

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2014

課題番号：23560811

研究課題名(和文)白色LED用窒化物蛍光体の温度消光メカニズムに関する研究

研究課題名(英文)Thermal degradation and its mechanism of nitride phosphors for white light-emitting diodes

研究代表者

解 栄軍 (XIE, RONGJUN)

独立行政法人物質・材料研究機構・サイアロンユニット・主席研究員

研究者番号：00370297

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：本プロジェクトでは、固体照明用窒化物の熱劣化とそのメカニズムに関する研究を行った。窒化物蛍光体の熱安定性がホストの結晶構造、バンドギャップや表面状態と強く関連していることが分かってきており、表面コーティング、酸化処理、及びバンドギャップエンジニアリングなど手法を活用することに窒化物蛍光体の温度特性が大幅に改善したことが明らかになった。本研究には大気中高温でエージング試験を行って熱劣化メカニズムを検討してきており、発光イオンと母体結晶両方の酸化に起因したことを確認した。従って、蛍光体の酸化を抑えるため材料組成の制御や表面修飾が必要と思われる。

研究成果の概要(英文)：Thermal stability and its enhancement of a variety of nitride phosphors for solid state lighting were investigated in this project. The thermal stability of nitride phosphors is strongly correlated with the crystal structure, bandgap structure and the surface state, so that the thermal stability of nitride phosphors can be significantly enhanced by the surface coating, passive oxidation, or bandgap engineering. In addition, the thermal degradation mechanism was clarified by conducting the aging test of nitride phosphors at high temperature in air, which was caused by the oxidation of both activators and host crystals. Therefore, in order to prevent the phosphors from oxidation the composition and surface modification of phosphors need to be considered carefully.

研究分野：工学

キーワード：窒化物蛍光体 熱劣化 白色LED 微構造 表面改質

1. 研究開始当初の背景

近年、地球規模の課題である低炭素社会の実現に対し、省エネルギー性能に優れる白色LEDは、白熱電球や蛍光灯に代わって急速に普及が進んでいる。白色LEDは青色チップと黄色蛍光体もしくは緑色と赤色蛍光体を組み合わせたものであり、その蛍光体がLEDランプの発光効率、色温度、演色、寿命を決定する上で重要な役割を果たしている。しかし、LEDは点灯させると発熱し、発生した熱は蛍光体の温度を増加させ、蛍光体の発光強度が著しく劣化することが認識されている。その結果、白色LEDの効率低下や色ずれが観察されている。従って、蛍光体の温度特性がLEDの耐久性について問題となってきた。これら蛍光体が示す温度特性の改善は、白色LEDランプの耐久性向上はもとより、更にLEDの高効率化に結びつくと期待できる。

窒化物蛍光体は、酸化物蛍光体や硫化物蛍光体に比べ、優れた励起・発光特性、高い熱安定性を持ち、欠かせない白色LED用発光材料となっている。しかしながら、窒化物蛍光体には結晶構造、組成、結晶性及び表面状態によって温度消光に大きな違いがあり、その原因はまだ分かっていない。従って、窒化物蛍光体の熱劣化に関する研究には、以下の課題がある。

1つ目は、窒化物蛍光体の温度消光メカニズムが解明されていないこと。例えば、赤色蛍光体 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ には発光強度の加熱曲線と冷却曲線が一致しないことを存知しており、その理由がわかれば $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ の熱劣化低減ために材料組成や表面を取り込んで最適化することができる。

2つ目は、蛍光体の温度特性における影響を与える要因が十分に把握されていないこと。蛍光体の温度特性が蛍光体の結晶構造、バンド構造、化学組成、ドーパ量や粒子結晶性などに強く関連していることが明らかにされているが、どちらが主因かはわかっていない。

3つ目は、蛍光体表面処理における温度消光への影響が十分に検討されていないこと。窒化物を高温で酸化させることでケイ酸塩など不純物が表面に生成し、表面組成が変わることにより熱劣化を起こす。その理由から、蛍光体の表面を処理させ、抗酸化性の向上が必要である。

