

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月14日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22360033

研究課題名（和文）高窒素含有結晶をホストとするLED用蛍光体の創成

研究課題名（英文）Synthesis of phosphor for LED using host crystal with nitrogen-rich compositions.

研究代表者

廣崎 尚登（HIROSAKI NAOTO）

独立行政法人物質・材料研究機構・サイアロンユニット・ユニット長

研究者番号：80343838

研究成果の概要（和文）：

LEDに適した青色励起可能な新規蛍光体を開発するために、窒素含有量が高い組成において、未知結晶の物質探索を行った。アルカリ土類元素と希土類元素について、金属をアンモニア中で窒化する手法を開発し、実験に必要な窒化物原料をそろえた。

Si₃N₄-AlN-金属窒化物系について組成物を合成し、粉末X線回折測定および単結晶X線回折測定を行い、相関係の調査と新規結晶の同定を行った。新規結晶に付活元素をドーピングし、新しい蛍光体を合成することができた。

研究成果の概要（英文）：

Searching for substances with unknown crystal structures was conducted on the nitrogen-rich compositions, with the aim to discover new blue-light excitable phosphors suitable for LEDs. A synthetic approach, i.e., nitriding the corresponding metals in the ammonia gas, was developed to prepare the starting alkaline earth and rare earth nitride powders necessary for the experiments.

The compositions in the system Si₃N₄-AlN-MN (M = metal) were synthesized, and their phase relationships as well as novel crystals were investigated and identified by carrying out the powder and single-crystal x-ray diffraction analyses. New phosphors could then be developed by doping the new crystals with activators.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	6,600,000	1,980,000	8,580,000
2011年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
2012年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
年度			
年度			
総計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 応用光学・量子光工学

キーワード：環境材料・光源技術・セラミックス・ナノ材料・光物性

1. 研究開始当初の背景

LEDは、消費電力が少なく長寿命で無水銀であり、次世代照明として期待されている。現存の白色LEDは黄色蛍光体の発色による

疑似白色（青白い光）であり、本格的な照明には自然光に近いスペクトルが必要である。これを解決する手段として、複数の蛍光体を混合して欠けている光を補う方式が提案さ

れているが、既存の蛍光体は LED の青色光で励起可能な材料は限られており、多彩な色の実用蛍光体が無いことが LED 照明の普及を阻んでいた。

2. 研究の目的

蛍光体は、セラミックスの母体結晶中に光学活性な希土類イオンをドーブした材料であり、母体結晶と発光イオンの組み合わせにより光学特性が設計される。現行の蛍光体は、酸化物結晶の結晶場に置かれた希土類イオンが発光するため、紫外線ではよく光るが可視光励起に使えるものは少ない。このため、白色 LED 用途に必要な青色領域に励起波長を持つ蛍光体の探索が盛んに行われている。本研究は、これまでほとんど研究されてこなかった新規の窒化物や酸窒化物を母体結晶として活用することにより、LED のニーズに応える材料開発を目的とする。

3. 研究の方法

(1) 金属窒化物の合成手法の確立

アルカリ土類元素 (Sr, Ba 等) や希土類元素 (Sc, Y, Ce, Eu 等) について、工業的に入手可能な金属を出発原料として、アンモニアや高压窒素中で窒化する手法を用いて、高収率で反応が進行する最適条件を明らかにする。

(2) 高窒素領域での相関係と物質探索

金属 (M) 窒化物・ $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ 領域 (M=Ca, Sr, Ba) における結晶の相関係を調べ、新規結晶蛍光体を探索する。

(3) 可視光励起発光特性の向上

LED 応用に向けて、組成と合成プロセスの最適化、結晶性の改善および格子欠陥の制御を行い、発光効率を向上させる。さらに O/N 比の組成制御を行い、配位環境制御による発色チューニングの手法を確立する。

