

# フラックス法による酸化マグネシウム部分固溶型酸化亜鉛粉末の 合成と発光特性

井上幸司\*, 村山正樹\*, 庄山昌志\*, 河合 真\*

## Synthesis and Photoluminescence of Partially MgO-Substituted ZnO Powders using KCl flux

Koji INOUE, Masaki MURAYAMA, Masashi SHOYAMA and Makoto KAWAI

Recently, the development of new nonsulfide phosphors with high efficiency is urgently needed for Vacuum Fluorescent Displays (VFDs) and Field Emission Displays (FEDs). The fabrication for hexagonal  $Zn_{1-x}Mg_xO$  ( $0.0 \leq x \leq 0.3$ ) solid solution and the effect of partially substituted MgO on the photoluminescence (PL) were investigated in this research. A limited range of  $(Zn_{1-x}Mg_x)O$  solid solution was prepared using KCl flux. The solubility of Mg in ZnO was estimated to be ca. 20 mol%. In the samples annealed at 1373 K for 2 h in a reduced atmosphere, green to blue photoluminescence was observed. It is evident that the partial substitution of MgO results in the shift of green emission band at short wavelength side. The PL material is expected as a low-cost and blue light-emitting phosphor for low-voltage luminescence in Flat Panel Displays (FPDs).

Key words : ZnO, Phosphor, Flux, Photoluminescence, Flat Panel Display

### 1. はじめに

現在ディスプレイ市場は長年の主流であったブラウン管 (Cathode Ray Tube : CRT) 市場から液晶ディスプレイ (Liquid Crystal Display : LCD) やプラズマディスプレイ (Plasma Display Panel : PDP), EL (Electro Luminescence), 電界放出ディスプレイ (Field Emission Display : FED) などの技術が開発され, それぞれに一長一短の特徴を持ったディスプレイとして多様化の一途をたどっている. 特に最近では現在市場に多く流通している LCD や PDP に取って代わる次世代ディスプレイとして, 更なる低エネルギー駆動, 高画質出力が可能な次世代ディスプレイの開発が行われている. その中で, ディスプレイのコアマテリアルの一つである蛍光材料に対してもより

高度な材料開発が求められており, 新たな材料の開発が必須となっている. 次世代ディスプレイの開発において, ディスプレイ駆動の更なる省エネ化が至上命題となっている. 例えば FED に代表されるような次世代ディスプレイは従来の CRT ディスプレイに比べてエミッターと画素間の距離を縮小し, 励起電圧を低減することで, CRT に匹敵する高画質出力を維持したまま大幅な消費電力の削減を実現している.

このようなディスプレイの省エネ駆動の実現に欠かせない技術が, ディスプレイのコアマテリアルである蛍光材料の低電圧駆動である. 現在実用化に向けて研究がなされている次世代型ディスプレイの駆動エネルギーは従来品の半分程度であり, 蛍光体の発光に要するエネルギーである励起電圧は従来の 1/10 程度である. それゆえ, 次世代ディスプレイ用蛍光体には十分な発光強度, 安定性を

\* 電子・機械研究課

維持したまま励起電圧が数 kV 以下で発光が可能な低電圧型蛍光材料が必要となっている<sup>1-6)</sup>。

現在、主要のディスプレイには代表的な蛍光材料として表 1 に示すような物質がある。しかし、これら現行の蛍光材料に主に含まれている Eu(ユーロピウム)や Y(イットリウム)等のレアアースは中国を筆頭にした世界的な需要拡大による原料の価格高騰が顕著に現れている。また、これら資源は高度な冶金技術を要するため、多量かつ安定的に市場に供給することが難しい。今後更なるディスプレイ産業の発展を見据えた主要材料の研究・開発を行う上では材料選択の時点で安定供給が可能な材料の選択も視野に入れる必要がある。

そこで本研究では、ディスプレイ産業の動向及び資源需要の現状から安価で市場への安定供給が可能である酸化亜鉛材料に注目し、フラックス法によってディスプレイ材料の合成を行うことを目的とした。

