

MgO-ZnO 固溶体粉末の作製と PL 特性

井上幸司*, 庄山昌志*, 村山正樹*, 河合 真*

Fabrication and Photoluminescence of (Zn,Mg)O Solid Solution Powders

Koji INOUE, Masashi SHOYAMA, Masaki MURAYAMA and Makoto KAWAI

ZnO has a wide band gap of 3.37eV at room temperature and has attracted some interest because it is considered a promising green light-emitting phosphor for low-voltage luminescence in flat panel displays such as vacuum fluorescent displays (VFDs) and field emission displays (FEDs). It has been increasingly requested to develop blue cathode phosphors with high-efficiency and low-cost. The blue emission luminescence can be expected in Mg-doped ZnO because the band gap increases by partial substitution of MgO for ZnO. In this work, the fabrication for (Zn,Mg)O solid solution and the effect of Mg-doping on the photoluminescence were investigated.

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

1. はじめに

1. 1 最新ディスプレイの動向

現在、三重県はクリスタルバレー構想の下、世界有数のディスプレイ産業集積を目指している。しかし、その産業集積は液晶関係のみが進んでおり、液晶以外の多様なディスプレイ技術にも対応する必要がある。

その理由として、現在は液晶ディスプレイが主流となっているが、液晶ディスプレイのような受光型にない特徴を有する自発光型ディスプレイへの期待が強まっているからである。

自発光型ディスプレイの優れる点として、①発光レスポンス、②明るさ、③視野角度、④耐久(熱)性、が挙げられる。簡単にいえば、液晶ディスプレイの発光キャリアが分子であるのに対して、自発光型ディスプレイのそれが電子であるのでレスポンス性が優れる。また、液晶ディスプレイの明るさはバックライトに完全依存しているのに対して、自発光型ディスプレイでは蛍光体自らの発光であるので上下左右 180 度の広視野角であり、立体的な描画まで可能となるからである。このように、自発光型ディスプレイへの期待は大きく、その実現のための課題の一つとして自ら発光する蛍光体の高効率化が挙げられる。

* 電子・機械情報グループ

本稿では、フラットパネルディスプレイ (FPD) 用蛍光体の開発について記述する。

1. 2 フラットパネルディスプレイと蛍光体

ディスプレイの発光機構は以下に示すとおり、紫外線発光、電界発光や電子線発光に大別され、ディスプレイがそれぞれの発光機構によって駆動している。

- ・ 紫外線発光：蛍光灯、液晶ディスプレイ (LCD ; バックライト)、プラズマディスプレイパネル (PDP)
- ・ 電界発光：発光ダイオード (LED)、有機 EL、無機 EL
- ・ 電子線発光：ブラウン管 (CRT)、真空蛍光表示管 (VFD)、電界放射型ディスプレイ (FED)

ディスプレイは CRT から LCD や PDP に替わり、FPD へ着実に移行しつつある。しかし、LCD および PDP は、フォーカスやユニフォーミティが優れる一方、コントラスト、階調再現、色再現が劣る。CRT のコントラスト比が数万：1 であるのに対して、LCD および PDP のコントラスト比は数千：1 程度にあるのが現状である。そこで、ブラウン管のメリットは持ちながらも、デメリットを持たない FPD として FED が期待されている。FED の構造は、図 1 に示すように微細な多数の電子銃からの電子線で蛍光体を発光させるため、画素ひとつひとつが従来のブラウン管でさらにフラット化されたディスプレイと言える。

CRTとPDPの特徴を有する次世代の平面型ディスプレイ FED(電界放射型ディスプレイ)の構造と特徴

構造：多数の電子銃からの電子線で蛍光体を発光させる。
特徴：高輝度・高精細・高視野角・高応答性・低消費電力・薄型

CRT：薄型にできない
液晶：視野角が小さい
応答が遅い
大面積化が困難
PDP：消費電力が大きい

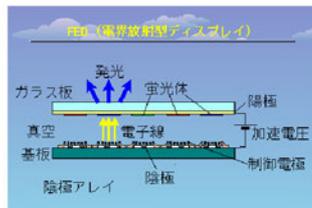


図1 FEDの構造と特徴

このように、FED は従来の CRT と PDP の特徴を有する次世代の平面型ディスプレイとして期

待されている。つまり、ブラウン管は最高品質の画像は得られるが、薄型にできない、液晶では視野角が小さい、応答が遅い、大面積化困難、PDP では消費電力が大きい、コントラスト比が小さいといったそれぞれの短所を、FED では補うことができるわけである。

