

多孔質ガラスを出発原料とする高効率の 蛍光シリカ材料

(独)産業技術総合研究所

赤 井 智 子

Efficient luminescent glass utilizing porous glass as starting material

Tomoko Akai

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

1. はじめに

多孔質のガラス材料といえばスピノーダル分相したアルカリホウケイ酸ガラスを酸処理して得られるシリカを主成分とする特殊ガラス（商品名バイコールガラス）が有名である。しかしながら、我々が日常的に使用しているシリカゲルも多孔質のシリカガラス材料であり、そう考えると多孔質のガラス材料は非常に身近なものである。こういった細孔を有するガラス材料は吸着剤、担持剤、分離剤として「細孔の空間」を利用して機能性を発現することが一般的であるが、我々は細孔内に遷移金属、希土類などを適切な条件で内包させた後に焼成し、細孔を消滅させることで高効率に発光する蛍光シリカ材料を得られることを報告してきた¹⁾。(高効率発光についての定義は難しいが、ここでは、市販

の結晶系蛍光体と同等程度のオーダーの発光強度を示すものをそう呼ぶこととする)。我々の現在までの研究結果は既にいくつかの総説^{2,3,4)}にまとめられているが、本稿では多孔質ガラスにイオンを導入して焼結することで得られる特殊な構造に着目して概説する。また、この材料の応用展開についても少し述べたい。

2. 作製法と得られる蛍光材料の構造の特徴

多孔質ガラスを利用した蛍光シリカガラス材料の作製手法自体はごく簡単なものである。数 nm~10 nm のメソ細孔を有するシリカを適切な濃度の金属イオンを含む水溶液に含浸した後、適切な温度、雰囲気で焼成する。焼成温度としては、多孔質シリカガラスの細孔が消失するものの完全に緻密化までに至らない 950℃ から 1100℃ 程度が良い。また金属イオンの濃度としては少なすぎると発光せず、多すぎると発光特性の低下を引き起こす。焼成雰囲気は導入するイオン種や用いる多孔質シリカによって適

〒563-8577 大阪府池田市緑丘 1-8-31
TEL 072-751-9648
FAX 072-751-9627
E-mail: t-akai@aist. go. jp

切な条件が異なり、その材料ごとに最適化する必要がある。このように作製時に複数の条件が適正に設定されないと高効率に発光しないので、ありふれた材料でありながら、高効率発光があまり見出されていないものと思われる。

しかしながら、バイコールガラスに関する過去の文献、特許を調べると過去の米国特許の中でCuを多孔質ガラスにドーピングして焼成することで強い蛍光が得られることという記載があり⁵⁾全く未知の現象ではなかったと思われる。おそらく、紫外線励起を主体とする照明、ディスプレイ用途では結晶性材料で強い蛍光が得られて実用化されてしまったために、ガラスという分野での蛍光現象に興味を持たれなかったということが注目されなかった理由であろうと考えられる。

我々は研究を開始した当初はバルクのバイコールガラスを出発原料としていたが、その後、一般的に使われるシリカゲル、ポーラスシリカ微小球などの粉体を出発原料に用いても、同じように高効率発光をする蛍光材料が得られることを見出している。(ただし、高い発光効率を得られるポーラスシリカ粉末は発光イオン種によって異なっており、適切なシリカを撰択することが必要ではある。)

この材料の面白いところは、高効率の発光を得るために結晶相を生成させることが必ずしも必要ではなく非晶質であっても高効率発光を示すことである。一例としてシリカゲルにTbとRbを共ドーピングして1000℃で焼成した蛍光シリカの例を述べる⁶⁾。このTb,Rbをドーピングして得られたシリカを波長160 nmで励起した場合の蛍光スペクトルを図1に示すが、市販の真空紫外蛍光体である $Zn_2SiO_4:Mn$ 同等程度の強度を示しており、輝度としては67%近くの値を示す。市販されている蛍光体は、製造方法を工夫して輝度を数十%向上させていることを考えると、ただ単にシリカゲルを実験室で焼いただけの材料がこれだけの輝度を示すことは驚くべきことである。X線回折ではこの材料は完全

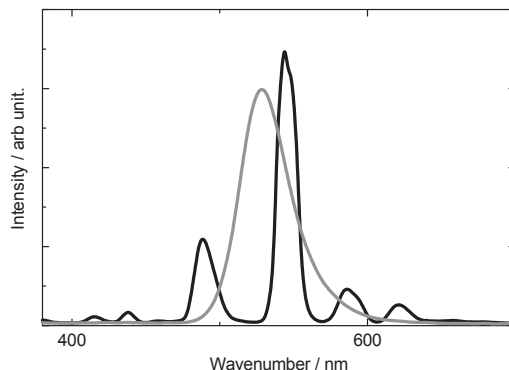


図1 1.64 wt% Tb-0.67 wt% Rbをドーピングし1000℃で焼成したポーラスシリカを波長160 nmで励起した際の蛍光スペクトル(黒色実線)。灰色実線は同条件で測定した市販の $Zn_2SiO_4:Mn$ (gray)の蛍光スペクトル

に非晶質であり、TEM観察においても結晶像や結晶に由来する回折線は観察されず(図2)完全に非晶質である。

希土類以外の遷移金属(Cu, Snなど)をバイコールガラスにドーピングして焼成しただけでも、深紫外の領域の紫外線で励起すれば多くの場合高効率で蛍光発生する非晶質材料が得られる¹⁾。非晶質でも高効率発光が得られる理由を調べるためにEXAFSで発光元素周囲の酸素配位を検討した。その結果、Cuをバイコールガラスにドーピングして焼成したものでは、細孔が消滅する温度で焼成し、高効率発光を示す場合は、酸素の配位数が1から2の間の低い値を示していた。つまり、焼成過程で図3で示すよう

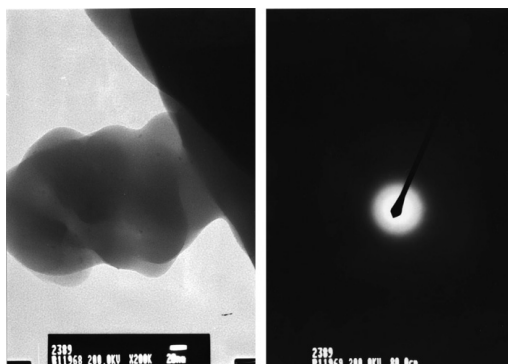
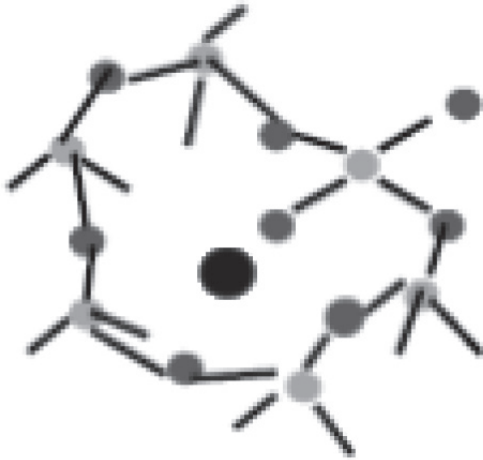


図2 1.64 wt% Tb-0.67 wt% Rbをドーピングし1000℃で焼成したポーラスシリカのTEM像(左)と電子線回折像(右)



● Metal ● Oxygen ● Silicon

図3 焼成過程で生成する金属周辺の配位構造のモデル

な金属イオンの周囲にひずんだ酸素配位構造が発生しており、孔が消滅する過程で発光イオンの周辺に通常のガラスとは異なった配位構造が生成することで非晶質であっても高効率に発光すると考えられる。このことは、細孔の形状を制御することができれば、様々な配位構造を作製できる可能性があるということを示しており非常に興味深い。

もちろん多孔質ガラスを焼成する手法で高効率に発光する結晶相を含む発光シリカを作製することもできる。この場合、興味深いのは通常の合成では得られにくい準安定相が生成する可能性があることである⁷⁾。例えば、ZnとMnを孔中に導入して焼成した場合は、一般的によく知られている緑色発光する α -Zn₂SiO₄:Mn以外に、黄色発光する準安定相の β -Zn₂SiO₄:Mn⁸⁾が生成する。このようにポーラスシリカを単に結晶を担持するものとするのではなく、孔を利用して準安定相を得る方法として考えれば、面白い発光体の合成法ともなり得る。

3. 発光シリカガラス材料の利点と応用展開

発光材料の応用を考える場合は、デバイスで要求される励起帯に材料の励起特性をマッチングさせる必要がある。我々は光学的に不活性なイオンを発光イオンに共ドープすることで、真空紫外、近紫外と励起帯が変化することを示してきた。これについては他の総説に詳しく記載しているのでそれを参照されたい^{2), 3), 4)}。

透明な発光材料についてはディスプレイ、照明、太陽電池など応用面からのニーズは非常に高い。しかしながら大型のものでなおかつ安価にという制約があることから当初のバルクのバイコールガラスの板を焼成する方法ではなかなか用途を見出すことは難しかった。一方、シリカゲルやポーラスシリカの粉末を使えば安価ではあるが、既に市販されている高効率の結晶系発光体と競合することになり、結晶系発光体でない特性を有していることが重要となる。幸いなことに、このようにして作製されたシリカ発光材料は屈折率が結晶系の発光体と比較して低く、ポリマーと屈折率をマッチングすることができる。そのため、ポリマーに複合した場合に屈折率差による散乱がほとんどなく透明度の高い材料が得られると期待できる。この特徴を考えると透明性が要求されるLEDのリモートフォスファー、太陽電池パネルに用いる場合は結晶系の発光体と比較して優位性があり、実用化へとつながることが期待できる。

4. 今後の展望

我々はシリカの真空紫外から近紫外での高効率発光にとりくんできたが、現在は、用途の多いLED照明用の青色光励起、太陽電池の波長変換用アップコンバージョンにとりくんでいる。また、粉末形態とし、ポリマーと複合化することである程度、応用については道筋が見えてきたように思っている。しかしながら、この材料の材料科学として本質的な面白さは、多孔

質材料の孔が消失する過程で細内に導入された金属イオン周辺に様々な配位構造が生成し、それによって新たな電子状態が得られ、従来の結晶やガラスではなかった新しい材料を創成できる可能性があることである。この点について検討ができていないことは残念であり、応用展開が一段落した段階で基礎に立ち戻り、出発原料の孔構造、焼成後の配位構造、電子構造を検証して、機能性材料の材料創成としての可能性を広げていきたいと考えている。

参考文献

1) D. Chen, *et al.*, Appl. Phys. Lett., 86, 23, 321908

(2005).

- 2) 赤井智子, 機能材料, 26 巻 11 号, p. 51-55 (2006 年 11 月発行)
- 3) 赤井智子, 「蛍光ガラス」, 先端ガラスの産業応用と新しい加工」シー・エム・シー出版, p. 171-179 2009 年出版
- 4) 赤井智子, 山下勝, 月刊ディスプレイ, p. 47-50 (2010 年 7 月発行)
- 5) A. L. Huston et al., US Patent 6211526 (2001)
- 6) 赤井智子, 村上方貴, 今村俊徳, 山下勝 第 52 回ガラス及びフォトニクス材料討論会 (2011)
- 7) 赤井智子, 村上方貴, 今村俊徳, 山下勝, 日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム用紙集 (2012)
- 8) Y. Jiang et al., Mater. Chem. Phys., 1210, 313 (2006)