

機関番号：82626

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21760018

研究課題名（和文） 紫外光照射下における蛍光体酸化物薄膜の室温結晶成長

研究課題名（英文） Room temperature crystal growth of oxide phosphor thin films under UV irradiation

研究代表者

中島 智彦（NAKAJIMA TOMOHIKO）

独立行政法人産業技術総合研究所・先進製造プロセス研究部門・研究員

研究者番号：50435749

研究成果の概要（和文）：

V酸化物を主とする蛍光体材料について紫外線照射を用いた室温製膜手法の開発を行った。紫外線ランプによる結晶成長は真空紫外線領域の波長を空气中で照射する場合に反応活性となり、結晶化が促進されることが分かり、紫外線レーザー照射下においてはナノ粒子結晶成長核の導入と併せることによって極めて広い範囲の蛍光体材料を室温で製膜可能にすることに成功した。これらの新手法は次世代フレキシブルディスプレイなどの開発へ繋がると期待される。

研究成果の概要（英文）：

Room temperature fabrication for the oxide phosphors (especially vanadates) has been developed by means of ultra-violet (UV) irradiation. By using UV lamp, the irradiation at vacuum ultraviolet wavelength in air was effective on the crystallization. In the UV laser irradiation process, various kinds of phosphors have been successfully crystallized by using precursor nano-particles as crystal nuclei. These new processes for room temperature phosphor film fabrication are expected to develop next generation flexible displays.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用物性・結晶工学

キーワード：結晶成長、蛍光体酸化物、製膜技術、低温製膜

1. 研究開始当初の背景

本研究では、酸化物蛍光体を室温で基板上に直接製膜を行うことを特徴とし、PETフィルムなどの有機基板上に製膜可能な手法を確立することを目標とする。蛍光体材料、中でも照明装置に用いられる白色光、もしくは白色光を構成する波長の光を発する蛍光体はこれまで膨大な数の材料研究が行われ、その市場規模の大きさから、既存の蛍光灯から白色LEDまで多くの実用化研究も盛んに行われている。次世代の主照明装

置として注目を集める白色LEDは、青色LEDによって黄色(及び赤色)蛍光体を発光させるものと、紫外線LEDによって赤・青・緑色蛍光体を発光させるものとに大別される。最近では複数企業によって白色LEDが多く開発され、主にGaNの青色LEDと黄色蛍光体YAG:Ce³⁺等との組み合わせによって良い発光効率を示す白色LEDが実用化されている[1]。

上記照明装置に主として用いられる無機蛍光体は耐久性等の観点から有機蛍光体に比して使いやすいが、その合成において、酸化物蛍光

体ではおよそ 1000 以上、窒化物蛍光体の多くは 10 気圧の窒素圧下 1600 程度の高温を要し、合成プロセスに大きなエネルギーを要することが知られている。この高い合成温度は用途の拡大に伴ってしばしば材料製造プロセスにおける大きな障壁となっている。白色光の用途は広く、点(もしくは小さな面)光源である白色 LED だけでなく、さらに広い面積で白色光を発生することが出来れば、種々の表示デバイスのバックライトなどに応用可能な均一な白色光を示す光源の作製が可能である。このような場合、蛍光体材料を薄膜化して基板上に形成する必要が出てくる。しかしながら、無機化合物蛍光体は上述したように材料の安定性は高いものの合成温度が高く、通常基板上に直接製膜することは困難である。スクリーンプリント法のようにバインダーと共に塗布する手法もあるが、この方法では透過膜は得られず、また、使用中に発生するガスによる劣化等の問題を抱えている。また、蛍光体の発光強度を増加させるには材料自体の発光効率を向上させると同時に蛍光体に形状付与し、光学的な側面から発光強度を増大させる試みが重要となってきた。例えば、薄膜表面の凹凸形状や、フォトニック結晶を利用する手段も考えられている。そのため、蛍光体にこのような“形状”を付与して利用するために、新たな製造手法の開発が必要となっている。

近年、申請者の研究グループでは塗布光照射法と呼ぶ光(ここではエキシマレーザを指す)を利用した窒化物薄膜の低温製膜手法の開発を行っている。この手法は目的物質の金属を含む有機金属溶液を基板にスピコートし、その基板に直接レーザ光を照射することにより照射部のみがレーザ光のエネルギーによって結晶化される手法である。現在本手法で用いるレーザ光は ns パルスレーザであるが、この場合、レーザ光による塗布膜の加熱は ns オーダーの非常に短い時間であり、侵入長も浅いため基板にダメージを与えないことが大きな特徴となる。これまで本手法を用いた製膜例として、蛍光体物質に限ればガラス基板上に赤色蛍光体 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ や $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ などの製膜を行い、どちらも製膜プロセスにおいて 400 程度の低温で基板にダメージを与えることなく良い発光特性を示す薄膜の製膜に成功している[2]。これらの物質は通常バルクでは 1000 以上、薄膜でも 700 以上の高温が必要であり、塗布光照射法が低温製膜手法として非常に有効であることを示している。また、申請者らはバナジウム酸化物 $\text{AVO}_3(\text{A}:\text{K},\text{Rb},\text{Cs})$ が強い白色光を発生することを見出した[3]。特に最近、この物質が塗布光照射法によってガラス基板上に室温でも製膜可能であることを発見し、結晶化のための照射光源として、エキシマレーザだけでなく、紫外線ランプ照射によっても室温での製膜が可能であることを明らかにした。紫外線ランプ照射による効果の詳細は明らかになっていなかったが、この実験

結果は非常に重要な意味を持っている。新たな低温窒化物製膜手法として紫外線ランプが有効なツールの一つであることを示しただけでなく、室温製膜が可能であることから、PET フィルム等のフレキシブルな有機基板上に無機酸化物を直接製膜(結晶化)出来るという新たな試みが可能になることが予想されるためである。このように、塗布光照射法は蛍光体材料の応用範囲を広げることのできる有効な低温製膜手法の一つとして注目を浴び、今後の研究の進展が期待されている。

[1] 木下雅之, 第 68 回応用物理学会学術講演会 6p-ZR-5

[2] T. Nakajima, T. Tsuchiya, T. Kumagai, Jpn. J. Appl. Phys., 46 (2007) L365.

[3] 中島智彦, 土屋哲男, 熊谷俊弥, 特願 2007-224846

2. 研究の目的

本研究における大きな目標は「光照射」をキーワードとした蛍光体酸化物の室温製膜手法の確立であり、白色蛍光体 AVO_3 について塗布光照射法を用いた室温結晶成長法の開発を行う。現在、 AVO_3 が光照射によって室温でガラス基板上に製膜可能であることを見出したところであるが、室温成長に重要なプロセスの要素は全く明らかになっていない。そのため、光照射によって AVO_3 が結晶化するメカニズムを検討し、結晶成長に効果的なプロセス中の要素を明らかにする。具体的には、結晶化プロセスに用いる光はエキシマレーザと紫外線ランプの 2 種類を使い、反応前駆体となる金属溶液の選択、照射光の波長・照射エネルギーと結晶成長の関係について詳細に調べ、室温製膜に最適な条件を探索する。また、それを踏まえて AVO_3 蛍光体を PET 等の有機基板上に製膜することを試みる。有機基板への製膜においては特に基板表面が劣化しないようにする必要があるので、反応溶液の溶媒の選択や光照射の照射条件も無機基板とは異なる条件で行わなければならないことが予想され、その部分についても明らかにする。また、光照射部のみが結晶化する利点を生かしたパターンニング手法を用いて表面に凹凸構造の形成を行い、光の閉じ込め効果による発光強度の改善も試みる。最後に AVO_3 の室温製膜手法の開発を通じて本手法がどのような物質に適用可能かを検討する。

3. 研究の方法

蛍光体 $\text{AVO}_3(\text{A}:\text{K},\text{Rb},\text{Cs})$ について塗布光照射法を用いた室温製膜手法の開発及びメカニズムの解明を行う。現在分かっているの

は AVO_3 がガラス基板上で紫外光照射により結晶化するという事実のみである。そこでまずは AVO_3 の室温ガラス基板上における結晶化条件を詳細に調べる。本研究で用いる塗布光照射法とは、目的物質の金属イオンを含む有機金属溶液を基板上にスピコートし、形成された有機金属薄膜に直接エキシマレーザもしくは紫外線ランプ光を照射して結晶化させる手法である。この製膜プロセスにおける AVO_3 の結晶化が(1)有機金属溶液の選択、(2)照射紫外光の波長・強度・照射時間によってどのように変化するか詳細に調べる。製膜及び結晶化条件を明らかにした後、有機基板上への製膜を行い、製膜可能な有機基板について調べる。これらの結果を踏まえ、蛍光強度を増大しうる表面構造加工が可能であるか、また他蛍光体物質について同様な手法を用いて室温製膜が可能かどうか検討を行う。

