

無容器レーザープロセッシングによる 新奇酸化物系白色蛍光体の創製

東北大学 大学院工学研究科応用化学専攻
助教 福島 潤

(2019 年度 奨励研究助成 (若手研究者枠) AF-2019228-C2)

キーワード：レーザー加熱、無容器プロセス、白色蛍光体、準安定相

1. 研究の目的と背景

白色 LED は、長寿命かつ高効率な次世代の光源として、照明用途やスマートフォンのバックライトとして応用が始まっている。LED を用いて白色を得る方法にはいくつかの手法があり、(1)青色 LED+黄色蛍光体の組み合わせ、(2)赤色、緑色、青色 LED の組み合わせ等がある。前者の手法は構造が単純でかつ効率も高いため、照明用白色 LED として主流の方式である。しかし、青色 LED と黄色蛍光体の組み合わせでは赤色成分が不足するため、演色性 (照明で物体を照らすときに、自然光が当たったときの色をどの程度再現しているかを示す指標) が低いという課題がある。演色性を高めるためには(2)の手法が望まれるが、エネルギー変換効率という点では(1)に劣り、照明用としては一般的に採用されない。さらに、赤色成分を多く含む窒化物・フッ化物系の赤色蛍光体は化学的に不安定であり、寿命や使用環境に難がある。

照明用 LED は屋外での使用も想定されるため、蛍光体の化学的安定性を確保しつつ、演色性を向上させる必要がある。まず、化学的安定性という観点からは、酸化物を母体構造とすることで解決できうる。よって、演色性の解決という点で赤色成分を向上させることが望まれる。この観点から高効率という課題を解決した赤色蛍光体の開発を目的とした研究が行われてきており、様々な母体構造の探索が現在も進められている。別の方針としては、酸化物を母体構造とし、赤色成分を多く含む単相白色蛍光材料の開発が挙げられる。この蛍光体は単一の材料で白色を発する材料であり、この蛍光材料の赤色成分を増大させることができれば、化学的安定性の確保と演色性を両立した白色 LED 用蛍光体として応用できる可能性がある。

以上の背景から、本研究では電荷移動遷移型蛍光体に着目した。この蛍光体は、原子状態で持っていた最外殻 d 電子をすべて失った遷移金属イオンは酸化物の結晶中で酸化物イオンにより配位され、遷移金属イオン-酸化物イオン間の電荷移動遷移に基づく光吸収と発光を示す。励起エネルギーを受けると、電子が酸素イオンの 2p 軌道から遷移金属イオンの d 軌道に移動し、励起状態になる。無輻射的緩和の後、電子が遷移金属イオンの d 軌道から酸素イオンの 2p 軌道に戻る際に発光が生じる。化合物として

CaWO_4 、 CaMoO_4 (scheelite 構造)、 $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$ (ordered perovskite 構造) など多くの物質が知られている。また、Nb や W などを金属イオンとする材料の電荷移動遷移型発光の特徴は、太陽光と類似するスペクトルを持つことである。

そこで本研究では、太陽光と同じような発光特性を持つ電荷移動遷移型発光をする W^{6+} を用いて、白色蛍光体の母体として有力な $R_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ 系 (R は希土類) に着目し、赤色成分を多く含む白色発光特性を持つ蛍光体の開発に挑戦する。

2. 実験方法

2・1 ガス浮遊法

ガス浮遊法は、ノズルから噴出するガス流の圧力を利用してある一定の位置に試料を浮遊させる方法であり、静電力、電磁力、音圧に比べて比較的簡易に取り扱うことが可能である。機構的には、気体の流速と流量によりサンプルを浮遊させるため、試料の大きさに限界がある。なお、加熱中も気体が流通されているため、加熱にはパワーが必要であり、レーザー照射とハロゲンランプヒーターを用いることにより加熱を行う。一方、上記の特徴から冷却速度は急速となり、準安定相の創出が期待できる。

2・2 試料加熱方法

試料の加熱方法として、レーザー照射とハロゲンランプヒーターを用いた。レーザー照射には、60 W 出力の CO2 レーザーを用いた。また、ハロゲンランプヒーター (HPH-60 30 36V-450W Heat-Tech Co., Ltd.) は、最高出力 450 W であり、1 台で 1200 °C 程度まで昇温可能である。今回は、このハロゲンランプヒーター二台と CO₂ レーザーのハイブリッド加熱装置を開発して用いた。

2・3 試料および実験フロー

La₂O₃ と W₂O₃ 原料粉末を La₂O₃:W₂O₃=20mol% : 80 mol% の共晶組成 (融点: 約 1040 °C) を基準として秤量し、30 分以上湿式混合した。この混合原料を所定量秤量し、φ 6 mm のペレットを作製した。試料は上記のガス浮遊ノズルにセットし、酸素ガスで浮遊させて数秒加熱・溶融した後、急冷した。以上の処理により直径 3-5 mm 程度のサンプルが得られた。

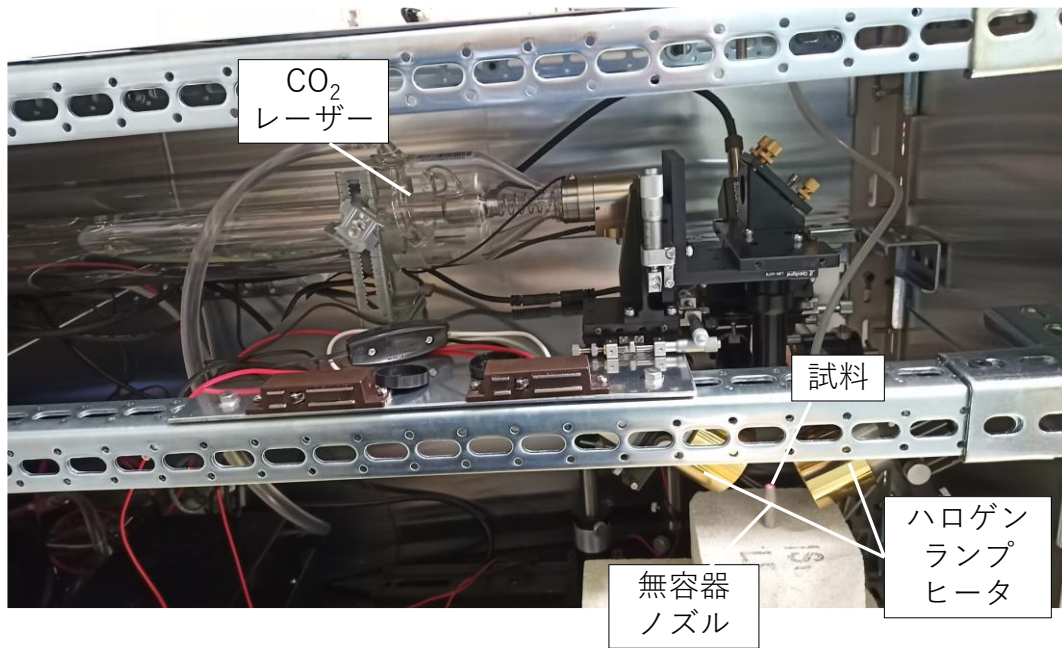


図1 開発装置の全体像

3. 実験結果

3・1 開発装置

レーザー照射を用いたガス浮遊法装置を作製した。ノズルの材料としては、先行研究にて実績のある窒化ボロンを用いた。ハロゲンランプヒータの照射スポット径が 6 mm と完全に光を絞り込むことができないことに加え、レーザーがずれた時の予防かつガス導入・BN ノズル固定台として耐火レンガを加工して利用した。マスフローコントローラーは無容器ノズルに接続されたガス導入試験管に接続され、Swagelok を用いたガスラインを組んである。レーザーおよびハロゲンランプの最高出力での照射により、2300 °C 程度（サンプルの吸収効率に依存）まで、約 5 秒で到達可能な装置を開発した。

3・2 試料の合成結果

無容器実験で共晶組成 (La_2O_3 : $\text{WO}_3=20\text{mol}\% : 80\text{mol}\%$)におけるサンプル合成条件の最適化のため、ガス流量および試料の重量を検討した。得られたサンプルの写真例を図 2(a) に示す。合成条件の最適化の結果、ガス流量は 0.15-0.20 L/s、サンプルの重量は 0.075-0.095 g の場合、図 2(a) の写真のように最も綺麗な球状のサンプルが得られた。しかし、最適条件以外の条件では左の写真のようにサンプルが全く溶解されなかったり、一部分しか溶解されなかったり、割れたりしたもののが得られた。合成条件の最適化をしてから、こちらの最適条件に基づいて無容器実験を行った。

