

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20360320

研究課題名(和文) 低速電子線用多元系窒化物蛍光体の創製とその発光特性制御に関する研究
 研究課題名(英文) Synthesis and luminescence tailoring of multinary nitride phosphors under the low-voltage electron beam irradiation

研究代表者

解 栄軍 (XIE RONG-JUN)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノセラミックスセンター・主幹研究員

研究者番号：00370297

研究成果の概要(和文)：

発光スペクトルおよび XRD パターンを測定してシリコンが AlN:Eu の発光や Eu の固溶における役割を検討した。シリコンは Eu が AlN 結晶に固溶することを促進し、不純物の減少と発光強度の向上に重要な役割を果たした。EXAFS と HAADF-STEM 分析手法を用いて AlN:Eu,Si の局所構造を解明した。AlN:Eu,Si の局所構造としてはウルツ鉱 AlN の層間に Eu と Si からなる層が挿入した構造をとることが分かった。一方、開発された白色 LED 用窒化物蛍光体 (La-Si-O-N:Ce³⁺, β-sialon:Eu²⁺, AlN-SiC:Eu²⁺, γ-alon:Mn²⁺) のバンド構造の制御や表面修飾を行い、電子線励起発光特性を調べた。その中、緑色β-sialon:Eu²⁺や青色 AlN-SiC:Eu²⁺が優れる発光特性を示す、電子線励起デバイスへの応用を期待される。

研究成果の概要(英文)：

The role of Si playing in the luminescence and the solubility of Eu²⁺ in AlN was investigated by measuring the luminescence spectra and XRD patterns. It is understood that the doping of Si enhances the solubility of Eu²⁺ in AlN, and plays a key role in reducing the amount of impurity phases and in improving the cathodoluminescence of AlN:Eu,Si. It is clarified that Eu forms a single layer structure with the Si condensation between the AlN wurtzite blocks, based on the analytic results of EXAFS and HAADF-STEM techniques. In addition, the cathodoluminescence properties of nitride phosphors for white LEDs, such as La-Si-O-N:Ce³⁺, β-sialon:Eu²⁺, AlN-SiC:Eu²⁺, γ-alon:Mn²⁺, were investigated, through the bandgap engineering and surface modification. Among these, green β-sialon:Eu²⁺ and blue AlN-SiC:Eu²⁺ phosphors show interesting cathodoluminescence, enabling them to be used for field-emission devices.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	8,000,000	2,400,000	10,400,000
2009年度	3,900,000	1,170,000	5,070,000
2010年度	2,400,000	720,000	3,120,000
年度			
年度			
総計	14,300,000	4,290,000	18,590,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：蛍光体、窒化物、FED、電子線励起、ガス圧焼結

1. 研究開始当初の背景

我々の生活に欠かせないディスプレイ

の方式が大きく転換しつつあり、CRT から薄型パネルに移行している。その中で、電子線

励起の薄型パネルである FED は、自発光、高コントラスト、高速応答、広視野角、低消費電力等の長を有することから、CRT の画質を凌ぐ次世代の薄型テレビとして期待されている。これらの製品の画質は蛍光材料の性能によって決定される。FED では低速電子線を照射して蛍光体を光らせる方式のため、低電圧で発光することが求められる。さらに、高い電流密度に曝されるため、耐久性が必要である。現在、使われている蛍光体は硫化物や酸化物系が主流である。しかし、硫化物では電子線の照射によって発生する熱によって分解して侵食性のガスが発生するため、ディスプレイの劣化を引き起こす。一方、酸化物は色純度や発光効率などが十分とは言えない。このように、電子線で効率よく発光する耐久性に優れた赤、緑、青色の蛍光体が必要とされている。

研究者らは、低速電子線で励起できる AlN 系青色蛍光体の合成に成功した (広崎、解ら、Appl. Phys. Lett. 2007 年)。この蛍光体は、耐久性に優れており青色の色純度が良いことから、FED メーカーが青色蛍光体として注目している。一方、我々は、白色 LED 用途に適した蛍光体の研究を 2000 年から進めており、サイアロン(Si-Al-O-N で構成されるセラミックス)蛍光体において、結晶構造と発光イオンの配位環境が発光特性に影響を与えることを系統的な実験を通して明らかにしてきた。これらの基礎研究の知見を基に、LED 用途の赤、黄、緑、青色の蛍光体の開発に成功した。しかし、電子線励起用途の材料は 2007 年に見つけたばかりであり、青色以外の色には対応できていない。そこで、白色 LED 用途の SiAlON 蛍光体の知見を基に、AlN 系蛍光体における発光イオンの配位環境を制御することにより、赤や緑色の蛍光体を得る可能性があると考えた。

研究者らはいくつかの窒化物の電子線励起発光を観測してきたが、残念ながら現行品に近い発光効率を持つものにまだ巡り合っていない。母体材料自身の低い導電性(蛍光体表面の帯電)や結晶中の欠陥(高電流密度下で顕著になる無輻射遷移過程の発生)が発光効率が低下の原因と考えられる。今までの研究で、申請者らは二元系 AlN:Eu に Al と価数が異なるシリコンを添加すると導電性が改善し、電子線励起における発光効率が向上することを確認した。しかし、この手法は AlN に限り、他の多元系窒化物に最適ではない。窒化物の組成、構成元素、結晶構造、バンド構造の違いにより、導電性や欠陥濃度やエネルギー伝達率が異なるためである。従って、低速電子線照射における発光特性を持つ物質の探索・設計の指針を確立しなければな

らない。

2. 研究の目的

本研究では、次世代の薄型テレビであるフィールドエミッションディスプレイ(FED)で必要とされる、数百 kV の電圧で駆動する低速電子線で励起できる蛍光体を開発する。従来の蛍光体は、酸化物や硫化物系で研究開発されてきたが、耐久性と発光効率を両立するものは少なく、FED を商品化するための問題となっていた。申請者らは、AlN やサイアロン(Si-Al-O-N で構成されるセラミックス)をホストとした蛍光体の研究で実績がある。これらの材料系は耐久性に優れるが電子線での発光効率は低い。そこで、多元化によるバンドエンジニアリングにより導電性を付与するとともにホスト結晶の発光イオンの配位環境を制御して、FED 用途の赤、緑、青色蛍光体を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

蛍光分光光度計、SEM、量子効率計測装置、温度特性測定装置、を用いて、フォトルミネッセンスとカソードルミネッセンスを測定し、これら蛍光体の発光特性を評価する。また、紫外・可視分光光度計を用いて蛍光体試料の吸収スペクトルを測定し、バンドギャップを評価する。粉末回折装置により結晶相を同定および結晶学的な微細構造を評価する。新規物質であった場合、化学分析(ICP、酸素窒素分析)、超高分解能電子顕微鏡(TEM)、粉末 X 線回折、中性子線回折のデータをリートベルト解析し、結晶構造を決める。

(1) シリコンの添加による AlN 母体の導電性、電子構造、バンド幅・構造及び Eu²⁺イオンのエネルギー準位などへの影響を検討し、シリコンの役割を明らかにする。

(2) 結晶構造分析・計算物理的手法を用いて発光イオン Eu の占有サイトや分布と局所構造を解析する。

(3) AlN:Eu における電子線励起発光機構とエネルギー伝達過程を解明するとともに、これらの知見を基に発光効率の向上に取り組む。

(4) 二元系から多元系窒化物へ母体結晶を拡張する。既存三元系、四元系または多元系窒化物の表面電位を測定し、導電性とバンドギャップ・結晶構造との関係を検討する。また、導電性や表面欠陥や不純物の準位など量子効率と電子線励起発光特性に与える影響を調べる。

(5) 開発された白色 LED 用窒化物蛍光体のバンド構造を制御するため、バンドギャップエンジニアリングを活用し、i) ドーピング、ii) 価電子体を形成する構成元素の導入、iii) 固溶体の形成に取り組む。走査型電子顕微鏡

(SEM)を励起源とした分光装置を用いて、低速電子線励起による発光特性を測定し、FED蛍光体として評価する。

(6) よりバンドギャップの狭い、導電性の優れた層状ウルツ型構造やペロブスカイト構造を有する窒化物に注目し、希土類イオン (Eu^{2+} や Ce^{3+} など) 或いは遷移金属イオン (Mn^{2+} など) を添加した新規材料の物質探索を行う。

4. 研究成果

(1) 青色 $\text{AlN}:\text{Eu}$ 蛍光体発光性能における共添加シリコンの効果を解明

シリコン添加による $\text{AlN}:\text{Eu}$ 蛍光体の発光スペクトルおよび発光強度は図1に示す。無添加サンプルは非常に弱い紫外発光が観察され、 AlN の欠陥からの発光と考えられる。シリコンの添加量が増加すると、紫外発光は一旦増大するが、その後なくなる。一方、 470nm 付近で青い発光が徐々に強くなり、さらに全体発光スペクトルがひとつ発光ピークになる。

粉末XRD結果のよりシリコンの添加による不純物が減少して $\text{AlN}:\text{Eu}$ の発光強度が増加することを明らかになった。シリコンは Eu が AlN 結晶に固溶を制御する上で重要な役割を果たしていると考えられた。

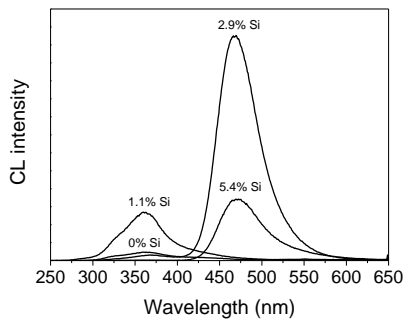


Fig. 1 Cathodoluminescence of $\text{AlN}:\text{Eu},\text{Si}$ with varying Si concentrations.

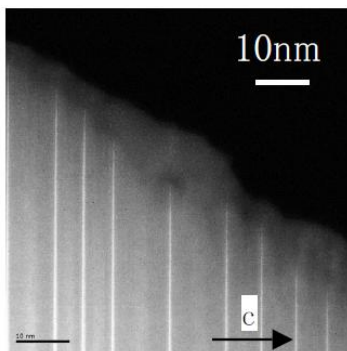


Fig.2 HADDF-STEM image of $\text{AlN}:\text{Eu},\text{Si}$ in the $[110]$ direction.

(2) $\text{AlN}:\text{Eu},\text{Si}$ 蛍光体の構造解析

TEM 像では AlN 結晶の c 軸方向に積層欠陥が見られた。格子像に対応して電子線回折でも c 軸方向にストリークが見られ、積層欠陥が不規則配列していた (図2)。ウルツ鉱 AlN の層間に Eu と Si からなる層が挿入した構造をとることが分かった。 Eu は積層欠陥として存在することも確認した (図3)。ちなみに、XANES 法では Eu は 2 価で存在することが分かった。

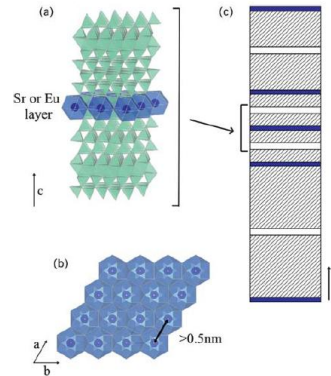


Fig.3 The crystal structure models of (a) Sr polytipoid and (b) Eu,Si co-doped AlN . In Eu,Si co-doped AlN case, an EuN_{12} cubooctahedron layer is formed. (c) A schematic of the Eu,Si co-doped AlN structure. It consists of three parts: Eu layer (filled part), the wurtzite block (hatched part), and the inversion layer (open part).

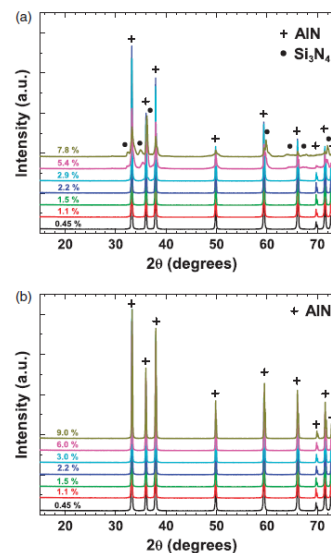


Fig. 4 XRD Patterns of $\text{AlN}:\text{Eu},\text{Si}$ by using (a) Si_3N_4 and (b) SiC as the Si source.

(3) $\text{AlN}-\text{SiC}:\text{Eu}$ 固溶蛍光体の合成

ケイ素源として炭化ケイ素が AlN:Eu²⁺に添加し、AlN-SiC 固溶体が形成された。図4に示すように、炭化ケイ素は窒化珪素より AlN 結晶に固溶しやすいことが分かった。一方、AlN-SiC 固溶体が幅広い範囲に生成し、蛍光体組成の制御が相対的に容易になってきた(図5)。AlN-SiC:Eu 固溶蛍光体が高輝度青色発光を持つ、FED への応用を期待される。

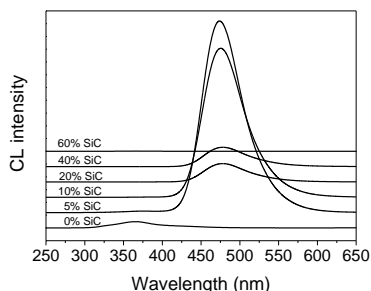


Fig. 5 Cathodoluminescence of AlN:Eu,Si with varying SiC concentrations.

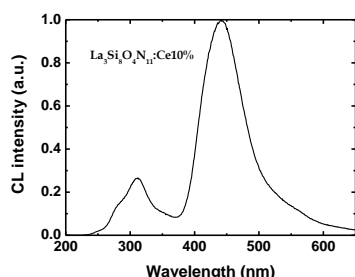


Fig. 6 Cathodoluminescence of La₃Si₈O₄N₁₁:Ce³⁺

(4) La-Si-O-N:Ce 系蛍光体の CL 発光特性

La-Si-O-N:Ce 系青色蛍光体は結晶構造による発光スペクトルや輝度が異なり、バンド構造、配位環境、局所構造および導電性などが発光特性に影響を与えると考えられた。その中、La₃Si₈O₄N₁₁:Ce は 441nm で発光してシャープなスペクトルを見られ(図6)、劣化も少なく(図7)、FED へ応用が可能である。

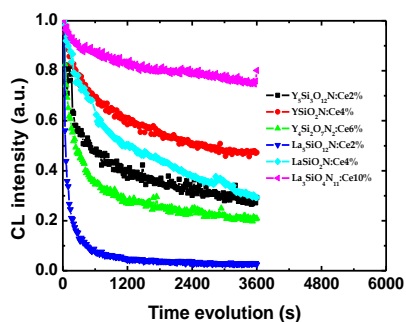


Fig. 7 CL intensity as a function of irradiated

time for La-Si-O-N:Ce³⁺ phosphors.

(5) γ -alON:Mn²⁺の電子線励起特性

新規 γ -alON:Mn²⁺ 蛍光体を開発した。 γ -alON:Mn²⁺ は 515nm の緑色発光を示すが、Mg がドーピングすると γ -alON のバンドギャップを制御して 520nm の発光を達成した。一方、中性子線回折法や Spring-8 を利用し、Mn イオンの価数や局所構造を解明した。

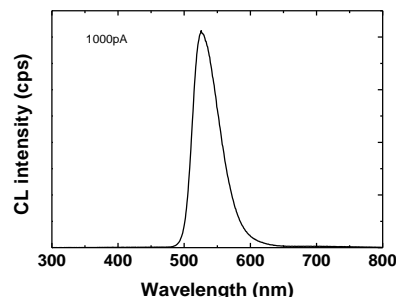


Fig. 8 Cathodoluminescence of γ -alON:Mn²⁺

(6) β -sialON:Eu²⁺ 蛍光体の電子線励起特性

β -sialON:Eu²⁺ 蛍光体は優れた緑色蛍光体として白色 LED への応用が注目された。 β -sialON:Eu²⁺ 粒子表面に沈殿法による In₂O₃ がコーティングされ、蛍光体の電導性の向上を図った。そして、図9に示すように電子線励起下での発光強度が5倍になることが分かった。

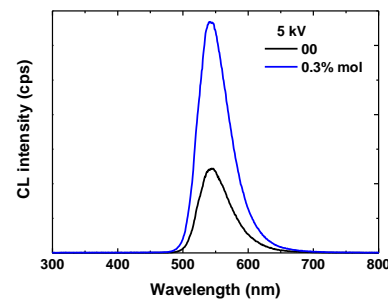


Fig. 9 Cathodoluminescence of β -sialON:Eu²⁺ with and without the In₂O₃ coating.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 18 件)

- ① R.-J. Xie, N. Hirotsaki, Y.Q. Li, and T. Takeda, *Photoluminescence of (Ba_{1-x}Eu_x)Si₆N₈O (0.005 ≤ x ≤ 0.2) phosphors*, *J. Lumin.*, 査読有, 130 (2010) 266-269.
- ② T. Takeda, N. Hirotsaki, R.-J. Xie, and K.

- Kimoto, *Anomalous Eu layer doping in Eu, Si co-doped aluminium nitride based phosphor and its direct observation*, J. Mater. Chem., 査読有, 20 (2010) 9948-9953.
- ③ K. Shioi, N. Hirosaki, R.-J. Xie, T. Takeda, and Y.Q. Li, *Synthesis, crystal structure and photoluminescence of Eu- α -SiAlON*, J. Alloys Compds., 査読有, 504 (2010) 579-584.
- ④ K. Shioi, N. Hirosaki, R.-J. Xie, T. Takeda, Y.Q. Li, and Y. Matsushita, *Synthesis, Crystal Structure, and Photoluminescence of Sr- α -SiAlON:Eu²⁺*, J. Am. Ceram. Soc., 査読有, 93 (2010) 465-469.
- ⑤ T. Suehiro, N. Hirosaki, H. Onuma, N. Hirosaki, R.-J. Xie, T. Sato, and A. Miyamoto, *Powder Synthesis of Y- α -SiAlON and Its Potential as a Phosphor Host*, J. Phys. Chem. C., 査読有, 114 (2010) 1337-1342.
- ⑥ L.H. Liu, R.-J. Xie, N. Hirosaki, T. Takeda, C.N. Zhang, J.G. Li, and X.D. Sun, *Optical Properties of Blue-Emitting Ce_xSi_{6-2x}Al_{2-x}O_{z+1.5x}N_{8-z-x} for White Light-Emitting Diodes*, J. Electrochem. Soc. 査読有, 157 (2010) H50-H54.
- ⑦ Y.Q. Li, N. Hirosaki, R.-J. Xie, T. Takeda, Y. Yamamoto, M. Mitomo, and K. Shioi, *Synthesis, Crystal and Local Electronic Structures, and Photoluminescence Properties of Red-Emitting CaAl₂SiN_{2+z}:Eu²⁺ with Orthorhombic Structure*, Int. J. Appl. Ceram. Tech., 査読有, 7 (2010) 787-802.
- ⑧ Y.Q. Li, N. Hirosaki, R.-J. Xie, T. Takeda, and M. Mitomo, *Crystal, electronic structures and photoluminescence properties of rare-earth doped LiSi₂N₃*, J. Sol. Sta. Chem., 査読有, 182 (2009) 301-311.
- ⑨ K.S. Sohn, B. Lee, R.-J. Xie, and N. Hirosaki, *Rate-equation model for energy transfer between activators at different crystallographic sites in Sr₂Si₅N₈:Eu²⁺*, Opt. Lett. 査読有, 34 (2009) 3427-3429.
- ⑩ K.S. Sohn, S. Lee, R.-J. Xie, and N. Hirosaki, *Time resolved photoluminescence analysis of two-peak emission behavior in Sr₂Si₅N₈:Eu²⁺*, Appl. Lett., 査読有, 95 (2009) 121903.
- ⑪ B. Dierre, X.L. Yuan, K. Inoue, N. Hirosaki, R.-J. Xie, and T. Sekiguchi, *Role of Si in the luminescence of AlN:Eu, Si phosphors*, J. Am. Ceram. Soc., 査読有, 92 (2009) 1272-1275.
- ⑫ K. Kimoto, R.-J. Xie, Y. Matsui, K. Ishizuka, and N. Hirosaki, *Direct observation of single dopant atom in light-emitting phosphor of beta-SiAlON:Eu²⁺*, Appl. Phys. Lett., 査読有, 94 (2009) 041908.
- ⑬ Y. Michiue, K. Shioi, N. Hirosaki, T. Takeda, R.-J. Xie, A. Sato, M. Onoda, and Y. Matsushita, *Eu₃Si_{15-x}Al_{1+x}O_xN_{23-x} (x=5/3) as a commensurate composite crystal*, Acta Crystallograph. B., 査読有, 65 (2009) 567-572.
- ⑭ T. Suehiro, N. Hirosaki, R.-J. Xie, T. Sato, *Blue-emitting LaSi₃N₅:Ce³⁺ fine powder phosphor for UV-converting white light-emitting diodes*, Appl. Phys. Lett., 査読有, 95 (2009) 051903.
- ⑮ H.L. Li, R.-J. Xie, N. Hirosaki, B. Dierre, T. Sekiguchi, and Y. Yajima, *Preparation and cathodoluminescence of Mg-doped and Zn-doped GaN powders*, J. Am. Ceram. Soc., 査読有, 91 (2008) 1711-1714.
- ⑯ R.-J. Xie, N. Hirosaki, X.J. Liu, T. Takeda, and H.L. Li, *Crystal structure and photoluminescence of Mn²⁺-Mg²⁺ co-doped gamma aluminum oxynitride (gamma-AlON)-A promising green phosphor for white light emitting diodes*, Appl. Phys. Lett. 査読有, 92 (2008) 201905.
- ⑰ B. Dierre, X.L. Yuan, N. Hirosaki, R.-J. Xie, and T. Sekiguchi, *Luminescence distribution of Yb-doped Ca-alpha-SiAlON phosphors*, J. Mater. Res., 査読有, 23 (2008) 1701-1705.
- ⑱ K. Shioi, N. Hirosaki, R.-J. Xie, T. Takeda, and Y.Q. Li, *Luminescence properties of SrSi₆N₈:Eu²⁺*, J. Mater. Sci., 査読有, 43 (2008) 5659-5661.

[学会発表] (計 11 件)

- ① 解榮軍, 劉麗紅, 広崎尚登, 武田隆史, 山本吉信, 炭素熱還元窒化法により Y₃Si₆N₁₁:Ce³⁺, 蛍光体の合成と発光特性, 第71回応用物理学会学術講演会, 2010年9月15日, 長崎大学。
- ② 解榮軍, 広崎尚登, Benjamin Dierre, 武田隆史, 関口隆史, Synthesis and Cathodoluminescence of Nitride Phosphors, The 6th International Conference on Advanced Materials Processing, 2010年7月20日, 中国雲南省麗江。
- ③ 解榮軍, 広崎尚登, Benjamin Dierre, 武田隆史, 関口隆史, Eu²⁺-doped AlN-SiC Solid Solutions: Synthesis, Cathodoluminescence and Potential Applications, The 17th International Display Workshop, 2010年12月2日, 福岡国際会議センター。

- ④ 解榮軍、広崎尚登、武田隆史, Synthesis and luminescence of nitride phosphors for white LEDs and displays, 5th IUPAC International Symposium on Novel Materials, 2009年10月19日, 中国復旦大学。
- ⑤ 解榮軍、広崎尚登、武田隆史, Composition-tunable emission colors of nitride phosphors, 9th International Meeting on Information Display, 2009年10月13日, 韓国ソウルKINTEX。
- ⑥ 解榮軍、広崎尚登、劉麗紅、武田隆史、李遠強 α -サイアロン蛍光体発光の温度依存性, 第70回応用物理学会学術講演会, 2009年9月9日, 富山大学。
- ⑦ 武田隆史、広崎尚登、解榮軍、木本浩司、斎藤光浩, 窒化アルミニウム系蛍光体における特異な希土類ドーピング, 第70回応用物理学会学術講演会, 2009年9月9日, 富山大学。
- ⑧ BenjaminDIERRE、袁曉利、井上和朗、廣崎尚登、武田隆史、解榮軍、関口隆史, Impact of Si-doping on the Eu^{2+} luminescence in AlN:Eu phosphors, 22nd International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC2009), 2009年7月22日, 浜松市。
- ⑨ 解榮軍、廣崎尚登、武田隆史, Synthesis and Luminescence of AlN:Eu^{2+} Phosphors for Field Emission Displays, IUPAC NMS-IV, 2008/10/16, 中国
- ⑩ 解榮軍、廣崎尚登、武田隆史、BenjaminDIERRE、関口隆史, 酸窒化物蛍光体の電子線励起特性, 2009年春季 第56回応用物理学関係連合講演会, 2009年3月31日, 筑波大学。
- ⑪ 武田隆史、廣崎尚登、解榮軍、木本浩司、斎藤光浩, 窒化アルミニウム蛍光体の組成と構造, 2009年春季 第56回応用物理学関係連合講演会, 2009年3月31日, 筑波大学。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

解 榮軍 (RONG-JUN XIE)
 独立行政法人物質・材料研究機構・ナノセラミックスセンター・主幹研究員
 研究者番号：00370297

(2) 研究分担者

広崎 尚登 (NAOTO HIROSAKI)
 独立行政法人物質・材料研究機構・ナノセラミックスセンター・グループリーダー
 研究者番号：80343838

武田 隆史 (TAKASHI TAKEDA)
 独立行政法人物質・材料研究機構・ナノセラミックスセンター・主任研究員
 研究者番号：60344488

李 遠強 (YUANQIANG LI)
 独立行政法人物質・材料研究機構・ナノセラミックスセンター・研究員
 研究者番号：00469777
 (分担期間：2008 年度～2009 年度)

李 会利 (HUILI LI)
 独立行政法人物質・材料研究機構・ナノセラミックスセンター・研究員
 研究者番号：90469776
 (分担期間：2008 年)

(3) 連携研究者
 なし