



Improvement and Practical Application of SiAlON Phosphors

Hideyuki EMOTO¹

Background and Aims: SiAlON phosphors are ceramic powders that exhibit luminescent properties when doped with cations like Eu²⁺. These materials are known for their high-temperature stability and durability, making them essential components in white LEDs used for lighting and display applications. Initially, SiAlON phosphors had low luminescence efficiency, but through optimization of chemical composition and manufacturing processes, their properties have significantly improved. This document explores the development and practical applications of α - and β -SiAlON phosphors, highlighting their role in enhancing the performance of LEDs in various fields, including turn signals and LCD backlights.

Methods and Results: The development of SiAlON phosphors involved optimizing their chemical composition and refining manufacturing processes to enhance luminescent properties. For α -SiAlON phosphors, various cations like Ca²⁺ and Eu²⁺ were added to improve luminescence efficiency and stability. The manufacturing process included mixing raw materials and firing them at high temperatures (1700–1900°C) in a nitrogen atmosphere. Adjustments in the composition parameters (m and n values) led to significant improvements in fluorescence intensity and peak wavelength. For β -SiAlON phosphors, the process involved higher firing temperatures (1950–2050°C) and post-treatment methods like heat and acid treatments to enhance internal quantum efficiency. These treatments resulted in a threefold increase in fluorescence intensity compared to initial values. Additionally, the study explored the effects of precursor particle morphology, sintering kinetics, and phase purity on the final phosphor performance. The use of α -SiAlON seed particles and controlled heating rates contributed to improved crystallinity and reduced grain boundary phases, which in turn enhanced quantum efficiency. For β -SiAlON, post-synthesis annealing in argon followed by acid treatment was found to remove defect-related absorptive species, leading to brighter and more stable green emission. The improved phosphors demonstrated better performance in high-temperature and high-humidity environments, making them suitable for applications in LEDs and displays.

Conclusions(Outlooks): The advancements in SiAlON phosphors have led to significant improvements in luminescence efficiency and durability, enabling their practical application in various fields such as turn signals and LCD backlights. The ongoing research aims to further enhance these materials' properties, making them even more suitable for high-performance lighting and display technologies. Future developments will focus on optimizing chemical compositions and refining manufacturing processes to achieve even higher efficiency and broader application potential.

Keywords:

SiAlON phosphors
Luminescence efficiency
High-temperature stability
LED applications



¹ R&D Management Department, New Business Development, Denka Co., Ltd., JAPAN



サイアロン蛍光体の特性改善とその実用化

江本 秀幸

デンカ株式会社 新事業開発部門 研究統括部

抄 錄

サイアロン蛍光体は、窒化ケイ素 (Si_3N_4) に Al と O が固溶したサイアロン (SiAlON) に Eu^{2+} などの発光中心イオンを添加することにより、発光特性を付与した材料である。サイアロンには α 型と β 型の二種類の結晶系が存在し、 Eu^{2+} を添加した場合、 α 型は黄色発光、 β 型は緑色発光を示す。いずれも高温下での蛍光強度の低下が少なく、高温高湿環境下でも長時間使用可能であるため、青色 LED と組み合わせた白色 LED は照明やディスプレイ用途では不可欠な部材となっている。発見当初、サイアロン蛍光体は発光効率が低かったが、化学組成の最適化や製造プロセスの改良により発光特性が大幅に改善し、実用化が進んだ。本稿では、サイアロン蛍光体の開発経緯とその応用について紹介する。

1 はじめに

青色（あるいは近紫外）LED チップと蛍光体から構成される白色 LED は、小型、長寿命、低消費電力、水銀を含まない環境負荷の少ない発光装置であり、照明機器、自動車用ライト、液晶ディスプレイのバックライトなど、幅広い分野で普及している。白色 LED に使用される蛍光体は、発光デバイスの輝度、演色性、色再現性などの光学特性及び耐久性を左右する重要な材料であり、用途に応じた蛍光特性（励起・蛍光スペクトル、発光強度）が要求される。また、LED 発光層は最大で 150°C 程度の高温になるとともに、一般的な封止材であるシリコーン樹脂は水蒸気透過性を有するため、温度特性（高温での蛍光強度低下）や耐久性（高温・高湿環境下での劣化）に優れた蛍光体が選定される。

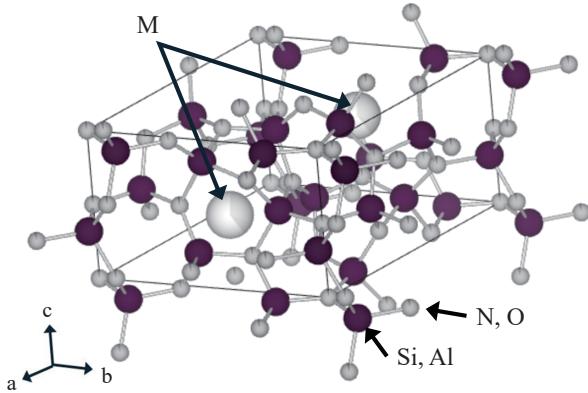
LED 発光の近紫外～青色光で効率よく励起され、ホスト結晶となる化合物に応じて様々な色の可視光発光に高効率で変換が可能な蛍光体材料として、窒化物、酸窒化物などの窒素を含む材料が知られている。窒化物、酸窒化物蛍光体の先駆けとなったのが、2000 年前後に初めて報告されたサイアロン蛍光体である^[1,2]。

$\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ を主要構成元素とするサイアロンは、窒化ケイ素 (Si_3N_4) に Al と O が固溶したセラミックスである。サイアロンは、窒化ケイ素と同様に α 型と β 型の 2 種類の結晶構造があり、優れた機械的・熱的・化学的安定性を有する代表的なエンジニアリングセラミックスで、高温で使用される部材、切削工具、ベアリングボール、高熱伝導絶縁基板などに用いられている。このサイアロンのホスト結晶中に発光中心イオンとして、 Eu^{2+} を固溶させると、 α 型では黄色発光、 β 型では緑色発光することが見出された。サイアロン蛍光体は発見当初から、温度消光が小さく、耐久性に優れていたが、LED 用蛍光体としての実用化に当たっては、大幅な発光効率の改善が必要であった。本稿では、 α 型および β 型サイアロン蛍光体の化学組成の最適化や製造プロセスの改良によって蛍光特性が改善され、実用化が進んだ経緯について報告する。

2 α サイアロン蛍光体

2.1 α サイアロンの結晶構造と組成

α サイアロンは、 α 窒化ケイ素の固溶体であり、その Si-N 結合の一部を Al-N, Al-O 結合で置換し、

図 1 α サイアロンの結晶構造Fig. 1 Crystal structure of α -SiAlON.

