

## 還元剤の添加によって作製した酸化物ガラスの発光特性

朝日 太郎\* 中山 享\*\*

## Fluorescence of Oxide Glasses Prepared by Melt-quenching Method with Addition of Reducing Agent

Taro ASAHI\* Susumu NAKAYAMA\*\*

To create white light emission of rare earth (RE)-free glasses, the fluorescence of oxide glasses such as  $\text{SiO}_2$  or  $\text{GeO}_2$  by adding metallic aluminum to the starting material was investigated. For these sample glasses, only hallow peaks were observed. Therefore, it is indicating the absence of detectable crystalline phases. Silicate and germanate glasses prepared using metallic aluminium exhibited broad luminescence at around 750 and 500nm, respectively, when excited by UV light. The intensity of the luminescence increased with the amount of aluminium. While the addition of aluminium make reduced atmosphere during melt, it is considered that the luminescence apparently originated in the Ge(Si)-related oxygen vacancy spices.

## 1. 緒言

近年、白色 LED はインテリアやインジケータや携帯の小型ディスプレイバックライトなどの用途に用いられてきた。今後さらに LED チップの高効率・高出力化が進めば、発光強度（全光束）を必要とする照明や大型機器などへの実用化が進むと言われている。LED 照明推進協議会（JLEDS）が発表した国内照明市場規模の概念図と白色 LED 発光効率についてのロードマップ（2008 年 4 月改定版）によれば、一般照明用の発光効率は 2015 年頃 150 lm/w に到達すると予想されていたが、2015 年 3 月の報告書においては、その予想を 11~15% 上回る結果が報告されており、すでに蛍光灯の発光効率を超え、限界値と思われていた発光効率を超える勢いとなっていることが報告されており、今後は器具埋込時の発光効率も考慮したソリッドステート光源としての多機能化が進むものと思われる<sup>[1]</sup>。

現在、LED で白色光を実現する方法としては、大きく分け次の 3 タイプがある。

(1) 青色 LED+黄色蛍光体、或いは緑、赤色蛍光体による白色化

(2) 近紫外 LED+青、緑、赤色蛍光体による白色化

(3) 青、緑、赤色 LED による白色化

この中で次世代固体照明への応用が確実視されるのは、近紫外~青色の (InGaN 系) LED チップと様々な可視蛍光体との

組合せで白色発光を呈する蛍光体波長変換型白色 LED (Phosphor converting-white LED 以下 pc-wLED) である<sup>[2,3]</sup>。現在、市販されている大部分の pc-wLED は 1996 年に日亜化学工業 (株) により初めて開発・商品化され、青色 LED と Ce:YAG 黄色蛍光体を組み合わせた構造である<sup>[4]</sup>。開発当初からその白色スペクトルには緑や赤といった色成分が欠けていたため、その演色性に疑問が持たれていたが、近年ではこういった問題は、デバイス構成の技術的な進歩や複数の蛍光体を使用する高演色性白色 LED への取り組みなどもあり、照明用途の白色 LED デバイスは日々、進歩している。

この照明などへ置き換えを目指す pc-wLED の多くは、青色 LED の上に波長変換材としての蛍光体を封止樹脂中に分散・固定した構造を採っている。しかし、LED チップ自体の高出力化が進むにつれ、大電力が投入されたチップの温度は局所的に 200°C 程度まで達し<sup>[5,6]</sup>、樹脂の劣化・変色に伴う光取り出し効率の低下が問題となっている。そこで、蛍光体を分散・固定化させる耐熱性の高い透明材料の開発が急務であるが、有機材料では限界に達しつつあるのが現状であり、今後はさらに過酷な環境下での使用も考えられる。

この有機樹脂部分に代わる素材として、成形性や耐熱性にすぐれたガラス質材料は有力な候補となることが考えられる。また、ガラスは賦形性と透明性に優れた素材であるが、特に、高い発光効率を有するガラスを作製できれば、その組成選択の自由度や優れた賦形性などの特徴を利用して、大面積にも

令和元年 12 月 23 日受付 (Received Dec 23, 2019)

\* 新居浜工業高等専門学校数理科 (Faculty of Fundamental Science, National Institute of Technology (KOSEN), Niihama College, Niihama, 792-8580 Japan)

\*\* 新居浜工業高等専門学校生物応用化学科 (Department of Applied Chemistry and Biotechnology, National Institute of Technology (KOSEN), Niihama College, Niihama, 792-8580 Japan)

