

六価カチオン固溶による酸化亜鉛系材料の合成と特性評価

井上幸司*

Synthesis and Properties of the ZnO Phosphor Added Hexavalent Cation Element

Koji INOUE

Recently, the development of new sulfide-free phosphors with high efficiency is urgently needed for VFDs (Vacuum Fluorescent Displays) and FEDs (Field Emission Displays). In this paper, a ZnO phosphor added partially hexavalent cation (Mo) was prepared by flux methods and the properties were evaluated. The flux method gave higher emission than that of a conventional method. Annealing at 1923 K for 3 h in air, blue-green photoluminescence was observed. The PL material is expected as a low-cost and blue-green light-emitting diodes.

Key words: Phosphor, ZnO, Mo addition, Photoluminescence (PL), Electric property

1. はじめに

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辿っている. 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.

そこで, 以下各論的に次世代ディスプレイ用蛍光体に求められる特性を述べる. 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, 安定性を維持したまま励起電圧が数 kV 以下で発光が可能

* プロジェクト研究課

な低電圧型蛍光材料が必要となっている¹⁾。

現在、代表的な蛍光材料に多く含まれている 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地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。

酸化亜鉛は古くから釉薬等に用いられ、近年では触媒、蛍光体、電子写真用感光体、ガスセンサー、透明導電膜、紫外線レーザー等のエレクトロニクス材料への幅広い用途に拡大している²⁾。このように、酸化亜鉛材料の用途拡大の背景には、安定的な供給が可能であったことも一因である。原料鉱物である閃亜鉛鉱は世界中のさまざまな地域の鉱山より産出されており、またその精錬が容易なことから安定的な供給が可能となっている³⁾。現在の用途拡大の背景に、酸化亜鉛の圧電性⁴⁾、n型半導特性やイオンドーピングによる抵抗率の制御がエレクトロニクス材料として注目すべき特徴を持っている。

そこで本研究では、半導体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、ZnO に二価のカチオンである Mg を固溶させた報告⁵⁻¹⁰⁾に基づいて、フラックス法によって六価のカチオンであるモリブデン (Mo) を酸化亜鉛に固溶させることで、ほとんど検証されていない MoO₃-ZnO 粉末の発光および電気的特性の変化を検証することを目的とした。

2. 実験方法

2. 1 試薬原料

出発原料としてキシダ化学製の塩化カリウム (純度 99.5%)、三酸化モリブデン (純度 99.5%)、高純度化学研究所製

の酸化亜鉛 (純度 99.9%) を採用した。

2. 2 混合

出発原料である三酸化モリブデンと酸化亜鉛を表 1 の組成比となるよう秤量し、さらに塩化カリウムを三酸化モリブデンと酸化亜鉛の総量に対して 10mol% を添加した。秤量した粉末を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鉢にて 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。

表 1 MoO₃ および ZnO 粉末の混合組成比 (mol%)

三酸化モリブデン MoO ₃	酸化亜鉛 ZnO
0	100
1	99
3	97
4	96
5	95
6	94
7	93
10	90
	mol%

2. 3 焼成

得られた混合粉末は内径 42mm、高さ 36mm のアルミナ坩堝に入れ、坩堝の蓋を少しずらした状態でかぶせた。これは焼成時に少量発生する塩素ガスの抜け道を作るためである。次に、アルミナ坩堝を電気炉に入れ、昇温速度 5°C/min にて 1000-1200°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

冷却後試料を取り出し、アルミナ乳鉢及び乳鉢にて 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、100℃の乾燥機にて 1 時間乾燥させることで三酸化モリブデン添加酸化亜鉛試料を得た。

2. 5 成形・焼結

試料粉末の成形助剤として、あらかじめキシダ化学製のポリビニールアルコール（重合度 500）を重量比で三倍の蒸留水に溶かし、ポリビニールアルコール溶液を作製した。得られたポリビニールアルコール溶液を合成した酸化亜鉛試料に、ポリビニールアルコール溶液：酸化亜鉛試料 = 1 : 100（重量比）となるように秤量し、アルミナ乳鉢にて約 20 分混合した。その後、得られた混合粉末を直径 15mm の空洞を持つ円柱形の金型に入れた。試料を充填した後、一軸加圧を 50MPa で 3 分行い、その後冷間等方加圧（CIP）にて 100MPa の等方圧力で 10 分間保持した。

CIP 後、成形体を電気炉にて 500℃でポリビニールアルコールを分解、1200℃で酸化亜鉛試料を焼結させる 2 段階保持の温度プログラムで常圧焼結した。

2. 6 特性評価

2. 6. 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。X 線回折装置には株式会社 Ultima IV を用いた。

2. 6. 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、格子定数が変化し、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、以下に示す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、試料の固溶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...)

