

ステイン法によるハロゲン化銅(I)微粒子分散ガラスの作製とその応用

五鈴精工硝子株式会社

末次 竜也

Fabrication and Application of Copper(I) halide nanoparticle-dispersed glasses prepared by staining method.

Tatsuya Suetsugu

Isuzu Glass Co. LTD.,

1. 初めに

映像、情報機器の高輝度化、高精細化が進む一方で、それに伴いそれに使用される光源についても高輝度のものが使われるようになってきた。これらの光源は可視光だけではなく、紫外線および赤外線も発せられており、これらのものについても高輝度に伴い強度も強くなっている。特に紫外線は、光学系に強度なダメージを与えるため、なるべく光源の近いところで除去する必要がある。よって不用な特定波長を除去する光学フィルタが存在する。紫外線除去フィルタは大別して、「干渉型」、「吸収型」がある。「干渉型」は基板材料（ガラスやプラスチック）の表面に薄膜を形成し、その薄膜の干渉により除去するフィルタである。「吸収型」は基板材料に紫外線を除去する物質（金属微粒子、金属

イオン、半導体微粒子）を含有させることに作製するフィルタである。これらのフィルタは含有する物質により紫外線除去機能が異っており、たとえばCeO₂を含有すると、Ce⁴⁺と共存するCe³⁺によって紫外線を吸収するが、吸収端のスペクトルがブロードになり、吸収効率も悪い。またCdSやCdSeを含有したガラスはシャープな吸収特性を持つが、有害物質を含むため使用が困難となっている。一方1990年代にCdSよりも吸収特性がよく、環境面においても優位なハロゲン化銅(I)微粒子分散ガラスが作製されるようになった。これら微粒子は400 nm付近にシャープなエキシトン吸収を持ち、短波長の光を吸収することから、これら微粒子をガラス中に分散させることにより、傾斜幅がより狭い紫外線吸収機能を有するガラスが作製できる。また、分散させるハロゲン化銅(I)微粒子の種類を変えることにより、吸収波長を調整することが可能で、図1に示すように現在市販させているものでは、385 nmから430 nmの範囲で調整可能であることがわか

〒557-0063 大阪市西成区南津守6丁目3番6号

TEL 06-6659-1575 (代)

FAX 06-6651-7966

E-mail: tsuetsugu@isuzuglass.co.jp

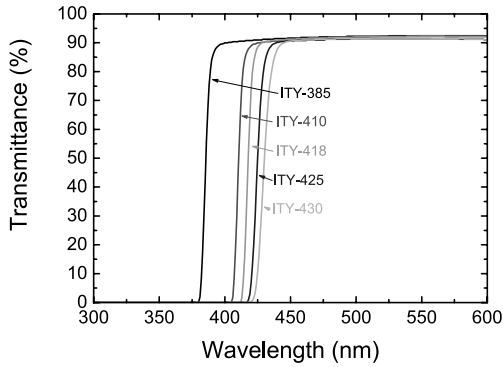


図1 ハロゲン化銅 (I) 微粒子分散ガラスの透過率曲線

る。

ハロゲン化銅 (I) 微粒子分散ガラスは、通常ガラス原料およびハロゲン化銅の原料を同時に混合、熔融し急冷してガラスにした後、ガラス転移温度付近で再熱処理することにより得ることができる。これらに対し、我々は熔融方以外でハロゲン化銅 (I) 微粒子分散ガラスを作製することができる方法を見いだしたため、本稿ではその方法について報告する。

2. ステイン法によるハロゲン化銅 (I) 微粒子分散ガラスの作製

ステイン法は、ステインと呼ばれる銅や銀等の無機化合物と、有機樹脂、有機溶媒を混合したペースト状の混合物を、ガラス表面に塗布し、熱処理することによってガラス表面を着色する、古典的な着色技術である。着色のメカニズムは、ステイン中の銅や銀が一価のイオンとしてガラス中に拡散し、ガラス内で還元され銅や銀の原子となり、さらにこれらの原子が会合し、ナノ微粒子となって析出する。これらのナノ微粒子は可視域に吸収があるため着色すると考えられる。またこの着色はガラスに染料を付着させ着色させるのではなく、ガラスそのものが表面付近で着色している点が重要である。このようにステイン法はステイン中の金属イオンがガラス中に侵入し、ガラス中の電気的中性の原理を保つためにアルカリイオンが出て行く、

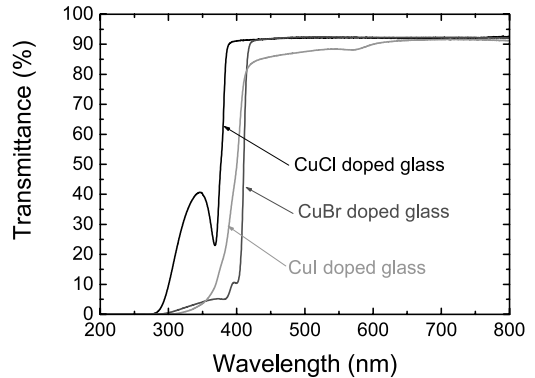


図2 ステイン法により作製したハロゲン化銅 (I) 微粒子分散ガラスの透過率曲線

すなわちガラスのイオン交換プロセスが含まれていると考えられる。従って、たとえばハロゲン化物を含有したガラス中にステイン法により銅を導入すれば、ガラス表面層域にハロゲン化銅 (I) 微粒子が生成されるのではないかと考えた。実際に種々のハロゲン化物 (Cl, Br, I) を含有したガラスにステイン法により銅を導入したところ、図2のようにハロゲン化銅 (I) 微粒子のエキソトン吸収と思われる吸収が観察されたことから、ステイン法によりハロゲン化

