

# 高効率と高演色性をともに実現できる 白色LED用 緑色サイアロン蛍光体

New Green-Emitting Sialon-Based Phosphor for White LEDs

福田 由美      三石 巖      布上 真也

■ FUKUDA Yumi      ■ MITSUISHI Iwao      ■ NUNOUE Shinya

白色LED（発光ダイオード）は、省エネで長寿命の次世代照明光源として期待されている。白色LEDにはいくつかの発光方式があるが、効率と価格の点で、青色LEDと黄色蛍光体の組合せが携帯電話用の光源などに広く使用されている。しかし、この方式は、色の見え方を決める演色性が不十分で、屋内の一般照明光源では、高効率と高演色性を両立させたLEDの白色光源が求められている。

東芝は、シリコン（Si）、アルミニウム（Al）、酸素（O）、及び窒素（N）の4元素を含有する新たなサイアロン（SiAlON）系材料を母体とし、青色LEDからの光を高効率に緑色光に変換する緑色サイアロン蛍光体を開発した。この蛍光体と青色LED及び赤色蛍光体を組み合わせた白色LEDを試作評価し、高効率と高演色性をともに実現できることを実証した。

White light-emitting diodes (LEDs) are a focus of high expectations as a light source with high energy efficiency and long lifetime. Among several compositions of LEDs, the white LED composed of a blue LED and yellow-emitting phosphor is widely used for mobile phones and so on due to its high efficiency and cost performance. A room light source, on the other hand, must be able to not only offer high efficiency but also high color rendering performance at the same time, and this white LED is insufficient for color rendering.

With this as a background, Toshiba has developed a new green-emitting phosphor with a novel oxynitride host material that can be efficiently excited by a blue light. We have fabricated prototypes of white LEDs using this new green phosphor combined with a blue LED and red phosphor, and confirmed both high luminous efficiency and high color rendering performance.

## 1 まえがき

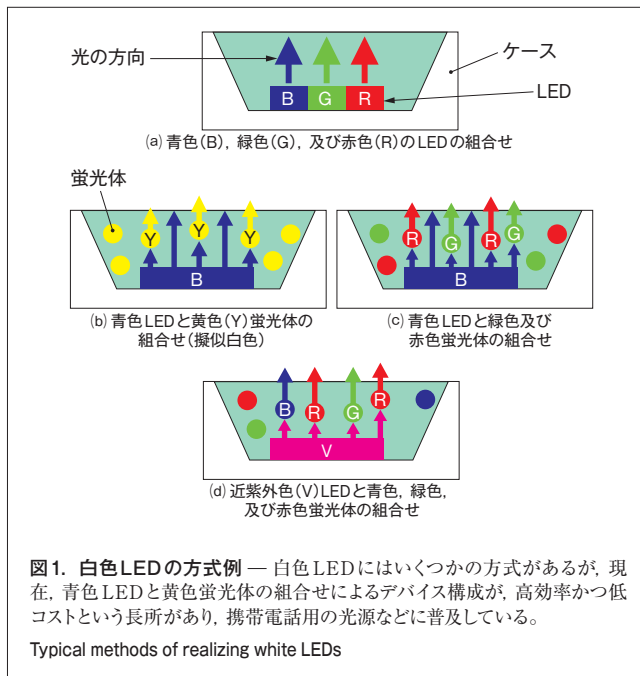
白色LED（発光ダイオード）は省エネ、省スペースかつ長寿命の次世代照明として、近年実用化が進みつつある。白色LEDにはいくつかの方式があるが、現在、主に検討されているデバイス構成は青色LEDと黄色蛍光体の組合せによるものである。この方式は、高効率かつ低コストという長所のため、単価当たりの明るさである光束単価を重視する照明市場では、既に携帯電話用の光源などに普及している。しかし、この方式では色の見え方を決める性質である演色性が不十分であり、特に屋内用の一般照明では、より演色性の高い照明が必要とされつつある。

東芝は、Si、Al、O、Nの4元素を含有する新たなサイアロン（SiAlON）系材料を母体とし、青色LEDからの光を高効率に緑色光に変換する緑色サイアロン蛍光体を開発した。

