

Title	Synthesis and Luminescence Properties of Divalent Europium Ion-doped Metal Nitride Phosphors
Author(s)	朴, 賢卿
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/48649">https://hdl.handle.net/11094/48649</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"&gt;https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> >大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	ビァオ 朴	シャン 賢	キン 卿
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)		
学 位 記 番 号	第 2 1 5 6 9 号		
学 位 授 与 年 月 日	平成 19 年 9 月 26 日		
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科物質化学専攻		
学 位 論 文 名	Synthesis and Luminescence Properties of Divalent Europium Ion-doped Metal Nitride Phosphors (2価ユウロピウムイオンを付活した金属窒化物蛍光体の合成と発光特性)		
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 町田 憲一  (副査) 教 授 宇山 浩    教 授 桑畑 進    教 授 大島 巧 教 授 林 高史    教 授 今中 信人    教 授 平尾 俊一 教 授 安藤 陽一    教 授 田川 精一		

### 論 文 内 容 の 要 旨

In this study, a series of  $\text{Eu}^{2+}$ -doped high-performance metal nitride phosphors were prepared and their optical properties, especially for the potential applications for white LEDs, were systematically investigated. The results obtained were summarized as follows :

In Introduction part, the development of current white LEDs and previous works on the phosphor materials for them were reviewed from the viewpoints of both academic and applicable aspects. The problems on the synthesis and applications of the nitride phosphors were pointed out. The purpose of this study was described together with the research scope.

In Chapter 1, the carbothermal reduction and nitridation (CRN) method was developed for  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) and their solid solution phosphors. The fine graphite powder served well at high temperature as a reducing agent, and the high quality phosphors with low oxygen content were obtained. In a series of  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}^{2+}$  (2 at%) phosphors, single phases formed at both ends of the solid-solution, which was in accordance with the morphology analysis. The excitation spectra showed a broadband covering the range from UV to visible region, indicating these phosphors could be efficiently excited by the current InGaN blue LED chip. Furthermore, these nitride phosphors presented a low thermal quenching effect, which was helpful to keep the brightness and chromaticity of fabricated LEDs. The change of color and chromaticity with Ca content in solid solution phosphors enabled us to realize the fine color tuning.

In Chapters 2 and 3, the calcium cyanamide, melamine, dicyanamide, and Sr acetate were applied as efficient reducing agents to prepare  $\text{CaSr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}_5\text{N}_8$ ,  $\text{Ca} \cdot \alpha\text{-SiAlON} : \text{Eu}^{2+}$ , and  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}^{2+}$  phosphors. During the high temperature firing process, the evolved reducing species reduced the oxides completely. As a result, the oxygen and carbon impurities were considerably decreased, and the emission intensity of the phosphors was

much increased compared with that from the CRN method. For the melamine, dicyanamide, and Sr acetate reduction methods, a rapid heating rate was necessary to guarantee a pure phase formation. Additionally, the critical  $\text{Eu}^{2+}$  concentration in various hosts was concluded as an experiential formula to estimate the critical concentration of  $\text{Eu}^{2+}$  for new nitride/oxy-nitride phosphors.

In chapter 4, the self-propagating high temperature synthesis was carried out for the  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}^{2+}$  and  $\text{CaAlSiN}_3 : \text{Eu}^{2+}$  phosphors which were inaccessible from the above reducing routes. By using alloy powder as precursors, high-performance yellow and red phosphors with high purity were obtained. Based on the temperature-dependent emission, the redshifting of emission with increasing the  $\text{Eu}^{2+}$  concentration was contributed to three factors : energy migration, crystal field strengthening, and reabsorption. In the  $\text{CaAlSiN}_3$  host, the dopant  $\text{Eu}^{2+}$  ions were tetrahedrally coordinated according to the Rietveld refinement. The influence of oxygen content in  $\text{CaAlSiN}_3 : \text{Eu}^{2+}$  phosphor was investigated and the blueshift behavior in the sample contained high oxygen content was ascribed to the decrease of environmental covalency.

At last, the white LEDs were fabricated and the warm white light output with high  $Ra$  value (70-80) and low color temperature (3000-4000 K) was realized.

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、 $\text{Eu}^{2+}$  イオンを付活した一連の高特性金属窒化物蛍光体を合成し、それらの光学物性、特に白色 LED 照明に対する潜在的な応用の可能性について系統的な研究を行うことを目的としたものである。主な結果を要約すると以下のとおりである。

まず、序章として最近の LED 素子とこれを用いた白色 LED 照明に関する開発動向と課題を提示したのち、第 1 章では、炭素（グラファイト）粉末を還元剤とした炭素還元窒化法を適用して  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}^{2+}$  ( $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}$ ) 赤色蛍光体を合成すると共に、潮解性のアルカリ土類窒化物を原料に用いる従来の合成法と比べ、これらが純度、構造、結晶化度および蛍光輝度の点で優れていることを明らかにしている。

次に、第 2 章および第 3 章では、より反応性の高い分子性炭素を還元剤とした炭素還元窒化法を新たに開発し、一連の高品位でかつ高輝度な蛍光体の合成に成功している。特に、 $\text{CaCN}_2$  または  $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  と  $\text{MCO}_3$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{AlN}$  および付活剤である  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  を原料として合成した  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}^{2+}$  および  $\text{CaAlSiN}_3 : \text{Eu}^{2+}$  蛍光体は、酸素および炭素の不純物量が従来法および炭素粉末を還元剤とした尿素還元窒化法と比べ格段に低く、市販の  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  黄色蛍光体をも大幅に上回る輝度を示すことを明らかにしている。また、 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  黄色蛍光体と本研究で得られた  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}^{2+}$  赤色蛍光とを組み合わせると試作した白色 LED が、良好な照度と色調（暖色）とを兼ね備えることを実証している。

最後に第 4 章では、さらに酸素および炭素不純物を低減するために、構成成分金属またはそれらの合金を直接の原料として、より高品位でかつ高輝度な  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}^{2+}$  および  $\text{CaAlSiN}_3 : \text{Eu}^{2+}$  蛍光体の合成手法を新たに開発している。ここで、 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}^{2+}$  は従来法ならびに上述の炭素還元窒化法では十分な品位および輝度のものは得られなかったが、 $\text{Ba-Si}$  系合金/ $\text{Si}$  金属混合粉末を原料とすることで、高輝度橙色蛍光体となることを見出している。また、市販の緑色蛍光体と上記の  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}^{2+}$  橙色蛍光体とを用いて試作した白色 LED でも良好な照度と暖色が得られることから、次世代照明として注目される白色 LED の可能性をさらに明確にしている。

以上のように、本論文は、高い蛍光輝度と良好な耐久性とを兼ね備えた金属窒化物蛍光体に対し、効率的かつ革新的な合成方法を確立すると共にそれらの光学物性を系統的に研究し、得られた蛍光体を用いて試作した白色 LED が良好な照度と色調を示すことを実証したものであり、高く評価できる。さらに、本研究で得られた知見は、蛍光体のみならず高性能でかつ高機能な金属窒化物系材料の開発や関連分野の発展に大いに貢献するものである。よって本論文は博士論文として価値のあるものと認める。