

電融アルミナ系酸化物青色蛍光体の PL 特性

井上幸司* , 橋本 忍**

Photoluminescence Property of Oxide Blue Phosphor in the System Molten Al_2O_3

Koji INOUE and Shinobu HASHIMOTO

Recently, the development of new sulfide-free phosphors with high efficiency is urgently needed for VFDs and FEDs. The fabrication for molten alumina(Al_2O_3) and the effect of partially substituted Ca, B, Na on the photoluminescence (PL) were investigated in this research. In the samples annealed at 1373 K for 2 h in air, blue photoluminescence was observed. The PL material is expected as a low-cost and blue light-emitting diodes.

Key words : Al_2O_3 , MgO, Phosphor, LED

1. はじめに

1.1 フラットパネルディスプレイ

現在,フラットパネルディスプレイ(以下,FPDと略する)は発光方式の違いから液晶ディスプレイ(Liquid Crystal Display : LCD),プラズマディスプレイパネル(Plasma Display Panel : PDP),有機 EL(Organic Electroluminescence Display : OLED),FED(Field Emission Display)の4つのタイプに分けられる。LCDは蛍光灯などのバックライトから出た光を偏向フィルタ,液晶層,偏向フィルタの順に通過させ,カラーフィルタに当てて着色している。液晶に電界を通して偏光をコントロールしシャッターの役割をしている。LCDの特徴はFPDの中で唯一の非発光ディスプレイであり,光源にバックライトを使用している。そのためディスプレイの寿命はバックライトに依存し,冷陰極蛍光灯に使われている白色成分の三原色の中で青色の劣化が一番早い。CRTに対しては消費電力を抑えるメリットが有るのだが,他のFPDとは違いバックライトを常に点灯させ続けるために,42型以上の大きさでは消費電力に課題のあるPDPよりもエネルギーを多く消費してしまう。

また応答性は悪く,視野角も限定されている。PDPは厚さ3mm程度の二枚のガラス基板に挟まれたセル構造をしており,光の三原色に対応する三つのドットが集まってできている。電極からこのセル内に封入したガスに電流を流して放電させるとプラズマが生じて紫外線を発生させる。この紫外線がそれぞれのセルの蛍光体にぶつかって,可視光の光を放っている。蛍光灯と同じ放電現象を用いているために放電経路が長いほど高い効率を得られ,大型化に向いている。OLEDは基板上に電極,ホール輸送層,発光層,電子輸送層,陰極の順に堆積させて作られる。そこに電圧を印加すると,陽極から注入されたホールと陰極から注入された電子が発光層内で再結合し,そのエネルギーによって励起された有機材料から発光が観察される。RGB並置法や色変換法,カラーフィルタ法により光をカラー化している。紙のように薄型で軽量にすることが可能であるが,大画面化に課題があり,寿命や色再現性にも問題がある。FEDの原理はCRTと同じで電子放出源から真空中に電子を放ち,表示画面に塗布された蛍光体にぶつけて発光させている。特徴はCRTと違い電子銃がガラス基板上に多数存在し,画素と対になっていること。これにより,薄型大画面の平面ディスプレイを作ることが出来る。電子銃にフィラメントを使わず冷陰極を用いるので印加電圧が低く,

* 電子・機械研究課

** 名古屋工業大学大学院工学研究科

偏向コイルも必要としないため消費電力を大幅に抑えることが可能である。42型以上の大型ディスプレイでは、計算上はLCDやPDPの1/3以下に消費電力を抑えることが出来る。FEDはスペースや高真空維持の問題からPDPやLCDに比べ開発が遅れているが、これらの技術が確立された後には発光効率やコストの面で蛍光体が重要な材料となる。¹⁻³⁾

1.2 FPD用蛍光体

光の3原色の中でも青色は緑色や赤色と比べて高い輝度を持った蛍光体の作製が困難であり、現在でも十分な輝度のもは得られていない。CRTなどの従来のディスプレイの青色蛍光体にはZnSとCdSを結晶母体とした非局在型の蛍光体が使われていた。この蛍光体は導電性を持っているので、電子線を放射しても絶縁破壊やチャージアップを起こさないメリットがあった。しかし、硫化物を母材としているために化学的安定性に問題があり、劣化に伴う発光効率の低下が避けられない。また、カドミウムは環境にもよくないために使用が制限されている。このため、FEDなどのFPDに使用することを目的とした新規青色系蛍光体の開発が必要となっている。近年開発される青色系蛍光体の多くは酸化物や窒酸化物を結晶母体とし、希土類元素であるEu²⁺を発光中心としている。

一方で、電気熔融法により作製されるアルミナは焼結しにくく不活性であり、高温における変形が少なく、強度や耐磨耗性、耐食性にも優れていることから、耐火物用の骨材として使用されている。⁴⁾この電融アルミナの中に紫外線に対して青色蛍光を放出する特性を持っているものがあるということが本研究室により確認されている。また、超音波噴霧熱分解法によって作製された酸化アルミニウム薄膜が400nmから500nmの青色波長を含む領域において蛍光ピークを持つことがA.Ortizにより報告されている。⁵⁾ゾル-ゲル法によって作製された単相のアルミナ多孔体も同様の性質を持つことがJ.Wrzeszczにより報告されている。⁶⁾これらのことから、希土類を加えないAl₂O₃系青色系蛍光体の開発が期待される。

新規蛍光体の作製には共沈法やゾル-ゲル法、固相反応法が用いられることが多いのだが、共沈法やゾル-ゲル法では試料作製が複雑で工場規模での生産には不向きあり、固相反応法では十分に反

応させるためには高い温度が必要となる。それに対して、フラックス法とは目的物と反応せずかつ目的物と分離が簡易な融剤を用いて合成や単結晶生成を行う方法であり、結晶成長が促進され高融点化合物結晶を低温で得られるという利点がある。また、不純物混入の可能性も極めて少なく、試料作製方法も簡便であることから本実験ではフラックス法を用いて青色系蛍光体を作製した。

本研究では、新規青色系蛍光体の作製の基礎研究として、電融アルミナについて調査して発光特性を示す原因の調査、フラックス法により青色系蛍光体を作製して混合比や焼成温度などの条件の違いが蛍光特性に与える影響について明らかにする。

2. 実験方法

2.1 出発原料

本研究に使用した出発原料は、Al₂(SO₄)₃・14H₂O、Al(OH)₃、CaO、K₂SO₄、Na₂SO₄、Na₂B₄O₇（全てキシダ化学株式会社製；純度99mass%以上）である。

ただし、Al₂(SO₄)₃・14H₂Oはアルミナ坩堝に入れ、300℃で12時間加熱し、脱水してから使用した。CaOはアルミナ坩堝に入れ、900℃で9時間加熱し、脱水及び脱炭してから使用した。

2.2 Ca-Al-Oの作製

電融アルミナの結晶組成と同じ組成の試料を得るために、K₂SO₄をフラックスとして使用し、CaOを加えて次の条件により作製した。

出発原料をAl₂(SO₄)₃:CaO:K₂SO₄=1:0.1:2のモル比で混合して、1100℃で3時間焼成した。

出発原料をAl₂(SO₄)₃:CaO:K₂SO₄=1:X:2(X=0,0.05,0.1,0.2)のモル比で混合して、1300℃で3時間焼成した。

2.3 Al₂O₃の作製

Al₂O₃単相の蛍光特性を調べるためにNa₂SO₄フラックスの混合比と焼成温度を変えて次の条件により作製した。

出発原料をAl(OH)₃:Na₂SO₄=1:X(X=0.5,0.75,1,1.25,1.5)のモル比で混合して、1000℃で3時間焼成した。

出発原料をAl(OH)₃:Na₂SO₄=1:1のモル比で混合して、900℃,950℃,1050℃および1100℃で3時間焼成した。

2.4 Na₂B₄O₇ を添加した Al₂O₃ の作製

Al₂O₃ の出発原料に Na₂B₄O₇ を添加することによる蛍光特性への影響を調べるために添加量と焼成温度を変えて次の条件により作製した。

出発原料を Al(OH)₃ : Na₂B₄O₇ : Na₂SO₄ = 1 : X : 1 (X=0.025, 0.05, 0.075) のモル比で混合して, 1000 で 3 時間焼成した。

出発原料を Al(OH)₃ : Na₂B₄O₇ : Na₂SO₄ = 1 : 0.075 : 1 のモル比で混合して, 900 および 1100 で 3 時間焼成した。

2.5 特性評価

2.5.1 結晶相同定

合成した粉末の結晶相を同定するために粉末 X 線回折 (X-ray Diffraction : XRD) 装置 (島津製作所製 XRD-D1) により定性分析を行った。

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。

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

d : 面間隔
 n : 整数 ($n = 1, 2, 3 \dots$)
 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

2.5.3 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。

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附着, 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。

3. 結果と考察

3.1 アルミナの評価

3.1.1 フォトルミネッセンス

図 1 に分光光度計を用いた電融アルミナ粉末の発光スペクトルを示す。測定条件は, 励起波長が 254 nm で, 励起側スリットおよび蛍光側スリットが 1.0 nm である。

ブロードなピークではあるが蛍光波長が 420 nm から 440 nm の所にピークを持ち, 青色系で蛍光していることが確認された。また, ピークの裾が 400 nm から 600 nm 付近まで広がっており, 200 nm 以上の広い範囲で蛍光を示していた。このために, 紫や青色だけでなく人の目で感じやすい緑や黄色の波長の光が混じり, 色純度が落ち白みを帯びていると考えられる。

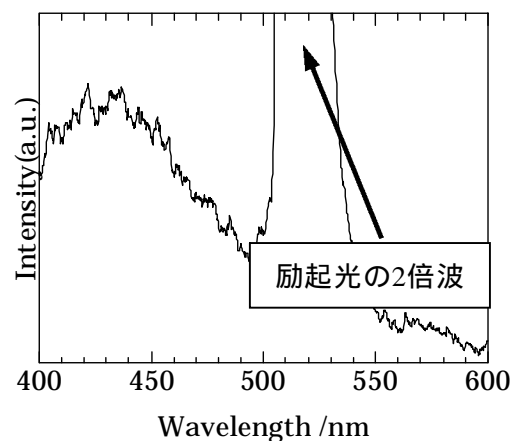


図1 溶融アルミナの PL スペクトル

3.1.2 元素分析

表 1 に電融アルミナの成分を抽出した試料溶液 A と B の ICP-MS 測定結果を示す。なお, A および B とは, 不純物量が極微量であることを鑑みて,

