

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 24 日現在

機関番号：33302

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560426

研究課題名(和文) 酸化物材料で構成される白色無機薄膜 EL 照明の開発

研究課題名(英文) White-emitting inorganic thin-film electroluminescent devices using oxide phosphors

研究代表者

深田 晴己 (FUKADA, Haruki)

金沢工業大学・工学部・准教授

研究者番号：90509176

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：低電圧駆動の白色発光酸化物ELデバイスの実現を目指して、青色発光薄膜ELデバイスと青色光を黄色に波長変換できる高発光効率な酸化物蛍光体の開発を行った。コンビナトリアル・ディップコート法を用いて、高輝度青色ELを実現可能なBiもしくはEu付活酸化物蛍光体材料を多数見出した。また、作製方法および条件を最適化することにより、YAG:Ce蛍光体薄膜およびナノ粒子蛍光体からの黄色PLの高発光効率化に成功した。

研究成果の概要(英文)：To develop white-emitting inorganic thin-film electroluminescent (TFEL) devices using oxide phosphors, the photoluminescent (PL) and EL characteristics in new blue-emitting Bi- or Eu-activated multicomponent oxide thin-film phosphors, and the PL characteristics in the thin films and nanoparticles of yellow-emitting Y3Al5O12:Ce phosphors were investigated. Intense emissions in the ultraviolet-blue region were obtained in PL from some Bi- or Eu-activated oxide phosphors, such as Y3Ga5O12:Bi, Y4Ga2O9:Bi and (SrO)-(Al2O3):Eu, prepared using a combinatorial dip coating method followed by postannealing. In addition, intense yellow PL emission was observed from the Y3Al5O12:Ce phosphor thin films and nanoparticle phosphors prepared under optimized methods and conditions.

研究分野：光物性，蛍光体，発光デバイス，結晶成長

キーワード：無機EL 照明 酸化物 薄膜 コンビナトリアル ディップコート 均一沈殿法 発光

1. 研究開始当初の背景

現在、有害物質の水銀を使用する蛍光灯を代替する新しい照明用光源の開発が切望されている。特に、広い空間を均一に明るくすることが可能な面発光型の照明装置が注目されている。現状では、次世代の低消費電力・面発光型の照明用光源の第一候補として、有機薄膜エレクトロルミネッセンス (EL) が考えられている。しかしながら、有機 EL は、デバイスを構成する主要な部分 (発光層など) に有機材料が使用されているため、製造プロセスや使用環境に大きな制約を受ける (100~200[°C]以上の温度には耐えられない) だけでなく、安定性や寿命に関して大きな問題を抱えている。一方、無機薄膜 EL は、有機 EL と同様に面発光型の完全固体デバイスであるが、デバイスを構成する材料が全て無機物質であるため、高温環境下での製造プロセスや使用も可能であり、さらにデバイスの安定性や寿命の点では有機 EL よりも遥かに優れている。しかしながら、無機 EL は、照明用光源として使用するための高輝度白色発光を実現できる発光層材料 (蛍光体材料) が確立されていない。また、現状の薄膜型の無機 EL は、駆動条件として 100~300[V] 程度の高電圧が必要であるため、低電圧駆動による EL 発光の実現が切望されている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、デバイスを構成する全ての部分に化学的に安定な酸化物材料を用いた、低消費電力で面発光型の白色発光無機薄膜 EL 照明を開発することである。開発する EL 照明は、青色発光無機薄膜 EL 素子に黄色発光蛍光体を組み合わせた構造を有し、EL デバイスからの青色光とこれを励起源とした蛍光体からの黄色光を組み合わせることで白色光を実現させる。具体的な研究項目は次の3つである。

