

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 31 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究（B）「一般」

研究期間：2009～2011

課題番号：21360326

研究課題名（和文） 白色 LED 用蛍光体を目指した Cu クラスターイオン含有分相ケイ酸塩
ガラスの創製研究課題名（英文） Creation of phase-separated silicate glasses containing Cu cluster ions
for luminous materials applied to white color LED.

研究代表者

安盛 敦雄（YASUMORI ATSUO）

東京理科大学・基礎工学部・教授

研究者番号：40182349

研究成果の概要（和文）：

アルカリ金属ホウケイ酸系分相ガラスに発光中心として Cu⁺クラスターを導入したガラスを熔融法により作製し、紫外 LED 光により暖色系の白色発光し、かつ高耐熱・耐紫外光性を持つ高輝度発光材料の実現を目指した。その結果、紫外光励起で 600 nm を中心とした黄色発光を示すガラスが得られた。Cu イオンの添加量、還元剤の種類および添加量を最適化し、酸化カルシウムをガラス組成に導入することで発光強度の大幅な増加を実現した。

研究成果の概要（英文）：

The phase-separated alkali metal-borosilicate glasses containing Cu⁺ clusters which exhibit warm color yellow luminescence under irradiation of ultraviolet (UV) LED light were prepared by use of a conventional melting method in order to achieve high power luminous material having high thermal and UV light stability. The obtained glass showed yellow luminescence of around 600 nm. The emission intensity increased largely by optimizing additive amounts of Cu ions and a reducing agent. The emission intensity increased much higher by incorporation of calcium oxide into the glass composition.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	7,300,000	2,190,000	9,490,000
2010年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
2011年度	2,200,000	660,000	2,860,000
総計	13,700,000	4,110,000	17,810,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 無機材料・物性

キーワード：機能性ガラス

1. 研究開始当初の背景

近年、高輝度・低消費電力照明などに用いられる発光デバイス用蛍光材料への関心が

高まっている。このような材料としては、水銀使用蛍光灯や希土類を多く含む蛍光材料ではなく、省エネルギーかつ希少原料を使用

しない発光材料の開発が必要となる。最近、発光ダイオード (LED) の発光波長の短波長化と発光効率の向上が顕著であり、紫～紫外 LED 光と種々の蛍光体を用いた白色光源の実用化が急速に進んでいる。

その中で、365nm 以上の長波長の紫外光で発光する蛍光体の色調は限られており、また高輝度かつ紫外 LED 光源を用いる場合は、蛍光体微粒子を固定化する高分子樹脂の光・熱劣化が大きな問題となっている。これらを解決するために希土類賦活イットリウム酸窒化物やイットリウムアルミニウムガーネット含有透明結晶化ガラスなどの研究が、現在活発に進められている。しかし発光波長の制御の中で、以下の4つ課題が克服された発光材料の実現には未だ至っていない。

- ① 可視域長波長側の発光強度の向上による暖色系白色光源の開発
- ② 蛍光体の発光効率の向上
- ③ 耐紫外光や耐熱性を持ち長期間の安定使用が可能な材料の開発
- ④ 材料・製造コストが低く、また稀少・有害元素を極力用いない材料の開発

いくつかのケイ酸塩系ガラスでは、ガラス転移温度領域以上での熱処理で相分離することが知られている。この分相を示すガラス組成・温度を選択した場合、分相組織の大きさは組成、熱処理温度・時間などで制御が可能である。このような分相組織を持つガラスに蛍光賦活剤となる遷移金属・希土類イオン等をドーピングすることにより、高輝度に発光し、かつ耐紫外光・耐熱・化学耐久性が高い材料の作製が可能となると考えられる。例えば、最も一般的な分相ガラスである $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 系ガラスの分相組織は nm から μm スケールでの制御が可能であり、理化学用や耐熱食器用ガラス、多孔質・高シリカガラスなどとして実用化されていると共に、希土類賦活発光材料としても研究が進められている。

一方、一価の銅イオン (Cu^+) が種々のホスト材料中で青白色に発光することは広く知られているが、価数制御と安定性の確保が難しく、また寒色系発光で励起波長も短波長の紫外光であることが課題となっていた。

