

(1) 白色LED用サイアロン蛍光体のXAFS解析

南雲敏朗

デンカ株式会社 先進技術研究所

1. はじめに

名城大学の赤崎勇氏、名古屋大学の天野浩氏、UCSBの中村修二氏の3名が「明るく省エネルギーな白色光源を可能にした、高効率青色発光ダイオード(LED)の発明」で2014年のノーベル物理学賞を受賞したことは記憶に新しい。この「白色光源」、すなわち白色LEDは、白熱電球や蛍光灯に代わる照明として、生活の中に溶け込んできている。

白色LEDは、一般に青色LEDと蛍光体を組み合わせることで白色光を得ている。黄色蛍光体を組み合わせさせた「疑似白色LED」と、緑色および赤色の蛍光体を組み合わせさせた、色再現性に優れた「高演色白色LED」があり(図1)、用途によって使い分けられている。

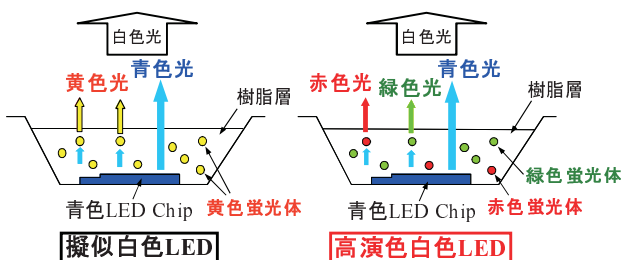


図1 疑似白色LEDと高演色白色LEDの構成

白色LED用蛍光体として、例えばYAG($Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$)黄色蛍光体、 β サイアロン($Si_6-zAl_2O_zN_8-z : Eu^{2+}$)緑色蛍光体、CASN($CaAlSiN_3 : Eu^{2+}$)赤色蛍光体が知られている。このうち β サイアロン蛍光体は、国立研究開発法人物質・材料研究機構(NIMS)が開発に成功し、弊社と共同で実用化を果たした、温度特性や耐久性に優れた緑色窒化物蛍光体である^{2⑥}(図2、3)。

ここで発光中心となる Eu^{2+} は、原料段階では Eu_2O_3 、すなわち Eu^{3+} で供給される。したがって、実用化研究において、合成された蛍光体や合成過程品に含まれるEuの価数を適切に評価することは、光学特性評価や組成分析などと並んで重要であり、この目

的にXAFS(XANES)を適用した。

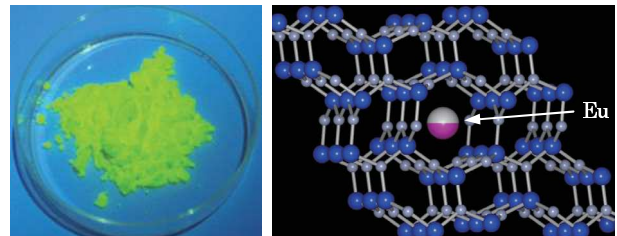


図2 β サイアロン蛍光体の外観(左)と結晶構造(右)

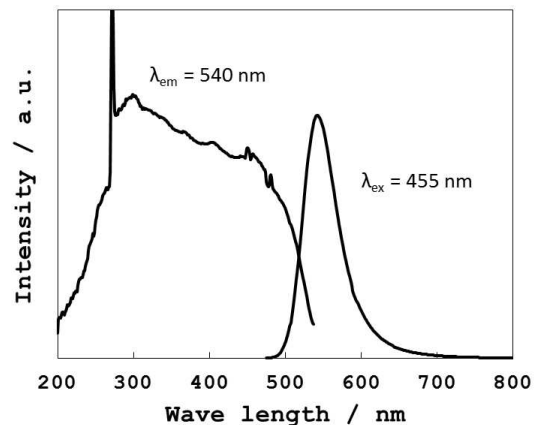


図3 β サイアロン蛍光体の励起・発光スペクトル

2. 実験

2-1 測定試料

- ① 原料混合粉(Si_3N_4 、 AlN 、 Al_2O_3 、 Eu_2O_3 の混合粉)
 - ② β サイアロン蛍光体
 - ③ β サイアロン蛍光体 発光強度改善品
- いずれの試料もEu濃度は約1 wt%(約0.1 atom%)である。

2-2 測定方法

測定対象であるEuの濃度が低いことから、当初はライトル検出器を用いた蛍光法で測定を行った。しかし、試料を適切に調製し、透過法で測定することで、

同じ測定時間でも S/N の高いスペクトルが得られた (図4)ため、以降は透過法で Eu L3 吸収端(6980 eV)の測定を行った。

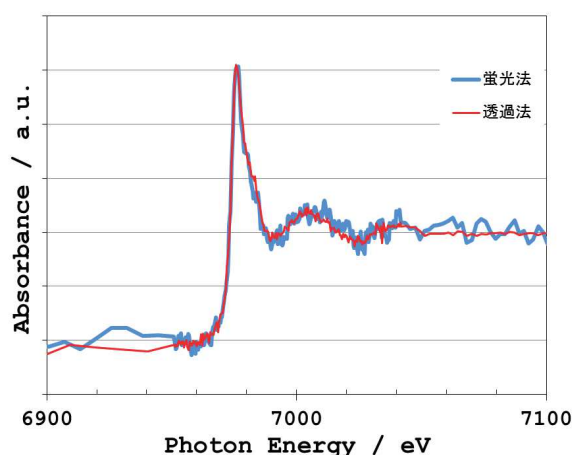


図4 βサイアロン蛍光体の XAFS 測定における 蛍光法と透過法の比較

試料 (粉体) は希釈剤 (窒化ホウ素粉) と混合した後、ペレットダイスと油圧プレス (赤外分光透過測定用 KBr 錠剤成型器) を用いてペレット (10 mm φ × 1 mm) を作製し (図5)、測定に用いた。



