

近赤外発光する蛍光体を用いた特殊 LED の開発

Development of special LEDs using near-infrared light

梅津 陽介*
Umetsu Yousuke

概要 近赤外光は人間の眼に見えにくいいため、照明やディスプレイでは不要とされてきた。しかし、植物育成や分光分析の分野では重要な光であり、LEDを用いた検討がされている。今回、近赤外発光する蛍光体を用いて様々なLEDを開発したので報告する。

1. まえがき

白色LEDは、青色LEDの開発の功績であるとともに、蛍光体開発の功績でもある。可視光領域においては、緑色～赤色発光する蛍光体を用いて発光スペクトルを制御することで、照明やバックライトに適した白色LEDが開発されてきた。特に、一般照明用の白色LEDは2011年の東日本大震災を契機に急速な普及が進み、発光効率は理論限界に近いところまで到達した。

しかし、視点を近赤外領域に移すと、まだ既存ランプのLED化が遅れている分野が散見される。

近赤外発光するLEDを応用した例としては、AV機器のリモコンや自動ドアの開閉などのセンシングがあり、840nmや940nm付近に発光するLEDが用いられる。これらの用途においては発光半値幅の狭いLEDが使いやすいが、一方で近赤外領域に幅広い発光を持つ光源が必要とされている。

OCT（光干渉断層撮影）は非破壊で高速、高分解能な観察ができることから、緑内障などの眼科診療に用いられている。近赤外領域に幅広い発光スペクトルを有する光源が必要であり、青色LEDと近赤外発光する蛍光体を用いた検討がなされている¹⁾。

近赤外分光法は、O-H、C-N、C-Hなどの官能基の光吸収を観測し、様々な成分分析ができることから、果実の糖度選別や黒毛和牛肉のブランド化など幅広く実用されている²⁾。近赤外分光法では、700～2500nmに幅広い発光スペクトルを有する光源が必要であり、650nm～

1400nmの幅広い近赤外発光を示す蛍光体が報告されている³⁾。

近赤外発光する蛍光体とLEDの特性と発光スペクトルを表1と図1に示す。LEDの発光半値幅が50nm以下の狭帯であるのに対し、蛍光体の発光半値幅は80nm以上で幅広いことがわかる。

また、近赤外LEDは温度上昇による発光強度の出力の低下は小さいが（図2）、発光スペクトルの変化が大

表1 近赤外発光する蛍光体とLEDの特性

| | 略称 | 化学組成式 | 発光ピーク波長 | 発光半値幅 |
|-----|--------|--|---------|-------|
| 蛍光体 | CASN | CaAlSiN ₃ :Eu | 650nm | 90nm |
| | YGG | Y ₃ Ga ₅ O ₁₂ :Cr ⁴⁺ | 711nm | 80nm |
| | SBO | ScBO ₃ :Cr ⁵⁺ | 811nm | 138nm |
| | CCSO | CaCuSi ₄ O ₁₀ ⁶⁺ | 921nm | 109nm |
| LED | AlGaAs | (Al,Ga)As | 840nm | 40nm |
| | GaAs | GaAs | 936nm | 48nm |

