

博士論文

ユーロピウム賦活ストロンチウム含有
サイアロン蛍光体の開発と
白色発光ダイオードへの応用

福田 由美

目次

第 1 章 序論	1
1.1 次世代照明としての白色 LED への期待	1
1.2 白色 LED の主な方式	2
1.3 白色 LED の評価指標	3
1.3.1 色の表示, 表色系および色度座標	
1.3.2 色温度	
1.3.3 効率	
1.3.4 演色性	
1.4 白色 LED 用蛍光体の要請	10
1.5 希土類イオンの発光	11
1.5.1 希土類イオンの励起状態	
1.5.2 結晶場理論	
1.5.3 電子雲膨張効果	
1.5.4 配位座標モデル	
1.5.5 無輻射遷移と温度消光	
1.5.6 濃度消光	
1.6 粉体層の光学的性質	22
1.6.1 Kubelka-Munk 理論と吸収スペクトル測定	
1.6.2 効率の測定方法	
1.7 窒化物系蛍光体	26
1.7 サイアロン系蛍光体	28
1.8 本研究の目的と内容	31
1.9 本研究の構成	35
参考文献	36

第 2 章 新規 Eu 賦活 Sr サイアロン蛍光体の創製	41
2.1 緒言	41
2.2 新規青色蛍光体(Sr,Eu)Si ₉ Al ₁₉ ON ₃₁ の合成・評価	41
2.2.1 緒言	
2.2.2 結晶構造	
2.2.3 実験方法	
2.2.4 実験結果および考察	
2.2.5 結言	
2.3 新規緑色蛍光体(Sr,Eu) ₃ Si ₁₃ Al ₃ O ₂ N ₂₁ の合成・評価	57
2.3.1 緒言	
2.3.2 実験方法	
2.3.3 実験結果および考察	
2.3.4 結言	
2.4 新規赤色蛍光体(Sr,Eu) ₂ Si ₇ Al ₃ ON ₁₃ の合成・評価	71
2.4.1 緒言	
2.4.2 実験方法	
2.4.3 実験結果および考察	
2.4.4 結言	
2.5 三種の蛍光体比較による結晶構造と発光特性の相関に関する考察	85
2.5.1 緒言	
2.5.2 励起波長および発光波長比較	
2.5.3 温度特性比較	
2.5.4 結言	
2.6 結言	103
参考文献	105

第3章 新規 Eu 賦活 Sr 含有サイアロン蛍光体の特性向上指針 109

- 3.1 緒言 109
- 3.2 緑色蛍光体 $(\text{Sr}, \text{Eu})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ の効率低下要因の解明 109
 - 3.2.1 緒言
 - 3.2.2 実験方法
 - 3.2.3 実験結果および考察
 - 3.2.4 結言
- 3.3 母体組成制御による赤色蛍光体 $(\text{Sr}, \text{Eu})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ の長波長域での特性改善 123
 - 3.3.1 緒言
 - 3.3.2 実験方法
 - 3.3.3 実験結果および考察
 - 3.3.4 結言
- 3.4 結言 135

参考文献 136

第4章 新規 Eu 賦活 Sr 含有サイアロン蛍光体のデバイス応用における有用性実証 138

- 4.1 緒言 138
- 4.2 一般照明用高効率高演色白色 LED 138
 - 4.2.1 緒言
 - 4.2.2 レギュラーパワー白色 LED
 - 4.2.3 ハイパワー白色 LED
 - 4.2.4 結言

4.3 液晶ディスプレイバックライト用高色域白色 LED への応用	147
4.3.1 緒言	
4.3.2 バックライト用白色 LED	
4.3.3 バックライト用ハイパワー白色 LED モジュール	
4.3.4 結言	
4.4 結言	155
参考文献	156
第5章 総括	160
原著論文	164
国際会議論文	164
受賞歴	165
関連原著論文	165
関連国際会議・学会発表	165
関連解説記事／講演／雑誌掲載	167
関連特許(国内出願のみ)	167
謝辞	170

第 1 章

序論

1.1 次世代照明としての白色 LED への期待

2014 年に青色 LED の発明者（赤崎，天野，中村）がノーベル賞を受賞したことは記憶に新しい。1960 年代に開発された赤色，緑色 LED に比べ開発が難しく「20 世紀中の実現は不可能」と言われた青色 LED が 1990 年代に開発されたことで，白色固体光源が現実のものとなった。従来，市場に普及している照明は白熱電球，蛍光灯，HID（High Intensity Discharge）ランプであったが，1997 年に青色 LED と黄色蛍光体からなる白色 LED が商品化されて以来，白色 LED が第 4 の光源と位置付けられている。特に，近年地球の環境問題に注目が集まり，地球の温暖化を防止するため気候変動枠組条約締結国会議（地球温暖化防止京都会議，COP3）において気候変動に関する国際連合枠組条約の京都議定書が締結され，温室効果ガスの一種である二酸化炭素（CO₂）等について，削減目標値が定められたことから，低消費電力の白色 LED が省エネルギーの切り札の一つとして期待されている [1]。京都議定書において照明分野に期待されていることは，340 万トンの CO₂ 削減である。日本の白熱灯での消費電力が 130 億 kWh であり，これを 80 lm/W の LED 照明にすべて交換した場合，430 万トンの CO₂ が削減されることになる [2]。さらに日本においては，2011 年 3 月に発生した東日本大震災とそれに伴う原子力発電所事故によって電力供給に対する不安が生じたことも，省エネに対する意識が増すきっかけとなった。

白色 LED の市場規模は 2011 年度の 7,000 億円から 2016 年度には 1 兆円に達すると予想されている [3]。市場の成長を後押ししているのは，上述した省エネ対応に加えて，急速な LED 自体の性能向上も寄与していると考えられる。2007 年では 80 lm/W 程度であった白色 LED の発光効率，2009 年に 120 lm/W，2011 年には高電力タイプで 160 lm/W のものが発表された。

照明用途から見た白色 LED の特徴はおおよそ以下の 4 項目が挙げられる。

- (1) 長寿命—LEDの寿命は約40,000時間とされている。白熱電球の寿命は約1,000時間から1,500時間であり，蛍光灯の場合でも6,000時間から15,000時間である。しかも白熱電球や蛍光灯は寿命が来ると不点灯になる一方，白色LEDでは光量が徐々に減

少するものの、不点灯になることは殆ど無い。そのため白色LEDの寿命は光量が70%になったところで定義されている [4]。高所の照明などランプ交換が困難な場合、LEDを用いることで交換作業を軽減できるというメリットも有る。

- (2) 小型・軽量—照明用LEDの大きさは0.3~1 mm角程度と非常に小さいため、照明器具にしても小型化が可能になる。埋め込み型ダウンライトを例にとると、白熱灯100 Wの場合埋め込み径は125~150 mmであるのに対し、LED照明の場合は75~100 mmになりデザイン性に優れた商品展開が可能になる。さらに点光源に近いので、レンズや反射板などの光学系との組み合わせを工夫することで、精密な光の制御が可能である。例えばLED特有の煌めき感を活かしたシャンデリアなどの灯具も登場している。
- (3) 熱（赤外）線・紫外線を含まない—白色LEDは可視光以外の放射を殆ど含まない。熱線を放射しないので、冷所の照明に適している。また絵画や衣料品などの紫外光による退色を抑制できる。
- (4) 低温で発光効率が低下しない—通常の蛍光灯は25°C程度で発光効率がピークになるように設計されており、25°C以外の温度では効率が低下する。低温域は特に悪く-15°C以下では点灯しない。これに対し、LED照明は低温でも発光効率が低下しないため、寒冷地における防犯灯、街路灯、道路等の様な屋外での使用に適している。現在、北海道ではHIDランプ等が主流であるが、LEDがHIDに取って代わると期待される。また冷蔵・冷凍庫においてもLED照明が使用され、最近の家庭用冷蔵庫ではほぼ100%LED照明が採用されている。

さらに、水銀などの有害物質を含まない、点滅性能に優れるなど、従来の光源に無い数々の特徴がある。

1.2 白色LEDの主な方式 [5]

白色LEDの代表的な方式として、図1.2.1に示すように、(a) 青色、緑色、および赤色LEDの組合せによるマルチチップ方式、(b) 青色LEDと黄色蛍光体の組合せ(擬似白色)、(c) 青色LEDと緑色および赤色蛍光体の組合せ、(d) 近紫外色LEDと青色、緑色、および赤色蛍光体の組合せなどがある [5]。

(a) に示すマルチチップ方式は白色にした場合、各色LEDの特性の違いに対応した制御が必要になり、さらに各色の異なる劣化モードとスピードに対応するため回路構成が複雑になる等の欠点があるため、現在一般照明用としてはほとんど使われていない。

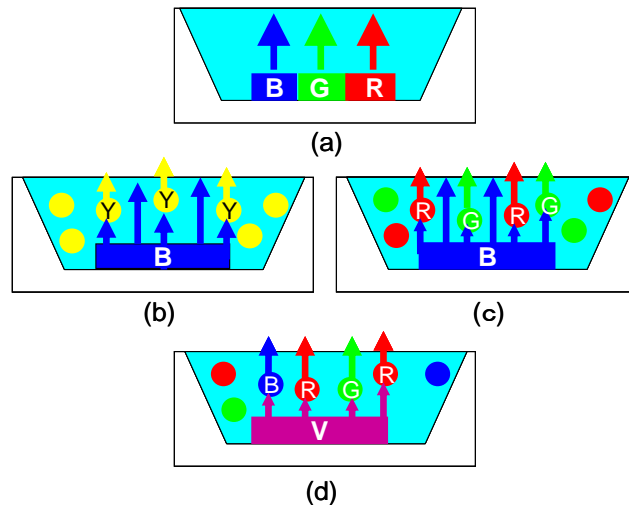


図1.2.1 白色LEDの代表的な方式 [5]

現在の主流は(b)~(d)に示すシングルチップ型であり、主に商品化されているデバイス構造は、(b)の青色LEDと黄色蛍光体の組合せによるものである [6]。この方式は、高効率かつ低コストという長所のため、単価当たりの明るさである光束単価を重視する照明市場では有利である。しかし、この方式では色の見え方を決める指標である演色性(後述)が不十分であり、一般照明ではより演色性の高い照明が必要とされつつある [7]。

一般に白色光源では、高効率と高演色性を両立させることが難しいが、これを低コストで実現するという観点から、(c)の組合せが注目されている。従来蛍光体は、紫外光や電子線などの高エネルギーな励起で発光するものが殆どであったが、前述の青色LEDを励起光源とする白色LEDの要請は、蛍光体材料開発の分野にも、低エネルギーの青色光による励起で発光する蛍光体という新たなニーズを生み出した。

さらに演色性を高めるには、青色光も蛍光体からの発光を用いる (d)の組合せが最適である。半値幅の狭いLEDの発光を、すべて蛍光体の広帯域な発光に変換するため、太陽光と同等な自然な白色光を得ることができる。

1.3 白色LEDの評価指標

ここで、照明器具としての白色LEDの評価において重要な項目である色度座標、色温度、効率および演色性について順を追って説明する。

1.3.1 色の表示、表色系および色度座標 [8, 9, 10]

色を定量的に表示する体系が表色系である [8]。表色系は心理物理色を表示する体系と知覚色を表示する体系に大別される。心理物理色を表示する体系は、光の三原色 (R

=赤, G=緑, B=青紫)の加法混色の原理に基づいて色を表示する表色系であり, 代表的なものに, CIE(国際照明委員会: Commission Internationale de l'Eclairage)の定めたCIE表色系が有る. これに対して, 知覚色を表示する体系は, 例えば色票を色知覚の属性(色相, 明度, 彩度)によって系統的に配列し, 記号により分類することによって色を表示する表色系で, これに属する代表的な表色系にマンセル表色系が有る. 以下, CIE表色系について説明する.

CIE表色系は, 物理学者のYoungが発見し, のちにHelmholtzが拡充した「人間はR, G, Bの三種類の受容器によって色を知覚している」という「Young-Helmholtzの三原色説」の上に成り立ち, 原色を設定してその混色量で色を表示する. CIEは色の表示を標準化するため, R, G, Bの三原色を各々R=700 nm, G=546.1 nm, B=435.8 nmの単波長光と定めた. そして或る色と等しい色になるようこれらの三原色を混色する「等色実験」を行い, 人間の色覚を数値化した関数である「等色関数」を定義した(CIE RGB表色系). しかし, 440~545 nmの色においてこのCIE RGB表色系の等色関数は負の値となってしまうことから, この問題を数学的に回避するため, 実在しない原色(虚色)をX, Y, Zとする「CIE XYZ表色系(CIE 1931)」が新たに考えられた. 虚色の三原色を組み合わせることで, 実在するR, G, Bという三原色の混色で再現できない色までも表現を可能にした. X, Y, Zを原刺激と呼び, 三原刺激X, Y, Zの混色量であるX, Y, Zで示される数値を「三刺激値」という. Yは緑成分であるとともに明るさを表すように設定されている. 光の色味を表す場合, 三刺激値X, Y, Zは照射する光のスペクトル $S(\lambda)$, およびヒトの眼の感度である標準視感効率の等色関数(color-matching function) $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ の積として得られる. すなわち

$$\begin{aligned} X &= K \int_{380}^{780} S(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda, \\ Y &= K \int_{380}^{780} S(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda, \\ Z &= K \int_{380}^{780} S(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda, \end{aligned} \tag{1.3.1}$$

ここで,

$$K = \frac{1}{\int_{380}^{780} S(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda} \tag{1.3.2}$$

はY=1となるような規格化因子である. 図1.3.1にCIE XYZ表色系における等色関数 $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ を示す. 等色関数とは人間の目に対応する分光感度(色を見分ける3つの感覚)を示したものであり, ヒトの錐体細胞の感度曲線に近いものと言える.

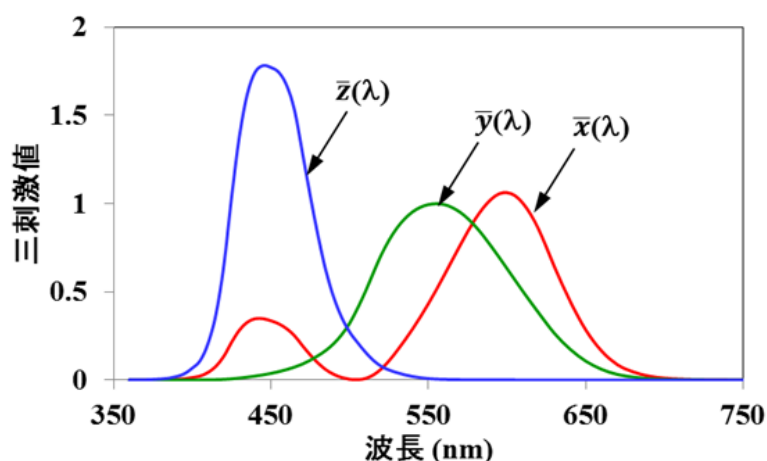


図1.3.1 CIE XYZ表色系における等色関数 (JIS Z 8724)

光源の色度座標 C_x , C_y , C_z は式(1.3.3)により求められる.

$$\begin{aligned}
 C_x &= \frac{X}{X + Y + Z}, \\
 C_y &= \frac{Y}{X + Y + Z}, \\
 C_z &= \frac{Z}{X + Y + Z}.
 \end{aligned}
 \tag{1.3.3}$$

C_x , C_y , C_z は混色比であり, また(1.3.3)より明らかに $C_x + C_y + C_z = 1$ であるため, あえて C_z は表示せず, 色度座標 (色度図) 上では C_x と C_y だけを用いて表示し, 「 $C_x C_y$ 色度図」と呼ぶ. 図1.3.2に $C_x C_y$ 色度図を示す[9]. $C_x C_y$ 色度図は C_x を横軸に, C_y を縦軸にした釣

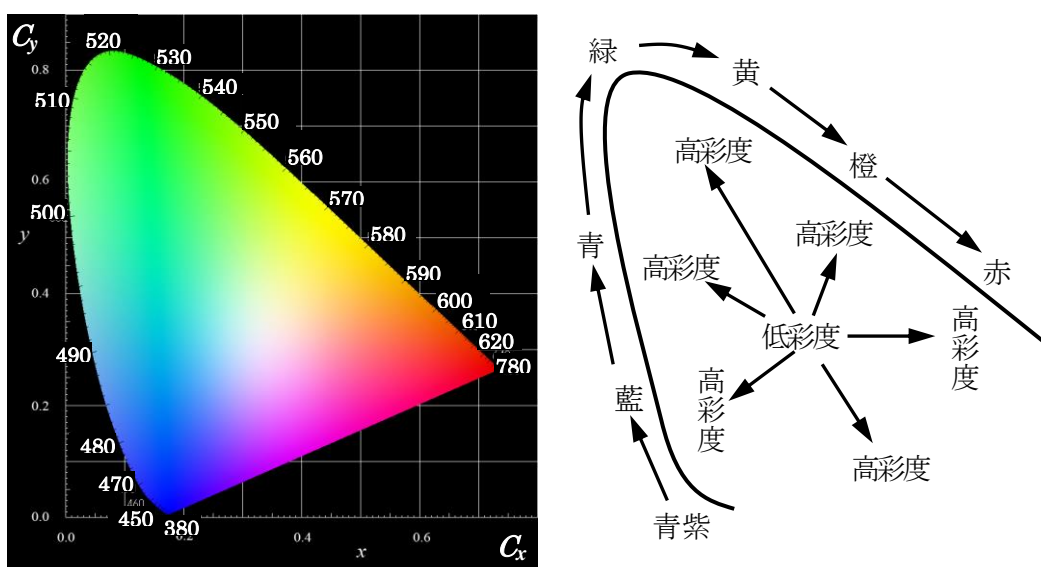


図1.3.2 $C_x C_y$ 色度図 ([9]からの引用に著者が加筆)

鐘状の形をしており、「主波長（色相に相当）」と「刺激純度（彩度に相当）」のみを表す。無彩色は色度図の中心にあり、彩度は周辺になるほど高くなっている。

MacAdamは C_xC_y 色度図の数多くの色度（中心色度）の色について、中心色度の色と等しい色になるように加法混色により等色実験（与えられた色と等しく見える色を作り出すこと）を多数回繰り返した [10]。等色実験で得られた色は必ずしも中心色度の色と一致せず、図1.3.3 (a) に示すように中心色度を中心とした楕円状に分布した。これをMacAdam楕円と言う。図1.3.3 (b) は25の中心色度におけるMacAdam楕円を示している。そのまま表示すると小さ過ぎて見にくいいため、通常は図1.3.3 (b) のように倍率を掛けて表示する（図1.3.3 (b) は10倍表示）。図1.3.3 (b) から明らかなように、楕円の大きさは中心色度によって異なり、左下部の青紫色領域では比較的小さい一方、上部の緑色領域では大きい。このことは、青色領域ではわずかな色度差でも知覚的な差として検出されるのに対して、緑色領域ではかなりの色度差の隔たりが無いと検出できないことを示している。すなわち、 C_xC_y 色度図上の距離が知覚的な色差と対応しておらず、 C_xC_y 色空間が均等色差空間になってないということを示している。CIE表色系には上述のCIE RGB表色系，CIE XYZ表色系の他，上述の色差の不均一性を改善したCIE LUV系（CIE 1976）なども有るが，本論文では色度をCIE XYZ表色系のみで表す。

このMacAdam楕円は印刷および照明分野での色ずれの指標として用いられている。

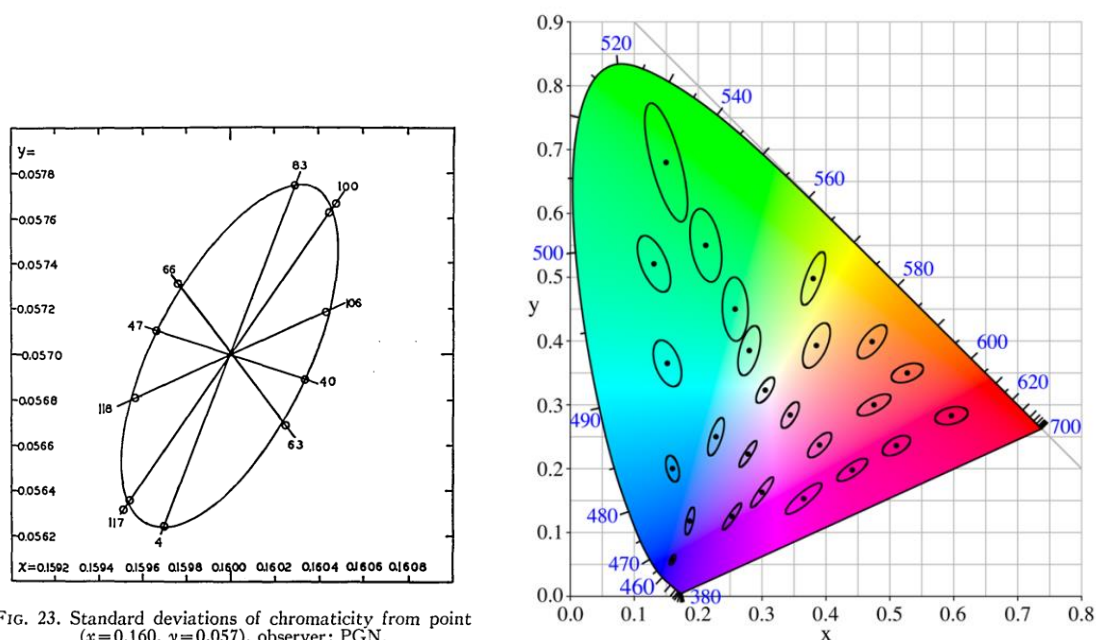


FIG. 23. Standard deviations of chromaticity from point ($x=0.160, y=0.057$), observer: PGN.

(a)

(b)

図1.3.3 (a) 等色実験 [10] と (b) MacAdam楕円 (10倍表示) [10, 11]

1.3.2 色温度

入射した放射を完全に吸収する温度放射体（仮想物体）を「黒体」または「完全放射体」と呼び、この黒体を熱した際に放出される熱放射は黒体の温度のみで決まる（黒体放射）。一般照明用光源の色色を表示する指標の一つに、どの温度の黒体の色に近いかを表す色温度が用いられる。例えば3000Kの光の色は、黒体を3000Kまで加熱した時の黒体の色に等しい。色温度が高いほど青白く、低いほど赤みが有る。太陽光の色温度は高度によって異なり、南中時の正午の太陽が最も色温度が高く、日の出・日の入りが最も色温度が低い。人工光では、ろうそくやマッチなどの暖かみのある黄色い光は2000K前後、白熱電球や電球色の蛍光灯が2800K前後、昼白色の蛍光灯が5000K前後、昼光色の蛍光灯が6500K前後である。

図1.3.4は黒体の温度の変化に対する色度の軌跡（黒体放射線）を示す。光源の色度が黒体放射線から外れている場合、光源の色度座標と最も近い黒体の温度をその光源の相関色温度といい、色温度と同様に取り扱う。

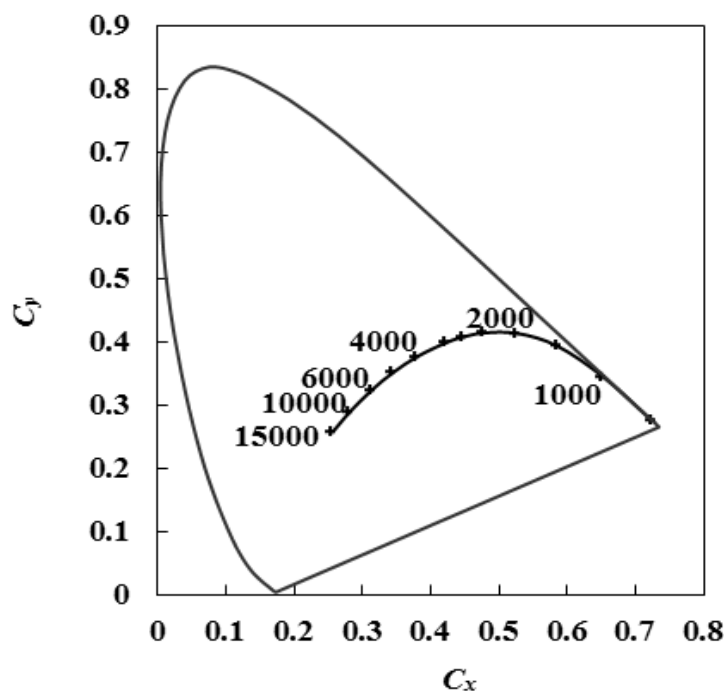


図1.3.4 C_xC_y 色度図と黒体放射線

表1.3.1 各種照明の光束効率一覧

照明	白熱電球 [12]	蛍光灯	放電ランプ	白色LEDランプ
光束効率 (lm/W)	17	40~110	25~130	20~140 [13]

1.3.3 効率

白色LEDデバイスの効率にはいくつかの指標が有るが、最も一般的なものが光束 (lm) を投入電力で除した光束効率 (Luminous Efficacy) H_{WLED} であり、本研究でも白色LEDの効率値として、主にこの指標を用いている。光束効率 H_{WLED} は青色LEDのウォールプラグ効率 H_{BLED} と蛍光体の変換効率 H_{Phos} の積である。前者は青色LEDからの青色発光出力 (電力値) を投入電力で除した値 (無次元量) であり、後者は白色LEDデバイスの光束を青色LEDからの青色光出力 (W) で除した値 (単位はlm/W)、言い換えれば青色励起光1 W当たりの白色の光束である。この光束には、人間の視感度 (その波長の光を感じる感度、光の波長によって異なる) の因子が含まれている。明所における視感度は図1.3.1の $\bar{y}(\lambda)$ に示したように波長555 nmの光に対して最大となり、555 nmから離れるにしたがって低くなる。波長555 nmにおけるルーメン当量 (光1W当たりの光束) の理論値は683 lm/Wである。青色LEDと黄色蛍光体の組合せからなる擬似白色が高効率であるのは、黄色発光の波長が555 nm近傍のため視感効率が高いことに起因する。表1.3.1に各種照明の代表的な光束効率を比較して示す。白色LEDは1996年の実用化以降、毎年めざましく光束効率が向上しており、白色LED単体では実験室レベルで250 lm/Wレベルの報告もされている [14]。照明器具としての効率 (総合効率) は、温度上昇による効率低下、電源回路部での電力損失および器具内部での光ロスなどが加わり白色LED単体の光束効率の50~70%に低下するものの、140 lm/Wと蛍光灯や放電ランプを上回る効率が得られている [13]。

このように効率的には既存の照明を凌駕しつつあり、携帯通信端末、屋外照明、店舗照明等に実用化が進んでいるが、高効率化に次ぐ高性能化のステップとして白色の質の高さが求められて来ている。高効率に加え高品質も兼ね備えた白色LEDを低価格で提供することにより、一般住宅照明や大型ディスプレイ等の市場の大きな照明にも、白色LEDが普及し、省エネルギー化が加速すると考えられる。

1.3.4 演色性

演色性は、照明光源の「白色の質」を表す指標の中で重要な特性の一つである。固有の色を持つと考えられがちな物体の色は、照らす光のスペクトルによって多様な色に見える (メタメリズム)。この光源による物体の色の見え方を演色性といい、色が見え方が自然光で照らした場合に近いほど、演色性に優れるという。演色性を定量的に評価する方法は、「色見え方の忠実性の評価方法」および「色見え方の好ましさの評価方法」の二つに大別される。前者についてはCIEやわが国のJISで評価方法が標準化され

ている一方、後者については標準化されていない。以下、色の見え方の忠実性の評価方法について述べる。

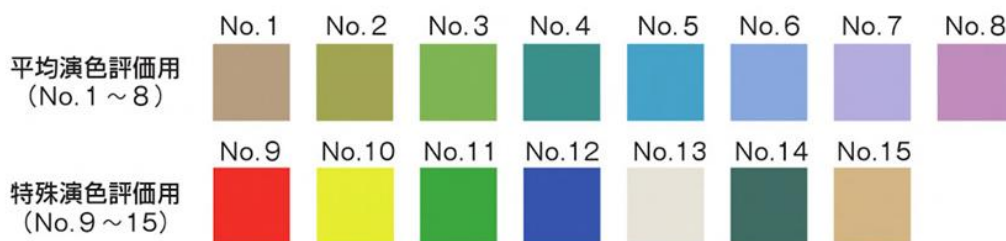
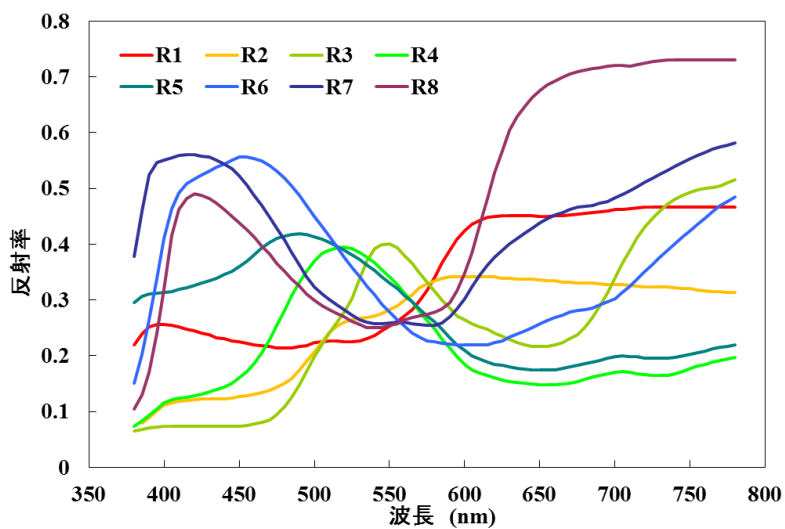
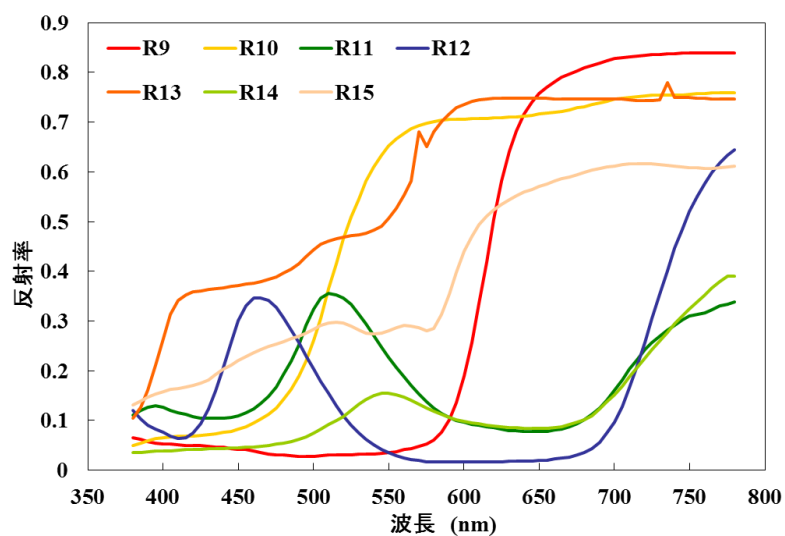


図1.3.5 演色評価用色票 [15]



(a) 平均演色評価用色票



(b) 特殊演色評価用色票

図1.3.6 各色票の分光反射率

CIEの演色性評価法は、試料光源の全体的な演色性を示す「平均演色評価数 (R_a)」の評価、および特別な色に対する演色性を示す「特殊演色評価数」の二通りの評価から成り立っている。平均演色評価数は、8種類の色票が試料光源、基準光源それぞれによって照明された場合の色ずれの平均的な値を基礎として求められる。8種類の色票としては、一般に存在する色を代表的なものとして、色相がそれぞれ異なり、明度が6、彩度が色相に応じて4～8のものが選ばれている。特殊演色評価数は、上述とは別の7種類の色票の個々の色ずれを基礎として求めるもので、7種類の平均ではない。7種類の色票としては、比較的彩度の高い赤、黄、緑、青、人の皮膚（白人）、木の葉の緑、人の皮膚（日本人）を代表するものが選ばれている。各色票と各々の分光反射率を図1.3.5および1.3.6に各々示す。各色票に対する演色評価数は、色票の番号に応じ R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} , R_{15} と呼ばれる。

1.4 白色LED用蛍光体への要請

白色LED用蛍光体に求められる性能・特徴を順に紹介する [16].

① 励起スペクトル

青色や紫外光を吸収して発光を発生する必要がある。具体的にはピーク波長450 nm前後の青色、あるいは400 nm前後の紫外光を効率よく吸収して発光する必要がある。

② 発光スペクトル

青色LEDを用いる場合は緑から赤色の発光を示す蛍光体が必要であり、紫外LEDを用いる場合にはこれに加えて青色蛍光体が必要である。照明用途では一般に発光半値幅の広い蛍光体が求められ、それにより可視光全域でフラットな発光スペクトルを得ることができ、演色評価数を高めることができる。一方、液晶ディスプレイバックライトなどの用途では、カラーフィルター透過後の赤・緑・青色の三原色の色純度が高くなるよう、発光スペクトル幅の狭い蛍光体が求められる。

③ 効率

紫外光もしくは青色光で励起された際に高効率で可視光を発光することが第一に求められる。

④ 耐久性

発光素子の長期信頼性を確保するため、水・光・熱に対する耐久性が求められる。特に、封止樹脂に蛍光体を混ぜてLEDチップの上に配置する形態の白色LEDでは、LEDチップからの熱と励起光に対する耐久性が求められる。

⑤ 温度依存性

GaN系LEDは、動作時に100°Cを超える温度になると考えられ、その近傍に配置される蛍光体も同等の温度になる。そのため、この温度域でも発光強度が低下しないこと、すなわち温度消光が小さいことが求められる。近年、LEDの高出力化が進んでおり、より一層、温度消光の小さい蛍光体が求められる傾向にある。

⑥ 粉体特性

一般に、蛍光体の粒径がある程度大きい方が、発光効率は高くなると言われているが、発光素子製造プロセスにおいては、沈降防止や色むらの観点で小粒子の方が好ましい。白色LED用途においては、従来の蛍光体の用途（蛍光灯、ブラウン管など）に比べると、粒径の大きい蛍光体が使われる傾向にある。

1.5 希土類イオンの発光

1.5.1 希土類イオンの励起状態 [17]

希土類元素とは、通常、LaからLuまでのランタノイド元素に、ScとYを加えた17元素を言う。その3価陽イオンの電子配置はSc³⁺はArに、Y³⁺はKrに、La³⁺はXeに等しく、Ce³⁺からLu³⁺に至るランタノイドイオンは、Xeの電子配置に内殻電子として4f電子を1個ないし14個付加した電子配置を取る。4f電子を持たないSc³⁺、Y³⁺、La³⁺および4f軌道が満たされたLu³⁺は、近赤外部から近紫外部における、励起発光に関するエネルギー準位を持たないが、1個ないし13個の4f電子を持つCe³⁺からYb³⁺に至るイオンは、この領域において各イオンに特有のエネルギー準位を持ち、多彩な発光特性を示す。これらの発光イオンを化合物結晶に置換固溶させたものが、希土類蛍光体として一般的に用いられる。

これら希土類イオンの4f電子は、その外側にある5s²、5p⁶電子によって遮蔽されているため、その準位は環境にあまり依存せずイオン固有のエネルギー値を取る。したがって、4f軌道内遷移による吸収および発光は線幅の狭いスペクトルが置換固溶される母体結晶によらずほぼ一定の波長に現れる。

一方、Eu²⁺、Yb²⁺およびSm²⁺は適当な母体を選べば安定に存在し発光する。その中でEu²⁺は多くの母体中で4f⁷準位が基底状態、4f⁶5d準位が最低励起状態となり4f⁷準位の方が低いため、4f⁷ - 4f⁶5d準位間の遷移による吸収・発光を示す。5d軌道が5s²、5p⁶軌道よりも外側に位置しているため、そのエネルギー準位が結晶内の周りのイオンの影響を受けやすく、その吸収・発光スペクトルは母体内の環境に強く依存しかつ幅広いものになる。また、この遷移は許容遷移であるため、遷移確率が高く減衰も速い。4f - 5d

軌道間遷移の吸収・発光に及ぼす母体結晶の影響は次項以降で述べる結晶場理論および一次元配位座標モデルである程度説明することが可能である。

1.5.2 結晶場理論 [8, 17]

希土類イオンや遷移金属イオンが母体結晶内に置換導入された場合に、自由イオンでは縮重している5つのd軌道のエネルギー準位が分裂する。その分裂の仕方は、中心金属イオンを囲む陰イオン（配位子）を点電荷として配位子の作る静電場から受けるクーロン相互作用のみを考える結晶場理論、または中心金属イオンと配位子との軌道の相互作用を取り入れた配位子場理論によって説明される。ここでは、主に前者について述べる。

5つのd軌道は図1.5.1に示すような形状をしており、電子雲が直交軸の方向を向いている e_g 軌道 ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2})、および電子雲が直交軸ではなく軸と軸の間に分布している t_{2g} 軌道 (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}) の2種類に分けられる[18]。金属イオンに配位子が配位すると、金属軌道中の電子と配位子の負電荷の間にクーロン力による反発相互作用が生じ、その大きさは二つの負電荷が空間的に近いほど大きくなる。

例えば $\pm x$, $\pm y$, $\pm z$ 方向で中心イオンの原子核からの距離 R の位置に6個の陰イオンがあるとすると（6配位）。このとき、中心イオンのd電子が陰イオンから受ける静電ポテンシャル V は

$$V = \sum_{i=1}^6 \frac{ze^2}{|R_i - r|} \quad (1.5.1)$$

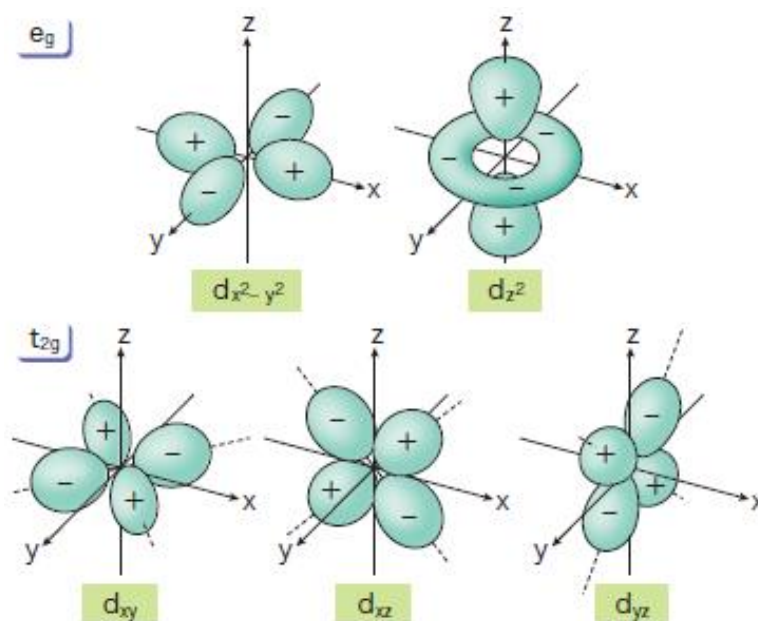


図1.5.1 d軌道の形状図 [18]

となる．ここで， R_i ： i 番目の陰イオンの位置， r ： d 電子の位置， Z ：陰イオンの価数， e ：素電荷を示す． $|R_i| \gg |r|$ として式(1.5.1)を多項式展開し，4次の項まで求めると，次式が導かれる．

$$V = \frac{6Ze^2}{R} + \frac{35Ze^2}{4R^5} \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4 \right) \quad (1.5.2)$$

式(1.5.2)の第1項は全ての軌道のエネルギーを一様に増加させ，第2項は分裂させる．陰イオンは x ， y ， z 軸方向に分布している e_g 軌道 ($d_{x^2-y^2}$ ， d_{z^2}) と強く相互作用し，電子間の反発のためにこれらの軌道のエネルギーは押し上げられる．一方， t_{2g} 軌道 (d_{xy} ， d_{yz} ， d_{zx}) との反発は小さいため，これらの軌道のエネルギーはより低くなる．その上昇分，低下分は各々 $6Dq$ ， $4Dq$ であり分裂幅は $10Dq$ となる．ここで

$$D = \frac{35Ze}{4R^5} \quad (1.5.3)$$

$$q = \frac{2e}{105} \int |R_d(r)|^2 r^4 dr \quad (1.5.4)$$

であり， $R_d(r)$ は d 電子の動径波動関数である．全軌道エネルギーの総変化分は変わらない（重心則）．以上は6配位の場合を取り扱ったが，本論文で取り扱う発光中心イオン Eu^{2+} も同様にその配位構造に依存して励起準位である d 軌道の分裂幅が変化する．

1.5.3 電子雲膨張効果 (Nephelauxetic effect) [8, 17]

前項の結晶場理論では，金属イオンおよび配位子の電子の拡がり小さいという仮定のもと，すべてのイオンを点電荷として扱ったが，実際には金属イオンと配位子との組み合わせに応じて，金属イオンの d 電子の拡がりの程度は変化する．具体的には，結合のイオン結合性が高いほど電子は局在し，共有結合性が高いほど電子は配位子側に拡がる． d 電子が拡がり d 電子間の距離が増加することにより電子間の反発が減少するため， d 電子の重心エネルギーが減少する．これを電子膨張効果 (Centroid shiftまたはギリシヤ神話のゼウスが雲から作った女神NepheleになぞらえてNephelauxetic効果) という．

1.5.4 配位座標モデル (Configuration coordinate model) [8, 17]

局在中心の光学的性質，特に結晶格子の熱振動の影響を理解するためにしばしば用いられるのが配位座標モデルである．通常，発光イオンとその周囲の最近接イオンのみを取り出して，独立した分子として扱う．実際には非常に多数ある結晶の振動モードをこのような分子の特定の基準座標またはその組み合わせで代表させる．上述の基準

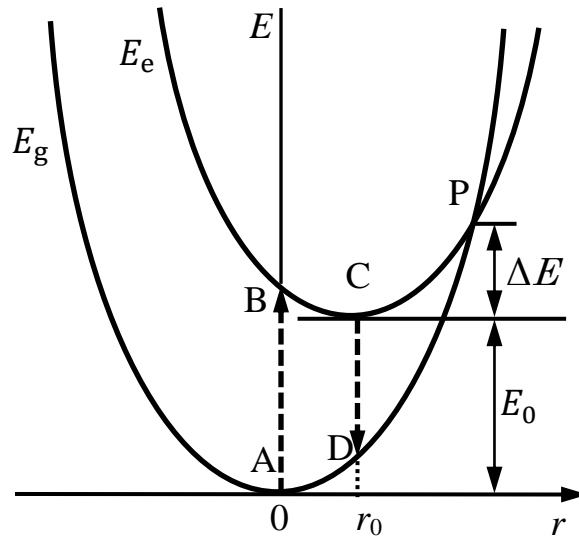


図1.5.2 一次元配位座標モデル

座標を配位座標と呼び、配位座標を変数として系（電子およびイオン）の全エネルギーを描いたポテンシャル曲線により光学的性質を論ずるモデルを配位座標モデルという。この場合の配位座標は、分子の全対称振動におけるイオン変位を取ることができる。

発光イオンと最近接イオンの間の結合力はフックの法則に従うものとし、イオン間距離の平衡位置からのずれを配位座標 r とすると、基底状態・励起状態のエネルギー E_g, E_e は各々以下のようにあらわされる。

$$E_g = K_g \frac{r^2}{2} \quad (1.5.5)$$

$$E_e = K_e \frac{(r-r_0)^2}{2} + E_0 \quad (1.5.6)$$

ここで K_g, K_e は結合の力の定数、 r_0 は励起状態の平衡配位座標、 E_0 は励起状態のエネルギーである。原子核は電子よりも $10^3 \sim 10^5$ 倍重いことから、光の吸収・放出は図1.5.2の破線矢印のように垂直に起こり、遷移の間に核の位置が変わらないと見做すことができる。これをフランク・コンドンの原理（Franck-Condon principle）という。光の吸収は基底状態の平衡点からA→Bの様に起こり、B点ではエネルギーを獲得した電子が外部に拡がり、結合している配位子を押し出しエネルギーを消費する。すなわち新たな平衡位置Cまで緩和する。電子と格子との相互作用が強いほど、基底状態の平衡位置と励起状態の平衡位置との差 r_0 （Franck-Condonオフセット）は大きくなる。続いて発光過程C→D、緩和過程D→Aが起こりサイクルが完了する。温度 T では電子状態はポテンシャル曲線に沿って熱エネルギー分だけ平衡位置のまわりに振動し、その振幅がスペクトルに幅を持たせている。

1.5.5 無輻射遷移と温度消光

光の放出過程と競合して、励起エネルギーが光に変換されることなく失われる無輻射遷移も生ずる。本論文で扱う蛍光体のように電子と格子の相互作用が強い系、言い換えれば図1.5.2のFranck-Condonオフセット r_0 が大きな材料系における無輻射遷移のメカニズムとして、主に以下の3つのモデルが考えられている。

1.5.5.1 熱クロスオーバーの古典論的解釈—Mott-Seitzモデル [8, 19]

図1.5.2において、上述の発光過程と競合して、励起状態の電子が基底状態と励起状態のポテンシャル曲線の交点Pを經由して基底状態に達する緩和を考える。交点Pで基底状態に移ると短時間中にエネルギーを格子振動に渡してエネルギーの低いA点に戻る。系が電子励起状態にいる間に速やかに準熱平衡状態が実現されるとすると、この無輻射遷移確率 N は以下の式で与えられる。

$$N = f \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (1.5.7)$$

ここで、頻度因子 (frequency factor) f は二つの状態間の遷移確率と励起状態の振動数の積で、温度依存性が小さく定数と見做すことができる。 ΔE は無輻射遷移の活性化エネルギーであり、Mott-Seitzモデルにおいては励起状態の最低エネルギー状態である点Cと交点Pとのエネルギー差に相当する。

発光の遷移確率を L とすると、内部量子効率 η_i は次式で与えられる。

$$\eta_i = \frac{L}{L+N} = \frac{L}{L+f \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)} = \frac{1}{1+\frac{f}{L} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)} \quad (1.5.8)$$

L は通常、温度によらない。

0Kにおける式(1.5.7)の無輻射遷移確率 N_0 は0であり、式(1.5.8)の内部量子効率 η_{i_0} は1である。蛍光体の温度上昇と共に、式(1.5.7)の無輻射遷移確率 N が増加し、式(1.5.8)の内部量子効率 η_i は低下する。これを温度消光と呼ぶ。この現象は以下のように理解される。前項の一次元配位座標モデルで示した無輻射遷移に関し、温度が高くなると格子振動の振幅が大きくなり励起状態の中で高いエネルギー状態を占める確率が高くなるために、図1.5.2の交点Pに達する確率が増し、励起状態から基底状態に無輻射的に遷移する速度が高くなる。実際に、極低温から温度を上げていくと、蛍光の効率や寿命は低温ではほとんど変わらないが、ある温度から急激に小さくなるという特性が見られるのが一般的である。

式(1.5.8)に基づいて内部量子効率 η_i の温度依存性を解析することにより、無輻射遷移の活性化エネルギー ΔE や頻度因子 f の値を決めることができる。すなわち式(1.5.8)より

$$\eta_i(T) = \frac{\eta_{i_0}}{1 + \frac{f}{L} \exp(-\frac{\Delta E}{k_B T})} = \frac{\eta_{i_0}}{1 + A \exp(-\frac{\Delta E}{k_B T})} \quad (1.5.9)$$

ここで、 $\eta_i(T)$ は温度 T における内部量子効率、 η_{i_0} は絶対零度における内部量子効率、 $A (=f/L)$ は遷移確率に相当する定数である。式(1.5.9)を変形すると、

$$\ln\left(\frac{\eta_{i_0}}{\eta_i} - 1\right) = (-\Delta E) \frac{1}{k_B T} + \ln A \quad (1.5.10)$$

となり、 $\ln(\eta_{i_0}/\eta_i - 1)$ は $1/k_B T$ の一次関数で表せ、その傾きの絶対値が ΔE すなわち熱クロスオーバーの活性化エネルギーとなる。蛍光体の温度消光の大小は、二つの材料パラメータ、 A と ΔE によって決まり、 A が大きき ΔE が小さいほど温度消光は大きくなる。

式(1.5.5)および式(1.5.6)において $K_g = K_e \equiv K$ とおくと、無輻射遷移が発生する図1.5.2の交点Pの座標は $((Kr_0^2 + 2E_0)/2Kr_0, (Kr_0^2 + 2E_0)^2/8Kr_0^2)$ となる。無輻射遷移の活性化エネルギー ΔE は交点Pのy座標と E_0 の差分であることから、

$$\Delta E = \frac{(Kr_0^2 + 2E_0)^2}{8Kr_0^2} - E_0 = \frac{(2E_0 - Kr_0^2)^2}{8Kr_0^2} = \frac{E_{em}^2}{2E_{SS}} \quad (1.5.11)$$

とあらわすことができる。ここで E_{em} は発光エネルギー、 E_{SS} はストークスシフトであり、発光エネルギーと励起エネルギーとの差を指す。式(1.5.11)は発光波長が短いほど、あるいはストークスシフト E_{SS} が小さいほど無輻射遷移の活性化エネルギー ΔE が大きいことを意味しており、実験的にもストークスシフト E_{SS} が小さい蛍光体が温度特性に優れる傾向が多く報告されている [20, 21].

このMott-Seitzモデルは多くの蛍光体関連の書籍において一次元配位座標モデルを用いた温度消光の説明に用いられている。

1.5.5.2 熱クロスオーバーの量子論的解釈—Struck-Fongerモデル [8, 22, 23]

一次元配位座標モデルを量子論により見直す。局在中心のエネルギー状態を表す波動関数 Ψ は、発光イオンの電子の座標 R_1 と周囲の核の座標 R_2 の関数であるが、断熱近似によれば、これを次のように電子系の波動関数 ψ と核の波動関数 χ に分けることができる。

$$\Psi_{nk}(R_1, R_2) = \psi_k(R_1, R_2)\chi_{nk}(R_2) \quad (1.5.12)$$

ただし、 n, k はおのおの核と電子のエネルギー状態を指定する量子数とする。核の波動関数 $\chi_{nk}(R_2)$ について次のSchrödinger方程式が書ける。

$$\left\{ -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \Delta_{R_{2\alpha}} + E_k(R_2) \right\} \chi_{nk}(R_2) = E_{nk} \chi_{nk}(R_2) \quad (1.5.13)$$

α は核の番号、 M_{α} は核の質量、 $\Delta_{R_{2\alpha}}$ は $R_{2\alpha}$ についてのラプラシアン、 E_{nk} は局在中心のエネルギーである。そして $E_k(R_2)$ は電子系のエネルギーと核間の静電相互作用のエネルギー

一の和で、 $\chi_{nk}(R_2)$ についてのポテンシャルエネルギーの役割をしている（電子系のエネルギーも R_2 の関数）。すなわち、 $E_k(R_2)$ は断熱ポテンシャルであり、 R_2 として配位座標 r をとったものが配位座標曲線である。基底状態の平衡点のまわりで $E_k(r)$ をTaylor展開し、 r の一次の項までとったものが式(1.5.5)である。

式(1.5.5)および(1.5.6)は調和振動子のポテンシャルであり、これに対応して配位座標曲線の内側に図 1.5.3 に示すような離散的エネルギー準位ができる。

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad (1.5.14)$$

ω は調和固有振動数である。二つの振動準位間の電気双極子遷移の確率を W_{mn} とすると

$$W_{mn} = \left| \iint \psi_e^* \chi_{em}^* eR_1 \psi_g \chi_{gn} dR_1 dr \right|^2 = \left| \int \chi_{em}^* \chi_{gn} M_{eg}(r) dr \right|^2 \quad (1.5.15)$$

ただし、

$$M_{eg}(r) \equiv \int \psi_e^*(R_1, r) eR_1 \psi_g(R_1, r) dR_1, \quad (1.5.16)$$

とおいた。許容遷移の場合 M_{eg} はあまり r に依存しないため、これを積分の外に出し（Condon近似）、式(1.5.15)を以下のように書き直す。

$$W_{mn} \equiv |M_{eg}|^2 \cdot \left| \int \chi_{em}^* \chi_{gn} dr \right|^2 \equiv |M_{eg}|^2 \cdot U_{nm}^2 \quad (1.5.17)$$

$U_{nm} (= \left| \int \chi_{em}^* \chi_{gn} dr \right|)$ をFranck-Condon係数という。

Mott-Seitzモデルでは無輻射遷移が図1.5.2の交点Pのみで生じ、従って無輻射遷移の活性化エネルギー ΔE が温度に依存しない一つの値としている一方で、StruckとFongerは振動量子数が m ($m = 1, 2, 3 \dots$)の励起状態準位 v_m からエネルギー同等すなわち振動量子数が n ($n = m + p$, $m = 1, 2, 3 \dots$)の基底状態準位 $u_n (= u_{m+p})$ への、複数の共鳴遷移が可能であることを示した（図1.5.4）[22, 23]。この遷移の確率は、上述の輻射遷移の場合と同様にFranck-Condon係数に比例し、かつ始状態の熱平衡分布の積に比例する。始状態の熱平衡分布である、温度 T における励起量子数 m の平均値を $\langle m \rangle$ とすると、

$$\langle m \rangle \equiv \frac{\sum_m m \varepsilon^m}{\sum_m \varepsilon^m} = \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \quad (1.5.18)$$

ここで、 ε はBoltzmann因子である。

$$\varepsilon = \exp\left(\frac{-\hbar\omega}{k_B T}\right) \quad (1.5.19)$$

励起状態準位 m と基底状態準位 n の差が $p (= n - m)$ である無輻射遷移の確率は

$$N_p = f W_p \quad (1.5.20)$$

ここで、 f は温度に依らない定数（通常 $10^{12} \sim 10^{14} s^{-1}$ ）であり、 W_p は

$$W_p = \sum_{m=\max(0, -p)}^{\infty} (1 - \varepsilon) \varepsilon^m U_{m+p, m}^2 \quad (1.5.21)$$

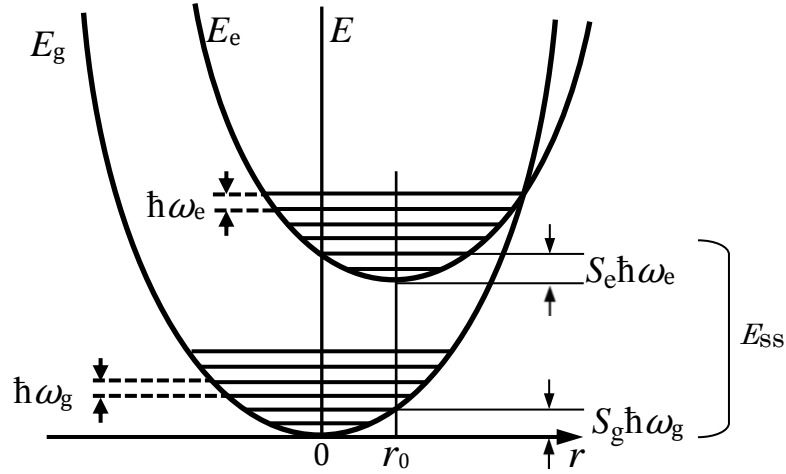


図1.5.3 格子振動による離散的エネルギー準位

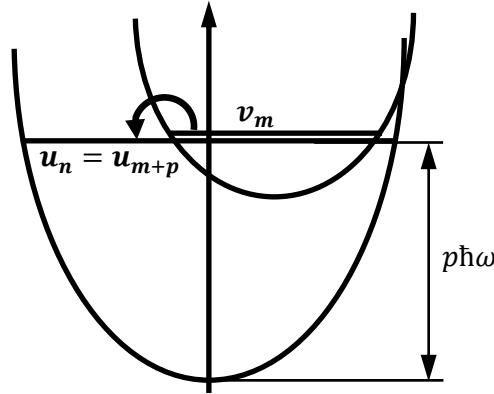


図1.5.4 励起状態準位 m から基底状態準位 $n = m + p$ への無輻射遷移

である。

無輻射遷移を起こす励起状態の平均量子数 $\langle m \rangle_p$ は、

$$\begin{aligned} \langle m \rangle_p &= \frac{\sum_m m(1-\varepsilon)\varepsilon^m U_{m+p,m}^2}{W_p} \\ &= \frac{\sum_m m(1-\varepsilon)\varepsilon^m U_{m+p,m}^2}{\sum_m (1-\varepsilon)\varepsilon^m U_{m+p,m}^2} \end{aligned} \quad (1.5.22)$$

となる。温度 T における無輻射遷移の活性化エネルギーの平均値は $(\langle m \rangle_p - \langle m \rangle)\hbar\omega$ であるから、無輻射遷移の活性化エネルギーが温度に依存することがわかる。また、発光遷移確率を L とすると内部量子効率 η_i は、

$$\eta_i = \frac{L}{L + N_p} = \frac{1}{1 + \frac{f}{L} W_p} \quad (1.5.23)$$

で表される。

Franck-Condon係数 U_{nm} はMannebackにより以下のように帰納的に導出されている[24].

$$U_{00} = \sin^2 2\theta \exp\left(-\frac{1}{8} \sin^2 2\theta r_0^2\right) \quad (1.5.24)$$

$$(m+1)^{\frac{1}{2}} U_{n,m+1} = -\cos 2\theta m^{\frac{1}{2}} U_{n,m-1} - \sin 2\theta \frac{\sqrt{2}}{2} r_0 \cos \theta U_{nm} + \sin 2\theta n^{\frac{1}{2}} U_{n-1,m} \quad (1.5.25)$$

$$(n+1)^{\frac{1}{2}} U_{n+1,m} = \cos 2\theta n^{\frac{1}{2}} U_{n-1,m} + \sin 2\theta \frac{\sqrt{2}}{2} r_0 \sin \theta U_{nm} + \sin 2\theta m^{\frac{1}{2}} U_{n,m-1} \quad (1.5.26)$$

ここで $\tan^2 \theta \equiv \hbar\omega_e/\hbar\omega_g$. すなわち $\tan^2 \theta$ が励起状態と基底状態の固有振動数の比を表す. 基底状態と励起状態の固有振動数が等しい場合, 式(1.5.24), (1.5.25), (1.5.26)は

$$U_{00} = \exp\left(-\frac{r_0^2}{8}\right) \quad (1.5.27)$$

$$(m+1)^{\frac{1}{2}} U_{n,m+1} = -\frac{1}{2} r_0 U_{nm} + n^{\frac{1}{2}} U_{n-1,m} \quad (1.5.28)$$

$$(n+1)^{\frac{1}{2}} U_{n+1,m} = \frac{1}{2} r_0 U_{nm} + m^{\frac{1}{2}} U_{n,m-1} \quad (1.5.29)$$

となる.

Bleigenbergは図1.5.5のような吸収・発光スペクトルを持つ仮想的な蛍光体の温度特性をStruck-Fongerのモデルを用いて計算し, ゼロフォノン固有振動数 $p\hbar\omega$ (図1.5.2中の E_0 , 図1.5.4における $p\hbar\omega$, 図1.5.5における E_{zp}), フォノン固有振動数 $\hbar\omega$, Franck-Condonオフセット r_0 (図1.5.6における a_{uv}), 励起状態と基底状態の固有振動数の比を表す $\theta (= \tanh \sqrt{(\hbar\omega_e/\hbar\omega_g)})$ に対する温度特性の変化を調べた [25]. 図1.5.6よりわかるように, ゼロフォノン固有振動数 $E_{zp} = p\hbar\omega$ が高いほど (図1.5.6 (a)), フォノン固有振動数 $\hbar\omega$ が低いほど (図1.5.6 (b)), Franck-Condonオフセットが小さいほど (図1.5.6 (c)), 励起状態と基底状態の固有振動数の比が大きいほど (図1.5.6 (d)) 温度消光が始まる温度 (消光温度) が高くなる. また, 図1.5.6 (b)のグラフの形状を見ると, フォノン固有振動数 $\hbar\omega$ が高いほど温度消光の傾きの絶対値が小さく, 消光温度から所定の範囲で温度が上昇した場合, フォノン固有振動数 $\hbar\omega$ が高いほど室温の値で規格化した効率 (維持率) は高くなることがわかる.

Mott-Seitzモデルにおいて式(1.5.11)に示すようにストークスシフトが小さいほど温度消光が小さくなるが, Struck-Fongerモデルにおいては, 図1.5.6 (c)に示すように Franck-Condonオフセット $a_{uv} = r_0$ が小さいほど消光温度が高くなり, これは $r_0 = \sqrt{(2E_{SS}/\hbar\omega)}$ であることから, 定性的にはMott-Seitzモデルと同様に, ストークスシフトが小さいほど温度消光が小さくなる傾向と理解することができる.

ストークスシフトと結晶構造の相関について確立した理論は無いが, Blasseらは $(M, Ln)BO_3$ ($M = Sc, Y, La, Ln = Ce, Pr, Sb, Bi$) のストークスシフトを調べ, 発光中心イオン Ln のイオン半径に対して, Ln が置換するホストイオンである M のイオン半径が

小さくホストサイトが小さいほど、ストークスシフトが小さいと報告している [26].

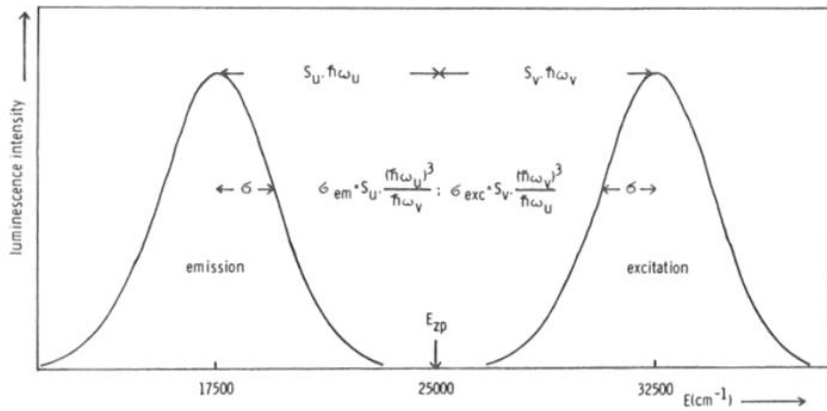


FIG. 2. Emission and absorption spectrum of the hypothetical phosphor at 0 K. σ_{em} and σ_{exc} represent half the width of the emission and the excitation band at the intensity where the luminescence has decreased to $1/e^{1/2}$ times its maximum value, at 0 K.

図1.5.5 温度特性計算のモデルとした蛍光体の仮想的な励起・発光スペクトル [25]

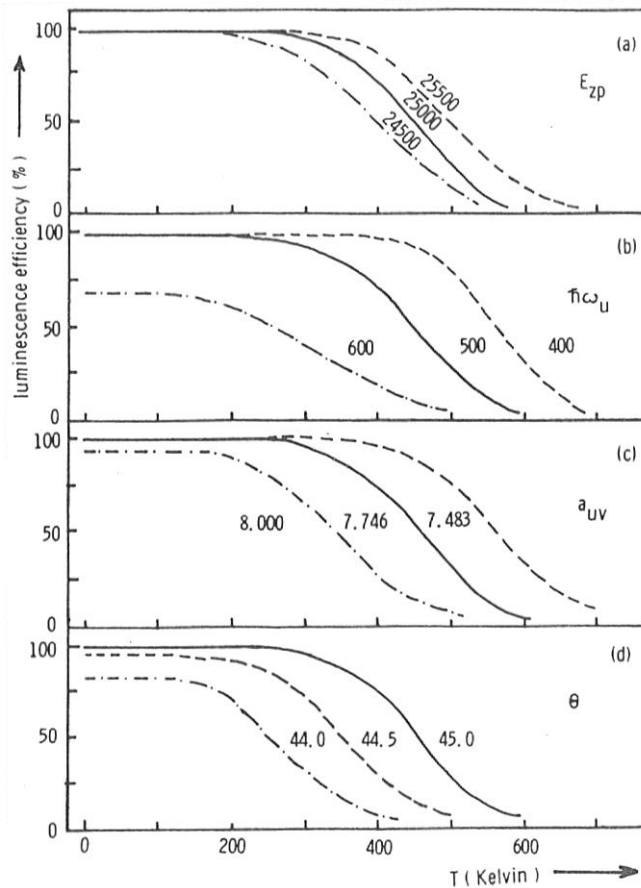


FIG. 3. Temperature dependence of the luminescence intensity of various model phosphor systems.

図1.5.6 仮想的蛍光体 (図1.5.5) の温度特性の計算結果 [25]

1.5.5.3 熱イオン化モデル

一方, ストークスシフトの大小と温度特性に相関が見られない場合も報告されており, 温度消光の他のメカニズムとして, 図1.5.7に示すように励起準位と母体結晶の伝導帯のエネルギー差が小さい場合に励起状態の電子が伝導帯へ熱励起される photoionization と呼ばれる現象 [27] が提唱されている. 上田らは代表的な青色励起黄色蛍光体のYAG ((Y,Ce)₃Al₅O₁₂) の光電流を測定し, 温度上昇に伴う光電流の増加を確認している [28].

熱イオン化による無輻射遷移確率は, 式(1.5.7)に示したMott-Seitzモデルの場合と同じ形になるが, この場合の無輻射遷移の活性化エネルギー ΔE は励起状態の最低エネルギー準位と伝導帯の最低エネルギーの差になる.

$$N = f \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (1.5.30)$$

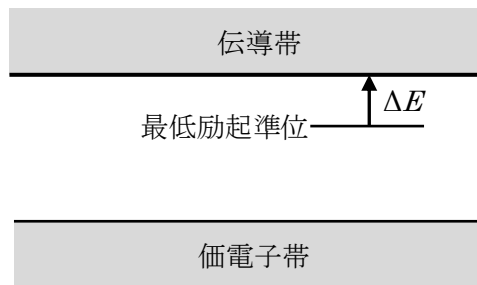


図1.5.7 熱イオン化プロセス

1.5.6 濃度消光

多くの蛍光体において, ある値以上の賦活剤濃度において内部量子効率が低下する現象を濃度消光という. 濃度消光の原因には賦活剤間の共鳴伝達により励起エネルギーが回遊し, これが結晶表面や非発光中心への励起エネルギーの移動と消滅を助長するためと考えられている.

例えば図 1.5.8 のように内部量子効率 η_{i_1} , 無輻射遷移確率 a_1 の同じ種類の発光中心イオンが複数有り, 左端の発光中心イオンのみ励起される場合を考える. 発光中心イオン間のエネルギー移動確率を b とする. エネルギー移動確率が無い($b = 0$)場合には左端以外の発光中心イオンは励起されず, マクロな内部量子効率 η_{i_1} は $1 - a_1$, 無輻射遷移確率は a_1 である.

