

コンビナトリアル・ディップコート法を用いて作製した紫外発光 Bi 付活酸化物蛍光体薄膜

Ultraviolet Emitting Bi-Activated Oxide Phosphor Thin Films Prepared by Combinatorial Dip Coating

金沢工大 O. E. D. S R&D センター °大西 健仁, 深田 晴己, 山口 敦史

Optoelectronic Device System R&D Center, Kanazawa Institute of Technology,

°Takehito Oonishi, Haruki Fukada, and Atsushi A. Yamaguchi

E-mail: h-fukada@neptune.kanazawa-it.ac.jp

【はじめに】近年、紫外発光デバイスは医療用途や可視光への波長変換を利用する白色ランプ用光源への応用に期待されている。本研究は、紫外発光無機 EL デバイスを実現可能な強い紫外 PL を有する酸化物蛍光体材料を開発することを目的に、基板の引き上げ速度を厳密に制御したディップコート法によるコンビナトリアル成膜技術¹⁾を用いて Bi 付活多元系酸化物薄膜を作製し、その発光特性について検討したので報告する。

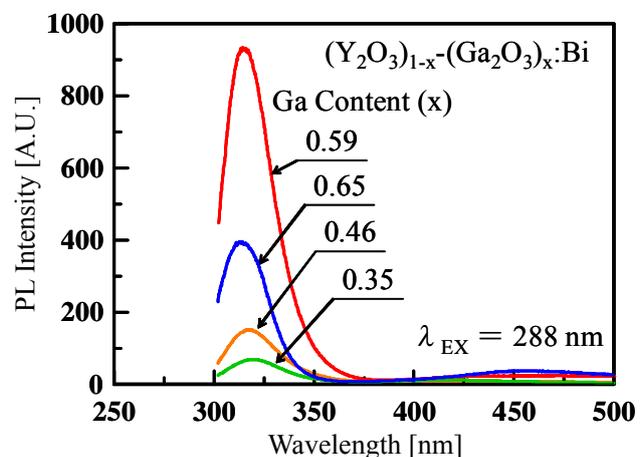
【実験方法】一例として、コンビナトリアル・ディップコート法により Si 基板上に作製された Bi 付活 $(Y_2O_3)_{1-x}(Ga_2O_3)_x$ 系蛍光体薄膜について述べる。薄膜は、まず Y と Bi を含む原料溶液を使用し、基板の引き上げ速度を 0.08 から 4.0 [mm/s] の間で変化させ、膜厚が約 20 [nm] から約 100 [nm] まで約 10 [nm] ずつ増加するように引き上げ速度を調整しながら、一定の距離ずつ基板を引き上げて Y と Bi を含む階段状の薄膜を形成する。次に、基板の引き上げる方向を先程と逆になるように基板をセットし、Ga と Bi を含む溶液を用い、同様の方法で Ga と Bi を含む薄膜を階段状に形成する。以上の 2 回の引き上げ工程の結果、Si 基板上に作製された薄膜の全て領域において膜厚が約 120 [nm] となる。これに加え、基板上に母体材料の Ga/(Y+Ga) 原子数比(x)が変化し、すなわち化学的組成を連続的に変化した薄膜が作製される。さらに、以上の 2 工程を 1 サイクルとし、これを目標の膜厚まで繰り返した後、大気中で約 1100 [°C] の温度条件下で約 1 時間焼成することにより蛍光体薄膜を得た。作製された薄膜は、エネルギー分散型 X 線分析(EDX)法による組成分析、X 線回折(XRD)法による結晶学的特性、フォトルミネセンス(PL)分光法による発光特性についてそれぞれ評価された。

【結果と考察】作製された $(Y_2O_3)_{1-x}(Ga_2O_3)_x$:Bi 薄膜において、紫外から青色領域に発光が観測された。しかしながら、得られた発光特性(発光波長および発光強度)は構成元素の化学的組成に著しく依存することがわかった。下図に、Ga 組成(x)を約 0.35 から約 0.65 で変化した薄膜における PL スペクトルを示す。なお、本測定は励起波長は約 288 [nm] とした。同図より明らかなように、Ga 組成(x)によらず全ての薄膜において約 314 [nm] をピークとするブロードな紫外 PL が観測される。しかしながら、PL ピーク強度については Ga 組成(x)に著しく依存することがわかった。特に、Ga 組成(x)が約 0.59 において最も強い PL が得られた。また、同薄膜(x=0.59)を XRD 測定した結果、主として $Y_3Ga_5O_{12}$ 結晶に起因する回折線が観測された。すなわち、この波長約 314 [nm] の PL は $Y_3Ga_5O_{12}$ 中の Bi^{3+} に起因する発光であると思われる。一方、Ga 組成(x)が小さい場合(約 0.46 以下)の試料を波長約 300 [nm] の紫外光で励起した場合に、波長約 408 [nm] をピークとする近紫外 PL が観測された。この発光は $(Y_2O_3)_{0.65}(Ga_2O_3)_{0.35}$:Bi 薄膜において最も強かったが、その強度は $Y_3Ga_5O_{12}$ 中の Bi^{3+} に起因する約 314 [nm] の紫外発光のそれと比較して約 15 分の 1 であった。しかしながら、母体の構成元素を変えることで、近紫外領域での PL の強度は増加されるものと期待される。

【まとめ】紫外発光無機 EL を実現可能な強い紫外 PL を有する酸化物蛍光体材料を探索する目的に、コンビナトリアル・ディップコート法を用いて Bi 付活多元系酸化物蛍光体薄膜を作製した。その結果、Bi 付活 $(Y_2O_3)_{1-x}(Ga_2O_3)_x$ 系薄膜において、構成元素の化学的組成を変化させることにより、波長約 314 [nm] もしくは約 408 [nm] をピークとする発光が得られた。特に、 $(Y_2O_3)_{0.41}(Ga_2O_3)_{0.59}$:Bi 薄膜で、波長約 314 [nm] をピークとする非常に強い紫外 PL が得られた。

【謝辞】本研究の一部は、科研費基盤 C(24560426) 及び文科省私大戦略的研究基盤形成支援事業の助成により実施された。

【参考文献】1) 田中他, 2012 年秋季第 73 回応用物理学会学術講演会 pp. 14-223 (2012)。

(Y₂O₃)_{1-x}-(Ga₂O₃)_x:Bi 薄膜の PL スペクトル