

筑波大学大学院博士課程  
数理物質科学研究科博士論文  
博士（工学）

高性能白色 LED 用酸窒化物蛍光体の研究

高橋 向星  
物質・材料工学専攻



# 目次

第1章 序論	1
1.1. はじめに	2
1.2. 蛍光体発光の基礎知識	6
第2章 白色 LED 照明用酸窒化物青色蛍光体の研究	17
2.1. はじめに	18
2.2. 実験方法	22
2.2.1. 試料の合成	22
2.2.2. 測定方法	34
2.3. Ce 賦活 JEM 蛍光体の発光特性	42
2.3.1. 実験結果	42
2.3.2. 考察	46
2.4. Ca 共添加 JEM 蛍光体の発光特性	48
2.4.1. 実験結果	48
2.4.2. 考察	50
2.5. JEM 蛍光体の顕微観察	52
2.5.1. 実験結果	52
2.5.2. 考察	57
2.6. 一般照明用白色 LED への応用	58
2.6.1. LED の作成	58
2.6.2. 実験結果	60
2.7. 結論	63

第3章 液晶バックライト用緑色酸窒化物蛍光体の研究	65
3.1. はじめに	66
3.2. 実験方法	79
3.2.1. 試料の合成	79
3.2.2. 測定方法	79
3.3. 低酸素濃度 Eu 賦活 $\beta$ サイアロン蛍光体の発光特性	85
3.3.1. 実験結果	85
3.3.2. 考察	91
3.4. $\beta$ サイアロン蛍光体の液晶バックライトへの応用	106
3.4.1. LED 素子の作製	106
3.4.2. 実験結果	107
3.5. 結論	110
第4章 総括	111
参考文献	114
謝辞	118
関連文献	121

# 第1章

## 序論

## 1.1. はじめに

### 【研究の背景】

19世紀後半の Joseph Swan、Thomas Edison らによる白熱電球の発明と実用化は、人類の社会に大きなインパクトを与え、安全で快適な生活の基盤技術となっている [1]。また、1930年代に実用化された蛍光管は、白熱電球より色温度の高い照明として作業性の必要とされるオフィス用途を中心に急速に社会に浸透した。しかし、人々のエネルギー消費の中でも照明の比率は大きく、その消費エネルギーの増大は他の環境問題と共に我々が解決しなければいけない重要課題のひとつになっている。また、蛍光管は白熱電球に比べエネルギー効率が非常に高いが、有害な水銀を使用することが問題視されている。

近年この分野での省エネルギー技術の開発が活発に進められているが、中でも1990年代の白色LEDの発明以来、固体照明の分野が注目されている [2]。この白色LEDは図1-1-1に示すような発光スペクトルを有する。GaN系半導体チップが発する青色光とYAG (Yttrium Aluminum Garnet) 蛍光体の黄色の光を混色して白色光を得ることができる。このスペクトルは図中に示したヒトの視感度スペクトルによくマッチしているため、照明としての効率は非常に高い。また、YAG 蛍光体は化学的安定性が高い物質であることからランプ寿命が長く、環境負荷の観点から理想的なデバイスといえる。水銀などの有害物質を用いないという点も重要である。

現代の白色照明の用途として、一般の照明以外にも重要な分野がある。それは、画像表示分野である。20世紀前半から実用化されたテレビジョンは、白黒表示からカラー表示に発展したが、半世紀以上の永年にわたって、冷陰極管 (CRT) が画像表示の主役であった。ところが20世紀後半の大画面化のニーズをきっかけに、21世紀に入って一気に液晶表示による薄型ディスプレイに入れ替わった。この液晶表示装置のバックライトとして用いられているのが白色照明である。現在では、テレビジョンだけではなく、パーソナルコンピュータなどのインターネット表示端末、携帯電話やゲーム機などあらゆる画像表示装置に液晶ディスプレイが用いられ、そこには必ず白色照明がバックライトとして使われている。この分野でも当初は蛍光管が小型化されて採用されていたが、近年は、省エネルギー、薄型軽量化のためにほとんどが白色LEDに置き換わっている。この場合も水銀レスが重要なキーワードとなっている。

このように白色LEDの社会への浸透は順調であったように思えるが、図1-1-1に示すようなスペクトルを有する白色LEDにはいくつかの問題点がある。それは、発光スペクトルの形状の違いが従来の白色照明に置き換わるのに障害となったことである。前記の2つの応用分野のうち、前者の一般照明の場合、できるだけフラットでなめらかなスペクトルが望ましい。一方後者の画像表示装置の場合、赤・緑・青三原色のできるだけ細いスペクトルが要求される。このようなスペクトルの改善が白色LEDの普及に不可欠であるが、この鍵を握るのは蛍光体技術である。

従来からも蛍光体は蛍光管やCRTで用いられてきており、スペクトルのニーズに対応する改良技術が蓄積されてきた。当初これらのノウハウを活用してスペクトルを改善する努力もなされ

たが、次第に白色 LED 特有の問題点が明らかとなった。その最も重要なものは蛍光体材料の化学的安定性である。従来の用途では、硫化物、酸化物およびハロゲン系の蛍光体材料が用いられてきたが、このような材料は白色 LED で用いるには安定性に難点があった。その理由は、蛍光管や CRT が真空管内に蛍光体を封入して使用するのに対し、白色 LED は樹脂などに分散して大気中で使用するためである。大気中の酸素や水分、場合によっては周囲の排気ガスなどの中で長時間連続駆動する必要がある。さらに半導体素子の直近に実装して使用するため、素子内では常時 100°C 近い温度で駆動することになる。このような条件は蛍光体材料にとっては予想以上に過酷な環境であった。幸い YAG 蛍光体はそのような条件でも十分な安定性を持っていたが、スペクトルを補完するための他の蛍光体を見出すのは難しかった。

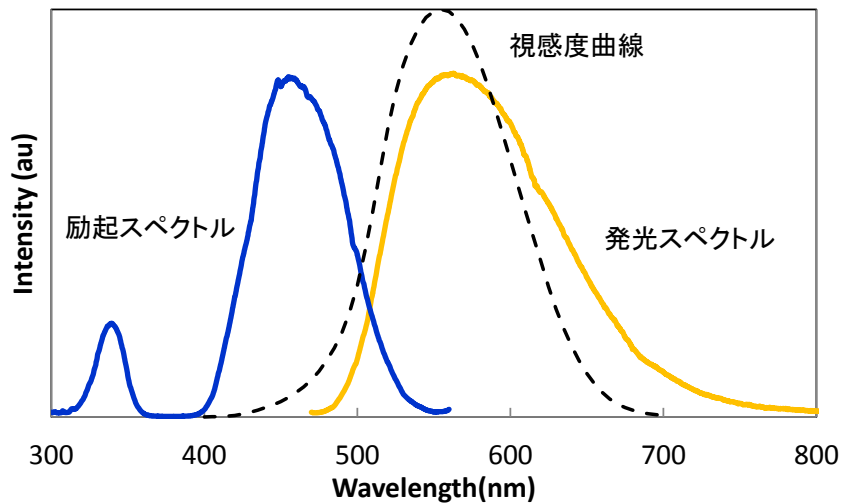


図 1-1-1 Ce 賦活 YAG 蛍光体の励起・発光スペクトルと視感度曲線

しかし、2000 年台のはじめに酸窒化物蛍光体が発見されて状況は一変した。(図 1-1-2) 酸窒化物材料はもともと耐熱材として用いられていたものであり、化学安定性は従来の蛍光体に比べて大幅に優れている。この材料によって赤・黄・緑などの高効率蛍光体が次々に開発されたため、スペクトル設計の自由度が飛躍的に高まった。図 1-1-3 に初期に発見された酸窒化物蛍光体の励起・発光スペクトルを示す。特に赤色 CASN 蛍光体によって発光の赤色成分が増強された影響は大きく、一般の家庭用室内照明、店舗用照明などへの白色 LED 実用化が急速に進展した。[3]-[29]

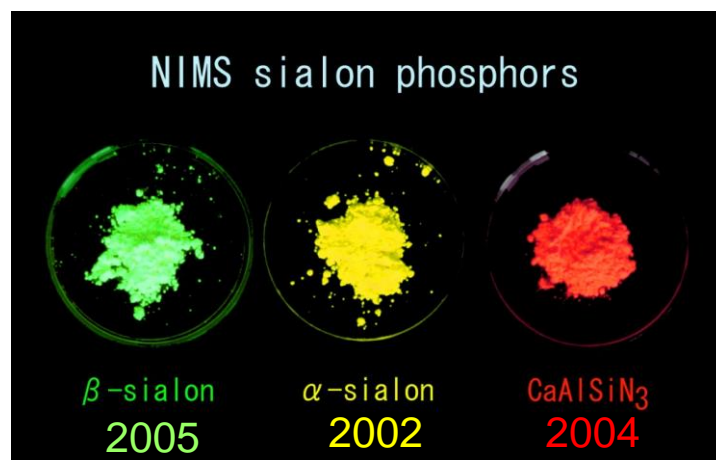


図 1-1-2 酸窒化物蛍光体

#### 【研究の目的】

本研究では、より高性能な白色 LED を実現するために酸窒化物蛍光体のスペクトル制御に取り組んだ。一般照明では、可視光全域に亘ってなめらかなスペクトルを得るために、近紫外～青紫光で励起して青色発光する蛍光体をターゲットとした。さらにバックライト用には細いスペクトル線幅を有する緑色蛍光体を対象とした。YAG 蛍光体は励起可能な波長帯が図 1-1-1 に示すよう青色に限定され、近紫外～青紫光では励起できない。また、3 価 Ce イオンの発光を用いるため発光線幅が広く、細いスペクトルを得ることはできない。酸窒化物蛍光体では、様々なものが見つかっており、このような YAG 蛍光体ではできないスペクトル特性が得られる可能性がある。上記の用途に最も相応しいものとして、前者には Ce 賦活 JEM 青色蛍光体 [18]、後者に Eu 賦活 β サイアロン緑色蛍光体 [15] を取り上げた。具体的には、JEM 蛍光体の青紫光 (~405 nm) での励起効率の向上と β サイアロン蛍光体の発光スペクトルの短波長・狭線幅化を目的とした。



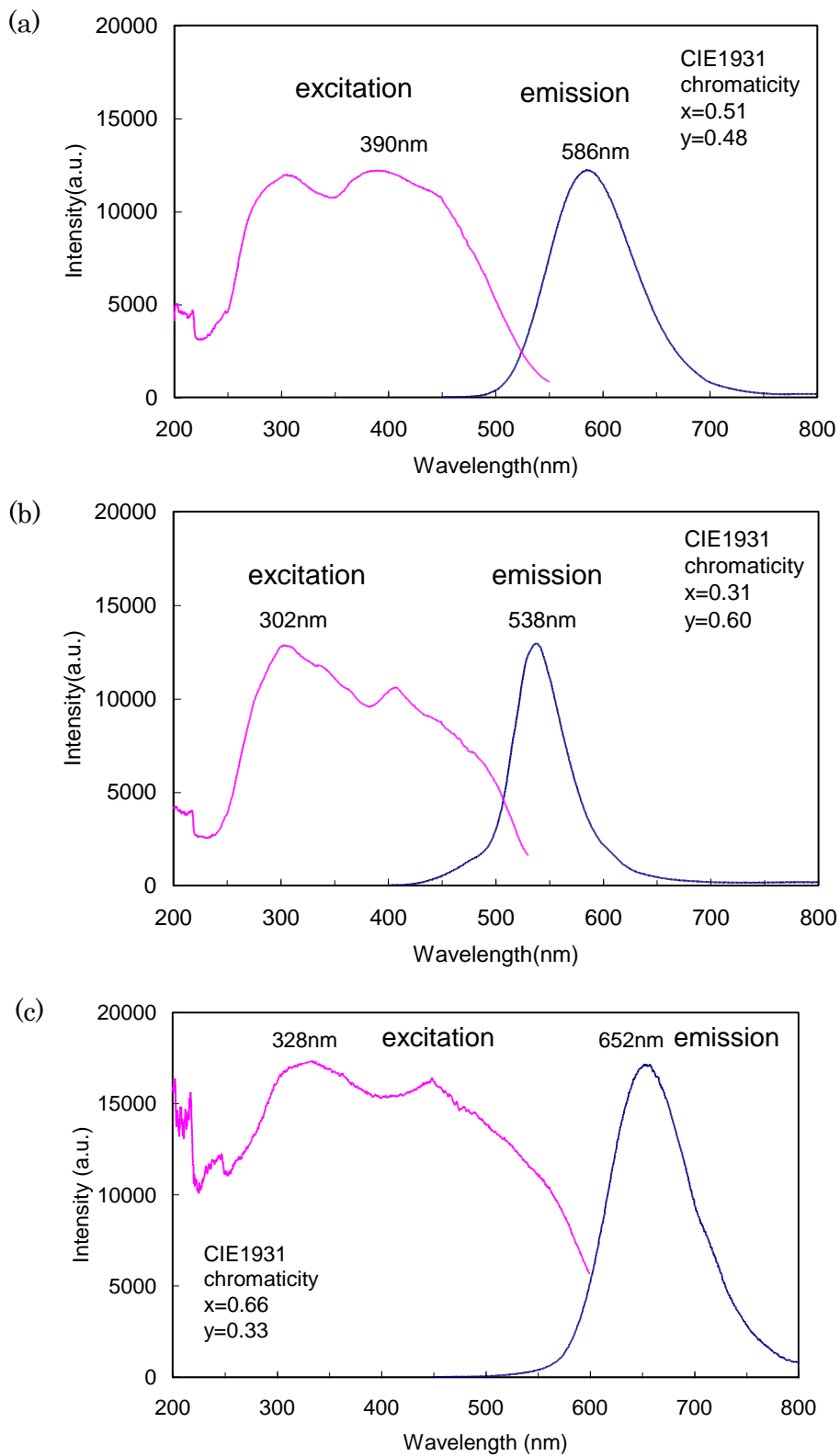


図 1-1-3 酸窒化物蛍光体の励起・発光スペクトル  
(a)  $\alpha$ サイアロン、(b)  $\beta$ サイアロン、(c)CASN

## 1.2. 蛍光体の基礎知識

### 【希土類の電子状態】

上記の蛍光体を応用に適したものに改良するためには、設計や製造プロセスの改善が必要である。そこで本節では、これに必要な基礎知識として、希土類賦活蛍光体の発光原理やスペクトル制御の原則などについてこれまでの研究をまとめた。[30]

実用蛍光体に用いられている希土類イオンは3価のCeと2価のEuが代表的である。従来の蛍光管やブラウン管では、この他に緑色の3価Tbや赤色の3価Euも用いられていたが、白色LEDでは可視光での励起が難しいため使われていない。本節では主として3価Ceと2価Euの電子状態についてまとめる。CeとEuは図1-1-4の周期律表でランタン系列の2番目と7番目に位置する元素である。

1																	2		
H																	He		
3	4											5	6	7	8	9	10		
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne		
11	12											13	14	15	16	17	18		
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
55	56	L	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86		
Cs	Ba	A	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
87	88																		
Fr	Ra	A																	
		57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71			
		L	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103			
		A	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

図 1-1-4 元素の周期律表

電子配置は、図 1-1-5 に示すように Kr 閉殻の外に 4d、5s、5p 軌道がすべて占有された Xe 閉殻構造を持つ。これに加えて Ce は 4f 軌道にひとつ、Eu は 6 個の電子が存在し、最外殻にはさらに 5d、6s 軌道に合計 3 個の電子がある。3 価 Ce イオンは最外殻の 3 個の電子がイオン化した電子構造を持つ。これに対し 2 価の Eu イオンは、5d、6s がなくなる代わりに 4f 軌道に 7 個の電子が存在する構造をとる。したがって電子配置は図 1-1-4 で右側にある 3 価の Gd と同じになる。

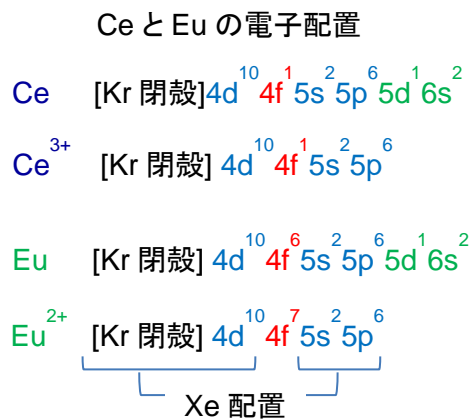


図 1-1-5 Ce と Eu の電子配置

これらの軌道の空間的広がりを図 1-1-6 に示す。4f 軌道はその外の 5s、5p 軌道の電子により静電遮蔽された状態となる。そのため結晶中に配位した場合にも外部電場の影響を受けにくく、結晶母体が変わってもそのエネルギー準位の構造は他の電子軌道に比べて安定である。

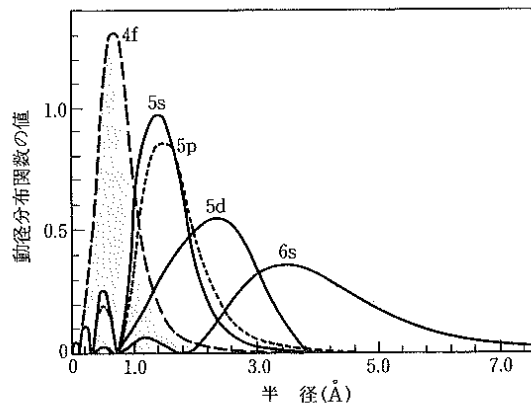


図 1-1-6 4f~6s 軌道の空間分布

4f 殻には 7 個の軌道があるが各イオンの最低エネルギーの電子状態は図 1-1-7 になる。この電子配置は Hund の規則に支配される。これは、①すべてのスピンの向きができるだけ平行になるように配置される、②合成軌道角運動量が最大となる、という規則である。3 価 Ce イオンは 4f 電子がひとつであるが、2 価 Eu は 3 価 Gd と同じであるためすべての軌道を電子がひとつずつ占有している。図中の最下部の記号は、項記号と呼ばれ 3 価 Ce を例にすると  ${}^2F_{7/2}$  はスピン多重度が 2 ( $=2S+1$ ,  $S=1/2 \times 1$ )、全軌道角運動量  $L=3$ 、(S、P、D、F、G、H、I がそれぞれ  $L=0、1、2、3、4、5$  を表す)、全角運動量  $J=L-S=5/2$  を表す。全角運動量  $J$  は全軌道角運動量と全スピン角運動量の合成であるが、4f 電子の数が  $n \leq 7$  の時は  $J=L-S$ 、 $n \geq 8$  の時は  $J=L+S$  となる。軌道角運動量とスピン角運動量は逆向きになる方が安定であることが現れている。電子は陽子の周りを回転しており、軌道角運動量の向きの磁気モーメントを発生しているが、電子から陽子を見ると反対向きの磁界を感じるため、スピン角運動量の磁気モーメントは、軌道角運動量の磁気モーメントの反対向きになる方が安定となる。

イオン	La <sup>3+</sup>	Ce <sup>3+</sup>	Pr <sup>3+</sup>	Nd <sup>3+</sup>	Pm <sup>3+</sup>	Sm <sup>3+</sup>	Eu <sup>3+</sup>	Gd <sup>3+</sup>	Tb <sup>3+</sup>	Dy <sup>3+</sup>	Ho <sup>3+</sup>	Er <sup>3+</sup>	Tm <sup>3+</sup>	Yb <sup>3+</sup>	Lu <sup>3+</sup>
$n$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$m_l$															
3	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
2	—	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
1	—	—	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
0	—	—	—	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
-1	—	—	—	—	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓
-2	—	—	—	—	—	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓
-3	—	—	—	—	—	—	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓
$S = \sum S_z$	0	1/2	1	3/2	2	5/2	3	7/2	3	5/2	2	3/2	1	1/2	0
$L = \sum m_l$	0	3	5	6	6	5	3	0	3	5	6	6	5	3	0
$J = L \pm S$	0	5/2	4	9/2	4	5/2	0	7/2	6	15/2	8	15/2	6	7/2	0
最低項	${}^1S_0$	${}^2F_{5/2}$	${}^3H_4$	${}^4I_{9/2}$	${}^5I_4$	${}^6H_{5/2}$	${}^7F_0$	${}^8S_{7/2}$	${}^7F_5$	${}^6H_{15/2}$	${}^5I_8$	${}^4I_{15/2}$	${}^3H_5$	${}^2F_{7/2}$	${}^1S_0$

$n$ : 4f 電子の数.

図 1-1-7 3 価希土類イオン最低項の 4f 軌道電子分布

この状態を基底状態として複数の励起状態が存在し、そのエネルギー状態は図 1-1-8 のように分裂する。この図は、4f 電子が 6 個ある 3 価 Eu の場合を描いたものである。まず、電子間クーロン相互作用により互いに全軌道角運動量の異なる  $LS$  項とよばれる状態に分裂する。F、D、G はそれぞれ全軌道角運動量  $L=3, 2, 4$  である。次に各  $LS$  項の中ではスピンの状態の違いによりスピン-軌道分裂が起こる。下図の場合、全角運動量  $J=0\sim6$  の 7 準位に分裂している。この分裂のエネルギー間隔は一定ではなく  $J$  に比例する等差数列に近い間隔を持つ。これを Lande 間隔と呼ぶ。さらに結晶場によるシュタルク分裂が観測されることがある。シュタルク分裂による準位の数は  $2J+1$  となり、前述のように 4f 準位が静電遮蔽されているため間隔は  $100\text{cm}^{-1}$  程度の小さい値となる。

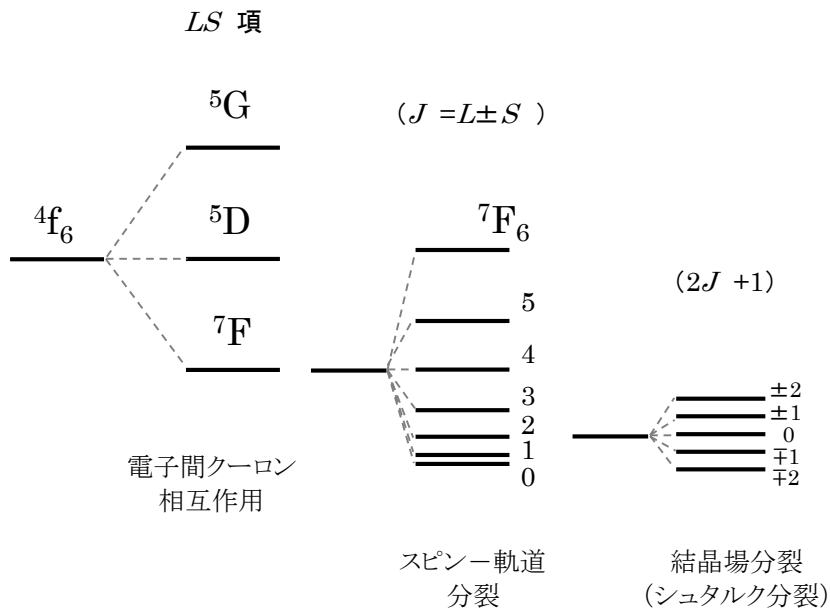


図 1-1-8  $4f_6$  の電子配置に対するエネルギー準位の分裂



## 【希土類賦活蛍光体の発光原理】

本項では上記のエネルギー状態の中で起こる発光遷移についてまとめる [31]。図 1-1-9 は Dieke らによる 3 価希土類塩化物のエネルギー準位の測定結果である [32]。縦軸はエネルギーの単位、波数 ( $\text{cm}^{-1}$ ) である。また、図中にはエネルギー準位の項記号が記され、各希土類イオンの電子間クーロン相互作用による  $LS$  項とそのスピン軌道分裂の様子が分かる。各エネルギー準位の線の太さは結晶場分裂によるシュタルク分裂の程度を示している。

これらの準位間での発光は  $f-f$  遷移と呼ばれる。この中でも実用的なものが 3 価 Tb と 3 価 Eu の発光である。Tb は図 1-1-9 の緑点線のように  $^5D_4$  から  $^7F_0 \sim ^7F_6$  への遷移により緑色の発光を示す。この例として図 1-1-10 に  $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  の発光スペクトルを示す。このように  $f-f$  遷移の場合、複数の輝線スペクトルが観測されることが多く、各輝線は  $4f$  電子のエネルギー準位に対応する。この例では  $^7F_3 \sim ^7F_6$  の準位の構造が見られる。3 価 Eu では、図 1-1-9 中の赤点線のように  $^5D_0$  から  $^7F_0 \sim ^7F_6$  への遷移により橙～赤色の発光を示す。この例として図 1-1-11 に  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  の発光スペクトルを示す。この例では  $^5D_0$  から  $^7F_2$  への遷移が輝線の主発光ピークとなっており、その周辺には他の準位によるサブピークが観測されている。このように  $f-f$  遷移では発光スペクトルが線幅の細い微細構造を持つことが多い。これは上述のように  $4f$  軌道が静電遮蔽されており結晶場による影響が少ないためである。 $f-f$  遷移はパリティ禁制であり遷移確率が低いため発光寿命が長い。

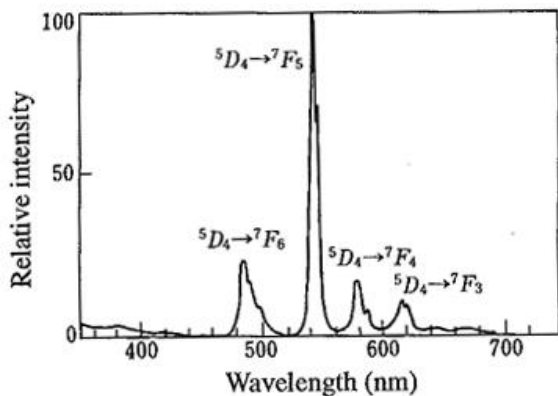


図 1-1-10 3 価 Tb 賦活蛍光体  
 $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  の発光スペクトル

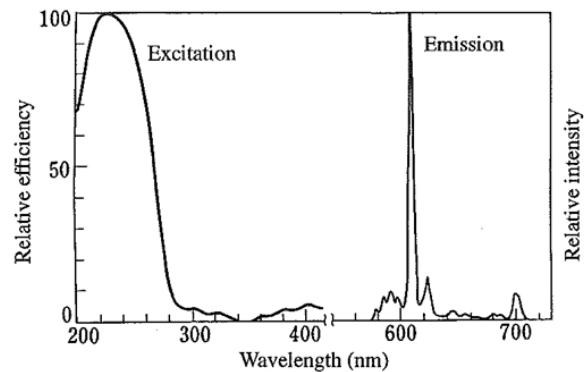


図 1-1-11 3 価 Eu 賦活蛍光体  
 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  の励起・発光スペクトル

次に本研究で扱う 3 価 Ce と 2 価 Eu の発光について述べる。Ce は  $f$  電子が 1 個のためスピンの向きが異なる  $^2F_{5/2}$  と  $^2F_{7/2}$  の 2 準位のみが存在し、これより上に  $4f$  軌道の励起準位はない。しかし図中に示すエネルギーに  $5d$  軌道のエネルギー帯が現れ、これが励起帯となり  $5d$  軌道から  $4f$  軌道への遷移により発光する。 $4f$  軌道の 2 準位は共に発光遷移の終状態となるため Ce 発光スペクトル線幅は広い。一方 2 価 Eu のエネルギー構造 (=3 価 Gd) も、基底準位  $^8S_{7/2}$  の上には大きなエネルギーギャップがあり、この中に  $5d$  軌道のエネルギー帯が現れることが多く、

5d-4f 間の遷移による発光が見られる。基底状態は 8 重縮退対した単一エネルギー準位であるため 3 価 Ce に比べて発光スペクトルが細いという特徴を持つ。3 価 Eu や Tb の場合の f-f 遷移に対しこれらは 5d-4f 遷移と呼ばれ、パリティ許容であるため遷移確率が高い。したがって蛍光寿命も短く、3 価 Ce は約 50 ns、2 価 Eu は $\sim 1 \mu\text{s}$ となる。

ここで重要なことは、励起帯である 5d 準位は外殻にあるため、結晶場によるエネルギー変動が大きいことである。希土類原子の各軌道のエネルギーの高さは図 1-1-12 に表される関係にあり、外殻の 5d 軌道は 4f 軌道に対してエネルギーが高く図 1-1-9 にはあらわれない。しかし、結晶場の影響により 5d レベルの縮退が解けその下端が図 1-1-9 に示すレベルまで下がる。

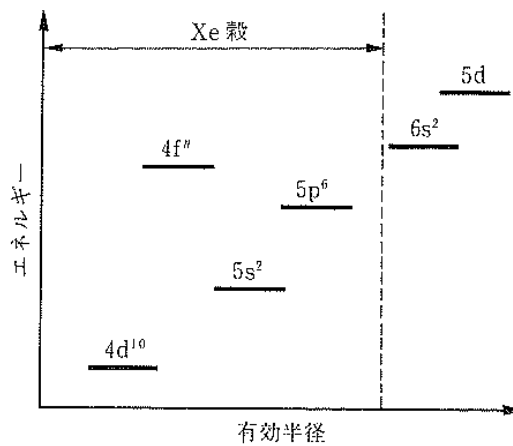


図 1-1-12 希土類原子の原子軌道の有効半径と相対エネルギー

この d 軌道の変化の様子を図 1-1-13 で説明する [33]。図(a)のような立方対称に配置された点電荷 1~6 の中にイオン（この例では水素原子）が存在する場合、5 個の d 軌道（この例では 3d 軌道）は対称性により図 (b) のような 2 つのグループに分けられる。この 2 つのグループは点電荷の存在により安定化するものと反発するものであり、エネルギーは図 (c) の様に分裂する。このようにして d 軌道は周囲の対称性により縮退が解ける。

図 1-1-14 は 5d 軌道の分裂を 3 価 Ce について具体的に示したものである [34]。まず、エネルギー準位は、 $\text{Ce}^{3+}$ のまわりの配位子の電荷により中心場シフト (Centroid shift) する。さらに 5 つの 5d 軌道が配位子の対称性によって結晶場分裂する。蛍光体結晶中の Ce イオンは励起光を吸収し基底状態  $^2F_{5/2}$  から 5d 準位に励起される。5d 準位に励起された電子はストークスシフトした後  $^2F_{5/2}$  および  $^2F_{7/2}$  に遷移して発光を生じる。ストークスシフトとは、図 1-1-15 のような基底準位と励起準位の安定状態の空間的なずれに起因し、励起電子がフォノンを放出して安定状態に緩和するためにおこる。以上が 5d-4f 型の希土類発光の概略である。



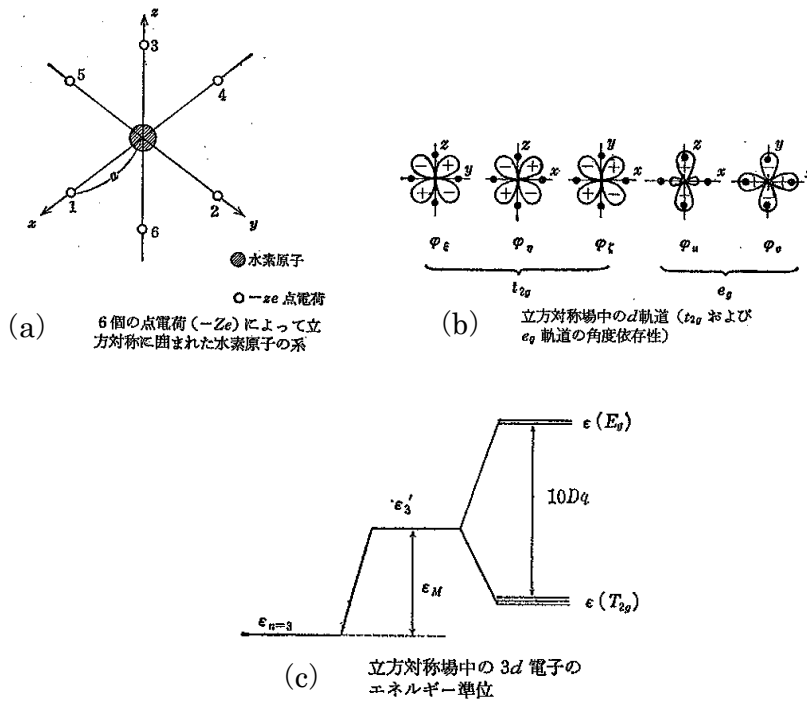


図 1-1-13 配位子場中の d 電子準位の分裂

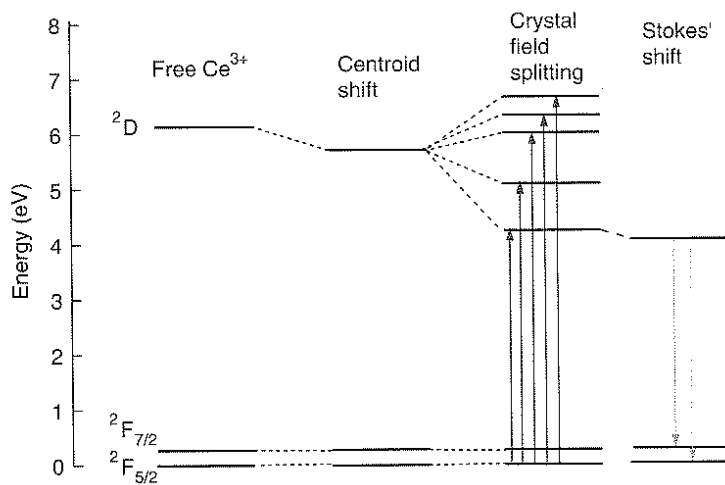


図 1-1-14 3価 Ce イオン 5d 準位の結晶場分裂と励起・発光遷移

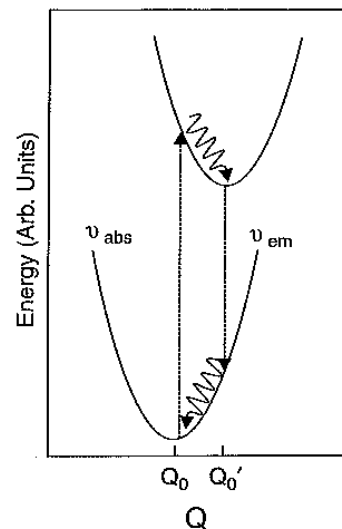


図 1-1-15 吸収・発光エネルギーのストークスシフト

## 【フォノンの影響】 [35]

上述のストークスシフトには結晶フォノンが関与する。これが吸収（励起）・発光スペクトルに微細構造として現れる場合があるが、これに関して図 1-1-16 を用いて説明する。基底準位  $i$  と励起準位  $f$  には格子フォノンによる振動モードが多数存在するが、始状態  $A$  から電子が励起される場合、波動関数の重なりが大きい直上  $B$  への遷移が最も強くなる。しかし、その他の振動モードへの吸収も起こるため図のようなフォノンの間隔を持った微細構造が現れる。この間隔には格子振動に固有な値が現れる可能性がある。同様に発光スペクトルにも同様の構造が現れる。励起準位の最低エネルギー  $C$  から直下の  $D$  への遷移が最も強くなるが、その他のモードへの発光も観測される。エネルギー  $B-A$  と  $C-D$  との違いがストークスシフトといわれるが、励起・発光ともに  $C-D$  のエネルギー遷移の起こる確率もある。これは図中右側に示す吸収スペクトルの最低エネルギーピークおよび発光スペクトルの最高エネルギーピークに対応しフォノン緩和がないためゼロフォノン遷移と呼ばれる。

図では、振動モードを等間隔に描いてあるが、結晶フォノンには複数の振動モードが現れ、異なった間隔をもつことがしばしば報告される。このような結晶フォノンは赤外吸収測定などによっても観測され、これを用いて吸収（励起）・発光スペクトルと結晶構造との関連性を考察することが可能である。

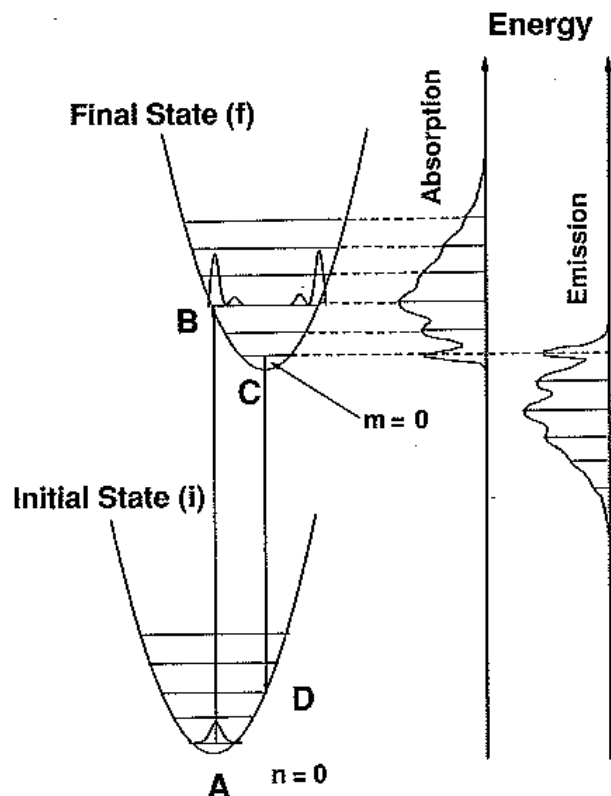


図 1-1-16 吸収・発光スペクトルに現れるフォノンモード

一方、励起・発光スペクトルに図 1-1-17 に示すような微細構造が重畳される場合が報告されている [36]。図の例はヨウ化カリウム (KI) 結晶中の 2 価 Eu ( $5d-4f$  遷移) による低温(10K) 発光スペクトルである。このような微細構造の原因は図 1-1-18 に示す発光イオン周辺の欠陥による局在振動モードによると考えられており、擬フォノン振動と呼ばれている。この場合、希土類発光イオン (RE=Eu) の第 2 近接アルカリ陽イオン (K) 位置のひとつに空孔が存在しハロゲン陰イオン (I) との配位距離に不均一が生じたため、局所的な振動モードが発生する。擬フォノン振動では図のように微細構造が等間隔で観測されるため、格子フォノンによる構造と区別することができる。

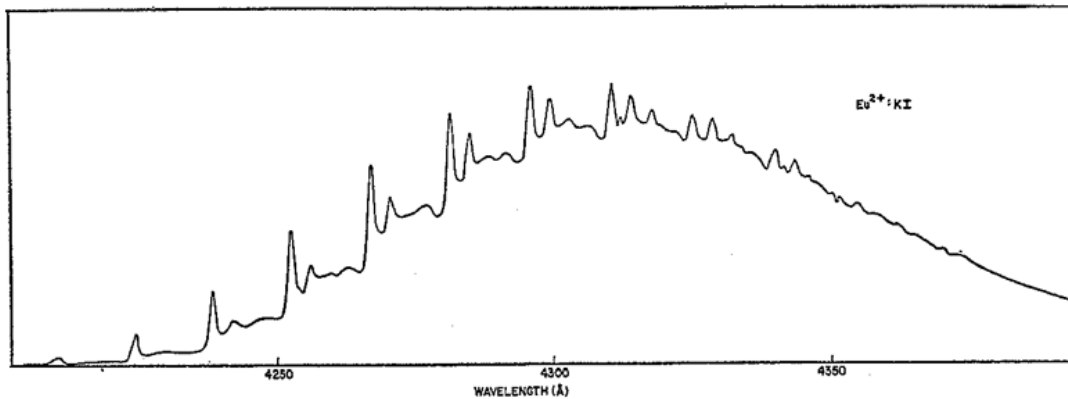


図 1-1-17 KI 結晶中 2 価 Eu の発光スペクトル (10K) における微細構造

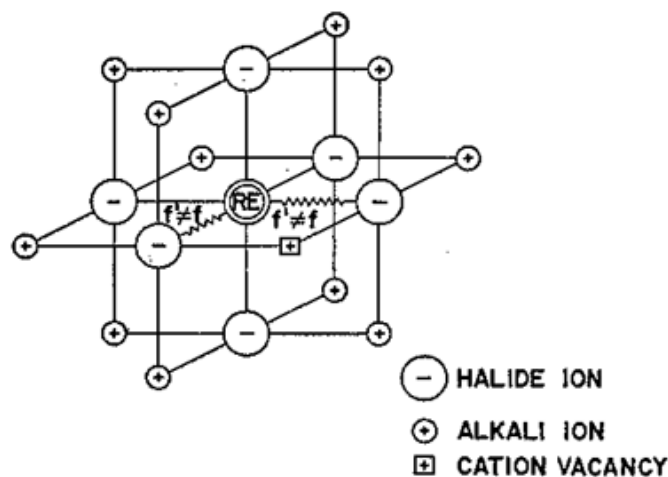


図 1-1-18 発光イオン周辺の空孔欠陥



## 第2章

### 白色 LED 照明用

### 窒化物青色蛍光体の研究

## 2.1. はじめに

本章ではオフィスや一般家庭、商業用店舗などの主に室内一般照明白色LEDに用いる青色蛍光体に関して述べる。白色LEDはGaN系化合物半導体青色発光素子と黄色発光するYAG蛍光体を組み合わせた構成でスタートした[2]。当初は、携帯電話等の小型モバイル機器の液晶バックライトや懐中電灯の代替として市場に参入した。白色LEDは、素子寿命が長く、有害な水銀を用いないことより、ヒトの生活環境に優しい次世代の照明として期待されている。近年の活発な研究・開発の結果、発光効率も従来の照明器具を超えるレベルに達しており、一般照明の省電力化を通して地球温暖化対策の切り札のひとつと位置付けられている。

図2-1-1は代表的な白色LEDである表面実装型素子の断面斜視図である。パッケージ本体は、可視光の吸収が少ない樹脂やセラミックで構成される。内蔵された電極材の上にGaN系化合物半導体素子のチップが接着されている。その上の透明で化学安定性に優れた樹脂中に蛍光体が分散されて配置される。半導体素子から発せられた光の一部が蛍光体に吸収され、長波長に変換された光を発する。素子の前面には吸収されなかった光と変換された蛍光が混合して照射される。したがって白色LED素子のスペクトルは半導体素子と蛍光体の発光スペクトルで制御される。

白色LED素子の構成は次の2種類に大別される。ひとつは図2-1-2(a)に示すように、ピーク波長が450nm近傍の青色発光半導体素子を用いたものである。1990年代当初に開発された白色LEDはこの構成に属し、黄色に発光するYAG蛍光体を用いた最もシンプルなものである。ヒトの目の特性より、このように青色光と黄色の光を加色混合すると白色に感じられる。このためこの構成を疑似白色LEDと呼ぶことが多い。YAG蛍光体は化学的に安定であり、光変換効率(量子効率)も高い上、黄色の発光スペクトルがヒトの視感度にマッチしているため、(図1-1-1参照)明るい白色光をシンプルな構成で実現することが可能である。しかしその反面、この光源を用いて物体を照らした場合、物体からの反射光が不自然になることが多い。これは、疑似白色LEDの発光スペクトルに赤色や緑色の成分がほとんどないためである。このように照らした物体の色が実際の色にどれだけ近いかを演色性と呼び、この評価基準を演色性評価指数という。具体的な計算方法はJIS\_Z8726で規定されている。

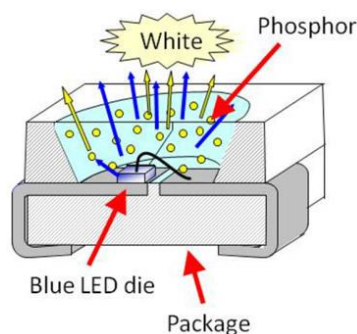


図2-1-1 表面実装型白色LEDの断面斜視図

演色性を改善するためには、黄色の蛍光体以外に緑や赤色の蛍光体を樹脂の中に適量分散させるのが望ましいが、従来、これに適する蛍光体で YAG 蛍光体に匹敵する特性を有するもの、即ち可視光で励起が可能で化学的安定性に優れ、発光効率の高いものは少なかった。しかし、近年、酸窒化物蛍光体が開発され、これを用いることにより大幅なスペクトルの改善が報告された [37]。特に赤色の 2 価 Eu 賦活  $\text{CaAlSiN}_3$  を組み合わせることにより赤色の発色が自然となり、白色 LED が本格的に室内照明に活用されるようになった。

白色 LED の他の構成を図 2-1-2(b)に示す。 [38] [39] [40] これは近紫外から青紫色光を発する半導体発光素子を用いたものである。この場合、発光素子には 405 nm の波長を発するものを使用するのが一般的である。この波長は、GaN 系半導体を用いた高密度光ディスク（ブルーレイディスク）の読み取り・書き込みに用いられている波長であり、この材料系で高い発光効率を得られやすい波長と考えられている。このため、2000 年代初頭に白色 LED の実用化に向けて設置された 21 世紀あかりプロジェクトでは、基本的な構成として検討された。しかし、現時点では、半導体発光そのものを白色光の一部に利用できること、波長変換時のストークスロスが小さいこと、さらに青色発光 LED の市場規模拡大による活発な研究・開発による発光効率の向上などがあり、前述の青色励起の構成が主流となっている。とはいうものの、後者の青紫色励起の構成には、スペクトル制御の自由度が高いという利点があり、現在高まりつつある白色照明の光の質を求めるニーズに対して優位性がある。この構成の場合、スペクトル制御のために様々な色で発光する蛍光体を用いるが、前述の構成で主流であった YAG 蛍光体をはじめとするガーネット系の蛍光体を直接励起することができない。ガーネット系蛍光体は 450 nm 近傍に比較的狭い励起帯を有するためである。(図 1-1-1 参照) これに対し酸窒化物系蛍光体は励起可能波長帯域が広いので、緑・黄・赤などの酸窒化物蛍光体がこの構成でも利用可能である。

