

溶融法で作製した Sn 含有ソーダライムシリケートガラスの白色発光

産業技術総合研究所

赤井 智子

White luminescence in Sn-doped soda-lime-silicate glass prepared by conventional melting method.

Tomoko Akai

National Institute of Advanced Industrial

Science and Technology (AIST)

1. ガラスからの白色発光

我々の生活は蛍光灯，電球という白色光源の下で行われている。白色光源は生活照明以外にも液晶バックライト光源としても最近必要度が増している。光源の多くは，紫外光を蛍光体で可視光に変換する方式をとっている。白色光を得る方法として，R,G,Bの蛍光体を適当に混ぜて白色を得るという方法もあるが，白色に発光する蛍光体を使用すると非常に簡便である。そのため，紫外線・電子線励起によって白色に発光する材料の探索は古くから行われてきている。

結晶材料で非常に有名な白色蛍光体としてハロリン酸塩蛍光体があり，すでに蛍光ランプで実用化されている¹⁾。基本組成の $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F},\text{Cl})_2 : \text{Sb}^{3+}$ 以外にも，Mnを加えて赤味を加えた昼光色のものなどいくつかの白色蛍光体が知られている。また，最近，LEDへの利用を

目的とした近紫外励起用の白色蛍光体なども新たに開発されて報告されている²⁾。

ガラスは電子基板などに一般的に使用されている材料であり，ガラスそのものが紫外線照射によって白色発光するということは，電子デバイスという観点から考えると蛍光体とガラスを一体化できるため非常に魅力的である。白色発光ガラスとしては，ゾルゲル法によって作製したものがいくつか報告されている。有機カルボキシル酸をテトラアルコキシシランに加え 300°C 程度で加熱すると紫外～近紫外の励起によって白色発光が見られる例³⁾，ゾルゲルで作製した $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ のポーラスガラスを 500°C 程度で焼成すると白色発光が生じる例⁴⁾などが報告されている。また，バルク材料としては，シリカガラスのナノ粒子を 1000°C 程度の比較的低温で焼結すると白色発光するガラスが得られることが報告されている⁵⁾。これらの例は不均一材料が焼結するという熱平衡に到る途中の過程で生じるものがほとんどである。これは，ガラスの場合ある意味で必然にも思える。金属イオンなどの発光中心の軌道間遷移により生じる発光は特定の波長を中心とする狭い発光であ

〒563-8577 池田市緑ヶ丘 1-8-31

TEL 072-751-9486

FAX 072-751-9627

E-mail: t-akai@aist.go.jp

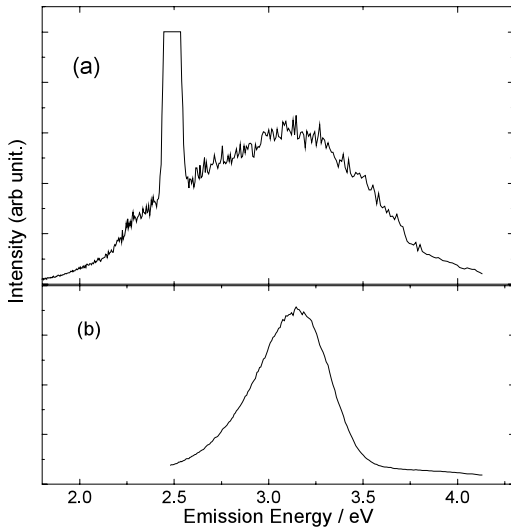


図1 SnOを1.5 wt%添加して溶融法で作製した蛍光ガラスと多孔質ガラスに Sn^{2+} をドーピングして還元雰囲気中で焼成することで作製した蛍光ガラス (ex. 254 nm)

り、幅広い白色発光をするのは欠陥などに由来するものである可能性が高いからである。しかし、最近、筆者らは、酸化スズをドーピングして通常の溶融—冷却法で作製したソーダライムガラスが白色発光をすることを見出している⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾。この現象については、まだ未解明な部分が多いが、現在まで明らかになっていることを本稿で述べたい。

