

コンビナトリアル手法による蛍光体分散用ガラス焼結体 形成因子の解明

物質・材料研究機構 瀬川浩代

Investigation of Sintering Process of Phosphor-Glass Composites by Combinatorial Technique

Hiroyo Segawa

National Institute for Materials Science

蛍光体をガラス中に分散し封止する際の焼結過程で起こる現象についての検討を行った。SiAlON 蛍光体を対象として種々の組成の $xR_2O-(40-x)ZnO-30B_2O_3-30SiO_2$ (mol%; R=Na, K) ガラスをコンビナトリアル手法により作製し、蛍光体が分散したガラスの作製を行った。Na₂O の添加量が少ないほど、ガラス転移温度が上昇し、蛍光体とガラスの反応性が低下することが明らかになった。また、焼結に用いるガラス粒子のサイズが小さくなるとガラス部分が黒く変色し、蛍光体分散ガラスの量子効率も低下した。xR=10K のガラスを用いて作製した蛍光体分散ガラスが最も量子効率が高くなった。ラマンスペクトル、NMR スペクトルより母ガラスの構造を評価し、蛍光体分散用ガラスにおける最適なガラス構造について検討し、ガラス中の酸素の電子密度が低いことが重要であることを明らかにした。

Sintering process has been investigated in the phosphor-glass composites. Various kinds of $xR_2O-(40-x)ZnO-30B_2O_3-30SiO_2$ (mol%; R=Na, K) glasses have been prepared by melting process via combinatorial technique, and SiAlON phosphor are dispersed in the glass matrices. Glass transition temperature increases with decrease of Na₂O concentration, resulting in that reactivity between phosphor and glass matrices goes down. Glass matrices become dark black with decrease of size of the glass powder after sintering, and quantum efficiency decreases. The phosphor in glass composed of xR= 10 K shows the highest quantum efficiency. From Raman spectra and NMR spectra of the mother glasses, it is found that the glass structures composed of oxygens with low electron density are suitable to sinter with phosphor and to obtain the composites with high quantum efficiency.

1. はじめに

近年、LED がいろいろな場面に用いられるようになってきた。白色 LED は青または紫外 LED を光源とし、蛍光体を発光させて得られる光を用いて白色を形成している。急激な LED の進展に伴い、光源 LED の出力は非常に高いものとなっているが、それによる発熱も多くなり、蛍光体を分散しているポリマーの劣化のため、光源の出力をいかしきれていないのが現状である。そのため、透明でかつ高い熱耐久性を有するガラス中への蛍光体分散が注目を集めており、Phosphor in glass (PiG) として検討が進められてきている¹⁻⁹⁾。

これまで我々は低融点ガラスである、ホウ酸塩、亜テルル酸塩、リン酸塩、ホウケイ酸塩ガラスを対象にして酸窒化物蛍光体である SiAlON 蛍光体粉末と一緒に再溶融することによって蛍光体分散ガラス(以下、PiG)の作製を試みてきた⁴⁻⁹⁾。これまでの検討により、ガラス組成によっては蛍光体が失活することも明らかになっており、特にホウケイ酸塩ガラスとの反応性に関しては、ガラス中の非架橋酸素や 4 配位ホウ素の形成によって SiAlON 蛍光体が失活しやすいことを明らかにしてきた。

一方、ガラス粉末と蛍光体を一緒に焼結する方法が再溶融するよりも低温で作製できることから、これまでに検討が進められてきた¹⁻³⁾。低融点ガラス粉末と蛍光体を混合してガラスの軟化点よりも低い温度で焼結することで蛍光体を失活させることなく、蛍光体をガラス中に分散させることが出来ることが報告されている。これらの報告において、蛍光体分散が出来るガラス粉末の種類は限られており、ホウケイ酸塩ガラスを中心としたガラスが用いられている。しかしながら、焼結による PiG の作製を試みたところ溶融法でうまく出来たガラスを用いた場合でも焼結ではうまくいかないことも多くみられた。蛍光体封止のためのガラス組成の選択やその焼結方法についての知見を得ることが必要であると考えられる。

本研究では、コンビナトリアルガラス溶融を用いて多種のガラスを作製し、種々の組成のガラスを作製し、蛍光体との焼結性に優れたガラスの探索を行うこと目的とした。また、ガラスの熱特性と構造の評価によって、ガラス粉末の焼結性に影響を及ぼす因子を検討した。

2. 実験

ガラス組成の探索としてまずはガラスと蛍光体の反応性を簡便に評価するため、溶融法により PiG の作製を行った。これまでの予備実験によって焼結によっても蛍光体分散ガラスが作製出来る組成として $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスを中心とした検討を進めた。 $\text{SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3$ の添加量をそれぞれ 30mol% と固定した、 $x\text{Na}_2\text{O}-(40-x)\text{ZnO}-30\text{B}_2\text{O}_3-30\text{SiO}_2$ (mol%) のガラスを対象とした。 $\text{SiO}_2, \text{H}_3\text{BO}_3, \text{ZnO}, \text{Na}_2\text{CO}_3$ を原料として所望の組成となるように原料粉末を混合し、1200℃ 1 時間溶融した。種々の組成のガラスを同時に作製するために、コンビナトリアル溶融装置¹⁰⁾を用いて作製した。溶融で得られたガラスを 2mm 以下になるように粉碎し、SiAlON 蛍光体と混合し、コンビナトリアル溶融装置によって 1000℃ 10min 間再溶融し、ガラスサンプルを得た。得られたサンプルを徐冷して PiG を得た。PiG は鏡面研磨し、発光スペクトルを測定した。積分球を用いて測定することによって、量子効率を算出した。

溶融法の結果を踏まえ、 $x\text{R}_2\text{O}-(40-x)\text{ZnO}-30\text{B}_2\text{O}_3-30\text{SiO}_2$ (mol%) ガラスを用いて焼結条件の検討を行った。まずは、粒子サイズの影響を調べるため、 $x\text{R}=10\text{Na}$ のガラスを白金ルツボを用いて作製した。得られたガラスを粉碎し、異なるサイズのガラス粒子：①乳鉢で粉碎・分級した 25~63 μm 径の粒子、② 300rpm で 5min 間ボールミル粉碎をした粒子、③ 600rpm で 10min 間ボールミル粉碎をした粒子の三種類を準備した。これらのガラス粒子と SiAlON 蛍光体を混合し、成形後焼結した。また比較のため、蛍光体を添加してないガラス粒子も成形後焼結した。焼結体の黒色化の原因を知るために、ESR により、これらの焼結体を測定した。

さらに、 $\text{R}=\text{Na}$ と K について種々の組成のガラスを作製し、同様の手法で焼結法によっ

てPiGを作製した。このときガラスの粒径は①乳鉢で粉碎・分級した25~63 μm 径のものを利用した。SiAlON蛍光体10mass%とガラス粉末を混合し、成形後、異なる温度で30min保持し焼結した。得られたPiGについて、相対密度の算出及び量子効率の測定を行った。これらの母ガラスの熱物性は熱膨張計によって測定した。また、母ガラスの構造を調査するため、ラマンスペクトル測定、NMR測定を行った。

3. 結果と考察

3.1 溶融法によるガラス組成の探索

ZnO, Na₂O濃度の異なるガラスを用いてPiGを溶融法によって作製した。PiGは x の増加にともなって蛍光体の黄色が弱くなっており、 $x=35$ において蛍光体の黄色が確認されなくなった。量子効率のガラス組成依存性の一例としてFig. 1にSiAlONを3mass%添加して作製したPiGの量子効率をガラス中のNa₂O濃度に対してプロットした。量子効率はNa₂O量の増加に伴って低下しており、蛍光体の失活によって量子効率が低下したといえる。また、蛍光体は量子効率0.45程度のものを使用しており、溶融法で作製したPiGは蛍光体本来の量子効率よりも低くなっていることが確認された。これは高温での溶融により蛍光体が失活したことが原因であると思われる。母ガラスの T_g はNa₂O濃度の増加に伴って低下しており、母ガラスのガラス転移温度が低下するとガラスが蛍光体と反応しやすくなり、PiGの量子効率が低下したものと考えられる。これらの結果より、アルカリの添加量が少ないガラスの方が蛍光体との反応性低いことが示唆された。

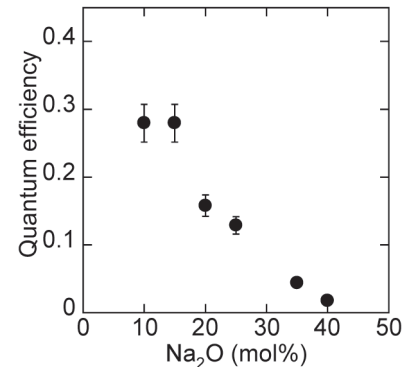


Fig. 1 Quantum efficiency of the PiGs versus Na₂O concentration.

