逆電解はく離 Tb^{3+} 付活陽極酸化 Al_2O_3 皮膜を用いた緑色発光素子

水木 一成*, 森崎 重喜**, 馬場 宣良**

Green Light-Emitting Device Using Tb^{3+} Activated Anodic Al_2O_3 Films Detached Cathodically from Aluminum Substrate

Issei MIZUKI*, Shigeyoshi MORISAKI** and Nobuyoshi BABA**

Porous anodic Al_2O_3 films $50\mu\text{m}$ in thickness formed in oxalic acid solution were detached cathodically from aluminum substrate. The films were then dipped in an aqueous solution of 2.92 wt. % $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$, and heat-treated at 550°C for 10 minutes in air. The light-emitting device was fabricated by sandwiching the Al_2O_3 film between sheets of 110 glass. At voltage of 280V AC 50Hz or above, a bright green light emission was observed, with peaks at 489, 542, 583, 620nm.

This emission is not intrinsic electroluminescence but is due to the air-plasma collision excitation of the $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Tb}^{3+}$ phosphor that is formed on the pore walls of the film by the heat-treatment.

Key Words : Anodic Al_2O_3 Film, Tb^{3+} Activated Phosphor, Light Emission

1. 緒 言

アルミニウム(Al)を陽極酸化するとき陽極全体が微弱に発光する現象は、最古のエレクトロルミネッセンス(EL)として、1898年、Braun¹⁾によって報告され、その後の多くの研究がIvey²⁾, Ikonopisov³⁾, 著者ら⁴⁾によって総説とされている。そして陽極酸化中、皮膜に $\text{Mn}^{5)$, $6)$ や $\text{Tb}^{7)$ が付活剤として少量含まれると発光色が各々黄色、緑色に強く発光するようになることから、対向電極を溶液から固体透明電極に置換して表示素子への可能性が試みられてきた。

まず1961年、Wesolowskiら⁸⁾はシュウ酸皮膜に半透明電極を蒸着して微弱な発光を観察し、次いで1974年、Fedchukら⁹⁾も同じ系で雰囲気中にアセトン蒸気などを加えたところ、発光色に変化が見られることを報告している。しかしいずれも輝度は極めて低い。

これにたいして1980年、McCarthyら⁷⁾はAlとTbの積層蒸着膜のリン酸陽極酸化バリアー皮膜に、透明電極を付けた素子に直流89V, 10mA/cm²を印加して、液体窒素温度で100フットランバートの高輝度緑色ELを得たが、室温では劣化が激しいことを報告している。

また著者ら^{10), 11)}はシュウ酸皮膜を $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液に浸せき・乾燥後、 400°C の熱処理を施してから、皮膜に透明電導ガラスを圧着した素子に交流を印加して、300V付近から赤色発光が起こることを見出した。しかし輝

度を上げるために素子により高電圧を印加すると、しばしば激しい絶縁破壊を誘発して素子が破壊された。この破壊モードを検討した結果、皮膜が均一に生成されにくい素子の端部、皮膜中の不純物、熱処理過程で生じた皮膜のクラックが欠陥となり、この部分を通じて絶縁破壊が発生する。続いて皮膜が局部的に破壊されてAl素地が露出し、その部分と透明電導ガラス電極との間で激しいスパーク(火花放電)が起こり、その時の高熱のために素子が破壊されることが分かった。

そこでこの問題の解決策の一つとして、逆電解はく離法^{12), 13)}で陽極酸化皮膜をAl素地からはく離し、さらに Tb^{3+} 付活処理後、透明電導ガラス電極で両面からサンドイッチ構造にしたところ、絶縁破壊にたいして抑制効果があり、それによって緑色発光が比較的安定して得られることが確認された。

2. 実験方法

純度99.99%Al板(2.5×5.0×0.1cm)を過塩素酸・エタノール溶液(10°C以下)で電解研磨後、3wt.%シュウ酸水溶液(20°C)で33mA/cm²定電流密度陽極酸化(V_f 60~80V)を約60分間行った。次に同溶液で電流回復を15Vまで、さらに10wt.%硫酸水溶液に移して2Vまで電流回復後、同溶液中でグラファイトを対極に、試片を一極として数Vを印加する。すると水素ガスの発生とともに厚さ約 $50\mu\text{m}^*$ の淡黄色の透明なシュウ酸皮膜が素地からはく離する。

次にはく離皮膜を1g・ $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ ・6H₂O/25mL・H₂O(2.92wt.%)溶液に5分間浸せき・乾燥後さらに大気中で約 550°C 、10分間の熱処理をした。この時、およ

* 新宿区立西戸山第二中学校 (〒169 東京都新宿区高田馬場4-36-12)

Nishitoyama Na2 Junior High School (36-12, Takadano-baba 4-chome, Shinjuku-ku, Tokyo 169)

** 東京都立大学工学部 (〒158 東京都世田谷区深沢2-1-1)

Fac. of Tech., Tokyo Metropolitan Univ. (1-1, Fukasawa 2-chome, Setagaya-ku, Tokyo 158)

* 1 逆電解はく離法では皮膜が薄いと小片に割れ易いため、また皮膜の強度を得るために $50\mu\text{m}$ の厚膜とした。

Fig. 1 Cross section of the light-emitting device.

Fig. 2 Appearance of the pale yellow and transparent light-emitting device using Tb^{3+} activated anodic Al_2O_3 film formed in oxalic acid solution.

その900℃以上の高温で熱処理した皮膜では、220nm UV光励起で緑色蛍光を放つようになる。しかし皮膜が湾曲して透明電導ガラス（ITOガラス）でサンドイッチにすると割れてしまうため、湾曲が起こらない550℃としたが、緑色蛍光は認められない。

さらに皮膜の表面をガーゼで拭き、付着物を十分除去してから図1のように両面に低抵抗ITOガラスを圧着し、その周囲を樹脂で固定した。またITOガラスに銀ペーストで導線を接続し、発光素子とした。その外観は図2のように淡黄色透明である。また発光面は約1.5×2.5cmである。

商用50Hz交流をトランスで昇圧して素子に印加し、発光は暗室で観察した。

発光強度はフォトマルチプライヤー（㈱東芝MS-9S）を用い任意単位として測定した。

発光スペクトルは㈱日立製作所製分光光度計（MPF 650-60型）で測定した。

3. 結果および考察

3. 1 皮膜の Tb^{3+} 付活剤濃度

前報¹⁴⁾で、厚さ50μmの硫酸皮膜を本実験と同濃度の

$Tb(NO_3)_3$ 溶液に浸せき・熱処理後の皮膜を放射化分析^{*2}した結果、皮膜の質量にたいする Tb の平均濃度は0.098wt.%である。また全ボアに Tb 塩溶液が100%充てんされたと仮定して、皮膜質量にたいする Tb 濃度を算出したところ0.095wt.%となり測定値とほぼ一致する。（ただし10wt.%硫酸溶液、20℃、50mA/cm²で陽極酸化し、皮膜のポロシティを0.2、密度を2.8g/cm³とした）。

シュウ酸皮膜についての Tb 濃度は未測定であるが、本実験条件でのシュウ酸皮膜のボア径は約400Å、ポロシティを0.04、密度を3g/cm³と見積もると、シュウ酸皮膜の Tb 平均濃度は0.018wt.%と算出される。

3. 2 電圧と電流、輝度の関係

素子に50Hz交流電圧を印加すると図3のように約280Vで緑色発光が観察され、電圧の上昇とともに輝度も著しく強くなる。これに対して電流は単調に増加する。そして電圧上昇中、皮膜の欠陥と考えられる部分は小さな火花（フラッシュ）を一瞬放つだけで、Al素地付き素子のように破壊に至らなかった。これは皮膜の欠陥に対応するITOガラス面の導電膜が小さな火花によって局部的にしかも瞬時に蒸発除去されて、欠陥点での電流が停止するためと考えられる。

また発光はITOガラスと皮膜との密着力によっても変化し、強い圧着よりも、微少な間隙のある方が明るい発光を示したが、最適ギャップ距離は未測定である。そしてAl素地付き素子が500V以下で絶縁破壊を引き起こし易いのをたいして、本素子の特徴は発光電圧領域が600V以上に達し、これが高輝度の得られる理由となっている。しかし600Vを越えるあたりからAl素地付き素子と

Fig. 3 Relationships between light-emission intensity, current density and applied AC voltage.

* 2 皮膜中の Tb^{3+} 付活剤濃度は $^{159}Tb + n \rightarrow ^{160}Tb$ ($t_{1/2}$: 72.1日)の放射化分析で測定した。中性子束密度は $5 \times 10^{14}/cm^2 \cdot s$ 、100kW、照射時間6h、クーリング時間44hとした。またγ線エネルギーは879keVで計測した。

Fig. 4 Light-emission spectrum of the device driven at AC 400V.

