

論文内容の要旨

氏名 小松 啓志

本研究では、組成制御性に優れるエチレンジアミン四酢酸(EDTA)を出発原料とした蛍光材料の設計技術を構築し、ストロンチウムアルミネート(Sr-Al-O)および関連材料の新しい合成手法を提案する.Sr-(Al)-Oの組成と結晶構造を設計する為に、セラミックス基板からの元素拡散プロセスを導入した.この元素拡散プロセスにより、Sr-(Al)-O 蛍光材料の組成と結晶構造を大きく変えることができた.そして、このプロセスを新 Sr-(Al)-O 蛍光材料を得るための合成手法に発展・展開し、その有効性を実験的に証明した.それらの結果を以下に示す9章からなる論文にまとめた.

第1章「General Introduction」では、研究の背景、キーワード、戦略および研究目的を述べた.背景では、蛍光体のこれまでの歴史の中で培われてきた技術について概説し、蛍光体における結晶構造の設計の重要性を述べた.キーワードでは、蛍光現象および材料を概説したのち、酸化ストロンチウム (SrO)、ストロンチウムアルミネート(Sr-Al-O)、EDTAと本論文にて使用されるいくつかの重要な材料について解説した.つぎに本研究において提案する EDTA 金属錯体由来の金属酸化物粉末とセラミックス基板による新しい蛍光体の結晶設計の手法について述べた.それらから本研究における戦略、目的を明らかにし、最後に論文の構成を示した.

第2章「New violet phosphor $\text{Sr}_7\text{Al}_{12}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ synthesized from Sr-Al-O:Eu powder mounted on polycrystalline alumina」では、EDTA 金属錯体由来の様々な原料組成比を持つ Sr-Al-O:Eu 粉末と多結晶アルミナ基板より、紫外発光を示す新しい $\text{Sr}_7\text{Al}_{12}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体を合成した.高温還元焼成時に、多結晶アルミナから Sr-Al-O:Eu 粉体への Al の元素拡散が生じ Sr-Al-O:Eu の原料組成比が変化した. Sr : Al : Eu = 6.86 : 8 : 0.14 の原料組成比の Sr-Al-O:Eu 粉末を用いて 1400°C で高温還元焼成したところ、単相の $\text{Sr}_7\text{Al}_{12}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体が得られ、410 nm に発光ピークを有する高強度な紫外発光を示した.

第3章「Synthesis of violet phosphor of Sr-Al-O:Eu²⁺ system using Al diffusion method」では、Sr-A-O:Eu²⁺ 紫外蛍光体粉末をアルミナ粒子から Sr-Al-O 粉体への Al の元素拡散を用いて得た.平均粒径 20 μm の発光ピークを 405 nm にもつ紫外発光を示す $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体二次粒子を得た.形成した $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{2+}$ 紫外発光相は、得られた 2 次粒子の表面 1 μm の領域に存在した.

第4章「Luminescence spectroscopy of Sr-Al-O:Eu²⁺ phosphor synthesized on single crystalline magnesia」では、単結晶 MgO 基板上にて Sr-Al-O:Eu 粉末高温還元焼成し、Sr-Al-O:Eu²⁺ 青色蛍光体を得た.Sr-Al-O:Eu²⁺ 蛍光体は、7 種類の Sr-Al-O 結晶相を含み、460 nm および 510 nm に発光ピークを示した.一方で、MgO 基板を用いない場合 520 nm に発光ピークを有する $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 緑色蛍光体を得られた.単結晶 MgO 基板上で Sr-Al-O:Eu 粉

末を還元焼成すると、Sr-Al-O:Eu²⁺の発光色が変化した。

第5章「Blue phosphor synthesized with Eu-containing strontium aluminate by reaction on single crystalline magnesia」では、単結晶 MgO 基板上に合成した Sr-Al-O:Eu²⁺青色蛍光体に対する出発原料組成の影響を調査した。得られた試料の結晶構造と発光特性は、原料 Al₂O₃/SrO 組成比に依存しなかった。更に、得られた青色発光相は Al を含んでいなかった。

第6章「Synthesis of SrO:Eu²⁺ blue phosphor under reduction condition」では、SrO:Eu 原料を高温還元焼成することで SrO:Eu²⁺蛍光体を得た。単結晶 MgO 基板上での焼成により、SrO:Eu²⁺蛍光体の発光ピーク位置は 549 nm から 456 nm に変化した。SrO:Eu²⁺ 蛍光体の結晶構造は、立方晶系の酸素 6 配位 SrO 構造から斜方晶系の酸素 8 配位 SrO 構造に変化した。また、酸素 8 配位構造 SrO:Eu²⁺のナノ結晶構造がアモルファス材料中に確認された。

第7章「Luminescence property of SrO:Eu²⁺ at various Eu²⁺ concentrations」では、原料中の Eu 濃度を変化することにより得られた SrO:Eu²⁺蛍光体の結晶構造と発光特性を調査した。単結晶 MgO 基板上において、酸素 8 配位 SrO 構造を有する SrO:Eu²⁺青色蛍光体は、原料 Eu 濃度 10 at.%以下で安定に存在し、強い 456 nm 発光ピークの青色発光を示す。80 at.%以上では酸素 8 配位 SrO 構造が破綻し、その結晶相の存在は確認できなかった。また、原料 Eu²⁺濃度の増加に伴って、青色発光ピークの濃度消光を観測した。

第8章「Optical and structural stabilities of SrO:Eu²⁺ phosphor」では、得られた酸素 8 配位構造 SrO:Eu²⁺青色蛍光体の発光特性と構造安定性を評価した。酸素 8 配位構造を有する SrO:Eu²⁺青色蛍光体は、蒸留水中でも 3 日間強い青色発光を示し、化学的に安定であることが分かった。一方、市販 SrO 粉末は蒸留水中で瞬時に反応し、溶解した。更に、得られた SrO:Eu²⁺青色蛍光体の水中での構造変化を観測した。

第9章「General Conclusions」では、各章の結果を検討し、次の結論を得た。EDTA 金属錯体ルートは、所望および未知の酸化物材料を得るのに有効な合成法である。セラミック基板からの Sr-(Al)-O:Eu 粉体への元素拡散プロセスは、Sr-(Al)-O:Eu²⁺蛍光材料の新しい合成手法となり、さらにその合成手法を応用すると、新しい Sr-(Al)-O:Eu²⁺蛍光材料が得られる。特に、酸素 8 配位構造を有する SrO:Eu²⁺青色蛍光体は本手法により創製した最も特徴的な新蛍光材料である。