

H26.1.27

第31回 無機材料に関する最近の研究成果発表会

無共溶媒ゾル-ゲル法によるシリカ系材料の開発： 光機能性シリカガラスとポリシルセスキオキサン

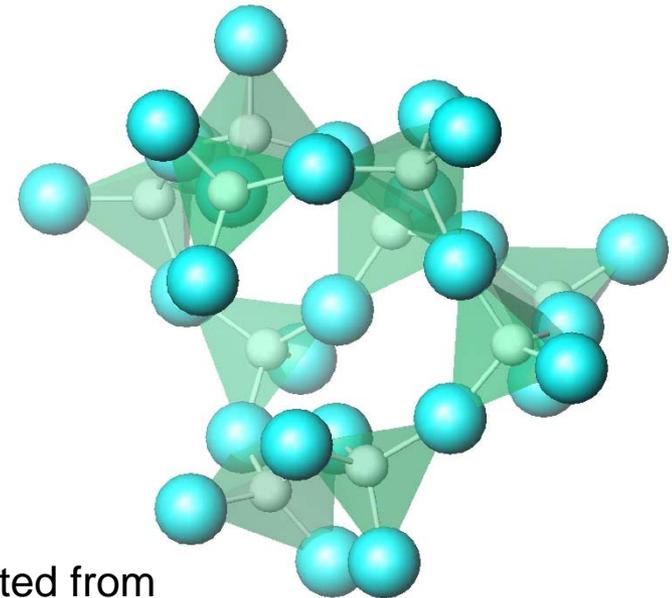
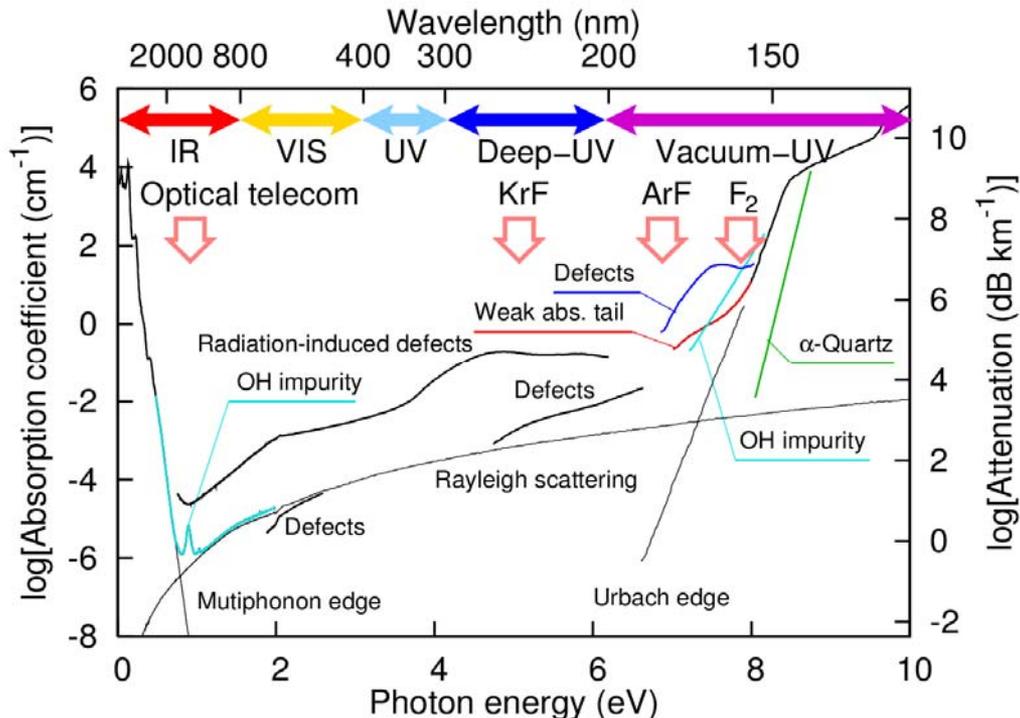
首都大学東京 大学院都市環境科学研究科

分子応用化学域

准教授 梶原 浩一

シリカガラス(アモルファスSiO₂):ガラスの王様

- Si-O結合のみからなる非晶質材料
- 優れた透明性(赤外-深紫外域)、良好な照射耐性
- 良好な化学的安定性、機械的強度
- 自由な成形性 → 光ファイバー



Adapted from
D. L. Griscom,
J. Ceram. Soc. Jpn., **99**, 923 (1991)

シリカガラスの応用

- 光通信ファイバー、光リソグラフィ
- ファイバーレーザー

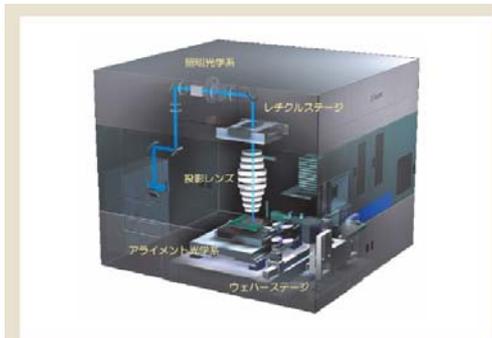


図1 ステッパーの内部構造 (概略図)

ステッパーの心臓部は、中央に位置する投影レンズ。図からはわかりにくいですが、全長1m以上、レンズ枚数は20枚を超える。分解能は、初期のg線量産機では1μmであったのに対し、最新のArF量産機では65nm(0.065μm)の線幅にまで対応している。



図3 投影レンズ用石英ガラス

投影レンズ用石英ガラスの最大外径は、300mmを超える。このサイズで高品質な材料を製造しなくてはならない。

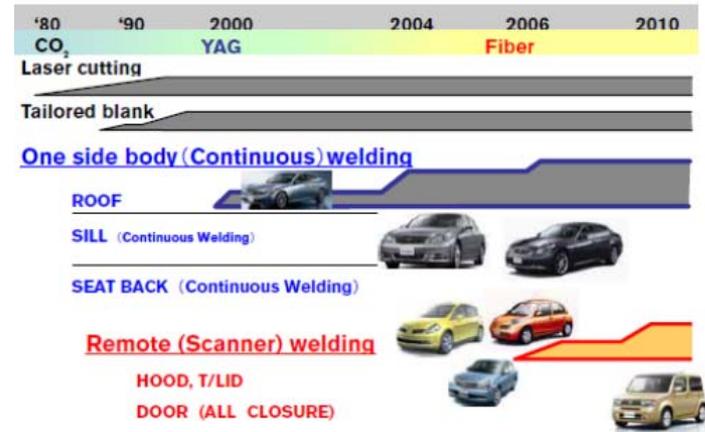


図2 自動車ボディへのレーザ加工適用の経緯

木戸一博、「半導体露光装置用光学材料」、セラミックス 41, 874 (2006)
セラミックス博物館 日本セラミックス協会Web

高坂繁弘、応用物理学会 2010年秋期講演会 シンポジウム
「産業応用を拓くファイバーレーザーとその応用」講演報告

http://www.jsap.or.jp/activities/annualmeetings/2010/pdf/2010sympo71_17.pdf

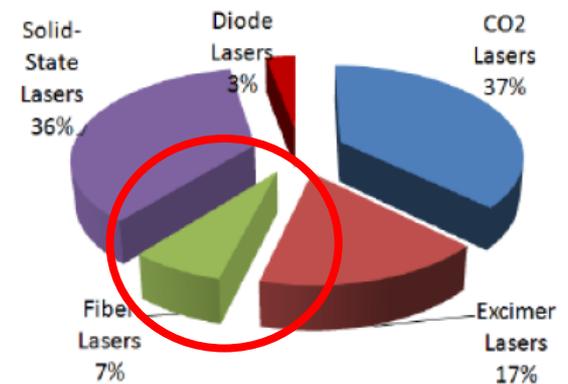


図1 加工用レーザの世界マーケット

シリカガラスの合成法(気相合成法)

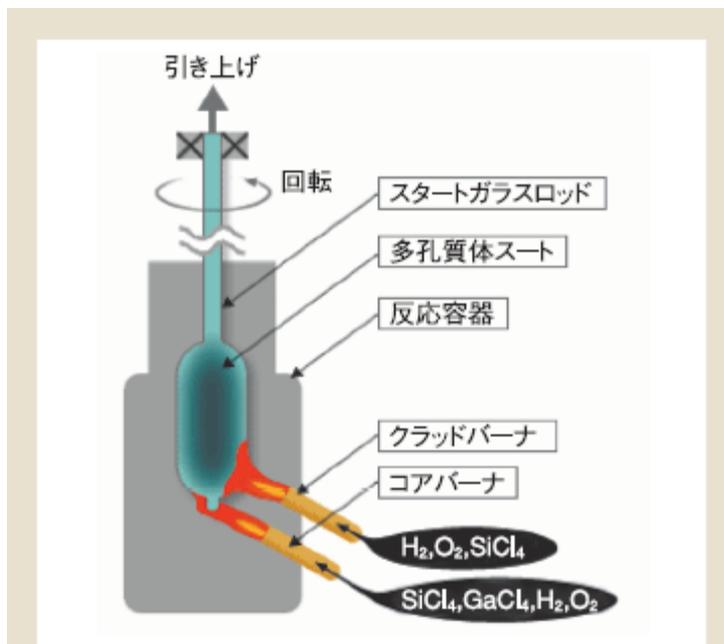


図8 VAD法の概略図

バーナからの酸水素火炎内で原料を反応させガラス微粒子を生成させる。スタートガラスロッドをターゲットとしてガラス粒子を堆積させ、ロッドを徐々に引き上げることにより、スートと呼ばれる多孔質体を形成する。

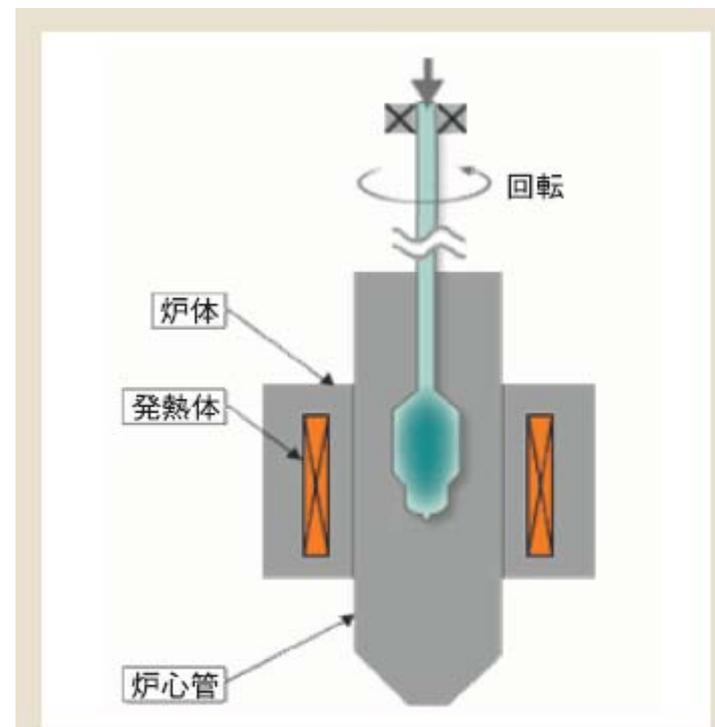


図9 ガラス化工程によるプリフォーム作製図

スートと呼ばれる多孔質体を高温脱水雰囲気下で処理した後、昇温して加熱処理を行い、そのスートを稠密化させ光ファイバプリフォームと呼ばれる透明なガラスになる。

ゾル-ゲル法によるシリカガラスの合成

● バルク(モノリス)の合成 1980年代に脚光

表2.1 ゾル-ゲル法関係国際会議

名称	開催年	世話人
第1回ゲルワークショップ	1981	V. Gottardi ⁶⁾
第1回ウルトラストラクチャープロセッシング会議	1982	L. L. Hench ⁷⁾
第2回ゲルワークショップ	1983	H. Scholze ⁸⁾
第1回ペターセラミックススルーケミストリーシンポジウム	1984	C. J. Brinker ⁹⁾
第2回ウルトラストラクチャープロセッシング会議	1985	L. L. Hench ¹⁰⁾
第3回ゲルワークショップ	1985	J. Zarzycki ¹¹⁾
第2回ペターセラミックススルーケミストリーシンポジウム	1986	C. J. Brinker ¹²⁾
第3回ウルトラストラクチャープロセッシング会議	1987	J. D. Mackenzie ¹³⁾
第4回ゲルワークショップ	1987	作花済夫 ¹⁴⁾

作花済夫 ゾル-ゲル法の科学 アグネ承風社(1988)
T. Adachi, S. Sakka, *J. Mater. Sci.* **22**, 4407(1987)

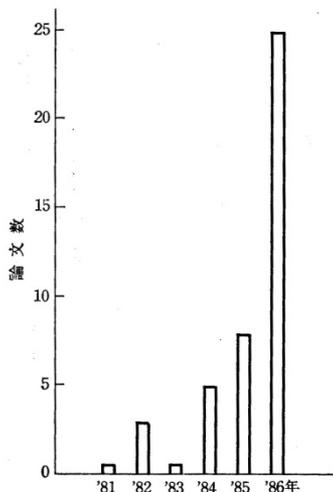


図2.1 Journal of Non-Crystalline Solids のレギュラー版中のゾル-ゲルガラスに関する論文の数の推移

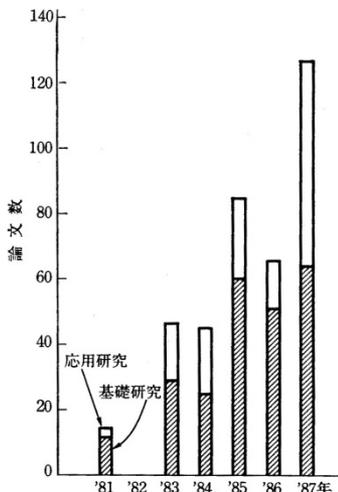
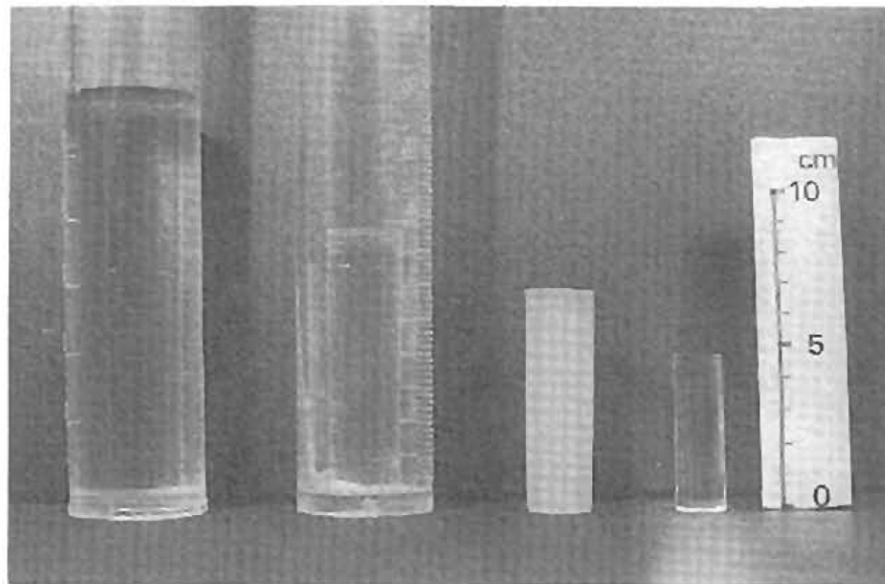


図2.2 3種のゾル-ゲル関係国際会議における論文の数の推移。応用研究：バルク体，ファイバー，コーティング，粉末，有機-無機複合体，エアロゾル



(a) 出発溶液 (b) 湿潤ゲル (c) 乾燥ゲル (d) シリカガラス

液相合成法(ゾル-ゲル法)によるシリカガラスの合成

- 長所

- 機能元素のドーピングが容易

- ドーパントの種類選択、濃度調節の自由度が大きい

- 融点以下(非平衡状態)でのシリカガラスの形成

- 合成方法の工夫の余地が大きい

- 多様な前駆体、合成手順の最適化

- 短所

- バルク(モノリス)状試料の作製が困難

- 乾燥時にゲルが割れやすい、乾燥に長時間を要する

- 試薬の使用量が多い(溶媒、各種添加剤等)

ゲル乾燥時の亀裂の発生

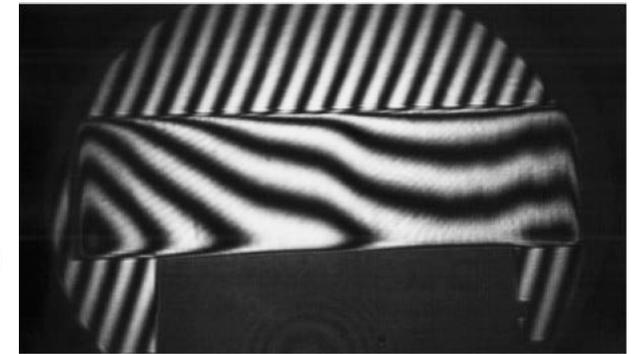
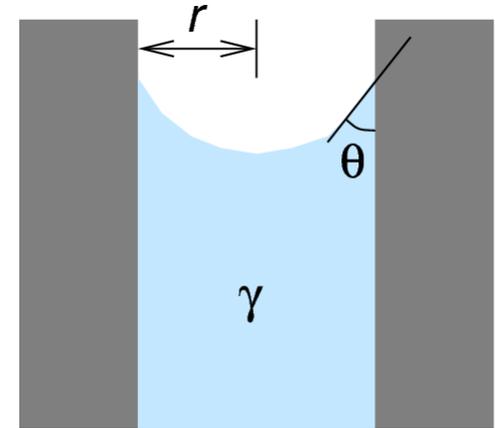
- 毛管力
$$\Delta P = \frac{2\gamma \cos \theta}{r}$$

ΔP を小さくするには...