本研究には、以上の問題を解決するために窒化物の熱劣化とそのメカニズムに関する研究を行い、優れた耐久性を持つ窒化物蛍光体の開発を目指している。

2. 研究の目的

本研究には、さまざまな窒化物蛍光体の

組成 (O/N 比、固溶体など) や結晶構造 (結晶凝縮度など) に対し、蛍光体のバンドギャップ構造、最低5dエネルギー準位、発光寿命、発光イオンの価数および温度消光動エネルギーの分析を行い、温度消光メカニズムを解明することを目的とする。さらに、温度消光メカニズムに基づいてバンドギャップエンジニアリングや表面修飾などの手法を利用し、長寿命・高信頼性白色LED用窒化物蛍光体の温度特性・耐久性の向上を図る。

3. 研究の方法

蛍光分光光度計、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。化学分析 (ICP、酸素窒素分析)、XPS、SEM、超高分解能電子顕微鏡 (TEM) を利用し、結晶や表面の組成を分析する。

(1) 表面や局所構造解析を行い $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 蛍光体の熱劣化メカニズムを解明する。

(2) バンドギャップエンジニアリング手法を利用し $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ 及び $\text{CaAlSiN}_2:\text{Eu}$ 蛍光体の熱安定性・耐久性を向上させることを行う。

(3) 組成や表面が修飾された $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 蛍光体の発光寿命・温度特性を測定する。

(4) 温度特性が優れた $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 蛍光体を用いて白色LEDを試作し、蛍光体の耐久性・信頼性を実証する。

4. 研究成果

(1) $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 蛍光体の熱劣化とそのメカニズム

$\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ を 200–600°C で大気中熱処理を行い、熱劣化を評価した。図1に示すように、温度上昇に伴い蛍光体の発光強度が最初緩やかに減少し、500°C から急に落ちた。Ca- α -sialon:Eu に比べ、 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ の熱劣化が大きいことが分かった。

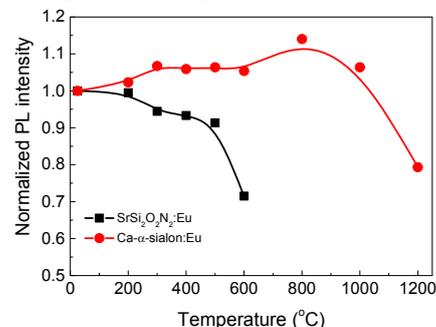


Fig. 1 Normalized intensity as a function of baking temperature ($\lambda_{\text{ex}}=450\text{nm}$).

XRD、SEM、TEM、TGA 及び XPS など技術を利用して熱劣化された蛍光体の表面、微構造や Eu の価数を分析した。その結果、Eu イオン 2 価から 3 価へ酸化されたことが示唆された。また、600°C の高温で不純物 SrSi₃O₅ が同定され、ホストが酸化されたことを示した。従って、熱劣化は発光イオンと母体結晶両方の酸化に起因したことが明らかになった。

蛍光体の酸化を抑えるため蛍光体粒子表面コーティングを行った。図 2 に示すように、ゾル - ゲル法を用いて酸化チタンを蛍光体表面に塗布した。酸化チタンの濃度や温度によって TiO₂ 膜の形及び厚さが変わることを確認した。最適条件で作製した薄膜は均一性がよく、厚さが約 50-70 nm であった。コーティングされた蛍光体は 600°C でベーキングした後発光強度が未処理サンプルの 60% に比べ、20% の低減を示した。

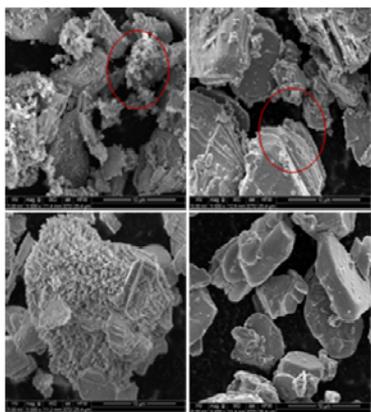


Fig. 2 Morphology controlling of TiO₂ coated SrSi₂O₂N₂:Eu: (a) amorphous (b) spherical (c) rod-like and (d) thin film.