我々は最近、 $\text{R}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 系 (R : アルカリ金属) ガラス中で Cu^+ クラスターが形成され長波長の紫外光で黄橙色に発光することを見出した。このことは、急速に実用化が進んでいる波長 385nm または 365nm の近紫外光 LED を励起光源とした暖色系白色光源の実現が可能になることを意味している。

2. 研究の目的

本研究では、アルカリ金属ホウケイ酸系分相ガラスに発光中心として Cu^+ クラスターを

導入し、蛍光ガラス相と保護ガラス相、および光散乱の中心となるそれらの界面を、nm スケールで複合化させることにより、紫外光により暖色系の白色発光し、かつ高耐熱・紫外光性を持つ高輝度発光材料を創製することを目的とした。本研究では特に、以下の2点を研究目標として設定した。

- (1) 組成制御による励起・発光波長の長波長化の実現と機構の解明
- (2) 熱処理過程での分相組織サイズの精密制御による光多重散乱の発現と発光強度の向上の実現

3. 研究の方法

$\text{R}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 系 (R : Li, Na, K) 分相ガラス組成に発光賦活剤として銅氧化物 (Cu_2O) と銅イオンの価数制御のための還元剤を加えた分相ガラス材料を作製し、その発光挙動を調査した。

(1) 分相ガラスの作製と発光特性の評価

溶融プロセスで $\text{R}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 系分相ガラス (R : Li, Na, K) を作製した。アルカリ金属炭酸塩、ホウ酸、シリカを、準安定不混和領域内の組成 (図1 ①～③、単位 mol%) になるよう乾式混合し、さらに Cu_2O 0.2 mol%、還元剤として SnO 5 mol% を添加し原料バッチを得た。混合した原料バッチを、アルミナ製ルツボに所定量入れ、電気炉を用いて 1500°C で1時間溶融した後、真鍮板上に流し出して急冷し、ガラス試料を得た。

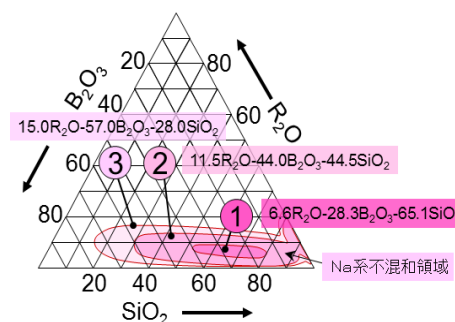


図1 作製したガラスの化学組成

得られた溶融急冷ガラスを、切断機および研磨機を用いて所定の大きさに切断・鏡面研磨加工した。紫外可視分光光度計を用いて試料の光吸収スペクトルを測定した。分光蛍光光度計および積分球を用いて、試料の励起・発光スペクトルを測定した。

(2) $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 系分相ガラスの吸収特性の評価

$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ (NBS) 系分相ガラス (図1: 組成①) について、 Cu_2O (0.2 mol%) のみ添加した試料、 SnO (5 mol%) のみ添加した試料、 Cu_2O (0.2 mol%) - SnO (5 mol%) 共添加試料を上記(1)と同様の方法で作製し、紫外可視

吸収スペクトルを測定した。

(3) Cu_2O 添加量の発光挙動への影響

NBS系分相ガラス(図1:組成①)において、 Cu_2O 添加量を0~0.5 mol%で変化させた試料(SnO 添加量:5 mol%)を上記(1)と同様の方法で作製し、紫外可視吸収スペクトル、励起・発光スペクトルを測定した。

(4) 還元剤の発光挙動への影響

NBS系分相ガラス(図1:組成①)において、 SnO (0~7 mol%)、金属 Si (0.1~0.5 mol%)、スクロース(0.2 mol%)の3種類の還元剤をそれぞれ添加した試料(Cu_2O 添加量:0.2 mol%)を上記(1)と同様の方法で作製し、紫外可視吸収スペクトル、励起・発光スペクトルを測定した。

(5) アルカリ土類金属種の添加の影響

NBS系分相ガラス(図1:組成①)において、 Na_2O を CaO で置換した試料(Cu_2O 添加量:0.2 mol%, SnO 添加量:5 mol%)を上記(1)と同様の方法で作製し、紫外可視吸収スペクトル、励起・発光スペクトルを測定した。

