

1. 研究の目的

蛍光灯や長残光材料、あるいはレーザーなどに幅広く応用されている蛍光体は我々の生活に欠かせない基盤材料である[1]。蛍光体における通常の発光中心は、鋭い発光スペクトルを与える希土類イオンである。しかし、昨今の元素戦略的観点より、将来の安定供給に懸念がある希土類元素は可能な限り代替することが望まれている。近年、我々のグループでは、熔融法を用いて作製されたSnO-ZnO-P₂O₅系ガラスが、低融点性と希土類フリーの特徴を併せ持つランダム系材料であることを見出した[2]。得られたガラスの量子効率の最大値は、結晶蛍光体MgWO₄に匹敵するため、透明性を有する新規発光材料として非常に興味深い。得られたガラス蛍光体は、これまでの希土類含有結晶蛍光体と比較して、可視光領域で透明性を有するモノリス型材料という特徴のみならず、通常の発光デバイスにおいて必要とされるシリコンなどのバインダを必要としないことから、高強度あるいは短波長光源用の新規蛍光体として提案することが可能である。

このようなアモルファス蛍光体がバルクのみならず、薄膜でも作製することができれば、平面発光素子への応用展開が広がると考えられる。従来の蛍光体を分散させた有機薄膜は、物理的、化学的耐久性を鑑みると、高強度および短波長励起光源に対して限界があるといわざるをえない。一方で、液相法を用いた無機ガラス(アモルファス)の作製法は、(1) 熔融法では作製困難な組成のガラスや多結晶体が作製可能、(2) 分子レベルにおける均質性が可能、(3) 段階的な結合形成による分子設計および機能化が実現可能等といった特徴を有し、得られた材料は高い耐光性と熱安定性を有すると期待される。本研究では、Sn²⁺(ns²型)発光中心を有する無機アモルファス薄膜の作製を検討し、その発光特性を調査した。

【参考文献】

[1] W. M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, Phosphor handbook 2nd edition (CRC Press, 2007).

[2] H. Masai, Y. Takahashi, T. Fujiwara, S. Matsumoto, T. Yoko, *Appl. Phys. Express* **3**, pp. 082102 (2010).

2. 研究の内容(手法、経過、評価など)

①前駆体溶液を用いた蛍光体薄膜作製法

まず、エタノールなどの有機溶媒を用いた作製手法を検討した。出発原料として SnCl₂、ZnCl₂ を秤量混合し、エタノールに加え空气中で3時間攪拌し溶解させた後、アモルファスの主骨格を形成する酸化物の原料として、オルトリン酸、ホウ酸トリイソプロピル、あるいはテトラエトキシシラン(TEOS)を添加し、さらに3h攪拌し均一溶液とした。得られた均一溶液を用いて、スライドガラスにディップコーティングし、空气中種々の温度で30分熱処理することによって薄膜試料を得た。得られた試料の蛍光スペクトルを測定することによって、その発光特性を評価した。

TEOSを用いた系では、添加後すぐにゲル化が進行し均一な前駆体溶液を得ることはできなかった。また、得られたゲルおよび熱処理後に得られたバルク体からは、紫外光照射による明瞭な発光は確認できなかった。一方、成膜に成功したSnO-ZnO-B₂O₃系とSnO-ZnO-P₂O₅系においては、紫外光を照射した結果、前者においては、発光が確認できなかったが、後者においては青白色発光が確認された。図1に5SnO-60ZnO-40P₂O₅組成を有する前駆体溶液と400°Cで10分熱処理して得られた薄膜の³¹P MAS NMRスペクトルを熔融急冷法で作製した5SnO-60ZnO-40P₂O₅ガラスのスペクトルと共に示す。前駆体溶液においては、Q⁰ユニットで存在するリン酸種が熱処理によってネットワークを形成したことが判る。図2に異なる温度で10分熱処理した5SnO-60ZnO-40P₂O₅薄膜試料の写真(a)および蛍光・蛍光励起スペクトル(b)を示す。励起波長は5 eV付近に、発光波長は2.7 eV付近にピーク位置を有することがわかった。これは以前のバルクにおける報告値^[3]よりもそれぞれ短波長、長波長側に位置する。また、500°C以上の熱処理により膜内に結晶の析出が確認されたが、発光スペクトルに

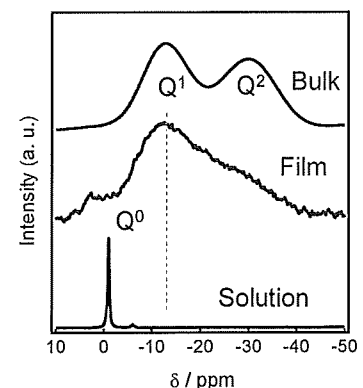


図1 5SnO-60ZnO-40P₂O₅組成の前駆体コート溶液、400°Cで10分間熱処理して得られる薄膜、そして熔融法により作製した同組成のバルクガラスの³¹P NMRスペクトル