4. 研究成果

蛍光体 AVO_3 (A:K,Rb,Cs) について塗布光照射法を用いた室温製膜手法の開発及びメカニズムの解明を行った。出発物質である金属溶

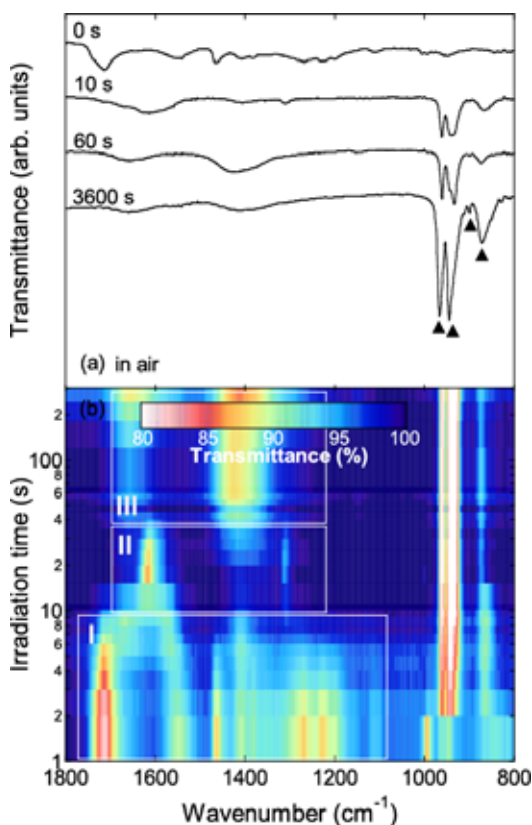


図1 Rb-V 有機酸塩の真空紫外線照射下における分解過程と RbVO_3 形成についての IR 測定結果。(a) RbVO_3 に帰属されるピーク。(b) I,II,III はそれぞれ異なる有機酸塩生成物を示す。

液の選択、光照射時の反応のプロセスを分光測定によって評価し、室温で結晶化に至るための製膜条件を探った。これまで有効な有機金属溶液の詳細が不明であったが、種々の溶液を調査したところ、2-エチルヘキサン酸塩系溶液が非常に有効であることが明らかになってきた。紫外線照射下における反応過程も詳細に調べた。照射波長・強度・雰囲気を様々な状態に制御して照射実験を行ったところ真空紫外線領域の波長の光を空气中(酸素を含む雰囲気中)で照射する場合にのみ反応活性となり、結晶化が促進されることが分かった。図1に真空紫外線(172nm)照射下における RbVO_3 の形成過程について IR でモニタした結果を示す。900-1000 cm^{-1} 付近に発生するピークは RbVO_3 の形成を示し、図1中I-IIIで示す有機化合物の逐次分解に伴って速やかに RbVO_3 が形成される様子を示している。また、これらの結晶化条件はどれか一つが欠けても結晶成長が進行しないことも明らかとなり、合わせて考察すると真空紫外線照射下で起こる2つの効果、すなわち短波長の光照射による金属-酸素結合の切断と雰囲気中の酸素が光を吸収して活性酸素とオゾンになり、その強い酸化作用により酸化物の結晶

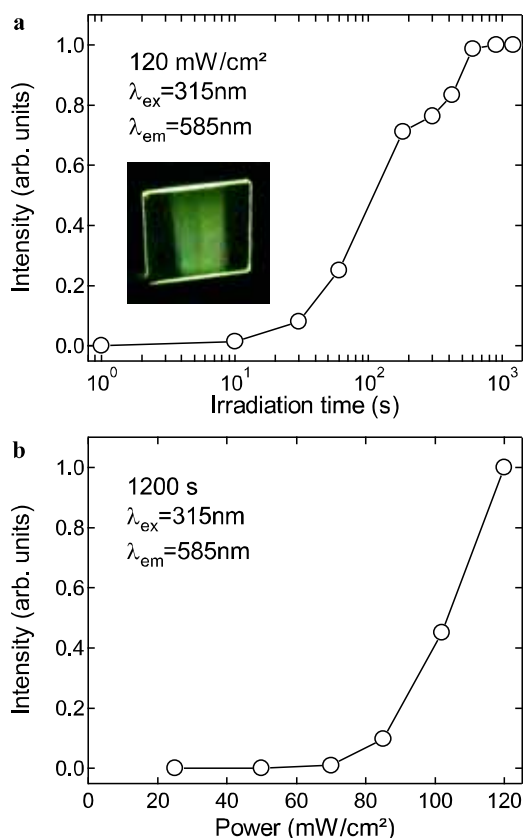


図2 真空紫外線照射によって形成された $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 薄膜の蛍光強度。(真空紫外線(a)照射時間依存性、(b)照射エネルギー依存性。)

