

(続紙 1)

京都大学	博士（人間・環境学）	氏名	藤田 俊輔
論文題目	Development of Rare Earth Doped Active Glass-Ceramics for White Light Emitting Diode and Optical Telecommunications (白色発光ダイオードおよび光通信用希土類含有アクティブ結晶化ガラスの開発)		
(論文内容の要旨)			
本学位論文では、これまで実用化例の少ない「希土類イオン含有アクティブ（発光性）結晶化ガラス」について2種類の開発とその応用検討を行っている。 第一に、Ce³⁺イオン含有YAG（Yttrium Aluminum Garnet）結晶化ガラス蛍光体の創製とその白色発光ダイオード（LED）照明への応用検討を行った。白色LEDは低消費電力、水銀フリー、長寿命といった優れた特性を有することから白熱電球や蛍光灯に替わる次世代光源として期待されている。しかし、実用化に向けた技術課題も多く、そのひとつとして励起光源上に蛍光体を塗布する樹脂がLEDチップからの熱によって劣化する問題がある。そこで樹脂を用いない新規蛍光体として、ガラス中にCe:YAG結晶を析出させた完全無機固体からなる結晶化ガラス蛍光体の開発を行った。 第二に、Er³⁺イオン含有YAGおよびLAS（Lithium Aluminum Silicate）結晶化ガラスの光通信における光増幅器への応用検討に関する研究を行った。光ファイバーを用いた光通信ネットワークにおいて、長距離伝送によるシグナル光の再生増幅が必要不可欠で、一般的にはシリカガラス中のEr³⁺イオンの1.5μmの誘導放出を利用したエルビウムドープファイバー光増幅器が用いられている。本研究では、結晶化ガラス中に析出する結晶中にEr³⁺イオンを固溶させることでガラスの成型性・加工性を活かしつつ、ガラス中では得られない発光を得るための可能性を検討した。 第一章では、本論文研究の背景と目的を述べた。特に、白色LEDにおいて深刻な問題である、ハイパワーLEDチップの熱や光による樹脂マトリックスの劣化に対し、“All inorganic solution”として樹脂を用いない全く新しい蛍光体を創製することの意義、希土類イオンの光学遷移の基本原理、独自構築した積分球を用いた光学評価系について述べた。 第二章では、結晶化ガラス（Glass-Ceramic：GC）プロセスを用いてガラスマトリックス中にCe:YAG微結晶を単相でかつ均一に析出させたGC蛍光体の創製に世界で初めて成功した。青色LEDによる背面励起で白色光を発し、その発光スペクトルおよび発光効率が市販の白色LEDとほぼ同等であることがわかった。完全無機固体からなるため、樹脂マトリックス中に分散された蛍光体に比べ耐熱性に優れる。また、耐水性や強度においても優位性を有しており、白色LED用蛍光体として応用できることを実験的に証明した。 第三章では、青色励起した際のCe:YAG-GCからの発光色が、試料の厚さや原ガラス組成で制御できることを明らかにした。試料厚さの変化によって試料中を透過する青色励起光と蛍光体から発せられる黄色蛍光の強度比で発光色が変化した。また、YAG結晶中のYサイトにGdを固溶させ、発光中心イオンのCe³⁺イオンの配位子場を変化させ			

ることで発光波長が長波長シフトした。この結果、より自然光に近い白色光を得ることに成功した。

第四章では、Ce:YAG-GC蛍光体の温度消光特性について調査し、結晶化過程でガラスマトリックス成分（Si、Li）が結晶相に固溶することで欠陥を生成し、これが失活中心となって温度消光を促進させている可能性があることを指摘した。

第五章では、Ce:YAG-GC蛍光体中の光散乱が発光効率に与える影響をYAG結晶粒子径を変化させることによって調査した。その結果、粒子径増加に伴って光散乱係数は減少し発光効率は向上した。これは散乱係数減少に伴う光散乱損失の低下によるものと推測した。Mie散乱理論を用いた考察より、散乱係数の減少は粒子1個の散乱断面積増加よりも散乱体の数密度の減少によるものであることを明らかにした。また、光散乱の発光効率への影響は結晶粒子径の小さい領域で大きいことを明らかにした。

第六章では、Er³⁺イオン含有LAS-GCを作製し、その発光挙動を結晶化の前後で評価した。結晶化によって⁴I_{13/2} - ⁴I_{15/2}遷移に伴う1.5μm帯の吸収断面積は増加したが量子効率は低下（蛍光強度が低下）した。結晶化によってEr³⁺イオン、OH基がガラスマトリックス中に濃縮されることで、Er³⁺イオン間、Er³⁺-OH基間のエネルギー移動のため緩和確率が増加することによる無輻射緩和確率の増加が蛍光強度低下の原因であると考察した。

第七章では、Uバンド光増幅器への応用が期待されるEr³⁺イオン含有YAG微結晶をガラスマトリックス中に析出させることに成功した。その発光特性、微細構造の調査より、Er³⁺イオンがYAG相に選択的に固溶していること、その発光が通常のシリカガラス中のそれに比べ1.45~1.67μmにかけて幅広い発光を有することを見出した。

以上、本論文は、白色発光ダイオードおよび光通信用希土類含有アクティブ結晶化ガラスの開発を行い、その光物性評価を行ったものであるといえる。

(論文審査の結果の要旨)

白色LEDは、蛍光灯の約5分の1の消費電力、水銀フリー、長寿命といった特徴を有することから、白熱電球や蛍光灯に替わる次世代の光源として期待されている。これまで携帯電話やノートパソコンのバックライト等に応用され、近年では大型液晶テレビのバックライトや車のヘッドランプにも利用され始めている。今後さらなる高効率化、量産技術の進歩に伴い、一般照明分野へと普及が進むと考えられている。一方で、解決すべき課題も多く、粉末蛍光体を青色LEDチップ上に塗布する樹脂マトリックスの劣化の克服は重要課題の一つである。青色LEDチップから発せられる熱によって樹脂マトリックスが着色、変形し、白色LEDデバイスの寿命を著しく短縮させる。

