

# 白色 LED 用蛍光体

戸 田 健 司

## Phosphor Materials for White LEDs

Kenji TODA

Demand for new phosphor materials for modern illuminating engineering and flat panel displays have increased recently. This study specifically addresses development of new phosphors for a white LED. We describe the relationship between the luminescence properties under near UV and visible excitation and the crystal structure of new LED phosphors.

**Key words:** phosphor, rare earth, crystal structure, white LED

### 1. 人間の目による白色 LED からの光の認識

可視光の中で赤 (red)・緑 (green)・青 (blue) の 3 色の光は、光の三原色とよばれる<sup>1)</sup>。これは、人間の目における色を認識する 3 種類の錐体細胞が、それぞれ黄緑～赤、緑～黄緑、紫～青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。光の色を見たときに、人間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脳内で情報処理を行い、光の色を認識している。そのため、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もつか、または赤・緑・青の三原色でそれぞれ発光する材料を組み合わせることが必要である。しかしながら、大多数の白色 LED では、青色 LED とその補色の黄色蛍光体の組み合わせが用いられている。これは図 1 に示す錐体細胞の分光感度の波長依存性に関連している。赤と緑の錐体の波長依存性は非常によく似ている。これは、洞窟のような暗闇で生活していた哺乳類が明るい地上で生活するようになったときに、色を認識する必要が出たため、進化の過程でこの 2 つの錐体を同一の細胞からつくったことによるとも考えられている。この性質から、緑と赤の中間波長である黄色光を受けたときに緑色および赤色の錐体の両方が刺激される。現在の白色 LED が擬似的な白色とよばれる

理由は、このことにある。物体の色は、照射した光から吸収光を差し引いた反射光により見えるので、擬似的な白色光照射のもとでは赤色の物体色が鮮やかでないという本質的な問題がある。光の三原色のうちで赤色光成分が少なく、色を正確に再現するという演色性に問題があるにもかかわらず、黄色蛍光体が用いられている理由は、比視感度が高い緑色付近の波長をカバーすることにより明るく見えること、そして紫外光からの色変換に比べて励起光と発光のエネルギー差が小さく本質的なエネルギー変換効率が高いことである。白色 LED において光の三原色を含む真の白色光を得るためには、紫外 LED で三原色の蛍光体を励起するか、または青色 LED で緑および赤色の 2 色の蛍光体を励起する必要がある。しかし、単純に三原色を含んでいけばよいわけではない。錐体の波長依存性は、蛍光体の設計において重要な問題である。三原色の感度の高い波長の部分だけを選択的に発光させれば、明るく感じられるが、自然光に含まれる感度の低い部分は無視されているので、演色性は悪くなる。逆に、感度の低い部分までをカバーするように幅広いスペクトルを与えると、演色性はよくなるが、明るさは減少する。すなわち、明るさと演色性は両立させることが困難な特性である。一般に、照明では演色性が重要視されるので、照明用の白色 LED では幅広い

新潟大学大学院自然科学研究科 (超域研究機構) (〒950-2181 新潟市西区五十嵐二の町 8050 番地) E-mail: ktoda@eng.niigata-u.ac.jp

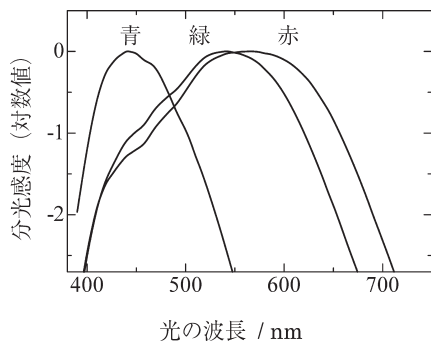


図1 錐体細胞の分光感度の波長依存性.