展開可能な新規蛍光材料となることは予想される。

また、ガラス材料を蛍光体として使用する場合の発光中心元素としては希土類元素が広く使用されている状況であるが、将来的に希土類元素は元素戦略物質として供給操作が行われる可能性が大きく、その影響を避けるためにも希土類フリー材料への転換は必要である。そのため、従来の結晶蛍光体に匹敵する蛍光量子収率を有し、かつ、白色発光特性を示す希土類フリーのガラス蛍光体を開発することができれば、新規光学部材として新しいガラスの一分野を拓くと期待される。

本研究では、白色 LED に適用できるガラス蛍光体の開発を目指し、酸化ガラス中に生じる欠陥に起因した光学特性に着目して、酸化ガラスの作製時に還元剤を添加して熔融することでガラス中に酸素欠陥を導入することを試み、得られた試料の光学特性について検討を行い、ガラスの構造欠陥と発光特性との関係について調査した。

## 2. 実験方法

### 2-1 試料の作製

母体ガラスの組成を  $60\text{SiO}_2 \cdot 20\text{Na}_2\text{O} \cdot 20\text{CaO}$  mol%、 $60\text{GeO}_2 \cdot 20\text{Na}_2\text{O} \cdot 20\text{CaO}$  mol% として、これに還元剤として Al を外掛のモル比で 0~10mol% 添加して調整したバッチを熔融してガラス試料を作製した。母体ガラスの出発原料には  $\text{SiO}_2$  または  $\text{GeO}_2$  と  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、そして還元剤として Al 粉を用いて、所定の組成でバッチ総量が 10g になるように原料化合物を秤量・混合し、蓋付きアルミナ坩堝を用いて大気雰囲気下の電気炉内で  $\text{SiO}_2$  系ガラスは  $1500^\circ\text{C}$ 、 $\text{GeO}_2$  系ガラスは  $1300^\circ\text{C}$  の各温度で 1 時間熔融後、得られた融液をステンレス板上に流し込み、プレス成形してガラス試料を作製した。



図 1. 試料作製のフローチャート

### 2-2 試料の特性評価

作製した試料をジルコニア乳鉢にて微細粉末化したものを XRD パターン測定用サンプルとし、 $\text{Cu-K}\alpha$  線を用いて管電流  $20\text{mA}$ ・管電圧  $40\text{kV}$  で  $2\theta = 10 \sim 80^\circ$  の範囲で回折パターン測定を行った。XRD 回折パターンの測定結果より、ガラス化の確認を行い、あわせてガラス化範囲の決定を行った。

また、この微細粉末化したガラス試料をセルホルダーに充填して  $400 \sim 800\text{nm}$  の範囲で蛍光スペクトル測定を行い、還元剤の添加量による発光の変化について検討した。また、ガラス化が確認された試料の一部において、試料表面に鏡面研磨を施した。この研磨された試料において分光光度計を用いて、空気を参照物質にして  $200 \sim 900\text{nm}$  の範囲で光吸収スペ

クトルを測定した。

## 3. 結果および考察

### 3-1 試料の外観

作製した試料の外観図を図 2 と図 3 に示す。図 2 は  $\text{SiO}_2$  系ガラスの外観図であり、Al 添加量が 0~2.0mol% の試料においては透明体の試料が得られたが、Al 添加量が 2.5mol% 以上の試料においては不透明体試料が得られた。また、図 3 は  $\text{GeO}_2$  系ガラスの外観図で、Al 添加量が 10.0mol% までのすべての試料において透明体が得られることが確認できた。



図 2. 作製した  $\text{SiO}_2$  系ガラスの外観図

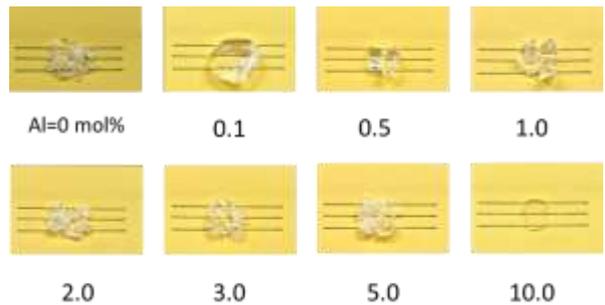


図 3. 作製した  $\text{GeO}_2$  系ガラスの外観図

### 3-2 ガラス状態の確認

作製した試料のガラス化の確認は XRD 回折パターン測定から行った。 $\text{SiO}_2$  系ガラスの結果を図 4、 $\text{GeO}_2$  系ガラスの結果を図 5 に示す。これらの結果から、 $\text{SiO}_2$  系ガラスは透明体の試料のみならず、不透明体が得られた添加 Al 量が 2.5~10.0mol% の試料においてもハローパターンのみが観測され、すべての試料において非晶質状態であることが判明した。これら不透明体の試料は内部で分相した非晶質状態になっていることが予想される。また、 $\text{GeO}_2$  系ガラスにおいても、すべての試料においてハローパターンのみが観測されることから、試料は非晶質状態であり、試料内部に Al 添加にともなう結晶相の析出はないことが判明した。

