

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 13 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010 ～ 2012

課題番号：22560040

研究課題名（和文） 環境対応紫外光源用酸化亜鉛系発光材料の新規開発

研究課題名（英文） Development of Zinc Oxide Emitting Material for Ultra Violet Lighting Source

研究代表者

小南 裕子 (KOMINAMI HIROKO)

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）：本研究の目的とするところは、水銀フリー新規紫外光源の開発である。現在使用されている水銀ランプ、Xe ランプとは異なり、目的の波長のみを放出する電子線励起型の新規光源用発光材料の開発をおこなう。ZnO 系材料探索と禁制帯制御、発光特性向上のための組成・作製条件を本研究において重点的におこない、発光特性、効率の向上を目指した。材料の Al 組成比により、発光波長を暫定的に制御できることが示された。またアルミン酸亜鉛に珪素などを加え、珪酸アルミン酸亜鉛の合成を試みたが、単一組成を得ることは難しく、混合物が形成された。しかし、少量の混合においては、サイト置換が見られ、発光特性の変化およびシフトを確認でき、波長制御の可能性が示唆された。

研究成果の概要（英文）：Recently, the Hg free UV emission devices have been demanded for the application of catalyst and medical situations. The field emission lamp (FEL) using phosphor which shows UV emission is some advantages, for example, large area production, the resin free and the suppression of degradations compared with LEDs. ZnO is well known material which shows UV emission peaked at 375 nm of exciton or blue-green emission peaked around 510 nm from oxygen vacancies. This phosphor is quite stable under high density electron beam irradiation. In our previous work, it was found that ZnO - based oxide materials showed UV emission under excitation by electron beam. Especially, ZnAl₂O₄ showed strong UV emission peaked at 250 nm. In this work, to investigate to mechanism of UV emission from ZnAl₂O₄. From the results, CL intensity became strong according to increase of firing temperature, because of improvement of crystallinity of the powders. The peak position of CL spectra were shifted from 235 nm to 250 nm by control of the ratio of source materials. The band gap of ZnAl₂O₄ was about 7 eV. It was thought that the origin of UV emission was caused from oxygen vacancies.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用光学・量子光工学

キーワード：紫外光源、発光材料、酸化亜鉛

1. 研究開始当初の背景

本研究の目的とするところは、新規紫外光源の開発である。現在使用されている水銀ランプ、キセノンランプとは異なり、目的の波長のみを放出する電子線励起型の新規光源用発光材料の開発をおこなう。電界放出エミッタと発光材料を組み合わせた、紫外発光フィールド・エミッション・ランプ (FE ランプ) の開発である。用いる材料として、ZnO 系の酸化物材料を主とした、欠陥型酸化物発光材料の探索である。材料探索とバンドギャップ制御、発光特性向上のための組成・作製条件を本研究において重点的におこなう。

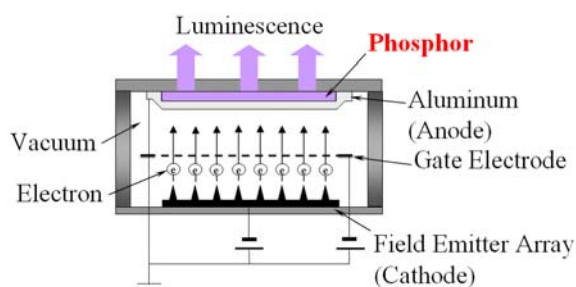


図1 FE ランプの構造

2. 研究の目的

本研究では、電子線照射に対して安定、且つ資源的にも豊富な酸化亜鉛系材料を用い、紫外発光蛍光体の開発を行う。酸化亜鉛、ZnO:Zn (P-15 と呼ばれる) は、波長約 510nm にピークを有する青緑色発光を示し、低速電子線励起において他に類を見ない高効率を示す蛍光体として知られている。この蛍光体は結晶中の酸素欠損によりバンドギャップ内に形成された準位を介して発光する、いわゆる『欠陥型発光中心蛍光体』である。化学的に安定であるため、電子線励起における耐久性も非常に高く、欠陥により導電性を有するために低抵抗であることから帯電も起こりにくい、という特長を有する。申請者は、最近 ZnO と酸化物材料との混晶化により、その発光波長をシフトさせることが可能であることを見出した。これまでの実験より、Al₂O₃、SiO₂、Ga₂O₃ など様々な酸化物材料との混晶化を試み、その結果約 250nm~400nm の領域で紫外発光を得ることに成功した。また、材料の合成条件および焼成条件によって、その発光特性は大きく変化することが確認されている。しかし、これらの波長の制御については、混晶化の元素とバンドギャップ、酸素欠損準位との相関性について未だ明らかとなっていない。