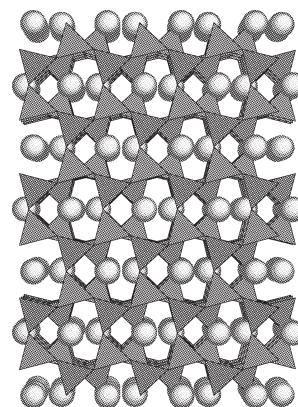


図2 CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> の結晶構造.

発光波長をもつ蛍光体を利用することで、できるだけ可視光の広い波長領域をカバーできるように発光させる。

## 2. 白色 LED 用蛍光体の発光特性

### 2.1 既存の白色 LED 用蛍光体

既存の白色 LED 用蛍光体の代表的なものとして、 $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce^{3+}$  および  $(Ba, Sr, Ca)_2SiO_4:Eu^{2+}$  が挙げられる<sup>2,3)</sup>。両方の蛍光体とも、青色光の励起のもとで効率の高い発光を示すことで知られている。 $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce^{3+}$  (YAG:Ce) は日亜化学、 $(Ba, Sr, Ca)_2SiO_4:Eu^{2+}$  は豊田合成が白色 LED 用蛍光体として使用している。両化合物とも熱特性に問題があり、高電力を印加する照明用 LED では、熱特性の良好な新しい高効率蛍光体の開発が求められている。

### 2.2 (酸) 窒化物蛍光体および (酸) 硫化物蛍光体

最近注目されている LED 用蛍光体として、窒化物および酸窒化物蛍光体がある。酸化物イオンの代わりに窒化物イオンを導入したことに伴う共有結合性の増加により結晶場が強くなることで、蛍光体の励起波長および発光波長が長波長にシフトし、青色 LED や近紫外 LED で励起できるようになる。一般的な窒化物は空気中の湿気で加水分解しやすいものが多く、耐熱材料に代表されるように化学的および物理的に安定で、高温でも強い発光を維持できる窒化物および酸窒化物は実はそれほど多くはない。共有結合性の制御は、硫化物でも可能である。CaS:Eu<sup>2+</sup> のような青色励起の赤色蛍光体も存在するが、硫化物では耐水性が悪いものが多く、窒化物蛍光体のほうが活発に検討されているようである。酸硫化物では、比較的水に対して安定な材料もある。La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup> やメリライト構造をもつ LaMgGa<sub>3</sub>S<sub>6</sub>O:Eu<sup>2+</sup> (M:Ca, Sr) がその例である<sup>4)</sup>。La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup> の蛍光特性については、後ほど触れる。

窒化物蛍光体としては、電球色を実現するために青色励起で赤色発光する  $(Ba, Sr, Ca)_2Si_5N_8:Eu^{2+}$  が幅広く使用

されている。新規窒化物蛍光体は、最近でも多くの材料が報告されている<sup>5-13)</sup>。Ca- $\alpha$ -サイアロンは、 $\alpha$ 型窒化ケイ素の固溶体で比較的に硬いかご状骨格からなっており、格子内にある Ca サイトに発光イオンを取り込むことができる。Ca- $\alpha$ -サイアロン:Eu<sup>2+</sup> は、450 nm の青色で効率よく励起され、YAG:Ce よりも赤味成分の多い 590 nm の黄色を発光する蛍光体である。化学的な安定性は魅力的であるが、効率は YAG:Ce より低い。Ba<sub>9</sub>Sc<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>21</sub>N<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> は、メルビナイト構造をもつ酸窒化物であり、幅広い青色光を吸収して赤みのある黄色光を発する。Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> は  $(Ba, Sr, Ca)_2SiO_4:Eu^{2+}$  と類似した励起スペクトルと発光スペクトルを示すが、熱特性がすぐれている。CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> (通称カズン) は、青色光の励起のもとで  $(Ba, Sr, Ca)_2Si_5N_8:Eu^{2+}$  より効率的な赤色光を発する。図2に CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> の結晶構造を示す。発光イオンが存在する Ca サイト周辺の配位が非対称であることがわかる。この非対称性により結晶場が強くなるため、長波長の赤色発光を示す。図3に、CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> の励起および発光スペクトルを示す。この蛍光体の長所として、発光輝度の温度変化が小さいことが挙げられる。高温での輝度の低下は、青色 LED の発光強度との比の変化をもたらし、白色 LED の色ずれの原因となる。CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> は、150°C での発光効率が室温の 87% と高い値を示すことが報告されている。欠点としては、励起バンドが可視光の緑領域まで伸びているために、緑色蛍光体と組み合わせた場合に緑色発光の一部を吸収してしまうことである。酸窒化物蛍光体の中で、BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> は非常に興味深い材料である。図4に励起スペクトルと発光スペクトルを示す。この材料は青色光で励起でき、比較的に半値幅の狭い青緑色で発光するという、非常にストークスシフト(励起光と発光の間のエネルギー差)が小さい蛍光体である。現行の青色