λ : 入射 X 線波長

θ : 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. 6. 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（SEM, JSM-6510M 日本電子(株)製）により微細構造観察を行った。

本実験では、前処理として粉末を真鍮製の試料台（Type-AB BSBM 日進 EM）にカーボン製の粘着シート（STR-9180 日進 EM）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（JEOL-1600 Auto-fine-coater 日本電子）を用い、イオンスパッタ法により行った。

2. 6. 4 紫外線励起蛍光波長測定

合成した蛍光粉末を分光蛍光光度計（F-4500 形 日立ハイテクノロジー(株)製）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長、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、光電子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。

2. 6. 5 電気抵抗率測定

電気抵抗率測定を熱電特性測定装置（オザワ科学製, RZ200liF）を用いて四端子法にて行った。試験片寸法は常圧焼結により得られた円柱形焼結体をダイヤモンドカッターにより 3×4×10mm に切削して用い、導電線にニラコ製の直径 0.2mm 白金線を用いた。

3. 結果と考察

3.1 結晶相同定

三酸化モリブデン，酸化亜鉛，酸化カリウムフラックスを原料として，三酸化モリブデンの添加量を 1mol%-10mol% の範囲で変化させ，焼成温度 1000-1200℃ 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．

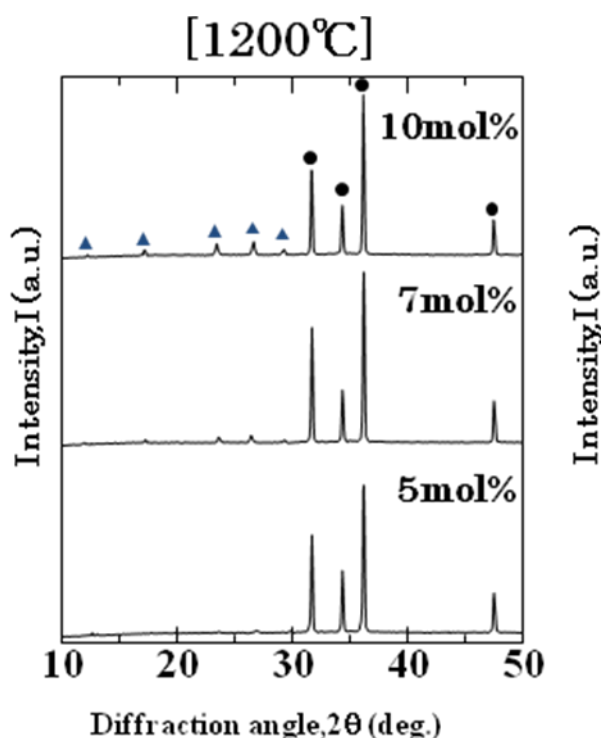
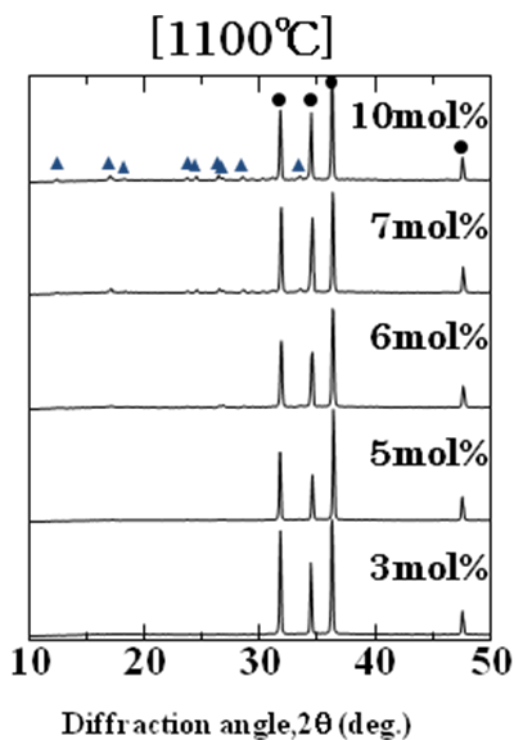
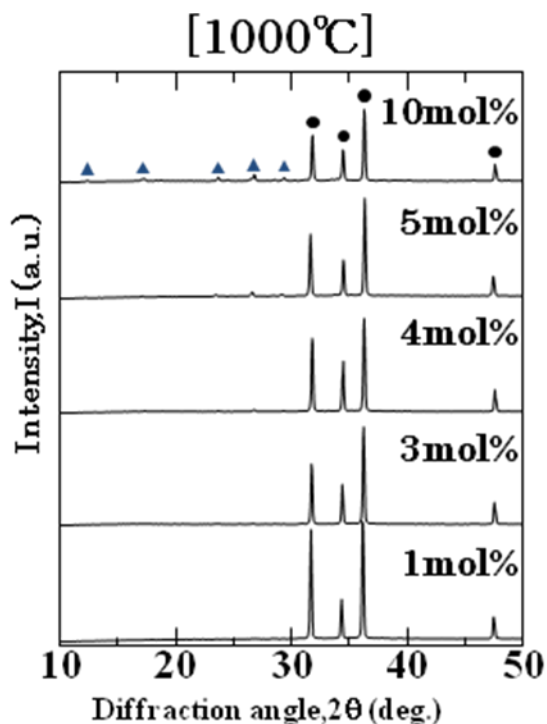


図 1 1000-1200℃で焼成された ZnO 粉末の粉末 XRD パターン

- : ZnO (Hexagonal)
- ▲ : MoO₃ (Orthorhombic)

この結果より，すべ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．しかし，三酸化モリブデンを 4-10mol% 添加して 1000℃ で焼成した試料，6-10mol% 添加して 1100℃ で焼成した試料，5-10mol% 添加して 1200℃ で焼成した試料において斜方晶の三酸化モリブデンの回折ピークが確認された．これは三酸化モリブデン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．

なお、ZnO への Mg の固溶限界はこれまでの結果⁵⁻⁶⁾から 12mol% であり，Mo の固溶は Mg と比較すると限界値が小さいことがわかった．

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 軸格子定数と三酸化モリブデンの添加量の関係を示す．この結果より，1000℃ で焼成した試料では三酸化モリブデンを

4mol%添加した時点で c 軸格子定数の増加は飽和に達しているが, 1100°Cで焼成した試料では 5mol%添加した時点で c 軸格子定数の増加が飽和に達しており, 焼成温度を 1000°Cから 1100°Cに上昇させることで酸化亜鉛に固溶する三酸化モリブデン量が増えることが確認できる. しかし, 1200°Cで焼成した試料では 1000°C, 1100°Cで焼成した試料に比べて急激な固溶量の低下が確認された. これは, 1200°Cで焼成した試料はフラックスである塩化カリウムと原料の三酸化モリブデンが反応して三酸化モリブデンの酸化亜鉛への固溶が阻害されたためであると考えられる. なお, 合成した全ての試料の中で, 1100°Cで焼成した試料が最も酸化亜鉛結晶の c 軸格子定数が小さくなったことがわかる. この結果より 1100°Cでの焼成が三酸化モリブデンを最も酸化亜鉛に多く固溶させることのできる焼成温度であると言える.

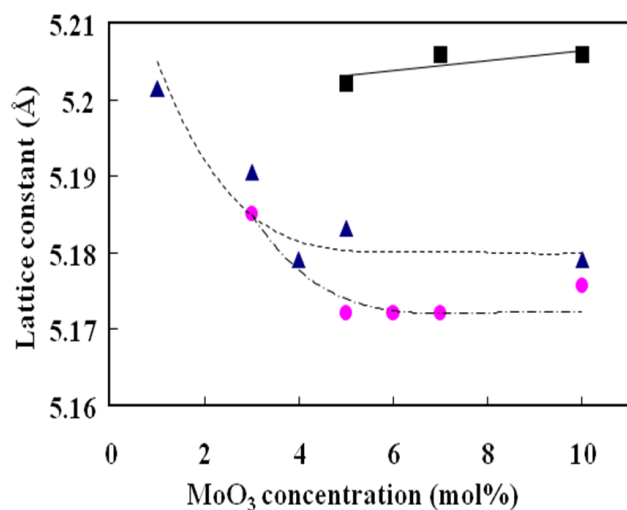


図 2 Mo 添加量に対する所定温度で焼成された ZnO の格子定数 (c 軸)
 ■ : 1200°C ● : 1100°C ▲ : 1000°C

3. 2 微細構造観察

三酸化モリブデンの添加量を 1-10mol%とし, 三酸化モリブデン, 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 1000-1200°Cで焼成した試料の微細構造観察結果を図 3, 4, 5 に示

す.

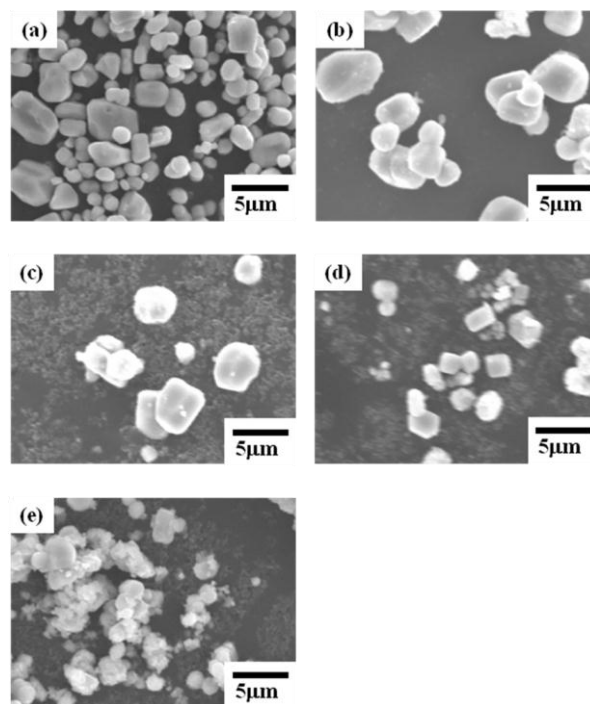


図 3 1000°Cで焼成した MoO₃-ZnO 粉末の SEM 写真 (MoO₃ 添加量 : (a)1mol%, (b)3mol%, (c)4mol%, (d)5mol%, (e)10mol%)

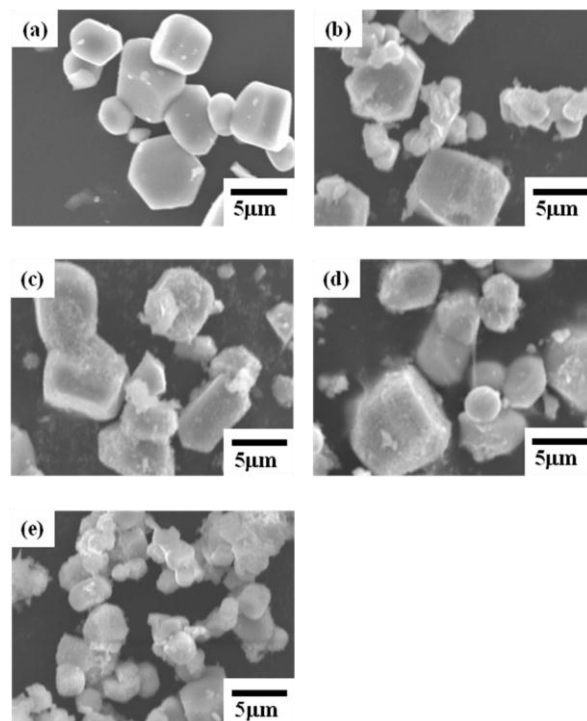


図 4 1100°Cで焼成した MoO₃-ZnO 粉末の SEM 写真 (MoO₃ 添加量 : (a)1mol%, (b)3mol%, (c)4mol%, (d)5mol%, (e)10mol%)

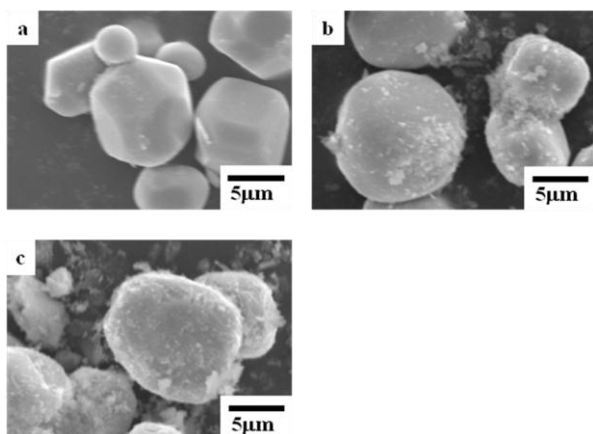


図5 1000℃で焼成した MoO₃-ZnO 粉末の SEM 写真 (MoO₃ 添加量 : (a)1mol%, (b)7mol%, (c)10mol%)

この結果によると 1000℃で焼成した試料は平均粒子径が 2.9μm, 1100℃で焼成した試料は平均粒子径が 5.4μm, 1200℃で焼成した試料では平均粒子径が 12.4μm の酸化亜鉛の粒子が確認され, 1000℃から 1200℃の範囲で焼成温度を上昇させることによって酸化亜鉛の結晶粒子径が増加することが確認された。また, 1200℃で焼成した試料の例でみられるように, 試料粉末中には球状に近い丸みを帯びた粒子が多く確認された。これは, 焼成時に融解した塩化カリウムフラックスと固体である酸化亜鉛結晶の界面において, 固液界面の物質移動が活発になり, 酸化亜鉛表面の原子が表面エネルギーを小さくするように分散したためである。

3. 3 紫外線励起蛍光波形測定

合成試料中に単相の酸化亜鉛のみが析出して, かつ三酸化モリブデンの固溶量が最も多かった, 三酸化モリブデンを 5mol% 添加し 1100℃で焼成した酸化亜鉛試料の三次元励起・蛍光スペクトルを図 6 に示す。近紫外領域では波長 370nm の励起光で最も強度の強い蛍光が得られることが分かった。したがって, 本実験では励起波長を 370nm に設定し蛍光スペクトルを測定した。なお, 焼成温度を

1000-1200℃の範囲, 三酸化モリブデンの添加量を 0-10mol% の範囲で変化させた場合も同様の結果を得た。

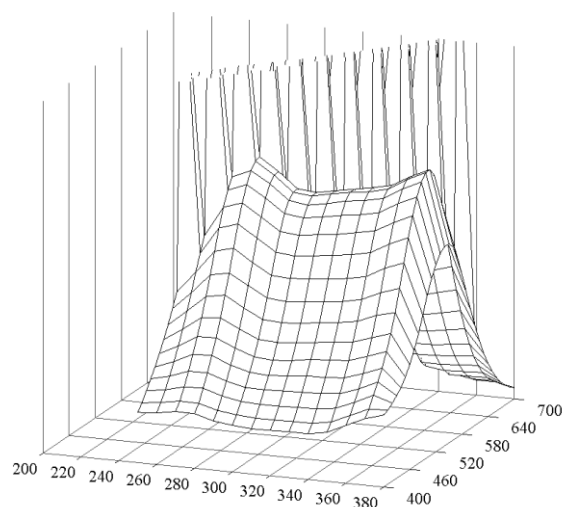


図 6 1000℃で焼成した MoO₃-ZnO 粉末の PL 3次元スペクトル

図 7 に三酸化モリブデンの添加量及び焼成温度別の蛍光ピークの測定結果を示す。この結果によると, 三酸化モリブデンを添加させた全ての酸化亜鉛試料において 540nm 付近の蛍光ピークが確認された。これは, 三酸化モリブデンを添加させて酸化亜鉛の Zn²⁺イオンに Mo⁶⁺イオンが置換固溶することによって不純物準位が新たに形成されたためである。また, 三酸化モリブデンの固溶量による蛍光強度を比較すると 1000℃, 1100℃にて焼成した試料では, 三酸化モリブデンの固溶限界に達するまでは添加量の増加と共に蛍光強度が増加した。しかし, 1000℃で焼成した場合の三酸化モリブデンの添加量 4mol%, 1100℃で焼成した場合の三酸化モリブデン添加量 5mol%以上と, 固溶限界以上に三酸化モリブデンを添加した試料については, 添加量の増加とともに蛍光強度の低下が確認された。これは, 固溶限界まで三酸化モリブデンを添加することで Mo⁶⁺イオンの置換によるキャリアが増加して蛍光強度が強まるが, 固溶限界を超えて三酸化モリブデンを添加すると試料内に残留した三酸化モリブデン結

