厚膜無機 EL 素子用 $\text{CaTiO}_3 : \text{Pr}$ の蛍光特性に及ぼす 熱処理条件とバリウムの拡散の影響

Effects of Heat Treatment and Barium Diffusion on Photoluminescence Characteristics of $\text{CaTiO}_3 : \text{Pr}$ for Thick Film Inorganic Electroluminescence Device

佐藤 洋, 菅原 勝康

Hiroshi Sato, Katsuyasu Sugawara

Received 27 September 2011; Accepted 11 November 2011

In a series of studies on fabrication of thick-film inorganic electroluminescence device by co-firing of multi-layers consisted of phosphor, dielectric materials, transparent electrode and back electrode, effects of calcination condition, microstructure changes of $\text{Ca}_{0.997}\text{Pr}_{0.002}\text{TiO}_3$ films during calcination or sintering, and barium diffusion from dielectric material to $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.997}\text{Pr}_{0.002}\text{TiO}_3$ phosphor on the photoluminescence characteristics were investigated. The results showed that calcination temperature above 800°C was necessary for the phosphor to suppress the crack and delamination caused by gas evolution and expansion during co-firing. The sintered films with dense and high crystallinity could be prepared by two steps heat treatment consisted of calcination and co-firing. It was also shown that chemical composition change and solid solution formation due to the barium diffusion to the phosphor during co-firing affected remarkably on the photoluminescence intensity. The combination of $\text{CaTiO}_3 : \text{Pr}$ phosphor and BaTiO_3 dielectric material was an appropriate system for the co-firing of thick films because of no barium diffusion and formation of solid solution. It was demonstrated that the inorganic electroluminescence device could be prepared with dense and high crystalline films by selecting the combination of phosphor and dielectric materials and controlling their calcination and sintering conditions.

Keywords: Thick film, Co-firing, Inorganic electro-luminescence, Phosphor, Dielectric material

1. 緒 言

無機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子は、蛍光体薄膜を 2 枚の電極板の間にはさんだ形の発光素子であり、その形状から、平面表示装置などへの応用が期待されている。液晶 (LCD) やプラズマディスプレイパネル (PDP) に比べて視認性に優れ、そして薄くて均一性の良い面光源であるなどの特徴を有する一方で、現状では輝度や耐久性、価格が満足できるも

のではない。

無機 EL 素子の発光性能向上のため、蛍光体の材料組成の検討、結晶性の向上、素子構造の工夫が行われている。近年、酸化物蛍光体は、高い化学的安定性と高効率発光特性を有するため注目されており^{1, 2)}、特にペロブスカイト関連構造酸化物で、室温において比較的強い発光を示す材料が幾つか見出されている。例えば、 $\text{CaTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$, $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}-\text{Al}^{3+}$, $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$, $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1} : \text{Pr}^{3+}$, $\text{RbLaTa}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{3+}$ の赤色発光^{3~8)}, $\text{SrHfO}_3 : \text{Tm}^{3+}$, $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{HfO}_3 : \text{Tm}^{3+}$ の青色発光^{9, 10)}, $\text{CaSnO}_3 : \text{Tb}^{3+}$ の緑色発光¹¹⁾ などが挙げられる。また、酸化物蛍光体として $\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$ 、誘電体として SrTiO_3 を用いて、PLD 法により各層を薄く、高平滑に積層することにより 12 V という低電圧で赤色発

秋田大学 工学資源学部 環境応用化学科
(〒010-8502 秋田県秋田市手形学園町 1-1)

TEL 018-889-2750

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering and
Resource Science, Akita University

(1-1 Tegata Gakuen-cho, Akita 010-8502, Japan)