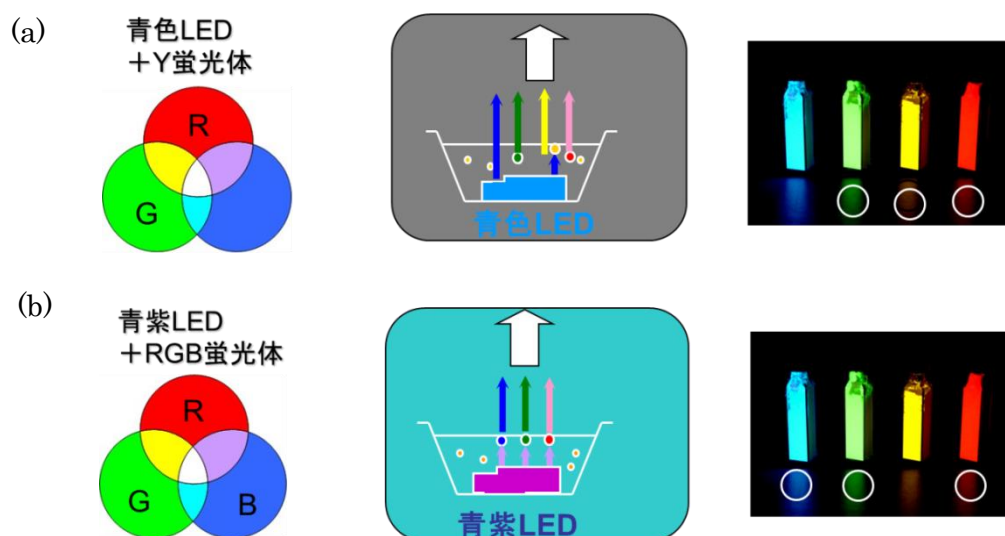


図 2-1-2 白色 LED の 2 種の構成

一方、この構成において重要な鍵を握るのは青色蛍光体である。従来からある高効率の青色発光蛍光体としては、電子線励起用で広く利用されている BAM 蛍光体( $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ) があげられるが、白色 LED などの大気中で長時間連続使用する場合、材料安定性が十分とはいえない。そこで本章では青色発光する酸窒化物蛍光体を研究対象とした。

この用途に適した蛍光体として 3 価 Ce 賦活した  $\text{LaAl}(\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z)\text{N}_{10-z}\text{O}_z$  ( $z \sim 1$ )酸窒化物蛍光体があげられる。このシリコン酸窒化物は、J. Grins らにより、希土類金属によって安定化された  $\alpha$  サイアロンを調整するプロセスにおいて生成することが確認された物質であり、この結晶相は彼らによって JEM 相と呼ばれた。[41] [42] この報告によると、JEM 相は一般式  $\text{ReAl}(\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z)\text{N}_{10-z}\text{O}_z$  (Re は希土類) で示され、特有な原子配列を有する結晶相である。表 2-1-1 には当初見つかった JEM 相の格子パラメータをまとめる。これらのデータをもとに、合成した JEM 相の結晶構造解析などを行うことができる。

Unit Cell 9.4304 9.7689 8.9386 Å  
 Vol 823.47 Å<sup>3</sup>  
 Space Group P b c n  
 Cryst Sys orthorhombic

atom	site	x	y	z	site occupancy factor
La	8(d)	0.0553(5)	0.0961(5)	0.1824(5)	0.5
Al	4(c)	0	0.427(2)	1/4	1.0
M(1)	(d)	0.434(1)	0.185(1)	0.057(1)	1.0
M(2)	8(d)	0.270(1)	0.082(1)	0.520(1)	1.0
M(3)	8(d)	0.293(1)	0.333(1)	0.337(1)	1.0
X(1)	8(d)	0.344(2)	0.320(2)	0.140(3)	1.0
X(2)	8(d)	0.383(2)	0.210(3)	0.438(3)	1.0
X(3)	8(d)	0.340(2)	0.485(3)	0.410(3)	1.0
X(4)	8(d)	0.110(2)	0.314(2)	0.363(3)	1.0
X(5)	8(d)	0.119(3)	0.523(2)	0.127(3)	1.0

$M=(\text{Si}_{5/6}, \text{Al}_{1/6})$

$X=(\text{N}_{9/10}, \text{O}_{1/10})$

表2-1-1 JEM相の結晶パラメータ

これを図示すると JEM 相は、図 2-1-3 に示すような Pbcn 空間群に属する結晶構造を持つ。窒化ケイ素の正四面体構造が頂点共有した骨格の空隙に希土類が 0.5 の占有率で存在する。これは図 2-1-3 中では黒丸で表される。図 2-1-4 にはこの構造の立体斜視図も示す。図中では、希土類の占有位置は黒白の球に対応する。黒白半球は占有率が 0.5 であることを表している。図 2-1-3 の c 軸方向から見た場合や図 2-1-4 の中央部分のやや広い空隙部分に 4 個の La 元素が描かれているが、実際は確率的に 2 個ずつの希土類元素が存在することになる。両図中に示される窒化



珪素正四面体構造には組成  $z$  で表される割合で  $\text{Si} \rightarrow \text{Al}$ ,  $\text{N} \rightarrow \text{O}$  が置換する。さらに図 2-1-5 には、La 元素の周りの最近接陰イオン（この場合、O または N）の配位構造を図示する。希土類はこのような複雑な 7 配位構造を持ち対称性は低い。

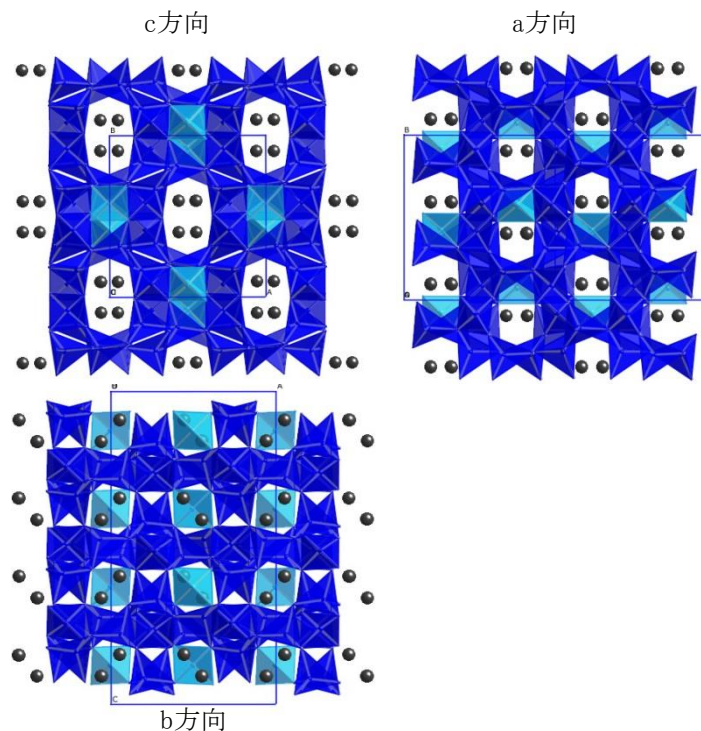


図2-1-3 JEM相の結晶構造(三面図)

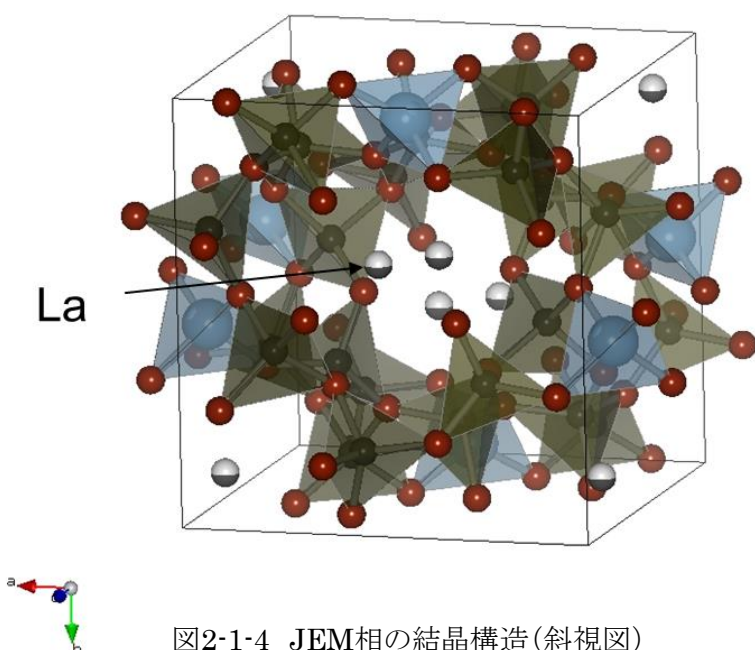


図2-1-4 JEM相の結晶構造(斜視図)

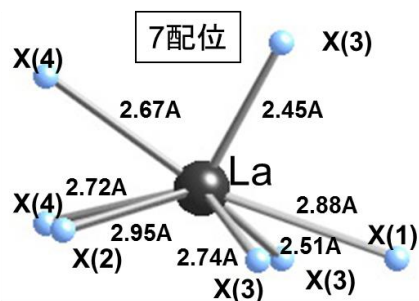


図2-1-5 希土類元素の配位構造

従来、JEM相シリコン窒化物は、耐熱材料としての研究報告が専らであった。しかし筆者らは、これにCeを蛍光イオンとして賦活することにより近紫外光で励起され高い蛍光効率を有する蛍光体として使用できることを見出した。本研究ではこのCe賦活JEM蛍光体の蛍光特性について詳しく調べた。本章の2.2節では、まず、これらの蛍光体の合成方法と特性の評価方法についてまとめる。その後、蛍光特性についての議論に移るが、2.3節では、本蛍光体のCe賦活濃度を増大させた場合に注目すべき励起帯の赤方偏移がみられたため、まずこれについて調べた。次に2.4節では、希土類元素をCa元素で置換することによっても大きなスペクトル変化が見られたため、これについて検討を進めた。また、上記のような組成制御を行った場合、合成粉末にはいくらかの異相結晶が混入する。2.5節では、この状態を詳しく検討するために、合成した蛍光体を顕微蛍光観察によって調べた結果を示す。2.6節には、本蛍光体の実用性を検証するために白色LEDを試作しその蛍光スペクトルを調べた結果を記述する。

## 2.2. 実験方法

### 2.2.1. 試料の合成

#### 【合成と組成確認】

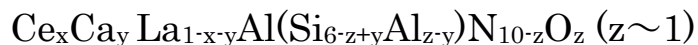
ここでは、まず本研究に用いたJEM蛍光体粉末試料の合成方法を述べる。最初にLaをCeに置換した賦活JEM蛍光体を合成した。この一般式は次式で表される。



図2-2-1にこの合成に用いた装置を示す。出発原料には $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ (宇部興産(株)製: SN-E10)、 $\text{AlN}$ ((株)トクヤマ製: Type F)、 $\text{La}_2\text{O}_3$ (信越化学工業(株)製)及び $\text{CeO}_2$ (同左)の高純度粉末を使用した。表2-2-1のように原料粉末を電子天秤で秤量し8種類の試料を準備した。希土類LaおよびCeの合計組成は5.5 at%一定とし、CeとLaの比率xを変化させた。Al/SiおよびO/Nの組成を表すz値は、JEM相が最も安定化すると考えられる1近傍に設定した。秤量した原料粉末は窒化珪素製の乳鉢および乳棒を用いて手動で混合後(図2-2-1(a))、六方晶窒化ホウ素製のるつぼ(同図b)に充填した。これを黒鉛ヒーターを用いたガス圧焼成炉(富士電波(株)製: 同図c、d)に導入し焼成した。

試料はまず $10^{-2}\text{Pa}$ の真空中で $600^\circ\text{C}/\text{h}$ の昇温速度で $800^\circ\text{C}$ まで加熱した。 $800^\circ\text{C}$ で高純度窒素ガス(純度99.999%)を炉内に導入し圧力を1.0 MPaまで加圧した。引き続き $1900^\circ\text{C}$ まで昇温し、 $1900^\circ\text{C}$ 、1.0 MPaの窒素加圧雰囲気下において2時間焼成した。終了後は、ヒーターをオフにし、自然冷却した。焼成炉から取り出した試料は、再び上記の乳鉢と乳棒で手動粉碎し、粉末試料(図2-2-1(e))とした。これらの試料の評価結果は、2.3節に記述する。

次に Ca 共添加 JEM 蛍光体を合成した。この蛍光体の一般式は次式で表される。



出発原料には、前述の粉末に加えて、Ca の供給源として  $\text{CaCO}_3$  ((株)高純度化学研究所製) を用いた。表 2-2-2 に作製した 16 種類の試料 (s11~s26) の組成を示す。希土類 Ce および La とアルカリ土類 Ca の総和は 5.5 at% と一定にした。Ce 濃度を 0.14、1.1、2.6 および

4.1 at% と変えた。この時の x 値は、それぞれ 0.025、0.2、0.5 および 0.75 に対応する。それぞれの Ce 濃度に対して Ca 濃度をほぼ全体をカバーするように y を設定した。z 値は前述の試料と同様に 1 近傍に設定した。3 価の La および Ce を 2 価の Ca で置換するため、Si/Al 比を変えることにより電荷バランスを調整した。合成条件は、1MPa の窒素加圧雰囲気下において 1800°C とやや低くしたほかは前述と同様である。焼成保持時間も同じ 2h とした。これらの試料は、2.4 節での評価に用いた。

さらに 2.5 節で述べる顕微観察に用いた 3 種類の試料 (s16a~s18a) の組成を表 2-2-3 に示す。この試料は表 2-2-2 のうちの Ce 濃度が 1.1 at% (x=0.2) の試料と同一条件を再現したロットである。

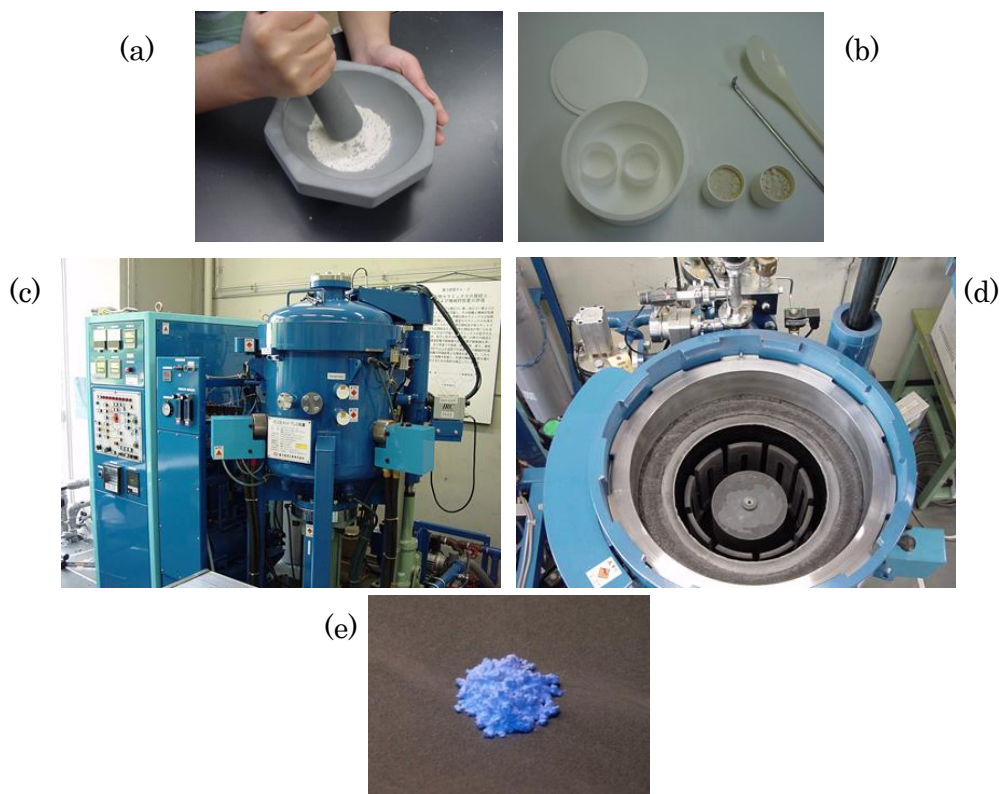


図 2-2-1 合成装置と合成された蛍光体粉末

No.	原料				組成 (at%)											
	混合量 (g)				Si		Al		O		N		La		Ce	
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	AlN	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	設計	測定	設計	測定	設計	測定	設計	測定	設計	測定	設計	測定
s1	4.884	1.713	3.403	0	27.52	26.66	11.01	10.91	8.26	10.17	47.71	46.82	5.50	5.45	0.00	0.00
s2	4.883	1.712	3.369	0.036	↑	26.87	↑	11.03	↑	9.64	↑	46.97	5.45	5.45	0.06	0.04
s3	4.882	1.712	3.317	0.09	↑	26.61	↑	10.90	↑	9.83	↑	47.21	5.37	5.32	0.14	0.12
s4	4.879	1.711	3.23	0.18	↑	26.69	↑	10.94	↑	9.96	↑	46.98	5.23	5.19	0.28	0.26
s5	4.875	1.709	3.057	0.359	↑	26.76	↑	10.89	↑	10.17	↑	46.78	4.95	4.87	0.55	0.53
s6	4.865	1.706	2.712	0.716	↑	26.80	↑	10.98	↑	10.34	↑	46.42	4.40	4.38	1.10	1.08
s7	4.837	1.696	1.685	1.781	↑	26.58	↑	10.77	↑	11.62	↑	45.62	2.75	2.68	2.75	2.73
s8	4.792	1.68	0	3.528	↑	26.45	↑	10.80	↑	11.78	↑	45.53	0.00	0.00	5.50	5.45

表 2-2-1 Ce 賦活 JEM 蛍光体の組成

No.	原料						組成 (at%)													
	混合量 (g)						Si		Al		O		N		La		Ce		Ca	
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	AlN	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	設計	測定	設計	測定	設計	測定	設計	測定	設計	測定	設計	測定	設計	測定	
s11	4.882	1.712	3.317	0.09	0	27.52	-	11.01	-	8.26	-	47.71	-	5.37	-	0.14	-	0.00	-	
s12	5.079	1.629	2.935	0.091	0.265	28.24	-	10.33	-	7.92	-	47.99	-	4.68	-	0.14	-	0.69	-	
s13	5.283	1.544	2.542	0.093	0.539	28.97	-	9.66	-	7.59	-	48.28	-	4.00	-	0.14	-	1.38	-	
s14	5.024	1.201	1.512	0.084	0.978	29.07	-	7.93	-	9.12	-	46.82	-	2.51	-	0.20	-	2.64	-	
s15	6.165	1.175	0.84	0.099	1.721	31.87	-	6.93	-	6.24	-	49.42	-	1.25	-	0.14	-	4.16	-	
s16	4.865	1.706	2.712	0.716	0	27.52	-	11.01	-	8.26	-	47.71	-	4.40	-	1.10	-	0.00	-	
s17	5.062	1.624	2.323	0.727	0.264	28.24	27.84	10.33	10.36	7.92	9.97	47.99	46.30	3.72	3.67	1.10	1.12	0.69	0.74	
s18	5.265	1.538	1.922	0.738	0.537	28.97	28.40	9.66	9.61	7.59	10.02	48.28	46.36	3.03	3.02	1.10	1.12	1.38	1.47	
s19	5.69	1.36	1.081	0.762	1.107	30.41	30.02	8.29	8.07	6.91	9.98	48.85	46.52	1.66	1.68	1.11	1.12	2.76	2.63	
s20	4.837	1.696	1.685	1.781	0	27.52	-	11.01	-	8.26	-	47.71	-	2.75	-	2.75	-	0.00	-	
s21	5.033	1.614	1.283	1.807	0.263	28.24	28.13	10.33	8.82	7.92	10.47	47.99	46.99	2.07	2.12	2.76	2.73	0.69	0.75	
s22	5.234	1.529	0.868	1.835	0.534	28.97	28.28	9.66	9.59	7.59	10.19	48.28	46.38	1.38	1.40	2.76	2.72	1.38	1.45	
s23	5.441	1.442	0.441	1.863	0.813	29.69	29.24	8.98	8.85	7.25	10.26	48.56	46.20	0.69	0.70	2.76	2.69	2.07	2.06	
s24	4.815	1.688	0.839	2.659	0.000	27.52	-	11.01	-	8.26	-	47.71	-	1.38	-	4.13	-	0.00	-	
s25	5.009	1.606	0.426	2.698	0.261	28.24	27.62	10.33	10.21	7.92	11.07	47.99	45.72	0.69	0.70	4.13	3.93	0.69	0.74	
s26	5.208	1.522	0	2.739	0.531	28.97	28.51	9.66	9.55	7.59	11.18	48.28	45.37	0.00	0.00	4.14	3.95	1.38	1.43	

表 2-2-2 Ca 共添加 JEM 蛍光体の組成

No.	原料混合量 (g)						設計組成 (at%)						
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	AlN	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Si	Al	O	N	La	Ce	Ca	
s16a	4.865	1.706	2.712	0.716	0	27.52	11.01	8.26	47.71	4.40	1.10	0.00	
s17a	5.062	1.624	2.323	0.727	0.264	28.24	10.33	7.92	47.99	3.72	1.10	0.69	
s18a	5.265	1.538	1.922	0.738	0.537	28.97	9.66	7.59	48.28	3.03	1.10	1.38	

表 2-2-3 Ca 共添加 JEM 蛍光体の組成

合成した試料の化学組成は、ICP法（Induction Coupled Plasma method）および酸素・窒素濃度測定装置（TC-436：LECO社製）で確認した。各組成の設計値と測定値を表2-2-1、表2-2-2の右側に記す。また、両者の関係を図2-2-2～2-2-5に示す。陽イオンの濃度は、ほぼ設計通り合成されていると考えられる。特に希土類元素比率は精度よく制御できている。O/N比はやや酸素過剰となっている。酸素濃度の設定値は7～8 at%に対し測定値は10～12 at%であった。酸素は原料粉末中の酸化成分や焼成装置内の残留酸素が原因で増大していると考えられる。特に構成比率の高い $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ は表面活性であり1%以上の酸素成分を含んでいる。

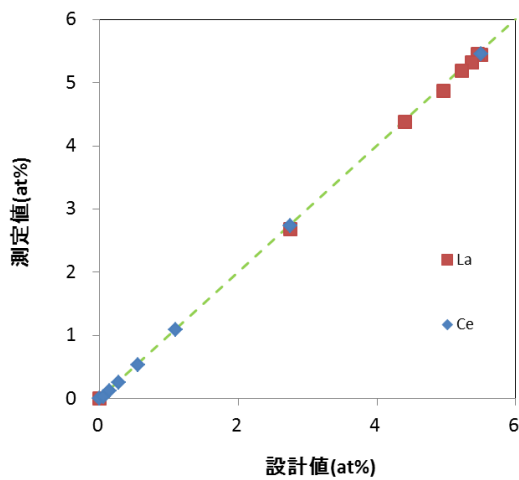


図 2-2-2 Ce 賦活 JEM の元素濃度  
(希土類)

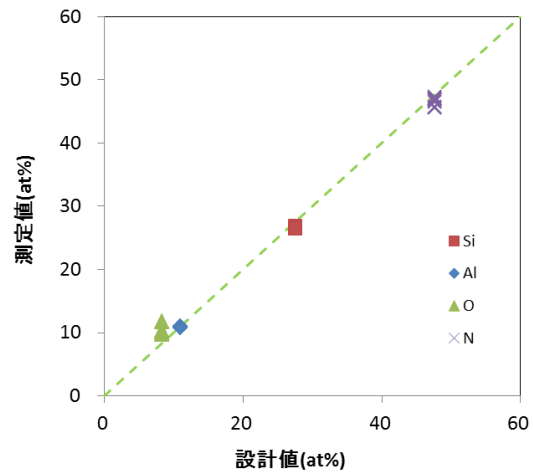


図 2-2-4 Ce 賦活 JEM の元素濃度  
(母体元素)

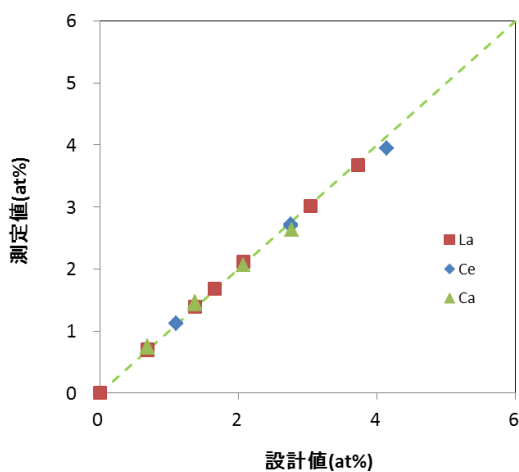


図 2-2-4 Ca 共添加 JEM の元素濃度  
(希土類・アルカリ土類元素)

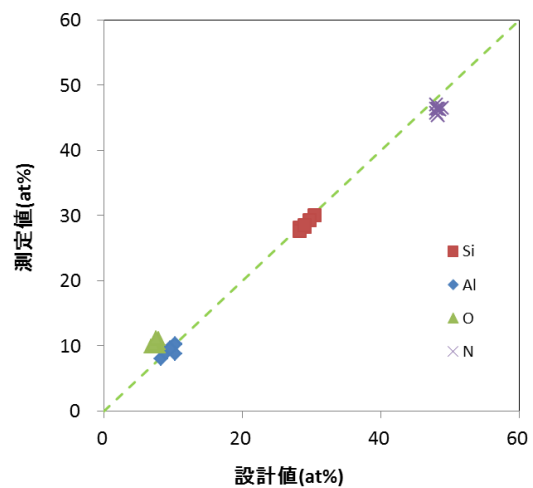


図 2-2-5 Ca 共添加 JEM の元素濃度  
(母体元素)

## 【結晶相】

Ce 賦活 JEM 蛍光体試料 s1~s8 の結晶相を X 線回折装置(model2200V : (株)リガク製)を用いて解析した。X 線源は  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406\text{\AA}$ ) を 40kV/40mA で使用した。代表例として試料 s7 の回折スペクトルを図 2-2-6 に赤線で示す。図中には表 2-1-1 に示した結晶パラメータを元にした JEM 相(黒+)と  $\beta$  窒化ケイ素(赤+)の回折ピークとスペクトルのシミュレーション結果(青+)も併せて示す。これらの試料からは、JEM 相および  $\beta$  相以外の相は観測されなかった。図 2-2-7 には JEM 相比率の Ce 濃度依存性を示す。作成したすべての試料で JEM 相が主相となっており、Ce の含有量の低い試料では、JEM 相が 95%を占めた。Ce 比率の増加に伴い JEM 相比率はやや低下するが、最低でも 85%以上であった。

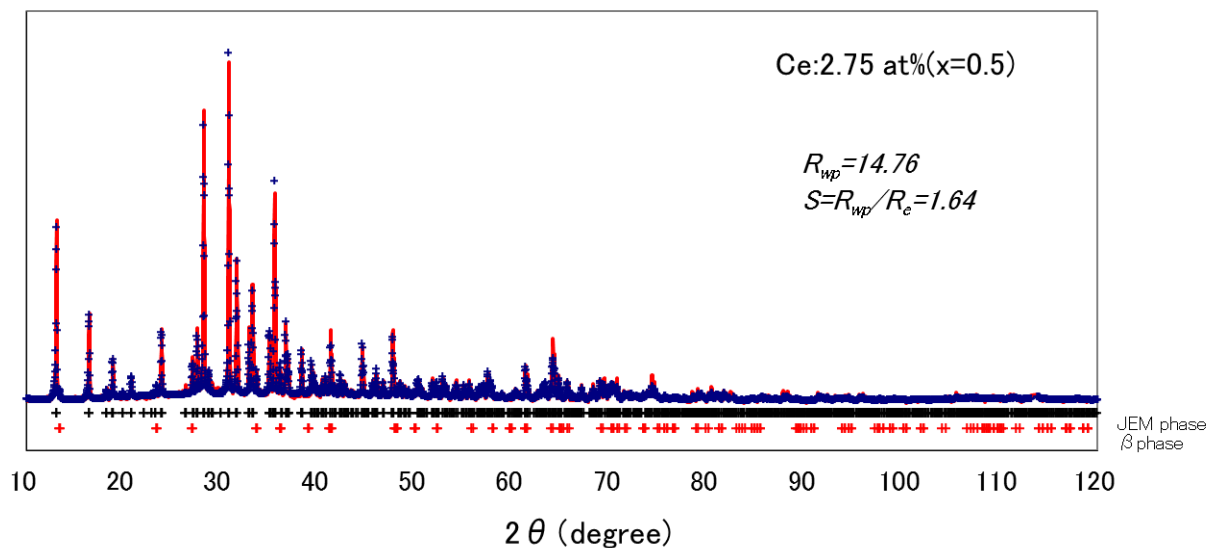


図2-2-6 Ce賦活JEM蛍光体のX線回折スペクトル

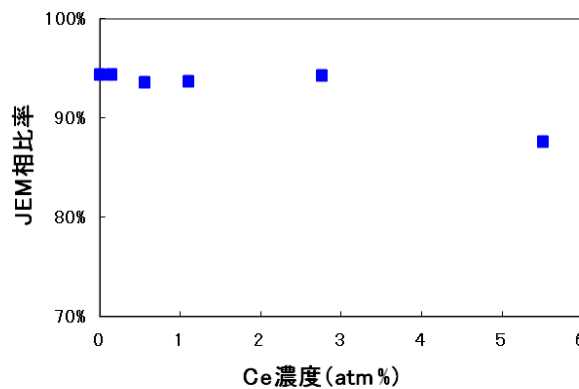


図2-2-7 Ce賦活JEM蛍光体のJEM相比率のCe濃度依存性

次に Ca 共添加 JEM 蛍光体試料の X 線回折スペクトルの例を図 2-2-8 に示す。Ce 濃度が 0.14 at% と低い場合(図下)には、JEM 相が主相とはならない。図中に示す角度に  $\alpha$ -SiAlON 相と La-N 相 ( $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$  :  $x \sim 1.5$ ) [43] が観測された。Ce 濃度を増大させるに従い JEM 相が急激に増大する。同図上には Ce 濃度が 4.1 at% の場合のスペクトルと指数を示した。第 2 相は  $\alpha$ -SiAlON 相である。

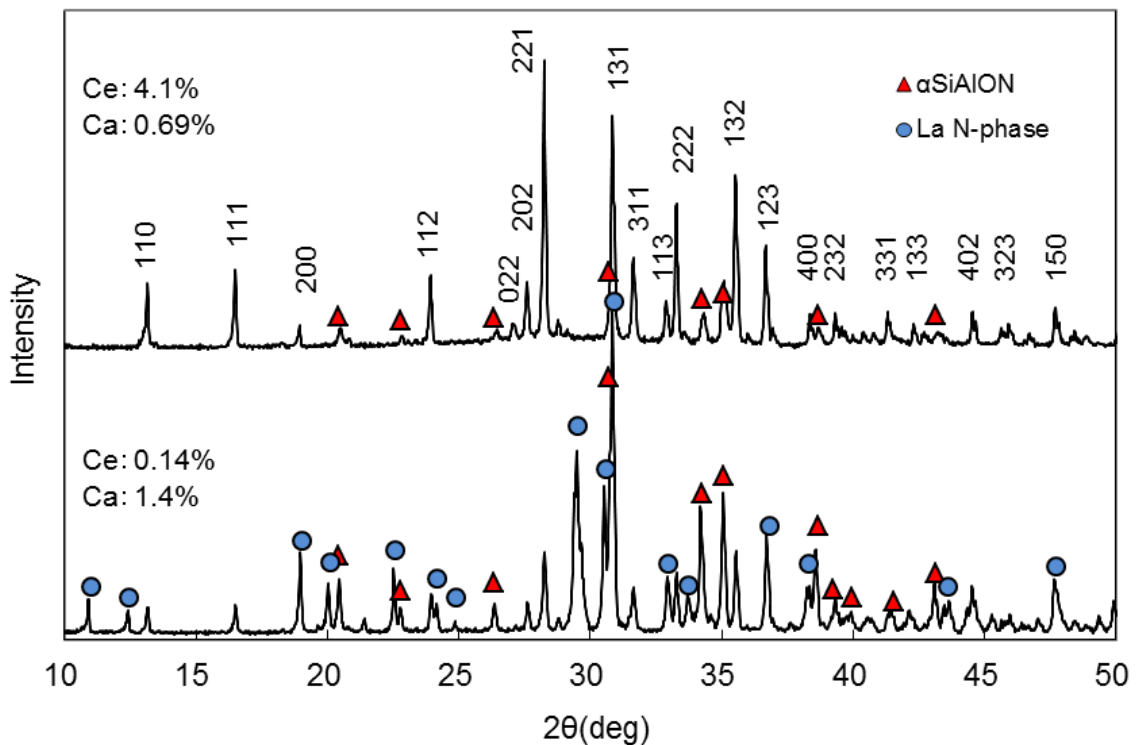


図2-2-8 Ca共添加JEM蛍光体のX線回折スペクトル

同様に各試料のX線回折スペクトルを解析し結晶相の変化の様子をCaとCeの濃度に対し2次元プロットしたものが図2-2-9である。JEM相はCe濃度が1 at%以上の場合に主相となっている。Ceが1 at%未満の場合、 $\alpha$ 相とLa-N相が主相である。Ce濃度が同じ場合、Ca濃度が増加すると $\alpha$ 相が増加する傾向にある。

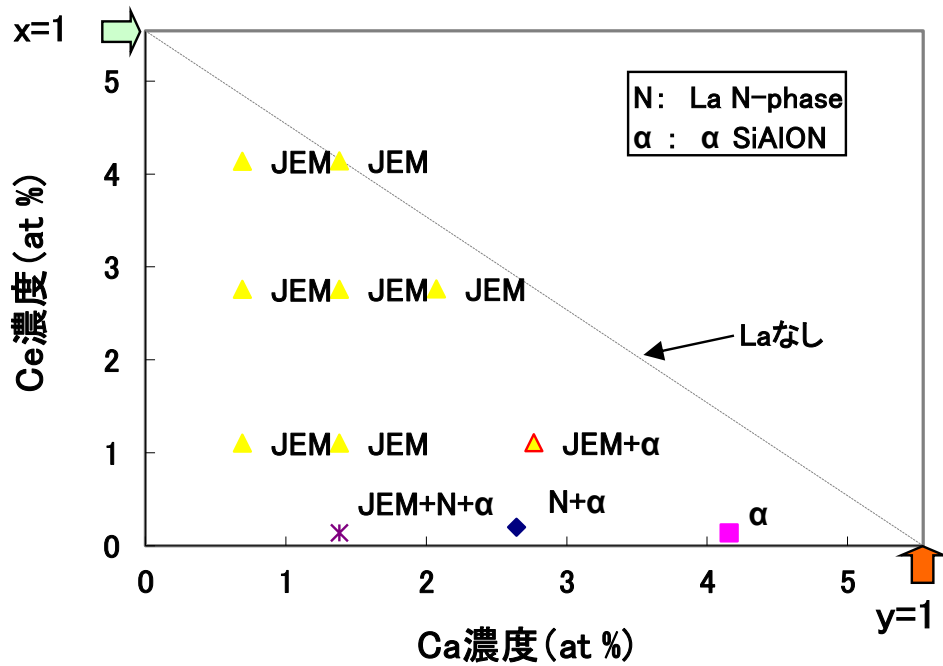


図2-2-9 Ca共添加JEM蛍光体の結晶相の変化

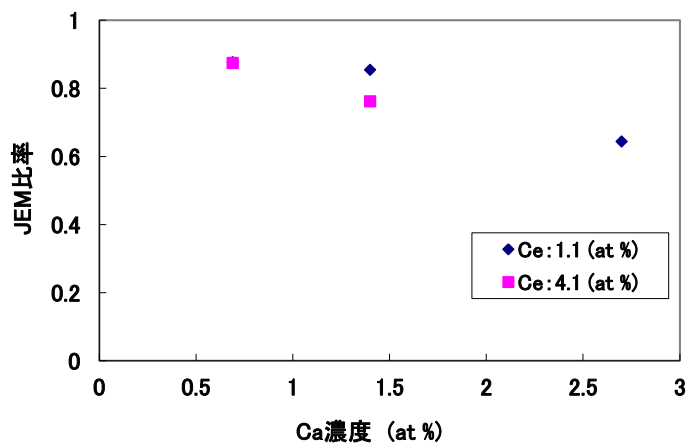


図2-2-10 Ca共添加JEM蛍光体のJEM相比率のCa濃度依存性



図 2-2-10 には、Ce 濃度が 1 at% 以上の場合の JEM 相比率を Ca 濃度に対してプロットした。この場合の第 2 相は  $\alpha$  相である。Ce 濃度が 4.1 at% と高い場合、La がすべて Ca に置き換わった場合でも JEM 相が主相を保っている。本実験の焼成条件を用いた場合、以上のような広い濃度範囲で JEM 相を得ることが可能である。

Ca 共添加 JEM 蛍光体のうち試料 s16a~s18a に対して、 $\text{CuK}\alpha_1$  線 ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) を用いた精密 X 線回折測定 (Smart Lab : (株)リガク製) を行い Ca 濃度依存性を調べた。図 2-2-11 に回折スペクトルを示す。横軸 ( $2\theta$ ) 上の縦棒は JEM 相の回折角の計算値である。すべての試料で JEM 相が主相である。 $\alpha$ -及び  $\beta$ -窒化ケイ素のピークが観測されている。(図中  $\alpha$ 、 $\beta$  で示す。) Ca を含まない試料 (図下 : s16a) では、 $\beta$  相が第 2 相であるがさらにわずかな Ls-N 相が観測された。(図中 L) これは、上述の Ce 濃度が 0.1 at% の試料で強く観測された結晶相である。Ca 添加試料 (図中 : s17a、上 : s18a) では Ca 濃度を増大するに従い  $\beta$  相が減少し、 $\alpha$  相が増加している。La-N 相も Ca 濃度増大とともに減少している。この試料に関しカソードルミネッセンス測定を行い各相のミクロな状態を調べたので、これについては 2-5 節で詳しく述べる。

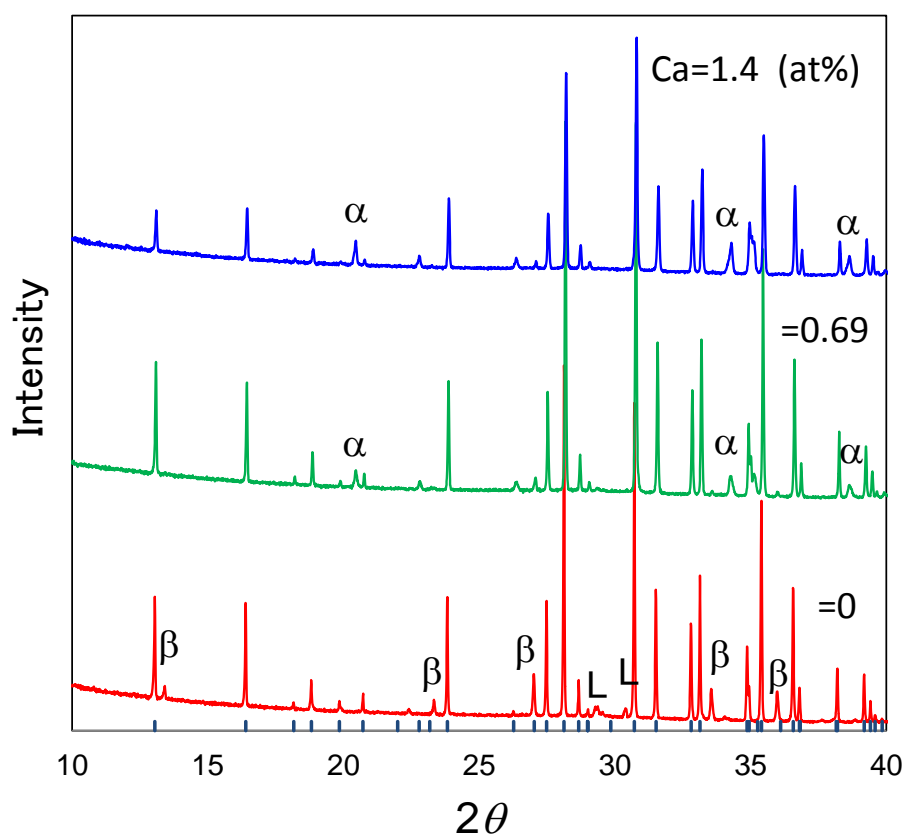


図2-2-11 Ca共添加JEM蛍光体のX線( $\text{CuK}\alpha_1$ )回折スペクトル

図2-2-12に回折スペクトルの拡大図を示す。JEM相の回折ピークはCa増加に伴い高角側にシフトしている。これは、Ca添加による格子定数の縮小が原因と考えられる。格子定数の縮小に伴いCe発光イオンの配位子場が強まり、3価Ceの励起準位である5d軌道の結晶場分裂が増大し、結果としてPLスペクトルの赤方偏移が起こる。この点については、2-3および2-4節で詳しく述べる。

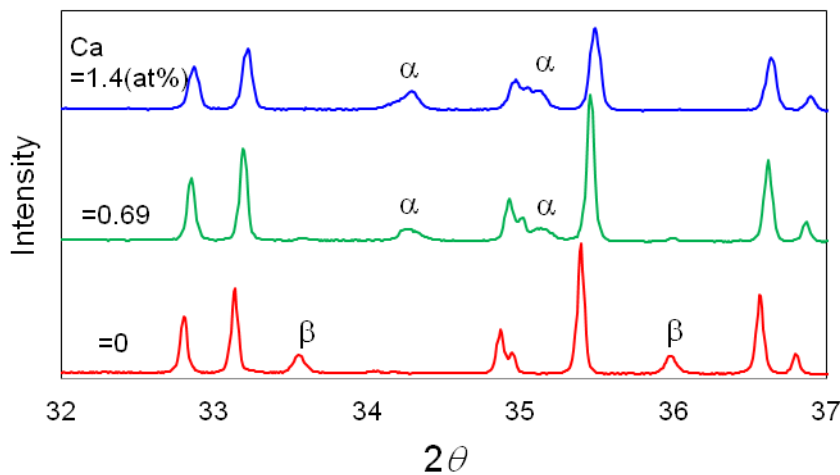


図2-2-12 Ca共添加JEM蛍光体のX線( $\text{CuK}\alpha_1$ )回折スペクトル(拡大図)

### 【結晶形態】

粒子形態のCeおよびCa濃度依存性を走査電子顕微鏡(SEM)により観察した。図2-2-13に二次電子像を示す。図中(a)~(c)がCe濃度1.1 at%(s17~s19)、(d)、(e)が4.1 at%の試料(s25、s26)である。Ce濃度1.1 at%でCa濃度が低い場合、即ち0.69 at%(a)と1.4 at%(b)では結晶のファセット形状が明確に観測できる。約 $10\mu\text{m}$ の粒径をもった結晶が表面のガラス相で凝集している様子が見られる。

これに対しCa濃度が2.8 at%と高い場合(c)は結晶ファセットが明確でなくなる。これよりJEM相は堅いガラス相に包まれていることがうかがえる。Ce濃度が4.1 at%と高い場合(d、e)も同様にガラス相が多いことが観測できる。CeやCa濃度の増大により焼成中の液相成分が増大し、粒成長時の分解、拡散などのプロセスに影響を及ぼしている。これは、発光効率にも影響すると考えられるが、これについては以降の節で検討する。

