

報告番号	乙 第 1775号
------	-----------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 混合配位子場による蛍光体の創製と
白色 LED への適用
(Creation of phosphors with “the mixed
ligands system” and its application to
white light-emitting diodes.)

氏 名 大長 久芳

論 文 内 容 の 要 旨

1996年に開発された白色LEDは、21世紀の主力照明光源を目指し、発光効率の向上に注力してきた。その結果、過去の照明用光源に例のない急激な勢いで発光効率の向上が図られ、現在では200 lm/Wを超える省エネルギー光源になっている。しかし白色LEDには、発光効率向上とは相反事項となる、発光色の不均一性、照射エリアの色収差、光グレアの発生等の様々な課題が残されており、有効な手立てが打たれていなかった。

本研究では、新しく構築した白色LED用蛍光体の探索指針を基に、3種の蛍光体を創製、それら創製した蛍光体を用いることで、白色LEDの発光色の個体差抑制等の未解決の課題の解消に成功した。本論文は、以下の構成になっている。

- 第1章 固体光源、蛍光体の変遷を記載し、白色LEDの課題とその対応を提起
- 第2章 白色LED用の蛍光体の新しい探索指針を提示
- 第3-5章 新探索指針の実践により創製した3種の蛍光体について記載
- 第6章 創製した蛍光体を実装することによる白色LEDの課題解消
- 第7章 総括

第1章では、蛍光体を用いた従来光源（ブラウン管、蛍光灯）の変遷を振り返り、白色LEDが進化してゆく方向を確認した。蛍光体を用いた従来光源（白黒テレビ、初期型蛍光灯）は、青色+黄色の疑似白色から始まったが、高色純度、高演色性等の要求からフルスペクトルの光源に変遷していった。白色LEDに於いても同様に、青色チップと黄色蛍光体の

組み合わせの疑似白色からスタートしたが、今後フルスペクトル光源への進化が予測される。そのため、現在白色 LED 用蛍光体として、様々な色で発光する窒化物蛍光体が開発されている。フルスペクトルの白色光を得るためには、異なる色で発光する複数の蛍光体の実装が必要になる。その際、現状の白色 LED 用の蛍光体は、ストークスシフト（励起端波長から発光波長の差）が小さいためカスケード励起（短い波長で発光した蛍光が長い波長で発光する蛍光体に再吸収/再変換されること）が起こり、白色 LED に発光色の個体差等、様々な問題を発生させていた。この章では、カスケード励起を抑制するためにストークスシフトの大きな蛍光体の開発の重要性を示し、現存する白色 LED の課題の解消に結び付くことを記載した。

第 2 章では、大きなストークスシフトを持つ白色 LED 用の蛍光体を開発するための新しい蛍光体探索指針を示した。白色 LED 用の蛍光体は、LED チップ直上に実装されるため、LED チップからの高密度の励起光に曝される。その励起光を効率よく波長変換するためには、発光寿命が短い 4f-5d 許容遷移の発光中心をドーピングすることが適している。また、白色 LED 用の蛍光体は、蛍光灯等の紫外線ランプ用蛍光体に比べ、近紫外~青色の比較的低いエネルギーの光で励起-発光しなければならない。この低エネルギー励起の要求に従来の蛍光体では対応できないため、蛍光体のホスト結晶から見直す必要があった。その結果、現在白色 LED 用の蛍光体は、発光中心と配位アニオンの共有結合性を高め、重心シフトを大きくすることで 5d 準位のエネルギーレベルを下げ、4f-5d 遷移の低エネルギー化を図っている。具体的には蛍光体のホスト結晶は、共有結合性の高い窒化珪素をベースに開発が進められている。しかし、それらは Si-N 結合からなる剛直な結晶構造をしており、励起状態の発光 site における局所構造の緩和が小さい為、ストークスシフトが小さくなり、カスケード励起の発生は不可避であった。カスケード励起を抑制するためには、ストークスシフトの大きな蛍光体が必要になる。そこで、大きなストークスシフトを実現するため以下の探索指針を構築した。

- ・ホスト結晶は、励起状態で大きな局所構造の緩和が期待できるフレキシブルなイオン結合性結晶で形成する
- ・4f-5d 遷移の低エネルギー化は、結晶場分裂の拡大により 5d 準位を下げることを狙う（重心シフトの拡大は、共有結合性が必要であり、期待できない）
- ・結晶場分裂の拡大のため、発光 site に複数のアニオンを持つ混合配位子場の形成することで、歪んだ発光 site を構築する

つまり蛍光体の探索指針として、“イオン結合性のホスト結晶内に、混合配位子場の発光 site の形成”により、ストークスシフトの大きな白色 LED 用蛍光体の実現を目指した。

第 3-5 章では、実際に本研究で創製した黄、赤、青で発光する 3 種の蛍光体の結晶構造、発光性能、及び、発光/生成メカニズムについて記載した。

第 3 章では、第 2 章の蛍光体の新探索指針に従って創製した黄色発光する蛍光体 Cl₂MS:Eu²⁺（組成式 (Ca,Sr,Eu)₇(SiO₃)₆Cl₂, Chloro-meta-silicate の略）について記載した。