本論文の研究はこの問題の解決のために、結晶化ガラスプロセスを用いた完全無機固体からなる樹脂フリーの新規蛍光体、具体的には Ce^{3+} イオン含有YAG (Yttrium Aluminum Garnet) 結晶化ガラス蛍光体の創製を行った。また、その光学特性、物理特性、信頼性評価を詳細に検討し、白色LED用蛍光材料としての実用化の可能性を検討した。また、 Er^{3+} イオン含有YAGおよびLAS (Lithium Aluminum Silicate) 結晶化ガラスの光通信における光増幅器への応用検討を行っている。光ファイバ通信ネットワークにおいて、光信号は長距離伝送中にシグナル強度が低下するため、再生増幅させる増幅器はキーデバイスである。現在その光信号を増幅するためには、光ファイバ中に Er^{3+} イオンをドープした光増幅器 (EDFA)が広く実用化されている。本研究では、結晶化ガラス中に析出する結晶中に Er^{3+} イオンをドープさせることで、ガラス中の Er^{3+} イオンよりも強く広帯域の発光の可能性を検討している。

本博士論文の各章は以下のように大別できる。

第一章では、結晶化ガラスと希土類イオンとの組み合わせによる新規光機能性材料「アクティブ結晶化ガラス」の可能性について述べ、本研究の目的、希土類金属イオンの光学遷移理論、独自構築した積分球を用いた光学特性評価システムについて述べられている。新しい分野におけるデータの信頼性を保証する評価技術の構築は地道な作業ではあるが非常に重要であり、高く評価できる。

第二章では、結晶化ガラス (Glass-Ceramic:GC) プロセスを用いガラスマトリックス中にCe:YAG微結晶を単相でかつ均一に析出させることに成功している。YAGレーザーの母体材料に代表されるYAG結晶は光機能性結晶として重要であるが、その結晶をガラス中に単相で析出させた結晶化ガラスの報告はない。本結晶化ガラスの創製は、単に新規光機能性結晶化ガラスというだけでなく、白色LED用蛍光材料として、結晶化ガラスの新しい可能性を引き出した先駆的研究として高く評価される。開発したCe:YAG結晶化ガラスの発光効率は市販の白色LEDと同等で、かつ優れた耐熱性、耐水性を有していることを実験的に証明しており、材料創製とその物性評価を両方遂行していることは、一つの完成した研究として認められるものである。

第三章では、Ce:YAG-GCを青色LEDで背面励起した時の発光色が、試料の厚みおよび結晶化前のガラス組成の設計で制御できることを明らかにしている。また、YAG結晶中のYサイトにGdを固溶させることで発光波長が長波長シフトし、より自然光に近

い白色光を得ることに成功している。 Ce^{3+} イオンの配位子場を制御することに実際に取り組み、実用上有用な知見を得ていることで、高く評価できる。

第四章では、 $\text{Ce}:\text{YAG-GC}$ 蛍光体の温度消光特性について調査し、結晶化過程でガラスマトリックス成分 (Si、Li) が結晶相に固溶することで欠陥を生成し、これが失活中心となって温度消光を促進しているものと考察している。温度消光現象とその機構の理解は、高温で失活しない蛍光材料の設計において非常に重要である。結晶中への不純物を極力低減することが温度消光の抑制に重要であることを述べ、蛍光体材料設計の指針を提示している。

第五章では、 $\text{Ce}:\text{YAG-GC}$ 蛍光体中の光散乱が発光効率に与える影響を析出結晶粒子径を変化させることで調査している。結果、光散乱係数の減少に伴う散乱損失の減少が発光効率の向上に寄与していることを明らかにしている。また、散乱係数の減少は粒子1個の散乱断面積の増加よりも、単位体積当たりの粒子数の減少によるものであることを、Mie散乱理論を用いた考察により明らかにしている。光散乱は発光効率に直接影響するため、その理解および制御は蛍光体材料の設計においてきわめて重要であり、その着眼点と解析能力は評価できる。

第六章では、 Er^{3+} イオン含有LAS-GCを作製し、その発光挙動を結晶化の前後で評価している。結果的に Er^{3+} イオンの $1.5\mu\text{m}$ 帯の発光強度は、結晶化することによって減少し、実用化の可能性は低いという結果であるが、現象に対して深い評価と考察がなされており、「 Er^{3+} イオンとOH基のガラスマトリックス中への濃縮が無輻射緩和確率を増加させ発光強度を減少させた」と結論を導き出している。

第七章では、 Er^{3+} イオン含有YAG微結晶をガラスマトリックス中に析出させることに成功している。その発光特性、微細構造の調査より、 Er^{3+} イオンがYAG相に選択的に固溶していること、その発光が通常のシリカガラス中のそれに比べ、 $1.45\sim 1.67\mu\text{m}$ にかけて幅広い発光を有することを見出している。実用化という点では透明化、ファイバ化といった課題は残るが、Uバンド光増幅器への応用の可能性を示したという点で評価できる。

以上、本論文は、新規な機能性光学材料として「希土類含有アクティブ結晶化ガラス」の開発を行い、 $\text{Ce}:\text{YAG}$ 結晶化ガラスが白色LED用蛍光体として応用できることを実証、その光散乱現象および温度消光の機構について詳細に調査し、高効率化のための材料設計指針が示している。また、 $\text{Er}:\text{YAG}$ 結晶化ガラスのUバンド光増幅器として可能性を示した。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