エネルギー移動が有る場合($0 < b < 1$)のマクロな無輻射遷移確率 a は,

$$a = a_1 + b \times a_1 + b^2 \times a_1 + \dots = \frac{a_1(1-b^\infty)}{1-b} \rightarrow \frac{a_1}{1-b} \quad (1.5.31)$$

a_1 は定数であるからマクロな無輻射遷移確率 a はエネルギー移動確率 b の増加に伴い増加。一方、マクロな内部量子効率 η_i は

$$\eta_i = (1 - b - a_1) + b \times (1 - b - a_1) + b^2 \times (1 - b - a_1) + \dots = \frac{(1 - b - a_1)(1 - b^\infty)}{1 - b}$$

$$\rightarrow \frac{1 - b - a_1}{1 - b} = 1 - \frac{a_1}{1 - b} = 1 - a \quad (1.5.32)$$

マクロな内部量子効率 η_i はエネルギー移動確率 b の増加に伴い減少する。

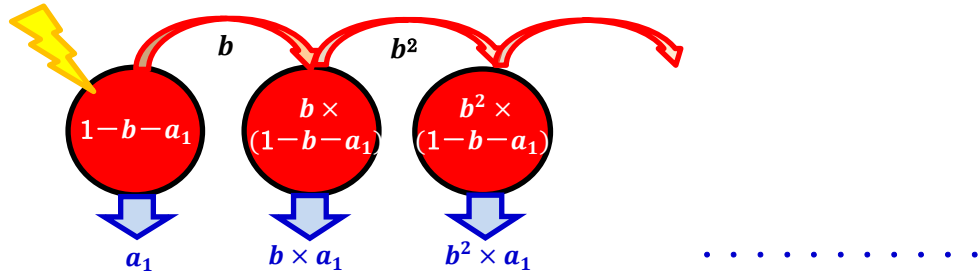


図1.5.8 濃度消光の概念図

1.6 粉体層の光学的性質 [8]

ここで、本論文に記載された蛍光体の発光特性評価手法について触れておく。蛍光体層に入射した励起エネルギーは層内で複数回の散乱を経た後に蛍光体に吸収され、生じる蛍光も散乱を受けながら外部に取り出される。この複雑な過程を解析するには何らかの近似が必要であり、蛍光体層の光学特性の計算方法として、蛍光体層を連続層と見做し、現象的な吸収係数と散乱係数を定義して微分方程式を解く方法が多く用いられる。

1.6.1 Kubelka-Munk理論と吸収スペクトル測定 [29, 30, 31]

まず、図1.5.9に示すような一次元モデルを考える。強度 I_0 の光りが入射し厚さ d の粒子層中で散乱され、一部（強度 $I(x)$ ）が $+x$ 方向に、また一部（強度 $J(x)$ ）が $-x$ 方向に進む。蛍光体層の吸収係数を k 、散乱係数を s とすると厚さ dx の部分で吸収される光量が $kI(x)dx$ 、散乱される光量が $sI(x)$ となる。

$$\frac{dI(x)}{dx} = -(k + s)I(x) + sJ(x) \quad (1.6.1)$$

$$\frac{dJ(x)}{dx} = (k + s)J(x) - sI(x) \quad (1.6.2)$$

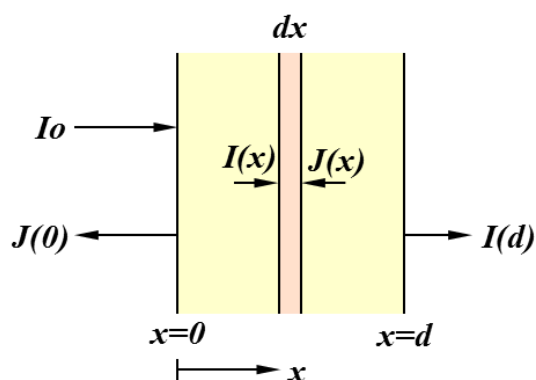


図 1.6.1 一次元粒子層中の光の吸収と散乱

これらの一般解は

$$I(x) = A(1 - \beta_0)e^{\alpha_0 x} + B(1 + \beta_0)e^{-\alpha_0 x} \quad (1.6.3)$$

$$J(x) = A(1 + \beta_0)e^{\alpha_0 x} + B(1 - \beta_0)e^{-\alpha_0 x} \quad (1.6.4)$$

である。ここで

$$\alpha_0 = \sqrt{k(k + 2s)}, \quad \beta_0 = \sqrt{k/(k + 2s)} \quad (1.6.5)$$

であり、 A 、 B は境界条件によって決まる定数である。

三次元モデルの場合にも式(1.6.1)、(1.6.2)と同じ形の方程式が得られることを Kubelka が示した [30]。この場合の平均行程 $d\xi$ は dx の2倍となるため($d\xi = 2dx$)、三次元の吸収係数 K と散乱係数 S を新たに以下のように定義し、

$$K = 2k, \quad S = 2s \quad (1.6.6)$$

α_0 、 β_0 を以下のように α 、 β に置き換えて

$$\alpha = \sqrt{K(K + 2S)}, \quad \beta = \sqrt{K/(K + 2S)} \quad (1.6.7)$$

式(1.6.3)、(1.6.4)と同じ形の以下の解を得る。

$$I(x) = A(1 - \beta)e^{\alpha x} + B(1 + \beta)e^{-\alpha x} \quad (1.6.8)$$

$$J(x) = A(1 + \beta)e^{\alpha x} + B(1 - \beta)e^{-\alpha x} \quad (1.6.9)$$

後述するように本研究では試料を石英シャーレ（石英蓋付）に入れて測定している。この測定のように粒子層（膜厚 d ）が反射率 r 、透過率 t の石英板で挟まれている場合の境界条件は [31]、

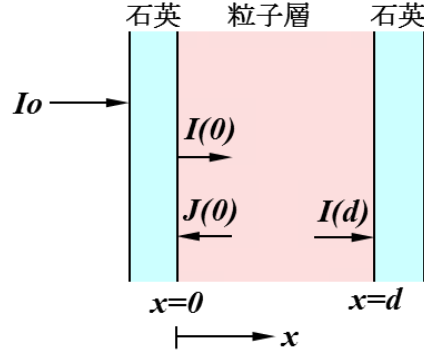


図 1.6.2 石英に挟まれた粒子層の場合

$$I(0) = tI_0 + rJ(0) \quad (1.6.10)$$

$$J(d) = rI(d) \quad (1.6.11)$$

ここで $\rho = (1-r)/(1+r)$ を導入し、これら境界条件と式(1.6.10),(1.6.11)より A および B が求まる.

$$A = -t_a I_0 \frac{(\rho-\beta)(1+\rho)e^{-\alpha d}}{2(\rho+\beta)^2 e^{\alpha d} - 2(\rho-\beta)^2 e^{-\alpha d}} \quad (1.6.12)$$

$$B = t_a I_0 \frac{(\rho+\beta)(1+\rho)e^{\alpha d}}{2(\rho+\beta)^2 e^{\alpha d} - 2(\rho-\beta)^2 e^{-\alpha d}} \quad (1.6.13)$$

従って、透過率 T_d および反射率 R_d は以下の通りに表される.

$$T_d = \frac{I(d)}{I_0} t = t \frac{(\rho+\beta)(1+\beta) - (\rho-\beta)(1-\beta)}{(\rho+\beta)(1+\beta)e^{\alpha d} - (\rho-\beta)(1-\beta)e^{-\alpha d}} \quad (1.6.14)$$

$$R_d = \frac{J(0)}{I_0} = \frac{(\rho+\beta)(1-\beta)e^{\alpha d} - (\rho-\beta)(1+\beta)e^{-\alpha d}}{(\rho+\beta)(1+\beta)e^{\alpha d} - (\rho-\beta)(1-\beta)e^{-\alpha d}} \quad (1.6.15)$$

d が十分に厚い場合 ($d \rightarrow \infty$) の反射率 R_∞ は、式(1.6.15)の右辺の分子および分母の第二項が 0 になるため、

$$R_\infty = \frac{1-\beta}{1+\beta} \quad (1.6.16)$$

である. 式(1.6.7)と式(1.6.16)から、

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (1.6.17)$$

となり、散乱係数 S が波長に依存しない場合 K/S は吸収スペクトルと同じ形状になる.

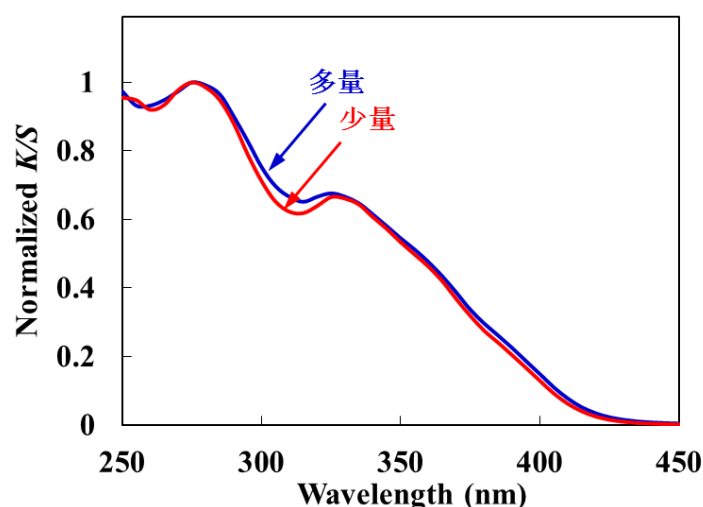


図 1.6.3 測定試料量の異なる青色蛍光体 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})\text{Si}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$ の K/S スペクトル

本研究で示している吸収スペクトルは全て、後述する測定で求めた吸収率 η_a を1から減じた拡散反射率を R_∞ として、式(1.6.17)から得られる K/S を relative unit でプロットしている。ただし、本研究において測定時にシャーレに充填する試料量は、デバイスにおける樹脂分散形態を考慮し比較的少量 (0.1 g) に統一している。そのため、十分な試料厚みを仮定した R_∞ よりも拡散反射率が過大評価される傾向が有る。しかし、図 1.6.3 に例として青色蛍光体に関して示すように、多量 (5 g) の試料量で測定した場合と本研究の試料量で測定した場合の K/S の形状には大きな差異が無いことを確認した。

1.6.2 効率の測定方法

本研究で使用した発光特性評価装置の積分球内部の概略図を図 1.6.4 に示す。発光特性は試料を石英ガラス製シャーレに充填し、積分球を用いて測定した。励起試料の効率は JIS R1697 “白色発光ダイオード用蛍光体の積分球を用いた内部量子効率絶対測定方法” に準拠した方法で測定した。図 1.6.5 に励起光 (青線) と試料からの反射・発光 (赤線) のスペクトル例を示す。吸収率 η_a 、外部量子効率 η_e 、および内部量子効率 η_i は、この発光スペクトルから式 (1.6.18), (1.6.19)および (1.6.20)を用いて求められる [32].

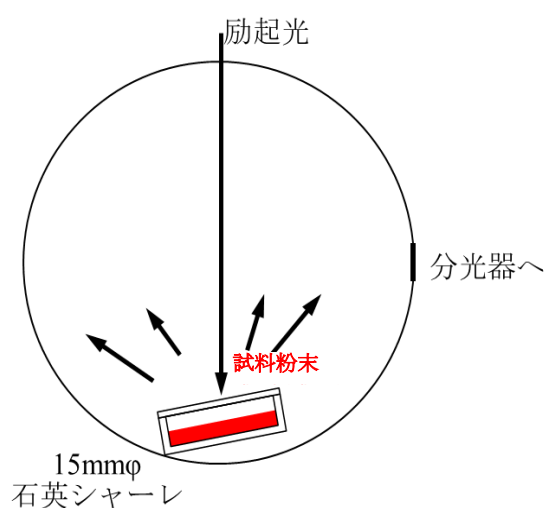


図 1.6.4 積分球内部の概略図

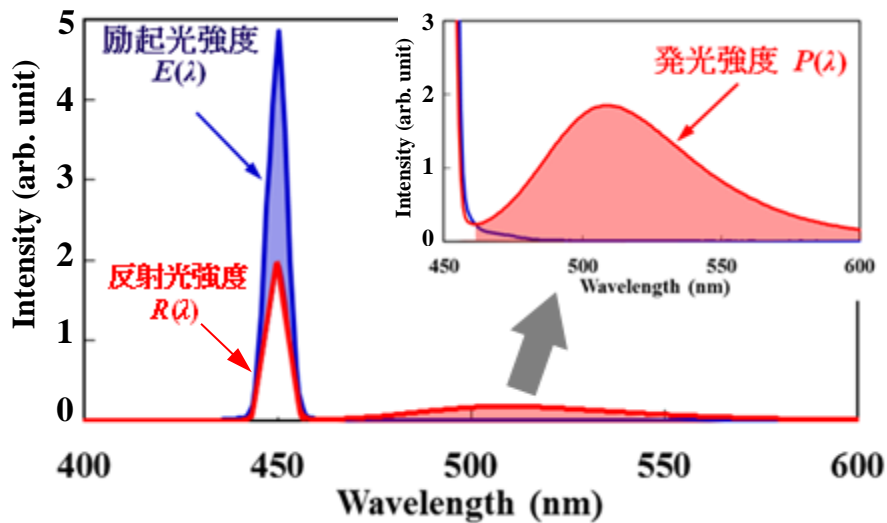


図 1.6.5 励起光と蛍光体による反射・発光スペクトル例

$$\eta_a = \frac{\int \lambda \{E(\lambda) - R(\lambda)\} d\lambda}{\int \lambda E(\lambda) d\lambda} \quad (1.6.18)$$

$$\eta_e = \frac{\int \lambda P(\lambda) d\lambda}{\int \lambda E(\lambda) d\lambda} \quad (1.6.19)$$

$$\eta_i = \frac{\int \lambda P(\lambda) d\lambda}{\int \lambda \{E(\lambda) - R(\lambda)\} d\lambda} \quad (1.6.20)$$

ここで $E(\lambda)$ 、 $R(\lambda)$ および $P(\lambda)$ はおのおの励起光、励起光の蛍光体による反射光、および蛍光体からの発光の単位波長当たりの強度である。

1.7 窒化物系蛍光体

白色LEDに用いられる蛍光体のように、発光中心イオンが直接光を吸収してエネルギーの高い電子状態に遷移する場合（直接励起）、吸収できるエネルギーの大きさはその発光中心が添加された母体の影響を受ける。従来の蛍光体のほとんどは酸化物やハロゲン化物を母体としており、励起に電子線や紫外光などの高いエネルギーが必要であった。一方、近紫外LEDや青色LEDを励起光源とする白色LEDは、低エネルギーの光を吸収して発光する必要がある。この要請に対して注目されたのが、窒化物や酸窒化物を母体とする蛍光体であった。

窒化物は共有結合性が高く、それに起因する堅固さゆえ、主に車軸などの構造材料として開発されてきた。特に20世紀後半において、多様な合成方法や精製方法の発展により、新たに多くの窒化物が見出されつつあった。

窒化物系蛍光体が可視光などの比較的低エネルギーの光で励起されるメカニズムは、

以下のように考えられている。発光中心として代表的な希土類である Eu^{2+} や Ce^{3+} イオンが結晶中に賦活された蛍光体における、発光中心のエネルギー準位を図1.7.1に模式的に示す。自由イオンの状態、あるいは球対称の結晶場中では、励起状態である5d軌道は縮退している。このイオンが結晶中に取り込まれた場合、母体結晶を構成する陰イオンとの静電反発力により、5d軌道のエネルギー準位の重心位置は自由電子の場合よりも高くなると同時に、対称性の低い結晶場の影響により縮退が解けて分裂する。最低励起状態になる5d軌道と基底状態である4f軌道のエネルギー差が、励起（吸収）に要するエネルギーである。励起された電子は、緩和を経て発光過程により基底状態に戻る。母体結晶の共有結合性が高いほど電子雲が広がるため、電子雲膨張効果（Nephelauxetic effect, 図中の $\Delta\epsilon$ ）の分、5d軌道の重心エネルギーが低くなる。窒化物は酸化物や塩化物、弗化物といった従来の蛍光体の母体に比べて共有結合性が高いため、低いエネルギーでの励起が可能になる。この点が窒化物蛍光体が台頭した最大の理由である。それに加えて、窒化物蛍光体は1.4節の⑤に記載した温度依存性に優れるものが多く、化学的にも安定で1.4節④に挙げた耐久性に優れた白色LEDを提供することができる。

最初の窒化物を母体とする蛍光体は、1984年にPopmaによって報告された β サイアロンに遷移金属元素や希土類元素を賦活したもの [33] であろう。サイアロンについては次節で詳述する。その後、van Krevelらが1998年にケイ酸塩鉱物やアパタイトの構造を有するY-Si-O-N系複合酸窒化ケイ素に Ce^{3+} を賦活し、 Ce^{3+} に配位した N^{3-} が Ce^{3+} の発光特性に及ぼす影響について検討している [34]。また、Jansenらは、紫外励起青色蛍光体としてよく知られた酸化物である Eu^{2+} 賦活バリウムマグネシウムアルミン酸塩蛍光体 ((Ba,Eu)MgAl₁₀O₁₇, BAM) と同じ β -アルミナ構造の酸窒化物蛍光体 (Ba,Eu)Al₁₁O₁₆Nを合成し、これがBAMと同程度の内部量子効率を示すことを報告して

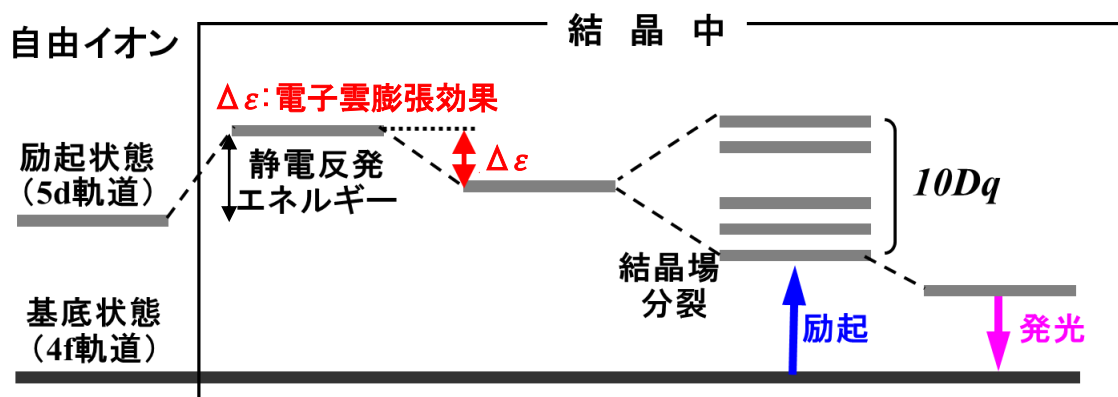


図1.7.1 希土類イオンエネルギー準位の模式図

いる [35, 36]. 一方, 上田らは歪んだウルツ鉱構造を有する ZnSiN_2 を母体格子として Mn を賦活した蛍光体を合成し, Mn^{2+} 発光に帰属される 600 nm の赤色発光を観察している [37]. その後 Höpfe らにより, 赤色発光する窒化物蛍光体 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Eu})_2\text{Si}_5\text{N}_8$ が, 紫外域から可視光まで広範な励起帯を持つことが報告された [38]. 次いで 2002 年には, 希土類で賦活した α サイアロン蛍光体が, 日本の科学技術庁無機材料研究所 (現在の独立行政法人物質材料研究機構) の Xie ら [39], およびオランダの Eindhoven 工科大の van Kreveld ら [40] より, ほぼ同時に発見・報告された. この Eu^{2+} 賦活 α サイアロン蛍光体の代表的なものは, $\text{Ca} - \alpha$ サイアロンを母体とするもので, 既存の青色励起黄色蛍光体である Ce^{3+} 賦活 イットリウムアルミガーネット ($(\text{Y}, \text{Ce})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAG) や, Eu^{2+} 賦活 アルカリ土類オルソケイ酸塩 ($(\text{M}, \text{Eu})\text{Si}_2\text{O}_4$, $\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$, BOS 系) よりも長波長の黄色で発光するために, 青色 LED と組み合わせた際に相関色温度の低い温かみのある白色を創り出すことができると報告されている [41]. さらに, 青色励起で高効率に赤色発光する $(\text{Ca}, \text{Eu})\text{AlSiN}_3$ [42, 43], 青色励起で半値幅の狭い緑色発光を呈する Eu^{2+} 賦活 β サイアロン蛍光体 [44], 青色励起・緑～黄色蛍光体 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Eu})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ [45] と, 次々に新規な窒化物系蛍光体が見い出された.

1.8 サイアロン系蛍光体

サイアロンとはケイ素 (Si), アルミニウム (Al), 酸素 (O) および窒素 (N) を構成元素として含有する物質の総称であり, サイアロンという呼び名はこれら 4 種の元素記号を繋げて (Si-Al-O-N) 読んだものである. サイアロンに関する研究は, 1971～1972 年に日本と英国でほぼ同時に, Si_3N_4 に Al_2O_3 を加えて焼結する際に Al_2O_3 が多量に固溶する現象が見いだされたことに端を発する [46, 47]. その後の研究で, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ 系の相関係が示され [48], Si-Al-O-N 系に多くの化合物, 固溶体が存在することが見いだされた. 図 1.8.1 にこれら 4 元素のみで構成される $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ 系の相図の一例を示す. 代表的なサイアロンとして, β サイアロン (一般式: $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$, 図 1.8.1 中の緑色領域) がよく知られている. β サイアロンは β 型 Si_3N_4 と同じ結晶構造を持ち, Si 位置に Al が, N 位置に O が置換して生成した物質である. 同様に α サイアロン (一般式: $\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{1+x}\text{N}_{2-x}$, 図 1.8.1 中の紫色領域) は Si_2ON_2 構造を持ち, Si 位置に Al が, N 位置に O が置換した物質である.

図 1.8.1 中の AlN 近傍に青丸で示すサイアロンポリタイポイドは, c 軸方向に層構造をなす AlN 構造に SiO_2 層が周期的に挿入された構造 (一般式: $\text{SiAl}_{n-1}\text{O}_2\text{N}_{n-1}$) であり, その挿入周期により 2H～27R など多数の類似構造があることから, ポリタイプ (多形)

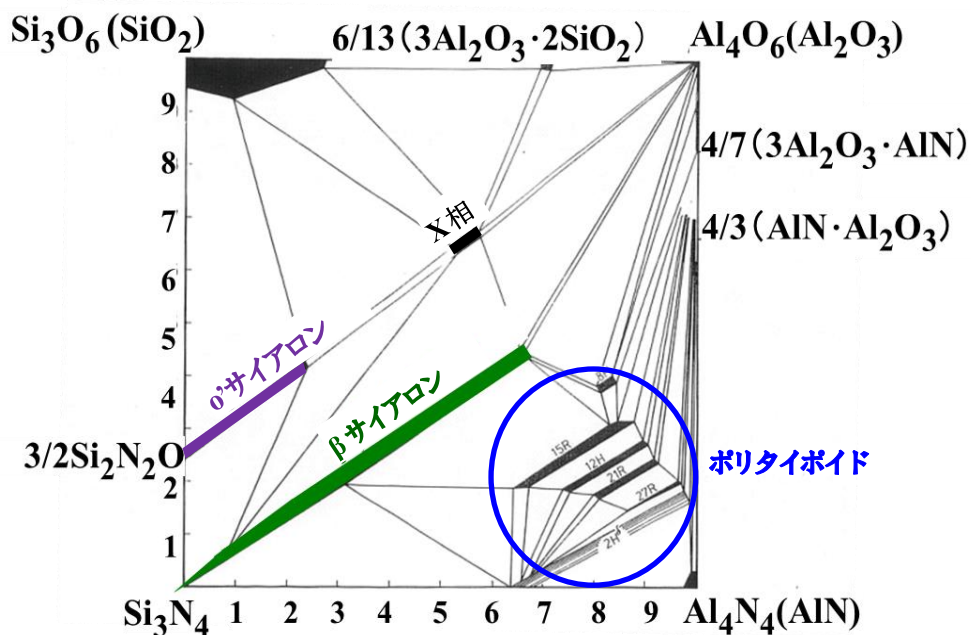


図1.8.1 SiO₂-Si₃N₄-Al₂O₃-AlN系の相図 (参考文献 [48]からの引用に著者が加筆)

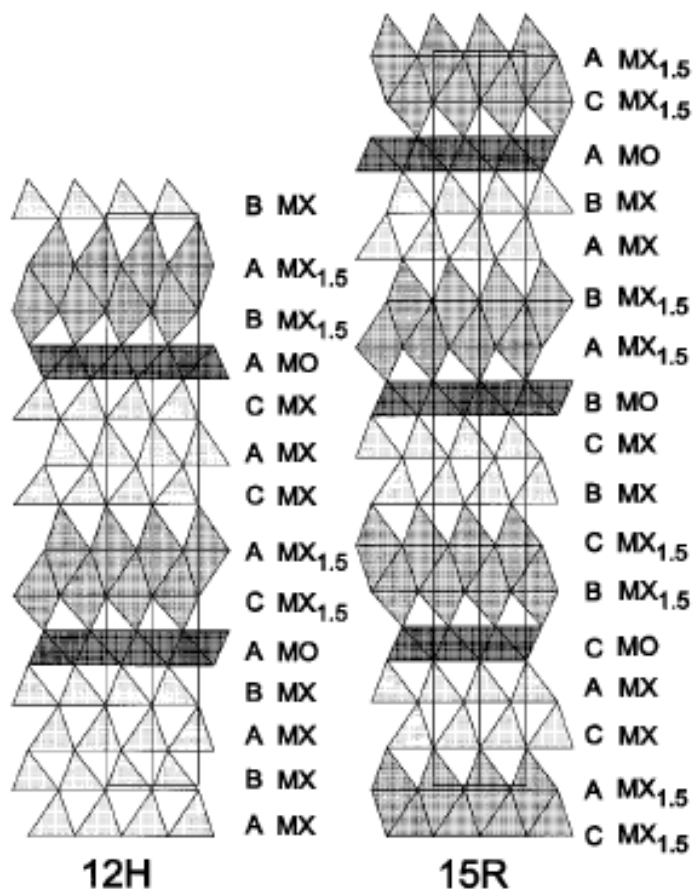


図1.8.2 サイアロンポリタイポイド結晶構造の一例 (12Hおよび15R) ([49]から引用)

より派生した単語であるポリタイポイド（擬似多形）と呼ばれる。図1.8.2にサイアロンポリタイポイドの一例として、12Hおよび15Rの結晶構造を示す[49]。図1.8.2中の角形はM（AlまたはSi）が中心にX（N）またはOが頂点に配された多面体構造を示しており、図中のMXは4配位のAlN四面体構造、MOは6配位のSiO八面体構造、MX_{1.5}は四面体が面共有された5配位の六面体構造を示す。4配位のAlN層へのSiO層挿入に伴いAlN_{1.5}層が形成されるため、格子欠陥を生成することなくSi-O層が挿入される。

上述したようにβサイアロンはβ型Si₃N₄構造であり、図1.8.3に示すSi₃N₄の基本構造のうち(a)AB層のみがABAB…と重なった構造に該当する。一方、(a)AB層および(b)CD層がABCD…と重なった構造がα型Si₃N₄構造であり、α型Si₃N₄構造の籠状の空隙（図1.8.3中の赤破線）に第5元素が侵入固溶すると同時に骨格のSiおよびNにAlおよびOが置換固溶したものが、αサイアロン（一般式： $M_pSi_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n}$ ）である。5元素系のサイアロンは他にJEM相（ $LnAl(Si_{6-z}Al_z)O_zN_{10-z}$, $z \approx 1$, Ln = La, Ce, Nd, Sm）[51], N相（ $Ln_3Si_{8-x}Al_xO_{4+x}N_{11-x}$, $x \approx 1.75$, Ln = La, Ce）[52], S相

（ $M_2Si_{12-x}Al_xO_{2+x}N_{16-x}$, $x \approx 2$, M = Ba, Sr）[53, 54], SrSiAl₂O₃N₂ [55], SrSi_{10-x}Al_{18+x}O_xN_{32-x} ($x \approx 1$) [49] など多く報告されている。図1.8.4に一例として(a) S相（ $M_2Si_{12-x}Al_xO_{2+x}N_{16-x}$, $x \approx 2$, M = Ba, Sr）および(b) SrSiAl₂O₃N₂の結晶構造図を各々示す。αサイアロンの場合と同様に、これら5元素系のサイアロンはほぼ例外なく(Si,Al)(O,N)₄より構成される四面体構造が連結してネットワーク構造を形成し、その空隙に比較的イオン半径の大きな第5元素が配置された構造を取る。

蛍光体としては、JEM相にCe³⁺を賦活した蛍光体 [56], S相にEu²⁺を賦活した蛍光体 [57], SrSiAl₂O₃N₂にEu²⁺を賦活した蛍光体 [58, 59] 等が報告されている。主に白色LED用蛍光体の母体として期待された窒化物の中でも、特にこれらサイアロンが蛍光体の母体として注目された点は、構造材料としての研究の歴史があることに加え、希

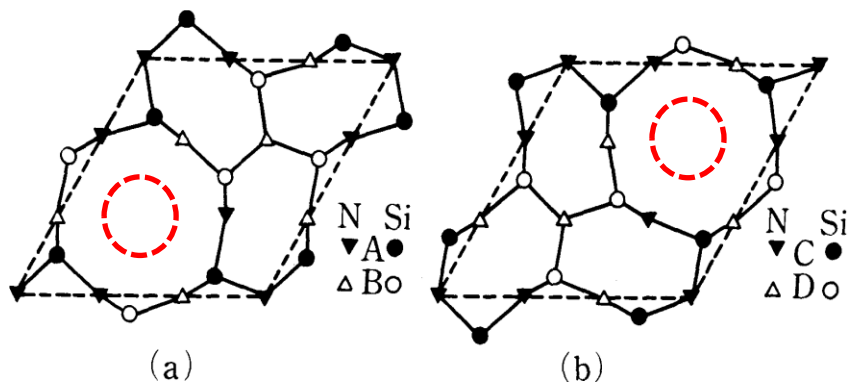


図1.8.3 Si₃N₄の基本構造 (a)AB層, (b)CD層 ([50]からの引用に著者が加筆)

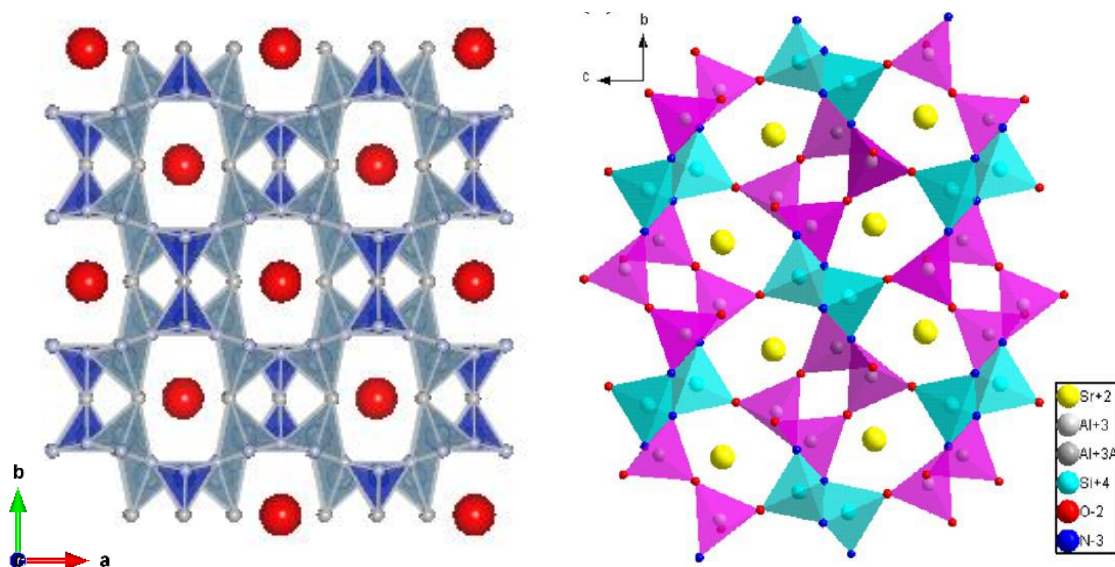


図1.8.4 (a) S相, (b) $\text{SrSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2$ ([59]から引用) の結晶構造図

土類やアルカリ土類金属などの比較的イオン半径の大きな第5元素を含み得ることに起因する。蛍光体になるためには、 Eu^{2+} や Ce^{3+} 等の発光中心が賦活された状態で安定に存在する必要がある。母体が同程度の半径・同程度の価数を持つ元素を含んでいる場合には置換固溶により発光中心が安定に賦活される。さらに、サイアロンは $(\text{Si,Al})(\text{O,N})_4$ より構成される四面体構造が連結した多様な結晶構造を持つこと、および同一の結晶構造でも $\text{Si}^{4+} - \text{N}^{3-}$ ペアと $\text{Al}^{3+} - \text{O}^{2-}$ ペアの置換により広範な組成を取り得ることから、所望の発光特性に合わせた材料設計が可能である点、またM-Si-O-N系に比べAlを含むサイアロンは焼成時にAl-OまたはM-Al-Oが液相を生成しやすいため、結晶性が高く高効率な蛍光体が得られやすい点が利点として挙げられる。

1.9 本研究の目的と内容

省エネルギーの切り札の一つとして、白色LEDが新たな照明として既に市場に出回り始めているものの、未だ蛍光灯を代替するには至っていない。最重要課題である光束単価（単位明るさ当たりの値段）の問題は、青色LEDと希土類添加YAG等の青色励起黄色蛍光体の組合せによる擬似白色LEDの高効率化により改善されつつあるが、この方式では演色性に乏しいという問題が残る。従来照明並みの「白色の質」が求められていると言える。

本研究では、省エネルギーに貢献する次世代照明の普及のため、高効率と高演色性を両立する白色LED照明の実現を目的として、キーマテリアルである蛍光体に関し新規

材料の開発を行った。新規材料を探索するにあたり、以下の二点を基本戦略として採用した。

- ・発光中心イオンは Eu^{2+} とする。
- ・母体は第5元素としてSrを含有する5元系サイアロンとする。

Eu^{2+} は、エネルギーが母体の影響により多様に変化する4f - 5d軌道間遷移で吸収・発光することに加え、励起準位および基底準位が通常各々一つであるために、基底準位が二つある Ce^{3+} と比べて単一バンドの発光が得られやすくスペクトル設計が容易で、発光中心イオンとして好適である。Srは二価が安定であり、かつ Eu^{2+} と Sr^{2+} のイオン半径がほぼ等しい（例えば8配位の場合、 Eu^{2+} :125 pm, Sr^{2+} :126 pm）[60] ため、電荷バランスおよび結晶歪の観点から、Sr含有サイアロンが母体として好適であると考えられる。

探索の結果、三種の新規蛍光体、すなわち青色蛍光体 $(\text{Sr},\text{Eu})\text{Si}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$ 、緑色蛍光体 $(\text{Sr},\text{Eu})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ 、および赤色蛍光体 $(\text{Sr},\text{Eu})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ を見出した。各々を見出した経緯について簡単に触れる。

当時、「青色LED+緑色蛍光体+赤色蛍光体」方式の白色LED（図1.2.1の(c)）実現のため、青色励起緑色蛍光体および青色励起赤色蛍光体の新規開発を目的としていた。上述の方針に基づき、結晶構造や合成方法の報告例がありかつ蛍光体化（発光中心イオンの賦活）の報告例の無いSr含有サイアロンを調査した結果、赤色蛍光体候補として

Srサイアロンポリタイポイド $\text{SrSi}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$ 、緑色蛍光体候補としてS相すなわち $\text{SrSi}_5\text{AlO}_2\text{N}_7$ （2004年時点では蛍光体化の報告例は無く、2005年になってからXieらにより蛍光体化が報告された[57]）を選択した。両者を選択した理由は以下の通りである。

- ① 両者ともに窒素濃度が高い上に、四面体構造の頂点共有数が高く温度特性に優れる[43]と期待できる点。
- ② 報告例の母体窒素濃度と発光波長の関係（表1.9.1）から類推し、母体窒素比0.97の $(\text{Sr},\text{Eu})\text{Si}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$ から600~650 nmの赤色発光、母体窒素比0.78の $(\text{Sr},\text{Eu})\text{Si}_5\text{AlO}_2\text{N}_7$ から500~550 nmの緑色発光が得られると期待できる点。

上述の理由から二つの候補、すなわちSrサイアロンポリポイド $(\text{Sr},\text{Eu})\text{Si}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$ およびS相 $(\text{Sr},\text{Eu})\text{Si}_5\text{AlO}_2\text{N}_7$ の合成を試みた結果、 $(\text{Sr},\text{Eu})\text{Si}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$ は狙い通りの化合物 $(\text{Sr},\text{Eu})\text{Si}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$ を得たものの、得られた発光は予想とは大きく異なる青色発光であった。この青色蛍光体に関し2005年5月に基本特許を出願している（登録済み）。なぜ母体の窒素比から推察される発光波長と実際の発光波長が大きく異なったかについては第二章で考察する。

表1.9.1 Eu^{2+} 賦活窒化物系蛍光体報告例の母体窒素濃度と発光波長

母体	N/(O+N)	発光波長(nm)	文献
$\text{SrSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2$	0.4	480	[58]
$\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ (M = Ca, Sr, Ba)	0.5	490~565	[45]
$\text{SrSi}_2\text{AlO}_2\text{N}_3$	0.6	515	[58]
$\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_7\text{N}_{8-x}$	0.95	540	[44]
$\text{Ln}\cdot\alpha\text{-SiAlON}$ (Ln = 希土類)	0.9~1	560~600	[39, 40]
$\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ (M=アルカリ土類)	1	580~625	[38]
(Ca,Sr)AlSiN ₃	1	630~650	[42, 43]

一方、S相 $(\text{Sr,Eu})\text{Si}_5\text{AlO}_2\text{N}_7$ の合成の結果、主相としてS相 $(\text{Sr,Eu})\text{Si}_5\text{AlO}_2\text{N}_7$ が生成したものの、著者が目を奪われたのは主相より遥かに明るく輝く緑色と橙色の異相であった。それが本研究の緑色蛍光体 $(\text{Sr,Eu})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ 、および赤色蛍光体 $(\text{Sr,Eu})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ である。初期の合成試料の外観（紫外線励起下）を図1.9.1に示す。図1.9.1は合成に用いたBNるつぼの蓋を取り、上から紫外線を照射して撮影している。BNるつぼのごく表面に $(\text{Sr,Eu})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ 、表面の外周側に $(\text{Sr,Eu})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ が生成している様子がわかる。画像からは判らないが、るつぼ内部は主相であるS相 $(\text{Sr,Eu})\text{Si}_5\text{AlO}_2\text{N}_7$ が生成している。なぜ、S相 $(\text{Sr,Eu})\text{Si}_5\text{AlO}_2\text{N}_7$ 合成時に $(\text{Sr,Eu})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ および $(\text{Sr,Eu})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ が生成したのか、それは三者の母体組成をAlで規格化して比較すると理解しやすい。S相が $\text{SrSi}_5\text{AlO}_2\text{N}_7$ 、緑色蛍光体の母体 $\text{Sr}_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ は $\text{SrSi}_{4.3}\text{AlO}_{0.7}\text{N}_7$ 、赤色蛍光体の母体 $\text{Sr}_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ は $\text{Sr}_{0.7}\text{Si}_{2.3}\text{AlO}_{0.3}\text{N}_{4.3}$ と、順にSr, SiおよびOの組成比が減少している。すなわち、高温高压窒素雰囲気下での長時間焼成によりSr, SiおよびOが優先的に揮散し、その結果異相へと相変化した結果と考えられる。

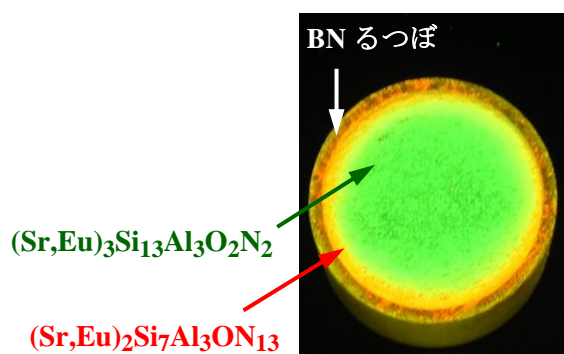


図1.9.1 Eu^{2+} 賦活S相 $(\text{Sr,Eu})\text{Si}_5\text{AlO}_2\text{N}_7$ 合成時の試料外観（紫外線照射下）

異相に注目した著者は、まず分析・評価に十分な量を得るため焼成条件を様々に変えて合成し、ピンセットで結晶粒をつまみながら選別するといった作業を繰り返した。青色蛍光体、赤色蛍光体双方の粉末XRDパターンが、S相は勿論のこといずれの既存物質のそれとも一致しないことから、二種ともに母体そのものが新規な物質であることが判明し、同定が急がれた。そして必要量を確保次第、組成分析により化学組成を割り出し、化学組成で限定した基本特許を出願したのが2006年3月のことである。さらに電子線回折や粉末XRDパターンからの未知物質結晶構造解析などを試みたものの、いずれも結晶構造解明には至らず、単結晶XRDによって結晶構造を解明することができたのは数年後のことであった。図1.9.2にSrを含む5元系、 $\text{Sr}_3\text{N}_2\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-SrO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の相図を示す。

結晶構造および化学組成が明らかになった後も、青色蛍光体 $(\text{Sr,Eu})\text{Si}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$ は単相合成が比較的容易であった一方、緑色蛍光体 $(\text{Sr,Eu})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ および赤色蛍光体 $(\text{Sr,Eu})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ は以下の理由により単相合成が困難であった。Srを含む蛍光体、例えば市販の黄色蛍光体 $(\text{Sr,Eu})_2\text{SiO}_4$ を合成する場合のSr原料として、大気中で安定に存在する炭酸塩 SrCO_3 が通常用いられる。 SrCO_3 は焼成中に CO_2 が脱離し、生成物にはSrOが取り込まれる。言い換えれば、 SrCO_3 をSr原料に用いる限りは必ず生成物にはSrと等モルのOが含有されるため、母体のSrとOが等しいモル比の青色蛍光体 $(\text{Sr,Eu})\text{Si}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$ の合成は可能である一方で、SrよりもOのモル比が低い緑色蛍光体

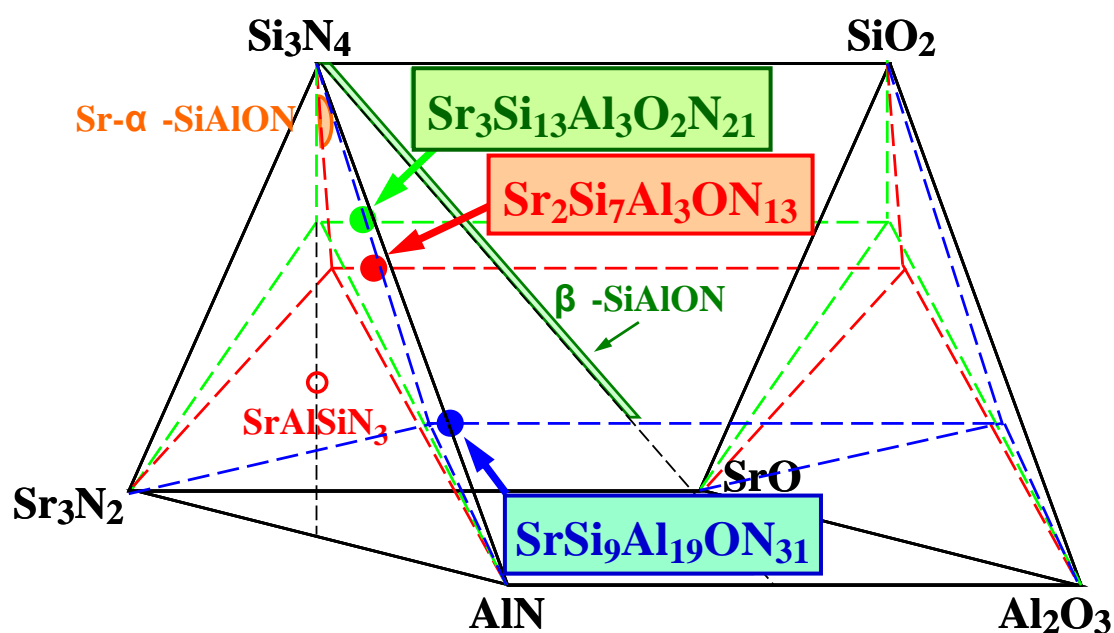


図1.9.2 $\text{Sr}_3\text{N}_2\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-SrO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の相図

(Sr,Eu)₃Si₁₃Al₃O₂N₂₁および赤色蛍光体 (Sr,Eu)₂Si₇Al₃ON₁₃は合成できず酸素過剰な組成となる。解決策として炭酸塩以外のSr原料, 例えば酸素を含まないSrの窒化物を用いることが望ましいが, 当時Srの窒化物は流通しておらず, 原料メーカーへのSr窒化物の合成依頼等を経て, 安定に入手できるまでに数年を要した。

単相合成に成功した後, 第三章で述べる特性向上指針を得ながら特性を改善し, いずれも白色LED用途に優れた特性を有することを発見したのである。

1.10 本論文の構成

本論文は全5章で構成される。第1章では, 地球温暖化の原因であるCO₂削減及び省エネルギーの切り札として, 白色LEDを用いた照明技術が重要であることを示し, 白色LEDとそれを用いた照明技術について概観した。白色LEDの光学特性評価項目について述べた後, キーマテリアルである蛍光体が白色LEDの要請に応えるため, 窒化物系蛍光体が台頭した歴史について概観した。それらの背景に対し, 高効率と高演色の両立のため, 新規な白色LED用蛍光体を探索し, 発見したいきさつについて述べた。

第2章では, 新規に開発した三種のEu賦活Sr含有サイアロン蛍光体, すなわち青色蛍光体 (Sr,Eu)Si₉Al₁₉ON₃₁, 緑色蛍光体 (Sr,Eu)₃Si₁₃Al₃O₂N₂₁, および赤色蛍光体 (Sr,Eu)₂Si₇Al₃ON₁₃の結晶構造, 粉体特性, 発光特性および市販品に対するベンチマークに関する研究成果を示す。加えて, 三種類の発光特性の違いについて母体組成および結晶構造の相関に触れながら考察し, 得られた材料設計指針について述べる。

第3章では, これらの窒化物系蛍光体の特性向上指針を得ることを目的として, 緑色蛍光体 (Sr,Eu)₃Si₁₃Al₃O₂N₂₁の効率低下要因の解明, および母体組成制御による赤色蛍光体 (Sr,Eu)₂Si₇Al₃ON₁₃の長波長域での特性改善について取り組んだ結果について述べる。

第4章では, 白色LED用蛍光体としてのポテンシャルを実証する目的で, 赤色蛍光体 (Sr,Eu)₂Si₇Al₃ON₁₃および緑色蛍光体 (Sr,Eu)₃Si₁₃Al₃O₂N₂₁と青色LEDを組み合わせた一般照明用白色LED, および緑色蛍光体 (Sr,Eu)₃Si₁₃Al₃O₂N₂₁を用いた液晶ディスプレイバックライト用白色LEDを試作評価し, 高効率かつパワー依存性に優れた最高品質の白色を実現可能であることを示す。

第5章では, 本研究の結論と今後の展望について示す。

参考文献

- [1] 気候変動に関する国際連合枠組条約の京都議定書, Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change, UNITED NATIONS, 1998.
- [2] 下出澄夫, “LED 照明の最新技術動向と照明器具への展開,” KEC 情報, No. 212, pp. 25–27 (2010).
- [3] 総合技研 (株), “2014 年版白色 LED の現状と将来性,” pp. 30 (2013).
- [4] JIS C 8105-3:2011, “照明器具—第 3 部: 性能要求事項通則,” 日本規格協会 2011 年.
- [5] 福田由美, 三石巖, 布上真也, “高効率と高演色をともに実現できる白色 LED 用緑色サイアロン蛍光体,” 東芝レビュー, vol. 64 (4), pp. 60–63 (2009).
- [6] 東レリサーチセンター調査研究部編, “LED の最新動向 基礎から最新技術まで, LED の全てが解る”, 東レリサーチセンター調査研究部, pp. 67, 2010 年.
- [7] ISO 8995:2002, CIE S 008/E:2001, Lighting of Indoor Work Places, Joint ISO/CIE Standard.
- [8] 蛍光体同学会編, “蛍光体ハンドブック”, オーム社, 1987 年.
- [9] 犬井正男, “色度図の着色,” 東京工芸大学工学部紀要, vol. 36 (1), pp. 55–62.
- [10] D. L. MacAdam, “Visual sensitivities to color differences in daylight,” *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 32, pp. 247–274 (1942).
- [11] M. S. Brennessoltz, “Expanded color gamut displays. Part 1: Colorimetry for video signals and display systems,” *Inform. Display*, vol. 22 (9), pp. 24–28 (2007).
- [12] LED 照明推進協議会 “LED 照明ハンドブック (改訂版)”, オーム社, 2011 年.
- [13] LED 照明推進協議会 HP より “LED ロードマップ 2015”.
http://www.led.or.jp/publication/docs/JLEDS2014P04_2.pdf
- [14] Y. Narukawa, “White light emitting diodes with super-high luminous efficacy,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 43, 354002 (2010).
- [15] 千代和夫, “もっと知りたい LED 照明,” オーム社, pp. 16, 2013 年.
- [16] 山元明, 磯部徹彦監修. “波長変換用蛍光体材料—白色 LED・太陽電池への応用を中心として—,” シーエムシー出版, pp. 29–30, 2012 年.
- [17] 櫛田孝司, “光物性物理学,” 朝倉書店, 1991 年.

- [18] 齋藤勝裕, “化学が明かす分子の性質－錯体を例に,” 実験医学, vol. **27** (6), pp. 2638–2641 (2009).
- [19] N.F. Mott, and R.W. Gurney, “*Electronic Processes in Ionic Crystals.*” Clarendon Press, Oxford, pp. 219–224 (1948).
- [20] G. Blasse, and B. Raveau, “The luminescence of potassium siliconiobates,” *J. Solid State Chem.*, vol. **31**, pp. 127–130 (1980).
- [21] G. Blasse, G.J. Dirksen, and W. Abriél, “The influence of distortion of the Te(IV) coordination octahedron on its luminescence,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. **136**, pp. 460–464 (1987).
- [22] C.W. Struck, and W.H. Fonger, “Unified model of the temperature quenching of narrow-line and broad-band emissions,” *J. Lumin.*, vol. **10**, pp. 1–30 (1975).
- [23] W.H. Fonger, C.W. Struck, “Relation between the Huang-Rhys-Pekar and the single-configurational-coordinate models of localized centers,” *J. Lumin.*, vol. **8**, pp. 452–456 (1974).
- [24] C. Manneback, “Computation of the intensities of vibrational spectra of electronic bands in diatomic molecules,” *Physica*, vol. **17**, pp. 1001–1010 (1951).
- [25] K.C. Bleijenberg, and G. Blasse, “QMSCC calculations on thermal quenching of model phosphor systems,” *J. Solid State Chem.*, vol. **28**, pp. 303–307 (1979).
- [26] G. Blasse, J.P.M. van Vliet, J.M.H. Verweij, R. Hoogendam, and M. Wiegel, “Luminescence of Pr^{3+} in scandium borate (ScBO_3) and the host lattice dependence of the Stokes shift,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. **50**, pp. 583–585 (1989).
- [27] W.M. Yen, M. Raukas, S.A. Basun, W. van Schaik, and U. Happek, “Optical and photoconductive properties of cerium-doped crystalline solids,” *J. Lumin.*, vol. **69**, pp. 287–294 (1996).
- [28] J. Ueda, P. Dorenbos, A.J.J. Bos, A. Meijerink, and S. Tanabe, “Insight into the thermal quenching mechanism for $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ through thermoluminescence excitation spectroscopy,” *J. Phys. Chem. C*, vol. **119**, pp. 25003–25008 (2015).
- [29] P. Kubelka, and F. Munk, “Ein Beitrag Zur Optik Der Farbanstriche,” *Z.*

- Techn. Phys.*, vol. **12**, pp. 593–601 (1931).
- [30] P. Kubelka, “New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. Part I,” *J. Opt. Soc. Am.*, vol. **38**, pp. 448–457 (1948).
- [31] H.C. Hamaker, “Radiation and heat conduction in light-scattering material I. Reflection and transmission,” *Philips Res. Rep.*, vol. **2**, pp. 55–67 (1947).
- [32] 大久保和明, 重田照明, “NBS標準蛍光体の量子効率の測定,” 照明学会誌, 第83巻, 第2号, pp. 87–93 (1999).
- [33] テオ・ヨハン・アウフテスト・ポプマ, “発光窒化物からなる発光スクリーン,” 公開特許公報 昭 60-206889, 昭和 60 年 10 月 18 日公開, (優先権主張オランダ NL8400660) (1985).
- [34] J.W.H. van Krevel, H.T. Hintzen, R. Metselaar, and A. Meijerink, “Long wavelength Ce³⁺ emission in Y-Si-O-N materials,” *J. Alloys Comp.*, vol. **268**, pp. 272–277 (1998).
- [35] S.R. Jansen, J.W. de Haan, L.J.M. van de Ven, R. Hanssen, H.T. Hintzen, and R. Metselaar, “Incorporation of nitrogen in alkaline-earth hexaaluminates with a β -alumina- or a magnetoplumbite-type structure”, *Chem. Mater.*, vol. **9**, pp. 1516–1523 (1997).
- [36] S.R. Jansen, J.M. Migchels, H.T. Hintzen, and R. Metselaar, “Eu-doped barium aluminum oxynitride with the β -alumina-type structure as new blue-emitting phosphor”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. **146**, pp. 800–806 (1999).
- [37] K. Uheda, H. Takizawa, T. Endo, C. Miura, Y. Shimomura, N. Kijima, and M. Shimada, “Photo- and thermo-luminescence of zinc silicon nitride doped with divalent manganese”, *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. **20**, pp. 1753–1755 (2001).
- [38] H.A. Höpfe, H. Lutz, P. Morys, W. Schnick, and A. Seilmeier, “Luminescence in Eu²⁺-doped Ba₂Si₅N₈: fluorescence, thermoluminescence, and upconversion,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. **61**, pp. 2001–2006 (2000).
- [39] R.-J. Xie, M. Mitomo, K. Uheda, F.F. Xu, and Y. Akimune, “Preparation and luminescence spectra of calcium- and rare-earth (R=Eu, Tb, and Pr)-codoped α -SiAlON ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. **85**, pp. 1229–1234 (2002).
- [40] J.W.H. van Krevel, J.W.T. van Rutten, H. Mandal, H.T. Hintzen, and R. Metselaar, “Luminescence properties of terbium-, cerium-, or europium-doped- α -sialon materials,” *J. Solid State Chem.*, vol. **165**, pp. 19–24 (2002).

- [41] K. Sakuma, K. Omichi, N. Kimura, M. Ohashi, D. Tanaka, N. Hirosaki, and Y. Yamamoto, R.-J. Xie, and T. Suehiro, “Warm-white light-emitting diode with yellowish orange SiAlON ceramic phosphor,” *Optics Letters*, vol. **29**, pp. 2001–2003 (2004).
- [42] K. Uheda, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, A. Naito, T. Nakajima, and H. Yamamoto, “Luminescence properties of a red phosphor, $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$, for white light-emitting diodes,” *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. **9**, pp. H22–H25 (2006).
- [43] K. Uheda, N. Hirosaki, and H. Yamamoto, “Host lattice materials in the system $\text{Ca}_3\text{N}_2\text{-AlN-Si}_3\text{N}_4$ for white light emitting diode,” *phys. stat. sol. (a)*, vol. **203**, pp. 2712–2717 (2006).
- [44] N. Hirosaki, R.-J. Xie, and K. Kimoto, “Characterization and properties of green-emitting $\beta\text{-SiAlON:Eu}^{2+}$ powder phosphors for white light-emitting diodes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. **86**, 211905 (2005).
- [45] V. Bachmann, T. Jüstel, A. Meijerink, C. Ronda, and P. J. Schmidt, “Luminescence properties of $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ doped with divalent rare earth ions,” *J. Lumin.*, vol. **121**, pp. 441–449 (2006).
- [46] Y. Oyama, and O. Kamigaito, “Solid solubility of some oxides in Si_3N_4 ,” *Japan J. Appl. Phys.*, vol. **10**, pp. 1637 (1971).
- [47] K.H. Jack, and W.I. Wilson, “Ceramics based on the Si-Al-O-N and related systems,” *Nature Phys. Sci.*, vol. **238**, pp. 28-29 (1972).
- [48] K.H. Jack, “Review, sialons and related nitrogen ceramics,” *J. Mater. Sci.*, vol. **11**, pp. 1135–1158 (1976).
- [49] J. Grins, S. Esmaeilzadeh, G. Svensson, and Z.J. Shen, “High-resolution electron microscopy of a Sr-containing sialon polytypoid phase,” *J. Euro. Ceram. Soc.*, vol. **19**, pp. 2723–2730 (1999).
- [50] 三友護, “サイアロンにおける材料開発,” 日本金属学会会報, 第24巻 第10号, pp. 790–796 (1985).
- [51] J. Grins, Z. Shen, M. Nygren, and T. Ekström, “Preparation and crystal structure of $\text{LaAl}(\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z)\text{N}_{10-z}\text{O}_z$,” *J. Mater. Chem.*, vol. **5**, pp. 2001–2006 (1995).
- [52] J. Grins, Z. Shen, S. Esmaeilzadeh, and P. Berastegui, “The structures of the

- Ce and La N-phases $\text{RE}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ ($x \approx 1.75$ for RE = Ce, $x \approx 1.5$ for RE = La), determined by single-crystal X-ray and time-of-flight neutron powder diffraction, respectively,” *J. Mater. Chem.*, vol. **11**, pp. 2358–2362 (2001).
- [53] Z. Shen, J. Grins, S. Esmailzadeh, and H. Ehrenberg, “Preparation and crystal structure of a new Sr containing sialon phase $\text{Sr}_2\text{Al}_x\text{Si}_{12-x}\text{N}_{16-x}\text{O}_{2+x}$ ($x \approx 2$),” *J. Mater. Chem.*, vol. **9**, pp. 1019–1022 (1999).
- [54] S. Esmailzadeh, J. Grins, Z. Shen, M. Edén, and M. Thiaux, “Study of sialon S-phases $\text{M}_2\text{Al}_x\text{Si}_{12-x}\text{N}_{16-x}\text{O}_{2+x}$, M = Ba and $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}$, by X-ray single crystal diffraction, X-ray powder diffraction, and solid-state nuclear magnetic resonance,” *Chem. Mater.*, vol. **16** (11), pp. 2113–2120 (2004).
- [55] R. Lauterbach, and W. Schnick, “Synthese, kristallstruktur and eigenschaften eines neuen sialons - $\text{SrSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2$,” *Z. Anorg. All. Chem.*, vol. **624**, pp. 1154–1158 (1998).
- [56] K. Takahashi, N. Hirosaki, R.-J. Xie, M. Harada, K. Yoshimura, and Y. Tomomura, “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”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. **91**, 091923 (2007).
- [57] R.-J. Xie, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, T. Suehiro, M. Mitomo, and K. Sakuma, “Fluorescence of Eu^{2+} in strontium oxonitridoaluminosilicates (SiAlONS),” *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. **113** (7), pp. 462–465 (2005).
- [58] アンドリース・エレンス, “光源として少なくとも1つのLEDを備えた照明ユニット,” 公開特許公報 特開2003-206481, 平成15年7月22日公開, (優先権主張ドイツDE10147040.1) (2003).
- [59] W.-Y. Huang, F. Yoshimura, K. Ueda, Y. Shimomura, H.-S. Sheu, T.-S. Chan, C.-Y. Chiang, W. Zhou, and R.-S. Liu, “Chemical pressure control for photoluminescence of $\text{MSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2:\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ (M = Sr, Ba) oxynitride phosphors,” *Chem. Mater.*, vol. **26**, pp. 2075–2085 (2014).
- [60] R.D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides,” *Acta Cryst.*, vol. **A32**, pp. 751–767 (1976).

第 2 章

新規 Eu 賦活 Sr サイアロン蛍光体の創製

2.1 緒言

本章では、開発した三種類の新規な Eu 賦活 Sr 含有サイアロン蛍光体について、結晶構造および発光特性について順次述べる。加えて、三種類の発光特性の違いについて母体組成および結晶構造の相関に触れながら考察し、材料設計指針の獲得に取り組んだ。

2.2 新規青色蛍光体(Sr,Eu)Si₉Al₁₉ON₃₁ の合成・評価

2.2.1 緒言

本章では、新規な青色蛍光体 (Sr,Eu)Si₉Al₁₉ON₃₁ について、その結晶構造、発光特性を詳細に述べる。従来紫外励起青色蛍光体としては、(Ba,Eu)MgAl₁₀O₁₇ (BAM) が高効率かつ温度特性に優れる蛍光体としてよく知られているが、この蛍光体は 360 nm 近傍に吸収帯を持つことから、360 nm 近傍の紫外光で励起する場合には高効率であるものの、390 nm 近傍の近紫外光で励起する場合は効率が低い。近紫外励起の方が紫外励起よりもストークスシフトが小さい分、白色の光束効率としては高効率になるため、近紫外励起でも高効率に発光する青色蛍光体が望まれている。さらに、BAM は発光波長が 450 nm でかつ発光半値幅が狭いため、PDP に代表されるディスプレイ用途においては、色純度の高い青色発光が得られる一方で、一般照明用途に緑色蛍光体や黄色蛍光体と組み合わせる際には、青緑色域の発光が不十分になり、高い演色性が得られない。高演色照明の実現には、より発光半値幅が広く、青～青緑色の長波長で発光する青色蛍光体が望まれている。

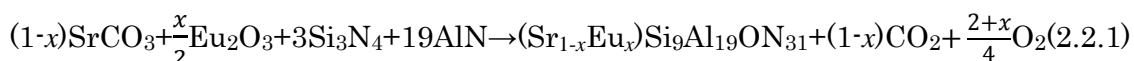
次項で触れるようにこの蛍光体の母体である SrSi₉Al₁₉ON₃₁ は 1999 年に Grins らによって報告されている [1]。新規蛍光体の母体としてこの材料を選択した理由は、その結晶構造から蛍光体にした際に優れた発光特性が期待できる点である。

2.2.2 結晶構造

母体である Sr サイアロン $\text{SrSi}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$ の構造 [1] を図 2.2.1 に示す. 図 2.2.1 をはじめとする本論文の結晶構造図はすべて三次元統合可視化プログラム VESTA [2] を用いている. 図 2.2.1 中の三角形および四面体は $(\text{Si,Al})(\text{O,N})_4$ 四面体構造を模式的に示しており, $(\text{Si,Al})(\text{O,N})_4$ 四面体構造が互いに頂点もしくは辺共有しながら積層された, AlN サイアロンポリタイポイド (擬似多形) の 1 種である. 基本構造は AlN 構造と同一の 4 配位 M_3X_3 層 (M: 金属, X: 非金属), $(\text{Si,Al})(\text{O,N})_4$ 四面体が面共有している五配位の六面体 $\text{M}_3\text{X}_{4.5}$ 層, Sr 層および $\text{M}_2\text{X}_{2.5}$ 層の 4 層からなり, $\text{M}_3\text{X}_{4.5}$ 層を挟んで上下に各 1 層の $\text{M}_2\text{X}_{2.5}$ 層が上下に向かい合って積層された構造を取っている. Sr 原子は 12 個の最近接原子が形成する十四面体の中心に位置しており, Sr 原子と最近接原子間の距離は約 300 pm である. この Sr サイトへの Eu の置換固溶を検討した.

2.2.3 実験方法

試料は以下の反応に則り合成される.



試料の合成は以下の手順で行った. SrCO_3 (白辰化学工業株式会社), Eu_2O_3 (信越化学工業株式会社), $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (SN-E10, 宇部興産株式会社), および AlN (Fグレード, 株式会社トクヤマ) を秤量後, メノウ乳鉢を用いて十分に混合した. 混合した原料を BN するつばに充填し, 加圧炉 (FQ-7295, 中外炉工業株式会社) を用いて, 7.5 気圧の窒素雰囲気中 1800°C で 4 時間焼成した. 焼成後の試料を軽く解砕後再び BN するつばに充填し, 還元炉 (HIVAC-MULTI, 東京真空株式会社) を用いて, 1 気圧の窒素/水素雰囲気中 1500°C で 4 時間再焼成した.

得られた試料の結晶粒観察は走査型電子顕微鏡 (SEM, T330, 日本電子株式会社) を用いて行い, X線回折装置 (XRD, M18XHF22-SRA, MAC Science, $\text{Cu K}\alpha = 0.154 \text{ nm}$) により粉末 XRD パターンを測定した. 試料組成は化学分析により決定し, 金属組成は高周波誘導結合プラズマ (Inductive coupled plasma - ICP) 発光分光分析法, 酸素は遠赤外線法, 窒素は熱伝導度法で測定した.

発光特性は試料を石英ガラス製シャーレに充填し, 積分球を用いて蛍光分光光度計 (C9920-02G, 浜松ホトニクス株式会社) で測定した. 励起光源は 150 W ウシオキセノンショートアークランプであり, 分光スリットにより半値幅 5 nm に設定した. 試料台に内蔵したヒーターにより試料を加熱し, 室温 (25°C) から 200°C の範囲で温度依存性を測定した.

