

平成 21 年 6 月 8 日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18560316
 研究課題名（和文） 強誘電性ポリマーにナノ蛍光体粒子を分散させた新規蛍光体と
 大面積表示パネルへの展開
 研究課題名（英文） Novel phosphors dispersed nano-particules into ferroelectric
 polymer films and its application to large area display panel
 研究代表者
 會澤 康治 (AIZAWA KOJI)
 金沢工業大学・工学部・准教授
 研究者番号：40222450

研究成果の概要：本研究では、従来の分散型エレクトロルミネッセンス（EL）素子の問題点を解決し、バックライトなどへの応用展開を図ることを目的に、強誘電体ポリマーにナノ蛍光体粒子を分散させた新たな発光体の開発を行った。具体的には、赤色発光ナノ蛍光体粒子を分散させたフッ素系強誘電体ポリマーの作製と評価および発光領域 500 mm²以上の分散型 EL 素子の作製と評価を行った。その結果、分極による発光強度の変化やナノ蛍光体粒子による発光を確認するなど、研究目的を達成するための知見を得られた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,400,000	0	1,400,000
2007年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	3,500,000	630,000	4,130,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：強誘電体ポリマー、ナノ蛍光体粒子、分散型 EL 素子、残留分極、EL 発光、スピント

1. 研究開始当初の背景

蛍光体粒子を誘電体中に遊離・分散させた厚膜を発光層とする分散型エレクトロルミネッセンス（EL）素子は、安価であるため大面積の表示・照明パネルへの応用が期待されている。一方、発光ダイオードなど電流注入型発光素子の著しい性能向上により、明るさと安定性（寿命）の向上を両立させることが難しい本素子の研究開発は縮小している。

2. 研究の目的

こうした EL 素子の問題点を打開すべく、我々は、図 1 に示すような誘電体（バインダ）

に強誘電体ポリマーを、蛍光体ナノ粒子を用いた分散型 EL 素子を新たに考案した。本研究では、大面積表示・照明システムへの応用に対する知見を得ることを目的に、提案した蛍光体および素子の試作と評価を行った。

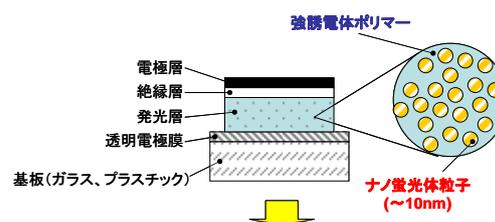


図 1

3. 研究の方法

2006年度は以下に示す①および②の研究項目を実施した。

- ① 強誘電体ポリマー膜の形成と電気的特性の評価。
- ② ZnS:Mn粒子を分散させた強誘電体ポリマー膜の形成と光学特性の評価

①についての研究方法は次の通りである。まず、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)・アクリル(PMMA)ブレンドポリマー(重量比7:3)およびPVDF/三フッ化エチレン(TrFE)(重合比:75mol%/25mol%)共重合体の粉末原料を有機溶媒(ジメチルホルムアミド:DMF)に溶解させた濃度5wt%の溶液を作製し、この溶液を用いてスピコート法によってPt膜付基板上に薄膜(厚さ約393nm)を形成する。形成した膜は、真空乾燥炉を用いて真空中の加熱処理(140℃・1時間)によって結晶化させた(図2)。

②についての研究方法は次の通りである。銅添加硫化亜鉛(ZnS:Mn)の蛍光体粒子(粒子径約1μm)を①で作製した溶液中に分散させ、スピコート法によりPt膜付基板上に膜を形成した。さらに形成した膜上に電気的特性評価のためにPt電極を形成した。

