

半導体励起白色光源のスペクトルシミュレーション技術

Spectral Simulation Method for Solid-State Lighting Devices with Multiple Phosphor Blend

石田 邦夫 布上 真也

■ ISHIDA Kunio

■ NUNOUE Shinya

省エネ・長寿命の照明技術として期待されている、近紫外発光半導体デバイスを用いた白色光源デバイスにおいて、高効率と高演色性を共に実現するには、複数種の蛍光体の塗布及びパッケージングの技術と、出力光のスペクトル設計技術がキーポイントとなる。

今回、微視的な蛍光体モデルを用いた白色光シミュレーション技術を開発し、蛍光体層内部の光強度分布など、実験では求められない量も予測できるようになった。この技術を用いることで、蛍光体パッケージングの最適化が可能となる。

There are high expectations on ultraviolet-based white light-emitting diodes (LEDs) as a lighting technology offering high energy efficiency and long lifetime. In order to realize such devices with both high efficiency and high color rendition, it is essential to establish a technique for coating several phosphors, a packaging technique, and a spectrum design technique for the light output.

Toshiba has developed a new simulation method for designing the luminescence profiles of white LEDs with a multicolor phosphor blend, making it possible to calculate various properties, such as the light intensity distribution inside the phosphor layers, which cannot be observed with conventional experiments. This method allows the phosphor packaging of the white light source to be optimized.

1 まえがき

窒化ガリウム (GaN) 系に代表される半導体デバイスを用いた白色光源は、省エネと省スペース、かつ長寿命といった点において既存の照明機器に対する優位性を持つことから、近年実用化が進みつつある。現在、主に検討されているデバイス構成は、青色発光ダイオード (LED) と黄色蛍光体の組合せによって白色光を得るものである。

東芝は、将来技術として高効率と高演色性の両立が必要とされることを考え、複数種の蛍光体を用いることの有効性に着目している。

このような構成においては、複数の蛍光体をどのような形態で実装するかという、塗布技術の確立が焦点 (しょうび) の課題である。そのために必要な基礎的知見として、使用する蛍光体材料の構成と得られる光出力あるいはスペクトルとの関係を把握しておくことが極めて重要である。しかし、異種の蛍光体を同時に塗布した際には、それらの間での光再吸収に伴う波長変換過程の存在が大きな問題となることが知られている。すなわち、このような過程により、蛍光体混合量と白色光スペクトルの間の関係が非線形的となり、既知の実験的及び経験的な知見やデータだけを元に最適な蛍光体塗布構造を設計することが難しくなる。このことは、例えば用途によって異なる色温度や演色性を実現したいと考えたときに、最適解を得るための統一的な手段が得られないことを示しており、複数種の蛍光体を用いた白色光源の実用化には大きな障害とな

ることが予測される。

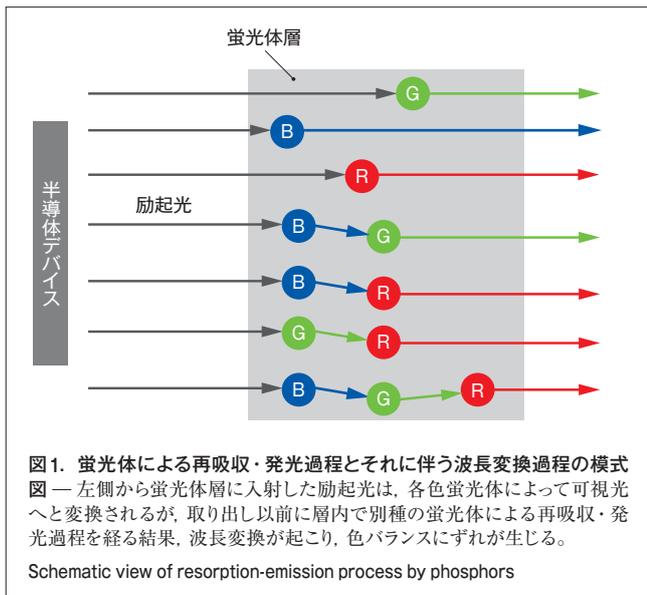
当社はこのような状況を踏まえ、計算機シミュレーションによる蛍光体スペクトル設計支援ツールの開発を進めてきた。その際、異種蛍光体間の再吸収・発光過程を記述するために、希土類イオンからの発光を利用する蛍光体材料の微視的モデルを構築し、それに基づく出力光スペクトルシミュレーション技術を開発した。

以下、この技術の詳細と適用事例について述べる。

2 蛍光体のモデルと計算方法

複数種の蛍光体を用いたデバイス構成を考えたとき、求める出力光スペクトルの設計に困難が伴うことは前述のとおりであるが、その問題点を詳述すると次のとおりになる。

蛍光体からの発光は、固体 (母体材料) 中に導入された希土類イオンの離散準位に起源を持つものであり、希土類イオンによる電子線や紫外線などの吸収とそれに続く可視光の発光という過程が介在して起こる。このとき、一般に発光波長と吸収波長は異なる。これは、光吸収によって蛍光体に取り込まれたエネルギーのうち、発光に寄与するものは一部だけで、残りは熱として逃げためである。このような事情により、各種蛍光体は発光波長よりも短波長側の光を強く吸収することが知られており、このときの吸収光と発光のエネルギー差をストークスシフトと呼ぶ。ストークスシフトの値は材料によっても大きく異なっており、複数種の蛍光体を比較した場合には、発

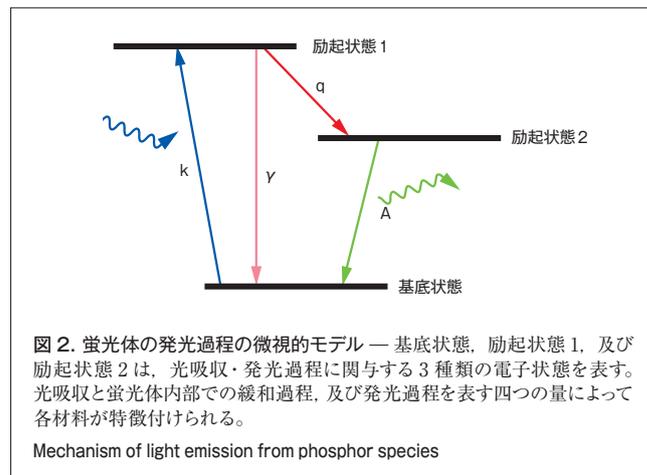


光波長だけでなく吸収波長にも違いがある。

蛍光体層のモデルを図1に示す。典型的な構成においては、蛍光体微粒子（直径が数 μm ～数十 μm ）が樹脂などのマトリックス中に分散された形で塗布される。図中の赤（R）と緑（G）、青（B）の丸は、各発光波長に対応する蛍光体微粒子を示している。図中左側の励起光源から出た励起光は層内で蛍光体に吸収され、各色の光へと変換される。ところが、青などの短波長側の蛍光はGやRといった長波長側の発光を担う蛍光体によって再吸収されてしまい、デバイスから取り出すことができない。また、再吸収された光は蛍光体によって更に長波長の光へと変換されるため、結果として短波長光は減衰し、長波長光が増強される傾向が見られる。このことは同時に、単独の蛍光体からの出力光の単純な重ね合わせが蛍光体層からの出力とはならないこと（非線形性の存在）を意味しており、蛍光体混合量の制御によるスペクトル設計の障害となっている。

このような、異種蛍光体による再吸収と発光による波長変換過程を計算機上でシミュレーションすることによって、蛍光体の構成を最適化しようとするのがこの研究の目的である。

そのために当社は、蛍光体内の電子状態を考慮した微視的材料モデルの検討を行った。光吸収から発光に至る過程をもっとも簡単にモデル化するには、蛍光体の基底状態と2種の励起状態を考える必要がある。これらの状態は通常、希土類イオンの発光を担う電子状態（f電子軌道やd電子軌道）に対応すると考えられる。また、光によって生成された電子励起状態が緩和を経て発光に至る過程は、光吸収・発光過程そのものに要する時間より十分に遅い（ns～ μs 以上）ため、電子状態を含む内部状態や電磁場の干渉効果は考慮する必要がない。したがって、よく知られたレーザ発振のモデルを用いてこの過程を記述することが十分に可能であると考えた。すなわ