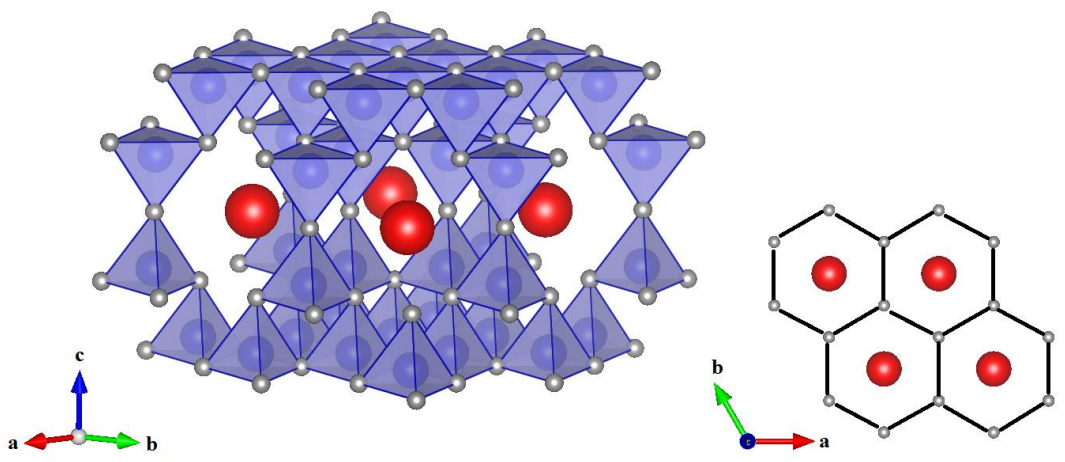
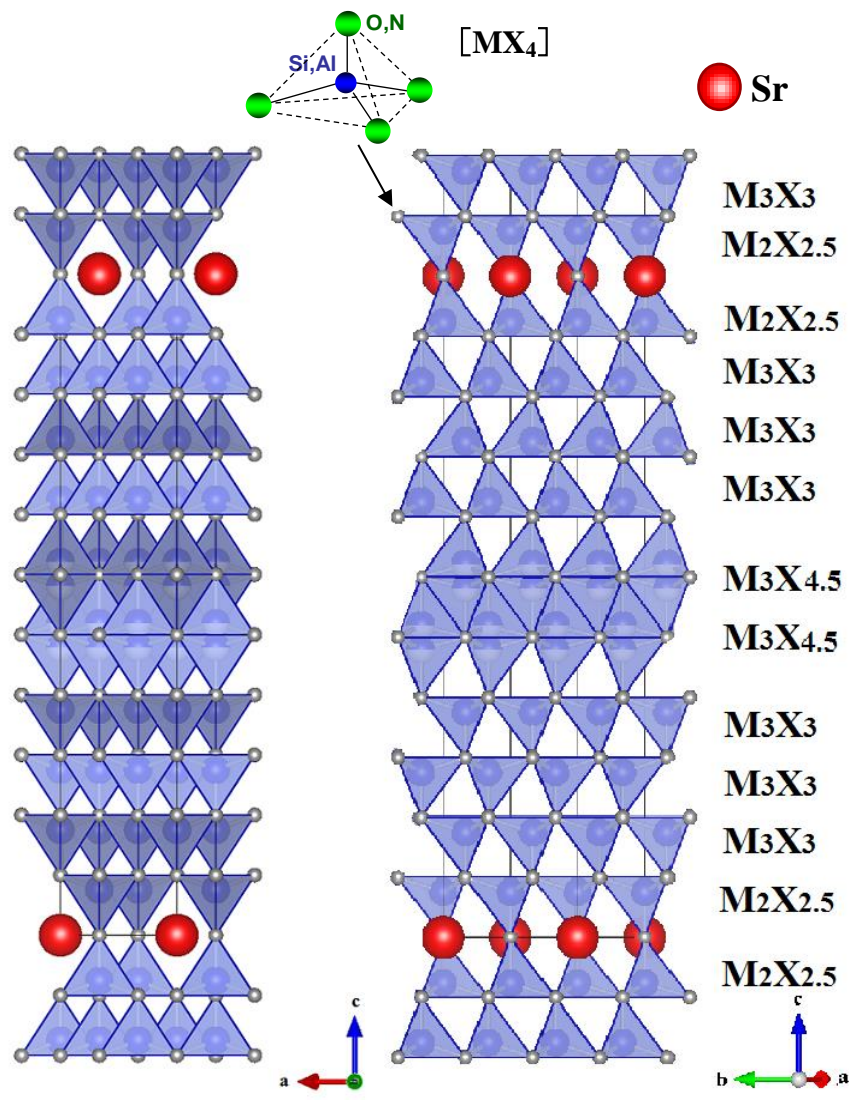


図 2.2.1 SrSi₉Al₁₉ON₃₁ の結晶構造 [1, 2]

2.2.4 実験結果および考察

2.2.4.1 粉体評価結果

焼成後の粉体は白色で，Eu 賦活濃度が高い試料ほど薄緑色を帯びた体色を呈した。

表 2.2.1 に $(\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})\text{Si}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$ の組成分析結果を示す。表 2.2.1 中の各値は全体を 61 モルとして規格化したモル比である。各試料中の Eu 賦活濃度の測定値は概ね設計値と一致した。母体組成は設計よりも Al および O が若干過剰，Si および N が欠乏しているものの，概ね設計値と一致した。 Si_3N_4 や AlN に不可避に含まれる不純物酸素により生成物の酸素濃度が過剰になり，過剰酸素分を電荷補償するため Al が過剰，Sr，Si および N が欠乏したと考えられる。

図 2.2.2 に $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Si}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$ ($x = 0.1, 0.5, 1$) 粉末の XRD パターンをまとめて示す。報告例によれば $\text{SrSi}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$ の XRD パターンは a 軸が収縮，c 軸が伸長した AlN 構造のそれと一致すると記載されていることから [1]，報告例と同様なパターンが得られていると考えられる。したがって， $\text{SrSi}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$ に Eu を 100%まで置換固溶可能であることがわかる。また，XRD パターンに x 依存性はほとんど見られず，Eu の

表 2.2.1 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})\text{Si}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$ の組成分析結果

分析値 (mol 比, 全体 61 で規格化)					
Sr	Eu	Si	Al	O	N
0.9	0.1	7.9	19	2.1	31

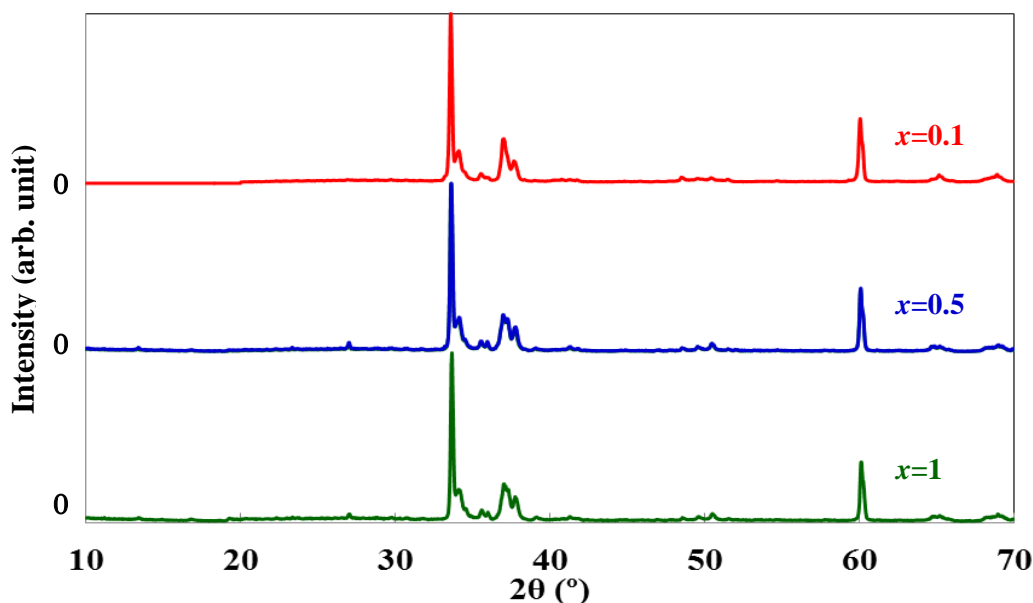


図 2.2.2 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Si}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$ ($x = 0.1, 0.5, 1$) の粉末 XRD パターン

固溶による結晶構造の顕著な変化はないことがわかる。

図 2.2.3 に $(\text{Sr}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})\text{Si}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$ の SEM 観察像を示す。この蛍光体の結晶粒は約 $5\ \mu\text{m}$ 径、 $0.5\ \mu\text{m}$ 厚前後の板状結晶であることがわかる。この板状結晶はサイアロンポリタイポイドに特有な形状であることから、結晶粒形状からも目的としている結晶が合成できていると考えられる。

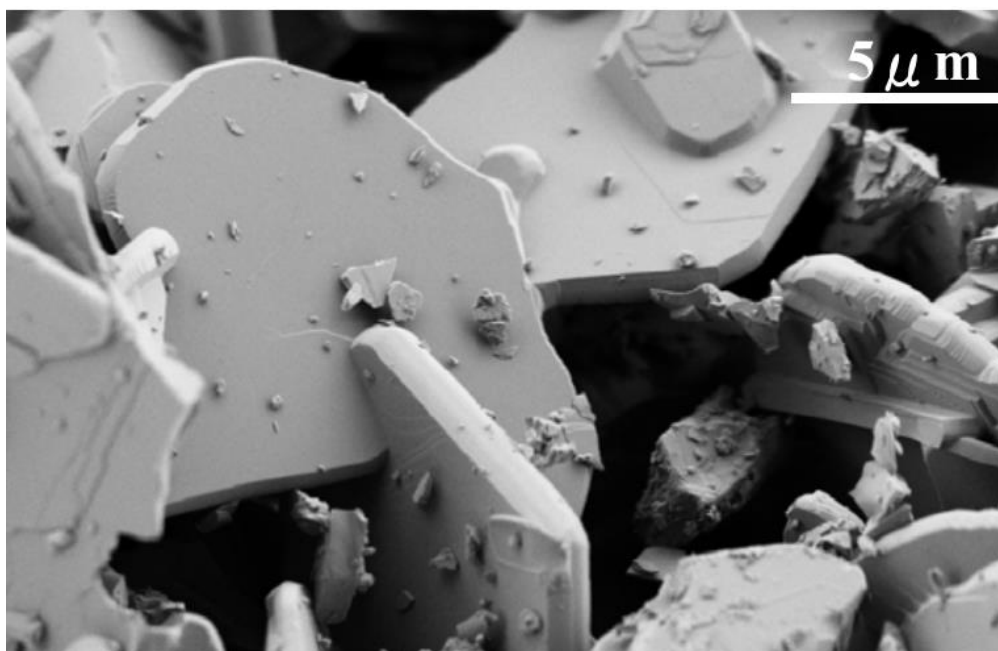


図 2.2.3 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})\text{Si}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$ の SEM 像

2.2.4.2 発光特性評価結果

図 2.2.4 に Eu を 50% 置換した $(\text{Sr}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})\text{Si}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$ の吸収スペクトル、励起スペクトル、および $390\ \text{nm}$ 励起における発光スペクトルをまとめて示す。吸収スペクトルは拡散反射率から以下の式 (Kubelka-Munk equation) を用いて算出した [3]。

$$F(R_{\infty}) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \cong \frac{\eta_a^2}{2(1-\eta_a)} \quad (2.2.2)$$

ここで、 $F(R_{\infty})$: Kubelka-Munk 関数、 K : 吸収係数、 S : 散乱係数、 R_{∞} : 十分な厚みを持つ試料の拡散反射率、 η_a : 吸収率である。図 2.2.4 中の励起スペクトルは $390\ \text{nm}$ 励起における発光ピーク波長である $471\ \text{nm}$ をモニター波長として測定した。また、励起スペクトルおよび発光スペクトルは最大強度を 1 として規格化している。 $250\ \text{nm}$ から $450\ \text{nm}$ に広範な吸収帯を持ち、近紫外領域でほぼ均一な励起が可能であることから、

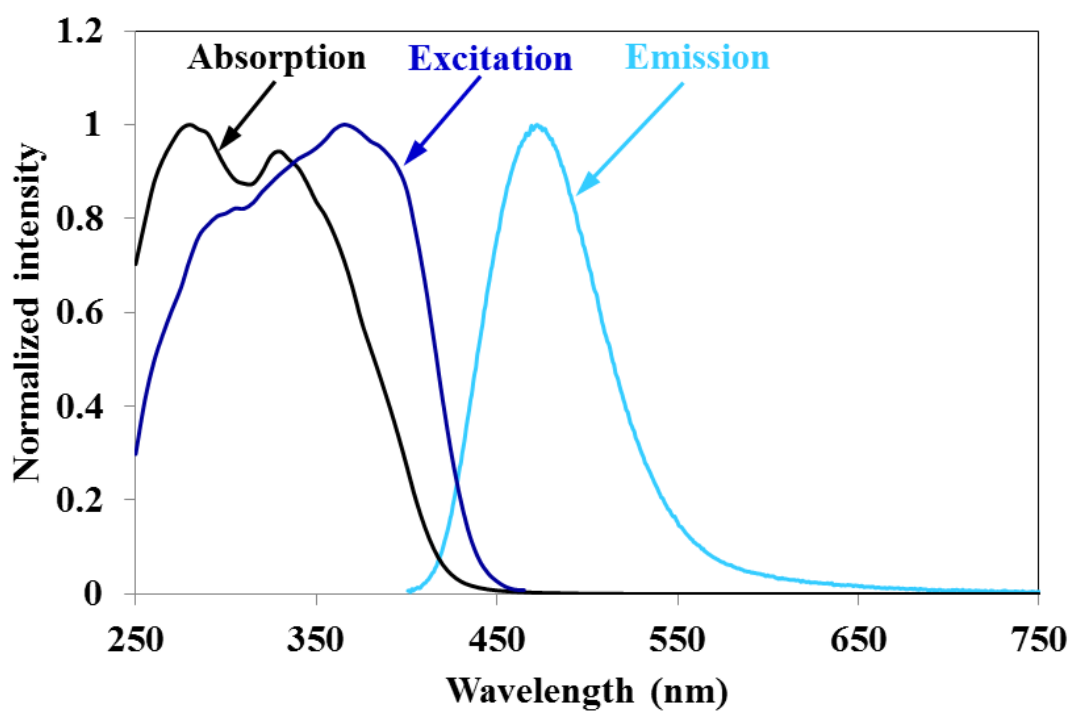


図 2.2.4 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})\text{Si}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$ の吸収，励起，発光スペクトル
 (励起スペクトルは 471 nm モニター，発光スペクトルは 390 nm 励起)

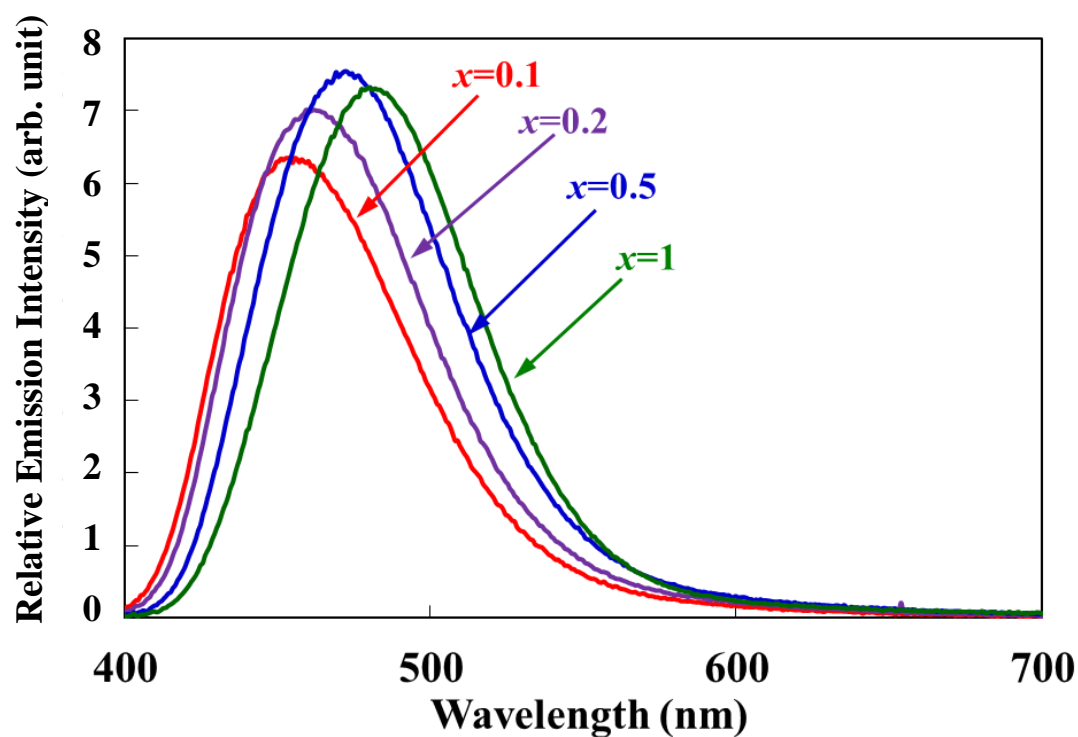


図 2.2.5 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Si}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.5, 1$) の発光スペクトル
 (390 nm 励起)

この物質が紫外もしくは近紫外励起蛍光体に適していることがわかる。吸収スペクトルが 280 nm 近傍にピークを持つ一方、励起スペクトルには対応するピークが見られないことから、280 nm にピークを持つ吸収は Eu^{2+} の吸収ではなく母体のバンドギャップに起因する吸収と考えられる。発光は、471 nm 近傍にピークを有する青色の単一バンドスペクトルとなった。これらの吸収および発光は Eu^{2+} の 4f - 5d 間遷移によるものであり、母体結晶の Sr サイトが 1 種類のみであることを反映している。発光半値幅は 73 nm (0.4 eV) である。

図2.2.5に $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Si}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.5, 1$) の390 nm励起における発光スペクトルを示す。図2.2.5中の発光強度は励起光の積算強度を1として規格化した、発光強度の相対値である。Eu賦活濃度の増加に伴い発光波長が長波長化し、発光強度が漸増していることがわかる。Eu賦活濃度増加に伴う発光帯域の長波長化は、他の Eu^{2+} 賦活蛍光体でも観測されており [4, 5], 原因としていくつか考えられる。一点目は Eu^{2+} の5d軌道と母体の伝導帯との混成である [6]。この場合、Eu賦活濃度の増加に伴い5d軌道のエネルギーが低下するため、発光帯同様に吸収帯も長波長化する。二点目の原因として、結晶構造の不均一性に起因する Eu^{2+} イオン間のエネルギー移動が挙げられる。即ち結晶構造が不均一性を持つために、 Eu^{2+} イオンの入っているサイトは配位子の種類（この場合OかNか）、配位子との結合距離、あるいは歪みなどに局所的なばらつきが有り、その結果 Eu^{2+} イオンの5dエネルギー準位の平均値や分裂幅にサイト毎にばらつきが生ずる。例えばサイトの歪が小さい等の原因により最低5dエネルギー準位の高い Eu^{2+} イオンが吸収したエネルギーが、ある確率でエネルギー移動によって最低5dエネルギー準位の低い Eu^{2+} イオンへ流れ込み、より低いエネルギーすなわち長波長で発光する。Eu賦活濃度の増加に伴い、 Eu^{2+} イオン間の平均距離が短縮され上述のエネルギー移動の確率が高くなるため、発光ピーク波長が長波長化する。この場合励起エネルギーは5dエネルギー準位の高い Eu^{2+} イオンにも吸収されるため、Eu賦活濃度が増加しても吸収帯が長波長化することは無い。三点目は蛍光体の再吸収および再発光である。図2.2.4の励起スペクトルと発光スペクトルのように、両者にオーバーラップが有る場合、蛍光体は自身の発光の一部を再吸収し、再吸収した発光をより長波長に変換し再発光する。二点目に挙げた励起エネルギー移動がnmオーダーの距離で起こるのに対し、発光の再吸収は光が届く範囲の比較的長距離でも起こる。従って再吸収・再発光が発光中心濃度増加に伴い増加する原因は、発光イオン間の距離が短くなるためではなくマクロな吸収率が発光中心濃度増加に伴い増加するためであり、例えば佐久間は α サイアロン蛍光体に関し、白色LED作製時に蛍光体分散樹脂中の蛍光体量を増加した場合にも、蛍

光体の再吸収・再発光による発光の長波長化が発生することを報告している[7].

Eu 賦活濃度の増加に伴う発光の長波長化の主因を把握するため、図 2.2.5 の各試料の拡散反射スペクトルを測定した。図 2.2.6 に拡散反射率から算出した吸収スペクトルを各々示す。図 2.2.6 を見ると Eu 賦活濃度が増加しても吸収帯のピーク位置に顕著な変化は見られない。Eu 賦活濃度増加に伴い長波長側の吸収強度が相対的に高くなってきているのは、母体のバンドギャップに起因する 280 nm の吸収が Eu 賦活濃度によらず一定である一方で、より長波長側の Eu^{2+} に起因する吸収が賦活濃度の増加に伴い増加しているためであり、吸収エネルギーの高さ（ピーク位置）が変化しているわけではない。吸収エネルギーに Eu 賦活濃度依存性が見られないことから、一点目に挙げた Eu^{2+} の 5d 軌道と母体の伝導帯との混成は起こっていないと考えられる。また、三点目に挙げた蛍光体の再吸収・再発光が発光スペクトルへ及ぼす影響の程度を見積もるために、試料量を変えた発光スペクトルを測定・比較した。図 2.2.7 に $x = 0.1, 0.2$ の試料の発光スペクトル（赤線、紫線）と試料量を 50 倍に増して測定した $x = 0.1$ の試料の発光スペクトル（青線、いずれも規格化済み）を比較して示す。図中に記載したように、試料量を多量にして測定した $x = 0.1$ の吸収率 η_a は 0.63 と、少量で測った $x = 0.2$ のそれ (0.66) と同程度である。もし $x = 0.2$ の発光スペクトルが $x = 0.1$ のそれよりも長波長化している主因が再吸収・再発光であるならば、試料量を増加して吸収率 η_a が $x = 0.2$ のそれと同程度である $x = 0.1$ のスペクトルも、 $x = 0.2$ の発光スペクトル同様に長波長化すると考えられる。

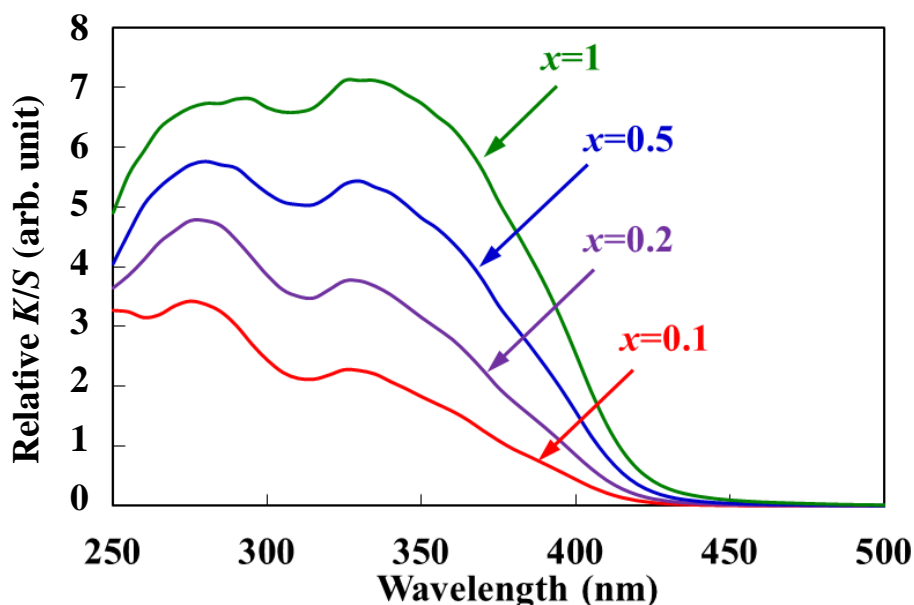


図 2.2.6 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Si}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.5, 1$) の吸収スペクトル

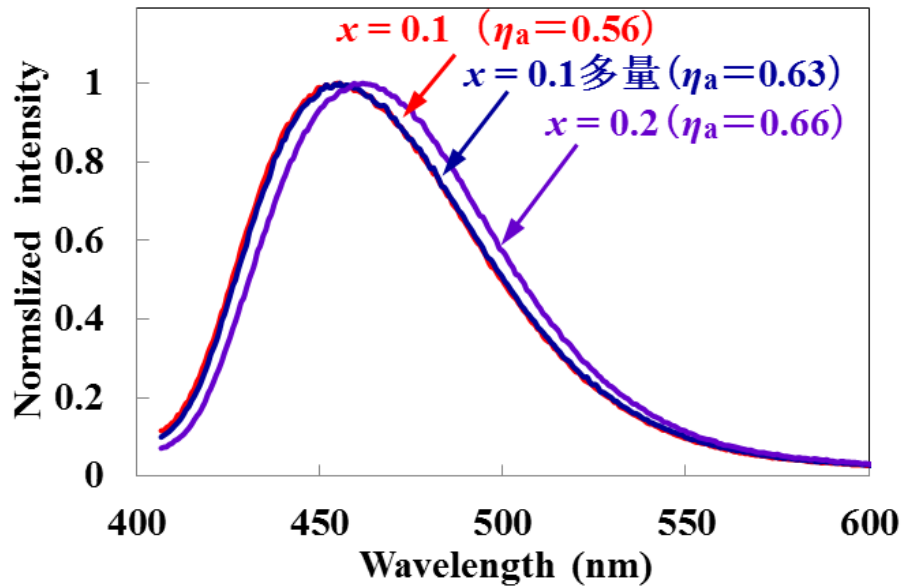


図 2.2.7 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Si}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$ ($x = 0.1, 0.2$) の発光スペクトル (規格化済み)

しかし図 2.2.7 を見ると明らかなように、多量で測った $x = 0.1$ の発光スペクトルは通常の少量で測ったスペクトルと殆ど重なっており、発光スペクトルの長波長化は見られない。したがって Eu 賦活濃度の増加に伴う発光長波長化の主因は三点目の再吸収・再発光でも無く、二点目に挙げた Eu^{2+} イオン間のエネルギー移動であると結論付けられる。

各試料の励起スペクトルを図 2.2.8 に示す。モニター波長は図 2.2.5 に示した発光ス

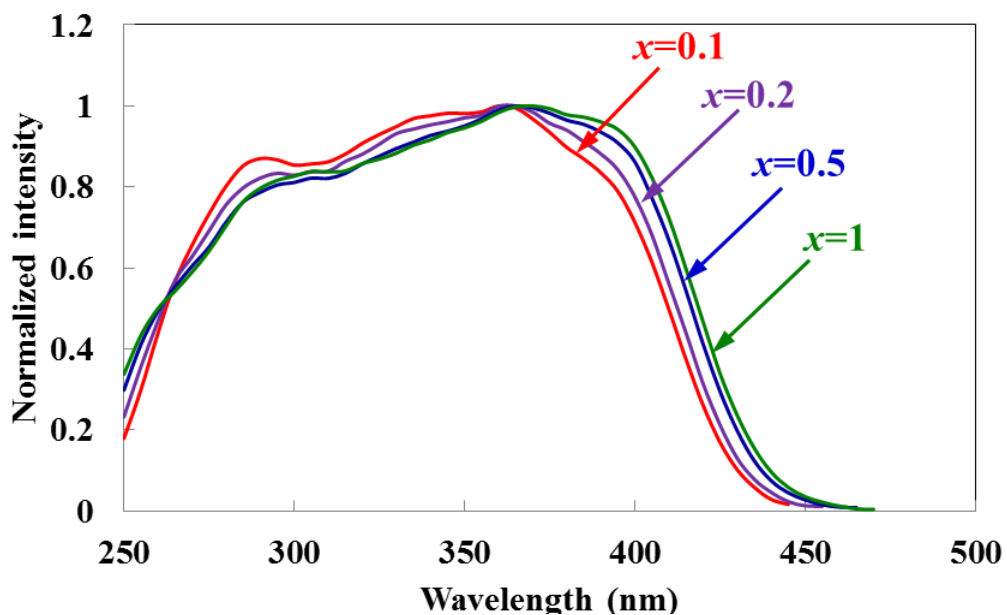


図 2.2.8 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Si}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.5, 1$) の励起スペクトル

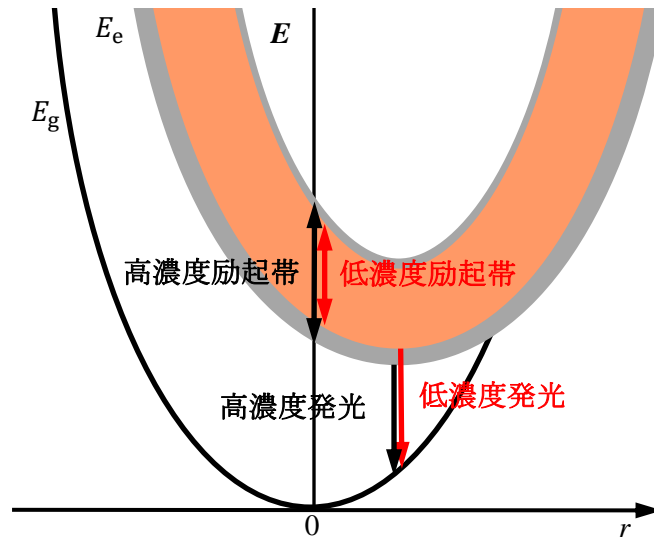


図 2.2.9 Eu 賦活濃度による励起帯の違いを表す模式図

ペクトルの各試料のピーク波長である。励起帯の形状に Eu 賦活濃度の違いによる顕著な変化は無いものの、Eu 賦活濃度が高いほど励起帯が広い傾向が見られる。この原因は以下のように考えられる。図 2.2.6 に示すように、吸収帯には Eu 賦活濃度増加に伴う顕著な長波長化が見られないことから、励起状態のエネルギー準位自体には Eu 賦活濃度による変化は少ないと考えられる。しかしながら、励起帯の短波長端が Eu 賦活濃度の増加に伴い短波長化しているのは、上述の Eu^{2+} イオン間エネルギー移動により 5d エネルギー準位の高い Eu^{2+} イオンが吸収したエネルギーが 5d エネルギー準位の低い Eu^{2+} イオンへ流れ込み、Eu 賦活濃度が低い場合よりも低いエネルギーすなわち長波長で発光するためと考えられる。一方、励起帯の長波長端が Eu 賦活濃度の増加に伴い長波長シフトしている原因は、モニター波長の違いによると考えられる。励起スペクトルは各試料の発光ピーク波長でモニターしており、発光ピーク波長が Eu 賦活濃度増加に伴い長波長シフトしている結果、Eu 賦活濃度の高い試料ほど長波長でモニターしている。その結果、図 2.2.9 に模式的に示すように、発光波長の短波長化に伴い励起帯長波長端が短波長化していると考えられる。

図 2.2.5 および図 2.2.8 より求められる励起・発光エネルギーを表 2.2.2 にまとめて示す。ストークスシフトは 0.4~0.5 eV 前後であり、BAM のストークスシフト 0.51 eV [8] 以下であることがわかる。

390 nm 励起の発光スペクトルから吸収率 η_a 、外部量子効率 η_e 、および内部量子効率 η_i の各値を式(1.6.18)、(1.6.19)、および(1.6.20)を用いて算出した。得られた値の Eu 賦活濃度に対する変化を発光波長変化と併せて図 2.2.10 に示す。

表 2.2.2 (Sr_{1-x}Eu_x)Si₉Al₁₉ON₃₁ (x = 0.1, 0.2, 0.5, 1) の励起・発光エネルギー

x	励起エネルギー E _{exc} (eV)		発光エネルギー E _{em} (eV)	ストークスシフト E _{ss} (eV)
	最高 E _{exc.max}	最低 E _{exc.min}		
0.1	4.35	3.14	2.74	0.40
0.2	4.35	3.13	2.69	0.44
0.5	4.35	3.11	2.63	0.48
1	4.35	3.10	2.59	0.51

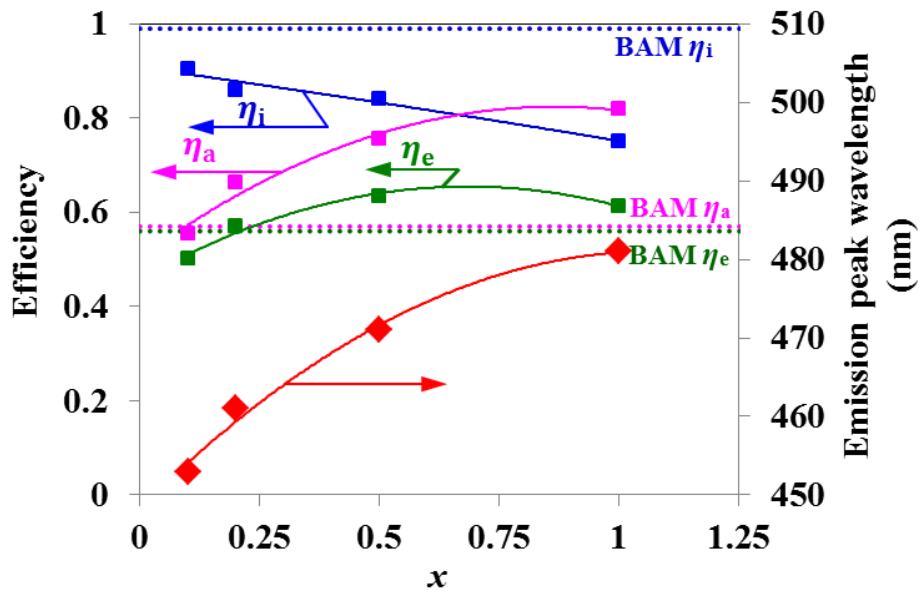


図 2.2.10 (Sr_{1-x}Eu_x)Si₉Al₁₉ON₃₁ (x = 0.1, 0.2, 0.5, 1) の効率 η_a , η_i , η_e , 発光波長

Eu 賦活濃度の増加に伴う吸収率 η_a の増加および内部量子効率 η_i の低下が認められる。Eu 賦活濃度の増加に伴う吸収率 η_a の増加に関しては、以下のように考えられる。一つの Eu²⁺イオンあたりの青色光を吸収する能力が変わらないとすれば、吸収係数 K は Eu²⁺イオンの数に比例して増加する。吸収率 η_a は吸収係数 K と以下の関係を満たす [3].

$$K = \text{Const.} \times \frac{\text{密度}}{\text{粒径}} \times \frac{\eta_a^2}{1-\eta_a} \quad (2.2.3)$$

式(2.2.3)に基づき吸収係数 K と吸収率 η_a との関係を図示すると、図 2.2.11 のように双方は正の相関を示すものの、吸収係数 K が高くなるほど吸収率 η_a の増加分は小さくなり、図 2.2.10 の吸収率 η_a のグラフと傾向的に一致する。したがって、図 2.2.10 に示す Eu 賦活濃度の増加に伴う吸収率 η_a の増加は Eu²⁺イオンの個数の増加に比例して吸収係数 K が増加しているためと理解できる。

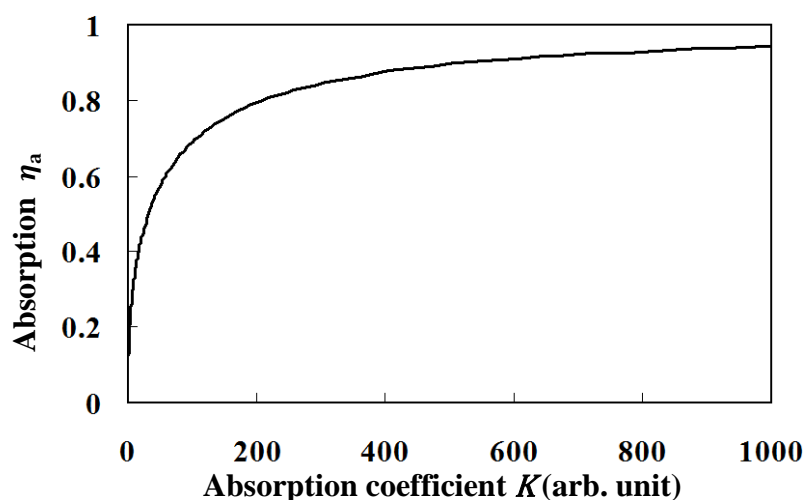


図 2.2.11 吸収係数 K と吸収率 η_a の関係

Eu 賦活濃度の増加に伴う内部量子効率 η_i の低下は Eu^{2+} イオン間のエネルギー移動の増加による無輻射遷移確率の増加（濃度消光）が主因と考えられる。しかしながら、内部量子効率 η_i の低下率よりも吸収率 η_a の増加率が同等以上であるため、両者の積である外部量子効率 η_e は Eu 賦活濃度の増加に伴い漸増しており、50%賦活において吸収率 η_a 76%、内部量子効率 η_i 86%、外部量子効率 η_e 64%と最も高い外部量子効率が得られた。一般的な蛍光体の最適賦活濃度が 1~10%であることを考えると、この $(\text{Sr},\text{Eu})\text{Si}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$ は濃度消光の非常に小さい蛍光体であると言える。

図 2.2.10 に市販の青色蛍光体 BAM の吸収率 η_a 、内部量子効率 η_i 、および外部量子効率 η_e の測定値を比較のため破線で併せて示す。Eu 賦活濃度 x が 0.2 以上で BAM を上回る外部量子効率が得られており、この蛍光体が近紫外励起において市販の蛍光体以上に高効率で発光することが示された。この試料の合成は、十分に最適化された合成条件により合成されたものではなく、仕込組成、焼成時間、焼成温度、融剤使用などの合成条件の最適化により、さらに高効率化する可能性が十分にある。したがって、 $(\text{Sr},\text{Eu})\text{Si}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$ は近紫外励起白色 LED 用青色蛍光体として高いポテンシャルを有することが明らかになった。

白色 LED への応用を考えた場合、白色 LED の高パワー化への適用を知る上で温度特性は重要な因子である。 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Si}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.5, 1$) の 390 nm 励起における発光特性の温度特性を室温 (25°C) から 200°C まで測定した。図 2.2.12 および図 2.2.13 に $(\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})\text{Si}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$ の 390 nm 励起における発光スペクトルおよび色度 C_x 、 C_y を、室温 (25°C) から 200°C までまとめて示す。温度の上昇に伴い、発光強度が減少し発光半値幅が 78 nm (25°C) から 83 nm (200°C) へと漸増している。

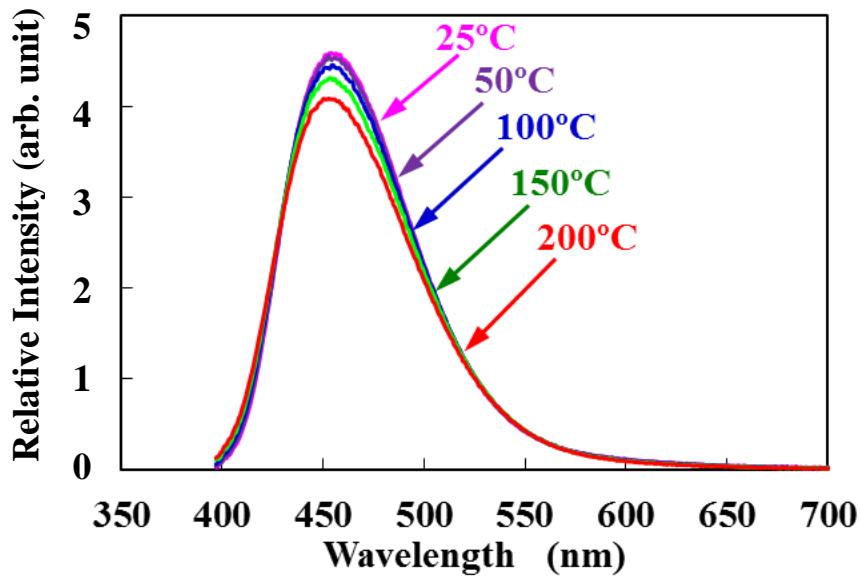


図 2.2.12 (Sr_{0.9}Eu_{0.1})Si₉Al₁₉ON₃₁ の発光スペクトルの温度依存性

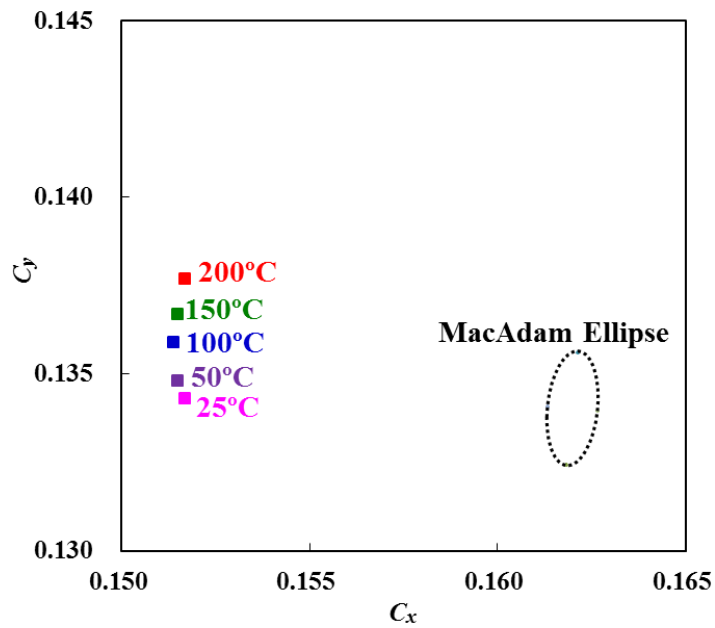


図 2.2.13 (Sr_{0.9}Eu_{0.1})Si₉Al₁₉ON₃₁ の色度の温度依存性 [9]

また温度上昇に伴いピーク波長は 1 nm 長波長化しており、色度は C_x が殆ど変わらない一方 C_y が 0.004 上昇しているが、この色度の温度変化が、図 2.2.13 に破線で示す近傍の色 (0.162,0.134) における MacAdam 楕円 [9] の大きさ以下であることから、実用上視認できないほど温度変化に対する色ずれが少ない蛍光体であることがわかる。

発光半値幅 $W(T)$ の増加については、図 2.2.14 に示す一次元配位座標モデルにおいて、配位座標曲線上を熱エネルギー分だけ熱平衡位置を中心として振動している電子状態の振動振幅が、温度上昇に伴い増加するため、それに伴い発光エネルギー幅が増加

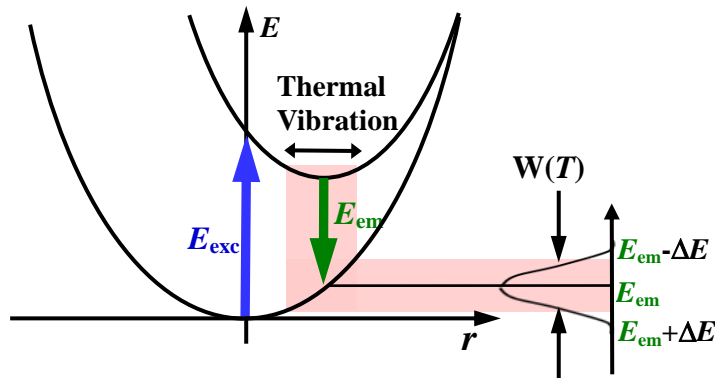


図2.2.14 温度上昇に伴う半値幅増加を示す概念図

する現象として理解される [10, 11]. 式で記述すると式(2.2.4)を満たす[12].

$$W(T) = \sqrt{8 \ln 2} \times \hbar \omega \times \sqrt{S} \times \sqrt{\coth\left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T}\right)} \quad (2.2.4)$$

ここで, S はHuang-Rhys-Pekar因子であり, S およびフォノンエネルギー $\hbar\omega$ は一般的に温度に依存しないと考えられることから, 式(2.2.4)の右辺は温度 T の上昇に伴い増加する

同様に Eu 賦活濃度の異なる試料 ($\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x$) $\text{Si}_9\text{Al}_{19}\text{O}_{31}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.5, 1$) に関する発光積算強度の温度依存性を図 2.2.15 にまとめて示す. 図中の縦軸は各々の試料について室温 (25°C) における発光積算強度で規格化した強度 (以下, これを強度維持率と呼ぶ) であり, 比較のため市販の青色蛍光体 BAM および $\text{ZnS}:\text{Ag,Cl}$ に対し同様に

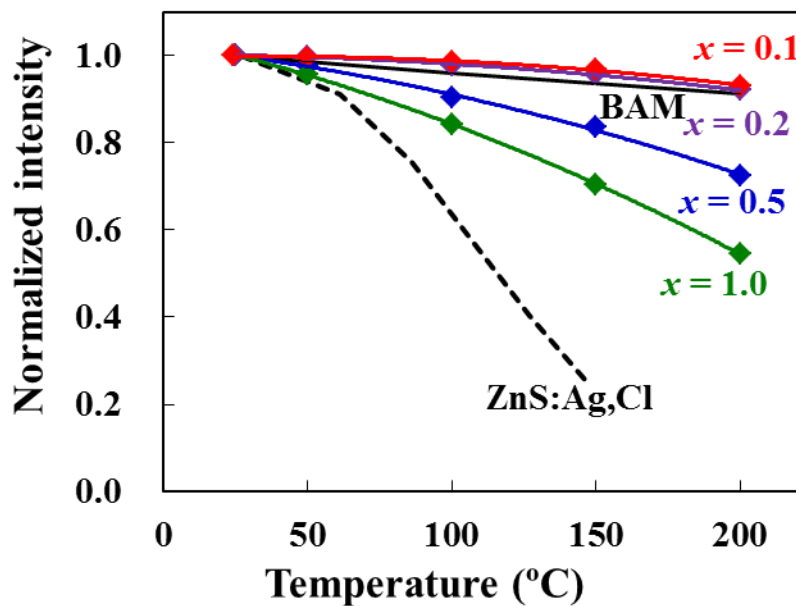


図 2.2.15 ($\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x$) $\text{Si}_9\text{Al}_{19}\text{O}_{31}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.5, 1$) の発光強度の温度依存性

測定した温度特性を併せて示す. いずれの試料も 150°C における強度維持率が 71~99% と良好な温度依存性を示しており, 既存の青色蛍光体 ZnS:Ag,Cl を大きく上回っている. 特に $x \leq 0.2$ の二試料の強度維持率は 150°C において 99% であり, この値は温度特性が特に良好として知られる市販青色蛍光体 BAM を上回っている. すなわち (Sr,Eu)Si₉Al₁₉ON₃₁ は市販の青色蛍光体以上の優れた温度特性を有することが明らかになった. また温度特性は x に依存し, x の増加すなわち Eu 賦活濃度の増加に伴い強度維持率が低下していることが判る. これは (Sr,Eu)Si₉Al₁₉ON₃₁ に限らず, 多くの希土類賦活蛍光体に観測される現象である [13].

温度特性の Eu 賦活濃度依存性の原因について論ずる前に, この蛍光体の温度消光の原因について考える. 第一章で述べたように, 蛍光体の温度消光は無輻射遷移確率の温度上昇に伴う増加であり, 無輻射遷移の主たるメカニズムとしては, 以下の二点が提唱されている. 一点目は, 熱活性化クロスオーバー, 二点目は熱イオン化である. これらの無輻射遷移はいずれも環境温度の上昇に伴い発生頻度が上がるため, 温度消光の原因となり得る. (Sr_{1-x}Eu_x)Si₉Al₁₉ON₃₁ の場合は Eu 賦活濃度が高いほど発光が長波長化し, かつ温度消光が顕著になることから, 二点目の熱イオン化が温度消光の主因であるとは考えにくい. なぜならば, Eu 賦活濃度増加に伴い, 最低励起エネルギー準位が低い Eu サイトへの励起エネルギー移動が増加していることから, 熱イオン化の活性化エネルギーに相当する最低励起エネルギーと伝導帯のエネルギー差は, Eu 賦活濃度増加に伴い増加している. すなわち熱イオン化の活性化エネルギーが大きい組成ほど温度消光が大きい傾向があると言える. したがって, この蛍光体の温度消光の主因は熱イオン化ではなく熱クロスオーバーであると推察される.

温度消光が Eu 賦活濃度増加に伴い増加する原因は, 1.5.6 節で述べた濃度消光と同様に考えることができる. 内部量子効率 η_{i_1} , 無輻射遷移確率 a_1 の発光中心イオン間のエネルギー移動確率を b とすると, マクロな無輻射遷移確率 a は式(1.5.31)より,

$$a = \frac{a_1}{1-b} \quad (2.2.5)$$

である. (Sr_{1-x}Eu_x)Si₉Al₁₉ON₃₁ の場合, $x = 0.1$ の試料の b が十分小さく無視できる ($b = 0$) と仮定すると, $x = 0.1$ の内部量子効率の温度依存性から各温度における η_{i_1} および a_1 の値が表 2.2.3 のように得られる. 表 2.2.3 の η_{i_1} および a_1 の値を用いて, エネルギー移動が有る場合のマクロな内部量子効率 η_i を, b を 0.3~0.8 の範囲で変えて試算した結果を図 2.2.16 に示す. η_i はエネルギー移動確率が高いほど, 温度消光が増加する傾向を示し, 濃度消光と同様に発光中心イオン間のエネルギー移動増加により温度消光が増加することが定性的に示された.

表 2.2.3 試算に用いた各温度における η_{i_1} および a_1 の値

温度(°C)	25	50	100	150	200
内部量子効率 η_{i_1}	0.91	0.90	0.89	0.87	0.84
無輻射遷移確率 a_1	0.09	0.10	0.11	0.13	0.16

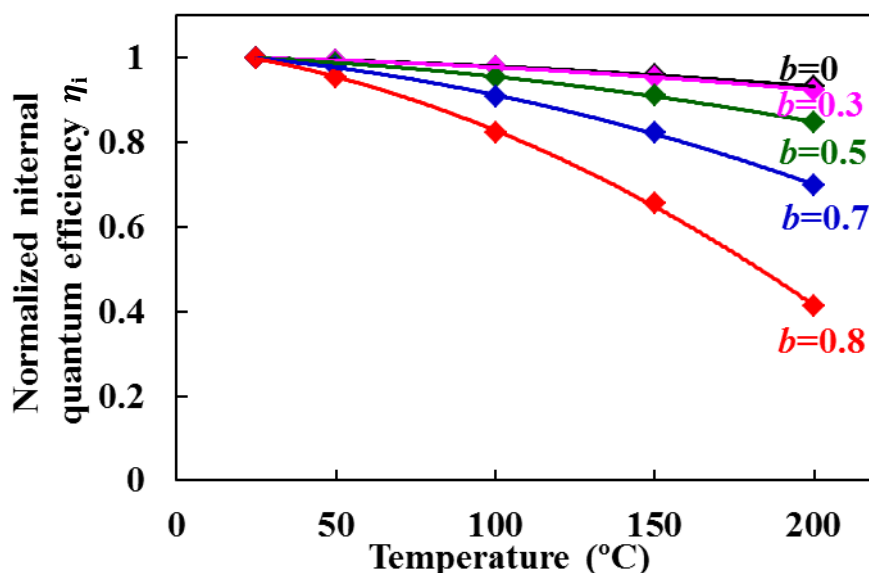


図 2.2.16 エネルギー移動を考慮した(Sr,Eu)Si₉Al₁₉ON₃₁ の内部量子効率 η_i の温度依存性の試算例

(Sr,Eu)Si₉Al₁₉ON₃₁ の良好な温度特性の原因として、母体である SrSi₉Al₁₉ON₃₁ 結晶の構造の堅固さが挙げられる。蛍光体の温度特性と母体結晶の堅固さには相関があり、窒化物蛍光体の [MX₄] 四面体構造の頂点共有数が高い方が、温度特性に優れるという報告もされている [14]。結晶の堅固さの指標として、母体結晶の共有結合性および結晶の緻密さが挙げられる。共有結合性は金属イオンと陰イオンの電気陰性度の差で測られるように、O/N 比が低いほど共有結合性は高くなる。この蛍光体の母体の O/N 比が 1/31 とほぼ純窒化物同等の低さであることが結晶を堅固にしている一因と考えられる。また、2.2.2 で述べたように SrSi₉Al₁₉ON₃₁ は [MX₄] 四面体構造が頂点共有または辺共有しながら連結して形成される、3次元ネットワーク構造を有する。このネットワーク構造の緻密さの目安として、四面体の中心元素 Si, Al と頂点元素 O, N の比、すなわち (Si+Al)/(O+N)比の値がある。例として二つの (Si,Al)(O,N)₄ 四面体の結合の仕方と (Si+Al)/(O+N)比を考えると、頂点共有している場合は (Si+Al)/(O+N)比 = 2/7, 辺共有している場合には (Si+Al)/(O+N)比 = 2/6, 面共有している場合は (Si+Al)/(O+N)比 =

2/5 と、順次 (Si+Al)/(O+N)比が高くなる。また頂点共有の場合でも一頂点を共有する四面体数が多いほど (Si+Al)/(O+N)比は高くなり、例えば一頂点を四つの四面体が共有している AlN 構造の Al/N は 1 と高い値をとる。その点で SrSi₉Al₁₉ON₃₁ は 2.2.2 項で述べたように AlN 構造を含んだ構造であり、(Si+Al)/(O+N)比が 28/32 = 0.875 と 1 に近い緻密なネットワーク構造であることから、温度消光が抑えられていると考えられる。

2.2.5 結言

省エネルギーに貢献する次世代照明の普及のため、高効率と高演色性を両立する白色 LED 照明の実現を目的として、キーマテリアルの一つである近紫外励起青色蛍光体に関し、新規材料の探索を行った。見出した新規青色蛍光体 (Sr,Eu)Si₉Al₁₉ON₃₁ について、その結晶構造、発光特性を詳細に調査した。

(Sr,Eu)Si₉Al₁₉ON₃₁ は、Eu²⁺の 4f⁷→4f⁶5d 許容遷移に帰属される 250 nm から 400 nm 近傍までの幅広い励起帯を有し、青色 LED を励起源に用いる白色光源に特に好適である。また、450~480 nm の範囲に発光ピーク波長を有する Eu²⁺の 4f⁶5d→4f⁷ 許容遷移に帰属される発光帯域を示す。

Eu²⁺賦活濃度 50%において外部量子効率が最大となり、その場合の 390 nm 励起における吸収率、内部量子効率、および外部量子効率は各々 76%、86%、および 64%と市販の青色蛍光体である BAM を上回る外部量子効率が得られた。このことは、(Sr_{1-x}Eu_x)Si₉Al₁₉ON₃₁ は高効率な青色蛍光体の一つであることを示している。

さらに、発光特性の温度依存性を室温から 200°C までの範囲で測定した結果、150°C における発光強度維持率が 71~99%であり、市販の青色蛍光体 ZnS:Ag,Cl より優れ、温度特性に優れる市販の青色蛍光体 BAM と同等であった。従ってデバイスの高出力化に伴う高電流駆動にも適している蛍光体であることが明らかとなった。

以上の結果、新規青色蛍光体 (Sr,Eu)Si₉Al₁₉ON₃₁ は、白色 LED 用蛍光体として高いポテンシャルを有することが明らかとなった。

2.3 新規緑色蛍光体 (Sr,Eu)₃Si₁₃Al₃O₂N₂₁ の合成・評価

2.3.1 緒言

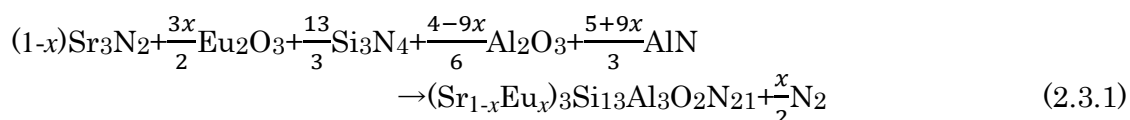
本章では、新規な緑色蛍光体 (Sr,Eu)₃Si₁₃Al₃O₂N₂₁ について、その結晶構造、発光特性を詳細に述べる。従来、光励起用緑色蛍光体は (La,Ce,Tb)PO₄ (LAP) 等の Tb³⁺ 賦活蛍光体を中心であり、蛍光灯に用いられてきた [15]。しかし、Tb³⁺は紫外域にしかなる吸収帯を持たないため、近紫外 LED もしくは青色 LED を用いる白色 LED 用に

は適さない。近紫外から青色で励起可能な緑色蛍光体としては、Eu²⁺賦活アルカリ土類賦活オルソシリケート (M,Eu)₂SiO₄ (M = Ba, Sr, Ca, BOS) [16]がよく知られているが、水分と反応し易く耐久性に劣る点、温度消光が大きいという点で、高パワー化が進む長寿命白色 LED 用としては課題がある。耐久性および温度特性に優れる緑色蛍光体として、Eu²⁺賦活 β サイアロン[17], (M,Eu)Si₂O₂N₂ (M = Ba, Sr, Ca) [18], (M,Eu)₃Si₆O₁₂N₂ [19]などの酸窒化物系蛍光体が報告されているが、いずれも BOS に効率の点で及ばず、高効率かつ耐久性および温度特性に優れる蛍光体が望まれている。

本節の蛍光体は母体 Sr₃Si₁₃Al₃O₂N₂₁ が報告例の無い新しい組成および結晶構造であったことから、単相合成、化学分析および結晶構造解析を経て、その化学組成および結晶構造を解明した上で、Eu を賦活した場合の発光特性が白色 LED 用として優れていることを示した。

2.3.2 実験方法

この試料の合成は、Sr₃N₂ (株式会社高純度化学研究所), Eu₂O₃ (信越化学工業株式会社), α-Si₃N₄ (SN-E10, 宇部興産株式会社), Al₂O₃ (AKP-3000, 住友化学株式会社), およびAlN (Fグレード, 株式会社トクヤマ) をグローブボックス内で秤量後、メノウ乳鉢を用いて混合し、7気圧の窒素雰囲気中1850°Cで数時間焼成し合成した。試料は以下の反応に則り合成される。



結晶構造は10 μmオーダーの単結晶に対し行った単結晶X線回折 (APEX II Ultra, Bruker社)により決定し、得られた結果で粉末XRD (M18XHF22-SRA, MAC Science社, Cu Kα = 0.154 nm)のプロファイルを説明できることを確認した。粒子形状観察はSEM (DS-130F, International Scientific Instruments社) および蛍光顕微鏡 (ECLIPS 80i, 株式会社Nikon) を用いて行った。発光特性評価は2.2.3項と同様である。

2.3.3 実験結果および考察

2.3.3.1 結晶構造

本研究の青色励起赤色蛍光体の母体である Sr サイアロン Sr₃Si₁₃Al₃O₂N₂₁ の結晶構造を図 2.3.1 ([100] 方向) に示す。また、表 2.3.1 に(Sr_{0.92}Eu_{0.08})₃Si₁₃Al₃O₂N₂₁ の単結晶 X 線回折の結果得られた原子座標をまとめて示す。Sr₃Si₁₃Al₃O₂N₂₁ の晶系は

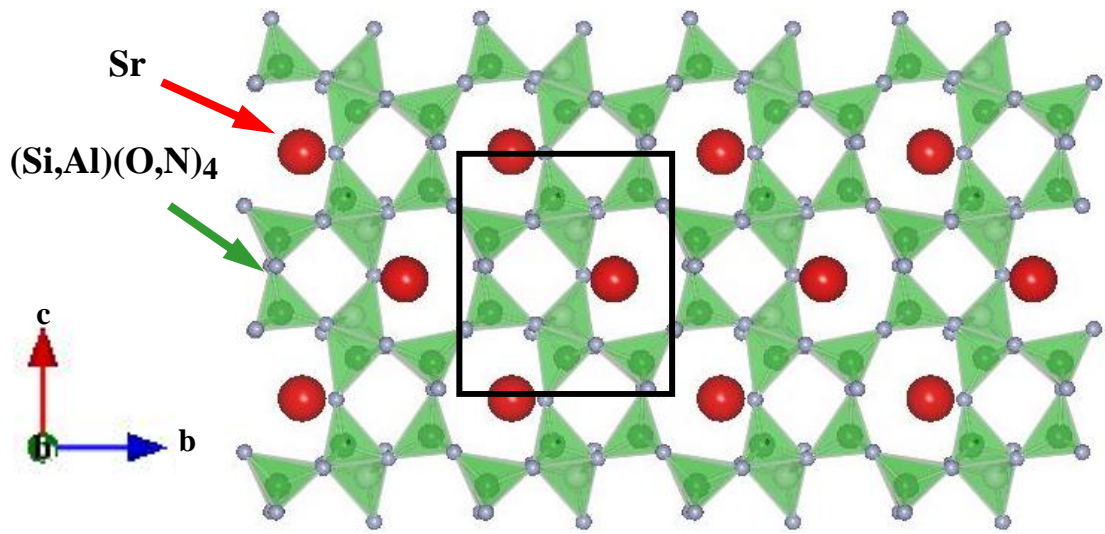


図 2.3.1 $\text{Sr}_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ の結晶構造 ([100] 方向)

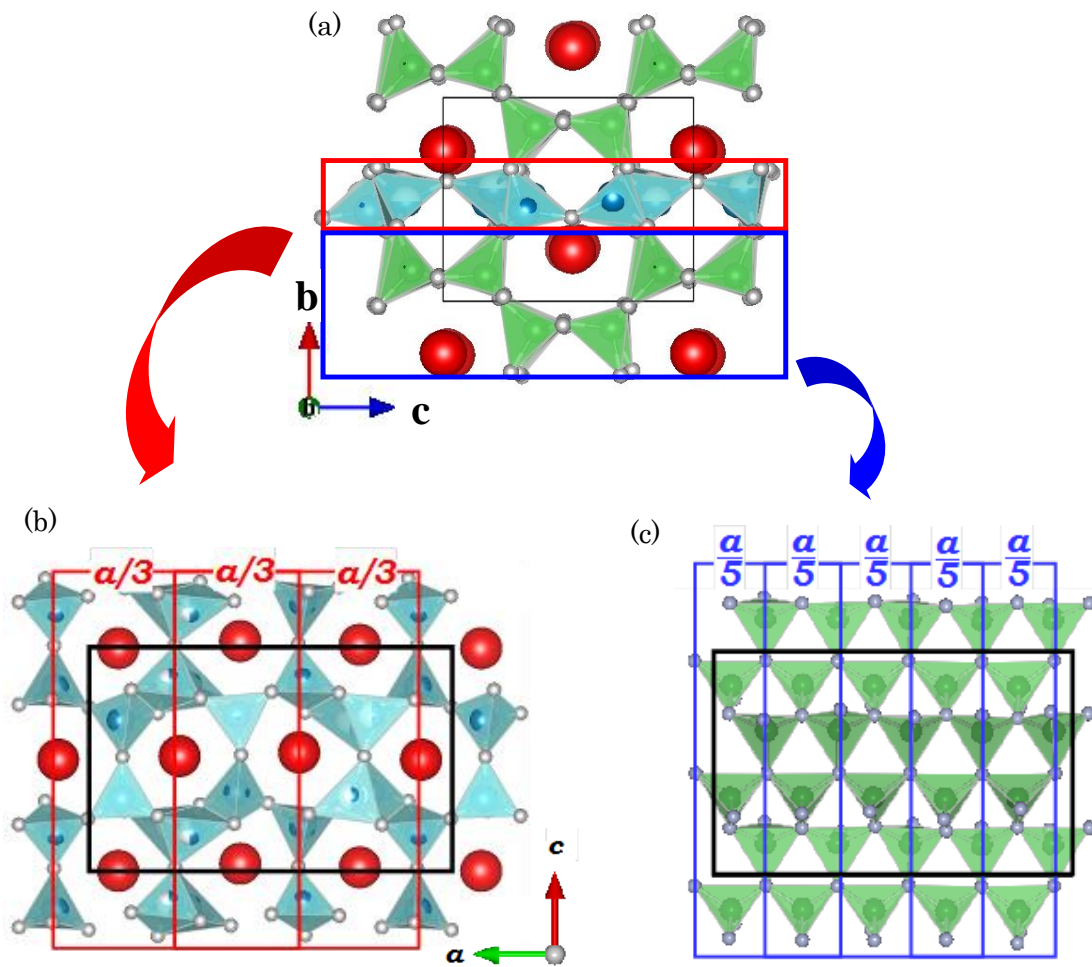


図 2.3.2 $\text{Sr}_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ の積層構造 (a) [100] 方向, (b), (c) [010] 方向

単斜晶，空間群は $P2_1$ (International Table No. 4) [20] に属し，単位格子サイズは $a = 1475 \text{ pm}$, $b = 747 \text{ pm}$, $c = 904 \text{ pm}$, $\beta = 90.00^\circ$, 格子体積は $9.954 \times 10^{-22} \text{ cc}$ である。図 2.3.1 中の三角形は， $[MX_4]$ ($M = \text{Si, Al}$, $X = \text{N, O}$) 四面体構造を模式的に示しており，赤色の円が Sr^{2+} イオンを表す。 $\text{Sr}_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ は多くの酸窒化物系材料と同様に， $[MX_4]$ 四面体構造が頂点共有または辺共有しながら連結して形成される 3 次元ネットワーク構造を有する。この母体構造は Ishizawa らにより報告されている構造 [21, 22] と類縁構造であり，Oeckler ら，Shioi らにより報告された無秩序な連晶構造を含む複合結晶族の一つである [23, 24]。これらの複合結晶の単位格子は図 2.3.2 に示すように二種類の下位構造により構成されており，その二つの下位構造が交互に b 軸方向に積層されている。その一般式を式(2.3.2)に示す。



下位構造の一方は図 2.3.2 (a)中の赤枠内の構造であり化学式が $(\text{AM}_2\text{X})_m$ (A : アルカリ土類金属, M : Si, Al , X : O, N)，他方は図 2.3.2 (a)中の青枠内の構造であり化学式が M_2X_4 である。それらの $[010]$ 方向への投影図を図 2.3.2 (b) および (c) に各々示す。

各々を b 軸方向から見ると，前者は図 2.3.2 (b) に示すように $[MX_4]$ 四面体が頂点共有もしくは辺共有して形成される六員環 (secher ring) の中央に A (この場合 Sr) が配置している。そして a 軸方向に， Sr 間隔 (この場合 $a/3$) を周期とした超格子構造を形成していることが判る。従ってこの第一の下位構造の単位格子の a 軸長は $a/3$ と言える。一方，後者は図 2.3.2 (c) に示すように $[MX_4]$ 四面体が頂点共有し，三員環 (dreier ring) を形成しており， a 軸方向にその $[MX_4]$ の長さ (この場合 $a/5$) を周期とした超格子構造を形成していることが判る。従ってこの第二の下位構造の単位格子の a 軸長は $a/5$ と言える。このように互いに周期の異なる (少なくとも) 二つの下位構造が共存する結晶構造は，複合結晶においては良く知られている [23, 24]。

図 2.3.3 および表 2.3.2 に $(\text{Sr, Eu})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ の 3 つの Sr サイトの図および配位環境 (配位子, 配位子との結合距離, サイト体積) を示す。図 2.3.3 および表 2.3.2 において Sr からの距離が 340 pm 以内の陰イオンを配位子とした。発光中心イオンである Eu^{2+} イオンはこの Sr の一部を置換することにより賦活されるが， Sr_1 サイトが Sr_2 , Sr_3 サイトよりも顕著に小さいことから， Eu^{2+} イオンは主に Sr_2 , Sr_3 サイトを置換すると考えられる。

表 2.3.1 (Sr_{0.92}Eu_{0.08})₃Si₁₃Al₃O₂N₂₁ の原子座標一覧

Wykoff位置	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	占有率
Sr1	0.7483 (2)	0.7516 (2)	0.5268 (5)	1
Sr/Eu2	0.9172 (2)	1.2567 (3)	1.0010 (2)	1
Sr/Eu3	0.5812 (2)	1.2649 (3)	1.0333 (2)	1
Si/Al1	1.0003 (5)	0.1259 (9)	0.6685 (8)	1
Si/Al2	0.8020 (6)	1.1315 (11)	0.6736 (9)	1
Si/Al3	0.5001 (5)	0.8640 (10)	0.8814 (9)	1
Si/Al4	0.6002 (6)	1.1315 (9)	0.6776 (8)	1
Si/Al5	0.6984 (5)	0.8615 (10)	0.8754 (8)	1
Si/Al6	0.8002 (5)	0.8742 (10)	0.1744 (8)	1
Si/Al7	0.6989 (5)	1.1437 (9)	0.3775 (7)	1
Si/Al8	0.6017 (5)	0.8634 (8)	1.1754 (7)	1
Si/Al9	0.8992 (6)	1.1423 (9)	0.3699 (8)	1
Si/Al10	0.9007 (6)	0.8465 (9)	0.8744 (7)	1
Si/Al11	0.9104 (5)	0.4870 (10)	0.6774 (8)	1
Si/Al12	0.9085 (6)	0.5572 (9)	0.3247 (7)	1
Si/Al13	0.5911 (5)	0.4901 (9)	0.3525 (7)	1
Si/Al14	0.5908 (6)	0.5552 (9)	0.7035 (8)	1
Si/Al15	0.7788 (9)	0.5100 (20)	0.8511 (15)	0.5
Si/Al16	0.7235 (10)	0.4370 (20)	0.8359 (16)	0.5
Si/Al17	0.7811 (9)	0.4446 (19)	0.2023 (16)	0.5
Si/Al18	0.7192 (7)	0.5149 (17)	0.1777 (14)	0.5
N1	0.5009 (15)	0.9760 (20)	1.2423 (18)	1
N2	0.5991 (12)	0.9000 (14)	0.9829 (12)	1
N3	0.7002 (11)	0.9680 (20)	0.2412 (17)	1
N4	0.9991 (13)	0.3400 (20)	0.7360 (20)	1
N5	0.8086 (13)	1.3640 (20)	0.7090 (20)	1
N6	0.6915 (13)	1.3500 (30)	0.3000 (20)	1
N7	0.7994 (10)	1.1067 (19)	0.4797 (17)	1
N8	0.8091 (13)	0.6520 (30)	0.2480 (20)	1
N9	0.6909 (12)	0.6570 (20)	0.7774 (19)	1
N10	0.9013 (14)	1.0221 (15)	0.7398 (12)	1
N11	0.5047 (13)	0.3570 (30)	0.3060 (20)	1
N12	0.9002 (14)	0.9845 (14)	0.2260 (13)	1
N13	0.7974 (9)	0.8772 (18)	0.9817 (16)	1
N14	0.5997 (12)	1.1238 (14)	0.4854 (12)	1
N15	1.0001 (11)	0.8830 (20)	0.9784 (17)	1
N16	0.7044 (11)	1.0254 (18)	0.7317 (15)	1
N/O17	0.9000 (15)	0.3480 (20)	0.2702 (19)	1
N/O18	0.5975 (14)	0.6400 (20)	0.2131 (17)	1
N/O19	0.6073 (13)	0.3390 (20)	0.7560 (20)	1
N/O20	0.8815 (9)	0.6320 (20)	0.8146 (19)	1
N/O21	0.9060 (13)	0.5876 (17)	0.5130 (20)	1
N/O22	0.5790 (11)	0.5920 (20)	0.5220 (20)	1
N/N23	0.7607 (12)	0.4120 (14)	1.0160 (20)	1

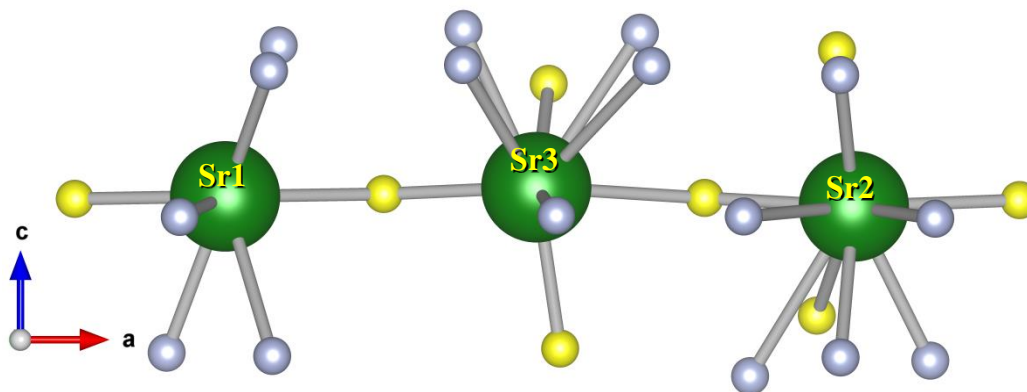


図 2.3.3 $\text{Sr}_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ の 3 つの Sr サイトの配位環境
(黄色の配位子は O または N, 灰色の配位子は N)

表 2.3.2 $(\text{Sr}_{0.92}\text{Eu}_{0.08})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ の Sr サイト一覧

サイト No.	Sr1	Sr2	Sr3
配位子および 結合距離 (pm)	N3 = 305.2 (16) N7 = 277.6 (15) N8 = 269 (2) N9 = 260.0 (18) N16 = 289.2 (15) N/O21 = 262.9 (19) N/O22 = 276.8 (17)	N4 = 275.3 (19) N5 = 318.9 (19) N10 = 294.8 (12) N12 = 288.4 (12) N13 = 334.3 (14) N15 = 305.2 (16) N/O17 = 253.8 (18) N/O20 = 331.0 (16) N/O21 = 285.8 (19) N/O23 = 258.7 (17)	N1 = 310.1 (17) N2 = 277.4 (11) N3 = 339.4 (16) N6 = 297.6 (19) N11 = 279.6 (19) N/O18 = 324.5 (16) N/O19 = 259.5 (19) N/O22 = 259.6 (17) N/O23 = 287.1 (18)
平均結合距離 (pm)	277	295	293
サイト体積 ($\times 10^{-23}$ cc)	2.70	4.90	4.18

2.3.3.2 粉体特性

図 2.3.4 および 2.3.5 に $(\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ の解砕後の SEM 観察像および蛍光顕微鏡観察像を示す. 図 2.3.4 および図 2.3.5 よりこの蛍光体の結晶粒は板状結晶であり, 10~50 μm 径の一次粒子が凝集・一部熔融していることがわかる. 結晶形状が板状であることは, 前目で示したように結晶構造が層状構造であることから結晶成長に異方性が有る結果であると考えられる.