(4) デバイスへの実装と性能評価

最後に、開発蛍光材料を用いて白色 LED デバイスを試作し、発光輝度と効率、演色性、安定性・寿命を評価し、窒化物蛍光体のコンセプトが LED 用蛍光体として有効であることを実証する。

4. 研究成果

① アルカリ土類と希土類窒化物の合成

Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Y, La, Ce, Pr, Eu, について、工業的に入手可能な高純度金属を出発として、 $\text{N}_2\text{-H}_2$ 混合系、アンモニア、アンモニア-メタン、高压窒素中で窒化する手法を用いて、反応が進行する最適条件 (反応手法、ガス種、流速、昇温パターン等) を見つけた。合成物の、酸素・窒素・金属の化学分

析および X 線回折分析を行い高純度の金属窒化物が確認された。確立した条件で必要な量の各種窒化物を合成し、相関係の実験に用いた。

② 高窒素領域での相関係の研究

Ca, Sr, Ba 系について $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ -金属窒化物系の相関係を調べた。合成した窒化物原料と Si_3N_4 および AlN 粉末をグローブボックス中で混合し、10 気圧の高压窒素ガス圧下で反応させて、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca}_3\text{N}_2\text{-AlN}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Sr}_3\text{N}_2\text{-AlN}$ 、および $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ba}_3\text{N}_2\text{-AlN}$ 系の組成について各組成 60 点程度の試料を合成して相関係を調べた。

合成した金属-Si-Al-N 系の結晶相を X 線回折により同定し、相関係を調べた。この過程で見つかった 5 個の新規物質に対して、精密測定データを用いてリートベルト法により結晶構造解析を行い、結晶構造を決定した。図 1 に発見した Sr-Si-Al-O-N 系の新規結晶を示す。組成分析と結晶構造解析の結果から、本結晶は、 $\text{Sr}_2\text{Si}_2+3\text{xAl}_2\text{-xN}_8+\text{xB}_2\text{-2x}$ ($\text{x}\approx 0.10$) であると結論づけた。

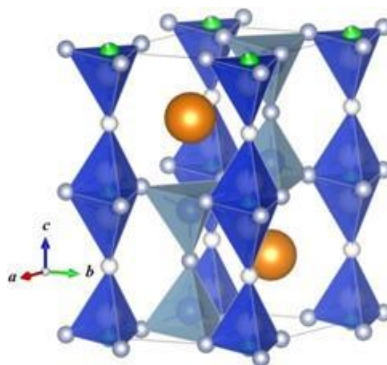


図 1. Sr-Si-Al-O-N 系新規結晶

③ 蛍光体の合成

酸素窒素比の組成を制御することにより、用途に合った励起および発光スペクトルにチューニングした。

酸素量の組成制御の一例として、Eu サイアロンのチューニング結果を示す。酸素量を低減する目的で、サイアロン中の Si 原料として従来の $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉末に代えて金属 Si (4N) を混合して用い、2 ステップの窒素ガス圧焼成を行った。第 1 ステップでは、残留酸素濃度を低減するために真空中で 800°C まで昇温後、窒素を導入し 1300°C まで加熱し、さらに $1300\sim 1600^\circ\text{C}$ は $1^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温し、 1600°C で 8h 保持した (窒素圧力 0.5MPa)。このステップで直接窒化により低酸素の $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ が生成された。次に試料を粉砕後、第 2 ステップの高温焼成を $2000^\circ\text{C} 8\text{h}$ (窒素圧力 1.0MPa) で行った。この結果、蛍光体粉末中の酸素濃度は、 α

Si₃N₄ と金属 Si の混合比に応じて変化し 0.33wt%まで低減した。発光スペクトルは、酸素の低減に伴い長波長側が削れるように狭線幅化した。(図2) これにより緑色の色純度が改善し、特に青緑の色再現域が広がった。(図3)。このように、O/N 比制御することによって、発光スペクトルや発光色を制御できることがわかった。

