

独立行政法人 物質・材料研究機構での ガラス研究の紹介

(独) 物質・材料研究機構 光・電子材料ユニット

瀬川 浩代

Glass Research in NIMS

Segawa Hiroyo

National Institute for Materials Science Optical and Electronic Materials Units

はじめに

研究機関の紹介(訪問)のコーナーであるが、今回は著者が所属する物質・材料研究機構(National Institute for Materials Science; NIMS)を紹介したい。NIMSは、2001年に独立行政法人となったが、前身は国立無機材質研究所と金属材料研究所であり、現在は無機、金属に有機材料も加わった材料に関する研究機構となっている。つくば市の中心に3つの事業所があり、著者はそのうちの並木地区に在籍している。並木地区は元の無機材質研究所であり、セラミックスの研究者が多く集まっている。また、最近建設された棟(写真1)では、ナノ材料科学で持続可能社会の形成を目指す環境技術の開発も行われており、LED照明や光触媒など至る所に環境に配慮したシステムが導入されている。

ガラスに関する研究という観点では前身の無機材質研究所の頃から現在に至るまで、長い歴史がある。以前は多くの研究者がガラス研究に携わっていたが、時代の流れか、著者が着任し



写真1 新しくできたNanoGreen/WPI MANA棟の外観

た2009年4月においては、井上悟氏のみでガラス研究を進めている状態であった。そのような経緯もあり、着任した当初は機能性ガラスグループにおいてガラスの研究を進めてきた。しかしながら、2011年度より機構の第三期中期計画が始まり、またそのタイミングが井上氏の定年退職に重なったことから、1名でガラスグループをやるわけにもいかず、機構よりガラスグループはなくなってしまった。現在は、私自身としては「光・電子機能グループ」に所属して研究を進めている。といっても、主な研究はプロジェクト研究によって進められており、グループの垣根を越えて研究すすめているのが現状である。

機構で行われる研究内容は 5 年ごとの中期計画に基づいて進められる。2011 年度より始まった第三期中期計画においては 20 プロジェクトが機構全体で進められており、これまでの研究所及び機構で培った各種技術や、ナノスケールレベルの探索をさらに高度化し、環境・エネルギー問題などの地球規模の重要課題解決を目指す研究が重点的に推進されている。著者はこのうちの 2 プロジェクトに参画しており、以下ではそれらの研究内容を中心に紹介する。現在参画しているプロジェクトは「新材料創出を可能にする粒子プロセスの開発と応用」及び「ワイドバンドキャップ光・電子材料の研究開発」である。以下では自分が行っているプロジェクト研究の一端を紹介したい。(本来のこのコーナーでよくある「研究機関の全体像の紹介」とは少し毛色が異なっているようであるが…。)

ナノ構造を用いた研究

「新材料創出を可能にする粒子プロセスの開発と応用」プロジェクトにおいては、ナノメートルオーダーからマイクロメートルオーダーまでの高次構造制御によって、地球環境、エネルギー問題の解決に寄与する環境調和型多機能無機材料の創製を目指している。著者は、これまで旧ガラスグループにおいて培われてきた陽極酸化技術を用いて形成されるナノ構造を用いた機能化を進めている。

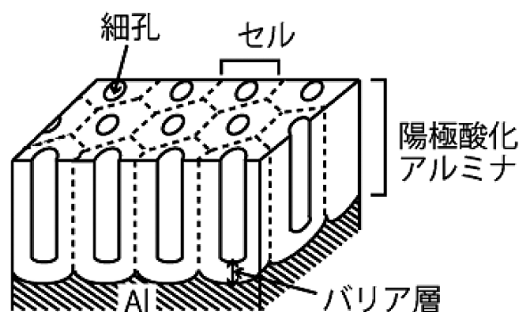


図 1 陽極酸化で得られるアルミナナノ細孔のモデル図

アルミを陽極にして酸性溶液中で電解すると図 1 に示すようにアルミ表面に垂直方向に細孔が形成されることが知られている。これらは、条件を最適化することによって規則化も可能であり、テンプレートとしても有用である。これまで旧ガラスグループにおいては、ガラス表面にスパッタ等で形成したアルミ薄膜を用いて細孔構造を形成する技術が培われてきた。コンピューター制御システムを導入することによって、種々の電解プログラムも簡便に設定することが可能になっており、電気化学に関する実験スキルの乏しい著者にも十分利用でき、高い再現性でサンプルの作製が可能である。現在はこのシステムを利用して、主にアルミ板に対してナノ構造の構築を行っている。ガラス基板上のナノ細孔構造の作製は機能化という観点で高いポテンシャルを有しており、共同研究によりナノロッドの作製や評価等を行っている。今後はガラス上への細孔構造の作製も徐々に進めていく予定である。

最近では、交流電解を用いることで積層構造が作製出来ることを報告してきた。図 2 には得られたアルミナ積層構造の SEM 像を示した。通常の陽極酸化は直流電解によって行われるが、交流電解を行うとこのように積層構造が形成される。条件を最適化することによって、二枚貝の真珠構造に類似した積層構造となることが確認されている^[1]。このような構造は貝殻

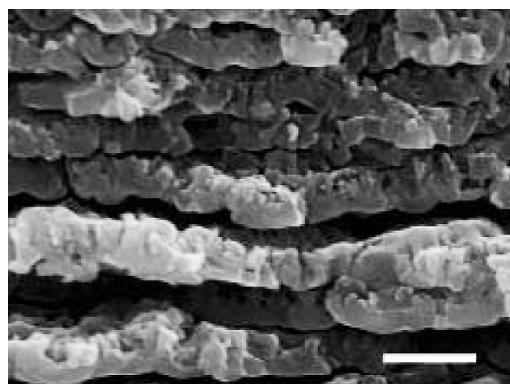


図 2 交流陽極酸化膜の SEM 像、Bar = 300 nm^[1]