本研究では、材料と発光波長との関係、合成及び焼成条件と発光強度との相関などを明らかにし、発光効率 30% 台の紫外発光蛍光体の開発を目指す。紫外光源用発光材料の新

規確立を目指し、その物性と発光特性について明らかにし、最終的には紫外発光 FE ランプの作製をおこなう。

3. 研究の方法

- ・混晶形成にあたり、その合成条件と組成との関係を相図により明らかにする。
 - ・禁制帯幅と発光波長、発光中心準位との関係について調べ、目的とする発光波長を得るための条件を探る。
 - ・より高効率な発光を目指し、合成及び焼成条件の確立をおこなう。
 - ・電子線照射時の耐久性・安定性を評価し、既存の蛍光体との比較を行う。
 - ・欠陥準位の形成を促進させる他元素の添加について検討する。
- 最終的には 30% 台の効率を目指す。

これまでの予備実験において、ZnO と Al₂O₃ 及び SiO₂ との混晶が、250~320nm 領域の紫外発光を示すことが確認されている。今回、領域の紫外発光を重点的に、混晶の比率によるバンドギャップ制御と、酸素欠損により形成される準位との関係を明らかにする。

母体材料の混晶比率による禁制帯幅の制御目的とする蛍光体は、酸素欠損により禁制帯中に準位を形成し、この準位を介して発光するといわれている。そのため、形成される混晶の組成により、禁制帯幅が変化し、発光波長も変化すると考えられる。混晶材料合成には、基本的には固相合成法を用いるが、組成比率によっては、固相での形成が困難となる場合も考えられ、その場合は、ゾルーゲル法やクエン酸ゲル法などの液相合成法もおこなう。まず、混晶比率と合成条件との関係について詳細な相図を作成し、組成比率と禁制帯幅との関係を明らかにする。

(1) 材料組成と発光準位、発光波長制御

材料の組成と、酸素欠陥が形成した準位との関係を明らかにする。バンドギャップとの関係が明らかになれば、様々な材料の欠陥準位についても類推することが可能となり、目的波長制御をより簡便におこなうことが可能となる。低温での発光特性の評価、熱ルミネセンス評価などから、形成された準位のレベルやばらつき、形成された準位の相対量などを求める。これらの知見を、より発光強度の大きい材料合成へとフィードバックさせる。

(2) 高効率化を目指し合成条件を確立する

形成される発光準位は、合成条件、特に焼成条件によって大きく変化することが考えられる。上記の実験と焼成条件との関係を明らかにし、よりアクティブな発光中心形成のための合成条件を確立する。作製した試料は上

記に述べた測定により、次の実験にフィードバックさせ、より高効率発光蛍光体の合成を狙う。前年度に明らかとなった、材料組成と合成条件、発光波長・発光強度の関係を、紫外発光材料の合成を引き続き行なう。

(3)電子線照射時の安定性評価

欠陥が形成された蛍光体は、その状態によっては非常に安定性に乏しいことが懸念される。電子線照射により耐久試験を行い、欠陥の形成と寿命との関係性について調べる。より安定な酸素欠陥形成のための条件を探り、試料合成にフィードバックさせる。

(4)欠陥準位の形成法の検討

酸素欠陥をより安定に形成させるための他元素の添加について検討をおこなう。電子線照射の安定性評価を並行しておこない、より安定かつ活性化された発光準位形成のための条件を探る。また他元素添加による新たな準位形成についても明らかにし、より効率の高い発光を得るための条件を探る。また、シミュレーションにより、バンドギャップモデルの裏づけを取るとともに、形成される不純物準位、酸素欠陥準位などをモデル化する。不純物準位については、DV-X α 法により準位の同定と配位環境について明らかにし、実際の発光特性との関係について調べ、より適切な準位形成元素を探る。