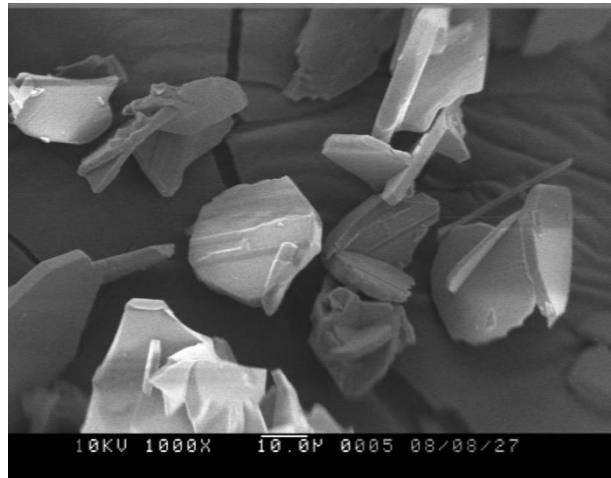


図 2.3.4 (Sr_{0.9}Eu_{0.1})₃Si₁₃Al₃O₂N₂₁ の SEM 像 (10 kV)

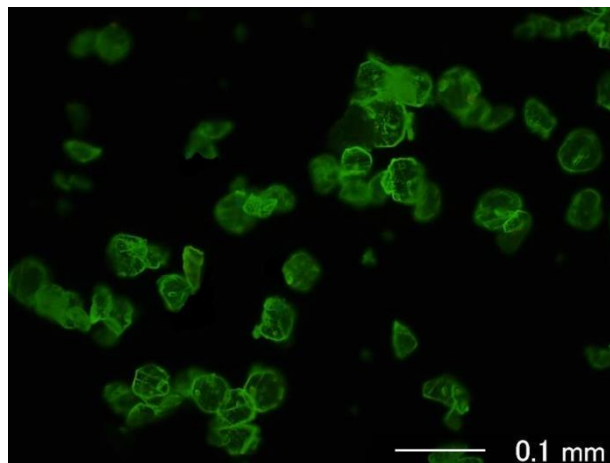


図 2.3.5 (Sr_{0.9}Eu_{0.1})₃Si₁₃Al₃O₂N₂₁ の蛍光顕微鏡観察像

2.3.3.3 発光特性

図 2.3.6 に Eu を 10% 置換した (Sr_{0.9}Eu_{0.1})₃Si₁₃Al₃O₂N₂₁ の拡散反射スペクトル，拡散反射スペクトルから求めた吸収スペクトル，および 450 nm 励起における発光スペクトルをまとめて示す．図 2.3.6 中の励起スペクトルは 450 nm 励起における発光ピーク波長である 523 nm をモニター波長として測定した．また，吸収スペクトル，励起スペクトルおよび発光スペクトルは最大強度を 1 として規格化している．250 nm から 500 nm に広範な吸収帯を持ち，近紫外から青色領域でほぼ均一な励起が可能であることから，この物質が近紫外もしくは青色励起蛍光体に適していることがわかる．

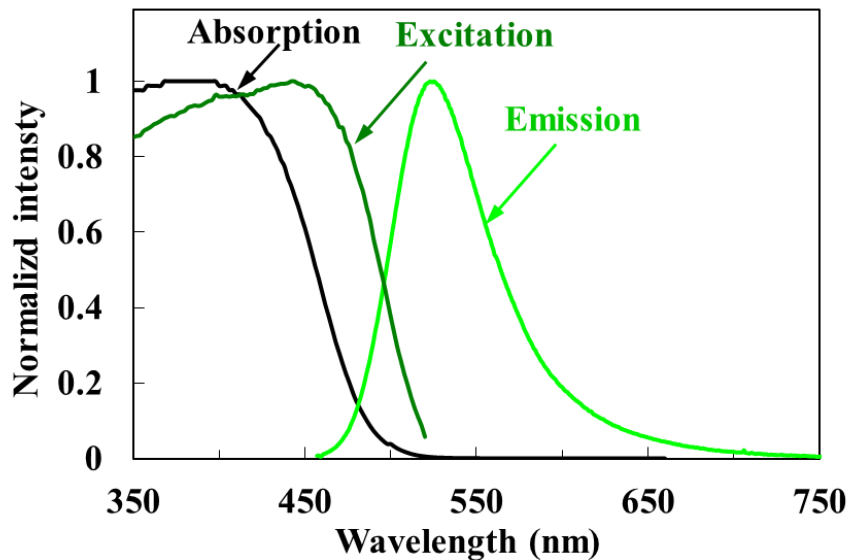


図 2.3.6 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ の吸収・励起・発光スペクトル

励起スペクトルのモニター波長は 523 nm, 発光スペクトルは 450 nm 励起

また発光は、523 nm 近傍にピークを有する青色の単一バンドスペクトルとなった。これらの吸収および発光は Eu^{2+} の $4f^7 - 4f^65d$ 間遷移によるものであり、発光半値幅は 67 nm (0.31 eV) である。

図 2.3.7 に $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ ($x = 0.01, 0.05, 0.1, 0.13$) の 450 nm 励起における発光スペクトルを示す。図 2.3.7 中の発光強度は励起光の積算強度を 1 として規格化した、発光強度の相対値である。510~525 nm の範囲に発光ピークを持つ単一バンドであり、Eu 賦活濃度の増加に伴い発光波長が長波長化し、発光強度が変化していることがわかる。Eu 賦活濃度の増加に伴う長波長化の原因としては、図 2.3.8 に示す各試料の吸収スペクトルの吸収端に Eu 増加に伴う顕著な長波長化が見られないことから、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Si}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$ と同様に Eu 濃度の増加に伴う Eu 間エネルギー移動の増加が主因と考えられる。

図 2.3.9 に Eu 賦活濃度の異なる $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ ($x = 0.01, 0.05, 0.1, 0.13$) の室温における励起スペクトルを示す。励起スペクトルは各々の試料の発光ピーク波長でモニタリングしており、いずれの試料も 300 nm から 500 nm 近傍までの幅広い励起帯を有することを示している。特にいずれの試料も 400~450 nm 近傍の励起波長で励起強度が最大となっており、この蛍光体が近紫外・青色 LED を励起源に用いる白色光源に特に好適であることがわかる。励起帯の形状に Eu 賦活濃度の違いによる顕著な変化は無いものの、Eu 賦活濃度が高いほど励起帯が広い傾向が見られる。この原因は 2.2 節の青色蛍光体 $(\text{Sr},\text{Eu})\text{Si}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$ の場合と同様に、5d 軌道エネルギーの Eu 賦活濃

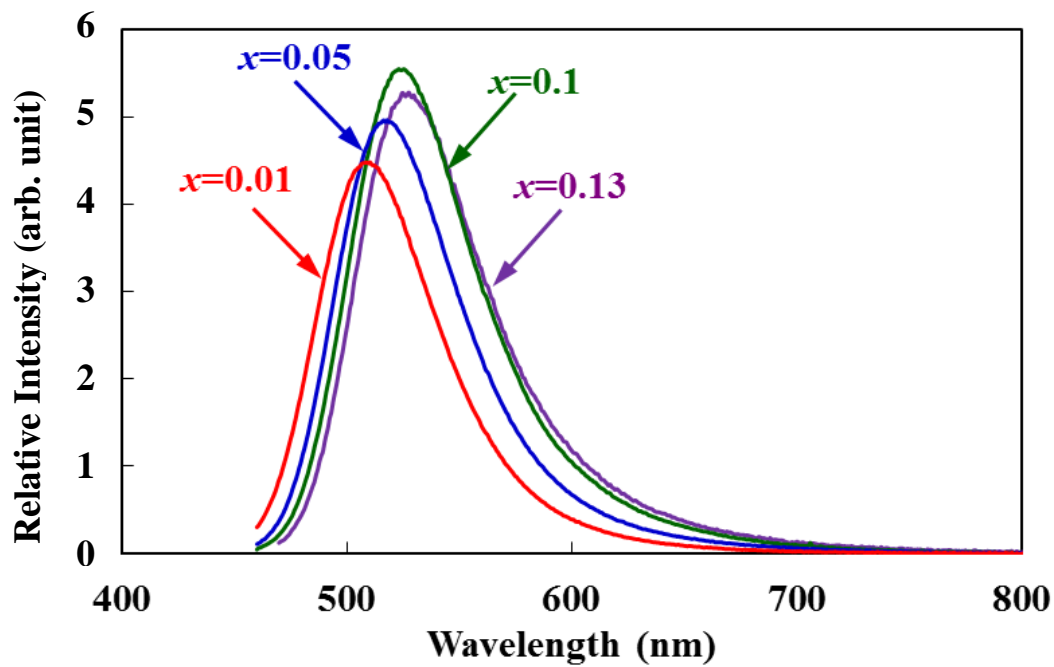


図2.3.7 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ ($x = 0.01, 0.05, 0.1, 0.13$) の発光スペクトル (450 nm 励起)

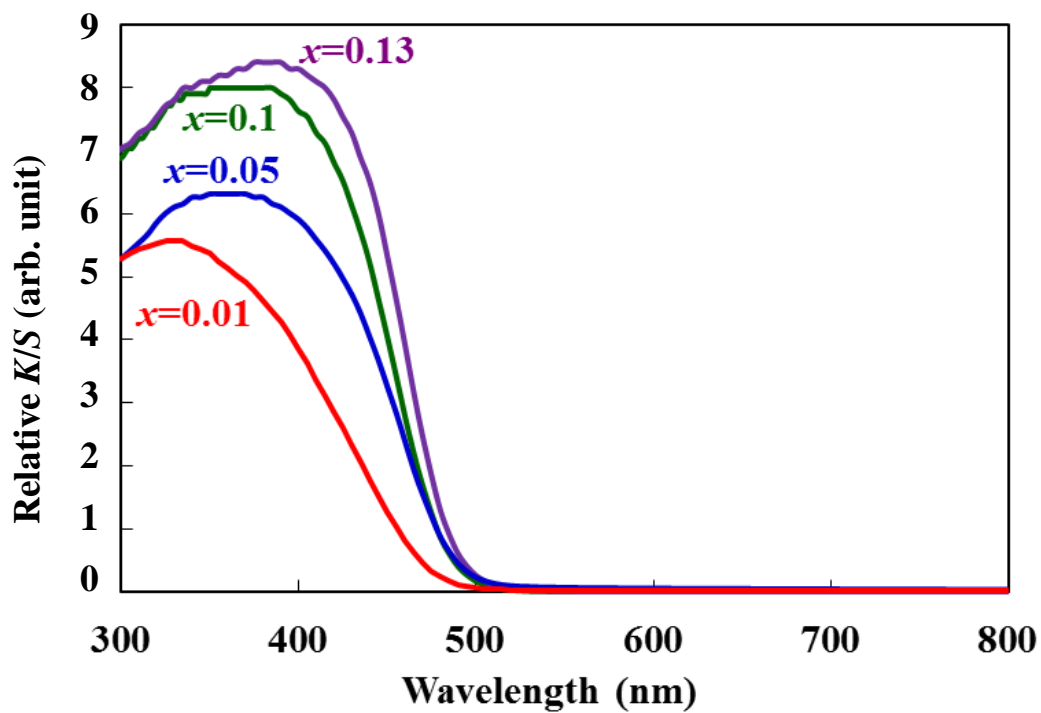


図2.3.8 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ ($x = 0.01, 0.05, 0.1, 0.13$) の吸収スペクトル

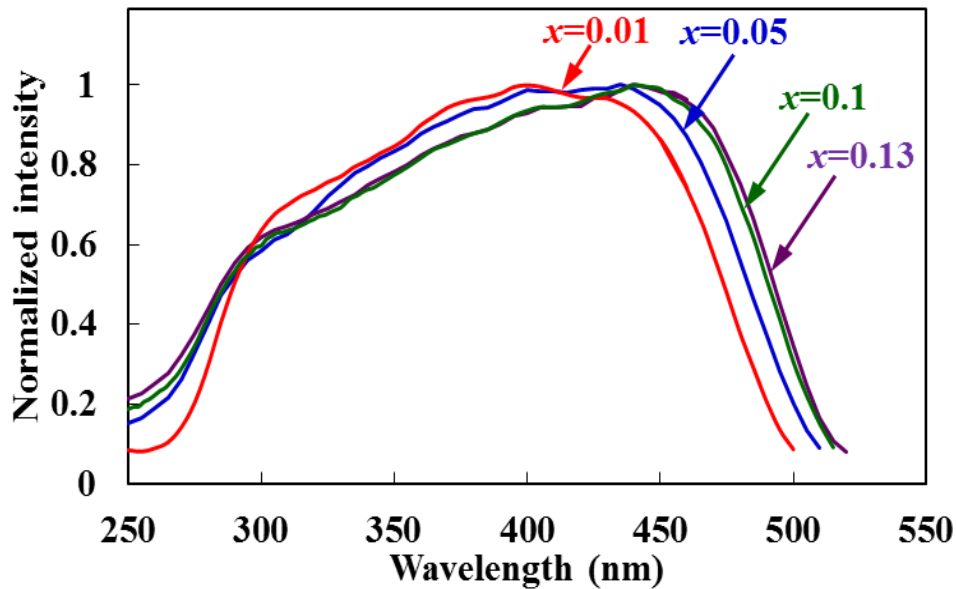


図2.3.9 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ ($x = 0.01, 0.05, 0.1, 0.13$) の励起スペクトル
モニター波長は順に510, 519, 523, 526 nm

度依存性ではなく、短波長端は Eu^{2+} イオン間のエネルギー移動増加に伴う短波長化、長波長端はモニター波長の長波長化に伴う長波長化として理解することができる。

図 2.3.7 および図 2.3.9 より得られる励起エネルギー E_{exc} 、発光エネルギー E_{em} 、およびストークスシフト E_{ss} の値を表 2.3.3 にまとめて示す。表 2.3.3 中のストークスシフト E_{ss} が Eu 賦活濃度によらず一定値である点、言い換えれば発光ピーク波長と励起帯の長波長端が同程度長波長化している点が、上述の議論のうち、励起帯長波長端が発光ピーク波長の長波長化に伴い長波長化することを裏付けている。

また励起端波長と発光波長が近くストークスシフトが小さいことが判る。発光の半値幅は 66~68 nm 前後と比較的小さく、かつ発光波長が色純度の最も良好な 525 nm 近傍にあることにより、第 4 章で示すようにこの緑色蛍光体 $(\text{Sr},\text{Eu})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ は一般照明用途以外にも液晶ディスプレイのバックライト用途に好適な特性を有している。

表 2.3.3 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ ($x = 0.01, 0.05, 0.1, 0.13$) の励起・発光エネルギー

x	励起エネルギー E_{exc} (eV)		発光エネルギー E_{em} (eV)	ストークスシフト E_{ss} (eV)
	最高 $E_{\text{exc.max}}$	最低 $E_{\text{exc.min}}$		
0.01	4.22	2.77	2.43	0.34
0.05	4.24	2.73	2.39	0.34
0.1	4.25	2.71	2.37	0.34
0.13	4.25	2.70	2.36	0.34

吸収率 η_a 、内部量子効率 η_i 、外部量子効率 η_e 、および発光ピーク波長のEu賦活濃度依存性を図2.3.10に示す。Eu賦活濃度の増加に伴う吸収率 η_a の増加および内部量子効率 η_i の低下が認められる。吸収率 η_a の増加はEu²⁺イオン絶対数の増加による吸収係数の増加が主因であり、内部量子効率 η_i の低下はEu²⁺イオン間のエネルギー移動の増加による無輻射遷移確率の増加（濃度消光）が主因と考えられる。外部量子効率 η_e は $x = 0.1$ 近傍で極大値を持ち、 $x = 0.1$ における吸収率 η_a 、内部量子効率 η_i 、および外部量子効率 η_e は各々88%、83%、および73%であった。この外部量子効率 η_e の値を市販および報告されている緑色蛍光体の外部量子効率（表2.3.4）と比較すると、(Sr,Eu)₃Si₁₃Al₃O₂N₂₁は(Sr,Eu)Si₂O₂N₂、 β サイアロン、およびBSONより高効率であり、BOS同等の効率である。

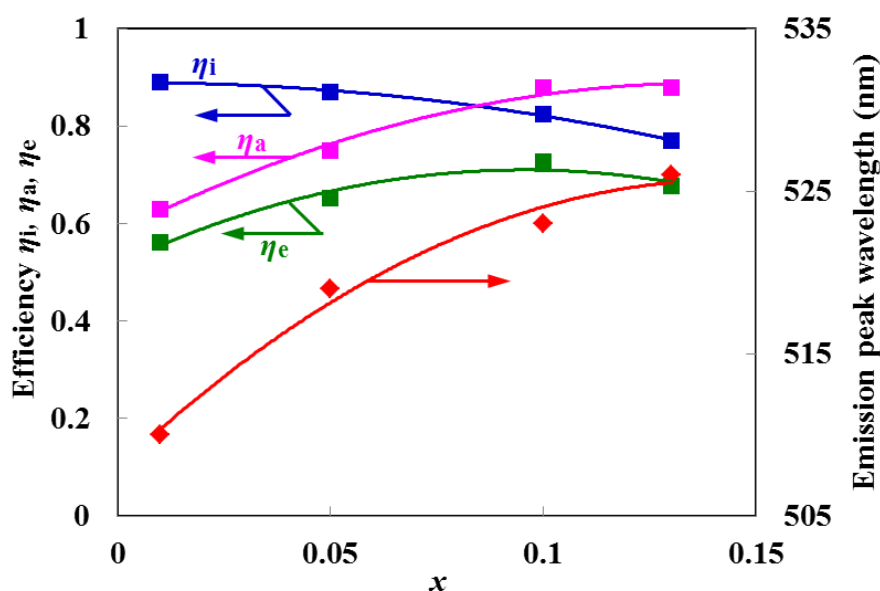


図 2.3.10 (Sr_{1-x}Eu_x)₃Si₁₃Al₃O₂N₂₁ ($x = 0.01, 0.05, 0.1, 0.13$) の効率 η_a 、 η_i 、 η_e および発光波長（450 nm 励起）

表2.3.4 (Sr,Eu)₃Si₁₃Al₃O₂N₂₁と既存の緑色蛍光体との外部量子効率 η_e 一覧

緑色蛍光体（通称）	励起波長 (nm)	外部量子効率 η_e
(Sr,Eu) ₃ Si ₁₃ Al ₃ O ₂ N ₂₁	450	0.73
(Ba,Sr,Eu) ₂ SiO ₄ (BOS)	450	0.75*
(Sr,Eu)Si ₂ O ₂ N ₂ [18]	460	0.51
Si _{8-z} Al _z O _z N _{6-z} :Eu ²⁺ (β サイアロン)[17]	450	0.35
(Ba,Eu) ₃ Si ₆ O ₁₂ N ₂ (BSON) [19]	455	0.64

*著者による測定値

ることがわかる．従って，この $(\text{Sr,Eu})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ は高効率な青色励起緑色蛍光体の一つであるといえる．

白色 LED への応用を考えた場合，白色 LED の高パワー化への適用を知る上で温度特性は重要な因子である． $(\text{Sr,Eu})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ の 450 nm 発光特性の温度特性を室温 (25°C) から 200°C まで測定した．図 2.3.11 (a) および (b) に各々，450 nm 励起における $(\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ の室温 (25°C) から 200°C までの発光スペクトルおよび色度をまとめて示す．温度の上昇に伴い発光強度が減少し発光半値幅が 64 nm (25°C) から 68 nm (200°C) へ漸増している．また温度上昇に伴いピーク波長は僅かに長波長化し，このことは (b) の色度図において色度が図の右下方に移動，すなわち C_x が増加し C_y が減少していることでも判る．この色度の温度変化が，図 2.3.11 (b) に破線で示す，近傍の色 (0.273,0.578) における MacAdam 楕円 [9] の大きさ以下であることから，実用上認識できないほど温度変化に対する色ずれが少ない蛍光体であることがわかる．

温度の上昇に伴い発光強度もしくは内部量子効率 η_i が低下する現象は，第 1 章で述べた熱クロスオーバーによるものとして理解される．温度上昇に伴う半値幅の増加は，青色蛍光体 $(\text{Sr,Eu})\text{Si}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$ の場合と同様に，温度上昇に伴う励起状態の熱振動振幅の増加として理解することができる [10, 11]．

同様に Eu 賦活濃度の異なる試料 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ ($x = 0.01, 0.05, 0.1, 0.13$) に関する発光強度の温度依存性を，既存の高効率な青色励起緑色蛍光体である $(\text{Ba,Sr,Eu})_2\text{SiO}_4$ のそれと併せて図 2.3.12 にまとめて示す．図 2.3.12 中の縦軸は各々の試料について室温 (25°C) の発光強度で規格化した強度である． $(\text{Ba,Sr,Eu})_2\text{SiO}_4$ の発光強度が 100°C 以上になると急激に低下する一方， $(\text{Sr,Eu})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ は 150°C における強度維持率が 68~83%と，比較的良好な温度依存性を示している．また，温度特性は Eu 賦活濃度 x に依存し，Eu 賦活濃度 x の増加に伴い強度維持率が低下していることがわかる．これは，2.2 節の青色蛍光体 $(\text{Sr,Eu})\text{Si}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$ と同様に，Eu 賦活濃度増加に伴う Eu^{2+} 間エネルギー移動の増加が原因と考えられる．

以上より， $(\text{Sr,Eu})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ は高効率と優れた温度特性を併せ持つ蛍光体であり，白色 LED 応用に有用なポテンシャルを有することが明らかになった．

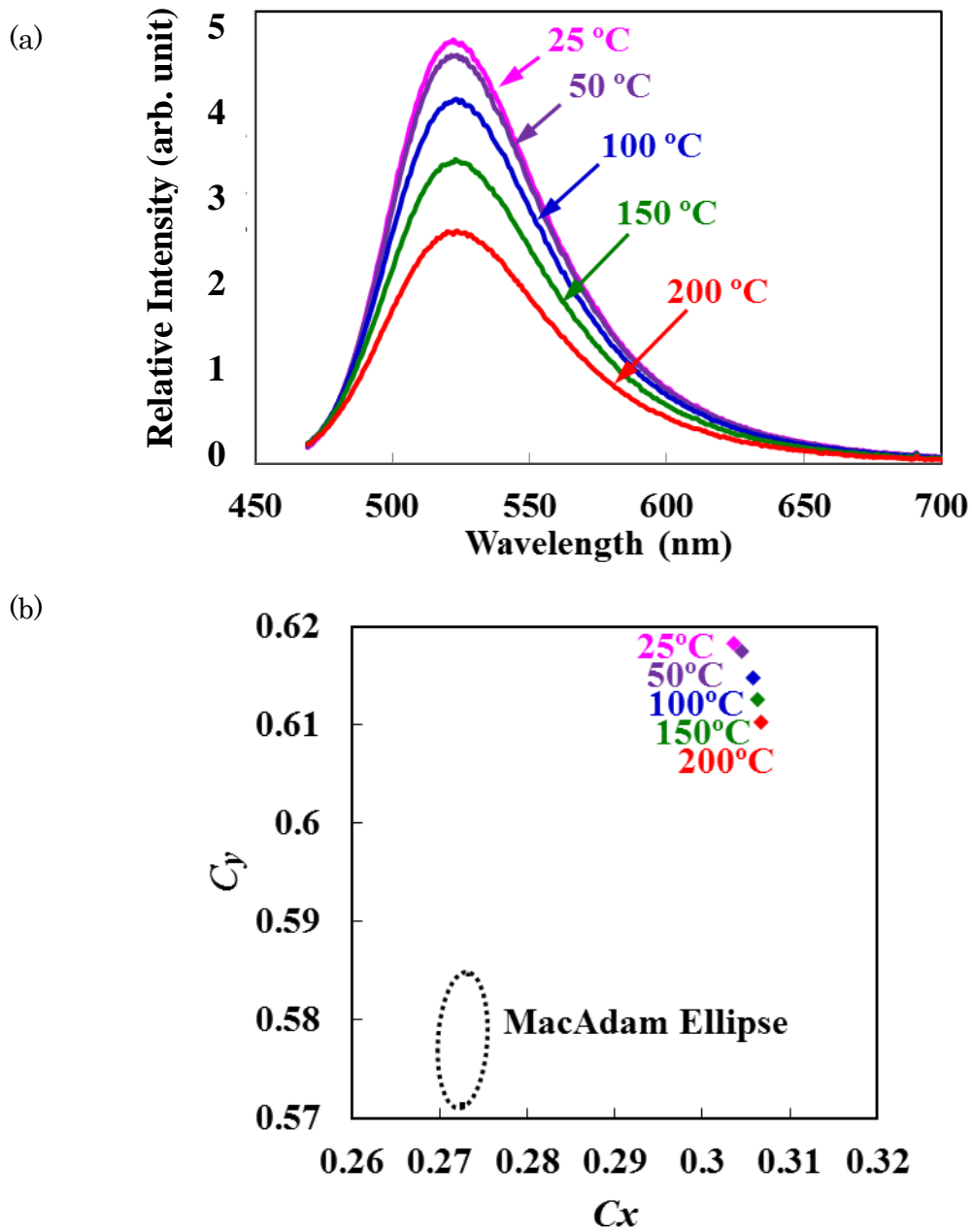


図 2.3.11 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ の発光特性の温度依存性 (450 nm 励起)
 (a) 発光スペクトル, (b) 色度

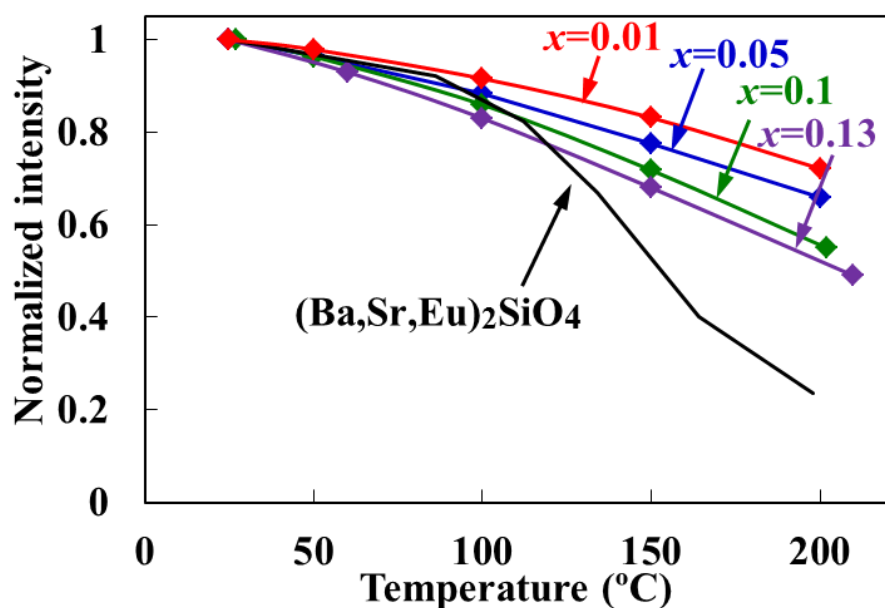


図 2.3.12 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ ($x = 0.01, 0.05, 0.1, 0.13$) 発光強度の温度依存性

2.3.4 結言

省エネルギーに貢献する次世代照明の普及のため、高効率と高演色性を両立する白色 LED 照明の実現を目的として、キーマテリアルの一つである青色励起緑色蛍光体に関し、新規材料の探索を行った。見出した新規緑色蛍光体 $(\text{Sr},\text{Eu})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ について、その結晶構造、発光特性を詳細に調査した。

$(\text{Sr},\text{Eu})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ は、 Eu^{2+} の $4f^7 \rightarrow 4f^65d$ 許容遷移に帰属される 300 nm から 520 nm 近傍までの幅広い励起帯を有し、近紫外～青色 LED を励起源に用いる白色光源に特に好適である。また、510～525 nm の範囲に発光ピーク波長を有する Eu^{2+} の $4f^65d \rightarrow 4f^7$ 許容遷移に帰属される発光帯域を示す、これら可視光域におよぶ長波長の励起帯域と発光帯域は、N/O 比の高い配位環境が Eu^{2+} に及ぼす二つの効果、すなわち電子雲膨張効果および高い結晶場効果により、 Eu^{2+} の 5d 軌道の重心エネルギーの低下およびエネルギー分裂の増加に伴う最低エネルギーの低下が各々引き起こされるためである。

Eu 賦活濃度 0.1 において発光効率が最大となり、その場合の 450 nm 励起における吸収率、内部量子効率、および外部量子効率は各々 88%、83%、および 73%であった。このことは、 $(\text{Sr},\text{Eu})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ は高効率な近紫外～青色励起緑色蛍光体の一つであるということができる。また、発光半値幅が 66～68 nm と比較的狭く、発光波長が色純度の最も良好な 525 nm 近傍にあることより、 $(\text{Sr},\text{Eu})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ は一般照明用に加えて液晶ディスプレイのバックライト用途にも好適であることがわかった。

さらに、発光特性の温度依存性を室温から 200°C までの範囲で測定した結果、150°C における強度維持率が 68～83% と、既存の青色励起緑色蛍光体である (Ba,Sr,Eu)₂SiO₄ を大幅に上回る温度特性を示したことから、デバイスの高出力化に伴う高電流駆動にも適していることが明らかとなった。

以上の結果、新規緑色蛍光体 (Sr,Eu)₃Si₁₃Al₃O₂N₂₁ は一般照明用およびディスプレイ用の白色 LED 用蛍光体として高いポテンシャルを有することが明らかとなった。

2.4 新規赤色蛍光体 (Sr,Eu)₂Si₇Al₃ON₁₃ の合成・評価

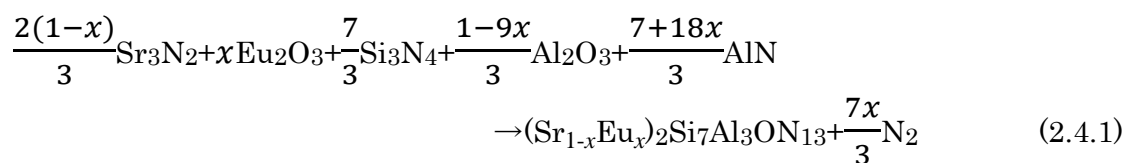
2.4.1 緒言

本章では、新規な赤色蛍光体 (Sr,Eu)₂Si₇Al₃ON₁₃ について、その結晶構造、発光特性を詳細に述べる。従来、光励起用赤色蛍光体は (Y,Eu)₂O₃ (YO) 等の Eu³⁺賦活蛍光体を中心であり、蛍光灯に用いられてきた [25]。しかし、Eu³⁺は紫外域にしか主な吸収帯を持たないため、近紫外 LED もしくは青色 LED を用いる白色 LED 用には適さない。近紫外から青色で励起可能な赤色蛍光体としては、(Ca,Eu)S [26]、(Ca,Eu)AlSiN₃ (CASN) [14] がよく知られているが、前者は耐久性に劣るという点で、長寿命白色 LED 用としては課題がある。また後者は視感度の低い朱～深赤の発光、言い換えれば長波長の発光であるために、白色 LED デバイスにした場合の白色効率の点で課題が有る。耐久性に優れかつ視感度の高い橙～朱色の赤色蛍光体として、(M,Eu)₂Si₅N₈ (M = Ba, Sr, Ca) [4] が報告されているが、効率の点で CASN に及ばず、高効率、高耐久性かつ視感度に優れる蛍光体が望まれている。

本節の蛍光体は母体 Sr₂Si₇Al₃ON₁₃ が報告例の無い新しい組成および結晶構造であったことから、単相合成、化学分析および結晶構造解析を経て、その化学組成および結晶構造を解明した上で、Eu を賦活した場合の発光特性が白色 LED 用として優れていることを示した。

2.4.2 実験方法

試料の合成は、2.3節の緑色蛍光体 (Sr_{1-x}Eu_x)₃Si₁₃Al₃O₂N₃₁ と同様に以下の手順で行った。Sr₃N₂ (株式会社高純度化学研究所)、Eu₂O₃ (信越化学工業株式会社)、α-Si₃N₄ (SN-E10, 宇部興産株式会社)、Al₂O₃ (AKP-3000, 住友化学株式会社)、および AlN (Fグレード, 株式会社トクヤマ) をグローブボックス内で秤量後、メノウ乳鉢を用いて混合し、7気圧の窒素雰囲気中1800°Cで数時間焼成し合成した。試料は以下の反応に則り合成される。



結晶構造は10 μmオーダーの単結晶に対し行った単結晶X線回折 (APEX II Ultra, Bruker社)により決定し, 得られた結果で粉末XRD (M18XHF22-SRA, MAC Science社, Cu Kα=0.154 nm) のプロファイルを説明できることを確認した. 粒子形状観察はSEM (DS-130F, International Scientific Instruments社) および蛍光顕微鏡 (ECLIPS 80i, 株式会社Nikon) を用いて行った. 発光特性評価は2.2.3項および2.3.2項と同様である.

2.4.3 実験結果および考察

2.4.3.1 結晶構造

単結晶X線回折により得られた $(\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ の結晶構造を図2.4.1 ([001]方向 [2]) に, 原子座標を表2.4.1に各々示す. $(\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ の晶系は斜方晶, 空間群はPna2₁ (International Table A, No.33) [27] に属し, 単位格子サイズはa = 1180 pm, b = 2159 pm, c = 501.3 pm, 格子体積は 1.278×10^{-21} ccである. 図2.4.1中の三角形は, [MX₄] (M = Si, Al, X = N, O)四面体構造を模式的に示しており, 赤色の円がSr²⁺イオンを表す. Sr₂Si₇Al₃ON₁₃は多くの酸窒化物系材料と同様, [MX₄]四面体構造が頂点共有または辺共有しながら連結して形成される3次元ネットワーク構造を有する. この母体構造を詳細に見ると, 図2.4.2に示すように, [MX₄]四面体構造が連結した第1層と, 第1層がc軸周りに180度回転した構造の第2層とが[001]方向に積層された構造を取っている. 全ての陰イオン(OまたはN)は2つもしくは3つの四面体に共有されており, 辺共有により連結されている四面体は, 図2.4.1および図2.4.2中に橙色で示すc軸方向に連なる鎖を形成している. Sr²⁺イオンはこれらのネットワーク構造内の籠状の空隙, すなわち[MX₄]四面体からなる七員環内の, 2種類のサイトA, Bに配置しており, Eu²⁺はこのSr²⁺の一部を置換している.

この結晶構造はHechtらによって報告された $(\text{Sr},\text{Eu})\text{Si}_4\text{AlN}_7$ [5]と同型構造であるが, SrSi₄AlN₇よりもSr₂Si₇Al₃ON₁₃の方が単位格子が若干大きい. 一般的にサイアロンは, Si⁴⁺ - N³⁻ペアとAl³⁺ - O²⁻ペアが固溶範囲内において置換可能であることが知られており, Sr₂Si₇Al₃ON₁₃は, 2(SrSi₄AlN₇)の一组のSi⁴⁺ - N³⁻ペアがAl³⁺ - O²⁻ペアに入れ替わったものである. 従って, 前述の単位格子の差はSi⁴⁺ - N³⁻結合距離(187 pm)よりAl³⁺ - O²⁻結合距離(189 pm)が長いことから理解することができる.

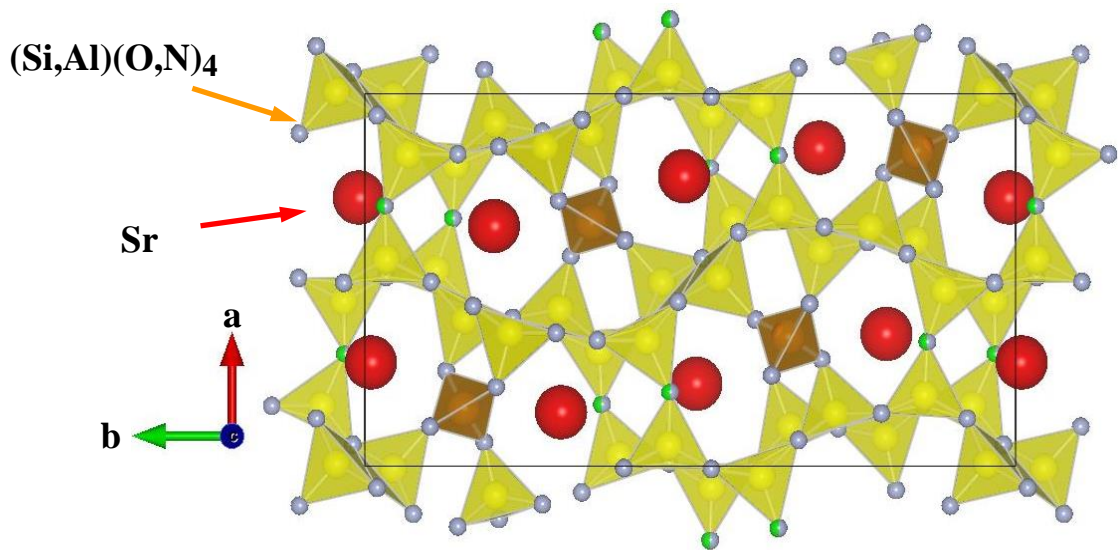


図 2.4.1 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ の結晶構造 ([001] 方向)

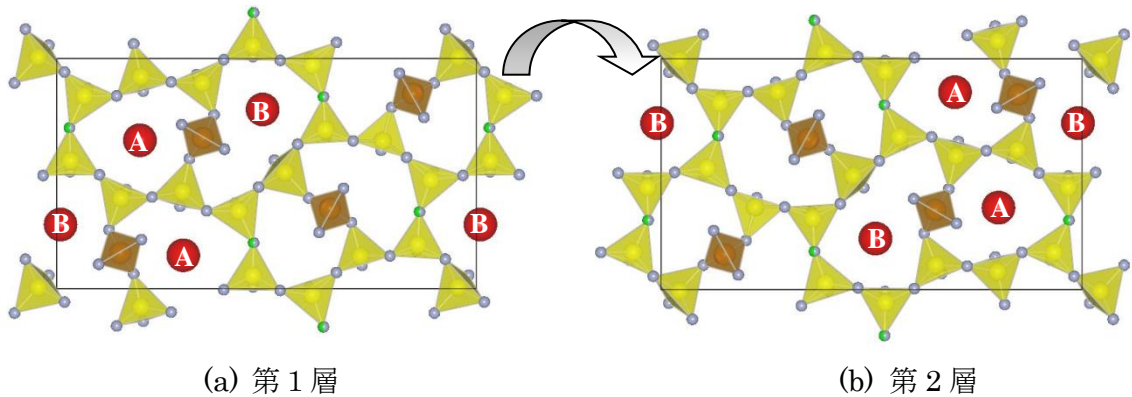


図 2.4.2 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ の積層構造 ([001] 方向)

$\text{Sr}_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ の構造内には 10 個の異なる Si/Al サイト (Wyckoff 位置 4a) があり、Si と Al の X 線散乱能が近いこと、X 線回折のデータのみから両者を区別することは一般的にできない。しかし前述の $\text{SrSi}_4\text{AlN}_7$ に関し Hecht らは、電荷バランス、結晶格子の Madelung Energy 等の観点から、辺共有し c 軸方向に鎖状に連なる四面体 (図 4.3.1 および 4.3.2 中の橙色四面体) の中心に排他的に Al が入ると推察している [5]。

Si と Al と同様に、O と N は X 線散乱能が近いこと、X 線回折のデータのみから両者を区別することは一般的にできない。しかし上述したように、 $\text{Sr}_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ の構造内の陰イオンの位置は、2 つまたは 3 つの四面体が連結していること、また 3 つ以上の四面体が連結している頂点を O が占めている報告例が無いことから [28]、O は 2 つのみの四面体が連結している頂点 (図 2.4.1 および 2.4.2 中の黄緑色点) のいずれかを占めていると考えられる。

表 2.4.1 (Sr_{0.9}Eu_{0.1})₂Si₇Al₃ON₁₃ の原子座標

Wykoff 位置	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Sr/Eu1	0.3552 (3)	0.69839 (12)	1.048 (2)
Sr/Eu2	0.2786 (2)	0.49060 (11)	0.5284 (14)
Si/Al1	0.5782 (9)	0.7996 (4)	1.047 (5)
Si/Al2	0.4724 (8)	0.6092 (3)	0.556 (4)
Si/Al3	0.1625 (9)	0.5661 (3)	1.038 (4)
Si/Al4	0.0061 (8)	0.5438 (3)	0.546 (4)
Si/Al5	0.3937 (8)	0.3469 (3)	0.547 (4)
Si/Al6	0.1525 (14)	0.3492 (6)	-0.187 (2)
Si/Al7	0.3582 (9)	0.2769 (3)	0.070 (3)
Si/Al8	0.1910 (7)	0.6397 (3)	0.535 (4)
Si/Al9	0.5563 (8)	0.4672 (3)	0.543 (5)
Si/Al10	0.1552 (18)	0.3483 (8)	0.318 (3)
N1	0.662 (2)	0.8571 (12)	0.893 (6)
N/O2	0.436 (2)	0.8164 (10)	1.061 (11)
N/O3	0.334 (2)	0.6355 (10)	0.511 (9)
N4	0.128 (3)	0.5743 (15)	0.381 (7)
N5	-0.058 (3)	0.4814 (15)	0.371 (8)
N6	-0.106 (2)	0.6002 (12)	0.549 (14)
N7	0.699 (2)	0.4692 (10)	0.513 (10)
N8	0.508 (2)	0.4677 (12)	0.885 (6)
N9	0.495 (3)	0.3982 (13)	0.383 (6)
N10	0.256 (2)	0.3750 (10)	0.563 (9)
N11	0.213 (2)	0.2980 (11)	0.056 (12)
N12	0.430 (3)	0.3336 (15)	-0.104 (7)
N13	0.398 (2)	0.2727 (12)	0.392 (6)
N14	0.358 (3)	0.2062 (12)	-0.107 (6)

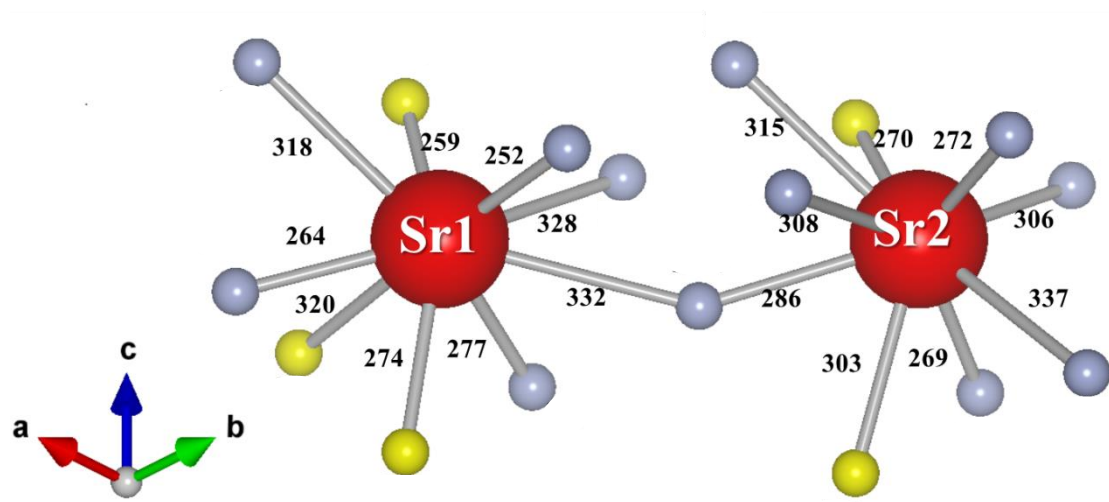


図 2.4.3 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ の Sr サイトの配位環境
(黄色の配位子は O または N, 灰色の配位子は N, 数値は結合距離 (pm))

表 2.4.2 Sr サイトの配位環境

Sr サイト No.	配位数	平均結合距離 (pm)	サイト体積 (cc)	O/(O+N) 比
1	9	292	4.11×10^{-23}	0.11
2	9	296	4.54×10^{-23}	0.11

蛍光体の発光特性に特に大きく寄与するのは、発光中心イオンが置換するサイト（以下、ホストサイト）の配位環境である。 $(\text{Sr}, \text{Eu})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ のホストサイトである二つの Sr サイトに関し、表 2.4.1 の原子座標より算出した配位環境を図 2.4.3 および表 2.4.2 に示す。Sr との距離が 340 pm 以下の元素を配位子と見做した。また表 2.4.2 中の O/(O+N) 比は母体組成が $\text{Sr}_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ の場合、表 2.4.2 中の N/O2 および N/O3（図 2.4.3 の黄色の配位子）のみに各々確率 1/2 で O が入ると考え算出した。二つの Sr サイトを比較すると Sr1 サイトの方が若干サイト体積が小さいものの、O/(O+N) 比は同等であり配位環境が比較的近いことがわかる。

2.4.3.2 粉体特性

$(\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ の粉末 XRD プロファイルの一例を、 $\text{SrSi}_4\text{AlN}_7$ の PDF カードデータ (PDF01-077-9609) と併せて図 2.4.4 に示す。 $\text{SrSi}_4\text{AlN}_7$ のカードデータとピーク位置が一致しており、 $\text{SrSi}_4\text{AlN}_7$ と同じ結晶構造であることを裏付けている。

図 2.4.5 に $(\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ の粉碎後の SEM 観察像を示す。図 2.4.5 よりこ

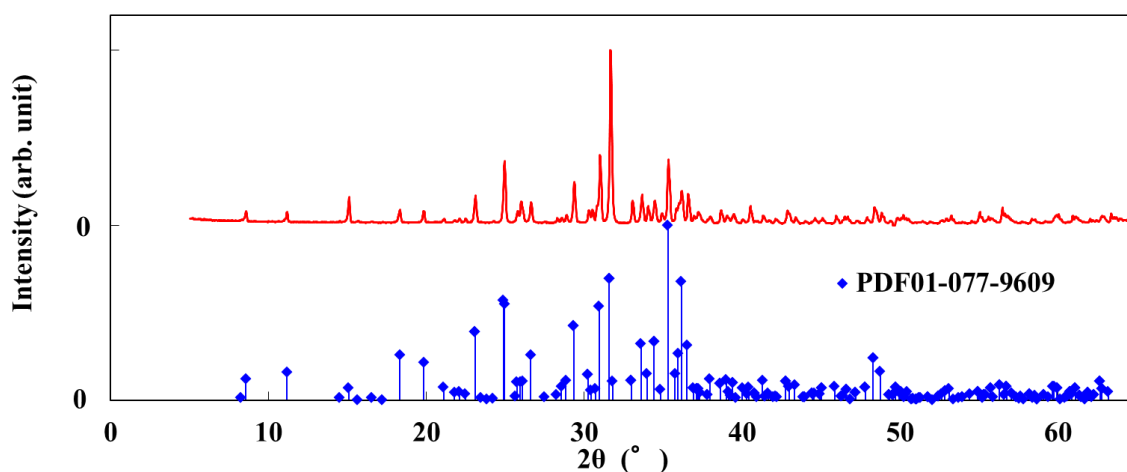


図 2.4.4 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ の粉末 XRD パターン例

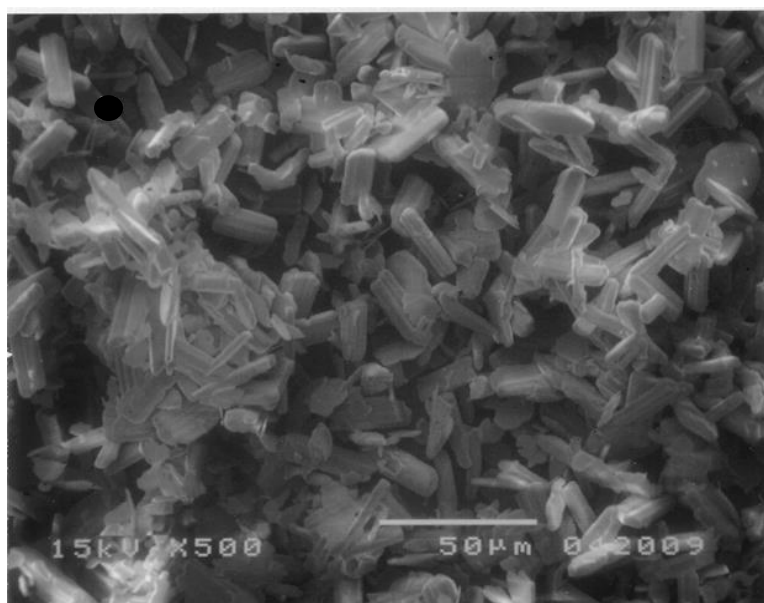


図 2.4.5 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ の SEM 像 (10 kV)

の蛍光体の結晶粒はやや棒状に近く、10～50 μm 径の一次粒子が凝集し、一部溶融していることがわかる。

2.4.3.3 発光特性

図 2.4.6 に Eu を 10%置換した $(\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ の吸収スペクトル、励起スペクトル、および 450 nm 励起における発光スペクトルをまとめて示す。図 2.4.6 中の励起スペクトルは 450 nm 励起における発光ピーク波長である 616 nm をモニター波長として測定した。また、吸収スペクトル、励起スペクトルおよび発光スペクトルは最大強度を 1 として規格化している。250 nm から 600 nm に広範な吸収帯を持ち、近紫外

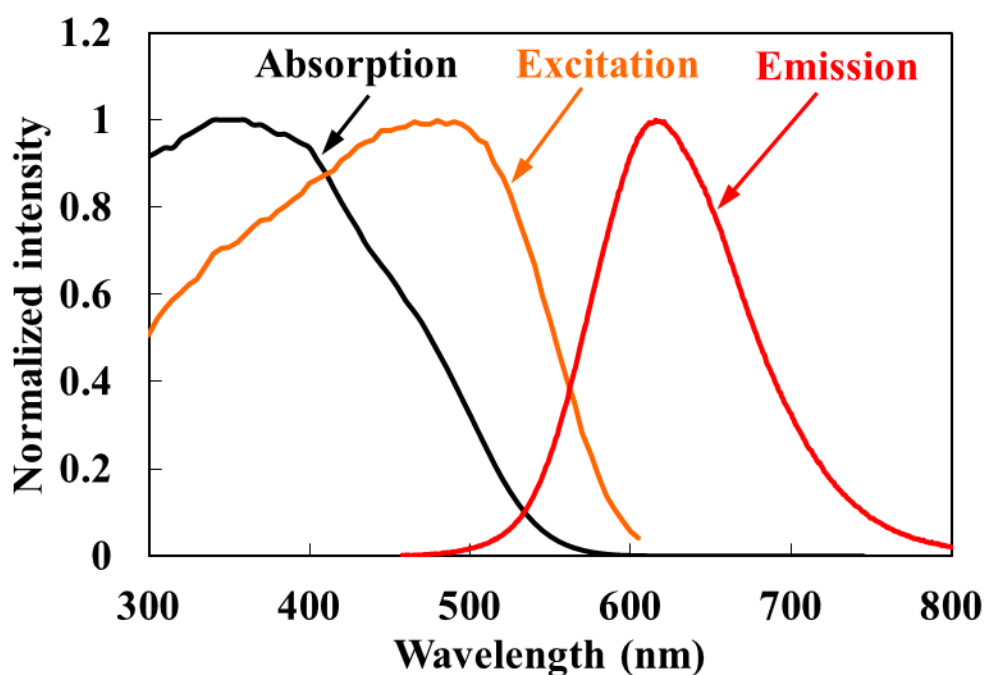


図 2.4.6 (Sr_{0.9}Eu_{0.1})₂Si₇Al₃ON₁₃ の吸収, 励起, 発光スペクトル
(励起スペクトルは 616 nm モニター, 発光スペクトルは 450 nm 励起)

から青色領域でほぼ均一な励起が可能であることから, この物質が近紫外もしくは青色励起蛍光体に適していることがわかる。

また発光は, 616 nm 近傍にピークを有する赤色の単一バンドスペクトルとなった。これらの吸収および発光は Eu²⁺の 4f⁷ - 4f⁶5d 間遷移によるものであり, 発光半値幅は 108 nm (0.35 eV)である。

Eu 賦活濃度の異なる (Sr_{1-x}Eu_x)₂Si₇Al₃ON₁₃ (x = 0, 0.02, 0.07, 0.1, 0.2) の室温における拡散反射スペクトル, および x = 0 の試料以外の吸収スペクトルを図 2.4.7 および図 2.4.8 に各々示す。Eu を賦活していない Sr₂Si₇Al₃ON₁₃ は体色が白色であり, スペクトルの紫外域に吸収がみられる。この吸収は Sr₂Si₇Al₃ON₁₃ のバンドギャップに起因する母体の吸収と考えられ, 図 2.4.7 から吸収端を 250 nm と読み取った場合のバンドギャップは 4.96 eV と見積もられる。一方, Eu を固溶した (Sr_{1-x}Eu_x)₂Si₇Al₃ON₁₃ は紫外域から緑色域に渡る広範な吸収帯が見られる。Eu 賦活濃度の増加に伴いこの吸収端の位置はわずかに長波長化するものの, 図 2.4.7 および図 2.4.8 のスペクトル形状に顕著な変化は無いことが判る。この吸収は例えば (M,Eu)₂Si₅N₈(M = Ba, Sr) [4] や (Ca,Eu)AlSiN₃ [14] などをはじめとする多くの Eu²⁺賦活窒化物系蛍光体に共通して見られ, Eu²⁺の 4f⁷→4f⁶5d 遷移に起因すると考えられる。

図 2.4.9 に Eu 賦活濃度の異なる (Sr_{1-x}Eu_x)₂Si₇Al₃ON₁₃ (x = 0.02, 0.07, 0.1, 0.2)

の室温における励起スペクトルを示す。励起スペクトルは各々の試料の発光ピーク波長でモニタリングしており、いずれの試料も 300 nm から 520 nm 近傍までの幅広い励起帯を有することを示している。特に、この蛍光体が青色光で効率良く励起され発光すること、すなわち青色 LED と組み合わせて高効率に発光し得ることが判る。この励起帯

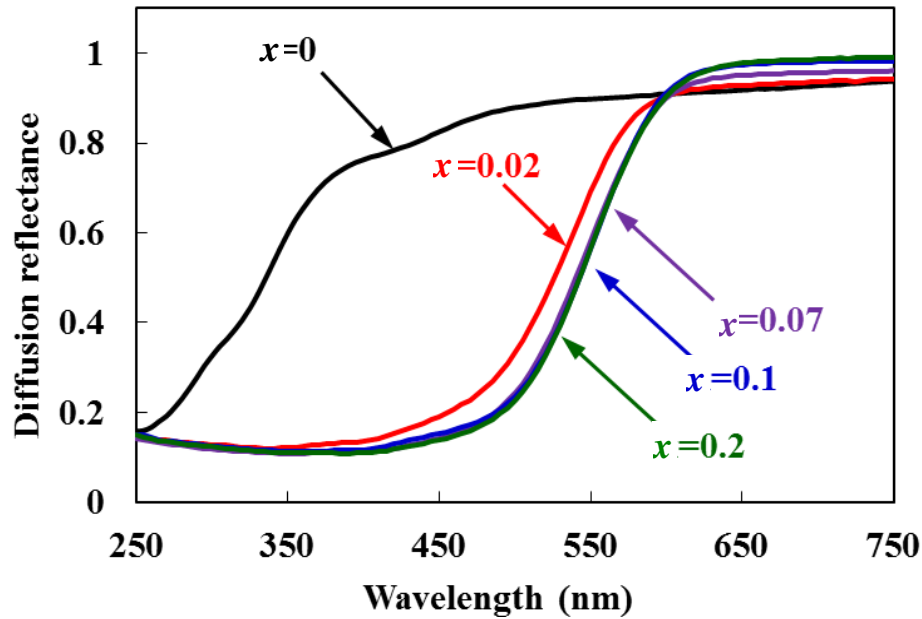


図 2.4.7 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ ($x = 0, 0.02, 0.07, 0.1, 0.2$) の拡散反射スペクトル

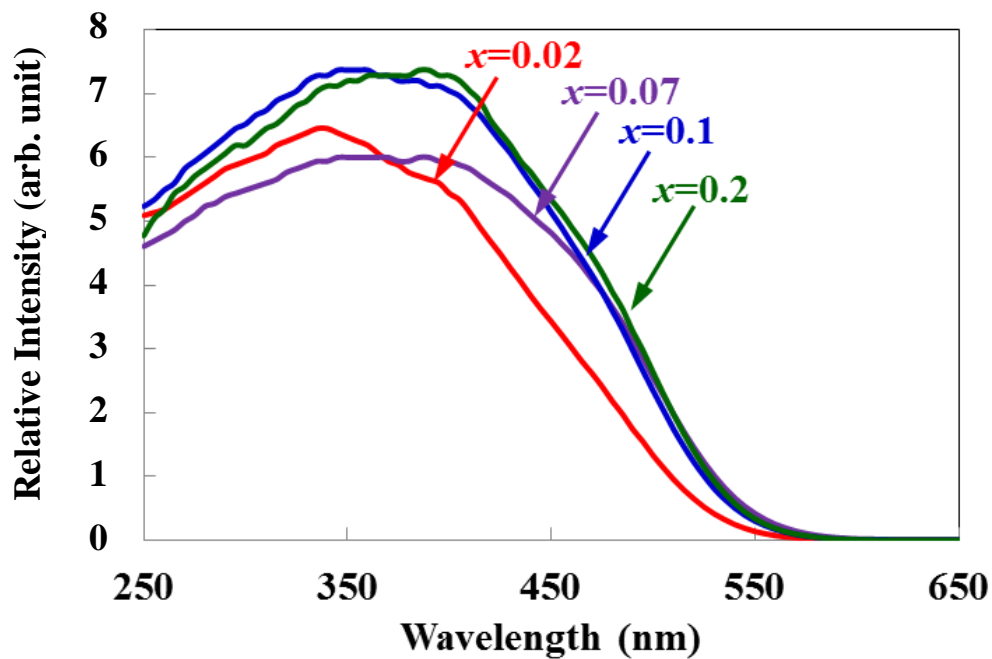


図 2.4.8 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ ($x = 0.02, 0.07, 0.1, 0.2$) の吸収スペクトル

は Eu^{2+} の $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d$ 許容遷移に対応している。励起帯の形状に Eu 賦活濃度の違いによる顕著な変化は無いものの、 Eu 賦活濃度が高いほど励起帯が広い傾向が見られる。この原因は 2.2 節の青色蛍光体 $(\text{Sr}, \text{Eu})\text{Si}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$ の場合と同様に、 $5d$ エネルギー準位自体の Eu 賦活濃度依存性ではなく、短波長端は Eu^{2+} イオン間のエネルギー移動増加に伴う短波長化、長波長端はモニター波長の長波長化に伴う長波長化として理解することができる。

図 2.4.10 に Eu 賦活濃度の異なる $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ ($x = 0.02, 0.07, 0.1, 0.2$) の室温における発光スペクトルを示す。これら発光スペクトルは 450 nm で励起し、最大強度で規格化したものであり、 $590 \sim 625 \text{ nm}$ の範囲に発光ピーク波長を一つ有する発光帯域を示すことが判る。この発光帯域は Eu^{2+} の $4f^6 5d \rightarrow 4f^7$ 許容遷移に帰属される。これら可視光域におよぶ長波長の励起帯域と発光帯域は、 N/O 比の高い配位環境が Eu^{2+} に及ぼす二つの効果、すなわち電子雲膨張効果および高い結晶場効果により、 Eu^{2+} の $5d$ 軌道の重心エネルギーの低下およびエネルギー分裂の増加に伴う最低エネルギーの低下が各々引き起こされるためである。発光ピーク波長は Eu 賦活濃度の増加に伴い単調に増加し、広範囲にわたり変化する。図 2.4.8 を見ると、 Eu 賦活濃度の増加に伴う吸収スペクトルのシフト量は、賦活濃度が $2 \sim 20\%$ の範囲で高々 10 nm (0.04 eV) 程度である一方、発光帯のシフト量は同じ賦活濃度範囲内で 35 nm (0.12 eV) 前後である。したがって $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ の Eu 賦活濃度の増加に伴う発光波長の長波長

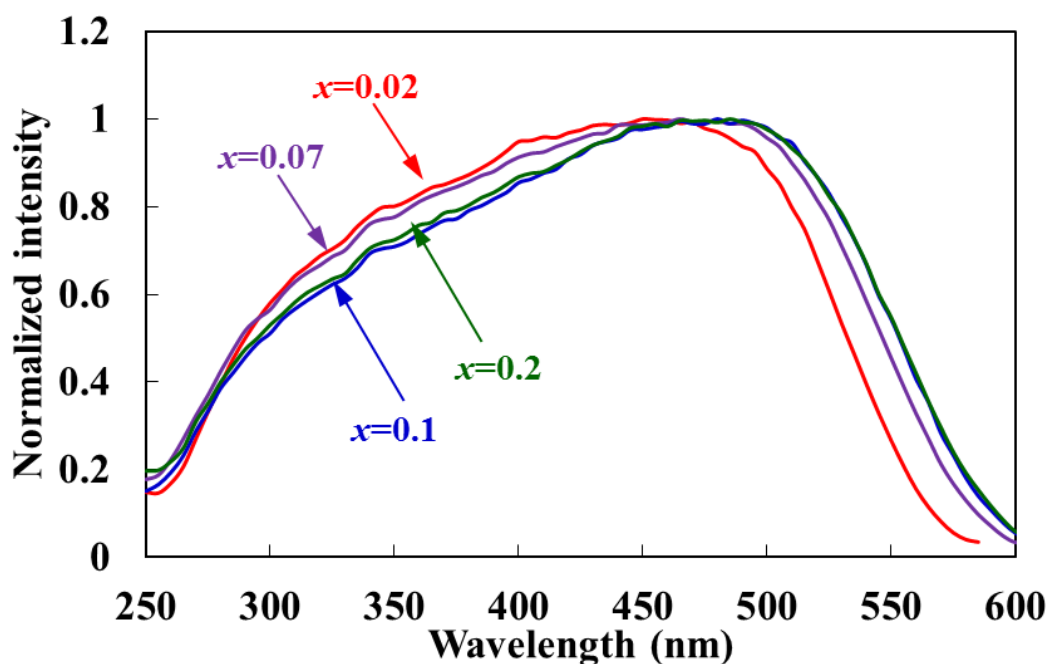


図 2.4.9 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ ($x = 0.02, 0.07, 0.1, 0.2$) の励起スペクトル

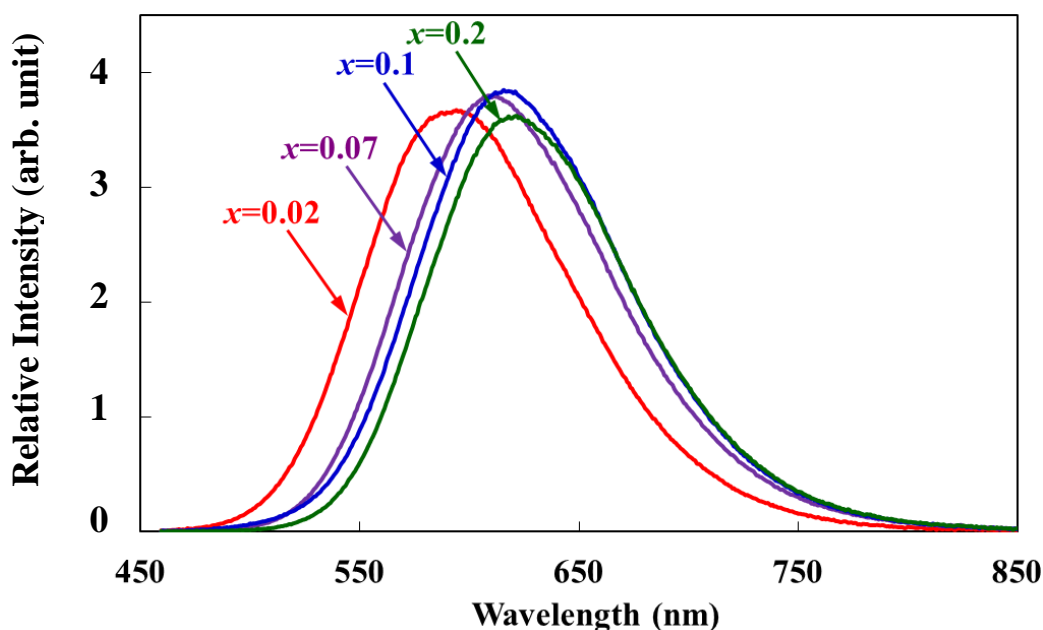


図 2.4.10 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ ($x = 0.02, 0.07, 0.1, 0.2$) の発光スペクトル

表 2.4.3 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ ($x = 0.02, 0.07, 0.1, 0.2$) の励起・発光エネルギー

x	励起エネルギー E_{exc} (eV)		発光エネルギー E_{em} (eV)	ストークスシフト E_{ss} (eV)
	最高 $E_{\text{exc.max}}$	最低 $E_{\text{exc.min}}$		
0.02	4.13	2.48	2.09	0.39
0.07	4.13	2.46	2.04	0.42
0.1	4.20	2.46	2.02	0.43
0.2	4.20	2.46	1.99	0.47

化は、結晶構造の不均一性に起因する Eu^{2+} イオン間のエネルギー移動が主因であると考えられる。

吸収率 η_a , 内部量子効率 η_i , 外部量子効率 η_e , および発光ピーク波長の Eu 賦活濃度依存性を図 2.4.11 に示す. Eu 賦活濃度の増加に伴う吸収率 η_a の増加および内部量子効率 η_i の低下が認められる. 吸収率 η_a の増加は Eu^{2+} イオン絶対数の増加による吸収係数の増加が主因であり, 内部量子効率 η_i の低下は Eu^{2+} イオン間のエネルギー移動の増加による無輻射遷移確率の増加 (濃度消光) が主因と考えられる. 吸収率 η_a および内部量子効率 η_i の積である外部量子効率 η_e は $x = 0.1$ 近傍で極大値を持ち, $x = 0.1$ における吸収率 η_a , 内部量子効率 η_i , および外部量子効率 η_e は各々 84%, 87%, および 73% であった. この外部量子効率 η_e の値は同型構造である $(\text{Sr},\text{Eu})\text{Si}_4\text{AlN}_7$ の外部量子効率

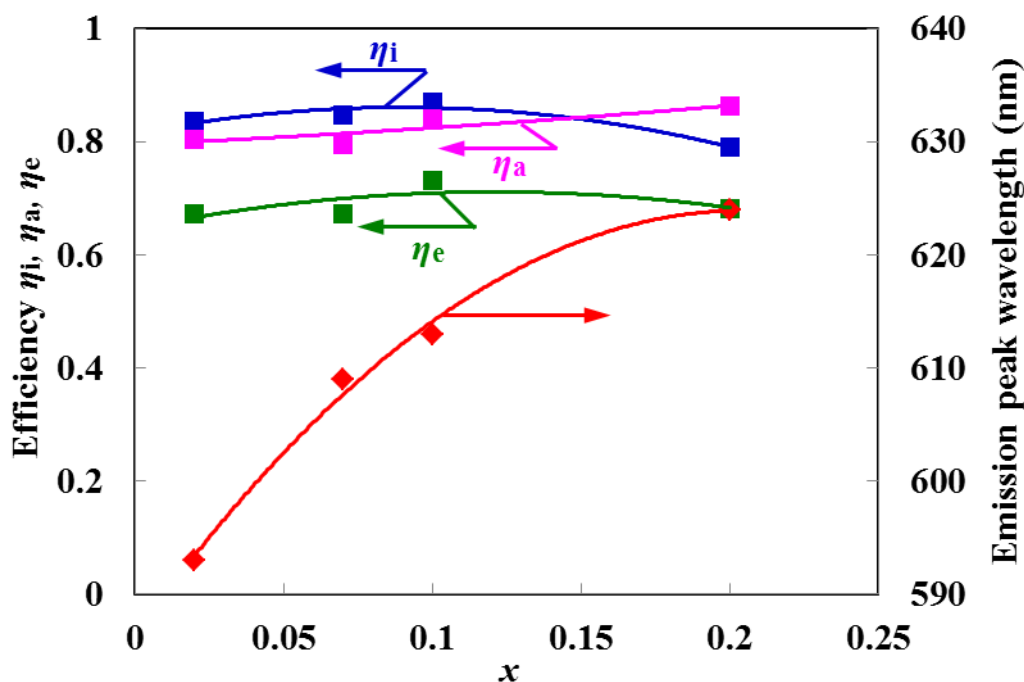
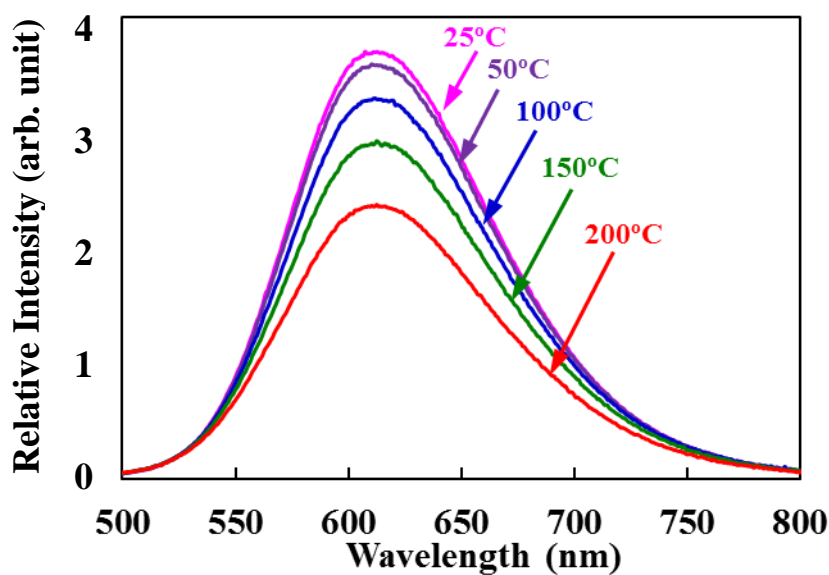


図 2.4.11 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ ($x = 0.02, 0.07, 0.1, 0.2$) の効率 η_a , η_i , η_e および発光波長 (450 nm 励起)

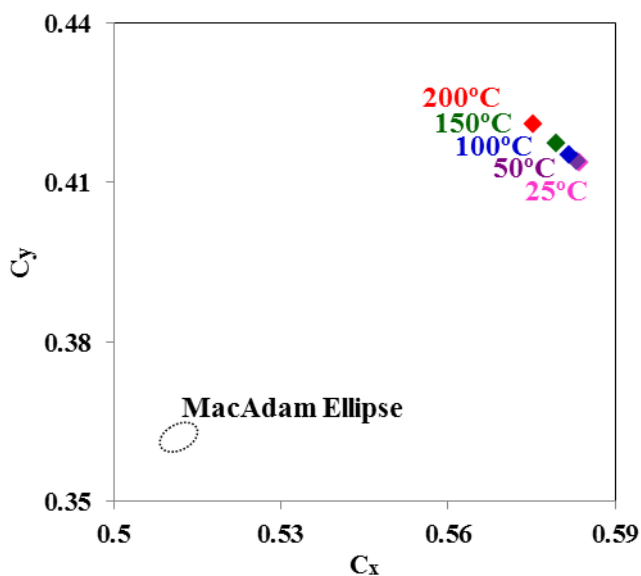
η_e の報告値に比べて高い [29]. $(\text{Sr},\text{Eu})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ の方が $(\text{Sr},\text{Eu})\text{Si}_4\text{AlN}_7$ よりも高効率である理由としては、前者では Al_2O_3 を原料に用いるため、この Al_2O_3 が高温での焼成時には液相になり、融剤として固相反応を促進させた結果、母体の結晶性が向上し効率が向上していると考えられる。また、上述の外部量子効率 η_e の値は市販の青色励起赤色蛍光体である $(\text{Ca},\text{Eu})\text{AlSiN}_3$ の外部量子効率値と同等であることから、 $(\text{Sr},\text{Eu})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ は最も高効率な青色励起赤色蛍光体の一つであると言えることができる。さらに $(\text{Sr},\text{Eu})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ の発光ピーク波長は 590~625 nm 近傍にあり、他の高効率な青色励起赤色蛍光体である $(\text{Ca},\text{Eu})\text{AlSiN}_3$ もしくは $(\text{Sr},\text{Eu})\text{Si}_4\text{AlN}_7$ と比較すると短波長であることが特徴に挙げられる [5, 14, 29]. 第 1 章で述べたように、人間の眼は波長 555 nm 以上の光に対しては短波長の光ほど明るく感じるため、たとえ外部量子効率が同等であっても $(\text{Ca},\text{Eu})\text{AlSiN}_3$ もしくは $(\text{Sr},\text{Eu})\text{Si}_4\text{AlN}_7$ よりも短波長の赤色を発する $(\text{Sr},\text{Eu})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ の方が明るく感じられ、高光束の白色を提供することができる。また、 $(\text{Sr},\text{Eu})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ と同程度の発光波長域を持つ高効率な青色励起赤色蛍光体としては、 $(\text{Sr},\text{Ca},\text{Eu})\text{AlSiN}_3$ (発光波長 630~650 nm) が有る。しかしこの蛍光体の合成に 1900°C, 190 MPa の高温超高压下における合金窒化プロセスが必要とされることを考えると [30], 通常窒化物や酸化物を 10 MPa 以下の圧力で焼成して得られる $(\text{Sr},\text{Eu})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ の方が、合成が容易である点において量産上非

常に有利である。さらに、一般的に Sr を含有する化合物は Ca 化合物に比べ水分に対して不安定な傾向がある一方、 $(\text{Sr},\text{Eu})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ は安定であり水・酸・アルカリ洗浄によって発光特性が低下することは無く、この点も実用上の大きな利点である。

白色 LED への応用を考えた場合、白色 LED の高パワー化への適用を知る上で温度特性は重要な因子である。 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ ($x = 0.02, 0.07, 0.1, 0.2$) の 450 nm 励起における発光特性の温度特性を室温 (25°C) から 200°C まで測定した。図 2.4.12



(a) 発光スペクトル



(b) 色度

図 2.4.12 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ の発光特性の温度依存性

(a) および (b) に各々, 450 nm 励起における $(\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ の室温 (25°C) から 200°C までの発光スペクトルおよび色度をまとめて示す. 温度の上昇に伴い, 発光強度が減少し発光半値幅が 106 nm (25°C) から 110 nm (200°C) へ漸増している. また温度上昇に伴いピーク波長は僅かに短波長化し, このことは (b) の色度図において色度が図の左上方に移動, すなわち C_x が減少し C_y が増加していることでも判る. 白色 LED の使用温度範囲と考えられる室温から 150°C 以下の温度範囲における色度変化が, 図 2.4.12 (b) に破線で示す, 近傍の色 (0.511, 0.362) における MacAdam 楕円 [9] の大きさと同程度であることから, 実用上認識できないほど温度変化に対する色ずれが少ない蛍光体であることがわかる.