表 1 ディスプレイ用蛍光体

Display	Color	Phosphor
CRT	Blue	ZnS:Ag,Al
	Green	ZnS:Cu,Al
	Red	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu
LCD (CCFL Backlight)	Blue	(SrCaBaMg) <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl:Eu
	Green	LaPO <sub>4</sub> :Ce,Tb
	Red	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu
	White	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> FCl:Sb,Mn
PDP	Blue	BaMgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub> :Eu
	Green	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> :Mn
	Red	(Y,Gd)BO <sub>3</sub> :Eu

## 2. 実験方法

### 2. 1 出発原料

出発原料として、塩化カリウム(純度 99.5%)、酸化マグネシウム(純度 99.0%)、酸化亜鉛(純度 99.9%)を採用した。また、酸化亜鉛試料に酸素欠陥を生成させるために炭素(純度 99.9%)を採用した。

### 2. 2 混合

予め前述の出発原料である酸化マグネシウムをアルミナ坩堝に入れ、それを昇温速度 5°C/min にて 300°C まで加熱し、12 時間保持させることで粉末の脱炭処理を行った。これは、酸化マグネシウムが空気中の二酸化炭素と反応して炭酸マグネシウムに変化しやすいので、脱炭処理により保存中

に原料内に生成してしまった炭酸マグネシウムを除去するためである。次に、得られた酸化マグネシウムと酸化亜鉛、塩化カリウムを、酸化マグネシウム：酸化亜鉛：塩化カリウム = 0 : 10 : 10 ~ 3 : 7 : 10 (mol%) の比になるように秤量した。秤量した粉末を粉末と同体積のエタノールと共にアルミナ乳鉢に入れてアルミナ乳棒にて 20 分程度混合した。ただし、混合時にエタノールが揮発して混合が十分に行えない場合は順次揮発した分のエタノールを追加した。最後に混合後、エタノールを完全に揮発させるため試料を白熱灯にて 1 時間乾燥させた。

### 2. 3 焼成

得られた混合粉末をアルミナ坩堝に入れ、そのアルミナ坩堝を内径 82mm、高さ 67mm のさらに内容量が大きいアルミナ坩堝に還元用炭素 100g と共に入れた。試料を充填した内側の坩堝の蓋は完全に密着させないで多少通気性を保った状態にかぶせ、炭素と坩堝を入れた外側の坩堝の蓋は密閉した。これは焼成時に炭素による還元雰囲気を作り、試料の酸化亜鉛に酸素欠陥を生成させるためである。次に、アルミナ坩堝を電気炉に入れ、昇温速度 5°C/min にて 800-1000°C まで加熱し、3 時間保持させた。その後、降温速度 5°C/min にて室温まで冷却した。

### 2. 4 不純物除去

焼成後、坩堝から試料を取り出してアルミナ乳鉢及び乳棒にて 20 分程度試料を粉砕した。粉砕した粉末は蒸留水を注ぎスターラーにて温度を 70-80°C に保ちながら 1 時間攪拌してフラックスを溶解した。その後攪拌を止め、試料が沈殿するのを待ち、上澄み液を捨てフラックスを除去、再度蒸留水を注いだ。これを 2 回繰り返す。最後に吸引ろ過により粉末のみを得て、乾燥機にて 100°C で 1 時間乾燥させることで酸化マグネシウム固溶酸化亜鉛試料を得た。

### 2. 5 特性評価

#### 2. 5. 1 結晶相同定

合成した粉末の結晶相同定を X 線回折 (X-ray Diffraction : XRD) 装置により行った。

#### 2. 5. 2 固溶量測定

歪みのない結晶格子に何らかのイオンが固溶すると、格子定数が増加し、それに伴い結晶相同定結果のピーク位置も変位する。そこで、以下に示

ブラッグの式及び六方晶系の結晶構造における面間隔と格子定数の関係式を用いて結晶相回折結果から格子定数を求め、試料の固容量の限界値を明らかにした。

$$\text{ブラッグの式: } d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (1)$$

- $d$  : 面間隔  
 $n$  : 整数 ( $n = 1, 2, 3 \dots$ )  
 $\lambda$  : 入射 X 線波長  
 $\theta$  : 回折ピーク

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

- $d$  : 面間隔  
 $a, c$  : 結晶の格子定数  
 $h, k, l$  : ミラー指数

### 2. 5. 3 微細構造観察

試料の粒子形態について走査型電子顕微鏡により微細構造観察を行った。

走査型電子顕微鏡 (SEM) は「電子銃とアノード」、「照射系 (収束レンズ, 対物レンズ)」と試料表面で電子線を走査するための「走査コイル」、2 次電子を検出する「2 次電子検出器」から構成される。観察原理は、電子銃で発生した電子線を収束させた細い電子線で試料表面を走査し、電子線を照射された部位から発生する 2 次電子や反射電子を検出し、増幅拡大させて試料表面を観察する。試料が絶縁体の場合は電子放出のために試料が帯電し像が観察できなくなるので、Pt 等を表面に蒸着して観察する必要がある。

本実験では、前処理として粉末を真鍮製の試料台にカーボン製の粘着シートにより付着、固定した。観察面には Pt 粒子をコーティングした。Pt 粒子のコーティングには、イオンコーターを用い、イオンスパッタ法により行った。

### 2. 5. 4 紫外線励起蛍光波形測定

合成した蛍光粉末を分光蛍光光度計を用いて三次元波長測定により最も強い蛍光強度が得られる

励起波長の特定、蛍光スペクトル測定により蛍光ピーク波長の測定を行った。分光蛍光光度計とは、試料に紫外線等外から光を照射することによって照射した光が吸収される量 (強度) や発光する光の量 (強度)、それらの時間変化特性などを測定する装置である。分光計はキセノンランプ光源の光を励起分光器により分光してスリットを透過後に試料に照射、試料により放出された蛍光を蛍光分光器により分光、光電増倍管でシグナルを増大させた後に検出器によって検出・光学特性を測定する。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 結晶相同定

酸化マグネシウム、酸化亜鉛、塩化カリウムフラックスを原料とし、焼成温度 800-1000℃の範囲、酸化マグネシウムの添加量 0mol%-30mol%の範囲でフラックス法にて合成した試料粉末の結晶相同定結果を図 1 に示す。

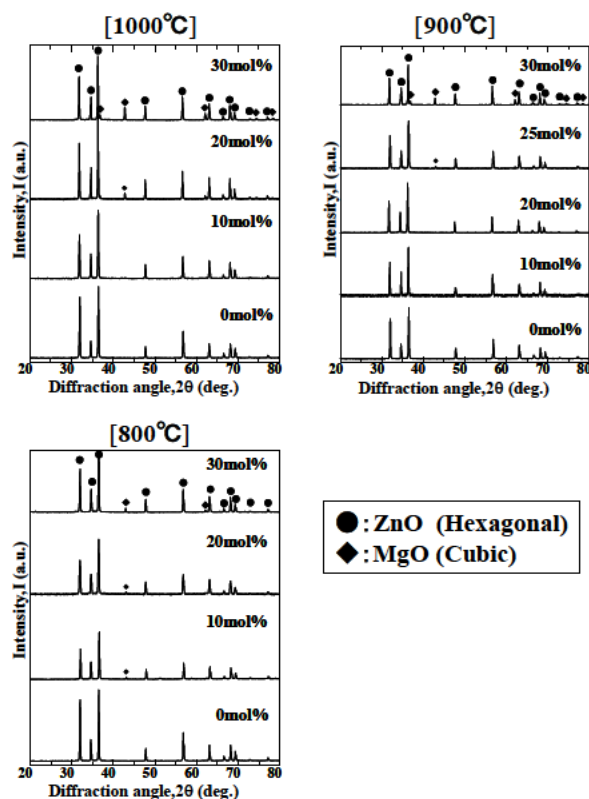


図 1 800-1000℃で焼成した MgO-ZnO 粉末の粉末 XRD パターン

この結果から、全ての焼成条件において六方晶系の酸化亜鉛の結晶相が確認された。また、フラックス成分として用いた塩化カリウムの成分が原料である酸化マグネシウムや酸化亜鉛との反応により生成した不純物の析出は確認されなかった。しかし、酸化マグネシウムを 20-30mol% 添加して焼成温度 1000°C で焼成した試料、酸化マグネシウム 25-30mol% 添加して 900°C で焼成した試料、酸化マグネシウム 10-30mol% 添加して 800°C で焼成した試料では立方晶の酸化マグネシウムの回折ピークが確認された。これは、酸化マグネシウムが固溶限界を超えて酸化亜鉛に添加されたことにより、試料粉末中に残留したためである。

