

蛍光ガラスの開発

New Fluorescent Glasses

沢登 成人
Naruhito SAWANOBORI

(株)住田光学ガラス 研究開発本部 素材開発部

問合せ/サワノポリ ナリヒト 〒330-8565 さいたま市浦和区針ヶ谷4-7-25 TEL 048-834-1046 FAX 048-824-0734
E-mail / sawano@saitama-j.or.jp URL / http://www.sumita-opt.co.jp/

キーワード：光学ガラス，蛍光，希土類元素

1 はじめに

蛍光灯や TV に使用される蛍光体には，多くの種類がある．蛍光灯などのランプに使用される蛍光体は，さまざまな酸化物結晶に蛍光活性物質となる希土類元素や遷移金属を加えたものがよく使われる．また，TV ブラウン管に用いられる蛍光体は，例えば立方晶系あるいは六方晶系の硫化物結晶をベースとしたものである¹⁾．このような無機蛍光体は，そのほとんどが粉体の結晶性材料で，通常はブラウン管や蛍光灯の内表面に塗布して使用される．これらの蛍光体を発光させるためには，エネルギーの高い紫外線や電子線による励起が必要となるが，例えば水銀灯に代表される紫外線光源は，その他の用途として殺菌，リソグラフィーなどにも利用されている．

最近ではエキシマレーザーのような紫外域の短波長レーザーが実用化され，特に半導体製造装置では実際に使用されている．またレーザー加工機などにも応用されている．当然のことであるが，このような紫外線領域の光は，我々の目で見ることにはできない．またエキシマレーザーなどは，CCD などの撮像素子が使える波長域ではなく，その計測も容易ではない．

当社が開発した蛍光ガラスは，ガラス中に蛍光活性元素が成分の一部として含有されているので，セラミック

ス蛍光体を表面に塗布したガラス板とは異なり，基本的に透明な材料である．現在 3 種類の蛍光ガラスが製品化され，緑に発光する「ルミラス-G9」，赤色発光の「ルミラス-R7」，青色発光ガラスは「ルミラス-B」である．ここではこれら蛍光ガラスの特性について述べる．

2 希土類蛍光ガラスの励起・発光特性³⁾

蛍光ガラスは，広い範囲の紫外線により強い蛍光を発する．これらの蛍光は，ガラス中にドーブされた希土類イオンによるもので，緑色は Tb^{3+} (3 価テルビウム)，赤色は Eu^{3+} (3 価ユウロピウム)，青色は Eu^{2+} (2 価ユウロピウム) に起因する蛍光である．これら希土類元素の蛍光に関するエネルギー準位を図 1 に示した．

典型的な希土類イオンの蛍光は，図 1 (a) の Tb^{3+} に見られるように，f 電子の持つエネルギー準位間の電子遷移によって引き起こされる．高エネルギーの光（例えば 365nm の水銀ランプからの紫外線など）の吸収によって， 5D_4 あるいは 5D_3 準位 (①) よりも上位のレベルに励起された電子は， 5D_4 あるいは 5D_3 レベルに緩和し，その後， 7F_5 準位に遷移 (②) することによって，その遷移エネルギーと同等な波長の光 (5D_4 からは 540nm) を放出する．図 2 は 365nm の紫外線

解説

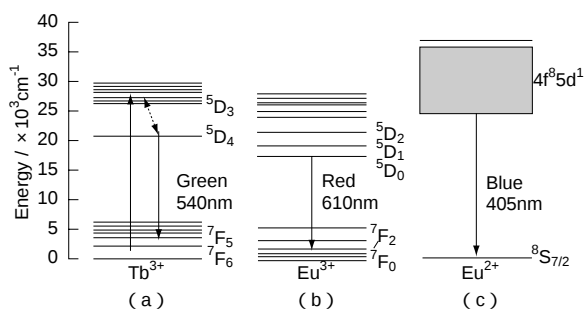


図 1 Tb^{3+} , Eu^{3+} , Eu^{2+} のエネルギー準位図

で励起した時の発光スペクトルで, (a) は「ルミラス G9」, Eu^{3+} もまた図 1 (b) のような f-f 遷移による発光 (例えば $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) を示す.

