

令和 2 年 7 月 3 日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03386

研究課題名（和文）気相単結晶育成による白色LED用新規窒化物蛍光体材料の探索

研究課題名（英文）Screening of Novel LED Nitride Phosphors using Vapor Phase Single Crystal Growth Method

研究代表者

戸田 健司（TODA, KENJI）

新潟大学・自然科学系・研究教授

研究者番号：20293201

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,600,000円

研究成果の概要（和文）：白色LEDは発光効率が高く、長寿命であり、消費電力が低いため、次世代の光源として有望視されており、実際に照明やディスプレイのバックライトとして普及が進む光源デバイスである。白色LEDの中で蛍光体はLED素子からの励起光を可視光に変換する役割を担っている。本研究では、我々が開発した気相法を用いて新規な組成を持つ単結晶を合成し、構造解析することにより、新しい蛍光体の開発を行った。本研究により、新規蛍光体に対する母体結晶の候補材料を提案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、新規蛍光体に対する母体結晶の複数の候補材料を提案できた。発光色は、緑・黄色・赤色など多岐にわたる。得られた単結晶の構造解析を行うことにより、粉末の構造解析では得られない精密な構造データを得ることができた。

本研究で得られた知見は、白色LEDを用いたより演色性（色の再現性）が高く明るいLED照明や、より鮮やかな液晶ディスプレイの実現に貢献できる。

研究成果の概要（英文）：White LEDs have high luminous efficiency, long life, and low power consumption, making them a promising light source for the next generation. Phosphors play a role in converting excitation light from blue or UV LED to visible light. In this study, we synthesized several single crystals with novel compositions using our developed gas phase method and analyzed crystal structures. We proposed candidate materials for the new phosphor matrix crystals. We also found that the emission and nitride ions have a tendency to substitute specific sites in the phosphor matrix. Unique crystal structures have significant effects on the luminescence properties and chemical stability.

研究分野：無機化学

キーワード：蛍光体 希土類 窒化物 単結晶 構造解析

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

白色 LED は発光効率が高く、長寿命であり、消費電力が低いと、次世代の光源として有望視されており、実際に照明やディスプレイのバックライトとして普及が進む光源デバイスである。白色 LED の中で蛍光体は LED 素子からの励起光を可視光に変換する役割を担っている。現在のほとんどの白色 LED は、青色 LED と黄色蛍光体の組み合わせで白色を得ている。しかし、この白色は光の三原色である緑および赤色を欠いているため演色性 (色の再現性) が低く、疑似白色と呼ばれている。

そのため、演色性と輝度を両立させる手段として、DOE (アメリカ合衆国エネルギー省) により Solid-State Lighting 2016 R&D Plan において 450 nm の青色光励起により、540 nm の緑色光 (半値幅 50 nm) および 615 nm (半値幅 30 nm) の赤色光で発光する蛍光体を開発することが提案されている。視感度のピークである 555 nm から離れた部分の発光スペクトルをそぎ落とすことにより輝度を改善するというアイデアである。

窒素化合物は格子中に強い共有結合性を持ち、かつ密な結晶構造をとるため、格子中に固溶された発光イオンの周辺に強い結晶場がかかるため、紫外線から可視光領域まで幅広い光吸収を示しており、さらに温度の上昇による発光効率の低下が少ないという特徴を有していることから白色 LED 用の市販蛍光体として主に用いられている (R. J. Xie *et al.*, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 8, 588 (2007).)。しかし、窒素化合物は無機結晶構造データベース (ICSD) に報告された 16 万件の結晶構造の中で 2150 件しか報告されておらず、白色 LED 蛍光体の発光イオンとして多く用いられている  $\text{Eu}^{2+}$  および  $\text{Ce}^{3+}$  とイオン半径の近い、Na、Sr、Ca、および Ba を含むような化合物群は 485 件しか報告されていない。さらに、組成の重複および化学的安定性や熱安定性などを考慮するとその数はさらに少なくなり、蛍光体材料として報告されているのは 25 件の結晶構造しかないのが現状である。

