ゾル・ゲル法による Mn^{2+} 賦活 Zn_2SiO_4 の調製

大前　洸斗

Synthesis of Mn^{2+}-doped Zn_2SiO_4 phosphors by sol–gel methods

Hiroto Oomae

Abstruct: Mn^{2+}-doped Zn_2SiO_4 phosphor films were deposited on SiOx/Si substrates by sol-gel process. The sol solution was sprayed on the substrates heated at 350 °C. The variations of heating time and film thickness with the number of sprays were investigated in Zn_2SiO_4:Mn. The results of XRD showed that the Zn_2SiO_4:Mn films crystallized completely for one hour in air. The films heated for one hour showed the highest brightness. From Scanning electron microscopy studies, it was observed that the grain size is 0.3-2 μm over the surface of the sample heated for one hour.

Keyword: green phosphor, Sol-gel method, Silicate

１．はじめに

近年，物質の豊かさを求める時代から，環境に負荷をかけない時代へのシフトが行われている．光源に着目すると，現在の発光ダイオード（LED）は赤，緑，青にそれぞれヒ素やリンなど有害な元素が使用されている．これらは特に製造工程で大規模な除害装置を必要としている．また，それら３原色には希少金属であるインジウムも使用されている．インジウムは，フラットパネルディスプレイ用の透明導電膜であるスズ添加酸化インジウム（ITO）や酸化インジウムガリウム亜鉛（IGZO）への利用から枯渇の危機が懸念されている．これらの理由から，従来の光源を無毒かつ希少金属を含まない光源へと置き換える要求が活発化してきている．

光源にはそれ自体が発光する LED やエレクトロルミネッセンス（EL）素子と，紫外線などを蛍光材料に照射して発光させるものとがある．後者は蛍光灯やプラズマディスプレイに応用されている．これまでは紫外線源として，プラズマが一般的であったが，ごく最近，ワイドバンドギャップを有する窒化アルミニウム（AlN）で構成される LED が開発された．これは 254 nm 付近をピークとする発光を示し，新たな紫外線光源として注目されている．従来の光源を紫外線 LED と蛍光体の組み合わせに置き換えることが可能である．しかし、これら蛍光体には高い化学的安定性が求められる．なぜなら，

$$E = \frac{hc}{\lambda} \qquad (1)$$

が示す通り，紫外光は高いエネルギーをもつためである．ここで E は光エネルギー，h はプランク定数，c は光の速さ，λ は波長である．

この要求から化学的安定性の高い Zn_2SiO_4 を母体とする蛍光材料が着目されている．Zn_2SiO_4 はスピネル型の結晶構造であり，5.5 eV のバンドギャップをもつ．

＊ 釧路高専電子工学科

特に，Mn^{2+}賦活 Zn_2SiO_4（Zn_2SiO_4:Mn）はプラズマディスプレイ用の緑色蛍光体として利用されている材料である． Mn は最外殻電子が同じ 2 価の Zn と置換し，紫外線の照射により，Mn の 3d 軌道内の電子が基底状態（$^4T_1$）から励起状態（$^6A_1$）へ遷移し，その後に基底状態に戻るときに 524 nm 付近の波長の蛍光を発する[1-3]．また，減衰時間は 5-15 ms と光源として利用するには十分に短い[4]．また，それ以外にも遷移金属や希土類をドープするための母体材料として盛んに研究が行われている[5-11]．

この Zn_2SiO_4:Mn は固相反応法をはじめ，ゾル・ゲル法や水熱合成法など様々な方法を作製されている．特にゾル・ゲル法は Fig. 1 に示すように化学に基づいた合成法であり，溶媒や溶質，添加剤など制御しうるパラメータが多岐に渡り，合成の自由度が高いという利点をもつ．本稿では，このゾル・ゲル法による Zn_2SiO_4:Mn の作製について報告を行う．

２．試料の調製と評価と方法

２．１　出発溶液の作製

試料作製フローを Fig. 2 に示す。Zn，Si，Mn の出発材料には，それぞれ酢酸亜鉛 2 水和物（$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$），オルトケイ酸テトラエチル（$Si(OC_2H_5)_4$），酢酸マンガン 4 水和物（$Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$）を用いた．$Mn^{2+}$のドーピング濃度は Zn に対して 10 mol%とした．これらを溶媒である 2-メトキシエタノール（$CH_3OCH_2CH_2OH$）に混合し，安定剤としてモノエタノールアミン（$H_2NCH_2CH_2OH$），触媒として硝酸（NHO_3）を加え，60 °C で 30 分間，マグネティックスターラーで撹拌し，出発溶液を得た．出発溶液は，2-メトキシエタノールを溶質に対して 6.4，9.7，13 mol%とした 3 種類を作製した。