3.2 粒径の影響

次に $xR=10Na$ のガラスを用いて焼結条件の検討を行った。異なる粒径のガラス粉末①乳鉢で粉碎・分級した25~63 μm 径の粒子, ②300rpmで5min間ボールミル粉碎をした粒子, ③600rpmで10min間ボールミル粉碎をした粒子を用いて作製したPiGの相対密度はすべて93%以上であった。ガラス粉末の粒径は①>②>③の順で小さくなっているが、粒子サイズが小さくなるにつれてわずかに相対密度は増加した。一方で、外観はガラス粒子が小さくなるにつれて黒っぽく変色した。この傾向はSiAlON蛍光体を添加しない場合にも起こった。焼結体が黒く原因は、SiAlONの失活というよりも、ガラス粒子の焼結に起因するものであることが推察された。

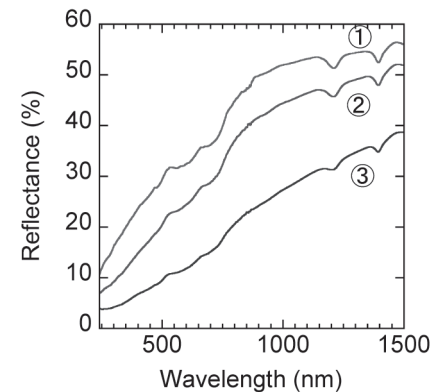


Fig. 2 Diffuse reflection spectra of the sintered samples without phosphors.

黒く変色する原因についての知見を得るため、SiAlON蛍光体を添加していないサンプルについて検討した。Fig. 2には異なる粒径のガラス粒子で作製したガラス焼結体の拡散反射スペクトルを示す。粒径の小さなものほど反射率が低下しており、黒色化が起こっている

ことに対応している。黒色化の原因について評価するため、ESR測定を行った。Fig. 3にガラス焼結体①～③のESRシグナルを示す。焼結前のガラス粒子からについても測定したところ①～③のすべてのものにおいてESRシグナルは観察されておらず、一例として①の乳鉢粉碎の25～63 μm 径のガラス粉末のデータ① Powderとして合わせて示した。ガラス焼結体からは320mT付近にシグナルが確認されている。また、シグナルの強度は①<②<③の順で強くなった。この順でガラス粉末のサイズは小さくなっており、一番小さいものは1 μm 程度の粒径である。この観察されたシグナルは欠陥に起因するシグナルであることが知られており、焼結時において欠陥が形成されており、ガラスの黒色化に影響していることが明らかになった。ガラスが細かくなると黒色化が進み、欠陥が出来やすいことを考慮すると、ガラス表面のSi-OHが十分に反応できず欠陥を形成していることが推測され、酸素雰囲気焼結することでこれらのガラス部分の黒色化を防ぐことが可能になるものと推定される。しかしながら、現時点では焼結雰囲気の最適化は十分に行うことが出来ておらず、今後検討することで明らかに出来るのではないかと考えている。

3.3 ガラス組成の影響

前節の結果を踏まえ、25～63 μm 径の粒子を用いて、異なるガラスを用いてガラス組成がPiGの特性に及ぼす影響を検討した。Fig. 4(a)には得られたPiGの相対密度をプロットした。これらのガラスは異なる T_g を有しており、焼結温度の影響を比較するために、ガラスが熱膨張曲線から求めたガラスの屈伏点 T_s と焼結温度の温度差 ΔT_s に対してプロットした。 ΔT_s が大きくなるほど、PiGの相対密度は大きくなり、PiGの緻密化が進んでいることがわかる。10Naにおいては $\Delta T_s=45^\circ\text{C}$ 以上で相対密度が95%を超えており、緻密性の高いPiGが形成出来たといえる。一方、10Kにおいては $\Delta T_s=45^\circ\text{C}$ では86%程度の相対密度しかなく、相対密度が95%を超えるのは ΔT_s が65 $^\circ\text{C}$ 以上であった。また、30Naにおいてもあまり高い相対密度は得られなかった。これらのPiGについて量子効率を測定し、図4(b)にプロットした。10K > 10Na > 30Naの順に量子効率が増えることがわかる。蛍光体粉末の量子効率は0.45程度のものを使用しており、焼結法で作製した場合にも熔融法と同様にPiGの量子効率は蛍光体本来の値よりも低下していることがわかる。

焼結法により作製したPiGをSEMにより観察した。

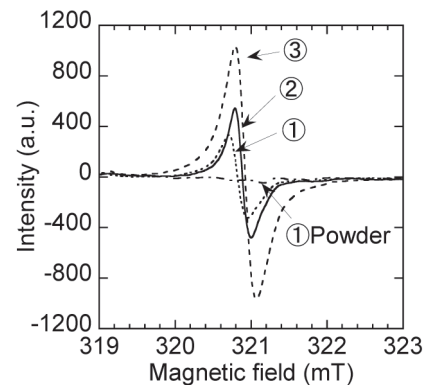


Fig. 3 ESR spectra of the sintered samples and the original powder.

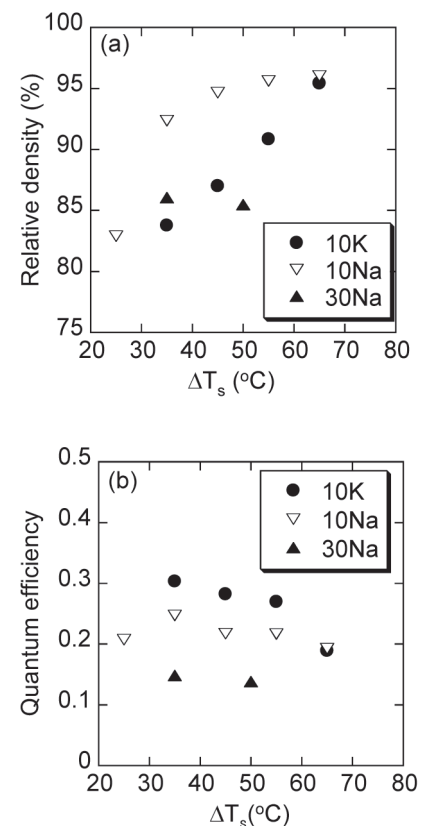


Fig. 4 (a) Relative density and (b) quantum efficiency of the PiGs.

Fig. 5 には一例として 10K のガラスを $\Delta T_s=45^\circ\text{C}$ で焼結して作製した PiG の SEM 像を示す。黒っぽく見えるところが SiAlON 蛍光体であり、蛍光体内部に小さい穴が形成されていることがわかる。 $\Delta T_s = 35^\circ\text{C}$ 以上で作製した PiG にはこれらの穴が同様に確認されており、PiG 中で蛍光体が失活する原因となっているものと推定された。また、ガラス部分や蛍光体とガラスの界面には大きめの穴も確認される。用いている蛍光体が酸窒化物蛍光体であるため、焼結中に窒素の化合物が脱離してくることが予測される。焼結時に発生するガスを分析することで何か脱離するのかを明らかに出来るものと思われるが、現時点においては何に起因するかは明らかになっていない。溶融法で作製した PiG においては蛍光体とガラス界面の間の反応層が形成されることが確認されている⁹⁾。焼結法ではガラスと SiAlON 蛍光体が反応して新しい層を形成するのではなく、焼結時に蛍光体が分解して排出されたガスがガラス層を拡散しているものと推測することが出来、溶融法と焼結法で作製された PiG の量子効率の低下の原因が異なっていることが示唆される。溶融法は焼結法に比べて高温であるが、保持時間は焼結法に比べると短い。焼結反応は温度が低い分緻密化するために時間を要することから、蛍光体が分解してしまったのではないかと考えている。なるべく短時間で焼結することによって蛍光体の分解を押さえることが可能になるのではないかとと思われる。

