珪酸窒化物蛍光体 $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr})_2 (\text{Al}, \text{Si})_5 (\text{O}, \text{N})_8:\text{Eu}$ の組成変更による光劣化改善と高演色白色LEDの実現

Improvement of Photodegradation of $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr})_2 (\text{Al}, \text{Si})_5 (\text{O}, \text{N})_8:\text{Eu}$ by Composition Change and Realization of High CRI White-LEDs

楠木 常夫[†], 菅野 正輝[†], 阿部 守晃[†]

Tsuneo Kusunoki[†], Masaki Kanno[†] and Moriaki Abe[†]

あらまし 珪酸窒化物蛍光体 $(\text{Ca}, \text{Sr})_2 (\text{Al}, \text{Si})_5 (\text{O}, \text{N})_8:\text{Eu}$ は青色LED用赤色蛍光体として効率が良く、また、他の窒化物蛍光体のように高压合成が必要でなく、かつ、安価な材料を使って合成可能であることから、われわれはこの蛍光体に着目し検討を進めてきた。しかし、LED点灯信頼性試験においてこの蛍光体が光劣化を起こすことがわかり、これを解決することがこの蛍光体を実用化するための課題となった。この光劣化の改善を行うため、熱劣化改善の手法を参考にしてアルカリ土類の格子位置にBaイオンを導入することの検討を行い、良い結果を得た。また、この赤色蛍光体を黄色蛍光体と組合せて使用することによって高演色白色LEDを実現することができることがわかったので、これらについて報告する。

キーワード：蛍光体、光劣化、珪酸窒化物、演色性、白色LED、照明

1. ま え が き

青色LEDと $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (YAG) 黄色蛍光体で構成されるいわゆる擬似白色LEDは赤色域での光出力の低さから演色性 (Color Rendering Index: CRI), 特に赤色域での演色性 (R9) に課題がある。この赤色域での演色性の改善のため青色LEDと先のガーネット系黄色蛍光体のYAGや $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (LuAG), あるいはシリケート系黄色蛍光体の $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ と赤色蛍光体との組合せが提案されている。赤色蛍光体としてこれまで青色励起光で良く光り、かつ、化学的に安定な窒化物系蛍光体が多く開発されてきておりわれわれも注目している¹⁾²⁾。赤色蛍光体としては $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ (CASN) は良く知られた蛍光体であるが、その合成に高压環境での焼成が必要であったり、 Sr_3N_2 や EuN など高価で、かつ、グローブボックス中での取り扱いが必要な材料が必要であったりなど、製造コストが高む課題があった。一方、われわれは珪酸窒化物蛍光体 $(\text{Ca}, \text{Sr})_2 (\text{Al}, \text{Si})_5 (\text{O}, \text{N})_8:\text{Eu}$ に着目し、検討を続けてきた³⁾。この蛍光体は高効率であり、合成においても高压条件を必要とせず常圧で合成でき、かつ、高価な原料も使用しない。しかし、これまでの検討の中でこの蛍光体が高湿高温環境下で強い青色光を照射すると光劣化を示すことが観測され、これを解決することが実用化への課題となった。良く似た組成の $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 蛍光体の熱劣化については幾つかの報告

があったが、この光劣化の報告はなかった。これら報告の中ではSrイオンのサイトをBaイオンで置換することによって熱劣化の改善が報告されていた⁴⁾⁵⁾。

本報告ではこの熱劣化の改善の手法が珪酸窒化物蛍光体 $(\text{Ca}, \text{Sr})_2 (\text{Al}, \text{Si})_5 (\text{O}, \text{N})_8:\text{Eu}$ の光劣化に有効かどうかに着目し、Ca, Srイオンのサイトの一部をBaイオンにて置換した蛍光体の合成を試みた。そして得られた蛍光体を使ったLEDを作製し、点灯試験を行うことによって光劣化を観察した。また、この蛍光体の発光スペクトルの半値幅の広さに着目し、この蛍光体と黄色蛍光体を組合せて白色LEDを作製し、演色性など光学特性を評価した。