図 2 に示されるように、三重県では FED の開発など世界トップクラスの研究実績がある。NEC 飯島(元 NEC)によって世界ではじめて発見されたカーボンナノチューブ (Mw 型 CNT) ¹⁾、ついで NEC と IBM とのグループによって同時発表されたカーボンナノチューブ (SW 型 CNT) ^{2) 3)} を利用して、三重大学では CNT の電子線源への研究がはじまり、また世界最初に VFD を開発した企業では FED の試作開発を既に進めている。

その実用化に向けた技術課題として、高効率の蛍光材料や大面積電子源などが挙げられ、平成 15 年度国家プロジェクト「カーボンナノチューブ FED プロジェクト」⁴⁾ の取り組みが始まった。

FED、VFDへの技術ポテンシャルと課題



県内での技術ポテンシャル

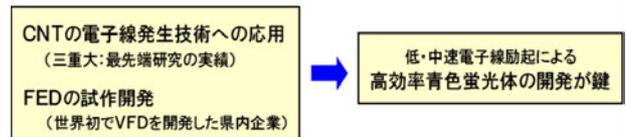


図2 CRTの構造、FEDおよびVFDの技術ポテンシャルと課題

1. 3 酸化亜鉛型蛍光体の開発

このように自発光型ディスプレイの中で、最も開発が望まれているのが FED である。前述のとおり、従来のブラウン管と同様に電子線励起を用いているので、蛍光体はブラウン管用材料をそのまま用いることが原理的に可能であり、無機系エレクトロルミネッセンス (EL) に比べれば早期開発が可能と思われる。しかしながら、ブラウン管の駆動電圧が数十 kV であるのに対して低電圧型 FED のそれは数百 V と低く、従来のブラウン管用蛍光体では十分な発光輝度が得られていないの

が現状である。原因として、蛍光体粒子自体のチャージアップ、そして駆動電圧を低く抑えているので、一定以上の輝度を得るために電流密度を高くするために起こる蛍光体粒子表面の劣化や無輻射過程などが考えられる。チャージアップによる輝度低下を抑制させるためには蛍光体母結晶の低電気抵抗化が求められ、また高電流密度による発熱が問題とならないような熱的安定性の高い材料が求められている。

このように蛍光材料は、ディスプレイ技術の中核となし、我々が目指しているのはまさに FED と VFD を対象とした低速電子線励起で発光する蛍光材料の開発にある。現在、使われている蛍光材料は表 1 に示すように硫化物系が主流である。しかし、硫化物系蛍光体では電子線照射によって発生した熱によって熱分解され、エミッターを侵食するガスが発生し、ディスプレイの劣化を引き起こすことから、環境に優しく、化学的熱的安定性に優れた酸化物系蛍光体の開発が積年の急務となっている。

表 1 各種ディスプレイの励起源と蛍光材料

| デバイス | 励起源 | 段階 | 課題 | 材料 |
|------------------------------|----------------------|------|-------------------|---|
| プラズマディスプレイ (PDP) | 真空紫外線 (147nm, 172nm) | 実用化 | 欠陥抑制技術 | $\text{BeMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ |
| 液晶ディスプレイ (LCD) (バックライト光源) | 紫外、可視光 (254~460nm) | 実用化 | 残光低減化技術 | $\text{LaPO}_4:\text{Ce, Tb}$ |
| ブラウン管 (CRT) | 高速電子線 (25~32kV) | 実用化 | 残高輝度・高精細 蛍光膜技術 | $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{S}:\text{Eu}$ (赤) $\text{ZnS}:\text{Cu, Al}$ (緑) $\text{ZnS}:\text{Ag, Al}$ (青) |
| 電界放射型ディスプレイ (FED) | 低・中速電子線 (0.4~10kV) | 開発段階 | 高品質 微小粒子化技術 | ZnGa_2O_4 (青) $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ (緑) |
| 蛍光表示管 (VFD) | 数10V | 実用化 | 硫化物からの脱却 | $\text{SrTiO}_3:\text{Eu}$ (赤) $\text{ZnO}:\text{Zn}$ (緑) |
| 発光ダイオード (LED) | 数V | 研究段階 | レーザー発振 | $n\text{-ZnO}/p\text{-ZnO}$ |
| ELデバイス (有機/無機ハイブリッド) | 数V | 研究段階 | 面発光 | π 共役系高分子 (ポリアリレンピレン) |

このように CRT では、 $\text{ZnS}(\text{Ag,Cl})$ のように硫化物を使って、緑と青との 2 色を発光させているが、毒性があり、熱的安定性に欠けるため、これに代わる酸化物系蛍光材料の開発が求められている。現在、酸化物系緑色蛍光体として $\text{ZnO}:\text{Zn}$ や $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ が、青色蛍光体として ZnGa_2O_4 が知られている。しかしながら、 ZnGa_2O_4 は Ga が高価で、輝度も低いという難点がある。そこで、我々は脱硫化物および低コスト原料をコンセプト

に新規な青色蛍光体として、酸化亜鉛型固溶体に注目した。

酸化亜鉛 (ZnO) は、古くから白色顔料などに用いられ、さらに近年では紫外線 (UV) カット用化粧品、バリスタ、光電変換透明導電膜やガスセンサなどに広く使用され、六方晶系の直接遷移型ワイドバンドギャップ半導体 (3.37eV 室温) で、原料コスト的にも有利な材料として知られる。現在では、励起子⁵⁾ を利用した発光機構の GaN 系に替わる優れたパフォーマンスを有する発光材料として期待されて、これらの特徴を利用して、VFD などの低電圧駆動型ディスプレイの緑発光体として利用されている。緑色蛍光体である ZnO の発光メカニズムは侵入型 Zn^{δ} 、酸素欠陥⁷⁾、格子間亜鉛⁶⁾、格子間酸素⁷⁾ の 4 種類の点欠陥の存在に起因されると考えられ、 ZnO の電気伝導性や発光特性に関与している。緑色発光は、局在化されたホールと自由電子との再結合によるものとされているが、どの点欠陥に起因しているかはいまだ明らかになっていない。よって、 ZnO の点欠陥に関する研究がなされ、その解明が待たれている。

ここでさらに、粒子ナノサイズ効果によって半導体の発光波長は短波長化 (緑→青) できると期待される。しかし、ナノサイズ効果を利用した材料合成は、製造コスト的に有利でない。そこで、 ZnO に対して MgO (ca. 8eV) を部分固溶させることでバンドギャップを大きくさせた酸化亜鉛型の青色蛍光体の開発に着目した。その開発指針として、発光機構に基づく材料設計が必要である。図 3 に蛍光体の代表的な発光機構を示す。酸化物系のバンドギャップは半導体に比べて一般に大きく、このようにバンド内に局在中心が形成され、イオン内遷移によって発光が起こる。 ZnO は酸化物ワイドバンドギャップ半導体としての特例であり、図 3 に示されるように自由キャリアと束縛キャリアの再結合により発光すると云われているが、その発光機構はいまだ確定していない。

以上のように、青色発光への材料設計として、 ZnO 蛍光体の場合は、真空中または水素還元で、酸素欠陥を発光中心とする緑色発光することが知られており、またバンドギャップは固溶体形成でも可能である。従って、発光中心のアクセプター準位が変わらなければ、緑色発光ピークは図 4 に

示すように短波長側にシフトすることになる。

蛍光体の代表的な発光機構

(酸化物系のバンド幅は一般に大きく、イオン内遷移で発光が起こる)

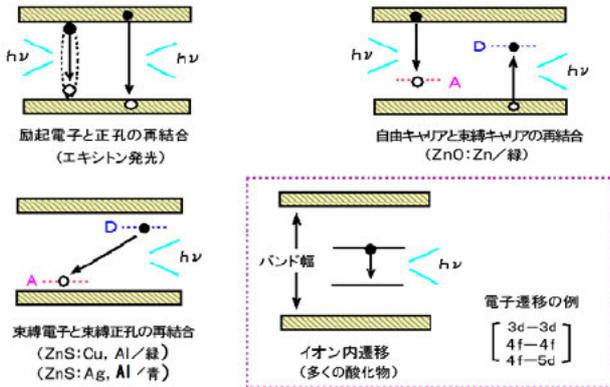


図3 酸化物系蛍光体の代表的な発光機構

青色発光への材料設計(1) (どうやって実現するのか)

ZnO型蛍光体

- ・真空中または水素還元で、酸素欠陥を発光中心とする緑色発光
- ・バンド幅はナノサイズ効果で大きくなるが、**固溶体の形成でも可能**
- ・発光中心のアクセプター準位が変わらなければ、緑色発光ピークは短波長側にシフトする。

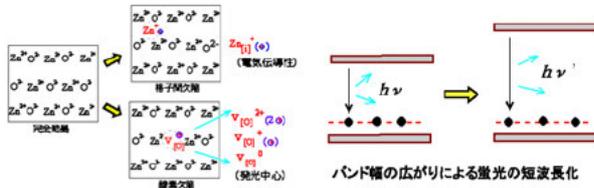


図4 酸化亜鉛型固溶体の設計

本研究では、有機酸塩から ZnO 固溶体を作製し、それを水素還元焼成処理して得られた ZnO 固溶体の発光特性について調査した。

2. 実験方法

まず、蛍光材料となるためには、高純度、各微粒子の組成均一性、ドーパントの均一分散が不可欠である。例えば、ドーパントの濃度は全体の 1/500 程度で、各微粒子への均一分散が発光の絶対条件となる。

塩化亜鉛(99.9%)及び塩化マグネシウム水溶液(99.9%)にシュウ酸アンモニウム(99.5%)水溶液を所定量滴下し、図5のように共沈法により有機酸複塩を作製した^{9, 10)}。これは、共沈法を用いて均一組成の粉末を作製する方法は、Ni-Fe-Mn スピネルサーミスタ¹¹⁾、(Ba,Pb)TiO₃ 誘電体¹²⁾、BaPbO₃ 熱電材料¹³⁾などの電子セラミックスにお

ける低コストな合成手法として広く知られている。十分安静に放置して得られた沈殿物を洗浄し、80℃で乾燥して粉末を得た。得られた粉末を大気中にて各温度で 2 時間焼成して ZnO 粉末を作製した。その粉末を N₂-H₂(7%)混合ガス雰囲気にて所定条件で焼成し、還元処理した ZnO 粉末を得た。評価は、XRD, SEM と PL 測定である。

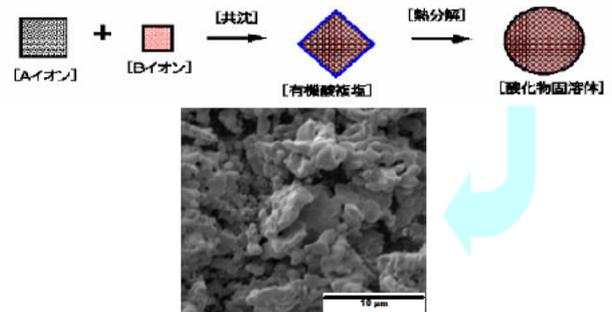


図5 有機酸複塩を利用した酸化亜鉛型固溶体の微粒子合成

3. 結果と考察

この材料設計の下、粉末X線回折により評価した結果、500℃という低い熱分解温度でも、Mg ドープ ZnO 型固溶体(単一相)の微粒子を合成することができた。こうして得られた微粉末を使い、水素還元処理を行った試料の PL スペクトルを図6に示す。

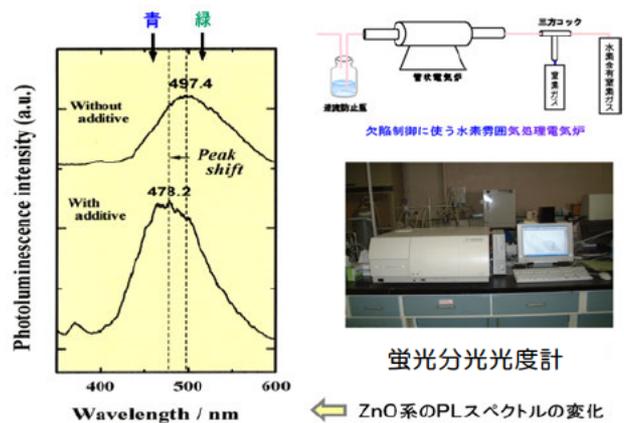


図6 酸化亜鉛型固溶体の還元処理工程と PL 評価

低酸素分圧下で作製される ZnO の緑色蛍光体は、一般には 520nm 近傍に発光ピークを示すが、水素還元処理された試料では、約 500nm に発光ピークが観測された。さらに、マグネシウムを固溶させた試料に対して同様の処理を行った固溶体

