

学 位 論 文 題 名

電子線励起用 Y_2SiO_5 および Gd_2SiO_5 蛍光体に関する研究

学位論文内容の要旨

地上デジタル放送、および BS デジタル放送開始に伴いディスプレイの大画面化・高精細化が求められている。そこで、半世紀以上にわたって開発・改良が行われてきたブラウン管テレビ (CRT) に替わり、プラズマディスプレイ (PDP)、および液晶テレビ (LCD) などの薄型ディスプレイが近年急速に普及している。さらに、次世代薄型ディスプレイの一つとして、フィールドエミッションディスプレイ (FED) が期待されている。FED は、CRT と同様に電子線を励起源とするディスプレイであり、デバイス構築時に CRT での蓄積技術を応用することが可能である。しかし蛍光体を低電圧・高電流密度電子線で励起する必要があり、高電圧・低電流密度電子線励起の CRT で使用される ZnS 系蛍光体をそのまま用いることができず、新たな蛍光体が求められている。本論文では、 Y_2SiO_5 さらには Gd_2SiO_5 が高電流密度電子線励起に適した FED 用蛍光体であることを明らかにした。

第一章では、まずディスプレイの中で FED の重要性を明らかにするとともに、高電流密度電子線励起の必要性を示した。FED 用蛍光体には、高電流密度電子線照射に対し、①十分な発光強度を示すこと、②高い青色発光純度を有すること、③連続駆動時の発光強度低下が小さく高耐久性であることが要求される。そこで本研究では、投写型ディスプレイ (PTV) 用蛍光体に使用されている Y_2SiO_5 、および γ 線シンチレータに使用されている Gd_2SiO_5 に着目することとした。 Y_2SiO_5 および Gd_2SiO_5 を電子線励起蛍光体とする際の問題点を明確化し、上記の①～③を満たすための (1) 粉体合成プロセスの開発、(2) 結晶構造と関連付けた青色発光の高純度化、および (3) 連続駆動時の高耐性化について調べることを、本研究の目的とした。

第二章では、2 流体ノズル式噴霧熱分解法を用いて Tb ドープ Y_2SiO_5 (YSO:Tb) を合成し、粒度分布制御による発光強度の向上を試みた。FED では、蛍光体を積層膜状に成形して発光層 (蛍光膜) として使用する。その際に緻密な蛍光膜作製が発光強度向上に必要であり、シャープな粒度分布を有するミクロンサイズの蛍光体が要求される。噴霧熱分解温度、および 2 流体ノズルに導入する空気流量を制御することにより、粒度分布のシャープなミクロンサイズの YSO:Tb を合成できた。また、粒度分布制御によって蛍光膜の充填密度が改善し、高電流密度電子線励起時の発光強度が向上することを示した。

第三章では、2 流体ノズル式噴霧熱分解法を用いて合成した Ce ドープ Y_2SiO_5 (YSO:Ce)、および Gd_2SiO_5 (GSO:Ce) の結晶構造と発光スペクトルの関係を解明した。YSO および GSO いずれでも、配位数の異なる二種類の希土類サイトが存在する。YSO では二種類の異なるサイトが最近接であるのに対し、GSO では同一種類のサイトが互いに最近接である。Ce ドープ量が増すにつれ YSO:Ce の発光ピークは長波長シフトし、ブロードなスペクトルに変化した。GSO:Ce では発光ピークおよびスペクトル形状はほとんど変化しないことが分かった。最近接サイト間のエネルギー

移動が発光特性に影響すると考えられ、同一種類のサイトが最近接である GSO:Ce の方が、高い青色発光の純度を示すことが明らかになった。

第四章では、GSO:Ce 合成時に共存する $\text{Gd}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ アパタイト不純物相による、電子線連続照射時の発光強度変化に及ぼす影響を調べた。高電流密度電子線を用いて発光強度変化を調べると、合成時に原料組成を制御してアパタイト相分率を減らすと、発光強度低下を抑制できることが分かった。また電子線照射による脱ガス成分を分析し、蛍光体上で有機成分が熱分解して析出する炭素が、発光強度低下の原因であることを明らかにした。これにより発光効率の低いアパタイト不純物相を減らすと、発光強度が低下し難くなることを示した。