２．２　試料の作製

粉末試料を作製するために, 出発溶液を 1 ヶ月以上、室温で静置し加水分解させ湿潤ゲルを得た．この湿潤ゲルを電気炉で 1 時間 400 °C で加熱し，大部分の有機物を燃焼させた．その後，990 °C で 1 時間焼成し，自然冷却して粉末試料を得た．

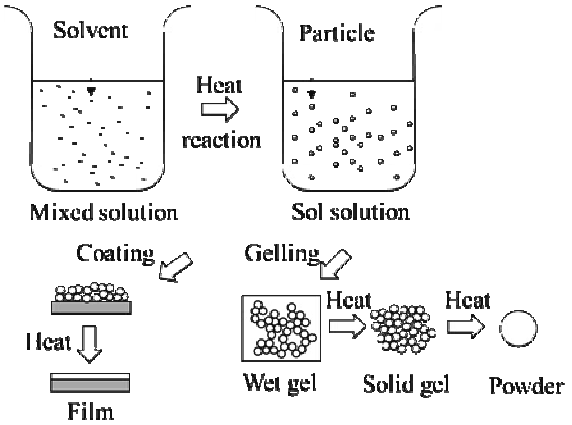

Fig. 1 Sol-gel process

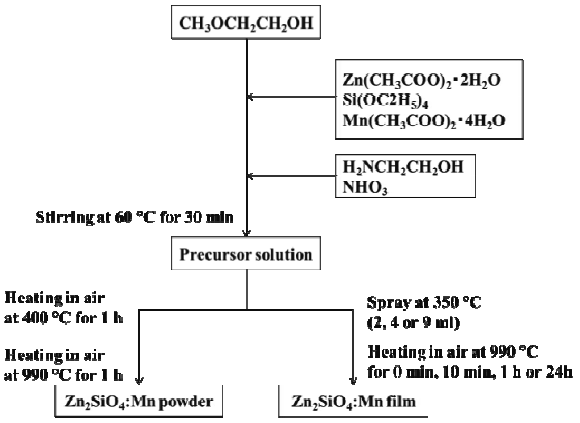

Fig. 2 Synthesis flow of Zn_2SiO_4:Mn.

一方、膜を形成するために，350 °C に加熱した自然酸化膜付き Si 基板に出発溶液をスプレーした. スプレー量は 2, 4, 9 ml の 3 種類である．スプレー後，試料を 200 °C に予熱した電気炉に入れ 990 °C で焼成した. 焼成時間は 0 分, 10 分, 1 時間, 24 時間の 4 種類である. 焼成後は，自然冷却し取り出した.

２．３　試料の評価

試料の蛍光は 254 nm の紫外線ランプを照射して目視で観察した．結晶構造は X 線回折法（XRD）で評価した．膜の表面形状は電界放射型走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察した.

３．結果

Fig. 3 は 254nm の紫外線を照射したときの

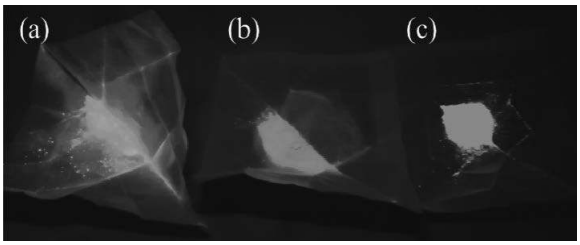

Fig. 3 Zn_2SiO_4:Mn powder prepared by sol-gel process under UV lamp. $CH_3OCH_2CH_2OH$ is (a) 13, (b) 9.7, (c) 6.4 mol% for $Si(OC_2H_5)_4$.

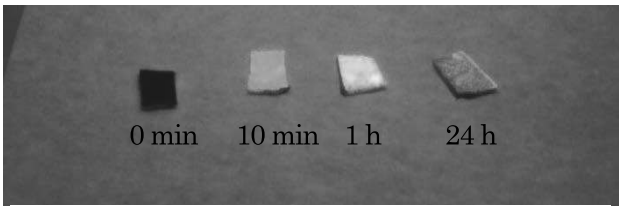

Fig. 4 Photographs of Zn_2SiO_4:Mn films excited by UV lamp (254 nm). Samples were heated at 990 °C for 0 min, 10 min, 1 h and 24 h.

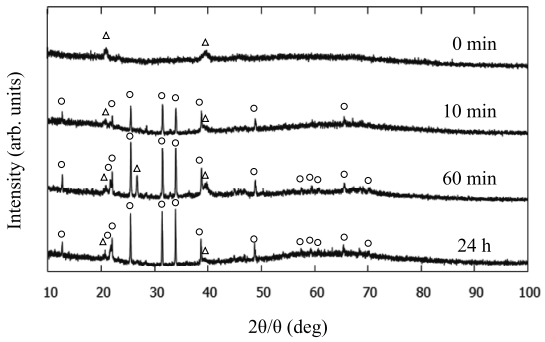

Fig. 5 The XRD patterns of Zn_2SiO_4:Mn films heated at 990 °C for 0 min, 10 min, 1 h and 24 h. Circles are Zn_2SiO_4. Triangles are substrates.

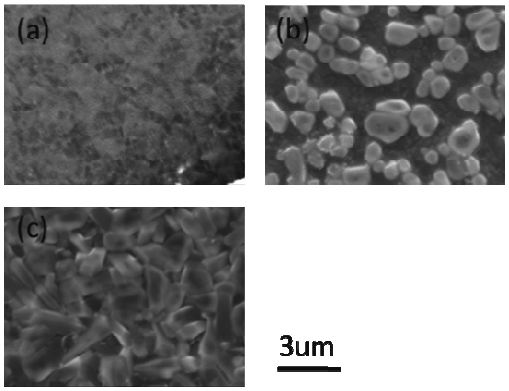

Fig. 6 The SEM images of Zn_2SiO_4:Mn films heated at 990 °C for 10 min (a), 1 h (b) and 24 h (c).

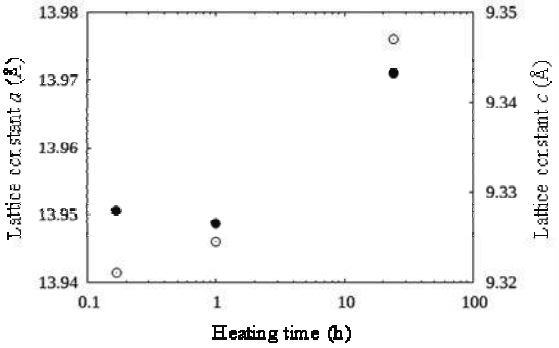

Fig. 7 The lattice constant of of Zn_2SiO_4:Mn films heated at 990 °C for 10 min, 1 h and 24 h. Fill circle is lattice constant *a*. Open circle is lattice constant *c*.

Zn_2SiO_4:Mn 粉末の写真である．2-メトキシエタノールを溶質に対して 13 mol%として作製したゾル溶液から出発した試料が最も高輝度であるという傾向が得られた． なお，粉末の色は 2-メトキシエタノールの量が少ないほど，濃く茶色に着色していた．

Fig. 4 は 254 nm の紫外線を当てたときの 2 ml スプレーした Zn_2SiO_4:Mn 膜の様子である。スプレー直後の試料からは蛍光を確認することはできなかったが，990 °C の温度で 10 分以上の熱処理を行うことで緑色の蛍光が得られた．1 時間の熱処理を行った試料が最も強い蛍光を示し，24 時間のものは蛍光が弱くなった．ここにはデータは示さないが，4 ml と 9 ml スプレーした全ての試料は，目視で茶色の粒子が形成されており，それぞれ 24 時間熱処理したもののみ微量の蛍光を示した．以降，2 ml スプレーした試料のみを取り扱う．

Fig. 5 に焼成時間を変えた試料の XRD パターンを示す．スプレー後の段階では，Zn_2SiO_4:Mn からの回折ピークは観測されなかった．2-メトキシエタノールの沸点は 124 °C であるため，350 °C に加熱した基板と接触した時点で蒸発が完了していると考えられる．しかし，回折ピークが観測されないことから，溶質の結晶化に必要な温度ではないということがわかる。990 °C の温度で 10 分間の熱処理をした試料では Zn_2SiO_4:Mn からの回折ピークが確認でき，結晶化が開始していることがわかる．さらに熱処理時間を延ばすことで回折ピーク強度が増大し，1 時間熱処理した

試料からは明確な回折ピークが現れた．Fig. 4 で示した結果は，結晶化が進んだためだと解釈できる．24 時間熱処理した試料の XRD パターンは 1 時間熱処理した試料のものとほとんど変わらなかった．しかし，Fig. 4 に示したとおり蛍光強度は減少している．

Fig. 6 に電界放射型走査型電子顕微鏡観察の結果を示す．10 分の熱処理では結晶粒として成長しておらず，膜状になっていることがわかる。一方、1 時間の熱処理を行うことで，粒子状に凝集して結晶化している．結晶粒の大きさは，300 nm から 2 μm であった．24 時間の長時間の熱処理を行うと粒子状の結晶だったものが密着して大きな結晶に成長していくことがわかる．

ここで結晶の構造特性について着目する．結晶の格子定数a，b，cを X 線回折の結果とブラッグの式

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \qquad (2)$$

から見積もる．ここでd_{hkl}は格子面間隔，λは X 線の波長で 1.54056 Å, θは回折ピークの角度である．また，Zn_2SiO_4は三方晶（空間群: $R\bar{3}$）であるので，

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3}\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \qquad (3)$$

となる．ここでh，k，lは面方位を表す．見積もられた格子定数を Fig. 7 に示す．10 分熱処理した試料の格子定数は$a = b = 13.9506$ Å，$c = 9.3211$ Å であった．一方，1 時間熱処理したものの格子定数は$a = b = 13.9487$ Å，$c = 9.3244$ Å であった．24 時間熱処理したものの格子定数は$a = b = 13.9738$ Å, $c = 9.3471$ Å であり，報告されている Mn をドープしていないZn_2SiO_4の値（$a = b = 13.9710$ Å，$c = 9.3340$ Å）と近い結果となった．Zn サイトに Mn が置換することで格子定数が小さくなると考えると，長時間の熱処理では Mn が Zn サイトから抜け出し，シリコン基板へ拡散することで，母体材料であるZn_2SiO_4の格子定数に近づくと考えられる．故に，発光中心である Mn^{2+}が減少することで，24 時間熱処理した試料は 1 時間熱処理した試料と比較して，蛍光輝度が減少したと考えられる．

４．まとめ

Zn_2SiO_4:Mn 蛍光体を酸化膜付き Si 基板上にゾル・ゲル法を用いて作製した．焼成時間を変えて蛍光特性を評価したところ，1 時間焼成した試料が 24 時間焼成した試料よりも高輝度となった．SEM により表見観察を行った結果，Zn_2SiO_4:Mn が 1 時間の焼成で粒子状に成長するが，24 時間の焼成を行うと粒子が結合し合うように変化することがわかった．XRD による結晶構造の評価では，1 時間の焼成ではZn_2SiO_4:Mn の格子定数は，報告されているZn_2SiO_4のものよりも小さいが，24 時間焼成することでZn_2SiO_4と同じ値になることがわかった．この結果は，長時間の焼成によりZn_2SiO_4中の Mn が基板に拡散することで，蛍光輝度が減少することを示唆した．

５．参考文献

[1] C. R. Ronda and T. Amrein, J. Lumin. **69** (1996) 245.

[2] J. Lina, D. U. Sänger, M. Mennig, K. Bärner, Thin Solid Films **360** (2000) 39.

[3] V. Sivakumar, A. Lakshmanan, S. Kalpana, R. S. Rani, R. S. Kumar, and M. T. Jose, J. Lumin. **132** (2012) 1917.

[4] Y. C. Kang and H. D. Park, Appl. Phys. A **77** (2003) 529.

[5] B. C. Babu and S. Buddhudu, J. Sol-Gel Sci. Technol. 70 (2014) 405.

[6] B. C. Babu and S. Buddhudu, Indian J. Phys. 88 (2014) 631.

[7] C. Busuioc and S. I. Jinga, Ceramics International 40 (2014) 5931.

[8] Y. C. Chen, C. F. Su, M. Z. Weng, H. M. You and K. C. Chang, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 25 (2014) 2120.

[9] C. M. Lin, Y. S. Lai and J. S. Chen, ECS Transactions, 1 (2006) 1-6.

[10] T. Miyata, T. Minami, K. Saikai and S. Takata, Journal of Luminescence **60-61** (1994) 926.

[11] C. M. Lin, Y. Z. Tsai and J. S. Chen, Thin Solid Films 515 (2007) 7994