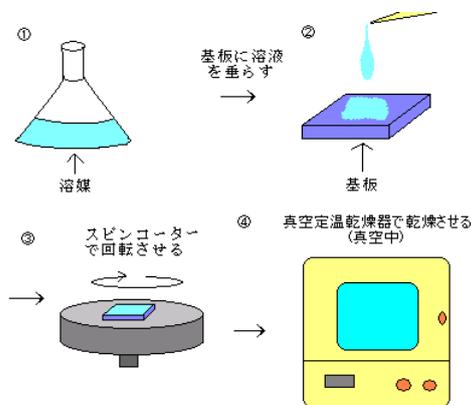


図2

2007年度では以下に示す③および④の項目について研究を実施した。

- ③ 蛍光体粒子を分散させたPVDF膜およびPVDF-TrFE共重合体膜の評価
- ④ ③の膜を用いたEL素子の作製と電気的特性評価

③および④についての具体的な研究方法を述べる。まず透明導電膜(In-Sb-O:ITO)付きガラス基板上にZnS:M

n:Cu系蛍光体粒子が分散したPVDF膜およびPVDF/TrFE(75/25mol%)共重合体膜を形成した。実験では、PVDF(あるいはPVDF/TrFE)と蛍光体粒子をDMF溶媒中に5wt%の濃度で溶かした溶液を基板上に滴下・スピコートした後、膜の結晶化のための真空中140℃、1時間の熱処理を行った。作製した試料の一部には、電気特性評価のための金属電極を形成した後、電気的特性および光学特性の評価を行った。

最終年度(2008年度)では、今までの研究成果をベースに以下に示す⑤から⑦の研究項目を実施した。

- ⑤ 大面積化に適応できる絶縁層の形成
- ⑥ 発光領域500mm²以上の分散型EL素子の作製
- ⑦ ナノ蛍光体粒子を分散させたEL素子の作製

⑤に関しては、絶縁層には高い誘電率と高い絶縁耐圧を持つ酸化物として、酸化チタン(TiO_x)とSr-Bi-Ta-O系複合酸化物(SBT)を検討した。TiO_xの成膜は、ヘリコンスパッタでアルゴンおよび酸素中で600min、基板温度を室温で行い、仮焼きやアニールなどの熱処理条件を変えた数種類の試料を作製し、評価した。なお仮焼き処理は空気中で350℃・5min、アニール処理は酸素中で500℃・30minと600℃・30minで行った。一方、SBTの成膜にはスピコート法を用い、電気的特性の評価を行う素子を次の手順で作製した。最初に20mm×20mmのITO膜付きガラス上に、SBT溶液を20μl滴下し、スピコータ装置で1step(5s, 500rpm)、2step(30s, 2000rpm)の条件で成膜を行った。熱処理は、乾燥温度が140~200℃・5minと仮焼きが350~450℃・5minで行った。両試料とも最後に、DCスパッタで面積2.4×10⁻³cm²の上部Pt電極を形成した。作製した試料は、半導体パラメータアナライザを用いて電流-電圧(I-V)特性を測定し、漏れ電流密度の比較から、絶縁性の優れた熱処理条件を明らかにする。

⑥に関しては、発光層の形成に、PVDF粉末をDMF溶媒に溶かした濃度18wt%のPVDF溶液に、重量比で10wt%となるようにZnS:Cu蛍光体粉末を分散させた溶液を用いた。発光層は、SBT膜(100nm)を形成した基板上にこの分散溶液を滴下しスキージ法を用い形成し、真空定温乾燥器で熱処理(1h, 140℃)を行った(図3)。発光層の上部には、高周波スパッタで透明導電膜(AZO)を形成し上部電極

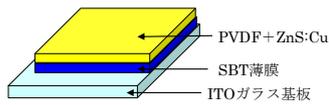


図 3

とした。EL素子の評価では、DC-ACインバータから出力される交流電圧を電極間に印加し、分光器（USB4000）で発光強度の計測を行った。

⑦に関して、ナノ赤色蛍光体粒子(CdSe/ZnS, evident社製Maple-Red Orange、平均粒径10nm以下)を使った分散型EL素子を作製した。まず所望の大きさに切断したITOガラス上に絶縁層としてSBT膜(100nm)を形成する。次に絶縁層上にナノ蛍光体を分散させたPVDF/ZnS:Cu溶液を滴下し、スケージ法を用いて発光層を成膜する。発光層を形成する溶液の濃度は、PVDFが7wt%, ZnS:Cu蛍光体粒子が28wt%, ナノ蛍光体粒子が2wt%である。成膜した発光層は真空定温乾燥器を使い乾燥処理を行う。このように作製したEL素子の発光特性を評価した。

4. 研究成果

2006年度に行った研究成果は次のとおりである。

形成した強誘電体ポリマー膜は、フーリエ変換赤外分光光度計およびエックス線回折測定から強誘電体相の形成を確認した。さらに形成した膜の50Hz分極-電圧(P-V)特性を評価したところ、PVDF・PMMAブレンドポリマー膜では、残留分極が約 $1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の強誘電体であることを確認した。またPVDF/TrFE共重合体膜では、約 $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の残留分極値を得た(図4)。このように、PVDF/TrFE共重合体のほうが大きな残留分極が得られることがわかったため、本研究ではPVDF/TrFE共重合体膜をバインダに用いた蛍光体分散膜について検討した。

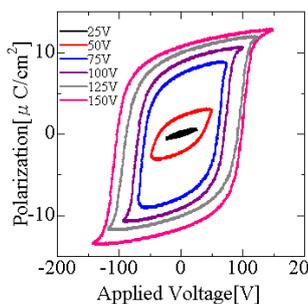


図 4

作製したZnS:Mn粒子分散強誘電体ポリマー膜では、蛍光体粒子を含まない試料と同様に強誘電性によるヒステリシス特性を確認した。また形成した膜にITO膜付ガラス基板を圧着し100V・100Hzの交流電圧を印加した所、ZnS:Mn蛍光体由来する波長585nm付近に主ピークを持つEL発光が得られた(図5)。

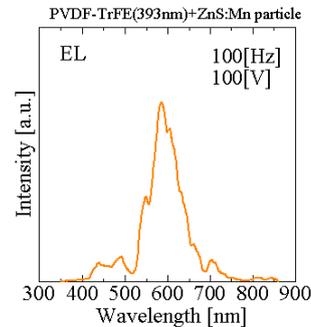


図 5

2007年度に行った研究成果は次のとおりである。

作製したEL素子の中では、PVDF/TrFEの場合に強誘電性を示すβ型結晶が形成されていた。またPVDF EL素子とPVDF/TrFE EL素子の50Hz P-V特性より、PVDF EL素子では、ヒステリシスループを描かず常誘電性を示したが、PVDF/TrFE EL素子では強誘電性を示すヒステリシスループが得られた(図6)。

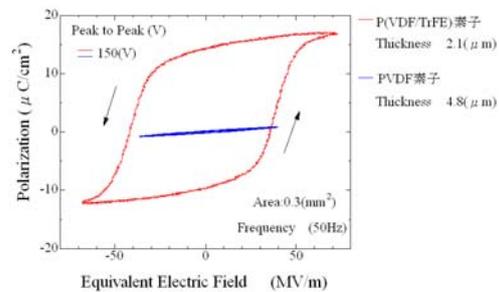


図 6

PVDF/TrFE共重合体膜に蛍光体粒子を分散させた試料は分散率が低い(4.7%)にも関わらず、分散率が15.7%のPVDF膜を使用した試料とほぼ同程度の発光強度であった。また分散率を考慮して発光強度を比較したところ、PVDF/TrFEを用いた試料の方がPVDFを用いた試料よりも発光強度が約3.4倍増加することがわかった(図7)。測定結果の一例として、周波数1kHz、電圧300Vの正弦波交流を印加した所、発光強度 $32.7 \text{ cd}/\text{m}^2$ 、通過電荷量 $1.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ が得られた。この結果は、バインダ内で発生した分極の大