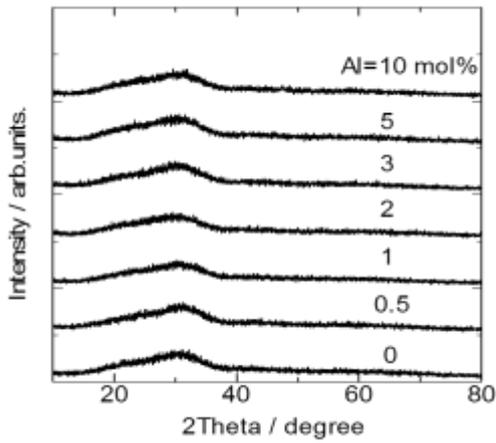


図 4. SiO<sub>2</sub>系ガラスの XRD パターン測定

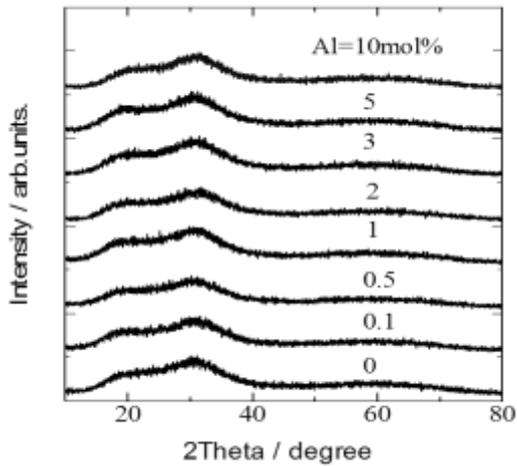


図 5. GeO<sub>2</sub>系ガラスの XRD パターン測定

### 3-3 試料の光学特性

#### (1) 紫外線照射時の様子

ガラス化が確認された試料に UV ランプを照射して、発光の様子を観察した。試料の発光の様子を図 6 と図 7 に示した。

SiO<sub>2</sub>系ガラスにおいては、透明体の試料においては短波長紫外線 (254nm) を照射した時、試料は青白く発光することが、不透明体試料においては発光しないことが判明した。また、長波長紫外線 (365nm) を照射した場合には、透明体・不透明体試料とも発光しないことも併せて判明した。GeO<sub>2</sub>系ガラスにおいては、長波長紫外線の照射でオレンジ色に発光する様子が観測された。

いずれの系においても、Al を添加しない試料において発光は観測されなかったため、試料の発光は Al の添加によるガラス構造変化が原因であることが予想される。

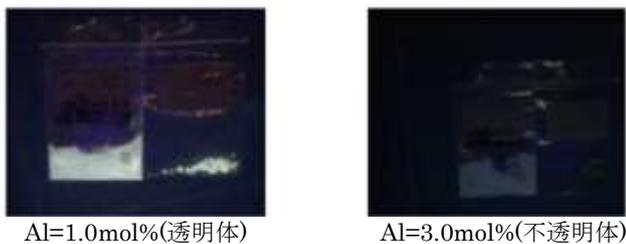


図 6. SiO<sub>2</sub>系ガラス試料の紫外線(254nm)照射時の様子

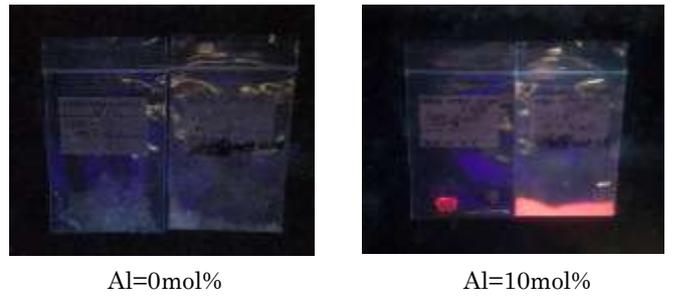


図 7. GeO<sub>2</sub>系ガラスの紫外線(365nm)照射時の様子

#### (2) 蛍光スペクトル測定

ガラス化が確認された試料の蛍光スペクトルを図 8 と図 10 に示した。SiO<sub>2</sub>系ガラスでは、透明体が得られた Al 添加量 1.0 と 2.0mol% の試料において、励起光 254nm に対して 500nm 付近にブロードな蛍光ピークが観測されることが判明した。Al を添加した場合、バッチの熔融中に部分的に還元雰囲気が生じ、その結果、ガラス中に種々の酸素欠陥部位が生成することが予想される。シリカガラスには図 9 に示したような種々の酸素欠陥が光学特性に影響することが知られている<sup>[7]</sup>。今回観測された 500nm 付近の発光は、これら酸素欠損タイプの欠陥種 (図 9 内の(e), (f), (g)) に起因した発光ではないかと考えられる。Al $\geq$ 2.5mol% の不透明体得られる試料においては、ガラス試料内に分相が生じるため、酸素欠損部位からの発光は内部散乱し、その結果、発光が観測されなかったのではないかと考えられる。

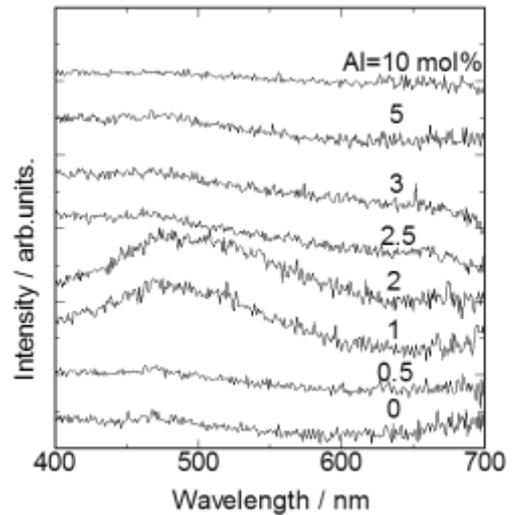


図 8. SiO<sub>2</sub>系ガラスの蛍光スペクトル

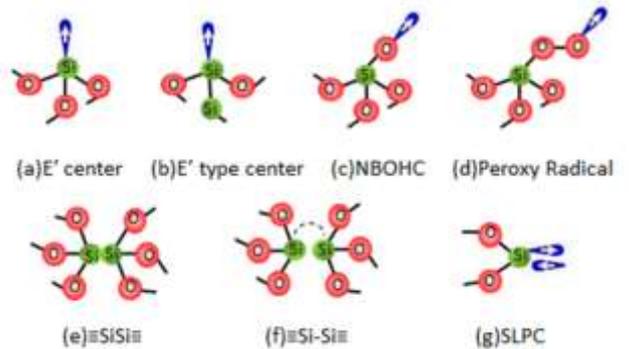


図 9. シリカガラスの構造欠陥種<sup>[7]</sup>

GeO<sub>2</sub> 系ガラス試料においては、励起光 370nm に対して 750nm を中心としたブロードな蛍光ピークが観測されることが判明した。ゲルマン酸ガラスも図 11 に示したような種々の構造欠陥種が光学特性に影響していることが知られている<sup>[8]</sup>。GeO<sub>2</sub> 系ガラスにおいても、バッチに添加した Al が熔融中に還元雰囲気を作ることで、ガラス内部に酸素欠損タイプの欠陥種 (図 11 内の(e), (d)) を生成し、これらの欠陥種が発光中心となっていることが考えられる。

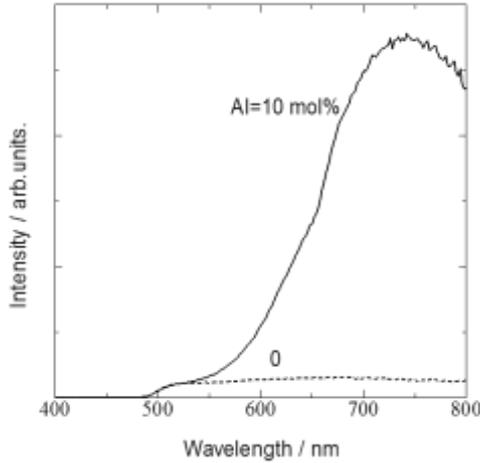


図 10. GeO<sub>2</sub> 系ガラスの蛍光スペクトル

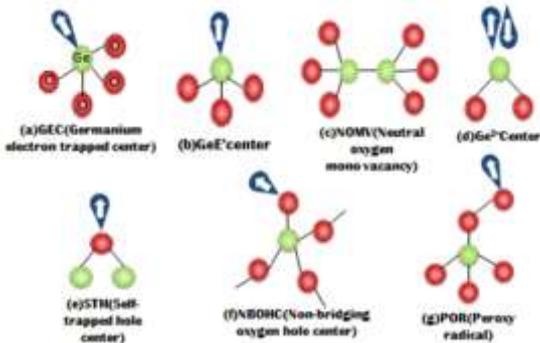


図 11. ゲルマン酸ガラスの構造欠陥種<sup>[8]</sup>

(3) 光吸収スペクトル測定

ガラス化が確認された試料の光吸収スペクトル測定結果を図 12 と図 13 に示した。両系列の試料においても、可視光領域に相当する吸収ピークは観測されず、原料化合物に微量混合する可能性のある Fe の混入による光吸収は無いことが分かった。図 12 より SiO<sub>2</sub> 系ではいずれに試料においても 220nm 付近に吸収端が観測され、Al 添加量による吸収端の変化は観測されないことが判明した。しかし、GeO<sub>2</sub> 系ガラスにおいては、Al の添加量の増加とともに、吸収端波長が 280nm から 340nm 付近にシフトすることが判明した(図 13)。これは、GeO<sub>2</sub> 系では、添加した Al が酸化されて Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> となって、第 4 のガラス網目構成成分となり、4 成分系のガラス (GeO<sub>2</sub>-CaO-Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系) が形成され、3 成分系ガラスと比較した場合の構造変化に伴い、吸収端波長も変化したと考えられる。

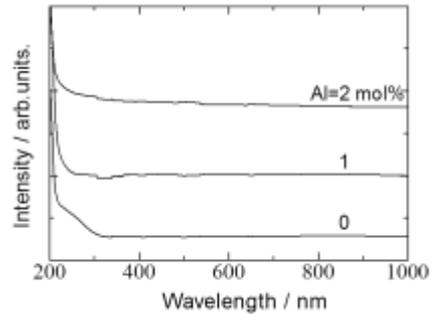


図 12. SiO<sub>2</sub> 系ガラスの光吸収スペクトル

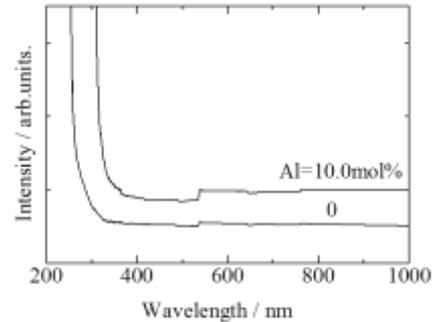


図 13. GeO<sub>2</sub> 系ガラスの光吸収スペクトル

4. 結論

出発原料に還元剤 (Al) を添加して、通常の熔融急冷法で酸化ガラスを作製し、ガラス化の確認と発光特性評価を行い、以下のことが判明した。

- 1) GeO<sub>2</sub> 系では Al の添加量によらず透明なガラス試料が作製できるが、SiO<sub>2</sub> 系では Al の添加量によって、分相したガラスができることが判明した。
- 2) Al を添加して作製した透明ガラス試料においては、紫外線照射による発光現象が観測された。これはガラス中に生成した酸素欠陥種が発光中心となっていると考えられる。
- 3) Al を添加して作製した透明ガラス試料の吸収端波長は、SiO<sub>2</sub> 系では変化しないが、GeO<sub>2</sub> 系では Al の添加量によって、変化することが判明した。これは、Al の酸化による Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の生成に伴うガラス構造の変化によるものである。

参考文献

[1] LED 照明推進協議会, "白色 LED の技術ロードマップ 2015 改訂" [http://www.led.or.jp/data/tec\\_report.htm](http://www.led.or.jp/data/tec_report.htm)

[2] S.Nakamura, M.Senoh and T.Mukai, Appl.Phys.Lett.62, pp.2390-2392(1993)

[3] D.Malakoff, Science296, pp.1782(2002)

[4] 日本国特許第 2927279 号

[5] H .Luo, J.K.Kim, E.F.Schubert, J.Cho, C.Sone and Y.Park, Appl.Phys.Lett.86, pp.243505(2005).

[6] 清水義則, "白色 LED 蛍光体"「希土類の機能と応用」、(足立吟也編, CMC 出版, 2006) pp. 94—99.

[7] David L. GRISCOM, J. Ceram. Soc. Japan, 99(1154), pp.923-942, (1991).

[8] L.N.Skuja, Phys. Stat. Sol. (a), 114, (1989) pp.731-737, (1989).