

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 李 涓

蛍光体はカラーTVや各種蛍光表示管あるいはパネル表示素子等に広く用いられているが、近年、蛍光体の応用領域が携帯電話を始めとするポータブル情報機器端末やプラズマディスプレイに代表されるフラットパネルディスプレイ (FPDs) 等に向けて大きな拡がりを見せ、最近の各種カラー表示デバイスの生産量の急速な伸びと共に蛍光体の需要とその重要性が大きく増してきている。これまで、蛍光体としては輝度および色彩の多様性に優れた ZnS に代表される硫化物系無機蛍光材料が広く用いられてきているが、硫化物は化学的安定性に問題があり、安定性において硫化物系蛍光体を凌ぐ優れた新規蛍光体の開発が望まれている。このような社会的要請の下に、安定性に優れているだけでなく、有機蛍光体や硫化物系蛍光体にはない新しい機能を持つ酸化物蛍光体の開発研究が活発に行われている。本論文は、将来の FPDs への応用を目指した新しい電気-蛍光特性を持つ新規強誘電体酸化物蛍光体の開発に関する基礎研究を纏めたものであり、全6章よりなる。

第1章は序論である。携帯電話や薄型カラーディスプレイに代表される FPDs の最近の目覚ましい発展と、それら FPDs への応用が期待されている新規酸化物蛍光体としてのペロブスカイト酸化物蛍光体の開発現況に触れ、本研究の背景と目的について述べた後、そのような新規蛍光体の合成法としてのゾルーゲル法および薄膜デバイス作製法としての電気泳動電着法の技術的要点について述べている。

第2章では、新規ペロブスカイト酸化物蛍光体のホスト材料の合成法として、金属アルコキシド溶液を用いたゾルーゲル法によるチタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_3$ ) ナノ結晶の合成と、そのナノ粒子のサイズおよび結晶性の評価を行っている。具体的には、バリウムエトキシド ( $\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ) とチタンイソプロポキシド ( $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ ) の当モル混合物をメタノール/メトキシエタノール混合溶媒に溶解して高濃度アルコキシド溶液 (1.0 mol/L) を作製し、その前駆体溶液を加水分解後、エージングすることにより結晶性の高い  $\text{BaTiO}_3$  ナノ粒子を得ている。さらに、エージングの温度と時間を適切に制御することにより 14 nm (30 °C, 1 week) ~ 9 nm (150 °C, 1h) の範囲で非常に狭い粒径分布を持つ  $\text{BaTiO}_3$  ナノ結晶を再現性よく合成することに成功している。

第3章は、FPDs用薄膜デバイス作製の基礎研究として、 $\text{BaTiO}_3$  ナノ結晶の単分散サスペンションを用いた電気泳動電着法による  $\text{BaTiO}_3$  薄膜の作製を行った結果について述べている。著者は、作製した  $\text{BaTiO}_3$  ゲルの小片を適量のアセチルアセトン (Acac) を加えた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透明な  $\text{BaTiO}_3$  ナノ結晶サスペンションを得た。次いで、著者はこのサスペンションを用い、直流電気泳動電着 (EPD) 法により、5-15 V、10 分の電着条件で厚さ 100 -1000 nm の組

織の均質性および表面平滑度の極めて高い BaTiO<sub>3</sub> ナノ結晶薄膜を Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に作製している。また、Acac の添加量と粒子のゼータポテンシャル値の間の定量的な関係を見出し、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 BaTiO<sub>3</sub> 薄膜の合成が可能であることを明らかにしている。

第4章では、発光元素として2種類の希土類元素 (Pr と Eu) を選び、それらの元素を添加した Ba<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>TiO<sub>3-δ</sub> (x=0.001-0.05) と Ba<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>TiO<sub>3-δ</sub> (x=0.001-0.08) の結晶性ゲルの蛍光特性およびゲルの熱処理による蛍光特性の変化について定量的な調査を行い、以下の実験事実が得られたことを報告している。即ち、合成したままの Ba<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>TiO<sub>3-δ</sub> はほとんど発光しないが、1000°C で熱処理すると 451 nm の励起光に対し <sup>3</sup>P<sub>0</sub> → <sup>3</sup>H<sub>4</sub> の 4f-4f 遷移に起因する強い発光が見られ、その強度は x=0.002 の添加濃度で最大値を示した。一方、Eu 添加試料では、合成した状態で 398 nm の励起光に対して <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> の遷移に起因する強い赤色発光を示し、その強度は 400-600°C の熱処理で増大するが、800°C 以上の温度では還元によると考えられる強度低下が見られた。また、Eu 添加の場合、5 mol% まで濃度消光は見られなかった。これらの実験結果について、希土類元素の置換サイト、結晶化度および欠陥生成の観点から考察を行っている。

第5章は、Pr 添加 BaTiO<sub>3</sub> 粉体の蛍光特性の改善を目的として、Al および Mg の添加効果に関する詳細な検討を行った結果について報告している。Al の添加効果については、同じペロブスカイト構造を持つ SrTiO<sub>3</sub> をホストとする Pr 添加蛍光体において、約 20 mol% の添加でその発光強度が 200 倍を超える極めて大きな効果が報告されているが、BaTiO<sub>3</sub> の場合、約 4 倍の強度増大が 3 mol% の添加で見られた。一方、その添加による顕著な改善効果が全く報告されていなかった Mg について、著者は僅か 0.5 mol% の添加で約 60 倍に達する強度増加が発現する現象を発見した。BaTiO<sub>3</sub> 蛍光体におけるこのような劇的な蛍光特性の改善はこれまで全く報告されておらず、強誘電性を示す BaTiO<sub>3</sub> 系酸化物をホストとした新規多機能蛍光体の開発の可能性を示したものと言える。著者は、この改善効果は Mg 添加による電荷補償に起因した欠陥濃度の減少によってもたらされたとして説明している。

第6章は、本論文の総括である。

以上のように、本論文は、ゾルーゲル法による新規ペロブスカイト酸化物蛍光体の低温合成法とその発光デバイスへの応用を目指した電気泳動電着法によるパターン膜形成法を提案しており、無機蛍光体材料の合成と発光デバイス作製に関する基礎研究の進展に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる。