

# SiAlON蛍光体分散ガラス

(国研)物質・材料研究機構

瀬川 浩代, 広崎 尚登

## SiAlON phosphor in glasses

Hiroyo Segawa, Naoto Hirosaki

National Institute for Materials Science

### 1. はじめに

耐熱材料としてよく知られている酸窒化物セラミックスに発光イオンであるユーロピウム (Eu) イオンをドープすることで耐熱性が高く演色性に優れた蛍光体となる [1]。特に、その中でもケイ素、アルミを主成分とする酸窒化物である SiAlON 蛍光体は代表的なものの一つである。SiAlON 蛍光体はその結晶構造に応じて、発光色が変化し、 $\alpha$ 相は黄色、 $\beta$ 相は緑の発光を示す。特に、 $\alpha$ -SiAlON は熱的にも安定であり、青色 LED で露光することによって白色 LED としての応用が可能である。また、代表的な酸化物蛍光体の Ce ドープ YAG 蛍光体に比べても高い耐熱性を示すことが確認されている [2]。このような蛍光体を LED などに利用する

際にはポリマーに分散、封止して使用されるが、近年の露光用 LED の高出力化によって光源周辺の温度は 400 °C 近くになることから、ポリマーでは劣化してしまうことが問題となっていた。ガラスはポリマーに比べて耐熱性に優れており、熱安定性の高い酸窒化物蛍光体を封止するのに有用であると考えられる。著者らはこのような観点からガラスへの SiAlON 蛍光体の分散、封止を行ってきた。

### 2. 蛍光体分散ガラスの作製方法

蛍光体封止においては蛍光体とガラス粉末を混ぜて焼結する方法が主に用いられる。これらによって多くの酸化物蛍光体を分散することが試みられている。焼結法で行う場合においては低温で簡便に作製が可能であるが、黒く変色したりすることが多く、研究当初なかなかいい条件が見つけられなかった。そこで、著者らは蛍光体の耐熱性の高さを利用して、ガラス粉末と一緒に再熔融する方法を用いてきた。再熔融を行うため、低融点ガラスを用いる必要があり、

〒 305-0044

つくば市並木 1-1

TEL 029-860-4601

FAX 029-854-9060

E-mail: SEGAWA.Hiroyo@nims.go.jp

ホウ酸塩, リン酸塩, 亜テルル酸塩ガラスを中心としていくつかのガラス系において蛍光体が失活なく分散出来ることを明らかにしてきた [3-7]。

また, 著者らはゾル-ゲル法を用いたガラス中への分散も進めてきた。ゾル-ゲル法の場合には, 化学耐久性の高く, 短波長側の光透過性が高いシリカガラスを比較的低温で作製出来ることから, 蛍光体の分散に有利である。また, 原料が溶液であることから均一な蛍光体粉末の分散も容易である。詳細については文献 [8,9] を参考にさせていただければと思う。また, ゾル-ゲル法では  $\alpha$ -SiAlON に比べて熱安定性の低い  $\beta$ -SiAlON に関しても封止が成功している [10]。

以下では, これらの内, 熔融法を用いたリン酸塩ガラス及びホウケイ酸塩ガラスによる蛍光体分散ガラスの作製結果について紹介する。

### 3. リン酸塩ガラス中への分散

低融点ガラスとして知られるリン酸塩ガラスは  $\text{PO}_4$  四面体が結合したガラスとなっている。本研究では,  $\text{MO-P}_2\text{O}_5$  ( $\text{M}=\text{Zn, Ca, Ba}$ ) ガラスを用いた蛍光体分散ガラスの作製を行った [4,5]。以下では  $50\text{MO-}50\text{P}_2\text{O}_5$  (mol%) ガラスについて述べる [5]。ガラスは  $1200^\circ\text{C}$  で熔融し, 2mm 以下に粉碎した。ガラス粉末を SiAlON 蛍光体と混合し, 再度  $1000^\circ\text{C}$  で熔融した。