成長が格段に促進されることが分かった。また、これらの知見を生かして 3 元系酸化物 $Zn_3V_2O_8$ にも本手法を適用し、その結晶化を確認した。本物質は通常 AVO_3 よりも 300 以上も高温で結晶化が進行する物質であり、室温光照射のみで結晶化が確認できたのは非常に興味深い結果である。図 2 に真空紫外線照射によって形成した $Zn_3V_2O_8$ 薄膜の作製条件に対する蛍光強度プロットを示す。バルク体と同じ黄色蛍光を示していることが確認出来る。X 線回折結果からは、この材料がナノサイズの結晶子成長にとどまっていることを確認している。また、蛍光強度結果も照射エネルギー依存性から、また発光強度は飽和せず向上の余地があることから、さらなるランプ強度の増大が効果的であることを表している。(本実験時点では)真空紫外線強度は最高強度のエキシマランプを使用しており、さらなるランプ開発の有効性も示している。次に、様々な材料への室温製膜展開を検討した。種々の酸化物について検討した結果 $Zn_3V_2O_8$ のバルク体結晶化温度 (750 度程度) を超える材料についてはこれまでのところエキシマランプのみでは結晶化させることが困難であった。そこでこれまでの研究により明らかになったエキシマランプ・レーザー照射による結晶化メカニズムを検討した結果、室温結晶化を促進するためには前駆体膜中に結晶成長核を予め導入することによって結晶成長速度を劇的に向上させることが不可欠であるという結論に至った。そこで蛍光体の母物質となる半導体酸化物材料について次の実験を行った。(1)塗布光照射法によって簡便に作製可能な配向膜を作製し、その上部に形成した種々の酸化物前駆体に室温でレーザー照射を行う。(2)前駆体膜中に当該酸化物のナノ粒子を導入しエキシマレーザーを室温で照射する。その結果、いずれの場合においても室温で結晶化が促進され、前駆体に結晶核を導入しない場合と比べて極めて速やかに結晶化が進むことが明らかになった。例えばバルク結晶化温度 1300 度程度のペロブスカイト型酸化物においても良好な結果が得られている。以上のように、本研究課題に関する一連の結果により、エキシマランプ、レーザーを用いて極めて多くの材料について室温で結晶化を促進し、良質な結晶化膜を作製可能であることを明らかにした。得られた結果を用いて、現在フレキシブルディスプレイ材料の開発を検討している。本研究課題で取り組んだ長期安定性の高い無機蛍光体材料の室温成膜手法は次世代ディスプレイ材料の開発推進のキープロセスの一つになることが期待される。

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3件)

中島智彦、土屋哲男、熊谷俊弥, “Facile On-Demand Oriented Growth of Perovskite Oxide Thin Films: Applications of Dion-Jacobson Phase as Seed Layer”, CrystEngComm 13 (2011) 158-166

中島智彦、土屋哲男、真部高明, “New Sign of Vacuum Ultraviolet Driven Crystal Growth in Ternary Oxide $Zn_3V_2O_8$ Films”, Applied Physics A 98 (2010) 885-888

中島智彦、土屋哲男、熊谷俊弥, “Rubidium Metavanadate Formation at Room Temperature under Vacuum Ultraviolet Irradiation from Metal Organic Compositions”, Applied Surface Science 225 (2009) 9787-9790

[学会発表](計2件)

中島智彦、土屋哲男、熊谷俊弥, “スマートルミネッセンス”, 国際ナノテクノロジー展 2011, 2011/02/16-18, 東京ビッグサイト

中島智彦、土屋哲男、真部高明, “Quantum Efficiency of Broad Band Emission in Vanadium Oxides”, The International Conference of Optical Materials and Devices 2009/08/29, モンテネグロ

[産業財産権]

出願状況(計1件)

名称: 配向ペロブスカイト酸化物薄膜
発明者: 中島智彦、土屋哲男、真部高明
権利者: (独)産業技術総合研究所
種類: 特願
番号: 2010-274161
出願年月日: H22/12/09
国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ:

<http://staff.aist.go.jp/t-nakajima/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

中島 智彦 (NAKAJIMA TOMOHIKO)
独立行政法人産業技術総合研究所・先進製造プロセス研究部門・研究員
研究者番号: 50435749