ち、図2に示すとおり、各状態間の4種の相互作用によって光吸収から発光に至る過程を記述することができるというのが、この論文で用いている蛍光体材料モデルの前提となる。

各蛍光体を特徴付ける材料パラメータとしては、光吸収係数 k 、発光の双極子強度 A 、材料内での励起状態間緩和時間 q 、及び基底状態への無輻射（ふくしゃ）遷移緩和時間 γ を考えた。そのうえで、各準位（状態）の電子占有数に関するレート方程式を立て、層内における光強度分布に関する微分方程式と連立させたうえで数値的に解を求めた。

このようなシミュレーションを精度よく実行するには、材料パラメータの決定が非常に重要である。最近、いわゆる第一原理計算法と呼ばれる計算手法が、公開プログラムを入手することが容易になってきたこともあって注目を集めている。この手法は、パラメータなしに様々な物性を計算によって求めることができるのが最大の特徴であり、特に昨今は、計算機技術の進歩とあいまって大きな進歩を遂げてきた。しかし、この手法は、励起状態を取り扱うにはまだ不十分あるいは未知の部分が多く、今回問題にしているような光吸収・発光過程の精密計算は困難なのが現状である。そこで、実験的に得られた白色光スペクトルと蛍光体の配合量を元に、材料パラメータを推定することを考えた。それぞれの蛍光体の蛍光スペクトルと吸収スペクトル（励起スペクトルで代用）及び実験的に得られた白色光スペクトルから、Levenberg-Marquardt法と呼ばれる非線形最小二乗法によって、材料パラメータの値を求めている。

3 シミュレーション結果

今回は、試験的に4種類の蛍光体を用いたデバイス構成に対してのシミュレーションを行った。用いた蛍光体は表1に示すとおりである。

どれも、典型的な無機蛍光体としてよく知られたものであり、図3に示されるような蛍光スペクトル及び励起スペクトル

表 1. 今回のシミュレーションに用いた蛍光体種

Phosphor species used for simulation

発光色	蛍光体材料
B	BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu, Mn
BG	(Ba, Ca, Sr) ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂ :Eu
Y	(Sr, Ba) ₂ SiO ₄ :Eu
R	CaAlSiN ₅ :Eu

Ba : バリウム Ca : カルシウム Mg : マグネシウム
 Sr : ストロンチウム Al : アルミニウム P : リン
 O : 酸素 Cl : 塩素 Eu : ユロピウム
 Si : シリコン Mn : マンガン N : 窒素

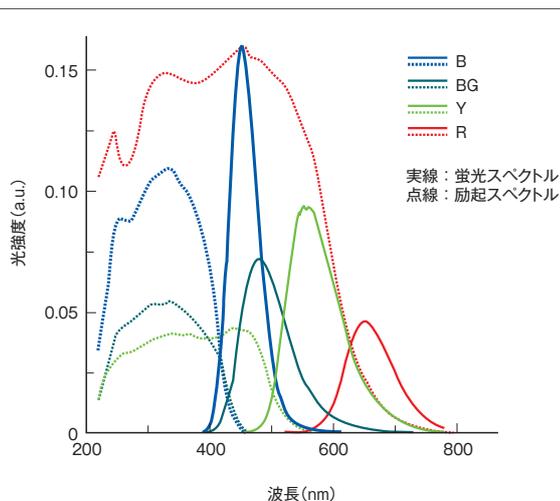


図 3. 各蛍光体の蛍光スペクトル及び励起スペクトル — 実線が蛍光体からの発光強度分布を、点線が蛍光体による吸収強度分布を表しており、近紫外光によってそれぞれの色の光が得られることがわかる。

Photoluminescence spectra (solid lines) and excited luminescence spectra (dotted lines) of phosphors

を示す。図3に示されるとおり、例えばBの蛍光はR及び黄(Y)の吸収帯(励起スペクトル)と重なっており、強い再吸収過程の存在を示唆している。

これらのスペクトルデータを用いて2章で述べたモデルに基づく白色光スペクトルの計算を行った。これを実験値と比較しながら材料パラメータの値を求めている。計算はパソコン上で行っており、数十分程度の時間で計算できる規模である。

なお、表1の蛍光体への希土類イオンの導入量(付活量)が今回の計算では必要な量であるが、一般には仕込み組成がわかっているものの、実際の付活量の絶対値は必ずしも明らかではない。今回は、B、青緑(BG)、Rは1%、Yだけ10%として計算を行った。

こうして得られた材料パラメータの値を元に、励起光照射面からの深さと発光スペクトルの変化を計算した結果を図4に示す。励起光スペクトルが材料内を伝搬するにつれて広帯域化し、それと同時に励起光波長(約400 nm)付近の光強度は

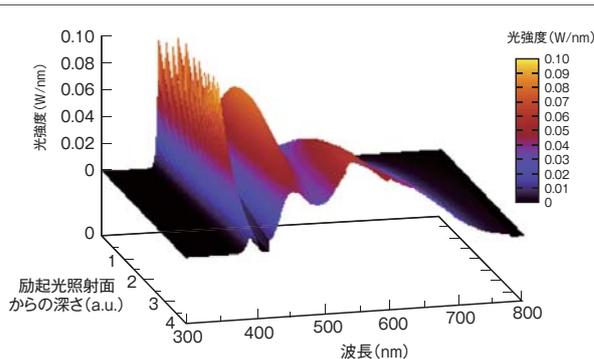


図 4. 蛍光体層の厚さと出力光スペクトルの関係 — 蛍光体層の増大につれて蛍光体による出力光波長の変換が起こり、スペクトルの変化(すなわち色の変化)が進んでいく。

Relationship between thickness of phosphor layer and spectrum of light output

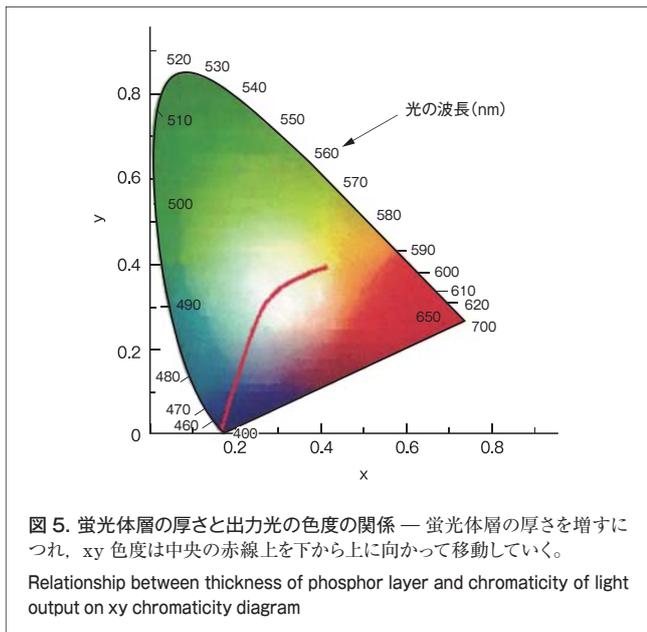
急激に減衰する。一方、可視光領域の強度に関しては、最初に短波長側の発光B(波長450 nm付近)が立ち上がる。しかし、層内を伝搬するにつれて、他の蛍光体による再吸収によって弱まっていくようすがわかる。他方、長波長側のY(波長580 nm付近)とR(同650 nm付近)の発光は、短波長側と大きく異なる挙動を示すことがわかった。すなわち、照射面近くでの発光の立上りはBよりも遅れて現れるが、再吸収・発光過程によって徐々に強まり、最終的にはそれぞれの発光強度は同程度となる。

以上のような性質は、本来は吸収・緩和過程のバランスによって変わってくるため、得られたパラメータの値によっても様相は異なると思われる。しかし、吸収スペクトルの形状から予想される再吸収の効果が波長400~500 nm付近で顕著であることから考えて、実際にこのような挙動を示しながら媒質内の光強度が変化しているという描像は、かなり有力であると考えられる。

このように、実験によって検証することが困難な光強度の空間分布を再現することで、蛍光体の空間分布設計についてのより詳しい知見が得られると考えている。例えば、各種蛍光体を空間的にどのように配置すれば効率の向上などに寄与するかをシミュレーションするためにこの技術を用いると塗布構造の最適化設計へと生かされる。これは一例にすぎないが、このシミュレーション技術の持つ一つの可能性として強調しておきたい。

一方、今回のシミュレーションで得られた出力パワー/入力パワー比は60~70%であった。これは実験値とおおよそ等しい値となっているが、ストークスシフトだけによるエネルギー損失は20~30%程度にとどまるため、再吸収によって蛍光体内に熱として失われるエネルギーが無視できないことを示している。

図4で示された白色光スペクトルの変化は、“色”という観点からはどう評価されるであろうか。CIE (Commission Inter-



national de Ieclairage : 国際照明委員会) 色度図上でスペクトル変化を表現したものを図5に示す。蛍光体層の厚さを増加させるにつれ、図4に示されるスペクトル形状の変化に対応して図5中央の赤線上を下から上へ移動していき、色はBあるいは紫から白色へと徐々に変化していく。このように、出力光スペクトルの変化を色度図上での軌跡として描くことにより、蛍光体塗布量やその方法による色温度変化の見積もり、あるいは演色性や色温度に対する蛍光体塗布量のマージンといった、生産時に必要な情報を得ることができる。このような現象は、再吸収・発光過程を考慮することによって初めて理解できるものであり、今回開発したシミュレーション技術が光源の品質を左右する量の評価に重要な役割を果たす。

新しく開発したシミュレーション技術の有効性をここまで示してきたが、まだ発展途上の部分もある。例えば、今回用いたモデルでは蛍光体は層内に一様に分布していると仮定したが、実際には層内での密度分布や、蛍光体微粒子による光散乱の効果も考える必要がある。後者は特に、光取出し効率というデバイス性能に直接影響する量と関連が深いため、重要な性質である。今回のシミュレーションでは、光散乱の影響が有効

光路長、すなわち層内を光が散乱を繰り返しながら伝搬する距離によって表されるとして、その影響は主に光吸収確率に反映されるとしている。しかし、このようなモデルの有効性や限界について、更に詳細な研究を進め、より現実の系を反映したシミュレーション技術へと発展させていく必要がある。

4 あとがき

半導体デバイスと蛍光体を組み合わせた白色光源デバイスは、照明技術の将来を開く重要な技術である。しかし、高効率で高演色性という二つの長所を同時に持つ発光デバイスの実現には、まだ決定打と言える方法がないのが現状である。当社は、ここで述べた白色光スペクトルの非線形性の解明とそれに基づくスペクトル設計シミュレーション技術の確立が、現在の技術課題を克服して新たな道を開くものと考えており、引き続き技術開発を進めていく。

文献

- (1) Taguchi, T., et al. Present status of white LED lighting technologies in Japan. *Journal of Light and Visual Environment*. 27, 3, 2003, p.131 - 139.
- (2) Sakuma, K., et al. Red-shift of emission wavelength caused by reabsorption mechanism of europium activated α -SiAlON ceramic phosphors. *Journal of Luminescence*. 126, 2, 2007, p.843 - 852.
- (3) Loudon, R. *The quantum theory of light*, 3rd ed. Oxford University Press, 2000, 448p.



石田 邦夫 ISHIDA Kunio, Ph.D.

研究開発センター 電子デバイスラボラトリー 研究主務、理博。材料シミュレーション技術の開発に従事。日本物理学会、American Physical Society 会員。
Electron Device Lab.



布上 真也 NUNOUE Shinya, D.Eng.

研究開発センター 電子デバイスラボラトリー 主任研究員、工博。半導体レーザー、発光ダイオードの研究・開発に従事。応用物理学会会員。
Electron Device Lab.