最適なガス流量条件およびサンプル重量での熔融試験から、蛍光を示すサンプルが得られた。蛍光を示すサンプルと蛍光を示さないサンプルを比較するため、共晶組成の原料粉末、蛍光を示すサンプル、蛍光を示さないサンプルの XRD および写真を図 2(b) に示す。

サンプルは両方同一条件の無容器実験から得られたが、蛍光の有無という差が生じた。この原因として、実験中に安定した浮遊が達成されず、BN ノズルに接触したことによる冷却状態の際が主な原因であると考えられる。一方、XRD の結果から、無容器プロセスによって作製した試料の主相は、蛍光の有無と関係なく既存物質である $\text{La}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$ 相であった。しかし、この相が蛍光を示すことは報告されておらず、蛍光なしサンプルの結果からもそれは裏

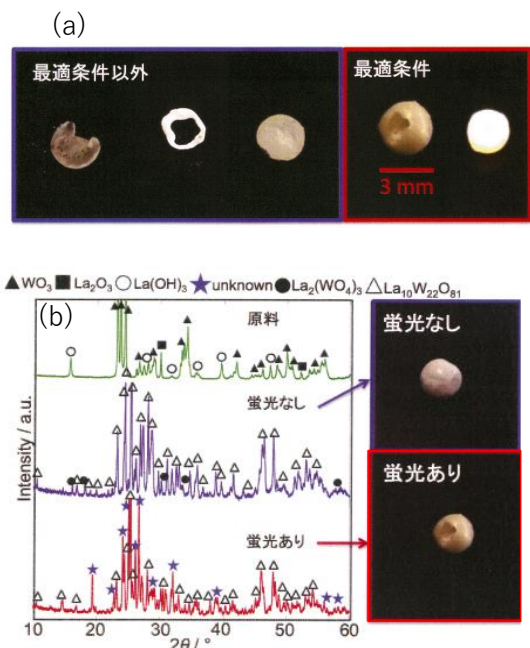


図 2 (a) ガス流量および試料重量検討実験結果 (b) 共晶組成の原料粉末、蛍光を示すサンプル、蛍光を示さないサンプルの XRD および写真

付けられる。一方で、蛍光を示したサンプルのみ、Unknown相が確認できた。よって、無容器溶融法によって合成された相が蛍光を示すためには、Unknown相の含有が必要であることがわかる。

3・2 試料の組成検討

共晶組成 (La_2O_3 : $\text{WO}_3 = 20\text{mol}\% : 80\text{mol}\%$)における新規白色蛍光を確認したものの、Unknown相を含む多相のXRDピークが得られていた。そこで、Unknown相の合成量を増やすべく、仕込み組成を変化させて実験を行った。

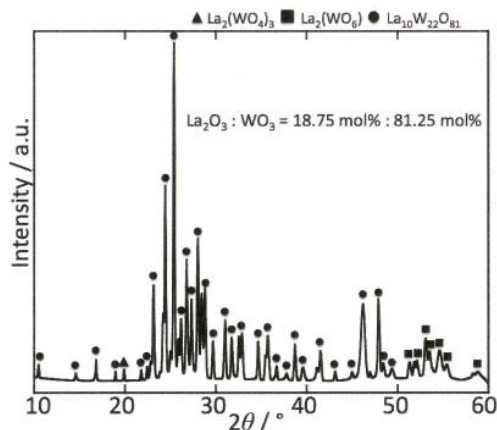


図3 WO_3 リッチ組成 (La_2O_3 : $\text{WO}_3 = 18.75\text{mol}\%:81.25\text{mol}\%$)で合成した試料のXRD結果

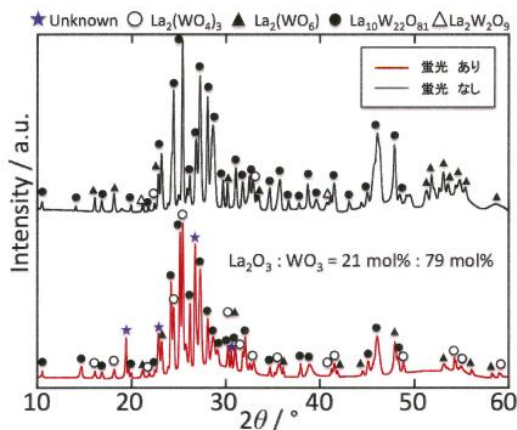


図4 La_2O_3 リッチ組成 (La_2O_3 : $\text{WO}_3 = 23\text{mol}\%:77\text{mol}\%$)で合成した試料のXRD結果(上)蛍光なし(下)蛍光あり

図3に、 WO_3 リッチ組成 (La_2O_3 : $\text{WO}_3 = 18.75\text{mol}\%:81.25\text{mol}\%$)で合成した試料のXRD結果を示す。試料は無容器実験において溶融したもの、サンプルは蛍光を示さず、かつUnknown相の生成も見られなかった。

一方、 La_2O_3 リッチ組成 (La_2O_3 : $\text{WO}_3 = 21\text{mol}\%:79\text{mol}\%$)で合成した試料では、Unknown相の生成が見られ、かつその試料は蛍光を示した。また、共晶組成における実験と同様に、蛍光を示さないサンプルも得られることがあ

った。その場合、Unknown相は含まれておらず、やはり蛍光を示す相がUnknown相であることを示唆していた。

3・3 蛍光試料の単離検討

蛍光試料の単一相合成条件を得ることは非常に困難であることが予想されたため、合成後試料からの単離が可能か検討した。具体的には、共晶組成 (La_2O_3 : $\text{WO}_3 = 20\text{mol}\% : 80\text{mol}\%$)での実験で得られた蛍光を示すサンプルを破砕し、紫外線下で蛍光を示す破片のみを収集し、単離を試みた。図5にXRD結果を示す。

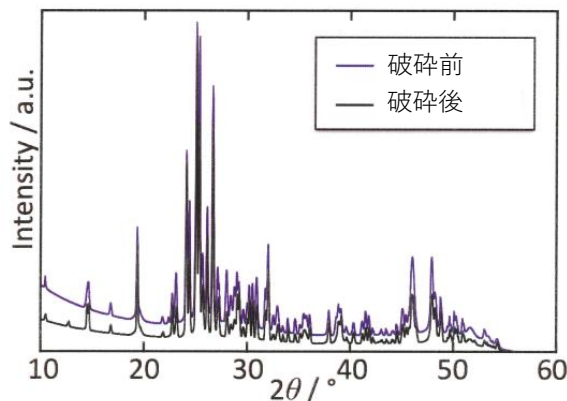


図5 共晶組成 (La_2O_3 : $\text{WO}_3 = 20\text{mol}\% : 80\text{mol}\%$)での実験で得られた蛍光を示すサンプルのXRDと、破砕後蛍光部分を示す部分のみのXRD結果

結果として、単離は不可能であった。蛍光を示すUnknown相は、他の相と分離はしておらず、少なくともミクロンスケールで混合されていることが示唆される。このXRDデータから、ピーク強度に変化があったものの、そのピークから結晶相の解析をするには至らなかった。

3・4 試料の組成分析結果

蛍光を示したサンプルの電子顕微鏡およびEDX結果を図6に示す。EDXの場合、結晶の六ヶ所の部分の測定を行った。その結果、WとLaの平均比率が7:3であった。しかし、測定したサンプルが単一相ではなかったため、測定した部分に光らない部分も含まれている可能性があり、信頼度が低いと考えられる。また、その比率でXRDの同定を行ったが、困難であった。

また、同様のサンプルでEPMA測定を行った結果、WとLaの平均比率が65:35~75:25の範囲であることが示された。チャージアップをしており信頼性は低いものの、EDXの結果とも合わせると仕込み組成より若干Wリッチの組成であることが示唆されている。一方、単離試験から明らかな通り、Unknown相と多相の分離ができていない条件での組成分析であり、Unknown相の組成を正確に言い表しているとは言い難く、参考程度の値である。

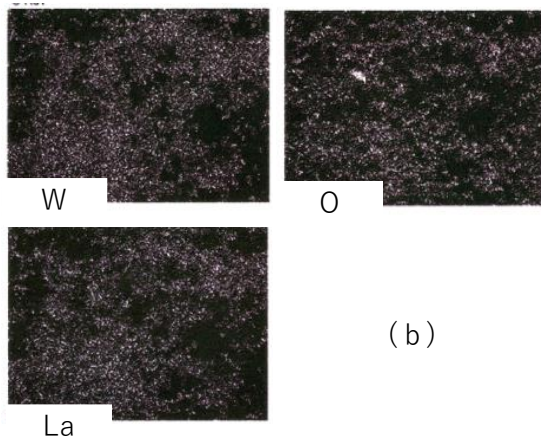
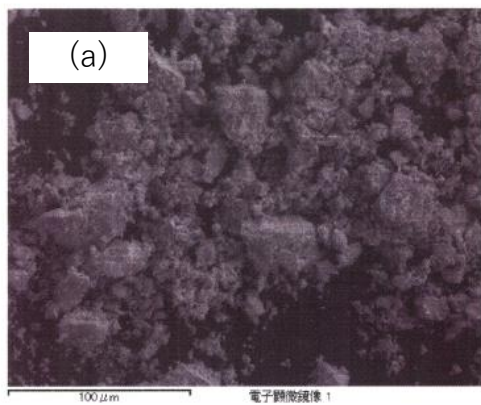


図 6 蛍光を示したサンプルの(a)電子顕微鏡像 (b)EDX 結果

3・5 試料の熱分析結果

蛍光を示したサンプルの TG-DTA 結果を図 7 に示す。TG-DTA のグラフから、ガラス転移点および結晶化温度は確認されなかった。先行研究では、この系においてガラス化が報告され、かつガラス転移点も報告されている[1]。このガラス挙動がピークとして観察されなかったことから、本研究で得られた試料にはほぼガラス相が含まれないことがわかった。

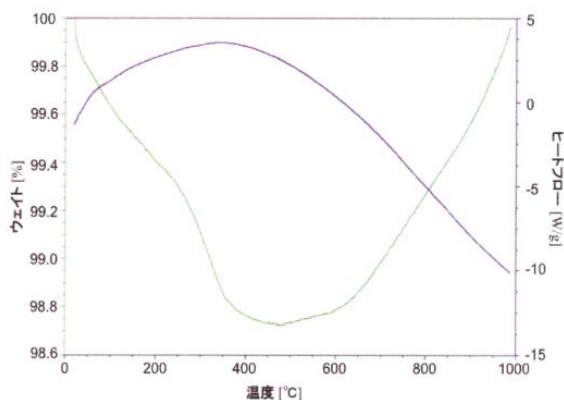


図 7 蛍光サンプルの熱分析結果

3・6 試料の熱分析結果

TG-DTA 挙動に明確な変化は見られなかったものの、準安定相であれば、加熱により結晶相が安定相に変化すると考えられる。そこで、蛍光サンプルを 800 °C で 2 時間アニールした。アニール前後の相変化挙動を図 8 に示す。

XRD 結果から、アニール前の Unknown 相が 800 °C でのアニール後に全て消失したことが確認された。アニールにより Unknown 相が消失したことは、予想した通り Unknown 相が準安定相であること示していると考えられる。また、254 nm の紫外ランプ下で蛍光を示した無容器サンプルが、アニール後に蛍光を示さなくなったことを確認した。この結果より、Unknown 相が蛍光を示す相であることが強く示唆される。また、アニール後 Unknown 相は $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ と $\text{La}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$ に変化したことが、詳細なメカニズムはよく分かっていない。

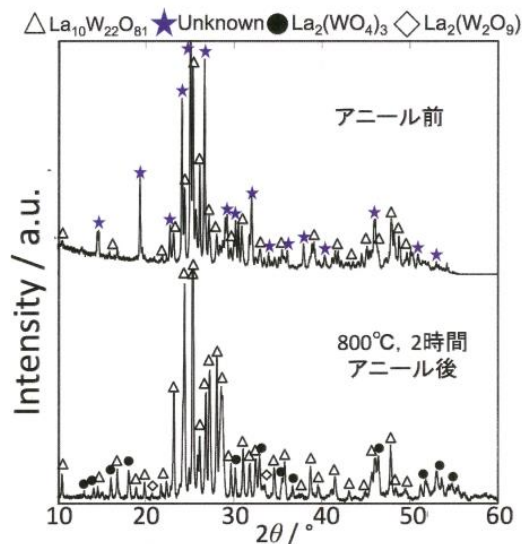


図 8 アニール前後の結晶相変化

謝 辞

本研究では、一部で若手研究(19K15284)の助成を活用し進めてまいりました。

参考文献

[1] K. Yoshimoto et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **95** (2012) 3501-3504