粉末を酸に溶解させた際の濃度を変化させた。ちなみに、A を濃度が高い溶液とした。

表1 ICP-MS 法による化学分析値(溶融アルミナ粉末)

Quantitative analysis			
Element	Quantity	Mass Ratio	
Fe	0.851691 ppm	0.01%	
Si	7.44383 ppm	0.14%	
Na	3.82855 ppm	0.05%	
Qualitative analysis			
Range	Element (a rough estimate)		
Solution A	over 100 ppm	Ca	(140 ppm)
	over 0.1 ppm	K	(0.11 ppm)
		Sr	(0.49 ppm)
		Mn	(0.0002 ppm)
Solution B	over 100 ppm	Ca	(700 ppm)
	over 1 ppm	K	(1.7 ppm)
		Sr	(2.0 ppm)
		Mg	(0.0001 ppm)
	under 0.1 ppm	Mn	(0.0001 ppm)

定量分析を行った結果、Fe, Si, Na の元素の含有量は全て 0.2 %以下であった。この数値は XRD で検出されないため、Fe, Si, Na は不純物として粒子間や格子間に存在しているものと推察される。

また、Ca 成分が 100 ppm 以上含まれており、式(1)と(2)を用いて存在割合に換算すると、約 1.5 %以上になることが分かった。Ca のイオン半径は Al のイオン半径の 2 倍以上あるため、Ca イオンはアルミナの Al サイトに置換したりアルミナ格子内に固溶したりするのではなく、Ca-O 酸化物もしくは Ca-Al-O 系複合酸化物の形で含まれているものと考えられる。

なお、参考ではあるが、K と Sr、そして僅かではあるが Mn と Mg も含まれていることが確認された。

これらの元素も Fe や Si と同様に不純物として粒子間や格子間に存在しているものと考えられる。

Mn や Fe は軌道内遷移により発光中心となることもあるが、その発光波長は青色よりもエネルギーの低い赤色領域にあるため青色系の蛍光特性に関与していないと思われる。

3. 1. 3 X線回折

図2に電融アルミナ粉末の XRD 結果を示す。

電融アルミナの主成分は α - Al_2O_3 相であることが分かった。15° 付近と 33° 付近に α - Al_2O_3 ではないピークが見られた。このピークは ICP の結果を考慮すると、Ca 化合物の他には XRD に検出される程度の存在割合を示す元素が無いことから、 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ であると考えられる。

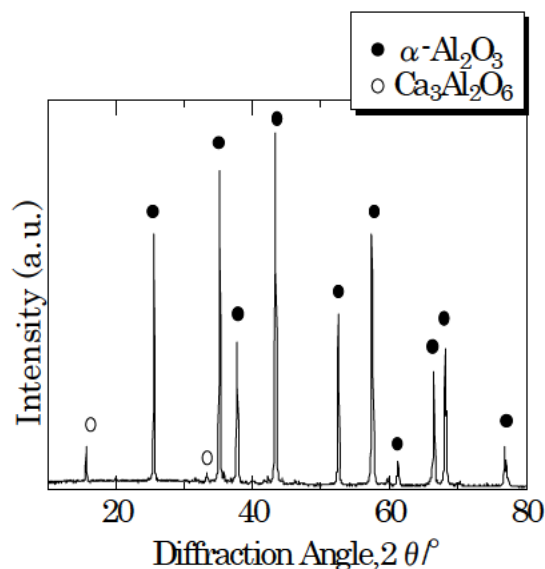


図2 溶融アルミナ粉末の XRD パターン

3. 2 Ca-Al-O の作製

3. 2. 1 X線回折

3. 2. 1. 1 焼成温度による影響

図3に出発原料を $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 : \text{CaO} : \text{K}_2\text{SO}_4 = 1 : 0.1 : 2$ のモル比で混合して、1100°C と 1300°C で焼成し作製した粉末の XRD 結果を示す。

1100°C で焼成した試料では α - Al_2O_3 以外のピークは見られないが、1300°C で焼成した試料では 15°, 32°, 33° にピークが出ており、 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ が形成されていることが確認された。1100°C で焼成したものは温度が十分ではないために、既に形成されている α - Al_2O_3 と CaO が反応せずフラックスである K_2SO_4 と反応してしまい、 $(\text{Ca},\text{K})\text{SO}_4$ が形成された。 $(\text{Ca},\text{K})\text{SO}_4$ は水溶性のためにフラックスの洗浄時に除去されてしまい、XRD にはピークがでなかったと考えられる。