(1) 低電圧駆動の高輝度青色発光 EL デバイスを実現可能な発光層材料 (蛍光体材料) の開発およびデバイス構造の設計

(2) 青色光励起により黄色発光を呈する酸化物蛍光体 (薄膜もしくはナノ粒子) の開発

(3) 上記の青色無機 EL デバイスと黄色蛍光体を組み合わせた白色発光 EL 照明の開発

3. 研究の方法

(1) 青色発光無機薄膜 EL デバイスの開発

青色発光酸化物 EL デバイスを実現可能な発光層材料の探索を行うために、強い青色フォトルミネッセンス (PL) を有する酸化物蛍光体材料について検討した。具体的には、Bi³⁺もしくはEu²⁺を発光中心とする多元系酸化物材料に着目し、高効率な青色 PL を示すために、母体を構成する元素の選定とその化学的組成の最適化を行った。広範な材料探索を実施するための方法として、ディップコート時の基板の引き上げ速度を制御することで基板上の位置に対して積層膜の膜厚比を変化

させ、結果として、構成元素の化学的組成を変化させた膜を一枚の基板上に得ることが可能な非真空プロセスによるコンビナトリアル手法 (以下では、コンビナトリアル・ディップコート法を呼ぶ) を用いた。ここでは一例として、Bi 付活(Y₂O₃)-(Ga₂O₃)系蛍光体薄膜の作製方法について述べる。

まず、原料溶液として Y と Bi を含む溶液 (Bi 含有量(Bi/(Y+Bi)原子数比)は 1.0[at%]) および Ga と Bi を含む溶液 (Bi 含有量(Bi/(Ga+Bi)原子数比)は 1.0[at%]) の 2 種類の溶液を準備した。続いて、Y と Bi を含む原料溶液を使用し、基板の引き上げ速度を 0.08[mm/sec] から 4.0[mm/sec] の間で変化させることで、膜厚が約 20[nm] から約 100[nm] まで約 10[nm] ずつ増加するように引き上げ速度を調節しながら、一定の距離ずつ基板を引き上げて Y と Bi を含む階段状の薄膜を Si 基板上に形成した。次に、基板の引き上げる方向を先ほどと逆になるように基板をセットし、Ga と Bi を含む溶液を用い、同様の方法で階段状の Ga と Bi を含む薄膜を形成した。以上の 2 回の引き上げ工程の結果、Si 基板上に作製された薄膜の全ての領域において膜厚が約 120[nm] になる

(図 1 を参照)。これに加え、基板上に母体材料の Ga/(Y+Ga)原子数比(x)を連続的に変化させた薄膜が作製される。なお、一つの階段状薄膜を成膜した直後 (原料溶液から基板を引き上げた直後) にハロゲンランプ光を膜表面に照射することによる仮乾燥を施した (ランプ光照射時の膜表面温度を約 150[°C]とした)。また、仮乾燥後に約 200[°C]の乾燥および約 550[°C]の仮焼成をそれぞれ 5 分間施した。さらに、以上の 2 工程を 1 サイクルとし、これを目標の膜厚まで繰り返した後、大気中で約 1100[°C]の温度条件下で約 1 時間焼成することにより蛍光体薄膜を得た。

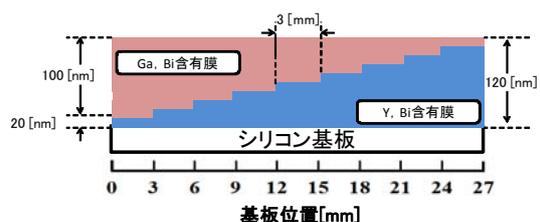


図 1 階段状薄膜 (1 サイクル) の膜構成

作製された薄膜は、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) 法による組成分析、X 線回折 (XRD) 法による結晶学的特性、PL 分光法による発光特性についてそれぞれ評価された。

また、薄膜 EL デバイスは、Si 基板上に成膜された各種蛍光体薄膜上にスピンコート法により BaTiO₃ 絶縁膜 (膜厚は約 300~600[nm]) を、スプレー法により Sb ドープ SnO₂(ATO) 透明導電膜 (膜厚約 100[nm]) を順番に形成し、最後に Si 基板上 (背面側) に導電性ペーストを塗布することで背面電極を形成して完成させた。得られた EL デバイスの EL 特性は、1[kHz] の正弦波電圧で駆動するこ