図 2 に XRD 測定結果から式(1)、(2)を用いて算出した六方晶系酸化亜鉛の c 軸格子定数と酸化マグネシウム添加量の関係を示す。

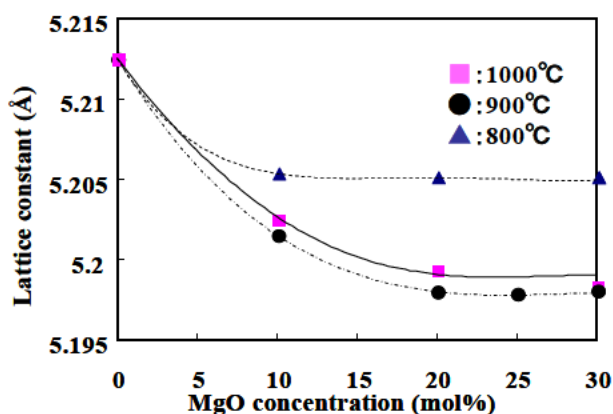


図 2 800-1000°C で焼成した MgO-ZnO 粉末における MgO 添加量に対する c 軸長の変化

この結果によると 800°C の焼成温度条件では 900°C, 1000°C で焼成した試料に比べて c 軸格子定数の変化が小さく、酸化マグネシウムが十分に固溶されていないことが分かる。この結果より、酸化マグネシウムを酸化亜鉛に十分に固溶させるためには 800°C では不十分であり、900°C 以上の焼成温度で合成する必要があるといえる。また、900°C 以上の焼成条件で試料を合成した場合、900°C で焼成した試料と 1000°C で焼成した試料の c 軸格子定数変化の結果に差がみられず、両者とも酸化マグネシウムを 20mol% 添加した時点で飽和傾向を示し、c 軸格子定数が約 5.2 Å で一定となる結果となった。つまり、試料を 900°C 以上の温度条件で焼成した場合は固溶量の限界に温度

依存性がなく、酸化マグネシウムを 20mol% 添加した時点で固溶量が飽和状態になるといえる。よって、出発原料として酸化マグネシウム、酸化亜鉛、塩化カリウムフラックスを用いてフラックス法により合成した場合、酸化マグネシウムを酸化亜鉛に十分固溶させることができる最低焼成温度は 900°C であり、添加量 20mol% の酸化マグネシウムを固溶限界まで固溶させることが可能である。

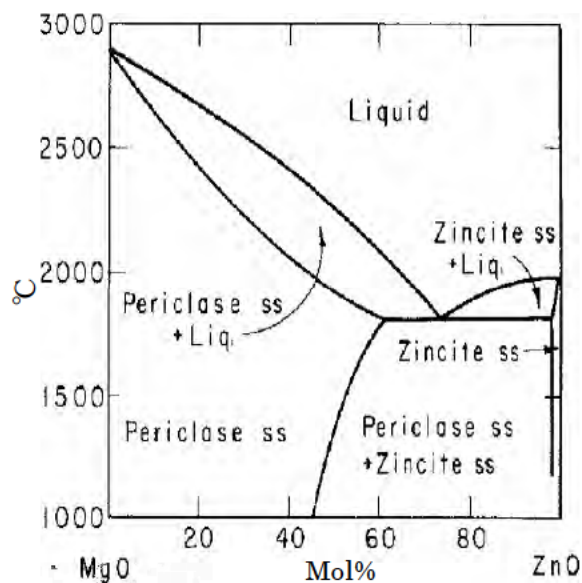


図 3 MgO-ZnO 相平衡状態図

図 3 に MgO-ZnO 系の相平衡状態図を示す<sup>7)</sup>。

図 3 によると酸化マグネシウムを固溶した単相の酸化亜鉛試料 (図 3 Zincite s.s. 領域) を得るために約 1700°C 以上の焼成温度から除冷する必要がある。酸化マグネシウムの固溶量は最大で約 5mol% である。一方、本実験では焼成温度 900°C で酸化マグネシウムを最大で 20mol% 酸化亜鉛に固溶させることができ、大幅に原料の反応性を向上させることができた。これは塩の交換反応によってフラックス成分の K<sup>+</sup>イオンや Cl<sup>-</sup>イオンが一時的に原料成分である酸化亜鉛のイオン結合を切断しようとして、Zn-O の結合が不安定になったためと考えられる。

