



サイアロン蛍光体を用いた白色 LED の実用化と最新技術

White LED Application of Sialon Phosphors and Their Forefront

高橋 向星

Kohsei TAKAHASHI

国立研究開発法人物質・材料研究機構

National Institute for materials Science, JAPAN

抄 録

サイアロン蛍光体は Si-Al-O-N などの身近な元素を主成分とする粉末発光材料である。21 世紀になって発見された新材料であるが、すでに家庭にも普及した白色 LED 照明や RGB の 3 原色を鮮やかに表示できる液晶ディスプレイ用として広く使われている。本稿では、まず、これまでに実用化され蛍光体メーカーにより量産されている蛍光体を紹介し、特に学術的にも興味深い性質を持つ β サイアロン緑色蛍光体について詳述する。次に今後期待される超高演色照明や Super Hi-Vision (8K) TV 用にも応用可能な各種サイアロン蛍光体の例を挙げ、その中から青色 JEM 蛍光体を例にしてスペクトル制御の原理についても説明する。最後に蛍光体の特性評価や工業的取扱いにおいて重要となる標準物質としてのサイアロン蛍光体の役割についても言及する。

ABSTRACT

Sialon phosphors are power luminescent materials composed mainly of familiar elements Si-Al-O-N. These brand-new materials discovered at the beginning of the 21st century are already used commonly for general lighting and high quality full color display. Here, some commercially available phosphors are introduced at the beginning, focusing on green β sialon which has both industrial importance and academic interest. Moreover, forthcoming phosphors applicable for high color rendering lighting or Super Hi-Vision (8K) TV are summarized and typical spectrum control methods are explained using JEM blue phosphor. The contribution of sialon as industrial standard material for optical characterization of power phosphors is also referred finally.

1 はじめに

サイアロン蛍光体は 2000 年代はじめに発見された比較的新しい粉末発光材料である (図 1)。窒化珪素や窒化アルミニウムをベースとした酸窒化物材料であるが、Si-Al-O-N といった身近な元素を主成分とするため、標記のように総称されている。白色

LED の実用化に不可欠な材料であり、すでに家庭にも普及した一般照明用高演色 LED に用いられている。また RGB の 3 原色を鮮やかに表示できる液晶ディスプレイのバックライトへの利用も広がっている。

白色 LED の歴史は 1990 年代に GaN 系半導体チップと YAG (Yttrium Aluminum Garnet) 蛍光体を組み

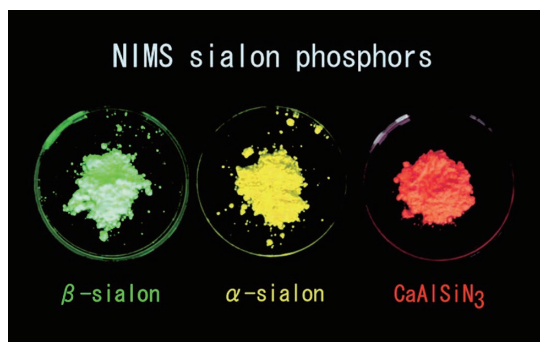


図1 サイアロン蛍光体
Fig.1 Sialon phosphors.

合わせることで始まった。YAG 蛍光体は発光効率が高く化学的にも安定であり、有害物質を含まないため、当初、理想的な白色 LED が実現できると期待された。しかし、青と黄色発光からなるいわゆる疑似白色のスペクトルには大きな問題点があった。白色 LED の応用分野のうち、一般照明の場合、フラットでなめらかなスペクトルが望ましく、一方、ディスプレイの場合、赤・緑・青三原色の細いスペクトルが要求される。疑似白色 LED ではこのようなスペクトルを実現することが難しかったのである。従来からの蛍光管や CRT 用の蛍光体のノウハウを活用してスペクトルを改善する努力がなされたが、次第に白色 LED 特有の問題点が明らかとなった。その最も重要なものは化学的安定性である。蛍光管や CRT が真空管内に蛍光体を封入して使用したのに対し、白色 LED は樹脂などに分散して大気中で使用するため、酸素や水分中で長時間連続駆動する必要がある。さらに半導体素子の直近に実装して使用するため、素子内では常時 150°C 近い温度にさらされる。このような条件は蛍光体材料にとっては予想以上に過酷な環境であった。幸い YAG 蛍光体はそのような条件でも十分な安定性を持っていたが、スペクトルを補完するための他の蛍光体を見出すのが難しかった。