- 細孔半径 r を大きくする
 - 熟成、相分離、シリカ微粒子添加
- 表面張力 γ を小さくする
 - 超臨界乾燥、DCCA導入
- 接触角 θ を大きくする(濡れにくくする)
 - 表面疎水化(アルキル化、フッ素化)

割れにくくするには...

- 骨格を強化する
 - 熟成、シリカ微粒子添加



Nd³⁺-doped laser glass by zeolite method
Y. Fujimoto et al.,
Jpn. J. Appl. Phys., **44**, 1764 (2005)

シリカ微粒子添加法を除くと、
簡便で使いやすい手法は少ない

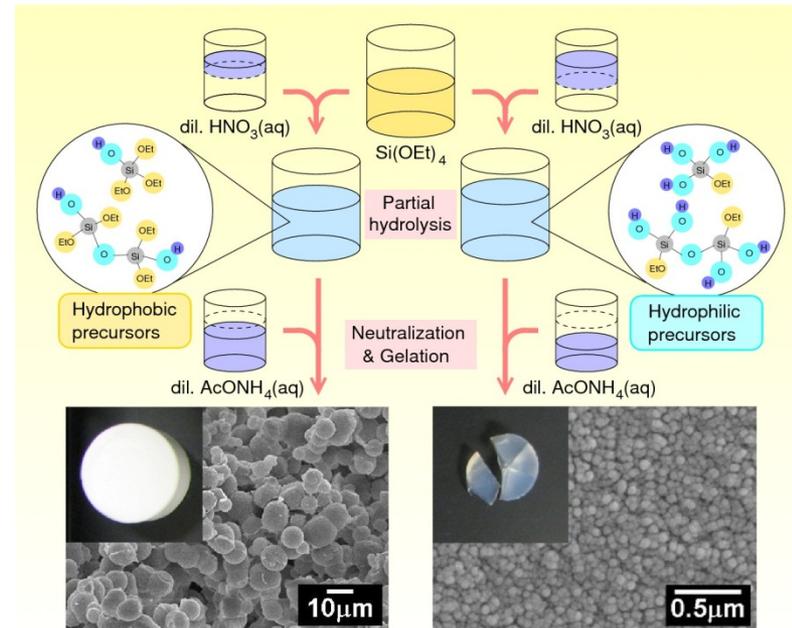
アプローチ

モノリス状シリカゲルの新しい合成法の開発

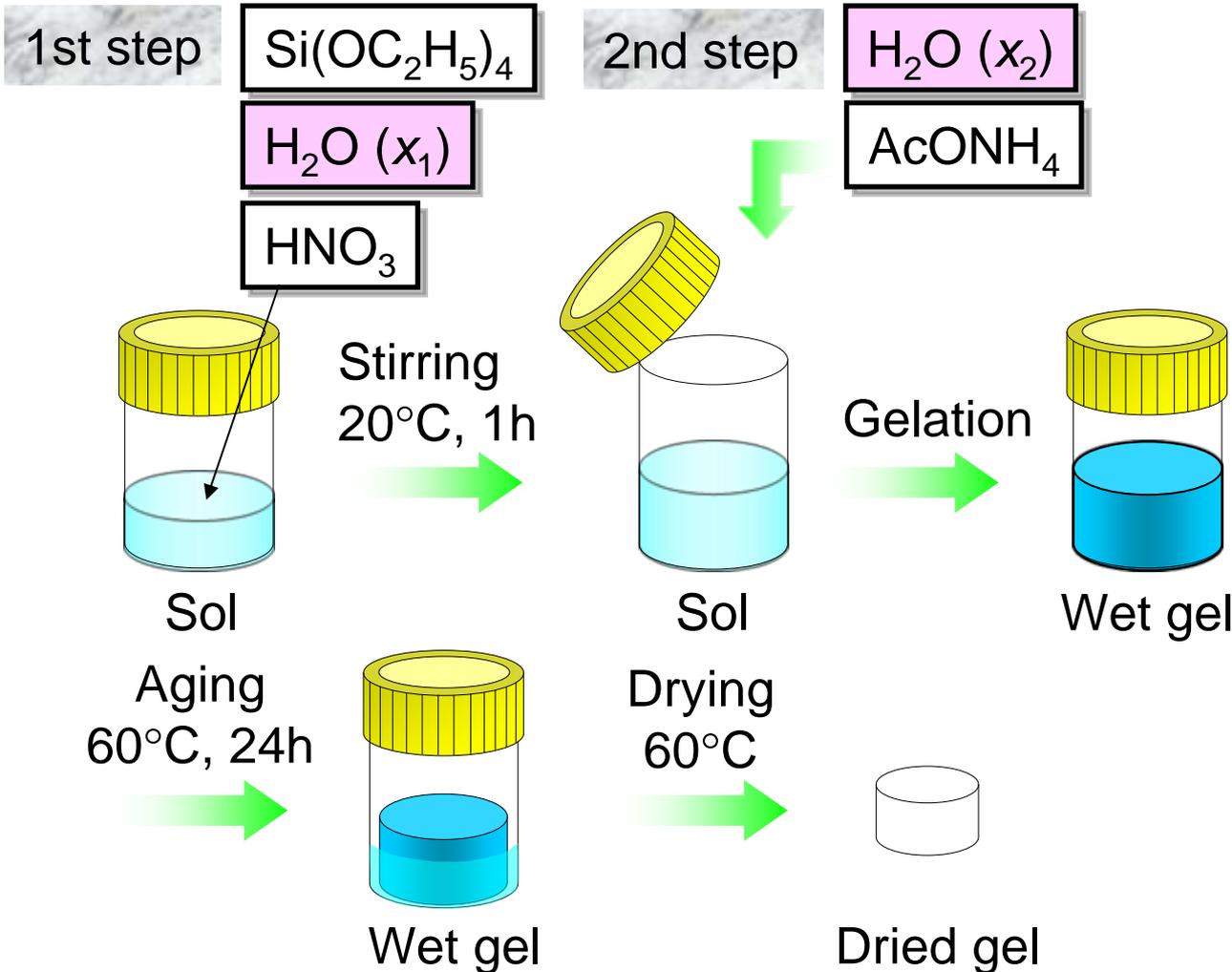
1. ケイ素源 4官能アルコキシド(TEOS)のみ
 - シリカ微粒子等も添加しない
2. 試薬の種類と使用量をできる限り減らす
 - アルコール、DCCA、高分子、界面活性剤などを使わない
3. 相分離による細孔径の増大

アプローチ 混合手順の最適化

K. Kajihara et al.
Chem. Commun., 2580 (2009)
Bull. Chem. Soc. Jpn., **82**, 1470 (2009)
Chem. Lett., **39**, 712 (2010)



実験例



Total composition

Reagents	Molar ratio
$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	1
H_2O	x_1+x_2
HNO_3	0.002
AcONH_4	0.01

x_1, x_2 : Variables

$x_1=1.8\sim 2.2$

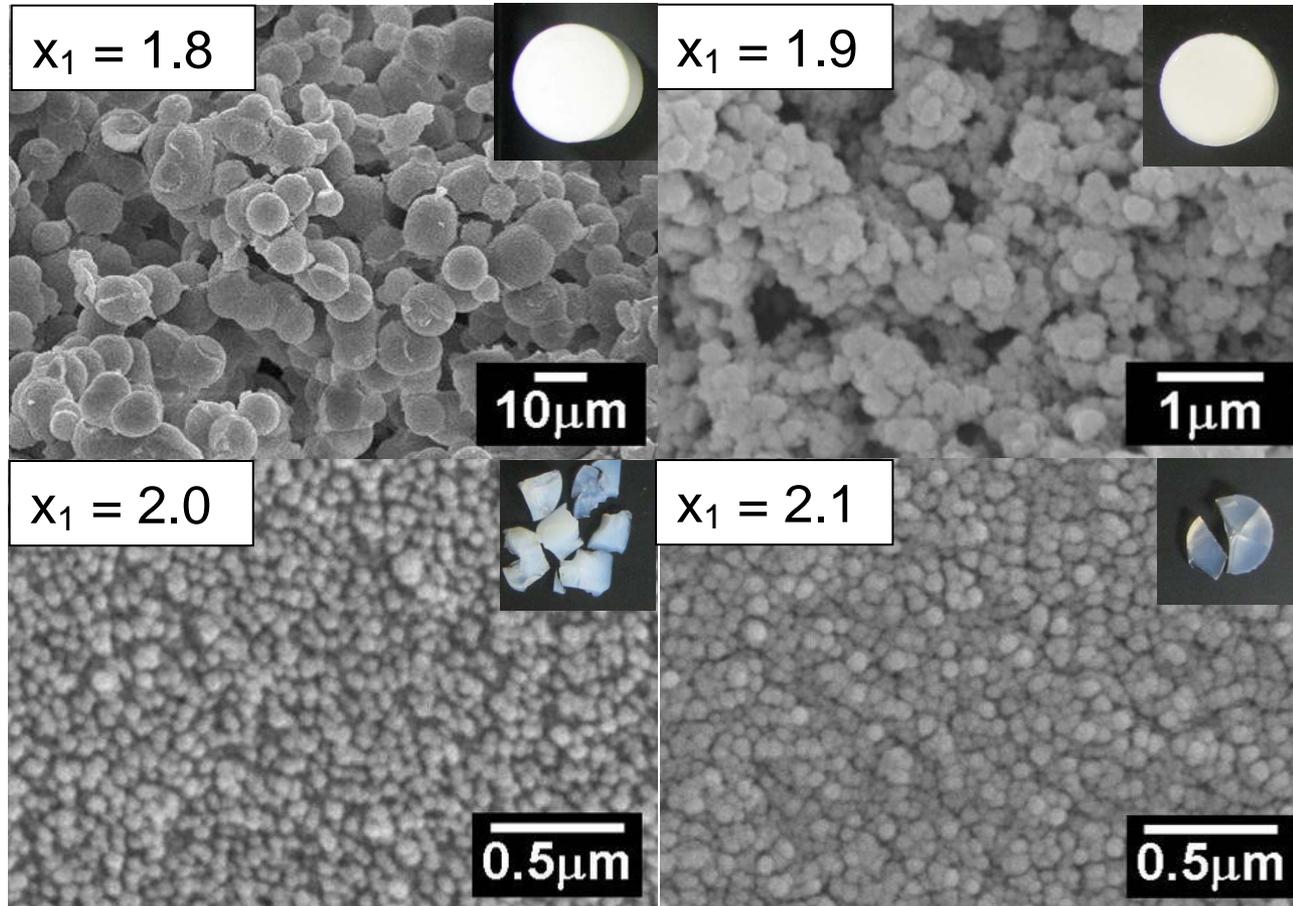
$x_1+x_2=10$

K. Kajihara, M. Hirano, H. Hosono, *Chem. Commun.*, 2580 (2009)

K. Kajihara, S. Kuwatani, R. Maehana, K. Kanamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82**, 1470 (2009)

S. Kuwatani, R. Maehana, K. Kajihara, K. Kanamura, *Chem. Lett.*, **39**, 712 (2010)

部分加水分解における水-TEOS比(x_1)の影響



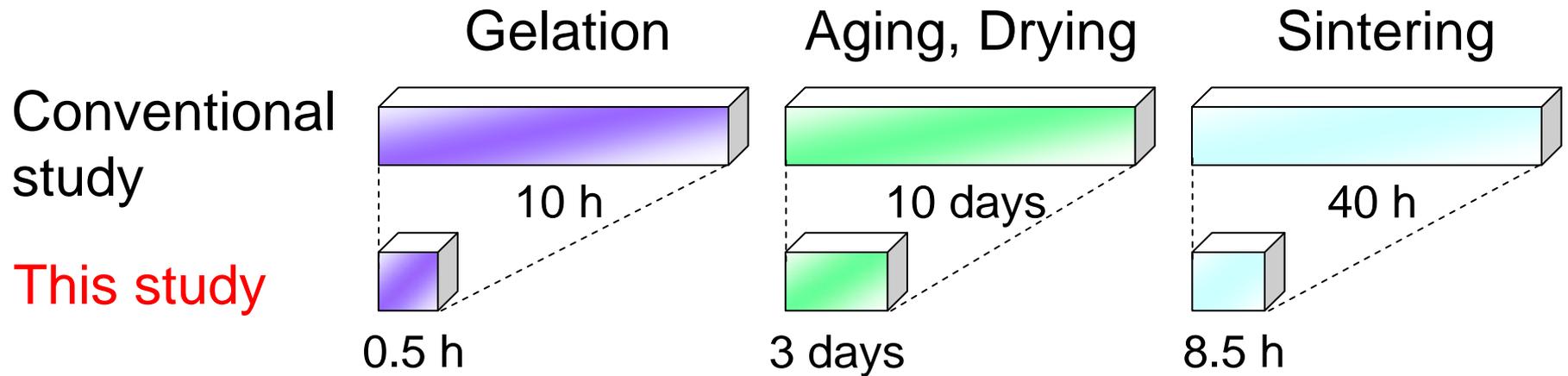
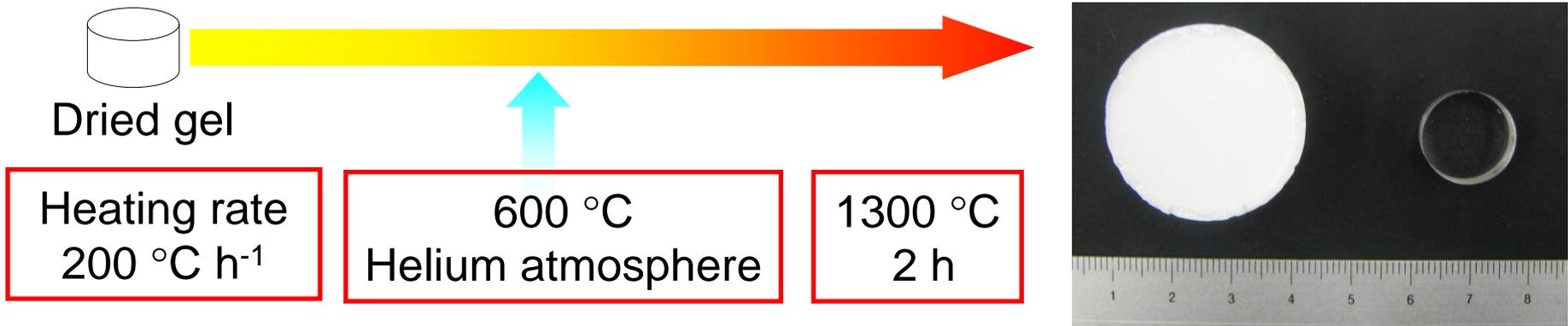
$x_1 = 1.8, 1.9$ → Large particles, large pore

$x_1 = 2.0, 2.1$ → Small particles, high density

Macroporous morphology was formed by phase-separation

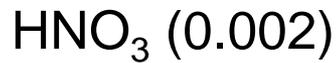
試料作製時間

- 大きい細孔径：乾燥、焼結が容易
- 短いゲル化時間



希土類-リン共ドーブシリカガラス

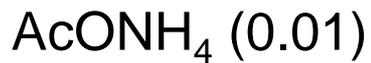
1st step
mixing



Addition
after 55min



2nd step
mixing

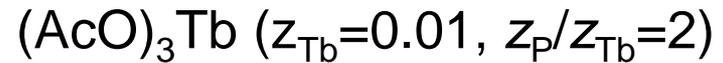


() : Molar ratio

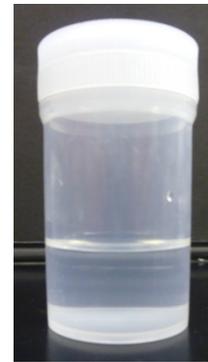
$x_1, x_2, z_P, z_{\text{RE}}$: Variables

$$x_1 + x_2 = 10$$

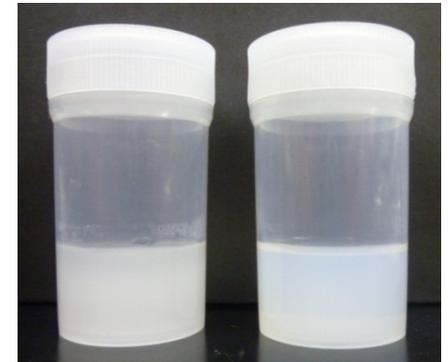
RE salt:



