

# 白色LEDの多様化を支える 高効率、高演色性、及び高信頼性蛍光体

Phosphors with High Efficiency, High Color Rendering, and High Reliability for Various White LED Applications

竹村 博文

■ TAKEMURA Hirofumi

白色LED（発光ダイオード）は、従来型光源に対し省電力、高効率、及び長寿命という特長を持ち、近年、液晶テレビ（TV）や、スマートフォン、タブレット型端末などのバックライトとして急速に市場が拡大しており、一般照明用光源の白色LED電球なども立ち上がり始めている。白色LEDにはいろいろな方式があり、青色LEDと黄色蛍光体の組合せで白色発光させるものが主流となっているが、用途に応じた色品位の向上のため、緑色及び赤色蛍光体を使用したものもある。白色LED市場の拡大に伴い、様々な要求特性に対応した蛍光体のきめ細かなラインアップが求められている。

東芝マテリアル(株)は、高効率、高演色性、及び高信頼性という要求項目を満足する白色LED用蛍光体を開発し商品化している。

In recent years, there has been rapid growth in the market for white light-emitting diodes (LEDs) featuring higher energy-saving performance, higher efficiency, and longer lifetime compared with conventional light sources, for use as illumination light sources as well as backlights for liquid crystal display (LCD) televisions, smartphones, and tablet PCs. Among the various types of white LEDs, while the type composed of a blue LED and yellow-emitting phosphors is the mainstream, those incorporating green-emitting and/or red-emitting phosphors are also used for improvement of color quality depending on the intended application. With the expansion of the market for white LEDs, a range of fluorescent substances corresponding to various demand characteristics is also required.

In response to the market demand, Toshiba Materials Co., Ltd. has developed various phosphors with high efficiency, high color rendering, high reliability, and low cost appropriate for white LED applications.

## 1 まえがき

近年、液晶TVや、スマートフォン、タブレット型端末などの薄型ディスプレイ市場が急激に拡大している。これに伴い、これらのディスプレイのバックライト光源は、冷陰極型蛍光ランプのような従来型光源から、省電力、高効率、及び長寿命という特長を持つ白色LED（発光ダイオード）光源に置き換わってきている。また、一般照明用光源としても、白色LEDを使用したLED電球なども普及し始めてきた。白色LED市場の拡大と用途の多様化により、白色LEDに使用される蛍光体にも様々な特性が要求されるようになってきている。

東芝マテリアル(株)は、ブラウン管TVや蛍光ランプの商品化当初から、蛍光体の開発と製造に携わってきた長い歴史があり、各種の材料技術と量産製造技術の蓄積がある。時代とともに蛍光体を使用する製品は大きく変化しているが、急成長している白色LED向けに各種蛍光体材料を開発し、要求特性に対応したきめ細かなラインアップを図っている。

ここでは、白色LED用蛍光体の種類、要求特性、及び開発した蛍光体の特長などについて述べる。

表1. 代表的な白色LEDの発光方式

Typical methods of realizing white LEDs

方式	青色励起方式	3波長方式
白色生成の原理	<p>青色LED 青 Y(GR) 蛍光体層 B+Y(GR) 蛍光体*により白色生成</p>	<p>近紫外LED 青紫 BGR 蛍光体層 青色(B), 緑色(G), 及び赤色(R) 蛍光体により白色生成</p>
発光スペクトル(バックライト用)	<p>発光強度(a.u.) 波長(nm)</p>	<p>発光強度(a.u.) 波長(nm)</p>

a.u.: 任意単位

\*青色LEDと黄色(Y) 蛍光体の組合せ、又は青色LEDと黄色、緑色及び赤色蛍光体の組合せ

## 2 白色LEDの発光方式と蛍光体の種類

白色LEDの発光には多様な方式があるが、現在主流となっているのは、青色LEDと黄色蛍光体を組み合わせて、白色を

発光させる方式である。しかしこの方式では、バックライト用としての色再現性や、照明用光源としての演色性といった色に関わる特性が十分でなく、緑色及び赤色蛍光体を加えることで色品位を高める方式もある。また、更に高い色品位を実現するために、近紫外LEDを使用して、青色、緑色、及び赤色といった3波長の蛍光体との組合せで白色発光させる方式も開発されている(表1)。