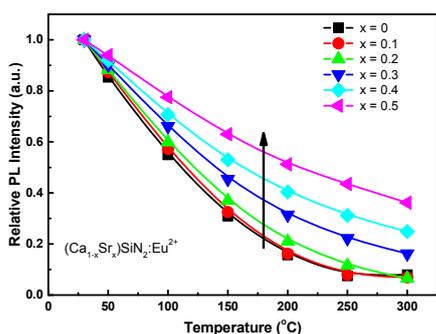


Fig. 3 Effect of the Sr substitution on the thermal quenching of CaSiN₂:Eu ($\lambda_{ex}=450$ nm).

(2) カチオン置換による CaSiN₂:Eu 温特の改善

赤色蛍光体 (Ca, Sr) SiN₂:Eu をガス圧法で

合成し、CaSiN₂:Eu の温度特性における Sr 置換量の影響を調べた。XRD 測定の結果、Sr の溶解度は 50% であった。図 3 に示すように、蛍光体の温度特性は、Sr 置換によって改善することがわかった。また、Ca に Sr 置換するにより、発光スペクトルはブルーシフトし、発光強度も増加する傾向にあった。

Sr 置換に伴い CaSiN₂:Eu のバンドギャップが大きくなっており、伝導帯の底と Eu の最低 5d エネルギー準位との間の距離が増加しながら温度特性が大幅に改善することが考えられた。

(3) 蛍光体表面処理による熱劣化の抑制

赤色蛍光体 Sr₂Si₅N₈:Eu を選び、200-500°C で空气中処理して蛍光体表面に酸化アルミナ被膜 (約 100 nm) を生成した (図 4)。蛍光体粒子表面の化学元素を分析すると、酸素量がかかなり増えているが、不純物相が検出されないことを確認した。

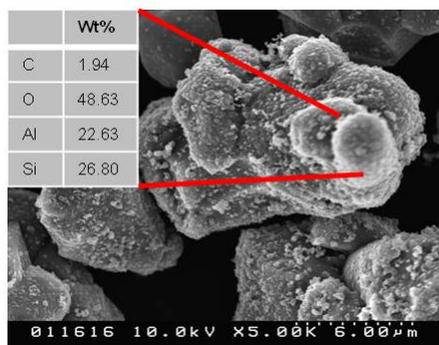


Fig. 4 SEM image of the oxidized Sr₂Si₅N₈:Eu.

蛍光体の高温量子効率の測定を行った。図 5 に示すように、酸化された蛍光体は優れた温度特性を有することが分かった。表面酸化による蛍光体抗酸化性の増加に主要原因があることが考えられた。

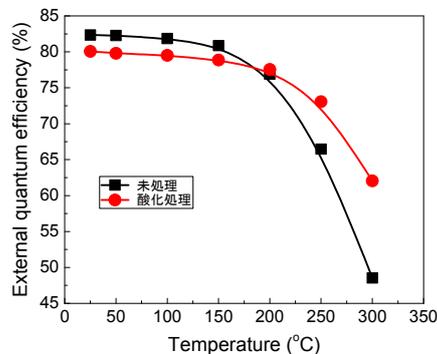


Fig. 5 Temperature-dependent external quantum efficiency of samples with and without treatment.

$\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 蛍光体が窒素雰囲気中 300°C で熱処理させたところ、未処理時に比べて熱安定性が向上した。また、蛍光体と青色 LED と組み合わせて赤色ランプを作って、1000 時間の点灯実験を行い、耐久性を評価した。その結果、熱処理した $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ を用いたランプは発光効率の劣化が大幅改善した (図 6)。表面処理による蛍光体粒子の表面欠陥が減少することを推測した。

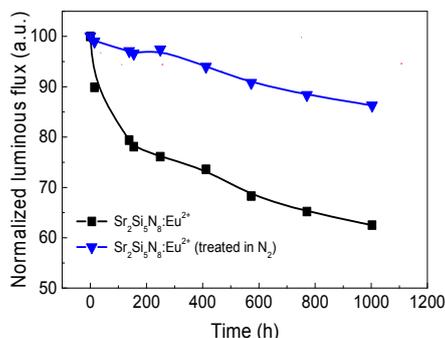


Fig. 6 Aging test of red LED lamps using $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ with and without heat treatment at 300°C in nitrogen.