Sol



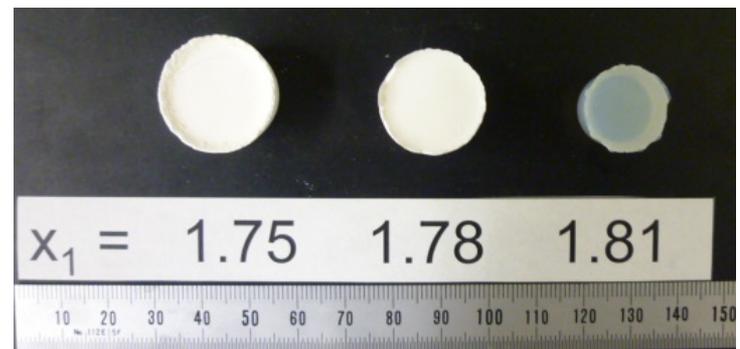
Wet gels



$x_1=1.75$

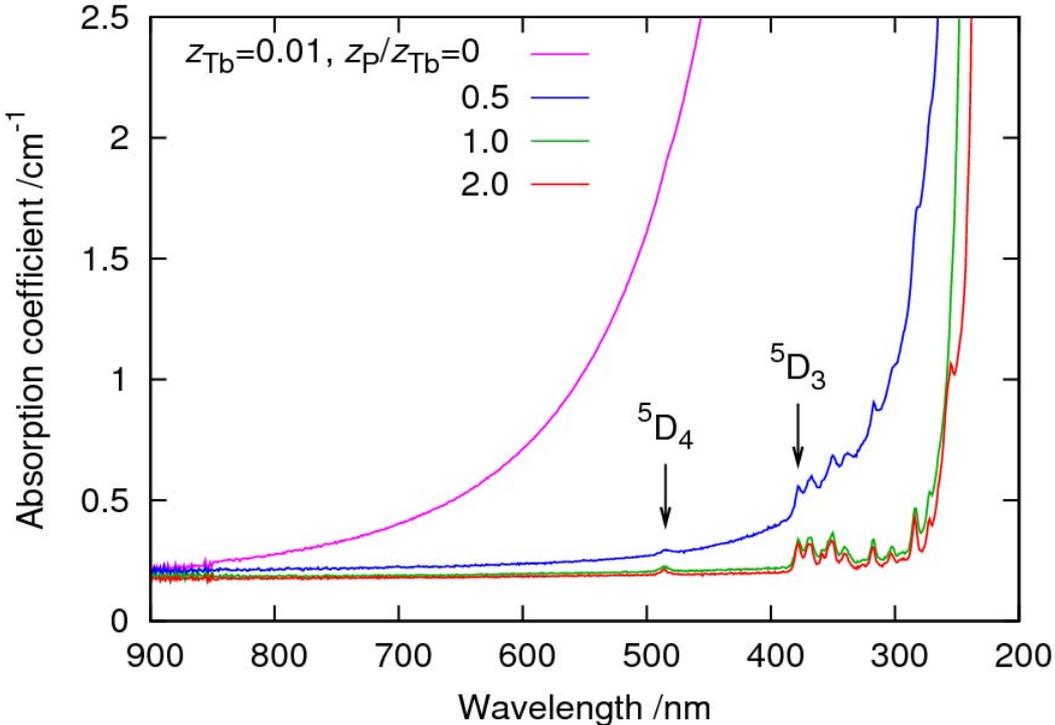
$x_1=1.81$

Dried gels



リン共添加の効果

Glass : $z_{Tb}=0.01$

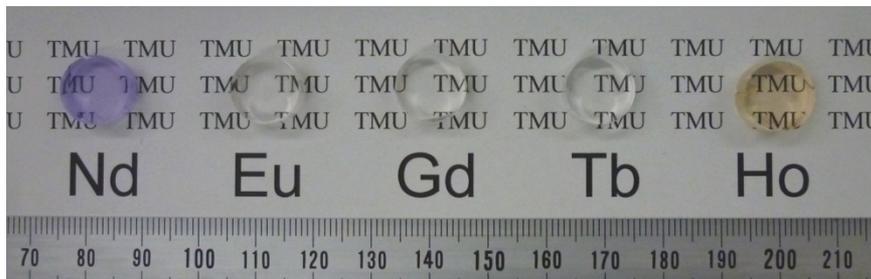


$z_P=0$

$z_P=0.01$



1200 °C, 0.5 h

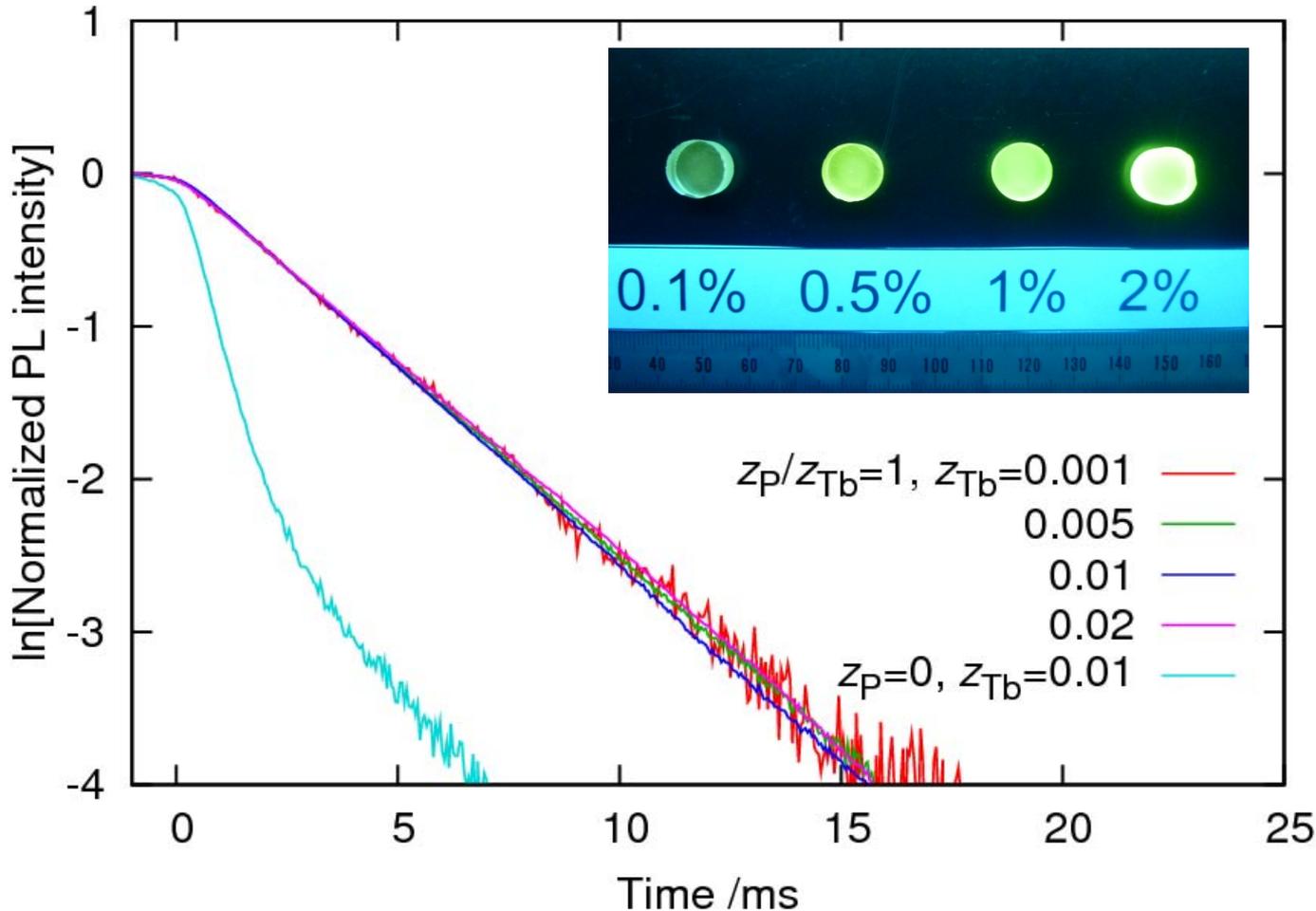


P conc. needed to obtain transparent glass

$$z_P/z_{RE} \gtrsim 1$$

発光寿命(Tb^{3+} -P共ドーブガラス)

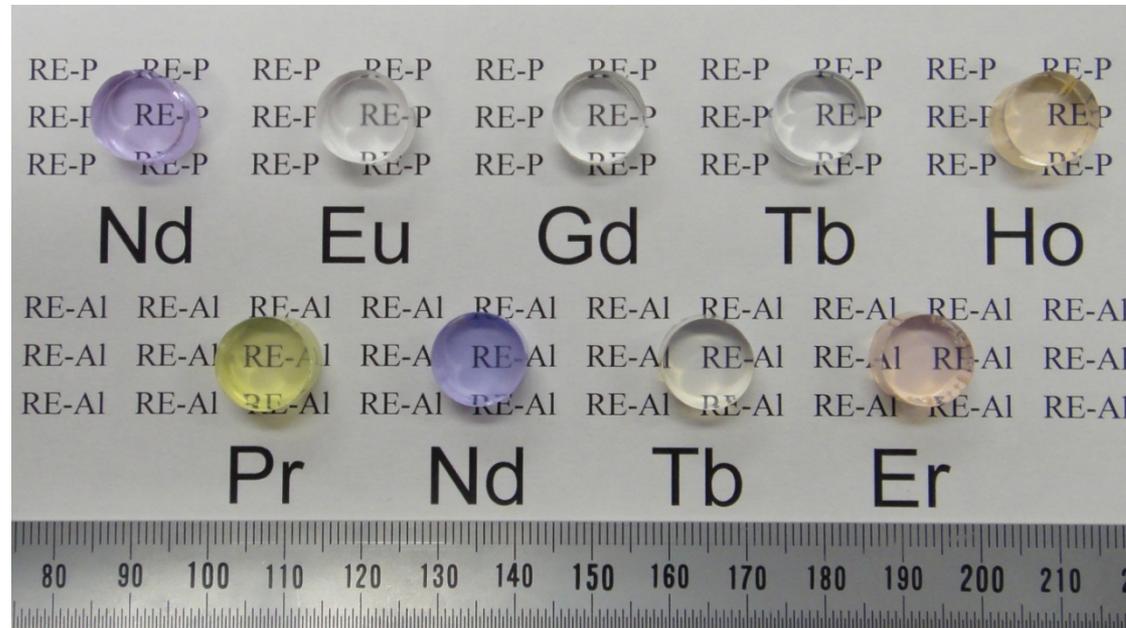
濃度消光しない明るい緑色発光



SiOH基濃度
 $\sim 10^{20} \text{cm}^{-3}$

発光寿命 $\sim 4 \text{ms}$
各種 Tb^{3+} ドーブガラス
(1.5–3.5ms)より長い

各種希土類ドーブシリカガラス



用途

- レーザー媒体
- 蛍光体
- シンチレーター

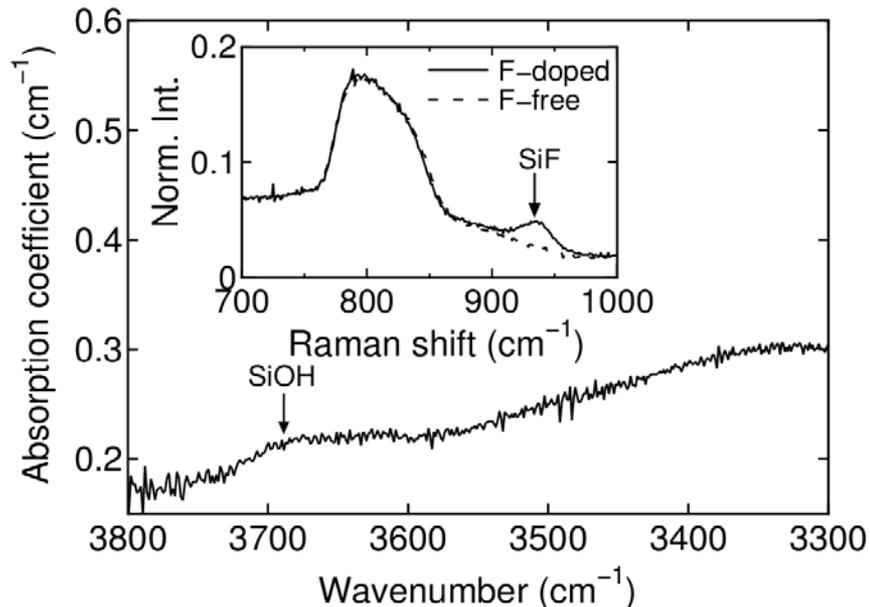
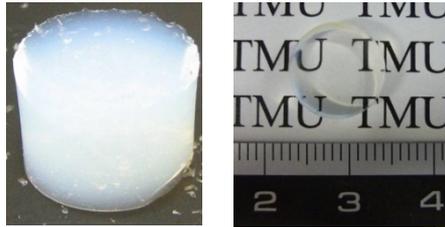
課題

- 大型化
- 希土類イオン濃度の増大
- SiOH基濃度の低減

フッ素ドーピングによるSiOH基の除去

低SiOH基濃度シリカガラス

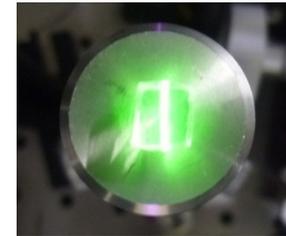
- ・ SiOH 基濃度 $\sim 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ($\sim 1 \text{ppmw}$)
- ・ 一般的なゾル-ゲル法によるシリカガラスの $\sim 1/1000$



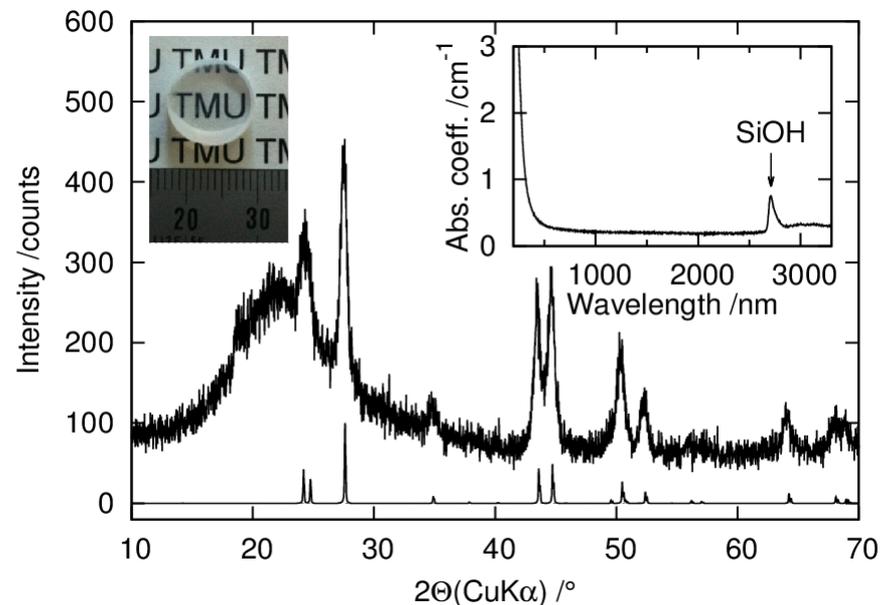
R. Maehana, S. Kuwatani, K. Kajihara, K. Kanamura, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **119**, 393 (2011)

LaF₃ナノ結晶ドーピングシリカガラス

- ・ SiOH 基濃度 $\sim 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ($\sim 10 \text{ppmw}$)
- ・ Er³⁺共ドーピングによるUC発光



(980nm励起)



K. Suzuki, K. Kajihara, K. Kanamura, *submitted*

ケイ素系有機-無機ハイブリッド材料

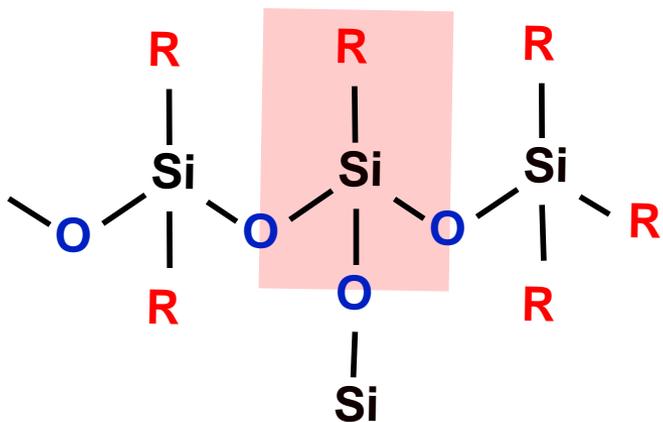
- ・ 赤外から深紫外域にわたる優れた透明性
- ・ 良好な化学的安定性、機械的強度、絶縁性
- ・ 自由な成形性 → 薄膜、モールドプレス等
- ・ 有機官能基による化学修飾が容易

光・電子デバイスの基盤材料のひとつ

- ・ 主な用途
 - 光学材料(レンズ、LEDモールド等)
 - シリコーン(オイル、レジン等)
 - 薄膜(絶縁膜、ハードコート、反射防止膜等)

ポリシルセスキオキサン

有機修飾シリカ



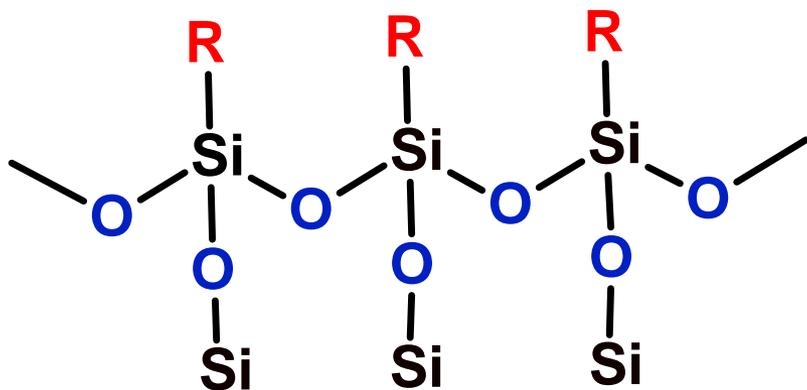
構成単位

$\text{RSiO}_{1/2}$ シロキシ

$\text{RSiO}_{2/2}$ シロキサン

$\text{RSiO}_{3/2}$ シルセスキオキサン

ポリシルセスキオキサン(PSQ)



