加工ナノ粒子による、LED効率の向上と色変換の改善

イング・リー、バラス・ナタラジャン、グレン・ホーナー、リンダ・シャドラー、ロバート・カーリセック

パッケージLEDの効率に加えて、色変換の一貫性の改善にもつながる可能性を秘めた、ナノジルコニアをベースとする新しいLED封止材料について説明する。

エネルギー効率の高い照明に対する需要の高まりによって、LEDを採用する照明製品の幅広い普及が加速化しており、LED業界では引き続き、さらなる効率向上が求められている。LEDパッケージのレベルでは、LEDの動作効率は、屈折率の高い封止材を使用することによって高めることができる。本稿では、特別に改変されたナノジルコニア複合物をベースとする融和性に優れた機能的な封止材料を紹介する。光抽出を高めるだけでなく、色変換の制御とLEDパッケージの全般的な性能を改善するための、幅広い範囲にわたる新しい封止材を開発する能力を切り拓くものである。

屈折率の操作

1960年代に可視光LEDが発明されて以来、パッケージに使用されるLED封止材の屈折率をできる限り高くすることが、発光効率を最大限に高めるための主要な手段であると認識されてきた。封止材の屈折率が高ければ、LEDチップと封止材料の境界における内部全反射(TIR:Total Internal Reflection)が低下する。当初は、屈折率の高いエポキシ樹脂が波長の長いLEDに使用されていたが、まもなくより屈折率の低いシリコンが、(白色を含む)GaNベースのLEDに対して採用されるようになった。一般的なLEDパッケージのエポキシ樹脂は、約500nmよりも短い波長で、露出時間の経過とともに黄色に変色する傾向にあり、それが動作寿命の短縮につながっていたためである[1]。

理想的な状況下では、封止材の屈折率をLEDチップの屈折率と厳密に一致させた場合に、ほぼ完ぺきな光抽出が可能である。しかし、LED半導体複合物の屈折率は、GaNベースのLEDで約2.3、AlInGaP LEDで約3.3と高く、光学的に透明な有機封止材の屈折率は低いため、その理想的な光学配置を達成することは不可能となっている。

LEDダイとその周囲のLED封止材の屈折率の差を最小限に抑えることを目的に、さまざまな手法が開発されている。封止材の化学的性質のみに着目するならば、モル屈折率が高くモル質量の低い構成物質を採用することができる。例えば、芳香環、硫黄含有基、ハロゲン(フッ素を除く)、分極性の高い*p*共役系構造を持つ有機金属材料などがある。しかし、光吸収率が低く、光熱安定性に優れ、適切な機械的特性と加工のしやすさを備えることといった、LED封止材のその他の要件を考えると、純粋に化学的な手段によって得られる最大限の屈折率は通常、1.6よりもかなり低くなる。

屈折率の高い無機材料から作られた透明なナノ粒子を添加することによっても、封止材の屈折率を高めることができる。得られる封止材とナノ粒子の複合物の屈折率は、母材の低い屈折率とナノ粒子の高い屈折率の加重平均となる。ナノ粒子の凝集を防げば、良好な光学的透明性が得られる。凝集とは、ナノ粒子同士がくっついて光を散乱させる大きな粒子を形成する現象である。LED封止材の屈折率を操作するための手法としてはこれまで、主にナノ二酸化チタン(TiO_2)が使用されてきた。しかし、エポキシ樹脂とTiO_2の複合物で、最大で1.8の屈折率が得られることが示されたものの[2]、このような材料は一般的に光安定性が低いため、パッケージLEDには使用されない。