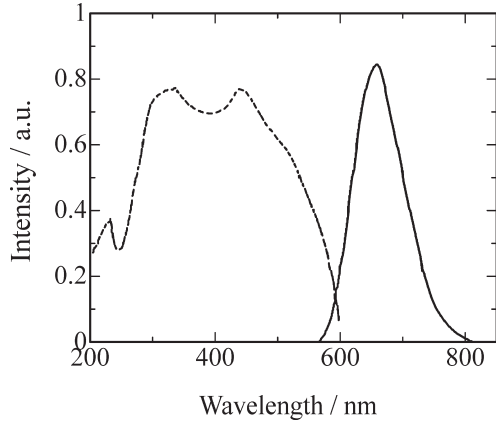


図3 CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> の励起および発光スペクトル。

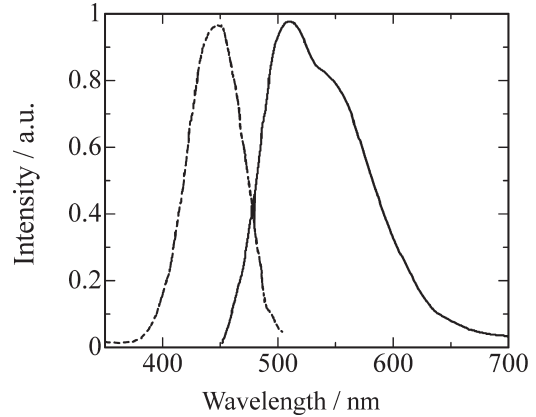


図5 Ca<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> の励起および発光スペクトル。

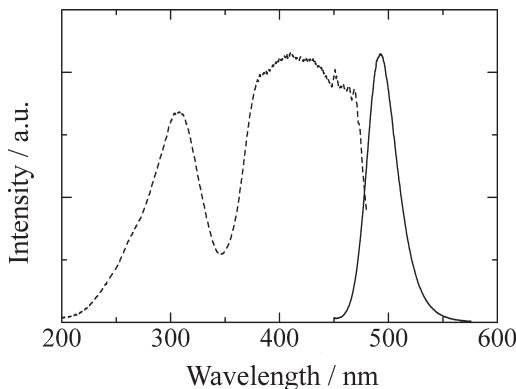


図4 BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> の励起および発光スペクトル。

LED と黄色発光蛍光体の組み合わせにおいて欠けている青と緑の中間領域の発光を補完し、演色性を改善させるという使い方が考えられる。Sr および Ca との固溶により、発光波長を長波長にシフトさせることも可能である。また、この蛍光体は、窒化物および酸化物の原料から大気圧下で合成できることで、コストメリットも高いと思われる。

### 2.3 希土類の f-d 遷移および遷移金属を利用する酸化物蛍光体

近紫外線や可視光で励起可能な酸化物蛍光体については、最近多くの報告がある。(Ba, Sr, Ca)<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> は、Eu<sup>2+</sup> から Mn<sup>2+</sup> 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<sup>14,15</sup>。(Ba, Sr)<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>:Eu<sup>2+</sup> は、酸化物でありながら青色領域の可視光を吸収して 570~590 nm 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、シリカセメントと同一組成の化合物であり、空气中で放置するだけでも水和するなど耐水性が非常に弱い<sup>16</sup>。村田らは、赤色蛍光体として、Mn<sup>2+</sup> ではなく Mn<sup>4+</sup> をドーピングした CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Mn<sup>4+</sup>

を報告している<sup>17</sup>。比較的広がった励起バンドをもち、可視光でも励起できるが、発光強度はあまり高くない。おそらく、価数の異なる Mn の存在による構造欠陥が、発光強度の低下に関連していると思われる。発光イオンとしての Mn<sup>4+</sup> イオンは、温度特性が要求される高圧水銀ランプでの使用の実績があり、今後の研究の進展が望まれる。

最近、青色励起で 503 nm の緑色領域に発光ピークを有する Ca<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> 蛍光体が、下村らにより報告された<sup>18</sup>。図 5 に、Ca<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> の励起および発光スペクトルを示す。結晶構造は YAG:Ce と同様のガーネット構造である。イオン半径の違いによる結晶場強度の変化により YAG:Ce よりストークスシフトが小さいことから、熱消光が起こりにくい。同じようなコンセプトの蛍光体として、CaSc<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup> 蛍光体も報告されている<sup>19</sup>。この蛍光体は CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 構造をもち、YAG:Ce や Ca<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> と同様に Ce<sup>3+</sup> 周囲の配位環境が歪んでおり、結晶場が強いことが特徴である。Sc は希土類の中でも特に高価であったために、従来、蛍光体母体の構成材料として使用された例はほとんどないが、LED に使用される蛍光体の使用量はきわめて少ないため、高価な原料も使用できる。

(Ba, Sr)<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>:Eu<sup>2+</sup> にみられるように、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。最近、青色光励起可能な黄色蛍光体 Li<sub>2</sub>SrSiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> が報告されている<sup>20</sup>。この化合物の励起および発光スペクトルを図 6 に示す。この化合物は、400~470 nm に波長依存性の少ない比較的フラットな励起バンドをもち、YAG:Ce よりも赤色光成分の多い黄色光を発する。また、熱特性も YAG:Ce よりすぐれている。ほかにも、青色 LED で励起可能な蛍光体として、Ba<sub>9</sub>Sc<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>:

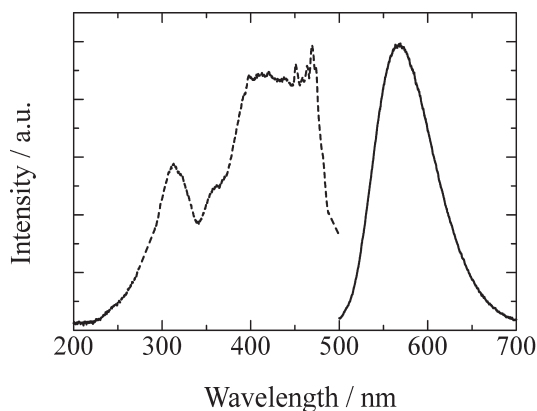


図6  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  の励起および発光スペクトル。

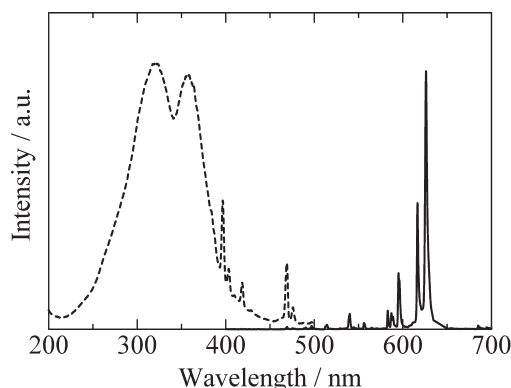


図7  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  の励起および発光スペクトル。

$\text{Eu}^{2+}$  (緑) や  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$  (赤) などが報告されている<sup>21)</sup>。これらの化合物の特徴は、共有結合性が強く硬いケイ酸骨格から形成されていること、および発光イオンまわ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。

