

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月11日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14806

研究課題名(和文)レアアースフリー酸化亜鉛系白色蛍光ナノヘテロ細線の創製と設計

研究課題名(英文)Design and fabrication of rare-earth-free ZnO-based white phosphor films

研究代表者

川島 知之(Kawashima, Tomoyuki)

東北大学・工学研究科・講師

研究者番号：40708450

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：紫外光励起白色LEDに適したレアアースフリー酸化亜鉛系蛍光薄膜の形成プロセスならびに各色蛍光薄膜の積層化プロセスと発光特性の関係について研究を行った。先行研究で得られていた亜鉛バナレート系黄色蛍光薄膜の補色となる青色蛍光能を持つ亜鉛タングステート含有青色蛍光薄膜について、酸化タングステンの生成を抑制し、亜鉛タングステートを主体とする薄膜が高い量子効率を持つ事を見出した。黄色蛍光薄膜と青色蛍光薄膜を単純積層した場合に混色が見られるプロセス条件も検討した。両層を一度に酸化するのではなく、層毎に酸化を施さなければ混色が生じない事、そして膜厚を薄くした方が高い量子効率を示す蛍光にある事を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで蛍光体波長変換型白色LEDの多くは封止樹脂中に粉体状の蛍光体を分散固定していた。この樹脂はLEDの熱によって劣化・変性し、変色や光取り出し効率の低下を招いている。本研究成果は蛍光体自身と多色混合に固定材料を要しないだけでなく、急速熱酸化処理に基づく高速薄膜形成プロセスを採用しており、蛍光体の生産プロセスを短縮化し、省エネルギー化にも資するものである。

研究成果の概要(英文)：Fabrication process of rare-earth-free ZnO-based phosphor films and their stacked structure was investigated. W-Zn-O blue phosphor films (hereafter 'WZO') exhibited high quantum efficiency when it is mostly consisted of zinc tungstate but not tungsten oxide. Higher quantum efficiency was exhibited in stacked film of WZO and zinc vanadate when thermally oxidized layer-by-layer despite of stacked order.

研究分野：半導体工学

キーワード：蛍光体 薄膜 紫外光励起 酸化亜鉛

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

白色 LED に代表される固体照明が、特に消費電力の優位性から積極的に利用されるようになってきている。例えば、米国内における固体照明による年間エネルギー消費量の節減効果は、2030 年までに 5 EJ (エクサジュール) にも達すると試算されており、日本の年間エネルギー消費量 19 EJ と比べれば如何に大きな省エネ効果を生み出すかが分かる (2014 年米国エネルギー省統計、2014 年経産省資源エネルギー庁エネルギー白書)。しかし、白色 LED の多くはコスト面から、青色 LED に黄色蛍光体を組み合わせる発光方式を採用しているが、当該方式は複数の課題を抱えている。例えば黄色に限らず、LED に用いられる蛍光体には (Y,Gd)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce (通称: YAG) や Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu (通称:  $\alpha$  サイアロン) のようなレアアース賦活体が多用されている。しかし、用いられているレアアースの生産は中国が 9 割以上を担っている状況で、極めて偏在性が高い (米国内務省: Mineral Commodity Survey 2015)。このことから、対中依存度を低減するレアアース非使用蛍光体の開発は世界的に重要な課題の一つとなっている。他に、日中の太陽光下とどれだけ同じ色合いに見えるかを示す「演色性」を向上するためには、太陽光のように広域に広がるスペクトル設計が必要であるが、補色関係にある青色 + 黄色の組み合わせによる主流の発光方式では紫、シアン、赤色成分などが不足してしまう。

### 2. 研究の目的

前述の課題に対処する方策として、紫外 LED を用いる発光方式が注目されている。不可視な紫外光を用いて複数色の蛍光体を励起発光させることでスペクトル設計に大幅な自由度を与える一方、紫外光による蛍光体封止樹脂の劣化が光取出し性能に悪影響を及ぼす。本研究課題では、レアアースを用いない酸化亜鉛 (ZnO) ベース青色及び黄色蛍光体の膜状合成プロセスとその積層構造の発光特性について検討する。

### 3. 研究の方法

成膜には RF マグネトロンスパッタリング装置を用いる。ZnO 焼結体ターゲットのエロージョン領域上に所望の V もしくは W 濃度となるような様々な大きさの金属チップを配置し、Ar プラズマによりスパッタを行う。成膜基板は合成石英 (SiO<sub>2</sub>) とする。亜鉛バナデート (以下 VZO) は紫外光励起により黄色蛍光を呈する蛍光体であり、特に Zn<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> が強い蛍光作用をもつ。このことから、本研究では黄色蛍光薄膜については Zn<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の選択的形成プロセスをとる (T. Kawashima et al., *Ceram. Int.* 43 (2017) 9267)。青色蛍光体 (以下 WZO) には亜鉛タングステート (ZnWO<sub>4</sub>) を採用する。これは ZnWO<sub>4</sub> 中の WO<sub>6</sub> 構造が波長 460 nm 近傍の紫外励起青色蛍光を呈すると考えられ (A. B. van Oosterhout, *J. Chem. Phys.*, 1977 あるいは M. Bonanni et al., *Chem. Mater.*, 1998) この光が VZO 蛍光体の発光色から白色を合成する補色となる為である。WZO 薄膜は基板温度 150°C 以下の低温で堆積した後急速熱酸化処理を O<sub>2</sub> 雰囲気中、700-900°C で 5 分間施す。低温堆積を採用する理由は、タングステンおよびバナジウム酸化物はいずれも生成ギブスエネルギーが ZnO より低く、未酸化 Zn クラスタを堆積過程で生じ、高温堆積ではそれが脱離してしまうためである。積層構造においては、1 層堆積毎に酸化を施す層毎酸化方式 (L 型) と 2 層堆積後に酸化を施す単回酸化方式 (B 型) を用いた。

### 4. 研究成果

(1) 図 1 は、As-depo 膜中の W/Zn モル比率  $r_{W/Zn}$  を ICP 発光分析法と XPS 法を駆使して求めた試料について Raman 散乱分光測定を行った結果である。W/Zn モル比が 1.0 に近い試料はおおよそ ZnWO<sub>4</sub> から成っており、一方で W 比率の高い 2.2 の試料では WO<sub>3</sub> ピーク強度が非常に強くなっている。WO<sub>3</sub> は Zn<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> と同様に青色光を呈するものもあるため、これらの混合比にも注意しながら発光特性を考える必要がある。

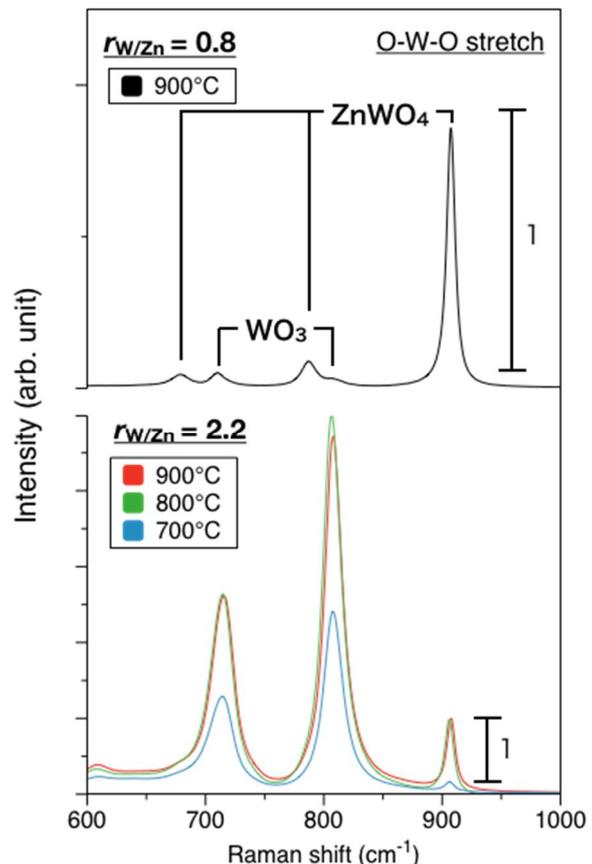


図 1 As-depo 膜中 W/Zn モル比率  $r_{W/Zn}$  及び熱酸化温度の異なる WZO 薄膜の Raman 散乱分光スペクトル

(2) 図2にはW/Znモル比2の薄膜について、その発光スペクトルと励起スペクトルを示した。発光スペクトルは比較のためにVZO薄膜の結果も示している。ピーク波長は480nmでFWHMは約110nmである。As-depo膜と発光の様子を示す画像を図3に示す。As-depoでは黒かった膜は熱処理によって透明になり、紫外光照射で明るい青色光を放った。

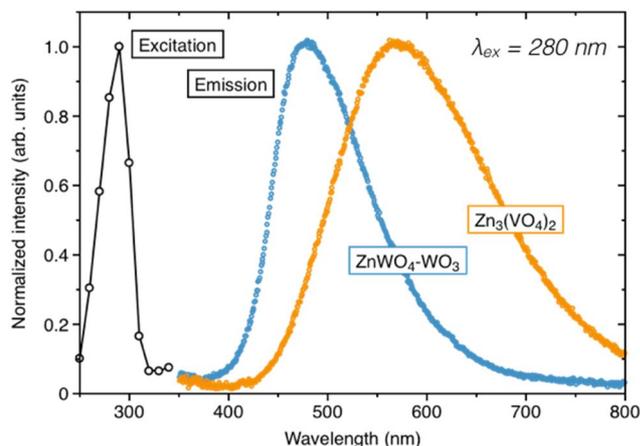


図2 WZO薄膜 ( $r_{W/Zn} = 2$ ) の発光スペクトルと励起スペクトル。励起光波長は280nm。

(3) 図4には絶対PL量子収率測定装置で得た内部量子収率とAs-depo膜中Znモル分率の関係を示した。同じモル分率でもスパッタリングターゲット上でのWチップ配置によって僅かに量子効率に変化する。これまでの結果から、量子効率が最も高くなるのはZnモル分率が50%近傍、すなわちW/Znモル比1.0近傍が効率的な発光に適した組成の膜となっていることが分かった。モル分率50%ではZnWO<sub>4</sub>、50%未満ではZnWO<sub>4</sub>-WO<sub>3</sub>混合、50%超ではZnWO<sub>4</sub>-ZnO混合の薄膜が形成されるものと推定される。特にZnOは紫外光を吸収し、欠陥を中心として極めて弱い可視発光を呈する性質があるため、本研究では形成を避けなければいけない物質のひとつである。



図3 WZO薄膜 ( $r_{W/Zn} = 2$ ) 発光の様子

(4) 図5は  $r_{W/Zn} = 0.8$ 、Znモル分率56%の薄膜について表面SEM像とEDX点分析スペクトルを示している。50%超では推定の通りZnWO<sub>4</sub>-ZnO混合物から成っており、特にZnOは表面偏析することを見出した。量子効率がZnリッチ環境で低下する理由はこのZnOによる紫外吸光と考えられるが、Wリッチ側ではZnOは生成されていないため、効率が低下する原因はWO<sub>3</sub>の量子効率が極めて低いと思われる。

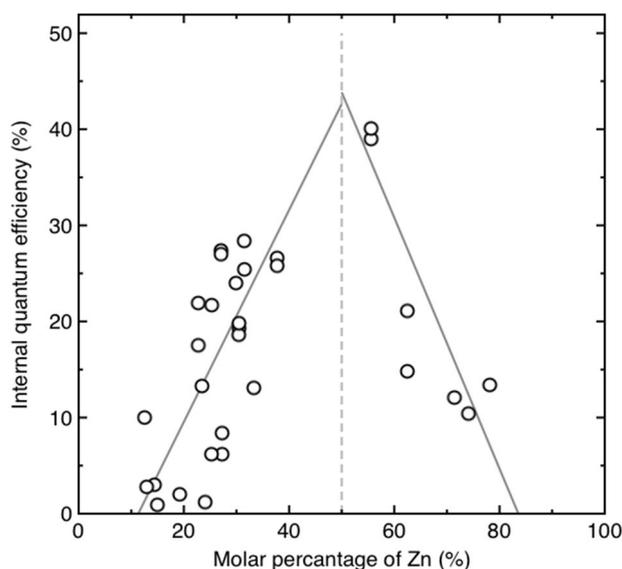


図4 WZO薄膜の内部量子効率とAs-depo膜中Znモル分率の関係

(5) 図6は薄膜の発光色を表す色度図である。単回酸化試料(-B表記)では混色が見られず、VZO単層に近い蛍光を観測した。従って、単回酸化ではZn<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>の表面析出が疑われる。層毎酸化試料(-L表記)では上層に近い色にはなるが、青と黄の混色が観られた。これらの結果から、層毎酸化処理が蛍光薄膜の積層による混色に有効であることを見出した。また、各層の膜厚を適切に制御することで、より白色  $(x, y) = (0.33, 0.33)$  に近い色が得られることも近時の研究で明らかにした。

(6) 本研究は一般的な半導体製造プロセスに組み込まれている量産性の高い技術を用いており、得られた知見に基づけば、大面積ガラス基板に高スループットで蛍光体薄膜を形成する事が可能と考えられる。従来、蛍光体は粉末、若しくはバルクの蛍光ガラスとして形成・利用されるものであり、薄膜状形成と色の合成に関する研究は勢力的に行われてこなかった。本研究で見出された量産性の高い技術を、例えばLED製造に用いれば、蛍光体封止プロセスの簡略化や封止樹脂の省除による放熱性向上等が期待できる。今後、プロセスパラメータによる色調制御や多色混合ヘテロ薄膜の形成に関する研究の推進が肝要である。