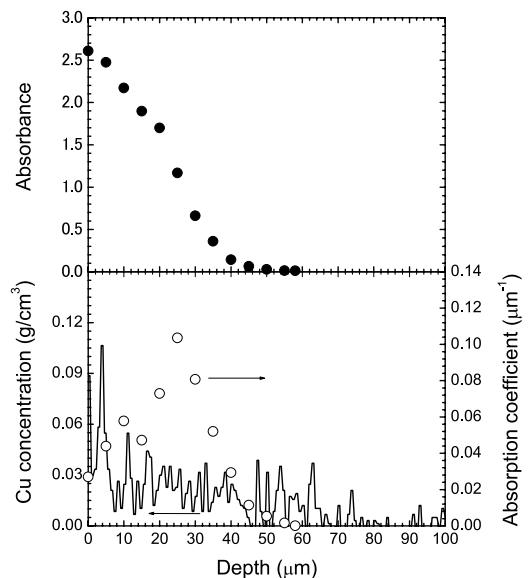


図3 ステイン法により作製したCuBr微粒子分散ガラスについて、Cuの分布 (—) およびCuBrの吸収 (●) および分布 (○)

銅 (I) 微粒子がガラス中に生成されたと考えられる。

さらに CuBr を例に、ハロゲン化銅 (I) 微粒子の生成について分析した結果を図 3 に示す。この図は Cu の分布は EDX (エネルギー分散型 X 線マイクロアナライザー) で、CuBr の分布は 5 μm づつ研磨し、その都度吸収スペクトルを測定し、エキシトン吸収の変化を調べたものである。この条件では CuBr は表面より約 60 μm まで分散していることがわかる。また、Cu は拡散によるもののため、表面より徐々に減少しているのに対し、CuBr は表面より少し侵入した場所 (20 μm から 30 μm) のところで多く分散していることがわかった。

3. おわりに

ステイン法は①どのような形状のガラス表面にも、表面に沿って均一にイオン土導入できる、②ステインの塗布した部分にのみイオンを導入できるなどの特徴がある。従って、任意の形状のハロゲン化物イオン含有ガラスの任意の表面部分にステイン処理を行えば、均一にハロ

ゲン化銅 (I) 微粒子を析出させることができるため、紫外光遮断機能を賦与することが可能である。この特徴を活かし図 4 のような紫外光遮断機能を有するレンズアレイを作製することができた。さらに本稿で紹介した方法で作製する紫外光シャープカットガラスでは干渉型では困難な複雑な形状のガラス製品にも応用できるため、今後様々な利用方法が期待できる。なお、本稿の内容は (独) 科学技術振興機構の委託開発事業において実施されたものである。

参考文献

- K. Kadono, H. Tanaka., T. Tarumi, Phys. Chem. Glass, 3541 (1994)
- T. Tarumi, T. Einishi, JP Patent 2518749, US Patent 5242869
- Data book of filter produced by Isuzu Glass Co. LTD.,
- W. A. Weyl, I Coloured Glasses, Dawson's of Pall Mall, 2 nd edn., P. 433 (1959)
- K. Kadono, T. Suetsugu, T. Ohtani, T. Einishi, T. Tarumi, T. Yazawa, J. Mat. Res., 20 (9), (2005)
- K. Kadono, T. Suetsugu, T. Ohtani, T. Einishi, T. Tarumi, T. Yazawa J. of Non-Cryst. Solids, 353, (2007)

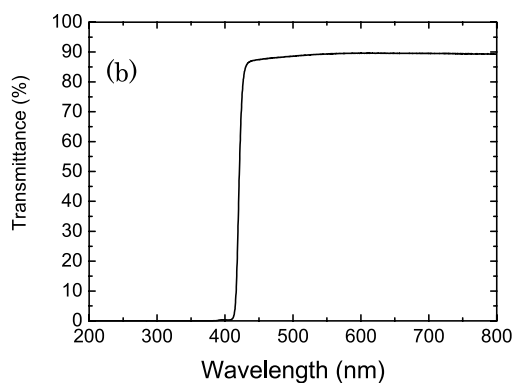
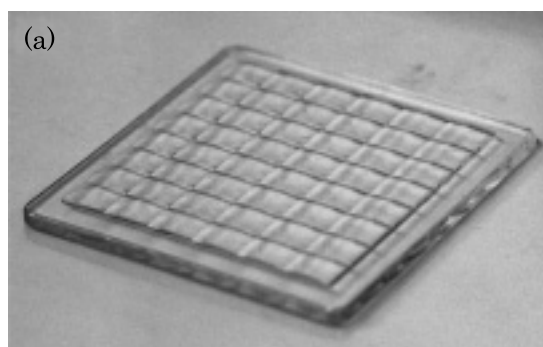


図 4 (a) 紫外線遮断機能を有するレンズアレイおよび (b) その透過率曲線