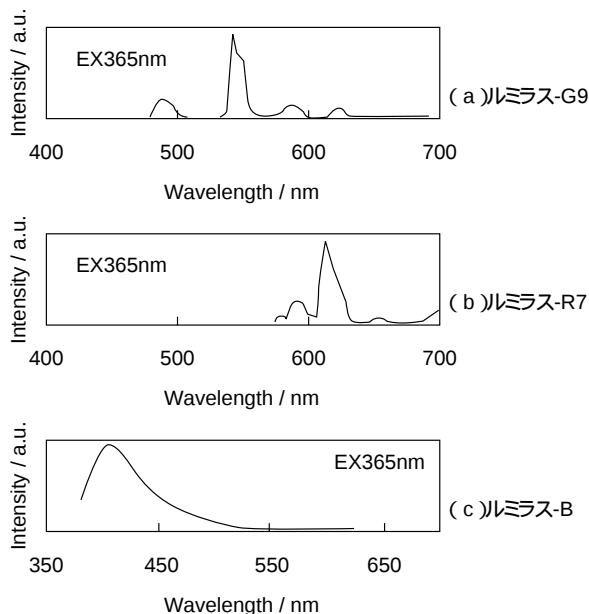


図 2 発光スペクトル

このような f-f 遷移による発光スペクトルは, 図 2 (a), 図 2 (b) に示す Tb^{3+} および Eu^{3+} による発光のような半値幅の小さい, 鋭いピークを示す. しかし, Eu^{2+} は, このような希土類元素に特有の f-f 電子遷移による発光とはならない. Eu^{2+} は Eu^{3+} よりも電子が一つ少ないため, その電子配置は, Gd^{3+} と同じ配置 ($4f^7$) となる. ところが, d 電子の混在した $4f^65d^1$ 準位のほうが $4f^7$ の最低励起準位よりも低エネルギーのため, 図 1 (c) に示すようなエネルギー準位となり, このエネルギー準位に基づく励起・発光が観察される. そ

の結果, Eu^{2+} では励起準位から基底準位への遷移によって青色の発光が得られる. また, 励起準位である $4f^65d^1$ 準位は, Eu^{2+} イオンの周囲にある配位子の影響を受けやすく, そのため比較的幅の広い準位となる. このようなエネルギーレベルから観察されるルミラス-Bの発光は, 図 2 (c) に示すような半値幅の大きな発光スペクトルとなる. 405nm 付近が発光ピークで, 半値幅がおおよそ 50nm 程度となり, 肉眼では青色となる. 図 3 はルミラス G9 の励起スペクトルである.

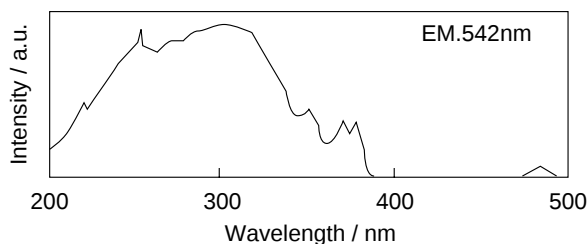


図 3 ルミラス G9 の励起スペクトル

これは発光測定装置の発光受光側波長を図 2 (a) でみられる最大発光波長の 545nm に固定し, 励起側を走査したときのスペクトルである. 励起光強度と発光強度の関係を「ルミラス-G9」について調べると図 4 に示すように, ほぼ直線的な関係が得られている.

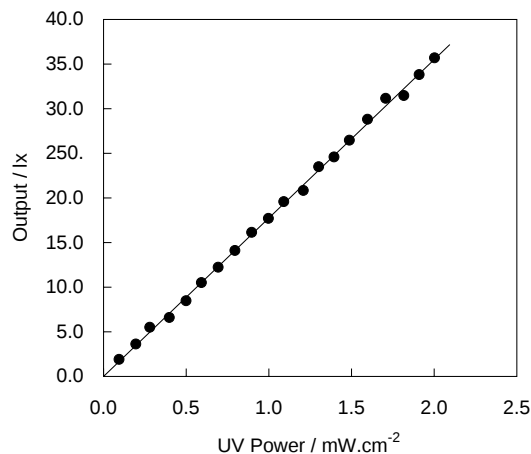


図 4 励起光強度と発光強度の関係

また, 図 2 および図 3 に示した発光・励起スペクトルとともに重要な発光特性に, 発光寿命と呼ばれる発光の減衰時間が挙げられる. 図 5 に Tb^{3+} (ルミラス-G9) の発光強度の減衰時間を示す.

10^{-3} 秒のオーダーで減衰しているのがわかる. Eu^{3+}

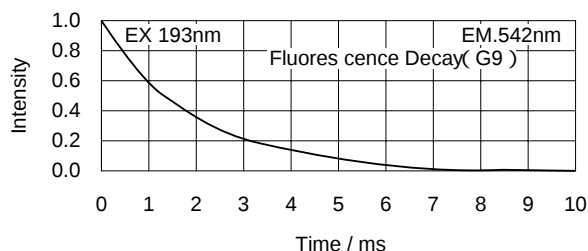


図 5 ルミラス G9 の蛍光寿命

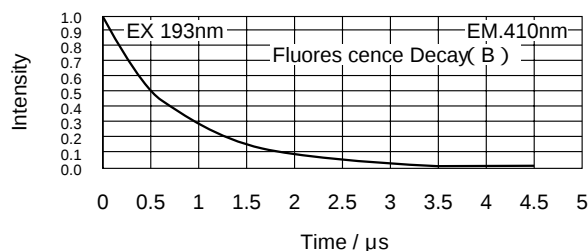


図 6 ルミラス B の蛍光寿命

(ルミラス-R7) もほぼ同様の時間で蛍光強度が減衰するが、図 6 に示す Eu^{2+} を含んだルミラス-B の減衰時間は、 10^{-6} 秒と桁違いに短い。

これは Eu^{2+} の場合、図 1 に示したエネルギー準位図にある励起準位が d 電子の混在する $4f^65d^1$ となっていることに起因している。d 電子の介在する発光は、f-f 遷移のような長寿命 ($\sim 10^{-3}\text{sec.}$) とはならない。一部の有機系蛍光体には、紫外線によって構造が変化し、蛍光強度が低下するような現象が見られるようであるが、「ルミラス」の蛍光は希土類イオンによるものなので、基本的には、紫外線照射による発光効率の低下は起こらないと考えられる。しかし、母体となるガラスの構造が変化すれば、当然、蛍光特性に影響を与えることが予想される。例えば、図 7 は波長 248nm のパルスエキシマレーザー光を照射したときのルミラス-G9 の透過率の変化である。

図に示すように、透過率は明らかに低下している。これは、ガラス中に着色中心が形成されたことによるものである。 Tb^{3+} が光化学反応によって着色中心となることも考えられるが、480nm 付近の Tb^{3+} の吸収帯に変化が見られない。したがって、蛍光活性イオンである Tb^{3+} が大きな変化をしたものではなく、むしろガラス母体の一部が変化して着色中心となっているものと考えられる。また、この着色は、蛍光波長の 550nm 付近に

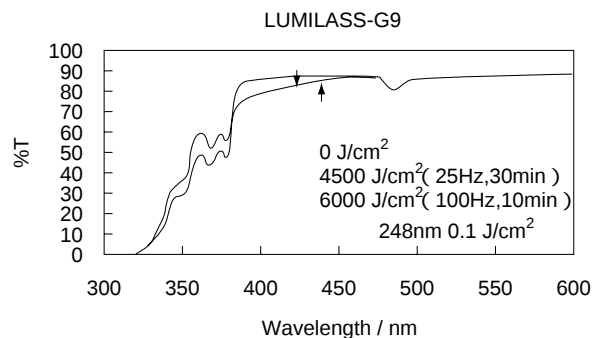


図 7 「ルミラス-G9」のエキシマレーザー照射による透過率の変化

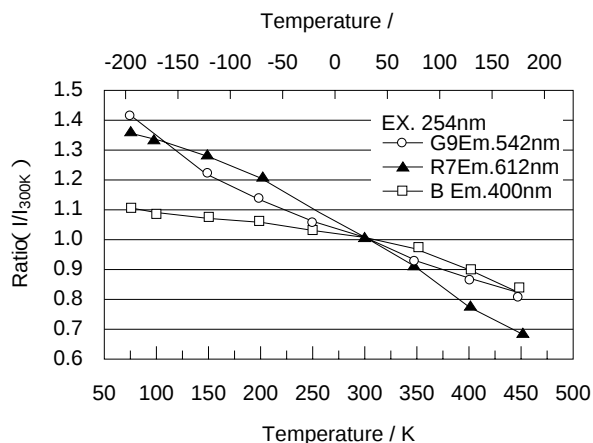


図 8 蛍光強度の温度依存性

はほとんど影響していないが、一部の励起波長域の吸収係数が変化するため、励起効率に影響を与える。したがって、エキシマレーザーに対する蛍光強度の変化もある程度考慮する必要がある。図 8 に温度による蛍光強度の変化を示した。

これは励起波長を 254nm とした場合である。室温付近 (300K) の強度を基準にすると、低温から高温になるにしたがって蛍光強度は小さくなっている。

3 蛍光ガラスの組成的特徴

ルミラスの基本的な組成を表 1 に示した。

ガラス工業においては、表 1 のような組成式で表されるような化合物の混合体を高温で溶融し、その後冷却することによって透明なガラスを得る方法が一般的に行われている。ルミラス-G9 とルミラス-R7 は、シリカ

表 1 実用蛍光ガラスの組成

ルミラス-G9 (緑)	$B_2O_3 \cdot CaO \cdot SiO_2 \cdot La_2O_3 : Tb^{3+}$
ルミラス-R7 (赤)	$SiO_2 \cdot B_2O_3 \cdot BaO \cdot ZnO : Eu^{3+}$
ルミラス-B (青)	$P_2O_5 \cdot AlF_3 \cdot MgF_2 \cdot CaF_2 \cdot SrF_2 \cdot BaCl_2 : Eu^{2+}$

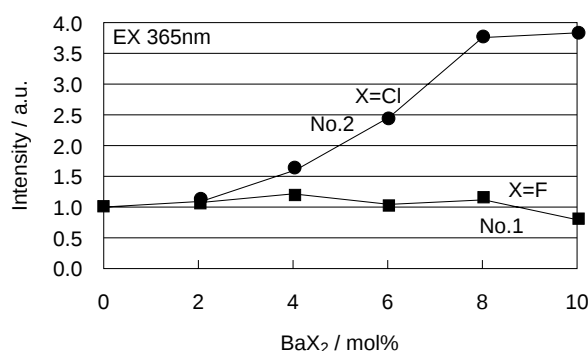
表 2 青色蛍光フツリン酸塩ガラス組成

No.1	$P_2O_5 \cdot AlF_3 \cdot MgF_2 \cdot CaF_2 \cdot SrF_2 \cdot \alpha BaF_2 : Eu^{2+}$
No.2	$P_2O_5 \cdot AlF_3 \cdot MgF_2 \cdot CaF_2 \cdot SrF_2 \cdot \alpha BaCl_2 : Eu^{2+}$

あるいは酸化ホウ素を主成分とする酸化ガラスで、光学ガラスなどには類似の組成を持つものもある。蛍光活性元素は、緑色蛍光が 3 価テルビウムイオン (Tb^{3+})、赤色蛍光が 3 価ユーロピウムイオン (Eu^{3+}) である。青色発光ガラスのルミラス-B は、蛍光活性元素が 2 価ユーロピウムイオン (Eu^{2+}) で、フツリン酸塩系ガラスを基本ガラス系としている。赤と青に蛍光活性なユーロピウムは、酸化還元反応を制御することによって 2 価あるいは 3 価のイオン状態となる。通常の方法でユーロピウムを含んだガラスを作製すると、青色発光が活性な Eu^{2+} よりも赤色発光の Eu^{3+} がガラス中に生成しやすい。ルミラス-R7 は、大気中で、一般的な酸化ガラスの製造方法で作製することができる。しかし、ルミラス-B で用いられる Eu^{2+} は、2 価イオンを生成させるために還元雰囲気下でのガラス溶融が必要となる。また、希土類元素の発光効率も、ガラス組成に影響されることもある。例えば、青色発光ユーロピウム含有ガラスは、比較的還元性が強く Eu^{2+} の生成には適した組成系が選ばれるが、表 2 に示すようなわずかな成分の違いで蛍光強度が大きく変わってくる。

