

氏 名 ^{うえたきょうた}上田恭太
授与学位 博士(工学)
学位授与年月日 平成13年10月10日
学位授与の根拠法規 学位規則第4条第2項
最終学歴 平成4年3月
東京工業大学大学院総合理工学研究科化学環境工学専攻修士課程
修了
学位論文題目 蓄光性無機蛍光体の材料設計に関する研究
論文審査委員主査 東北大学教授 遠藤 忠 東北大学教授 板谷 謹悟
東北大学教授 奥脇 昭嗣

論文内容要旨

蓄光性蛍光体とは、蛍光灯などの光刺激を遮断した後も暗闇において数時間以上光り続ける蛍光体である。当初、軍事用目的から放射性物質であるラジウムやプロメチウムを含んだ蛍光体が考案され、利用されていたが、その安全性から次第に用いられなくなっていった。一方で、硫化カルシウムや硫化亜鉛などの硫化物蛍光体が蓄光性を示すことから、時計の文字盤や防災標識などとして幅広く用いられるようになってきた。しかし、こうした硫化物は湿度や紫外線に対して不安定であるため、用途が限定されるに及んで次第に利用されなくなった。

最近、酸化物の中で緑色や青色の蓄光性を示すアルミン酸ストロンチウム($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ など)が報告され、その優れた耐候性から、ビル、航空機等の誘導標識から時計の文字盤、さらにはスポーツ用品に至る幅広い用途開発が期待できるものとして注目されている。一方で、蓄光性蛍光体の多色化のためには、赤色蓄光体への要請が高く、液晶ディスプレイのバックライト等の表示素子への用途拡大を果たすまでに至っていない現状にある。

本論文では、無機蛍光体を対象に蓄光性の発現する機構について、様々な分光学的手法によって解明すると共に、組成や結晶構造、化学結合の要素解析・設計に基づいた高輝度化や、多色化について検討した結果についてまとめる。はじめに、これまでアルミン酸ストロンチウムの蓄光性がジスプロシウムイオンとユーロピウムイオンを母体結晶に共に付活させることによって発現するという解釈に対し、新たに蛍光体粒子の形態を制御する目的で使用したフラックス剤によって、電荷バランスを踏まえて積極的に母体結晶中に点欠陥を形成させて、蓄光性蛍光体が得られることを初めて知見した。

既往の考え方では、共付活剤として希土類イオンを用いるため、発光中心となるイオンは2価のユーロピウムイオン(Eu^{2+})や3価のセリウムイオン(Ce^{3+})の希土類イオンとされてきた。本研究では、組成の不定比性設計により結晶構造中に積極的に点欠陥を形成させ蓄光性を発現する新しい設計指針を構築し、その仮説に基づいて希土類イオン以外の遷移金属イオンを発光中心とする様々な蓄光性蛍光体の創製について検討した。さらに、相転移の結晶場歪を利用した高輝度化や多色化に必要とされる赤色蓄光体の共付活条件の最適化、