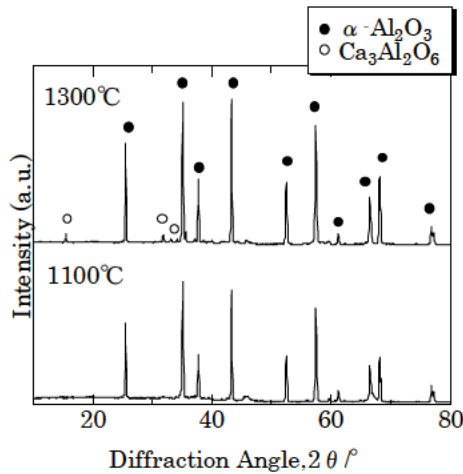


図3 1100°Cおよび1300°Cで3時間焼成した混合粉末 ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3:\text{CaO}:\text{K}_2\text{SO}_4 = 1:0.1:2$) の XRD パターン

3. 2. 1. 2 混合比による影響

図4に出発原料を $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3:\text{CaO}:\text{K}_2\text{SO}_4 = 1:X:2$ ($X=0, 0.05, 0.1, 0.2$) のモル比で混合して、1300°Cで焼成し作製した粉末の XRD 結果を示す。

出発原料に含まれる CaO が多くなるに従い 15° 付近に出ている $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ のピークが大きくなった。他に Ca に由来するピークが観察されないことから、加えた CaO は全て Al_2O_3 と反応していると考えられる。X = 0.2 では $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相と $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 相が形成され、電融アルミナとほぼ同じ結晶相の粉末が作製できた。

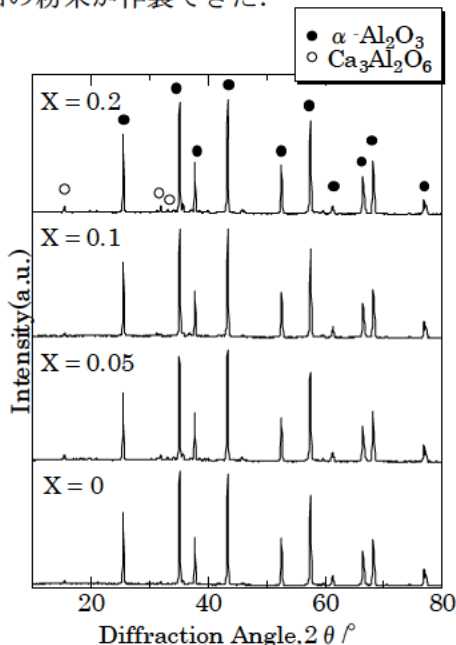


図4 1300°Cで3時間焼成した混合粉末 ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3:\text{CaO}:\text{K}_2\text{SO}_4 = 1:x:2$) の XRD パターン

3. 2. 2 フォトルミネッセンス

図5に出発原料を $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3:\text{CaO}:\text{K}_2\text{SO}_4 = 1:X:2$ ($X=0, 0.2$) のモル比で混合して、1300°Cで焼成し作製した粉末の PL スペクトル結果を示す。励起光の波長が 254 nm で、励起側スリットと蛍光側スリットが共に 2.5 nm の条件で測定した。

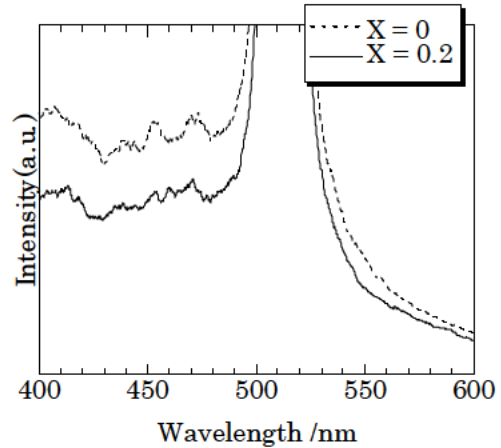


図5 1300°Cで3時間焼成した混合粉末 ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3:\text{CaO}:\text{K}_2\text{SO}_4 = 1:x:2$) の PL スペクトル

図4より X = 0.2 では電融アルミナとほぼ同じ結晶相の粉末が作製できていたのだが、図5より $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ が形成されることで、可視光の低波長側の蛍光強度が全体的に低下した。これは $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ より後の段階で形成された $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ が、紫外線による $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の励起を阻害しているからだと考えられる。

3. 3 Al_2O_3 の作製

3. 3. 1 混合比による影響

3. 3. 1. 1 X線回折

図8に出発原料を $\text{Al}(\text{OH})_3:\text{Na}_2\text{SO}_4 = 1:X$ ($X = 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5$) のモル比で混合して、1000°Cで焼成し作製した粉末の XRD 結果を示す。

X = 0.5 ~ 1.5 の全ての試料で、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のピーク以外に 29° と 32° に $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ と思われるピークが確認された。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ が Na_2SO_4 フラックス中で α 相の Al_2O_3 に反応していく際に、 α 相になる手前で γ 相と κ 相を形成しており、 α 相に転移せずに κ 相のまま残ったものがピークとして現れていると考えられる。また、フラックスの混合比に関係なく κ 相が形成されていることから、 $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ の形成はフラックスの量の違いによる影響を受けにくいと考えられる。

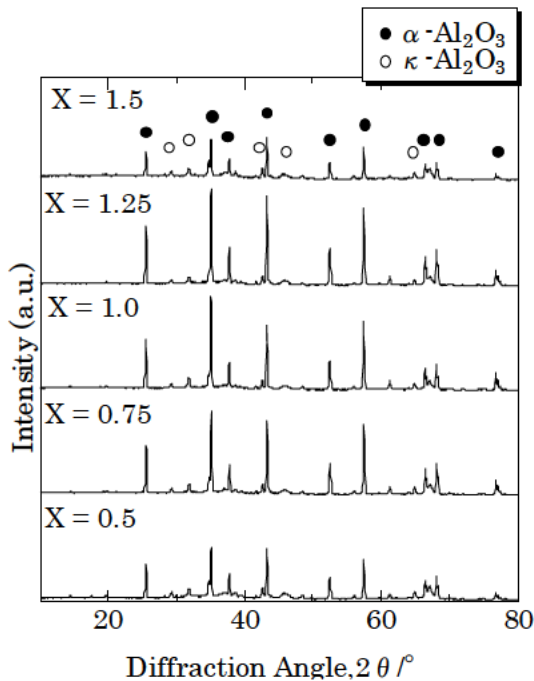


図6 1000°Cで3時間焼成した混合粉末 (Al(OH)₃:Na₂SO₄ = 1:x) のXRDパターン

α -Al₂O₃のピークにはフラックスの量による影響が大きく現れていた。フラックスの混合比がX=0.5と1.5の試料では、他の3つの試料(X=0.75, 1, 1.25)に比べてピーク強度が約半分であり、結晶性が低くなっている。このことから、フラックス法により α -Al₂O₃を作製する場合には、フラックスの量が少ないとフラックスによる効果が十分に得られないので結晶性が低下する、そしてフラックスの量が多いとフラックスが反応を阻害してしまい結晶性が低下するものと考えられる。

3. 3. 1. 2 フォトルミネッセンス

図7に出発原料をAl(OH)₃:Na₂SO₄ = 1:X (X = 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5)のモル比で混合して、1000°Cで焼成し作製した粉末のPLスペクトル結果を示す。励起光の波長が254 nmで、励起側スリットと蛍光側スリットが共に2.5 nmの条件で測定した。

混合比を変えて作製した5つの試料がほぼ同じ蛍光特性を示した。その蛍光特性は500 nm付近から低波長側に行くに従って蛍光強度が上がり始め、400 nmまで上がり続ける傾向にあった。蛍光強度はXが1.5, 1.25, 0.75, 0.5, 1の順に大きくなっていったが、この順番に規則性はないと考えられる。図6から、全ての混合比の試料におい

て主成分が α -Al₂O₃で、その他は κ -Al₂O₃があるだけでフラックスとは全く化合していないことが分かっている。よって、これらの蛍光スペクトルの変化は α -Al₂O₃もしくは κ -Al₂O₃が原因となっている可能性が高い。

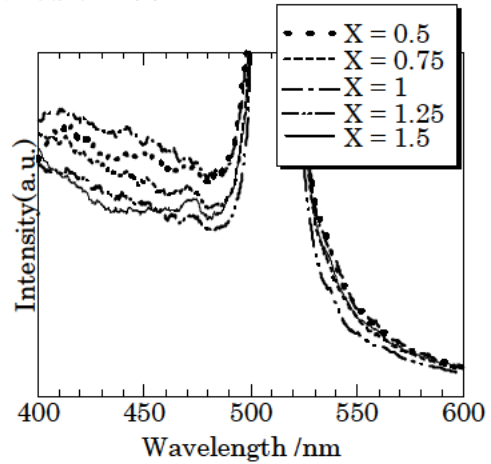


図7 1000°Cで3時間焼成した混合粉末 (Al(OH)₃:Na₂SO₄ = 1:x) のPLスペクトル

3. 3. 2 焼成温度による影響

3. 3. 2. 1 X線回折

図8に出発原料をAl(OH)₃:Na₂SO₄ = 1:1のモル比で混合して、900°Cから1100°Cまで焼成温度を変えて作製した粉末のXRD結果を示す。

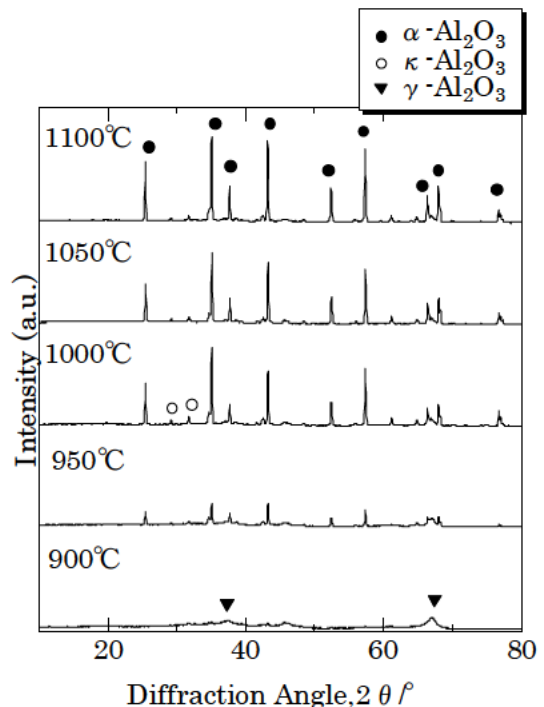


図8 900-1100°Cで3時間焼成した混合粉末 (Al(OH)₃:Na₂SO₄ = 1:1) のXRDパターン

900°Cでは37°と67°に γ - Al_2O_3 のピークがあるだけで、 α - Al_2O_3 のピークは確認されなかった。950°Cでは γ - Al_2O_3 のピークと α - Al_2O_3 のピークが確認されたが、 α - Al_2O_3 のピークが小さいので γ 相から α 相への転移の途中であると思われる。1000°Cでは γ 相から α 相への転移が完了し、 γ - Al_2O_3 のピークがなくなっている、そして κ - Al_2O_3 のピークが29°と32°に確認された。1050°C以上になると1000°Cで焼成したときのXRD結果とほぼ同じであったが、焼成温度が上がるにつれて κ - Al_2O_3 のピーク強度が徐々に低下していた。これらの各温度の結晶相変化より、 Na_2SO_4 をフラックスとして用いたとき、次のように $\text{Al}(\text{OH})_3$ の反応が進むものと考えられる。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ は先ず脱水して γ 相の Al_2O_3 を形成する。その後、950°C付近で α 相と κ 相に転移する。 κ 相は焼成温度の上昇により徐々に α 相へと転移する。

3. 3. 2. 2 フォトルミネッセンス

図9に出発原料を $\text{Al}(\text{OH})_3 : \text{Na}_2\text{SO}_4 = 1 : 1$ のモル比で混合して、900°Cから1100°Cまで焼成温度を変えて作製した粉末のPLスペクトル結果を示す。励起光の波長が254 nmで、励起側スリットと蛍光側スリットが共に2.5 nmの条件で測定した。

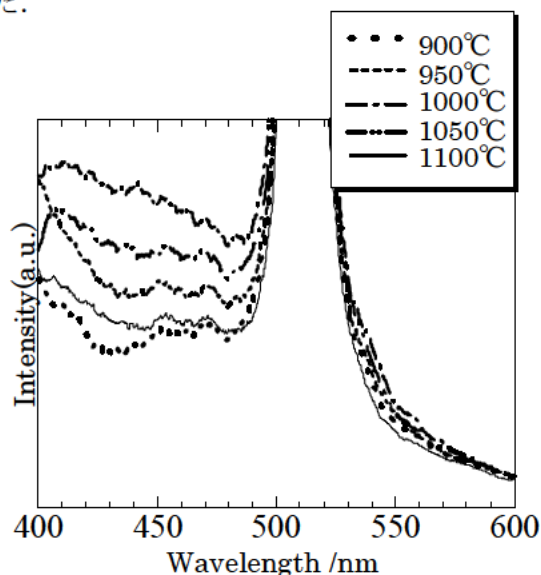


図9 900–1100°Cで3時間焼成した混合粉末 ($\text{Al}(\text{OH})_3 : \text{Na}_2\text{SO}_4 = 1 : 1$)のPLスペクトル

900°Cと950°Cでは430 nmから400 nmにかけてピークの一部と思われるものが確認された。

1000°Cになるとその形がなくなっていることから、これは α - Al_2O_3 に相転移する前の γ - Al_2O_3 の蛍光特性と考えられる。全体的な蛍光強度は焼成温度を上げていくに従い1000°Cまでは上がっていった。しかし、それ以上温度を上げると蛍光強度は逆に低下した。1000°C以上では400 nmから500 nmの間でピークのないブロードな蛍光スペクトルが確認された。950°Cと1000°Cのスペクトルの差を考えると435 nmを中心とした青色系領域の蛍光強度が増加していることが分かる。950°Cと1000°Cの結晶相の違いから、このスペクトルの変化は α - Al_2O_3 に起因していると考えられる。

3. 4 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を添加した Al_2O_3 の作製

3. 4. 1 混合比による影響

3. 4. 1. 1 X線回折

図10に出発原料を $\text{Al}(\text{OH})_3 : \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{Na}_2\text{SO}_4 = 1 : X : 1$ ($X=0, 0.025, 0.05, 0.075$)のモル比で混合して、1000°Cで焼成し作製した粉末のXRD結果を示す。

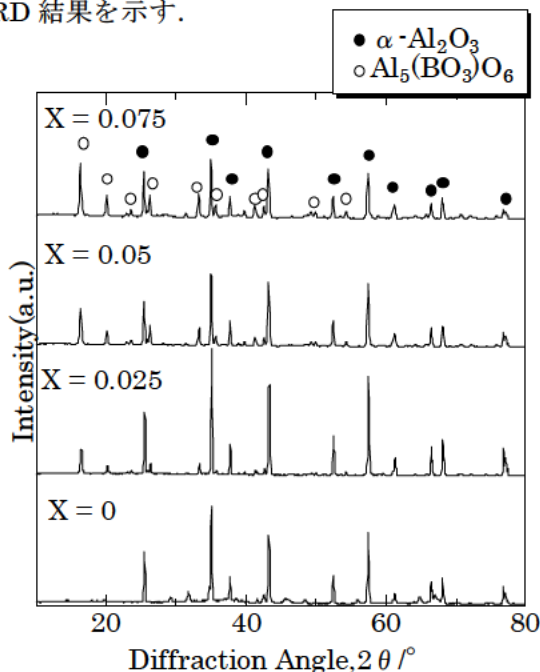


図10 1000°Cで3時間焼成した混合粉末 ($\text{Al}(\text{OH})_3 : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 = 1 : x : 1$)のXRDパターン

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を加えても α - Al_2O_3 が形成されること、および $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の添加量に従って $\text{Al}_5(\text{BO}_3)\text{O}_6$ が形成されることが確認された。 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ に含まれていたNaは融解したフラックスの中に分散して

しまい、フラックスを洗浄した時に一緒に除去されたと考えられる。

3. 4. 1. 2 フォトルミネッセンス

図 11 に出発原料を $\text{Al}(\text{OH})_3:\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Na}_2\text{SO}_4 = 1:X:1$ ($X=0, 0.025, 0.05, 0.075$) のモル比で混合して、 1000°C で焼成し作製した粉末の PL スペクトル結果を示す。励起光の波長が 240nm で、励起側スリットと蛍光側スリットが共に 2.5nm の条件で測定した。

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を添加して焼成した粉末は $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を添加していない粉末と比較して、蛍光特性が改善し、蛍光スペクトルが 430nm を中心に山の形になった。図 10 の $\text{Al}_5(\text{BO}_3)\text{O}_6$ の形成量と蛍光強度の増加量が比例していないことから、 $\text{Al}_5(\text{BO}_3)\text{O}_6$ 相自身は蛍光特性に関係してないと考えられる。添加量を増やしたにも関わらず $X=0.05$ と 0.075 で効果が少なかったのは、 $\text{Al}_5(\text{BO}_3)\text{O}_6$ 相の形成により Al が失われ過ぎたために、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が十分に形成されなかったからだと考えられる。

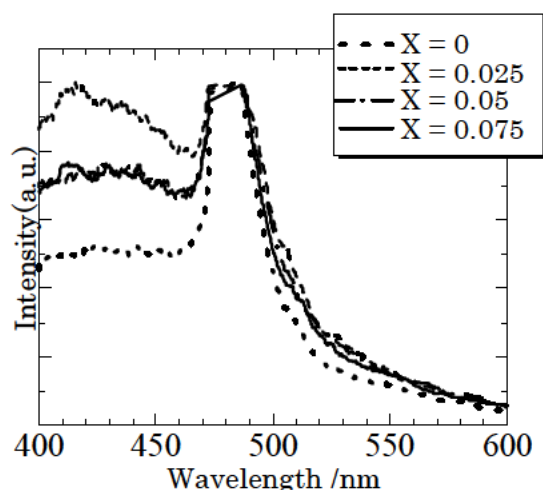


図 11 1000°C で 3 時間焼成した混合粉末 ($\text{Al}(\text{OH})_3:\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 = 1:x:1$) の PL スペクトル

3. 4. 2 焼成温度による影響

3. 4. 2. 1 X線回折

図 12 に出発原料を $\text{Al}(\text{OH})_3:\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Na}_2\text{SO}_4 = 1:0.075:1$ のモル比で混合して、 900°C 、 1000°C および 1100°C で焼成し作製した粉末の XRD 結果を示す。

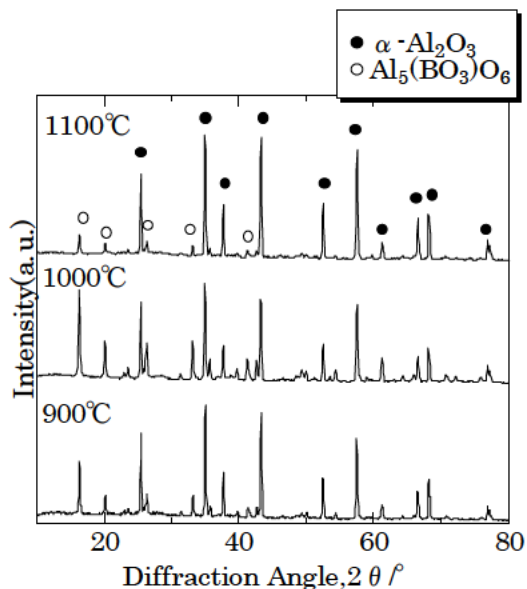


図 12 $900\text{--}1100^\circ\text{C}$ で 3 時間焼成した混合粉末 ($\text{Al}(\text{OH})_3:\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 = 1:0.075:1$) の XRD パターン