4. 研究成果

(1) 発光挙動へのガラスの組成の影響

3種類のガラス組成および3種類のアルカリ金属種から成る合計9種類ガラス組成について、アルカリ金属種およびガラス組成が、発光に与える影響について調査した。

試料は蛍光灯白色光下でいずれも無色透明であったが、アルカリ金属種が Li の時に部分的に失透が見られた。また試料の紫外可視吸収スペクトルから、すべての試料で Cu^{2+} と Cu コロイドによる明確な光吸収は認められなかったため、これらはガラス中にほぼ存在していないと考えた。一方、中心波長365nmの紫外ランプ光を照射したとき、いずれの試料も黄白色~黄色発光を示し、中心波長254nmの紫外ランプ光照射では青色発光が確認できたため、ガラス中には Cu^+ クラスター、孤立 Cu^+ イオンの両方が存在していることが示唆された(後述(3)項、図3参照)。

各試料について、波長365nmの紫外光励起による発光スペクトルおよび最大発光波長をモニター波長とした励起スペクトルを測定した。365nm励起では600nm付近にピークトップを持つ400nm~800nmの可視光全域にわたる幅広い発光を示したことから、 Cu^+ クラスターによる発光と考えた。発光強度は、 Li 系では $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ richの組成になるに従って増大し、 K 系では逆に減少したが、 Na 系では大きな変化は無かった。また、 $\text{R}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ 成分が多い組成の試料(図1:組成③)では、 K 、 Na 、 Li の順で発光強度が大きくなるのに対し、 SiO_2 成分が多い組成(同

①)の試料ではアルカリ金属種による変化が無いことがわかった。

一方、254nmを励起波長として同様の測定を行った結果、ピークトップが430~450nm付近にある孤立 Cu^+ イオンによる青色発光を示した。発光・励起スペクトルの組成による変化は、365nm励起の場合と同様の傾向であった。これらの結果から、 $\text{R}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ 成分が多い組成の試料で、主として孤立 Cu^+ イオンの配位環境が、特に Li 系では大きく変化している可能性があることがわかった。また Li 系では失透など不均質部分があり、発光の再現性も乏しかった。したがって、以後の調査ではガラス組成は図1の①、アルカリ金属種としては Na を、主として用いることとした。

(2) ガラス中の $\text{Cu}\cdot\text{Sn}$ イオンの光吸収

SnO 無添加試料と Cu_2O (0.2 mol%)・ SnO (5 mol%)共添加試料の紫外可視吸収スペクトルを図3に示す。 Cu_2O 添加・ SnO 無添加試料では、600-800 nmに Cu^{2+} イオンのd-d遷移に帰属される弱いブロードな吸収スペクトルが見られたが、共添加試料では見られなくなった。また共添加試料では350-400 nmで吸光係数が急激に増加したが、570 nm付近の Cu^0 コロイドによる吸収は現れなかった。これらの結果から、300-400 nm付近の吸収は孤立 Cu^+ イオン、 Cu^+ クラスターに起因し、 SnO は Cu^{2+} イオンの Cu^+ イオンへの還元、 Cu^+ クラスターの形成の両方に寄与すると考えられる。

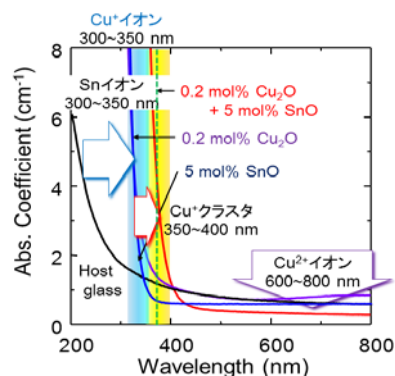


図3 ガラスの可視紫外吸収スペクトル

(3) 発光挙動への Cu_2O 添加の影響

Cu_2O の添加量を0~0.5 mol%で変化させた試料(SnO 添加量:5 mol%)を作製し、発光への影響を調査した。白色蛍光灯光(FL)および紫外光(UVランプ)照射下の試料の写真を図4に示す。

また、各試料の励起・発光スペクトルを図5(モニター波長600 nm、励起波長365 nm)および図6(同470 nm、254 nm)に、それぞれ示す。

Cu ₂ O(mol%)	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
FL						
UV(254 nm)						
UV(365 nm)						