温度の上昇に伴い発光強度 (内部量子効率) が低下する現象は, 第 1 章で述べた熱クロスオーバーによるものとして理解される. 温度上昇に伴う半値幅の増加は, 2.2 節の青色蛍光体 $(\text{Sr}, \text{Eu})\text{Si}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$, 2.3 節の緑色蛍光体 $(\text{Sr}, \text{Eu})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ と同様に, 温度上昇に伴う励起状態の熱振動振幅の増加として理解することができる [10, 11].

Eu 賦活濃度の異なる試料 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ ($x = 0.02, 0.07, 0.1, 0.2$) に関する発光強度の温度依存性を図 2.4.13 にまとめて示す. 図中の縦軸は各々の試料について室温 (25°C) における強度維持率である. いずれの試料も 150°C における強度維持率が 74~89% と, 良好な温度依存性を示している. 特に, $x = 0.02$ の試料の強度維持率は 150°C において 89% であり, この値は温度特性が特に良好として知られる Eu²⁺ 賦活 Ca - α サイアロンの強度維持率の報告例 (150 °C において 86%) [31] を上回り, $(\text{Ca}, \text{Eu})\text{AlSiN}_3$ の強度維持率の報告例 (150°C において 89%) [14] と同等である. また, 温度特性は x に依存し, x の増加すなわち Eu 賦活濃度の増加に伴い強度維持率が低下していることが判る. $(\text{Sr}, \text{Eu})\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ の場合, 2.2 節の青色蛍光体 $(\text{Sr}, \text{Eu})\text{Si}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$, 2.3 節の緑色蛍光体 $(\text{Sr}, \text{Eu})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ と同様に, Eu 賦活濃度が高いほど温度消光が顕著になる一方で, 拡散反射スペクトルには Eu 賦活濃度依存性がみられず 5d - 伝導帯間エネルギー差が Eu 濃度によらず不変であることから, 熱クロスオーバーが無輻射遷移の主たるプロセスと考えられる. したがって, Eu 賦活濃度増加に伴う濃度消光の増加は, Eu 賦活濃度増加に伴う Eu 間エネルギー移動の増加が原因と考えられる.

$(\text{Sr}, \text{Eu})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ の良好な温度特性の原因として, 母体である $\text{Sr}_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ 結晶の構造の堅固さが挙げられる. 母体の O/N 比が 1/13 と比較的 low 共有結合性が高いこと, $[\text{MX}_4]$ 四面体構造が連結して形成される, 3 次元ネットワーク構造の緻密さにより無輻射遷移確率が低く抑えられていると考えられる.

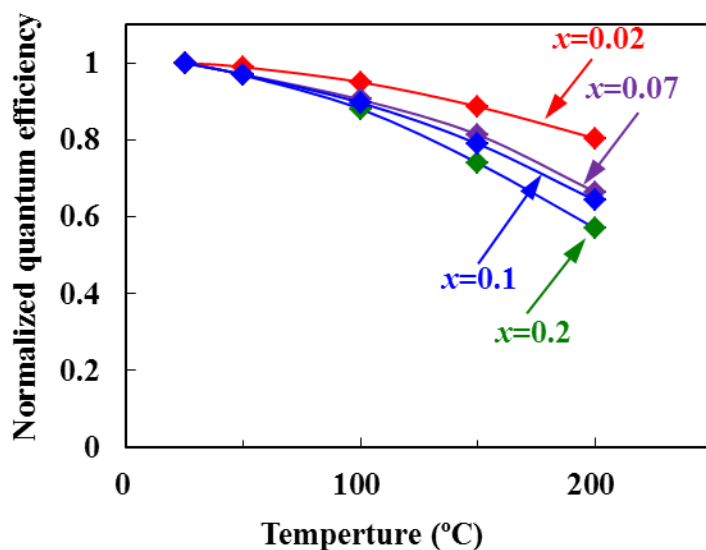


図 2.4.13 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ ($x = 0.02, 0.07, 0.1, 0.2$)の発光強度の温度依存性

表 2.4.4 白色 LED 用赤色蛍光体特性比較

	発光ピーク波長 (nm)	外部量子効率 η_e	効率維持率@150°C
$(\text{Sr},\text{Eu})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$	590~630	0.68~0.73	0.74~0.89
$(\text{Sr},\text{Ca},\text{Eu})\text{AlSiN}_3$	630 [30]	0.73 [30]	0.89 [30]
$(\text{Ca},\text{Eu})\text{AlSiN}_3$	655 [14]	0.73*	0.89 [14]

*著者が試作評価した値

表 2.4.3 に $(\text{Sr},\text{Eu})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ と他の白色 LED 用赤色蛍光体の特性をまとめて示す。本研究の $(\text{Sr},\text{Eu})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ が視感度に優れ、外部量子効率および温度特性共に最高レベルの蛍光体であることがわかる。

2.4.4 結言

省エネルギーに貢献する次世代照明の普及のため、高効率と高演色性を両立する白色 LED 照明の実現を目的として、キーマテリアルの一つである青色励起赤色蛍光体に関し、新規材料の探索を行った。見出した新規赤色蛍光体 $(\text{Sr},\text{Eu})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ について、その結晶構造、発光特性を詳細に調査した。

$(\text{Sr},\text{Eu})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ は、 Eu^{2+} の $4f^7 \rightarrow 4f^65d$ 許容遷移に帰属される 300 nm から 520 nm 近傍までの幅広い励起帯を有し、近紫外・青色 LED を励起源に用いる白色光源に特に好適である。また、590~625 nm の範囲に発光ピーク波長を有する Eu^{2+} の $4f^65d \rightarrow 4f^7$ 許容遷移に帰属される発光帯域を示す、これら可視光域におよぶ長波長の励

起帯域と発光帯域は、N/O比の高い配位環境が Eu^{2+} に及ぼす二つの効果、すなわち電子雲膨張効果 (Nephelauxetic 効果) および高い結晶場効果により、 Eu^{2+} の 5d 軌道の重心エネルギーの低下およびエネルギー分裂の増加に伴う最低エネルギーの低下が各々引き起こされるためである。

Eu 賦活濃度 0.1 において発光効率が最大となり、450 nm 励起における吸収率、内部量子効率、および外部量子効率は各々 84%、87%、および 73% であった。このことは、 $(\text{Sr},\text{Eu})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ は高効率な青色励起赤色蛍光体の一つであるということが出来る。さらに、発光特性の温度依存性を室温から 200°C までの範囲で測定した結果、150°C における発光強度維持率が 77~86% であった。この強度維持率が温度特性が良好として知られる Eu^{2+} 賦活 Ca- α サイアロンおよび $(\text{Ca},\text{Eu})\text{AlSiN}_3$ のそれらと同等であることから、デバイスの高出力化に伴う高電流駆動にも適していることが明らかとなった。

以上の結果、新規赤色蛍光体 $(\text{Sr},\text{Eu})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ は、白色 LED 用蛍光体として高いポテンシャルを有することが明らかとなった。

2.5 三種の蛍光体比較による結晶構造と発光特性の相関に関する考察

2.5.1 緒言

2.2 節で詳述した青色蛍光体 $(\text{Sr},\text{Eu})\text{Si}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$ 、2.3 節で詳述した緑色蛍光体 $(\text{Sr},\text{Eu})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ 、および 2.4 節で詳述した赤色蛍光体 $(\text{Sr},\text{Eu})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ の三種の蛍光体は、ともに Eu^{2+} 賦活 Sr 含有サイアロンという点で共通である。したがって三者の発光色の違いは、Sr, Si, Al, O, および N の組成比もしくは結晶構造、あるいはその双方からもたらされていると考えられる。また温度特性についてもいずれも良好であるものの、その振る舞いには蛍光体間で差異が見られる。蛍光体の材料設計指針を得る目的で、この三種の蛍光体の発光波長および温度特性と組成・結晶構造を詳細に比較し、発光特性と母体組成・結晶構造との相関について考察した。

2.5.2 励起波長および発光波長比較

図 2.5.1, 図 2.5.2, および図 2.5.3 に各々青色蛍光体 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})\text{Si}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$ 、緑色蛍光体 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ 、および赤色蛍光体 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ の発光スペクトル, 吸収スペクトル, および励起スペクトルを比較して示す。発光スペク

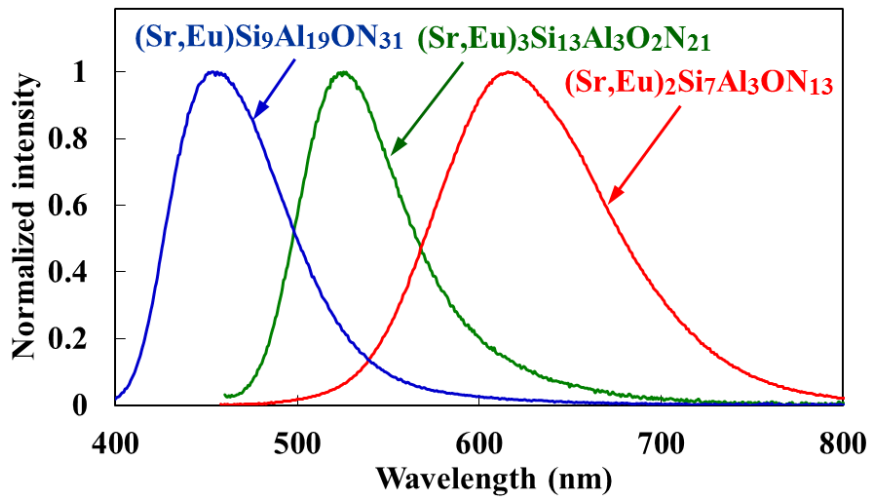


図 2.5.1 Eu²⁺賦活 Sr 含有サイアロン 3 種の発光スペクトル

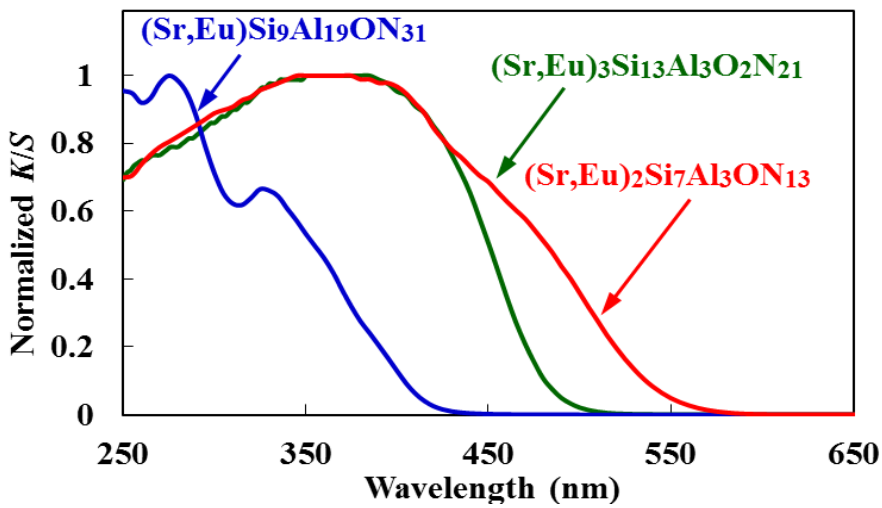


図 2.5.2 Eu²⁺賦活 Sr 含有サイアロン 3 種の吸収スペクトル

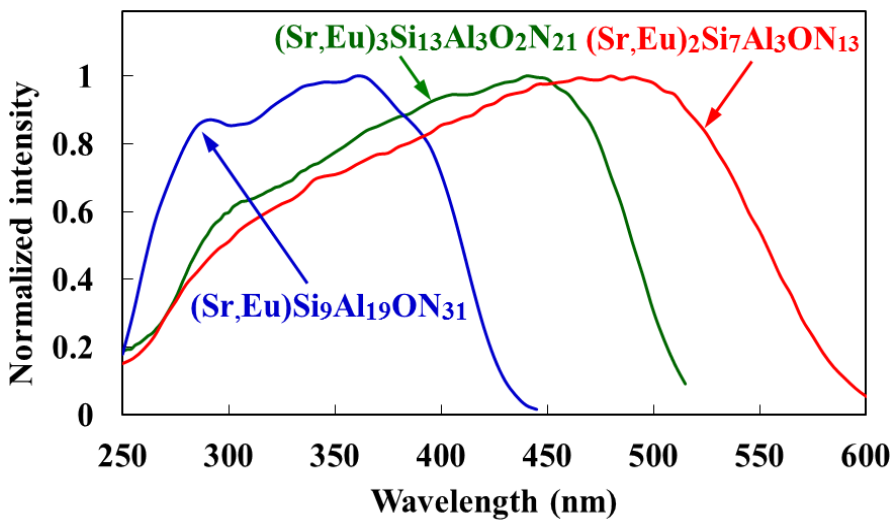


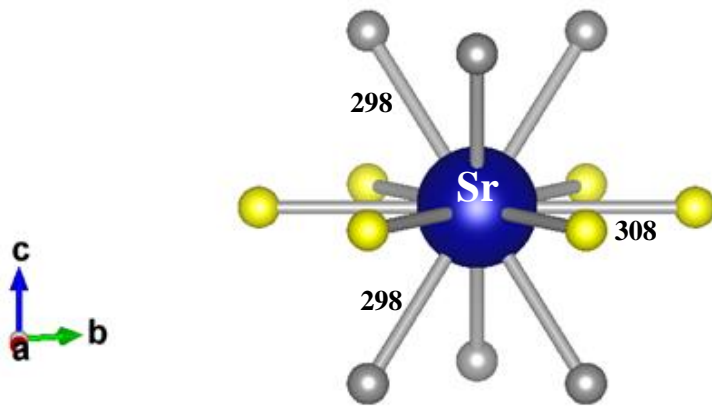
図 2.5.3 Eu²⁺賦活 Sr 含有サイアロン 3 種の励起スペクトル

表 2.5.1 Eu 賦活 Sr 含有サイアロン 3 種の励起・発光エネルギー比較 (Eu 10%)

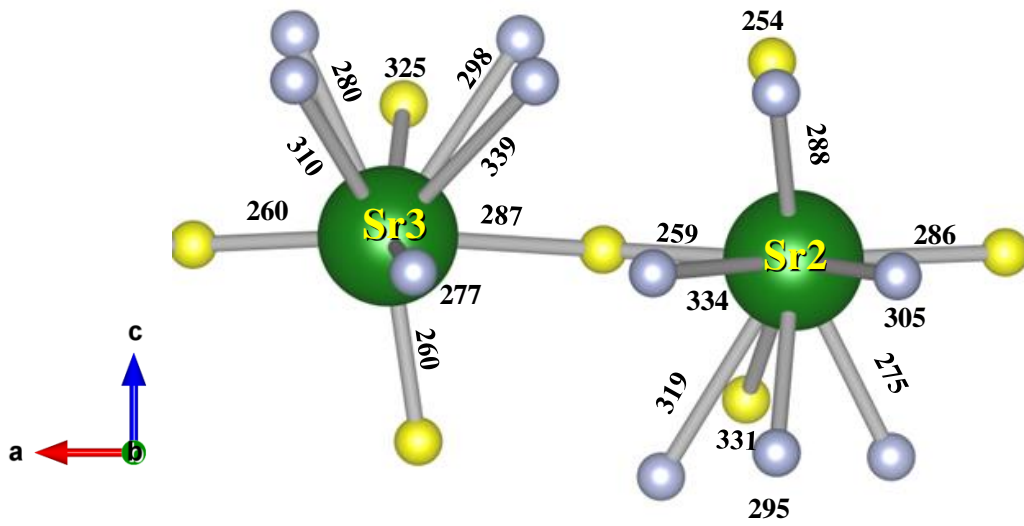
母体	(Sr,Eu)Si ₉ Al ₁₉ ON ₃₁	(Sr,Eu) ₃ Si ₁₃ Al ₃ O ₂ N ₂₁	(Sr,Eu) ₂ Si ₇ Al ₃ ON ₁₃
$E_{exc.max.}(eV)$	4.35	4.25	4.20
$E_{exc.min.}(eV)$	3.14	2.71	2.46
$E_{exc}(eV)$	3.75	3.48	3.33
$\epsilon_{cfs}(eV)$	1.21	1.54	1.75
$E_{em}(eV)$	2.74	2.37	2.02
$E_{ss}(eV)$	0.40	0.34	0.43

トルの励起波長は青色蛍光体に関しては 390 nm, 緑色蛍光体および赤色蛍光体は 450 nm である. また励起スペクトルのモニター波長は, 図 2.5.1 中に示す発光スペクトルの各発光ピーク波長である. 発光帯, 吸収帯の長波長端, 励起帯の長波長端がいずれも青, 緑, 赤の順に長波長化していること, また励起帯の幅が青く緑く赤の順に広がっていることがわかる. 図 2.5.1, 図 2.5.2 および図 2.5.3 から得られる各蛍光体の励起, 発光エネルギーおよびストークスシフトを表 2.5.1 にまとめて示す. 表 2.5.1 中の $E_{exc.max.}$ および $E_{exc.min.}$ は各々図 2.5.3 の励起帯の短波長端および長波長端より算出した最高および最低励起エネルギーであり, E_{exc} は $E_{exc.max.}$ および $E_{exc.min.}$ の平均値として求めた重心励起エネルギー (5d 軌道エネルギーの重心位置), ϵ_{cfs} は $E_{exc.max.}$ および $E_{exc.min.}$ の差として求めた励起帯幅 (5d 軌道エネルギーの分裂幅), E_{em} は発光ピーク波長から求めた発光エネルギー, E_{ss} は $E_{exc.min.}$ と E_{em} の差から求めたストークスシフトである. 三種の蛍光体のストークスシフトを比較すると青と赤のそれが同等で有る一方で, 緑のストークスシフトが有意に小さいことがわかる.

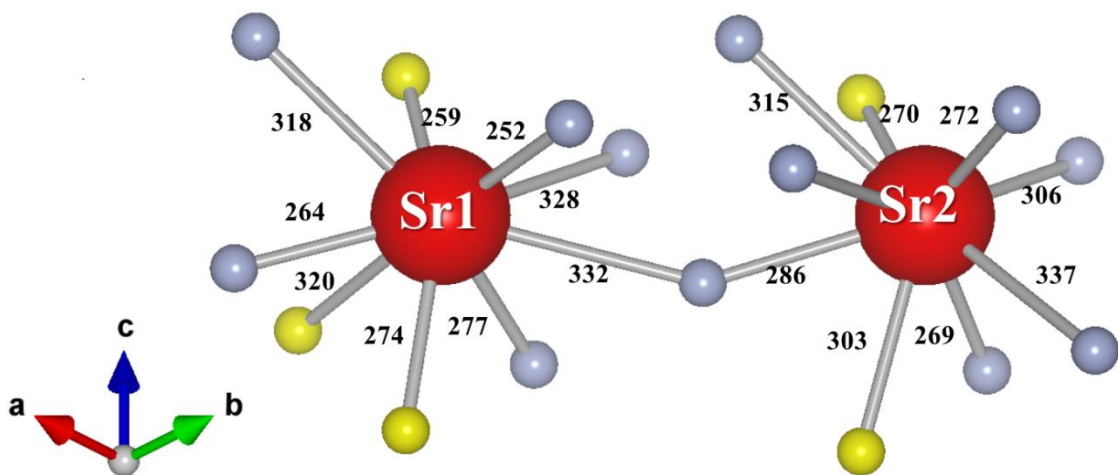
これらの励起・発光エネルギーの違いを理解する上で, 上述したように各蛍光体の発光中心イオン Eu の配位環境が重要である. 図 2.5.4 に (a) 青色蛍光体 (Sr,Eu)Si₉Al₁₉ON₃₁ の母体, (b) 緑色蛍光体 (Sr,Eu)₃Si₁₃Al₃O₂N₂₁ の母体, および (c) 赤色蛍光体 (Sr,Eu)₂Si₇Al₃ON₁₃ の母体における Eu²⁺ のホストイオンである Sr²⁺ の配位環境を各々示す. (b) Sr₃Si₁₃Al₃O₂N₂₁ および (c) Sr₂Si₇Al₃ON₁₃ に関しては, Sr からの距離が 340 pm 以内の陰イオンを配位子とした. 図 2.5.4 中黄色の配位子は酸素または窒素, 灰色の配位子は窒素が配位していることを示しており, 配位子と Sr 間の数字は結合距離 (単位 pm) を表している. 上述の配位子の区別に関しては, 三つ以上の [MX₄] 四面体構造が酸素のサイトを共有している報告例が無いことから [27], そのサイトを共有している [MX₄] 四面体構造が二つであるサイトを酸素が配位可能な配位子と考えている. (a) SrSi₉Al₁₉ON₃₁ の Sr は 12 配位をとり, ほぼ歪の無い 14 面



(a) $\text{SrSi}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$



(b) $\text{Sr}_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$



(c) $\text{Sr}_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$

図 2.5.4 Sr 含有サイアロン 3 種の Sr^{2+} イオン配位環境

表 2.5.2 Sr 含有サイアロン 3 種の Sr²⁺イオン配位環境

母体	SrSi ₉ Al ₁₉ ON ₃₁	Sr ₃ Si ₁₃ Al ₃ O ₂ N ₂₁	Sr ₂ Si ₇ Al ₃ ON ₁₃	
配位数	12	10	9	9
平均結合距離 (pm)	303	295	293	296
多面体体積 (×10 ⁻²³ cc)	6.56	4.90	4.18	4.54
配位子の O/(O+N)	0.25	0.12	0.13	0.11

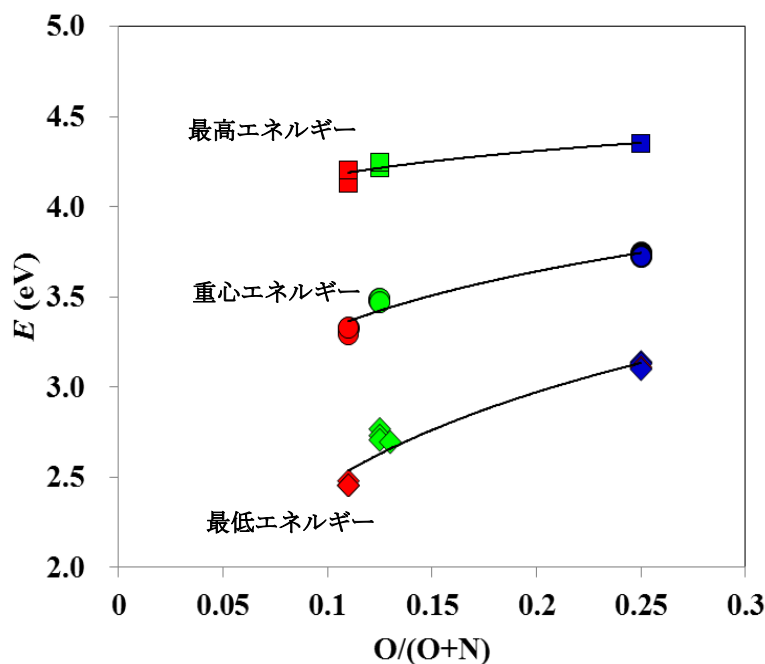


図 2.5.5 Eu²⁺賦活 Sr サイアロン 3 種の励起エネルギーと O/(O+N)比

体の中心に位置しており配位子との結合距離は約 300 pm である. (b) Sr₃Si₁₃Al₃O₂N₂₁ の 3 つのサイトのうち Eu が入る Sr は二つ (Sr₂ および Sr₃) あり [22], 各々 9 配位, 10 配位をとる. (c) Sr₂Si₇Al₃ON₁₃ の 2 つの Sr サイトは共に 9 配位をとっている. 各蛍光体の Sr サイトに関し表 2.5.2 にまとめて示す. 表 2.5.2 の中で特筆すべきは青色蛍光体の母体 SrSi₉Al₁₉ON₃₁ の Sr サイトの O/(O+N)比の高さである. この母体全体の O/(O+N)比は化学式から明らかのように 1/32 = 0.03 と三種の中で最も低い値であるにもかかわらず, 酸素原子が Sr 周りのみに局在しているために, Sr サイト周りの O/(O+N)比は 0.25 と三種の中で最も高い.

配位子の共有結合性の高さ (N/O 比) と 5d 軌道エネルギーの重心の位置には負の相関が有り, これは蛍光体の励起エネルギーの重心位置として現れる. また, 結晶場の強さと 5d 軌道エネルギーの分裂幅には正の相関が有り, これは蛍光体の励起帯の幅として現れると考えられる.

まず、励起エネルギーの重心位置について考える。表 2.5.1 中の最大・最小・重心励起エネルギーと、表 2.5.2 の配位子の O/(O+N)比の相関を図 2.5.5 に示す。配位子の O/(O+N)比が小さいほど、重心励起エネルギーが低下しており、上述の議論と矛盾が無いことがわかる。

次に励起エネルギーの分裂幅について考える。第 1 章でも述べたように結晶場として配位子から受ける静電場のみを考えると、配位子から受ける静電ポテンシャルは 6 配位の場合、

$$V = \sum_i^{i=6} \frac{Ze^2}{|R_i - r|} \quad (2.5.1)$$

となる。ここで R_i は i 番目の配位子の位置、 r は d 電子の位置、 Z は陰イオンの価数、 e は電荷を示す。式(2.5.1)は 6 配位の場合であるが、配位数が変わる場合には、経験的に配位数が高いほど結晶場が弱くなることが報告されている。例えば Uiter 等は Ce^{3+} 、 Eu^{2+} 賦活蛍光体（塩化物、酸化物、弗化物等）の発光波長の報告例から経験的に、発光エネルギーを以下のように導き出している [32]。

$$E = Q\{1 - (V/4)^{1/V} 10^{-(n \cdot ea \cdot r)/80}\} \quad (2.5.2)$$

ここで E : 発光エネルギー、 Q : 自由イオンのエネルギー、 V : 価数、 n : 配位数、 ea : 配位子の電子親和力、 r : 結合半径である。

また、Dorenbos は Eu^{2+} イオンの配位環境が点群 O_h の対称性を持つような Eu^{2+} 賦活蛍光体 30 種（弗化物、ヨウ化物、塩化物、硫化物、酸化物等）の 5d 軌道の結晶場分裂の大きさをまとめ、以下の式を経験的に導き出している [33]。

$$\epsilon_{cfs} \propto \beta_{poly}/R_{av}^2 \quad (2.5.3)$$

ここで ϵ_{cfs} : 5d エネルギーの結晶場分裂の大きさ、 β_{poly} : 配位数に応じた定数であり、

$$\beta_{12} : \beta_8 : \beta_6 = 0.42 : 0.89 : 1 \quad (2.5.4)$$

である。 R_{av} は平均結合距離であり、以下の式で与えられる。

$$R_{av} = 1/N \sum_{i=1}^N (R_i - 0.6\Delta R) \quad (2.5.5)$$

ここで ΔR : Eu^{2+} イオンとホストイオンとのイオン半径差の絶対値である。

式(2.5.3)、(2.5.4)および(2.5.5)に基づき、 Eu^{2+} 含有 Sr サイアロン 3 種の Eu^{2+} イオン 5d エネルギーの結晶場分裂の大きさ ϵ_{cfs} を見積もった。各蛍光体に関し、式(2.5.5)中の R_i の値は表 2.5.2 中に記載した結合距離を用い、 ΔR は Sr^{2+} と Eu^{2+} のイオン半径差 10 pm とし、9 配位、10 配位に対する β_{poly} の値は(2.5.4)式より線形に補間し $\beta_{12} : \beta_{10} : \beta_9 = 0.42 : 0.65 : 0.75$ とした。図 2.5.6 に各蛍光体の β_{poly}/R_{av}^2 の計算値と発光特性から得られた励起エネルギー幅 ϵ_{cfs} (表 2.5.1 の値) の相関を示す。 β_{poly}/R_{av}^2 と励起エネルギー幅 ϵ_{cfs} に正の相関が認められ、Sr サイアロンを母体とする蛍光体にお

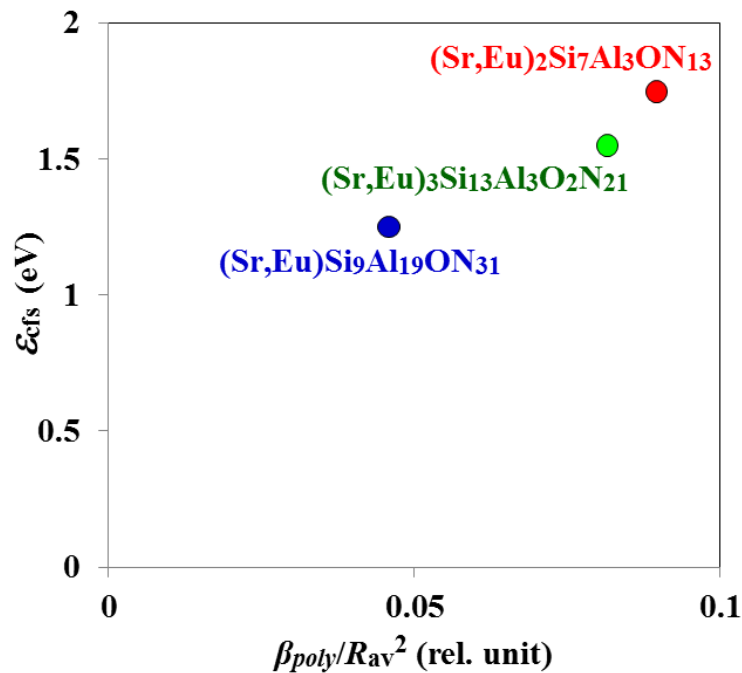


図 2.5.6 Eu²⁺賦活 Sr 含有サイアロン 3 種の励起エネルギー分裂幅

いても，Eu²⁺の 5d 軌道エネルギーの結晶場分裂の大きさは，主に配位数と結合距離に支配されることがわかった。

第一章で触れたように，青色蛍光体(Sr,Eu)Si₉Al₁₉ON₃₁の合成を企画した際は，その母体の酸素濃度の低さを Eu²⁺賦活窒化物蛍光体の報告例と比較し，赤色発光を予想していた。予想と異なり青色発光である理由は，酸素原子が Sr 周りにのみ局在し Sr サイトの酸素濃度が高いことに起因する 5d 軌道の重心エネルギーの高さと，大きく歪の少ない Sr サイトに起因する 5d 軌道エネルギー分裂の小ささ，双方の効果により 5d 軌道の最低エネルギーが高くなり短波長で発光していることが解き明かされた。

2.5.3 温度特性比較

次に温度特性を比較する。各論で述べたように，Eu²⁺賦活 Sr 含有サイアロン 3 種の温度特性にはいずれも顕著な Eu²⁺賦活濃度依存性があり，Eu²⁺間のエネルギー移動が温度消光を増加させることが明らかになった。本節の目的は母体結晶と発光特性の相関付けを行うことであるため，エネルギー移動の寄与をなるべく取り除いた温度特性を扱うことが望ましい。従って Eu²⁺間のエネルギー移動が無視できる Eu²⁺賦活濃度として，発光ピーク波長の長波長化，内部量子効率の低下，および温度消光の増加が最も小さい Eu 賦活濃度，すなわち各蛍光体における最低賦活濃度（青色蛍光体

(Sr,Eu)Si₉Al₁₉ON₃₁ の場合は $x = 0.1$, 緑色蛍光体 (Sr,Eu)₃Si₁₃Al₃O₂N₂₁ の場合は $x = 0.01$, および赤色蛍光体 (Sr,Eu)₂Si₇Al₃ON₁₃ の場合は $x = 0.02$ とした. これらの賦活濃度をエネルギー移動が始まる臨界濃度 x_c と仮定すると, Eu²⁺間のエネルギー移動が発生する最長距離 (臨界距離 R_c) は以下の式によって求められる [34].

$$R_c = 2^3 \sqrt{\frac{3V}{4\pi x_c N}} \quad (2.5.6)$$

ここで, V : 格子体積, N : 単位格子中のホストサイトの数である. 式(2.5.6)から求めた各蛍光体の臨界距離 R_c を表 2.5.3 に示す. いずれも臨界距離 R_c は 2~3 nm と同程度であり, 結晶構造が異なっても Eu²⁺イオンが相互作用する距離が一定であることがわかる. 以降エネルギー移動の寄与をできるだけ排除して考えるため, 各蛍光体の臨界濃度 x_c の試料である (Sr_{0.9}Eu_{0.1})Si₉Al₁₉ON₃₁, (Sr_{0.99}Eu_{0.01})₃Si₁₃Al₃O₂N₂₁, および (Sr_{0.98}Eu_{0.02})₂Si₇Al₃ON₁₃ の温度特性を比較する. 第 1 章で述べたように, 蛍光体の温度消光のメカニズムには, 熱クロスオーバーと熱イオン化の二つが提唱されているが本研究の Eu²⁺賦活 Sr サイアロン蛍光体 3 種の場合はいずれも, 各論で述べたように温度消光のメカニズムは熱クロスオーバーと考えられる. 第 1 章で記した熱クロスオーバーの二つのモデルに基づいて議論する.

2.5.3.1 Mott-Seitz モデルに基づく考察

図 2.5.7 に青色蛍光体(Sr_{0.9}Eu_{0.1})Si₉Al₁₉ON₃₁, 緑色蛍光体 (Sr_{0.99}Eu_{0.01})₃Si₁₃Al₃O₂N₂₁ および赤色蛍光体 (Sr_{0.98}Eu_{0.02})₂Si₇Al₃ON₁₃ の内部量子効率 η_i の温度依存性 (各々室温の値で規格化) を比較して示す. 温度消光は青<赤<緑の順であり, 特に青色蛍光体 (Sr_{0.9}Eu_{0.1})Si₉Al₁₉ON₃₁ の温度消光が顕著に小さいことがわかる. これらの温度依存性から Mott-Seitz モデルの式(1.5.10)に基づき, $\ln(\eta_{i_0}/\eta_i - 1)$ と $1/k_B T$ とをプロットすると, 図 2.5.8 に示すように 3 試料とも $\ln(\eta_{i_0}/\eta_i - 1)$ と $1/k_B T$ が概ね一直線上にのり, 式(1.5.10)の関係を満たすことがわかる. Eu²⁺賦活 Sr 含有サイアロン 3 種に関し, 発光エネルギー E_{em} , ストークスシフト

表 2.5.3 Eu²⁺賦活 Sr 含有サイアロン 3 種の臨界距離比較

	(Sr,Eu)Si ₉ Al ₁₉ ON ₃₁	(Sr,Eu) ₃ Si ₁₃ Al ₃ O ₂ N ₂₁	(Sr,Eu) ₂ Si ₇ Al ₃ ON ₁₃
$V(\times 10^{-21}\text{cc})$	1.950	0.995	1.277
N	3	6	8
x_c	0.1	0.01	0.02
R_c (nm)	2.3	3.2	2.5

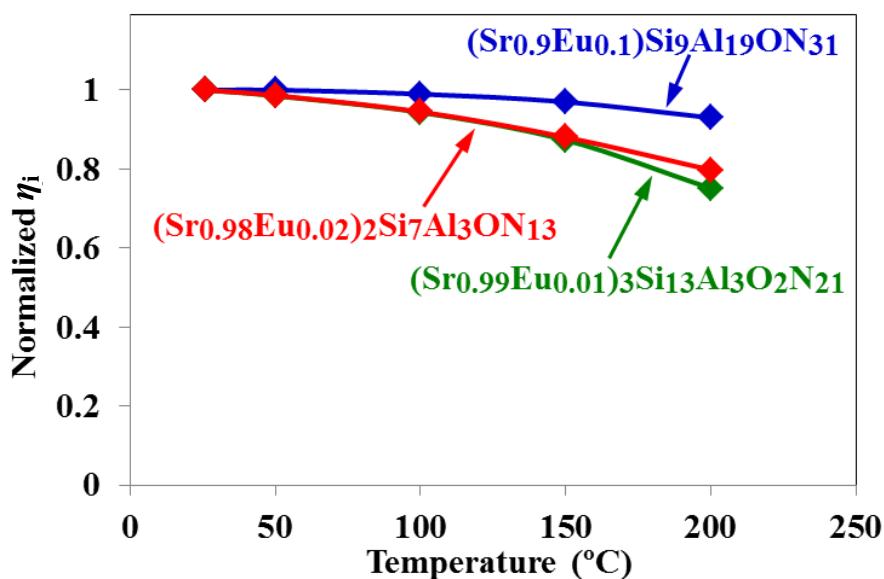


図 2.5.7 Eu²⁺賦活 Sr 含有サイアロン 3 種の温度特性比較

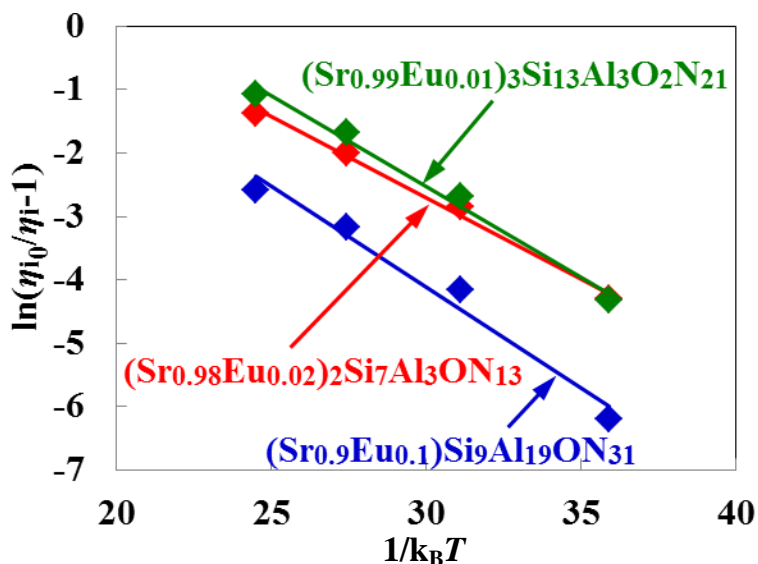


図 2.5.8 Eu²⁺賦活 Sr 含有サイアロン 3 種の温度特性の Arrhenius プロット

E_{ss} から式(1.5.11)で算出される無輻射遷移の活性化エネルギー $\Delta E = E_{em}^2/2E_{ss}$ と図 2.5.8 のグラフの傾きから算出される ΔE とを比較すると、表 2.5.4 に示すように、前者が後者の 20~30 倍であり、大きな乖離が有ることが明らかになった。

以上より、本研究の Eu²⁺賦活 Sr 含有サイアロン 3 種の無輻射遷移および温度消光を Mott-Seitz モデルで定量的に理解することは困難であると判断し、Struck-Fonger モデルによる量子論的解釈を試みた。

表 2.5.4 Eu²⁺賦活 Sr 含有サイアロン 3 種の E_{em} , E_{ss} , $E_{em}^2/2E_{ss}$ および ΔE 比較

	(Sr _{0.9} Eu _{0.1})Si ₉ Al ₁₉ ON ₃₁	(Sr _{0.99} Eu _{0.01}) ₃ Si ₁₃ Al ₃ O ₂ N ₂₁	(Sr _{0.98} Eu _{0.02}) ₂ Si ₇ Al ₃ ON ₁₃
E_{em} (eV)	2.74	2.43	2.09
E_{ss} (eV)	0.40	0.34	0.39
$E_{em}^2/2E_{ss}$ (eV)	9.3	8.8	5.6
ΔE (eV)	0.29	0.27	0.26

2.5.3.2 Struck-Fonger モデルに基づく考察

室温 (298K) における発光エネルギー E_{em} およびストークスシフト E_{ss} が実験的に得られていることから, 未知の基底状態と励起状態のフォノン固有振動数 $\hbar\omega_g$, $\hbar\omega_e$ を仮定すると, 図1.5.3より Franck-Condon オフセット r_0 が以下のように求められる.

$$r_0 = 2 \sqrt{E_{ss}/\hbar(\omega_g + \omega_e)} \quad (2.5.7)$$

得られた Franck-Condon オフセット r_0 を用いて, Manneback の帰納式 (式(1.5.24), (1.5.25), および(1.5.26)) より Franck-Condon 係数 U_{nm} が得られる. この Franck-Condon 係数 U_{nm} と式(1.5.19), (1.5.21), および(1.5.23)より各温度における内部量子効率 $\eta_i(T)$ を算出することができる. 今回は基底状態と励起状態のフォノン固有振動数 $\hbar\omega_g$, $\hbar\omega_e$ を等しい値 $\hbar\omega$ とし, 算出される内部量子効率 $\eta_i(T)$ が実際の各温度 (25, 50, 100, 150, 200°C) における実測値 $\eta_i(T)$ と一致するように, フォノンの固有振動数 $\hbar\omega$ と式(1.5.23)の f/L をフィッティングパラメータとして変えながら計算を行った. 内部量子効率 $\eta_i(T)$ の計算に先立ち, フォノン固有振動数 $\hbar\omega$ の初期値を発光半値幅 $W(T)$ の温度特性の測定値を用いて以下の方法で導出した. 式(2.2.4)より

$$\frac{W(T)}{W(T_0)} = \sqrt{\frac{\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)}{\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T_0}\right)}} \quad (2.5.8)$$

であるので, T_0 を室温 (25°C) とし, $W(T)/W(T_0)$ の測定値を再現するフォノン固有振動数 $\hbar\omega$ を求めた. 例として青色蛍光体 (Sr_{0.9}Eu_{0.1})Si₉Al₁₉ON₃₁ の場合に関し, 図2.2.12 に示した発光スペクトルの温度特性から求めた $W(T)$ の測定値と, フォノン固有振動数 $\hbar\omega$ を 0.11 eV として式(2.5.8)から算出した $W(T)$ の計算値とを, 図2.5.9に併せて示す. 固有振動数 $\hbar\omega$ を 0.11 eV にすることで, $W(T)$ の測定値をよく再現することができた. (Sr_{0.9}Eu_{0.1})Si₉Al₁₉ON₃₁ と結晶構造が非常に近い AlN に関し, ラマン散乱により測定された LO フォノンの固有振動数 $\hbar\omega$ が 0.113 eV [35] と報告されており, 今回発光半値幅

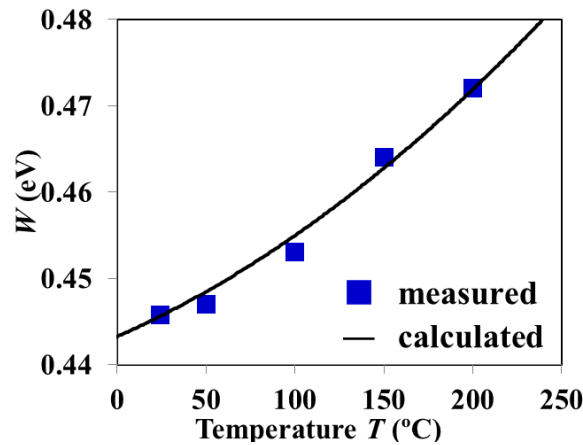
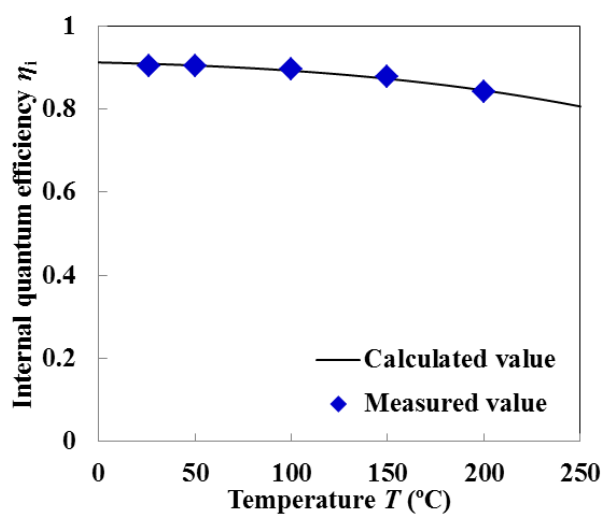


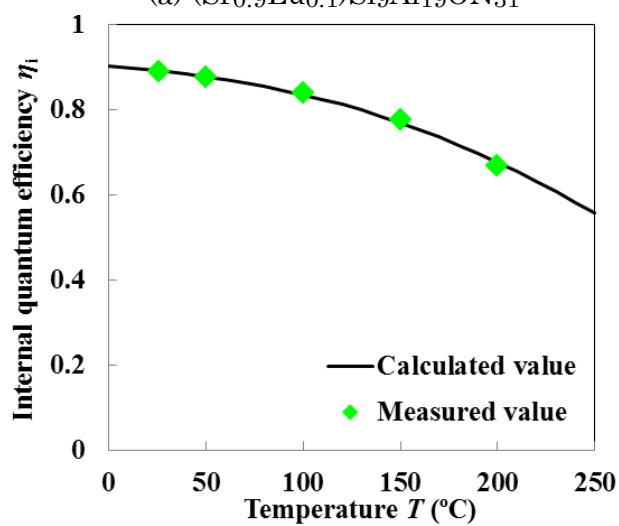
図2.5.9 (Sr_{0.9}Eu_{0.1})Si₉Al₁₉ON₃₁の発光半値幅 $W(T)$ の温度依存性

$W(T)$ から得られた値と非常に近いことから、妥当な値が得られたと考えられる。同様に緑色蛍光体 (Sr_{0.99}Eu_{0.01})₃Si₁₃Al₃O₂N₂₁および赤色蛍光体 (Sr_{0.98}Eu_{0.02})₂Si₇Al₃ON₁₃についても発光半値幅 $W(T)$ からフォノン固有振動数 $\hbar\omega$ を求めたところ、各々0.091 eV, 0.099 eVの値が得られ、それらをフォノン固有振動数 $\hbar\omega$ の初期値 $\hbar\omega_{ini}$ として内部量子効率 $\eta_i(T)$ の計算に用いた。

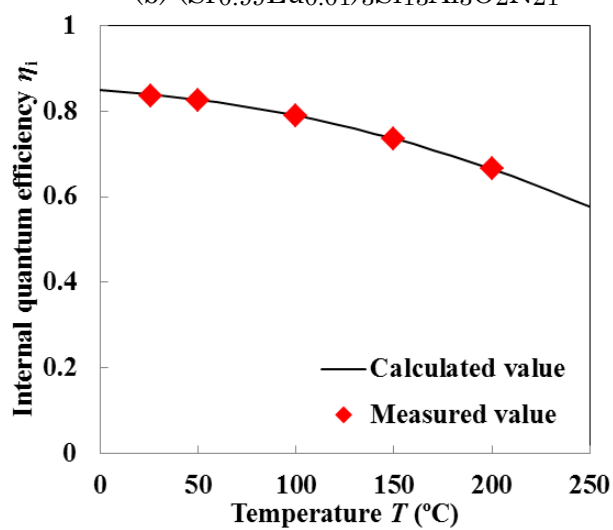
図2.5.10に(a) 青色蛍光体 (Sr_{0.9}Eu_{0.1})Si₉Al₁₉ON₃₁, (b) 緑色蛍光体 (Sr_{0.99}Eu_{0.01})₃Si₁₃Al₃O₂N₂₁および(c) 赤色蛍光体 (Sr_{0.98}Eu_{0.02})₂Si₇Al₃ON₁₃の内部量子効率 η_i の計算値 η_{ic} (黒線)と実測値 η_{im} (プロット)を比較して示す。いずれの蛍光体においても、計算値 η_{ic} と実測値 η_{im} はよく一致しており、Struck-Fongerモデルすなわち一次元配位座標における熱活性化クロスオーバーの量子論モデルを用いることにより、本研究のEu²⁺賦活Sr含有サイアロン三種の温度特性を良く説明できることがわかる。表2.5.5, 2.5.6, および2.5.7に各々青色蛍光体(Sr_{0.9}Eu_{0.1})Si₉Al₁₉ON₃₁, 緑色蛍光体 (Sr_{0.99}Eu_{0.01})₃Si₁₃Al₃O₂N₂₁, および赤色蛍光体 (Sr_{0.98}Eu_{0.02})₂Si₇Al₃ON₁₃の計算結果を示す。表2.5.5, 2.5.6, および2.5.7中の S は光学遷移に伴い励起された振動量子の個数をあらわすHuang-Rhys-Pekar因子 $S = E_{SS}/2\hbar\omega$ である。表2.5.5, 2.5.6, および2.5.7より、いずれの蛍光体の場合も、温度の上昇に伴う無輻射遷移確率 W_p の増加, 無輻射遷移を起こす励起状態の平均量子数 $\langle m \rangle_p$ の温度上昇に伴う増加, および無輻射遷移の活性化エネルギーに相当する $(\langle m \rangle_p - \langle m \rangle)\hbar\omega$ の温度上昇に伴う増加が見られる。また表2.5.5, 2.5.6, および2.5.7いずれにおいても振動量子数 m が大きいほどFranck-Condon係数 U_{nm} が大きくなっており、このことは振動量子数 m が大きな励起状態準位ほど無輻射遷移確率が高いことを示している。したがって温度消光は、温度上昇に伴い無輻射遷移確率の高い励起状態準位の占有率が相対的に高まることにより、



(a) $(\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})\text{Si}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$



(b) $(\text{Sr}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$



(c) $(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$

図2.5.10 Eu^{2+} 賦活Srサイアロン3種の内部量子効率 η_i の計算値と実測値

表2.5.5 青色蛍光体(Sr_{0.9}Eu_{0.1})Si₉Al₁₉ON₃₁のStruck-Fongerモデルに基づく温度特性
試算結果

$\hbar\omega$ (eV)	0.135						
S	1.48						
r_0	2.43						
p	22						
T (K)	0	298	323	373	423	473	
$\hbar\omega/k_B T$		5.24	4.85	4.20	3.70	3.31	
ε		5.30E-3	7.83E-3	1.50E-2	2.46E-2	3.64 E-2	
$\langle m \rangle$		5.33E-3	7.89E-3	1.52E-2	2.53E-2	3.78E-2	
m	$U_{22+m,m}$	$(1-\varepsilon)\varepsilon^m U_{22+m,m}^2 \times 10^{18}$					
0	1.07E-9	1.15	1.15	1.14	1.13	1.12	1.11
1	4.81E-9		0.122	0.180	0.342	0.557	0.814
2	1.56E-8		0.00681	0.0148	0.0539	0.144	0.311
3	4.21E-8		2.63E-4	8.44E-4	0.00589	0.0259	0.0827
4	1.00E-7		7.93E-6	3.75E-5	5.02E-4	0.00362	0.0171
5	2.18E-7		1.98E-7	1.39E-6	3.55E-5	4.21E-4	0.00295
6	4.40E-7		4.29E-9	4.42E-8	2.17E-6	4.23E-5	4.38E-4
7	8.38E-7		8.23E-11	1.25E-09	1.18E-07	3.77E-06	5.77E-05
8	1.52E-6		1.43E-12	3.21E-11	5.78E-09	3.04E-07	6.88E-06
9	2.63E-6		2.28E-13	7.55E-13	2.61E-10	2.25E-08	7.53E-07
$W_{22} \times 10^{18}$		1.15	1.27	1.34	1.54	1.85	2.34
$\langle m \rangle_{22}$			0.107	0.159	0.306	0.507	0.758
$(\langle m \rangle_{22} - \langle m \rangle)$ $\times \hbar\omega$ (eV)			0.0138	0.0204	0.0392	0.0650	0.0972
$N_{22} W_{22}/R$			0.0998	0.105	0.120	0.145	0.183
η_{ic}	0.917	0.909	0.905	0.893	0.873	0.845	
η_{im}		0.91	0.91	0.90	0.88	0.84	
$\sum (\eta_{ic} - \eta_{im})^2$	6E-5						

表2.5.6 緑色蛍光体(Sr_{0.99}Eu_{0.01})₃Si₁₃Al₃O₂N₂₁のStruck-Fongerモデルに基づく
温度特性試算結果

$\hbar\omega$ (eV)	0.104						
S	1.65						
r_0	2.56						
p	25						
T (K)	0	298	323	373	423	473	
$\hbar\omega/k_B T$		4.04	3.74	3.24	2.85	2.55	
ε		0.0177	0.0238	0.0393	0.0577	0.0780	
$\langle m \rangle$		0.0180	0.0244	0.0410	0.0612	0.0846	
m	$U_{25+m,m}$	$(1-\varepsilon)\varepsilon^m U_{25+m,m}^2 \times 10^{21}$					
0	5.22E-11	2.72	2.67	2.66	2.61	2.56	2.51
1	2.49E-10		1.08	1.45	2.35	3.38	4.47
2	8.58E-10		0.226	0.409	1.09	2.31	4.13
3	2.46E-9		0.0327	0.0798	0.353	1.09	2.64
4	6.19E-9		0.00367	0.0121	0.0883	0.400	1.31
5	1.42E-8		3.41E-4	0.00152	0.0183	0.121	0.536
6	3.02E-8		2.73E-5	1.64E-4	0.00326	0.0317	0.189
7	6.05E-8		1.93E-6	1.57E-5	5.13E-4	0.00732	0.0592
8	1.15E-7		1.23E-7	1.35E-6	7.30E-5	0.00153	0.0167
9	2.09E-7		7.20E-9	1.06E-7	9.49E-6	2.91E-4	0.00430
$W_{25} \times 10^{21}$	2.72	4.01	4.61	6.50	9.90	15.9	
$\langle m \rangle_{25}$		0.410	0.556	0.930	1.39	1.91	
$(\langle m \rangle_{25} - \langle m \rangle)$ $\times \hbar\omega$ (eV)		0.0407	0.0553	0.0925	0.138	0.190	
$N_{25} W_{25}/R$		0.121	0.139	0.197	0.299	0.479	
η_{ic}	0.924	0.892	0.878	0.836	0.770	0.676	
η_{im}		0.89	0.88	0.84	0.78	0.67	
$\sum (\eta_{ic} - \eta_{im})^2$	1E-4						

表2.5.7 赤色蛍光体(Sr_{0.98}Eu_{0.02})₂Si₇Al₃ON₁₃のStruck-Fongerモデルに基づく
温度特性試算結果

$\hbar\omega$ (eV)	0.11						
S	1.77						
r_0	2.66						
p	21						
T (K)	0	298	323	373	423	473	
$\hbar\omega/k_B T$		4.27	3.95	3.42	3.02	2.70	
ε		0.0140	0.0192	0.0326	0.0489	0.0780	
$\langle m \rangle$		0.0142	0.0196	0.0337	0.0514	0.0721	
m	$U_{21+m,m}$	$(1-\varepsilon)\varepsilon^m U_{21+m,m}^2 \times 10^{16}$					
0	2.29E-8	5.25	5.18	5.15	5.08	5.00	4.90
1	9.89E-8		1.35	1.84	3.09	4.55	6.14
2	3.08E-7		0.183	0.344	0.979	2.16	4.01
3	8.01E-7		0.0173	0.0447	0.216	0.714	1.82
4	1.84E-6		0.00128	0.00453	0.0372	0.184	0.648
5	3.85E-6		7.86E-5	3.82E-4	0.00532	0.0395	0.191
6	7.51E-6		4.17E-6	2.78E-5	6.59E-4	0.00734	0.0488
7	138E-5		1.97E-7	1.80E-6	7.24E-5	0.00121	0.0111
8	1.15E-7		8.39E-9	1.06E-7	7.21E-6	1.80E-4	0.00227
9	2.09E-7		3.29E-10	5.69E-9	6.60E-7	2.47E-5	4.28E-4
$W_{21} \times 10^{16}$		5.25	6.73	7.39	9.41	12.7	17.8
$\langle m \rangle_{21}$			0.263	0.363	0.624	0.949	1.33
$(\langle m \rangle_{21} - \langle m \rangle)$ $\times \hbar\omega$ (eV)			0.0274	0.0378	0.0650	0.0987	0.138
$N_{21} W_{21}/R$			0.191	0.210	0.267	0.359	0.504
η_{ic}	0.870	0.840	0.827	0.789	0.736	0.665	
η_{im}		0.84	0.82	0.79	0.74	0.67	
$\sum (\eta_{ic} - \eta_{im})^2$	2E-5						

表2.5.8 Struck-Fongerモデルによる温度特性解析結果

	(Sr _{0.9} Eu _{0.1})Si ₉ Al ₁₉ ON ₃₁	(Sr _{0.99} Eu _{0.01}) ₃ Si ₁₃ Al ₃ O ₂ N ₂₁	(Sr _{0.98} Eu _{0.02}) ₂ Si ₇ Al ₃ ON ₁₃
E_{Zp} (eV)	2.94	2.60	2.29
E_{SS} (eV)	0.40	0.34	0.39
$\hbar\omega_{ini.}$ (eV)	0.11	0.091	0.099
$\hbar\omega$ (eV)	0.135 (4)	0.104 (1)	0.110 (2)
S	1.48 (5)	1.65 (1)	1.77 (3)
r_0	2.43 (4)	2.56 (1)	2.66 (2)
η_i 維持率 @ 150°C	0.96	0.84	0.88

無輻射遷移の総和が増加する現象として理解することができる。

表2.5.8に以上の解析で得られた各蛍光体のフォノン固有振動数 $\hbar\omega$ 、Franck-Condon オフセット r_0 、およびHuang-Rhys-Pekar因子 S を、発光半値幅 $W(T)$ から求めたフォノン固有振動数の初期値 $\hbar\omega_{ini.}$ 、ゼロフォノンエネルギー E_{Zp} 、内部量子効率 η_i の150°Cにおける維持率と併せて示す。表2.5.8中括弧内の数値は、内部量子効率 η_i の測定誤差が0.005程度であることから見積もった誤差範囲を表す。三種の蛍光体いずれにおいても、得られたフォノン固有振動数 $\hbar\omega$ の値が、発光半値幅から求めた初期値 $\hbar\omega_{ini.}$ よりも若干高い値にシフトしている。今回の解析では内部量子効率を決定する無輻射遷移を熱活性化クロスオーバーのみと仮定している一方、実際の試料の内部量子効率の測定値には次章で示すような母体結晶欠陥等に起因する効率低下要因の寄与が含まれている。その差異がフォノン固有振動数 $\hbar\omega$ の解析結果が高めになった原因と考えられるが、傾向としては初期値 $\hbar\omega_{ini.}$ と良い一致を示しており、妥当な結果と言える。内部量子効率 η_i の150°Cにおける維持率は、青>>赤>緑である一方、フォノン固有振動数 $\hbar\omega$ も青>>赤>緑であり、両者の序列は良い一致を示している。内部量子効率 η_i の150°Cにおける維持率の序列とストークスシフト E_{SS} の序列とを比較すると、ストークスシフト E_{SS} が大きいほど温度消光が少なく、従来の熱クロスオーバーによる温度消光と逆の傾向であるように見える。これは、フォノン固有振動数 $\hbar\omega$ の大小関係がストークスシフト $E_{SS} = r_0^2 \hbar\omega / 2$ の大小関係に、より顕著に反映されたためと考えられる。フォノン固有振動数 $\hbar\omega$ が高いほど温度特性が良好であるという結果は、図1.5.6 (b) のBleijenbergらの試算結果 [36] と相反するよう見える。しかしBleijenbergらの試算ではゼロフォノンエネルギー E_{Zp} を固定してフォノン固有振動数 $\hbar\omega$ を変えているため、フォノン固有振動数 $\hbar\omega$ の増加に伴い、励起状態準位 m と基底状態準位 n の差である $p (= n - m = E_{Zp} / \hbar\omega)$ が62.5から41.7まで顕著に減少している。 p の減少は温度特性を顕著に低下させるため (図

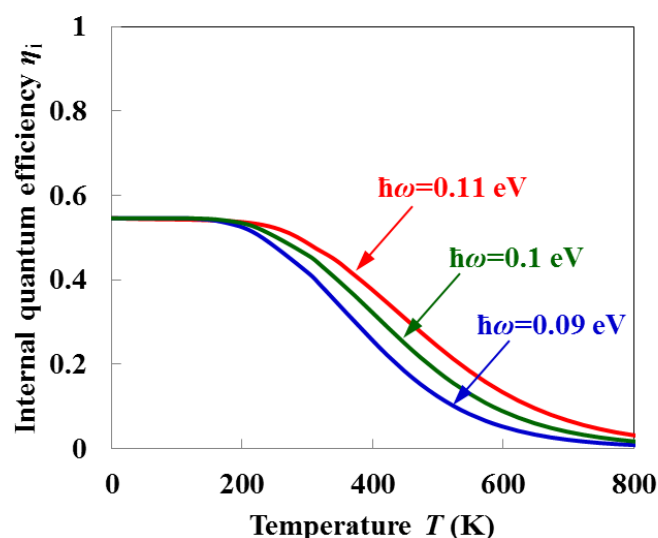


図2.5.11 温度特性のフォノン固有振動数 $\hbar\omega$ 依存性の試算結果 ($p = 24, r_0 = 4$)

1.5.6 (a)), p の減少に伴う温度特性の低下が表れていると考えられる. 実際に p 固定, Franck-Condonオフセット r_0 固定でフォノン固有振動数 $\hbar\omega$ を変えた場合 (ゼロフォノンエネルギー E_{zp} が伴い増加する) を試算すると, 図2.5.11に示すようにフォノン固有振動数 $\hbar\omega$ の増加に伴い温度特性は改善し, 今回得られた結果と一致する. 式(1.5.14)に示すようにフォノン固有振動数 $\hbar\omega$ は準位間エネルギー差に相当する. したがってフォノン固有振動数 $\hbar\omega$ が高いほど, 温度上昇に伴う振動量子数 m の増加が抑制され, 無輻射遷移確率が高い振動準位の占有率増加が抑制されるため, 温度消光を抑制できると考えられる. このことは表2.5.5, 2.5.6, および2.5.7を比較すると, フォノン固有振動数 $\hbar\omega$ が高いほど, 高温における励起状態の平均量子数 $\langle m \rangle$ および無輻射遷移を起こす励起状態の平均量子数 $\langle m \rangle_p$ が低くなっていることから理解することができる.

Huang-Rhys-Pekar因子 S およびFranck-Condonオフセット r_0 は青<緑<赤の序列であり, Franck-Condonオフセット r_0 が小さいほど温度消光が小さいというBleijenbergらの試算結果を概ね再現していると言える.

以上, 本研究の3種類の Eu^{2+} 賦活Srサイアロン蛍光体の温度特性をStruck-Fongerモデルに基づき解析し, 各蛍光体のフォノン固有振動数 $\hbar\omega$, Huang-Rhys-Pekar因子 S , Franck-Condonオフセット r_0 を導出した. その結果, これらの温度特性はフォノンの固有振動数 $\hbar\omega$ の大小が支配的であることが明らかになった.

次に, 以上のStruck-Fongerモデルに基づく解析により得られた物性値と各々の結晶構造の相関について考える. 表2.5.9に, 各蛍光体の結晶構造に関する構造パラメー

表 2.5.9 Sr サイアロン 3 種の母体結晶の堅固さとフォノン固有振動数 $\hbar\omega$, Huang-Rhys-Pekar 因子 S , および Franck-Condon オフセット r_0

母体名		SrSi ₉ Al ₁₉ ON ₃₁	Sr ₃ Si ₁₃ Al ₃ O ₂ N ₂₁	Sr ₂ Si ₇ Al ₃ ON ₁₃
結晶全体	共有結合性 N/(O+N)	31/32=0.97	21/23=0.91	13/14=0.93
	構造の緻密さ (Si+Al)/(O+N)	28/32=0.88	16/23=0.70	10/14=0.71
Sr/Eu サイト	配位子の N/(O+N)	0.75	0.87	0.89
	結合距離 (pm)	303	294	294
	サイト体積 ($\times 10^{-23}$ cc)	6.56	4.54	4.32
物性値	$\hbar\omega$ (eV)	0.135 (4)	0.104 (1)	0.110 (2)
	S	1.48 (5)	1.65 (1)	1.77 (3)
	r_0	2.43 (4)	2.56 (1)	2.66 (2)

たと、フォノンの固有振動数 $\hbar\omega$, Huang-Rhys-Pekar 因子 S , および Franck-Condon オフセット r_0 をまとめて示す. 表 2.5.9 中の (Si+Al)/(O+N) 比は結晶の緻密さを定量的に表す指標として用いている. すなわち Si または Al および O または N は各々サイアロンの結晶構造を構成する (Si,Al)(O,N)₄ 四面体構造の中心及び頂点元素であるため, (Si+Al)/(O+N) 比が高いほど四面体構造の結合が密であることを示している.

表 2.5.9 を見ると, 解析によって得られたフォノン固有振動数 $\hbar\omega$, Huang-Rhys-Pekar 因子 S , および Franck-Condon オフセット r_0 は, Sr/Eu サイトの配位環境に関する, 配位子の N/(N+O), 配位子との平均結合距離, あるいはサイト体積との明確な相関は見られない. 一方, 母体結晶の窒素濃度および 稠密性の指標である (Si+Al)/(O+N) 比がいずれも青 >> 赤 > 緑の序列であり, フォノン固有振動数 $\hbar\omega$ の序列と一致している. すなわち, 母体結晶の共有結合性が高いほど, また母体結晶構造が緻密であるほど, フォノン固有振動数 $\hbar\omega$ が高いことが明らかになった. このことは堅固な結晶ほどフォノン固有振動数が高いと言い換えることができる. また, 2.5.2 節において示したように, 励起・発光波長は Sr/Eu サイトの配位環境が支配的であることと対照的に, 温度特性に関しては母体全体のマクロな特性が支配的であることを示しており, 興味深い結果と言える.

2.5.4 結言

蛍光体の材料設計指針を得る目的で, Eu²⁺ 賦活 Sr 含有サイアロン蛍光体 3 種の励起・発光波長および温度特性と組成・結晶構造を詳細に比較し, 発光特性と母体組成・結晶構造との相関について考察した.