きさが、発光強度に影響を与えることを示唆している。

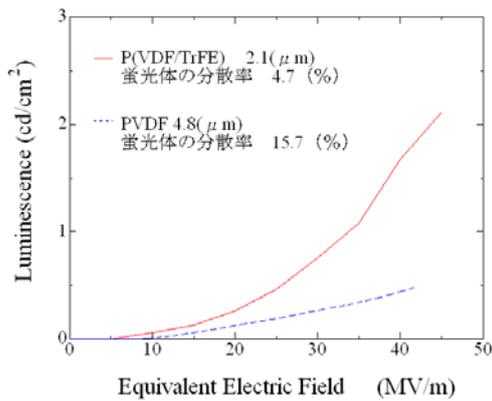


図 7

最後に 2008 年度の研究成果について述べる。

絶縁層の検討では、スパッタ法で形成した TiO_x とゾルゲル法で形成した SBT 膜を比較した。 TiO_x 膜の場合、室温堆積後、空气中 $350^\circ C$ の熱処理を行うことで ITO 膜付きガラス基板上に体積抵抗率 $10^{14} \sim 10^{15} \Omega cm$ の絶縁膜が得られた。また SBT 膜では、乾燥 $200^\circ C$ ・仮焼成 $400^\circ C$ の熱処理によって比誘電率が約 70、絶縁破壊電界強度が $200 kV/cm$ 以上の絶縁膜を ITO/ガラス基板上に形成できた。特に、SBT 膜の形成では、仮焼き温度 $400^\circ C$ (2 層塗り) を一定とし、乾燥温度を $140^\circ C$ 、 $160^\circ C$ 、 $180^\circ C$ 、 $200^\circ C$ と変化させたときの SBT 膜 (100 nm) の漏れ電流密度の測定結果から、 $200^\circ C$ での乾燥によって漏れ電流のばらつきが小さくなり、漏れ電流密度が約 $10^{-5} A/cm^2$ に安定することがわかった (図 8)。これは、溶媒の沸点と乾燥温度には密接な関係にあることを示唆している。これらの結果から、我々は、絶縁膜に比誘電率が大きく絶縁耐圧が TiO_x よりも優れる SBT 膜が有効と判断した。

SBT 膜を絶縁層に用いて ITO/ガラス基板上に作製した面積 $25 \times 22 mm^2$ の EL 素子 (上部電極 AZO) は、周波数 1 kHz、印加電圧 20~60 V の範囲で安定に EL 発光 (中心波長 500 nm) することを初めて確認した (図 9)。

ナノ蛍光体粒子を分散させた EL 素子の研究成果では、波長 470 nm の照射によって波長 620 nm の PL 発光を得た (図 10)。この結果は、ZnS:Cu の EL 発光 (波長約 500 nm) がナノ蛍光粒子の PL 発光の励起光に使えることを示唆しており、従来の分散型 EL 素子では困難であった、演色性の高い白色光を分散型 EL 素子で作り

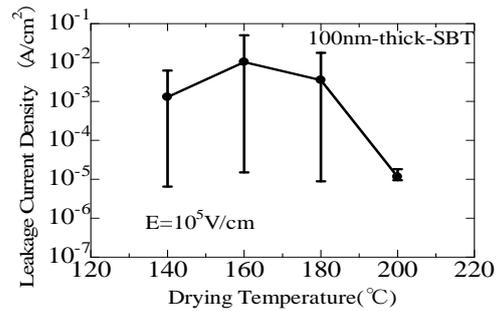


図 8

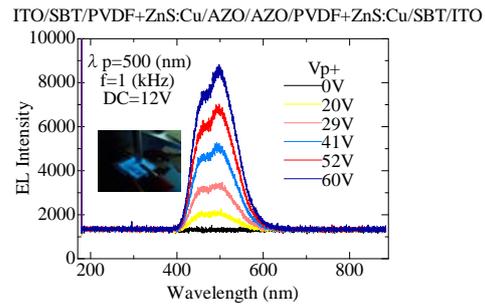


図 9

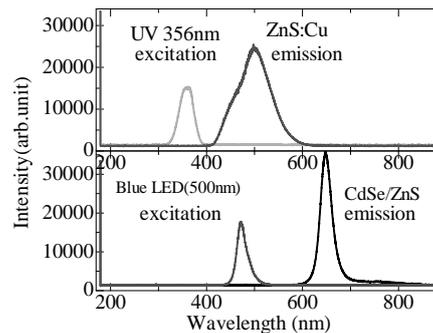


図 10

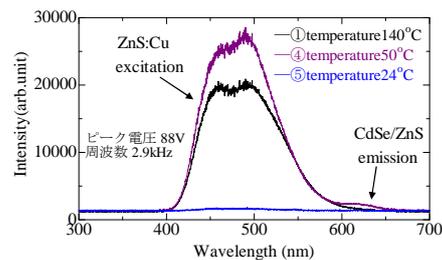


図 11

出せる可能性がこれにより示された。そこで、このナノ蛍光体粒子を ZnS:Cu/PVDF 蛍光体層に添加した EL 素子を作製したところ、蛍光体層の乾燥温度を $50^\circ C$ とした場合において、ナノ蛍光体粒子からの PL 発光ピークを確認した (図 11)。しかし、この発光強度は白色光を得るには不十分であった。

以上の研究成果から、白色光を得るにはナ

ノ蛍光体濃度を更に高めることが必要であることがわかった。しかし当初の研究目的である強誘電性ポリマーにナノ蛍光体粒子を分散させた蛍光体の開発と大面積表示パネル応用に対する基礎的知見は、本研究によって得られたと考えている。

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5件)

(以下、全て査読あり)