しかし、サイアロン蛍光体が発見されて状況は一変した。サイアロンはもともと耐熱材として用いられていたため化学安定性が優れている。また組成制御によって赤・黄・緑などの高効率蛍光体が次々に得られたため、スペクトル設計の自由度が飛躍的に高まった。特に CASN 蛍光体によって発光スペクトルの赤色成分が増強され、家庭用室内照明、店舗

用照明などへの白色 LED 実用化が急速に進展した。さらに発光スペクトル幅の狭い緑色 β サイアロン蛍光体によって大型液晶 TV のバックライトにも採用された。この他にも超高演色 LED 用の青色蛍光体、8K テレビにも応用できる狭線幅緑色蛍光体等、多種多様なサイアロン蛍光体が開発されている。

本稿では、まず、これまでに実用化され蛍光体メーカーにより量産されている蛍光体を紹介し、特に学術的にも興味深い性質を持つ β サイアロン緑色蛍光体について詳述する。次に今後実用化の期待される各種サイアロン蛍光体の例を挙げ、その中から蛍光体のスペクトル制御の原理が分かりやすい青色 JEM 蛍光体について説明する。最後に蛍光体の特性評価や工業的取扱いにおいて重要となる標準物質としてのサイアロン蛍光体の役割についても言及する。

2 実用化されたサイアロン蛍光体

2.1 α サイアロン蛍光体 (Xie R-J. et al., 2002)

最初に発見されたのは、黄色～橙色で発光する α サイアロン蛍光体である。これは α 型 Si_3N_4 の単位格子中に存在する 2 箇所の籠状空間に金属イオンが入ることにより安定化した固溶体であり、



の組成式で表される。M=Ca/Eu の場合、図 2 のように 450 nm の青色励起でピーク波長が 590 ~ 600 nm の発光がえられる。発光スペクトルは組成 m, n の他、Eu 濃度でも制御できる。この蛍光体は単独でも YAG 蛍光体に比べて温かみのある電球色の照明を作ることが可能である。また、近年は自動車の

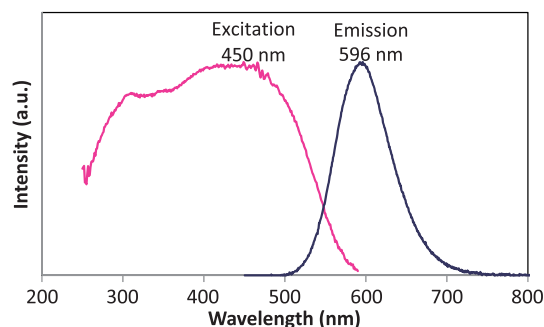


図2 α サイアロン橙色蛍光体の励起・発光スペクトル
Fig.2 Excitation/Emission spectra from α-sialon orange phosphor.

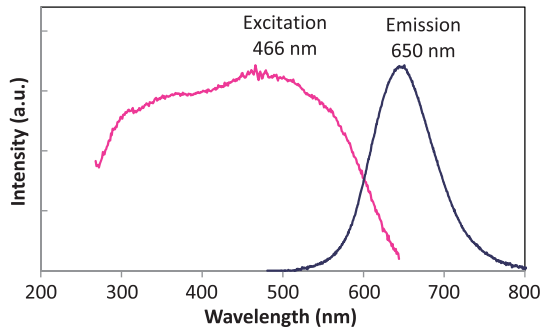


図3 CASN 赤色蛍光体の励起・発光スペクトル
Fig.3 Excitation/Emission spectra from CASN red phosphor.

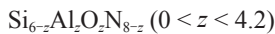
方向指示器等の表示用途にも利用されている。

2.2 CASN 蛍光体 (Uheda K. et al., 2006)

白色 LED の実用化に大きく寄与した赤色蛍光体 CaAlSiN_3 (CASN: カズン) の励起・発光スペクトルを図3に示す。450 nm で効率よく励起され 650 nm に発光ピークを持つ。Eu 濃度を高くすることにより、さらに長波長化が可能で、深い赤色も得られる。一方、Ca を Sr に置換することにより発光ピークは短波長化し、白色 LED の演色性や視感度を調整することができる。

2.3 β サイアロン蛍光体 (Hirosaki N. et al., 2005)

