

(続紙 1)

京都大学	博士（ 人間・環境学 ）	氏名	西浦 聖太郎
論文題目	Preparation and Optical Properties of Rare Earth Doped Ceramic Phosphors for White Light Emitting Diode （白色発光ダイオード用希土類添加セラミックス蛍光体の作製と光特性）		
(論文内容の要旨)			
本学位論文は、これまで実用化例の少ない白色発光ダイオード（LED）用「希土類添加セラミックス蛍光体」について、試料合成、物性評価とその応用検討を行ったものである。 白色LEDは低消費電力動作、長寿命、赤外線や紫外線を含まないこと、水銀を使わない親環境性などの特徴を有しており、次世代の照明機器として期待されている．世界の電力消費量の約20%程度を照明機器が占めており、このような特徴をもつ白色LEDが一般照明に応用された場合の省エネルギー効果は莫大であると考えられる．現在、この白色LEDにおいて、LEDチップおよび蛍光体を封止する有機樹脂の熱劣化およびそれに伴う強度低下や変色などの問題がある． 本論文では上記の問題の解決が可能な、『LEDチップの保護』および『発光波長変換』の二つの機能を担う白色LED材料の開発を目指して、希土類添加セラミックス蛍光体材料を作製し、その発光特性などを含めた光物性を評価した． 第一章では、本論文研究の背景と目的を述べている．長寿命、低消費電力、水銀不使用などの利点をもつ白色LEDが照明として応用されるまでの歴史について述べた．また、白色LEDにおいて深刻な問題である、ハイパワーLEDチップの熱や光による樹脂マトリックスの劣化に対し、樹脂を用いない全く新しい蛍光体を創製することの意義について述べた． 第二章では、YAG(Yttrium Aluminum Garnet):Ce³⁺透光性セラミックス蛍光体の作製及びその光物性評価を行った．この材料において、青色光励起により、Ce³⁺の黄色蛍光が観測されることを確認した．このことより、青色LEDの発光とCe³⁺の黄色蛍光の加法混色によって白色光が得られ、その発光スペクトルおよび発光効率が市販の白色LEDとほぼ同等であることがわかった．この材料を用いた白色LEDは完全無機固体からなるため、樹脂マトリックス中に分散された蛍光体に比べ耐熱性に優れる．また、耐水性や強度においても優位性を有しており、白色LED用蛍光体として応用できることを実験的に証明した． 第三章では、GdYAG:Ce³⁺透光性セラミックス蛍光体の作製及びその光物性評価を行った．この材料において、第二章と同様に青色光励起により、Ce³⁺の黄色蛍光が観測されることを確認した．また、その発光スペクトルはYサイトへのGdの置換により、その発光は長波長側へシフトし、演色性の向上が確認された．この結果、より自然光に近い白色光を得ることに成功した． 第四章では、M₂MgSi₂O₇:Eu²⁺(M=Sr, Ca)結晶化ガラス試料の作製及びその光物性評価			

を行った。得られた試料において、 Eu^{2+} のブロードな発光が観測された。この材料のMにおける、SrとCaの比率によって、その発光色が青色から黄色まで変化した。このことから、Mの組成制御のみによって、この範囲において所望の発光色が得られることがわかった。

第五章では、 Sm^{3+} 、 Eu^{2+} 共添加白色蛍光体結晶化ガラス試料の作製及び光物性評価を行った。この材料において、紫外光を励起光として、 Sm^{3+} の赤色発光と Eu^{2+} のブロードな緑色発光の加法混色により白色で発光することがわかった。また、その色度座標は、白色領域付近に位置し、熱処理温度によってその値は変化した。

第六章では、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 共添加赤色蛍光体ガラス試料の作製及び光物性評価を行った。現在、「紫外LED + RGB 蛍光体+封止樹脂」から構成される白色LEDにおいて、赤色蛍光体に用いられている $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 蛍光体の励起波長範囲が紫外域にあるため、効率が悪いという問題がある。そこで、本研究では、LED の外部量子効率が最大となる400 nmで強い吸収ピークを持ち、赤色で発光する蛍光体の研究に意義を見出した。作製された試料は、400 nm励起で赤色発光を示した。また、エネルギー移動の解析から、それぞれのイオンが独立に吸収・発光していると考えられる。

第七章では、 Eu^{2+} および Ce^{3+} 添加Y-Si-Al-O-Nガラスおよびその結晶化ガラス試料の作製及び光物性評価を行った。この材料において、大気雰囲気中で熱処理した試料は窒素が気体として放出されたため、体積が膨張した。また、結晶化ガラスでは $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 結晶相が析出していた。結晶化ガラスの発光スペクトルの解析結果から、 Eu^{2+} はガラスマトリックス中に固溶しており、その発光スペクトルは熱処理温度の違いによって青～黄色で大きく変化した。一方、 Ce^{3+} は $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 結晶に固溶していたため、発光スペクトルはほとんど変化せず、紫～青色の発光が観測された。

以上、本論文は、次世代の高出力高効率白色LED用に期待される、希土類添加セラミックス蛍光体の開発を行い、その光物性評価を行った価値あるものであるといえる。

(論文審査の結果の要旨)

白色LEDは、白熱電球の約10分の1の消費電力、水銀フリー、長寿命といった特徴を有することから、現在の白熱電球や蛍光灯に替わる次世代の光源として期待されている。この材料は、当初、街路灯や信号機などの指示用途および携帯電話の液晶のバックライト光源などに使われていた。最近では大型の液晶ディスプレイのバックライト光源や車のヘッドライト光源に応用されており、その市場も急速に拡大しつつある。今後さらなる高効率化、量産技術の進歩に伴い、一般照明分野へと普及が進むと考えられている。一方で、解決すべき問題も多く、この白色LED においては、封止樹脂の劣化が非常に問題になっている。

本研究では上記の問題の解決が可能な、『LEDチップの保護』および『発光波長変換』の二つの機能を担うことのできる白色LED材料の開発を目指して、希土類添加セラミックス蛍光体材料を作製し、その発光特性などを含めた光物性を評価している。

本博士論文の各章は以下のように大別できる。

第一章では、本論文研究の背景と目的が述べられている。長寿命、低消費電力、水銀不使用などの利点をもつ白色LEDが照明として応用されるまでの歴史について述べられている。また、白色LEDの劣化要因を部品別に示している。そして、その中で特に問題である、熱や光による樹脂マトリックスの劣化に対し、樹脂を用いない全く新しい蛍光体を創製することの意義について述べられている。

第二章では、YAG:Ce³⁺透光性セラミックス蛍光体の作製に成功している。その透過率は80%を示していた。発光スペクトル測定では、465 nm励起においてCe³⁺の530 nmにピーク波長を持つブロードな発光が得られることを示していた。また、青色LED(465 nm)と組み合わせた白色光の光源効率は75 lm/Wを示した。これは、蛍光灯の80 lm/Wと比べて遜色ない値であり、高効率で発光する材料が作製できたことは明らかである。以上のように、開発したYAG:Ce³⁺透光性セラミックス蛍光体の発光特性は市販の白色LEDと同等であることを示していた。このように、材料創製とその物性評価を両方遂行していることは、一つの完成した研究として認められるものである。

第三章では、GdYAG:Ce³⁺透光性セラミックス蛍光体の作製に成功している。Gdを添加することにより、添加量の増加に伴い、吸収ピーク波長および発光ピーク波長が長波長シフトすることを示している。また、Gdを添加することによって白色LEDへの応用にとって重要な演色性の向上も観察された。また、量子収率の最高値は、各試料において85.0～97.6%と高い値を示した。その色度座標はGdの添加量の違いによって変化していた。また、Gdの添加量が多い試料では、厚みを最適化することにより温かみのある白色光を作り出すことができることが確認された。このように、Gdを添加することによってより自然光に近い白色光を得ることに成功している。Ce³⁺イオンの配位子場を制御することにより実際に取り組み、実用上有用な知見を得ていることは、高く評価できる。

第四章では、M₂MgSi₂O₇:Eu²⁺(M=Sr, Ca)結晶化ガラスを作製し、Eu²⁺の5d→4f遷移によるブロードな発光が得られていることを示している。また、MにおいてSrとCaの比率によ

って、発光波長が470 nm (M=Sr)から530 nm (M=Ca) まで変化し、その発光色は青色から黄色までシフトすることを示している。この結果から、Mの組成制御のみによって、所望の発光色が得られることが確認された。Eu²⁺の発光がホストの組成によって、大きく変化することを利用して、Mサイトを変化させることにより所望の発光色が得られるという発想は非常に独創的であり、高く評価できる。

第五章では、Sm³⁺, Eu²⁺共添加白色蛍光体結晶化ガラスを作製し、XRDパターンよりCaAl₂SiO₆およびCa₂Al₂SiO₇が析出していることを示している。また、紫外光を励起光として、Sm³⁺の4f準位間遷移による赤色発光とEu²⁺の5d→4f遷移による緑色発光の加法混色により白色で発光することを示している。その色度座標は熱処理温度により、大きく変化しないことを明らかにしている。一つの材料で白色光を示し、かつ、現在の白色LEDの問題点である赤色成分の不足を解決する材料の研究はきわめて重要であり、その着眼点と解析能力は十分評価できる。

第六章では、Sm³⁺, Eu³⁺共添加赤色蛍光体ガラスを作製している。その発光色は、InGa_N系LEDあるいはLDの外部量子効率が最大となる400 nm付近を励起波長として、Sm³⁺の600 nm, Eu³⁺の612 nmを中心とする赤色発光であることを示している。また、共添加試料の励起スペクトル測定から、エネルギー移動の解析を行っている。その結果、それぞれのイオンが独立に吸収・発光しているという考察は極めて重要である。InGa_N系LEDあるいはLDの外部量子効率が最大となる400 nmを励起光として利用し、現在の白色LEDで不足しているとされる赤色成分の効率向上を目指したという点は、今後の白色LED用蛍光体材料設計の指針に大きな影響を与えるものであるといえる。

第七章では、Eu²⁺, Ce³⁺添加Y-Si-Al-O-N酸窒化物ガラスおよびその結晶化ガラスの作製及び光物性の評価を行っている。まず、大気雰囲気中で熱処理した試料は体積が膨張したことを明らかにしている。また、それぞれの希土類イオンがガラスおよび結晶マトリクス中のどちらに存在するのか、発光スペクトルから考察している。大気雰囲気中で熱処理したEu²⁺添加結晶化ガラス試料において、Eu²⁺はガラスマトリクス中に存在していると考察している。その励起・発光ピーク波長は、O²⁻によるN³⁺の置換により、ホストの共有結合性が減少するため、短波長シフトしたことを明らかにしている。Ce³⁺添加結晶化ガラス試料は、熱処理温度によらずその発光ピーク波長は約400 nmであることが確認された。このことから、Ce³⁺はβ-Y₂Si₂O₇に固溶していると考察した。実用化という点では透明化および演色性の向上といった課題が残るが、酸窒化物ガラスを用いた蛍光体材料を作製し、その光物性を調査したという点は十分に評価できる。

以上、本論文は、新規な機能性光学材料として「白色LED用希土類添加セラミックス蛍光体」の開発を行い、この材料が白色LED用蛍光体として応用できることを実証、高効率化のための材料設計指針を示している。よって本論文は、物質の物性機能の解明を目指して創設された相関環境学専攻物質相関論講座にふさわしい内容を備えたものといえ、博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成25年1月10日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

Webでの即日公開を希望しない場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降