2. Snドーピングソーダライムガラスの白色発光

SnOを1.5 wt%添加して溶融法で作製したソーダライムシリケートガラス ($15.3 \text{ Na}_2\text{O}-10.2 \text{ CaO}-73.2 \text{ SiO}_2-1.3 \text{ Al}_2\text{O}_3$) を波長 254 nm で励起した場合の蛍光スペクトルを図1に示す。また図中にシリカを主成分とする多孔質ガラスにSnをドーピングして還元雰囲気中で焼成・緻密化して得られたガラスの蛍光スペクトル⁽¹⁰⁾を示す。多孔質ガラス焼成体の場合は、3.1 eVを中心とする蛍光が発生し、ガラスは青色に発光する。IVB族元素(Si, Ge, Sn)をドーピングしたシリカガラスでは5.0 eVの紫外光の照射をするとこれらの元素の周囲の酸素欠陥から紫外～青紫色(3 eV付近)の蛍光が生じることが

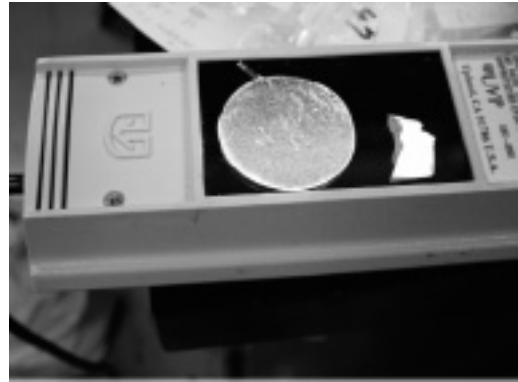


図2 Sn 2 wt%を添加した溶融法により作製した蛍光ガラス(左)と蛍光ランプガラス(蛍光体つき)の破片(右)を254 nmの紫外線ランプ上で比較したもの。(蛍光灯点灯下の部屋で撮影)

知られており⁽¹¹⁾⁽¹²⁾⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾、多孔質ガラス焼成体の結果もそれらと類似した現象を観察していると考えられる。一方、溶融法で作製したガラスは、2 eV付近まで裾を引く蛍光を示し、白色であった。溶融法によって得られたガラスが白色発光する例は非常に珍しいし、またこのようなありふれた材料が白く発光することは意外でもある。

板ガラスなどのソーダライムガラスにはFeが含まれているが、Feの量を減らすと蛍光強度は増大する。またSnの量を増やすと2 wt%程度までは蛍光強度は増大する。Fe₂O₃の量を0.02 wt%まで減らしSnOの濃度を2.0 wt%まで高めた場合には、1.4 mW/cm²のエネルギー密度を有する254 nmの紫外線を照射すると、厚さ1 mmのガラスで90 cd/m²程度の輝度を有していた。これが一般の蛍光ランプに使用されている無機結晶蛍光体とどの程度違うかを比較するために、蛍光体の付着した蛍光ランプ管の破片と明るさを比較した例を図2に示す。蛍光体には輝度はおよばないが、お話にならないほど暗いということはない。ガラスの特徴である成型性を活かして量と厚さで光量をとることができれば、建材に組み込むような形での照明用途も期待できる。後でも述べるが、無機蛍光体粉末にないガラス特有の深みのある美しさも

表1 試料作製条件と Mössbauer スペクトルから求めた Sn²⁺ と Sn⁴⁺ の割合

Sample	Batch	Melting atmosphere	Sn ²⁺ :Sn ⁴⁺
Sn Ox	SnO ₂	O ₂	0.03:0.97
Sn Air	SnO	Air	-
Sn Red	SnO	N ₂	0.29:0.71

