

平成 30 年 6 月 29 日現在

機関番号：13102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04649

研究課題名(和文)アスペクト比を制御した蛍光体ナノロッド配向膜による新規偏光制御平面発光素子の実現

研究課題名(英文) Realization of a novel polarization controlled planar light-emitting devices by phosphor nanorod aligned film with aspect ratio controll

研究代表者

加藤 有行 (KATO, Ariyuki)

長岡技術科学大学・工学研究科・准教授

研究者番号：10303190

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：偏光子を必要としない偏光発光デバイス実現のためにY2WO6ナノロッドの合成および配向膜の成膜を行った。Y2WO6ナノロッドはLiClフラックスを用いたフラックス法により合成した。Gdを添加することにより非ロッド形状の粒子の析出を抑えつつ、100 nmの直径を持つナノロッドを合成し、Y2WO6の母体発光である460 nmの青色発光を観測することに成功した。得られたナノロッドを用いてディップコート法およびエレクトロスピンニング法により配向膜の成膜を行った。いずれの方法においてもナノロッドをある程度配向させることには成功したが、得られた偏光はきわめて低かった。

研究成果の概要(英文)：In order to realize a polarized light emitting device which does not require a polarizer, synthesis of Y2WO6 nanorod and fabrication of nanorod orientated film were carried out. Y2WO6 nanorods were synthesized by flux method using LiCl flux. By doping Gd, we succeeded in synthesizing nanorods with a diameter of 100 nm, suppressing precipitation of non-rod shaped particles and observing blue light emission at 460 nm which is the matrix emission of Y2WO6. Using the obtained nanorods, nanorod orientated films were fabricated by a dip-coating method and an electrospinning method. Either method successfully aligned the nanorods to some degree, but the polarized light obtained was extremely low. For comparison, the polarization characteristics of ZnO thin films (nanorod aggregates) deposited on R-plane sapphire by catalytic reaction assisted CVD were also evaluated. Relatively strong polarized light was obtained from the ZnO thin film.

研究分野：光物性物理学

キーワード：ナノロッド 配向 偏光 フラックス法 ディップコート法 エレクトロスピンニング法

1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、情報・画像表示装置として多様な電子機器で利用されている液晶ディスプレイ(LCD)には、液晶を背面から照明する白色平面発光素子(バックライト)が構成要素として必要不可欠である。この平面発光素子には様々な光源が利用されているが、いずれも得られる光は無偏光であり、LCDと組み合わせて利用する際には、光の半分を最初に捨ててしまわなければならないという問題がある。

(2) また、これらの光源の中で、無機蛍光体を利用する無機ELパネルは、その化学的安定性から長寿命であること、大面積化が比較的容易であるという利点があるが、駆動に必要な電圧が100V以上と高いという問題点がある。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、アスペクト比を制御した蛍光体ナノロッドの配向膜を作製し、アスペクト比と発光の偏光特性および電界集中効果との相関を明らかにするとともに、蛍光体ナノロッド配向膜を用いた新たな偏光制御平面発光素子を実現すること目的とする。

3. 研究の方法

(1) 本研究では、LiClを用いたフラックス法により、 Y_2WO_6 蛍光体ナノロッドを合成した。フラックス法とは、高温で融解しているフラックス(溶媒)に原料となる溶質を溶解させ、徐冷やフラックスの蒸発等による過飽和度の増加を利用して高品質な結晶を析出させる方法であり、徐冷・蒸発速度により形状の制御が可能という特徴をもっている。具体的には、原料溶質として Y_2O_3 、 WO_3 と添加剤(希土類酸化物または遷移金属酸化物)を用い、 $700^\circ C$ のLiClに溶解させ、結晶成長、徐冷後、温水中でLiClを除去することでナノロッド蛍光体を得た。

(2) 当初、得られたナノロッドの配向のために、ネマティック液晶と混合したものをスリットコーターにより基板上に塗布する予定であったが、ナノロッドを液晶中に分散させることが困難かつ、スリットノズルがすぐに詰まってしまい、再現性よく実験を継続することが困難であった。そのため、ナノロッドをポリマー溶液に分散させ、基板を浸漬後、ゆっくりと引き上げるディップコート法を用いて配向膜の作製を試みた。ディップコート法においても、毛細管力と溶媒の蒸発に由来する流動力が働くことにより、ナノロッドが配向することが期待できると考えた。

(3) ディップコート法による成膜と並行して、エレクトロスピンニング法(電解紡糸法)による配向膜の成膜も試みた。エレクトロスピンニング法は、高電圧によりポリマー溶液を

注射器の先端から繊維状に噴射させる方法であるが、コレクタ側の形状により繊維の配向を制御することができる。噴射させるポリマー溶液にナノロッドを分散させておくことにより、ポリマー繊維中に配向に沿ってナノロッドを閉じ込めることができると考えた。