しかし、既存の LED 用蛍光体はブロードな発光スペクトルを持つものが多く、DOE が勧告した上記の性能を満たす蛍光体は開発されていない。近年では  $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$  (2014 年) や  $\text{Ba}_2\text{LiSi}_7\text{AlN}_{12}:\text{Eu}^{2+}$  (2015 年) など新規結晶構造をもつ窒化物蛍光体の報告がなされており、新規化合物を得られる可能性は非常に高い。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、これまでに報告例がない新しい (窒素含有化合物) 蛍光体を開発し、白色 LED 用蛍光体としての応用性について検討することである。白色 LED 用蛍光体に関する、ほとんどの研究は既に報告されている窒素化合物蛍光体の改良や合成プロセスを改良するものである。これは確かに最も単純で手取り早い方法ではあるが、根本的に問題を解決することはできない。そこで本研究では、既に報告されている窒素化合物蛍光体の単純な改良、かつ既に報告されている窒素化合物を母体結晶とする蛍光体材料を開発することではなく、気相による単結晶育成法を用いてこれまでに全く報告されていない新規窒素化合物を探索し、その材料を母体結晶とする新規窒素化合物蛍光体を開発する。従来の窒化物単結晶育成に関する研究は、他の組成窒化物を粉末合成している最中に合成条件の均一性の欠如から予期せぬ単結晶が得られたという例が多い。我々は、揮発組成の厳密な制御により、温度-組成-圧力相図を作成し、戦略的な結晶育成を行う。さらに開発した蛍光体材料に対し、白色 LED 用蛍光体としての応用性について検討することで白色 LED のコスト低減および更なる普及を目標とする。

### 3. 研究の方法

手法としては、新しく開発した気相法を用いて新規な組成を持つ単結晶を合成、構造解析することにより、新規蛍光体の開発を行う。LED 用蛍光体の合成では 4f-5d 軌道間の許容遷移により可視光領域に強い吸収を示す発光イオンである低価数の  $\text{Eu}^{2+}$  イオンや  $\text{Ce}^{3+}$  イオンを得るために、雰囲気制御が必須である。しかしながら、チョクラスキー法のような従来の融液からの単結晶育成法では雰囲気制御が困難 (メルトの中には還元ガスが取り込まれにくい) および温度勾配により発光イオンの排出および偏析が起こるため、蛍光体の単結晶育成には不向きであった。そこで研究代表者は新規単結晶育成法として『気相-固相ハイブリッド法』を開発した。これは  $\text{SiO}_2$  粉末が還元雰囲気下、1400°C 以上の高温で  $\text{SiO}$  ガスとして揮発すること [M. S. Crowley, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 49, 527 (1970).] から考案した合成法である。

この気相-固相ハイブリッド法では揮発したガスがシードとしての原料粉末と反応することにより単結晶を育成する。すなわち、一部原料が揮発するならば、適切な加熱条件を選ぶことによりケイ酸塩系に限らず還元雰囲気下での蛍光体単結晶の育成が可能である。研究代表者は窒化物蛍光体の研究において、原料である窒化カルシウムや窒化ストロンチウムが高温で揮発することを見出し、圧力および温度をパラメータとして厳密に決定することに成功している (図 1)。従来の窒化物蛍光体の合成に用いられていた窒化ホウ素ルツボでは焼結助剤である酸化カルシウムによる汚染が著しく正確な揮発量の決定は困難であった。我々は、CVD 法により作製した半導体グレードの窒化ホウ素ルツボを用いることにより正確なデータを得た。この揮発特性を厳密に制御した気相-固相ハイブリッド法により新たな蛍光体母体の単結晶育成を目指す。

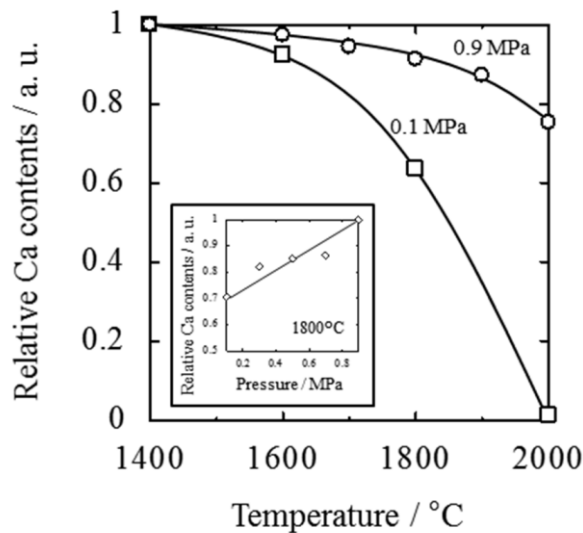


図1  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  の揮発特性

結晶構造既知の窒化物結晶構造がわずかである理由は、合成の困難さだけでなく、本分野の研究が構造用セラミックスを目的として行われていたという歴史が影響している。そのため従来の研究は、骨格の基となる窒化物原料は  $\text{AlN}$  または  $\text{Si}_3\text{N}_4$  に限定されており、アルカリ土類や希土類等の元素は、ガラスや液相である焼結助剤としての役割が検討されているのみであった。本研究では、他の原料も含め、さまざまな組み合わせや比率を選択し、発光イオンも含めて気相-固相ハイブリッド法により単結晶の合成を目指した。揮発成分としては、一酸化ケイ素、アルカリ土類窒化物、希土類窒化物、リチウム窒化物を含め、多種の成分の組み合わせを検討した。新規な窒化物原料については、蛍光体原料を製造している太平洋セメントより供給を受けた。