光する無機 EL 素子が作製されている^{12~14)}。

無機 EL 素子の製造方法は、主として蒸着法、スパッター法、CVD 法、PVD 法などの真空プロセスと印刷プロセス（厚膜法）に分類される。真空プロセスにより作製される薄膜型 EL は、高輝度な反面、高コストであるという問題点を有する。一方、印刷プロセス（厚膜法）により作製される分散型 EL は、比較的単純なプロセスにて、大面積の面発光を低コストで実現できる発光デバイスとして期待されているが、これまでに輝度と寿命において満足できるものは得られていないため、用途は低輝度のバックライトや広告用ディスプレイであり限定的である。

厚膜積層・同時焼成法は、積層セラミックコンデンサー（MLCC）などの電子部品の分野に用いられており、厚膜法により作製したシートを積層し、同時に焼成することから、高結晶な膜を、低コストのプロセスで作製可能な方法である。しかしながら、異材質を同時に焼成することから、同時焼成過程において脱ガス成分が少ないこと、各層の焼結挙動が良く一致すること、及び隣接する層を構成する材料間の拡散が小さいことが望まれる。特に、隣接する層の間の物質拡散や反応は、酸化物誘電体と金属電極の積層体から成る MLCC においてはほとんど問題ないが、酸化物蛍光体と酸化物誘電体の積層体から成る無機 EL 素子にその方法を応用させる場合には問題となる。

例えば、Kobayashi らは、スパークプラズマ焼結法（SPS）により、異なる種類の酸化物反応により生成した界面をデラミネーションやクラックといった構造欠陥なく構築できることを報告している¹⁵⁾。しかしながら、SPS により生成した界面は不純物相から成る第 3 層が形成しており、その電気的特性については報告されていない。また、このような特殊な焼成法は、高価な設備を必要とし、さらに生産性の観点からも問題があると思われる。

先に、著者らは蛍光体として $((\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.997}\text{Pr}_{0.002})\text{TiO}_3$ 、誘電体として BaTiO_3 、透明電極に ITO、背面電極に Ag-Pd 合金を用いて同時焼成法により赤色発光する厚膜無機 EL 素子を作製することが出来たことを報告したが、この時点では同時焼成における蛍光体の組成や微細構造の変化が発光特性に及ぼす影響を明らかにするには至っていなかった¹⁶⁾。

そこで、本研究では、厚膜積層・同時焼成法により高輝度の無機 EL 素子を作製するための研究の一環として、蛍光体として $\text{Ca}_{0.997}\text{Pr}_{0.002}\text{TiO}_3$ ならびに $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.997}\text{Pr}_{0.002}\text{TiO}_3$ を用いて、これらの仮焼条件、

焼結膜の微細構造と発光強度の関係、さらに蛍光体の発光特性に及ぼす Ba の拡散の影響を調べた。

2. 実験方法

2. 1 蛍光体の合成方法

酸化物蛍光体は固相法により合成した。出発原料には CaCO_3 （宇部マテリアルズ（株）製、純度 99.9%）、 SrCO_3 （本荘ケミカル（株）製、純度 99.4%）、 TiO_2 （チタン工業（株）製、純度 98%）、 Pr_6O_{11} （和光純薬工業（株）製、純度 99.9%）を用いた。これら出発原料を $(\text{Ca}_{0.997}\text{Pr}_{0.002})\text{TiO}_3$ （以下 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ とする）、 $((\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.997}\text{Pr}_{0.002})\text{TiO}_3$ （以下 $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3:\text{Pr}$ とする）及び $((\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.997}\text{Pr}_{0.002})\text{TiO}_3$ （以下 $\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3:\text{Pr}$ とする）となるように秤量し、これに純水を加えボールミルにより 16 h 混合した。150℃で乾燥後、凝集した乾燥粉末をらいかい機により粉砕した。この粉末を $\phi 16.5\text{ mm}$ の金型で厚さ約 5 mm に成型し、原料成型体を得た。原料成型体を大気雰囲気下、昇温速度 200℃/h で最高到達温度 800–1200℃、保持時間 2 h の条件で電気炉にて仮焼した。仮焼した成型体をらいかい機で粗粉砕した後、ボールミルにより 5 h 粉砕し、粒子径 0.3 μm の蛍光体粉末を得た。

