

## 溶液合成法で作製した白色 LED 用蛍光体の発光中心の局所構造の研究 Study of Local Structure Around Luminescent Centers in Phosphor for White LEDs

大倉 央<sup>a,b</sup>, 村川 琢郎<sup>b</sup>, 宮本 快暢<sup>b,c</sup>, 大観 光徳<sup>b,c</sup>, 本間 徹生<sup>d</sup>  
H. Okura<sup>a,b</sup>, T. Murakawa<sup>b</sup>, Y. Miyamoto<sup>b,c</sup>, K. Ohmi<sup>b,c</sup>, T. Honma<sup>d</sup>

<sup>a</sup>メルック (株), <sup>b</sup>鳥取大大学院工学研究科, <sup>c</sup>TEDREC, <sup>d</sup>(財) 高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Merck Ltd., <sup>b</sup>Graduate School of Engineering, Tottori Univ., <sup>c</sup>TEDREC, <sup>d</sup>JASRI

共沈法にて作製された  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  (YAG:Ce) の Ce と Y の局所構造を直接解析し、Ce の価数変化や置換過程、それに伴う他のサイトの構造変化について検討した。前駆体の酸化焼成温度を  $300^\circ\text{C}$  から  $1500^\circ\text{C}$  まで変化させたサンプルを透過法にて XAFS 測定を行った結果、 $800^\circ\text{C}$  まで  $Ce^{4+}$  が増加し、それ以上の温度では  $Ce^{3+}$  が増加することが確認できた。また、還元後は 80% 以上が  $Ce^{3+}$  として存在していることを確認した。さらに、Ce の近接原子間距離を EXAFS にて解析することで、中間生成物内で均一に分布した  $Ce^{4+}$  は、還元雰囲気中で効率良く Y サイトに価数変化しながら置換することを確認した。

キーワード： YAG:Ce、共沈法、XAFS

### 背景と研究目的：

近年、長寿命、省電力、水銀フリー、高耐久性などを理由に、従来の照明機器に変わって白色 LED が大きな注目を浴びている。具体的に、白色 LED は液晶ディスプレイのバックライトをはじめ、各種照明用、自動車やバイク、自転車のランプなどに使用されており、さらにその使用範囲を広げているのが現状である。一般的な白色 LED は、LED 光源と蛍光体の混色によって擬似白色光を作る原理である。現在最も普及しているのが青色 LED 光源と黄色蛍光体を用いたタイプである。また近年、高演色性を実現するために、青色 LED 光源と緑色と赤色蛍光体を用いたタイプや、近紫外 LED 光源と青色、緑色、赤色蛍光体を用いた白色 LED の研究、開発にも大きな注目が集まっている。いずれにしろ、白色 LED の性能は蛍光体の発光特性に強く影響されるため、少しでも発光効率が良く、所望の励起と発光が実現できる蛍光体の開発が急務である。

この蛍光体の合成方法は、固体微粒子を混合・焼成して合成する固相反応法と、金属塩を溶液中に溶解したのちに焼成して合成する溶液合成法に分類できる。現在までに我々は、固相反応法よりも溶液合成法で製造した蛍光体のほうが高い量子収率を低い焼成温度で製造できることを確認している[1,2]。しかし、更なる品質向上や新規蛍光体開発を目指すにあたり、溶液合成法の合成メカニズムを調べるのが重要である。これを解明することにより、最適な仕込量や温度、雰囲気は理論的に特定できるが、現在までほとんど研究がなされていない。本課題について、我々も色々な方向から検討を進めている。例えば、黄色蛍光体 YAG:Ce (3 価の Ce が発光に寄与する) は、通常  $1500^\circ\text{C}$  以上の焼成温度が必要とされる反応であるが、仕込量や攪拌時間、反応・焼成温度を変えることで  $900^\circ\text{C}$  付近でも合成可能なことを見出した[1]。さらに、我々は液相合成法による黄色蛍光体 YAG:Ce の Ce 濃度の検討を行い、一般的な固相反応法により作製した YAG:Ce 蛍光体の最適 Ce 濃度は 5-6mol% 程度であるが、溶液合成法では 1 桁低い 0.5mol% においても同程度の発光強度を保つことも確認した[2]。この結果について理論的な考察を行うため、我々は X 線回折測定により YAG 結晶の構造を調べている。しかし X 線回折で解析できるのは結晶全体の平均的な構造であり、発光特性に直接関わる Ce の価数と Ce 近傍の局所構造を知ることは出来ない。

そこで、本研究では、XAFS 測定・解析により Ce の価数と Ce 及び Y 近傍の局所構造を分析した。これらの局所構造を直接解析することにより、溶液合成法を用いた YAG:Ce 蛍光体の生成メカニズム、特に発光効率のキーポイントとなる発光中心の分散過程について検討を行った。この過程を解明することで溶液合成法にて作製する全ての蛍光体に関して重要なパラメータが特定できるものと考えている。

## 実験：

共沈法による試料作製を図1の手順で行った。 $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  を組成比に基づき超純水とともに混合し、混合液を攪拌しながら沈殿剤として炭酸水素アンモニウムを滴下した。その後さらに2時間攪拌した後、その反応溶液を90°Cで12時間乾燥させることによって前駆体を作製した。この前駆体を大気中300-1500°Cで仮焼成し、さらに2% $\text{H}_2/\text{He}$ の還元雰囲気中1700°Cで還元を行うことにより目的の試料を得た。

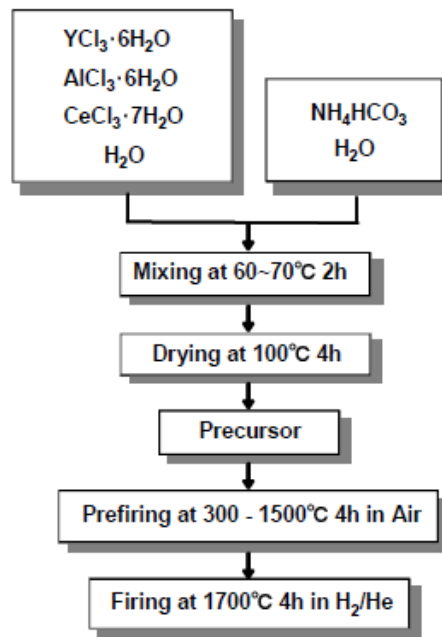


図1. YAG:Ce 蛍光体の作製手順

結晶相の同定にはX線回折装置（理学電機, RAD-RC, 以下XRDと略す）を用いた。計測には入射X線として波長0.15418nmのCuK $\alpha$ 線を使用し、管電圧50kV, 管電流300mA, スキャンスピード3.0°/min., スキャンステップ幅0.02°で $\theta/2\theta$ 法により結晶相の同定を行った。また、Ceの価数とCe近傍の局所構造を解析するために、Ce-L<sub>3</sub>吸収端のX線吸収端近傍構造（以下XANESと略す）、及びX線吸収微細構造（以下EXAFSと略す）の測定・解析を大型放射光施設（SPring-8）の産業利用IIビームラインBL14B2により行った[3]。

## 結果および考察：

溶液合成法で作製されたYAG:Ce ( $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ;  $x = 0.02$ ) の前駆体を300、600、900、1000°Cで仮焼成させた各サンプルと、900°Cで仮焼成後1700°Cで還元したサンプルのX線回折パターンをXRDで測定した結果を図2に示す。前駆体から300°Cまでに観測される回折ピークは、全て $\text{NH}_4\text{Cl}$ である。そのため、Y、Al、Ceは、アモルファスの塩化物として、若しくはオキシ水酸化物として存在しているものと考えられる。また、600°Cから観測される回折ピークは、 $\text{YOCl}$ であり、さらに温度を900°Cまで上昇させると、 $\text{YAlO}_3$  (YAP) とYAGの生成が確認できる。さらに1000°C以上の温度で仮焼成することで、YAGの回折ピークのみ観測される。このとき、焼成温度が高いほどYAGの回折ピーク強度が増加することも確認できた。