3種の蛍光体の励起および発光波長の差異の原因に関しては、発光中心イオン Eu^{2+} の配位子の $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ 比が低いほど電子雲膨張効果が強まる結果、5d 軌道エネルギーの重心位置が低下する現象と、 Eu^{2+} イオンの配位数が高く平均結合距離が短いほど5d 軌道エネルギーの結晶場分裂幅が増加する現象として説明できることが明らかになった。

また、3種の蛍光体の温度特性を Struck-Fonger モデルに基づき解析し、各蛍光体のフォノン固有振動数 $\hbar\omega$ 、Franck-Condon オフセット r_0 を導出した。その結果、これらの温度特性は母体結晶のフォノン固有振動数 $\hbar\omega$ の大小が支配的であることを初めて明らかにした。

さらに、母体結晶の共有結合性および緻密性とフォノン固有振動数 $\hbar\omega$ に正の相関があることを見出した。従って、温度特性の良好な蛍光体を得るには、共有結合性および緻密性を高め、フォノン固有振動数を高めることが肝要である。

2.6 結言

省エネルギーに貢献する次世代照明の普及のため、高効率と高演色性を両立する白色 LED 照明の実現を目的として、キーマテリアルの一つである近紫外～青色励起蛍光体に関し、新規材料の探索を行った。得られた三種の Eu^{2+} 賦活 Sr 含有サイアロン蛍光体について、その結晶構造、発光特性を詳細に調査した。

青色蛍光体 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Si}_9\text{Al}_{19}\text{O}_{31}\text{N}_{31}$ は、450～480 nm の範囲に発光ピーク波長を有する。 Eu^{2+} 賦活濃度 50%において外部量子効率が最大となり、市販の青色蛍光体である BAM を上回る外部量子効率が得られた。さらにその温度特性は、市販の青色蛍光体 $\text{ZnS}:\text{Ag},\text{Cl}$ より優れ、温度特性に優れる市販の青色蛍光体 BAM と同等であった。従ってデバイスの高出力化に伴う高電流駆動にも適している蛍光体であることが明らかになった。

緑色蛍光体 $(\text{Sr},\text{Eu})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ は、510～525 nm の範囲に発光ピーク波長を有する。 Eu 賦活濃度 0.1 において外部量子効率が最大となり、市販の緑色蛍光体 BOS 系同等の外部量子効率が得られた。また、発光半値幅が 66～68 nm と比較的狭く、発光波長が色純度の最も良好な 525 nm 近傍にあることより、 $(\text{Sr},\text{Eu})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ は一般照明用に加えて液晶ディスプレイのバックライト用途にも好適であることがわかった。

赤色蛍光体 $(\text{Sr},\text{Eu})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ は、590～625 nm の範囲に発光ピーク波長を有する。 Eu 賦活濃度 0.1 において外部量子効率が最大となり、市販の緑色蛍光体 $(\text{Ca},\text{Eu})\text{AlSiN}_3$ 同等の外部量子効率が得られた。さらにその温度特性は、温度特性が良

好として知られる Eu^{2+} 賦活 $\text{Ca-}\alpha$ サイアロンおよび $(\text{Ca,Eu})\text{AlSiN}_3$ と同等であることから、デバイスの高出力化に伴う高電流駆動にも適していることが明らかになった。

以上の結果、得られた三種の Eu^{2+} 賦活 Sr 含有サイアロン蛍光体はいずれも、白色 LED 用蛍光体として高いポテンシャルを有することが明らかとなった。

蛍光体の材料設計指針を得る目的で、 Eu^{2+} 賦活 Sr 含有サイアロン蛍光体 3 種の発光特性を比較し、その差異の原因を議論しながら、組成、および母体結晶構造と発光特性の相関について考察した。

励起および発光波長に関しては、発光中心イオン Eu^{2+} の配位子の $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ 比が励起エネルギーの重心を、 Eu^{2+} イオンまわりの結晶場の強さが励起帯幅を決めることが明らかになった。

温度特性に関しては、フォノンの固有振動数の大小が支配的であることを初めて明らかにし、母体結晶の共有結合性および緻密性とフォノン固有振動数に正の相関があることを見出した。従って、温度特性の良好な蛍光体を得るには、共有結合性および緻密性を高め、フォノン固有振動数を高めることが肝要である。

参考文献

- [1] J. Grins, S. Esmailzadeh, G. Svensson, and Z. J. Shen, “High-resolution electron microscopy of a Sr-containing sialon polytypoid phase,” *J. Euro. Ceram. Soc.*, vol. **19**, pp. 2723–2730 (1999).
- [2] F. Izumi, and K. Momma, “Three-dimensional visualization in powder diffraction,” *Solid State Phenom.*, vol. **130**, pp. 15–20 (2007).
- [3] P. Kubelka, and F. Munk, “Ein beitrage zur optik der farbanstriche,” *Z.Tech. Phys.*, vol. **12**, pp. 593–601 (1931).
- [4] H. A. Höpfe, H. Lutz, P. Morys, W. Schnick, and A. Seilmeier, “Luminescence in Eu^{2+} -doped $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$: fluorescence, thermoluminescence, and upconversion,” *Phys. Chem. Solids*, vol. **61**, pp. 2001–2006 (2000).
- [5] C. Hecht, F. Stadler, P. J. Schmidt, J. S. auf der Günne, V. Baumann, and W. Schnick, “ $\text{SrAlSi}_4\text{N}_7\text{:Eu}^{2+}$ -A nitridoalumosilicate phosphor for warm white light (pc) LEDs with edge-sharing tetrahedra,” *Chem. Mater.*, vol. **21**, pp. 1595–1601 (2009).
- [6] Y. Kaneko and T. Koda, “New developments in IIa–VIb (alkaline-earth chalcogenide) binary semiconductors,” *J. Cryst. Growth*, vol. **86**, pp. 72–78 (1988).
- [7] K. Sakuma, N. Hirosaki, and R.-J. Xie, “Red-shift of emission wavelength caused by reabsorption mechanism of Europium activated Ca- α -SiAlON ceramic phosphors,” *J. Lumin.*, vol. **126**, pp. 843–852 (2007).
- [8] K.C. Mishra, M. Raukes, A. Ellens, K.H. Johnson, “Scattered wave model of electronic structure of Eu^{2+} in $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ and associated excitation process,” *J. Lumin.*, vol. **96** (2–4), pp. 95–105 (2002).
- [9] D. L. MacAdam, “Visual sensitivities to color differences in daylight,” *J. Opt. Soc. Am.*, vol. **32**, pp. 247–274 (1942).
- [10] 蛍光体同学会編, “蛍光体ハンドブック,” オーム社 (1987).
- [11] 櫛田孝司, “光物性物理学,” 朝倉書店, 1991年.
- [12] B. Henderson, and G.F. Imbush, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Clarendon, Oxford (1989).
- [13] B.-G. Yun, Y. Miyamoto, and H. Yamamoto, “Luminescence properties of

- ($\text{Sr}_{1-u}\text{Ba}_u$) $\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}^{2+}$, yellow or orange phosphors for white LEDs, synthesized with ($\text{Sr}_{1-u}\text{Ba}_u$) $\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+}$ as a precursor,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. **154** (10), pp. J320–J325 (2007).
- [14] K. Uheda, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, A. Naito, T. Nakajima, and H. Yamamoto, “Luminescence properties of a red phosphor, $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$, for white light-emitting diodes,” *Electrochem. Solid State Lett.*, vol. **9** (4), pp. H22–H25 (2006).
- [15] B.M.J. Smets, “Phosphors based on rare-earths, a new era in fluorescent Lighting,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. **16** (3–4), pp. 283–299 (1987).
- [16] S.H.M. Poort, W. Janssen, and G. Blasse, “Optical properties of Eu^{2+} -activated orthosilicates and orthophosphates,” *J. Alloys and Compds.*, vol. **260** (1–2), pp. 93–97 (1997).
- [17] N. Hirosaki, R.-J. Xie, and K. Kimoto, “Characterization and properties of green-emitting $\beta\text{-SiAlON}\text{:Eu}^{2+}$ powder phosphors for white light-emitting diodes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. **86**, 211905 (2005).
- [18] V. Bachmann, T. Jüstel, A. Meijerink, C. Ronda, and P. J. Schmidt, “Luminescence properties of $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ doped with divalent rare earth ions,” *J. Lumin.*, vol. **121**, pp. 441–449 (2006).
- [19] K. Uheda, S. Shimooka, M. Mikami, H. Imura and N. Kijima, “Synthesis and characterization of new green phosphor for white LED,” *Proceedings of the 14th International Display Workshops (IDW '07)*, pp. 899–902 (2007).
- [20] T. Hahn, *International Tables for Crystallography, Vol. A, Space-group symmetry*, Springer, pp. 110–113 (2006).
- [21] N. Ishizawa, M. Kamoshita, K. Fukuda, K. Shioi, and N. Hirosaki, “ $\text{Sr}_3(\text{Al}_{3+x}\text{Si}_{13-x})(\text{N}_{21-x}\text{O}_{2+x})\text{:Eu}^{2+}$ ($x \sim 0$): a monoclinic modification of Sr-sialon,” *Acta Cryst.*, vol. **E66**, i14 (2010).
- [22] Y. Michiue, K. Shioi, N. Hirosaki, T. Takeda, R.-J. Xie, A. Sato, M. Onoda, and Y. Matsushita, “ $\text{Eu}_3\text{Si}_{15-x}\text{Al}_{1+x}\text{O}_x\text{N}_{23-x}$ ($x \approx 3/5$) as a commensurate composite crystal”, *Acta Cryst.*, vol. **B65**, pp. 567–575 (2009).
- [23] O. Oeckler, J. A. Kechele, H. Koss, P. J. Schmidt, and W. Schnick, “ $\text{Sr}_5\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_{2+x}\text{:Eu}^{2+}$ ($x \approx 0$)-A novel green phosphor for white light pcLEDs with disordered intergrowth structure,” *Chem. Eur. J.*, vol. **15**, pp.

- 5311–5319 (2009).
- [24] K. Shioi, Y. Michiue, N. Hirotsuki, R.-J. Xie, T. Takeda, Y. Matsushita, M. Tanaka, and Y. Q. Li, “Synthesis and photoluminescence of a novel Sr-SiAlON:Eu²⁺ blue-green phosphor (Sr₁₄Si_{68-s}Al_{6+s}O_sN_{106-s}:Eu²⁺ (s≈7)),” *J. Alloys Compd.*, vol. **509**, pp. 332–337 (2011).
- [25] N.C. Chang, and J.B. Gruber, “Spectra and energy levels of Eu³⁺ in Y₂O₃,” *J. Chem. Phys.*, vol. **41**, pp. 3227–3234 (1964).
- [26] Y. Nakao, “Luminescence centers of MgS, CaS and CaSe phosphors activated with Eu²⁺ ion,” *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. **48**, pp. 534–541 (1980).
- [27] T. Hahn, *International Tables for Crystallography, vol. A, Space-group symmetry*, Springer, pp. 224–225 (2006).
- [28] H. Yamane, S. Shimooka, and K. Uheda, “Synthesis, crystal structure and photoluminescence of a new Eu-doped Sr containing sialon (Sr_{0.94}Eu_{0.06})(Al_{0.3}Si_{0.7})₄(N_{0.8}O_{0.2})₆,” *J. Solid State Chem.*, vol. **190**, pp. 264–270 (2012).
- [29] J. Ruan, R.-J. Xie, N. Hirotsuki, and T. Takeda, “Nitrogen gas pressure synthesis and photoluminescent properties of orange-red SrAlSi₄N₇:Eu²⁺ phosphors for white light-emitting diodes,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. **94**, pp. 536–542 (2011).
- [30] H. Watanabe, H. Wada, K. Seki, M. Itou, and N. Kijima, “Synthetic method and luminescence properties of Sr_xCa_{1-x}AlSiN₃:Eu²⁺ mixed nitride phosphors,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. **155**, pp. F31–F36 (2008).
- [31] R.-J. Xie, M. Mitomo, K. Uheda, F.-F. Xu, and Y. Akimune, “Preparation and luminescence spectra of calcium- and rare-earth (R = Eu, Tb, and Pr)-codoped α-SiAlON ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. **85**, pp. 1229–1234 (2002).
- [32] L.G. Van Uitert, “An empirical relation fitting the position in energy of the lower-band edge for Eu²⁺ or Ce³⁺ in various compounds,” *J. Lumin.*, vol. **29**, pp. 1–9 (1984).
- [33] P. Dorenbos, “Crystal field splitting of lanthanide-levels in inorganic Compounds,” *J. Alloys Compounds*, vol. **341**, pp. 156–159 (2002).
- [34] G. Blasse, “Energy transfer in oxidic phosphors,” *Philips Res. Rep.*, vol. **24**, pp. 131–144 (1969).

- [35] V.Y. Davydov, Y.E. Kitaev, I.N. Goncharuk, A.N. Smirnov, J. Graul, O. Semchinova, D. Uffmann, M.B. Smirnov, A.P. Mirgorodsky, and R.A. Evarestov, "Phonon dispersion and Raman scattering in hexagonal GaN and AlN," *Phys. Rev. B*, vol. **58**, pp. 12899–12907 (1998).
- [36] K.C. Bleijenberg, and G. Blasse, "QMSCC calculations on thermal quenching of model phosphor systems," *J. Solid State Chem.*, vol. **28**, pp. 303–307 (1979).

第3章

新規 Eu 賦活 Sr 含有サイアロン蛍光体の 特性向上指針

3.1 緒言

第2章で順に述べたように、新規な白色 LED 用蛍光体を窒化物母体の中から探索し、青色蛍光体 $(\text{Sr},\text{Eu})\text{Si}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$ 、緑色蛍光体 $(\text{Sr},\text{Eu})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ 、および赤色蛍光体 $(\text{Sr},\text{Eu})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ を見出した。また、蛍光体の材料設計をしていく上での理解を深める目的で、これらの発光特性のうち吸収・発光波長および温度特性について、その組成および結晶構造と併せて比較を行い、発光特性と母体組成・結晶構造との相関について議論した。

本章では、これらの窒化物系蛍光体の特性向上指針を得ることを目的として、緑色蛍光体 $(\text{Sr},\text{Eu})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ の効率低下要因の解明、および母体組成制御による赤色蛍光体 $(\text{Sr},\text{Eu})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ の長波長域での特性改善について取り組んだ結果について述べる。

3.2 緑色蛍光体 $(\text{Sr},\text{Eu})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ の効率低下要因の解明

3.2.1 緒言

第1章で述べたように、白色 LED 用蛍光体に望まれる特性として吸収・発光スペクトルや温度特性は重要な特性であるが、実用化して社会に貢献するか否かは外部量子効率の高さによると言っても過言ではない。外部量子効率は吸収率と内部量子効率の積からなり、吸収率については母体の組成・結晶構造からある程度設計することが可能である一方、内部量子効率に関しては予測が困難な側面を持つ。

本章では、白色 LED 用蛍光体に代表される光励起（発光中心直接光励起）蛍光体の内部量子効率に関し、緑色蛍光体 $(\text{Sr},\text{Eu})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ をモチーフとして、その母体の結晶性を調査し内部量子効率を低下させる要因について明らかにした。

3.2.2 実験方法

5種類の試料（試料A, B, C, D, およびEとする）の蛍光体の合成手順を図3.1.1に示す。原料は Sr_3N_2 （株式会社高純度化学研究所）， Eu_2O_3 （信越化学工業株式会社）， $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ （SN-E10, 宇部興産株式会社），および AlN （Fグレード, 株式会社トクヤマ）を用い，設計組成を $(\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ として秤量後，グローブボックス内でメノウ乳鉢を用いて混合した。混合した原料粉末をBNるつぼに充填し，7.5気圧窒素中で $1850^\circ\text{C} - 2\text{h}$ の条件で2回加圧焼成する際に，試料AおよびBは $2^\circ\text{C}/\text{min.}$ の低速で，試料C, D, およびEは $10^\circ\text{C}/\text{min.}$ の高速で冷却した。るつぼから取り出し軽く解砕後，試料A, B, C, およびDは大気圧の H_2/N_2 中 $1600^\circ\text{C} - 0.5\text{h}$ の条件でアニール処理を施した。

各試料の結晶構造は粉末XRD（M18XHF22-SRA, MAC Science, $\text{Cu K}\alpha = 0.154 \text{ nm}$ ）により同定した。各試料の組成はSr, Si, AlおよびEuをICP発光分光法，Oを赤外吸収法，Nを熱伝導度法により分析した。発光特性は蛍光分光光度計（C9920-02G, 浜松ホトニクス株式会社）を用いて積分球内で測定した。内蔵光線は150 Wウシオキセノンショートアークランプであり，分光計で半値幅5 nmに設定し励起光とした。

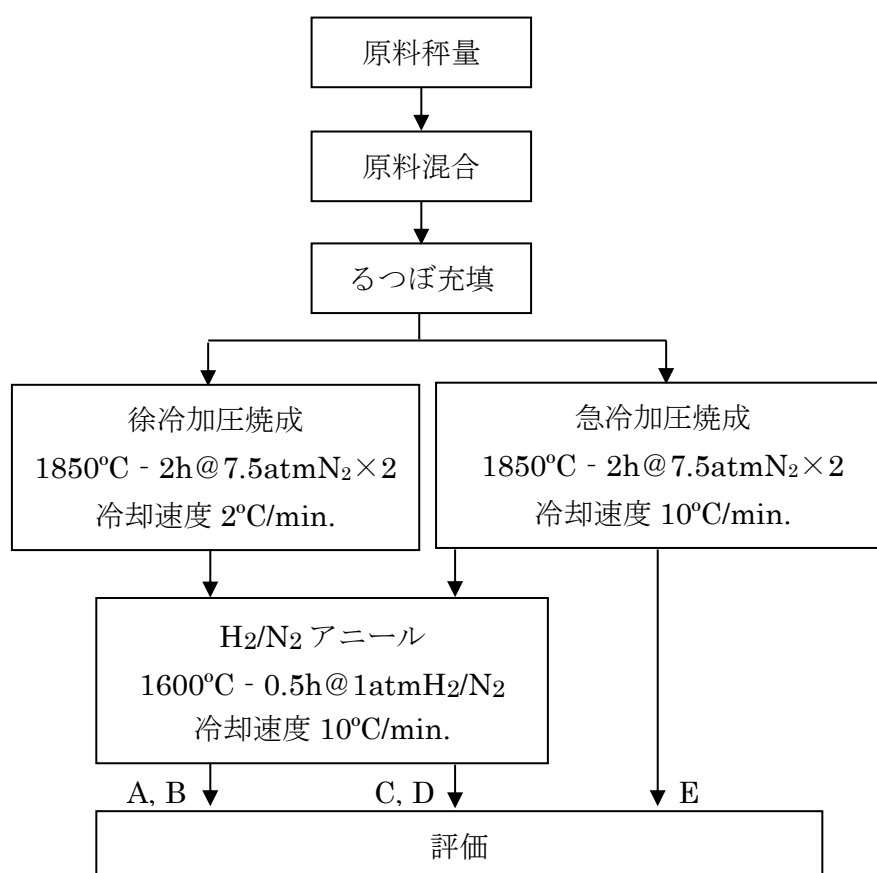


図3.2.1 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ 試料 A, B, C, D, Eの合成手順

電子スピン共鳴 (Electron spin resonance - ESR) 測定は, ESR装置 (Elexsys E580, ブルカー・エイ・エックス・エス株式会社) を用いて, 磁場変調周波数100 kHz, 変調磁場強度5 G, マイクロ波周波数9.43 GHz, マイクロ波強度0.025 mWの条件で, 各試料の欠陥密度とEu²⁺濃度を測定した. Eu²⁺ (参考値) の定量法は以下の通りである.

- ① Eu²⁺が観測されている広域のスペクトルの全体を積分し, その面積を求める.
- ② スピン量既知のリファレンス試料 (ポリエチレン, $s = 1/2$, s はスピン量子数) の ESR スペクトルを積分し, 面積を求める.
- ③ ①と②で求めた面積の比から, Eu²⁺の量を求める. なお, シグナル強度は「 $s(s+1)$ 」に比例するため, 面積を比較する際にはリファレンス試料のスピン量子数 ($s = 1/2$) と, Eu²⁺のスピン量子数 ($s = 7/2$ ※軌道角運動量が死滅しているため, スピン数のみ考えれば良い) を考慮し補正した.

蛍光寿命測定は, ピーク波長370 nmのnanoLED (ホリバ・ジョバン・イヴォン社) を励起源とし, 蛍光分光測定装置 (FluoroMax4, ホリバ・ジョバン・イヴォン社) を用いて, 励起パルス周波数50 kHzの条件で, 各試料の発光ピーク波長525 nmをモニター波長として実施した.

3.2.3 実験結果および考察

図 3.2.2 に, 試料名が各々A, B, C, D および E の 5 試料の粉末 X 線回折プロファイルを示す. すべての試料の X 線回折パターンは同様に Sr₃Si₁₃Al₃O₂N₂₁ のそれと一致しており, 副相は殆ど見られないことから, いずれの試料も概ね Sr₃Si₁₃Al₃O₂N₂₁ 単一相であることが判る.

組成分析の結果を表3.2.1にまとめて示す. 表3.2.1中の値はat. %で表示している. 表3.2.1より, 酸素濃度と不純物炭素濃度以外の元素すなわちSr, Eu, Si, Al, およびN に関しては, 試料間で組成に大きな差は無く仕込組成に近いことが判る. Euに関しては後に述べるように, ESRにより測定したEu²⁺濃度に関しても試料間で有意差が認められなかった. 一方, 酸素濃度はいずれの試料も仕込組成より増加しており, 特に試料Dが他試料に比べて多くなっている. また, 炭素濃度は試料間で大きく異なっている.

すべての試料の室温における発光スペクトルを図 3.2.3 にまとめて示す. 励起光の波長は 450 nm であり, 図 3.2.3 中の縦軸は試料 A の発光強度で規格化された発光強度である. いずれの試料も 525 nm 近傍にピークを有する緑色の発光を呈しており, この発光は (Sr_{0.9}Eu_{0.1})₃Si₁₃Al₃O₂N₂₁ の Eu²⁺の 5d4f⁶→4f⁷ 遷移に由来する発光と考えられる. ピーク波長に試料間で大きな差が無いのは, 組成分析で確認されたように化学組成

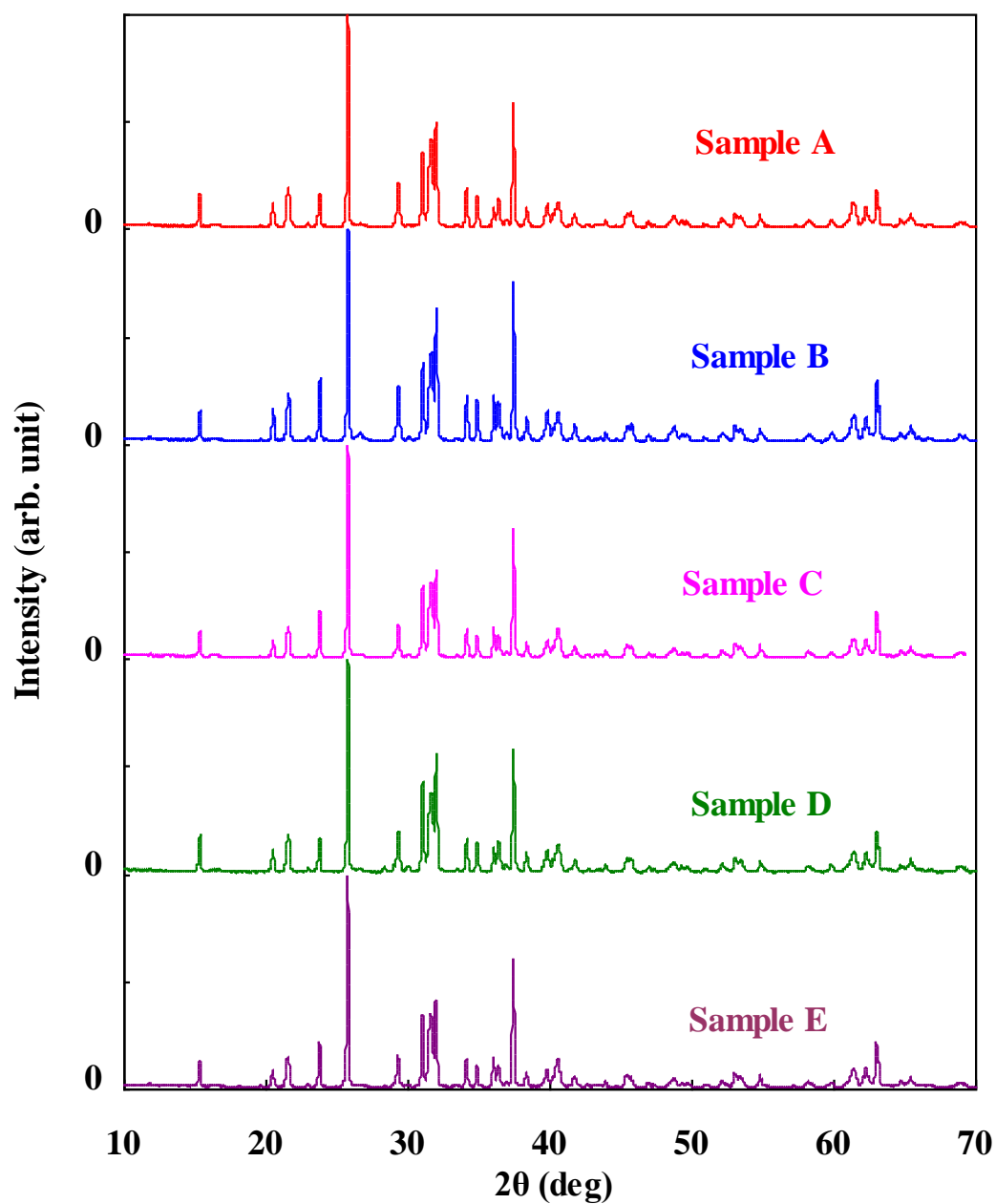


図 3.2.2 試料 A~E の粉末 XRD プロファイル

表3.2.1 試料の組成分析結果 (数値の単位はat.%)

Sample	Sr	Eu	Al	Si	O	N	C
A	6.3	0.72	7.7	30	5.5	50	0.1
B	6.3	0.74	7.8	30	5.5	49	0.17
C	6.6	0.74	7.9	30	5.4	49	0.14
D	6.4	0.74	8.0	30	6	49	0.13
E	6.3	0.72	7.8	30	5.5	49	0.15
仕込組成	6.4	0.71	7.6	30	5.2	50	-

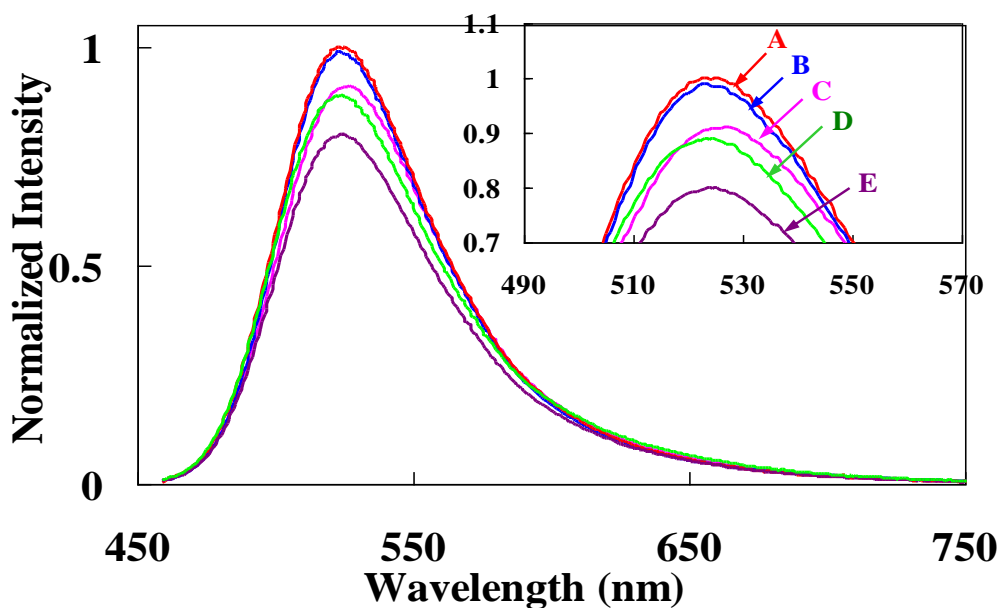


図3.2.3 試料A～Eの450 nm励起における発光スペクトル(Aの最大強度で規格化)

が等しいことに起因すると考えられるが、図 3.2.3 の右上拡大図に示すように詳細に見ると以下のような差異が有る。すなわち試料 A, B, および E に関してはほぼピーク波長が等しい一方、試料 C はピーク波長がやや長波長側、試料 D ではやや短波長側にシフトしている。表 3.2.1 を見ると、発光ピーク波長が最も長い試料 C や最も短い試料 D とその他の試料とでの Eu^{2+} 濃度に有意差は無いことから、発光波長の差は Eu^{2+} 濃度の違いに起因するのでは無いと考えられる。一方、酸素濃度を見ると、発光波長の最も長い試料 C の酸素濃度が最も低く発光波長の最も短い試料 D が最も高い。配位環境の N/O 比が高いほど共有結合性が高いことと考え合わせると、酸素濃度の違いが及ぼす電子雲膨張効果の差が、発光ピーク波長がばらついた主因と考えられる。

試料A～Eの拡散反射スペクトルおよびそれから算出した吸収スペクトル（最大強度で規格化済）を図3.2.4および図3.2.5に各々示す。500 nm以下の領域に広範に広がる吸収は Eu^{2+} の $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d$ 遷移に帰属される。LEDを励起源とする白色LED用蛍光体にとって理想的な吸収スペクトルは、励起光である近紫外～青色光（390～450 nm）の吸収が100%であり、かつ他の波長は全く吸収しないスペクトルである。しかし図3.2.4および図3.2.5 (b) を見ると、いずれの試料も500～600 nm近傍の緑～黄色領域に大なり小なり吸収が有ることがわかる。これは、蛍光体から発せられた緑色発光の一部が自身によって吸収されていることを示している。さらに図3.2.5 (c) を見ると赤色～赤外領域の光も試料に吸収されており、その吸収量が試料によって異なっていることがわかる。

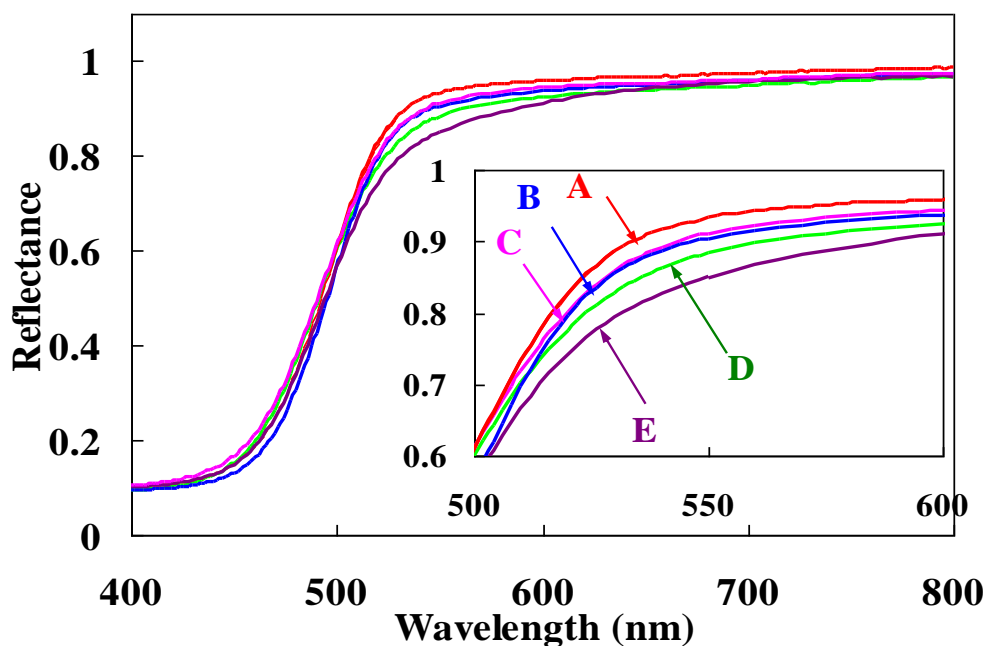


図3.2.4 試料A～Eの拡散反射スペクトル

青色以外の波長に対する吸収が緑色発光に及ぼす影響について考える．図3.2.6に、各試料の緑色発光の内部量子効率 η_i と試料の緑色発光のピーク波長である525 nmにおける吸収係数 K_{525} (相対値)を示す．図3.2.6を見ると、緑色発光に対する吸収係数 K_{525} が低いほど緑色発光の内部量子効率 η_i が高い傾向を読み取ることができる．したがって緑色蛍光体 (Sr,Eu) $_3$ Si $_{13}$ Al $_3$ O $_2$ N $_2$ 1においては、緑色発光に対する自己吸収が内部量子効率 η_i を低下させている一因であると考えられる．このしくみは図3.2.7に示すように、蛍光体結晶中に賦活されているEu $^{2+}$ イオンが青色光を吸収し緑色光を発光する際、Eu $^{2+}$ イオンからの緑色発光が結晶中を通過する間に、その一部が母体結晶に吸収され(母体吸収)減衰していると考えられる．

ここで525 nmに対する母体吸収として、図3.2.8に模式的に示すような二つの成分を仮定する．一点目は色中心 (Color center) などに起因する、図3.2.8に黄色領域で示す緑色を選択的に吸収する成分である．色中心の代表的な例は宝石であろう [1]．本来無色透明な酸化アルミニウム (アルミナ-Al $_2$ O $_3$) に、不純物としてクロムが含まれると赤色を呈するルビーとなり、鉄もしくはチタンが含まれると青色を呈するサファイアとなる．不純物の他の色中心としては格子欠陥が挙げられる．NaCl, RbI, もしくはCsIなどのアルカリハライド結晶は通常無色透明であるが、アルカリ金属中での加熱 (付加着色) , 高温下での高電圧印加 (電解着色) , あるいはX線・電子線照射により、結晶中に種々の色中心が生成することで知られる．これら加熱, 電圧印加, あるいは照射等

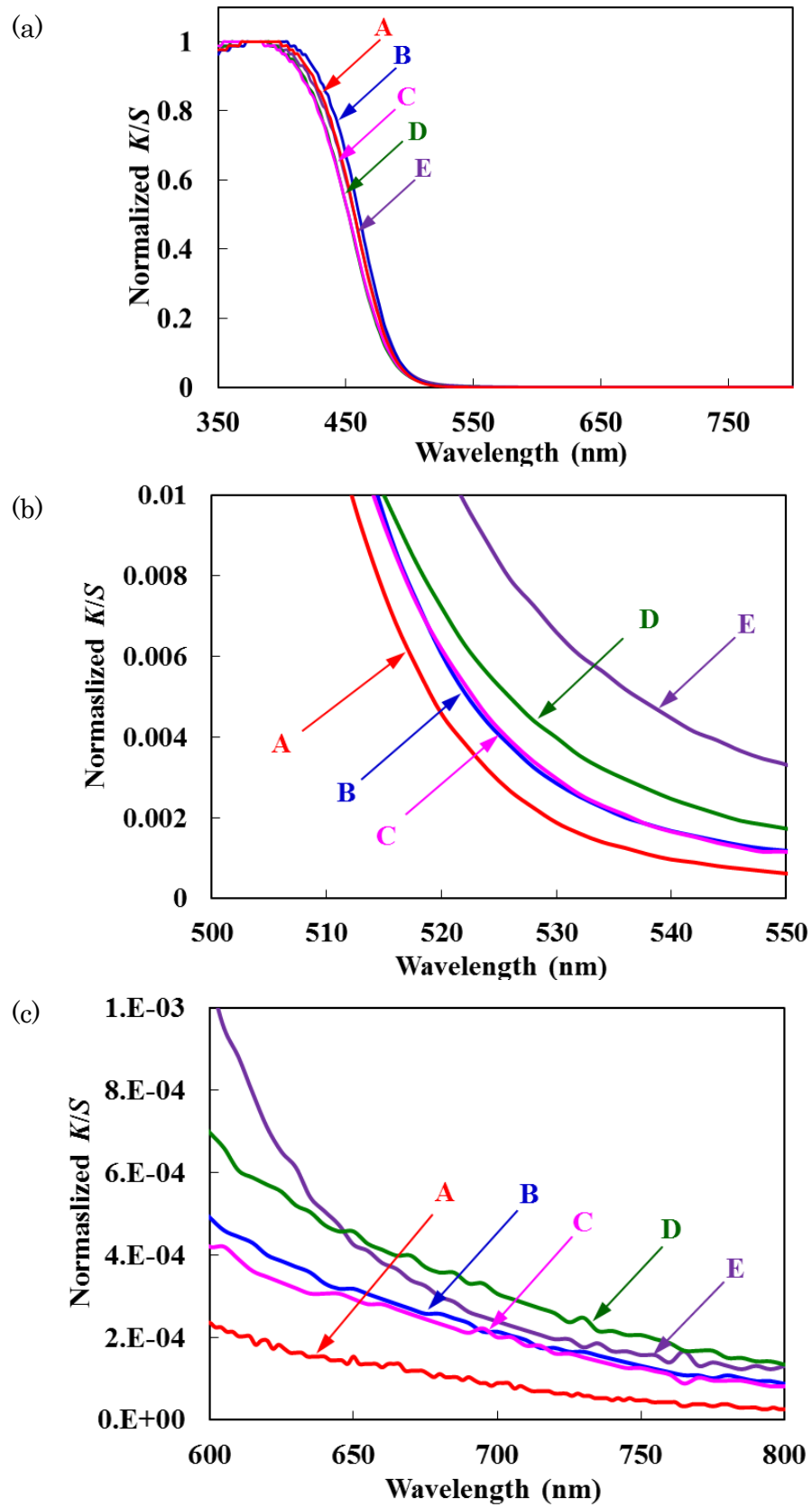


図3.2.5 試料A～Eの吸収スペクトル (a) 広域, (b) 550 nm近傍, (c) 長波長域

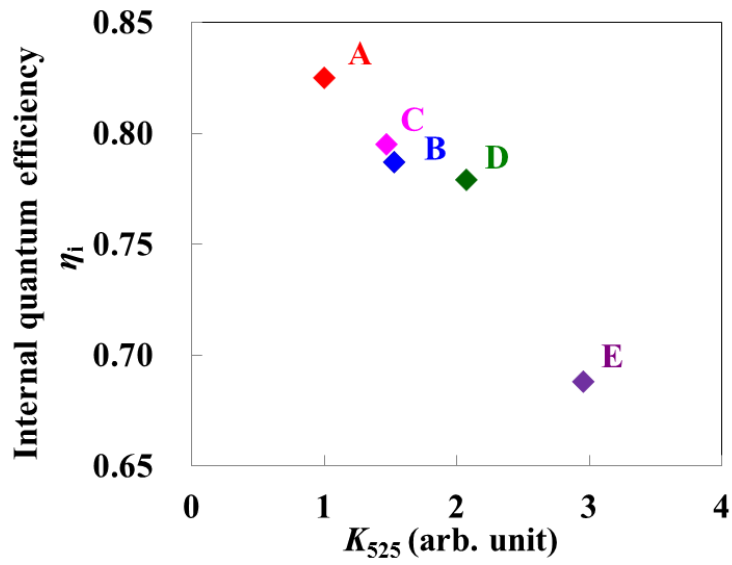


図3.2.6 試料A～Eの内部量子効率と525 nmに対する吸収係数（相対値）

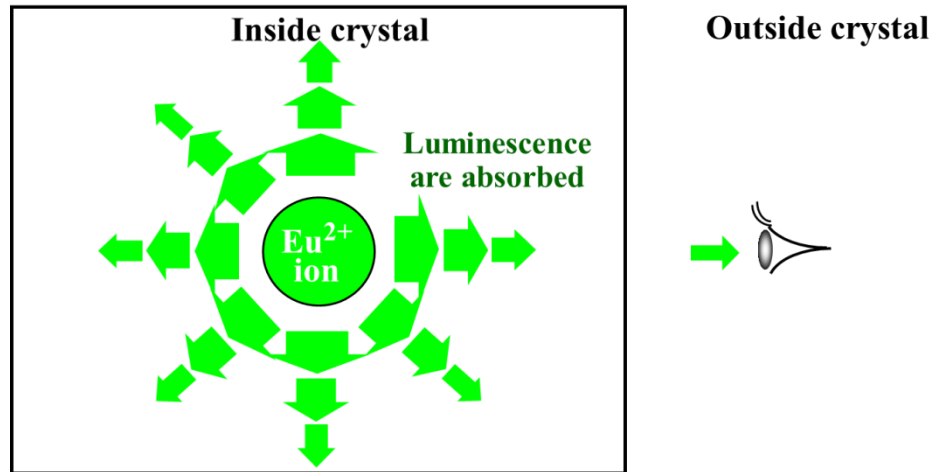


図3.2.7 母体吸収の概念図

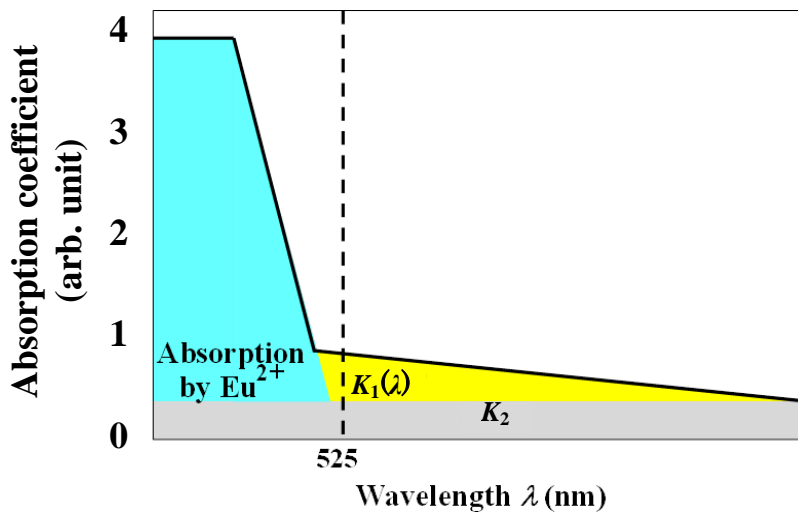


図3.2.8 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ の吸収スペクトルの要因図

により結晶中のイオンが弾かれ格子欠陥（空孔）が生成すると、この格子欠陥に自由電子が捕獲される。この自由電子が水素原子のようなエネルギー準位を有するようになり、特定の波長の光を吸収・放出する。

525 nmに対する母体吸収の二点目は、図3.2.8に灰色領域で示すような全波長の可視光を吸収する成分が考えられる。一点目の成分の波長 λ nmに対する吸収係数（相対値）を $K_1(\lambda)$ 、二点目の成分の吸収係数を $K_2(\lambda)$ として、以下の式のように仮定する。

$$K_{525} = K_1(525) + K_2(525) \equiv K_1(525) + K_2 \quad (3.2.1)$$

二点目の成分の相対吸収係数は波長によらない定数 K_2 とした。この K_2 の値として、 $K_1(\lambda)$ が最小値を取る波長の800 nmに対する吸収係数 K_{800} を採用すると、 $K_1(525)$ は K_{525} と $K_2=K_{800}$ の差として算出される。得られた全試料の $K_1(525)$ と K_2 の値を表3.2.2にまとめて示す。表3.2.2の値は試料Aの $K_1(525)$ で規格化した相対値である。

多くの場合、色中心の原因は空孔に捕獲された電子であることから、緑色蛍光体 $(\text{Sr,Eu})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ における緑色吸収の原因を調べる目的で、試料A～EのESR法による測定を行った。測定データの一例として、図3.2.9および3.2.10に試料EのESRスペクトルを示す。 $g = 6.1$ および $g = 2.3$ の信号は Eu^{2+} に起因する信号であり、すべての試料に観測された。一般に希土類は、軌道角運動量が大きいため室温でESRは観測されないが、 Eu^{2+} は軌道角運動量が死滅しているため、室温で観測できる希な系である。この点からも、 Eu^{2+} の帰属に矛盾はないと考えられる。図3.2.11には全ての試料のESRスペクトルを、また表3.2.3に、シグナルの強度から求めた Eu^{2+} の定量値（相対値）を各々示す。 Eu^{2+} のESRシグナルが全て観測されていないため（設計組成から算出される値の1/100程度）、表中の値は相対値である。試料間で Eu^{2+} と考えられるシグナルの線形を比較した場合、多少の差はみとめられるものの、表3.2.3に示す Eu^{2+} 濃度の相対値の試料間の差が、今回の定量精度である $\pm 10\%$ 以下にとどまっていることから、試料中の Eu^{2+} 存在量には大差が無いと考えられる。

図3.2.10の破線で囲んだ部分を詳細に観察すると、 $g = 2.002$ 近傍にも信号がみられる。この g 値は自由電子の値に近いことから、窒素欠陥や酸素欠陥に捕獲された電子による

表3.2.2 試料A～Eの吸収係数（試料Aの $K_1(525)$ による規格化値）

吸収係数（相対値）	A	B	C	D	E
$K_1(525)$	1.0	1.5	1.5	2.1	3.0
K_2	0.009	0.033	0.028	0.053	0.046

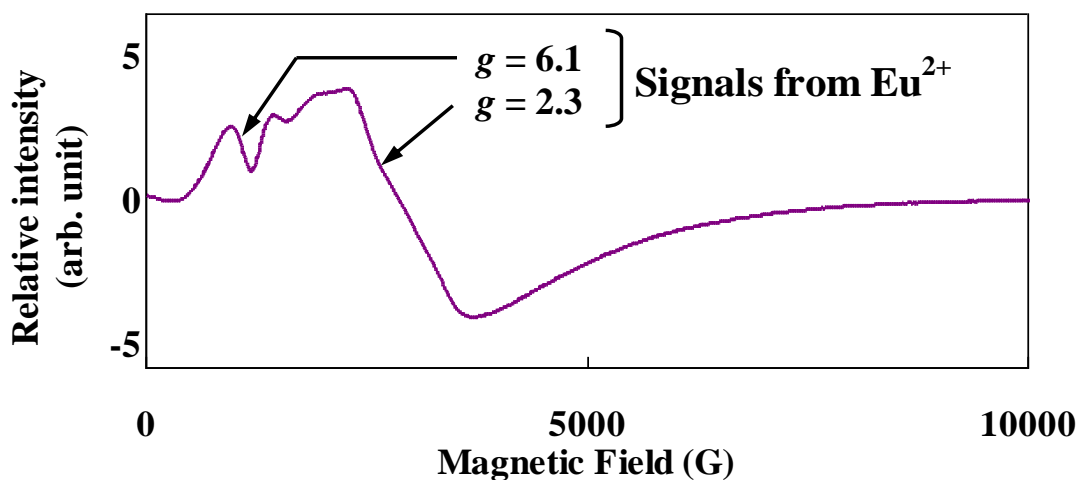


図3.2.9 試料EのESRスペクトル（広域）

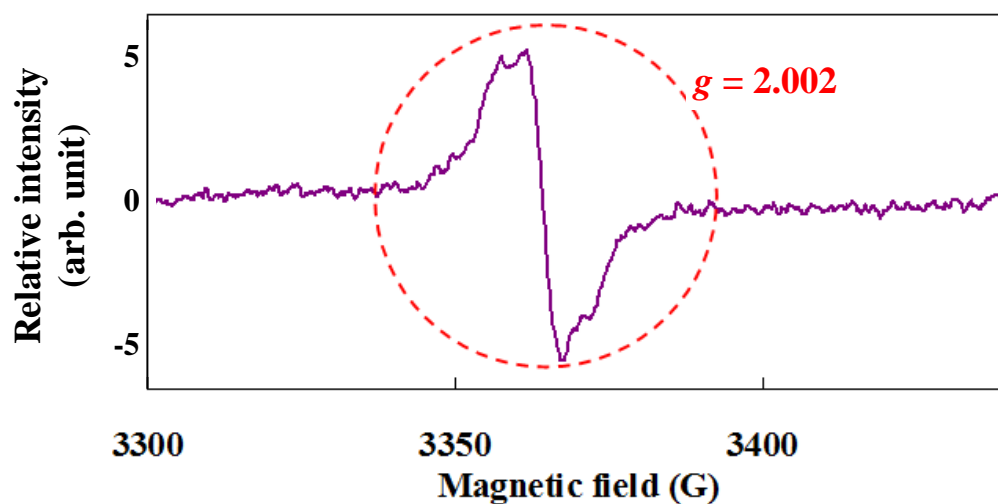


図3.2.10 試料EのESRスペクトル（狭域）

常磁性欠陥と考えられる。図3.2.11には全ての試料のESRスペクトルを比較して示す。図3.2.11 (b) から判るように、 $g = 2.002$ の信号強度は試料によって異なっており、試料AおよびBでは確認できない。このことは常磁性欠陥密度が試料によって異なっていることを示している。これらのESRスペクトルから算出される窒素（酸素）欠陥密度と、上述の525 nmに対する相対吸収係数 $K_1(525)$ との相関を図3.2.12に示す。このESR測定においてスピン密度の検出下限は 5×10^{-13} p/gであるため、図3.2.12において $g = 2.002$ の信号が検出されなかった試料AおよびBの欠陥密度は、検出下限の 5×10^{-13} p/gにプロットしている。図3.2.12を見ると窒素（酸素）欠陥密度と $K_1(525)$ の間には正の相関が認められることから、緑色光の自己吸収は窒素（酸素）欠陥密度に捕獲された自由電子が形成するエネルギー準位に起因する吸収である可能性が高い。酸化物蛍光体においては酸素欠陥に捕獲された電子のESRによる検出が報告されている [2, 3, 4]。

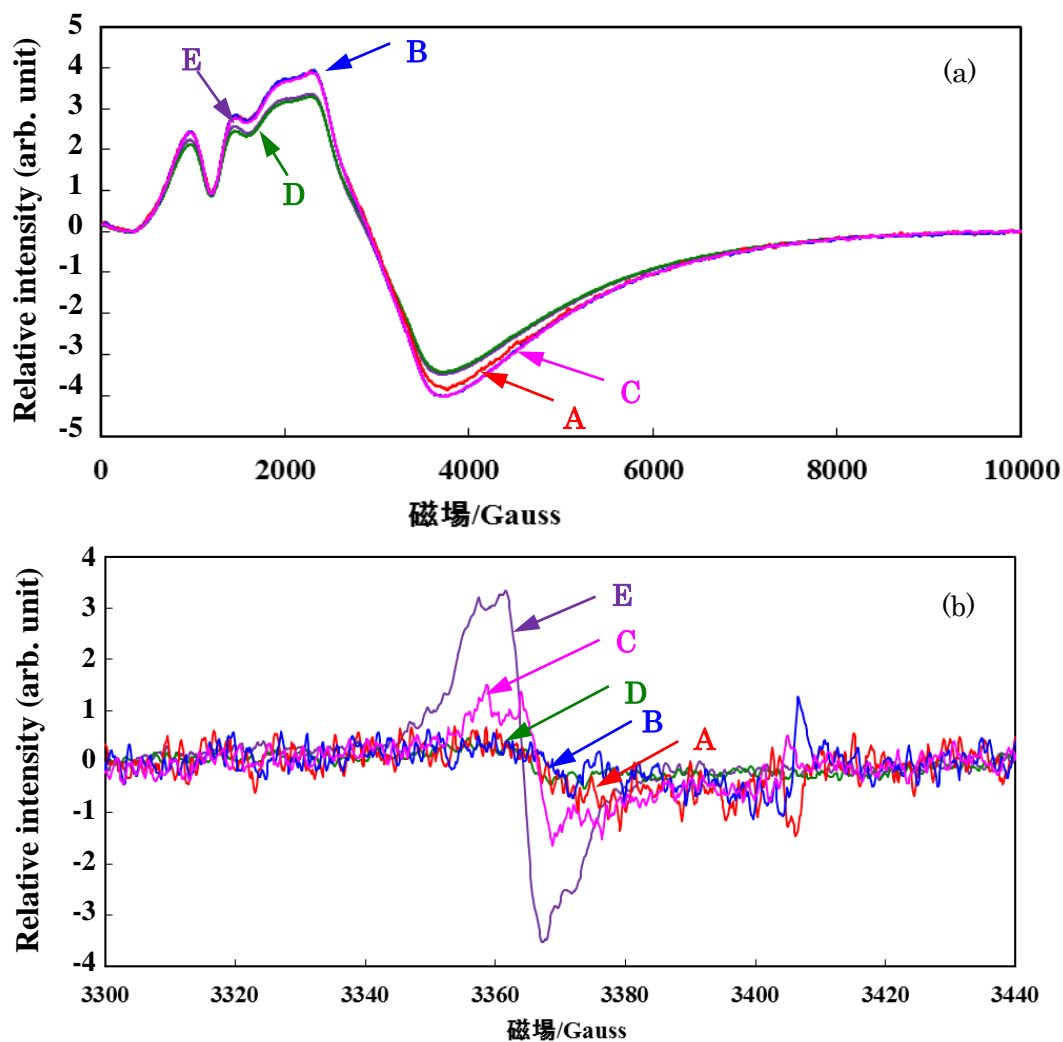


図3.2.11 試料A～EのESRスペクトル（室温）(a) 広域, (b) 狭域

表3.2.3 各試料のEu²⁺濃度（相対値）

	A	B	C	D	E
Eu ²⁺ 濃度（相対値）	5.3×10 ¹⁹	5.5×10 ¹⁹	5.3×10 ¹⁹	5.0×10 ¹⁹	5.2×10 ¹⁹

この緑色光の自己吸収が窒素（酸素）欠陥に由来するという仮説に基づき、緑色発光の蛍光寿命を測定した。発光中心であるEu²⁺イオンに吸収された光子のエネルギーが窒素欠陥に捕獲された自由電子の作るエネルギー準位に吸収されるならば、Eu²⁺イオンからの緑色発光の寿命が短くなると考えられる [5]。蛍光寿命測定は、励起ピーク波長370 nm、励起パルス周波数50 kHzの条件で、各試料の発光ピーク波長525 nmをモニター波長として実施した。図3.2.13に、試料Aの発光減衰曲線を示す。青点で示

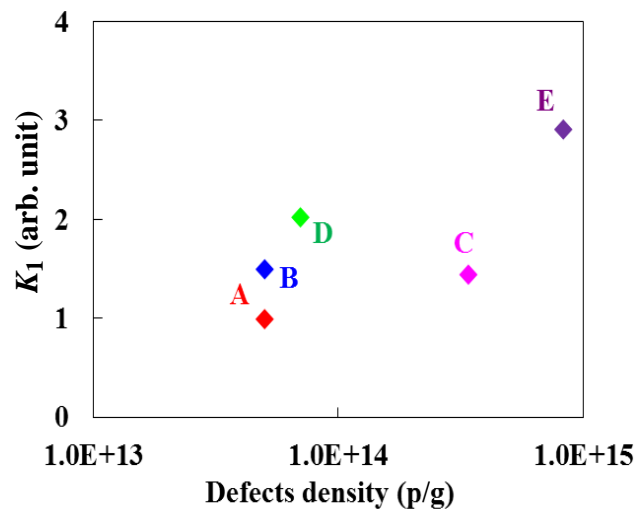


図3.2.12 試料A～Eの緑色発光の母体吸収係数と欠陥密度との相関

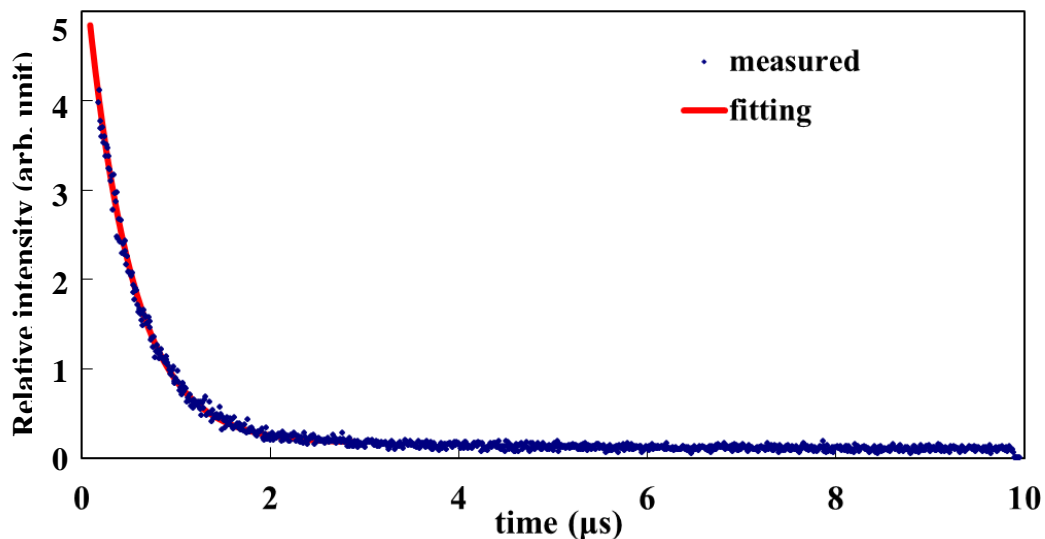


図3.2.13 試料Aの発光減衰曲線（青点：測定データ，赤線：フィッティング結果）

す測定データから赤線で示すフィッティングを行い，各試料の蛍光寿命を以下の式に基づいて求めた．

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau) \quad (3.2.2)$$

図3.2.14に各試料の緑色発光（ピーク波長525 nm）の蛍光寿命とESR測定により得られた欠陥密度との相関を示す．欠陥密度の高い試料ほど蛍光寿命が短い傾向が見られ，上述の推察と合致している．以上より青色励起緑色蛍光体(Sr,Eu)₃Si₁₃Al₃O₂N₂₁において，525 nm近傍を選択的に吸収する自己吸収成分は，母体結晶Sr₃Si₁₃Al₃O₂N₂₁中の窒素欠陥に捕獲された自由電子が形成するエネルギー準位による吸収が主であると結論付けることができる．窒素欠陥に起因する吸収や発光については，Si，MgO，およびSiO₂などで報告されているが [6, 7, 8]，窒化物系蛍光体においてもこのような窒

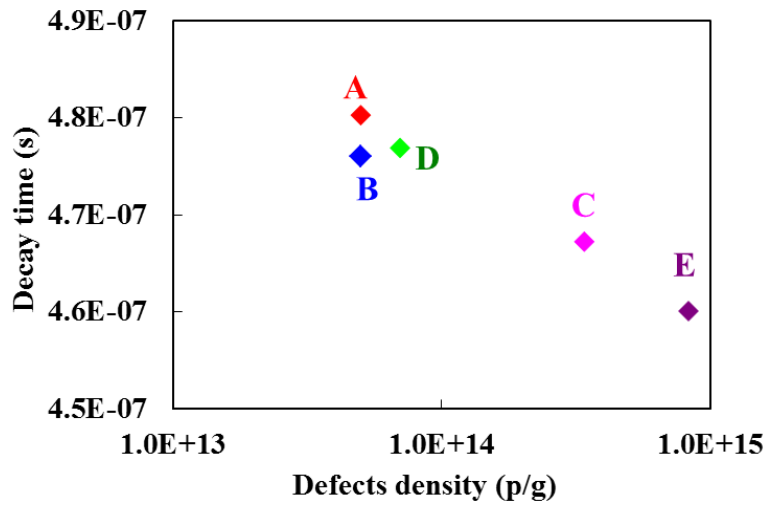


図3.2.14 試料A~Eの緑色発光の蛍光寿命と欠陥密度との相関

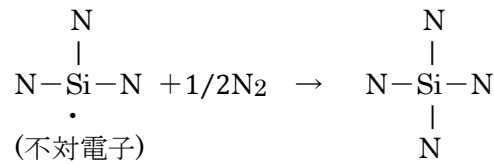


図3.2.15 H₂/N₂アニール処理による窒素欠陥修復の概念図

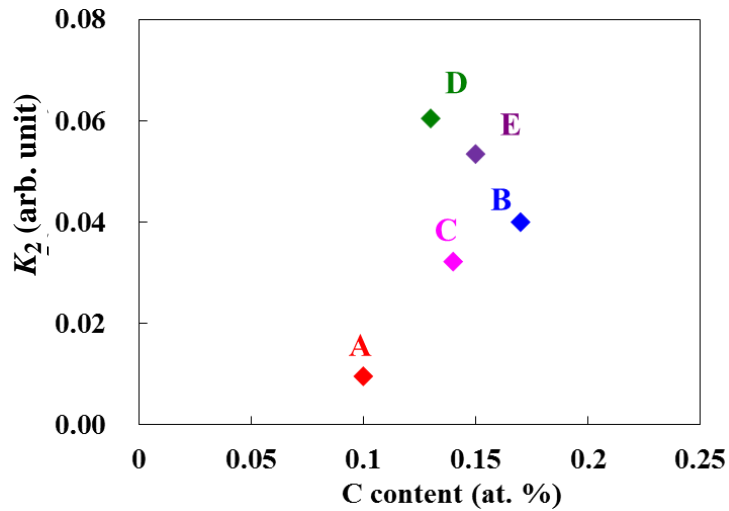


図3.2.16 試料A~Eのカーボン濃度と母体吸収係数K₂との相関

素欠陥に起因するF中心のような吸収が存在し、それが蛍光体の内部量子効率を低下させていることが、本研究において明らかになった。

各試料間の欠陥密度の違いは、合成プロセスに起因していると考えられる。試料A, Bは試料C, D, Eに比べて焼成時の冷却を低速で行っており、試料Eは試料A, B, C, Dで実施している焼成後のH₂/N₂アニール処理を実施していない。焼成時の冷却を低速

にすることで窒素欠陥の生成を抑制することができ、さらに、焼成後の H_2/N_2 アニール処理により図3.2.15に示すように窒素欠陥が修復されていると考えられる。

次に式(3.2.1)のもう一方の吸収成分 K_2 について考える。長波長域までを均一に吸収する成分としては黒ずみなどが考えられ、カーボンの付着もしくは固溶などが原因として予想される。上述した組成分析の炭素濃度と K_2 の相関を、図3.2.16に示す。図3.2.16を見ると、炭素濃度と K_2 の間には正の相関が認められることから、不純物炭素による母体の着色が母体吸収の一因となっていると推察される。

3.2.4 結言

一般照明用およびディスプレイ用白色LEDに有用な、高効率な緑色蛍光体 $(Sr, Eu)_3Si_{13}Al_3O_2N_{21}$ に関し、内部量子効率の高効率化に対する阻害要因の一つに母体による緑色吸収があることを見出した。また、その緑色に対する母体吸収が、主に窒素欠陥に捕獲された電子が作るエネルギー準位（F中心）およびカーボンの混入に起因することを見出した。

また上述の窒素欠陥の生成を焼成時の低速冷却により抑制できること、そして焼成後の還元雰囲気アニール処理により生成した窒素欠陥を修復できることを見出した。

3.3 母体組成制御による赤色蛍光体 $(\text{Sr}, \text{Eu})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ の長波長域での特性改善

3.3.1 緒言

第二章において、新規な赤色蛍光体 $(\text{Sr}, \text{Eu})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ の結晶構造、発光特性を詳細に述べ、この蛍光体が高演色白色 LED に有用なポテンシャルを持つことを示した。 $(\text{Sr}, \text{Eu})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ は最も高効率な発光波長が 610~620 nm 近傍であるため、 $(\text{Sr}, \text{Eu})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_{21}$ をはじめとする緑色蛍光体と組み合わせることで、第 4 章に述べるように非常に演色性に優れた白色を実現することができる。一方、演色性よりもむしろ白色効率を優先させる場合には、緑以上に視感度の高い黄色蛍光体の使用が不可欠となるため、この場合黄色蛍光体と組み合わせると高演色が得られるような赤色蛍光体の波長は 630 nm 以上が望ましい。 $(\text{Sr}, \text{Eu})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ は Eu 濃度を増加させることにより発光波長を長波長化することができるものの、その場合発光効率および温度特性が低下するという課題が有る。

Ca - α サイアロン $\text{Ca}_p\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ [9] や β サイアロン $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ [10] などに代表されるように、サイアロンでは $\text{Si}^{4+} - \text{N}^{3-}$ ペアと $\text{Al}^{3+} - \text{O}^{2-}$ ペアが入れ替え可能な固溶域を持つものが多く、 $(\text{Sr}, \text{Eu})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ においても同様に Si - N を高めることで Eu 濃度を増やすことなく発光が長波長化する可能性が有る。黄色蛍光体および赤色蛍光体を用いた高効率高演色白色 LED の実現のため、赤色蛍光体 $(\text{Sr}, \text{Eu})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ の母体組成を制御し、長波長域での発光特性の改善に取り組んだ。

3.3.2 実験方法

試料の設計組成は Eu 濃度を 10% に固定した $(\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ の $\text{Si}^{4+} - \text{N}^{3-}$ ペアと $\text{Al}^{3+} - \text{O}^{2-}$ ペアの比を変えた $(\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_2\text{Si}_{7+y}\text{Al}_{3-y}\text{O}_{1-y}\text{N}_{13+y}$ ($y = -0.1, 0, 0.25, 0.5$) とした。

試料の合成は、 Sr_3N_2 (株式会社高純度化学研究所), Eu_2O_3 (信越化学工業株式会社), $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (SN-E10, 宇部興産株式会社), Al_2O_3 (AKP-3000, 住友化学株式会社) および AlN (Fグレード, 株式会社トクヤマ), を秤量後、メノウ乳鉢を用いて混合し、7気圧の窒素雰囲気中 1800°C で数時間焼成し合成した。結晶相の同定および格子定数測定を粉末 XRD (M18XHF22-SRA, MAC Science, $\text{Cu K}\alpha = 0.154 \text{ nm}$) によって行った。試料組成は化学分析により決定し、金属組成は ICP 発光分光分析法、酸素は遠赤外線法、窒素は熱伝導度法で確認した。発光特性は蛍光分光光度計 (C9920-02G, 浜

松ホトニクス株式会社)を用いて積分球内で測定した。内蔵光線は150 Wウシオキセノンショートアークランプであり、分光計でピーク波長450 nm, 半値幅5 nmに設定し励起光とした。発光特性の温度依存性は室温を25°Cとし、試料台に内蔵したヒーターにより試料を200°Cまで熱して測定した。

3.3.3 実験結果および考察

3.3.3.1 粉体特性

表3.3.1に合成した試料の設計組成と分析組成をまとめて示す。表3.3.1中の数値はSiとAlのモル数の和を10として規格化したモル比である。Eu濃度に関してはいずれの試料もほぼ設計組成通りになっている。母体組成に関してはいずれの試料も酸素が設計組成よりも0.3~0.4モル多く、Alが最大0.2モル過剰、Siが最大0.2モル欠乏していることが判る。これは、Si₃N₄およびAlN原料に含まれる不純物酸素より生成物の酸素が過剰になった結果、電荷補償のためにAlが過剰になりSiが欠乏していると考えられる。以下、各試料のyは分析値を用いる。

各試料の粉末XRDパターンを図3.3.1に示す。y = -0.12に微量のSiO₂相(赤矢印で図示, PDF: 01-075-3168)が含まれているものの、いずれの試料もSrSi₄AlN₇(PDF: 01-077-9609)と同一の構造であり、ほぼ単相が得られていることがわかる。

図3.3.1の粉末XRDパターンより算出した各試料の格子定数のyに対する変化を図3.3.2にまとめて示す。yの増加に伴いa軸が伸長、b軸およびc軸が収縮し、格子体積は収縮している。これはSi-N結合長(187 pm)がAl-O結合長(189 pm)よりも短いことから妥当と言える。

表3.3.1 (Sr_{0.9}Eu_{0.1})₂Si_{7+y}Al_{3-y}O_{1-y}N_{13+y}の設計・分析組成 (Si + Al = 10で規格化)

組成		Sr	Eu	Si	Al	y	O	N
y = -0.1	設計値	1.8	0.2	6.9	3.1	-0.1	1.1	12.9
	分析値	1.75	0.20	6.88	3.12	-0.12	1.4	13
y = 0	設計値	1.8	0.2	7	3	0	1	13
	分析値	1.83	0.21	6.94	3.06	-0.06	1.3	13
y = 0.25	設計値	1.8	0.2	7.25	2.75	0.25	0.75	13.25
	分析値	1.83	0.21	7.15	2.85	0.15	1.1	13
y = 0.5	設計値	1.8	0.2	7.5	2.5	0.5	0.5	13.5
	分析値	1.83	0.21	7.31	2.69	0.31	0.9	13

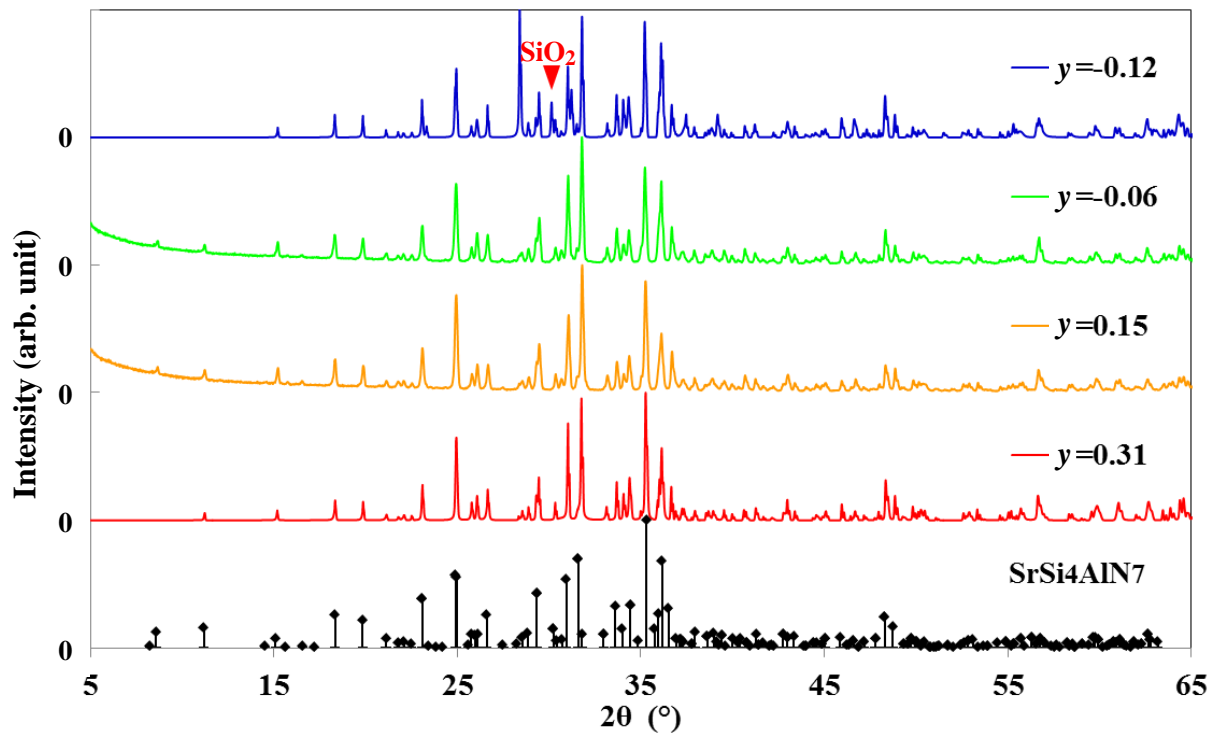


図 3.3.1 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_2\text{Si}_{7+y}\text{Al}_{3-y}\text{O}_{1-y}\text{N}_{13+y}$ ($-0.12 \leq y \leq 0.31$) の粉末 XRD パターン

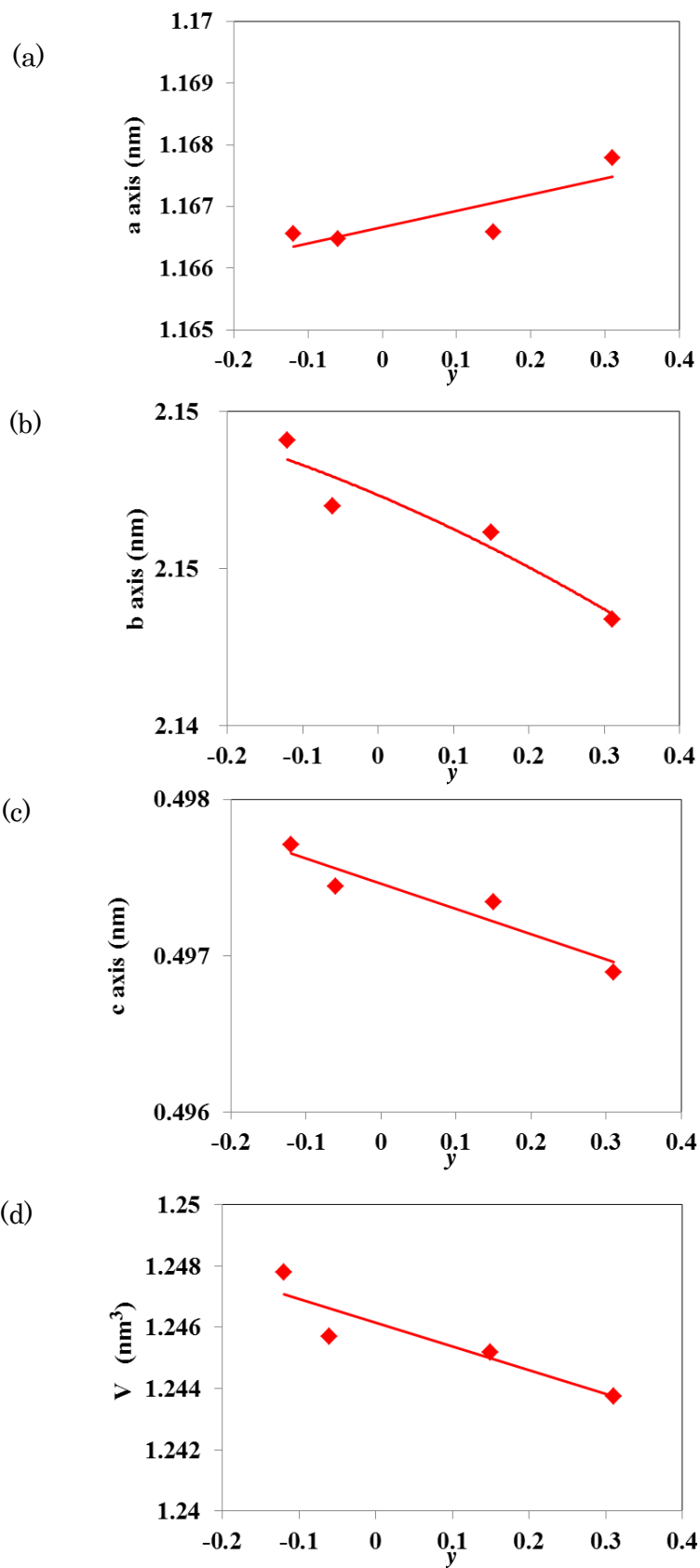


図 3.3.2 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_2\text{Si}_{7+y}\text{Al}_{3-y}\text{O}_{1-y}\text{N}_{13+y}$ ($-0.12 \leq y \leq 0.31$) の格子サイズ

3.3.3.2 室温における発光特性

図 3.3.3 および図 3.3.4 に $(\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_2\text{Si}_{7+y}\text{Al}_{3-y}\text{O}_{1-y}\text{N}_{13+y}$ ($y = -0.12, -0.06, 0.15, 0.31$) の拡散反射スペクトルおよび拡散反射率から Kubelka-Munk equation を用いて算出した吸収スペクトル (規格化済) を各々示す. 拡散反射スペクトルから y の増加に伴う Eu^{2+} イオン吸収端の長波長化, 吸収スペクトルから y の増加に伴う Eu^{2+} イオン吸収帯中心の長波長化がわかる. これら吸収帯の長波長化は母体の Si - N/Al - O 比増加により Eu^{2+} イオンの配位環境が以下のように変化したと考えられる.