図 4 試料の発光写真
(UV の括弧内は紫外光ランプの中心波長)

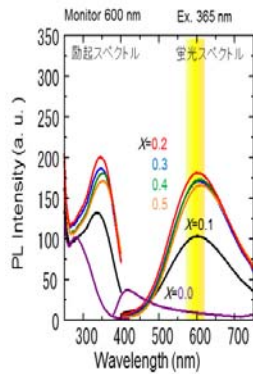


図 5 Cu₂O 添加によるガラスの励起・発光スペクトルの変化 (黄色発光)

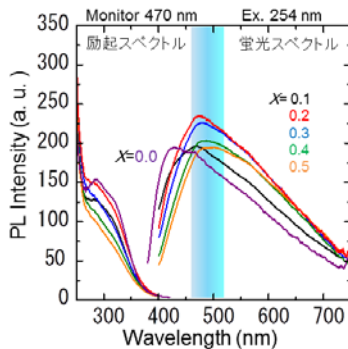


図 6 Cu₂O 添加によるガラスの励起・発光スペクトルの変化 (青色発光)

試料の発光は、発光スペクトルでの 600 nm 付近を中心とした黄色発光 (図 5)、470 nm 付近を中心とした弱い青色発光 (図 6) として捉えられた。一方、紫外可視吸収スペクトルでは、Cu₂O 添加量の増加に伴い 350 ~ 400 nm での吸収係数が増加し、その吸収端は長波長側へシフトした。

そこで、黄色、青色発光の最大発光強度および吸収スペクトルの波長 365 nm での吸光係数の Cu₂O 添加量による変化を図 7 に示す。

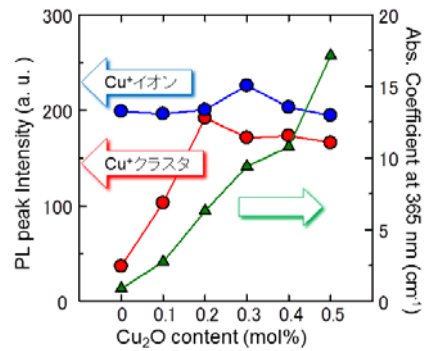


図 7 Cu₂O 添加による発光強度および吸収係数の変化

Cu⁺クラスターによる発光は 0.2 mol% 添加までは大きく増加する傾向にあり、それ以降では大きな変化がなかった。孤立 Cu⁺イオンによる青色発光は、添加量による大きな差異は無かった。一方、吸光係数は添加量の増加に対して概ね直線的な増大を示した。これらの結果は、Cu₂O 添加に伴い Cu⁺クラスターの生成量は増大するが、添加量が 0.2 mol% より大きくなると、以下が複合的に生じた可能性を示していると考えられる。

- ① Cu⁺クラスターの生成量が増大すると、濃度消光により発光が飽和する
- ② 365 nm の励起光に対する試料の吸収が大きくなり、試料の深部に存在する Cu⁺クラスターまで励起光が侵入せず、発光強度が飽和する
- ③ SnO 添加量が増加すると Cu⁺クラスター形成への寄与は小さくなり、むしろ Cu⁰コロイドが局所的・不均質に形成する

(4) 還元剤の発光挙動への影響

還元剤の種類を最適化するため、SnO、金属 Si、スクロースの 3 種類を添加した試料の蛍光スペクトルを測定した結果、SnO の時に発光強度が他の還元剤の試料の約 4 倍以上となった。この結果から、Cu⁺クラスターの形成には SnO が還元剤として適していると考え、SnO 添加量を 0~7 mol% と変化させた試料 (Cu₂O 添加量 : 0.2 mol%) を作製した。白色蛍光灯光 (FL) および紫外光 (UV ランプ) 照射下の試料の写真を図 8 に示す。

SnO(mol%)	0	1	3	5	7
FL					
UV(254 nm)					
UV(365 nm)					

図 8 試料の発光写真
(UV の括弧内は紫外光ランプの中心波長)

図 8 より、試料は無色透明であり、Cu₂O

添加により中心波長 365 nm の紫外光照射で Cu⁺クラスターによる黄色発光が、中心波長 254 nm の紫外光照射で孤立 Cu⁺イオンによる青色発光を示すことがわかった。Cu⁺クラスターの形成と SnO 添加量の相関を調べるため、先と同様に発光スペクトルから得られた黄色発光 (365 nm 励起)、青色発光 (254 nm 励起) の最大発光強度および吸収スペクトルから得られた波長 365 nm での吸光係数の添加量による変化を図 9 に示す。