### 3. 2 微細構造観察

酸化マグネシウムの添加量を 0-30mol% とし、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、塩化カリウムフラックスの出発原料を焼成温度 800-1000°C で焼成した試料の微細構造観察結果を図 4, 5, 6 に示す。

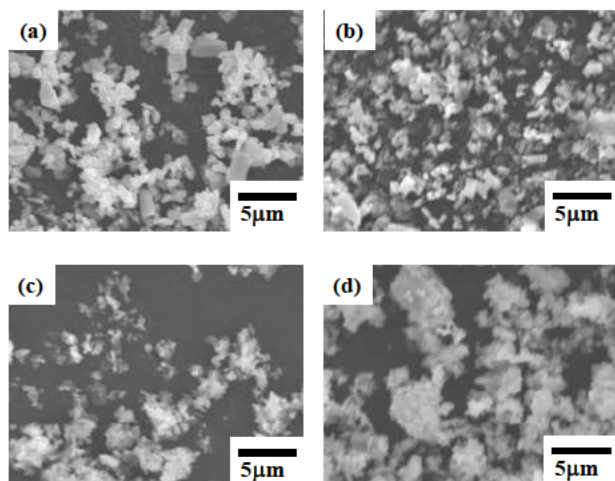


図4 800°Cで焼成した MgO-ZnO 粉末の SEM 写真 ((a) MgO 0mol%, (b) MgO 10mol%, (c) MgO 20mol%, (d) MgO 30mol%)

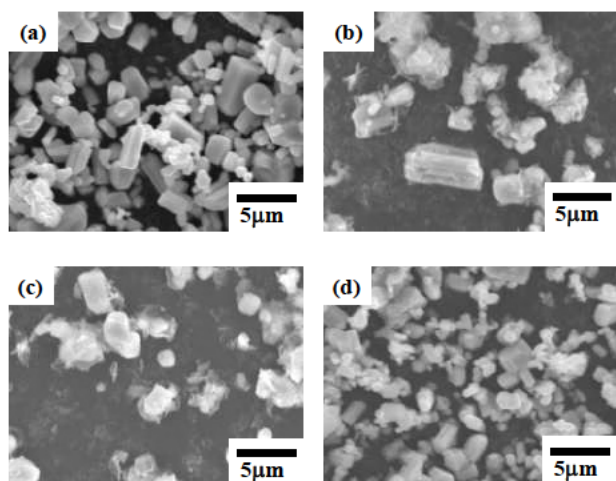


図5 900°Cで焼成した MgO-ZnO 粉末の SEM 写真 ((a) MgO 0mol%, (b) MgO 10mol%, (c) MgO 20mol%, (d) MgO 30mol%)

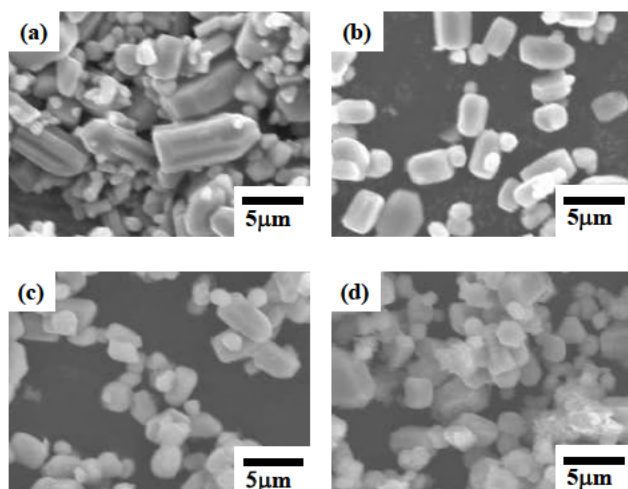


図6 1000°Cで焼成した MgO-ZnO 粉末の SEM 写真 ((a) MgO 0mol%, (b) MgO 10mol%, (c) MgO 20mol%, (d) MgO 30mol%)