晶が酸化亜鉛の蛍光を阻害するためであると考えられる。また、1000℃で焼成した試料と1100℃で焼成した試料では1100℃焼成の試料の方が、より蛍光強度が強くなる傾向を示した。これは、1100℃にて焼成した試料が1000℃で焼成した試料に比べて固溶限界量が増加したのに加え、結晶粉末の結晶性が向上したことが原因であると考えられる。なお、1200℃焼成では十分に三酸化モリブデンの固溶が成されなかったため、蛍光強度の大きな低下を招いた。

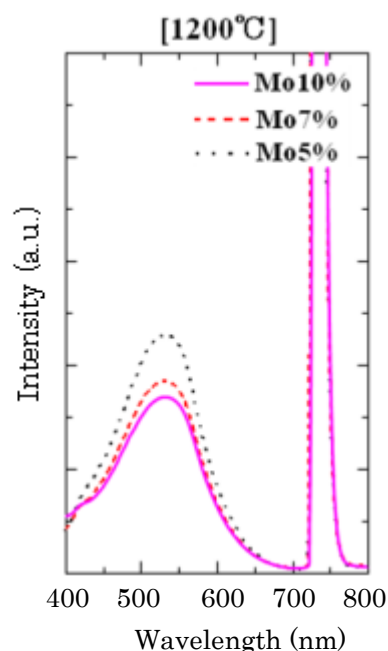
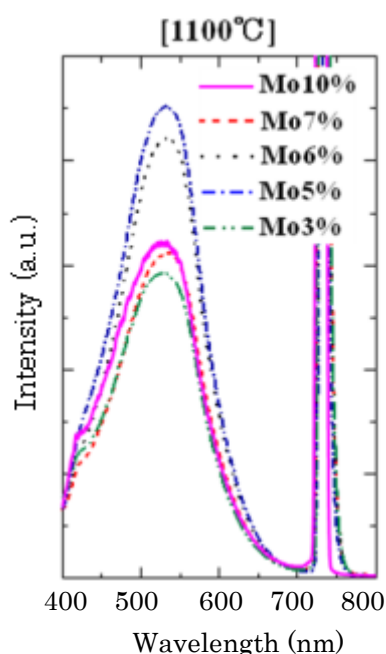
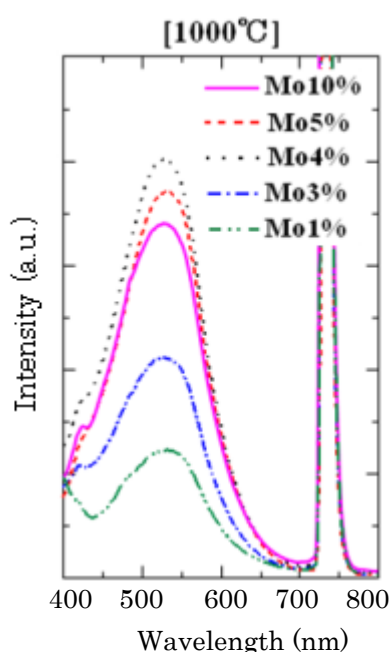


図7 1000-1200℃で焼成した MoO₃-ZnO 粉末の PL 発光スペクトル

3. 4 電気抵抗率測定

図8に三酸化モリブデン添加量及び焼成温度別の電気抵抗率測定結果を示す。この結果によると、全ての三酸化モリブデン固溶条件の中で、1100℃で焼成した試料の体積抵抗率が最も低くなる結果となった。また、三酸化モリブデンの固溶量別に比較すると1100℃焼成条件では5mol%、1000℃では4mol%と三酸化モリブデン固溶限界に達するまでは三酸化モリブデン添加量増加に対応して体積抵抗率も低下した。これは、電気伝導率がキャリア密度に比例するためである。本実験の場合は三酸化モリブデンが酸化亜鉛に固溶することで Zn²⁺イオンに Mo⁶⁺イオンが置換して電子が過剰な状態となる。それゆえ、三酸化モリブデンの固溶量が増加するにつれてキャリア（電子）密度が増加し、電気伝導度が向上した。一方で、三酸化モリブデンの固溶限界を超えて添加した場合、添加量を増加させるにつれて体積抵抗率が増加した。これは、四端子法によって体積抵抗率を測定するために試料粉末を焼結した際に母体の酸

化亜鉛に固溶せず単体の結晶相として残留した三酸化モリブデンが粒界に偏析して、焼結体試料中の電荷の伝達を阻害したためであると考えられる。

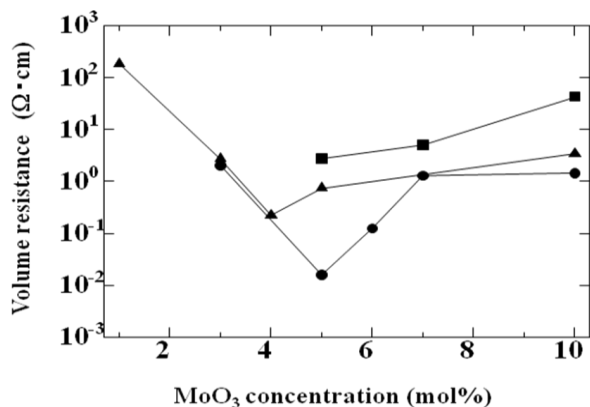


図8 1000-1200°Cで焼成した MoO₃-ZnO 焼結体の電気低効率

■ : 1200°C ● : 1100°C ▲ : 1000°C

4. まとめ

フラックス法により三酸化モリブデンを固溶した酸化亜鉛を合成し、その特性評価を行った。

- 1) フラックス法により三酸化モリブデンを酸化亜鉛に固溶させることにより 1000°Cの焼成温度で最大 4mol%, 1100°Cおよび 1200°Cの焼成温度で最大 5mol%三酸化モリブデンを固溶させることができた。
- 2) 微細構造観察結果より 1000°Cで焼成した試料は平均粒子径が 2.9μm, 1100°Cで焼成した試料は平均粒子径が 5.4μm, 1200°Cで焼成した試料では平均粒子径が 12.4μm の球状に近い酸化亜鉛の粉末を確認した。
- 3) 酸化亜鉛に三酸化モリブデンを固溶させることで 540nm 付近に蛍光ピークを持つ蛍光体を合成した。特に焼成温度 1100°Cで合成した試料は高い蛍光強度を示した。

- 4) 得られた三酸化モリブデン固溶酸化亜鉛試料を CIP 処理後常圧焼結 1200°Cにより焼結し、四端子法により体積抵抗率を測定したところ、三酸化モリブデンを 5mol%添加して 1100°Cで焼成した酸化亜鉛試料にて 1.16×10^{-2} (Ω·cm) の体積抵抗率を得た。

参考文献

- 1) 竹内学 “表面技術” 56,[5] p252 (2005)
- 2) 長祥隆 “セラミック工学ハンドブック【第2版】[応用] p99-100 日本セラミックス協会 (2002)
- 3) 財団法人経済産業調査会 “鉱物便覧 平成 14 年度版” p134-135 (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” p730 (1971)
- 5) K.INOUE, et al.,: “Chemical preparation and photoluminescence of partially MgO-substituted ZnO powders”. J. Materials Sci., 41, p1269-1271 (2006)
- 6) K.INOUE, et al.,: “Fabrication and Cathodeluminescence of Partially MgO-Substituted ZnO Powders”. J. Ceramic Soc., Jpn., 114[7], p620-623 (2006)
- 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_{0.2}Zn_{0.8}O superlattices.” Appl. Phys. Lett. 75, p980-982 (1999)
- 9) T.Makino, et al.,: “Band gap engineering based on Mg_xZn_{1-x}O and Cd_yZn_{1-y}O ternary alloy films.” Appl. Phys. Lett. 78, p1237-1239 (2001)
- 10) A. Ohtomo, et al.,: “Mg_xZn_{1-x} as a II-VI widegap semiconductor alloy.” Appl. Phys. Lett. 72, p2466-2469 (1998)