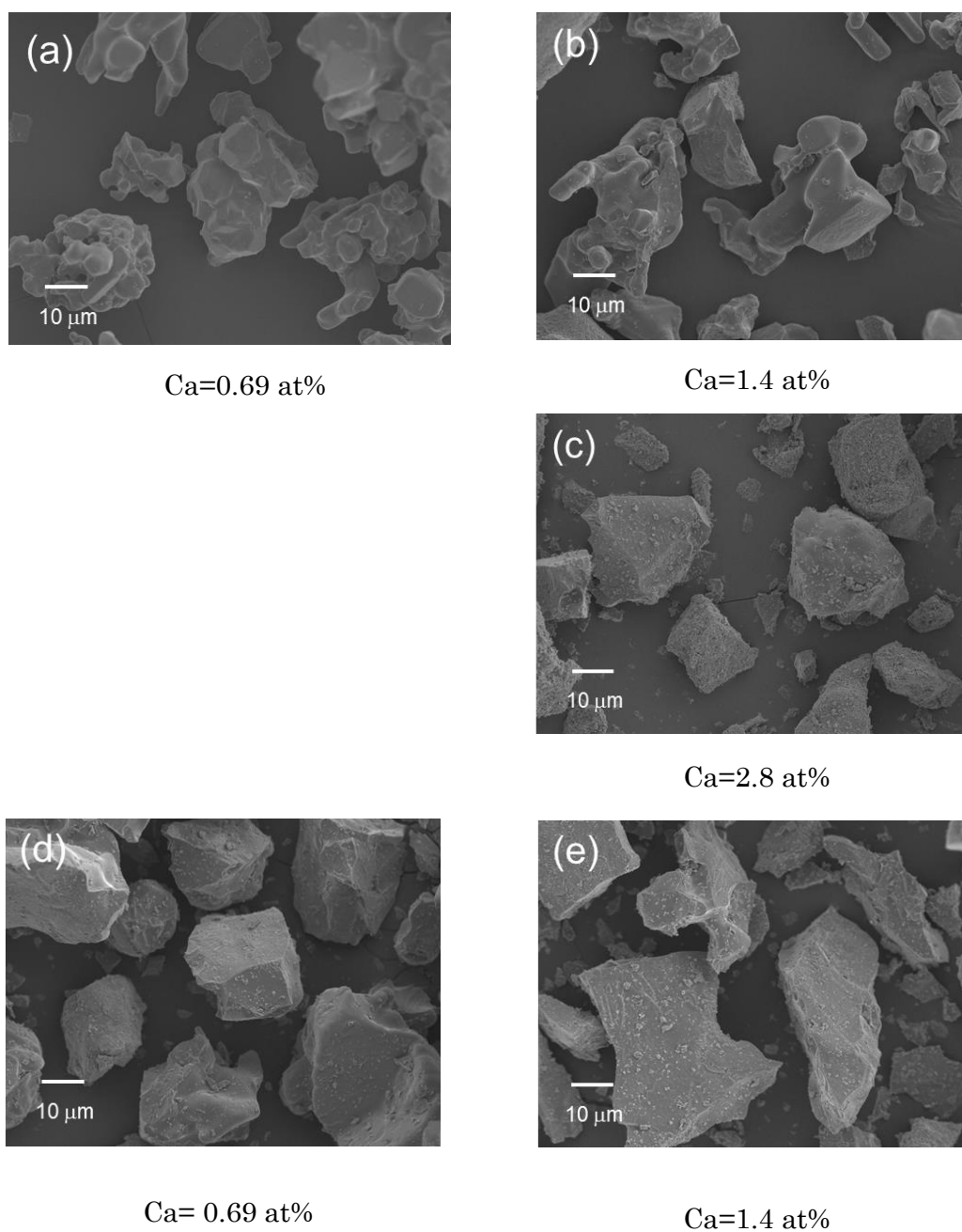


図2-2-13 JEM蛍光体の電子顕微鏡による観察像  
(a)~(c):Ce=1.1 at%、(d),(e):Ce=4.1 at%

さらに電子顕微鏡(日立ハイテクノロジーズ(株): S4800)を用いて蛍光体粒子内の組成分布を調べた。加速電圧 30 kV とし、組成はエネルギー分散型 X 線分光 (EDS) を用いた。試料は Ce 濃度 1.1 at% で Ca 濃度を 0~1.4 at% の範囲で変えた試料 s16a~a18a を用いた。図 2-2-14 にはそれぞれの試料で測定された希土類と Ca の EDS スペクトル、図 2-2-15 には測定値と設計値の相関をプロットした。絶対値には少しずれがあるが概ね設計通り制御されていると考えられる。

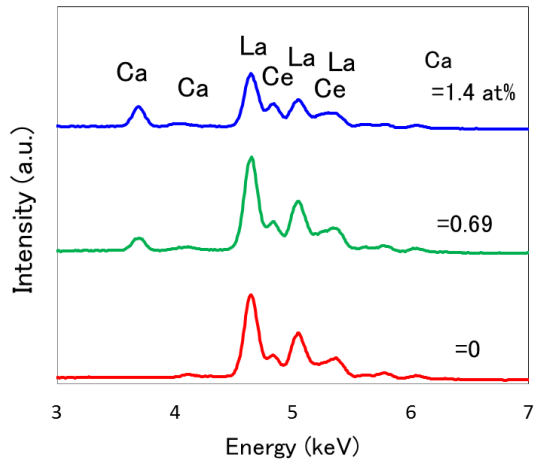


図2-2-14 EDSのCa濃度依存性

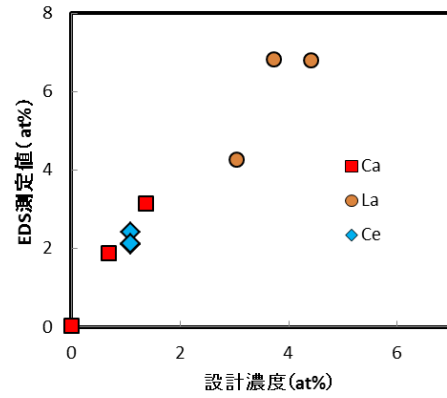


図2-2-15 EDSによる希土類およびCa濃度の評価

これらの2次電子像と濃度分布を図2-2-14(a)~(c)に示す。すべての試料に関し元素濃度の目立った不均一は見られない。X線スペクトルでは、少量の異相が混在していることが明らかとなっているが、極端な元素の偏析は観測されなかった。

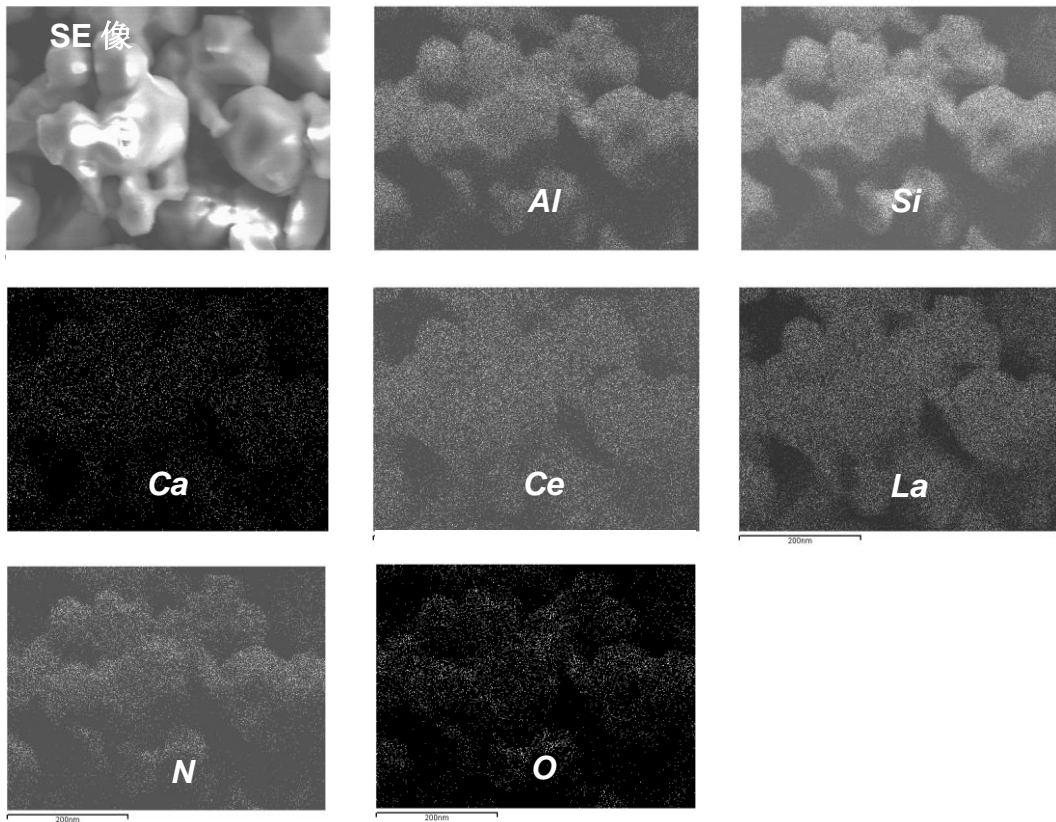


図2-2-16(a) JEM蛍光体の電子顕微鏡による組成観測像(Caなしの場合)

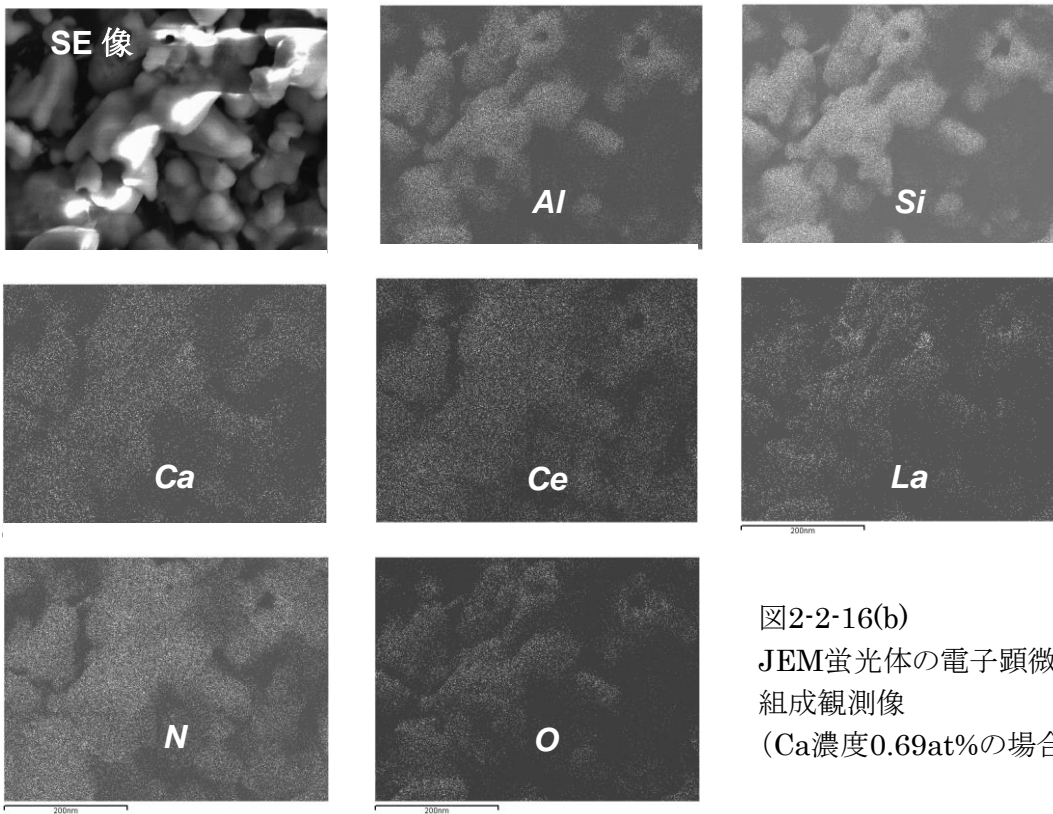


図2-2-16(b)  
JEM蛍光体の電子顕微鏡による  
組成観測像  
(Ca濃度0.69at%の場合)

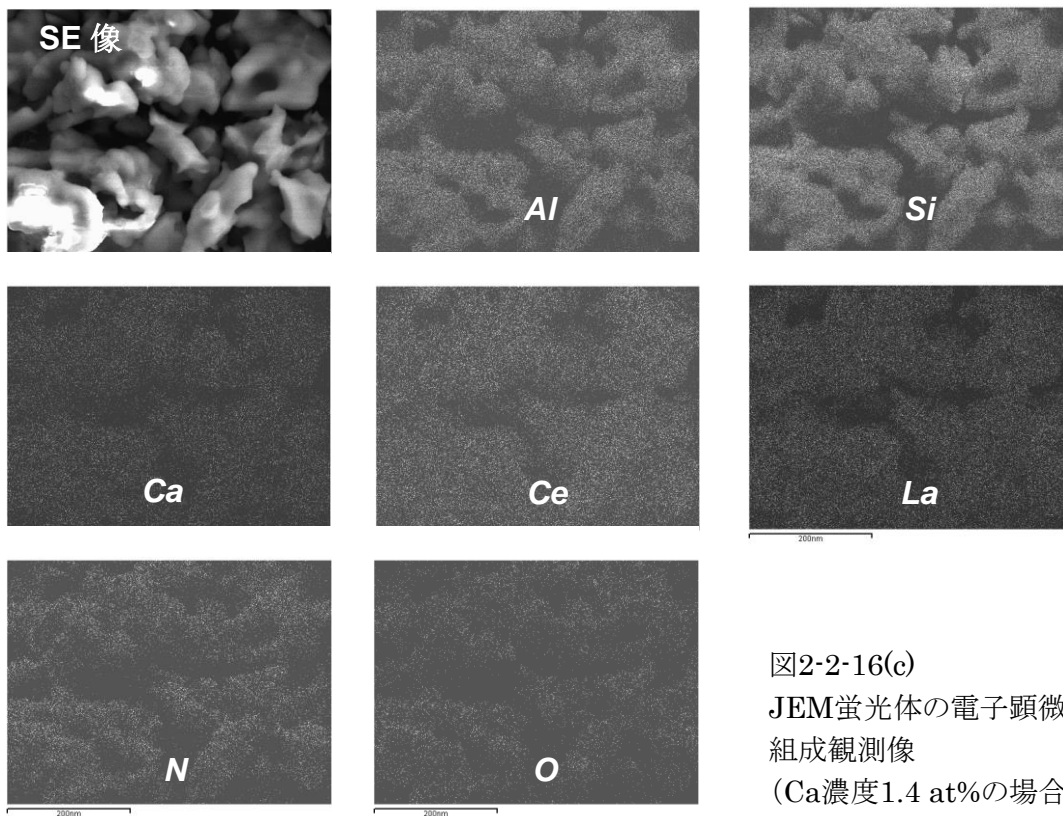


図2-2-16(c)  
JEM蛍光体の電子顕微鏡による  
組成観測像  
(Ca濃度1.4 at%の場合)

### 2.2.2 測定方法

ここでは、蛍光体の発光特性を調べる主な測定法の一般論と JEM 蛍光体に適用した場合の知見をまとめる。

#### 【蛍光スペクトル測定】

蛍光体粉末の最も基本的な特性測定は室温での励起・発光スペクトル測定（蛍光スペクトル測定）である。本研究では、model F4500((株)日立製作所製：主に 2.3 節の測定)と model Fluoro Max-3((株)堀場製作所製：主に 2.4 節の測定)を使用した。励起光源として出力 150W の Xe ランプが組み込まれている市販のシステムである。試料は、粉末のまま図 2-2-17 のような石英製の角セルなどにタッピング充填して測定する。



図2-2-17 蛍光スペクトル測定用石英角セル

図 2-2-18 に JEM 蛍光体の測定例を示す。実際の測定は、Xe ランプを分光し励起波長を決めて発光スペクトルを測定する。広い範囲(図の場合 200~500 nm)で励起波長を変化させることにより左上図のような発光強度の 2 次元マッピングを作成する。なお、この図中の斜め直線状の強い信号は、励起光およびその 2 倍、3 倍波長が分光器で回折された見かけ上の信号であるため、蛍光体評価の際は除外する。

この結果に対し、測定する波長を固定(この場合~430 nm：青点線で示す)して、その発光強度を励起波長に対してプロットしたものを励起スペクトル(同図右)と呼ぶ。励起スペクトルは、この例のように測定波長を発光スペクトルのピーク波長に固定するのが一般的である。一方、励起波長を固定(この場合~480 nm：赤一点鎖線で示す)した場合の発光強度を同図下のようにプロットしたものを発光スペクトルと呼ぶ。発光スペクトルは、この例のように励起スペクトルのピークで励起することが一般的であるが、蛍光体を使用する用途によっては他の励起波長を選ぶこともある。後述の図 2-3-2 は、LED に用いる時 405 nm で励起することを前提としているため、励起ピークの波長ではなく 405 nm を励起波長としてプロットした。これらの二つのスペクトルを同時に表示して励起・発光スペクトルと称することが多い。

図 2-2-18 の励起スペクトルから JEM 蛍光体は 300 nm 台の近紫外光でよく励起されること

がわかる。しかし 400 nm 近傍での励起スペクトルが急激に減少するため、405 nm(青紫)の波長の光で励起する場合には改善が必要である。一方、発光スペクトルは青色～青緑に広い線幅を持つため、白色 LED 照明用に適している。

図 2-2-18 の発光強度 2 次元マップから、JEM 蛍光体は励起波長を励起ピークより長くすると発光スペクトルが長波長側にシフトする特徴がみられる。青紫色励起の場合の素子設計には、このような特徴にも注意する必要がある。

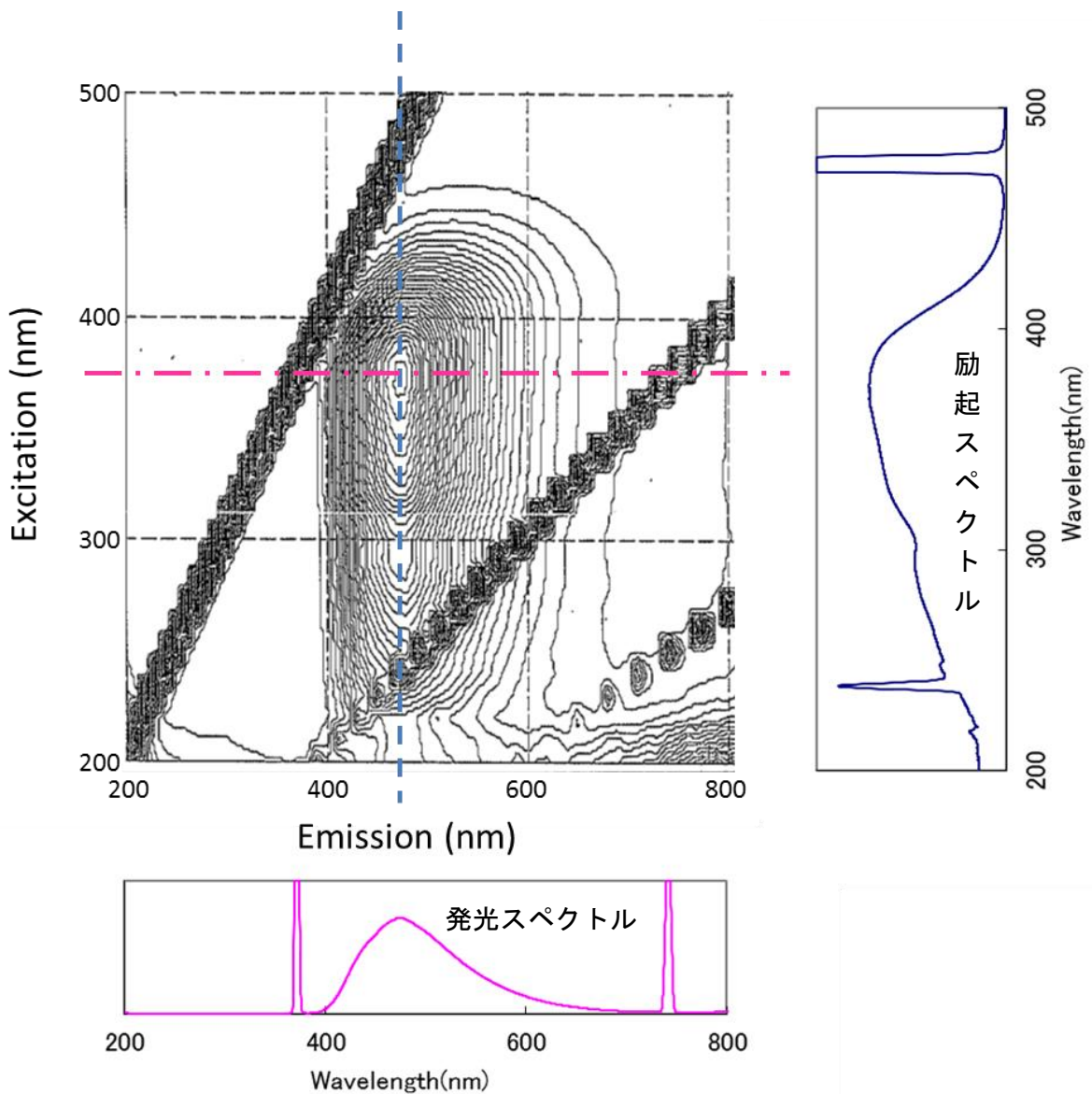


図2-2-18 JEM蛍光体の蛍光スペクトル測定結果

**【量子効率測定】**

蛍光体の発光効率の評価法として量子効率測定は重要である。これまで蛍光体の品質を評価するために市販のYAG蛍光体などを基準にして発光強度を比較することが一般的であった。しかし、基準となる蛍光体が統一されていないため、正確な評価は困難であった。このため本研究には量子効率の絶対評価法を導入した。この方法は、参考文献 [44]を基にした。量子効率測定は、非常に高い測定精度を要するためこれまであまり活用されていなかったが、近年、マルチチャンネル検出器の性能が向上したため、適用可能と判断した。

試料は図2-2-19に示す構造のホルダーにタッピングして充填した。ホルダーの材質は、不要な吸収がなく反射率が高いアルミナ製とした。酸窒化物蛍光体は非常に硬いため、金属などを使用した場合、接触により削れてしまい、試料を汚染する恐れがある。試料の充填穴の直径は入射光の照射径より大きい16 mmとした。試料充填深さは、3 mmとした。これは励起光が透過しないための十分な厚さである。

今回使用した測定系を図2-2-10を用いて説明する。分光したXeランプ(図右上)を励起光として光ファイバで直径60 mmの積分球に入射する。図中央が積分球の写真、図下が積分球の断面模式図である。積分球内面は硫酸バリウムが塗布されている。上記の試料を積分球下部の開口穴に設置する。ただし、試料と積分球の間には厚さ1 mmの石英ガラスを設置した。これは、測定上は誤差要因となるが、微細な蛍光体粉末が積分球内を汚染しないために不可欠である。この有無による誤差は内部量子効率で約3%程度(減少)であったが、積分球汚染による測定精度の不安定性を鑑みると容認できる範囲である。石英ガラスと蛍光体の間は、できるだけ隙間が無いように平坦に接触させた。

試料に照射された励起光の一部は蛍光体に吸収され一部が蛍光に変換される。吸収されなかった光は反射される。本測定では、この時の光変換効率を量子効率として評価する。反射光と蛍光は積分球内で均一に拡散される。積分球の一部に設けられた小さなポート(図左側)には測定用光ファイバが設けられ、ここから反射光と蛍光が分光光度計に導波される。分光光度計はmodel MCPD-7000(大塚電子(株)製)を用いてマルチチャンネル光検出により瞬間測光した。

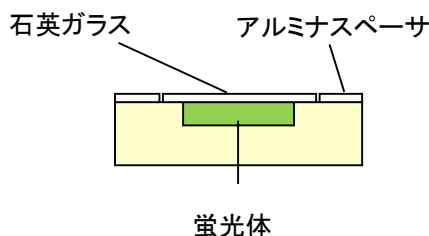


図2-2-19 量子効率測定に用いた試料セル



光検出器は、光出力をエネルギーとして出力するため、これを  $h\nu = hc/\lambda$  で量子化したフォトン数に換算して評価する。 $(h$ : プランク定数、 $c$ : 光速、 $\lambda$ : 光の波長、 $\nu$ : 光の振動数) このため、同じ光エネルギーでも波長が長いほどフォトン数は多い。逆に言うとフォトン数が同じでも波長が長いと光エネルギーは低くなる。これが光出力のストークスロスの本質である。

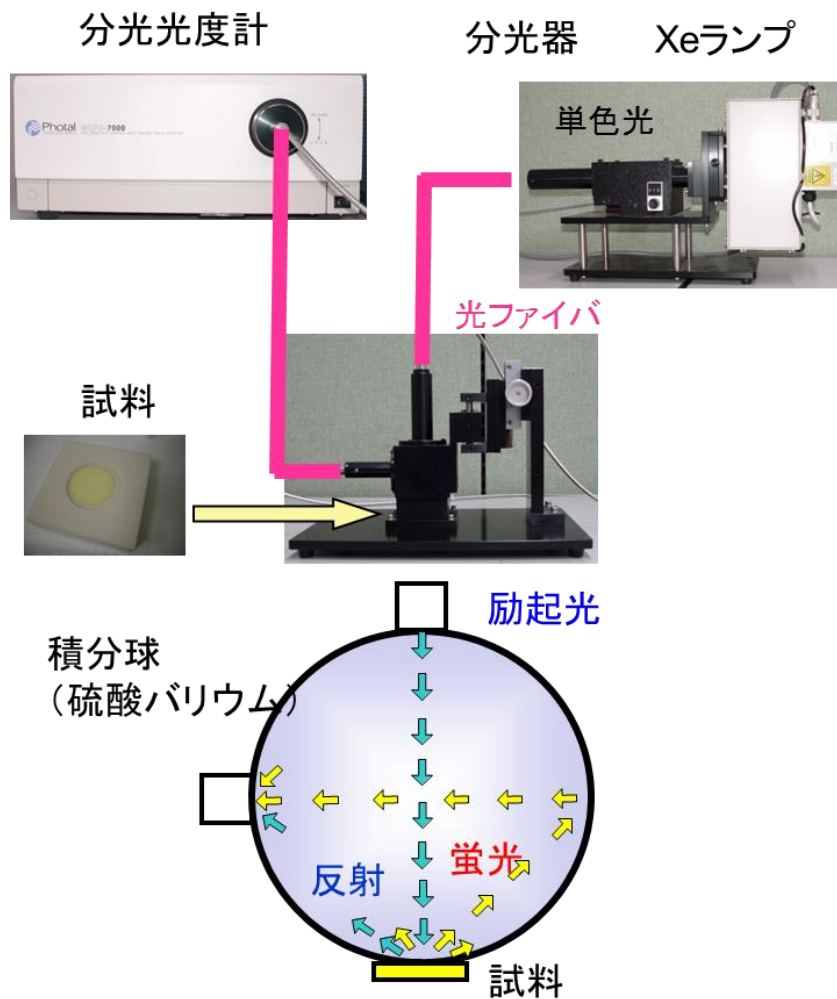


図2-2-20 量子効率測定系

図2-2-21に蛍光体の量子効率を測定したデータ例を示す。これは発光ピークを540 nm 近傍に持つ2価Eu賦活Ca $\beta$ サイアロンの測定例である。励起波長を455nmとした。量子効率を求めるためには、測定に先立ち、入射光の強度を測定する必要がある。このためには、積分球下部の蛍光体を設置する位置に標準白色板を設置し励起光をすべて反射させて測光する。その結果が図中青色で示した線幅の細いスペクトルである。次に蛍光体を設置して測定すると励起光の一部が蛍光体に吸収されるため455 nmの光が弱くなる。(緑色で示す)これと同時に長波長の部分に蛍光体発光のスペクトルが現れる。しかし、ここでは蛍光のスペクトル強度は、励起光や反射光に比べて非常に弱いため20倍に拡大して点線で表示した。この蛍光体発光スペクトル全体を広い範囲で積分する。

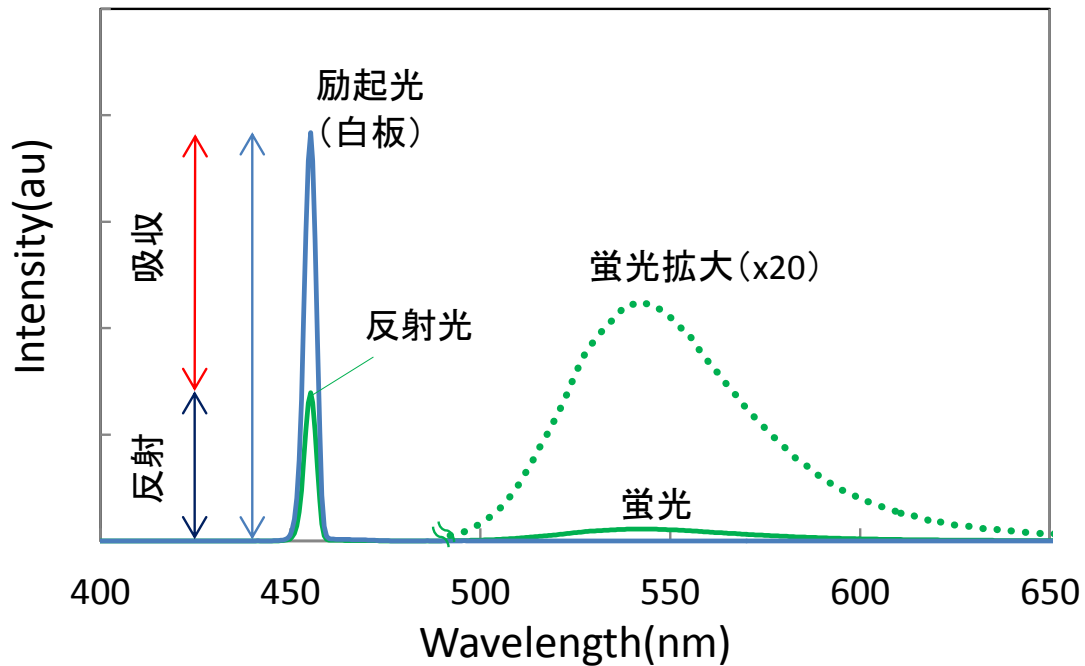


図2-2-21 量子効率測定スペクトル

この励起光、反射光および蛍光をフォトン数に換算し図2-2-22に示す式を用いて、吸収率、内部量子効率、外部量子効率を求める。外部量子効率は吸収率と内部量子効率の積であるが、入射光を一定にした場合、そのまま発光強度として比較できるため、一般に発光効率と呼ぶことがある。

$$\begin{aligned}\text{吸収率} &= \frac{\text{励起光} - \text{反射光}}{\text{励起光}} \\ \text{内部量子効率} &= \frac{\text{蛍光}}{\text{励起光} - \text{反射光}} \\ \text{外部量子効率 (発光効率)} &= \frac{\text{蛍光}}{\text{励起光}} = \text{吸収率} \times \text{内部量子効率}\end{aligned}$$

図2-2-22 量子効率の計算

本測定では異なる波長で光を正確に測定する必要があるため、波長校正が非常に重要である。特に、広い線幅を持つ JEM 蛍光体や励起光と蛍光の波長が離れた赤色蛍光体の測定時は、波長校正の影響が大きい。ただし、エネルギーの絶対値は校正されている必要はない。校正係数は、計算式の分母・分子ですべて相殺されるためである。

このような方法で量子効率を知ることにより、蛍光体の性能を絶対比較することが可能となり、基準試料や装置の違いによる不確定要素の影響を低減することができる。従って、他研究機関とのデータ比較がより正確にできる。また、効率の絶対値がわかれば、その材料の性能に今後どの程度の伸び代があるかを知ることができ、研究・開発の指針となる。もうひとつ重要なことは、発光効率を吸収率と内部量子効率に分離できることである。極論すると、吸収率は材料の設計要因、内部量子効率は品質要因を強く反映しているといえる。内部量子効率は、吸収された光がどれだけ蛍光に変換されるかを表し、欠陥や不純物等による非発光再結合の影響、即ち結晶性の指標とすることができる。一方、吸収率は、材料固有の吸収特性や粒子の形状が大きく影響する。不純物等による吸収の影響も含まれるが、結晶品質とは関係の薄い構造要因や設計要素の影響がより多く現れる。発光イオンの吸収準位の変化やイオン濃度による吸収の増減の影響が現れる。本研究でも、新規蛍光体の開発に際し、設計要因と品質要因の両者を分離して評価するのに活用した。

**【カソードルミネッセンス測定】**

上述のようなマクロな光学特性に加えマイクロな発光分布を調べることは、蛍光体の研究において重要である。特に新規蛍光体を開発した場合、組成や製造条件によって複数の結晶相が混在することが多い。これに関してはX線回折等を用いて結晶構造とその存在比率を解析できるが、マイクロ解析により結晶相の分布や大きさを直接観察できれば、結晶の生成過程などを考察し、制御の指針を得ることができる。本研究ではその手法として低加速電圧の二次電子像観察 (SEM) と組み合わせた高分解能カソードルミネッセンス (CL) 測定を行った。

SEM-CL装置は、(株)日立ハイテクノロジーズ製 S4300 型 SEM 装置に(株)堀場製作所製 MP32S/M 型 CL 装置を組み合わせたシステムを使用した。[45] [46] [47] 測定では電子線エネルギーを 5kV に固定した。この場合、Kanaya-Okayama モデル [48] に従うと電子線侵入深さは約 350 nm と考えられる。また、ビーム電流は 100pA に固定した。

蛍光体粉末を測定するときは、カーボンテープ上に微量の試料を付着させてそのまま測定装置に導入して測定した。帯電防止の導電性コーティングは行わなかった。また、蛍光体の内部まで観察するために粒子断面観察も行った。このために蛍光体粉末をエポキシ樹脂中 (G2 樹脂: Gatan inc 製) に封止し Ar イオンを用いた断面研磨装置 (SM-09010: 日本電子(株)製) で平坦な断面を作成した。このような方法で評価した結果は 2.5 節で説明する。

CL 測定で得られた発光スペクトルは蛍光測定 (PL 測定) で得られたスペクトルと対応させてマイクロな相分布を解析できるが、ここでは、この時に注意すべき点について述べる。一般に 3 価 Ce などの 5d-4f 型遷移の発光において CL スペクトルは PL スペクトルよりブルーシフトすることが多い。図 2-2-23 は Ca 共添加 JEM (試料 s16a~s18a) の CL および PL スペクトルである。すべての試料で PL スペクトルの方が長波長側にシフトしている。

この理由を図 2-2-24 を用いて説明する。これは主として蛍光体粒子の自己吸収の影響と考えられる。CL の場合電子線により蛍光体表面が励起され発光する。したがって蛍光は表面から直接外部に放射される。これに対し PL の場合、励起光は表面だけでなく試料の内部まで散乱されながら侵入する。蛍光は試料内部からも放射されるが、この時、蛍光体の自己吸収の影響を受ける。5d-4f 遷移の場合、励起・発光スペクトルからもわかるように発光帯の短波長側は励起帯の長波長側と重なっており、蛍光の一部は自己吸収されやすい。自己吸収された光はまた蛍光に変換されて放射されるが、全体としてスペクトルは赤方偏移する。したがって PL スペクトルには励起帯の長波長端の影響が強く現れる。これに対し CL スペクトルは、吸収帯の影響は少ないといえる。このような点にも注意して結果を考察する必要がある。

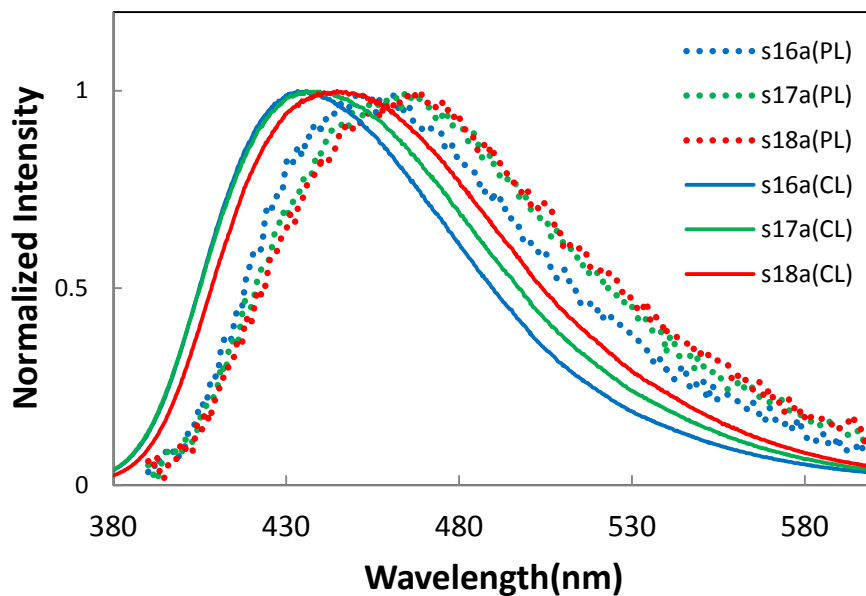


図2-2-23 JEM蛍光体のCL(実線)およびPL(点線)発光スペクトルの比較

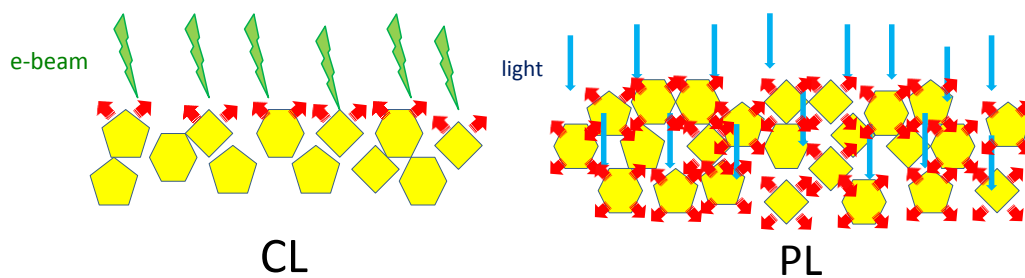


図2-2-24 CLおよびPL発光の状態を表す模式図

## 2.3. Ce 賦活 JEM 蛍光体の発光特性 [18]

### 2.3.1. 実験結果

本節では JEM 蛍光体の発光特性の Ce 濃度依存性について述べる。試料は表 2-2-1 に示した組成の蛍光体粉末である。2.2.1 節に記した方法で作製した JEM 蛍光体は、図 2-3-1 および図 2-3-2 のような励起・発光スペクトルをもつ。この励起スペクトルは、試料毎に発光スペクトルのピーク波長で測定したものである。励起帯は、近紫外領域にピークを持つ幅広いスペクトルであり、波長 405 nm の LED 素子による励起が可能である。JEM 蛍光体の蛍光寿命を測定したところ、3 価 Ce 特有の許容遷移による 50 ns が得られており、この広い励起帯は、5d 軌道が結晶場により分裂した励起準位に対応していると考えられる。ここで特に注目すべきことは、Ce の濃度が高くなると励起帯の長波長側が急激に増大し、励起ピークも長波長化したことである。この結果、励起スペクトルのピーク強度は減少するにもかかわらず、405 nm での発光強度は増大する傾向にある。図中に示す 405 nm のライン上を見ると分かるように Ce 濃度が 0.14 at% の場合は、405 nm 励起ではほとんど発光していないのに対し 2.75 at% の場合には大幅に発光が増強されている。これは、405 nm 近傍の波長で蛍光体を励起する白色 LED では極めて有用な特性である。一方、図 2-3-2 は同じ試料の発光スペクトルの Ce 濃度依存性である。通常の発光スペクトル測定では、励起スペクトルのピーク波長で励起した場合の発光スペクトルを表示するのが一般的であるが、ここでは白色 LED の励起光源である 405 nm 励起時の発光スペクトルを示した。図からわかるように、発光スペクトルも Ce の増大に伴い大きく長波長化したし、発光ピーク強度も増大している。図 2-3-3 には、励起・発光ピーク波長の Ce 濃度依存性を示す。図より発光強度を維持しながら約 30 nm の幅で発光ピークをチューニング可能であることがわかる。

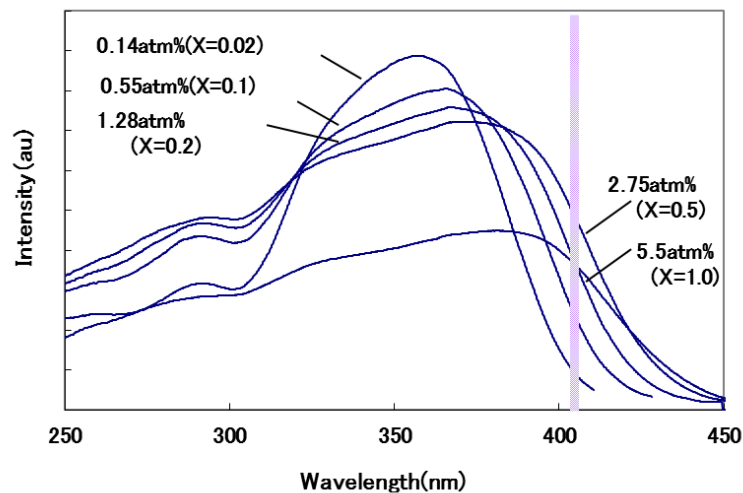


図 2-3-1 励起スペクトルの Ce 濃度依存性

JEM 蛍光体の発光特性でもうひとつ注目されるのは、発光スペクトルの幅が極めて広いことである。スペクトルの半値全幅は 110 nm 以上であり、他の Ce 賦活蛍光体に比べても広い。この特性は、自然光に近い(=演色性の高い)ことが求められる照明用途に特に適したものと見える。

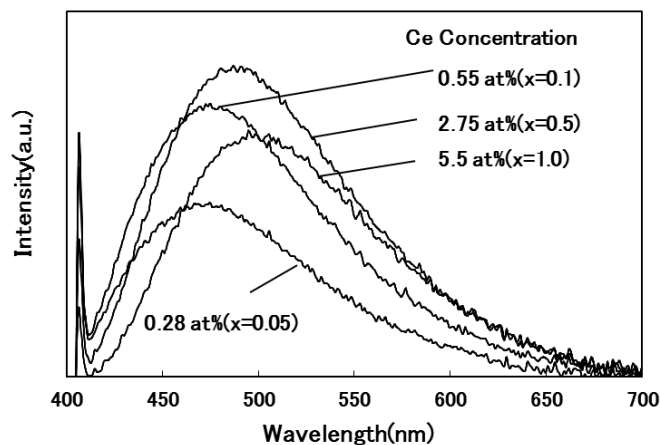


図 2-3-2 発光スペクトルの Ce 濃度依存性

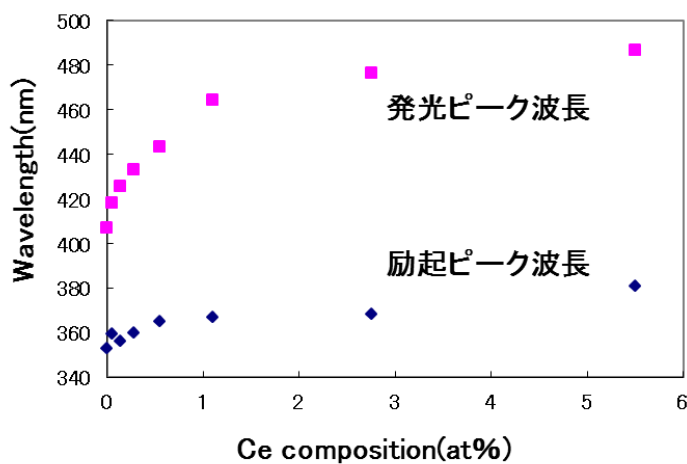


図2-3-3 励起・発光ピーク波長のCe濃度依存性

このような蛍光体の発光特性を理解するためには量子効率測定が有効である。[44] 蛍光体の発光過程は励起と発光の2つの過程に分けることができるが、JEM 蛍光体のように励起スペクトルが大幅に変化する場合、2つの課程を分離して評価することが重要である。本測定では2.2.2節に記した方法を用い、励起波長はXeランプを分光した405 nmを用いた。図2-3-4に上記の方法で得られたJEM 蛍光体の測定データ例を示す。青色発光の蛍光体を青紫色(405 nm)で励起しているため、励起と発光の一部に重なりがみられる。JEM 蛍光体ではこの重なり部分の影響は内部量子効率で1%以下であった。JEM 蛍光体は発光線幅が広く長波長成分が多いためである。より短波長の蛍光体や線幅の狭い場合などでは留意する必要がある。

