

修士学位論文要約（令和4年3月）

# V-Zn-O 黄色蛍光体薄膜の形成条件の検討と発光特性の評価

田山 英次郎

指導教員：鷲尾 勝由， 研究指導教員：岡田 健

## Study of Preparation Conditions and Evaluation of Luminescence Properties of V-Zn-O Yellow Phosphor Thin Films

Eijiro TAYAMA

Supervisor: Katsuyoshi WASHIO, Research Advisor: Takeru OKADA

V-Zn-O (TZO) yellow phosphor thin films were fabricated, and their crystallinity and luminescence properties were evaluated for application in UV-excited white LEDs. The VZO thin films were deposited at room temperature and then crystallized by calcination in oxygen atmosphere. The diffraction intensity of  $Zn_3(VO_4)_2$ , which is the origin of luminescence, were maximum at a  $V_2O_5$  concentration of 25 mol%. The difference of quantum efficiency was observed when light excitation was done from top or bottom of the film, suggesting that formation of  $Zn_3(VO_4)_2$  is distributed.

### 1. はじめに

青色励起 LED を用いた白色 LED の過剰な青色成分による演色性の低下を改善するために紫外励起蛍光体を用いた白色発光方式が期待されている。これまでに RF マグネトロンスパッタ法と急速熱酸化処理を用いて、近紫外励起蛍光体である V-Zn-O 黄色蛍光体の石英基板上への合成法が報告され、主に  $Zn_3(VO_4)_2$  が発光に寄与することが明らかになっている [1]。しかし  $Zn_3(VO_4)_2$  を多く含む薄膜の作製条件の検討が不十分であり、VZO と W-Zn-O 青色蛍光体 (WZO) を組み合わせた白色発光薄膜の量子効率 は最大で約 30% と低く、量子効率の向上が課題である [2]。そこで本研究では、量子効率の高い VZO 薄膜の作製を目的とし、V 添加量や膜厚を変化させ結晶性と発光特性を評価した。

### 2. 薄膜堆積と焼成条件

RF マグネトロンスパッタ法 (RF 出力 200W、Ar 雰囲気中、室温) により、ZnO 焼結体ターゲットとエロージョン上に配置した V チップの同時スパッタによって石英基板上に薄膜を堆積した。堆積後、電気炉を用いて酸素 ( $O_2$ ) 雰囲気中、温度 700°C で 5 分間焼成した。焼成後、X 線回折法 (XRD) によって配向性、フォトルミネセンス (PL) 法によって発光特性を評価した。

### 3. VZO 薄膜の結晶性

図 1 に膜厚約 200 nm の VZO 薄膜における各成分の典型的な回折ピークについて、回折強度の  $V_2O_5$  濃度依存性を示す。XRD 測定では  $Zn_3(VO_4)_2$ 、ZnO およ

び  $Zn_2V_2O_7$  の回折を観測した。 $V_2O_5$  濃度 25 mol% 程度で  $Zn_3(VO_4)_2$  (122) 回折強度は最大、ZnO (002) および  $Zn_2V_2O_7$  (-202) 回折強度は最小となり相図 [3] と矛盾しない結果を示した。一方で ZnO (002) 回折強度は単調減少せず約 5 - 12 mol% で極端に低い回折強度を示した。この濃度範囲では何らかの影響で特異的に ZnO の成長が抑制されたと考えられる。

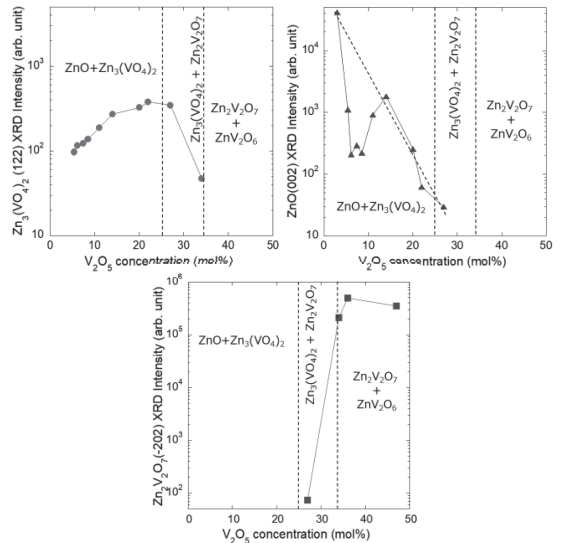


図 1 (a)  $Zn_3(VO_4)_2$  (122), (b) ZnO (002), および (c)  $Zn_2V_2O_7$  (-202) 回折強度の  $V_2O_5$  濃度依存性

4. VZO 薄膜の発光特性

フォトルミネッセンス(PL)法(励起波長  $\lambda_{ex} = 290 \text{ nm}$ )によって発光特性を評価した。励起光を薄膜堆積面に照射する成膜面励起と石英基板側に照射する基板面励起の2パターンで測定した。発光波長は約  $580 \text{ nm}$  で  $\text{V}_2\text{O}_5$  濃度、励起面によらず変化はなかった。図2に膜厚  $200 \text{ nm}$  の試料における量子効率の  $\text{V}_2\text{O}_5$  濃度依存性を示す。成膜面励起 (film ex.) では  $26 \text{ mol\%}$ 、基板面励起 (sub ex.) では  $22 \text{ mol\%}$  で量子効率が最大となり、図1に示した  $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2(122)$  回折強度と相関があることがわかる。また  $15 \text{ mol\%}$  以下の範囲では成膜面励起に比べて基板面励起の量子効率が高くなった。厚さ方向に均一な薄膜では励起方向によって量子効率は変化しないと考えられるため、本研究で作製した薄膜は厚さ方向に不均一であり、発光に寄与する  $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$  が基板面側により多く形成されたと考えられる。

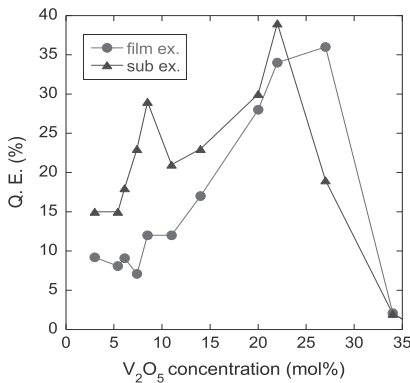


図2 量子効率の  $\text{V}_2\text{O}_5$  濃度依存性

次に、厚さ方向の成分の偏在を検証するため、異なる膜厚における発光特性について検討した。図3に膜厚  $100 - 400 \text{ nm}$  における成膜面励起と基板面励起時における量子効率差と  $\text{V}_2\text{O}_5$  濃度の関係を示す。膜厚  $100$ 、および  $200 \text{ nm}$  のサンプルではおよそ  $10\%$  以下の差に留まり大きな差は見られなかった。一方  $300 \text{ nm}$  と  $400 \text{ nm}$  のサンプルでは  $15 \text{ mol\%}$  程度まで  $\text{V}_2\text{O}_5$  濃度の増加に伴い差が増加する傾向がみられ、 $200 \text{ nm}$  以下の薄膜に比べて顕著な差がみられた。

VZO 薄膜に対する波長  $290 \text{ nm}$  の光の侵入長は約  $70 \text{ nm}$  である。そのため図4に示すように膜厚が厚い場合は励起光照射面によって励起される領域のオーバーラップがなく量子効率に差が生じる。逆に膜厚が薄い場合は成膜面励起、基板面励起で励起される領域の共通部分が多いため量子効率の差は小さくなる

考えられる。

以上のように、膜厚  $300 \text{ nm}$  以上で厚さ方向の成分の偏在の影響が顕著になり、 $15 \text{ mol\%}$  以下の範囲では成膜面励起より基板面励起で高い量子効率を示すことが明らかになった。

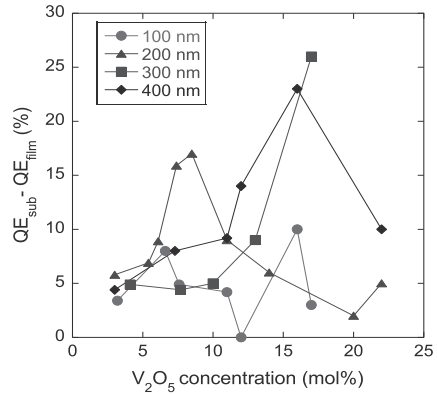


図3 励起面による量子効率の差と  $\text{V}_2\text{O}_5$  濃度の関係

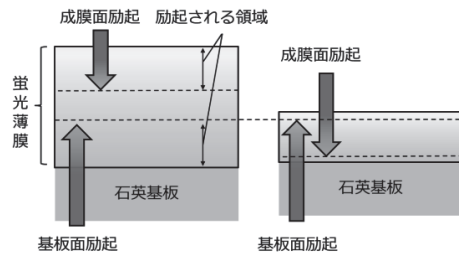


図4 膜厚と励起される領域の関係

4. まとめ

本研究では VZO 薄膜の V 添加量、膜厚を変化させ結晶性および発光特性を評価した。  $\text{V}_2\text{O}_5$  濃度  $25 \text{ mol\%}$  程度で  $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$  回折強度と量子効率が最大となった。  $15 \text{ mol\%}$  以下の範囲では成膜面励起に比べて基板面励起の量子効率が高くなったため、基板面側に  $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$  が多く形成されると考えた。励起面による量子効率の差は膜厚  $300 \text{ nm}$  以上で顕著になることが明らかになった。

文献

1. T. Kawashima, and K. Washio, Ceram. Int. **43**, 9267 (2017).
2. R. Okamoto, K. Washio, and T. Okada, 電通談話会記録 **89**, 174 (2020).
3. M. Kurzawa, et al. , Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **64**, (2001).