(5)既存蛍光体との比較・評価

既存の Gd³⁺添加化合物蛍光体との比較及び評価をおこなう。発光強度及び寿命特性などの評価をおこない、それぞれの効率を求め、ランプ作製の前段階としての諸特性を探る。既存蛍光体よりも効率の高い発光を目指し、最終的には30%台の効率を目標とする。

(6)紫外発光 FE ランプの試作

得られた紫外発光蛍光体を用い、FE ランプの試作を試みる。

4. 研究成果

固相合成法により ZnAl₂O₄ 粉末を作製した。原料として ZnO, α -Al₂O₃ を用い、これらの ZnO モル比を変化させ秤量・混合し、900~1300°C、大気中で焼成した。その後、得られた粉末を活性炭雰囲気中で二次焼成を行い、酸素欠陥の形成を試みた。また、重金属添加による ZnAl₂O₄ 内の新たな準位形成を試み、発光特性の変化について検討を行った。作製した試料は、電子線励起発光(CL)、紫外線励起発光(PL, PLE)、X線回折(XRD)等により評価した。図2にZnO仕込みモル比を変化させ、且つ焼成温度を1000及び1200°Cとした場合のCL発光スペクトルを示す。焼成温度の上昇に伴い発光強度が向上し、1200°Cでは、1000°Cの場合と比べ約4倍の強度を得た。XRDの結果から、1000°C以下では、原料の残留が確認され、またその半値幅より、結晶性が発光強度に大きな影響を与えたことが

わかる。しかし、1300°C以上の焼成では、分解が進み、また逆スピネル ZnAl₂O₄ が形成され、発光強度は再び低下した。またモル比1.05以上において短波長(約235nm)から長波長(約250nm)へと発光スペクトルが急に変化し、禁制帯内に形成される準位に変化が認められた。

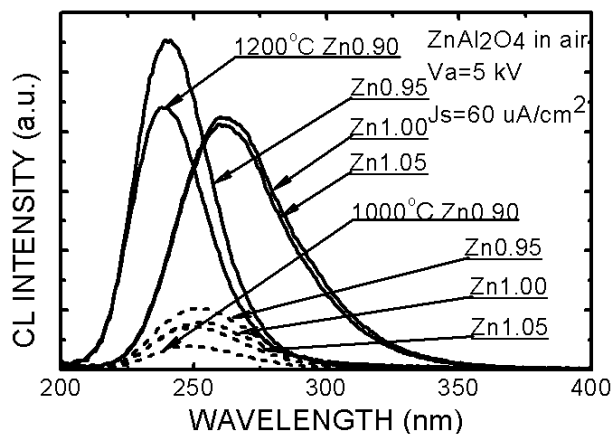


図2 組成を変化させた場合の ZnAl₂O₄ の電子線励起発光スペクトル

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13件)

- 1) H. Kominami, S.V. Mjakin, M.M. Sychov, V.G. Korsakov, V.V. Bakhmetjev, A.A. Sidorova, E.A. Sosnov, Y. Nakanishi, K. Hara, H. Mimura, Effect of annealing atmosphere and electron beam pre-irradiation on the properties of SrGa₂S₄:Eu phosphor films, *Optical Materials*, 35, 1109-1111 (2013). 査読有
- 2) Hiroko Kominami, Takahisa Yamasaki, Yoichiro Nakanishi, Kazuhiko Hara, Study of crystallization process of Eu doped SrGa₂S₄ thin film phosphors by two electron beams evaporation and 355 nm Nd:YAG laser-annealing, *Journal of Luminescence*, 132, 3100-3102(2012). 査読有
- 3) Tzu-Chen Liu, Hiroko Kominami, Heather F. Greer, Wuzong Zhou, Yoichiro Nakanishi and Ru-Shi Liu, Blue Emission by Interstitial Site Occupation of Ce³⁺ in AlN, *Chemistry of Materials*, 24, 3486-3492 (2012). 査読有
- 4) Hiroko Kominami, Takeaki Ishinaga, Yoichiro Nakanishi, Kazuhiko Hara, Photoluminescent Properties of Mn-doped Deep Red Emitting Phosphors under Blue and UV Excitations, *Proceedings of The International Display Workshops*, 19, 1751-1752 (2012). 査読無
- 5) Toshiki Nagura, Hiroko Kominami, Yoichiro Nakanishi and Kazuhiko Hara, Photoluminescence Property of ZnAl₂O₄:Mn

