

ナノ結晶化ガラス薄膜のゾル-ゲル 合成と発光材料への応用

慶應義塾大学理工学部
応用化学科

藤 原 忍

Sol-Gel Synthesis of Nanocrystallized Glass Thin Films and Their Applications for Luminescent Materials

Shinobu Fujihara

Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University

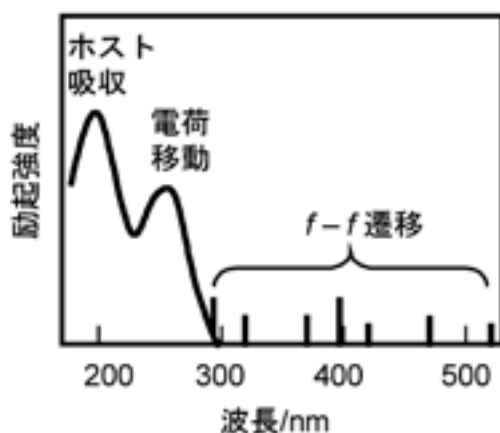
1. はじめに

ガラスは光学的に透明な材料であり、遷移金属イオンの添加や金属微粒子の析出、さらにはクロミック現象によって色づけることができる。このような着色現象はガラスによる光の吸収、透過、散乱をうまく制御することによって成り立っている。これに対して、ガラスの発光は、外部から与えられる何らかのエネルギーによって励起された電子が輻射的に基底状態に戻る現象である。この際、おもに発光中心として働くのはガラス中にドーブされた $3d$ 遷移金属イオンや希土類イオンであり、これらのイオンが均一に分散しているときに発光が観測される。

上記のような金属イオンの発光は、基本的には禁制である $d-d$ あるいは $f-f$ 電子遷移を利用している。 $3d$ 遷移金属イオンにおける $d-d$ 遷移は、 $3d$ 殻が最外殻となるため周りの結晶場の影響を大きく受け、その発光はブロードなス

ペクトル形状を有する。希土類イオンの $f-f$ 遷移の場合は、 $4f$ 殻が内殻にあるため、結晶場の影響はそれほど小さくなく、シャープなスペクトルを持つ発光が見られる。問題は、どのような励起方法によって発光を得るかということであるが、通常の蛍光体における励起方法のうち、ガラスに適用できそうなのはもっぱら光励起である。ブラウン管用蛍光体の電子線励起や EL 素子用蛍光体の電場励起は、ガラスが絶縁体であることを考えると励起手段としてはふさわしくない。したがって、ガラスから有用な発光を得るためにまず必要なのは、効率の良い光励起ができるように材料設計を行うことである。

ここで、希土類イオン（代表的なものとして赤色発光を示す Eu^{3+} ）をドーブしたガラスの光励起を考える。対照として、希土類蛍光体として知られる $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ の光励起を例に取ると理解しやすい。図 1 に示すように、 $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ の光励起は 3 つに分けられる。第 1 は、波長 300~500 nm の間に現れる弱くてスペクトル幅の狭い励起であり、これは Eu^{3+} の $f-f$ 遷移に相当する。第 2 は 250 nm 付近にピーク

図1 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ の励起スペクトル

を持つ $\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$ 間の電荷移動励起と呼ばれるもので、ブロードで比較的強い励起帯である。最後に、230 nm 以下の波長域には Y_2O_3 のバンド間遷移に基づくホスト励起帯があり、強度的には最も強い励起となる。第1の $f-f$ 励起が微弱なのは、これが禁制遷移に基づくものだからであり、当然、その後の発光も非常に弱いものとなる。後の2つの励起は許容遷移であるからその強度も強く、強い発光が観測される。このようなわけで $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ は、水銀蒸気の放電によって出る紫外線 (254 nm) を励起源とした蛍光灯の赤色成分蛍光体として利用されている。

さて、ガラス中にドーブされた Eu^{3+} はどうであろうか。第1の $f-f$ 励起はガラス中でも同様に観測される。ところが、第2、第3のブロードで強い励起はガラス中では得られにくい。これは、ガラスがアモルファスであるため、 $\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$ 間の電荷移動やホスト励起による Eu^{3+} へのエネルギー移動は結晶のようにはうまく起こらない。そこで、ガラスから強い発光を得るための材料設計のひとつとして、ガラスをナノ結晶化させ、その中に発光中心をドーブするという方法が考えられる。このような材料はもともと、アップコンバージョン蛍光や近赤外線 (1.54 μm) 増幅のための希土類添加オ

