

学位審査結果報告書

学位申請者： 大学院理工学研究科 博士後期課程 電子情報学専攻
T14D002 野中 俊宏

学位の種類： 博士(工学)

論文題目： 無機蛍光体の発光特性とデバイス応用に関する研究

1. 論文内容の要旨

本論文は、アップコンバージョン(UC)蛍光体の母体材料を提案するものである。さらに、分散型無機エレクトロルミネッセンス(EL)素子と UC 蛍光体材料の新規デバイス構造を確立するものであり、次の全6章より構成されている。

本論文の第1章は「序論」として、本研究の背景を述べるとともに研究目的を示している。まず、蛍光体は様々な種類が開発されている。その中の UC 蛍光体は、励起光よりも短い波長の光を発生させることが可能な蛍光体であることについて説明し、基礎検討を行ったことについて述べている。また、今後インジウム(In)の世界的需要が供給可能量を超えるため、枯渇する予測がある。そこで分散型無機 EL 素子の発展として、透明な高性能導電体 (ITO: Indium Tin Oxide) 電極を使用せず、金属電極を用いた EL 素子の実現を目的とした点について述べている。

第2章では、「 $Zn_2TiO_4:Yb, Er$ 赤色アップコンバージョン蛍光体の作製と評価」と題し、希土類元素であるイッテルビウム(Yb)とエルビウム(Er)を母体材料 Zinc Titanate (Zn_2TiO_4) にドーブしたことで、赤色に発光する UC 蛍光体について示している。また Yb と Er の混合割合の最適条件を示している。

第3章では、「 $Zn_2TiO_4:Yb, Tm$ 青色アップコンバージョン蛍光体の作製と評価」と題し、イッテルビウム(Yb)とツリウム(Tm)をドーブした Zn_2TiO_4 の青色で発光する UC 蛍光体を作製したこと、混合割合の最適条件を示している。また、発光強度の焼成温度依存性を検討している。さらに第2章と同様に Zn_2TiO_4 が青色 UC 蛍光体の母体材料として活用可能であることを示唆している。続いて、発光強度が、 $RE_2Ti_2O_7$ (Re: Yb, Tm) の存在割合に関係があることを実証している。

第4章では、「くし型電極を応用した無機 EL 素子」と題し、分散型無機 EL 素子の応用研究について述べている。平面構造型電極を用いた無機 EL 素子を作製することで、従来の積層構造では実現できなかった ITO フリーの分散型無機 EL 素子の有効性を示している。

第5章では、「ナノストライプ電極を応用した無機 EL 素子」と題し、金属をナノメートルサイズでストライプ状に形成した透過率 50%をもつ電極を用いて EL 素子の基礎検討を行っている。また、ナノストライプ電極を選択したことで、EL 素子自身で偏光特性を有することを明らかにしている。

第6章では、「総括と今後の展望」と題し、本研究で得られた成果についての総括と各章のまとめを述べている。さらに、今後の研究展望として、人工鉱物であり、極めて高い比誘電率をもつチタン酸バリウム($BaTiO_3$)に希土類をドーブして緑色で発光する UC 蛍光体について述べている。続いて、母体材料 $BaTiO_3$ を用いた UC 蛍光体の新規デバイスへの応用として、交流駆動の分散型無機 EL 素子へ導入することの効果を示している。 $BaTiO_3$ が誘電体として機能すると同時に、赤外線照射による UC 蛍光体の発光を実現した成果をまとめている。

2. 論文審査結果の要旨

以上の論文内容に関して審査した結果は以下の通りである。

塗布型工程の一種である有機金属塗布熱分解法(MOD: Metal Organic Decomposition)を選択し、Yb と Er をドーブした Zn_2TiO_4 の赤色発光用 UC 蛍光体を作製した。Ti, Zn, Yb および Er それぞれの最適な混合割合を選択した結果、焼成温度 1000~1100°C の時に最も強い発光を得た。さらに UC 蛍光体を X 線回折装置(XRD)で解析した結果、 Zn_2TiO_4 、 $RE_2Ti_2O_7$ 、 TiO_2 の3つの結晶相が存在することが分かった。Ti, Zn, Yb および Er それぞれの混合割合がモル比で 1:1:0.06:0.02 の時、赤色波長の高輝度化を実現したことが本研究の第一の業績である。

