

学位論文題名

白色 LED 用窒化珪素系新蛍光体の研究

学位論文内容の要旨

白色 LED は、1990 年代半ばより、液晶バックライト用光源として用いられてきたが、近年、白色 LED が有する低消費電力、長寿命、水銀の不使用等の特質から、一般照明分野への普及が始まりつつある。白色 LED が一般照明分野で広く普及することにより、大きな省エネ効果が期待されるが、そのためには、極めて多種の白色 LED の品揃えが求められる。

窒化物は、共有結合性が高く強固な結晶構造を有することから、熱的および機械的性質に優れる。また、窒化物を蛍光体ホストとした場合、nephelauxetic 効果並びに結晶場の影響による発光イオンの軌道分裂により、一般に酸化物蛍光体よりも長波長側に励起および発光スペクトルが現れる。白色 LED 用蛍光体は、LED 素子が発する近紫外～青色光での励起が必要であることから、窒化物は白色 LED 用蛍光体ホストとして好適である。本研究では、取り分け発光効率が低い白熱電球の白色 LED による代替を目指し、それを可能とする新規黄色発光窒化珪素系蛍光体の開発を目的とした。

第 1 章では、照明技術と白色 LED の関わりと蛍光体の役割を概観するとともに白色 LED 用窒化珪素系蛍光体の諸課題を示した。現在までに、赤色発光の $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 、緑色発光の $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ 、黄色発光の $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ 等の窒化珪素系蛍光体が報告されている。 $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ は、優れた温度特性を有するところから高出力白色 LED 用黄色蛍光体として有望視されているが、一層の発光強度の改善が求められている。 $\text{Sr-}\alpha\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ は、 $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ よりも高い発光強度を示すと期待されるが、合成が困難なために現在までに報告事例がない。また SrSi_6N_8 は、近年報告された窒化物であり、 $\text{SrSi}_6\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ の発光特性は未だ報告されていない。本章では、これらの課題を踏まえ、本研究の目的と位置付けを明確にした。

第 2 章では、高窒素含有組成を有する $\text{SrSi}_6\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体の合成方法に関する検討を行った。実験技術並びに生産技術の観点から、大気中での取り扱いが困難な Sr_3N_2 に替わる合成原料として SrSi_2 を用いて、窒化珪素との固相反応により $\text{SrSi}_6\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ の合成が可能であることを示した。併せて $\text{SrSi}_6\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ が青色発光を示すことを明らかにした。

第 3 章では、第 2 章の知見を参照して SrSi_2 を合成原料として用い、 $\text{Sr-}\alpha\text{-SiAlON}$ の合成について検討を行った。 $\text{Sr-}\alpha\text{-SiAlON}$ の合成に初めて成功するとともに、 $\text{Sr-}\alpha\text{-SiAlON}$ は Sr 量及び酸素量が少ない組成域で生成し、 $\text{Sr-}\alpha\text{-SiAlON}$ の生成組成域をはずれると、第 2 相として $\beta\text{-SiAlON}$ 或いは第 2 章で記載した SrSi_6N_8 が顕著となることを示した。 $\text{Sr-}\alpha\text{-SiAlON}$ は、頂点共有した (Si, Al)-(O, N) 四面体により構成される籠状空間の中に、Sr が入った構造を有する。また $\text{Sr-}\alpha\text{-SiAlON}$ の結晶構造を、リートベルト法により精密化した。

第 4 章では、 $\text{Sr-}\alpha\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ の発光特性における Eu の最適添加量を実験的に求めた。最適値を超えると濃度消光により発光強度が低下すること並びに添加量に比例して発光波長の赤方偏位