2. 2 蛍光体/ BaTiO_3 積層体の作製方法

蛍光体及び BaTiO_3 （堺化学工業（株）製、粒子径 0.1 μm 、以下 BT とする）にそれぞれ溶剤としてエタノール及びトルエン、分散剤として親油性分散剤（ビックケミー・ジャパン（株）製）、バインダーとしてポリビニルブチラル、可塑剤としてフタル酸ベンジルブチルを加え、ボールミルにより 3 h 混合し、蛍光体ペースト及び BT ペーストを作製した。蛍光体ペースト及び BT ペーストを基材として用いた PET フィルム上に、ドクターブレードを用いてシート成形した。

BT シートを PET フィルムから剥離し、厚みが約 300 μm となるように積層し、さらに、蛍光体シートを PET フィルムから剥離し、BT 基板上に重ねた。その後、温度 80℃、圧力 98 MPa でプレスし、蛍光体／BT 積層体を得た。焼成は大気雰囲気において昇温速度 200℃/h、各温度での保持時間 2 h の条件で行った。

2. 3 評価方法

仮焼前後における原料成型体の質量を天秤により測定し、質量変化率を算出した。また、仮焼前後における原料成型体の寸法から収縮率を算出した。組成の同定には、X 線回折装置（Rigaku 製）を用いた。仮焼体及び焼成体の微細構造の観察には走査型電子顕微鏡

(JCM-5700, 日本電子(株)製)を用いた。また、蛍光体/BT 積層体の断面観察ならびに元素分析にはエネルギー分散型X線分析装置 EDS を備えた電界放出形分析走査電子顕微鏡 FE-SEM (JSM-7600FA, 日本電子(株)製)を用いた。

PL スペクトルの測定には、本研究室で作製した蛍光測定装置を用いた。光源は、キセノンランプであり、波長可変のモノクロメーター (島津 SPG 100 ST) により、波長 331 nm の光を取り出して試料に照射した。そして、入射光に対する45度反射光を、波長駆動装置付小型分光器 (島津 SPG 100 S) を用いて、570 ~ 650 nm の波長域で分光測定した。これにより得られたスペクトルのデータは、A/D コンバーターを経て、波長 0.5 nm 毎にパーソナルコンピュータに取り込み解析した。試料の形状は、仮焼体では、φ 約 15 mm, 厚さ約 1 mm のディスクであり、焼成体は、蛍光体シートを約 0.3 mm の厚さとなるように積層した後、10 mm 角に切断して作製した薄板である。

3. 実験結果及び考察

3. 1 CaTiO₃:Prの仮焼条件の検討

積層体の同時焼成過程において生じるガスはクラックなどの構造欠陥を発生させる原因となる^{17, 18)}。CaTiO₃:Pr の生成反応は Eq. (1) で表わされるため、仮焼過程において脱炭酸反応を終了させる必要がある。

600°C – 1300°C で仮焼した CaTiO₃:Pr ディスクの XRD 回折結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1 より、仮焼前は原料として用いた CaCO₃ 及び TiO₂ に帰属されるピークが観測された。発光中心の Pr₆O₁₁ のピークがみられないのは、添加量が少ないためと考えられる。仮焼温度 700°C において、CaCO₃ に帰属されるピークの強度が低下し、CaTiO₃ に帰属されるピークが観測された。そして、仮焼温度 800°C において原料として用いた CaCO₃ 及び TiO₂ に帰属されるピークが消失し、目的とする CaTiO₃ に帰属されるピークのみが観測された。1000°C 以上では、ピーク位置の変化はみられず、CaTiO₃ 単一相のみが観測された。

Fig. 2 に仮焼温度に伴う CaTiO₃:Pr ディスクの質量減少率と収縮率を示す。質量減少率は、CaCO₃ のピークの消失及び CaTiO₃ の生成が確認された 600°C から 800°C で大きな質量減少が生じた後、800°C から 1300°C ではほぼ一定となった。800°C での質量減少率

Fig. 1 Change in XRD patterns of CaTiO₃:Pr with calcination temperature

は、24.37%であり、Eq. (1) の反応が生じたときの重量減少率の理論値 24.45% と良く一致した。

Fig. 2 Changes in weight loss and shrinkage of CaTiO₃:Pr with calcination temperature

Fig. 3 SEM photos of $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ with calcination and sintering temperature

一方、収縮率は、仮焼温度 600°C から 800°C で 7.3% の膨張がみられた。その後 800°C から 1000°C ではほとんど変化せず、 1000°C 以上で大きく収縮した。 CaTiO_3 の生成は、 TiO_2 に Ca^{2+} が拡散し、反応することにより生じる。これらの反応が 800°C から 1000°C の範囲で進んでいると考えられる。そして、 1000°C から 1300°C における大きな収縮は、 CaTiO_3 の焼結により緻密化が生じたために収縮したと考えられる。以上の結果より、 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ の仮焼温度は 800°C 以上とすることが妥当であることが分かった。本研究では、仮焼温度 1000°C を用いて、以下の実験を行った。

3. 2 蛍光体の微細構造と PL 強度

1000°C から 1300°C で熱処理した $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 仮焼体及び $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 焼成体の試料表面の SEM 写真を Fig. 3 に示す。先の X 線回折結果より、 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 仮焼体の熱処理前は原料として用いた CaCO_3 、 TiO_2 及び Pr_6O_{11} の混合物であり、 1000°C 以上では $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ である。そして、 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 焼成体は、 1000°C で仮焼することにより得た $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 仮焼体をポットミリングで 5h 粉碎し、分散剤、バインダー、可塑剤を加えて作製したシートを焼成したものである。したがって、 1000°C で熱処理後の $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 仮焼体と熱処理前の $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 焼成体を比較すると粉碎の影響により粒径が小さくなっている。

Fig. 3 より、 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 仮焼体及び $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 焼成体どちらにおいても、熱処理温度の増加に伴い粒径が増大する様子が観察されるが、その粒径の増大比率は $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 焼成体の方が大きい。また、 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 仮焼体は、仮焼時に生じる脱炭酸により空隙が生じるため低密度となっているが、 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 焼結体は、一度 1000°C で仮焼したものを粉碎しており、またシート化の際に粒子が再配列されるため焼結体では組織が高密度になっていると考えられる。

1000°C から 1300°C で熱処理した $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 仮焼体及び $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 焼成体の PL スペクトルを Fig. 4 に

Fig. 4 Effect of temperature on PL spectra of $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ in (a) calcination and (b) sintering process

示す。 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 仮焼体の熱処理前は、原料として用いた CaCO_3 、 TiO_2 及び Pr_6O_{11} の混合物であるためピークがみられないが、その他の $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 仮焼体及び $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 焼成体では、いずれも波長 615 nm 付近に発光スペクトルがみられ、赤色に発光する様子が目視で観察された。 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 仮焼体の PL 強度は、 1000°C から 1100°C まで発光強度が大きく増加した後、 1100°C から 1300°C まではわずかに発光強度が増加する傾向を示した。一方、 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 焼成体は、 1100°C までは仮焼体と同様に大きく発光強度が増加したが、その後 1300°C まで低下する傾向がみられた。先に、

Fig. 5 Change in red emission intensity of $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ with calcination and sintering temperature

Pinel らは、固相法で合成した $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ の PL 強度を調べ、1000°C 以上の高温下では、熱処理した試料には発光しない TiO_2 が確認され、PL 強度が低下したことを報告している¹⁹⁾。しかしながら、本研究での合成方法においては、SEM 写真にみられるように微粉の原料を用いて合成を行ったため、X線回折結果において TiO_2 の生成は確認されていないにも関わらず、 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 焼成体は1100°Cより高い温度で PL 強度が低下した。 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 仮焼体においては1300°Cまで熱処理した際においても PL 強度が低下しないことから、温度に依存する結晶相の変化よりも、SEM 観察結果においてみられる1200°C以上での著しい粒成長による微細構造の変化が1100°Cより高い温度での PL 強度の低下の原因であると推測される。