この結果を踏まえ、Yb と Tm をドーブした Zn_2TiO_4 の UC 蛍光体を MOD 法を用いて作製した。結果として、Ti, Zn, Yb, および Tm を最適な混合割合で作製した時に、目的である青色の強い発光を得ることに成功した。XRD を用いて各温度で焼成した青色 UC 蛍光体を分析した結果、900°C 以上の焼成温度で作製された蛍光体において $RE_2Ti_2O_7$ 相が見られた。900°C 以上で作製された時に、発光強度が低下した理由は、 $RE_2Ti_2O_7$ 相の割合が大きく増加したことであることを明らかにした。上記青色 UC 蛍光体の作製条件を確立したことが本研究の第二の業績である。

アルミニウム (Al) 配線 (電極幅および電極間隙が 60 nm) で形成されたナノストライプ電極を用いて EL 素子を作製し、ITO フリーの積層構造型 EL 素子を実現した。また、ナノストライプ電極を用いた EL 素子において、輝度値が実用レベルに達しており、この電極の有用性を確認した。ナノストライプ電極を用いた場合、偏光機能を有する分散型無機 EL 素子の実現に向けた基礎技術が確立できたことが、本研究の第三の業績である。

一般の無機 EL 素子に用いられる比誘電率の高い $BaTiO_3$ に Yb と Er をドーブし、緑色に発光する UC 蛍光体を作製した。この $BaTiO_3$ を分散型無機 EL 素子へ導入したところ、誘電体としての機能以外に、赤外線照射による UC 蛍光体の緑色発光が得られることを明らかにした。電圧を印加させながら分光特性を確認した結果、赤外線照射により発光した UC 蛍光体の波長 (約 550 nm) と、無機 EL 蛍光粒子の EL による発光波長 (約 500 nm) の組み合わせで、高輝度値を得た。本研究の新規な点として、UC 蛍光体と無機 EL 素子を組み合わせた新規デバイスを具体的に示すことができた。また、色度値を分析した結果、EL 素子への印加電圧の上昇に伴い、色度座標値が制御可能であることが示唆された。UC 蛍光体を EL 素子へ導入することで、色度図上で実在する範囲の色すべてを正確に表示できる可能性を見出したことが、本研究の第四の業績である。

上記四つの業績は、従来の技術を革新する手法として高く評価され、新規性と独自性が認められる。また、学術的・社会的にも評価できる。

本論文の内容は、学位申請者が第一著者となっている 5 編の査読付き英語論文として学術雑誌に受理されており、9 回の国際会議 (申請者本人の発表 4 回) や多数の国内学会での発表とも合わせて、関連分野の研究者から高く評価されている。また、本研究の成果をもとに応募した国立研究開発法人 科学技術振興機構 マッチングプランナープログラム「企業ニーズ解決試験」タイプで研究テーマが採択され、民間企業と共同で実用化を目指した研究開発が行われており、申請者もその中心となって研究を推進している。これらの結果を勘案したところ、本論文が博士 (工学) の学位論文としてふさわしいと結論するに至った。

3. 口述試験結果の要旨

2017 年 2 月 22 日、審査員および口述試験委員全員出席のもと、学位申請者に対して論文の内容およびこれに関する事項について試問を行い、合格と判定した。

4. 学位授与の可否

以上の結果、学位申請者 野中 俊宏氏は、博士 (工学) の学位を授与される資格があるものと認める。

2017 年 2 月 22 日

| | | |
|----------|---------|-------|
| 審査員 (主査) | 理工学部 教授 | 山本 伸一 |
| 審査員 (副査) | 理工学部 教授 | 斉藤 光徳 |
| 審査員 (副査) | 理工学部 教授 | 木村 睦 |
| 口述試験委員 | 理工学部 教授 | 木村 昌弘 |
| 口述試験委員 | 理工学部 教授 | 石崎 俊雄 |