

白色 LED 内の Eu^{2+} で賦活された各種蛍光体の マイクロ XAFS 測定

Micro-XAFS study of Eu^{2+} -activated Phosphors in White LEDs

伊村 宏之, 岡本 薫, 武田 一樹, 赤井 俊雄

Hiroyuki Imura, Kaoru Okamoto, Kazuki Takeda, Toshio Akai

(株)三菱化学科学技術研究センター

Mitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center, INC.

白色LEDランプの断面方向からの元素マッピングおよびマイクロXAFS測定を実施した。元素マッピングによりLEDランプ中の蛍光体粒子の同定、マイクロXAFS測定により各蛍光体粒子中のEu価数比 ($\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$) を確認することに成功した。また元素マッピングおよびマイクロXAFS共に各蛍光体粒子の区別だけでなく各粒子内部の組成およびEu価数の分布についても確認出来ることが明らかとなった。

キーワード： 白色LED、マイクロXAFS測定、蛍光体、Eu価数

実験結果

利用目的および利用成果の概要

GaN 系の紫外・青色発光ダイオード (LED) と各種蛍光体の組み合わせによる白色光源 (白色 LED ランプ) が実用化され、既存の白熱灯や蛍光灯などに代表される各種光源と徐々に置き換わりつつある。今後も白色 LED ランプにはさまざまな照明ニーズに合わせた更なる高輝度化や、より高い演色性などが求められることは容易に推測される。

ところが更なる高輝度化を目指すに当たり、蛍光体発光の励起源となる発光素子からの光や熱が強くなるため蛍光体が劣化し輝度が低下するという問題点や、蛍光体が劣化すると発光色のバランスが崩れ演色性が悪くなる問題点がある。

高輝度、高演色性かつ高耐久性の白色 LED ランプを開発することが市場のニーズであり、そのためには「白色 LED ランプ内の蛍光体がどの部分でどのように劣化が進行しているか」を早急に解明する必要がある。

利用方法および利用の結果得られた主なデータ

各種蛍光体をそれぞれ分散させた LED ランプを作成し点灯試験を実施し、輝度が低下した LED ランプ内の蛍光体粒子について蛍光体劣化原因の一つとされる賦活元素 Eu の価数変化を調べるため、輝度が低下した LED ランプの断面を作成し、発光素子からの距離が近い蛍光体、遠い蛍光

体、さらにそれぞれの蛍光体粒子の内部と表層付近の XANES スペクトル測定による Eu 価数解析を試みた。測定は蛍光 X 線収量法により行った。

実験はまず LED ランプ内に分散する蛍光体粒子それぞれを分離して測定できるか確認するため、LED ランプの断面方向から蛍光体賦活元素である Eu と蛍光体母体構成元素である Ba について元素マッピングを実施した。元素マッピングに用いた照射 X 線のエネルギーは 8keV である。元素マッピングの結果、発光素子からの距離が近い蛍光体、遠い蛍光体粒子の区別だけでなく、一つひとつの蛍光体粒子内の分布についても十分な空間分解能が得られることが確認できた。そこで発光素子に近い蛍光体、発光素子から遠い蛍光体、それぞれの粒子内部と表層部分について XANES スペクトル測定を実施した。Eu の XANES 測定は Eu の LIII-edge にて行った。参考までに青色蛍光体 BAM (25°C) の発光素子近くの Eu マッピングを図 1、Ba マッピングを図 2 に示した。

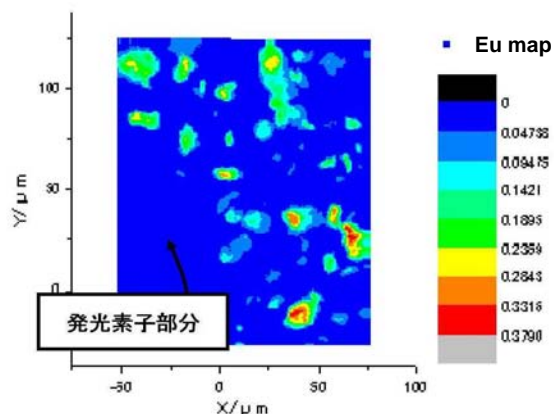


図1 Eu元素マッピング図(BAM25°C)

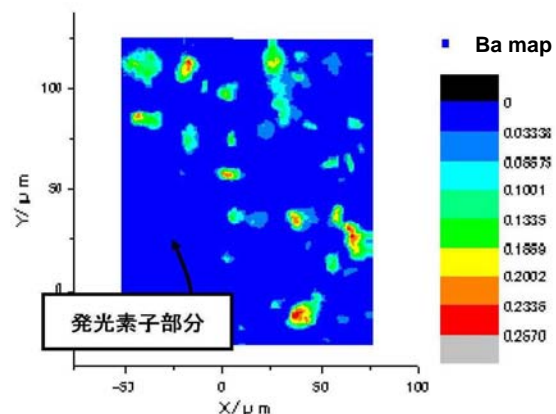


図2 Ba元素マッピング図(BAM25°C)

得られた XANES スペクトルより蛍光体の劣化要因の一つと推測される蛍光体賦活元素 (Eu) の価数解析を試みたところ、緑色蛍光体 BSS の試験条件が 25°C から 85°C85%RH になると Eu^{3+} の割合が大幅に増加することが明らかとなった (図 3 参照)。これは BSS 粒子の表層部分が水蒸気により劣化し Eu 価数が Eu^{2+} から Eu^{3+} に酸化した結果であると推測される。

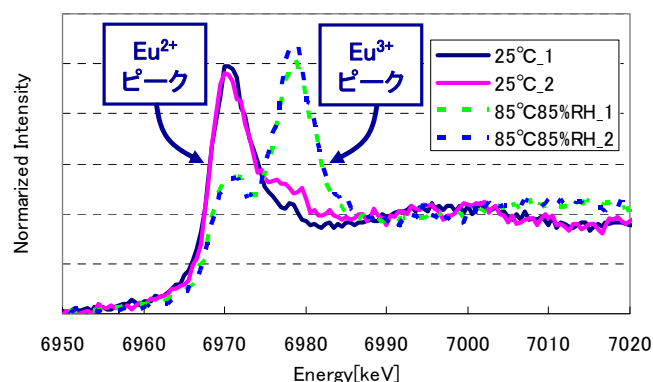


図3 XANESスペクトル重ね書き (BSS25°Cと85°C85%RH)

次に発光素子からの距離が近い蛍光体と遠い蛍光体、それぞれの粒子の内部と表層の Eu 価数について解析を行った。しかしこちらについては特徴的な傾向を見いだすことが出来なかった（図4、5参照）。例えば青色蛍光体 BAM や緑色蛍光体 BSS（25℃）の結果については発光素子の近くと遠く、粒子の内部と表層で Eu 価数比に優位差は認められなかった。原因として劣化に伴う Eu 価数変化の程度が小さく、今回のマシンタイムは初めての試みと言うこともあり十分な XANES スペクトルの積算時間を稼ぐことが出来なかったことが挙げられる。

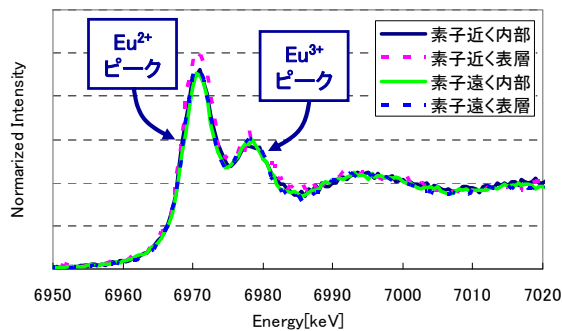


図4 XANESスペクトル重ね書き
(BAM25℃発光素子近くと遠く・粒子内部と表層)

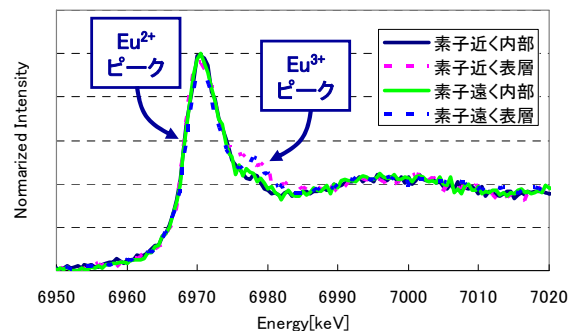


図5 XANESスペクトル重ね書き
(BSS25℃発光素子近くと遠く・粒子内部と表層)

また BSS の 85℃85%RH の結果では Eu 価数比にかなりのバラツキがあり粒子の内部であるにも関わらず表層並に Eu^{3+} 濃度が高い部分や粒子表層であるにも関わらず Eu^{3+} 濃度がかなり低い部分も確認された。原因として①断面作成時に蛍光体粒子が樹脂中に沈み込み正確な断面が出ていない、②測定した粒子が断面表面よりも少し深い位置に存在している、③測定中にサンプルがずれたなどの可能性が考えられた。

結論、考察

本手法により LED ランプ内に分散する一つひとつの蛍光体粒子について、例えば発光素子の近くや遠くに位置する蛍光体、さらにその一つひとつの粒子内部付近と表層付近を別々に区別して XANES 測定が実施し蛍光体中に含まれる賦活元素 Eu の価数比を考察可能であることが明らかとなった。

残念ながら LED ランプ内部での蛍光体粒子の劣化部分特定には至らなかったが、①～③の課題を解決し、測定サンプルの焦点を絞って一件当たりの XANES スペクトル測定に十分な積算時間を掛けることができれば LED ランプ内部での蛍光体劣化部分の特定が可能であると考えられる。

今後は①の解決のために断面作成方法の再考、②の解決のために断面表層に露出している蛍光体粒子の判別方法の確立、③の解決のためにサンプルの固定治具の作成などを検討予定である。