β サイアロン緑色蛍光体は、 β 型 Si_3N_4 と同じ結晶構造をもつ固溶体であり



で表される。 β サイアロンは α サイアロンとは異なり、金属元素を格子内に取り込まないといわれてきた。しかし、この結晶に 2 価 Eu を賦活したところ 540 nm 付近にピークを持つ発光が得られた。この蛍光体は緑の波長帯に非対称で線幅の狭い発光スペクトルを持つため、液晶 TV のバックライトに適した重要な蛍光体である。また、発光効率の高い 5d-4f 型許容遷移でこのようなシャープな発光スペクトルを示す例は珍しく、学術的にも興味深いためこの蛍光体の特性について以下に詳述する (Takahashi K. et al., 2012)。

β サイアロンの発光スペクトルは図4のように z 値 (Al および O 濃度) を変えることにより制御できる。酸素濃度が <1% と低く原料等にも含まれる

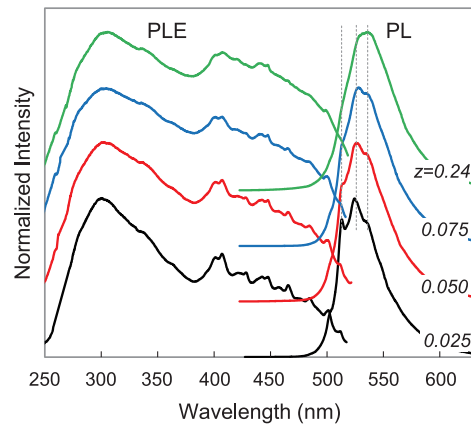


図4 β サイアロン励起・発光スペクトル (室温)
Fig.4 Room temperature Excitation/Emission spectra from β -sialon green phosphor.

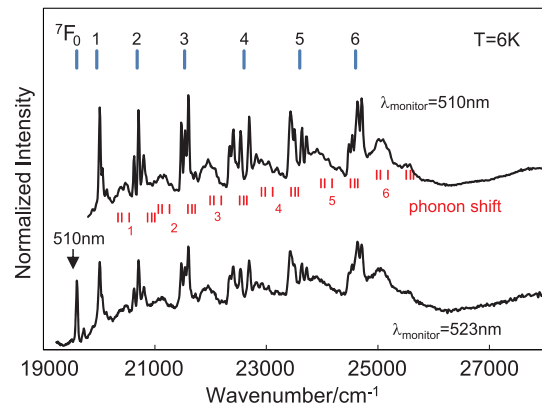


図5 β サイアロン ($z=0.025$) の 6K における励起スペクトル
Fig.5 Low temperature Excitation spectra from β -sialon ($z=0.025$).

レベルであるため製造には様々なノウハウが必要である。 z 値の減少に伴い発光スペクトルの短波長化・狭線幅化が確認できるが、スペクトルの非対称性も増大し、特に $z=0.025$ の試料ではサブピークも観測されている。さらに励起スペクトルでは 5d-4f 許容遷移の蛍光体では観測されることが稀な微細構造が明確に観測される。

このような特徴の原因を調べるために 6K における PL 測定を行ったところ、励起スペクトルには、さらに複雑な構造が観測された (図5)。この構造に含まれる強く鋭いピークの系列は、図中に示す Eu^{3+} などにみられる $7F_J$ エネルギー構造によく整合する。このようなスペクトルは、5d 励起準位の結晶場分裂が少ないイオン結晶中の Eu^{2+} に関しては報告があるが、共有結合性の強い結晶母体中では珍

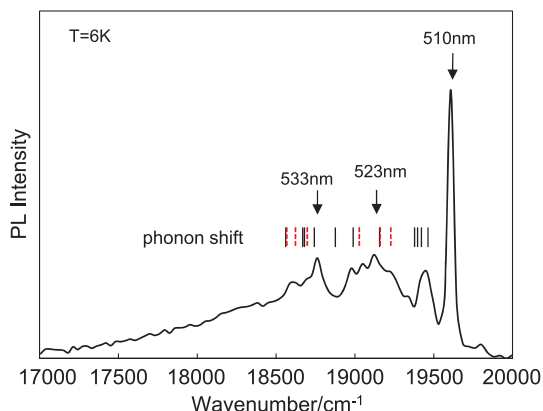


図6 βサイアロン (z=0.025) の6Kにおける発光スペクトル

Fig. 6 Low temperature Emission spectra from β-sialon (z=0.025).

