

論文の内容の要旨

論文題目 ユーロピウム賦活ストロンチウム含有サイアロン蛍光体の開発と
白色発光ダイオードへの応用

氏 名 福 田 由 美

本論文では、省エネルギーに貢献する次世代照明の普及のため、高効率と高演色性を両立する白色LED照明の実現を目的として、キーマテリアルである蛍光体に関し新規材料の探索を行った。その結果見出された三種類のEu²⁺賦活Sr含有サイアロン蛍光体に関し、その結晶構造、発光特性を詳細に調査した。

Sr含有サイアロンの一つであるSrSi₉Al₁₉ON₃₁にEu²⁺を賦活させることにより、近紫外で効率よく励起可能で幅広い発光スペクトルを有する新規青色蛍光体(Sr,Eu)Si₉Al₁₉ON₃₁の開発に成功した。この蛍光体はEu²⁺の4f⁷→4f⁶5d許容遷移に帰属される270 nmから400 nm近傍までの幅広い励起帯を有し、450~490 nmの範囲に発光ピーク波長を有することから、近紫外LEDを励起源に用いる白色光源に特に好適である。また極めて濃度消光が少ない上に、近紫外励起において既存の青色蛍光体BAMを上回る外部量子効率、BAM同等の優れた温度特性を示し、その原因がEu²⁺イオンのホストサイトであるSrサイト間距離の長さ、および緻密な結晶構造に由来することを明らかにした。

新規緑色蛍光体(Sr,Eu)₃Si₁₃Al₃O₂N₂₁は、Eu²⁺の4f⁷→4f⁶5d許容遷移に帰属される300 nmから520 nm近傍までの幅広い励起帯を有し、500~525 nmの範囲にピーク波長を有するEu²⁺の4f⁶5d→4f⁷許容遷移に帰属される発光を示すことがわかった。青色LEDを励起源に用いる白色光源に特に好適である上、Eu賦活濃度10%近傍において外部量子効率は最大となり、(Ba,Sr,Eu)₂SiO₄に代表される既存の青色励起緑色蛍光体と同等以上の外部量子効率、(Ba,Sr,Eu)₂SiO₄を大幅に上回る温度特性を示し、一般照明用およびディスプレイ用の白色LED用蛍光体として高いポテンシャルを有することを明らかにした。

赤色蛍光体(Sr,Eu)₂Si₇Al₃ON₁₃は、Eu²⁺の4f⁷→4f⁶5d許容遷移に帰属される300 nmから520 nm近傍までの幅広い励起帯を有し、590~625 nmの範囲にピーク波長を有するEu²⁺の4f⁶5d→4f⁷許容遷移に帰属される発光を示すことを明らかにした。さらに既存の赤色蛍光体(Ca,Eu)AlSiN₃と同等の、高い外部量子効率および良好な温度特性を有し、白色LED用蛍光体として高いポテンシャルを有することを示した。

蛍光体の材料設計をしていく上での理解を深める目的で、これら三種のEu²⁺賦活Sr

含有サイアロン蛍光体の化学組成, 母体結晶構造, 発光特性の比較を通じて, 母体組成・結晶構造と発光特性の相関について考察した. その結果, 各蛍光体の Eu^{2+} イオン配位環境の共有結合性およびサイトサイズにより, 励起エネルギーの重心位置および励起帯の幅を説明することができた.

また, 三種の蛍光体の温度特性を熱活性化クロスオーバーの量子論モデルに基づき比較解析し, これらの温度特性はフォノンの固有振動数の大小が支配的であり, 母体結晶の共有結合性および緻密性とフォノン固有振動数に正の相関があることを見出した. 従って, 温度特性の良好な蛍光体を得るには, 共有結合性および緻密性を高め, フォノン固有振動数を高めることが肝要であることを明らかにした.

上述の励起波長, 発光波長, および温度特性と並び重要な特性である外部量子効率に関し, 高効率化阻害要因の解明を目的として, 緑色蛍光体 $(\text{Sr}, \text{Eu})_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ をモチーフとし, 粉体特性と発光特性の相関を調査した. その結果, 内部量子効率の高効率化に対する阻害要因の一つに母体吸収があり, その母体吸収が, 主に窒素欠陥に捕獲された電子が作るエネルギー準位に起因することを明らかにするとともに, その窒素欠陥抑制プロセスを見出した.

また, 赤色蛍光体 $(\text{Sr}, \text{Eu})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ に関し, 母体の N/O 比を高めることで励起帯および発光帯を長波長化させ, Eu 濃度を増加させて長波長化する場合よりも, 内部量子効率, 外部量子効率および温度特性を改善させることに成功した. 共有結合性の増加に伴うフォノン固有振動数の増加, Huang-Rhys-Pekar 因子および Frank-Condon オフセットの減少により, 長波長化に伴う温度特性の低下を抑制できていることが明らかになった.

応用面では, 白色 LED 用蛍光体としてのポテンシャルを確認するため, 一般照明用白色 LED を作製し, 多様な相関色温度の高演色かつ高効率な白色が得られること, 高パワー駆動においても効率低下および色ずれの少ない白色 LED が得られることを実証した. また, 液晶ディスプレイバックライト用白色 LED を作製し, 広範な色再現域が得られ, かつ優れたパワー依存性を有することを示した.

本研究で得られた知見は, 他の蛍光体の基礎研究・開発に有益である. まず, 新しい蛍光体の探索に当たり, 母体結晶の Eu^{2+} イオンのホストサイトの配位環境 (配位数, 配位子種, 結合距離) から, 励起帯の予測が半定量的に可能となった. 一般的に蛍光体の励起効率を向上させるには発光中心イオンを高濃度賦活して吸収係数を向上させることが早道であるが, その場合後述するような濃度消光や温度特性の劣化を伴う二律背

反に陥ることが少なくない。新しい蛍光体または既存の蛍光体双方において、今回の知見に基づき母体結晶の配位環境を最適化することにより、励起帯の位置を最適化し、発光中心イオンの賦活濃度を増加させることなく励起効率を改善することが可能となると考えられる。赤色蛍光体で示したように、配位環境の改善により賦活濃度を増加させることなく発光帯をダイナミックに動かすことも可能であることが示された。

また、白色 LED の高出力化に伴い必要不可欠となる良好な温度特性の実現に関し、温度消光の振る舞いを **Struck-Fonger** モデルに基づく熱活性化クロスオーバーとして解析できることを示した。そして解析の結果、各蛍光体のフォノン固有振動数、**Huang-Rhys-Pekar** 因子および **Frank-Condon** オフセット の値を得ることに成功し、フォノン固有振動数が高いほど温度特性が良好であることを明らかにした。さらに、フォノンの固有振動数と結晶構造の相関に関し、母体の共有結合性が高いほど、結晶が緻密であるほど、フォノン固有振動数が高くなり、良好な温度特性が得られることを明らかにした。励起・発光波長には、母体結晶全体よりも発光中心イオン周りの配位環境が支配的であることと対照的に、温度特性は発光中心イオンの配位環境よりも母体結晶全体の特性が支配的であるという、非常に興味深い結果が得られた。

従来、ブラウン管テレビなどに用いられた電子線励起用蛍光体においては、電子線によりまず母体結晶が励起され、励起エネルギーが母体中を発光中心イオンまで移動するため、効率は母体の結晶性に大きく支配されると考えられていた。その一方で、直接発光中心イオンを励起する光励起蛍光体の場合には、両者の相関は明らかにされていなかった。本論文によって光励起の蛍光体においても母体の結晶性が効率に影響すること、それもごく微量（発光中心イオン賦活濃度の 10^8 分の 1 前後）の欠陥の存在が量子効率を支配することが明らかになったことは、今後の蛍光体開発に非常に有益と考えられる。励起状態を失活させる結晶欠陥を削減することは、室温の量子効率を向上することはもちろん、上述した発光イオン間のエネルギー移動が関与する、濃度消光および温度消光の抑制にもつながる。

白色 LED の高効率化が進み、実用化されつつある今、明るいだけではない質の高い白色が求められている。青色 LED と本研究の緑色蛍光体および赤色蛍光体を組み合わせた白色 LED は高い演色性が得られることを実証した。さらに青色 LED を本研究の青色蛍光体に入れ替えて近紫外 LED で励起することにより、演色性が極限まで高められた白色 LED を得ることが可能と考えられる。従って、本研究の蛍光体は、今後急速に普及するであろう超高演色白色 LED に大きく貢献できる材料と考えている。