

# 放電プラズマ焼結法によるアモルファスSiO<sub>2</sub>ナノ粒子のバルクガラス化と蓄積型蛍光体としての応用

奈良先端科学技術大学院大学

白鳥 大毅, 加藤 匠, 中内 大介, 河口 範明, 柳田 健之

## Bulk vitrification of amorphous SiO<sub>2</sub> nanoparticles by spark plasma sintering and its application for storage phosphor

Daiki Shiratori, Takumi Kato, Daisuke Nakauchi, Noriaki Kawaguchi, Takayuki Yanagida

Nara Institute of Science and Technology

### 1. はじめに

一般に酸化物ガラスは前駆体粉末混合物を高温で溶融し、その融液を急冷（溶液急冷法）することで得られるが、昨今ではその製造方法は多岐にわたる。例えばSiO<sub>2</sub>ガラス系通信用光ファイバーは化学気相蒸着法（CVD）で作製されている。超急冷法では急冷時の冷却速度が著しく速く（10<sup>4</sup>-10<sup>7</sup> °C/s程度）、結晶核の生成を抑制することができるため、溶液急冷法では実現できなかったガラス組成範囲までガラス化が可能となった。また、無容器法では、試料を不活性ガスで浮遊させながらレーザーで溶融し、光源の消灯を以って冷却することでガラスを作製することができ、超急冷なして広い組成範囲の高純度バルクガラスが得られる。ゾル-ゲル

法では溶液から出発し、溶液のゲル化を利用してバルクガラスを作製することができる。

こうした作製技術の発展に恩恵を受けたガラスの一つがSiO<sub>2</sub>ガラスである。SiO<sub>2</sub>ガラスは金属不純物を極めて少なくすることができ、耐熱性および化学的耐性に優れ、透光性が高いなどの特質を有することから、半導体素子製造や光通信における光伝搬素子、液晶パネルなど、非常に幅広く応用がなされている。一方でSiO<sub>2</sub>ガラスは軟化温度が高く（～1773 °C）、溶液急冷法による作製が困難であることが知られている。種々の手法によりSiO<sub>2</sub>ガラスを低温で作製できるようになったことは、コスト面での利点大きいことも然ることながら、研究室レベルにおいても作製が容易になり、基礎研究に取り組む上でも大きな進展であった。また、ガラスは作製法の違いによりその物性も変化する。CVD法で作製したSiO<sub>2</sub>ガラスは金属不純物などの混入を限りなく抑えることができ（ppbオーダー程度）、ナノサイズSiO<sub>2</sub>粒子の固相反応により作製されたSiO<sub>2</sub>ガラスは溶液急冷法

〒630-0192

奈良県生駒市高山町 8916-5

TEL 0743-72-6144

FAX 0743-72-6147

E-mail: shiratori.daiki.sc3@ms.naist.jp

で作製されたガラスとは異なる欠陥構造が誘起されるなど、各々が作製プロセスに伴う特色を有する<sup>1)</sup>。

近年、放電プラズマ焼結 (SPS: Spark Plasma Sintering) 法を用いてバルク SiO<sub>2</sub> ガラスの作製が可能であることが Mayerhöfer らによって示された<sup>2)</sup>。この SiO<sub>2</sub> ガラス (以下 SPS ガラスと呼称) はアモルファス SiO<sub>2</sub> のナノ粉末を出発材料とし、1000 °C 程度から透明なバルクガラス化する。SPS 法は SiO<sub>2</sub> ガラスの作製法の中でも溶融を行わずにバルク体を得ることができる僅少な手法の一つである。詳細は後述するが SPS ガラスには作製過程で捕獲中心が導入されやすいため、我々はその点に着目して蓄積型蛍光体としての応用を検討した。蓄積型蛍光体は放射線の照射により生じたキャリアを一時的に捕獲中心に蓄積し、その後、熱や光による再励起により発光中心においてキャリアが再結合することで発光する蛍光体の総称で、その中でも熱による再励起で生じる発光を熱蛍光 (Thermally-stimulated luminescence: TSL) という。蓄積型蛍光体の発光強度は放射線の照射量の増加に伴って増加するため、医用画像診断用のイメージングプレートや線量計に利用される。放射線の照射量が同じ場合、発光中心における発光効率が近い蓄積型蛍光体を比較すると、基本的に捕獲中心濃度が高いものほど発光強度が高くなり、応用における放射線の検出感度が高くなる。そのため、捕獲中心濃度が高い SPS ガラスは、蓄積型蛍光体として利用できる可能性があると考えられる。本稿では発光中心元素として Sn を添加した SPS ガラスの光学特性や放射線照射後の TSL 特性について紹介する。

## 2. SPS 法による Sn 添加 SiO<sub>2</sub> ガラスの作製

作製手法である SPS 法は、グラファイトなどの高い耐熱性と導電性を有する材質の焼結型に原料粉末を充填し、一軸方向の加圧と直流パルス電流の印加することで誘発される粒子の自己

発熱によって生ずるジュール熱を利用した直接加熱とで焼結を行う方法である。直流パルス電流の印加によって高速の昇降温を可能とし、粉体焼結処理において焼結初期に起こる粒成長を抑制できるのでナノ粒子の焼結が可能となり、緻密度の高い焼結体が得られることが特徴で、透明セラミックスや金属ガラス等のバルク体の報告がある<sup>3) -5)</sup>。

SiO<sub>2</sub> ガラスの場合、ナノ粒子から数マイクロメートルオーダーのアモルファス SiO<sub>2</sub> 粉末を用いることで粉末がバルクガラス化し、およそ 1000-1300 °C 程度での焼結で透明なバルクガラスが得られている<sup>2) 6) 7)</sup>。また、概ね 1-2 時間程度のプロセスで透明化する。透明化に特に重要なパラメータは昇温速度および焼結温度である。焼結初期の粒成長を抑制するために焼結温度まで 10 °C /s 程度での急速昇温を要し、アニール処理によって適度に緻密化された SiO<sub>2</sub> 粉末は紫外-可視域における透過率が 80% を超える優れた透光性を示す<sup>6)</sup>。一般に焼結プロセスで得られるような粒界を含む無機材料は、粒界近傍に表面欠陥を内包しやすい。応用によっては、こうした欠陥は特性の悪化につながる。しかし、蓄積型蛍光体の場合、放射線を照射した際に生じるキャリアの捕獲中心になりやすいため、特性の向上に寄与する可能性がある。また SPS ガラスは欠陥が多いとはいえ、基本的には溶融 SiO<sub>2</sub> ガラスとよく似た特性を有し、優れた化学的安定性などの実応用上の利点は変わらない。

我々は SPS ガラスの蓄積型蛍光特性を調査するため、粒径が 500-400 nm 程度のアモルファス SiO<sub>2</sub> ナノ粒子をグラファイト製の焼結型に充填し、SPS 装置にて 1300 °C で 3 時間真空中で焼結することで評価用サンプルを作製した。焼結温度までは 10 °C/s で昇温し、焼結後は自然冷却によって室温まで冷却した。なおこれまで関連した研究を行ってきており、Ce や Tl を添加した SPS ガラスの検討を行ってきているが、それらの成果は紙面の都合上、割愛する。

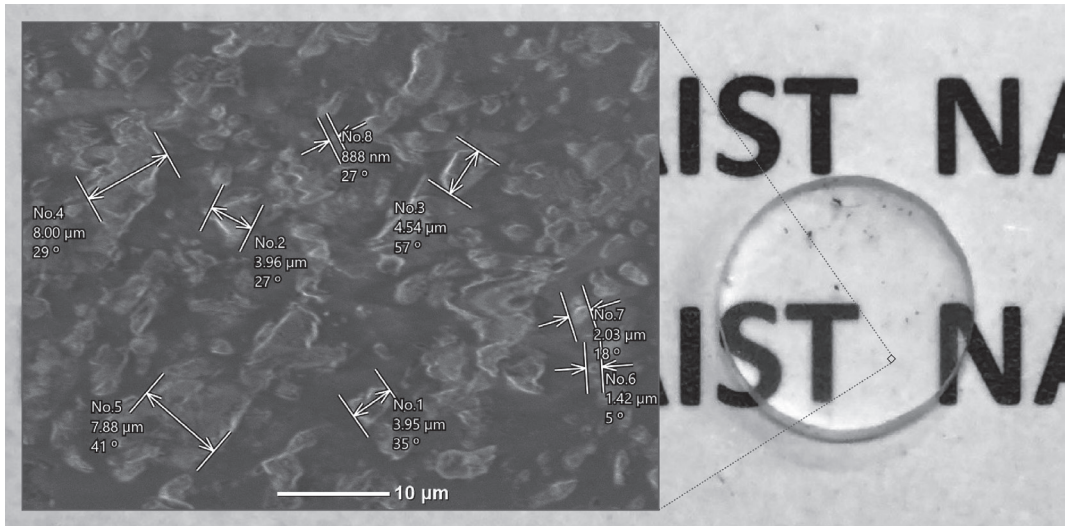


図1 Snを添加したSPSガラスの外観と表面SEM像。

### 3. SPS法で作製したSn添加SiO<sub>2</sub>ガラスの光学・蓄積型蛍光特性

作製した試料の外観と表面SEM像を図1に示す。作製した試料は目視で透明であり、SEM像からは無数の粒子が確認でき、若干の粒成長があるものの、その粒径は数百ナノメートルから数マイクロメートル程度であった。図2はそれぞれ微量のSnを添加したSPSガラス及び比較用に酸素バーナーにより作製した熔融SiO<sub>2</sub>ガラスの直線透過スペクトルである。熔融SiO<sub>2</sub>ガラスはスペクトル全域で80%以上の透過率であるのに対し、SPSガラスでは短波長側で透過率の低下がみられる。これは粒界散乱に起因するものだが、焼結条件の最適化によって改善することが可能である<sup>6)</sup>。赤外域に着目すると熔融SiO<sub>2</sub>は1400 nm, 2200 nm, 2700 nmに吸収帯を持つが、この吸収はSPSガラスからはほとんど確認できない。これらの吸収帯はガラス中のO-H結合に起因するものであり、真空中で焼結を行ったことで、これを抑制することができたものと考えられる。一方で紫外域に観測される吸収帯は添加したSn<sup>2+</sup>イオンの基底状態からの励起過程に対応している。

作製したSPSガラスの蓄積型蛍光特性の評

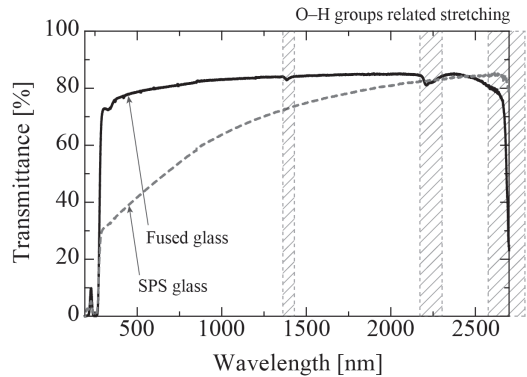


図2 Snを添加したSPSガラスおよび熔融SiO<sub>2</sub>ガラスの直線透過スペクトル。

価として、TSL特性の評価を行った。図3はSnを添加したSPSガラスのTSLグロー曲線であり、挿入図はTSLスペクトルを示している。TSLグロー曲線は横軸が加熱温度、縦軸がTSL強度であり、TSLスペクトルは横軸が温度、縦軸が発光波長である。グロー曲線は大きく分けて2つのピークを有し、TSLは低温側のピークが支配的である。メインピークとなる低温側の発光起源を特定するために、10 GyのX線を照射した後、130℃で加熱して発光スペクトルを測定した。アモルファスシリカ中のSn<sup>2+</sup>は、 $\alpha$ バンド [一重項 (S<sub>1</sub>) - 一重項 (S<sub>0</sub>), ~4.1 eV] および $\beta$ バンド [三重項 (T<sub>1</sub>) - 一重項 (S<sub>0</sub>),

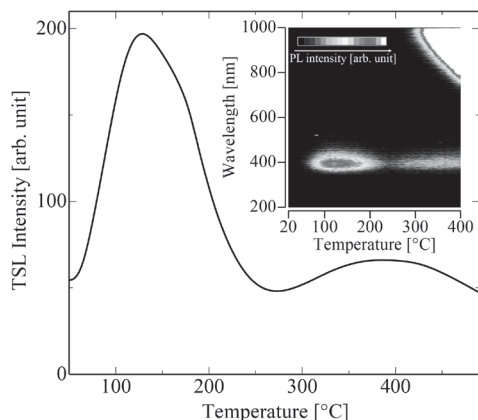


図3 Snを添加したSPSガラスのTSLグロー曲線およびTSLスペクトル(挿入図)。

～3.1 eV]の2つの発光帯を有する。得られたスペクトルは $T_1-S_0$ の遷移に対応する発光だと考えられる。それぞれの試料のPL量子収率はSPSガラスで～19%、溶融 $SiO_2$ ガラスで>99%であった。

実際のデバイス特性として、線量応答関数を図4に示す。横軸は試料へ照射したX線の線量、縦軸のTSL強度は150℃付近にピークを有するグロー曲線の積分値で表される量である。得られた各ガラス試料は0.01 mGyから1000 mGyの線量範囲において照射線量とTSL強度の間に良好な冪乗則関係を示した。良好な近似曲線を保つ下限値はSPSガラスで0.01 mGy、溶融 $SiO_2$ ガラスでは0.1 mGyであった。評価した線量範囲では、照射線量が同じ場合、SPSガラスの方が高いTSL強度が得られた。発光中心での発光効率に依存する量子収率は、逆にSPSガラスの方が低かったため、SPSガラスは溶融 $SiO_2$ ガラスよりもTSLに寄与する捕獲中心濃度が高いと言える。以上の結果から、SPSガラスはTSL特性の向上に寄与することが明らかになった。

#### 4. おわりに

我々はSPSガラスに捕獲中心が導入されやすいことに着目し、そのTSL特性を調査した。そ

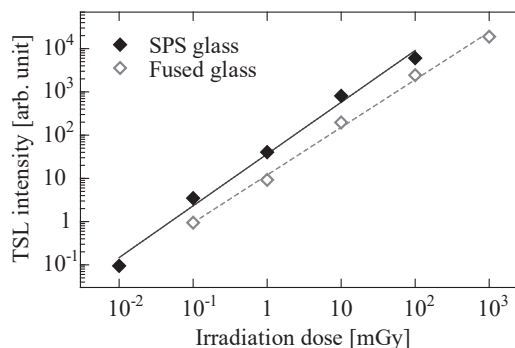


図4 Snを添加したSPSガラス及び溶融 $SiO_2$ ガラスの照射線量に対するTSL強度の積分値(線量応答特性)。

の結果、溶融ガラスと比べて優れたTSL特性を確認でき、SPSガラスが線量計用材料として有望であることがわかった。SPSガラスは未だその報告例自体が少なく、応用例に至っては我々が調査した限りでは確認できていない。我々は、本稿で述べた蓄積型蛍光体がSPSガラスの応用の有力な候補となることを期待している。このような応用に向け、これまでは $SiO_2$ ガラスのみの検討を実施しているが、多元系ガラスや他の網目形成酸化物によるガラスについても大変興味深い。今後は幅広い組成を視野に入れ、SPS法による新たなガラス材料の開拓を目指していきたい。

#### 参考文献

- 1) 内野隆司, New Glass, 20, 13-18 (2005).
- 2) T.G. Mayerhöfer, Z. Shen, E. Leonova, M. Edén, A. Krlitz and J. Popp, J. Solid State Chem. 181, 2442 (2008).
- 3) K. Morita, B.N. Kim, H. Yoshida and K. Hiraga, J. Am. Ceram. Soc. 92, 1208 (2009).
- 4) C.K. Kim, H.S. Lee, S.Y. Shin, J.C. Lee, D.H. Kim and S. Lee, Mater. Sci. Eng. A 406, 293 (2005).
- 5) T.S. Kim, J.K. Lee, H.J. Kim and J.C. Bae, Mater. Sci. Eng. A 402, 228 (2005).
- 6) J. Zhang, R. Tu and T. Goto, Ceram. Int. 38, 2673 (2012).
- 7) D. Shiratori, H. Kimura, D. Nakauchi, T. Kato, N. Kawaguchi and T. Yanagida, Radiat. Meas. 134, 106297 (2020).