同様に、激しいアークを生じてITOガラスが割れて素子が損壊してしまう。

3. 3 発光スペクトル

素子を400Vで発光させたときの緑色発光のスペクトルを図4に示した。このスペクトルを解析するために Tb^{3+} 付活処理をしない皮膜の素子からの微弱なピンク色発光のスペクトルとを比較した。その結果、 Tb^{3+} の $f-f$ 電子遷移¹⁵⁾に基づく489, 542, 583, 620nmの発光ピーク以外は両素子とも同じであった。

そして他の鋭い輝線状のピークはいずれも空気放電によるものである。

3. 4 高温熱処理皮膜の蛍光スペクトル

3. 3の結果からポア中に Tb^{3+} 付活型 Al_2O_3 蛍光体の生成が考えられる。これを確認するために、皮膜を波長220nmのUV光で励起したが、期待した緑色蛍光(PL)^{*3}は認められなかった。しかし約900℃、とくに皮膜が $\alpha-Al_2O_3$ に結晶化する1200℃以上の熱処理(10分間)によって明瞭な緑色蛍光が観察されるようになった。その蛍光スペクトルを図5に示した。図4と比較してスペクトル幅が狭く微細ピークが現れているのは、母体の Al_2O_3 が高次の結晶場に変化したためと考えられる。

ところでToropovら¹⁶⁾の $Tb(NO_3)_3$ の熱分解についての報告によれば、550℃で生成されるテルビウム酸化物組成は、 TbO_2 と Tb_2O_3 とが各々約50%であり、1030℃では TbO_2 が34%、 Tb_2O_3 が66%となる。

またシュウ酸皮膜の化学構造は非晶質であり、溶液と接する外層すなわちポアの内面層はシュウ酸イオンや水分子を含み、吸着性の高いことが知られている。この皮膜を熱処理すると約900℃で γ 型に、さらに1200℃で α 型結晶性皮膜に転移することが知られている¹⁷⁾。

* 3 シュウ酸皮膜のような有機酸による皮膜は365nmの長波長UV励起では青白色の蛍光を示すことが知られている²⁰⁾が、220nm UV励起には感応しない。

Fig. 5 Fluorescence spectrum of the $Al_2O_3 : Tb^{3+}$ film heat-treated at 1200°C for 10 minutes in air after dipping in 2.98wt.% $Tb(NO_3)_3$ solution for 5 minutes, at room temperature by 220 nm UV excitation.

Adamsら¹⁸⁾は高純度の $\gamma-Al_2O_3$ 粉末に0.1~2mol%の Tb などの希土類酸化物を添加し、これを N_2 及び Cl_2 気流中で800~1000℃、30分間の焼成によって $\alpha-Al_2O_3 : Tb^{3+}$ 蛍光体となり、電場によって図4と同様のスペクトルの発光が観察されることを報告している。

したがってこれらの報告と本実験結果から高温熱処理皮膜の蛍光はポア内面層に吸着した Tb^{3+} が、皮膜の結晶化と同時に Al_2O_3 の結晶格子に組み込まれて Tb^{3+} 付活型 Al_2O_3 蛍光層となったと考えられる。事実、著者ら¹⁹⁾は硫酸皮膜を希土類塩溶液に浸せき後、重硫酸塩熔融塩での再陽極酸化によって結晶化させたところ、希土類イオン固有色の蛍光を示す皮膜が得られたことでこれを検証した。しかし蛍光が認められない550℃熱処理皮膜が緑色に発光するのは励起方法が異なることに起因しているためと考えられる。

Fig. 6 Scheme for light-emitting mechanism of the device driven with AC voltage, due to the air-plasma corrosion excitation of the $Al_2O_3 : Tb^{3+}$ phosphate layer.

4. 結 論

以上の実験結果から、この素子の発光機構は図6のようなモデルと考えられる。ITOガラスに印加される電圧が一定のしきい電圧を越えると、まず空気放電が起こって窒素イオンや酸素イオンを含むプラズマが生成される。次にポアー内面に熱処理で生成された Tb^{3+} 付活型 Al_2O_3 蛍光体層がこれらのプラズマの衝突励起を受けて緑色^{*4}に発光する。またFedchukら⁹⁾は本報と同じシュウ酸皮膜上に直接透明電極を生成した素子での実験で、雰囲気 10^{-3} Torr以下の減圧にすると発光が消滅することを報告している。このことから蛍光体の励起種が空気プラズマであることが支持される。

