

氏名（本籍地）	高橋 向星（兵庫県）
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博甲第 6846 号
学位授与年月日	平成26年 3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	

高性能白色 LED 用酸窒化物蛍光体の研究

主査	筑波大学教授	理学博士	関口 隆史
副査	筑波大学教授	博士(工学)	武田 良彦
副査	筑波大学教授	理学博士	秋本 克洋
副査	筑波大学准教授	博士(工学)	深田 直樹
副査	物質・材料研究機構ユニット長	工学博士	広崎 尚登

論 文 の 要 旨

白色照明は 19 世紀後半に発明された白熱電球から 1930 年代の蛍光管の実用化へと発展し、人類社会の必須技術となっている。しかし、人々のエネルギー消費の中でも照明の比率は大きく、近年は我々が解決しなければいけない重要課題のひとつになっている。また、蛍光管は白熱電球に比べエネルギー効率が高いものの、有害な水銀を使用することが問題視されている。このため、この分野での環境・エネルギー技術の開発が活発に進められているが、中でも 1990 年代の白色 LED の発明を発端とする固体照明の分野が注目されている。

一般的な白色 LED では、GaN 系半導体が発する青色光と YAG 蛍光体の黄色を混色して白色光を得る。このスペクトルはヒトの視感度特性とよくマッチしており、照明としての効率が高く、化学的に安定なためランプ寿命も長く、環境負荷の観点から理想的なデバイスといえる。有害物質を用いないという点も重要である。

白色照明の用途として、一般の照明と画像表示（液晶バックライト）の分野が重要である。20 世紀前半に実用化されたテレビジョンは、永年にわたって、冷陰極管（CRT）が画像表示の主役であった。ところが 21 世紀に入って液晶表示による薄型ディスプレイに置き替わった。白色照明はこのバックライトとしても用いられている。

このように白色 LED の社会への浸透は順調なように見えるが、従来の白色 LED には大きな問題点があった。それは、既存の照明に比べて発光スペクトルの形状が劣るという点である。上記の応用分野のうち、一般照明では、可視光全域でなめらかなスペクトルが望ましい。一方、

画像表示装置の場合、赤・緑・青の三原色でシャープなスペクトルが要求される。このスペクトルの改善が白色 LED の普及には不可欠であるが、この鍵を握るのは蛍光体技術である。蛍光体は蛍光管や CRT でも用いられており、これらの技術ノウハウを活用してスペクトルを改善する努力もなされてきたが、白色 LED 特有の問題点が次第に明らかとなってきた。その最も深刻なものは蛍光体の化学的安定性である。従来、硫化物、酸化物、およびハロゲン系の蛍光体を用いられてきたが、これらを白色 LED で用いるには安定性に問題があった。その理由は、従来用途では蛍光体を真空管内に封入して使用するのに対し、白色 LED では大気中で使用するためである。その上、半導体素子の直近に実装して使用するため、駆動時の蛍光体は 100°C 近い温度となる。YAG 蛍光体はこの条件でも十分安定であるが、その他の蛍光体を見出すのは難しかった。

しかし、21 世紀初頭に酸窒化物蛍光体が発見されて状況は一変した。酸窒化物は元来耐熱材料に用いられていたため、化学安定性は従来の蛍光体に比べて大幅に優れている。この材料によって赤・黄・緑などの高効率蛍光体が次々に開発され、スペクトル設計の自由度が飛躍的に高まった。特に CASN 蛍光体によって発光の赤色成分が増強された影響は大きく、室内照明、店舗用照明などへの白色 LED 実用化が急速に進展した。

本研究では、より高性能な白色 LED を実現するために酸窒化物蛍光体のスペクトル制御に取り組んだ。一般照明では、可視光全域に亙ってなめらかなスペクトルを得るために、近紫外～青紫光で励起して青色発光する蛍光体をターゲットとした。YAG 蛍光体は励起可能な波長帯が青色に限定され、この波長域では励起できない。さらにバックライト用にはシャープなスペクトル線幅を有する緑色蛍光体を対象とした。YAG 蛍光体は 3 価 Ce イオンの発光を用いるため発光線幅が広く、シャープなスペクトルを得ることはできない。酸窒化物蛍光体では、様々なものがみつかり、このような YAG 蛍光体ではできないスペクトル特性が得られる可能性がある。今回上記の用途に最も相応しいものとして、前者には Ce 賦活 JEM 青色蛍光体、後者に Eu 賦活 β サイアロン緑色蛍光体を取り上げた。具体的には、JEM 蛍光体の青紫光 (~ 405 nm) での励起効率の向上と β サイアロン蛍光体の発光スペクトルの短波長・狭線幅化を目的とした。