母ガラスの  $^{31}\text{P}$ NMR スペクトルを図 1 に示す。すべてのガラスにおいて  $\text{Q}^2$  構造に帰属されるピークがメインに観測されていることがわかる。2つの架橋酸素と, 2つの非架橋酸素からなる構造であり, 鎖状のネットワーク構造を有するガラスであることを表している。また,  $\text{Q}^2$  のピークは  $\text{Ba} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Zn}$  の順に高磁場側にシフトしており, ガラス中のリンの結合状態がよりイオンの性になっていることを示唆している。これらのガラス中に SiAlON 蛍光体を分散したところ, すべてのガラスにおいて蛍光体が失活することなく, 分散出来ることが確認され

た。また, M が Zn の時は  $1 \sim 5\text{mass}\%$ , Ca および Ba の時は  $1 \sim 6\text{mass}\%$  の SiAlON を添加することが出来た。特に, Zn のときは, SiAlON 添加濃度が高くなるほど蛍光体分散ガラスの収量が減っており, 蛍光体が一部ガラスと反応していることが示唆された。ガラス中のイオン性が他のガラスに比べて高いために, 蛍光体との反応性も高くなったものと思われる。また, 作製した蛍光体分散ガラスの量子効率を測定した

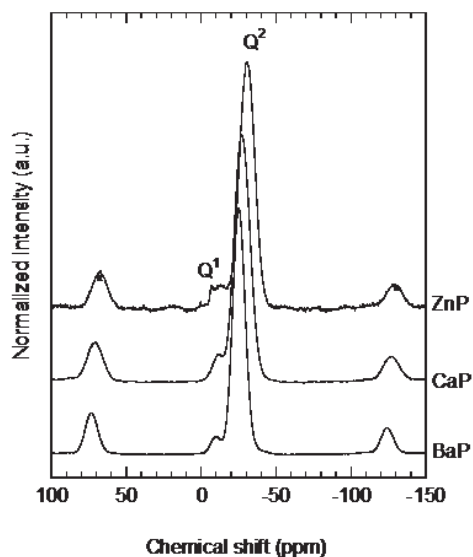


図 1 50MO-50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (mol%) ガラスの  $^{31}\text{P}$ NMR スペクトル

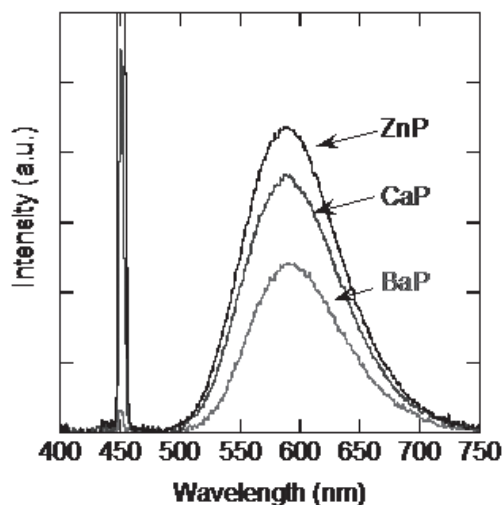


図 2 4mass% SiAlON 添加ガラスの発光スペクトル

ところ蛍光体の濃度の増加に伴って、量子効率が増加し、4mass%で最大値となった。3mm厚のサンプルの発光スペクトルを測定した結果を図2に示す。透過配置、450nm励起により測定したところ、サンプルを透過する励起光はZn → Ca → Baの順に少なくなり、スペクトルから色度を評価したところ、Zn → Ca → Baの順に黄色側にシフトした。母ガラスの屈折率はこの順で大きくなることが確認されており、母ガラスと蛍光体の屈折率の差に関連していると考えられる。より屈折率の高いガラスほど、蛍光体との屈折率差が小さくなり、励起光および蛍光の散乱が小さくなることで、より黄色発光が強く観測されたものと考えられる。発光特性やガラスの安定性を考慮すると3～4mass%のSiAlONを添加したBaのガラスが優れていることがわかった。