とにより評価された。

(2) 青色光励起対応の黄色発光酸化物蛍光体の開発

青色光を黄色光に波長変換する材料として $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ (YAG:Ce) 蛍光体に注目し、その蛍光体薄膜およびナノ粒子蛍光体の開発を行った。

YAG:Ce 蛍光体薄膜は、原料として、硝酸イットリウム六水和物、硝酸アルミニウム九水和物、及び硝酸セリウム六水和物を用いたコーティング溶液を使用し、石英ガラス基板上にディップコート法により目標の膜厚まで数回塗布した後に、Ar ガス雰囲気中で $800 \sim 1100[^\circ C]$ の温度条件下で約 1 時間焼成することにより作製された。さらに、コンビナトリアル・ディップコート法を用いて $\{(Y_2O_3)_{1-x}(Al_2O_3)_x\}:Ce$ 薄膜を作製し、この材料系で強い黄色 PL を呈するための詳細な Al 組成(x)についても検討した。

また、YAG:Ce ナノ粒子蛍光体は、錯体重合法、均一沈殿法およびソルボサーマル法のいずれかの合成方法を用いて作製された。ここでは、均一沈殿法を用いて作製した場合について述べる。まず、原料として硝酸イットリウム六水和物、硝酸アルミニウム九水和物、および硝酸セリウム六水和物を用い (Ce 濃度は約 2 [at%] ($Ce/(Y+Al+Ce)$ 原子数比) とした)、これらの硝酸塩を超純水 (原料の濃度を約 19 ~ 38 [g/L] の間で変化させた) に溶解した後に、沈殿剤として適量の尿素を添加して加熱攪拌することにより沈殿物を生成し、これを濾過および乾燥した後に大気中約 $1100[^\circ C]$ の温度条件下で約 1 時間の焼成を施すことにより作製された。加熱攪拌時の温度は約 $150[^\circ C]$ 、約 $170[^\circ C]$ 、または約 $200[^\circ C]$ とした。また、硝酸塩を溶解した後 (尿素を添加する前) にアンモニア水を使用して溶液の pH を約 3 ~ 7 の範囲で変化させた実験も行った。

作製された蛍光体薄膜およびナノ粒子蛍光体は、走査型電子顕微鏡 (SEM) による表面形態の観察、XRD 法による結晶学的特性、および PL 分光法による発光特性の評価がそれぞれ実施された。

4. 研究成果

(1) 青色発光無機薄膜 EL デバイスの開発

① Bi 付活 Y_2O_3 ベース多元系酸化物蛍光体

作製された $(Y_2O_3)_{1-x}(Ga_2O_3)_x:Bi$ 薄膜を EDX 測定した結果、基板上的各位置に対する膜中の Ga 含有量 x ($Ga/(Y+Ga)$ 原子数比) は約 0.28 ~ 0.65 の間で概ね連続的に変化していた。また、基板上的全領域の $(Y_2O_3)_{1-x}(Ga_2O_3)_x:Bi$ 薄膜において、紫外から青色領域に発光が観測された。しかしながら、得られた発光特性 (発光波長および発光強度) は構成元素の化学的組成に著しく依存することがわかった。特に、約 0.46 より小さい Ga 組成(x) を有する試料では、波長約 300 [nm] の紫外光で励起した場合に、波長約 415 [nm]

をピークとするブロードな青色 PL が観測された。この発光は Ga 組成(x) が約 0.35 の場合、すなわち $(Y_2O_3)_{0.65}(Ga_2O_3)_{0.35}:Bi$ 薄膜において最も強かった。同薄膜を XRD 測定した結果、主として $Y_4Ga_2O_9$ 結晶に起因する回折線が観測された。すなわち、この波長約 415 [nm] の PL は $Y_4Ga_2O_9$ 中の Bi^{3+} に起因する発光であると思われる。一方、Ga 組成(x) が約 0.35 以上の場合では、約 314 [nm] をピークとするブロードな紫外 PL が観測された。この発光は、Ga 組成(x) が約 0.59 において最も強く、同薄膜の XRD 測定より、この PL が $Y_3Ga_5O_{12}$ 中の Bi^{3+} に起因する発光であると特定できた。図 2 に $Y_3Ga_5O_{12}:Bi$ および $Y_4Ga_2O_9:Bi$ 蛍光体薄膜の PL スペクトルをそれぞれ示す。また、同図には $Y_3Al_5O_{12}:Bi$ および $Y_4Al_2O_9:Bi$ 蛍光体薄膜の PL スペクトルも示した。同図より明らかなように、母体材料を変化させることにより近紫外から青色領域で発光波長を制御できることが明らかとなった。