No.1 は、一般的な光学ガラスに使用されるフツリン酸塩ガラスに Eu^{2+} を含有させたガラスである。また、No.2 のような塩化物を含有したガラスでは、より Eu^{2+} の生成が容易になり、また発光強度も塩化物を含まない No.1 よりも大きくなる。図 9 に塩化物を含むガラス (No.2) と含まないガラス (No.1) の発光強度の変化を示す²⁾。

塩素の含有量が多くなると 405nm の発光強度が大きくなってゆく様子がわかる。また、発光ピーク幅も塩化物含有ガラスのほうが狭くなっていることが確認されている。表 1 に示すように蛍光活性元素によってガラス系が異なるのは、蛍光活性元素に与えるガラス組成の影

図 9 Eu^{2+} の組成による蛍光強度変化

響を考慮した結果である。

4 蛍光ガラスのその他の特性

「ルミラス」の材料特性を表 3 にまとめた。

これらの中で、ルミラス-B の熱的あるいは機械的特性は、他の 2 種類の酸化ガラスに比べて、機械加工が容易ではないことを予想させる。しかし、これらの物性値は実際上ほとんど問題はなく、十分な加工性を持っていると考えてよい。また、最低励起感度は暗室での肉眼観察によるものである。いずれのガラスも透明で内部まで紫外線が透過し発光するため、非常に感度がよく、約 $1\mu W/cm^2$ 以下の微弱な紫外線でも十分に発光が肉眼で確認できる。ガラス蛍光体の最も大きな特徴は、高い透明性である。セラミック蛍光体（例えば青色蛍光体の $Sr_2P_2O_7 : Eu^{2+}$ ）粉末をアクリルのような透明な有機高分子材料中にドープしても、透明性を保つことは難しい。特にルミラス-G9 とルミラス-B は、可視域では透明で、可視光下では通常のガラスと区別できない。さらに、光学的均質度も非常に高い。それは、これ

表 3 ルミラスの特性 (カタログによる)

	ルミラス-R7	ルミラス-G9	ルミラス-B
主発光波長 (nm)	610	540	405
励起波長範囲 (nm)	200~420	200~390	200~400
最低励起感度 ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$)	~1	~1	~1
屈折率 (nd)	1.645	1.694	1.477
ガラス転移温度 ($^{\circ}\text{C}$)	594	660	398
熱膨張係数 ($1/^{\circ}\text{C}$)	86×10^{-7}	73×10^{-7}	176×10^{-7}
密度 (g/cm^3)	3.77	3.76	3.65
ビッカース硬度 (Kgf/mm^2)	633	765	344
ヤング率 ($\times 10^9 \text{Pa}$)	90	114	65
剛性率 ($\times 10^9 \text{Pa}$)	34	44	25

らのガラスの製造工程が一般の光学ガラス製造工程と同じであることから、光学レンズ用ガラスとして必要な光学的均質性を持っていると考えられるからである。蛍光活性元素のガラス中での分布を考えると、例えばルミラス-Bの発光中心である Eu^{2+} の単位面積当たりの個数は、約 $10^{10} \sim 10^{12}$ 個/ cm^2 となる。このことから蛍光の分解能を予想すると、1 個の Eu^{2+} の発光で検出が可能であると仮定した場合、少なくとも $0.1 \mu\text{m}$ 以下の分解能が得られることになる。セラミック蛍光体粉末をガラス板に塗布するような場合には、粉末粒子サイズの分布や塗布の均質度に多くの注意が必要であるが、蛍光ガラスの場合には、まったく考慮する必要はない。

これらの特徴を考慮すると、用途としては、エキシマレーザーや高圧水銀灯などの紫外線を発生する光源の光軸調整や焦点調整およびプロファイラーなどが有望である。蛍光強度の直線性などから蛍光物質に対する標準試料、紫外線センサなどにも使用が可能である。また、装飾照明や蛍光表示板あるいは廃棄紫外線の有効利用、太陽電池の高効率化など様々な利用が考えられる。

5 蛍光ガラスの応用例-ファイバ⁴⁾

光ファイバは、通信用や照明用に幅広く使われている。一般的に光ファイバは透明度が高く、着色成分となる希土類元素を含むことはない。しかし、一部の光ファイバでは希土類元素の蛍光を利用するものもある。例えば、光通信で使用される光ファイバアンプ、あるいはレーザー発振を目的としたファイバレーザーなどいわゆる光機能性ファイバと呼ばれるものである。我々が開発した蛍光ガラスもファイバ化するとそれらと同様な効果、つまり光の増幅（あるいは誘導放出）が可能である

と予想される。また、単純な紫外-可視変換による紫外線ファイバセンサとして使用することも可能である。蛍光ガラスをファイバコアにした場合、ファイバ端面や側面から入射した紫外線が可視光に変換される。ここで発光した可視光は微弱であるが、全反射を繰り返しながら出射端面へ導かれ観測される。我々は蛍光ガラスファイバを用いて画像伝送可能なイメージ스코プを作製した。イメージ스코プは光ファイバを順序よく束ねたイメージガイドに、対物レンズと接眼レンズを取り付けた構造である。これは主に胃カメラなどの医療用内視鏡や配管の検査などの工業的用途に使われている。そのようなイメージガイドを構成している光ファイバを蛍光ガラスファイバと置き換えたものが蛍光イメージ스코プである。この蛍光イメージ스코プを使用すると、紫外線を放射あるいは反射している物体を可視光の画像として、通常のイメージ스코プと同じように伝送するはずである。ルミラス-G9 をベースにしたファイバを用いて作製した蛍光イメージ스코プで物体を観察した実例を図 10 に示す。

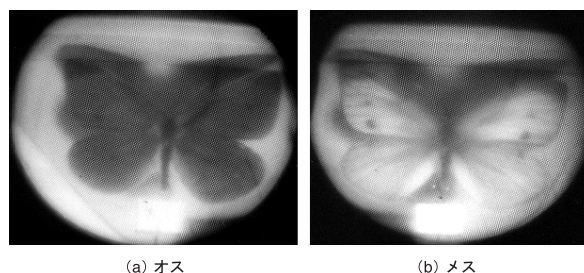


図 10 蛍光イメージ스코プで観察したモンシロチョウの紫外線反射像

この画像はモンシロチョウのオスとメスに紫外光を照射した時のものである。メスは紫外線を反射し蛍光イ

解説

メージガイドによって変換された明るい緑色の像として見る事ができる。一方、オスは紫外線を吸収し黒く見える。白色顔料などでよく使われる TiO_2 , ZnO , BaSO_4 などまた紫外線の反射吸収の違いにより、観察される像が異なる。紫外線の吸収係数が大きい TiO_2 は紫外光照明下では暗い像として見え、 BaSO_4 のような紫外光の反射率の高い物質は鮮やかな緑色を呈する。また、アルミニウムのような紫外光反射率の高い金属は反射率の低い金属に比べ、より明るい像となって観察できる。

6 おわりに

ガラス中の希土類元素の蛍光の高効率化は、酸化物ガラスでは難しいと考えられているが、ルミラス-G9 やルミラス-R7 のように適切な希土類元素とガラス組成を選べば、十分に実用的な蛍光ガラスが得られる。また、

Eu^{2+} を用いたルミラス-B も適切なガラス組成によって得られた。これまでのところ用途は紫外線センサなどに限定されているが、ガラスの特長を活かしていろいろな分野に応用されて行くものと考えられる。ファイバはそのよい例である。蛍光イメージスコープは紫外線反射像を電氣的エネルギーを使うことなく、直接肉眼で観察できることを示した。今後さらに広い分野で応用されて行くことを期待している。

[参考文献]

- 1) 蛍光体同学会編：蛍光体ハンドブック，オーム社
- 2) 工業材料，vol.45, No.7 (1997) 107
- 3) 光アライアンス，vol.10, No.11 (1999) 18
- 4) 金属，vol.67, No.12 (1997) 59