

芝浦工業大学

博士学位論文

発光デバイスにおける発光層・材料  
の性能向上に関する研究

2019年 9月

小泉 洋



## 概 要

本研究は、発光デバイスにおける発光層・材料の性能向上に関するものである。発光デバイスは、発光材料を直接励起し発光を得るデバイスで、発光層の膜厚や膜形状に依存して光学特性が変化することが知られている。近年、デバイスの高精細化にともない、素子ごとの光学特性のばらつきが問題となっており、これを均一化する技術の重要性が高まっている。本研究では、発光デバイスとして、白色 LED (White-Light-emitting diode) と有機 EL (Electroluminescence) を検討した。白色 LED では、使用されている蛍光体の発光特性の焼成温度依存性、有機 EL では、発光特性の発光層膜厚依存性のメカニズムを解明し、それに基づき、小型化・高効率化さらには均一化に取り組んだ。

白色 LED においては、窒化ガリウム (GaN)-LED からの青色光を励起源として発光する蛍光体に注目し、二律背反する小粒径化と発光効率の向上を両立できる製法を検討した。対象の蛍光体には、一般的に照明用の白色 LED に用いられるガーネット構造をもつ酸化物系蛍光体である  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  (LuAG: Ce) を用いた。

従来、固相法により 1550 °C 程度の焼成温度で合成するが、粒子径が中心粒径で 20  $\mu\text{m}$  程度に大粒径化するため、その解決に 1430 °C の低温合成により小粒径化できることを見出したが、発光効率の低下をともなう問題を確認した。

本研究では、蛍光体の固相合成過程に注目し、発光効率の低下要因の解明に取り組んだ。その結果、1430 °C の低温合成では、固相拡散が不十分であることがわかり、結晶欠陥と Al と Ba の化合物が副生していることを確認し、発光に影響を及ぼしていることを示した。発光効率向上に向けての製法の改善は、前駆体の 1 つである Al 組成比を増加すると、粒子径は中心粒径で 10  $\mu\text{m}$  以下に小形化でき、合わせて発光効率を向上できた。また、試作した白色 LED でも同様

に発光効率の向上を確認した。本研究において、化学量論比通りに合成した中心粒径  $10\ \mu\text{m}$  の蛍光体粒子よりも、小粒径化が図かれ発光効率を向上できることを示せた。得られた結果から、小粒径化と発光効率の向上を両立できる蛍光体の製法を確立でき、実用化の見通しが得られ工学的な意義を示せた。

さらなる小粒径化には、液中レーザアブレーション法によるナノ粒子蛍光体の合成を試みた。ナノ粒子蛍光体の合成には、 $\text{LuAG: Ce}$  と同様にガーネット構造を持つ  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}: \text{Ce}^{3+}$  ( $\text{YAG: Ce}$ ) を用いた。

従来、レーザアブレーション法は、液中に沈降させた蛍光体をターゲットにしてレーザを照射する、沈降法によるナノ粒子合成が一般的である。しかしながら、この方法では、発光効率が向上しない問題があった。

本研究では、液中に投入した蛍光体を攪拌しながらレーザを照射する懸濁法を試みた。その結果、懸濁法は沈降法よりも結晶性を向上でき、さらに蛍光寿命においても改善が見られ、発光効率の向上を確認できた。ただし、ナノ粒子の発光効率は、ターゲットのマイクロ粒子よりも低下することを確認した。物理分析により低下要因を調査したところ、発光中心である  $\text{Ce}^{3+}$  の濃度低下を確認し、原因を液中レーザアブレーション法によるナノ粒子の合成過程の急速な加熱冷却の影響であることを考察した。したがって、液中レーザアブレーション法によるナノ粒子蛍光体の合成は、実用化に向けて課題を残す結果となった。ただし、懸濁法において、液中の分散性を保て、発光効率を向上できるナノ粒子を試作できたことは学術的な意義が高く、今後のナノ粒子蛍光体開発において多くの知見を得ることができた。

有機 EL においては、高分子材料を用いたインクジェット法によるディスプレイ全体の成膜技術に取り組んだ。

これまでに、インクジェット法による有機 EL の成膜については、ディスプレイ全体に成膜した素子ごとの発光特性の均一化を試みた報告はない。

本研究では、TFT (Thin-film-transistor) 基板に設けられた全ての素子に発光材料を滴下し、素子ごとの発光特性の均一化に取り組んだ。有機 EL 材料には、青色発光材料であるポリフルオレン (PFO: Poly(9,9-dioctylfluorenyl)-2,7-diyl) を用いた。

従来、ディスプレイ全体に成膜した素子には、インクジェットの塗布周期に依存して色度が増加する問題を確認した。その原因が、発光層の膜厚やモフォロジーに関係があり、それが発光材料の溶媒乾燥速度に依存性を示した。

改善のため、発光材料を滴下する際に溶媒ミストを基板に噴射し、乾燥速度を制御した。その結果、ディスプレイ面内の素子の膜厚とモフォロジーさらには、色度も均一化できることを確認した。この取り組みにより、ディスプレイ全体の発光特性の均一化に向けて技術確立でき、実用化の見通しを得た。残る課題は、発光材料の長寿命化で材料開発の動向に注目していく。

以上述べた通り、本研究のオリジナリティである、固相法による LuAG: Ce 蛍光体における Al 組成比の効果、懸濁法を用いたレーザアブレーション法によるナノ粒子蛍光体の発光効率の向上、インクジェット法による有機 EL ディスプレイ全体の均一成膜技術は、発光デバイスの特性向上において有効性を確認できた。また、固相法による LuAG: Ce 蛍光体における Al 組成比の効果については、発光効率を高めた小粒径の蛍光体を提供でき、さらに、インクジェット法による有機 EL ディスプレイの成膜技術においては、ディスプレイ全体の色度の均一化が図れ、実用化に向けての見通しが得られ、工学的な意義を示せた。これらの技術は、高集積化が進む半導体デバイスの分野への技術展開も期待できる。



# 目次

## 第1章 序論

1.1	本研究の背景	1
1.1.1	白色LEDの概要	1
1.1.2	白色LEDの動向	1
1.1.3	有機ELの概要	6
1.1.4	有機ELの動向	7
1.2	本研究の目的および意義	10
1.3	本論文の構成	18
	参考文献	21

## 第2章 発光デバイスの発光原理および、その特性の測定方法

2.1	発光原理	24
2.1.1	蛍光体	24
2.1.2	有機EL	25
2.2	測定方法	32
2.2.1	蛍光体	32
2.2.2	有機EL	33
	参考文献	36

## 第3章 白色LEDにおける $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (LuAG:Ce)

### 蛍光体の結晶性と発光特性の焼成温度依存性

3.1	はじめに	39
3.2	実験方法	40
3.2.1	LuAG:Ceの物性および、その合成方法	40
3.2.2	白色LEDデバイスの試作方法	45
3.2.3	合成したサンプル蛍光体の分析評価方法	45
3.3	実験結果と考察	46
3.3.1	XRDによる結晶性の評価結果	46

3.3.2	CLによる結晶性の定性分析結果	47
3.3.3	PLによる発光特性の測定結果	49
3.3.4	発光原理に基づく焼成温度依存の発光特性の考察	52
3.3.5	EPMAによる蛍光体粒子の元素分析結果	52
3.3.6	焼成温度に依存する結晶性と発光特性の考察	55
3.3.7	試作した白色LEDによる光学特性の測定結果と考察	56
3.4	まとめ	58
	参考文献	60

## 第4章 白色LEDにおけるLuAG:Ce蛍光体の発光特性に およぼすAl組成比の効果

4.1	はじめに	63
4.2	実験方法	63
4.2.1	蛍光体粒子の合成方法	64
4.2.2	白色LEDデバイスの試作方法	64
4.3	実験結果と考察	64
4.3.1	試作粒子の外観観察の結果	64
4.3.2	XRDによる結晶性の評価結果	65
4.3.3	CLによる結晶性の定性分析結果	68
4.3.4	PLによる発光特性の測定結果	68
4.3.5	EPMAによる蛍光体粒子の元素分析結果	72
4.3.6	試作した白色LEDによる光学特性の測定結果と考察	72
4.3.7	Al組成比に依存する結晶性と発光特性の考察	74
4.4	まとめ	76
	参考文献	77

## 第 5 章 液中レーザーアブレーションにより合成した YAG: Ce 蛍光体の発光特性

5.1	はじめに	79
5.2	実験方法	80
5.2.1	ターゲットに用いる蛍光体粒子の物性および, その合成方法	80
5.2.2	レーザーアブレーションによるナノ粒子の合成方法	83
5.2.3	合成したサンプル蛍光体の分析評価方法	83
5.3	実験結果と考察	85
5.3.1	合成粒子の外観観察の結果	85
5.3.2	合成粒子の粒度分布の測定結果	85
5.3.3	合成粒子の XRD による結晶性の評価結果	88
5.3.4	STEM および EDX による合成粒子の成分分析の結果	91
5.3.5	PL による合成粒子の発光特性の測定結果	91
5.3.6	合成したナノ粒子の発光原理	93
5.3.7	量子効率の測定結果	95
5.3.8	蛍光寿命の測定結果と発光特性に及ぼす影響の考察	96
5.3.9	ナノ粒子蛍光体の合成メカニズム	98
5.4	まとめ	100
	参考文献	101

## 第 6 章 液中レーザーアブレーションにより合成した YAG: Ce 蛍光体を用いて試作した白色 LED の発光特性

6.1	はじめに	105
6.2	実験方法	105
6.2.1	蛍光体フィルムおよび白色 LED の試作方法	105
6.2.2	試作した白色 LED とナノ粒子蛍光体の評価方法	107
6.3	実験結果と考察	108
6.3.1	吸収と発光スペクトルの測定結果	108

6.3.2	白色 LED の発光効率の測定結果	110
6.3.3	ICP-MS と ESR による $Ce^{3+}$ の成分分析結果	111
6.3.4	白色 LED の発光効率低下要因の考察	113
6.4	まとめ	114
	参考文献	116

## 第 7 章 有機 EL における乾燥条件に依存したインクジェットコーティングにより形成した発光層の発光特性とモフォロジー

7.1	はじめに	118
7.2	実験方法	119
7.2.1	有機 EL ディスプレイに用いる発光材料および、その成膜方法	119
7.2.2	試作した有機 EL ディスプレイの評価方法	123
7.3	実験結果と考察	123
7.3.1	色度の測定結果	123
7.3.2	単一セル面内の主波長の観察結果	125
7.3.3	単一セルの PL スペクトル測定結果	125
7.3.4	PFO 膜中央部の膜厚と発光強度の関係	127
7.3.5	PFO 膜中央部の膜厚と主波長の関係	128
7.3.6	断面 SEM の観察結果	132
7.3.7	セル表面プロファイルの観察結果	134
7.3.8	高分子有機 EL の発光メカニズム	135
7.3.9	電圧 (V) に対する電流密度 (J) の特性	137
7.3.10	蒸発挙動に依存する PFO 膜のモフォロジーの考察	140
7.3.11	マランゴニ対流の理論に基づくコーヒーリング効果	140
7.4	まとめ	141
	参考文献	143

## 第 8 章 結論

8.1 本研究のまとめ .....	146
8.2 今後の課題と展望 .....	149
謝辞 .....	152
研究業績 .....	154



## 第 1 章 序論

本論文では，発光デバイスにおける発光層・材料の性能向上化に関する研究について述べる．本研究の概要，目的，意義，および論文の構成を記述した．

### 1.1 本研究の背景

#### 1.1.1 白色 LED の概要

本研究に用いた発光デバイスの 1 つである白色 LED は，長寿命，小型，低消費電力などの特性を持ち，水銀などの有毒物質を含まないため，環境調和型の機器として，蛍光管照明の置換えおよびディスプレイシステムへの採用が進んでいる．この照明機器はもはや人間には欠かせない存在であり，本格化する低炭素社会においては低消費電力を実現できる白色 LED とそのキーコンポーネントである蛍光体材料の光学特性のばらつきを抑制し発光効率を向上する研究は極めて重要である．

#### 1.1.2 白色 LED の動向

日本では，白色 LED が総電力消費量の 16% が照明用に使用されており，米国でも 12% を占めることから，低炭素社会の実現に向けて，照明機器の消費電力削減が，省電力対策の 1 つとして注目されている．そのため，環境の点からも消費電力を削減できる照明機器の開発は極めて重要な要素技術で 2005 年ごろから盛んになってきた．固体照明 (SSL: Solid-state Lighting) 光源の開発は，目覚ましい発展を遂げており，特に白色 LED については革新的で，照明市場において，白熱電球や蛍光光源に代わる次世代の照明として，重要な地位を占めるようになってきた．今日の白色 LED は，高い発光効率，長寿命，光束低下率が比較的低い特徴をもち，さらに，調光性に優れ，色調変化の少ない高品質白色 LED 照明の開発が進められている．この白色 LED の電力消費量は，白熱電球の 10～20% 程度

と極めて少なく，蛍光灯のように水銀を用いないことから，環境負荷低減化にも効果的で，次世代照明として照明機器や液晶ディスプレイのバックライト光源への置き換えが進んでいる。

米国では，2014年時点でランプ用の白色 LED の普及はわずか 4% 以下と少なく，フィラメントを光源とする白熱電球，直管タイプの蛍光灯，水銀灯やメタルハライドランプなどの HID (High Intensity Discharge) が主流である。しかしながら，長寿命かつ効率の高い白色 LED への置き換えへのニーズが高い。図 1.1 に示すように，特に屋外施設への置き換えが進み，2014年の時点では 21%であったが，2020年までに 83%に到達し，2030年までに 100%の照明機器が白色 LED になると予測されている [1]。

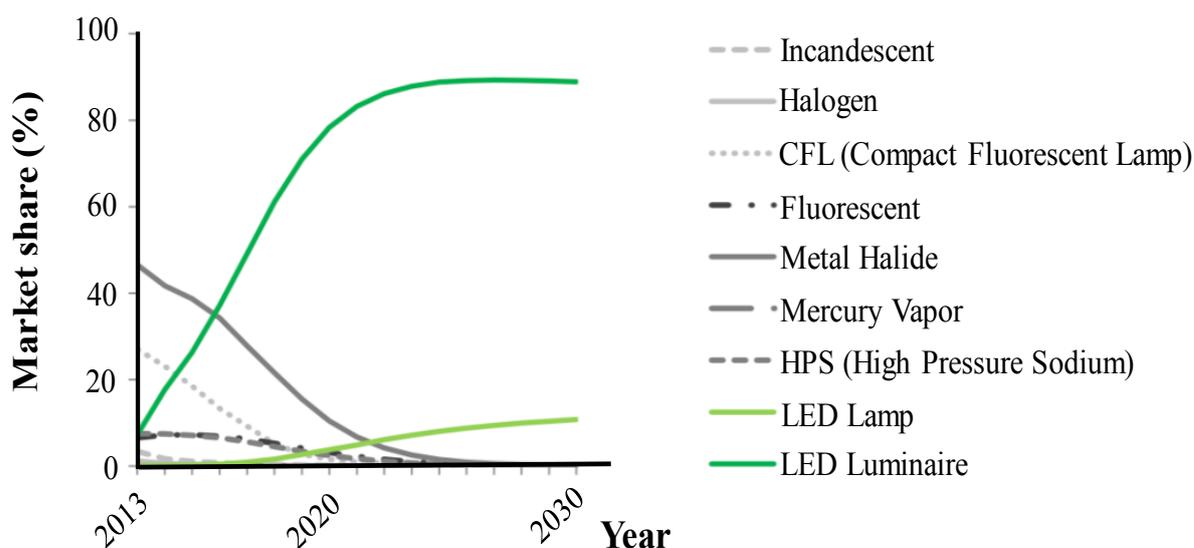


図 1.1 公共施設に使用される白色 LED の市場予測

(出典: J. R. Brodrick, Energy Savings Forecast of Solid-State Lighting in General Illumination Applications, U.S. Department of Energy, pp.40, 2014)

日本では、省エネルギーの観点から、2008年に政府が2012年までに白熱電球の製造販売禁止を要請し、これを受けて主要メーカーが白熱電球の製造を中止し、ランプ用の白色LEDへのシフトを本格化している。2013年の時点では、白熱電球タイプの照明機器と小型照明の30%が白色LEDに置き換わっており、2014年の段階で、照明機器と直管型蛍光灯の白色LEDへの置き換えが出荷ベースで74%、2015年には79%に到達している。このような状況下で、日本照明工業会は、2015年3月「Lighting Vision 2020」を発表し、2020年における白色LEDを始めとしたSSLの割合を出荷ベースで100%を目指すとしている[2].

照明機器の世界最大市場である中国では、2014年の時点で、蛍光管と電球タイプのLEDランプの出荷が750万ユニットに達し、全照明機器の売り上げの16.5%を占め、2015年には31%に達した。また、2020年までに70%の照明機器をSSLに置き換える目標を定め、340TWh(Terawatt-hour)のエネルギー消費量の削減を目指している。これは国連環境計画(UNEP: United nations environment programme)が定める420TWhの80%に相当する。さらに、地方自治体を含めた中国政府の支援が、SSLの開発、製造、販売に対して継続的に行われており、世界市場の50%以上を輸出するまでに事業が成長している[3].

ヨーロッパでは、2009年の時点で白熱電球の普及率が59%であったが、2013年には12%まで低下した。その大部分が電球型ハロゲンランプへの置き換えで、白色LEDの普及については、わずか1%に留まっている。さらに、ヨーロッパ諸国でLEDが普及しない理由の1つに、アラブ諸国からのオイルマネーの影響がある。光熱費が安価なうえ高額な白色LEDの価格が普及を遅らせていると言われている。しかしながら、蛍光灯については白色LEDへの置き換えが進んでおり、売り上げベースで2009年の0.6%から2013年は4.8%に上昇し、ようやくLEDへの関心が高まってきている[4, 5].

この状況を鑑みて、Commission Regulation(EC) No 244/2009 では、SSL への置き換えについての議論が活発化しており、今後の目標を定めることを計画している [6].

また、公共施設を含む商業エリアや工業地帯への白色 LED の置き換えが進んでおり、2030 年までに光出力で 35% 上昇を予測しているが、電力消費量においては 2010 年時点での 219 TWh が、2030 年には 148 TWh に減少すると予測している。また、大国であるインドなどへの普及も進むことが予測され、白色 LED の需要は益々高まる傾向にある [7].

ランプ用 LED の研究開発においては、高輝度化が進んでおり、アメリカ合衆国エネルギー省 (US Department of Energy ;DOE) の試算では、2009 年の時点で 110 lm/W であった発光効率が 2016 年には 190 lm/W に向上し、2020 年には 225 lm/W に到達すると予測している [2]. その高輝度ランプ用白色 LED は、2 つの発光層により構成されている。第 1 層は、発光波長 450 nm 付近の青色に発光する窒化ガリウム (GaN) である。第 2 層は蛍光体層で、その青色により励起され 560 nm 付近の黄色にピーク波長を持ち、500 nm ~ 700 nm の帯域にブロードに発光する  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  (YAG: Ce Yttrium Aluminum Garnet) 蛍光体が主流である。色調においても電球色の色温度である Correlated Color Temperature (CCT)  $\approx$  2,000K から水銀灯の CCT  $\approx$  10,000K までの幅広い帯域に波長を変換できる特徴を持つ。また、白熱電球や蛍光ランプと同様に、演色評価数 Ra90 以上の高い演色性が求められており、黄色に発光する YAG: Ce 蛍光体に加えて、緑色や赤色に発光する蛍光体を使用することが必要になっている [8]. 特に、ヨーロッパでは、白熱電球に近い発光分布を持つ照明のニーズが高く、図 1.2 に示すように、560 nm のピークに加えて 650 nm の長波長側にもピークを持ち、さらにブロードな発光スペクトル分布が求められる。この高い演色性には、これまで主流であった YAG: Ce 蛍光体に加えて、500 nm ~ 530 nm 付近にピーク波長を持つ緑色

と 630 nm～650 nm 付近にピークを持つ赤色の蛍光体を組み合わせることで成立し，演色評価数 (Ra) 90以上を実現できる見通しを得ている。

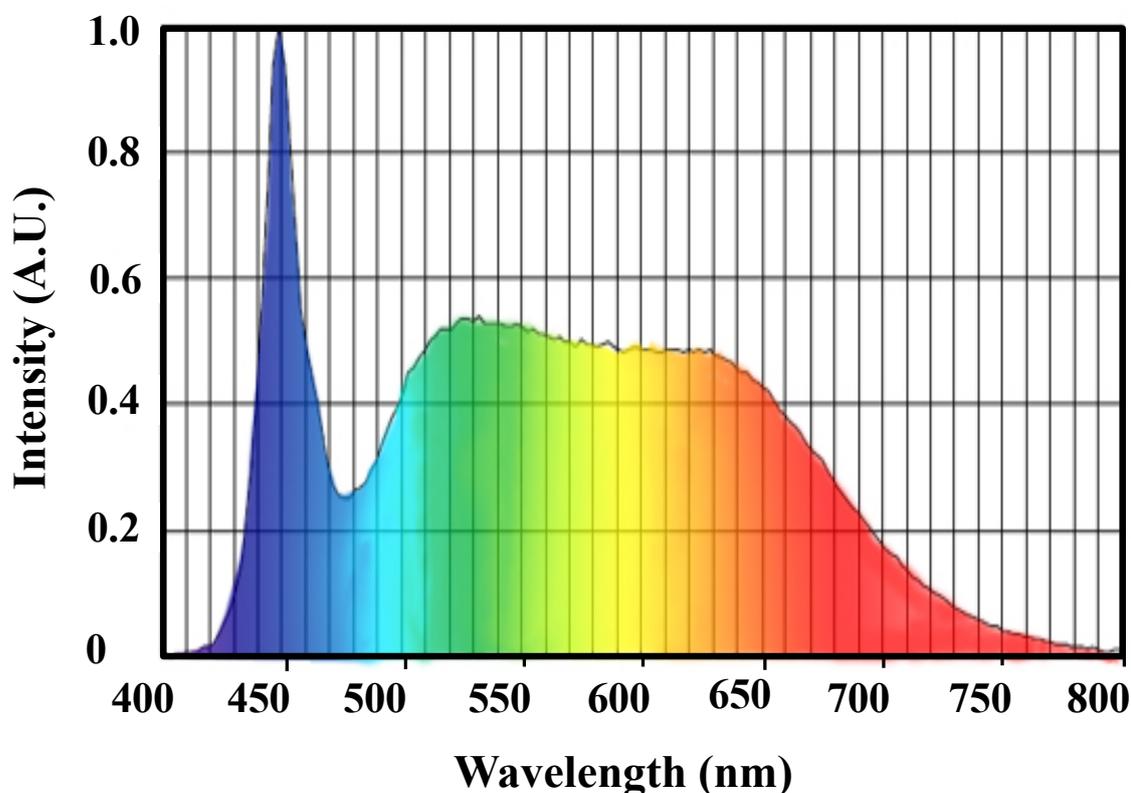


図 1.2 高演色白色 LED のスペクトル

(出典:関聡美, 三輪朋弘, 豊田合成技法, vol. 59, 27 (2017), [https://www.toyoda-gosei.co.jp/kigyuu/technology/report/vol59/pdf/vol59\\_027.pdf](https://www.toyoda-gosei.co.jp/kigyuu/technology/report/vol59/pdf/vol59_027.pdf), Accessed February, 2018.)

これらの蛍光体には，白色LEDが保証する40,000時間で光束低下率を70%以下に抑える長期的な信頼性が求められる。蛍光体層に用いる透過率の高い樹脂材料は，これまでの陰極管や蛍光管のように真空環境下とは異なり，大気中のガスを透過する性質（ガス透過性）があり，樹脂中に分散した蛍光体もそのガスの影響を受ける。ガス中の成分には水分や酸素が存在し，吸水性が高く酸化しやすいシリケート系やハロゲン系の蛍光体は適用できない。そのため，耐久性に優れ発光効率の高い蛍光体として，安定したガーネット構造を持つYAG:Ce蛍光体を黄色に採用することが一般的となった。また，赤色については，窒化物であるCaAlSiN<sub>3</sub>の結晶構造のCa<sup>2+</sup>のサイトに

$\text{Eu}^{2+}$ を置換した  $\text{CaAlSiN}_3;\text{Eu}^{2+}$  (CASN)の開発により耐久性の問題を解決できた。この蛍光体は、前駆体である  $\text{CaN}$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{EuN}$ を不活性ガス雰囲気中で合成し、10気圧の高圧  $\text{N}_2$ ガス雰囲気中で1600-1800°Cの高温で焼成するため、酸化しにくい特性を持つ。このCASN蛍光体により、黄色と赤色蛍光体の混合で演色評価数  $\text{Ra}80$ 以上の比較的演色性の高い白色LEDを実現できた。しかし、求められる  $\text{Ra}90$ 以上の演色性の実現には、発光スペクトル500 nm~530 nmの帯域で、耐久性に優れ高い発光強度を持つ緑色蛍光体が必要で、シリケート系では、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4;\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ のオルソシリケート蛍光体が知られているが、高温高湿環境下での信頼性が劣るため、ランプ用の白色LEDには採用できていない。それ以外に緑色に発光する蛍光体としては、YAG: CeのYの代わりにLuを構造に用いた、 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ に  $\text{Ce}^{3+}$ を賦活した蛍光体 (LuAG: Ce) が、515 nm~540 nmの帯域の緑色に発光し、安定したガーネット構造を形成できることから耐久性に優れており注目を集めている。また、この蛍光体は多機能セラミック材料に分類され、ワイドバンドギャップ、耐薬品性かつ耐熱性に優れた安定性を持ち、広い帯域で高い光の変換効率を持つことが特徴である[9]。現在、シンチレータに実用化されているが、高輝度ランプ用白色LEDに採用するには、更なる発光強度の向上が必要で、いくつかの取り組みが報告されているが、発光強度を向上できる製造方法は見つかっていない[10-14]。

### 1.1.3 有機 EL の概要

有機 EL を取り巻く環境においても、小型・高解像度ディスプレイの要求が高まっている。バックライトを必要とする液晶ディスプレイ (LCD: Liquid Crystal Display) は薄型高精細化の限界が見えており、LCD に替わるディスプレイの開発が望まれる。この要求に答えられる薄型ディスプレイとして注目を集めている有機 EL は、発光材料の特性から可視領域の波長を全て網羅でき、自発光タイプ

の材料を使用するため、バックライトを必要としない薄型軽量化に適している。また、視野角の依存性が無く応答速度が速いため動画適用性に優れている。さらに、分子の非晶質状態や高分子材料などを成膜して素子を構成するので、 $\text{SiO}_2$  もしくは  $\text{Si}$  基板以外の折り曲げられるプラスチック基板上にも素子を形成できる特長がある。低炭素社会への適用性についても、低消費電力化が図れ、LCD と比較して液晶注入などの工程が無いことから部品点数を削減でき低価格化の期待がある。さらに、薄型、小形化を実現できフレキシブルディスプレイにも用いられる。また近年では、面光源である特徴を生かした照明機器への応用の研究が盛んに行われており極めて重要な発光デバイスである [17-20]。

#### 1.1.4 有機 EL の動向

ディスプレイ市場において、有機 EL の占めるシェアは年々増加傾向を示している。有機 EL ディスプレイは、携帯電話、タブレット、TV、ウェアラブル端末の大量生産モデルの製品に用いられており、市場拡大が期待されている製品である。ID Tech Ex (ID テックエックスリサーチ) の調べでは、有機 EL ディスプレイの市場は、現在の 160 億ドルから 2026 年には 570 億ドルに達する予測されている。

図 1.3 にプラスチックとフレキシブルディスプレイの 4 つのセグメント別の売上予測を示す。近年の革新的な発明には、プラスチック製に加えフレキシブルに曲げられるディスプレイがあり、それら Active Matrix OLED (AMOLED) は、一般的なガラスベースのディスプレイと比較して、より薄く明るく、低消費電力である特徴を持つ。さらに、将来を見据えた携帯端末用のフレキシブルディスプレイの実現性を示唆しており、スマートフォンやウェアラブルウォッチ (スマートウォッチ) の 2 つのセグメントが主なアプリケーション先として注目されている。

サムソンディスプレイとLGディスプレイは、有機ELディスプレイの生産規模拡大のための投資を検討しており、IDTechExでは、プラスチックとフレキシブルディスプレイの市場規模を2020年までに180億ドルに増加する方向に予測を見直した[17]。この上昇基調の市場予測の背景には、一般的なガラスディスプレイからポリイミドなど材料を用いたプラスチックへの置き換えが進むと予測している。しかしながら、ガラスベースのディスプレイは重要な技術として今後も市場拡大を予測している。特に、TVのセグメントにおいては、スケールアップと低コスト化に向けてのチャレンジが主な開発要素となっている。LGディスプレイからリリースされた4K有機ELディスプレイが高い賞賛を得ているが、TV製造メーカーは、投資を集中せず量子ドットLCDなどに投資分散する傾向にある。量子ドット

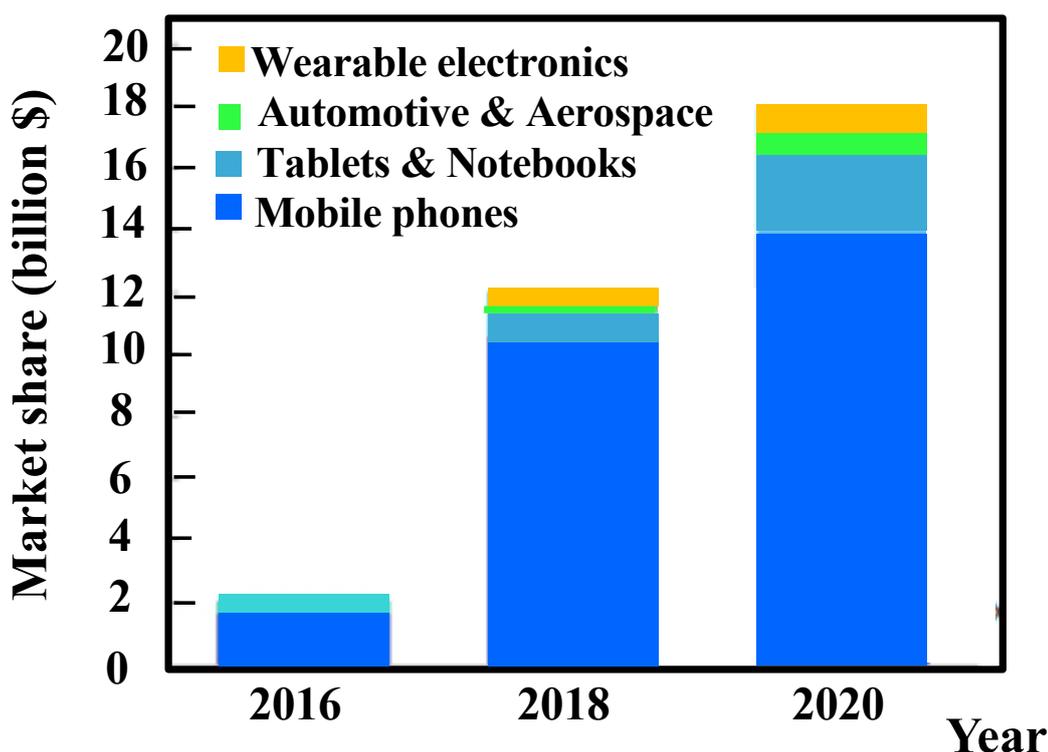


図 1.3 フレキシブル有機 EL ディスプレイの市場予測  
 (出典:ID Tech EX, 有機 EL 動向,  
<https://www.dri.co.jp/auto/report/idt/idtoleddisplay.html>, Accepted August, 2018)

LCD-TVは、低価格かつ実現性のあるディスプレイとして位置づけられており、注目に値する。ただし、次の10年は、有機ELディスプレイが、量産技術の進展により、年平均成長率で26%成長すると期待されている。

また、有機ELは、新しいアプリケーション先として注目を集めているAugmented Reality (AR)としてのウェアラブルデバイスに加えて、virtual reality (VR)の分野にも供給元として期待されている。ソニー、Oculus、HTCは、すでにVRのヘッドセットにAMOLED技術の採用をプレスリリースしており、従来型のliquid crystal on silicon(LCoS)に対抗して、マイクロサイズの有機ELディスプレイのARメガネやVR製品への適用が増加すると予測される。

有機EL材料には、白金-オクタエチルポリフィン(PtOEP)などの低分子材料とポリパラフェニレンビニレン(poly(p-phenylenevinylene)): PPVなどの高分子材料に分けられる[18, 21]。市販された有機ELディスプレイに用いられる有機EL材料は低分子材料で、主に蒸着法によりディスプレイへ成膜される。この方法は、昇華温度まで材料を加熱し蒸発させてディスプレイの画素に成膜する方法で、材料の使用効率が悪く加熱によるパターンマスクの変形などにより、さらなる高精度化への課題が多い。一方、高分子材料は、有機溶剤などに溶解させた材料により塗布型成膜法を用いることができる。この方式ではインクジェット法などの滴下技術の適用が可能で、基板サイズに依存せず大型基板にも成膜でき、さらに材料の使用効率を高めることができる。この高分子材料の課題は、材料そのものの長寿命化で、材料の研究開発が盛んに行われており、近い将来、長寿命の高分子有機EL材料の登場が期待されている[18, 21]。

## 1.2 本研究の目的および意義

これまでに述べた通り，発光デバイスの光学特性の向上は，小形化高集積化，さらには低炭素社会に適用するための低消費電力化に向けて極めて重要な研究である．

白色LEDにおいては，ガーネット構造を持つ酸化物系の蛍光体である  $\text{Ce}^{3+}$  を賦活した  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ( $\text{LuAG:Ce}$ ) を用い，二律背反する小粒径化と発光効率の向上を目的に取り組んだ． $\text{LuAG:Ce}$  蛍光体の合成方法には，固相法，熔融法，共沈法，焼成法，真空焼成法，マイクロ波加熱法，熱分解法，加水分解コロイド反応法，超微粒子高熱法，加熱ソルボサーマル反応法，ゾルゲル法，グリコサーマル法がある [21-27]．これらの合成方法のなかで，照明やディスプレイに使用する白色LEDに適用できる高効率かつ長寿命の蛍光体を合成できる方法として固相法がある．本研究ではこの固相法により合成した  $\text{LuAG:Ce}$  を用いた．固相法は，高効率かつ長寿命の蛍光体を合成できる反面，粒子サイズが中心粒径で数十マイクロに大粒径化する．シリコーンなどの透明樹脂に分散させて  $\text{GaN-LED}$  の上層に形成する場合，沈降の影響を受け，色度を均一にできない問題がある．図 1.4 に，試作した 100 個の白色LEDの色度分布を示す．シリコーン樹脂に中心粒径  $20\ \mu\text{m}$  の蛍光体を分散させた蛍光体分散液を用いて，全ての白色LEDに同量を塗布し蛍光体層を形成した．しかしながら，色度を測定した結果， $\text{Chromaticity}_Y$  ( $\text{Cy}$ ) で 0.381 から 0.353 ( $\Delta\text{Cy}=0.028$ ) までシフトし，ANSI規格が定める [28] 白色LEDの色度範囲 ( $\Delta\text{Cy}\leq 0.015$ ) を越えることを確認した．原因は，分散液内の蛍光体粒子の沈降で，図 1.5 に示すように，塗布後  $\text{GaN-LED}$  の配光角の範囲外に蛍光体粒子が移動するためであることがわかった．粒子径依存の沈降速度は，(1.1) 式の Stokes の沈降の理論式で表される [15, 16]．

$$v_s = \frac{D_p^2(\rho_p - \rho_f)g}{18\eta} \quad (1.1)$$

ここで、 $v_s$ は沈降速度、 $D_p$ は粒子径、 $\rho_p$ は粒子の密度、 $\rho_f$ は流体の速度、 $g$ は重力加速度、 $\eta$ は流体の粘度をそれぞれ示す。図1.6に(1.1)式により算出した粒子径に依存して、0.5 mm沈降する時間を示す。0.5 mmとは、図1.5に示す白色LEDの蛍光体層の膜厚である。沈降の式によると、流体の粘度が時間経過にともない変化しないことを前提に、粒子径が5.0  $\mu\text{m}$ を越えると、おおよそ1.0時間でGaN-LEDの配光角の範囲外に移動してしまうことがわかる。

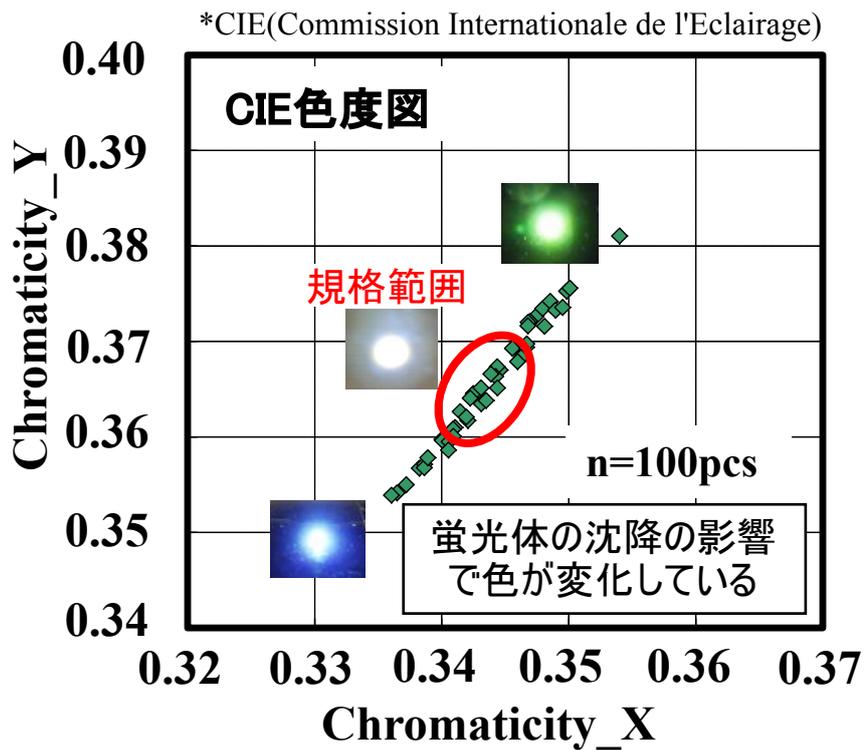


図 1.4 試作した白色 LED の色度分布

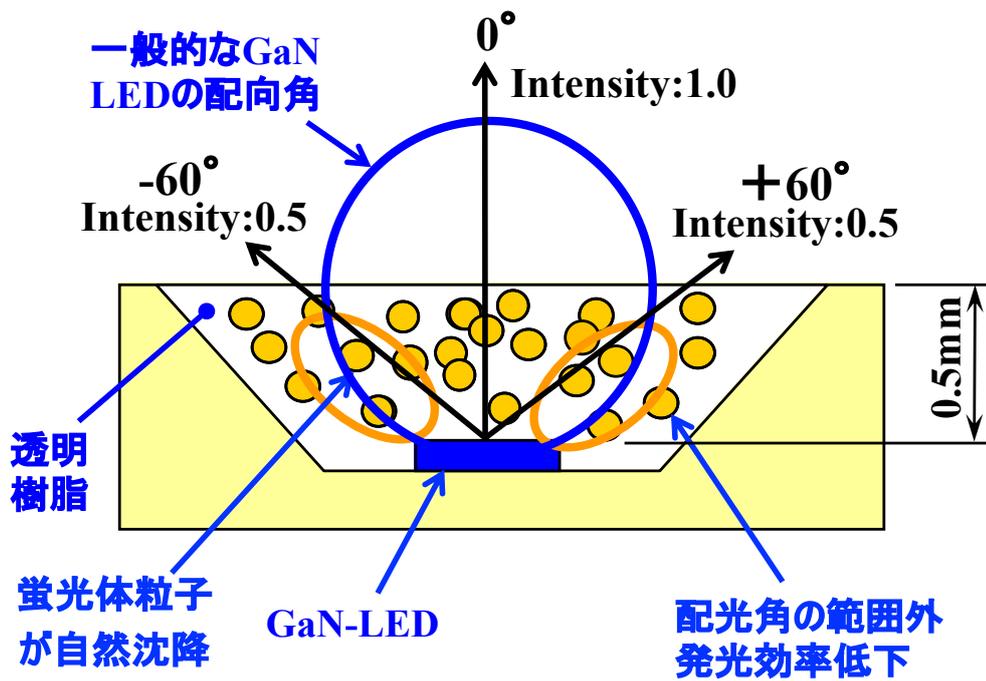


図 1.5 白色 LED の断面の模式図

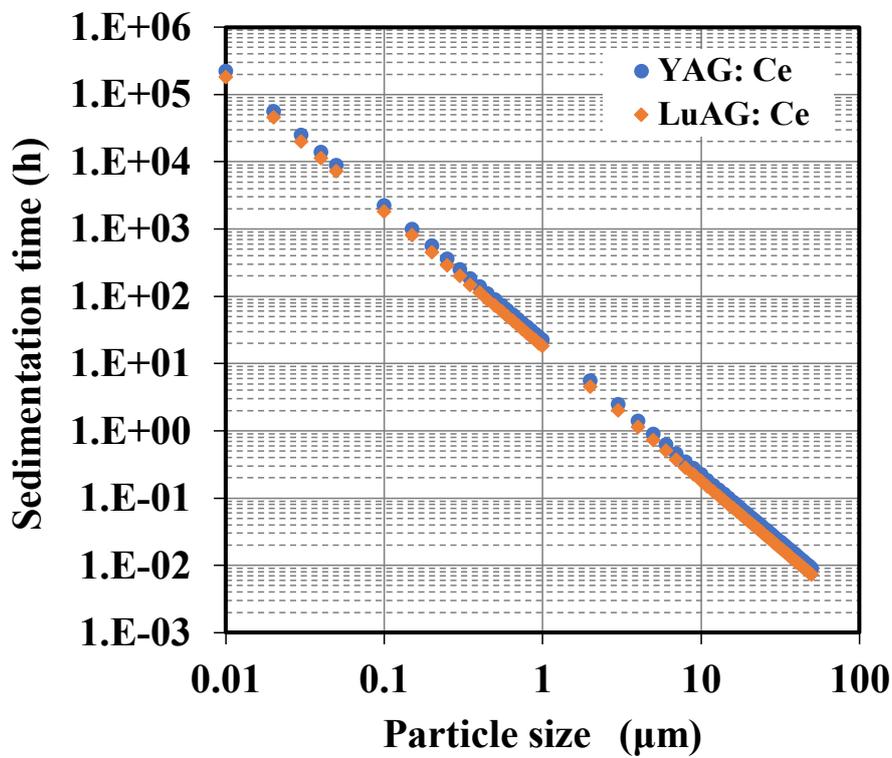


図 1.6 0.5 mm 沈降に要する沈降時間

この問題解決には、サブミクロンレベルの小粒径化が望ましい。しかしながら、これまでの研究において、小粒径化と発光効率の向上を両立できる製法は見つかっていない。したがって、この問題を解決できる蛍光体の開発は極めて重要であり、この研究に取り組んだ。蛍光体を固相法により合成する過程で、低温合成により小粒径化できることを示せた。ただし、発光効率の低下を確認したため、低下要因を明らかにし、発光効率向上の方策を検討した。具体的には、結晶性と粒子径さらには発光効率との相関を明らかにするため、蛍光体の合成過程で起こる結晶欠陥の合成メカニズムを解明し、発光強度との関係を定性的に求めた。さらに、低温合成ではAlとBaの化合物が副生しやすいことを材料の物性である格子エネルギー・電気陰性度から理論付けた。発光効率向上に向けての製法の改善については、前駆体の1つであるAl組成比を化学量論比よりも1.0-1.5%増加すると、粒子径は中心粒径で10  $\mu\text{m}$ 以下を保ち、結晶欠陥を低減でき、発光効率の向上を確認した。また、試作した白色LEDの発光効率を測定した結果、材料レベルの評価と同様に発光効率の向上を確認し、実用化に向けての見通しが得られ、工学的にも高い技術を開発できた。

さらなる小粒径化を目的に、液中での沈降速度が $10^3$ 時間まで遅延できるナノ粒子蛍光体の合成に、レーザーアブレーション法による合成を試みた。ナノ粒子蛍光体の合成には、LuAG:Ceと同様のガーネット構造を持つ $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  (YAG:Ce)を用いた。ナノ粒子の製法には、気相法としての熱分解法、超微粒子高熱法、加熱ソルボサーマル反応法、気相レーザーアブレーション法、液相法としての加水分解コロイド反応法、ゾルゲル法、グリコサーマル法、液中レーザーアブレーション法がある[21-27]。これらの製法の中の液相法では、比較的容易にナノ粒子を合成できるが、耐久性に問題があり長期間の点灯で発光効率が低下する問題がある。また、気相法では、比較的発光効率の高いナノ粒子蛍光体を合成できるが、粒子間に働く

Van der Waals力やDLVO (Derjaguin, Landau, Vervey, and Overbeek) 理論などの分子間力の影響で再凝集するため[15, 16], 白色LEDに用いる蛍光体には採用できない問題がある. これらの問題解決に, 発光効率を向上できる気相法とナノ粒子の分散性を維持できる2つの特長を備えた, 液中レーザアブレーション法を用いたナノ粒子蛍光体の合成を試みた. これまでに, ターゲットの蛍光体粒子を液中に沈降してレーザを照射する沈降法によるナノ粒子合成の報告がある[29]. しかしながら, 白色LEDに用いるには発光効率が要求を満たさない.

本研究では, 液中に投入した蛍光体を攪拌しながらレーザを照射する懸濁法を試した. その結果, 懸濁法により発光効率を向上できることを確認した. その効率向上の要因を調査したところ, 懸濁法は沈降法よりも結晶性の向上を確認でき, さらに, 蛍光寿命においても改善が見られることがわかった. また, 粒度分布の測定においても分散性を維持できることを確認した. しかしながら, 白色LEDを試作して発光効率を測定した結果, ターゲットの蛍光体の12.5%に留まり不十分であることを確認した. 材料レベルの発光効率においても, ターゲットの蛍光体の82.2%に対してナノ粒子は23.2%に留まり効率低下を確認した. したがって, レーザアブレーション法によるナノ粒子蛍光体の合成は, 実用化に向けて発光効率向上の課題を残す結果となった. ただし, ナノ粒子化にともない, 低下する発光効率の要因を結晶性の低下と, それにともなう $5d \rightarrow 4f$ の電子軌道の伸長によることを示せた. また, ナノ粒子合成の問題点である粒子の分散性の維持と発光効率の向上を確認し, 学術的な意義を見出すことができた.

有機ELディスプレイの高精細化に向けては, 高分子材料を用いたインクジェット法による成膜技術の確立に取り組んだ.