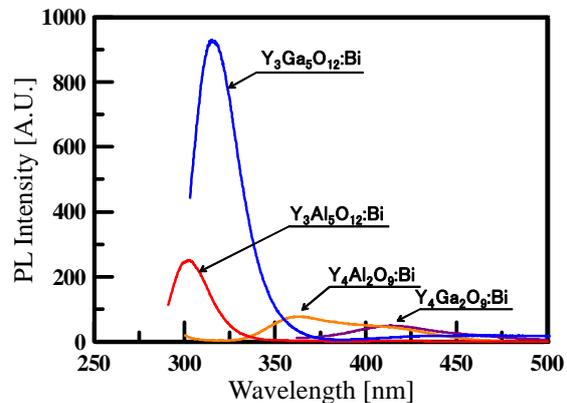


図 2 Bi 付活 Y_2O_3 ベース多元系酸化物蛍光体薄膜の PL スペクトル

② Bi 付活 La_2O_3 ベース多元系酸化物蛍光体

Bi 付活酸化物蛍光体薄膜の母体材料として、 La_2O_3 、 $LaInO_3$ 、および $LaCaGaO_4$ を使用した。これらの薄膜は、Si 基板上にスピコート法により目標の膜厚 (約 500 [nm]) まで塗布した後、大気中で約 $1100[^\circ C]$ の温度条件下で約 1 時間焼成することにより作製された。3 種類の母体材料を使用して作製された薄膜に紫外線を照射した結果、 $LaInO_3:Bi$ 薄膜のみ波長約 425 [nm] をピークとする青色の PL が確認された。特に、この青色 PL が確認されたのは、スピコート時に使用する原料溶液に、適切な添加物 (プロピレングリコール) を適量混合した場合のみであった。さらに、この青色 PL の強度は、膜中の Bi 濃度に著しく依存し、Bi 濃度を約 2 [at%] とした場合に最も高い PL が得られていることを明らかにした。

③ Eu 付活 SrO ベース多元系酸化物蛍光体

コンビナトリアル・ディップコート法により、Eu 付活 $(SrO)-(Al_2O_3)$ 蛍光体薄膜を作製し

た結果、基板上の位置に対して膜中の Al 組成 (Al/(Sr+Al)原子数比) が約 0.35 から約 0.60 の範囲で概ね連続的に変化していることがわかった。また、同薄膜の PL 測定を行った結果、全基板領域において、近紫外から赤色までの広い波長範囲に渡って発光が確認された。図 3 に、Al 組成が異なる 4 つの膜に波長約 330[nm]の紫外線を照射した場合の PL スペクトルを示す。同図より明らかなように、すべてのスペクトルにおいて波長約 380[nm] および約 520[nm]をピークとするブロードな発光帯と、波長約 627 [nm]などの多数のシャープな発光帯 (Eu³⁺に起因する発光) が確認できる。一方、波長約 380[nm]および約 520[nm]の発光の強度は基板上の位置に著しく依存することもわかった。特に、約 380[nm]をピークとする近紫外 PL は膜中の Al 含有量の増加に従って強くなる傾向が見られた。

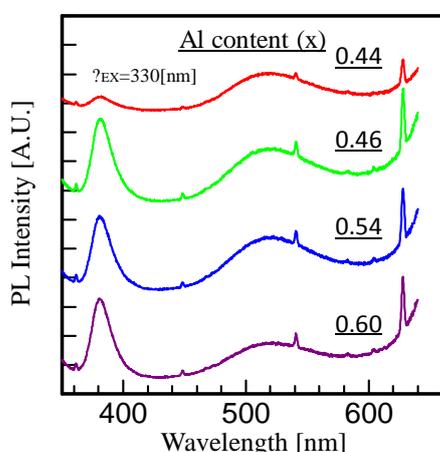


図 3 (SrO)-(Al₂O₃):Eu 蛍光体薄膜の PL スペクトル

④ Eu 付活 CaO ベース多元系酸化物蛍光体

硝酸カルシウム、硝酸アルミニウムおよび硝酸ユーロピウムをエタノールおよび超純水に溶解させた原料溶液を用い、Si 基板上にスピコート法を用いて目標膜厚まで数回塗布した後に、Ar ガスを流しながら約 1100[°C]の温度条件下で約 1 時間の炭素熱還元処理を施した{(CaO)-(Al₂O₄):Eu 薄膜において、波長約 420[nm]をピークとする青色の PL が確認された。この発光は、得られたスペクトルの形状がブロードであったことから、Eu²⁺の 4f⁶5d¹ 励起準位から 4f⁷ 基底準位への電子遷移に起因すると考えられる。一方、この青色 PL の強度は、原料溶液に添加した Eu 濃度に著しく依存し、Eu 濃度を最適化することで非常に強い青色 PL が得られることも明らかとなった。

⑤ 青色発光無機 EL デバイス

上記のように、強い青色 PL (もしくは近紫外 PL) を呈する Bi³⁺もしくは Eu²⁺付活酸化物蛍光体材料を多数見出したが、これらを発光層に使用した EL デバイスからの EL 発光は確

認できなかった。しかしながら、スピコート法により作製された MgGa₂O₄:Eu 蛍光体薄膜 (膜厚は約 500[nm]) を発光層に用い、絶縁層として BaTiO₃ 薄膜 (膜厚は約 400[nm]) を使用して作製された薄膜 EL デバイスを 1[kHz]の正弦波電圧で駆動した結果、約 75[V] という低電圧で赤色 EL が得られた。

(2) 青色光励起対応の黄色発光酸化物蛍光体の開発

① YAG:Ce 蛍光体薄膜

ディップコート法により得られた薄膜は、使用する原料溶液によらず、ディップコート後に約 900[°C]以上で熱処理することにより、YAG:Ce に起因する黄色の PL を呈した。しかしながら、約 900[°C]以上の熱処理温度条件下で作製された蛍光体薄膜の表面形態、結晶学的特性および発光特性は、使用する原料溶液の作製条件に著しく依存することがわかった。特に、適量の乳酸を添加して作製された原料溶液を使用した YAG:Ce 薄膜において、優れた結晶性と強い黄色 PL が得られた。また、コンビナトリアル・ディップコート法を用いて作製された{(Y₂O₃)_{1-x}-(Al₂O₃)_x:Ce 薄膜において、x=約 0.58 (Y がやや過剰な状態)において最も強い発光が得られることも明らかにした。

② YAG:Ce ナノ粒子蛍光体

錯体重合法、均一沈殿法もしくはソルボサーマル法のいずれかの方法を用いて YAG:Ce 蛍光体を作製した結果、均一沈殿法を用いた場合に最も強い黄色 PL が得られた。さらに、均一沈殿法による蛍光体から得られた黄色 PL の強度は、作製条件に依存することがわかった。特に、加熱攪拌時の温度に著しく依存し、攪拌温度を低くした場合 (約 150[°C]) に PL 強度が高くなる傾向が認められた。さらに、この黄色 PL の発光強度は、原料溶液の pH (約 3~7) にはほとんど依存しないが、溶液中の原料濃度に依存することもわかった。特に、溶液中の原料濃度を低くした場合に強い黄色 PL が得られた。一方、同試料について SEM 観察を行った結果、形成された結晶粒子は溶液の pH と原料濃度に依存することがわかった。具体的には、形成された結晶は原料濃度を低くし、かつ pH を 7 にした場合にのみ粒子の凝集が抑制され、結果的に粒子径が約 0.5 から 3[μm]の粒子が形成されていることがわかった。つまり、使用する溶液中の原料濃度と溶液の pH を制御することにより粒子の凝集の抑制と共に PL 強度の増大が実現できることが明らかとなった。

(3) 今後の展望

本研究課題の目標であった白色発光無機薄膜 EL 照明の実現はできなかったが、青色 EL を実現可能な発光層材料 (蛍光体材料) の候補や、青色光を黄色に波長変換する蛍光体薄膜およびナノ粒子蛍光体の高発光効率

化を実現するための適切な作製方法・条件について明らかにすることができ、今後の開発につながる多くの基礎的な知見を得ることができた。特に、本研究において確立したコンビナトリアル・ディップコート技術は、多くの多元系化合物における新規な材料開発の高速化に極めて有効な手段である。したがって、引き続き、この技術を駆使した材料開発を推進していく予定である。また、最終年度（平成 26 年度）に、蛍光体の無輻射遷移に伴う局所発熱を直接測定できる光音響分光測定システムを立ち上げた。今後は、各種蛍光体からの光音響信号を計測することで、無輻射遷移過程を特定し、これを低減させることによる蛍光体材料の高発光効率化も目指す。さらに、無機薄膜 EL デバイスにおいて、電流注入による EL 発光を実現可能なデバイス構造についても引き続き検討する予定である。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕（計 8 件）

- ① 古川恵大, 深田晴己, 山口敦史: 局在発光中心型酸化物蛍光体における光音響信号と PL の関係, 2015 年 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2015 年 3 月 13 日, 東海大学 (神奈川県平塚市)
- ② 大西健仁, 深田晴己, 山口敦史, コンビナトリアル・ディップコート法により作製した Bi 付活 Y_2O_3 ベース多元系酸化物蛍光体薄膜の PL 特性, 平成 25 年度 応用物理学会北陸・信越支部 学術講演会, 2013 年 11 月 23 日, 金沢工業大学 (石川県野々市市)
- ③ 高田奨, 中村聡志, 深田晴己, 宮田俊弘, スピンコート法による Eu または Bi 付活酸化物蛍光体薄膜の作製と評価, 平成 25 年度 応用物理学会 北陸・信越支部 学術講演会, 2013 年 11 月 23 日, 金沢工業大学 (石川県野々市市)
- ④ 大西健仁, 深田晴己, 山口敦史, コンビナトリアル・ディップコート法を用いて作製した紫外発光 Bi 付活酸化物蛍光体薄膜, 2013 年秋季 第 74 回応用物理学会学術講演会, 2013 年 9 月 16 日, 同志社大学 (京都府京田辺市)
- ⑤ 田中強士, 深田晴己, 南内嗣, コンビナトリアル・ディップコート法を用いて作製した Bi 付活 Y_2O_3 ベース多元系酸化物薄膜, 2013 年 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 2013 年 3 月 29 日, 神奈川工科大学 (神奈川県厚木市)
- ⑥ 深田晴己, 田中強士, 南内嗣, ディップコート法により作製した階段状酸化物薄膜における膜厚分布の改善, 2013 年 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 2013 年 3 月 27 日, 神奈川工科大学 (神奈川県厚木市)
- ⑦ 田中強士, 深田晴己, 南内嗣, ディップコート法を用いた新規なコンビナトリアル成膜技術, 平成 24 年度 応用物理学会 北

陸・信越支部 学術講演会, 2012 年 11 月 17 日, 富山県民会館 (富山県富山市)
⑧ 田中強士, 深田晴己, 南内嗣, 新規なコンビナトリアル・ディップコーティング法を用いた酸化物蛍光体薄膜の作製, 2012 年秋季 第 73 回応用物理学会学術講演会, 2012 年 9 月 14 日, 愛媛大学 (愛媛県松山市)

〔その他〕

ホームページ等

<http://h-fukada.kit.labos.ac/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

深田 晴己 (FUKADA, Haruki)

金沢工業大学・工学部・電気電子工学科・
准教授

研究者番号: 90509176