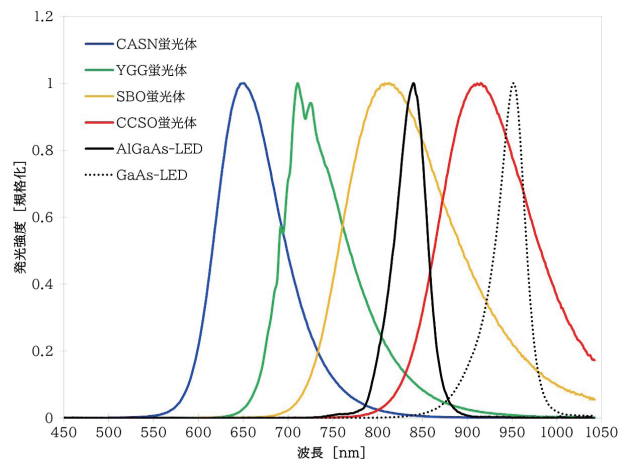


図1 近赤外発光する蛍光体とLEDの発光スペクトル

*技術開発本部 パワーデバイス開発統括部
IoT技術部 LED 開発課

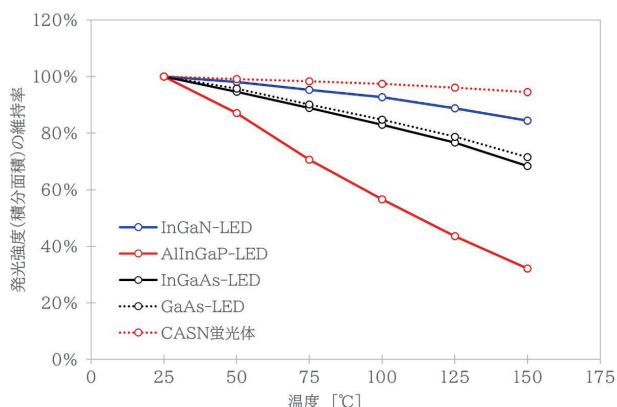


図2 LEDとCASN 蛍光体の温度特性 (発光強度)

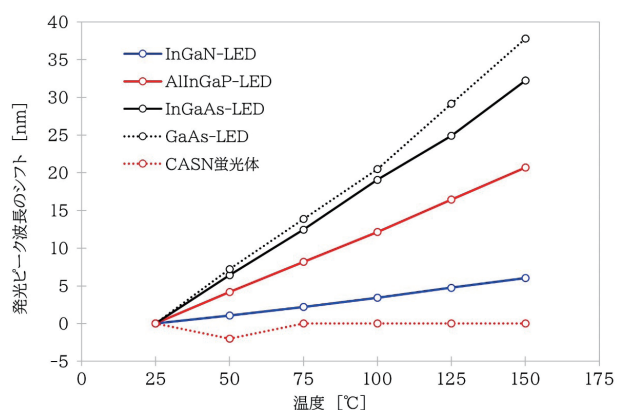


図3 LEDとCASN 蛍光体の温度特性 (発光波長のシフト)

きいことが課題である (図3)。

蛍光体は結晶母体と賦活剤と呼ばれる添加物によって構成されるものが多く、賦活剤の量によって温度上昇による発光強度の低下を改善できることが知られている⁷⁾。また、CASN 蛍光体のように温度上昇による発光スペクトルの変化が小さい蛍光体もある (図3)。

以上のことから、ブロードな発光スペクトルを有し温度特性の優れた蛍光体を用いた特殊なLEDを開発した。

2. 植物育成用LED

古くから植物育成用の蛍光ランプには、740nm付近に発光するLiAlO₂:Fe 蛍光体が使われている⁸⁾。しかし、LiAlO₂:Fe 蛍光体は青色光では励起、発光できず、青色LEDと組み合わせた応用はできない。

(Ba,Sr,Ca)₃MgSi₂O₈:Eu,Mn系 蛍光体は可視光で励起でき深い赤色発光することが知られている⁷⁾。Eu²⁺からの青色発光とMn²⁺からの赤色発光は、葉緑素(クロロフィル)の光合成感度曲線と十分重なることから、植物育成用として期待されている⁹⁾。