2. 蛍光体合成方法

図1に蛍光体合成のフローチャートを示す。 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2 (\text{Al}, \text{Si})_5 (\text{O}, \text{N})_8:\text{Eu}$ 蛍光体は CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 , AlN , Si_3N_4 , Eu_2O_3 と窒素を含む有機系添加物を原料として固相法にて合成される。この有機系添加物は焼成の際にサンプルの還元窒化を促進する³⁾。これら原料は所定量秤量され乳鉢にて混合され、常圧下、4% H_2 の還元雰囲気中で1600℃で5時間焼成される。その後、一旦解砕され、再度常圧下、還元雰囲気中にて1575℃で焼成される。このようにこの蛍光体の合成には高压下での合成は必要なく、 Ca_3N_2 , Sr_3N_2 , Ba_3N_2 , EuN 等の加水分解を起こしたり、高価であったりする原料は必要ない。この焼成された蛍光体は再度、解砕、粉末化され、評価にかけられた。

2017年3月19日受付, 2017年7月4日再受付, 2017年8月4日採録

[†] デクセリアルズ株式会社

(〒322-8501 栃木県鹿沼市さつき町18, TEL 0285-47-3182)

図1 合成フロー

3. 評価方法と結果

結晶相はCu-k α を光源としたX線回折 (XRD) にて同定を行った。また、発光・励起特性、吸収率、量子効率、分光蛍光光度計 (日本分光 (株) 製FP-6500) にて測定した。赤色蛍光体の信頼性テストは青色LEDチップ上にフェニル系シリコン樹脂に混練した赤色蛍光体をディスペンスし、硬化させ、60℃/90%RHの高温高湿環境下で印加電流120 mAで駆動点灯させて、その赤色発光の経時変化を観察した。白色LEDの演色性はメルク社製の黄色蛍光体RGA524 (シリケート系)、GLG520 (LuAG系) と今回合成した赤色蛍光体を使い白色LEDを作り、ラプスフェア社製の積分球ユニットで発光スペクトルを測定し評価した。また比較評価用として (株) サイアロン製のNIMS標準蛍光体NSR (CASN) を使用した。

3.1 XRD解析

(Ca, Sr, Ba)₂(Al_y, Si_(1-y))₅(O, N)₈:Eu蛍光体においてBaの比率Ba/(Ca+Sr+Ba)を0%から90%まで振ったサンプルを合成した。表1にその時のBa, Sr, Caの比率を示す。また、この時y=0.01で酸素と窒素はモル比で1:15である。図2に合成したサンプルのXRDパターンを示す。これを見るとすべてのサンプルのものがSr₂Si₅N₈やBa₂Si₅N₈のパターンに似ている。また、このパターンの2 θ =30°と35°付近のピークに着目するとBaの比率 (Ba置換量) を上げていくと低角側にシフトしていることがわかる。これはイオン半径の大きなBaイオンがアルカリ土類の占めるサイトを置換することにより格子が広がっていることを示している。さらにこのXRDの結果からa, b, c軸の格子定数の変化を計算した (図3)。a軸, b軸においてはBa置換量と格子定数のきれいな相関が見られ、かつ、b軸の方がBa置換量に対する格子定数の変化が大きい。一方、c軸では大きな変化が見られなかった。表2は無機結晶構造データベースからのSr₂Si₅N₈とBa₂Si₅N₈の格子定数を抜き出したものである。結晶構造は両者ともに斜方晶である。格子定数の差はb軸, a軸c軸の順に大きい。上述のBa置換による格子定数の変

表1 XRDサンプルのアルカリ土類比

Ba(%)	0	30	50	66	70	75	80	85	90
Sr(%)	100	70	49	33	29	24	19	14	9
Ca(%)	0	0	1	1	1	1	1	1	1

