

整理番号	H28-J-114	報告者氏名	小林 亮太
------	-----------	-------	-------

研究課題名

酸炭化アルミニウムをホストとした新規耐環境性蛍光体の開発

<代表研究者> 機関名：東京都市大学工学部 職名：准教授 氏名：小林 亮太

<共同研究者> 機関名：東京都市大学工学部 職名：学部生 氏名：水谷 健人

機関名：東京都市大学工学部 職名：学部生 氏名：飯久保 春樹

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

近年、白色 LED 照明やディスプレイなどのデバイス向けの無機蛍光体の開発が盛んに行われている。これらのデバイスの高パワー・大容量化や演色性向上への要求に応えるため、酸窒化物や窒化物などの非酸化物セラミックス（サイアロン (Si-Al-O-N)、カズン (CaAlSiN₃)、窒化アルミニウム (AlN) など) が蛍光体のホスト物質として注目されている。これらの非酸化物は酸化物に比べて共有結合性が強く、それに起因する優れた耐環境性を示す。これらの非酸化物の結晶格子の空隙に Eu²⁺や Ce³⁺、Mn²⁺などの発光イオンを少量ドーピングすることで、青色から赤色までの幅広い発光波長を持ち、耐久性や温度特性が優れた無機蛍光体が開発されている。

本研究では、非酸化物系の蛍光体のホストとして新たに酸炭化物系の材料を提案した。酸炭化物は、酸素と炭素の2種類のアニオンを含む複合系の非酸化物であるが、酸窒化物などの他の複合系非酸化物に比べて研究例が少ない。酸炭化物の中でも、酸炭化アルミニウム (Al₂OC) は耐火物中の成分として研究が進められてきた。Al₂OC を機能性材料として展開した研究は存在しないが、Al₂OC は AlN と類似した結晶構造を有しており、AlN と同様に発光イオンを適宜ドーピングすることで新規な蛍光体として展開できる可能性がある。また、ホスト側の制御による発光特性の細かな制御が可能となれば、白色 LED 照明やディスプレイの演色性の向上につながる点で産業利用上も有用である。一方で、ホストとなる Al₂OC の合成では、しばしば他相が生成しており、試作した蛍光体の発光強度も十分ではないという問題があった。本研究では、Al₂O₃ の還元炭化によって Al₂OC を合成し、その後発光イオンをドーピングするプロセスを新たに検討した。Al₂O₃ と C の粉末を遊星ボールミルで粉碎混合し、微量の Ar ガス流通下で熱処理することで相純度の高い Al₂OC を合成でき、Eu₂O₃ を混合して再び熱処理を行うことで、従来よりも強い緑色蛍光を示す試料が得られることを確認した。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

・口頭発表

小林亮太, “酸炭化物セラミックスの新展開”, バルクセラミックスの信頼性に関するワークショップ, 静岡 (2017/9)

上記のほか、本研究課題で基礎的知見を得た Al₂O₃ の合成プロセスに関しては、論文を作成中であり、研究期間終了後 1 年以内をめどにセラミックス材料関連の雑誌に投稿する予定である。

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は2000 字程度）>

研究の目的

近年、白色 LED 照明やディスプレイなどのデバイス向けの無機蛍光体の開発が盛んに行われている。これらのデバイスの高パワー・大容量化や演色性向上への要求に応えるため、酸窒化物や窒化物などの非酸化物セラミックス（サイアロン (Si-Al-O-N)、カズン (CaAlSiN₃)、窒化アルミニウム (AlN) など) が蛍光体のホスト物質として注目されている。これらの非酸化物は酸化物に比べて共有結合性が強く、それに起因する優れた耐環境性を示す。これら結晶格子の空隙に Eu²⁺や Ce³⁺、Mn²⁺などの発光イオンを少量ドーピングすることで、青色から赤色までの幅広い発光波長に対応可能で、耐久性や温度特性にも優れた無機蛍光体が開発されている。

本研究の目的は、非酸化物系の蛍光体のホストとしてこれまで用いられてきた窒化物や酸窒化物ではなく、新たに酸素 O と炭素 C をアニオンとして含む酸炭化物系の材料を提案し、合成プロセスや特性に関する基礎的な知見を得ることにある。酸炭化物の中でも、酸炭化アルミニウム (Al₂OC) は AlN と類似した結晶構造を有し、AlN と同様に発光イオンを適宜ドーピングすることで新規な蛍光体として展開できる可能性が高い。Al₂OC は AlN の N を O と C で置換した構造を持ち、格子定数は AlN よりも 2%ほど大きくなっている。Al₂OC の結晶格子の空隙に Eu²⁺などの発光イオンをドーピングした場合、その発光イオンと結晶格子の相互作用は AlN の場合よりやや小さくなっている可能性が高い。このことから、ドーピングする元素が同じ場合でもホストを AlN から Al₂OC に変えることで発光特性を変化させられると考えられる。AlN に Eu²⁺や Ce³⁺をドーピングした場合は青色発光するが、仮に Al₂OC にこれらの発光イオンをドーピングした場合、より長波長の青緑色や緑色の発光が見られると予想される (図 1)。

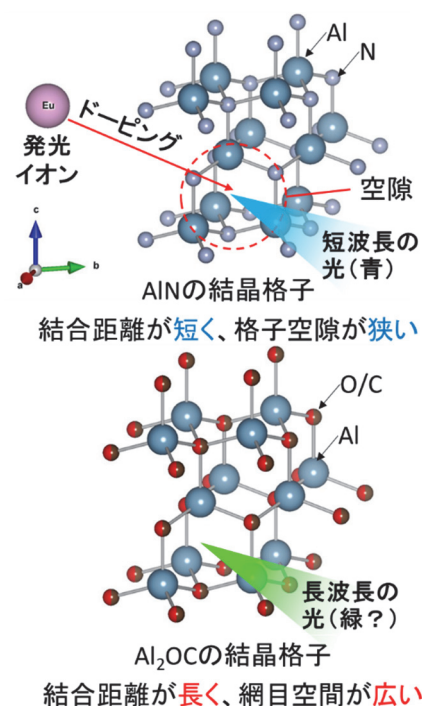


図 1 Al₂OC の蛍光体への展開

研究経過

申請者は、本研究課題に着手する以前の予備的検討において、金属 Al と C、Al₂O₃、Eu₂O₃ の混合物を Ar 雰囲気下 1750°C 以上の高温で熱処理する方法で Eu がドーピングされた Al₂OC の合成を行い、紫外光の照射による緑色発光を確認している。しかし、合成過程でしばしば Al₄C₃ や Al₂Eu、Al₄Eu、EuO など他の相が副生し、これらの他相を減らすために複数回の微粉碎・熱処理を行う必要があり、発光強度も十分ではなかった。この問題を踏まえ、本研究課題では Al₂O₃ と C の混合物を高温で熱処理して Al₂O₃ を部分的に還元炭化させて Al₂OC を合成し、その後 Eu₂O₃ を添加して熱処理する二段階のプロセスを新たに導入した。このプロセスにより、従来よりも相純度が高く、強い緑色発光を示す蛍光体を合成することに成功した。

研究の着手段階においては、これまで利用してきた金属 Al を原料とするプロセスについても検討を行っており、原料の酸化の防止を目的として真空グローブボックスを利用したが、真空引き用のポンプや周辺パーツが不足していたため、これらを購入した。反応を十分に促進させるためには原料粉末の微粉碎と均一混合が重要であり、専用の遊星ボールミルポット (2 個) も購入した。試料の合成のための消耗品として、高周波誘導加熱炉用のカーボン繊維断熱材も複数セット購入し、多くの合成実験を実施した。Eu のドープ状態や蛍光メカニズムの解明に必要な X 線構造解析や蛍光スペクトル計測については、研究期間終了後も継続して進めていく予定である。

結果と考察

○Al₂OC の合成プロセス

本研究課題で新たに導入したプロセスは、Al₂OC の粉末合成と Eu ドープの 2 段階に分かれている。Al₂OC の粉末合成に関しては、1) 原料粉末である Al₂O₃ と C の混合と成形、2) 熱処理温度と時間、3) 熱処理時の Ar ガス流量、の 3 つのプロセスパラメーターに着目した。

原料粉末のうち、Al₂O₃ に関してはサブミクロンサイズの α -Al₂O₃ 粉末、C については粒径が数 10 μm の黒鉛または 100 nm 以下のカーボンブラックを利用した。原料の混合モル比は Al₂O₃ 1 mol に対し、C を 3 mol または 2 mol とした。混合の際には遊星ボールミルを利用したが、粒径が大きな黒鉛粉末を用いた場合はミルポットやボールに粉末が強く付着し、得られた混合粉末の成形性も良くないため、以降の実験では全て粒径の細かなカーボンブラックを使用した。

得られた成形体をカーボンるつぽにふたをせずに入れ、高周波誘導加熱炉を用い Ar 気流下で 1750~1800°C、2~4h の熱処理を行い Al₂OC の合成を試みた。Ar ガスの流量については 0~50 ml min⁻¹ 程度の範囲で変化させた。得られた試料の構成相を XRD で調査したところ、Ar ガス流量が多い場合は 1775°C 以上ではほぼ Al₄C₃ のみが得られ、逆に流量が 0 の場合は Al₄O₄C が主相となった。Ar ガス流量を 10 ml min⁻¹ 程度、温度を 1800°C としたときに Al₂OC の生成が見られた。さらに、一度 Al₂OC が生成した試料を微粉碎・成形し、再び 1800°C で熱処理を行うことで相純度の向上が見られた。なお、原料の混合モル比を変化させることで、合成される Al₂OC の構造は異なることも確認された。C 粉末を化学量論比である Al₂O₃:C=1:3 の比率で混合した場合、AlN と同様のウルツ鉱型構造の Al₂OC が 1 回目の熱処理で生成し、2 回目の熱処理ではほぼ単一相となった。一方、化学量論比より C 量が少ない Al₂O₃:C = 1:2 で合成した場合、ウルツ鉱型構造ではない別の構造を持つ Al₂OC が生成した。この別の構造の Al₂OC は、中間生成物である Al₄O₄C と、Al₂O₃ から気相で一部抜けた Al と C が反応して生成した Al₄C₃ の反応により生成することが報告されている (Ryabkov ら, 2002)。上記のような違いが現れる理由は明らかではないが、C 量が少ない場合、おそらく Al₂O₃ の還元は進みにくくなると予想され、Al₂OC よりも O 量の大きな Al₄O₄C が初期段階で生成されやすいためであると考えられる。

○Al₂OC:Eu 試料の作製と評価

得られた Al₂OC を含む試料を粉碎し、Eu₂O₃ 粉末を化学組成が Al_{1.98}Eu_{0.02}O₇C₂ になるように添加・混合・成形し、Ar 雰囲気下 1800°C-0.5 h の熱処理を行うことで、Eu がドープされた Al₂OC 試料を作製し、XRD による構成相の同定と紫外線照射による蛍光の観察をそれぞれ行った。

図2は得られたペレット試料を粉砕したもののXRDパターン、図3は紫外線照射時のペレット試料の蛍光の様子である。XRDの結果から、 Eu_2O_3 や EuO 、さらにAl-Eu-O系の複合酸化物は確認されず、ほぼ Al_2OC 単一相であることが確認された。得られたペレット状の試料の下側は橙色に蛍光していた。これは、原料である Eu_2O_3 中の Eu^{3+} の蛍光と類似している。上側は弱い黄緑色の蛍光を示しており、添加された Eu_2O_3 が還元雰囲気下で熱処理されて $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ へ還元され、さらに Al_2OC の構造内へ Eu^{2+} がドーピングされていることを示唆している。このペレット全体を粉末化して紫外線照射を行うと、全体的に強い緑色の蛍光が現れた。

AlN に発光イオンをドーピングする場合、その量に応じて Si^{4+} ドーピングによりカチオン側で電荷補償を行うことで十分な蛍光強度が得られると報告されている。一方で、本研究では上記のような積極的な電荷補償は実施していないが、 $\text{Al:Eu} = 1.99:0.01$ 程度と微量のドーピングで比較的強い緑色発光が観測された。 Al_2OC の場合はアニオンがO、Cの2つあり、O/C比が Eu^{2+} のドーピング量に応じて変化可能、すなわちアニオン側の電荷補償が自動的に行われた可能性が考えられる。ドーピング量をさらに増加させた場合についても今後研究を進めるが、O/C比がより大きく変化できれば発光イオンと格子の相互作用も変化するため、ドーピング量の調整による発光強度と発光波長の同時制御も今後期待される。

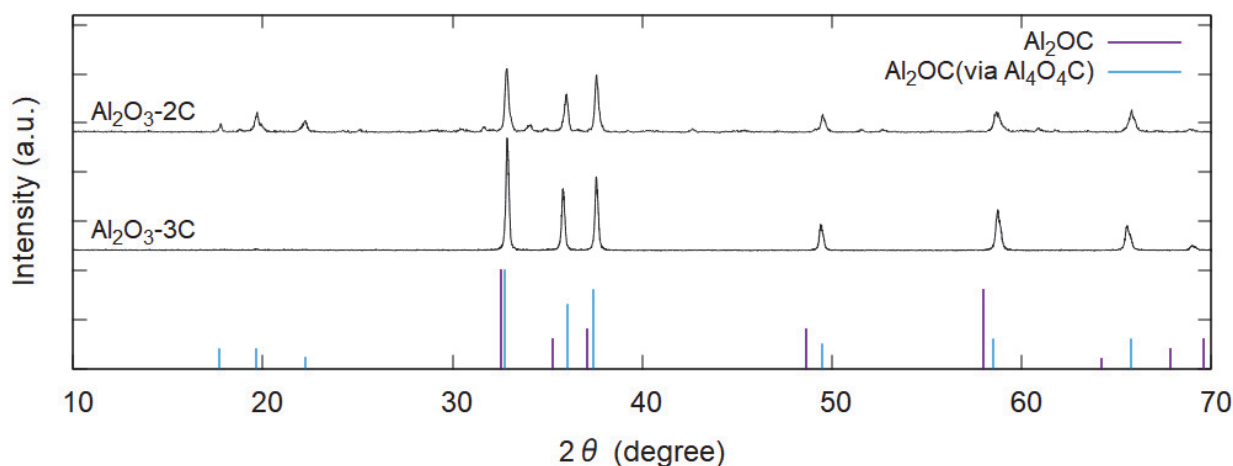


図2 作製した $\text{Al}_2\text{OC:Eu}$ 試料のXRDパターン

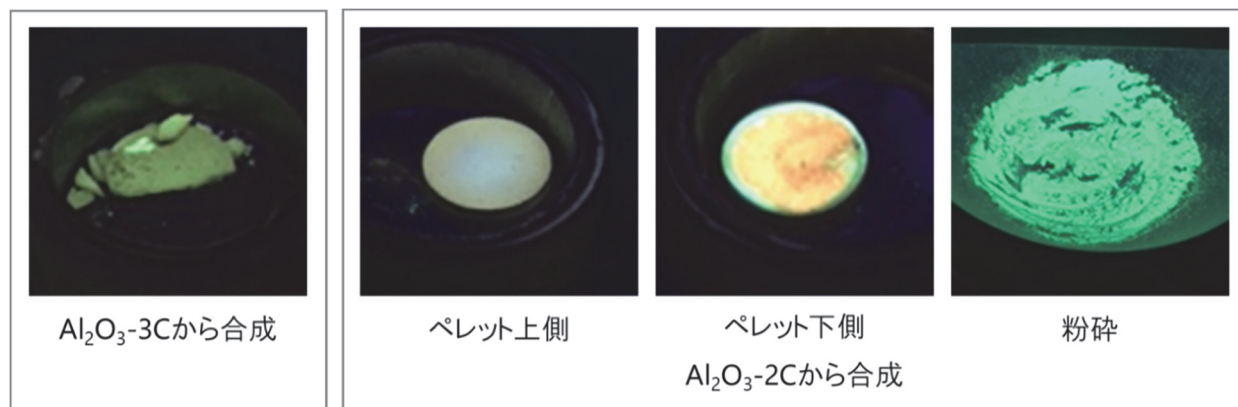


図3 Al_2O_3 の還元炭化で合成した Al_2OC を原料に用いて作製した試料の蛍光