また、フィトクロムの光吸収が650nm, 730nm付近にあることから、深い赤色光を増やした植物育成用LEDも開発されている¹⁰⁾。

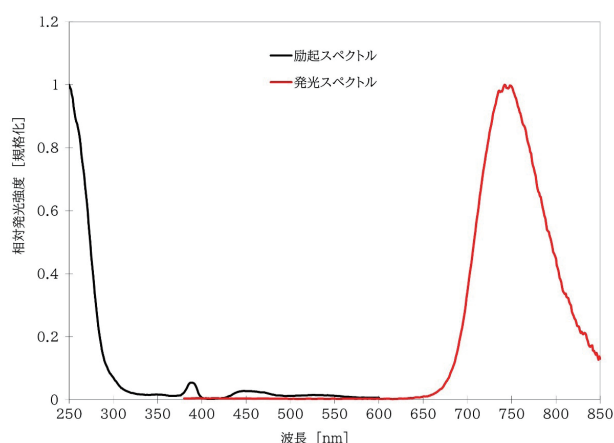


図4 LiAlO₂:Fe 蛍光体の発光スペクトルと励起スペクトル

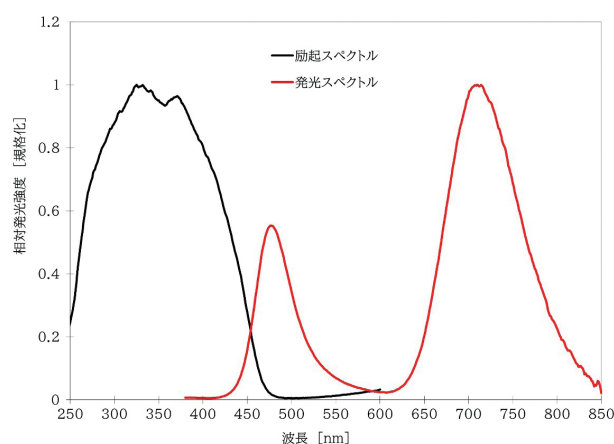


図5 Ca₃MgSi₂O₈:Eu,Mn 蛍光体の発光スペクトルと励起スペクトル

一方で、800nmよりも長波長の光は太陽光には十分に含まれているが、蛍光灯や白色LEDのような人工光には含まれていない。

前述の近赤外分光法では、分子の結合の吸収バンドを利用する。O-Hの伸縮振動に帰属される吸収バンドが970nm付近に、C-Hの伸縮振動に帰属される吸収バンドが920nm付近にある¹¹⁾。そのため、水分子やショ糖分子がこれらの近赤外光の光吸収を起こすと考えられる。水分子やショ糖分子を振動させることで、植物内の栄養素が活発に循環し、成長が促進されるのではないかと期待できる。

今回、920nm~970nmの近赤外領域に着目したが、前述のとおり近赤外LED (GaAs) では温度上昇によって発光が長波長シフトするため、920nm付近の発光が減少する。そのため、近赤外発光する蛍光体を用いた特殊な植物育成用LEDを開発した。

920nm~970nmの近赤外光を得るために表1のCCSO 蛍光体を用いた。CCSO 蛍光体は600nm付近に強い励起帯があるが、青色光では励起できない。CCSO 蛍光体から近赤外光を得るためには、赤色LEDで励起すること

が真っ先に考えられるが、図2、3に示すように現在主流のAlInGaP系の赤色LEDは温度特性が悪く、光出力の低下と発光スペクトルの変化が起きる。

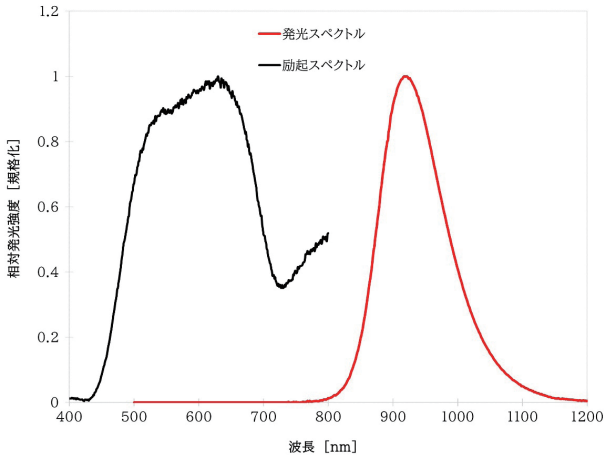


図6 CCSO 蛍光体の発光スペクトルと励起スペクトル

そのため、青色LEDで (Sr,Ca)AlSiN₃:Eu (SCASN) 赤色蛍光体を励起し、その赤色発光でCCSO 近赤外蛍光体を発光させることを試みた。

比較として赤色LEDとCCSO 蛍光体を組み合わせたLED (赤色LED励起方式) の発光スペクトルと、開発した青色LEDとSCASN 蛍光体とCCSO 蛍光体を組み合わせたLED (青色LED励起方式) の発光スペクトルを以下に示す。

