

研究種目： 若手研究 (B)
研究期間： 2008～2009
課題番号： 20760464
研究課題名 (和文) 超高出力ZnO系ナノ構造埋込粒子の開発
研究課題名 (英文) Development of nano-structure layered ZnO based particle for high power emissions.
研究代表者
小南 裕子 (FAMILY_NAME FIRST_NAME)
静岡大学・電子工学研究所・准教授
研究者番号： 60313938

研究成果の概要 (和文)：

量子構造へのキャリア局在による発光効率の向上、量子閉込効果による遷移確率の向上を目指し、ZnO/ZnCdO/ZnO ナノ構造埋込粒子の開発を目的とし、特に ZnCdO 発光層の低温プロセスにおける合成方法の確立を目指した。液相合成法により、Zn および Cd のアルコキシド溶液を作製し、これを約 300 度の低温で、加圧下での結晶成長を行った。その結果、常圧に比べ、結晶中の酸素欠陥を著しく抑制することに成功し、ZnO 系結晶に起因した励起子の発光が得られ、欠陥からの発光を大幅に抑制することができた。

研究成果の概要 (英文)：

Liquid phase synthesis of ZnCdO powder under the high-pressure treatments has been investigated aim to the preparation of multi-layered ZnO/ZnCdO particles, for which lower temperature process is preferred to prevent interdiffusion between the layers. As the result, the powder fired under the high-pressure showed stronger emission from exciton and suppressed the emission from oxygen.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
20年度	1,800,000	540,000	2,340,000
21年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：構造・機能材料

キーワード：発光材料，酸化亜鉛，ナノ構造

1. 研究開始当初の背景

本研究の目的とするところは、21世紀のマルチメディアの時代に適応できる高性能のディスプレイの開発であり、その有力な候補として電界放射型ディスプレイ (FED) があ

げられる。FEDは今日の電子産業を支えている真空マイクロエレクトロニクス技術をフルに利用した微小電子源の集合体を各画素毎に配置した構造となっており、超高精細画像が期待できるディスプレイである。この

FED実現にあたっては低速電子線励起下の高輝度・高効率の蛍光体の開発が不可欠である。このような背景に基づいて、申請者は高性能の蛍光体材料の開発及びその物性に関する研究を行っている。

現在の蛍光体は、母体材料と呼ばれる主となる物質の中に、発光中心と呼ばれる元素を添加し、その元素にエネルギーが遷移し基底状態に戻る際に可視光を放出するものを用いている。蛍光体の歴史は古く、硫化亜鉛系の硫化物材料をはじめ、酸化物、酸硫化物など、様々なものが既に応用され、ブラウン管（CRT）をはじめ、プラズマディスプレイパネル（PDP）、無機エレクトロルミネッセンスディスプレイ（無機LED）などのディスプレイ、最近では窒化物、酸窒化物蛍光体の開発が活発に行われ、ディスプレイだけでなく、照明光源への応用が期待されている。これらの蛍光体は与える励起エネルギーの強度に対し、ある一定のエネルギー以上において飽和する傾向を有しており、今後求められる強励起条件下における特性としては不十分である。そこで、これまでの蛍光体とは異なった観点より、新しいタイプの発光材料について提起する。発光ダイオードなどで応用されている量子井戸構造や量子ドット構造を有した新しいタイプの蛍光体を作製し応用することにより、強励起下における優れた発光特性を有し、また発光波長や吸収波長を任意に設定することが可能となり、更なる応用範囲の拡大につながると期待される。