本稿では、ナノジルコニア(ナノZrO_2)を使用して、ナノ粒子複合物の屈折率操作を改善するための新しい手法について説明する。高度なナノ粒子操作を行うことで、屈折率が高く、光熱安定性と光学的透明性に優れたナノ粒子/シリコン複合物を開発した。おそらくそれよりも重要な点は、シリコン複合物に使用するナノZrO_2を最適化するために用いた化学的構造によって、ナノ粒子構造に直接組み込むことのできる有機色素をベースとする、安定性に優れた、新しい一連の色変換技術が実現可能になることである。これらの新しい複合封止材は、屈折率操作によって改善された光抽出性に、光散乱のない色変換技術を組み合わせることによっ

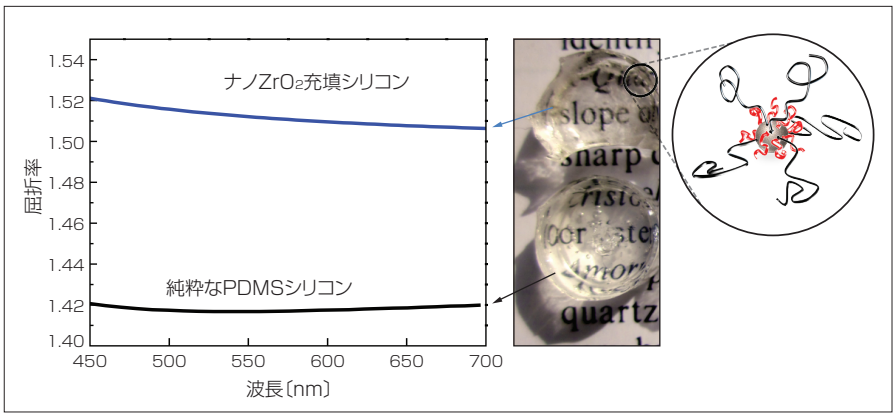


図1　純粋なポリジメチルシロキサン（PDMS）シリコンと、ナノZrO_2を約53wt%充填したPDMSシリコンの屈折率の分散を比較したグラフ。ナノ粒子は、バイモーダルのポリマーブラシで改変されている（赤 ＝ 高密度で短い配位子ブラシ、黒 ＝ 低密度で長い配位子ブラシ）。差し込み写真は、両者のサンプルで、透明度は同等、厚さはともに約5mmである。

て、非常に効率の高い白色LEDを実現するための新しい手段を切り拓く可能性がある。

動作の仕組み

このナノZrO_2をうまく作製するための最大の技術的課題は、ハイブリッド封止材の優れた透明性を維持しつつ、ナノ粒子をできる限り多く充填することにある。LEDパッケージに使われる封止材の厚さから、500nm未満の短い波長の光に対する不透過性を最小限に抑えるには、ナノ粒子の大きさは10nm未満にする必要がある[3]。

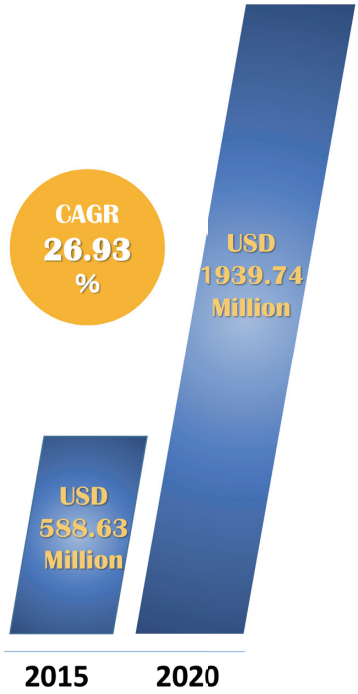
無機ナノ粒子をポリマー母材の中で均等に分散させるために、従来は、母材と適合性のあるポリマー配位子をナノ粒子表面に添加することが行われてきた。「ポリマーブラシ」とも呼ばれるこの手法では、ナノ粒子の表面を互いからシールドすることによって、凝集を防ぐ。しかし、一般的に使用されるシリコン封止材の内部では、このシールドが問題になり得る。表面を改変された無機ナノ粒子は、母材となるシリコンの水分を吸収する傾向があり、最終的にはナノ粒子が沈殿してしまう。ナノ粒子が適切に分散した状態を維持しつつ、封止材への安定した添加を実現するために、バイモーダル（2モード）の集団で構成されるポリマーブラシ（**図1**）を開発した[4]～[6]。

バイモーダル集団は、無機ナノ粒子の表面を効果的に覆うグラフト密度の高い短いブラシと、母材ポリマーをブラシ層に浸透させて溶解性を高めるグラフト密度の低い長いブラシからなる。ここで、分散を制御する上でより重要になるのは、ナノ粒子の表面近くの配位子ブラシ密度である。したがって、粒子表面から離れた部分の配位子グラフト密度を低くすれば、使用する配位子材料を最小限に抑え、充填後の封止材の透明性を損なうことなく充填可能なフィラーの量を増加させることができる[7]。図1に示すように、バイモーダルのブラシで改変されたナノZrO_2（n=2.2、直径約4nm）を充填したシリコンは、純粋なシリコン（n＝1.41）と比べて屈折率も透明性も高い。封止材の屈折率の改善によって、表面の粗い高出力LEDにおいても光抽出性が7%以上改善される。

複合物の全体的な屈折率はフィラー充填量に依存するため、複合物に適切な範囲のフィラー充填量を連続的に蒸

英文市場調査レポート
植物栽培用
LED照明市場
発行のお知らせ

栽培用LED照明世界市場
2015～20年に年率26.93%で拡大
2020年に19億3974万米ドル規模に



LED Grow Light Market by Wattage, Type of Installation, Spectrum, Application, and Geography - Forecast to 2020

発行: MarketsandMarkets
出版日： 2015年07月14日
ページ: 英文 111 Pages
価格: USD 4,650 から

詳しくはお問い合わせ下さい

世界の市場調査レポート販売

株式会社
グローバル インフォメーション
TEL: 044-952-0102
E-mail: ginfo@gii.co.jp
〒215-0004
川崎市麻生区万福寺 1-2-3 アーシスビル 7階

www.gii.co.jp

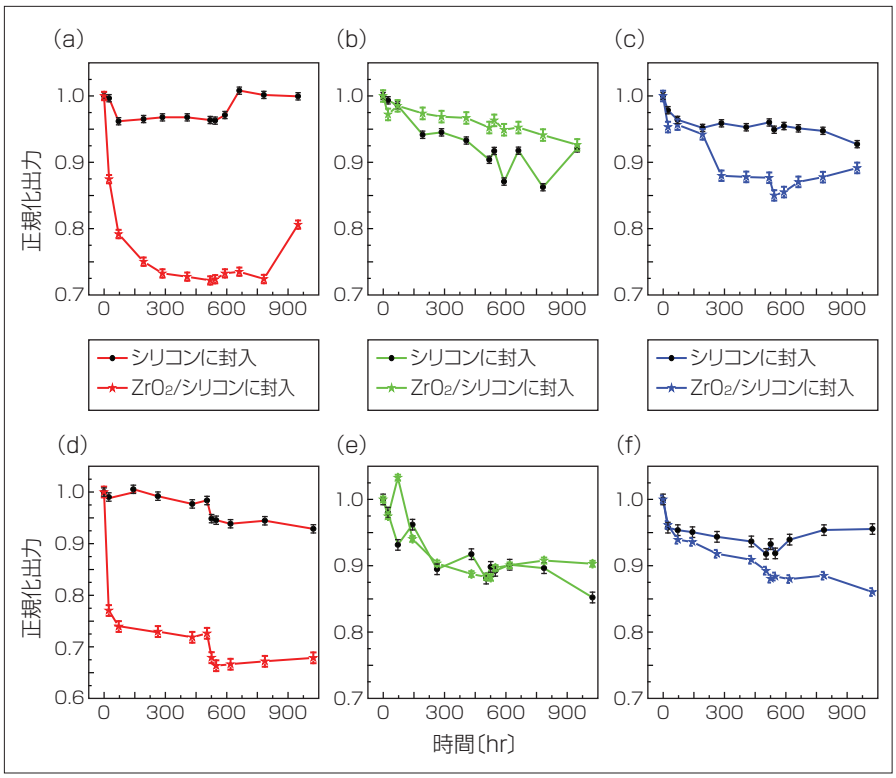


図2　3色それぞれのLEDパッケージの2つの異なるセットを用意し、劣化の様子を調べた老化試験結果。順方向電流を、グラフa)～c)では100 mAで500時間の後に350 mAで500時間、グラフd)～f)では500 mAで500時間の後に1050 mAで500時間流した。

着させることによって、グレーデッドインデックスレンズ構造を構成することも可能である。屈折率を（LEDチップ近くが高く、レンズと空気の境界で低くなるように）変化させたグレーデッドインデックスレンズによって、LEDパッケージの光抽出効率をさらに高め、遠方界の放射パターンを適切に制御するとともに、遠方界の色の均一性の管理を改善することができる。

予備的な信頼性試験

この屈折率の高いハイブリッド封止材の安定性を評価するために、さまざまな動作電流における環境条件の下で、予備的な老化試験を行った。赤色、緑色、青色のパワーLED（1W）を入手した。成形されたリードフレームにパッケージングされて、標準的な六角形のメタルクラッドプリント回路基板（PCB：Printed Circuit Board）に取り付けられているが、何にも封入されていない状態のものである。これらの素子を手作業で、改変されていないシリコンと、ナノ粒子で改変したシリコン（充填重量比率約53wt%）に、シンプルな型枠を使用して封入した。

図2に示すように、封入したLEDの2つのセット（波長あたりN＝2）に対し、室温で様々な動作電流の下で老化試験を行った。最初のセットのLEDには低い電流を適用し、100mAで500時間駆動した後、350mAで500時間駆動して、電流と温度による老化を調べた。2つめのセットにはそれよりも高い電流を適用し、500mAで500時間駆動した後、1050mAでさらに500時間駆動した。電流をこのように2段階にしたのは、手作業でのパッケージングに起因する短期的な劣化を回避するためである。

図2に示すように、緑色LEDと青色LEDはほとんど老化せず、1000時間後も85%以上の光出力を維持した。光子エネルギーが最も高い青色LEDは、ナノ複合封止材の光化学的劣化を招きやすいにもかかわらず、このような結果が得られた。特に、LEDの各セットの動作電流を変更した500時間後以降も、光出力の劣化が急激に加速することはなかった。ナノZrO_2を充填したシリコンをLEDの商用製造に利用するには、より一層徹底的な信頼性試験が必要になるが、この初期結果はかなり有望であり、ナノZrO_2の合成を改良し、LEDのパッケージング処理を自動化すれば、さらに良い結果が得られると期待できる。

意外なことに、ナノ複合シリコンに封入した赤色LEDは両方のセットで、出力の大きな劣化が観測された。この劣化は、300時間後に約70% のルーメン出力で落ち着き、その後は1000時間後まで、駆動電流を引き上げても出力がひどく低下することはなかった（低下率は約5%）。赤色のAlGaInPダイと、電流を拡散する接合材料は、GaN LEDダイよりも、表面の化学反応の影響を格段に受けやすいのではないかと考えられる。また、ナノ粒子合成で残存した不純物である有機成分が赤色ダイの表面に付着した可能性がある。

本研究で使用した複合封止材に対する光学分析から、ナノZrO_2合成に用いられた微量の有機試薬が完全に除去されていなかったことが判明している。現在、合成方法の改良に取り組んでいる。ちなみに、有機不純物はやや黄色がかった色をしているため、それを完全に除去することが、青色LEDの効率改善にも特に有効となる可能性がある。青色光の吸収と散乱損失が同時に低減されるためである。

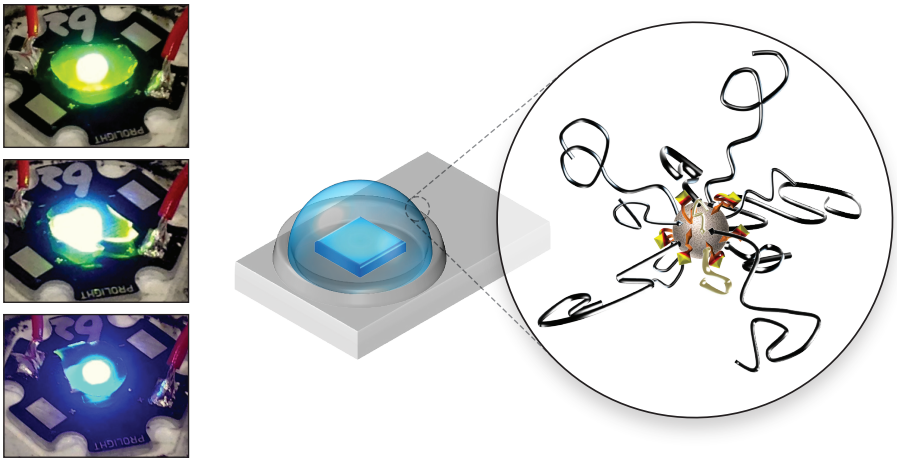


図3　図中では黄色の点で示されている有機色素を、ZrO_2ナノ粒子に添加すると、他の色や白色を生成することができる。

色変換のためのナノ複合材料

ナノZrO_2の分散を制御するこの手法は、多用途に適用可能で、高機能なLED封止材の実現に必要な、あらゆる要素の開発に貢献する[(8)、(9)]。ここで概念実証例として取り上げる1つの新しい応用は、有機蛍光色素分子をナノZrO_2構造に組み込む方法を示すものである。個々の蛍光分子をナノ粒子表面に付着、つまり、ポリマーブラシの主鎖／側鎖に「はめ込む」ことができる。このようなレアアースフリーで光散乱のない下方変換材料は、セリウム添加イットリウムアルミニウムガーネット（YAG: Ce：Derium-doped Yttrium Aluminum Garnet）、ケイ酸塩、窒化物といった商用の無機蛍光体の代替として有望である。このような材料は、**図3**に示すような蛍光体変換型LEDに広く用いられている。

屈折率を高めて散乱損失を低減させることによって、パッケージLEDの光抽出を高めたことに加え、有機蛍光体をナノ粒子に結合することで、分子間消光が抑制されて効率が高くなり、色素分子の一般的な劣化モードが緩和されて信頼性が向上する。高い演色性が求められる用途に対しては、色素分子設計と均一な色混合によってきめ細かいスペクトル調整が可能であることが、この手法特有の利点である。青色LEDと安定性に非常に優れた一連のリレン色素によって、CRI（Color Rendering Index：演色指数）が高く（90以上）、R9値の高い（90以上）白色光が得られることが実証されている。

可能性を秘めた別の利点として、有機色素分子をジルコニア結晶構造に分子レベルで組み込み、青色光が存在して色素が比較的不安定な場合でも、このハイブリッド型下方変換材料の信頼性を高めるための重要な安定化機構を実現している点が挙げられる。ここでは、ナノZrO_2の合成時に色素が注入され、ナノ粒子に部分的に組み込まれる。

ナノ粒子への組み込みによって、色素の信頼性は著しく向上する。**図4**に示すように、ナノ粒子に組み込まない場合、広帯域の有機色素は、処理後に急速に劣化が進行するのに対し、ナノZrO_2に組み込まれた色素分子は、ここで見る限りは安定した動作を示す。また図4からは、ナノZrO_2の結晶構造に色素の添加による影響はないこともわかる。これらの結果は予備的なものではあるが、この技術は、光散乱がな

LEDs MAGAZINE JAPAN

無料購読
お申込み方法

LEDs Magazine JapanはLEDや照明などLED応用製品の利用やその開発、製造、マーケティングなどに携わっている方にお届けするデジタル版雑誌です。
無料購読いただけますので、ご希望の方はオンラインよりご登録ください。ご登録内容を確認させていただいたうえで読者として正式登録させていただきます。

読者登録URL
http://ex-press.jp/ledj/

ご登録の流れ

お申し込み

登録審査
ご登録内容から、お申し込みの方が無料購読対象の方かどうか確認させていただきます。

登録完了/購読開始
登録完了後、約1～2ヶ月後の発行号から無料購読を開始いたします。

ご購読の更新
約1年毎に購読継続の確認をさせていただきます。
＊更新の段階で有料購読に切り替わることはありません。

お問い合わせ：株式会社イーエクス プレス
Tel: 03-6721-9890
email: ledj@led-japan.jp

く信頼性の高い、レアアースフリーの色変換材を合成するための、新しい手法につながる可能性を秘めている。

屈折率の操作や、有機色素色変換体系に対する新しい手法以外にも、ナノZrO_2材料系は、従来とは異なる光学系を作製するためのまったく新しい手段を切り拓く。1つの重要な例として、ポリマーブラシに交差結合可能な部分を設けるというものがある[7]。改変された透明なナノZrO_2は、表面に固定されたポリマーブラシだけで結合状態を維持することができるため、母材のシリコンを追加する必要はない。

この汎用的な手法は、母材の使用量を減らしてフィラーの充填量をできる限り多くするだけでなく、より長い範囲にわたる屈折率の空間的構成に対する高精度な制御や、ナノZrO_2が備えるその他の機能も可能にする。これには、マルチダイLEDパッケージに新しい色混合レンズ構造を生成するための3Dプリント、レーザ書き込み、スタンピングなど技術の利用や、照明システム用の高性能光学部品を作製するための他の新しいナノ操作手法などが含まれる。

まとめ

LEDパッケージ用の新しいナノ複合封止材を開発した。信頼性と光学的透明性に優れた、屈折率が高くなるように操作されたナノ複合シリコンを、ナノ粒子合成処理を慎重に操作することによって実証した。また、有機色素下方変換材料を、白色LED用のナノ複合シリコンに添加することによって、この手法の多用途性を示した。この研究は予備的なものだが、この技術基盤をさらに改良していくことで、固体照明システムの性能と製造を改善するための画期的な新しい手法が得られると考えられる。