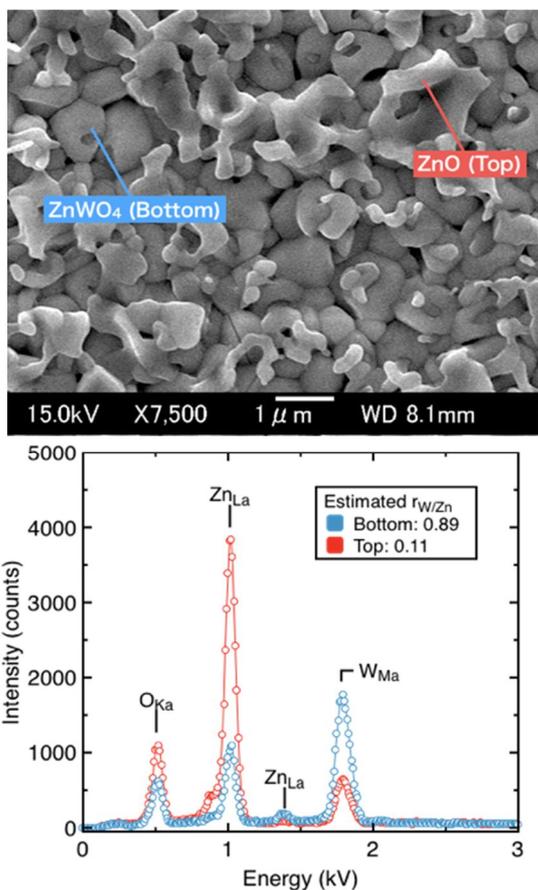


図5 WZO 薄膜 ( $r_{W/Zn} = 0.8$ ) の SEM ( 上段 ) と EDX スペクトル ( 下段 )

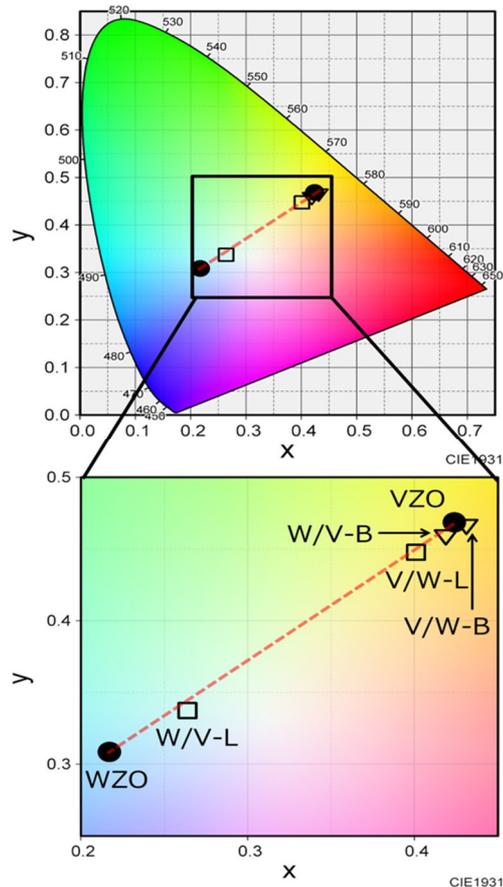


図6 WZO 及び VZO 薄膜の積層構造が呈する蛍光色の色度座標

## 5 . 主な発表論文等

[ 学会発表 ] ( 計 6 件 )

岡本 諒, 岡田 健, 川島 知之, 鷲尾 勝由, “WZO/VZO 積層蛍光薄膜の発光特性” 「第 66 回 応用物理学会春季学術講演会」, 2019 年.

R. Okamoto, A. Kimura, T. Kawashima and K. Washio, "Optical Property of Stacked Yellow/Blue Phosphor Films on Quartz Substrate" 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14), 2018 年.

川島 知之, 木村 惇志, 鷲尾 勝由, "W-Zn-O 青色蛍光体薄膜結晶成長に及ぼす金属組成の影響" 「第 65 回 応用物理学会春季学術講演会」, 2018 年.

木村 惇志, 川島 知之, 鷲尾 勝由, "W-Zn-O 青色蛍光体薄膜中の金属組成と発光特性の関係" 「第 65 回 応用物理学会春季学術講演会」, 2018 年.

Tomoyuki Kawashima, Katsuyoshi Washio, "(Invite) Formation and properties of luminescent oxide films on SiO<sub>2</sub>" 11th International WorkShop on New Group IV Semiconductor Nanoelectronics, Miyagi, Japan, 2018 年.

川島 知之, 鷲尾 勝由, “急速加熱処理による W-Zn-O 青色蛍光体薄膜の形成” 「第 78 回 応用物理学会秋季学術講演会」, 2017 年.

## 6 . 研究組織

( 1 ) 研究分担者 なし

( 2 ) 研究協力者 なし

※ 科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。