従来, インクジェット法による成膜は, 発光素子単体の評価については前例があるが, ディスプレイ全体については論文などからの

報告が無い。本研究では、インクジェット法を用いて、ディスプレイ全体の画素(セル)全てに発光素子を形成して、有機ELディスプレイの開発に取り組んだ。

有機ELに用いる材料には低分子と高分子の2種類がある。低分子材料は、真空蒸着法を用いてTFT (Thin-film-transistor) 基板に設けられたセルに成膜する。この低分子材料における成膜の問題点は、大形基板への成膜で基板の大形化さらには高精細化にともない、蒸着に用いるマスクもそれに合わせて大形・高精細化する必要がある。その影響で、低分子材料を昇華温度まで加熱すると、熱変形によりそのマスクも変形し材料がセルから外れるミスディレクションが起こる[18-20]。この問題の解決には、高分子材料を用いたインクジェット法が有効と考えた。インクジェット法は、セルごとに材料を選択的に塗布できるため、材料の使用効率が高く基板サイズに依存しないため、大形化の対応が容易である。そのインクジェット法により、セルに発光層を成膜し、有機ELディスプレイを試作評価した。有機EL材料には、青色発光材料であるポリフルオレン (PFO: Poly(9,9-dioctylfluorenyl)-2,7-diyl) を用いた。図1.7に試作したディスプレイの発光状態、図1.8にそのディスプレイの2nd コーティングバッチの色度分布を示す。当初インクジェット法では、塗布周期に依存してCyで0.356から0.130 ( $\Delta$ Cy=0.226) まで色度がシフトする問題を確認した。色度のシフト要因を調査したところ、発光層の膜厚およびモフォロジーと色度に相関を示すことがわかった。さらに、発光材料の溶媒乾燥速度に依存し発光層のモフォロジーがセルごとに変化し、速い乾燥が起こるとコーヒーリング現象によりモフォロジーが凹曲面に形成されることを確認した。改善策として、ディスプレイ全体の溶媒乾燥速度の均一化が有効と考えた。その方策として、塗布中に溶媒ミストを噴射し、ディスプレイ全体の乾燥速度を遅延させる事により、発光層のモフォロジーの均一化を試みた。その結果、膜厚とモフォロジーを均一化でき、それにともない

色度も均一化できた。これらの取り組みにより，発光層の膜厚が光学特性に及ぼす影響を明らかにでき，ディスプレイ全体の発光の均一化に向けての製法の実用化の見通しが得られ，工学的な意義を示すことができた。

以上述べた通り，本研究のオリジナリティである，固相法によるLuAG:Ce蛍光体におけるAl組成比の効果，懸濁法を用いたレーザーアブレーション法によるナノ粒子蛍光体の発光効率の向上，およびインクジェット法による有機ELディスプレイ全体の均一成膜技術は，発光メカニズムの解明と特性向上のための方策までを包含し，実用化の見通しを得ている。また，本研究において，今後の課題であるさらなる発光材料の光学特性の向上や，それに必要な結晶性や賦活材の置換率向上の重要性を明らかにできた。また，これらの技術は高集積化が進む半導体デバイス分野への技術展開も期待できる。したがって，学術的ならびに工業的な意義が高い。

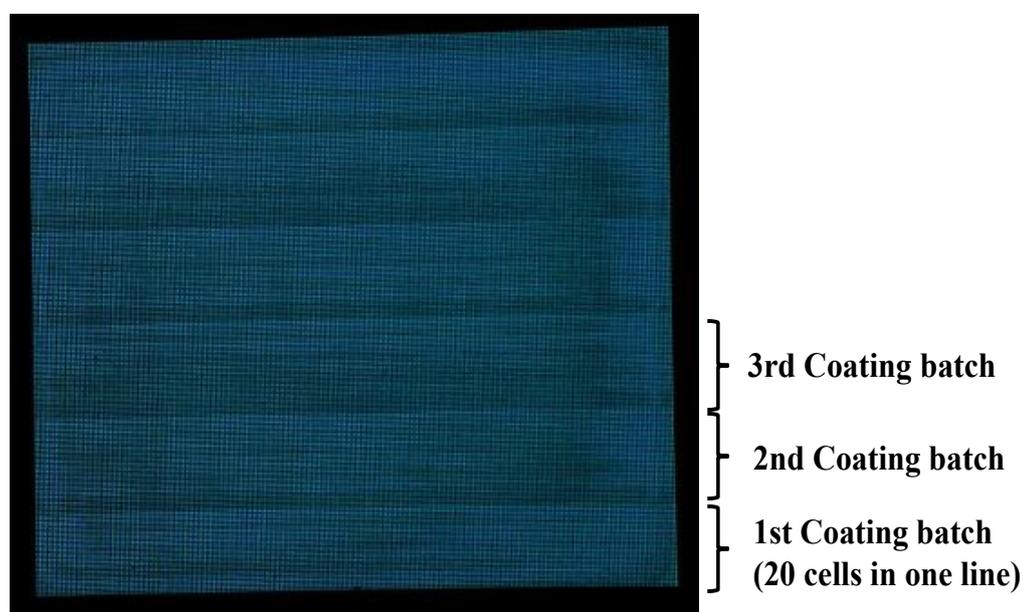


図 1.7 試作ディスプレイの発光状態

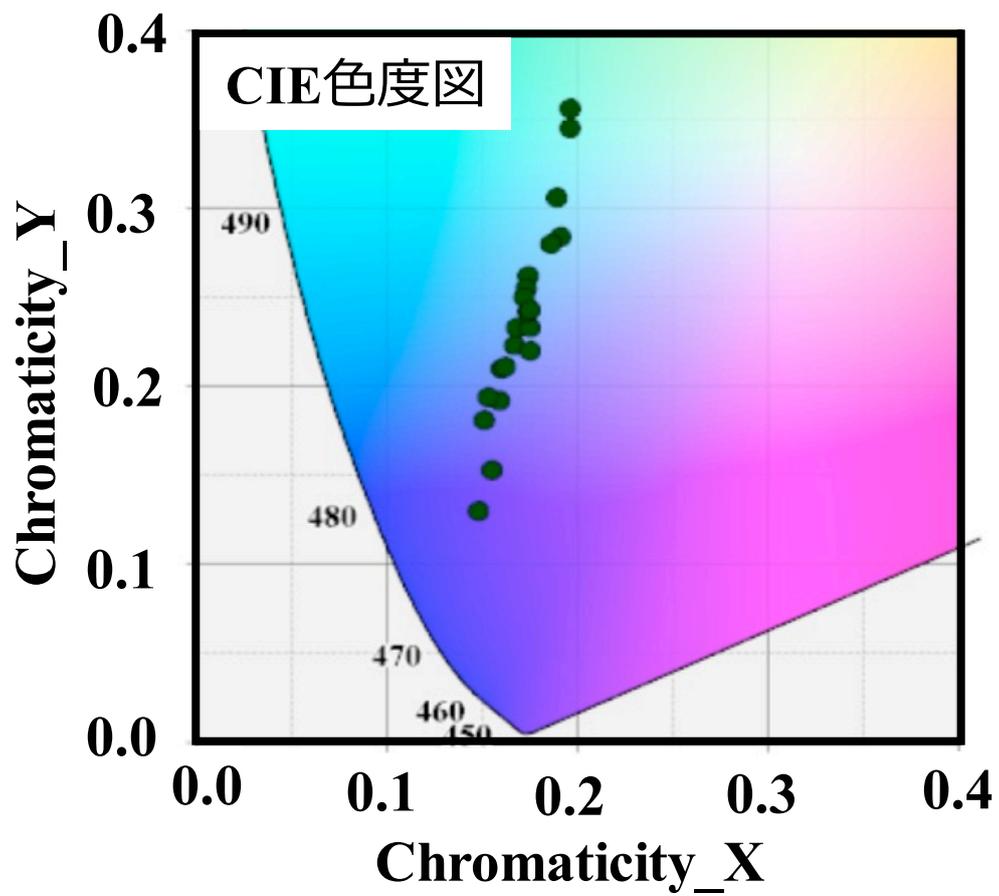


図 1.8 試作ディスプレイの 2nd coating batch の色度分布

### 1.3 本論文の構成

本論文は8章で構成されている。図1.9に、論文の構成を示す。第1章には、研究の背景、目的、意義、論文の構成を示している。第2章には、発光デバイスの発光原理および、その測定方法について述べている。第3章から第7章までに、本研究の取り組みである、発光デバイスにおける発光層・材料の性能向上化に関する研究の取り組みの5つのアプローチについて述べている。

第3章と第4章では、白色LEDの蛍光体層に用いるLuAG:Ce蛍光体において、発光層の形成に有効な小粒形化に加えて発光効率の向上に取り組んだ内容について述べている。第3章では、固相合成において、焼成温度を1550℃と1430℃の2条件を評価し、低温の1430℃で粒子径が小型化できることを確認した。小粒径化にともない低下する発光強度の改善には、要因を物理分析により調べ、結晶性に依存することを示している。その物理分析によると、固相合成の過程で、前駆体のなかで格子エネルギーの高いAlの反応速度が遅く、1430℃では反応が遅延しAlが偏析するため、不十分な結晶性を示すことを確認した。第4章では、発光強度を高めるために、偏析により不足するAlを補うためにLuAG:Ceの化学量論比よりもAl組成比を増加して固相合成した場合の効果検証の結果を述べている。

第5章と第6章では、さらなる小粒形化の取り組みに、ナノ粒子蛍光体を合成し、白色LEDを試作評価した内容を述べている。第5章では、固相法により合成したマイクロ粒子である中心粒径32.2 μmのYAG:Ceをターゲットに用いて、液中レーザアブレーション法によりナノ粒子の合成を試みた。本研究では、液中レーザアブレーションに第2高調波波長532 nmのNd:YAGレーザを用いて、レーザ照射の際に、ターゲットを純水に分散させる懸濁法と、純水を満たした容器の底に静置させる沈降法の2方式を評価し、懸濁法において結晶性成長の促進と発光強度の向上に有効性を示せたことを述べている。第6章では、合成したナノ粒子蛍光体を用いて白色LEDを試作し、ピ

ーク波長450 nmのGaN-LEDにより発光させ、光学特性と物理分析による評価結果を述べている。特にターゲットと比較して低下した光学特性の要因をInductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS)とElectron Spin Resonance (ESR)分析により、 $\text{Ce}^{3+}$ の濃度低下であることを明らかにし、濃度低下の要因を液中レーザアブレーションによるナノ粒子の合成過程に基づき考察した内容を述べている。

第7章では、有機ELディスプレイの試作にインクジェット法により、TFT基板に設けたセルにPFO溶液を滴下して発光層を形成した結果について述べている。ディスプレイ面内で色度に変化する問題を確認し、要因調査により、発光層の膜厚とモフォロジーの影響であることを示せた。また、膜厚とモフォロジーの変化が、ディスプレイ面内のPFO溶液の乾燥速度の影響であることを突き止め、乾燥速度の制御により高い均一性が得られることを示している。考察には、マランゴニ対流の原理を用いて理論付けたことを述べている。

最後に示す第8章では、本研究の結論を示した後、今後の課題と将来展望について述べている。

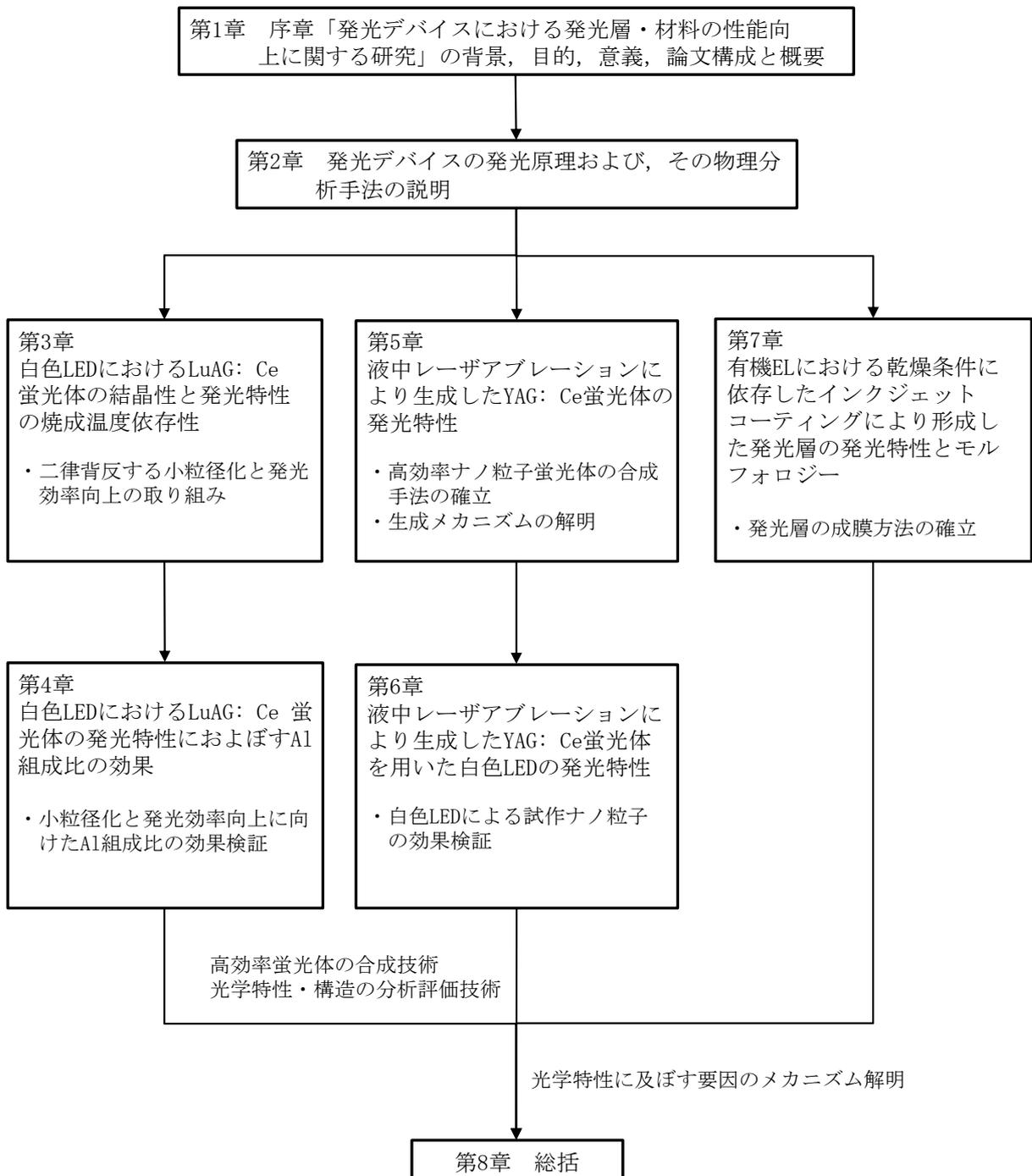


図 1.9 論文の構成図

## 参考文献

1. J. R. Brodrick, Energy Savings Forecast of Solid-State Lighting in General Illumination Applications, U.S. Department of Energy, pp.9-25 (2014).
2. N. Bardsley, S. Bland, M. Pattison, L. Pattison, K. Strober, F. Welsh, M. Yamada, Solid-State lighting R&D Multi-Year Program Plan, U.S. Department of Energy, pp. 17-23 (2014).
3. W. Ling, "China SSL 2014 industry development status and trends," in ISA BRICS Workshop, Guangzhou (2014).
4. 東海林弘靖, Light+Building2012 レポート (2012), <https://messe.nikkei.co.jp/lf/column/cat468/123220.html>, Accessed 24 Feb 2019.
5. CSA Research, Our LED products exports hit a new high, China-LED.org,(2015),<http://www.china-led.org/artcile/20150213/12991.shtml>, Accessed May 2015.
6. European Commission, "Explanatory Memorandum Accompanying Commission Regulation (EU) No 244/2009 and No 1194/2012," 19 March (2015), [http://www.eup-network.de/fileadmin/user\\_upload/Explanatory\\_Memorandum\\_RC\\_stage\\_6\\_review\\_lighting.pdf](http://www.eup-network.de/fileadmin/user_upload/Explanatory_Memorandum_RC_stage_6_review_lighting.pdf), Accessed May 2015.
7. CLASP, "Estimating Potential Additional Energy Savings from Upcoming Revisions to Existing Regulations Under the Eco-design and Energy Labelling Directives," 18 February (2013), <http://www.eceee.org/all-news/press/2013/2013-02-19/eceee-clasp-report-estimating-potential>, Accessed May 2015.

8. 関 聡美, 三輪朋弘, 太陽光LED, 豊田合成技法, vol. 59, 27 (2017), [https://www.toyoda-gosei.co.jp/kigyoutechnology/report/vol59/pdf/vol59\\_027.pdf](https://www.toyoda-gosei.co.jp/kigyoutechnology/report/vol59/pdf/vol59_027.pdf), Accessed February 14 2018.
9. J. Li, S. Liu, X. Li, X. Sun, Y. Sakka, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 14, 054201 (2013).
10. H. L. Li, X. J. Liu, L. P. Huang, *Opt. Mater.* 29, 1138 (2007).
11. J. Xu, Y. Shi, J. J. Xie, F. Lei, *J. Am. Ceram. Soc.* 96, 1930 (2013).
12. R. Manalert and M. N. Rahaman, *J. Mater. Sci.* 31, 3453 (1996).
13. T. Tachiwaki, M. Yoshinaka, K. Hirota, T. Ikegami, O. Yamaguchi, *Solid State Commun.* 119, 603 (2001).
14. T. Takahara, J. Watabe, Green phosphor and Luminescent Device, International Publication WO 2012,046,642 A1 (2012).
15. L. Yang and H. Yin, *Phys. Rev. E.*, 90, 033311 (2014).
16. M. E. Sengupta, S. M. Thamsborg, T. J. Andersen, A. Olsen, A. Dalsgaard, *Water. Res.*, 45, 4651 (2011).
17. ID Tech EX, 有機EL動向, <https://www.dri.co.jp/auto/report/idt/idtoleddisplay.html>, Accepted August 2018.
18. S. Forrest, *Nature*, 428, 911 (2004).
19. B. Geffroy, P. Roy, and C. Prat, *Polym. Int.*, 55, 572 (2006).
20. Y. Karzazi, *J. Mater. Environ. Sci.*, 5 (2014).
21. A. Aboulaich, J. Deschamps, R. Deloncle, A. Potdevin, B. Devouard, G. Chadeyron, and R. Mahiou, *New J. Chem.*, 36, 2493 (2012).
22. H. L. Li, X. J. Liu, and L. P. Huang, *Opt. Mater.*, 29, 1138 (2007).

23. J. K. Li, J. G. Li, S. H. Liu, X. D. Li, X. D. Sun, and Y. Sakka, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 14, 054201 (2013).
24. J. Y. Park, H. C. Jung, G. S. R. Raju, B. K. Moon, J. H. Jeong, S. Son, and J. H. Kim, *Opt. Mater.*, 32, 293 (2009).
25. J. Xu, Y. Shi, J. J. Xie, and F. Lei, *J. Am. Ceram. Soc.*, **96**, 1930 (2013).
26. R. Kasuya, A. Kawano, and T. Isobe, *Appl. Phys. Lett.*, 91, 111916 (2007).
27. M. Nyman, L. E. Shea-Rohwer, J. E. Martin, and P. Provencio, *Chem. Mater.*, 21, 1536 (2009).
28. American National Standards Institute, Inc., American National Standard for Electric Lamps- Specifications for the Chromaticity of Solid-State Lighting Products, ANSI C78.377-2017, National Electrical Manufacturers Association (2017).
29. T. Nunokawa, Y. Onodera, M. Hara, Y. Kitamoto, O. Odawara, and H. Wada, *Appl. Surf. Sci.*, 261, 118 (2012).

## 第 2 章 発光デバイスの発光原理および，その特性の測定方法

本章では，本研究に用いた照明用白色LEDの蛍光体と有機ELの発光原理について述べた．また，それらの発光材料を用いて試作したデバイスの特性測定方法についても記述した．

### 2.1 発光原理

#### 2.1.1 蛍光体

自然現象で起こる発光現象は，主に熱輻射か，蛍光物質が励起源から受け取ったエネルギーを光に変換して発光するルミネッセンスによるものである．熱輻射は白熱電球のフィラメントのような物質を加熱することにより得られる発光現象で，温度上昇により物質全体が励起状態になり，温度に依存した波長域の輻射光が放出される．一方，ルミネッセンスは，常温以下の温度でも物質が発光する現象で，物質中の発光中心が励起状態になり発光する．

蛍光体は，このルミネッセンスにより発光する材料である．その蛍光体材料には，結晶構造を持つ粒子内に発光中心が存在し，その発光中心の電子遷移により発光する局在型，結晶母体そのものが発光する非局在型，量子サイズ効果により発光する量子ドット蛍光体がある．また，粒子径で数ミクロンから数十ミクロン程度の粉末，ナノサイズの粒子，薄膜あるいはバルク単結晶などがある [1-5]．

照明用白色LEDに用いる蛍光体は，主に発光効率が高く長寿命であることが求められる．現在，その要求に答えられる蛍光体は局在型であり，その発光中心には主に希土類が用いられている．3価の希土類イオンは，発光効率が高く長寿命などの特徴を持ち，レーザや光増幅器などに広く用いられている．LuAG:CeおよびYAG:Ce蛍光体には，その希土類元素の1つである3価のCeを発光中心に持ち，そ

のCeの電子軌道である5d軌道と4f軌道間の許容遷移により，光の吸収と発光が起こる[1-5]．

蛍光体の結晶中の電子エネルギーは量子化されており，光の吸収と放射過程は，その量子化されたエネルギー状態間の電子遷移により起こる．図2.1に，2順位間の光の吸収と放出過程の模式図を示す．吸収は電子が高い順位へ遷移するとき起こり，放出は電子が低い順位に落ちるときに光子(フォトン)が放出される過程である．エネルギー保存則により，2順位間の吸収と放出のフォトンエネルギー( $h\nu$ )はEinsteinの係数に基づき(1.1)式で表される[1-5]．

$$h\nu = \hbar\omega = E_1 - E_2 \quad (1.1)$$

ここで， $\hbar$ はプランク定数， $\omega$ は光の角周波数， $E_2$ は上順位エネルギー， $E_1$ は下順位エネルギーである．図2.2(a)および(b)に本研究のモチーフの蛍光体であるYAG:Ceの吸収と発光のスペクトルを示す．このスペクトルはEinsteinの係数に基づき，吸収( $E_1$ から $E_2$ までの過程)とそのエネルギーによる発光( $E_2$ から $E_1$ までの過程)を示している．YAG:Ceは，その吸収スペクトルのピークを345 nm (3.59 eV)と445 nm (2.79 eV)付近，その発光スペクトルのピークを540 nm (2.30 eV)にもち，加えて560 nm (2.21 eV)付近にショルダーピークを示す．この特徴的な吸収と発光のスペクトルは，YAG:Ceの発光中心である希土類元素の $\text{Ce}^{3+}$ の特性に依存する．図2.3にCe周辺の構造，図2.4にCeの電子軌道の模式図を示す．YAG:Ceは，YAGの結晶構造中に $\text{Ce}^{3+}$ を発光中心に持つ局在型の蛍光体で，その軌道の電子遷移により光の吸収と発光が起こる．

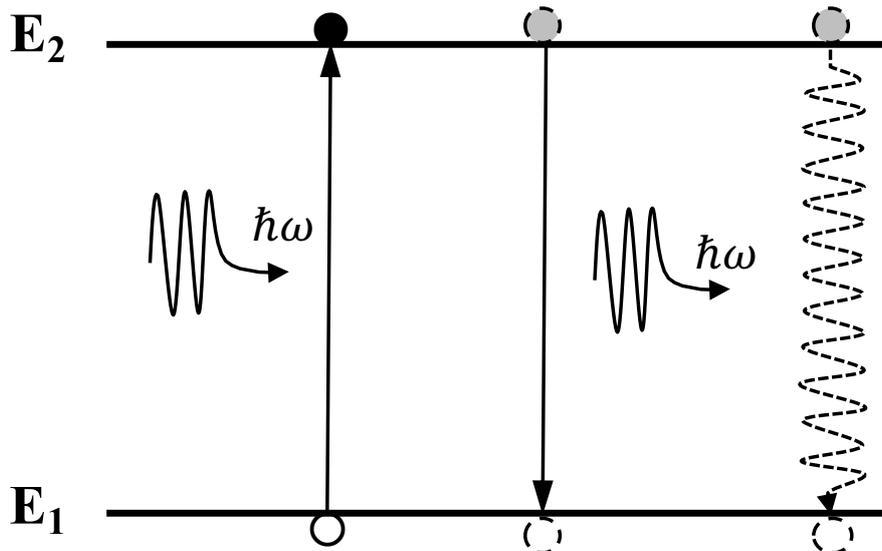


図 2.1 2 順位間の光の吸収と放出過程の模式図

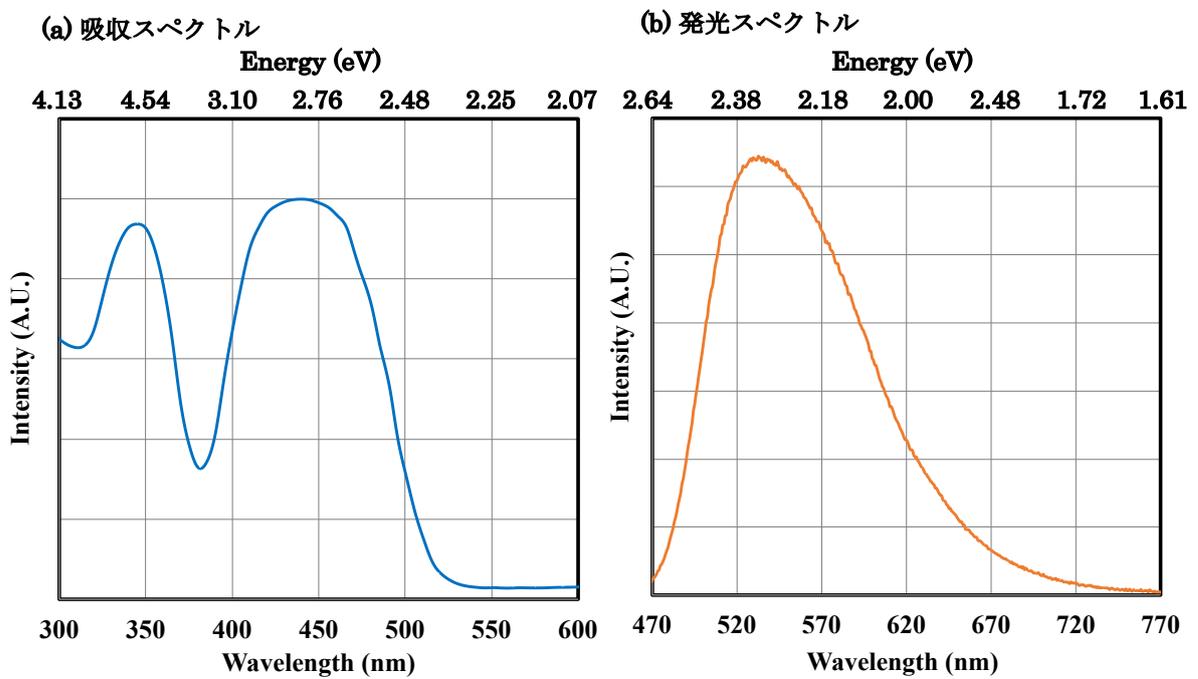


図 2.2 YAG: Ce の吸収と発光のスペクトル

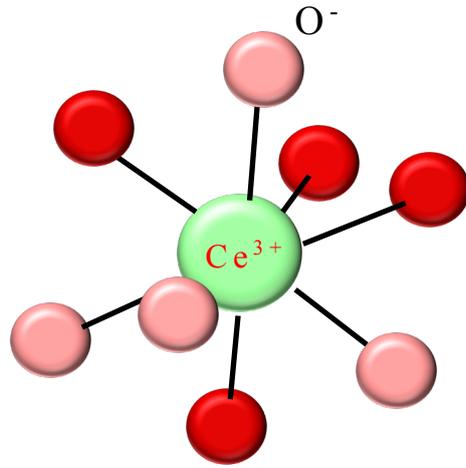


図 2.3 YAG: Ce の  $\text{Ce}^{3+}$  周辺の構造の模式図

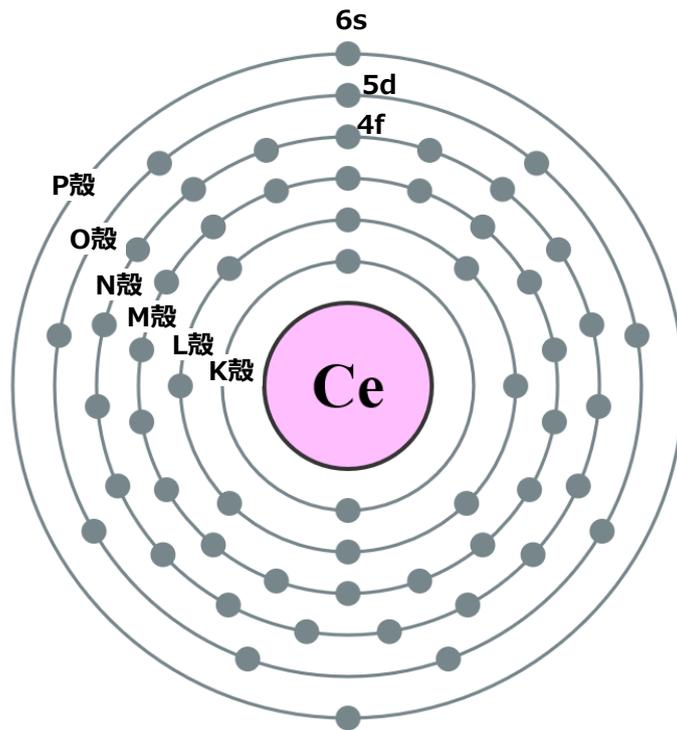


図 2.4 Ce の電子軌道の模式図（基底状態）

図2.4に示すYAG:Ceの結晶構造中のCe<sup>3+</sup>は、周辺にO<sup>-</sup>を配位している。そのCe<sup>3+</sup>には、K殻からP殻までに6つの電子軌道が存在し、その中のN殻の4f軌道に1つの不対電子を持っている。その電子が、光エネルギー（フォトンエネルギー）を吸収すると、O殻の5d軌道に遷移（許容遷移）し、その後4f軌道に緩和する際に発光現象が起こる[1-5]。Ce<sup>3+</sup>は、d5順位と4f順位との間隔が他の希土類よりも大きく、その影響で遷移間隔も大きくなるため、高い発光効率を得ることができる[1,5]。そのCe<sup>3+</sup>とその配位子であるO<sup>-</sup>の2p電子と共有結合し、エネルギーの低い<sup>2</sup>T<sub>2g</sub>軌道（3重縮退）とエネルギー準位の高い<sup>2</sup>E<sub>g</sub>軌道（2重縮退）の2つに分裂する。<sup>2</sup>T<sub>2g</sub>軌道は遷移元素と配位子に直線状に広がりを持たないため、配位子との相互作用が小さく遷移を示さない。一方、<sup>2</sup>E<sub>g</sub>軌道はOの負電荷との重なりが大きく高いエネルギーを持つ。このエネルギー差を配位子場の分裂と言う[2-4]。

図2.5に配位子場の分裂に基づくYAG:Ceのエネルギー準位図を示す。以下、このエネルギー準位図と図2.2に示すYAG:Ceの吸収と発光のスペクトルに基づき発光原理を説明する。350 nm (3.54 eV)の光を照射するとフォトンエネルギーとして、Ce<sup>3+</sup>が吸収する。吸収されたフォトンエネルギーは、Ce<sup>3+</sup>の4f軌道から5d軌道に励起する。その後、<sup>2</sup>E<sub>g</sub>軌道に遷移し2重縮退が解かれ、エネルギーの高い準位である5d<sub>2</sub>軌道に遷移する。その後、5d<sub>1</sub>軌道への速い遷移から4f軌道へのマルチフォノン緩和により540 nm (2.30 eV)と560 nm (2.21 eV)のエネルギー準位に発光を示す[2-4, 10, 11]。これらの過程を一般的に、エネルギーの放出、放射失活遷移、輻射遷移などと呼ぶ。4f軌道には、<sup>2</sup>F<sub>2/5</sub>と<sup>2</sup>F<sub>2/7</sub>の2つの順位があり、540 nm (2.30 eV)は5d<sub>1</sub>軌道から<sup>2</sup>F<sub>2/5</sub>順位に、560 nm (2.21 eV)は5d<sub>1</sub>軌道から<sup>2</sup>F<sub>2/7</sub>順位への遷移による[12-18]。GaN-LEDの発光波長である450 nmのフォトン照射すると、5d<sub>2</sub>軌道に直接遷移され、その後4f軌道へのエネルギー緩和により発光を示す。これら吸収と発光の

電子遷移過程に異常が存在すると，その工程に電子がトラップ（無輻射遷移過程）され，通常の輻射遷移過程に電子が遷移できず，フォトンの放出が起こらない．その結果，発光効率が低下する要因となる．

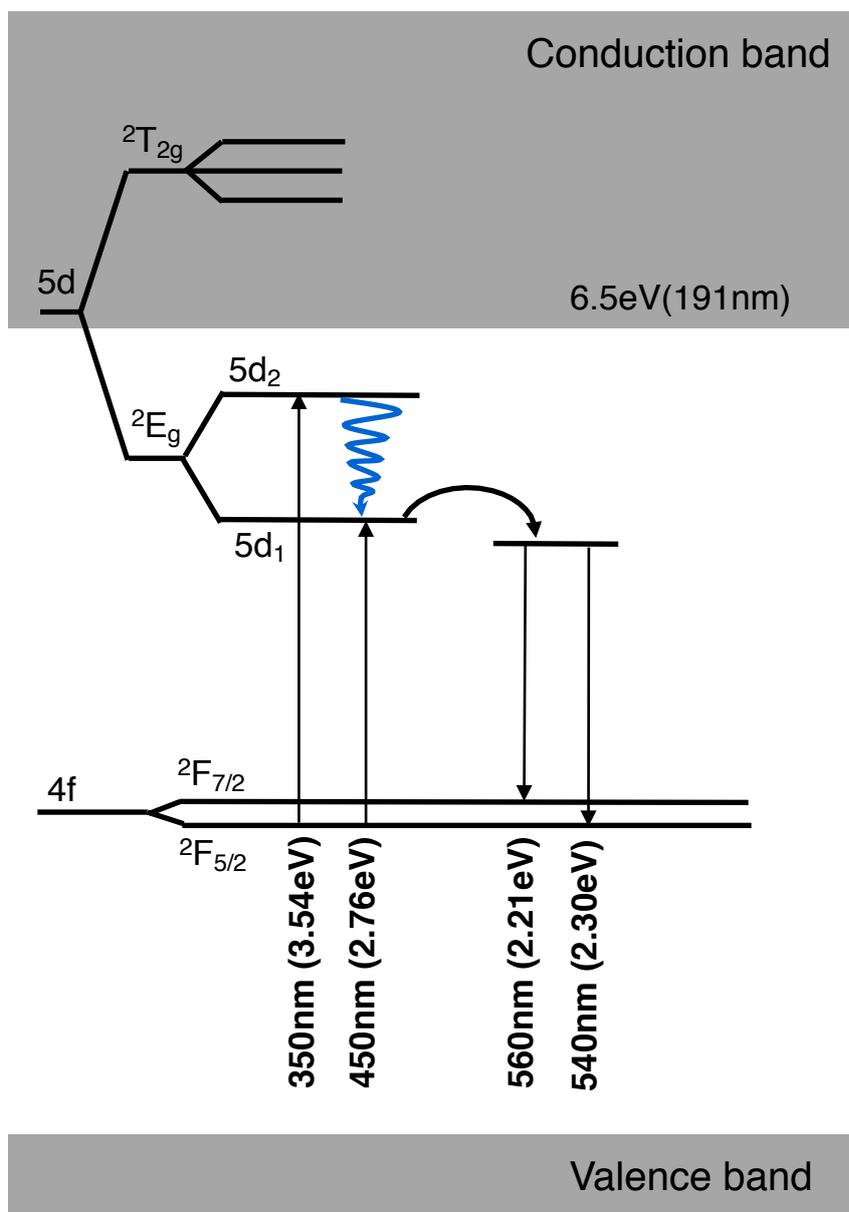


図 2.5 YAG: Ce のエネルギー順位図

### 2.1.2 有機EL

図2.6に励起状態の分子の電子軌道の模式図を示す。全ての軌道に電子が存在するエネルギーの高い軌道を最高被占軌道(HOMO: highest occupied molecular orbital), 電子が存在しないエネルギーの低い軌道を最低空軌道(LUMO: lowest unoccupied molecular orbital)と呼び, 基底状態の電子に光を照射すると, 図2.6に示す通り, 電子に光子もしくは電界からエネルギーが付与されると, 基底状態のHOMOの電子はLUMOへ励起され発光現象が起こる。光子による励起はPLであり, これまでに述べた蛍光体材料と同じ発光原理で説明することができる[2-4]。

一方, 電圧を印加してHOMOからLUMOに電子を遷移させて励起状態をつくることを電界発光(EL: Electroluminescence)と言う。一般的に分子の励起状態は, HOMOとLUMO間のエネルギー差に相当する光子エネルギーにより得ることができる[2-4]。

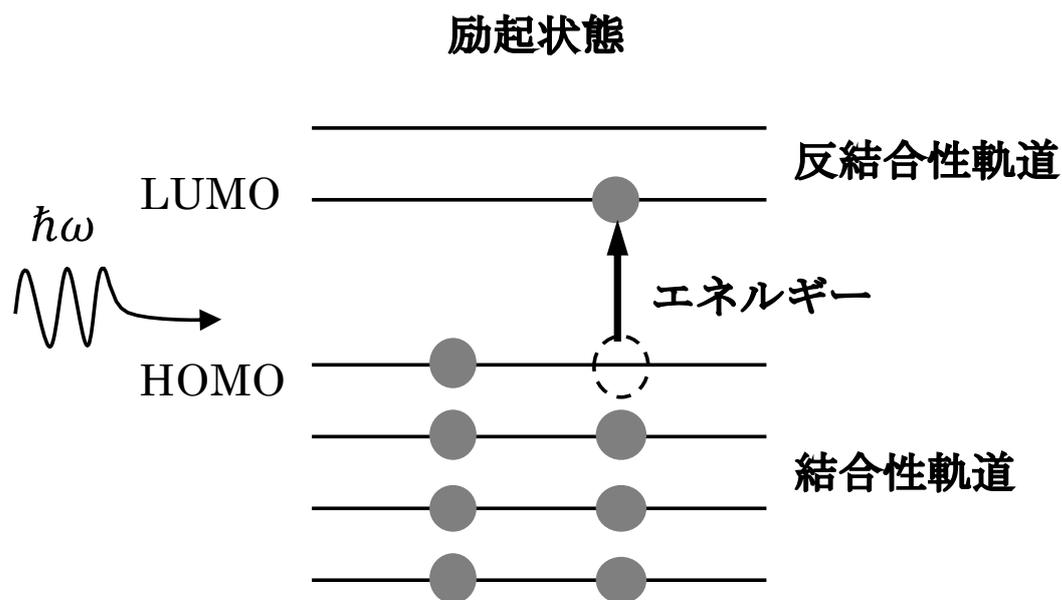


図 2.6 励起状態の分子の電子軌道

図 2.7 に本研究で試作した有機 EL デバイスのバンド構造の模式図を示す。このデバイス構造において、PFO を用いた発光層は、Al 陰極と ITO 陽極の 2 つの電極に挟まれている。電極間に電流を流すとキャリアとして陽極から放出された正孔と陰極から放出された電子が発光層に注入される。その後、発光層では、キャリアの再結合が起こり、励起子が合成され光子を放出する [19, 20]。PFO の発光色は、HOMO で  $-5.83\text{eV}$ 、LUMO で  $-2.83\text{eV}$  の準位間のエネルギー差に依存する [19-21]。

本研究では、これらの発光原理に基づき、試作した発光デバイスの発光現象を考察した。

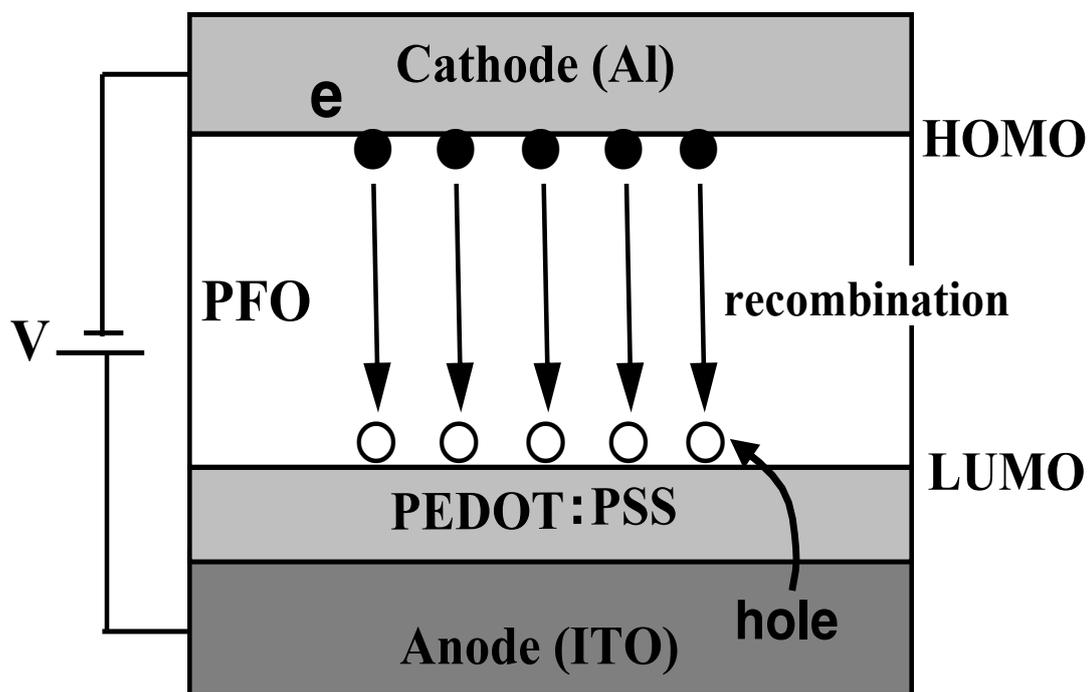


図 2.7 試作した発光デバイスのバンド構造の模式図

## 2.2 測定方法

### 2.2.1 蛍光体

#### (1) マイクロ粒子蛍光体

この項に示す特性の測定方法については、主に第3章と第4章で述べる取り組みに用いた。特性については、発光特性に加えて結晶性、さらには元素分析による粒子レベルの固相拡散状態についても調べた。以下、測定方法について述べる。

結晶構造については、X線回折法（XRD: パナリティカル X'pert, X線回折装置, 出力 45 kV, 40 mA）の 2 $\theta$ モードで測定した。測定角 15 ~ 100°の範囲を、Cu-K $\alpha$  ( $\lambda_1=0.1541837$  nm) の条件で、ステップ角 0.0084°の連続走査によりX線回折プロファイルを測定した。X線回折プロファイルの解析には、無機材料データベースを用い、リートベルト解析により回折ピークをフィッティングして行った[22, 23]。解析にはREITAN-FPフリーソフトを用いた。PLスペクトルは、室温で測定し励起光源にHe-Cdレーザの325 nm (Omnichromeシリーズ56) に、レーザコントローラLC-500を用いた。XRDとPLの測定には、XRD用の試料ホルダーを用いて一定量に計量した蛍光体粒子を厚さ500  $\mu\text{m}$ の平坦な表面をもつ薄膜を形成し、発光強度の定量測定に努めた。CLスペクトルの測定には、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて、室温かつ加速電圧5kVの条件で、日立S-4300SE/NのCLシステムに、CLコレクタ (Horiba Jobin Yvon製, MicroHR CCD-3500V) を搭載した測定システムを用いた。電界放出型電子線プローブマイクロアナライザ (EPMA) の元素マッピングには、加速電圧10 kV, ビーム電流 $5 \times 10^{-9}$  A, 1画素当りの電子線照射時間10 msの条件を用いた。シングルスポットによる定性元素分析には、元素マッピングと同等の条件に加えて、ビーム径 1.0  $\mu\text{m}$ を用いた。両者の測定には、スペクトロメータにタリウム酸フタレート (TAP) とフッ化リチウム (LIF) を用いて、波長分散法 (WDS: Wavelength Dispersive x-ray Spectroscopy) により測定した。ELとCCTの測定

には、Gooch & Housego製ハイスピードLED計測システム分光放射計OL770に積分球を用いて、駆動電流350 mA、発光時間100 msの条件で測定した。

## (2) ナノ粒子蛍光体

この項に示す特性の測定方法については、主に第5章と第6章で述べるレーザアブレーションにより合成したナノ粒子に用いた。特性については、2.3.1項で述べたLuAG:Ceと同様に結晶性と発光特性、さらには元素分析による粒子の組成状態、ナノ粒子の粒度分布および量子効率を測定し特性を評価した。

PLスペクトルの測定には、励起光にHe-Cdレーザを用いた325 nmから、よりGaN-LEDの発光波長に近い150Wのキセノン光源の450 nmに変更した。測定には、蛍光分光光度計（日立ハイテクノロジー社製F-7000）を用いた。結晶性および構造解析のためのX線プロファイルの測定には、これまでの評価で $2\theta = 0^\circ$  から $50^\circ$  までの間にガーネット構造の特徴が現れることを確認したため、測定範囲を $2\theta = 0^\circ$  から $50^\circ$  までとした。測定には、X線粉末回折装置（XRD: PANalytical社製X'pert MPD-OEC）によりCu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.1541837\text{nm}$ )光源に $2\theta$ で $20^\circ$ から $50^\circ$ までの範囲でステップ角 $0.01^\circ$ の条件を用いた。ナノ粒子のモフォロジーについては、走査型電子顕微鏡（SEM; 日立ハイテク社製S-5500）を用い、加速電圧5kV、倍率50,000倍の条件で観察した。粒度分布には、波長780 nmの半導体レーザ光源による動的光散乱法（Microtrac BEL Nanotrac Waveシリーズ）に基づく粒度分布測定システムを用いた。走査透過型電子顕微鏡、およびエネルギー分散型X線分光分析（STEM-EDX）による微小部分の成分分析には、JOEL社製JEM-ARM 200Fを用い、加速電圧200kVで測定した。量子効率（QE; Quantum efficiency）の測定には、積分球（浜松ホトニクス社製A10093）を備えた絶対量子収率分光計（浜松ホトニクス社製C9920-02）に450 nm励起光源を用いた。PL

減衰曲線は，蛍光寿命測定装置（浜松ホトニクス社製 **Quantaaurus-Tau C11367**シリーズ）を用いて，405 nm励起のLED光源を用いて測定した．合成した粒子のXRDプロファイルとPLの定量的な測定に，合成したコロイド溶液10 mlを平坦なSiO<sub>2</sub>/Siの基板表面に滴下し，数分間乾燥させて100 μmの薄膜を形成した．

なお，本研究で合成したサンプルを用いて白色LEDを試作した．その合成方法および光学特性の評価方法については，それぞれの章に記述した．

### 2.2.2 有機EL

この項に示す特性の測定方法については，第7章で述べる乾燥条件に依存したインクジェットコーティングにより形成した有機ELの評価に用いた．

印加電圧3.6Vおよび室温の条件で，発光強度，主波長，および色度を測定した．ELの測定には，コニカミノルタ社製の輝度計（CS-2000）を用いた．PFO膜の断面観察には，走査型電子顕微鏡（SEM: Scanning electron microscopy）日立ハイテック社製S-5500を用いた．断面加工サンプルの製作には，イオン加速電圧8 kVのArイオン断面研磨装置（CP: JEOL社製 SM09010）を用いた．PLスペクトルについては，励起波長435 nmのHg-Cdランプを用いて室温で測定した．発光層の膜厚および膜形状のプロファイルには，光干渉計（Veeco社製Wyko NT1100 光学プロファイリングシステム）の垂直走査型光干渉法（VSI: Vertical Scanning Interferometry）にハロゲンランプによる白色光源を用いた．測定は同じポジションを10回繰返し測定し，測定値の平均化処理により測定精度の向上を図った．光干渉計により測定したPFO膜の膜厚はセルの中心部分とし，PEDOT:PSSの表層から成膜後のPFO膜の表層の測定値の差分とした．また，さらなる測定精度の向上のため，PFO膜とPEDOT:PSS膜の表層の反射率を合わせることが効果的と考え，両者の表層にAl膜を蒸着し

た．印加電圧(V)に対する電流密度(J)特性の測定には，Keithley4200アナライザーを使用した．バンクとPFO溶液との接触角の測定には，接触角計（共和インターフェイスサイエンス社のFAMAS DMs-401）を使用し，バンクの材料と同等のフッ素系材料の平板に1.0  $\mu$ lのPFO溶液を滴下し1000 ms後の接触角を測定した．

## 参考文献

1. W. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, Phosphor Handbook Second Edition, Taylor & Francis Group, CRC Press, Florida, USA (2007).
2. 山内清語, 野崎浩一, 配位化合物の電子状態と光物性, 三共出版 (2010).
3. 長谷川靖哉, 伊藤肇, 錯体化学, 講談社 (2014).
4. 小林洋志, 中西洋一郎, 波多腰玄一, 発光と受光の物理と応用 (2008).
5. A. A. Settler, R. J. Lyons, J. E. Murphy, N. P. Kumar, M. S. Kishore., J. Electrochem. Soc. 2, 3059 (2013).
6. Y. Narukawa, S. Nagahama, H. Tamaki, and T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. 74, 1423 (2005).
7. J. Li, S. Liu, X. Li, X. Sun, Y. Sakka, Sci. Technol. Adv. Mater. 14, 054201 (2013).
8. 高岡隆, 高橋忠, レーザ技術入門, エレクトロニクス選書, 秋葉出版 (1986).
9. T. Takahara, J. Watabe, Green phosphor and Luminescent Device, International Publication WO 2012,046,642 A1 (2012).
10. E. Radzhabova, T. Kuroborib, Radiat. Meas., 38, 523 – 527 (2004).
11. L. Chen, X. Chen, F. Liu, H. Chen, H. Wang, E. Zhao, Y. Jiang, T. Chan, C. Wang, W. Zhang, Y. Wang, and S. Chen, Nature, 5, 11514 (2015).
12. Yu. V. Zorenko, V. I. Gorbenko, G. B. Stryganyuk, V. N. Kolobanov, D. A. Spasskiœ, K. Blazek, M. Nikl, Opt. Spectrosc. 99, 6, 923 (2005).

13. V. S. Kortov, V. A. Pustovarov, T. V. Spiridonova, S. V. Zvonarev: *J. Appl. Spectrosc.* 80, 835 (2014).
14. Y. Zorenko, T. Zorenko, T. Voznyak, A. Mandowski, Q. Xia, M. Batentschuk, J. Friedrich, *Mater. Sci. Eng.* 15, 012060 (2010).
15. M Springis, A Pujats, J. Valbis, *J. Phys. Condense. Matter.* 3, 28, 5457 (1991).
16. J. Ueda, S. Tanabe, T. Nakanishi, *J Appl. Phys.* 110, 053102 (2011).
17. Gijo Jose, G. Jose, V. Thomas, C. Joseph, M. A. Ittyachen, N. V. Unnikrishnan, *J. Fluoresc.* 14, 733 (2004).
18. R. A. Hansel, S. W. Alison, D. G. Walker, *Appl. Phys. Lett.*, 95, 114102 (2009).
19. S. Forrest, *Nature*, 428, 911 (2004).
20. Y. Karzazi, *J. Mater. Environ. Sci.*, 5, 1 (2014).
21. M. Fukuda, K. Sawada, and K. Yoshino, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 31, 2465 (1993).
22. Villars, K. Cenzual, J. Daams, F. Hulliger, H. Okamoto, K. Osaki, A. Prince, *Inorganic Material Database*. (published by National Institute for Materials Science 2010), <http://crystdb.nims.go.jp/crystdb/search-materials>, Accessed February 2018.
23. 中井泉, 泉富士夫, 粉末 X 線解析の実際, 朝倉書店 (2011).