- Chromatic Pure Green Phosphors, 電気学会論文誌A (基礎・材料・共通部門誌), 131, 328-331(2011).査読有
- 6) Tatsuhiro Mori, Takayoshi Kobayashi, Yasumasa Kawanishi, Hiroko Kominami, Yoichiro Nakanishi, and Kazuhiko Hara, Fabrication of AlN single crystal particles by a chemical vapor method using aluminum chloride, Physica status solidi (C), 8(5), 1459-1462 (2011)査読有
 - 7) H. Kominami, T. Iguchi, S. Namba, Y. Nakanishi, K. Hara, Photo- and Cathodoluminescent Properties of ZnAl₂O₄ Powder Doped with Heavy Metal, Proceedings of the 18th International Display Workshops (IDW'11), 781-782 (2011).査読無
 - 8) M. Fukazawa, T. Mori, H. Kominami, Y. Nakanishi, K. Hara, Low-Temperature Synthesis of Single-Crystal AlN Particles by Chemical Vapor Deposition for Phosphor Applications, Proceedings of the 18th International Display Workshops (IDW'11), 2, 783-784 (2011).査読無
 - 9) T. Yamasaki, T. Seino, H. Kominami, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, K. Hara, Preparation of Rare-Earth Doped SrGa₂S₄ Thin Film Phosphors by Two Electron Beams Evaporation and 355 nm Laser-Annealing, Proc. of The 17th International Display Workshops, 1053-1056 (2010).査読無
 - 10) T. Iguchi, H. Kominami, Y. Nakanishi, K. Hara, A. Ohnishi, M. Kitaura, Structural and Cathodoluminescent Properties of ZnAl₂O₄ Phosphor for UV Emission, Proc. of The 17th International Display Workshops, 1023-1026 (2010).査読無
 - 11) M. Bartic, H. Kominami, Y. Nakanishi, K. Hara, The Improvement in Photoluminescence Property of CaYAlO₄:Eu³⁺ Phosphor by the Post-Annealing Process, Proc. of The 17th International Display Workshops, 287-290 (2010).査読無
 - 12) Y. Kawanishi, M. Yamauchi, H. Kominami, Y. Nakanishi, and K. Hara, Chemical vapor synthesis and luminescence property of hexagonal boron nitride powders, (Extended Abstracts of) The 29th Electronic Materials Symposium, 189-190 (2010.6).
 - 13) T. Mori, T. Kobayashi, Y. Kawanishi, H. Kominami, Y. Nakanishi, and K. Hara, Dependence of particle formation on aluminum sources in vapor phase synthesis of AlN powders, (Extended Abstracts of) The 29th Electronic Materials Symposium, 201-202 (2010).査読無
 - 1) 小南裕子, 中西洋一郎, 原 和彦, Mn 添加赤色発光蛍光体の青~紫外励起発光特性, 2012年 秋季 第73回応用物理学会学術講演会, 愛媛大学(2012.09.12)
 - 2) 石川陽一, 田代公則, 羽豆耕治, 古澤健太郎, 小南裕子, 原和彦, 秩父重英, 六方晶 BN 微結晶の時間・空間分解カソードルミネッセンス評価, "2012年 秋季 第73回応用物理学会学術講演会, 愛媛大学 (2012.09.12)
 - 3) Hiroko Kominami, Cathodo- and photoluminescent properties of UV emitting oxide phosphors, 第4回日韓真空ナノエレクトロニクスシンポジウム, 筑波大学東京キャンパス(2012.10.15)
 - 4) Hiroko Kominami, Takeaki Ishinaga, Yoichiro Nakanishi, Kazuhiko Hara, Photoluminescent Properties of Mn-doped Deep Red Emitting Phosphors under Blue and UV Excitations, The 19th International Display Workshops, Kyoto, Japan (2012.12.07)
 - 5) 神谷将至, 三宅亜紀, 名和靖矩, 居波 涉, 小南裕子, 杉田篤史, 中西洋一郎, 原 和彦, 川田善正, Si₃N₄/Si 基板上 Y₂O₃:Eu 極薄膜の構造および発光特性, 発光型非発光型ディスプレイ合同研究会, 静岡大学(2013.1.24)
 - 6) 三宅亜紀, 金森 聡, 居波 涉, 小南裕子, 川田善正, 中西洋一郎, Si₃N₄ 上に作製した ZnO 蛍光体薄膜の構造および発光特性, 発光型非発光型ディスプレイ合同研究会, 静岡大学(2013.1.24)
 - 7) 石永健揚, 小南裕子, 中西洋一郎, 原和彦, 固相合成法により作製した (Zn_{1-x}Mg_x)Al₂O₄ の紫外発光特性, 2013年 春季 第60回応用物理学会学術講演会, 神奈川工科大学, (2013.03.27)
 - 8) 金森聡, 三宅亜紀, 居波 涉, 小南裕子, 川田善正, 中西洋一郎, アンニール処理した ZnO 蛍光体薄膜の構造および発光特性, 2013年 春季 第60回応用物理学会学術講演会, 神奈川工科大学 (2013.03.29)
 - 9) 李惠映, 光野徹也, 小南裕子, 中西洋一郎, 原和彦, 六方晶窒化ホウ素薄膜のサファイア基板上への高温化学気相成長, 2013年 春季 第60回応用物理学会学術講演会, 神奈川工科大学 (2013.03.28)
 - 10) T. Mori, H. Kominami, Y. Nakanishi, and K. Hara Formation of a thin GaN layer on the surface of AlN particles by chemical vapor deposition, 第30回電子材料シンポジウム (EMS30) ラフォーレ琵琶湖 (2011.6.29).
 - 11) Y. Kawanishi, H. Kominami, Y. Nakanishi, and K. Hara, Effect of oxygen annealing on the 320-nm-luminescence of hexagonal BN