図2 Ba比率=Ba/(Ca+Sr+Ba)を変えた際のX線回折パターン変化

図3 Ba比率 (横軸) と格子定数の関係

表2 結晶構造データ

	Sr ₂ Si ₅ N ₈	Ba ₂ Si ₅ N ₈
a (Å):	5.71	5.783
b (Å):	6.822	6.959
c (Å):	9.341	9.391

化もこの順番に沿っており、今回の合成においてBaイオンは目論見どおりアルカリ土類サイトを置換していると考えられる。

3.2 光学特性

図4と表3は $(\text{Ca, Sr, Ba})_2(\text{Al, Si})_5(\text{O, N})_8\text{Eu}$ でアルカリ土類の比率が $\text{Ca}:\text{Sr}:\text{Ba}=10:10:80$ で $\text{Eu}=6.5\text{ mol\%}$ の場合の発光スペクトルとCASNの発光スペクトルの比較とその特性比較表である。これより今回合成した $(\text{Ca, Sr, Ba})_2(\text{Al, Si})_5(\text{O, N})_8\text{Eu}$ はCASNと発光ピーク波長はほぼ同じであるが、半値幅が広いことがわかる。これは今回のサンプルがより広い赤色域に光出力持つことを意味し、この蛍光体を黄色蛍光体と一緒に使って白色LEDを作ると赤色域でのCRI (R9) が向上する可能性があることが推察される。また表3からこの蛍光体内部量子効率はほぼ同等であるが、吸収率が高いことがわかる。これはこの蛍光体のEu濃度が6.5 mol%と比較的高いことが影響しているのではないかと推測している。この高い吸収率によりLEDに適用した際に蛍光体の使用量が少なくて済むことが期待される。

3.3 信頼性(光劣化)

2章のところで述べた方法で合成した赤色蛍光体を使ってLED(青LED+赤蛍光体)を作製し、60℃/90%RHの高温高湿条件下で120 mAの電流を印加し点灯加速試験を行った。図5にBa比率($\text{Ba}/(\text{Ca}+\text{Sr}+\text{Ba})$)を振ったサンプルの1000時間経過時点での光束維持率を示す。この図からBa比率を上げると光束維持率が向上していることがわかる。この結果はXieやYehやHintzenらが $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{Eu}$ 蛍光

図4 $(\text{Ca, Sr, Ba})_2(\text{Al, Si})_5(\text{O, N})_8\text{Eu}$ とCASNの発光スペクトル比較 (励起波長450 nm)

図5 Ba比を変化させたサンプルの光束維持率 (初期値を100%にした際の1000 h後の光束比)

体の熱劣化に関してSrをBaで置換すると熱劣化が改善した報告と良く似ている⁴⁾⁵⁾。Yehは $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{Eu}$ の熱劣化はEuイオンの酸化によって起きており、この現象をEu-Nの共有結合性の強さに対するSr-NあるいはBa-Nの共有結合性の強さの差に着目して説明している。Sr-Nの共有結合性はEu-Nの共有結合性よりも強く、また、Ba-N共有結合性はEu-Nものよりも弱い。よって酸化が起こる状況になった場合、本蛍光体のアルカリ土類成分がSrが主である場合は相対的に結合性の弱いEu-Nの方が早く酸素と結合してEuの酸化が起こり、逆にBaが主の組成であると、Baの方が先に酸化されEuは酸化されないといった推論である。われわれのサンプルにおいても熱劣化での推論と同様のことが起こっているのではないかと推測しており、劣化前後のサンプルのEu価数変化をX線吸収微細構造解析(XAFS)によって調べる予定にしている。

図6に $(\text{Ca, Sr, Ba})_2(\text{Al, Si})_5(\text{O, N})_8\text{Eu}$ のBa比=80% ($\text{Ca}=10\%$, $\text{Sr}=10\%$, 以降SP-R3Aと呼ぶ) とBa比=0% ($\text{Sr}=70\%$, $\text{Ca}=30\%$) のサンプルの加速条件下(60℃/90%RH)でのLED点灯試験結果を示す。この時の印加電流は350 mAである。比較としてCASNもテストを行った。その結果、1800時間経過した時点でもSP-R3AはCASN同様に劣化を示しておらず、高い信頼性が実現できていることがわかる。