$\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 仮焼体及び $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 焼成体の熱処理温度による波長 615 nm の PL 強度の変化を **Fig. 5** に示す。仮焼工程では、熱処理温度の増加に伴い PL 強度が増大した。1000°C で仮焼した $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 仮焼体を粉砕し、シート成形した $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 焼成体では、焼成温度の増加に伴う、高密度な粒子の充填状態や結晶性及び組成の均一性の向上により1100°C で大きな PL 強度が得られた。仮焼と厚膜積層・同時焼成の2度の熱処理工程により緻密かつ高結晶性の膜を作製可能であることが分かった。

3. 3 蛍光体中への Ba の拡散

$(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.997}\text{Pr}_{0.002}\text{TiO}_3$ の波長 613 nm の発光強度は、 $x=0.4$ の組成のとき最大となること、また $x=0$ から 0.4 までは Sr 比率の増大に伴い発光強度が高くなることが報告されている⁸⁾。一方、拡散及び固溶は、イオン半径の影響を大きく受けることが報告されている²⁰⁾。 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 及び Ca^{2+} のイオン半径はそれぞれ 149 pm, 132 pm 及び 114 pm であり、 Ba^{2+} のイオン半径に対して Ca^{2+} よりも Sr^{2+} のイオン半径の方が近い。そこで、ここでは Sr 比率の異なる3種の組成の蛍光体 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 、 $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3:\text{Pr}$ 及び $\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3:\text{Pr}$ の発光特性に及ぼす Ba の拡散の影響を調べた。

1000°C から1200°C で焼成後の $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}/\text{BT}$ 積層体、 $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3:\text{Pr}/\text{BT}$ 積層体及び $\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3:\text{Pr}/\text{BT}$ 積層体の蛍光体表面の X線回折測定結果を **Fig. 6** に示す。いずれのサンプルにおいても蛍光体層が 5 µm と非常に薄い膜であるため、誘電体層である正方晶 BaTiO_3 に帰属されるピークも観測された。 CaTiO_3

Fig. 6 Change in XRD patterns of laminated phosphor and BaTiO_3 with sintering temperature.
(a) $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$, (b) $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3:\text{Pr}$ and (c) $\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3:\text{Pr}$

Fig. 7 FE-SEM photos of cross section of laminated phosphor and BaTiO₃ sintered at 1200°C. (a) CaTiO₃:Pr, (b) Ca_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃:Pr and (c) Ca_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃:Pr

Fig. 8 FE-SEM photos and element mapping of cross section of laminated phosphor and BaTiO₃ sintered at 1200°C. (a) CaTiO₃:Pr and (b) Ca_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃:Pr

:Pr/BT 積層体では、焼成前から1200°Cまでの範囲では、蛍光体層の斜方晶(121)及び誘電体層の正方晶(110)のピーク位置にほとんど変化はみられない。Ca_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃:Pr/BT 積層体では、1000°Cまではほとんど変化がみられないが、1100°Cから蛍光体層の斜方晶(121)のピーク強度の低下と低角度側へのシフト、及び誘電体層の正方晶(110)のピーク強度の増大と高角度側へのシフトがみられる。そして、Ca_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃:Pr/BT 積層体では、1100°Cから1140°CまでにCa_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃:Pr/BT 積層体よりも大きな蛍光体層の斜方晶(121)のピーク強度の低下と低角度側へのシフト、及び誘電体層の正方晶(110)のピーク強度の増大を示した後、1200°Cでは、蛍光体層の斜方晶(121)のピークが完全に消失し、高角度側にシフトした正方晶(110)のピークのみがみられた。以上の結果より、蛍光体 CaTiO₃:Pr に誘電体 BT は1200°Cまではほとんど拡散しないこと、蛍光体組成に Sr を含む Ca_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃:Pr 及び Ca_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃:Pr には BT が1100°Cから拡散が生じること、Sr比率が増大するほど拡散し易い傾向にあることが分かった。

