

# フラックス法による酸化亜鉛系材料の合成と特性評価

井上幸司\*

## Synthesis and Property of the ZnO Phosphor by Flux Method

Koji INOUE\*

Recently, the development of new sulfide-free phosphors with high efficiency is urgently needed for (Vacuum Fluorescent Displays) VFDs and (Field Emission Displays) FEDs. The fabrication of cation-heavy doped ZnO and the effect of partially substituted Mg on the photoluminescence (PL) were investigated in this research. The flux method method in this research was doper than conventional method. In the samples annealed 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, Photoluminescence (PL)

### 1. はじめに

現在、代表的な蛍光材料として表 1 に示すような物質があるが、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 (以下、ZnO と略する) は、陶磁器工業において釉薬用の成分として用いるため、明治期に西洋より日本に導入された人工材料である。しかし、近代以降での ZnO の用途は陶磁器釉薬に限られず、ゴムに対する加硫促進助剤、ガラスの脱泡剤、フェライト原料、バリスタ原料等多岐にわたる。

特に近年はその特性から触媒、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

途拡大が成され、私たちの生活の中でごく一般的な材料となっている<sup>1-2)</sup>。

表 1 代表的な蛍光体材料<sup>1 2)</sup>

Display	Color	Phosphor
CRT	Blue	ZnS : Ag,Al
	Green	ZnS : Cu,Al
	Red	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S : Eu
LCD (CCFL Backlight)	Blue	(SrCaBaMg) <sub>2</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

このように、ZnO 材料が私たちの生活の中で一般的なものとなった要因として、その多様な特性と市場への安定的な供給が可能であることが挙げられる。原料鉱物である閃亜鉛鉱は日本の神岡鉱山、豊羽鉱山、小坂鉱山、花岡高山や海外ではアメリカ、オーストラリアが世界有数の産出鉱床であり、小規模から中規模の鉱山も含めると世界中に産出地は分布しており、精錬も容易なことから安定的な供給が可能となっている<sup>3)</sup>。また、ZnO の基本特性は表 2 に示すとおりである。

特に結晶系 c 軸方向に圧電性を持つこと、格子間亜鉛イオン又は酸素空孔により n 型半導体とな

\* プロジェクト研究課

表2 ZnO の基本特性

Parameter	Value
Molecular weight	81.39
Melting point [K]	2248
Vapor pressure [Pa]	1600(1773K) 1.0 × 10 <sup>5</sup> (2223K)
Specific heat capacity [J/K・mol]	40.3(298K)
Thermal conductivity [W/m・K]	54(300K)
Thermal expansion [1/K]	2.92 × 10 <sup>-6</sup> (a // c, 300K) 4.75 × 10 <sup>-6</sup> (a ⊥ c, 300K)
Density [g/cm <sup>3</sup> ]	5.676

ること、電子線照射時の電子侵入深さが深いこと、イオンドーピングにより体積抵抗率を 10<sup>-4</sup>-10<sup>10</sup> Ω・cm にわたり制御することができるなど、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、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、物質の融点よりもはるかに低い温度で粉末を合成でき、高融点の物質、分解溶解する物質や多形転移がある物質の合成に有用であるフラックス法と組み合わせることにより、ディスプレイ材料の合成を行うことを目的とした。

なお、フラックス法とは、高温で溶解している溶媒（フラックス）に溶質を溶解させ除冷などによる溶解度の減少を利用して、過飽和液からセラミックス粉末や単結晶を育成する方法である<sup>2-5)</sup>。この方法は比較的簡便な装置と操作でセラミックス合成が可能である。

フラックス法による合成操作の中で最も重要なのがフラックスの選択と焼成条件の管理である。特にフラックスの選択は合成される粉末の結晶系や焼成温度にも影響を与える。一般的なフラックスとしては、ハロゲン化物 (KF, PbF<sub>2</sub> など) や塩化物 (KCl, CaCl<sub>2</sub>, NaCl など)、酸化物 (Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO, BiO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub> など) が単独又は組み合わせて用いられており<sup>5-6)</sup>、ハロゲン化物、塩化物、酸化物の順にフラックスとしての反応性が高い。フラックスからの粉末合成は溶解-析出のプロセスを利用したものであり、フラックス選択の際にはイオン半径、融点、化学結合のイオン性や酸・塩基性度などの特性がフラックス

としての適正を決定する。

## 2. 実験方法

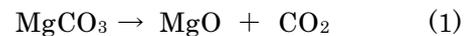
### 2. 1 試薬原料

出発原料として、キシダ化学製の塩化カリウム (純度 99.5%)、酸化マグネシウム (純度 99.0%)、高純度化学研究所製の酸化亜鉛 (純度 99.9%) を用いた。また、酸化亜鉛試料に酸素欠陥を生成させるために高純度化学製の炭素 (純度 99.9%) を用いた。

### 2. 2 混合

混合割合は、(1) 式で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, 1 : 10 : 10, 2 : 10 : 10, 2 : 8 : 10, 3 : 10 : 10, 2 : 8 : 10, 3 : 7 : 10 (mol ratio) の比になるように秤量した。

なお、酸化マグネシウムは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、予め前述の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、大気中 12 時間保持させることで下記の (1) 式の反応によって MgO 粉末を得た。



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内径 42 mm、高さ 36 mm のアルミナ坩堝に入れ、そのアルミナ坩堝を内径 82 mm、高さ 67 mm のさらに内容量が大きいアルミナ坩堝に還元用炭素 100 g 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でかぶせ、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 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(25w%)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 15 mm 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 50 MPa で 3 分加圧し、その後冷間等方加圧(CIP)にて 100 MPa 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 °C でポリビニールアルコールを分解、1200 °C 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 線回折装置には理学電機製 UltimaIV 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、格子定数に変化し、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、ブラッグの関係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。

### 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 (FE-SEM, S4100 日立ハイテクノロジー(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 紫外線励起蛍光波形測定

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 °C の範囲、酸化マグネシウムの添加量 0-30 mol% の範囲でフラックス法にて合成した試料粉末の結晶相を X 線回折により同定した。代表的な結果として 1000 °C で焼成した試料の XRD 結果を図 1 に示す。

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 20-30 mol% 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 25-30 mol% 添加して 900 °C で焼成した試料、酸化マグネシウム 10-30 mol% 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

ある。

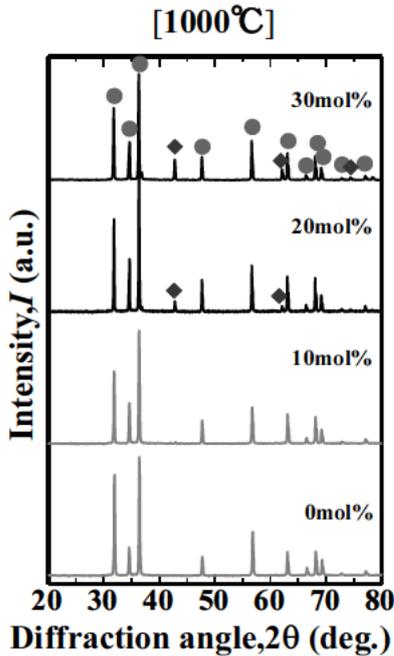


図1 1000°Cで焼成された ZnO 粉末の粉末 XRD パターン

図2にXRD測定結果から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。

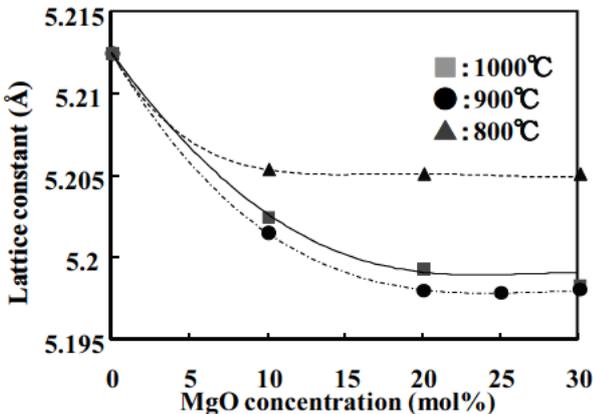


図2 Mg 添加量に対する所定温度で焼成された ZnO の格子定数 (c 軸)

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容量の限界に温度依存性がなく, 酸化マグネシウムを 20 mol%添加した時点で固容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 20 mol%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に MgO-ZnO 系の相平衡状態図を示す<sup>7)</sup>.

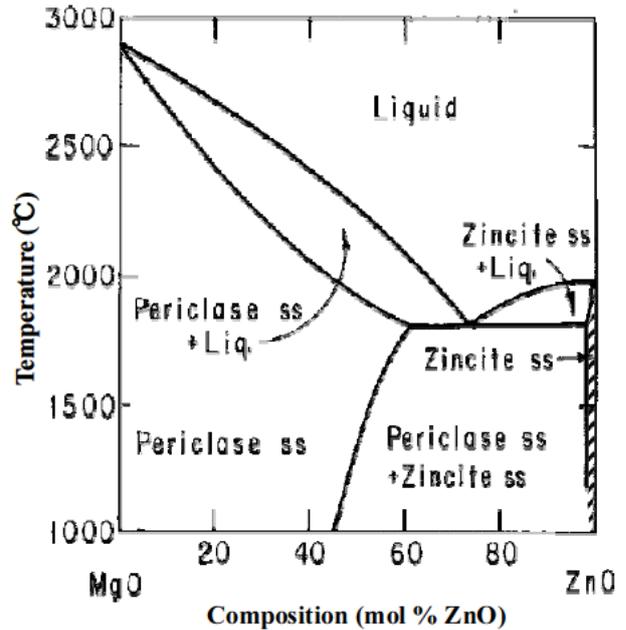


図3 MgO-ZnO 相平衡状態図<sup>7)</sup>

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斜線部)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り, 酸化マグネシウムの固容量は最大で約 5 mol%である. 一方, 焼成温度 900 °Cで酸化マグネシウムを最大で 20 mol%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である。

### 3. 2 微細構造観察

酸化マグネシウムの添加量を 0-30 mol%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を観察した。その中で、1000 °Cで焼成した試料の SEM 像を図 4 に示す。

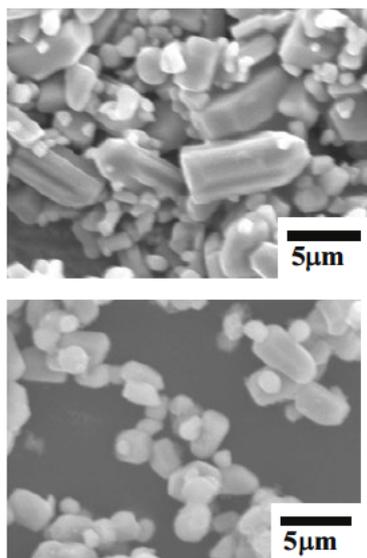


図 4 1000°Cで焼成した MgO-ZnO 粉末の SEM 写真  
(上) MgO 0mol%, (下) MgO 20mol%

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 20 mol%以上添加した試料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。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 4 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 20-30 mol%添

加して 900 °Cで焼成した試料 (図 4) や酸化マグネシウムを 10-30 mol%添加して 1000 °Cで焼成した試料では、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分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 の結果より、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溶量が最も多かった、酸化マグネシウムを 20 mol%添加して 900 °Cで焼成した酸化亜鉛試料の発光特性を評価した。

図 5 に、焼成温度を 1000 °Cで統一し、酸化マグネシウム添加量別の試料の蛍光波長の測定結果を示す。

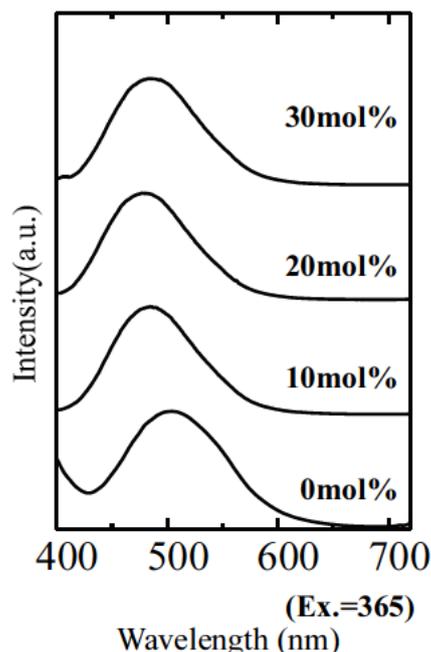


図 5 1000°Cで焼成した MgO-ZnO 粉末の PL スペクトル

近紫外領域において 365 nm 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 365 nm 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 0-30 mol% の範囲で変化させた場合も同様の結果を得た。

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 470-500 nm 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、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イオン半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すると、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であった。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 0、10 mol% 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、添加量が 20 mol% 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 472 nm となった。しかし、酸化マグネシウムを 20 mol% 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 20 mol% 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容量が増加するが、酸化マグネシウムの添加量が 20 mol% 以上では酸化マグネシウムの固容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 5 mol% であり、融液状態から固溶させるためには 1700 °C 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 °C の焼成温度で、酸化マグネシウムを最大 20 mol% 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 °C、1000 °C の条件下において 20 mol% 以上酸化マグネシウムを添加すると一部球状に近い粒子となった。
- 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 20 mol% 添加、1000 °C 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=500 nm）に比べて最大 28 nm 蛍光ピークを低波長化させ、472 nm の蛍光ピーク波長を示す蛍光粉末を得た。

#### 謝辞

本研究は、公益財団法人岡三加藤文化振興財団の研究助成の下で行われました。感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) 竹内学“表面技術”56,[5] p252 (2005)
- 2) 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)
- 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) 長祥隆ほか：“セラミック工学ハンドブック【第

- 2 版】[応用]“. 日本セラミックス協会, p99-100 (2002)
- 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.2067-4149 (1969)
- 8) A. Ohtomo and M. Kawasaki et al. : “Structure and optical properties of ZnO/Mg<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.8</sub> superlattices.” Appl. Phys. Lett. 75, p980-982 (1999)
- 9) T.Makino and Y.Segawa 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, p1237-1239 (2001)
- 10) A. Ohtomo and M. Kawasaki et al. : “Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub> as a II-VI widegap semiconductor alloy.” Appl. Phys. Lett. 72, p2466-2469 (1998)