SnO 添加量の増加により孤立 Cu⁺イオンの発光は著しく減少し、Cu⁺クラスターは 3 mol% までは増加傾向にあり、それ以降大きな変化がなかった。一方、吸光係数は添加量の増加に対して直線的な増大を示した。これらの結果は、SnO 添加量が 3 mol% 以上では、前述(3)項で示した①~③が同様に生じている可能性を示していると考えられる。

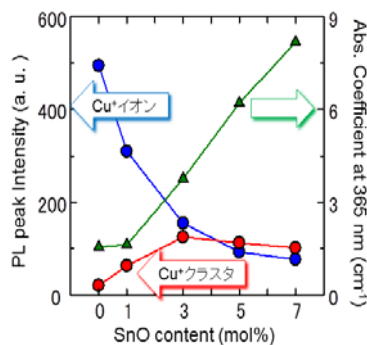


図 9 SnO 添加による発光強度および吸収係数の変化

(5) アルカリ土類金属種の効果

アルカリ金属ホウケイ酸塩系よりも分相傾向が顕著であるアルカリ土類金属ホウケイ酸塩系ガラスの発光に及ぼす組成の影響を調査するため、図 1 の組成①において Na₂O を CaO で置換した試料 (Cu₂O : 0.2 mol%, SnO : 5 mol%) を作製した。白色蛍光灯光 (FL) および紫外光 (UV ランプ) 照射下の試料の写真を図 10 に示す。図より、CaO 置換量の増加と共に試料は無色透明から不均質な白色失透状態に変化することがわかった。

CaO (mol%)	0	3.5	5.5	7.0	8.5	11.5
FL	glass	glass	glass	glass	g	glass glu
UV(365 nm)	lass	ASS	ssa g	ssa g	ssa g	ssa g
UV(254 nm)	lass	lass	lass	lass	lass	lass

図 10 試料の発光写真 (UV の括弧内は紫外光ランプの中心波長)

そこで、先と同様に励起・蛍光スペクトル (モニター波長 600 nm、励起波長 365 nm) を測定し、CaO 置換の黄色発光に与える影響を調査した。その結果を図 11 に示す。CaO 置換量が 8.5 および 11.5 mol% 試料では、Cu⁺

クラスターによる黄色発光 (図 11)、および孤立 Cu⁺イオンによる青色発光が共に大きく増加することがわかった。

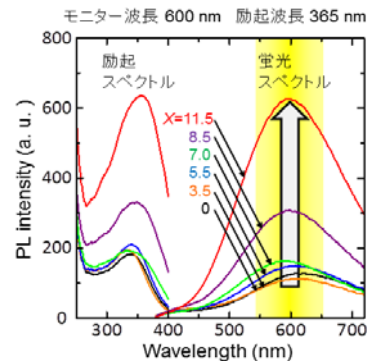


図 11 CaO 置換によるガラスの励起・発光スペクトルの変化 (X: CaO 置換量)

Na₂O を CaO で置換したことによる分相組織の変化を調べるために、表面を塩酸エッチング処理をして Na₂O-CaO-B₂O₃ rich 相を溶出させた後、走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。その結果を図 12 に示す。

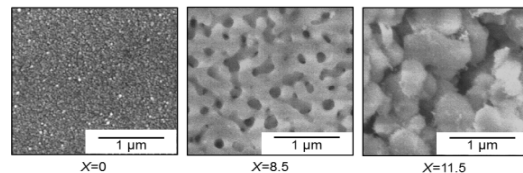


図 12 試料の走査型電子顕微鏡写真 (表面酸処理後、X: CaO 置換量)

分相組織の大きさは、CaO 置換量の増加と共に増大し、置換していない試料での nm スケールから、置換量が 8.5 および 11.5 mol% 試料では μm スケールとなっていることがわかった。これらの結果は、以下の可能性を示していると考えられる。