さらに格子内に M イオンが侵入することで結晶構造が安定化している。 α サイアロンの結晶構造を図 1 に示す。 α サイアロンの一般式は以下のように表される。

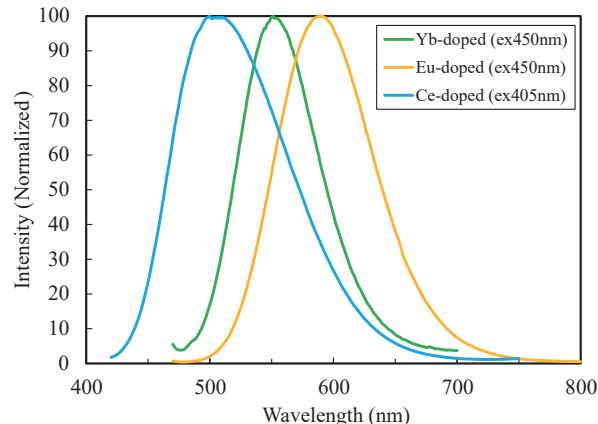


ここで, p は M イオンの価数, m と n はそれぞれ Si-N に対する Al-N と Al-O の置換数である。格子内に侵入する M イオンとしては, Li, Mg, Ca, Y および一部のイオン半径の大きな元素を除くランタニドが知られている。M イオンの固溶量 (m/p) の下限は約 0.3 でイオン半径が小さいほど上限値が大きい, つまり固溶範囲が広い^[3]。

2.2 α サイアロン蛍光体の組成と蛍光特性

イオン半径の大きなランタニドイオンを単独で α サイアロンに固溶させることは困難と考えられていたが, 最もイオン半径の大きな La^{3+} でさえ, Ca などと共に添加することで α サイアロンに固溶することが見出された^[4]。一般的な蛍光体の代表的な発光中心イオンである Ce^{3+} や Eu^{2+} なども, イオン半径が大きいが, Ca などと共に添加することで α 型サイアロンに固溶して蛍光体となることが報告されている。 Ce^{3+} , Yb^{2+} , Eu^{2+} を発光中心とした Ca- α サイアロン蛍光体の蛍光スペクトルを図 2 に示す。図に示されている通り, 発光中心イオンに応じて多様な蛍光スペクトルが得られる。

Ce^{3+} や Eu^{2+} は, 5d-4f 電子遷移により発光する。その際, 結晶場の影響を受けて発光中心イオンの 5d 軌道のエネルギー準位が変動する。これらの発

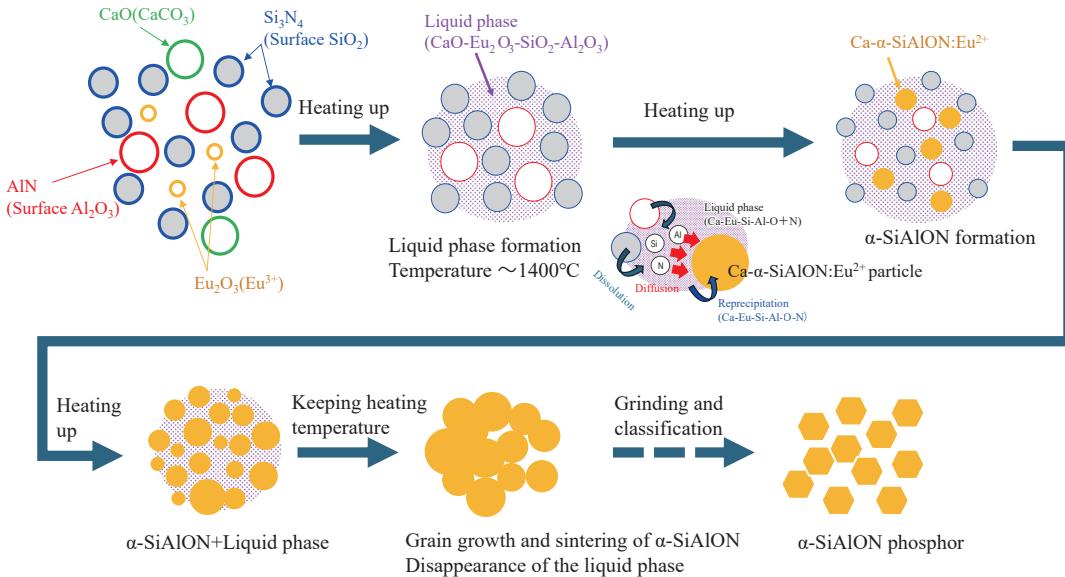
図 2 各種発光中心イオンをドープした Ca- α サイアロンの蛍光スペクトルFig. 2 Emission spectra of Ca- α -SiAlON doped with various luminescent center ions.

光中心イオンを α サイアロン結晶内に固溶させると, 前述の一般式における元素 M の種類及び m , n 値に応じて発光中心イオンの配位環境が変化し, 蛍光スペクトルが変化する。例えば, Eu^{2+} と共に添加する M イオンを Ca^{2+} から Li^{+} に変えると, 蛍光スペクトルは短波長側へシフトする^[5]。また, m 値が大きくなると長波長側に^[6], n 値が大きくなると短波長側に蛍光スペクトルがシフトする^[7]。

2.3 α サイアロン蛍光体の特性改善

前節の通り, α サイアロンは組成により様々な蛍光スペクトルの蛍光体が得られる。その中でも, M イオンとして Ca^{2+} を適用し, その一部を Eu^{2+} で置換した Eu^{2+} 賦活 Ca- α サイアロン蛍光体は, 固溶組成範囲 (m , n 値) が広く, 白色 LED の光源である青色 LED による励起が可能であり, 固溶組成に応じて黄～橙色のややブロードな発光スペクトルを示す。開発初期の Eu^{2+} 賦活 Ca- α サイアロン蛍光体は, 発光ピーク波長が 585 nm で青色 LED との組み合わせで電球色 LED として検討されてきたが^[8], 発光の赤色成分が少なく, LED の演色性が低いため実用化が進まなかった。

Eu^{2+} 賦活 Ca- α サイアロン蛍光体は, 一般的にケイ素化合物 (主として Si_3N_4), カルシウム化合物, アルミニウム化合物, ヨーロピウム化合物 (主として Eu_2O_3) を原料に用い, それらを混合し, 窒素雰囲気中, 1700～1900°C の温度で焼成して得られる。

図3 α サイアロン蛍光体の生成過程の模式図Fig. 3 Schematic diagram showing the formation process of α -sialon phosphor.

m , n 値に応じて、アルミニウム化合物は酸化アルミニウム (Al_2O_3) と窒化アルミニウム (AlN) が、カルシウム化合物としては、酸化カルシウムもしくは炭酸カルシウム (CaO, $CaCO_3$) と窒化カルシウム (Ca_3N_2) が用いられる。 $m/n=2$ 組成では、CaO ($CaCO_3$)– Si_3N_4 –AlN– Eu_2O_3 原料系が使用され、 $m/n < 2$ 組成では、前記原料に加えて、 Al_2O_3 原料が必要となる。一方、 $m/n > 2$ 組成では、CaO を Ca_3N_2 に変えることになる。

図3に $m/n=2$ 組成の Eu 賦活 α サイアロン蛍光体の生成過程を示す。原料混合物を加熱すると、1300~1400°C付近で、CaO と Eu_2O_3 に加え、窒化物原料の表面酸化物である SiO_2 と Al_2O_3 からなる液相が生成する。さらに昇温していくと、液相量が増大するとともに、液相に Si_3N_4 と AlN の一部が溶解し始め、過飽和の状態になると、 α サイアロンが析出する。更に加熱すると、原料成分及び小さな α サイアロン粒子の液相への溶解と α サイアロン粒子上への再析出が進行する。原料成分が消失すると、 α サイアロン粒子間の焼結、液相を介したオストワルド成長による粒成長が進行し、微構造が形成される。以上のように、 α サイアロンの固溶組成パラメータである m , n 値を変えると、蛍光スペクトルだけでなく、粒子間の焼結や粒成長挙動などの微構造が変化する。 $m=1.5$, $Eu/(Eu+Ca)=0.05$ の Eu 賦活 α サイアロン

サイアロン蛍光体において、 $n=0.75\sim 2.5$ の範囲で変化させた時の蛍光強度と蛍光ピーク波長の変化を図4に、 $n=0.75$ と $n=2$ の場合の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を図5に示す。 n 値の増加に伴い、蛍光強度の低下、蛍光ピークの短波長化といった蛍光特性の変化とともに、粒子同士の著しい焼結の進行や異相の生成が確認された。

α サイアロンにおける酸素含有量 (n 値) の増大が蛍光特性に悪影響を及ぼしていることから、酸素含有量を極力減らした組成 (Ca_3N_2 – Si_3N_4 –AlN– Eu_2O_3 原料系) を検討した結果、生成する α サイアロンの結晶性が向上し、粒子同士の焼結が抑制され、残留粒界相が少なく、易解碎性の粉末が得られ、蛍光強度が向上した。さらに、 m 値 ($Si-N$ の $Al-N$ への置換数) を検討した結果、図6に示す通り、 m 値の増加と共に、蛍光ピークの強度向上と長波長化が確認された。但し、 m 値が4を超えると、赤色蛍光体である $CaAlSiN_3:Eu$ が生成し、蛍光特性が大きく変化した。最終的に、 $m=3.5\sim 4$ で蛍光強度が最大となった。また、蛍光ピークは電球色 LED 検討時に比べ、10 nm 以上長波長化した (595~600 nm)。

さらなる α サイアロン蛍光体の特性向上のため、以下の手法を検討した。

- ①原料に粒成長の起点となる α サイアロン粒子を添加
- ②焼成時の昇温速度を低速化

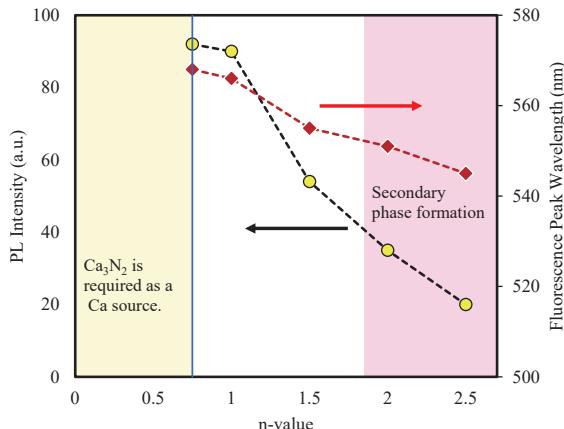


図 4 Eu 賦活 Ca- α サイアロン ($m=1.5$) の n 値と 455 nm 勵起の蛍光強度および蛍光ピーク波長の関係

Fig. 4 Changes in PL (Photoluminescence) intensity and peak wavelength with respect to the n -value of Eu-activated Ca- α -SiAlON ($m=1.5$).