(4) 明確な偏光特性を示すナノロッドとしてZnOナノロッドが知られている。通常、ZnOは基板に対してc軸が垂直に成長することが多く、その偏光特性を利用することが困難であったが、R面サファイア基板上に触媒反応支援CVD法によりZnOを成長させると、c軸が基板に対して平行方向に成長し、ZnOナノロッドの集合体になることが判明した(図1)。このZnO薄膜(ナノロッド集合体)は本研究で目指す理想形であるため(ただし発光が紫外領域にある)、この偏光特性についても評価した。

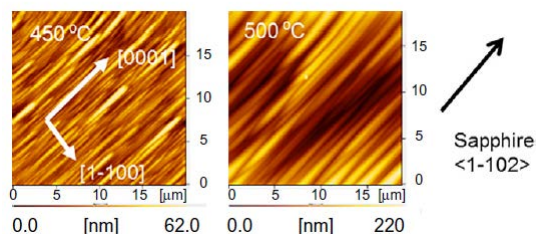


図1 R面サファイア基板上ZnOのAFM像

4. 研究成果

(1) 蛍光体に一般的に使用される添加元素であるEuはf-f遷移による赤色発光を示すが、f軌道は波動関数の広がりが小さいため周囲の影響を受けにくいことから、ナノロッドにしても偏光特性は強く出ない可能性がある。そのため、f-f遷移の発光を示すEu、Sm、Er以外にd-f遷移のCe、d-d遷移のMn、p-s遷移のSnの添加も試みた。得られた試料はすべて直径が約100nmの良好なナノロッド形状であったが、f-f遷移のEu、Sm、Er以外からの発光を観測することはできなかった。

(2) 前項の結果から母体が Y_2WO_6 である場合には、f-f遷移による発光または母体の発光を用いる必要があるため、母体発光を得るべく無添加の Y_2WO_6 ナノロッドの合成を試みたが、希土類添加 Y_2WO_6 ナノロッドに比べ、非ロッド形状の粒子が多く析出することがわかった。そのため、近紫外～可視光領域において吸収、発光を持たない希土類Gdを添加することにより、非ロッド形状の粒子の析出を抑制しつつ、460nm付近にピークを持つ母体による青色発光を得ることに成功した(図2)。

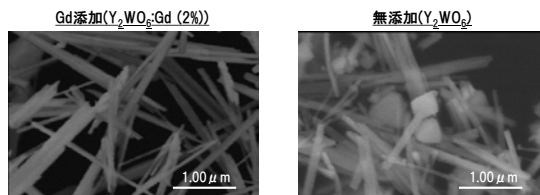


図2 Gd 添加および無添加 Y_2WO_6 の SEM 画像

(3) ディップコート法により、イソプロパノールに 15 wt% のポリビニルピロリドン、12 wt% の $Y_2WO_6:Gd(2\%)$ ナノロッドを分散させた溶液にガラス基板を浸漬させ、40 mm/s の速度で基板を引き上げ、大気中 80°C で 12 時間乾燥させたところ、ナノロッドがある程度配向 (角度偏差 25.3°) していることを確認することができた (図3左). 得られた配向膜の発光の偏光特性を評価したところ消光比 (電場強度比) は 0.96 と極めて弱い偏光を示していることがわかった. しかし、極めて弱いことから、この偏光がナノロッド由来のものかどうか (配向度や膜の形態が不十分なのか) については引き続き検討する必要がある.

(4) エレクトロスピンニング法により、前項で用いたナノロッド分散ポリマー溶液を、15 cm はなれた 1 cm のギャップを持つ平行コレクタに 12 kV の印加電圧で、1 ml/h の速度で引き出したところ、ナノロッドがポリマー繊維に沿って閉じ込められていることを確認することができた (図3右). しかし、ナノロッドの密度がディップコート法のものに比べて低いことから、明確な偏光特性を観測することができなかつた.

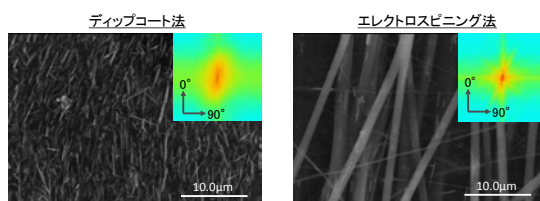


図3 配向膜の SEM 像と FFT 画像

(5) R 面サファイア上に成長された ZnO 薄膜 (ナノロッド集合体) におけるバンド端発光の偏光角依存性を評価したところ、消光比はもっとも偏光している試料 (ロッド径が一番小さい) もので 0.47 であり、本研究で作製した $Y_2WO_6:Gd$ の配向膜に比べ、はるかによい偏光特性を示した (図4). そのため、ディップコート法、エレクトロスピンニング法による配向方法が有効であるか検証するため、 ZnO ナノロッド (溶液法により合成可能) を用いて、同様の実験を進める予定である.