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を加えることで Al_2O_3 の γ 相から α 相への相転移温度が約 100°C 下がることが確認された。これは加えた $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ から分散した Na が元々フラックスに含まれていた Na と合わさることで、反応を促進させるフラックスの効果の向上したからだと考えられる。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ と $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ が反応して形成された $\text{Al}_5(\text{BO}_3)\text{O}_6$ 相は、 900°C から 1000°C に焼成温度を上げると結晶性が向上し、 1000°C から 1100°C に焼成温度を上げると分解してしまうことが確認された。分解した $\text{Al}_5(\text{BO}_3)\text{O}_6$ 相から $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が形成され、Na と同様に B もフラックス中に分散し、冷却過程で $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ に戻ってしまったと考えられる。

3. 4. 2. 2 フォトルミネッセンス

図 15 に出発原料を $\text{Al}(\text{OH})_3:\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Na}_2\text{SO}_4 = 1:0.075:1$ のモル比で混合して、 900°C 、 1000°C および 1100°C で焼成し作製した粉末の PL スペクトル結果を示す。励起光の波長が 240nm で、励起側スリットと蛍光側スリットが共に 2.5nm の条件で測定した。

全ての温度条件の粉末で青色系の発光が確認された。 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を加えていない時、 900°C の粉末は 1000°C の粉末より蛍光特性において大きく劣っていたが (3. 3. 2. 2, 図 9), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を加えることで 900°C の粉末は 1000°C の粉末と

同程度の蛍光特性が得られた。これは3.4.2.1で述べたように Al_2O_3 結晶の相転移によるものと考えられる。1100°Cだけが低くなっていたのは、1100°Cでは900°Cや1000°Cと違い $\text{Al}_5(\text{BO}_3)\text{O}_6$ が分解しているでフラックス中に Na だけでなく B も分散してしまい、フラックスの環境が変わってしまったためだと考えられる。

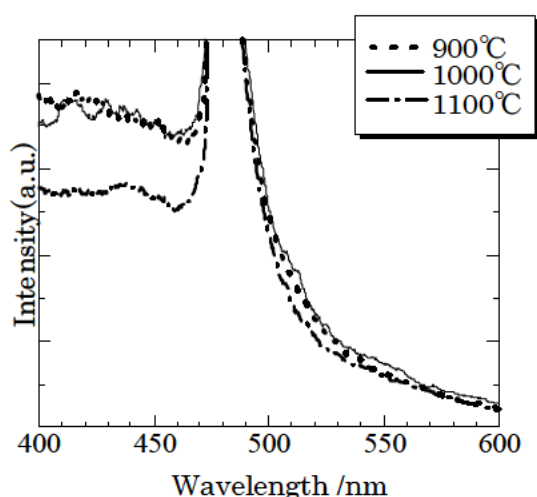


図13 900-1100°Cで3時間焼成した混合粉末 ($\text{Al}(\text{OH})_3 : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 = 1 : 0.075 : 1$) の PL スペクトル

4. まとめ

4.1 電融アルミナについて

電融アルミナについて調査した結果、次のとおり知見を得た。

- ・希土類イオンは含まれてない。
- ・ Al_2O_3 結晶相もしくは $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 結晶相が青色系蛍光特性に起因している。

4.2 Ca-Al-O について

フラックス法により Ca-Al-O を作製した結果、次のことが分かった。

- ・ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{CaO} - \text{K}_2\text{SO}_4$ から電融アルミナと同じ結晶組成の粉末が作製できる。
- ・ フラックス法により Al_2O_3 結晶相中に形成された $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 結晶相は青色系蛍光特性に良い影響を与える。

4.3 フラックス混合比と焼成温度について

フラックスの混合比と焼成温度を変えて Al_2O_3 を作製した結果、次のことが分かった。

- ・ フラックスの混合比を変える Al_2O_3 の結晶性に変化が生じる、しかし結晶相は変わらない。
- ・ 900°Cから1000°Cの間で γ 相から α 相に転移する。
- ・ γ 相は400 nm以下の波長に蛍光ピークを持つ。
- ・ α 相はブロードなスペクトルではあるが青色系の蛍光を示す。

4.4 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の添加効果について

出発原料に $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を加えて Al_2O_3 を作製した結果、次のことが分かった。

- ・ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を添加すると γ 相から α 相に転移する温度が低くなる。
- ・ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を添加することで低い焼成温度により優れた青色系蛍光体が得られる。
- ・ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ からフラックスに中の分散した Na と α - Al_2O_3 の蛍光特性の間に関係性がある。

謝辞

本研究は、独立行政法人科学技術振興機構 (JST) 重点地域研究開発推進プログラム (育成研究)「マルチカラーメッセージディスプレイ用高輝度酸化物蛍光体の研究開発」の下で行われました。関係各位に感謝します。

参考文献

- 1) 菰田卓哉：“FED がわかる本”。(株)工業調査会, p10-35 (2005)
- 2) <http://www.nanoelectronics.jp/kaitai/fed/index.htm>
- 3) 一之瀬昇ほか：“光機能材料セラミックス”。(株)オーム社, p143-146 (1988)
- 4) http://www.nikkeikin.co.jp/pages/products/products_p1/1a_02.html
- 5) A.ortiz et al, *J. Luminescence*, 81, p45-51 (1999)
- 6) J.Wrzyszcz et al, *J. Alloys and Compounds*, 341, p358-361 (2002)