

## 論文の内容の要旨

論文題目      サイアロン系蛍光体と発光素子への応用

氏 名      佐 久 間      健

本研究では、サイアロン系酸窒化物蛍光体と、これを用いた一般照明用白色LEDランプについて検討した。近年報告され、低い相関色温度を実現し得る白色LEDランプ用蛍光体として有望視されていたユーロピウム付活アルファサイアロン黄色蛍光体についてその組成・合成条件を検討し、光学特性を評価して、その相関について報告した。また、ユーロピウム付活アルファサイアロン黄色蛍光体をはじめとするユーロピウム付活酸窒化物・窒化物蛍光体を用いて白色LEDランプを試作し、優れた実用的な光学特性を有し温度安定性に優れた照明器具を得た。

第1章では、持続的な社会を実現するためには照明用電力の削減が重要であるとの課題を明らかにし、照明技術の歴史と固体照明技術について概観した。光学特性評価項目について述べ、照明器具の光学特性を決めるキーマテリアルである蛍光体の歴史とアルファサイアロン蛍光体の先駆的研究を概観した。

第2章では、ユーロピウム付活カルシウム固溶アルファサイアロン黄色蛍光体について、青色光励起型白色LEDランプ用蛍光体として実用化することを目的とし、組成探索、合成条件の検討、光学特性の評価を実施した。まず窒化物ベースの組成について広範な組成範囲で試料を合成した。合成されたアルファサイアロン蛍光体は、近紫外波長域と青色波長域とに強い吸収がある双峰型の励起ピークを有し、発光ピーク波長が583-605 nmである線幅の広い橙色の単峰型の強い発光ピークを有していたEu元素の付活量は組成式 $\text{Ca}_x\text{Eu}_y(\text{Si},\text{Al})_{12}(\text{O},\text{N})_{16}$ に対して $y = 0.075$ が最適値でありそれ以上では濃度消光が起きた。拡散反射スペクトルから求めた励起波長域である青色波長域の吸収はEu濃度の増加とともに増大し、 $\text{Eu}^{2+}$ の直接吸収に帰属された。発光特性は組成に系統的に依存しており、Eu濃度の増大により発光波長が赤方偏移すること、さらにCa濃度の増加によっても赤方偏移が生じることを明らかにした。XRDパターンから求めた格子定数と発光波長との関係を示し、発光波長の赤方偏移は結晶場の変化に起因する $\text{Eu}^{2+}$ の5d軌道の分裂に起因すると考えられることを報告した。また、Ca及びEuの供給源として安価な酸化物を用いる組成についても最適組成範囲や粉末化手順、酸処理、微細粉末の除去によるミー散乱の低減等の検討を実施し、白色LEDランプ用途に適した黄色蛍光体を得た。図1に当該蛍光体の写真を、図2に励起スペクトルと発光スペクトルとを示す。

第3章では、光学特性を改善したユーロピウム付活カルシウム固溶アルファサイアロン黄色蛍光体を用いて一般照明用白色LEDランプを製作し、その光学特性を評価した。

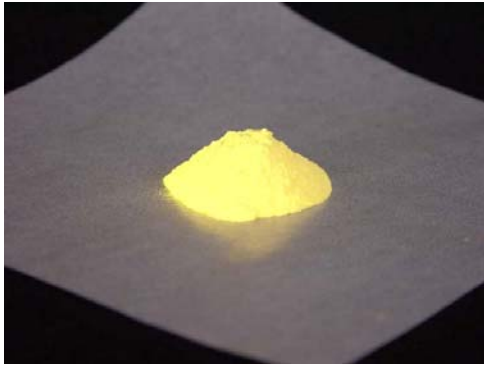


図1 アルファサイアロン蛍光体

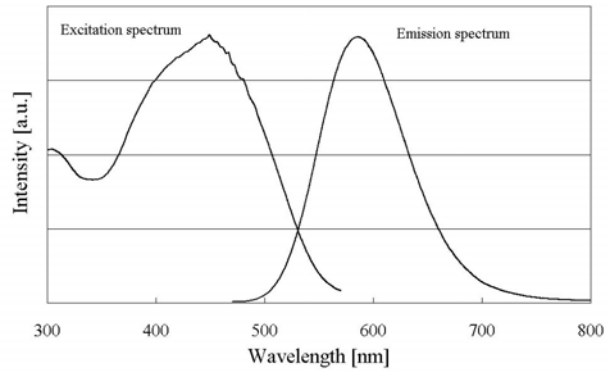


図2 励起スペクトルと発光スペクトル

InGaN 系青色 LED 素子と組み合わせることで、従来の白色 LED ランプでは成し得なかった相関色温度が低く発光効率の高い白色 LED ランプを初めて実現することに成功した。発光色度は温かみのある白色である電球色であり、相関色温度 2,600-3,000K 前後の範囲で精密に制御が可能である。発光効率については、投入電力に対する視感効率で 55 lm/W を達成した。アルファサイアロン黄色蛍光体の温度消光が小さいことに起因して、得られた白色 LED ランプの発光色度の温度依存性も小さく安定したものであることを報告した。図 3 に得られた電球色の白色 LED ランプの写真を、図 4 にその発光スペクトルを示す。



図3 電球色 LED ランプ

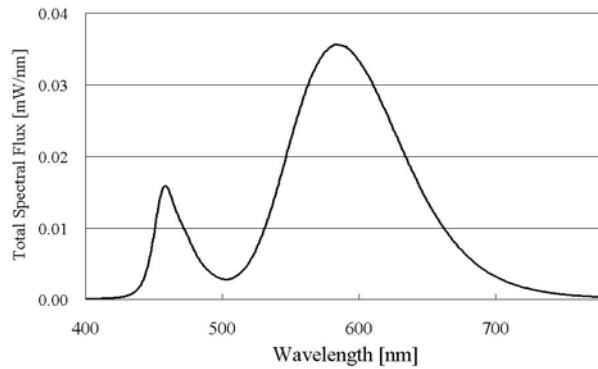


図4 LED ランプの発光スペクトル

第 4 章では、発光色度の制御を目的とし、ユーロピウム付活カルシウム固溶アルファサイアロン黄色蛍光体のカルシウム元素の一部をイットリウム元素に置換したものを合成し、その光学特性を評価した。発光ピーク波長は 585nm から 608nm の範囲で変化し、 $\alpha$ -SiAlON 蛍光体の最長発光波長を更新した。発光波長の赤方偏移は、 $\text{Eu}^{2+}$ イオン周囲の結晶場の変化によるものと考えられ、 $\alpha$ -SiAlON 蛍光体の発光波長を部分的な原子置換により制御可能であることを示すものである。青色発光ダイオード素子と当該蛍光体とからなる白色発光ダイオードランプの、対応する相関色温度の範囲は、これにより 1,700K まで低

色温度側に拡張することが可能となった。また、励起スペクトル形状についても検討し、Ca から Y への原子置換割合が増加するに従って平坦域が広がることなどを報告した。固溶金属元素の置換は  $\alpha$ -SiAlON 蛍光体の光学特性を制御する手段の一つとして有効なものである。図 5 に発光主波長の焼結温度・Y 置換割合依存性を、図 6 に発光スペクトルの代表例を示す。

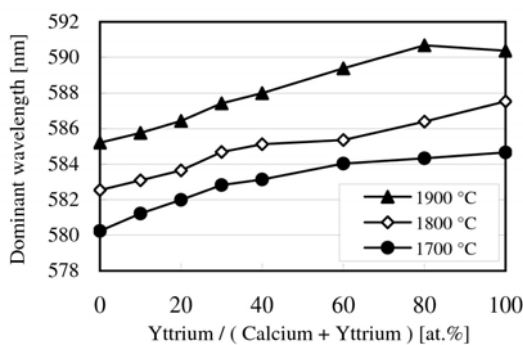


図 5 発光主波長の焼結温度・Y 置換割合依存性

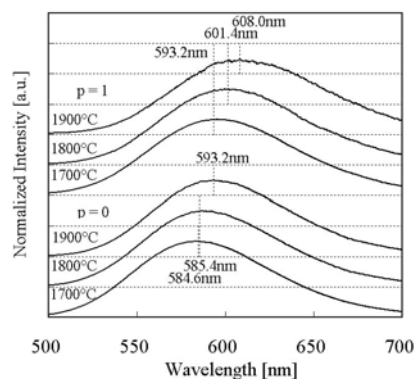


図 6 発光スペクトル

第 5 章では、ユーロピウム付活カルシウム固溶アルファサイアロン黄色蛍光体と、これを用いた LED ランプとの発光波長について検討し、再吸収機構による  $\text{Eu}^{2+}$  イオンの発光波長の赤方偏移について研究した。発光波長は、同一の母相組成  $\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$  に対して、共添加固溶元素 Ca の濃度を振った場合よりも付活元素である Eu の濃度を振った場合の方が影響が大きかった。Eu 濃度の増大に伴い発光波長の赤方偏移が大きくなった。さらに、光部品のパッケージ構造によっても発光波長の赤方偏移が引き起こされ、白色発光ダイオードランプの透明樹脂中の蛍光体粉末濃度が濃くなった場合や過剰な塗布がなされた場合には、赤方偏移によって相関色温度が低くなることを明らかにした。発光ピーク波長と励起波長との相関について報告し、励起波長が 500 nm よりも長い場合の発光波長の急激な赤方偏移は発光の再吸収に由来すると考えられることを配位座標モデルによって説明した。図 7 に発光波長の Ca 濃度を振った試料◇と Eu 濃度を振った試料◆の組成 m 値依存性を、図 8 に蛍光体を過剰塗布した場合の色度軌跡を示す。

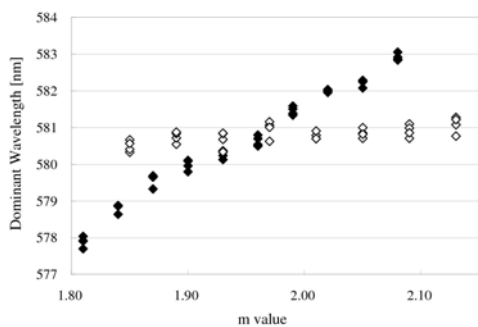


図 7 発光主波長の組成依存性

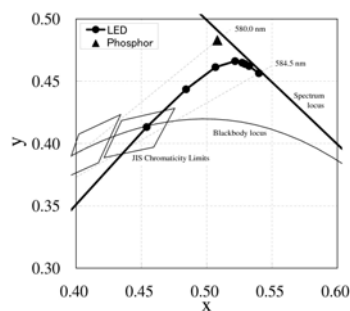


図 8 蛍光体過剰塗布時の LED ランプの色度軌跡

第 6 章では、ユーロピウム付活カルシウム固溶アルファサイアロン黄色蛍光体に加えてユーロピウム付活ベータサイアロン緑色蛍光体とカズン赤色蛍光体とを用いて、発光効率と演色性に優れた様々な相関色温度の白色 LED ランプを製作し、その光学特性を評価した。相関色温度 6,800K の昼光色から 2,800K の電球色まで、いずれの白色 LED ランプにおいても平均演色評価数 Ra は 80 よりも高く、屋内一般照明用光源として十分な性能を有するものであった。また、投入電力に対する視感効率も 25-33lm/W であり、白色 LED ランプとしては十分に高い効率を示した。温度変化に対する色度の安定性にも優れていた。ストークスシフト損失を考慮した視感効率の理論限界について検討した。青黄 2 色混色型白色 LED ランプでは 300lm/W 前後であったのに対し、これら高演色型白色 LED ランプでは 190-220lm/W 程度が理論限界であることを明らかにした。白色以外の装飾用中間色ランプも試作し、色域の広い良好なランプを得た。図 9 に各相関色温度の白色 LED ランプの発光スペクトルを、図 10 にその色度座標を示す。

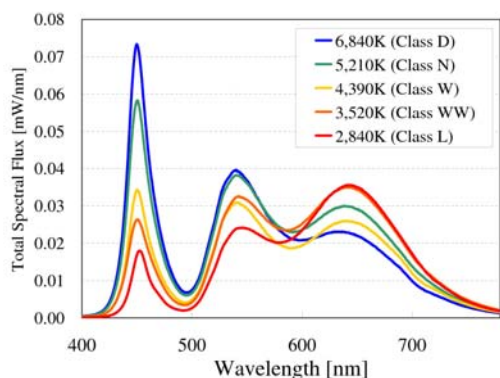


図 9 白色 LED ランプの発光スペクトル

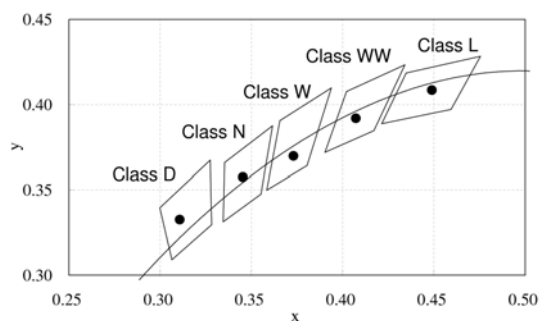


図 10 白色 LED ランプの色度座標

本研究以前には、持続的な社会の実現のために使用電力量を削減する固体照明の開発が要望されていたが、YAG:Ce 系蛍光体以外の白色 LED ランプ用蛍光体の研究はいずれもその途上にあり、特に酸窒化物・窒化物蛍光体にあつては研究の端緒についたばかりであると言っても過言ではない状況であった。本研究により、ユーロピウム付活カルシウム固溶アルファサイアロン黄色蛍光体について多くの知見が得られ、これを用いることで相関色温度の低い温かみのある白色 LED 照明器具の実用化の見通しが立った。さらに、ユーロピウム付活ベータサイアロン緑色蛍光体とカズン赤色蛍光体をあわせ用いることにより、温度安定性に優れた高演色型白色 LED ランプの開発にも成功した。

来る固体照明の時代に備え、その礎となる多くの研究がこれからも必要とされる。本研究は、その過程における一つのマイルストーンを成すものであり、これを足がかりとして酸窒化物・窒化物蛍光体とこれを用いた固体照明器具の研究がさらなる発展を遂げていくものと考えられる。