母体結晶に生成する点欠陥の濃度設計による新規蓄光性蛍光体の合成を試み、自在に発光波長や強度、蓄光性などを制御する設計指針の構築に資する可能性について示した。

本論文は7つの章から構成され、各章の要旨を以下にまとめる。

第1章 「序論」

硫化物系蓄光性蛍光体の特性を大きく上回るアルミン酸アルカリ土類金属塩蓄光性蛍光体が開発され、蓄光性蛍光体は各種電気機器の暗闇における表示、あるいは災害時の誘導標識等にと幅広く利用されている。こうした中、蓄光性蛍光体を示す数多くの商品が蓄光性蛍光体の名称に替わって新聞、雑誌あるいは学術論文等において慣用的、かつ曖昧な意味で用いられる事例が数多く見受けられるようになった。従って、本章では、はじめにこれら「ことば」について定義した。同時に、言葉の由来を明らかにするため蓄光性蛍光体の研究・開発の歴史について記述することとした。蓄光性蛍光体はその歴史が古く、第二次世界大戦中に軍事的な要請のもとで開発された。現在、「省エネルギー・環境にやさしい機能性材料」として幅広く利用されていることや、優れた赤色蓄光性蛍光体が見いだされていないため多色化が実現せずこれら蛍光体の用途開発の障害にもなっている。さらに、本論文で用いた「残光（発光過渡）特性」と「熱ルミネセンス」の評価方法について理解する上で必要な基礎知識の詳細を記述し、本論文の背景及び目的、各章の構成、次いで各章での研究目的及びその概要について述べた。

第2章 「蓄光性蛍光体の評価」

第2章では、蓄光性蛍光体に関する一般的な評価方法についての概略を説明した。はじめに、蓄光性蛍光体の発光特性（励起・発光スペクトル）、および残光強度の時間依存性等の光学的性質に関する測定方法について示した。特に、蓄光性蛍光体の評価としての熱ルミネセンスの測定、つまりグロー曲線の測定およびその解析方法について詳述した。

グロー曲線からトラップの深さ（活性エネルギー） ϵ を求めるには、Randall と Wilkins によって導かれた式：

$$\epsilon = [T_m - T_0(\beta/s)] / [K(\beta/s)]$$

を用いて計算される。この式から、トラップに捕獲されたキャリアが電子あるいは正孔かを知る術はないが、母体結晶内に生成したトラップがどのような点欠陥なのかについては、他の実験データとの比較によってある程度、推測可能である。一方で、蓄光性蛍光体の光学的性質を変化させると予測した格子欠陥の形態や数は、X線回折現象を変化させるに十分な量ではないため、粉末X線回折図のリートベルト解析、あるいは精密化した格子定数や実測密度などの相関から、点欠陥の種類などについて特定することは実験誤差などを勘案して避けた。

合成した蛍光体試料に関する結晶相の同定をはじめとする結晶学的性質に関する測定方法、熱的特性に関する測定方法、およびその粒子の形態観察の方法についても記述した。

第3章 「格子欠陥制御によるアルカリ土類金属アルミン酸塩蓄光性蛍光体の設計」

第3章は、蓄光性蛍光体の粒成長、あるいは結晶性を向上させるために利用されているフラックス剤がアルミン酸ストロンチウム蛍光体($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$)の残光特性に及ぼす効果について記述した。

蓄光性に関与すると予測した格子欠陥濃度を制御するため、2価のユーロピウムイオンを付活したアルミン酸ストロンチウム蛍光体 ($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$)に種々のフラックス剤を添加し、得られた蛍光体の残光特性を調べた。その結果、ホウ素 (B) 元素を含んだフラックス剤(B_2O_3 、あるいは NaBF_4)を用いた場合にのみ、 Sr^{2+} がフラックス剤と反応してホウ酸塩を生成し、母体結晶内に格子欠陥 $\text{V}_{\text{Sr}^{2+}}$ を形成し長残光を示すことが明らかとなった。さらには、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ にフラックス剤を用いて $\text{V}_{\text{Sr}^{2+}}$ を形成させると、残光が長くなり、相加的な効果のあることを初めて確認した。

第4章 「置換サイト制御による亜鉛ガリウム酸塩蓄光性蛍光体の設計」

第3章において、共付活剤を用いなくとも蛍光体の母体結晶に生成する点欠陥が蓄光性の原因となることを明らかにした。第4章では、この点欠陥の形成を利用する設計指針に基づいて、遷移金属元素であるマンガン2価イオンを発光中心とした新規蓄光性蛍光体の合成について示した。