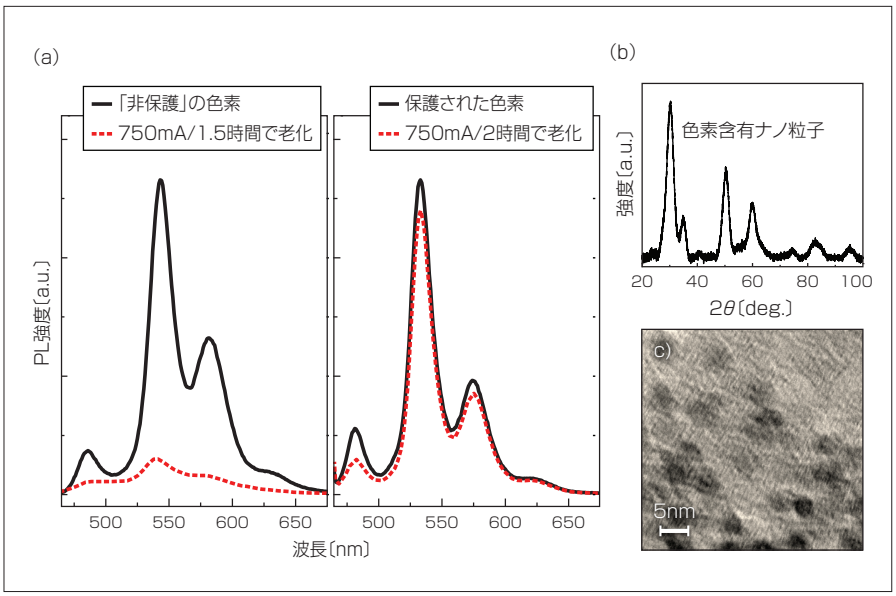


図4 （a）青色LEDパッケージの封止材に添加された、市販の広帯域の有機色素の蛍光放射スペクトル。改変されていない色素は、非常に急速に劣化するが（一番左の破線）、中央のグラフのナノZrO_2に組み込まれた色素は、それよりもはるかに安定性が高い。右側に示された、X線回折パターン（b）と、透過型電子顕微鏡写真（c）は、4nmのナノZrO_2／色素の機能性粒子の結晶構造が見かけ上は、色素なしで合成されたナノZrO_2とほぼ同じであることを示している。

謝辞

本研究は、米レンセラー工科大（RPI：Rensselaer Polytechnic Institute）のSmart Lighting Engineering Research Center（スマート照明工学研究センター）で行われた。主に、米国立科学財団（National Science Foundation）の工学研究センタープログラム（Engineering Research Centers Program）からNSF共同研究契約（Cooperative Agreement）No.EEC-0812056に基づく助成を受けており、一部、ニューヨーク州によるNYSTAR contract C090145に基づく助成を受けている。封入されていない状態のLEDを提供してくれた台湾プロライトオプトテクノロジー社（Prolight Opto Technology Corporation）と、老化試験を支援してくれたチャールズ・グッドウィン氏（Charles S. S. Goodwin）に謝意を表する。また、有益な議論をいただいたチャイタニャ・ウラル教授（Chaitanya Ullal）に感謝する。

参考文献

(1) Y.-Q. Li, Y. Yang, and S.-Y. Fu, “Photo-Stabilization Properties of Transparent Inorganic Uv-Filter/Epoxy Nanocomposites,” Compos. Sci. Technol., 67, pp. 3465–3471 (2007).
(2) P. Tao et al., “Tio2 Nanocomposites with High Refractive Index and Transparency,” J. Mater. Chem., 21, pp. 18623–18629 (2011).
(3) W. Caseri, “Nanocomposites of Polymers and Metals or Semiconductors: Historical Background and Optical Properties,” Macromol. Rapid Commun., 21, pp. 705– 722 (2000).
(4) Y. Li, P. Tao, A. Viswanath, B.C. Benicewicz, and L.S. Schadler, “Bimodal Surface Ligand Engineering: The Key to Tunable Nanocomposites,” Langmuir, 29, pp. 1211– 1220 (2012).
(5) A. Rungta et al., “Grafting Bimodal Polymer Brushes on Nanoparticles Using Controlled Radical Polymerization,” Macromolecules, 45, pp. 9303–9311 (2012).
(6) S.K. Kumar and R. Krishnamoorti, “Nanocomposites: Structure, Phase Behavior, and Properties,” Ann. Rev. Chem. Biomol. Eng., 1, pp. 37–58 (2010).
(7) Y. Li et al., “Bimodal ‘Matrix-Free’ Polymer Nanocomposites,” RSC Advances, 5, pp. 14788–4795 (2015).
(8) Y. Li et al., “Organic Phosphor-Functionalized Nanoparticles and Compositions Comprising the Same,” PCT/US2014/032531 (Oct. 9, 2014).
(9) Y. Li, L.S. Schadler, C. Ullal, C.S.S. Goodwin, and R.F.J. Karlicek, “Cross-Linkable Matrix-Free Nanocomposites with Tunable Optoelectronic Functionalities and the Methods for Their Macro-, Micro- or Nano-Structures Construction,” US Patent Pending.

LEDJ