なお発光部がポアー内部なのか、それとも皮膜表面なのか明かではないが、皮膜表面をガーゼで十分擦っても発光に影響しないことから、ポアー内部と考えられる。

また一般に大気圧下で接近した金属電極間に電圧を印加した場合、火花放電(スパーク)となって電極面を損傷するが、本素子では皮膜のミクロなポアーが放電を無数に分散して定常的グローコロナ放電²¹⁾のようにになっているのではないかと考えられる。

ところでプラズマ発光パネル²²⁾がすでに実用に供されているがその仕組みは、ガラス板などに規則正しく直径1mm以下の孔を多数開けた中間ガラスシートを2枚の電極で挟み、その孔に減圧のAr-Neの混合やXeなどの気体を封入した構造である。この気体に電圧を印加したときの放電の陽光柱や、放電で生ずるUV光で蛍光体膜を励起し、可視光に変換された発光を利用している。

このプラズマ発光と本逆電解はく離陽極酸化皮膜素子の発光機構とがたいへん似ているものの、孔の径は約4桁も異なる。しかしこの類似性を生かして、例えばポアーワイドニングにより孔径をはかり、発光効率の優れた蛍光体のポアーへの充てんや励起気体の種類と圧力の選択(ペンニング効果^{*5})などによって、さらに高輝度、低電圧かつ1ポアー・1プラズマセルの超微細発光素子化などの可能性が示唆される²³⁾。

* 4 付活剤試薬として $Eu(NO_3)_3$ 溶液を用いた場合も発光に関する挙動は同一で、発光は赤色となる。

* 5 気体の放電開始電圧は電極間の距離と気圧、気体の種類によって変化するが、少量のArを加えた混合気体とすると放電開始電圧が顕著に低減する効果のこと。

謝 辞

試料用高純度アルミニウム板を東洋アルミニウム(株)より御提供いただいたこと、ならびに本研究の一部は軽金属奨励学会の援助によることを付記して感謝の意を表します。(1989-9-5 受理)

文 献

- 1) F Braun, *Ann. d. Physik Chem. (neue folge)*, **65**, 361 (1898)
- 2) H F Ivey; *Electroluminescence and Related Effects*, (Academic Press, New York, 1963)
- 3) S Ikonopisov; *Electrochim. Acta*, **20**, 783 (1975)
- 4) 水木一成, 表面技術総覧, p 822 (広信社, 1983)
- 5) I Mizuki, N Baba and S Tajima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **16**, 977 (1977)
- 6) 桜井定人, 第5回ARSコンファレンス予稿集, p.38 (1988)
- 7) S L McCarthy and J Lambe, *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 554 (1980)
- 8) J Wesolowski, R Dragon and J Mochniak, *Acta Physica Polonica*, **24**, 407 (1963)
- 9) A P Fedchuk and V V Mikho, *Opt. Spectrosc.*, **36**, 705 (1974)
- 10) S Tajima, N Baba and I Mizuki, *Symp. Aluminum in Electric and Electronic Industries, The Electrochem. Soc., Ext. Abs.*, 73-1, 52 (1973)
- 11) S Tajima, *Electrochim. Acta*, **22**, 995 (1977)
- 12) 多田隅昭, 実務表面技術, **33**, 255 (1986)
- 13) 水木一成, アルミニウム研究会誌, No 8, p 6 (1985)
- 14) 森崎重喜, 水木一成, 西山直樹, 馬場宣良, 立教大学原子炉共同利用研究経過報告書 (UTRCN-R-16), p 94 (1987)
- 15) 中沢毅一郎, 光物性ハンドブック, p 299 (朝倉書店, 1983)
- 16) N. A. Toropov, Cv P Barzakovski, I A Bondar, Yu P Udalov, 金属酸化物の状態図, p 111 (日ソ通信社, 1983)
- 17) 木村脩一, 鈴木康史, 池ヶ谷正志, 斉藤譲一, 高橋俊郎, 金属表面技術, **27**, 660 (1976)
- 18) I Adams and J W Mellichamp, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2456 (1962)
- 19) 勝野正和, 森崎重喜, 馬場宣良, 川田淳一郎, 第51回電気化学協会講演予稿集, p 173 (1984)
- 20) S Tajima, K Shimizu, N Baba and H Sakai, *Electrocomp. Sci. Tech.*, **3**, 127 (1976)
- 21) 電気学会放電専門委員会編, 放電ハンドブック, p 134 (1958)
- 22) 亀ヶ谷武夫, 電子ディスプレイデバイス, p 109 (オーム社, 1984)
- 23) 馬場宣良, アルミニウム研究会誌, No 9, p 6 (1988)