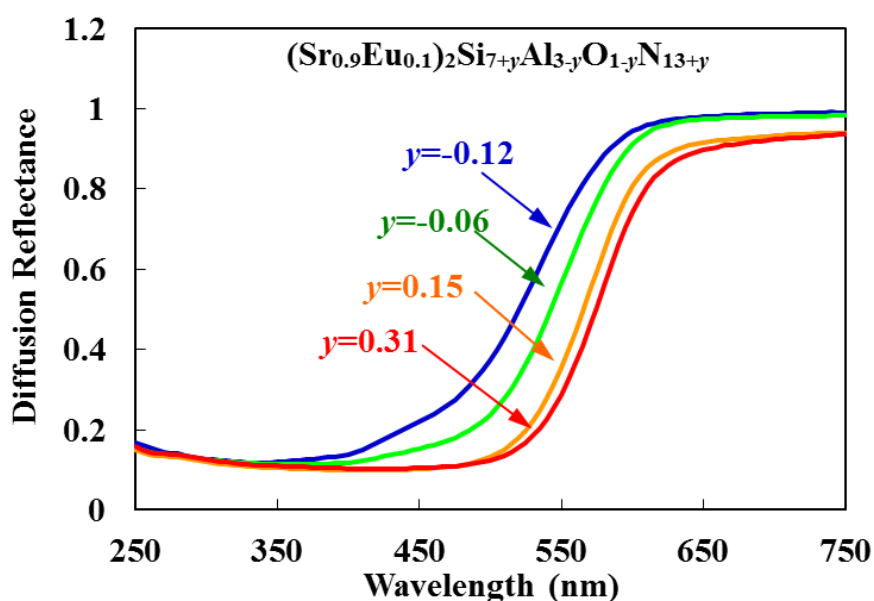


図 3.3.3 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_2\text{Si}_{7+y}\text{Al}_{3-y}\text{O}_{1-y}\text{N}_{13+y}$ ($-0.12 \leq y \leq 0.31$) の拡散反射スペクトル

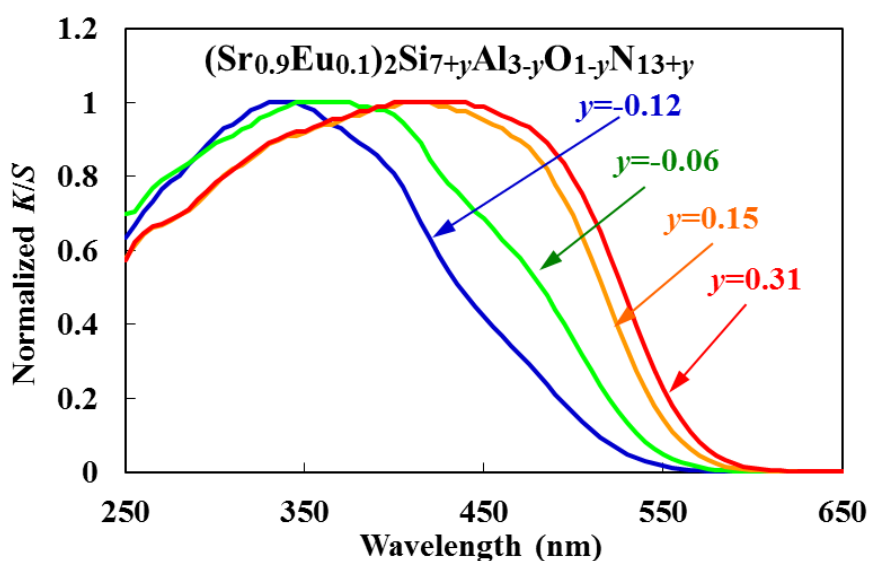


図 3.3.4 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_2\text{Si}_{7+y}\text{Al}_{3-y}\text{O}_{1-y}\text{N}_{13+y}$ ($-0.12 \leq y \leq 0.31$) の吸収スペクトル

- ① 母体の共有結合性増加に伴う電子雲膨張効果（Nephelauxetic 効果）増加による Eu^{2+} イオンの 5d 軌道の重心エネルギーの低下
- ② 格子収縮に伴う Eu^{2+} イオンにおよぼす結晶場効果の増加による Eu^{2+} イオンの 5d 軌道エネルギー準位の結晶場分裂の増加（5d 軌道の最低エネルギーの低下）
- ③ Eu^{2+} イオンの配位子の O^{2-} がより電子の多い N^{3-} に置換されることによる Eu^{2+} イオンの 5d 軌道エネルギー準位の結晶場分裂の増加

図 3.3.5 および図 3.3.6 に $(\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_2\text{Si}_{7+y}\text{Al}_{3-y}\text{O}_{1-y}\text{N}_{13+y}$ ($-0.12 \leq y \leq 0.31$) の 450 nm 励起における発光スペクトルおよび励起スペクトルを各々示す。図 3.3.6 の励起スペクトルは図 3.3.5 の各試料の発光ピーク波長をモニター波長としている。y の増加に伴い発光ピーク波長が長波長化していることがわかる。また、励起スペクトルから y の増加に伴い Eu^{2+} イオンの励起帯の幅が増加した結果、励起端が長波長化していることがわかる。この励起帯の幅の増加は上述の②、③すなわち結晶場効果の増加に起因する。図 3.3.5 から読み取られる各試料の発光ピーク波長の y に対する変化を図 3.3.7 に示す。母体の Si - N/Al - O 比を増加することにより Eu 濃度を一定のまま発光波長を 613 nm から 628 nm まで長波長化することができた。図 3.3.5 および図 3.3.6 より y の増加に伴う励起・発光エネルギーを見積もった結果を表 3.3.2 にまとめて示す。表

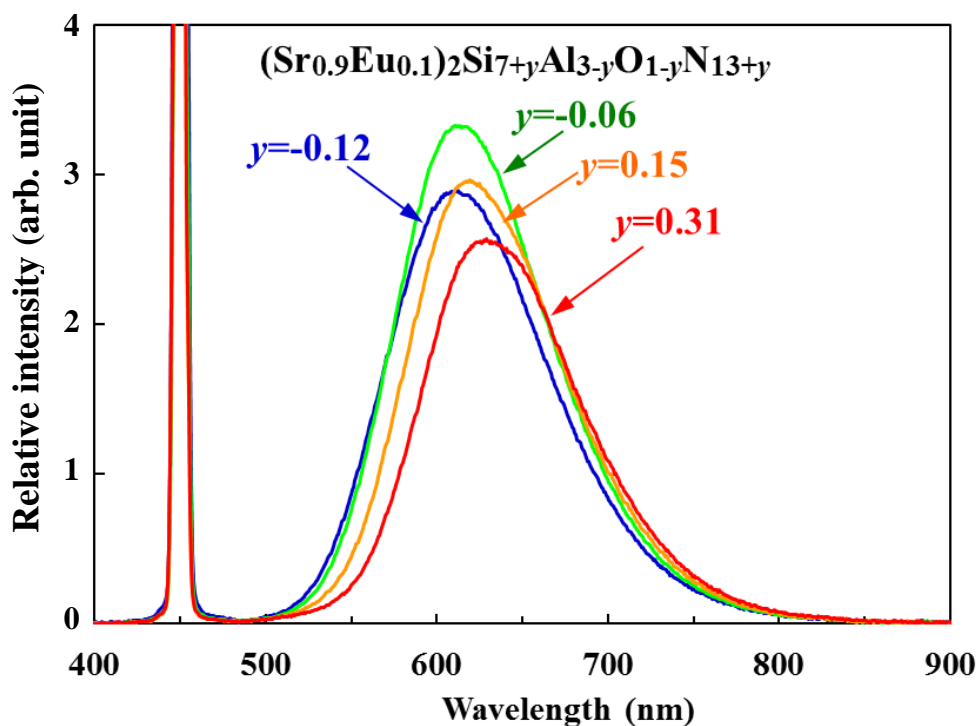


図 3.3.5 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_2\text{Si}_{7+y}\text{Al}_{3-y}\text{O}_{1-y}\text{N}_{13+y}$ ($-0.12 \leq y \leq 0.31$) の発光スペクトル (450 nm 励起)

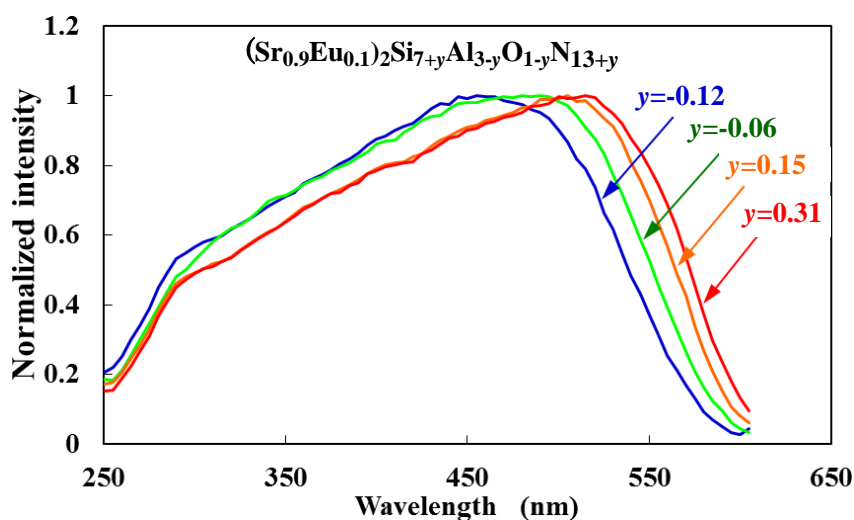


図 3.3.6 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_2\text{Si}_{7+y}\text{Al}_{3-y}\text{O}_{1-y}\text{N}_{13+y}$ ($-0.12 \leq y \leq 0.31$) の励起スペクトル

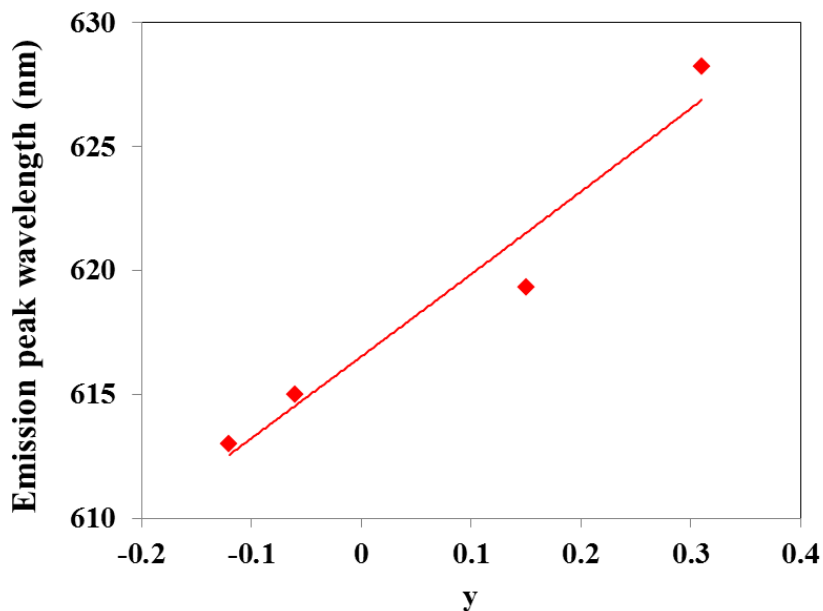


図 3.3.7 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_2\text{Si}_{7+y}\text{Al}_{3-y}\text{O}_{1-y}\text{N}_{13+y}$ ($-0.12 \leq y \leq 0.31$) の発光ピーク波長 (450 nm 励起)

表 3.3.2 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_2\text{Si}_{7+y}\text{Al}_{3-y}\text{O}_{1-y}\text{N}_{13+y}$ ($-0.12 \leq y \leq 0.31$) の
励起・発光エネルギー

y	励起エネルギー E_{exc} (eV)				発光エネルギー E_{em} (eV)	ストークスシフト E_{ss} (eV)
	最高	最低	重心	5d 分裂幅		
-0.12	4.32	2.54	3.43	1.78	2.03	0.51
-0.06	4.25	2.46	3.35	1.79	2.02	0.44
0.15	4.29	2.38	3.34	1.91	2.00	0.38
0.31	4.28	2.32	3.30	1.95	1.97	0.35

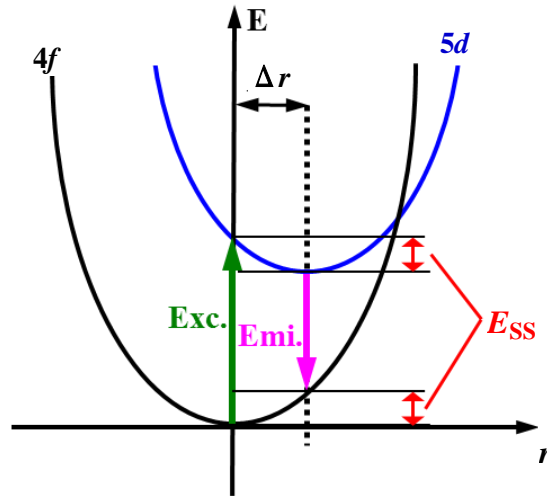
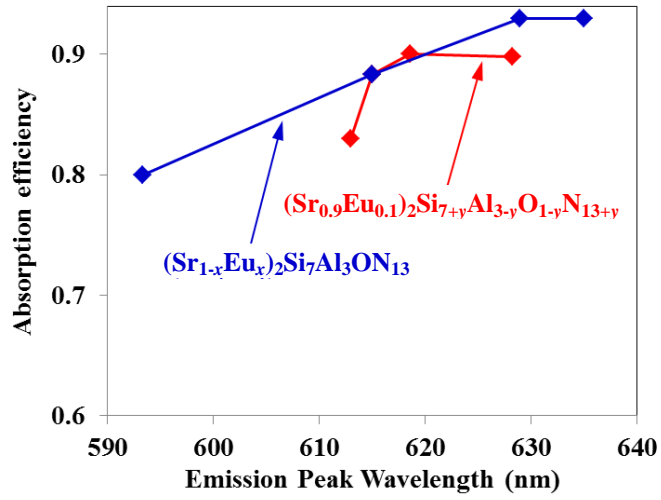


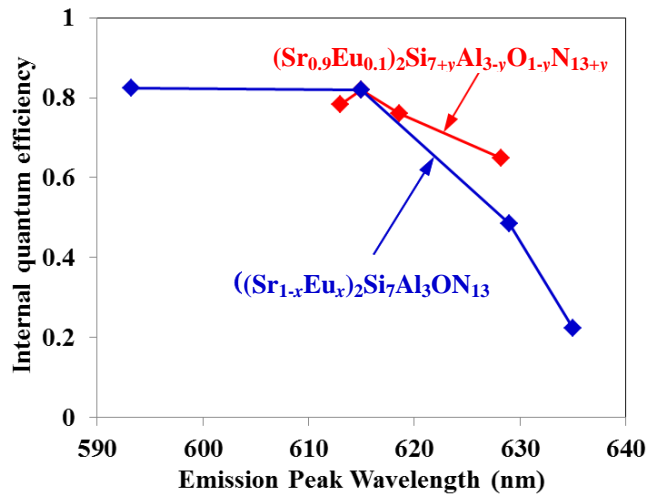
図 3.3.8 一次元配位座標モデルにおけるストークスシフト E_{SS}

3.3.2 を見ると y の増加に伴う最低励起エネルギーのシフト量は約 0.22 eV であり，そのうち上述の①すなわち電子雲膨張効果に起因するシフト量は重心エネルギーの減少量に相当することから約 0.13 eV と見積もることができる．また上述の②および③すなわち結晶場効果の増加に起因するシフト量は，分裂幅の増加分の半量に相当することから約 0.09 eV と見積もられる．一方，発光エネルギーのシフト量は 0.06 eV と励起エネルギーのシフト量より小さいことから， y の増加に伴いストークスシフト E_{SS} が減少していることがわかる．図 3.3.8 に示す一次元配位座標モデルを考えた場合 [11, 12]，励起準位のエネルギーが単純に減少した場合すなわち図中の励起準位の二次曲線が下方に平行移動した場合には，ストークスシフト E_{SS} は変化しないと考えられる．従って， y の増加に伴い Franck-Condon オフセット（図中の Δr ）が減少している，または二次曲線の曲率が増加している可能性が有る．

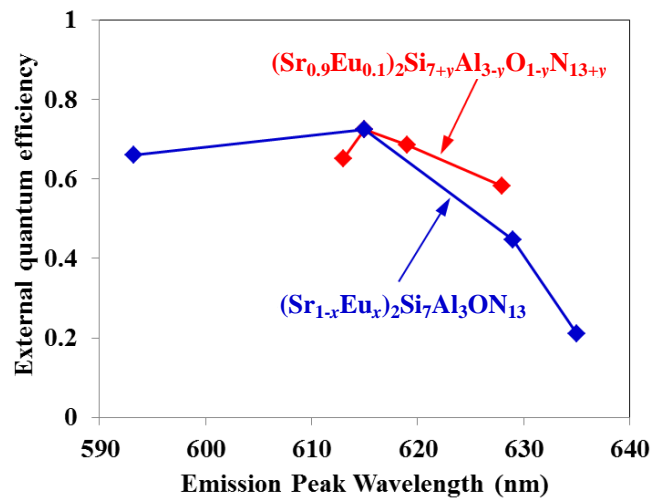
図 3.3.5 の 450 nm 励起の発光スペクトルから算出した (a) 吸収率 η_a ，(b) 内部量子効率 η_i ，および (c) 外部量子効率 η_e の y に対する変化を図 3.3.9 にまとめて示す．比較のため，母体組成を $y = 0$ に固定し Eu 濃度を変えて長波長化した場合 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ ($0.02 \leq x \leq 0.2$) の各効率値を青のプロットで併せて示す．Eu 濃度を増加させて長波長化する場合に比べ濃度消光が抑制されるために，長波長化に伴う内部量子効率 η_i の低下が抑制され，その結果外部量子効率 η_e が改善されていることがわかる．



(a) 吸収率 η_a



(b) 内部量子効率 η_i



(c) 外部量子効率 η_e

図 3.3.9 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_2\text{Si}_{7+y}\text{Al}_{3-y}\text{O}_{1-y}\text{N}_{13+y}$ ($-0.12 \leq y \leq 0.31$) 効率波長依存性 (450 nm 励起)

3.3.3.3 温度特性

($\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Si}_{7+y}\text{Al}_{3-y}\text{O}_{1-y}\text{N}_{13+y}$ ($-0.12 \leq y \leq 0.31$)) の 450 nm 励起における発光積算強度の温度依存性を図 3.3.10 に示す. 図 3.3.10 中の y 軸は各試料の室温における発光積算強度を 1 として規格化した相対値 (以下, 強度維持率) である. y の増加に伴い僅かに温度特性が低下しているものの, 温度特性に顕著な差は無い. 図 3.3.10 から得られる 150°C における強度維持率の発光波長に対する変化を, Eu 濃度を変化させた ($\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ ($0.02 \leq x \leq 0.2$)) の場合と比較して図 3.3.11 に示す. Eu 濃度を増加させる場合に比べて温度特性の低下が顕著に抑制されていることがわかる.

母体組成制御により長波長化する場合に, 温度消光が抑制されるメカニズムについて考察するため, ($\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Si}_{7+y}\text{Al}_{3-y}\text{O}_{1-y}\text{N}_{13+y}$ ($-0.12 \leq y \leq 0.31$)) の温度特性を, 2.5 節と同様に Struck-Fonger モデル [13, 14, 15] に基づき解析した. Eu 賦活濃度 10% の試料では発光ピーク波長のシフトや濃度消光が見られることから, この濃度では Eu^{2+} 間のエネルギー移動が発生しており, 温度消光の振る舞いにも影響を与えていると考えられる. しかし, 今回比較する試料群は Eu 賦活濃度が等しく, Eu^{2+} 間のエネルギー移動が温度消光に与える影響は同程度と考えられるため, 試料間の相対比較は可能と考えられる.

各試料の内部量子効率の温度特性から, Struck-Fonger モデルに基づき算出したフ

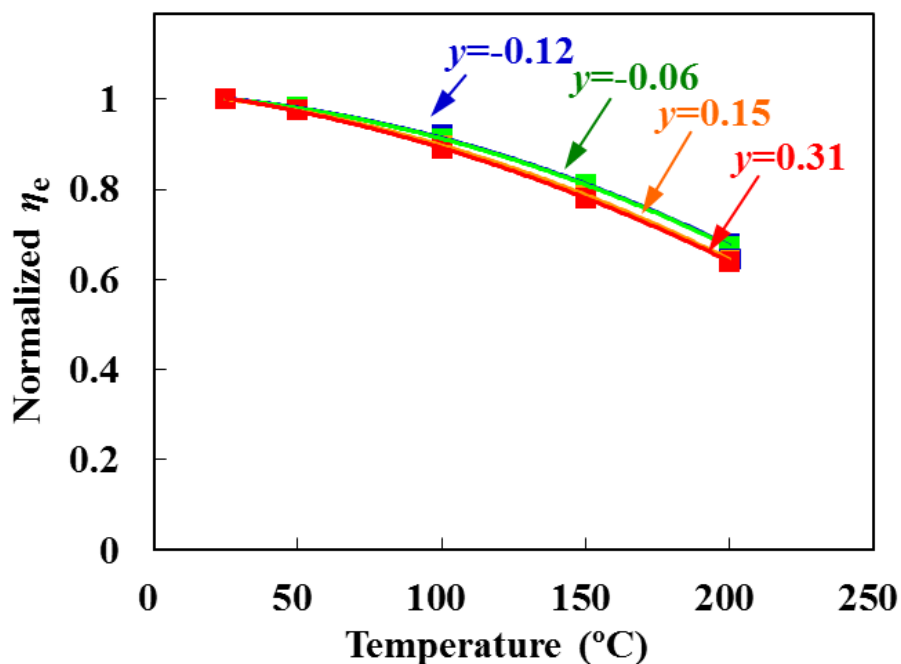


図 3.3.10 ($\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Si}_{7+y}\text{Al}_{3-y}\text{O}_{1-y}\text{N}_{13+y}$ ($-0.12 \leq y \leq 0.31$)) の発光強度の温度依存性 (450 nm 励起)

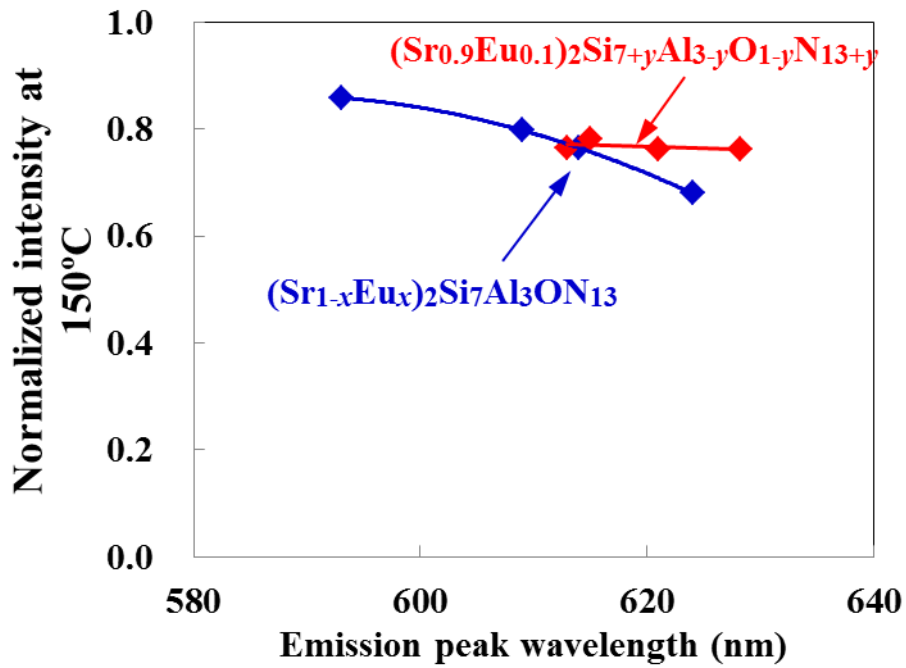


図 3.3.11 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_2\text{Si}_{7+y}\text{Al}_{3-y}\text{O}_{1-y}\text{N}_{13+y}$ および $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ の温度特性の発光波長依存性 (450 nm 励起)

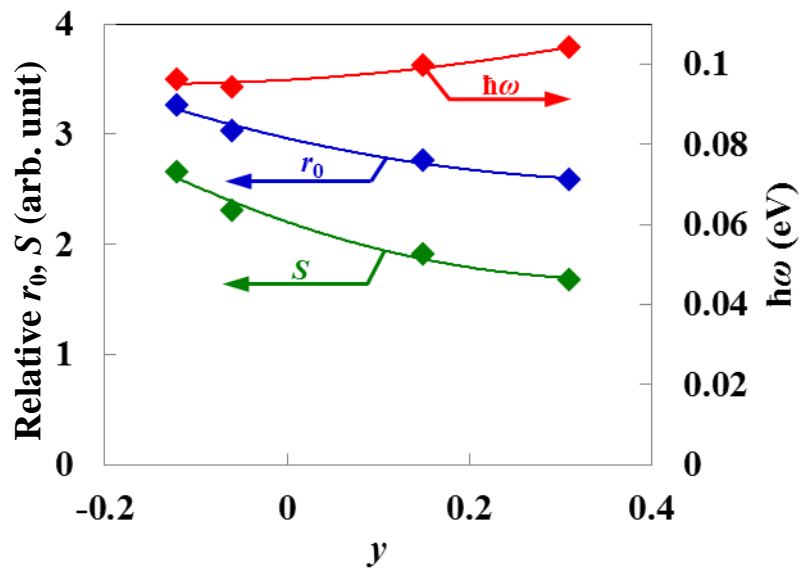


図 3.3.12 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_2\text{Si}_{7+y}\text{Al}_{3-y}\text{O}_{1-y}\text{N}_{13+y}$ の温度特性から求めたフォノン固有振動数 $\hbar\omega$, Huang-Rhys-Pekar 因子 S , Frank-Condon オフセット r_0

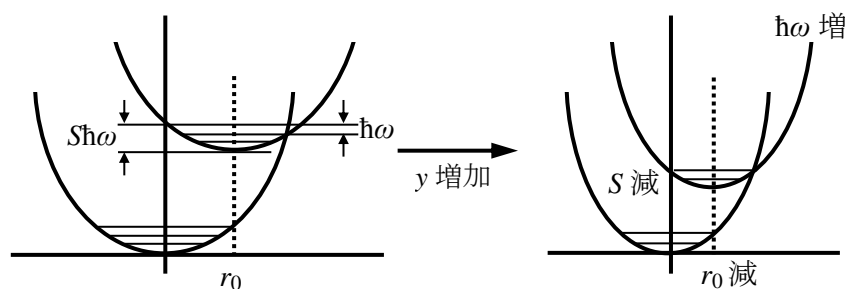


図 3.3.13 y の増加に伴うフォノン固有振動数 $\hbar\omega$, Huang-Rhys-Pekar 因子 S , Frank-Condon オフセット r_0 の変化を表す模式図

フォノン固有振動数 $\hbar\omega$, Huang-Rhys-Pekar 因子 S , Frank-Condon オフセット r_0 を図 3.3.12 に示す. y の増加に伴い, フォノン固有振動数 $\hbar\omega$ が漸増し, Huang-Rhys-Pekar 因子 S および Frank-Condon オフセット r_0 が漸減している. 発光波長が長波長化しても温度消光が顕著に増加しない原因が, 図 3.3.13 の一次元配位座標モデルに示すように, 基底状態と励起状態の平衡位置のずれが減少し, 二次曲線の二次係数が増加しているためであることが明らかになった.

3.3.4 結言

本章では黄色蛍光体および赤色蛍光体を用いた高効率高演色白色 LED 実現のため, 赤色蛍光体 $(\text{Sr}, \text{Eu})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ の母体組成を制御し, 長波長域での発光特性改善を検討した. Eu 濃度を 10% に固定した $(\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ の $\text{Si}^{4+} - \text{N}^{3-}$ ペアと $\text{Al}^{3+} - \text{O}^{2-}$ ペアの比を変えた $(\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_2\text{Si}_{7+y}\text{Al}_{3-y}\text{O}_{1-y}\text{N}_{13+y}$ ($y = -0.12, -0.06, 0.15, 0.31$) を試作し, 粉体特性, 発光特性および発光特性の温度特性を評価した. y の増加に伴い, 励起帯および発光帯が長波長化し, このことは共有結合性の増加に伴う Eu^{2+} イオンの $5d$ 軌道エネルギーの重心位置の低下, および結晶格子縮小と配位子場の電子増加に伴う $5d$ 軌道エネルギーの結晶場分裂の増加によって理解することができる. 母体組成制御による長波長化は, Eu 濃度を増加させて長波長化する場合に比べ, 内部量子効率, 外部量子効率およびそれらの温度特性が顕著に改善した. 内部量子効率の温度依存性を Struck-Fonger モデルに基づき解析した結果, y の増加に伴うフォノン固有振動数 $\hbar\omega$ の増加, Huang-Rhys-Pekar 因子 S および Frank-Condon オフセット r_0 の減少により, 長波長化に伴う温度特性の低下を抑制できていることが明らかになった.

3.4 結言

一般照明用およびディスプレイ用白色 LED に有用な、高効率な緑色蛍光体 $(\text{Sr},\text{Eu})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ に関し、内部量子効率の高効率化に対する阻害要因の一つに母体による緑色吸収があることを見出した。また、その緑色に対する母体吸収が、主に窒素欠陥に捕獲された電子が作るエネルギー準位 (F 中心) およびカーボンの混入に起因することを見出した。

また、赤色蛍光体 $(\text{Sr},\text{Eu})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ の母体組成を制御し、長波長域での発光特性改善を検討した。母体の N/O 比の増加に伴い、励起帯および発光帯が長波長化し、Eu 濃度を増加させて長波長化する場合に比べ、内部量子効率、外部量子効率およびそれらの温度特性が顕著に改善した。内部量子効率の温度依存性を Struck-Fonger モデルに基づき解析した結果、母体の N/O 比の増加に伴うフォノン固有振動数 $\hbar\omega$ の増加、Huang-Rhys-Pekar 因子 S および Frank-Condon オフセット r_0 の減少により、長波長化に伴う温度特性の低下を抑制できていることが明らかになった。

参考文献

- [1] 春山行夫, “春山行夫の博物誌IV 宝石 1,” 平凡社, 1989 年.
- [2] V. Singh, S. Watanabe, T.K. Gundu Rao, and I.-J. Lee, “Photoluminescence, thermoluminescence and electron spin resonance studies on Eu^{3+} doped $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ red phosphors,” *Appl. Phys. B*, vol. **104**, pp. 1019–1027 (2011).
- [3] E. A. Raja, S. Menon, B. Dhabekar, N. S. Rawat, and T. K. G. Rao, “Investigation of defect centres responsible for TL/OSL in $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$,” *J. Lumin.*, vol. **129**, pp. 829–835 (2009).
- [4] B. Dhabekar¹, E. A. Raja, S. Menon, T. K. G. Rao, R. K. Kher, and B. C. Bhatt, “Identification of defect centres using TSL, PL, OSL and ESR studies in LiAlO_2 based phosphors,” *J. Phys. D*, vol. **41**, 115414 (2008).
- [5] S. Shionoya, and W. M. Yen, *Phosphor Handbook*, CRC Press, pp. 86 (1998).
- [6] R. H. French, R. A.-Rahme, D. J. Jones, and L. E. McNeil, “Absorption edge and band gap of SiO_2 fused silica glass,” *Rep. Ceram. Trans.*, vol. **28**, pp. 63–80 (1992).
- [7] P. Rinke, A. Schleife, E. Kioupakis, A. Janotti, C. Rödl, F. Bechstedt, M. Scheffler, and C. G. Van de Walle, “First-principles optical spectra for F centers in MgO ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. **108**, 126404 (2012).
- [8] C. Newmann, “Defects in silicon,” *Rep. Prog. Phys.*, vol. **45**, pp. 1163 (1982).
- [9] R.-J. Xie, M. Mitomo, K. Uheda, F.-F. Xu, and Y. Akimune, “Preparation and luminescence spectra of calcium- and rare-earth ($\text{R} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{and Pr}$) -codoped α - SiAlON ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. **85**, pp. 1229–1234 (2002).
- [10] N. Hirosaki, R.-J. Xie, and K. Kimoto, “Characterization and properties of green-emitting β - $\text{SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ powder phosphors for white light-emitting diodes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. **86**, 211905 (2005).
- [11] 蛍光体同学会編, “蛍光体ハンドブック,” オーム社, 1987 年.
- [12] 櫛田孝司, “光物性物理学,” 朝倉書店, 1991 年.
- [13] C.W. Struck and W.H. Fonger, “Unified model of the temperature quenching of narrow-line and broad-band emissions,” *J. Lumin.*, vol. **10**, pp. 1–30 (1975).
- [14] W.H. Fonger and C.W. Struck, “Relation between the Huang-Rhys-Pekar and the single-configurational-coordinate models of localized centers,” *J. Lumin.*,

vol. **8**, pp. 452–456 (1974).

- [15] C. Manneback, “Computation of the intensities of vibrational spectra of electronic bands in diatomic molecules,” *Physica*, vol. **17**, pp. 1001–1010 (1951).

第 4 章

新規 Eu 賦活 Sr 含有サイアロン蛍光体の デバイス応用における有用性実証

4.1 緒言

白色 LED の主な応用分野には、一般照明用途および液晶ディスプレイのバックライトに代表されるディスプレイ用途が有る。第 2 章および第 3 章で述べたように、3 種の Eu 賦活 Sr 含有サイアロン蛍光体はいずれも高効率、広帯域な発光帯、優れた温度特性を有し、一般的に両立が困難な高効率と高演色性とを共に満たす一般照明用白色 LED に有用と考えられる。また、緑色蛍光体 $(\text{Sr},\text{Eu})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ はその高い色純度から、液晶ディスプレイバックライト用の高効率高色域白色 LED においても有用と考えられる。本章では、デバイス応用における有用性を検証する目的で行った、これらの蛍光体と青色 LED とを組み合わせた白色 LED の作製および評価について述べる。

一般照明用途として、青色 LED と緑色蛍光体 $(\text{Sr},\text{Eu})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ 、赤色蛍光体 $(\text{Sr},\text{Eu})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ を用いた高効率高演色白色 LED を試作評価した。また、ディスプレイ用途として、緑色蛍光体 $(\text{Sr},\text{Eu})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ を用いた高効率高色域白色 LED を試作評価した。

4.2 一般照明用高効率高演色白色 LED

4.2.1 緒言

第 1 章で述べたように、従来の青色 LED および $(\text{Y},\text{Gd},\text{Ce})_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}$ (YAG)に代表される青色励起黄色蛍光体の組合せより成る白色 LED の場合は [1, 2]、緑色および赤色成分を含まないため演色性に劣るという問題が有る。この問題を解決するために、青色 LED+緑色蛍光体+赤色蛍光体の組合せより成るタイプが有用である。一方、希土類を賦活した酸窒化物や窒化物が、その熱的安定性や興味深い発光特性ゆえ注目を集めており [3-10]。特にそれらは母体の共有結合性が高いため可視光で励起できる点が白色 LED デバイスに好適である [11-26]。窒化物系蛍光体を用いた、演色評価指数 R_a が 80、光束効率が 25 lm/W の高演色高効率な白色 LED が報告されている [27, 28]。

また一般照明用白色 LED においては高光束化の要請に伴う高パワー化が進んでおり、

高パワー駆動時のデバイス温度上昇に伴う効率低下および色ずれが懸念される。この課題に対し、共に温度特性に優れる緑色蛍光体 $(\text{Sr,Eu})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ および赤色蛍光体 $(\text{Sr,Eu})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ を用い、一般照明用白色 LED を作製した。まず、通常のレギュラーパワー用青色 LED (駆動電流 20 mA) を用い、両蛍光体の混合比を変えることで昼光色から電球色までの多様な色温度の白色 LED を作製し、各色温度における光束効率および演色性を評価した。次に、高パワー用青色 LED (駆動電流 350 mA) と組み合わせ合わせたハイパワー白色 LED を作製し、光束効率、演色性、およびそれらのパワー依存性について評価した。

4.2.2 レギュラーパワー白色 LED

4.2.2.1 実験方法

緑色蛍光体 $(\text{Sr,Eu})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ および赤色蛍光体 $(\text{Sr,Eu})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ の合成は、 Sr_3N_2 (株式会社高純度化学研究所), Eu_2O_3 (信越化学工業株式会社), $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (SN-E10, 宇部興産株式会社), および AlN (F グレード, 株式会社トクヤマ), を秤量後、メノウ乳鉢を用いて混合し、7 気圧の窒素雰囲気中 1800°C で数時間焼成し合成した。蛍光体の発光特性は蛍光分光光度計 (C9920-02G, 浜松ホトニクス株式会社) を用いて積分球内で測定した。内蔵された 150 W ウシオキセノンショートアークランプの発光を、分光計でピーク波長 450 nm, 半値幅 5 nm に設定し励起光とした。発光特性の温度依存性は室温を 25°C とし、試料台内蔵のヒーターにより試料を 200°C まで熱して測定した。

白色 LED は 20 mA 駆動の発光ピーク波長 455 nm の青色 LED (C455-EZR260, Cree 社), 緑色蛍光体 $(\text{Sr,Eu})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ および赤色蛍光体 $(\text{Sr,Eu})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ を用いて作製した。図 4.2.1 に、用いた青色 LED, 緑色蛍光体 $(\text{Sr,Eu})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ および赤色蛍光体 $(\text{Sr,Eu})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ の発光スペクトルを示す。組み合わせる緑色蛍光体および赤色蛍光体の波長の選択にあたり、スペクトルシミュレーションを行い、昼光色から電球色まで幅広い色温度において高演色な白色が得られるように、各々の蛍光体のピーク波長を 515 nm および 620 nm とし、緑色蛍光体 $(\text{Sr,Eu})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ および赤色蛍光体 $(\text{Sr,Eu})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ の Eu 賦活濃度は各々 5%, 15% とした。ピーク波長 455 nm の青色 LED を Ag 膜付 AlN パッケージ上に実装し、Au ワイヤで電極に固定し、緑色蛍光体 $(\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ および赤色蛍光体 $(\text{Sr}_{0.85}\text{Eu}_{0.15})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ を混合した樹脂 (KER-2500, 信越化学 (株)) により青色 LED を被覆し、熱処理により硬化させた。白色 LED の光学特性は、積分球内でマルチチャンネル分光計 (MCPD-7000, 大塚電子) により駆動電流 20 mA で評価した。

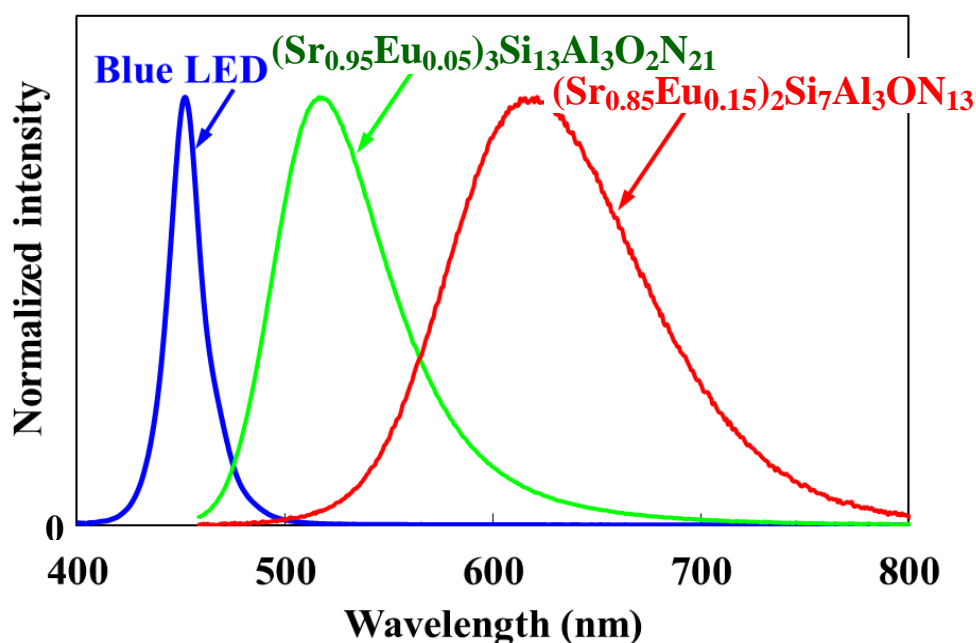


図 4.2.1 レギュラーパワー白色 LED 試作に用いた青色 LED および各蛍光体の発光スペクトル（規格化済）

4.2.2.2 結果と考察

図 4.2.2 および 4.2.3 に作製した昼光色 (D, 6080K), 昼白色 (N, 4870K), 白色 (W, 4140K), 温白色 (WW, 3350K) および電球色 (L, 3170K) の白色 LED の, 室温における 20 mA 駆動の発光スペクトルおよび色度を示す. 図 4.2.3 中の 5 色の四辺形は, JIS 規格 [29] で定められた各光源色の色度範囲を示している. 青色成分, 緑色成分, および赤色成分が適度な波長間隔, および十分な半値幅で組み合わせられた結果, 400 nm から 700 nm にわたり広範に広がるスペクトルが得られている. また, 色温度の高い昼光色 D では青色 LED および緑色蛍光体の発光強度が高く, 赤色蛍光体の発光強度が低い一方, 昼白色 N, 白色 W, 温白色 WW, および電球色 L と色温度が低いほど, 青色 LED および緑色蛍光体の発光強度が低く, 赤色蛍光体の発光強度が高い様子が判る. これらの白色 LED の光学特性を表 4.2.1 にまとめて示す. 光束効率 は 53~60 lm/W, 平均演色評価指数 R_a は 95 から 98 が得られ, いずれの色温度においても高効率かつ高演色な白色が実現できることが判る. 特に, 需要の高い昼白色 (4870K) において光束効率 60 lm/W, 平均演色評価指数 $R_a = 98$ に達している. これらの光束効率の値は報告されている高演色白色 LED のそれに比べて, およそ 2 倍である[26, 27, 28]. これら報告例に用いられた蛍光体の量子効率等については記載が無いため不明であるが, 今回用いられた緑色蛍光体 $(\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ および赤色蛍光体

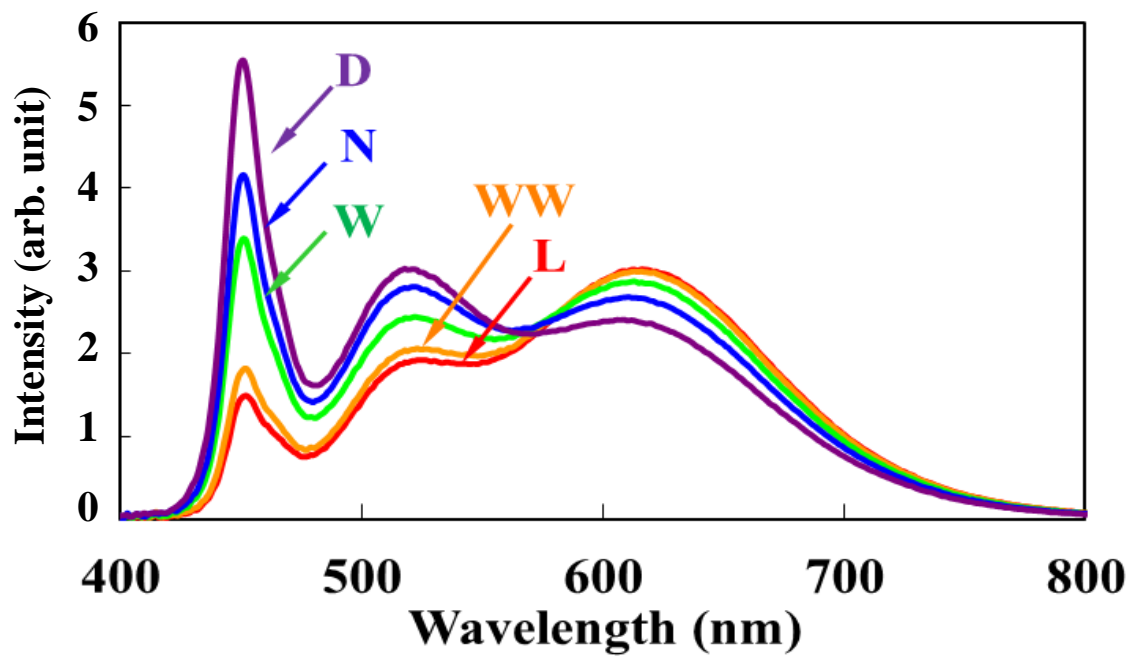


図 4.2.2 試作した白色 LED の発光スペクトル

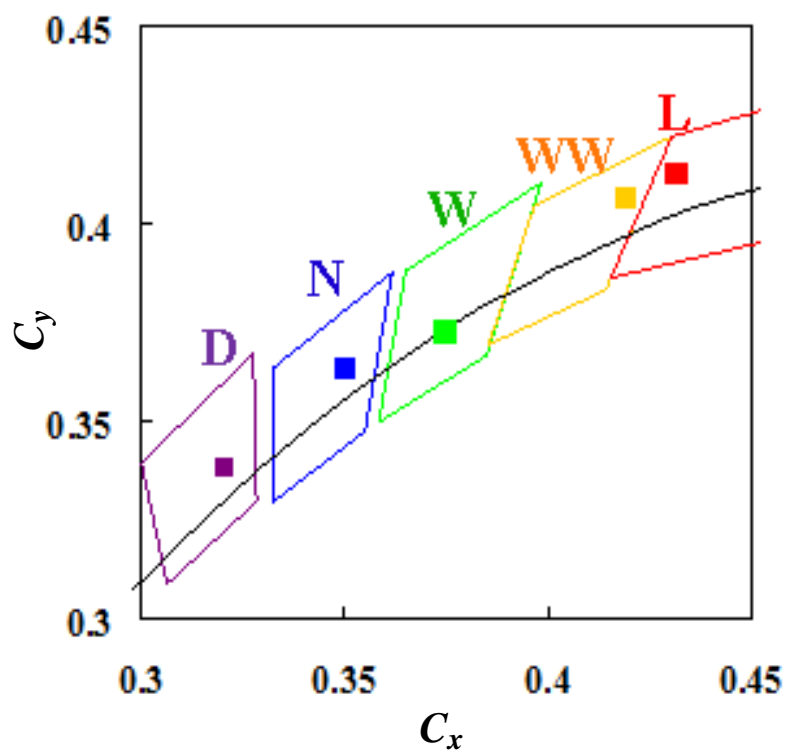


図 4.2.3 試作した白色 LED の色度

表 4.2.1 試作した白色 LED の発光特性一覧

Class	色温度 CCT (K)	光束効率 (lm/W)	R_a
L (電球色)	3170	53.4	95
WW (温白色)	3350	53.9	96
W (白色)	4140	57.6	97
N (昼白色)	4870	59.9	98
D (昼光色)	6080	59.8	98

($\text{Sr}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}$) $_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ の高い量子効率と、報告例より数少ない蛍光体で高演色が実現できているため蛍光体間の発光再吸収が抑制できていることの二点が、報告例よりも高い光束効率が今回実現できた理由と考えられる。

4.2.3 ハイパワー白色 LED

4.2.3.1 実験方法

ハイパワー白色 LED は高パワー青色 LED (以下、パワーチップ, C445-EZ-1000, Cree 社), 緑色蛍光体 (Sr,Eu) $_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ および赤色蛍光体 (Sr,Eu) $_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ を用いて作製した. 図 4.2.4 に, 用いた青色 LED, 緑色蛍光体 (Sr,Eu) $_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ および赤色蛍光体 (Sr,Eu) $_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ の発光スペクトルを示す. 組み合わせる緑色蛍光体および赤色蛍光体の波長の選択にあたりスペクトルシミュレーションを行い, 色温

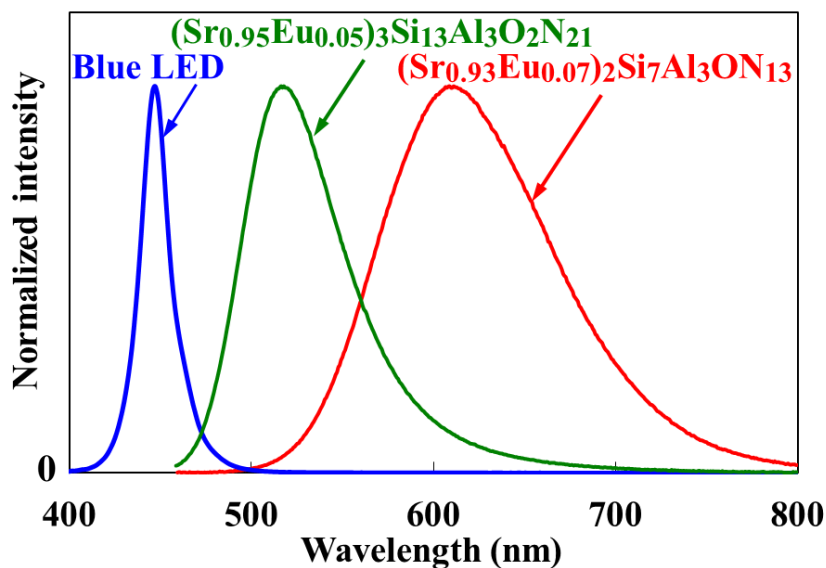


図 4.2.4 ハイパワー白色 LED に使用した青色 LED および各蛍光体の発光スペクトル (規格化済)

度 5000K の白色において従来の三波長型蛍光灯と同等の演色性である $R_a = 85$ を満たすよう、緑色蛍光体 $(\text{Sr,Eu})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ および赤色蛍光体 $(\text{Sr,Eu})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ の発光ピーク波長が 515 nm および 610 nm の試料を組み合わせた。緑色蛍光体および赤色蛍光体の Eu 賦活濃度は、上述の発光ピーク波長および後述する温度特性の観点から、各々 5%, 7% とした。ピーク波長 445 nm の青色 LED を、Ag を混合した樹脂 (KER-2500, 信越化学 (株)) により被覆し熱処理により硬化させた。

ハイパワー白色 LED の光学特性は、積分球内でマルチチャンネル分光計 (MCPD-7000, 大塚電子) により、室温下で駆動電流を 20~350 mA の範囲で変化させて評価を行った。

4.2.3.2 結果と考察

ハイパワー白色 LED に用いた緑色蛍光体 $(\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ および赤色蛍光体 $(\text{Sr}_{0.93}\text{Eu}_{0.07})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ の温度特性を図 4.2.5 に示す。図 4.2.5 を見ると、緑色蛍光体、赤色蛍光体ともに、多くの酸窒化物蛍光体同様に比較的溫度特性が良好であり、かつ狙い通りに両者の溫度特性がほぼ同程度であることが判る。

図 4.2.6 に、試作したハイパワー白色 LED の 20~350 mA 駆動における発光スペクトルを示す。20 mA 駆動時において、光束効率 71.5 lm/W, 相関色温度 4500K, $(C_x, C_y) = (0.365, 0.389)$, $R_a = 85$ の白色が得られた。前節の実験の場合よりも波長の短い赤色蛍光体 $(\text{Sr}_{0.93}\text{Eu}_{0.07})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ を用いたため、視感度の低い赤色発光成分が減少した分白色スペクトルのルーメン当量が増加した結果、前節の実験よりも高い光束効率が得られている。一方赤色発光成分が減少した分、前節の実験よりも演色性が低下しているが、 $R_a = 85$ は従来の三波長型蛍光灯と同等であり、一般照明用途には十分な演色性である。図 4.2.6 より駆動電流の増加に対し、発光強度が単調に増加していることが判る。また図 4.2.7 に、試作した白色 LED の 20~350 mA 駆動における色度の変化を示す。駆動電流の増加に伴い、色度の高色温度側、言い換えれば青色成分の多い色度方向への若干のシフトが見られるが、緑色成分方向もしくは赤色成分方向へのシフトは殆ど認められない。青色方向への色度シフトは、青色 LED 出力の温度変化が極めて小さいことに起因するものであるが、今回用いた緑色蛍光体および赤色蛍光体の温度特性が比較的良好であるため、そのシフト量は小さい。また、温度特性がほぼ同程度となるように緑色蛍光体と赤色蛍光体の Eu 賦活濃度を選択したため、高パワー駆動時の赤方向もしくは緑方向への色ずれが起こっていないと考えられる。20 mA 駆動時と 350 mA 駆動時との色ずれ量は $(\Delta C_x, \Delta C_y) = (-0.009, -0.012)$ と少なく、この変化量は人の色度差の視認限界を示した MacAdam の楕円の範囲内であることから [30]、容易に視認で

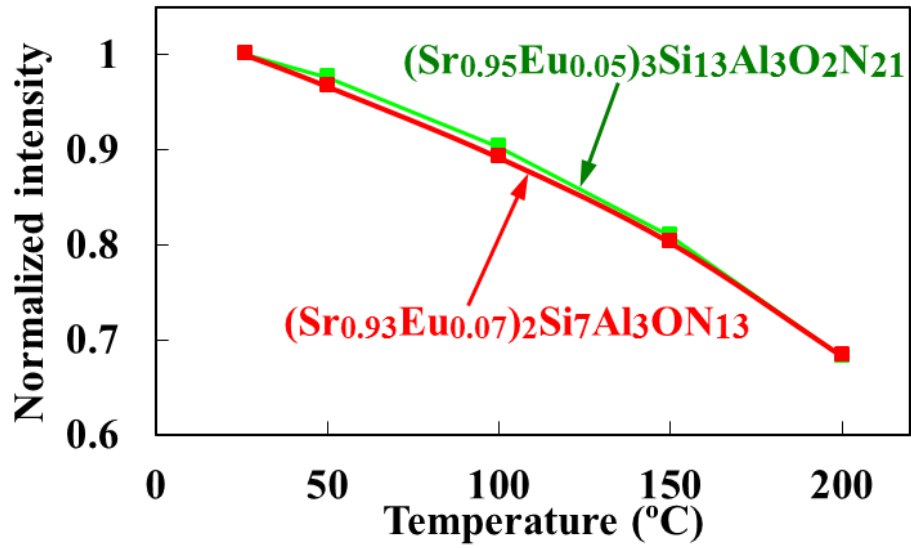


図 4.2.5 ハイパワー白色 LED 試作に用いた蛍光体の温度特性 (445 nm 励起)

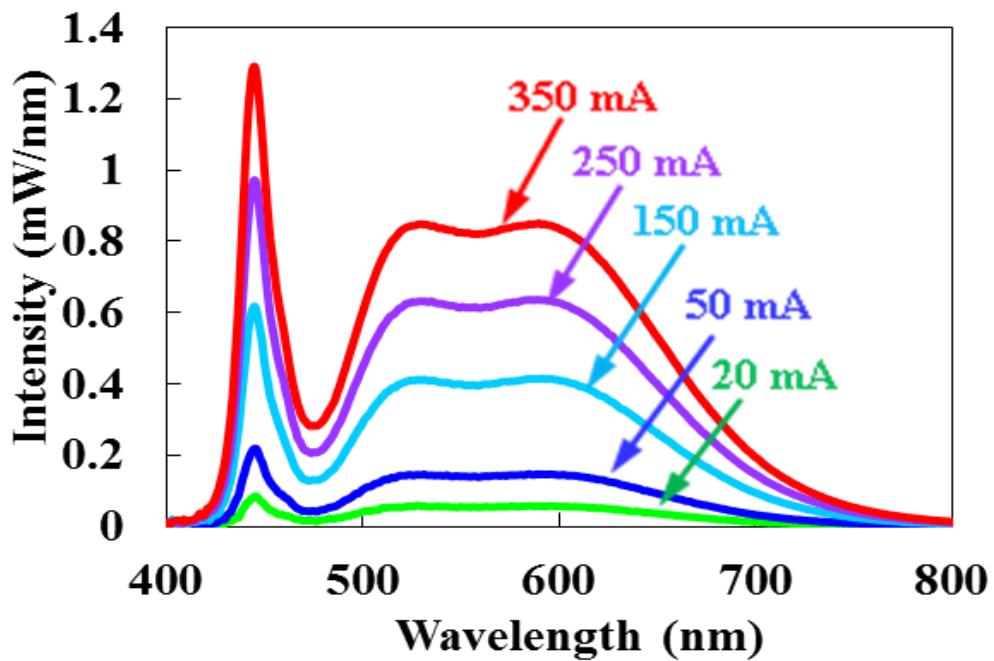


図 4.2.6 ハイパワー白色 LED 発光スペクトルの駆動電流依存性

きない程度の微小量であることが判る。これらの発光スペクトルから得られる、光束および光束効率の駆動電流依存性を図 4.2.8 に示す。図 4.2.6 の発光強度同様、光束は駆動電流の増加に伴い単調増加しており、定格の 350 mA 駆動時には 60 lm の高光束が得られている。一方、光束効率は駆動電流の増加に伴い若干低下し、350 mA 駆動時には 50 lm/W 前後であった。この値は 20 mA 駆動時の光束効率 72 lm/W の 69% に相等する。この光束効率の駆動電流（電力）依存性については以下のように考えられる。第 1 章で述べたように白色 LED の光束効率 H_{WLED} は以下の式で表される。

$$H_{WLED} = H_{BLED} \times H_{Phos} \quad (4.2.1)$$

ここで、 H_{BLED} は青色 LED のウォールプラグ効率 (Wall Plug Efficiency) であり、青色 LED の駆動電力 1 W 当たりの青色光出力を指す。 H_{Phos} は蛍光体の変換効率であり、励起光（この場合青色光）の光出力 1 W 当たりの白色光束を意味する。したがって、青色 LED のウォールプラグ効率 H_{BLED} の駆動電流依存性を事前に測定すれば、図 4.2.8 に示したハイパワー白色 LED の光束効率 H_{WLED} の駆動電流依存性と式(4.2.1)より、蛍光体の変換効率 H_{Phos} の駆動電流依存性を算出することができる。

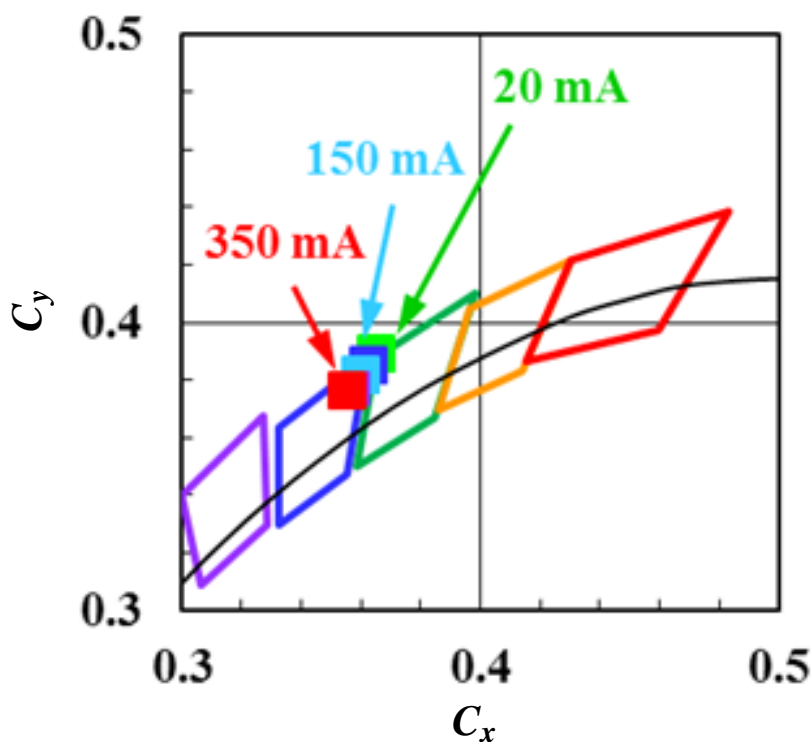


図 4.2.7 ハイパワー白色 LED の色度の駆動電流依存性

今回のハイパワー白色 LED に関し、蛍光体塗布前に測定した青色 LED のウォールプラグ効率 H_{BLED} の駆動電流依存性、およびそれと式(4.2.1)より算出した蛍光体の変換効率 H_{Phos} の駆動電流依存性を、図 4.2.8 に示したハイパワー白色 LED の光束効率 H_{WLED} の駆動電流依存性と併せて、図 4.2.9 に示す。図 4.2.9 の縦軸はすべて 20 mW 駆動における値で規格化されている。図 4.2.9 を見ると、青線で示した青色 LED のウォールプラグ効率 H_{BLED} は 50 mW 以上で低下し始め、350 mW では 20 mA 駆動時の 76% まで低下する。式(4.2.1)より算出される変換効率は、図 4.2.9 の緑線で示すように、350 mW で 20 mA 駆動時の 90% に低下していることが導き出される。一方、パッケージの熱抵抗は約 80°C/W であり、350 mA 駆動時の駆動電力が 1.2 W であることから、350 mA (= 1.2 W) 駆動時のデバイス温度は、120°C 前後に上昇していると考えられる。図 4.2.5 より緑色蛍光体 $(\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ および赤色蛍光体 $(\text{Sr}_{0.93}\text{Eu}_{0.07})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ の 120°C における発光強度を見ると室温の 90% 前後である。したがって、試作したハイパワー白色 LED の光束効率 H_{WLED} の駆動電流依存性は、励起源である青色 LED の駆動電流依存性と蛍光体の温度特性で説明・予測可能であることが明らかになった。以上より、緑色蛍光体 $(\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ および赤色蛍光体 $(\text{Sr}_{0.93}\text{Eu}_{0.07})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ の良好かつ同等の温度特性により、高パワー注入時でも、高光束・高効率を示すハイパワー白色 LED が得られた。

