

# サイアロン蛍光体を用いた白色LED

独立行政法人物質・材料研究機構  
光電子技術研究所

広崎 尚 登  
佐久間 健\*1・木村 直樹\*1・大道 浩児\*1  
大橋 正和\*1・田中 大一郎\*2

## White Light-emitting Diode Using SiAlON Phosphor

Dr. N. Hirosaki, K. Sakuma, N. Kimura, K. Omichi, M. Ohashi & D. Tanaka

サイアロン蛍光体は、青色光を吸収することにより励起されて黄色光を発する高効率蛍光体である。従来の白色LED用黄緑色蛍光体よりも長波長で発光するため、従来の蛍光体単独では実現できなかった温かみのある電球色の白色LEDを高い発光効率で実現することが可能である。本報では、サイアロン蛍光体とこれを用いた白色LEDの特性について報告する。

SiAlON phosphor is a newly developed high efficiency yellow phosphor. It can be excited by absorbing blue light, therefore it is suitable for a white LED lamp. An warm-white LED lamp of incandescent lamp color, which can not be achieved by the conventional phosphor alone, can be realized by this phosphor, because it emits longer wavelength than the conventional yellowish green phosphor for white LED lamps. In this paper, the white light-emitting diode using SiAlON phosphor is reported with its properties.

### 1. ま え が き

高輝度青色発光ダイオード(LED)の開発の成功により、以前から期待されていた半導体発光素子による白色光源が現実のものとなり、ついに1996年日亜化学工業から白色LEDが製品化された。白色LEDはその後も年々その明るさを増し、すでに携帯電話機用の光源として広く身近に普及している。一般照明用機器としては、当初建築・照明デザイナーの設計による装飾性あふれる照明として各所に導入が図られ、近年では机上ランプや懐中電灯など一般のオフィスや家庭にも普及し始めるまでになった。

白色LEDの発光効率はすでに白熱電球の2~3倍に達している。今後数年で蛍光灯よりも高効率となることを目標にさらなる研究が継続されており<sup>1)</sup>、使用電力削減による環境負荷の低減が期待されている。また、長寿命であること、水銀などの有害物質を含まないこと、割れやすいガラス球・ガラス管を必要としないことなども大きな利点である。

白色LEDを実現する構造としては、赤緑青(RGB)3原色の3個のLED素子による混色で白色を得る方式と、青色LED素子と黄色蛍光体との混色で白色を得る方式とがあり、現在は後者が主流である。図1に後者の白色LEDの構造を示す。青色LED素子の周囲を黄色蛍光体粉末粒子が

包囲する構造である。黄色蛍光体には、青色光を吸収することで励起され、黄色光を発する蛍光体を用いられる。青色と黄色とは補色の関係にあるので、人の目には青色と黄色との混色が白色に感じられる。現在は、主にセリウムで賦活したイットリウム-アルミニウム-ガーネット(YAG:Ce)蛍光体を用いられている<sup>2)</sup>。この他、青紫色LED素子または紫外LED素子とRGB3原色蛍光体とを用いた方式の開発も進められている。

一般照明用途では、光源にはその設置場所に応じて様々

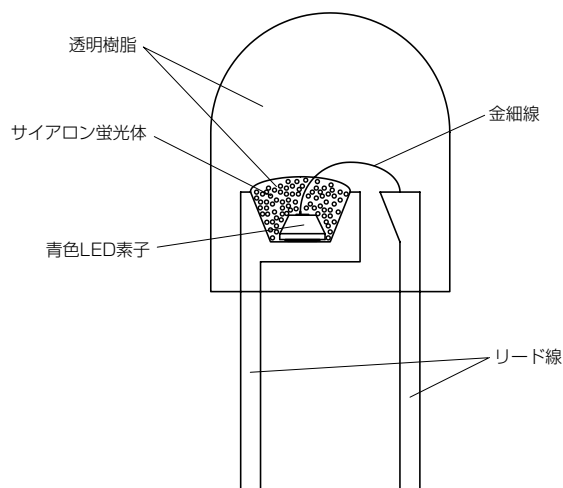


図1 白色LEDの構造  
Schematic of the white LED

\*1 応用電子技術研究所

\*2 応用電子技術研究所グループ長

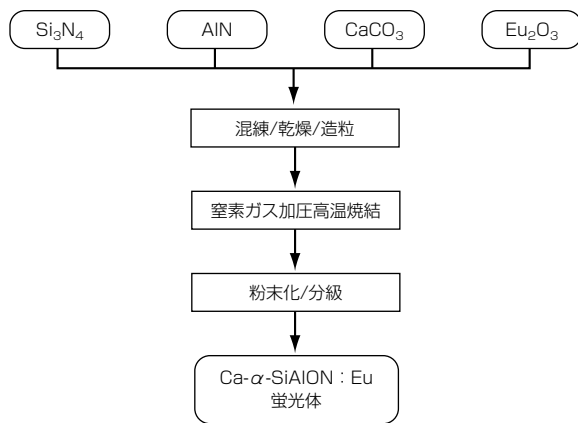


図2 サイアロン蛍光体の合成手順  
Synthesis procedure of SiAlON phosphor

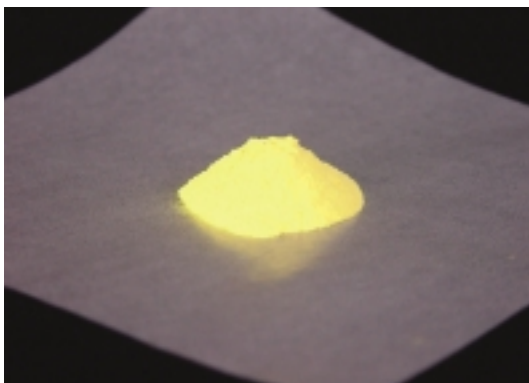


図3 サイアロン蛍光体  
SiAlON phosphor

な色温度のものが求められる。YAG:Ce蛍光体を用いた白色LEDは、青白く冷たく感じる白色で発光し、昼光色・昼白色・白色といった色温度の高い白色に適している。しかし温白色・電球色といった、色温度の低い温かみのある白色を実現することはできなかった。従来そのような色度範囲の白色LEDはYAG:Ce蛍光体と赤色蛍光体とを混合したものをを用いており、その発光効率は不十分なものであった。白色LEDに適した新たな蛍光体の開発が要望されてきた。今回われわれは、新規に開発されたサイアロン蛍光体の発光効率を改善し、これを用いて温かみのある白色を発する高効率の白色LEDを実現したので報告する。

## 2. サイアロン蛍光体とその合成

従来蛍光体は硫化物や酸化物が中心であったが、2000年頃から酸窒化物あるいは窒化物蛍光体の研究が進展を見せている。なかでもサイアロンは有望な材料として注目を集めている。サイアロンは窒化ケイ素のシリコン原子の一部がアルミニウム原子に、窒素原子の一部が酸素原子に置換された物質であり、1970年代以降ガスタービン翼などに用いる構造用セラミックスとして実用化が進められてき

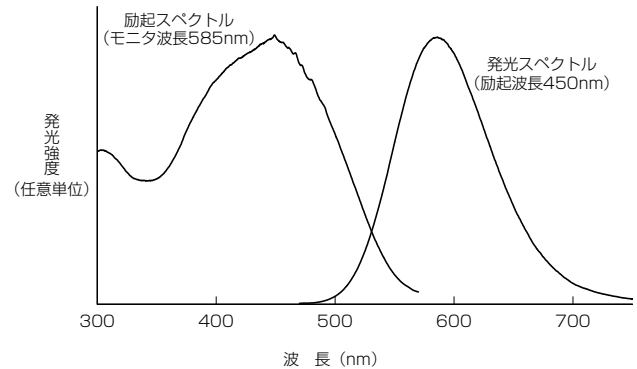


図4 サイアロン蛍光体の励起スペクトルと発光スペクトル  
Excitation and emission spectra of SiAlON phosphor

た<sup>3)</sup>。サイアロンは、窒化ケイ素と同様に、結晶構造により $\alpha$ 型と $\beta$ 型とがある。 $\alpha$ -サイアロンは、一般式 $\text{Si}_{12}^{(m+n)} \text{Al}_{(m+n)} \text{O}_n \text{N}_{16-n}$ であらわされる28原子からなる単位構造の中に2箇所の空隙があり、ここに各種金属を侵入型固溶させることが可能である。希土類元素を固溶させることで、蛍光体になる<sup>4)5)</sup>。カルシウム(Ca)とユーロピウム(Eu)とを固溶させると、YAG:Ceよりも長波長の黄色から橙色の範囲で発光する特性の良い蛍光体が得られる<sup>6)7)8)</sup>。青色光で励起可能であり、白色LED用蛍光体として適している<sup>9)10)11)</sup>。

図2にサイアロン蛍光体の合成手順を示す。組成は、一般式 $\text{Ca}_p \text{Si}_{12-(m+n)} \text{Al}_{(m+n)} \text{O}_n \text{N}_{16-n} : \text{Eu}_q$ で表される。あらかじめ実験によりCaの固溶量pとEuの固溶量qの最適値を求め、mおよびnは電荷の中性を保つ条件などからこれを決定した<sup>12)</sup>。出発原料として窒化ケイ素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )、窒化アルミニウム(AlN)、炭酸カルシウム( $\text{CaCO}_3$ )、酸化ユーロピウム( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )の各粉末を用い、秤量・混合した後に焼結温度1,700℃で窒素ガス加圧焼結を実施した。これを粉末に崩しサイアロン蛍光体を得た。図3に粉末の状態の写真を示す。

## 3. サイアロン蛍光体の特性

合成したサイアロン蛍光体の、蛍光分光光度計を用いて測定した励起スペクトルと発光スペクトルを図4に示す。発光スペクトルは、励起光波長を450nmとして測定した。励起スペクトルは、発光モニタ波長を585nmとし励起光波長を変化させてそれぞれの励起波長における発光強度を測定した。

発光スペクトルは発光ピーク波長が586nmであるブロードなものであり、 $\text{Eu}^{2+}$ の5d-4f遷移による発光と考えられる<sup>6)13)</sup>。 $\text{Eu}^{3+}$ の4f-4f遷移による線幅の狭いシャープな発光ピークは観察されていない。発光主波長は581.2nm、CIE1931色度図上の色度座標(x, y)は(0.52, 0.48)である。なお、発光波長は、サイアロン蛍光体の組成を制御することにより調整が可能である<sup>14)</sup>。

励起スペクトルは青色から紫外域にかけて大変帯域の広いものとなっている。励起ピーク波長は450nmであり、青色LED素子での励起に適している。

#### 4. 白色LEDの構造と組立

あらためて図1に示した白色LEDの構造に従って、その組立手順を説明する。2本のリードワイヤがあり、その一方の上端にはLED素子を載置するためのカップ部が形成されている。ここにダイボンディング工程により青色LED素子を固定する。青色LED素子の下部電極は、銀ペーストを介してリード線と導通している。青色LED素子の上部電極ともう一方のリード線とを、金細線を用いてワイヤボンディング工程により接続する。

続いて、サイアロン蛍光体粉末を分散させ、よく混練した透明樹脂（蛍光体分散樹脂）をディスペンサを用いて適量塗布し、青色LED素子を被覆する。最後に、青色LED素子・蛍光体分散透明樹脂・金細線とリード線上端部を透明樹脂でモールドする。

青色LED素子から発せられた青色光の一部は、蛍光体によって吸収され、黄色光に変換される。また残りの一部は、蛍光体で反射され、青色光のまま外部まで到達する。ディスペンサで塗布する蛍光体分散樹脂の量を調整することにより、青色光が黄色光に変換される割合を制御することが可能であり、塗布量が増すに従ってサイアロン蛍光体LEDの発光色は青色から徐々に黄色に変化する。図5に、サイアロン蛍光体分散樹脂の塗布量を変化させて作製したサイアロン蛍光体LEDのCIE1931色度図上の色度座標 (x, y) の変化を示す。塗布量の変化に応じて、LED

の色度が左下の青色LED素子の色度座標と右上の黄色のサイアロン蛍光体の色度座標とを結ぶ線上で変化していることがわかる。図中、周囲を取り囲む砲弾形状の実線が単色光の色度を表すスペクトル軌跡であり、内部の曲線が黒体輻射軌跡である。5個の四角形は、JIS規格<sup>15)</sup>に定められた光源色の色度範囲であり、左側の色温度の高い方から右側の色温度の低い方に向かって、昼光色・昼白色・白色・温白色・電球色である。この図から、サイアロン蛍光体LEDは蛍光体分散樹脂の塗布量を適切なものとするにより、電球色の白色LEDとなることがわかる。