[学会発表] (計 33 件)

- Annealing time dependence -, 第30回電子材料シンポジウム (EMS30), ラフォーレ琵琶湖 (2011.7.1).
- 12) 小南裕子, 井口拓, 難波覚, 中西洋一郎, 原和彦, 欠陥形成および重金属添加 $ZnAl_2O_4$ の紫外発光特性, 2011年秋季第72回応用物理学会学術講演会, 山形大学 (2011.8.31).
 - 13) 河西康雅, 小南裕子, 中西洋一郎, 原和彦, 六方晶窒化ホウ素粉末の深紫外バンド端発光の高効率化に向けた化学気相合成プロセスの改善, 2011年秋季第72回応用物理学会学術講演会, 山形大学, (2011.8.31).
 - 14) 森達宏, 深澤正樹, 小南裕子, 中西洋一郎, 原和彦, 化学気相法による AlN 単結晶粒子形成に反応条件が与える影響, 2011年秋季第72回応用物理学会学術講演会, 山形大学 (2011.8.31).
 - 15) 小南裕子, 中西洋一郎, 原和彦, 紫外光源用酸化ホウ酸体の発光特性 電子情報通信学会 2011年ソサイエティ大会, 北海道大学 (2011.9.14).
 - 16) 河西康雅, 栗野春之, 小南裕子, 中西洋一郎, 原和彦, 化学気相法により作製した六方晶窒化ホウ素粒子の結晶性の改善, 2012年発光型/非発光型ディスプレイ合同研究会, 秋田大学 (2012.1.27).
 - 17) 小南裕子, 中西洋一郎, 原和彦, レアアースフリー電子線励起紫外発光デバイスの開発, 第9回真空ナノエレクトロニクスシンポジウム, 大阪大学 (2012.3.6) (招待講演)
 - 18) Hiroko Kominami, Takahisa Yamasaki, Yoichiro Nakanishi, Kazuhiko Hara, Preparation of Eu-doped $SrGa_2S_4:Eu$ thin film phosphor using laser-annealing process, European Materials Research Society, Warsaw, Poland (2011.9.20).
 - 19) Hiroko Kominami, Yoichiro Nakanishi, Kazuhiko Hara, Cathodo- and photoluminescent properties of oxide phosphors for UV applications, International Symposium for Phosphor Materials 2011(PHOSPHOR SAFARI), Niigata, Japan (2011.11.21) (招待講演)
 - 20) H. Kominami, T. Iguchi, S. Namba, Y. Nakanishi, K. Hara, Photo- and Cathodoluminescent Properties of $ZnAl_2O_4$ Powder Doped with Heavy Metal, The 18th International Display Workshops (IDW '11), Nagoya, Japan (2011.12.8).
 - 21) M. Fukazawa, T. Mori, H. Kominami, Y. Nakanishi, K. Hara, Low-Temperature Synthesis of Single-Crystal AlN Particles by Chemical Vapor Deposition for Phosphor Applications, The 18th International Display Workshops (IDW'11), Nagoya, Japan (2011.12.8).
 - 22) 北浦守, 田中仙君, 山崎貴久, 小南裕子, 原和彦, 大西彰正, 佐々木実, UPS 実験による $SrGa_2S_4:Eu^{2+}$ 薄膜中アクセプタ様欠陥準位の検証, 2011年第58回応用物理学関係連合講演会, 神奈川工科大学 (2011.3.24).
 - 23) 小南裕子, 井口拓, 難波覚, 中西洋一郎, 原和彦, 北浦守, 大西彰正, 紫外発光 $ZnAl_2O_4$ の欠陥およびドーピングによる準位制御, 2011年第58回応用物理学関係連合講演会, 神奈川工科大学 (2011.3.25).
 - 24) 河西康雅, 小南裕子, 中西洋一郎, 原和彦, 六方晶 BN の 320 nm 帯発光に対する酸素熱処理効果 - 熱処理時間依存性 -, 2011年第58回応用物理学関係連合講演会, (神奈川工科大学) (2011.3.25).
 - 25) 井口拓, 小南裕子, 中西洋一郎, 原和彦, 大西彰正, 北浦守, 電子線励起紫外発光 $ZnAl_2O_4$ 蛍光体の焼成条件依存性, 2011年発光型非発光型ディスプレイ合同研究会, 高知工科大学, (2011.1.28).
 - 26) 山崎貴久, 清野俊明, 小南裕子, 中西洋一郎, 畑中義式, 原和彦, 355 nm レーザアニールによる希土類添加 $SrGa_2S_4$ 薄膜蛍光体の作製, 2011年発光型非発光型ディスプレイ合同研究会, 高知工科大学 (2011.1.28).
 - 27) T. Yamasaki, T. Seino, H. Kominami, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, K. Hara, Preparation of Rare-Earth Doped $SrGa_2S_4$ Thin Film Phosphors by Two Electron Beams Evaporation and 355 nm Laser-Annealing, The 17th International Display Workshops, Fukuoka, Japan (2010.12.2).
 - 28) T. Iguchi, H. Kominami, Y. Nakanishi, K. Hara, A. Ohnishi, M. Kitaura, Structural and Cathodoluminescent Properties of $ZnAl_2O_4$ Phosphor for UV Emission, The 17th International Display Workshops, Fukuoka, Japan (2010.12.2).
 - 29) M. Bartic, H. Kominami, Y. Nakanishi, K. Hara, The Improvement in Photoluminescence Property of $CaYAlO_4:Eu^{3+}$ Phosphor by the Post-Annealing Process, The 17th International Display Workshops, Fukuoka, Japan (2010.12.1).
 - 30) 井口拓, 小南裕子, 中西洋一郎, 原和彦, 大西彰正, 北浦守, 紫外発光 $ZnAl_2O_4$ 蛍光体の電子線励起発光特性, 2010年秋季第71回応用物理学会学術講演会, 長崎大学, (2010.9.14).
 - 31) 森達宏, 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 AlN 粒子表面上への薄い GaN 層の形成, 2010年秋季第71回応用物理学会学術講演会, 長崎大学 (2010.9.14).

- 32)Y. Kawanishi, M. Yamauchi, H. Kominami, Y. Nakanishi, and K. Hara, Chemical vapor synthesis and luminescence property of hexagonal boron nitride powders (六方晶 BN 粉末の化学気相合成と発光特性), 第 29 回電子材料シンポジウム (EMS-29), ラフォーレ修善寺, (2010.7.6).
- 33)T. Mori, T. Kobayashi, Y. Kawanishi, H. Kominami, Y. Nakanishi, and K. Hara, Dependence of particle formation on aluminum sources in vapor phase synthesis of AlN powders (AlN 粉末の気相合成における Al 原料が粒子形成に与える影響), 第 29 回電子材料シンポジウム (EMS-29), ラフォーレ修善寺 (2010.7.6).

[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 (KOMINAMI HIROKO)

研究者番号 : 60313938

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし