

日本セラミックス協会 2014 年年会参加報告

九州工業大学若手研究者フロンティア研究アカデミー

藤本 裕

Report on Annual Meeting of The Ceramic Society of Japan, 2014

Yutaka Fujimoto

Frontier Research Academy for Young Researchers, Kyushu Institute of Technology

日本セラミックス協会 2014 年年会が 2014 年 3 月 17 日 (月) ~ 19 日 (水) の日程で、慶應義塾大学日吉キャンパスにて開催された。筆者は都合で、17 日 (月) ~ 18 日 (火) の 2 日間のみ参加し、ガラス・フォトンクス材料に関するセッションで講演及び聴講させて頂いた。慶應義塾大学は、創立者・福澤諭吉の志と理念を継承し、実学の精神に基づき、教育・研究・医療の一層の質の向上を目指している。主に東京・神奈川を中心に大学キャンパスが存在しており、今回会場となった日吉キャンパスは、7 学部の 1, 2 年生 (文・医・薬は 1 年のみ) および 3 研究科の大学院生が塾生生活を送っている。

筆者の専門分野の都合上、ガラス・フォトンクス材料セッションの中でも、蛍光体材料に特化した形になってしまうが、以下でいくつかの講演について報告したい。

京都大学の片山、家弓、松崎の三者は、バイオイメージング利用を想定した近赤外長残光蛍光体の材料探索について報告している。片山らは、「Mn-Bi 共添加 MgGeO₃ 蛍光体における赤

色長残光機能発現」と題して、Bi 共添加による近赤外長残光の向上とそのメカニズムについて、拡散反射スペクトルや蛍光スペクトル、熱蛍光測定の結果をもとに詳細に議論している。TL グロー曲線より、Bi 自体が電子トラップの役割を果たしているという事実は非常に興味深く、これらを前提とした場合、トラップ準位形成には、共添加元素の価数やイオン半径、エネルギー準位など、どのパラメータが大きく寄与しているかが重要であり、今後の研究に期待したい。家弓らは「バイオイメージング応用に向けた MgGeO₃: Mn²⁺Ln³⁺ (Ln=Yb, Eu) 赤色長残光蛍光体の光物性評価」と題して、Bi 以外の元素での共添加による近赤外長残光特性の効果を検証している。これにより、共添加した希土類元素は、ホストバンド内において、各希土類イオンのエネルギー準位に依存した、電子トラップ準位を形成することが見出された。これらの知見は、今後の長残光蛍光体材料の設計指針にも大きく貢献することが期待できる。また、松崎らは、「赤色長残光を示す Cr³⁺ 添加透明結晶化ガラスの作製と光学特性評価」と題して、結晶化ガラスを近赤外長残光蛍光体として用いるという新しいアプローチを試みている。特に当該研究では、熱処理により ZnO-Ga₂O₃-

〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-04

TEL 022-795-7219

E-mail: fuji-you@qpc.che.tohoku.ac.jp

GeO₂ 三相系ガラス中に近赤外残光を示す Zn₃Ga₂Ge₂O₁₀:Cr³⁺ 結晶相を析出させることを検討している。実験では、熱処理温度の上昇に伴い、結晶相の形成とそれに伴う Cr³⁺ の ²E→⁴A₂ 遷移による近赤外発光の増大に成功している。

横浜国立大学の岩井、産業技術総合研究所の藤尾らは、機械的刺激を加えることで蛍光を示す応力発光体材料の基礎研究について講演している。岩井らは、「Mn 添加 AlN セラミックスのトライボルミネッセンス」と題して、Mn を添加した AlN セラミックスについてボールオンディスク試験を行い、その際の摩擦発光について報告している。講演では、摩擦係数とフォトンカウント数との関連性について議論しており、これにより、Mn:AlN セラミックスが摩擦という力学的エネルギーの入力に対して、蛍光という電磁気学的なエネルギーの放出を示すことが確認された。そのメカニズムについては未だ不明瞭な点も多いが、個人的には非常に興味深く、ぜひとも検証したい現象である。藤尾らは、「SrAl₂O₄:Eu 応力発光特性に及ぼすトラップ制御の影響」と題して、応力センサ応用に向けた SrAl₂O₄:Eu 応力発光体の特性改善について報告している。SrAl₂O₄:Eu は、応力発光体として長年研究が行われており、実用材料の候補として期待されている。講演では、出発原料となるアルミナの種類と応力発光特性の相関について検証しており、具体的には、 α アルミナと γ アルミナの 2 種類について議論している。熱蛍光グロー曲線評価により、 γ アルミナを用いた場合において、トラップ準位やキャリア密度が大幅に増大することが示唆され、これら浅いトラップ準位が応力発光に大きく寄与していることが確認されている。

横浜国立大学の田中らは、「HfO₂ 添加による透明蛍光 β -SiAlON バルク体の作製」と題して、実用蛍光体材料として知られる Eu²⁺ 添加 β -SiAlON セラミックスの透明化を検証している。透明セラミックス材料は、近年、前駆体合成及び焼結技術の発達により開発が益々進んで

おり、単結晶に代わる次世代材料として注目されている。特に、レーザ材料やレンズ材料としては精力的に研究が行われており、単結晶を上回る光学的性能を示すものも報告されている。発表では、屈折率が β -SiAlON に近い HfO₂ を焼結促進剤として添加した際の効果について議論している。実際に作製されたサンプルが優れた透光性を示していることから、HfO₂ 添加により材料の高密度化とガラス相量の低減が起きていると推測されている。今後、更なる透明化が見込まれれば、白色 LED の光波長変換体以外にも多くのアプリケーションが期待できると思われる。

東北大学の星野らは、「Mn 添加 Li₂O-ZnO-GeO₂ 系ガラスの結晶化と発光特性」と題して、Mn を発光中心元素として利用した希土類フリー蛍光体材料の開発について報告している。講演では、Mn 添加 Li₂O-ZnO-GeO₂ 系ガラスの熱処理による結晶相形成の組成依存性について詳細に議論している。特に、構成される組成により、Li₂Ge₄O₉、Zn₂GeO₄、Li₂Ge₇O₁₅ と形成される結晶相が変化し、それに伴い、Mn の発光も変化することが示された。これらは結晶相の種類により、Mn の配位子場や価数が変化し、発光に起因する遷移が異なっていることが予想される。

東北大学の高橋らは、「熔融プロセス制御によるガラスの発光色可変」と題して、ガラス材料における作製条件依存性について検証している。従来、熔融温度や湿度、坩堝材が作製されるガラスの構造や結晶化挙動、着色、屈折率に影響を与えることは経験的、実験的に知られているが、当該研究のように発光特性について議論したものは少ない。高橋らは、酸化還元反応により価数変化する Sn イオンに着目し、各種熔融温度で Sn 含有ガラスを合成し、それら発光特性について調査している。特に、1 SnO-60 ZnO-40 B₂O₃ 組成では、熔融温度により Sn の発光波長がシフトしていることが確認され、これらは SnO₂ 結晶の欠陥発光が影響していると

解釈されている。このことは、ひとつの添加した発光中心元素に対して、2種類の発光を示すという極めて珍しいケースであり、学術的にも興味深い。

一般講演の他にも、企業研究フロンティア講演の方も拝聴した。特に、(株)村田製作所の呉竹らが発表した「広帯域発光Bi添加 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 透明セラミック蛍光体」に関するお話は大変反響が大きかった。近年、近紫外～青色LEDの高出力化の進展により、白色LEDの用途は照明分野にまで拡がりを見せている。一方で、大電流の注入に伴いLEDチップの発熱が増加することから、封止樹脂の熱劣化等が問題視されており、これよりガラスや透明セラミックをベースとした樹脂材料を含まない波長変換部が提案されている。講演では、紫外線照射により、広帯域且つ高効率な発光を示すBi添加 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 透明セラミックについて報告している。当該研究のように、Biに起因した広帯域且つ高効率な発光を示す材料の報告は少なく、そのため、発光メカニズムについての質問が相次いだ。今後、これらのメカニズムの解明が、新しい蛍光体材料の設計指針に活かされていくことが期待される。

紹介した他にも、非常に興味深い発表が多数講演され、活発な議論が行われていた。筆者も

「ルミラスB蛍光ガラスのシンチレーション及び熱蛍光・輝尽蛍光特性」及び「Yb添加 Lu_2O_3 透明セラミックスの高速シンチレーション応答」と題して講演し、多くの諸先生方や企業の方々と有意義な議論をさせて頂いた。前者の講演においては、放射線照射時にガラス内に生成された電子及び正孔の移動過程について議論し、即発型のシンチレーションと遅発型の熱蛍光及び輝尽蛍光といった複数の過程において再結合している見解に至った。後者の講演では、放射線計測用の蛍光体の発表自体が少ないこともあり、応用技術を想定して求められる物性についての質問も頂け、多くの皆様に関心を持って頂けたのではないかと自負している。両講演ともに、皆様から多くの御助言を頂き、今後の研究開発に生かしていきたいと強く考えている。

今回、時間の都合上、ガラス・フォトリソ材料のセッションの一部にしか参加できなかったが、それでも多くの研究者の皆様と議論することができ、たくさんの技術と知見に触れ合うことが出来たと感じている。特に自身の分野とは異なる方々の意見は、新しい技術や発想の発見に繋がっていくものだと確信しているので、今後も積極的に学会や講演の場で、議論していきたいと考えている。