が生じることを示した。Eu 添加量を最適化すると、同様に合成した $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON:Eu}^{2+}$ を上回る発光強度が得られた。また $\text{Sr-}\alpha\text{-SiAlON:Eu}^{2+}$ は、高温下でも発光強度の低下が僅かであるとともに発光スペクトルの形状およびピーク波長に変化を生じないことを示した。 $\text{Sr-}\alpha\text{-SiAlON:Eu}^{2+}$ と InGaN 系青色 LED 素子とを組み合わせることで白色 LED ランプを作製し、その光学特性を検討した。発光色度は暖かみのある電球色で、発光効率是一般的な白熱電球を大きく上回る 55.1 lm/W に達することを示し、 $\text{Sr-}\alpha\text{-SiAlON:Eu}^{2+}$ が電球色白色 LED 用蛍光体として好適であることを明らかにした。

第 5 章では、 $\text{Eu-}\alpha\text{-SiAlON}$ の合成について検討を行った。 $\text{Eu-}\alpha\text{-SiAlON}$ は Eu で付活した $\alpha\text{-SiAlON}$ 蛍光体の端成分であることから、 $\text{Eu-}\alpha\text{-SiAlON}$ の合成に関する知見は、広範な Eu 添加量での $\alpha\text{-SiAlON}$ 蛍光体の合成を可能とするために重要である。Eu と Sr のイオン半径の類似性に着目し、第 3 章で得られた $\text{Sr-}\alpha\text{-SiAlON}$ の生成組成域に関する知見を援用することにより、 $\text{Eu-}\alpha\text{-SiAlON}$ の合成に初めて成功した。Eu 量及び酸素量が少ない組成域で $\text{Eu-}\alpha\text{-SiAlON}$ が単相として得られることを示すと同時に、XANES スペクトルから Eu が主として II 価であることを明らかにした。またリートベルト法による結晶構造の精密化及び励起発光特性の測定を行い、本章にその詳細を記載した。

第 6 章では、本研究の内容を総括した。 SrSi_2 を用いて窒化珪素との固相反応により $\text{SrSi}_6\text{N}_8\text{:Eu}^{2+}$ を合成し、大気中での取り扱いが困難な Sr_3N_2 に替わる合成原料として有用であることを示した。 $\text{Sr-}\alpha\text{-SiAlON:Eu}^{2+}$ が電球色白色 LED 用黄色蛍光体として好適であることを明らかとし、白色 LED の一般照明分野への普及に貢献するところ大であることを示した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 吉 川 信 一

副 査 教 授 高 橋 順 一

副 査 客員准教授 武 田 隆 史

学 位 論 文 題 名

白色 LED 用窒化珪素系新蛍光体の研究

白色 LED は一般照明分野で広く普及することにより大きな省エネ効果が期待されるところから、極めて多種の白色 LED の品揃えが求められている。本研究では、取り分け発光効率が低い白熱電球を白色 LED によって代替することを目指し、それを可能とする新規黄色発光窒化珪素系蛍光体を開発することを研究目的とした。

第 1 章では、照明技術と白色 LED の関わりと蛍光体の役割を概観するとともに白色 LED 用窒化珪素系蛍光体の諸課題を示した。既に赤色発光の $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}^{2+}$, $\text{CaAlSiN}_3 : \text{Eu}^{2+}$, 緑色発光の $\beta\text{-SiAlON} : \text{Eu}^{2+}$, 黄色発光の $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON} : \text{Eu}^{2+}$ 等の窒化珪素系蛍光体が報告されている。 $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON} : \text{Eu}^{2+}$ は、優れた温度特性を有するところから高出力白色 LED 用黄色蛍光体として有望視されているが、一層の発光強度の改善が求められている。 $\text{Sr-}\alpha\text{-SiAlON} : \text{Eu}^{2+}$ は、 $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON} : \text{Eu}^{2+}$ よりも高い発光強度を示すと期待されるが、合成が困難なために現在までに報告事例がない。本章では、これらの課題を踏まえ、本研究の位置付けを明確にした。

