

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 乙 第	1775 号
------	-------	--------

氏 名 大長 久芳

### 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.)

### 論文審査担当者

主査	名古屋大学	工学研究科	教授	澤 博
委員	東京工業大学	科学技術創成研究院	教授	細野 秀雄
委員	名古屋大学	工学研究科	教授	竹延 大志
委員	名古屋大学	工学研究科	教授	岸田 英夫
委員	名古屋大学	未来材料・システム研究所	准教授	本田 善央

## 論文審査の結果の要旨

大長久芳氏提出の論文「混合配位子場による蛍光体の創製と白色LEDへの適用」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、及び、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ことを記している。各章の概要は、以下の通りである。

第1章「序論」では、蛍光体を用いた従来光源の変遷を振り返り、白色LEDが進化してゆく方向を確認した。白色LEDは、青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用蛍光体は、様々な色で発光する窒化物蛍光体が開発されている。しかし、窒化物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、白色LED実装時にカスケード励起（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、発光色の個体差をはじめとする種々の問題を発生させていた。この章では、ストークスシフトの大きな蛍光体の開発により、現存する白色LEDの課題解消を目指す指針の背景がまとめられている。

第2章「蛍光体の探索指針」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探索指針を示した。白色LED用の蛍光体は、近紫外-青色の比較的低いエネルギーの光で励起-発光させなければならない。この低エネルギー励起の要求に対しては、従来からある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、共有結合性が高い窒化物をホスト結晶として開発が進められている。しかし、Si-N結合からなる窒化物蛍光体では、大きなストークスシフトは望めないためにカスケード励起が回避できず、白色LED発光色の個体差などの種々の問題が発生していた。そこで、励起状態で大きな構造緩和が期待できるイオン結合性のフレキシブルなホスト結晶の形成により、大きなストークスシフトが実現できると予想し、混合配位子場の形成により歪んだ発光siteを構築することで結晶場分裂を拡大することを狙った。すなわち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章「黄色蛍光体  $\text{Cl}_2\text{MS:Eu}^{2+}$ 」、第4章「赤色蛍光体  $\text{FOLP:Eu}^{2+}$ 」では、蛍光体の新探索指針に従って創製した、黄色、及び、赤色発光する2種の蛍光体について記載した。2種の蛍光体ともこれまで報告のない新物質であり、混合配位子場で形成された発光siteを持つ。これらの蛍光体の励起端は420 nm近傍にあり、紫光励起により各色で眩い発光を示すが、青色以上の長波長域では励起しない、大きなストークスシフトを実現した。また、密度汎関数を用いた計算、及び、局所構造の結晶構造解析から、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「ナノコンポジット型青色蛍光体 ( $\text{CaI}_2\text{:Eu}^{2+}/\text{SiO}_2$ )」では、本指針の検討の中で見出した一つの粒子を2種の結晶で構成しているナノコンポジット型蛍光体について記載した。この蛍光体の発光部は  $\text{CaI}_2\text{:Eu}^{2+}$  ナノ単結晶で構成され非常に良好な発光性能を示すが、強い潮解性のため実用材料にするのは困難な素材であった。そこで、 $\text{CaI}_2\text{:Eu}^{2+}$  ナノ単結晶を結晶性  $\text{SiO}_2$  粒子内で成長させたナノコンポジット型蛍光体を創製した。潮解性の高い蛍光体を透明なマトリックスによって外気から遮断し、優れた発光性能と耐性を実現した。この技術は、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を可能にする画期的なものである。

第6章「新蛍光体を用いた白色LED」では、本研究の応用研究の側面を記載した。本応用研究では、単に第3-5章で創製した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しただけではなく、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せるパッケージ構造であ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、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という課題を解決した。

第7章「総括」では、研究全体がまとめられている。

以上のように、本論文では蛍光体新探索指針“混合配位子場形成”を構築、及び、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蛍光体の形を見出した。これらの新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、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かった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される、将来性の高い研究と位置付けられる。よって、本論文の提出者である大長久芳氏は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格があると判断した。