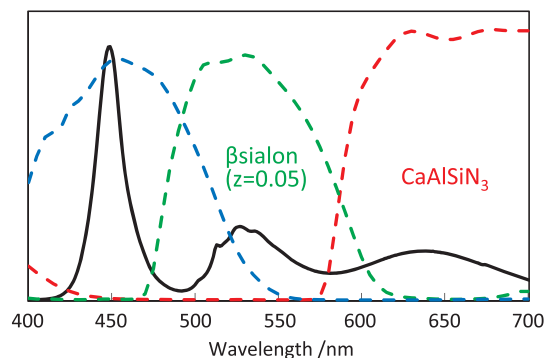


図7 βサイアロン (z=0.05) を用いた白色LEDの発光スペクトル (実線) と液晶フィルターの透過スペクトル (破線)

Fig. 7 Emission spectrum from white LED with β sialon (z=0.05) and transmission spectra of LCD backlight filters.

しい。これよりβサイアロンに固溶したEu²⁺と近接配位元素との共有結合性はあまり強くなく、むしろイオン結合的であると考えられる。4f⁶5d 励起準位は4f軌道の近傍に局在しており、5d軌道の結晶場分裂が小さいため、⁷F_Jエネルギー構造が観測されているのではないかと。βサイアロン中のEu²⁺イオンの配位構造は、これまで報告されてきた酸窒化物蛍光体のものとはかなり異なると考えられる。この励起スペクトルをさらに詳しく観察すると、上述の鋭いピークにはβ-Si₃N₄の格子フォノン吸収に類似した構造が付随している。この結果は、発光に参与しているEu²⁺イオンがβサイアロン結晶格子中に取り込まれており、発光過程が格子フォノンとカップリングしていることを示している。

次に、極低温における発光スペクトルを図6に示す。高エネルギー側の鋭いピークは最低励起エネルギーと一致しており、ゼロフォノン線と考えられる。その低エネルギー側にはフォノンレプリカと解釈できる構造が観測されている。このようなスペクトル構造がβサイアロン蛍光体のシャープで非対称な発光スペクトルの原因と考えられる。

z値の小さいβサイアロンでは、上記のような発光機構を反映してシャープで非対称な発光スペクトルが得られる。図7にz=0.05のβサイアロンに赤色のCaAlSiN₃:Eu²⁺と青色LEDチップを組み合わせた白色LEDのスペクトルを示す。z値の減少に伴い緑色ピークは短波長化するが、スペクトルの非対称性のため青色発光との間の谷間が十分確保されて

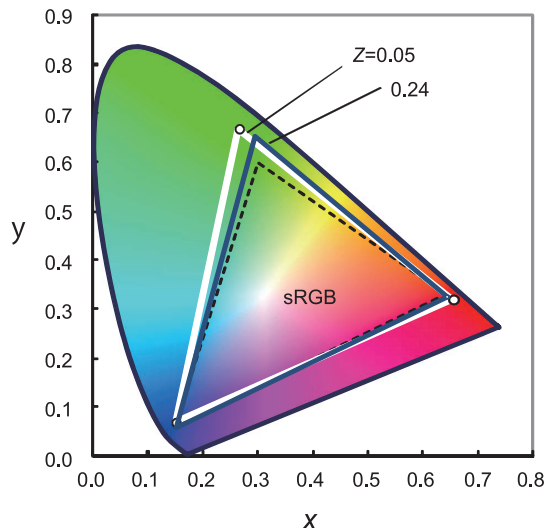


図8 βサイアロンを用いた液晶バックライトの色再現領域

Fig. 8 Color gamut obtained by LCD backlight with β sialon.

おり、液晶フィルターの透過特性とのマッチングが良い。図8にβサイアロンを用いたバックライトの色再現領域を示す。z値を小さくすることにより緑の色純度が向上し、従来から良好であった黄色～赤色に加え、青緑色の再現性も大きく向上することができた。

3 開発中のサイアロン蛍光体

サイアロン蛍光体は上述のもの以外にも多種多様なものが発見されている。ここではその中から商品

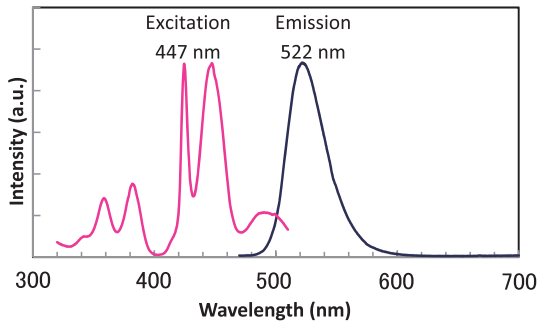


図9 Mn, Mg γ AlON 緑色蛍光体の励起・発光スペクトル
 Fig. 9 Excitation/Emission spectra from Mn, Mg γ AlON green phosphor.