これらの PiG においても少し変色が確認されており、特に 30Na では黒っぽくなっていた。ガラス部分の変色は PiG の吸収を増加させ、量子効率の低下を引き起こすことから、焼結法で作製した PiG の量子効率が蛍光体粉末に比べて低くなったものと推察される。この中で 30Na は黒色化が起こりやすく量子効率も低くなっているものと考えられる。また、ガラスの種類に関わらず $\Delta T_s=35^\circ\text{C}$ 以上では ΔT_s の上昇に従って量子効率はわずかに低下する傾向が確認された。

Fig. 4(a)における相対密度の変化を考慮すると PiG の緻密化の進行によって、蛍光体もわずかに失活しやすくなったということが示唆される。

母ガラスの組成が焼結体の黒色化に影響を及ぼすかどうかについてガラス構造を評価することで検討した。Fig. 6 には母ガラスの ^{11}B NMR スペクトルと Raman スペクトルを示した。NMR スペクトルよりガラス中の Na_2O 濃度の増加に伴って、高磁場側の 4 配位ホウ素に帰属されるピークが大きくなり、低磁場側の 3 配位ホウ素に帰属されるピークが小

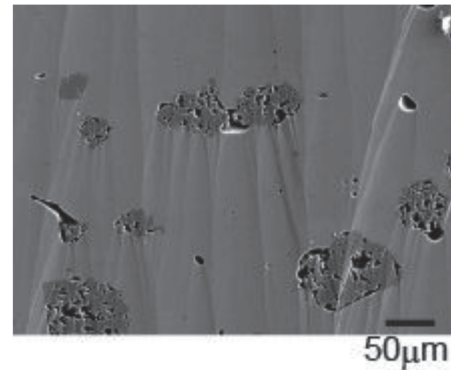


Fig. 5 A SEM image of 10 K-PiG sintered at $\Delta T_s=45^\circ\text{C}$.

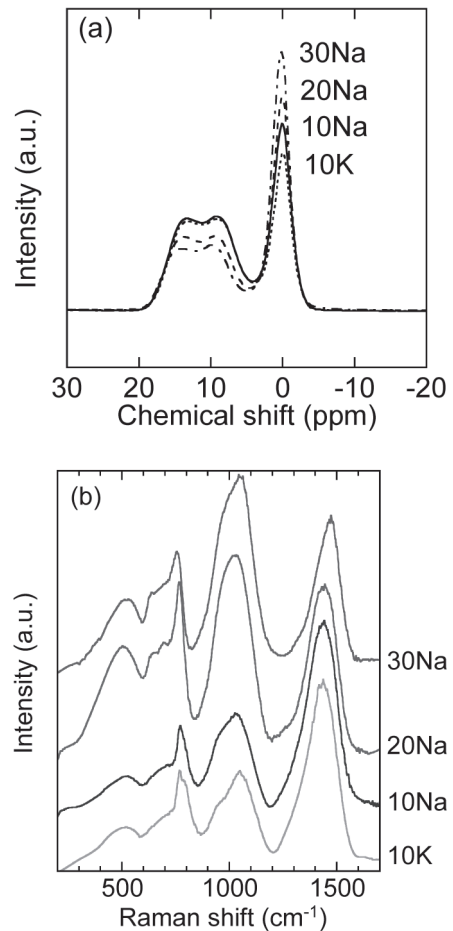


Fig. 6 (a) ^{11}B NMR spectra and (b) Raman spectra of the mother glasses.