図4に示す800°Cで焼成した試料のSEM像では900°C, 1000°Cで焼成した試料に比べ結晶粉末の粒子径が小さく, 特に酸化マグネシウムを20mol%以上添加した試料(図4(c), (d))では粒子の凝集が多く確認された. これは, 一次粒子径が微小化したために一次粒子の表面エネルギーが増加し, 表面エネルギーを低く保つために凝集したのであると考えられる.

図5に示す900°Cで焼成した試料では酸化マグネシウムを添加していない試料(図5(a))において酸化亜鉛のc軸方向への結晶成長が顕著にみられ, 柱状粒子が多く確認された. しかし, 添加量を増加させる(図5(b), (c), (d))につれて酸化亜鉛の結晶成長が抑制されて一次粒子の粉末結晶粒径が小さくなる結果となった. 特にc軸方向の結晶成長が抑制され, 結晶のアスペクト比が減少していることが確認できる.

図6に示す1000°Cで焼成した試料では900°Cで焼成した試料と同様に酸化マグネシウム添加量が増えるにつれて酸化亜鉛の結晶成長が抑制される傾向がみられた. また, 酸化マグネシウムを20-30mol%添加して900°Cで焼成した試料(図5(c), (d))や酸化マグネシウムを10-30mol%添加して1000°Cで焼成した試料(図6(b), (c), (d))では, 一部で結晶の角が取れた球状の粒子が確認された. これは, 焼成温度を900°C以上で焼成した場合には焼成時における試料粉末表面の物質移動が活発になり, 表面の原子が粉末粒子の表面エネルギーを小さくするように拡散したためであると考えられる.

### 3.3 紫外線励起蛍光波形測定

図1及び図2の結果を踏まえて, 合成試料中に単相の酸化亜鉛のみが析出して, かつ酸化マグネシウムの固容量が最も多かった, 酸化マグネシウムを20mol%添加して900°Cで焼成した酸化亜鉛試料の3次元波長測定結果を図7に示す.

図によると, 近紫外領域において365nmのピーク波長を有する励起光で最も蛍光強度の強い蛍光が得られた. この結果より, 本実験では最も強い蛍光強度を得ることのできる365nmの励起波長を用いて蛍光波長測定を行った. なお, 焼成温度を800-1000°Cの範囲, 酸化マグネシウムの添加量を0-30mol%の範囲で変化させた場合も同様の結果を得た.

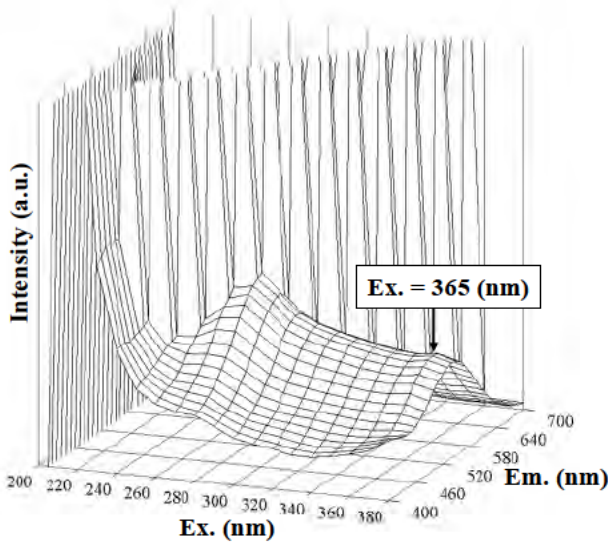


図 7 1000°Cで焼成した MgO を 20mol% 添加した ZnO 粉末の三次元 PL 測定パターン

次に図 8 に酸化マグネシウム添加量及び焼成温度別の試料蛍光波長の測定結果を示す。この結果より、全ての条件において酸化亜鉛の酸素欠陥に起因する 470-500nm 付近を頂点とするブロードな蛍光ピークが確認された。