化されていないが、実用化レベルに達しているいくつかの蛍光体を紹介する。

3.1 γ AlON 緑色蛍光体 (Takeda T. et al., 2012)

液晶バックライトの色再現域をさらに広げることができる緑色蛍光体として Mn, Mg 共賦活 γ AlON 蛍光体がある。これは 2 価 Mn を発光イオンとし、青色励起可能でピーク波長 520 nm、半値幅 \sim 44 nm の励起・発光特性を有する (図 9)。 β サイアロンに用いた 2 価 Eu は 5d-4f 型の許容遷移を用いているのに対し、この蛍光体は d-d 禁制遷移を用いているため、吸収効率がやや低いことや蛍光寿命が長くパルス駆動に向かない等いくつかの欠点を持つが、8KTV にも対応可能な広い色再現域を得ることができる。

3.2 α サイアロン青緑色蛍光体 (3 価 Ce 賦活)

一般照明用では、現在 YAG 黄色蛍光体と赤色

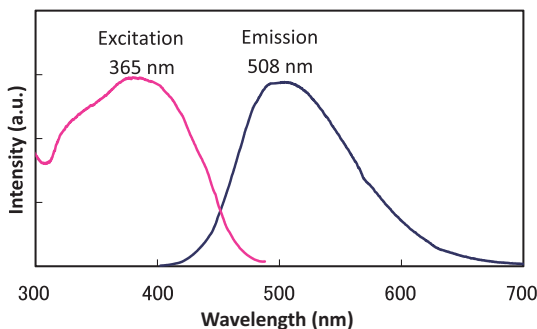


図 10 Ce^{3+} 賦活 α サイアロン青緑色蛍光体の励起・発光スペクトル
 Fig. 10 Excitation/Emission spectra from Ce^{3+} α -sialon blue-green phosphor.

CASN 蛍光体を組み合わせ青色 LED チップで励起する形態が主流となっている。しかし、さらにスペクトルの演色性を向上するために好適な蛍光体をいくつか紹介する。演色性を改善するには可視光域でできるだけフラットな発光スペクトルを得ることが望ましい。このためには従来の青色 LED に変えて近紫外 \sim 青紫の LED で励起可能な紫 \sim 青緑蛍光体が必要となる。

まず、あげられるのは α サイアロンに 3 価 Ce を賦活した青緑色蛍光体である (Xie R-J. et al., 2004)。この蛍光体は、前述の黄色 \sim 橙色蛍光体の母体結晶を用いて賦活イオンを 3 価 Ce に変えたものである。図 10 に示すように近紫外 \sim 青紫 LED により幅広い青緑光を発するため一般照明に適している。

3.3 JEM 青色蛍光体 (Takahashi K. et al., 2007)

JEM : Ce^{3+} は高効率の青色蛍光体である。母体組成は、

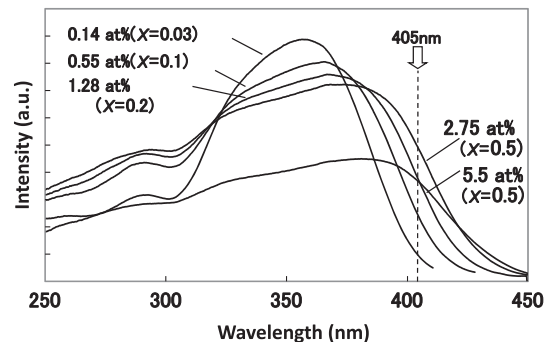


図 11 JEM 蛍光体の励起スペクトル (Ce 濃度依存性)
 Fig. 11 Excitation spectra from JEM phosphors with various Ce concentrations.