(4) 固溶体化処理による窒化物蛍光体温度特性の改善

Eu^{2+} ドープした $\text{CaAlSiN}_3\text{-LiSi}_2\text{N}_3$ 固溶体 ($\text{Ca}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x}\text{N}_3$) を合成し、固溶量における発光特性及び温度特性を調べた。室温から 250°C における固溶体蛍光体の温度特性を図 7 に示す。その結果、 LiSi_2N_3 が固溶するに伴い、 CaAlSiN_3 の温度消光減少が見られた。第一原理計算を用いて固溶体 $\text{Ca}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x}\text{N}_3$ のバンドギャップ構造とその構造と温度特性の関係を解析した。 LiSi_2N_3 の添加による CaAlSiN_3 のバンドギャップが 3.2 eV ($x=0$) から 3.46 eV ($x=0.2$) に増加したことが分かった。この増加は蛍光体温度消光の抑制に強い関係があると考えた。

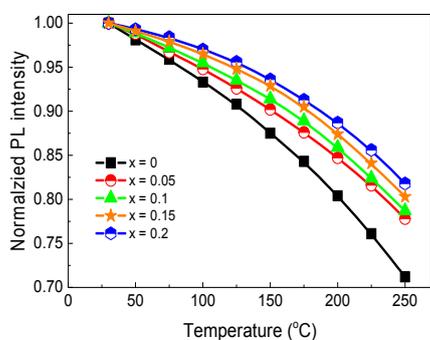


Fig. 7 Thermal quenching of $\text{Ca}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x}\text{N}_3:\text{Eu}^{2+}$ phosphors (The excitation wavelength is 450 nm).

(5) 水蒸気雰囲気下における (Sr, Ca)AlSiN3:Eu の熱劣化とそのメカニズム

(Sr, Ca)AlSiN₃:Eu 蛍光体を水蒸気雰囲気下に 100–200°C・8–100 時間で放置し、熱安定性を調べた。蛍光体の劣化は 150°C で開始し、その後蛍光強度が急に落ちてしまい、蛍光体粉体が赤色から白色になった。さらに、酸化により蛍光体の微構造や相純度が明らかに変化し、蛍光体ホストは最終的に分解した。蛍光、表面分析及び微細構造解析などの技術を用いることによって、劣化メカニズムが蛍光体ホストと二価のユーロピウムの両方の水分増強酸化により酸化剤ガスの浸透機構を介して起こることを提案した。

(6) カーボン固溶による $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 赤色蛍光体の熱劣化の向上

カーボン添加した $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ の発光強度と温度特性を調べた。従来には熱劣化を起こした $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ はカーボンの固溶によって、昇温または冷却時の発光強度が一致になり、熱劣化が 16% から 0% に減少した。その結果には、固溶により蛍光体ホストの共有結合性が増加しながら結晶の剛性を増大することに関連していると考えた。

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 17 件)

- (1) C. Y. Wang, R.-J. Xie, F. Z. Li, and X. Xu, Thermal degradation of the green-emitting $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ phosphor for solid state lighting, *J. Mater. Chem. C*, 査読有, **2** (2014) 2735–2742.
- (2) W. Y. Li, R.-J. Xie, T. L. Zhou, L. H. Liu, and Y. J. Zhu, Synthesis of the phase pure $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}$ green phosphor and its application in high color rendition white LEDs, *Dalton Trans.*, 査読有, **43** (2014) 6132–6138.
- (3) X. J. Wang, R.-J. Xie, B. Dierre, T. Takeda, T. Suehiro, N. Hirosaki, T. Sekiguchi, H. L. Li, and Z. Sun, A novel and high brightness AlN:Mn red phosphor for field emission displays, *Dalton Trans.*, 査読有, **3** (2014) 6120–6127.
- (4) N. Hirosaki, T. Takeda, S. Funahashi, and R.-J. Xie, Discovery of new nitridosilicate phosphors for solid state lighting by the single-particle-diagnosis approach,