#### 4. ホウケイ酸ガラスへの分散

本研究では代表的な低融点ガラスとして知られる $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ガラスを対象に蛍光体分散ガラスの作製を行った[6, 7]。 $\text{SiO}_2$ が少ないときは蛍光体が失活したため、 $x\text{Na}_2\text{O}-(50-x)\text{B}_2\text{O}_3-40\text{SiO}_2$  (mol%)ガラスを対象に検討を行った。蛍光体分散ガラスは $x$ の増加に伴って、蛍光体が失活し、黒っぽくなった。 $x=30$ の母ガラスを用いた場合ではほとんど蛍光体の色が見えなくなってしまった。量子効率は $\text{Na}_2\text{O}$ の量が増加するにつれて減少しており $x=30$ ではほぼ0となることが確認されている。

図3には、母ガラスのラマン散乱スペクトルを示す。 $x=30$ のときに、スペクトル形状が大きく変化していることがわかる。 $x$ が30より小さい場合に見られる $500\text{cm}^{-1}$ 付近のピークはSi-O-Siに帰属され、 $x=30$ で現れる $1100\text{cm}^{-1}$ 付近のピークは非架橋酸素を有する $\text{SiO}_4$ 四面体に帰属される。従って、 $x=30$ 以上においてガラス中に非架橋酸素が形成されることを表している。 $800\text{cm}^{-1}$ 付近には二つのピークが現れているが、これらはボロキソリングに帰属される。

高波数側のピークが3配位ホウ素3つを含むボロキソリングであり、低波数側のピークは3配位ホウ素2つと4配位ホウ素1つからなるボロキソリングに帰属される。 $\text{Na}_2\text{O}$ の増加に伴い、高波数側のピークの低下と低波数側ピークの上昇が確認された。これらの変化より、 $\text{Na}_2\text{O}$ の増加により、はじめはホウ素が3配位から4配位へと変化し、さらには非架橋酸素が形成することを表している。同様の変化をNMR測定からも確認した。これらの構造変化は、ガラス中の酸素の電子密度の増加に対応しており、それによってSiAlON蛍光体が失活しやすくなったものと考えられる。

ガラスと蛍光体との反応について $x=8$ と $x=30$ の蛍光体分散ガラスを用いて詳細に検討した[7]。図4には $x=30$ のガラス中の蛍光体を観察したSEM象を示す。図の真ん中にあるのが蛍光体でありその周りにはガラスがある

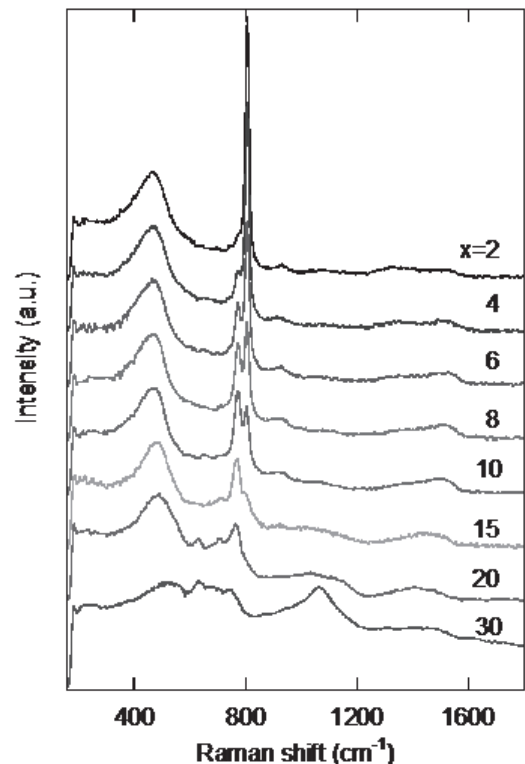


図3 母ガラス  $x\text{Na}_2\text{O}-(50-x)\text{B}_2\text{O}_3-40\text{SiO}_2$  (mol%) のラマンスペクトル