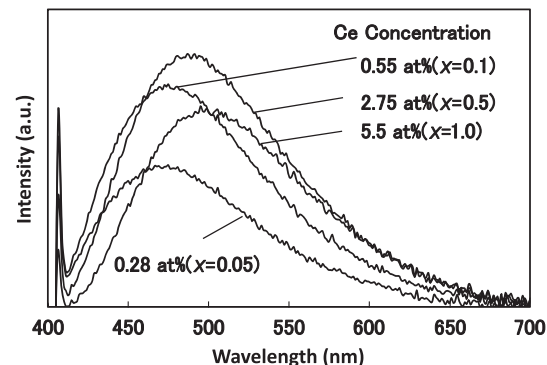


図 12 JEM 蛍光体の発光スペクトル (Ce 濃度依存性)
 Fig. 12 Emission spectra from JEM phosphors with various Ce concentrations.

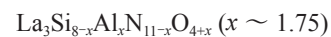


で表され、図 11 および図 12 のような励起・発光スペクトルを示す。励起帯は、近紫外領域にピークを持つ幅広いスペクトルであり、波長 405 nm（青紫色）の LED でも励起が可能である。Ce の濃度を高くすると長波長励起帯が増大する。発光スペクトルも Ce の増大に伴い大きく長波長化し、約 30 nm の幅で発光ピークをチューニングできる。この蛍光体は発光イオンの配位構造を変化させることによりスペクトル制御ができる典型的な 5d-4f 型蛍光体といえる。図 13 に斜方晶系の *a*、*b* および *c* 軸方向の格子定数を Ce の濃度に対してプロットした。Ce 濃

度の増大に伴い、*a*、*b* 軸方向の格子定数が単調に減少しているが *c* 軸方向はほとんど変化が見られない。Ce イオン半径が La に比べて小さいことに起因する配位距離や対称性の変化が、光学スペクトルの劇的な変動を引き起こす。La を Ca 等のよりイオン半径の小さい元素に置換することも可能で、スペクトル制御の自由度の高い蛍光体である。

3.4 La-N 相紫色蛍光体 (Wang C-Y. et al., 2017)

この蛍光体は可視光域の最短波長側をカバーできる紫色蛍光体である。母体結晶は、



と表され、La に 3 価 Ce を置換することにより発光する。図 14 のように近紫外に広い励起帯を持ち、発光スペクトルは 400 nm 以下まで広がっている。他のサイアロンと同様に化学安定性や温度安定性が良好なため、近紫外レーザ励起を含むスタジアム・ステージ照明等の高輝度・高演色を求められる用途に応用が期待できる。

4 標準材料としてのサイアロン蛍光体

白色 LED の実用化に伴い、粉末蛍光体の開発や産業利用が盛んに行われるようになると、その特性評価の精度が重要となってきている。特に発光効率を絶対評価するために積分球を用いた量子効率測定が普及している。測定方法は、近年 JIS R1697/ISO20351 によって国際標準化された。しかしこの方法には非常に高い測定精度が要求されるため、実際の評価には様々な困難が伴う。そのため、測定結果の物差しとなるような標準物質が求められる。標

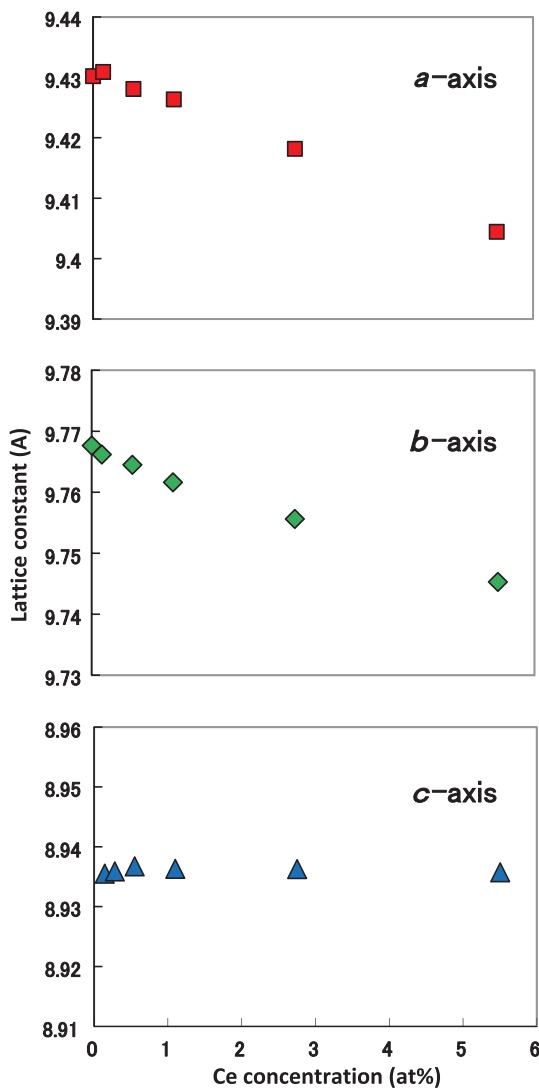


図 13 JEM 蛍光体の格子定数 (Ce 濃度依存性)
Fig. 13 Lattice constants of JEM phosphors as a function of Ce concentrations.