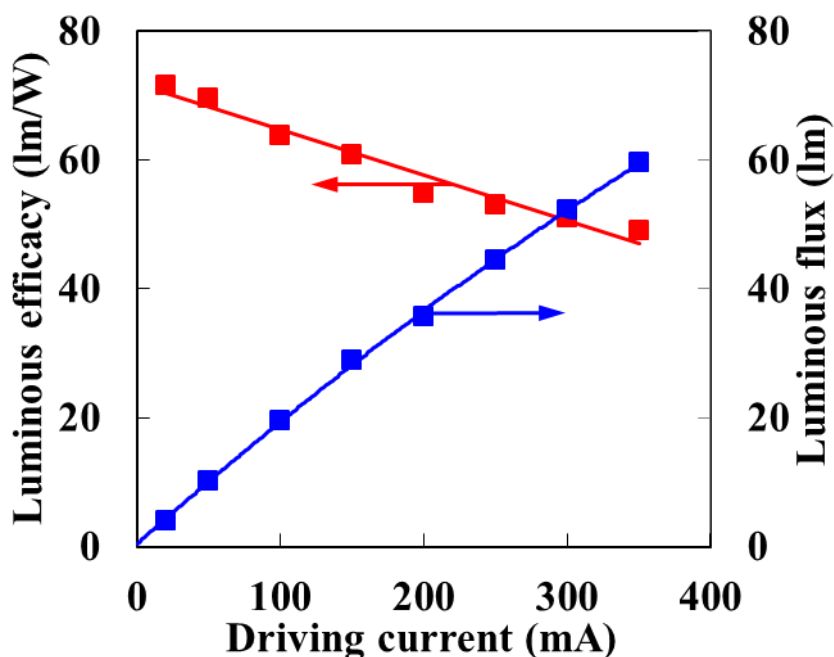


図 4.2.8 ハイパワー白色 LED の光束および光束効率のパワー依存性

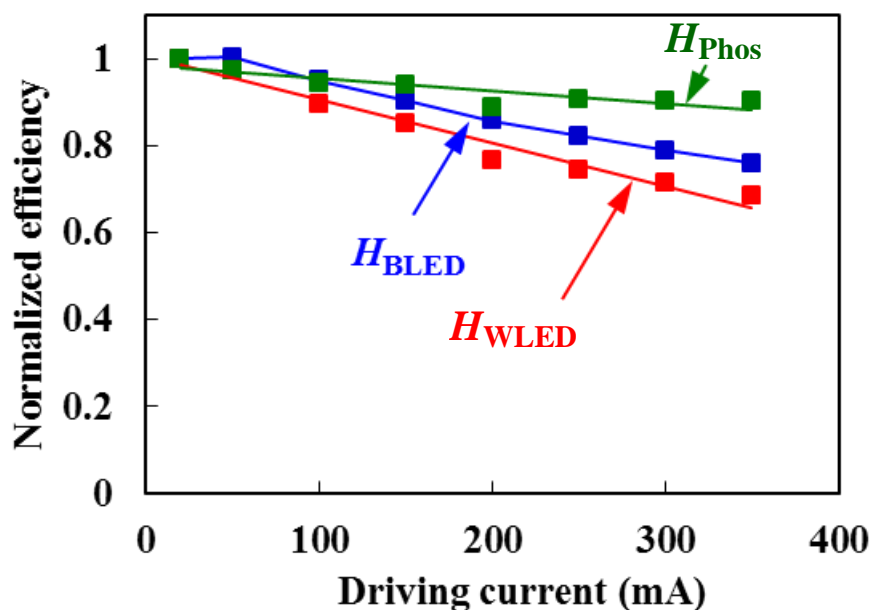


図 4.2.9 ハイパワー白色 LED の青色 LED のウォールプラグ効率 H_{BLED} ，蛍光体の変換効率 H_{Phos} ，および光束効率 H_{WLED} のパワー依存性

4.2.4 結言

一般照明用白色 LED の高光束化の要請に対し，共に温度特性に優れる，緑色蛍光体 $(Sr, Eu)_3Si_{13}Al_3O_2N_{21}$ および赤色蛍光体 $(Sr, Eu)_2Si_7Al_3O_2N_{13}$ を用い，一般照明用白色 LED を試作・評価した．その結果，高演色・高効率かつ，高パワー駆動においても効率低下および色ずれの少ない白色 LED が得られた．

これらの結果より，2011 年に緑色蛍光体 $(Sr, Eu)_3Si_{13}Al_3O_2N_{21}$ および赤色蛍光体 $(Sr, Eu)_2Si_7Al_3O_2N_{13}$ を東芝マテリアル（株）に技術移管し，超高演色デスクライトをはじめ，各種商品に搭載されている [31]．

4.3 液晶ディスプレイバックライト用高色域白色 LED への応用

4.3.1 緒言

第 2 章で述べたように，筆者は高効率な緑色蛍光体 $(Sr, Eu)_3Si_{13}Al_3O_2N_{21}$ を開発した．白色 LED のもう一方の重要な応用先である，液晶ディスプレイのバックライト用としての $(Sr, Eu)_3Si_{13}Al_3O_2N_{21}$ の有用性を検証するため，まず通常の 20 mA 駆動の青色 LED を用い，青色励起赤色蛍光体 $(Ca, Eu)AlSiN_3$ と組み合わせたバックライト用白色 LED を作製・評価した．

また一般照明用途と同様にディスプレイ用白色 LED においても，高光束化の要請に

伴う高パワー化が進んでおり、高パワー駆動時のデバイス温度上昇等に伴う効率低下が懸念される。この課題に対し共に温度特性に優れる、緑色蛍光体 $(\text{Sr},\text{Eu})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ および赤色蛍光体 $(\text{Ca},\text{Eu})\text{AlSiN}_3$ [20] を用い、複数のハイパワー青色 LED を用いたバックライト用ハイパワー白色 LED モジュールを作製した。作製した白色 LED の特性について順次述べる。

4.3.2 バックライト用白色 LED

4.3.2.1 実験方法

緑色蛍光体 $(\text{Sr}_{0.92}\text{Eu}_{0.08})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ および赤色蛍光体 $(\text{Ca}_{0.984}\text{Eu}_{0.016})\text{AlSiN}_3$ の合成は、 Sr_3N_2 および Ca_3N_2 (株式会社高純度化学研究所)、 Eu_2O_3 (信越化学工業株式会社)、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (SN-E10, 宇部興産株式会社)、 Al_2O_3 (住友化学工業株式会社)、および AlN (F グレード, 株式会社トクヤマ) を秤量後メノウ乳鉢内で混合し、7 気圧の窒素雰囲気中 1800°C ないし 1900°C で数時間焼成し合成した。発光特性は蛍光分光光度計 (C9920-02G, 浜松ホトニクス株式会社) を用いて積分球内で測定した。白色 LED は 20 mA 駆動の青色 LED (C455-EZR260, Cree 社)、緑色蛍光体 $(\text{Sr}_{0.92}\text{Eu}_{0.08})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ および赤色蛍光体 $(\text{Ca}_{0.984}\text{Eu}_{0.016})\text{AlSiN}_3$ を用いて作製した。ピーク波長 455 nm の青色 LED を Ag 膜付 AlN パッケージ上に実装し、Au ワイヤで電極に固定し、緑色蛍光体 $(\text{Sr}_{0.92}\text{Eu}_{0.08})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ および赤色蛍光体 $(\text{Ca}_{0.984}\text{Eu}_{0.016})\text{AlSiN}_3$ を混合した樹脂 (KER-2500, 信越化学株式会社) により青色 LED を被覆し、熱処理により硬化させた。

白色 LED の光学特性は、積分球内でマルチチャンネル分光計 (MCPD-7000, 大塚電子) により駆動電流 20 mA で評価した。

4.3.2.2 結果と考察

青色 LED, 緑色蛍光体 $(\text{Sr}_{0.92}\text{Eu}_{0.08})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ および赤色蛍光体 $(\text{Ca}_{0.984}\text{Eu}_{0.016})\text{AlSiN}_3$ の 365 nm 励起における発光スペクトル (規格化済) を図 4.3.1 に示す。青色 LED, 緑色蛍光体 $(\text{Sr}_{0.92}\text{Eu}_{0.08})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ および赤色蛍光体 $(\text{Ca}_{0.984}\text{Eu}_{0.016})\text{AlSiN}_3$ のピーク波長は各々、445, 520 および 655 nm であり、半値幅はおのおの 19, 68, および 90 nm である。図 4.3.2 に作製した白色 LED の室温における 20 mA 駆動の発光スペクトルを、標準的なカラーフィルターの透過率スペクトルと併せて示す [32]。相関色温度 12723K, 光束効率 41 lm/W の白色 LED が得られた。図 4.3.2 を見ると、発光スペクトルが青・緑・赤領域に良好に分離され、青・緑・赤各色のカラーフィルターの透過率スペクトルと良く一致した、言い換えれば液晶ディスプレイ

レイのバックライトに好適な白色スペクトルが得られていることがわかる。これは、以下に示すような緑色蛍光体 $(\text{Sr}_{0.92}\text{Eu}_{0.08})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ のスペクトル形状に起因するところが大きい。図 4.3.1 に示すように、 $(\text{Sr}_{0.92}\text{Eu}_{0.08})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ の発光スペクトルは 525 nm 近傍にピーク波長を有し、発光幅が狭く（半値幅 68 nm）、短波長側の裾が急峻に低下する一方で長波長側に裾を引いた非対称な形状を有する。このピーク波長は図 1.3.2 の色度図から判るように、最も純度の高い緑色発光が得られる波長であり、発光幅が狭く短波長側の裾が短いスペクトル形状は、青色カラーフィルターの透過率スペクトルとのオーバーラップを抑えられるため、純度の高い緑色・青色発光を有するバックライトを実現できる。

この白色 LED の色再現性を以下の方法で算出した。図 4.3.2 の白色 LED の発光スペクトルと各カラーフィルターの透過率スペクトルの積が、各フィルター透過後の青、緑、赤の各画素の発光スペクトルとなる。各色の発光スペクトルの色度は、式(1.3.1)、(1.3.2) および(1.3.3)より求めることができる。試作した白色 LED の発光スペクトルから算出した CIE XYZ 表色系における色度値を図 4.3.3 に示す。図 4.3.3 中、黒線で囲まれた三角形で示す NTSC とは全米テレビジョン放送方式標準化委員会（The National Television System Committee, NTSC）で定められた色空間の範囲であり、受像機であるディスプレイの色再現域がこの色域を完全にカバーしていれば、放送局から送信される色をすべて再現できることを示している。作製した白色 LED の色再現域は、図 4.3.3 の赤線で示すように、従来のバックライト光源である冷陰極蛍光ランプ（Cold

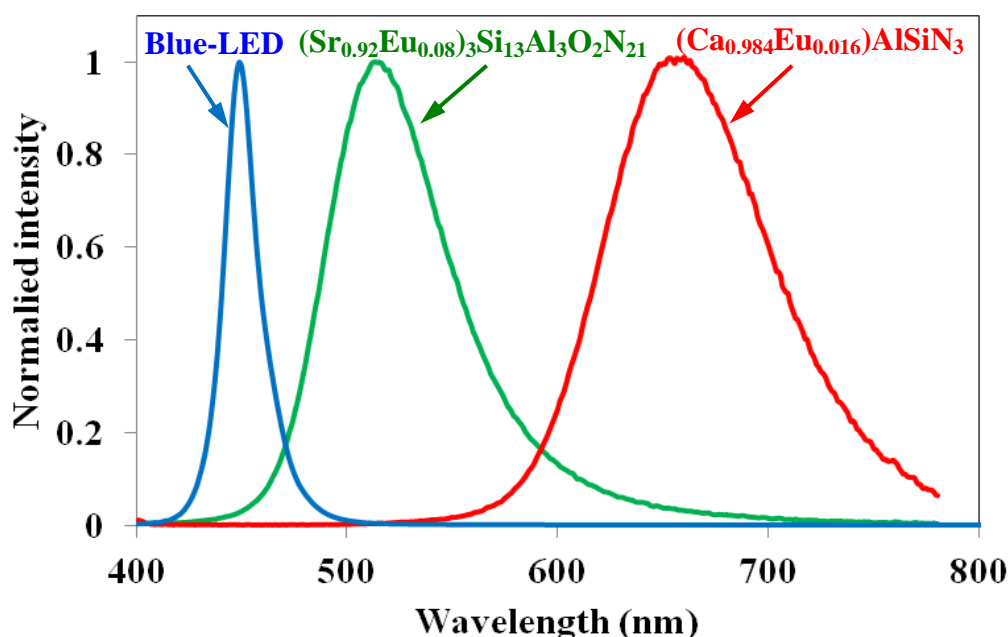


図 4.3.1 白色 LED に使用した蛍光体の発光スペクトル（規格化済）

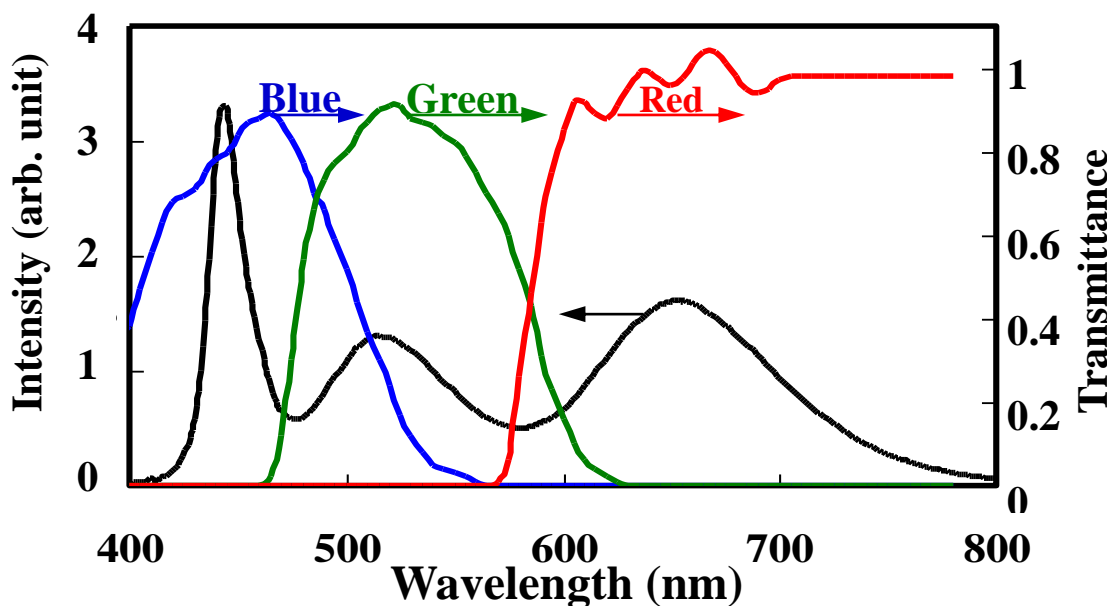


図 4.3.2 作製した白色 LED の発光スペクトルとカラーフィルターの透過率スペクトル [32]

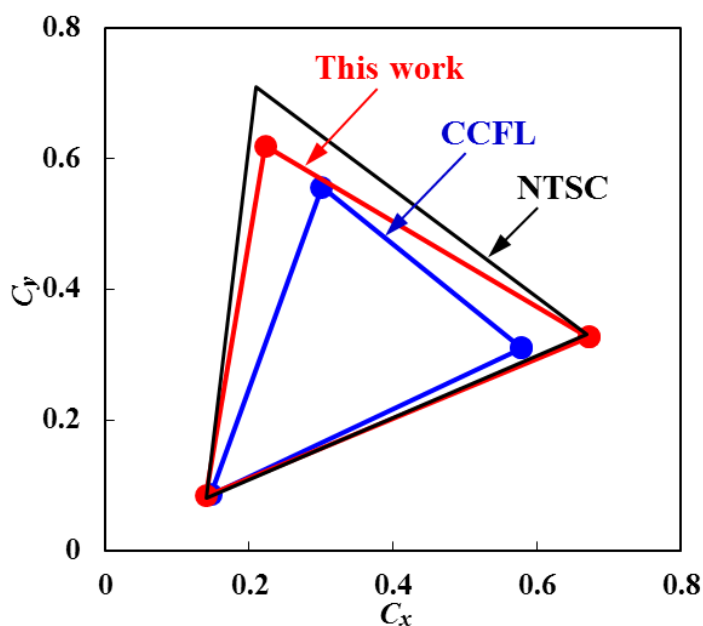


図 4.3.3 NTSC 規格, CCFL および試作した白色 LED の色再現範囲

Cathode Fluorescent Lamp, CCFL, 図 4.3.3 中青線)のそれと比較して、緑の色純度が顕著に向上していることがわかる。この色再現域は CIE XYZ 表色系において 83.8% であった。この色再現範囲 (NTSC 比) および 41 lm/W という光束効率値は、Xie らによる高色再現域の白色 LED の報告例とほぼ同等である [33]。また、この色再現域は CCFL の色再現域 (CIE XYZ 表色系で 72%) よりも高く [34]、この白色 LED が世界最高レベルの色再現範囲と光束効率を両立していることが明らかになった。

4.3.3 バックライト用ハイパワー白色 LED モジュール

4.3.3.1 実験方法

緑色蛍光体 ($\text{Sr}_{0.92}\text{Eu}_{0.08}$) $_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ および赤色蛍光体 ($\text{Ca}_{0.984}\text{Eu}_{0.16}$) AlSiN_3 の合成はおよび室温での発光特性評価は、4.3.2.1 と同様に行った。発光特性の温度依存性は室温を 25°C とし、試料台に内蔵したヒーターにより試料を 200°C まで熱して、蛍光分光光度計 (C9920-02G, 浜松ホトニクス株式会社) を用いて積分球内で測定した。

ハイパワー白色 LED モジュールはピーク波長 445 nm の高パワー青色 LED (以下、パワーチップ: C445-EZ-1000, Cree 社) 16 個を Ag 配線付 AlN パッケージ上に実装し、Au ワイヤで電極に固定した。この Ag 膜付 AlN パッケージの熱抵抗はヒートシンクを付けた状態で約 12°C/W である。緑色蛍光体 (Sr,Eu) $_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ および赤色蛍光体 (Ca,Eu) AlSiN_3 を混合した樹脂 (KER-2500, 信越化学株式会社) により青色 LED を被覆し、熱処理により硬化させた。作製したハイパワー白色 LED モジュールの非駆動時の外観を図 4.3.4 に示す。

ハイパワー白色 LED モジュールの光学特性は、積分球内でマルチチャンネル分光計 (MCPD-7000, 大塚電子) により、室温下で駆動電流を 20~350 mA の範囲で変化させて評価を行った。

4.3.3.2 結果および考察

図 4.3.5 および図 4.3.6 におのおの、試作したハイパワー白色 LED モジュールの駆動時の外観と、0.2~1.4 A 駆動における発光スペクトルを示す。0.2~1.4 A の駆動電流変化量は電力に換算すると、2.2~17.9 W (白色 LED 一個当たり 137.5~1119 mW) に相等する。

0.2 A 駆動時において、相関色温度 8577K, $(C_x, C_y) = (0.299, 0.275)$, 34 lm/W の白色が得られた。また色再現範囲は CIE XYZ 表色系においては 85.9%であった。ハイパワー白色 LED モジュールの発光スペクトルの駆動電流に対する変化を見ると、駆

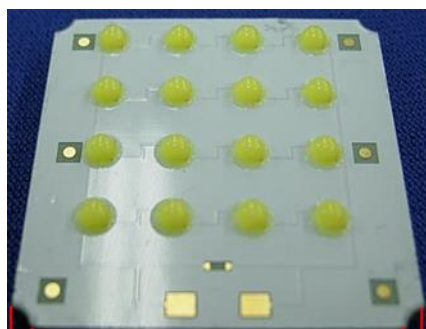


図 4.3.4 作製したハイパワー白色 LED モジュール外観 (非駆動時)

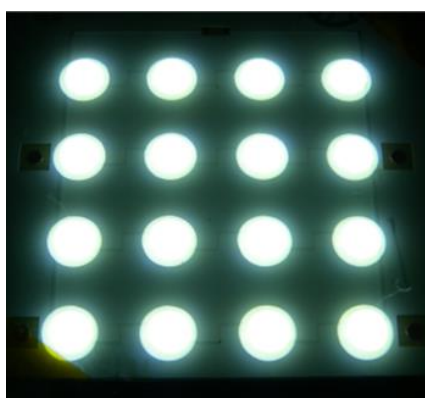


図 4.3.5 作製したハイパワー白色 LED モジュール外観（駆動時）

動電流の増加に対し青色光，緑色光，および赤色光の発光強度が同程度に単調増加していることが判る。

図 4.3.7 に試作したハイパワー白色 LED モジュールの光束および光束効率の駆動電流依存性をまとめて示す．光束は駆動電流の増加に伴い単調に増加し，1.4 A 駆動においては 430 lm に達している．青色 LED の良好なパワー依存性，および緑色蛍光体 ($\text{Sr}_{0.92}\text{Eu}_{0.08}$) $_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ および赤色蛍光体 ($\text{Ca}_{0.984}\text{Eu}_{0.16}$) AlSiN_3 の良好な温度特性のため，駆動電力の増加に伴い順調に光束が増加するパワー依存性の良好なハイパワー白色 LED モジュールが得られた．

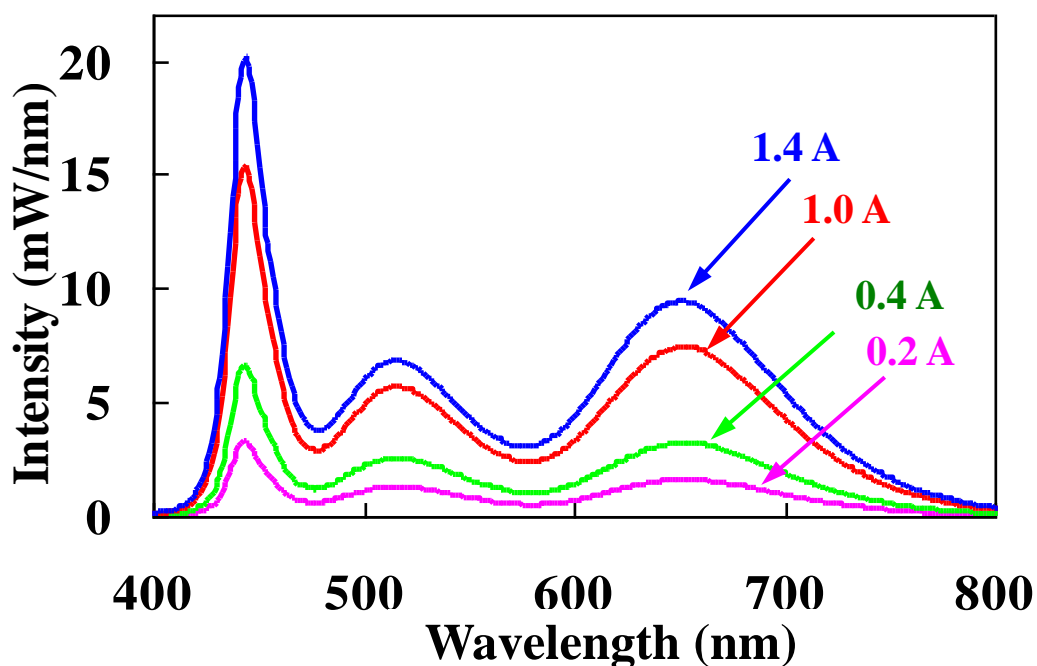


図 4.3.6 ハイパワー白色 LED モジュールの 0.2～1.4 A 駆動における発光スペクトル

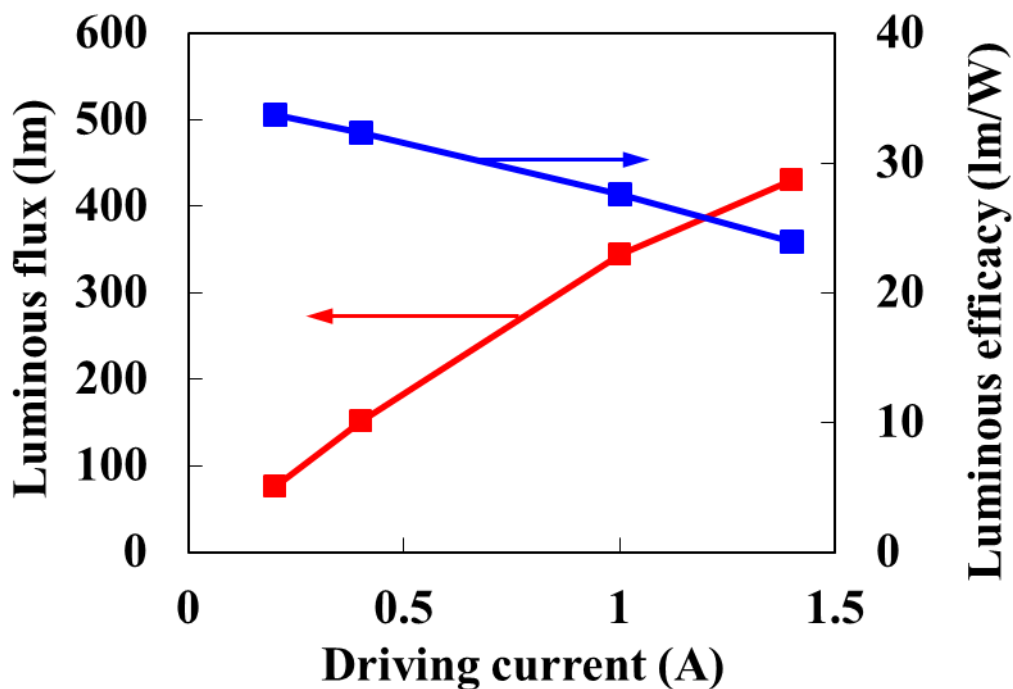


図 4.3.7 ハイパワー白色 LED モジュールの光束および光束効率 H_{WLED} の駆動電流依存性

一方、図 4.3.7 に示す光束効率の駆動電流依存性を見ると、光束効率は駆動電流の増加に伴い漸減し、1.4 A 駆動においては 24 lm/W まで低下している。この値は 0.2 A 駆動の値 34 lm/W のおよそ 71%に相当する。

この光束効率の駆動電流（電力）依存性の詳細については、以下のように考えることができる。4.2 節のハイパワー白色 LED の場合と同様に、蛍光体塗布前に測定した青色 LED のウォールプラグ効率 H_{BLED} の駆動電流依存性、およびそれと式(4.2.1)より算出した蛍光体の変換効率 H_{Phos} の駆動電流依存性を、図 4.3.7 に示したハイパワー白色 LED モジュールの光束効率 H_{WLED} の駆動電流依存性と併せて、図 4.3.8 に示す。図の縦軸はすべて 0.2 A 駆動における値で規格化されている。図 4.3.8 より青線で示した青色 LED のウォールプラグ効率 H_{BLED} は、0.4 A 以上で低下し始め、1.4 A では 0.2 A 駆動時の 86%まで低下する。蛍光体の変換効率 H_{Phos} の低下率は、図 4.3.8 の赤線で示すように、1.4 A で 0.2 A 駆動時の 84%に低下していることが導き出される。一方、上述したように今回用いたモジュールパッケージの熱抵抗は約 $12^{\circ}\text{C}/\text{W}$ であり、1.4 A 駆動時の駆動電力が 17.9 W であることから、1.4 A (= 17.9 W) 駆動時のデバイス温度は、 200°C 以上に上昇していると考えられる。このようにして算出された、今回試作したハ

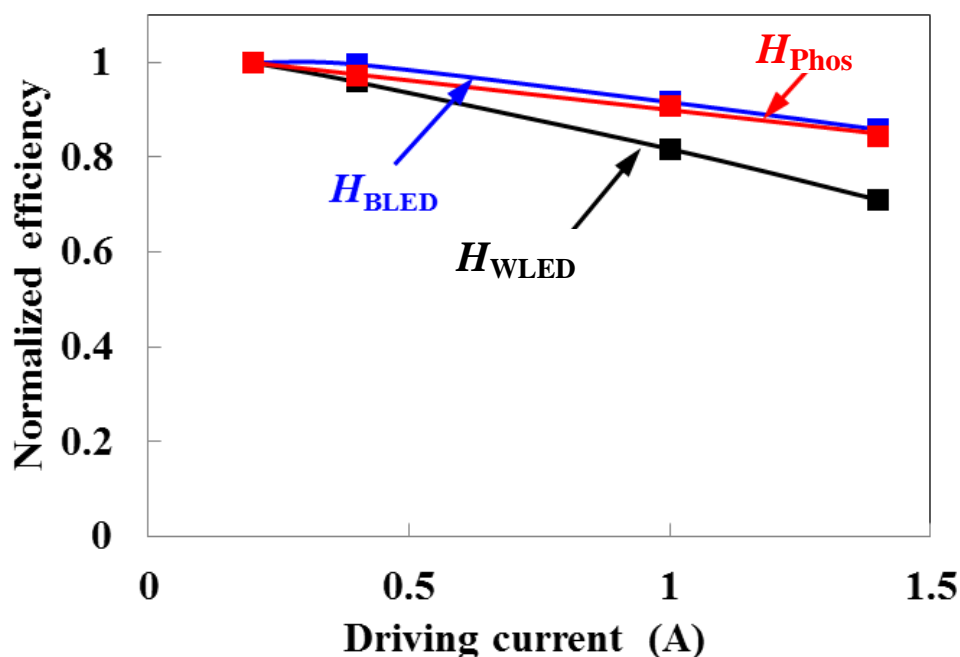


図 4.3.8 ハイパワー白色 LED モジュールの光束効率 H_{WLED} 、青色 LED のウォールプラグ効率 H_{BLELED} 、および蛍光体の変換効率 H_{Phos} のパワー依存性

ハイパワー白色 LED モジュールの蛍光体の変換効率 H_{Phos} の低下率は、200°C における緑色蛍光体 $(Sr_{0.92}Eu_{0.08})_3Si_{13}Al_3O_2N_{21}$ および赤色蛍光体 $(Ca_{0.984}Eu_{0.16})AlSiN_3$ の強度維持率と概ね一致する。したがって温度特性に優れる二つの蛍光体を用いたことで、高パワー駆動時でも高効率なバックライト用白色 LED モジュールが実現できたことがわかる。

4.3.4 結言

新規青色励起緑色蛍光体 $(Sr,Eu)_3Si_{13}Al_3O_2N_{21}$ を用い、液晶ディスプレイ (LCD) のバックライト用白色 LED を試作した。その結果、代表的な LCD 用カラーフィルターと組み合わせ NTSC 比 80% 以上の広範な色再現域が得られた。これは $(Sr,Eu)_3Si_{13}Al_3O_2N_{21}$ の発光スペクトル状が、最も色純度の高い 525 nm 近傍に発光ピーク波長を持ち、発光半値幅が狭く、かつ短波長側に裾を引かないやや非対称な形状であることが、LCD の高い緑の色純度に大きく寄与していると考えられる。また、この緑色蛍光体 $(Sr,Eu)_3Si_{13}Al_3O_2N_{21}$ および赤色蛍光体 $(Ca,Eu)AlSiN_3$ を高パワー青色 LED 組み合わせたハイパワー白色 LED モジュールを作製した結果、優れたパワー依存性を有することが確認された。

4.4 結言

一般照明用白色 LED の高光束化の要請に対し，共に高効率かつ温度特性に優れる，新規緑色蛍光体 $(\text{Sr,Eu})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ および新規赤色蛍光体 $(\text{Sr,Eu})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{13}$ を用い，一般照明用白色 LED を試作・評価した．その結果，高演色・高効率かつ，高パワー駆動においても効率低下および色ずれの少ない白色 LED が得られた．

これらの結果より，2011 年に緑色蛍光体 $(\text{Sr,Eu})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ および赤色蛍光体 $(\text{Sr,Eu})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{13}$ を東芝マテリアル（株）に技術移管し，各種商品に搭載されている [31]．

また，新規緑色蛍光体 $(\text{Sr,Eu})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ を用い，液晶ディスプレイ（LCD）のバックライト用白色 LED を試作した．その結果，代表的な LCD 用カラーフィルターと組み合わせ NTSC 比 80%以上の広範な色再現域が得られた．ハイパワー白色 LED モジュールを作製した結果，優れたパワー依存性を有することが確認された．

参考文献

- [1] Y. Narukawa, “White-light LEDs,” *Opt. Photonics News*, vol. **15**, pp. 24–29 (2004).
- [2] P. Schlotter, J. Baur, C. Hielscher, M. Kunzer, H. Obloh, R. Schmidt, and J. Schneider, “Fabrication and characterization of GaN/InGaN/AlGaIn double heterostructure LEDs and their application in luminescence conversion LEDs,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. **59**, pp. 390–394 (1999).
- [3] S. R. Jansen, J.W. de Haan, L.J.M van de Ven, R. Hanssen, H.T. Hintzen, and R. Metselaar, “Incorporation of nitrogen in alkaline-earth hexaaluminates with a β -alumina or a magnetoplumbite-type structure,” *Chem. Mater.*, vol. **9**, pp. 1516–1523 (1997).
- [4] S.R. Jansen, J.M. Migchels, H.T. Hintzen, and R. Metselaar, “Eu-doped barium aluminum oxynitride with the β -alumina-type structure as new blue-emitting phosphor,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. **146**, pp. 800–806 (1999).
- [5] J.W.H. van Krevel, H.T. Hintzen, R. Metselaar, and A. Meijerink, “Long wavelength Ce^{3+} emission in Y-Si-O-N materials,” *J. Alloys Compd.*, vol. **268**, pp. 272–277 (1998).
- [6] J.W.H. van Krevel, H.T. Hintzen, and R. Metselaar, “Long wavelength Ce^{3+} emission in Y-Si-O-N materials,” *J. Alloys Compd.*, vol. **268**, pp. 272–277 (1998).
- [7] K. Uheda, H. Takizawa, T. Endo, H. Yamane, M. Shimada, C.-M. Wang, and M. Mitomo, “Synthesis and luminescent property of Eu^{3+} -doped LaSi_3N_5 phosphor,” *J. Lumin.*, vol. **87**, pp. 967–969 (2000).
- [8] K. Uheda, H. Takizawa, T. Endo, C. Miura, Y. Shimomura, N. Kijima, and M. Shimada, “Photo- and thermo-luminescence of zinc silicon nitride doped with divalent manganese,” *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. **20**, pp. 1753–1755 (2001).
- [9] D. de Graaf, H.T. Hintzen, S. Hampshire, and G. de With, “Long wavelength Eu^{2+} emission in Eu-doped Y-Si-Al-O-N glasses,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. **23**, pp. 1093–1097 (2003).
- [10] N. Hirosaki, R.-J. Xie, K. Inoue, T. Sekiguchi, B. Dierre, and K. Tamura, “Blue-emitting $\text{AlN}:\text{Eu}^{2+}$ nitride phosphor for field emission displays”, *Appl.*

- Phys. Lett.*, vol. **91**, 061101 (2007).
- [11] H. A. Höpfe, H. Lutz, P. Morys, W. Schnick, and A. Seilmeier, “Luminescence in Eu^{2+} -doped $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$: Fluorescence, thermoluminescence, and upconversion,” *Phys. Chem. Solids*, vol. **61**, pp. 2001–2006 (2000).
- [12] M. Jansen, and H.P. Letschert, “Inorganic yellow-red pigments without toxic metals,” *Nature*, vol. **404**, pp. 980–982 (2000).
- [13] R.-J. Xie, M. Mitomo, K. Uheda, F.-F. Xu, and Y. Akimune, “Preparation and luminescence spectra of calcium and rare-earth ($\text{R} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{and Pr}$) -codoped α -SiAlON ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. **85**, pp. 1229–1234 (2002).
- [14] J.W.H. van Krevel, J.W.T. van Rutten, H. Mandal, H.T. Hintzen, and R. Metselaar, “Luminescence properties of terbium-, cerium-, or europium-doped α -SiAlON materials,” *J. Solid State Chem.*, vol. **165**, pp. 19–24 (2002).
- [15] R.-J. Xie, N. Hirosaki, K. Sakuma, Y. Yamamoto, and M. Mitomo, “ Eu^{2+} -doped $\text{Ca-}\alpha$ -SiAlON: A yellow phosphor for white light-emitting diodes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. **84**, pp. 5404–5406 (2004).
- [16] Y. Q. Li, A. C. A. Delsing, G. de With, and H. T. Hintzen, “Luminescence properties of Eu^{2+} -activated alkaline-earth silicon-oxynitride $\text{MSi}_2\text{O}_{2-\delta}\text{N}_{2+2/3\delta}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$): A promising class of novel LED conversion phosphors,” *Chem. Mater.*, vol. **17**, pp. 3242–3248 (2005).
- [17] N. Hirosaki, R.-J. Xie, K. Kimoto, T. Sekiguchi, Y. Yamamoto, T. Suehiro, and M. Mitomo, “Characterization and properties of green-emitting β -sialon: Eu^{2+} powder phosphors for white light-emitting-diodes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. **86**, 211905 (2005).
- [18] R. Mueller-Mach, G.O. Mueller, M.R. Krames, H.A. Höpfe, F. Stadler, W. Schnick, T. Juestel, and P. Schmidt, “Highly efficient all-nitride phosphor-converted white light emitting diode,” *Phys. Status Solidi A*, vol. **202**, pp. 1727–1732 (2005).
- [19] C. Hecht, F. Stadler, P.J. Schmidt, J.S. auf der Günne, V. Baumann, and W. Schnick, “ $\text{SrAlSi}_4\text{N}_7:\text{Eu}^{2+}$ -A nitridoalumosilicate phosphor for warm white light (pc) LEDs with edge-sharing tetrahedra,” *Chem. Mater.*, vol. **21**, pp. 1595–1601 (2009).
- [20] K. Uheda, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, A. Naito, T. Nakajima, and

- H. Yamamoto, "Luminescence properties of a red phosphor, $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$ for white light-emitting diodes," *Electrochem. Solid State Lett.*, vol. **9**, pp. H22–H25 (2006).
- [21] O. Oeckler, J. A. Kechele, H. Koss, P. J. Schmidt, and W. Schnick, " $\text{Sr}_5\text{Al}_{5+x}\text{Si}_{21-x}\text{N}_{35-x}\text{O}_{2+x}\text{:Eu}^{2+}$ ($x \approx 0$)-A novel green phosphor for white light pLEDs with disordered intergrowth structure," *Chem. Eur. J.*, vol. **15**, pp. 5311–5319 (2009).
- [22] K Shioi, Y. Michiue, N. Hirosaki, R.-J. Xie, T. Takeda, Y. Matsushita, M. Tanaka, and Y.Q. Li, "Synthesis and photoluminescence of a novel Sr-SiAlON: Eu^{2+} blue-green phosphor ($\text{Sr}_{14}\text{Si}_{68-s}\text{Al}_{6+s}\text{O}_3\text{N}_{106-s}\text{:Eu}^{2+}$ ($s \approx 7$)),²" *J. Alloys Compd.*, vol. **509**, pp. 332–337 (2011).
- [23] R.-J. Xie, N. Hirosaki, N. Kimura, K. Sakuma, and M. Mitomo, "2-phosphor converted white light-emitting diodes using oxynitride/nitride phosphors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. **90**, 191101 (2007).
- [24] R.-J. Xie, N. Hirosaki, M. Mitomo, K. Sakuma, and N. Kimura, "Wavelength-tunable and thermally stable Li- α -sialon: Eu^{2+} oxynitride phosphors for white light-emitting diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. **89**, 241103 (2006).
- [25] K. Sakuma, K. Omichi, N. Kimura, M. Ohashi, D. Tanaka, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, R.-J. Xie, and T. Suehiro, "Warm-white light-emitting diode with yellowish orange SiAlON ceramic phosphor," *Opt. Lett.*, vol. **29**, pp. 2001–2003 (2004).
- [26] K. Sakuma, N. Hirosaki, N. Kimura, M. Ohashi, R.-J. Xie, Y. Yamamoto, T. Suehiro, K. Asano, and D. Tanaka, "White light-emitting diode lamps using oxynitride and nitride phosphor materials," *IEICE Trans. Electron.*, vol. **E88-C**, pp. 2057–2064 (2005).
- [27] N. Kimura, K. Sakuma, S. Hirafune, K. Asano, N. Hirosaki, and R.-J. Xie, "Extrahigh color rendering white light-emitting diode lamps using oxynitride and nitride phosphors excited by blue light-emitting diode," *Appl. Phys. Lett.*, vol. **90**, 051109 (2007).
- [28] C.-C. Yang, C.-M. Lin, Y.-J. Chen, Y.-T. Wu, S.-R. Chuang, R.-S. Liu, and S.-F. Hu, "Highly stable three-band white light from an InGaN-based blue

- light-emitting diode chip precoated with (oxy)nitride green/red phosphors,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. **90**, 123503 (2007).
- [29] JIS Z 9112:2012, “蛍光ランプ・LEDの光源色及び演色性による区分,” 日本規格協会(2012), <http://kikakurui.com/z9/Z9112-2012-01.html>.
- [30] D.L. MacAdam, “Visual sensitivities to color differences in daylight,” *J. Opt. Soc. Am.*, vol. **32**, pp. 247–273 (1942).
- [31] 竹村博文, “白色LEDの多様化を支える高効率, 高演色性, 及び高信頼性蛍光体,” 東芝レビュー, vol. **67** (2), pp. 62–65 (2012).
- [32] K. Kakinuma, “Technology of wide color gamut backlight with light-emitting diode for liquid crystal display television,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. **450**, pp. 4330–4334 (2006).
- [33] R.-J. Xie, N. Hirosaki, and T. Takeda, “Wide color gamut backlight for liquid crystal displays using three-band phosphor-converted white light-emitting diodes,” *Appl. Phys. Express*, vol. **2**, 022401 (2009).
- [34] G. Wyszecki and W. Stiles, “Color Science: Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulate,” Wiley, New York, Chap. 3 (1982).

第 5 章

総括

本論文では、省エネルギーに貢献する次世代照明の普及のため、高効率と高演色性を両立する白色LED照明の実現を目的として、キーマテリアルである蛍光体に関し新規材料の創製を行った。その結果見出された三種類のEu²⁺賦活Sr含有サイアロン蛍光体の開発段階において、その合成プロセス、結晶構造、発光特性を詳細に研究し、材料設計指針に繋がる多くの知見を得た。

Sr 含有サイアロンの一つである SrSi₉Al₁₉ON₃₁ に Eu²⁺を賦活させることにより、近紫外で効率よく励起可能で幅広い発光スペクトルを有する新規青色蛍光体 (Sr,Eu)Si₉Al₁₉ON₃₁ の開発に成功した。この蛍光体は Eu²⁺の 4f⁷→4f⁶5d 許容遷移に帰属される 270 nm から 400 nm 近傍までの幅広い励起帯を有し、450~490 nm の範囲に発光ピーク波長を有することから、近紫外 LED を励起源に用いる白色光源に特に好適である。また極めて濃度消光が少ない上に、近紫外励起において既存の青色蛍光体 BAM を上回る外部量子効率、BAM 同等の優れた温度特性を示し、その原因が Eu²⁺イオンのホストサイトである Sr サイト間距離の長さ、および緻密な結晶構造に由来することを明らかにした。

新規緑色蛍光体 (Sr,Eu)₃Si₁₃Al₃O₂N₂₁ は、Eu²⁺の 4f⁷→4f⁶5d 許容遷移に帰属される 300 nm から 520 nm 近傍までの幅広い励起帯を有し、500~525 nm の範囲にピーク波長を有する Eu²⁺の 4f⁶5d→4f⁷ 許容遷移に帰属される発光を示すことがわかった。青色 LED を励起源に用いる白色光源に特に好適である上、Eu 賦活濃度 10%近傍において外部量子効率は最大となり、(Ba,Sr,Eu)₂SiO₄ に代表される既存の青色励起緑色蛍光体と同等以上の外部量子効率、(Ba,Sr,Eu)₂SiO₄ を大幅に上回る温度特性を示し、一般照明用およびディスプレイ用の白色 LED 用蛍光体として高いポテンシャルを有することを明らかにした。

赤色蛍光体 (Sr,Eu)₂Si₇Al₃ON₁₃ は、Eu²⁺の 4f⁷→4f⁶5d 許容遷移に帰属される 300 nm から 520 nm 近傍までの幅広い励起帯を有し、590~625 nm の範囲にピーク波長を有する Eu²⁺の 4f⁶5d →4f⁷ 許容遷移に帰属される発光を示すことを明らかにした。さらに既存の赤色蛍光体 (Ca,Eu)AlSiN₃ と同等の、高い外部量子効率および良好な温度

特性を有し、白色 LED 用蛍光体として高いポテンシャルを有することを示した。

蛍光体の材料設計をしていく上での理解を深める目的で、これら三種の Eu^{2+} 賦活 Sr 含有サイアロン蛍光体の化学組成、母体結晶構造、発光特性の比較を通じて、母体組成・結晶構造と発光特性の相関について考察した。その結果、各蛍光体の Eu^{2+} イオン配位環境の共有結合性およびサイトサイズにより、励起エネルギーの重心位置および励起帯の幅を説明することができた。

また三種の蛍光体の温度特性を熱活性化クロスオーバーの量子論モデルに基づき比較解析し、これらの温度特性はフォノンの固有振動数の大小が支配的であり、母体結晶の共有結合性および緻密性とフォノン固有振動数に正の相関があることを見出した。従って、温度特性の良好な蛍光体を得るには、共有結合性および緻密性を高め、フォノン固有振動数を高めることが肝要であることを明らかにした。

上述の励起波長、発光波長、および温度特性と並び重要な特性である外部量子効率に関し、高効率化阻害要因の解明を目的として、緑色蛍光体 $(\text{Sr},\text{Eu})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ をモチーフとし、粉体特性と発光特性の相関を調査した。その結果、内部量子効率の高効率化に対する阻害要因の一つに母体吸収があり、その母体吸収が、主に窒素欠陥に捕獲された電子が作るエネルギー準位に起因することを明らかにするとともに、その窒素欠陥抑制プロセスを見出した。

また、赤色蛍光体 $(\text{Sr},\text{Eu})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ に関し、母体の N/O 比を高めることで励起帯および発光帯を長波長化させ、Eu 濃度を増加させて長波長化する場合よりも、内部量子効率、外部量子効率および温度特性の改善に成功した。共有結合性の増加に伴うフォノン固有振動数の増加、Huang-Rhys-Pekar 因子および Frank-Condon オフセットの減少により、長波長化に伴う温度特性の低下を抑制できていることが明らかになった。

応用面では、白色 LED 用蛍光体としてのポテンシャルを確認するため、一般照明用白色 LED を作製し、多様な相関色温度の高演色かつ高効率な白色が得られること、高パワー駆動においても効率低下および色ずれの少ない白色 LED が得られることを実証した。また、液晶ディスプレイバックライト用白色 LED を作製し、広範な色再現域が得られ、かつ優れたパワー依存性を有することを示した。

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。まず、新しい蛍光体の探索に当たり、母体結晶の Eu^{2+} イオンのホストサイトの配位環境（配位数、配位子種、結合距離）から、励起帯の予測が半定量的に可能となった。一般的に蛍光体の励起効率を向上させるには発光中心イオンを高濃度賦活して吸収係数を向上させる

ことが早道であるが、その場合後述するような濃度消光や温度特性の劣化を伴う二律背反に陥ることが少なくない。新しい蛍光体または既存の蛍光体双方において、今回の知見に基づき母体結晶の配位環境を最適化することにより、励起帯の位置を最適化し、発光中心イオンの賦活濃度を増加させることなく励起効率を改善することが可能となると考えられる。第3章の赤色蛍光体で示したように、配位環境の改善により賦活濃度を増加させることなく発光帯をダイナミックに動かすことも可能であることが示された。

また、白色 LED の高出力化に伴い必要不可欠となる良好な温度特性の実現に関し、温度消光の振る舞いを **Struck-Fonger** モデルに基づく熱活性化クロスオーバーとして解析できることを示した。そして解析の結果、各蛍光体のフォノン固有振動数、**Huang-Rhys-Pekar** 因子および **Frank-Condon** オフセット の値を得ることに成功し、フォノン固有振動数が高いほど温度特性が良好であることを明らかにした。さらに、フォノンの固有振動数と結晶構造の相関に関し、母体の共有結合性が高いほど、結晶が緻密であるほど、フォノン固有振動数が高くなり、良好な温度特性が得られることを明らかにした。励起・発光波長には、母体結晶全体よりも発光中心イオン周りの配位環境が支配的であることと対照的に、温度特性は発光中心イオンの配位環境よりも母体結晶全体の特性が支配的であるという、非常に興味深い結果が得られた。

従来、ブラウン管テレビなどに用いられた電子線励起用蛍光体においては、電子線によりまず母体結晶が励起され、励起エネルギーが母体中を発光中心イオンまで移動するため、効率は母体の結晶性に大きく支配されると考えられていた。その一方で、直接発光中心イオンを励起する光励起蛍光体の場合には、両者の相関は明らかにされていなかった。本論文によって光励起の蛍光体においても母体の結晶性が効率に影響すること、それもごく微量（発光中心イオン賦活濃度の 10^8 分の 1 前後）の欠陥の存在が量子効率を支配することが明らかになったことは、今後の蛍光体開発に非常に有益と考えられる。励起状態を失活させる結晶欠陥を削減することは、室温の量子効率を向上することはもちろん、上述した発光イオン間のエネルギー移動が関与する、濃度消光および温度消光の抑制にもつながる。

このように、蛍光体材料開発に大きく貢献する数々の知見が得られた一方で、蛍光体材料の創製および特性向上には、まだ多くの課題が残されている。その一つには、ストークスシフトの設計指針の獲得が挙げられる。本研究により、蛍光体の母体の結晶構造から励起エネルギーを設計することが可能になったものの、励起エネルギーからストークスシフトを差し引いた発光エネルギーをより精密に制御するには、ストークスシフトの設計も必要である。今後、ストークスシフトに支配的な要因を解明、設計指針を得る

ことで、発光帯の精密な制御が可能となる。また本研究により、蛍光体の効率低下要因として結晶欠陥および不純物炭素による母体吸収が見出されたものの、それ以外の効率低下要因、例えば熱イオン化の寄与の大きさ等を解明することで一層の高効率化が達成し得ると期待される。

序論で述べたように、白色 LED の高効率化が進み、実用化されつつある今、明るいだけではない質の高い白色が求められている。第 4 章で示したように、青色 LED と本研究の緑色蛍光体および赤色蛍光体を組み合わせた白色 LED は高い演色性が得られることを実証した。さらに青色 LED を本研究の青色蛍光体に入れ替えて近紫外 LED で励起することにより、演色性が極限まで高められた白色 LED を得ることが可能と考えられる。従って、本研究の蛍光体は、今後急速に普及するであろう超高演色白色 LED に大きく貢献できる材料と考えている。

原著論文

- [1] **Y. Fukuda**, J. Tatami, “Luminescence Properties of New Blue-Emitting Sialon Polytypoid Phosphor,” *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. **4**, pp. R114–R117 (2015). (第 2 章)
- [2] **Y. Fukuda**, K. Ishida, I. Mitsuishi, and S. Nunoue, “Luminescence Properties of Eu²⁺-Doped Green-Emitting Sr-Sialon Phosphor and Its Application to White Light-Emitting Diodes,” *Appl. Phys. Express*, vol. **2**, 012401 (2009). (第 2 章)
- [3] **Y. Fukuda**, A. Okada, and K. A. Albessard, “Luminescence Properties of Eu²⁺-Doped Red-Emitting Sr-Containing Sialon Phosphor,” *Appl. Phys. Express*, vol. **5**, 062102 (2012). (第 2 章)
- [4] **Y. Fukuda**, “Thermal Quenching Analyses of Eu²⁺-Activated Sr-Containing Sialon Phosphors Using the Thermally Activated Cross-Over Model,” *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. **6** (5), pp. R69–R74 (2017). (第 2 章)
- [5] **Y. Fukuda**, “Evaluation of Luminescence Properties of Eu²⁺-Doped Green-Emitting Sr-Containing Sialon Phosphors by Electron Spin Resonance,” *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. **2**, pp. R56–R59 (2013). (第 3 章)
- [6] **Y. Fukuda**, K. A. Albessard, and A. Okada, “Improvement of Temperature Dependence of Eu²⁺-Doped Red-Emitting Sr-Containing Sialon Phosphor by Control of Host-Crystal Composition,” *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. **5**, pp. R115–R119 (2016). (第 3 章)
- [7] **Y. Fukuda** and T. Sato, “White Light-Emitting Diodes Using Sr-Containing Sialon Phosphors,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. **51**, 122103 (2012). (第 4 章)
- [8] **Y. Fukuda**, N. Matsuda, A. Okada, and I. Mitsuishi, “White Light-Emitting Diodes for Wide-Color-Gamut Backlight Using Green-Emitting Sr-Sialon Phosphor,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. **51**, 122101 (2012). (第 4 章)

国際会議論文

- [1] **Y. Fukuda**, I. Mitsuishi, and S. Nunoue, “Luminescence properties of Eu²⁺-doped green-emitting Sr-sialon phosphor and its application in white light-emitting diodes,” Proceedings of The 15th International Display Workshops (IDW’08), pp. 803–806, Niigata, Japan (2008). (第 2 章)

- [2] **Y. Fukuda**, R. Hiramatsu, N. Matsuda, and M. Kato, “Defect estimation of Eu²⁺-doped green-emitting Sr-sialon phosphor by electron spin resonance measurement,” Proceedings of The 18th International Display Workshops (IDW’11), pp. 803–806, Niigata, Japan (2011). (第 3 章)
- [3] **Y. Fukuda**, A. K. Albessard, A. Okada, T. Sato, R. Hiramatsu, and N. Matsuda, “Sr-containing sialon phosphors with high quantum efficiencies for white LEDs,” Abstract of The Pacific Rim Meeting of Electrochemical and Solid State Science (PRiME 2012), 3971 (2012). (第 2 章), (第 3 章), (第 4 章)

受賞歴

- [1] Best Paper Award, The 15th International Display Workshops,
Y. Fukuda, I. Mitsuishi, and S. Nunoue, “Luminescence properties of Eu²⁺-doped green-emitting Sr-sialon phosphor and its application in white light-emitting diodes.”
- [2] 電気化学会蛍光体同学会平成 21 年度蛍光体賞, **福田由美**, 岡田葵, 平松亮介, 石田邦夫, 佐藤高洋, 松田直寿, 三石巖, 布上真也, “青色励起赤色および緑色発光 Eu²⁺賦活 Sr サイアロン蛍光体の合成と一般照明用白色 LED への応用.”

関連原著論文

- [1] **福田由美**, 三石巖, 布上真也, “高効率と高演色をともに実現できる白色 LED 用緑色サイアロン蛍光体,” 東芝レビュー, vol. 64, No. 4, pp. 60–63 (2009).

関連国際会議・学会発表

- [1] **福田由美**, 玉谷正昭, 平松亮介, 多々見純一, 米屋勝利, 脇原徹, “Eu 賦活青色酸窒化物蛍光体の発光特性,” 第 53 回応用物理学会関係連合講演会講演予稿集, 22p-ZR-8 (2006.3 武蔵工業大学).
- [2] **福田由美**, 玉谷正昭, 平松亮介, 浅井博紀, 多々見純一, 米屋勝利, 脇原徹, “窒化物系蛍光体開発の動向と Eu 賦活 Sr サイアロン蛍光体,” 第 67 回応用物理学会学術講演会, 多元系機能材料研究会企画「多元系蛍光体の設計, 作製, および応用 – 新しい展開は何か –」講演予稿集, 30p-H-8 (2006.9 立命館大学).

- [3] **福田由美**, 玉谷正昭, 平松亮介, 浅井博紀, 多々見純一, 米屋勝利, 脇原徹, “Eu 賦活 Sr サイアロン蛍光体の発光特性,” 第 315 回蛍光体同学会講演予稿,(2006.11.24 化学会館).
- [4] **Y. Fukuda**, “Luminescence of Eu-doped Sr-SiAlON phosphor,”
5th Annual Phosphor Global Summit, Seoul, Korea, Mar.5–7 (2007).
- [5] **福田由美**, 多々見純一, 脇原徹, 米屋勝利, “Eu 賦活 Sr サイアロン蛍光体の発光特性,”第 55 回応用物理学会関係連合講演会講演予稿集, 29p–ZJ–13 (2008.3 日本大学).
- [6] **福田由美**, 平松亮介, 松田直寿, “緑色発光蛍光体 Eu²⁺賦活 Sr サイアロンの発光特性,” 第 68 回応用物理学会学術講演会講演予稿集, 5p–S–2 (2008.9 中部大).
- [7] **Y. Fukuda**, I. Mitsuishi, and S. Nunoue, “Luminescence properties of Eu²⁺-doped green-emitting Sr-sialon phosphor and its application in white light-emitting diodes,” The 15th International Display Workshops (IDW '08), PH1–2, Niigata, Japan (2008)
- [8] **福田由美**, 岡田葵, 平松亮介, 石田邦夫, 松田直寿, 三石巖, 布上真也, “青色励起緑色蛍光体 Eu²⁺賦活 Sr サイアロンの発光特性と白色 LED への応用,” 電気化学 76 回大会, 蛍光体研究懇談会主催シンポジウム, “蛍光体とその応用,” 特 1F17 (2009.3 京都大学).
- [9] **福田由美**, 岡田葵, 三石巖, 布上真也, “Eu²⁺賦活 Sr サイアロン蛍光体を用いた一般照明用白色 LED,” 第 56 回応用物理学会関係連合講演会講演予稿集, 31p–P11–9 (2009.3 筑波大学).
- [10] **福田由美**, 岡田葵, 平松亮介, 松田直寿, 佐藤高洋, 石田邦夫, 三石巖, 布上真也, “Eu²⁺賦活 Sr サイアロン蛍光体を用いた一般照明用白色 LED,” 第 329 回蛍光体同学会講演予稿, (2009.9.18 化学会館).
- [11] **Y. Fukuda**, R. Hiramatsu, N. Matsuda, and M. Kato, “Defect estimation of Eu²⁺-doped green-emitting Sr-sialon phosphor by electron spin resonance measurement,” The 18th International Display Workshops (IDW '11), PH3–4L, Nagoya, Japan (2011).
- [12] **Y. Fukuda**, A. K. Albessard, A. Okada, T. Sato, R. Hiramatsu, and N. Matsuda, “Sr-containing sialon phosphors with high quantum efficiencies for white LEDs,” The Pacific Rim Meeting of Electrochemical and Solid State Science (PRiME 2012), 3971, Honolulu, Hawaii, Oct. 8–12 (2012).

- [13] **福田由美**, “熱活性化クロスオーバーモデルを用いた Eu 賦活 Sr サイアロン蛍光体の温度消光に関する考察,”第 64 回応用物理学会関係連合講演会講演予稿集, 14a-411-1 (2017.3 パシフィコ横浜).

関連解説記事／講演／雑記掲載

- [1] **福田由美**, “Eu²⁺賦活 Sr サイアロン,” 東北大学多元物質科学研究所 窒化物ナノ・エレクトロニクス材料研究センター講演会 (2008.10 東北大学).
- [2] **福田由美**, “高効率の高演色性白色 LED 用 Sr サイアロン蛍光体,” 東芝レビュー, vol. 65 (3), pp. 37 (2010).
- [3] **Y. Fukuda**, “Sr-sialon phosphor for white LEDs with high efficiency and high color rendering,” Toshiba Review Science and Technology Highlights 2010, pp. 09 (2010).
- [4] **福田由美**, “白色 LED 向けサイアロン蛍光体,” 東芝レビュー, vol. 67 (3), pp. 8 (2012).
- [5] **Y. Fukuda**, “Sr-containing sialon phosphor for white LEDs,” Toshiba Review Science and Technology Highlights 2012, pp. 03 (2012).

関連特許(国内出願のみ)

- [1] **福田由美**, 浅井博紀, 平松亮介, 特許第 4719309 号, 発光装置.
- [2] **福田由美**, 玉谷正昭, 浅井博紀, 平松亮介, 多々見純一, 米屋勝利, 脇原徹, 特許第 4762248 号, 蛍光体.
- [3] **福田由美**, 松田直寿, 特許 4825923 号, 赤色蛍光体およびそれを用いた発光装置.
- [4] **福田由美**, 玉谷正昭, 浅井博紀, 松田直寿, 平松亮介, アルベサール恵子, 多々見純一, 米屋勝利, 脇原徹, 特許第 4836229 号, 蛍光体および発光装置.
- [5] **福田由美**, 松田直寿, 特許第 4869317 号, 赤色蛍光体およびそれを用いた発光装置.
- [6] 三石巖, 石田邦夫, **福田由美**, 岡田葵, 松田直寿, アルベサール恵子, 布上真也, 加藤雅礼, 特許第 4929413 号, 発光装置.
- [7] 三石巖, **福田由美**, 岡田葵, 平松亮介, 松田直寿, 布上真也, アルベサール恵子, 加藤雅礼, 特許第 4991958 号, 発光装置.
- [8] **福田由美**, 玉谷正昭, 浅井博紀, 平松亮介, 多々見純一, 米屋勝利, 脇原徹, 特許第 5058365 号, 蛍光体.

- [9] 三石巖, 福田由美, 岡田葵, 松田直寿, 布上真也, アルベサール恵子, 加藤雅礼, 特許第 5076017 号, 発光装置.
- [10] 松田直寿, 福田由美, 加藤雅礼, 特許第 5127940 号, 蛍光体の製造方法.
- [11] 三石巖, 福田由美, 岡田葵, 松田直寿, 布上真也, アルベサール恵子, 加藤雅礼, 特許第 5127964 号, 発光装置.
- [12] 加藤雅礼, 福田由美, 岡田葵, 特許第 5127965 号, 蛍光体およびそれを用いた発光装置.
- [13] 岡田葵, 福田由美, 佐藤高洋, 三石巖, 松田直寿, 平松亮介, 石田邦夫, 特許第 5129283 号, 蛍光体, 蛍光体の製造方法, 発光装置及び発光モジュール.
- [14] 福田由美, 松田直寿, 平松亮介, 特許第 5129392 号, 蛍光体の製造方法およびそれにより製造された蛍光体.
- [15] 石田邦夫, 三石巖, 平松亮介, 福田由美, アルベサール恵子, 松田直寿, 岡田葵, 布上真也, 特許第 5172915 号, 発光装置.
- [16] 岡田葵, 福田由美, 松田直寿, 三石巖, 布上真也, アルベサール恵子, 加藤雅礼, 特許第 5185421 号, 赤色発光蛍光体およびそれを用いた発光装置.
- [17] 福田由美, 岡田葵, 松田直寿, 特許第 5190475 号, 蛍光体およびそれを用いた発光装置.
- [18] 福田由美, 松田直寿, 特許第 5259770 号, 赤色蛍光体の製造方法.
- [19] 福田由美, 浅井博紀, 平松亮介, 特許第 5319645 号, 蛍光体.
- [20] 三石巖, 布上真也, 佐藤高洋, 福田由美, 岡田葵, 松田直寿, 彦坂年輝, アルベサール恵子, 加藤雅礼, 特許第 5319743 号, 発光装置.
- [21] 福田由美, 浅井博紀, 平松亮介, 特許第 5323216 号, 発光装置.
- [22] 加藤雅礼, 福田由美, 岡田葵, 特許第 5325959 号, 蛍光体およびそれを用いた発光装置.
- [23] 福田由美, 浅井博紀, 平松亮介, 特許第 5337130 号, 発光装置.
- [24] 福田由美, 浅井博紀, 松田直寿, アルベサール恵子, 特許第 5395342 号, 蛍光体および発光装置.
- [25] 福田由美, 浅井博紀, 特許第 5398778 号, 蛍光体の製造方法.
- [26] 福田由美, 浅井博紀, 平松亮介, 特許第 5454965 号, 発光装置.
- [27] 福田由美, 玉谷正昭, 浅井博紀, 平松亮介, 多々見純一, 米屋勝利, 脇原徹, 特許第 5586499 号, 蛍光体の製造方法.
- [28] 福田由美, 浅井博紀, 特許第 5592602 号, 蛍光体およびそれを用いた発光装置.

- [29] 福田由美, 浅井博紀, 特許第 5592729 号, 蛍光体およびそれを用いた発光装置.
- [30] 加藤雅礼, 福田由美, 松田直寿, 特許第 5634352 号, 蛍光体, 発光装置および蛍光体の製造方法.
- [31] 岡田葵, 福田由美, 佐藤高洋, 三石巖, 松田直寿, 平松亮介, 石田邦夫, 特許第 5646567 号, 蛍光体の製造方法.
- [32] 三石巖, 福田由美, 岡田葵, 松田直寿, 布上真也, アルベサール恵子, 加藤雅礼, 特許第 5677377 号, 発光装置.
- [33] 福田由美, 浅井博紀, 平松亮介, 特許第 5696013 号, 蛍光体.
- [34] 松田直寿, 福田由美, アルベサール恵子, 加藤雅礼, 三石巖, 特許第 5727955 号, 蛍光体およびその製造方法.
- [35] 三石巖, 福田由美, 岡田葵, 松田直寿, 布上真也, アルベサール恵子, 加藤雅礼, 特許第 5740344 号, 発光装置の製造方法.
- [36] 福田由美, 松田直寿, 特許第 5746672 号, 蛍光体、発光装置、および蛍光体の製造方法.
- [37] 三石巖, 布上真也, 佐藤高洋, 福田由美, 岡田葵, 松田直寿, 彦坂年輝, アルベサール恵子, 加藤雅礼, 特許第 5752650 号, 発光装置.
- [38] 岡田葵, 福田由美, 松田直寿, 三石巖, 布上真也, アルベサール恵子, 加藤雅礼, 特許第 5758415 号, 赤色発光蛍光体の製造方法.
- [39] 三石巖, 松田直寿, 福田由美, アルベサール恵子, 岡田葵, 加藤雅礼, 平松亮介, 服部靖, 布上真也, 特許第 5851214 号, 蛍光体、発光装置、および蛍光体の製造方法.
- [40] 福田由美, 三石巖, アルベサール恵子, 特許第 5762929 号, 蛍光体、発光装置、および蛍光体の製造方法.
- [41] アルベサール恵子, 加藤雅礼, 福田由美, 三石巖, 佐藤高洋, 木村重哉, 岡田葵, 松田直寿, 平松亮介, 服部靖, 石田邦夫, 浅井博紀, 特許第 5865688 号, 蛍光体およびそれを用いた発光装置.
- [42] 加藤雅礼, 福田由美, 岡田葵, 公開番号 P2013-047347, 蛍光体およびそれを用いた発光装置.
- [43] 松田直寿, 服部靖, 福田由美, 三石巖, アルベサール恵子, 公開番号 P2014-127500, 白色発光装置.
- [44] 福田由美, 加藤雅礼, 松田直寿, アルベサール恵子, 公開番号 P2014-15597, 蛍光体および発光装置.

謝辞

本論文の作成および審査に関しまして、東京大学先端科学技術研究センターマテリアル工学専攻近藤高志教授には、温かく時に厳しいご指導とご鞭撻と共に、大変なご尽力を賜りました。ここに、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東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻鳥海明教授、生産技術研究所マテリアル工学専攻井上博之教授、新領域創成科学研究科物質系専攻岡本博教授、豊橋技術科学大学電気・電子情報工学専攻石川靖彦教授に心より感謝いたします。

元東芝リサーチコンサルティング株式会社玉谷正昭博士（故人）には研究初期において、蛍光体研究全般に関する多くのご指導を頂き、また共同研究者として有益な議論をして頂きました。深く感謝いたします。

株式会社東芝研究開発センター元ナノ・デバイス領域戦略マネージャー福島伸博士（現首席技監）、元電子デバイスラボラトリー室長内古閑修一博士（現技監）、元電子デバイスラボラトリー室長高岡圭児様（現技監）、前電子デバイスラボラトリー室長浅井博紀博士（現欧州研究所長）、同技監布上真也博士、機能材料デバイスラボラトリー室長稲垣浩貴様、同研究主幹末永誠一博士には、このような大変貴重な研究の機会を与えていただきましたこと、またその成果を本論文にまとめる機会をいただきましたことを感謝いたします。

本研究は、横浜国立大学大学院環境情報研究院米屋・目黒・多々見研究室（現多々見・飯島研究室）と株式会社東芝研究開発センターとの共同研究に端を発したものであります。横浜国立大学環境情報研究院米屋勝利名誉教授、多々見純一准教授（現教授）、脇原徹助教（現東京大学工学部化学システム工学科准教授）には、研究初期に窒化物の合成の基礎やサイアロンを中心とした窒化物のライブラリをご教授頂きました。感謝いたします。

東芝マテリアル株式会社元技師長小林薫平博士（現代表取締役）、同開発・技術部開発担当元グループ長竹村博文様（現主査）、同開発・技術部開発担当グループ長平林英明博士には、研究成果の発表をお許し頂き感謝いたします。

共同研究者として実験にご協力頂き、また有益な議論にお付き合い頂きました元東芝研究開発センター電子デバイスラボラトリー研究主務松田直寿様（現東芝マテリアル株式会社開発・技術部）、元電子デバイスラボラトリー主任研究員加藤雅礼博士（現東芝マテリアル株式会社生産・技術部部長）、元電子デバイスラボラトリー主任研究員三石巖博士（現技術管理部参事）、元同研究主幹石田邦夫博士（現宇都宮大学大学院工学研究科電気電子システム工学専攻教授）、元同研究主務平松亮介様（現東芝マテリアル株式会社開発・技術部参事）、元同アルベサール恵子様（現機能材料ラボラトリー研究主

務), 元同服部靖様 (現機能材料ラボラトリー研究主務), 同岡田葵様, 元同研究主務佐藤高洋博士 (現図書館主務), 東芝マテリアル開発・技術部白川康博博士, 同碓井大地様, 同船山欣能様に感謝いたします.

元株式会社リガク杉本邦久博士 (現公益財団法人高輝度光科学研究センター利用研究促進部門研究員), 株式会社リガク宮島秀行様, ブルカー・エイエックスエス株式会社与座健治博士, 同廣瀬功治様には, Sr 含有サイアロンの単結晶 X 線回折による構造解析に関し, 大変ご尽力いただきました. 感謝いたします.

東芝ナノアナリシス株式会社小沼雅敬様には合成試料の化学組成分析で, 東レリサーチセンター株式会社沢井隆利博士には合成試料の電子スピン共鳴分析でご協力いただきました.

東京工科大学山元明名誉教授 (故人) には, 蛍光体に関し幾度となくご指導いただきました. 東北大学多元物質科学研究所山根久典教授 (現同附属新機能無機物質探索研究センター長), 三菱ケミカル株式会社上田恭太博士には, 窒化物の結晶構造解析手法や結晶構造についてご指導いただきました.

最後に, 長期にわたり応援・協力してくれた両親・家族に感謝します.

皆様, 本当にありがとうございました.

2017 年 4 月

福田 由美