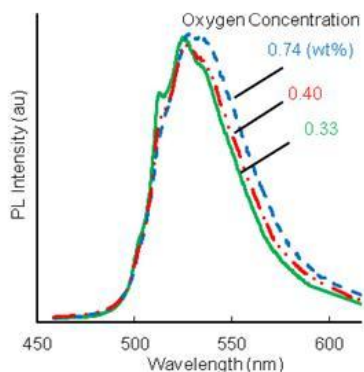


図2. 酸素量による発光スペクトルの変化

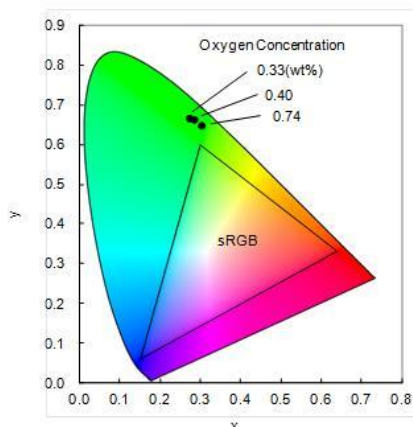


図3. 酸素量制御による発光色の変化

次に、発光効率を向上するために結晶成長の最適化と欠陥の低減に取り組んだ。高压ガス窒化反応は、10~2000気圧の加压窒素中で1600~2500℃の温度範囲で窒化反応や合成反応を行う手法である。窒素のガス分圧が高い点に着目して、高温で反応性が高い条件で処理することにより、酸素含有量が極めて低い純窒化物を合成することができた。さらに、本手法は、サイアロン中に存在する窒素欠陥の低減にも有効であり、蛍光体の発光効率が向上した。

④構造解析および局所構造解析

構造解析結果の一例として、La サイアロンポリタイポイドの合成と構造解析結果を示す。Si₃N₄, AlN, LaN, Eu₂O₃ 原料混合物を

2000℃で4時間焼成し、SrSi₉Al₁₉ON₃₁を合成した。得られた試料から採取した単結晶のX線回折強度測定を行い、構造を解析した。SrSi₉Al₁₉ON₃₁はTEM観察による構造解析によって菱面体空間群R3に属し、Srが入るM₂X_{2.5}層:2層・M₃X₃層:3層・面共有ウルツ型M₃X_{4.5}層:2層・M₃X₃層:3層の繰り返しで構成される構造であると報告されていたが、LaSi₉Al_{12.5}N₃₈:(n=1), LaSi₉Al₁₃N₄₄:(n=2)は共に単斜晶系・空間群C2/mに属し、M₂X_{2.5}層:2層・M₃X₃層:n+1層・M₃X_{4.5}層:6層・M₃X₃層:n+1層の繰り返しで構成されることが分かった(図4)。

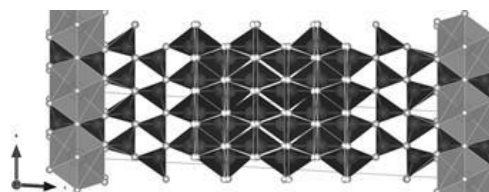


図4. SrSi₉Al₁₉ON₃₁の結晶構造

局所構造解析の一例として、図1のサイアロンの発光中心周りの局所構造を示す。測定はPhoton Factory (BL-9C)とSPring8(BL14B2)を用いEu³⁺吸収端について透過法で行った。XANES領域のスペクトルでは高エネルギー側に一部Eu³⁺の吸収が含まれているもの大半はEu²⁺の状態であった。位相シフト補正のないEXAFS領域のフリーエ変換を図5に示す。1.85Å付近と、2.70Å付近に第一近接、第二近接と考えられるピークが確認された。様々なモデルを用いて解析を行った結果、従来の1次元チャンネル上に存在するモデルに加え、他の位置の可能性も示唆された。

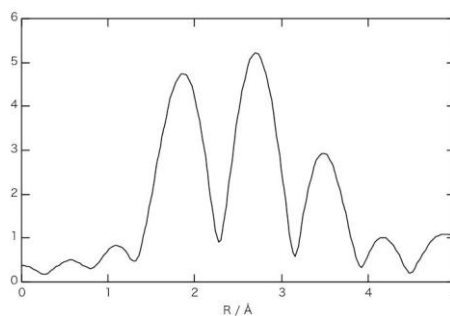


図5. サイアロンのEXAFS

④蛍光体特性評価

配位環境制御の有効性を判断するために、励起・発光スペクトル、量子効率、温度特性、熱ルミネッセンス欠陥測定を行い、酸素/窒素比、配位環境及び合成プロセスが、励起波長、発光色、エネルギー変換効率、欠陥生成におよぼす影響を明らかにした。図6に図1

の新規ホスト結晶に Eu を付活した蛍光体の励起発光スペクトルを示す。540nm に発光ピークを持つ緑色蛍光体が得られた。

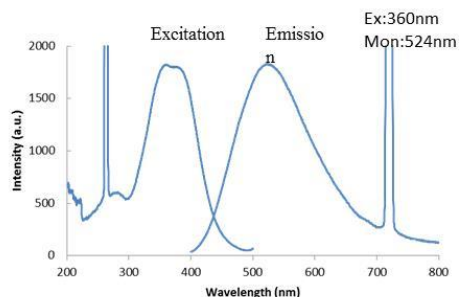


図 6, Sr-Si-Al-O-N 系新規蛍光体の励起・発光スペクトル

⑤LED 試作と実証

蛍光体開発成果を統合して、開発蛍光体を用いた照明用 LED デバイスを試作し、波長チューニング技術の有効性を明らかにした。

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 20 件)

①SHIOI Kosuke, MICHIEU Yuichi, 廣崎尚登、解榮軍、武田隆史、MATSUSHITA Yoshitaka、TANAKA Masahiko、李遠強、Synthesis and photoluminescence of a novel Sr - Sialon : Eu²⁺ blue-green phosphor, Journal of Alloys and Compounds, 査読有、509 巻、2011、332-337

②李遠強、廣崎尚登、解榮軍、武田隆史、三友護、” Photoluminescence properties of rare earth doped α -Si₃N₄, Journal of Luminescence, 査読有、130 巻、2010、1147-1153

[学会発表] (計 8 件)

① 舟橋司朗、道上勇一、武田隆史、廣崎尚登、Sr₂Si₂+3xAl₂-xN₈+xB₂-2x (x \approx 0.10)の合成と構造解析、日本セラミックス協会、2012 年年会、2012 年、京都大学

[図書] (計 2 件)

①廣崎尚登、他、発光・照明材料、日刊工業新聞社、2012、170-181

②解榮軍、李遠強、廣崎尚登、山元明、Nitride Phosphors and Solid-State Lighting、CRC Press、2011、1-328、

[産業財産権]

○出願状況 (計 4 件)

①名称：蛍光体、その製造方法、発光装置お

よび画像表示装置

発明者：廣崎尚登、武田隆史、舟橋司朗

権利者：物質・材料研究機構

種類：特許

番号：特願 2012-059998

出願年月日：2012 年 3 月 16 日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

廣崎 尚登 (HIROSAKI Naoto)

独立行政法人物質・材料研究機構・サイアロンユニット・ユニット長

研究者番号：80343838

(2) 研究分担者

解 榮軍 (XIE Rong-Jun)

独立行政法人物質・材料研究機構・サイアロンユニット・主幹研究員

研究者番号：00370297

武田 隆史 (TAKEDA Takashi)

独立行政法人物質・材料研究機構・サイアロンユニット・主任研究員

研究者番号：60344488

山本 吉信 (YAMAMOTO Yoshinobu)

独立行政法人物質・材料研究機構・サイアロンユニット・エンジニア

研究者番号：80469775

(3) 連携研究者

李 遠強 (LI Yuanqiang)

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・客員研究員

研究者番号：00469777