単結晶を得ることができたら、紫外線照射下で目視により目的とする発光（緑色あるいは赤色発光を中心とする）を示す単結晶を選別し、初期のスクリーニングとしては研究室で所蔵する CCD カメラを用いたスペクトラムメータを使用して発光特性を評価した。その後、単結晶構造解析により、結晶構造および発光イオンの固溶サイトを解析する。蛍光体において、母体の結晶構造や発光イオンの固溶サイトの周囲環境は発光特性を決定づける重要な因子であるため、これらを単結晶により精密に解析することは蛍光体開発において極めて重要である。

#### 4. 研究成果

本研究で得られた成果について、以下に示す。図 2 は、原料である  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  の揮発を利用して（気相フラックスとして過剰に加えて）長時間焼成を行った際に得られた窒化物蛍光体の単結晶の写真である。この単結晶を構造解析した結果、市販の黄色蛍光体としてよく知られている  $\text{Ca}-\alpha\text{-SiAlON}$  と骨格構造は類似しているが、酸素を全く含まない組成であるオレンジ発光の純窒化物  $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$  であることが判明し、これは今までに文献で報告されていない新規蛍光体であった（図 3）。窒化物原料は表面酸化により酸素で必ず汚染されており、粉末での合成時には酸素を含まない試料を合成することは難しい。しかし、上記のように単結晶であれば純化により純窒化物を合成することが可能であり、酸素を含まない真の結晶構造を知ることができた。

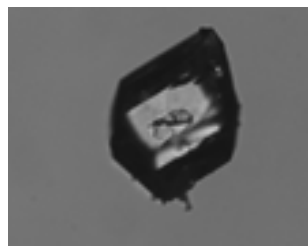


図 2 合成した窒化物蛍光体単結晶

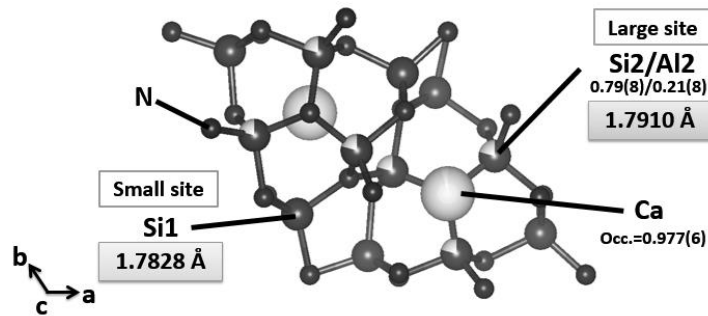


図 3 新規蛍光体  $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$  の結晶構造

図 2 は、原料である  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  の揮発を利用して（気相フラックスとして過剰に加えて）長時間焼成を行った際に得られた窒化物蛍光体の単結晶の写真である。この単結晶を構造解析した結果、市販の黄色蛍光体としてよく知られている  $\text{Ca}-\alpha-\text{SiAlON}$  と骨格構造は類似しているが、酸素を全く含まない組成であるオレンジ発光の純窒化物  $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$  であることが判明し、これは今までに文献で報告されていない新規蛍光体であった（図 3）。窒化物原料は表面酸化により酸素で必ず汚染されており、粉末での合成時には酸素を含まない試料を合成することは難しい。しかし、上記のように単結晶であれば純化により純窒化物を合成することが可能であり、酸素を含まない真の結晶構造を知ることができた。

図 4 は、市販品として用いられている赤色蛍光体  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$  と類似した構造を持つ  $\text{Sr}_2\text{AlSi}_4\text{ON}_7:\text{Eu}^{2+}$  において、 $\text{Al}^{3+}$  イオンと  $\text{O}^{2-}$  イオンが選択的に一部のサイトを占有することを単結晶構造解析により初めて明らかにした。この特異的な置換により、 $\text{Sr}_2\text{AlSi}_4\text{ON}_7:\text{Eu}^{2+}$  は  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$  よりも優れた化学的安定性を示す。

