

カチオンドーブによるワイドバンドギャップ型 ZnO 蛍光体の薄膜化

井上幸司* , 増田峰知*

Fabrication of the Cation Doped ZnO (s . s .) Thin Films

Koji INOUE and Takanori MASUDA

In this study , Mg doped ZnO particles were prepared using a solution technique . When 10 mol % of Mg as a row material : MgCl₂ was added to the solution of ZnCl₂ , the XRD pattern of the synthesized particles corresponded to ZnO thin film after drying and heating at 573-873 K . Since the diffraction peaks of MgO were not detected in the obtained ZnO film , 10 mass % of Mg seemed to be perfectly solved in ZnO . In addition , then thickness of the synthesized ZnO films showed micron size .

Key words : ZnO , Thin film , Phosphor , Photoluminescence (PL) , Cathodoluminescence (CL)

1 . はじめに

酸化亜鉛(ZnO)は、ワイドバンドギャップ半導体として知られ、また低電子線励起による発光特性が注目されている¹⁻¹⁰⁾。現在、薄型ディスプレイ用蛍光体の中で、電子励起による緑や青色発光を示す蛍光体として ZnS: Ag , Cl , ZnO:Zn や ZnGa₂O₄ などがあるものの、有害性、短寿命や原料単価の高コストなどの諸課題があり、新規の蛍光体が求められている。三重県工業研究所では、ZnO を中心に新規青色蛍光体を開発した¹¹⁾。これは、我々の知見¹²⁾から真空蛍光表示管(VFD)や電界発光型ディスプレイ(FED)などの電子線発光型蛍光体として優れた発光特性を示した。しかし、これまでは粉末の合成とその発光特性に焦点を絞って検討してきたため、薄膜特性については未着手であった。

そこで、本稿では、蛍光体合成で実績のある ZnO (緑色蛍光体) にマグネシウム(Mg) を多量に固溶させることで、緑色発光を青色発光にシフトさせることに成功した材料系をガラス基板に薄膜形成させ、その発光特性について報告する。

2 . 実験方法

2 . 1 出発原料および基板

本研究に使用した出発原料および基板を以下に示す。

原料：塩化亜鉛(99.9%)

原料：塩化マグネシウム(99.9%)

原料：シュウ酸アンモニウム(99.5%)

基板：石英ガラス

2 . 2 塗布溶液の作製

塩化亜鉛および塩化マグネシウムを所定濃度(Zn_{1-x}Mg_xO : x=0~0.1)となるように蒸留水に溶解および調製し、あらかじめ調製しておいたシュウ酸アンモニウム水溶液をカチオン量(ZnおよびMg)に対して等モルになるように原液を加えて有機酸複塩を作製した。これを150℃で20時間の還流により化学改質(シュウ酸化)を施した後、スターラーで混合して塗布溶液とした。

2 . 3 スピンコート法による塗布

製膜は、スピンコーターにガラス基板を吸着して固定し、その基板の上に注射器により塗布溶液を垂らして、基板を回転させるスピンコーター法により塗布した。回転は400rpmで5秒間回転させた後に、1200rpmで10秒間回転させた。回転終

* プロジェクト研究課

了後、所定の温度に加熱したヒーター上で2分間加熱し、その後3分間空冷した。このプロセスを10回繰り返した。塗布溶液は亜鉛塗布溶液の濃度を0.1Mとした。

なお、一連の作業は、下図のフローのとおりである。

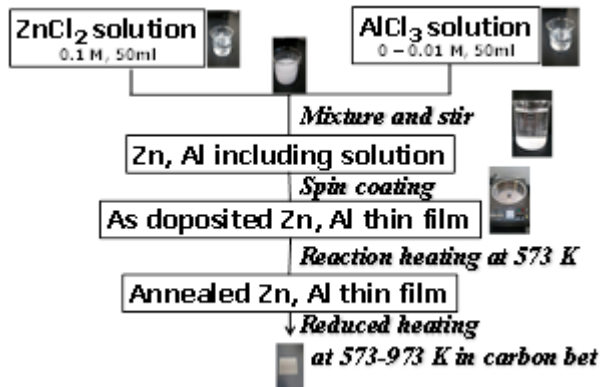


図1 溶液調製および薄膜作製のフロー図

2.4 塗布後試料の熱処理

塗布後、基板をアルミナポートに乗せて、電気炉を用いて熱処理を施して薄膜試料とした。熱処理温度は1173K、熱処理時の雰囲気は大気、熱処理時の温度プログラムは昇温速度、降温速度ともに5K/min、保持時間は3時間とした。

薄膜試料は、電気炉を用いて熱還元処理を施した。還元処理温度は773~873K、熱処理時の雰囲気は4%H₂-Ar(g)雰囲気とした。還元処理時の温度プログラムは昇温速度、降温速度ともに5K/minで、保持時間は3時間とした。

2.5 評価

薄膜の評価手法として、XRD、微構造観察(SEM)、紫外線発光(PL)、電子線発光(CL)およびCL-mapping+EDSを用いた。

3. 結果と考察

3.1 作製した薄膜基板の光透過性

まず、基板を還元熱処理する前後の外観写真を図2に示す。熱処理前の基板は縞模様かつ白濁しており、ほとんど透光性が見られなかった。しかし、これを熱処理することで、明らかに透明化することがわかった。よって、無機透明薄膜の作製には一定温度以上の熱処理が必要であることがわかった。

なお、熱処理前の基板上部の透明部分は、塗布

工程において基板をグリップした部分であるため、溶液が塗布されずに石英ガラスそのものが露出して透明となったものである。



図2 溶液を塗布した基板の焼成前後の外観写真 左：焼成前 右：焼成後

次に、図2で作製した基板の透光性を評価するために、透過率を測定した結果を図3に示す。

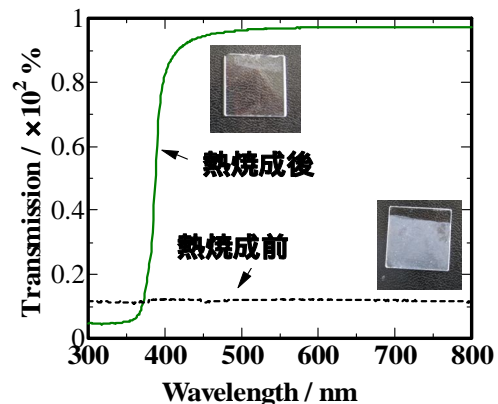


図3 溶液を塗布した基板の焼成前および焼成後の光透過率測定

熱焼成前の透過率は約10%であり、ほとんど光透過がない結果となった。しかし、熱処理を施すことで、透過率が90%強となり、図2の外観写真のとおり優れた透光性を有する基板であることがわかる。

3.2 薄膜基板のXRDによる定性分析

773Kおよび873Kの温度で焼成した基板(Zn_{1-x}Mg_xO: x=0~0.1)表面のXRD測定した(図4)。その結果から、いずれも六方晶系のZnOと立方晶系のMgOが析出していた。ただし、焼成温度が高いほどZnOの回折ピークが強くなったことから、結晶化が促進することがわかった。一般に、透明な無機膜を形成させるには高結晶化が有利と考えられるため、本研究の目的から高い焼成温度が求められる結果となった。

なお、本焼成は還元雰囲気で行ったが、大気雰囲気下で処理した基板も同様の結晶相が検出された。

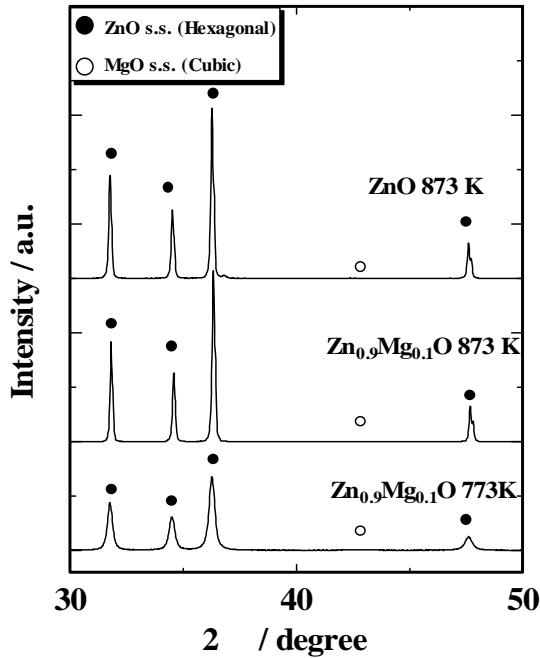


図 4 溶液を塗布した基板を 773 および 873K で焼成した後の基板表面における XRD パターン

3.3 薄膜基板の発光特性

最終的に還元 (873K, 3 時間) 焼成した薄膜の PL 測定を図 5 に示す。

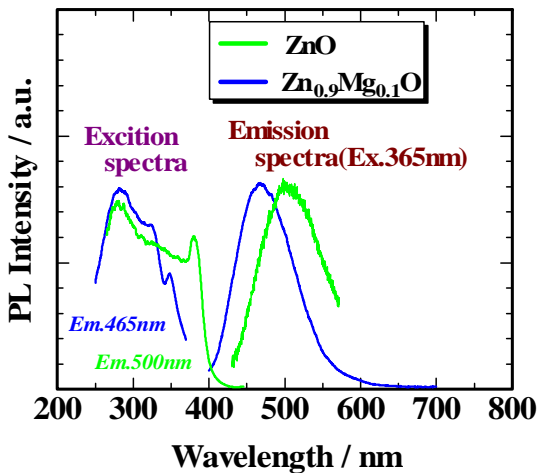


図 5 ZnO および $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ を塗布した基板の紫外線励起スペクトルおよび紫外線発光スペクトル

還元焼成処理された ZnO 薄膜 ($x=0.00$) で観測された発光スペクトルのピーク (約 500nm) は, MgO を固溶 ($x=0.1$) されることによって明らかに低波長にシフト (約 474nm) されることがわかった。シフト量は, おおよそ 30nm であった。

そして, ZnO の励起スペクトル幅が 250 ~

400nm であるのに対して, Zn-Mg-O 系は 250 ~ 350nm と変化して狭くなった。これも MgO が固溶されることによって, ZnO のバンド幅がワイド化されて, 吸収波長が高エネルギー化 (低波長化) された証拠と考えられる。

なお, 今回の発光特性は, これまで蛍光体の知見と同様の結果であり, ZnO に対する Mg の固溶するメカニズムも同様で Mg が Zn サイトに固溶し, そしてバンドギャップが大きい MgO (8eV) が ZnO (3.2eV) に固溶されることで ZnO のバンドギャップが広がって, 緑色発光から青色発光へブルーシフトしたと考えられる。

次に, ZnO に対する Mg の分布を調査するために, ZnO に MgO を 0 と 10mol% 固溶させた還元処理済みの基板表面の CL マッピングを図 6 に示す。

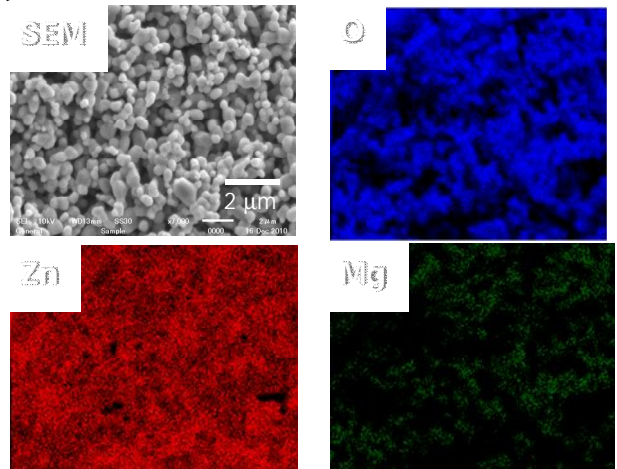


図 6 873K で焼成した $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ 溶液を表面塗布および焼成した基板表面の SEM および EDS 結果

Zn および O は表面全体に分散しているものの, Mg は Zn の存在箇所のみ存在していることから, MgO のような形で析出することなく, ZnO の Zn に Mg が置換固溶されていると考えられる。この知見から, ZnMgO 系固溶体を形成させるには, 本手法のような化学溶液法 (シュウ酸法) で原液を作製し, スピンコーター法により製膜する手法が薄膜化に有効であった。

次に, 作製した ZnO および ZnMgO の基板の電子線発光スペクトルを以下 (ZnO : 図 7, ZnMgO : 図 8) に示す。

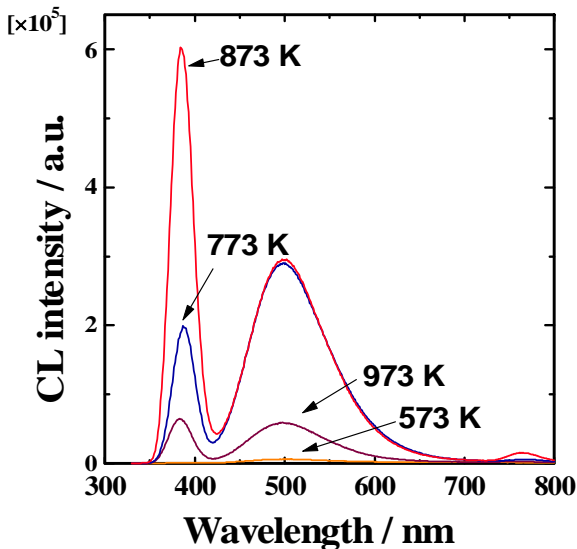


図7 873Kで焼成したZnO溶液を表面塗布した基板表面の電子線励起発光スペクトル

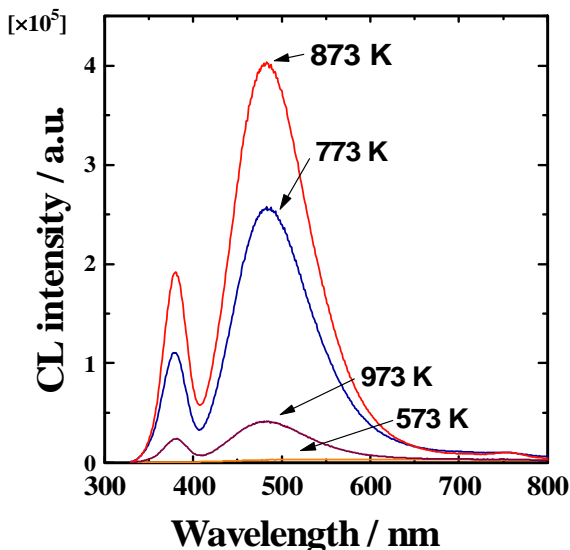


図8 873Kで焼成した $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ 溶液を表面塗布した基板表面の電子線励起発光スペクトル

ZnO に対する MgO 固溶化はワイドバンドギャップ化とそれに伴う緑(ZnO:Zn)から青色の発光へシフトできることがわかった。さらに、EDS 測定の結果から、Mg が均一に分散しており、その Mg の分散箇所と CL マッピング (474nm) がほぼ同一箇所に分布していることから、Mg 固溶した ZnO が青色発光を示す薄膜蛍光体であることがわかった。

4. まとめ

本実験では有機酸複塩を利用して亜鉛およびマグネシウムを溶解した溶液を調製し、それをガラス基板に塗布することで蛍光薄膜を作成し、その特性評価を行った。

- (1) シュウ酸法を駆使することで、微粒の ZnO および Mg ドープ ZnO 粒子からなる薄膜をガラスに形成できた。
- (2) Mg ドープにより、ZnO バンドギャップ幅を拡張した。
- (3) 本手法では 873K の焼成温度がより透光性の ZnO 系薄膜を形成できることがわかった。

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
- 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) 長祥隆 “セラミックス工学ハンドブック【第2版】[基礎]”. p252
- 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, p4149 (1969)
- 8) A. Ohtomo, et al. : “Structure and optical properties of ZnO/Mg_{0.2}Zn_{0.8} 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 widegap semiconductor alloy”. Appl. Phys. Lett. **72**, p2466-2469 (1998)
- 11) 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)
- 12) K. Inoue et al. : “Chemical preparation and photoluminescence of partially MgO-substituted ZnO powders”. J. Mater. Sci., Published online on Nov., (2005)

(本研究は、H22年度内閣府地域活性化交付金(住民生活に光をそそぐ交付金)事業で実施した。)