

(続紙 1)

京都大学	博士（ 人間・環境学 ）	氏名	中西貴之
論文題目	Development of Eu(II) Doped Glass Ceramic Phosphors and Material Design for Solid-State Lighting (固体照明用Eu ²⁺ 付活結晶化ガラス蛍光体の開発と材料設計)		
(論文内容の要旨)			
本学位論文は、高出力固体照明用の蛍光体材料のためのEu添加結晶化ガラスの材料設計と作製を行い、その発光特性について議論したものである。また、Eu²⁺蛍光体の物性評価の手法として、発光イオンであるEu価数やその電子構造を明らかにするための測定法を提案し、Eu蛍光体の材料設計に有用な指針を与えた。 第一章では、次世代光デバイスとして照明用白色発光ダイオード（LED）開発の現状、およびその問題点について概説した。その後、その課題に対する結晶化ガラス蛍光体を用いたアプローチと、その発想の経緯について説明し、その優位性についても解説している。 第二章では、BaO-SiO₂組成の2成分ガラスを採り上げ、ガラス中に蛍光体結晶 “β-BaSi₂O₅: Eu²⁺”を析出させた結晶化ガラスの作製を行った。そこでは、緑帯蛍光を示す新規結晶化ガラス蛍光体の材料設計および蛍光特性について実験を行い、結果について議論している。また、その発光の量子収率が70%と高いものであることを明らかにした。本章では、開発した結晶化ガラス蛍光板が透明性を有した無機セラミックスガラスプレート蛍光体として、非常に優れた特性を有することを明らかにしている。 第三章では、結晶化ガラス蛍光体において、ガラスからの結晶核生成および成長が発光特性に与える影響を細かく調べ、その関係を明らかにした。結晶核生成・成長過程を制御することで、析出する結晶量が制御でき、それによりEu²⁺発光効率が増減することを明らかにした。 第四章では、CaO-SiO₂系の組成において、より演色性の高い結晶化ガラス蛍光体の創製を目指し、研究を行っている。本系のガラス形成組成領域が狭いという特徴を利用して、新しい結晶化ガラス作製法であるフローズン・ソルベ法を考案した。この作製法は、結晶と融液との2相混合状態から、純粋非晶質であるガラスを介することなく直接結晶化ガラスを得る方法である。ここでは、フローズン・ソルベ法を用いて、通常のガラスを熱処理する方法では作製することのできないβ-Ca₂SiO₄とガラス相からなる新規の結晶化ガラス蛍光体を実際に作成している。さらに、その後の熱処理によりβ-Ca₂SiO₄:Eu²⁺（緑帯発光）とCa₃Si₂O₇:Eu²⁺（赤帯発光）からなる、2結晶析出結晶化ガラスの作製に成功した。得られた2種類の結晶が析出した結晶化ガラス試料からの発光は、紫外線励起により可視領域に幅広い白色スペクトルを示すことを明らかにし。緑色波長領域と赤色領域の相対強度比が、熱処理温度だけで制御できることを明らかにした。 第五章では、還元条件を変え作製したEu添加β-Ca₂SiO₄結晶中におけるEu(II)/Eu(III)価数比を¹⁵¹Eu－Mössbauer分光法を用いて評価し、蛍光体結晶の発光効率とEu価数の関係を調べている。その発光効率はEu(II)価数比率の増加に対し、正の相関を持ち、急			

激に向上することが明らかにされている。

第六章では、Euの価数状態が蛍光体ホスト結晶である Ca_2SiO_4 の相変化現象に与える影響について調べている。Mössbauer分光法を用いたEu価数の評価の結果、Eu(II)の価数比率が90%を超えると安定に得られる結晶相が、 $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ から $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ に変わり、発光しなくなるという現象を観測した。以上のことより、微量成分であるEuの価数が、母体結晶の相転移現象に影響を及ぼすことを示した。

第七章では、局在した Eu^{2+} 励起状態と非局在の母体伝導バンドとの相関を光電流の測定により、実験的に明らかにしている。光電流の励起波長依存性は、 Eu^{2+} 発光励起スペクトルの形状と一致することを示し、局在発光中心である Eu^{2+} 励起状態と非局在の伝導帯との間にはエネルギー移動が起こり、蛍光特性と強く結びついていることを明らかにした。

以上、本論文では、白色LED用の新規蛍光体材料として、 Eu^{2+} 添加アルカリ土類珪酸塩結晶化ガラス蛍光体材料の材料設計を行い、また Eu^{2+} 蛍光体の特性を評価する新規手法の提案およびその有用性について示した。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

次世代光デバイスへの応用が確実な蛍光体波長変換型白色LED(pc-wLED)は、近紫外～青色の発光ダイオードと各色の蛍光体との組合せにより白色発光を呈する光デバイスである。今後、更なるLEDチップの高出力化や得られる白色光の演色性の改善が進めば、強い光強度(全光束)を必要とする照明機器などへ応用が進む。照明利用に向けての課題は、大きく分け、次の4点である。1. LEDチップの発熱抑制、2. LEDの外部量子効率の向上、3. モールド樹脂の熱劣化改善、4. 蛍光体の演色性、熱特性、および発光効率の改善である。