2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です。)

は大きな変化が見られないことがわかる[3]。しかしながら、図2(a)に見られるように、薄膜の端部においては溶媒の蒸発に伴う発泡が見られ、透明性・均一性が十分ではなかったため、無溶媒法の作製法について検討をおこなった。

②前駆体融液を用いた蛍光体薄膜作製法

溶媒を用いない手法として、ルイス酸-ルイス塩基を用いた酸塩基反応に注目した[4]。SnO-ZnO-P₂O₅ 薄膜の出発原料としてオルトリン酸(85%)、SnCl₂、ZnCl₂を用いた。まずオルトリン酸の脱水をおこなったのち、SnCl₂、ZnCl₂を加え、更に攪拌した。得られた透明均一融液を用いて、スライドガラスにディップコートした。コートした試料を、空气中で熱処理することによって薄膜試料を得た。図3にSnO-ZnO-P₂O₅系における薄膜の形成領域を示す。P₂O₅量が少なくなると、得られる膜は熱処理により結晶化し、透明性も低下した。一方、適切な組成、熱処理を選択することにより、均一で透明な膜を得ることに成功した。図4に得られた薄膜の蛍光灯下、および、UV光(254nm)照射時の写真を示す。透明で均一な薄膜がUV光励起により、明瞭な発光を示しているのが判る。また、図5に、SnO量を変化させたxSnO-20ZnO-(80-x)P₂O₅薄膜におけるPL-PLEスペクトルを示す。PLピーク位置に明瞭な濃度依存性は見られなかったが、PLEピーク位置はSnO含有量の増加に伴いレッドシフトし、高エネルギー側のピークの強度が減少した。既に提案されているケイ酸塩ガラス中におけるSn²⁺の発光のエネルギーダイアグラム[5]、およびリン酸塩ガラスにおけるSn²⁺中心の発光機構[6]と比較すると本研究における薄膜の発光は、3重項励起状態からの発光と考えることができる。このことは、実際に測定した発光の減衰曲線からも確認することができた[7]。

これより、有機溶媒を用いない作製法を見出し、得られた薄膜の均一性・透明性向上を達成することができた。透明性を有する蛍光体薄膜は、従来にはない材料として、更なる機能化を検討していきたい。

【参考文献】

- [3] H. Masai, H. Miyata, T. Tanimoto, Y. Tokuda, T. Yoko, *J. Am. Ceram. Soc.* **96**, 382-384 (2013).
- [4] H. Niida, M. Takahashi, T. Uchino, T. Yoko, *J. Non-Cryst. Solids.* 306, pp. 292 (2002).
- [5] L. Skuja, *J. Non-Cryst. Solids*, **149**, pp. 77 (1992).
- [6] H. Masai, T. Tanimoto, T. Fujiwara, S. Matsumoto, Y. Tokuda, T. Yoko, *Opt. Express*, **20**, pp. 27319 (2012).
- [7] H. Masai, H. Miyata, Y. Tokuda, T. Yoko 投稿準備中

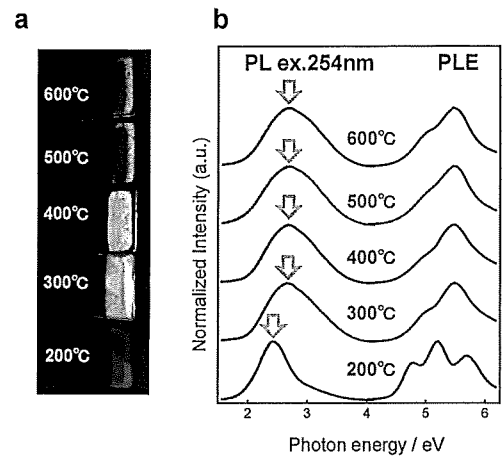


図2 (a)異なる温度で作製した5SnO-60ZnO-40P₂O₅薄膜の写真(励起光:254nm)、(b)得られた薄膜における蛍光(PL)-蛍光励起(PLE)スペクトル

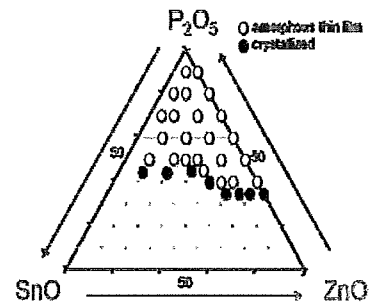


図3 SnO-ZnO-P₂O₅薄膜の形成領域

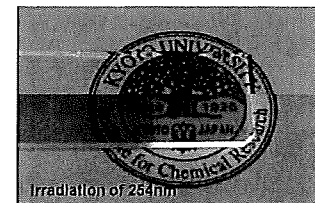


図4 無溶媒で作製した薄膜のUV(254nm)未照射時(上部)、および照射時(下部)の写真

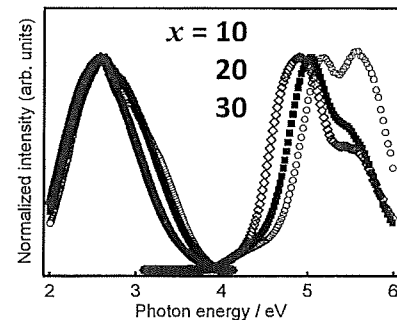


図5 xSnO-20ZnO-(80-x)P₂O₅薄膜のPL-PLEスペクトル

3. 研究の結論、今後の課題

本研究において、Sn発光中心を含むアモルファス薄膜の作製に成功した。得られたアモルファス膜は以下の特徴を有する。

- [1] 透明性と発光特性を併せ持つ無機薄膜
- [2] バルク試料に比べて大面積試料への適用が容易
- [3] 希土類元素フリー・多様な組成設計・低温・低コストでの生産が可能
- [4] 前駆体の融液の粘度を調整することにより、ミクロンオーダーの成膜が可能

本研究で得られた成果(無溶媒系における成膜方法)は、現在、特許出願をおこなっている。また、特許申請の関係で、2013年6月現在、論文としての公表は行われていない。

今後、論文として外部発表すると同時に、①作製条件の最適化、②材料の化学的特性の向上、③励起・発光波長のチューニングなどをおこなってゆきたいと考えている。

	従来法 高分子重合	従来法 ゾル-ゲル	本発明法
ベース組成	有機	有機-無機 ハイブリッド	無機
作製温度 / °C	<200	<400	300-500
結晶蛍光体	必要	必要	不要(一体)
耐熱性	▲	○	◎
耐光性	▲	○	◎
均一性	○	○	◎
ガス透過性	▲	▲	○
厚膜化	容易	困難	可能

4. 成果の価値(とくに判りやすく書いてください。)

1. 社会的価値

本研究によって得られたガラス薄膜は、組成の調整、作製法の最適化により、多様な発光特性を有する薄膜として展開することが可能である。特徴としては、可視光領域における優れた透明性と、紫外光励起による発光特性を併せ持つ革新的無機材料であり、照明に関わらず様々な用途への展開が期待される。Sn²⁺は希土類元素に比べて幅広い発光スペクトルを有する発光中心であるので、特に、自然光に近いブロードな発光スペクトルが望まれる照明用途への応用展開が期待される。

【本技術の適用産業】 照明・光学部材、蛍光標識、ガラスコーティングなど

2. 学術的価値

Sn²⁺発光中心は、不安定原子価であると同時に、高い発光効率を与える発光中心として注目されている元素種である。特に、最外殻に電子を有するため、発光・励起スペクトルがホストマトリックスの影響を受ける、つまり、ホストの制御により発光特性を広くチューニングできる元素である。一方で、熔融法で作製したバルクガラスの局所構造と、液相法で作製した薄膜中での局所構造との類似性、対称性などについては、現在ほとんどわかっておらず、更なる発光の高効率化には、それらの解明が必要であると考えられる。結晶と異なり多様な構造・サイトをとりうるアモルファス材料は、局所的に強相関電子系に基づく特異な発光を示す可能性がある。また、通常の熔融法では作製できない組成においても薄膜が作製できるため、バルク組成とは異なる発光特性を見出せる可能性も魅力といえる。

3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いてください。未発表のものは公表予定を書いてください。)

公表済み

- 1 Preparation of Sn-Doped Zinc Phosphate Amorphous Thin Film and its Emission Properties
H. Masai, H. Miyata, T. Tanimoto, Y. Tokuda, T. Yoko
Journal of American Ceramics Society **96**, 382-384 (2013). 査読有

投稿予定

- 1 Preparation of Phosphate Amorphous Thin Film possessing emission property via solventless system
H. Masai, H. Miyata, T. Yanagida, Y. Fujimoto, Y. Tokuda, T. Yoko
平成 25 年 7 月投稿予定
- 2 Correlation between starting material and emission property of amorphous thin prepared by solventless system
H. Masai, H. Miyata, Y. Tokuda, T. Yoko
平成 25 年 9 月投稿予定