本研究で取り上げた 2 種の蛍光体、Ce 賦活 JEM と Eu 賦活 β サイアロンについて、それぞれの蛍光体の組成設計と製造プロセスを検討し、高性能白色 LED に求められる励起・発光スペクトルを得ることに成功した。また、様々な測定技術を活用し、これらの諸特性を左右する物理的原因を解明した。

論文は 4 章構成とした。序章では、研究の背景と発光特性改善に不可欠な基礎知識を記述した。本論である第 2 章、第 3 章はそれぞれ Ce 賦活 JEM 青色蛍光体と Eu 賦活 β サイアロン緑色蛍光体についてまとめた。第 2 章の中では、JEM 発光特性の Ce 濃度依存性、Ca 共添加の効果、さらに空間分解カソードルミネッセンス測定による結晶相の顕微観察という 3 つの項目について検討した。また、第 3 章では短波長・狭線幅を実現する新規焼成プロセスの開発、および低温フォトルミネッセンス測定による β サイアロンの特徴的な発光特性の原因

究明について研究した。各章では、まず実験方法の項で蛍光体合成プロセスと評価手法について説明し、次に特性評価による物性の解明を記述した。最後に開発した蛍光体を用いて LED デバイスを試作し実用性を検証した。

JEM 蛍光体は、1 at % 程度の Ce 賦活濃度では、近紫外～青紫の波長による励起効率は低い。これに対し、Ce 賦活濃度を高めたり、Ca を共添加したりすることにより励起効率を大きく向上することができた。この物理的主要因は、イオン半径の違いによる 5d 励起準位の結晶場による変化であることが明らかになった。一方 β サイアロン蛍光体は、Si 直接窒化法を採用した新しい焼成プロセスを用いることによりこれまで困難であった低酸素濃度を実現し、スペクトルの短波長・狭線幅化に成功した。さらに、 β サイアロンのスペクトルの特徴の原因も解明した。発光スペクトルはゼロフォノン線とフォノンレプリカからなっており、これが狭い半値幅や非対称な形状の原因と考えられる。また、励起スペクトルには内殻の 4f 軌道の離散的な構造が表れている可能性が強い。本研究で得られた知見は、今後、他の蛍光体の基礎研究・開発に有益である。未開拓の青色蛍光体の探索において元素置換による励起効率改善手法を参考にできる。また、 β サイアロン中 Eu の配位状態の検討から、結晶母体を選べば、発光効率の高い 5d-4f 遷移でも狭線幅化が可能であることが分かった。応用分野では今回 YAG 蛍光体を補完する実用蛍光体を得たため、白色 LED のさらなる高性能化が図れる。一般照明では、酸窒化物青色蛍光体が照明の高輝度化にも寄与するであろう。LED のみならずレーザーを励起源とする高輝度照明の実用化も期待できる。また、スーパーハイビジョンの実用化においては、 β サイアロンを用いた液晶表示装置が主役として普及してゆく可能性が高い。

審 査 の 要 旨

[批評]

本論文では白色 LED に用いる蛍光体として、Ce 賦活 JEM と Eu 賦活 β サイアロンについて研究した。前者は白色照明の青色、後者は液晶表示装置の緑色を出すための蛍光体材料である。

JEM 蛍光体は、Ce 濃度が 1 at % 程度では、近紫外～青紫の波長による励起効率は低い。これに対し、Ce 賦活濃度を高めたり、Ca を共添加したりすることにより励起効率を大きく向上することができた。この物理的主要因は、イオン半径の違いによる 5d 励起準位の結晶場分裂の変化であることを明らかにした。

β サイアロン蛍光体は、Si 直接窒化法を採用した新しい焼成プロセスを用いることによりこれまで困難であった低酸素濃度を実現し、スペクトルの短波長・狭線幅化に成功した。さらに、 β サイアロンのスペクトルの特徴の原因も解明した。

さらに、改良した蛍光体を用いてデバイスの試作を行い、演色性の高い白色照明や、広い色再現領域を有する液晶バックライトを実現できることを実証した。

以上の理由から、本論文は博士論文として十分と判断された。

〔最終試験結果〕

平成 26 年 2 月 18 日、数理物質科学研究科学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文についての説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。