

作製条件に依存した酸化物ガラスの局所構造解析 Analysis of Local Coordination State of Oxide Glasses Depending on the Preparation Condition

正井 博和^a, 山下 勝^a, 西部 徹^b, 新妻 貴明^b, 山本 哲^b
Hirokazu Masai^a, Masaru Yamashita^a, Toru Nishibe^b, Takaaki Niizuma^b, Satoshi Yamamoto^b

^a(国)産業技術総合研究所, ^b石塚硝子株式会社
^aAIST, ^bIshizuka Glass Co. Ltd.

作製温度の異なるスズリン酸塩ガラスの Sn K 端および Sn L₂ 端 XAFS 測定をおこない、作製条件の Sn の局所構造に与える影響を調査した。低温で作製したガラスは、両吸収端ともに、作製温度が 500 °C も低い高温熔融ガラスと同様のスペクトルを呈した。本試料においては、作製温度に依存したスズの局所構造の差異がほとんどないことがわかった。

キーワード： ガラス、XAFS、スズ

背景と研究目的：

無機材料は人類古代より長い歴史を有し、その優れた化学的安定性は現代社会を支える必須の材料となっている所以といえる。この無機材料の中でも、ガラス（アモルファス）材料は、高い透明性や広い波長透過性、高い化学的耐久性（優れた耐熱性、耐光性、あるいは、耐候性）、優れた賦形性（成形加工が容易）などの特徴を併せ持つユニークな材料である。また、上記に加えて、他の無機材料に比べて低コスト・簡易プロセスで作製が可能であるため、単に窓ガラスのような建材用部材だけでなく、デジタルカメラのレンズやスマートフォンのカバーガラスなど多岐に渡る用途に使用されてきた。

一方で、無機ガラスにおける工業的な競合材料として、有機高分子やシリコン系ポリマーが挙げられる。これらは、一般的に、無機ガラスよりも低密度であり、化学修飾に基づく精密な調整が可能であるだけでなく、最近では従来と比較して高い化学的耐久性を有する材料も開発されていることから、従来無機ガラスが使用されている材料領域を一部代替しつつある。しかも、一般的な熔融法を用いて作製される無機ガラスに比べて低温での成型加工が容易であることから、昨今の低エネルギー消費プロセスという観点では無機ガラスを凌駕するものであるといえる。しかしながら、有機材料では決して達成することができない、言い換えれば、無機ガラスのみが到達可能な特性は確固として存在する。例えば、屈折率、耐熱性、あるいは紫外域の耐光性・透過性に関しては、本質的に有機材料は無機材料に優ることができない。このような視点に立つと、無機ガラスの欠点を補う新規物性・作製プロセスの開発は、産業的に非常に重要である。

このような現状の中で、昨今の要求される出口の1つとして、低温熔融可能なオール無機ガラスの開発が挙げられる。これは、昨今の light emitting diode (LED)部材の著しい発展に伴う新規光学用部材である。最近の LED 光源の研究開発は、ハイパワー化だけではなく、記録密度の向上に向けた更なる短波長化が積極的に模索されている。このような短波長光源に対しては、従来の有機封止剤では対応することが困難であり、新規無機封止剤に対する産業界からのニーズは日々高まっているといえる。しかしながら、例えば、1980 年代ごろに Corning 社で開発された低融点ガラス[1]や、熔融法に比べて低温での作製が可能であるゾルーゲル法[2]など過去にはいくつか報告がなされているが、新規無機ガラスの作製プロセスの開発は、昨今ほとんど進展がみられていない。従来の低融点フリットを使用するのではなく、抜本的に新しい無機ガラスの開発が望まれている。

オール無機の低融点ガラスの開発は、産業界より強く望まれている研究対象であり、単に LED の封止剤に留まるものではない。例えば、無機ガラスで封止することによって開発される深紫外 LED は、Blue-ray に続く次世代型記録メモリデバイス、及び、それらを用いた産業の創出を可能とするものである。つまり、これらの材料は、単に学術的な興味だけでなく、世界的な規模で産

業界に新しいイノベーションを創出することができる材料といえる。そのような材料の創出のためにも、科学的知見に基づいた着実な材料の開発が必須であるといえる。

実験：

試料は、Ar 雰囲気中 1000 °C で溶融し、急冷して得られたスズ含有リン酸塩ガラス(SP_M)、及び、500 °C で作製した同組成のガラス(SP_L)である。これらガラスの粉末を BN と混合して得られたペレットを用いた。組成の概略を表 1 に示す。XAFS 実験は、BL14B2 ビームラインにおいて、大気雰囲気中、室温において、Quick scan 法(透過法)により測定を行った。Sn K 端は、結晶面 Si(311)で、Sn L_{II} 端は、Si(111)面を用いて測定し、それぞれの吸収端用の試料を所定の BN と混合することによって調整した。

表 1. 作製温度の異なるスズリン酸塩ガラス

試料 ID	Sn	P	作製温度
SP_L	~0.1 atom%	~0.25 atom%	~500°C
SP_M	~0.1 atom%	~0.25 atom%	~1000°C

結果および考察：

作製した低温溶融(SP_L)ガラスは、高温溶融(SP_M)ガラスよりも透明性が高かった。Fig.1 は、高温溶融(SP_M)および低温溶融(SP_L)により得られたガラスの Sn K 端 XANES スペクトルである。参照物質として SnO を併記する。溶融温度に依存せず、共に Sn²⁺がガラス中に存在していることが判る。SnO₂に帰属されるホワイトラインは明瞭には確認されなかった。Fig.2 は、フーリエ変換して得られた動径分布関数である。両ガラスにおいては、第 1 配位圏のみ確認され、SnO と比較して、平均結合距離が短く、平均配位数が若干小さいことが判る。また、この図でも明らかなように、溶融温度に依存した配位状態の変化は確認されなかった。一方、L_{II} 端の XAFS 測定を行った結果、同様に Sn の溶融条件に依存した明瞭な配位状態の変化は確認されなかった。つまり、本ガラス系においては、溶融温度が 500 °C も低いにも関わらず、通常の高温度溶融で得られるガラスに近い構造が低温溶融により得られたことが判った。

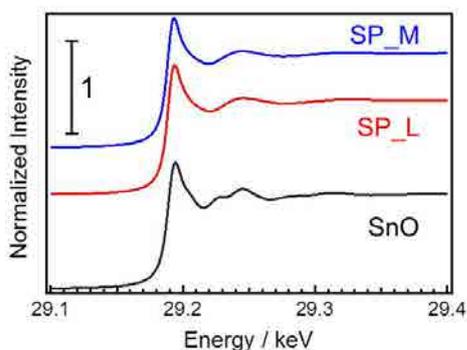


Fig. 1 Sn K-edge XANES spectra of the SP_M and SP_L glasses along with SnO.

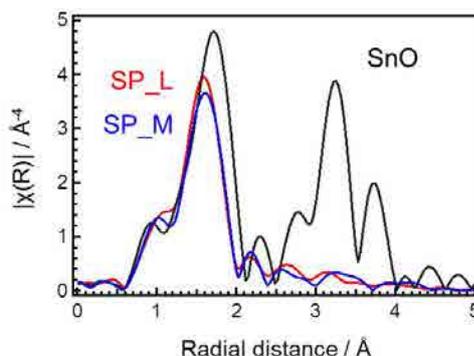


Fig. 2 FT of EXAFS spectra of the SP_M and SP_L glasses along with SnO.

今後の課題：

XAFS で確認できないリンの配位環境を核磁気共鳴(NMR)などで調べることにより、ガラス構造をより理解できると期待される。

参考文献：

- [1] P.A. Tick, *Phys. Chem. Glass* **25**, 149 (1984).
- [2] L.L. Hench, J.K. West, *Chem. Rev.* **90**, 33 (1990).