キシフッ化物結晶化ガラスとして考案され、励起源にはレーザーが用いられた^{1),2)}。筆者らは、通常の蛍光体と類似した、汎用性の高いランプ光を励起源として用いる可視発光材料としてのナノ結晶化ガラスに注目しており、以下にそのゾル-ゲル合成手法ならびに得られるガラスの構造と発光特性について紹介する。

2. ゾル-ゲル合成の特徴

ナノ結晶化ガラスの一般的な作製方法は熔融法である。バッチ組成を高温で熔融した後、急冷してガラス化し、さらに低温でアニールすることによってガラス中のある成分だけを結晶化させる。ガラスの最大の特徴である透明性を維持するために結晶がナノサイズであることは必須である。上述のオキシフッ化物結晶化ガラスでは、例えば $30\text{SiO}_2\cdot 15\text{AlO}_{1.5}\cdot 24\text{PbF}_2\cdot 20\text{CdF}_2\cdot 10\text{YbF}_3\cdot 1\text{ErF}_3$ (mol%) を熔融し、470°C でアニールすることにより 20 nm 程度の $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ 結晶を析出させている¹⁾。 Er^{3+} は選択的にフッ化物ナノ結晶にドーブされ、その結果、972 nm から 545 および 660 nm へのアップコンバージョン蛍光が得られた。このような熔融法は簡便でバルクガラスを得るのに有利な反面、組成がガラス化できるものに限定される、薄膜化が困難である等のデメリットも有する。

ナノ結晶化ガラスの作製にゾル-ゲル法を用いると、組成の選択性が広がり、薄膜化も容易になると予想される。例えば、 $90\text{SiO}_2\cdot 10\text{LaF}_3$ のような組成を持つオキシフッ化物結晶化ガラスは、あまりに高い熔融温度とフッ素の揮発によって、熔融法では製造できない。しかし、ゾル-ゲル法では実際に筆者らの研究グループで約 10 nm の LaF_3 結晶を析出させた $90\text{SiO}_2\cdot 10\text{LaF}_3$ 結晶化ガラスの作製に成功している^{3),4)}。

一般に、ゾル-ゲル法で結晶性の材料を作る際には、出発溶液中で金属イオンが均一に混合されることにより反応性を上げたり結晶化温度

を下げたりするメリットがあると言われる。しかし、ナノ結晶化ガラスを作製する上では注意が必要であり、例えば、シリコンアルコキシドの加水分解によって Si-O-Si ネットワークが形成される際、希土類イオンが存在すればそれはネットワークに組み込まれる⁵⁾。そうすると、後の熱処理によってナノ結晶を析出させることは困難になり、ゾル-ゲル法の特徴を活かすことはできない。筆者らの研究では、実は、ナノ結晶がフッ化物であるということが重要であり、このことが後述のように酸化物ナノ結晶の析出にも役立っている。

3. SiO₂-RE(O, F) 系ナノ結晶化ガラス薄膜

希土類 (RE) 酢酸塩を有機溶媒に溶かし、トリフルオロ酢酸 (TFA; CF₃COOH) および水を加えて前駆体溶液を作製する。これを、例えばガラス基板上にコートして熱処理すると 300~500°C で希土類フッ化物、600~700°C で希土類オキシフッ化物、約 900°C 以上で希土類酸化物が生成する⁶⁾。筆者らは SiO₂-RE(O, F) 系のナノ結晶化ガラスをゾル-ゲル合成する際にこの現象を利用した⁷⁾。まず、シリコンテトラエトキシド (TEOS) をエタノールと混合し、さらにジメチルホルムアミド (DMF) を添加した。これとは別に酢酸ランタンおよび酢酸ユーロピウムを水と TFA に溶かした。後者の溶液をアルコキシド溶液に徐々に滴下して前駆体溶液を得た。目的とする組成は 90SiO₂·(10-x)La(O, F)·xEu(O, F) (x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0) である。1 日攪拌したのちに、溶液をシリカガラス基板にスピンコートし、300~900°C の間の所定の温度で 10 分間加熱した。このようにして熱処理温度 300~500°C において 90SiO₂·10(La, Eu)F₃、600~900°C で 90SiO₂·10(La, Eu)OF ナノ結晶化ガラス薄膜を得ることに成功した。いずれの薄膜中でも析出した結晶 ((La, Eu)F₃ あるいは (La, Eu)OF) は 10

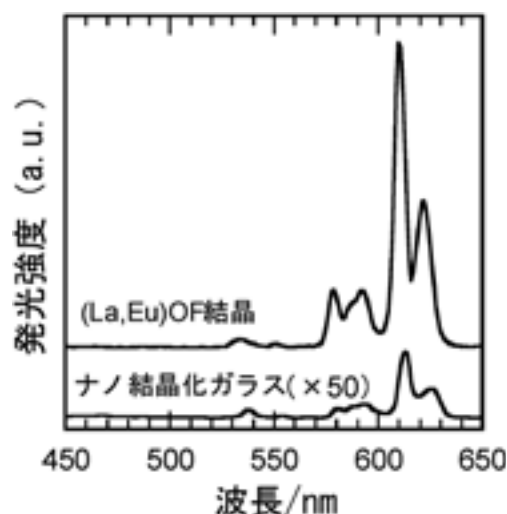


図2 (La, Eu)OF 結晶および 90SiO₂·10(La, Eu)OF オキシフッ化物ナノ結晶化ガラス薄膜の発光スペクトル

nm 程度と小さく、可視光透過率は約 90% であり、膜厚は 5 回コーティングを繰り返したもので約 1.7 μm となった。問題は発光中心となる Eu³⁺ の存在状態である。ゾル-ゲル法で作製したサンプルにおいて、その存在状態には次の 3 つの可能性が考えられる。① SiO₂ ガラスネットワーク中に Eu³⁺ イオンとして存在する、② EuF₃ あるいは EuOF ナノ結晶として存在する、③ LaF₃ あるいは LaOF ナノ結晶中に均一にドーピングされている。ガラス中および結晶中での Eu³⁺ の発光スペクトルは既知であるので、作製した膜の励起および発光挙動を観測すれば Eu³⁺ の存在状態が明らかとなる。図 2 に示すように、90SiO₂·10(La, Eu)OF オキシフッ化物ナノ結晶化ガラス薄膜の発光スペクトルの形状は別に作製した (La, Eu)OF 結晶⁸⁾のそれと一致しており、Eu³⁺ がうまく LaOF 結晶中にドーピングされることがわかった。また、611 nm の赤色発光に対する励起スペクトルから、O²⁻-Eu³⁺ 間の電荷移動が効率よく起こっていることもわかった。さらに、濃度消光が起こる x 値についても、ナノ結晶化ガラスと La_{1-x}Eu_xOF

結晶との間に大差はなく、 Eu^{3+} が均一にナノ結晶中に分散していることが示された。 $90\text{SiO}_2 \cdot 10(\text{La}, \text{Eu})\text{F}_3$ フッ化物ナノ結晶化ガラス薄膜については、フッ化物結晶の励起帯が 200 nm よりも小さい波長のところにあり、今回は強い発光を観測することはできなかった。なお、希土類ホスト結晶として重要である GdF_3 および GdOF についても、それぞれ SiO_2 をベースとする Eu^{3+} ドープナノ結晶化ガラス薄膜を作製することが可能である⁹⁾。

4. $\text{SiO}_2\text{-RE}_2\text{O}_3$ 系ナノ結晶化ガラス薄膜

ゾル-ゲル法によって SiO_2 中にフッ化物ナノ結晶を析出させることができたのは、前駆体の溶液化学に負うところが大きい¹⁰⁾。今回フッ素源として用いた TFA は解離定数 $K_a = 5.9 \times 10^{-1}$ の強酸であり、希土類酢酸塩が溶解すると、酢酸イオン (CH_3COO^-) と TFA イオン (CF_3COO^-) との交換反応が起こると考えられる。また、希土類イオンは内殻の 4f 軌道が不完全な遷移金属イオンであり、最外殻は基本的に $5s^2 5p^6$ 電子配置をとる。このため、 La^{3+} と Eu^{3+} はほぼランダムに TFA と配位構造を形成し、シリコンアルコキシド溶液と混合した後もこの配位構造が保たれ、熱分解によって Eu^{3+} が均一にドープされたフッ化物およびオキシフッ化物ナノ結晶が析出することとなる。

SiO_2 中でのフッ化物ナノ結晶の析出を利用して、 $\text{SiO}_2\text{-RE}_2\text{O}_3$ 系酸化物ナノ結晶化ガラス薄膜を作製することができる¹¹⁾。組成は $90\text{SiO}_2 \cdot 10(\text{Gd}, \text{Eu})_2\text{O}_3$ ($\text{Gd} : \text{Eu} = 9 : 1$) とし、前駆体溶液の調製方法は上述の $\text{SiO}_2\text{-RE}(\text{O}, \text{F})$ 系に準ずるが、コーティング後の熱処理の仕方に工夫を施した。すなわち、一度低温で加熱して $(\text{Gd}, \text{Eu})\text{F}_3$ フッ化物ナノ結晶を析出させた後に、再度高温処理 (700~900℃) することにより $(\text{Gd}, \text{Eu})_2\text{O}_3$ 酸化物ナノ結晶へと変換するというものである。このようにして作製した $90\text{SiO}_2 \cdot 10(\text{Gd}, \text{Eu})_2\text{O}_3$ ナノ結晶化ガラス薄膜

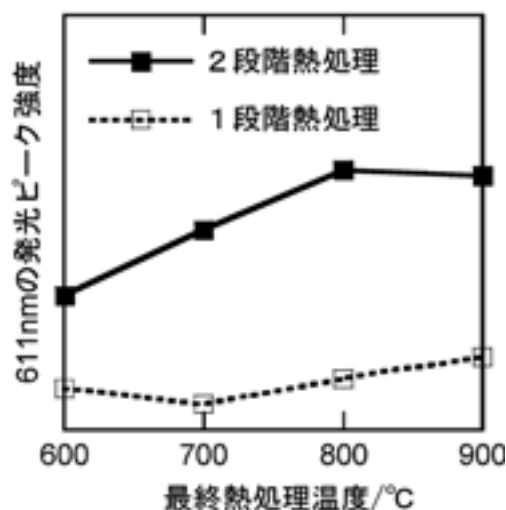


図3 $90\text{SiO}_2 \cdot 10(\text{Gd}, \text{Eu})_2\text{O}_3$ 酸化物ナノ結晶化ガラス薄膜における熱処理条件と赤色 (611 nm) 発光ピーク強度との関係

の赤色発光強度は、図3に示すように、低温加熱の過程を省略して直接高温で熱処理したものに比べて数倍大きくなった。X線回折分析の結果から、2段階で加熱した薄膜中では $(\text{Gd}, \text{Eu})_2\text{O}_3$ の結晶性が高くなり、一方、1段階で直接加熱した場合は結晶性が低くなるどころか、シリカと反応して Gd_2SiO_5 を生成することが明らかとなった。

以上のように、フッ化物のゾル-ゲルプロセスを利用することによって発光強度の大きな酸化物ナノ結晶化ガラスを作製できる。また、希土類酸化物は加水分解反応を受けやすく、特にナノ結晶化すると体積に対する表面の割合が増えて不安定化するが、シリカガラスの中に分散させることによってナノ結晶そのものの化学的耐久性を上げることできる。

5. $\text{SiO}_2\text{-BaMgF}_4\text{:Eu}^{2+}$ 系多孔質ガラス薄膜

熔融法に対するゾル-ゲル法のもうひとつの利点として、膜の微細構造をかなり精密に制御

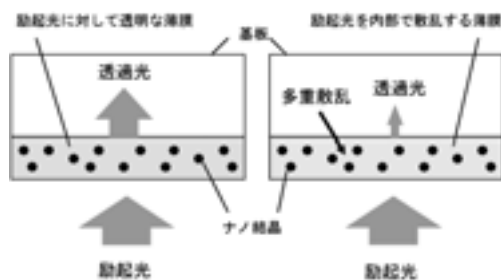


図4 ナノ結晶化ガラス薄膜と励起光との相互作用

できることが挙げられる。このことは、光によって励起される発光薄膜材料にとって非常に大きな意味を持つ。ナノ結晶化ガラスにおいて励起光はナノ結晶によってのみ吸収されることが望ましく、マトリクスであるガラス部分は励起光、発光いずれに対しても透明でなければならない。ところが、ガラス基板上に製膜した透明なナノ結晶化ガラス薄膜による励起光の吸収効率を考えると、図4に概念図を示すように、入射した励起光の少なからずはガラス部分をそのまま透過するだけである。仮にガラス基板の反対側にミラーを付けて反射させたとしても励起光はたかだか1往復するだけである。これでは励起効率は良くない。そこで、筆者らは、膜をナノスケールで多孔質化して、励起光として使われる紫外線を膜中で多重散乱させてはどうかと考えた。そうすると、励起光がナノ結晶に吸収される確率が高くなり、その結果、発光強度を上げることができると予想され、実際に、 $\text{SiO}_2\text{-BaMgF}_4\text{:Eu}^{2+}$ 系フッ化物ナノ結晶化ガラス薄膜においてこの効果を確認した。 $\text{BaMgF}_4\text{:Eu}^{2+}$ を利用した意味はふたつあり、ひとつはゾル-ゲル法によって複合フッ化物である BaMgF_4 の析出が可能であることを示すこと、もうひとつはフッ素とバリウムを含むプロセスで Eu^{3+} から Eu^{2+} への還元が容易に進行すること¹²⁾をナノ結晶化ガラスでも実証することである。

$\text{SiO}_2\text{-BaMgF}_4\text{:Eu}^{2+}$ 用の前駆体溶液も、酢酸バリウムおよび酢酸マグネシウムを使用する

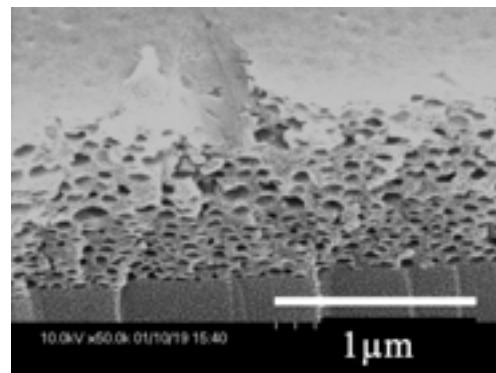


図5 多孔質化したナノ結晶化ガラス薄膜の SEM 写真

以外は上述の $\text{SiO}_2\text{-RE(O, F)}$ 系に準ずるものである。溶液をコートし、 750°C で10分間、窒素気流中で熱処理することによって $90\text{SiO}_2\cdot 10(\text{Ba, Eu})\text{MgF}_4$ ナノ結晶化ガラス薄膜を得た。膜が緻密になるか多孔質になるかは、添加剤である DMF の有無に依存する。DMF は、ゾル-ゲルプロセスにおいて、シリカのバルク体を作る際の乾燥制御剤としてよく使われる¹³⁾。しかし、薄膜作製プロセスでは、膜は急熱され、沸点の高い DMF が蒸発あるいは燃焼する際に膜に気孔を残すと考えられる。図5に示すように、DMF を添加した溶液からは多孔質な膜が生成した。 $\text{BaMgF}_4\text{:Eu}^{2+}$ は、許容である Eu^{2+} の $5d-4f$ 遷移に基づく青紫色の発光を示すが¹⁴⁾、多孔質なナノ結晶化ガラス薄膜からの発光強度は緻密な薄膜 (DMF を添加しない溶液から作製される) に比べて非常に大きなものとなった (図6)¹⁵⁾。 $\text{BaMgF}_4\text{:Eu}^{2+}$ の結晶性が緻密な膜と多孔質な膜とで変化が見られなかったことと、 $\text{SiO}_2\text{-RE(O, F)}$ 系や $\text{SiO}_2\text{-RE}_2\text{O}_3$ 系における Eu^{3+} の発光でも同様の効果が現れたことから、確かに、多孔質化が励起光散乱を引き起こしていると結論づけられた。

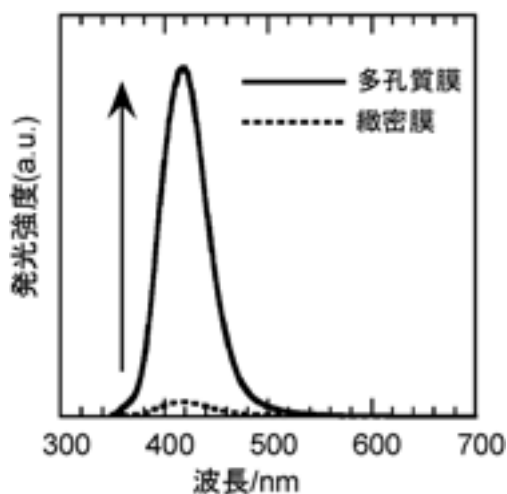


図6 多孔質ナノ結晶化ガラス薄膜における発光強度の増加

6. おわりに

今回紹介したのは筆者らの希土類蛍光体ナノ結晶化ガラスが中心であるが、発光ガラスを得るもうひとつの有望な材料設計として、半導体ナノ結晶化ガラスがある¹⁶⁾。量子サイズ効果や励起子閉じ込め効果が期待できる半導体ナノ結晶は¹⁷⁾、励起および発光波長の微細なチューニングが可能であり、発光強度も大きなものとなる。さらに、希土類と半導体ナノ結晶とを組み合わせた新しいナノ結晶化発光ガラスの提案もなされている^{18),19)}。ゾルゲル法は異種相のコンポジットあるいはハイブリッド化に対する優れた手法であり、今後もこれを利用した新たな発光材料の創製と応用が期待される。

謝 辞

本研究は、財日本板硝子材料工学助成会第20回研究助成、財みずほ学術振興財団第46回工学研究助成ならびに平成15～17年度科学研究費補助金(15760506)の援助を受けて行わ

れた。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) Y. Wang and J. Ohwaki, Appl. Phys. Lett., **63** (1993) 3268-3270.
- 2) M. J. Dejneka, MRS Bull., **23** (1998) 57-62.
- 3) S. Fujihara, C. Mochizuki and T. Kimura, J. Non-Cryst. Solids, **244** (1999) 267-274.
- 4) S. Fujihara, T. Kato and T. Kimura, J. Mater. Sci., **35** (2000) 2763-2767.
- 5) N. P. Bansal, J. Am. Ceram. Soc., **73** (1990) 2647-2652.
- 6) M. Tada, S. Fujihara and T. Kimura, J. Mater. Res., **14** (1999) 1610-1616.
- 7) S. Fujihara, T. Kato and T. Kimura, J. Am. Ceram. Soc., **84** (2001) 2716-2718.
- 8) S. Fujihara, T. Kato and T. Kimura, J. Mater. Sci. Lett., **20** (2001) 687-689.
- 9) S. Fujihara, S. Koji and T. Kimura, J. Mater. Chem., **14** (2004) 1331-1335.
- 10) S. Fujihara, Handbook of Sol-Gel Science and Technology, Vol. 1, ed. by H. Kozuka, Kluwer, Boston, 2004, pp. 203-224.
- 11) S. Koji and S. Fujihara, J. Electrochem. Soc., **151** (2004) H249-H253.
- 12) S. Fujihara, Y. Kishiki and T. Kimura, J. Solid State Chem., **177** (2004) 1032-1036.
- 13) T. Adachi and S. Sakka, J. Mater. Sci., **22** (1987) 4407-4410.
- 14) S. Fujihara, Y. Kishiki and T. Kimura, J. Alloys Compd., **333** (2002) 76-80.
- 15) S. Fujihara, S. Kitta and T. Kimura, Chem. Lett., **32** (2003) 928-929.
- 16) C. L. Li and N. Murase, Langmuir, **20** (2004) 1-4.
- 17) 金光義彦, 応用物理, **73** (2004) 917-923.
- 18) S. T. Selvan, T. Hayakawa and M. Nogami, J. Non-Cryst. Solids, **291** (2001) 137-141.
- 19) T. Hayakawa and M. Nogami, Sci. Technol. Adv. Mater., **6** (2005) 66-70.