2. 研究の目的

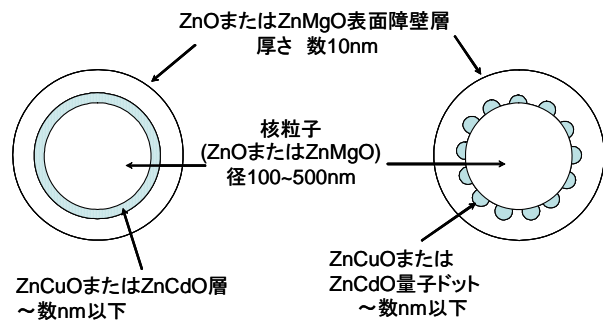
本研究では、一つ一つの粒子にナノサイズの単一量子井戸構造や、多数の量子ドットが埋め込まれた微粒子の合成を行う。このナノ構造を有した粒子に期待される効果は、量子構造へのキャリア局在による非発光過程の抑制及び発光効率の向上、量子閉じ込め効果による遷移確率の向上および発光波長の制御であり、現存の蛍光体とは異なった非常に高い機能を有した発光材料粒子の開発として期待される。本実験で用いる材料は ZnO 系半導体であり、これは室温において安定な励起子発光を示し、安価、安定性などの点から高く評価されている。発光ダイオードを用いたディスプレイや照明光源は、多くのチップの配列を必要とし、またその特性の均一化も図らなければならないなどの難点がある。一方、粉末などを発光材料として用いた場合、FEDなどを応用した面状の高出力電子源と組み合わせることにより、粒子の発光は平均化されており、スクリーンとして塗布することにより発光面を簡単に得ることが可能である。本研究では、図1に示すように、ZnO粒子を核とし、CdやCuなどの酸化物との混晶により、核粒子の表面修飾を重ねることに

より ZnO 系量子井戸発光層及び ZnO 表面障壁層の形成を行い、レーザー発振の観測を最終目標とする。核粒子を酸化物で被覆する技術についてはこれまでの研究で確立している。今回、量子構造形成の前段階として、量子井戸発光層、表面障壁層などの各層の形成にあたり、表面状態の観察、個々の微粒子における発光をミクロに調査し、その物理現象を明らかにする。

図 ZnO 系ナノ構造埋め込み型粒子の概念図

3. 研究の方法

これまでの研究において、ゾルゲル法を用いて蛍光粒子を酸化物材料で被覆し、表面に10nm程度の極薄層を形成することに成功している。この方法を応用し、今回 ZnO 粒子



を、より禁制帯幅の狭い ZnCdO などの混晶により被覆、または部分的に形成させ、量子井戸発光層を形成する。

1. 量子井戸構造発光層の形成

量子井戸構造を形成する材料の原料には、金属アルコキシド、または、水酸化物を用いる。これらを窒素または不活性ガス中でアルコール溶媒中に溶解させる。その中に、予め表面に H₂O 分子を吸着させ、アルコールに分散させた核粒子を投入し、核粒子表面で加水分解させる。その結果、核粒子の表面に発光層となる材料が極薄く、またはドット状に形成される。発光層の層厚の制御は基本的には原料に用いる材料の転化量により可能であるが、ドットのサイズ、結晶性については、溶媒の PH や温度、圧力などにより変化するため、より再現性の高い均一な特性を得るための諸条件について検討を行う。

2. 粒子構造の評価

形成された量子井戸構造発光層の正確な層厚、ドットの分布状態を詳しく調べるためには透過型電子顕微鏡による断面の観察や、顕微 CL による発光の確認が必要である。特に、量子井戸発光層へのキャリア集中、電子-正孔対の迅速な再結合過程などを考慮すると、発光層はエピタキシャル的に核結晶粒子上に成長することが望ましい。主に、透過型電子顕微鏡による表面近傍の格子像観察を随時行い、発行層の結晶成長において、欠陥の少ない良質な層を形成させるための条件について検討を行う。また、表面の形状に

においては、原子間力顕微鏡などを用い、表面の凹凸やドットの大きさについての評価を行う。

3. 粒子構造制御による発光制御

蛍光体の評価においては、通常マクロ的な評価であり、集団（多粒子）の特性を平均的に評価する。しかし、本研究においては、ミクロな領域での測定が重要であり、なぜなら、基板の位置が固定された薄膜のエピタキシャル成長とは異なり、ランダムな要素を十分に含んだ合成プロセスであるため、個々の粒子の構造はそれぞれ異なっている。そこで、走査型電子顕微鏡と CL 測定を組み合わせた顕微 CL を用い、個々の粒子の発光特性の測定を行い、その発光特性と粒子構造の関係、および特性の分布を明らかにすることにより、より望ましい粒子構造と作製条件に関する知見を得る。

4. 表面障壁層の形成

量子井戸構造発光層の成長条件を参考にし、表面障壁層の形成を行う。合成プロセスは発光層と連続して行い、良質なエピタキシャル状障壁層を形成を目指す。材料には発光層よりも禁制帯幅の広い ZnO または ZnMgO を用いる。これらは Zn および Mg のアルコキシドを用い、その割合を制御することにより禁制帯幅を制御する。

5. 粒子内構造の観察および発光特性評価

形成された量子井戸構造発光層および表面障壁層の結晶状態、欠陥、各層厚などを詳しく調べるためには透過型電子顕微鏡による断面の観察により、格子像の観察を行う。並行して、顕微 CL により、発光特性の評価を行い、最適な表面障壁層の形成条件へフィードバックさせる。また電子線などの強励起条件下における発光強度依存性を調べ、誘導放出実験を試みる。

4. 研究成果

発光層となる、ZnCdO の合成方法の確立および基礎物性の取得のために、Zn および Cd アルコキシド、酢酸化物、水酸化物、および塩化物を原材料として ZnCdO 混晶粒子の合成を行った。その結果、原材料により出来上がった ZnCdO 混晶の特性が大きく変わることを見出した。その中から、本研究の遂行のためにもっとも適している原材料の組み合わせとして、Zn エトキシドと水酸化物を選択し、積層形成を行うこととした。市販の高純度 ZnO 粒子の表面上に、前述の ZnCdO 混晶層の形成を試みた。その結果、表面層形成後の熱処理により、表面に形成された ZnCdO の Cd 元素が ZnO コア粒子に熱相互拡散により均一粒子化されることが明らかとなった。積層粒子形成のためには、熱相互拡散の生じない低温での焼成・結晶化プロセスが必要である。そこで、オートクレーブ内における加

圧焼成を行うことによる解決を試みた。熱処理温度は約 300 度、加圧条件を 1 ~ 30 気圧まで変化させ、混晶 ZnCdO 層結晶化について検討を行った。その結果、結晶化が確認され、結晶性が高温処理と同等以上の物が得られた。また発光特性の評価においては、ZnO 系材料特有の酸素欠陥による青緑色の広帯域の発光が著しく抑制されることが確認された。これは、構成元素である酸素を含むガス中で加圧焼成を行うことにより、酸素欠陥が抑制され、そのために発光特性に大きな影響を与えたものと考えられる。

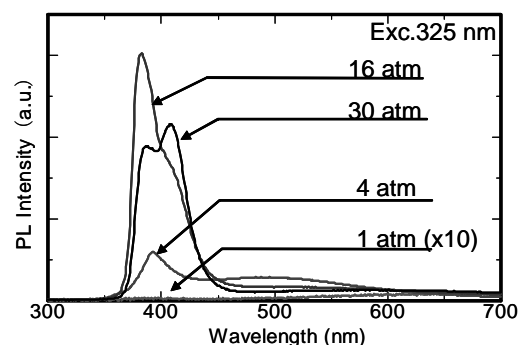


図 2 Zn_{1-x}Cd_xO 粒子 (X=0.4) の紫外線励起発光。加圧焼成により 500nm 付近の酸素欠陥による発光が抑制され、励起子発光が増大していることがわかる。30 気圧においては混晶による励起子発光の長波長シフトも確認された。

低温 PL および熱ルミネッセンスなどにより、粒子内に形成された準位について調べたところ、Cd 添加により約 6meV の準位が確認された。

ZnO コア粒子上に ZnCdO 層を形成した後、さらに ZnO 層の形成を行ったが、期間内に誘導放出などの発光特性の確認には至らなかった。

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 11 件)

1) T.Nagura, H.Kominami, Y.Nakanishi and K.Hara, Investigation of the Fabrication Parameters Affecting the Cathodo-luminescence Property of ZnAl₂O₄:Mn Green Phosphors, Japanese Journal of Applied Physics, 48, 92302-92305 (2009). 査読有

2) H.Kominami, Y.Nakanishi, K.Terada, T.Yamasaki, T.Seino and K.Hara, Preparation of High-luminance SrGa₂S₂:Eu Thin Film Phosphors by Laser Annealing, Electrochemical Society Transactions, 25, 223-225 (2009). 査読有

3) 小南裕子, 山下慎二, 中西洋一郎, 原和彦, 下

村康夫,吉野正彦,クエン酸ゲル法を用いて合成した近紫外線励起用赤色蛍光体 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ の発光特性, 照明学会誌論文号, 11, 802-806 (2009). 査読有

- 4) Hironori Komoda, Tatsuhiro Mori, Hiroko Kominami, Yoichiro Nakanishi, Kazuhiko Hara, Formation of gallium nitride particles during the two-stage chemical vapor process, *Journal of Crystal Growth*, 311, 10, 2966-2969 (2009).
- 5) T.Sano, H.Kominami, Y.Nakanishi, K.Hara, Photoluminescent properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ particles fired under the high-pressure, *Proceedings of the 16th Display Workshops*, 1, 415-416 (2009). 査読無
- 6) T.Yamasaki, T.Seino, H.Kominami, Y.Nakanishi, Y.Hatanaka and K.Hara, Effect of 355 nm laser annealing for preparation of $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ thin film phosphors, *Proceedings of the 16th Display Workshops*, 1, 417-418 (2009). 査読無
- 7) H.Kominami, Y.Nakanishi and K.Hara, Preparation of Sulfide Phosphors using Liquid Phase Process, *Proceedings of The 15th International Display Workshops*, 2031-2032 (2008). 査読無
- 8) K.Terada, H.Kominami, T.Seino, Y.Arai, Y.Nakanishi, K.Hara, Dependence of Structural Characteristics of $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ Thin Film Phosphors on Preparation Conditions, *Proceedings of The 15th International Display Workshops*, 919-922 (2008).
- 9) S.Yamashita, H.Kominami, Y.Nakanishi, K.Hara, Y.Shimomura, M.Yoshino Synthesis of $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ by Citric Acid Gel Method -Dependence of Properties on Pre-firing Condition-, *Proceedings of The 15th International Display Workshops*, 937-938 (2008). 査読無
- 10) T.Sano, H.Kominami, Y.Nakanishi, K.Hara, Effect of Pressure on Firing of ZnCdO Powder for Preparation of Multi-Layered ZnO/ZnCdO Particles, *Proceedings of The 15th International Display Workshops*, 941-942 (2008). 査読無
- 11) H.Kominami, Y.Arai, T.Seino, Y.Nakanishi, K.Hara, Laser annealing process and cathodoluminescence of $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ thin film phosphor, *Proceeding of The 14th International Workshops on Inorganic and Organic Electroluminescence & 2008*

International Conference on the Science and Technology of Emissive Displays, 217-218(2008). 査読無

[学会発表] (計 35 件)

- 1) 井口拓, 小南裕子, 中西洋一郎, 原和彦, 電子線励起による ZnO 系複合酸化物の紫外発光, 電気化学会第 77 回大会, 富山大学 (2010.03.31).
- 2) 山崎貴久, 清野俊明, 小南裕子, 中西洋一郎, 畑中義式, 原和彦, レーザアニールした $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 薄膜蛍光体の発光特性のショット数依存性, 2010 年春季第 57 回応用物理学関係連合講演会, 東海大学 (2010.03.20).
- 3) 河西康雅, 山内学, 小南裕子, 中西洋一郎, 原和彦, 六方晶 BN 粉末の化学気相合成と発光特性評価, 2010 年春季第 57 回応用物理学関係連合講演会, 東海大学 (2010.03.20).
- 4) 本間徹生, 名倉利樹, 小南裕子, 中西洋一郎, 原和彦, 高色純度緑色蛍光体 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ における Mn 発光中心の局所構造解析, 2010 年春季第 57 回応用物理学関係連合講演会, 東海大学 (2010.03.18).
- 5) 小南裕子, 中西洋一郎, 原和彦 電子線励起紫外発光デバイス用蛍光体の研究, 第 7 回真空ナノエレクトロニクスシンポジウム, 静岡大学 (2010.03.03). (招待講演)
- 6) 小南裕子, 中西洋一郎, 原和彦, 清野俊明, Preparation of high-luminance $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ green-emitting thin film phosphors by laser annealing, 第 331 回蛍光体同学会講演会, 化学会館ホール (2010.02.05). (招待講演)
- 7) 山崎貴久, 清野俊明, 小南裕子, 中西洋一郎, 畑中義式, 原和彦, レーザアニールによる $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 薄膜蛍光体の作製と発光特性, 発光型/非発光型ディスプレイ合同研究会, 九州大学 (2010.01.28).
- 8) 佐野友治, 小南裕子, 中西洋一郎, 原和彦, 加圧焼成により作製した ZnCdO 粒子の構造及び発光特性, 発光型/非発光型ディスプレイ合同研究会, 九州大学 (2010.01.28).
- 9) 山内学, 小南裕子, 中西洋一郎, 原和彦, 化学気相法による六方晶 BN 粉末の作製, 発光型/非発光型ディスプレイ合同研究会, 九州大学 (2010.01.28).
- 10) T.Sano, H.Kominami, Y.Nakanishi, K.Hara, Photoluminescent properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ particles fired under the high-pressure, *The 16th International Display Workshops*, Seagaia, Miyazaki, Japan (2009.12.09).
- 11) T.Yamasaki, T.Seino, H.Kominami, Y.Nakanishi, Y.Hatanaka and K.Hara, Effect of 355 nm laser annealing for preparation of $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ thin film phosphors, *The 16th International*

Display Workshops, Seagaia, Miyazaki, Japan, (2009.12.09).

12) H.Kominami, Y.Nakanishi, K.Terada, T.Yamasaki, T.Seino, and K.Hara, Preparation of High-luminance SrGa₂S₄:Eu Thin Film Phosphors by Laser Annealing, The 216th Electrochemical Society Meeting, Vienna, Austria, (2009.10.05).

13) 佐野友治, 小南裕子, 中西洋一郎, 原和彦, 加圧焼成により作成した ZnCdO 粒子の発光特性, 2009 年電気化学秋季大会, 東京農工大学 (2009.09.11).

14) 山崎貴久, 清野俊明, 小南裕子, 中西洋一郎, 畑中義式, 原和彦, 二元電子ビーム蒸着と 355 nm レーザアニールによる SrGa₂S₄:Eu 薄膜蛍光体の作製と発光特性, 2009 年秋季第 70 回応用物理学学会学術講演会, 富山大学 (2009.09.09).

15) 小南裕子, 山下慎二, 中西洋一郎, 原和彦, 下村康夫, 吉野正彦, 赤色発光 La₂O₂S:Eu 蛍光体の合成方法による粒径制御, 2009 年秋季第 70 回応用物理学学会学術講演会, 富山大学 (2009.09.08).

16) 小南裕子, 中西洋一郎, 原和彦 液相法を用いた SrGa₂S₄:Eu の作製および発光特性, 第 328 回蛍光体同学会講演会, 化学会館ホール, (2009.06.19).(招待講演)

17) H.Kominami, Y.Nakanishi, K.Hara, Cathodoluminescent properties of ZnO-based phosphors for UV emission, The 22nd International Vacuum Nanoelectronics Conference, Hamamatsu, Japan (2009.07.23).

18) T.Nagura, H.Kominami, Y.Nakanishi, K.Hara, T.Honma, Improvement in the cathodoluminescence property of ZnAl₂O₄:Mn highly-chromatic-pure green phosphor, The 22nd International Vacuum Nanoelectronics Conference, Hamamatsu, Japan (2009.07.22).

19) 山崎貴久, 寺田亨右, 小南裕子, 清野俊明, 中西洋一郎, 畑中義式, 原和彦, 二元電子ビーム蒸着とレーザアニールによる希土類付活 SrGa₂S₄ 薄膜蛍光体の作製と発光特性 (2), 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 筑波大学 (2009.3.31).

20) 佐野友治, 小南裕子, 中西洋一郎, 原和彦, ZnO/ZnCdO 積層粒子作製を目的とした ZnCdO 粒子の加圧焼成, 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 筑波大学 (2009.3.31).

21) 名倉利樹, 小南裕子, 中西洋一郎, 原和彦, 固相法で作製した ZnAl₂O₄:Mn 緑色蛍光体における発光特性の還元温度依存性, 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 筑波大学 (2009.3.31).

22) 小林敬祥, 菰田浩寛, 河西康雅, 小南裕子, 中西洋一郎, 原和彦, NH₃を用いる化学気相法による AlN 結晶粒子の作製, 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 筑波大学 (2009.3.31).

