



Title	Studies on Refined Synthesis and Luminescence Properties of Oxynitride Phosphors, MSi ₂ O ₂ N ₂ : Eu ²⁺ (M=Ca, Sr, Ba), for White Light Emitting Diodes
Author(s)	尹, 奉九
Citation	大阪大学, 2010, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/57509
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、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について 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	尹 奉 九
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 23787 号
学位授与年月日	平成22年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科応用化学専攻
学位論文名	Studies on Refined Synthesis and Luminescence Properties of Oxynitride Phosphors, $MSi_2O_2N_2:Eu^{2+}$ (M=Ca, Sr, Ba), for White Light Emitting Diodes (白色LED用蛍光体 $MSi_2O_2N_2:Eu^{2+}$ (M=Ca, Sr, Ba)の精密合成と発光特性に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 町田 憲一 (副査) 教授 平尾 俊一 教授 藤原 康文 教授 桑畑 進 教授 井上 豪 教授 大島 巧 教授 林 高史 教授 今中 信人 教授 宇山 浩 教授 安藤 陽一

論文内容の要旨

本論文は白色LED用蛍光体 $MSi_2O_2N_2:Eu^{2+}$ (M = Ca, Sr, Ba)の精密合成と発光特性に関する研究成果をまとめたものであり、序論・本論5章・および総括から構成されている。

緒言では、本研究全体の背景、目的および意義について述べると共に、具体的にを行った各研究課題と目的についても併せて列挙した。

第一章では、 Eu^{2+} 濃度が高くなると共に不純物が生成し、単一相の $MSi_2O_2N_2:Eu^{2+}$ 蛍光体が生成しにくくなる理由について検討した。その結果、出発原料の組成を変化させて $EuSi_2O_2N_2$ 相の生成挙動を調べることで、出発原料中の過剰酸素にその原因があることを見出した。特に、 $MSi_2O_2N_2:Eu^{2+}$ の合成に際し Eu^{2+} 源として Eu_2O_3 が用いられるため、 Eu^{2+} 濃度が高くなるにつれて Eu_2O_3 の添加量が増え、出発原料中の酸素量が過剰となり、 $M_3Si_6O_9N_4$ などの酸素rich化合物が不純物として生成しやすくなることを明らかにした。

第二章では、第一章で得られた結果をもとに、 $Sr_2SiO_4:Eu^{2+}$ を前駆体とする合成法と NH_4Cl を用いるフランクスマ法により単一相の $SrSi_2O_2N_2:Eu^{2+}$ 蛍光体の合成に成功した。上記の合成法は出発原料中の過剰酸素を制御し不純物の生成を抑制するだけでなく、粒子径の成長にも効果があることを明らかにした。その結果、得られた $SrSi_2O_2N_2:Eu^{2+}$ 蛍光体は市販品を大幅に上回る高い発光効率を示した。

第三章では、 $Ba_2SiO_4:Eu^{2+}$ を前駆体とする合成法の適用と出発原料中の酸素量を効果的に低減することで、単一相の高品位 $BaSi_2O_2N_2:Eu^{2+}$ 蛍光体の合成に成功した。また、様々な合成条件から得られた試料の相転移挙動を分析した結果、上記の合成法は第二章の結果と同様に不純物生成の抑制に効果的であることを明らかにした。これにより、得られた $BaSi_2O_2N_2:Eu^{2+}$ 蛍光体は市販品を大幅に上回る高い発光効率を示した。

第四章では、 $Ca_2SiO_4:Eu^{2+}$ を前駆体とする合成法の適用により $CaSi_2O_2N_2:Eu^{2+}$ 蛍光体を単一相で合成することに

成功した。また、得られた $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体では Eu^{2+} の濃度消光が非常に小さいことが確認された。この蛍光体は室温で市販品を上回る良好な発光効率を示したが、 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ と $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ に比べ、歪んだ結晶構造のために温度特性が低下することが明らかになった。

第五章では、 $(\text{Sr,Ba})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体を用いて白色LEDを製作し、その発光特性について検討を加えた。その結果、得られた白色LEDは高い演色性指数を示し、 $(\text{Sr,Ba})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ が白色LED用蛍光体として有望であることを明らかにした。

総括では、以上の研究結果を概括すると共に、本研究で開発した精密合成法と得られた $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)蛍光体について、学術的意義および白色LED用としての応用の観点からそれぞれ総合的に評価、検討した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、白色LED用蛍光体 $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)の精密合成と発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である。

1. Eu^{2+} 濃度が高くなると共に不純物相が生成し、単一相の $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体が生成しにくくなる理由を、出発原料中の酸素量に原因があることを見出した。特に、 $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ の合成に際し Eu^{2+} 源として Eu_2O_3 を用いるため、 Eu^{2+} 濃度が高くなるにつれて Eu_2O_3 の添加量が増え、出発原料中の酸素量が過剰となり、 $\text{M}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$ などの酸素過剰の化合物が不純物相として生成し易くなるとの結論を得た。
2. 上記の結果をもとに、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ を前駆体とする合成法と NH_4Cl を用いるフラックス法とを併用し、単一相の $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体の合成に成功した。これにより、出発原料中の酸素量を制御することで、不純物相の形成が抑制されると共に、粒子径の成長にも効果が認められ、市販品を大幅に上回る高い発光輝度が実現した。
3. $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ を前駆体とする合成法を適用することで、単一相で高品位な $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体の合成に成功した。また、合成過程から見出された相転移挙動に関する知見を踏まえて精密に合成することで、市販品を大幅に上回る高い発光輝度が実現した。
4. $(\text{Sr,Ba})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体を用いて白色LEDを試作し、その発光特性について検討を加えた。その結果、得られた白色LEDが高い演色性指数を示すことから、 $(\text{Sr,Ba})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ は白色LED用蛍光体として有望であるとの結論を得た。

以上のように、本論文は原料組成比の精密制御とフラックスの活用により発光輝度を実用レベルまで高めた白色LED用蛍光体の合成に関するもので、無機材料化学の分野における基礎・応用の両面から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。