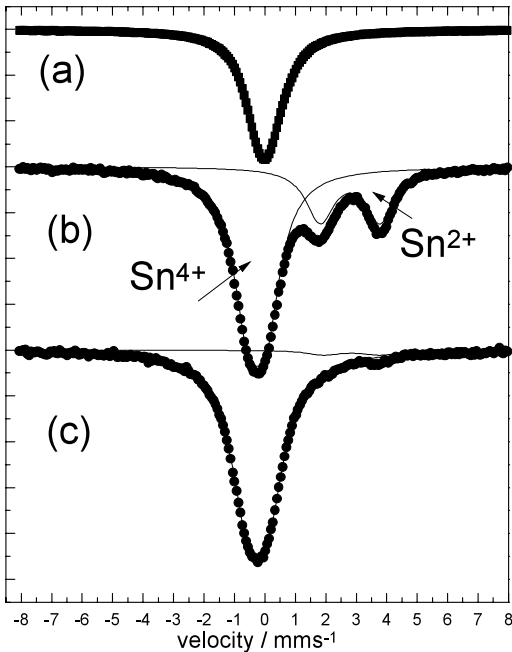


図3 (a)CaSnO₃, (b)Sn-Red glass, (c)Sn-Ox glass の Mössbauer スペクトル

その特徴の一つであろう。(人間感覚に関わる部分は数値化できず難しい面もあるが、今後製品特性として重要な点であり、ガラスは人間に与える印象という点では極めて有利である。)

このガラスの白色発光メカニズムは、まだ解明されたとはいえないが、現在までの研究で明らかになっている事実を以下に紹介する。まず、SnにはSn²⁺とSn⁴⁺が存在するため、どちらのイオンが発光に寄与しているかを検討した。表1のように、1 wt%の酸化スズをSnO又はSnO₂で添加し1400℃で異なる溶融雰囲気下で溶融し、Sn²⁺とSn⁴⁺の割合を変化させた試料を作製した。酸化性の条件で作製したSn-Oxと還元性の条件で作製したSn-Redについて

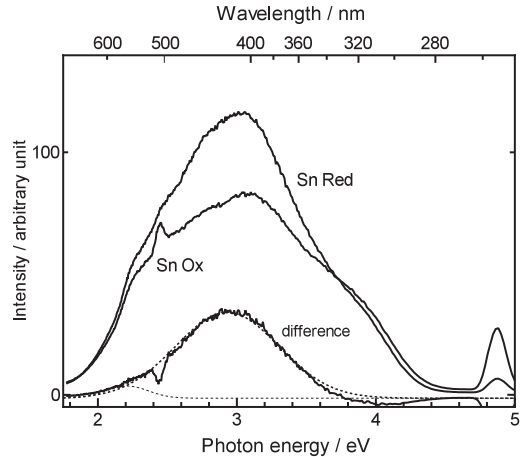


図4 波長 254 nm で励起した場合の蛍光スペクトル Sn Red と Sn Ox の差もあわせて示す

てSn²⁺とSn⁴⁺の比率を求めるためにメスバウアースペクトルを測定した(図3)。このスペクトルを図中に示すように2個に起因するピークと4個に起因するピークにフィッティングし、Sn²⁺とSn⁴⁺のガラス中での存在比率を求めた。結果を表1にあわせて示す。Sn-OxにはSn²⁺は3%しか存在せず、ほとんどがSn⁴⁺として存在し、Sn-RedでもSn⁴⁺は多く、Sn²⁺は29%であった。これらのガラスを254 nmで励起した場合の蛍光スペクトルを図4に示す。図中にSn-RedからSn-Oxを差し引いた差スペクトルを示すが、2.95 eVを中心とするほぼ対称な形をしたピークを得ることができた。このピークは若干低エネルギー側に裾を引いており2.21 eVのピークを足しあわせるとフィッティングすることができた。この2.95 eVと2.21 eVの2つをSn²⁺のピークとした。またSnのほとんどが4個で存在するSn-Oxの蛍光スペクトル(図5)は、3.07 eV, 2.37 eV, 3.88 eVを中心とする3つのピークを足し合わせることで概形はフィッティング可能であり、そこにさらに先ほどSn²⁺に起因すると仮定した2.95 eVのピークを足し合わせると完全にフィッティングできた。上記の5つのピーク(Sn²⁺(2.95 eV, 2.21 eV), Sn⁴⁺(3.07 eV, 2.37 eV, 3.88 eV))を使って表1の3つの試料の蛍