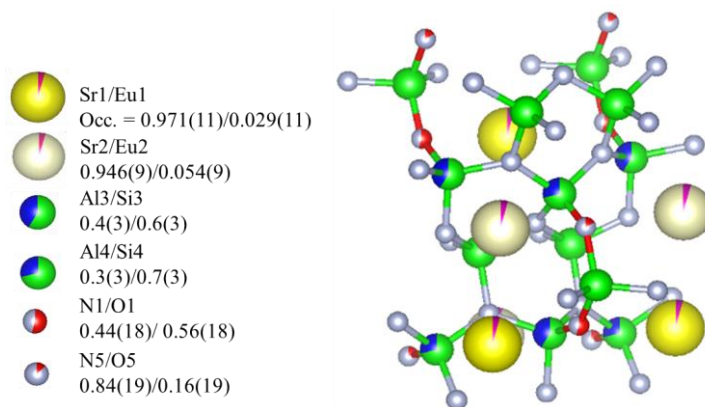


図 4  $\text{Sr}_{1.92}\text{Eu}_{0.08}\text{Al}_{0.7}\text{Si}_{4.3}\text{O}_{0.72}\text{N}_{7.28}$  の結晶構造

その他の新組成材料としては、緑色の狭帯域発光を示す Sr-Al-Si-N:Eu 系蛍光体、La-Si-O-N 系緑色蛍光体、Li-Ca-Al-Si-O-N 系黄色蛍光体、Ba-Al-Si-N 系緑色蛍光体、Ca-La-Si-N 系黄色蛍光体の単結晶育成に成功した。また、酸化物系で緑色の狭帯域発光を示す新規蛍光体  $\text{Sr}_{1-x}\text{Na}_x[\text{Li}_3\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4]:\text{Eu}^{2+}$  を見出し、その結晶構造を明らかにした。

本研究により、新規蛍光体に対する母体結晶の候補材料を提案できた。特に、単結晶の構造解析を行うことにより、粉末の構造解析では得られない精密な構造データを得ることができた。発光イオンや窒化物イオンは、従来考えられていたよりも特定のサイトに固溶する傾向を持ち、またこのようなサイト置換が蛍光特性や化学的安定性に大きな影響を及ぼすことを明らかにできた。この研究で得られた知見や経験は、今後の新規 LED 用蛍光体の開発に関する研究において、重要な指標となるものと考えられる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Higuchi Yuya, Iwaki Masato, Koizumi Atsuya, Yamanashi Ryota, Uematsu Kazuyoshi, Toda Kenji, Sato Mineo	4. 巻 58
2. 論文標題 Single crystal growth of nitride and oxynitride phosphors using a gas-solid phase hybrid synthesis method	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SFFD01 ~ SFFD01
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab0c74	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Iwaki Masato, Kumagai Shota, Konishi Shoma, Koizumi Atsuya, Hasegawa Takuya, Uematsu Kazuyoshi, Itadani Atsushi, Toda Kenji, Sato Mineo	4. 巻 776
2. 論文標題 Blue-yellow multicolor phosphor, Eu <sup>2+</sup> -activated Li <sub>3</sub> NaSiO <sub>4</sub> : Excellent thermal stability and quenching mechanism	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 1016 ~ 1024
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2018.10.299	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hasegawa Shota, Hasegawa Takuya, Kim Sun Woog, Yamanashi Ryota, Uematsu Kazuyoshi, Toda Kenji, Sato Mineo	4. 巻 4
2. 論文標題 Single Crystal Growth and Crystal Structure Analysis of Novel Orange-Red Emission Pure Nitride CaAl <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> N <sub>8</sub> :Eu <sup>2+</sup> Phosphor	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 9939 ~ 9945
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.9b00606	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Kenji Toda
2. 発表標題 Crystal Growth of Silicate Phosphors using SiO Vapor
3. 学会等名 42nd International Conference & Exposition on Advanced Ceramics and Composites (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuya Higuchi, Mineori Katsu, Masato Iwaki, Kazuyoshi Uematsu, Kenji Toda, Mineo Sato
2. 発表標題 Single Crystal Growth of Nitride and Oxynitride Phosphors using a Gas-Solid Phase Hybrid Synthesis Method
3. 学会等名 19th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence (EL2018)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	佐藤 峰夫  (SATO MINEO)  (30149984)	新潟大学・自然科学系・フェロー    (13101)	