蛍光体の発光特性は、構成している母体結晶組成と発光中心イオンの組合せで決まる。蛍光体の励起光源であるLEDチップの波長と用途に応じた発光スペクトルの設計により、最適な蛍光体を選択することになる。当社で商品化済み、あるいは開発中の蛍光体を表2に示す。

**表2. 各種白色LED用蛍光体**  
Typical phosphors for white LEDs

発光色	蛍光体	励起光源	
		青色励起	近紫外励起
青色	$\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}$	—	○
青色	$(\text{Sr},\text{Ba},\text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}$	—	○
緑色	$(\text{Ba},\text{Sr},\text{Mg})_2\text{SiO}_4:\text{Eu},\text{Mn}$	○	○
緑色	$\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$	○	○
緑色	$3(\text{Ba},\text{Mg})\text{O}\cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu},\text{Mn}$	—	○
黄色	$(\text{Ba},\text{Sr},\text{Mg})_2\text{SiO}_4:\text{Eu},\text{Mn}$	○	○
赤色	$\text{Sr}_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}:\text{Eu}$	○	○
赤色	$\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$	—	○

Sr : ストロンチウム      Ba : バリウム      Al : アルミニウム  
 P : リン                      Ca : カルシウム      N : 窒素  
 O : 酸素                      Mg : マグネシウム      La : ランタン  
 Cl : 塩素                      Mn : マンガン          S : 硫黄  
 Eu : ユーロピウム          Si : ケイ素

### 3 蛍光体に対する要求項目

白色LED用蛍光体に要求される特性など主な要求項目は次のとおりである。

- (1) 発光効率      吸収率, 内部量子効率, 及び外部量子効率
- (2) 発光色          ピーク波長, 半値幅, 及びスペクトル形状
- (3) 信頼性          低温, 常温, 高温, 及び高温高湿の条件下
- (4) 粉体特性          粒径, 粒度分布, 及び分散性
- (5) 温度特性          温度消光
- (6) 演色性          緑色, 黄色, 及び赤色の波長組合せ

一般に、これらの項目を全て満足するような蛍光体は存在しないため、用途によって重視する特性項目に対応した蛍光体を選択することになる。また、蛍光体によっては、発光スペクトルが可変なものがあり、用途に対応した最適なスペクトル設計ができる。蛍光体は数 $\mu\text{m}$ から20 $\mu\text{m}$ 程度の無機化合物の結晶粒子であるため、発光特性以外にも、LED製造プロセスに適合した粉体特性も要求される。

### 4 代表的な白色LED用蛍光体の特長

当社が商品化済み及び開発中の代表的な蛍光体について、それらの特長を中心に以下に述べる。

#### 4.1 TEOS蛍光体(シリケート系蛍光体)

“TEOS (Toshiba Materials Europium Activated Orthosilicate) 蛍光体” は、 $(\text{Ba},\text{Sr},\text{Mg})_2\text{SiO}_4:\text{Eu},\text{Mn}$ で表される当社独自の $\text{Eu}^{2+}$ 及び $\text{Mn}^{2+}$ 付活オルソシリケート蛍光体である。この蛍光体は、紫外から青色領域の励起光で発光する。450 nmの青色光で励起したときの発光スペクトルを図1に示す。蛍光体組成比を変えることにより、発光ピーク波長を520~570 nmの範囲で変更できる。