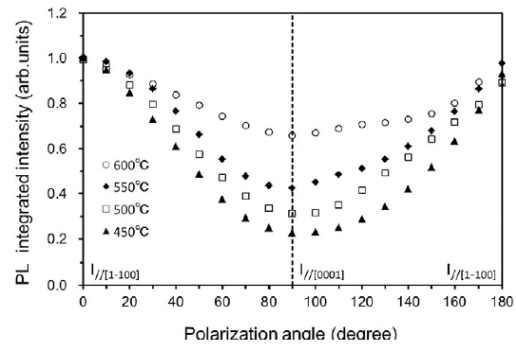


図4 ZnO 薄膜の偏光角依存性

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

(1) Ariyuki Kato, Shotaro Ono, Munenori Ikeda, Ryouichi Tajima, Yudai Adachi, Kanji Yasui, Polarization properties of nonpolar ZnO films grown on R-sapphire substrates using high-temperature H_2O generated by a catalytic reaction, Thin Solid Films vol. 644, 2017, pp. 29-32, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.06.062>, 査読有.

[学会発表] (計 13 件)

(1) S. Matsumoto, R. Kanai, M. Kimura, A. Kato, Eu Concentration Dependence of Morphology and Emission Characteristics of $Y_2WO_6:Eu$ Nano-Rod Phosphor, The 23rd International Display Workshops in conjunction with Asia Display, 2016/12/7-9, Fukuoka International Congress Center (Fukuoka).

(2) 池田宗謙, 田島諒一, 安達雄大, 加藤有行, 玉山泰宏, 安井寛治, 触媒反応支援 CVD 法により堆積した非極性 ZnO 膜の発光特性, 第 77 回応用物理学会学術講演会, 2016/9/14, 朱鷺メッセ (新潟).

(3) 池田宗謙, 田島諒一, 安達雄大, 加藤有行, 玉山泰宏, 安井寛治, 触媒反応支援 CVD 法により堆積した非極性 ZnO 膜の発光特性 電子情報通信学会信越支部大会, 2016/10/8, 長岡技術科学大学 (長岡).

(4) 池田宗謙, 田島諒一, 安達雄大, 加藤有行, 玉山泰宏, 安井寛治, 触媒反応支援 CVD 法により成長した非極性 ZnO 結晶膜の光学特性, 電子情報通信学会電子部品・材料研究会, 2016/11/18, 金沢工業大学 (金沢).

(5) 田島諒一, 池田宗謙, 安達雄大, 加藤有行, 安井寛治, 触媒反応支援 CVD 法により堆積した非極性 ZnO 膜の偏光特性, 第 64 回応

用物理学会春季学術講演会, 2017/3/15, パシフィコ横浜 (横浜).

(6) 田島諒一, 池田宗謙, 大石耕一郎, 片桐裕則, 加藤有行, 安井寛治, 触媒反応支援 CVD 法により成長した非極性 ZnO 結晶膜の異方性電子情報通信学会総合大会, 2017/3/24, 名城大学 (名古屋).

(7) A. Kato, M. Ikeda, Y. Adachi, R. Tajima, K. Yasui, Characteristics of non-polar ZnO films grown by catalytic reaction assisted chemical vapor deposition, 44th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, 2017/4/24-28, San Diego (USA).

(8) 安達雄大, 池田宗謙, 田島諒一, 加藤有行, 安井寛治, 触媒反応支援 CVD 法により R 面サファイア基板上に堆積した非極性 ZnO 膜の偏光特性, 電子情報通信学会ソサイエティ大会, 2017/9/12-15, 東京都市大学 (東京).

(9) 安達雄大, 池田宗謙, 田島諒一, 加藤有行, 安井寛治, 触媒反応支援 CVD 法により成長した非極性 ZnO 結晶膜の光学特性, 電子情報通信学会信越支部大会, 2017/10/7, 信州大学 (長野).

(10) M. Ikeda, Y. Adachi, R. Tajima, A. Kato, K. Yasui, Optical emission properties of non-polar ZnO films grown using hypersonic H₂O beam generated by a catalytic reaction, The 8th International Symposium on Surface Science, 2017/10/22-26, Tsukuba International Congress Center (Tsukuba).

(11) Y. Adachi, M. Ikeda, R. Tajima, A. Kato, K. Yasui, Nonpolar ZnO films grown using catalytically-generated high-energy H₂O, International Union of Materials Research Societies International Conference in Asia, 2017/10/31-11/2, Bali (Indonesia).

(12) M. Ikeda, S. Ono, Y. Adachi, R. Tajima, A. Kato, K. Yasui, Characteristics of nonpolar ZnO films grown on R-sapphire substrates using catalytically-generated high-energy H₂O, The 24th International Display Workshops, 2017/12/6-8, Sendai International Center (Sendai).

(13) 齋藤太朗, 池田宗謙, 加藤有行, 大石耕一郎, 片桐裕則, 安井寛治, 触媒反応支援 CVD 法による非極性 ZnO 結晶膜の光学特性, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018/3/17-20, ベルサール高田馬場 (東京).

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加藤 有行 (KATO, Ariyuki)
長岡技術科学大学・工学研究科・准教授
研究者番号: 10303190

(2) 研究分担者

木村 宗弘 (KIMURA, Munehiro)
長岡技術科学大学・工学研究科・教授
研究者番号: 20242456

安井 寛治 (YASUI, Kanji)

長岡技術科学大学・工学研究科・教授
研究者番号: 70126481
(平成 28 年度より研究分担者)

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし