

研究調査報告書

光関連機能性薄膜材料

2 0 0 0 年（平成12年）3月

社団法人 照 明 学 会

光関連機能性薄膜材料研究調査委員会

はじめに

光に関連した薄膜材料の応用には代表的なものとして赤外反射膜（ハロゲン電球などの照明光源用）、選択反射膜（照明器具のダイクロイックミラーなど）、透明導電膜（LCD, EL, PDP などのディスプレイ用および蛍光ランプ、低圧ナトリウムランプなどの光源用としてのITO など）等があり、それらの性能も急速に向上している。

上記のように照明分野における機能性薄膜材料の果たす役割は大きいものがある。この時点で、機能性薄膜材料の性能・評価および応用・関連技術について調査し、さらに最新の研究動向についても調査を行うことは極めて重要なことである。

以上の観点から、光関連機能性薄膜材料研究調査委員会が平成9年6月に設置され、平成11年10月まで10回の委員会をもって精力的に機能性薄膜材料の動向について調査研究を行ってきた。本調査はその結果をまとめたものである。

本調査では、まず、光源材料として不可欠な透光性セラミックスについてまとめた。新しい発光管やレーザのホスト材料として興味もたれている Y_2O_3 系やシンチレータ応用が期待される $Gd_2O_2S:Pr$ 系が取り上げられている。光源用の赤外反射膜や選択反射膜では1980年代に入り、高耐熱性の TiO_2-SiO_2 , $Ta_2O_5-SiO_2$ などの誘電体多層膜を反用した高効率ハロゲン電球が開発され、実用化されている。その後自動車用イエローランプには $Si_3N_4-SiO_2$ 膜も利用されている。

ディスプレイデバイスにはITO 薄膜の使用は不可欠であるが、ITO の技術的課題についても調査した。次に本調査の主流であるセラミック薄膜、蛍光体、フォトリフラクティヴガラスやフォトクロミックを取り上げた。蛍光体関連では有機・無機 EL 素子や蓄光材料が含まれる。

最近「光触媒」という言葉が頻繁に開かれ、注目されるようになった。これは弱い光を利用した酸化チタン光触媒反応による防臭、空気洗浄、セルフクリーニング、抗菌などの機能をもつ製品が開発され、市場をにぎわしているためである。ここでは酸化チタン光触媒の最近の動向について述べ、その照明への応用についても触れている。

最後にディスプレイ関連で PDP 用保護膜も紹介した。

本調査は、それぞれの分野の見識者のヒアリングを中心に行い、担当者がそれらの資料をもとにまとめたものである。従って、全体的に統一されておらず、読みにくい点も多いと思うが、光関連材料における機能性薄膜材料の位置づけが少しでも御理解頂ければ幸いである。

ヒアリングに御協力頂いた専門家諸氏、原稿を整理して頂いた担当者の方々に感謝したい。

平成12年2月7日
委員長 一ノ瀬 昇

目次

(ページ)

- はじめに・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 1
- 1. 委員構成および研究調査経過・・・・・・・・・・・・・・・・ 3
- 2. 透光性セラミックスの研究動向・・・・・・・・・・・・・・ 7
- 3. 赤外反射膜・選択放射膜・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 12
- 4. 赤外反射膜・選択放射膜の照明器具への応用・・・・ 19
- 5. ITO薄膜の現状と課題・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 24
- 6. 酸化亜鉛セラミックスのカソードルミネセンスによる評価・・・・ 30
- 7. セラミックス誘電体薄膜の物性と応用・・・・・・・・・・ 36
- 8. 薄膜・透明体光学セラミックスの欠陥・・・・・・・・・・ 42
- 9. フォトリフラクティブガラス・・・・・・・・・・・・・・ 47
- 10. フォトクロミズム・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 53
- 11. 酸化チタン光触媒膜の最近の研究動向・・・・・・・・・・ 60
- 12. 光触媒の照明への応用・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 70
- 13. 有機EL素子・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 76
- 14. 無機EL素子・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 83
- 15. PDP用保護膜・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 93
- 16. 新世代の蓄光性材料・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 100

日7月9年91和平
 長 藤ハ一 委員長

1. 委員構成および研究調査経過

1. 1. 「光関連機能性薄膜材料研究調査委員会」委員構成

委員長	一ノ瀬 昇	早稲田大学
幹事	細野 秀雄	東京工業大学
	羽田 肇	無機材料研究所
	小林健吉郎	静岡大学
	小原 章男	元・東芝ライテック(株)
委員	市村 公二	大日本印刷(株)
	大石 知司	(株)日立製作所
	川井 博	岩崎電気(株)
	川勝 晃	東芝ライテック(株)
	土橋 章宏	(株)日立製作所
	野口 晋治	松下電工(株)
	山崎 繁	岩崎電気(株)
	横溝 雄二	ハリソン電機(株)
	渡部 勁二	(株)エレバム(元・三菱電機(株))

(所属は1999年12月現在)

非公開研究会(ヒヤリング)および報告書作成の協力者は次の諸氏です。

()内は報告書の作成の目次項目番号を示す。

水橋 衛	(株)旭硝子	(5.)
大橋 直樹	東京工業大学	(6.)
鶴見 敬章	東京工業大学	(7.)
藤嶋 昭	東京大学	(11.)
佐藤 光治	東芝ライテック(株)	(12.)
佐藤 佳晴	三菱化学(株)	(13.)
南 内嗣	金沢工業大学	(14.)
村山 義彦	根本特殊化学(株)	(16.)

1. 2. 研究調査経過

第1回委員会（1997年6月13日）

委員会設立の趣旨説明、委員会の進め方、研究調査範囲などについて審議した。

設立趣旨は、「赤外反射膜、選択反射膜、透明導電膜、光触媒などの光関連機能性薄膜および材料の性能・評価（方法）、さらに、応用・関連技術を調査し、最近の研究動向について調査研究すること。」とした。

第2回委員会（1997年9月22日）

・非公開研究会

(1) 光触媒について、講師 藤嶋 昭教授（東京大学工学系研究科）

酸化チタン光触媒の原理と性能、殺菌、汚れ、悪臭などの環境対策への応用として、抗菌性のタイル、紙、汚れないテント、ガラス、空気清浄器など、さらに、研究成果として超親水性について報告された。

(2) 光触媒の応用、講師 佐藤 光治氏（東芝ライテック（株））

酸化チタン光触媒の照明器具への応用として、トンネル照明器具、屋外道路灯、屋内照明器具に使用した場合の効果について報告された。

第3回委員会（1998年1月12日）

・非公開研究会

(3) 「新世代の蓄光性材料」講師 村山義彦氏（根本特殊化学）

新しい蓄光性材料について、材料の特徴、長残光発光メカニズム、用途について述べた。

(4) 「酸化亜鉛セラミックスのカソードルミネッセンスによる評価」

講師 大橋直樹氏（東工大）

オージェ電子分光法とカソードルミネッセンス法を組合せによって、化学組成、化学結合状態、不純物や欠陥の空間分布、バンドギャップ内の準位のエネルギー分散の情報が得られ、酸化亜鉛セラミックス材料を評価した。

第4回委員会（1998年4月20日）

・非公開研究会

(5)「赤外反射膜・選択放射膜」講師 川勝委員

赤外反射膜・選択放射膜の基礎事項として、材料、生成方法、性能に関して技術動向と課題について述べた。

(6)「赤外反射膜・選択放射膜の応用」講師 野口委員

赤外反射膜・選択放射膜の照明への応用として、照明器具の反射笠へ選択放射膜の応用、赤外反射膜のハロゲン電球とHIDランプへの応用について述べた。

第5回委員会（1998年6月30日）

・非公開研究会

(7)「セラミックス誘電体薄膜の物性と応用」講師 鶴見敬章氏（東京工業大学）

酸化物誘電体薄膜（PZT, SBT, Y1など）の作成法として、ゾルゲル法（組成制御が容易）、MDCVD法（段差被覆性がよい）などの特徴を述べた。

(8)「ITO薄膜の製造法」講師 水橋 衛氏（(株)旭硝子）

フロート法、フュージョン法、ダウンロード法などの製法によるITOの性能について述べた。

第6回委員会（1998年10月5日）

・非公開研究会

(9)「フोटリフラクティブに関連する話題」講師 細野幹事

光ファイバーのドーパ剤（ $\text{GeO}_2\&\text{SiO}_2$ ）、ITO-回折格子（結晶とアモルファス） $\text{C}-12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 ZnO などの研究動向を紹介した。

(10)「フォトクロニズム」講師 小林幹事

$\text{SrTiO}_3:\text{Fe, Mo}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Co}$ 、 $\text{Ga-ZnO}+\text{SiO}_2$ 、 $\text{ITO}:\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{TlO-ZnS-SiO}_2(\text{Cu})$ などの研究動向を紹介した。

第7回委員会（1999年1月26日）

・非公開研究会

(11)「新しい透光性セラミックスの研究動向」講師 一ノ瀬委員長

Al_2O_3 、 Y_2O_3 、YAG、AlN、 CaLa_2S_4 、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ などの透光性セラミックスの光学特性について、最近の研究動向を紹介した。

第8回委員会（1999年4月13日）

・非公開研究会

(12)「薄膜の欠陥」(透光性の劣化) 講師 羽田幹事

I TO、YAGなどの薄膜・透明体光学セラミックスの欠陥について、酸素欠陥、非平衡欠陥、酸化物のカチオン化による欠陥などのメカニズムについて紹介した。

(13)「有機EL素子—実用化への課題—」講師 佐藤 佳晴氏 (三菱化学 (株))

有機EL素子の技術動向について、輝度 100cd/m²、発光効率 20lm/W のものが得られ、フルカラーも発表されて、実用化の段階に入った。発光素子として、国内研究では低分子が主であるが、高分子は外国が盛んである。発光効率、寿命に関する技術動向および将来展望を述べた。

第9回 委員会（1999年5月18日）

・研究会（一部公開）

(14)「PDP 用保護膜」講師 渡部委員

PDP の放電空間壁の保護膜として MgO が使用されているのは、2次電子が出易いこと、ガラスからの Pb の抑制（電圧上昇抑止）などのメリットがある。

(15)「無機ELの現状と将来展望」講師 南 内嗣氏 (金沢工大)

無機ELによるディスプレイのフルカラーはR、G、白色(SrS:Ce)はかなりのレベルにあるがBが課題である。最近 Ga₂O₃ が注目されており、活性剤として、Mn, Cr, Eu(G)、Cr(Re)、Sn(B)が報告されている。

・ 報告書の内容について、項目、執筆などの担当を決めた。

第10回 委員会（1999年10月19日）

・ 目次の決定、報告書の作成、発行のスケジュールを決定した。

2. 透光性セラミックスの研究動向

2.1 はじめに

昨今の技術進歩には目をみはるものがある。この技術の土台を支えているのが材料であるといえる。特に先端技術の一端としてファインセラミックスのなす役割は大きく、最先端技術といわれるオプトエレクトロニクス分野においても、高性能、多機能光学材料として透光性セラミックスが注目されている。

一般にセラミックスは不透明で光学材料としては不向きとされていたが、1958年米国のGE社の研究陣により透光性アルミナ(Al_2O_3)が発明¹⁾されて以来、 MgO 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 をはじめとする多くの透光性セラミックスが登場してきた。特に、アルミナは 2000°C 以上の融点をもち、耐熱性と強度がガラスにより優れているため高圧放電灯の発光管や高温で透光性を示す容器などに用いられてきた。さらに1970年に、米国Sandia研究所では PbTiO_3 - PbZrO_3 系に La_2O_3 を添加したPLZTと呼ばれる強誘電体セラミックスで透光性のものを得ることに成功した²⁾。これらのセラミックスは優れた電気光学効果を示すことから、単結晶に代わる新しい情報処理用光学材料として一躍脚光を浴び、その応用が注目されている。

ここでは透光性セラミックスとして最近開発されたもののなかから Y_2O_3 系セラミックスと $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}$ 系セラミックスを紹介する。

2.2 セラミックスの光学的性質

各論に入る前にセラミックスの光学的性質について簡単に触れておく。セラミックスは陶磁器で代表されるように原料粉末を焼結して得られる多結晶体で、その微細構造は一般に結晶粒、結晶粒界のほかに析出物および気孔(空孔)から成っている。結晶粒の屈折率 n は通常空気の $n=1$ より大きいいため、セラミックスに入射した光は結晶粒界で散乱し透光性に悪影響を及ぼす。もう少し厳密に言うと、図2-1の多結晶セラミックス中を通過する光の散乱を示す模式図で、光は物体の表面の凹凸で一部乱反射し、そして屈折しながら内部へ進む。さらに同図に示された多結晶焼結体中の各種の欠陥により散乱と吸収を繰り返しながら外部へと光は出ていく。多結晶セラミックスの透光性は、焼結体組織に非常に敏感であり、セラミックス製造プロセス上の問題と大きな係り合いをもっている。

なお、用語で透光性とか透明性とかいう言葉が出てくるので説明しておく。正確な用語では、セラミックスのような散乱性の物質には、“透光性(translucent)”を用い、ガラスのような散乱を含まない(吸収のみ)物質には、“透明性(transparent)”を用いるべきである³⁾。

2.3 セラミックスが透光性を示す条件⁴⁾

透光性セラミックスとしては当然光透過率の高いことが必要であり、光透過率 T は一般に次のようなパラメータで決められる。すなわち、セラミックスへの入射光強度を I_0 、透過光強度を I 、反射率を R 、セラミックスの厚さを t 、吸収係数を μ とすると、

$$T=I/I_0=(1-R)^2\exp(-\mu t) \quad (1)$$

となる。セラミックスの $R(=[(n-1)/(n+1)]^2)$, n : 屈折率) は、ほぼ 5~20%で比較的大きいが、表面反射防止膜の利用により R を大幅に低減できる。したがって(1)式で T を大きくするには、 μ と t を小さくすれば良いことになり、一見不透明のものでも薄くすると透明に見えるのは t が小さくなるためである。

一方 μ は、真の吸収 α と、セラミックスの不完全性に基づく散乱 S_{im} , およびセラミックスの光学異方性に起因する散乱 S_{op} より、

$$\mu = \alpha + S_{im} + S_{op} \quad (2)$$

で示され、 μ の減少を図ることは(2)式右辺の各項をできるだけ小さくすることにつながる。

表 2-1 は、(2)式における各基本因子がセラミックスを透明化する上でのポイントとどのような関係にあるかを示したもので、最近の透光性セラミックスもこの考え方に沿って開発されている。なお、セラミックスに透光性をもたすためには、 S_{op} の減少が不可欠であることに注意しなければならない。

図 2-2 は、セラミックスの異方性が光透過率にどれほどの影響を与えるのか例を示したもので、光学異方性(結晶格子異方性)が小さくなるほど光透過率が上昇している。透光性ジルコニアで、 ZrO_2 に Y_2O_3 や TiO_2 が添加されて高度に透明化が図られているのは、図 2-2 を巧みに利用した結果である。

2.4 新しい透光性セラミックス

表 2-2 は、最近開発された主な透光性セラミックスをまとめたものである。72.5Al₂O₃-27.5SiO₂組成のムライトは、組成を最適化することによって透光性を向上させ、Y₂O₃は BeO 添加により焼結温度を従来よりも下げ、ZrO₂は Y₂O₃と TiO₂の複合添加により結晶構造を立方晶として光透過率を向上させたものである。

AIN に対して種々の添加物が試みられているが、これは透光性向上を目的としたものではなく、高熱伝導率化と焼結し易さを狙ったものである。なお AIN は六方晶なので半透明であり、完全に透明化するには立方晶にしなければならない。

ALON は Al₂O₃に 30mol% AIN を加えた固溶体で、Y₂O₃を添加して焼結性を向上させている。表 2-2 の中で注目されるのは、従来のセラミックスには見られなかった硫化物や炭化物、窒化物の登場である、CaLa₂S₄は透光性にすぐれているが、ここに示した Gd₂O₃S は全透過率の値で、実際には半透明である。また、SiC や Si₃N₄は CVD 法によって作られた薄膜である。

ここでは発光管やレーザーのホスト材料として興味もたれている Y₂O₃-ThO₂系や Y₃Al₅O₁₂(YAG)など Y₂O₃系と、シンシレータ応用が期待される Gd₂O₃S:Pr 系について述べる。

(1) Y₂O₃系

オプトエレクトロニクス時代の担い手としての固体レーザーの代表として

$Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)レーザ、ルビーレーザ、ランタン・ベリレイド(La_2BeO_3)レーザ、ガラスレーザがある。Nd:YAG は発振しきい値が低く、発振利得も大きいことから、連続発振が容易に得られる。Nd:YAG レーザからの高出力レーザ光を凸レンズ、放物面鏡を用いてスポットを小さくすることによってパワー密度の高いレーザビームを集光して用い、パワーは $10^4 \sim 10^6 W/cm^2$ にわたる。

上記の固体レーザは単結晶を用いたものであるが、1973年、GE社のGreskovichら⁵⁾は、 Y_2O_3 に10% ThO_3 、1% Nd_2O_3 を添加した系を水蒸気流中、2170°Cで焼結することによって透光性焼結体固体レーザ(NDY)の開発に成功し、レーザ分野においても焼結体が一步踏み出すことになった。Nd:YAG 単結晶レーザは蛍光スペクトル幅が狭いことによる低いエネルギー蓄積能(高い利得)が特長であり、一方 Nd_3^+ をドープしたガラスレーザはスペクトル幅が広いことによる低い利得が特長となっている。したがってこれらの材料では、高いスペクトルピークと高い平均出力を同時に満足することがやや難しい状況にある。 Y_2O_3 系のスペクトル幅はちょうど前二者の間にあり、上記二つの特性をうまく満足しうる可能性があり期待が大きい。表2-3にNDYとYAG/Ndの諸特性の比較を示した。

単結晶体に匹敵する透光性多結晶体イットリウム・アルミニウム・ガーネット(YAG) [$Y_3Al_5O_{12}$]は、機械的特性に優れ、熔融金属に対して極めて優れた耐食性を示す材料である。そのために、固体レーザホスト材料や発光管材料あるいは各種高温用構造部材の応用として期待されている。これらの実用化を図るにあたって、透光性などの機能性とともな機械的特性について詳細に把握する必要がある。発光管材料としての応用に焦点を絞った場合、ランプ点灯時の発光管内部には、引張応力が働くため、引張応力下による高温クリープ変形挙動について検討する必要がある。さらにYAGセラミックスの変形挙動に対する焼結助剤の添加効果、あるいは複酸化物特有の陽イオン比の影響についての知見も必要である。現象面からYAGセラミックスの高温クリープ特性、変形挙動に対する焼結助剤の添加効果あるいは陽イオン比の影響に関しては、すでに報告されている⁶⁾。また、YAGセラミックスの高温クリープ特性を把握するために、YAGセラミックスの変形挙動から得られた拡散係数と酸素及び陽イオン拡散実験から得られた拡散係数を比較検討し、YAGセラミックスの変形挙動に関わる拡散係数及び拡散経路についても検討されている⁷⁾。YAGセラミックスの一般的な製法は次の通りである。YAG粉末体は均一沈殿法によってイットリウム塩化物とアルミニウム塩化物の溶液から合成した。合成したYAG粉末体をスリップキャストによって成形し、真空中($1 \sim 6 \times 10^{-4}$ torr), 2023Kの温度で焼成を行なった。得られた焼結体の相対密度は99.9%以上で平均粒径が $1.7 \mu m$ の透光性セラミックスである。

高圧ナトリウムランプ用発光管としてはNaガスに対する腐食性も問題となるがYAGセラミックスは図2-3に示すように Al_2O_3 に比べて優れた特性を示しており近い将来実用化が期待される。

レーザ応用に関して言えば、一般的に現状のセラミックス合成技術でレーザ材料を作製することは殆ど不可能に近い。しかし、科学技術の進歩によっては否定できない側面もある。セラミックスの材料的視点に立てば①ガラス並みの大型形状の製造可能(巨大出力化)②蛍光元素の高濃度化と均一化(高効率化)がその利点として挙げられよう。また、製造面での利点は①製造時間が1/数~1/数十程度②歩留まりの飛躍的に向上③製造の柔軟度向上(多品種少量, 大量生産のいずれにも対応可)などが考えられる。もし、セラミ

ックスレーザ材料が実現すれば、ディスク型レーザ発振器を組み上げることによって、現状技術の10-100倍(計算上)の超高出力レーザが出現することも考えられなくはない。

最近 Ikesue ら¹¹⁾によって合成されたセラミックスは単結晶にかなり近い光学的特性を有していることからセラミックスレーザの期待が大きくなっている。表2-4に単結晶、多結晶YAGの特性比較を示した。光透過率スペクトルは図2-4に、またレーザのホスト材料の比較は表2-5に示してある¹¹⁾。

(2) $Gd_2O_2S:Pr$ 系

シンチレータは、放射線により可視光の光を発する物質である。放射線の強度とシンチレータの発光量とは比例関係にあるため、シンチレータと光検知器を組み合わせることで、放射線の計測が可能となる。主に、X線CTなどの医療機器、分析機器、放射線を用いた非破壊検査装置、放射線漏洩検査装置などの分野に用いられる。シンチレータに要求される特性としては、放射線に対する感度が大きいこと材料の均質性が高いこと、化学的に安定であることなどが挙げられる。さらに、X線CTのように放射線の強度変化を高速に検出していく装置に用いられる場合には、残光(放射線による励起を停止した後も続く発光)が小さいことが重要となる。ところが、既存の $CaWO_4$ 単結晶などのシンチレータは残光に小さいものは感度は小さく、シンチレータに対する特性の要求を十分満足しているとは言いがたい。表2-6に各種シンチレータの性能比較を示した。

最近これらの要求を満足するものとして、 $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{10)}$ や $Gd_2O_2S:Pr(Ce,F)^{11)}$ のセラミック材料が開発された。一例として $Gd_2O_2S:Pr(Ce,F)$ セラミックシンチレータを紹介するが、これは $Gd_2O_2S:Pr$ 蛍光体の組成をベースに、Ce添加により残光を低減し、またF添加により感度を向上させたものである。図2-5には既存のシンチレータと $Gd_2O_2S:Pr(Ce,F)$ セラミックシンチレータの残光、感度特性を示すが、これは感度が大きく、残光は小さく、特性バランスに優れた材料と言える。新しいセラミックは、現在X線CT検出器に使用され、解像度の向上を実現している。なお、 $Gd_2O_2S:Pr$ 系の光透過率はそれ程よいものではない。

Gd_2O_2S の製法についてはBridgeman-Stockbarger法による単結晶化の試み¹²⁾もあるが、融点が $2000^{\circ}C$ 以上と高く、またその高温域での硫黄の蒸発飛散が著しいため、大型の単結晶の育成は困難である。一方、透光性セラミック化についても、 Gd_2O_2S は六方晶系の異方性結晶であり、かつ分解し易いため通常の粉末冶金法では焼結が難しい。そこに登場したのが、Hot Isostatic Pressing (HIP)法を用いた透光性セラミック化の方法である¹³⁾。

焼結助剤に Li_2GeF_6 を用い、 $1300^{\circ}C$ 、 $1000atm.$ 、 $3h$ のHIP条件で作製したものは、見掛けの密度は理論密度($7.34g/cm^3$)の99%以上である。結晶粒の形態は板状、棒状になっていて、そのサイズは $50\sim 100\mu m$ 程度である。得られた試料は黄色味を帯びていて、良好な透光性を示す。光透過率は、試料の厚さの増加とともに直線的に減少し、 $1mm$ 厚における値は入射光の約60%である。

2.5 おわりに

最近開発された Y_2O_3 系、 Gd_2O_2S 系などのいくつかの透光性セラミックについて述べた。これらのセラミックはこれからの材料であり、応用面からみても魅力のあるもの

べた。これらのセラミックスはこれからの材料であり、応用面からみても魅力のあるものである。しかし、それらにもさらなる特性改善が必要である。例えば、短波長で良好な特性を示す材料があれば、高エネルギー光の紫外線が制御可能になるし、また長波長域での透光性セラミックスが開発されれば、CO₂ レーザの光通信素子あるいは赤外線センサのシャッタなどへの応用が考えられる。それら材料の開発には青色発光素子や青色レーザーダイオードにおける GaN の成功にみられるように思い切った発想の転換が必要となってこよう。

(一ノ瀬 昇・早稲田大学)

参考文献

- 1) Am.Ceram. Soc. Bull. ; 38 (1959) 507
- 2) G. H. Haertling et. al. ; J. Am. Ceram. Soc. 54 (1971) 1
- 3) 一ノ瀬昇ほか ; 東芝レビュー 37 (1982) 124
- 4) 戸田堯三 ; 工業と製品 No.72 (1990) 298
- 5) C.D. Greskovich et. al. ; Am. Ceram. Soc. Bull. 52 (1973) 473
- 6) 野沢星輝ほか ; 粉体粉末冶金協会平成 10 年度春季大会講演概要集 (1998) 28
- 7) 野沢星輝ほか ; 粉体粉末冶金協会平成 11 年度春季大会講演概要集 (1999) 38
- 8) A. Ikesue et. al. ; J. Am. Ceram. Soc. 78 (1995) 225
- 9) A. Ikesue et. al. ; J. Am. Ceram. Soc. 78 (1995) 1033
- 10) C.D.Greskovich et. al. ; Am. Ceram. Soc. Bull. 73 (1992) 1120
- 11) 山田 敬雄 ; 化学と工業 46 (1993) 606
- 12) L.E. Sobon et. al. ; J. Appl. Phys. 42 (1971) 3049
- 13) 伊藤由喜男ほか ; 工業と製品 No.71 (1989) 352

表 2-1 セラミックスにおける透光化上のポイント

基本因子	透明化上のポイント
吸収係数 α	○高純度原料を使用する
	○各プロセスでの不純物混入をできるだけ抑える
散乱係数 S_{im}	○各プロセスでの組成の均一化や組成変動の低減を徹底する
	○十分な緻密化焼結を行い、気孔率=0にする
散乱係数 S_{op}	○配合組成(添加物も含む)を最適化して、析出物の無いようにする
	○異方性のないセラミックスを選ぶ ○添加物によって、異方性の小さい組成になるようコントロールする

表 2-2 最近開発された透光性セラミックス

セラミックス	添加物 (添加量 wt%)	透光率 (%)	波長 (nm) / 試料厚さ (mm)
AlN	CaO (0.5)	20~40	4~6.5 (0.5)
	CaC ₂ (2)	20~45	2~6.5 (0.5)
	3CaO-Al ₂ O ₃ (2.1)	42	5.5 (0.5)
ALON	Y ₂ O ₃ (1~3)	70~80	2.5~5 (2)
72.5Al ₂ O ₃ -27.5SiO ₂	なし	70~85	2.5~4 (7.9)
cBN	Mg ₃ BN ₃ (0.15~3mol)	半透明	可視光 (-)
CaLa ₂ S ₄	なし	>65	0.5~20 (1.2)
Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	なし	透明	可視光 (-)
Gd ₂ O ₃ S	Li ₂ GeF ₆ (0.1~0.15)	~55	W-lamp (1.0)
SiC	なし	10~27	0.5~0.9 (0.18)
	なし	20~90	0.3~4 (0.1)
Si ₃ N ₄	なし	40~70	0.3~0.7 (0.63)
	なし	20~90	0.3~4 (0.1)
	なし	20~90	0.3~4 (0.1)
Y ₂ O ₃	BeO (0.1)	80	0.3~7 (1.0)
ZrO ₂	Y ₂ O ₃ (8 mol) TiO ₂ (10mol)	~60	0.4~6 (0.48)
	Er ₂ O ₃ (3 mol)	半透明	可視光 (-)
	なし	半透明	可視光 (-)

表 2-3 Y₂O₃セラミックスと YAG/Nd の諸特性

	NDY	YAG/Nd
結 晶 系	立 方 晶 ($a=10.649 \text{ \AA}$)	立 方 晶
密 度 (g/cm ³)	5.31	4.56
硬 度 (MOH)	7.2	8.5
融 点 (°C)	>2250	1970
熱伝導度 [W/cm°C]	0.063	0.11
屈 折 率	1.92	1.83
比 熱 (cal/g°C)	0.038* (at 100°C)	—
発振波長 (μ)	1.074*	1.0640
寿 命	210*	~240

表 2-4 単結晶, 多結晶 YAG の特性比較

	Polycrystalline	Single crystal
Bulk density (g/cm ³)	4.55	4.55
Vickers hardness (GPa)	12.8	12.6 [†]
Refractive index [‡]	1.81	1.81 [†]
Thermal conductivity (J/(cm·°C·s)) [§]		
at 20 °C	0.105	0.107 [†]
at 200 °C	0.067	0.067 [†]
at 600 °C	0.046	0.046 [†]

[†]Measured at <111> orientation. [§]Measured by laser flash method. [‡]Measured by ellipsometer.

表 2-5 レーザホスト材料としての単結晶, 多結晶 YAG の比較

	0.9 at.% Nd:YAG [§] single crystal	1.1 at.% Nd:YAG polycrystal
Vickers hardness (GPa)	12.7	12.8
Refractive index* at 590 nm	1.808	1.810
Thermal conductivity [†] (J/cm·°C·s)		
20°C	0.107	0.104
200°C	0.067	0.068
600°C	0.046	0.046
Decay time [‡] (μs)	217	210

*Measured by ellipsometer. [†]Measured by laser flash method. [‡]Excited by xenon flash lamp and detected by oscilloscope. [§]Fabricated by Czochralski method, <111> orientation.

表 2-6 各種シンチレータの性能比較

特 性	Gd ₂ O ₂ S : Pr (Ce, F)	CdWO ₄	Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂	NaI : Tl	CsI : Tl
相対感度	1.8	1.0	0.3	2.0~2.5	2.0~2.5
残光 (%/3 ms)	0.01	0.005	0.005	0.5~5	0.5
ピーク波長 (nm)	510	530	480	415	565
密度 (g/cm ³)	7.25	7.90	7.13	3.67	4.51

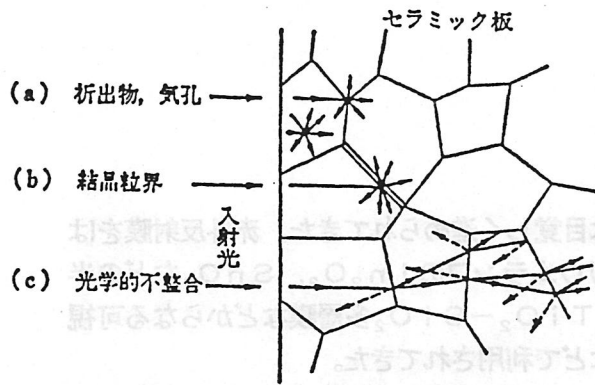
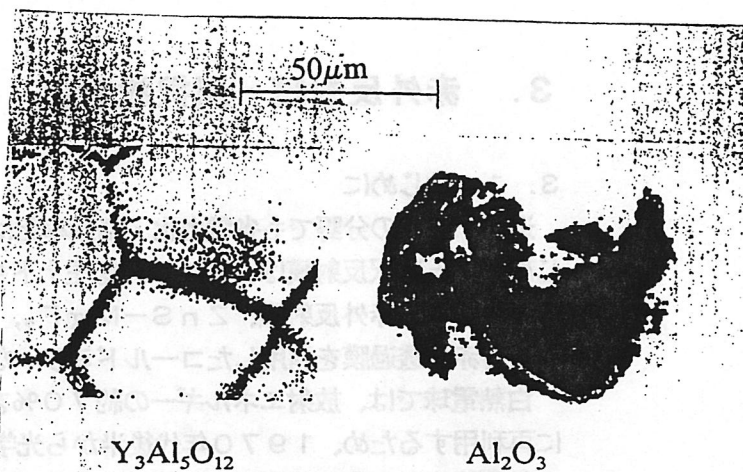


図 2-1 多結晶セラミックス中を通過する光の散乱を示す模式図



Na ion image at 1 μ m depth

図 2-3 Na ガス中でのセラミックスの腐食性

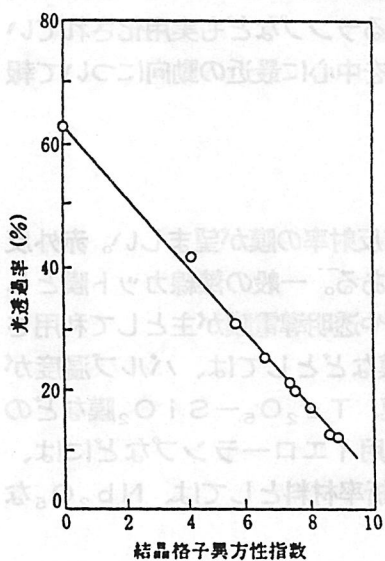


図 2-2 セラミックスの異方性と光透過率との関係 (PLZT セラミックスの例)

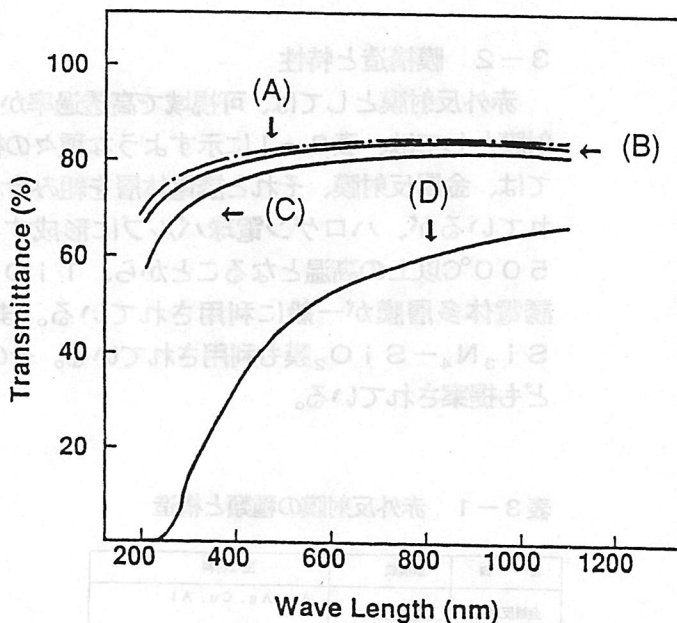


図 2-4 YAG セラミックスの光透過率スペクトル

- (A) YAG 単結晶
- (B) 1800 $^{\circ}$ C 焼成
- (C) 1750 $^{\circ}$ C 焼成
- (D) 1700 $^{\circ}$ C 焼成

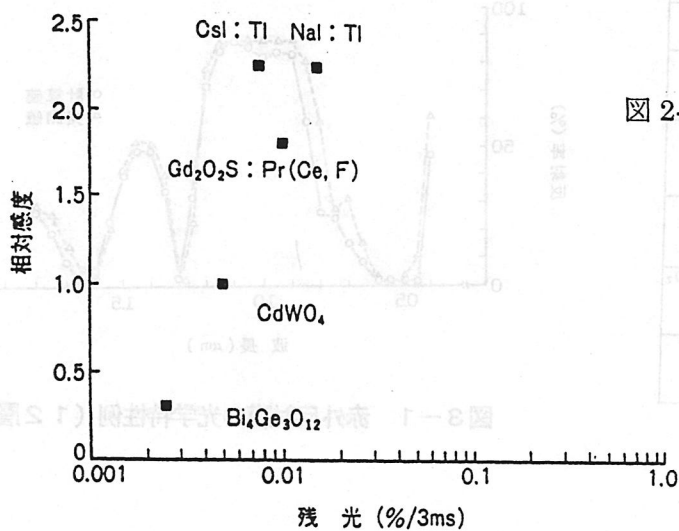


図 2-5 Gd₂O₂S:Pr(Ce,F) セラミックシンチレータの感度, 残光特性

3. 赤外反射膜・選択放射膜

3.1 はじめに







近年、照明の分野でも省電力化・高効率化は目覚しく進められてきた。赤外反射膜をはじめとする選択放射膜は、古くは、低圧ナトリウムランプの In_2O_3 、 SnO_2 などの半導体からなる赤外反射膜、 ZnS-MgF_2 、 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 多層膜などからなる可視光反射赤外透過膜を利用したコールドミラーなどで利用されてきた。

白熱電球では、放射エネルギーの約70%を占める赤外放射は利用されず、これを有効に再利用するため、1970年代後半から光学特性の良好な $\text{TiO}_2\text{-Ag-TiO}_2$ 膜の一般電球での応用開発が行われ^{1) 2)}、1980年代に入り、高耐熱性の $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ などの誘電体多層膜を応用した高効率のハロゲン電球が開発された。^{3) 4)}その後、より省電力化・高効率化が進められて、応用品種も広がっている。そのほか、自動車用イエローランプなど特定の分光分布の放射光を得るランプなども実用化されている。ここでは、主として光源に 응용されている赤外反射膜を中心に最近の動向について報告する。

3-2 膜構造と特性

赤外反射膜としては、可視域で高透過率かつ赤外域で高反射率の膜が望ましい。赤外反射膜としては、表3-1に示すような種々の構造のものがある。一般の熱線カット膜としては、金属反射膜、それと誘電体層を組み合わせた複合膜や透明導電膜が主として利用されているが、ハロゲン電球バルブに形成する赤外反射膜などとしては、バルブ温度が 500°C 以上の高温となることから、 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 膜、 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 膜などの誘電体多層膜が一般に利用されている。また、自動車用イエローランプなどには、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$ 膜も利用されている。そのほか、高屈折率材料としては、 Nb_2O_5 なども提案されている。

表3-1 赤外反射膜の種類と構造

種類	膜構成	主な材料
金属反射膜		Au, Ag, Cu, Al
金属回折素子膜		Au, Ag, Cu
透明導電膜		$\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ ZnO:Al $\text{SnO}_2\text{:Sb, F}$
金属誘電体複合膜		$\text{TiO}_2\text{-Ag-TiO}_2$ ZnS-Ag-ZnS AlN-Ag-AlN
誘電体多層膜		$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$ $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$
誘電体金属強化物複合膜		$\text{TiO}_2\text{-TiN}_x\text{-TiO}_2$

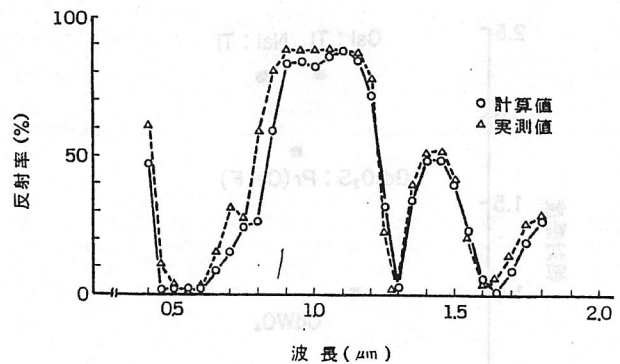


図3-1 赤外反射膜の光学特性例(12層)

このような誘電体多層膜としては、耐熱性や可視透過率は比較的良好であるが、赤外域の反射率を高く幅広くするためには層数を多くする必要がある。高屈折率層と低屈折率層の屈折率差が大きいほど同等の赤外反射率を得る層数が少なくてすむ。高屈折率材料としては、 1μ で TiO_2 の屈折率が2.2-2.3前後で、 Ta_2O_5 の屈折率は約2.1であり、 TiO_2 の方が屈折率が高く光学的には有利であるが、一般的に使用されている真空蒸着法などで形成された TiO_2 を使用した多層膜の耐熱温度は $500-600^{\circ}C$ 以下とされており、 Ta_2O_5 を使用した多層膜の耐熱温度は $950^{\circ}C$ 前後と高いと報告されていること⁵⁾、 TiO_2 は層数を多くした場合など Ta_2O_5 に比べ白濁・クラックによる透過率低下や剥離を生じ易いことなどから成膜方法・ランプに応じて使用されている。多層膜の層数は、ランプ構造、膜材質・種類などによって異なるが、層数の少ないものは8層前後から多いものでは46層前後まで応用されている。代表例として12層の場合の赤外反射膜の光学特性の一例を図3-1に示す。⁶⁾

3-3 膜形成方法

膜形成方法としては、表3-2に示すような種々の方法があるが、主に有機金属化合物溶液によるディップ法が利用されており、また、CVD法、真空蒸着法なども利用されている。

表3-2 赤外反射膜の形成方法

形成方法	膜特性			膜均一性		工程の 簡便さ	形成時 温度	備 考
	屈折率	透過率	多層性	円筒	異形			
真空蒸着法	△	△	△	○	△	△	○	*イオンアシスト等も併用される。 *赤外反射膜としては、あまり利用されていない。
スパッタリング法	○	○	○	○	△	○	○	*反応性スパッタ利用。 *その他イオンビームスパッタ等も有り。
常圧CVD法	○	○	○	○	○	○	△	*高温($700^{\circ}C$ 前後以上)が必要。
減圧CVD法	○	○	○	○	○	○	△	*常圧CVDよりやや低温でコート可。
プラズマCVD法	○	○	○	○	○	○	○	*低温でコート可。
ディップ法	◎	○	○	◎	△	◎	△	* TiO_2-SiO_2 膜で高屈折率で高耐熱性の膜ができる。

真空蒸着法は、コールドミラーなどに一般的に利用されている方法であるが、バルブの運動させる治具が必要で、また、酸素欠陥による透過率低下や多層化時白濁やクラックなどを生じ易い。⁷⁾ そのため、イオンアシストなども併用される場合がある。その他スパッタリング法などでも実用化されている。

ディップ法は、図3-2に示すように、例えば TiO_2 膜の場合では、チタンイソプロポキシドなどの金属アルコキシドを含む有機金属化合物溶液に、バルブを浸せきし、一定温湿度条件下で所定速度で引き上げ、雰囲気中の H_2O で一部加水分解反応させ、それを $400-900^{\circ}C$ で熱分解処理により TiO_2 層を形成する方法である。⁸⁾

利点としては、円筒状バルブへのコーティングが容易である、太空中処理が出来複雑な

装置が不要である、他の方法では耐熱性が問題となる TiO_2-SiO_2 膜の耐熱特性が $800^{\circ}C$ 以上と良好であり、この膜が主に利用されている。この種の方法では、すでに1950年代後半から研究され、その後窓ガラスなどの熱線カットとして実用化されている。⁹⁾

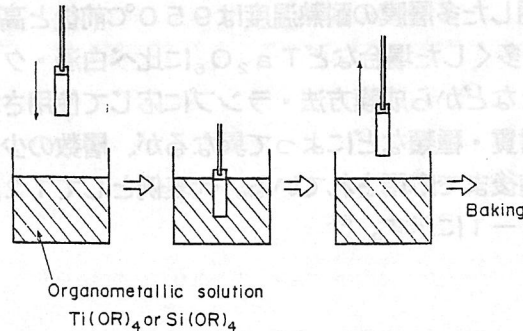


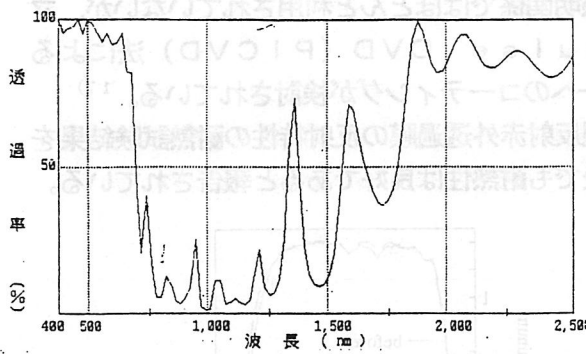
図3-2 ディップ法による膜形成過程

ハロゲン電球の赤外反射膜として利用した場合には、多層化時のクラック・剥離が発生し易い、厚膜時の成膜性不足、 TiO_2 層の屈折率不足、耐熱性不足、溶液・膜安定性のなどが問題となるが、ディップ法の特徴として他成分の添加が容易であることなどから、溶液の改良によりこれらは解決され実用化が可能となった。

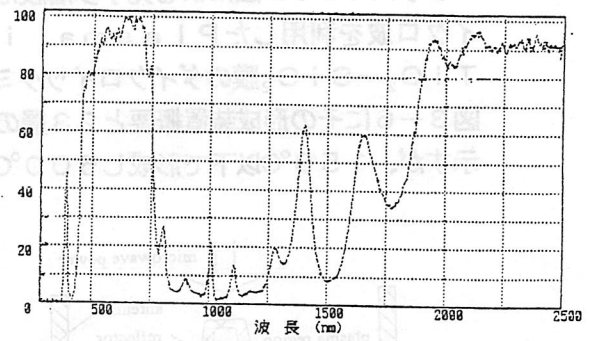
光学特性としては、原材料組成や種々の他金属の添加により結晶形・構造が変化するため、屈折率・透過率その他の特性が大きく変化する。

例えば、ノンドープの TiO_2 では、熱処理温度約 $500^{\circ}C$ 前後からアナターゼの結晶化が進み約 $900^{\circ}C$ 以上で急激にルチルの結晶化が進行するため透過率も急激に低下する。 Al などの添加は一般に結晶化を抑制するため $1000^{\circ}C$ でも透過率 90% 以上を維持する。 Ge などの添加により、 $500^{\circ}C$ 前後の低温でルチルの結晶が形成され 2.4 以上の高屈折率が得られかつ、熱処理温度を高くしてもそれ以上結晶化が進まないため、高屈折率と透過率 90% 以上を維持する。¹⁰⁾ このように、組成により特性が大きく変わるので、使用目的・条件、ランプ種類などにより適したものが使用されている。

また、多層性については、添加材など全く加えないと、 $6-8$ 層前後でクラック・剥離が発生する。 SiO_2 に P などを添加し熱膨張係数を TiO_2 に近づけることにより、十数層までコーティング可能となり、さらに高屈折率層 TiO_2 層への Ta_2O_5 の混合¹¹⁾などによりトータル膜厚 2.5μ 以上の多層膜がコーティング可能となった。一例として、高屈折率層と低屈折率層を最適化し、 32 層の赤外反射膜をガラスに形成したものの、透過特性設計値とその実測値を図3-3に示す。¹²⁾



設計値



透過特性測定結果例

図3-3 ディップ法による3層赤外反射膜の透過特性設計値と形成膜透過特性測定値

CVD法は、常圧(熱)CVD法、減圧CVD法、プラズマCVD法に大きく分類され、主として減圧CVD法が利用されている。

ソースとしてTEOS(テトラエトキシシリケート)+ O_2 と $SiH_2Cl_2+NH_3$ を使い750°Cでの減圧CVD法により $Si_3N_4-SiO_2$ 多層膜からなる青カットフィルターをバルブに形成した自動車用イエローランプが商品化されている。¹³⁾また、減圧CVD法による $Ta_2O_5-SiO_2$ 多層膜からなる高耐久性のダイクロイックミラー¹⁴⁾、両口金、片口金タイプのハロゲン電球が実用化されている。^{15) 16)}図3-4に $Si_3N_4-SiO_2$ 多層膜からなる青カットフィルターの光学特性、図3-5に $Ta_2O_5-SiO_2$ 多層膜からなる46層の赤外反射膜の反射特性を示す。

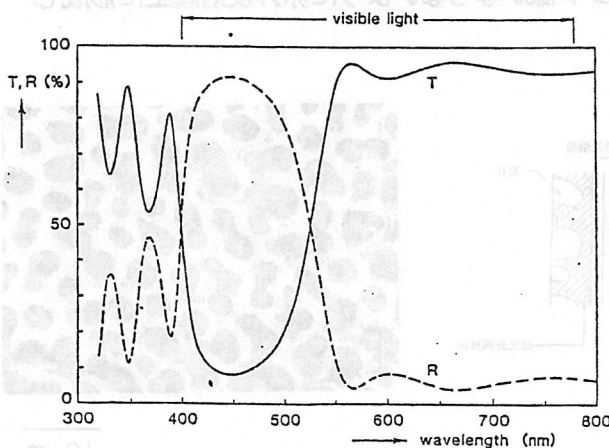


図3-4 $Si_3N_4-SiO_2$ 多層膜からなる青カットフィルターの光学特性¹²⁾

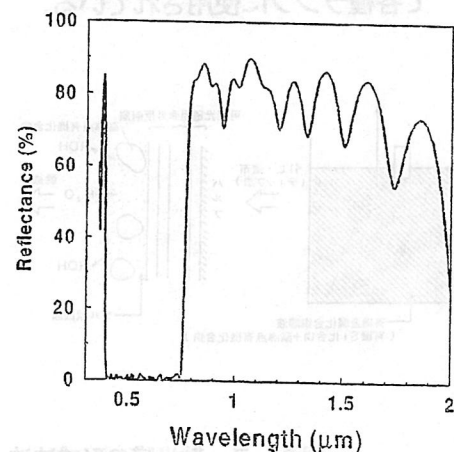


図3-5 $Ta_2O_5-SiO_2$ 多層膜からなる46層の赤外反射膜の反射特性¹⁵⁾

プラズマCVD法による光学多層膜は、照明関係ではほとんど利用されていないが、マイクロ波を利用したPlasma impulse CVD (PICVD) 法による TiO_2-SiO_2 膜のダイクロイックミラーへのコーティングが検討されている。¹⁷⁾ 図3-6にその形成装置概要と23層の可視反射赤外透過膜の反射特性の耐熱試験結果を示すが、 $150^\circ C$ 以下で形成し $500^\circ C$ 前後でも耐熱性は良好であると報告されている。

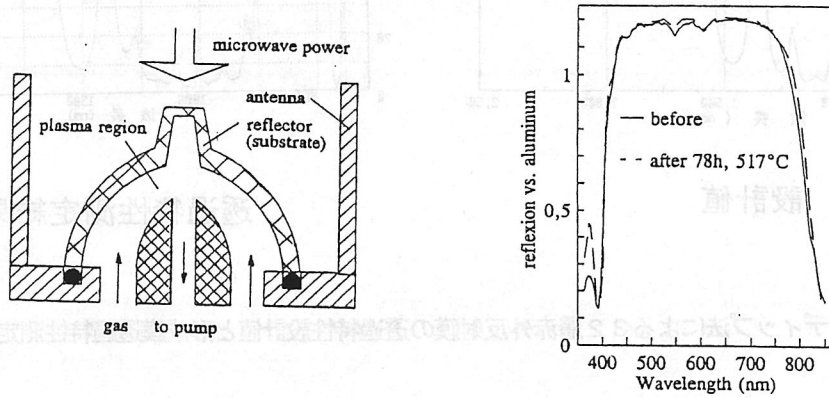


図3-6 PICVD法によるミラーコーティングと形成した膜の熱処理による光学特性変化¹⁷⁾

3-4 その他の照明用光学膜

その他の照明用光学膜としては、実用化されているものに、散光膜、着色吸収膜なども使用されている。散光膜は、図3-7に示すように前述したディップ法で SiO_2 などの金属酸化物膜を形成する方法で形成溶液に高沸点有機化合物を添加して、溶液から基体の引き上げし塗布したゲル状膜中に高沸点有機化合物を適当な形状で分散させ、それを熱処理により蒸発させ形成された金属酸化物膜に微細構造を持たせる方法である。¹⁷⁾ 溶液組成を変えることにより反射防止膜から散光膜などが形成可能である。図3-8に形成された散光膜の表面SEM像を示すが、数 μm オーダーの凹凸を形成し白熱電球のフィラメントから出た光を散乱させ照射面にフィラメント像が写らないように赤外反射膜上に形成して各種ランプに使用されている。

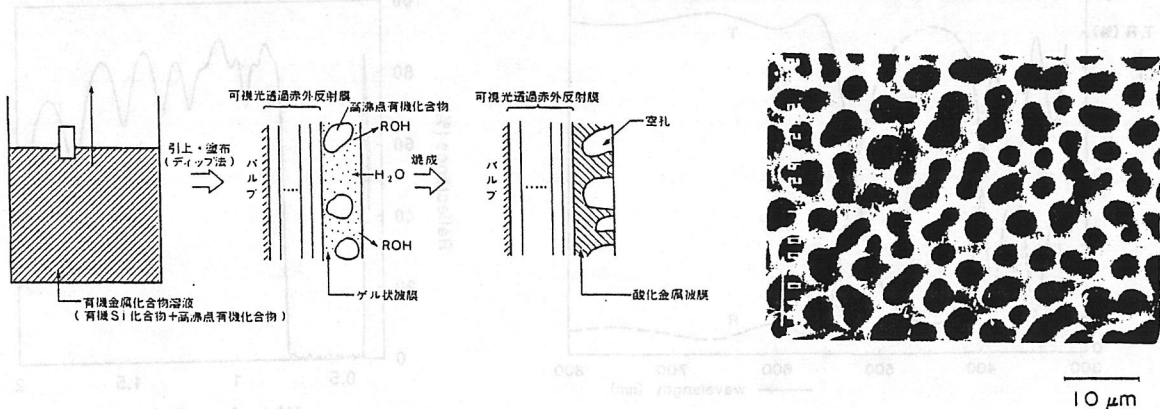


図3-7 散光膜の形成法

図3-8 散光膜の表面SEM像

着色吸収膜は可視・紫外域の一部の光をカットする場合、誘電体多層膜では光の入射角度により透過特性がずれるため、それを改善するため、誘電体多層膜と積層したりして使用されている。例えば、黄色光を得るために、青色光を吸収するには Fe_2O_3 などが利用されている。赤色光を吸収するには Co 系の複合酸化物などが利用されている。

4. 4 最近の動向とまとめ

可視光透過赤外反射膜を応用した高効率ロゲン電球は、1980年代から実用化に入り、最初円筒状石英バルブのハロゲン電球へ応用され、その後の膜特性・ランプ構造などの改善により、各種ランプへの応用が展開され15~25%の省電力化・高効率化を達成している。さらに最近では、膜特性の高性能化とバルブ形状との最適化を組み合わせより、片口金の自動車用ハロゲン電球、ダイクロイックミラー付きハロゲン電球などへ応用により、さらに30%以上の高効率化や応用が進められている。

一例として赤外反射膜を応用した高効率自動車用ハロゲン電球の構造の一例を図3-9に示す。バルブ形状を複合球状バルブとし、また、バルブ・コイル精度のずれを0.3mm以内などとするなどの精度アップ、ランプ構造などの改善による長寿命化と組み合わせ、同一入力で約50%効率を向上させたものが市販されている。同様に、ほぼ回転楕円体のバルブを使用した一般用ラインボルトハロゲン電球やそれを内蔵したダイクロイックミラー付きハロゲン電球も、例えば従来の100Wの明るさが65W相当でえられるなど約25~35%省電力し効率を向上させている。

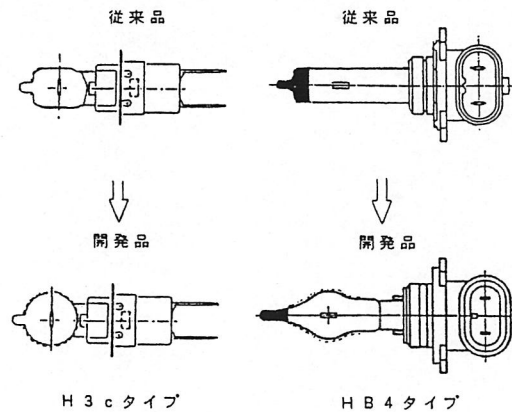


図3-9 赤外反射膜を応用した自動車用ハロゲン電球の構造例

ランプとしては、このようにより高効率化が進められており、赤外反射膜材料としては、各種形成方法各々で材料や形成方法の改善が進められて来たが、材料的には基本的に利用されているものは $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 膜と $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 膜のみであり、また、高い効率の向上を得ようとする膜の層数も多くなるのでコストアップにつながる。ランプとしての応用は今後も進むと思われるが、赤外反射膜材料としては今後新規膜構造・新規形成技術などを期待したい。

(川勝 晃・東芝ライテック(株))

4. 赤外反射膜・選択放射膜の照明器具への応用

4. 1 まえがき

照明器具の構成は、ランプ、点灯回路（給電部品、安定器）、反射板、カバー、グローブ、ルーバ、飾り部品等からなり、今日、それらの構成部品は、地球環境保全の面から省エネ、快適性を追求した技術開発がなされて来ている。

その中でも光学機能薄膜は、ランプ、光学部品（反射鏡、前面ガラス、グローブ、ルーバなど）へ幅広く応用され、照明器具の高効率化の基幹技術となっている。ここではこれら光学機能薄膜の照明器具部品への応用事例を紹介する。

4. 2 赤外反射膜付ミニハロゲン電球およびコールドミラー

白熱電球の省電力化の方法の一つとして、フィラメントから放射されるエネルギーの約70%を占める赤外線を選択放射膜により反射し、フィラメントに戻すことによりフィラメントの加熱に利用することでエネルギー効率に優れた白熱ランプが得られることが知られている。

可視高透過赤外反射膜の開発経緯は、1974年MITから金属薄膜/誘電体薄膜/金属薄膜 ($\text{TiO}_2\text{-Ag-TiO}_2$) 構成が提案され、その後、光学特性、高温耐性に優れる高屈折率誘電体/低屈折率誘電体 ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) 薄膜多層構成が主流となっている。図1は赤外反射膜をランプバルブにコーティングしたミニハロゲンランプの商品事例である。図2は、このランプの放射強度スペクトルである。赤外線反射膜を施すことにより15%の省電力が計れる。¹⁾

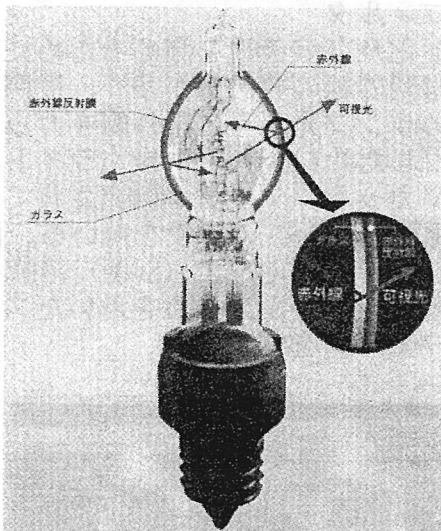


図1 赤外反射膜付ミニハロゲン電球

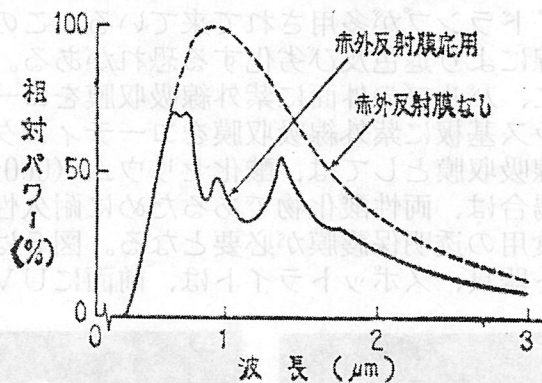


図2 放射強度スペクトル

また図3に示すようなコールドミラーと一体化させることにより、赤外線の80%以上を背後に逃がし、照射物への熱の影響を軽減させることでランプから放射される90%の赤外線を照射光成分から除去することが出来る。図4は、コールドミラー一体化ハロゲンランプの放射強度スペクトルである。このようなランプは、1985年から発売されて今日に至っているが、この間、より赤外線を効率よくカット出来るようにフィラメント形状（横型→

縦型)、バルブ形状(円筒→楕円球)の改善がなされて来ている。ランプバルブへの赤外線反射多層薄膜の形成も金属石鹼や金属アルコキシドを用いたSol-Gel法やパイロゾル法、CVD(Chemical Vapor Deposition)法などの成膜技術の開発により、今日では図1に示すような球形バルブへも均一な光学多層薄膜を形成出来るようになって来ている。

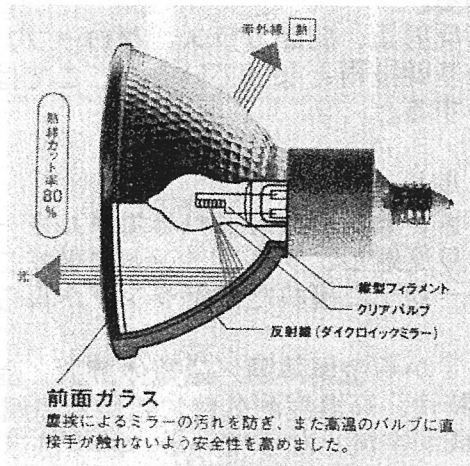


図3 コールドミラー一体型ランプ

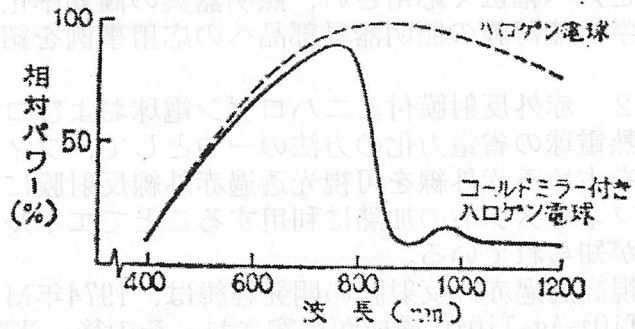


図4 放射強度スペクトル

4. 3 UVカットコーティングランプ&UVカットフィルタ

スポット照明器具においては、高輝度化、コンパクト化及び演色性を高めるためにメタルハライドランプが多用されて来ている。このランプは紫外線の放射量が多く、被照射物が紫外線により退色及び劣化する恐れがある。このためランプ光からの紫外線をカットするために、バルブの外面に紫外線吸収膜をコーティングした片口金型メタルハライドランプやガラス基板に紫外線吸収膜をコーティングしたUVカットフィルタが開発されている。紫外線吸収膜としては、酸化セリウム (CeO_2) や酸化亜鉛 (ZnO) の薄膜を用いる。酸化亜鉛の場合は、両性酸化物であるために耐久性が非常に悪く、酸化珪素 (SiO_2) 薄膜のような防食用の透明保護膜が必要となる。図5は、これらのランプ及びそれを用いたスポットライト器具、スポットライトは、前面にUVカットフィルタを有する。

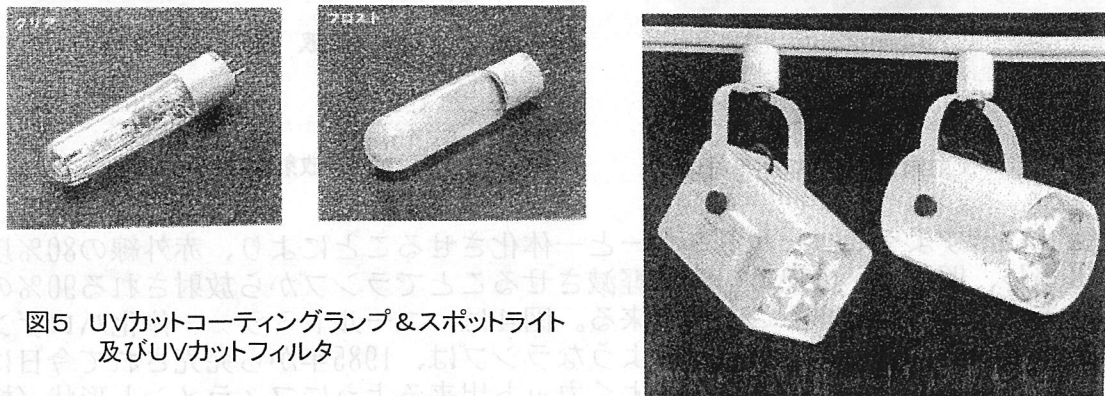


図5 UVカットコーティングランプ&スポットライト及びUVカットフィルタ

4. 4 高効率反射鏡

反射鏡の基材としては、アルミニウム（以後アルミと記す）、鋼板、SUS、鋳物、プラスチック、ガラス、セラミック等があり、これらの基材に塗装、化成処理、めっき、蒸着など、何らかの表面処理が、器具品種、使用環境、意匠に応じて適宜施されている。反射鏡の効率を高めるためには、より可視光線反射率が高い表面処理仕様を開発することが技術的なポイントである。^{2), 3)}

4. 4. 1 銀蒸着反射鏡

金属蒸着を用いた反射鏡の例として、アルミ蒸着を取り上げる。可視光域でのアルミ蒸着膜の反射率は、90~92%程度である。その上に防食性を持たせる透明保護膜を施すと保護膜の吸収と干渉作用により88%程度に反射率は低下する。そこで高効率化を図るためには、より反射率の高い金属膜を蒸着することが考えられる。銀の反射率は98%近くあり、保護膜を形成しても干渉ロスが少ない、また繰り返し反射による減衰率も少ない。図6に銀の分光反射特性を示す。従って銀を反射膜に用いると、きわめて効率的な反射鏡が得られる。銀は耐久性（耐食性、耐紫外線劣化性など）を確保するのが難しく、従来、反射膜として利用するのが困難と言われていたが、近年、防食性能に優れた塗料の開発により実用が可能となった。コンパクト型蛍光灯を用いたダウンライトの反射鏡に使われ大幅な器具効率の向上が得られている。特にランプ縦型でアスペクト比の大きな反射鏡（深型）を用いる器具には、大幅な器具効率アップの有効な手段である。図7は、銀蒸着処理反射鏡を用いたダウンライト器具である。⁴⁾

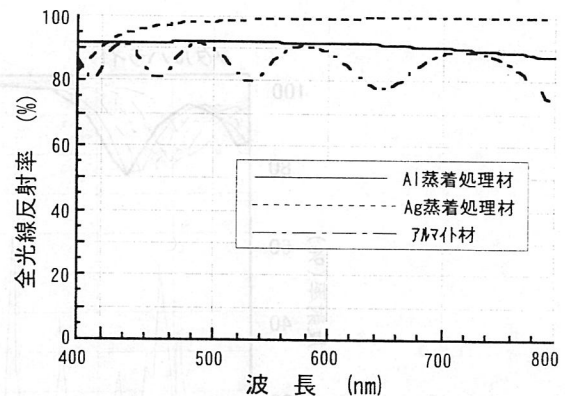


図. 6 金属蒸着反射鏡の反射率特性

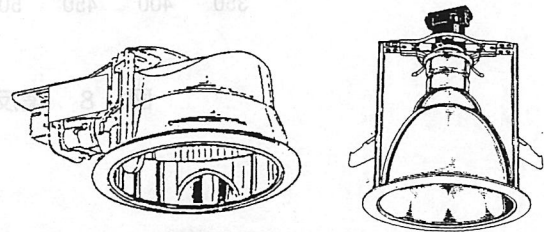


図. 7 Ag 蒸着反射鏡を用いたダウンライト

4. 4. 2 増反射処理反射鏡

アルミ蒸着膜の上に光学多層膜を保護膜として形成して、反射率アップと防食性を持たせたものを増反射ミラーと呼ぶ。光学多層膜は、光の干渉効果を応用して波長選択機能を持たせるものである。光は媒質としての物質中を通過する際に、異なる物質との界面でフレネル則に基づき反射光と屈折光に分かれる。光の波長オーダーの膜厚にて形成される多層薄膜では、各界面からの反射光成分において位相の違いにより、波が強めあったり、弱めあったりする。位相は各層の光学膜厚によって決定される。このような薄膜の光学膜厚を制御することで、特定の波長域において反射光の振幅を極大化させるように構成された光学多層薄膜を増反射処理と呼ぶ。単層の透明保護膜では平均して12%程度アルミ膜にて吸収されるが、増反射処理では干渉効果により吸収を2~4%以内に抑えることができる。光学多層薄膜の積層数を増すと反射率はアップするが、高反射波長域が狭まり光源の発光

スペクトルによっては、逆に器具効率を低下させてしまう恐れがあるため、器具効率および生産性を考慮すると2~4層構成が最適である。この増反射処理を用いた器具は、市販の増反射処理アルミ板材（ALANOD社製MIRO、METALOXID社製ANO-FOLなど）を加工したベースライトやルーバがある。またパラボラ形状やコップ状に絞り加工された高天井セードや投光器およびダウンライトの反射鏡の内面に耐熱性、耐久性に優れて、なお且つ高い反射特性が得られると云う特徴を生かして使われて来ている。図8に増反射処理の分光反射特性、図9に処理構成を示す。図10は、増反射処理を用いた投光器およびルーバ付ベースライト。5), 6), 7)

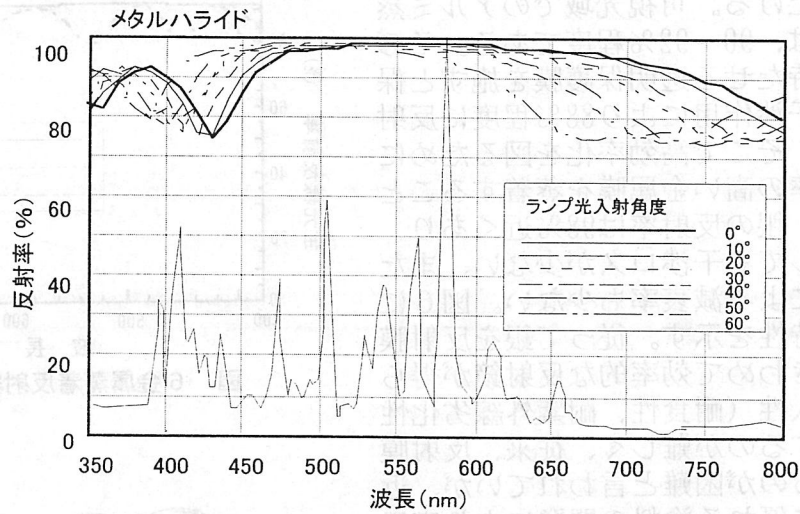


図. 8 増反射処理反射鏡の反射率特性

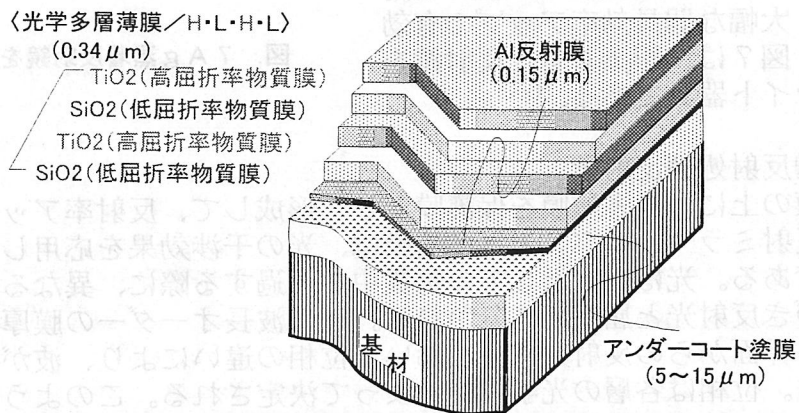


図. 9 増反射処理反射鏡の構成図

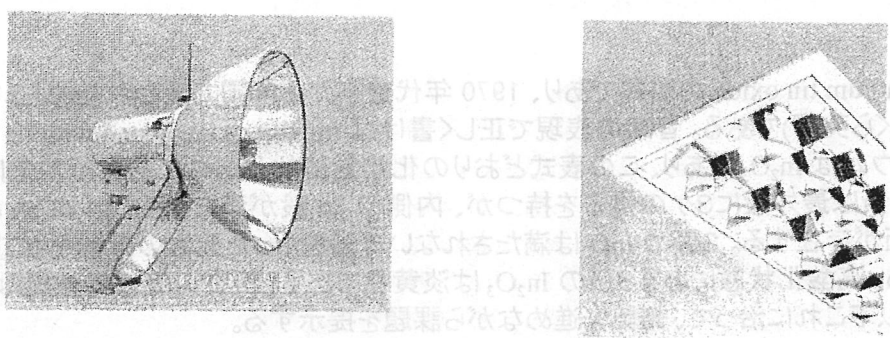


図. 10 増反射処理応用照明器具

品名	仕様	特徴
10118 A (巨大)	高効率	高効率
10118 B (標準)	高効率	高効率
10118 C (小型)	高効率	高効率

4. 5 あとがき

多種多様化する照明器具の分野では、ランプ、フィルタ、ミラーへの光学薄膜の応用が高効率化、高付加価値化の有効な手段となる。但し、その殆どの応用部品が立体形状で比較的大型なものであることから、今後は任意な形状へ安価に光学機能薄膜を形成できる成膜技術の開発が望まれる。また器具自体の開発は、高出力、コンパクト化の方向であり、より耐久性のよい光学薄膜材料及び成膜技術の開発が求められる。

(野口 晋治・松下電工(株))

参考文献

- 1) 川勝 晃ほか：照明学会誌 第69巻 第10号 (1985)
- 2) 毎熊 干城ほか：日経マテリアル, 1992. 11. 16, p. 66
- 3) 北村 啓明：日経メカニカル, 1996. 11. 25, No. 494
- 4) 長尾 均ほか：松下電工技報, No. 47, p. 28 (1994)
- 5) 北村 啓明, 山田 真：H9年照明全国大会予稿集, p. 91 (1996)
- 6) 山田 真：H9年度照明学会誌, 第81巻, 第4号, p. 326 (1996)
- 7) 渡辺 加津己ほか：松下電工技報, No. 68, p. 19 (1999)
- 8) 松下電工カタログ

5. ITO 薄膜の現状と課題

はじめに

ITO とは indium tin oxide の略称であり、1970 年代後半から米国で使われ始めたいわば Lazy English (なまくら英語)である。昔風の表現で正しく書けば indium oxide doped with tin である。

酸化インジウムは In_2O_3 であり、この表式どおりの化学量論的化合物であれば本来は絶縁体である。インジウム元素は最外殻に3ヶの電子を持つが、内側の 3d 殻が満たされていないため、結合状態は2つ、2価と3価が存在する。2価の InO は満たされない d 殻をもった元素の低酸化状態ということで、黒色固体である。高酸化状態にある3価の In_2O_3 は淡黄色である。現在の我々の知識は表1のように要約されよう。以下これに沿って、議論を進めながら課題を提示する。

表1 ITO の物性の概略

物性	細目	物性値
構造物性	結晶系	Bixbyte 型立方晶系
	格子定数	10.118 Å (巨大な単位胞)
	構成原子数	In : 32 ヶ、O : 48 ヶ
光学物性	直接光学遷移	3.2 eV
	Burstein-Moss shift	0.5 eV
	可視域の屈折率	1.7 2.05
	可視域の光吸収	1 1.5%/μm
電気物性	比抵抗	$(1.5 \sim 2) \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$
	キャリア密度	$(5 \sim 10) \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$
	移動度	$35 \sim 45 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$

1. 構造柔軟性

1.1 単位胞とサブ・ラティス

In_2O_3 は bixbyte タイプの立方晶系の結晶構造をもち、一辺が 10 オングストローム(以下、Å)を超える巨大なユニットセルを形成している。普通なら 3 ないし 4Å であるから、体積的には $3 \times 3 \times 3 = 27$ 倍程度の大きさであることが理解される。したがってこの内部に含まれる原子数も相当なもので、32 個の In 原子と 48 個の O 原子ということになる。ちなみに単位胞の内部に

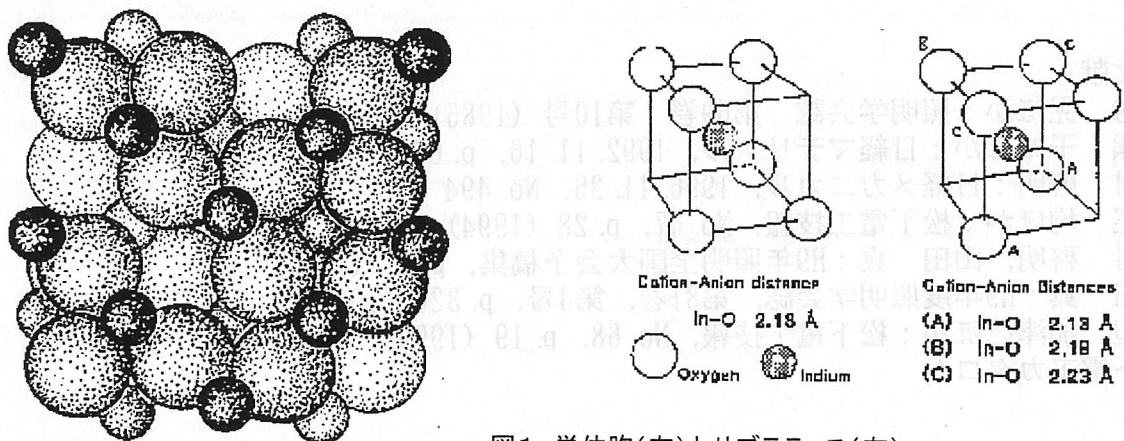


図1 単位胞(左)とサブ・ラティス(右)

は In 原子から見て状況が異なる2種類のサブ・ラティスがあるが、どちらもほぼ立方体である。サブ・ラティス内の In 原子はこの立方体のほぼ中心に位置している。そして以下にみるように、配列の仕方が異なるためにほぼ中心とはいうものの若干ずれており、このずれのために最近接 In-O 間の距離が異

なる結果となる。第1のタイプでは、酸素原子は上面と下面の4コーナーの3つの位置に入る。この3ケのペアは In 原子に対して対称な関係になっていて、上面と下面は2回対称の関係にある。したがって最近接 In-O 間距離は1種類で、2.18 Å である。一方、第2のタイプは上面の4コーナーが全て酸素原子で占められており、下面は2ケの酸素原子が対角線上に存在する。かくして、最近接 In-O 距離は3種類あり、2.13、2.19、2.23 Å である。ともに酸素原子の数は6ケで、1ケの In 原子に6ケの酸素原子が配位しているわけであるが、隣の In 原子との共有関係があるために、1インジウムあたり3ケの酸素原子があることになり、In の配位数は3となる。

1.2 酸素不足状態と自由電子

このように少し細かく見てみると、配位数が同じでも In 原子の状態が2つあり、酸素原子との結合方向が違うことが分かる。先に述べたように In に対して8ケの酸素位置が可能であり、実際にはこのうちの6ケが占められるわけであるが、原子配置が比較的ゆるい制約の下で決まる。たとえば、酸素が不足していても、そこを空位にしたまま結晶格子が形成されてしまうし、その際に生じる In 側の電荷のアンバランス(本来、結合して3価になるべきなのに結合相手がいないというアンバランス)は、結合にあずからなかった電子が自由電子の形で In から周囲の空間に放出される結果になる。同様に、酸素があるべき位置にいないと空孔ができたことになり、酸素に代わってここからも1ケの電子が放出される。つまり、酸素空孔ができると、2ケの自由電子が生成されるわけで、これが酸素欠乏による導電性発現のメカニズムなのである。

このことは薄膜を形成してみると実感できる。この材料では結晶成長条件がかなり悪くても、得られる酸化インジウム膜(以下、IO 膜)の結晶性はわるくない。基板温度が 300°C もあれば多少酸素ガス導入量が少なくても、X 線回折パターンは鋭いピークを示す。導電膜としてよく知られる酸化スズ膜では 500°C に上げて成膜してもこれほどの結晶性は得られない。整然とした結晶格子ができやすいからこそ酸素の空格子点から電子が2ケの余剰電子(自由電子)として結晶空間に放出されるのである。これをもう少し定量的に言うと次のようになる。

酸素不足の IO は $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ と表わされるが、いま $x=0.01$ とすると、1/100 モルだけ酸素不足である。つまり 2/100 モル相当の電子が放出されることになる。1 モルの原子数は 6.02×10^{23} ケであるから、 6×10^{21} の2倍 1.2×10^{22} ケの自由電子が誕生する。さらに、 In_2O_3 の分子量と比重は 277.7 と 6.9 であるから 1 cm^3 当りに直すと $1/40.25$ の 2.98×10^{20} のキャリア密度となる。化学量論的にみて、わずかに 1/100 のズレでもかなりな量のフリーキャリアを作り出すことができる。

1.3 不純物の役割(酸素不足との違い)

IO という材料に少量(数%)の酸化スズ SnO_2 を均一に混ぜて 1000°C くらいの高温で少し圧力を加えて 10 時間ほど焼成したらどうなるか? Sn 原子が拡散して IO 結晶の中の In 原子の位置に入り、自由電子を1ケ生成する。In と Sn は周期表上で隣り合った元素であるために最も酸化が進んだイオンの状態でのイオン半径が似ており容易に置換できるが、本来3価がいる位置に4価が入ったために、酸素との結合にあずからなかった電子が1ケどこかへ行ってしまったことにもなる。そしてこの電子も自由電子として結晶内部を自由に動きまわることができる。つまり周期表の右隣の元素(今の場合は Sn)を不純物として添加した結果、不純物原子当たり1ケの自由電子が生成され、電子伝導が優勢な n 型半導体となったわけである。これは価電子制御論で確立された考え方である。この理論によると、着目している半導体がシリコンであれば右隣の燐を不純物として加えれば n 型に、左隣のホウ素を加えれば p 型になる。シリコンではその通りであるが、では IO の場合にも左隣の Cd を加えれば p 型半導体になるかといえ、そのような事実は今のところない。ITO は n 型に偏った半導体ということができよう。

酸素空孔により生成される自由電子と不純物添加により生成される自由電子との違いは、酸素分圧依存性に現れる。すなわち、酸素不足状態の IO 材料を酸素雰囲気下で高温処理すれば酸素空孔に

酸素が侵入し、その結果、自由電子がつぶされて絶縁体になる筈である。逆に、Sn 添加によって生成した自由電子であれば酸素雰囲気下で熱処理してもキャリア密度が減少することはない筈である。

高温での酸素の侵入は拡散過程なので、薄膜であれば変化は短時間のうちに起きる。これは著者が約 20 年ほど前に行なった実験である程度確認できているが、現在の薄膜作成技術と測定技術をベースにした精度の高い研究が改めて行なわれることが望ましい。筆者の実験は ITO 膜を 600°C で熱処理し、その前後での電気特性の測定から酸素空孔に基づくキャリアはおおよそ $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 程度であろうと推定しているが、実験としては正確とは言いかねるレベルであった。

同様な実験を薄膜ではなく単結晶について行なうことも重要である。単結晶は結晶学的にできる限り良質であること、したがって電気抵抗も $10^6 \cdot 10^8 \text{ } \Omega \text{ cm}$ 程度で、絶縁体に近いことが望ましい。大きさはむしろ必要ではなく、効果を早くつかむためには 1 ミリ程度の大きさのもので十分である。良質な IO 単結晶ができるようになれば、これを還元処理して電気伝導が出現していく状況を捉えてやればよい。とはいえ還元処理は他の状態に影響しないように酸素だけを結晶から引き出すことを意味するので、実際にはなかなか難しい。

2. 光学的性質

IO は結晶や粉状の時は淡黄色だと述べたが、ITO でも基本的な光学特性は変わらない。表 1 から明らかのように、 $(3.2 + \text{Burstein-Moss shift}) \text{ eV}$ 分のバンドギャップを持つので可視域の全域でほぼ透明であり、1 ミクロン以下の薄膜ではほとんど色は感じられない。それでも強ドープしてキャリア密度を高くした 1 ミクロン近い厚膜になると若干青味を帯びる。これは Burstein-Moss Shift で青色域が透過することだけでなく、キャリア密度増加による赤から近赤外域の吸収が増加することによる。

2.1 屈折率

ITO の屈折率は、表 1 によると 1.7 から 2.05 でかなり広範囲に変化する。変化する原因は膜のポロシティとキャリア密度増大によるプラズマ波長の可視域への接近である。 10^{-4} Torr 台の高い圧力下で蒸着によって作成された膜は多孔質で、ポロシティが大きい。IO の比重は 6.9 であるが成膜条件によっては比重 4 位のものまでつくることができる。この場合の屈折率が 1.7 程度である。また、キャリア密度が $8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ を超えるようになると、近赤外のすこし離れたところにあったプラズマ・エッジが可視域に接近してくるために屈折率が低くなる。

プラズマとは正電荷と負電荷が同数存在する状態であり、ITO の場合格子点にある大質量の金属イオンとイオンに比べて遥かに軽い自由電子が正負の電荷に対応する。電子が動ける状態のところから光が入射するとき、電子のほうは光の電場成分にすばやく応答して変位する。ここで大事なことは自由電子全部が平衡位置から一様に変位することであり、これによってすべての自由電子に復元力が作用する。イオンから見ると光が入ってきた瞬間自由電子が平衡位置から突然離れてしまったわけで、これを引き戻そうとする力が働く。運動方程式に表わせれば、復元力はバネ定数で与えられるので、ある特定の周波数で振動するという結果が得られる。この特定の周波数がプラズマ周波数端数であり、光の波長に直したものがプラズマ波長である。

プラズマ波長 λ_p は次式で与えられる：

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{\omega_p} = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 \epsilon_G m^*} - \frac{1}{\tau^2}}$$

ϵ_0 は真空の誘電率で $\pi/4$ 、 ϵ_G は ITO の誘電率で、可視・近赤外では屈折率 (2.0 とおく) の自乗になっている。 n_e はキャリア密度 (8×10^{20})、 m^* は ITO 中の自由電子の有効質量である。有効質量は電子の静止質量 $9.3 \times 10^{-29} \text{ g}$ に対して 0.3 と見積もられているので $3.1 \times 10^{-29} \text{ g}$ 、緩和時間 τ の方は移動度 μ を ($40 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) として $\tau = 300 \mu\text{m}^*/e$ である。ここに挙げた数値を使うとプラズマ波長はほぼ 1 ミクロン波長の位置にくる。このくらいまで可視域に接近した近赤外域にプラズマ共鳴が近づいてくると絶縁体とみなしている場合の屈折率 2.0 だけでは済まなくなり補正が必要になる。

誘電率のプラズマ波長前後での振舞いを図2に示す。図に示すように ϵ_2 で示されている自由電子による鋭い吸収ピークがあり、この前後で誘電率の実数部 ϵ_1 が低周波側プラスから高周波側でマイナスへと振れる。すなわち近赤外から見た短波長側の赤色光領域の誘電率(=屈折率の自乗)が減少するわけである。

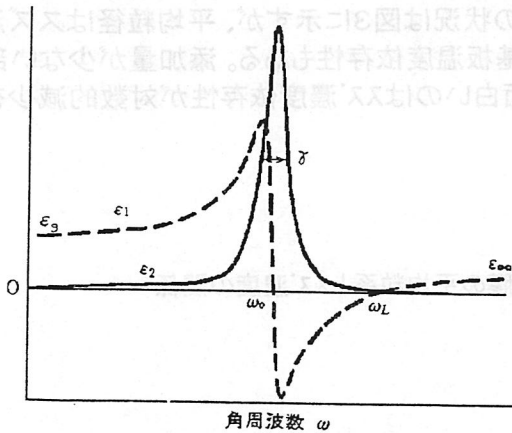
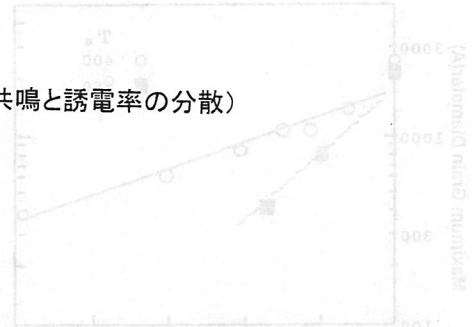


図2(プラズマ共鳴と誘電率の分散)



2.2 紫外域の透明化(バースタイン・モス・シフト)

Burstein-Moss Effect は自由電子数の増加に伴って基礎吸収端が短波長側にずれる現象を記述するものである。エネルギーバンド図では自由電子はエネルギーの低いものから順に伝導帯の底から積みあがっていく。積みあがる高さは容れ物である伝導帯の曲率に依存する。伝導帯の形は大まかに言えば上に開いた回転放物面であるから、曲率が大きい伝導帯は曲がり方が大きく、そのために容れ物の容量が小さくなる。すなわち、ある自由電子数に対して曲率が大きい伝導帯では高エネルギーまで自由電子が積みあがり、逆に小さい曲率の伝導帯を持つ物質では自由電子の積みあがり方が低いことになる。そして、曲率は自由電子の有効質量が小さければ大きい。BMシフトは次式で表わされる:

$h=6.62 \times 10^{-27}$ erg \cdot sec, $m_0=9.1 \times 10^{-29}$ g, 換算質量は $m_r^*=0.55m_0$ 程度と見られている。この値の場合、

$$\Delta \epsilon = \frac{\pi^2 \hbar^2 3n_e}{2m_r^* \pi} = \left(\frac{0.3641}{m_r^*/m_0} \right) n_e^{\frac{2}{3}} \times 10^{-14} \text{ [eV]}$$

$n_e=3 \times 10^{20}$ で 0.3eV, $n_e=8 \times 10^{20}$ では 0.57eV, さらに $n_e=12 \times 10^{20}$ では 0.75 eV というシフト量となる。

3. 電気的性質 m

透明導電膜の導電性はアルミや金銀銅に比べれば約2桁劣っている。この分野では伝導度ではなく、逆数の比抵抗で表わすことが圧倒的に多いが、比抵抗は $1.8 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 程度である。すなわち、伝導度は約 6000 S(Siemens)である。伝導度は次式で表わされる:

$$\sigma = ne\mu$$

例えば、 $n=8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $e=1.6 \times 10^{-19} \text{ Coulomb}$, $\mu=45 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ を代入すると 5760 S となる。以下で移動度とキャリア濃度に分けて議論を進めるが、両者は不可分な関係にあることは言うまでもない。

3.1 キャリヤ密度

キャリアが発生するメカニズムに2種類あること、そのうち酸素空孔に由来する部分が約 $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 程度、あるいはそれ以下であることは既に述べた。ここで改めて強調したいのは結晶格子の役割である。酸素空孔の場合は勿論、不純物である Sn を添加してもキャリアが発生するためには IO の結晶格子が整然とできていなくてはならない。IO は酸化スズに比べてはるかに結晶化しやすく、基板温度が 300°C もあればかなり鋭い X 線回折ピークを示す薄膜が得られる。

蒸着 IO, ITO 膜の場合にはスズ濃度を高めていくと膜の構造が変化する。スズを含まない場合には数千 Å もある大きなグレインと遥かに細かいグレインが共存・混在している。1%ほど添加すると大粒も小粒ともに消滅してグレインの大きさが揃うようになる。その状況は図3に示すが、平均粒径はスズ濃度が増えるにつれて急速に小さくなる。また、平均粒径は基板温度依存性もある。添加量が少ない部分では高温基板につけたほうが粒径は大きい。この図で面白いのはスズ濃度依存性が対数的減少を示す点であるが、理由は明らかではない。

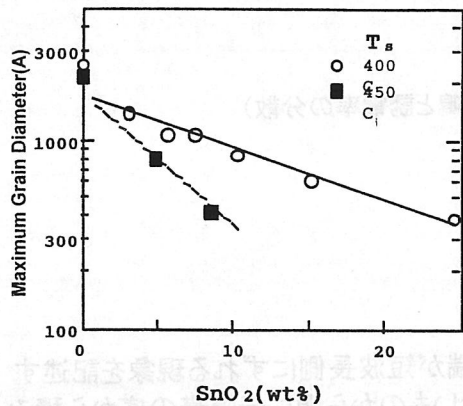


図3 ITO 膜の平均粒径とスズ濃度の関係

このように IO, IO, ITO の構造は微量添加剤のスズ濃度に依存している。適量のスズを加えることで結晶構造の規則性が高まり、ひいてはキャリアの生成にも寄与していると考えられる。

3.2 移動度

不純物添加によるキャリア密度増大によって導電性が増えるのは当然であるが、ITO 結晶格子の質の問題はいまだ十分に議論が尽くされていない。移動度増大のためのシナリオはもう少し細かい。すなわち、このレベルの議論では格子欠陥や粒界の議論が必要になる。

電子の平均自由行程はと関連づけることができるが、本来は統計的な意味を持つある種の代表値である。電子が何かに衝突するまでの距離ではなく、衝突を繰り返す電子が元の状態に戻るまでの平均的な時間(緩和時間)を軸にして考察された概念である。そしてこれに影響を与えるキャリア散乱メカニズムが4つある。

- (1) 音響フォノン散乱(μ_1)
- (2) イオン化不純物散乱(μ_2)
- (3) 中性不純物散乱(μ_3)
- (4) 粒界散乱(μ_4)

それぞれ、縮退半導体の理論に基づいた計算式があり、この中ではイオン化不純物散乱が最も優勢であることも分かっている。通常これらのキャリア散乱プロセスが共存しており、最終的な移動度は逆数の和の逆数で与えられる:

$$\mu^{-1} = \sum \mu_i^{-1}$$

しかし 1993 年には $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ クラスの低抵抗膜で通常の倍以上の移動度が報告され ITO 研究者を驚かせた。この Rauf の報告は、他の研究者による努力にもかかわらず確認されていない点が問題であるが、もし何がしの真実を含んでいるとするとイオン化不純物散乱が圧倒的に優勢であるとの理解が正しくなくなる可能性が高い。

このような状態を解決する良い方法は、やはり良質な IO 単結晶の作成、それに続く ITO 単結晶の作成と物性評価である。薄膜でエピタキシャル成長させることができるようになり、成膜技術の向上は目覚ましいが、正確な評価と理解のためには「基板から自立した結晶」が最も適している。

4. 新局面(平坦な表面をもつ ITO 膜)

ITO 膜はこれまで液晶に特化された形で開発が進められてきたが、1990 年代初頭から注目されここにきて新型ディスプレイとして有機 EL デバイスがいよいよ実用化の域に入ってきた。この素子は何層かの有機物膜を積層したものであるが、全体の厚みは 0.5 ミクロン以下と、非常に薄いために電圧を印加する透明導電膜に凹凸があると凸部に電流集中が起きて EL 機能が損なわれることが明らかとなり、急に超平坦透明導電膜が脚光を浴びることになった。普通に作られる液晶用の ITO 膜は厚みが 2000Å 程度あるために表面凹凸は蒸着膜で 400~500Å, スパッタ膜で 200~300 Å くらいである。

この自然発生的な凹凸を 50Å 程度に抑え込む技術が案出されている。一つは六方晶で c 軸が基板に垂直に発達する ZnO 膜上に ITO 膜をつけるもの、他は 100°C 程度の低温基板にアモルファス ITO を成膜する方式である。アモルファス膜が平滑なのは容易に理解できるが、ZnO 柱状晶の上に何故平滑な ITO 膜が成長するのか。

種明かしは、ZnO 表面の酸素原子の配置が IO の <111> 配向における酸素原子間隔に非常に近かったということで、エピタキシャル成長(異なる物質上での成長なので正しくはヘテロエピタキシ)が起きたわけである。

構造に注目すると他にも面白いことがあるかもしれない。

まとめ

ITO 膜の材料開発屋の多くは電気特性・光学特性・密着性・エッチング特性の向上に殆どの時間を費やしているが、Si や GaAs などの良質な半導体の開発の歴史と較べてみると、まだまだ確認すべきことが多いと感じる。このさき更に特性向上を図るには良質な IO・ITO 単結晶による基礎的な研究が必要な段階であると思われる。



図 8-2 遷移金属の励起下の発光

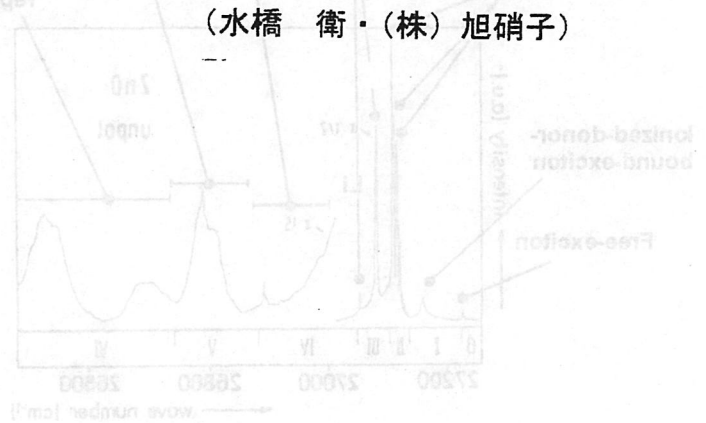


図 8-1 遷移金属の励起下の発光の測定

(水橋 衛・(株)旭硝子)

6. 酸化亜鉛セラミックスのカソードルミネセンスによる評価

6.1 発光体としての酸化亜鉛

6.1.1 励起子発光

酸化亜鉛は、室温で約3.3eVのバンドギャップを持つ直接遷移型の半導体 [1]である。近年、窒化ガリウムが青色発光ダイオードとして応用されるに至ったことは周知のことである。酸化亜鉛は、その窒化ガリウムとよく似た性質を持っている。酸化亜鉛中に形成される励起子は高い結合エネルギーを持ち、室温でも励起子発光を示すことが知られており、1970年代からその励起子発光について多くの研究がなされてきた。1970年代のうちに、図6-1に示すような励起子発光のスペクトルの同定 [2]がなされ、また、図6-2に示すように、低温において励起子発光が自発発光(レーザー発振)する事 [3]が確認された。しかし、既往の研究は主として物理学的な視点に基づく研究が主体であった。

近年、原料の高純度化、酸化物作製プロセスの進歩などにより、励起子発光に関する研究が再び脚光を浴びつつあり、窒化ガリウムと同様に短波長発光ダイオードを念頭に置いた研究が盛んになりつつある。Reynoldsら [4]は 1998年に気相輸送法によって直径5cm、厚さが数センチにもなる高純度酸化亜鉛単結晶の育成に成

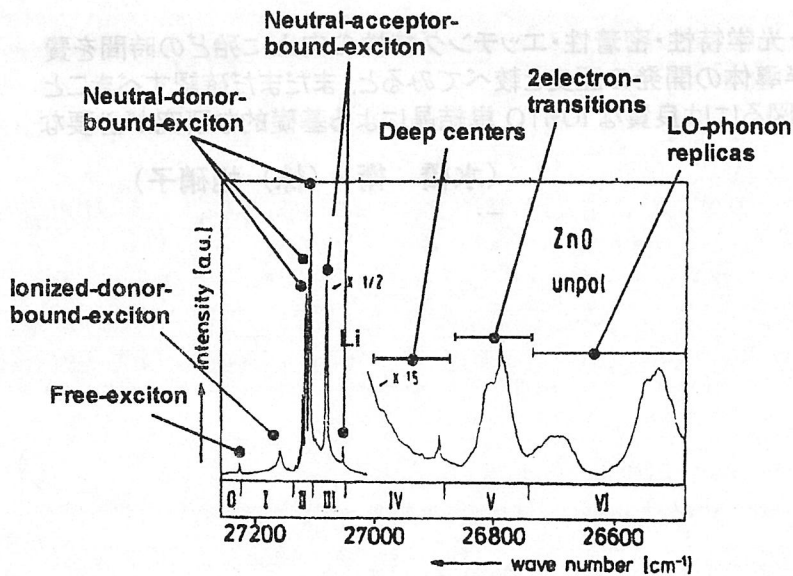


図6-1 酸化亜鉛の励起子発光の同定

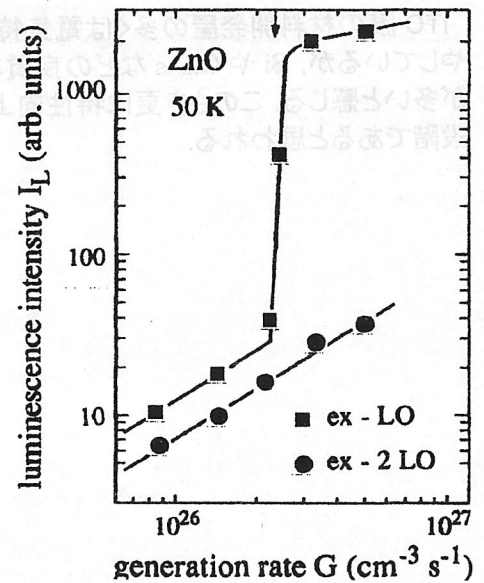


図6-2 酸化亜鉛の強励起下での発光

Cathodoluminescence Spectra of Zinc Oxide Ceramics, N. Ohashi S. Tanaka and T. Sekiguchi

功したことを報告している。彼らの単結晶は低温において He-Cd レーザーによる励起でレーザー発振することが確かめられている[5]。特に強度の低い励起でもレーザー発振が得られるという特徴が示されている。同じく 1998 年に、パルスレーザーを用いた真空プロセスによって得られる酸化亜鉛薄膜が室温においてもレーザー発振すること[6]が Zu らによって報告された。レーザー発振の機構などについて、まだ、議論の余地は残されているが、薄膜試料においてレーザー発振が得られたことは、工学応用上の大きな進歩であると考えられる。

6. 1. 2 青緑蛍光体

酸化亜鉛は従来から、青緑色の蛍光剤として利用されてきている。青緑色の発光は、バンドギャップ内に形成された不純物準位が関与した発光である。特に、電子線で励起した際に、この青緑色の発光が高効率で得られることから、多くの発光管に利用されてきた。たとえば、ガラス管の中にプラズマを発生させ、そのプラズマ中の電子によって酸化亜鉛を励起して青緑色の発光管として利用する素子等が利用されている。

1960 年代から青緑色の発光機構を明らかにするための多くの研究がなされてきた。それらをまとめると、①侵入位置の亜鉛が関与した発光とする説、②酸素欠損が関与しているとする説、③不純物の銅が関与しているとする3つの代表的な説がある。

①と②については、酸化亜鉛に関する研究において残された大きな課題と深く関係している。すなわち、物性を支配している欠陥が酸素欠損であるか、侵入亜鉛であるか、という問題である。Vanheusden ら[7]は、1997 年に電子スピン共鳴法 (ESR) とフォトルミネッセンスの測定から、 $g=1.96$ の ESR シグナルの強度と青緑色の発光強度が相関しているという実験結果を見だし、青緑色の発光は g 値が 1.96 である、イオン化した酸素欠陥による発光であると提言している。しかし、この ESR シグナルに関しては、侵入亜鉛によるシグナルであるという立場に立った報文 [8] も多数見られており、筆者は未だ決着の付いていない問題であると認識している。一方、銅をわずかに添加した酸化亜鉛単結晶を用いた検討から、酸化亜鉛中の銅が図 6-3 に示すように 2.3eV の青色発光を与えること [9] が知られている。この発光は低温において特徴的な発光スペクトルをしめす。すなわち、低温において、格子との相互作用による微細構造が明らかに観測される。筆者らは、市販の酸化亜鉛蛍光体をはじめとする多くの試料を評価し、同一の試料においても熱処理条件によって、異なる青緑発光が見られることを明らかにした。これについては後述する。

6. 2 カソードルミネッセンス

6. 2. 1 装置

カソードルミネッセンス (CL) は、電子線によって励起された電子-正孔対が再結合する際に発せられる光のスペクトルを測定する手法であり、半導体中の欠陥の評価などに応用されている。図 6-4 に我々が用いている CL 測定装置 [10] のダイアグラムを示す。電子線による励起で試料から発せられた光は、楕円鏡によって集光され光ファイバーへと導かれる。この光ファイバーを介して分光器へと導かれた光は、分光され、フォトマルや CCD カ

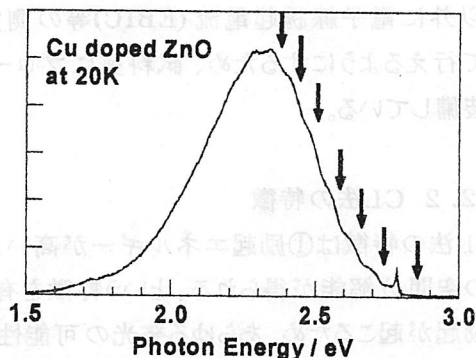


図 6-3 銅を添加した酸化亜鉛の発光
矢印は、格子振動のエネルギー (約 60meV) に対応した構造と同定されている。

メラによって計数される。

コンピュータによって、電子ビームの走査、シャッター(ビームブランカー)、分光器の動作をリンクさせ、ラインスキャン、面内分布の測定などが実現される。ここで、ビームブランカーはバックグラウンド強度の測定のために、電子ビームを跳ねるのに用いる機構である。この装置では、CL スペクトル以外に電子線誘起電流(EBIC)等の測定も併せて行えるようにするため、試料室にプローバーを装備している。

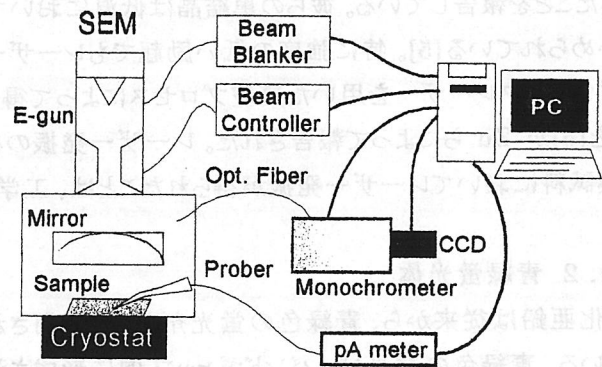


図6-4 CL装置のダイアグラム
(東北大学・金属材料研究所)

6.2.2 CL法の特徴

CL法の特徴は①励起エネルギーが高い、②様々な励起状態を同時に達成させられる、③電子ビームのサイズの空間分解能が得られる、という特徴を有している。フォトルミネッセンス(PL)では選択した光の波長に対応した励起が起こるため、あらゆる発光の可能性を調べるのは難しい。逆に、PL法では励起スペクトルの測定により、励起状態から発光に至るまでの緩和過程の情報を得やすい。これに対して、カソードルミネッセンスでは、あらゆる可能性のある励起が実現され白色光での励起に近い励起が得られる。しかし、フォトルミネッセンスでの励起スペクトルに当たる測定は不可能になる。③については、たとえば、半導体ウエハー中の欠陥の分布をマッピングすることなどが可能である。さらに、電界放射型電子銃を備えた走査電子顕微鏡に分光器を付属させることで、量子ドット1個1個を励起してカソードルミネッセンスを得ようとする試みも始まっている。

同じく、電子ビームを利用した分析方法に電子線プローブマイクロアナライザー(EPMA)やマイクロオージェ(μ -AES)等がある。これらに対するCL法の特徴は、分析対象のエネルギーが小さいことである。すなわち、EPMAやAESは、原子やイオンの内核電子の励起と緩和に基づく電子・X線の放出を観測する手法であり、計測対象が1keVにもおよぶ、エネルギーを有する。これに対して、CL法で得ようとする情報は、可視光を中心に近赤外から近紫外の範囲であり、化学結合に直接関与した電子や、バンドギャップ内の準位などの情報を与えるものである。また、AESやEPMAが組成の情報をあたえてくれるのに対して、CL法ではたとえ数十ppmの欠陥であっても、その発光効率が高ければ十分捕らえられるという特徴を持つ。

6.3 CL法による酸化亜鉛セラミックスの分析

多結晶体である酸化亜鉛セラミックスの機能発現においては粒界が重要な役割を果たすことが知られているが、その粒界の構造などについては不明な点が多く残されている。CL法の空間分解能と高い欠陥検出能は粒界近傍に存在する欠陥の評価には有効な手段である。

酸化亜鉛セラミックスの電気伝導性に関する添加物の効果、すなわち、酸化亜鉛バリスタセラミックスの粒界障壁の形成に

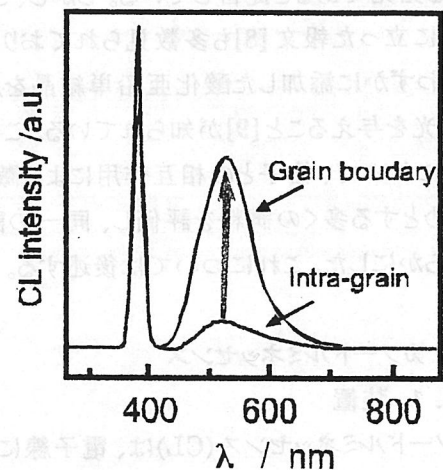


図6-5 酸化亜鉛バリスタセラミックスにおける粒界と粒内の発光スペクトルの比較。

対する添加物の効果を明らかにするため、CL法による粒界近傍の分析[11]と、ピエゾモーターを用いたマイクロプローブによる個々の粒界の特性評価[12]、オージェ電子分光による個々の粒界の組成分析[13]をおこなった。その結果、酸化亜鉛バリスタセラミックスに加えられた添加物には粒界に濃縮するものと粒子内に均一に存在する物があること、粒界に濃縮する添加物の存在量や個々の粒界の導電特性には大きなばらつきが存在することを明らかとなった。加えて、CL測定の結果から粒界近傍では粒子内と異なった発光スペクトルが観測されること(図6-5)を明らかにし、添加物による欠陥形成が粒界の導電機構に関与していることが示された。このように、酸化亜鉛のCLスペクトルの測定は、蛍光体・発光体の分野においてのみではなく、より広い意味での酸化亜鉛材料の評価、特に、微細構造の検討において有効な手段である。

6.4 酸化亜鉛の欠陥発光

酸化亜鉛の欠陥による発光は、前節や6.1.2節に示したように、未だにその発光機構が明確となっていない。そこで、欠陥や不純物を導入した酸化亜鉛を作製し、そのCLスペクトルを測定することにより、欠陥や不純物に由来する発光の同定を進めている。

6.4.1 青緑色の発光

図6-6に不純物銅を含む酸化亜鉛のCLスペクトルの温度依存性[14]を示す。この図は、温度と波長に対して発光強度が高いほど白くなるようにプロットされている。この図から、発光の強度が温度に対して単調増加ではなく、230K付近に発光強度の最大値をもっていることがわかる。このことから、発光の機構が高温と低温で異なっている、ないし、発光の原因となっている欠陥・不純物の状態が温度によって変化していることが示唆される。これに対して、市販の青緑色光を発する酸化亜鉛蛍光体は、同じく、約2.3eV(青緑)の発光を示すが、図6-6の銅が関連していると考えられる発光と異なり、温度に対して発光強度があまり変化しない。この市販の酸化亜鉛蛍光体は、一般に亜鉛過剰の酸化亜鉛(ZnO:Zn)といわれ、過剰亜鉛(言い換えると酸素欠損)が発光に関与していると考えられている。なお、市販のZnO:Zn蛍光体も熱処理を加えると、図6-6に示したのと同じ発光挙動を示した。従って、ZnO:Znといわれる酸化亜鉛にも、図6-6に示した発光を与える欠陥、すなわち、不純物銅が含まれており、熱処理によってその状態が変化したと考えられる。先述したVanheusdenらの論文[7]では、室温の測定のみを元に青緑色の発光の同定を試みているが、低温測定など、より詳細な検討を行わない限り、同定結果の信頼性は不十分である。

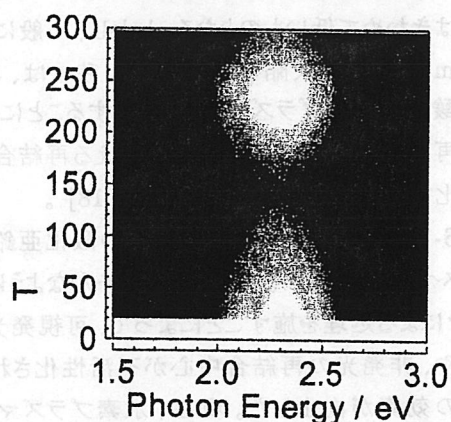


図6-6 不純物銅を含む酸化亜鉛の可視発光強度の温度依存性。(白=強度大)

6.4.2 黄色の発光

一方、水熱法で合成した酸化亜鉛などにおいては、黄色(2.0eV)の発光が顕著に見られる。この発光は、これまでにLiが関与した発光であるとされている[15]。ESRとサーモルミネッセンスの対応関係から、Liサイトに捉えられた正孔に対して電子が再結合した際に起こる発光として理解されている。

我々は、この黄色の発光(図 6-7)が単純に Li の濃度との対応を示す物ではなく、酸化亜鉛中のドナー濃度とも強い相関を示すことを見いだした [16]。すなわち、ドナーを形成するための添加物であるアルミを加えた酸化亜鉛において黄色の発光強度が増すという現象を観測した。特に、アルミを添加した試料を Ar 中で熱処理した際に、酸素中で熱処理した試料よりも強い黄色発光が観測された。また、このアルミ添加、低酸素分圧下での熱処理によって、酸化亜鉛中のドナーに関連したシグナルとされる ESR シグナル($g=1.96$)の強度も増加した。これらのことから、黄色の発光強度が単純に、アクセプターである Li を介した発光ではなく、ESR シグナルを与えるドナーと相関していることがわかる。詳細は、引用文献 16 を参照されたい。

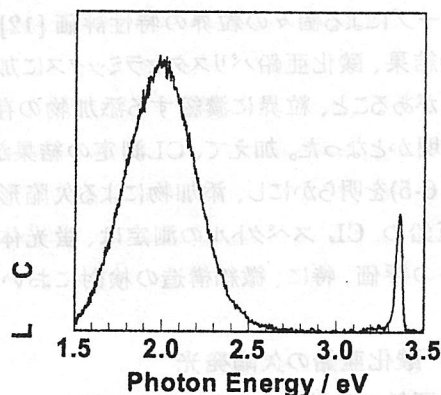


図 6-7 黄色発光を示す典型的な酸化亜鉛試料の CL スペクトル

6. 4. 3 水素プラズマ処理

これまで示した欠陥発光が見られる試料では、図 6-7 の様に、3.3eV 付近の励起子発光の効率がきわめて低いものとなる。また、欠陥発光がみられない試料においても、非発光の再結合中心が存在すると、励起子発光の強度はきわめて低いものとなる。しかし、一般に酸化亜鉛の欠陥量を減らすことは難しく、多くの場合、 10^{16} - 10^{17} cm^{-3} 程度の欠陥を含んでいる。我々は、この欠陥を含む酸化亜鉛をプラズマ照射処理することによって、非発光再結合中心や、可視発光を与える再結合中心を不活性化できることを見いだした [17, 18]。

図 6-7 に水素プラズマ処理前後の酸化亜鉛単結晶の CL スペクトルを示す。この図から明らかなように、水素プラズマによる処理を施すことによって、可視発光を与える欠陥や、非発光の再結合中心が不活性化され、励起子発光の効率が向上した。現在、水素プラズマが酸化亜鉛の欠陥に与える効果を検討中である。この処理の効果は表面数ミクロンの領域に限定されるため、バルク結晶全体の改質は不可能であるが、薄膜・厚膜材料の改質においては有効な手段となり得ると期待している。

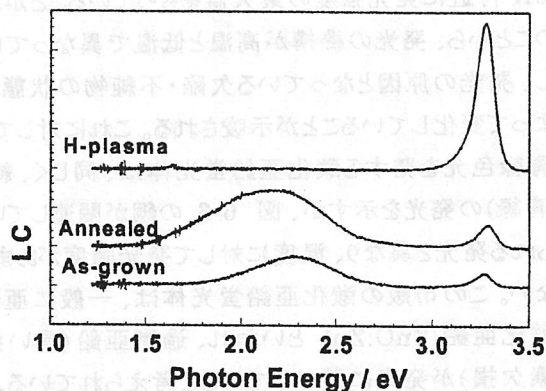


図 6-8 水素プラズマ処理による励起子発光の高効率化

6. 5 まとめ

酸化亜鉛の蛍光体としての新しい応用のひとつとして、低加速電圧型フィールドエミッションディスプレイ (FED) があげられる。低エネルギーの電子照射に対して高い発光効率を得られるためである。しかし、現在、有効に利用できる酸化亜鉛の発光は 6. 4. 1 節で記した青緑色の発光のみであり、RGB 方式のフルカラーディスプレイを構成することは望めない。RGB を構成するためには、それぞれの発光を示す材料を得るか、ないしは、白色光を発生させてフィルターで着色するという方法が考えられる。6. 4. 2 節で示したように、黄色の発光の高

効率化も可能性があり、これらの発光中心を制御することにより、より白色に近いブロードな発光スペクトルが低加速電圧の電子線照射に対して実現されれば、FED 応用の道が開けるもの期待している。また、電流注入型の酸化亜鉛発光素子などを念頭においた、酸化亜鉛のp型化にむけた努力も各所で進められている。近年、酸化亜鉛に関する展開は急速であり、新たな機能の発見も予感させられる勢いを感じられる。なろうことなら筆者らもこの展開にわずかでも関与したいところである。

(大橋 直樹・東京工業大学、田中 滋・(株)日立製作所、関口 隆史・東北大学)

引用文献;

- 1 D.M.Kolb and H.-J.Schulz, "Current Topics in Materials Science Vol. 7", Ed. E.Kaldis, Pub. North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1981), p226-268.
- 2 Tomizg and Helbig: *J.Luminescence*, 14 403 (1972)
- 3 C.F.Klingshirm, "Semiconductor Optics" Springer
- 4 D.C.Look, D.C.Reynolds, J.R.Sizelove, R.L.Jones, C.W.Litton, G.Cantwell and W.C.Harsch, *Solid State Commun.*, **150** (1998) 399
- 5 D. C. Reynolds, D.C. Look, and B. Jogai, *J. Solid State Commun.*, **99** (1996) 869.
- 6 P.Zu, Z.K.Tang, G.K.L.Wong, M.Kawasaki, A.Ohtomo, H.Koinuma and Y.Segawa, *J. Solid State Commun.*, **103** (1997) 459.
- 7 K.Vanheusden, W.L.Warren, C.H.Seager, D.R.Tailant, J.A.Voigt and B.E.Grande, *J. Appl. Phys.*, **79** (1996) 7983.
- 8 K.M.Sancier, *J. Phys. Chem.*, **76** (1972) 2527.
- 9 R.Dingle, *Phys. Rev. Lett.*, **23** (1969) 579.
- 10 T.Sekiguchi and K.Sumino, *Rev. Sci. Instrum.*, **66** (1995) 4277
- 11 S.Tanaka, T.Takahashi, T.Sekiguchi, K.Sumino, J.Tanaka; *J. Appl. Phys.* 77, p4021(1993)
- 12 S.Tanaka, K.Takahashi; "Key Engineering Materials Series, Vol.157-158, CSJ Series Vol.1, (Electroceramics in Japan I)", p241(1998), (Trans Tech Publications, Swizerland)
- 13 S.Tanaka, C.Akita, N.OhashiI, J.Kawai, H.Haneda and J.Tanaka; *J. Solid State Chem*, **105** (1993) 36-43
- 14 N.Ohashi, T.Ohgaki, T.Nakata, T.Tsurumi, T.Sekiguchi, H.Haneda and J.Tanaka, *J. Kore. Phys. Soc.* **35**(1999)S287-290
- 15 O.F.Schermer and D.Zwingel; *Solid State. Commun.*, **8** (1970) 1559
- 16 N.Ohashi, K.Nakata, T.Sekiguchi, H.Hosono, M.Mizuguchi, T.Tsurumi, J.Tanaka and H.Haneda *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) L113-115
- 17 T.Sekiguchi, N.Ohashi, Y.Terada; *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) L289-L291
- 18 Takashi Sekiguchi, Naoki Ohashi and Yoshihiro Terada, *Nonliner Optics*, **18**(1997)247

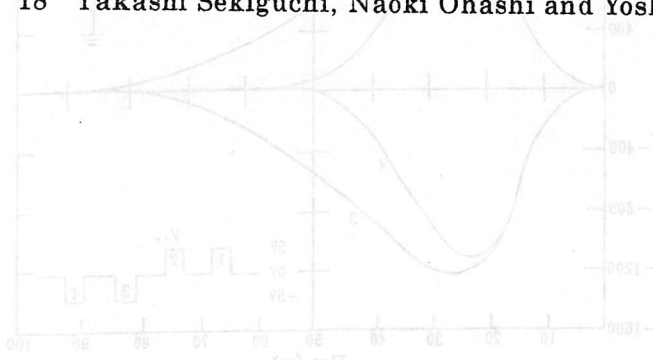


図3 ZnO量の増減による発光スペクトルの変化

7. セラミックス誘電体薄膜の物性と応用

1. はじめに

セラミックス誘電体薄膜は、薄膜のもつ性質、すなわち、絶縁性、誘電性、強誘電性、焦電性、圧電性、光学的特性などから、多岐にわたる電子部品に応用されている。これらの中でも最近特に注目され、ほぼ実用化の域に達しつつあるのが、強誘電体を用いた不揮発性メモリーと高誘電率薄膜を用いた高集積化DRAMである。これらに使用される材料は、ペロブスカイト型酸化物の $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ (BST), および、層状ペロブスカイト化合物の $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT or Y1) である。このように材料の種類は限られているものの、薄膜作製プロセスは多様で、ほとんど全てのプロセスが検討されているといっても過言ではない。本講演では、誘電体薄膜の応用について触れた後、各種の薄膜作製プロセスを比較しそれらの特徴について述べる。

2. 強誘電体を用いた不揮発性メモリー

強誘電体を定義づける性質は、「自発分極を有し、それが電場により反転できる」というものである。強誘電体の分極 P と電界 E の関係を図1に示す。分極方向がランダムな処女試料に電界を印加すると自発分極の方向が電界の方向に偏向し (180° 分域壁と非 180° 分域壁の移動), OAB のように分極は増加する。これより電界を増加すると、常誘電体と同様に電子分極とイオン分極により、分極は電界に対し直線的に増加する(BC)。この飽和領域から電界を減少すると CBD により分極は変化したが、電界が 0 となっても残留分極 P_r が残る。ここで自発分極の大きさは直線 BC の外挿値 P_s により与えられる。残留分極を取り除くには、最初にかけた電界の方向と逆向きの電界を印加する必要がある。分極を 0 にするこの電界を抗電界 E_c という。さらに逆向きに電界をかけると $B'C'$ に従い分極は変化し、以後、 $D'BC$ と図1のヒステリシス曲線を繰り返す。

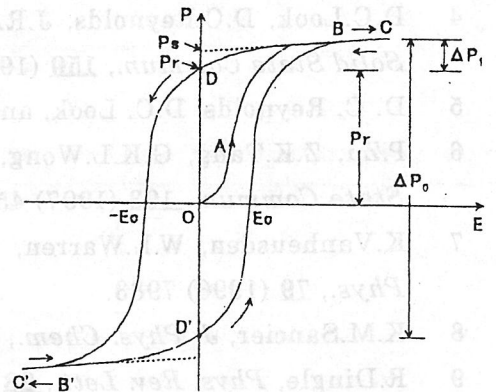


図1 強誘電体のヒステリシス曲線

この性質を利用し不揮発性メモリーが構成できる。最も原理的な強誘電体メモリーセルは図2に示すような 1T1C (one transistor-one capacitor) 構造である。このセルの不揮発性メモリー動作を図1の P-E ヒステリシス曲線を用いて説明する。残留分極点 D, D' をそれぞれ記録情報 "1", "0" とし、図1で電界が正の方向を、図2においてビット線の電位がプレート線よりも高い場合とする。記憶情報 "0" を書き込む時は、ワード線の信号によりトランジスタを ON にして、ビット線にマイナス電位とプレート線にプラス電位を印加する。(図1で電界負の方向) c' 点を通過した後、電圧を 0 にすると分極値は $-P_r$ (D' 点) となり、記憶情報 "0" が書き込まれる。記録情報 "1" の書き込みには強誘電体にかかる電圧をプラス方向とし、分極量を $+P_r$ (D 点) とする。記憶情報の読み出しは、強誘電体に電圧を印加したときにビット線上に流れ出る電荷量を検出することで行われる。すなわち、強誘電体にプラスの電圧を印加すると、記憶情報が "1" の場合には、分極は DBC と変化し ΔP_1 に対応する電荷量がビット線に流れ出る。これに対し、記憶情報が "0" の場合には、分極は $D'BC$ と変化し ΔP_0 に対応する電荷量が流れ出る。実際の測定例として、図3は強誘電体に矩形パルス 1, 2, 3, 4 をかけたときの電流変化を示してある。パルス 1, 3 が印加された時には分極状態が変化して大きな電流が流れるが、パルス 2, 4 には電流は小さくなる。これを検出すれば、記憶情報を識別することはできるが、いずれにしても読み出し時に情報は破壊され、読み出し後は情報を再書き込みする必

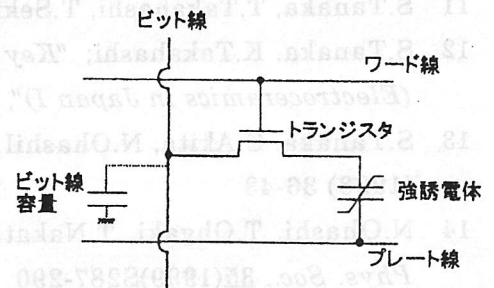


図2 1T1C型強誘電体メモリーセル

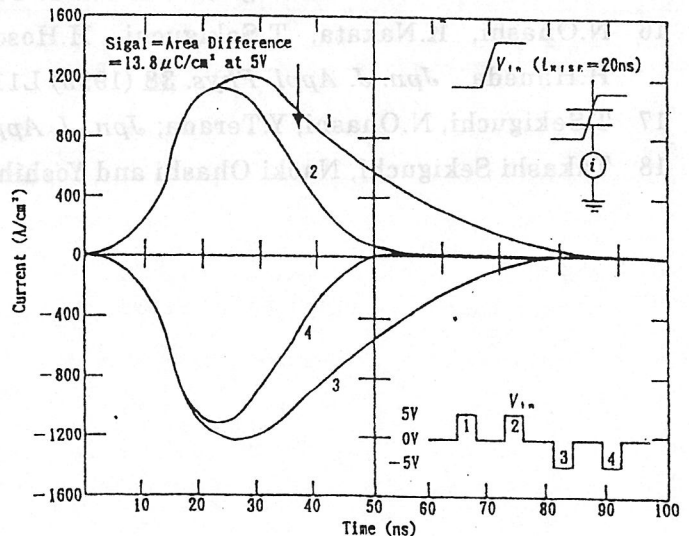


図3 PZT容量のスイッチング特性

要がある。

実際のメモリーセルでは、強誘電体から流れ出る電荷は、強誘電体の容量とビット線に寄生するビット線容量で分けることになり、このときのビット線の電位を読み取ることにより検出する。すなわち、記憶情報“0”、“1”に対応して、ビット線の電位が V_0, V_1 の異なる値となる。これを識別するには基準となる電圧 V_{ref} との比較を行えば良い。 V_{ref} の発生には通常ダミーセルを使用する。つまり、メモリーセルを2個し、各々に“0”、“1”を書き込んでおき、データ読み出しで V_{ref} が必要な時には、両者のビット線をショートして読み出せば V_0 と V_1 の平均 V_{ref} が得られる。このようなダミーセルは数百個に1セット程度であれば良いが、メモリーセルからの記憶情報の読み出し時には常にダミーセルの分極状態を書き換えるために、特性の疲労劣化が大きな問題となる。このため現在実用化されている強誘電体メモリーは、各セルにダミーセルを配置する2T2C方式となっている。この方式では、メモリーセルとダミーセルの書き換え回数が等しく疲労劣化の影響は受け難いが、メモリーセル1つの面積が1T1C方式に比べ約2倍となり高集積化には適さないという問題点がある。

3. 高誘電率薄膜を用いた高集積化 DRAM

現在実用化している DRAM は、1つのメモリーセルが1つのトランジスタと1つのキャパシタからなる1T1C方式で、キャパシタに電荷を蓄積することで記憶情報を保持している。しかしながら、集積度が増加にともない1つのメモリーセルが占有できる面積が減少し、メモリー動作に最低必要なキャパシタの静電容量 (25fF) を確保することが困難になっている。この容量値はセンスアンプの感度、ビット線容量、対放射線ソフトエラーの点から、集積化が進んでも必要とされている。容量の確保には各種の立体構造を形成し、実効的な電極面積を増加する方法も有効であるがプロセスの複雑化、歩留まりの点で限界があり、キャパシタを構成する誘電体の誘電率を増加するのが本質的な解決法であると考えられている。各種材料の膜厚と単位面積当たり得られる容量の関係を図4に示す。高誘電率材料を用いると比較的厚い薄膜で立体構造なしに高集積化が可能であることが分かる。しかしながら、1Gビットでは Capacitance Density は $170\text{fF}/\mu\text{m}^2$ 、4Gでは $370\text{fF}/\mu\text{m}^2$ となり、高誘電率材料を用いても立体構造の形成が必要となる。したがって、立体構造の形成に有利な薄膜作製プロセスが検討されている。材料的にはほとんどが $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ (BST) を対象としている。

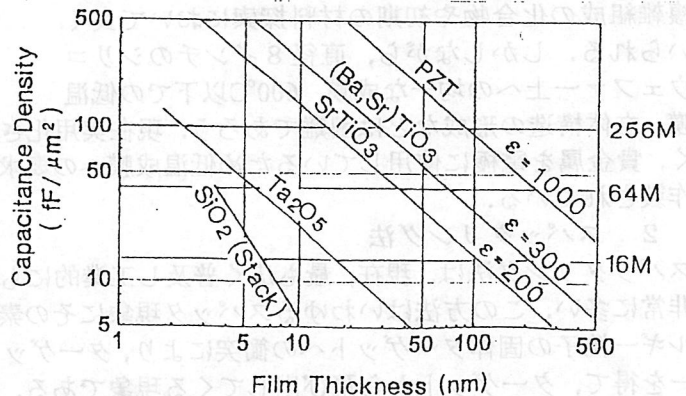


図4 DRAM用高誘電率材料の性能

4. 薄膜作製プロセス

4.1 ゾルーゲル法

金属アルコキシド $\text{M}(\text{OR})_n$ (M:金属, R:アルキル基, n:金属の酸化数)をアルコールなどの溶媒中で加水分解すると、縮重合反応が引き続いて起こり、M-O-M結合を有する無機高分子が生成する。無機高分子の重合度が低い間、系は流動性を有するゾル状態にある。縮重合がさらに進むと系の粘性は増加し、やがて全体が固化してゲルとなる。金属アルコキシドから得られるゾルは、基板にコーティングすると均一なゲル膜を形成しやすく、これを熱処理することにより目的の薄膜を得ることができる。 PbTiO_3 (PT) 薄膜の作製法の一例を図5に示す。酢酸鉛三水和物 ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) を2-メトキシエタノール ($\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$) に溶解し、これを還流・蒸留して水分を除去する。一方、 $\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_4$ を同じ溶液で希釈し還流する。その後、両者を混合して反応させた後、加水分解してコーティング溶液とする。コーティング溶液は、ディップ法あるいはスピコート法により基板に塗布される。ディップ法の場合、コーティング膜の厚みは溶液の粘度、密度、基板の引き上げ速度の関数となる。粘度が高く引き上げ速度が遅い場合と粘度が低く引き上げ速度が速い場合で、関数の形は異なるが、いずれの場合でも粘度が高く引き上げ速度が速いほど、膜厚は増加する。スピコート法の場合には回転速度が遅いほど膜厚は増加する。

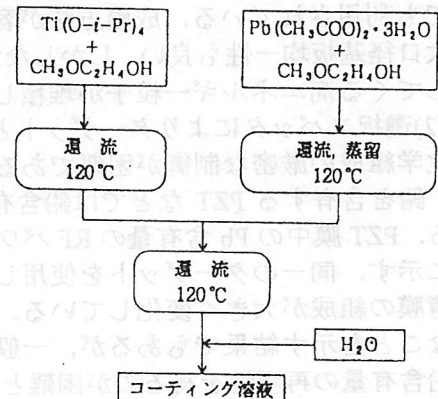


図5 ゾルーゲル法による PbTiO_3 薄膜の作製手順

ゾルーゲル法の利点は、1)高価な真空装置を使用せず大気中で作製できる、2)組成の制御が容易である、3)成膜の再現性が比較的良好、ことである。2)は鉛、ビスマスなど揮発性成分を含む強誘電体薄膜の作製では特に重要である。SrBi₂Ta₂O₉ (SBT)は、化学組成が化学量論組成からずれると第2相を形成するため、通常、組成制御性に優れた有機金属化合物の熱分解(MOD)法やゾルーゲル法により作製される。SBTの分極疲労特性を図6にPZTと比較して示しておく。SBTでは、白金下部電極を用いた場合には、分極反転回数の増加にともなう自発分極量の減少がPZTに比べ著しく優れている。ゾルーゲル法は、上記の利点から複雑組成の化合物や初期の材料探索において良く用いられる。しかしながら、直径8インチのシリコンウェファー上への均一な成膜、600°C以下での低温成膜、立体構造の形成などは困難であろう。現在実用化されている強誘電体メモリーでは、集積度も比較的低く、貴金属を電極に使用しているため低温成膜への要求も厳しくないため、強誘電体はゾルーゲル法により作製されている。

4.2 スパッタリング法

スパッタリング法は、現在、最も広く普及し工業的にも活用されている方法であり、誘電体薄膜の作製例も非常に多い。この方法はいわゆるスパッタ現象にその素過程を置いている。スパッタ現象とは、高運動エネルギー粒子の固体ターゲットへの衝突により、ターゲットの構成原子が結合エネルギーよりも高いエネルギーを得て、ターゲットから飛び出してくる現象である。スパッタリング法では、この原子を基板上に堆積して薄膜を作製する。プラズマ法で、誘電体薄膜作製によく用いられるのは、DCスパッタリング法とRFマグネトロンスパッタリング法である。DCスパッタリング法ではDCグロー放電によりプラズマを生成するため、ターゲットは導電性を持たなければならない。誘電体薄膜の場合には、金属板をターゲットとし、チャンパー内に酸素を一定量導入して反応性スパッタリングとし酸化物とする方法、あるいは、誘電体ターゲットを還元雰囲気中で焼成し導電性を持たせる方法などが検討されている。RFマグネトロンスパッタリング法では、まず、RF放電を利用するため絶縁体のスパッタリングが可能となる。また、図7に示したように、ターゲット表面と平行に磁界を加え、電界と直交した磁界の作用で電子をトラップし、ターゲット近傍のプラズマ密度を上げる。トラップされた電子は、気体(Ar)分子との衝突する確率が増加し多数のイオンを作り出す。このイオンは効率よくターゲットに衝突してスパッタリングを起こすため、堆積速度が増大する。

スパッタリング法は、既に確立された方法として半導体プロセスでも利用されている。成膜方法が容易であり低温成膜も可能で大口径基板均一性も良い。しかしながら、1)ターゲットから反跳してくる高エネルギー粒子が堆積した薄膜にダメージを与える、2)選択スパッタによりターゲットと薄膜の組成ずれが起こり、化学組成の厳密な制御が困難である、という欠点もある。特に、鉛を含有するPZTなどでは鉛含有量の制御は非常に困難である。PZT膜中のPb含有量のRFパワー、Arガス圧依存性を図8に示す。同一のターゲットを使用しているにもかかわらず、成膜条件により薄膜の組成が大きく変化している。このことは組成制御が可能であることを示す結果でもあるが、一般の場合には化学組成、特に鉛含有量の再現性を得るのが困難となる。

スパッタリング法は、既に確立された方法として半導体プロセスでも利用されている。成膜方法が容易であり低温成膜も可能で大口径基板均一性も良い。しかしながら、1)ターゲットから反跳してくる高エネルギー粒子が堆積した薄膜にダメージを与える、2)選択スパッタによりターゲットと薄膜の組成ずれが起こり、化学組成の厳密な制御が困難である、という欠点もある。特に、鉛を含有するPZTなどでは鉛含有量の制御は非常に困難である。PZT膜中のPb含有量のRFパワー、Arガス圧依存性を図8に示す。同一のターゲットを使用しているにもかかわらず、成膜条件により薄膜の組成が大きく変化している。このことは組成制御が可能であることを示す結果でもあるが、一般の場合には化学組成、特に鉛含有量の再現性を得るのが困難となる。

4.3 イオンビーム法

スパッタリング法を高エネルギー粒子の生成法で分類するならば、グロー放電プラズマ法とイオンビーム法に分けられ、プラズマ法については前節で述べた。イオンビームを利用したスパッタリング法に、イオン

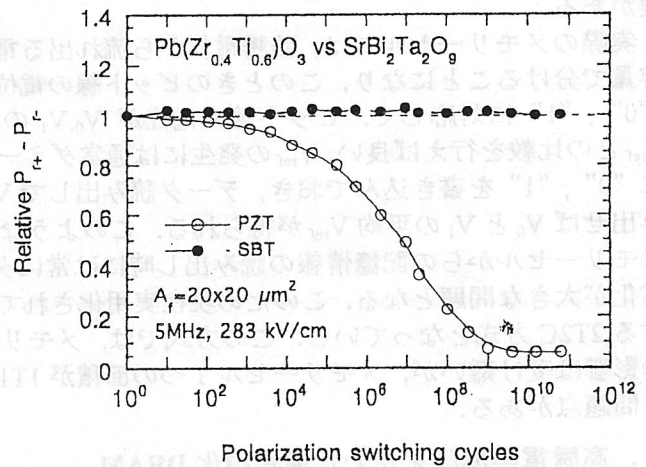


図6 SBTおよびPZTの分極疲労劣化

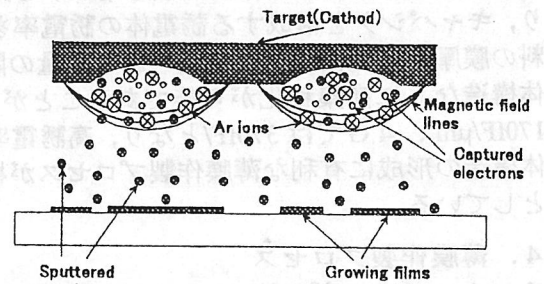


図7 マグネトロンスパッタリングの原理

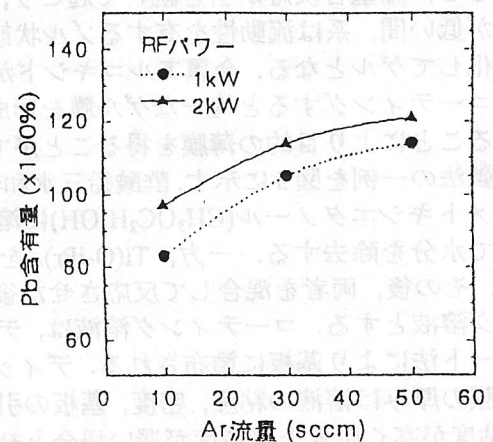


図8 PZT薄膜における鉛含有量の変化

ビームスパッタ法と ECR スパッタ法がある。両者の概念図を図 9, 図 10 に示す。

イオンビームスパッタ法は、イオン源から引き出したイオンビームでターゲットを衝撃し、スパッタ放出されるターゲット構成元素を基板上に堆積する方法である。図 9 のように Ion gun 2 をアシストガンとして基板反応を促進したり、酸化反応促進のため酸素ガスを基板に吹き付けることが行われている。誘電体薄膜としては、 SrTiO_3 , PZT などで作製例がある。イオンビームスパッタ法の利点は、1)イオン源と成膜室の間に差圧をつけることで高真空中での成膜が可能で、薄膜はプラズマにさらされない、2)マルチターゲットを用いれば組成制御が可能、3)比較的良質な薄膜が得られる、などである。一方、欠点として、1)成膜速度が低い、2)ターゲットから反跳してくるイオンで薄膜がダメージを受けることがある、3)イオンガンのメンテナンスが必要、などが挙げられる。特に実際には 3)が問題であり、ターゲット物質のスパッタによるイオンガンの汚染や酸化雰囲気中でのフィラメント劣化のため、通常の場合、10-20 時間の成膜でイオンガンの分解整備が必要となる。これは実用化するには大きなハンディとなるが、最近では、フィラメントレスで長時間メンテナンスフリーのイオンガンも市販されている。

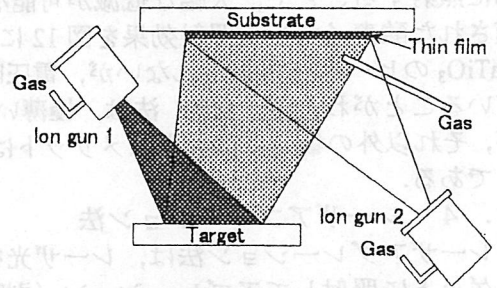


図 9 イオンビームスパッタ法

ECR スパッタ法は、電子サイクロトロン共鳴 (electron cyclotron resonance, ECR) 条件下でプラズマを発生させ、これを磁場により引き出しプラズマ流の中のイオンをターゲットに衝突させることで、スパッタリング成膜を行う方法である。すなわち、高真空中で高密度プラズマから引き出されるイオンによるスパッタ成膜法であり、低温で高品質の薄膜が得られるという特徴がある。誘電体薄膜としては SrTiO_3 やビスマス層状化合物である $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ などが作製されている。優れた方法ではあるが、実験室レベルでの成膜ではドーナツ状の大型ターゲットの作製が問題となる。

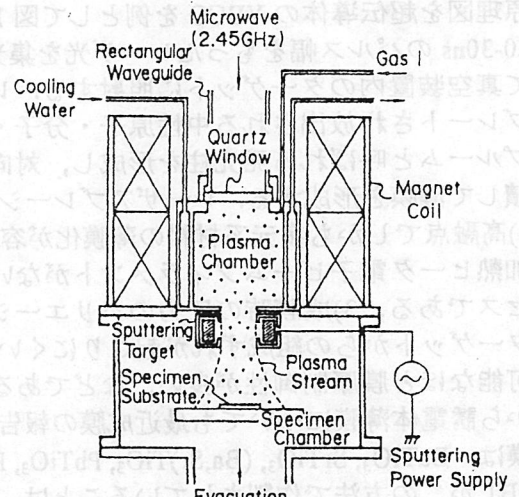


図 10 ECR スパッタ法

4. 3 分子線エピタキシー (MBE) 法

MBE 法は、真空蒸着法の改良・発展形とみることができ、超高真空中で固体原料を加熱蒸発させ、これを基板上に堆積する方法である。誘電体薄膜としては、 SrTiO_3 , BaTiO_3 などが作製されている。MBE 装置の例を図 11 に示す。この装置は SrTiO_3 , BaTiO_3 および両者の人工超格子を作るように設計されている。Sr, Ba は抵抗線加熱の K-Cell により、Ti は電子ビーム加熱により蒸発させている。金属原料を超高真空中で酸化させるために、成膜中には基板に ECR プラズマガンにより酸素ラジカル/イオンを照射している。水晶振動子式膜厚計からの信号に基づき蒸着量を制御することで、原子層エピタキシーによる人工超格子の作製が可能となっている。

MBE 法の利点は、1)単原子層レベルまで成長速度を遅くすることができ、膜厚の制御性が高いこと、2)膜成長が層成長であり成長表面が平坦であること、3)RHEED による成長のその場観察が可能なこと、3)成膜温度が比較的低いこと、などである。しかしながら、酸化物誘電体薄膜作製の場合には、1)膜厚を大き

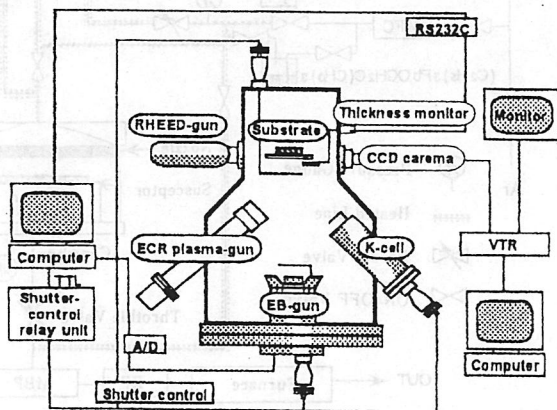


図 11 MBE 装置

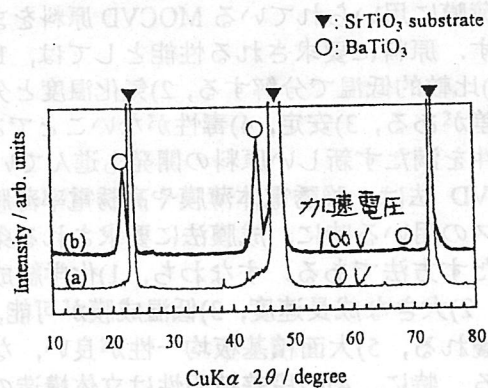


図 12 低エネルギー酸素イオンビームの効果

な試料の作製には適さない、2)成膜温度も必ずしも低くない、3)高融点金属の蒸発に電子ビーム加熱を用いるがその制御性に問題があり、化学組成の制御が困難となる、などの欠点もある。成膜温度に関しては、図11の装置で ECR プラズマガンと基板の間に 100V 程度の電圧を印加し、低エネルギーの酸素イオンを選択的に照射することで、大幅な低減が可能なが見出されている。BaTiO₃ において、100V 程度の電圧で加速された酸素イオンの照射効果を図12に示す。基板温度約 400°C において、電圧をかけていない場合には、BaTiO₃ のピークは認められないが、電圧印加により基板の SrTiO₃ 単結晶上にエピタキシャル成長が起こっていることがわかる。MBE 法は、極薄い薄膜で人工超格子など構造制御された薄膜の作製には適しているが、それ以外の場合には大きなメリットはなく、そのような薄膜が実用化されるには、まだ時間がかかりそうである。

4.4 レーザアブレーション法

レーザーアブレーション法は、レーザー光を真空中で固体ターゲットに照射してアブレーション（剥離）を起こし、放出される粒子を基板上に堆積する方法である。この方法の原理図を超伝導体の YBCO を例として図13に示す。

20-30ns のパルス幅をもったレーザー光を集光して、窓を通して真空装置内のターゲットに照射する。レーザー光によりアブレートされ放出される中性原子・分子・イオンなどは、ブルームと呼ばれる発光柱を形成し、対向する基板上に堆積して薄膜を形成する。レーザーアブレーション法の利点は、1)高融点でしかも多元系材料の薄膜化が容易である、2)抵抗加熱ヒータ電子ビームフィラメントがないため清浄なプロセスである、3)成膜時の圧力のバリエーションが広い、4)ターゲットからの組成ずれが起こりにくい、5)原子層制御も可能なほど膜厚制御性が良い、などである。これらの利点から誘電体薄膜についても最近成膜の報告例が多くなっている。

これまでにこの方法で作製された誘電体薄膜は、BaTiO₃, SrTiO₃, (Ba,Sr)TiO₃, PbTiO₃, PZT, PLZT, SBT などであり、特に、正確な組成制御を必要とする SBT がこの方法で作製されていることは、上記 4)の利点が活かされていることを示している。しかしながら、1)大面積基板への均一な薄膜形成が困難である、2)微粒子(パーティクル)が薄膜に飛来する、3)連続使用でターゲットが劣化する、などの問題点も存在し、これらは実用化プロセスとする場合には解決されなければならない。

4.5 MOCVD 法

CVD(chemical vapor deposition)法は、ガス状で送り込まれた原料が化学反応を経て、薄膜や粉体を形成する方法である。有機金属、金属錯体、金属アルコキシド等を原料に用いる CVD 法は特に MOCVD 法 (metalorganic chemical vapor deposition) と呼ばれる。PZT 薄膜作製に用いられている MOCVD 装置の例を図14に示す。同装置は、ガス供給部、反応室、排気装置から成り立っており、固体あるいは液体原料を加熱気化し、保温したままキャリアーガスとともに反応室に送りこむ構造となっている。誘電体薄膜に用いられている MOCVD 原料をまとめて表1に示す。原料に要求される性能としては、1)蒸気圧が高い、2)比較的低温で分解する、2)気化温度と分解温度に十分な差がある、3)安定、4)毒性がないことである。これらの条件を満たす新しい原料の開発も進んでいる。

MOCVD 法は、強誘電体薄膜や高誘電率薄膜をメモリデバイスの用いる時に、成膜法に要求される条件を最も良く満たす方法である。すなわち、1)化学組成の制御性が良い、2)大きな成長速度、3)低温成膜が可能、4)段差被覆性に優れる、5)大面積基板均一性が良い、などの特徴を有する。特に、4)の段差被覆性は立体構造のメモリーセルを構成する時に重要となる。溝部に形成した BST 膜

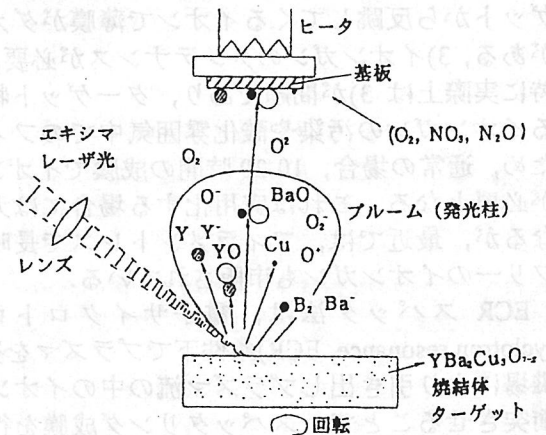


図13 レーザアブレーション法の概念図

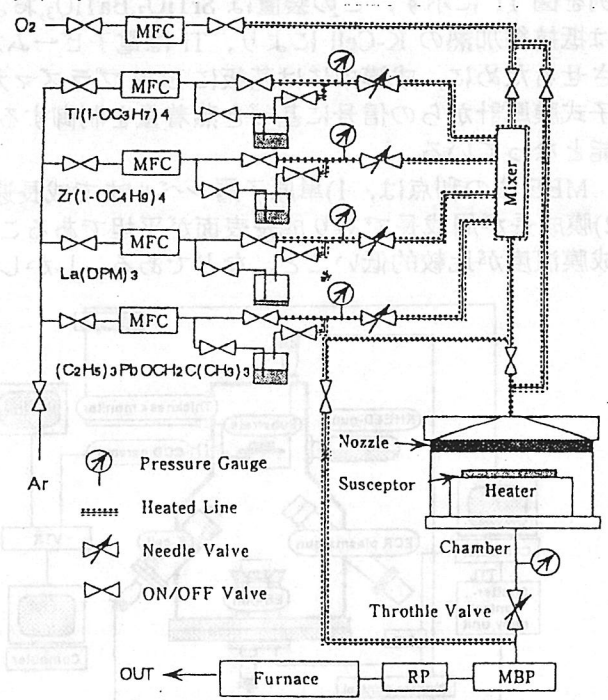


図14 MOCVD 装置

の被服形状を図 15 に示す。ほぼ均一な膜厚が得られていることがわかる。前述のように 1G ビット DRAM 以降では BST のような高誘電率薄膜を使用しても立体構造としなければ、記憶保持に十分な容量を確保できない。したがって、高誘電率薄膜に関しては MOCVD 法による成膜例が増加している。MOCVD 法の難点は、適切な原料が存在するか、また、選択した原料により成膜の容易さや組成制御性、装置構成などが変わることである。例えば固体原料を使用した場合には、昇華により原料を反応室に送りこむ必要がある。したがって、原料固体の表面積等で気化量に変化し、再現性の良い成膜は困難となる。最近では、このような問題を解決するため、テトラヒドロフラン (tetrahydrofran (THF): C_4H_8O) やアルコールを溶媒として用い、液体状態で輸送し気化器でミスト状態にして反応室に導入する方法も検討されている。この方法を溶液気化法という。また、低温での酸化反応を促進するため、成膜中に ECR プラズマにより生成する活性酸素を基板に照射する ECR-MOCVD 法 (図 16) も試みられている。

表 1 誘電体薄膜作製に使用される MOCVD 原料

	Precursor
Pb	$Pb(C_2H_5)_4$, $Pb(DPM)_2$, $(C_2H_5)_3PbOCH_2C(CH_3)_3$, $Pb(C_2H_5)_3(t-OC_4H_9)$
Zr	$Zr(t-OC_4H_9)_4$, $Zr(DPM)_4$
Ti	$Ti(i-OC_3H_7)_4$, $Ti(DPM)_2(i-OC_3H_7)_2$, $Ti(OC_2H_5)_4$
Ba	$Ba(C_5H_5)_2$, $Ba(C_5(CH_3)_5)_2$, $Ba(DPM)_2$
Sr	$Sr(C_5H_5)_2$, $Sr(C_5(CH_3)_5)_2$, $Sr(DPM)_2$, $Sr(DPM)_2-trien_2$

DPM: $((CH_3)_3CCO)_2CH-$

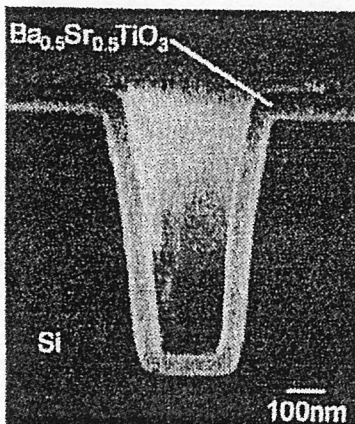


図 15 CVD BST の段差被覆性

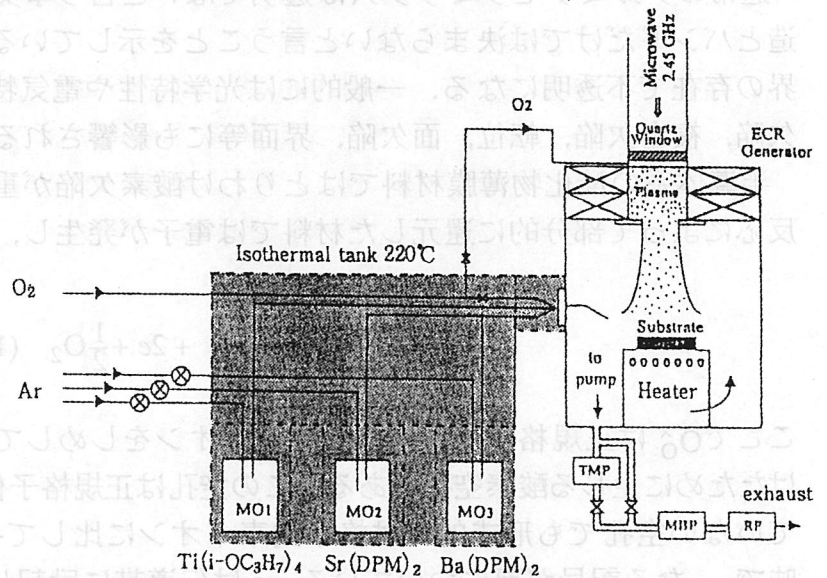


図 16 ECR プラズマ CVD 装置

5. まとめ

誘電体薄膜のメモリー応用について簡単に触れた後、これまでに検討されている各種の成膜方法についてその特徴を述べた。現時点では、集積度や低温成膜について要求が厳しくなければゾルーゲル法や有機金属分解(MOD)法が適しており、将来的に高集積化が進むと MOCVD 法の利点が活かされくと思われる。スパッタリング法は、特に鉛成分の制御が大きな課題である。高温での鉛の再蒸発を防ぐため、低温でアモルファス相を形成しアニール処理によりペロブスカイト相とする手法が検討されており、解決は十分可能であると考えられる。MBE 法、レーザアブレーション法は、原子層レベルでの膜厚制御性を活かし、原子レベルでの構造制御により他の方法では実現できない物性が得られる可能性があり、誘電体薄膜の将来の成膜法として期待される。

誘電体薄膜は、限られた材料に対して各種の最新式成膜法が検討されている数少ない例である。本講演により、いくつかの成膜法に関し、参加者に何らかの情報が与えられることを願っている。最後に、講演の機会を与えて下さった委員の方々に深く感謝します。

(鶴見 敬章・東京工業大学)

[参考書]

- 1) 薄膜作製応用ハンドブック, 監修 権田俊一, (エフ・テイ・エス, 1996)
- 2) 強誘電体薄膜メモリー, 編集 塩寄 忠他, (サイエンスフォーラム, 1995)
- 3) LSI と高・強誘電体薄膜技術, 第 15 回電子材料部会セミナー, (日本セラミックス協会, 1996)
- 4) 強誘電体薄膜集積化技術, 監修 塩寄 忠, (サイエンスフォーラム, 1992)
- 5) MRS Symp. Proc., Ferroelectric Thin Films III-V

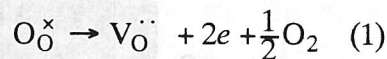
8. 薄膜・透明体光学セラミックスの欠陥

1. はじめに

薄膜材料の光学特性（光透過度，吸収係数，発光特性等）や電気特性（伝導度，誘電率，キャリア濃度，キャリア易動度等）は本来材料が持っている性質に反映したものとなる．例えば，金属材料ならば可視光を反射する性質を持っているが，これは伝導帯の自由電子の持っている性質によるものである．従って，基本的には材料の結晶構造のみならず，バンド構造等の電子構造に依存した性質であると言えることができる．透明なセラミックスを所望する場合には少なくともバンドギャップが可視帯よりも大きいことが必要となる．通常の絶縁体であれば，当然，バンドギャップは大きく透明体の可能性がある．

通常のアルミナセラミックスは透明でないと言う事実は，上記の諸性質が必ずしも構造とバンドだけでは決まらないと言うことを示している．アルミナの場合には気孔や粒界の存在で不透明になる．一般的には光学特性や電気特性はその他の欠陥，すなわち点欠陥，複合欠陥，転位，面欠陥，界面等にも影響される．

半導体系の酸化物薄膜材料ではとりわけ酸素欠陥が重要な役割を担っている．下記の反応によって部分的に還元した材料では電子が発生し，半導体の起源となる．



ここで O_O^{\times} は正規格子位置にいる酸素イオンをしめしており， $V_O^{\cdot\cdot}$ は部分的に酸素が抜けたために生じる酸素空孔である．この空孔は正規格子位置の酸素が2- とすると何も入っていない空孔でも形式的には格子酸素イオンに比して+2の電荷を持っていると言う意味で..なる記号が肩についている． e は伝導帯に励起した電子を示しており，これが電荷を運ぶキャリアーとなる．

伝導体の電子は通常可視光を吸収するため，材料は黒っぽい色を呈する事となる．ただ，物質によっては伝導電子の吸収が可視領域では生じない事もあり，このような材料は透明でかつ電気伝導を備えた透明電極として使用される．その代表的なものがITOである．これは酸化インジウムにドナーとしてスズイオンを固溶させた材料であり，液晶ディスプレイ用の電極として用いられている．

以上のように酸素欠陥をオリジンとした電子は酸化物薄膜中でも重要な役割を担っていることは明らかであるが，この酸素空孔の評価と言うものは濃度が低いため必ずしも容易では無い．我々はこの評価の一環として酸素拡散測定を行っている¹⁾．一般的に酸素の同位体拡散係数， D は下式のように空孔量， N_V と比例する性質を持っており，空孔絶対量はわからないまでも試料間での相対的な比較が可能である．

$$D = K \cdot N_V \quad (2)$$

酸素拡散係数測定法には幾つかあるが、通常気相固相交換法によっている。これは標識として用いる ^{18}O ガス中で一定時間焼鈍することで、固相の酸素と気相の酸素の交換反応を行う方法で、焼鈍後、固体中の同位体プロファイルは図1で示したようになる。

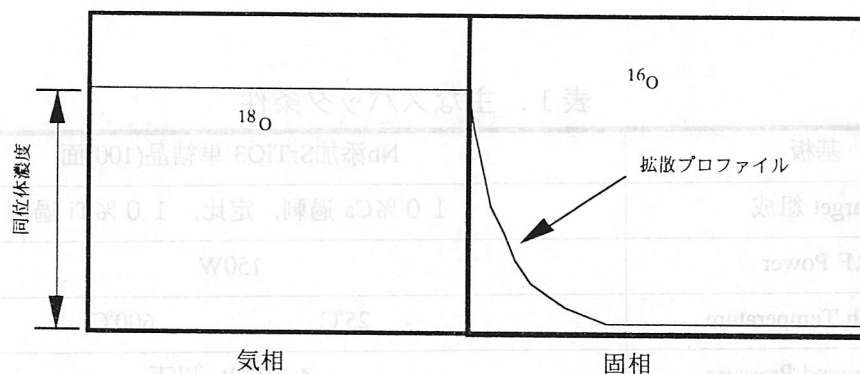


図1 t時間同位体中で焼鈍した後の拡散プロファイル

拡散プロファイルは二次イオン質量分析計(SIMS)を用いて得ることができる。すなわち、一次イオンを試料に照射することによりスパッタさせた試料を構成していた二次イオンを質量分析計により分析することにより求めた。この場合、対象が酸素イオンであることを考慮して一次イオンにセシウムを用いている。

このプロファイルより次式を用いて拡散係数を得ることができる²⁾。

$$\frac{c(x,t) - c_0}{c_g - c_0} = \text{erfc}\left(\frac{x}{2 \cdot \sqrt{D \cdot t}}\right) \quad (3)$$

ここで $c(x,t)$ はt時間焼鈍した試料の表面からの深さ、xでの同位体濃度である。また、 c_g , c_0 はそれぞれ気相中、及び天然に存在する同位体濃度である。 $\text{erfc}=1-\text{erf}$ で erf は誤差関数である。

我々はこの方法を用いて様々な材料の酸素空孔量の相対的な値を得ている。この報告では、チタン酸カルシウム薄膜に適用した例について述べ、プロセスや組成比との関係について述べたい。

2. チタン酸カルシウム (CaTiO_3) ペロブスカイト薄膜中の拡散係数

チタン酸カルシウムはRFスパッタ法により成膜した。ターゲットは三種類用意した。すなわち、カルシウムをペロブスカイト組成より10%程度過剰にしたものと、定比組成ならびに10%程度チタンを過剰にしたターゲットである。スパッタの主な条件は表1に示したとおりである。

成膜温度を600℃にするとアニールせずともエピタキシャル成長したチタン酸カルシウム薄膜が得られる。これはどの組成でも同様であった。バルクセラミックス材料では固溶範囲はどのサイドでもほとんど存在しないことが確かめられている(多くとも0.

1%以下³⁴⁾。10%も組成をずらしても単相で存在することが薄膜材料の大きな特徴となっている。また、室温ではアモルファス相となっているが高温でアニールすることにより簡単に高配向のチタン酸カルシウムに変換させることが可能である。SEM, TEM 観察によれば明らかにコラムナー状の組織となっており亜粒界が存在する。酸素はこの亜粒界に沿って優先的に拡散するが、ここでは結晶格子内の欠陥構造についてのみ議論する。

表 1. 主なスパッタ条件

基板	Nb添加SrTiO ₃ 単結晶(100)面
Target 組成	10%Ca 過剰, 定比, 10%Ti 過剰
RF Power	150W
Growth Temperature	25°C 600°C
Background Pressure	4x10 ⁻⁴ Pa 以下
Growth Pressure	1 Pa
Growth Rate	1 Å/s

* 薄膜は成膜後、真空中で室温まで冷却、成長中には酸素は流していない。

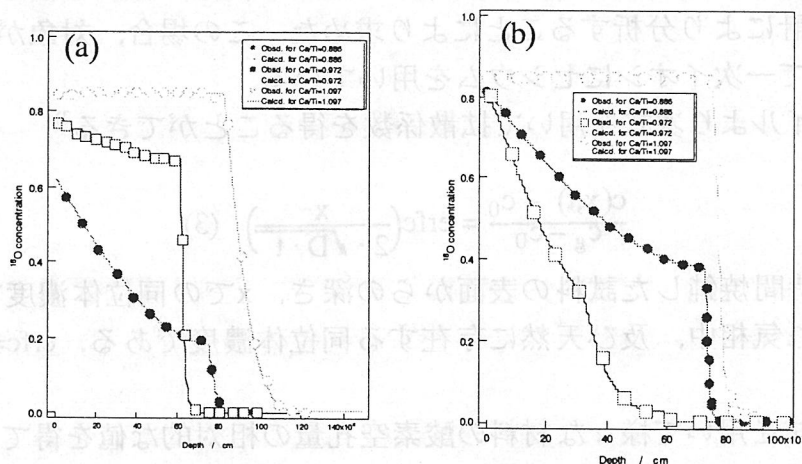
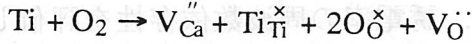
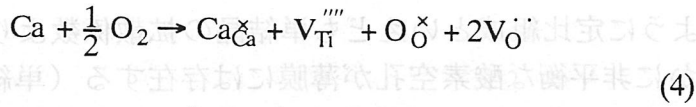


図 2. as-deposit試料(a)と成膜後600°Cで焼鈍した薄膜(b)の拡散プロファイル

図 2 に試料の拡散プロファイルを示した。組成がCa過剰になるほどスロープはフラットで拡散が早いことを示している。一方、一旦焼鈍後拡散させると定比に近い組成のもの傾きが大きく、拡散係数が小さいことを示している。このプロファイルから拡散係数を求めたが、焼鈍後の組成依存性を図 3 に示した。本図に見るとおりやはり定比に近い組成の薄膜が最も小さな拡散係数を示すことが明らかとなった。定比以外の組成では次の反応によって、過剰金属イオンが固溶することで何れにしる酸素欠陥が導入される。



この式により焼鈍試料では最も定比に近い組成の試料で低い拡散係数となることは明らかである。しかしながら、未焼鈍試料ではこの順序は異なっており、他の酸素空孔生成機構が関与していることがうかがわれる。すなわち、(1)式で示した機構により生じた酸素空孔が非平衡的に存在することを示している。

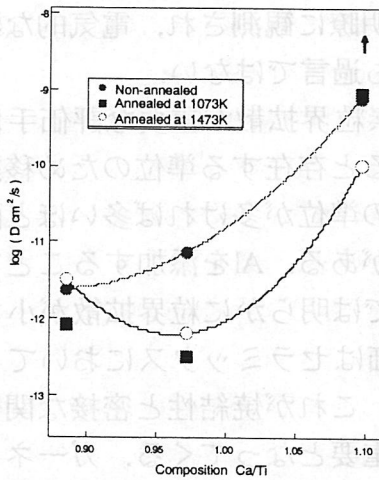


図3. 拡散係数の組成依存性

この非平衡性をさらに明らかにする目的で、定比に近い組成の薄膜について、室温で成膜したアモルファス試料、ならびに600℃で成膜した試料のas-deposit 試料と成膜後600℃でアニールした試料の結果を示した。また比較試料として単結晶の値もプロットしてある⁵⁾。

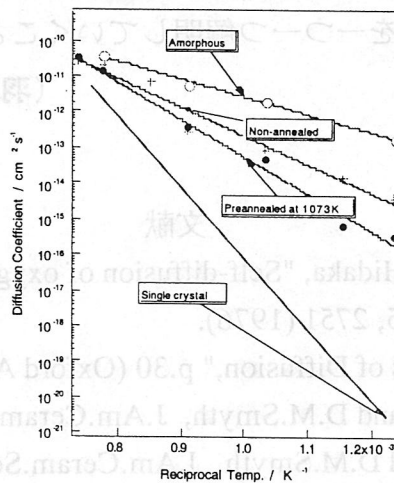


図4. 定比組成に近い試料の酸素拡散係数

本図より明らかなように定比組成といえども単結晶の拡散係数より6桁以上大きな値を示しており、明らかに非平衡な酸素空孔が薄膜には存在する（単結晶の値は平衡値に近い値を示していると考えられる）。誘電率の周波数依存性を評価したところ、この薄膜試料は強い依存性をしめしており、明らかにリークに関係する電子が存在している。薄膜試料のF-RAM等での応用を想定した場合、この非平衡な酸素欠陥をプロセスでどの様に取り除くかがポイントとなっている。

3. おわりに

以上、チタン酸カルシウム薄膜試料中の酸素空孔について述べたが、このような非平衡な欠陥は酸化亜鉛薄膜にも明瞭に観測され、電気的な特性はほとんどこの非平衡酸素欠陥が支配しているといっても過言ではない。

さらに酸化亜鉛薄膜では酸素粒界拡散が重要な評価手段となっている。酸化亜鉛薄膜ではキャリアーの密度を下げると存在する準位のため移動度が減少するという特異な現象が観測される。この亜粒界の準位が多ければ多いほど酸素粒界拡散の粒界拡散係数は大きくなるという密接な関係がある。Alを添加することでこの準位を減らすことが可能であるが、この添加した試料では明らかに粒界拡散が小さくなる。

酸素拡散による酸素欠陥評価はセラミックスにおいても重要である。薄膜同様非平衡性を示す酸素欠陥が観測され、これが焼結性と密接な関係を持っている。セラミックス試料では粒界拡散評価が特に重要となってくる。ガーネット透明焼結体は新しいタイプの発光管として期待されているが、この開発の際、高温でのクリープが問題になりことがある。このクリープ現象は粒界拡散過程と密接に関係しており、耐クリープ材料設計をするにあたっての指針となっている。

以上のように薄膜・透明体光学セラミックスの欠陥について、特に酸素空孔の評価法と特性との関係について述べてきた。さらにセラミックスには転位という欠陥が存在するが、これらも拡散評価によって不純物偏折等の問題を明らかにすることができるはずである。評価法にしても小粒子の粒界拡散や薄膜中の応力との関係など未解決な点も多く存在している。これらの事を一つ一つ解明していくことでより精密な材料設計が可能になるものと思われる。

(羽田 肇・無機材質研究所)

文献

- 1) K. Ando, Y.Oishi, and Y.Hidaka, "Self-diffusion of oxygen in single crystal thorium oxide," J. Chem. Phys., 65, 2751 (1976).
- 2) J.Crank, "The Mathematics of Diffusion," p.30 (Oxford Academic Press, 1955).
- 3) R.K.Sharma, N.H.Chan, and D.M.Smyth, J.Am.Ceram.Soc., 64, 448 (1981).
- 4) Y.H.Hu, H.P.Harmer, and D.M.Smyth, J.Am.Ceram.Soc., 68, 372 (1985).
- 5) I.Sakaguchi and H.Haneda, J.Sol.State Chem., 124, 195-7 (1996).

9. フォトリフラクティブガラス

9.1. はじめに

レーザー光をガラスに照射すると屈折率が変化し、照射後もその変化を持続する現象とその応用をここでは取り上げる。この現象は1979年のカナダ通信研究所のK.HillのグループがGe-ドープシリカガラスファイバーにArレーザーの488nm(青)に光をとうすと透明領域であるにもかかわらず入射光がだんだん透過しないようになってしまうことは発見し、これは488nmに光を選択的に反射する回折格子がガラス中に書きこまれたことにApplied Physics Letters¹⁾に報告したことによる。入射光の強度は100mW程度でもファイバーのコア径が数 μm などでファイバー中を伝播する光の強度は数MW/cm²という極めて大きな値となる。このような強力な光はファイバーの出射端面でフレネル反射で4%ほど反射され、その光と入射光が干渉して定在波が立ち、光の電場強度の周期的な強弱ができる。この強弱のパターンが屈折率変化のそれとなって転写されたのである。光でファイバー中に書き込める回折格子は光通信用の部品として極めて有用であるが、この方法では波長488nmの光にしかはたらないため、基礎的興味にとどまっていた。ところが1989年のG.Meltzら²⁾により2つのレーザービームを干渉させるホログラフィック書きこみの方法の有効性が報告され、レーザーの波長に関係なく所望のピッチの回折格子が書きこめるようになり一躍大きな感心を集めることとなった。具体的には光通信帯である1.3~1.5 μm の帯域ではたらくグレーティングが光でファイバー中に書き込めるようになり、選択は波長フィルターなどへの応用が一気に拓けた。その後、光源としてエキシマーレーザーを用い、そのコヒーレンシーの短さを補う位相マスクを用いる新しい新しい書き込み法が提案され、また高圧水素処理による材料自身の感応性の飛躍的向上などいくつかの技術革新が相次いでなされた。その結果、現在では世界中で応用研究が盛んに行なわれ一部はすでに実用化されている。

9.2. 現象とメカニズム

Ge-dopedシリカガラスファイバーへの回折格子の書き込みはArレーザーの488nmの光に対して発見された。K.Simmonsら³⁾は屈折率変化(Δn)を生じさせるのに有効な光の波長域を検討し、図1の結果を得た。また、光の強度に対する依存性を調べた。その結果、 Δn は波長488nmに光の二乗に比例することを見出した。すなわち、488nmの光子の2光子吸収過程を経て現象が生じることが明らかとなった。それでは488nmの2光子吸収で何が生じるのであろうか？

図2はGe-ドープシリカガラスの紫外吸収スペクトルである。5eV(250nm)付近の大きな吸収帯がみられる。Hosonoら⁴⁾はこの吸収帯はGeに結合した酸素の空孔がそのオリジンであることを明らかにした。酸素欠陥にはGe-O-Ge結合から酸素が中中性で抜けたNOVとGeO₄四面体から2つの酸素が中性で抜けた酸素2配位のGe²⁺が存在する。前者は濃度的には後者よりも2桁ほど少ないが5eVの光を吸収すると図3のようにGe E'中心(6.3eVに強い吸収を与える)と呼ばれる常磁性中心に転化する。一方、後者は青色蛍光を与えるが一光子過程では反応しない。よって、Arレーザーの488nm光では2光子吸収でNOV→Ge E'中心という光反応が生じ、その結果として5eVの吸収帯の強度がやや減少し、代わって6.3eVに新しい吸収帯があらわれる。光吸収と屈折率はそれぞれ複素屈折率の虚部と実部なので、光照射で光吸収が変化するとクラマース・クロニツヒ関係で屈折率も変化する。これが光誘起屈折率変化の機構⁵⁾である。当然のことながらこの機構での Δn は10⁻⁶程度と小さい。光路長を著しく長くとれるファイバーではこのような微小な Δn でも有用である。

さて、5eVに吸収を与える酸素欠陥に光励起から屈折率変化が生じるならば、5eVの光を発振するエキシマーレーザー光を直接照射した方が有利であろうことは容易に想像される。実際にKrF(248nm)レーザを照射すると10⁻³程度の Δn が容易に生じる。⁶⁾しかしながら、同様な変化は発振波長が193nmのArFエキシマーレーザーを照射した場合にも生じる。よって5eV付近に吸収ピークをもつGe関連酸素空孔の直接励起がその原因ではない。詳細な解析^{7,8)}によると、エキシマーレーザー光

を照射すると2光子吸収過程でバンド間遷移が起こる。伝導帯に励起された電子は GeO_4 を形成する Ge^{4+} に捕獲され GEC となる。一方、正孔は Ge-O-Ge 結合を作る酸素上にトラップされ自己束縛正孔 (STH) となる。STH 上の正孔はより安定な Ge^{2+} 中心に移動し $(\text{Ge}^{2+})_+$ となる。そして $(\text{Ge}^{2+})_+$ は近接する GeO_4^- (GEC) と反応し2つの GeE' 中心を生成する。このように大幅な結合の組替えを伴うので誘起される屈折率変化はクラマース・クロニツヒ機構によるものだけでなく密度変化による寄与が加わるため大きな Δn が生じる。

いずれの場合にも GeE' 中心が最終的に生成されるが、1光子吸収過程ではマイナーな欠陥である NOV のみが GeE' に転化するが、エキシマーレーザー照射では2光子吸収が生じメジャーな欠陥である Ge^{2+} 中心がノーマルな GeO_4 と光励起過程で反応し、化学結合の組替えを起こし GeE' 中心に転化する。図4はこのような反応過程を模式的にまとめたものである。2種類の Ge 関連酸素欠陥が励起源に応じ各々中心的な役割を演じることが理解される。

9.3. 回折格子の形成

図5のように位相マスク法⁹⁾と2光束干渉法がある。位相マスクとは石英ガラス基板にピッチ d の凹凸を電子ビームリソグラフィで形成したもので、+1次の回折と-1次の回折光との干渉縞(間隔は $d/2$)を生じる。市販のマスクは溝の深さと形状を調整することで0次光(回折されない直進光)の強度が数%以下になっている。この方法のメリットは同一の特性と再現性よく得ることができることとエキシマーレーザー光のようにコヒーレンスの悪い光を利用できることである。短所としてはダストがマスク上にあるとマスク自身が容易に痛んでしまうことが挙げられる。

2光束干渉法はビームの角度を変えることでブラック波長を自由に設定できるが、干渉性に高いレーザーを光源に必要とする。

9.4. 応用¹⁰⁾

(1) 波長多重光通信用アド・ドロップフィルター

WDMでは特定の波長の光信号などをピックアップしたりテイクアウトすることが必要である。ファイバー回折格子を用いて図6のようにマツハ・ツェンダー型の構成をするとこれが実現できる。

(2) パルス圧縮・成形

(3) 半導体レーザーの共振素子

ミラーやハーフミラーとして利用するとDFB構造なしで、波長再現性のよい狭帯域光源とすることができる。

(4) ファイバーセンサーとしての応用

温度、歪センサーとしての利用が可能である。すなわち、回折格子のピッチが温度変化や歪により変化するのでブラック波長の変化としてそれらの変化をモニターできる。

9.5. その他

ガラスのフィットリフラクティブ効果は材料的にはファイバーに使われている Ge-ドーブ (GeO_2 含量で5~15%) シリカガラスが専ら研究されてきた。最近、 GeO_2 を30%以上含む SiO_2 ガラスをスパッタ法で薄膜を作製し、これにエキシマーレーザーを照射することにより5~8%にもおよぶ極めて大きな Δn が生じることが報告された¹¹⁾。また、 PbO を高濃度に含有するガラスで Δn で0.09という高い値が誘起され、位相マスクを介して KrF レーザーを照射することで回折効率が約10%の表面レリーフ型平面回折格子の形成が報告された¹²⁾。少し変わった回折格子としては透明導電体として有名なITOのアモルファス薄膜に位相マスクを介してエキシマーレーザーを照射し光結晶化を誘起し、その後結晶とアモルファスの溶解度の差を利用して結晶ITOからなる平面ブラック回折格子が形成された。回折効率は約25%と報告されている¹³⁾。

(細野 秀雄・東京工業大学)

文献

- (1) K.O.Hill, Y.Fujii, D.C.Johnson, and B.S.Kawasaki, Appl.Phys.Lett. 32, 647(1978).
- (2) G.Meltz, W.Wmorey, and W.H.Glenn, Opt.Lett, 14, 823(1989).
- (3) D.D.Potter-Simmons, S.LaRochelle, V.Mizurahi, G.Stegeman, and D.Griscom, Opt.Lett.16, 141(1991).
- (4) H.Hosono, Y.Abe, D.L.Kinser, R.A.Weeks, K.Muta, and H.Kawazoe, Phys.Rev.B46, 11445(1992).
- (5) D.P.Hand and P.St.Russel, Opt.Lett.15, 102(1990).
- (6) K.O.Hill, B.Malo, F.Bilodeau, D.C.Johnson, and J.Albert, Appl.Phys.Lett. 16, 1035(1993).
- (7) H.Hosono, H.Kawazoe and J.Nishii, Phys.Rev.B53, R11921(1996).
- (8) J.Nishii, K.Kintaka, H.Hosono, H.Kawazoe, M.Kato and K.Muta, Phys.Rev.B60, 7166(1999).
- (9) K.O.Hill, B.Malo, F.Bilodeau, D.C.Johnson, and J.Albert, Appl.Phys.Lett. 16, 1035(1993).
- (10) 水波徹、応用物理、67、1029(1999).
- (11) H.Hosono and J.Nishii, 24, 1352(1999).
- (12) X.-C.Long and S.R.J.Brueck, Appl.Phys.Lett. 74, 2110(1999).
- (13) H.Hosono, M.Kurita, and H.Kawazoe, Thin Solid Films, 351, 137(1999).

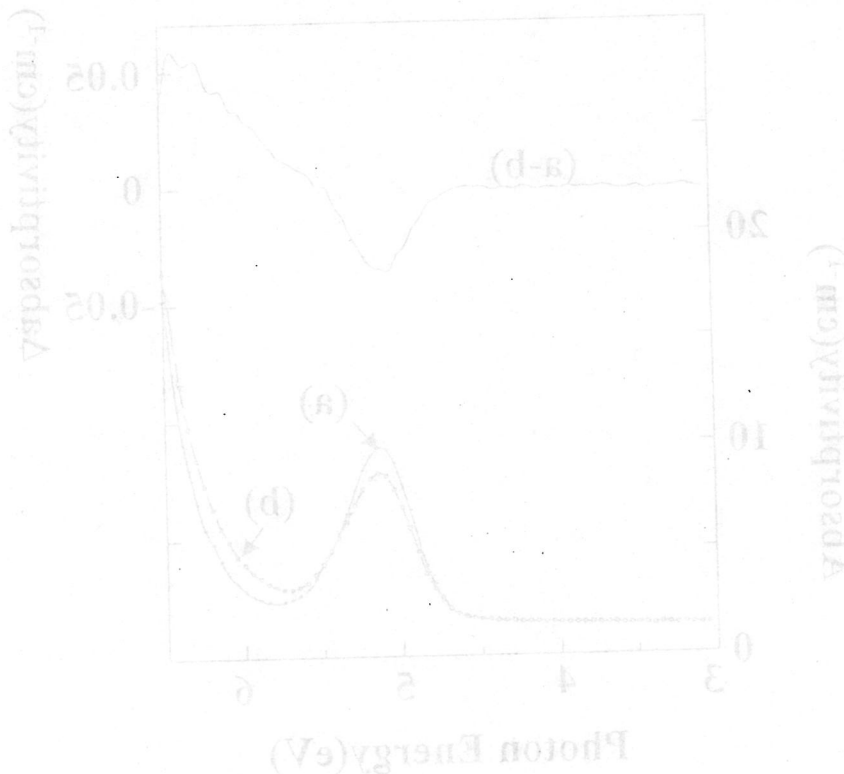


図 1. GeO₂ の光吸収スペクトル。左側の縦軸は吸収率 (cm⁻¹)、右側の縦軸は透過率 (%) を示す。曲線 (a) は GeO₂ の吸収率、曲線 (b) は GeO₂ の透過率を示す。

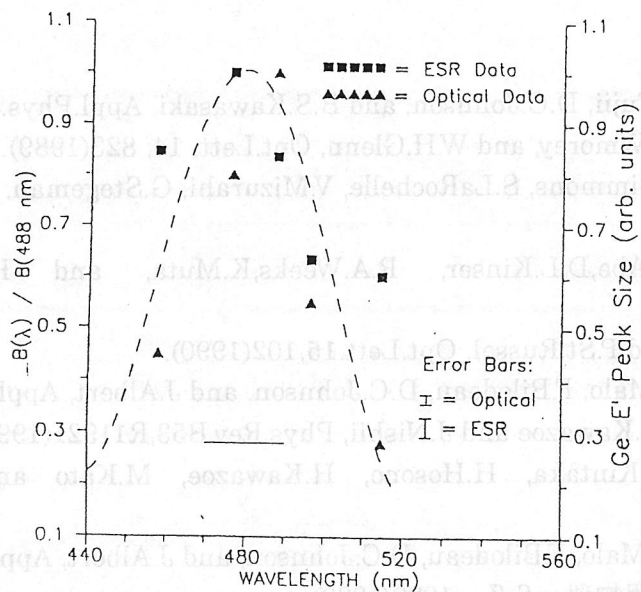


図1. Ge ドープシリカファイバーに CW-アルゴンレーザー光を通したときに生じる回折格子の生成速度 (B) と誘起される GeE' 中心の濃度の波長依存性³⁾

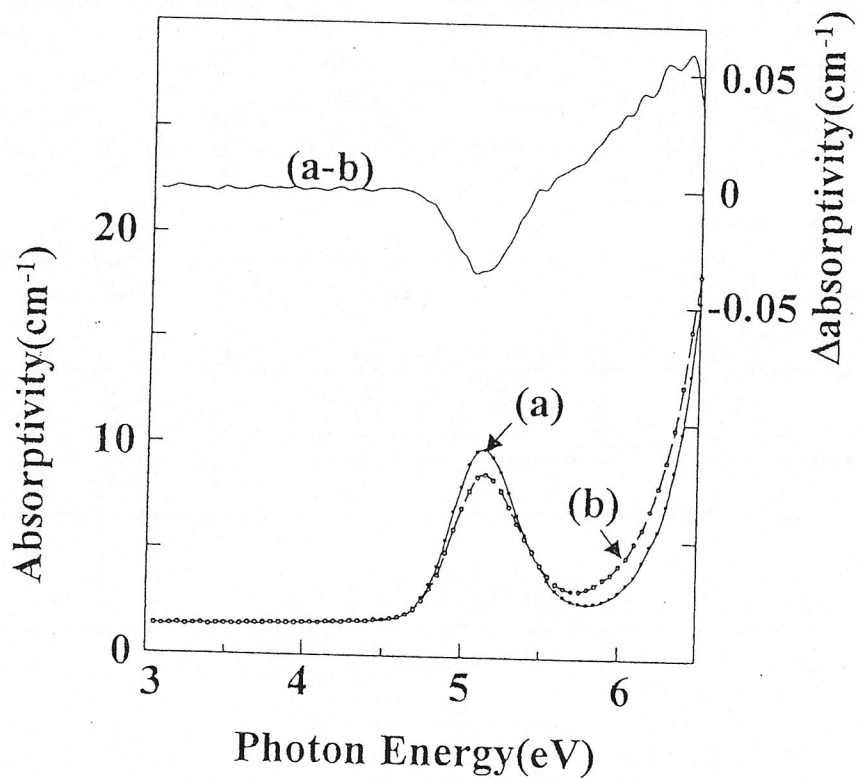


図2. SiO₂:Ge ガラスの光吸収スペクトル。水銀ランプ照射前後のスペクトルを下に、上にはその差スペクトルを示した。

Structural Model

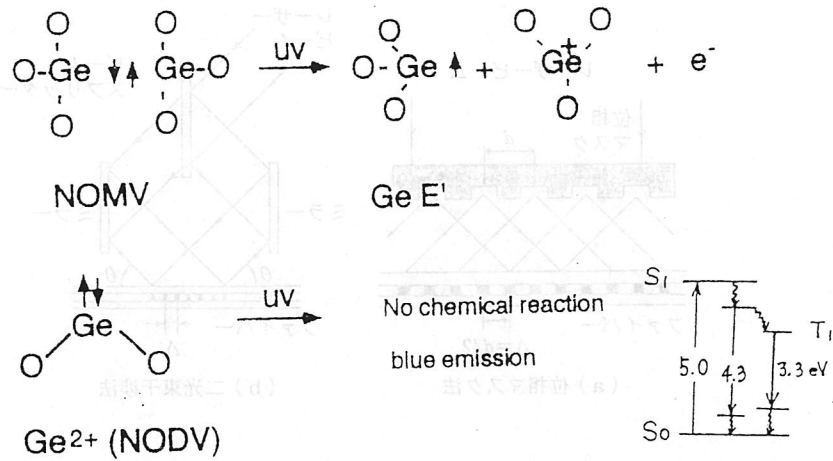


図3. 5 eV吸収帯を与える2種類のGe関連酸素欠陥とその反応

Energy Diagram & Defect Alternation

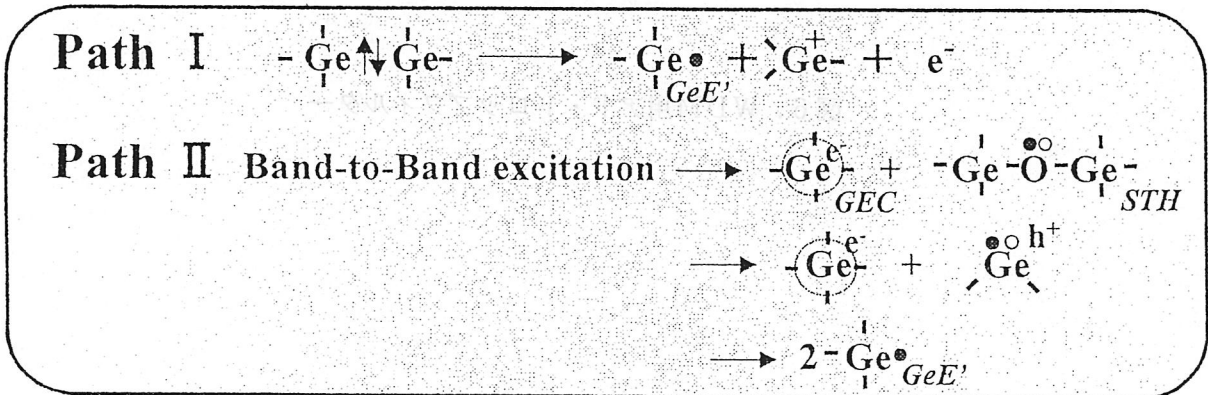
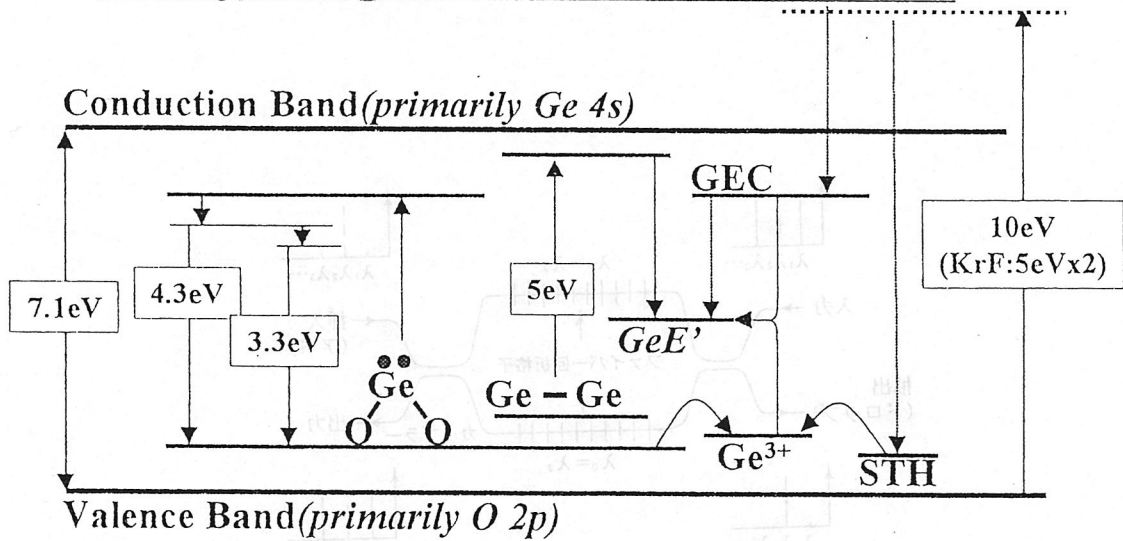


図4. Geドープシリカガラスの光誘起で生じる欠陥の構造変化

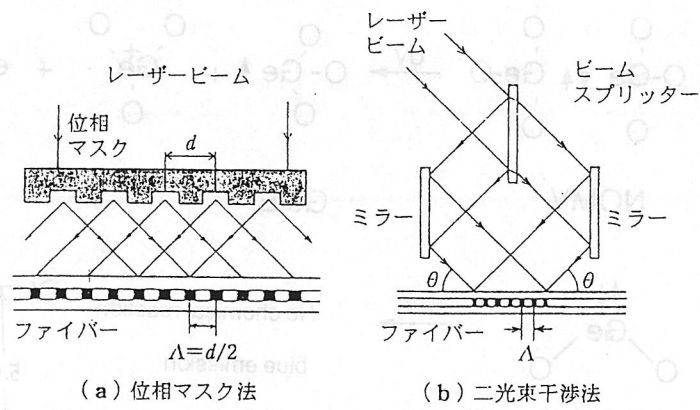


図5. ファイバー回折格子の形成法

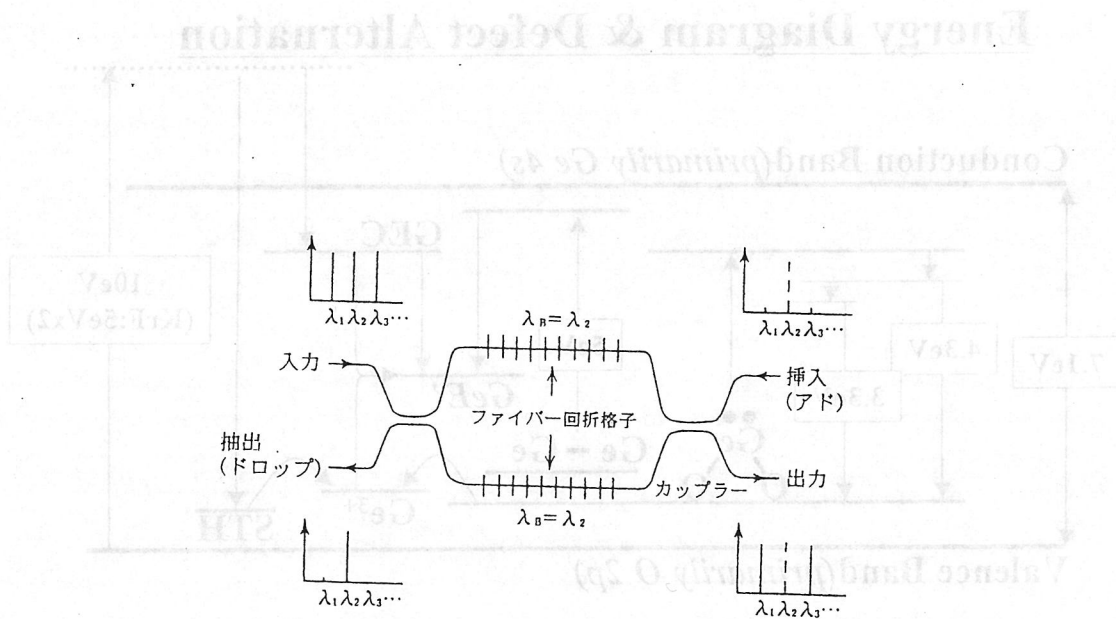


図6. WDM用アド・ドロップフィルター

10. フォトクロミズム

フォトクロミズムは光照射により色の変化が起こる現象で、最も有名なホトクロミズムは我々の網膜に存在するロドプシンがシストランス異性化反応を起こして光を電気信号に変換している系である。有機化合物におけるフォトクロミズムはシストランス異性化反応に見られるように光化学反応により構造変化を起こさせるものである。開閉環を伴う色素、例えばフルギドなどでは暗所での逆反応に対する活性化エネルギーが高いため室温でも色の変化は保持されており、光メモリへの応用が検討されている。しかし、有機化合物でのフォトクロミズムは光化学反応によるものであるため、長時間の繰り返しに難点があり未だ光メモリの実現には至っていない。無機系のフォトクロミズムはSrTiO₃のような絶縁体にFe、Moの2種類の遷移金属イオンを添加したもので、図10-1に示すように光照射前には可視領域では透明であったものが光照射により可視領域で吸収が出現する。これは図10-2に示すようにFe³⁺はFe⁴⁺に光酸化され反対にMo⁶⁺はMo⁵⁺に光還元され、価電子帯からFe⁴⁺への強い電荷移動型吸収が起こるため可視領域で着色するためである。このように無機系でのフォトクロミズムは遷移金属イオンの価数変化のみであるため光劣化といった問題点もなく光応答性が速いといった特徴を持っている。しかしながらMo⁵⁺イオンの準位が浅いため室温ではMo準位に捕獲されていた電子は暗所でも伝導帯へ熱励起され、色の変化は消失してしまう。暗所での安定性は添加した2種類の遷移金属の準位の深さと関係しており、より深い準位のものほど暗所での安定性がよい。表10-1は代表的なフォトクロミック材料の室温での減衰を示したものである。一種類だけの遷移金属の添加の場合には欠陥準位が電子のアクセプターとなっている。この表から明らかなように長くても2時間程度であり無機系のフォトクロミズムは長時間のメモリには使用できないことが分かる。メモリの保持時間を長くするため様々な遷移金属を検討したが満足いく結果は得られなかった。従って、光メモリとして利用するためにはこの暗所での逆電荷移

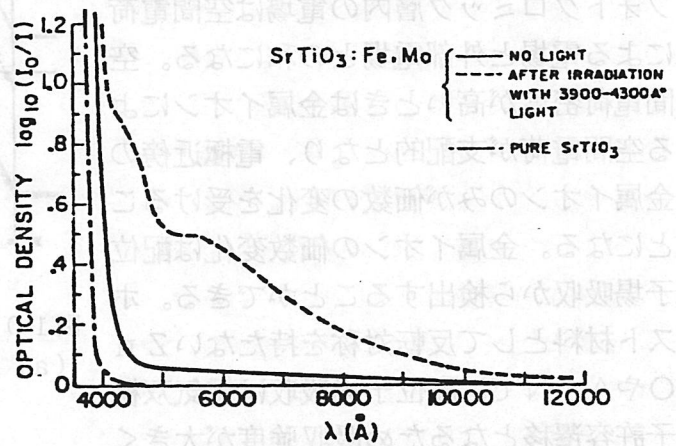


図10-1, Fe, Niを添加したSrTiO₃のフォトクロミズム

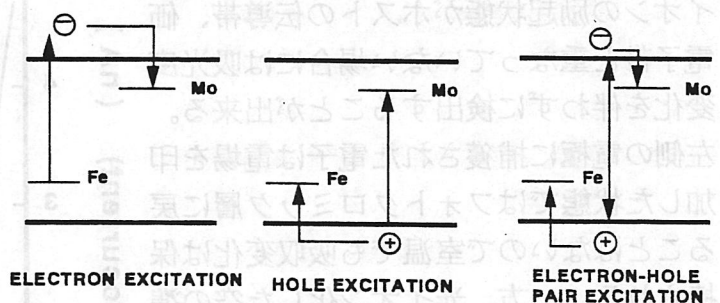


図10-2, フォトクロミズムの電荷移動機構

表10-1, フォトクロミック材料の保持時間

impurity ions	SrTiO ₃	CaTiO ₃
Fe	< 1 sec	< 1 sec
Ni	20 sec	20 sec
Fe, Mo	1 min	5 min
Ni, Mo	1 min	6 min
Co	3 min	2 h
Ni, Co	2 h	-----

動反応を抑制する何らかの工夫が必要となる。

10.1 電場支援型フォトクロミズムの原理

我々は暗所での逆電荷移動反応を抑制する方法として強い電場をフォトクロミック材料に印加する方法を提案した。その原理を図10-3に示す。フォトクロミック材料に2つの透明電極を付けて電極間に電圧を加えることによりフォトクロミック内部に強い電場を発生させる。この状態で遷移金属イオンから宿主材料の伝導帯へ電子励起すると伝導帯に励起された電子は電場によって左側の電極に捕獲される。このとき金属イオンは価数が増加し（光イオン化）空間電荷を発生させる。このためフォトクロミック層内の電場は空間電荷による電場と外部電場との和になる。空間電荷密度が高いときは金属イオンによる空間電荷が支配的となり、電極近傍の金属イオンのみが価数の変化を受けることになる。金属イオンの価数変化は配位子場吸収から検出することができる。宿主材料として反転対称を持たないZnOやAlNでは配位子場吸収は電気双極子許容遷移となるため吸収強度が大きく薄膜でも検出が可能である。また、金属イオンの励起状態がホストの伝導帯、価電子帯と重なっていない場合には吸光度変化を伴わずに検出することが出来る。

左側の電極に捕獲された電子は電場を印加した状態ではフォトクロミック層に戻ることはないで室温でも吸収変化は保持される。一方、光イオン化した空の準位へ価電子帯から光励起を行うと金属イオンの光還元が起こる。価電子帯に発生した正孔は電場に沿って右側の電極に移動する。もし、右側の電極が電子注入に対してブロック挙動を示し、反対に正孔注入に対してオーミックであると正孔は右側の電極に捕獲される。この図から明らかのように電極/フォトクロミック材料の界面での電荷移動に関しては両者の伝導帯・価電子帯のエネルギー準位の相対関係が極めて重要になってくる。特に

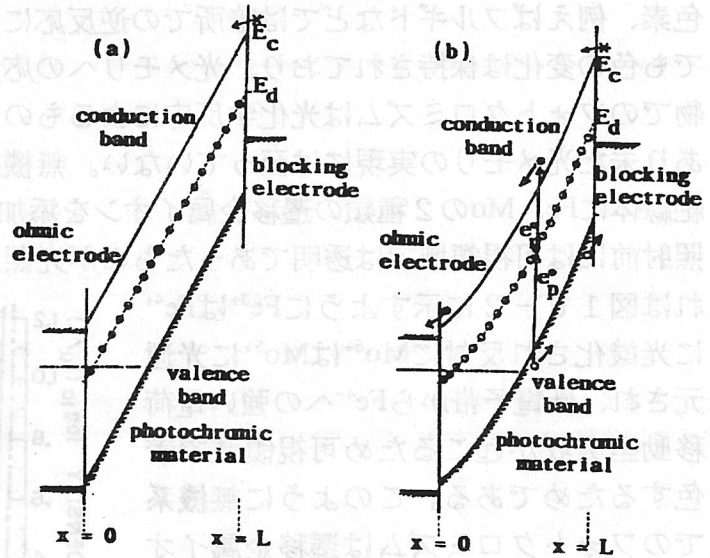


図10-3、電場支援型フォトクロミズムの原理図
(a) 照射前 (b) 照射後

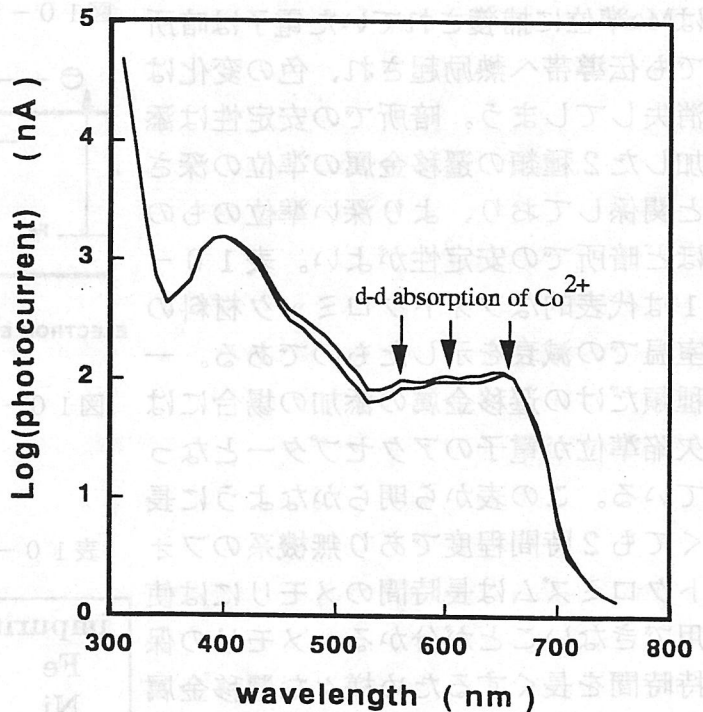


図10-4、照射直後と定常値の光電流の分光特性。図中に挿入された矢印は Co^{2+} イオンの配位子場吸収ピーク。

右側の透明電極はフェルミ準位が深いことが要請される。

10.2 CoドープZnO薄膜の光誘起電荷移動過程

スツパッタリング法によりサファイア基板(c面)上にInドープZnO, CoドープZnO, LiドープNiOの3層構造からなる素子を作成した。この素子の暗所での電流-電圧特性ではAuを負、GaドープZnOを正に印加した逆バイアスの状態では10Vの印加電圧で90nA程度の漏れ電流が観測された。反対の電圧では大きな電流が観測されLiドープNiOからの電子注入はかなり少なく反対にInドープZnOからはかなりの電子注入が起こっていることが認められる。3層構造素子に50Vの逆バイアスを印加しながら流れる光電流をロックインアンプにより測定した。得られた光電流の分光特性を図10-4に示す。640nmと400nmにピークが現れているおり、前者はCo²⁺イオンの配位子場吸収とほぼ一致している。このことはCo²⁺イオンの基底状態4A₂(F)から励起状態4T₁(P)への遷移過程でZnOの伝導帯へ電子を供給していることを意味している。640, 500, 400 nmでの光電流の経時変化を図10-5に示す。640nmと400nmでの光電流の経時変化では特に目立った特徴は認められない。

これに対して500nmでの光電流は光照射と共に急速に減衰し数秒以内に初期値の1/3の値になる。電圧を印加したまま光照射を止め、再び光照射を行うと電流の急激な減衰は起こらず最初から定常値になっている。次に3層素子に加えている電圧を0Vに落とし再び100Vを印加しながら光電流を測定すると光電流の急激な減衰が認められる。この結果は電圧を印加している状態で500nmの光照射を行うとCo²⁺イオンの濃度は数秒以内に初期値の1/3の値に減少する。この状態は素子に電圧を印加している状態では光照射を停止しても保持されている。電圧を切るとInとドープしたZnOから電子注入が起こりCo²⁺イオンの初期濃度に戻ると考

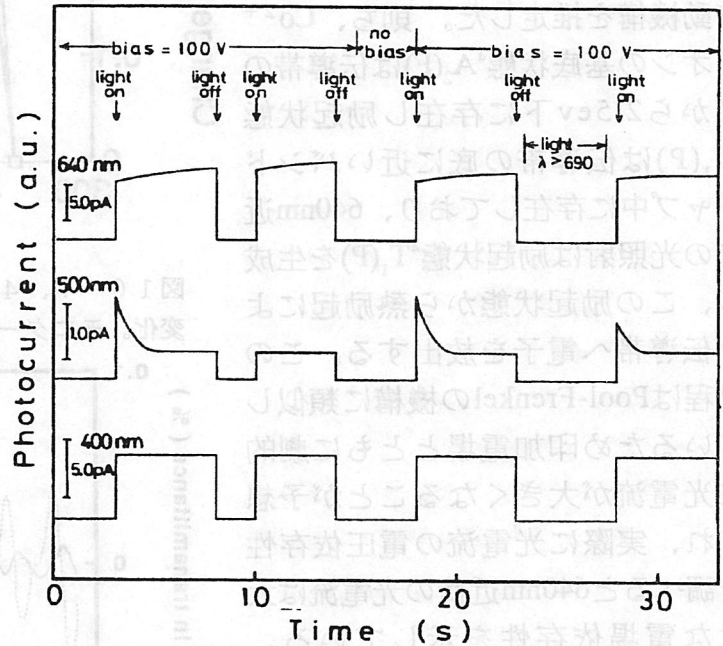


図10-5、640 nm、500 nm、400 nmの光電流の経時変化。印過電圧：100 V

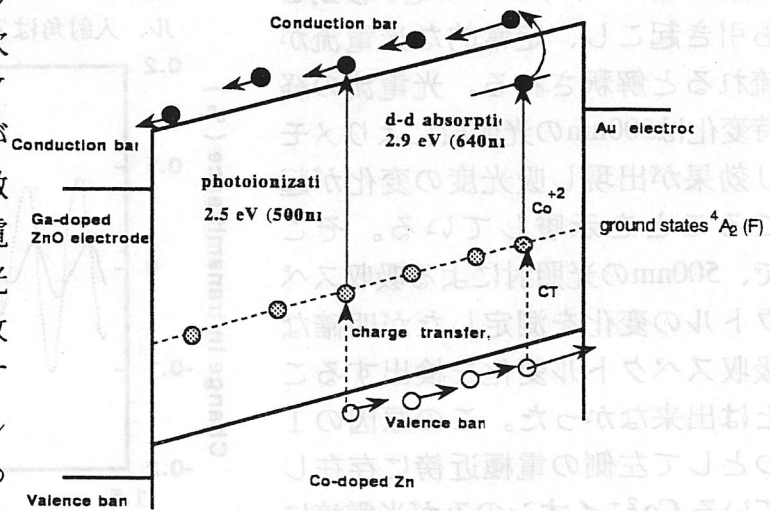


図10-6、Coを添加したZnO薄膜における光誘起電荷移動機構。

えられる。この特異な光電流の経時変化は640nmの配位子場吸収では観測できず500nm近傍でのみ起こることから、この500nmの波長領域で Co^{2+} イオンの光イオン化が起きているものと考えられる。こうした光電流の分光特性と経時変化から図10-6のような光誘起電荷移動機構を推定した。則ち、 Co^{2+} イオンの基底状態 ${}^4A_2(F)$ は伝導帯の底から2.5eV下に存在し励起状態 ${}^4T_1(P)$ は伝導帯の底に近いバンドギャップ中に存在しており、640nm近傍の光照射は励起状態 ${}^4T_1(P)$ を生成し、この励起状態から熱励起により伝導帯へ電子を放出する。この過程はPool-Frenkelの機構に類似しているため印加電場とともに劇的に光電流が大きくなることが予想され、実際に光電流の電圧依存性を調べると640nm近傍の光電流は大きな電場依存性を示している。500nmの光照射は直接に Co^{2+} イオンから伝導帯へ電子移動が起こり Co^{3+} イオンが一部生成する。このとき同じ500nm光照射は価電子帯から生成した Co^{3+} イオンへの電子移動をも引き起こし、定常的な光電流が流れると解釈される。光電流の経時変化は500nmの光照射によりメモリ効果が出現し吸光度の変化が起こることを示唆している。そこで、500nmの光照射による吸収スペクトルの変化を測定したが明確な吸収スペクトル変化を検出することは出来なかった。この原因の1つとして左側の電極近傍に存在している Co^{2+} イオンのみが光電流に関与しており、吸収変化として検出できない可能と考えられる。ま

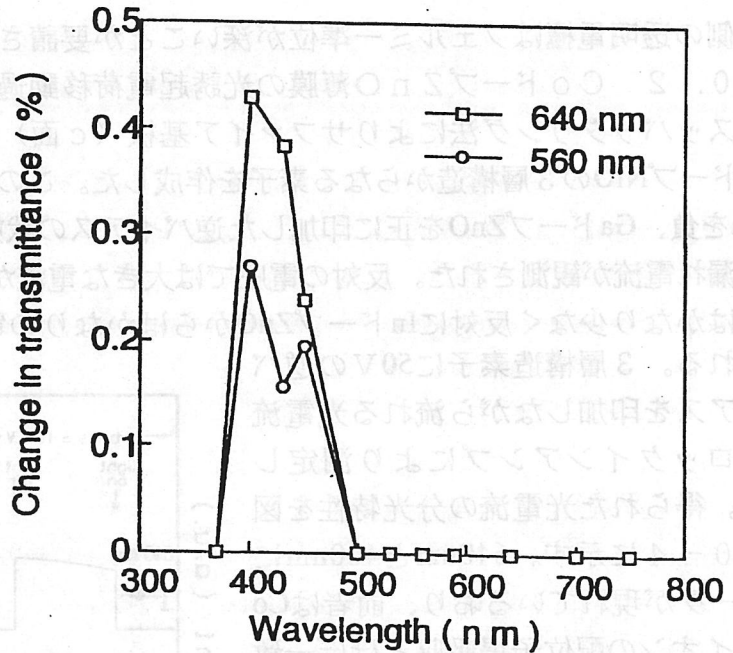


図10-7、4層構造素子の励起光照射による透過率の変化。モニター光：640 nm、560 nm。

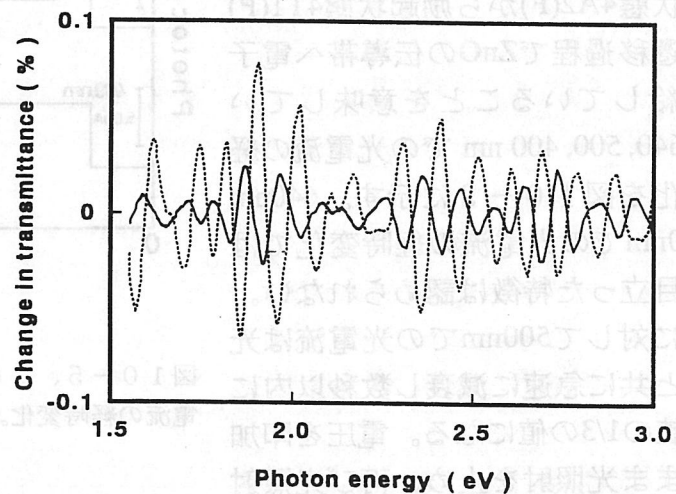


図10-8、ZnO薄膜の電場変調透過率スペクトル、入射角はZnOのc軸に対して0度

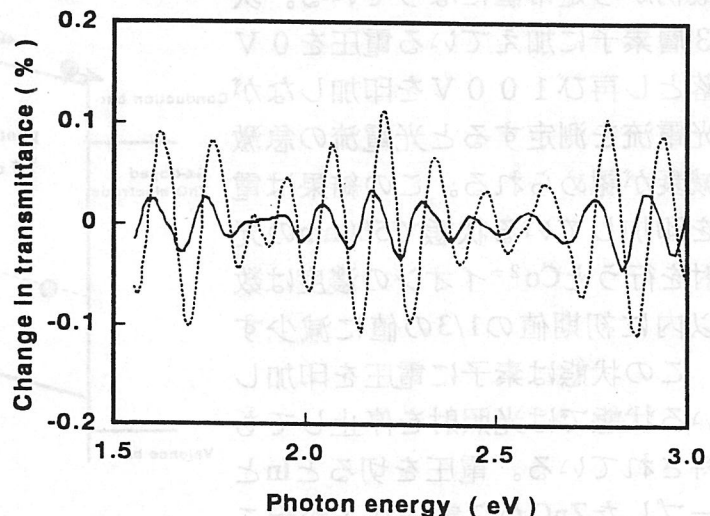


図10-9、ZnO薄膜の電場変調透過率スペクトル、入射角はZnOのc軸に対して45度

た左側の電極からの電子注入が完全に抑制できないことも要因の1つである。光吸収の変化を得るためには、この点を改善する必要がある。

10.3 4層構造素子による電子注入の抑制

電極からの電子注入を抑制するため絶縁層を挿入した4層構造素子、Ga-ZnO/Co-ZnO/SiO₂/Ga-ZnOを作成した。Ga-ZnOは透明電極として使用している。また、SiO₂は上部Ga-ZnO電極からの電子注入を抑制するために挿入した。基板としてサファイヤC面を使用した。この結果、Ga-ZnO, Co-ZnOはC軸が優先配向した膜となった。低抵抗のGa-ZnOはアルゴン雰囲気のみで作成し、Co-ZnO, SiO₂は絶縁性を高めるため酸素を10%導入した。Co(0.5%)ZnOの4層構造素子に対してはSiO₂の厚さは500nm, Co(5%)ZnOの4層構造素子では1000nmの厚さのSiO₂を挿入している。SiO₂の厚さが500nmでは200V以下で、またSiO₂が1000nmの厚さの素子では400Vまで100GW以上の高い抵抗値を示した。これ以上の電圧では絶縁破壊が起こった。これにより、各々の素子では200あるいは400V以下では電極からの電子注入は完全に抑制されていると考えられる。この4層構造素子の光照射による吸光度変化を図10-7に示す。640nmおよび560nmにおける透過度の変化を各励起光波長に対してプロットした。500nmから380nmの光照射により透過度の増加が観測される。640nmでの透過率の増大はCo²⁺イオンの濃度の減少を意味しており、500nmより短波長の光励起によりCo²⁺イオンの光イオン化が起こっていることを裏付けている。この透過率の変化は電圧を印加していると保持されており、これは絶縁膜SiO₂の挿入により電極からの電子注入が完全に抑制されたためと考えられる。しかし、透過率の変化は最大でも0.4%と小さく高いSN比で透過率変化を検出する方法が望まれた。

10.4 ZnO薄膜の高感度電場変調透過スペクトル (FMT)

前述したように薄膜での吸光度変化はかなり小さく高感度で検出する必要がある。電場印加型フォトクロミック素子は1ミクロン以下の厚さを持ち、薄膜の両側を透明電極で挟まれた構造になっている。これはファブリ・ペロー共振器となっており多重反射の変化を敏感に検出できる構造である。また、2つの電極間に電場を印加すると電場によって変調される透過率の変化を高感度に検出できる可能性がある。そこで、まずZnOの電場変調効果を調べるためGa-ZnO/ZnO/SiO₂/Ga-ZnOを作成し、電場で変調された透過率の変化をロックインアンプで測定した。図10

8は入射光がZnOのC軸に対して45度傾いた状態でのFMTである。電場の増大と共にピークは大きくなりピークでのエネルギーが高い方へ移動している。ピークの周期は0.14 eVである。c軸と入射光とが0度の場合のFMTを図10-9に示す。ピークの周期は0.1eVと小さくなっている。薄膜の多重反射においては干渉による透過率のピーク波長(エネルギー単位)は次式で与えられる。Ep = hc/(2ndcos(q)),ここでhはプランクの

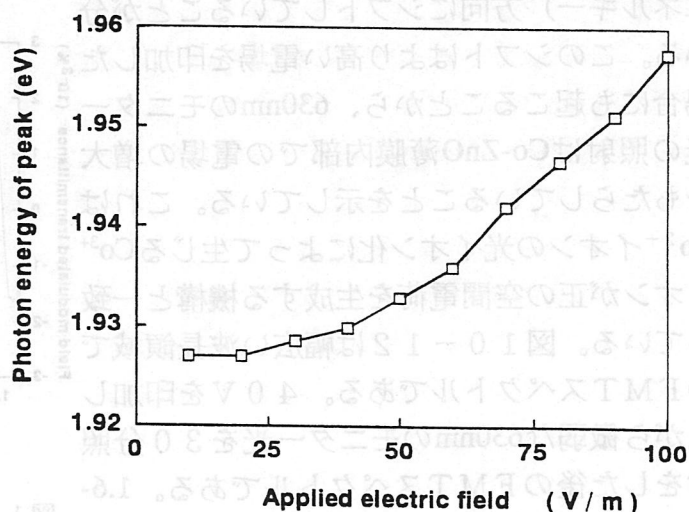


図10-10、ピークシフトの電場依存性、入射角は0度

定数、 c は光速、 n は薄膜の屈折率、 d は薄膜の厚さ、 q は入射角である。入射角45度のFMTピークの周期は入射角0度に比較して $1/\cos(45)$ の分だけ広がっている。ピーク波長エネルギー（波長）の電場依存性は図10-10に示すように線形ではなく2次の依存性を持っている。これはZnOの電歪効果と屈折率のカー効果によるものと解釈される。

10.5 Co添加ZnO薄膜のFMT

Ga-ZnO/Co-ZnO/SiO₂/Ga-ZnOの4層構造素子の630nmのFMTの経時変化を図10-11に示す。(a)は電圧50Vを素子に印加し（左のGa-ZnO電極が正）ながらモニター光をon-offした場合の結果である。

(b)はバイアス電圧をon-offしながら経時変化を追ったものである。(a)からモニター光を止めている間はFMT信号は変化せず、モニター光を入射したときだけ信号は減少している。(b)からは電圧を切ると初期状態に戻ることが確認出来る。こうしたFMTの変化はドーピングをしていないZnOでは確認できないことから、Co²⁺イオンが高い電場下でのみ光イオン化していると考えられる。FMTの変化の詳細を明らかにするために630nm近傍でのFMTスペクトルを測定した。電圧を印加しながら630nmのモニター光を1時間照射するとスペクトルが低波長（高エネルギー）方向にシフトしていることが分かる。このシフトはより高い電場を印加した場合にも起こることから、630nmのモニター光の照射はCo-ZnO薄膜内部での電場の増大をもたらしていることを示している。これはCo²⁺イオンの光イオン化によって生じるCo³⁺イオンが正の空間電荷を生成する機構と一致している。図10-12は幅広い波長領域でのFMTスペクトルである。40Vを印加しながら微弱な630nmのモニター光を30分照射をした後のFMTスペクトルである。1.6-2.0eVの領域ではピークの高エネルギー側へのシフトのみが観測される。これに対して

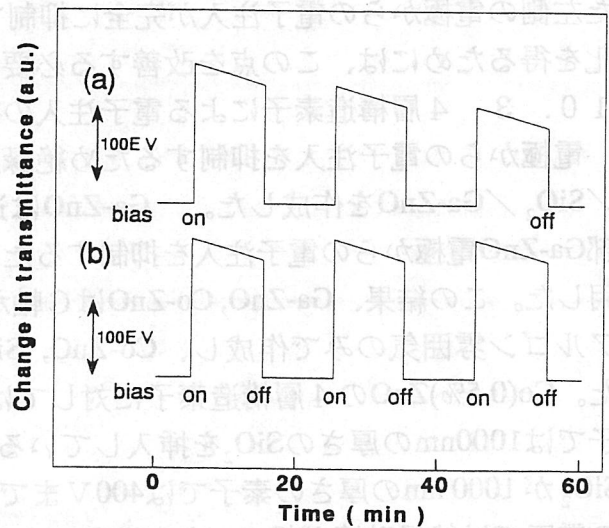


図10-11、Co (0.5%) ZnOの電場変調透過率 (630 nm) の経時変化

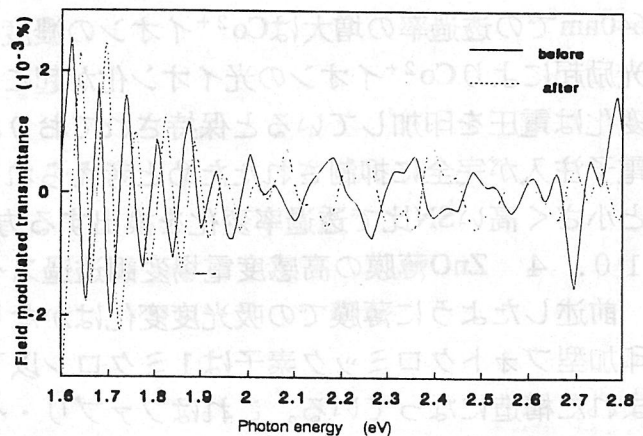


図10-12、630 nmのモニター光を30分照射した後のCo (5%) ZnO薄膜の電場変調吸収スペクトル。

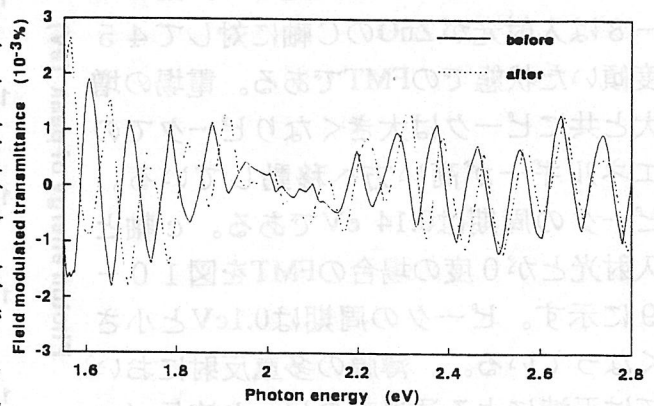


図10-13、750nmの励起光を10秒間照射したあとのCo (5%) ZnO薄膜の電場変調吸収スペクトル。

2eVより大きなエネルギー（600nmよりも短波長）領域ではシフトの他にスペクトル自体の変化も起こっている。空間電荷の発生による電場の増加以外に Co^{3+} イオンの吸収がこのFMTスペクトルの変化を引き起こしたものである。図10-13は素子に60Vの電圧を印加し、2.5kWのXeランプより750nmの光照射を10秒行った場合のFMTスペクトルの変化である。1.6-2.4eVでは高エネルギーへのシフトが起こり、2.4eVより高エネルギーではピークシフトが小さくなっている。モニター光では1時間も要したFMTスペクトルの変化も強い強度の光照射では短時間で変化が起こる。図10-14は逆バイアス（左のGa-ZnO電極が正）の60Vを印加した状態でのFMTスペクトルの励起波長依存性を示したものである。750nmの光照射は大きな変化をもたらさないが、500nmの光照射で大きなピークシフトを引き起こしている。この状態でバイアス電圧を反転させて（左のGa-ZnO電極が負）の60Vを印加した状態で再び強い光で照射を行った。その結果を図10-15に示す。500nmの光照射はピークを低エネルギー側にシフト、則ち元の状態に戻している。これより光照射によってメモリの書き込み、消去を実現することが出来た。FMTスペクトルのピークシフト以外に新たなピークの発現、消失が更に高いSN比、波長選択制などを高めるために必要と思われる。

（小林健吉郎・静岡大学）

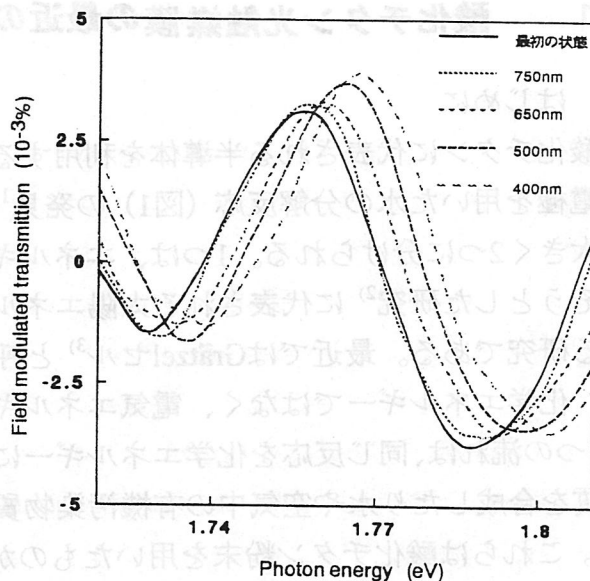


図10-14、電場変調透過率スペクトルの励起波長依存性、逆バイアス60V印加。

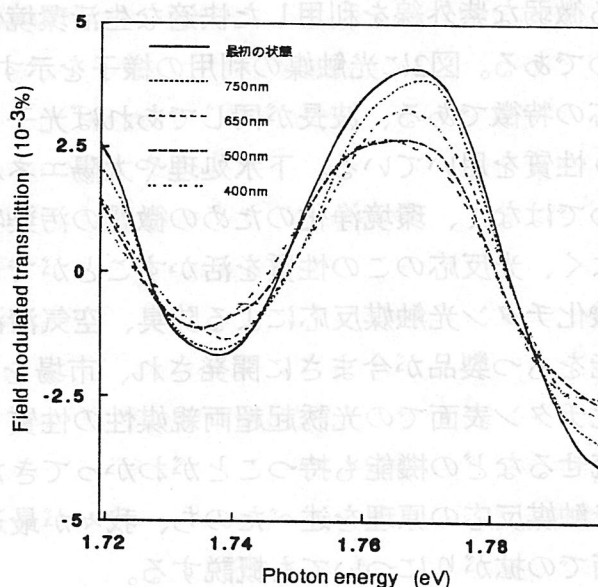


図10-15、電場変調透過率スペクトルの励起波長依存性、順バイアス60V印加。

1 1. 酸化チタン光触媒膜の最近の研究動向

1. はじめに

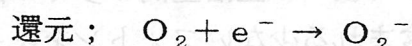
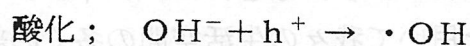
酸化チタンに代表される半導体を利用する光触媒反応に関する研究は、酸化チタン電極を用いた水の分解反応(図1)の発見¹⁾から数多く行われてきたが、その流れは大きく2つに分けられる。1つは、エネルギー問題から、水を分解して水素を取り出そうとした研究²⁾に代表される太陽エネルギーを化学エネルギーに変換しようとする研究である。最近ではGrätzelセル³⁾と呼ばれている色素増感光電池が注目を浴び、化学エネルギーではなく、電気エネルギーへの変換の研究がなされている。もう1つの流れは、同じ反応を化学エネルギーに変換するかわりに化学反応を起こさせ、物質を合成したり水や空気中の有機汚染物質を酸化、分解しようとする研究である⁴⁾⁻⁸⁾。これらは酸化チタン粉末を用いたものが多く、強い紫外線照射のもとでの研究である。しかし、最近「光触媒」という言葉が頻繁に聞かれ、注目されるようになったのは、酸化チタン粉末ではなく薄膜を担持した材料を使って、生活空間に存在する微弱な紫外線を利用した快適な生活環境保持のための光触媒反応の使われ方のためである。図2に光触媒の利用の様子を示す。これは、強い光でも、弱い光でも光反応の特徴である、波長が同じであれば光子1個がもつエネルギーは同じであるという性質を用いている。下水処理や太陽エネルギー変換など大量の物質を処理するためではなく、環境浄化のための微量の汚染物質を分解するためには少量の紫外線でよく、光反応のこの性質を活かすことができる。このようにして弱い光を利用した酸化チタン光触媒反応による防臭、空気清浄、セルフクリーニング、抗菌などの機能をもつ製品が今まさに開発され、市場をにぎわし始めている⁹⁾⁻¹⁸⁾。また最近、酸化チタン表面での光誘起超両親媒性の性質も発見され^{19),20)}、曇らない、汚れが洗い流せるなどの機能も持つことがわかってきた。このような流れの中にあって、まず光触媒反応の原理を述べたのち、我々が最近関与している酸化チタン光触媒の応用面での拡がりについても概説する。

2. 光触媒反応の原理

1) 酸化分解型光触媒反応

半導体にそのバンドギャップ以上のエネルギーをもつ光を照射すると、伝導帯に電子が、価電子帯に電子の抜け殻である正孔が生じる。この電子を外部回路に取り出すことができれば、光で電流を得ることができる(太陽電池の原理)。一方、半導体を電極として用いて電解質溶液と接触させた光電極反応では、伝導帯の電子が白金などの対極に到達し水を還元すると水素が、半導体電極に残った正孔により水

が酸化されると酸素が発生し、光で水が分解でき、水素を生成できることとなる（太陽エネルギーから化学エネルギーへの変換）（図3）。この半導体光電極反応装置における配線を取り払い、直接電極同士を接合させ微粒子化しても、効率は低いながらもやはり水を分解することができる。さらに、この電子、正孔を半導体表面に取り出し、その表面に吸着している物質と反応させれば、白金などの金属がなくても、半導体である酸化チタン粒子上で、酸化と還元の両反応が進行する。これが、いわゆる光触媒反応である。この酸化チタン表面での酸化、還元反応は吸着物質を水や酸素としたとき、次のように考えられている²¹⁾⁻²³⁾。



上記の $\cdot\text{OH}$ （ヒドロキシルラジカル）や O_2^- （スーパーオキシドイオン）などのいわゆる活性酸素や正孔そのものが、表面にある有機物と反応する。酸化チタンの正孔の酸化力は、著しく大きい（水素基準電位で約+3V、水；+1.23V、塩素；+1.40V、オゾン；+2.07Vと比較するとその大きさがわかる）ので、あらゆる有機物は、二酸化炭素や水にまで酸化分解される。また、空気中でも酸化チタンの表面に吸着した吸着水を利用して、水中と同様の反応が進行する。酸化チタンのうち、アナターゼ型のバンドギャップは約3.2eVであり波長に直すと約380nmであるから380nm以下の紫外光を照射すると上記の反応は進行することになる（図4）。

2) 光誘起超両親媒性

酸化チタン表面に紫外光照射を行うと、表面が非常に高い親水性になる。この状態は光照射を止めても数時間から1週間程度持続し、徐々に光照射前の疎水的な状態に戻る。しかし、再度光照射すると、超親水性は回復する（図5）。また、この超親水性が観察されても、表面は親油性も維持したままであった。この超両親媒性現象は、光照射前の疎水性の酸化チタン表面に、光照射後、親水性のドメインが形成し、親水性のドメインと疎水性のドメインが市松模様のように配置するために起こることがわかってきた^{19),20)}。この光誘起超両親媒性を応用すれば、防曇効果や防汚効果（汚れが付きにくく、ついても簡単に水で洗い流せる効果）が得られる。酸化チタン光触媒のもつこの性質も非常に興味深く、応用範囲も非常に広い。詳しくは最近の解説を参考にされたい²⁴⁾²⁴¹⁹⁾。

3. 弱い光で効率のよい光触媒による室内空気浄化

光触媒反応が非常に弱い光によって効率よく進行することの有用性が認識されてきたのは、比較的最近のことである。図6に示すようにブラックライトは発光域が365nmを中心としたおよそ300~400nmであり、酸化チタンの励起光源として適している。それに比べて白色蛍光灯では酸化チタンの利用できる380nm以下の紫外線

光量は約1/30、桃色蛍光灯では約1/40しか含まれていない。しかし、初期濃度5ppmのメチルメルカプタンを含んだ容器中に酸化チタンコートタイルを設置し、光源としてこれらの光を照射すると、分解反応の一次速度定数はブラックライトのそれを1としたとき、白色蛍光灯で約1/3、桃色蛍光灯で1/4であった(図7)。この結果は、光の強さを下げることにより、反応効率は上昇したことを示している。通常問題となる悪臭ガスなどの濃度領域はせいぜい1ppm以下と非常に低いため、室内光に含まれる紫外線量で十分に除去効果が期待できる。

透明な酸化チタン薄膜を作製してガラスやプラスチックなどにコーティングする技術はすでに確立されてきており、この技術を用いて我々の生活空間の多くの部分を酸化チタン光触媒で覆うことによって室内光に含まれる少ないフォトンをキャッチする大受光面積が得られ、室内の微量な有害物質を効率よく除去できる新しい空気浄化システムが構築できると期待される。

光触媒反応は光エネルギーを用いる反応であり、いくら弱い光で効率よく反応が進行するといっても全く紫外線のないところでは反応は起こらない。光反応のこの限界を克服するために、活性炭やゼオライトなどの吸着剤と酸化チタンを混合したハイブリッド光触媒も提案されている。面白いことに、吸着剤上に吸着された反応物は表面拡散によって酸化チタン上に移動して光触媒反応によって分解されることも明らかになってきた。このようなことから、光触媒を利用した環境浄化システムの実用性は非常に高いと考えられる。

4. 酸化チタン光触媒製品の現状

1) タイル

TOTOの研究者と我々は、タイルの表面に酸化チタンの薄膜を付けることに成功した。まず、タイルに釉薬を塗った後に、酸化チタンの小さな粉末を含んだ液体原料(ゾル)を吹き掛ける。これを800℃以上の温度にすると、1ミクロン以下の厚さの酸化チタンの層が擦っても取れないほど強く焼き付く。一般の家庭で普通のスポンジたわしを使って擦っても、少なくとも10年間は同じ特性を保証できるほど硬い膜ができた。このタイルを実用化するには、もう一つクリアしなければならない問題があった。つまり、光触媒反応にとって本質的な問題、光があるところでのみ反応が起こり、例えば床にこのタイルを貼った場合、テーブルの下など光が届かないところでは効果がない、ということである。これについては、このタイルの上にさらに、銀や銅などの金属イオンを付けることで解決できた。これらの金属は従来から抗菌剤として使われているものである。酸化チタンをコーティングしたタイル表面に金属イオンを吹き付け、そこに光を当てると、光触媒反応によって金属が還元反応を起こし、超微粒子の形で固定化された。従来からある銀や銅などの抗菌性金属を釉薬に混合して焼き付けたタイルや陶器などでは、抗菌性金属の大半が釉薬中

に埋没してしまい、まれにしか表面に顔を出していないため、抗菌効果も小さいものである。これに比べ、我々の作製したタイルでは、光が当たったときの分解作用に加えて、抗菌性金属も表面に高密度に固定されているため、光が当たらないときでも強い抗菌性があることがわかった。

2) ガラス

酸化チタンを付けたガラスを応用したのが、トンネル内の照明器具のカバーガラスである。排気ガスによる汚れを分解し、常に光量を一定にできる照明装置である。図8にその例を示した。日本道路公団では、これから作るすべての高速道路のトンネルに、光触媒機能付きの照明器具を採用することにした。また、中央高速の小仏トンネル付近の外部照明で光触媒膜を塗って実験したが、図9に示すように付けない部分は真っ黒に汚れてしまうが、酸化チタンをコーティングした部分は、太陽光が当たり、たまに雨が降ることで汚れなかった。酸化チタンの強い酸化力で排気ガスによる汚れが分解されるからである。

3) テント

最近ではドームなどでテント材が使われるケースが多くなっている。テント材でできた典型的なものとしては東京ドームがある。1988年に完成した当時は真っ白であったが、現在は、近づいてみると排気ガスの油汚れで黒ずんでいる。まだ本格的に洗ったことがないし、洗うとなると大変な作業になるそうである。テント材料というのは、ガラス繊維にフッ素樹脂をコーティングしてあるので汚れにくい、ということ謳い文句にしていたが、実際には油汚れが発生する。排気ガスの汚れはテフロン系の材料に付きやすい。しかし、東京ドームに使われた同じ材料に酸化チタンをコーティングすると、全く汚れなくなる。もう一つ驚いたことは、真っ白なのに反射光には紫外線が少ない。なぜかというと、酸化チタンは紫外線を吸収してその表面に存在する有機物の分解に使っている。だから、真っ白の表面であるが人間の目や日焼けに影響しないのだ。かえって汚れている方が、反射した光により多くの紫外線が含まれている。酸化チタン光触媒には、汚れを抑えながら紫外線を吸収する作用がある。

4) 紙・繊維・フィルター

酸化分解型の例として、酸化チタンを内添することによって、汚れない、あるいは機能性を付加した紙を、美濃紙の産地である岐阜県と共同で研究している。モルザというメーカーからは、セルロース・パルプや合成繊維に酸化チタンを担持させ、障子紙などさまざまな製品がすでに商品化され、和風ブラインドも商品化が近づいている。酸化チタンは白い粉なので、紙の中に入れるのはいいのだが、それ自身は

悪臭物質を分解できるけれど、吸着力には難点がある。そこで、悪臭物質を効果的に捕まえるために、表面積の大きい活性炭などの吸着剤と組み合わせる。この二つの物質を組み合わせることによって面白い製品ができるのではないかと考えて生まれたのが黒っぽい紙である。紙は白いのが当たり前であるが、吸着剤である活性炭の黒い粉と酸化チタンの粉を入れて漉す。三菱製紙から商品化されているが、これを用いて空気清浄機用のフィルターに応用することができる。吸着剤と光触媒とを組み合わせることで、吸着した物質が酸化チタンによって分解されるから、半永久的に使える吸着剤になる。シックハウス症候群で化学物質が問題になっているが、図10に示すように、最近の我々の研究でも酸化チタン光触媒でホルムアルデヒドを分解できることが実証されている。効果の一例を示すと建材から出るホルムアルデヒドが光触媒によって酸化分解され、最終的にはCO₂になる。さまざまな有毒ガスを分解することは、光触媒が最も得意とするものの一つなのである。

5) 塗料

光触媒塗料の開発製品が今年五月、幕張で開催されたペイント・ショーで10社近くから展示されていて驚いた。バインダーを劣化させずに光触媒機能を発揮させる塗料にはまだまだ難しいところもあるが、近い将来必ずやすばらしい製品が出てくることだろう。スプレーによるコーティングでは、簡単に取れないように密着力を良くしなければいけなくて、どのぐらいの期間を保証するかが問題になる。

6) NO_x浄化舗装ブロック

その他にも、三菱マテリアルが道路舗装用ブロックを開発し、多くの地方公共団体が関心を示している。光触媒作用によって大気汚染物質の一つの窒素酸化物が硝酸イオンになり、雨水とともに除去される。コンクリート中のアルカリで中和され、硝酸塩になるから、環境に悪影響を及ぼすこともない。これは交通量の多いところの空気をきれいにするという目的で光触媒反応が活用されようとするものである。いずれの場合でも、酸化チタン光触媒層と下地との密着性が良いかどうか、これが一番の問題である。汚れにくくするには表面が平滑な方がいいわけだが、悪臭物質を捕集して分解するには、ざらざらにして表面を大きくした方が効率的だ。だから、何を目的にするかによってまったく酸化チタン層の作り方が違ってくる。また、それぞれに求められる酸化チタン層の硬度やはがれにくさなどが違うから、目的と相手によって材料の作り方を変えなければならない。

7) 水処理

製鉄会社などは、多量に使う冷却水からいかに油汚れを取るかに関心を持っている。何万トンの水を処理して、その中にある油を光触媒作用によって取ろうとして

もとても無理だ。また、蛇口に酸化チタン・フィルターを付けても、瞬間的にきれいな水になるということはありません。図11に示すように、貯めている水を何度も循環させながら、徐々にきれいにしていくというのであれば可能であると思われる。私たちが最近提案しているのは、酸化チタン表面で起こる強い酸化力と、塩素処理やオゾン処理、UV処理などの三次元反応系とをハイブリッドして使うというものである。これならば利用できるのではないだろうか。水処理への光触媒の応用は智慧を絞らないと難しい問題であるが、次なる課題として挑戦していきたい分野である。

8) ハイドロテクトな技術

光触媒作用のうちの超親水性の性質を応用して商品化したのが超親水性タイルであり、車のサイドミラーに貼り付けて曇らないようにするフィルムである。TOTOの茅ヶ崎研究所を中心にして、超親水性のコーティングをすることによって、車のボディの汚れが雨や水で簡単に洗い流せる製品の開発も進められていて、サイドミラー用のフィルムとともに商品化されつつある。

5. おわりに

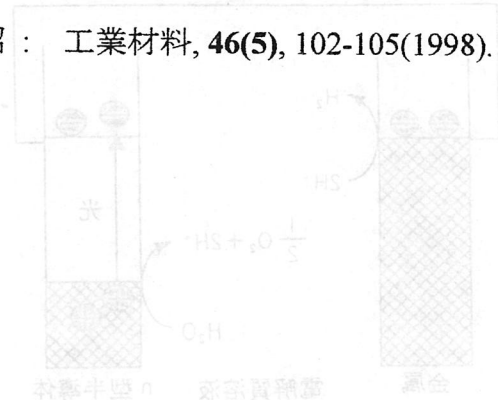
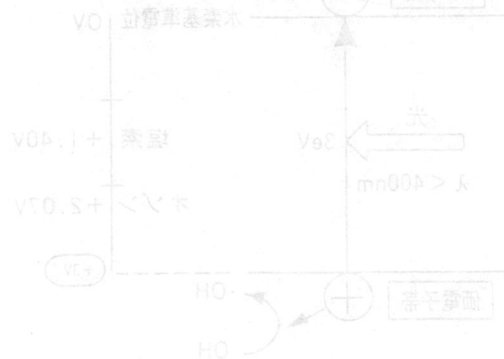
光触媒に注目して、関心を持って研究している企業は日本だけでも千社以上あると言われている。そうすると、光触媒と謳ったウソの製品がたくさん出てくる可能性もある。私の研究室に持ち込まれたものでさえ間違っているものがあり、光触媒の応用製品と呼んでもらっては困ると言ったこともある。これからは光触媒の評価基準を作ることが重要になってくる。光触媒機能を簡単に評価する方法を提案していかなければいけない。たとえば、汚れないということに対する簡単な評価法として最初に実験したのは、光触媒層の上にサラダ油を塗り、光を当てて重さの減少を測るという簡単なものであった。分解されれば炭酸ガスになるので、重量が減るわけだ。しかし、この方法ではあまりにも時間がかかる。そこで、どこでも単純に調べることができる方法として色差を利用する方法を最近提案している。³⁰⁾試験体の上に分解されやすい色素を吸着させ、色素計を使って分光学的手法で分解速度を評価することにより、防汚性の評価を短時間で、感度よく行えることがわかってきた。特にメチレン・ブルーという色素は、酸化チタンの表面に均一に付く。そこに光を当てて色素の色が薄くなっていく様子を調べれば、簡単に評価することができる。しかも色素の付け方の多少にかかわらず、色の変化の差だけを見れば、付け方に依存せずに評価できる方法を確立することができた。

地球規模で環境問題がクローズアップされている今、無限の可能性を秘めている光触媒技術が正しく活用されるためにも、本物と偽物が区別できるような公的な基準作りは、必要不可欠であると思われる。(藤嶋 昭・東京大学)

参考文献

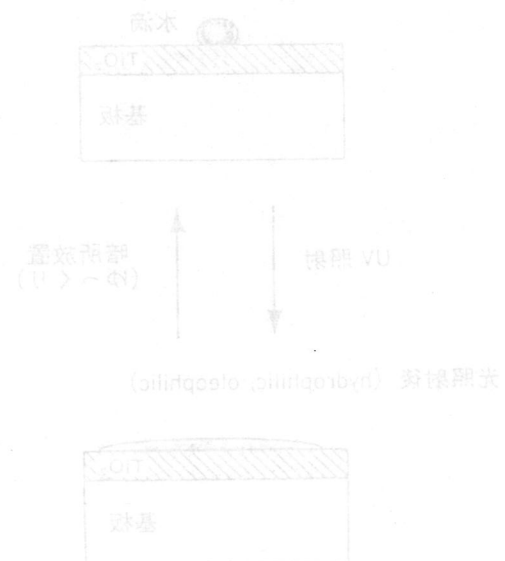
- 1) Fujishima, A., Honda, K. : *Nature*, **238**, 37-38 (1972).
- 2) Hashimoto, K., Kawai, T., Sakata, T. : *J. Phys. Chem.*, **88**, 4083-4088 (1984).
- 3) O'Regan, B., Gratzel, M. : *Nature*, **353**, 737-740 (1991).
- 4) Ollis, D.F., Pelizzetti E., Serpone, N. : *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1523-1529 (1991).
- 5) Tunesi, S., Anderson, M. A. : *J. Phys. Chem.*, **95**, 3399-3404 (1991).
- 6) Uchida, H., Itoh, S., Yoneyama, H. : *Chem. Lett.*, 1995-1998 (1993).
- 7) D'Oliveira, J.-C., Guillard, C., Maillard, C., Pichat, P. : *J. Environ. Sci. Health*.
A28(4), 941-962 (1993).
- 8) Izumi, I., Fan, F.-R. F., Bard, A.J. : *J. Phys. Chem.*, **85**, 218-223 (1981).
- 9) 藤嶋昭, 橋本和仁, 渡部俊也 : 光クリーン革命, シーエムシー, (1997)
- 10) 橋本和仁, 藤嶋昭ら : セラミックス, **31**, 815-840 (1996)
- 11) Watanabe, T., Kitamura, A., Kojima, E., Nakayama, C., Hashimoto, K.,
Fujishima, A. : In *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Ollis
D.E., Al-Ekabi, H., Eds., Elsevier, New York, 747-751 (1993).
- 12) Matsubara, H., Takada, M., Koyama, S., Hashimoto, K., Fujishima, A. : *Chem. Lett.*,
767-768 (1995).
- 13) Negishi, N., Iyoda, T., Hashimoto, K., Fujishima, A. : *Chem. Lett.*, 841-842 (1995).
- 14) Heller, A. : *Acc. Chem. Res.*, **28**, 503-508 (1995).
- 15) Sitkiewitz, S., Heller, A. : *New J. Chem.*, **20**, 233-241 (1996).
- 16) Kikuchi, Y., Sunada, K., Iyoda, T., Hashimoto, K., Fujishima, A. : *J. Photochem.*
Photobiol. A: Chem., **106**, 51-56 (1997).
- 17) Ohko, Y., Hashimoto K., Fujishima, A. : *J. Phys. Chem., B*, **101**, 8057-8062
(1997).
- 18) Sawunyama, P., Jiang, L., Fujishima, A., Hashimoto, K. : *J. Phys. Chem., B*, **101**,
11000-11003 (1997).
- 19) Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., Kitamura, A.,
Watanabe, T. : *Nature*, **388**, 431-432 (1997).
- 20) Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., Kitamura, A.,

- Watanabe, T. : *Adv. Mater.*, **10**, 135-138 (1998).
- 21) Ishibashi, K., Nosaka, Y. Hashimoto K. Fujishima A. : *J. Phys. Chem., B.*, **102**, 2117-2120 (1998).
 - 22) Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., Bahnemann, D. W. : *Chem. Rev.*, **95**, 69-96 (1995).
 - 23) Salama, S. B., Natarajan, C., Nogami, G., Kennedy, J. H. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 806-810 (1995).
 - 24) 橋本和仁, 石橋賢一, 藤嶋昭 : レーザー研究, **25**, 405-410 (1997).
 - 25) 渡部俊也 : セラミックス, **31**, 837-840 (1996).
 - 26) 藤嶋 昭 : 光技術コンタクト, **35(11)**, 626-632 (1997).
 - 27) 藤嶋 昭 : 製剤機械技術研究会誌, **6(4)**, 1-4 (1997).
 - 28) 大古善久, 廣田晃輔, 藤嶋 昭 : O plus E, **20(4)**, 416-424 (1998).
 - 29) 野口哲朗, 橋本和仁, 藤嶋 昭 : ファインケミカル, **27(11)**, 5-12(1998).
 - 30) 高見和之, 中曾根隆義, 橋本和仁, 藤嶋 昭 : 工業材料, **46(5)**, 102-105(1998).



光照射時の電位変化の測定

(hydrophilic, electric) 薄層膜



(hydrophilic, electric) 薄層膜

図1 酸化チタンによる水の光分解
光電極反応

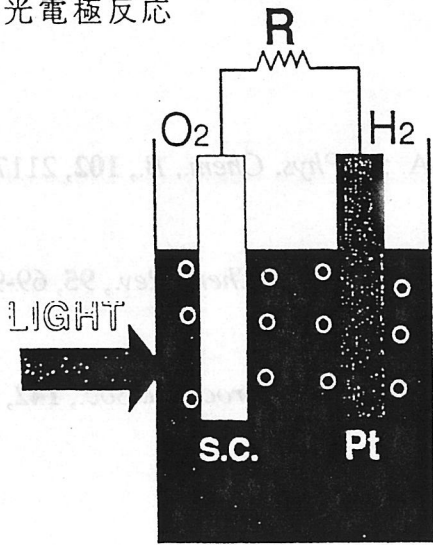


図2 TiO₂薄膜光触媒系の利用法

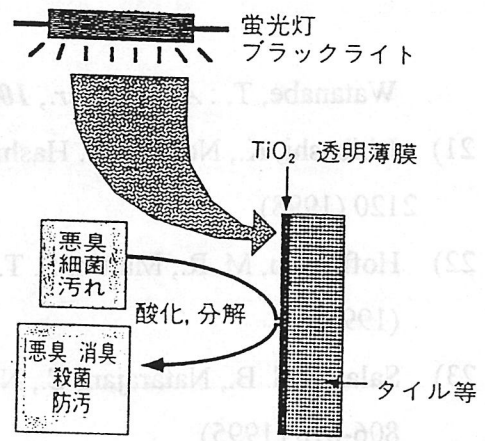


図3 半導体光電極反応の模式図

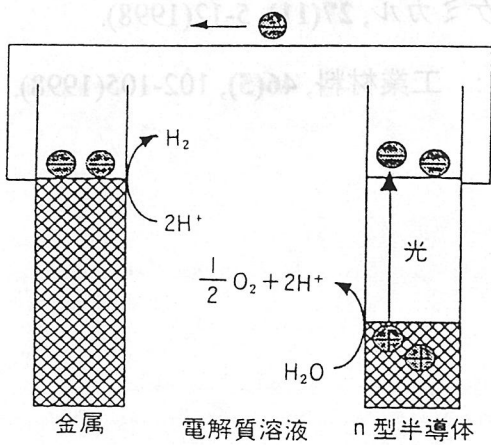


図4 TiO₂のもつ強い反応力

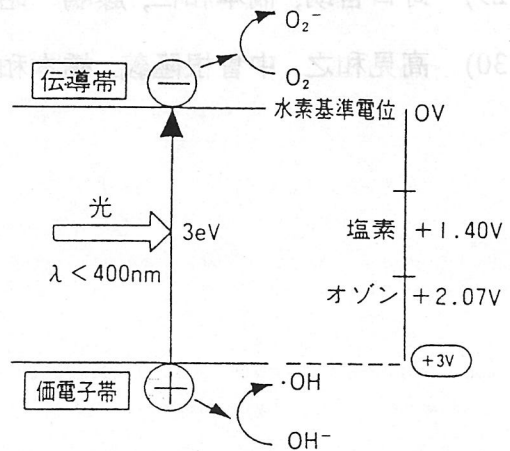
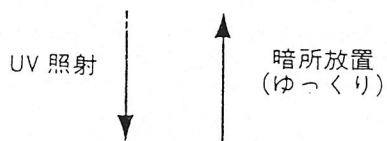
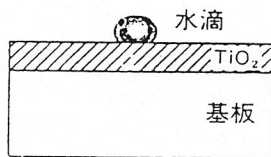


図5 TiO₂表面での超親水への変化

光照射前 (hydrophobic, oleophilic)



光照射後 (hydrophilic, oleophilic)

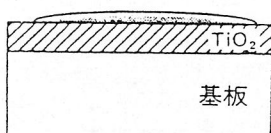


図6 ブラックライト（左側）と白色蛍光灯（右側）のスペクトル

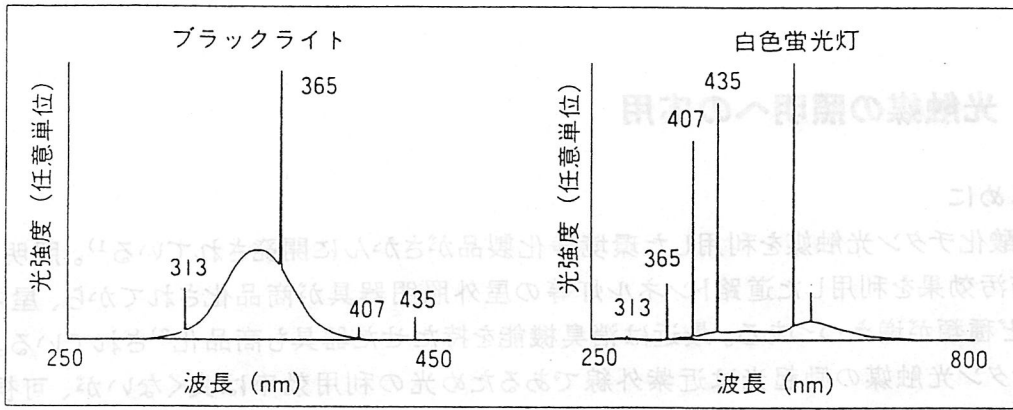
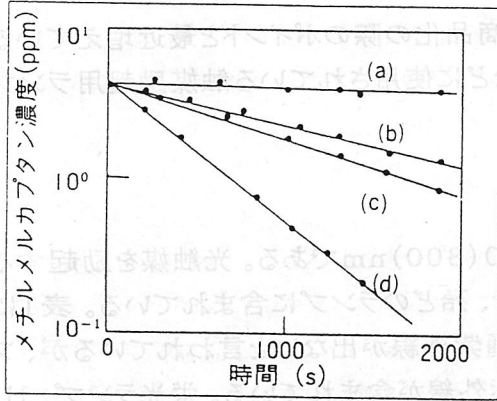


図7 メチルメルカプタンのTiO₂光触媒による分解実験



(a): 暗所, (b): 桃色蛍光灯
(c): 白色蛍光灯, (d): ブラックライト

図10 ホルムアルデヒド気相光触媒反応の一例

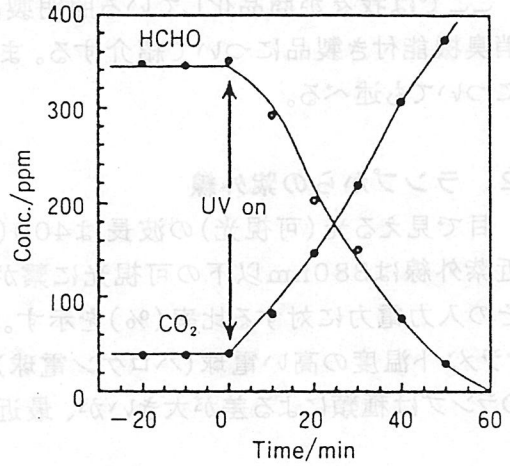


図8 トンネル内の照明用カバーガラスの例

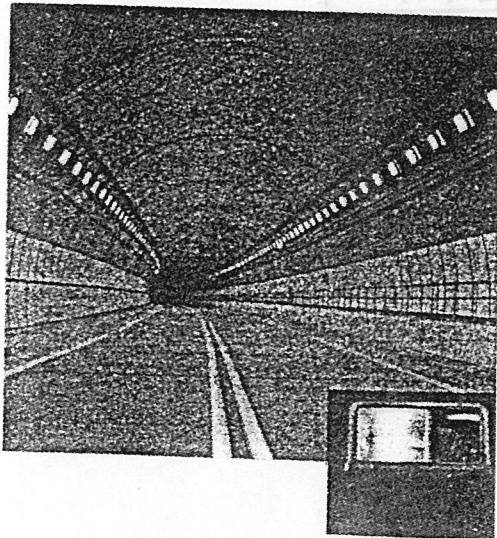


図9 外路灯での例

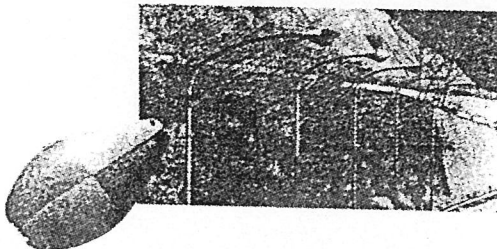
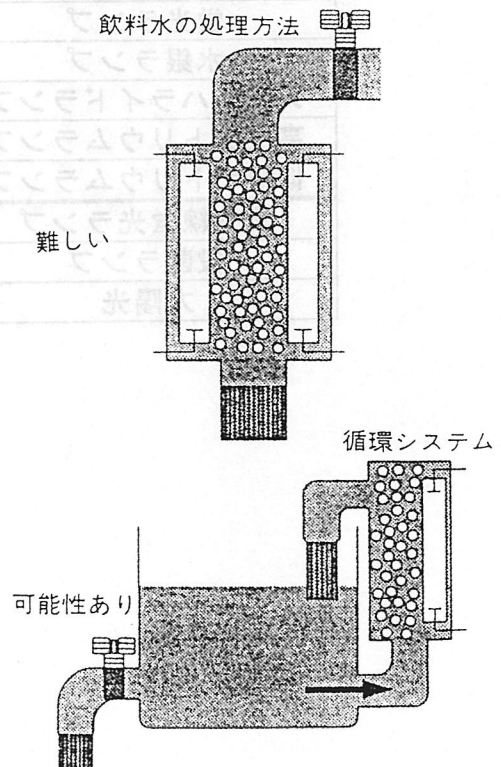


図11 光触媒を使った水処理装置の可能性



12. 光触媒の照明への応用

1. はじめに

近年、酸化チタン光触媒を利用した環境浄化製品がさかんに開発されている¹⁾。照明製品も2年前に防汚効果を利用した道路トンネル灯等の屋外照明器具が商品化されてから、屋内器具、ランプなど種類が増えつつある。最近では消臭機能を持たせた器具も商品化²⁾されている。

酸化チタン光触媒の励起光は近紫外線であるため光の利用効率は良くないが、可視光の吸収が無いことは照明製品にとって大きな利点になる。また、照明製品では励起光が他の製品に比べて容易に得られ、さらに防汚効果が明るさの維持という製品性能そのものに直結するので、商品開発が急速に進んでいる。

ここでは我々が商品化している照明製品の概要、その商品化の際のポイントと最近増えている消臭機能付き製品について紹介する。また空気清浄器などに使用されている触媒励起用ランプについても述べる。

2. ランプからの紫外線

目で見える光(可視光)の波長は400(380)nm~760(800)nmである。光触媒を励起する近紫外線は380nm以下の可視光に繋がった部分なので、殆どのランプに含まれている。表1にその入力電力に対する比率(%)を示す。白熱電球は普通紫外線が出ないと言われているが、フィラメント温度の高い電球(ハロゲン電球)の光には少し紫外線が含まれている。蛍光灯、HIDランプは種類による差が大きい、最近全体として紫外光を減らす対策が進められている。

表1 各種ランプの光に含まれる紫外線量

(入力電力に対する比率)

種類	紫外線量 (%)
白熱電球	0.3
ハロゲン電球	0.3~0.5
蛍光灯	0.5~0.7
水銀ランプ	1~4
メタルハライドランプ	1.5
高圧ナトリウムランプ	0.1
低圧ナトリウムランプ	0
紫外線蛍光灯	10~20
殺菌ランプ	7~10
太陽光	5~6 (全放射中)

尚、光触媒の励起効率には波長依存性があり(触媒の構造により変化するが、350nm近傍にピークがある)、実際の効果を見積もるには表1の値に加えてとスペクトル分布を考慮する必要がある。

3. 光触媒を応用した照明製品

現在商品化されている光触媒を応用した照明製品を纏めて表2に示し、各々の概要を以下に記述する。

表2 光触媒を応用した照明製品^{2) 3)}

製品名	目的	膜の構造	膜の必要特性
トンネル照明器具	防汚	前面ガラスへの高温成膜	透明性、耐久性
屋外照明器具	防汚	グローブへの塗装	外観、耐久性
屋内照明器具	防汚、消臭	反射板への塗装、フィルター	外観、光学特性
蛍光ランプ	防汚、消臭	ガラスチューブへの塗装	生産性
励起用ランプ	他の製品(空気清浄機、エアコンなど)の触媒励起用		

(トンネル照明器具)

照明製品の中で最も汚れが問題になる場所で使用されている製品で、2年前から実用化されている。分解対象物は前面カバーガラスに付着する排気ガスのススでカーボンとオイルが主成分である。使用されているランプは高圧ナトリウムランプで、比較的広い近紫外線波長分布をもっている。触媒膜は光学特性(高透過率)と耐久性(ブラシ清掃に耐える硬さ)を重視して有機チタンのゾルゲル法による高温焼き付けを行った膜である。器具の写真を図1に示す。この触媒膜のポイント①は触媒効果と光学特性の両立で、①ランプの光の波長に干渉のピークを合わせた膜厚、②ソーダーガラスからのナトリウムの拡散を防止する保護膜⁴⁾の採用である。

尚、分解対象物に比較的分解しにくいカーボンが含まれるため、膜は結晶性など種々の検討を行っており、より効果を高めるため現在も改良を進めている。図2にその効果の測定結果の例を示す。

図1 光触媒膜付きトンネル器具

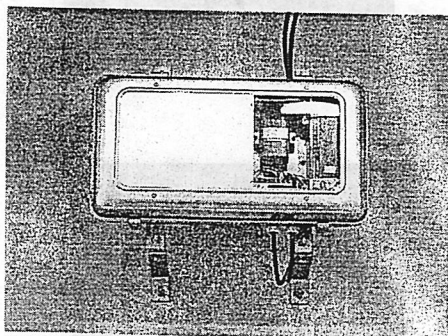
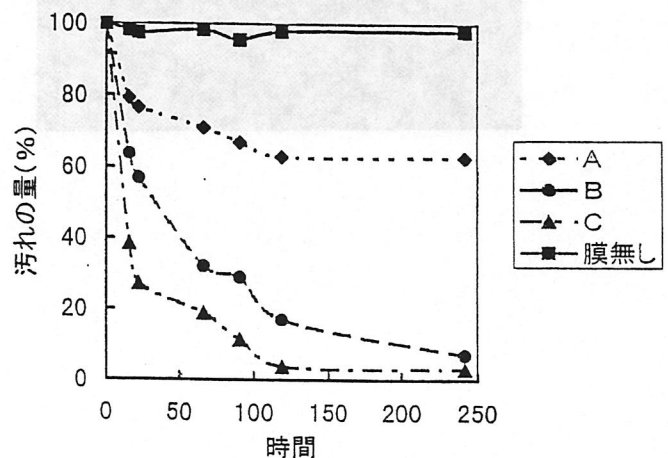




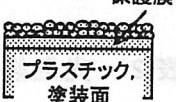

図2 排気ガス汚れの分解



(屋外器具)

屋外照明器具は種類が非常に多く、膜を付着する基板もガラス板、球形ガラス、アクリル樹脂、塗装面など様々なものがある。また使用場所、環境も多岐にわたるのでそれぞれに対応した膜にしている。表3は基板と膜の構造を纏めたものである。

表3 基板の種類と膜の構造

膜構造				
塗布方法	ゾル・ゲル法	ディップ、スプレー法等		

ガラス板の場合は基本的にゾルゲル法の膜であるが、異形ガラスの場合は生産性の点から分散液のディップ法かスプレーを主に使用している。この場合は透明性、液だまりの除去対策が問題となる。プラスチックや塗装面に付ける場合は高温加熱が出来ないので低温で硬化する材料を選定する必要がある。さらに基板の触媒による劣化を防ぐため保護層が必須で、技術的ポイントはこの保護層に使う材料で、触媒による劣化が無く、膜の接着性が高いものを選定している。この目的で市販されている液剤としては日本曹達(株)製のものがある。

製品例を図4、5に示す。図4は道路灯で触媒効果をはっきりでた例である。図5はアクリルグローブに膜を付けた街路灯である。その他、投光器、防犯灯、玄関灯などが商品化されている。

図4 道路灯の実験例

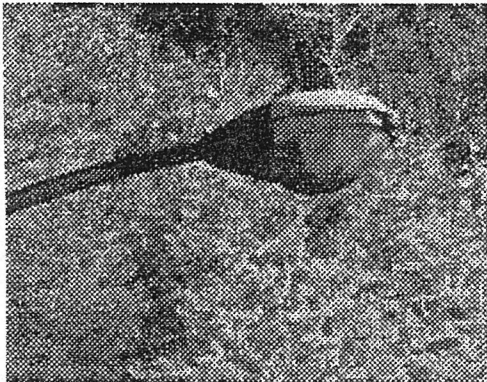
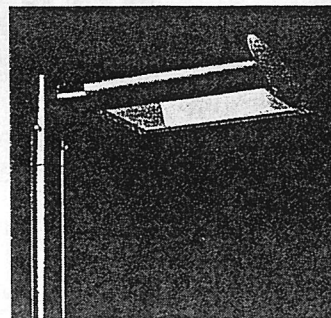
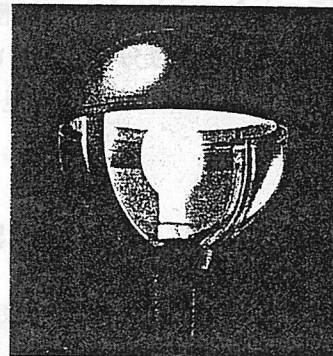


図5 街路灯例



(屋内用器具)

屋内用器具は防汚の他に消臭機能を考慮して開発を行っている。室内の汚れはたばこのヤニや調理時の油煙などが対象になる。図6は工場の喫煙室で行った蛍光灯器具の実用試験結果である。図の値は反射板の分光反射率で、触媒膜に光が十分当たる部分では初期と全く同じ状態が保たれている。尚、最近では禁煙室が増えており、消臭機能を重視した製品も出始めている。図7は酸化チタン粒子を担持した紙フィルターを使用した消臭機能付き器具の例²⁾である。

図6 蛍光灯器具反射板の反射率変化
(約一年間使用)

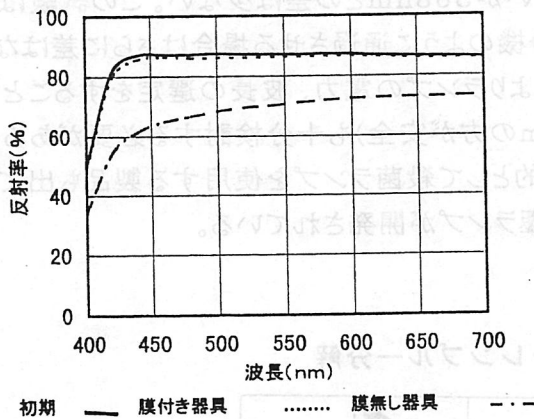


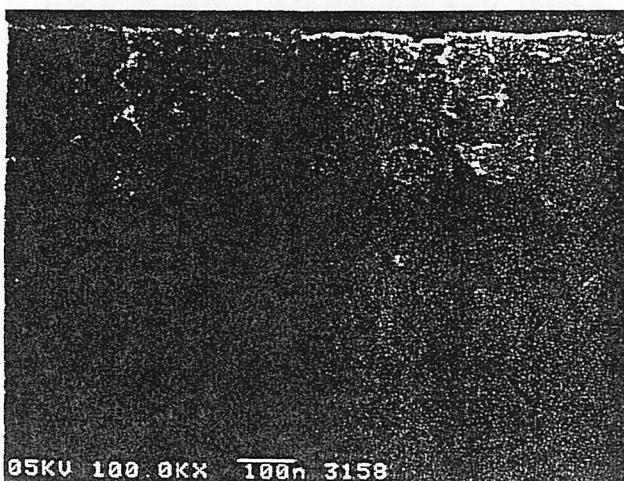
図7 消臭機能付き器具
(触媒担持紙使用)



(蛍光灯ランプ)

触媒膜付き蛍光灯ランプは防汚効果と消臭効果を目的としているが、蛍光灯ランプ自体の汚れが問題になる場面は少なく、消臭機能の方が顧客に歓迎されている。実際の部屋では触媒膜付きランプのみでの消臭はあまり期待出来ないと考えていたが、使用数量の多い場所ではかなり効果があるという評価が得られている。このランプに使用している膜は生産性の点から水溶性のスラリーを使用している。膜の断面写真を図8に示す。出来るだけ平滑な表面でガス吸着性を高くするため比表面積の大きい構造になるようにしている。

図8 蛍光灯ランプ用触媒膜の断面



4. 触媒励起用ランプ

光触媒を応用した空気清浄器やエアコンが急激に増えている。これらの製品では触媒励起に専用ランプを使用している。このランプは径が4mm程度の細い冷陰極ランプで、電極にNI板を使用しており、一般の蛍光灯(熱陰極)のような電極の寿命がないため寿命が20000時間以上と長く、機器に組み込むのに適している。ランプの発光波長は現在2種類が商品化されている。使用する触媒の構造によって適した波長が変わり、比較的薄い膜の場合(塗膜など)は光の吸収が多い351nmにピークのある波長の方が効果が高く、通常のフィルターでは若干透過する368nmでも同様な効果が得られる。図9、図10はその実験例である。図9は塗装膜での色素(メチレンブルー)の分解試験で351nmの方が5倍分解速度が大きい。図10はフィルターでのアセトアルデヒドの分解試験で少し351nmの方が大きいが368nmとの差は少ない。この試験はガスを拡散のみで触媒に吸着させた場合で、空気清浄機のように通過させる場合はさらに差はなくなる。実際には使用条件によって変わるので実験によりランプの電力、波長の選定をすることが望ましく、また紫外線がもれた場合の安全性(368nmの方が安全)も十分検討する必要がある。

最近、触媒励起と大気中の浮遊菌の殺菌を目的として殺菌ランプを使用する製品も出てきている。この殺菌ランプにも小型で寿命の長い冷陰極ランプが開発されている。

表4にこれらのランプの代表特性を示す。

図9 触媒膜でのメチレンブルー分解

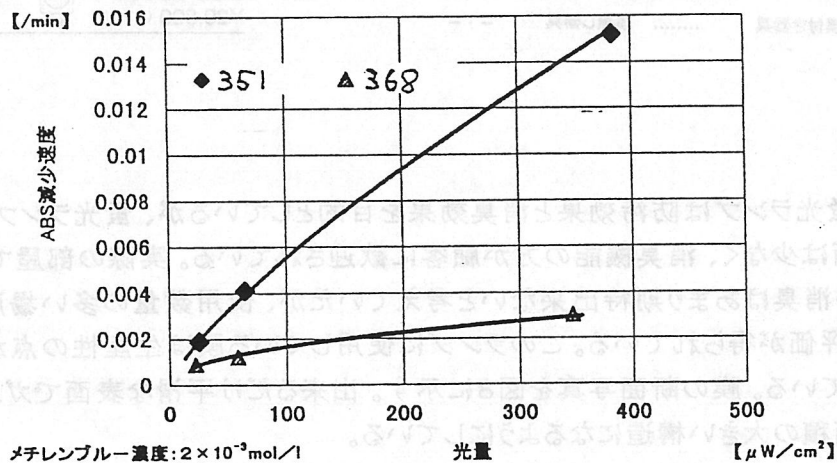


図10 フィルターでのアセトアルデヒド分解

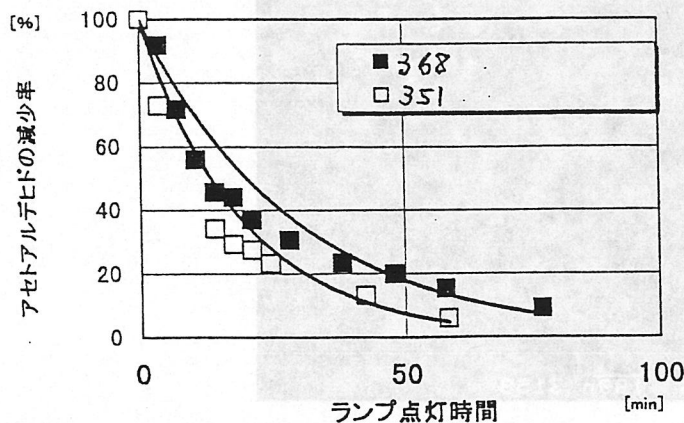
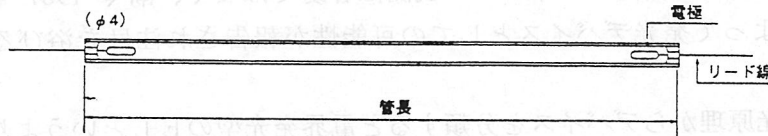


表 4 光触媒励起用ランプ仕様例

冷陰極蛍光ランプ

寸法(mm)		定格電力 (W)	特性		寿命 (h)
管径	長さ		電流(mA)	UV出力(mW)	
4	70	1	5	90	20000
	100	1	5	120	20000
	200	2	5	280	20000
	300	3	5	450	20000
	350	3	5	530	20000
12	100	3	20	260	10000
	200	5	20	720	10000
	300	7	20	1190	10000



冷陰極殺菌灯ランプ

形状	管径	長さ(mm)	電力(W)	紫外線出力(W)	寿命(時間)
直管	6	225	5	0.8	30000
	6	360	6	1.4	30000
U字管	6	120	5	0.8	30000
	6	190	6	1.4	30000

5. まとめと今後の展望

照明製品は酸化チタンの特性から応用に最も適した製品群の一つで、今後さらに応用製品が増えると期待される。そのためには種々の製品、使用条件に適した膜の改良が必要である。また、最近、ブームに便乗した単に酸化チタンを付けただけの殆ど効果の無い製品も出始めている。光触媒が本当の新技术となるためにはさらに効果の高い製品開発と定量的な評価法⁹⁾の標準化が必要である。

また、その他のランプを利用する製品ではランプメーカーと材料、機器メーカーとが協力すればさらに大幅な性能向上が可能と考えられる。

(佐藤 光治・東芝ライテック(株))

参考文献

- 1) 藤嶋、橋本、渡部：「光クリーン革命」シーエムシー
- 2) 大光電機カタログ(1998)
- 3) 東芝ライテック(株)カタログ(1997)
- 4) 深山他：第2回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」予稿集P12(1994)
- 5) 高見、橋本：第4回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」予稿集、P36(1997)

1 3. 有機EL素子

1 3-1. まえがき¹⁾

エレクトロルミネッセンス（以降ELと称す）の研究の歴史は古く 1926 年にローゼフによって SiC からの発光現象が観測されて以降、1936 年にデストリオによって粉末蛍光体からのEL発光の観察が報告されている。（電界発光現象をデストリオ現象とも言う）

そして、有機物に電界を印加しての発光の歴史は 1950 年以降に有機色素に高電界を印可したときに発光現象を観察できた等の報告やPETに数百ボルトの交流電界を印加しての発光、アントラセン発光などがよく知られている。また、発光原理についての解析も多くなされ有機絶縁体へのキャリア注入によって発光するキャリア注入型ELの動作機構が解明されたが、実際の発光デバイスへの展開は容易ではなく、漸く 1987 年にコダックの C.W.Tang によって発光デバイスとしての可能性が報告され注目を浴びるようになった。

このように発光原理からデバイスを分類すると電界発光型のELというよりも寧ろLEDであるともいえ、有機LED (OLED) とも言われている。

1 3-2. 動作原理

有機分散型ELや無機ELに主として使用されている ZnS 系蛍光体の場合と動作機構上も大きく異なりキャリア濃度が大きく違うものの p-n 接合を利用するキャリア注入型発光である発光ダイオード (LED) と略同様といえる。違いを挙げるならば、小数キャリア発光である点と分子励起子を経由しての発光といった相違点がある。

基本的には電極からの電子と正孔の注入→電子と正孔の固体（輸送層）中の移動→電子と正孔の再結合と一重項励起子の生成→一重項励起子からの発光といった四段階を経て発光する。

励起状態には一重項状態と三重項状態が可能であるが、一般的に室温においては三重項状態からの発光は観測できないことから励起一重項のみを考慮すればよいことになる。

統計的には一重項と三重項との生成割合は 1 : 3 であることから理論内部量子効率²⁾は 25 % で生成した光子の有機薄膜からの取り出し効率が 20 % 程度であることから量子効率は 5 % 程度といえるが、希土類金属錯体のように三重項励起状態を経由して中心金属が励起される場合には配位子励起状態が三重項であってもその励起エネルギーは発光に寄与することができるので内部量子効率が 25 % 以上になることも大いに期待できる。

そして前述したように C.W.Tang によってシングルヘテロ (SH) 構造或いはダブルヘテロ (DH) 構造の素子が提案されたことによって電極から注入する電子と正孔のバランスが取れるようになり発光効率の大幅な向上が図られたことによって有機ELの実用化に大きな前進が見られるようになった

1 3-3. 基本構造

素子の基本構造としては図 1 3-1, 2 に示すようなホール輸送層或いは電子輸送層の何れかの層を積層した SH 構造のものとホール輸送層と電子輸送層の二層を積層した DH

ものがある。電子輸送性の発光層を有するSH構造では陰極より発光層へ注入された電子

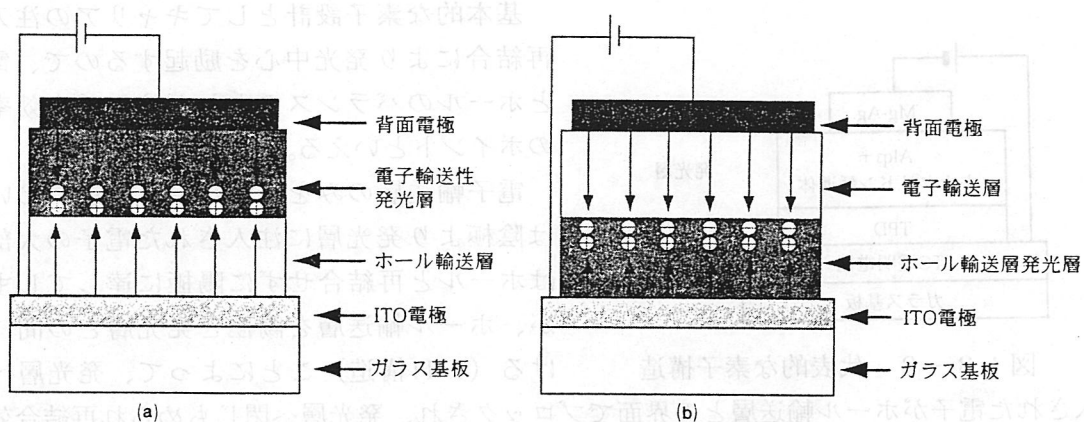


図13-1 SH型素子構造

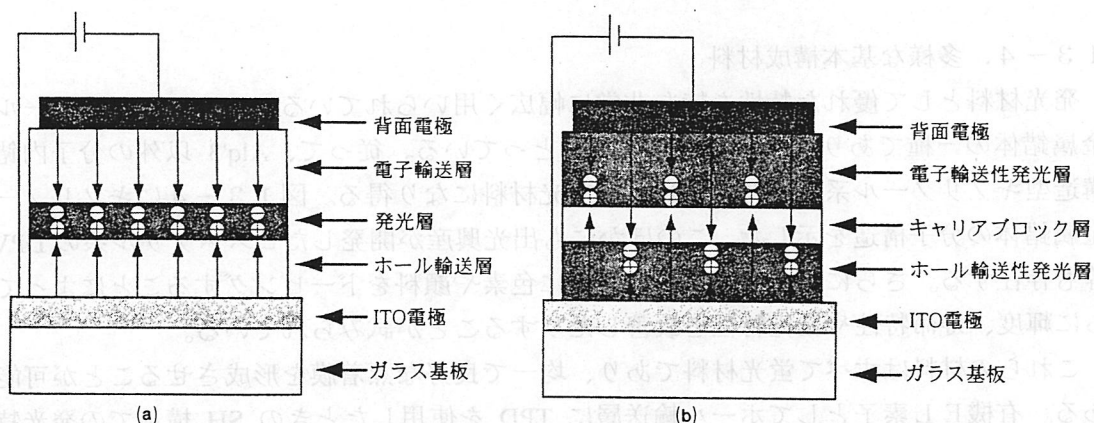


図13-2 DH型素子構造

の大部分はホールと再結合せずに陽極に達してしまうが図13-1(a)のようにホール輸送層を陽極と発光層の間に配置することによって発光層へ注入された電子がホール輸送層との界面でブロックされ、発光層中へ閉じこめられることによって再結合効率が上昇する。このような積層構造ではホール輸送性の発光層に対しても有効であり図13-1(b)に示すように陽極から発光層へ注入されたホールが電子輸送層によって発光層中へ閉じこめられる。

また、電子、ホールとも輸送する図13-2(a)のようなDH構造はキャリア輸送性能の低い発光層に対して有効であり、キャリア輸送と発光の機能を完全に分離した構造といえる。DH構造には図13-2(b)のようなキャリアブロック層を発光層で挟んだ構造も提案されている。この場合、キャリアブロック層は挟まれた層よりも高い励起エネルギーレベルを有する必要がある。

その中でも具体的な例として図13-3はITO透明導電性膜付きのガラス基板にホール輸送層としてのトリフェニルアミン誘導体(TPD)を真空蒸着法にて500Åの膜厚で形成し、その上に発光層としてのアルミキノリノール錯体(Alq₃)に蛍光量子効率の高い色素、キナクリドンなどをドーブし数百Åの膜厚で製膜し、さらにその上にMg, Ag, In, Li等の低仕事関数物質を共蒸着した構造としてよく知られている代表的な構造を示す。一方、DH構造の素子はこのSH構造の素子において発光層と低仕事関数電極との間にさらに電子輸送

層としてトリアゾール誘導体(TAZ)等がよく用いられる。³⁾

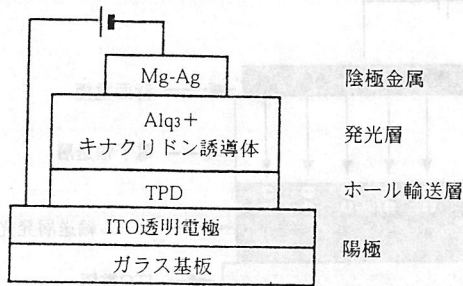


図13-3 代表的な素子構造

基本的な素子設計としてキャリアの注入、再結合により発光中心を励起するので、電子とホールバランスのとれた注入が高効率化のポイントといえる。

電子輸送層のみを有するSH構造においては陰極より発光層に注入された電子の大部分はホールと再結合せずに陽極に達してしまうが、ホール輸送層を陽極と発光層との間に設ける(DH構造)ことによって、発光層へ注入された電子がホール輸送層との界面でブロックされ、発光層へ閉じもめられ再結合効率が向上する。

13-4. 多様な基本構成材料

発光材料として優れた特性を持ち非常に幅広く用いられている Alq₃ はキノリノール系金属錯体の一種であり、分子内錯塩構造をとっている。従って、Alq₃ 以外の分子内錯塩構造型キノリノール系金属錯体も良好な発光材料になり得る。図13-4にキノリノール系金属錯体の分子構造を示した。このほかにも出光興産が開発したビスチリル系の DPVBi 等も存在する。さらにこれらのホスト材料に色素や顔料をドーピングすることによってさらに輝度、寿命特性や発光特性を改善したりすることが試みられている。

これらの材料はすべて蛍光材料であり、均一で良好な蒸着膜を形成させることが可能である。有機EL素子としてホール輸送層に TPD を使用したときの SH 構造での発光特性例を表13-1に示す。

国内においては一般的に上記のような低分子材料が研究されているが、欧米ではπ共役系、非共役系ポリマーを発光層或いはキャリア輸送層に分散材として用いることによって発光を得ようとする傾向が強い。中でも共役系ポリマーではポリ(p-フェニレンビニレン)やポリアルキルチオフェンが特に注目を集めており、非共役系ポリマーではキャリア輸送能を有する置換基を側鎖に有するポリマーや主鎖中に有するポリマーが発光層として使用されている。

発光層以外のキャリア輸送層材料も高輝度発光実現のためには重要な材料といえ、低分子化合物

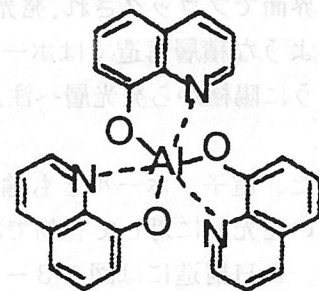


図13-4 Alq₃分子構造

キノリノール系を用いた素子特性³⁾

発光材料	中心波長 (nm)	発光色	最高輝度 (cd/cm ²)
MgMq2	5 2 7	黄	5,600
Znq2	5 5 4	黄	16,200
ZnMq2	5 3 9	緑	8,900
Alq3	5 2 5	緑	5,800
AlPrq3	5 5 0	黄緑	3,000
Gaq3	5 4 3	黄緑	7,200
GaMq3	5 0 3	青緑	5,700
Beq2	5 2 8	緑	8,700
BeMq2	5 2 1	緑	8,800
BePrq2	5 4 4	緑	5,600
Mgq2	5 1 6	緑	3,700

表 1 3 - 1

電子輸送層ではホール輸送層に比べて報告例が少なく、1,3,4-オキサジアゾール誘導体や1,2,4-トリアゾール誘導体(TAZ)が用いられている。最近では TAZ を含有する高分子系も使用されている。⁴⁾

1 3 - 5. 劣化機構⁵⁾

有機ELは初期輝度は他の素子よりも高いものが容易に得られるものの、研究当初から劣化現象が問題視されてきている。劣化機構には様々な要因があり統一的に理解することは難しいが、発熱による再結晶化(熱劣化)、EL素子そのものの量子効率の低下や有機層と金属電極との界面酸化が大きな問題とされているがまだ不明な点が多い。

そのような中で、高輝度化、素子構造の再設計、製作技術の改善等によって着実に寿命特性の改善がなされている。低分子ポリマー系においてパイオニアは初期輝度 300cd/cm² で連続駆動で輝度半減時間が1万時間以上

系においてはホール輸送層に一般的に図5に示すような TPD,PDA,TPCA オリゴマー化した TPCA 等の芳香族アミン誘導体や銅フタロシアニン(CuPc)、無金属フタロシアニン(H2Pc)等のフタロシアニン系が用いられている。この内 TPD は以前から感光用材料として古くから使用されているものであるが、有機EL用として設計された TPD はイオン化ポテンシャルが 5.4V と小さくそれで得られた蒸着膜は 10-3cm²/Vs の高いホール移動度を示している。一方、高分子系においては耐熱性や物理的強度が高い面から図 1 3 - 5 に示すような TPD を高分子の主鎖や側鎖に組み込んだ種々の高分子が使用されている。

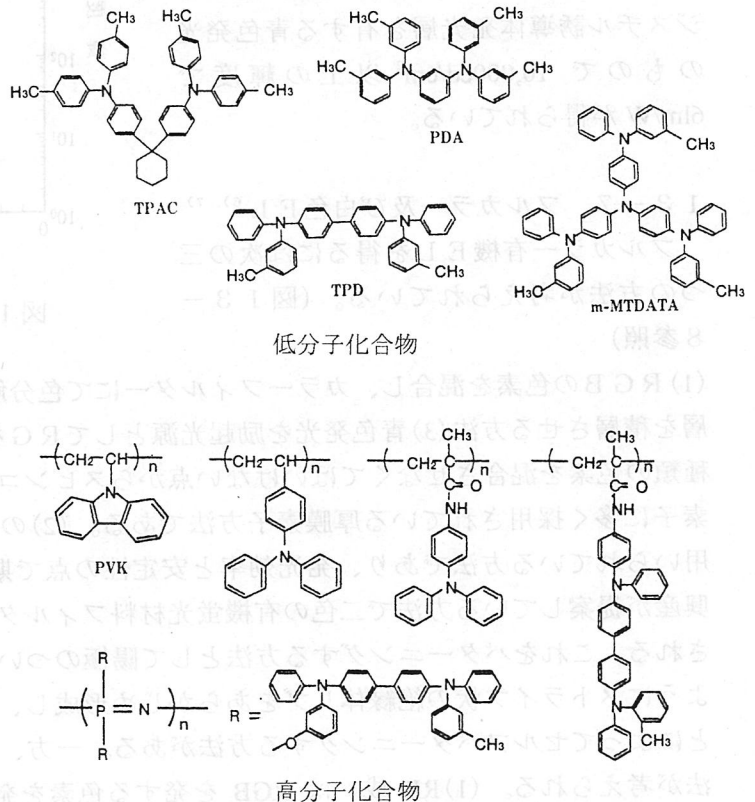


図 1 3 - 5 ホール輸送性材料の分子構造

を達成している。また、TDK のグループでは初期輝度 $100\text{cd}/\text{cm}^2$ で輝度半減時間が 5 万時間を報告している。

1 3 - 6. 発光特性

発光特性は発光層、ホール輸送層、陰極金属の各材料設計及び膜厚になどによって大きく異なってくる。発光特性の一例として積層構造を変化させたときの特性の違い及び陰極材料と特性の関係を図 1 3 - 6, 7 に示した。この結果からも S H 構造よりも D H 構造の方が発光効率が高く、陰極材料において仕事関数が低い方がしきい値及び輝度が高いことがわかる。このようにキャリア輸送層を設けることによって電流密度を高め、膜厚を薄くすることによって駆動電圧を低下させることができる。

最近では m-MTDAT/ルブレンをドープした TPD/BeBq の三層構造素子において黄色発光で最大輝度 $60,000\text{cd}/\text{cm}^2$ 、発光効率で $14\text{lm}/\text{W}$ が得られている。他にもジスチル誘導体発光層を有する青色発光のもので $10,000\text{cd}/\text{cm}^2$ 以上の輝度で $6\text{lm}/\text{W}$ が得られている。

1 3 - 7. フルカラー及び白色 E L^{6), 7)}

フルカラー有機 E L を得るには次の三つの方法が考えられている。(図 1 3 - 8 参照)

(1) RGB の色素を混合し、カラーフィルターにて色分解をする方法 (2) RGB 単独の発光層を積層させる方法 (3) 青色発光を励起光源として RG を発光させる方法で (1) の方法は三種類の色素を混合させなくてはならない点からスピコート法などによる高分子ポリマー素子に多く採用されている厚膜素子方法である。(2) の方法は低分子ポリマー素子に多く用いられている方法であり、発光効率と安定性の点で期待されている。(3) の方法は出光興産が提案している方法で二色の有機蛍光材料フィルターで色変換し、素子構造が簡素化される。これをパターンニングする方法として陽極のついたガラス基板に陽極と直交するようにストライプ状の絶縁体リブをあらかじめ形成し、その後有機層と陰極を蒸着することによってセルフパターンニングする方法がある。一方、単に白色発光を得るには二つの方法が考えられる。(1) RB 或いは RGB を発する色素を発光層単層にドープする方式 (2) RB 或いは RGB の発光色の異なる発光層を積層させる方式である。これら白色有機 E L の

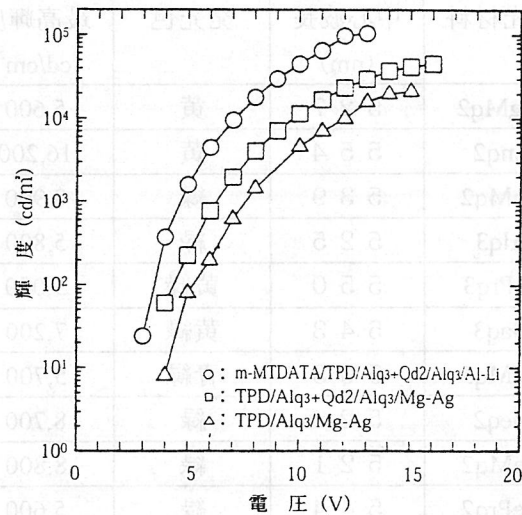


図 1 3 - 6 輝度—ホール輸送材

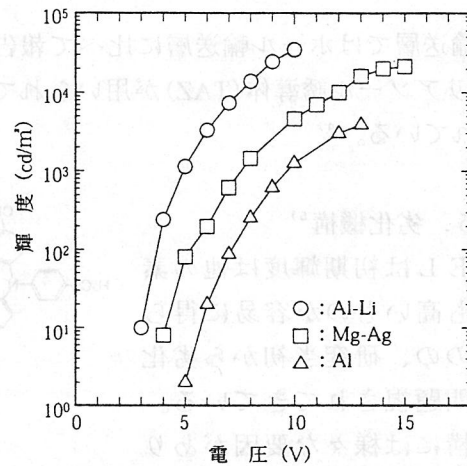
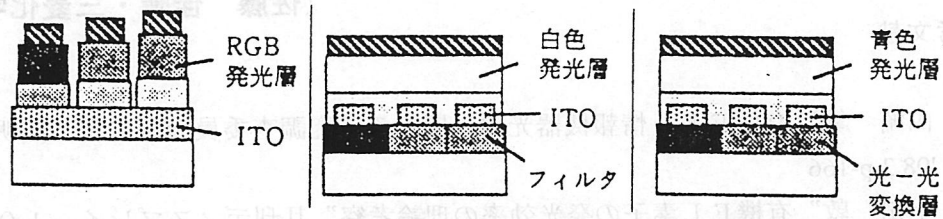


図 1 3 - 7 輝度—陰極材料

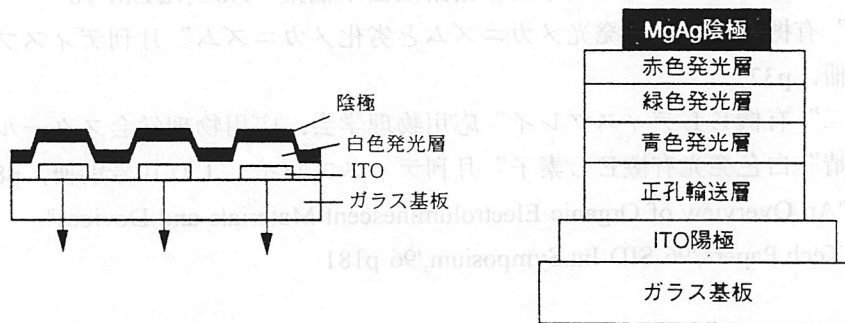
素子構造と量子効率が5%と仮定したときのRGBの発光特性について図13-9と表13-2に示す。

しかしながら、各方式においても輝度、視認性、寿命、安定性面でまだ完全な素子といえるレベルまでには至っておらず、用途限定された限られた分野からの実用化が進み始めている。



(a) RGB色素をドーブした単層素子 (b) フィルタ方式素子 (c) 青色発光を励起光とした素子

図13-8 フルカラーELの素子構造



(1) RGB色素を単層にドーブした素子

(2) 積層素子例

図13-9 白色ELの素子構造

13-8. まとめ

Tang氏の発表から10年以上経過したが、その開発意欲は過熱気味といえるくらいに注目を集め、研究発表数も年々増加してきているのが現状である。このような中で車載ディスプレイ用として実用化され、フルカラーディスプレイの発表も盛んになるなど今後も大いに期待できるデバイスといえる。

しかしながら基本構成材料が低分子ポリマーであり、しかも数百~千Åという薄膜を扱うことから実用化されて

いるとはいえまだまだ不安定要素があり、改善努力が必要である。

さらに、ディスプレイ以外での応用も考えられ山形大学でも将来は量子効率も大幅に改

発光特性	青	緑	赤
ピーク波長	460nm	535	620
CIE色度点	x=0.137	x=0.269	x=0.624
	y=0.084	y=0.628	y=0.374
電流効率限界	5.55cd/A	30.1	14.6
発光効率限界	3.5lm/W	19.2	9.1
白色要求効率	0.7lm/W	5.8	2.3
現状到達度	2lm/W	10.0	1.0

表13-2 RGB発光効率⁸⁾

善される可能性があり各種照明用としても実用化される可能性が十分あるとの報告もなされている。さらに、水銀を使用しない光源としても大いに期待されている。一方ではその作成方法上の問題から照明応用となると単一での大型素子の作成やパネルの継ぎ合わせによる大型化、寿命特性等において技術課題として残っているもののパイオニアの車載機器用ディスプレイや三洋電機とコダック社の共同開発による 2.4 インチのフルカラーディスプレイが実用化され始めるなど少なくとも数年後には液晶よりも省電力の 14 インチクラスの大型ディスプレイもお目見えするものと期待できる。

(佐藤 佳晴・三菱化学(株))

参考文献

- 1) 山崎 繁”有機EL”情報機器光源に関する研究調査委員会報告書, 照明学会, '98.3,p-166
- 2) 小田 敦”有機EL素子の発光効率の理論考察”月刊ディスプレイ, 10月号別冊, p58
- 3) 浜田 裕次”キレート錯体を用いた有機EL素子”高分子学会, 第25回高分子錯体研究会, p11
- 4) 野田 幸司”第58回応用物理学会学術講演会予稿集”No.3,7a-ZM-10
- 5) 江草 俊”有機薄膜ELの発光メカニズムと劣化メカニズム”月刊ディスプレイ, 10月号別冊, p37
- 6) 城戸 淳二”有機ELディスプレイ”応用物理学会, 応用物理学会スクール, p91
- 7) 佐藤 佳晴”白色発光有機EL素子”月刊ディスプレイ, 10月号別冊, p87
- 8) C.W.Tang"An Overview of Organic Electroluminescent Materials and Devices",Digest of Tech.Papers,'96 SID Int.Symposium,'96 p181

素子寸法	駆動電圧	電流	発光特性
0.50	2.5	400mA	緑色発光
	$x=0.137$	$y=0.084$	CIE色座標
	$x=0.208$	$y=0.632$	
	$x=0.374$		
1.0	3.0	2.5mA	発光効率
	10.2	3.5mA/W	発光効率
	2.8	0.7mA/W	発光効率
1.0	10.0	2.5mA	発光効率

14. 無機EL素子

14.1 はじめに

近年、高い化学的安定性を有し、極めて豊富な発光色の材料が開発されている酸化物蛍光体が無機エレクトロルミネッセントディスプレイ (ELD)、電界放射ディスプレイ (FED) 並びにプラズマディスプレイパネル (PDP) 用の蛍光体材料として注目されている。酸化物蛍光体粉末は、すでに蛍光灯や、FEDおよびPDPのスクリーン用蛍光体として実用されている。一方、ELDにおいては、ZnS:MnおよびZnS:Tb等の硫化物蛍光体薄膜が発光層として実用されており、Destriauにより、EL現象が発見されて以来50年以上の間、酸化物蛍光体を用いる高輝度薄膜EL素子を作製することは困難であると考えられてきた。¹⁾我々は、酸化物蛍光体薄膜を用いるEL素子において高輝度並びに高発光効率が達成できない原因は、主として酸化物蛍光体薄膜の結晶性の低さにあると考え、1991年に基板兼絶縁層として強誘電体セラミックス板を用い、発光層としてMn添加珪酸亜鉛 ($Zn_2SiO_4:Mn$) 薄膜を用いる片絶縁構造薄膜EL素子を提案した。この素子構造を採用することにより可能となった高温下での酸化物蛍光体薄膜発光層のアニール処理によって、高輝度、高発光効率の酸化物蛍光体薄膜EL素子を初めて実現した。^{2,3)}この成果をベースに、今日までに我々は、2元、3元およびそれらを組み合わせた多元系酸化物を母体材料とし、発光中心としてMnおよびCr等の遷移金属および希土類金属元素を添加した酸化物蛍光体薄膜を作製し、それらを発光層に採用する薄膜EL素子において高輝度多色発光を実現している。⁴⁻¹¹⁾また、最近 Kitai らのグループは、発光中心として希土類金属元素を添加した酸化物蛍光体を発光層に採用し、強誘電体セラミックスを絶縁層とする薄膜EL素子を作製し、高輝度多色発光を実現している。^{12,13)}さらに、我々は、発光層として $Zn_2SiO_4:Mn$ もしくは $ZnGa_2O_4:Mn$ 等の酸化物蛍光体を用いた薄膜EL素子において、特別な封止処理を施すことなく、大気中で極めて安定に長時間動作が可能であることを報告している。¹⁴⁾

本章では、薄膜EL素子用酸化物蛍光体材料およびそれらを用いた薄膜EL素子のEL特性について述べる。特に Ga_2O_3 等の2元化合物を発光層に用いる薄膜EL素子のEL特性について詳細に述べる。加えて、酸化物蛍光体薄膜を発光層に採用する薄膜EL素子を用いる実用ELD実現の可能性についても言及する。

14.2 実験

本研究において作製したセラミックス絶縁形片絶縁構造薄膜EL素子の構造を図14-1に示す。¹⁵⁾基板兼絶縁層材料であるチタン酸バリウム ($BaTiO_3$) セラミックスは、コールドプレス法もしくはドクターブレード法を用いて作成した $BaTiO_3$ 成形体を大気中、1300℃で焼結して作製した。その誘電的特性は比誘電率が約5000、誘電損失が約2%であった。酸化物蛍光体薄膜発光層は、 $BaTiO_3$ セラミックス上に高周波マグネトロンスパッタ法もしくはディップコート法を用いて形成した。高周波マグネトロンスパッタ法においては、ターゲットとしてArガス雰囲気中1000℃で焼成した酸化物蛍光体粉末を用い、純Arガス

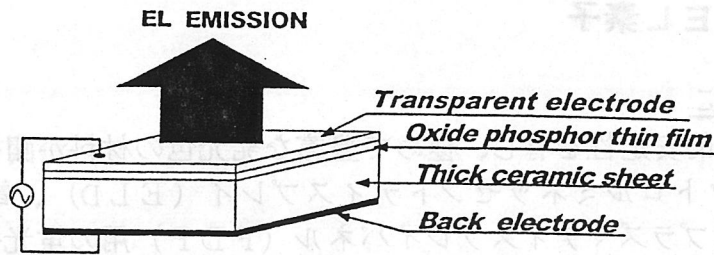


図 14-1 素子構造

雰囲気中、スパッタガス圧6-8 Pa、高周波電力80もしくは100 W、基板温度は室温（故意に加熱していない）から420℃の間で条件を変えて成膜を行った。一方、ディップコート法においては、Zn、GaおよびCaソースとして亜鉛アセチルアセトナート（ $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ ）、ガリウムアセチルアセトナート（ $\text{Ga}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ ）およびカルシウムアセチルアセトナート（ $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ ）をそれぞれ用い、ドーパントとしてクロムアセチルアセトナート（ $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ ）、Mn等の遷移金属およびEu等の希土類金属の塩化物を用いた。16,17) これらのソースおよびドーパント材料のメタノール溶液中に BaTiO_3 セラミックスをディッピングし、500 から950℃で30 秒間焼成を行って成膜した。このプロセスを20 から30 回繰り返すことによって所望の膜厚の発光層を形成した。ドーパントの添加量は0.1 から20 原子%の間で変化させた。全ての酸化物蛍光体薄膜発光層は膜の結晶性およびEL特性の改善を目的として、Arガスもしくは大気中、500 から1100℃で1時間アニール処理を行った。アニール処理終了後、透明電極としてAlドープZnO (ZnO:Al) 透明導電膜を高周波マグネトロンスパッタ法で酸化物蛍光体薄膜発光層上に形成し、背面電極としてAl膜を真空蒸着法により BaTiO_3 セラミックス上に形成した。EL特性は、60Hzから10kHzの周波数の正弦波交流電圧によって素子を駆動し、Sawyer-Tower回路、交流電力計および輝度計を用いて測定した。

14.3 結果と考察

14.3.1 2元酸化物蛍光体

従来の薄膜EL素子においては、ZnS、CaSおよびSrS等の2元硫化物蛍光体が使用されているが、これらの蛍光体を用いてフルカラーディスプレイを作製するためには、高輝度発光の実現と共に発光色の色純度を改善する必要がある。18,19) 色純度の問題を解決するために、近年、 CaGa_2S_4 や SrGa_2S_4 等の3元硫化物蛍光体が精力的に研究されているが、高輝度化の問題を含めて解決には至っていない。20,21) 一方、酸化物蛍光体においても同様の状況が期待でき、ZnO、 SnO_2 および Y_2O_3 等の2元酸化物蛍光体がFEDやPDP用の高輝度、高発光効率の蛍光体として精力的に研究されている。22) しかしながら、これらの2元酸化物蛍光体を用いる薄膜EL素子の研究報告は極めて少ない。

図14-2に、Mn添加 Ga_2O_3 、 GeO_2 もしくはCaO薄膜を発光層として用いる2元酸化物蛍光体薄膜EL素子の典型的な輝度・印加電圧(L·V)および発光効率・印加電圧(η ·V)特性を示す。 $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:Mn}$ 、 $\text{GeO}_2\text{:Mn}$ およびCaO:Mn薄膜発光層の膜厚およびMn添加量は、それぞれ1.5、2.0および1.5 μm 、そして2.0、0.3および1.0原子%であった。また、

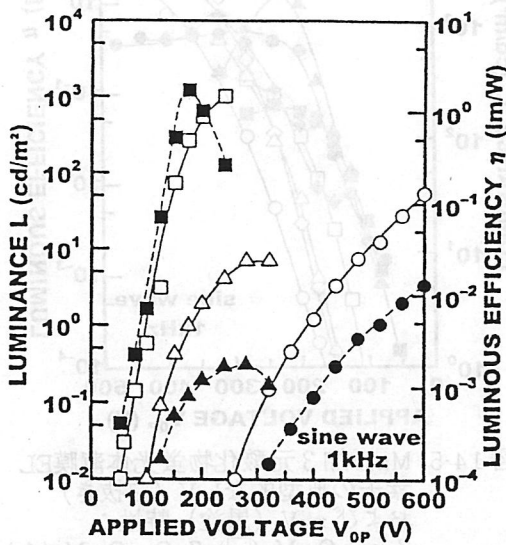


図 14-2 Mn添加2元酸化物蛍光体薄膜EL素子の典型的なL-V (白抜き) および η -V特性 (黒塗) : CaO:Mn(○), GeO₂:Mn(△), Ga₂O₃:Mn(□)

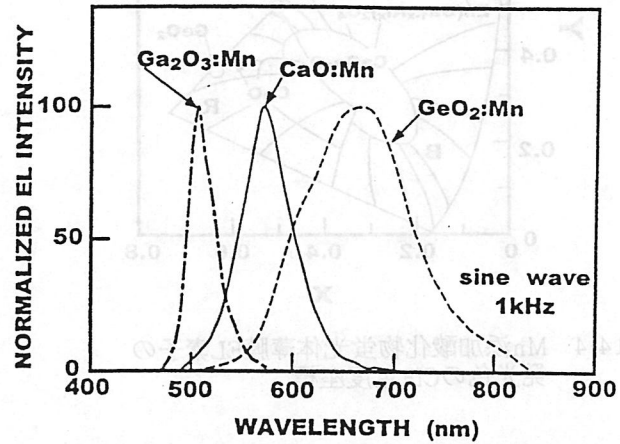


図 14-3 Mn添加2元酸化物蛍光体薄膜EL素子の典型的なELスペクトル: CaO:Mn(——), GeO₂:Mn(- - -), Ga₂O₃:Mn(- · - ·)

Ga₂O₃:Mn、GeO₂:Mn およびCaO:Mn 薄膜発光層は成膜後それぞれ1020、800 および1000℃でアニール処理が施された。未処理膜はアモルファスであったが、アニール処理後の膜は多結晶であった。図14-2 に示すように、1kHz正弦波交流電圧で駆動したGa₂O₃:Mn薄膜EL素子において、最高発光輝度1018 cd/m²および最高発光効率1.2 lm/Wを実現できた。また、同図から明らかなように、Ga₂O₃:Mn薄膜EL素子は、他の素子と比較して低い発光開始電圧並びに輝度の印加電圧に対するシャープな立ち上がり特性を実現できた。それぞれの発光層の結晶性をX線回折法で評価した結果、Ga₂O₃:Mn、GeO₂:MnおよびCaO:Mn薄膜発光層の3者に明確な差は認められなかった。したがって、Ga₂O₃:Mn薄膜EL素子において高発光輝度および高発光効率を実現できたのは、膜の結晶性よりも蛍光体の発光効率が主因であると考えられる。

図14-3に、2元酸化物蛍光体薄膜EL素子の典型的なELスペクトルを示す。500 から680 nmにピークを持つブロードなスペクトルが観測された。これらのELはMn²⁺イオンの⁴T₁-⁶A₂遷移からの発光であると考えられる。²²⁾ 図14-4に、これらのELスペクトルから算出したCIE色度座標を示す。同図からわかるように、Mn添加酸化物蛍光体の母体材料がGeO₂ およびCaOでは赤色発光 (x=0.521, y=0.413) および (x=0.603, y=0.391) そしてGa₂O₃では緑色発光 (x=0.198, y=0.654) が実現できた。特に、Ga₂O₃:Mnからの高輝度緑色発光は、フルカラーディスプレイ用の緑色発光としてカラーフィルターを使用しなくても十分な色純度を実現できた。

14.3.2 3元酸化物蛍光体

図14-5に、最適作製条件下で形成したMn添加Zn₂SiO₄、Zn₂GeO₄、ZnGa₂O₄もしくはCaGa₂O₄薄膜を発光層として用いる3元酸化物蛍光体薄膜EL素子の典型的なL-Vおよび η -V特性を示す。Zn₂SiO₄:Mn、Zn₂GeO₄:Mn、ZnGa₂O₄:MnおよびCaGa₂O₄:Mn薄膜発光層の膜厚およびMn添加量は、それぞれ0.8、1.5、1.5および1.7 μ mそして0.8、2.0、2.0および

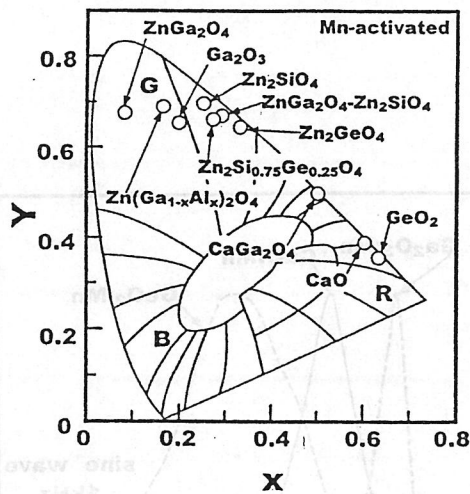


図 14-4 Mn添加酸化物蛍光体薄膜EL素子の発光色のCIE色度座標

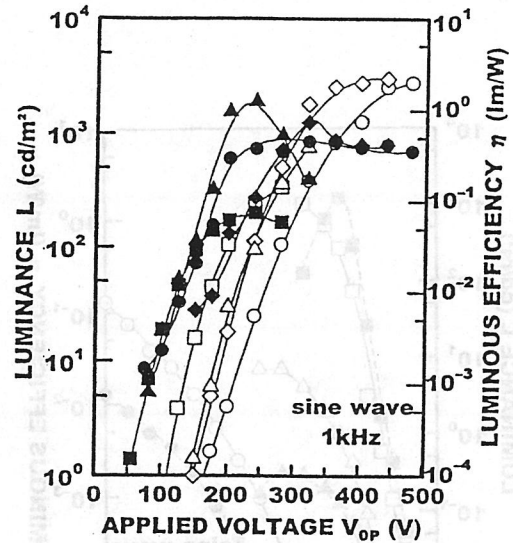


図 14-5 Mn添加3元酸化物蛍光体薄膜EL素子の典型的なL-V (白抜き) および η -V (黒塗) 特性:
 $Zn_2GeO_4:Mn$ (□), $ZnGa_2O_4:Mn$ (△),
 $Zn_2SiO_4:Mn$ (◇), $CaGa_2O_4:Mn$ (○)

3.0原子%であった。また、 $ZnGa_2O_4:Mn$ 薄膜は未処理膜で多結晶であり、他の薄膜はアモルファスであったが、アニール処理後は全ての膜が多結晶であった。図14-5からわかるように、1 kHz正弦波交流電圧で駆動した $Zn_2SiO_4:Mn$ 、および $CaGa_2O_4:Mn$ 薄膜EL素子において、それぞれ最高発光輝度3020および2790 cd/m^2 を実現できた。また、 $ZnGa_2O_4:Mn$ 、 $Zn_2SiO_4:Mn$ および $CaGa_2O_4:Mn$ 薄膜EL素子において、それぞれ最高発光効率1.2、0.78 および0.49 lm/Wを実現できた。また、発光開始電圧並びに輝度の印加電圧に対する立ち上がりは、発光層の結晶性および膜厚に主として関係していることがわかった。

図14-6に、3元酸化物蛍光体薄膜EL素子の典型的なELスペクトルを示す。 $Zn_2SiO_4:Mn$ 、 $Zn_2GeO_4:Mn$ および $ZnGa_2O_4:Mn$ 薄膜EL素子からは、500から580 nmにピークを持つブロードなスペクトルが観測され、これらのELはいずれも Mn^{2+} イオンの $4T_1-6A_2$ 遷移からの発光であると考えられる。²²⁾ また、 $CaGa_2O_4:Mn$ 薄膜EL素子からは680 nm付近にピークを持つスペクトルが観測され、これは Mn^{4+} イオンの $4F-4A$ 遷移からの発光であると考えられる。²²⁾ 一方、前出の図14-4にはこれらのELスペクトルから算出したCIE色度座標を示している。同図から明らかなように、 $ZnGa_2O_4:Mn$ 、 $Zn_2SiO_4:Mn$ および $Zn_2GeO_4:Mn$ 薄膜EL素子においては、それぞれ ($x=0.082, y=0.676$)、($x=0.251, y=0.697$) および ($x=0.331, y=0.645$) の緑色発光を実現でき、フルカラーELディスプレイ用の緑色発光としてカラーフィルターを使用することなしに、十分な色純度を達成できた。また、 $CaGa_2O_4:Mn$ 薄膜EL素子からは、実用に十分な高輝度黄色発光が得られた。

14.3.3 多元系酸化物蛍光体

フルカラーELディスプレイを実現するために、我々は新しい多元系酸化物蛍光体薄膜を発光層に用いるEL素子を作製し、発光層の母体材料の組成を変化させることによりEL発光の色度の制御を実現した。^{23,24)} また、近年Kitaiらのグループも多元系酸化物蛍光体薄膜を発光層に用いるEL素子において、発光層薄膜の母体の組成を変化させることによりEL特性を制御できることを報告している。^{12,25,26)} 図14-7に、最適作製条件下で形成したMn添加 $((ZnGa_2O_4)_{1-x}-(ZnAl_2O_4)_x)$ 系、 $((ZnGa_2O_4)_{1-x}-(Zn_2SiO_4)_x)$ 系もしくは $((Zn_2SiO_4)_{1-x}-(Zn_2GeO_4)_x)$ 系薄膜を発光層として用いる多元系酸化物蛍光体薄膜EL素

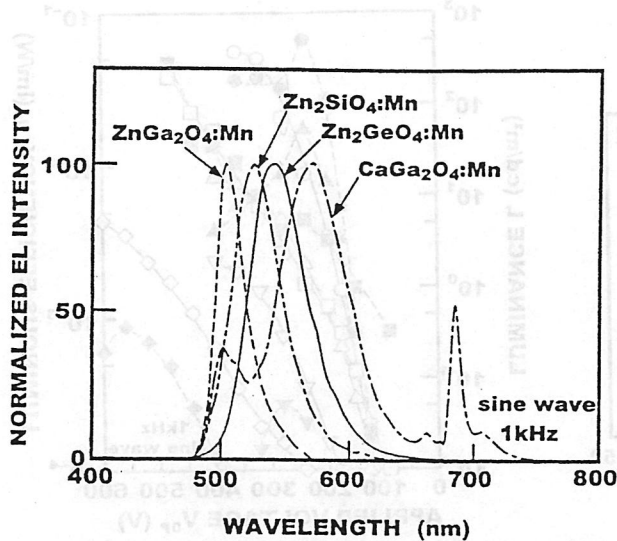


図 14-6 Mn添加三元酸化物蛍光体薄膜EL素子の典型的なELスペクトル：
 $Zn_2GeO_4:Mn$ (——),
 $ZnGa_2O_4:Mn$ (---),
 $Zn_2SiO_4:Mn$ (- · - ·),
 $CaGa_2O_4:Mn$ (— · —)

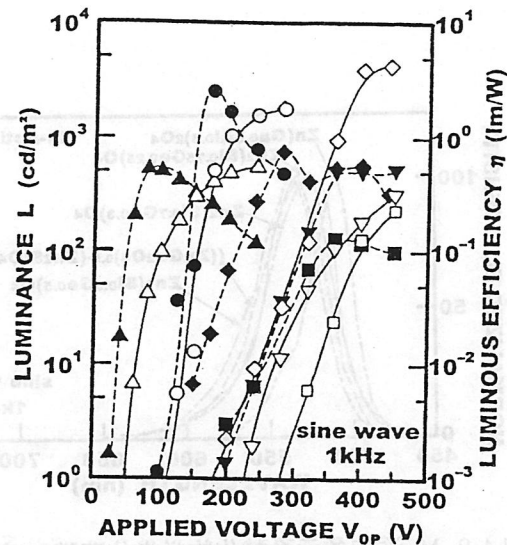


図 14-7 Mn添加多元系酸化物蛍光体薄膜EL素子の典型的なL-V (白抜き) および η -V (黒塗) 特性：
 $((ZnGa_2O_4)_{0.5}-(Zn_2SiO_4)_{0.5}):Mn$ (∇),
 $Zn(Ga_{0.5}Al_{0.5})_2O_4:Mn$ (\square),
 $Zn_2(Si_{0.7}Ge_{0.3})O_4:Mn$ (\circ),
 $Zn_2(Si_{0.75}Ge_{0.25})O_4:Mn$ (\diamond),
 $Zn_2(Si_{0.5}Ge_{0.5})O_4:Mn$ (\triangle),

子の典型的なL-Vおよび η -V特性を示す。これらの素子に使用された $((ZnGa_2O_4)_{1-x}-(ZnAl_2O_4)_x):Mn$ 、 $((ZnGa_2O_4)_{1-x}-(Zn_2SiO_4)_x):Mn$ および $(Zn_2SiO_4)_{1-x}-(Zn_2GeO_4)_x):Mn$ 薄膜発光層の膜厚は、それぞれ1.5、1.5および1.7 μm であった。 $((ZnGa_2O_4)_{1-x}-(ZnAl_2O_4)_x):Mn$ 薄膜においては、800 $^{\circ}C$ 以上、また、 $(Zn_2SiO_4)_{1-x}-(Zn_2GeO_4)_x):Mn$ 薄膜においては、600から900 $^{\circ}C$ のアニール処理により、 $x=0$ から1までの組成において $Zn(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4:Mn$ および $Zn_2(Si_{1-x}Gex)O_4:Mn$ の混晶薄膜が得られた。また、膜の結晶性は膜の組成に強く依存した。図14-7に示すように、多元系酸化物蛍光体薄膜EL素子のEL特性は膜の組成に強く依存しており、これは膜の結晶性が膜の組成に強く依存しているためであると考えられる。 $Zn_2Si_{0.75}Ge_{0.25}O_4:Mn$ 薄膜EL素子において、1kHz正弦波交流電圧駆動で最高発光輝度4220 cd/m^2 を実現できた。また、 $Zn_2Si_{0.7}Ge_{0.3}O_4:Mn$ 薄膜EL素子において、最高発光効率2.53 lm/W を実現できた。さらに、 $Zn_2Si_{0.5}Ge_{0.5}O_4:Mn$ 薄膜EL素子において、50Vの低発光開始電圧およびシャープな輝度の印加電圧に対する立ち上がり特性を実現できた。これは、 $Zn_2Si_{0.5}Ge_{0.5}O_4:Mn$ 薄膜発光層の結晶性が他の膜と比較して優れていることによると考えられる。

図14-8に、多元系酸化物蛍光体薄膜EL素子の典型的なELスペクトルを示す。500から550nmにピークを持つブロードなスペクトルが観測され、これらのELは Mn^{2+} イオンの ${}^4T_1-{}^6A_2$ 遷移からの発光であると考えられる。²²⁾一方、前出の図14-4にはこれらのELスペクトルから算出したCIE色度座標を示している。これらの多元系酸化物蛍光体薄膜EL素子においては、発光層に用いる蛍光体母体の組成を変化させることによって、発光色(色度座標)をフルカラーELディスプレイ用の緑色発光として最適化することが可能であった。

14.3.4. 他の遷移金属を発光中心として添加した酸化物蛍光体

図14-9に、最適作製条件下で形成した $CaO:Pb$ 、 $Ga_2O_3:Cr$ 、 $Ga_2O_3:Sn$ 、 $ZnGa_2O_4:Cr$ もし

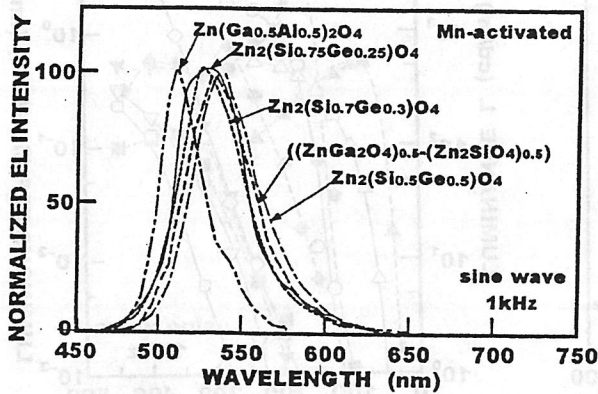


図 14-8 Mn添加多元系酸化物蛍光体薄膜EL素子の典型的なELスペクトル：
 $((\text{ZnGa}_2\text{O}_4)_{0.5}(\text{Zn}_2\text{SiO}_4)_{0.5})\text{:Mn}$ (---),
 $\text{Zn}(\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_2\text{O}_4\text{:Mn}$ (---),
 $\text{Zn}_2(\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3})\text{O}_4\text{:Mn}$ (---),
 $\text{Zn}_2(\text{Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25})\text{O}_4\text{:Mn}$ (---),
 $\text{Zn}_2(\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})\text{O}_4\text{:Mn}$ (---),

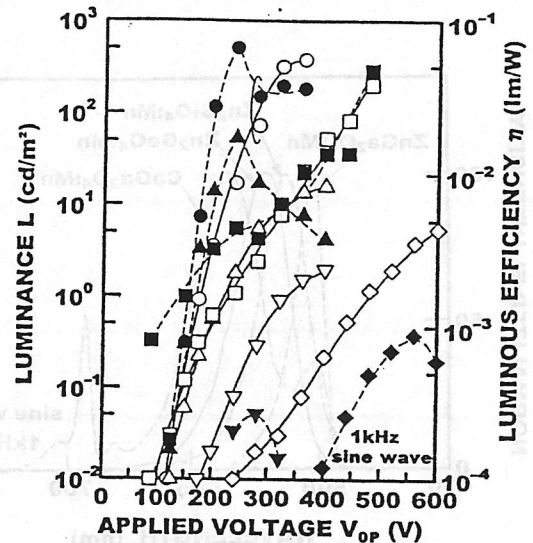


図 14-9 遷移金属元素添加酸化物蛍光体薄膜EL素子の典型的なL-V (白抜き) および η -V (黒塗) 特性： CaO:Pb (◇), $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ (▽), $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}$ (○), $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ (□), $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Ti}$ (△)

くは $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Ti}$ 薄膜を発光層として用いる酸化物蛍光体薄膜EL素子の典型的なL-Vおよび η -V特性を示す。^{9,10} CaO:Pb 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ および $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ 薄膜発光層の膜厚は、それぞれ1.5、2.0、2.0、1.7および0.6 μm であった。^{9,10} 1kHz正弦波交流電圧で駆動した $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}$ および $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ 薄膜EL素子において、それぞれ最高発光輝度375および196 cd/m^2 の赤色発光を実現できた。また、 CaO:Pb 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ および $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Ti}$ 薄膜EL素子において、青色発光を実現できた。

図14-10および図14-11に、Mn以外の遷移金属元素を添加した酸化物蛍光体薄膜EL素子の典型的なELスペクトルおよびCIE色度をそれぞれ示す。図14-10に示すように、 $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}$ および $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ 薄膜EL素子からの発光は、680nmおよび710nm付近に複数のピークを持ち、これらは、 Cr^{3+} イオンの $2E-4A_2$ 遷移からの発光であると考えられる。²²⁾ また、図14-11に示すように、 $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}$ および $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ 薄膜EL素子からの高輝度赤色発光では、フルカラーELディスプレイ用の赤色発光としてカラーフィルターを使用しなくても、十分な色純度を実現できた。

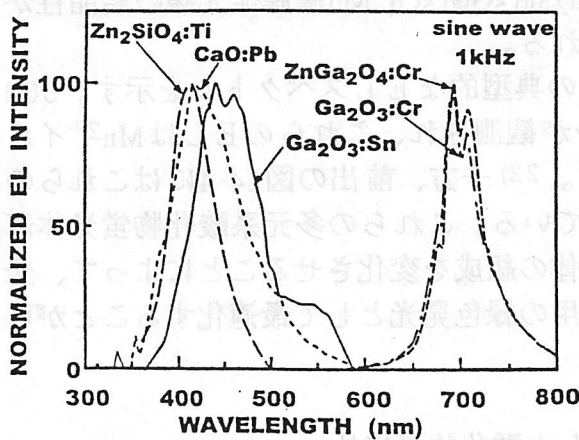


図 14-10 遷移金属元素添加酸化物蛍光体薄膜EL素子の典型的なELスペクトル： CaO:Pb (---), $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ (---), $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}$ (---), $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ (---), $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Ti}$ (---)

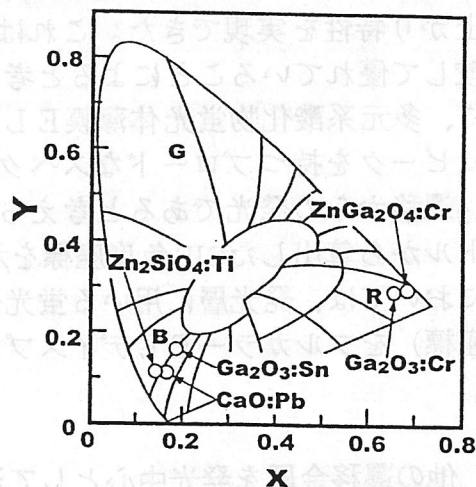


図 14-11 遷移金属元素添加酸化物蛍光体薄膜EL素子の発光色のCIE色度座標

14.3.5 希土類金属を発光中心として添加した酸化物蛍光体

多色発光を得るために、従来の薄膜EL素子においては、発光層としてZnS:Tb、SrS:CeおよびCaGa₂S₄:Ce等の希土類金属を発光中心として添加した硫化物蛍光体薄膜を採用している。²²⁾ しかしながら、ZnS:Tb薄膜EL素子における緑色発光を除いて、カラーフィルターを用いることなく、フルカラーELディスプレイを実現するために必要な色純度の優れた赤および青色発光は実現されていない。^{31,32)} 我々は、Y₂O₃:Eu、ZnGa₂O₄:EuおよびCaGa₂O₄:Eu等の発光中心としてEuをドーパした酸化物蛍光体を発光層に用いる薄膜EL素子を作製し、赤色発光を実現した。また、最近Kitaiらのグループは、Sr₃Ga₂O₆:Eu、Ca₃Ga₄O₉:EuおよびSrGa₂O₄:Tb薄膜EL素子を作製し、高輝度多色発光が実現できることを報告している。^{13,27)} 図14-12に最適作製条件下で形成したGa₂O₃:Eu、Y₂O₃:Eu、Zn₂SiO₄:Eu、Sr₂P₂O₇:Eu、ZnGa₂O₄:Eu、CaGa₂O₄:Eu、ZnGa₂O₄:Tb、GaGa₂O₄:Tb、CaGa₂O₄:Dy、Zn₂SiO₄:CeもしくはY₂SiO₅:Ce薄膜を発光層として用いる希土類金属添加酸化物蛍光体薄膜EL素子の典型的なL-V特性を示す。これらの素子に使用された発光層の膜厚は、それぞれ2.0、0.8、0.8、1.5、1.5、1.5、1.5、1.5、1.5および1.2 μmであった。また、アニール処理後の薄膜発光層は全て多結晶であった。これらの酸化物蛍光体薄膜EL素子において、Euを添加した蛍光体では、Sr₂P₂O₇:EuおよびZn₂SiO₄:Eu薄膜EL素子以外の全ての素子において赤色発光が実現された。それらの典型的なELスペクトルを図14-13に示す。610nm付近のメインピークおよび周辺に弱い複数のピークを持ち、これらは、Eu³⁺イオンの⁵D-⁷F遷移からの発光であると考えられる。²²⁾ 図14-14に、これらのELスペクトルから算出したCIE色度座標を示す。

14.3.6 酸化物蛍光体薄膜EL素子を用いるフルカラーELディスプレイの可能性

これまでに述べたように、発光中心としてMnを添加した3元および多元系酸化物蛍光体薄膜EL素子において、2000cd/m²以上の高輝度を実現できた。しかしながら、発光開始電圧や輝度の印加電圧に対する立ち上がり等のEL特性は、2元酸化物であるGa₂O₃薄膜

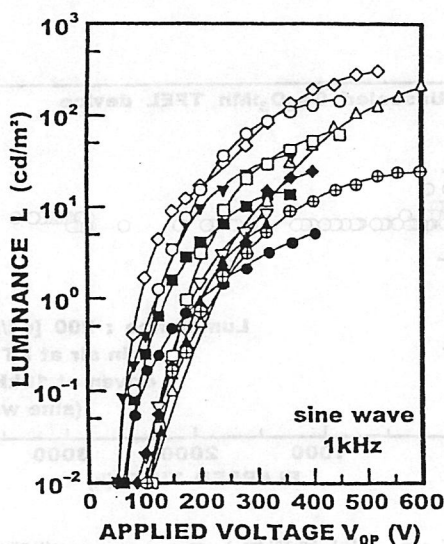


図 14-12 希土類金属元素添加酸化物蛍光体薄膜EL素子の典型的なL-V特性：
Ga₂O₃:Eu(◇), Y₂O₃:Eu(○),
Zn₂SiO₄:Eu(▽), Sr₂P₂O₇:Eu(■),
ZnGa₂O₄:Eu(□), CaGa₂O₄:Eu(△),
ZnGa₂O₄:Tb(●), GaGa₂O₄:Tb(◆),
CaGa₂O₄:Dy(▼), Zn₂SiO₄:Ce(▲),
Y₂SiO₅:Ce(○)

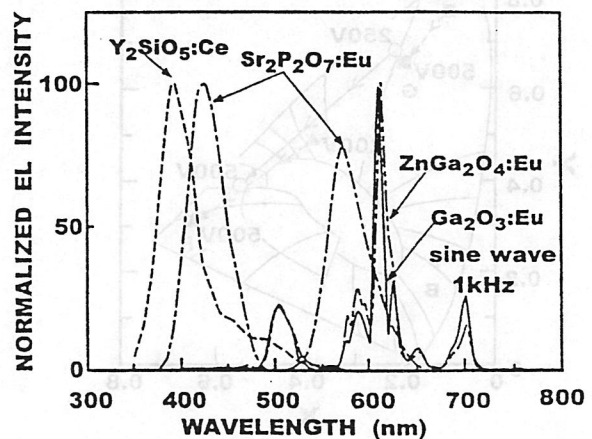


図 14-13 希土類金属元素添加酸化物蛍光体薄膜EL素子の典型的なELスペクトル：
Ga₂O₃:Eu(——),
Sr₂P₂O₇:Eu(— — —),
ZnGa₂O₄:Eu(- - - -),
Y₂SiO₅:Ce(----)

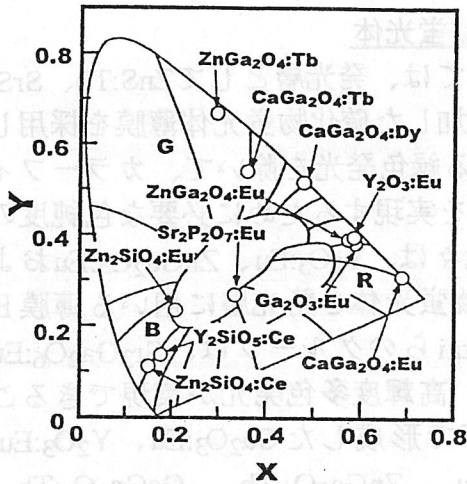


図 14-14 希土類金属元素添加酸化物蛍光体薄膜EL素子の発光色のCIE色度座標

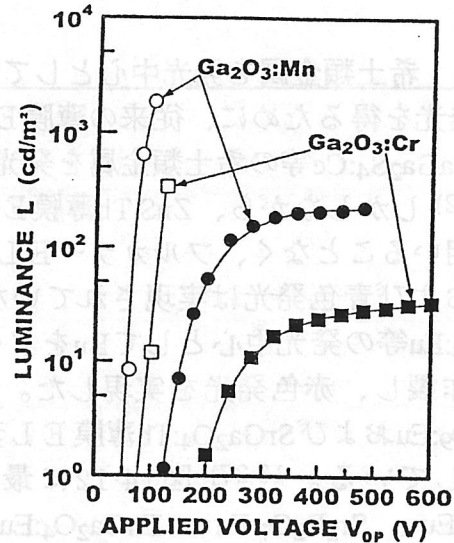


図 14-15 Ga₂O₃:Mn (○), Ga₂O₃:Cr (□) 薄膜EL素子の60Hz (黒塗) および10kHz (白抜き) 駆動時の典型的なL-V特性

を母体材料に用いる酸化物蛍光体薄膜EL素子の方が優れた特性を実現できた。優れたEL特性を実現するためには、より結晶性の優れた薄膜を作製し易い2元酸化物蛍光体の方が有利であると考えられることから、Ga₂O₃薄膜は極めて有望な母体材料である。特にGa₂O₃:Cr、Ga₂O₃:MnおよびGa₂O₃:Sn薄膜EL素子においては、カラーフィルターを使用することなしにフルカラーELディスプレイを実現するために十分な色純度を有する赤、緑および青の3原色発光を実現できた。図4-15に、Ga₂O₃:CrおよびGa₂O₃:Mn薄膜EL素子の60Hzおよび10kHz正弦波交流電圧駆動時の典型的なL-V特性を示す。同図に示すように、発光開始電圧および輝度の印加電圧に対する立ち上がり特性は、駆動周波数の増加により大きく改善できた。^{29,30)} また、60Hz駆動時において、227および34cd/m²の緑および赤色発光をそれぞれ実現できた。Ga₂O₃:CrおよびGa₂O₃:Mn薄膜EL素子の発光開始電圧や輝度の印加電圧に対する立ち上がり特性等のEL特性の両者の違いは、発光層の結晶性および発光中心であるCr³⁺とMn²⁺イオン励起効率の差によるものと考えられる。

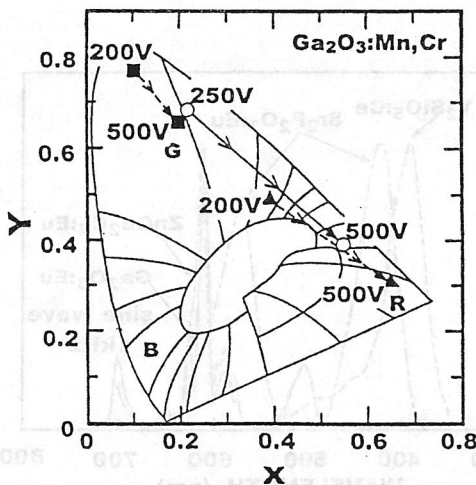


図 14-16 Ga₂O₃:Mn, Cr 薄膜EL素子の発光色度座標の印加電圧依存性:

- Mn添加量0.3、Cr添加量0.1原子% : (■)
- Mn添加量0.3、Cr添加量3.0原子% : (○)
- Mn添加量2.0、Cr添加量4.0原子% : (▲)

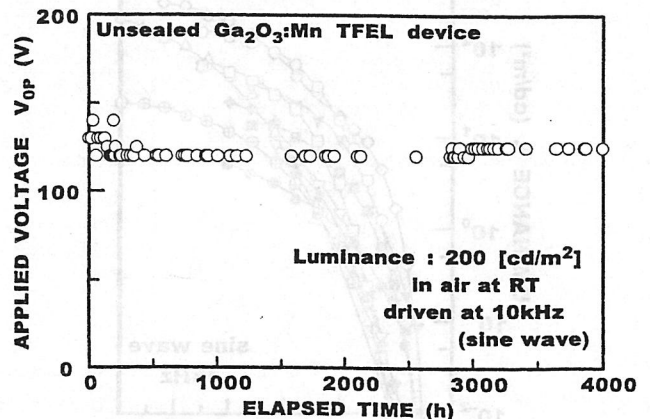


図 14-17 封止処理無しGa₂O₃:Mn薄膜EL素子を、室温、大気中で、輝度200cd/m²一定で、10kHzで駆動した時の印加電圧の経時変化

一方、この両者のEL特性の違いに注目して、MnとCrを共添加したGa₂O₃蛍光体薄膜を作製し、これを発光層に用いることにより、印加電圧の変化によって発光色を制御できる新しい可変色発光EL素子を実現した。図14-16に、MnおよびCr添加量をそれぞれ0.3および3原子%として作製したGa₂O₃:Mn、Cr薄膜EL素子の発光色の色度座標の印加電圧依存性を示す。同図に示すように、印加電圧を250から500Vまで変化させることにより、発光色を緑(x=0.216, y=0.682)から赤(x=0.547, y=0.392)まで変化させることができた。

酸化物蛍光体をEL素子の発光層として用いた場合の極めて大きな利点は、従来用いられてきた硫化物蛍光体と比較して極めて高い化学的な安定性、特に水分に対する安定性である。図14-17は、全く封止処理を施していないGa₂O₃:Mn薄膜EL素子を、輝度を200cd/m²一定として室温、大気中で10kHz正弦波交流電圧で駆動した時の印加電圧の経時変化を示している。印加電圧は4000時間以上ほぼ一定で変化していない。もし、寿命が周波数に比例すると仮定するとこの素子は、60Hz駆動では約70万時間以上の寿命を有することになる。

表 14-1 酸化物蛍光体薄膜EL素子の発光開始電圧、最高輝度、最高発光効率、発光色およびCIE色度座標

Phosphor materials	V _{th}	L _{max} driven at 1 kHz (60 Hz)	η _{max}	Color	CIE color coordinates x, y
Zn ₂ Si _{0.75} Ge _{0.25} O ₄ :Mn	170	4220(809)	0.75	Green	0.272, 0.662
Zn ₂ Si _{0.7} Ge _{0.3} O ₄ :Mn	110	1751(206)	2.53	Green	0.271, 0.671
Zn ₂ SiO ₄ :Mn	160	3020(230)	0.78	Green	0.251, 0.697
CaGa ₂ O ₄ :Mn	150	2790(592)	0.25	Yellow	0.479, 0.518
Ga ₂ O ₃ :Mn	110	1018(227)	1.7	Green	0.198, 0.654
ZnGa ₂ O ₄ :Mn	155	758(235)	1.2	Green	0.082, 0.676
Zn ₂ GeO ₄ :Mn	130	341(39)	0.25	Green	0.331, 0.645
BeGa ₂ O ₄ :Mn	70	162	0.091	Green	0.121, 0.720
ZnGeO ₃ :Mn	110	27	0.026	Green	0.263, 0.683
ZnAl ₂ O ₄ :Mn	130	21	0.006	Green	0.150, 0.708
SrAl ₂ O ₄ :Mn	100	18	0.001	Green	0.180, 0.709
MgGa ₂ O ₄ :Mn	160	14	0.001	Green	0.109, 0.612
BaAl ₂ O ₄ :Mn	80	12	0.006	Green	0.158, 0.707
SrGa ₂ O ₄ :Mn	125	8.7	0.003	Green	0.127, 0.652
Mg ₂ GeO ₄ :Mn	200	5.5	0.001	Red	0.516, 0.463
MgGeO ₃ :Mn	260	14.6	0.004	Red	0.667, 0.300
CaGeO ₃ :Mn	300	20.8	0.004	Red	0.514, 0.377
Ga ₂ Ge ₂ O ₇ :Mn	200	135	0.03	Red	0.593, 0.407
CaO:Mn	390	55	0.016	Red	0.603, 0.391
GeO ₂ :Mn	180	7	0.018	Red	0.521, 0.413
ZnGa ₂ O ₄ :Cr	250	196(6)	0.02	Red	0.584, 0.398
Ga ₂ O ₃ :Cr	240	375(34)	0.04	Red	0.654, 0.293
Zn ₂ SiO ₄ :Ti	280	15.8	0.017	Blue	0.142, 0.115
CaO:Pb	470	5.5	0.001	Blue	0.166, 0.113
CaGa ₂ O ₄ :Eu	225	215(19)	0.026	Red	0.687, 0.311
Y ₂ O ₃ :Eu	130	144(27)	0.14	Red	0.573, 0.393
ZnGa ₂ O ₄ :Eu	175	62	0.009	Red	0.584, 0.398
Ga ₂ O ₃ :Eu	100	309(53)	0.02	Red	0.587, 0.385
Zn ₂ SiO ₄ :Eu	210	5.5	0.001	Blue	0.208, 0.236
Sr ₂ P ₂ O ₇ :Eu	145	5.6	0.005	White	0.334, 0.270
ZnGa ₂ O ₄ :Tb	230	16	0.004	Green	0.296, 0.669
CaGa ₂ O ₄ :Tb	230	16	0.002	Green	0.361, 0.542
CaGa ₂ O ₄ :Dy	215	30	0.005	Yellow	0.479, 0.518
ZnGa ₂ O ₄ :Tm	260	5.7	0.01	Green	0.125, 0.585
Y ₂ SiO ₅ :Ce	235	13.2	0.054	Blue	0.176, 0.138
Zn ₂ SiO ₄ :Ce	200	6.3	0.007	Blue	0.149, 0.113

14.4 おわりに

高周波マグネトロンスパッタ法およびディップコート法により作製した遷移金属もしくは希土類金属を添加した2元、3元および多元系酸化物蛍光体薄膜を発光層に用いるセラミックス絶縁形片絶縁構造薄膜EL素子を作製し、そのEL特性について詳細に検討した。表14-1は酸化物蛍光体薄膜EL素子において実現された発光開始電圧、最高輝度、最高発

光効率、発光色およびCIE色度座標をまとめて示している。Ga₂O₃:Mn、ZnGa₂O₄:MnおよびZn₂(Si_{1-x}Ge_x)O₄:Mn薄膜EL素子においては、カラーフィルターを使用しなくても、フルカラーELDを作製するために十分な色純度を有する高輝度緑色発光を実現できた。また、Ga₂O₃:CrおよびZnGa₂O₄:Cr薄膜EL素子においては、カラーフィルターを使用しなくても、フルカラーELDを作製するために十分な色純度を有する高輝度赤色発光を実現できた。さらに、CaGa₂O₄:MnおよびZn₂(Si_{1-x}Ge_x)O₄:Mn薄膜EL素子においては1kHz正弦波交流駆動時において、2000cd/m²以上の輝度を実現でき、またZn₂Si_{0.7}Ge_{0.3}O₄:Mn、Ga₂O₃:MnおよびZnGa₂O₄:Mn薄膜EL素子においては、それぞれ2.53、1.7および1.2lm/Wの最高発光効率を実現できた。加えて、Ga₂O₃:Mn薄膜EL素子においては、封止処理を施すことなく、室温、大気中で10kHzの高周波数駆動時において4000時間以上の安定動作を達成できた。

以上述べたように、酸化物蛍光体薄膜EL素子は、硫化物蛍光体薄膜EL素子に匹敵するEL特性を実現でき、フルカラーELDを実現するために不可欠な赤、緑および青の3原色発光をカラーフィルターを用いること無しに実現できた。また、10kHzの高周波駆動時でも長期間安定に動作することを明らかにした。したがって、酸化物蛍光体、特にGa₂O₃蛍光体はフルカラーELD用発光層材料として極めて有望である。

(南 内嗣・金沢工業大学)

参考文献

1. G. Destriau, *J. Chim. Physique (France)* **33**, p.587 (1936).
2. T. Minami et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L117-L199 (1991).
3. T. Miyata et al., *SID Int. Symp. Digest of Tech. Papers*, pp. 286-289 (1991).
4. T. Minami et al., *Proc. of 13th Int. Display Research Conf.*, pp.519-522 (1993).
5. T. Minami et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** L684-L687 (1995).
6. T. Minami et al., *Proc. of 4th Int. Display Workshops, Nagoya*, pp.677-680 (1997).
7. T. Miyata et al., *Proc. of the 6th Int. Workshop on Electroluminescence*, pp.228-233 (1992).
8. T. Minami et al., *SID Int. Symp. Digest of Tech. Papers*, pp. 724-727 (1995).
9. T. Minami et al., *Extended Abstracts of the 3rd Int. Conf. on the Science and Technology of Display Phosphors*, pp.207-210 (1997).
10. T. Minami et al., *Proc. of 3rd Int. Display Workshops, Kobe*, pp.53-56 (1996).
11. T. Minami, *Extended Abstracts of the 3rd Int. Conf. on the Science and Technology of Display Phosphors*, pp.195-198 (1997).
12. T. Xiao et al., *SID'97 Int. Symp. Digest of Tech. Papers*, pp.415-418 (1997).
13. A. H. Kitai et al., *SID'97 Int. Symp. Digest of Tech. Papers*, pp.419-422 (1997).
14. T. Minami et al., *Journal of the SID* **4/4**, pp.299-303 (1996).
15. T. Minami et al., *Proc. of 6th Int. Display Research Conf., Tokyo*, pp.140-143 (1986).
16. T. Minami et al., *Proc. of 3rd Int. Display Workshops, Kobe*, pp.97-100 (1996).
17. T. Minami et al., *Extended Abstract of the Third Int. Conf. on the Science and Technology of Display Phosphor*, pp.37-40 (1997).
18. P. D. Rack et al., *MRS Bulletin*, **21**, 49-58 (1996).
19. P. M. Alt, *Proc. of the SID*, **25**, No. 2, 123 (1984).
20. W. A. Barrow et al., *SID'93 Int. Symp. Digest of Tech. Papers*, p.761 (1993).
21. C. N. King, *Conf. Record of the 1994 Int. Display Research Conf.*, p.69 (1994).
22. A. Shionoya *Phosphor hand book*.
23. T. Minami et al., *Proc. of the 16th Int. Display Research Conf.*, pp.215-218 (1996).
24. T. Minami et al., *Journal of the SID* **6**, pp.17-22 (1998).
25. T. Minami et al., *Proc. of 18th Int. Display Research Conf. Korea*, pp.1015-1018 (1997).
26. T. Minami et al., *SID'98 Int. Symp. Digest of Tech. Papers*, pp.953-956 (1998).
27. T. Xiao et al., *Proc. of 17th Int. Display Research Conf., Toronto*, pp.310-313 (1997).
28. T. Minami et al., *Proc. of 5th Int. Display Workshops, Kobe*, pp.609-612 (1998).
29. T. Minami et al., *Proc. of 4th Int. Display Workshops, Nagoya*, pp.605-608 (1997).
30. J. D. Davidson, *J. Appl. Phys.* **71**, pp.4040-4048 (1992).
31. Y. A. Ono, *Electroluminescent Displays*, World Scientific Publishing., (1995)
32. 猪口敏夫, *エレクトロルミネッセントディスプレイ*, 産業図書, (1991).

15. PDP用保護膜

15.1 まえがき

プラズマディスプレイパネル (PDP) においては MgO 膜が表示側電極上の誘電体の上に形成され、誘電体の保護膜として、さらに放電時の二次電子放出膜として作用する。MgO 膜に関する研究は 1970 年代にさかのぼる。^{1, 2, 3)} その後、MgO 膜はネオンガスを封入したオレンジ色発光の PDP に使用され、3 万時間以上の寿命が得られていた。

しかしながら最近のフルカラー・大型 PDP の開発の進行とともに MgO 膜が再び注目されている。すなわち大型パネルの低コスト化、長寿命化のためには、MgO 成膜の安定や二次電子放出特性の長期安定が必要である。これらの課題はまだ解決されていないのでここでは現状を述べることにしたい。

15.2 PDP における MgO 膜の役割と特徴

AC 型 PDP の構造を図 15-1 に示す。AC 型 PDP では、表示側放電電極の上に低融点ガラスの数 $10 \mu\text{m}$ の誘電体膜が形成され、その上に残留する電荷量によって表示、非表示が決められる。MgO 膜はこの誘電体の保護膜として使用される。MgO がいない場合は、放電によって低融点ガラス中の酸化鉛が金属鉛に分解されるので、放電開始電圧が急速に上昇する。これを保護する膜として MgO が誘電体上に形成される。従って MgO 膜は耐スパッタ性であることが必要である。また、MgO 膜のもう一つの重要な役割として二次電子放出性が高いことである。

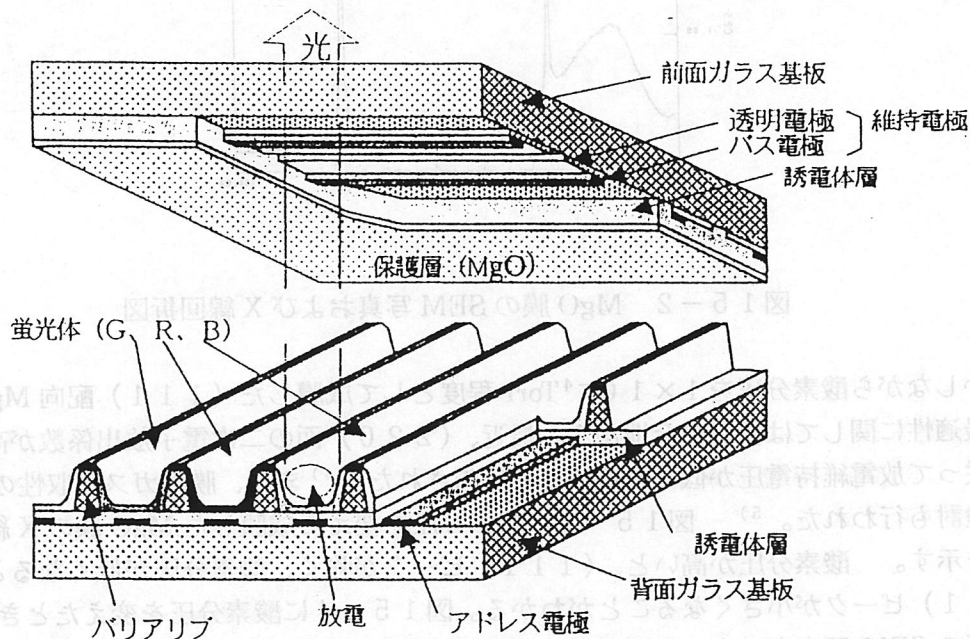


図 15-1 PDP の構造

15.3 MgOの成膜と膜質

MgOの成膜は一般に電子ビーム蒸着法で行われている。高真空中で蒸着すると、MgOは分解して蒸発するために、形成された膜は酸素欠乏状態となるので、通常酸素ガスを 1×10^{-4} Torr程度導入しながら蒸着する。このとき膜は基板に垂直に柱状結晶として成長し、(111)に主配向する。図15-2に成膜したMgO膜の断面および表面を斜め方向より見た走査型電子顕微鏡(SEM)写真と膜のX線回折図を示す。柱状結晶の状態、(111)に配向していることがわかる。

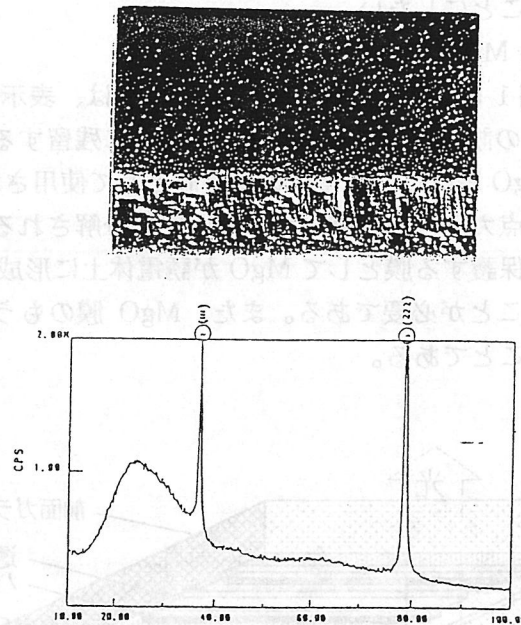


図15-2 MgO膜のSEM写真およびX線回折図

しかしながら酸素分圧を 1×10^{-4} Torr程度として成膜した(111)配向MgO膜の最適性に関しては検討の余地がある。最近、(220)面の二次電子放出係数が高いこと、従って放電維持電圧が低くなることが報告された。⁴⁾また、膜のガス吸収性の点からの検討も行われた。⁵⁾図15-3に酸素分圧を変えて成膜したMgO膜のX線回折図を示す。酸素分圧が高いと、(111)ピークが強く、酸素分圧が低くなると、(111)ピークが小さくなることがわかる。図15-4に酸素分圧を変えたときの膜の表面のSEM写真を示す。基板に垂直方向に成長した三角形の柱状結晶の表層部が見える。図から、酸素分圧が低くなるほど、三角形の結晶の大きさが小さくなることがわかる。従って酸素分圧が高いと、MgO膜は(111)に配向した粒径の大きい柱状結晶の集合体になり、酸素分圧が低くなると、粒径は小さく、(111)ピークは低く、場合によってはアモルファスに近くなることが明らかになった。

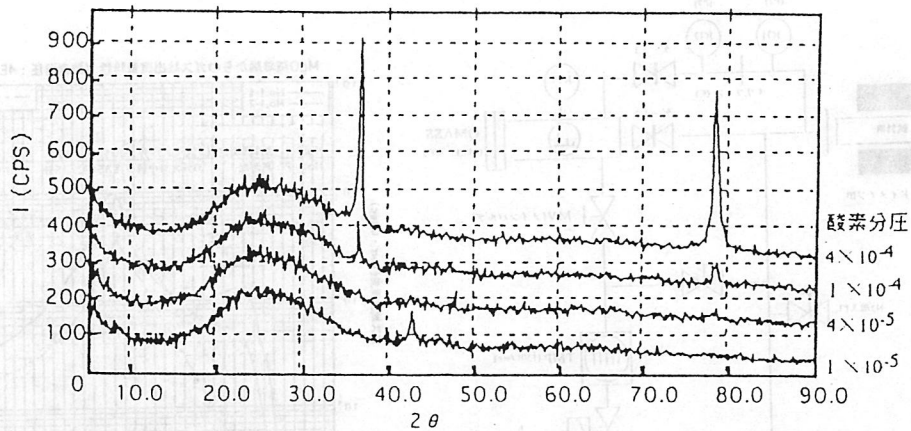


図 1 5 - 3 酸素分圧を変えて成膜した MgO 膜の X 線回折

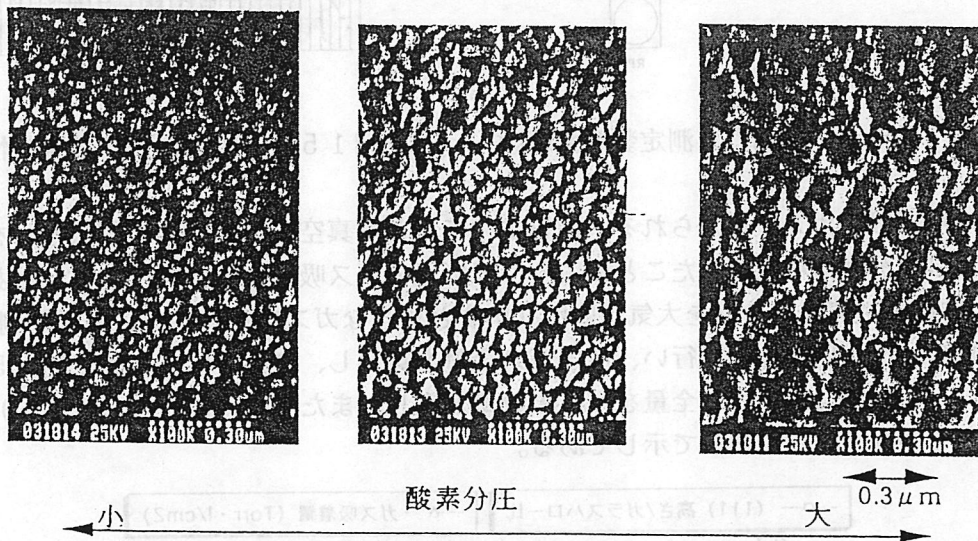


図 1 5 - 4 酸素分圧を変えて成膜した MgO 膜表面の SEM 写真

図 1 5 - 3 の酸素分圧を変えて成膜した 4 種の MgO 膜は特徴あるガス放出特性を示すことがわかった。図 1 5 - 5 にガス放出特性測定装置の系統図を示す。真空中で試料を加熱し、試料からの放出ガス流量をオリフィスの両端の真空計により、また放出ガス組成をマスフィルター型質量分析計で測定する。図 1 5 - 6 に一例として、 4×10^{-4} Torr の酸素分圧下で成膜した MgO 膜の放出ガス流量特性を示す。成膜後の試料を真空中で室温から 350°C まで 35 分かけて昇温し、その後 350°C で 30 分保ったときの放出ガス流量である (実線で示してある)。さらにこの試料を大気中に取り出して 30 分放置して再び真空中にセットして上記と同じ温度スケジュールで加熱した結果を合わせて示してある (点線)。主な放出ガスは、水および炭酸ガスで、少量の一酸化炭素も発生する。放出ガス流量は 150°C および 350°C 付近にピークを示すが、前者は表面吸着ガス、後