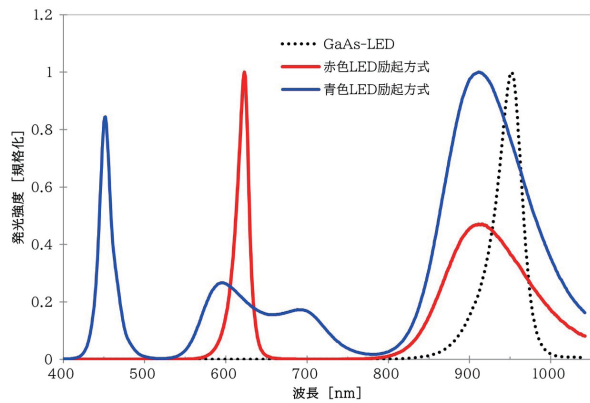


図7 植物育成用LEDの発光スペクトル

近赤外光は人間の眼では見えないため、発光効率の比較には電力変換効率 (Wall Plug Efficiency : WPE) を用いた。WPEは以下の式であらわされる。

$$WPE (\%) = (\text{光出力 } W) / (\text{投入電力 } W) \\ = (\text{光出力 } W) / \{(\text{電流 } A) \times (\text{電圧 } V)\}$$

LEDの光出力測定は、Instrument Systems社の分光器

CAS-140を用いたため、WPEの計算は380nm～1042nmの総和 ($\Sigma_{380-1042}$) で計算した。なお、可視光の光出力は380nm～780nmの総和 ($\Sigma_{380-780}$) とし、近赤外光は781nm～1042nmの総和 ($\Sigma_{781-1042}$) とし、得られた結果を表2に示す。

表2 植物育成用LEDの特性

| | 電流 [mA] | 電圧 [V] | 投入電力 [W] | $\Sigma_{380-780}$ [mW] | $\Sigma_{781-1042}$ [mW] | $\Sigma_{380-1042}$ [mW] | WPE [%] |
|-----------|---------|--------|----------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|---------|
| 赤色LED励起方式 | 65.0 | 2.15 | 0.14 | 5.2 | 14.8 | 20.0 | 14 |
| 青色LED励起方式 | 65.0 | 2.75 | 0.18 | 13.3 | 25.4 | 38.7 | 22 |

赤色LED励起方式よりも、青色LED励起方式の方が近赤外発光 ($\Sigma_{781-1042}$) の光出力が高く、WPEも高い結果が得られた。

また、近赤外光 ($\Sigma_{781-1042}$) をモニターした温度特性のグラフを図8に示す。青色LED励起方式の方が高温においても光出力の低下が少ない。

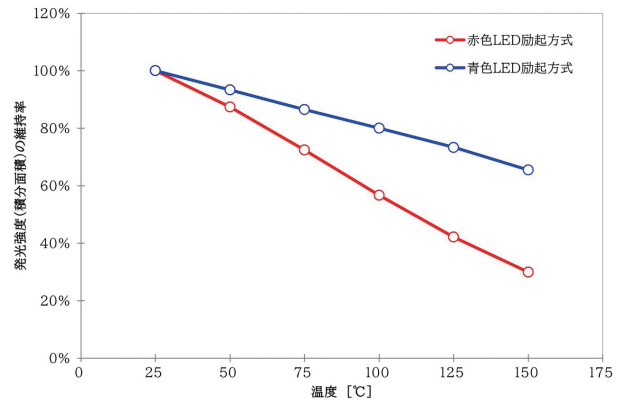


図8 植物育成用LEDの温度特性

以上のことから、強い近赤外発光が得られ、高温でも出力低下の少ない青色LED励起方式が優れることが分かった¹²⁾。

なお、920nm～970nm付近の近赤外光が植物育成にどのような影響を及ぼすかは分かっていないが、光合成に必要な青色と赤色の成分を含むため、植物育成用LEDとして実証実験に期待したい。

3. ハロゲンランプ代替用LED

分光光度計用の光源には、200nm～1000nmの幅広い領域に発光する光源が使用されている。図4、5の蛍光体測定に用いた日本分光(株)製の分光光度計FP-6500は、標準光源に150Wのキセノンランプと350nm～900nmの値付けされた20Wのハロゲンランプが用いられ、220nm～900nmの波長範囲で測定が可能である。キセノンランプは累積点灯時間が1000時間を超えると発光が安定

せず、それよりも短い期間での使用が推奨される。

分光分析用の光源は、ランプ交換を行うたびに装置の補正や検量線の取り直しが必要である。また、小型化や省電力化、熱線が不要などの理由もあり、LED化が望まれている。

使用用途によって必要な発光スペクトルが異なるが、220～350nmの紫外線領域はLEDの発光効率が弱いため、今回のターゲットは360nm～1000nmの波長領域とし、ハロゲンランプ代替用LEDとしてタイプ①～③の3つのLEDを開発した。

タイプ①～③に使用したLEDと蛍光体の詳細を表3、表4に示す。演色評価数が高い超高演色LED¹³⁾とハロゲンランプとを比較した発光スペクトルを図9に示す。

表3 ハロゲンランプ代替用LEDの構成

| | 紫外領域 | | 可視光領域 | | | | 近赤外領域 | |
|------|--------|------|-------|------|------|------|-------|------|
| タイプ① | - | - | 青色LED | 蛍光体A | 蛍光体B | 蛍光体C | - | - |
| タイプ② | - | - | 青色LED | 蛍光体A | 蛍光体B | 蛍光体C | 蛍光体D | 蛍光体E |
| タイプ③ | UV-LED | 蛍光体F | 青色LED | 蛍光体A | 蛍光体B | 蛍光体C | 蛍光体D | 蛍光体E |

表4 使用したLEDと蛍光体

| | 化学組成式 | 発光ピーク波長 | |
|--------|---|---------------|-------|
| UV-LED | InGaN | 363nm | 紫外領域 |
| 蛍光体F | (Sr,Mg) ₂ P ₂ O ₇ :Eu ²⁺ | 397nm | |
| 青色LED | InGaN | 435nm | 可視光領域 |
| 蛍光体A | Lu ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ :Ce ³⁺ | 486nm | |
| 蛍光体B | (Sr,Ca)AlSiN ₃ :Eu ²⁺ | 642nm | |
| 蛍光体C | ScBO ₃ :Cr ³⁺ | 810nm | 近赤外領域 |
| 蛍光体D | Y ₃ Ga ₅ O ₁₂ :Cr ³⁺ , Nd ³⁺ | 878nm, 1067nm | |
| 蛍光体E | Y ₃ Ga ₅ O ₁₂ :Cr ³⁺ , Yb ³⁺ | 1030nm | |

表5 ハロゲンランプ代替用LED(タイプ①, ②)のWPE

| | 電流 [mA] | 電圧 [V] | 投入電力 [W] | Σ ₃₈₀₋₇₈₀ [mW] | Σ ₇₈₁₋₁₀₄₂ [mW] | Σ ₃₈₀₋₁₀₄₂ [mW] | WPE [%] |
|---------|---------|--------|----------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|---------|
| 超高演色LED | 32.5 | 5.45 | 0.18 | 91.0 | 0.4 | 91.4 | 51 |
| タイプ① | 65.0 | 2.85 | 0.19 | 42.5 | 9.5 | 52.0 | 28 |
| タイプ② | 65.0 | 2.85 | 0.19 | 26.2 | 14.1 | 40.3 | 22 |

蛍光体Dと蛍光体Eに起因する850nm以上の鋭い発光は、希土類イオンNd³⁺とYb³⁺の4f-4f遷移によるものであり、4f内殻遷移のため発光波長の変化は図3の近赤外LEDに比べると極めて小さい。

また、図10に示すように蛍光体DはNd³⁺による1067nm付近に鋭い発光があるが、光出力の測定に用いた測定器の仕様により1042nmより長波長の光出力は測定できない。そのため、1042nmよりも長波長の発光(光出力)を考慮すると、表5のタイプ②のWPEはそれ以上に高い。

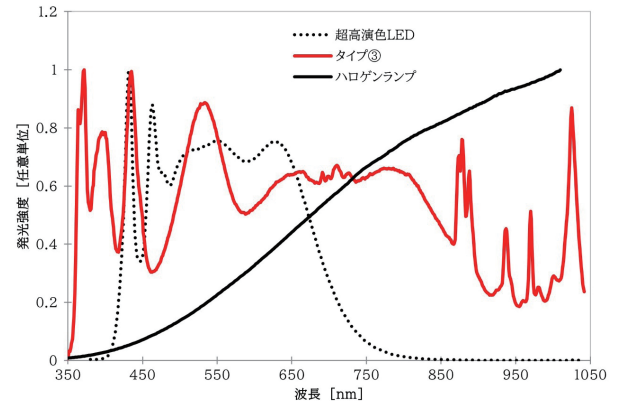
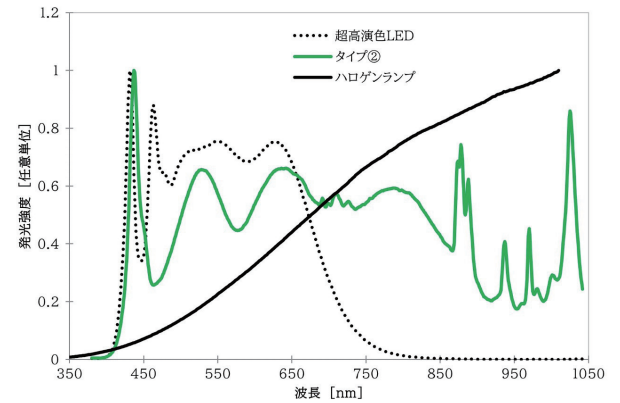
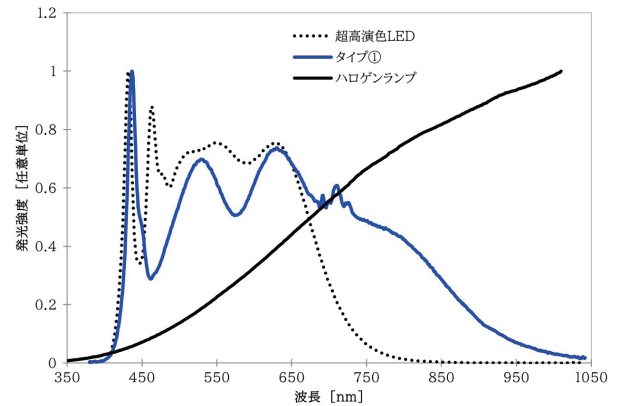