- ① Na₂O-B₂O₃ rich 相において、Na⁺イオンがイオン半径の大きい Ca²⁺イオンと置換することにより、ガラス網目構造中の修飾イオンサイトが狭くなり、Cu と Sn イオンの近接による Cu⁺イオン、Cu⁺クラスターの形成が顕著となる
- ② CaO-B₂O₃ rich 相の容積拡大により Cu⁺クラスターの濃度消光が緩和される

(6) 総括

本研究で得られた研究成果を総括し、今後の展望について述べる。上記(1)~(5)の成果を項目別にまとめると、以下の通りとなる。

- ① Cu・Sn イオン共添加アルカリ金属ホウケイ酸塩系分相ガラスは、Cu⁺クラスターによる黄色発光を示した。またアルカリ金属種としては Na が適していた。
- ② 還元剤として SnO が適しており、その添加量は多くとも 5 mol% までとすること

が好ましかった。

- ③ 発光賦活剤である Cu_2O の添加量は、多くとも 0.3 mol%までが好ましかった。
- ④ Na_2O を CaO で置換することで、黄色発光強度が大きく増加した。

これらの結果から、高出力の紫外 LED 光源を用いた暖色系白色 LED 光源への応用が可能で、高耐熱・耐紫外光性を持つ蛍光体の創製に成功した。この蛍光体は希土類などの希少元素や有害元素を使用せず、資源・元素戦略的にも非常に有効な材料と考えられ、暖色系高出力白色 LED 照明による省エネルギー化の推進に大きく貢献できる可能性がある。

今後、当初の目標として設定したが研究期間内で達成できなかった分相組織の形態が発光特性に与える影響についても精査し、それらを制御、最適化して多重散乱現象も活用することで、さらに高い黄色発光強度を示す蛍光体が得られると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

- ① Atsuo Yasumori, Fumitake Tada, Sayaka Yanagida, Tetsuo Kishi, Yellow Photo-luminescence Properties of Copper Ion Doped Phase-Separated Glasses in Alkali Borosilicate System, Journal of The Electrochemical Society, 査読有、159 巻、2012、J1-J5

〔学会発表〕(計 6 件)

- ① 安盛敦雄、銅イオンドーパルカリホウケイ酸塩系ガラスの発光挙動、日本セラミックス協会 第 50 回ガラスおよびフォトンクス材料討論会、2009/10/29、京都大学 桂キャンパス
- ② Atsuo Yasumori, Photo luminescence properties of copper ion doped alkali borosilicate glasses in metastable immiscibility region, The American Ceramic Society 2010 Glass & Optical Materials Division Annual Meeting, 2010/5/19, Corning, New York (USA)
- ③ 多田文武、銅イオンドーパルカリホウケイ酸塩ガラスの発光挙動、日本セラミックス協会 第 26 回関東支部研究発表会、2010/7/22、日立市・多賀市民会館
- ④ 多田文武、アルカリホウケイ酸塩系分相ガラス中での銅イオンクラスターの形成挙動、日本セラミックス協会・第 51 回ガラスおよびフォトンクス材料討論会、2010/12/16、東京大学・駒場リサーチキャンパス
- ⑤ Atsuo Yasumori, Effects of reducing agent on photoluminescence properties

of copper ion doped alkali borosilicate phase-separated glasses, The 9th International Meeting of Pacific Rim Ceramics Societies, 2011/7/14, Cairns (Australia)

- ⑥ 安盛敦雄、ナトリウムホウケイ酸塩系分相ガラスの発光挙動に及ぼす銅イオンの価数状態の変化、日本セラミックス協会・第 52 回ガラスおよびフォトンクス材料討論会、2011/11/24、姫路市・イーグレひめじ

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: 発光ガラス及び当該発光ガラスを備えた発光装置

発明者: 安盛敦雄、岸哲生、松井直子

権利者: 東京理科大学

種類: 特許

番号: 特願 2009-247121

出願年月日: 21 年 10 月 27 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安盛 敦雄 (YASUMORI ATSUO)

東京理科大学・基礎工学部・教授

研究者番号: 4 0 1 8 2 3 4 9

(2) 研究分担者

岸 哲生 (KISHI TETSUO)

東京理科大学・基礎工学部・嘱託助教

研究者番号: 9 0 4 5 3 8 2 8

(3) 研究協力者

多田 文武 (TADA FUMITAKE)

東京理科大学・基礎工学部・大学院学生