

論文の内容の要旨

論文題目 Development of Oxide Phosphor Materials Using Sol-Gel Process
(ゾルーゲル法による酸化物蛍光体の創製)

氏名 李 涓

携帯電話を始めとするポータブル情報機器端末や民生用電子機器の将来的に見込まれる大きな市場に対する要請から、フラットパネルディスプレイ (FPDs) 用の新規多機能蛍光体の開発及びデバイス作製技術に関する多くの研究が活発に進められている。本論文では、FPDs への応用を目指し、優れた誘電特性、強誘電性及び電気光学特性を持つことを特徴とする新規強誘電体酸化物蛍光体として、希土類元素 (RE) 添加 BaTiO₃ (RE : Pr, Eu) の開発を行った。以下に、その研究内容の要旨を述べる。

まず、高濃度の金属アルコキシド溶液を用いたゾルーゲル法により、BaTiO₃ ナノ結晶の合成を行い、その結晶サイズに及ぼすエージング温度の効果に関する研究を行った。この実験により、15 nm (エージング条件 : 30 °C、1 週間) ~ 9 nm (エージング条件 : 150 °C、1 時間) の範囲で非常に狭い粒径分布を持つ BaTiO₃ ナノ結晶を再現性よく合成することに成功した。

次いで、薄膜デバイス作製の基礎研究として、得られた BaTiO₃ ナノ結晶の透明サスペンションを用いた電気泳動電着法による BaTiO₃ 薄膜の作製を行った。透明かつ安定な BaTiO₃ サスペンションは、BaTiO₃ ゲルの小片を適量のアセチルアセトン (Acac) を加えたアルコール (2-メトキシエタノール ; EGMME) に入れて超音波攪拌することにより得られた。サスペンション中の粒子の分散状態を決定する因子としてゼータ電位 (ポテンシャル) があるが、サスペンション中の BaTiO₃ ナノ結晶のゼータ電位はその濃度の増加と共に減少した。一定の粒子濃度では、10% (体積%) Acac を添加したものが最大のゼータ電位を示した。これらのサスペンションを用いて、100 nm-1 μm の厚さを持つ BaTiO₃ 薄膜を Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上に電着した。これにより、非常に平滑な表面と均一な微構造を持つ BaTiO₃ 薄膜が得られた。電着された薄膜の厚さは、Acac の添加量に依存し、10% までは上昇し、その後減少する傾向を示した。これらの実験により、電着に用いる電圧、時間、及び Acac の添加量を調整することにより、膜厚を厳密に制

御した BaTiO₃ 薄膜の合成が可能であることを示した。

RE 添加 BaTiO₃ 結晶粉体の発光特性について、その特性に及ぼす RE の添加濃度、BaTiO₃ 結晶の微構造、相転移、結晶化度の効果について調査した。作製した BaTiO₃ 粉体試料は、希土類元素の f 軌道内遷移による典型的な発光特性を示し、その発光強度は粉体粒子の結晶化度の上昇と共に増大し、焼成過程で導入される欠陥によって低下するという結果が得られた。Eu 添加 BaTiO₃ 試料では、Eu の添加量に対する結晶構造の顕著な変化は見られなかったが、焼成温度を上昇させると正方晶化が進み、立方晶から正方晶への結晶構造の変化に敏感な $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 遷移に起因する発光強度が変化し、結晶構造の変化に不敏感な $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 遷移による発光強度との比、 $(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)/(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)$ 、の値が上昇することを明らかにした。

さらに希土類元素添加 BaTiO₃ 試料の発光特性の改善を目的として、賦活剤の添加効果についての研究を行った。この実験では、希土類元素として Pr を用い、賦活元素として Al と Mg を用いた。Al 添加の場合、3 mol% 添加の試料は無添加のものに比べ、 $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ 遷移による室温での発光強度が約 4 倍上昇した。これは、主として Al の添加による BaTiO₃ 試料の結晶化度の向上と電荷補償の効果によると考えられる。一方、Mg 添加試料の場合、僅か 0.5 mol% の添加で無添加のものに比べ、 $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ の発光強度が約 60 倍増大することを初めて見出した。これは、Al の場合と同じく Mg の添加による結晶化度の向上と電荷補償の効果と共に、Mg の Ti 位置 (B サイト) への置換に伴って B サイトへの Pr の置換量が増大し、低エネルギーに位置する八配位 Pr の 4f5d 状態が増加する効果によるとして説明される。Mg 共添加 BaTiO₃:Pr 試料は、また良好なカソードルミネッセンスを示し、FED 応用に向けたこの蛍光体の可能性も確認された。

以上の実験結果から、適切な電荷補償元素やイオンの添加によって結晶場及び欠陥の配置・分布を変えることにより、BaTiO₃ やペロブスカイト構造を持つ他の酸化物蛍光体の発光特性を大きく改善することが可能であることが示された。