1200°Cで焼成後の CaTiO₃:Pr/BT 積層体、Ca_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃:Pr/BT 積層体及び Ca_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃:Pr/BT 積層体断面の FE-SEM 写真を **Fig. 7** に示す。CaTiO₃:Pr/BT 積層体では、緻密に焼結した BT (白色) 上に約 4 μm の

厚さの微細な粒子からなる緻密な CaTiO₃:Pr 焼結膜 (黒色) が存在している様子がみられる。Ca_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃:Pr/BT 積層体では、緻密に焼結した BT (白色) の端に約 1 μm の厚さで Ca_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃:Pr 焼結膜 (黒色) が存在している。そして、Ca_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃:Pr/BT 積層体では、蛍光体の Ca_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃:Pr の存在は確認できず、緻密に焼結した BT (白色) のみがみられることから固溶していると考えられる。

1200°C で焼成後の CaTiO₃:Pr/BT 積層体及び Ca_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃:Pr/BT 積層体断面の EDS による元素マッピングの結果を **Fig. 8** に示す。CaTiO₃:Pr/BT 積層体では、Ca 及び Pr は CaTiO₃:Pr 層に、Ba は BT 層に位置し、明確な層の境界がみられた。ただし、その極薄い界面層は、Wang らにより報告されている、Ba_{1-x}Ca_xTiO₃:Pr の固溶限界である Ba_{0.77}Ca_{0.23}TiO₃:Pr に近い組成となっていると考えられる^{21~24)}。一方、Ca_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃:Pr/BT 積層体では、Ca 及び Sr は Ca_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃:Pr 層から BT 層への濃度の傾斜がみられ、Ba 及び Pr は積層体中に均一に存在している様子が観察された。FE-SEM 写真において、Ca_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃:Pr/BT 積層体は単一の均一な組成まで固溶しているように観察されたが、EDS の結果より Ca, Sr, Ba 及び Pr の拡散が生じ、濃度勾配のある積層体になっていることが確認された。

Fig. 9 PL spectra of (a) sintered compact and (b) laminated phosphor and BaTiO₃ sintered at 1200°C

1200°C焼成後の CaTiO₃:Pr 焼成体、Ca_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃:Pr 焼成体及び Ca_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃:Pr 焼成体の PL スペクトルを **Fig. 9 a** に示す。また、1200°C焼成後の CaTiO₃:Pr/BT 積層体、Ca_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃:Pr/BT 積層体及び Ca_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃:Pr/BT 積層体の PL スペクトルを **Fig. 9 b** に示す。ここで、入射光は積層体の蛍光体側に照射した。**Fig. 9 a** より、いずれの焼成体でも波長 615 nm 付近に発光スペクトルがみられ、赤色に発光する様子が目視で観察された。PL 強度は、蛍光体組成における Sr 比率の増大 (CaTiO₃:Pr < Ca_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃:Pr < Ca_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃:Pr) により PL 強度が低下する傾向がみられた。一方、**Fig. 9 b** より、積層体の PL 強度は、積層体同士で比較すると、蛍光体組成における Sr 比率の増大 (CaTiO₃:Pr < Ca_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃:Pr < Ca_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃:Pr) により PL 強度が低下し、焼成体と同様であった。しかしながら、焼成体と比較すると

CaTiO₃:Pr ではほとんど PL 強度の低下はみられないが、Ca_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃:Pr 及び Ca_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃:Pr では Sr 比率の増大に伴い PL 強度が大きく低下することから Ba の拡散による組成の変化の影響が非常に大きい。CaTiO₃:Pr は、Ba の拡散の影響が小さいため、CaTiO₃:Pr と BT は、厚膜積層・同時焼成に適した材料の組み合わせであることが分かった。

4. 結 言

出発原料に CaCO₃, TiO₂, Pr₆O₁₁ を用いて CaTiO₃:Pr の仮焼条件、焼結膜の微細構造と発光強度の関係を調べた。さらに、蛍光体として (Ca_{1-x}Sr_x)_{0.997}Pr_{0.002}TiO₃ を用いて蛍光特性に及ぼす Ba の拡散の影響を調べた。CaTiO₃:Pr の仮焼温度は、同時焼成過程において生じるクラックやデラミネーションといった構造欠陥の原因となる脱ガスや膨張といった現象を抑制するために、800°C 以上が必要であることが分かった。CaTiO₃:Pr の焼成体は、仮焼体と比較して PL 強度が大きく、焼成温度の増加に伴う高密度な粒子の充填状態や結晶性及び組成の均一性の向上により、1100°C で大きな PL 強度が得られることが分かった。また、仮焼と厚膜積層・同時焼成の 2 度の熱処理工程により緻密かつ高結晶性の焼結膜を作製可能であることが分かった。CaTiO₃:Pr, Ca_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃:Pr, Ca_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃:Pr では Sr 比率が増大するほど、Ba が拡散し易く、PL 強度が低下したことから、同時焼成過程における蛍光体への Ba の拡散及び固溶による組成の変化が、発光強度に非常に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。蛍光体 CaTiO₃:Pr と誘電体 BaTiO₃ では、1200°C まではほとんど拡散、固溶が生じず、この系が厚膜積層・同時焼成に適した材料の組み合わせであることが分かった。蛍光体と誘電体の組み合わせやこれらの仮焼ならびに焼成条件を制御することにより、厚膜積層・同時焼成法により緻密かつ高結晶の焼結膜からなる高輝度の無機 EL 素子が作製できる可能性が示唆された。

〔謝辞〕 岩谷昭一氏、増村均氏ならびに増田秀樹氏には多くの御助言と御協力を頂いた。ここに付記し謝意を表する。

References

- 1) Kitai, A. H.: "Oxide phosphor and dielectric thin films for electroluminescent devices", *Thin Solid Films*, **445**, 367-376 (2003)
- 2) Minami, T.: "Oxide thin-film electroluminescent devices and materials", *Solid-State Electron.*, **47**, 2237-2243 (2003)
- 3) Diallo, P. T., P. Boutinaud, R. Mahiou and J. C. Cousseins: "Red Luminescence in Pr³⁺-Doped Calcium Titanates",