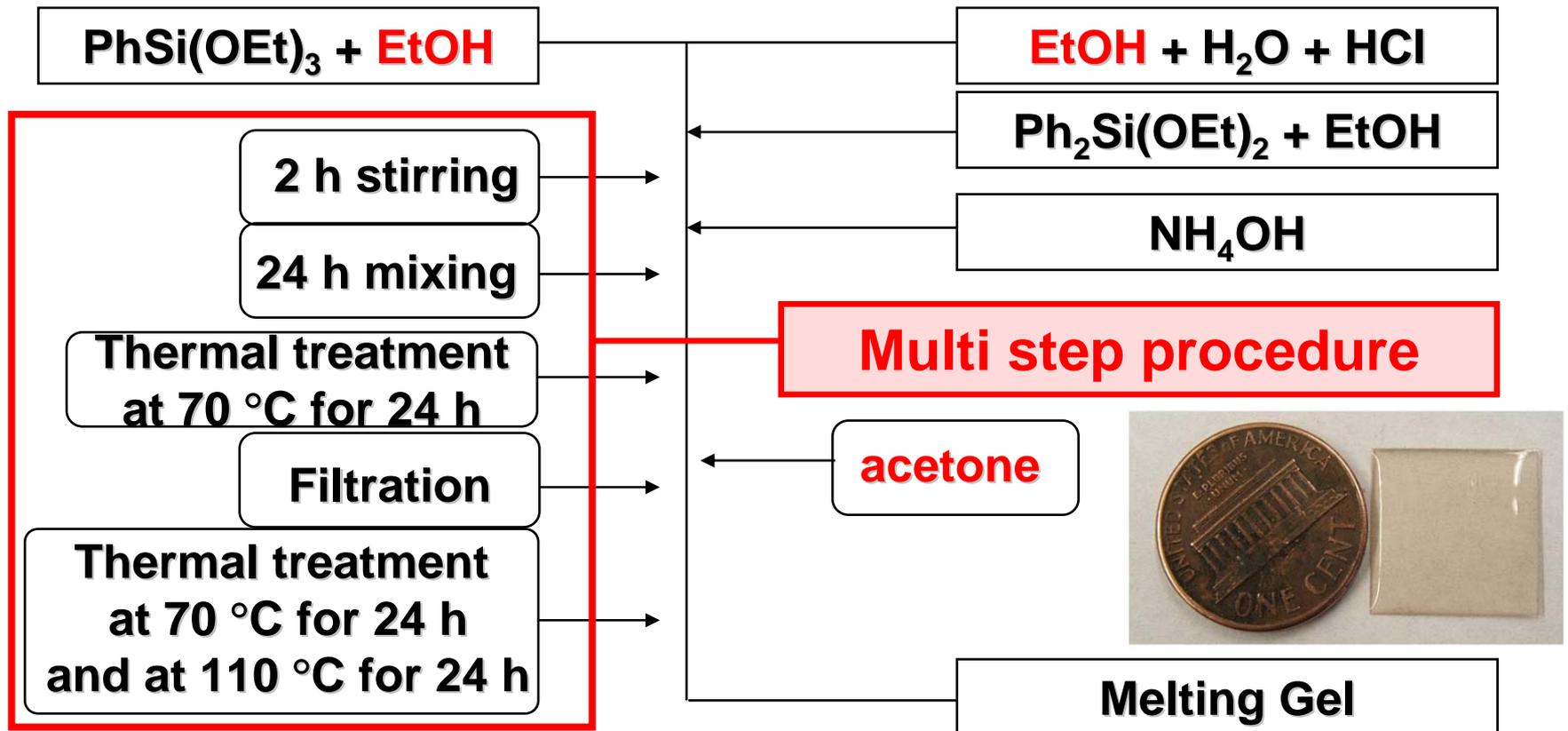
用途

- ▶ 光学材料
- ▶ 電子材料
- ▶ 耐候性材料
- ▶ 薄膜材料

etc.

