

蛍光ガラスの研究開発の現状と実用化への課題

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 無機機能材料研究部門

赤井 智子

Current status of R&D of efficient luminescent glass and issues for practical application

Tomoko Akai

Inorganic Functional Materials Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST

1. はじめに

蛍光体は、希土類、Mn、Cuなどの発光イオンをカチオンサイトに置換した結晶であると従来から考えられてきた。結晶のように特定のカチオンサイトがないガラスは変換効率が低いと考えられてきたが1990年代後半に住田光学ガラスから高効率蛍光ガラスが発表されて以降¹⁾、内部量子効率が結晶に近いガラスは報告されるようになってきている。透明で高耐候性、成形性にすぐれる蛍光ガラスは、太陽電池、透明ディスプレイ、シンチレーターなどへの応用が期待されているが、現段階で製品化されたものはLED用蛍光体のガラスコンポジットなどに限られており²⁾、広汎な実用化に向けてはまだ課題は多い。本稿では蛍光ガラスの研究の現状に

ついて概説し、その課題と展望について概説する。

2. 蛍光ガラスの製法と組成

現在、「蛍光ガラス」と呼ばれているものは、その製法から (i) 蛍光体結晶とガラス粉体を複合・焼成したコンポジット (ii) 結晶化ガラス (iii) 主として熔融法で作製される結晶相を含まないガラス と大別できる。(i), (ii)において、ガラスは蛍光体結晶を分散する母体の役割を果たしているだけで、蛍光特性は結晶蛍光体そのものである。一方、(iii)は結晶蛍光体とは異なる「ガラス蛍光体」である。(i), (ii)については、既に様々な総説があるため^{3,4,5)}、ここでは結晶相を含まない「ガラス」である (iii) について概説する。

(iii)の高効率蛍光ガラスとしては $\text{RF}_2\text{-AlF}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-BaX}_2$ ($\text{R}=\text{Mg, Ca, Sr, X}=\text{F, Cl}$) : $\text{Eu}^{2+ 1)$, $\text{BaO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{:Eu}^{3+ 1)$, $\text{BaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$, $\text{Tb}^{3+ 6)$, $\text{MgF}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+ 7)$, $\text{SnO-ZnO-P}_2\text{O}_5$ ⁸⁾, 多孔質ガラスを焼結した希土類ドーピングシリカガ

〒563-8577
大阪府池田市緑丘1-8-31
TEL 072-751-9519
FAX 072-751-9519
E-mail: t-akai@aist.go.jp

ラス^{9,10}などが報告されているが、アルカリ土類 (Ba,Sr), 亜鉛などを多量に含む特殊なガラスが大部分である。これは、イオン半径の大きな希土類などの発光イオンは、Ba,Srなどが多量にあれば、そのサイトを置換して入ることができるが、 SiO_2 , B_2O_3 のような軽元素が主体のガラスにはそのようなサイトがなく、高い酸素配位数のサイトに入る¹¹。このように多くの酸素で緩く配位されると、発光イオンの周囲の欠陥による非輻射遷移やイオンのクラスタリングによる濃度消光が起こりやすく、効率が低下するというのではないかと推測される。多孔質ガラスを焼結したガラスは主成分が SiO_2 で例外であるように見えるが、多孔質ガラスに発光イオンをドーブして焼成するという特殊な製法であるため図1に示すような非対称性の高い特異なサイトに存在すると XANES と量子化学シミュレーションから考えられており、熔融法で得られるガラスの配位構造とは大きく異なっている¹²。

3. 蛍光ガラスの実用化

紫外光を吸収して発光する透明なガラスは、発電に寄与しない 350~400nm 近傍の光を有効な波長に変換する太陽電池コンバーター材料として期待されている。また、最近、窓、ショー

ケースなどのガラスに画像を表示する透明ディスプレイが発表されている¹³が、蛍光ガラスを用いてバックライトを透明化するとさらに透過率が向上する可能性がある。筆者らは、蛍光ガラスの透明バックライトを試作し、カラーフィルターが不要で透過率の高いフィールドシークンシャル液晶を用いて画像が表示できることは実証している (図2)¹⁴。この用途の場合、蛍光ガラスの励起帯は GaN 系 LED の比較的効率のよい近紫外域 390~405nm を中心とし、光源の変動を吸収できる幅を有する必要がある。

一方、希土類等の発光イオンの幅広い吸収(電荷移動, 4f-5d 遷移など)は 350nm より短波長にあるため、上記の励起条件を満たす蛍光ガラスを得ることは容易ではない。結晶蛍光体の場合は母体結晶を選択して Eu^{2+} または Ce^{3+} の周囲の配位子場を強くするか、酸素を窒素で置換して共有結合性を高めるかで、5d 軌道のエネルギー準位を変えて 4f-5d 遷移の励起・発光を red-shift させるが、ガラスの場合は、特定サイトのみ窒素を置換したり、発光イオンの周囲に強い配位子場は生じさせることは構造に自由度があるため難しい。そのため、 Eu^{2+} , Ce^{3+} の励起帯が 400nm まで近傍までシフトする例は、結晶を含有しないガラスについてはあまりない。ただし、 Eu^{2+} は濃度を上げると励起帯は red-

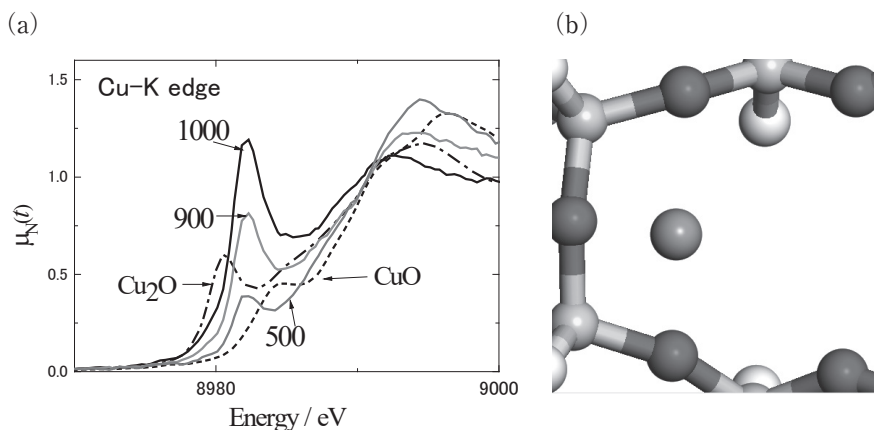


図1 (a) Cu ドープシリカガラスの XANES スペクトル形状と量子化学シミュレーションから提案された (b) 発光中心周囲の構造¹²⁾

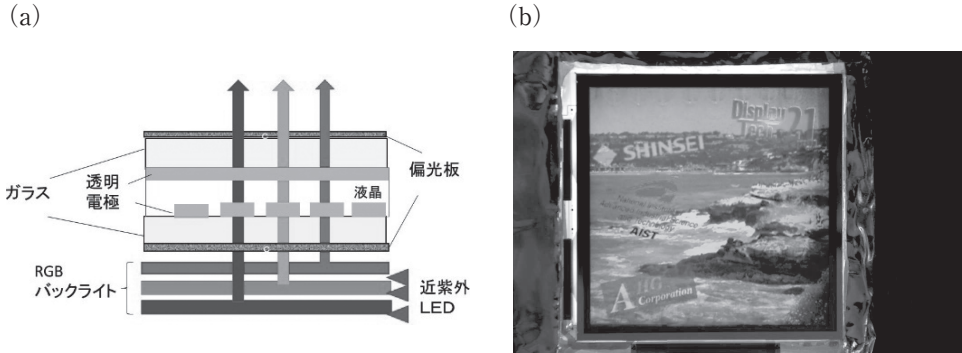


図2 (a) 3色のバックライトを切り替えて画像を表示できるフィールドシーケンシャル液晶とガラス透明バックライトの構造 (b) 蛍光ガラスの透明バックライトを用いて作製したディスプレイ¹⁴⁾

shiftするので濃度消光がなければ400nm近傍まで励起帯をシフトできる。また、青色光で励起可能な(iii)のタイプのガラスは筆者の知る限りなく、結晶を含む(i)(ii)のみである。

太陽電池、ディスプレイという分野では、発光特性に加えて、板ガラスに準ずる耐候性、成形性、価格が要求される。iii)で挙げた特殊な組成のガラスはこの要求を満たすことができないため実用化が難しい。(前述のシリカの蛍光ガラスは屈折率が樹脂と同等という利点を生かして、粉体にして樹脂に分散して透明化する方法を採用したが¹⁵⁾、ガラス屋としては少し残念な結果ではある。)量産性と発光性能を両立させるためには「軽元素を主体とするソーダライムガラスの構造を全体としてはもつが、発光イオンの周囲のみは局所的に結晶に類似した配位構造をもつガラス」という相矛盾する構造を実現する必要があり、その可能性を追求する基礎研究が必要である。