- Phys. Status Solidi A*, **160**, 255-263 (1997)
- 4) Honma, T., K. Toda, Z. Ye and M. Sato : "Concentration quenching of the Eu^{3+} -activated luminescence in some layered perovskites with two-dimensional arrangement", *J. Phys. Chem. Solids*, **59**, 1187-1193 (1998)
 - 5) Inaguma, Y., D. Nagasawa and T. Katsumata : "Photoluminescence of Praseodymium-Doped $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1, 2, \infty$)", *Japan. J. Appl. Phys.*, **44**, 761-764 (2005)
 - 6) Itoh, S., H. Toki, K. Tamura and F. Kataoka : "A new red-emitting phosphors, $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, for low-voltage electron excitation", *Japan. J. Appl. Phys.*, **38**, 6387-6391 (1999)
 - 7) Kyomen, T., R. Sakamoto, N. Sakamoto, S. Kunugi and M. Itoh : "Photoluminescence Properties of Pr-Doped (Ca, Sr, Ba) TiO_3 ", *Chem. Mater.*, **17**, 3200-3204 (2005)
 - 8) Okamoto, S. and H. Yamamoto : "Characteristic enhancement of emission from $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ by addition of group-IIIb ions", *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 655-657 (2001)
 - 9) Yamamoto, H., M. Mikami, Y. Shimomura and Y. Oguri : "Host-to-activator energy transfer in a new blue-emitting phosphor $\text{SrHfO}_3:\text{Tm}^{3+}$ ", *J. Lumin.*, **87-89**, 1079-1082 (2000)
 - 10) Arai, N., T. W. Kim, H. Kubota, Y. Matsumoto and H. Koinuma : "Combinatorial fabrication and cathodoluminescence properties of composition spread $\text{MHfO}_3:\text{Tm}^{3+}$ ($\text{M}=\text{Ca, Sr and Ba}$) films", *Appl. Surf. Sci.*, **197-198**, 402-405 (2002)
 - 11) Liu, Z. and Y. Liu : "Synthesis and luminescent properties of a new green afterglow phosphor $\text{CaSnO}_3:\text{Tb}$ ", *Mater. Chem. Phys.*, **93**, 129-132 (2005)
 - 12) Takashima, H., K. Ueda and M. Itoh : "Red photoluminescence in praseodymium-doped titanate perovskite films epitaxially grown by pulsed laser deposition", *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 261-915 (2006)
 - 13) Takashima, H., K. Shimada, N. Miura, T. Katsumata, Y. Inaguma, K. Ueda and M. Itoh : "Low-Driving-Voltage Electroluminescence in Perovskite Films", *Adv. Mater.*, **21**, 1-4 (2009)
 - 14) Tetsuka, H., H. Takashima, K. Ikegami, H. Nanjo, T. Ebina and F. Mizukami : "Nanosheet Seed-Layer Assists Oriented Growth of Highly Luminescent Perovskite Films", *Chem. Mater.*, **21**, 21-26 (2009)
 - 15) Kobayashi, Y., T. Takeuchi, M. Tabuchi, K. Ado and H. Kageyama : "Densification of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ - based solid electrolytes by spark-plasma-sintering", *J. Power Sources*, **81-82**, 853-858 (1999)
 - 16) Sato, H. and K. Sugawara : "Fabrication of thick film inorganic EL device by co-firing method", *J. Soc. Powder Technol., Japan.*, **48**, 701-707 (2011)
 - 17) Saito, M. : Ceramics Manufacturing process technology and its problems and solution, pp. 175-184, Technical Information Institute Co., Ltd, Tokyo (2002)
 - 18) Sugimura, K. and H. Ito : "Catalytic activity of metal particles in the binder burn out of conductor paste", *J. Soc. Powder Technol., Japan.*, **45**, 544-549 (2008)
 - 19) Pinel, E., P. Boutinaud, G. Bertrand, C. Caperaa, J. Cellier and R. Mahiou : "Preparation and characterization of luminescent films of Pr^{3+} -doped CaTiO_3 processed by sol-gel technique", *J. Alloys Compd.*, **374**, 202-206 (2004)
 - 20) Basmajian J. A. and R. C. Devries : "Phase Equilibria in the system $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **40**, 373-376 (1957)
 - 21) Wang, X., C. Xu, H. Yamada, K. Nishikubo and X. Zheng : "Electro-mechano-optical conversions in Pr^{3+} -doped $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ ceramics", *Adv. Mater.*, **17**, 1254-1258 (2005)
 - 22) Wang, X., H. Yamada and C. Xu : "Large electrostriction near the solubility limit in $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ ceramics", *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 022905 (2005)
 - 23) Zhang, J., X. Wang, X. Yao, C. Xu and H. Yamada : "Studies on AC electroluminescence device made of $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ diphasic Ceramics", *Appl. Phys. Express*, **3**, 022601 (2010)
 - 24) Zhang, J., X. Wang, X. Yao, C. Xu and H. Yamada : "Strong elastico-mechanoluminescence in diphasic (Ba, Ca) $\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ with self-assembled sandwich architectures", *J. Electrochem. Soc.*, **157**, 12, G269-G273 (2010)