共有結合性の強い母体骨格としては、ほかにホウ酸塩系やリン酸塩系も考えられる。ホウ酸塩系では、赤から黄色領域で発光する興味深い系もあるが、ホウ素が軽原子であるためか熱特性が悪いことが多く、実用的な材料は現在まで得られていない。リン酸塩系では、 $\text{LiSrPO}_4:\text{Eu}^{2+}$  が、近紫外光の励起のもとで、強い発光強度で比較的半値幅の狭い青色発光を示す材料であることが報告されている<sup>22)</sup>。ホウ酸塩系とリン酸塩系を組み合わせたホウリン酸塩系では、 $\text{Sr}_6\text{BP}_5\text{O}_{20}:\text{Eu}^{2+}$  が、近紫外励起のもとで幅広い青緑色の強い発光を示す<sup>23)</sup>。f-d 遷移を利用する青色蛍光体は、結晶場が弱い材料が多く、発光の半値幅が狭くなりやすい。そのため、近紫外LEDと青色、緑色、赤色発光蛍光体の組み合わせにおいて欠けやすい青と緑の中間領域の発光を補完し、演色性を改善させるといった使い方が考えられる。

## 2.4 希土類の f-f 遷移を利用する蛍光体

赤色の効率的な発光イオンとして、希土類である  $\text{Eu}^{3+}$  が挙げられる。 $\text{Eu}^{3+}$  は、4f 電子軌道が外部の電子軌道により遮蔽されているために、基底状態と励起状態の電子状態変化が小さくなり、エネルギーの利用効率が高く発光効率が高い。近紫外光で  $\text{Eu}^{3+}$  を励起するメカニズムは、次の2つに大別できる。ひとつは、近紫外域のCTS (charge transfer state) を利用した蛍光体である。CTS は、 $\text{Eu}^{3+}$  と  $\text{O}^{2-}$  の間の電荷移動に基づく吸収であり、許容遷移である。そのため、光の吸収効率が高い。CTS を利用した蛍光体の代表としては、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  やその改良型の  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  酸硫化物蛍光体がある。 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  は、ブラウン管

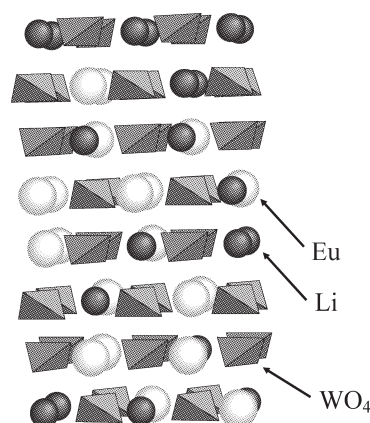


図8  $\text{Li}(\text{Eu}, \text{Sm})\text{W}_2\text{O}_8$  の結晶構造。

ディスプレイに使用されている  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$  と同系の化合物であり、硫化物でありながら比較的安定な蛍光体である。図7に、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  の励起および発光スペクトルを示す。問題点としては、大部分の蛍光体のCTSは短波長の紫外領域にあり、近紫外領域での吸収が小さいことである。

別の原理としては、 $\text{Eu}^{3+}$  の395 nm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。4f電子軌道間の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、通常蛍光体より発光イオンを過剰に添加しなければならない。そのため、近接イオン間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が起こりやすい。濃度消光を抑制するためには、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もった母体結晶を選択する必要がある。小田喜らは、シーライト関連構造をもつ  $\text{Li}(\text{Eu}, \text{Sm})\text{W}_2\text{O}_8$  が、405 nm励起で  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  より変換効率が6.4倍高いことを報告している<sup>24)</sup>。この波長領域では、前述のように  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  は励起光をほとんど吸収できない。図8に