ガリウム酸亜鉛蛍光体($\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$)の最適合成条件を検討する過程で、高温焼成に伴う亜鉛成分の逸散により組成の不定比が実現し、蓄光性を示すことを初めて見出した。これは、蓄光性の原因となるカチオン欠陥 $\text{V}_{\text{Zn}^{2+}}$ が高温において比較的容易に形成されるためと説明できる。適当な共付活イオンが見あたらない遷移金属元素付活蓄光性蛍光体は、母体結晶中に点欠陥を形成させるこの新しい設計指針によって初めて可能となることを明らかにした。

次いで、ガリウム酸マグネシウム (あるいはガリウム酸リチウム) とガリウム酸亜鉛の固溶体を作製し、スピネル構造を有した母体結晶の4配位と6配位のそれぞれのサイトに、カチオン欠陥がどのように分布し蓄光性が変化するかについて検討し、カチオン欠陥が形成されるサイトの違いによって蓄光性や初期の残光強度が制御できることを明らかにした。

第5章 「相転移制御による新規蓄光性蛍光体の設計」

第5章は、第3章あるいは第4章と異なり、相転移に伴う結晶構造内の局所的なひずみを利用した蓄光性蛍光体の高輝度化の設計指針について述べている。

ガリウム酸リチウム(LiGaO_2)は、酸化亜鉛(ZnO)との固溶系において秩序—無秩序型相転移が生じる。これを利用して蓄光性蛍光体の輝度の向上する可能性について検討した。 $(\text{LiGaO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ では、 $0 < x < 0.28$ で ZnO 構造からなる固溶体が、 $0.76 < x < 1$ で LiGaO_2 構造からなる固溶体が形成される。一方、 $0.28 < x < 0.76$ ではこれら二相が共存する。こうした系では、 $(\text{LiGaO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ ($0.76 < x < 1$)固溶体においてのみ発光が認められ、秩序—無秩序型相転移の生じる固溶限界($x \approx 0.76$)において最も高い発光強度をもつ蛍光体が得られた。

同様に、チタニウム付活ジルコニア($\text{ZrO}_2:\text{Ti}$)蛍光体においても、 1200°C 以上の焼成条件による変位型

相転移を経ることによって著しく輝度が向上することを確認できた。

第6章 「多色化を目的とした赤色蓄光性蛍光体の設計」

第6章は、蓄光性蛍光体の多色化を目的として赤色蓄光性蛍光体の合成を行った。最近、酸硫化イットリウム蛍光体($Y_2O_2S:Eu,Ti,Mg$)が赤色蓄光性蛍光体として注目され、盛んに研究されている。はじめに、3価のユーロピウムイオン(Eu^{3+})を付活した酸硫化イットリウム赤色蛍光体に価数変化しやすい3価のセリウムイオン(Ce^{3+})、プラセオジウムイオン(Pr^{3+})、テルビウムイオン(Tb^{3+})を共付活させる設計指針に基づいて酸硫化イットリウム赤色蓄光性蛍光体を合成した。次いで、これら三つ希土類イオンがホールトラップとして機能していることを実証し、一方で、この設計指針の問題点を指摘した。

第3章から第5章までに論じてきた点欠陥の形成を利用する新しい設計指針を、3価のクロムイオン(Cr^{3+})を付活したガリウム酸亜鉛赤色蓄光性蛍光体や2価のマンガンイオン(Mn^{2+})を付活した窒化物系赤色蓄光性蛍光体に適用できる可能性をまとめた。酸硫化イットリウム赤色蓄光性蛍光体($Y_2O_2S:Eu,Ti,Mg$)の他に、酸化物において初めて赤色蓄光性蛍光体 $ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$ を、窒化物を母体結晶に選ぶことにより Mn^{2+} イオンを発光中心とした赤色蓄光性蛍光体 $ZnSiN_2:Mn$ をそれぞれ初めて合成し、評価することに成功した。