- Chem. Mater.*, 査読有, **26** (2014) 4280-4288.
- (5) J. Zhu, L. Wang, T.L. Zhou, Y.J. Cho, T. Suehiro, T. Takeda, M. Lu, T. Sekiguchi, N. Hirosaki, and R.-J. Xie, Moisture-induced degradation and its mechanism of (Ca, Sr)AlSiN₃:Eu²⁺, a red-color-converter for solid state lighting, *J. Mater. Chem. C*, 査読有, **3** (2014) 3181-3188.
- (6) R.-J. Xie, N. Hirosaki, T. Takeda, and T. Suehiro, On the performance enhancement of nitride phosphors as spectral conversion materials in solid state lighting, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 査読有, **2** (2013) R3031-R3040.
- (7) T. Takeda, R.-J. Xie, and N. Hirosaki, Local structure in nitride and oxynitride phosphors, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 査読有, **2** (2013) R3132-R3137.
- (8) Z. Zhang, O.M. ten Kate, A.C.A. Delsing, Z. Man, R.-J. Xie, Y. Shen, M.J.H. Stevens, P.H.L. Notten, P. Dorenbos, J. Zhao, and H.T. Hintzen, Preparation, electronic structure and photoluminescence properties of RE (RE = Ce, Yb)-activated SrAlSi₄N₇ phosphors, *J. Mater. Chem. C*, 査読有, **1** (2013) 7856-7865.
- (9) J. Ruan, R.-J. Xie, S. Funahashi, Y. Tanaka, T. Takeda, T. Suehiro, N. Hirosaki, and Y.Q. Li, A novel yellow-emitting SrAlSi₄N₇:Ce³⁺ phosphor for solid state lighting: Synthesis, electronic structure and photoluminescence properties, *J. Solid State Chem.*, 査読有, **208** (2013) 50-57.
- (10) L.H. Liu, R.-J. Xie, W. Li, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, and X. Sun, Yellow-emitting Y₃Si₆N₁₁:Ce³⁺ phosphor for white light-emitting diodes (LEDs), *J. Am. Ceram. Soc.*, 査読有, **96** (2013) 1688-1690.
- (11) Y.F. Wang, Q.Q. Zhu, L.Y. Hao, X. Xu, R.-J. Xie, and S. Agathopoulos, Luminescence and structural properties of high stable Si-N doped BaMgAl₁₀N₁₇:Eu²⁺ phosphors synthesized by a mechanochemical activation route, *J. Am. Ceram. Soc.*, 査読有, **96** (2013) 2562-2569.
- (12) L.H. Liu, R.-J. Xie, N. Hirosaki, B. Dierre, and T. Sekiguchi, Luminescence properties of a blue-emitting phosphors: (Sr_{1-x}Eu_x)Si₉Al₁₀O₃₁ (x = 0 - 1), *J. Solid State Chem.*, 査読有, **207** (2013) 49-54.
- (13) L.H. Liu, R.-J. Xie, C. Zhang, and N. Hirosaki, Role of fluxes in optimizing the optical properties of Sr_{0.95}Si₂O₂N₂:0.05Eu²⁺ green-emitting phosphor, *Materials*, 査読有, **6** (2013) 2862-2872.
- (14) B. Dierre, T. Takeda, T. Sekiguchi, T. Suehiro, K. Takahashi, Y. Yamamoto, and R.-J. Xie, Local analysis of Eu²⁺ in CaAlSiN₃, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **14** (2013) 64201.
- (15) T. Takeda, R.-J. Xie, N. Hirosaki, Y. Matsushita, and T. Honma, Manganese valence and coordination structure in Mn, Mg-codoped gamma-AlON green phosphor, *J. Solid State Chem.*, 査読有, **194** (2012) 71-75.
- (16) K. Takahashi, K.I. Yoshimura, M. Harada, Y. Tomomura, T. Takeda, R.-J. Xie, and N. Hirosaki, On the origin of fine structure in the photoluminescence spectra of the beta-sialon:Eu²⁺ green phosphor, *Sci. Tech. Adv. Mater.*, 査読有, **13** (2012) 15004.
- (17) J. Ruan, R.-J. Xie, N. Hirosaki, and T. Takeda, Photoluminescence properties and energy transfer in Eu²⁺-Yb²⁺ codoped SrSi₂O₂N₂ oxynitride phosphors, *J. Electrochem. Soc.* 査読有, **159** (2012) H66-H71.
- [学会発表] (計 15 件)
- (1) 解荣军, 武田隆史, 舟橋司朗, 道上勇一, 末廣隆之, 広崎尚登, Discovering novel phosphors through the single-particle-diagnosis approach, Phosphor Global Summit 2015, 2015年3月17日, アメリカ。
- (2) 解荣军, 末廣隆之, 武田隆史, Xiaojun Wang, 広崎尚登, 固体照明用窒化物蛍光体の熱劣化, 電気化学会第82回大会, 2015年3月16日, 横浜国立大学。
- (3) 解荣军, J. Zhu, Yujin Cho, 末廣隆之, 武田隆史, 広崎尚登, 赤色蛍光体 CaAlSiN₃:Eu²⁺における水蒸気による熱劣化, 第62回応用物理学会春季学術講演会, 2015年3月11日, 東海大学。
- (4) 王春曇, 解荣军, 武田隆史, 末廣隆之, 広崎尚登, Thermal degradation of