Cl_MS:Eu²⁺は、ポリケイ酸塩と塩素を配位子に持つ結晶にこだわり探索した結果、新物質の創製に成功した。Cl_MS:Eu²⁺は Metal silicate 層と Metal chloride 層が積層した層状結晶であり、Cl_MS:Eu²⁺の発光 site は、Metal silicate 層と Metal chloride 層の境界に位置し、配位アニオンに酸素と塩素を持つ混合配位子場を構成していた。Cl_MS:Eu²⁺の発光特性では、励起端は 420 nm 近傍にあり、紫光励起により 580 nm ピークのブロードな黄色発光を示すが、青色以上の長い波長の可視光域では励起せず、0.86 eV という大きなストークスシフトを示した。また、結晶の局所構造の解析、及び、密度汎関数を用いた計算から、Cl_MS:Eu²⁺の発光 site に大きな歪みが確認でき、それにより結晶場分裂が拡大し、低エネルギー励起に結びついたことを確認した。

第 4 章では、第 2 章の蛍光体の新探索指針の基に創製した赤色発光する蛍光体 FOLP:Eu²⁺ (組成 K₂CaPO₄F:Eu²⁺ Fluorine Oxygen Ligand Phosphor の略) について記載した。FOLP:Eu²⁺は、Ca 八面体と PO₄四面体が頂点共有したイオン結合性のフレームワークからなる結晶で、報告例のない新物質であった。発光中心となる Eu²⁺イオンは Ca site を占有し、発光 site は、配位アニオンに酸素とフッ素を持つ 6 配位の混合配位子場を形成していた。FOLP:Eu²⁺の発光特性では、その励起端は 420 nm 近傍にあり、紫光励起により 658 nm にピークを持つブロードな赤色発光を示すが、青色以上の長い波長の可視光は吸収せず、1.38 eV という大きなストークスシフトを示した。また、密度汎関数を用いた計算、及び、結晶の局所構造の解析から、FOLP:Eu²⁺の大きなストークスシフトは、混合配位子場とフレキシブルなフレームワークに由来することが解明でき、第 2 章で打ち立てた新探索指針の有効性を証明した。

第 5 章では、本指針の検討の中で見出したナノコンポジット型蛍光体 NCP (Nano-Composite Phosphor の略) について記載した。NCP には一つの粒子内に異なる 2 種の結晶が存在し、発光部は CaI₂:Eu²⁺ナノ単結晶で構成されていた。CaI₂:Eu²⁺のようなヨウ素イオンが発光中心に配位した結晶では、ヨウ素イオンと発光中心との結合振動数が低いため、多フォノン緩和によるエネルギー損失が少なく、良好な発光性能が期待できる。しかし、CaI₂:Eu²⁺のようなヨウ化物結晶は強い潮解性を示すため、実用材料にするのは困難な素材であった。NCP では、CaI₂:Eu²⁺ナノ単結晶を耐久性と光透過性に優れた素材である結晶性 SiO₂粒子内で成長させている。その為、潮解性の高い CaI₂:Eu²⁺は外気から遮断され、優れた発光性能と耐性を実現した。NCP の励起端は 420 nm 近傍にあり、紫光励起により 471 nm にピークを持つブロードな青色発光を示した。また本章では、様々な分析データを駆使し、NCP の生成メカニズムを解明した。ナノコンポジット化技術は、これまで耐湿性が問題で検討されてこなかった素材に実用耐性の付与できる画期的な技術である。

第 6 章では、本研究の応用研究の側面を記載した。第 3-5 章で創製した 3 種の蛍光体を混合することで、フルスペクトルの高演色白色光が形成できた。しかも、3 種の蛍光体の励起端が 420 nm 近傍に揃っている為、蛍光体間で発生するカスケード励起の抑制に成功した。本章では、単に創製した 3 種の蛍光体を実装した白色 LED を試作し、その光学特性を評価

ただけではなく、LED チップの発光波長を青から紫に変更し、また、創製した蛍光体の特性を十分に引き出すパッケージ構造となる蛍光体層を低濃度・厚膜で形成した“ドーム型白色 LED”を考案した。その結果、高演色でありながら、高効率で発光する白色 LED が構成でき、発光色の個体差抑制をはじめとする照明用白色 LED としての下記課題の解消に成功した。

- ・発光色の個体差
- ・高演色化に伴う光取り出し効率低下
- ・照射エリアに発生する色収差
- ・不快に感じる光グレアの抑制

本方式の白色 LED は、優れた光学特性とハイスループットが期待できることから、今後照明光源として普及することを期待する。

以上、本研究は、物質研究と応用研究の 2 つの側面を持っている。物質研究として、新しい蛍光体探索指針“混合配位子場形成”を構築し、2 種の白色 LED 用の蛍光体の創製に成功した。また、本探索指針の基に探索する中で、蛍光体に複合材料技術を導入したナノコンポジット型蛍光体という新しい形体の蛍光体を見出した。応用研究の側面では、創製した蛍光体を実装することで、白色 LED に照明用光源として極めて有用な特性の付与に成功した。今後、本研究で培った技術は、8K ディスプレイに対応した広色域を実現する蛍光体の開発、及び、耐湿性が実用レベルにない量子ドット等へのナノコンポジット技術を応用等、良質で高効率の発光の実現が期待できるものである。