第五章では、本研究の総括を示した。2 流体ノズル式噴霧熱分解法を用いた YSO:Tb 蛍光体の粒度分布制御によって蛍光膜の充填密度が改善し、高電流密度電子線照射時の発光強度が向上することを示した。また、本方法を用いて、YSO:Ce および GSO:Ce も同様に合成可能であることを示した。YSO:Ce と GSO:Ce の結晶構造と発光スペクトルの関係を検討し、青色発光純度の高い GSO:Ce がディスプレイ用途に好適であることを示した。さらに、GSO:Ce に共存するアパタイト相を除くことによって、高電流密度電子線励起した時に発光強度が低下することを抑制できることを明らかにした。

以上から、粒度の揃った単一相に近い GSO:Ce が、高電流密度電子線励起用 FED 蛍光体として好適であることを明らかにした。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 吉 川 信 一

副 査 教 授 高 橋 順 一

副 査 客員准教授 武 田 隆 史

学 位 論 文 題 名

電子線励起用 Y_2SiO_5 および Gd_2SiO_5 蛍光体に関する研究

次世代薄型ディスプレイの一つとして、フィールドエミッションディスプレイ (FED) が期待されている。そこで用いられる蛍光体は、低電圧・高電流密度電子線で励起する必要があり、新たな蛍光体が求められている。

本論文では、投写型ディスプレイ (PTV) 用蛍光体に使用されている Y_2SiO_5 および γ 線シンチレータに使用されている Gd_2SiO_5 に着目し、これらを電子線励起蛍光体とする際の問題点を明確化し、高性能化することを研究目的とした。

まず、2 流体ノズル式噴霧熱分解法を用いて Tb^{3+} ドープ Y_2SiO_5 (YSO:Tb) を合成し、粒度分布制御による発光強度の向上を試みた。FED では、蛍光体を積層膜状に成形して発光層 (蛍光膜) として使用する。その際に緻密な蛍光膜作製が発光強度向上に必要であり、シャープな粒度分布を有するミクロンサイズの蛍光体が要求される。噴霧熱分解温度、および 2 流体ノズルに導入する空気流量を制御することにより、粒度分布のシャープなミクロンサイズの YSO:Tb を合成できた。また、粒度分布制御によって蛍光膜の充填密度が改善し、高電流密度電子線励起時の発光強度が向上することを示した。

次に、2 流体ノズル式噴霧熱分解法を用いて合成した Ce^{3+} ドープ Y_2SiO_5 (YSO:Ce)、および Gd_2SiO_5 (GSO:Ce) の結晶構造と発光スペクトルの関係を解明した。YSO および GSO いずれでも、配位数の異なる二種類の希土類サイトが存在する。YSO では二種類の異なるサイトが最近接であるのに対し、GSO では同一種類のサイトが互いに最近接である。 Ce^{3+} ドープ量が増すにつれ YSO:Ce の発光ピークは長波長シフトし、ブロードなスペクトルに変化した。GSO:Ce では発光ピークおよびスペクトル形状はほとんど変化しないことが分かった。最近接サイト間のエネルギー移動が発光特性に影響すると考えられ、同一種類のサイトが最近接である GSO:Ce の方が、高い青色発光の純度を示すことが明らかになった。

さらに、GSO:Ce 合成時に共存する $\text{Gd}_{0.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ アパタイト不純物相による、電子線連続照射時の発光強度変化に及ぼす影響を調べた。高電流密度電子線を用いて発光強度変化を調べると、合成時に原料組成を制御してアパタイト相分率を減らすと、発光強度低下を抑制できることが分かった。また電子線照射による脱ガス成分を分析し、蛍光体上で有機成分が熱分解して析出する炭素が、発光強度低下の原因であることを明らかにした。これにより発光効率の低いアパタイト不純物相を減らすと、発光強度が低下し難くなることを示した。

これを要するに、著者は電子線励起用蛍光体として $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ が好適であるとの新知見を得たものであり、無機系光材料の開発において結晶化学的な観点から貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格があるものと認める。

移動が発光特性に影響すると考えられ、同一種類のサイトが最近接である GSO:Ce の方が、高い青色発光の純度を示すことが明らかになった。

第四章では、GSO:Ce 合成時に共存する $\text{Gd}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ アパタイト不純物相による、電子線連続照射時の発光強度変化に及ぼす影響を調べた。高電流密度電子線を用いて発光強度変化を調べると、合成時に原料組成を制御してアパタイト相分率を減らすと、発光強度低下を抑制できることが分かった。また電子線照射による脱ガス成分を分析し、蛍光体上で有機成分が熱分解して析出する炭素が、発光強度低下の原因であることを明らかにした。これにより発光効率の低いアパタイト不純物相を減らすと、発光強度が低下し難くなることを示した。