紫外・青色励起発光用の蛍光ガラス以外に、近年、放射線モニタリング・医療計測を目的とした放射線発光ガラスが注目されている^{16,17,18)}。特にシンチレーターには現在単結晶が用いられており、安価なガラスへの期待は大きいですが、iii)の高輝度蛍光ガラスにおいても発光量が単結晶と比べて低く、単純に重元素の濃度を増やしても大きく改善されない¹⁷⁾ことが課題である。希

土類ドーブシリカガラスは比較的発光量が多く $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 単結晶と同程度であるが¹⁹⁾、 YAG:Ce 単結晶と比較するとはるかに小さい。放射線励起発光は母体が吸収したエネルギーが発光中心に移動して起こるが、ガラスにおいてはこのプロセスが何らかの理由で阻害されるため発光が低下すると考えられる。ガラスは組成が無限にあり絨毯爆撃的な探索は難しく、まず、この阻害要因を解明し、設計指針を得る必要がある。

紙面の関係で述べなかったが、赤外光を短波長に変換するアップコンバージョン蛍光も今後期待できる分野であるが、励起特性の改善など基礎研究がまだ必要であろう。

4. おわりに

筆者は、蛍光ガラス素材の実用化を目指してきたが、その実現に向けてはまだいくつかハードルがあり、それを乗り越えるには、実は先端的なガラスの基礎研究が必要と考えるに至っている。今後、これらの基礎研究を行うことでハードルを乗り越えることができれば、蛍光ガラスが大規模な市場で汎用的に使われる日が来ると期待している。

参考文献

- 1) 沢登成人, マテリアルインテグレーション, Vol 17, No.3, 51 (2004)

- 2) 日本電気硝子 HP <https://www.neg.co.jp/rd/topics/product-lumiphous/>
- 3) 山元明, 応用物理 第76巻 第3号 p.241 (2007)
- 4) 田部 勢津久, セラミックス, 43(12), 1046-1050 (2008)
- 5) D. Q. Chen, W. D. Xiang, X.J. Liang, , J. S. Zhong, H. Yu, M. Y. Ding, H. W. Lu, Z. G. Ji, , J. Euro. Ceram. Soc., 35, 3, 859-869 (2015)
- 6) K. Shinozaki, T. Honma, and T. Komatsu, Opt. Mater., 136, 8, 260-265 (2014)
- 7) K. Shinozaki, S. Sukenaga, H. Shibata, and T. Akai, J. Am. Ceram. Soc. *in press*
- 8) H. Masai, Y. Takahashi, T. Fujiwara, S. Matsumoto, T. Yoko, Applied Physics Express 3, 082102 (2010).
- 9) L.Y. Yang, M. Yamashita, and T. Akai, Optics Express, 17, 8, 6688-6695 (2009).
- 10) D. Suresh, M. Yamashita, and T. Akai, J. Rare earths, 36, 5, 449-455 (2018)
- 11) M. A. Marcus, A. Polman, J. Non-Cryst. Solids, 136, 260-265 (1991)
- 12) 赤井智子, 山下勝, 武藤亮太, 高羽洋充, 第64回応用物理学会春季学術講演会要旨集 (2017)
- 13) 旭硝子 HP http://www.agc.com/news/detail/1197104_2148.htm,
- 14) 赤井智子, 山下勝, ディスプレイ 16(7), 47-50, 2010-07 (2010)
- 15) a. 小林恵太 第364回 蛍光体同学会講演会要旨集 (2016), b. NEDO HP <https://www.nedo.go.jp/content/100775525.pdf>
- 16) C. Viswanath, C. K. Jayasankar, Ceram. Int., 44, 6, 6104-6114 (2018)
- 17) H. Masai, G. Okada, A. Torimoto, T. Usui, N. Kawaguch, and T. Yanagida, Scientific reports, 8, 623 (2018).
- 18) T. Yanagida, H. Masai, G. Okada, N. Kawano, N. Kawaguchi, J. Non-Cryst. Solids, 501,106-110 (2018)
- 19) W. Chewpraditkul, Y. L. Shen, D. P. Chen, B.K. Yu, P. Prusa, M. Nikl, A. Beitlerova, C. Wanarak, Opt. Mater, 34 , 11 , 1762-1766 (2012)