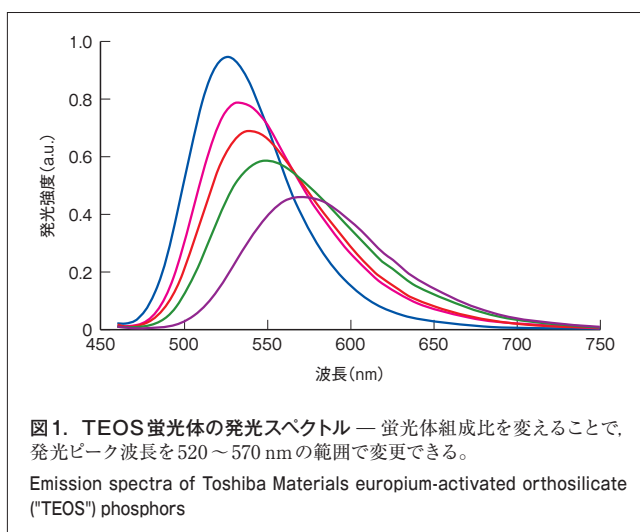
一般に、オルソシリケート蛍光体は、発光効率は高いが高温高湿条件下での信頼性が劣ると言われている。そこでTEOS蛍光体では、蛍光体と大気中の水分との反応性を抑制するため、水分との反応性が低い蛍光体結晶の合成技術、及び防湿被膜処理技術を開発した。図2に示すような緻密な防湿被膜処理により、高温高湿条件下でも高い信頼性を実現している(図3)。

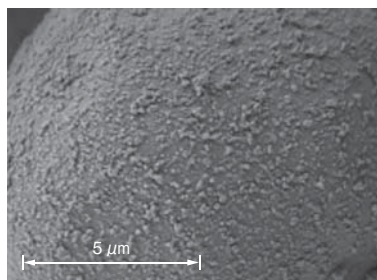
前述のように、TEOS蛍光体はその高い発光効率と高信頼性により、液晶TVや小型モニタのバックライトや照明用の光源などに幅広く使用されている。

#### 4.2 Srサイアロン蛍光体(窒化物系蛍光体)

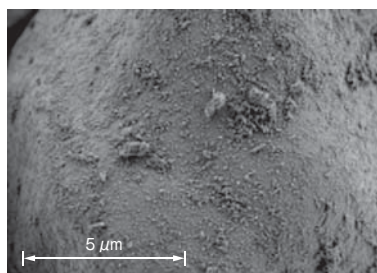
液晶TV用バックライト光源の高輝度化やLEDの個数減による低コスト化を目的として、白色LEDは高出力化の方向にある。また、今後の大きな伸張が期待される照明用途においても同様に、高出力化に伴うLEDの発熱量増加が予想されている。このため、白色LEDの温度は今まで以上に高くなる方向であり、これに対応した温度特性に優れた信頼性の高い蛍光体が求められている。

蛍光体の輝度は、蛍光体が置かれている温度の上昇とともに





(a) 改善品



(b) 従来品

図2. TEOS蛍光体のSEM写真 — 改善品は緻密な防湿被膜を形成している。

Scanning electron microscope (SEM) photographs of TEOS phosphors

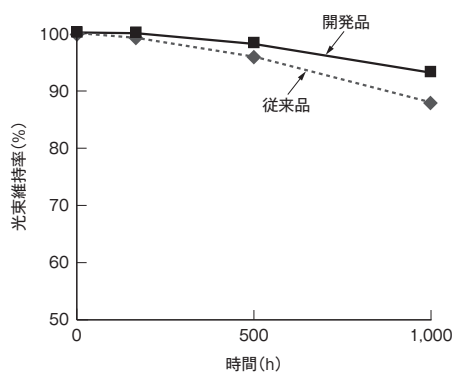


図3. TEOS蛍光体の高温高湿条件下での信頼性評価 — 防湿被膜処理をした改善品は高温高湿条件下での信頼性が向上している。

Reliability data of TEOS phosphors in high-temperature and high-humidity environment

に低下することが一般に知られており、この現象を温度消光という。温度消光の少ない蛍光体として、従来セラミックス材料として知られていた窒化物系の結晶を母体とした蛍光体が注目されている。

東芝は、窒化物系蛍光体としてSrサイアロン (SiAlON) 蛍光体を新たに開発した<sup>(1), (2)</sup>。この蛍光体は、独自の結晶構造を持つ窒化物系蛍光体で、紫外から青色領域の励起光により高効率で発光する。当社は今回、緑色及び赤色発光のSrサイアロン蛍光体の量産製造技術を確認した。Srサイアロン蛍光体の発光スペクトルを図4に示す。発光ピーク波長は、緑