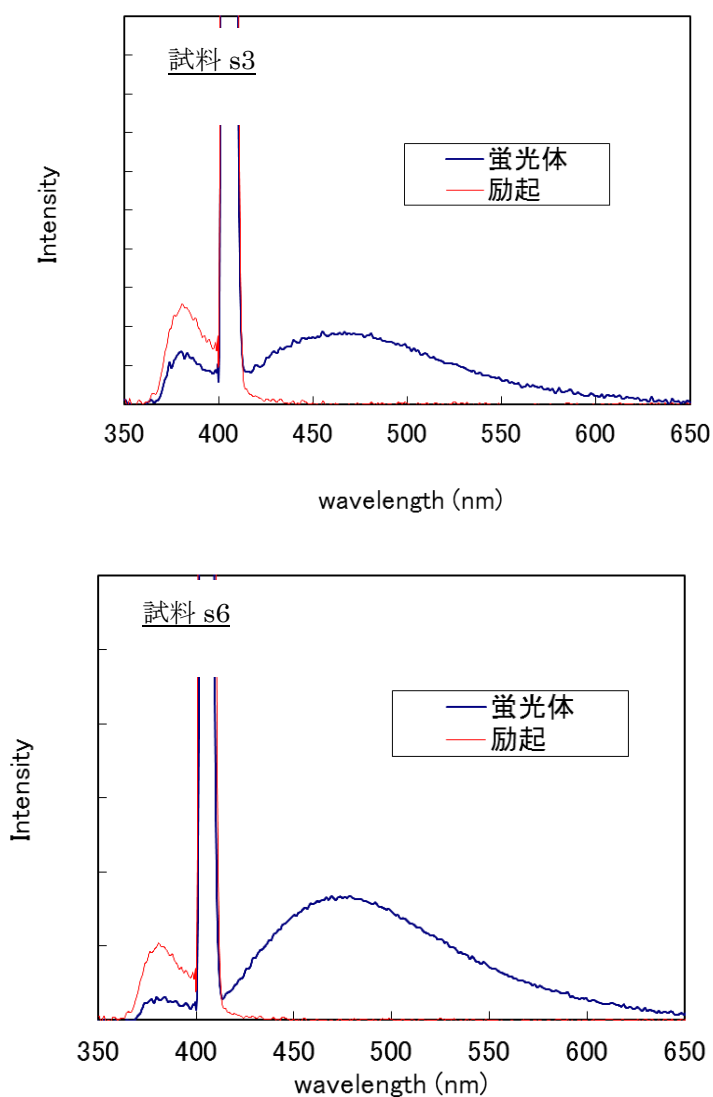


図2-3-4 JEM蛍光体の量子効率データ



図 2-3-5 に吸収率と内部量子効率、図 2-3-6 にその積である外部量子効率(発光効率)を Ce 濃度に対してプロットした。吸収率は、Ce 濃度の増加に伴い単調に増加した。これは、励起スペクトルに見られる励起帯の長波長化が主因と考えられる。一方、内部量子効率は、Ce の低濃度域で急激に増大し、高い値を維持した。しかし、高濃度域では、わずかに内部量子効率の低下傾向がみられる。これは、主にガラス相の増大などによる結晶性の低下や図 2-2-7 に見られた JEM 相比率の低下に起因すると考えられる。吸収率と内部量子効率のトレードオフの結果、Ce 濃度が 1 at%以上の領域では、ほぼ一定の外部量子効率が維持されている。

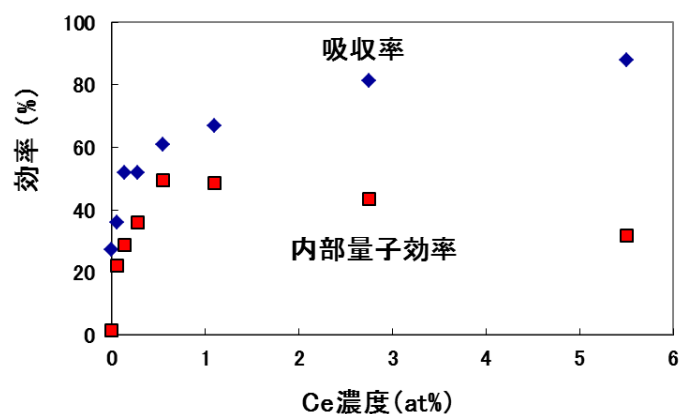


図2-3-5 吸収率と内部量子効率のCe濃度依存性

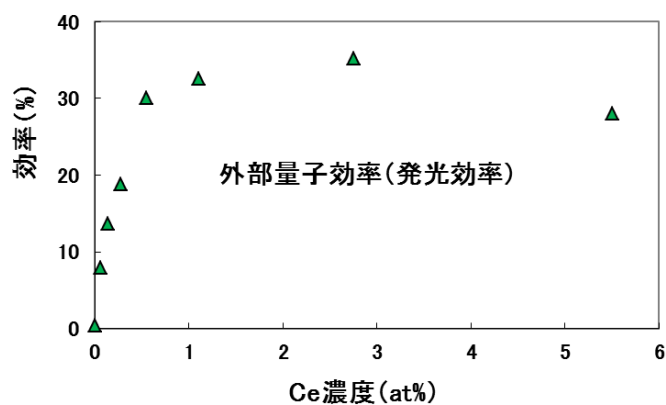


図2-3-6 外部量子効率のCe濃度依存性

### 2.3.2. 考察

まず、励起・発光スペクトルの形状に関して考察する。類似した3価Ceの酸窒化物蛍光体の例として、これまでにCe賦活CaAlSiN<sub>3</sub>蛍光体の例が報告されている[49]。この場合の励起スペクトルの解析から類推して320~400 nmの励起帯は3価Ceの5d軌道が結晶場により分裂した3つのt<sub>2g</sub>準位、300 nm以下の励起帯は2つのe<sub>g</sub>準位にそれぞれ起因していると考えられる。JEM蛍光体のCeイオンの配位構造は図2-1-5に示す様に对称性が低いいためt<sub>2g</sub>準位が大きく分裂していると考えられる。一方、発光スペクトルはCe4f軌道のスピン-軌道分裂による2つの準位の影響で青色から青緑色を広くカバーする線幅の広いものとなっている。これによって高演色白色照明用途に適した特性がえられている。

次に励起・発光スペクトルの変化の原因を検討した。発光イオンであるCe元素の周辺の結晶場の変化による可能性が考えられるため、X線回折スペクトルから格子定数を求めた。各試料の格子定数を正確に見積もるためにSi標準粉末試料を内部標準として蛍光体粉末に混合して角度校正した。この結果得られた格子定数を図2-3-7に示す。これは、JEM蛍光体の結晶構造である斜方晶系のa、bおよびc軸方向の格子定数をCeの濃度に対してプロットしたものである。Ce濃度の増大するに伴い、a軸およびb軸方向の格子定数が単調に減少している。これに対しc軸方向はほとんど変化が見られない。3価のCeとLaのイオン半径は7配位の場合、それぞれ1.07と1.10Åと見積もられており[50]、Ceの方が小さい。したがって、全体の格子定数が縮まるが、この結果Ce周辺の配位距離も短くなり、d準位の結晶場分裂が増大しているのではないかと考えられる。これが励起スペクトルの大きな変動を引き起こしていると考えられる。a軸およびb軸方向の変化に対しc軸方向がほとんど変化してない理由は明らかではないが、図2-1-3の結晶構造を観察するとc軸方向に沿って、希土類位置にチャンネルが見られる。この構造の異方性が原因となっている可能性がある。

発光効率の向上については、量子効率測定から指針が得られる。Ce濃度による結晶場の制御により吸収率が大幅に増大できたが、トレードオフで内部量子効率が低下傾向にある。内部量子効率は50%以下であるため、この改善によりまだ大幅な向上の余地がある。内部量子効率の改善には合成条件の最適化が必要となるが、例としては、焼成時間を長くするなどにより結晶性の改善が可能である。具体的には焼成時間を本実験の2時間から26時間に延長したところ、Ce濃度2.75 at%の場合で、内部量子効率が62%に改善し、発光効率50%が得られた。市販の代表的な青色BAM蛍光体の405 nm励起による内部量子効率および発光効率がそれぞれ91%、46%であることから、JEM蛍光体の発光効率は現時点でも十分高いレベルにあるといえる。

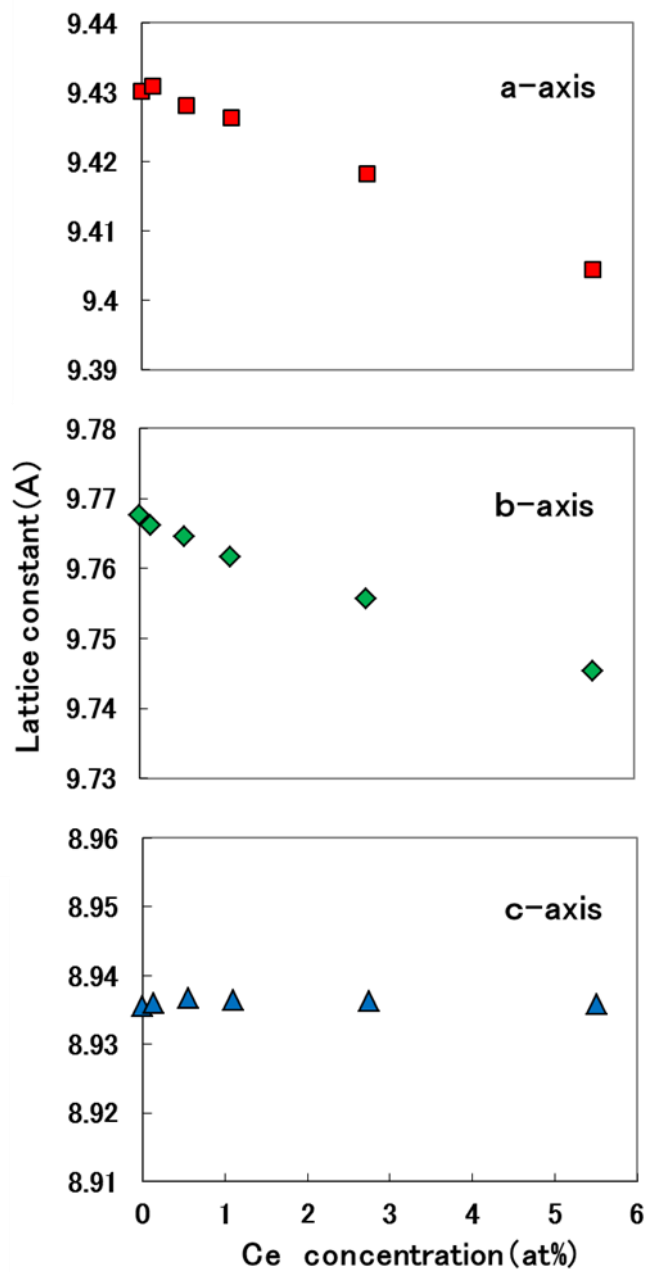


図2-3-7 格子定数のCe濃度依存性

## 2.4. Ca 共添加 JEM 蛍光体の発光特性 [51]

### 2.4.1. 実験結果

前節では、JEM 蛍光体の La を Ce に置換することで、格子定数の縮小に応じて励起・発光スペクトルが長波長にシフトし、405 nm 励起に適した特性を有することが明らかになった。そこで、本節では、Ce よりわずかにイオン半径の小さい Ca を置換することにより、さらに長波長シフトさせることを試みた。

2.2.1 節における検討の結果、Ca を置換した場合にも広い組成範囲で JEM 相が主相となることがわかった。(図 2-2-9) ここでは表 2-2-2 で作成した試料の内、JEM 相が主相となる組成の試料について発光特性の評価を行った。図 2-4-1 に Ce 濃度(a)1.1、(b)2.8、(c)4.1 at%とした試料からの励起・発光スペクトルを示す。それぞれの場合ごとに Ca 濃度を変えた試料のスペクトルを示す。発光スペクトルは励起ピーク波長で励起して測定、励起スペクトルは発光ピーク波長で測定した。図から明らかなように Ca 濃度が増大するに従い、さらに励起・発光スペクトルは長波長にシフトすることが確認できた。Ca 濃度が低い場合、励起スペクトルは 400 nm 近傍で急激に低下しているが、Ca 増大に従い長波長側のショルダーが長波長化している。特に Ce 濃度が 4.1 at% の場合には、励起ピークが 405 nm 近くまで長波長化しており、この近傍の波長を励起源とする LED に適したスペクトルとなる。図 2-4-2 には発光ピーク波長の Ca 濃度依存性を示す。これからも明らかなように、Ce 濃度の増加に加えて Ca 濃度を増大することによってピーク波長は 40 nm 以上長波長化している。

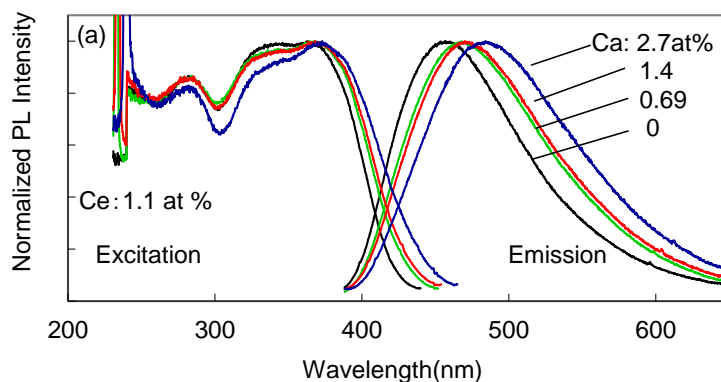


図 2-4-1(a) Ca 共添加 JEM 蛍光体の励起・発光スペクトル

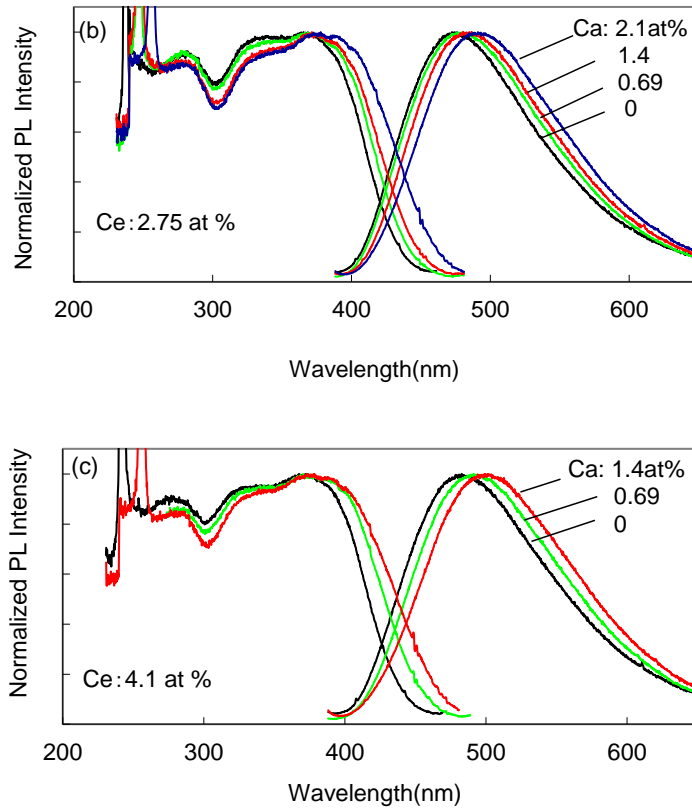


図 2-4-1(b),(c) Ca 共添加 JEM 蛍光体の励起・発光スペクトル

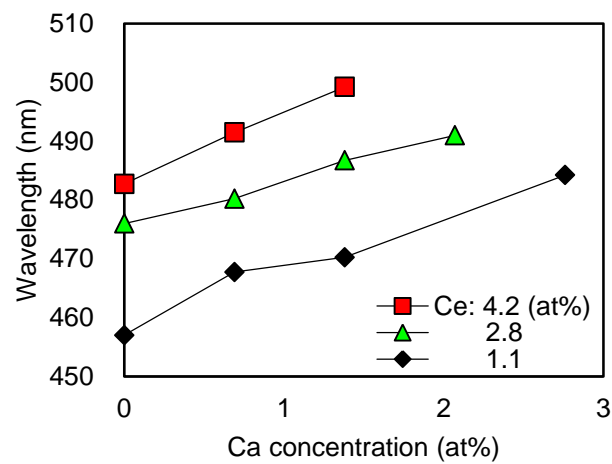


図 2-4-2 励起ピーク波長の Ca 濃度依存性

量子効率の評価結果を図 2-4-3 に示す。Ce 濃度を 1.1、2.8、4.2 at%とした場合に対し、(a)吸収率、(b)内部量子効率、(c)外部量子効率（発光効率）の Ca 濃度依存性を示す。いずれも励起波長は 405 nm とした。吸収率は Ca 濃度の増加に従い増大する傾向があるが、これは、励起スペクトルの長波長化に対応している。内部量子効率は、Ca の低い領域で一旦増大するが、その後低下する傾向がある。これについて以下で考察する。内部量子効率は短い焼成時間(2h)にかかわらず、高いところでは 60~70%の値が得られている。

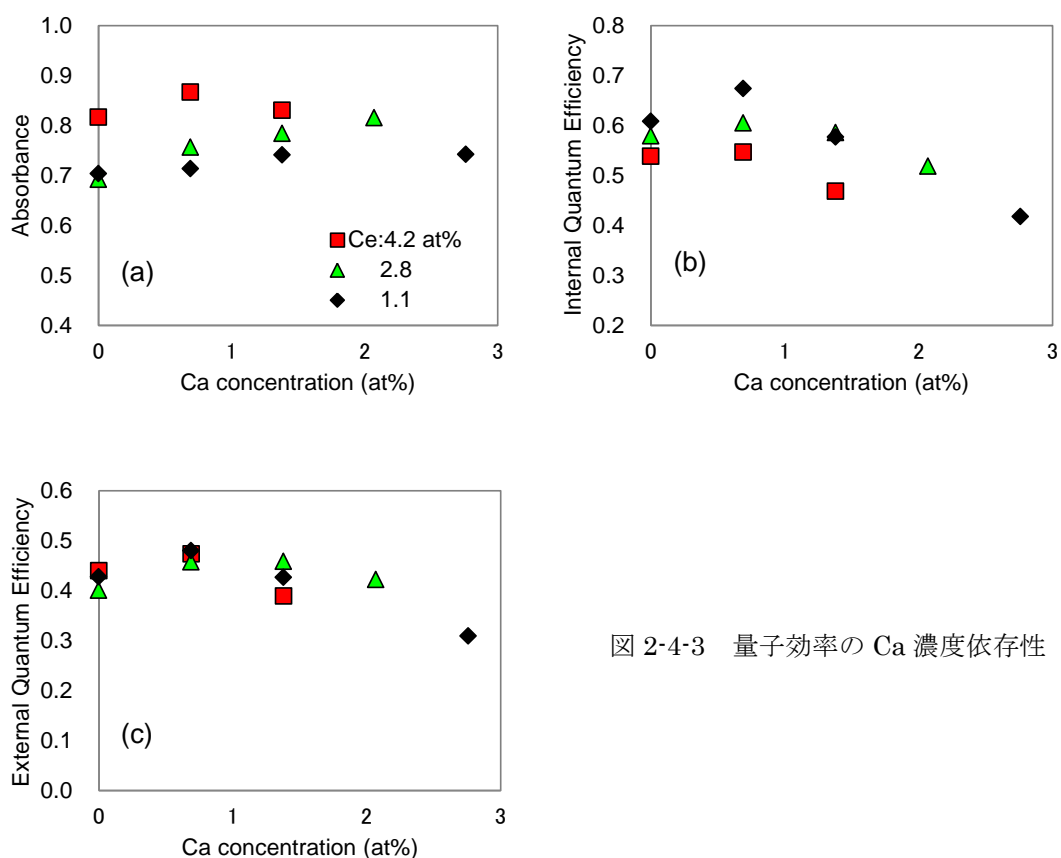


図 2-4-3 量子効率の Ca 濃度依存性

#### 2.4.2. 考察

Ca 共添加 JEM 蛍光体についても格子定数の変化を調べたところ、図 2-4-3 のように、Ca 濃度が増加に伴って、格子定数が縮小していることが観測された。2 価 Ca のイオン半径は 7 配位の場合 1.06 Å と見積もられており、Ce (1.07 Å) よりわずかに小さい。[50] Ce 濃度を増加させた場合は a 軸および b 軸方向の格子定数のみが縮小したが、Ca 濃度を増加させた場合は、c 軸方向の縮小も起こっている。この違いの理由は現時点では不明である。ただし Ca 濃度に対する格子定数の変化の傾きは c 軸方向が少なく結晶方位の異方性は残っている。JEM 蛍光体のスペクトルの長波長化は、格子定数の縮小に現れる配位距離の変化が主因となっているが、Ce イオン周りの対称性の変化も影響している可能性がある。

励起スペクトルには、5d 準位の結晶場分裂の増大が直接的に表れていると考えられる。一方、発光スペクトルの長波長化には、前節で述べた自己吸収の影響があるため、励起スペクトルに現れた吸収の変化も含まれている。即ち、5d 準位の低エネルギー側が長波長化したことによって発光スペクトルも長波長化している。JEM 蛍光体は、このように、わずかな組成の違いでスペクトルが大きく変化するため、用途に応じた設計の自由度が大きい蛍光体といえる。Ca 添加した場合、X 線回折の結果から  $\alpha$  サイアロンも生成されるが、これによる発光が混在する可能性もある。これについては次節で蛍光体を顕微観察することで考察を進める。

発光効率に関しても前節で述べた Ce 濃度依存性に比べて、Ca 濃度依存性は複雑である。Ca の低濃度領域では一度内部量子効率は上昇するが、さらに濃度を増加させると効率は低下する傾向が見られた。この状況を理解するために図 2-2-13 に示したような粒子形状の観察が重要である。この場合、Ca 元素による高温焼成中の液相成分増大の影響が大きい。Ca 濃度が低い場合、適度の液相成分が焼成中に存在するため、粒成長が促進され結晶性が向上する。しかし、これが過度に存在すると過剰な液相がガラス相を形成し発光効率を低下させる。Ca 濃度が高い場合、SEM 観察でガラス相による凝集が顕著になっているのはその表れと考えられる。焼成時の温度プロファイルの検討や焼成後の化学エッチング処理などのプロセスの改善によってこれらの効率低下を低減させることが望ましい。

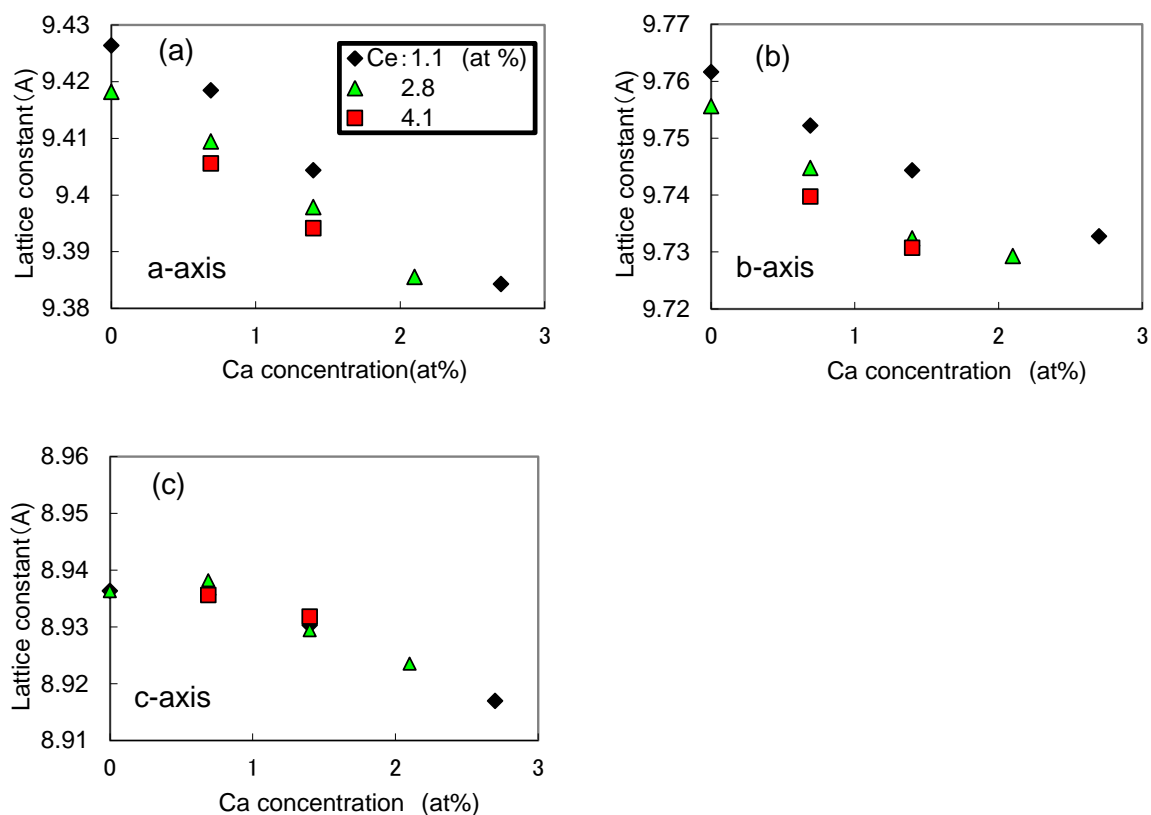


図2-4-4 Ca添加JEM 格子定数のCa濃度依存性

## 2.5. JEM 蛍光体の顕微観察

### 2.5.1. 実験結果

JEM 相が主相である蛍光体中において、その他の結晶相の状態を調べるためにカソードルミネッセンス (CL) による顕微観測を行った。測定試料は表 2-2-3 に示した Ca 共添加 JEM 蛍光体を用いた。Ce 濃度を 1.1 at% 一定とし、Ca 濃度を 0、0.69、1.4 at% と変えた 3 種の試料 (s16a~s18a) である。

図 2-5-1 に試料全体から得た平均 CL スペクトルを示す。スペクトルは Ca 濃度の増加に従い、赤方偏移し、スペクトル線幅の増大も見られる。この結果は一見、単に前節の PL 測定の結果と同じ結果のように見えるが、2.2 節で述べた PL と CL の違いに注意しなければならない。CL 測定では、自己吸収の影響が小さいため、PL の場合とは違った現象が現れている可能性がある。

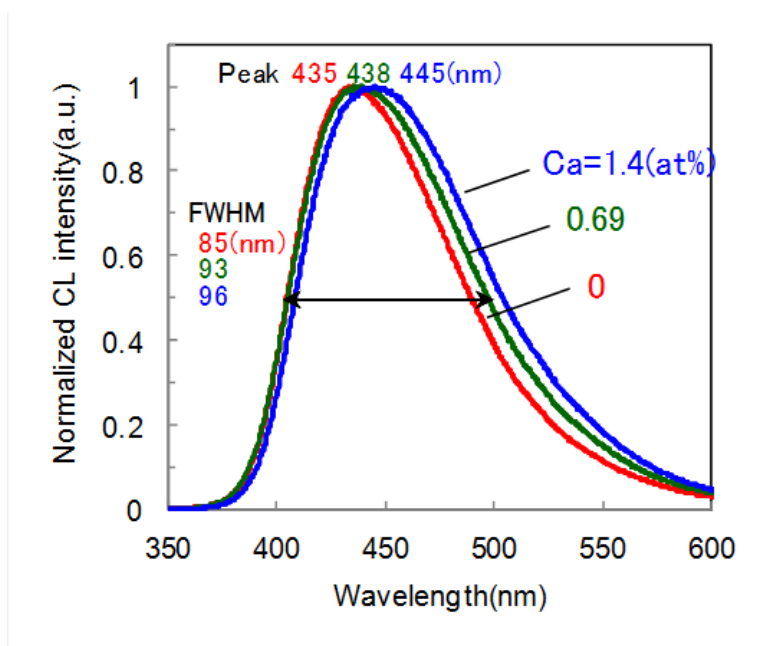


図 2-5-1 JEM 蛍光体のカソードルミネッセンススペクトルの Ca 濃度依存性

CL 発光で起こっている現象について調べるために、この試料の空間分解 CL 像を観察した。図 2-5-2 は、Ca なし (上)、Ca=0.69 at% (中)、Ca=1.4 at% (下) について二次電子像 (左)、測定波長 430 nm の CL 分光像 (中)、同じく 480 nm の CL 分光像 (右) を示す。430 nm は図 2-5-1 のピーク近傍に対応し、480 nm は長波長側の強度が増減している部分に対応する。これらの観察から、全体的には、均一に発光している粒子が多いことがわかる。しかし、一部には



発光強度が極端に弱い部分や、測定波長によってコントラストが変化する部分領域が見られる。Ca 無添加試料では、測定波長によるコントラストの変化は見られないが、部分的に暗い部分が両方の CL 分光像に存在する。一方、Ca 添加試料では、430 nm 像では暗く、480 nm 像では明るい領域が見られる。(図中矢印) これらは、結晶相の分布による可能性が考えられる。

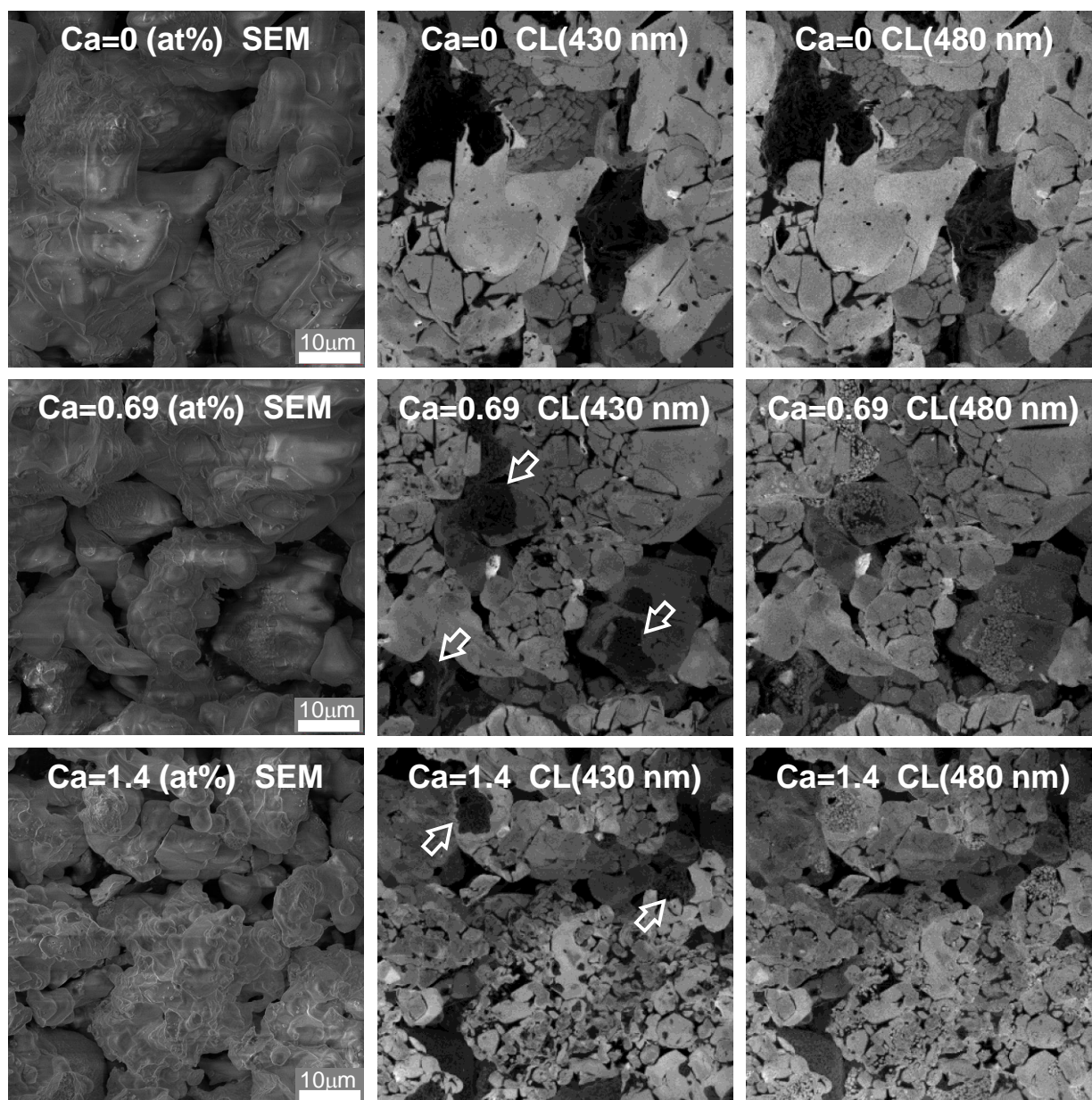


図 2-5-2 JEM 蛍光体のカソードルミネッセンス像

そこで、特徴のある典型的な領域に対して、倍率をあげて観察したのが図2-5-3~5である。いずれも(a)は二次電子像、(b)と(c)はそれぞれ430nmと480nmのCL分光像である。また、(d)には図(a)中にマークした点で測定したCLスペクトルも示す。測定点によって明らかに違う発光スペクトルが得られており、これは結晶相の違いを反映していると考えられる。

Ca無添加試料の、430nm、480nmのCL分光像で明るい領域(図2-5-3中の点1および2)では、430nmにピークを持つ発光スペクトルが得られている。これは、JEM相本来の発光と同定できる。これに対し、両方のCL像で暗い領域(点3および点4)は、435nmにピークを持ち480nmに肩がある幅広いスペクトルを有する。これは、報告されている文献[52]より、Ce賦活 $\beta$ サイアロンの発光の可能性が強い。またこれは、X線回折スペクトル図2-1-16で観測された $\beta$ 相に対応すると考えられる。

Ca濃度が0.69at%の場合(図2-5-4)、3種類の発光スペクトルが観測された。両方のCL像で明るい、点1および4は、430nmにピークを持つJEM相の発光である。また両方のCL像で暗くなっている点5が、粒子内に埋め込まれたように存在し、この点の強度は弱い、幅広い $\beta$ サイアロン特有のピーク形状を有する。埋め込まれた部分はロッドの形状をしており、これも $\beta$ サイアロンであることを示唆している。同じ粒子中の点2や点3は、2つのCL像(b)、(c)で明るさが極端に違っている。これらの点では、発光スペクトルは460nmでピークを持つ。このスペクトル形状は、報告されているCe賦活 $\alpha$ サイアロンと類似している[53]。CL分光像より、この部分には、サブミクロンの小さな結晶粒が凝集していることがわかる。以上の結果から、この組成の試料の一部にはJEM相、 $\beta$ サイアロン相、 $\alpha$ サイアロン相の3種類の結晶が混在している粒子があることがわかる。

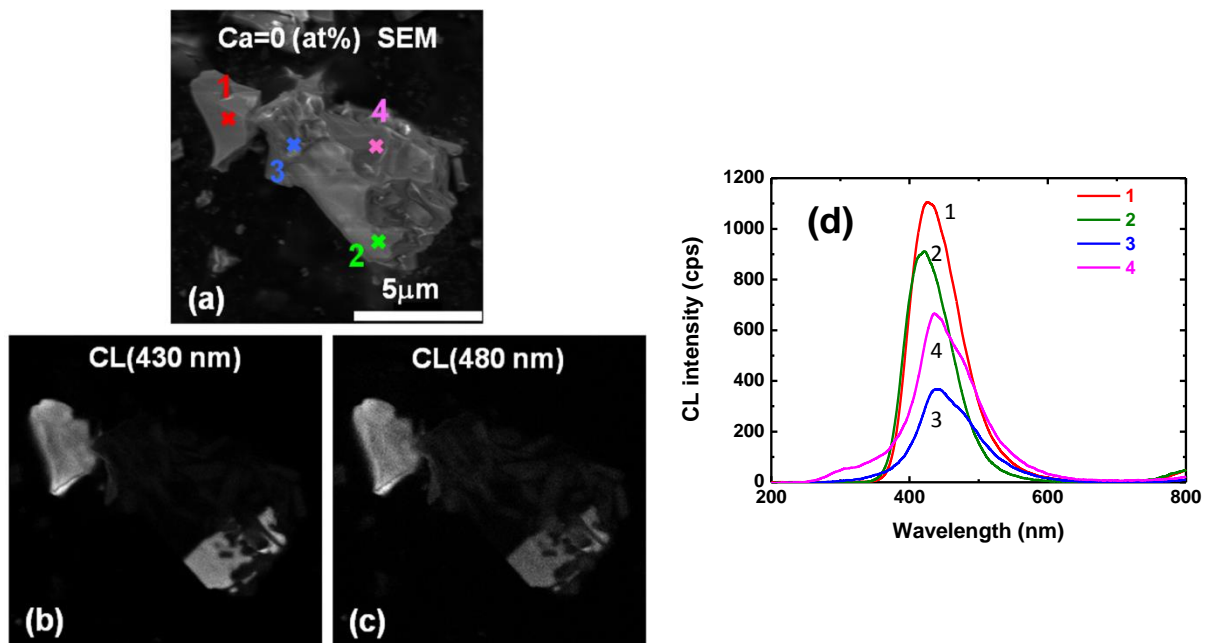


図2-5-3 Ca無添加JEMのSE、CL分光像とスペクトル

さらに Ca 濃度を高くした試料 (1.4 at%) でも 2 種類の結晶相が観測された。(図 2-5-5) 点 1、2 で示した両方の CL 像で明るく見える部分は JEM 相の発光、点 3、4 で示した CL 像コントラストの変わる点は  $\alpha$  サイアロン相と考えられる。全体としては図 2-5-2 からわかるように JEM が主相であることには変わりがないが、Ca 濃度の増加に従って  $\alpha$  サイアロンの比率が増大している。

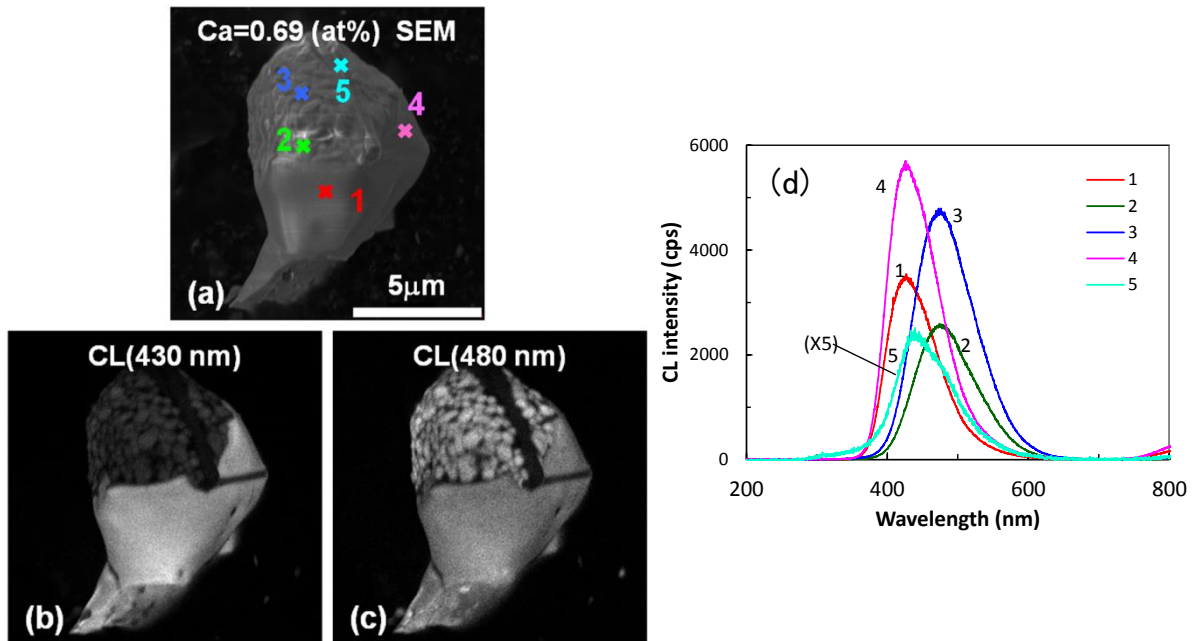


図2-5-4 Ca添加(0.69at%)JEMのSE、CL分光像とスペクトル

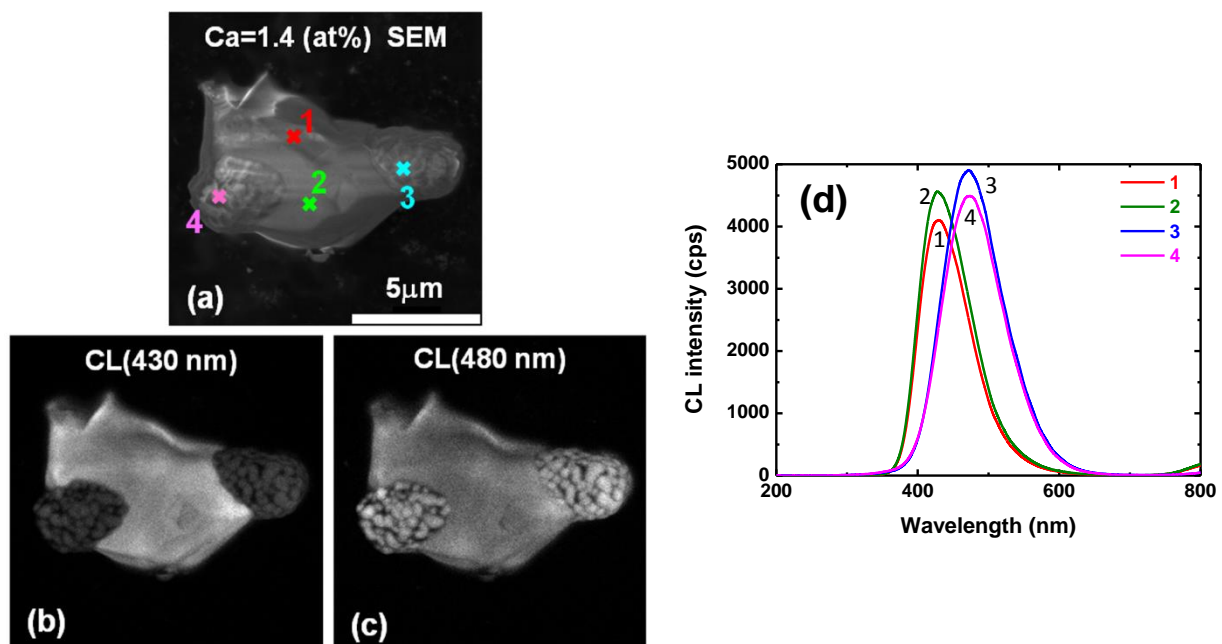


図2-5-5 Ca添加(1.4at%)JEMのSE、CL分光像とスペクトル

複数の結晶相が粒子内でどのような状態になっているかをさらに詳しく調べるために、蛍光体粉末の断面観察を行った。図2-5-6はCa濃度0.69 at%の試料(s17a)の断面をCL観察したものである。(a)は波長390 nm、(b)は波長550 nmのCL分光像である。これらの波長は全体スペクトルピークからやや離してJEM相と $\alpha$ サイアロンの発光の重なりが小さくなるように設定した。390 nm CL分光像(a)は、左上と右下の部分が明るい。この部分は比較的平坦なコントラストを有し均一に発光している。ただし、内部には小さな暗点が見られる。一方550 nm 分光CL像(b)では、(a)では暗かった中央部分が明るくなる。図(c)には、この中央部分の拡大を示す。明るい部分は、直径が数百ナノメートルの小さな結晶の集まりであることがよくわかる。図(d)には、(c)中に示した点のCLスペクトルを示す。点1、4では、短波長のJEMのスペクトル、点2、3では長波長の $\alpha$ サイアロンのスペクトルが観測されている。 $\alpha$ サイアロンの明るい部分を囲んでいる暗部の中で、特に面積の大きい点5では、線幅の広いスペクトルが観測されており、 $\beta$ サイアロンの発光である。

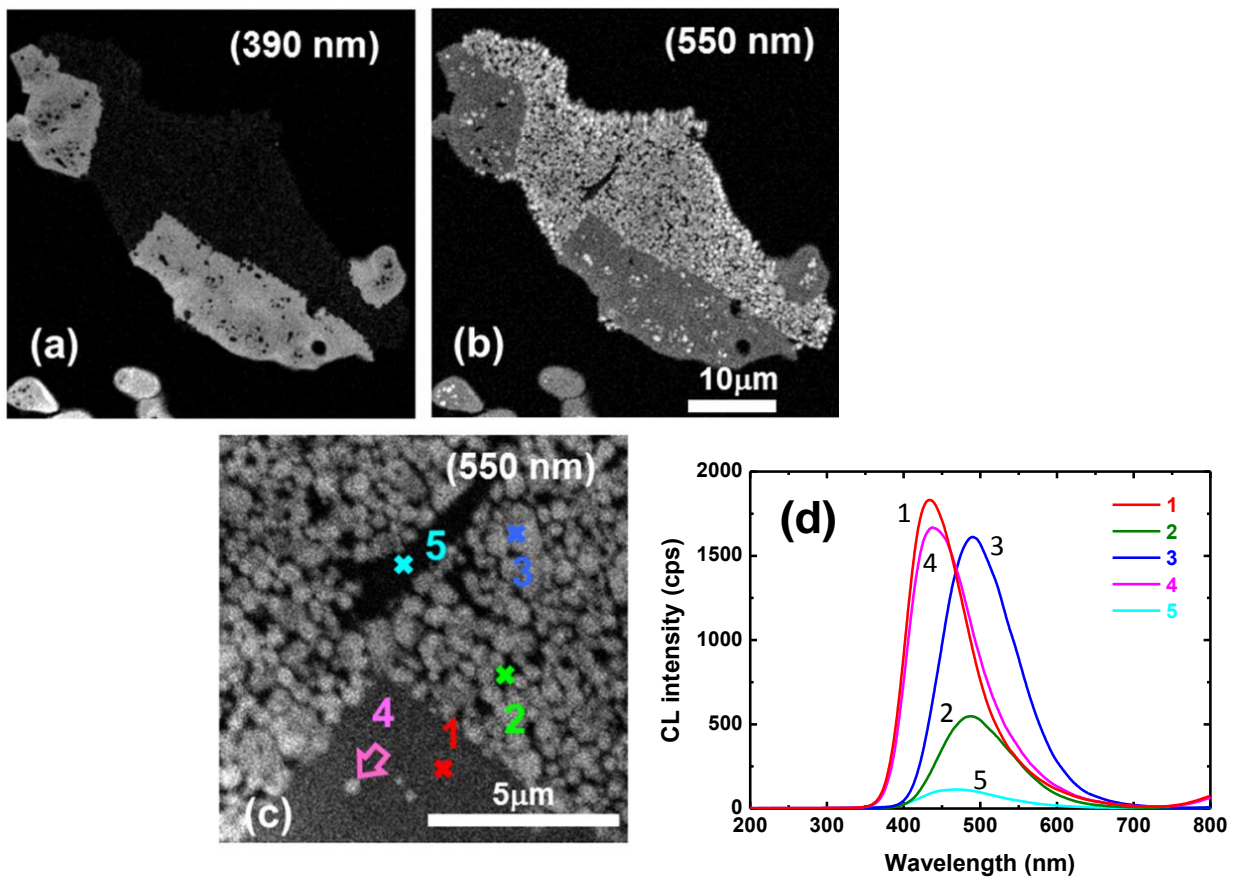


図2-5-6 蛍光体の断面観察

### 2.5.2. 考察

以上の CL 観察から、Ca 無添加の試料では、第 2 相として Ce 賦活  $\beta$  サイアロンが存在し、Ca 濃度を添加すると  $\beta$  サイアロンとともに Ce 賦活  $\alpha$  サイアロンが混在する。さらに Ca 濃度を増やしていくと  $\beta$  相は減少し、 $\alpha$  相が増大することが分かった。この結果は、図 2-2-11 の X 線回折測定の結果ともよく整合する。

