希土類フリー ZnO-LiGaO₂(s.s.) 蛍光体の発光特性Luminescent Property of ZnO-LiGaO₂ (s.s.) Phosphors without Rare Metal

○井上 幸司

Mie Industrial Research Institute

E-mail: inouek04@pref.mie.jp

【緒言】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。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おり、当研究室では ZnO を中心に希土類フリーの蛍光体を開発した¹⁾。本講演では、Zn-Li-Ga-O 系酸化物固溶蛍光体の発光特性について報告する。

【実験方法】ZnO 粉末の合成にあたっては、塩化亜鉛(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、有機酸複塩を作製した。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。LiGaO₂ 粉末の合成にあたっては、ガリウムイソプロポキシド(Ga(O-i-C₃H₇)₃, 99.99%)および硝酸リチウム(LiNO₃, 99.9%)を用い、Li/Ga 比を 1/2 とした。また、賦活剤として塩化物を用いた。得られたそれぞれの粉末を所定比になるように混合し、その粉末を CTR(Carbothermal Reduction)処理を施すことで ZnO-LiGaO₂ 系青色蛍光体粉末を得た。評価は、紫外線発光(PL)、電子線励起発光(CL)および EDS 評価である。

【結果と考察】XRD による定性分析の結果から、仮焼と還元処理とを同時に行った粉末の構成相は仮焼してさらに還元処理した粉末の構成相と変化がなかった。次に、最終的に炭素熱還元(900℃, 3時間)焼成した粉末の PL 測定を行った。還元焼成処理された ZnO 粉末(x=0.00)で観測されたピーク(約 510nm)は、LiAlO₂ を固溶にされることによって約 457nm までシフトされることがわかった(右図)。

ZnO に LiGaO₂ を 0~15mol% 固溶させた還元処理済みの粉末の CL マッピングを測定した結果、ZnO に対する LiGaO₂ 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し、加速電圧の上昇とともに発光強度も増加した。さらに、EDS 測定の結果から、Li, および Ga が均一に分散しており、その Li, Ga の分散箇所と CL マッピング(457nm)がほぼ同一箇所分布していることから、LiGaO₂ 固溶した ZnO が青色発光を示す蛍光体であることがわかった。

Fig. 1. CL spectra of ZnO-LiGaO₂ (s.s.) powder annealed at 900℃ for 3h under reduced atmosphere under the accelerated voltage at 3.0 kV.

1) K.Inoue et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **114**, 620-623 (2006).