23) 山下慎二, 小南裕子, 中西洋一郎, 原和彦, クエン酸ゲル法による La₂O₂S:Eu 合成における粒径制御, 発光型/非発光型ディスプレイ合同研究会, 八戸工業大学 (2009.01.29).

24) 劉昕, 小南裕子, 中西洋一郎, 原和彦, 六方晶 BN 粉末の紫外発光に対する熱処理の効果, 発光型/非発光型ディスプレイ合同研究会, 八戸工業大学 (2009.01.29).

25) 佐野友治, 小南裕子, 中西洋一郎, 原和彦, 加圧焼成による ZnCdO 粒子の合成, 発光型/非発光型ディスプレイ合同研究会, 八戸工業大学 (2009.01.29).

26) 菰田浩寛, 小林敬祥, 河西康雅, 小南裕子, 中西洋一郎, 原和彦, 化学気相法による GaN 系ナノ構造埋め込み型粒子の作製, 発光型/非発光型ディスプレイ合同研究会, 八戸工業大学 (2009.01.29).

27) 名倉利樹, 小南裕子, 中西洋一郎, 原和彦, 固相法で作製した ZnAl₂O₄:Mn 緑色蛍光体における発光特性の還元温度依存性, 発光型/非発光型ディスプレイ合同研究会, 八戸工業大学 (2009.01.29).

28) 寺田亨右, 山崎貴久, 小南裕子, 中西洋一郎, 原和彦, 清野俊明, 畑中義式, レーザアニールによる SrGa₂S₄:Eu 薄膜蛍光体作製プロセスの低温化, 発光型/非発光型ディスプレイ合同研究会, 八戸工業大学 (2009.01.29).

29) T.Sano, H.Kominami, Y.Nakanishi, K.Hara, Effect of Pressure on Firing of ZnCdO Powder for Preparation of Multi-Layered ZnO/ZnCdO Particles, The 15th International Display Workshops, Niigata, Japan (2008.12.4)

30) S.Yamashita, H.Kominami, Y.Nakanishi, K.Hara, Y.Shimomura, M.Yoshino, Synthesis of La₂O₂S:Eu by Citric Acid Gel Method-Dependence of Properties on Pre-firing Condition-, The 15th International Display Workshops, Niigata, Japan (2008.12.4)

31) K.Terada, H.Kominami, T.Seino, Y.Arai, Y.Nakanishi, K.Hara, Dependence of Structural Characteristics of SrGa₂S₄:Eu²⁺ Thin Film Phosphors on Preparation Conditions, The 15th International Display Workshops, Niigata, Japan (2008.12.4).

32) H.Kominami, Y.Nakanishi and K.Hara, Preparation of Sulfide Phosphors using Liquid Phase Process, The 15th

International Display Workshops, Niigata, Japan (2008.12.5).

33) H.Kominami, Y.Arai, T.Seino, Y.Nakanishi, K.Hara, Laser annealing process and cathodoluminescence of SrGa₂S₄:Eu thin film phosphor, The 14th International Workshops on Inorganic and Organic Electroluminescence & 2008 International Conference on the Science and Technology of Emissive Displays, Rome, Italy, (2008.9.20).

34) 山下慎二, 小南裕子, 中西洋一郎, 原和彦, 下村康夫, 吉野正彦, クエン酸ゲル法により作製した La₂O₂S:Eu 赤色蛍光体の評価・焼成条件依存性-, 第 69 回応用物理学学術講演会, 中部大学 (2008.9.2).

35) 佐野友治, 瀬瀬直行, 小南裕子, 中西洋一郎, 原和彦 ZnO/ZnCdO 積層粒子作製を目的とした ZnCdO 粒子の液相合成, 第 69 回応用物理学学術講演会, 中部大学, (2008.9.4).

[図書] (計 1 件)

小南裕子(共著)最先端 照明・光源 技術全集, 第 2 章第 2 節, 技術情報協会 (2008).

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

<http://ny7084.rie.shizuoka.ac.jp/active-display/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小南 裕子 (Hiroko Kominami)

研究者番号: 60313938

(2) 研究分担者

なし ()

研究者番号:

(3) 連携研究者
なし ()

研究者番号: