結晶に取り込むことに成功しました。 $\text{Eu}^{2+}$ は酸化物結晶( $\text{NaAlSiO}_4$ )に、 $\text{Eu}^{3+}$ はフッ化物結晶( $\text{Na}_5\text{Gd}_9\text{F}_{32}$ )に取り込まれ、それぞれ青～緑色とオレンジ色を放つことで暖かみのある白色が得られます。両結晶はマイクロメートルのスケールで均一に析出しており、色ムラの問題は生じません。さらに窓ガラスやフロントガラスと同様に結晶化ガラスは様々な形に成形可能ですので、従来のような有機樹脂バインダーは不要となり、劣化の問題も解決されました。

## 3. 波及効果、今後の予定

今回開発した結晶化ガラスは、励起紫外光を白色に変換する効率が市販されている蛍光体に及びません。そのため、十分明るい白色を得るためには厚さが 2 mm 程度の分厚い結晶化ガラスが必要となります。原料組成をさらに工夫し、薄くても (~100  $\mu\text{m}$ ) 明るい白色が得られる効率の良い結晶化ガラスを開発することが今後の目標です。

## 4. 研究プロジェクトについて

本研究の一部は、科学研究費補助金 (B, 16H04217)の支援を受け行われました。高原は日本学術振興会特別研究員(18J14889)として研究を遂行しました。

### <研究者のコメント>

結晶化ガラスは昔から研究されている歴史ある材料ですが、工夫次第でまだまだ新しい機能を引き出せることを実感しました。今後の研究開発で更に機能を引き出すことを目指します。

**<論文タイトルと著者>**

タイトル：Phase-Selective Distribution of  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  in Oxide and Fluoride Crystals in Glass ceramics for Warm White Light-Emitting Diodes (結晶化ガラスにおける  $\text{Eu}^{2+}$  と  $\text{Eu}^{3+}$  の酸化物とフッ化物結晶への選択的取込みと暖色系白色 LED への応用)

著者：高源、村井俊介、篠崎健二、邱 建備、田中勝久

掲載誌：ACS Applied Electronic Materials

DOI：10.1021/acsaelm.9b00129