さらに、図 9 に蛍光ピーク波長と酸化マグネシウム添加量の関係を示す。この結果によると、全ての焼成温度で酸化マグネシウムを添加していない試料に比べて添加した試料の蛍光ピーク波長が低波長側にシフトしていることが確認できる。これは、次のように説明できる。

一般に、本実験で  $Zn^{2+}$  イオンに  $Mg^{2+}$  イオンが置換するように、母体試料の原子にそれよりも原子径が小さい原子が置換固溶すると、格子が歪み、図 2 の結果にも示されたように原子同士の原子間距離が小さくなる。すると、原子間距離が小さくなったことで隣接する原子同士の電子軌道の反発が強まり、それに伴い隣接する原子間のエネルギー準位の差も広がる<sup>8-10)</sup>。このように、酸化亜鉛に酸化マグネシウムが固溶すると酸化亜鉛のバンドギャップが広がるため、蛍光ピーク波長が低波長化する。

また、焼成温度別に蛍光ピーク波長を比較した図 9 の結果によると、800°Cで焼成した試料は蛍光ピークの低波長側へのシフト幅が 900°C、1000°Cで焼成した試料に比べて微小となる結果となった。

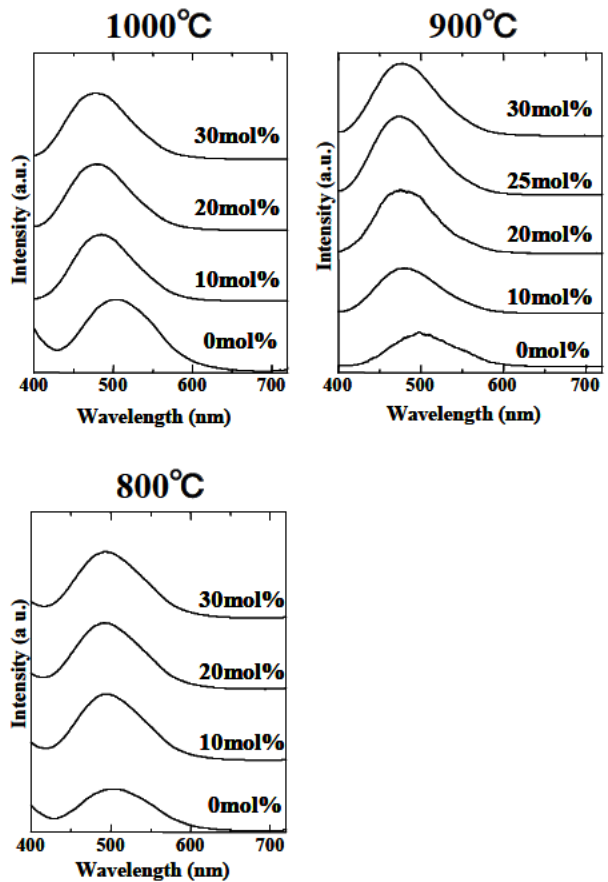


図 8 800-1000°Cで焼成した MgO-ZnO 粉末の PL スペクトル (Ex.=365nm)

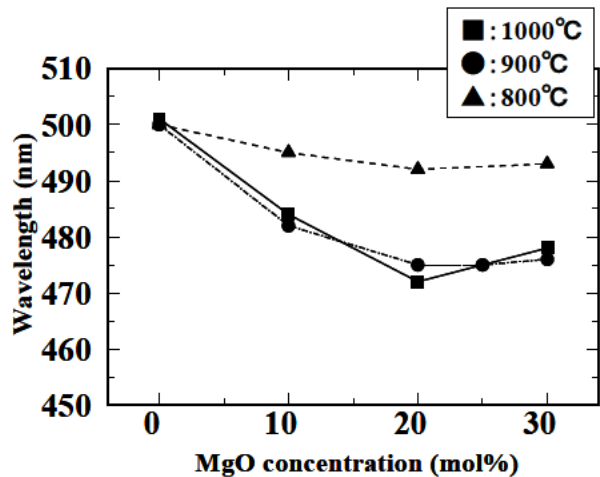


図 9 MgO 添加量に対する蛍光ピーク波長の変化

これは、図 2 にも示したとおり、800°Cで焼成した試料において酸化マグネシウムの固溶が十分に成されなかったため、格子定数の縮小が成されず、それに起因されるバンドギャップの増加が不十分であったためである。また、900°C、1000°Cで焼成した試料では、酸化マグネシウム添加量が

20mol%以下の場合では、添加量の増加と共に蛍光ピークもシフト幅が増加し、添加量 20mol%時点で、蛍光ピーク波長が合成した試料の中で最も低い値である 472nm となった。しかし、酸化マグネシウムを 20mol%以上添加した場合には添加量の増加と共に蛍光ピークの低波長側へのシフト幅の減少が確認された。これは、酸化マグネシウムの添加量が 20mol%以下では添加量の増加と共に蛍光ピークの低波長側へのシフトを促す酸化マグネシウム固溶量が増加するが、酸化マグネシウムの添加量が 20mol%以上では酸化マグネシウムの固溶量が限界に達するのと同時に、固溶せずに粉末中に残留した酸化マグネシウムがフラックスである塩化カリウムと（蒸留水に対して溶解度が高い）化合物を形成して酸化マグネシウムの固溶を妨げたためであると考えられる。

#### 4. まとめ

本実験ではフラックス法により酸化マグネシウムを固溶した酸化亜鉛を合成し、その特性評価を行った。

- (1)酸化マグネシウムを固相法で酸化亜鉛に固溶させた場合は、酸化マグネシウムの固溶限界が約 5mol%であり、融液状態から固溶させるためには 1700℃の焼成温度で合成する必要があるが、フラックス法（酸化マグネシウム：酸化亜鉛：塩化カリウム = 2 : 8 : 10 (mol比)）で合成することにより 900℃の焼成温度で、酸化マグネシウムを最大 20mol%固溶した単相の酸化亜鉛粉末を得ることができた。
- (2)本実験の合成において、酸化マグネシウムの添加量を増加させるにつれて六方晶系酸化亜鉛粉末の c 軸方向の結晶成長が抑制されることを微細構造観察結果より確認した。特に焼成温度 900℃、1000℃の条件下において 20mol%以上酸化マグネシウムを添加すると一部球状に近い結晶となった。

- (3)酸化亜鉛に酸化マグネシウムを固溶させることで酸素欠陥型酸化亜鉛の蛍光ピーク波長を低波長側にシフトさせることができた。特に酸化マグネシウムを 20mol%添加、1000℃で焼成した試料は酸化マグネシウムを固溶していない酸化亜鉛（蛍光ピーク波長=500nm）に比べて最大 28nm 蛍光ピークを低波長化させ、472nm の蛍光ピーク波長を示す蛍光粉末を得た。

#### 参考文献

- 1) 竹内学“表面技術”56,[5] 252 (2005)
- 2) 長祥隆 “セラミック工学ハンドブック【第 2 版】[応用]”99-100 日本セラミックス協会
- 3) 財団法人経済産業調査会“鉱物便覧 平成 14 年度版”134-135 (2003)
- 4) 結晶工学ハンドブック委員会編 “結晶工学ハンドブック”730 (1971)
- 5) 長祥隆“セラミックス工学ハンドブック【第 2 版】[基礎]”252
- 6) 橋本忍“セラミックスパウダーの形状制御に関する研究”新東技報 (2001)
- 7) Ernest M. Levin, et al.: “Phase diagrams for Ceramists”. Am. Ceram. Soc. Fig.2067, 4149 (1969)
- 8) A. Ohtomo, et al. : “Structure and optical properties of ZnO/Mg<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.8</sub> superlattices.” Appl. Phys. Lett. 75,980-982 (1999)
- 9) T.Makino, et al. : “Band gap engineering based on Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O and Cd<sub>y</sub>Zn<sub>1-y</sub>O ternary alloy films.” Appl. Phys. Lett. 78,1237-1239 (2001)
- 10) A. Ohtomo, et al. : “Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub> as a widegap semiconductor alloy.” Appl. Phys. Lett. 72,2466-2469 (1998)

(本研究は法人県民税の超過課税を財源としています)