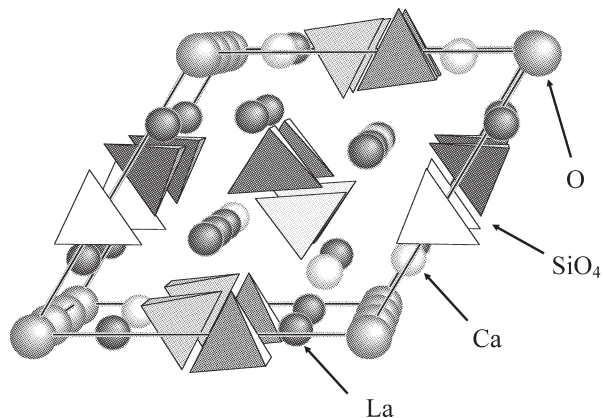


図9 CaLa<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>13</sub>:Eu<sup>3+</sup>の結晶構造.

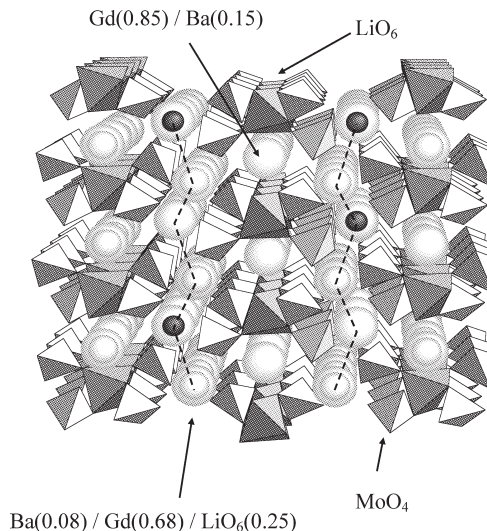


図10 Ba<sub>2</sub>Gd<sub>3</sub>Li<sub>3</sub>Mo<sub>8</sub>O<sub>32</sub>:Eu<sup>3+</sup>の結晶構造.

Li(Eu, Sm)W<sub>2</sub>O<sub>8</sub>の結晶構造を示す. 希土類とLiが同一のサイトを占めることにより, 平均的な希土類イオン間の距離が遠くなり, エネルギー移動が抑制されている. Smのドーブは, Eu<sup>3+</sup>とSm<sup>3+</sup>の間のエネルギー移動により, 吸収波長をLEDがより効率的に発光できる405 nmにシフトさせるために行われている. また, 山田らは, 安価なケイ酸塩骨格のCaLa<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>13</sub>:Eu<sup>3+</sup>が, 395 nm励起でY<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup>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<sup>25)</sup>. 図9にCaLa<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>13</sub>:Eu<sup>3+</sup>の結晶構造を示す. Li(Eu, Sm)W<sub>2</sub>O<sub>8</sub>と同様に, 発光イオン間の距離が大きい構造であることがわかる. 最近, 図10のように希土類イオンが一次的に配置されたBa<sub>2</sub>Gd<sub>3</sub>Li<sub>3</sub>Mo<sub>8</sub>O<sub>32</sub>:Eu<sup>3+</sup>が, 395nm励起においてピーク強度比でY<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup>の4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<sup>26,27)</sup>. 直接遷移型の蛍光体の問題点としては, 電荷移動吸収バンドを利用する方法に比べて, 395 nm付近に位置する4f電子軌道間の遷移は線スペクトルになるため, LEDの発光波長のばらつきに対して発光効率が変動しやすいことが挙げられる.