- green-emitting $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$, 21st International Display Workshop (IDW' 14), 2014年12月4日, 新潟。
- (5) 解榮軍, 広崎尚登, 武田隆史, 舟橋司朗, Rapid Discovery of novel nitride phosphors by the single-particle-diagnosis approach, Phosphor Safari 2014, 2014年11月9日, 中国昆明理工大学。
- (6) 解榮軍, 武田隆史, 舟橋司朗, 末廣隆之, 広崎尚登, A universal approach to the fast discovery of new nitride phosphors, The 2014 ECS and SMEQ Joint International Meeting, 2014年10月7日, メキシコ。
- (7) 解榮軍, Xiaojun Wang, 武田隆史, 末廣隆之, 広崎尚登, Cathodoluminescence of nitride luminescent materials, 8th International Symposium on Nitrides, 2014年9月2日, ドイツ。
- (8) 解榮軍, 武田隆史, 末廣隆之, 広崎尚登, Recent development and status of nitride phosphors for solid state lighting, 5th International Congress on Ceramics, 2014年8月19日, 中国北京。
- (9) 解榮軍, 武田隆史, 舟橋司朗, 広崎尚登, International LED and Green Lighting Conference 2014, 2014年6月25日, 韓国。
- (10) 解榮軍, 武田隆史, 末廣隆之, 広崎尚登, On the performance enhancement of (oxy)nitride phosphors for solid state lighting, 5th International Symposium on Advanced Ceramics (ISAC-5), 2013年12月11日, 中国武漢。
- (11) 解榮軍, 武田隆史, 末廣隆之, 広崎尚登, (Oxy)nitridosilicate phosphors for solid state lighting (SSL) and field emission displays (FEDs), 2nd International Workshop on Persistent and Photostimulable Phosphors, 2013年11月19日, 中国広州。
- (12) 解榮軍, 広崎尚登, 武田隆史, 末廣隆之, Spectral tuning in nitride phosphors by compositional tailoring, 224th ECS Fall Meeting 2013, 2013年10月29日, アメリカ。
- (13) 解榮軍, 武田隆史, 末廣隆之, 広崎尚登, Energy transfer in Eu^{2+} - Mn^{2+} codoped gamma-AlON phosphors, 2013 JSAP-MRS Joint Symposium, 2013年9月18日, 同志社大学。
- (14) 解榮軍, 武田隆史, 末廣隆之, 広崎尚登, Luminescence and structure of (oxy)nitride phosphors for solid state lighting, 18th International

Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids, 2013年8月6日, 中国福州。

- (15) 解榮軍, 広崎尚登, 武田隆史, 末廣隆之, 固体照明用窒化物蛍光体の性能向上, 第348回蛍光体同学会講演会, 2013年5月31日, 東京化学会館。

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・サイア
ロングループ・主席研究員
研究者番号: 00370297

(2) 研究分担者

西村聡之 (TOSHIYUKI NISHIMURA)
独立行政法人物質・材料研究機構・サイア
ロングループ・主席研究員
研究者番号: 50354428

(3) 連携研究者

該当なし。