第7章 「総括」

第7章では、本論文の第3章から6章に亘る各論を概観し易いようにまとめ、全体を見わたした時の評価と今後の研究展望について記述している。本論文は Cathode Ray Tube (CRT) 用蛍光体を開発する場合に、特に注意が払われる長残光の原因について採り上げ、蛍光体の母体結晶内における点欠陥の形成により新規蓄光性蛍光体が得られることを初めて明らかにした研究成果である。こうした設計指針に基づいて、これまで顧みられることのなかった遷移金属イオンを発光中心とした新規蓄光性蛍光体の作製の道を切り拓いた成果として評価される。今後、酸化物のみならず、窒化物あるいは酸窒化物を対象に新規蓄光性蛍光体の合成プロセスを含めた研究・開発の中から、より優れた赤色蓄光性蛍光体が作製されるものと期待された。

論文審査結果の要旨

蛍光灯などの光刺激を遮断した後も暗闇において数時間以上光り続ける蓄光性蛍光体が、昨今注目されている。緑色や青色の蓄光性を示すアルミン酸ストロンチウム($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+})は、その優れた耐候性などから、ビル、航空機等の誘導標識から時計の文字盤、さらにはスポーツ用品に至る幅広い用途が期待されている。本論文では、無機系蛍光体を対象に蓄光性の発現する機構を様々な分光学的手法によって解明すると共に、組成や結晶構造、化学結合などの要素解析結果に基づいて、初めて高輝度化や、自在に発光波長や強度、残光性などを最適化する材料設計に関してまとめたものであり、全編7章よりなる。

第1章は、序論である。

第2章は、蓄光性蛍光体の発光特性(励起・発光スペクトル)、および残光強度の時間依存性などの光学的性質に関する測定方法、新規に合成した蛍光体材料に関する結晶相の同定をはじめとする結晶学的性質に関する測定方法、熱的特性に関する測定方法、およびその粒子の形態観察の方法について述べられている。

第3章は、アルミン酸ストロンチウム($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$)蛍光体に、各種フラックス剤を用いる反応で、初めて母体結晶内に格子欠陥 $V_{\text{Sr}^{2+}}$ が形成され、残光性に関与する新しいトラップ準位となることを明らかにしている。

第4章は、ガリウム酸亜鉛($\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$)蛍光体の残光性の設計指針について述べている。高温焼成に伴う不定比性によって、蓄光性の原因となるカチオン欠陥 $V_{\text{Zn}^{2+}}$ が形成されることを初めて明らかにしている。次いで、ガリウム酸マグネシウム(あるいはガリウム酸リチウム)とガリウム酸亜鉛の固溶体を作製し、カチオン欠陥の形成されるサイトの違いで蓄光性や初期輝度が制御できることを述べている。

第5章は、相転移に伴う結晶構造内の局所的なひずみを利用した高輝度化設計について述べている。ガリウム酸リチウム(LiGaO_3)は、酸化亜鉛(ZnO)との固溶系での秩序-無秩序型相転移を利用して輝度が向上することを検討している。その結果、固溶限界値($x \approx 0.76$)で最も高い輝度を実現している。同様に、チタニウム付活ジルコニア($\text{ZrO}_2:\text{Ti}$)蛍光体でも、変位型相転移によって著しく輝度の向上することを見出している。

第6章は、多色化を目的とした赤色蓄光性蛍光体の設計指針について述べている。3価のユーロピウムイオン(Eu^{3+})を付活した酸硫化イットリウム($\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$, Ti , Mg)赤色蛍光体に、価数変化する Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Tb^{3+} を共付活すると、ホールトラップとなることを初めて見出している。さらには、窒化物 $\text{ZnSiN}_2:\text{Mn}^{2+}$ によって初めて赤色の蓄光性が得られることを述べている。

第7章は、総括である。

以上、要するに本論文は、窒化物蛍光体を対象に輝度の高い残光性のある蛍光体の材料設計について検討したものであり、同時に多色化のための赤色蓄光性蛍光体を初めて窒化物系母体により実証したもので、材料化学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。