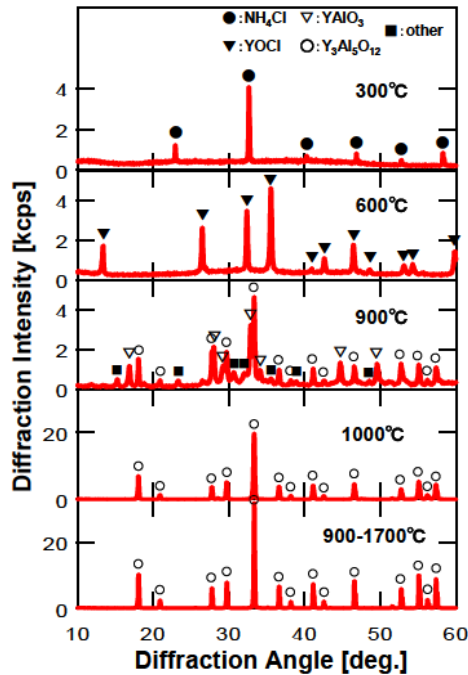


図 2. 仮焼成温度:300、600、900、1000°C、及び本焼成温度:1700°Cの X 線回折パターン

次に、溶液合成法で作製された YAG:Ce ( $x=0.02$ ) の前駆体を 300、400、500、600、700、800、900、1000、1500°C で仮焼成させた各サンプル、及び 1700°C で還元させたサンプルの Ce-L<sub>3</sub> 吸収端における XAFS スペクトルを透過法にて測定し、XANES から Ce の価数を解析した結果を図 3 に示す。前駆体から 300°C までは全て Ce<sup>3+</sup> であるが、400°C から Ce<sup>4+</sup> が温度上昇とともに増加し、800°C でほとんど Ce<sup>4+</sup> になることが確認できる。さらに温度を上昇させると酸化雰囲気にもかかわらず、還元状態である Ce<sup>3+</sup> が増加している。最終的に還元雰囲気にて 1700°C で加熱することにより、80% 以上が Ce<sup>3+</sup> に還元されることも確認した。

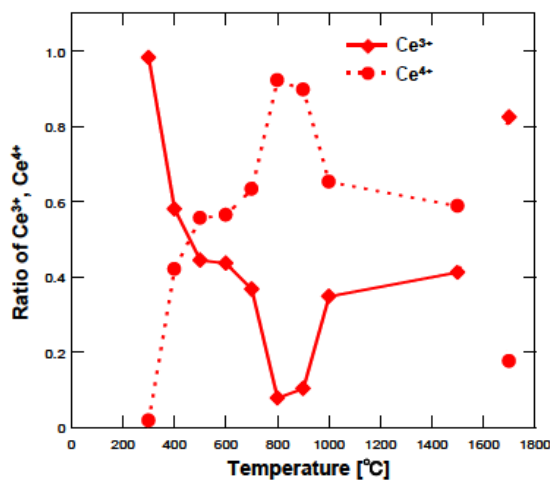


図 3. XANES 解析を用いた、全ての Ce 量を 1 当量とした時の Ce<sup>3+</sup> 及び Ce<sup>4+</sup> の存在比 ; (右端の ● 及び ◆) 還元後の存在比

次に、溶液合成法で作製された YAG:Ce ( $x=0.02$ ) の前駆体を 600、900、1000°C で仮焼成させた各サンプル、及び 1700°C で還元させたサンプルの Ce-L<sub>3</sub> 吸収端における EXAFS 振動をフーリエ変換した動径構造関数を図 4 に示す。還元後のサンプルは、Ce から 1.9Å 付近に O<sup>2-</sup>、3.5Å 付近に Y<sup>3+</sup> 由来のピークが観測される。これは、シミュレーションにて得られた YAG:Ce の動径構造関

数の結果とほぼ一致することより、ほとんどの Ce が Y サイトに整然と取り込まれていることを示している。しかし、600、900、1000°Cでの仮焼成後のサンプルは、明確なピークを観測できず、小さなブロードなピークでさえもシミュレーションと一致するものはない。しかし、図 5 に示したように、各温度における Y-K 吸収端の動径構造関数では YOCl、YAP、YAG に該当する O<sup>2-</sup>と Y<sup>3+</sup>由来のピークは明確に確認できる。このことより、1000°C以下で仮焼成されたサンプルの Ce は、格子位置に整然と置換されていないことを示唆している。

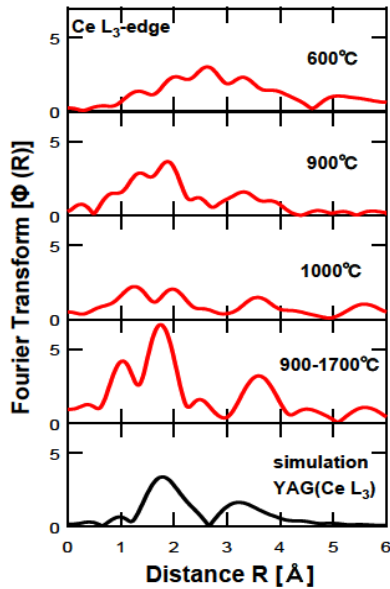


図 4. Ce-L<sub>3</sub> 吸収端における EXAFS 振動をフーリエ変換した動径構造関数

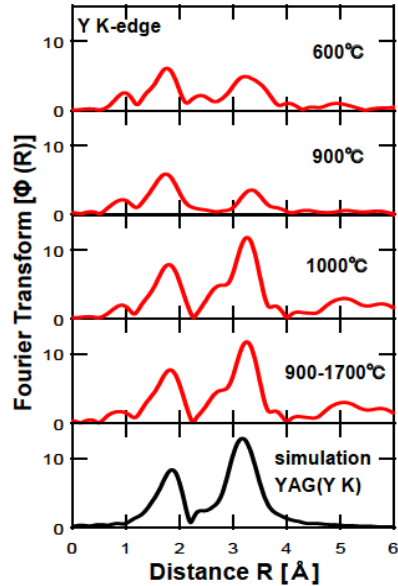


図 5. Y-K 吸収端における EXAFS 振動をフーリエ変換した動径構造関数

これらの測定結果より、温度上昇とともに前駆体の主成分と考えられる Ce オキシ水酸化物中の Ce<sup>3+</sup>が YOCl、YAP などに一部取り込まれながら Ce<sup>4+</sup>に変化し、YAG の生成に伴い Ce<sup>3+</sup>として還元されながら Y サイトに入り込む生成メカニズムが示唆できる。しかし、完全に Y サイトに Ce が入り込むには Ce<sup>3+</sup>であることが必須であり、還元過程によって初めて整然と置換されると考えられる。つまり、このような複雑な生成過程を経たとしても、固相反応法と比べて液相反応法は Ce<sup>4+</sup>が中間生成物内で均一に分散されているため、YAG 結晶内をより効率的に動き、高い量子収率を低い焼成温度で製造できると考えられる。

#### まとめと今後の課題：

出発物質が Ce<sup>3+</sup>のため、温度変化にかかわらず初期段階から母体材料内に多くの Ce が 3 価の状態を保持すると予想していたが、実際の合成過程では価数変化や置換過程を経ていることが確認できた。また、仮焼成時に一定量以上の Ce を添加したときには結晶の歪みが示唆され、さらに発光効率を向上させるためには、出来る限り YAG の結晶構造を保ったまま Ce を均一に YAG 結晶内に置換させることがキーと考える。本結果は、溶液合成法で製造する他の蛍光体の発光効率向上の指針となると期待される。今回の実験結果を基に、in-situ にて雰囲気制御しながら前駆体を昇温した時の発光中心の取り込みを検討することで、さらなる蛍光体の生成メカニズム、特に発光効率のキーポイントとなる発光中心の分散過程について解明できると考えている。

#### 参考文献：

- [1] 村川 琢郎 他：第 70 回応用物理学会学術講演会 No.3, 8p-TD-6, p.1314 (2009).
- [2] 村川 琢郎 他：第 57 回応用物理学会関係連合講演会 14-231, 19a-TF-4 (2010).
- [3] T. Honma, H. Oji, S. Hirayama, Y. Taniguchi, H. Ofuchi and M. Takagaki, AIP Conf. Proc. 1234, p.13 (2010).