

# 電気泳動堆積法によるペロブスカイト蛍光体薄膜の作製

## Fabrication of Perovskite Phosphor Thin Film by Electrophoretic Deposition Method

長岡技術科学大学 電気系

加藤 陸, 加藤 有行

Riku Kato, Ariyuki Kato

Department of Electrical Engineering, Nagaoka University of Technology

**Abstract** AZrO<sub>3</sub>:RE (A=Ca, Sr, Ba, RE=Eu, Tb, Tm) powders were prepared by polymerized complex method using citric acid. BaZrO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> films were prepared by electrophoretic deposition (EPD). An EL device with double insulating structure was prepared by EPD and electroluminescence was observed under the room light.

### 1. はじめに

近年、蛍光体の応用として無機 EL, 白色 LED 等が注目を集めている。その中でも、無機 EL は化学的安定性, 応答速度, 簡易な構造等の点で注目されている。しかし駆動電圧に 100 から 200V の高電圧が必要なことが問題であった。最近, ペロブスカイト型酸化物 CaSrTiO<sub>3</sub>:Pr を用いることで 14V という低電圧駆動に成功したという報告があった[1]。ペロブスカイト型化合物蛍光体は, 強誘電性, 化学的安定性の特徴があり, 無機 EL 用蛍光体として期待されている。無機 EL 素子を作製する際の成膜方法として, パルスレーザー堆積法(PLD)やスパッタリング法等の報告が多く存在する。これらの方法の多くは真空を必要とし, 無機 EL の特長である大面積化が困難という課題がある。それに対し電気泳動堆積法(EPD)は堆積粒子の懸濁液に浸した電極板に電界を印加することで堆積を行う方法であり, 非真空, 常温で成膜可能で, 熱処理を必要としないため, 大面積で高品質な薄膜を容易に低コストで得ることができる利点がある[2, 3]。また合成済みの粉末を使用するため薄膜の組成比は保たれたままであることや, 電極板に電圧を印加し薄膜作製を行うので基板の大きさや形状に関する制約が無い等の利点もある。

本研究では, EPD によりペロブスカイト蛍光体薄膜の作製を試みた。まず, RGB 発光を示すことで知られている Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>の希土類元素(RE)を添加したペロブスカイト型蛍光体 AZrO<sub>3</sub>:RE(A=Ca, Sr, Ba) [4, 5]をクエン酸錯体重合法で作製した。得られた蛍光体粉末を用いて EPD による薄膜化を行った。EPD を行う条件 (溶媒の種類, 印加電圧, 懸濁液の pH, 堆積回数) を変更しながら, 膜質(堆積ムラ)や膜厚(堆積量)の評価を行った。さらに EPD により EL 素子の作製を行ったので報告する。

## 2. 実験方法

蛍光体粉末の作製には優れた均一性、組成制御、低い合成温度で合成が可能なクエン酸錯体重合法を採用した[6]。出発材料にはアルカリ土類金属塩  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (または  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ), オキシジルコニウム塩  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (または  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 希土類酸化物  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  を用いた。化学量論的に秤量した出発材料を希硝酸(または塩酸)で溶解させた後、クエン酸を加え 12 時間攪拌することでキレート化を行った。キレート化後、プロピレングリコールを加え加熱すること

でゲル化させ、ゲルを  $350^\circ\text{C}$  で熱分解することにより前駆体を得た。前駆体を大気中で  $1000^\circ\text{C}$ , 2 時間の焼成を行うことで  $\text{AZrO}_3:\text{RE}$  ( $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ;  $\text{RE}=\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ ) を得た。得られた粉末に対して XRD による結晶構造, PL による発光特性の評価を行った。

EPD に用いる懸濁液として、エタノール等の有機溶媒 50ml に上で得られた蛍光体粉末を 1wt% の濃度で懸濁させた。超音波洗浄機を用いて 20 分間分散処理を行った。幅 2cm のステンレス(SUS316)電極板 2 枚を電極間距離 1cm で平行に懸濁液内に 2cm の深さまで浸し(堆積面積  $2 \times 2\text{cm}^2$ ), DC 電圧を 20~60V の範囲で 10 分間印加することで蛍光体粉末を電極板の陰極側に堆積させた。その後、堆積させた電極板を  $100^\circ\text{C}$  で 10 分間乾燥させ、蛍光体薄膜を得た。そして、有機溶媒の種類、印加電圧の大きさや時間、堆積回数を変化させ、膜質(堆積ムラ)や膜厚(堆積量)への影響について評価を行った。

