

氏名	LI TINGTING
博士の専攻分野の名称	博士（学術）
学位記号番号	博理工甲第 992 号
学位授与年月日	平成 27 年 9 月 18 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	白色 LED 用バナジン酸塩および $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体の作製と光学評価に関する研究
論文審査委員	委員長 教授 鎌田 憲彦 委員 准教授 本多善太郎 委員 教授 酒井 政道 委員 准教授 柿崎 浩一

論文の内容の要旨

白色 LED ランプは従来の光源と比較して、小型・軽量、長寿命で手間がかからず低ランニングコスト、水銀を使用しないため環境にやさしいといった利点を持つ。このため白熱電球に変わり低消費電力、長寿命を実現する照明として急速に普及しており、蛍光体を青色 LED で励起するタイプの白色 LED ランプは今後主流となると考えられる。LED 用の蛍光体では、長期信頼性、演色性の向上が実用化へ向けた重要な課題となっている。

本研究では、高効率、高信頼な上に比較的低温で作製可能であり、幅広い発光スペクトルのセシウムバナジン酸塩白色蛍光体と、青色 LED で励起可能、狭帯域の緑色で高効率発光、優れた温度特性、高信頼性の $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ (BSON) 緑蛍光体の 2 材料系に着目し、結晶成長時に生じる欠陥準位に対して主に二波長励起フォトルミネッセンス (TWEPL) による評価を行ってきた。

TWEPL 法は通常の励起 (AGE: Above-Gap Excitation) 光に加えて、バンドギャップより低いエネルギーの励起 (BGE: Below-Gap Excitation) 光を同時に照射したときの PL 強度の変化を測定する方法である。BGE 光は結晶内に生じた非発光再結合準位を励起し、バンド間の発光過程に影響を及ぼす。すなわち、BGE 光による PL 強度の変化を測定することで、バンド間に存在する欠陥を評価できる。光を利用するため、試料構造によらず非破壊・非接触でのエネルギー分布測定、ウエハからデバイスまでの一貫評価が可能である。

研究内容は 2 部分に大別され、まず第一部分は、 $\text{ZnO-NH}_4\text{VO}_3$ 系に続き、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3\text{-NH}_4\text{VO}_3$ 系から高温で酸化物を溶かす熔融法、および金属可溶性塩もしくは無機物を加水分解また縮重合反応させるゾル-ゲル法という二つの作製方法で目標の Cs_3VO_4 、 CsVO_3 蛍光体を作製した。

得られた試料を X 線回折 (XRD)、フォトルミネッセンス (PL)、PL 励起スペクトル (PLE)、PL 量子収率測定装置、SEM により評価し、その作製プロセス依存性を調べた。また、熱ルミネッセンスで捕獲準位を検出することにより、熱エネルギーを計算した。最後に二波長励起フォトルミネッセンス法で非発光再結合準位を調べた。

第一部分の研究結果として、まず、それぞれの単純な結晶相の最適な作製条件を明解に示した。約 300nm

の発光波長範囲、75%、90%を超えた量子効率の結果から、作製した Cs-V-O 系の CsVO_3 、 Cs_3VO_4 蛍光体を LED 照明用に利用する可能性が得られた。また、 CsVO_3 、 Cs_3VO_4 の TL 測定では、 Cs_3VO_4 は CsVO_3 より捕獲準位が少なく、それぞれの活性化エネルギーが低かった。この傾向は内部量子効率の結果に一致することがわかった。両蛍光体とも、内部量子効率が高い、すなわち欠陥準位が少ないことを反映して、BGE 効果は現れなかった。このことから、バナジン酸塩系の蛍光体について、発光効率への影響因子は結晶中の非発光再結合準位ではなく捕獲準位であり、作製条件に依存すると結論した。

第二部分では、 BaCO_3 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Eu_2O 原料を粉碎混合し、固相反応法で空気中と還元雰囲気下で焼結した $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ (BSON) 蛍光体の二つのサンプルを A (内部量子効率 83.4%)、B (内部量子効率 78.3%) として用いた。熱ルミネッセンス法で、少なくとも四つの捕獲準位を検出し、それぞれに対応した熱活性化エネルギーを算出した。

これらサンプル A、B に AGE と共に BGE を断続照射し、PL 強度の変化 (BGE 効果) を観測した。実験結果により、BSON 蛍光体の BGE 効果は定常的な成分と過渡的な成分とに分けられ、欠陥準位の密度は 1.77eV (700nm) 付近に分布していることがわかった。三上と P. Dorenbos の報告により、BSON 蛍光体のバンドギャップエネルギーは 6.79eV であり、Eu-5d 準位の上に Eu-N 配位と Eu-O クラスタが伝導帯内までに混合して存在するというモデルを採用し、本研究では励起エネルギー 5.0eV 以上の場合を母体励起、2.3eV から 5.0eV までを Eu 励起と定義した。BSON 母体励起は 5.59eV のエキシマーランプ、 Eu^{2+} 励起は 3.31eV の紫外 LED、BGE 光源としては波長 650 ~ 1000nm のハロゲン分光出力を利用した。

さらに 5.59eV の AGE 光源の照射時間依存性 (室温と 10K) の結果により、過渡的な BGE 効果が主にトラップ準位、定常的な BGE 効果が非発光再結合 (NRR) 準位により発生し、そしてこれらの欠陥準位が主に 3.31eV と 5.59eV の間に存在していることがわかった。

以上より、二波長励起 PL 法で BSON 蛍光体の欠陥準位 (トラップ準位と非発光再結合準位) による BGE 効果を初めて観測し、その機構を説明した。本手法によって低効率な試料における非発光再結合準位の評価のみならず、高効率な蛍光体等の試料における捕獲準位の評価も可能であることがここに示された。

論文の審査結果の要旨

白色 LED ランプは従来の光源と比較して、小型・軽量、高効率・長寿命で手間がかからず低ランニングコスト、また水銀を使用しないため環境にやさしいという利点を持つ。白熱電球に変わり低消費電力、長寿命を実現する照明として急速に普及しており、蛍光体を励起するタイプの白色 LED は今後も主流になっていくと考えられる。LED 用の蛍光体では、長期信頼性、演色性の向上が実用化へ向けた重要な課題となっている。本論文では、高効率、高信頼な上に比較的低温で作製可能であり、幅広い発光スペクトルのセシウムバナジウム酸塩白色蛍光体 Cs_3VO_4 、 CsVO_3 と、青色 LED で励起可能、狭帯域の緑色で高効率発光、優れた温度特性、高信頼性の $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ (BSON) 緑色蛍光体に着目して作製と光学評価の研究を行った。

第一の部分では、 $\text{ZnO-NH}_4\text{VO}_3$ 系に続き、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3\text{-NH}_4\text{VO}_3$ 系から高温で酸化物を溶かす熔融法、および金属可溶性塩もしくは無機物を加水分解または縮重合反応させるゾル-ゲル法という二つの作製方法で目標の Cs_3VO_4 、 CsVO_3 蛍光体を作製した。得られた試料を X 線回折 (XRD)、フォトルミネッセンス (PL)、PL 励起スペクトル (PLE)、PL 量子収率測定装置、SEM により評価し、その作製プロセス依存性を調べた。また熱ルミネッセンスでキャリアトラップ (捕獲) 準位を検出することにより、検出した各捕獲準位の熱活性化エネルギーを計算した。最後に二波長励起フォトルミネッセンス (TWEPL) 法で非発光再結合準位を調べた。

第一の部分の研究結果として、 CsVO_3 、 Cs_3VO_4 共に熱ルミネッセンス測定でグロー曲線が現れ、異なる捕獲準位を複数検出した。 Cs_3VO_4 は CsVO_3 よりトラップ準位の総量が少なく、それぞれの活性化エネルギーが低かった。この傾向は内部量子効率の結果に一致することがわかった。両試料とも、BGE 効果は現れなかった。このことから、作製したバナジウム酸塩系の蛍光体では発光効率が高いために非発光再結合 (NRR) 準位の密度が半導体試料等に比較して低く、検出が困難であること、禁制帯内励起 (BGE) エネルギーをより広く設定する必要があることがわかった。これに対してトラップ準位は結晶組成、作製条件などに依存してふるまいを変えており、材料評価、物性設計の 1 つの指針が得られている。各々の結晶相に対する適切な作製条件が示されており、約 300nm の発光波長範囲、 CsVO_3 で 75%、 Cs_3VO_4 で 90% を超えた量子効率の結果から、作製した Cs-V-O 系の蛍光体を LED 照明用に利用する可能性が得られた。

第二の部分では、 BaCO_3 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Eu_2O 原料を粉碎混合し、固相反応法で空気中と還元雰囲気下で作製した二つの $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ (略称 BSON) 蛍光体試料を A (内部量子効率 83.4%)、B (内部量子効率 78.3%) として用いた。熱ルミネッセンス法で、少なくとも四つのトラップ準位を検出し、それぞれに対応した熱活性化エネルギーを算出した。

これらサンプル A,B にバンドギャップよりも高エネルギーの励起光 (AGE , $h_{\nu_A} > E_g$) と共に低エネルギーの励起光 (BGE , $h_{\nu_B} < E_g$) を断続照射し、得られる PL 強度の変化 (BGE 効果) を観測した。興味深いことに BGE 効果は定常的な成分と過渡的な成分とに分けられる。また、NRR 準位は 1.77eV (700nm) 付近に分布していることがわかった。AGE 光源として BSON 母体を励起する 5.59eV のエキシマーランプと Eu^{2+} 準位を励起する 3.31eV の紫外 LED を、BGE 光源として波長 600 ~ 1000nm のハロゲン分光出力を利用し、系統的な TWEPL 測定を行った。BGE 効果はトラップ準位と NRR 準位の共存により発生し、これらの欠陥準位が主に 3.31eV と 5.59eV 間に存在していることがわかった。次に、5.59eV の AGE 光源のみの照射時間依存性により、検出された BGE 効果の過渡成分は NRR 準位よりトラップ準位からの影響が大きいことがわかった。

以上より、高効率かつトラップ準位と NRR 準位が共存する特異な系において、トラップ準位と NRR 準

位を分離検出し、また各々を含めた BGE 効果の過渡成分、定常成分の解釈を提示した。これは光学的評価手法で初めての、高効率蛍光体に対する詳細な欠陥準位評価であり、すでに複数の査読付き学術論文、国際会議講演を行い、学会でも評価されている。この手法により蛍光体の欠陥準位に関する定量評価の途が拓かれれば、さらなる効率改善・信頼性向上を図る上での物性に根差した指針が得られ、学問上のみならず応用面でも有益な研究成果と認められる。審査委員の全員一致で合格と判定した。