

平成 21 年 6 月 5 日現在

研究種目：特別研究促進費
 研究期間：2008 ～ 2008
 課題番号：20900140
 研究課題名（和文）パノスコピック形態制御された希土類系発光材料の高次設計と高効率蛍光体の開発
 研究課題名（英文）Panoscopic Assembling and High Ordered Function for Luminescent Rare-earth Materials
 研究代表者
 山元 明 (YAMAMOTO HAJIME)
 東京工科大学・片柳研究所・客員教授
 研究者番号：00247298

研究成果の概要：白色 LED などの応用に資するため、希土類添加珪窒化物、珪酸化物の発光特性と局所構造の関係を追及した。主な結果は以下の通り。(1)赤色発光 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ の空間群を決定し、 Si/Al の無秩序分布を示した。(2)酸化物の部分窒化により $\text{Sr}_3\text{Al}_{10-x}\text{Si}_{1+x}\text{O}_{20-x}\text{N}_x:\text{Eu}^{2+}$ を創成し、発光効率を向上。(3)黄色発光 $(\text{Sr},\text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ の温度特性が Sr または Ba 単一の組成より良いことを見出した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 20 年度	1400,000	0	1400,000
総計	1400,000	0	1400,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：(1)蛍光体 (2)白色 LED (3) 窒化物 (4)希土類

1. 研究開始当初の背景

平成 8 年に白色 LED が製品化され、このための蛍光体の研究開発が非常に活発になった。多数の新材料が発表されたが、なかでも珪窒化物、珪酸窒化物は従来の酸化物、硫化物蛍光体とは異なる新しい化合物群であった。我々も平成 15 年に新赤色蛍光体 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ を見出した（(独)物質材料研究機構と協力）。これにより、青色 LED に黄色蛍光体を組み合わせた従来の冷白色 LED とは異なる、温白色 LED が実用化されている。

16 年から始まった特定領域研究ではこれを足掛かりに希土類添加珪窒化物、珪酸窒化

物の蛍光体としての特徴を知り、実用化の可能性を広げたいと考えた。本研究課題では上記の視点からの研究を継続するとともに部分窒化による新材料創成にも挑戦した。

2. 研究の目的

希土類添加珪窒化物、珪酸窒化物は多元化合物であるがゆえの特徴を持っている。例えば、 $[(\text{Si},\text{Al})(\text{N},\text{O})_4]$ の四面体が連なった結晶構造、 Si/Al あるいは N/O の無秩序分布、点状ないし面状欠陥の存在などである。これらの特徴が発光特性に与える影響を明らかにしたいと考えた。

また、珪窒化物の用途を広げる試みとし

て18-19年度に長残光性蛍光体の開発を行い、20年度は長残光性の起源について検討した。

白色LED用に実用化され、酸化窒化物合成の際前駆体として用いるオルトケイ酸塩蛍光体の特性についても検討を行った。

具体的には以下の課題を対象とした。

- (1) 赤色蛍光体 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ の結晶構造と発光特性。
- (2) 橙色長残光蛍光体 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Tm}^{3+}$ の開発とトラップ準位の検討。
- (3) 3配位酸素原子の窒素置換による新規酸化窒化物 $\text{Sr}_3\text{Al}_{10-x}\text{Si}_{1+x}\text{O}_{20-x}\text{N}_x$ の合成。
- (4) 黄色蛍光体 $\text{M}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) の発光特性と結晶構造の関係。

3. 研究の方法

アプローチとして、実用価値が高い材料を対象として発光特性の検討を行い、ミクロな結晶構造、格子欠陥との関連の解明およびマクロな粒子形状の制御を試みた。

4. 研究成果

(1) 赤色蛍光体 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ の結晶構造と発光特性

(a) 結晶構造の特徴：母体 CaAlSiN_3 の結晶において、Si/Al が無秩序分布するか否か、確証が無かった。

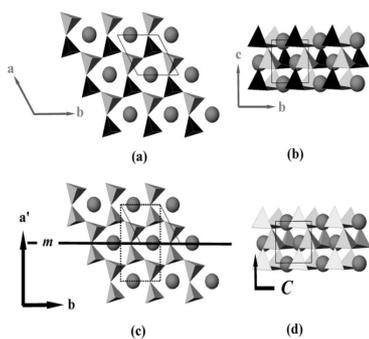


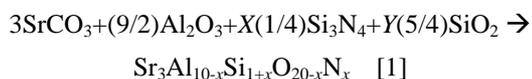
図1. CaAlSiN_3 の結晶構造の模式図。(a)(b)はSi/Alが秩序分布、(c)(d)は無秩序分布していると想定した場合。(a)(c)はab面上への投影、(b)(d)はa軸に垂直な面上への投影図。SiまたはAlとNが作る正四面体を異なる濃淡で表わしている。丸印はCaを示す。

われわれは構造の精密化を行い、原子座標を決定した。3配位のNの比率が高いためウルツ型類似の骨格が形成され、熱振動の振幅の少ない堅固な構造となっている。図1(a)(b)に示すようにSi/Alが秩序分布すれば単斜晶系となるはずであるが、集束電子線回折により空間群はより対称性の高い斜方晶方系($Cmc2_1(\text{no.}36)$)であり、SiとAlは無秩序分布をしていると結論された。また、Ca(Eu)は特異な5配位の環境にあることも明らかにした。

(b) 発光特性：構成原子が無秩序分布する結晶では、発光効率および効率の温度依存性が良くないことが想定される。しかし、 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ の内部量子効率は約90%と高く、室温から150°Cの広い温度領域で発光効率の低下は約10%ときわめて少ない。この特徴は上述した3配位のNの比率の高い堅固な結晶構造に由来すると推察した(図1)。白色LEDの用途は高出力化に向かっており、 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ の価値を高めている。

(2) 3配位酸素原子の窒素置換による新規酸化窒化物 $\text{Sr}_3\text{Al}_{10-x}\text{Si}_{1+x}\text{O}_{20-x}\text{N}_x$ の合成。

(a) 部分窒化の予測と実験：2個のAlと1個のSiに結合した3配位のO原子がNで置換されやすいとの予想のもとに、 $\text{Sr}_3\text{Al}_{10}\text{SiO}_{20}:\text{Eu}^{2+}$ の部分窒化を試みた。N供給源である Si_3N_4 の一部が還元雰囲気でも酸化されることを考慮し、下記[1]式のように Si_3N_4 と SiO_2 の供給比を化学量論比に対し倍率X, Yだけ変化させて試料を作製した。



Si_3N_4 比の高い組成について酸化窒化物試料($\text{Sr}_3\text{Al}_{10}\text{SiO}_{20}$)と比較して中性子線回折を行った。O格子点に対するNの占有率を仮定して回折パターンをシミュレートし、実測の回折パターンと比較して最適N占有率を求めた。その結果、表1に示すように、3-9%のOがNで置換されたことを確認した。また、部分

窒化により単位胞が縮むことが予測されるが、これを裏付ける結果が得られた。

表 1. 中性子線回折により求めた N 原子の占有率と単位胞体積。

Si ₃ N ₄ の比率 X	SiO ₂ の比率 Y	[N]/([N]+[O]) (%)	単位胞体積 (Å ³)
1.00	0.500	3.3	790.24(47)
0	1.00	2.4	790.47(44)
2.00	0	6.1	788.14(88)
5.9	0	9.0	787.85(81)

(b) 発光特性

Si₃N₄ 供給比の高い原料を還元雰囲気中で焼成したとき、発光（青色）スペクトルには変化が無いが、強度は酸化物試料に対し最大約 7 倍増加した。この試料の外部量子効率、波長 395 nm 励起の場合、約 59%であった。

試料の拡散反射率、励起スペクトルから、酸化物試料に残留していた Eu³⁺の還元が進んだことが明らかになった（図 2）。このことが発光強度増加の大きな原因と考えられる。Eu³⁺の残留に伴い Sr₃Al₁₀SiO₂₀ 結晶中に欠陥が発生する可能性も考えられる。

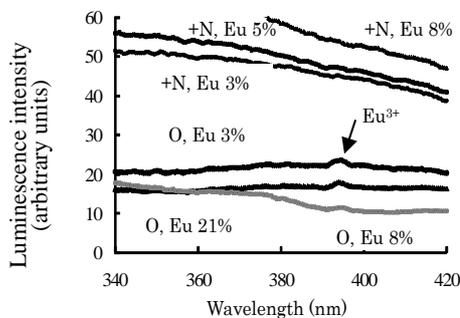


図 2. Sr₃Al_{10-x}Si_{1+x}O_{20-x}N_x:Eu²⁺の励起スペクトル。x=0の酸化物を記号Oで、部分窒化した試料を+Nで表す。酸化物には395 nm付近にEu³⁺の吸収線が認められる。

(3) 白色LED用黄色蛍光体M₂SiO₄:Eu²⁺ (M=Ca, Sr, Ba)の結晶構造と発光特性の関係。

組成式M₂SiO₄:Eu²⁺ (M=Ca, Sr, Ba, Eu²⁺)を持つ化合物は、白色LED用として重要な蛍光体である。冷白色LED用に多く使われている黄色蛍光体(Y,Ga)₃Al₅O₁₂:Ce³⁺と比べ、組成により広い範囲で発光色を変えることがで

きる。一方、Eu濃度を含めた組成により結晶構造が変化し、かつそれぞれの構造にM格子点が2種存在するので、発光特性も複雑に変化する。本課題ではこの蛍光体の発光特性、とくに欠点とされる温度依存性を系統的に調べ、結晶構造との関連を明らかにした。

合成は、原料酸化物を強還元雰囲気中で1250°Cにおいて12時間焼成して行った。

(a) 結晶構造と相対発光強度

Mイオンを固定し、Eu濃度を変化させた場合、以下の特性が認められた。

- (i) M²⁺のイオン半径が大きいほど (Ca²⁺<Sr²⁺<Ba²⁺) 発光強度は強い (図3)。
- (ii) M=Ca または Sr の化合物では斜方晶系と単斜晶系の2種類の結晶構造があるが、単斜晶系の方が発光強度が高い (図4)。

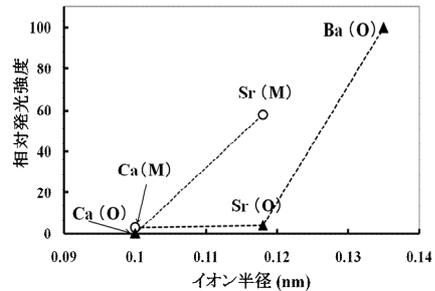


図 3. M₂SiO₄:Eu²⁺ (M=Ca, Sr, Ba)の相対発光強度。O, Mはそれぞれ斜方晶系, 単斜晶系であることを示す。励起波長は450 nm。

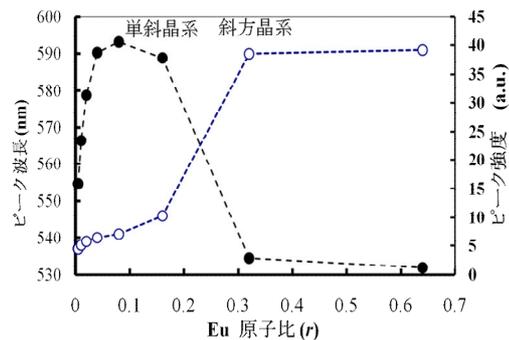


図 4. Sr_{2-r}Eu_rSiO₄の発光ピーク波長 (○) およびピーク強度 (●) のEu濃度依存性。

2つのM格子点の配位数を比較すると、M=Caの斜方晶系では共に6個であり、M=Sr, Baも含む他の相ではサイトIで10、サイトIIでは9個となっている。M格子点の配位数

が少ないほど、また M^{2+} のイオン半径が小さいほど、 M^{2+} を置換した Eu^{2+} の周囲は狭くなる。上記 (i)(ii) の結果は、 Eu^{2+} が狭い空間に押し込められた場合に発光強度が低くなる傾向にあることを示している。

(b) 発光強度の温度依存性

実用に供されている $M=(Sr_{1-z},Ba_z)$ の系について、発光強度の温度依存性と Sr 原子比 z の関係を調べると、 $z=0$ または 1 よりも中間の固溶体の方が優れていることが明らかになった。とくに $z=0.5$ の組成においてもっとも良い結果が得られた (図 5)。これは実用上有意義な発見である。

一般に、発光イオン (Eu^{2+}) と結合するアニオン (O^{2-}) が移動できる空間のある構造では、発光イオンが励起されたときの緩和が大きくなり、温度依存性が増加するとの説がある。上記固溶体でも O^{2-} の周囲の充填密度は固溶体の方が高いとの解析結果になった。

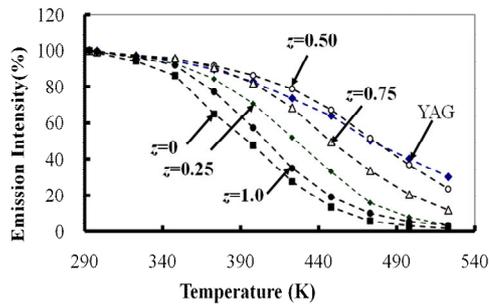


図 5. $(Sr_{1-z},Ba_z)_{1.92}SiO_4:Eu^{2+}_{0.08}$ の発光強度の温度特性 (励起波長 450 nm)。

以上のように、結晶構造により発光強度およびその温度特性が大きく変化するが、本質的なことは Eu^{2+} の局所構造であり、 O^{2-} が動ける空間が大きい場合に、発光の温度特性が悪くなると考えられる。

(4) 橙色長残光蛍光体 $Ca_2Si_5N_8:Eu^{2+},Tm^{3+}$ の開発とトラップ準位の検討。

青および緑色長残光性蛍光体は既に実用化されているが、橙～赤色については特性が不十分であり、開発が望まれている。励起源は太陽光や蛍光灯であり、蛍光体は可視光ないし近紫外光励起で発光するものでな

ければならない。白色 LED 用蛍光体はこの条件を満たしており、とくに無公害で耐候性のある珪窒化物は適した材料である。

(a) 橙色長残光性蛍光体 $Ca_2Si_5N_8:Eu^{2+},Tm^{3+}$ の開発：白色 LED 用に開発された橙色蛍光体 $Ca_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ に Tm^{3+} を共添加することにより長残光化を達成した (18-19 年度)。残光時間と強度は $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ 系の既知赤橙色長残光蛍光体を凌ぎ、高温高圧 (1800°C, 10 atm) 下で合成した試料は実用化可能な水準にあると判定された (図 6)。

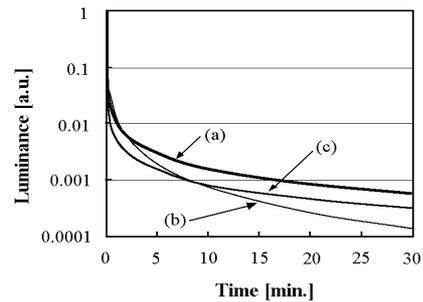


図 6. 波長 420nm 励起による残光特性の比較。(a) 高压焼成, (b) 大気圧焼成の $Ca_2Si_5N_8:Eu^{2+},Tm^{3+}$, (c) 公知赤橙色蛍光体 $Y_2O_2S:Eu^{3+},Mg^{2+},Ti^{4+}$ 。

(b) トラップ準位；残光はトラップ準位に捉えられた電子が熱エネルギーにより解放された結果生じる。 Tm^{3+} 添加により新たな電子トラップが 2 種類形成され、長残光の原因となる。熱発光ピークとしてこの 2 種類のトラップを観測し、図 7 に示すように Ca の仕込み比率 Z との関連を調べた。ピーク温度 220K の熱発光は Ca 空孔とも関係しており、350K のピークはこれと競合して電子を捉える。

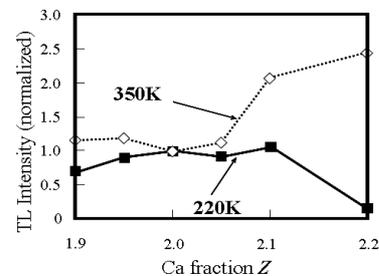


図 7. ピーク温度が 220K および 350K の 2 種の熱発光強度と原料中の Ca 比率 Z の関係。 $Z=2.0$ が化学量論比に当たる。

350K のピークが残光強度にもっとも寄与するので、Ca 過剰の原料を用いることにより残光強度が改善できた。さらに、母体励起のみでなく Eu^{2+} の局在励起(4f-5d 遷移)により強い残光と熱発光が認められることから、 Eu^{2+} と Tm^{3+} が互いに近くにある場合に、残光を生じる有効な電子トラップを形成すると推定した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Y.Miyamoto, H.Yamamoto, H.Kato, Y.Honna and K.Ohmi, "An orange-emitting, long-persistent phosphor, $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu,Tm}$ ", *Journal of the Electrochemical Society*, 査読有り, 156 巻, 2009 年, 印刷中.
- ② K.Uheda, H.Yamamoto, H.Yamane, W.Inami, K.Tsuda, Y.Yamamoto and N.Hirosaki, "An analysis of crystal structure of Ca-deficient oxonitridoaluminosilicate, $\text{Ca}_{0.88}\text{Al}_{0.91}\text{Si}_{1.09}\text{N}_{2.85}\text{O}_{0.15}$ ", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 査読有り, 117 巻, 2009 年, 94-98 ページ.
- ③ S.Okamoto, Y.Nanba, T.Honma and H.Yamamoto, "Ba-Substitution Effect on Luminescent Properties and Thermal Degradation of $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ Blue Phosphor Under Vacuum-UV-Light Excitation", *Electrochemistry and Solid-State Letters*, 査読有り, 11 巻, 2008 年, J47-J49 ページ.

[学会発表] (計 8 件)

- ① 三上昌義, 伊村宏之, 上田恭太, 木島直人, 松尾仁史, 宮本快暢, 山元明, 「青色蛍光体 $\text{Sr}_3\text{Al}_{10}\text{SiO}_{20}$ の部分窒化と発光特性(I)」, 第 56 回応用物理学会関係連合講演会, 2009.3.31, 筑波大学筑波キャンパス
- ② 松尾仁史, 三上昌義, 上田恭太, 木島直人, 宮本快暢, 山元明, 「青色蛍光体 $\text{Sr}_3\text{Al}_{10}\text{SiO}_{20}$ の部分窒化と発光特性(II)」, 第 56 回応用物理学会関係連合講演会, 2009.3.31, 筑波大学筑波キャンパス
- ③ 須田順子, 山元明, 「 Eu^{2+} の発光遷移確率に対する母体結晶の影響」, 第 56 回応用物理学会関係連合講演会, 2009.3.31, 筑波大学筑波キャンパス
- ④ 相原隼人, 山元明, 「電子線照射による蛍光体劣化の評価」, 電気化学会第 76 回大会, 2009.3.29, 京都大学吉田山キャンパス
- ⑤ 山本浩平, 山元明, 「 $\text{M}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ (M=Ca,Sr,Ba) 蛍光体の結晶構造による発

光特性の変化」, 電気化学会第 76 回大会, 2009.3.29, 京都大学吉田山キャンパス

- ⑥ H.Yamamoto and K.Uheda, "Progress in Nitride and Oxynitride Phosphors", International Display Workshops (IDW'08), 2008.12.4, 新潟市.
- ⑦ H.Yamamoto, Y. Miyamoto, H. Kato, Y. Honna and K. Ohmi, "An orange-emitting, long-persistent phosphor, $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu,Tm}$ ", Abs. 3214., *Pacific Rim Meeting on Electrochemistry and Solid State Science (PRiME)*, The Electrochemical Society, Honolulu, 2008.10.12.
- ⑧ M.Yamauchi, J.Iizuka, Y.Miyamoto, H.Yamamoto and N. Kijima, "Improved particle morphology by fluxes in the synthesis of a yellow-emitting phosphor, $(\text{Sr,Ba})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$, for white LED application", *Proc. 14th International Workshops on Inorganic and Organic Electroluminescence & 2008 International Conference on the Science and Technology of Emissive Displays and Lighting*, 223-224, Rome, 2008.9.12

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 蛍光体, 蛍光体含有組成物, 発光装置, 画像表示装置及び照明装置
発明者: 松尾仁史, 宮本快暢, 山元明, 三上昌義, 上田恭太, 木島直人, 伊村宏之
権利者: 三菱化学株

種類: 特願

番号: 2009-016466

出願年月日: 平成 21 年 1 月 28 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山元明 (Yamamoto Hajime)

東京工科大学・片柳研究所・客員教授

研究者番号: 00247298

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

宮本快暢 (Miyamoto Yoshinobu)

鳥取大学工学部附属電子ディスプレイ研究センター・プロジェクト研究員

研究者番号: 90373042