#### 5. サイアロン蛍光体を用いた電球色LEDの光学特性

図6に、蛍光体分散樹脂の塗布量を最適なものとし、電球色の白色LEDとしたサイアロン蛍光体LEDの色度を示す。電球色の光源色範囲内であり、また黒体輻射軌跡に一致している。CIE1931色度座標 (x, y) は (0.46, 0.41)、相関色温度は2,780Kである。図7に、サイアロン蛍光体を用いた電球色LEDと市販の電球色LEDの発光スペクトルを示す。視感度効率 (Luminous efficacy) はここに記載

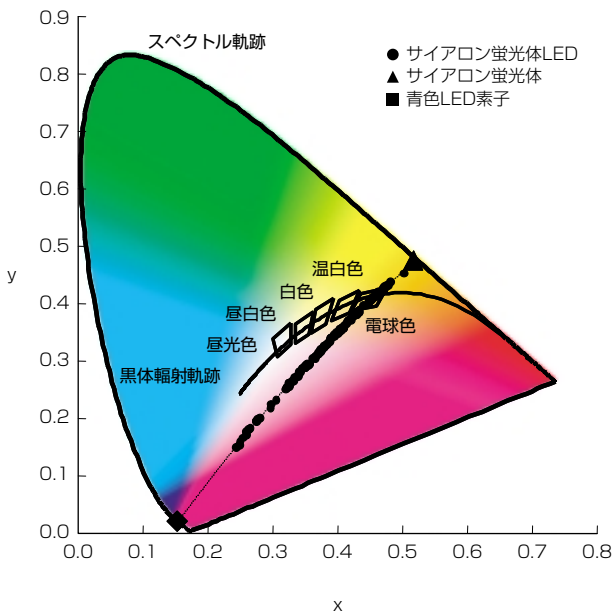


図5 CIE1931色度図上のサイアロン蛍光体LEDの色度と光源色範囲  
Chromaticity coordinates of SiAlON LEDs and chromaticity classification of lamps on CIE1931 chromaticity chart

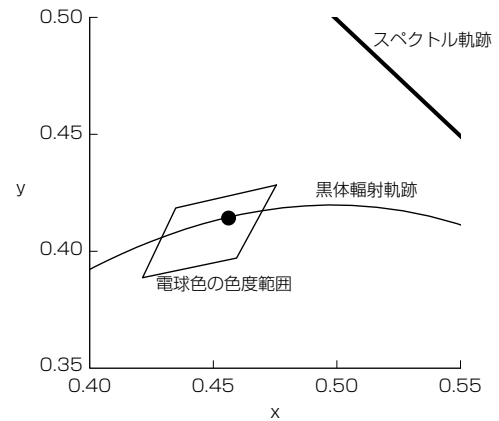


図6 サイアロン蛍光体を用いた電球色LEDの色度  
Chromaticity coordinates of SiAlON LED of incandescent lamp color

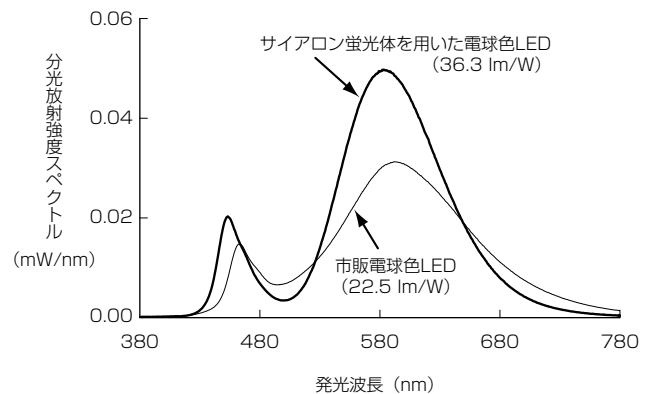


図7 電球色LEDの発光スペクトル  
Emission spectra of white LEDs of incandescent lamp color



図 8 サイアロン蛍光体を用いた電球色 LED  
Photograph of SiAlON LED of incandescent lamp color

した市販の電球色 LED が 22.5 ルーメン毎ワットであったのに対し、サイアロン蛍光体を用いた電球色 LED は 36.3 ルーメン毎ワットであり、大変高い効率を示した。なお、白熱電球の効率は 16~18 ルーメン毎ワット、市販の電球色 LED は 20~25 ルーメン毎ワット程度である。サイアロン蛍光体を用いた電球色 LED は、一般照明用として適用可能な高い発光効率を有していると言える。図 8 にサイアロン蛍光体を用いた電球色 LED の写真を示す。白熱電球に似た温かみのある色合いで大変明るく光るランプが得られた。

