

固体照明用窒化物系蛍光体の簡易合成

Facile Syntheses of Nitride Phosphors for Solid-State Lighting

物材機構¹ ○末廣 隆之¹, 解 榮軍¹, 武田 隆史¹, 舟橋 司朗¹, 広崎 尚登¹,

NIMS¹, ○Takayuki Suehiro¹, Xie Rong-Jun¹, Takashi Takeda¹, Shiro Funahashi¹, Naoto Hirosaki¹

E-mail: suehiro.takayuki@nims.go.jp

はじめに：高演色固体照明用途に有望な純窒化物系蛍光体の製造には耐酸化性や耐水性が低い希土類およびアルカリ土類の窒化物ないし金属原料の使用が前提となり、酸化物系蛍光体に比較してプロセッシングが困難である。本研究では安価かつ安定な酸化物—窒化ケイ素原料系の常圧窒素中焼成に基づく $(\text{La,Ca})\text{Si}_3(\text{O,N})_5:\text{Ce}^{3+}$ 系青色蛍光体および $(\text{Sr,Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 系赤色蛍光体の簡易合成法の開発と発光特性について報告する^[1,2]。

実験： $(\text{La,Ca})\text{Si}_3(\text{O,N})_5:\text{Ce}^{3+}$ 系蛍光体は La_2O_3 、 CaCO_3 、 CeO_2 、および Si_3N_4 粉末の乾式混合により出発原料を調製し、アルミナ管状炉を用いて窒素雰囲気中 1700°C—4 h の焼成により合成を行った。 $(\text{Sr,Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 系蛍光体は SrCO_3 、 CaCO_3 、 Eu_2O_3 、および Si_3N_4 粉末を出発原料とし、1600°C—4 h の焼成条件により合成を行った。合成した as-prepared 粉末に対し、X 線回折、微構造観察、組成分析および各種フォトルミネッセンス特性の測定を行うと共に、3 波長型白色 LED のスペクトルシミュレーションにより実用特性の評価を行った。

結果： $(0.9-x)\text{LaO}_{1.5}-0.1\text{CeO}_2-x\text{CaCO}_3-1.5\text{Si}_3\text{N}_4$ 原料系から合成を行った結果、 $x=0$ 組成では $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}:\text{Ce}^{3+}$ を 2 次相とする相純度 49%程度の $\text{LaSi}_3\text{N}_5:\text{Ce}^{3+}$ が得られた。原料系への Ca の添加により Ca—Si—O 成分の選択的揮発に基づく酸素量の低下が促進され、 $x=0.25$ 組成において相純度約 96%の $(\text{La,Ca})\text{Si}_3(\text{O,N})_5:\text{Ce}^{3+}$ 蛍光体を得られた。合成された $(\text{La,Ca})\text{Si}_3(\text{O,N})_5:\text{Ce}^{3+}$ では Ca の固溶に伴う励起帯のブロード化および発光波長のレッドシフトが生じ、 $x=0.25$ 組成に関し、蛍光ピーク波長は 445 nm (主波長値 475 nm)、380 nm 励起下における外部量子効率率は約 45%となった。 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ および $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体を共に用いた 3 波長型白色 LED の検討を行った結果、青—緑色域のスペクトル成分の不足が補償されることにより、昼光色から電球色に至る全色温度範囲で $R_a=93-95$ に達する高い演色性が実現可能となることが確認された。

一方、 $12(\text{Sr,Ca})\text{CO}_3-n\text{Si}_3\text{N}_4:0.025\text{Eu}$ 組成から $n=7-10$ の範囲で合成を検討した結果、 $n=7$ 組成において蛍光ピーク波長 661 nm (主波長 608 nm)、450 nm 励起下における外部量子効率率約 60%の $(\text{Sr,Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 基蛍光体を得られた。X 線回折および TEM による解析結果から、合成粉末が $(\text{Sr,Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ および単斜晶系の $(\text{Ca,Sr})_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6:\text{Eu}^{2+}$ の 2 種類の 1 次粒子から成る混相であることが確認された。ピーク波長 450 nm の InGaN LED および $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体を共に用いた 3 波長型温白色・電球色 LED を検討した結果、 $R_a=84-87$ 、 $R_9=91-96$ 、 $R_{13}=88-93$ 、 $R_{15}=95-99$ の達成が可能となり、照明用途に適した高演色化が可能となることが示された。

[1] A. Yaguchi, T. Suehiro *et al.*, *Appl. Phys. Express* **4**, 022101 (2011).

[2] T. Suehiro, R.-J. Xie *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **52** (2013) [DOI: 10.1021/ie400741u].