第 2 章では、高窒素含有組成を有する $\text{SrSi}_6\text{N}_8 : \text{Eu}^{2+}$ 新規蛍光体の合成方法に関する検討を行った。実験技術並びに生産技術の観点から、大気中での取り扱いが困難な Sr_3N_2 に替わる合成原料として SrSi_2 を用いて、窒化珪素との固相反応により $\text{SrSi}_6\text{N}_8 : \text{Eu}^{2+}$ の合成が可能であることを示した。併せて $\text{SrSi}_6\text{N}_8 : \text{Eu}^{2+}$ が青色発光を示すことを明らかにした。

第 3 章では、第 2 章の知見を参照して SrSi_2 を合成原料として使い、 $\text{Sr-}\alpha\text{-SiAlON}$ の合成について検討を行った。 $\text{Sr-}\alpha\text{-SiAlON}$ の合成に初めて成功するとともに、 $\text{Sr-}\alpha\text{-SiAlON}$ は Sr 量及び酸素量が少ない組成域で生成し、 $\text{Sr-}\alpha\text{-SiAlON}$ の生成組成域をはずれると、第 2 相として $\beta\text{-SiAlON}$ 或いは第 2 章で記載した SrSi_6N_8 が顕著となることを示した。 $\text{Sr-}\alpha\text{-SiAlON}$ は、頂点共有した (Si, Al)-(O, N) 四面体により構成される籠状空間の中に、Sr が入った構造を有する。また $\text{Sr-}\alpha\text{-SiAlON}$ の結晶構造を、リートベルト法により精密化した。

第 4 章では、 $\text{Sr-}\alpha\text{-SiAlON} : \text{Eu}^{2+}$ の黄色発光特性における Eu の最適添加量を実験的に求めた。最適値を超えると濃度消光により発光強度が低下すること並びに添加量に比例して発光波長の赤方偏位が生じることを示した。Eu 添加量を最適化すると、同様に合成した $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON} : \text{Eu}^{2+}$ を上回る発光強度が得られた。また $\text{Sr-}\alpha\text{-SiAlON} : \text{Eu}^{2+}$ は、高温下でも発光強度の低下が僅かであるとともに発光スペクトルの形状およびピーク波長に変化を生じないことを示した。さらに InGaN 系青色 LED 素子とを組み合わせ白色 LED ランプを作製し、その光学特性を検討した。発光色

度は暖かみのある電球色で、発光効率是一般的な白熱電球を大きく上回る 55.1 lm/W に達することを示し、Sr- α -SiAlON : Eu²⁺ が電球色白色 LED 用蛍光体として好適であることを明らかにした。

第 5 章では、Eu- α -SiAlON の合成について検討を行った。その合成に関する知見は、広範な Eu 添加量での α -SiAlON 蛍光体の合成を可能とするために重要である。Eu と Sr のイオン半径の類似性に着目し、第 3 章で得られた Sr- α -SiAlON の生成組成域に関する知見を援用することにより、Eu- α -SiAlON の合成に初めて成功した。Eu 量及び酸素量が少ない組成域で Eu- α -SiAlON が単相として得られることを示すとともに、XANES スペクトルから Eu が主として II 価であることを明らかにした。またリートベルト法による結晶構造の精密化及び励起発光特性の測定を行い、本章にその詳細を記載した。

第 6 章では、本研究の内容を総括した。SrSi₂ を用いて窒化珪素との固相反応により SrSi₆N₈ : Eu²⁺ を合成し、大気中での取り扱いが困難な Sr₃N₂ に替わる合成原料として有用であることを示した。Sr- α -SiAlON : Eu²⁺ が電球色白色 LED 用黄色蛍光体として好適であることを明らかとした。

これを要するに、著者は Sr- α -SiAlON : Eu²⁺ が白熱電球を代替する白色 LED 用黄色新蛍光体であるとの新知見を得たものであり、この新蛍光体の開発が白色 LED の一般照明分野への普及に貢献するところ大である。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。