さらに誘電体層に  $\text{BaTiO}_3$  (高純度化学の粉末を使用), 蛍光体層に  $\text{BaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$  を用いて EPD により堆積させ、その上に市販の ITO ガラス電極を圧着させることで Fig.1 のような二重絶縁構造を持つ EL 素子を作製した。



Fig.1 Double insulating structure of the EL device.

## 3. 実験結果

Fig.2 に作製した  $\text{AZrO}_3:\text{RE}(2\%)$  ( $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ,  $\text{RE}=\text{Eu}, \text{Tb}, \text{Tm}$ ) の XRD パターンを示す。 $\text{CaZrO}_3:\text{RE}$  と  $\text{SrZrO}_3:\text{RE}$  は斜方晶の ICDD と、 $\text{BaZrO}_3:\text{RE}$  は立方晶の ICDD と一致し、異相は見られなかった。

Fig.3 にこれらの発光スペクトルを示す。(a)  $\text{CaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ , (b)  $\text{SrZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$  では 615nm 付近に、(c)  $\text{BaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$  は 596nm 付近に最大のピークを持つ発光が観測された。これらは  $\text{Eu}^{3+}$  による f-f 遷移の発光である。(a)

$\text{CaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ , (b)  $\text{SrZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$  と比較して (c)  $\text{BaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$  は 615nm 付近のピークが小さい。このピークは電気双極子遷移によるもので  $\text{Eu}^{3+}$  サイトに反転対称性がある場合には

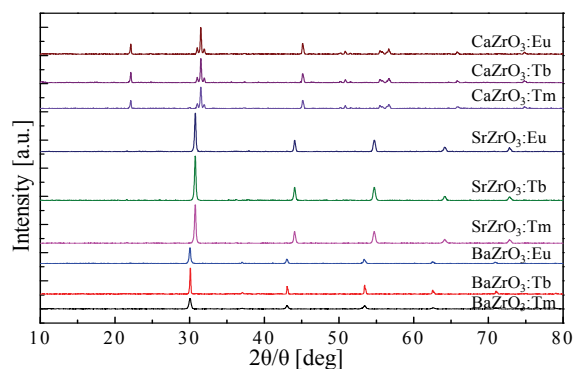


Fig.2 XRD patterns of  $\text{AZrO}_3:\text{RE}(2\%)$  ( $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ,  $\text{RE}=\text{Eu}, \text{Tb}, \text{Tm}$ ).

禁制となる。 $\text{BaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ は Fig.2 の XRD のように立方晶であることから、このピークが抑制されていると考えられる。(d)  $\text{CaZrO}_3:\text{Tb}^{3+}$ , (e)  $\text{SrZrO}_3:\text{Tb}^{3+}$ , (f)  $\text{BaZrO}_3:\text{Tb}^{3+}$  では 543nm 付近にピークを持つ発光が観測された。これらは、 $\text{Tb}^{3+}$ による f-f 遷移の発光である。また  $\text{BaZrO}_3:\text{Tb}^{3+}$  で 543nm 以外の発光ピークはほとんど無いことがわかる。原因として、 $\text{BaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ と同じく立方晶であることが関係していると考えられる。 $\text{BaZrO}_3:\text{Tb}^{3+}$ においては 543nm 付近にピークを持つ $^5\text{D}_4-^7\text{F}_5$ 遷移による発光のみを利用できるので色純度の高い緑色の蛍光体として応用の可能性があると考えられる。また  $\text{AZrO}_3:\text{Tm}$ からは、発光は確認することができなかった。

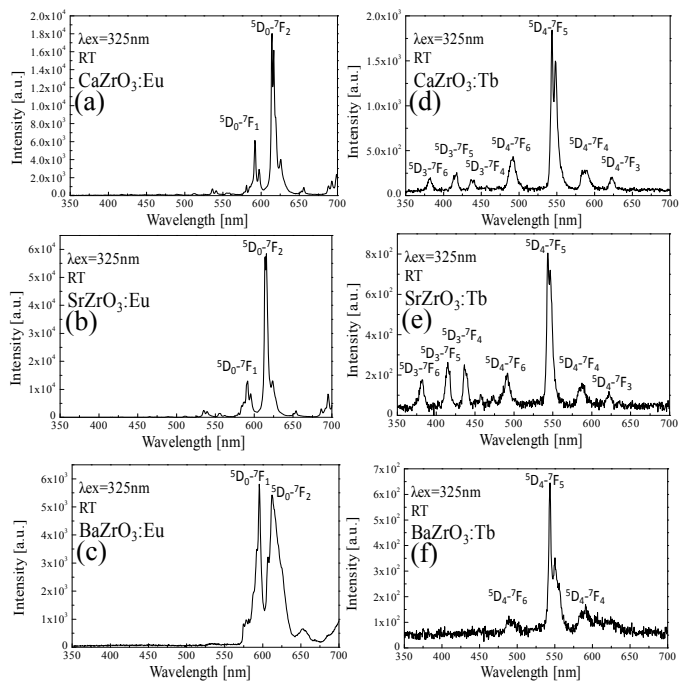


Fig.3 PL spectra of  $\text{AZrO}_3:\text{RE}(2\%)$  ( $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{RE}=\text{Eu}, \text{Tb}$ ).

Fig.4 に  $\text{BaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{BaTiO}_3$  を用いて EPD による様々な成膜条件を変更した際の堆積量と写真を示す。(a)の溶媒依存性では、 $\text{BaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ はエタノール溶媒で最も堆積したのに対し、 $\text{BaTiO}_3$ はプロパノール溶媒で最も堆積した。また 254nm の紫外線照射下の写真から電極板の下部に多く堆積しており、膜厚にムラが発生しているのが確認できる。原因は懸濁液から電極を引き抜く際の、懸濁液の切れの悪さによるものであると考えられる。(b)~(d)については溶媒をエタノールにして堆積を行った。(b)の印加電圧依存性では、 $\text{BaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ は電圧の上昇に伴い堆積量の増加が見られたが、 $\text{BaTiO}_3$ は 50V 以上の電圧で堆積量は減少した。(c)の堆積回数依存性では印加電圧を 20~60V、堆積回数を 1~5 回として堆積を行った。堆積量は堆積回数に比例し増加することがわかった。しかし印加電圧が 30V 以上になると、堆積回数の増加に伴い懸濁液に変色(茶色)が見られた。理由として、懸濁液内の粉末が何かしら劣化している可能性が高いと考えられる。(d)は粉末を溶媒に懸濁させた後の懸濁液内の pH の依存性である。懸濁液の pH に差が生じているのは微量の(塩化物, 硝酸塩)残留物が影響している可能性があり、 $\text{BaZrO}_3:\text{Eu}$ を用いた多くの懸濁液では pH は酸性側に寄った。pH が酸性側に寄るほど、堆積量は増加し、中性に近くなるにつれて減少することがわかった。

Fig.5 に作製した EL 素子の発光の様子を示す。交流電圧(2kHz, 800V)を印加した際に  $\text{Eu}^{3+}$ による赤色発光が得られた。(a)の写真のように室内照明下でも EL 素子の発光が確認できた。しかし発光面が均一ではなく上部のみ発光した。その原因として、膜厚のムラと電極板の湾曲により ITO 電極と均一に密着させられなかったことが考えられる。しかし、今回のような簡便な方法でも室内照明下で発光を観測できたことから、EPD により作製したペロブスカイト蛍光体 EL 素子は有望であると考えられる。

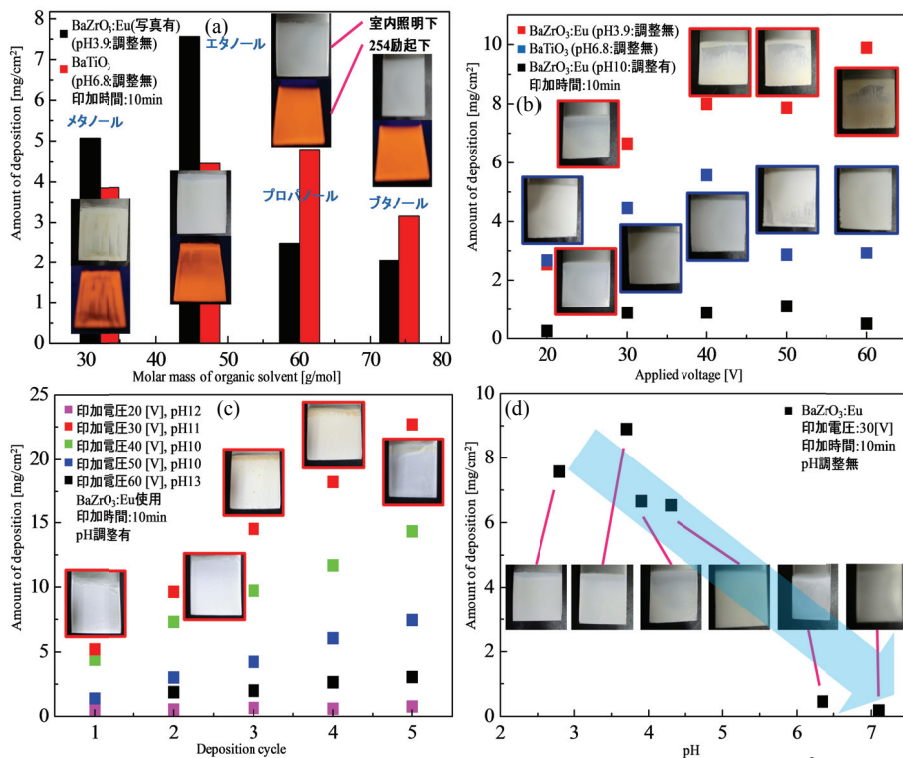


Fig.4 Amount of deposition and photographs of BaZrO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> thin film by EPD. (a) voltage dependence, (b) solvent dependence, (c) pH dependence and (d) deposition cycle dependence.

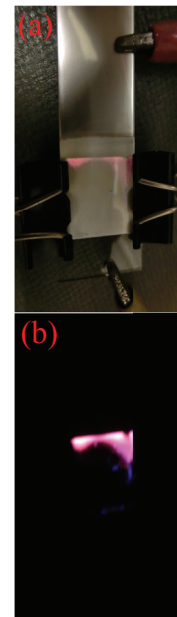


Fig.5 Photographs of EL device by EPD (a) under room light, (b) in the dark.

#### 4. 結論

赤色、緑色発光を示すペロブスカイト蛍光体をクエン酸錯体重合法により作製した。立方晶(BaZrO<sub>3</sub>)の場合、Eu<sup>3+</sup>で615nm付近の発光が抑制され、Tb<sup>3+</sup>で543nm付近の発光のみが残った。EPDによる薄膜の作製は、条件が30~50V、エタノール溶媒、酸性側の条件で堆積量の増加が見られた。二重絶縁構造の薄膜無機EL素子からは、不均一ではあるが室内照明下でも発光を確認することができた。この不均一性は、膜厚のムラと電極板の湾曲によりITO電極と均一に密着させられなかったことが考えられる。EPDにより作製したペロブスカイト蛍光体EL素子は有望であることがわかった。

#### 参考文献：

- [1] H.Takashima *et al.*, *Advanced Materials* **21** (2009) 3699-3702.
- [2] T. Kitabatake *et al.*, *Journal of the Ceramic Society of Japan* **116** (2008) 740-743.
- [3] 八木他, 2011 秋応用物理学会 31a-P5-3; 2012 春応用物理学会 16p-E2-11.
- [4] Hongwu Zhang *et al.*, *Journal of Luminescence* **128** (2008) 1348-1352.
- [5] Yuhei Shimizu *et al.*, *Materials Science and Engineering B* **161** (2009) 100-103.
- [6] M. Kakihana, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **6** (1996) 7-55.