さくることが確認されており、ホウ素の配位数に変化が起こることがわかる。また、Raman スペクトルからは 770cm^{-1} 付近に 4 配位ホウ素を含むボロキソリング構造のピークが確認され、また 500cm^{-1} 付近に Si-O-Si に帰属される架橋酸素が確認される。 $900 - 1200\text{cm}^{-1}$ のバンドは SiO_4 四面体の Q^n (n は架橋酸素の数) 構造を表しているが、あまり組成による大きな違いはなく、 SiO_4 の周囲の構造はあまり変化していないといえる。一方、 $1200 - 1500\text{cm}^{-1}$ のバンドはボレート構造に帰属され、 Na_2O の増加にともなって高波数側へピークがシフトしており、ホウ素の架橋構造が切れていくことを表している。本実験で用いたガラス組成においてはアルカリの添加量の増加に伴ってホウ素周りのネットワークが切断され、ケイ素周りのネットワークはあまり影響を受けていないことがわかる。また 10Na と 10K では大きな構造の違いはないものの NMR スペクトルにおいては 10K の方が 10Na に比べてわずかに 4 配位ホウ素が少なくなっている。またラマンスペクトルにおいては、 SiO_4 の Q^n 構造に帰属されるにピークにおいて、低波数側のピークが小さくなっており、10K の方が 10Na より非架橋酸素が少ないことを表している。4 配位ホウ素に結合する酸素や非架橋酸素は 3 配位ホウ素に比べて高い電子密度を有しており、これらがより少ない 10K は蛍光体との反応性が低く、PiG の量子効率が高くなったものと考えられる。

10Na と 10K では母ガラスの構造にあまり大きな違いがないが、PiG の相対密度は大きく異なった。ガラスの屈伏点においてはガラスの粘度はほぼ同じであるが、屈伏点以上での粘度が異なるのではないかと考え、粘度の温度依存性を測定した。 ΔT_g に対してプロットしたところ、温度の上昇に伴う粘度の低下度合いは 10K の方が小さく、温度を高くしても 10Na に比べて粘度が高いために PiG の緻密化があまり起こらなかったものと考えられる。屈伏点以上での粘性の違いは SiAlON 蛍光体の分解とガラスのガラス層への拡散に影響を及ぼすものと考えられ、より粘度の低い 10K ガラスを用いることで PiG の量子効率の低下を押さえることができたものと思われる。

4. まとめ

$x\text{R}_2\text{O} - (40-x)\text{ZnO} - 30\text{B}_2\text{O}_3 - 30\text{SiO}_2$ ガラスを用いて SiAlON 蛍光体を封止するためのガラスについて検討し、Phosphor in glass (PiG) の作製を試みた。熔融法を用いた場合には x が小さいガラスにおいてガラス転移温度が上昇し、蛍光体とガラスの反応性が低下することが明らかになった。焼結法を用いた場合には、ガラスの粒子サイズが小さいほどガラス部分が黒く変色することが確認された。また、 $x\text{R} = 10\text{K}$ の場合に最も高い量子効率を示す PiG が作製出来た。ガラス中の酸素の電子密度と屈伏点以上での粘度特性が PiG の特性に影響を及ぼすことが明らかになった。

5. 謝辞

この研究は平成 28 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。心より感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) R. Zhang, H. Lin, Y. Yu, D. Chen, J. Xu and Y. Wang : Laser Photonics Rev., **8** 158-164 (2014).
- 2) J. S. Lee, P. Arunlumar, S. Kim I. J. Lee, H. Lee and W. B. Im : Opt. Lett., **39** 762-765

- (2014).
- 3) J. S. Lee, S. Unitharattil, S. Kim, I. J. Lee, H. Lee and W. B. Im : Opt. Lett., **38** 3298-3300 (2013).
 - 4) H. Segawa and N. Hirosaki : Ceram Inter. **44** 4783-4788 (2018).
 - 5) H. Segawa, N. Hirosaki, S. Ohki, K. Deguchi and T. Shimizu : Opt. Mater., **35** 2677-2684 (2013).
 - 6) H. Segawa, N. Hirosaki, S. Ohki, K. Deguchi and T. Shimizu : Opt. Mater., **42** 399-405 (2015).
 - 7) H. Segawa and N. Hirosaki : J. Ceram. Soc. Jpn., **123** 452-455 (2015).
 - 8) H. Segawa and N. Hirosaki : Applied Optics, **54** 8727-8730 (2015).
 - 9) H. Segawa, Y. Cho, T. Sekiguchi and N. Hirosaki : J. Eur. Ceram. Soc., **38** 735-741 (2018).
 - 10) S. Inoue, S. Todoroki, S. Suehara, T. Konishi, S.Z. Chu, K. Wada, T. Kikkojin, M. Isogai, Y. Katsuta, T. Sakamoto and A. Yasumori : Advanced Approaches to Functional Glasses, J. Non-Cryst. Solids, **352** 632-645 (2006).