

## 白色 LED 用蛍光体材料の温度消光メカニズム解明(2) Investigation of the Mechanism of Thermal Quenching of Phosphor Materials for White LED (2)

上田 恭太<sup>a</sup>, 本間 徹生<sup>b</sup>, 下村 康夫<sup>a</sup>, 田原 岳史<sup>a</sup>, 大石 敦史<sup>a</sup>, 吉村 文孝<sup>a</sup>, 川野 哲也<sup>a</sup>  
Kyota Ueda<sup>a</sup>, Testuo Honma<sup>b</sup>, Yasuo Shimomura<sup>a</sup>, Takeshi Tahara<sup>a</sup>, Atsushi Ooishi<sup>a</sup>, Fumitaka Yoshimura<sup>a</sup>,  
Tetsuya Kawano<sup>a</sup>

<sup>a</sup>(株)三菱化学科学技術研究センター, <sup>b</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Mitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center, <sup>b</sup>JASRI

発光強度の温度依存が異なる二つの白色 LED ランプ用蛍光体( $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ )の発光中心である Ce イオンの価数および周辺局所構造を X 線吸収微細構造(XAFS)測定により調べた。まず、Ce L<sub>III</sub>-edge XANES スペクトルから Ce イオンの価数は、両蛍光体試料ともにほぼ 3 価であることを確認した。次いで、Ce K-edge EXAFS スペクトルから得られる動径構造関数から Ce 発光中心周辺の原子が秩序立っているほど、発光特性に優れ、更に発光強度についても優れた温度特性を示すことが明らかとなった。

キーワード： 白色 LED、蛍光体、温度消光、XAFS、YAG:Ce

### 背景と研究目的：

白色 LED ランプ内の蛍光体は、青色 LED デバイスによって 70~100°C に加熱され、発光強度が著しく劣化(温度消光)する。この理由から、高い発光強度を示す安価の蛍光体であっても、温度消光の懸念から白色 LED ランプへの利用が断念されることがあった。したがって、これら蛍光体が発光温度特性の改良は、白色 LED ランプの動作安定性向上はもとより、更にランプそのもの高効率化あるいは低価格化に結びつくこと期待される。これまで、白色 LED ランプでは  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  黄色蛍光体が主に使用され、I- $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  から II- $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  において高効率化と温度特性が改良されてきた。しかし、その技術的根拠が明らかにされてこなかった。

2011B 期(2011B1781)では温度特性が異なるガーネット構造を有した 3 種類の蛍光体 (I- $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  < I'- $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  < II- $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  <  $Lu_3Al_5O_{12}:Ce$ )の発光イオンの吸収端 (Ce-L<sub>III</sub> および Ce-K)における XAFS スペクトルの室温測定を行なった。ただし、 $CeO_2$  が I- $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  に含まれていたため、この試料の XAFS スペクトル測定だけ断念した。よって、約 20 K から室温までの XAFS スペクトル測定には I'- $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ 、II- $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ 、 $Lu_3Al_5O_{12}:Ce$  のみを用いた。その結果、発光強度と温度特性が異なる試料において、動径構造関数におけるピーク強度の温度依存性が、それぞれの発光特性で異なる結果が得られており、温度特性が発光強度とは別の指標で評価できる可能性が示唆された。I'- $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  と II- $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  の温度特性の違いは僅かなため、益々、同じ  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  において発光強度の温度特性が明らかに異なる試料(I- $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  と II- $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ )を比較検討することが重要となってきた。

松本らは難溶性の酸化セリウム(IV)を

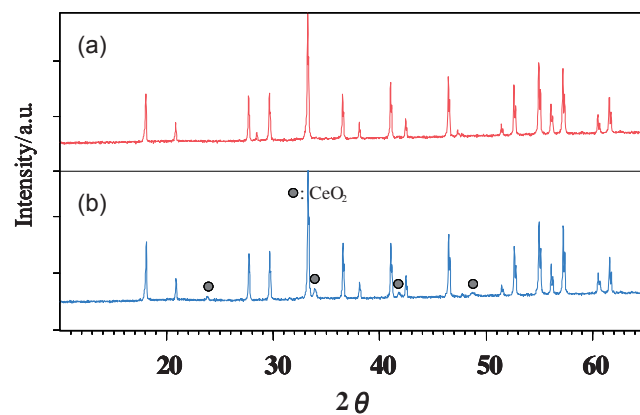


図 1. (a) 硫酸水素アンモニウム融解法により  $CeO_2$  を取り除いた I- $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  の XRD パターンと (b) それを再焼成して得られた I<sup>2</sup>- $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  の XRD パターン (● : Passerini, L., Gazz. Chim. Ital., **60**, 764, (1930)Wyckoff., The Structure of Crystals, 1st Ed.)

硫酸水素アンモニウムと混ぜて加熱すると、セリウム(IV)がセリウム(III)に還元され、容易に熔融分解できることを報告している。[1]

今回の実験は、硫酸水素アンモニウム融解処理によって  $\text{CeO}_2$  を取り除き(図 1(a))、それを再焼成して得られた  $\text{I}^2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (図 1(b))と  $\text{II-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  の低温(10K)から室温までの Ce イオンの XAFS スペクトルを測定し、解析後、比較検討したので報告する。

### 実験：

測定に用いた蛍光体は二つあり、温度消光の挙動が異なる。測定に用いた蛍光体試料の発光強度の温度依存性を図 2 に示す。二つの蛍光体を温度消光の大きい順に並べると以下のとおりになる。



それぞれ蛍光体の発光イオン(Ce)濃度は、Y サイトにおいてそれぞれ 3 mol% とした。蛍光体試料はすべて粉末で、大気中で化学的に安定である。各試料粉末は XAFS 測定に用いるため、直径 7 mm のペレットに成型した。

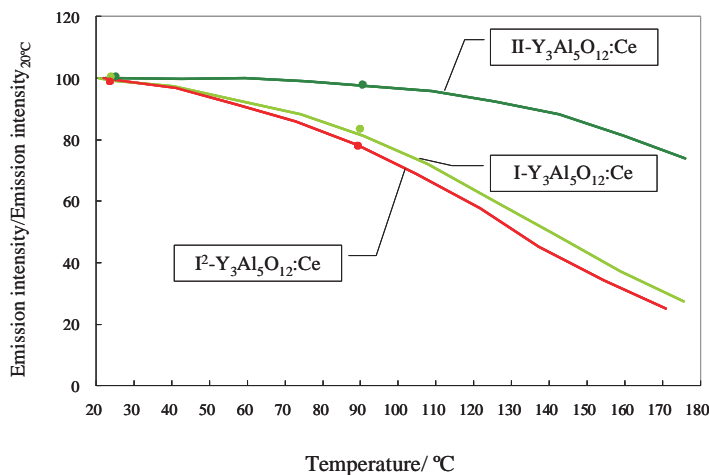


図 2. 室温以上における各種蛍光体が示す発光強度 (: 励起波長 455 nm) の温度依存性

XAFS スペクトルの XANES 領域からそれぞれの発光イオンが示す電子状態(価数)を、また、Ce-K 吸収端 XAFS スペクトルの EXAFS 領域から発光イオンの局所構造を解析し、それぞれの温度変化を調べた。

### 結果および考察：

図 3 に、室温における  $\text{I}^2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  の Ce-L<sub>III</sub> 吸収端 XAFS スペクトルおよび、Ce(III)と Ce(IV)

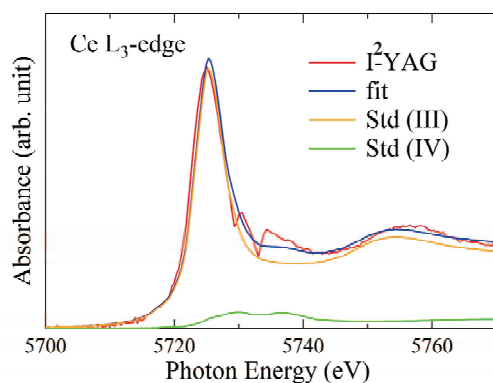


図 3. 室温における  $\text{I}^2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  の Ce-L<sub>III</sub> 吸収端 XAFS スペクトル

XAFS スペクトル測定は、産業利用 II ビームライン BL14B2 を用いて行った。まず、室温で、上記試料の Ce-L<sub>III</sub> 吸収端 XAFS スペクトルを Si (111)二結晶分光器を用いて透過法で測定した。次に、低温から室温における Ce-K 吸収端 XAFS スペクトルを Si (311)二結晶分光器を用いて透過法で測定した。Ce-K 吸収端 XAFS については、室温において測定条件を検討し、次いで、クライオスタットを用いて約 10 K から室温まで 7 点測定(10、80、130、180、220、260、RT)した。

室温における Ce-L<sub>III</sub> 吸収端

の標準試料のスペクトルを用いて linear combination fit を行った結果を示す。図 1(b)の回折パターンでも確認されたように XAFS スペクトルにおいても Ce の量に対して 10%程度の Ce(IV)O<sub>2</sub> が認められた。

10 K と室温における  $\text{I}^2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  と  $\text{II-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  の動径構造関数を示す。なお、 $k^3\chi(k)$ におけるフーリエ変換の範囲を  $2 - 11 \text{ \AA}^{-1}$  とした(図 4 . (b))。温度によらず、 $\text{I}^2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  は、 $\text{II-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  と比較して第 1 近接および第 2 近接のピーク強度が極端に小さくなっている。また、第 2 近接と第 1

近接のピーク強度を比較すると  $\text{I}^2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{<3\%molCe}$  の方の強度比が小さくなっている。これらの結果は、 $\text{II-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{3\%molCe}$  と比べて  $\text{I}^2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{<3\%molCe}$  の発光中心 Ce 周りの局所構造において静的な乱れが大きいことを示唆している。また、 $\text{I}^2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{<3\%molCe}$  のピーク位置は、 $\text{II-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{3\%molCe}$  よりも短距離側にシフトしている。特に第2近接のピーク位置は第1近接と比べて大きくシフトしている。このように同じ YAG 構造を有するものの、発光強度と温度特性が異なる蛍光体における発光中心 Ce の局所構造は、発光強度およびその温度特性と関連付けられることが明確に示唆された。

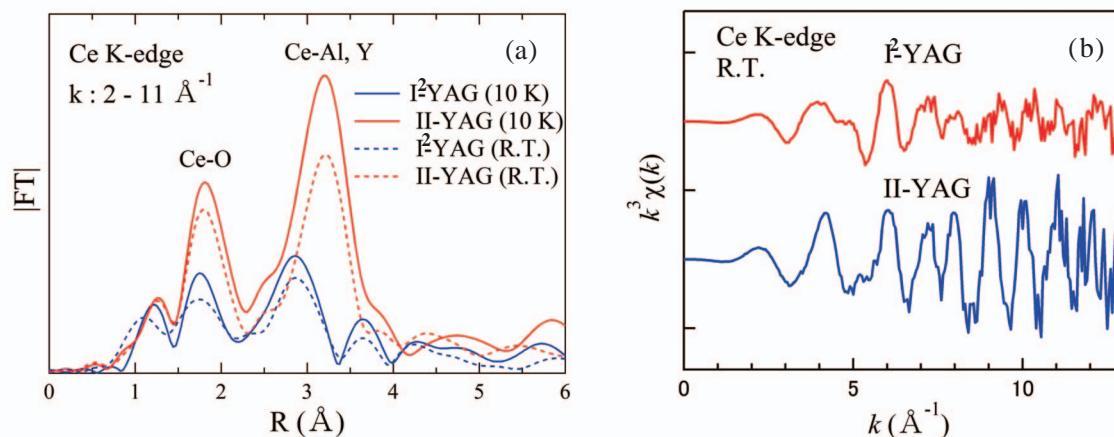


図 4. (a) 10 K と室温における  $\text{I}^2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{<3\%molCe}$  と  $\text{II-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{3\%molCe}$  の動径構造関数と (b) 室温における  $\text{I}^2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{<3\%molCe}$  と  $\text{II-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{3\%molCe}$  の  $x(k)$ -EXAFS 振動スペクトル

次いで、10 K から室温にまでの各温度における  $\text{I}^2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{<3\%molCe}$  と  $\text{II-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{3\%molCe}$  の動径構造関数を図 5 に示す。

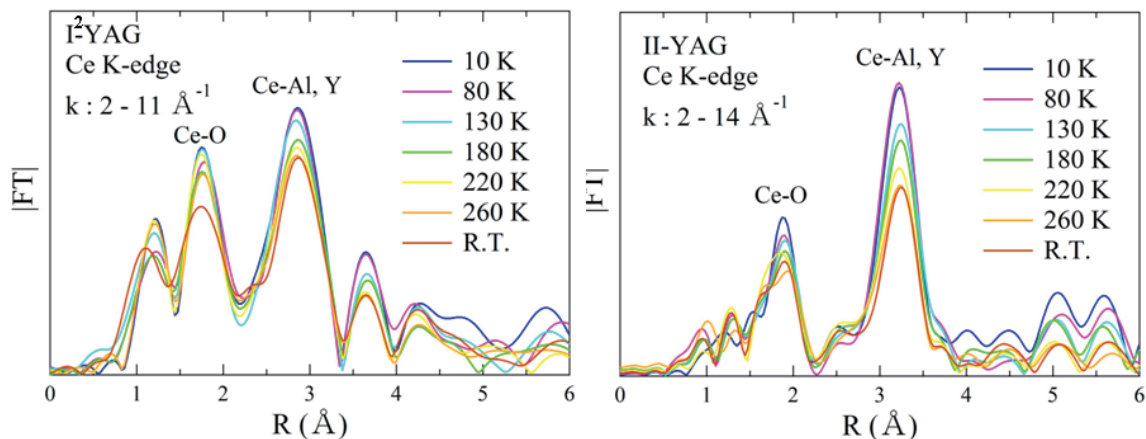


図 5. 10 K から室温にまでの各温度における  $\text{I}^2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{<3\%molCe}$  と  $\text{II-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{3\%molCe}$  の動径構造関数

$\text{II-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{3\%molCe}$  における動径構造関数の Ce-O と Ce-Al, Y のピークの温度依存性が同様なのに対し、 $\text{I}^2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{<3\%molCe}$  では Ce-O のピーク強度が 260 K から室温までに急激に減少し、ピークの半値幅も大きくなっていることが観測された。測定誤差等を考慮する必要があるものの、温度消光との関連付けが期待でき、10 K から室温における両試料の発光特性の温度依存性を測定する必要性が明らかとなった。一方、次回に実験実施が予定される室温以上の両試料の動径構造関数の温度変化の比較に基づいて、温度消光との関連付けができることを期待する。

#### 今後の課題：

先の報告でも述べたように、得られたスペクトルのカーブフィッティングを行い、デバイワラー因子の定量的な解析を行うことにより室温以上におけるデバイワラー因子と蛍光体が発光強度の両温度変化と比較し、温度消光に強く相関するパラメーターを見出し、蛍光体の温度消光メカニズムを解明する手掛かりを探る。さらに  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  をはじめ、 $(\text{Y,Lu})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  蛍光体が発光強度の両温度特性の差を注目し、温度特性改良の設計指針構築を目指す。

次の実験において、 $\text{I}^2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{3\%molCe}$  と  $\text{II-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{3\%molCe}$  の室温以上(<200°C)の XAFS スペクトル変化を測定し、使用中の白色 LED ランプ内の温度、100°C 付近で求められるそれら動径構造関数と温度消光との関係を検討したい。

一方、励起光照射における発光イオンの価数変化が及ぼす消光効果を検討する必要性が生じたとき、約 450 nm の可視光を発する青色 LED 光源を持ち込んで励起した状態の蛍光体における EXAFS 及び XANES の温度依存性を調べたい。

#### 参考文献：

[1] 松本健, 北川真由美, BUNSEKI KAGAKU, 47, 491 (1998)