

氏名	小室 直之
学位の種類	博士 ( 工学 )
学位記番号	博 甲 第 7665 号
学位授与年月日	平成 28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	

Synthesis and characterization of phosphate phosphors  
with isolated oxygen for white light-emitting diodes  
(孤立酸素を有する白色 LED 用リン酸塩系蛍光体の合成と特性評価)

主査	筑波大学教授	理学博士	秋本 克洋
副査	筑波大学教授	博士(工学)	佐々木 正洋
副査	筑波大学教授	理学博士	服部 利明
副査	物質・材料研究機構	主幹研究員 工学博士	小泉 聡

## 論 文 の 要 旨

本研究は、照明等に用いられる白色 LED の性能向上を目的に、変換効率の高い蛍光体の開発を目指したものである。蛍光体研究の歴史は長いですが、白色用蛍光体は、青色～紫外スペクトル領域で吸収を生じ可視光で発光することが条件となり、これらは新しい研究テーマとなっている。白熱電球や蛍光灯に比べエネルギー変換効率が高く寿命も長い、毒性物質を使わないといった長所があり、環境保全の面からも白色 LED の高効率化は望まれている。

蛍光体では、多くの場合、発光を担う添加元素として Eu(ユーロピウム)、Ce(セリウム)が用いられる。Eu, Ce における基底準位の  $4f$  軌道と励起準位の  $5d$  のエネルギー差を、青色・紫色の LED の光に合わせる事で、効率良い吸収が行われる。 $4f$  軌道は結晶場の影響をあまり受けないので、母体結晶が Eu, Ce に及ぼす結晶場によって、 $5d$  準位をいかに深い準位まで下げられるかで蛍光体の特性が大きく変わる。

本研究で取り扱った蛍光体は、アルミン酸塩、ケイ酸塩、リン酸塩等があり、リン酸塩が強い結晶場を最も生成し難く、LED 用蛍光体が得られ難いと言われている。実際に本研究開始時には、LED 光を吸収できるリン酸塩蛍光体は存在しなかった。そこで、このリン酸塩を研究対象として取り上げ、数々の蛍光体を見出し、それらの蛍光体の結晶構造を綿密に調べる事によって、LED 用蛍光体に必要な強い結晶場を生み出す結晶構造要因を解明した。

得られた主要な結果は、①リン酸塩では類を見ない LED で励起され赤色に発光する蛍光体 Eu doped Tetra calcium phosphate(TTCP:Eu)の特異な発光特性を見出した。単一蛍光体中に存在する異なる発光波長の要因を、リン酸塩中の  $PO_4$  のネットワークに所属しない孤立酸素に注目して、その配位状態(歪)と関連付ける事

で、孤立酸素の重要性を証明した。歪の評価においては、ECoN(Effective coordination number)と言う指標を用いて定量化し、配位環境と発光特性の関係を明らかにした。②また、孤立酸素の可能性を活用して、新規赤色蛍光体 Eu doped Tetra strontium phosphate(TTSP:Eu)を見出した。TTCP:Eu と TTSP:Eu の異なる低温での発光特性の違いを母体のバンドギャップの違いに着目して、発光非発光を左右する励起エネルギー準位と伝導帯の底との関係を示して、発光を維持するためには十分な大きさのバンドギャップを有することが重要である事を証明した。③更に、孤立酸素に注目することで、全くの新規となる結晶構造を解き明かし、リン酸塩系では初となる青・紫LEDで励起され黄色に発光する Eu doped Barium calcium phosphate 蛍光体を見出す事に成功した。この新規に見出された結晶相は、現在多くの研究グループで研究対象となっており、直近の論文引用が示すように、新しい研究分野を提供することに貢献した。④最後に、③の成果を Ce doped Barium calcium phosphate という LED で励起され青緑色に発光する蛍光体へ展開することで、Barium calcium phosphate が生み出す結晶場に Eu と Ce が入った場合の関係を議論した。Eu<sup>2+</sup>と Ce<sup>3+</sup>では、電荷が違うため、Site preference が異なり、また、Ce<sup>3+</sup>を Ca<sup>2+</sup>サイトに置換するのは、電荷補償の観点で障壁があったが、P<sup>5+</sup>に Si<sup>4+</sup>を併せて添加する Co-doping を用いる事で、この問題を解決し、高効率の青緑色蛍光体を達成した。

以上の成果は、新規の蛍光体を発見し、更にその特性を改善するという幅広い分野に及ぶ数々の技術として、応用が見込まれる。

## 審 査 の 要 旨

[批評]

白色 LED の高効率化は世界が直面しているエネルギー問題、環境問題解決に直接結びつく重要な課題である。本研究成果は、今後の白色 LED 用蛍光体の新規探索や白色 LED 用蛍光体の特性改善のための研究開発に役立つ情報として、学術・工業分野への貢献が期待できる。

[最終試験結果]

平成 28年 2月 15日、数理物質科学研究科学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。