### 6. 温度による白色 LED の色度変化

サイアロン蛍光体を用いた電球色 LED、市販の白色 LED (昼光色)、市販の電球色 LED の 3 種類の LED について、25℃での発光色度と 100℃での発光色度とを測定し色度の温度安定性を比較した。CIE1931 色度図上での色度変化を図 9-1 および図 9-2 にそれぞれ示す。市販の白色 LED では、色度図上の色度座標間距離にして 0.012 変化した。市販の電球色 LED では 0.008 であった。これらに対し、サイアロン蛍光体を用いた電球色 LED では、わずかに 0.002 しか変化しなかった。色度の変化量は、従来の白色 LED・電球色 LED と比較して 1/4~1/6 程度であり、大変安定していた。温度上昇により青色 LED 素子の発光波長が長波長側に変化する割合は同程度と考えられることから、YAG:Ce 蛍光体を使用している従来の白色 LED・電球色 LED では蛍光体の発光効率の低下が著しいのに対して、サイアロン蛍光体を用いた電球色 LED では蛍光体の発光効率はほとんど低下していないため、色度変化が小さいのだと考えられる。

### 7. む す び

黄色に発光する新規酸窒化物蛍光体であるサイアロン蛍光体を合成した。これと青色 LED 素子とを用いて、白色 LED を開発した。温かみのある電球色で 36.3 ルーメン毎

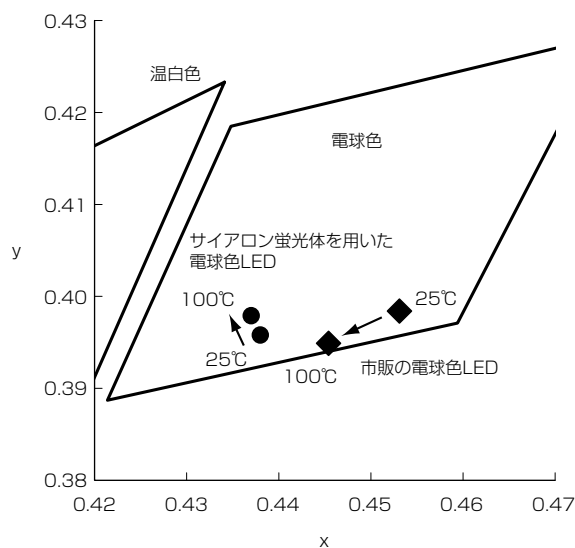
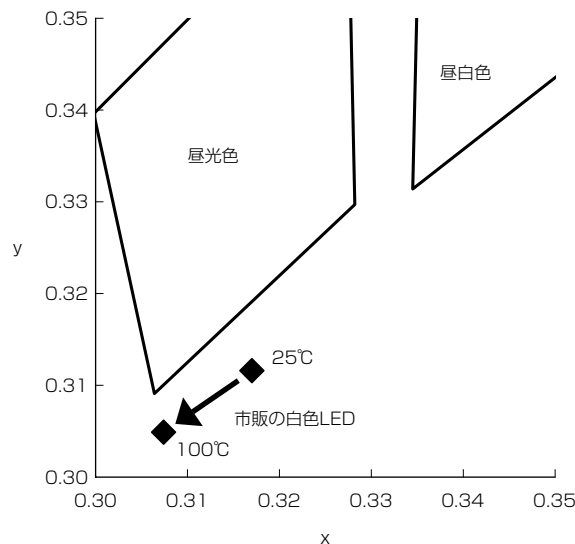


図 9-1・図 9-2 白色 LED の温度上昇による色度変化  
Chromaticity coordinates change depending on temperature increasing

ワットの高い発光効率の白色 LED が得られた。白熱電球と比較して 2 倍の効率であり、また従来の電球色 LED と比較しても高効率である。色度の温度安定性も高く、25℃から 100℃まで変化させた時の色度の変化は従来の白色 LED・電球色 LED と比較してわずかに 1/4~1/6 程度であった。今後、照明用途への応用が期待される。

### 参 考 文 献

- 1) 高効率電光変換化合物半導体開発 (21 世紀のあかり計画) 成果報告書, 財団法人金属系材料研究開発センター, 平成 15 年 3 月
- 2) K. Bando, K. Sakano, Y. Noguchi and Y. Shimizu : Development of High-bright and Pure-white LED Lamps, J. Light & Vis. Env., Vol.22, No.1, pp.2-5, 1998

- 3) 三友護：窒化ケイ素とサイアロンの発展, セラミックス, 38, No.9, pp.668-685, 2003
- 4) R.-J. Xie, M. Mitomo, K. Uheda, F. F. Xu, and Y. Akimune : Preparation and Luminescence Spectra of Calcium- and Rare-Earth (R=Eu, Tb, and Pr) - Codoped  $\alpha$ -SiAlON Ceramics, J. Am. Ceram. Soc., 85[5] 1229-34, 2002
- 5) J. W. H. van Krevel, J. W. T. van Rutten, H. Mandal, H. T. Hintzen, and R. Metselaar : Luminescence Properties of Terbium-, Cerium-, or Europium-Doped  $\alpha$ -Sialon Materials, J. Solid State Chem., 165, 19-24, 2002
- 6) R.-J. Xie, N. Hirosaki, K. Sakuma, Y. Yamamoto, and M. Mitomo : Eu<sup>2+</sup>-doped Ca- $\alpha$ -SiAlON : A yellow phosphor for white light-emitting diodes, Appl. Phys. Lett., Vol.84, pp.5404-5406, 2004
- 7) R.-J. Xie, N. Hirosaki, K. Sakuma, Y. Yamamoto, M. Mitomo : A Novel Yellow Oxynitride Phosphor : Eu<sup>2+</sup>-doped  $\alpha$ -SiAlON, Rare Earths '04, FP-72, Nara, Japan, 2004
- 8) 解榮軍, 広崎尚登, 三友護, 山本吉信, 佐久間健, 上田恭太 : 黄色  $\alpha$ -サイアロン蛍光体の合成と発光特性, 第65回応用物理学会学術講演会, 2p-ZL-14, 2004.9, 東北学院大
- 9) K. Sakuma, K. Omichi, N. Kimura, M. Ohashi, D. Tanaka, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, R.-J. Xie, T. Suehiro : Warm-white light-emitting diode with yellowish orange SiAlON ceramic phosphor, Opt. Lett., Vol.29, pp.2001-2003, 2004
- 10) K. Sakuma, N. Hirosaki, K. Omichi, N. Kimura, Y. Yamamoto, R.-J. Xie, T. Suehiro, M. Ohashi, D. Tanaka : Warm-white light-emitting diode using divalent europium activated Ca- $\alpha$ -SiAlON ceramic phosphor, Rare Earths '04, FP-76, Nara, Japan, 2004
- 11) 佐久間健, 広崎尚登, 木村直樹, 大道浩児, 山本吉信, 解榮軍, 末廣隆之, 大橋正和, 田中大一郎 :  $\alpha$ -サイアロン蛍光体高効率電球色発光ダイオードランプ, 第65回応用物理学会学術講演会, 2p-ZL-15, 2004.9, 東北学院大
- 12) R.-J. Xie, N. Hirosaki, M. Mitomo, Y. Yamamoto, T. Suehiro, K. Sakuma :  $\alpha$ -SiAlON-based Oxynitride/Nitride Phosphors : Synthesis, Properties and Applications, The 11<sup>th</sup> International Display Workshops (IDW'04), PH4-1, Niigata, Japan, 2004 (招待講演)
- 13) R.-J. Xie, N. Hirosaki, M. Mitomo, Y. Yamamoto, T. Suehiro, and K. Sakuma : Optical Properties of Eu<sup>2+</sup> in  $\alpha$ -SiAlON : J. Phys. Chem. B, Vol.108, pp.12027-12031, 2004
- 14) K. Sakuma, N. Hirosaki, N. Kimura, Y. Yamamoto, R.-J. Xie, T. Suehiro, K. Omichi, M. Ohashi, D. Tanaka : High Brightness Warm-White LED Lamps Using Ca- $\alpha$ -SiAlON Phosphors, The 11<sup>th</sup> International Display Workshops (IDW'04), PHp-1, Niigata, Japan, 2004 (Outstanding Poster Paper Award 受賞)
- 15) JIS Z 9112-1990 「蛍光ランプの光源色及び演色性による区分」