試料では、発光ピークが図6に示されるように約478nmにシフトした。固溶体組成や水素還元処理条件などの適正化により、さらに短波長へと発光ピークをシフトさせ、青色の発光が可能となった。

4. まとめ

酸化物系青色蛍光体材料として、マグネシウムを部分固溶させた酸化亜鉛型固溶体の開発をおこなった。我々の材料設計の発想および得られた結果から以下のようにまとめる。

- ・高純度の酸化亜鉛型固溶体（マグネシウム固溶）を Zn-Mg シュウ酸化物の熱分解により作製できた。
- ・酸化亜鉛に対するマグネシウムの固溶は、発光ピークの短波長化を促す。
- ・酸化亜鉛に対してマグネシウムを固溶させることにより、青～緑色(476nm)の発光ピークが観測された。
- ・酸化亜鉛型固溶体は、低コストな低電圧駆動 FPD 用青色蛍光体として期待される。

5. おわりに

新規蛍光体の開発は日々進歩しており、今後優れた発光特性を示す蛍光体が次々と開発されるとともに、課題となるのが蛍光体の印刷技術であると思われる。印刷技術への対応として、球状単分散粒子が必要である。その理由としては、

- ① 粉体の流動性と充填性から理想的な形状であり、スキージ膜にしても、きめ細かな表面が得られ、発光輝度の向上に繋がる。
- ② 今後の飛躍的な発展が予想される「インクジェット技術」への対応
- ③ 球状微粉体の合成技術が確立されると、蛍光体以外の多種多様な機能性無機粉体の製造に応用が可能となり、化学産業に対して、多くの潜在的な技術ニーズに応える。

このように蛍光体の開発は、蛍光が粒子表面で起こっている以上、表面の結晶性に影響されるので、粒子モルフォロジーの領域でも活発化され、さらなる展開が期待される。

参考文献

- 1) S. Iijima : "Helical micro-tubules of graphitic carbon". *Nature*, 345, pp56-58 (1991)
- 2) S. Iijima et al. : "Single shell carbon nanotubes of one nanometer diameter". *Nature*, 363, pp603-605 (1993)
- 3) D.S. Bethune et al. : "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls". *Nature*, 363, pp605-607 (1993)
- 4)) NEDO Home Page, <http://www.nedo.go.jp/nanoshitsu/project/pro21>
- 5) 牧野哲征ほか : "格子整合基板上に成膜した ZnO 量子井戸における室温での励起子誘導放出". *固体物理*, 36(5), pp297-306 (2001)
- 6) S.A.M. Lima et al. : "Luminescent Properties and Lattice Defects Correlation on Zinc Oxide". *Int'l. J. Inorg. Mater.*, 3, pp749-751 (2001)
- 7) K.Vannheusden et al. : "Mechanisms Behind Green Photoluminescence in ZnO Phosphor powders". *J. Appl. Phys.* 79 (10), pp7983-7990 (1996)
- 8) A.V. Dijken et al. : "Identification of Transition Responsible for the Visible Emission in ZnO Using Quantum Size Effects". *J. Lumin.*, 90, pp123-128 (2000)
- 9) 井上幸司ほか : "青色系蛍光体用酸化亜鉛系固溶体及びその製造方法並びに青色系蛍光体及びその製造方法". 特願 2005-50456(2005)
- 10) K. Inoue et al. : "Chemical preparation and photoluminescence of partially MgO-substituted ZnO powders". *J. Mater. Sci.*, Published online on Nov., (2005)
- 11) Y. Torii et al. : "Chemical Processing and Characterization of Spinel-type Thermistor Powder in the Mn-Ni-Fe Oxide System". *J. Mater. Sci.*, 31, pp2603-2607 (1996)
- 12) B.H. Choi et al. : "A Study on the Synthesis and Properties of (Ba,Pb)TiO₃ powder by Modified Oxalate Process". *J. Korean Ceram. Soc.*, 33, pp743-754(1996)
- 13) Y. Kodama et al : "Chemical Preparation

and Properties of Semi-metal BaPbO₃
Ceramics". J. Mater. Sci. Lett., 17,
pp1999-2001(1998)

(本研究は法人県民税の超過課税を財源としてい
ます)