JEM 相の発光に注目すると、Ca 濃度を変化させてもスペクトル形状はほとんど変化していない。従って、図 2-5-1 の全 CL スペクトル変化は  $\alpha$  サイアロン相の増加によるものであり、JEM 相内の結晶場の変化によるものではないと考えられる。ただし、これは前節の PL 発光の変化が結晶場の影響によるという仮定を否定するものではない。もちろん、PL 発光スペクトルには  $\alpha$  サイアロン発光による長波長化の影響も一部含まれている可能性がある。しかし、図 2-5-2 の CL 観察や X 線回折の結果から、全体としては JEM 相が主相であるため、PL 発光スペクトルの変化は、JEM 相の吸収スペクトルの長波長化による自己吸収の影響が主要であると考えるのが妥当である。

断面を顕微観察した結果からは、結晶成長のメカニズムを推定することができる。Ca 添加により、局所的に成長した第 2 相が  $\beta$  サイアロンから  $\alpha$  サイアロンに変わってゆく傾向がみられる。しかし、成長条件は  $\alpha$  サイアロンにとってふさわしくないため、結晶の粒径がサブミクロンに止まっていることがうかがわれる。このため、プロセス条件、特に焼成温度プロファイルを改善すれば、より JEM 純度を向上できる可能性がある。また、逆の方向として焼成条件を  $\alpha$  サイアロンに適合させることにより、JEM と  $\alpha$  サイアロンの複合発光を用いてスペクトルをチューニングすることも可能性ではないか。

## 2.6. 一般照明用白色LEDへの応用

### 2.6.1. LEDの作成

2.1~2.4節で述べたように、波長405 nm励起に適し、広いスペクトル幅を有するJEM蛍光体は、室内照明などの用途に有用である。そこでこれを他の蛍光体と組み合わせることにより、白色LEDを試作した。試作にはCe濃度2.75 at% ( $x=0.5$ )のJEM蛍光体を用いた。JEM蛍光体は405~500 nm 台の青~青緑の広い波長域をカバーできるため、これに緑、黄および赤の蛍光体を組み合わせた。酸窒化物蛍光体には近紫外励起可能で化学的安定性の高いものが多数開発されている。ここでは、黄色蛍光体にEu賦活Ca- $\alpha$ サイアロン[8-10]、赤色蛍光体にEu賦活CaAlSiN<sub>3</sub> [11-12]、さらに緑色蛍光体にはEu賦活 $\beta$ サイアロン蛍光体[13]を添加した。以上の蛍光体の励起・発光スペクトルを図2-6-2に示す。何れの蛍光体も5d-4f遷移の幅広いスペクトルを有するため、自然光に近い滑らかな発光を実現するのに好適である。従来から使われているCe賦活YAG蛍光体は450 nmで効率よく励起できるが、405 nmでは励起することができない。これに対し、上記の酸窒化物蛍光体は405 nmでも効率よく励起可能である。

図2-6-1に示した表面実装型のLEDパッケージに発光ピーク波長が405 nmのInGaN発光ダイオードチップをダイボンドし金線で配線した上に上記の蛍光体をシリコン樹脂に分散し被覆した。この時の蛍光体の分散濃度を変えることにより、白色LEDの発光色を自由に選ぶことができる。蛍光体と樹脂との比率は、スペクトル制御とはほぼ無関係に、発光強度が最大に選ぶことができる。スペクトル測定は、JIS\_C8152に準拠した光学レイアウトで測定おこない、色度、色温度はJIS\_Z\_8725、演色性評価指数はJIS\_Z\_8726に準拠して計算した。

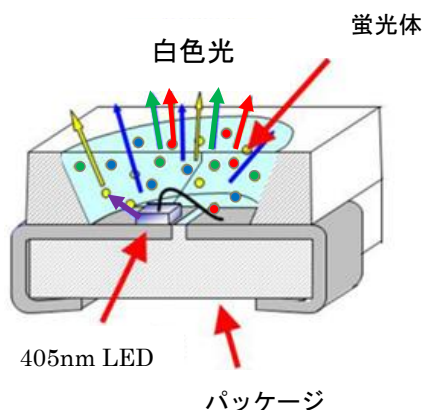


図 2-6-1 表面実装型白色LEDの断面斜視図

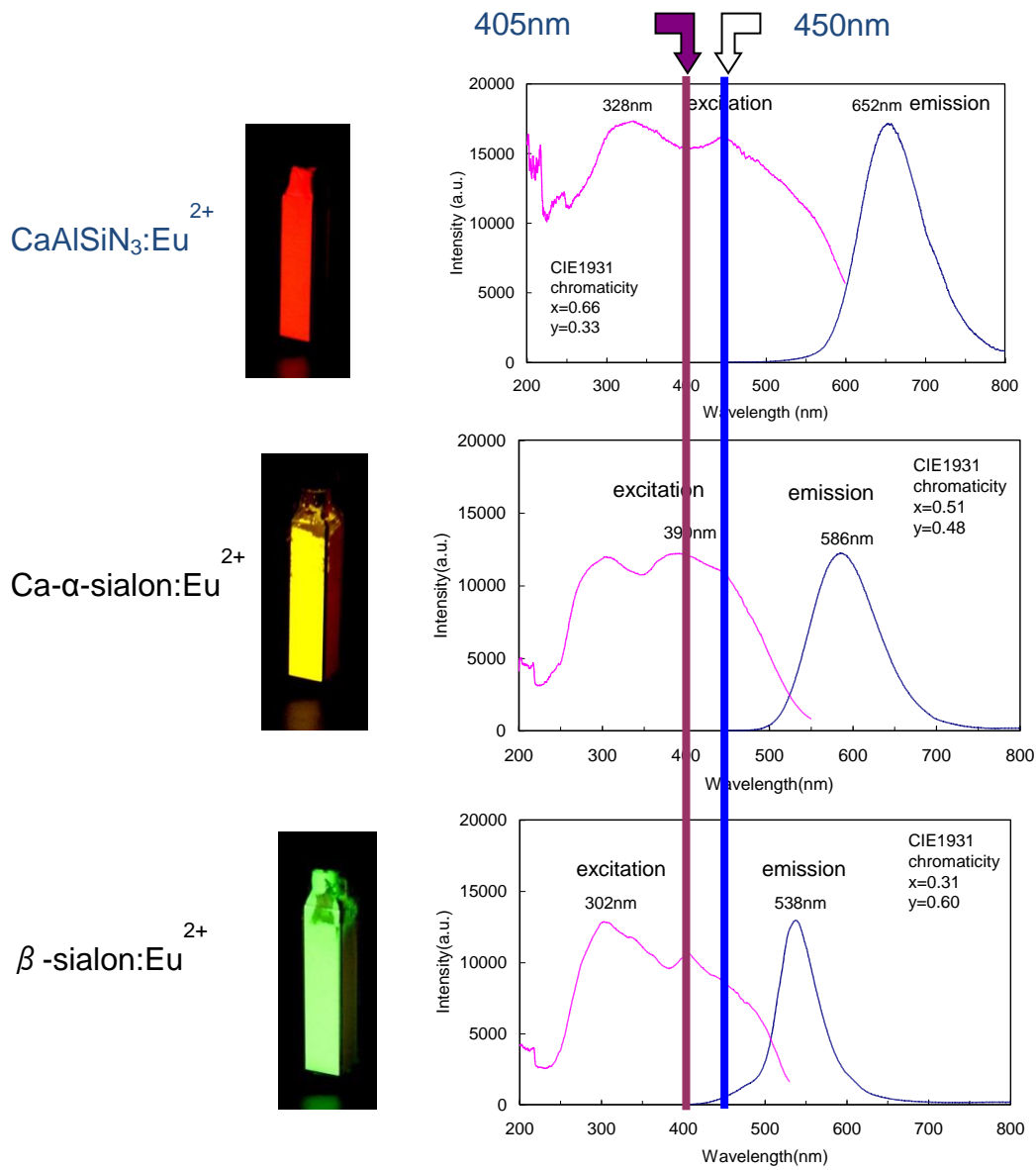
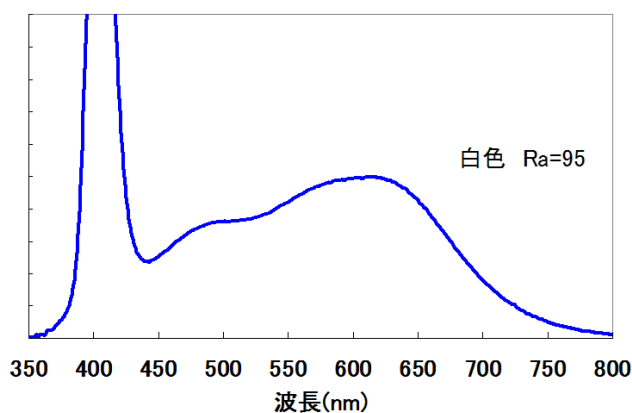


図 2-6-2 LED 試作に用いた窒化物蛍光体の蛍光スペクトル

## 2.6.2. 実験結果

このようにして作製した色々な色温度の白色LEDの発光スペクトルを評価した。図2-6-2は白色と呼ばれる色温度が4350 Kと高い素子のスペクトルである。この色温度はオフィス照明など作業性の重視される場面でよく使われる色温度である。従来の疑似白色LEDに比べ青色部分でも平坦なスペクトルが得られている。図2-6-4はこれより温かみのある温白色と呼ばれるもので色温度は3460 Kである。リビングや食卓などの家庭用照明に適している。青色成分が減少する代わりに赤色成分が増大している。このためには青色蛍光体の分散量を減らし赤色蛍光体を増やしてLEDを作成した。さらに色温度の低い電球色(色温度:2840 K)においても図2-6-5のような可視光全域に互ってなめらかなスペクトルが得られている。図中にタングステン電球によるスペクトルを点線で示す。これは色温度の低い時に基準とする標準イルミナントAと呼ばれるスペクトルである。試作した電球色LEDは、可視域でこれとよく似たスペクトルが得られた。従来の電球では、赤外領域でもさらにスペクトルが増大するが、赤外光は照明として利用できないため、これによるエネルギーロスは大い。また赤外線による発熱により特に夏季には冷房効率を低下させる原因でもある。従って、上記のようなLEDは演色性と省エネルギーを両立できる理想に近いスペクトル形状を持つといえる。

CIE色度  $x=0.362$ 

相対色温度(T) 4347K

 $y=0.346$ 

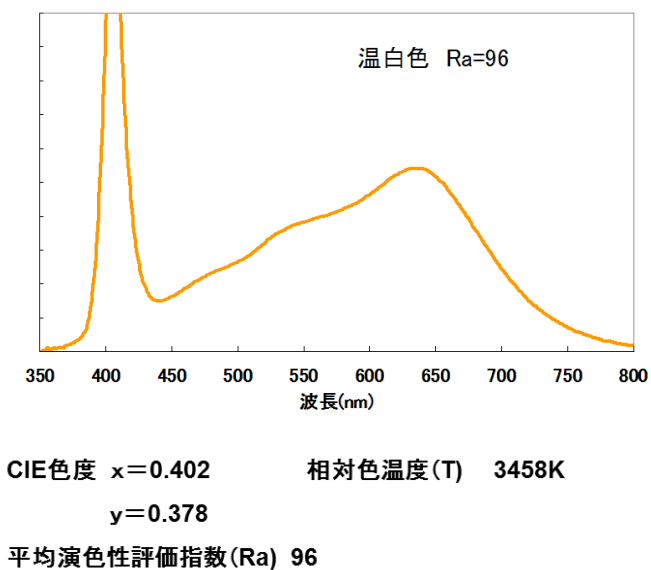
平均演色性評価指数(Ra) 95

R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8
98	97	97	92	96	98	93	94

R9	R10	R11	R12	R13	R14	R15
83	94	97	73	94	97	92

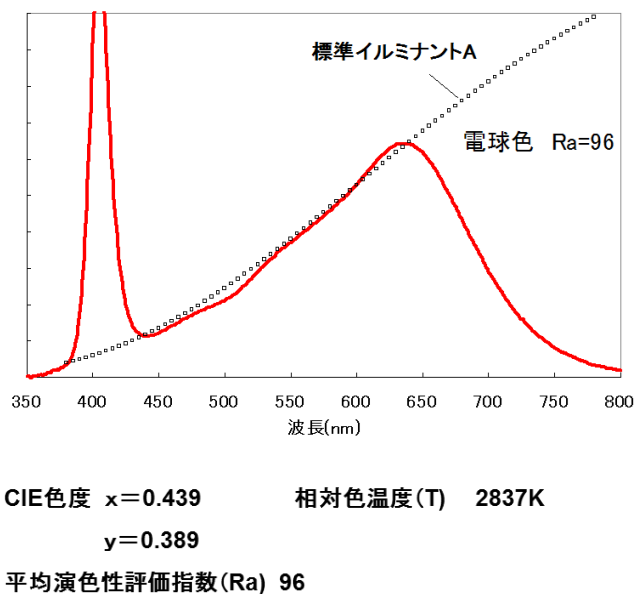
図2-6-3 白色LEDの発光スペクトル





R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11	R12	R13	R14	R15
98	98	95	93	96	98	95	97	97	95	95	79	98	96	95

図 2-6-4 温白色 LED の発光スペクトル



R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11	R12	R13	R14	R15
98	98	96	93	96	99	93	93	85	95	96	80	97	97	95

図 2-6-5 電球色 LED の発光スペクトル

LEDを照明に用いた時、その物体の色を忠実に再現できるかの指標を演色性評価指数で表す。高い色温度の時は太陽光のスペクトル、色温度の低い時は上述の標準イルミナントAを基準とし、それとの違いを様々な色別に表したのがR1~R15であり、100までの指数で表す。これらの値のうち、一般的な色の演色性R1~R8の平均値をRaで表し、演色性の代表値とすることが多い。各図中の表に示すように今回試作したLEDの平均演色性評価指数は、すべて95以上の高い値となっており、その他の指数も一様に高い値が得られている。R9~R15は特殊演色性とよばれ、一般的な色ではないが、実用上重要な色に対する演色性の指数であり、特にR9は日本人の肌の色を自然に再現する指標であり、室内照明用途のために重要である。この値が低いと照明下での人の顔色が不健康に見えてしまう。

電力・光変換効率は図2-6-5に示すようにすべての色温度で一様であった。405 nm 励起白色の場合、蛍光体の混合比率を変えるだけで色温度が制御できるため、青色励起白色LEDに比べ色温度による発光効率の変化が少ないことも特徴といえる。

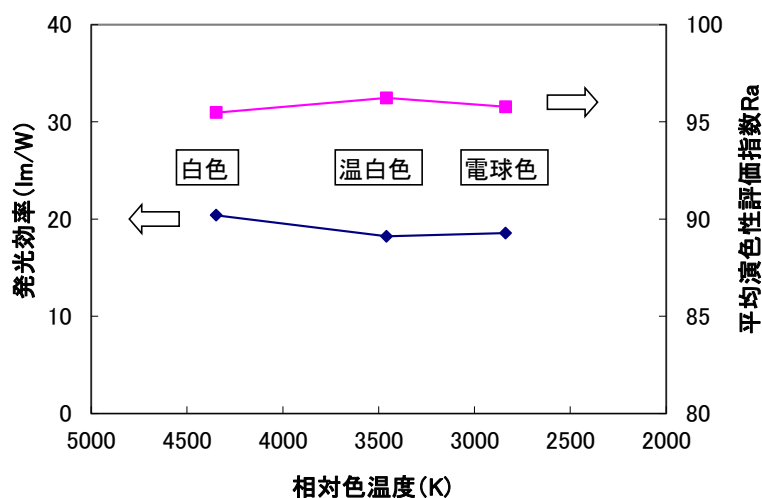


図 2-6-6 405 nm 励起白色 LED の効率と演色性

## 2.7. 結論

酸窒化物結晶のひとつである JEM 相に 3 価 Ce を賦活することにより波長 405 nm で効率よく励起可能で、幅広いスペクトルを有する青色蛍光体の開発に成功した。この結晶の光学的性質を PL 測定により調べたところ、JEM 相を構成する La サイトに置換する Ce や Ca の濃度を増やすことで励起帯の長波長端を赤方偏移させることができた。これにより 405 nm 励起時の発光効率が大幅に向上した。X線回折測定などから、この現象は Ce や Ca の濃度の増加に伴い格子定数が縮小し、Ce イオンに対する結晶場が強くなったことが主因であることが明らかとなった。

また、この蛍光体の量子効率を評価し、発光効率の組成依存性の要因を解析した。積分球を用いた方法により、発光効率を吸収率と内部量子効率の積に分解し、構造要因と品質要因に分離することができた。この結果、Ce や Ca を増やした時、上記の 2 つの要因のトレードオフが起きていることが分かった。構造要因は、主に上述の結晶場の増大による励起効率の向上である。これに対し品質要因は、主に Ce や Ca 増加時のガラス相の増大が悪影響を及ぼしていると考えられる。後者については焼成条件の検討により改善が可能であろう。内部量子効率が 50 %前後であることは、プロセス改善による効率向上の伸び代がまだ大きいと考えることができる。

さらに、JEM 相は、広い Ce や Ca の濃度範囲で主相として得られるが、異相として  $\beta$  サイアロン相および  $\alpha$  サイアロン相が含まれることが、X線回折や CL 測定から明らかになった。Ce の増加により  $\beta$  相が増大し、Ca の増加により  $\alpha$  相が増大することも分かった。CL の顕微観察からは様々な特性改善の指針をえることができる。たとえば、 $\beta$  サイアロン相と  $\alpha$  サイアロン相は両方とも青色で発光しているが、前者の発光強度は低く、後者は高いことが観測された。製造条件や濃度設計により相比率も制御できると考えられるが、上記の観測から  $\beta$  相をできるだけ減少させることが得策と考えられる。 $\alpha$  相は応用上あまり害を及ぼすものではなく、逆に発光スペクトルのチューニングに利用できる可能性もある。

白色 LED の試作結果より、JEM 蛍光体を用いて色温度 2800K~4500K で  $R_a > 95$  の高い演色性が得られることが実証できた。日本人の肌の色を自然に再現する指標であり、室内照明用途のために重要である R9 についても 80 以上の高い値が確認できた。



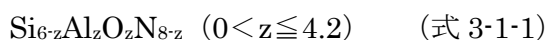
## 第3章

液晶バックライト用

緑色酸窒化物蛍光体の研究

### 3.1. はじめに

本章では白色LEDのもう一つの重要な用途である液晶バックライト用蛍光体について研究する。2価Eu賦活βサイアロン蛍光体がこれに適した特性を有する。この蛍光体の母体結組成は次式で表される。 [15]



ここに1at%の微量なEuを入れることにより緑色蛍光を発生する。この蛍光体の発光スペクトルはいくつかの珍しい特徴を持っており、これを実用的に制御することが重要であることは言うまでもないが、その原因となる物理を探ることも非常に興味深い。本節では、まず、従来からわかっていたこの蛍光体の特徴についてまとめ、次にこの蛍光体の応用上の重要性を述べる。

#### 【スペクトルの特徴】

本蛍光体の励起・発光スペクトルはすでに前章の図2-6-2に示したように青色励起(～450 nm)が可能であり細い発光線幅を持つ緑色で発光する。スペクトル形状を比べるために図3-1-1に他の代表的な酸窒化物蛍光体と共にプロットした。これは前章でも紹介した黄色のαサイアロンと赤色CASNである。すべて発光イオンは2価Euであるが、βサイアロンはこの中でもスペクトル線幅が細いことがわかる。

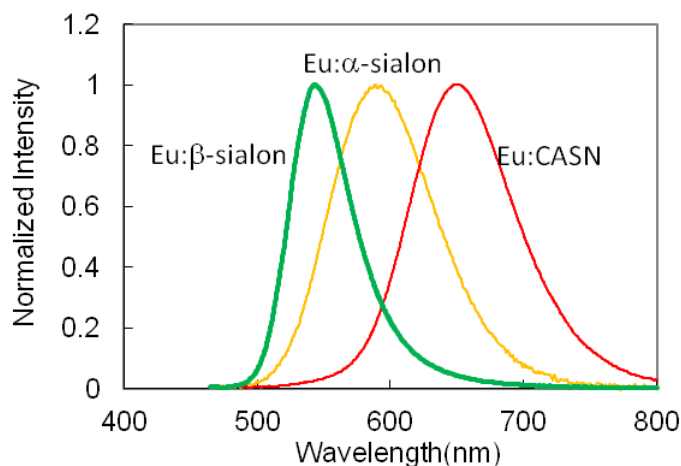


図 3-1-1 2 価 Eu 賦活酸窒化物蛍光体の発光スペクトル

さらに図 3-1-3 には、エネルギー構造の対比を容易にするために横軸を次式の関係から波数  $k$  に書き換えピークで重ね合わせて比較した。

$$k \cdot \lambda = 10^7 \quad (\text{cm}^{-1} \cdot \text{nm}) \quad (\text{式 3-1-2})$$

これより  $\beta$  サイアロンのスペクトルは他の蛍光体に比べて高エネルギー側が低エネルギー側に比べ急峻であり、左右の非対称性が大きいことも分かる。このような非対称性は線幅が細いことと共に液晶バックライト用途には好適である。それについては後述するが、これまでこのようなスペクトルの特徴の理由はよく分かっていなかった。

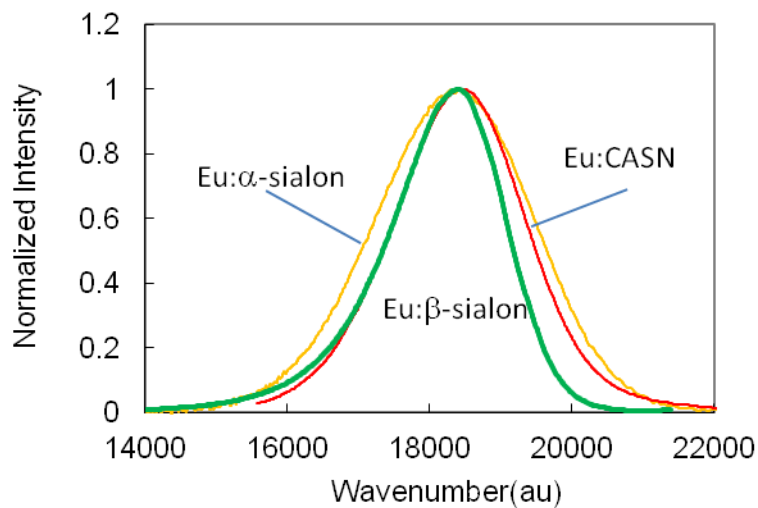


図 3-1-2 2 価 Eu 賦活酸窒化物蛍光体の  
発光スペクトル形状比較

スペクトルの特徴を議論する場合、発光イオンの結晶中の配位構造を検討するのが一般的であるが、そもそも $\beta$ サイアロン中のEuの占有サイト自体がよく解明されていない。図3-1-3の最下段に $\alpha$ サイアロンと $\beta$ サイアロンの基本構造となる $\alpha$ 窒化ケイ素と $\beta$ 窒化ケイ素の結晶構造を示す。図上段は $\alpha$ 窒化ケイ素の構造であるが、図中段のx-y面内で互いに反転したab面とcd面がz方向に交互に重畳している。このため、 $\alpha$ 構造では、中央部に窒化ケイ素の四面体に囲まれたカゴのような部分が存在する。これに対し、 $\beta$ 窒化ケイ素はab面が単純に重畳した構造となっており、内部にカゴはできずz方向に沿った空洞となっている。

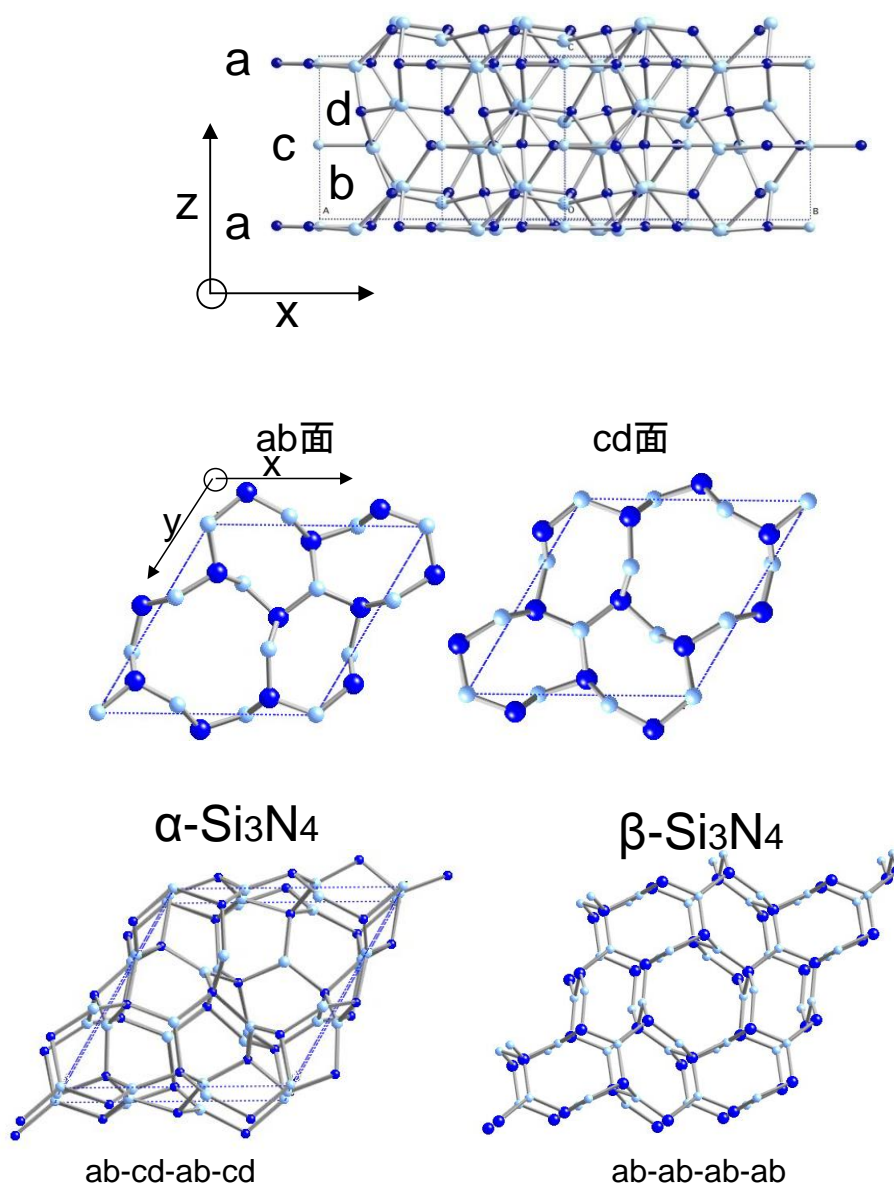


図3-1-3  $\alpha$ および $\beta$ 窒化ケイ素の結晶構造



$\alpha$  サイアロンの場合は、図 3-1-4 に示すように、窒化ケイ素のフレーム構造のカゴの中に Ca サイトがあり、ここに Eu が置換することが分かっている。これに対し  $\beta$  サイアロンでは、Eu の占有サイトは明確になっていない。これまでに TEM-EELS (Electron Energy-Loss Spectroscopy) 観察により Eu が粒界ではなく結晶内部に固溶していることが報告されている。[15] また、STEM (Scanning Transmission Electron Microscope) 観察により図 3-1-5 の矢印で示すように  $\beta$  窒化ケイ素構造の空洞の中に Eu 原子が観測されている。[21] このサイトに Eu が固溶している可能性は高いが、この Eu が発光に寄与しているという確証はない。そこで本研究では  $\beta$  サイアロン蛍光体の発光特性から Eu の配位状態について考察することも目的のひとつとした。

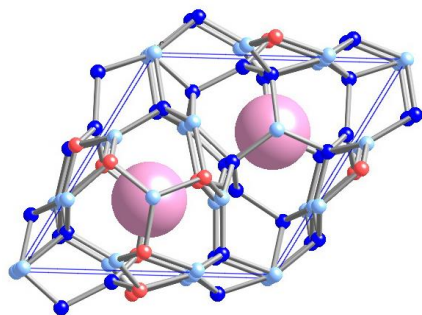


図 3-1-4  $\alpha$  サイアロンの結晶構造

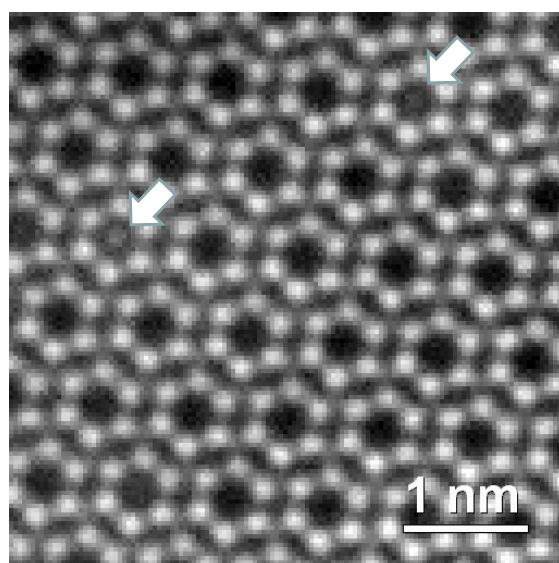


図 3-1-5 Eu 賦活  $\beta$  サイアロンの STEM 像

## 【液晶バックライトへの応用】 [29]

本研究のもうひとつの目的は、 $\beta$ サイアロン蛍光体を液晶バックライト用に適したものに改良するプロセスを確立することである。ここでは従来の $\beta$ サイアロン蛍光体を液晶バックライト用白色LEDにした場合の特性を紹介し、そのメリットと改良のポイントを明確にする。

$\beta$ サイアロン蛍光体をバックライト用白色LEDに用いる場合、赤色CASN蛍光体と組み合わせるのが適当である。図3-1-6に $\beta$ サイアロン、CASNと青色LEDの発光スペクトルを示す。CASN蛍光体は、前章の図2-6-2に示した励起スペクトルからわかるように青色LEDで効率よく励起できる。この組み合わせは、赤(R)・緑(G)・青(B)に発光ピークを持ち、図3-1-7に示す液晶バックライトに用いる3色のカラーフィルターによくマッチする。

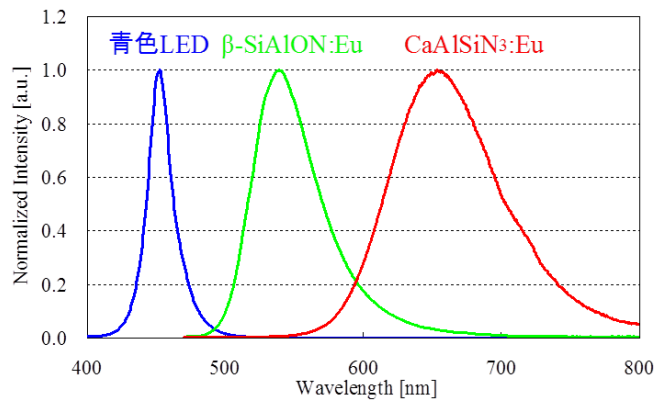


図 3-1-6  $\beta$ サイアロン、CASN および  
青色LEDの発光スペクトル

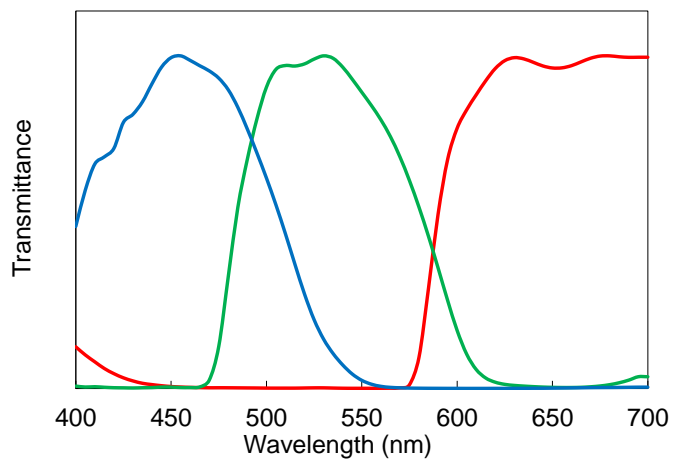


図 3-1-7 液晶バックライトフィルタの  
透過スペクトル

図 3-1-8 にこの組み合わせで作製した白色 LED の発光スペクトルを示す。βサイアロン蛍光体と CASN 蛍光体をシリコン樹脂中に分散し、青色 LED チップをダイボンド実装したパッケージに充填する。(図左) 青色の LED から放射された光の一部は、βサイアロンと CASN に吸収されそれぞれ緑色と赤色の蛍光に変換される。これらの光と蛍光体に吸収されずに直接放出された青色が混ざって図右に示すスペクトルが得られる。スペクトル形状は、各蛍光体と樹脂の混合比率で適宜調整する。比較のために YAG 蛍光体を用いた従来型の疑似白色 LED のスペクトルも図 3-1-9 に示す。この場合、YAG 蛍光体で変換された黄色と直接光の青色が混合されるが、緑・赤の色は分離されておらず、特に 650 nm 付近の赤色成分が少ない。

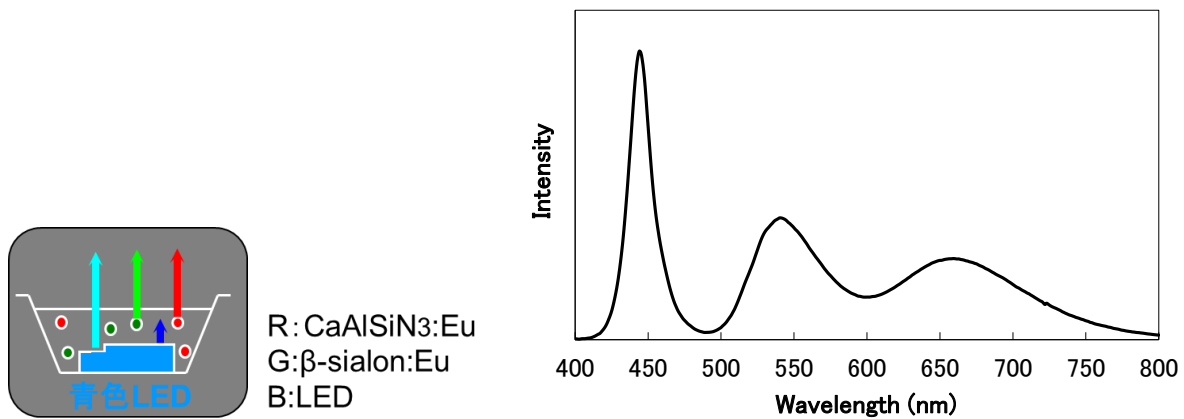


図 3-1-8 三原色 (RGB) バックライト LED の発光スペクトル

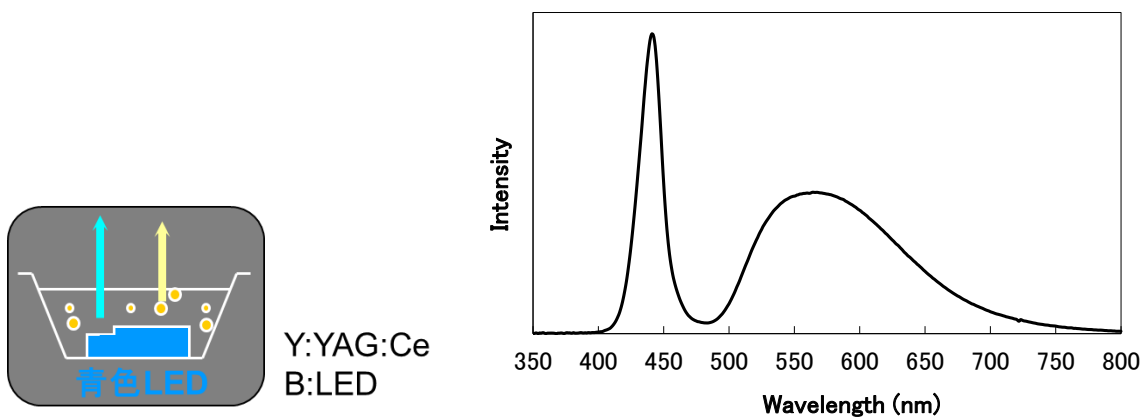


図 3-1-9 疑似白色 (YB) LED の発光スペクトル

このようにして作製した白色LEDをバックライトとする液晶ディスプレイの仕組みについて図3-1-10を用いて簡単に説明する。これは、液晶ディスプレイのRGB画素の最小単位を模式的に表した斜視図である。

中央に液晶が上下の配向膜に挟まれて配置されている。これによって液晶分子の配向が揃えられる。その上下外側には透明電極があり、下側の電極上に各画素の液晶の配向をアクティブに制御するための薄膜トランジスタ（TFT）が実装されている。これらの上にはRGBそれぞれ分離されたカラーフィルターが置かれる。このフィルターの透過率が、図3-1-7に示したものである。最後に上下両端には偏光板が配置される。このような画素の下方から白色LEDがバックライトとして照射され、液晶のオン・オフに従って透過した光が各画素から放出される。

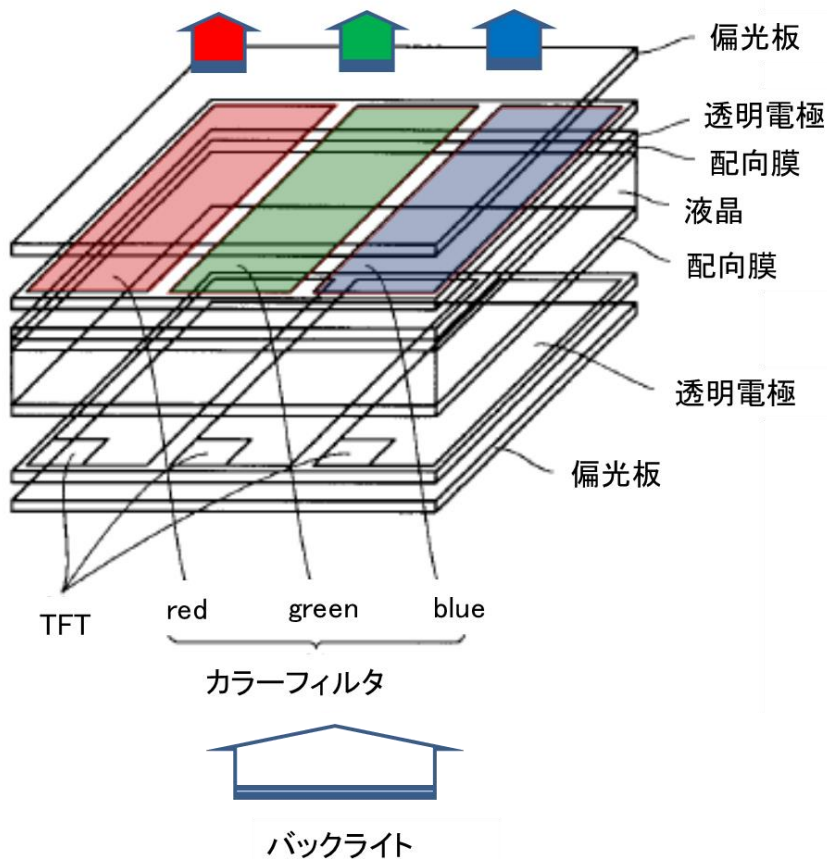


図 3-1-10 液晶表示画素の模式図

図 3-1-11A と B に各カラーフィルターを透過後の RGB のスペクトルを示す。これはそれぞれのフィルターに対応する液晶画素のみバックライトを透過させたときのスペクトルになる。図 3-1-11A の  $\beta$  サイアロンと CASN を用いた場合、それぞれのスペクトルは重なりが少なく白色 LED のスペクトルのスペクトルが効率よく分光されている。これに対し図 3-1-11B に示す疑似白色 LED を用いた場合、緑と赤の間の重なりが大きい。

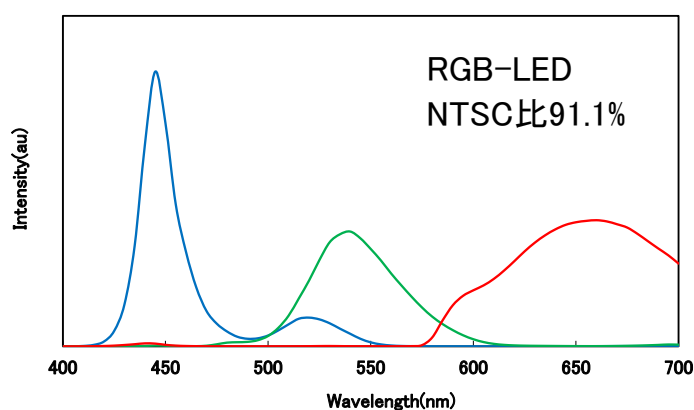


図 3-1-11(a) 3 原色 LED のフィルター透過後 RGB スペクトル

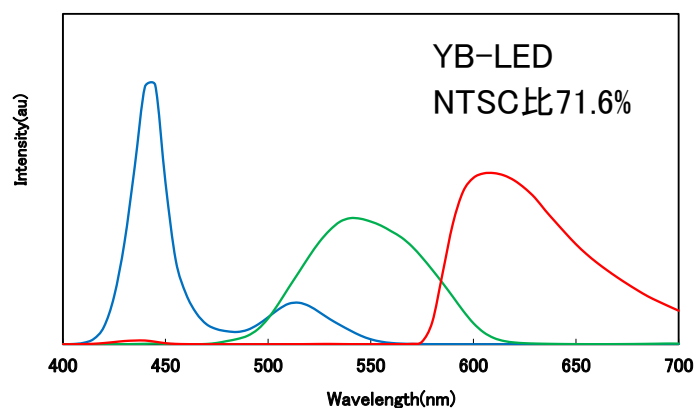


図 3-1-11(b) 疑似白色 LED のフィルター透過後 RGB スペクトル

色再現性の性能を比べる場合には、上記のようなスペクトルから色度座標を求める。この色度座標の計算の仕方は JIS Z8701 で以下のように規定されている。

色度座標の表現には  $(x,y)$  座標系と  $(u,v)$  座標系の2種類が一般的に用いられ、適宜使い分けられているのが現状である。まず国際照明委員会 (Commission Internationale de l'Eclairage 略称 CIE) が1931年に推奨した  $x,y$  表色系について説明する。この計算は式3-1-3に示した式で表される。図3-11-11に示したような光源の放射量の相対分光分布  $S(\lambda)$  をヒトの目の3種類の錐体が感じる強度に分解した値を“光源色の三刺激値”と呼び、次式から計算する  $X$ 、 $Y$ 、 $Z$  で表す。それぞれが R、G、B の刺激値に対応する。

$$X = k \int_{380}^{780} S(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda$$

$$Y = k \int_{380}^{780} S(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda$$

$$Z = k \int_{380}^{780} S(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda$$

(式3-1-3)

ここで、 $\bar{x}(\lambda)$ 、 $\bar{y}(\lambda)$ 、 $\bar{z}(\lambda)$  は、“XYZ表色系の等色関数” とよび、各錐体の相対感度分布である。具体的には図3-1-12のようなスペクトル分布が実験で得られている。 $k$  は、 $S(\lambda)$  がエネルギー値で与えられた時に  $Y$  の値を測光量の絶対値に換算するための定数であり、 $k = 683 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$  となる。光束などを計算するとき用いるが、次式3-1-4では分数で相殺されるため色度の計算では必要ない。