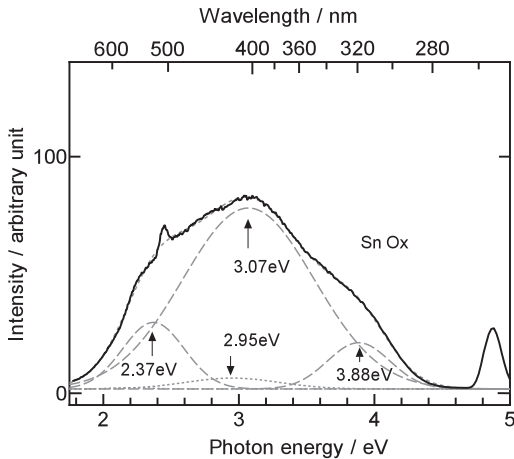


図5 Sn-Ox ガラスを波長 254 nm で励起した場合の蛍光スペクトルのカーブフィットの例

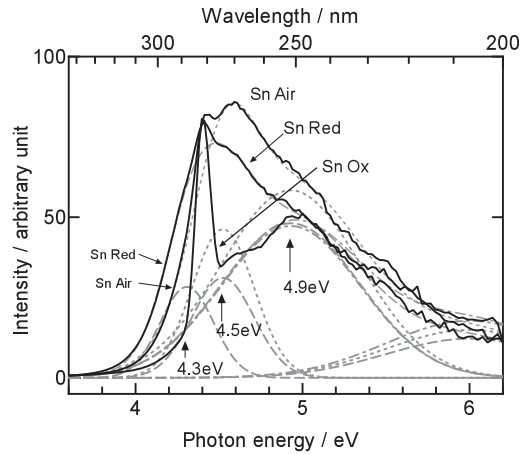


図6 2.2 eV 付近の蛍光の Sn-Ox, Sn-Red, Sn-Air の励起スペクトル

表2 254 nm 励起によって得られた蛍光スペクトルをカーブフィットして得られた各ピークの強度比

	Peak Position/eV	FWHM / eV	Relative Intensity		
			Sn Ox	Sn Air	Sn Red
Sn ⁴⁺	3.07	1.141	1.00	1.00	1.00
	2.37	0.532	0.37	0.37	0.37
	3.88	0.541	0.25	0.25	0.26
Sn ²⁺	2.95	0.816	0.06	0.23	0.60
	2.21	0.353	0.01	0.03	0.07

光スペクトルをフィッティングを行った。各試料とも Sn²⁺ のピーク 2 本と Sn⁴⁺ のピーク 3 本の半値幅とピーク位置をほぼ一定にして強度を変化させることで蛍光スペクトルはフィッティングできた。表 2 にその結果を示す。この表の 2.37 eV (Sn⁴⁺), 2.21 eV (Sn²⁺) のピーク強度から 2.2 eV 付近の発光は Sn⁴⁺ が原因であると結論づけてよいと考えられる。この 2.2 eV の白色発光の励起スペクトルには 4.9 eV, 4.5 eV, 4.3 eV の 3 つの励起帯が観察される (図 6)。この一番低エネルギー側の 4.3 eV (288 nm) で試料ガラスを励起すると、図 7 に示すように蛍光スペクトルは図 5 とは若干異なった形状を示す。このスペクトルを先ほどと同じ手続きでカーブフィットを行った結果も図中にあわせて示すが、Sn²⁺ に帰属される 2.7 eV 付近のピークが存在しており、このピークが 2 eV 付近まで裾野を引いているため、この場合は

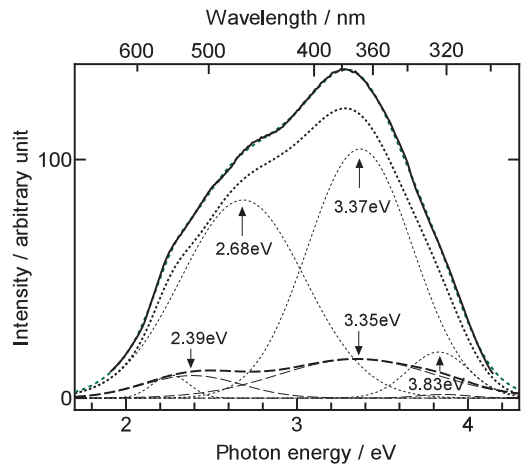


図7 Sn-Ox ガラスを波長 288 nm で励起した場合の蛍光スペクトルのカーブフィットの例

Sn²⁺ も白色発光に一部寄与していることがわかった。

励起波長を変化させて起こる発光の変化は複雑であり、現在解析しきれていないが、励起帯、発光帯の様々な分布をもつ発光種が白色発光の原因となっていることは確かなように思われる。また、2 価と 4 価に由来する発光、励起の波長が非常に近いことが多いことや、紫外～青色領域の励起・発光帯は Sn を添加したシリカガラス中の S₆, S₁, T₁ の間の励起・発光帯と類似性が見られること^{11)~14)} などから、Sn を添加した熔融ガラスからの白色発光は Sn の周辺に

存在する酸素欠陥のようなものが原因ではないかという推測が成り立つ。しかしながら、溶融法で作製したガラスにそのようなものが存在するのか、という問いについて十分な説明はできない。もし何らかの欠陥であれば、ガラス組成や熱処理条件等で発光状態が大きく変化することが予測できる。(最近、アルカリホウケイ酸ガラスにSnをドーブした場合は、励起波長などが異なることも報告されている¹⁵⁾) 今後、励起・発光状態のガラス組成依存性、熱処理条件依存性などをさらに検討することで発光メカニズムの詳細が解明されていくものと思われる。

3. おわりに

筆者自身は4~5年前までは光機能材料とは全く無縁で、分相を利用してガラスから重金属を脱離する研究や分相ガラスの構造などの研究を行っていた。たまたま、その中で多孔質ガラスに金属を導入して特定の温度で焼くとよく光る現象を見つけ、蛍光ガラス材料の研究をはじめることになったが、その研究に着手する前に素人ながら様々な方から得られた情報を分析して今後研究をするべきターゲットをまず考えた。その結果、安定性を生かした真空紫外光励起蛍光体、点光源から面光源へ変換できる特性を生かした近紫外LEDを励起源とする平面光源の2つを、多孔質ガラスを利用した蛍光ガラスのターゲットに設定し3年半ほど前に研究を開始した。また、その一方で自由に成形でき、大きなものが作れる溶融法のみで作製できる蛍光ガラスも重要なニーズであるように感じた。そこで、まず、金属添加をして溶融したガラスでどの程度の輝度が生じ、どのような発光色となるのかをまず調べてみようと考えた。幸い手元には大工試時代から多くの方々で作製されたガラス、着色ガラスのリサイクルの研究で作製したガラスなどで、ほぼ全種とっていいほどの金属をドーブしたガラス試料があり、まずそれらを紫外線ランプで照射してみた。すると、ほとんどの金属イオンについては特定の発光色

が見られたが、Snを添加したガラスについては白い蛍光が観察された。今では保管スペースの関係で捨ててしまうようなものから見つかったもので、ある意味では無駄が生んだ発見かもしれない。

このガラスは実用といった面から考えると、輝度が粉末蛍光体よりは明らかに劣ることから、性能重視の電子部材という応用展開よりは、成型性と結晶蛍光体ない美しさを利用した建材一体型照明のように大型で生活に密着した応用がよいと考えている⁶⁾。

本稿で述べたSnを添加した白色発光ガラスについては、まだ集中して研究が行えていないため応用面も基礎的な面も漠とした解説となってしまいましたが、何卒ご容赦いただき、様々なご教示をいただければ幸いです。(また、もし、お時間があれば、一度このガラスを作製してご鑑賞いただければと思います。その際、泡が抜けにくい程度でキャストして成型すると泡で散乱してよく光って見えます。)

謝辞

共同研究者である山下勝氏(産業技術総合研究所)、メスバウアースペクトルの測定を行っていただきました森本正太郎先生(大阪大谷大学)、壬生攻先生(名古屋工業大学)に感謝いたします。

参考文献

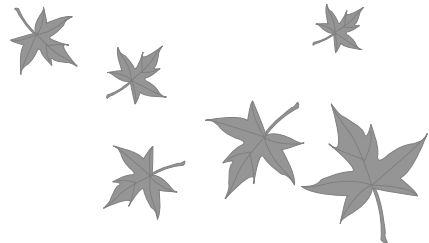
- 1) 蛍光体ハンドブック, 蛍光体同学会編, オーム社 p.207-212 (1097)
- 2) Lakshminarashimhan N and Varadaraju UV, J. Electrochemical Soc., 152(9) (2005).
- 3) J. Quade, L. Roe, P. G. Decelles, T. P. Ojha, Science, 276(20), 1826 (1997)
- 4) Hayakawa T, Hiramatsu A, Nogami M, Appl. Phys. Lett., 82(18) : 2975-2977 (2003).
- 5) T. Yamada and T. Uchino, Appl. Phys. Lett., 87(8), No.081904 (2005).
- 6) 赤井智子・角野広平, 白色透明蛍光蛍光ガラス 特開 2005-231941
- 7) 山下勝, 赤井智子, 森本正太郎, 壬生功, 第46回ガラス及びフォトニクス材料討論会要旨集, p.14

- (2005)
- 8) 山下勝, 赤井智子, 森本正太郎, 壬生功, 第47回ガラス及びフォトニクス材料討論会要旨集, p.90 (2006)
- 9) 山下勝, 赤井智子, 森本正太郎, 壬生功, 日本セラミックス協会第20回秋季シンポジウム要旨集, p.417 (2007)
- 10) D. Chen, H. Miyoshi, T. Akai and T. Yazawa, Appl. Phys. Lett., 86(23), No. 231908 (2005).
- 11) L. Skuja, J. Non-Cryst. Solids, 149, 77 (1992).
- 12) L. Robohie., et al, Appl. Phys. Lett., 77(7), 969 (2000).
- 13) N. Chionini et al., J. Non-Cryst. Solids, 261, 1 (2000).
- 14) A. Cannizzo, et al, J. Non-Cryst. Solids, 351, 1937 (2005).
- 15) 松井直子, 柿先亜美, 土屋博之, 岸哲夫, 大垣武, 曾我公平, 安盛敦雄, 日本セラミックス協会秋季シンポジウム要旨集, p.355 (2007)

国際ガラス委員会 (ICG) での受賞

フランスのストラスブルグで開かれた、第21回国際ガラス会議の様子は、前9月号で報告した。ところで、7月2日の開会式においては、International Commission on Glass (国際ガラス委員会) 各賞の受賞式が行われ、大阪府立大学の林 晃敏氏が、Woldemar A. Weyl International Glass Science Awardを受賞した。この賞は3年に1度、ガラスサイエンス分野において、独創的・革新的な研究を行った35歳以下の若手のガラス研究者に対して贈られている。1977年の初代受賞者から数えて11人目の受賞者となり、日本人では1992年受賞の故渡辺裕一氏以来の2人目の受賞者となる (過去の受賞者については、<http://www.icg.group.shef.ac.uk/>を参照のこと)。

林氏は、全固体リチウム二次電池に応用可能なガラスベース電解質および電極材料について研究を行い、特に硫化物をベースとするガラスやガラスセラミック固体電解質において、極めて高いリチウムイオン伝導性を発現させることに成功した。また、材料の探索だけでなく、応用デバイスである全固体電池を構築し、これが二次電池として優れた可逆性を示すことを実証した。その研究成果が認められ、今回の受賞に至った。



(京大・平尾研究室からの寄稿をもとに当フォーラム作成)