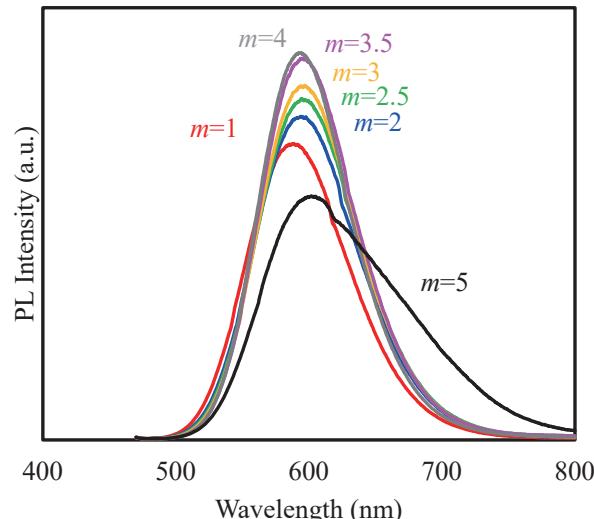


図 6 $m=1 \sim 5$ の Eu 賦活 Ca- α サイアロン ($n=0$) の蛍光スペクトル (励起波長 455 nm)

Fig. 6 PL spectra of Eu-activated Ca- α -SiAlON ($n=0$) for $m=1$ to 5 (Excitation wavelength: 455 nm).

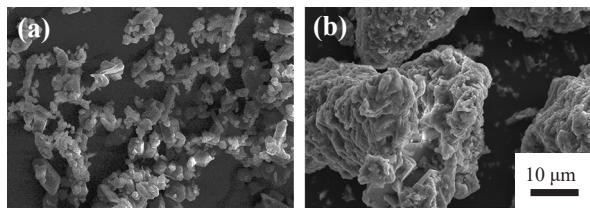


図 5 (a) $n=0.75$, (b) $n=2$ の Eu 賦活 Ca- α サイアロン ($m=1.5$) の走査型電子顕微鏡写真

Fig. 5 SEM images of Eu-activated Ca- α -SiAlON ($m=1.5$) with (a) $n=0.75$ and (b) $n=2$.

③焼成温度よりも低温でのアニール処理

手法①により一次粒子の粗大化が進行し、励起光の吸収率が向上し、手法②③により α サイアロンの結晶性が向上することで内部量子効率が改善し、最終的に図 7 に示す通り、開発初期に比べ蛍光強度が約 2 倍に増大した。

前述の通り、 α サイアロン蛍光体において、組成パラメータ (m, n 値) により蛍光強度の改善はピーク波長の変化（長波長化）を伴う。高い蛍光強度を維持したまま、蛍光ピークを変化させるために、 α サイアロンの安定化イオンを Ca^{2+} からよりイオン半径の小さな Li^{+} への変更を検討した。Eu 賦活 Ca- α サイアロンの場合と同様の m, n 値の調整、粒子形態制御、結晶性改善を行うことで、図 8 に示すような発光ピーク波長が約 585 nm で非常に高い発

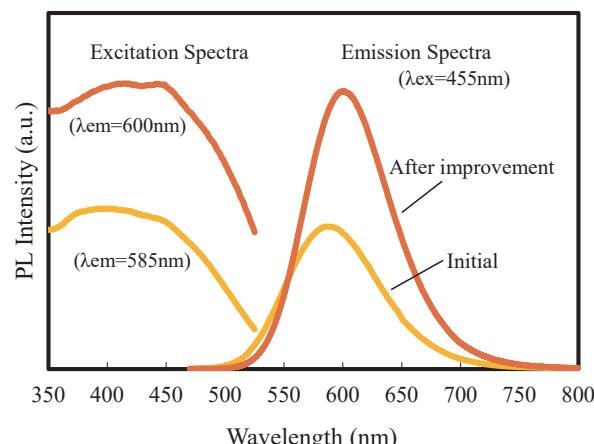


図 7 特性改善前後の Eu 賦活 Ca- α サイアロン蛍光体の励起・蛍光スペクトル

Fig. 7 Excitation/emission spectra of Eu-activated Ca- α -SiAlON phosphor before and after improvement.

光強度の黄色蛍光体が得られた。

人間の目は光の波長により感度が異なる。この感度の分布（視感度曲線）は波長 555 nm 付近で最大感度を示し、それよりも短波長や長波長では感度が低くなる。Li- α サイアロン蛍光体は Ca- α サイアロン蛍光体と同等の発光強度で蛍光スペクトルピークが波長 555 nm の近くに存在しているため、LED に実装した際は高輝度化が実現できる。

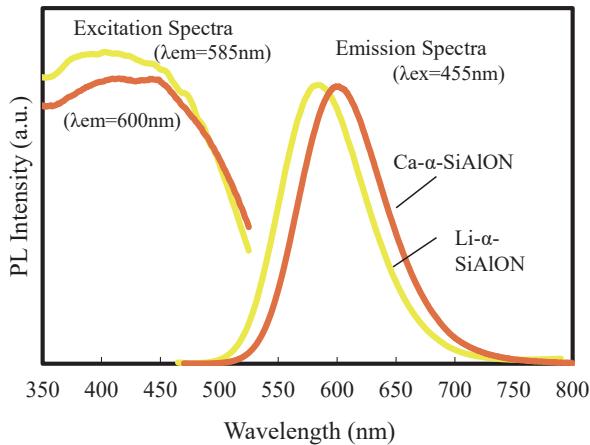


図 8 特性改善した Eu 賦活 Li- 及び Ca- α サイアロン蛍光体の励起・蛍光スペクトル

Fig. 8 Excitation/emission spectra of Eu-activated Li- and Ca- α -SiAlON phosphor before and after improvement.

2.4 α サイアロン蛍光体の用途展開

α サイアロン蛍光体は当初黄色発光する蛍光体として開発されたが、YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$) などの既存黄色蛍光体との差別化が難しく、照明用白色 LED 用途への適用が進まなかった。**2.3** で説明したように、Eu 賦活 Ca- α サイアロン蛍光体はピーク波長が 595~600 nm の橙色発光で最も高い蛍光強度が得られた。この橙色 α サイアロン蛍光体と青色 LED (InGaN 系) を組み合わせた発光デバイス (図 9) は、LED チップからの青色発光をシリコーン樹脂中に分散された α サイアロン蛍光体が吸収し、橙色に変換して発光する。青色光の大部分を吸収するように蛍光体の添加量を調整することにより、アンバー色 LED を作製することができる。アンバー色発光する化合物半導体 LED として、AlGaNp が知られているが、この材料は高温で発光強度が低下、つまり温度特性が悪いという課題があった。温度特性の優れる InGaN 系青色 LED と α サイアロン蛍光体を組み合わせたアンバー色 LED デバイスは、環境温度が変化しても発光強度、発光色が変化しないという特徴とともに、LED デバイス共通の特徴である消費電力が小さい、寿命が長いことに加えて、デザイン性が高いことから自動車ウインカー用アンバー色 LED に採用され、普及している。

さらに、 α サイアロン蛍光体は耐久性が高い上に発光色の変化が小さいため、屋外などの過酷な環境下で使用する LED に最適である。Eu 賦活 Ca- α サイアロン蛍光体はその橙色発光色から 2000 K など色温度の低い屋外照明向けの LED 光源用としても期待できる。また、Eu 賦活 Li- α サイアロン蛍光体は発光ピークが短波長化していることから、より明るさが要求される屋外照明向けやカメラフラッシュなど耐久性と輝度の両方が求められる LED 光源として応用が進められている。

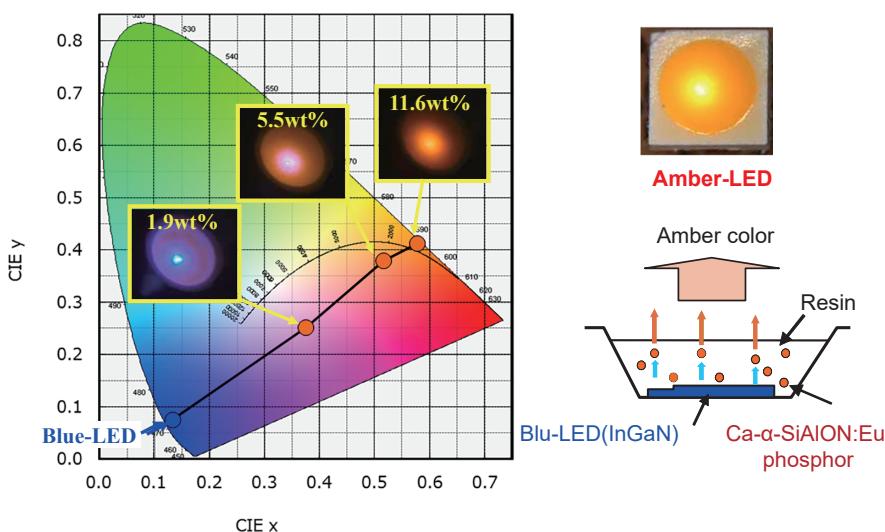


図 9 Eu 賦活 Ca- α サイアロン蛍光体を用いたアンバー色 LED の構造 (蛍光体の添加量と色度変化)

Fig. 9 Structure of amber-LED using Eu-activated Ca- α -SiAlON phosphor (phosphor addition amount and chromaticity change).

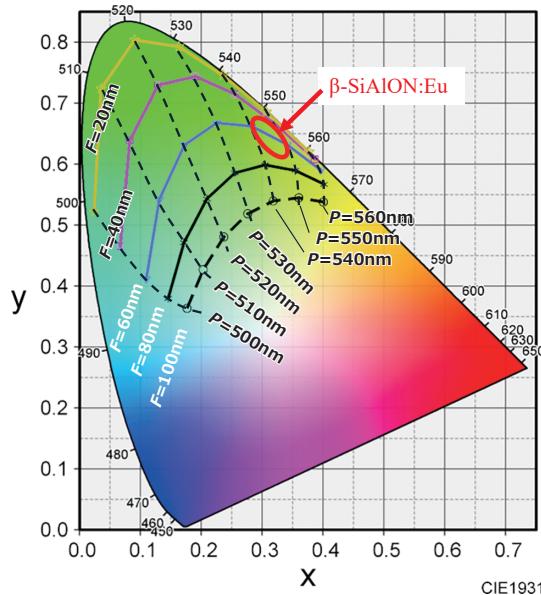


図 10 蛍光スペクトルのピーク波長 (P) と半値幅 (F) を変化させた時の色度シミュレーション

Fig. 10 Chromaticity simulation for the peak wavelength (P) and full width at half maximum (F) of the PL spectrum.

3 β サイアロン蛍光体

3.1 ディスプレイ用緑色蛍光体の要求特性

液晶ディスプレイは、液晶パネルの背後に配置された LED バックライトからの白色光をカラーフィルターにより RGB (赤、緑、青) の各色に分けて表示することにより、フルカラーの画像が再現される。色度図上の RGB で囲まれた三角形の領域の色が表現できるため、この領域の面積を広げることで色再現性が優れることになる。蛍光スペクトル (正規分布曲線) のピーク波長と半値幅を変化させた場合の色度座標をシミュレーションした結果を図 10 に示す。緑の色再現域を広げるためには、半値幅をできるだけ狭く、さらに 520~550 nm の蛍光ピーク波長を持つ蛍光スペクトルが要求される。そこで、液晶ディスプレイのカラーフィルターとのマッチングの良いスペクトル幅が狭く、青色 LED 光で励起可能で、温度特性、耐久性に優れた緑色蛍光体が要求されていた。Eu 賦活 β サイアロン蛍光体は発見当初より、これらの要求特性を満たすことから、ディスプレイ用緑色蛍光体として、大きな注目を集めていた^[9]。

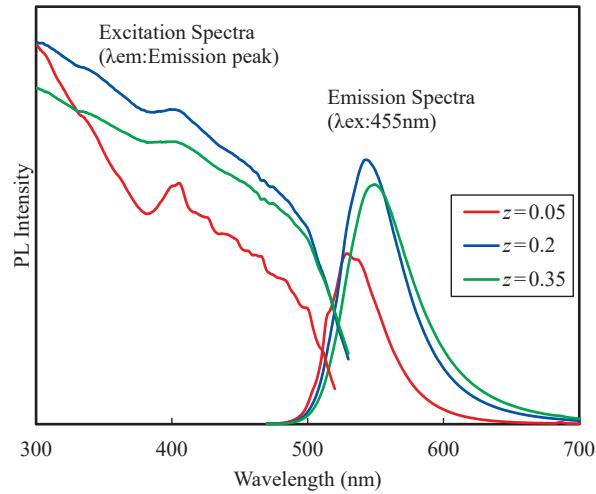
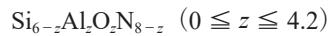


図 11 Eu 賦活 β サイアロン蛍光体 ($z=0.05, 0.2, 0.35$) の励起・蛍光スペクトル

Fig. 11 Excitation/emission spectra of Eu-activated β -SiAlON phosphor ($z=0.05, 0.2, 0.35$).

3.2 β サイアロンの結晶構造、組成と蛍光特性

β サイアロンは、 β 窒化ケイ素の固溶体であり、その Si-N 結合の一部を z 個の Al-O 結合で置換したものであり、一般式は以下のように表される。



β サイアロンは上記式から分かるように電気的中性が保たれており、 α サイアロンのように M イオンが固溶するとは考えられていなかった。しかし、 β サイアロンに Eu^{2+} を添加したところ緑色発光を示した^[10]。当初、 Eu^{2+} の存在する場所を特定することはできなかったが、Kimoto らによる STEM を用いた直接観察により、 c 軸と平行な連続したチャネル内に存在することが明らかになった^[11]。 Eu^{2+} の存在位置は判明したものの、その配位構造は依然として不明確であるとともに、 Eu^{2+} の固溶限界濃度は非常に低い。また、 β サイアロンの組成パラメータは z 値のみであり、 α サイアロンに比べ、組成パラメータが少ない。

z 値を変えて作製した Eu 賦活 β サイアロン蛍光体の励起・蛍光スペクトルを図 11 に示す。いずれも紫外~青色の幅広い波長域で励起され、ピーク波長が 530~550 nm の緑色発光を示した。 z 値が小さくなると、蛍光ピークの短波長化、狭帯化とともに、蛍光強度の低下も見られた。 β サイアロン蛍光体はディスプレイ用緑色に適合した蛍光スペクトルを有

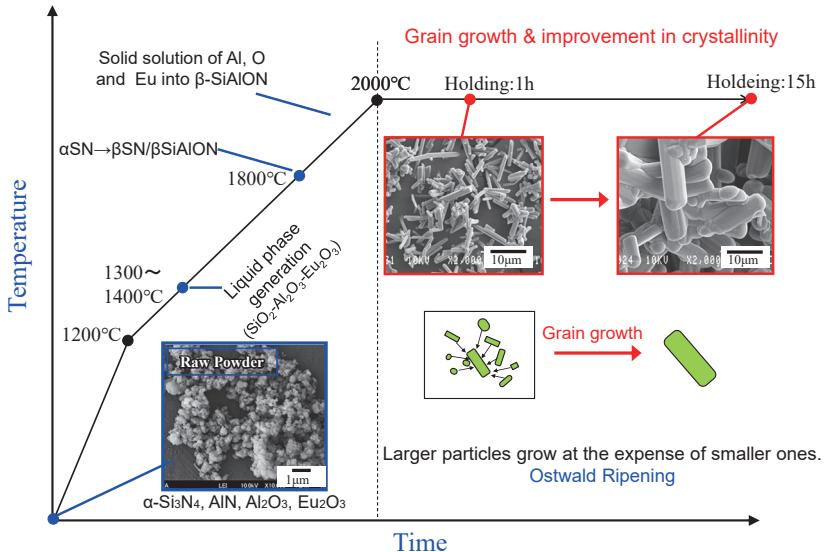


図 12 β サイアロン蛍光体の生成過程

Fig. 12 Synthesis process of β -SiAlON phosphor.

していることが確認されたが、蛍光強度（量子効率）が非常に低く、その大幅な改善が必要であった。

3.3 β サイアロン蛍光体の特性改善

Eu 賦活 β サイアロン蛍光体は、 Si_3N_4 、AlN、 Al_2O_3 、 Eu_2O_3 の原料粉末を所定の蛍光体組成 (z 値) になるように配合、混合し、窒素雰囲気中で焼成することにより得られる。 α サイアロン蛍光体と同様に、昇温時に窒化物原料粉末の表面酸化物及び原料酸化物が液相を形成し、液相を介した元素の拡散により、 β サイアロンの生成、粒成長が進行する。焼成工程で生成する液相の組成、量の違いから、 β サイアロン蛍光体の焼成温度は、 α サイアロンよりも高温の 1950~2050°C 程度である。

β サイアロン蛍光体の焼成工程で起こる現象を図 12 に示す。 Si_3N_4 原料は α 型、 β 型いずれの結晶系でも合成可能であるが、ここでは $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 原料を使用した場合の挙動を示している。1300~1400°C に加熱した段階で、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ が反応して液相が発生し、この液相に $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ が溶解し、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ として析出する。1700°C に加熱した時点では微細な粒子形態を維持しており、 Si_3N_4 の α 相率は原料粉の 96% から 91% に減少する。結晶相として主相 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 及び微量の AlN が存在するが、この段階では蛍光は観察されない。1700°C 以上になると、 Si_3N_4 の α 相率は急激に低下し、1900°C で

$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ と AlN 相が消失し、 Eu^{2+} が固溶した β サイアロン蛍光体が生成する。

1900°C における β サイアロン蛍光体の粒子形態は高アスペクト比の長さ 1~2 μm の柱状粒子であり、昇温とともに粒成長が進む。2000°C にて 15 時間保持する間に粒子長さは 5 μm から 70 μm まで成長する。この粒成長は、小さな粒子から大きな粒子へ気相／液相を介したオストワルド成長による物質移動により生じる。

励起光に対する蛍光体が吸収した光のフォトン数の比率が吸収率で、吸収した励起光に対する蛍光のフォトン数比率が内部量子効率であり、吸収率と内部量子効率の積が外部量子効率となる。2000°C から粒成長が進行することに伴って結晶性が改善し、吸収率と内部量子効率の両方が向上する。但し、2000°C で 15 時間保持しても内部量子効率は 40% 程度と実用蛍光体とするには依然として低い値であった。

原料粉末の種類、混合方法や焼成条件（焼成パターン、保持温度・時間）など種々の検討を行ったが、得られる β サイアロン蛍光体の内部量子効率は 40~50% 程度で頭打ちとなった。一般的な蛍光体では内部量子効率が低い原因として、不純物や結晶欠陥などが挙げられ、その改善を目的に酸・アルカリ処理や熱処理などの後処理が行われる。 β サイアロン蛍光体において、内部量子効率低下を引き起こす

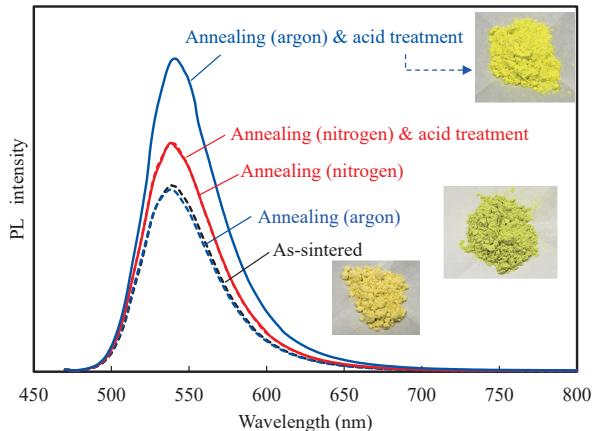


図 13 Eu 賦活 β サイアロン焼成粉に対する各種後処理した時の蛍光スペクトル変化（励起：455 nm）

Fig. 13 PL spectra of Eu-activated β -SiAlON phosphor with different post-treatments. (Excitation wavelength: 455 nm).

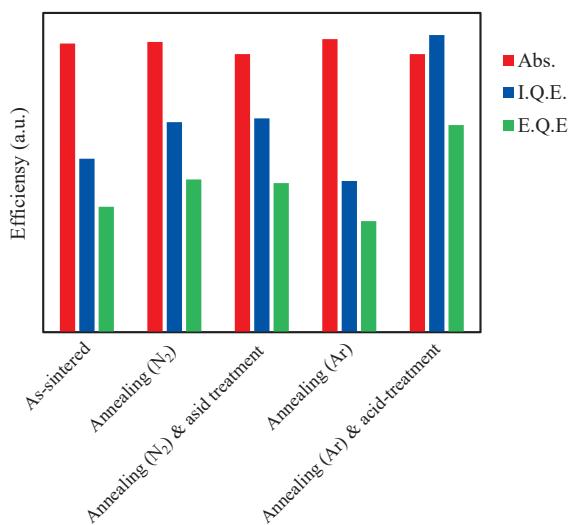


図 14 Eu 賦活 β サイアロン焼成粉に対する各種後処理した時の量子効率（励起波長：455 nm）（Abs.：吸収率, I.Q.E.：内部量子効率, E.Q.E.：外部量子効率）

Fig. 14 Absorption (Abs.), internal quantum efficiency (I.Q.E.) and external quantum efficiency (E.Q.E.) of Eu-activated β -SiAlON phosphor with different post-treatments. (Excitation wavelength: 455 nm).

不純物や結晶欠陥は特定できなかったが、様々な条件で酸処理や熱処理を検討した。

β サイアロン蛍光体に対して行った代表的な後処理による蛍光特性の変化を図 13, 図 14 に示す。窒素雰囲気中、2000°C 程度の温度で焼成した β サイアロン蛍光体を同じ窒素雰囲気中で焼成よりも低い

特定の温度域で熱処理すると、内部量子効率が 1~2 割向上した。雰囲気をアルゴンに変更して熱処理を行うと、温度の上昇とともに、粉体が深い緑色に変化した。非窒素雰囲気のため、温度を上げ過ぎると β サイアロンの分解が進行するが、分解が進まないぎりぎりの高温で熱処理すると、粉体色が変化しているにも関わらず、蛍光強度や量子効率に大きな変化が見られなかった。この熱処理粉に対して、特定の条件で酸処理を行うと、粉体色が非常に鮮やかな黄緑色に変化し、蛍光強度及び内部量子効率の改善が見られた。しかし、全く同じ条件の酸処理を焼成のみ及び窒素雰囲気で熱処理した β サイアロン蛍光体に対して行っても、蛍光強度の変化は全く見られなかった。つまり、アルゴン雰囲気での熱処理の段階で β サイアロン蛍光体の特性低下を引き起こしている因子の状態が変化し、それに伴い、可視光域全体の光を吸収する成分が生成したため、深い緑色の粉体色に変化したが、その着色成分が酸により溶解除去されたと考えられる。なお、これらの蛍光特性向上を引き起こす熱処理や酸処理では、粉末 X 線回折で検知できるような結晶相の変化は認められていない。

