

LED 用蛍光体

(2007年～現在)

Key-words：蛍光体、
変換効率、温度特性、
耐久性

ノーベル賞を受賞した青色LEDが工業化された以降、青色LEDチップと緑色、黄色、赤色蛍光体粉末との組み合わせにより白色光を表現できる白色LED素子が広く普及した。従来の蛍光ランプ用蛍光体では青色LEDから放出される青色光を吸収し他の可視光である緑・黄・赤色光へ変換することは困難であったが、近年、青色光から緑・黄・赤色光へと高効率で変換可能な蛍光体が開発・実用化された。LEDを使用する光源は、従来の蛍光ランプなどの光源に比べ小型化が可能で、エネルギー変換効率が高い特徴が活かされ、一般LED照明のみならず、TV、モニター、スマートフォンなどのディスプレイ用途の光源、さらに車載光源にも実用化され、省エネルギー商品として普及が進められてきた。本稿では、今後も社会への普及と進化が進むLED用蛍光体について紹介する。

1. 製品適用分野

LED照明、液晶TV・モニター・スマートフォンなどのディスプレイ

2. 適用分野の背景

従来の蛍光体は、電子線(5～30 KeV)、真空紫外線(波長147 nm, 8.4 eV)、紫外線(波長250～400 nm, 3.1～5.0 eV)を吸収することで、ダウンコンバージョン^{注1)}により長波長(低エネルギー)である青色(波長450 nm, 2.7 eV)、緑色(波長530 nm, 2.3 eV)、赤色(波長620 nm, 2 eV)で発光し、ブラウン管、蛍光ランプ、プラズマディスプレイ(PDP)に用いられてきた。一方、2014年にノーベル賞を受賞した青色LEDが実用化される際に、従来の蛍光体には青色LEDから放出される青色光を吸収し、より長波長(低いエネルギー)で発光する材料が少なかった。このため、青色光を吸収し、より長波長に変換する青色励起蛍光体に関する研究開発が積極的に行われ、緑色¹⁾、黄色²⁾、赤色³⁾蛍光体がそれぞれ開発され実用化されてきた。

注1 高いエネルギーからストークスシフトを経て低いエネルギーの光に変換する。

注2 吸収スペクトルと異なり、発光への寄与度合を波長ごとに調べて得るスペクトル。

3. セラミックスの特徴

LED用蛍光体は、LEDチップからの青色光を吸収し、それぞれ緑色、黄色、赤色で発光する機能性の他に、数μmから数十μmの範囲の粒度分布を持つ粉末である。図1に青色LEDとLED用蛍光体の一般的な構成を示す。LED用蛍光体と透明なシリコーン樹脂を混合してLEDパッケージ化する際に、必要な青色変換能力、均質な分散、工業的なハンドリングのしやすさを確保する必要がある。従来の蛍光体の粒径は数μmまたは1μm以下であったが、LEDチップから放出される青色光量が桁違いに多く、その青色を効率高く吸収して変換するためにLED用蛍光体の粒径が一桁大きくなっている。

4. 製品

LED用蛍光体のうち、一般式 $(\text{Si,Al})_6(\text{N}_2\text{O})_8:\text{Eu}^{2+}$ で表される緑色蛍光体、一般式 $(\text{La,Y})_3\text{Si}_5\text{N}_{11}:\text{Ce}^{3+}$ で表される黄色蛍光体、一般式 $(\text{Sr,Ca})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ で表される赤色蛍光体の励起^{注2)}・発光スペクトルを図2-4に示す。使用目的に応じて発光波長を調

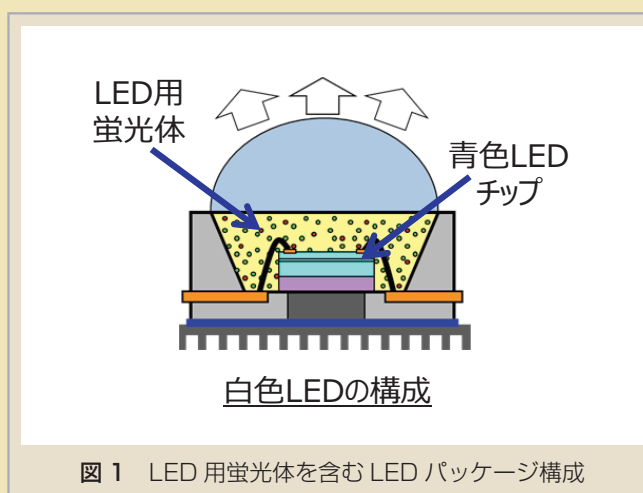


図1 LED用蛍光体を含むLEDパッケージ構成

整し、LEDチップからの発光（波長 450 nm）を強く吸収でき、またLEDチップからの発光波長が少しずれたとしても吸収能力が大きく変化しない材料が製品化されている。

5. 製法

LED用蛍光体は、それぞれ目的とする組成になるように、酸化物、窒化物、金属、合金などの粉末原料を混合し、電気炉内で焼成する固相反応により製造される。目的に応じて、固相反応を促進するための助剤を原料に加えたり、焼成雰囲気 N_2 や N_2/H_2 混合ガスを使用したり、圧力を加えたりすることがある。電気炉で焼成された後、必要としない成分を取り除くための洗浄工程、目的の粒度分布を得るための分散および分級工程、検査工程を経て製品となる。

6. 製品性能・スペック

LED用蛍光体の製品性能としては、発光の性能を示す発光波長、明るさ、変換効率に加えて、粒度分布、耐久性試験や温度特性などの性能も重要になる。LED用蛍光体の耐久性試験方法は複数あるが、一般的な使用環境である室温より厳しい条件、例えば $85^\circ\text{C}/85\% \text{RH}$ （温度 85°C において飽和濃度の85%に相当する湿度）の環境下でLEDを点灯させ続け、時間経過に対して明るさ、色度の変化を調べる加速試験を行うことで確認される。

7. 現在・将来展望

家庭、オフィス用の一般照明やディスプレイに広く使われているLED用蛍光体を含むLED製品は、LED製品が上市された当初は、シリコンやエポキシなど光学樹脂中にLED用蛍光体粉末を分散させた砲弾型パッケージであった。LED製品の普及が進むにつれ、用途や使用するパワーに応じて、樹脂製のシート状に加工されたものや低融点ガラス内に分散されたもの（PIG, Phosphor in Glass）に進化している。

LED用蛍光体を含むLED製品は、小型で変換効率が高く省エネルギーである特徴を持ち、カーボンニュートラルの市場の動きにも合致しており、パワーを必要とする車載の外部照明（ヘッドライト）に蛍光体粉末を焼結した焼結体が使われ始めるなど、LED製品の用途拡大と共にLED用蛍光体の使われ方や用途も拡大していくことが期待されている。

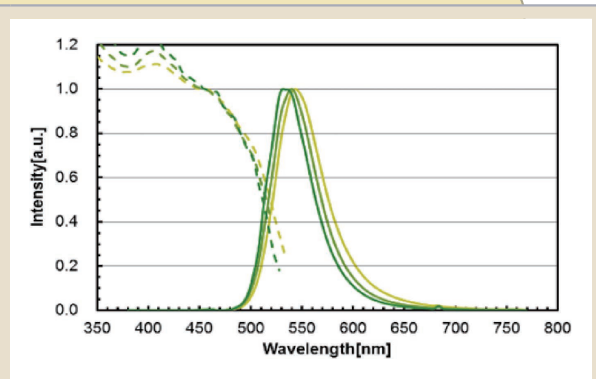


図2 LED用緑色蛍光体の励起・発光スペクトル

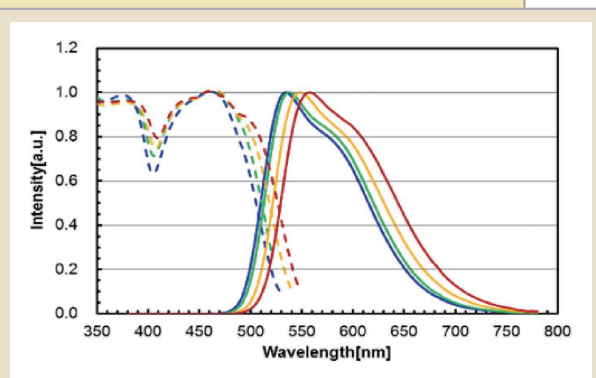


図3 LED用黄色蛍光体の励起・発光スペクトル

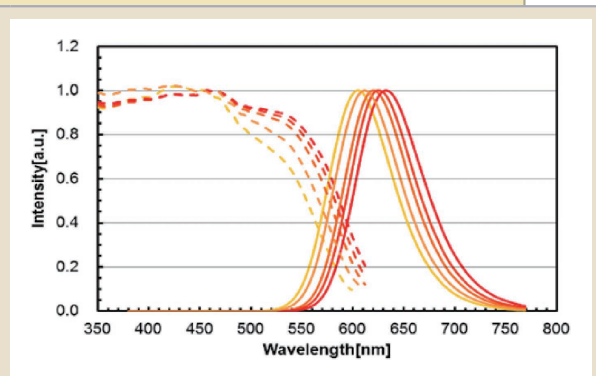


図4 LED用赤色蛍光体の励起・発光スペクトル

参考文献・資料

- 1) N. Hirosaki, R.-J. Xie, K. Kimoto, T. Sekiguchi, Y. Yamamoto, T. Suehiro and M. Mitomo, Appl. Phys. Lett., **86**, 211905 (2005).
- 2) T. Seto, N. Kijima and N. Hirosaki, ECS Trans., **25**[9], 247-252 (2009).
- 3) K. Uheda, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, A. Naito, T. Nakajima and H. Yamamoto, ECS Solid State Lett., **9**[4], H22-H25 (2006).

【連絡先】 洪 炳哲（ほん びんちよる）
三菱ケミカル株式会社 ディスプレイマテリアルズ事業部 フォスファー技術グループ
〒250-0862 神奈川県小田原市成田 1060