図5 測定に用いた試料の例

SAGA-LS の BL11 もしくは BL15 を使用し、検出器にガスフロー型イオンチェンバー ($L: 17$ cm、 $He/N_2 = 50/50$ 、 $I: 31$ cm、 $N_2 = 100$) を配した、標準的な透過法のセッティングで測定を行った。

2-3 結果と考察

図6に各試料の Eu L3 端 XANES スペクトルを示す。Eu²⁺ に由来するピークが 6975 eV に、Eu³⁺ に由来するピークが 6985 eV に、それぞれ検出された。

原料混合粉では、原料中の Eu₂O₃ に由来する Eu³⁺ のみがみられるが、βサイアロン蛍光体中の Eu は多くが Eu²⁺ で存在することがわかった。また、合成条

件を適正化した発光強度改善品では Eu²⁺ の割合が高かった。さらに、XANES スペクトルを波形分離し (図7)、Eu²⁺ の割合 $\left(\frac{Eu^{2+}}{Eu^{2+} + Eu^{3+}}\right)$ を求めることで、定量的な評価も可能である。

これらの解析から、βサイアロン蛍光体の発光強度と Eu²⁺ の割合の関連を確認するとともに、詳細は割愛したが、合成過程での Eu の価数変化に関する知見を得ることができた。

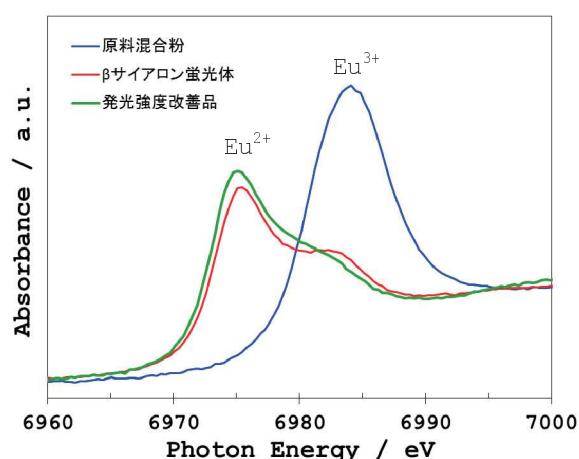


図6 βサイアロン蛍光体の XANES 測定結果

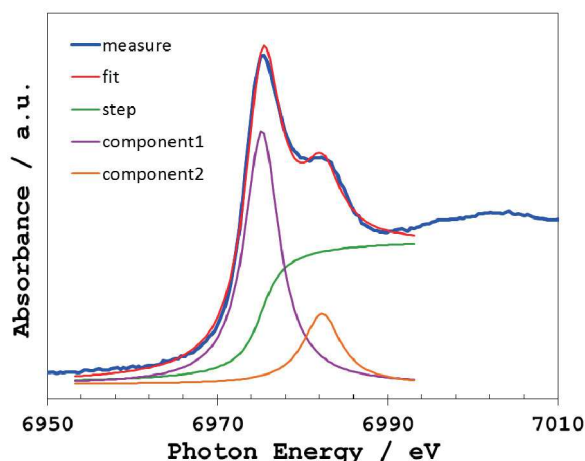


図7 βサイアロン蛍光体 XANES スペクトルの 波形分離の例

3. まとめ

SAGA-LS を利用して、βサイアロン蛍光体およびその工程途中品の Eu の価数解析を XAFS (XANES) で行った。発光中心である Eu²⁺ の割合の評価が可能であり、実用化研究および特性改善の推進に役立

ことができた。

今日、白色 LED は更なる高効率化、高出力化が進められており、そこで用いられる蛍光体も高輝度化と長期信頼性向上が求められている。今後は、EXAFS による発光中心元素の局所構造解析や、19 素子 SSD を用いた迅速な蛍光法での測定なども組み合わせて開発を推進するとともに、これらの手法を Eu 以外の付活元素を用いた蛍光体にも展開したい。

参考文献

- [1] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2014/
- [2] N. Hirosaki, R.-J. Xie, K. Kimoto, T. Sekiguchi, Y. Yamamoto, T. Suehiro, M. Mitomo, "Characterization and properties of green-emitting β -SiAlON : Eu²⁺ powder phosphors for white light-emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.* **86**, 211905 (2005).
- [3] R.-J. Xie, N. Hirosaki, H.-L. Li, M. Mitomo, J. Electrochem. Soc. **154**, J314 (2007).
- [4] K. Kimoto, R.-J. Xie, Y. Matsui, K. Ishizuka, N. Hirosaki, "Direct observation of single dopant atom in light-emitting phosphor of β -SiAlON : Eu²⁺ ", *Appl. Phys. Lett.* **94**, 041908 (2009).
- [5] S. Yamada, H. Emoto, M. Ibukiyama, N. Hirosaki, "Properties of SiAlON Powder Phosphors for White LEDs", *J. Euro. Ceram. Soc.* **32**, 1355 (2012).
- [6] 山田鈴弥, 江本秀幸, 伊吹山正浩, 廣崎尚登, "LED 発光装置用サイアロン蛍光体の開発", *セラミックス* **47**, 28 (2012).