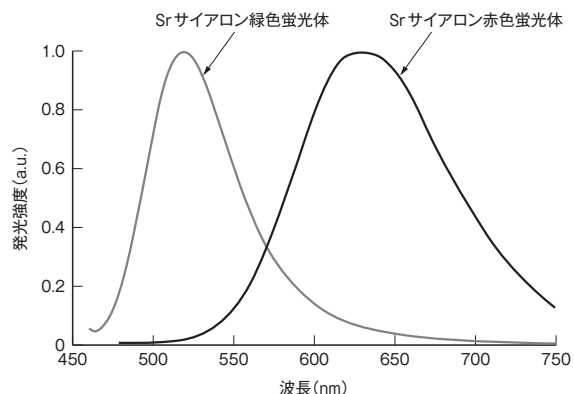
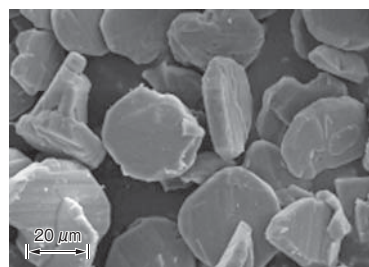
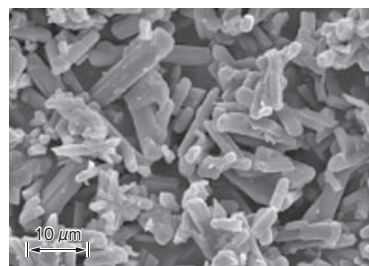


図4. Srサイアロン蛍光体の発光スペクトル — 発光ピーク波長は、緑色蛍光体の場合には515～525 nm、赤色蛍光体の場合には620～645 nmの範囲で変更でき、用途に応じて発光波長を選択できる。

Emission spectra of strontium-containing SiAlON (Sr-sialon) phosphors



(a) Srサイアロン緑色蛍光体



(b) Srサイアロン赤色蛍光体

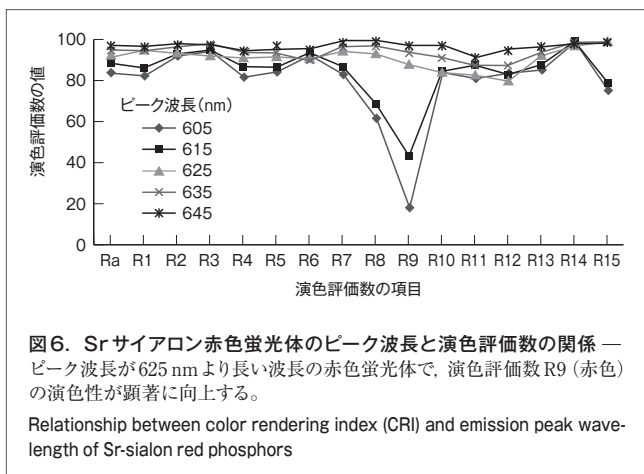
図5. Srサイアロン蛍光体のSEM写真 — 蛍光体の粒径が10～20 μmの均一な粒子を合成する製造プロセスの確立により、発光効率が70%程度の高効率な発光特性を達成した。

SEM photographs of Sr-sialon phosphors

色蛍光体の場合には515～525 nm、赤色蛍光体の場合には620～645 nmの範囲で変更できる。これにより、LEDの設計の自由度が高まり、用途に応じて発光波長を選択できるようになった。

また、量産製造した蛍光体の粒子形状を図5に示す。SEM (走査型電子顕微鏡) 写真からわかるように、粒径が10～20 μmの均一な粒子を合成する製造プロセスの確立により、発光効率が70%程度の高効率な発光特性を達成した。

このように、高効率で、用途に応じて発光ピーク波長を変更

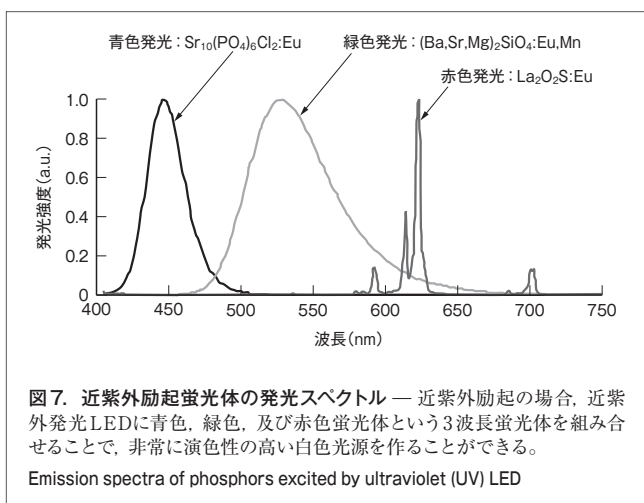


できるSrサイアロン蛍光体は、その特長を生かしたバックライトや照明用の光源などへの応用が期待されている。Srサイアロン赤色蛍光体を電球色の照明用LEDに適用した場合の演色評価数<sup>(注1)</sup>と赤色蛍光体のピーク波長との関係を図6に示す。ピーク波長が625 nm以上については、赤の演色性(R9)が大きく向上することがわかる。

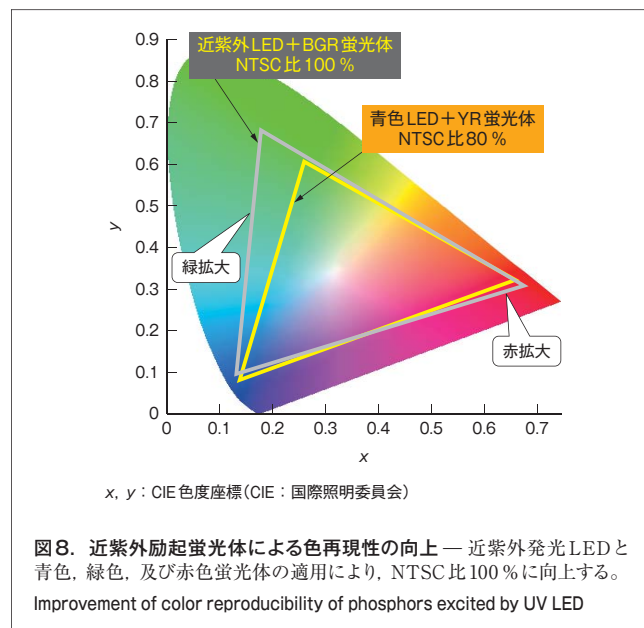
### 4.3 近紫外励起蛍光体

青色励起する場合の青色LED + 黄色蛍光体の擬似白色に比べて、近紫外励起する場合は、近紫外発光LED + 青色蛍光体 + 緑色蛍光体 + 赤色蛍光体という3波長蛍光体の組合せで、非常に演色性の高い白色光源を作ることができる。代表的な近紫外励起用蛍光体の発光スペクトル(400 nm励起)を図7に示す。

また、TVバックライトにこの近紫外励起蛍光体を適用して色再現性を向上させた結果を図8に示す。NTSC (National Television System Committee) 比100%という非常に高い色再現性を作り出すことができた。



(注1) 15種の色(R1~R15)に対して演色性を評価する指数で、基準値は100。Ra(平均演色数)はR1~R8の演色評価数の平均値。



## 5 あとがき

白色LEDを使用した光源は多種多様化しており、また光源の技術革新も非常に早いスピードで進んでいる。蛍光体に対しても、それに対応できる高性能化が求められており、今後も当社は、顧客満足度の高い特長のある白色LED用蛍光体の商品化を進めていく。

## 文献

- 1) 福田由美 他. 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. 東芝レビュー. 64, 4, 2009, p.60 - 63.
- 2) 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. Applied Physics Express. 2, 1, 2009, p.012401-1 - 012401-3.



竹村 博文 TAKEMURA Hirofumi

東芝マテリアル(株) 開発・技術部 開発担当グループ長。  
蛍光体材料の開発・設計に従事。  
Toshiba Materials Co., LTD.