3.4 白色LEDでの演色性評価

今回合成したSP-R3Aとガーネット系黄色蛍光体とシリケート系黄色蛍光体を組合せて相関色温度3000Kと5000Kの白色LEDを作製し、演色性評価指数CRIを評価した(図7)。

表3 発光特性比較

	ピーク強度	相対輝度	ピーク波長 (nm)	半値幅 (nm)	吸収率 (%)	内部量子効率 (%)
$(\text{Ca, Sr, Ba})_2(\text{Al, Si})_5(\text{O, N})_8\text{Eu}$	1	1	649	112	87.80%	84.20%
CASN	1.09	0.93	652	96	80.60%	86.50%

図6 $(\text{Ca, Sr, Ba})_2(\text{Al, Si})_5(\text{O, N})_8\text{:Eu}$ のBa=80%とBa=0%とCASNのLED点灯エージング試験結果

図7 演色性評価用白色LED

表4 白色LED使用蛍光体

蛍光体色	蛍光体名
黄色蛍光体	RGA524 (シリケート系)
	GLG520 (ガーネット系)
赤色蛍光体	SP-R3A $(\text{Ca, Sr, Ba})_2(\text{Al, Si})_5(\text{O, N})_8\text{:Eu}$ (Ba=80%)
	CASN (NIMS標準赤色蛍光体)

また、比較の赤色蛍光体としてCASNを用いたものも併せて作製評価を行った。蛍光体詳細は表4に示す。

3.4.1 3000K

SP-R3AあるいはCASNとRGA524を用い3000Kの白色LEDを作製した。図8にはその発光スペクトルを表5には得られた白色の平均演色性指数(Ra), R9, 色度座標, 相関色温度を示す。これよりSP-R3Aを使用したものは比較品であるCASNを使ったものと比べてもRaが96と高く, R9も98と非常に高い値が得られることがわかった。これは図8からわかるようにSP-R3Aを使用したものはその半値幅の広さにより赤色域にCASN仕様のものに比べより強く発光強度があり, これが良い演色性を示した理由であると考えられる。

また、この実験でCASNを使用して3000Kを出した場合の黄色, 赤色のそれぞれの使用量を100として, SP-R3Aの場合の使用量も表5に示している。これを見るとSP-R3Aを使った際はCASNを使ったものに比べ赤の蛍光体使用量が半分以下で済んでいる。これは表3で示したSP-R3Aの

図8 シリケート系蛍光体と組合せた3000Kの白色LEDの発光スペクトル

表5 3000Kでの演色性と蛍光体使用量

	Ra	R9	色度座標 (x, y)	相関色温度 /K	蛍光体使用量比	
					Yellow	Red
RGA524 / SP-R3A	96	98	0.430, 0.404	3119	109	43
RGA524 / CASN	92	75	0.431, 0.414	3179	100	100

吸収率と内部量子効率が高いことが理由ではないかと考えている。

3.4.2 5000K

次に5000Kにおいては黄色蛍光体としてRGA524とLGL520を使い白色LEDを作製し, 3000Kの時と同様に演色性等を評価した。図9に5000Kに調整したそれぞれの発光スペクトルを示す。表6には得られた白色の平均演色性指数(Ra), R9, 色度座標, 相関色温度と表5のように蛍光体使用量を示す。

表6よりSP-R3Aを使ったものはシリケート系, ガーネット系共にRaは高い値を示し, R9も非常に良い値である。図9の発光スペクトルより, 3000Kの際に述べた赤色領域での半値幅の広さが同様に好結果を与えていると思われる。使用量に関しても少なく, これもSP-R3Aの高い吸収率と内部量子効率が理由と考えられる。