### 3. 今後のLED用蛍光体

光により励起するフォトルミネセンス用蛍光体の形態は, 開発当初から球形に近いマイクロサイズの粉末である. これには大きな理由がある. 屈折率の異なる物質の界面では必ず反射が起こるため, 空気, ポリマー中から蛍光体(一般にセラミックスは高い屈折率をもつ)へ入射する励起光の一定量が, 屈折率に依存して反射される. また, 入射角によっては界面で全反射が起こる. これは, 発光についても同じことがいえる. 反射により蛍光体内部に閉じ込められ, 外に取り出せない光も存在する. 球形に近いマイクロサイズの粉末では, 表面反射の影響を軽減して光を

内部まで効率的に取り込めるとともに, 光の取り出しも容易になる. また, 反射してきた光を別の蛍光体粒子で利用することもできる. 完全に平滑な表面をもつ薄膜や単結晶では, 反射の影響が大きく出る. 特に発光の閉じ込めが大きく, 効率を低下させる. 今後のLED用蛍光体研究は, 新材料探索だけでなく, 色変換部材としての光学設計も重要になってくると考えられる.

### 文 献

- 1) K. Narisada and S. Kanaya: *Phosphor Handbook*, 2nd ed. (CRC Press, 2006) p. 959-978.
- 2) 清水義則: 希土類の機能と応用 (シーエムシー出版, 2006) p. 94-99.
- 3) 大久保聡: “LEDが蛍光灯を超える”, 日経エレクトロニクス, **898** (2005) 79-97.
- 4) 有賀 敦, 長谷川友哉: “Ce<sup>3+</sup>またはEu<sup>2+</sup>を添加したメリライト型LaMgGa<sub>3</sub>S<sub>6</sub>O (M: Ca, Sr) 酸硫化物の合成と構造およびその性質”, 希土類, **48** (2006) 104-105.
- 5) Y. Q. Li, A. C. A. Delsing, G. de With and H. T. Hintzen: “Luminescence properties of Eu<sup>2+</sup>-activated alkaline-earth silicon-oxynitride MSi<sub>2</sub>O<sub>2-3</sub>N<sub>2+2/3δ</sub> (M=Ca, Sr, Ba): A promising class of novel LED conversion phosphors,” *Chem. Mater.*, **17** (2005) 3242-3248.
- 6) C. Wickleder: “Thiocyanates as novel host lattices for emitting rare earth ions: Luminescence of Sr(SCN)<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>,” *Chem. Mater.*, **17** (2005) 1228-1233.
- 7) Y. Q. Li, C. M. Fang, G. de With and H. T. Hintzen: “Preparation, structure and photoluminescence properties of Eu<sup>2+</sup> and Ce<sup>3+</sup>-doped SrYSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub>,” *J. Solid State Chem.*, **177** (2004) 4687-4694.
- 8) K. Uheda, H. Takizawa, T. Endo, H. Yamane, M. Shimada, C.-M. Wang and M. Mitomo: “Synthesis and luminescent property of Eu<sup>3+</sup>-doped LaSi<sub>3</sub>N<sub>5</sub> phosphor,” *J. Lumin.*, **87-89** (2000) 967-969.
- 9) R.-J. Xie, N. Hirotsaki, M. Mitomo, Y. Yamamoto, T. Suehiro and K. Sakuma: “Optical properties of Eu<sup>2+</sup> in

- $\alpha$ -SiAlON,” J. Phys. Chem. B, **108** (2004) 12027-12031.
- 10) T. Suehiro, N. Hirosaki, R.-J. Xie and M. Mitomo: “Powder synthesis of Ca- $\alpha'$ -SiAlON as a host material for phosphors,” Chem. Mater., **17** (2005) 308-314.
  - 11) K. Uheda, N. Hirosaki and H. Yamamoto: “Host lattice materials in the system Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub>-AlN-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for white light emitting diode,” Phys. Status Solidi A, **203** (2006) 2712-2717.
  - 12) R.-J. Xie, N. Hirosaki, M. Mitomo, K. Uheda, T. Suehiro, X. Xu, Y. Yamamoto and T. Sekiguchi: “Strong green emission from  $\alpha$ -SiAlON activated by divalent ytterbium under blue light irradiation,” J. Phys. Chem. B, **109** (2005) 9490-9494.
  - 13) N. Hirosaki, R.-J. Xie, K. Kimoto, T. Sekiguchi, Y. Yamamoto, T. Suehiro and M. Mitomo: “Characterization and properties of green-emitting  $\beta$ -SiAlON:Eu<sup>2+</sup> powder phosphors for white light-emitting diodes,” Appl. Phys. Lett., **86** (2005) 211905/1-211905/3.
  - 14) J. S. Kim, P. E. Jeon, Y. H. Park, H. L. Park, G. C. Kim and T. W. Kim: “White-light generation through ultraviolet-emitting diode and white-emitting phosphor,” Appl. Phys. Lett., **85** (2004) 3696-3698.
  - 15) 上田恭太, 広崎尚登, 山元 明, 解 栄軍: “白色 LED 用赤色窒化物蛍光体”, 第 305 回蛍光体同学会講演予稿集 (2005) pp. 37-47.
  - 16) M. Yamaga, Y. Masui, S. Sakuta, N. Kodama and K. Kaminaga: “Radiative and nonradiative decay processes responsible for long-lasting phosphorescence of Eu<sup>2+</sup>-doped barium silicates,” Phys. Rev. B, **71** (2005) 205102/1-205102/7.
  - 17) T. Murata, T. Tanoue, M. Iwasaki, K. Morinaga and T. Hase: “Fluorescence properties of Mn<sup>4+</sup> in CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> compounds as red-emitting phosphor for white LED,” J. Lumin., **114** (2005) 207-212.
  - 18) Y. Shimomura, T. Honma, M. Shigeiwa, T. Akai, K. Okamoto and N. Kijima: “Photoluminescence and crystal structure of green-emitting Ca<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> phosphor for white light emitting diodes,” J. Electrochem. Soc., **154** (2007) J35-J38.
  - 19) Y. Shimomura, T. Kurushima and N. Kijima: “Photoluminescence and crystal structure of green-emitting phosphor CaSc<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>,” J. Electrochem. Soc., **154** (2007) J234-J238.
  - 20) 伊藤 豊, 川本美果, 戸田健司, 上松和義, 佐藤峰夫: “新しい LED 用黄色蛍光体”, 希土類, **46** (2005) 118-119.
  - 21) K. Toda, Y. Kawakami, S. Kousaka, Y. Ito, A. Komeno, K. Uematsu and M. Sato: “New silicate phosphors for a white LED,” IEICE Trans. Electron., **E89-C** (2006) 1406-1412.
  - 22) Z. C. Wu, J. X. Shi, J. Wang, M. L. Gong and Q. Su: “A novel blue-emitting phosphor LiSrPO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> for white LEDs,” J. Solid State Chem., **179** (2006) 2356-2360.
  - 23) K. Toda: “Recent research and development of VUV phosphors for a mercury-free lamp,” J. Alloys Compd., **408-412** (2006) 665-668.
  - 24) 小田喜勉, 橋本和明, 吉田克己, 戸田善朝: “LED 用蛍光体 LiEuW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> の調製とその発光特性”, 第 298 回蛍光体同学会講演予稿集 (2003) pp. 9-15.
  - 25) 山田健一, 大田正人, 田口常正: “Ca(Eu<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>)<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>13</sub> 赤色蛍光体の開発と 3 波長形白色 LED への応用”, 照明学会誌, **88** (2004) 297-302.
  - 26) 戸田健司, 上松和義, 佐藤峰夫: “結晶化学に基づく新規な蛍光体材料の設計”, 第 73 回電気化学会講演予稿集, 1C19 (2006) p. 38.
  - 27) K. Toda, S. Seki, Y. Ito, K. Uematsu and M. Sato: “New red LED phosphor. Ba<sub>2</sub>R<sub>3</sub>Li<sub>3</sub>M<sub>3</sub>O<sub>32</sub>:Eu (R=Rare earth, M=Mo and W),” *Proceeding of The 13th International Display Workshop*, PH2-2 (2006) pp. 1217-1220.

(2009 年 2 月 19 日受理)