- ① Koji Aizawa and Yusuke Ohtani, , “Effect of Eu/Sr ratios on ferroelectric and fluorescent properties of Eu-substituted strontium bismuth tantalate films”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.47, no.9, pp.7549-7552, Sep. 2008.
- ② Koji Aizawa and Yusuke Ohtani, “Ferroelectric and luminescent properties of electroluminescence devices using ferroelectric polymer-phosphor composite films”, *Key Engineering Materials*, vol.388, pp.137-140, July 2008.
- ③ Koji Aizawa and Yusuke Ohtani, “Ferroelectric and luminescent properties of Eu-doped SrBi₂Ta₂O₉ films”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.46, no.10B, pp. 6944-6947, Oct. 2007
- ④ K. Takahashi, K. Aizawa and H. Ishiura, “Optimum ferroelectric film thickness in metal-ferroelectric-insulator-semiconductor structures composed of Pt, (Bi,La)₄Ti₃O₁₂, HfO₂, and Si”, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.45, Part 1, No.6A, pp.5098-5101, June 2006.
- ⑤ Y. Tabuchi, K. Aizawa, T. Tamura, K. Takahashi, H. Hoko, K. Kato, Y. Arimoto and H. Ishiura, “Characterization of (Bi, Nd)₄Ti₃O₁₂/HfO₂/p-type Si structures for MFIS-FerAM application”, *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 79, pp.211-218, June 2006.

[学会発表] (計20件)

(国際会議発表: 2件)

- ① Koji Aizawa and Yusuke Ohtani, “Correlation between ferroelectric and fluorescent properties by introducing Eu atoms into strontium bismuth tantalate films”, *Materials*

Research Society Fall Meeting, Dec. 1-5, 2008, Boston, MA. (Abstract CD-ROM, #D7.6, Dec. 3, 2008)

- ② Koji Aizawa and Yusuke Ohtani, “Fabrication and Characterization of Ferroelectric Polymer Films on Insulator/n-type ZnO/glass Structures”, *Materials Research Society Spring Meeting*, March 24-28, 2008, San Francisco, California, USA. (Abstract CD-ROM, #F3.5).

(国内会議発表: 18件)

- ① 高浦雅宏、會澤康治、得永嘉昭、“バインダにナノ蛍光体粒子を分散させた分散型EL素子”、平成20年度応用物理学会北陸・信越支部 学術講演会講演予稿集、2E-04、p. 86 (2008.11.22、金沢工業大学)
- ② 稲垣浩行、會澤康治、“Pt電極付基板上のTiO_x薄膜の電気的特性”、平成20年度応用物理学会北陸・信越支部 学術講演会講演予稿集、2C-05、p. 59 (2008.11.22、金沢工業大学)
- ③ 渡橋宏紀、會澤康治、“ITO/ガラス基板上に形成したSBT薄膜の電気的特性”、平成20年度応用物理学会北陸・信越支部 学術講演会講演予稿集、2C-06、p. 60 (2008.11.22、金沢工業大学)
- ④ 保古浩一、會澤康治、得永嘉昭、“透明電極を形成した希土類添加SBT膜の特性評価”、平成20年度応用物理学会北陸・信越支部 学術講演会講演予稿集、2C-07、p. 61 (2008.11.22、金沢工業大学)
- ⑤ 高塚祐司、會澤康治、得永嘉昭、“酸化物強誘電体/蛍光体構造の作製と評価”、平成20年度応用物理学会北陸・信越支部 学術講演会講演予稿集、2C-08、p. 62 (2008.11.22、金沢工業大学)
- ⑥ 本木康大、會澤康治、“衝撃固化法による酸化物膜の形成に関する基礎的研究”、平成20年度応用物理学会北陸・信越支部 学術講演会講演予稿集、2A-09、p. 35 (2008.11.22、金沢工業大学)
- ⑦ 清水俊行、會澤康治、得永嘉昭、“真空蒸着法で形成したPVDF膜のセンサー応用に関する研究”、平成20年度応用物理学会北陸・信越支部 学術講演会講演予稿集、2B-10、p. 50 (2008.11.22、金沢工業大学)
- ⑧ 會澤康治、保古浩一、稲垣浩行、得永嘉昭、“電極に酸化亜鉛系透明導電体を用いた強誘電体キャパシタの評価”、2008年秋季第69回応用物理学会学術講演会予稿集第二分冊、2a-K-7、p.457 (2008.9.2、中部大学)。
- ⑨ 會澤康治、大谷佑介、“Sr_{1-x}(Bi₂, Eu_x)Ta₂O₉

薄膜の分極特性および蛍光特性における Eu/Sr 比の効果”、第 25 回 強誘電体応用会議講演予稿集, 30-T-18, pp. 161-162 (2008. 5. 30、京都).

- ⑩ 大谷佑介、會澤康治, “Eu を添加した Bi 系酸化物薄膜の結晶性と発光特性”, 平成 19 年(2007 年) 応用物理学会北陸信越支部学術講演会 講演予稿集, 2D-13, p. 55 (2007. 12. 1、富山大学).
- ⑪ 大谷佑介、會澤康治, “強誘電体-蛍光体コンポジット膜の作製と EL 特性”, 第 27 回エレクトロセラミックス研究討論会, 1B12, p. 26 (2007. 10. 18, 東京理科大学).
- ⑫ 大谷佑介、會澤康治, “Bi 層状酸化物強誘電体/蛍光体構造の特性評価”, 2007 年秋季 第 68 回応用物理学会学術講演会予稿集第二分冊, 5a-ZL-6, p. 587 (2007. 9. 5、北海道工業大学).
- ⑬ 會澤康治、大谷佑介, “蛍光体粒子を分散させた強誘電体ポリマー膜の特性評価”, 2007 年秋季 第 68 回応用物理学会学術講演会予稿集第二分冊, 4a-ZL-11, p. 580 (2007. 9. 4、北海道工業大学).
- ⑭ 會澤康治, “希土類添加酸化物強誘電体薄膜の分極特性と蛍光特性”, 第 24 回 強誘電体応用会議講演予稿集, 25-T-19, p. 93 (2007. 5. 25、京都).
- ⑮ 會澤康治, 岩田裕之, 十川哲也, “酸化物強誘電体/酸化物蛍光体薄膜積層構造の作製と評価”, 2007 年春季 第 54 回応用物理学会関係連合講演会予稿集第二分冊, 28p-SV-8, p. 618 (2007. 3. 28、青山学院大学).
- ⑯ 會澤康治, 川端亨, 岩田裕之, 奥山夏彦, 十川哲也, “希土類添加ビスマス層状強誘電体薄膜の蛍光特性と電気的特性”, 平成 18 年度 電気関係学会北陸支部連合大会講演論文集, D-11 (2006. 9. 16、金沢工業大学).
- ⑰ 會澤康治, 十川哲也, 岩田裕之, “マンガン添加ビスマスフェライト薄膜の作製と評価”, 平成 18 年度 電気関係学会北陸支部連合大会講演論文集, D-12 (2006. 9. 16、金沢工業大学).
- ⑱ 會澤康治, “希土類添加ビスマス系酸化物強誘電体薄膜の蛍光特性”, 2006 年秋季 第 67 回応用物理学会学術講演会予稿集第二分冊, 31p-V-21, p. 529 (2006. 8. 31、立命館大学).

[図書] (計 2 件)

- ① Koji Aizawa and Yusuke Ohtani, “Correlation between Ferroelectric and Fluorescent Properties by introducing Eu Atoms into Strontium Bismuth Tantalate Films”, in

Rare-Earth Doping of Advanced Materials for Photonic Applications, edited by V. Dierolf, Y. Fujiwara, U. Hommerich, P. Ruterana, J. Zavada (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **Volume 1111**, Warrendale, PA, 2009), 1111-D07-06 (ISBN: 978-1-60511-083-7).

- ② Koji Aizawa, “Fabrication and characterization of ferroelectric polymer/TiO₂/Al-doped ZnO structures”, in *Materials Science and Technology for Nonvolatile Memories*, edited by Dirk J. Wouters, Seungbum Hong, Steven Soss, Orlando Auciello (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Volume 1071, Warrendale, PA, 2008), 1071-F03-05 (ISBN: 978-1-60511-041-7).

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○ 取得状況 (計 0 件)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

會澤 康治(AIZAWA KOJI)
金沢工業大学・工学部・准教授
研究者番号: 40222450

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

亀井 衛一(KAMEI EI-ICHI)
金沢工業大学・基礎教育部・教授
研究者番号: 90410290
宮田 俊弘(MIYATA TOSHIHIRO)
金沢工業大学・工学部・教授
研究者番号: 30257448