

# 白色 LED 用 $\text{Eu}^{2+}$ 添加蛍光体における転換電子収量法 XAFS による熱劣化に伴う蛍光体表面近傍での発光中心の価数変化の解析

## Analysis for the Luminescent Centers Located near the Surface of $\text{Eu}^{2+}$ -doped Phosphors for White LED by Conversion Electron Yield XAFS Measurements

國本 崇<sup>a</sup>, 本間 徹生<sup>b</sup>  
Takashi Kunimoto<sup>a</sup>, Tetsuo Honma<sup>b</sup>

<sup>a</sup>徳島文理大学, <sup>b</sup>(財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Tokushima Bunri University, <sup>b</sup>JASRI.

2 価  $\text{Eu}^{2+}$  付活 LED 用蛍光体について、放射光を用いた劣化解析を行った。添加した発光中心である  $\text{Eu}^{2+}$  の価数を、表面近傍については表面敏感である転換電子収量法で、バルク内部については蛍光法で調べた。熱処理に伴い、PL 発光強度の減少と  $\text{Eu}^{2+}$  の酸化が表面から進んでいくことを、XANES スペクトルの変化から明らかにした。また  $\text{Eu}^{2+}$  の割合と PL 発光強度に強い相関があり、PL 強度は励起光の侵入長程度の領域に含まれる発光中心濃度に依存することを実験的に示した。

キーワード： 蛍光体、 $\text{Eu}^{2+}$ 、XAFS、転換電子収量法

### 背景と研究目的：

白色 LED は LED チップそのものの寿命は長いですがケース温度に依存して劣化することが知られている。樹脂の着色だけではなく蛍光体の劣化も起こっていると考えられるため、白色 LED の寿命は他のデバイスと同様に蛍光体の性状に依存する。白色 LED 内での蛍光体の熱による経時劣化は、蛍光体粒子を覆っている有機材料や水との反応であると考えられ、蛍光体の表面近傍から起こっていることが示唆される。表面近傍の発光中心の状態を調べることによって劣化の初期状態についての知見が得られ、劣化メカニズムの解明に繋がることが期待される。LED 用途に用いる  $\text{Eu}^{2+}$  付活蛍光体において、駆動時の負荷による  $\text{Eu}^{2+}$  の表面およびバルクでの価数や周辺構造の変化を調べ、輝度劣化メカニズムを明らかにすることが本研究の目的である。

### 実験：

測定用試料は、2 種類（青色／近紫外励起用緑色蛍光体： $(\text{Sr},\text{Ba})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ （略称：SiON）、近紫外励起用青色蛍光体： $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ （略称：BAM））である。SiON は、10 気圧  $\text{N}_2$  下  $1600^\circ\text{C}$  で固相反応により合成した蛍光体粉末を用いた。 $\text{Eu}$  濃度は仕込みで、5mol%（対アルカリ土類比）である。BAM については市販の蛍光体粉末を用いた。熱劣化試験は、SiON については、 $200^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 、1 時間、BAM については、 $300^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ 、1 時間、また  $500^\circ\text{C}$  で、0.5～20 時間の熱処理を大気中にて行った。処理粉末をエチルセルロースと混練してペースト化し、これを ITO 付きガラス基板上に塗布し、厚膜試料とした。厚さは BAM でおおよそ  $10\mu\text{m}$  程度、SiON では  $20\mu\text{m}$  程度である。

XAFS 測定は、産業利用ビームライン BL14B2 にて行った。バルクの測定は、19 素子 SSD による蛍光法で、また表面近傍の測定は、He ガスによる転換電子収量法で、それぞれ行った。転換電

子収量法では、試料背面の ITO に導電性テープをつけ試料と電極とのコンタクトをとった。吸収端は、付活イオンである Eu の L<sub>3</sub> 端を用い、XANES 領域のスペクトルを測定し Eu の価数を調べた。

## 結果および考察：

### 1. BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu (BAM)

Eu<sup>2+</sup>発光中心の酸化により輝度が低下していく BAM 蛍光体で、表面近傍とバルクでの Eu<sup>2+</sup>の安定性を調べた。図 1 に加熱温度に対する Eu-L<sub>3</sub> 端 XANES スペクトルの変化の様子を、図 2 に加熱時間に対する Eu-L<sub>3</sub> 端 XANES スペクトルの変化の様子をそれぞれ示す。温度・時間いずれにたいしても、Eu<sup>2+</sup>のピーク強度が減り、Eu<sup>3+</sup>の強度が増えていく様子が観測された。また、表面近傍では過去の測定結果と同様に、価数変化が際立って起こっていることが確認された。加熱温度が 500°C を超えてくると、表面近傍では Eu<sup>2+</sup>と Eu<sup>3+</sup>のピーク強度が入れ替わり、図 1(c) に示すように 700°C では 8 割が Eu<sup>3+</sup>になっている。本蛍光体を PDP に使用する場合はバインダーのベーク温度を 500°C 以下に抑えており、輝度低下のしきい温度と表面近傍で Eu<sup>3+</sup>への酸化が目立って起こり始める温度が良い一致を示している。また加熱温度 500°C で加熱時間を変えた場合も、図 2(c) に示すように、表面近傍で変化が大きく、Eu<sup>2+</sup>の割合が一時間程度で急激に減少した後、更になだらかに減っていく様子が明確に見えている。表面からの酸素などの侵入により、Eu<sup>2+</sup>→Eu<sup>3+</sup>の酸化が進行しているものと考えられる。なお、バルク領域の変化はおよそ時間の 1/2 乗に比例しており、拡散的になっているが、表面近傍では、劣化初期の変化が大きくなっており、単純な拡散律速には乗らない。酸化による発光中心の変化以外の要素が輝度低下の過程に含まれているものと思われる。147nm の PL 強度と転換電子収量法での Eu<sup>2+</sup>の割合、また 320nm の PL 強度と蛍光法での Eu<sup>2+</sup>の割合の熱処理温度/時間に対する変化は、図 3 に示すように、表面近傍の情報を見ていると思われる 147nm の PL 強度と転換電子収量法で変化の度合いが大きくなっており、変化率が変わる温度や時間も良い一致を示しており、定性的には励起光の侵入長内の Eu<sup>2+</sup>発光中心濃度に依存して発光強度が決まっているように思われる。PL 発光強度は光吸収×量子効率に比例しており発光中心数の関数ではあるが、励起エネルギーの移動過程を含むため複雑である。現在のところ PL 強度と Eu<sup>2+</sup>数の相関を定量的に議論するには至っていない。

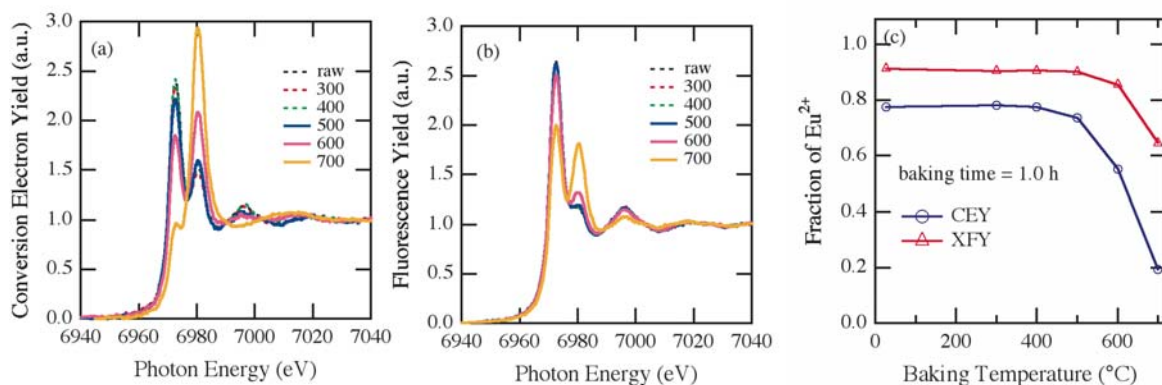


図 1. 加熱温度に対する BAM の Eu-L<sub>3</sub> 端 XANES スペクトルの変化. (a) 転換電子収量法 (表面近傍). (b) 蛍光法 (バルク) (c) Eu<sup>2+</sup>/ (Eu<sup>2+</sup>+Eu<sup>3+</sup>) 比の熱処理温度変化.

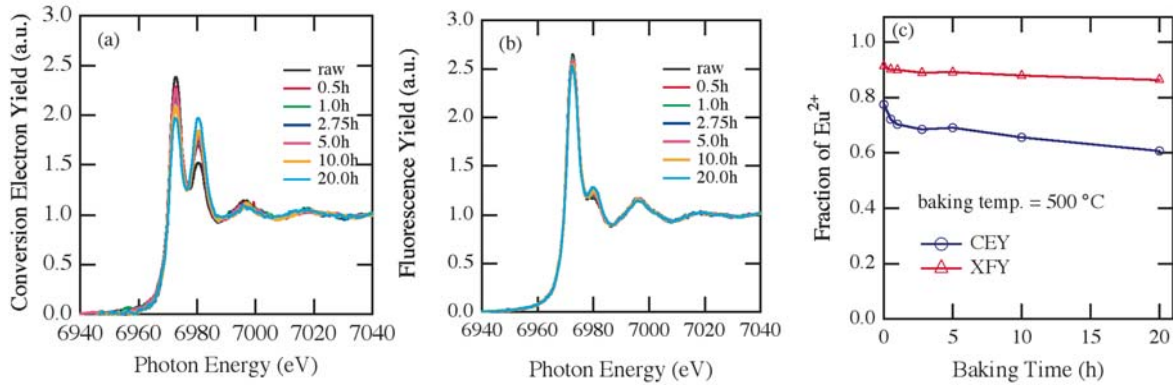


図 2. 加熱時間に対する BAM の Eu-L<sub>3</sub> 端 XANES スペクトルの変化. (a) 転換電子収量法 (表面近傍). (b) 蛍光法 (バルク) (c) Eu<sup>2+</sup> / (Eu<sup>2+</sup>+Eu<sup>3+</sup>) 比の熱処理時間変化.

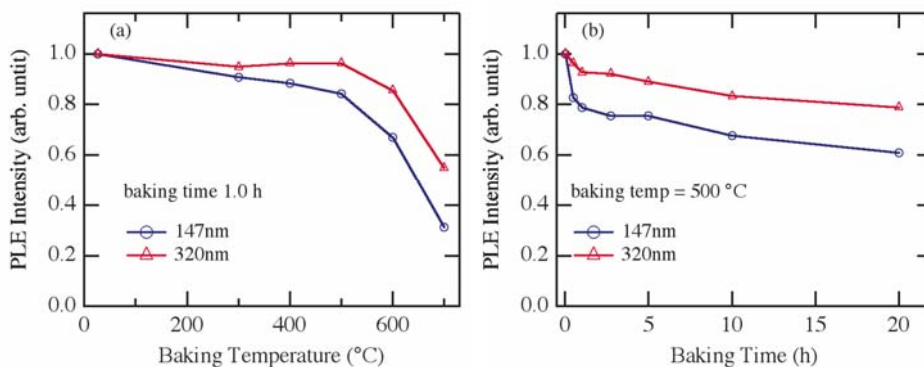


図 3. BAM の PL 励起強度の熱処理依存性. (a) 温度変化 (b) 時間変化

## 2. (Sr,Ba) Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Eu (SiON)

白色 LED 用途に開発されている SiON 蛍光体について蛍光法ならびに転換電子収量法で XANES スペクトルを測定した。SiON では蛍光法と転換電子収量法で Eu の 2 価、3 価のピーク強度比の変化が BAM より著しい。高温/高圧の焼成を行っているため蛍光体粉末の粒径が 10 $\mu$ m 程度とオージェ電子の脱出深度 (<100nm) に対して非常に大きく、蛍光法での表面近傍の寄与が少ないためである。図 4 (a) に示すように加熱処理を経ると 300 $^{\circ}$ C ですでに変化が起き始め、500 $^{\circ}$ C の加熱では、表面近傍ではほとんどの Eu が 3 価の状態になっている。また表面近傍の寄与が小さいにも関わらず、加熱処理により蛍光法のスペクトルでも Eu<sup>3+</sup> のピークがはっきり現れている。したがって表面からかなりの深さまで Eu の酸化が進行していることが示唆される。スペクトルから求めた Eu<sup>2+</sup> の割合を図 5 (a) に示す。バルクの Eu<sup>2+</sup> は温度とともに徐々にその割合を減らしており、400 $^{\circ}$ C 以上で変化率が大きくなる。表面近傍では 300 $^{\circ}$ C を超えると Eu<sup>2+</sup> の割合が著しく低下する。時間をおいて測定した 200 $^{\circ}$ C、400 $^{\circ}$ C、500 $^{\circ}$ C の試料で劣化の進行が見られ、バルクに比べると Eu<sup>2+</sup> の変化率が異なる。一方 365nm 励起での PL 発光強度の変化は 400 $^{\circ}$ C 以上で強度が落ちている。(図 5 (b)) Eu<sup>2+</sup> の直接励起を行っている領域であり励起光の侵入長はバルク全体に及ぶ。従ってこの変化は蛍光法で観測した Eu<sup>2+</sup> 割合の変化に対応しているものと考えられる。300 $^{\circ}$ C 以上では 1 時間の加熱でも表面近傍では Eu イオンは価数変化を起こしていることから、粒径を小さくするなどの処理を行うと、表面近傍から進行する劣化の影響はさらに大きくなるものと考えられる。SiON 蛍光体を LED に実装する際には、駆動時の熱蓄積を避け、コーティング等での表面保護で酸化の進行を抑える必要があると考えられる。

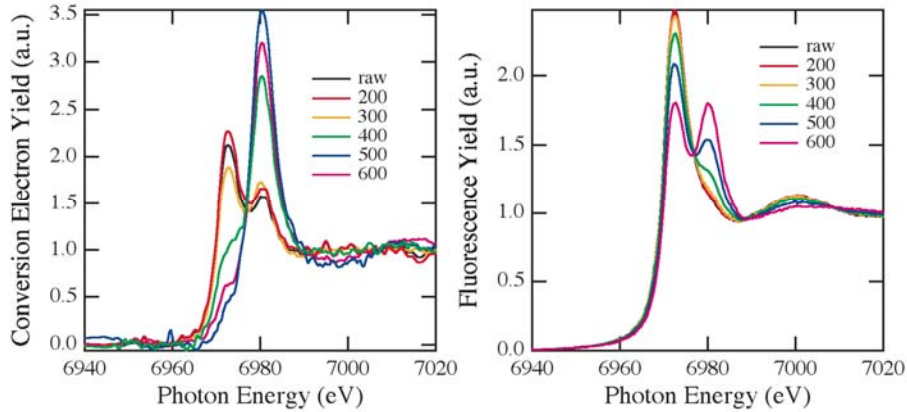


図 4. 加熱温度に対する (Sr,Ba)  $\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$  の Eu-L<sub>3</sub> 端 XANES スペクトルの変化. (a) 転換電子収量法 (表面近傍). (b) 蛍光法 (バルク)

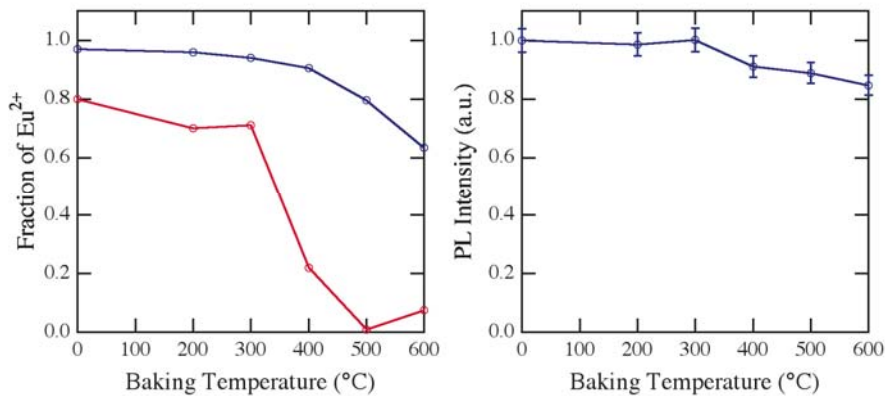


図 5. SiON の (a)  $\text{Eu}^{2+}/(\text{Eu}^{2+}+\text{Eu}^{3+})$  と (b)  $\text{Eu}^{2+}$  直接励起 PL 発光強度の熱処理依存性.

#### まとめと今後の課題：

表面敏感な転換電子収量法により、 $\text{Eu}^{2+}$ を発光中心とする蛍光体では、輝度低下の原因であると考えられている  $\text{Eu}^{2+}$ イオンの酸化が表面近傍から進んでいることが明らかになった。この価数変化は表面からの酸素/水などの分子の拡散などの外因性のものであると考えられる。層状構造の BAM 以外にも、構造体としては強固な酸窒化物であっても表面近傍では  $\text{Eu}^{2+}$ はかならずしも安定ではなく、デバイス実装後の駆動劣化を意識する必要があることを見いだした。今回の結果から  $\text{Eu}^{2+}$ の割合と PL 発光強度に強い相関があり、PL 強度は励起光の侵入長程度の領域にある発光中心濃度に依存することを実験的に示したが、 $\text{Eu}^{3+}$ の発光が見られる領域まで劣化が進行していなかったため、発光強度を  $\text{Eu}^{2+}$ 濃度の関数として実験的には求められなかった。劣化挙動が異なる  $\text{Eu}^{2+}$ 付活蛍光体において、表面近傍ならびにバルクで Eu の価数変化を追跡し、これをモデルシミュレーションと比較することで PL 発光強度と  $\text{Eu}^{2+}$ 濃度、さらには  $\text{Eu}^{3+}$ による深いトラップ準位濃度との関係を明らかにしたい。