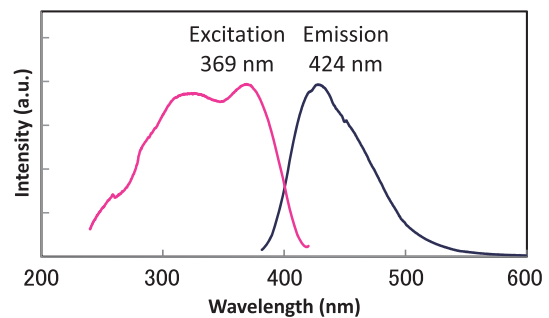


図 14 Ce³⁺ 賦活 La-N 相紫色蛍光体の励起・発光スペクトル
Fig. 14 Excitation/Emission spectra from Ce³⁺ La-N phase violet phosphor.

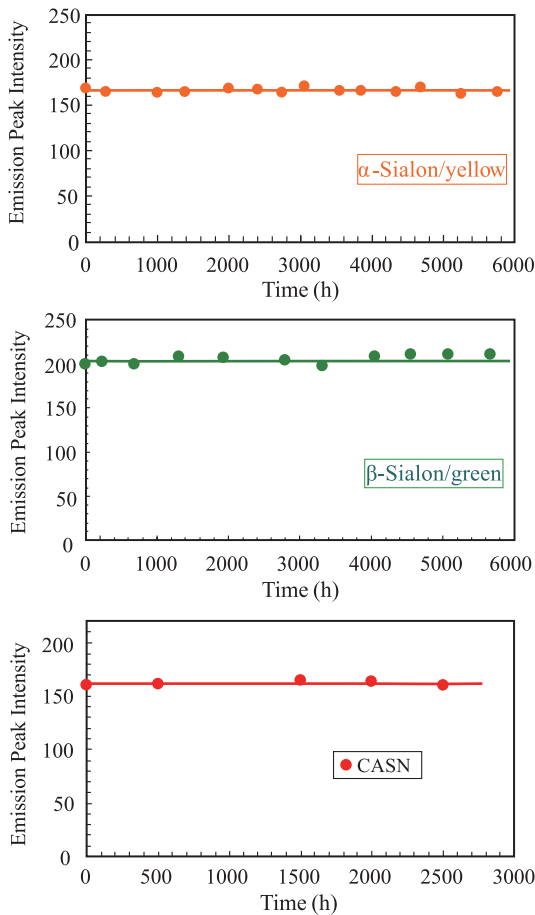


図 15 サイアロン蛍光体 PL 強度の長期安定性
 Fig. 15 Long term stability of PL intensity from sialon phosphors.

準物質には安定した測定のために様々な特性が求められるが、サイアロン蛍光体はこの目的に最適な材料である。図 15 に高温・高湿下（85°C/85%）で保存した場合のサイアロン蛍光体の PL 強度の変化を示す。もともと耐熱材料を出発にして開発されたため結晶の化学的安定性に優れていることが分かる。また、図 16 に示すように温度特性が優れているため、周囲環境に左右されず安定した測定結果が得られる。実用化済みで実績のある 3 色（緑・橙・赤）の蛍光体は、このような目的にすでに活用が始められているが（図 17）、現在、標準物質及びそれを用いた相対測定法に関しても標準化がすすめられている。

5 おわりに

白色 LED に実用化された蛍光体と、既に開発がすすみ実用レベルに達している蛍光体について基礎

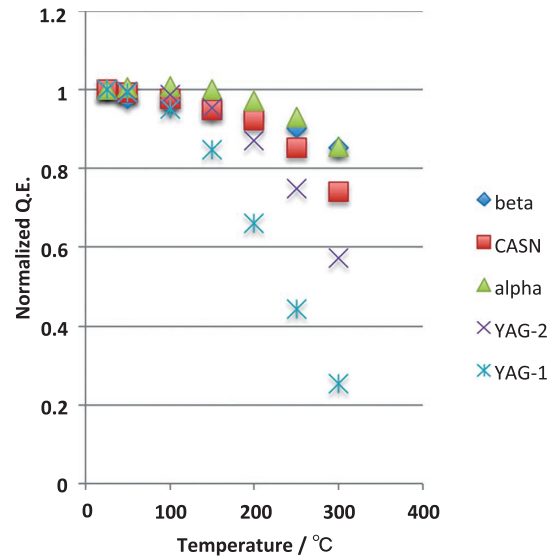


図 16 サイアロン蛍光体量子効率の温度依存性
 Fig. 16 Temperature dependence of quantum efficiency from sialon phosphors.



図 17 NIMS 標準蛍光体（緑・橙・赤）
 Fig. 17 NIMS standard phosphors (green/orange/red).

特性を示した。また、これらの蛍光体の特性の学術的にも興味深い物性について紹介した。

家庭やオフィスの照明と液晶バックライト用の白色 LED 技術は成熟段階に至っているが、さらに演色性の優れた照明や 8K-TV やタブレット端末など広色域ディスプレイのニーズは依然として旺盛である。これらのニーズに応えるために、現在もサイアロン蛍光体の新規物質探索が行われている。

共有結合性が強いという特徴を生かし赤色発光領域の実用化に貢献したサイアロン系蛍光体は、今後近赤外領域への展開も期待できる。この領域は、健康・環境技術や農業分野での応用が期待でき市場性も大きいと考えられる。

References

- Hirosaki N., Xie R.-J., Kimoto K., Sekiguchi T., Yamamoto Y., Suehiro T., Mitomo M., Characterization and properties of green-emitting β -SiAlON:Eu²⁺ powder phosphors for white light-emitting diodes, *Applied Physics Letters*, 86 (2005) 211905.
- Takahashi K., Yoshimura K., Harada M., Tomomura Y., Takeda T., Xie R.-J., Hirosaki N., On the origin of fine structure in the photoluminescence spectra of the β -sialon:Eu²⁺ green phosphor, *Science and Technology of Advanced Materials*, 13 (2012) 015004 (5pp).
- Takahashi K., Hirosaki N., Xie R.-J., Harada M., Yoshimura K., Tomomura T., Luminescence properties of blue La_{1-x}Ce_xAl(Si_{6-z}Al)(N_{10-z}O_z)(z~1) oxynitride phosphors and their application in white light-emitting diode, *Applied Physics Letters*, 91 (2007) 091923.
- Takeda T., Xie R.-J., Hirosaki N., Matsushita Y., Honma T., Manganese valence and coordination structure in Mn, Mg-codoped γ -AlON green phosphor, *Journal of Solid State Chemistry* 194, (2012) 71–75.
- Uheda K., Hirosaki N., Yamamoto Y., Naito A., Nakajima T., Yamamoto H., Luminescence properties of a red phosphor, CaAlSiN₃:Eu²⁺, for white light-emitting diodes, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9 (4) (2006) H22–H25.
- Wang C.-Y., Takeda T., Melvin ten Kate O., Tansho M., Deguchi K., Takahashi K., Xie R.-J., Shimizu T., Hirosaki H., Ce-Doped La₃Si_{6,5}Al_{1,5}N_{9,5}O_{3,5}, a rare highly efficient blue-emitting phosphor at short wavelength toward high color rendering white LED application, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9 (2017) 22665–22675.
- Xie R.-J., Mitomo M., Uheda K., Xu F., Akimune Y., Preparation and luminescence spectra of calcium- and rare-earth (R=Eu, Tb, and Pr)-codoped alpha-SiAlON ceramics, *Journal of American Ceramic Society*, 85 (2002) 1229–1234.
- Xie R.-J., Hirosaki N., Yamamoto Y., Suehiro T., Ohashi N., Photoluminescence of Cerium-Doped α -SiAlON Materials, *Journal of American Ceramics Society* 87 (7) (2004) 1368–1370.

〈著者紹介〉



高橋 向星 Kohsei TAKAHASHI

〔経歴〕 1984年大阪大学理学部物理学科卒業。シャープ株式会社を経て、2013年から現職。2014年筑波大学数理物質科学研究科博士課程修了。

〔専門〕 化合物半導体とセラミック蛍光体の製法および物性評価。最近は、蛍光体評価技術の標準化にも取り組んでいる。

〔連絡先〕 takahashi.kohsei@nims.go.jp