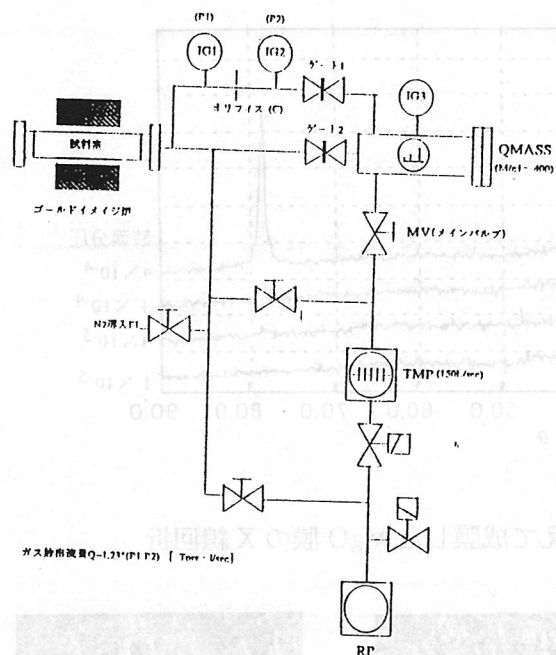


図15-5 放出ガス測定装置系統図

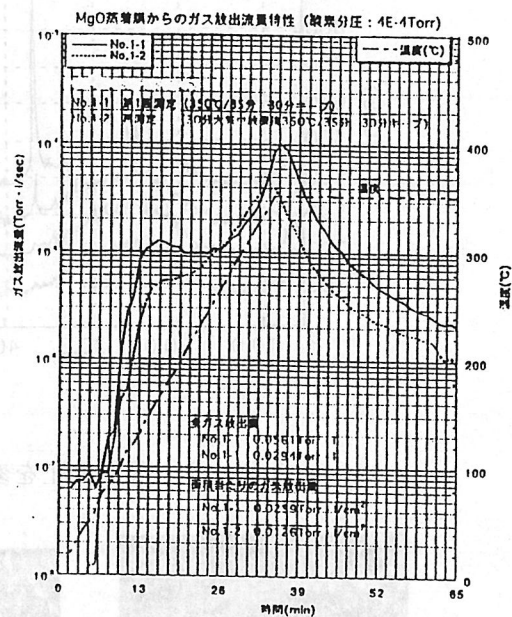


図15-6 放出ガス流量特性

者は内部吸着ガスと考えられる。注目すべきことは真空中で加熱してガス出しを行った試料を30分大気中放置したことにより、ほぼ元のガス吸着状態に戻ったことである。即ちMgO膜は成膜後、これを大気中に取り出すと相当なガスを吸収する。同様な測定を上記4種のMgO膜について行い、放出ガス全量を算出し、グラフにまとめて図15-7に示す。なお図では放出ガス全量をガス吸着量と表し、また同図に前述の(111)ピークの高さを酸素分圧との関連で示してある。

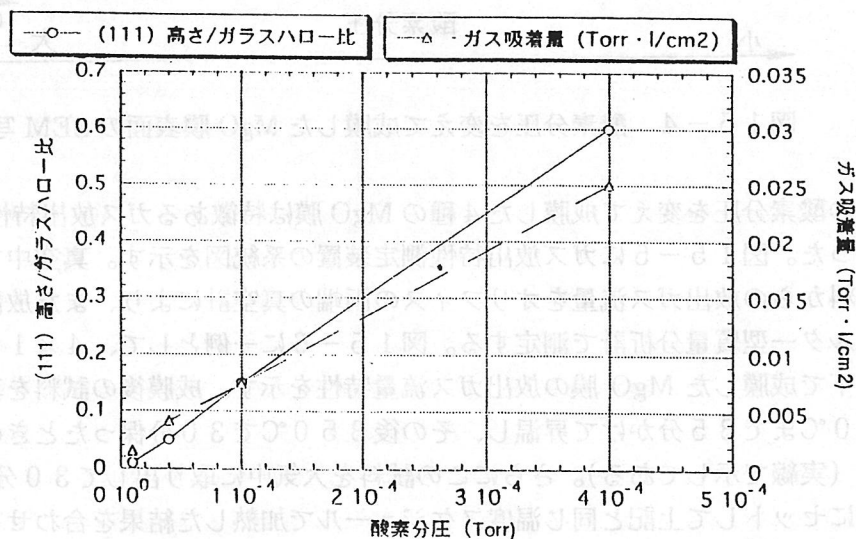


図15-7 酸素分圧とMgO膜の(111)ピーク高さおよびガス吸着量

図15-7より、酸素分圧の高い成膜条件で蒸着した膜は、ガス吸着量が多く、酸素分圧が低くなるほど、吸着量も減少する。また一方、酸素分圧が高いと(111)ピークが高くなる。

以上のことから次のことが言える。MgO膜を酸素中で電子ビーム蒸着すると、(111)に主配向の膜が得られる。酸素分圧が高いと、(111)ピークが強くなり、このとき膜のガス吸着量が増大する。(111)ピークが強いとき、前述のようにMgO膜の結晶性がよく、粒径が大きくなっている。このとき粒界の間隙が大きくなっていると推察される。このように考えると、酸素分圧が高いとき、ガス吸着量が大きくなることを説明できる。

15-4 MgO膜の二次電子放出

MgO膜の二次電子放出に関しては、内池らが先駆的な研究を行ない、AC型PDPの保護膜としてMgOが優れていることを示した。¹⁾しかし、最近の大型・フルカラー化時代を迎えて、長時間放電維持電圧を一定に保つこと即ち二次電子放出を高く保つことの必要性から、保護膜としてのMgOの特性に注目が集まっている。この2、3年各所で二次電子放出の測定が行われるようになり、問題点も明らかになりつつある。

まず二次電子放出の機構について述べたい。図15-8に二次電子放出機構を説明するエネルギー準位図を示す。MgOは通常約8eVのエネルギーギャップを持つ絶縁体であるが、薄膜を形成した場合酸素欠乏となり、伝導帯と価電子帯の間に不純物準位が存在する。この不純物準位は真空準位から約3eVの位置にある。

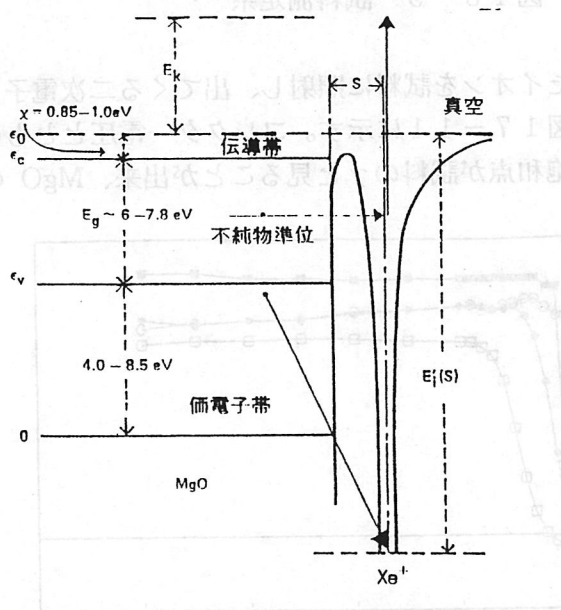


図15-8 二次電子放出機構

MgO膜表面にXe⁺イオンが接近すると、価電子帯の電子がXe⁺イオンの基底準位に落ちる。一方不純物準位に存在する電子はXeの準安定準位にトンネルし、上記価電子がイオンの基底準位に落ちたとき発生したエネルギーを貰い、真空中へ飛び出す。1個のイオン当たり飛び出す電子の割合を二次電子放出係数 γ と称する。この二次電子放出係数 γ は、

一般的に、仕事関数が低いほど、 γ は大となる傾向がある。⁶⁾しかし、二次電子放出は固体内部から真空中に電子が飛び出す現象であるため、表面の影響を受けやすい。表面の結晶性、酸化、水分吸着など影響する因子は多い。内池らはこれまで数多くの測定結果を発表している。^{1, 6, 7)} 図15-9に試料測定系の図を引用した。

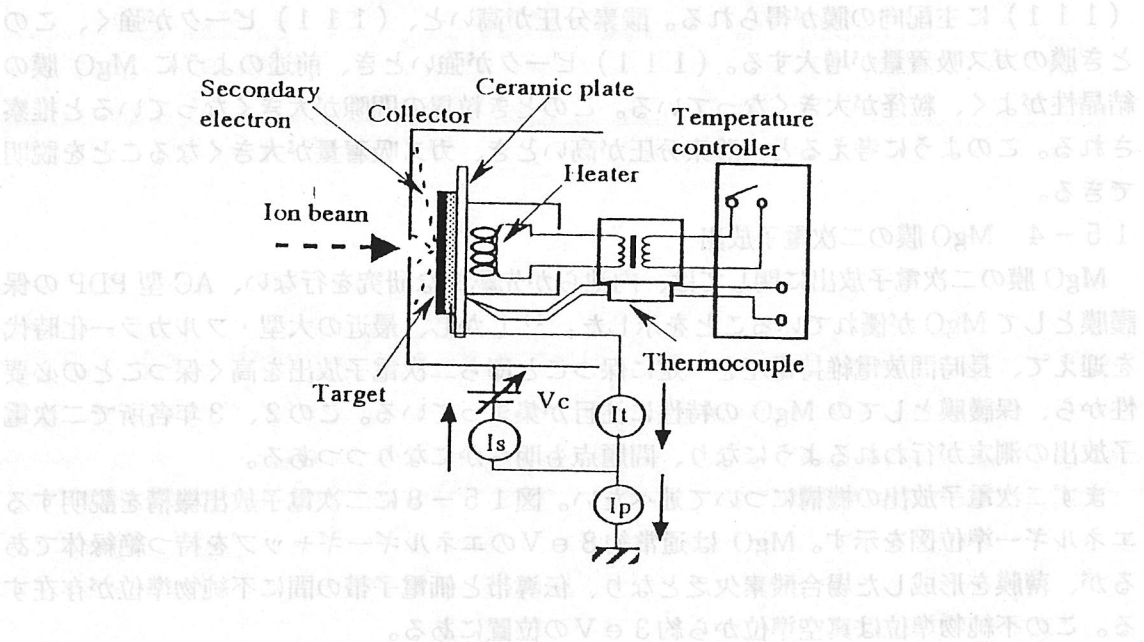


図15-9 試料測定系⁷⁾

エネルギーを制御したイオンを試料に照射し、出てくる二次電子をファラデーカップで測る。測定結果の例を図17-11に示す。コレクター電圧とともに γ は上昇するが、やがて飽和に達する。飽和点が試料の γ と見ることが出来、MgOの場合、 γ は0.5である。

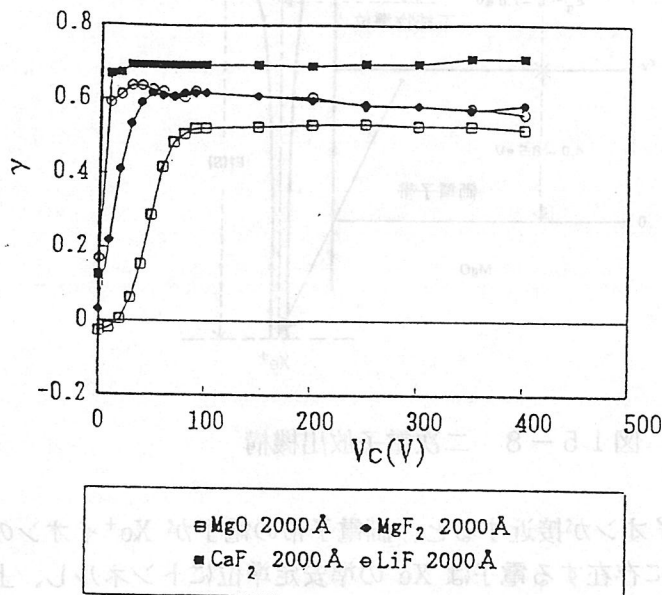


図15-10 各種材料の γ ⁷⁾

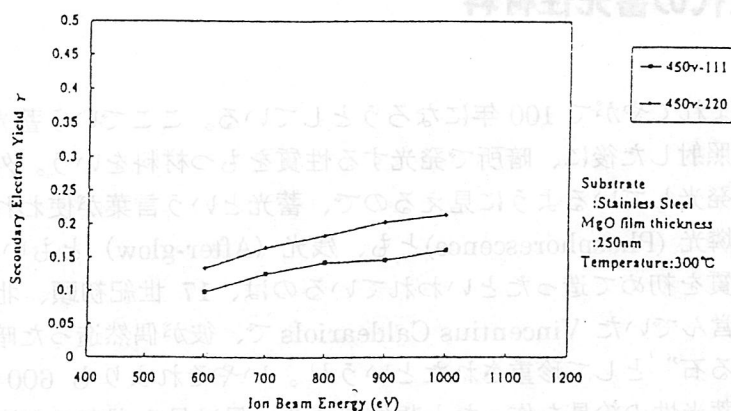


図15-11 MgOの γ ⁸⁾

また、同じような方法で、阿川らがMgO膜の γ を測定している。⁸⁾ その結果を図17-11に示す。 γ としては0.1~0.2であり、前述の値とはかなり異なる。先に述べたように、二次電子放出が表面状態に影響されやすいことに加え、試料の絶縁性のために、照射されたイオンにより試料表面が帯電し、測定に影響するなど、困難な点が多い。測定値の差は、試料によるのか、測定方法によるのかは、今しばらく時間が必要である。

15.5 まとめ

AC型PDPの保護膜として使用されているMgO膜について述べた。MgOに関する研究は1970年代までさかのぼるが、最近の大型・フルカラー化の進展とともに再び研究が活発化してきた。保護膜として長時間、放電維持電圧を一定に保つ必要性から、成膜条件と形成された膜の物性把握が求められている。二次電子放出性はMgOの最も重要な特性の一つである。最近になって二次電子放出係数の測定が各所で行われるようになった。発表された値はばらつきが大きく、測定そのものの困難さを物語るものとなったが、この認識こそ大切であり、やがては技術が進歩し、困難を克服するものと期待する。

参考文献

(渡部 勁二・(株)エレバム)

- 1) H. Uchiike, K. Miura, N. Nakama, T. Sinoda and Y. Fukushima, IEEE Trans. Electron Devices ED-23, 1211(1976)
- 2) B. W. Byrum, Jr., IEEE Trans. Electron Devices ED-22, 685(1975)
- 3) M. O. Aboelfotoh and O. Sahni, Proceeding of the SID, Vol. 22/4(1981)
- 4) 内池: SPUTTERING & PLASMA PROCESSES Vol.14, No.2, 1(1999), 日本真空協会
- 5) 澤田, 渡部, 福山, 大平, 衣川, 佐野: SPUTTERING & PLASMA PROCESSES, Vol. 14, No.2, 19(1999), 日本真空協会
- 6) H. Uchiike, K. Sekiya, T. Hashimoto, T. Shinoda and Y. Fukushima, IEEE Trans. Electron Devices ED-30, 1735(1983)
- 7) 吉田, Lin, 内池, 澤: 照明学会研究会資料 MD-99-1~65, 165(1999)
- 8) 阿川, 山本, 天野, 佐々木, 湯山: 照明学会研究会資料 MD-99-1~65, 143(1999)

16. 新世代の蓄光性材料

1. はじめに

蓄光性材料が生まれてやがて 100 年になろうとしている。ここでいう蓄光性材料とは太陽光や電灯の光を照射した後に、暗所で発光する性質をもつ材料をいう。外見上、あたかも光を一時蓄えて発光しているように見えるので、蓄光という言葉が使われている。学術的にはその発光は燐光 (Phosphorescence) とも、残光 (After-glow) ともいう。

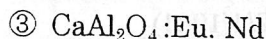
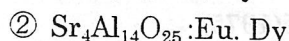
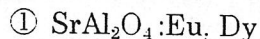
蓄光性をもつ物質を初めて造ったといわれているのは、17 世紀初頭、北イタリアのボローニアで靴屋を営んでいた Vincentius Caldeariols で、彼が偶然造った暗闇で光る物は“ボローニアの光る石”¹⁾として珍重されたという¹⁾。いやそれよりも 600 年以上も遡った昔に、日本人が蓄光性の絵具を作ったと想像できる、昼は見えず夜のみ姿が見える牛の絵の話が中国の宋の太宗皇帝 (976~998) の時代の記録に残っていることは²⁾、我々日本人にとって大変興味深いことである。

元祖争いは別として、工業材料として実際に蓄光性材料が使用されたのは 20 世紀に入ってからである。当時からこれまで蓄光性材料として専ら用いられてきたのは、残光性硫化物蛍光体の仲間で、硫化亜鉛蛍光体 (ZnS:Cu) や硫化カルシウム蛍光体 (CaS:Bi) などである³⁾。しかしそれらは、残光の発光時間が短かったり、発光輝度が低いことなどから、これに放射性物質を加えて、その放射線エネルギーによりその欠点を補うことなどして利用されていたため、軍事的用途以外には実用的な使い方に制限があった。

放射性物質を含まなくとも、少なくとも一晩中発光を持続する蓄光性材料の出現を、永年の夢とし待望されていたが、仲々果たされずにいた。しかし、ようやくその夢を叶える蓄光性材料が 1993 年に遂に開発された⁴⁾。そしてその優れた特性によって用途が著しく拡大し、蓄光性材料利用の新しい世代に入った。ここでは、この新世代蓄光性材料について解説し、長残光性蓄光性材料の技術動向を述べる。

2. 新蓄光性材料とは

新蓄光性材料は従来の硫化物蛍光体とは全く化学組成の異なるもので、希土類元素を賦活剤とした長残光性アルミン酸塩蛍光体の開発^{5) 6)}によって成された。現在のところ次の三種類の蛍光体が、N夜光を通称名、ルミノーバを登録商標として上市されている。



いずれもアルカリ土類アルミン酸塩を母体結晶としたもので、ユウロピウム (Eu) を賦活剤とし、デスプロシウム (Dy) やネオジウム (Nd) を賦活助剤とした蛍光体である。

3. 長残光性アルミン酸塩蛍光体の合成

新蓄光性材料である $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$ 蛍光体の合成方法についてその概要を図 1 に示し

た。純度が 99.99% のアルミナに同程度高純度の炭酸ストロンチウムと、酸化ユウロピウム、酸化デスプロシウムをよく混合し、適当な融剤を若干加えて、還元性雰囲気とした電気炉で 1350℃ にて 1 時間以上加熱することにより蛍光体が合成される。そして、焼結体を使用に適した粒度に粉砕、分級して蓄光性材料が造られる。得られる材料の特性は、添加する賦活剤、賦活助剤の量や、焼成温度や時間、雰囲気、あるいは用いる融剤の種類や量などによって大きく異なる。また、主要原料の純度や粒径、表面積等によっても反応が異なり、大きな影響を受ける。

4. 蓄光性材料の特性

4. 1 発光特性

$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$ 蛍光体の励起スペクトルと発光スペクトルを従来の $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 蛍光体のそれと対比して図 2 に示した。

これらの励起スペクトルと発光スペクトルは、賦活助剤の添加の有無やその種類に関係なく一定のピーク波長をもつ幅広いバンド状スペクトルを示し、互いに鏡像関係にある。したがって、この励起—発光は、 Eu^{2+} の 4f-5d 遷移によるものである。励起スペクトルのピーク波長は 365nm であるが、330nm および 270nm 付近に肩が見られることから、三つの励起準位が存在することが想定される。田部ら⁷⁾ は残光に寄与する励起は短波長紫外線であると示唆している。また、従来の $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 蛍光体よりも励起波長域が広いのも $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$ の特徴である。

発光スペクトルのピーク波長は 520nm であって $\text{ZnS}:\text{Cu}$ の 530nm に近く、肉眼には発光色は黄緑色に見える。

このように発光スペクトルは人間の暗順応の視感度スペクトルに近く、蓄光性材料として優れた基本特性を有することがわかる。また、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu, Dy}$ および $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Nd}$ の励起スペクトルと発光スペクトルを図 3、図 4 にそれぞれ示した。

4. 2 残光特性

4. 2. 1 種類と残光特性

表 1 に、新旧合わせて蓄光性材料として利用できる長残光性蛍光体の残光特性を対比して示した。表中の残光輝度は常用光源 D_{65} の 1000 ルクスを 5 分間照射した後の 10 分後と 60 分後の残光輝度を、また、残光時間は残光輝度が $0.3\text{mcd}/\text{m}^2$ に減衰するまでの経過時間を分単位で表したものである。この表からも、新蓄光性材料であるアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体は、従来の硫化物蛍光体と比べて、残光輝度も、残光時間も 10 倍以上であり、格段優れた残光特性を有することがわかる。

4. 2. 2 残光輝度に及ぼす影響

(1) 蛍光体粒度

合成した $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$ 蛍光体を標準篩（ふるい）で 3 段階の粒度に分け、それぞれの粉体輝度と塗面輝度を測定した結果を表 2 に示した。

このように、飽和厚の粉体輝度は粒度に依存し、細かになる程小さくなるが、塗面輝度は塗布量が同じであれば粒度に依存しないことがわかる。粉体輝度と塗面輝度の差は粒度が小さくなるほど小さくなり、 D_{50} 値が $2\mu\text{m}$ くらいの細かなものになると粉体と塗面の輝

度はほとんど同じなる。

最近はいろいろの粒度のものが生産されているので、使用方法や目的に応じて適切なものを選ぶことができる。

(2) 励起光の照度と励起時間

新蓄光性材料の $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ 蛍光体の飽和輝度特性について図5に示す。ここでは常用光源 D_{65} の 200~1000 ルクスの光を 0~40 分間照射し、10 分後の残光輝度を調査した。図からわかるように、励起光の照度が増すにつれて残光輝度も増大する。5000 ルクスでは 1000 ルクスより更に 30%程度高くなる結果も得ている。また、それぞれの飽和輝度を得るに要する時間は励起光の照度が高くなるほど短くなる。通常室内照明下の生活空間における照度は、およそ 200 ルクス程度と考えられるが、この条件で飽和輝度となる時間は約 20 分間である。また、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ 蛍光体の組成は全く同じでも製造条件を微妙に変えることにより、残光特性の異なったものを造ることが出来る。表3は低照度励起用のものと標準品との残光特性を比較したものである。

(3) 励起光の種類

図6には、励起光源の種類を変えて残光輝度を調査した結果を示した。本蛍光体に白色蛍光灯、白熱電球、太陽光を各 20 分間照射してその後 20 分経過した後の残光輝度を測定した。白色蛍光灯と白熱電球を比較すると、同じ明るさの照射でも白色蛍光灯の方が、励起効率が 20~80%程度高い。

(4) 塗厚

蓄光性材料を塗料に使用する場合、塗面の残光輝度は塗厚に大きく影響される。樹脂分 25%を含む塗面の塗厚と残光輝度の関係を調べた結果を図7に示した。このように塗面輝度は 400 μm くらいまではほぼ厚さに比例するが次第に飽和するようになる。通常、実用的な塗厚は 100~200 μm (15~30 mg/cm^2) 程度であるので塗厚が輝度に大いにかかわることとなる。

(5) 下地色

$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ 蛍光体の顔料は比較的透光性がよく、20 mg/cm^2 の厚さで約 50%の光が透過する。したがって、塗面は下地の色が透けて見える。その結果、残光輝度は下地の色によって大きく影響を受ける。下地色による残光輝度の影響について調査した結果は表4のように示される。この表は樹脂分 44%を含む塗面の塗厚を変えた試料に、常用光源 D_{65} の 200 ルクスの光を 4 分間照射したときの 10 分後の残光輝度を、白色の場合を 100 としたときの各色の輝度を比率で示したものである。赤色や黒色の場合大きく低下するのは、下地からの反射効果が無くなるため、発光の反射ばかりではなく、飽和厚に達しない厚さでは、励起光の反射もなくなるためと考えられる。

(6) プラスチックの種類

蓄光性材料はプラスチックに混合してプレートにしたり、成型して利用されることが多いが、残光輝度はプラスチックの種類に大きく影響される。それはプラスチックによって透光性が異なるからで、特に励起に有効な紫外線部の光の透過性の良否が残光輝度の高低に強く関与する。表5に $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ 蛍光体の顔料を 10 部含有する各種プラスチックの 2.7mm 厚プレートに常用光源 D_{65} の 400 ルクスの光を 20 分間照射した後の 10 分後の残光輝度を示した。

4. 2. 3 長残光の発光メカニズム

$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$ 蛍光体の黄緑色発光および近紫外部の励起は、 Eu^{2+} の 4f-5d 遷移によるものである。図 2 に示した通り、発光・励起スペクトルは、互いに鏡像関係をなしており、 Eu^{2+} 発光中心は配位座標モデルが適用できる典型例であることが分かる。

1920 年代から知られている $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 蛍光体の残光は次のように説明されている。紫外線励起により、発光中心 Cu^+ はイオン化され、電子が伝導バンドに上げられ、それは捕獲準位に捕らえられる。捕獲準位としては格子欠陥や不純物中心等が考えられるが、正確には何でつくられているかはよく分かっていない。励起停止後、捕らえられている電子は熱エネルギーにより、伝導バンドへ上げられ、イオン化された発光中心へ戻り発光する。

$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$ 蛍光体の残光機能も本質的には同様であろうと考えられる。1971 年の米国における研究により、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ は近紫外励起により光伝導を示し、荷電担体は電子ではなく正孔であることを知られていた⁸⁾。我々は $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$ 蛍光体について光伝導度を測定することにより、その荷電担体が正孔であることを確認している。さらに、光伝導度の液体窒素温度からの温度変化を測定したが、光伝導度が温度上昇とともに大きく増加しその活性化エネルギーは 0.03 eV であることも見出した。

Eu^{2+} 準位と価電子バンドの自由正孔間における熱平衡において、正孔のフェルミナ準位は Eu^{2+} 準位と価電子バンド上部との中間に位置すると考えられ、自由正孔の数は $\exp(-\Delta E/2kT)$ に比例する。従って、光伝導度の活性化エネルギー (0.03 eV) から、 Eu^{2+} の基底準位は価電子バンドの上 0.06 eV の位置にあることが分かった。光励起により 4f 基底準位に生じた正孔が熱的に解放され光伝導を生じる。

賦活助剤として添加される希土類イオンの Dy^{3+} あるいは Nd^{3+} は本蛍光体中では正孔捕獲中心として働く。 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$ の熱発光グローカーブの測定結果の解析から、 Dy^{3+} 正孔捕獲準位の深さは 0.65 eV と求められた。これらの事実から、図 8 のような $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$ のエネルギー準位図が提案されている⁹⁾。残光過程は図に示すように、次の通りである。近紫外の励起により Eu^{2+} の基底準位に正孔が生じ、これは熱的に価電子バンドに解放される。これにより Eu^{2+} は Eu^{1+} へ変わるものと考えられる。正孔は、バンド内を動いて Dy^{3+} に捕らえられ、これを Dy^{4+} へ変える。励起停止後正孔は熱的に解放され、 Eu^{1+} の基底準位に戻り、 Eu^{2+} の発光を生じさせる。

Dy^{3+} 捕獲準位の深さの 0.65 eV は室温で残光を長時間にわたり持続させるのに極めて適切な値となっているとみなされる。これが多くの三価希土類イオンの中でも、 Dy^{3+} が最も有効な賦活助剤となっている理由である。

賦活助剤を添加しない $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 蛍光体も微弱ではあるが長い残光を示す。 Sr/Al の化学量論組成を変化させた蛍光体の残光特性を調査した結果、 Al を過剰にするとその残光輝度が増大することが確認されている。このことから、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ における正孔捕獲中心としては、 Sr^{2+} の空孔がその役割を担っていると考えられている。

4. 3 耐光特性

蓄光性材料が従来のもより優れている特性の一つに耐光性の良いことがあげられる。実際に ISO3157 (夜光塗料) に規定する方法で耐光性を比較試験した結果は、表 6 に示すように従来のもものが 100 時間で黒変し、その残光輝度は 65%も減少したのに対し、新

蓄光性材料の方は 1000 時間も変化がなかった。また 2000 時間のサンシャインカーボン促進耐候試験の結果でも変化がなく、屋外の使用に耐える十分な性能を有しているといえる。

5. 蓄光性材料の用途

蓄光性材料はその性能が著しく向上したことによって、一挙にさまざまな用途に利用されるようになってきた。それらの用途を使用目的により大別すると次の三つに分けられる。

(1) 安全確保に絶対必要なもの

これは避難誘導標識や表示、救命防災用品などに使われているもので、非常の場合に暗闇の中で光って、人命救助や危険防止に役立つ適用例である。

JIS（日本工業規格）では、蓄光安全標識板に新蓄光性材料の採用を決め、従来のものより残光輝度の規準を 5 倍以上高いものに改訂した。これにより非常時に、より視認性の良い標識が実用されることとなった。

一方、ISO（国際標準化機構）では安全標識板について日本の JIS 規準を原案とした検討が進められているが、いずれ世界中で新蓄光性材料が使用されるようになり、安全確保に貢献することになる。

また、船舶における蓄光誘導表示についても新蓄光性材料の使用を認め、従来表示の幅が 75mm 以上必要としていたものを、もっと狭い幅にすることができるよう改訂作業が進められている。このため業界では実用的に使いやすくなったと歓迎している。

アメリカの航空管理局（FAA）が航空機の従来の電灯式避難誘導表示を改善するために、蓄光式床上避難誘導表示を試作し、乗客に対する有効性を検証するための実験を行って、新蓄光性材料を用いた表示が確実に役立つことを実証した。

この実験では蓄光ストリップを 25 ルクス（ルクスは照度の単位）の光で 30 分照射するという条件で行われているが、一般に安全標識類が取り付けられている場所は、それほど明るくなく低照度の場合が多い。したがって、そうした目的に用いられる蓄光性材料は、低照度でも効率よく励起され発光する性能が要求される。

- 変わった活用事例としては蛍光灯管に蓄光性材料を塗布し、それが停電して暗くなっても、残光により暫時照明して避難路を明示するというアイデアが商品化された。日本では既に市販されており、ヨーロッパでも試用が始まっている。

(2) 生活に便利なもの

この範疇（はんちゆう）に入る用途は絶対に光らなければならないというものではないが、暗い中で光れば日常生活に大変便利なもので、文化の向上や省エネなどに役立つというものである。たとえば、夜光時計、コンパス、計器盤、照明器具やリモコン等々である。

夜光時計用としては暗所で 10 時間経過しても時刻が読めるためには、少なくとも $1 \sim 2 \text{ mcd/m}^2$ の塗面輝度がなければならない。そのため、従来は放射能を加えてその輝度を得るように対応していたが、残光輝度でもこの条件を満たす新蓄光性材料が開発されたことにより、放射性夜光塗料に替わって利用されることになった。

この利用方法は、日本はもとよりヨーロッパでも切り替えが進んでおり、いずれ近いうちに特殊な時計以外はすべて蓄光性夜光時計となり、環境保全に貢献することになる。

また、蓄光性材料をシール状に加工して用い、暗所での所在視認のため活用している用

途も多い。

電灯スイッチ、照明、テレビ、エアコン用のリモコン、携帯電話、ラジオ、ビデオカメラ、カセットテープなどがある。また、暗中之での操作を容易にするための利用として、各種リモコン、電話ダイヤル、ビデオカメラ、LCD バックライトとして用いたカメラやトランシーバー、オイルヒータゲージ、LCD プロジェクターなどがある。

キャンピングやフィッシングなどのレジャー用品にも、便利さと共に安全確保も兼ねた使い方で種々利用されている。

(3) 面白く奇抜なもの

機能として光ることが必要なものではないが、光ることで他の商品と差別化ができたり、それを使うことで生活に潤いを与えるような用途もある。

子供の目をひく玩具（がんぐ）やマーカーペン、粘土などの文具類などに利用されたり、ネックレス、ペンダントなどのアクセサリやマニキュアなどにも用いられている。

(4) その他のもの

動物の光に対する習性を利用する用途も面白い。いか釣りロボットに蓄光針を取り付けて、200m の海中で操業して漁獲量が大幅に増えたことや、北欧の鱈（たら）の延（はえ）縄漁のルアーに用いて成果のあった報告もある。また、虫の誘い込みにも効果が認められており、たとえば家蠅（ばえ）の場合、蠅取り紙の近くに蓄光シールを置くと、24 時間の実験で 4 倍も捕虫されたというデータが得られ商品化が進んでいる。これなどは、環境配慮のかかわりで今後の研究が期待されている。

6. おわりに

本稿では最近開発され、新世代の蓄光性材料として利用が始まった長残光性アルミン酸塩蛍光体について、その基本特性、長残光のメカニズム、及びその用途等について解説した。一般に何か利用が進むとそこに新たな品質要求が生じ、その対応のために更に開発が進むものである。そうした繰り返して性能が向上し、多品種化が進む。それにより、また用途が拡大するものである。この新蓄光性材料も、そんな過程を経て、ますます世の中の役に立って行くことを期待している。

(村山 義彦・根本特殊化学(株))

参考文献

- 1) E. Rupp, Die Leuchtmasse und Verwendungen, Berlin (1937)
- 2) 景印文淵閣四庫全書 vol 1037, p.265
(文瑩撰：湘山野録 卷下 23)
- 3) 村山義彦他, 「蛍光体ハンドブック」 オーム社 p.349 (1987)
- 4) 村山義彦他, 「第 248 回蛍光体同学会予稿集」 p.7 (1993)
- 5) Y. Murayama et al, United State Patent No. 5424006
- 6) 村山義彦他, 日本特許 2543825
- 7) 田部勢津久他, J of the Ceramic Soc. of Japan., 104(4) 322 (1996)
- 8) V. Abbruscato, J. Electrochem Soc. 118, 930 (1971)
- 9) T. Matsuzawa et al, J. Electrochem. Soc., 143, 2670 (1996)

表1 実用的長残光性蛍光体の残光特性

蛍光体組成	発光色	発光ピーク 波長 (nm)	残光輝度 (mcd/m ²)		残光時間 (min.)
			10分後	60分後	
CaAl ₂ O ₄ :Eu, Nd	紫青	440	20	6	1000 以上
CaSrS:Bi	青	450	5	0.7	約 90
Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu, Dy	青緑	490	350	50	2000 以上
SrAl ₂ O ₄ :Eu, Dy	黄緑	520	400	60	2000 以上
SrAl ₂ O ₄ :Eu	黄緑	520	30	6	2000 以上
ZnS:Cu	黄緑	530	45	2	約200
ZnS:Cu, Co	黄緑	530	40	5	約500
CaS:Eu, Tm	赤	650	1.2	—	約 45

表2 蛍光体の粒度と残光輝度

篩メッシュ	粒度(D50 値) [μm]	粉体輝度 [mcd/m ²]	塗面輝度		
			10mg/cm ²	20mg/cm ²	30mg/cm ²
100~200	80	329	40	80	124
200~300	53	291	42	86	130
300以下	26	234	42	86	127

残光輝度: D₆₅常用光源、400 lx、20分間照射、10分後の残光輝度値

表3 低照度励起用と標準品の残光特性比較

励起条件	種類	残光輝度[mcd/m ²]			
		1分後	5分後	10分後	20分後
200 lx 4 min.	標準品	685	215	117	58
	低照度用	879	235	124	61
1000 lx 5 min.	標準品	1987	453	219	100
	低照度用	1667	377	184	86

励起: D₆₅常用光源、塗厚: 20mg/cm²

表 4 残光輝度の下地色による影響

下地色	印 刷 厚			
	85 μm	155 μm	220 μm	280 μm
白色	100 %	100 %	100 %	100 %
銀色	76 %	81 %	81 %	81 %
黄色	44 %	55 %	62 %	62 %
緑色	35 %	43 %	49 %	52 %
青色	35 %	36 %	38 %	41 %
赤色	15 %	21 %	27 %	31 %
黒色	15 %	19 %	23 %	28 %

励起条件 ; D₈₅常用光源 200 lx, 4min.
 インキ ; UV硬化型 (樹脂分 4.4%)

表 5 樹脂成形品の残光輝度特性

樹 脂	10分後残光輝度 (mcd/m ²)	
	白色下地	黒色下地
アクリル	390	260
ポリエチレン	130	130
ポリスチレン	230	130
ポリプロピレン	270	190
ポリカーボネート	180	120
A B S	260	170
ポリアセタール	110	—
ポリウレタン	198	140

試 料 ; プレート成形品 2.7 mm
 励起条件 ; D₈₅常用光源 400 lx, 20分

表 6 長残光性蛍光体の耐光性

蛍光体試料	耐光性試験後の相対残光強度 (%)				
	試験前	10hr 後	100hr 後	300hr 後	1000hr 後
SrAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ , Dy ³⁺	100	98	98	96	97
ZnS:Cu	100	86	35	—	—

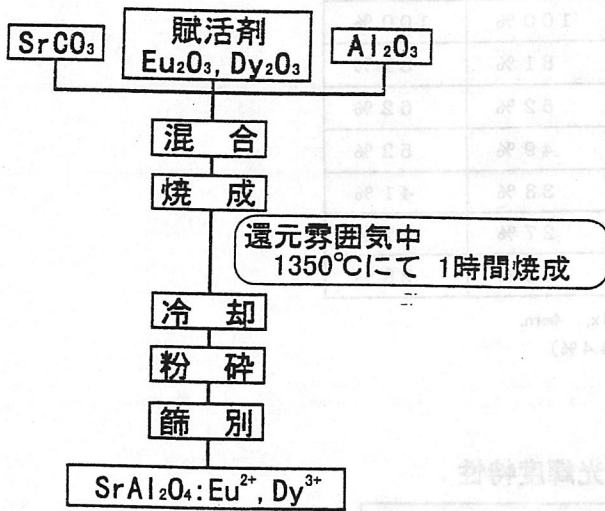


図1 長残光性蛍光体の合成方法

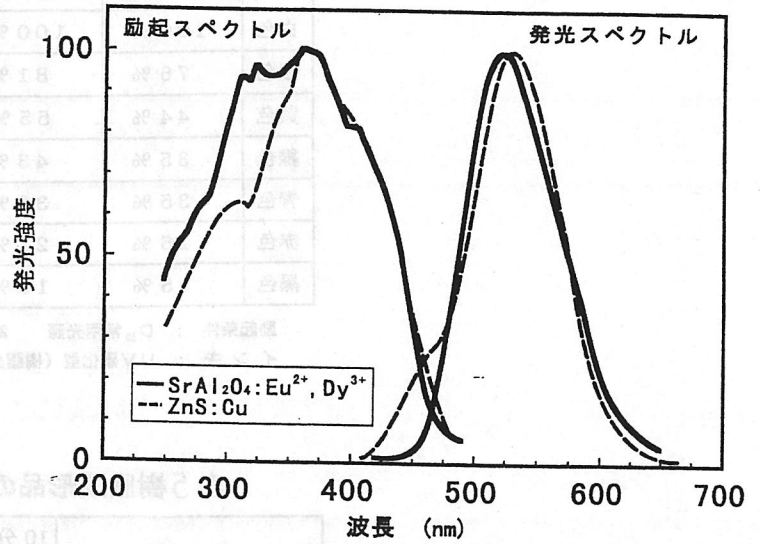


図2 励起スペクトルと発光スペクトル

N夜光 : G-300M
従来夜光 : G-SS

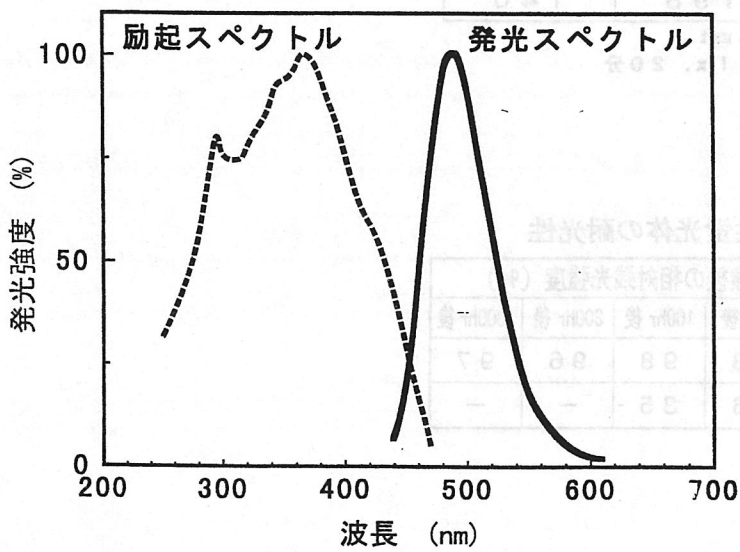


図3 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 蛍光体の励起・発光スペクトル

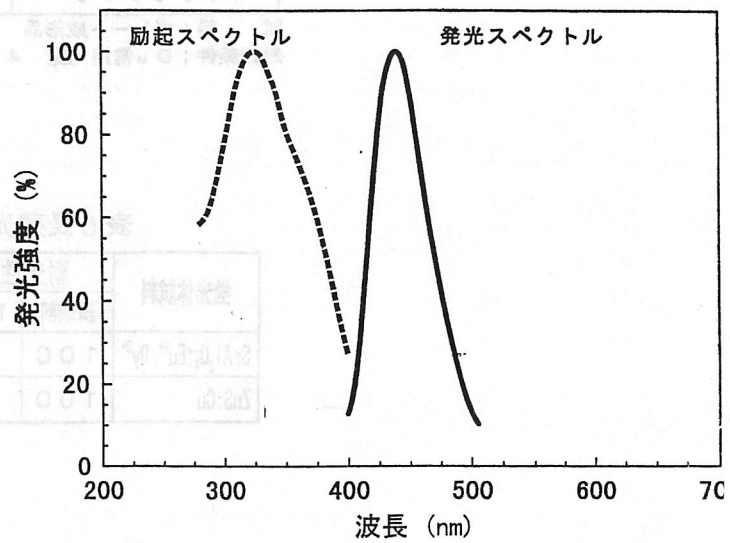


図4 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ 蛍光体の励起・発光スペクトル

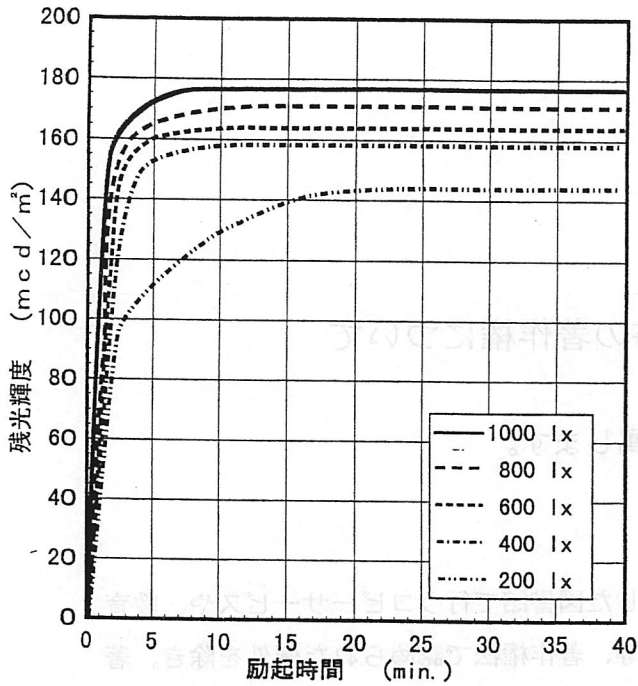


図 5 励起時間と残光輝度
励起条件 : Des 常用光源, 10 分後輝度

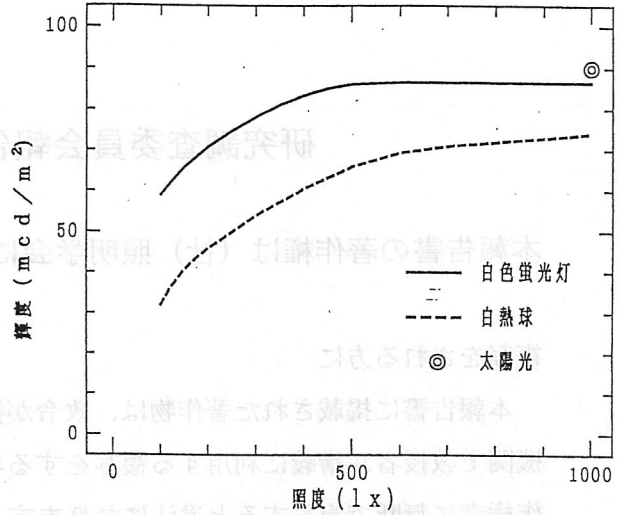


図 6 励起光源の種類と残光輝度

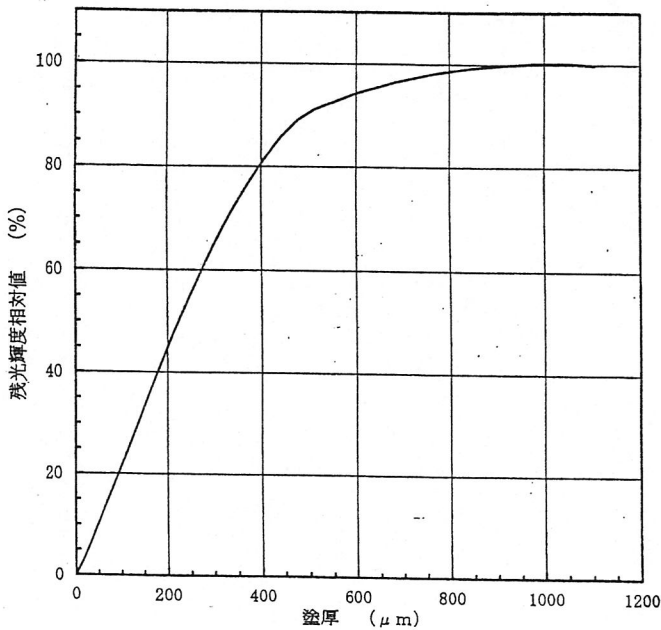


図 7 塗厚と残光輝度

試料 : 塗面 (樹脂分 25%)
励起条件 : Des 常用光源 400 lx, 20 min.

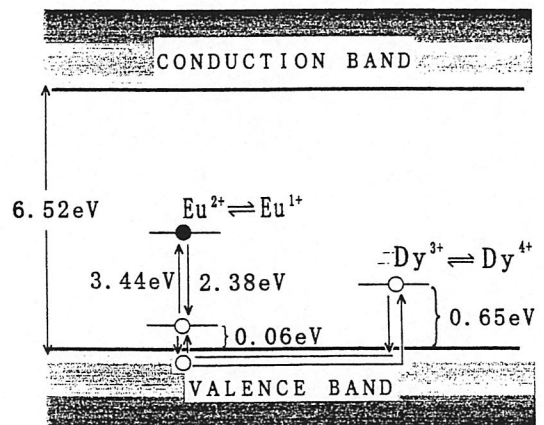


図 8 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ のエネルギー準位図

研究調査委員会報告書の著作権について

本報告書の著作権は（社）照明学会に帰属します。

複写をされる方に

本報告書に掲載された著作物は、政令が指定した図書館で行うコピーサービスや、教育機関で教授者が講義に利用する複写をする場合等、著作権法で認められた例外を除き、著作権者に無断で複写すると違法になります。

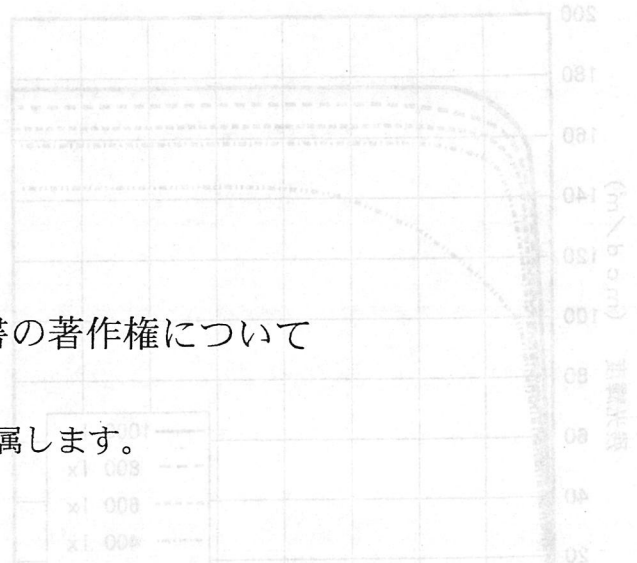


図7 基準と発光輝度
測定条件：D=常用光線、400 lx、30 min
光源：LED（波長 3.8 eV）

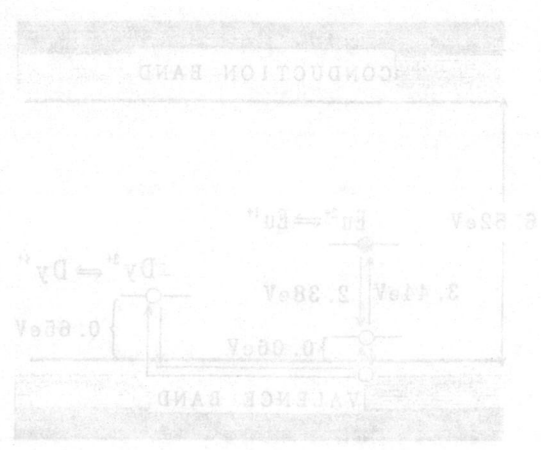


図8 2eV、0.74 eV、0.08 eVのエネルギ準位図

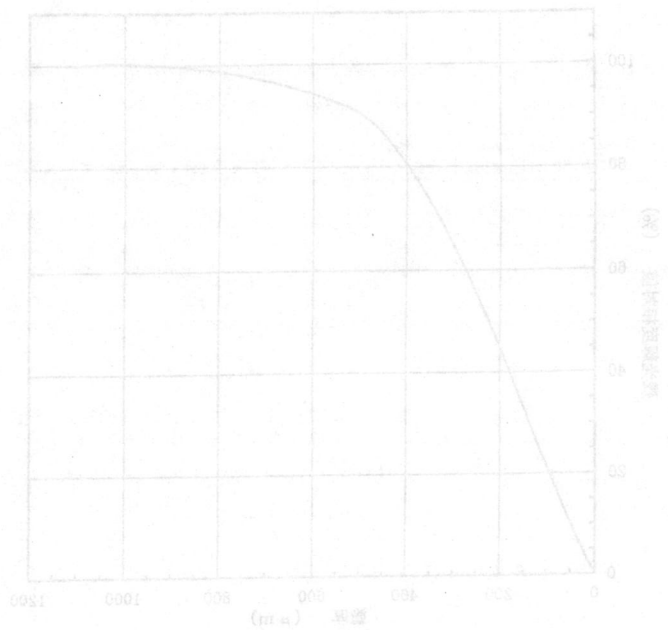


図9 基準と発光輝度