第五章では、本研究の総括を示した。2 流体ノズル式噴霧熱分解法を用いた YSO:Tb 蛍光体の粒度分布制御によって蛍光膜の充填密度が改善し、高電流密度電子線照射時の発光強度が向上することを示した。また、本方法を用いて、YSO:Ce および GSO:Ce も同様に合成可能であることを示した。YSO:Ce と GSO:Ce の結晶構造と発光スペクトルの関係を検討し、青色発光純度の高い GSO:Ce がディスプレイ用途に好適であることを示した。さらに、GSO:Ce に共存するアパタイト相を除くことによって、高電流密度電子線励起した時に発光強度が低下することを抑制できることを明らかにした。

以上から、粒度の揃った単一相に近い GSO:Ce が、高電流密度電子線励起用 FED 蛍光体として好適であることを明らかにした。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 吉 川 信 一

副 査 教 授 高 橋 順 一

副 査 客員准教授 武 田 隆 史

学 位 論 文 題 名

電子線励起用 Y_2SiO_5 および Gd_2SiO_5 蛍光体に関する研究

次世代薄型ディスプレイの一つとして、フィールドエミッションディスプレイ (FED) が期待されている。そこで用いられる蛍光体は、低電圧・高電流密度電子線で励起する必要があり、新たな蛍光体が求められている。

本論文では、投写型ディスプレイ (PTV) 用蛍光体に使用されている Y_2SiO_5 および γ 線シンチレータに使用されている Gd_2SiO_5 に着目し、これらを電子線励起蛍光体とする際の問題点を明確化し、高性能化することを研究目的とした。

まず、2 流体ノズル式噴霧熱分解法を用いて Tb^{3+} ドープ Y_2SiO_5 (YSO:Tb) を合成し、粒度分布制御による発光強度の向上を試みた。FED では、蛍光体を積層膜状に成形して発光層 (蛍光膜) として使用する。その際に緻密な蛍光膜作製が発光強度向上に必要であり、シャープな粒度分布を有するミクロンサイズの蛍光体が要求される。噴霧熱分解温度、および 2 流体ノズルに導入する空気流量を制御することにより、粒度分布のシャープなミクロンサイズの YSO:Tb を合成できた。また、粒度分布制御によって蛍光膜の充填密度が改善し、高電流密度電子線励起時の発光強度が向上することを示した。

次に、2 流体ノズル式噴霧熱分解法を用いて合成した Ce^{3+} ドープ Y_2SiO_5 (YSO:Ce)、および Gd_2SiO_5 (GSO:Ce) の結晶構造と発光スペクトルの関係を解明した。YSO および GSO いずれでも、配位数の異なる二種類の希土類サイトが存在する。YSO では二種類の異なるサイトが最近接であるのに対し、GSO では同一種類のサイトが互いに最近接である。 Ce^{3+} ドープ量が増すにつれ YSO:Ce の発光ピークは長波長シフトし、ブロードなスペクトルに変化した。GSO:Ce では発光ピークおよびスペクトル形状はほとんど変化しないことが分かった。最近接サイト間のエネルギー移動が発光特性に影響すると考えられ、同一種類のサイトが最近接である GSO:Ce の方が、高い青色発光の純度を示すことが明らかになった。

さらに、GSO:Ce 合成時に共存する $\text{Gd}_{0.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ アパタイト不純物相による、電子線連続照射時の発光強度変化に及ぼす影響を調べた。高電流密度電子線を用いて発光強度変化を調べると、合成時に原料組成を制御してアパタイト相分率を減らすと、発光強度低下を抑制できることが分かった。また電子線照射による脱ガス成分を分析し、蛍光体上で有機成分が熱分解して析出する炭素が、発光強度低下の原因であることを明らかにした。これにより発光効率の低いアパタイト不純物相を減らすと、発光強度が低下し難くなることを示した。

これを要するに、著者は電子線励起用蛍光体として $\text{Gd}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$ が好適であるとの新知見を得たものであり、無機系光材料の開発において結晶化学的な観点から貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格があるものと認める。