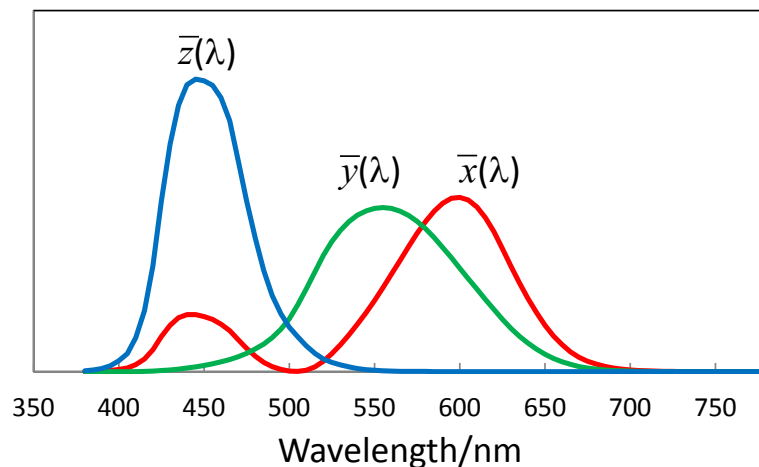


図3-1-12 XYZ表色系の等色関数

三刺激値  $X$ 、 $Y$ 、 $Z$  から色度座標を計算するには次式 3-1-4 を用いる。

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}$$
$$y = \frac{Y}{X + Y + Z}$$
$$z = \frac{Z}{X + Y + Z} = 1 - x - y$$

(式 3-1-4)

$z$  は  $x$  と  $y$  で一義的に決まるので一般に色度座標は  $(x, y)$  のみで表す。

次に 1976 年に CIE が推奨したもう一つの色度座標について説明する。これは、 $(x, y)$  が変化した時の色の違いをよりヒトの知覚に近づけるために考案された表色系であり、均等色空間と呼ばれる。式 3-1-3 で求めた三刺激値からこの表色系の色度座標  $(u', v')$  が次の式 3-1-5 で計算される。

$$u' = \frac{4X}{X + 15Y + 3Z}$$
$$v' = \frac{9Y}{X + 15Y + 3Z}$$

(式 3-1-5)

ディスプレイの色再現性の性能を調べる時、図 3-1-11 のように赤・緑・青 (RGB) の各画素のスペクトルを求め、それぞれのスペクトルに対し上記の式を用いて色度座標を計算する。そして、RGB の 3 点を頂点とする三角の面積を比較するのが一般的である。

図 3-1-13 は図 3-1-11(a) および (b) の RGB の色度座標を均等色空間 (CIE 1976) にプロットしたものである。図中の白線で示した三角形が、これらの色再現域を示す。液晶ディスプレイでは、RGB 各画素の液晶の透過率を任意に変えることにより、この三角形の内側の色を任意に表示することができる。β サイアロンを含む RGB 型 LED を用いた図 3-1-13(a) では、疑似白色 LED を用いた場合 (図 3-1-13(b)) に比べ、緑および赤の領域とも大幅に面積が拡大していることがわかる。これは緑と赤のスペクトルピークがそれぞれ短波長、長波長に位置するのに加え、緑色のスペクトル線幅が細いことにより色純度が高い (= 単色光に近い) ためである。

液晶ディスプレイの青色色度座標は LED チップのスペクトルの影響が大きい。同じ LED チップを用いているにも関わらず、図 3-1-13(a) と (b) 間で違いがあり、青色の色再現域も RGB 型 LED の方が広い。これは、青色フィルターを透過したスペクトルにも長波長側に緑色領域の発光が混じっており、この影響が表れているためである。β サイアロンの発光スペクトルは線幅が細い上に短波長側が急峻に落ち込んでいるため、青色スペクトルとの谷間が深く、青色透過スペクトルの色純度が高い。このため β サイアロンの発光スペクトルの非対称性が応用上有益である。

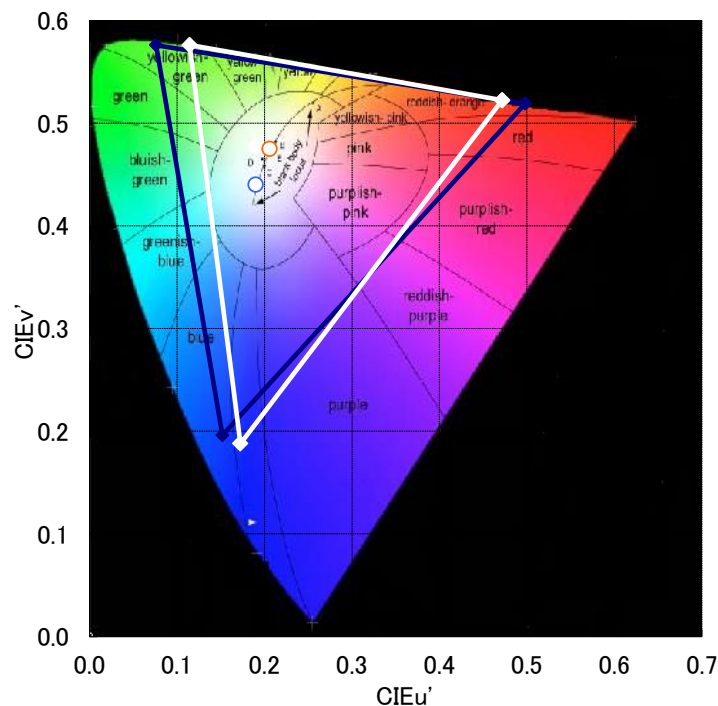


図 3-1-13(a) 三原色 (RGB) LED を用いた液晶表示の色再現領域



このように $\beta$ サイアロンを用いたLEDをバックライトに用いることにより、従来の疑似白色LEDに比べRGBすべての色純度が向上したため色再現域が大幅に拡大した。図3-1-13の中の青色三角形は、NTSC (National Television Standard Committee : 米国TV放送方式標準化委員会) 提唱の色再現域を示した。これは、sRGB、Adobe RGBなどと共に一般的に用いられる基準である。この色再現域との面積比率は、疑似白色の場合の71.6%に対し、 $\beta$ サイアロンを用いた場合91.1%に向上した。

さて、ここまで述べてきたように $\beta$ サイアロン蛍光体は、他の蛍光体に比べて特徴的な発光スペクトルを持ち、その特性は応用上有用であることを述べてきた。そこで本研究では、この有用な特徴をさらに改良すると同時に、本材料の興味深い物性物理を解明してゆく。特性の改善については、図3-3-11のスペクトルを観察すると、 $\beta$ サイアロンの発光スペクトルをより短波長化することが望ましいことがわかる。しかし、スペクトルが単に短波長シフトすると青色の色純度に悪影響を及ぼすことも考慮しなければならない。このため、短波長化と同時にスペクトル線幅をより細くすることができれば理想的である。

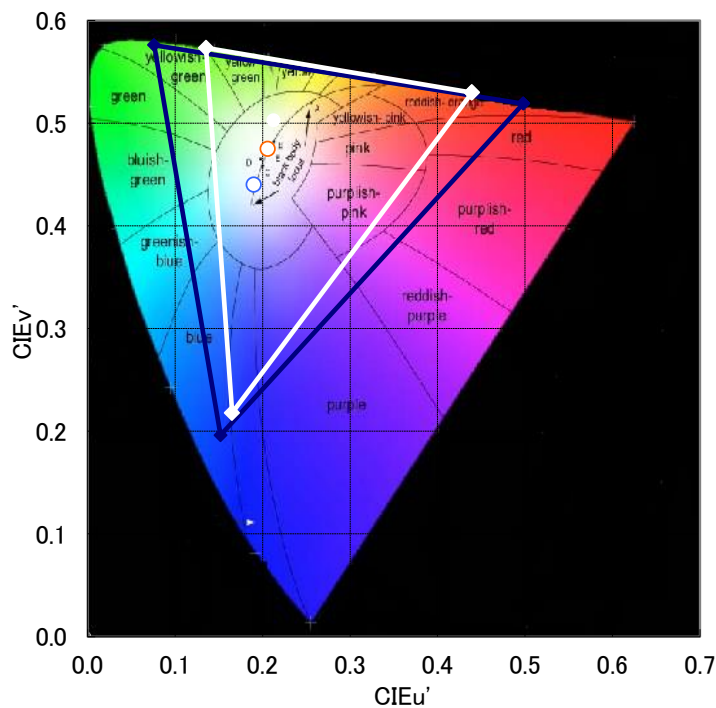


図 3-1-13(b) 疑似白色 (YB) LED を用いた液晶表示の色再現領域

これまでの $\beta$ サイアロンの研究でも設計組成を制御することで発光ピーク波長を制御できることが分かっている。図 3-3-14 にピーク波長の Eu 濃度と  $z$  値、即ち酸素および Al 濃度依存性の報告データを示す。[19] このように酸素および Al 濃度を低くすることにより短波長化が可能である。Eu 濃度を下げることによっても短波長傾向がみられるが、この場合は、発光イオン濃度の低下により発光強度が低下する。したがってさらに  $z$  値の低くすることが望ましい。しかし、従来のガス圧焼成プロセスを用いた場合、ある程度以下の酸素濃度を制御するのが困難である。これは材料中の残留酸素濃度の影響であると考えられる。

ところで、図 3-3-14 の波長依存性には、大きな疑問が生じる。 $z$  値が減少し Al $\rightarrow$ Si の置換が起こると、イオン半径が  $\text{Si} < \text{Al}$  であるため格子定数の減少が生じる。これに関する実験結果については 3.3 項でも述べるが、通常このような場合、結晶場が増強され、スペクトルは図 3-3-14 に示す実験結果とは反対に赤方偏移するのが一般的である。これより  $z$  値の減少に伴う発光波長の短波長化には結晶場理論では説明できない原因があると考えなければならない。

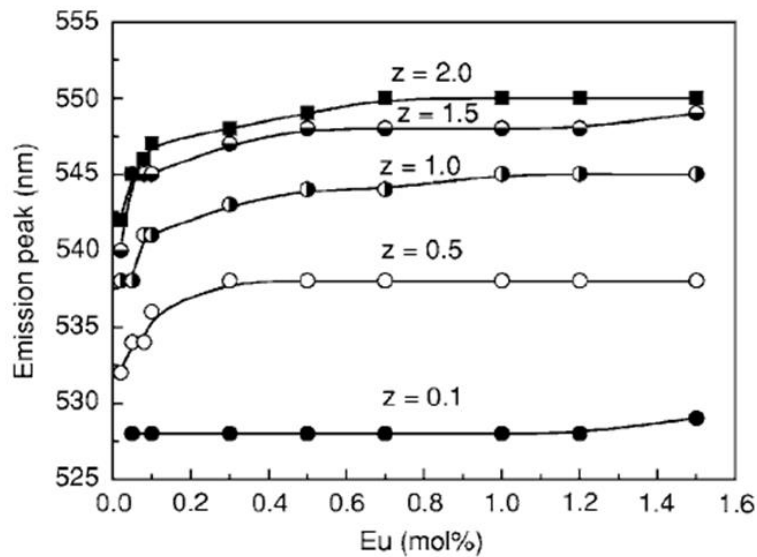


図 3-1-14 Eu 賦活  $\beta$ サイアロン ( $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ ) の発光ピーク波長の Eu 濃度および  $z$  値依存性

#### 【研究の目的】

このような経緯から、本章ではスペクトルを短波長化するために酸素濃度の低減をめざした。これについて 3.2.1 節で述べる。この結果  $z$  値の制御技術が向上できたため、次のステップとして  $z$  値の低い場合を中心に  $\beta$ サイアロンの発光特性を詳しく調べ、さまざまな謎を解明する。これについては 3.2.2 節で述べる。そして 3.2.3 節では、 $z$  値の低い  $\beta$ サイアロンを液晶バックライトに応用した結果を示す。

## 3.2. 実験方法

## 3.2.1. 試料の合成 [54]

## 【設計組成と焼成条件】

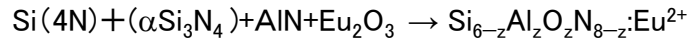
ここでは、実験に用いた試料とその合成方法を記す。従来のガス圧焼成では、出発原料に $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ を用いていたが、 $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉末は表面活性なため不純物酸素を含み、この混合比率が高いため合成した試料の酸素濃度を1 wt %未満で制御することが難しかった。[15] [19] そこで、本実験ではSiの原料として $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉末のかわりに高純度(4N)のSi粉末を用いる方法を検討した。

第1の実験としてSi粉末を原料に用いて1 wt %未満の酸素濃度が制御可能かどうかを調べるために表3-2-1に示す組成の試料s31~s40を試作した。この実験では $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ とSi粉末の混合比率を変えて酸素濃度の低減・制御を試みた。Al混合量は、 $z=0.24$ で一定となるように秤量しSi原料からの酸素混入の影響評価を単純化した。AlNの原料にも酸素は微量に含まれることや、Al濃度が変わることによる酸素のオートドーピングの影響を排除するためである。このように秤量した原料粉末は窒化ケイ素製の乳鉢および乳棒を用いて手動で混合後、六方晶窒化ホウ素製のるつぼに充填した。混合した原料粉末を前章2.2.1で説明したガス圧焼成炉を用いて図3-2-1のような2段階で焼成を行った。

No.	原料混合量 (g)				O濃度
	$\text{Si}_3\text{N}_4$	Si	AlN	$\text{Eu}_2\text{O}_3$	測定値(wt%)
s31	0	93.85	5.49	0.66	0.33
s32	0.175	93.679	5.486	0.66	0.35
s33	0.35	93.508	5.483	0.659	0.39
s34	0.7	93.167	5.475	0.658	0.35
s35	1.743	92.149	5.452	0.655	0.34
s36	3.462	90.472	5.414	0.651	0.46
s37	6.832	87.186	5.341	0.642	0.39
s38	16.407	77.846	5.131	0.617	0.40
s39	59.549	35.763	4.184	0.503	0.64
s40	96.213	0	3.38	0.406	0.74

表 3-2-1 第1の実験に用いた試料の原料混合量と酸素濃度測定値

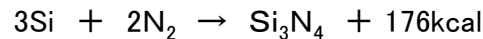
第1段階では、残留酸素の影響を低減するために真空中 ( $10^{-2}$  Pa) で  $800^{\circ}\text{C}$  まで加熱し、そこで高純度の窒素ガス (純度 99.999 %) を導入した。その後  $1300^{\circ}\text{C}$  まで  $500^{\circ}\text{C}/\text{時間}$  の速さで加熱、さらに  $1600^{\circ}\text{C}$  まで  $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$  の速さで徐熱した。その後、8時間、 $0.5\text{MPa}$  の窒素ガス圧下で保持した。この工程で Si 粉末は図中に示す反応により窒化される。この窒化反応は発熱反応であるため過加熱を防ぐように注意深く徐熱することが不可欠である。ここで一旦、室温に冷却後、試料を取り出し窒化ケイ素製乳鉢と乳棒を用いて細かく粉砕する。次に再度ガス圧焼成炉に導入し、第2段階の焼成を行った。焼成条件は従来と同じように  $1\text{MPa}$  の窒素ガス圧中において、 $2000^{\circ}\text{C}$  で8時間とした。



Step 1

RT  $\rightarrow$  ( $500^{\circ}\text{C}/\text{時}$ )  $\rightarrow 800^{\circ}\text{C}$  (減圧  $10^{-2}\text{Pa}$ )  
 $\rightarrow$  ( $500^{\circ}\text{C}/\text{時}$ )  $\rightarrow 1300^{\circ}\text{C}$  (窒素  $0.5\text{MPa}$ )  
 $\rightarrow$  ( $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ )  $\rightarrow 1600^{\circ}\text{C}$  (窒素  $0.5\text{MPa}$ )  
 $\rightarrow$  (8時間保持)  $\rightarrow$  冷却

直接窒化反応



取り出し 粉砕

Step 2

RT  $\rightarrow$  ( $500^{\circ}\text{C}/\text{時}$ )  $\rightarrow 2000^{\circ}\text{C}$  (窒素  $1\text{MPa}$ )  
 $\rightarrow$  (8時間保持)  $\rightarrow$  冷却

図 3-2-1 低酸素  $\beta$  サイアロンの焼成条件

次に第2の実験として表 3-2-2 に示す4種の試料 s41~s44 を作製した。これは、z 値を制御するために Al/Si 比を変えたものである。s41~s43 は、酸素濃度を低くするため Si 粉末のみを用い、同様に図 3-2-1 に示した2段階焼成を行った。s44 は従来組成のリファレンスとして作製したものであり、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  のみを Si の原料とし、第2段階の高温焼成のみを行った。

No.	原料混合量 (g)				Al濃度			O濃度
	$\text{Si}_3\text{N}_4$	Si	AlN	$\text{Eu}_2\text{O}_3$	z	設定値 (at%)	測定値 (at%)	測定値 (wt%)
s41	0	4.693	0.0275	0.066	0.025	0.17	0.18	0.20
s42	0	4.694	0.055	0.066	0.050	0.34	0.35	0.28
s43	0	4.693	0.0824	0.066	0.075	0.51	0.49	0.33
s44	4.811	0.000	0.169	0.020	0.240	1.70	-	-

表 3-2-2 第2の実験に用いた試料の原料混合量と Al・酸素濃度測定値

## 【結晶評価】

以上のように設計・作製した試料の不純物濃度、結晶構造および結晶形態の評価結果を述べる。まず、新規プロセスを用いた場合の酸素濃度の制御性を調べた。第1の実験の試料 s31~40 を酸素濃度測定装置 (TC-436:LECO 社製) で測定した結果を表 3-2-1 の右端に記した。また、図 3-2-2 には、原料組成  $\text{Si}_3\text{N}_4/(\text{Si}+\text{Si}_3\text{N}_4)$  に対する測定酸素濃度をプロットした。図のように  $\text{Si}_3\text{N}_4$  を減らすに従い酸素濃度は低下し、 $\text{Si}$  のみを用いた場合、酸素濃度を 0.33 wt% まで低下させることができた。即ち、高純度  $\text{Si}$  を原料として用いることにより  $\text{Si}_3\text{N}_4$  原料中の残留酸素の影響を低減することに成功したことになる。 $\text{Si}$  と  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の比率を変えることにより 1 wt% 未満の酸素濃度を概ね制御できることも分かった。

第2の実験においても、0.33 wt% 以下の低い酸素濃度が検出された。この試料 (s41~s43) では  $z$  値を制御するために  $\text{Al}$  の設定値も同時に制御している。 $\text{Al}$  濃度を ICP 測定で確認したところ、表 3-2-2 に示すようにほぼ設定どおりの値が検出された。 $z$  値の低い組成領域では、 $\text{Al}/\text{Si}$  比と  $\text{O}/\text{N}$  比の電荷バランスにより酸素濃度がさらに低くなっていると考えられる。この場合の酸素供給源は、 $\text{Si}$  以外の原料に含まれる酸素や焼成炉内の残留酸素が考えられる。これらの振る舞いは、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  原料中の酸化成分とは異なり、電荷バランスに従うオートドープの傾向が強いようである。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  原料中の酸化成分は、 $\text{Si}$  との結合が強いため結晶中に取り込まれてしまう傾向が強いと考えられる。

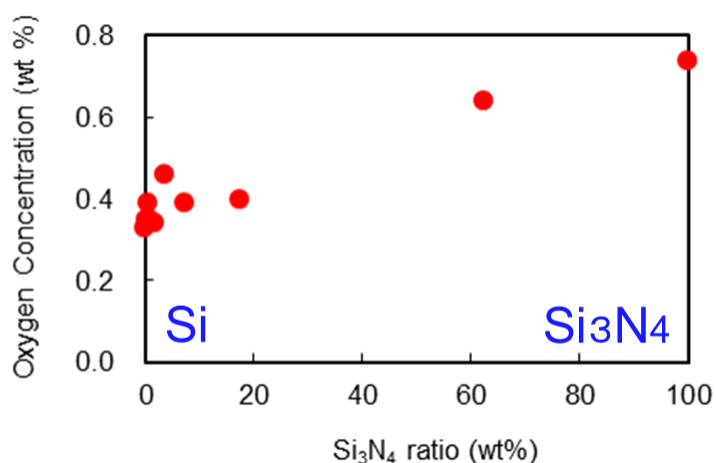


図 3-2-2  $\beta$  サイアロンに含まれる酸素濃度の  $\text{Si}$  原料比率依存性

次に X 線回折スペクトルを測定し、結晶相の評価を行った。測定精度を上げるために  $\text{CuK}\alpha_1$  線 ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) を用いた精密 X 線回折装置 (Smart Lab: (株) リガク製) を使用した。図 3-2-3(a)、(b) に試料 s41 の XRD パターンを示す。それぞれ図 3-2-1 に示した Step 1 と Step 2 の工程後の試料を測定した結果である。Step 1 終了の時点でも結晶相は  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  が主相となっている。 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  がわずかに観測されるが、Si の結晶相 ( $2\theta = 28.5^\circ$ ) は観測されていないため、この時点ではほぼ Si の窒化は完了しているとみなすことができる。Step 2 の完了後は  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  単相となっており、前述の測定とあわせて所望の  $\beta\text{-SiAlON}$  結晶が得られたと判断できる。

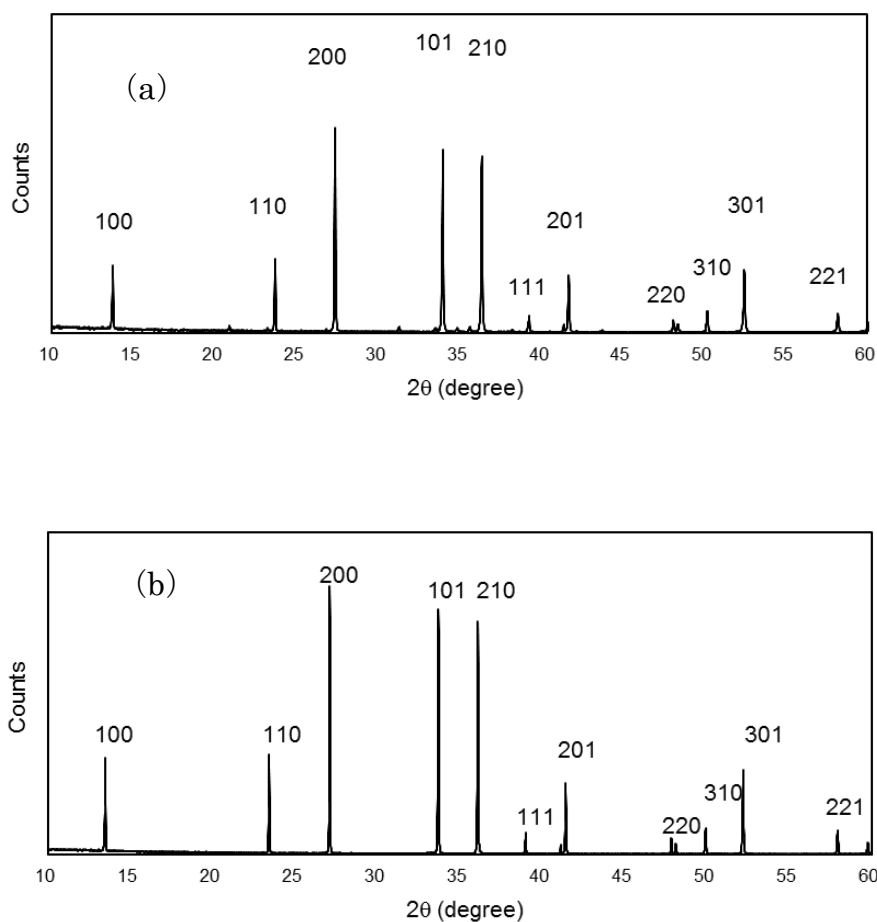


図 3-2-3 低酸素  $\beta$  サイアロン (試料 s41) の焼成 Step1 後(a)及び Step2 後(b)の X 線回折スペクトル

結晶形状を電子顕微鏡で観察した結果を図 3-2-4 に示す。(a)は原料に Si のみを用いた試料 s30、(b)は  $\text{Si}_3\text{N}_4$  のみを用いた試料 s40 の観察像である。いずれの場合も  $\beta$ -SiAlON 特有の柱状に伸びる結晶が観測されている。(a)は、酸素濃度が低いため結晶粒成長が起こりにくい恐れがあったが、同程度以上の結晶粒径が得られている。

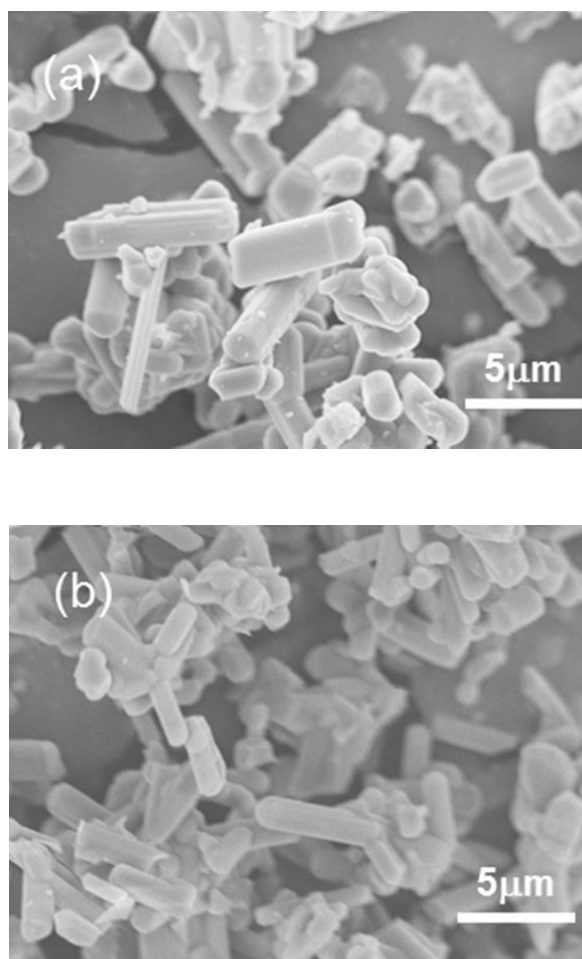


図 3-2-4  $\beta$ サイアロンの電子顕微鏡像  
(a) 原料に Si のみを用いた試料(s30) (b)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  のみを用いた試料(s40)

### 3.2.2. 測定方法

本章では、 $\beta$  サイアロン蛍光体の発光特性を調べるために、まず室温フォトルミネッセンス (PL) の酸素濃度および  $z$  値依存性を評価した。そこで従来にない発光特性が見いだされたため、その物理的原因を明らかにするために低温での PL 測定を行った。

室温での励起・発光スペクトル測定 (蛍光スペクトル測定) は、model F4500 ((株)日立製作所製) を用いた。また、低温 (6K) での励起・発光スペクトルは He クライオスタット (イワタニプランテック株式会社製) 内に試料を設置し蛍光測定装置 model Fluoro Max-3 ((株)堀場製作所製) を使用して測定した。励起光源には出力 150 W の Xe ランプを用いた。室温測定は、粉末を図 3-2-5 のような石英製の角セルにタッピング充填して測定した。一方、低温測定時の試料は、低温光学測定用の 2 液混合硬化樹脂 Stycast 1266A/B (Emerson & Cuming 社製) に蛍光体を分散した後、銅板に塗布し、クライオスタットに設置して測定した。(図 3-2-6) 低温測定においては、測定試料への熱伝導性と低温時の分散剤の透明性を十分配慮する必要がある。



図 3-2-5 蛍光測定用石英製各セル

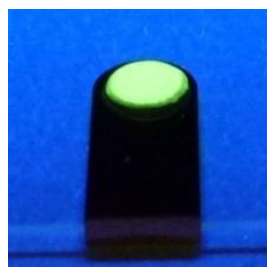


図 3-2-6 低温 PL 測定用試料

発光イオンの価数を直接検証するには、時間分解フォトルミネッセンスを測定し蛍光寿命を評価するのが有効である。これには浜松ホトニクス(株)製ピコ秒蛍光寿命測定装置 C4780 を用いた。試料はパルス幅 70 ピコ秒、中心波長 440 nm の GaInN 半導体レーザを用いて励起した。



### 3.3. 低酸素濃度 Eu 賦活 $\beta$ サイアロン蛍光体の発光特性

#### 3.3.1. 実験結果

##### 【室温測定】 [54]

本節では、測定実験の中心部分である発光特性の評価結果について述べる。最初に酸素濃度を低下させた場合の室温フォトルミネッセンスのスペクトル変化について調べた。図 3-3-1 に酸素濃度の違う試料 s31、s38 および s40 の発光スペクトルを示す。これらの試料における酸素濃度の測定値は 0.33、0.40 および 0.74 wt% であった。発光スペクトルが酸素濃度の低減により変化しているが、これは、単なる平行移動によるブルーシフトではなくスペクトル形状が変容している。スペクトルの右側、即ち低エネルギー側は削り取られるように低下しているのに対し、左側（高エネルギー側）の傾きの変化は少ない。従来から観測されていたスペクトルの非対称性が強調されながらスペクトル線幅が縮小している。このような非対称性の増大は、液晶ディスプレイのバックライトに用いたとき、望ましい効果を与える。スペクトルが短波長側に平行移動すると緑色の色純度は向上するが、同時に青色フィルターの透過領域での緑成分が増大するため青色の色純度低下をもたらす。しかし図 3-3-1 の場合、短波長側の変化がほとんどないため青色純度を低下させることがない。この効果については、3.4 節で白色 LED を試作して具体的に検証する。

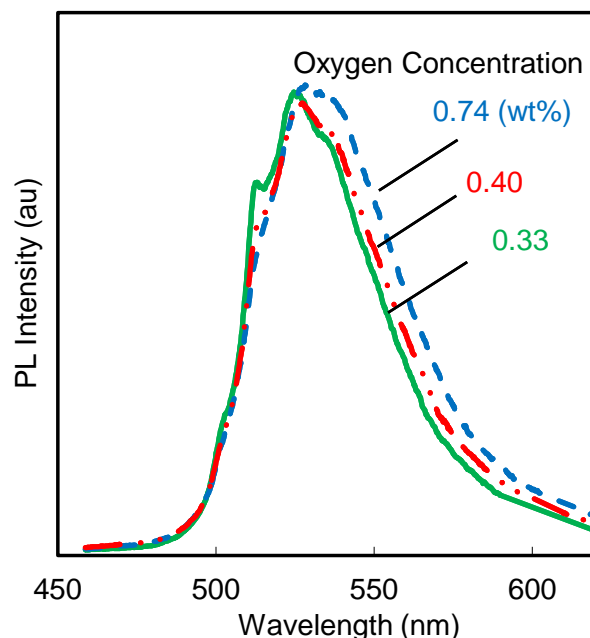


図 3-3-1 低酸素濃度  $\beta$  サイアロンの室温 PL 発光スペクトル

表 3-2-1 に示したすべての試料 (s31~s40) の室温 PL スペクトル線幅とピーク波長を酸素濃度に対してプロットしたものが図 3-3-2 である。半値全幅 (FWHM) は約 6 nm 減少し、ピーク波長は約 3 nm ブルーシフトした。一方、これらの試料の PL ピーク強度の酸素濃度依存性は、図 3-3-3 に示すようにほとんど見られなかった。スペクトル線幅が減少した分、積分強度は減少しているが、酸素濃度の低減が大幅な結晶品質の低下を引き起こしてはいないと考えられる。

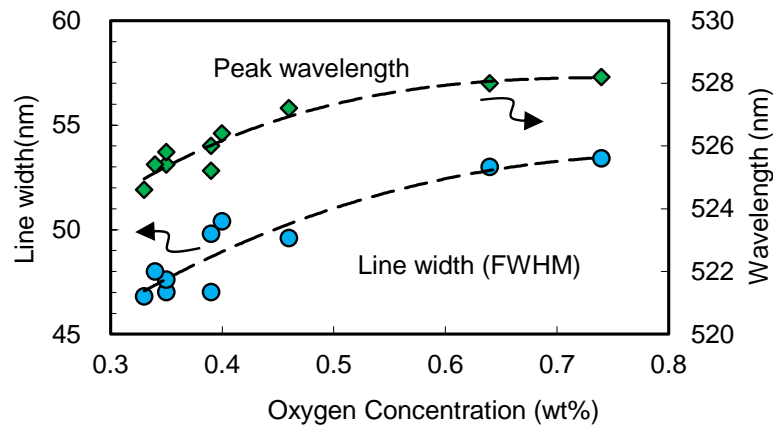


図 3-3-2  $\beta$  サイアロンの PL スペクトル線幅とピーク波長の酸素濃度依存性

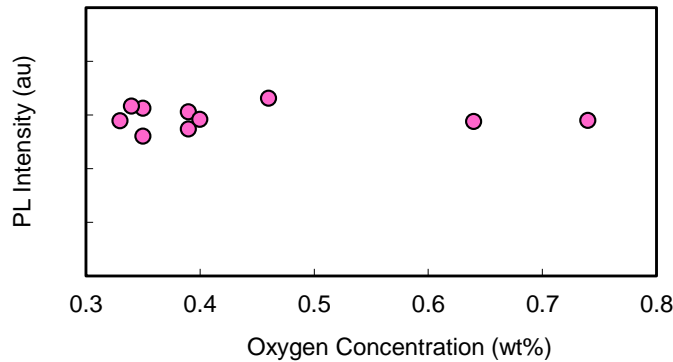


図 3-3-3  $\beta$  サイアロンの PL ピーク強度の酸素濃度依存性

このようなスペクトルの変化が液晶ディスプレイの色再現域にどの程度影響するかは、色度座標  $x$ ,  $y$  を調べればよい。図 3-3-4 に、図 3-3-1 に示した 3 種のスペクトルの色度座標をプロットした。図中の三角形は国際電気標準会議 (IEC) が定めた実用的な色空間である sRGB 領域を示す。 $\beta$  サイアロンの色度は、酸素濃度が高い場合でもこの領域の外側に位置するが、酸素濃度

を減少することにより色度座標は左上に移動し、緑色純度が有意に改善していることがわかる。以上をまとめると、Si 粉末を原料とし直接窒化反応を採用することにより、従来は不可能であった酸素濃度 1 wt%以下の  $\beta$  サイアロンを作製できた。また、これによりスペクトル短波長、狭線幅化が可能であることも確認できた。

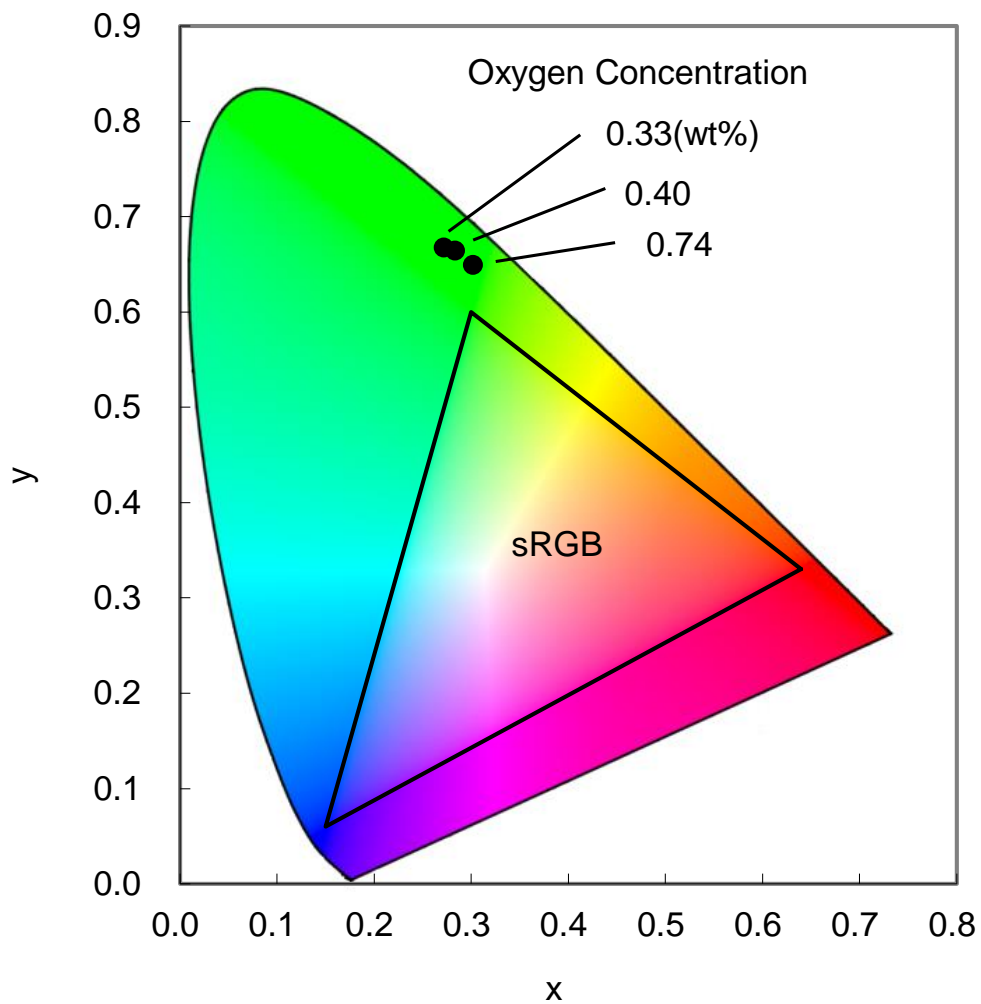


図 3-3-4 低酸素濃度  $\beta$  サイアロンの発光スペクトル色度座標

ここまでの実験では酸素濃度低減の効果をより単純に調べるために Si/Al 比率は一定としたが、次に表 3-2-2 に示すように  $z$  値を 0.025~0.24 間に変えた試料を Si/Al 比率も変化させて作製した。この試料の室温での PL 励起・発光スペクトルを図 3-3-5 に示す。この場合も  $z$  値の減少に伴い図 3-3-1 に類似した発光スペクトルの短波長化・狭線幅化が確認できた。スペクトルの非対称性も増大するが、ここで興味深いのは  $z=0.025$  の試料において短波長側に明確なサブピークが観測されていることである。この試料では  $\lambda \sim 530$  nm にも明確なスペクトルの肩がみられ、縦点線で示したようなサブピークの集合のように見ることができる。さらに、 $z$  値の大きい他の試料でもほぼ同じ波長にスペクトルの肩が表れていることがわかる。このように考えると、 $z$  値減少に伴う発光スペクトルの短波長化は、これらのサブピークの強度比の変化によって引き起こされているように見える。

一方、励起スペクトルにおいても興味深い現象が観測されている。即ち、励起帯低エネルギー側、400~510 nm の波長領域で青色の楕円で囲んだ微細なスペクトル構造が現れている。この傾向は  $z$  値が小さくなるに伴い顕著になっているが、このようなスペクトル構造が観測されるのは酸窒化物や酸化物などの 5d-4f 許容遷移を用いる蛍光体では極めて稀である。

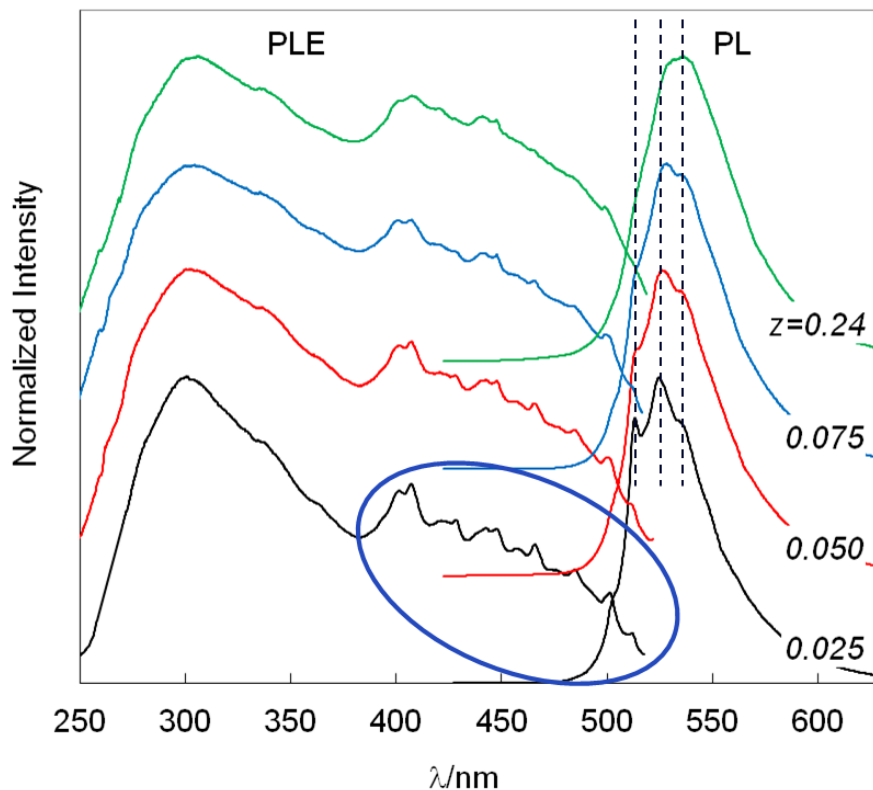


図 3-3-5 低  $z$  値  $\beta$  サイアロンの室温励起・発光スペクトル

この発光が 2 価 Eu の 5d-4f 準位間の許容遷移によるものかどうかを確認するためには PL 発光寿命を評価するのが有効である。z 値の異なる試料 s42 ( $z=0.050$ ) と s44 ( $z=0.24$ ) について測定した結果を図 3-3-6 に示す。この曲線は図中横軸の  $T=0$  s において短パルスで励起した直後の PL 発光の減衰を対数軸でプロットしたものである。励起光は、波長 440 nm、パルス幅 70 ps の GaInN 半導体レーザを用いた。励起後、発光はほぼ対数的に減衰し、この時の時定数 (= 蛍光寿命) は約  $1\mu\text{s}$  であった。この値は z 値の違いによらず一定であった。一般に 2 価 Eu は d 軌道と f 軌道間のパリティ許容遷移であるが、励起準位にはスピン 6 重項と 8 重項があり、基底準位は 8 重項であるためスピン禁制の性格が混ざり、5d-4f 遷移としては比較的長い  $\sim 1\mu\text{s}$  となることが知られている。これに対し 3 価 Eu などの f-f 準位間の遷移の場合、パリティ禁制則により遷移確率が低くなるため、蛍光寿命はミリ秒オーダーのさらに長い値となる。得られた蛍光寿命の値から判断して、測定した両試料の発光は何れも 2 価 Eu の遷移によるものであり、3 価 Eu 等による f-f 遷移が現れている可能性は低い。z 値が小さい試料ではスペクトルの微細構造が顕著となっているが、発光の遷移過程は 2 価 Eu の許容遷移が支配的であると考えられる。

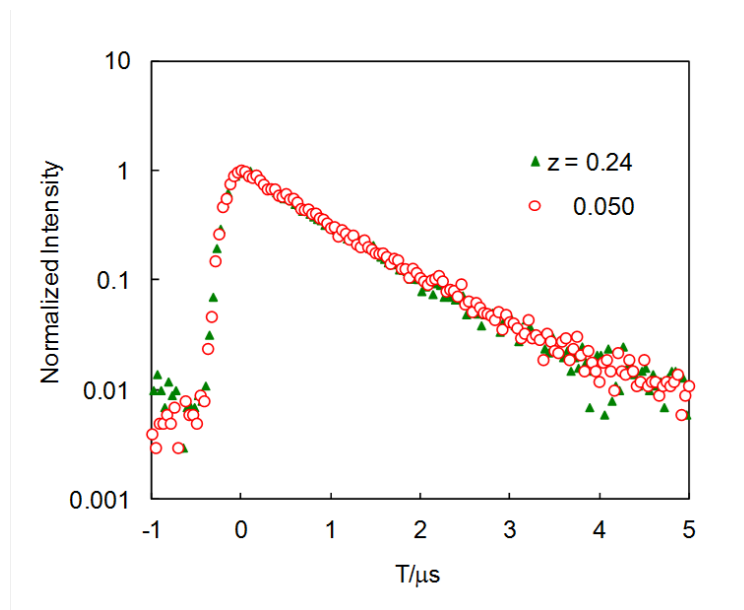


図 3-3-6  $\beta$  サイアロンの PL 減衰曲線

## 【低温測定】 [55]

図 3-3-5 で観測されたスペクトル微細構造の起源を検討するため、低温 PL 測定を行った。図 3-3-7 は、 $z = 0.025$  の試料(s41)を絶対温度 6K で測定した励起 (PLE)・発光 (PL) スペクトルである。このような極低温で測定することにより、熱振動の影響を抑制し微細なスペクトル構造をより明確に観測することができる。