4. むすび

本検討では高圧条件や高価な原料を使用せずに合成可能な珪酸窒化物蛍光体 $(\text{Ca, Sr})_2(\text{Al, Si})_5(\text{O, N})_8\text{:Eu}$ において課題であった光劣化を解決するために $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}$ の熱劣化に対して効果が報告されているCa, SrサイトをBaで置換する検討を行った。その結果, Baを適当量(Ba比=40%以上)導入した $(\text{Ca, Sr, Ba})_2(\text{Al, Si})_5(\text{O, N})_8\text{:Eu}$ は高温高湿条件下での青色光照射に対して十分な安定性を示した。

また、シリケート系黄色蛍光体とこの改善された赤色蛍光体を組合せて3000Kの白色LEDを作製し, 演色性を評価したところRa=96, R9=98と非常に高い値を示した。同様

(a)シリケート系

(b)ガーネット系

図9 (a) シリケート系および(b) ガーネット系蛍光体と組合せた5000Kの白色LEDの発光スペクトル

表6 5000Kでの演色性と蛍光体使用量

	Ra	R9	色度座標 (x, y)	相関色温度 /K	蛍光体使用量比	
					Yellow	Red
RGA524 /SP-R3A	93	91	0.340, 0.351	5177	122	48
RGA524 /CASN	91	68	0.339, 0.351	5250	100	100
LGL520 /SP-R3A	94	94	0.346, 0.352	4961	100	34
LGL520 /CASN	93	86	0.347, 0.367	4964	100	100

にシリケート系およびガーネット系黄色蛍光体と組合せて作製した5000Kの白色LEDにおいても高いRaとR9を示した。さらに白色を作る際の赤色蛍光体の使用量においてはSP-R3Aは非常に少ない量であった。

本赤色蛍光体を用いることで信頼性が高く、かつ非常に演色性の高い白色LEDが実現できることがわかった。

〔文 献〕

1) K. Uheda, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, A. Naito, T. Nakajima and H. Yamamoto, Electrochem. Solid-State Lett. 9, H22-H25 (2006)
2) H. Watanabe, H. Wada, K. Seki, M. Itou and N. Kijima, J. Electrochem. Soc. 155, F31-F36 (2008)
3) T. Izawa, T. Kusunoki: "Effect of substituting Si with Al and adding organic compounds on the luminescence properties of SiAlON phosphors" Journal of the SID 20/1 (2012)
4) R.-J. Xie et al.: "Improvement of thermal degradation of nitride phosphors by compositional tailoring" the 58th JSAP Spring Meeting, 2011, 25a-BW-5
5) Chiao-Wen Yeh et al.: "Origin of Thermal Degradation of Sr2-xSi5N8:Eu Phosphors in Air for Light-Emitting Diodes" J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 14108-1 (4117)

楠木 常夫 1983年、神戸大学理学部物理学科卒業。同年、ソニー(株)入社。CRT用蛍光体/蛍光面の開発に従事。1995年、ロチェスター工科大学 Visiting Scientist。CRT画質評価に関する研究に従事。その後CCFLおよびLED用蛍光体の開発に従事し、現在、デクセリアルズ(株)にて、液晶ディスプレイ用光源の開発に従事。コーポレートR&D部門統括課長。

菅野 正輝 2007年、長岡技術科学大学材料開発工学課程卒業。2009年、同大学大学院材料開発工学専攻修了。同年、ソニーケミカル&インフォメーションデバイス(株)(現 デクセリアルズ(株))入社。磁性シートの開発に従事。その後、2011年より、青色LED用蛍光体の開発に従事。

阿部 守晃 1985年、ソニーマグネトロダクツ(株)入社。HDD用磁気デバイスの開発に従事。その後、液晶プロジェクタ用マイクロレンズ等の光学デバイスの開発に従事し、現在、デクセリアルズ株式会社・コーポレートR&Dにて液晶ディスプレイ用光源の開発に従事。