上記の内部量子効率を大幅に改善させる後処理に加え、焼成段階で一次粒子の成長を促進させるための粒成長制御や光散乱を抑制するための微粒子除去による粒子径分布制御などを組み合わせることにより、吸収率を改善し、最終的に蛍光強度が開発初期に比べ、約 3 倍まで改善させることができた（図 15）。以上のような大幅な特性改善により、 β サイアロン蛍光体の 3.1 節で述べたディスプレイ用緑色蛍光体として、ディファクト化が進んだ。

4 おわりに

エンジニアリングセラミックスであるサイアロンをホスト結晶とした蛍光体は、青色 LED による励起が可能で、温度消光が小さく、耐久性に優れるという特長から注目されてきたが、実用化にあたっては発光効率の大幅な改善が課題であった。

橙色発光の α サイアロン蛍光体では、ホスト材料の組成制御や製造工程の見直し、プロセスパラメータの最適化などにより、発光効率の著しい改善やスペクトル調整が可能となり、車載ワインカー向け

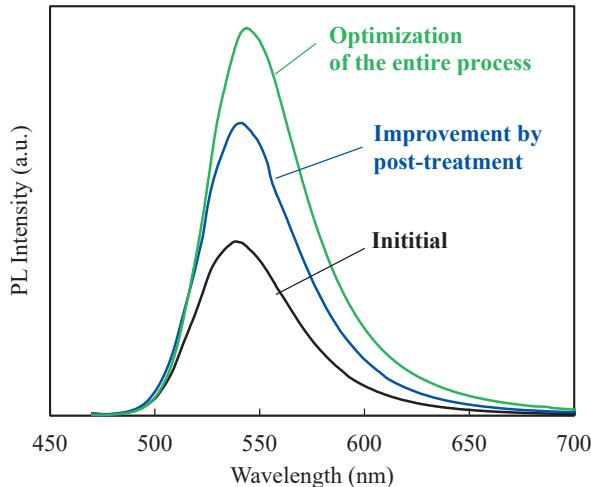


図 15 特性改善前後の Eu 激活 β サイアロン蛍光体の蛍光スペクトル（励起波長：455 nm）

Fig. 15 Emission spectra of Eu-activated β -SiAlON phosphor before and after improvement (Excitation wavelength: 455 nm).

LED 用蛍光体として実用化された。

一方、緑色発光の β サイアロン蛍光体では、従来の製造プロセスでは頭打ちになっていた内部量子効率が、特殊な後処理を施すことで大幅に改善されることが見出された。狭帯域の緑色蛍光スペクトルと、いう特徴を活かし、液晶ディスプレイの LED バックライト光源用の緑色蛍光体として実用化され、現在ではディファクトスタンダードとなっている。

References

- [1] Mitomo M., Endo T., Ueda K., Komatsu M., Oxynitride phosphor activated by a rare earth element, and sialon type phosphor, JP Patent, (2005) JP3668770B2.
<https://patents.google.com/patent/JP3668770B2/>
- [2] Hirosaki N., Fluorescent substance, JP Patent, (2007) JP3921545B2.

- [3] Huang Z.-K., Tien T.-Y., Yen T.-S., Subsolidus phase relationships in Si_3N_4 -AlN-rare-earth oxide system, Journal of the American Ceramics Society, 69(10) (1986) C241-C242. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb07349.x>
- [4] Mandal H., Hoffmann M., Preparation of multiple-cation alpha-SiAlON ceramics containing lanthanum, Journal of the American Ceramics Society, 82(1) (1999) 229-232.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01750.x>
- [5] Xie R.-J., Hirosaki N., Mitomo M., Sakuma K., Kimura N., Wavelength-tunable and thermally stable $\text{Li}-\alpha$ -sialon: Eu^{2+} oxynitride phosphors for white light-emitting diodes, Applied Physics Letters, 89 (2006) 241103.
<https://doi.org/10.1063/1.2402880>
- [6] Xie R.-J., Hirosaki N., Mitomo M., Yamamoto Y., Suehiro T., Sakuma K., Optical properties of Eu^{2+} in α -SiAlON, The Journal of Physical Chemistry B, 108 (2004) 12027-12031. <https://doi.org/10.1021/jp048295g>
- [7] Xie R.-J., Hirosaki N., Mitomo M., Takahashi K., Sakuma K., Highly efficient white-light-emitting diodes fabricated with short-wavelength yellow oxynitride phosphors, Applied Physics Letters, 88 (2006) 101104.
<https://doi.org/10.1063/1.2182067>
- [8] Sakuma K., Omichi K., Kimura N., Ohashi M., Tanaka D., Hirosaki N., Yamamoto Y., Xie R.-J., Suehiro T., Warm-white light-emitting diode with yellowish orange SiAlON ceramic phosphor, Optics Letters, 29(17) (2004) 2001-2003. <https://doi.org/10.1364/OL.29.002001>
- [9] Xie R.-J., Hirosaki N., Takeda T., Wide color gamut backlight for liquid crystal displays using three-band phosphor-converted white light-emitting diodes, Applied Physics Express, 2 (2009) 022401.
<https://doi.org/10.1143/APEX.2.022401>
- [10] Hirosaki N., Xie R.-J., Kimoto K., Sekiguchi T., Yamamoto Y., Suehiro T., Mitomo M., Characterization and properties of green-emitting β -SiAlON: Eu^{2+} powder phosphors for white light-emitting diodes, Applied Physics Letters, 86 (2005) 211905. <https://doi.org/10.1063/1.1935027>
- [11] Kimoto K., Xie R.-J., Matsui Y., Ishizuka K., Hirosaki N., Direct observation of single dopant atom in light-emitting phosphor of β -SiAlON: Eu^{2+} , Applied Physics Letters, 94 (2009) 041908. <https://doi.org/10.1063/1.3076110>

著者紹介



江本 秀幸 Hideyuki EMOTO

〔経歴〕1992年九州大学大学院工学研究科修士課程修了。同年電気化学工業株式会社（現 デンカ株式会社）入社。博士（工学）。

〔専門〕セラミックス材料、蛍光体。

〔連絡先〕hideyuki-emoto@denka.co.jp