励起スペクトル (PLE) の長波長側では、同程度の強度を持つ連続的な輝線ピークが多数観測されている。この間隔は一定ではなく一見規則性が見いだせない。また、強いピークは何本かの輝線に分裂しているものもある。さらに強いピークの間にはやや緩やかなサブピークが見られる。これに対して 380 nm 以下の短波長側ではこのような輝線の微細構造は全く存在しない。

一方、発光スペクトル (PL) では  $\lambda = 510$  nm において、励起スペクトルで観測されたものと同等の強い輝線ピークがひとつだけ観測されており、その長波長側にはこれよりなだらかな複数のサブピークが続いている。

ここで観測されたような細い輝線スペクトルは f-f 準位間の禁制遷移ではよく観測されるが、5d-4f 準位間の許容遷移では非常に稀である。特に可視発光が得られる実用蛍光体ではほとんど例がなく、興味深い測定結果である。このスペクトルの特徴は  $\beta$  サイアロン特有の発光スペクトルの原因を解明する鍵となる可能性があるため、次節でこれを議論する。

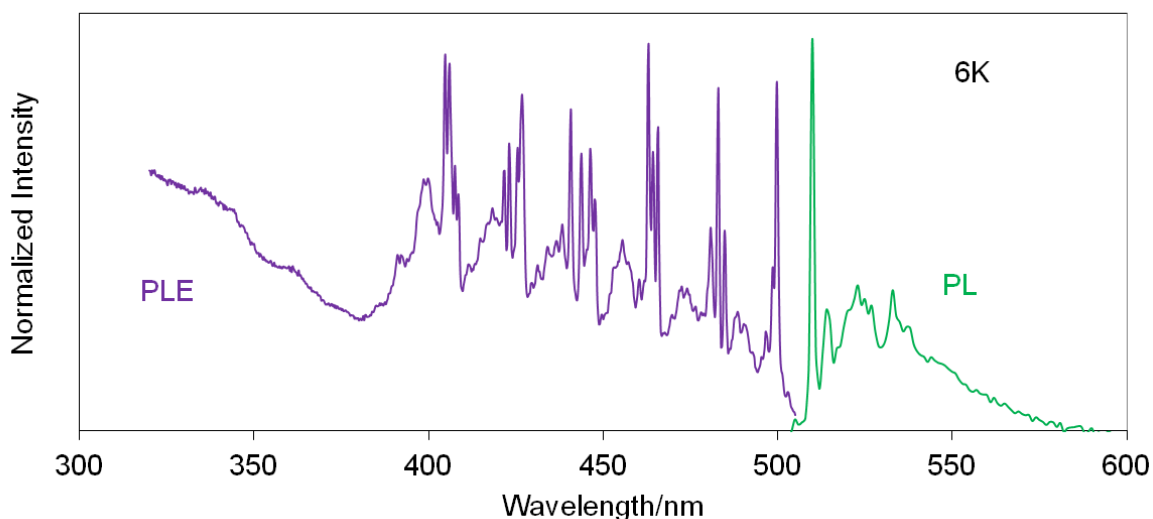


図 3-3-7  $\beta$  サイアロン ( $z = 0.025$ ) の低温 (6K) 励起・発光スペクトル

3.3.2. 考察

ここまで述べてきた β サイアロン蛍光体の発光特性の特徴は以下の 5 点である。

- 1) 他の 2 価 Eu 賦活蛍光体に比べて、発光スペクトルの半値幅が狭い。
- 2) 発光スペクトルの非対称性が大きい。
- 3) 励起・発光スペクトルに微細構造が現れる。
- 4) z 値を小さくすることにより、発光スペクトルは短波長、狭線幅化する。
- 5) z 値を小さくするとスペクトルの微細構造が顕著になる。

これらの物理的原因を解明するために、本節では 3) 微細構造の起源について考察することから始める。

まず、2 価 Eu イオンのエネルギー構造をもう一度見直してみよう。図 3-3-8 は第 1 章でも言及した Dieke ダイアグラムの低エネルギー部分を抜粋したものである。[32] これは、3 価のランタン系希土類塩化物の 4f エネルギー準位を表している。2 価の Eu の基底状態は 4f 電子の数が 7 であるので、表中の 3 価 Gd と同様の構造を持つ。この状態は  $^8S_{7/2}$  という項記号で表される。これは、スピン多重度が  $8 (= 2S + 1, S = 1/2 \times 7)$  全軌道角運動量  $L = 0$ 、全角運動量  $J = L + S = 7/2$  であることを示している。(ただし、図中 Gd の  $J$  は省略されている。) 7 つの電子のエネルギーは縮退しており、ひとつのエネルギー準位のみのもっとも単純な構造となっている。これに対し励起状態の 4f 電子は、電子がひとつ 5d 準位に移っているため 6 となり、エネルギー構造は 3 価 Eu と同様になると考えられる。したがって最も低い状態近傍は、図中の楕円で囲んだ部分の構造を持つこととなる。この状態の項記号は、 $^7F_0 \sim ^7F_6$  で表される。最低項の  $^7F_0$  は、スピン多重度  $7 (= 2S + 1, S = 1/2 \times 6)$ 、全軌道角運動量  $L = 3$ 、全角運動量  $J = L - S = 0$  であることを示している。 $J$  の式の符号が - であるのは、スピン - 軌道相互作用により軌道角運動量とスピンの向きが逆になったときが最も安定となるからである。これに対して、最高エネルギー項  $^7F_6$  は軌道角運動量とスピンの向きが同じ場合であり、 $J = L + S = 6$  となる。

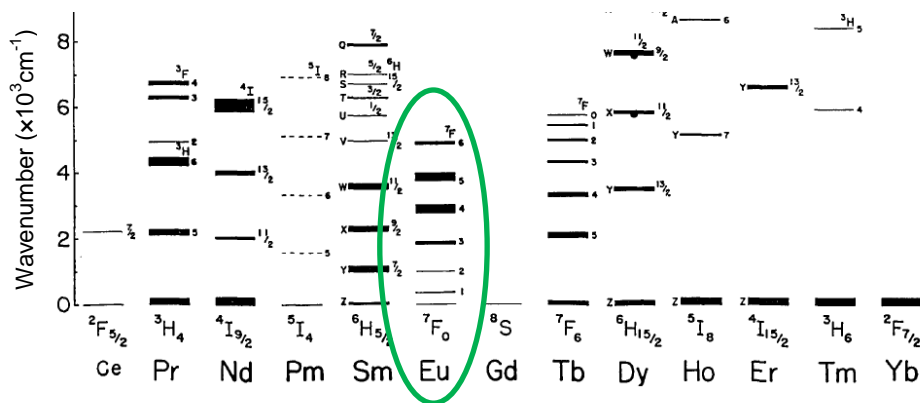


図 3-3-8 3 価希土類の 4f エネルギー構造 [32]

## 【励起スペクトル】

以下、上述の2種のエネルギー構造を考慮しながら、測定した $\beta$ サイアロンのPLスペクトルを解析した。図3-3-9は図3-3-7にも示した $z=0.025$ の試料(s41)の励起スペクトルをエネルギー単位である波数でプロットしたものである。このようにするとDiekeダイアグラムのエネルギー間隔と直接に比較することができる。また、この図には通常の励起・発光スペクトルで用いる発光ピーク波長510 nmで観測したスペクトル(上側)に加え発光のサブピーク523 nmでモニターしたスペクトルも下側にプロットした。両者のスペクトル形状には概ね違いは見られないが、523 nmで観測した場合、510 nmにも細い輝線が観測されている。

そこで、510 nmのピークエネルギーを最低項にあわせて、図3-3-8の励起状態のエネルギー間隔 ${}^7F_0$ 、 ${}^7F_1$ 、 $\sim$  ${}^7F_6$ を図中の青色縦棒でプロットしたところ、測定された強い輝線スペクトルの中心位置とよく一致した。これより、 $\beta$ サイアロンの励起スペクトルの低エネルギー側には、 $4f^65d$ 励起状態のf軌道のエネルギー構造が現れていると考えられる。細い輝線はさらに複数に分裂しているが、これはf準位の結晶場によるシュタルク分裂と推定できる。f準位は結晶場の影響を受けにくい、 $100\text{ cm}^{-1}$ オーダーの分裂を起こすのは一般的である。

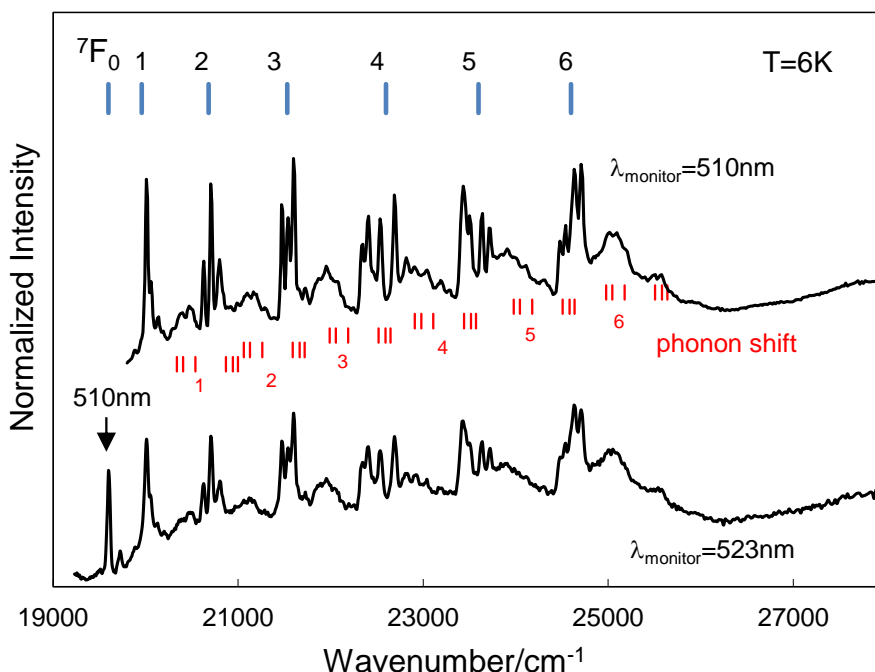


図 3-3-9  $\beta$ サイアロン( $z=0.025$ )の低温(6K)励起スペクトル

上記のような微細構造が観測されるのは、非常に珍しく、特に酸窒化物や酸化物など白色LED用実用蛍光体では稀である。しかし、紫外域や青色の短波長で発光する固体結晶中の希土類に関する過去の報告を見直してみると、2価Euに関して類似の現象がいくつか報告されている。そこで次にこれらの研究を参照して検討を進めた。 [56 - 62]



この例として Ryan らによって報告された硫酸塩結晶中の 2 価 Eu の PL 特性があげられる。[57] 図 3-3-10 は、 $\text{BaMg}(\text{SO}_4)_2$  中の 2 価 Eu 発光の励起スペクトルである。測定温度は 1.8K の極低温である。この報告では 290~330nm の波長域の 5d-4f 遷移において励起スペクトルの低エネルギー部分に  ${}^7F_0$ 、 $\sim {}^7F_6$  のエネルギー構造が観測されている。エネルギー値のフィッティングは完全とは言えないが、著者は f 電子と d 電子の相互作用によるエネルギーシフトが原因であると説明している。このようなスペクトルが現れるエネルギーモデルを Ryan らの示した図 3-3-11 を用いて説明する。この材料のように Eu と配位子間の結合がイオン性の場合、図中 c で示される 5d 準位の結晶場分裂は小さく、5d レベルの下端は図中 b で示される  $4f^6$  のエネルギーと同程度の値となる。これによって励起スペクトルの低エネルギーの部分に 4f 準位の微細構造が現れたと考えられる。この試料の場合、 $4f^6 5d$  準位のエネルギーが高く、 $4f^7$  の励起  $LS$  項  ${}^6P_{7/2}$  より少し上にあるため、室温における発光スペクトルでは 4f-4f 遷移が主要となっているが、低温での励起スペクトルにおいては 4f-4f 遷移より遷移確率の高い 5d-4f 遷移のエネルギー構造が現れていると考えられる。

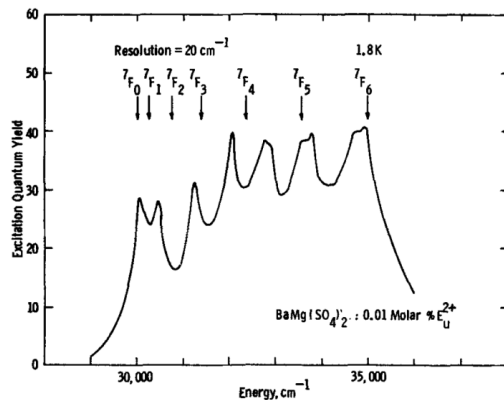


図 3-3-10  $\text{BaMg}(\text{SO}_4)_2$  中 2 価 Eu の励起スペクトル [57]

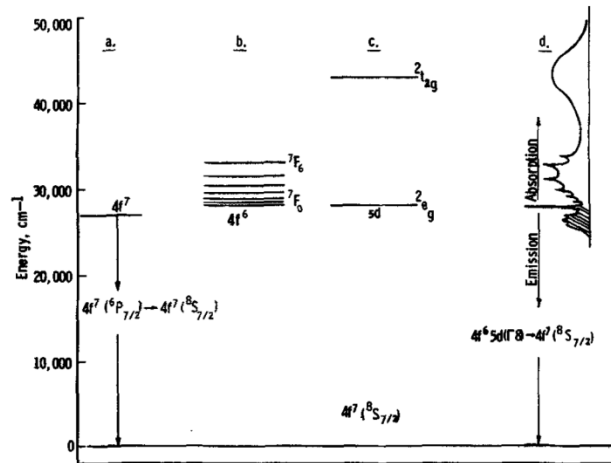


図 3-3-11 2 価 Eu のエネルギーモデル [57]

一般に、 $4f^65d$ の状態は、図 1-1-6 の軌道の空間分布にも示されるように  $4f$  軌道と  $5d$  軌道の混合があるため両者を独立した軌道として考えることはできない。しかし、 $\text{BaMg}(\text{SO}_4)_2$  中の  $\text{Eu}$  は  $\text{Ba}$  位置に置換しており、イオン結晶としては共有結合性が強く、 $5d$  軌道電子が配位イオン側に引き付けられるため  $5d$  軌道と  $4f$  軌道の混合が小さい。このため、 $4f$  軌道の  ${}^7F_J$  構造が  $5d$  軌道の影響を受けずに観測されていると考えられる。

これに対して、この報告では、 $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$  中の  $\text{Eu}$  イオンの発光についても論じられている。この場合は  $\text{BaMg}(\text{SO}_4)_2$  に比べ  $\text{Eu}$  の共有結合性が低く、 $4f$  軌道と  $5d$  軌道の混合が大きいため両者の相互作用が強くなる。したがって  $4f^65d$  励起準位は、より複雑なエネルギー分裂を起こすことが実験結果と理論的考察より示されている。このような場合は、 ${}^7F_J$  構造は観測されないと考えられる。

$5d$  励起準位の中に  $4f$  エネルギー構造が現れる測定例はその後いくつか報告されている。Lizzo らは、 $\text{MgF}_2$  中の 2 価  $\text{Eu}$  に関して研究し、図 3-3-12 のような結果を報告している。[56] この図は、発光波長  $440 \text{ nm}$  で測定した励起スペクトルの低エネルギー側（長波長側）にあらわれた微細構造を示している。この場合、前述の例より励起帯のエネルギーが低いため、 $4f^7$  の励起  $LS$  項  ${}^6P_{7/2}$  の影響は現れていない。図中の長波長（低エネルギー）端  $423.8 \text{ nm}$  のところに現れている線幅の細い輝線が  ${}^7F_0$  と推定されており、それより短波長（高エネルギー）側に  ${}^7F_1$ 、 ${}^7F_2$  のピークも観測されている。このうち  ${}^7F_2$  のピークは a、b の 2 本に分裂している。これは、結晶場によるシュタルク分裂と考えられる。この例ではさらに  ${}^7F_J$  のピークの中に多数のサブピーク ( $\nu_n$ ) が現れており、これは母体結晶の格子振動によるフォノン吸収と説明されている。このような格子振動の影響は、本研究のデータにも表れている。

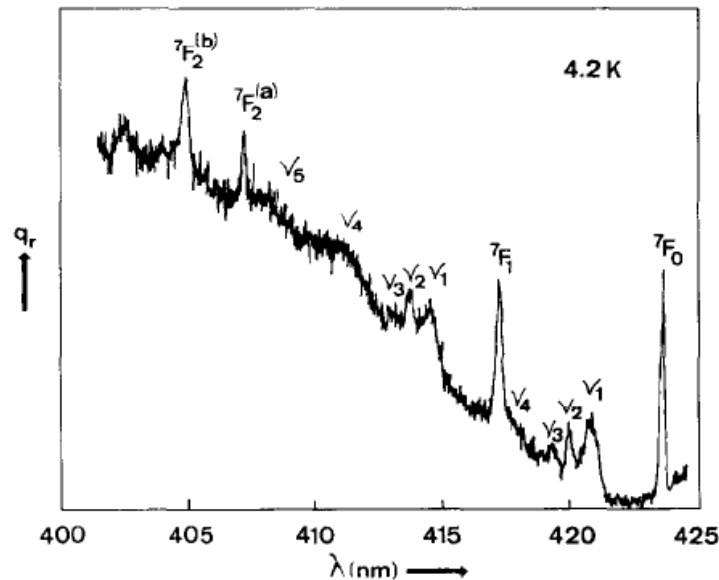


図 3-3-12  $\text{MgF}_2$  中 2 価  $\text{Eu}$  の低温 ( $4.2 \text{ K}$ ) における励起スペクトル。発光波長  $440 \text{ nm}$  で観測。[56]

さらに、図 3-3-13 および図 3-3-14 には、Meijerink らによって報告されたハロほう酸塩、 $\text{BaB}_5\text{O}_9\text{Br}$  と  $\text{BaB}_5\text{O}_9\text{Cl}$  の 4.2 K における励起・発光スペクトルを示す。[58] この例でも励起スペクトルの低エネルギー端に  ${}^7\text{F}_J$  のスペクトル構造が観測されている。この例では励起スペクトルを複数の発光波長で観測している。前者では 410 nm と 450 nm、後者では 395 nm と 435 nm である。それぞれの試料において観測波長を変えると励起スペクトルが変わり  ${}^7\text{F}_J$  のエネルギー位置もシフトしていることに注目する必要がある。これは、発光波長によって励起過程が違うことを示唆している。また、ふたつの試料で Br と Cl が入れ替わることにより  ${}^7\text{F}_J$  のエネルギー位置がシフトしていることにも注目しなければならない。これは Eu イオンの配位環境がわずかに変わることにより 4f 準位がシフトしていることを意味する。このような現象も、本研究のデータと対応させて後節で議論する。

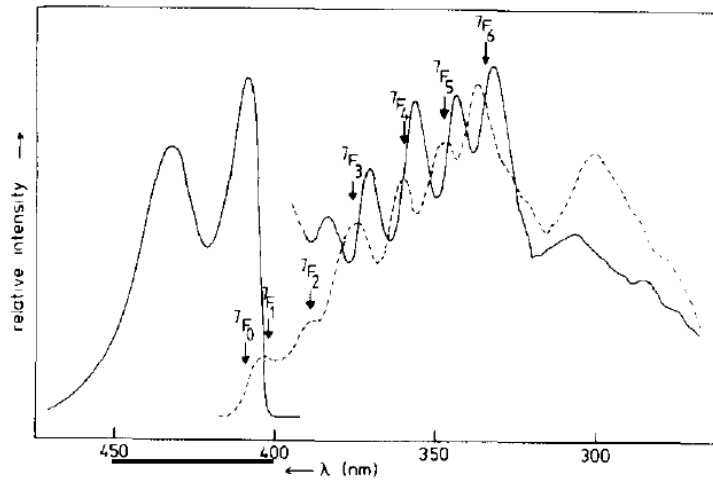


図 3-3-13  $\text{BaB}_5\text{O}_9\text{Br}$  中 Eu の低温 (4.2K) における励起・発光スペクトル。発光スペクトルは 330nm で励起。励起スペクトルの実線と破線はそれぞれ発光波長 410nm と 450nm で観測。 [58]

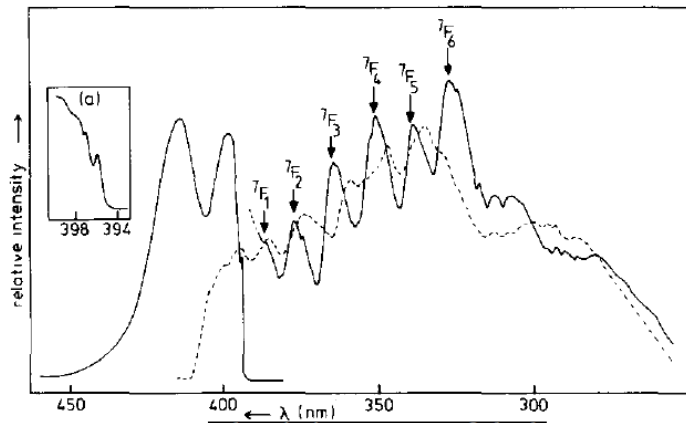


図 3-3-14  $\text{BaB}_5\text{O}_9\text{Cl}$  中 Eu の低温 (4.2K) における励起・発光スペクトル。発光スペクトルは 330nm で励起。励起スペクトルの実線と破線はそれぞれ発光波長 395nm と 435nm で観測。 [58]

図 3-3-15 は、同じく Meijerink らによって報告されたハロリン酸塩、 $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$  中の 2 価 Eu の励起スペクトルである。この例では、発光波長 460 nm で観測した時 447 nm を先頭に  ${}^7\text{F}_J$  構造が観測されている。 [59]

以上のようにこのような  ${}^7\text{F}_J$  スペクトル構造は 300 nm 付近の紫外領域から 450 nm の青色まで幅広い波長域で報告されていることがわかった。

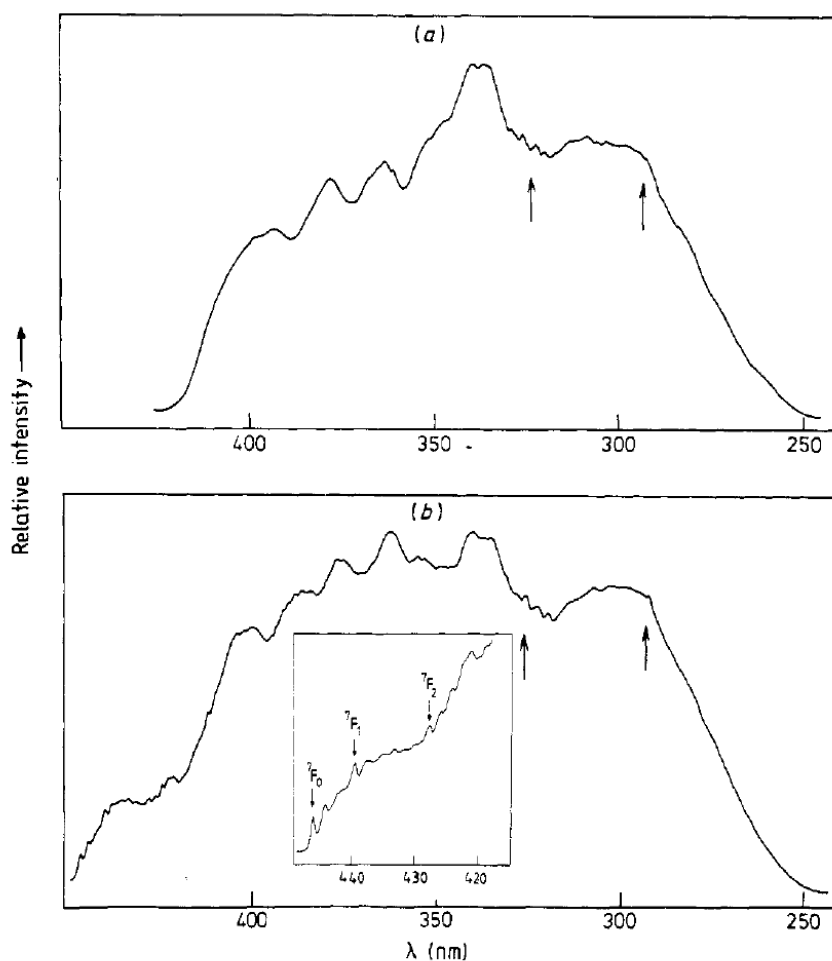


図 3-3-15  $\text{CaPO}_4\text{Cl}$  中 Eu の低温 (4.2K) における励起スペクトル。(a)および (b)はそれぞれ発光波長 430nm と 460nm で観測。(b)には  $4f^7 \rightarrow 4f^6 ({}^7\text{F}_{0,1,2})5d$  の遷移が観測されている。 [59]

以上のような報告との類似性から、 $\beta$  サイアロン蛍光体の励起スペクトルに現れる輝線スペクトルも  $4f$  軌道の  ${}^7\text{F}_J$  エネルギー構造に対応している可能性がある。しかし、従来のようなイオン結晶中でのみ報告されてきた現象が、共有結合性が強いといわれているサイアロン蛍光体で観測されたことは特筆できる。 $\beta$  サイアロン結晶中のどのような位置に 2 価 Eu が配位しているか

が不明であるので、本研究の結果を基に Eu の配位環境を推測する。 $\alpha$  サイアロンのように Ca の占有位置に Eu が置換しているのではなく、図 3-1-5 のように結晶構造の格子間位置を占有し、その周辺で Si $\rightarrow$ Al、N $\rightarrow$ O の置換が起こり、その電荷バランスの中で Eu がイオン結合的に配位していると考えれば、このようなイオン結晶に類似した現象を説明できるのではないか。酸化物や硫化物などの共有結合性の強い結晶中では、5d 電子は配位子に引き付けられているため、内殻にある 4f 電子との混合はほとんどないと考えられる。しかし、結晶場分裂によって 5d 準位の低エネルギーシフトが起こり、励起・発光スペクトルが長波長化する。このため、5d 準位の発光域に埋もれて 4f 構造は観測されにくい。しかし、上述の報告例のような、イオン性と共有結合性が中間的な場合には、5d 準位と 4f 軌道の  ${}^7F_1$  エネルギー構造が同時に観測される状況になっていると考えられる。

## 【格子フォノン】

極低温で測定した $\beta$ サイアロンの励起スペクトルにおける強く細い輝線の起源が $4f^65d$ 励起状態の ${}^7F_J$ 構造に起因すると結論されたので、次に図3-3-9の輝線の周辺に観測された比較的なだらかなスペクトル構造についても考察を進める。この時、図3-3-12に示した $MgF_2$ のスペクトルを参考にする。Lizzoらに従い、母体結晶の格子フォノンの影響を調べた。[56]  $\beta$ サイアロンと同じ結晶構造をもつ $\beta$ - $Si_3N_4$ のフォノンに関してはWadaらの研究がある。[63] 図3-3-16は、 $\beta$ - $Si_3N_4$ の室温における赤外吸収スペクトルである。ここでは、波数 $380\sim 1040\text{cm}^{-1}$ の間に6つの吸収が観測されている。それぞれのエネルギー値を図3-3-18の左側に示す。この吸収エネルギーを図3-3-9の青縦線で示した輝線ピークエネルギーを基準として図中に赤縦線で示した。これが、各 ${}^7F_J$ からのフォノンシフトである。まず簡単のため、最も高エネルギーの ${}^7F_6$ について観察すると輝線ピークよりさらに高エネルギー側に位置するなだらかなスペクトル構造とよく一致している。このほかの $J$ に対するプロットは互いの準位の重畳やシュタルク分裂の影響で単純ではないが、全体のスペクトルを支障なく説明することができる。

以上の結果よりこの試料の励起スペクトルの微細構造は、7つの ${}^7F_J$ の主ピークとそのシュタルク分裂および格子フォノンシフトから構成されていることがわかった。ここで格子フォノンのカップリングが明確に表れていることは、2価Euが結晶粒界などではなく $\beta$ サイアロンの結晶内に固溶している証拠となる。これまで顕微観察などで報告されていた事象であるが、発光しているイオンそのものの特性からこれを確認できたことは重要である。

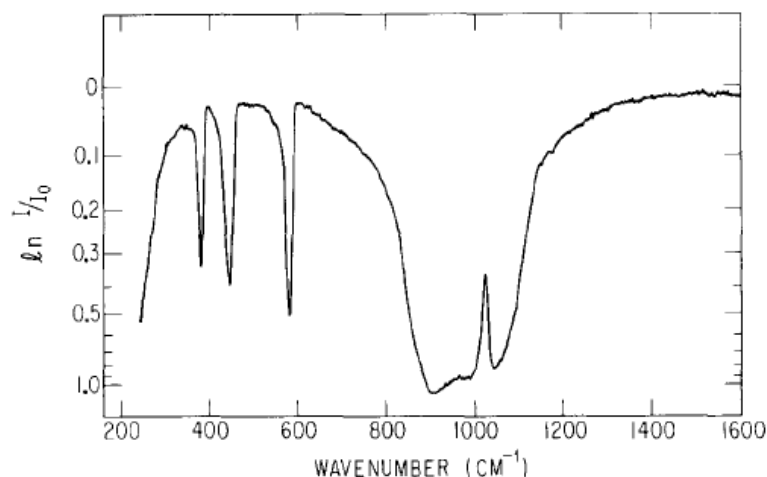


図3-3-16  $\beta$ - $Si_3N_4$ の赤外吸収スペクトル [63]

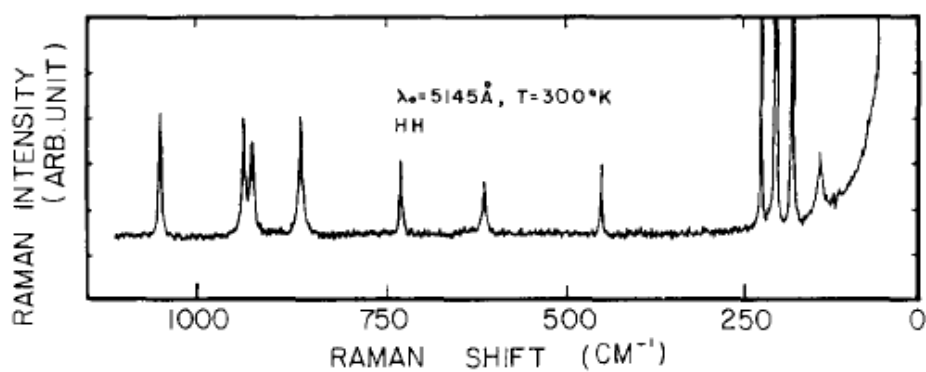


図 3-3-17  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  のラマンスペクトル [63]

Infrared absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )	Raman shift ( $\text{cm}^{-1}$ )
	144
	186
	210
380	229
447	
	451
580	
	619
	732
	865
910	
	928
	939
985	
1040	
	1047

図 3-3-18  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  の赤外吸収とラマンシフトエネルギー [63]

## 【発光スペクトル】

図 3-3-19 は、じょうき上述と同じ  $z=0.025$  の試料 s41 を 6 K で測定した発光スペクトル (図 3-3-7) の横軸を波数で表示したものである。510 nm に強い輝線が現れているが、これは図 3-3-9 の最低励起ピークと一致している。したがってこれは、ストークスシフトのないゼロフォノン遷移と考えられる。このピークの低エネルギー側には 523 nm や 532 nm 等にサブピークを含む複数のピークからなる微細構造が観測されている。これについても励起スペクトルと同様に  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  の格子フォノンシフトを図中にプロットした。Wada らは、図 3-3-17 に示すラマンスペクトルのデータも報告しており、図 3-3-18 右側に記載された 11 のピークエネルギーが観測されている。これらのエネルギーを主ピーク (波長 510 nm) を起点として縦棒で示した。赤縦棒が赤外吸収、黒縦棒がラマンシフトのエネルギーである。これらのフォノンシフトエネルギーは測定した発光スペクトルの低エネルギー側のプロファイルとよく一致している。510 nm 近傍の急峻なサブピークは、186、210、229  $\text{cm}^{-1}$  の強いラマン線が現れていると考えられる。

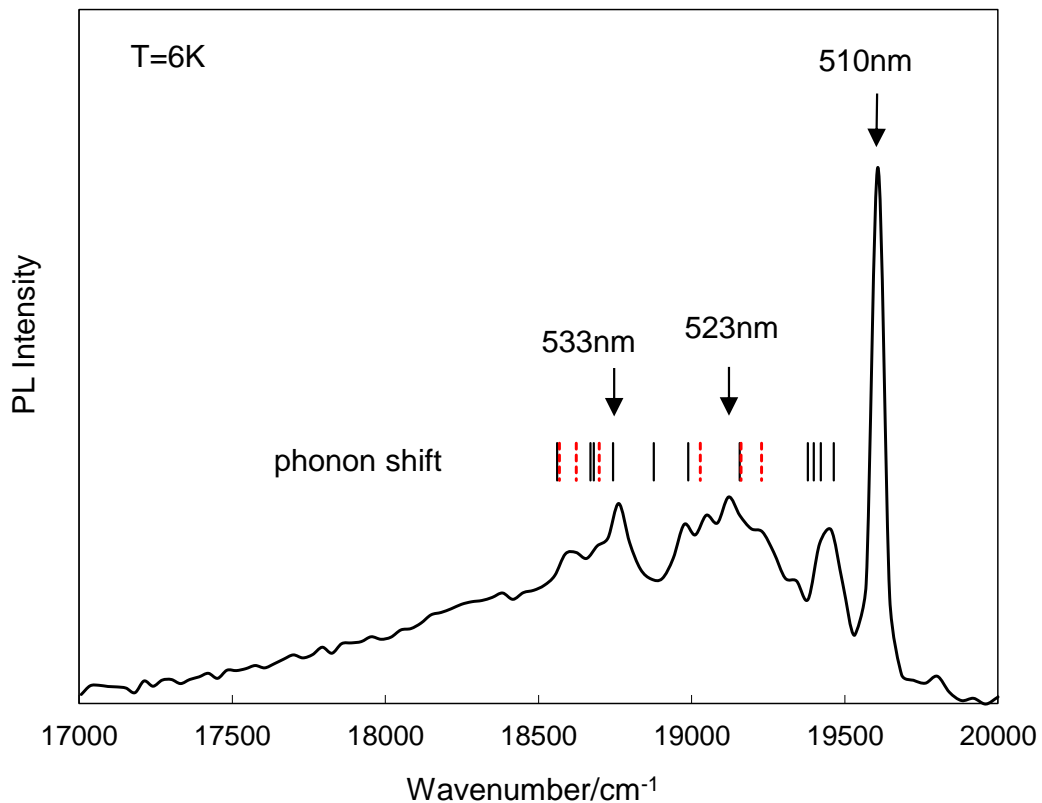


図 3-3-19  $\beta$  サイアロン ( $z=0.025$ ) の低温 (6K) 発光スペクトル



このような発光遷移を前述の励起スペクトルの結果と合わせて模式的に表したものが図 3-3-20 である。 $4f^65d$  状態に励起された電子は、励起帯の中を最低エネルギーの  $7F_0$  まで緩和し、そこから基底状態の  $8S_{7/2}$  にゼロフォノン遷移して強い輝線を発する。同時に、エネルギーの一部が格子フォノンに吸収される、またはラマン遷移することにより発光スペクトルの低エネルギー側にフォノンレプリカが現れているのであろう。このような形状は室温の発光特性にも反映されている。これが  $\beta$  サイアロンの発光スペクトルが狭線幅で非対称であることの直接の原因であると考えられる。

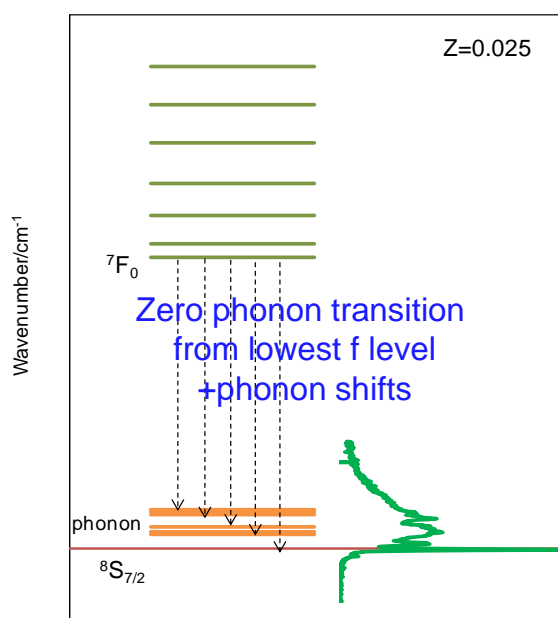


図 3-3-20 低酸素  $\beta$  サイアロン(z= 0.025)発光遷移の模式図

#### 【発光の z 値依存性】

$\beta$  サイアロンの発光スペクトルの特徴や  $5d-4f$  型発光では珍しいスペクトルの微細構造についてその傾向が顕著に表れる z 値の低い試料を用いて検討し、それらの原因を明らかにすることができた。そこで  $\beta$  サイアロンの発光特性の z 値依存性について調べた。z 値の減少に伴う、発光スペクトルの短波長化は、応用上重要であることは 3.1 節で述べた。一般に  $5d-4f$  型の励起・発光スペクトルの組成依存性は第 2 章で述べた JEM 蛍光体のように発光イオンの配位元素との距離で説明されることが多い。配位距離については、X 線回折測定を用いて格子定数を調べることにより知ることができる。

図 3-3-21 は、酸素濃度の違う試料 s31、s36、s40 の X 線回折曲線の拡大図を示す。酸素濃度の測定値はそれぞれ 0.33、0.46、0.74 wt% である。酸素濃度が減少するに従い回折ピークは高角側にシフトするが、これは格子定数が減少していることを表している。一般にこの場合、発光イオンの周辺の結晶場は強まるためスペクトルの長波長化が観測される。しかし、 $\beta$  サイアロンの場合、逆に酸素濃度が低い試料で短波長化している (図 3-3-1)。これより、 $\beta$  サイアロンの短波長化は  $d$  準位の結晶場分裂の変化で説明することはできない。

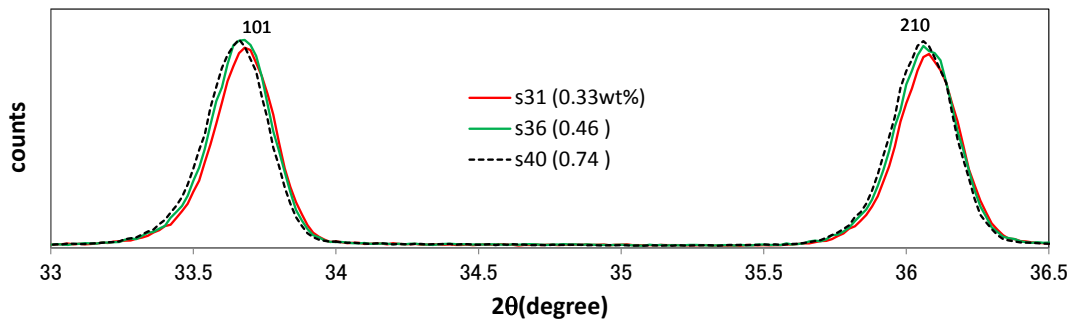


図 3-3-21 酸素濃度の違う試料(s31、s36、s40)の X 線回折スペクトルの拡大図

そこで、この原因を調べるために  $z$  値の違う試料について、極低温(6K)での PL スペクトルを測定しこれを比較した。図 3-3-22(a)は、 $z=0.025$  の試料(s41)についてそくてい観測波長を変えて測定した極低温の励起スペクトルである。励起スペクトル a~d は図中左下の発光スペクトル(緑線で示す)の a~d で示した波長で観測した。このうち a と c は、図 3-3-9 にプロットしたものである。このように  $z=0.025$  の試料では、観測波長を変えても励起スペクトルの形状に大きな違いは見られない。図中の赤い補助線で示される  $7F_J$  の輝線の位置はほぼ同じエネルギーを持つとよい。これは、発光スペクトル全体の遷移エネルギーが一樣であることを示している。

一方、図 3-3-22(b)は  $z=0.24$  の試料(s44)の励起スペクトルである。図中の左下に示した発光スペクトル(緑線)のピークエネルギーは低波数側(長波長側)にあり、スペクトル幅は広がっている。これは室温の発光スペクトル形状と対応している。この中の主要なピーク e~i の波長で励起スペクトルを観測したところ、 $z=0.025$  の試料とは全く違った結果が得られた。もっとも高波数側の発光ピーク e で観測した励起スペクトルは、図 3-3-22(a)の a で観測したスペクトルに酷似しているが、その他の励起スペクトルは形状が変化している。観測波数(波長)が低波数(長波長)になるに伴い励起スペクトルの形は次第に急峻さを失う。また、残存する輝線ピークの位置は、観測波数と共に低波数側に移動する。図中の赤い補助線は、輝線ピークの位置を結んだ直線であるが、各線はほぼ並行している。これより各スペクトルは  $7F_J$  のスペクトル間隔を保持しながら低波数(長波長)側に移動していると考えられる。即ちこの発光スペクトルは均一でない発光遷移が多数重畳したものであると推定できる。

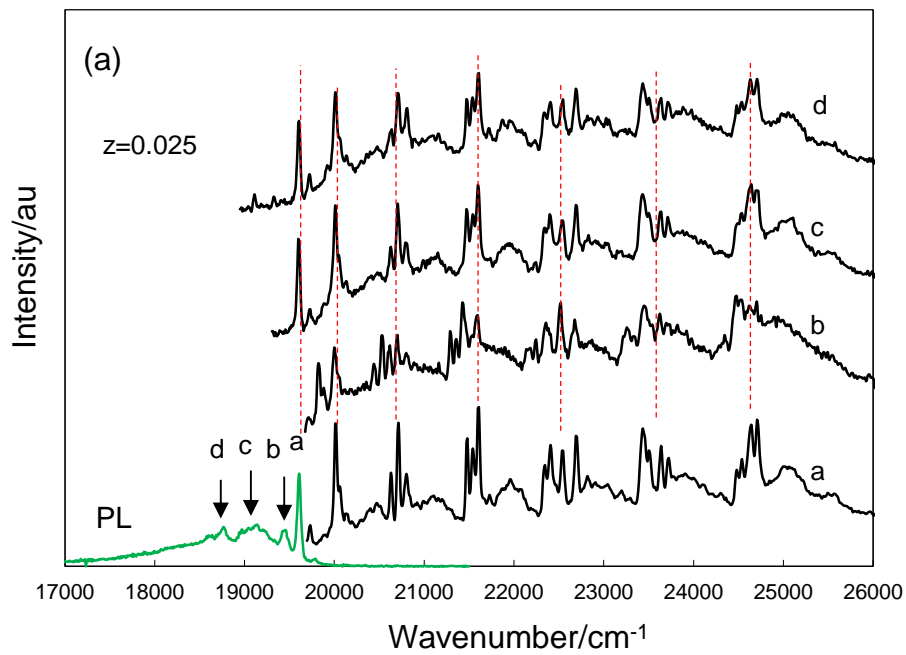


図 3-3-22(a) 測定波長を変えて測定した  $\beta$  サイアロン ( $z=0.025$ ) の低温 (6K) 励起スペクトル

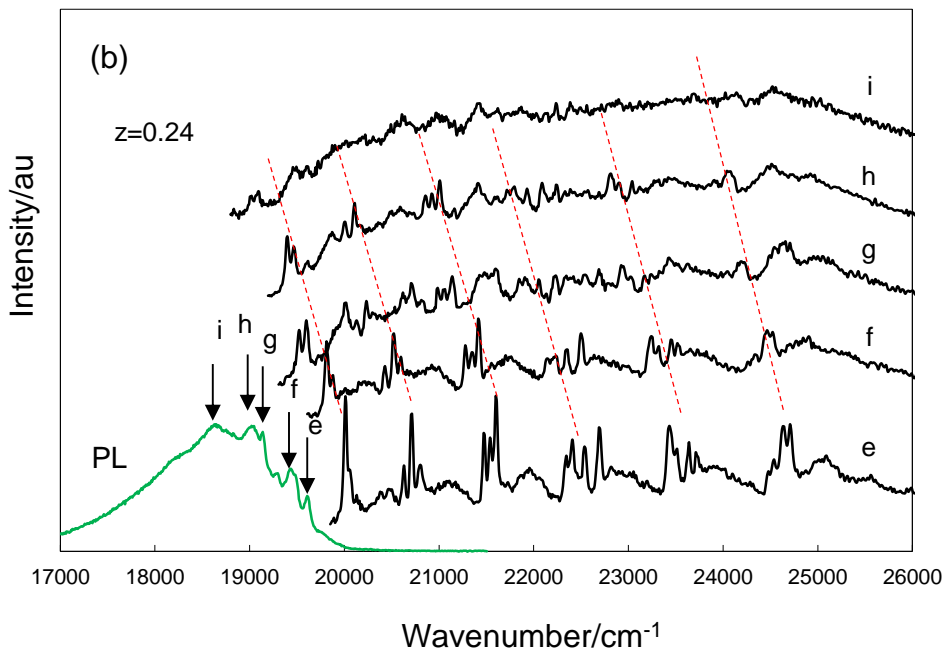


図 3-3-22(b) 測定波長を変えて測定した  $\beta$  サイアロン ( $z=0.24$ ) の低温 (6K) 励起スペクトル

このふたつの実験結果を模式的に表したのが図 3-3-23 および図 3-3-24 である。 $z$  値が小さい場合 (図 3-3-23)、結晶中の O や Al の濃度が低く Eu 濃度と同程度となるため Eu 周辺の配位環境の多様性が少ないと推定できる。このため、蛍光体中の各 Eu イオンでほぼ均質な励起・発光遷移が起こり発光スペクトルには図 3-3-19 で示した明確な微細構造が観測できる。これに対し  $z$  値が多い場合、Eu イオンのまわりの O や Al の配位数や幾何学的配置に多くの自由度ができ、図 3-3-24 のように、エネルギーが少しずつ異なる励起準位からの遷移が重畳して発光スペクトルが形成されると考えられる。上記のような観測から  $z$  値が減少した時に発光スペクトルが短波長化した原因は、Eu イオン周辺の配位構造のばらつきによるものと結論付けることができる。 $z$  値が小さくなった時にスペクトル微細構造がはっきりしたのも同じ理由であると考えられる。

