

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

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。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 $\text{CaSrTiO}_3:\text{Pr}$ 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、熱処理を必要とせず、非真空、常温で成膜可能なため、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]

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^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} の希土類元素(RE)を添加したペロブスカイト型蛍光体 $\text{AZrO}_3:\text{RE}$ (A=Ca, Sr, Ba) をクエン酸錯体重合法で作製した。得られた蛍光体粉末に対して、結晶構造と発光特性の評価を行った。そして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 を行う条件を変更(溶媒の種類, 電界強度, 懸濁液の pH 値, 堆積サイクル)させながら、膜質(堆積ムラ等)や膜厚(堆積量等)の評価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。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 CaCO_3 , SrCO_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 Eu_2O_3 , Tb_2O_3 , Tm_2O_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°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°C , 2 時間の焼成を行うことで $\text{AZrO}_3:\text{RE}$ (A=Ca, Sr, Ba; RE= Eu^{3+} , Tb^{3+} , 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 に蛍光体粉末を 1wt% の濃度で懸濁させた。さらに pH 値を 4~14 の範囲で水酸化ナトリウム水溶液により調整後, 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堆積させた。その後、堆積させた電極板を 100°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(堆積ムラ等)や膜厚(堆積量等)への影響について評価を行った。

3. 実験結果

Fig.1 に作製した $\text{CaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}(2\%)$ と $\text{BaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}(2\%)$ の XRD パターンを示す。(a)の $\text{CaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ は斜方晶の ICDD と、(b)の $\text{BaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ は立方晶の ICDD と一致し、異相は見られなかった。

Fig.2 に $\text{CaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ と $\text{BaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ の発光スペクトルを示す。いずれも 615nm 付近と、596nm 付近にピークを持つ発光が観測された。これらは、 Eu^{3+} による f-f 遷移の発光である。(a)の $\text{CaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ と比較して(b)の $\text{BaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ は 615nm 付近のピークが減少している。このピークは電気双極子遷移によるもので Eu^{3+} サイトに反転対称性がある場合には禁制となる。 $\text{BaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ は Fig.1 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。

Fig.3 に $\text{BaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ を用いて EPD による成膜を行った際の写真を示す。溶媒にエタノール、印加電圧を 60V、pH を 13.3、堆積回数を 5 回とした条件で行った。(a)の室内灯照明下の写真より中心部に比べ端で厚く堆積しておりムラが見られる。これ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)の 254nm の紫外線照射下の写真のように堆積膜全体で一様な発光が確認された。 Fig.4 に堆積回数ごとの堆積量の変化を示す。堆積回数を増やすことで線形的に堆積量が増えていることがわかる。なお、強誘電体である BaTiO_3 についても EPD による成膜を試みたので、当日報告する予定である。

参考文献：

- [1] H.Takashima *et al.* : *Advanced Materials* **21** (2009) 3699-3702.
- [2] Min-Hsiung, Chia-Yi, : *Electrochemical and Solid-State Letters*, **15** (2012) H1-H4.
- [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.

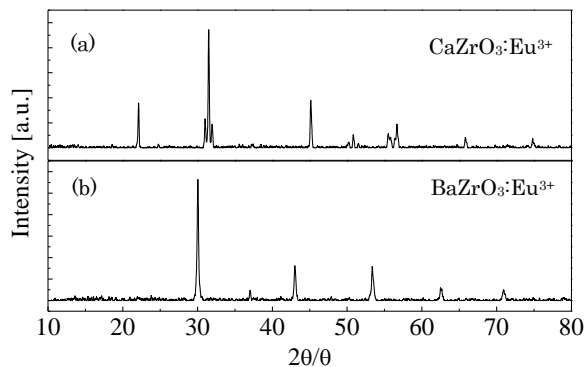


Fig.1 XRD patterns of (a) $\text{CaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}(2\%)$ and (b) $\text{BaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}(2\%)$.

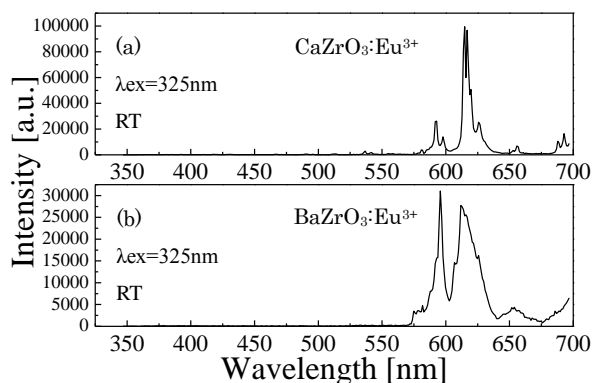


Fig.2 PL spectra of (a) $\text{CaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}(2\%)$ and (b) $\text{BaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}(2\%)$.

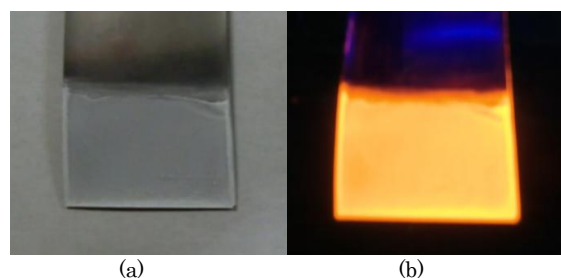


Fig.3 Photographs of $\text{BaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ thin film by EPD (a) under room light, (b) under 254nm UV excitation.

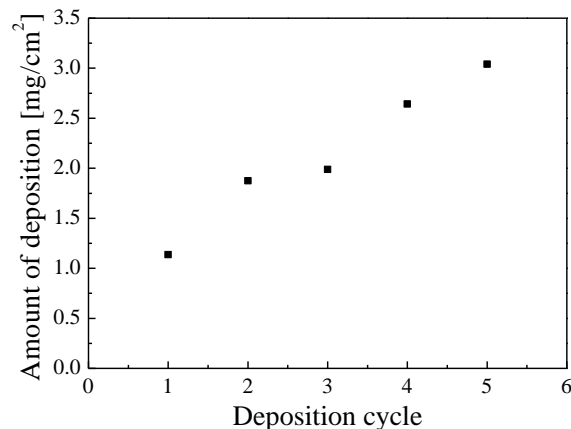


Fig.4 Amount of deposited $\text{BaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ as a function of the deposition cycle.