ここでは、緑色サイアロン蛍光体の詳細、及びその白色LEDへの応用の有用性について述べる。

## 2 白色LEDの方式

白色LEDの代表的な方式として、図1に示すように、(a)青色、緑色、及び赤色LEDの組合せ、(b)青色LEDと黄色蛍光



体の組合せ（擬似白色）、(c)青色LEDと緑色及び赤色蛍光体の組合せ、(d)近紫外色LEDと青色、緑色、及び赤色蛍光体の組合せなどがある。

一般に白色光源では、高効率と高演色性を両立させること

が難しいが、これらを低コストで実現するという観点から、(c)の組合せによる方式が検討されている。従来、蛍光体は紫外光や電子線などの高エネルギーな励起で発光するものがほとんどであったが、前述の青色LEDを励起光源とする白色LEDの要請は、蛍光体材料開発の分野にも、青色光による励起で発光する蛍光体という新たなニーズを生み出した。

そのニーズに応えるため、近年、窒化物や酸窒化物（以下、窒化物系と呼ぶ）を材料とする蛍光体の開発が進んでいる<sup>(1), (4)</sup>。この窒化物系蛍光体は、耐久性が高いうえ、青色光で励起することができるという大きな利点がある。当社は、このような状況を踏まえ、窒化物系材料を中心に新規の青色励起蛍光体を探索してきた<sup>(5)</sup>。

### 3 窒化物系蛍光体の台頭

蛍光体は、無機あるいは有機材料（母体）中に発光をつかさどるイオン（発光中心）を微量添加したものである。白色LEDに用いられる蛍光体のように、発光中心が直接光を吸収してエネルギーの高い電子状態に移る（励起）場合は、吸収できるエネルギーの大きさは、その発光中心が添加された母体の影響を受ける。

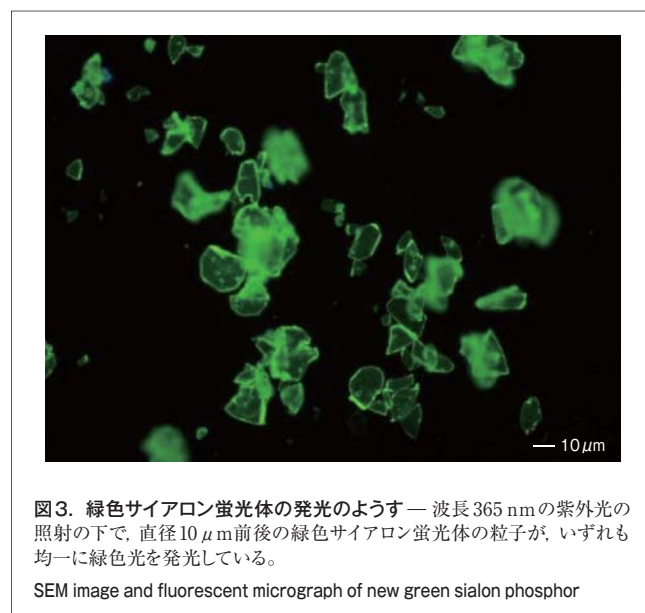
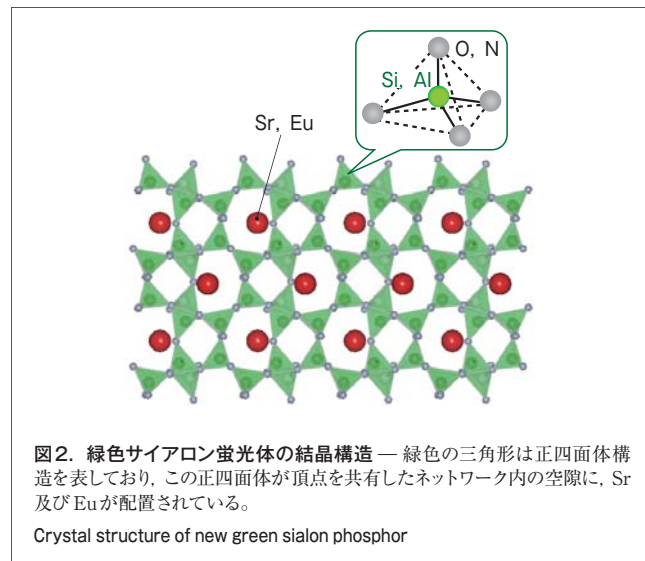
従来の蛍光体のほとんどは酸化物や硫化物を母体としており、励起に高いエネルギーが必要であった。一方、窒化物系蛍光体は窒素が結合に関与するため、発光中心である希土類イオンの励起状態のエネルギー準位が低くなり、長波長で励起できる。更に、蛍光体は周辺温度の上昇や長時間の駆動により、効率が低下する傾向（温度消光）があるが、窒化物系蛍光体の場合、高温安定性や化学的安定性に優れるという窒化物系材料の性質を反映し、高温や長時間駆動での効率低下が小さい。

これらの長所により、主に白色LED用途に窒化物系蛍光体の開発が急速に進み、黄色蛍光体の $\alpha$ サイアロン蛍光体<sup>(1)</sup>や赤色蛍光体のカズン<sup>(2)</sup>などが報告され、一部は既に実用化されている。

既存の青色励起緑色蛍光体としては、シリケート系<sup>(6)</sup>が高効率であるが、温度消光が著しい。また、サイアロン系を母体とする緑色蛍光体として $\beta$ サイアロン蛍光体など<sup>(3), (4)</sup>が報告されているが、効率が不十分という問題がある。

### 4 新規緑色サイアロン蛍光体とその特性

今回、開発した緑色蛍光体は、ストロンチウム (Sr), Si, Al, O, 及び N を主成分とする母体に、発光中心のイオンであるユーロピウム (Eu) を添加したものである。Si, Al, O, N の4元素を含有する材料を、4元素の元素記号をつなげて一般に“サイアロン (SiAlON)” と称する。



この蛍光体の母体である $\text{Sr}_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ の結晶構造を図2に模式的に示す。図中の三角形は、中心にSi若しくはAl、頂点にO若しくはNが配された正四面体構造を示している。多くの窒化物系材料は、このような正四面体が頂点を共有しながら連結して形成される、3次元ネットワーク構造を持つ。窒化物系蛍光体で優れた温度特性が得られる原因として、原子間の共有結合性が高く、3次元ネットワークが堅固なことが挙げられる。Srはこれらのネットワーク構造内のかご状の空隙（くうげき）に配置されており、EuはこのSrの一部に置換されている。

この蛍光体は、酸化物及び窒化物原料の所定量を秤量（ひょうりょう）して混合した後に、1,600~2,000 $^{\circ}$ Cで数時間焼成して得られる。焼成後の緑色サイアロン蛍光体を365 nmの紫外線で照射した蛍光顕微鏡像を図3に示す。直径10 $\mu$ m

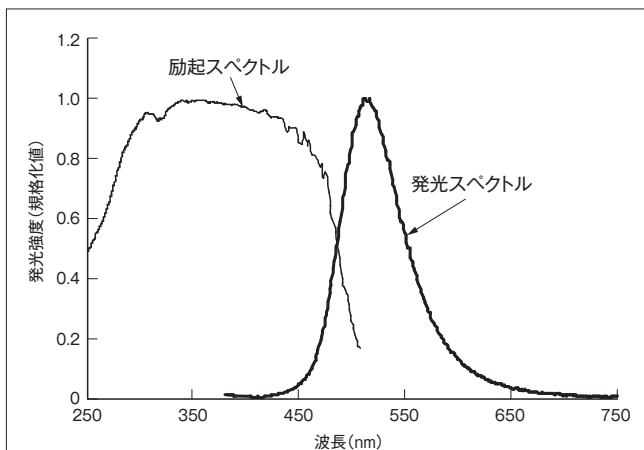


図4. 緑色サイアロン蛍光体の発光スペクトル及び励起スペクトル — 発光スペクトルでは520 nm近傍にピーク波長があり、半値幅は66 nmと比較的狭い。また、青色から紫外領域まで広範な励起帯が見られ、ピーク波長460 nm近傍の青色光でも高効率の緑色発光が得られる。  
Emission spectrum and excitation spectrum of new green sialon phosphor

前後の粒子が、いずれも均一に緑色光を発光している。

合成した緑色サイアロン蛍光体の、蛍光分光光度計を用いて測定した発光スペクトルと励起スペクトルを図4に示す。発光スペクトルは、励起光の波長を460 nmとして測定した。発光スペクトルでは520 nm近傍にピーク波長があり、半値幅が66 nmと比較的狭い。この発光スペクトル形状は、液晶ディスプレイ (LCD) パネルに用いられるカラーフィルタの透過率スペクトルとのマッチングがよく、この蛍光体をLCDのバックライト用白色LEDに適用した場合、純度が高くかつ明るい青・緑・赤色を得ることができる。これはすなわち、色鮮やかな画像が低電力で得られることを意味する。

励起スペクトルは、励起光の波長に対して520 nmの発光が得られた発光強度を示したものである。青色から紫外領域まで広範な励起帯が見られ、ピーク波長460 nm近傍の青色光でも高効率の緑色発光が得られる。

蛍光体の効率は、励起光を吸収する効率 (吸収率)、吸収した励起光を蛍光に変換する効率 (内部量子効率)、及びそれらの積である励起光を蛍光に変換する効率 (外部量子効率) の三種で表され、実用上は外部量子効率の値が重要である。開発した緑色サイアロン蛍光体を460 nmの青色光で励起した場合、吸収率89%、内部量子効率75%のときに外部量子効率の最高値67%が得られている。これは、既存の青色励起緑色蛍光体の中で、外部量子効率約70%のシリケート系に次ぐ値である。

前述したように、蛍光体には概して温度消光が見られる。しかし今後、白色LEDの高パワー化や、LCDのバックライトのように筐体 (きょうたい) 内に熱がこもることにより、デバイスの温度上昇が不可避になると予想され、温度消光の少ない蛍光体が求められている。

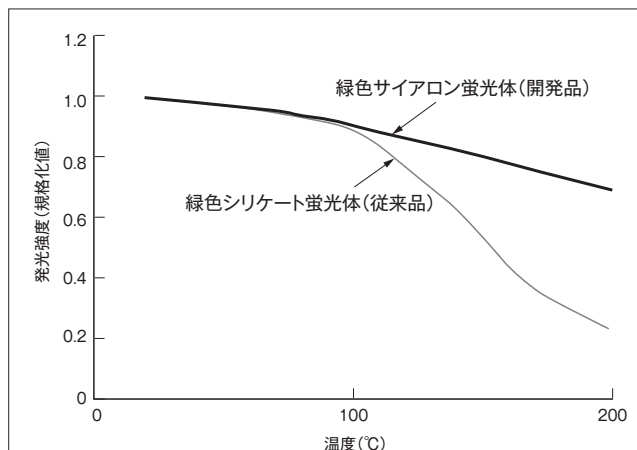


図5. 緑色サイアロン蛍光体の温度特性 — サイアロン蛍光体は、従来品のシリケート蛍光体に比べ高温での効率低下が小さく、100℃以上では、これまでに知られている青色励起緑色蛍光体の中でもっとも効率高い。  
Temperature dependence of emission intensity of new green sialon phosphor

今回開発した緑色サイアロン蛍光体の発光強度の温度依存性を、従来品の緑色シリケート蛍光体と比較して図5に示す。縦軸の発光強度は、室温における発光強度で規格化した値である。従来品のシリケート系は、室温での発光効率は開発品をやや上回っているが、100℃以上で急激に効率が低下する。これに対し、緑色サイアロン蛍光体は高温での効率低下が小さく、100℃以上では、これまでに知られている青色励起緑色蛍光体の中でもっとも高効率である。

## 5 新規緑色サイアロン蛍光体を用いた白色LED

開発した緑色サイアロン蛍光体と青色LED及び赤色蛍光体を組み合わせて、白色LEDを作製した。赤色蛍光体にはシリケート系を用い、これら蛍光体を分散させた透明樹脂を

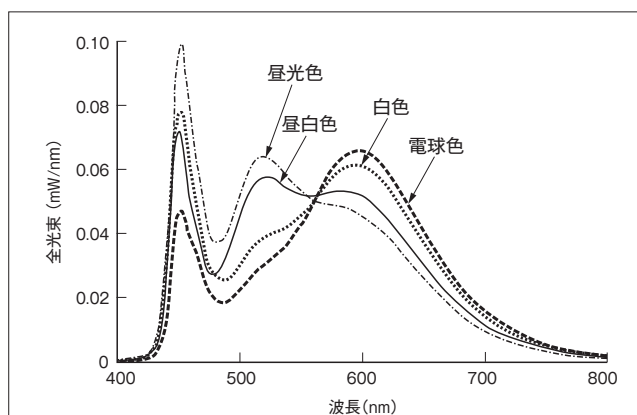


図6. 試作した白色LEDの発光スペクトル — 塗布する蛍光体の配合を調整することで、電球色から昼光色まで様々な色味の白色LEDが得られる。  
Emission spectra of fabricated white LEDs

表1. 試作した白色LEDの特性

Optical characteristics of fabricated white LEDs

白色光源色	色温度 (K)	光源効率 (lm/W)	平均演色評価数 Ra
電球色	3,230	56	82
白色	4,100	57	88
昼白色	5,300	62	87
昼光色	6,450	61	87

ディスプレイで適量に塗布し、青色LEDを被覆した。

得られた白色LEDの発光スペクトルと発光特性を、それぞれ図6、表1に示す。図6の発光スペクトル中の460 nm近傍、520 nm近傍、及び600 nm近傍のピークが各々、青色LED、緑色サイアロン蛍光体、及び赤色シリケート蛍光体からの発光である。白色光源色は、JIS規格により色度範囲に応じて昼光色、昼白色、白色、温白色、及び電球色に分類されている。塗布する蛍光体の配合を調整することで、電球色から昼光色にわたる様々な色味の白色LEDが得られた。

白色LEDの消費電力に対する光束を表す発光効率は56～62 lm/W、演色性を示す平均演色評価数Raは82～88といずれも高い値を示した。この発光効率は、緑色蛍光体にβサイアロン蛍光体を用いて報告されている、高演色型白色LED(発光効率25～32 lm/W, Ra 82～88)<sup>(7)</sup>のその約2倍である。また、高演色型(三波長型)蛍光灯の発光効率50～100 lm/Wに迫るものであり、現在LCDのバックライトの主流である冷陰極蛍光管の50 lm/Wを上回る。以上から、今回開発した緑色サイアロン蛍光体は、白色LEDの高効率化と高演色化に有用である。

## 6 あとがき

外部量子効率67%と高効率かつ温度特性の良好な緑色サイアロン蛍光体を開発した。また、この蛍光体を用いることで、発光効率62 lm/W, Ra 87の昼白色をはじめとし、従来報告されている高演色型白色LEDの発光効率を大きく上回る、高効率で高演色な白色LEDが得られた。これらの結果から、この緑色蛍光体が一般照明用白色LEDに有用であることを実証した。

今後は、この緑色サイアロン蛍光体を更に高効率化するとともに、温度消光の少ない赤色蛍光体についても開発していく。また、これらの蛍光体を用いた白色LEDに関し、一般照明用途だけでなく、LCDのバックライト用途に向けて高性能化を図っていく。

## 文献

- (1) Xie, R.-J., et al. Preparation and luminescence spectra of calcium- and rare-earth (R=Eu, Tb, and Pr)-codoped  $\alpha$ -SiAlON ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **85**, 5, 2002, p.1229-1234.
- (2) Uheda, K., et al. Luminescence properties of a red phosphor,  $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$ , for white light-emitting diodes. *Electrochem. Solid State Lett.* **9**, 4, 2006, p.H22-H25.
- (3) Hirosaki, N., et al. Characterization and properties of green-emitting  $\beta$ -SiAlON:Eu<sup>2+</sup> powder phosphors for white light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 2005, p.211905-211907.
- (4) Uheda, K., et al. "Synthesis and characterization of new green phosphor for white LED". Proc. 14<sup>th</sup> Int. Display Workshops. The Institute of Image Information and Television Engineers and The Society for Information Display. Sapporo, Japan. 2007-12, p.899-902.
- (5) Fukuda, Y., et al. "Luminescence properties of Eu<sup>2+</sup>-doped green-emitting Sr-sialon phosphor and its application to white light-emitting diodes". *Appl. Phys. Express.* **2**, 1, 2008, p.012401-1-012401-3.
- (6) Barry, T. L. Fluorescence of Eu<sup>2+</sup>-activated phases in binary alkaline earth orthosilicate systems. *J. Electrochem. Soc.* **115**, 1968, p.1181-1184.
- (7) Sakuma, K., et al. "High brightness warm-white LED lamps using Ca- $\alpha$ -SiAlON phosphors". Proc. 12<sup>th</sup> Int. Display Workshops. The Institute of Image Information and Television Engineers and The Society for Information Display. Takamatsu, Japan. 2005-12, p.1589-1592.



福田 由美 FUKUDA Yumi

研究開発センター 電子デバイスラボラトリー研究主務。蛍光体材料及びパッケージ技術の研究・開発に従事。応用物理学会、蛍光体同学会会員。

Electron Devices Lab.



三石 巖 MITSUISHI Iwao, D.Eng.

研究開発センター 電子デバイスラボラトリー研究主務、工博。蛍光体材料及びパッケージ技術の研究・開発に従事。応用物理学会、蛍光体同学会、電気化学会、日本化学会会員。

Electron Devices 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研究主幹、工博。半導体レーザー及び発光ダイオードの研究・開発に従事。応用物理学会、表面科学会、日本金属学会会員。

Electron Devices Lab.