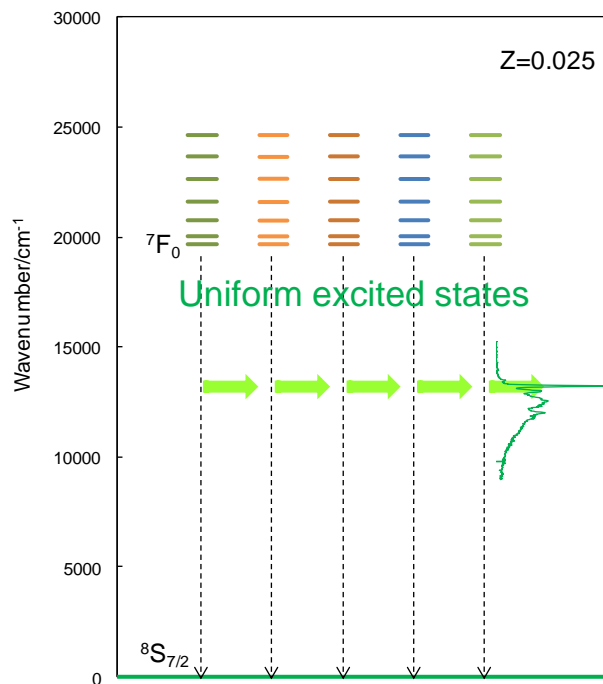


図 3-3-23 測定波長を変えて測定した  $\beta$  サイアロン ( $z=0.025$ ) の励起スペクトル実験結果を説明するエネルギー模式図

発光イオン周辺の状態が変化したときに  ${}^7F_J$  のエネルギーがシフトする例は、図 3-3-12 で示したハロほう酸塩に対する報告でも見られた。この例では  $\text{BaB}_5\text{O}_9\text{Br} \rightarrow \text{BaB}_5\text{O}_9\text{Cl}$  とハロゲンイオンが変わることで  ${}^7F_J$  の発光ピークが数 nm 移動した。また、同一試料内でもモニター波長を変えると発光ピークが移動したことも今回の図 3-3-22(b) の実験結果と類似している。 $\beta$  サイアロン中の Eu 周辺の配位構造に関しては、Eu 濃度が 0.1 at% 以下と低いため、X 線吸収微細スペクトル (XAFS) や中性子回折でも  $z$  値依存性を観測することは困難であった。発光測定によって微妙な構造変化があることを示唆できたことは有意義であると考えられる。

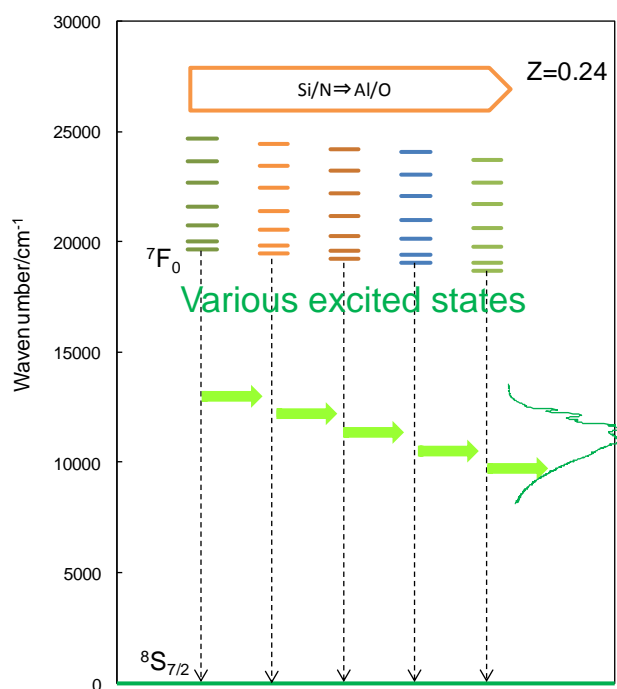


図 3-3-24 測定波長を変えて測定した  $\beta$  サイアロン ( $z=0.24$ ) の励起スペクトル実験結果を説明するエネルギー模式図

### 3.4. $\beta$ サイアロン蛍光体の液晶バックライトへの応用

#### 3.4.1. LED 素子の作製

$z$  値の小さい  $\beta$  サイアロンでは、前節で述べた特徴的な発光機構を反映して狭線幅で非対称な発光スペクトルが得られる。表 3-3-2 の試料 s41、s42 及び s44 の発光スペクトルを図 3-4-1 に示す。これは図 3-3-5 の各発光スペクトルを比較するために重ね合わせて示したものである。これを式 3-1-4 等により計算した CIE1931 色度座標 ( $x$ ,  $y$ ) が図 3-4-2 である。 $z$  値が 0.24 から 0.025 に減少すると緑色の色度点は左上方向に移動し緑色純度が向上する。そこで、この特性を応用した LED を試作した。

図 2-1-1 に示した表面実装型の LED パッケージに発光ピーク波長 450 nm の GaInN 青色発光ダイオードチップをダイボンンドし金線で配線した。この上に緑色蛍光体  $\beta$  サイアロンと赤色蛍光体  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$  をシリコーン樹脂に分散して被覆した。 $\beta$  サイアロンの  $z$  値は 0.05 とした。図 3-4-1 に見られるように、 $z$  値を小さくし線幅が細くなると波長 530 nm~560 nm のスペクトル強度が低くなる。この波長域のヒトの視感度は最も高く、ディスプレイの明るさに最も影響を及ぼす。このように、色再現域と画面輝度はトレードオフの関係となるため、本実験では  $z=0.05$  を選択した。フィルターの設計を含めた最適化を行えば、より小さな  $z$  値も有効になるが、この点に関しては本研究の領域を超えるため省略する。

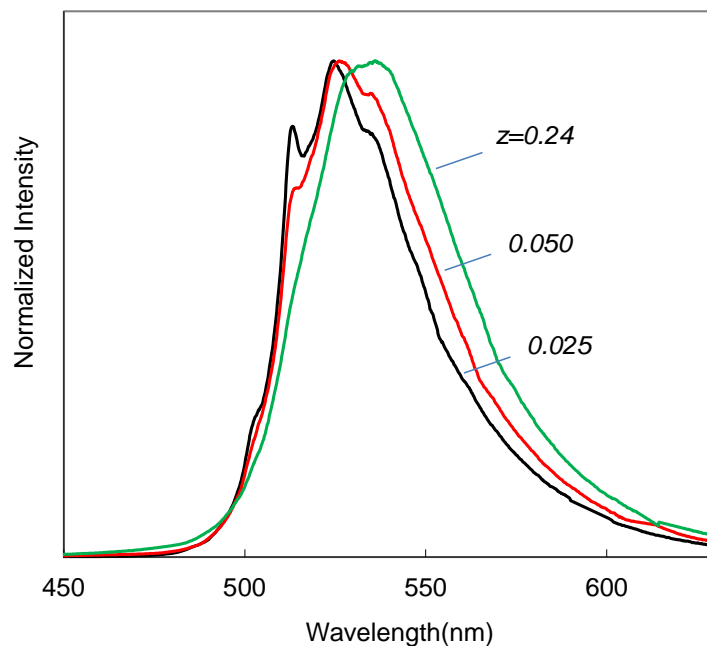


図 3-4-1 低  $z$  値  $\beta$  サイアロン(試料 s41,42,44)の室温発光スペクトル

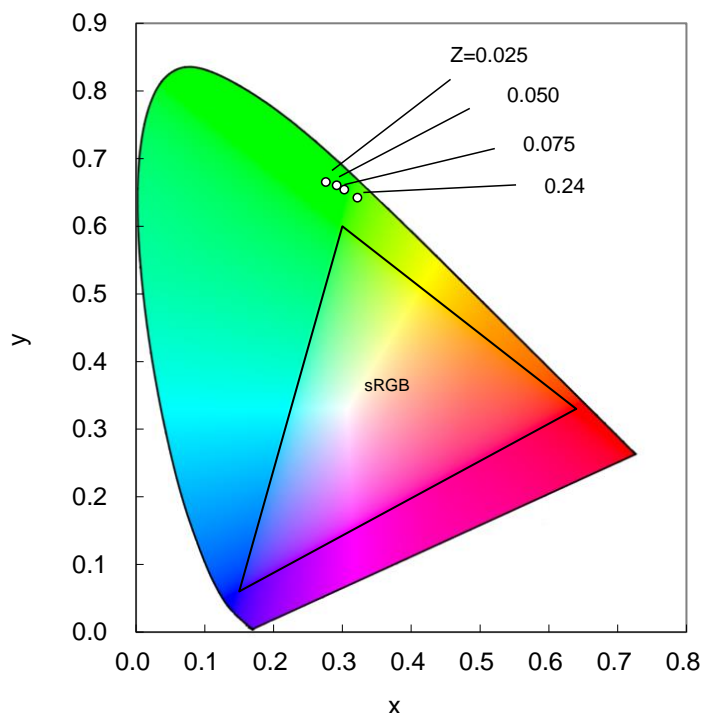


図 3-4-2 低  $z$  値  $\beta$  サイアロン(試料 s41~44)の発光スペクトルの CIE1931 色度座標

### 3.4.2. 実験結果

作製した白色 LED のスペクトルを図 3-4-3 示す。図中に液晶バックライトフィルタの R・G・B 透過率も表示した。図 3-4-1 に示したように、 $z$  値の減少に伴い緑色ピークは短波長化するが、短波長側の形状の変化は少ない。このため LED 発光スペクトルでは赤色と緑色の間の谷間が深くなる一方、緑色と青色の間の谷間が十分確保されており、液晶フィルタの透過特性とのマッチが一層良くなっていることが分かる。

図 3-4-3 の LED 発光スペクトルを図中のバックライトフィルタを通して分解したときの色度座標を計算し、図 3-4-4 に白い三角形で示した。これが液晶表示装置の色再現域となる。比較のために  $z=0.24$  の場合の色再現域を青、sRGB 領域を点線で表した。 $z$  値を小さくすることにより緑の色純度が向上し、従来から良好であった黄色～赤色に加え、青緑色の再現性も大きく向上することができた。

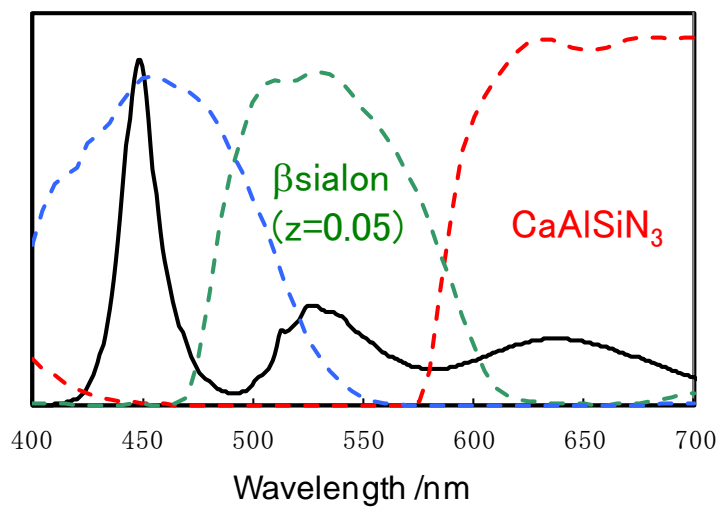


図 3-4-3 低  $z$  値  $\beta$  サイアロンを用いた 3 原色白色 LED の発光スペクトルと液晶バックライトフィルタの透過スペクトル

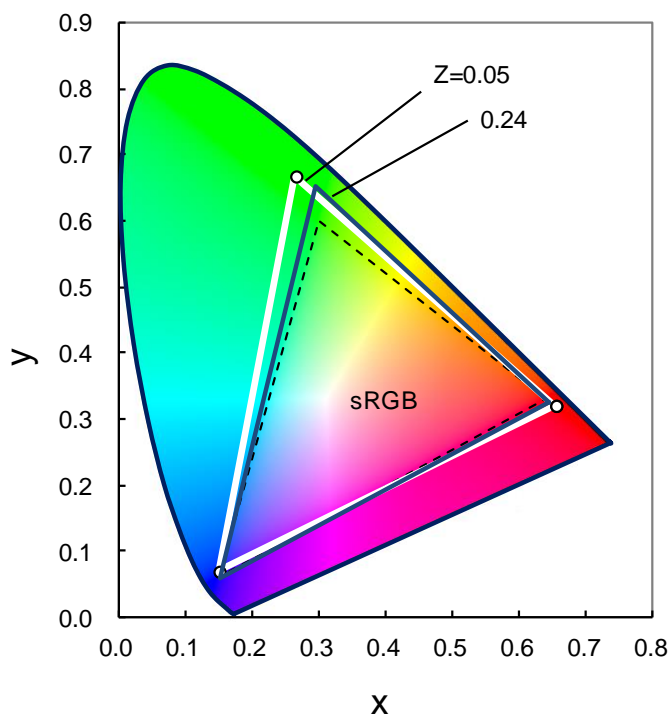


図 3-4-4  $z=0.05$  と  $0.24$  とした  $\beta$  サイアロンを用いた 3 原色白色 LED の色再現領域の比較



sRGB は国際電気標準会議 (IEC) が定めた国際標準規格であり、モニター装置、プリンタ、デジタルカメラなどがこの基準に準拠し、この範囲をカバーすることが必須と考えられているが、この領域の外側にも重要な色彩が存在する。図 3-4-5 は ISO TR 16066-2003 にデータベース化された実在する物体色の分布をプロットしたものである。これによると左上方の青緑色と右上方の黄色の部分に、sRGB ではカバーできない色彩が多く存在することが分かる。これに対して、図中の星印が今回試作した緑色再現域の頂点であるが、これによりこの青緑や黄色の領域が大きく拡大できることが分かる。このようにして液晶テレビにおいてもオーシャンブルーやヒマワリの黄色などより多くの色彩を原色に忠実に表示することが可能となった。

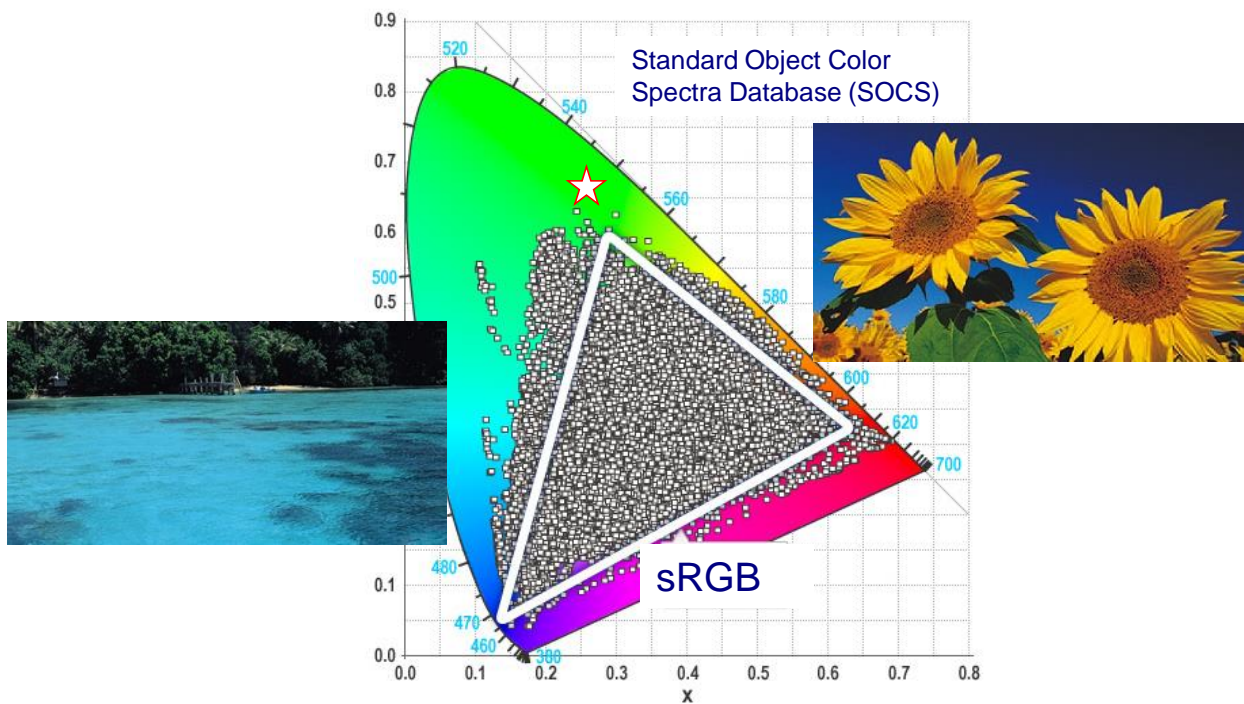


図 3-4-5 実在する物体色の分布(○)と低  $z$  値  $\beta$  サイアロンを用いた場合の緑色色度点(星印)

### 3.5. 結論

バックライト用途に適した $\beta$ サイアロンの特性をさらに改善するために酸素濃度を低減するプロセスを開発した。従来のプロセスではSiの材料として使用する $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ に含まれる不純物酸素の混入のため酸素濃度を1 wt%以下にすることが困難であった。これに替えて高純度Si粉末を使用することにより酸素濃度を0.33 at%まで低減することができた。製造プロセスには、Siを窒素雰囲気中で除熱するSi直接窒化法が有効であった。このプロセスを用いて、z値の低い $\beta$ サイアロンを作製することにより、発光スペクトルは短波長化・狭線幅化した。

低酸素濃度 $\beta$ サイアロンの励起・発光スペクトルには5d-4f許容遷移の蛍光体ではめずらしい微細構造が観測された。これを極低温でPL評価することにより、 $\beta$ サイアロンの発光機構を研究した。この結果以下のような知見が得られた。

1.  $\beta$ サイアロンの発光スペクトルは細い線幅を持つゼロフォノン線とその長波長側に連なるフォノンレプリカから成っている。これが、他の2価Eu賦活酸窒化物蛍光体に比べスペクトル線幅が狭く、形状が非対称な原因である。
2. 励起スペクトルの低エネルギー側には、 $4f^65d$ 励起準位の ${}^7F_J$ の構造とそのシュタルク分裂および格子フォノンの吸収が現れる。これが、室温でも観測されたスペクトル微細構造の原因である。
3. z値を大きくすると2価Euイオンの周辺構造の多様性が増える。これにより少しずつエネルギーの違う遷移が重畳したスペクトルが観測され、全体としては長波長側にシフトする。これが発光スペクトルのz値依存性の主要因である。

以上の測定結果から、これまで不明であったEuイオンの配位状態についても新しい知見を与えることができた。

4. 格子フォノンとの相互作用が強いことから、Euイオンは $\beta$ サイアロン結晶中に固溶していることが確認できた。
5. Euの結合状態は他の酸窒化物蛍光体に比べイオン結合性が強いと考えられる。

$\beta$ サイアロン中のEu固溶濃度は極めて低く、X線回折や顕微観察による解析には困難を伴うが、発光測定から直接得られた今回の知見は、局所構造の解明に有効な指針を与えると考えられる。

さらにz値の低い $\beta$ サイアロンを用いて液晶バックライト用LEDを試作した。赤色CASN蛍光体と組み合わせることにより液晶ディスプレイの青緑色や黄色の色再現域を拡大することができた。

## 第4章 総括

### 【本研究で得られた成果】

本論文では2種の新しい蛍光体、Ce 賦活 JEM と Eu 賦活  $\beta$  サイアロンについて研究した。両者は発光イオンが異なり発光色も青色と緑色と違うが、どちらも白色 LED 応用に有用な特性を示す。それぞれの蛍光体の組成設計と製造プロセスを検討し、高性能白色 LED に求められる励起・発光スペクトルを得ることに成功した。また、様々な測定技術を活用し、これらの諸特性を左右する物理的原因も解明できた。

幅広い発光スペクトルを持つ JEM 青色蛍光体は、この種の蛍光体の発光イオン賦活濃度である 1 at % 程度では、近紫外～青紫の波長による励起効率が低い。これに対し、Ce 賦活濃度を高めたり、Ca を共添加したりすることにより励起効率を大きく向上することができた。この物理的主要原因は、La、Ce および Ca のイオン半径の違いにより 5d 励起準位の結晶場分裂が変化しているためであることが明らかになった。

また、この蛍光体の量子効率を評価し、発光効率を吸収率と内部量子効率の積に分解し、構造要因と品質要因に分離することができた。構造要因については、本研究で、結晶場を増大させることにより励起効率を向上できた。これに対し品質要因は、主に Ce や Ca 増加時のガラス相の増大が悪影響を及ぼしていると考えられるため、今後プロセス条件の改善を行っていく必要がある。現時点では内部量子効率が 60 % 前後であることは、プロセス改善による効率向上の伸び代が大きいと考えられる。また、JEM 相は、Ce や Ca の広い濃度範囲で主相として得られるが、異相として  $\beta$  サイアロン相および  $\alpha$  サイアロン相が含まれることが、X線回折や CL 測定から明らかになった。Ce の増加により  $\beta$  相が増大し、Ca の増加により  $\alpha$  相が増大することも分かった。CL の顕微観察からはこれらの異相の分布状態も解明できた。異相の状態を設計組成やプロセス条件で制御することにより蛍光体材料としての特性を改善するための指針も得ることができた。たとえば、 $\beta$  サイアロン相と  $\alpha$  サイアロン相は両方とも青色～青緑で発光しているが、前者の発光強度は低く後者は高いことが観測された。 $\beta$  相を減少させ、応用上有効な  $\alpha$  相は発光スペクトルのチューニングに利用できる可能性がある。

応用面では、改良した JEM 蛍光体を用いて一般照明用白色 LED を試作したところ、電球色～白色の広い色温度で  $R_a > 95$ 、 $R_9 > 83$  が実現できた。

一方、細い発光スペクトルを持つ  $\beta$  サイアロン緑色蛍光体は、Si 直接窒化法を採用した新しい焼成プロセスを用いることにより、これまで困難であった低酸素濃度を実現し、スペクトルの短波長・狭線幅化に成功した。さらに、低温 PL 測定を行い、 $\beta$  サイアロンのスペクトルの特徴の原因も解明した。

まず、 $\beta$  サイアロンの発光スペクトルは細い線幅を持つゼロフォノン線とその長波長側に連な

るフォノンレプリカから成っていることがわかった。これが、他の2価Eu賦活酸窒化物蛍光体に比べて、スペクトル線幅が狭く、形状が非対称な原因である。また、格子フォノンとの相互作用が強いことから、Euイオンは $\beta$ サイアロン結晶中に固溶していることが結論された。

次に $\beta$ サイアロンの発光過程は5d-4f型であるが、励起スペクトルには内殻の4f軌道の離散的な構造が表れていることが分かった。励起スペクトルの低エネルギー側には、4f<sup>6</sup>d励起準位の ${}^7F_J$ の構造とそのシュタルク分裂および格子フォノンシフトが現れている。この結果から、Euの周辺元素との結合は、他の酸窒化物蛍光体に比べイオン結合性が強いと考えられる。

また、発光スペクトルのz値依存性についても検討した。z値を大きくすると2価Euイオンの周辺構造の多様性が増大し、少しずつエネルギーの違う多種の遷移が重畳したスペクトルが観測される。この結果、発光スペクトルは全体としては長波長側にシフトすることがわかった。

応用面においては、液晶バックライト用3原色白色LEDを試作したところ、液晶ディスプレイの色再現性が向上した。特に青緑や黄色の領域を増大することができた。

#### 【今後の展望】

本研究で得られた知見は、他の蛍光体の基礎研究・開発に有益である。青色蛍光体は白色LED用としては未開拓の分野であるが、405 nm近傍での励起効率の向上はJEM蛍光体の場合と共通の課題である。新しい蛍光体の探索においても元素置換による励起効率改善手法を参考にすることができる。また、 $\beta$ サイアロン中Euの配位状態の検討から、結晶母体を選べば、発光効率の高い5d-4f遷移でも狭線幅化が可能であることが分かった。液晶バックライトのみならず、細い発光線幅を必要とする用途に応用できる可能性がある。また、 $\beta$ サイアロン中のEuの配位状態に関する新しい知見を基礎にして、その他の希土類を賦活した場合への研究の発展は興味深い。これまでにない発光特性が得られる可能性がある。

応用分野では今回YAG蛍光体の特性を補完する実用的な蛍光体を得たため、白色LEDの高性能化が実現し、さらなる用途の拡大が期待できる。

一般照明の分野の中で、家庭用などで多く使われる色温度の低い用途では、従来から演色性の高い白熱灯が定着しており、白色LEDに対してもスペクトルに対する要求が高い。このため、この高演色白色LEDは、特にリビングやダイニングなどの電球色照明への代替が期待される。電力・光変換効率は、現時点でも従来の電球照明のレベルに達しているが、405 nm光源のダイオード素子の今後の特性改善によりさらなる効率向上が期待できる。

また近年、白色LEDを用いた一般照明の分野では高輝度化が進んでいる。これまで水銀灯が使用されてきた屋外照明では、小型化・省電力化に加え、環境問題としての水銀フリーの要請からも白色LEDへの置き換えが進んでいる。これらの用途では、高輝度LEDのみならずレーザーを励起源とする照明器具の実用化も検討されている。この場合、眼の安全性のためには青色レーザーを使わない構成が優位であり、近紫外～青紫レーザー励起可能な青色蛍光体の重要性が大きくなるであろう。発光部の発熱も大きくなるため、化学的安定性に優れた酸窒化物青色蛍光体の重要性がますます高まると考えられる。

一方、第3章に記述した低酸素 $\beta$ サイアロンを用いたバックライト用白色LEDは、すでに大型液晶テレビのハイエンドモデルに搭載し実用化されている。バックライト用LEDでは輝度と色再現性にはトレードオフの関係があるが、これまでは省電力化が重視され、どちらかという輝度を優先する傾向が強かったといえる。しかし、近年の2次電池や液晶表示装置の高性能化によりモバイル端末機器の省電力化が大幅に進展したため、色再現性向上の要望が強まる可能性が高い。さらに今後、スーパーハイビジョンによりテレビジョン放送の色再現領域が拡大する。このため、これらの画像表示装置では、色再現領域の広い $\beta$ サイアロンを用いた3原色白色LEDが液晶バックライトの主役として普及していくであろう。

## 参考文献

- [1] 宮原諄二, “白い光のイノベーション”, 朝日新聞社, (2005).
- [2] S. Nakamura , G. Fasol, ““The Blue Laser Diode: GaN Based Light Emitters and Lasers” ,” Springer, Berlin, (1997).
- [3] R.-J. Xie, M. Mitomo, K. Uheda, F. Xu , Y. Akimune, J. Am. Ceram. Soc., 85, 1229, (2002).
- [4] R.-J. Xie, N. Hirosaki, K. Sakuma, Y. Yamamoto , M. Mitomo, Appl. Phys.Lett. , 84, 5404, (2004).
- [5] R.-J. Xie, N. Hirosaki, M. Mitomo, Y. Yamamoto, T. Suehiro , K. Sakuma, J.Phys. Chem. B, 108, 12017, (2004).
- [6] H. A. Hoppe, H. Lutz, P. Morys, W. Schnick , A. Seilmeier, J. Phys. Chem.Solids, 61, 2001, (2000).
- [7] J. W. H. van Krevel, J. W. T. van Rutten, H. Mandal, H. T. Hintzen , R.Metselaar, J. Solid State Chem., 165, 19, (2002).
- [8] R.-J. Xie, N. Hirosaki, M. Mitomo, K. Uheda, T. Suehiro, Y. Xu, Y. Yamamoto , T. Sekiguchi, J. Phys. Chem. B, 109, 9490, (2005).
- [9] R.-J. Xie, N. Hirosaki, M. Mitomo, Y. Yamamoto, T. Suehiro , N. Ohashi, J.Am. Ceram. Soc., 87, 1368, (2005).
- [10] R.-J. Xie, N. Hirosaki, M. Mitomo, T. Suehiro, X. Xu , H. Tanaka, J. Am.Ceram. Soc., 88, 2883, (2005).
- [11] Y. Q. Li, A. C. A. Delsing, G. de With , H. T. Hintzen, Chem. Mater., 17, 3242, (2005).
- [12] Y. Q. Li, G. de With , H. Hintzen, J. Lumin., 116, 107, (2006).
- [13] Y. Q. Li, C. M. Fang, G. de With , H. T. Hintzen, J. Solid State Chem., 177,4687, (2006).
- [14] T. Suehiro, N. Hirosaki , R.-J. Xie and M. Mitomo, Chem. Mater., 17, 308, (2005).
- [15] N. Hirosaki, R.-J. Xie, K. Kimoto, T. Sekiguchi, Y. Yamamoto, T. Suehiro , M.Mitomo, Appl. Phys. Lett., 86, 211905, (2005).
- [16] R.-J. Xie, N. Hirosaki, T. Suehiro, F.-F. Xu , M. Mitomo, Chem. Mater., 18,5578 , (2006).
- [17] K. Uheda, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, A. Naito, T. Nakajima , H. Yamamoto, Electrochem. Solid-State Lett., 9, H22, (2006).

- 
- [18] K. Takahashi, N. Hirosaki, R.-J. Xie, M. Harada, K. Yoshimura, Y. Tomomura, *Appl. Phys. Lett.*, 91, 091923, (2007).
- [19] R.-J. Xie, N. Hirosaki, H.-L. Li, Y. Li, M. Mitomo, *J. Electrochem. Soc.*, 154, J314, (2007).
- [20] Y. Q. Li, N. Hirosaki, R.-J. Xie, T. Takeda, M. Mitomo, *J. Solid-State Chems.*, 181, 3200, (2008).
- [21] K. Kimoto, R.-J. Xie, Y. Matsui, K. Ishizuka, N. Hirosaki, *Appl. Phys. Lett.*, 94, 041908, (2009).
- [22] K. Sakuma, K. Omichi, N. Kimura, M. Ohashi, D. Tanaka, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, R.-J. Xie, T. Suehiro, *Opt. Lett.*, 29, 2001, (2004).
- [23] K. Sakuma, N. Hirosaki, N. Kimura, M. Ohashi, Y. Yamamoto, R.-J. Xie, T. Suehiro, K. Asano, D. Tanaka, *IEICE Trans. Electron.*, E88-C, 2057, (2005).
- [24] R.-J. Xie, N. Hirosaki, M. Mitomo, K. Takahashi, K. Sakuma, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 101104, (2006).
- [25] R.-J. Xie, N. Hirosaki, M. Mitomo, K. Sakuma, N. Kimura, *Appl. Phys. Lett.*, 89, 241103, (2006).
- [26] N. Kimura, K. Sakuma, S. Hirafune, K. Asano, N. Hirosaki, R.-J. Xie, *Appl. Phys. Lett.*, 90, 051109, (2007).
- [27] R. Mueller-Mach, G. Mueller, M. R. Krames, H. A. Hoppe, F. Stadler, W. Schick, T. Juestel, P. Schmidt, *Phys. Status Solidi A*, 202, 1727, (2005).
- [28] C.-C. Yang, C.-M. Lin, Y.-J. Chen, Y.-T. Wu, S.-R. Chuang, R.-S. Liu, S.-F. Hu, *Appl. Phys. Lett.*, 90, 123503, (2007).
- [29] R.-J. Xie, N. Hirosaki, T. Takeda, *Appl. Phys. Express*, 2, 022401, (2009).
- [30] 足立吟也, 希土類の化学, 化学同人社, (1999) .
- [31] 蛍光体同学会編, 蛍光体ハンドブック, オーム社, (1987).
- [32] G. H. Dieke, H. M. Crosswhite, *Appl. Optics*, 2, 675., (1963).
- [33] 上村洸、菅野暁、田辺行人, “配位子場理論とその応用”, 裳華房, (1969).
- [34] W. M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, “PHOSPHOR HANDBOOK Second Edition”, CRC Press.
- [35] J. Gaecia Sole, L. E. Bausa, D. Jaque, “An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids”, John Wiley and Sons, Ltd, (2005).
- [36] M. Wagner, W. E. Bron, *Phys. Rev.*, 139, A223, (1965).

- [37] 広崎直登、解榮軍、佐久間健, “白色 LED 用新規窒化物蛍光体の開発,” セラミックス, 41 [8] 602, (2006).
- [38] Y. Sato, N. Takahashi, S. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* 35, L838, (1996).
- [39] Y. Narukawa, I. Niki, K. Izuno, M. Yamada, Y. Murazaki, T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* 41, L371, (2002).
- [40] Y. D. Huh, J. H. Shim, Y. Kim, Y. R. Do, *J. Electrochem. Soc.* 150, H57, (2003).
- [41] J. Grins, Z.-J. Shen, M. Nygen, T. Ekstroem, *J. Mater. Chem.*, 5(11), 2001, (1995).
- [42] T. C. Ekstroem, K. J. D. MacKenzie, M. J. Ryan, I. W. M. Brown, G. V. White, *J. Mater. Chem.*, 7(3), 505, (1997).
- [43] J. Grins, Z. Shen, S. Esmaeilzadeh, P. Berastegui, *J. Mater. Chem.*, 11, 2358, (2001).
- [44] K. Ohkubo, T. Shigeta, *J. Illum. Engng. Inst. Jpn.* 83, 87, (1999).
- [45] A. Gustafsson, M. Pisto, L. Montelius, L. Samuelson, *J. Appl. Phys.*, 84 (4), 1715, (1998).
- [46] B. Dierre, X. L. Yuan, T. Sekiguchi, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 11 (4), 043001, (2010).
- [47] B. Dierre, X. L. Yuan, K. Inoue, N. Hirosaki, R.-J. Xie, T. Sekiguchi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92 (6), 1272, (2009).
- [48] K. Kanaya, S. Okayama, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 5 (1), 43, (1972).
- [49] Y. Q. Li, N. Hirosaki, R.-J. Xie, T. Takeda, M. Mitomo, *Chem. Mater.*, 20, 6704, (2008).
- [50] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A* 32, 751, (1976).
- [51] K. Takahashi, M. Harada, K. Yoshimura, H. Fukunaga, Y. Tomomura, N. Hirosaki, R.-J. Xie, *J. Solid State Sci. Technol.*, 1 (4), R109, (2012).
- [52] L. Liu, R.-J. Xie, N. Hirosaki, T. Takeda, C. Zhang, J. Li, X. Sun, *J. Electrochem. Soc.*, 157 (1), H50, (2010).
- [53] R.-J. Xie, N. Hirosaki, M. Mitomo, Y. Yamamoto, T. Suehiro, N. Ohashi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 87 (7), 1368, (2004).
- [54] K. Takahashi, R.-J. Xie, N. Hirosaki, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 14 (11) E38, (2011).
- [55] K. Takahashi, K. Yoshimura, M. Harada, Y. Tomomura, T. Takeda, R.-J. Xie, N. Hirosaki, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 13 015004, (2012).
- [56] S. Lizzo, A. H. Velders, A. Meijerink, G. J. Dirksen, G. Blasse, *J. Lumin.* 65 303, (1996).
- [57] F. M. Ryan, W. Lehmann, D. W. Feldman, J. Murpy, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 121, No.11, 1475., (1974).



- [58] A. Meijerink , G. Blasse, *J.Lumin.*, 43, 283., (1989).
- [59] A. Meijerink , G. Blasse, *J. Phys.*, 2, 3619., (1990).
- [60] H. Yamamoto, S. Makishima , S. Shionoya, *J. Phys. Soc. Japan*, 23, 1321., (1967).
- [61] I. Richman, R. A. Satten , E. Y. Wong, *J. Chem. Phys.*, 39, 1833., (1963).
- [62] T. Timusk , M. Buchanan, *Phys. Rev.*, 164, 345., (1967).
- [63] N. Wada, S. A. Solin, J. Wong , S. Prochazka, *J. Non-Crystalline Solids*, 43, 7., (1981).

# 謝辞

本論文の作成及び審査に関しまして、懇切なご指導ご鞭撻と共に多大なご尽力を賜りました筑波大学数理物質科学研究科物質・材料工学専攻関口隆史教授に心より感謝いたします。また、本論文の作成、審査に関しましてご助言、ご尽力くださいました筑波大学数理物質科学研究科長秋本克洋教授、同研究科物質・材料工学専攻長宇治進也博士、同専攻武田良彦教授、深田直樹准教授に深く感謝いたします。

本研究は、独立行政法人物質・材料研究機構とシャープ株式会社との共同研究を中心として行われたものです。蛍光体材料の基礎研究は主に独立行政法人物質・材料研究機構環境・エネルギー材料部門サイアロンユニットサイアロングループにおいて、白色 LED 用途への蛍光体材料の改良及び、白色 LED 照明や液晶バックライト用の LED デバイスの試作と評価は主としてシャープ株式会社基盤技術研究所において実施されました。物質・材料研究機構サイアロンユニット長廣崎尚登博士には、蛍光体技術の基礎から応用まで幅広くご教授いただき、材料設計・製造方法を含む実験手法全般について懇切にご指導いただきました。共同研究推進に関しても多大なご尽力を賜りました。また、本論文作成及び審査に関しましても有益なご助言をいただきました。永年に亘る温かいご指導とご協力に対して心より感謝いたします。同グループ主任研究員解榮軍博士には、酸窒化物蛍光体の設計及び合成技術の基礎知識を親切にご指導いただきました。また、学術論文執筆の際には多大なご助力をいただきました。同グループ主任研究員末廣隆之博士には、粉末蛍光体の X 線回折測定技術などを基礎からご指導いただき、特にリートベルト解析については丁寧なご教示をいただきました。同グループ山本吉信博士には、蛍光体の原料調整、合成、化学処理、さらには分析技術に亘る広範な技術ノウハウをわかりやすくご指導いただきました。また、同グループ主任研究員武田隆史博士には、XAFS 測定や中性子回折測定など高度な結晶評価技術をご指導いただいたほか、蛍光体の光学評価技術の革新にも多大なご尽力いただきました。さらに蛍光体に限らず幅広い材料物性の基礎知識をご教示いただき、本研究の実験結果の考察を深めることができました。主席研究員西村聡之博士には、共同研究開始当初から現在まで、酸窒化物材料に関する実験方法や研究に関してご助言をいただきました。研究開始当初は、ほとんど門外漢であった蛍光体研究分野において本論文をまとめることができましたのは、同グループの先生方の温かいご指導・ご鞭撻の賜物と心より感謝いたします。

シャープ株式会社執行役員技術本部長種谷元隆様、基盤技術研究所長高橋明博士、元電子部品開発センター所長樫田元様には、大変貴重な研究機会をいただき、長年にわたりご支援、ご尽力いただきましたことを感謝いたします。また、本研究の実用化試作に始まり、バックライト用 LED の実用化を推進いただきました LED デバイス事業部第 2 技術部長植村豊徳様、参事稲田

順史様、増田昌嗣様のご協力・ご尽力に感謝いたします。

共同研究者として研究活動の推進及び学術発表にご協力いただきましたシャープ株式会社技術本部基盤技術研究所第3研究室長友村好隆様、原田正道様、吉村健一様、福永浩史様のご尽力、ご支援に感謝いたします。また、実験結果の考察に際してご指導、ご助言いただきました同第1研究室長奥村敏之博士、同第3研究室主任研究員和泉真博士に感謝いたします。

カソードルミネッセンス法による蛍光体測定に際して物質・材料研究機構外来研究員 Benjamin Dierre 博士、同 Cho Yujin 様には、先端技術支援をいただくとともに有益なご助言をいただきましたこと感謝いたします。

物質・材料研究機構サイアロングループ坂内英典様、舟橋司朗博士、中島一子様、高力栄子様、瀬戸美和様、佐藤美保子様をはじめ多くの皆様方には実験及び研究推進に多大なご助力いただきました。分析支援センター矢島祥行様には度々化学組成分析でご協力・ご支援いただきました。有効な実験データを効率的に取得できましたのは皆様のおかげと感謝しております。筑波大学博士課程就学時の履修や論文作成にあたり、同機構半導体特性評価グループ塔村和子様には大変お世話になりました。また同グループ渡辺健太郎博士をはじめ研究員の皆様方には、研究内容に関して有益なご意見、ご助言をいただくとともに、最先端の材料研究の内容を学ばせていただきました。本論文の内容を充実させることができましたのは皆様方のおかげと感謝しております。

伊吹山正浩博士、江本秀幸博士、山田鈴弥博士をはじめとする電気化学工業株式会社の皆様には、酸窒化物を含む無機材料製造技術のエキスパートとして本研究の材料開発に関して度々貴重なご議論をさせていただき、有益なご助言、ご支援をいただきました。本研究の結果を実用化に結びつけることができましたのは、皆様のおかげと心より御礼申し上げます。

大澤祥宏様をはじめとする大塚電子株式会社の皆様には、蛍光体量子効率測定技術の向上のためにご助言、ご尽力いただき有難うございます。

共同研究推進の間、酸窒化物蛍光体の応用研究の先駆者としてご活躍された株式会社フジクラ佐久間博士には学会発表の機会を中心に有益なご議論をいただきました。また、昭和電工株式会社塩井恒介博士にはこれまでの多くの材料研究のご経験を参考とさせていただいたほか、放射光実験施設での徹夜の実験などでは度々ご助力いただきました。皆様方の企業間の壁を越えた温かいご支援、ご協力に感謝いたします。

最後に、いつも研究の支えとなっている妻と子供達に感謝します。  
みなさま、本当にありがとうございました。

平成 26 年 2 月  
高橋向星



## 関連文献

本論文の一部は以下の論文として発表された。

1. “Luminescence Properties of Blue  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Al}(\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z)\text{N}_{10-z}\text{O}_z$  Oxynitride Phosphors and their Application in White Light-emitting Diode”, Kohsei Takahashi, Naoto Hirosaki, Rong-Jun Xie, Masamichi Harada, Ken-ichi Yoshimura and Yoshitaka Tomomura, Appl. Phys. Lett., 91, 091923 , (2007)
2. “Improved Photoluminescence of  $\text{Ce}^{3+}$  Activated  $\text{LaAl}(\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z)(\text{N}_{10-z}\text{O}_z)$  ( $z\sim 1$ ) Blue Oxynitride Phosphors by Calcium Co-Doping”, Kohsei Takahashi, Masamichi Harada, Ken-ichi Yoshimura, Hiroshi Fukunaga, Yoshitaka Tomomura, Naoto Hirosaki and Rong-Jun Xie, J. Solid State Sci. Technol., 1 (4), R109, (2012)
3. “Toward Higher Color Purity and Narrower Emission Band  $\beta$ -sialon:  $\text{Eu}^{2+}$  by Reducing the Oxygen Concentration”, Kohsei Takahashi, Rong -Jun Xie and Naoto Hirosaki, Electrochem. Solid-State Lett., 14 (11) E38, (2011)
4. “On the Origin of Fine Structure in the Photoluminescence Spectra of the  $\beta$ -sialon:  $\text{Eu}^{2+}$  Green Phosphor”, Kohsei Takahashi, Ken-ichi Yoshimura, Masahiro Harada, Yoshitaka Tomomura, Takashi Takeda, Rong-Jun Xie and Naoto Hirosaki, Sci. Technol. Adv. Mater. 13 015004, (2012)

これら関連論文を掲載する。

関連論文については学術雑誌掲載論文から構成されていますが、著作権者(出版社、学会等)の許諾を得ていないため、筑波大学では電子化・公開しておりません。

なお、電子ジャーナルとして出版社から公開されています。契約している場合は全文を読むことができます。詳しくは下記のリンク先をご覧ください。

- 1 DOI: [10.1063/1.2779093](https://doi.org/10.1063/1.2779093)
- 2 DOI: [10.1149/2.002204jss](https://doi.org/10.1149/2.002204jss)
- 3 DOI: [10.1149/2.017111esl](https://doi.org/10.1149/2.017111esl)
- 4 DOI: [10.1088/1468-6996/13/1/015004](https://doi.org/10.1088/1468-6996/13/1/015004)