図9 ハロゲンランプ代替用のLED

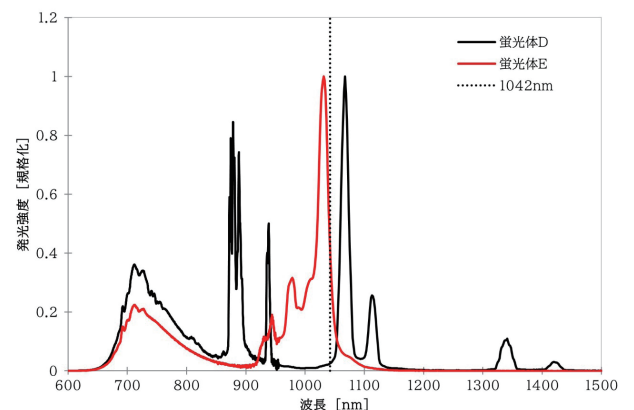


図10 蛍光体Dと蛍光体Eの発光スペクトル

図9の発光スペクトルに凹んでいる箇所があるが、ターゲットとしている波長領域の主ピークに対して10%以上の発光強度がある¹⁴⁾。蛍光体の種類や量によって発光スペクトルの調整が可能であり、ニーズに対応したLEDを作ることができる。分光分析用として期待したい。

4. 車体塗装検査用、舞台照明用LED

太陽光には近赤外光が多く含まれるが、人工光である蛍光ランプや白色LEDでは、発光効率を高めるために視感度の悪い赤色から近赤外光を減らすような試みが重ねられた^{15,16,17)}。

また、自動車の車体の塗装面においては人工光で照らされたボディカラーと太陽光で照らされたボディカラーに違いがあり、LED化が進んでいない。

波長の短い近赤外光（遠赤色）は、視感度は悪いものの人間の顔色、表情を映し出すために必要な光である。舞台照明でハロゲンランプが根強く使われているのは、表情をリアルに映し出すためと考えられる。

今回、車体塗装検査用、舞台照明用のLEDとして近赤外光（遠赤色）を強調したLEDを開発した。蛍光体は、表1に示す発光ピーク波長711nmのYGG蛍光体を用いた。

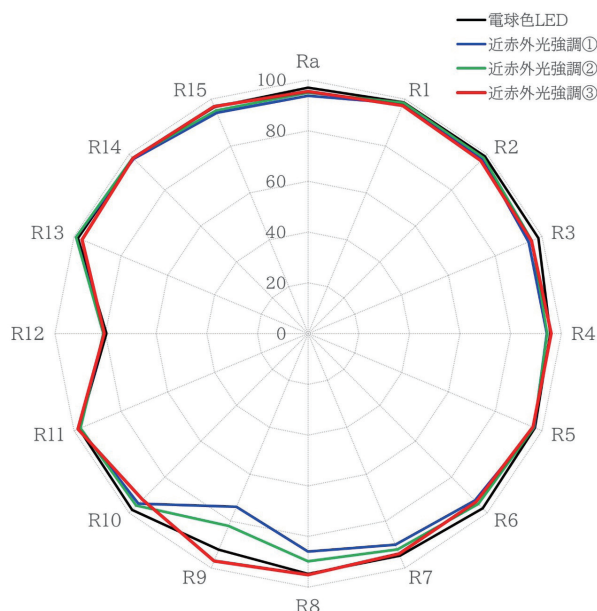


図11 車体塗装検査用、舞台照明用LEDの演色評価数

前述したハロゲン代替用LEDとは違い、照明用の光源は照射された対象物を人間の眼で見るため、白色としての色度（色温度、偏差）を揃えるだけでなく、演色評価数も揃える必要がある。

開発したLEDは、電球色LEDとほぼ同じ色度（色温度、偏差）に調整し、R9以外の演色評価数もほぼ同じである。（表6、図11）R9は赤色に対する指標であり、近赤外光（遠赤色）の強度によって影響を受けている。R9に少しの差はあるものの、図12に示すように近赤外光（遠赤色）の強度に明確な違いが出ている。

比視感度曲線から700nm以上は感度が無いように見えるが、50倍した比視感度曲線を見ると750nm付近まで明るさを感じていることがわかる。このことから、開発したLEDに照らされた対象物は、太陽光で照らされたものと同じ見え方が期待できる。

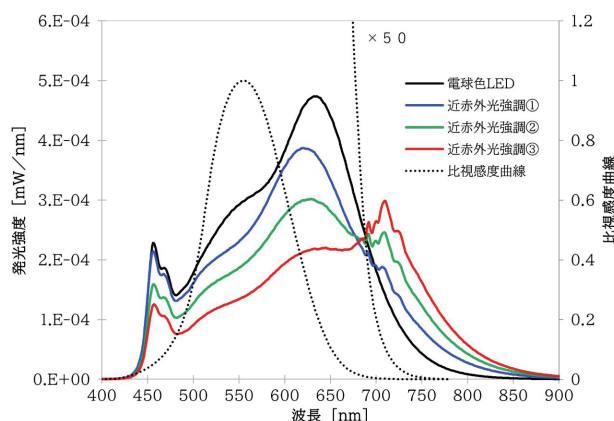


図12 車体塗装検査用、舞台照明用LEDの発光スペクトル

近赤外光（遠赤色）は視感度が悪いいため、開発したLEDの発光効率は半分程度に低下するが、WPEは3割程度の低下であった。これらの効率と近赤外光の強度はトレードオフの関係にあるため、必要に応じて近赤外光の強度を調整することが好ましい。

今回、電球色の3000Kをターゲットにして近赤外光を強調したが、昼白色の5000Kやほかの色温度でも応用できる。車体塗装検査や舞台照明用のLEDとして期待したい。

表6 車体塗装検査用、舞台照明用LEDの特性

| | 発光効率 | | 光出力 $\Sigma_{380-1042}$ | | WPE | x | y | 色温度 [K] | 偏差 [duv] |
|---------|--------|------|-------------------------|------|-----|-------|-------|---------|----------|
| | [lm/W] | 比 | [mW] | 比 | | | | | |
| 電球色 LED | 127 | 109% | 82.3 | 100% | 45% | 0.439 | 0.411 | 3022 | 0.002 |
| 近赤外光協調① | 108 | 93% | 75.1 | 91% | 41% | 0.435 | 0.402 | 3006 | -0.001 |
| 近赤外光協調② | 86 | 74% | 68.3 | 83% | 38% | 0.437 | 0.405 | 3012 | 0.001 |
| 近赤外光協調③ | 62 | 53% | 60.5 | 74% | 33% | 0.434 | 0.400 | 3010 | -0.001 |

5. まとめ

近赤外発光する蛍光体を用いて植物育成, 分光分析, 車体塗装検査, 舞台照明をターゲットとした特殊なLEDの開発をおこなった。蛍光体由来の特異な発光スペクトルを有し, 発光波長の変化を小さくできる。また, 発光効率実用レベルにあるため, それぞれ実証実験のフェーズに移行し, その有用性を確認したい。

近赤外蛍光体の発光スペクトル, 励起スペクトルの測定において, 防衛大学の七井靖先生にご協力いただきました。この場でお礼を申し上げます。

参考文献

- 1) 特許第 4982751 号
- 2) 大倉力, 応用物理 87, 6 (2018)
- 3) Y. Nanai, R. Ishida, Y. Urabe, S. Nishimura, S. Fuchi, Jpn. J. Appl. Phys. 58 SFFD02 (2019)
- 4) 特許第 7285829 号
- 5) 特許第 7090462 号
- 6) 国際公開第 2017/159175 号
- 7) Y. Umetsu, S. Okamoto, and H. Yamamoto, J. Electrochem. Soc. 155 (2008) J193.
- 8) W.M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, Phosphor Handbook 2nd. ed., CRC Press (2007) 483.
- 9) T. Kunimoto, New Glass 125 Vol.33 No.3 (2018)
- 10) 涌井貞一, 第 390 回蛍光体同学会講演会予稿 (2023)
- 11) B.H. Stuart, Infrared Spectroscopy, Fundamentals and Applications (2004)
- 12) 特許第 7452086 号
- 13) 特許第 6721048 号
- 14) 特開 2021-150360 号
- 15) W. A. Thornton, J. Opt. Soc. Am., 62-2, 191 (1972)
- 16) M. Koedam, J. J. Opstelten, Lighting Res. Tech., 3, 205 (1971)
- 17) 特開 2024-061514 号