## 第3章 白色LEDにおけるLu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup>(LuAG:Ce) 蛍光体の結晶性と発光特性の焼成温度依存性

### 3.1 はじめに

第1章で述べた通り，本章では二律背反する小粒径化と発光効率向上を両立できる蛍光体材料の開発に取り組んだ．

白色LEDは，2つの発光層で構成されている．第1層は，420 nm～480 nmの青色光を発するGaN層であり，第2層はその青色光を吸収し505 nm～560 nmの黄緑色から黄色に発光する蛍光体層である[1, 2]．この第2層に用いる蛍光体は，透明樹脂中に分散させGaN層の上層に塗布して形成するが，透明樹脂中での分散性が悪く凝集物が残存すると白色LED各々の色度に変化する問題がある．

第1章の(1.1)式に示すStokesの理論によると，凝集物を含む粒子径の大きい蛍光体は沈下速度が速く，さらに大小さまざまな粒子径で構成される場合，異なる沈降速度の影響で均一分散が困難になる．そのため，均一かつ沈降速度を遅くできる小粒径の蛍光体が求められている[7]．

LuAG:Ce蛍光体は，540 nm付近に発光スペクトルを持つ高効率かつ黄緑色に発光する蛍光体で熱的に安定なLu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>と，ガーネット構造特有のブロードな発光スペクトルを有している[1, 2, 3]．この蛍光体は，シンチレータなどに用いられているが，照明用白色LEDへの適用には，さらなる発光効率の向上が必要である．

各研究機関などで，効率向上に向けての研究が進められているが，発光に影響のある合成手法については確立されていない[3-6, 8]．さらに，焼成温度を1600 °C程度にすると，LuAG:Ce蛍光体の特徴的なピーク波長である540 nm付近の発光強度が向上するが，粒子径が大きくなる．反対に，焼成温度を1400 °C程度まで下げると粒子径は小さくなるが，発光効率が低下する．このように，二律背反する

現象が知られているが，そのメカニズムについては明らかになっていない．

本研究では，その焼成温度に依存する粒子径と発光強度の関係を，蛍光体の構造や結晶性を物理分析により求め，さらには白色LEDを試作し，その光学特性を評価しメカニズムの解明に取り組んだ．

## 3.2 実験方法

### 3.2.1 LuAG: Ceの物性および，その合成方法

図3.1にLuAG: Ceの構造，表3.1に物性値，および図3.2にその物性値である格子定数を表す模式図をそれぞれ示す．この蛍光体は，酸化物イオンである $O^{2-}$ を8配位した正12面体構造を持ち， $Lu^{3+}$ のサイトに発光中心である $Ce^{3+}$ を置換したものである．510 nm付近の発光スペクトルピークに加えて540 nm付近にショルダーピークを持つ黄緑色発光の蛍光体で，熱的安定性に優れた $Lu_3Al_5O_{12}$ 構造に加えてブロードな発光スペクトルを有する[1-3]．

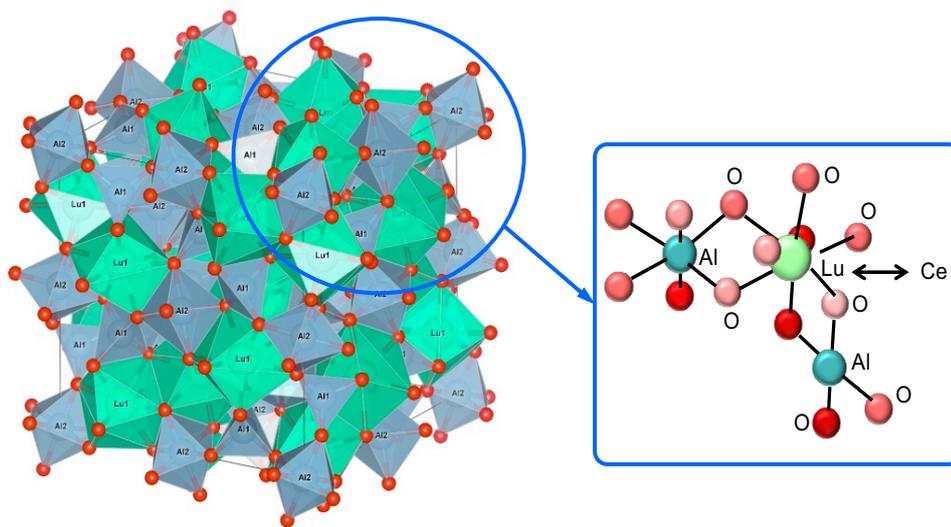


図 3.1 LuAG: Ce 結晶構造の概念図

表 3.1 LuAG: Ce の物性値

格子定数	data
a	1.19162 (nm)
b	1.19162 (nm)
c	1.19162 (nm)
$\alpha$	90.0 (degrees)
$\beta$	90.0 (degrees)
$\gamma$	90.0 (degrees)
Unit-cell volume	1.6921 (nm <sup>3</sup> )

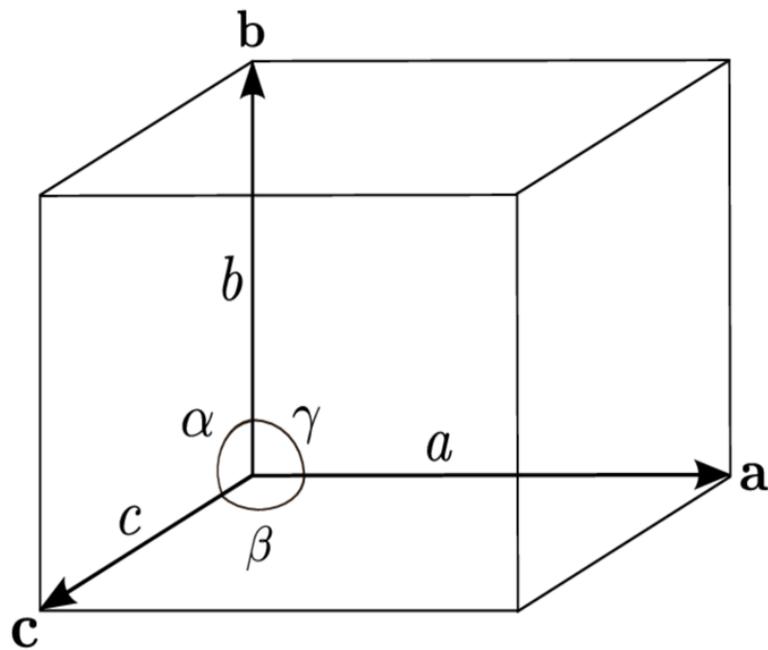


図 3.2 結晶構造の格子定数を示す模式図

図 3.3 に LuAG: Ce 蛍光体粒子の合成方法のフローチャートを示す。固相法により、平均直径 5.0  $\mu\text{m}$ 、10.0  $\mu\text{m}$ 、18.0  $\mu\text{m}$ 、20.5  $\mu\text{m}$  の 4 サンプルを合成した。Lu で 0.97 mol、Ce で 0.03 mol、Al で 1.5833 mol の比率になるように、 $\text{Lu}_2\text{O}_3$  で 193.03g、 $\text{CeO}_2$  で 5.164g、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  で 80.72g をそれぞれ前駆体に用い、 $(\text{Lu}_{0.97}\text{Ce}_{0.03})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  構造の化学量論比で合成した。それらの前駆体に  $\text{BaF}_2$  をフラックス材料として添加し、ボールミルを用いて粉碎混合した。すべての出発材料（前駆体およびフラックス材）には高純度化学研究所製の純度 99.9% の材料を用い、焼成温度には、1550  $^{\circ}\text{C}$  と 1430  $^{\circ}\text{C}$  の 2 条件を評価した。出発材料の粉碎混合物を窒化ホウ素（BN）製のるつぼに入れ、97% 窒素と 3% 水素のガス雰囲気下で 1550  $^{\circ}\text{C}$ /8 時間加熱焼成し、中心粒径で約 20.0  $\mu\text{m}$  の粒子を得た。また、同じく 97% 窒素、3% 水素雰囲気下で 1430  $^{\circ}\text{C}$ /8 時間加熱焼成し、中心粒径で約 10.0  $\mu\text{m}$  の粒子を得た。焼成後の粒子を室温まで冷却し、ボールミルを用いて 1 回目の粉碎条件の 10 分の 1 の回転数で再粉碎した後、純水とふっ硝酸の混合液を用いて洗浄した。最後に乾燥炉で 70  $^{\circ}\text{C}$ /12 時間乾燥させ蛍光体粒子を得た [9]。1550  $^{\circ}\text{C}$  で焼成した蛍光体粒子は、20.0  $\mu\text{m}$  メッシュのふるいを使い、中心粒径で 18.0  $\mu\text{m}$  と 20.0  $\mu\text{m}$  に、1430  $^{\circ}\text{C}$  で焼成した蛍光体粒子は 10.0  $\mu\text{m}$  メッシュのふるいを使い、中心粒径で 5.0  $\mu\text{m}$  と 10.0  $\mu\text{m}$  に分級し、計 4 種類のサンプルとした。分級したサンプルの粒子径は、波長 680 nm のダイオードレーザを光源に用いたレーザ回折法による粒度分布測定システム（島津製 SALD-2200）を用いて測定した。また、Ce を賦活しない LuAG についても 1430  $^{\circ}\text{C}$  の焼成条件で合成し、Ce を賦活した LuAG との特性の比較評価に用いた。

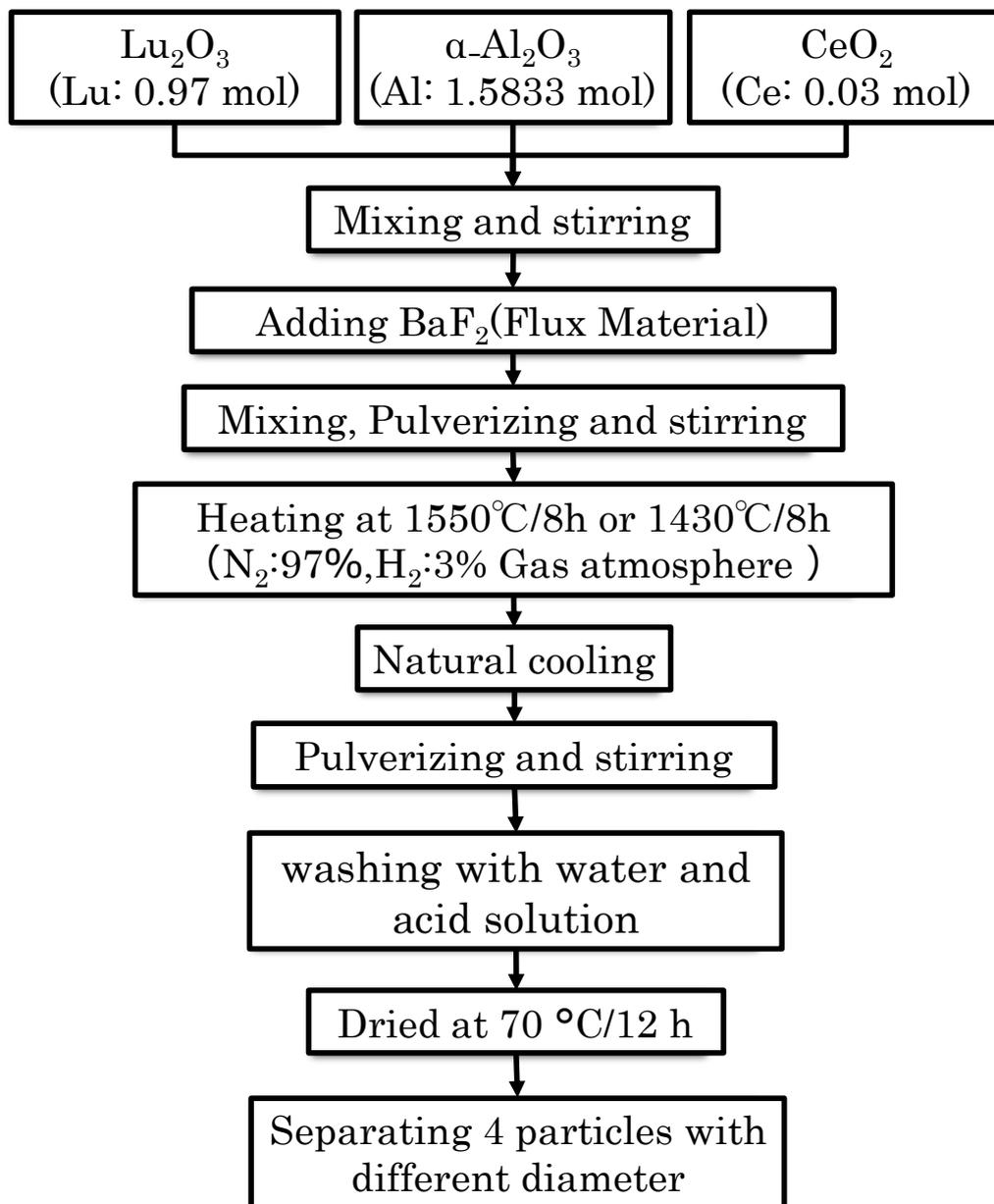
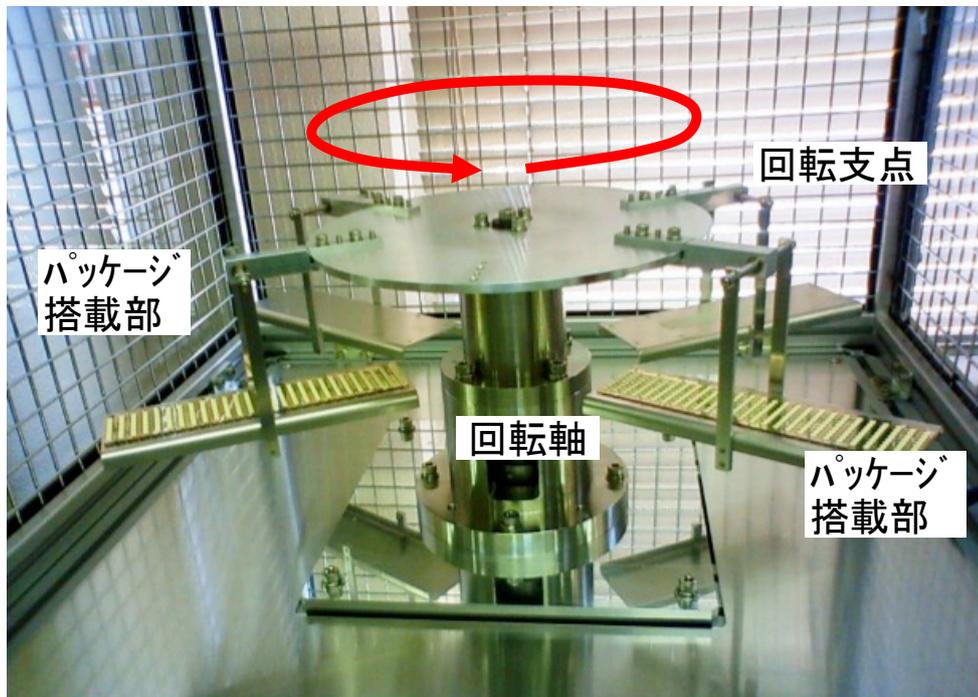


図 3.3 LuAG: Ce 蛍光体の合成プロセスフローチャート

(a) 装置外観



(b) 遠心沈降法の概念の模式図

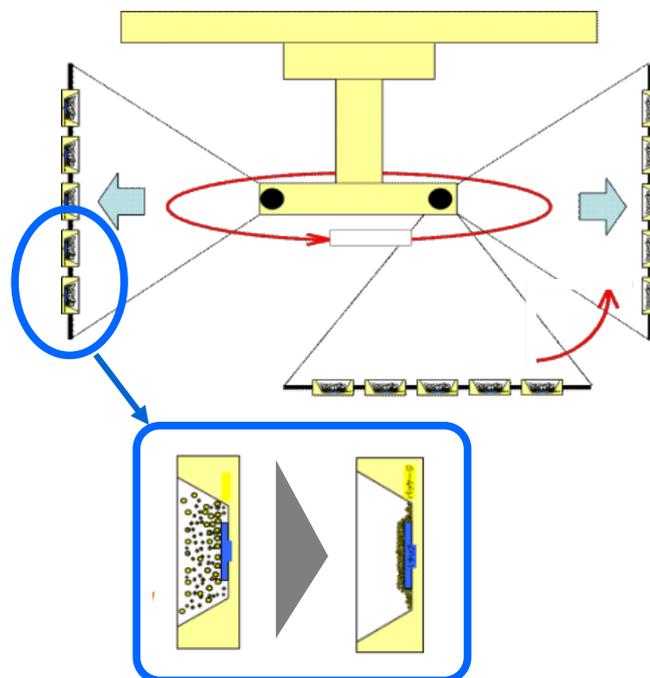


図 3.4 遠心沈降法による蛍光体層形成装置外観

### 3.2.2 白色LEDデバイスの試作方法

固相法により合成したLuAG:Ceを用いて遠心沈降法により白色LEDを試作し、LuAG:Ce蛍光体粒子と発光特性を比較した。図3.4(a)に遠心沈降法による蛍光体層形成装置の外観、(b)にその蛍光体層形成方法の概念図、図3.5に表面実装型デバイス(SMD: Surface Mount Device)を使用し、試作した白色LEDの断面写真をそれぞれ示す。中心粒径5.0  $\mu\text{m}$ 、10.0  $\mu\text{m}$ 、18.0  $\mu\text{m}$ 、20.5  $\mu\text{m}$ のLuAG:Ceを用いて白色LEDを試作した。450 nmの励起光源であるハイパワーGaN-LEDの上層に、蛍光体層として可視光透過率99%のシリコーン樹脂中に分散した蛍光体粒子を回転数1000 rpm、回転時間10分の条件で遠心分離し堆積させた。

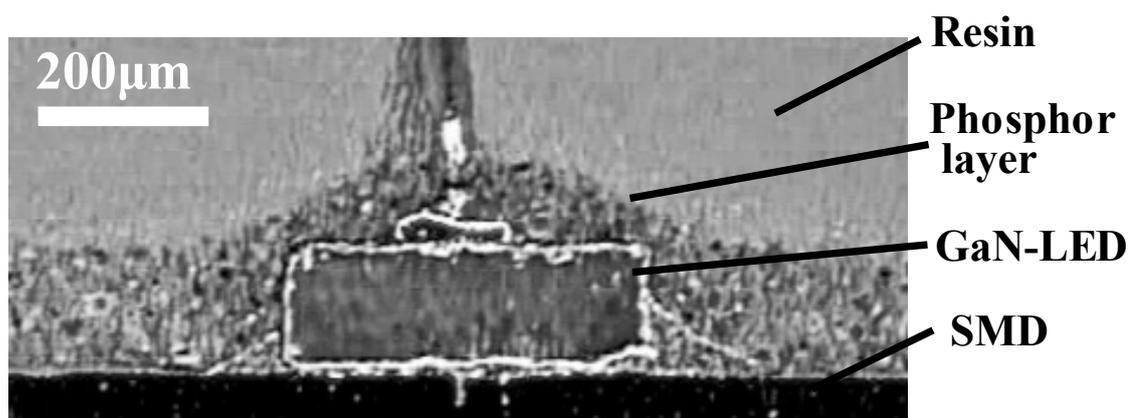


図 3.5 SMD を用いた白色 LED の断面写真

### 3.2.3 合成したサンプル蛍光体の分析評価方法

合成した4サンプルについては、第2章で述べた通り、発光特性、結晶性、さらには元素分析による粒子レベルの固相拡散状態を測定し分析調査した。試作した白色LEDは、GaN-LEDのELによる発光強度および相対色温度(CCT: correlated color temperature)を測定した。

### 3.3 実験結果と考察

#### 3.3.1 XRDによる結晶性の評価結果

図3.6に試作したLuAG:Ce蛍光体粒子，Ceを賦活しないLuAG粒子，参考文献[5]から参照したLuAGの結晶構造のXRDプロファイルを示す．全てのサンプルで同等のプロファイルを示し，LuAGの結晶であることを確認した．

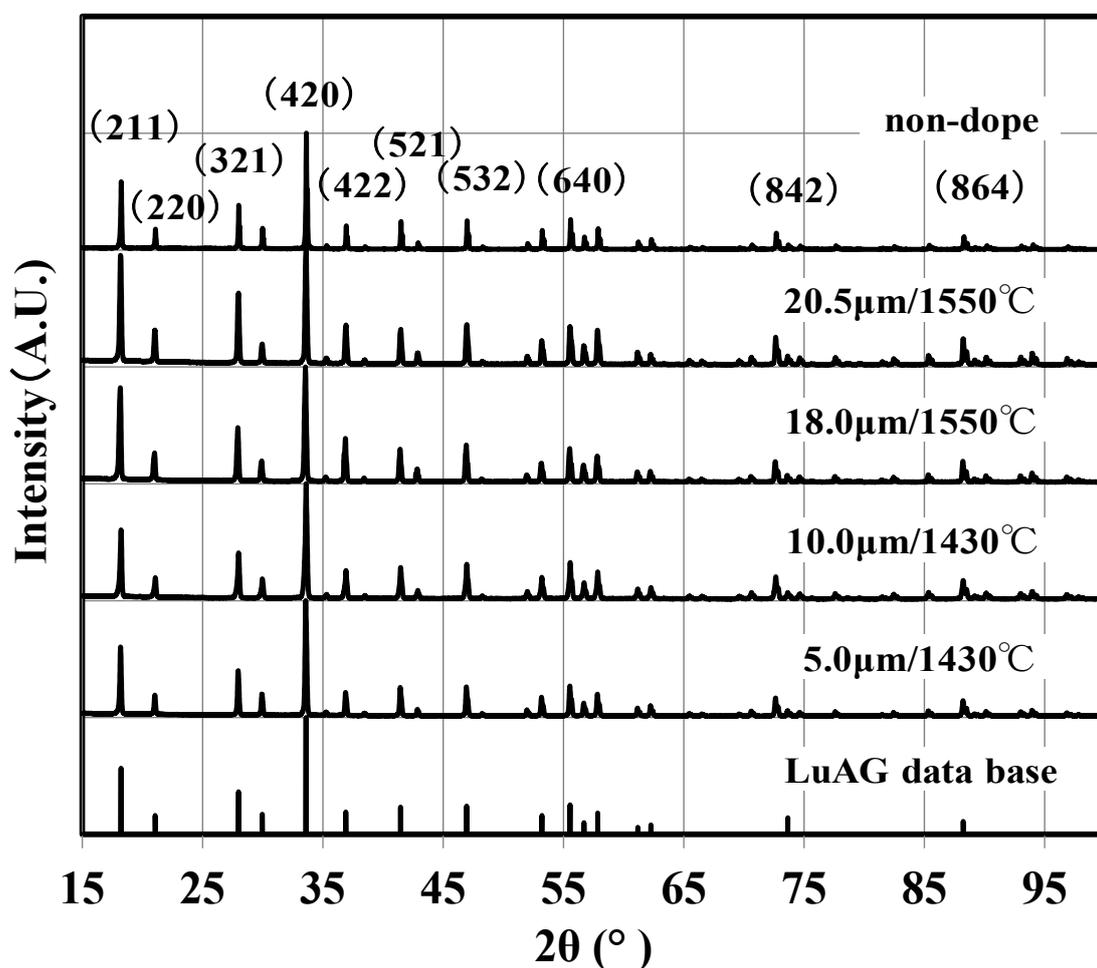


図 3.6 LuAG:Ce 蛍光体の XRD プロファイル，Ce を賦活しない LuAG 構造と参考文献 13 に示す LuAG 構造の XRD データ

### 3.3.2 CLによる結晶性の定性分析結果

図3.7(a)にCLにより測定した200から800 nmまでの発光スペクトル分布を示す。CLスペクトルは、508 nmと540 nmに発光ピークを示し、加えて317 nmにショルダーピークを確認した。一方、Ce<sup>3+</sup>を賦活しないLuAGでは、317 nm付近の発光のみを観察し、508 nmと540 nmには発光を確認できなかった。したがって、この508 nmと540 nmは、発光中心であるCe<sup>3+</sup>由来の5dから4f軌道へのエネルギー緩和過程で、2つのレベル (<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>と<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>) に分裂する発光であることを確認し、引用文献と現象が一致した[6, 11, 13-15]。また、317 nmの発光ピークは、Ce<sup>3+</sup>を賦活しないLuAGにも確認したため、LuAGの母体結晶に由来すると言える。

図3.7(b)に、200 nmから450 nmまでのCLスペクトルの拡大図を示す。LuAGの母体結晶に由来する317 nmの発光ピークは、全てのサンプルで確認され、その発光強度は20.5 μmで最も弱く1.0とすると、その他の粒子の発光強度は、18.0 μmで96倍、10.0 μmで391倍、5.0 μmで1837倍であった。結果から、1430 °Cで焼成した5.0 μmと10.0 μmの317 nmの発光強度は、1550 °Cで焼成した18.0 μmと20.5 μmよりも強いことがわかった。また、Gaussian fittingの結果から、317 nmの発光ピークに加えて366 nmのピークを確認した。文献によると、これらの発光ピークは、α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, YAG, LuAGの母体結晶に存在するAlのサイトをLuが占有してしまうアンチサイト欠陥と酸素空孔タイプの欠陥に由来する[12, 16-19]。さらに、20.0 μm粒子については317 nmの発光強度が低下した。この現象は、結晶欠陥の減少を示唆していると推察した。

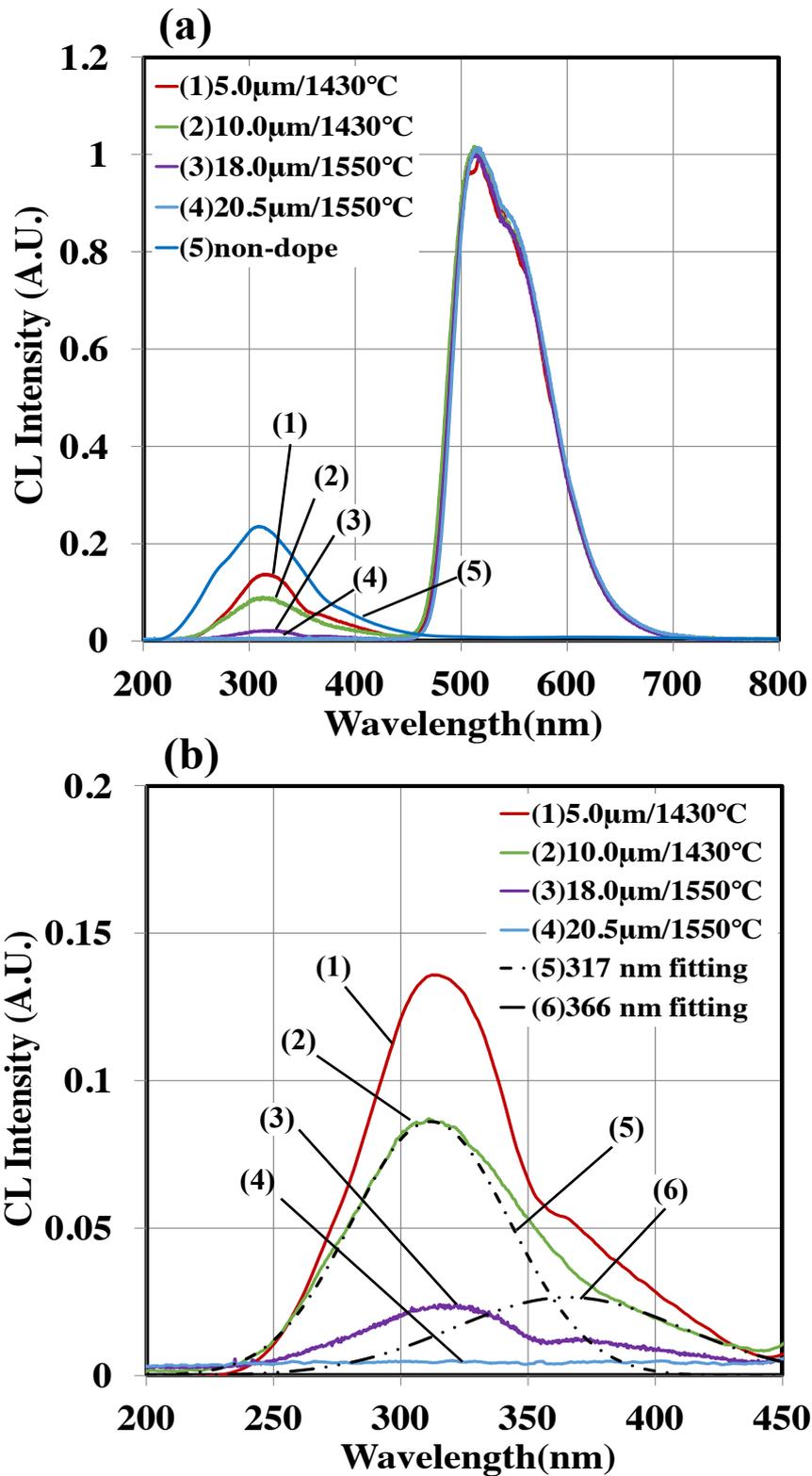


図 3.7 LuAG:Ce パーティクルの CL スペクトル  
 測定波長範囲 (a) 200 nm から 800 nm,  
 (b) 200 nm から 450 nm の測定範囲

### 3.3.3 PLによる発光特性の測定結果

図3.8にHe-Cdレーザによる325 nm励起で測定したすべての粒子のPLスペクトルを示す。PLスペクトルは、すべての粒子において540 nmに強い発光ピークを示した。また、540 nmの発光強度は、5.0  $\mu\text{m}$ 粒子で最も低く、その5.0  $\mu\text{m}$ の強度を1.0とすると、10.0  $\mu\text{m}$ で1.2倍、18.0  $\mu\text{m}$ で1.9倍、20.5  $\mu\text{m}$ で2.2倍であった。結果から540 nmの強度は、粒子サイズの増加にともない増加することを確認した。対照的に、 $\text{Ce}^{3+}$ 無賦活のLuAGは540 nmの発光ピークを示さなかった。したがって、PLでも540 nmの発光ピークが、 $\text{Ce}^{3+}$ の5d軌道から4f軌道への電子遷移に由来することを確認し、引用文献と現象が一致した[1, 6, 12-14]。また、図3.8(a)に示すように、このピークは508 nmと540 nmに発光を確認したCLピークと同様であったが、PLによる発光ピークは分裂を確認できない。PLでは2つのピークが重なり540nm付近で1つに見えたが、CLでは2つにピークが分裂したことを意味する。この現象は、PLとCLの発光過程の違いにより説明できる。PLは、フォトンエネルギーの吸収、励起、発光過程において、光の散乱の影響が加わるとともに、5d $\rightarrow$ 4f遷移の特徴であるフランクコンドンオフセットによるブロードなピークを示す。そのため、4f軌道の2つのピークは重なり1つに見える。それに対して、CLは、電子線によりLuAG; Ceを励起した時に、非弾性散乱電子を受けエネルギーの減衰過程で発光を示すため、5d $\rightarrow$ 4f緩和過程で4f軌道の $^2\text{F}_{5/2}$ と $^2\text{F}_{7/2}$ の2つのエネルギー準位に分裂する際に発光ピークも2つに分かれる[1, 6]。

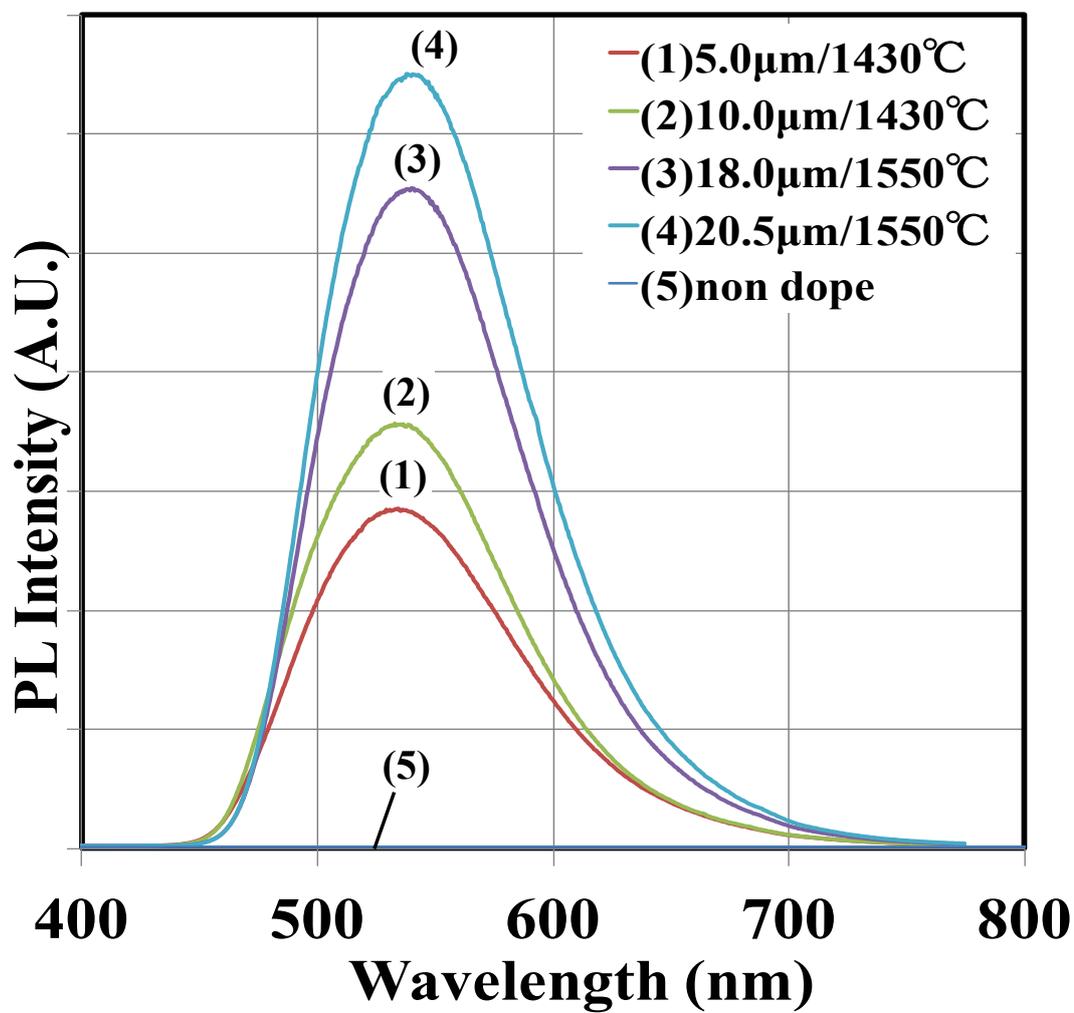


図 3.8 LuAG:Ce パーティクルの PL スペクトル  
 室温かつライン波長 325 nm 励起による測定

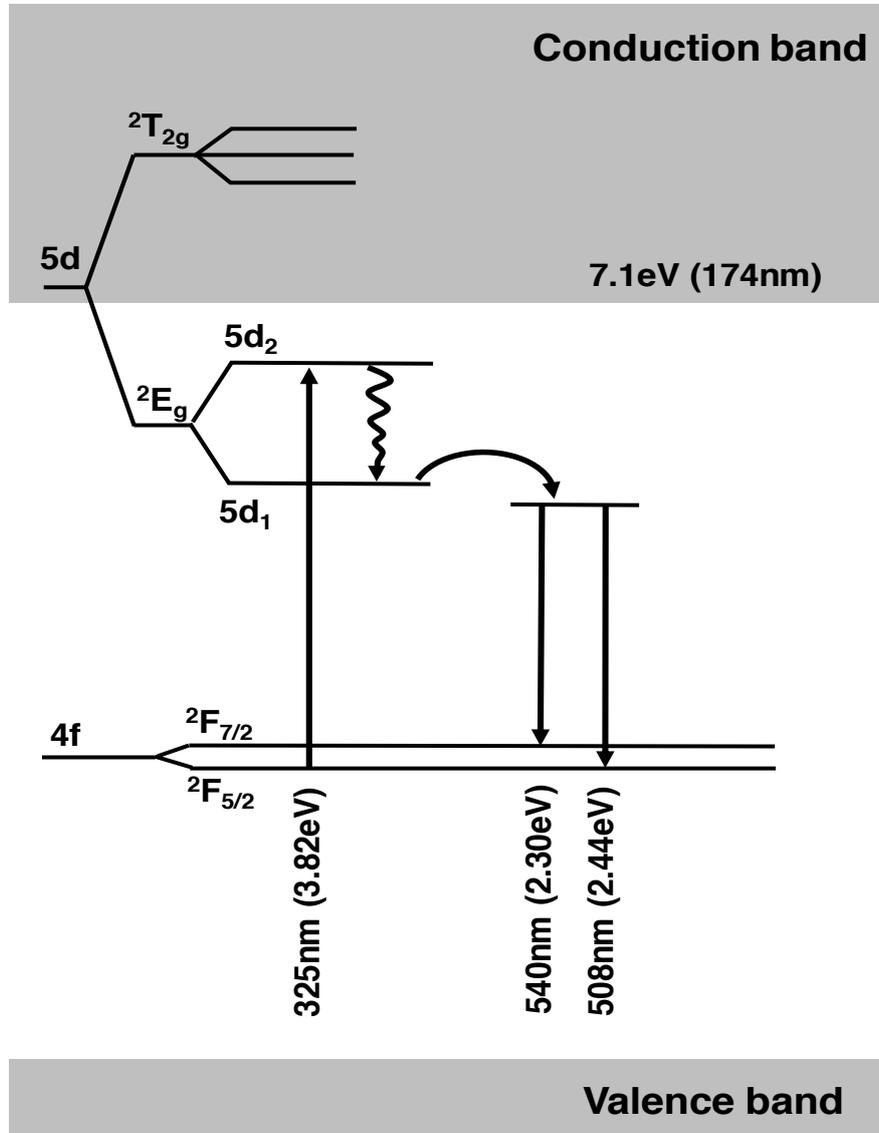


図 3.9 LuAG:Ce 蛍光体のエネルギー準位図

### 3.3.4 発光原理に基づく焼成温度依存の発光特性の考察

これらの発光現象は、図 3.9 に示すエネルギー準位図で説明できる。He-Cd レーザの 325 nm ラインにより励起されると電子が 5d<sub>2</sub> 軌道に遷移した直後に 5d<sub>1</sub> 軌道に達する。この現象は、第 2 章に示す YAG: Ce の発光原理と同様に、5d<sub>2</sub> 軌道から 5d<sub>1</sub> 軌道への速い遷移の後、4f 軌道へ緩和するマルチフォノン緩和により発光現象が起こる。508 nm の発光ピークは、それぞれ Ce<sup>3+</sup> の 4f 軌道の 5d<sub>1</sub> → <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 遷移、540 nm は 4f 軌道の 5d<sub>1</sub> → <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> 遷移によるものである [14-20]。先に述べた通り、Ce<sup>3+</sup> に起因する 540 nm 付近の PL ピークの発光強度は 18.0 μm と 20.5 μm 粒子が強く、反対に格子欠陥の数に由来する 317 nm の CL ピークは弱い。また、励起された 4f 軌道の電子が輻射遷移過程である 5d 軌道に遷移する前に、非輻射遷移過程である欠陥レベル (366 nm, 3.39 eV) に遷移するため、540 nm 付近のピークの輻射遷移確率は非輻射遷移確率の増加にともない減少する。この現象は、4f 軌道から 5d<sub>2</sub> 軌道 (325 nm, 3.81 eV) に存在する Ce<sup>3+</sup> 周辺の空孔型欠陥とアンチサイト欠陥による電子トラップによる [14, 18-20]。したがって、5.0 μm と 10.0 μm 粒子の 540 nm の発光ピークの強度低下は、結晶欠陥数の増加に起因すると推察した。

### 3.3.5 EPMA による蛍光体粒子の元素分析結果

図 3.10 に、5.0 μm と 20.5 μm 粒子の画素サイズ 112 × 90 μm<sup>2</sup> の EPMA 元素マッピングを示す。5.0 μm と 20.5 μm 粒子の EPMA マッピングの結果は、LuAG: Ce 蛍光体の構成要素である Lu, Al, Ce 元素を確認した。低濃度である Ce の X 線回折強度は、図 3.10(a) および (b) に示すように、Lu と Al よりも低いことを確認した。また、図 3.10(a) に示す 5.0 μm 粒子は強い Al の X 線回折を確認したが、反対に図 3.10(b) に示す 20.5 μm 粒子は弱化した。

図 3.11 および図 3.12 は、EPMA 付属の SEM による反射電子 (BSE: Backscattered Electron) 像および EPMA の定性スポット分析結果

をそれぞれ示す．EPMAプロファイルは，全ての粒子で，LuAG:Ceの主成分であるM $\alpha$ 線のLuおよびK $\alpha$ 線のAlのピークに加えてM $\alpha$ 線のCeの微弱なピークを図中P1の粒子に確認した．図3.11(a)および(b)に示す，5.0  $\mu\text{m}$ および10.0  $\mu\text{m}$ の粒子はP2の粒子で強いK $\alpha$ 線のAlピークを示したが，図3.12(a)および(b)に示す，M $\alpha$ 線のLuのピークの弱化を確認した．また，図3.11(a)および図3.12(a)に示す，5.0  $\mu\text{m}$ のP2粒子のK $\alpha$ 線のAlピーク強度はP1粒子の1.5倍でありP2粒子のM $\alpha$ 線のLuピーク強度はP1粒子の0.1倍以下であることを確認した．また，図3.11(b)および図3.12(b)に示すように，10.0  $\mu\text{m}$ 粒子は5.0  $\mu\text{m}$ 粒子とほぼ同等のEPMAプロファイルを示した．結果から，このP1とP2粒子の差は，1430  $^{\circ}\text{C}$ の低い焼成温度に由来するAlの偏析によって起こることが示唆される．BEI像によると図3.11(a)に示すように5.0  $\mu\text{m}$ 粒子については，多くの1.0  $\mu\text{m}$ 未満の微粒子の存在を確認した．対比的に，図3.11(c)および(d)に示すように18.0  $\mu\text{m}$ と20.5  $\mu\text{m}$ 粒子については，微粒子の存在を確認できなかった．

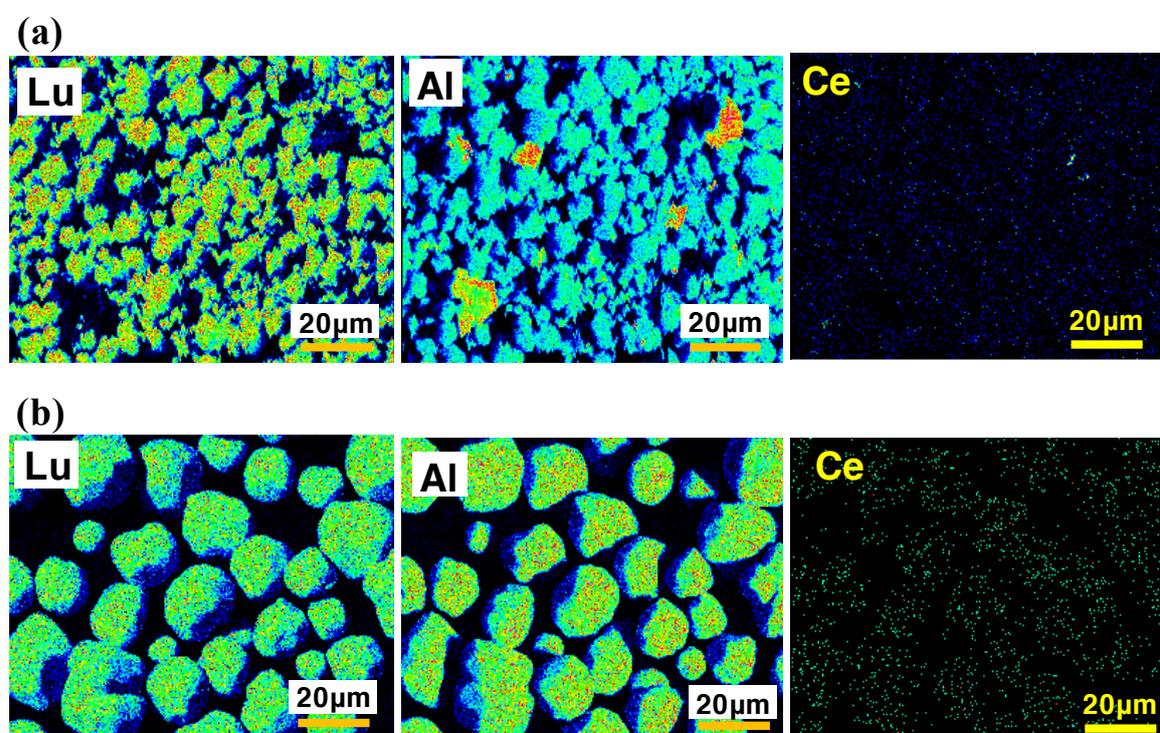


図 3.10 EPMA 元素分布図．(a)5.0 $\mu\text{m}$  粒子と (b)20.5 $\mu\text{m}$  粒子

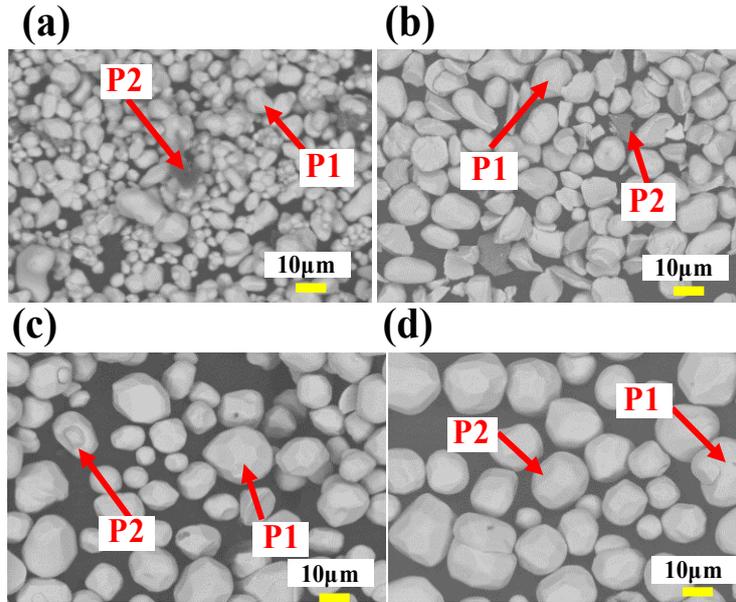


図 3.11 反射電子像(BSE)による LuAG:Ce パーティクルの外観写真. (a)  $5.0\mu\text{m}$ , (b)  $10.0\mu\text{m}$ , (c)  $18.0\mu\text{m}$ , (d)  $20.5\mu\text{m}$

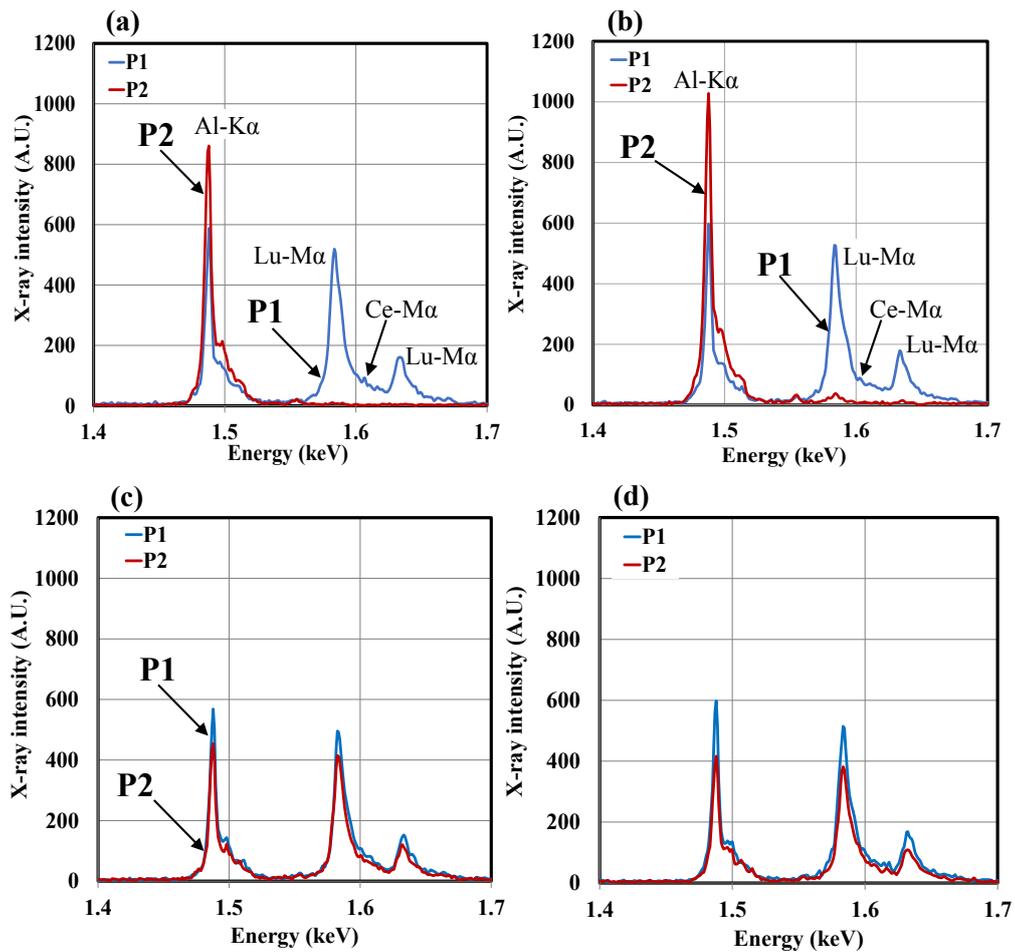


図 3.12 EPMA 定性スポット分析結果. (a)  $5.0\mu\text{m}$ , (b)  $10.0\mu\text{m}$ , (c)  $18.0\mu\text{m}$ , (d)  $20.5\mu\text{m}$  粒子

### 3.3.6 焼成温度に依存する結晶性と発光特性の考察

図3.13に、1430 °Cの低温および1550 °Cの高温で焼成された、固相反応途中の粒子のSEM像を示す。図3.13(a)に示す1430 °Cで焼成された粒子については、再凝集過程と推察される1.0 μm以下の粒子が観察された。この現象は拡散途中で固相反応が止まるために起こると考えられる。粒子の合成過程は、前駆体を混合しボールミルを用いて機械的に粉碎し微粒子化する。そのため、微粒子には粉碎による格子欠陥が存在する。その状態で、加熱焼成して固相反応を起こし蛍光体を合成する。1430 °Cで焼成された粒子は、焼成温度が低いために反応も弱く拡散が不十分であると考えられ、拡散した粒子内に格子欠陥が残存すると推察できる。前駆体の中で

$\text{Al}_2\text{O}_3$ は、他の前駆体よりも格子エネルギーが高いため、拡散せずに偏析し微粒子として残存しやすい。対照的に、図3.13(b)に示す1550 °Cで焼成された粒子については、約10.0~30.0 μmの平均直径を有する大きな粒子が観察された。さらに、拡散途中の30.0 μmを越える大きな粒子を確認した。この現象は、高い焼成温度ゆえに固相拡散が促進され、微粒子の結合により大粒径化し、その過程で格子欠陥が減少したと考えられる。格子欠陥が減少すると、 $5d_2 \rightarrow 5d_1$ 遷移および $5d_1 \rightarrow 4f$ のエネルギー緩和過程を通る電子が増加する。そ

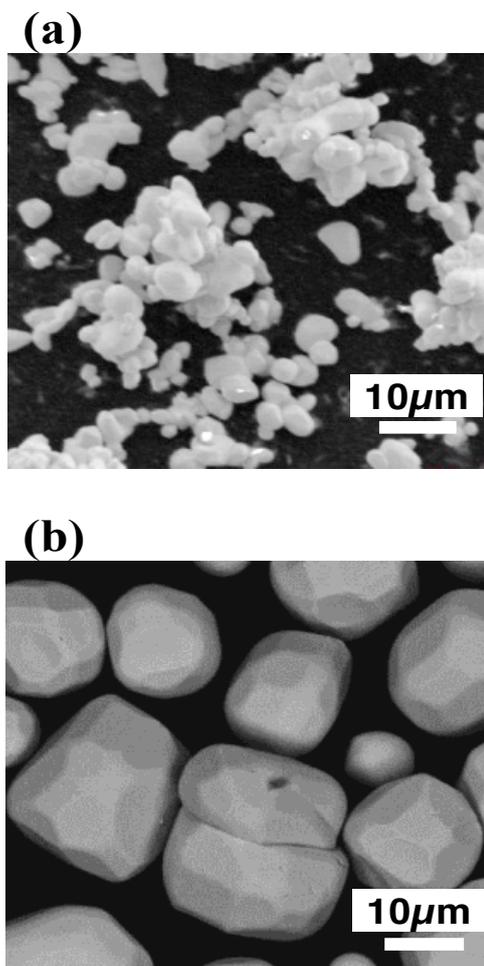


図 3.13 蛍光体粒子の SEM 像(加速電圧 5kV).  
(a)1430°Cの低温焼成,  
(b)1550°Cの高温焼成

れにともない540 nm周辺のPL強度も強まる[12, 20, 21]. これらの結果から, 不十分な固相拡散によって格子欠陥が生じる場合, その欠陥が540 nm周辺の発光キラーセンターとして作用する. 反対に, 焼成条件の適正化によって格子欠陥を減少でき540 nm周辺の発光も向上できることがわかった.

### 3.3.7 試作した白色LEDによる光学特性の測定結果と考察

図3.14に合成した蛍光体サンプルを用いて試作した白色LEDの400 nmから800 nmまでの波長範囲における室温でのELスペクトルを示す. 測定した発光強度はGaN-LEDの450 nmピークで規格化した. その450 nm付近のピークは, 試作した全ての白色LEDで同様の発光プロファイルを示した. さらに, ELスペクトルはガーネット蛍光体の特徴である $\text{Ce}^{3+}$ に起因するブロードな発光をともなう540 nmのピークも確認し, 引用文献と現象が一致した[1]. 540 nmピークの発光強度は, 5.0  $\mu\text{m}$ の粒子サイズについて最も低い値を示した. 5.0  $\mu\text{m}$ 粒子の強度を1.0とすると, 10.0  $\mu\text{m}$ で1.2倍, 18.0  $\mu\text{m}$ で1.8倍, 20.5  $\mu\text{m}$ で2.2倍を示した. 結果から, 540 nmの発光強度は, 蛍光体層の蛍光体粒子サイズが増加するにつれて増加することを確認した. これらの特性は, 図3.8に示すPL強度の測定結果と一致する.

図3.15に試作した白色LEDの室温でのCCTの測定結果を示す. CCTは試作したすべての白色LEDで, 米国規格協会(ANSI C78.377-2008)によって規定された白色光である5000 K周辺を示し, 粒子サイズに依存し変化することを確認した. 20.5  $\mu\text{m}$ と18.0  $\mu\text{m}$ の粒子については, それぞれ4623 Kおよび4792 Kであり, これは白色(5000 K)から黄緑色へ変化したことを意味する. 一方, 10.0  $\mu\text{m}$ および5.0  $\mu\text{m}$ の粒子については, それぞれ5268 Kおよび5610 Kであり, 白色から青色へのシフトを示す. この現象は20.5  $\mu\text{m}$ と18.0  $\mu\text{m}$ 粒子が励起光(450 nm)を効果的に吸収し, その結果 $\text{Ce}^{3+}$ の発光成分

が増加し 540 nm 周辺の発光強度が強まるために起こる [22, 23].

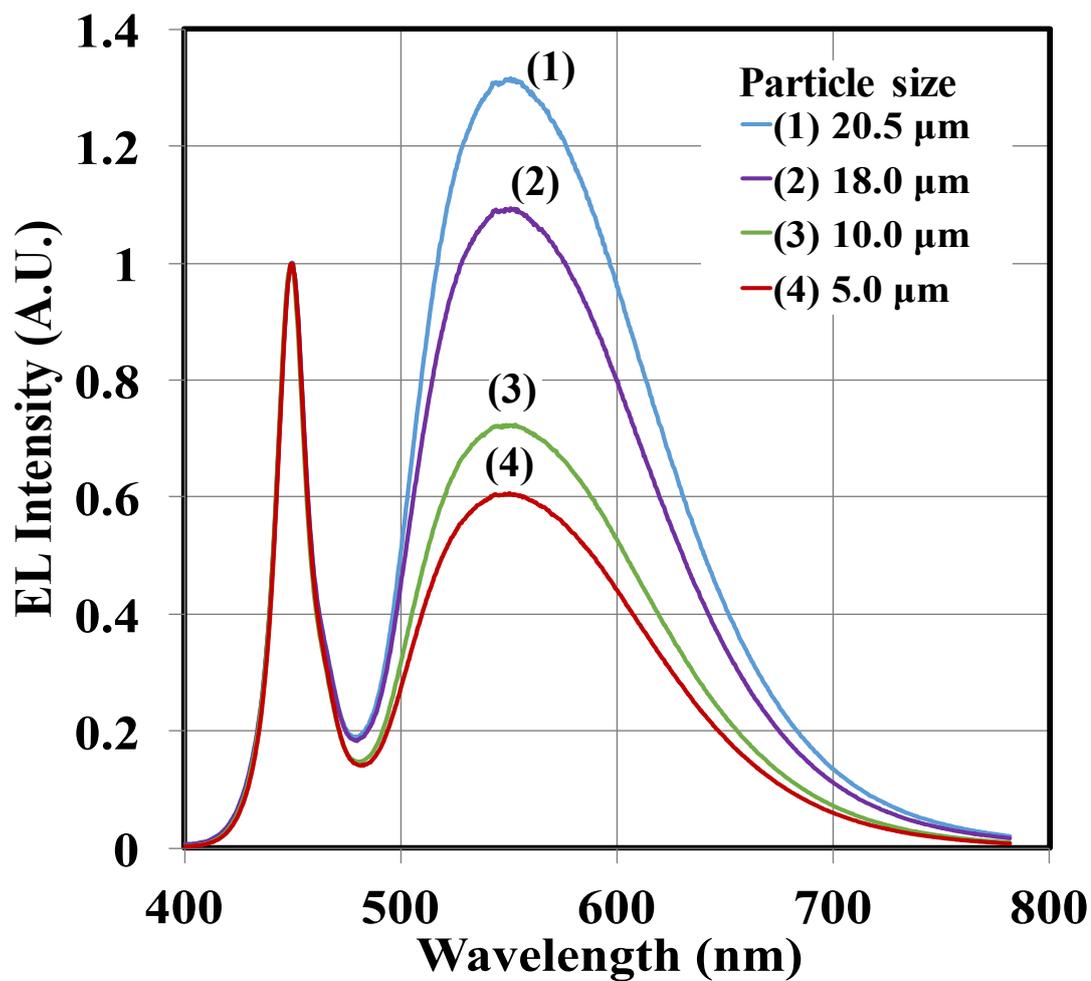


図 3.14 試作した白色 LED の GaN-LED による EL 発光

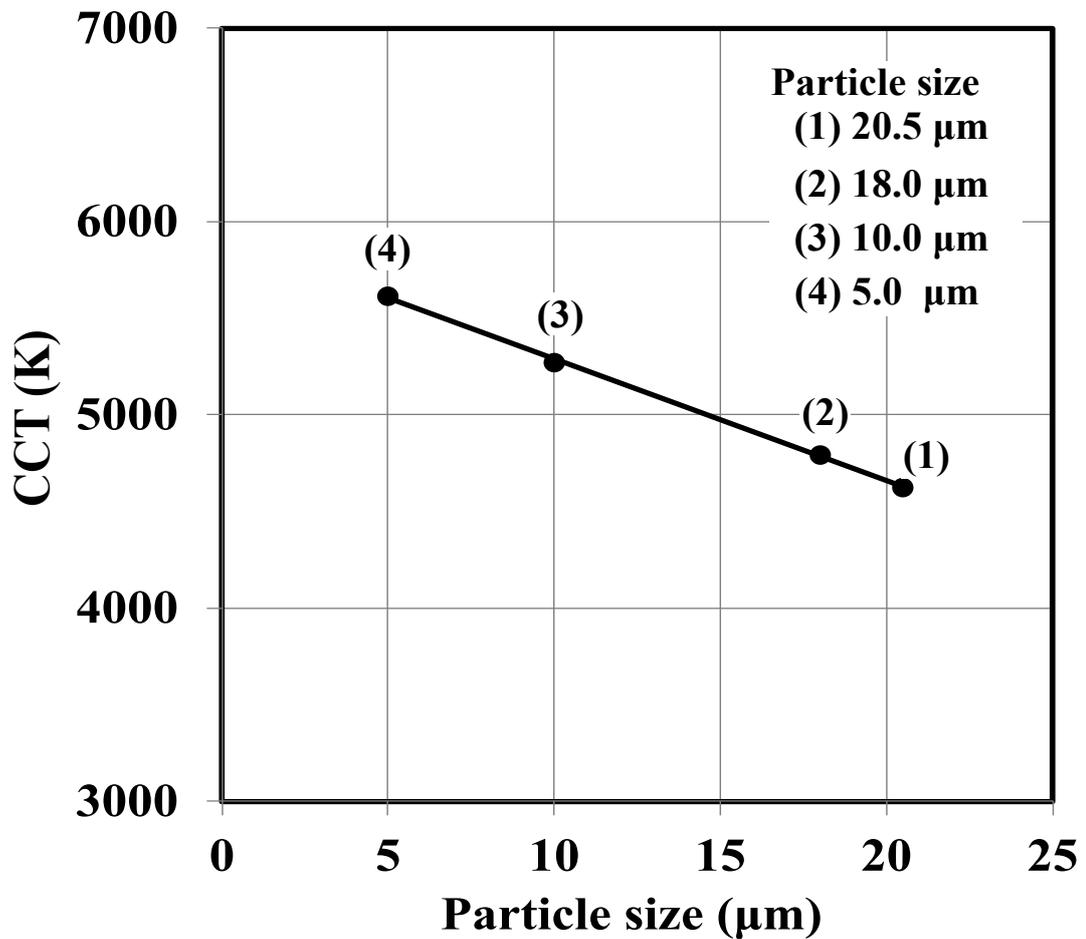


図 3.15 試作した白色 LED の粒子サイズ別 CCT

### 3.4 まとめ

LuAG: Ce 蛍光体の発光特性と結晶性の焼成温度依存性を研究した。固相合成により 18.0 μm および 20.5 μm の粒子は 1550 °C の高い焼成温度で合成され、5.0 μm および 10.0 μm の粒子は 1430 °C の低い焼成温度で合成された。PL により確認した 540 nm の発光ピークは、Ce<sup>3+</sup> の 4f→5d 遷移に由来し、粒子径の増加に伴い増加した。反対に CL により確認した 317 nm および 366 nm の発光ピークは、LuAG の母体結晶の格子欠陥に由来することを明らかにした。EPMA による

定性分析において、 $5.0\ \mu\text{m}$ および  $10.0\ \mu\text{m}$ 粒子は、焼成温度が低く不十分な固相拡散が原因で起こる偏析に由来するAlの強いピークが観察された。さらに、試作した白色LEDの発光強度も、粒子サイズの増加に伴い増加することを明らかにした。

以上から、LuAG:Ce蛍光体は可視光のキラーセンターとして作用する格子欠陥が存在することがわかった。その欠陥密度は、固相合成における焼成条件の改善によって低減できる。さらなる白色LEDの発光特性の改善には、小粒径かつ発光強度の高いLuAG:Ce蛍光体が必要で、実現には格子欠陥数を減らせる小粒径化に有効な低温固相合成法の開発が必要である。

## 参考文献

1. A. A. Settler, R. J. Lyons, J. E. Murphy, N. P. Kumar, M. S. Kishore., *J. Electrochem. Soc.* 2, 3059 (2013).
2. Y. Narukawa, S. Nagahama, H. Tamaki, and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 74, 1423 (2005).
3. J. Li, S. Liu, X. Li, X. Sun, Y. Sakka, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 14, 054201 (2013).
4. Y. H. Song, E. J. Chung, M. K. Jung, T. Masaki, K. Senthil, S. J. Lee, J. S. Yoo, D. H. Yoon, *Mater. Lett.* 116, 337 (2014).
5. F. Xiao, H. X. Xiao, D. Wang, *Colloids and Surfaces A. Physicochem. Eng. Aspects*, 468, 87 (2015).
6. J. Xu, Y. Shi, J. J. Xie, F. Lei, *J. Am. Ceram. Soc.* 96, 1930 (2013).
7. T. Tachiwaki, M. Yoshinaka, K. Hirota, T. Ikegami, O. Yamaguchi, *Solid State Commun.* 119, 603 (2001).
8. H. L. Li, X. J. Liu, L. P. Huang, *Opt. Mater.* 29, 1138 (2007).
9. T. Takahara, J. Watabe, Green phosphor and Luminescent Device, International Publication WO 2012,046,642 A1 (2012).
10. Villars, K. Cenzual, J. Daams, F. Hulliger, H. Okamoto, K. Osaki, A. Prince, *Inorganic Material Database*. (published by National Institute for Materials Science 2010), <http://crystdb.nims.go.jp/crystdb/search-materials>, Accessed February 2018.
11. Y. Narukawa, S. Nagahama, H. Tamaki, and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 74, 1423 (2005).

12. J. Y. Park, H. C. Jung, G. S. R. Raju, B. K. Moon, J. H. Jeong, S. Son, J. H. Kim, *Opt. Mater.* 32, 293 (2009).
13. J. M. Ogiegłó, A. Zych, T. Justel, A. Meijerink, C. R. Ronda, *Opt. Mater.* 35, 322 (2013).
14. Yu. V. Zorenko, V. I. Gorbenko, G. B. Stryganyuk, V. N. Kolobanov, D. A. Spasskiœ, K. Blazek, M. Nikl, *Opt. Spectrosc.* 99, 6, 923 (2005).
15. V. S. Kortov, V. A. Pustovarov, T. V. Spiridonova, S. V. Zvonarev: *J. Appl. Spectrosc.* 80, 835 (2014).
16. Y. Zorenko, T. Zorenko, T. Voznyak, A. Mandowski, Q. Xia, M. Batentschuk, J. Friedrich, *Mater. Sci. Eng.* 15, 012060 (2010).
17. M Springis, A Pujats, J. Valbis, *J. Phys. Condense. Matter.* 3, 28, 5457 (1991).
18. J. Ueda, S. Tanabe, T. Nakanishi, *J Appl. Phys.* 110, 053102 (2011).
19. Gijo Jose, G. Jose, V. Thomas, C. Joseph, M. A. Ittyachen, N. V. Unnikrishnan, *J. Fluoresc.* 14, 733 (2004).
20. R. A. Hansel, S. W. Allison, D. G. Walker, *Appl. Phys. Lett.* 95, 114102 (2009).
21. Y. P. Fu, *J. Alloys Compd.* 414, 181 (2006).
22. M. A. Shvaleva, L. A. Nikulina, V. A. Aseev, K. D. Mynbaev, V. E. Bougrov, A. R. Kovsh, M. A. Odnoblyudov, N. V. Nikonorov, A. E. Romanov, *Opt. Rev.* 21, 5, 683 (2014).
23. R. Zhang, B. Wang, W. Zhu, C. Li, H. Wang: *J. Alloy. Comp.* 720, 340 (2017).



## 第4章 白色LEDにおけるLuAG:Ce蛍光体の発光特性におよぼすAl組成比の効果

### 4.1 はじめに

第3章では、固相合成において1430℃の低温焼成により小粒径化できるが、発光強度の低下をともなう二律背反の問題を確認した。この現象を物理分析と文献調査から、小粒径化に依存して増加する結晶欠陥の影響であることを明らかにした[1-3]。さらに、1430℃の低温焼成の蛍光体にはAlとBaの化合物を確認し、LuAG:Ce結晶構造に含まれるAlの不足を示唆した。

本章では、小粒径かつ発光効率の高い蛍光体の開発に向けて、第3章で明らかにしたLuAG:Ce蛍光体の前駆体の中のAl成分の不足を補うことに注目した。文献調査によるとYAG:Ce蛍光体では、Al組成比を増加し発光効率を向上させた事例がある[4-7]。しかしながら、LuAG:Ceでは前例が無く、さらにそのメカニズムについては明らかになっていない。

本研究では、LuAG:Ce蛍光体において、前駆体の中のAl組成比を増加したサンプルを試作し、発光強度におよぼす影響の調査とそのメカニズムの解明を試みた。さらに、第3章で試作した化学量論比通りのサンプルとAl組成比を増加したサンプルの発光特性を評価し、Al組成比の効果を検証した。

### 4.2 実験方法

#### 4.2.1 蛍光体粒子の合成方法

第3章に示したフローチャートの1430℃の低温合成により小粒径のLuAG:Ceを試作した。また、本研究の目的であるAl組成比の効果を検証するため、表4.1に示す化学量論比通りのLu=0.97 mol, Ce=0.03 mol, Al=1.5833mol (On Stoichiometry: OS)に加えて、

Al=1.5912 mol (0.5% Al-rich), Al=1.5991 mol (1.0% Al-rich)  
Al=1.5070 mol (1.5% Al-rich)の4条件によりサンプルを試作した.

表 4.1 LuAG:Ce 試作に用いた Al 組成比

Al組成比	mol 比
化学量論比通り (OS: On Stoichiometry)	1.5833 mol
0.5% Al-rich	1.5912 mol
1.0% Al-rich	1.5991 mol
1.5% Al-rich	1.5070 mol

#### 4.2.2 白色LEDデバイスの試作方法

Al組成比を変更した4サンプルを用いて白色LEDを試作した. 第3章の図3.4に示す, 遠心沈降法と同じ製法でSMDタイプの白色LEDを試作し, 第3章で試作した焼成温度依存の4サンプル(中心粒径5.0  $\mu\text{m}$ , 10.0  $\mu\text{m}$ , 18.0  $\mu\text{m}$ , 20.5  $\mu\text{m}$ )と特性を比較評価した. 評価内容については, 第2章および第3章に記述した.

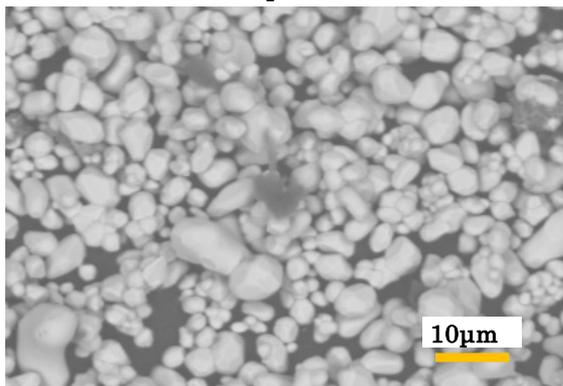
### 4.3 実験結果と考察

#### 4.3.1 試作粒子の外観観察の結果

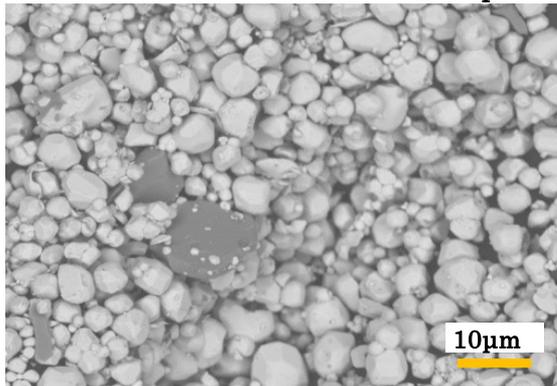
図4.1に合成した4サンプルすべてのSEM像を示す. SEMは, EPMA付属のものを使用し, 加速電圧5 kV, 反射電子像(BSE)により観察した. OS, 0.5% Al-rich, 1.0% Al-rich, 1.5% Al-richのすべてのサンプルにおいて, いずれも粒子を合成できていることを確認した. また, 軽元素を示唆する粒子を確認し, 不純物もしくは偏析の存在を確認した. 粒度分布計(島津製SALD-2200)により測定した粒子

径は、OS, 0.5% Al-rich, 1.0% Al-rich, 1.5% Al-richにおいて、それぞれ中心粒径  $5.0\ \mu\text{m}$ ,  $5.5\ \mu\text{m}$ ,  $9.5\ \mu\text{m}$ ,  $8.8\ \mu\text{m}$ であり、低温焼成により  $10\ \mu\text{m}$ 以下の小粒径の蛍光体が合成できていることを確認した。

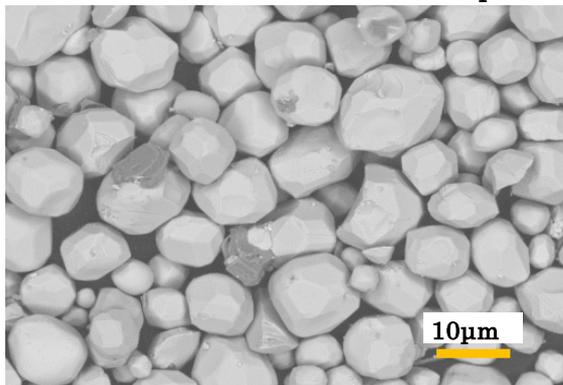
(a) OS (中心粒径  $5.0\ \mu\text{m}$ )



(b) 0.5% Al-rich/1430°C (中心粒径  $5.5\ \mu\text{m}$ )



(c) 1.0% Al-rich/1430°C (中心粒径  $9.5\ \mu\text{m}$ )



(d) 1.5% Al-rich/1430°C (中心粒径  $8.8\ \mu\text{m}$ )

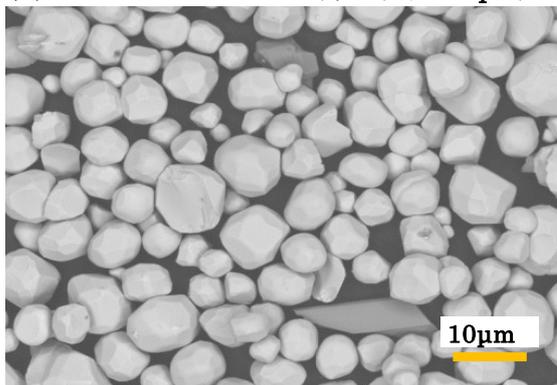


図 4.1 合成サンプルの SEM 像

#### 4.3.2 XRDによる結晶性の評価結果

図 4.2 に合成したすべてのサンプルの XRD プロファイルを示す. 第 3 章で確認した蛍光体に含まれる偏析成分と考えられる  $\text{BaAl}_4\text{O}_7$  と前駆体の  $\text{CeO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のデータベース [8] を LuAG のプロファイルに加えて不純物や偏析についても調査した. その結果, 全てのサンプルにおいて同等のプロファイルを示すとともに, LuAG のデータベ

ースとも一致し，LuAG結晶であることを確認した．ただし，LuAG以外のXRDピークを確認できなかった．これは，LuAG結晶全体の平均的な情報を得られるXRDでは，偏析成分や前駆体の残渣が検出限界以下であることを意味している．

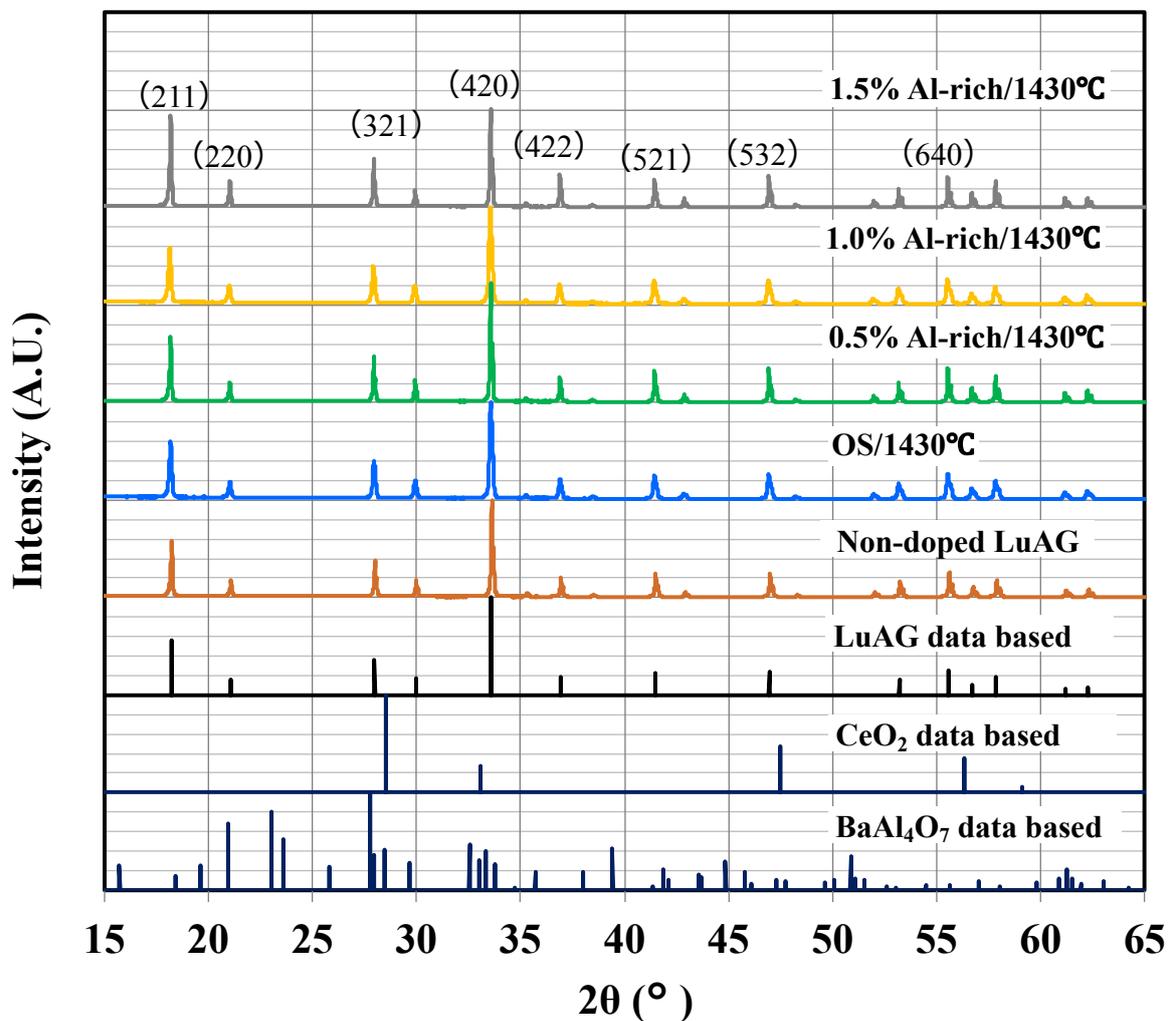


図 4.2 LuAG: Ce, Ce 無賦活の LuAG およびデータベースの LuAG, CeO<sub>2</sub>, BaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 構造との XRD プロファイルの比較

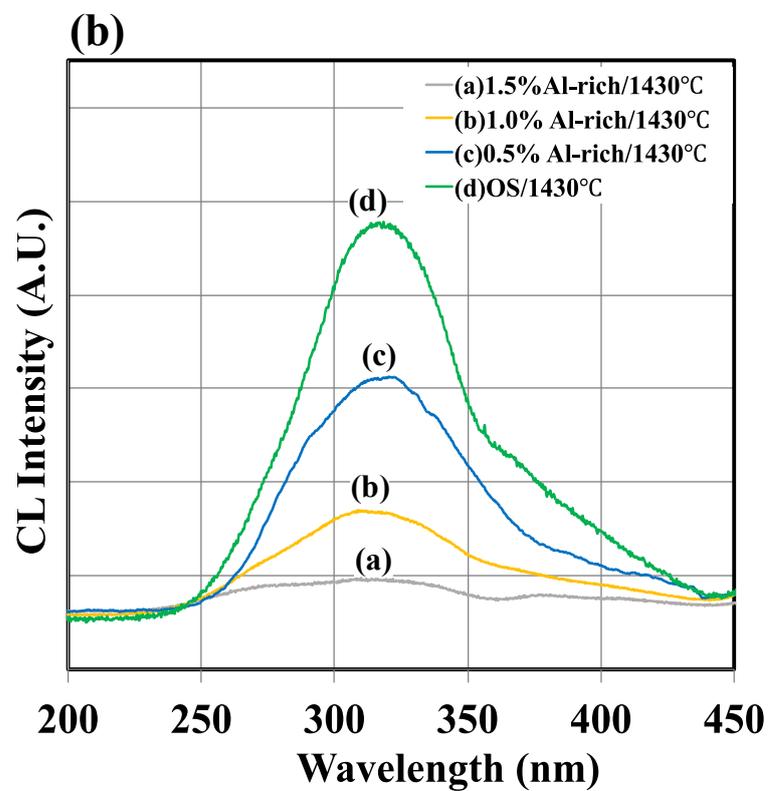
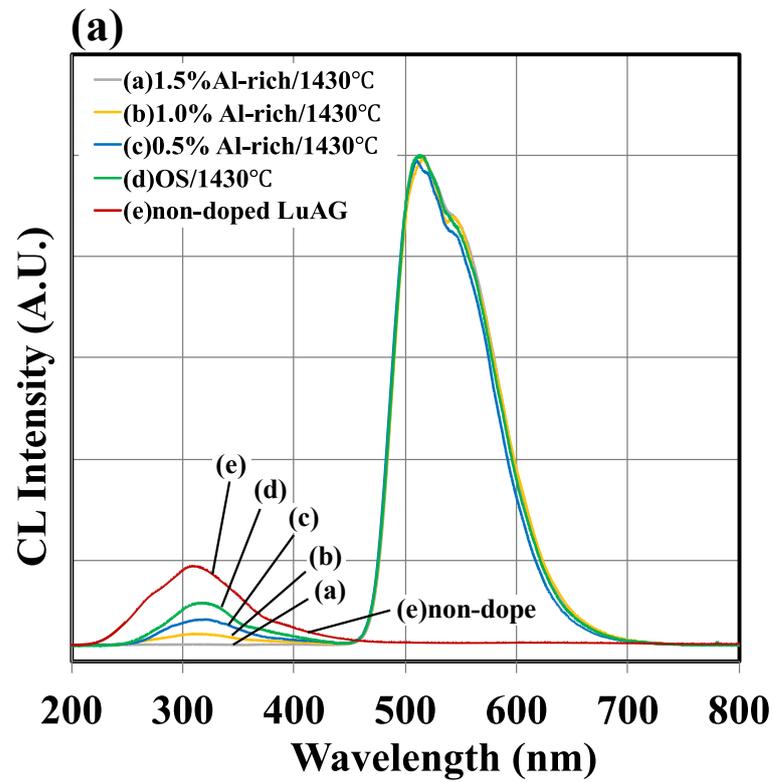


図 4.3 合成した LuAG:Ce パーティクルの CL スペクトル。測定波長範囲 (a) 200 nm から 800 nm, (b) 200 nm から 450 nm の範囲

### 4.3.3 CLによる結晶性の定性分析結果

図4.3(a)と(b)に全てのサンプルの波長領域200 nm～800 nmと200 nm～450 nmのCLスペクトルをそれぞれ示す。OS, 0.5% Al-rich, 1.0% Al-rich, 1.5% Al-richサンプルにおいて, 508 nmと540 nm付近に発光ピークを確認した。加えて, 317 nmと366 nmにも発光を示した。第2章で述べた通り, 317 nmと366 nmは, 結晶欠陥に由来するピークで発光強度の最大値である508 nmで規格化すると, OSで最も高くその発光強度を1.0とすると, 0.5% Al-richで0.71倍, 1.0% Al-richで0.46倍, 1.5% Al-richで0.29倍になることを確認した。これらの結果から317 nmと366 nmの発光強度はAl組成比に依存し, 発光強度も強化することを確認した。したがって, CLの測定結果からもAl組成比の増加にともないLuAG母体結晶中の結晶欠陥の減少を示唆した。

### 4.3.4 PLによる発光特性の測定結果

図4.4に全てのサンプルにおいてHe-Cdレーザによる325nmライン励起の400 nmから800 nmまでの波長帯域のPL測定結果を示す。第2章で述べた焼成温度に依存し発光強度が異なるLuAG:Ceと同様, 540 nmに発光ピークを確認した。その540 nmの発光強度は, OSで最も低くAl組成比に依存して強くなる傾向を示した。比率では, OSを1.0とすると, 0.5% Al-richで1.29倍, 1.0% Al-richで2.13倍, 1.5% Al-richで3.82倍になった。

これらの発光は, 第2章の図2.4に示すLuAG:Ce蛍光体の発光中心であるCe<sup>3+</sup>の5d軌道から4f基底状態へのエネルギー緩和に由来する。さらに, CLによりAl組成比の増加にともない結晶欠陥に由来する317 nm付近のピークが減少し, 反対にPLにより540 nm付近の発光強度の増加を確認した。この現象は, Al組成比の増加にともない欠陥低減と結晶性の改善を示唆している。317 nm付近のCLピークの最も低い1.5% Al-rich1は, 第2章で述べた通り, Ce<sup>3+</sup>由来の電子が

5d<sub>1</sub>軌道から4f基底状態に緩和する過程で、欠陥準位にトラップされる電子が減少し、発光過程に遷移する電子が増加するため、発光強度が増加した[1-3].

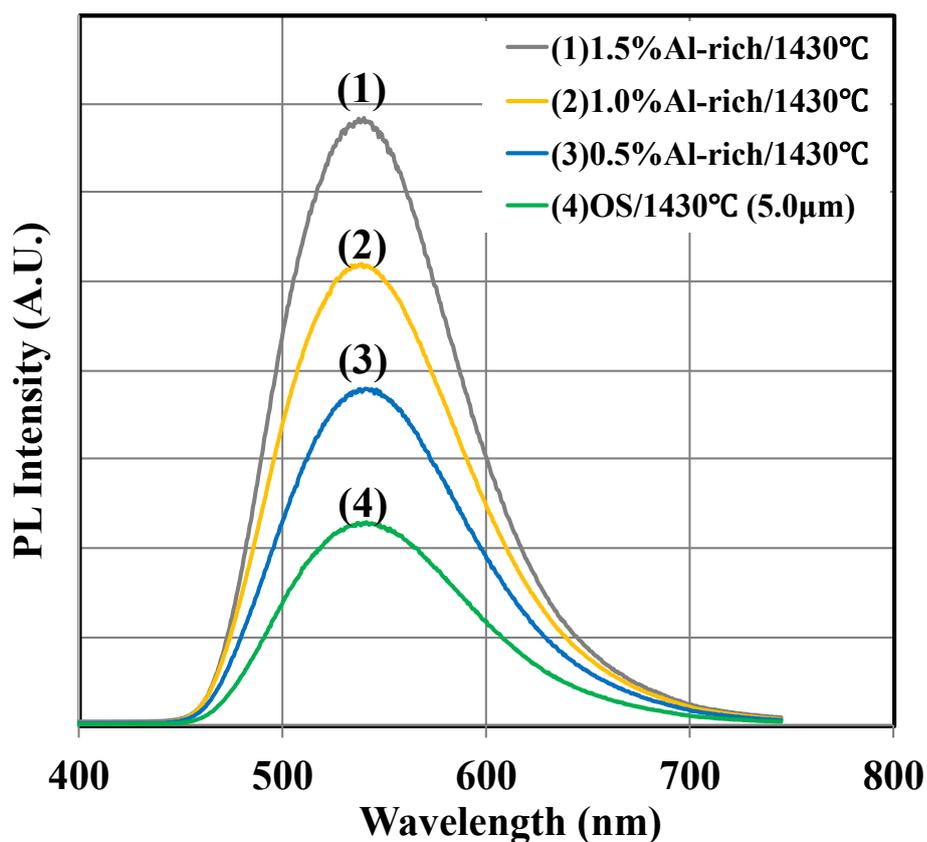


図 4.4 合成した LuAG:Ce パーティクルの PL スペクトル  
室温かつライン波長 325 nm 励起による測定

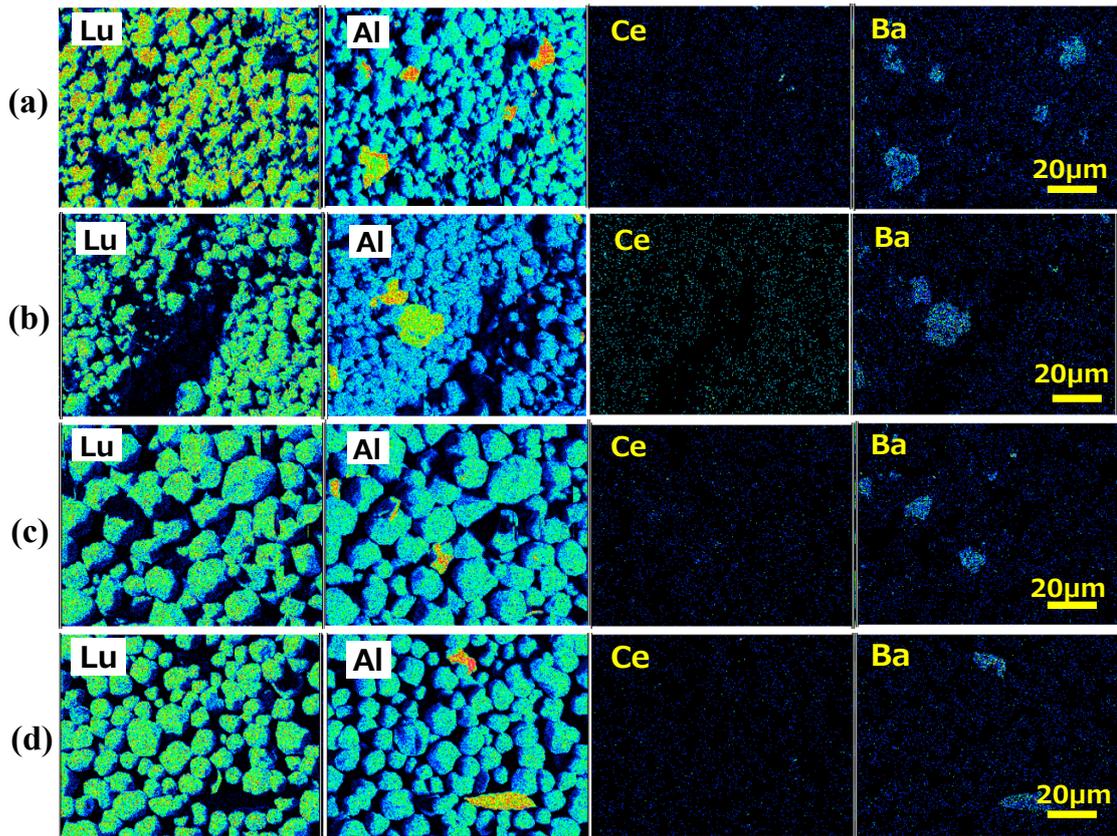


図 4.5 EPMA 元素分布図. (a) OS, (b) 0.5% Al-rich, (c) 1.0% Al-rich, および (d) 1.5% Al-rich サンプル

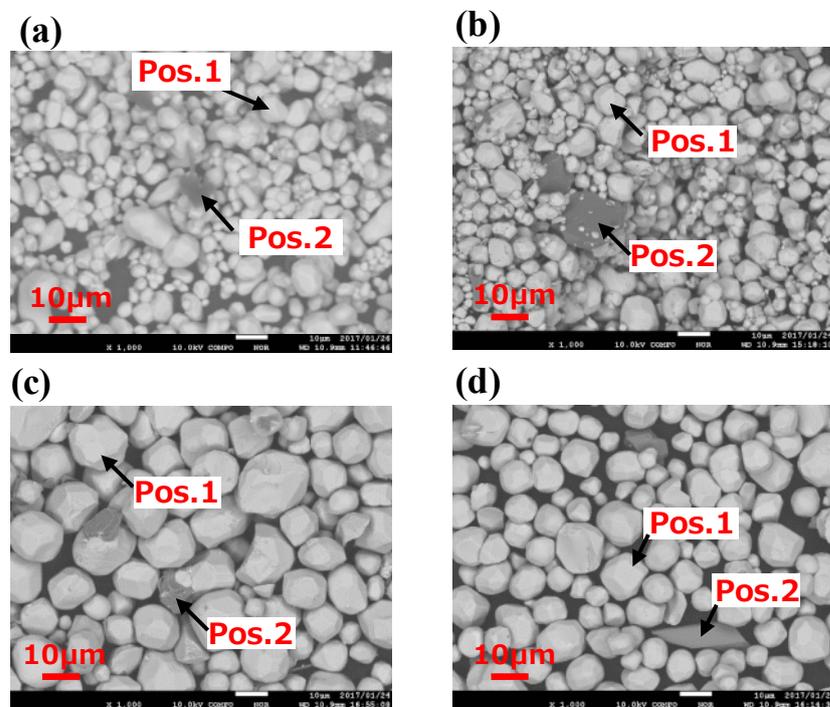


図 4.6 反射電子像(BSE)による LuAG:Ce パーティクルの外観写真. (a) OS, (b) 0.5% Al-rich, (c) 1.0% Al-rich, および (d) 1.5% Al-rich サンプル

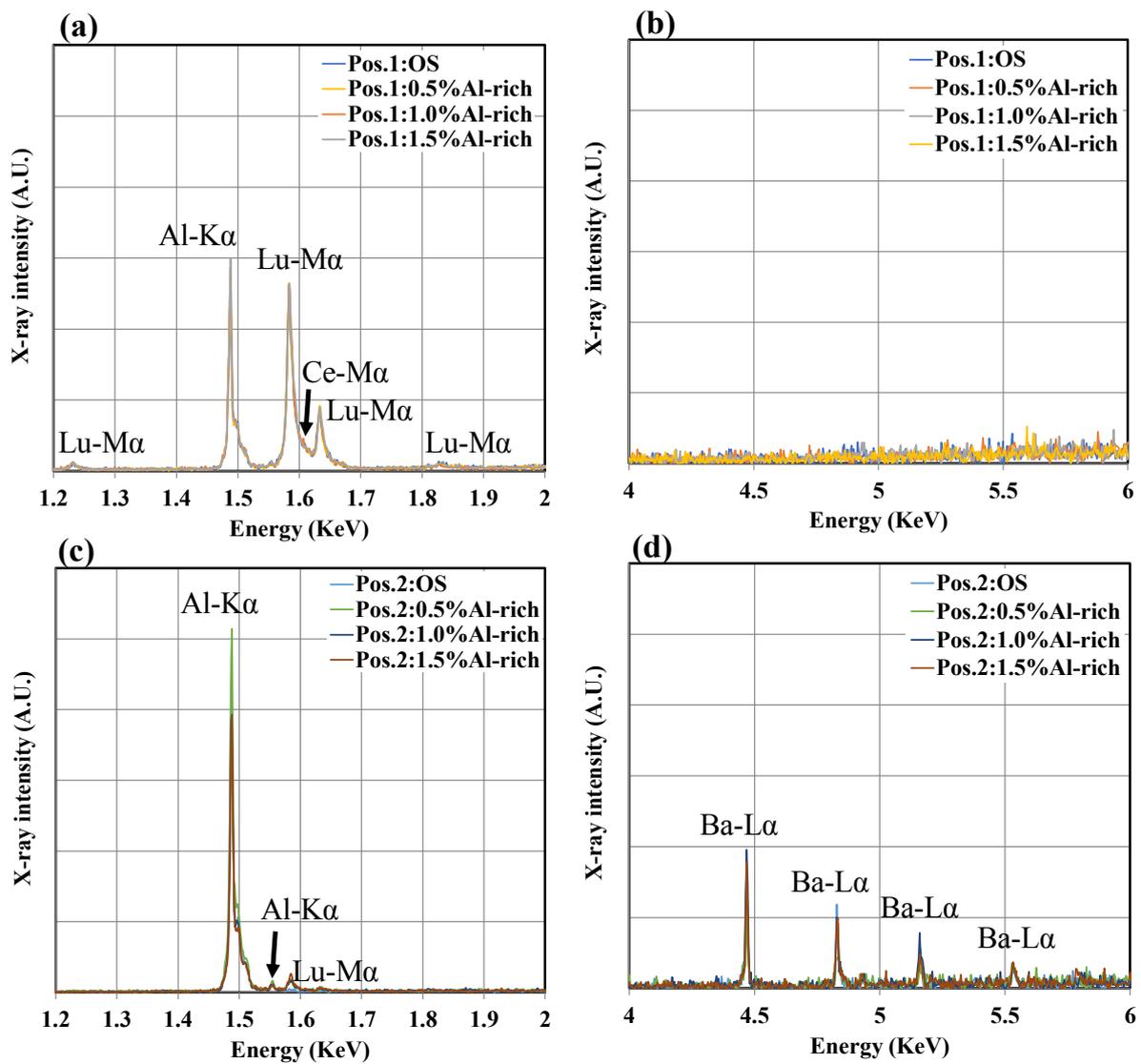


図 4.7 EPMA 定性スポット分析結果.  
 (a) Pos.1: 1.2 ~ 2.0 KeV,  
 (b) Pos.1: 4.0 ~ 6.0 KeV,  
 (c) Pos.2: 1.2 ~ 2.0 KeV,  
 (d) Pos.2: 4.0 ~ 6.0 KeV

#### 4.3.5 EPMAによる蛍光体粒子の元素分析結果頻繁

図4.5に合成したすべてのサンプルのEPMAによる元素マッピングの結果を示す。すべてのサンプルにおいて、LuAG:Ce蛍光体の構成元素であるLu, Al, Ceに加えて、フラックス材の残渣を示唆するBaを確認した。また、LuとAlが主成分で構成される粒子とは別に、AlとBaの混合物と考えられる粒子の存在を確認し、1430°Cによる低温焼成ゆえのBaとAlの偏析を確認した。

図4.6と図4.7にすべてのサンプルのBSE像とEPMAによる特定粒子の定性スポット分析結果を示す。P1の粒子成分は、LuAG:Ceの結晶構造を示唆するK $\alpha$ 線のLuとM $\alpha$ 線のAlの成分の強いピークに加え微弱なM $\alpha$ 線のCeを確認した。一方、P2の粒子成分は強いK $\alpha$ 線のAlのピークを確認したが、M $\alpha$ 線のLuピークの弱化を確認し、さらに、L $\alpha$ 線のBaピークを検出した。これらは、第3章の図3.11(a)および(b)、図3.12(a)および(b)に示す1430°Cの低温で合成した中心粒径5.0  $\mu\text{m}$ と10.0  $\mu\text{m}$ の蛍光体の測定結果と一致した。

#### 4.3.6 試作した白色LEDによる光学特性の測定結果

図4.8に合成した4サンプルすべてのLuAG:Ceを使用して試作した白色LEDの室温でのELスペクトルを示す。第3章で述べた焼成温度に依存し発光強度が異なるLuAG:Ceと同様、Ce<sup>3+</sup>に起因するブロードな発光をともなう540 nmのピークを確認し、引用文献の現象と一致した[9-10]。その540 nmピークの発光強度は、OSサンプルで最も低い値を示し、その強度を1.0とすると、0.5% Al-richで1.09倍、1.0% Al-richで1.75倍、1.5% Al-richで1.80倍を示した。この結果は図3.6に示すPL強度の測定結果と一致した。

図4.9に今回測定したAl組成比を変更して合成した蛍光体と第3章に示した焼成温度を変更して合成した蛍光体により試作した白色LEDのELスペクトルを示す。540 nmピークの発光強度は、1430°C

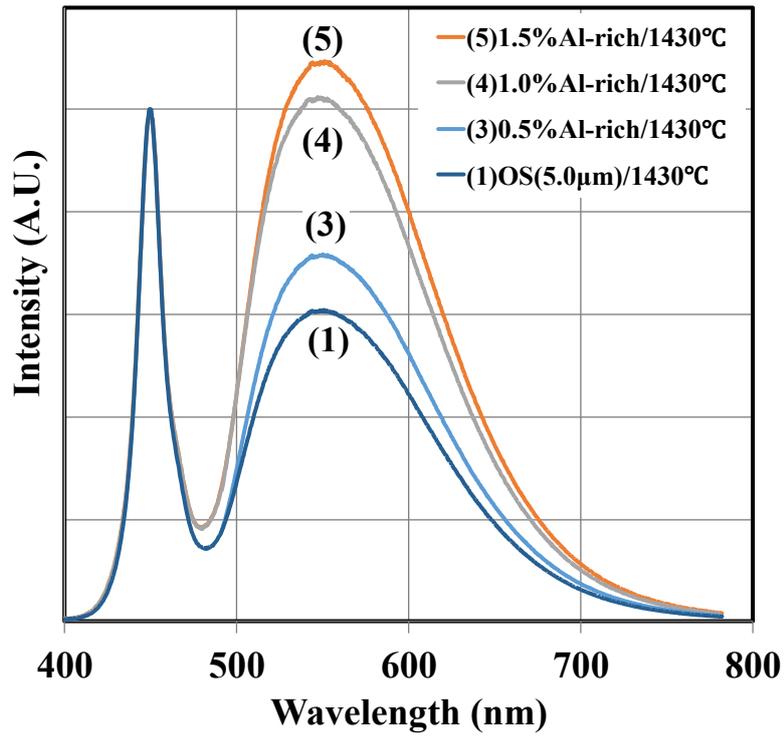


図 4.8 合成した LuAG: Ce を用いて試作した白色 LED の EL スペクトル

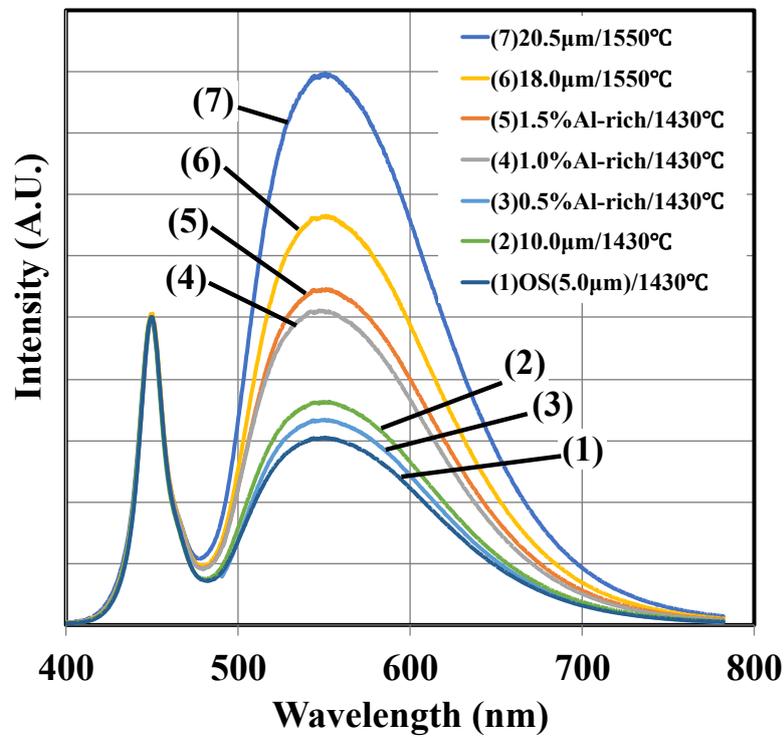


図 4.9 Al 組成比別および焼成温度別 LuAG: Ce を用いて試作した白色 LED の EL スペクトル

で化学両論比通りに合成した  $5.0 \mu\text{m}$  を  $1.0$  とすると,  $1.0\%$  Al-rich で  $1.47$  倍,  $1.5\%$  Al-rich で  $1.51$  倍を示し, Al 組成比の増加により発光強度も強化されることを確認した. また,  $1.0\%$  Al-rich と  $1.5\%$  Al-rich の中心粒径は, それぞれ  $9.5 \mu\text{m}$  と  $8.8 \mu\text{m}$  であり  $10.0 \mu\text{m}$  以下を確認した. したがって,  $1.0\%$  Al-rich と  $1.5\%$  Al-rich は, 第3章で試作した中心粒径  $10.0 \mu\text{m}$  の  $1430 \text{ }^\circ\text{C}$  で化学量論比通りに合成したサンプルよりも小粒形成でき, さらに発光強度の向上を確認した.

#### 4.3.7 Al組成比に依存する結晶性と発光特性の考察

表 4.2 に LuAG: Ce の合成に使用した前駆体とフラックス材の格子エネルギーと融点を示す.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の格子エネルギーは,  $-1.59 \times 10^4 \text{ kJ/mol}$  とその他の前駆体である  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  の  $-1.37 \times 10^4 \text{ kJ/mol}$ ,  $\text{CeO}_2$  の  $-0.96 \times 10^4 \text{ kJ/mol}$  と比較して, 凝集エネルギーが高いことを示している [11]. また,  $\text{BaF}_2$  の融点は  $1280 \text{ K}$  ( $1560 \text{ }^\circ\text{C}$ ) であり [11],  $1430 \text{ }^\circ\text{C}$  の低温焼成では蒸発せずに固溶体として残存する. その場合, 残存する  $\text{Ba}^+$  が  $\text{O}^-$  を共有し  $\text{Al}^+$  と反応し  $\text{BaAl}_4\text{O}_7$  などの化合物になると考えられる.

さらに, 図 4.10 に示す仕事関数と電気陰性度の関係においても, 仕事関数の値が Ce で  $2.8 \text{ eV}$ , Lu で  $3.3 \text{ eV}$ , Al で  $4.3 \text{ eV}$  と, 前駆体の中で Al が最も高い値を示しており, さらにまた, 出発材料の中で最も仕事関数の低い Ba と結合しやすい環境であると考えられる. これら

表 4.2 LuAG: Ce の前駆体における  
格子エネルギーと融点

前駆体	格子エネルギー( $\Delta H_0$ ) ( $\times 10^4 \text{ kJ/mol}$ )	融点(K)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	-1.59	2345
$\text{Y}_2\text{O}_3$	-1.34	2490
$\text{CeO}_2$	-0.96	2400
$\text{BaF}_2$	-0.26	1280

の調査結果から，化学量論比通りに前駆体を調合したOSサンプルは，Alを主成分とした副生成物の影響で，合成に必要なAl<sup>3+</sup>とその配位子であるO<sup>-</sup>が不足すると考えられる．そのため，OSサンプルにおいては，固相合成過程で酸素空孔をともなう格子欠陥とAlの偏析が増加すると考えられる．一方，化学量論比よりも多くのAlを含んだ，0.5% Al-rich, 1.0% Al-rich, 1.5% Al-richの3サンプルは，合成過程でBaとAlの副生成物が生じてても，合成に必要なAlとその配位子であるOの不足を補うことができる．そのため，結晶性が向上し，それにともない540 nm付近の発光強度が向上したと考えられる．

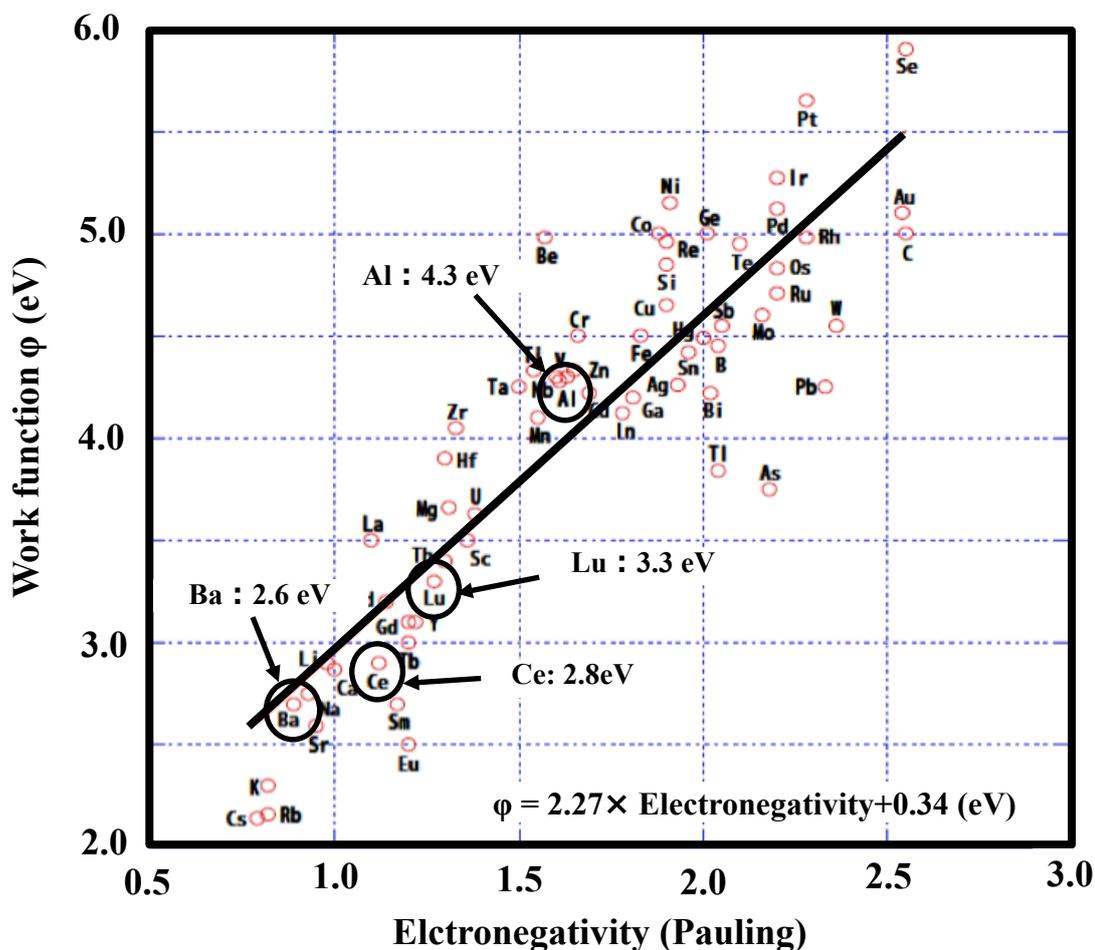


図 4.10 仕事関数 vs 電気陰性度

#### 4.4 まとめ

本研究では，LuAG:Ce蛍光体において，Al組成比が結晶性と発光特性におよぼす影響を調査した．Al組成比を化学量論比通にして固相合成したサンプルをベースにAlを0.5%，1.0%，1.5%増加したサンプルを試作し，結晶性と発光特性を分析調査した．

PLにより確認した540 nmの発光ピークは，Ce<sup>3+</sup>の5d→4f遷移に由来し，Al組成比の増加にともない向上した．反対に，CLにより確認したLuAGの母体結晶の格子欠陥に由来する，317 nmおよび366 nmの発光ピークは，Al組成比の増加にともない減少を確認した．さらに，Al組成比を1.0%および1.5%増加したLuAG:Ceを用いて白色LEDを試作しELスペクトルを測定した結果，第3章で示した化学量論比通りの10.0 $\mu$ m/1430 $^{\circ}$ CのLuAG:Ceよりも高い値を示した．粒度分布計によると粒子径は，Alの組成比を1.0%および1.5%増加したLuAG:Ceのそれぞれの中心粒径は9.5 $\mu$ mと8.8 $\mu$ mを示し，10 $\mu$ m以下を確認した．したがって，Al組成比の増加により，二律背反する小粒径化と発光強度の向上を両立できる製法を見出すことができた．

## 参考文献

1. J. Y. Park, H. C. Jung, G. S. R. Raju, B. K. Moon, J. H. Jeong, S. Son, and J. H. Kim, *Opt. Mater.* 32, 293 (2009).
2. R. A. Hansel, S. W. Allison, D. and G. Walker, *Appl. Phys. Lett.* 95, 114102 (2009).
3. Y. P. Fu and J. Alloys *Compd.* 414, 181 (2006).
4. K. Park, T. Kim, Y. Yu, K. Seo, and J. Kim, *J. Lumin.*, 173, 159 (2016).
5. Y. Sang, D. Yu, M. Avdeev, H. Qin, J. Wang, H. Liu, and Y. Lv, *J. Solid State Chem.*, 192, 366 (2012).
6. Z. Huang, L. Zhang, and W. Pan, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 34, 783 (2014).
7. D. T. Haven, P. T. Dickens, M. H. Weber, and Kelvin G. Lynn, *J. Appl. Phys.*, 114, 043102 (2013)
8. Villars, K. Cenzual, J. Daams, F. Hulliger, H. Okamoto, and K. Osaki, A. Prince, *Inorganic Material Database*. (published by National Institute for Materials Science 2010), <http://crystdb.nims.go.jp/crystdb/search-materials>, Accessed February 2018.
9. A. A. Settler, R. J. Lyons, J. E. Murphy, N. P. Kumar, M. S. Kishore., *J. Electrochem. Soc.* 2, 3059 (2013).
10. W. Yen, S. Shionoya, and H. Yamamoto, *Phosphor Handbook Second Edition*, Taylor & Francis Group, CRC Press, Florida, USA, pp. 11-34 (2007).
11. 足立吟也, 佐々木正元, 希土類の材料技術ハンドブック, エヌ・ティー・エス, pp. 292-297 (2008).



## 第 5 章 液中レーザーアブレーションにより合成した YAG: Ce 蛍光体の発光特性

### 5.1 はじめに

これまでの研究では，LuAG: Ce 蛍光体を用いて，発光特性を向上でき，小粒径化できる合成法を見出した．

本章では，さらなる小粒径化に向けた取組みをまとめた．対象の蛍光体には，LuAG: Ce 蛍光体と同じ酸化物系のガーネット構造を持つ YAG: Ce を用いた．材料の結晶構造や物性値については，第 2 章で述べた通り， $\text{Ce}^{3+}$  の  $5d \rightarrow 4f$  遷移に由来する 540 nm 付近の黄色に発光し，耐薬品性，耐熱性に優れており，広い帯域で高い変換効率を持つ [1-5]．

YAG: Ce のナノ粒子の合成には，グリコサーマル，ゾルゲル，炭酸塩沈殿法，ソルボサーマル反応法などがある [6-12]．グリコサーマル法は，合成した YAG: Ce ナノ粒子を十分に分散できるとの報告がある [11, 12]．しかし，その他の方法は，粒子間に働く分子間力の影響で容易に再凝集してしまう [6-12]．

レーザーアブレーション法によるナノ粒子の合成方法には，いくつかの報告がある [16-19]．この方法は，ターゲットにペレットタイプの材料を用いてナノ粒子を合成することが一般的で，マイクロサイズの YAG: Ce 粒子を用いた合成については報告がない．

本研究では，これまでに前例のない，液中レーザーアブレーション法において，ターゲットにマイクロサイズの YAG: Ce 粒子を分散させてレーザーを照射する懸濁液と，液中に沈降させた状態でレーザーを照射する沈降法によるナノ粒子の合成を試み，発光効率への影響を物理分析により調べた．さらに，レーザーアブレーションによるナノ粒子の合成メカニズムの解明を試みた．

## 5.2 実験方法

### 5.2.1 ターゲットに用いる蛍光体粒子の物性および，その合成方法

図5.1にYAG:Ceの構造，表5.1に物性値を示す．この蛍光体は，LuAG:Ce蛍光体と同じ構造をもち， $Y^{3+}$ のサイトに発光中心の $Ce^{3+}$ を置換したものである．YAG結晶は，固体レーザーの中では最も用途の広い，加工用レーザーの母体結晶としても知られている[20]．540 nm付近の発光スペクトルピークに加えて560 nm付近にショルダーピークを持ち，LuAG:Ceよりも発光波長が長波長側にシフトしているのが特徴である．YAG:Ceの発光ピークの長波長側へのシフトについては，発光中心である $Ce^{3+}$ の母体結晶に依存する[21-25]．表2.1および表2.2に示す格子定数が，LuAG:Ceで1.19162 nm，YAG:Ceで1.23723 nmとYAG:CeがLuAG:Ceよりも1.04倍大きい．このことが，YAG:Ceの長波長側へのシフトの理由と考えられる．両者ともbcc (body centered cell) の結晶格子を持つガーネット構造の蛍光体である．これらの蛍光体は，ハイパワーの照明機器の白色LED

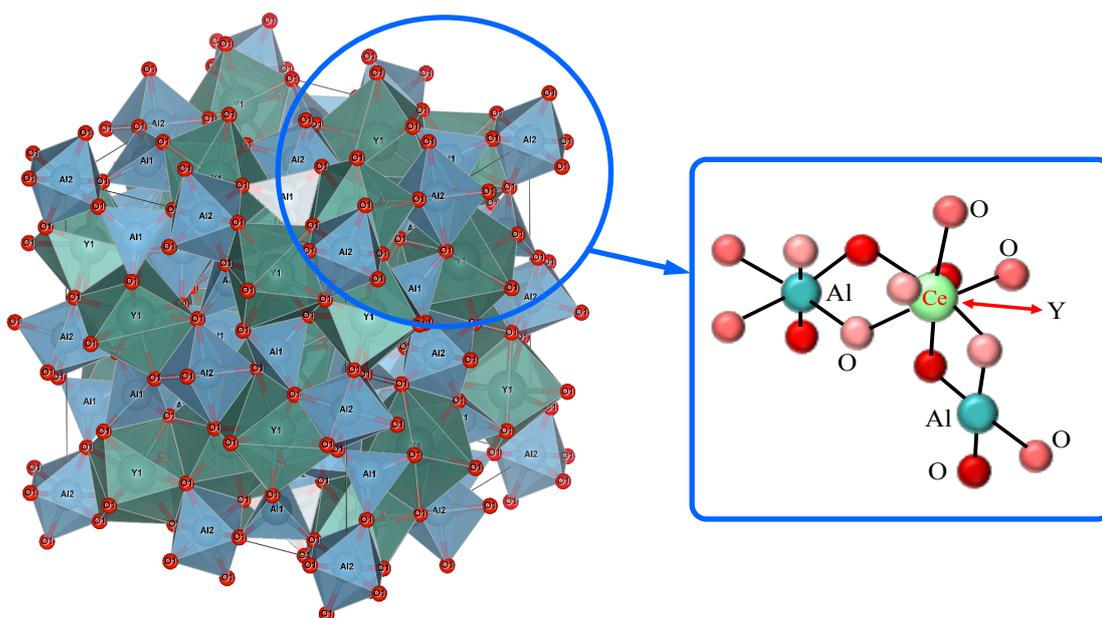


図 5.1 YAG:Ce 結晶構造の概念図

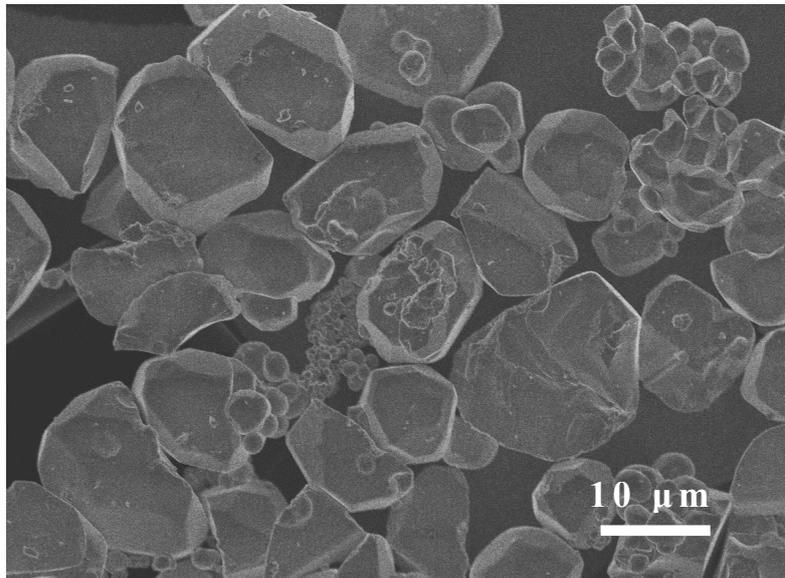
に適用されているが，今後，さらなる蛍光灯などの屋外照明や車載用照明への採用拡大に向けて，小粒径化と発光効率の向上が求められている．

表 5.1 YAG: Ce の物性値

格子定数	data
a	1.23723 (nm)
b	1.23723 (nm)
c	1.23723 (nm)
$\alpha$	90.0 (degrees)
$\beta$	90.0 (degrees)
$\gamma$	90.0 (degrees)
Unit-cell volume	1.8939 (nm <sup>3</sup> )

図 5.2(a)および(b)にターゲットに用いたマイクロサイズ YAG: Ce 蛍光体粒子の SEM 画像および粒度分布をそれぞれ示す． Y で 0.975 mol， Ce で 0.025 mol， Al で 1.5833 mol の比率になるように， Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で 110.175 g， CeO<sub>2</sub> で 5.164 g， Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で 80.72 g をそれぞれ前駆体に用い， (Y<sub>0.975</sub>Ce<sub>0.025</sub>)<sub>3</sub> Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 構造の化学量論比で合成した． フラックス材に BaF<sub>2</sub> を添加し， 固相法により合成した． すべての出発材料には， 高純度化学研究所製の純度 99.9% を用いた． これらの材料を混合攪拌し， ボールミルを用いて粉碎した後， BN りつぽに投入し， 大気圧ドライ環境で 7.0% 窒素， 3.0% 水素ガスの雰囲気下で， 1400 °C/8 時間加熱した． 加熱処理終了後， 混合物の温度を室温まで下げた後， 不純物を除去するため， 純水を用いて 60 秒攪拌洗浄した． 次に， 洗浄した混合物を 12 時間 70 °C の乾燥オーブン内で乾燥させターゲットとした． 通常 BaF<sub>2</sub> のようなフラックス材料の除去に酸性溶

(a)



(b)

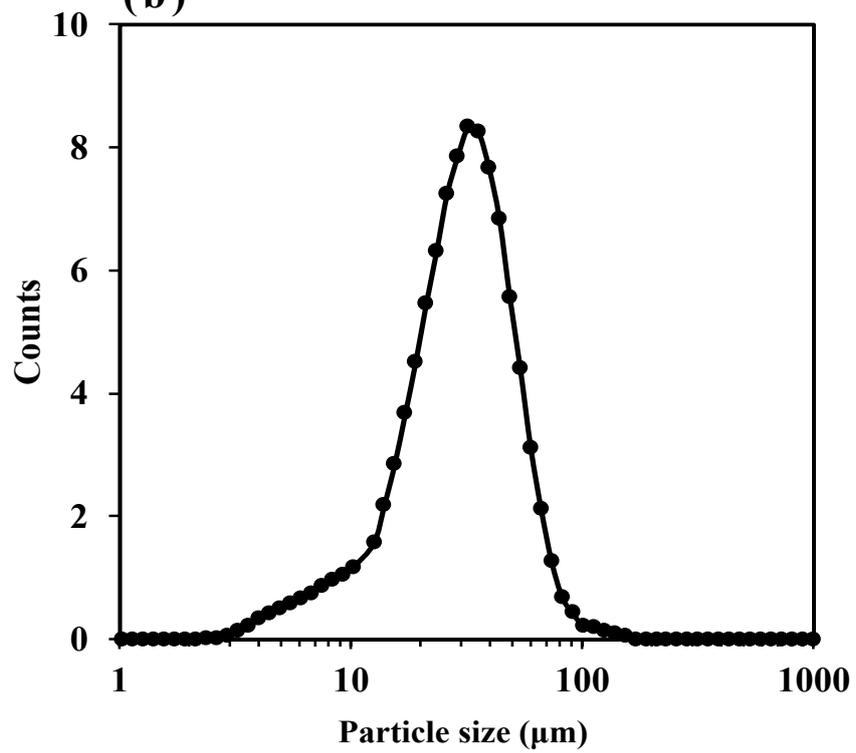


図 5.2 マイクロサイズのターゲット YAG: Ce 蛍光体粒子の (a)SEM 像, (b)粒度分布

液を用いるが，今回の実験では使用しなかったため，ターゲットの表面にはBaF<sub>2</sub>が残存したと考えられる．合成したターゲットは，密度4.6 kg/cm<sup>3</sup>，中心粒径32.2 μmを示した．中心粒径の測定には，波長680 nmの半導体レーザーを用いた回折法（島津社製 SALD-2200）を用いた．

### 5.2.2 液中レーザーアブレーションによるナノ粒子の合成方法

前項に示したマイクロサイズの YAG: Ce 蛍光体粒子をターゲットに用いて，図 5.3 に示す，液中レーザーアブレーションによる沈降法と懸濁法の 2 方式によりナノ粒子の合成を試みた．沈降法は，0.5g のターゲットを pH 6.8 の純水を満たした石英バイアル（バイアル）に投入し 30 分放置し，自然沈降によりバイアルの底に沈降させた後，ターゲット表面に焦点を合わせ，30 分間レーザーを照射した．懸濁法は，1.0g のターゲットを，純水を満たしたバイアルに投入し，スターラにより攪拌した状態で 30 分間レーザーを照射した．通常，沈降法でナノ粒子を合成する場合 0.5g のターゲットを用いるが，懸濁法でバイアル全体に分散させるには不十分であり 1.0g に増加した．レーザーアブレーションに用いた Nd: YAG レーザは，第 2 高調波波長 532 nm の YAG レーザ（Spectron Laser System Ltd. 製，SL8585G）を用い，光源に周波数 10Hz，振幅 23.1 m/J のパルスレーザーを用いた．レーザーエネルギー密度[13]は，沈降法，懸濁法ともに 0.4 J/cm<sup>2</sup>，1.0 J/cm<sup>2</sup>，1.5 J/cm<sup>2</sup>，2.0 J/cm<sup>2</sup> の 4 条件によりナノ粒子を合成した．レーザーアブレーション後，回転数 3000rpm で 3 分間遠心分離し，大粒径を除去した溶液の上澄みのコロイダル溶液を採取した．

### 5.2.3 合成したサンプル蛍光体の分析評価方法

合成したナノ粒子の分析評価についても第 2 章で記述した通りである．発光特性，結晶性，さらには元素分析による粒子レベルの分

析を行い，レーザエネルギー密度の違いにより異なる物性を調査した．XRD プロファイルと PL の定量的な測定に対しては，合成したナノ粒子のコロイド溶液 100 ml を平坦な  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  の基板表面に滴下し，数分間乾燥させて 100  $\mu\text{m}$  の薄膜を形成した．

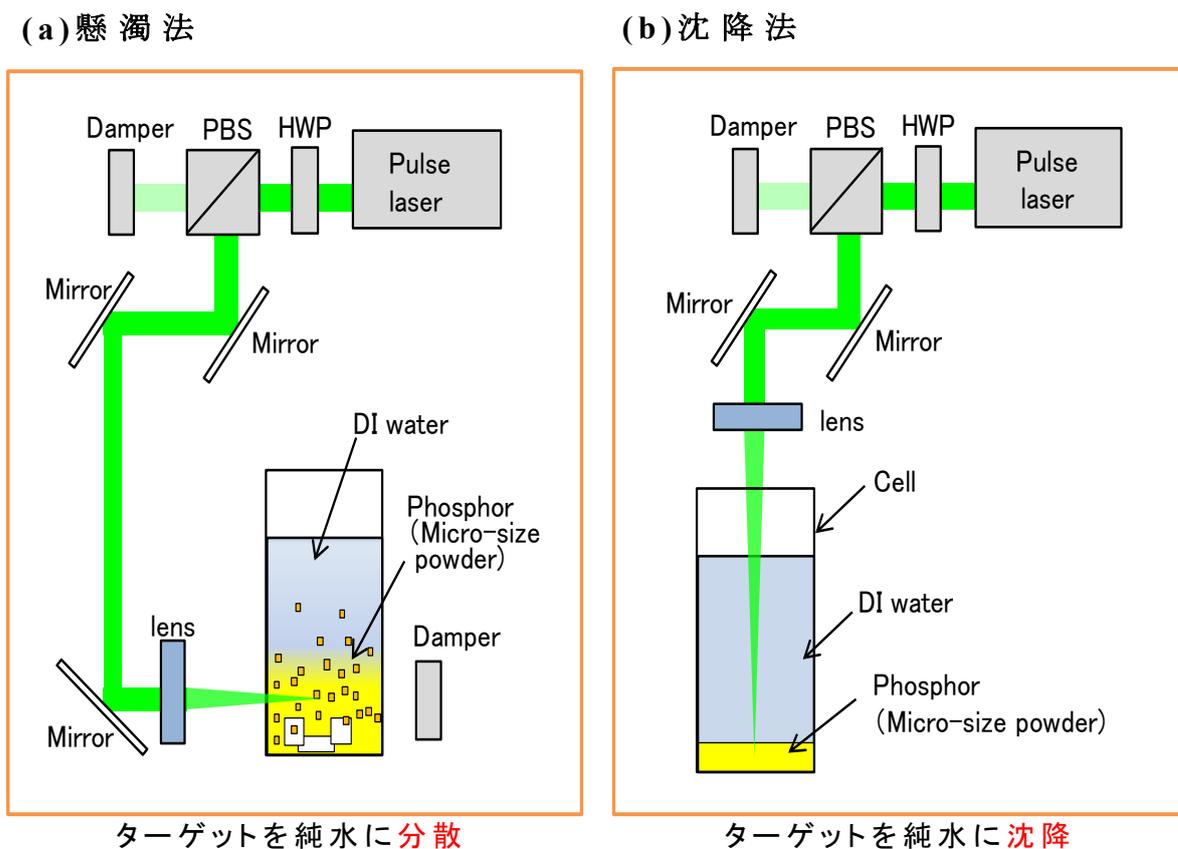


図 5.3 液中レーザアブレーションによるナノ粒子の合成方法

## 5.3 実験結果と考察

### 5.3.1 合成粒子の外観観察の結果

図 5.4 に、懸濁法により合成した粒子の SEM 画像を示す。すべてのレーザエネルギー密度の条件において、合成された粒子がナノサイズであることを確認した。さらに、図 5.4(a)に示すように、最も低いレーザエネルギー密度である  $0.4 \text{ J/cm}^2$  で、ナノ粒子を含むナノファイバーが観察された。図 5.5 に、沈殿法により合成した粒子の SEM 画像を示す。すべてのレーザエネルギー密度の条件においてナノ粒子の合成を観察した。また、図 5.4(a)に示す懸濁法と同様に、 $0.4 \text{ J/cm}^2$ 、 $1.0 \text{ J/cm}^2$ 、 $1.5 \text{ J/cm}^2$  の条件で、図 5.5(a)、(b)、(c)に示す通り、ナノ粒子を含むナノファイバーを観察した。これらの結果から、懸濁法、沈降法ともに、ナノ粒子が合成できていることを確認した。さらに、ナノファイバーについては、懸濁法で  $0.4 \text{ J/cm}^2$  と  $1.0 \text{ J/cm}^2$ 、沈降法で  $0.4 \text{ J/cm}^2$ 、 $1.0 \text{ J/cm}^2$ 、 $1.5 \text{ J/cm}^2$  のレーザエネルギー密度の照射条件で観察された。結果から、ナノ粒子のモフォロジーが、レーザエネルギー密度に依存し変化することを確認し、引用文献の現象と一致した [13, 15]。

### 5.3.2 合成粒子の粒度分布の測定結果

図 5.6 に、合成されたすべてのナノ粒子の粒度分布を示す。図 5.6(a)に示す、懸濁法により合成したナノ粒子の中心粒径は、 $0.4 \text{ J/cm}^2$  で  $37.5 \text{ nm}$ 、 $1.0 \text{ J/cm}^2$  で  $16.5 \text{ nm}$ 、 $1.5 \text{ J/cm}^2$  で  $19.8 \text{ nm}$ 、 $2.0 \text{ J/cm}^2$  で  $49.3 \text{ nm}$  をそれぞれ確認した。図 5.6(b)に示す、沈降法により合成したナノ粒子の中心粒径は、 $0.4 \text{ J/cm}^2$  で  $45.0 \text{ nm}$ 、 $1.0 \text{ J/cm}^2$  で  $31.2 \text{ nm}$ 、 $1.5 \text{ J/cm}^2$  で  $34.2 \text{ nm}$ 、 $2.0 \text{ J/cm}^2$  で  $37.5 \text{ nm}$  をそれぞれ確認した。さらに、沈降法では、 $1.0 \text{ J/cm}^2$  で  $147.7 \text{ nm}$ 、 $1.5 \text{ J/cm}^2$  で  $161.8 \text{ nm}$  の大粒径の粒子を含むことを確認した。

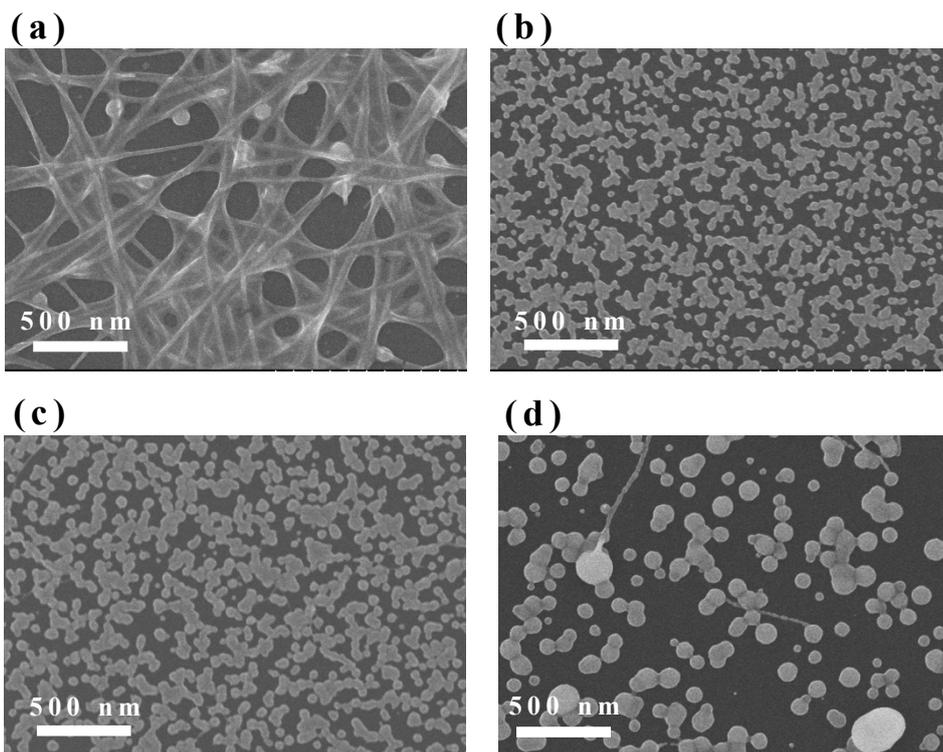


図 5.4 懸濁法により合成したナノパーティクルとナノファイバーの SEM 像. (a)  $0.4 \text{ J/cm}^2$ , (b)  $1.0 \text{ J/cm}^2$ , (c)  $1.5 \text{ J/cm}^2$ , (d)  $2.0 \text{ J/cm}^2$ .

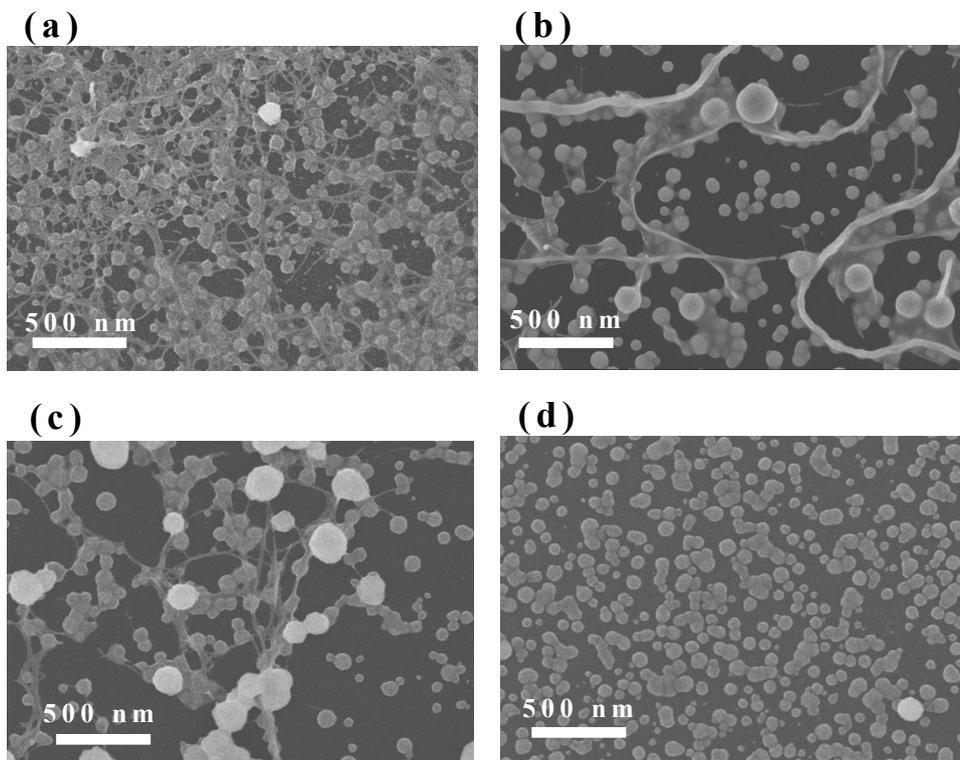


図 5.5 沈降法により合成したナノパーティクルとナノファイバーの SEM 像. (a)  $0.4 \text{ J/cm}^2$ , (b)  $1.0 \text{ J/cm}^2$ , (c)  $1.5 \text{ J/cm}^2$ , (d)  $2.0 \text{ J/cm}^2$ .

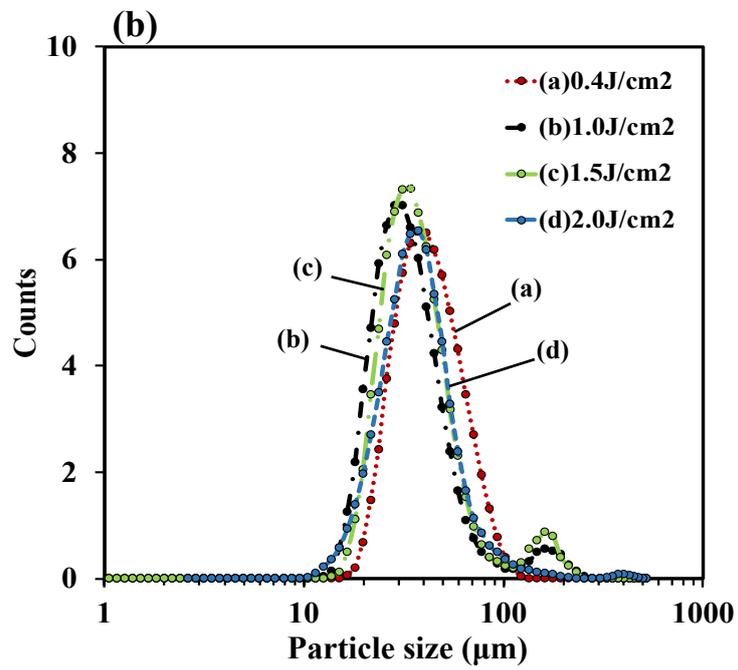
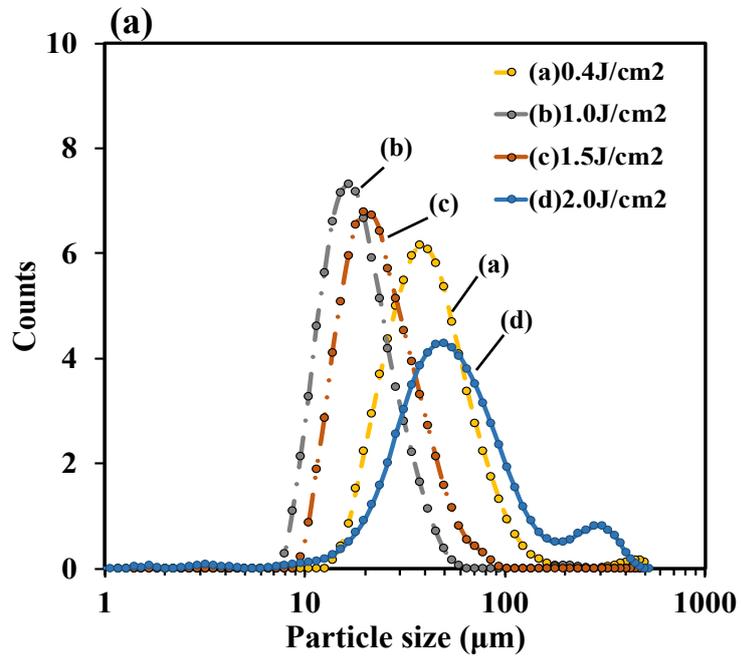


図 5.6 液中レーザーアブレーションにより合成したナノ粒子の粒度分布. (a) 懸濁法, (b) 沈降法

### 5.3.3 合成粒子の XRD による結晶性の評価結果

図 5.7 に、合成したすべてのナノ粒子、およびターゲットの XRD プロファイルを示す。懸濁法の  $0.4 \text{ J/cm}^2$  と沈降法のすべてのナノ粒子を含むナノファイバーにおいて、 $\text{BaF}_2$  に由来する 4 つの X 線回折ピーク (111), (200), (220), (311) を確認し、引用文献と一致した [26]。加えて、YAG 由来の (420) [28],  $\text{Y}_2\text{O}_3$  由来の (310) [13],  $\text{Al}_2\text{O}_3$  由来の (112) [29], の微弱なピークも観察された。これらの結果から、ナノファイバーの主構造は、YAG: Ce,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に加えて、ナノ粒子を含むフラックス材に由来する  $\text{BaF}_2$  であると考えられる。一方、懸濁法の  $2.0 \text{ J/cm}^2$  では、YAG 由来の (420) の強い回折ピークと、 $\text{YAlO}_3$  由来の (121), (101), (020) の強いピークを観測し [13]、反対に  $\text{BaF}_2$  のピーク強度の減少を示した。この現象は、レーザエネルギー密度の増加に伴いバイアル内の温度も高まり、その影響で  $\text{BaF}_2$  の蒸発が促進していることを示唆している。さらに、ナノ粒子の再結晶化も促進され、YAG 構造固有の (420) ピークが強化したと推察した。しかしながら、ナノ粒子の (420) ピークの半値幅 (FWHM; Full width at half maximum) は、ターゲットの粒子のそれよりも広く結晶性の低下を示唆した [30-32]。

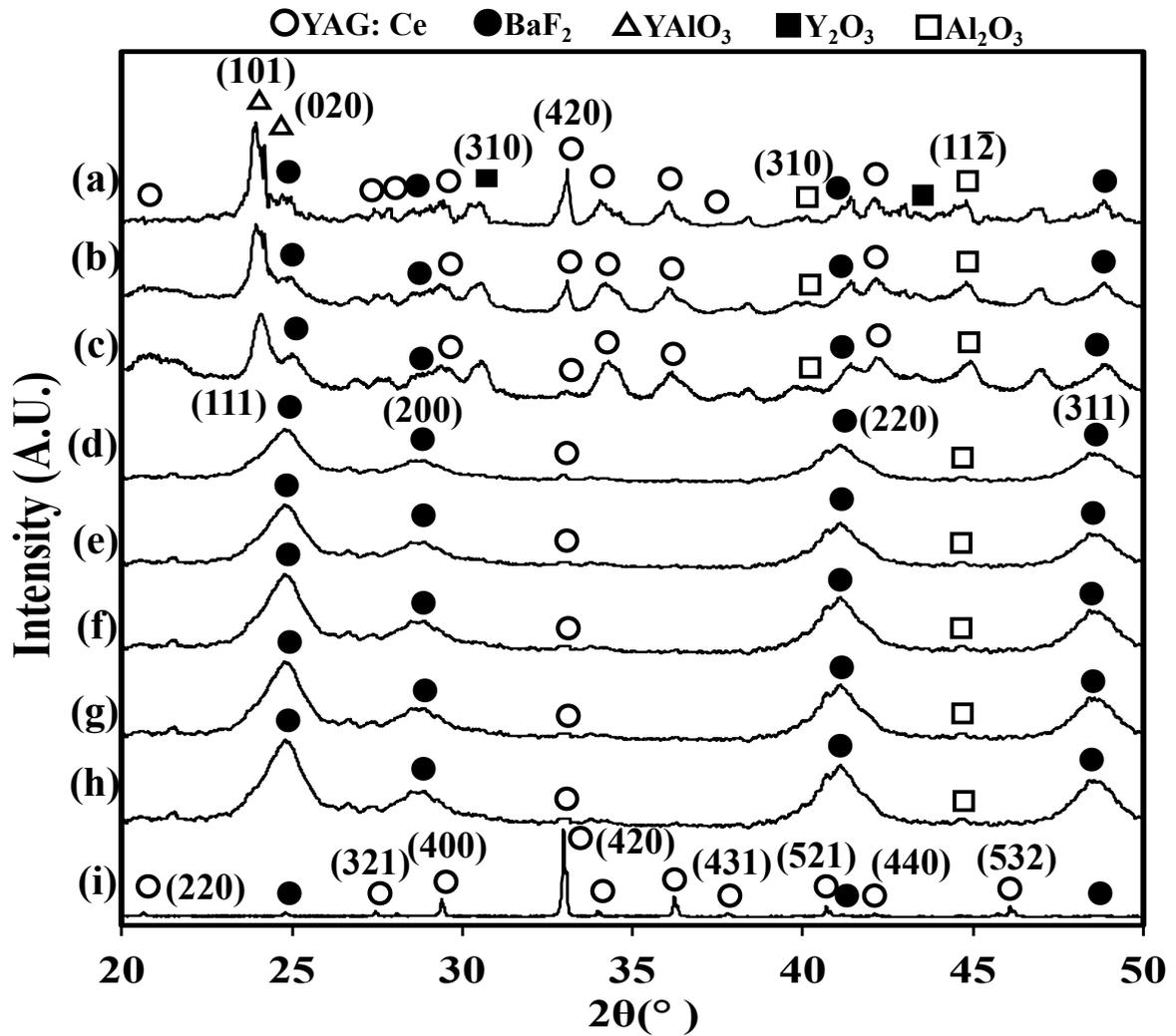


図 5.7 合成したナノ粒子の XRD プロファイル。  
 懸濁法 (a)  $2.0 \text{ J/cm}^2$ , (b)  $1.5 \text{ J/cm}^2$ , (c)  $1.0 \text{ J/cm}^2$ , (d)  $0.4 \text{ J/cm}^2$ ,  
 沈降法 (e)  $2.0 \text{ J/cm}^2$ , (f)  $1.5 \text{ J/cm}^2$ , (g)  $1.0 \text{ J/cm}^2$ , (h)  $0.4 \text{ J/cm}^2$ ,  
 および (i) ターゲット

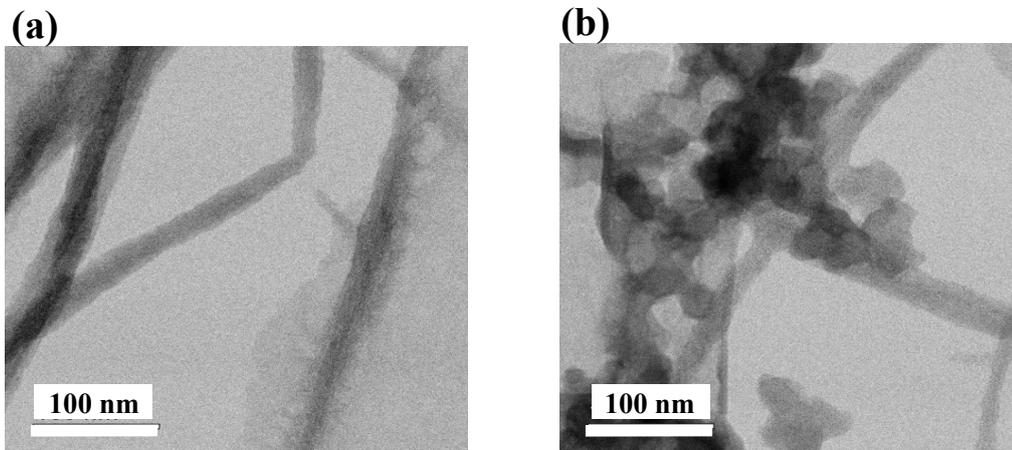


図 5.8 懸濁法により合成したナノ粒子の STEM 像，  
 (a)  $0.4 \text{ J/cm}^2$ ， および (b)  $2.0 \text{ J/cm}^2$

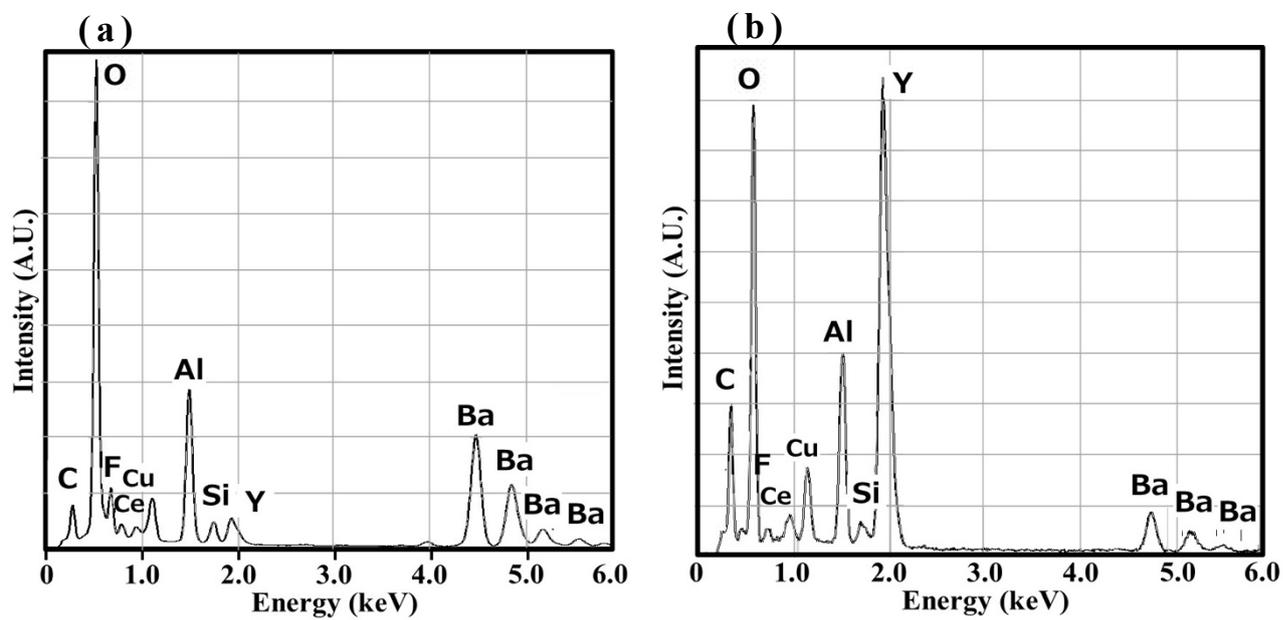


図 5.9 懸濁法により合成したナノ粒子の EDX による  
 元素分析， (a)  $0.4 \text{ J/cm}^2$ ， および (b)  $2.0 \text{ J/cm}^2$

### 5.3.4 STEM および EDX による合成粒子の成分分析の結果

図 5.8 および図 5.9 に，それぞれ懸濁法により合成したナノ粒子の STEM 画像および EDX スペクトルを示す．図 5.9(a)に示す， $0.4 \text{ J/cm}^2$  の EDX のピークは，Ba 由来のピークに加えて Al, Y, Ce, O, F, Ce を検出し，図 5.4 に示す SEM 像のナノファイバーの主成分が Ba で有ることを示した．結果から， $0.4 \text{ J/cm}^2$  の低いレーザエネルギー密度で合成されたナノファイバーは，YAG: Ce,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ，および  $\text{Al}_2\text{O}$  を含む  $\text{BaF}_2$  で構成されていることを確認した．また，図 5.9(b)に示す，懸濁法の  $2.0 \text{ J/cm}^2$  で合成した中心粒径  $49.3 \text{ nm}$  のナノ粒子の EDX スペクトルは， $0.4 \text{ J/cm}^2$  と同等の元素を示したが，Y および Al のピーク強度が  $0.4 \text{ J/cm}^2$  よりも強くなり，Ba のピーク強度が弱くなることを確認した．一方， $0.4 \text{ J/cm}^2$  と  $2.0 \text{ J/cm}^2$  の両者に Si を検出した．しかし，Si は前駆体およびフラックス材に含まれていない．そのため，STEM 装置のチャンバー内部の汚染やレーザアブレーション中にターゲットを充填したバイアルからの Si の混入が考えられる．

### 5.3.5 PL による合成粒子の発光特性の測定結果

図 5.10 に，合成されたすべてのナノ粒子の室温での PL スペクトルを示す．ナノファイバーを含む全てのナノ粒子は， $510 \text{ nm}$  に PL ピーク， $560 \text{ nm}$  にショルダーピークを確認した．懸濁法により合成したナノ粒子の  $510 \text{ nm}$  の PL ピーク強度は，沈殿法のそれよりも高くなることを確認した．さらに，懸濁法の  $510 \text{ nm}$  のピーク強度は，レーザエネルギー密度に依存して変化し， $2.0 \text{ J/cm}^2$  で  $510 \text{ nm}$  ピーク強度が最も高く，反対に  $0.4 \text{ J/cm}^2$  で最も低い値を示した． $0.4 \text{ J/cm}^2$  の強度を 1.0 とすると，その他のナノ粒子の強度は， $1.0 \text{ J/cm}^2$  で 1.2 倍， $1.5 \text{ J/cm}^2$  で 1.5 倍， $2.0 \text{ J/cm}^2$  で 1.8 倍をそれぞれ示した．反対に，沈降法で合成したナノ粒子の PL ピーク強度は，レーザエネルギー密度に対する依存性を示さなかった．これら

の結果から、懸濁法で合成したナノ粒子の 510 nm の PL ピーク強度は沈降法のそれよりも高くなり、レーザーエネルギー密度の増加に伴い高い値を示すことを確認した。

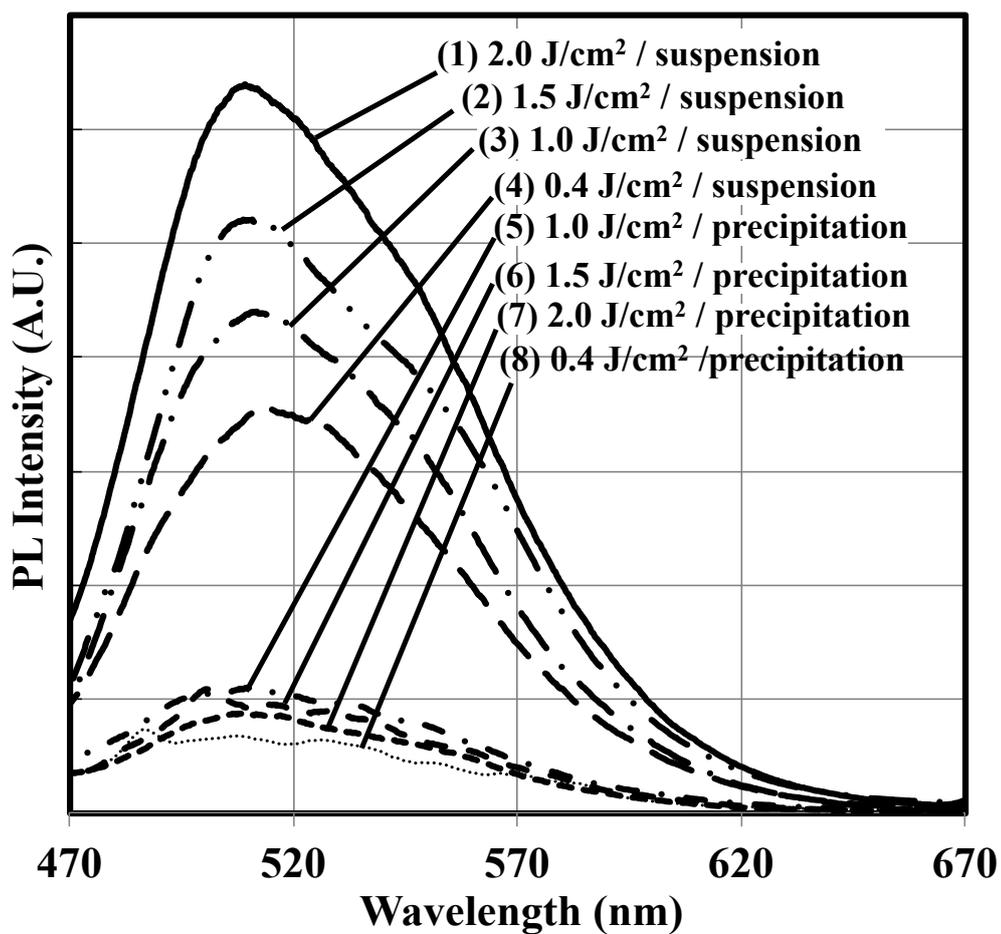


図 5.10 室温下でのキセノンランプの 450nm 励起による合成したナノ粒子の PL スペクトル

### 5.3.6 合成したナノ粒子の発光原理

5.3.5 項で確認したこの現象は、図 5.11 に示すエネルギー準位図を用いて説明することができる[33, 34]. 発光中心である  $\text{Ce}^{3+}$  周辺に 8 配位の正 12 面体構造を持つ YAG: Ce は、5d 軌道での配位子場の分裂により 450 nm の励起光は、4f 軌道から 5d<sub>2</sub> 軌道に励起される[35]. その後、エネルギー緩和により 5d<sub>2</sub> 軌道から 4f 軌道へ遷移し発光する.  $\text{Ce}^{3+}$  の 4f 軌道は、0.27eV のエネルギー差を持つ 2 つに ( $2F_{7/2}$ ,  $2F_{5/2}$ ) 分裂するため、エネルギー緩和過程で発光スペクトルも 2 つに分裂する. その結果、510 nm と 560 nm にピークが現れる. 一方、副生成物である  $\text{Ce}^{3+}$  を賦活した  $\text{YAlO}_3$  (YAP: Ce) の影響を検討したが、YAP: Ce の励起波長は 300 nm 付近にある[36]. 今

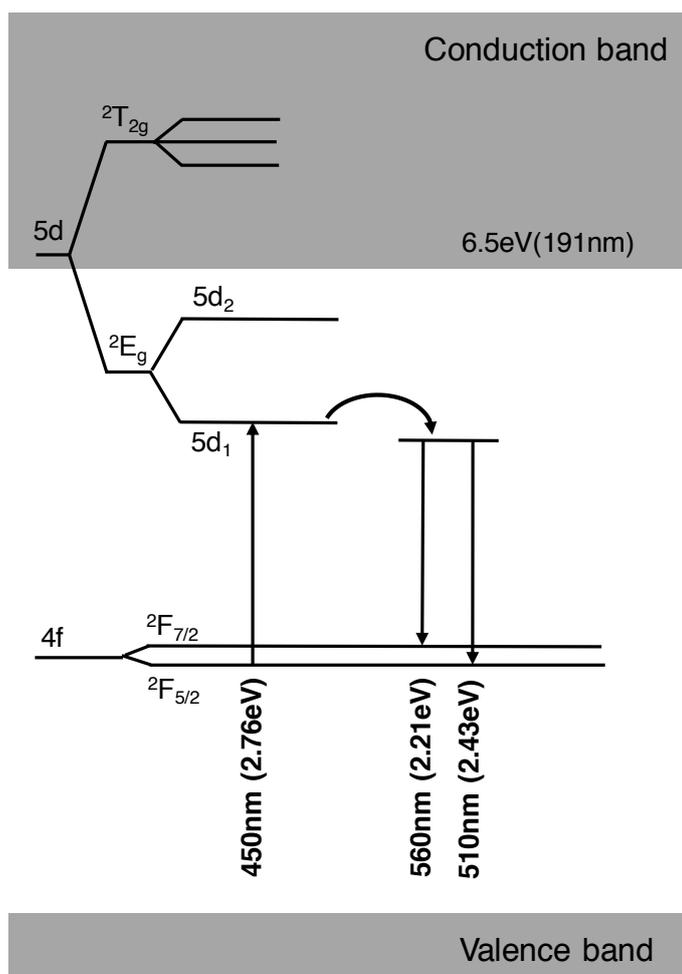


図 5.11 YAG: Ce 蛍光体のエネルギー準位図

回の実験では，励起波長に 450 nm を用いているため，YAP: Ce は励起できないため，影響は受けていないと考えられる．

図 5.12 に，合成したナノ粒子の中で最も発光強度の高い懸濁法の  $2.0\text{J}/\text{cm}^2$  とターゲットの PL スペクトルを示す．PL ピーク強度については，それぞれのピーク波長で規格化した．ターゲットのピーク波長は 535 nm，懸濁法の  $2.0\text{J}/\text{cm}^2$  では 510 nm を示し，ターゲットと比較してブルーシフトし，さらに半値幅で 28% 広くなることを確認した．結果から，懸濁法の  $2.0\text{J}/\text{cm}^2$  は，ナノ粒子化にともない光学特性の変化を示唆した．

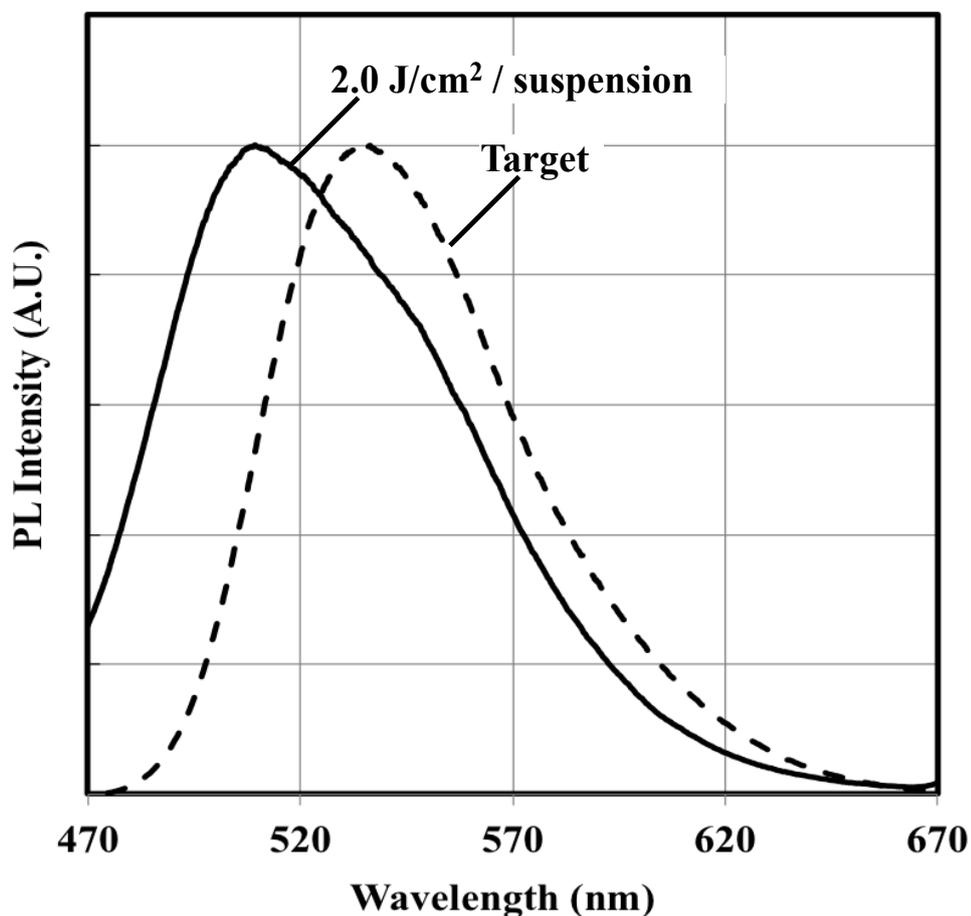


図 5.12 室温下での懸濁法の  $2.0\text{J}/\text{cm}^2$  により合成したナノ粒子とターゲットの PL スペクトル

### 5.3.7 量子効率の測定結果

表 5.2 に、合成したすべてのナノ粒子とターゲットの外部量子効率、量子効率、および吸収率を示す。外部量子効率においては、沈降法の  $0.4 \text{ J/cm}^2$  の 2.6% に対して  $2.0 \text{ J/cm}^2$  では 3.1% を示した。一方、懸濁法の  $0.4 \text{ J/cm}^2$  では 12.9% を示し  $2.0 \text{ J/cm}^2$  では 23.2% に増加した。結果から、外部量子効率は、沈降法よりも懸濁法で増加することを確認した。さらに、懸濁法はレーザーエネルギー密度の増加にともない外部量子効率も高まることを確認した。一方、沈降法はレーザーエネルギー密度に依存性を示さなかった。ターゲットの外部量子効率は、合成した全てのナノ粒子よりも高く 82.2% を示した。

表 5.2 合成したナノ粒子の量子効率(QE)と吸収率

	Internal QE (%)	Absorption (%)	External QE (%)
Target	93.1	88.2	82.2
suspension / $2.0 \text{ J/cm}^2$	69.7	33.3	23.2
suspension / $1.5 \text{ J/cm}^2$	69.4	27.8	19.3
suspension / $1.0 \text{ J/cm}^2$	68.4	23.1	15.8
suspension / $0.4 \text{ J/cm}^2$	66.5	19.4	12.9
precipitation / $2.0 \text{ J/cm}^2$	50.2	6.2	3.1
precipitation / $1.5 \text{ J/cm}^2$	55.2	6.5	3.6
precipitation / $1.0 \text{ J/cm}^2$	57.5	10.8	6.2
Precipitation / $0.4 \text{ J/cm}^2$	47.7	5.6	2.6

### 5.3.8 蛍光寿命の測定結果と発光特性に及ぼす影響の考察

図 5.13 に，すべてのサンプルの 405 nm 励起での  $\text{Ce}^{3+}$  に起因する  $5d \rightarrow 4f$  遷移の蛍光寿命を示す．測定した減衰曲線については，文献から引用した減衰時間に基づく単一指数関数によりフィッティングした [34, 35]．測定した減衰時間は，懸濁法において  $2.0 \text{ J/cm}^2$  の  $49.6 \pm 0.5 \text{ ns}$  から  $0.4 \text{ J/cm}^2$  の  $56.3 \pm 0.5 \text{ ns}$  まで変化し，レーザーエネルギー密度の増加に伴い，微弱な減衰時間の短縮を確認した．反対に，沈降法で合成したナノ粒子の減衰時間は懸濁法よりも長く，レーザーエネルギー密度に依存性を示さなかった．これらの現象は，沈降法で合成したナノ粒子には，格子欠陥が多く含まれていることを示唆している [37, 38]．一方，懸濁法においてレーザーエネルギー密度の増加に伴い，格子欠陥の減少を示唆した．

これらの結果は，図 5.7 に示す XRD と，図 5.10 に示す PL 強度の測定結果と同様の傾向を示した．したがって，懸濁法は，沈降法と比較してレーザーエネルギー密度の増加にともない，結晶性と PL 強度の向上を確認した．一方，合成したナノ粒子の減衰時間は，ターゲット ( $3.3 \text{ ns}$ ) よりも長い．この結果は，ナノ粒子の合成過程で格子欠陥の増加を示唆しており，図 5.7 に示す XRD の結果と一致した．さらに，図 5.12 で示した通り，合成したナノ粒子の PL ピーク波長は  $510 \text{ nm}$  を示し，ターゲットの  $535 \text{ nm}$  よりもブルーにシフトし，発光スペクトルの半値幅も広がることを確認した．この現象は，合成されたナノ粒子の  $\text{Ce}^{3+}$  周辺の  $d5 \rightarrow 4f$  軌道の伸長を示唆していると言える [11, 39, 40]．

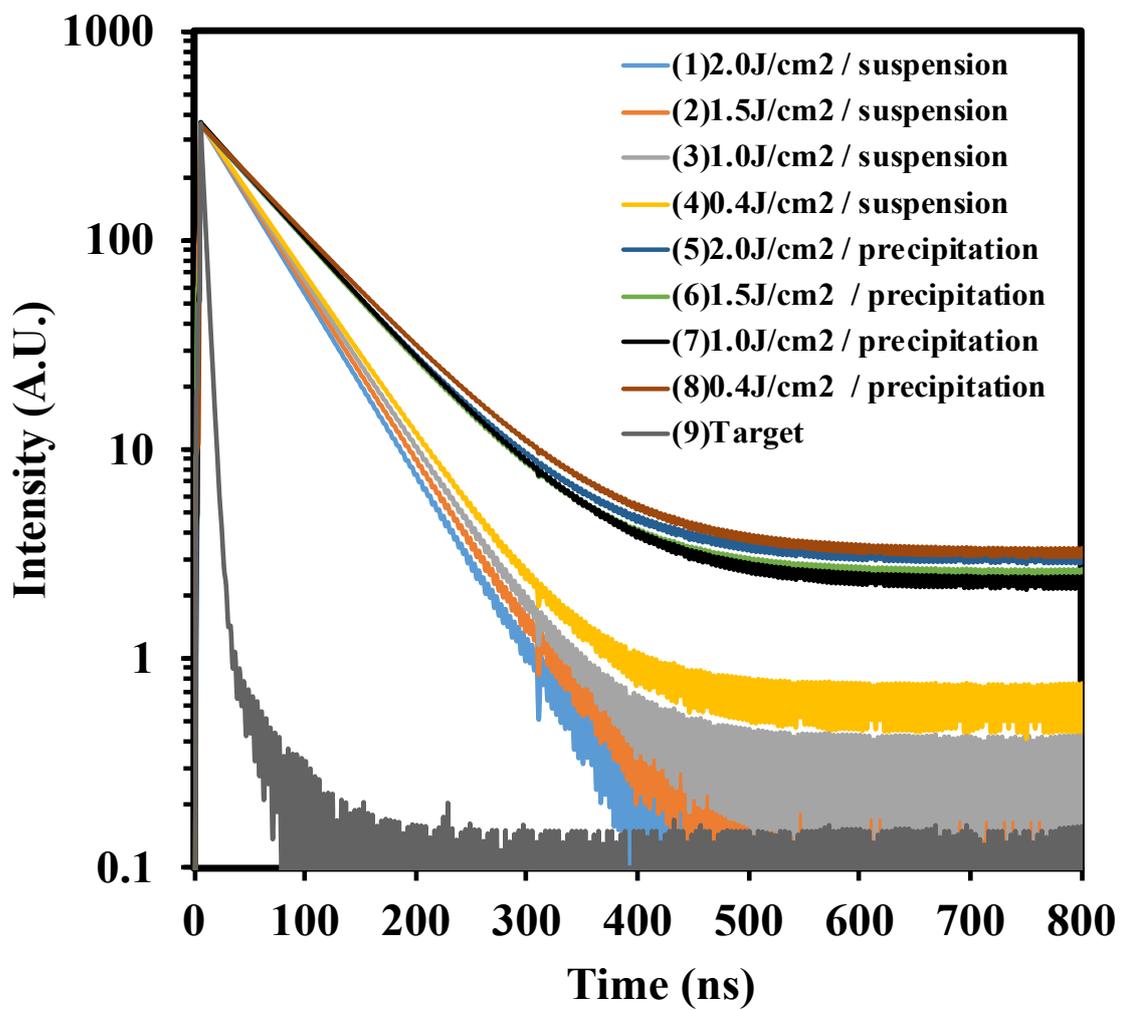


図 5.13 450 nm 励起 (5d→4f 遷移)における合成したナノ粒子とターゲットの蛍光寿命

### 5.3.9 ナノ粒子蛍光体の合成メカニズム

図 5.14 に，レーザーアブレーションによる YAG: Ce 蛍光体ナノ粒子の合成メカニズムを示す．純水中に充填したターゲットに高出力パルスレーザーを照射すると，図 5.14(a)に示すように，その近傍のみ数 1000 °C以上の高温状態になりプラズマプルームが発生する [41, 42]．その状態になったターゲットは，図 5.14(b)に示すように瞬時に蒸発（アブレーション）し原子レベルに分解しする [16, 27, 41, 42]．その後，図 5.14(c)に示すように純水中で急速に冷却される過程で，原子が再結晶化し，YAG: Ce,  $\text{YAlO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  を合成する．この過程において懸濁法は，ターゲットを純水中に分散させた状態でレーザーを照射するため，沈降法よりも粒子表面にレーザーを広範囲に照射できる．そのため，高いエネルギーを付与でき，再結晶化の促進と表面の酸化が考えられる．

図 5.7 に示す XRD および，図 5.9 に示す STEM-EDX 分析で述べたように，Ba のピーク強度はレーザーエネルギー密度の増加に伴い減少することを観察した．この現象は，レーザーエネルギー密度の増加がナノ粒子の結晶成長の促進に有効的であることを示している．さらに，懸濁法ではレーザーエネルギー密度の増加に伴い 510 nm および 560 nm のピークの強度が増加した．この結果は，ナノ粒子表面の空孔タイプの欠陥が，分解した純水由来の酸素成分によるパッシベーション効果で結晶性が向上することを意味している．また，熱力学的にも再結晶化の促進を示唆している [13, 28, 43]．そのため，YAG: Ce 表面に存在する  $\text{Ce}^{3+}$  周辺の結晶品質の向上により，配位子場強度も強化され発光強度が向上した [13, 28, 44]．

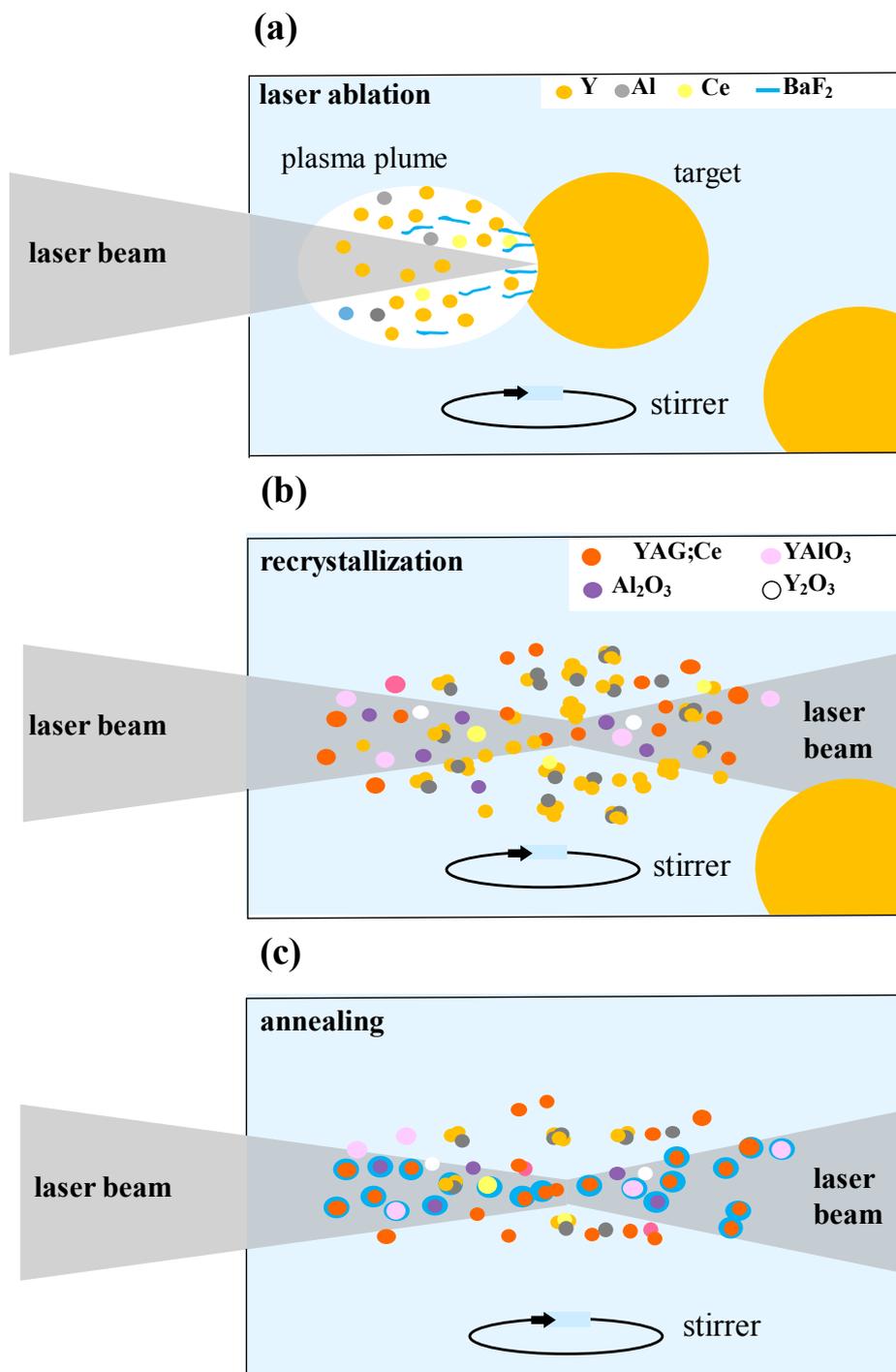


図 5.14 液中レーザーアブレーションプロセスの模式図.  
 (a)レーザーアブレーション, (b)原子の再結晶化,  
 (c)レーザーエネルギーによる高温アニール

## 5.4 まとめ

液中レーザーアブレーションによる YAG: Ce 蛍光体のナノ粒子の合成について研究した。その結果、YAG: Ce 蛍光体ナノ粒子の合成に成功した。特に、懸濁法では品質の高いナノ粒子を合成するのに有効であることを確認した。Ce<sup>3+</sup>の 5d→4f 遷移に由来する 510 nm ピークの PL 強度は、懸濁法で沈降法よりも高まることを明らかにした。さらに、懸濁法の 2.0 J/cm<sup>2</sup> の XRD および STEM-EDX 分析では、YAG: Ce 蛍光体による Y および Al の強いピークが検出された。

以上から、懸濁法による液中レーザーアブレーションは、沈降法により合成した YAG: Ce 蛍光体ナノ粒子と比較して、発光強度を高められることがわかった。しかし、ナノ粒子の結晶品質は依然として不十分である。したがって、白色 LED に用いる YAG: Ce 蛍光体ナノ粒子の PL 強度をより高めるためには、高い結晶品質と副生成物を除去できるレーザーアブレーション法を見出す必要がある。

## 参考文献

1. N. Bardsley, S. Bland, M. Pattison, L. Pattison, K. Strober, F. Welsh, and M. Yamada, Solid-State lighting R&D Multi-Year Program Plan, pp. 17-23 (2014).
2. L. Yang and H. Yin, Phys. Rev. E., 90, 033311 (2014).
3. M. E. Sengupta, S. M. Thamsborg, T. J. Andersen, A. Olsen, A. Dalsgaard, Water. Res., 45, 4651 (2011).
4. B. Dong, L. Cao, G. Su, W. Liu, H. Qu, and H. Zhai, J. Alloys Compd., 492, 363 (2010).
5. S. Lin, X. Wu, D. Weng, and R. Ran, J. Rare Earth., 33, 567 (2015).
6. A. Aboulaich, J. Deschamps, R. Deloncle, A. Potdevin, B. Devouard, G. Chadeyron, and R. Mahiou, New J. Chem., 36, 2493 (2012).
7. H. L. Li, X. J. Liu, and L. P. Huang, Opt. Mater., 29, 1138 (2007).
8. J. K. Li, J. G. Li, S. H. Liu, X. D. Li, X. D. Sun, and Y. Sakka, Sci. Technol. Adv. Mater., 14, 054201 (2013).
9. J. Y. Park, H. C. Jung, G. S. R. Raju, B. K. Moon, J. H. Jeong, S. Son, and J. H. Kim, Opt. Mater., 32, 293 (2009).
10. J. Xu, Y. Shi, J. J. Xie, and F. Lei, J. Am. Ceram. Soc., 96, 1930 (2013).
11. R. Kasuya, A. Kawano, and T. Isobe, Appl. Phys. Lett., 91, 111916 (2007).
12. M. Nyman, L. E. Shea-Rohwer, J. E. Martin, and P. Provencio, Chem. Mater., 21, 1536 (2009).
13. T. Nunokawa, Y. Onodera, M. Hara, Y. Kitamoto, O. Odawara, and H. Wada, Appl. Surf. Sci., 261, 118 (2012).

14. S. M. Avanesyan and R. F. Haglund Jr, *Appl. Phys. A*, 113, 9 (2013).
15. T. Tsuji, T. Hamagami, T. Kawamura, J. Yamaki, and M. Tsuji, *Appl. Surf. Sci.*, 243, 214 (2005).
16. B. H. Lee, T. Nakayama, Y. Tokoi, T. Suzuki, and K. Niihara, *J. Alloy Compd.*, 509, 1231 (2011).
17. T. Takiya, I. Umezu, M. Yaga, and M. Han, *J. Phys.*, 59, 445 (2007).
18. S. T. S. Dlamini, H. C. Swart, J. J. Terblans, O. M. Ntwaeaborwa, *Solid State Sci.*, 23, 65 (2013).
19. T. Takahara and J. Watabe, *Green phosphor and Luminescent Device*, International Publication WO2012,046,642 A1 (2012).
20. 高岡隆, 高橋忠, レーザ技術入門, エレクトロニクス選書, 秋葉出版 (1986).
21. W. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, *Phosphor Handbook Second Edition*, Taylor & Francis Group, CRC Press, Florida, USA (2007).
22. 山内清語, 野崎浩一, 配位化合物の電子状態と光物性, 三共出版 (2010).
23. 長谷川靖哉, 伊藤肇, 錯体化学, 講談社 (2014).
24. 小林洋志, 中西洋一郎, 波多腰玄一, 発光と受光の物理と応用 (2008).
25. A. A. Settler, R. J. Lyons, J. E. Murphy, N. P. Kumar, M. S. Kishore., *J. Electrochem. Soc.* 2, 3059 (2013).
26. E. G. Chernevskaya, G. V. Anan'eva, T. I. Merkulyaeva, T. I. Shakhova, and L. N. Pavlova, *Neorg. Mater.*, 26, 658 (1990).
27. M. A. Shvaleva, L. A. Nikulina, V. A. Aseev, K. D. Mynbaev, V. E. Bougrov, A. R. Kovsh, M. A. Odnoblyudov, N. V. Nikonorov, and A. E. Romanov, *Opt. Rev.*, 21, 5, 683 (2014).

28. K. M. Kim and J. H. Ryu, *J. Alloys Compd.*, 576, 195 (2013).
29. L. M. Foster, G. V. Chandrashekhar, J. E. Scardefield, and R. B. Bradford, *J. Am. Ceram. Soc.*, 63, 509 (1980).
30. H. M. H. Fadlalla and C. Tang, *J. Cryst. Growth*, 311, 3737 (2009).
31. X. Li, H. Liu, J. Y. Wang, X. D. Zhang, and H. M. Cui, *Opt. Mater.*, 25, 407 (2004).
32. Y. Hakuta, K. Seino, H. Ura, T. Adschiri, H. Takizawa, and K. Arai, *J. Mater. Chem.*, 9, 2671 (1999).
33. R. Hansel, S. W. Allison, and D. G. Walker, *Appl. Phys. Lett.*, 95, 114102 (2009).
34. L. Chen, X. Chen, F. Liu, H. Chen, Hui Wang, E. Zhao, Y. Jiang<sup>1</sup>, T. Chan, C. Wang, W. Zhang, Y. Wang, and S. Che, *Nature. Sci. Rep.*, 5, 11514 (2015).
35. W. M. Yen, S. Shionoya, and H. Yamamoto, *Phosphor Handbook Second Edition*, pp. 534-538, Taylor & Francis Group, CRC Press (2007).
36. Y. Shimizu, K. Ueda, and Y. Inaguma, *Opt. Mater.*, 66, 327 (2017).
37. Y. Zorenko, T. Zorenko, T. Voznyak, A. Mandowski, Q. Xia, M. Batentschuk, and J. Friedrich, *Mater. Sci. Eng.*, 15, 012060 (2010).
38. D. T. Haven, P. T. Dickens, M. H. Weber, and K. G. Lynn, *J. Appl. Phys.*, 114, 043102 (2012).
39. J. H. Ryu, Y. G. Park, H. S. Won, H. Suzuki, S. H. Kim, and C. Yoon, *JCS-Japan*, 116, 389 (2008).
40. S. Wang, Z. Song, Y. Kong, Z. Xia, Q. Liu, *J. Lumin.*, 194, 461 (2018).

41. K. Yamada, K. Miyajima, and F. Mafune, *J. Phys. Chem.*, 111, 11246 (2007).
42. A. Takami, H. Kurita, and S. Koda, *J. Phys. Chem.*, 103, 1226 (1999).
43. K. Aono, H. Toida, K. Terashima, and M. Iwaki, *Nucl. Instrum. Meth. B*, 175, 580 (2001).
44. F. Wang, J. Wang, and X. Liu, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 49, 7456 (2010).

## 第 6 章 液中レーザーアブレーションにより合成した YAG: Ce 蛍光体を用いて試作した白色 LED の発光特性

### 6.1 はじめに

第 5 章では，レーザーアブレーション法による YAG: Ce ナノ粒子の合成において，液中に投入した蛍光体を攪拌しながらレーザーを照射する懸濁法を試し，発光効率を向上できることを確認した．懸濁法は沈降法よりも結晶性の向上を確認でき，さらに蛍光寿命においても改善が見られた．またさらに，粒度分布においても分散性を維持できることを確認した．

本章では，合成したナノ粒子を用いて白色 LED を試作し，ピーク波長 450 nm の GaN-LED により励起させ光学特性を評価した．ナノ粒子蛍光体による照明用白色 LED の光学特性の検証は，これまでに報告がない．分散性を維持でき，色度の変動を抑制できるナノ粒子を用いた白色 LED の研究は，極めて重要であり，これに取り組んだ．

第 5 章の評価結果から，最も高い発光強度を示したレーザー照射条件であるレーザーエネルギー密度  $2.0 \text{ J/cm}^2$  の懸濁法により合成したナノ粒子蛍光体を用いて，白色 LED を試作し GaN-LED の励起により光学特性を評価した．また，ナノ粒子の比較のため，中心粒径  $32.2 \text{ }\mu\text{m}$  のターゲットに用いたマイクロ粒子蛍光体においても同様に白色 LED を試作し評価した．さらに，物理分析によりナノ粒子蛍光体の発光特性に及ぼす影響の解明にも取り組んだ．

### 6.2 実験方法

#### 6.2.1 蛍光体フィルムおよび白色 LED の試作方法

懸濁法により合成したナノ粒子蛍光体とターゲットを用いた白色 LED の 2 種類を試作した．ナノ粒子蛍光体とターゲットをそれ

ぞれ 10wt% 秤量しシリコン樹脂中に投入した後，攪拌脱泡によりシリコン樹脂中に分散させ蛍光体分散液を合成した．シリコン樹脂には，信越化学社製のフェニル系 2 液混合タイプ，攪拌脱泡には EME 社製攪拌脱泡装置（UFO-3）を用いた．図 6.1 および図 6.2 に，試作した蛍光体フィルムおよび白色 LED の試作フローチャートを示す．合成した蛍光体を透明シリコン樹脂に分散した分散液を用いて厚さ 100  $\mu\text{m}$  の蛍光体フィルムをスクレイジ印刷法により試作した．ガラスプレート上に載せた厚さ 100  $\mu\text{m}$  のスクリーンマスクの開口部に蛍光体分散液を注入した後，スクレイジによりスクリー

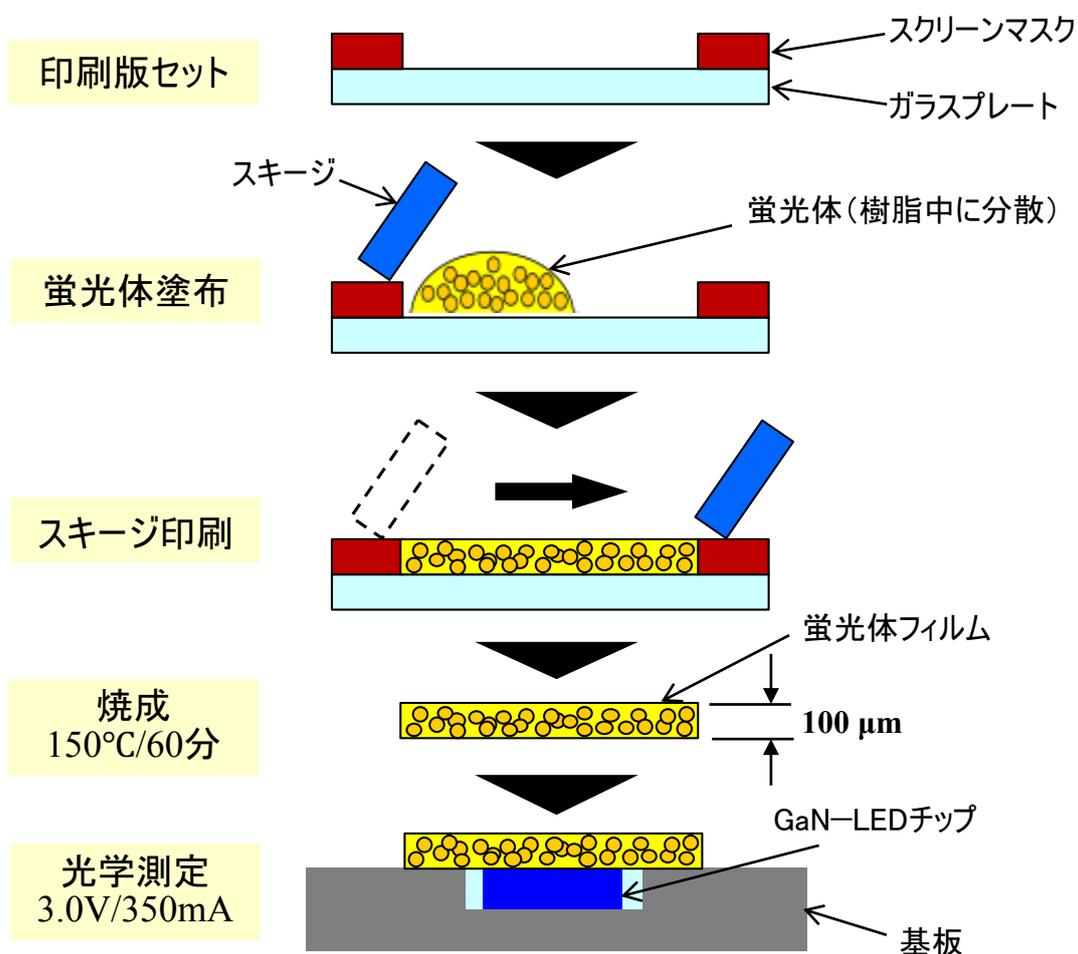


図 6.1 蛍光体フィルム，およびそれを用いた白色 LED の試作フローチャート

ンマスクの開口部全体に行き渡るように蛍光体分散液を平坦に形成した。その後，大気雰囲気での 150°C/60 分の条件で，焼成しシリコーン樹脂を硬化し蛍光体フィルムを試作した。その蛍光体フィルムをガラスプレートとスクリーンマスクから取り外し，GaN-LED の発光面に貼り付け，白色 LED を試作した。

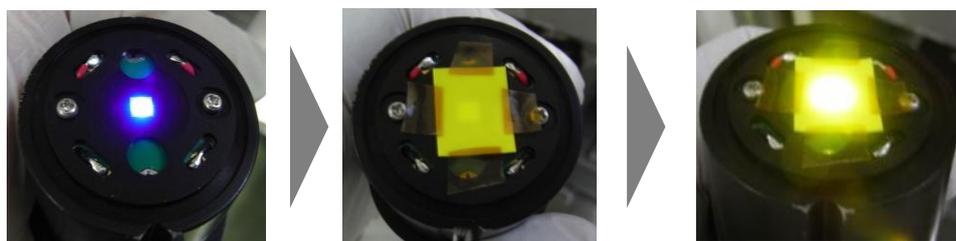


図 6.2 蛍光体フィルムを GaN-LED に搭載  
および，発光までの過程

### 6.2.2 試作した白色 LED とナノ粒子蛍光体の評価方法

ナノ粒子蛍光体の吸収と発光スペクトルの測定には，第 4 章に示した QE の測定と同様に，積分球（浜松ホトニクス社製 A10093）を備えた絶対量子収率分光計（浜松ホトニクス社製 C9920-02）に 450 nm 励起光源を用いた。EL の測定には，第 2 および 3 章で示した測定方法と同様にハイスピード LED 計測システム（Gooch & Housego 社製分光放射計 OL770）に積分球を用いて，駆動電流 350 mA、発光時間 100 ms の条件で測定した。ナノ粒子蛍光体とターゲットの発光中心である Ce の定量分析には，ICP-MS（セイコー電子工業社製 ICP 発光分光装置 SPS4000）を用い，サンプルそれぞれを炭酸ナトリウムとほう酸の混合融剤にて融解し，希硝酸により加温溶解して測定用の試料とした。磁場を負荷した場合の対電子である  $Ce^{3+}$  の状態測定には，ESR（BRUKER 社製 Elexsys E580）に，

ガウスメータ (BRUKER 社製 ER036TM), 極低温環境用にクライオスタット (OXFORD 社製 ESR900)を用い, 10K の極低温下で周波数 9.45GHz, 0.67 $\mu$ W のマイクロ波を印可し, 1~10000G までの磁場を 5G ごとに 167.77 秒間測定した. なお, 積算回数は 4 回とした.

## 6.3 実験結果と考察

### 6.3.1 吸収と発光スペクトルの測定結果

図 6.3 にターゲットおよびナノ粒子蛍光体の吸収と発光のスペクトルを示す. 図 6.3(a)に示す吸収スペクトルは, ターゲットおよびナノ粒子蛍光体ともに 350 nm と 450 nm 付近の 2 つの吸収ピークを確認した. さらに 450 nm 付近のピークは, 440 nm から 460 nm までの間でブロードな吸収帯を示した. 図 6.3(b)に示す発光スペクトルは, 540 nm 付近に発光ピークを確認し, 460 nm から 720 nm までの可視領域にブロードな発光を示した. これらの光学特性は, 文献に示される YAG: Ce 蛍光体の特性と同等であり [1-3], 今回採用したターゲットが YAG: Ce 蛍光体であることを確認できた. さらに, 第 4 章に示した蛍光分光光度計を用いた励起波長 450 nm による PL スペクトルの測定結果と一致した. ナノ粒子蛍光体固有の吸収スペクトルとして, 図 6.3(a)に示すようにターゲットとは異なり 350 nm よりも短波長の帯域にも吸収スペクトルを確認した. この現象は, 第 5 章で示した YAP などの副生成物を示唆していると考えられる.

さらに, ナノ粒子蛍光体は, ターゲットと同様の 535 nm 付近の発光ピークに加えて 500 nm 付近にショルダーピークを確認した. ナノ粒子蛍光体は, ターゲットに対してブルーシフトし, 発光スペクトルの半値幅もブロードになることを確認した. この現象は, ナノ粒子化にともなう結晶性の低下による, 5d $\rightarrow$ 4f 軌道のエネルギー緩和過程の軌道の伸長による [3].

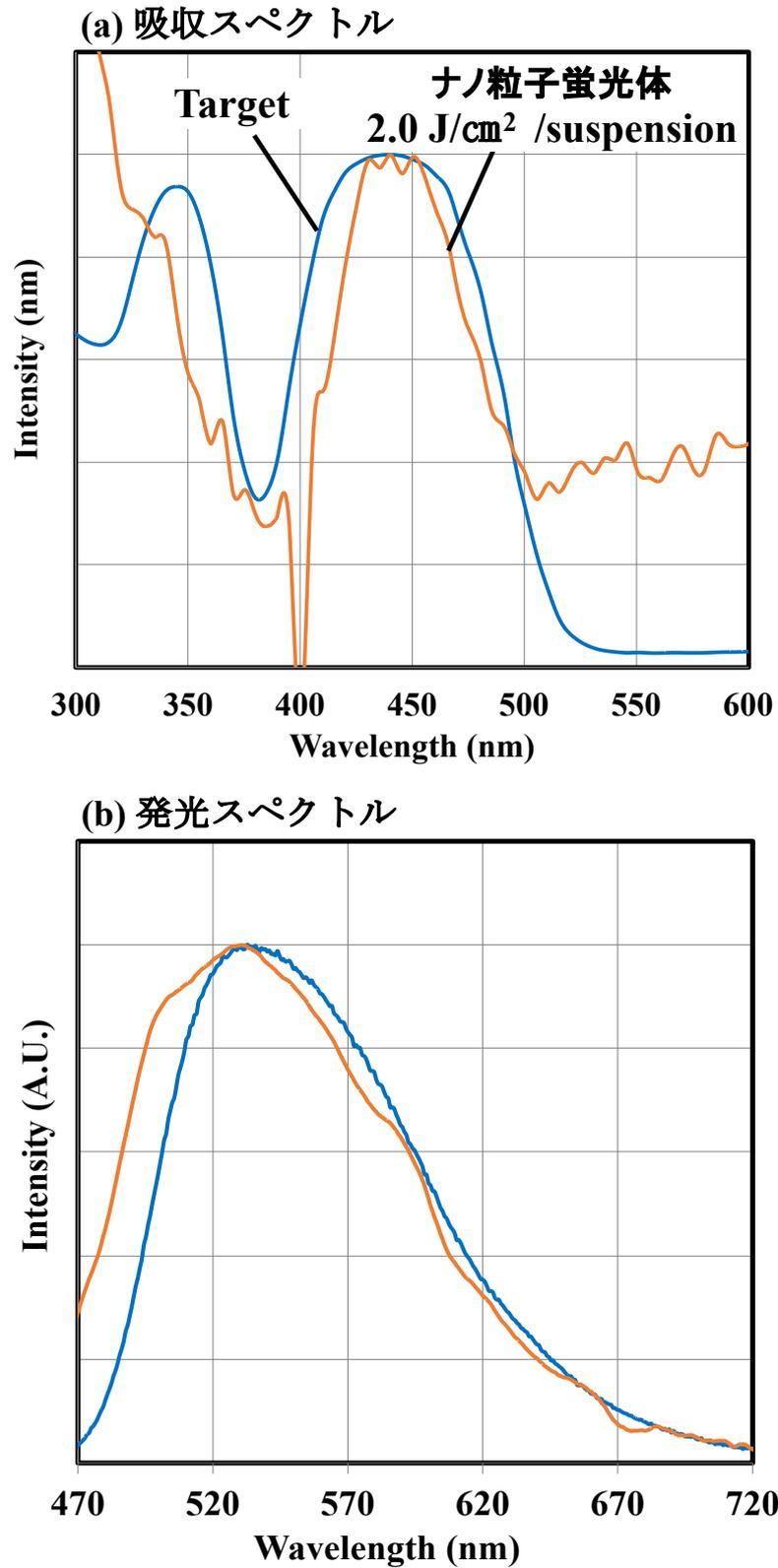


図 6.3 ナノ粒子蛍光体と Target の吸収と発光スペクトル

### 6.3.2 白色 LED の発光効率の測定結果

図 6.4 に GaN-LED の EL ピーク波長 450 nm による発光の測定結果を示す。発光スペクトルは、両者ともブロードなスペクトルを示した。ターゲットは、540 nm 付近に発光スペクトルのピークを示し、2.0 J/cm<sup>2</sup> で合成したナノ粒子は 540 nm から 525 nm にブルーシフトしていることを確認した。この結果は、図 6.3(b) に示す PL と同等であることを確認し、特徴的な YAG:Ce の発光中心である Ce<sup>3+</sup> の 5d→4f 遷移の発光を示した [4-10]。発光効率については、ターゲットを 1.0 とすると、2.0 J/cm<sup>2</sup> で合成したナノ粒子は 0.125 倍に低下した。

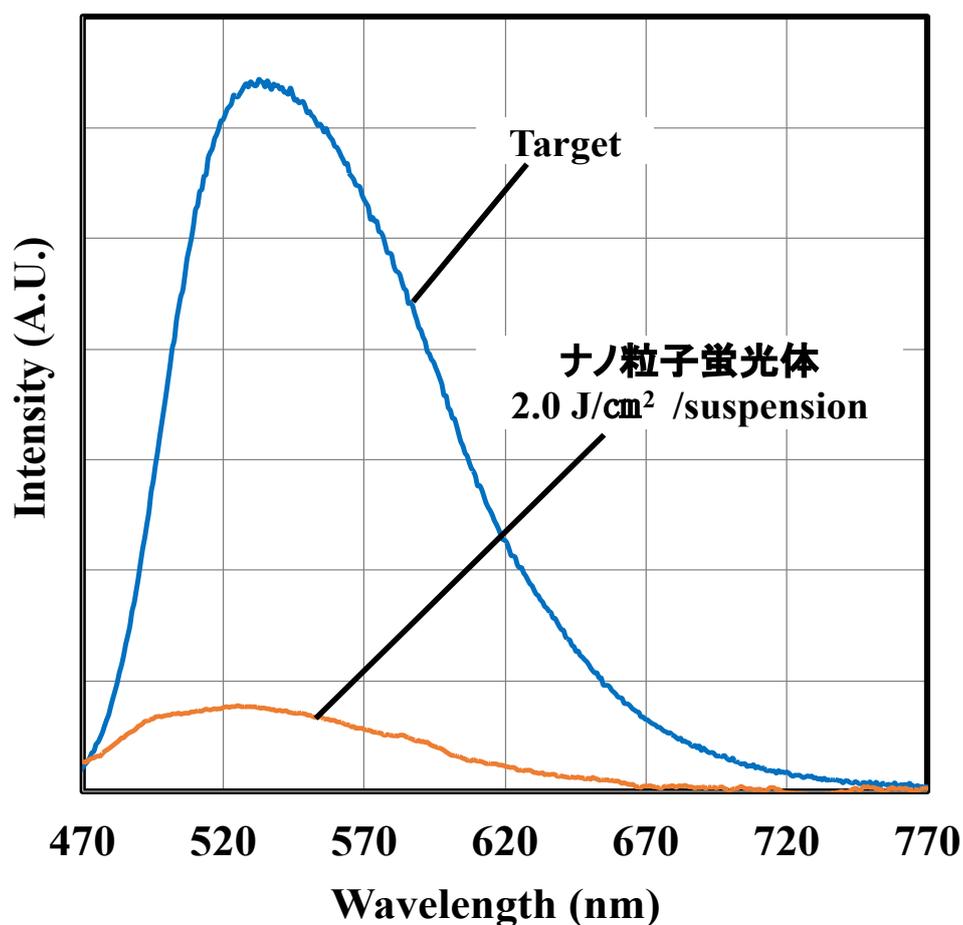


図 6.4 試作した白色 LED の発光スペクトル

表 6.1 に分光放射計によるターゲットのマイクロ粒子と  $2.0 \text{ J/cm}^2$  で合成したナノ粒子の発光効率（外部量子効率）の測定結果を示す。この結果は、第 5 章に示した発光効率の結果から、白色 LED を試作した 2 サンプルを抜粋したものである。結果から発光効率については、外部量子効率でターゲットの 82.2% に対して、ナノ粒子蛍光体は 23.2% に低下することを確認した。外部量子効率は、励起光源の全スペクトルに対する輻射過程に遷移した発光スペクトルの割合で表される [11]。輻射過程に遷移した発光スペクトルは、熱などに失活した非輻射過程に遷移した電子とそれ以外の要因で損失したエネルギーを除いたものである。したがって、ナノ粒子蛍光体は、非輻射失活過程への遷移確立が高いことを意味する。その原因調査のため、発光中心である  $\text{Ce}^{3+}$  の状態を ICP-MS と ESR により分析した。

表 6.1 発光効率の測定結果

サンプル	発光効率 (外部量子効率)
Target	82.2 %
ナノ粒子蛍光体 ( $2.0 \text{ J/cm}^2$ 懸濁法)	23.2 %

### 6.3.3 ICP-MS と ESR による $\text{Ce}^{3+}$ の成分分析結果

表 6.2 に、ICP-MS によるターゲットとナノ粒子蛍光体に含まれる Ce 濃度の定量分析結果を示す。炭酸ナトリウムとほう酸の混合融剤で融解し希硝酸で加温溶解した溶液を使用して、ICP-MS により定量分析を行った。その結果、通常粒子の 1.42wt% に対してナノ粒子蛍光体は 0.01wt% に Ce の濃度が低下していることを確認した。

図 6.5 に、10K の低温 ESR によるターゲットとナノ粒子蛍光体の  $\text{Ce}^{3+}$  に由来するスペクトルを示す。ターゲットは、図 6.5(a) に示す通り  $g=2.64$ ,  $1.99$ ,  $1.59$ ,  $1.03$ ,  $0.88$  付近にピークを確認した。これらのピークは、文献が示す  $\text{Ce}^{3+}$  由来の  $g$  値とほぼ一致することから [12, 13], YAG の配位構造の Y サイトに置換した  $\text{Ce}^{3+}$  のピークであることを確認した。一方、図 6.5(b) に示す通り、ナノ粒子蛍光体は  $\text{Ce}^{3+}$  に由来するピークを示さなかった。

表 6.2 ICP-MS による Ce 含有量の測定結果

サンプル	単位体積当たりのCe含有量
Target	1.42 wt%
ナノ粒子蛍光体 (2.0 J/cm <sup>2</sup> /懸濁法)	0.01 wt%

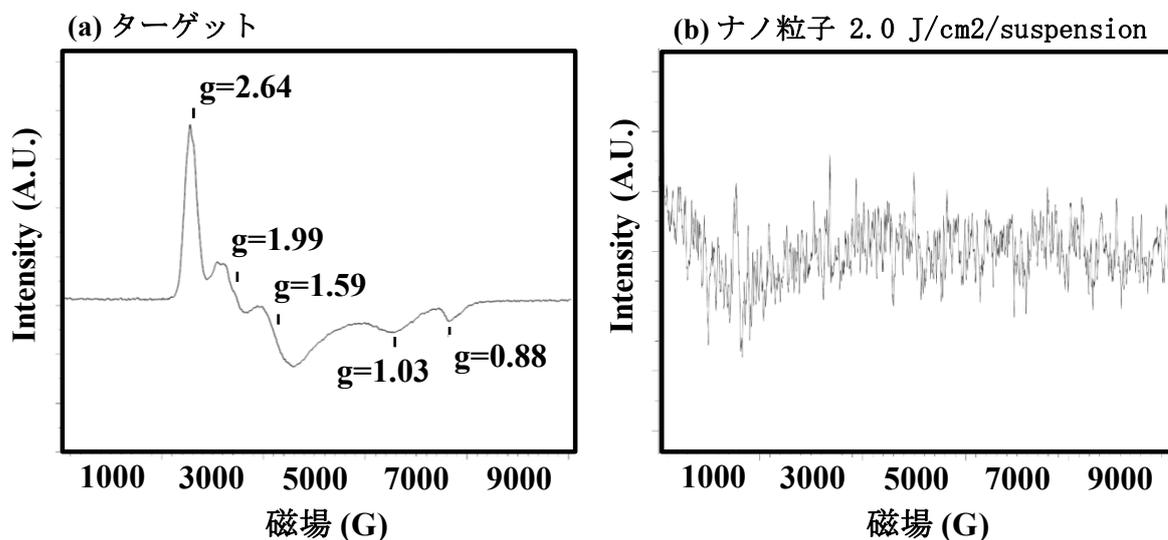


図 6.5 10K の低温 ESR によるターゲットとナノ粒子蛍光体の  $\text{Ce}^{3+}$  由来のスペクトル

#### 6.3.4 白色 LED の発光効率低下要因の考察

これらの評価により，ナノ粒子蛍光体の発光効率の低下要因が，結晶性の低下と  $\text{Ce}^{3+}$  濃度の減少であることが示唆された．結晶性の低下については，XRD により YAG 結晶構造の特徴的な(420)面ピークの半値幅の広がりや YAG 以外に YAP などの不純物の存在を示唆した [14]．さらに，PL により発光ピーク波長がターゲットの 535 nm から 510 nm にシフトしていることを確認し，結晶性の低下による  $5d \rightarrow 4f$  軌道の伸長を示唆した． $\text{Ce}^{3+}$  濃度の減少については，ICP-MS により YAG: Ce の蛍光体の中に含まれる Ce の濃度がターゲットの 1.42% に比べ 0.01% に減少しており，ESR により低下した Ce が不対電子に由来するため，3価で存在していることを確認した．

これらの結果をレーザアブレーションによるナノ粒子蛍光体の合成プロセスに基づき考察する．レーザアブレーションによるナノ粒子の合成メカニズムは，第 5 章の図 5.12 に示す通り，溶媒中に充填した通常粒子に高出力パルスレーザを照射すると，その近傍のみ数 1000°C 以上の高温状態になる．高温状態になった通常粒子は瞬時に蒸発（アブレーション）し原子化する．さらに，発光中心である  $\text{Ce}^{3+}$  からは，酸素が脱離（還元）する．その後，攪拌により溶媒中で急速に冷却され，分散した原子が再凝集してナノ粒子を合成する [15]．その過程で，Ce から脱離した酸素が還元できず，さらにまた，図 6.6 に示す通り Y サイトへ所望の Ce 濃度が置換できないため発光効率が低下したと推察した．また，結晶性の低下要因については，急速な加熱冷却により，図 6.7 に示す脱離した酸素が還元できないため酸素空孔由来の欠陥が増加することに加えて，Al のサイトに Y が置換されてしまうアンチサイト欠陥が増加したと考えられる．

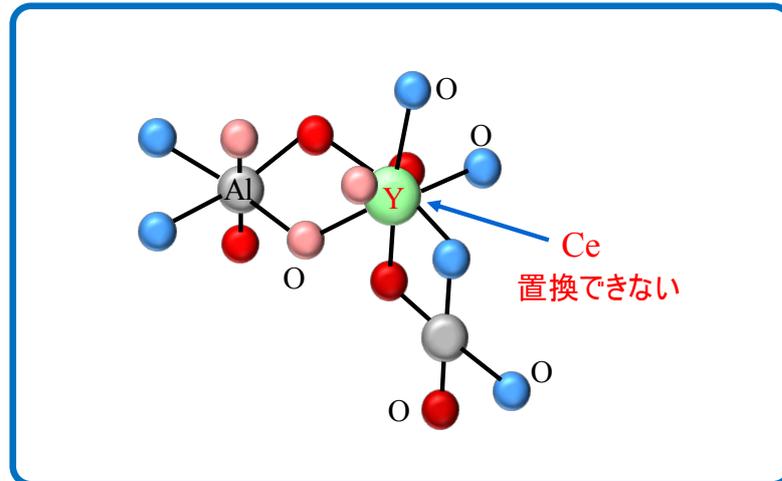


図 6.6  $\text{Ce}^{3+}$  の置換数の減少を示す模式図

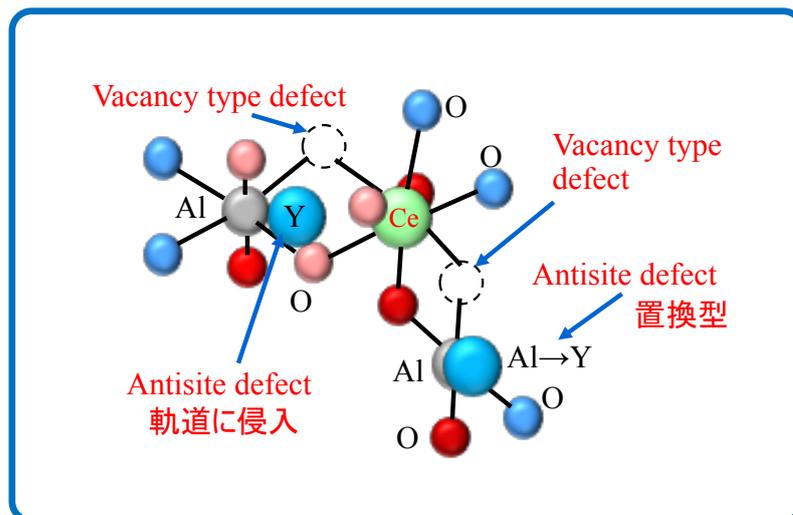


図 6.7 酸素空孔・アンチサイト欠陥の模式図

## 6.4 まとめ

液中レーザーアブレーション法を用いて懸濁法により YAG: Ce ナノ粒子蛍光体を合成した。また、それを用いて厚さ  $100\mu\text{m}$  のフィルムを形成し GaN-LED の発光面に貼り付け白色 LED を試作し特性を評価した。

ナノ粒子蛍光体の吸収スペクトルは、450 nm 付近に吸収ピークを示し 350 nm 付近にショルダーピークを確認した。ターゲットの吸収スペクトルとほぼ一致し、さらにナノ粒子蛍光体には、350 nm よりも短波長側にもピークを示し、YAP などの副生成物に由来する可能性を示した。発光スペクトルは、535 nm 付近にピークを示し、460 nm から 760 nm までの可視領域にブロードな発光を確認した。さらにターゲットと比較して短波長側にブルーシフトし、半値幅も広がることを確認し、結晶性の低下を示唆した。試作した白色 LED の量子効率については、ターゲットよりも低い値を示した。発光スペクトルの低下は、ナノ粒子化による結晶性の低下によると考えられる。ICP-MS による発光中心である Ce 濃度の定量分析の結果、ナノ粒子蛍光体に含まれる Ce 濃度がターゲットよりも減少していることを確認した。また、ESR による  $\text{Ce}^{3+}$  の不対電子の状態を観察した結果、ナノ粒子蛍光体については  $\text{Ce}^{3+}$  由来のピークを確認できなかった。したがって、発光効率の低下要因は、結晶性の低下に加えて  $\text{Ce}^{3+}$  の濃度と結晶性の低下であると言える。

以上の結果から、白色 LED に用いるナノ粒子蛍光体の発光強度の向上には、結晶性と Y サイトへの Ce の置換率を向上できる液中レーザーアブレーション法の考案が不可欠であることがわかった。

## 参考文献

1. Y. Shimizu, K. Ueda, and Y. Inaguma, *Opt. Mater.*, 66, 327 (2017).
2. T. Nunokawa, Y. Onodera, M. Hara, Y. Kitamoto, O. Odawara, and H. Wada, *Appl. Surf. Sci.*, 261, 118 (2012).
3. R. Kasuya, A. Kawano, and T. Isobe, *Appl. Phys. Lett.*, 91, 111916 (2007).
4. Y. V. Zorenko, V. I. Gorbenko, G.B. Stryganyuk, V.N. Kolobanov, D. A. Spasskioe, K. Blazek, and M. Nikl, *Opt. Spectrosc.* 99(6), 923 (2005).
5. V. S. Kortov, V.A. Pustovarov, T. V. Spiridonova, and S. V. Zvonarev, *J. Appl. Spectrosc.* 80, 835 (2014).
6. Y. Zorenko, T. Zorenko, T. Voznyak, A. Mandowski, Q. Xia, M. Batentschuk, and J. Friedrich, *Mater. Sci. Eng.* 15, 012060 (2010).
7. M. Springis, A. Pujats, and J. Valbis, *J. Phys. Condense. Matter.* 3(28), 5457 (1991).
8. J. Ueda, S. Tanabe, and T. Nakanishi, *J. Appl. Phys.* 110, 053102 (2011).
9. G. G. Jose, V. Jose, C. Thomas, M.A. Joseph, N.V. Ittyachen, and Unnikrishnan, *J. Fluoresc.* 14, 733 (2004).
10. R. A. Hansel, S. W. Allison, and D. G. Walker, *Appl. Phys. Lett.* 95, 114102 (2009).
11. R. Hiramatsu, K. Ishida, *White Lighting Device*, International Publication WO 2013/137144 A1 (2013).
12. H.R. Lewis, *J. Appl. Phys.* 37, 739 (1966).
13. L. Pidol, O. Guillot, A. Kahn, B. Viana, D. Pelenc, and D. Gourier, *J. Phys. Chem. Solids*, 67, 643 (2006).

14. H. Koizumi, J. Watabe, S. Sugiyama, H. Hirabayashi, Y Tokuno, H. Wada, and T. Homma, *The Electrochemical Society*, 7 (6), R63 (2018).
15. 谷口誠治,液中レーザーアブレーションによる活性金属ナノ粒子合成と水素生産への応用,兵庫科学技術協会学術研究助成成果報告書(2013).

## 第 7 章 有機 EL におけるインクジェット法により形成した発光層の乾燥条件に依存する発光特性とモフォロジー

### 7.1 はじめに

有機 EL は，低消費電力，フレキシブル性に富み，軽量，製造の容易さなどの特長があり，LCD に代わる次世代の高速応答型フラットパネルディスプレイとして期待されている [1-3]．また，有機 EL は，曲げられるプラスチック基板上に，発光層として非晶質低分子材料，もしくは高分子材料を薄膜状に堆積できることも注目を集める要因となっている [1, 4, 5]．

高分子材料による発光層の成膜には，インクジェットコーティング法，スピコート法，ソフトラバースタンプを用いた転写法などのウェットコーティングプロセスがある [1-3]．これらの製法は，低分子材料を用いた真空蒸着では困難な，大型フラットパネルディスプレイに効率良く成膜することができる [1-6]．

インクジェットコーティング法は，安価なプロセスコストに加えて，選択的かつ高精度に材料を発光層に滴下しパターンニングすることが可能である．また，インクジェットヘッドとそのヘッドの駆動システムのみで構成できる特長があり，これまでに，発光層に赤 (R)，緑 (G)，青 (B) の 3 色同時塗布技術の研究が進められている [7, 9]．さらに，インクジェットコーティング法は，曲げられるフィルムを含むさまざまな種類の基板に，微小液滴を用いて直接滴下することができる．それゆえ，材料の低消費量化を実現する製法としても有効で，これまでに，基板上へのパターン転写，およびプリント回路や TFT 基板などの電子部品の配線の形成に用いられた事例がある [10, 11]．

近年，インクジェットにより滴下した微小液滴の挙動を観察する手段の進展により，蒸発挙動が明らかになってきた [12-14]．これま

での研究で，セルごとに成膜した発光材料の光学特性が，隣接するセルの位置や滴下量に関係なく変化し，ディスプレイ全体の発光特性が均一化できない問題を確認した．この光学特性の変化は，微小液滴の蒸発挙動に依存すると考えられる．しかし，蒸発挙動に依存し変化する光学特性の要因メカニズムは解明されていない．またこれまでに，その蒸発挙動を制御する手法についての報告はない[15, 16]．

本研究では，高分子材料を用いた有機 EL において，インクジェット法により滴下した微小液滴の蒸発挙動の要因メカニズムを解明し，ディスプレイ全体の光学特性の均一化に向けて，蒸発挙動の制御手法の確立に取り組んだ．

## 7.2 実験方法

### 7.2.1 有機 EL ディスプレイに用いる発光材料および，その成膜方法

有機 EL の発光層に用いる発光材料には低分子と高分子の 2 種類がある．

低分子材料は，真空蒸着法を用いて成膜する．その成膜方法は有機膜の多層化に適しており，ヘテロダイン構造をもつデバイスの製作に有効である．色調は，赤，青，緑の 3 原色をはじめ，黄，橙，白なども開発されており，効率で蛍光色素の理論限界といわれる外部量子効率 5% に近い値を達成しており，駆動寿命も初期輝度  $100 \text{ cd/m}^2$  では 10,000 時間以上を記録している．

一方，それに対して高分子材料は，発光層を印刷などの塗布型成膜法により形成できる特徴をもっている．発光材料には，PPV (poly p-phenylene vinylene) 系や Polyfluorene 系が主流である．効率や駆動寿命も緑，黄，橙，赤では低分子系に劣らない値を示しているが，青系の材料は色純度と駆動寿命が劣っているといわれ，高分子系フルカラー有機 EL ディスプレイの実現には青色材料の開発が急

務である。現在のところ、実用化の面では低分子が先行しているが、後述のフルカラー化プロセスでは、高分子の優位性を主張する声もある[1-5]。

本研究では、インクジェットにより液滴をセルごとに塗布する方式を用いたため、溶剤に溶解できる高分子材料の1つであるポリフルオレン (PFO: Poly(9,9-dioctylfluorenyl)-2,7-diyl)) を用いた[17-20]。図7.1にPFOの構造を示す。直鎖アルキル側鎖を備えたPFOは、高効率の青色発光材料として注目されている。溶解性の高いアルキル基を発光材料であるフルオレンの9位に導入した構造を持つ。また、フルオレンの共役長やエネルギーの移動度の変化により、発光波長が変化する特徴がある[22]。

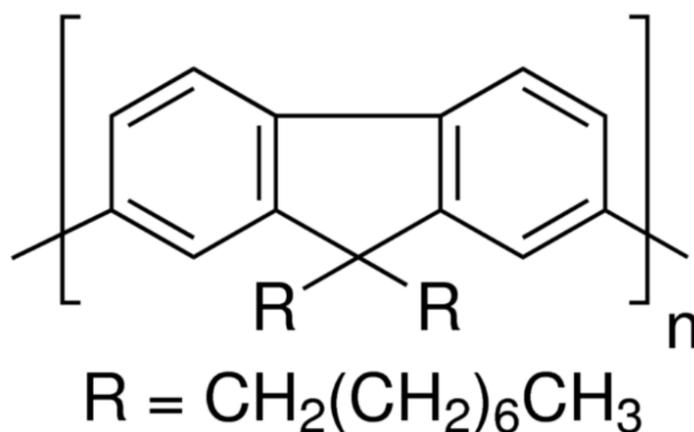


図 7.1 ポリフルオレン (PFO: Poly(9,9-dioctylfluorenyl)-2,7-diyl))の構造式

PFO を用いて，試作した有機 EL ディスプレイの成膜方法について述べる．図 7.2 にインクジェットを用いて，基板に微小液滴を塗布している状態の模式図を示す．50ml 満たしたテトラリン溶液中に PFO を投入し，攪拌器（AS ONE：VMR-5R）を用いて室温にて 8 時間攪拌しテトラリン溶液に溶解させ PFO 溶液を調合した．テトラリン中の PFO 濃度は，溶剤を乾燥させた後に膜厚が 200 nm になるように設定した．材料の仕様によると，推奨膜厚は 20 nm から 40nm である．しかしながら，40 nm 以下に形成すると膜厚に依存する光学特性の変化が顕著になる．さらにターゲットの膜厚にするための液滴量は，それぞれ 40 nm と 200 nm で 10 pl と 50 pl である．使用しているインクジェットシステムの塗布精度が 2～3 pl であり，50 pl の塗布精度が 4～6% となり，10 pl の 20～30% より高められる．そのため，膜厚 200 nm (50 pl) の光学特性のばらつきを低減できる．次に，その PFO 溶液をインクジェットヘッドによりセルに塗布し発光層を成膜した．セルには，あらかじめ酸化インジウム膜 (ITO) と正孔輸送層としての poly (3,4-ethylenedioxythiophene)-polystyrenesulfonic acid (PEDOT: PSS) を成膜しておき，その上層に発光層を形成した．インクジェットヘッドに設けられた 20 個のノズルを用いて，マトリクス状に配置されたセルに，1 度に 20 行×180 列同時に塗布した．この 20 行×180 列を 1 つのコーティングバッチとして，これを 6 回スキャンして全てのセルに PFO 溶液を基板全体に塗布した．PFO は，Sumitomo Chemical Company, Limited から，PEDOT: PSS は，H<sub>2</sub>O 中に 2.8wt% 固形分濃度の溶液を Sigma-Aldrich Co. LLC. から購入した．

セルに塗布した PFO 溶液の乾燥には，以下に示す 2 つの条件を用いた．1 つは，図 7.3 に示すセル表面から 10 mm 離れた位置に設けた乾燥防止プレートに加えて，インクジェットにより PFO 溶液を塗布している間に，液滴表面に風速 0.3 m/s のテトラリンミストを吹き付け，乾燥時間を遅延させた．セル表面から乾燥防止プレート

までの距離は，汎用熱流体シミュレーション（Flow Science 製 Flow 3D）を用い最適化した．

もう 1 つは，乾燥制御していない自然乾燥プロセスである．乾燥制御した場合に PFO 溶液に吹き付けたテトラリンミストの風速測定には，熱線風速計（KANOMAX 製 CLIMO MASTER 6501）を用いた．液滴乾燥後，1st ベーキングとして 60 °C で 20 分加熱し，セルに塗布した PFO 溶液の溶媒を蒸発させセルに PFO 膜を固着形成した．その後，2nd ベーキングとして純度 99.999% の N<sub>2</sub> 雰囲気中において，300 °C で 60 分焼成し PFO 膜から水分を除去した．PFO 膜の上層の陰極層には，Al を真空蒸着により成膜し Indium-Tin-Oxide (ITO)/PEDOT:PSS/PFO/Al のヘテロダイン構造の発光素子を基板の全セルに形成した．

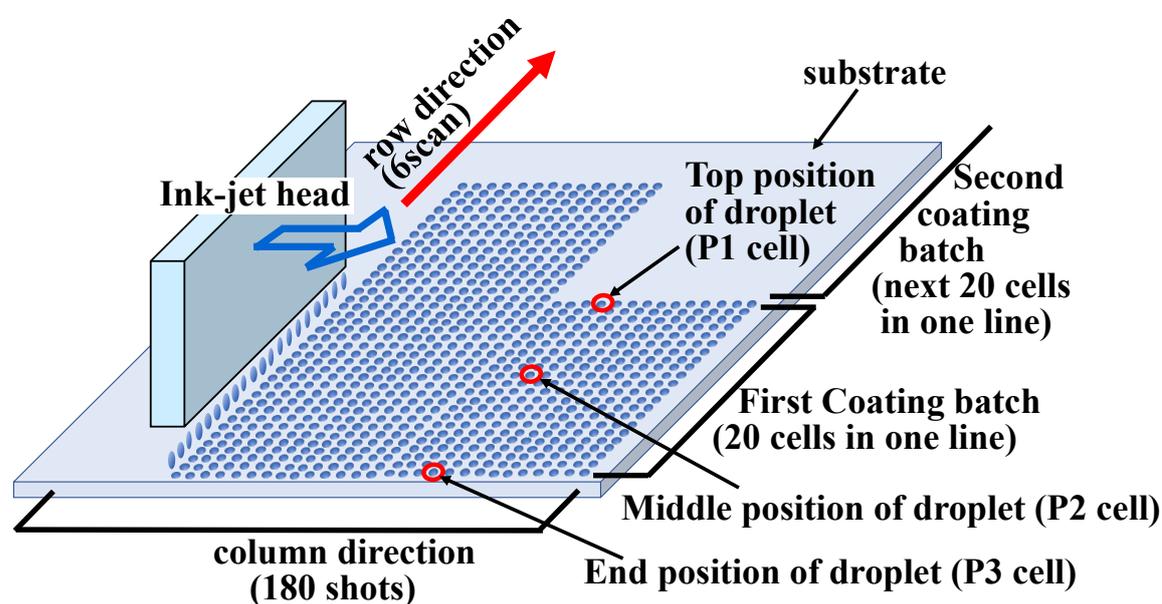


図 7.2 インクジェットを用いて基板に微小液滴を塗布している状態の模式図

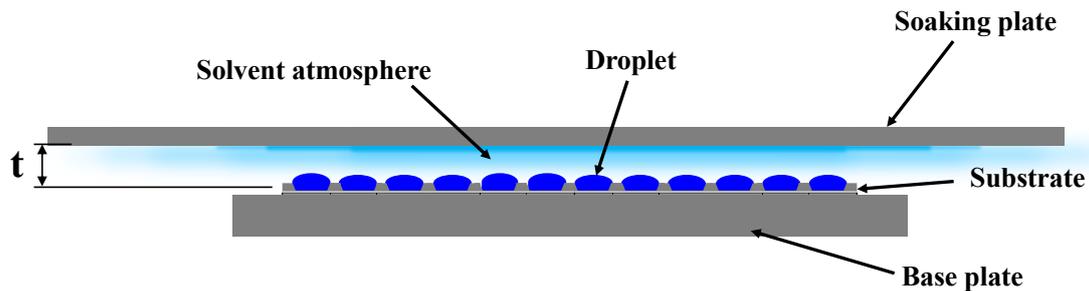


図 7.3 乾燥制御に用いた乾燥防止プレートの模式図

## 7.2.2 試作した有機 EL ディスプレイの測定方法

試作した有機 EL ディスプレイについては、第 2 章で述べた通り、発光強度、主波長、および色度により EL 特性を測定した。さらに、発光層のモフォロジーを測定し EL 特性との相関を調べた。

## 7.3 実験結果と考察

### 7.3.1 色度の測定結果

図 7.4 に、乾燥制御したサンプルとしていないサンプルの 20 行のコーティングバッチの先頭セル (P1 セル) から最後尾のセル (P3 セル) の色度 X ( $C_x$ ) および Y ( $C_y$ ) の値をプロットした CIE 色度図を示す。乾燥制御していないサンプルにおいて、 $C_x$  は 0.196 (P1 セル) から 0.148 (P3 セル) に、 $C_y$  は 0.356 (P1 セル) から 0.130 (P3 セル) に、それぞれ色度のシフトを確認した。最大値と最小値の色度差は、 $\Delta C_x$  で 0.048、 $\Delta C_y$  で 0.226 であり、色度から導かれる主波長も P1 セルから P3 セルまでの間で 469 nm から 488 nm まで変化した。P1 セルから P3 セルまでの主波長の変化量は  $\Delta \lambda$  で 19 nm を示した。結果から、発光層の主波長がコーティングバッチの範囲内で段階的にシフトすることを確認した。

一方，乾燥制御したサンプルの色度は， $C_x$ で0.163 (P1セル) から0.147 (P3セル)， $C_y$ で0.118 (P1セル) から0.171 (P3セル) に変化し，色度の最大値と最小値の差分は， $\Delta C_x$ で0.016， $\Delta C_y$ で0.053であり，主波長も473 nmから478 nmまでの変化に留まり，変化量も $\Delta\lambda$ で5 nmと乾燥制御していないサンプルよりも微小であることを確認した．

以下に結果をまとめる．乾燥制御したサンプルの色度差である $\Delta C_x$ と $\Delta C_y$ ，さらには $\Delta\lambda$ を1.0とすると，乾燥制御していないサンプルの $\Delta C_x$ と $\Delta C_y$ はそれぞれ3.0倍と4.3倍であり， $\Delta\lambda$ では3.8倍を示した．したがって，色度および主波長はそれぞれコーティングバッチごとに変化し，それが乾燥条件に依存することを示した．

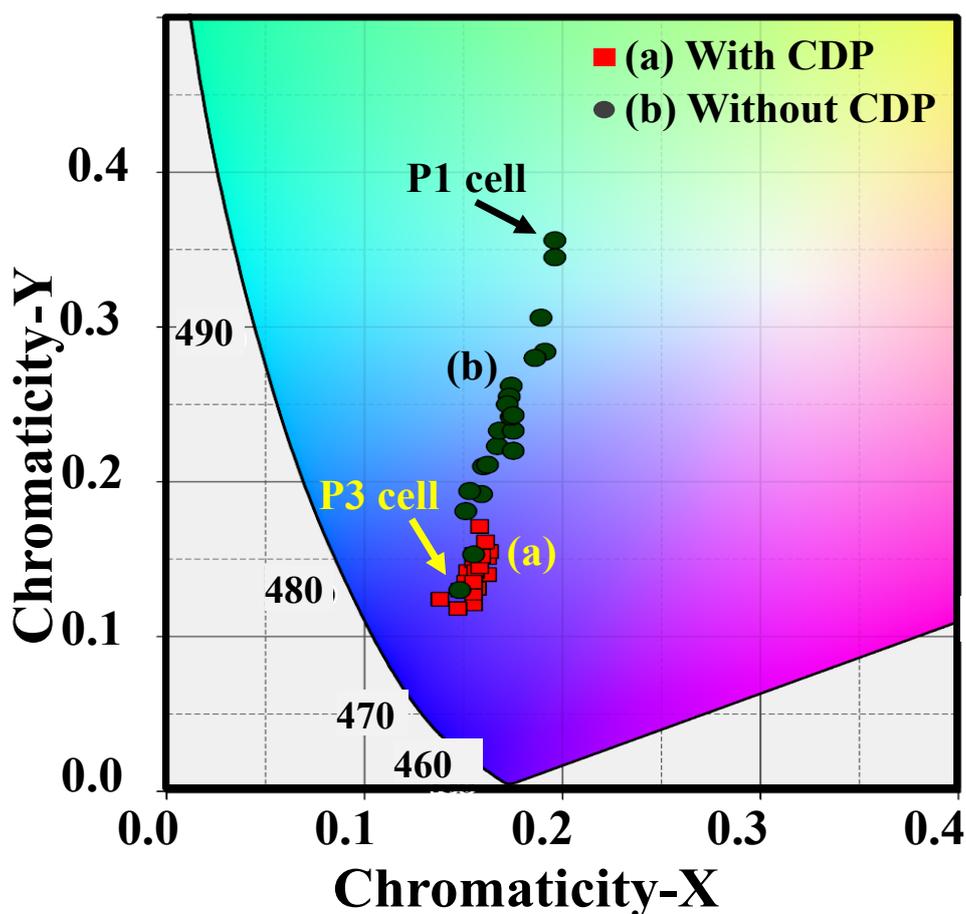


図 7.4 試作サンプルの室温下の EL スペクトルにおける色度 X ( $C_x$ )と色度 Y ( $C_y$ )

### 7.3.2 単一セル面内の主波長の観察結果

図 7.5(a)および(b)に，乾燥制御していないサンプルの P1 セルおよび P3 セルのセル面内の主波長の分布をそれぞれ示す．P1 セルと P3 セルの主波長は，488 nm と 469 nm をそれぞれ示した．それらのセル面内において，P1 セルは中央が明るく周辺部分で暗くなるのに対して，P3 セルではセル面内全体で均一に発光することを確認した．

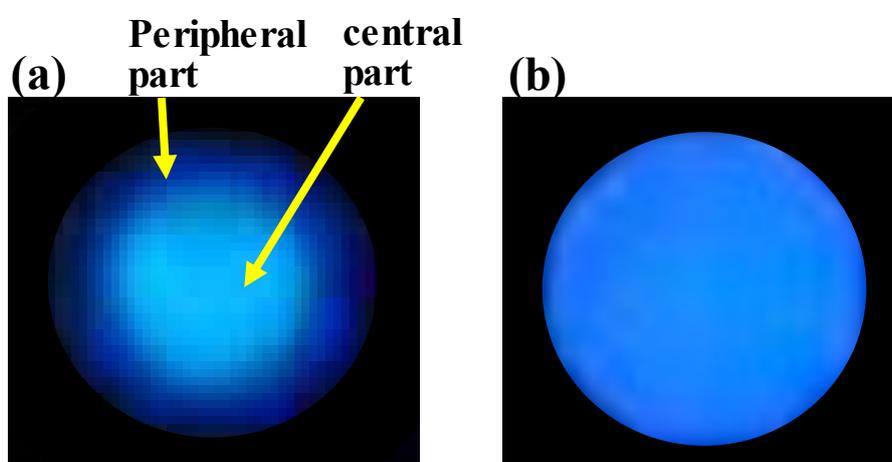


図 7.5 乾燥制御していないセルの EL 像．  
(a)P1 セル， および (b)P3 セル

### 7.3.3 単一セルの PL スペクトル測定結果

図 7.6(a)および(b)に，乾燥制御していないサンプルの P1 セルおよび P3 セルの PL スペクトルの測定結果を示す．P1 セルおよび P3 セルの両者は，一重項遷移 0-0, 0-1, 0-2 由来の 462 nm と 491 nm に加えて 520 nm にショルダーピークを確認した．P1 セルの 462 nm ピークの発光強度は P3 セルのそれよりも低く，対照的に P1 セルの 520 nm ピークの発光強度は，高くなることを確認した．低い 462 nm と高い 520 nm の発光強度は，469 nm から 488 nm への

主波長のシフトを示唆した. さらに乾燥制御した P1 セルの PL スペクトルは, 乾燥制御していない P3 セルのそれと一致した.

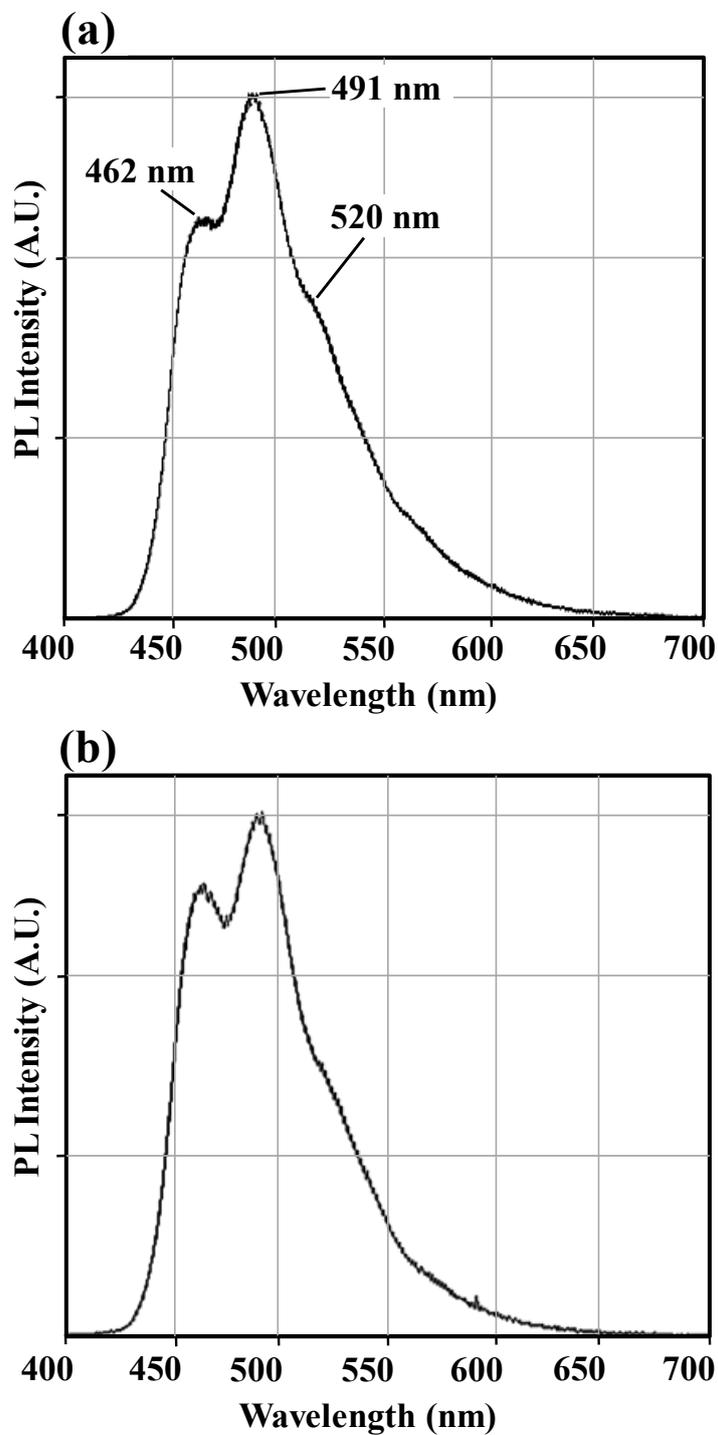


図 7.6 450 nm 励起下における乾燥制御していないサンプルの PL スペクトル(室温). (a)P1 セル, および(b)P3 セル

#### 7.3.4 PFO 膜中央部の膜厚と発光強度の関係

図 7.7(a)と(b)に、乾燥制御していないサンプルとしたサンプルのセル中央部の膜厚と発光強度の関係を示す。測定した発光強度は、乾燥制御していないサンプルとしたサンプルそれぞれの発光強度の最大値で規格化した。測定ポイントは、20 行のコーティングバッチの先頭 (P1 セル) から最後尾 (P3 セル) までで、セルナンバー (セル No.1) を P1 セル, セル No.10 を P2 セル, セル No.20 を P3 セルにそれぞれ対応させた。測定の結果、乾燥制御していないサンプルのセル中央部の PFO の膜厚は、乾燥制御したサンプルよりも薄いことを確認した。さらに、乾燥制御したサンプルのセル No.1 (P1 セル) の膜厚は、No.10 (P2 セル) と No.20 (P3 セル) よりも薄いことを確認した。セル No.1, 10, 20 の PFO の膜厚は、それぞれ  $0.178 \mu\text{m}$ ,  $0.189 \mu\text{m}$ ,  $0.203 \mu\text{m}$  を示した。乾燥制御していないサンプルのセル No.1 の発光強度は、セル No.10 と 20 の発光強度よりも弱く、セル No.1 の発光強度を 1 とすると、セル No.10 で 1.032, セル No.20 で 1.051 をそれぞれ示した。これらの結果から、PFO の膜厚と発光強度は、セル No.1 から 20 までの間で、段階的に増加することを確認した。一方、乾燥制御したサンプルのセル No.1, 10, 20 のセル中央部の PFO の膜厚は、それぞれ  $0.202 \mu\text{m}$ ,  $0.201 \mu\text{m}$ ,  $0.206 \mu\text{m}$  を示し、PFO の膜厚は、セル No.1 から 20 までの間で変化しないことを確認した。さらに、セル No.1 から 20 までの発光強度においても、段階的な変化を示さなかった。セル No.1 を 1.0 とすると、セル No.10 で 1.005, セル No.20 で 0.997 をそれぞれ示した。統計学的に、乾燥制御したサンプルとしていないサンプルの PFO の膜厚と発光強度の関係は、決定係数 ( $R^2$ ) と標準偏差 ( $S$ ) を用いて表すことができる。その  $R^2$  は、相関係数 ( $R$ ) から導かれ、次式で表される。

$$R = \frac{S_{xy}}{S_x S_y} = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (7.1)$$

ここで、 $S_{xy}$ は共分散、 $S_x$ は発光強度の標準偏差、 $S_y$ はPFOの膜厚の標準偏差、 $n$ は発光強度とPFOの膜厚の測定値の総数、 $x_i$ と $\bar{x}$ は発光強度の測定値と平均値、 $y_i$ と $\bar{y}$ はPFOの膜厚の測定値と平均値をそれぞれ示す。(7.1)式により相関を算出した結果、乾燥制御していないサンプルにおいては、 $R^2$ で81.4%と高い相関を示し、反対に乾燥制御したサンプルでは、30.7%と低い相関を示した。さらに、発光強度の標準偏差( $S_x$ )は、乾燥制御したサンプルで0.006と小さく、乾燥制御していないサンプルで0.019と大きいことを示し、乾燥制御したサンプルの発光強度の均一性が乾燥制御していないサンプルよりも3.2倍高いことを確認した。反対に乾燥制御したサンプルでは、30.7%と低い相関を示した。

### 6.3.5 PFO膜中央部の膜厚と主波長の関係

図7.8(a)と(b)に、乾燥制御していないサンプルとしたサンプルのセル中央部の膜厚と主波長の関係を示す。図7.7の結果と比較するため、同様に測定ポイントは、20行のコーティングバッチの先頭(P1セル)から最後尾(P3セル)までを測定した。また、主波長は図7.4に示すCIE色度図の $C_x$ と $C_y$ から導いた。その主波長は、乾燥制御しないP1セルのセルNo.1, No.10, No.20で、488 nm, 477 nm, 469 nmをそれぞれ示した。この結果は、主波長がセルNo.1の488 nmからセルNo.20の469 nmまで徐々にシフトすることを示した。主波長と乾燥制御していないセルの膜厚との相関の計算結果は、 $R^2$ で78.4%と高い相関を示した。一方、乾燥制御したセルNo.1,

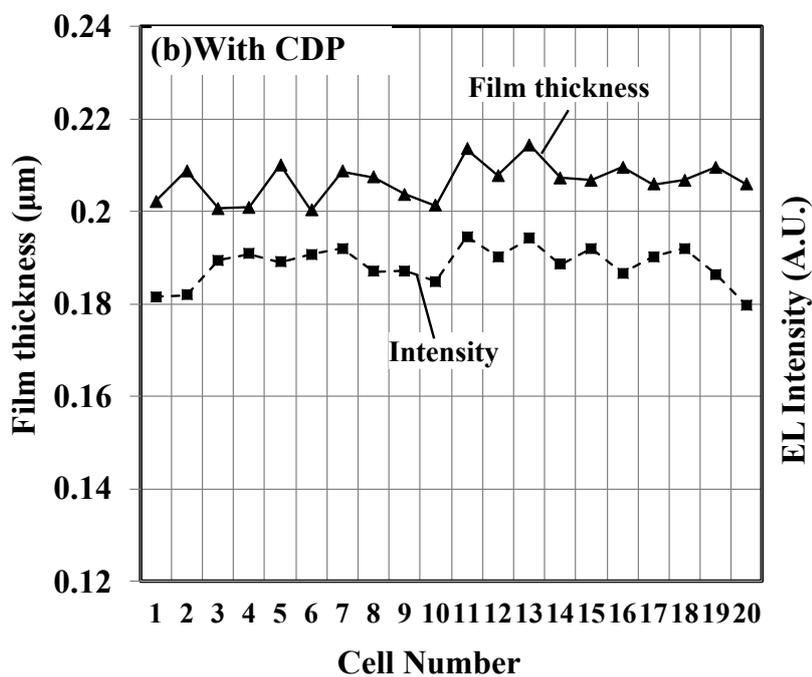
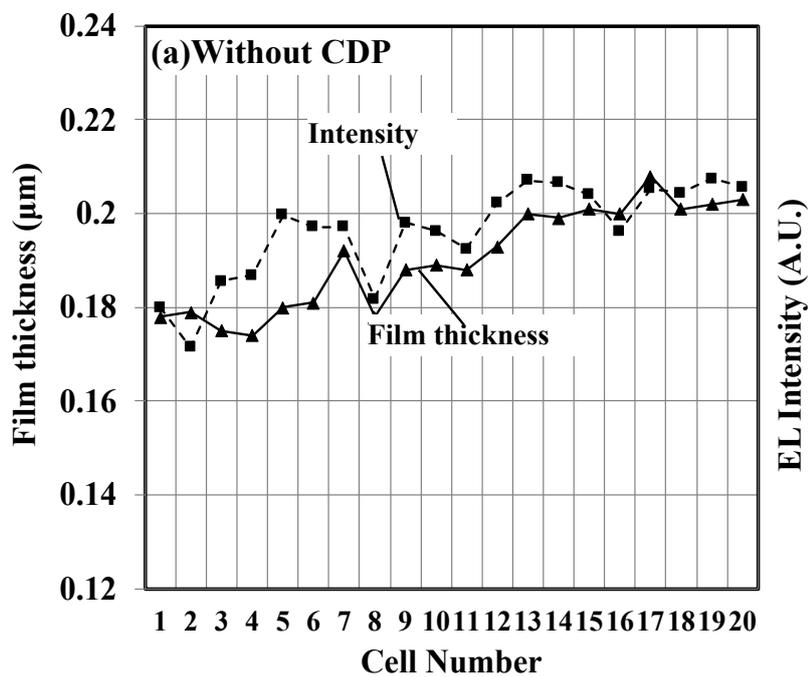


図 7.7 発光層のセル中央部の PFO 膜の膜厚と EL 強度の関係．  
 (a)乾燥制御していないサンプル，(b)乾燥制御したサンプル

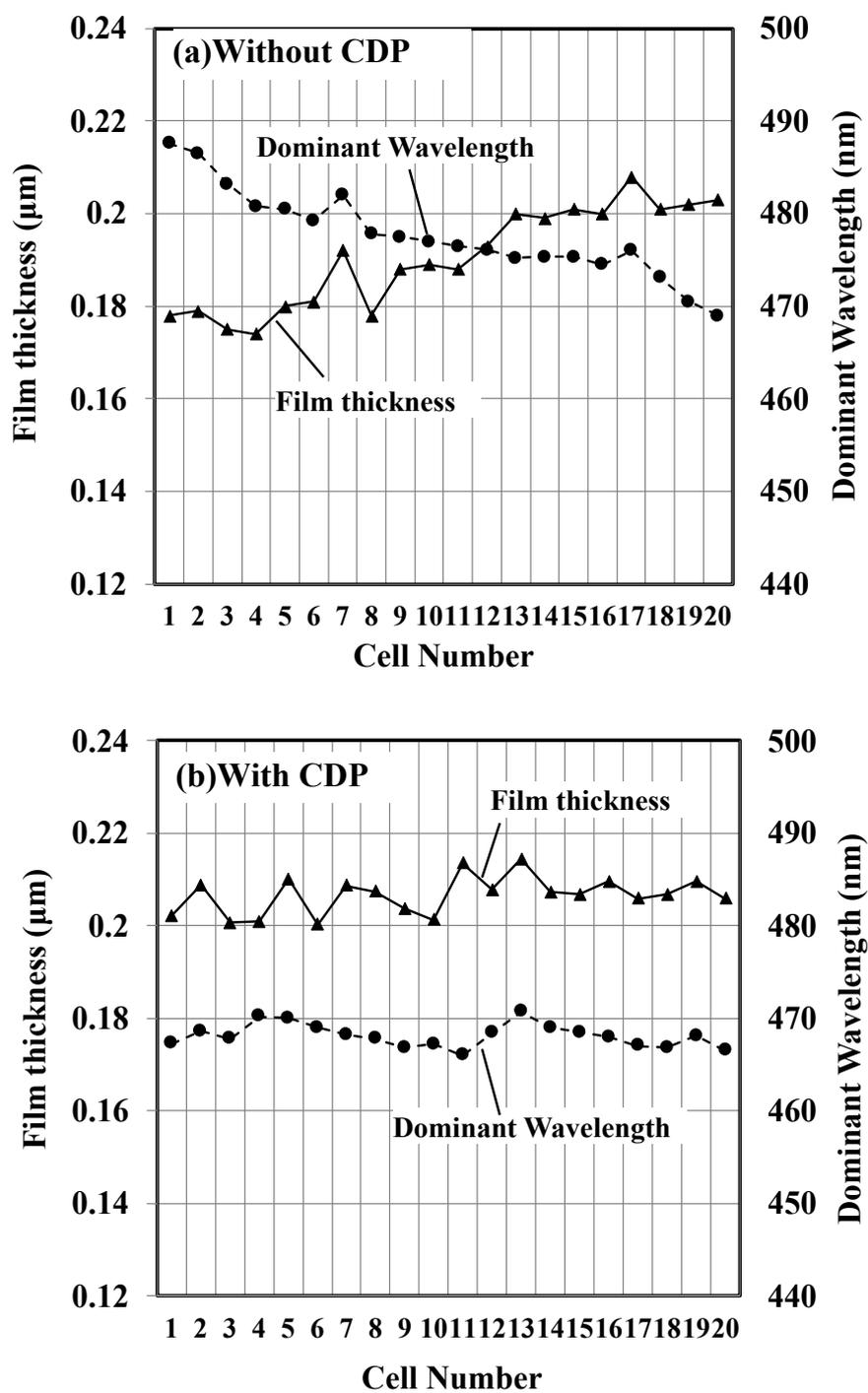


図 7.8 発光層のセル中央部の PFO 膜の膜厚と主波長の関係．  
 (a)乾燥制御していないサンプル，(b)乾燥制御したサンプル

No.10, No.20 の主波長は, 468 nm, 468 nm, 467 nm をそれぞれ示し, セルごとに主波長が変化市内ことを確認した. 主波長と乾燥制御したセルの膜厚との相関は,  $R^2$  で 12.6%と低い相関を示した. これらの結果は, 図 7.7 に示す EL 強度とセル膜厚との関係と一致した.

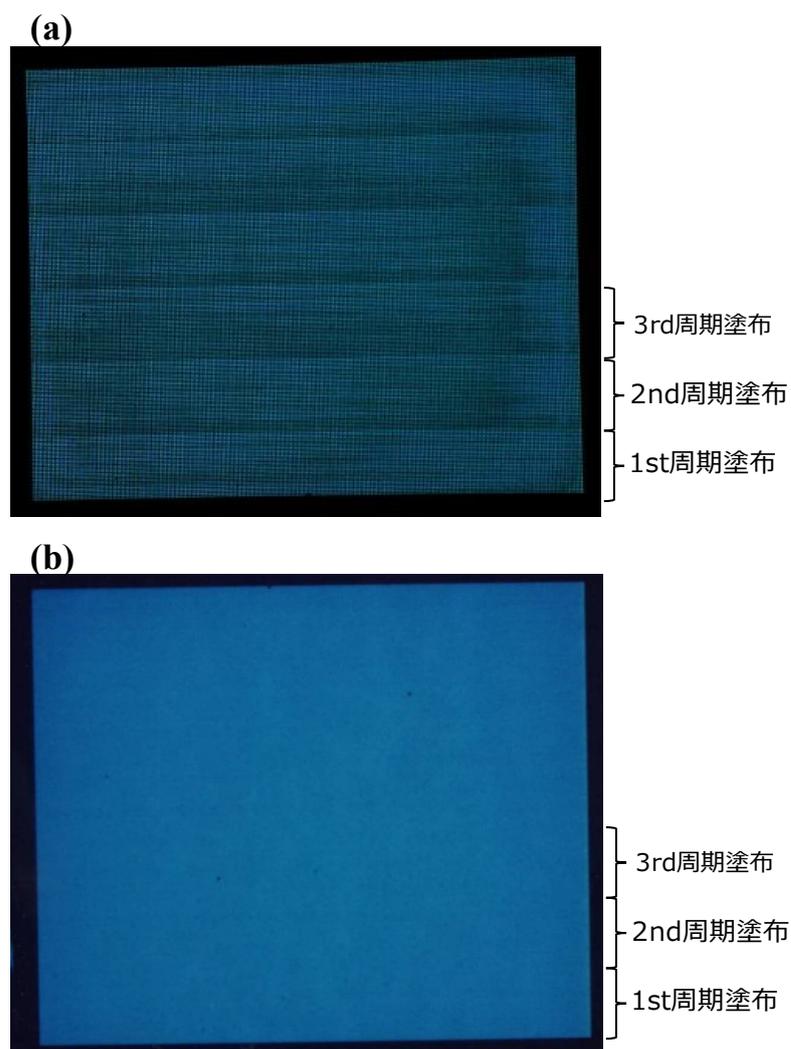


図 7.9 EL によるディスプレイ全体の発光状態の外観. (a)乾燥制御していないサンプル, (b)乾燥制御したサンプル

また，図 7.9(a)と(b)に乾燥制御していないサンプルとしたサンプルのディスプレイ全体の EL による発光状態の外観を示す．乾燥制御していないサンプルにおいては，図 7.7(a)および図 7.8(a)と同様に，塗布周期ごとの発光強度と主波長の段階的な変化を観察した．一方，乾燥制御したサンプルにおいては，発光強度と主波長の段階的な変化が見られず，図 7.7(b)および図 7.8(b)の結果と一致した．

### 7.3.6 断面 SEM の観察結果

図 7.10 および図 7.11 に，乾燥制御していないサンプルの P1 および P3 セルの断面 SEM 像を示す．図 7.10(b)および図 7.11(b)に示すように，P1 セルの PFO 膜の膜厚中央部は P3 セルのそれよりも薄く，反対に図 7.10(a)および図 7.11(a)に示すように，P1 セルの周辺部の PFO 膜は，P3 セルのそれよりも厚いことを確認した．P1 セルの中央部の膜厚を 1.0 とすると P3 セルの膜厚は 1.2 倍を示した．反対に，P1 セル周辺部の膜厚を 1.0 とすると，P3 セルの膜厚は 0.6 倍を示した．この現象から，乾燥制御していないサンプルにおいて PFO の膜厚変化が，20 行のコーティングバッチに依存性を示した．さらに，図 7.10 に示す通り P1 セルの中心部分の膜厚は，周辺部分よりも薄い．一方，図 7.11 に示す通り，P3 セルは中心と周辺部分の膜厚が同じであることを確認した．中心部分の膜厚を  $t_1$ ，周辺部分の膜厚を  $t_2$  とそれぞれ定義すると，P1 セルは  $t_1 < t_2$ ，P3 セルは， $t_1 \doteq t_2$  の関係が成立する．さらに図 7.12 に示す通り，乾燥制御したサンプルの P1 セルは，乾燥制御していない P3 セルと同等の膜厚プロファイルを示した．

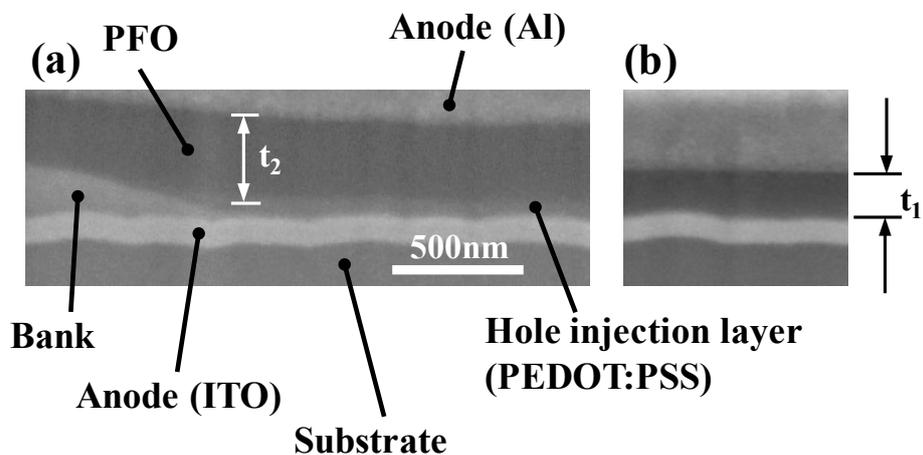


図 7.10 乾燥制御しないサンプルの P1 セル断面 SEM 像．(a)セル周辺，および(b)セル中央部

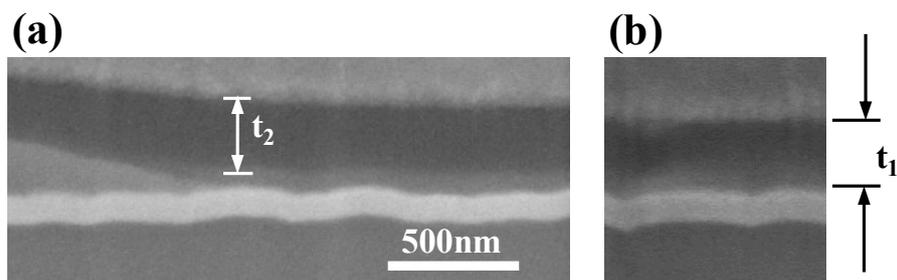


図 7.11 乾燥制御しないサンプルの P3 セルの断面 SEM 像．(a)セル周辺，および(b)セル中央部

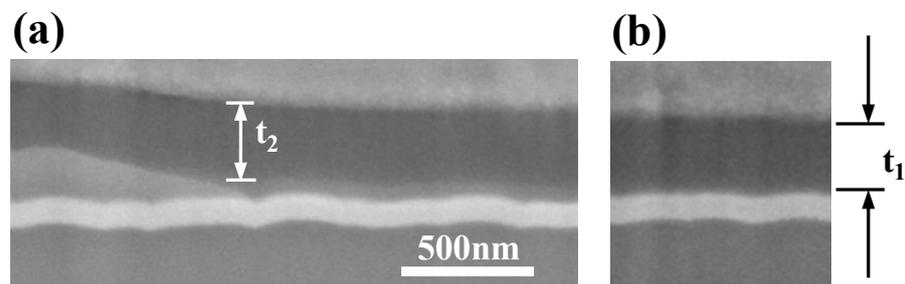


図 7.12 乾燥制御したサンプルの P1 セルの断面 SEM 像．(a)セル周辺，および(b)セル中央部

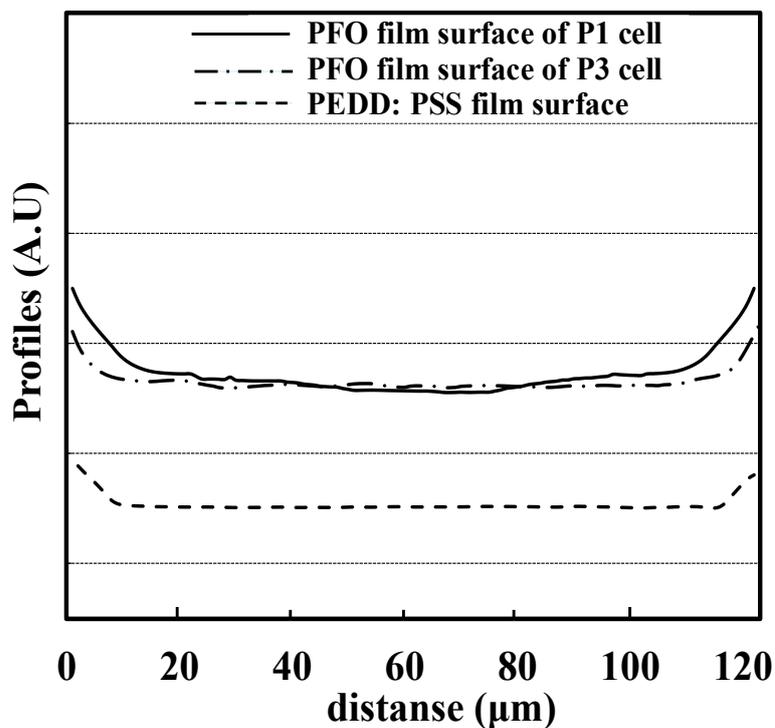


図 7.13 光干渉計による乾燥制御しないサンプルの P1, P3 セル, および PEDOT: PSS 層の膜表面プロファイル

### 7.3.7 セル表面プロファイルの観察結果

図 7.13 に, 光干渉計による乾燥制御しないサンプルの P1 セルと P3 セルさらには PEDOT: PSS の膜表面のプロファイルを示す. P1 セルの PFO 膜の表面プロファイルは凹曲面を示し, P3 セルおよび PEDOT: PSS の表面プロファイルは, それぞれほぼ平坦を示した. また, P1 セルの中央部の膜厚は P3 セルよりも薄く, 反対に周辺部は厚くなることを確認した. これらの結果は, 図 7.10, 図 7.11, および図 7.12 に示す SEM 像と一致した.

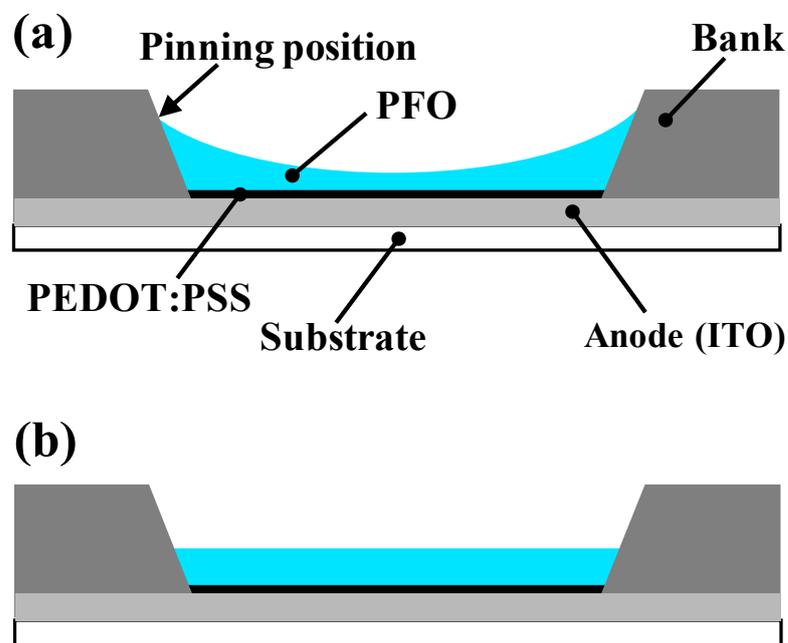


図 7.14 PFO 膜の断面の模式図．(a)乾燥制御していないサンプルの P1 セル，(b)乾燥制御していないサンプルの P3 セルおよび乾燥制御したサンプルの P1 セル

### 7.3.8 高分子有機 EL の発光メカニズム

図 7.14(a)および(b)に，乾燥制御していないサンプルの P1 および P3 セルの PFO 膜断面の模式図を示す．P1 セルの PFO 膜の表面は凹曲面，P3 セルの表面はフラットな形状を示した．図 7.5 に示す通り，凹曲面形状を示した P1 セルは中央部に輝点のみの発光に留まり，フラットな形状を示した P3 セルは発光面全面から均一な光を放出した．この現象は，高分子有機 EL デバイス構造と空間電荷制限（SCL: Space-charge-limitation）による発光メカニズムを用いて説明できる．試作したデバイスの発光原理は，第 2 章に示す通

り，PFOを用いた発光層が，Al陰極とITO陽極の2つの電極に挟まれている．電極間に電流を流すと発光層では，キャリアの再結合により励起子が合成されフォトンを放出する[1, 3, 23]．PFOの発光色は，最高被占分子軌道（HOMO:  $-5.83\text{eV}$ ）と最低空軌道（LUMO:  $-2.83\text{eV}$ ）準位間のエネルギー差に依存する[1, 3, 23]．PFO膜は，規則的な結晶格子を有する無機分子に比べてエネルギー損失が大きい．さらに，無機材料と比較して低いキャリア密度に由来して導電率も低い[1, 3]．このPFOを用いる高分子有機ELにおいて，キャリアがPFOに注入されると空間電荷が合成される．その後，注入電流が制限されて空間電荷制限（SCL）が起こる[3, 24]．Blomらによると，この空間電荷制限電流（Space-charge-limited current, SCLC） $J_{\text{SCLC}}$ は、次式により表される[17, 25, 26]．

$$J_{\text{SCLC}} = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (7.2)$$

ここで， $d$ ,  $V$ ,  $\mu$ ,  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon_r$ はそれぞれPFO膜の厚さ，印加電圧，キャリア移動度，自由空間の誘電率，比誘電率を示す．SCLCは印加電圧の2乗に比例し，PFO膜の厚さの3乗に反比例する．したがってこの方程式は，より薄いPFO膜がSCLCを増加させるのに有効であることを示唆している[15, 16, 25-27]．乾燥制御していないサンプルにおいて，P1セルの中央部の電流密度は，PFOの膜厚が厚い周辺部よりも移動距離が短くなるために高くなる[15, 16, 28-30]．そのため，P1セルの膜表面は，凹曲面のモフォロジーに起因して中央部の発光強度は高く，反対に周辺部は低くなる．これに対して，フラットな表面を持つP3セルは，電子と正孔の移動距離がセル全面で均一であり，すべての発光面からフォトンが放出されるため発光強度が高い．さらに，P1からP3までのセルの主波長の変化 $\Delta\lambda$ は，乾燥制御したサンプルで5 nmと小さく，乾燥制御していないサン

プルで 19 nm と大きくなる傾向を示した．さらに，乾燥制御していないサンプルは，隣接するセル間の主波長が段階的にシフトすることを確認した．この結果は，図 7.7(a)と図 7.8(a)に示す PFO の膜厚と発光強度の関係と一致する．したがって，主波長は，発光強度および PFO 膜の膜厚に依存性を示すことを確認し，引用文献の現象と一致した [31, 32]．

### 7.3.9 電圧 (V) に対する電流密度 (J) の特性

図 7.15 に，乾燥制御していないサンプルの P1 および P3 セルの有機 EL デバイスの電圧 (V) に対する電流密度 (J) の特性を示す．P1 セルにおいて，オーミック領域と SCLC 領域の J が，わずかに低い値を示すことをした．さらに，SCLC 領域から得られたキャリア移動度 ( $\mu$ ) を (7.2) 式により求めると，P1 セルで  $4.86 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，P3 セルで  $5.75 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  を示した．結果から，キャリア移動度の試算結果によると P3 セルの移動度 ( $\mu$ ) は，P1 セルのそれよりもわずかながら速くなることを確認した．さらに，電流密度についても -5 V から 5 V の範囲で，乾燥制御しない P3 セルが P1 セルよりも高くなることを確認し，EL 効率では P1 セルで 4.8 cd/A，5.2 cd/A となり P3 セルが高い値を示した．これらの結果から，電気的な特性においても，乾燥制御しない P3 セルで改善が見られた．この現象は，SCLC が発光層のモフォロジーに依存していると言える [15, 16, 25-27]．凹曲面のモフォロジーを持つ P1 セルは中央部に輝点のみを示し，その発光領域は P3 セルの 24% であることを図 7.10 に示す PFO 膜表面のプロファイルから試算できる．これらの結果から，これまでに述べた通り，乾燥制御していないサンプルにおいて，発光強度，色度，および PFO 膜のモフォロジーの 3 つは，P1 セルから P3 セルまで段階的に変化し相関関係を示すことを確認した．

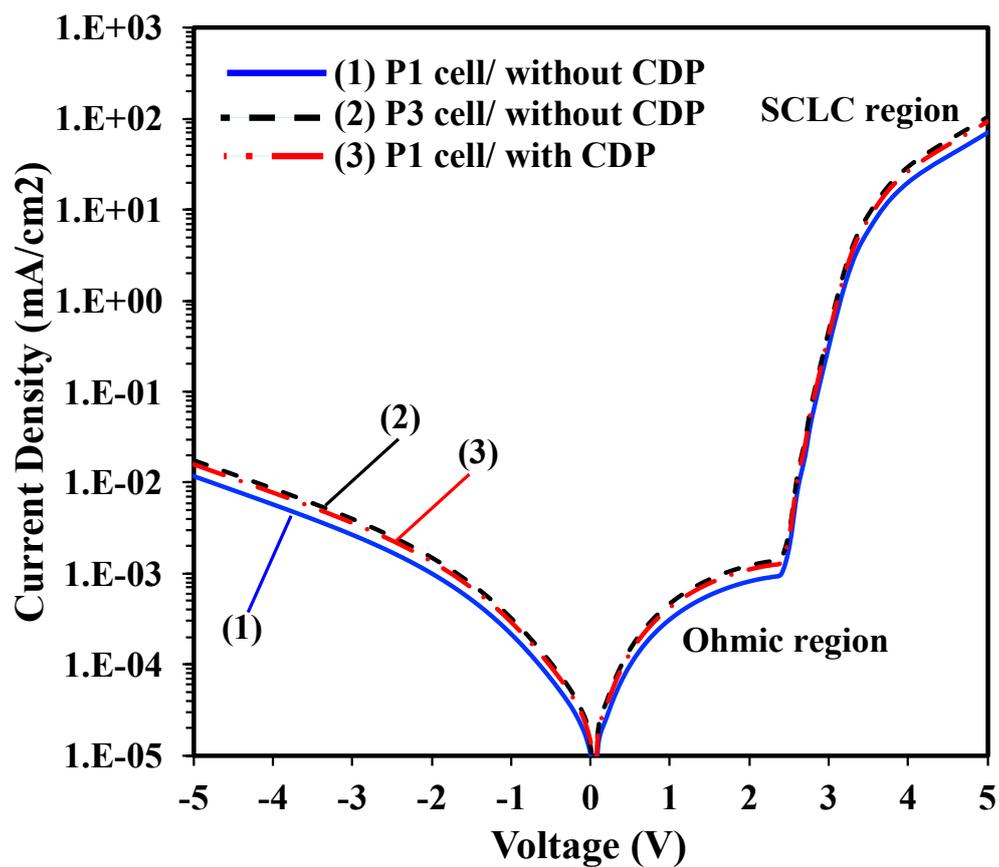


図 7.15 試作した発光デバイスの J-V 特性

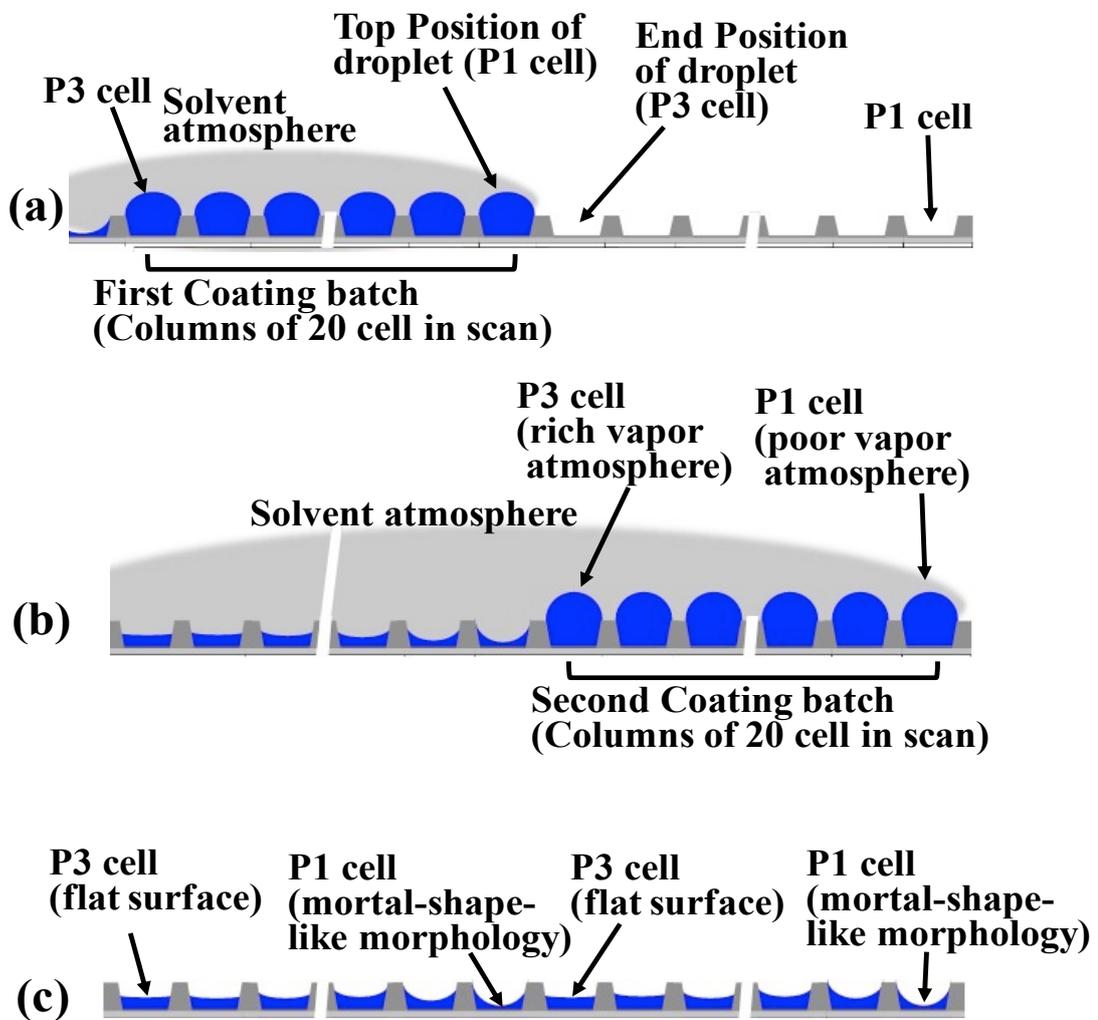


図 7.16 インクジェットによりコーティングしている際のセル断面の溶媒の蒸発挙動の模式図。  
 (a)塗布直後の 1st コーティングバッチ,  
 (b)乾燥後の 1st コーティングバッチのモフォロジー  
 および塗布直後の 2nd コーティングバッチ,  
 (c)すべてのセルの乾燥後のモフォロジー

### 7.3.10 蒸発挙動に依存する PFO 膜のモフォロジーの考察

この現象は、PFO 溶液の微小液滴の蒸発挙動により説明できる。図 7.16 に、インクジェットによりコーティングしている際のセル断面の溶媒の蒸発挙動の模式図を示す。インクジェットにより 1st コーティングバッチの PFO 溶液がセルに塗布された後、PFO 溶液に含まれる溶媒は蒸発し、図 7.16(a)および(b)に示すようにポリマーとしての PFO が基板上に成膜される。つづいて、図 7.16(b)に示す 2nd コーティングバッチを基板上に塗布する際、1st コーティングバッチから溶媒雰囲気はすでに基板周辺に拡散している。そのため、P3 セル周辺にはリッチな溶媒雰囲気によるパッシベーション効果で乾燥速度が遅くなる。反対に、図 7.16(b)に示す P1 セル周辺には、溶媒蒸気成分が不十分な  $N_2$  雰囲気が存在するため、乾燥が促進する。そのため、図 7.16(b)および(c)に示すように、毛細管現象をともなうコーヒーリング効果により PFO 膜のピニング位置はバンクの頂点付近に形成され、モフォロジーは凹曲面になる [12-14]。

### 7.3.11 マランゴニ対流の理論に基づくコーヒーリング効果

この現象をマランゴニ対流の理論を用いて説明する [14]。図 7.17 に、凹曲面のモフォロジーの形成メカニズムの模式図を示す。球状の小液滴を滴下した後、セルの中心部と周辺部とでは、体積が異なるため液滴内で温度差が生じる。マランゴニ対流はその温度差によって生じ、液滴分子はセル中心部から周辺部に向かって移動する。同時に、セルの周辺部は中央部よりも液滴の体積が小さく、液滴に含まれる溶媒の蒸発が促進する。そのため液滴の粘度が増粘し、表面張力も増加する。その影響でさらにコーヒーリング効果が促進し、液滴分子がセル中央部から周辺のバンク壁面に移動し膜形成される。さらにまた、PFO 溶液とバンク材表面との接触角は、23 度と脱イオン水の 78 度よりも低く、容易に PFO 溶液中の分子がバンクの壁面に沿って移動すると考えられる。

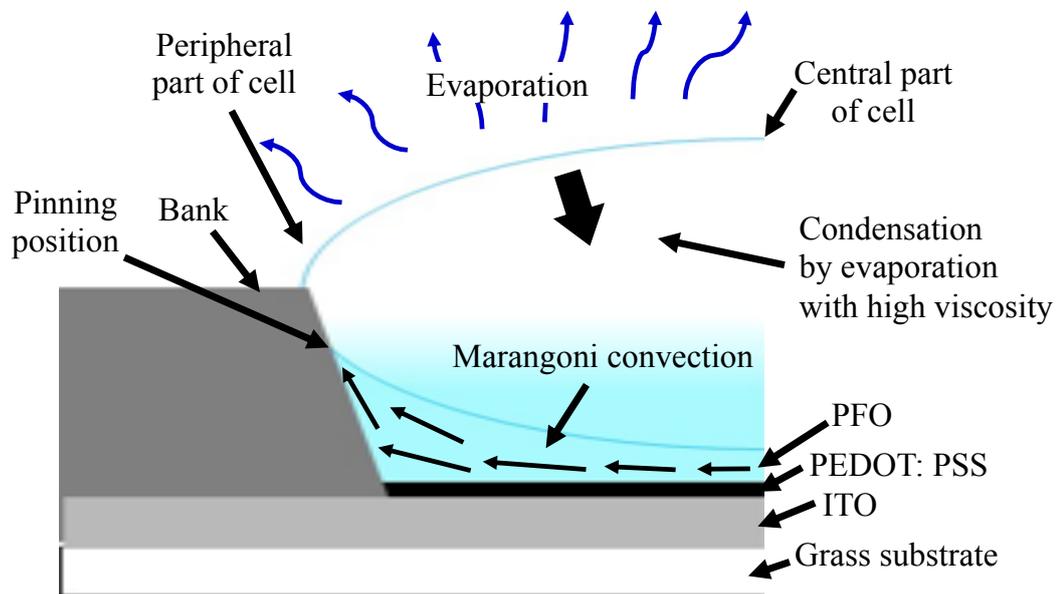


図 7.17 凹曲面のモフォロジーの形成メカニズムの模式図

一方，乾燥制御したサンプルにおいては，すべてのセルのモフォロジーでフラットな表面を形成することを示唆した．この現象は，溶媒蒸気雰囲気基板のすべてのセルで均一であることを示唆している [14, 33]．さらに，テトラリン溶媒ミストの噴射により溶媒蒸気雰囲気が十分に満たされるため，マランゴニ対流によるコーヒリング効果が抑制される．結果として，すべてのセルにおいて，均一かつフラットな膜を形成でき，均一に発光する発光層を形成できたと考えられる．

## 7.4 まとめ

PFO 溶液の乾燥条件に依存する高分子有機 EL の光学特性および発光層のモフォロジーについて研究した．インクジェットを用いて発光層に PFO 膜を形成するプロセスにおいて，2 つの乾燥制御方式を評価した．PFO 溶液を塗布する際にテトラリンの溶媒ミストを吹

き付ける乾燥制御を施したサンプルにおいては、均一な溶媒雰囲気  
を形成できることを確認した。一方、乾燥制御していないサンプル  
においては、PFO膜と発光特性が、インクジェットのコーティング  
バッチに依存して段階的に変化し、その現象が基板面内の発光層の  
溶媒乾燥速度の違いにより起こることを明らかにした。膜厚の最大  
と最小の差分は、乾燥制御したサンプルで  $0.005\ \mu\text{m}$ 、乾燥制御しな  
いサンプルで  $0.025\ \mu\text{m}$  をそれぞれ示し、膜の均一性については乾  
燥制御したサンプルが乾燥制御しないサンプルよりも5倍高いこと  
を確認した。さらに、乾燥制御によって、均一な光学特性と高いEL  
効率を得ることができ、主波長の最大と最小の差分では、乾燥制御  
したサンプルで  $5\ \text{nm}$  と小さく、乾燥制御しないサンプルで  $19\ \text{nm}$   
に拡大することを確認した。また、EL効率では乾燥制御したサンプ  
ルで  $5.2\ \text{cd/A}$ 、 $4.8\ \text{cd/A}$  をそれぞれ示した。

以上から、乾燥制御したサンプルは、PFO膜を均一に形成でき、  
光学特性を向上させるのに有効的であることがわかった。しかし、  
高分子有機ELの光学特性は依然として不十分である。したがって、  
光学特性のさらなる向上が必要で、発光ポリマー材料の性能向上の  
他に、インクジェットを用いて均一な発光層を形成するための、よ  
り効果的な方法の開発が必要である。

## 参考文献

1. S. Forrest, *Nature*, 428, 911 (2004).
2. B. Geffroy, P. Roy, and C. Prat, *Polym. Int.*, 55, 572 (2006).
3. Y. Karzazi, *J. Mater. Environ. Sci.*, 5, 1 (2014).
4. K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Nature*, 432, 488 (2004).
5. G. Parthasarathy, J. Liu, and A. R. Duggal, *Electrochem. Soc.*, Vol.12, No.2, 42 (2003).
6. B. Geffroy and L. Rocha, *J. Materials and Product Technology*, Vol. 34, No. 4, 454 (2009).
7. S. Ahn, W. Kim, S. Ryu, K. Kim, and S. Lee, *Org. Electron.*, 13, 980 (2012).
8. E. Varaksina, A. Vitukhnovsky, N. Datskevich, I. Taidakov, and S. Ambrozevich, *J. Russ. Laser Res.*, Vol. 36, No. 6, 602 (2015).
9. J. Halls, *Inf. Display*, 2, 10 (2005).
10. H. Sirringhaus, T. Kawase, R. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, and E. Woo, *Science*, 290, 2123 (2000).
11. E. Park, J. Park, T. Kim, K. Lee, H. Lim, J. Lim, and C. Lee, *Org. Electron.*, 10, 1028 (2009).
12. R. Deegan, O. Bakajin, T. Dupont, G. Huber, S. Nagel, and T. Witten, *Nature*, 389, 827 (1997).
13. H. Hu and G. Larson, *J. Phys. Chem.*, B106, 1334 (2002).
14. P. Yunker, T. Still, M. Lohr, and A. Yodh, *Nature*, 476, 308 (2011).
15. K. Cavus, H. Voigt, and M. Sahingoz, *J. Mater. Sci.*, 24, 4833 (2013).
16. D. Yildiz, D. Apaydın, L. Toppare, and A. Cirpan, *J. Appl. Polym. Sci.*, 44817, 1 (2017).

17. T. Bernius, M. Inbasekaran, J. O'Brien, and W. Wu, *Adv. Mater.*, 12, 1737 (2000).
18. Y. Ohmori, M. Uchida, and K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30, 1941 (1991).
19. W. Yang, J. Huang, C. Liu, Q. Hou, R. Yang, and Y. Cao, *Polymer*, 45, 865 (2004).
20. H. Cho, B. Jung, N. Cho, J. Lee, and H. Shim, *Nouv. J. Chem.*, 10, 169 (1986).
21. Q. Yao, J. Ju, R. Liang, D. Chen, and H. Zhao, *LEUKOS*, 10, 11 (2014).
22. M. Fukuda, K. Sawada, and K. Yoshino, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 31, 2465 (1993).
23. J. Liang, J. Cui, T. Guo, F. Peng, Y. Li, L. Ying, W. Yang, J. Peng, and Y. Cao, *Org. Electron*, 51, 111 (2017).
24. A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel, and S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.*, 16, 4556 (2004).
25. P. Blom and M. Jong, *IEEE. J. Sel. Top. Quant.*, Vol. 4, No. 1, 105 (1998).
26. D. F. Barba, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 4, 1812 (1971).
27. P. Blom, M. Jong, and M. Munster, *Phys. Rev. B*, Vol. 55, 656 (1997).
28. H. Antoniadis, M. Abkowitz, and B. Hsieh, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, 2030 (1994).
29. L. Santos, R. Faria, T. Caño, J. Saja, C. Constantino, C. Amorim, and S. Mergulhão, *J. Phys. D Appl. Phys.*, Vol. 41, No. 12, 122001 (2008).
30. D. Yıldız, M. Karakus, L. Toppare, and A. Cirpan, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 28, 84 (2014).

31. R. Zhang, B. Wang, W. Zhu, C. Li, and H. Wang, *J. Alloy. Comp.*, 720, 340 (2017).
32. M. A. Shvaleva, L. A. Nikulina, V. A. Aseev, K. D. Mynbaev, V. E. Bougrov, A. R. Kovsh, M. A. Odnoblyudov, N. V. Nikonorov, and A. E. Romanov, *Opt. Rev.*, 21, 5, 683 (2014).
33. H. Kimura, A. Tsuchida, and K. Kurosaka, *Powder Technol.*, 317, 83 (2017).

## 第 8 章 結論

### 8.1 本研究のまとめ

本研究では，白色LEDに用いる蛍光体の発光特性の焼成温度依存性と，有機ELの発光特性の発光層膜厚依存性のメカニズムを解明し，それに基づき，小型化・高効率化さらには均一化に取り組んだ．

白色LEDでは，GaN-LEDの上層に積層する蛍光体材料の性能向上に取り組み，(1)LuAG: Ce蛍光体の結晶性と発光特性の焼成温度依存性，(2)LuAG: Ce蛍光体の発光特性におよぼすAl組成比の効果，(3)液中レーザアブレーションにより合成したYAG: Ce蛍光体の発光特性，(4)液中レーザアブレーションにより合成したYAG: Ce蛍光体を用いた白色LEDの発光特性，の4つのアプローチから研究した．

有機ELでは，高分子材料を用いた発光層の性能向上に取り組み，インクジェット法により形成した発光層の乾燥条件に依存する発光特性とモフォロジーの研究に取り組んだ．以下に得られた結果をまとめ，結論を述べる．また，残された課題を述べ今後を展望する．

#### (1)LuAG: Ce蛍光体の結晶性と発光特性の焼成温度依存性

本研究では，固相法により合成したLuAG: Ceの，二律背反する小粒径化と発光効率の向上に取り組んだ．中心粒径 $5.0\ \mu\text{m}$ および $10.0\ \mu\text{m}$ の小粒径の粒子は， $1430\ \text{°C}$ の低い焼成温度で合成できることを確認した．小粒径化にともなう発光効率の低下要因をCLにより，小粒径化にともないLuAG: Ceの母体結晶の酸素空孔欠陥が増加することを定性的に求めることができた．また，EPMAによる元素分析により $1430\ \text{°C}$ の低温焼成では，固相拡散の過程でAlとBaの副生成物が合成され，さらに結晶結果の増加によると考察した．LuAG: Ce蛍光体は，可視光のキラーセンターとして作用する $\text{Al}^{3+}$ と $\text{O}^-$ の欠乏による格子欠陥が存在する．その欠陥密度は，固相合成における焼成

条件の改善によって低減できることを示せた。これまでの研究でなし得なかった、小粒径化と発光効率を向上できる手法を確立した。

## (2) LuAG: Ce 蛍光体の発光特性におよぼす Al 組成比の効果

本研究では、固相合成法の改善方策の1つとして、LuAG: Ce 蛍光体において、Al 組成比が結晶性と発光特性におよぼす影響を調べた。Al 組成比を化学量論比通りに合成したサンプルをベースに Al を 0.5%、1.0%、1.5% 増加したサンプルを試作し、中心粒径と結晶性さらには発光特性を評価した。その結果、中心粒径で化学量論比通りに合成したサンプルで 5.0  $\mu\text{m}$ 、Al を 0.5% 増加したサンプルで 5.5  $\mu\text{m}$ 、1.0% 増加したサンプルで 9.5  $\mu\text{m}$ 、1.5% 増加したサンプルで 8.8  $\mu\text{m}$  であることを、それぞれ確認した。さらに、Al 組成の増加にともない PL と試作した白色 LED の EL により発光効率の向上を確認でき、化学量論比通り合成した 10.0  $\mu\text{m}$  よりも小粒径化でき、発光効率の向上を確認した。結果から、Al 組成比を増加すると小粒径化と発光効率の向上を両立できることを示せた。小粒径化に効果的な 1430°C の低温固相合成において、Al 組成比を増加すると副生により欠乏する  $\text{Al}^{3+}$  と  $\text{O}^-$  を補えるため結晶欠陥が減少し、それにともない発光強度の向上を確認した。

本研究で確立できた技術は、固相法による蛍光体粒子の合成において、極めて効果的な方法である。

## (3) 液中レーザーアブレーションにより合成した YAG: Ce 蛍光体の発光特性

本研究では、さらなる小粒径化の取り組みとして液中レーザーアブレーションによる YAG: Ce 蛍光体のナノ粒子の合成を試みた。発光中心である  $\text{Ce}^{3+}$  の  $5d \rightarrow 4f$  遷移に由来する 510 nm ピークの PL 強度が、沈降法よりも高まることを確認した。得られた結果から、懸濁法による液中レーザーアブレーションによりナノ粒子蛍光体を合成で

きることを確認した。さらに、懸濁法は沈降法よりも発光強度を高められることを示せた。懸濁法は、再結晶化後の粒子にもレーザーを効果的に照射できるため、アニール効果が期待できることを考察した。

本研究で確立できたナノ粒子の合成技術は、機能性材料のナノ粒子化に有効な手法であり、蛍光体以外の分野でも応用展開できる技術であることを示せた。実用化に向けては、量産化を鑑み収率の高いナノ粒子の合成方法を見出す必要があるが、技術確立により工業的な意義を示すことができた。

#### (4)液中レーザーアブレーションにより合成したYAG: Ce蛍光体を用いた白色LEDの発光特性

本研究では、懸濁法により合成したYAG: Ceナノ粒子蛍光体を用いて白色LEDを試作し特性を評価した。ターゲットのマイクロ粒子のYAG: Ceも同様に白色LEDを試作し、ナノ粒子のYAG: Ceとの発光特性を比較評価した。その結果、吸収と発光のスペクトルは、ターゲットのマイクロ粒子とほぼ同等を示し、発光中心であるCe<sup>3+</sup>由来の発光を持つことを確認した。発光効率については、ターゲットのマイクロ粒子の82.2%に対して、ナノ粒子は23.2%と低下していることを確認した。低下要因の調査のためCe<sup>3+</sup>の状態を観察した結果、ICP-MSとESRによりCe<sup>3+</sup>の濃度低下であることを確認した。さらに、その濃度低下の要因が、レーザーアブレーションによる粒子合成過程における急速な加熱冷却により不十分な結晶性によることを考察した。結果から、ナノ粒子の実用化には、さらなる発光強度の向上が必要であることがわかり、ナノ粒子合成過程の冷却速度を遅延する方法などを提案した。

したがって、本研究で得られた懸濁法を用いた液中レーザーアブレーション技術は、実用化に向けて発光効率向上の課題を残す結果と

なった。ただし，高効率機能材料のナノ粒子合成に有効な手段であることを確認でき，工業的な意義を示すことができた。

#### (5)有機ELにおけるインクジェット法により形成した発光層の乾燥条件に依存する発光特性とモフォロジー

本研究では，高分子発光材料である PFO 溶液を用いて，インクジェット法により試作した有機 EL ディスプレイを評価した。ディスプレイ面内で起こるインクジェット起因の色度変化の問題に対して，発光層の膜厚とモフォロジーの影響であることを示せた。また，滴下後の PFO 溶液の乾燥速度に起因することを突き止め，改善策に乾燥速度の制御手法を用い，色度の均一化が図れることを示せた。

以上から，インクジェットによる成膜技術において液滴の溶媒乾燥制御の効果を確認し，実用化に向けての見通しを得た。さらに，この技術は有機 EL 以外の薄膜の成膜技術にも応用展開できる技術として工業的な意義を示せた。

以上，述べた通り本研究の取り組みにおいて，発光材料および発光層の性能を向上できることを確認した。これらの研究により確立できた技術を用いた発光デバイスは，小形化高集積化に向けて有効な手段であることを示せた。蛍光体粒子の小粒径化の技術は，低分子有機EL材料を始めとした機能性材料の小粒径化に，PFO溶液の乾燥制御による発光層のモフォロジーの均一化については，発光デバイスの分野を越えて，電子デバイスの機能性薄膜の成膜技術にも応用展開が可能であり幅広い分野に適用できる可能性があり，学術的および工学的な意義が高い。

## 8.2 残る課題と今後の展望

今後訪れる本格的な低炭素社会の実現に向けて，発光デバイスは，さらなる低消費電力かつ高い発光特性の要求が高まると予想される。

それらの要求に答えるために、白色LEDはさらなる高出力化・高性能化が求められる。そのため、それに用いる蛍光体材料もさらなる小粒径化と高出力・高性能化が課題である。それには、低温合成で蛍光体材料中に含まれる格子欠陥の数を減らせる合成方法の開発が必要で、出発材料に用いる $Y_2O_3$ 、 $Lu_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、 $BaF_2$ などの材料そのものの見直しを含めた合成方法の改善が課題を解決できる。また、ナノ粒子蛍光体においても同様に高い結晶品質が得られ、副生成物を除去でき、さらに、YサイトへのCeの置換率を向上できるレーザアブレーション法の考案が課題を解決できる。

これまでに述べた通り白色LEDに用いる蛍光体は、長寿命かつ発光効率の高いガーネット構造を持つ酸化物蛍光体が主流になると予測できる。その製法には、焼成による固相合成法やレーザアブレーション法の他に、グリコサーマル法、ゾルゲル法、炭酸塩沈殿法、ソルボサーマル反応法、真空焼成法があるが、これらの製法の中からも、最も品質の高い蛍光体の合成を考案することが望まれる。今後、ハロゲンランプを含めたフィラメントを用いる白熱球や蛍光灯などの照明機器や液晶ディスプレイのバックライトは、LED照明への置き換えが加速する。この革新的な変化の中で、研究開発もこれまで以上のスピードが求められる。

一方、有機ELは、出光社製の低分子材料を用いてLG社が大形ディスプレイの量産を開始した。この背景から、より一層LCDからの置き換えが進むと予測される。その中で、高分子材料の課題は、大型化と長寿命化である。大型化は、低コスト化のために必要な技術で、携帯端末用のディスプレイも例外ではなく、大型基板を用いての多面取りにて低価格を狙う。さらに、低分子材料の成膜に用いられる真空蒸着法は、メタルマスクの熱変形などの問題から大形化に不利である。そのため、さらなる大形基板への成膜技術としてもインクジェット法の実用化が重要である。長寿命化は、高分子材料で1万時間程度と言われているが、液晶や低分子材料に対抗するには5万時

間程度の長寿命化が必要である。これには、材料開発が急務であり、各研究機関が開発を進めている。この寿命の問題を解決できれば製品化が可能となる。

有機ELは、素子構造が単純であり液晶に対し十分にコスト競争力があり、応答速度も速く視野角の依存性が無いなど液晶よりも優れている点が多い。現時点では、デバイスさらには材料寿命の点で劣っているが、研究開発を続け寿命の課題を解決することで、次世代の大型ディスプレイやフレキシブルディスプレイの実現が期待できる。

## 謝辞

本論文の執筆にあたり，終始懇切なる御指導と御助言を賜りました，芝浦工業大学 工学部 電子工学科(大学院理工学研究科 機能制御システム専攻) 本間哲哉教授に，心から感謝申し上げます。また，本論文をまとめるにあたり，有益なご教示を頂きました芝浦工業大学 工学部 電子工学科 石川博康教授，同 上野和良教授，同 山口正樹准教授，ならびに東京工科大学 工学部 電気電子工学科 高木茂行教授に厚く感謝申し上げます。

本研究は，筆者が(株)東芝生産技術センターにおいて，発光デバイスの白色LEDと有機ELに関する研究・開発業務をまとめたものである。研究を進めるにあたり，大学院への入学など十分な機会と環境を与えて頂きました(株)東芝 生産技術センター 所長 清野武寿博士，同生産技術企画部長 佐藤強博士，前所長 森郁夫氏，前生産技術企画部長 秋山靖裕博士，前プロセス研究センター部長 故桜井直明博士に深く感謝いたします。また，前材料・デバイスプロセス研究部部長 戸野谷純一博士，同研究主幹 澤田雅人博士，ならびに東芝マテリアル(株) 研究開発センター部長 平林英明博士には，研究を進めるにあたり十分な配慮を頂きました。心より感謝致します。

TDK(株) 執行役員 生産技術本部長 疋田理氏，同生産技術センター長 山本利明氏，同FAソリューション部 統括部長 堀部秀敏氏，同FAソリューション部 河原幹之氏，宮越敏暢氏，ならびに前執行役員 生産技術本部長 八木博志氏においても研究を進めるにあたり十分な配慮を頂きました。心より感謝致します。

前SMC(株)取締役副社長 片倉啓二氏，前執行役員 生産技術部長 鹿倉講一氏，三杉裕幸氏，ならびに柳正英氏においても研究を進めるにあたり有益なご指導，ご鞭撻，ならびに暖かい励ましを頂きました。心より感謝致します。

東京工業大学 物質理工学院 応用化学系 和田裕之准教授には、レーザーアブレーションによるナノ粒子合成の原理原則、学会発表、ならびに論文の執筆にあたり、有益なご指導、ご鞭撻、ならびに暖かい励ましを頂きました。心より感謝致します。

根本特殊化学(株)取締役 平田米一氏、同主任研究員 渡部純也氏、ならびに杉山伸氏には、蛍光体材料の試作において、大変お世話になりました。

(株)東芝生産技術センター 材料・デバイスプロセス研究部 添田勝之氏、大城健一氏、徳野陽子氏、山辺純成氏、中具道氏、貴志壽之氏ならびに東芝 メモリー(株)岡田康秀氏には、解析・分析評価において大変お世話になりました。

東芝デバイス&ストレージ(株)小松哲郎氏、ならびに渡元氏には、本研究の量産化技術において大変お世話になりました。

論文作成全般にわたり、ファナック(株)土屋均博士、(株)東芝エネルギーシステムズ社 シニアエキスパート 寺井藤雄博士、ロボット革命イニシアティブ協会 事務局長 久保智彰博士、ならびに東芝マテリアル(株)片岡好則博士、松田直寿氏、東芝 メモリー(株)齋藤誠博士および齋藤玲子博士には、有益なご助言を賜りましたこと、深く御礼申し上げます。

## 研究業績

### 1. 本研究における投稿論文 (3件)

- (1) **H. Koizumi**, J. Watabe, S. Sugiyama, H. Hirabayashi and T. Homma, Effect of sintering temperature of Ce<sup>3+</sup>-doped Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> phosphors on light emission and properties of crystal structure for white light emitting diodes, *Optical Review*, 25, (2018) 340-348. [本論文第2章および第3章]
- (2) **H. Koizumi**, J. Watabe, S. Sugiyama, H. Hirabayashi, Y Tokuno, H. Wada, and T. Homma, Properties of Ce<sup>3+</sup>-doped Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> phosphor nanoparticles formed by laser ablation in liquid, *The Electrochemical Society*, 7 (6), (2018) R63-R69. [本論文第4章および第5章]
- (3) **H. Koizumi**, K. Ooshiro, K. Soeda, and T. Homma, Effect of drying condition of emitting layer formed by ink-jet coating on optical property and film morphology of polymer-based organic light-emitting diodes, *The Electrochemical Society*, 8 (2), (2019) R36-R41. [本論文第6章]

### 2. 本研究における学会発表 (4件)

- (1) 小泉洋, 渡部純也, 杉山伸, 徳野陽子, 平林英明, 和田裕之, 本間哲哉, 液中レーザーアブレーション法により合成した Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: Ce<sup>3+</sup>蛍光体における発光特性, 電気化学会 第85会大会, 東京理科大学, 1J13 (2018)
- (2) 小泉洋, 渡部純也, 杉山伸, 平林英明, 本間哲哉, Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: Ce<sup>3+</sup>蛍光体の結晶性と発光特性の焼成温度依存性, 第79回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 19p-235-10, 12-098 (2018).

- (3) 小泉洋, 渡部純也, 杉山伸, 平林英明, 本間哲哉,  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  蛍光体の発光特性に及ぼす Al 組成比の効果, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 19p-235-11, 12-099 (2018).
- (4) 小泉洋, 渡部純也, 杉山伸, 徳野陽子, 平林英明, 和田裕之, 本間哲哉, 液中レーザーアブレーション法により合成した  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  蛍光体における白色 LED の発光特性, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学大岡山キャンパス, 11a-s223-7, 11-245 (2019).

### 3. その他 研究発表(5件)

- (1) 小泉洋, 大城健二, 本間哲哉, 有機 EL における画素周辺の膜厚・膜形状の非破壊評価と膜厚制御による画素形状の均一化, 第 54 回応用物理学会春季学術講演会, 青山学院大学淵野辺キャンパス, (2007).
- (2) 小泉洋, 岡田康秀, 山辺純成, 小松哲郎, 渡元, 遠心力により薄膜蛍光体層を形成した白色 LED の特性, 第 73 回応用物理学会学術講演会登壇, 愛媛大学, 12p-1F-8, (2012).
- (3) 小泉洋, 渡部純也, 杉山伸, 平林英明,  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  蛍光体のパッシベーション効果における発光特性, 第 63 回 応用物理学関係連合講演会登壇, 東京工業大学大岡山キャンパス, 21a-S423-6, (2016).
- (4) H. Koizumi, Y. Murayama, M. Islam, Yujin Cho, T. Sekiguchi, J. Watabe, S. Sugiyama, Impact of Passivation on Luminescence Properties of  $\text{Ce}^{3+}$  doped  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , AEARU(東アジア研究型大学協会)6<sup>th</sup> Energy and Environmental Workshop Poster session, p42 (2016).

- (5) A. Kimura, S. Obata, R. Togawa, **H. Koizumi**, Y. Akimoto, A. Kojima, T. Nakayama, T. Fujii, K. Higuchi, M. Shimojuku, Optical characteristics and reliability evaluation of wafer level white LED package, Conference: Electronic IEEE 62<sup>nd</sup>, ECTC (2012).

#### 4. 表彰歴 (3回)

- (1) 小泉洋, 宮川毅, CCD リッド封止のUVシール化による製造合理化, 日本電機工業会(JEMA), 技術功績者表彰受賞(1995).
- (2) 小泉洋, 本橋隆行, DVD用半導体レーザーチップの劈開による製造合理化, 日本電機工業会(JEMA), 技術功績者表彰受賞(1997).
- (3) 小泉洋, 西達也, 坂口辰彦, 多列MFCフープライン用TMT装置の開発, 関東電気協会, 優秀賞(2002).

#### 5. 特許 (登録9件, USP2件, US公開11件, 特開11件)

- (1) 小泉洋, 登録2582757 はんだ付け方法およびその装置
- (2) 小泉洋, 牛島信一郎, 登録3833771 コンデンサまたは電池の製造装置
- (3) 小泉洋, 宮川毅, 佐々木力, 登録3930087 リッド装着装置および固体撮像装置の製造方法
- (4) 小泉洋, 木名瀬淳, 登録4643625 液滴噴射ヘッド
- (5) 小泉洋, 木名瀬淳, 柴田岳人, 登録4728633 インクジェット塗布装置
- (6) 小泉洋, 岡田康秀, 山辺純成, 登録4875185 発光デバイス装置
- (7) 小泉洋, 木名瀬淳 登録4991191 液滴噴射ヘッドおよび液滴噴射装置
- (8) 小泉洋, 登録5010095 レーザダイオードの搬送装置および搬送方法

- (9) 小泉洋, 木名瀬淳, 登録 5075894 液滴噴射ヘッド及び塗布体の製造方法
- (10) **H. Koizumi**, A, Kinase, T. Shibata, USP 7677691 Droplet jetting applicator and method of manufacturing coated body.
- (11) **H. Koizumi**, A, Kinase, T. Shibata, USP 7481512 Ink jet applicator.
- (12) **H. Koizumi**, Y. Sugisaki, Y. Okada, A. Kozima, T. Naka, USA US2012/0235184 semiconductor light emitting device and method for manufacturing same.
- (13) **H. Koizumi**, Y. Sugisaki, Y. Okada, A. Kozima, T. Naka, USA US2011/0297987 Optical semiconductor device and method for manufacturing same.
- (14) **H. Koizumi**, Y. Sugisaki, Y. Okada, A. Kozima, T. Naka, USA US2010/0112734 Apparatus and method for manufacturing LED device.
- (15) **H. Koizumi**, T. Kishi, J. Yamabe, Y. Okada, USA US2010/0112225 Coater, Method for manufacturing coated article, and fluid blowing.
- (16) **H. Koizumi**, Y. Okada, J. Yamabe, USA US2010/0109037 Fluor solution, Light emitting device, and method for manufacturing same.
- (17) **H. Kondo**, H. Koizumi, USA US2010/0072423 Method of producing a low-molecular luminous material dispersant and apparatus for producing a low-molecular luminous material dispersant.
- (18) **H. Koizumi**, A. Kinase, USA US2009/0079792 Droplet jetting head.

- (19) **H. Koizumi**, A. Kinase, S. Kinoshita, USA US2008/0211871  
Nozzle plate, method for nozzle plate droplet discharge apparatus.
- (20) **H. Koizumi**, A. Kinase, S. Kinoshita, USA US2008/0049076  
Droplet jet head and droplet jet applicator.
- (21) **H. Koizumi**, A. Kinase, USA US2008/0284813 Inkjet applicator.
- (22) **H. Koizumi**, A. Kinase, USA US2008/0284811 Inkjet applicator.
- (23) 小泉洋, 岡田康秀, 山辺純成, 特開 2010-11428 発光デバイス
- (24) 小泉洋, 杉崎吉昭, 岡田康秀, 小島章弘, 中 具道, 特開 2010-114217 蛍光体溶液、発光デバイス及びその製造方法
- (25) 小泉洋, 杉崎吉昭, 岡田康秀, 小島章弘, 中 具道, 特開 2010-135763 LED デバイスの製造装置、LED デバイスの製造方法
- (26) 小泉洋, 杉崎吉昭, 岡田康秀, 小島章弘, 中 具道, 特開 2011-258665 半導体発光装置及び半導体発光装置の製造方法
- (27) 小泉洋, 杉崎吉昭, 岡田康秀, 小島章弘, 中 具道, 特開 2011-258675 発光デバイス装置
- (28) 小泉洋, 杉崎吉昭, 岡田康秀, 小島章弘, 中 具道, 特開 2011-258676 半導体発光装置及びその製造方法
- (29) 小泉洋, 杉崎吉昭, 岡田康秀, 小島章弘, 中 具道, 特開 2012-44205 発光デバイス装置及びその製造方法
- (30) 小泉洋, 杉崎吉昭, 岡田康秀, 小島章弘, 中 具道, 特開 2012-60192 発光装置, その製造方法および発光装置製造装置
- (31) 小泉洋, 杉崎吉昭, 岡田康秀, 小島章弘, 中 具道, 特開 2012-69591 半導体発光装置および半導体発光装置の製造方法

- (32) 小泉洋，杉崎吉昭，岡田康秀，小島章弘，中具道，特開 2012-195356 半導体発光装置及びその製造方法
- (33) 小泉洋，杉崎吉昭，岡田康秀，小島章弘，中具道，特開 2013-207278 半導体発光装置及びその製造方法