

## 白色 LED 用蛍光体材料の温度消光メカニズム解明(3) Investigation of the Mechanism of Thermal Quenching of Phosphor Materials for White LED (3)

上田 恭太<sup>a</sup>, 本間 徹生<sup>b</sup>, 田原 岳史<sup>a</sup>  
Kyota Ueda<sup>a</sup>, Tetsuo Honma<sup>b</sup>, Takeshi Tahara<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

I-Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:<3mol%Ce, II-Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:3mol%Ce, Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:3mol%Ce における Ce<sup>3+</sup>の発光中心イオンが示す動径構造関数において、第 1 近接ピークの強度と温度特性および第 2 近接ピークの強度と母体 (Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> や Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) の結晶性との間に相関が認められた。この結晶性はそれぞれに賦活された Ce<sup>3+</sup>イオンの発光特性と相関を示す。

キーワード： 白色 LED、蛍光体、YAG:Ce、EXAFS、温度消光

### 背景と研究目的：

省エネルギーの点から、消費電力の小さい白色 LED ランプが白熱電球に代わって急速に普及してきた。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, 150°C に加熱され、発光強度が著しく劣化(温度消光)し、ランプの色ずれが観察され、蛍光体の温度特性が動作安定性について問題となってきた。この理由から、高い発光強度を示す安価の蛍光体でも、温度消光の懸念から白色 LED ランプへの利用が断念されたり、実用されてきた蛍光体も利用について見直され始めた。これら蛍光体が示す温度特性の改良は、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の高効率化あるいは低価格化に結びつく期待できる。

白色 LED ランプは Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce 黄色蛍光体を主に使用し、I-Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce から II-Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce において高効率化と温度特性の改良に成功した。しかし、その技術的根拠を明らかにできなかった。また、緑・赤色蛍光体は高コストなものの、温度特性が良く、使用されてきた。一方、高効率で安価な蛍光体において 100°C 付近に温度消光が観察されればそれら蛍光体の利用を断念してきた。

温度特性の改良は、温度特性以外の温度消光に関連するパラメーターを見出し、その観測結果を蛍光体の合成条件にフィードバックさせて初めて可能となる。これまで、幾つかのモデルを基に発光イオンの熱振動の“振舞い”や価数変化がパラメーターとして提案されてきたが、温度消光がどのパラメーターとどのように関連しているか実験的に明らかにされてこなかった。

本実験の利用目的は、各温度における発光イオンの静的な構造の乱れ(<20K)、動的な構造の乱れ(20K~500K(約 200°C))及び価数を求め、どのパラメーターの変化が温度消光と強い相関があるか明らかにすることである。さらに、温度消光と強い相関が認められたパラメーターを用いた温度特性の改良指針を構築する。(なお、2011B 期では同一結晶構造の II-Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce と I'-Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce (温度特性が I と II の間のもの)および発光強度が弱く一方で温度特性に優れた Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce における Ce イオンの XAFS スペクトルの室温および低温測定を行った。I-Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce は室温の XAFS スペクトル測定において CeO<sub>2</sub> を不純物として認めたので XAFS スペクトルの低温測定を断念した。2012A 期では、硫酸水素アンモニウム融解処理して CeO<sub>2</sub> を取り除いた I-Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce と (Y<sub>0.5</sub>Lu<sub>0.5</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce の低温から温度消光を示す温度までの Ce イオンの XAFS スペクトルを測定した。I-Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce と II-Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce の XAFS スペクトルの温度依存性(<20K~室温)を比較・検討することが可能となった。これまで実施した課題において、発光強度・温度特性に優れた蛍光体が示す発光中心元素(Ce)周りの局所構造は、両特性の低い蛍光体と比較して静的な構造の乱れが小さいということが示唆された。)

本報告において、温度消光と強い相関のあるパラメーターを見出すために I-Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce と II-Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce の温度特性による発光強度の違いが顕著な温度領域である室温から 150~200°C まで Ce イオンの XAFS スペクトルを測定し、LED の使用温度におけるスペクトル変化を比較・検

討する。

### 実験：

組成が異なる 3 種類のガーネット構造を有した蛍光体 (I-Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce, II-Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce, Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: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 スペクトルの測定を行う。高温セルを用いて室温から 200°C までを約 40°C 間隔で 5 点測定する。各温度における XAFS スペクトルの XANES 領域から発光イオンが示す電子状態(価数)を、また、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。なお、蛍光体試料は、すべて粉末(平均粒子径:十数 μm)形状である。XAFS 測定に用いるため、直径 10 mm のペレットに成型する。蛍光体の化学組成は I-Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:<3mol%Ce, II-Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:3mol%Ce, Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:3mol%Ce とした。

### 結果および考察：

室温から 200°C における II-Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:3mol%Ce の XANES スペクトル変化を図 1 に示す。200°C まで昇温しても、XANES のスペクトルはほとんど変化しなかったため価数がほとんど変化していないと示唆された。他の試料についても同様の結果を得た。スペクトルを拡大すると少し変化しているように観察され、II-Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:3mol%Ce が低エネルギー側に 1 eV 程度、I-Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce と Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce は高エネルギー側に 1 eV 程度のシフトがあった。しかし、発光特性との相関は認められなかった。(ただし、このシフトが測定誤差でなく、本質的なものと考えれば、Ce-L<sub>III</sub> において高精度な測定を更に行う必要がある。)したがって、Ce の価数は温度特性の異なったすべての試料で変化が観測されず、温度特性と相関のある結果が得られなかった。

30°C から 200°C における II-Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:3mol%Ce の動径構造関数の温度依存性を図 2 に示す。I-Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:<3mol%Ce, Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:3mol%Ce も同様の温度依存性を示した。したがって、II-Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:3mol%Ce, I-Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:<3mol%Ce, Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:3mol%Ce の動径構造関数の温度依存性とそれぞれの温度特性の大小関係との間に特に相関関係があると認めることができなかった。

ただし、図 3 において II-Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:3mol%Ce, I-Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:<3mol%Ce, Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:3mol%Ce の室温のスペクトルを比較すると、第 1 近接ピークの強度と温度特性および第 2 近接ピークの強度と発光強度との間に相関が認められた。これはこれまでの実験からも示唆され、本実験においてより明確となった。なお、母体結晶の結晶性はその母体に賦活される Ce<sup>3+</sup>イオンの発光特性と強い相関

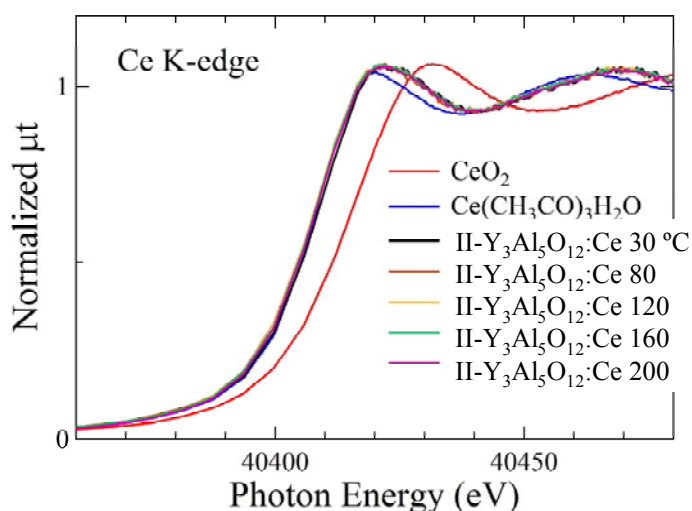


図 1. 室温から 200°C における II-Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:3mol%Ce の XANES スペクトル変化

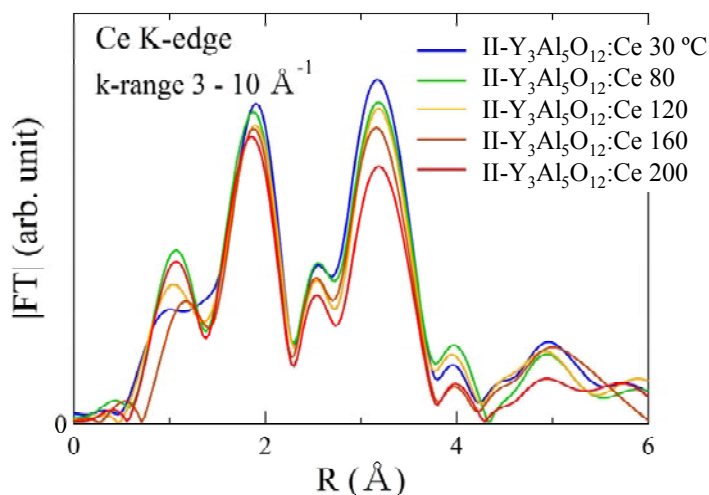


図 2. II-Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:3mol%Ce の動径構造関数の温度依存性

を示す。まず、この結晶性と第 2 近接ピークの強度に相関があり、この結晶性が発光強度に相関があると考えた。

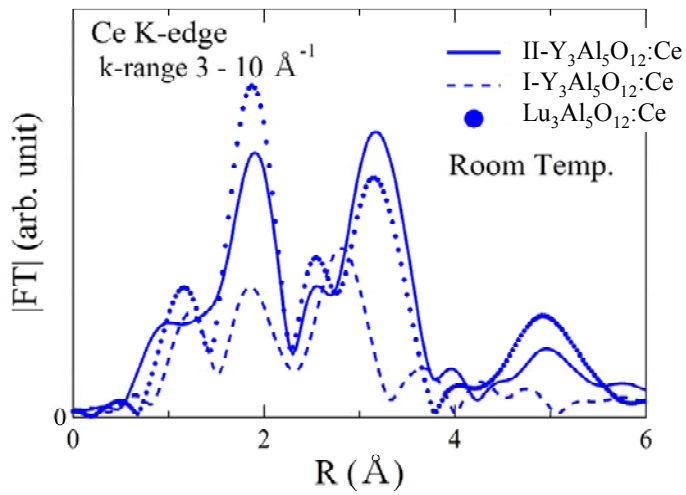


図 3.  $\text{II-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{3mol\%Ce}$ ,  $\text{I-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{<3mol\%Ce}$ ,  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{3mol\%Ce}$  の室温における動径構造関数

#### 今後の課題：

結晶化学に基づいて温度消光と第 1 近接ピーク強度との相関について詳細に検討し、温度特性改良の設計指針構築を目指す。

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る。