

Title	Studies on Synthesis of Rare Earth Phosphors and Their Application to LED Solid Illumination
Author(s)	金, 孝盛
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/53993
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

論文内容の要旨

氏名 (金 孝盛)

論文題名

Studies on Synthesis of Rare Earth Phosphors and Their Application to LED Solid Illumination
(希土類蛍光体の合成とLED固体照明への応用に関する研究)

論文内容の要旨

本研究では、高い発光強度を有する窒化物系蛍光体を量産可能な合成手法を新たに開発した。化学的、熱的に安定した固体の結晶構造を有する CaAlSiN_3 化合物を母体として選択し、 Eu^{2+} イオンを賦活した $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 赤色蛍光体を合成した。また、合成した蛍光体の発光強度のさらなる向上を目指し、蛍光体の内部に介在する不純物量を効率的に低減することで、高い発光強度を有する $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体を、大気中でも安定で取扱いが容易なセラミックス質原料を用いて、常圧下、 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 前後の条件で合成することに成功した。

第1章では、 $(\text{M}, \text{Eu})\text{AlSi}$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ca}$) 合金および $(\text{M}, \text{Eu})\text{AlSiH}_x$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ca}$) 水素化物を原料として $\text{MAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ca}$) 蛍光体の合成を、高純度窒素気流中、常圧下で行った。合金を原料とした場合、得られた蛍光体は不純物のない単一相で得られたが、酸素含有量がやや多く、発光強度の点では実用面で未だ課題があった。これに対して、不純物として発光強度の低下を招く酸素含有量を減少させ、焼成時に失われるCa成分量を予め補填するために $(\text{Ca}, \text{Eu})\text{AlSiH}_x$ 水素化物に CaH_2 を追加添加したところ、効果的に酸素含有量が効果的に低下し ($0.72\text{ wt}\%$)、これに伴って発光強度も大幅に向上することを見出した。さらに、 $(\text{Ca}, \text{Eu})\text{AlSi}$ 合金を用いて合成した場合よりも原料粉末粒子の内部まで均一かつ完全に窒化が進行し、蛍光体を量産する手法としても優れていることが明らかになった。

第2章では、低融点有機酸塩 ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$) 等を用いて常圧下で $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体を合成した。得られた蛍光体の発光特性と構造解析の結果から、これら低融点有機酸塩を還元剤として使用した場合、より効果的に炭素による還元反応と雰囲気ガスである窒素との気-固相窒化反応が進行することが明らかになった。しかしながら、前章と同様に蛍光体の内部にAlNなどが不純物相として残存した。そこで、低融点有機化合物だけでは、単一相の $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体の合成は困難であると判断し、原料の混合段階でAlNを低減することで単一相の $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体を合成することに成功した。

第3章では、炭素還元窒化法を適用して高品位の $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体の合成を常圧下で行った。この際、従来のグラファイト粉末に代えて還元剤として CaCN_2 を用いることで、より効果的な還元作用が発現し、同時にCa成分源としての役割も果たすことが明らかになった。また、原料であるAlNの調節によりAl成分量を最適化することで、AlNなどの不純物相を伴わない単一相 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体を合成することに成功した。さらに、発光特性を評価したところ、可視光領域にわたる広い吸収と 650 nm 付近の赤色発光が確認されると共に、賦活剤である Eu^{2+} イオン量を増減することで色調が変化し、広い赤色領域での使用が可能であることが分かった。また、市販の $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 黄色蛍光体に匹敵する発光強度が確認され、温度消光に関しても、 $150\text{ }^\circ\text{C}$ でも 94% の発光強度を維持できることが明らかになった。これは、融点 ($1340\text{ }^\circ\text{C}$) よりも低い沸点 ($1175\text{ }^\circ\text{C}$) をもつ CaCN_2 の特異な熱的挙動と $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ の高い反応性に起因し、常圧下でも強い還元作用と窒化能とが発現され、高品位な $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体が合成できたものと考えられる。

総括では、以上の研究成果を概括すると共に、LED素子を光源とする高演色性固体照明用赤色蛍光体の高品質化と低コスト化に向けて、窒化反応の機構と原料材の反応性の考察に基づく学術的成果と得られた蛍光体の有用性について総合的に評価、検討した。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (金 孝 盛)			
	(職)	氏	名
論文審査担当者	主 査	教 授	町田 憲一
	副 査	教 授	今中 信人
	副 査	教 授	藤原 康文
	副 査	教 授	林 高史
	副 査	教 授	桑畑 進
	副 査	教 授	井上 豪
	副 査	教 授	南方 聖司
	副 査	教 授	宇山 浩
	副 査	教 授	平尾 俊一
	副 査	教 授	安藤 陽一
	副 査	教 授	古澤 孝弘

論文審査の結果の要旨

本論文は、LED固体照明用赤色蛍光体 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ および $(\text{Sr,Ca})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ の常圧下での高効率合成と蛍光特性に関する研究成果をまとめたものである。主な結果を要約すると以下の通りとなる。

1. 従来、高压の N_2 ガス雰囲気下でしか合成できなかった $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ および $(\text{Sr,Ca})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 赤色蛍光体を、これまでの $(\text{M,Eu})\text{AlSi}$ ($\text{M}=\text{Sr, Ca}$) 合金原料に代えて、粒径が微細で反応性に富む $(\text{M,Eu})\text{AlSiH}_x$ 水素化物とし、さらにフラックスとして CaH_2 を加えることで、上記の蛍光体を単一相でかつ市販品に匹敵する高品位な状態で合成できることを見出した。特に、より鮮やかな赤色光を発する $(\text{Sr,Ca})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体では、数千気圧にも達する従来の合成条件を一挙に常圧まで緩和することに成功した。
2. 現行での $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体の製造に Ca 源として用いられている高価で潮解性を示す Ca_3N_2 に代えて、低融点有機酸塩である $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ または $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ に所定量の $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、 AlN および Si_3N_4 を加えて、常圧の N_2 ガス雰囲気下で加熱することで、単一相でかつ高品位な $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体を合成できることを明らかにした。これは上記の有機酸塩が分子性であり、他の原料粉末と良好に混和すると共に反応性が高く、さらに有機酸基が $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$ の還元窒化に対して還元剤として作用することで、所望の窒化反応が効率よく進行するためと結論された。
3. 上記の有機酸塩に代えて肥料等として大量かつ安価に製造、供給されている CaCN_2 を Ca 源として、所定量の $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、 AlN および Si_3N_4 と共に常圧の N_2 ガス雰囲気下で加熱することで、単一相でかつ高品位な $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体を合成することに成功した。特に発光特性を評価したところ、市販品に匹敵する発光輝度に加えて 150°C でも十分な発光強度が維持されることが明らかになった。これは、 CaCN_2 が特異な融点と沸点とを併せもつと共に高い反応性の $\text{N}=\text{C}=\text{N}^-$ 基を内包し、常圧の N_2 ガス雰囲気下でも強い還元作用と窒化能とを発揮したためと結論された。

以上のように、本論文はLED固体照明用として現在実用化されている $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ および $(\text{Sr,Ca})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 赤色蛍光体を常圧の N_2 ガス雰囲気下で安価かつ効率的に合成する方法に関するもので、無機材料化学の分野における基礎および応用において重要な知見を与えている。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。