

(様式2)

学位論文の概要及び要旨

氏 名 宮本 快暢

題 目 白色LED用赤色蛍光体の励起・発光機構に関する基礎研究

学位論文の概要及び要旨

近年登場した白色LEDは、小型、長寿命、低電圧駆動といった従来の管球型照明にはない特徴を生かし、急速に市場を拡大している。現在市販されている白色LEDは、青色LEDに黄色蛍光体を組み合わせて白色光を得ているが、この方式では赤色成分の不足という問題があった。しかし、青色で励起可能な窒化物を母体とした蛍光体が開発され、赤味成分を補うことが可能となり、電球色などの温かみのある色も実現できるようになった。さらに色味を重視する用途には近紫外LEDと赤緑青3色の蛍光体を組み合わせた白色LEDが求められ、蛍光体の開発が進められている。近年、多くの蛍光体で発光中心に利用されている希土類元素の供給が不安定となり、希土類フリー蛍光体が注目を浴びている。そこで本研究では近紫外光で励起可能な赤色蛍光体CuAlSi₂:Mn²⁺蛍光体に注目し、励起・発光機構の解明、及び、発光強度の改善を行った。

CuAlSi₂:Mn²⁺にSiを添加することでMnの母体への取り込みが促進され、同時に格子ひずみが緩和されることによって発光強度が改善された。Cu/Al仕込み組成比を変化させると、発光波長、励起帯の形状、発光寿命などに違いが見られた。Mnの局所構造と格子定数の解析により、発光特性の違いはMnの置換サイトの違いに起因することが確認された。Cuサイトに置換したMn²⁺は発光ピーク波長約600nmの橙色発光を示し、減衰時定数は一般的なMn²⁺蛍光体と同様の約1msであった。Alサイトに置換したMn²⁺は発光ピーク波長約640nmの赤色発光を示し、減衰時定数はCuサイトのその1/10である約0.1msの速い減衰を示した。可視域にMn²⁺による励起帯が確認されたことと短い発光寿命から、3d-3d遷移、スピン禁制遷移の禁制則が破れていると考えられる。発光効率を改善するためには、AlサイトにMn²⁺を置換し遷移確率を高めることが重要である。Siと共にMgを添加することで、電荷補償効果によりMnのAlサイトへの置換が促進され発光強度が改善した。この時の外部量子効率64%で実用化への期待が持てる。また、白色LEDには今後様々な付加価値が求められるようになると考えられ、蓄光性蛍光体による付加価値の創出を試みた。現在の赤色蓄光性蛍光体は蓄光性や発光強度が十分でなく、青色での励起にも適さない。本研究では青色LED用の赤橙色蛍光体Ca₂Si₅N₈:Eu²⁺にTm³⁺を共添加すると蓄光性を生じることを見出し、その機構を明らかにすると共に蓄光性の改善について検討した。熱ルミネッセンス測定の結果、Tm³⁺を添加することで新たなトラップ準位が形成されることが確認された。このトラップ準位は希土類イオンのエネルギーレベルを用いたモデルで説明できる。また、このトラップ準位はEu²⁺とTm³⁺の双方の濃度と相関が見られ、励起光源と励起温度を変えた熱ルミネッセンス測定の結果から、Tm³⁺-Eu²⁺ペアトラップが2つの電子を捕獲するモデルを提案した。濃度を最適化した試料において現行品を上回る蓄光性が得られたが、実用化には残光時間、強度共にさらなる改善が求められる。