本博士論文において申請者は「結晶化ガラス蛍光体」という新材料を採り上げて、上記項目中の主に3と4の課題への取り組みについて、成果をまとめた。耐熱・耐水性に優れた結晶化ガラスを用いることで、LEDの蛍光体層に有機樹脂モールドを必要としないアクティブ・カバーガラス構造を提案し、高出力な白色LEDデバイスの課題へのアプローチを行っている。

一方、Eu蛍光体の物性を明らかにするため、新しい蛍光体物性評価方法の提案も行っている。具体的には、Mössbauer分光法を用いて、Eu蛍光体において重要な、価数に対する知見を得た。また、光励起された電子を観測する光伝導度測定系を構築することで、母体結晶の局在、非局在電子状態の関係について実験的アプローチを行い、母体電子構造と発光特性の関係についてまとめている。

本論文の各章の内容は以下のとおりである。

第一章では、固体照明用白色LEDの現状および問題点を概説した後、本研究における結晶化ガラス材料の優位性について総括している。依頼総説執筆も行っていることからわかるとおり、博士論文研究の背景をしっかりと捉えた序章であると評価できる。

第二章では、BaO-SiO₂系ガラスから蛍光体結晶の β -BaSi₂O₅:Eu²⁺が析出する結晶化ガラスの作製を行い、その材料設計と蛍光体特性について系統的に調べている。その結晶化ガラスの発光効率は、積分球評価システムを用いて定量的に評価している。作製した結晶化ガラスの発光は同種の結晶蛍光体と同程度の高い量子効率(70%)を示すことを明らかにしており、重要な物性評価を行った研究といえる。

第三章では、結晶化ガラス蛍光体において、ガラスからの結晶核生成および結晶成長が、その蛍光特性に与える影響を細かく調査し、その関係を明らかにしている。結晶核生成・成長過程を制御することで、析出する結晶量が制御でき、それにより発光効率が増減することを明らかにしており、材料の微視的構造と光機能性が密接に関係していることを実験的に示した点は高く評価できる。

第四章では、新規結晶化ガラス作製法として「フローゼン・ソルベ法」を考案し、2種類の蛍光体結晶が析出した新規の結晶化ガラスの創製について述べた。従来、結晶化ガラスは、これまでガラス材料の制約ガラス形成領域の中でしか機能性を付加・創製することができなかった。このことは、他の無機材料系(金属や単結晶、多結晶など)に比べて、組成選択自由度を狭くしており、「結晶」と「ガラス」のハイブリット

材としての可能性には限りがあった。相平衡材料科学の基礎に立ち返り考案されたフローゼン・ソルベ法は、高温状態を凍結するという発想自体に新規性はないが、高次機能結晶化ガラスの作製法として、これまでにない新規性・独創性に富むと評価できる。ここでは、このフローゼンソルベ法を用いて、通常ガラスを熱処理する方法では作製することのできない β -Ca₂SiO₄とガラス相からなる新規の結晶化ガラス蛍光体を創製している。その熱処理により β -Ca₂SiO₄:Eu²⁺ (緑帯発光)とCa₃Si₂O₇:Eu²⁺ (赤帯発光)からなる2結晶析出結晶化ガラスの作製に成功し、紫外線励起により可視領域に幅広い白色スペクトルを示すことを明らかにした。また、そのスペクトル設計が、熱処理のみで可能であり、新規の蛍光体材料としての結晶化ガラスの開発を提示したものといえる。本章の成果は、Physica Status Solidi A誌2009年5月号の表紙写真に選ばれて掲載されるなど、国際的に高い評価を得ている。

第五章では、蛍光体中のEu(II)/Eu(III)価数比を¹⁵¹Eu-Mössbauer分光法を用いて評価している。微量に添加されたEu価数を定量評価する方法として、Mössbauer効果に注目し、定量的なEu価数比率と蛍光体の絶対発光効率との明確な相関を実験的に示した例は他にない。ここで得られたEu価数制御に関する知見は、これまで曖昧にされてきた合成Eu化合物中の価数比率に明確な評価指標を与え、Eu蛍光体は勿論のこと、多種多様なEu化合物の基礎ならび応用研究へ与える影響は大きいと考えられる。

第六章では、Euの価数状態がホスト結晶であるCa₂SiO₄の相変化に与える影響を調べた。Ca₂SiO₄:Eu結晶は添加するEuの2価の比率が90%を超えると β 相から γ 相に相転移し、その発光量子収率が急激に低下することを明らかにした。微量添加のEuの価数変化がホスト結晶の相変化に大きな影響を与えることは新たな知見であるといえる。

第七章では、局在したEu²⁺励起状態と非局在の母体伝導帯との相関を調べるために、光伝導度の温度と波長依存性の測定系を組み上げることにより、系統的なデータを得た。光電流の励起波長依存性は、Eu²⁺発光励起スペクトルと形状が一致すること、伝導度の活性化エネルギーが波長依存性を有することを示し、Eu²⁺励起状態と伝導帯の関係を明らかにした点は、新しい知見であり、高く評価できる。

以上、本論文は、後続の材料分野の研究にも大きな影響を与え、材料科学分野における貢献度が非常に高い研究であると評価できる。

よって本論文は、博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成22年1月13日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

Webでの即日公開を希望しない場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降