の生態模倣であり、新しい機能性の付与も可能であると期待される。また真珠構造に見られる構造色も発現することから色材としての可能性も有しているといえる。特に層間への機能性イオンや分子を導入することで新規の光学材料としての応用可能性を検討しているところである。

蛍光体分散ガラスの作製

「ワイドバンドキャップ光・電子材料の研究開発」プロジェクトにおいては、光と物質との関わり合いからより省電力なLEDなどの開発が進められており、本機構で開発されたSiAlON蛍光体を中心とした固体照明材料の研究の一環として、ガラス中への蛍光体の分散を進めている。SiAlONは窒化ケイ素の一部をAlと酸素に置き換えた化合物で、かご型構造をしており、空隙にユーロピウムイオンが入ることによって蛍光体となる。酸化物蛍光体に比べて耐熱性が高いことが特徴となっている。

近年のLEDの高出力化により、高い耐熱性を有するガラス中への蛍光体の分散技術がガラスメーカーでも進められている。現状、照明用のLEDにおいては、黄色蛍光体を青色LEDで露光し、疑似白色を形成する手法が主流であり、これらの蛍光体はポリマー中に分散されている。しかしながら、高出力LEDを用いるとポリマーが劣化し、照明用LEDの劣化が起こ

ってしまうことが問題となっている。蛍光体もそれほど熱に強くないため、主に低融点ガラス中への分散が検討されている。本研究で用いるSiAlON蛍光体は、酸窒化物であり、酸化物蛍光体に比べて高い耐熱性を有していることが知られている。本研究では、ホウ酸塩、亜テルル酸塩、ビスマス酸塩、リン酸塩ガラスなど様々なガラス系についての検討を行ってきた。

ガラス作製には大量のガラスを同時溶かすことができるコンビナトリアル溶融装置を用いた(写真2)。亜テルル酸塩ガラスやビスマス酸塩ガラスでは母ガラスと蛍光体との反応が起こりやすいためか、ほとんどのガラスが黒く変色する傾向が見られた。しかしながら、ガラス転移点が低い一部の $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{TeO}_2$ 系ガラスにおいて、黄色蛍光体が失活することなく、分散出来ることを確認した^[2]。またホウ酸塩ガラスなどでも組成を最適化することによって蛍光体分散ガラスの作製に成功している。

一方、ゾル-ゲル法は低温でのガラス作製に有用であり、室温程度の溶液反応を用いることから蛍光体の失活も起こりにくいことが期待される。最も簡便にバルクが作れるシリカガラスに着目して、蛍光体分散ガラスの作製を行った。テトラメトキシシランを原料にした通常のゾル-ゲル法によってゾルを作製し、粘度が高くなったところで蛍光体を分散、ゲル化させた。ゲルをゆっくり乾燥、焼結することで、蛍光体分散シリカガラスの作製に成功した。ガラスの厚さや、蛍光体の濃度を調整することによって色度を制御でき、白色に近い色が得られることが確認された^[3]。しかしながら、ガラスの屈折率が小さく、溶融ガラス比べると蛍光体とガラスの界面で入射光が散乱するため、高い効率を得ることができなかった。そこで、高屈折率である TiO_2 を加えたガラスの作製を試みた。現在は、 TiO_2 を30 mol%まで添加したガラス中に蛍光体を分散することができることを確認している。

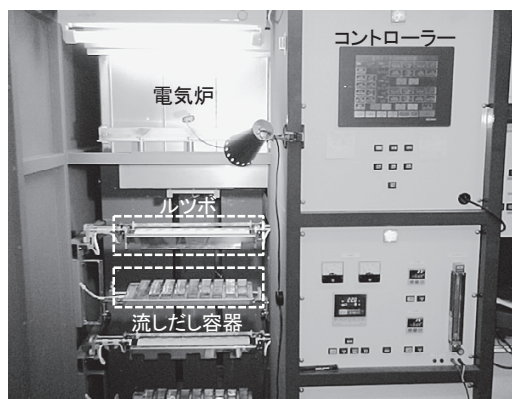


写真2 コンビナトリアル溶融装置

最後に

NIMSでは現在上記のようなガラス研究を細々と進めている。また、NEDOプロジェクト「革新的溶融プロセス」の一環としてシュリーレン法を用いたガラスの均質度の評価についても引き続き継続している^[4]。現在、これらの研究は研究業務員3名と東京理科大から来ている学生1名を含めた5名で研究を進めている。ご存じの通り、研究機関では学生がほとんどいないためマンパワーがどうしても不足がちである。本機構では、インターンシップ制度や連携大学院制度などを利用して積極的に学生

の受け入れを行っている。是非、多くの学生さんに研究機構で研究する機会を提供出来ればと思っている。また、NIMSでは多くの共同研究を進めており、ちょっとしたことでも構わないので、何かお役に立てることがあれば連絡を頂ければと思う。

[1] H. Segawa et al., *Electrochem. Solid-State Lett.* 14 (2011) C 13-15.

[2] H. Segawa et al., *Opt. Mater.* 33 (2010) 170-175.

[3] H. Segawa, H. Yoshimizu, N. Hirotsuki, S. Inoue, *STAM*, 12 (2011) 034407.

[4] 瀬川浩代, 井上悟, *NEW GLASS* 105 (2012) 25-28.