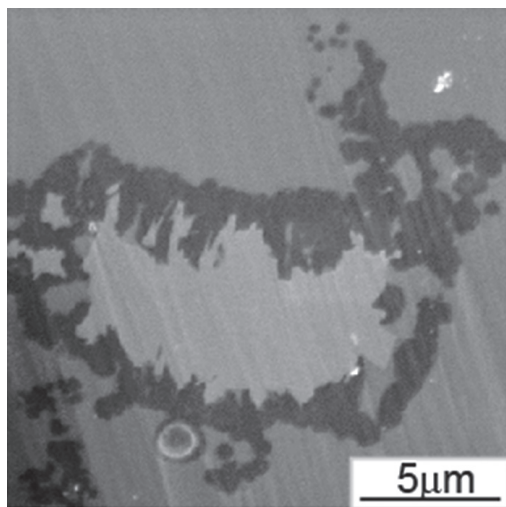


図4 SiAlON 蛍光体含有  $x=30$  ガラスの SEM 像

が、蛍光体とガラスの界面に黒っぽく見える別の相が確認される。カソードルミネッセンスにより確認したところ、蛍光体由来の発光は確認されておらず、形状から元々蛍光体だったものが変化したことを示唆している。EDX で確認したところ、黒い部分では Si の減少と、B の増加が確認されており、ガラス中のホウ素が蛍光体に拡散したことが示唆された。ラマンスペクトルから B-N 結合に帰属されるピークが確認されている。ガラス中の  $\text{Na}_2\text{O}$  濃度の増加によって、ガラス中のイオン性が高くなり、蛍光体とガラスの反応により B-N 結合が形成され、蛍光体が失活したものと考えられる。

## 5. まとめ

SiAlON 蛍光体分散ガラスを作製する上で、低融点ガラスと蛍光体の反応性を構造などから評価した。ガラス中のイオン性が高いものは蛍光体との反応性が高く、封止用ガラスとしてあまり適さないことが明らかになった。

### 参考文献

- [1] 広崎尚登, 解榮軍, 佐久間健, 応用物理 74, (2005) 1449.
- [2] R.-J. Xie, N. Hirosaki, Sci. Technol. Adv. Mater. 8 (2007) 588.
- [3] H. Segawa, S. Ogata, N. Hirosaki, S. Inoue, T. Shimizu, M. Tansho, S. Ohki, K. Deguchi, Opt. Mater. 33 (2010) 170.
- [4] H. Segawa, N. Hirosaki, S. Ohki, K. Deguchi, T. Shimizu, Opt. Mater. 35 (2013) 2677.
- [5] H. Segawa, N. Hirosaki, S. Ohki, K. Deguchi, T. Shimizu, Opt. Mater. 42 (2015) 399.
- [6] H. Segawa, N. Hirosaki, J. Ceram. Soc. Jpn. 123 (2015) 452.
- [7] H. Segawa, Y. Cho, T. Sekiguchi, N. Hirosaki, K. Deguchi, S. Ohki, T. Shimizu, J. Euro. Ceram. Soc., 38 (2018) 735.
- [8] H. Segawa, H. Yoshimizu, N. Hirosaki, S. Inoue, Sci. Technol. Adv. Mater. 12 (2011) 034407.
- [9] S. Nakajima, H. Segawa, S. Yanagida, A. Yasumori, N. Hirosaki, J. Ceram. Soc. Jpn. 121 (2013) 361.
- [10] K. Yoshimura, H. Fukunaga, M. Izumi, M. Harada, K. Takahashi, H. Segawa, R.-J. Xie, N. Hirosaki, Jpn. J. Appl. Phys. 56 (2017) 060302.