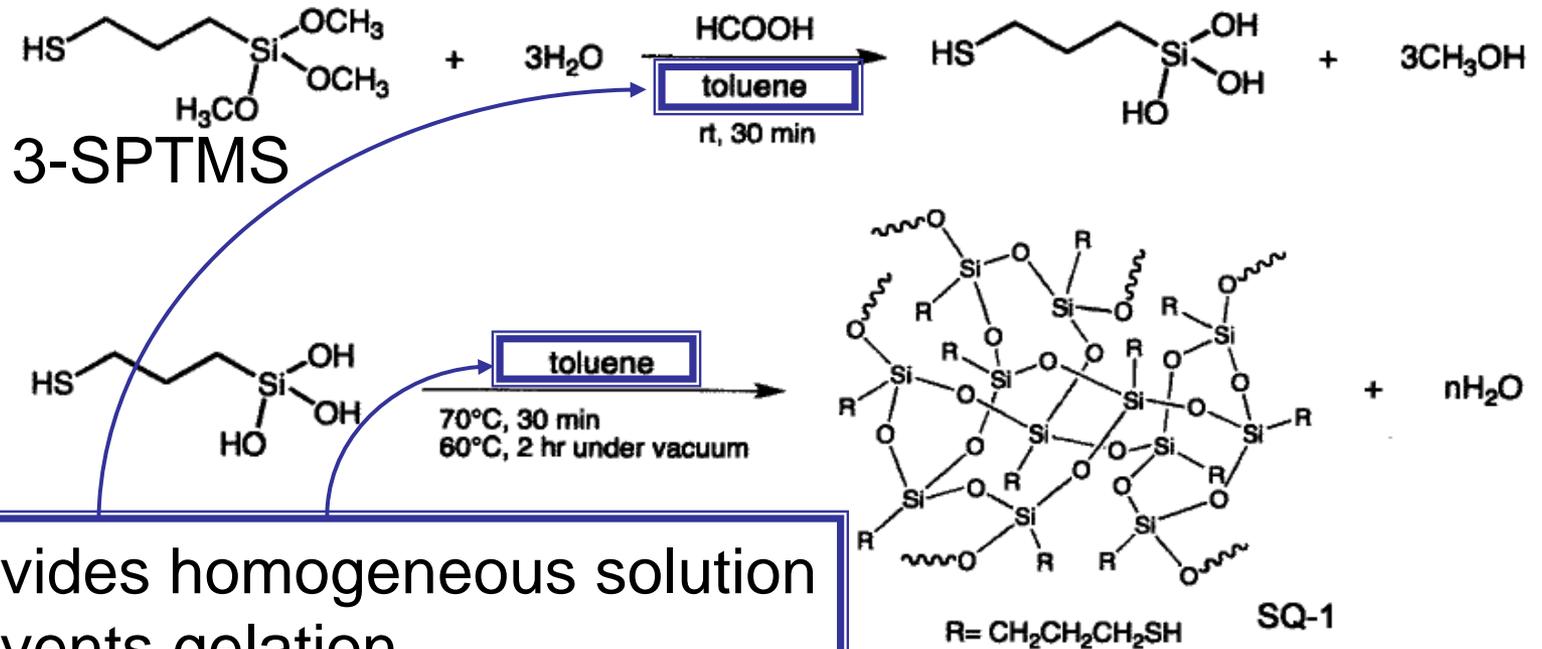
先行研究の例

- 合成法が煩雑
- 有機溶媒を使用
- 液体を得ることが困難



先行研究の例

- 有機溶媒を使用



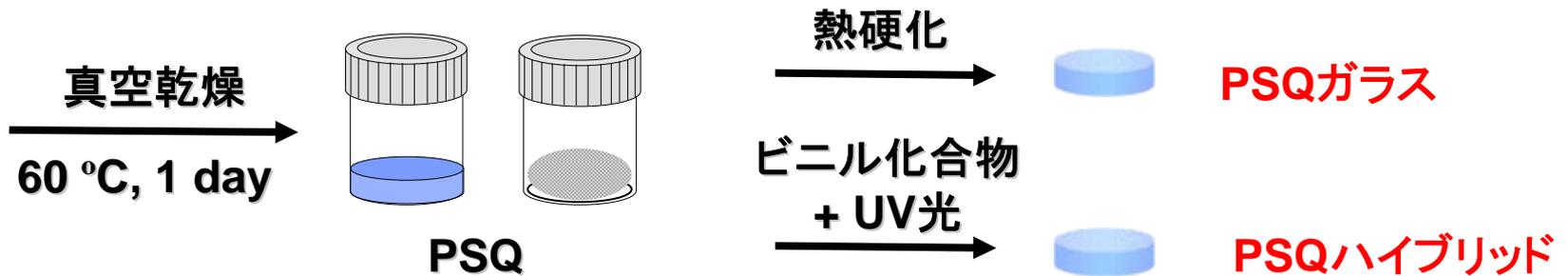
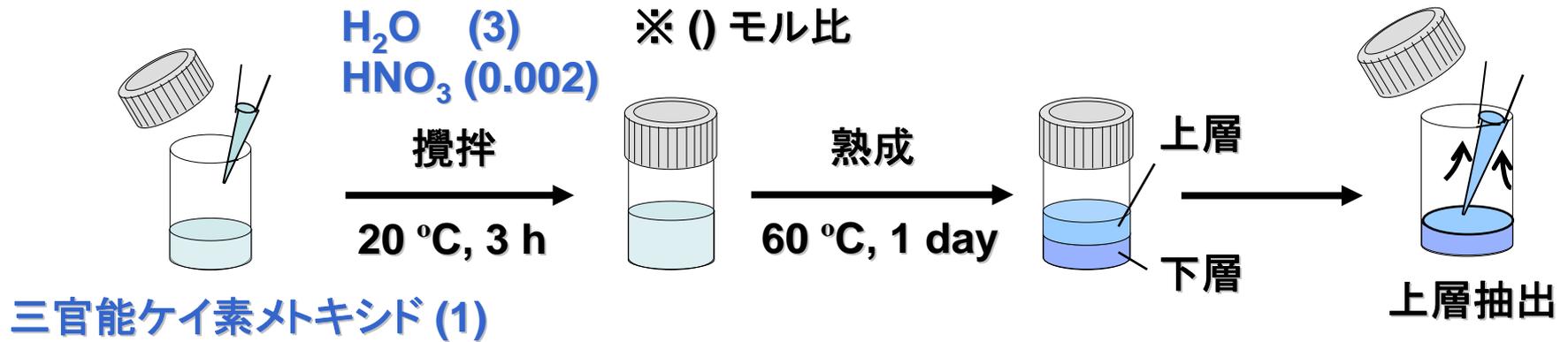
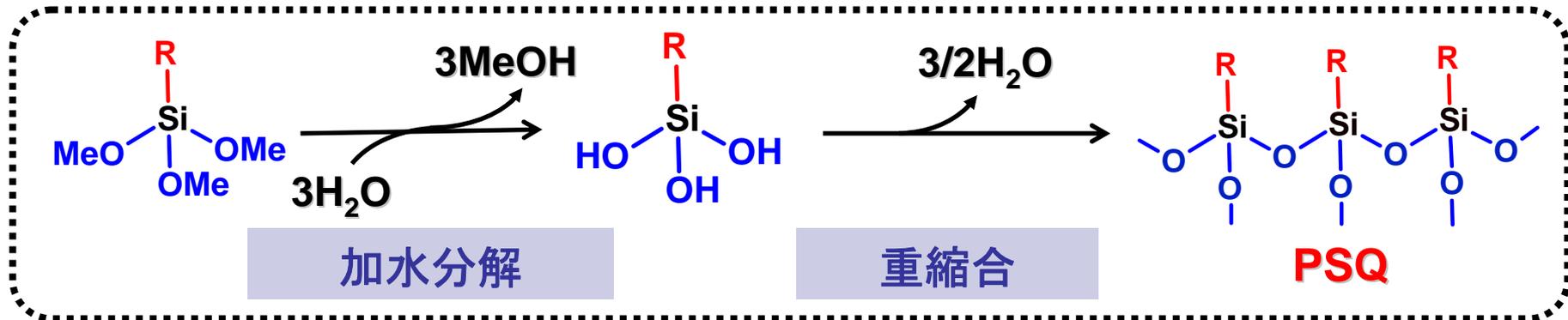
- ✓ Provides homogeneous solution
- ✓ Prevents gelation

Viscosity : 10000 mPa•s

無共溶媒ゾル-ゲル法をベースとした ポリシルセスキオキサンの新しい合成法の開発

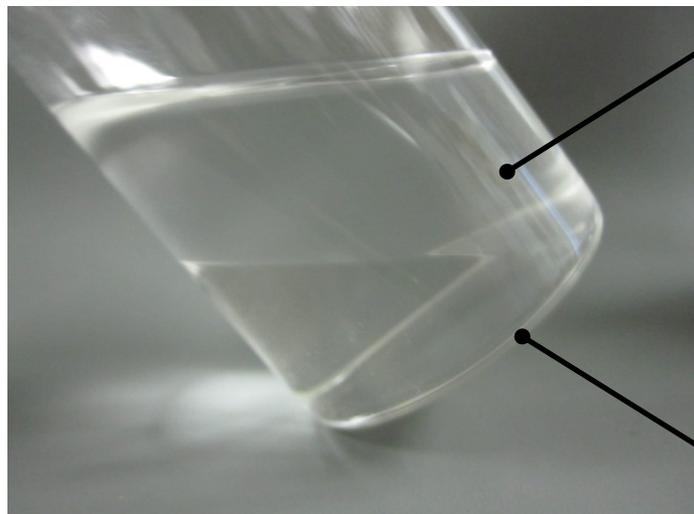
1. 主成分 ケイ素源(3官能アルコキシド)と水のみ
 - 有機溶媒は不要
2. 簡便な手順
 - 原料を混合後、熟成、乾燥するだけ
3. 液体状PSQの合成

合成手順



熟成後の液-液相分離

EtTMS系

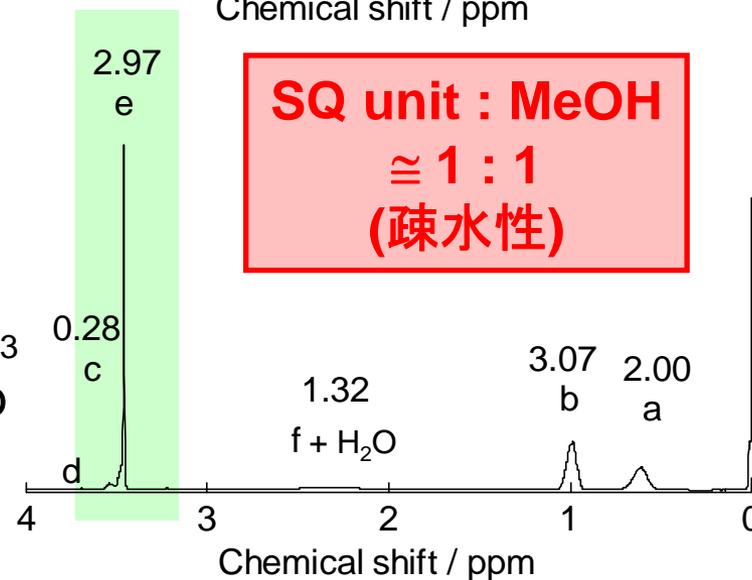
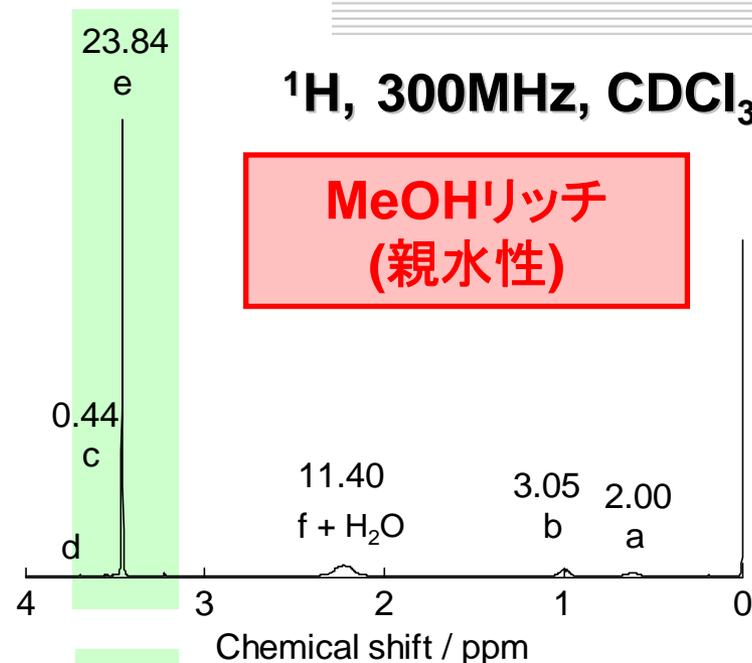
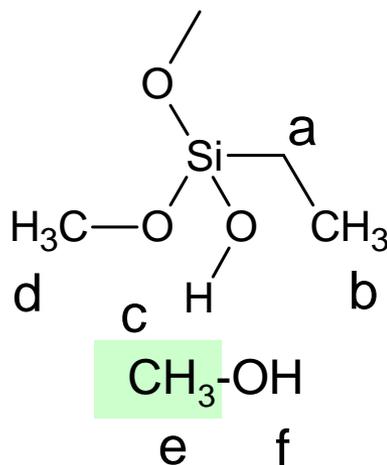


上層

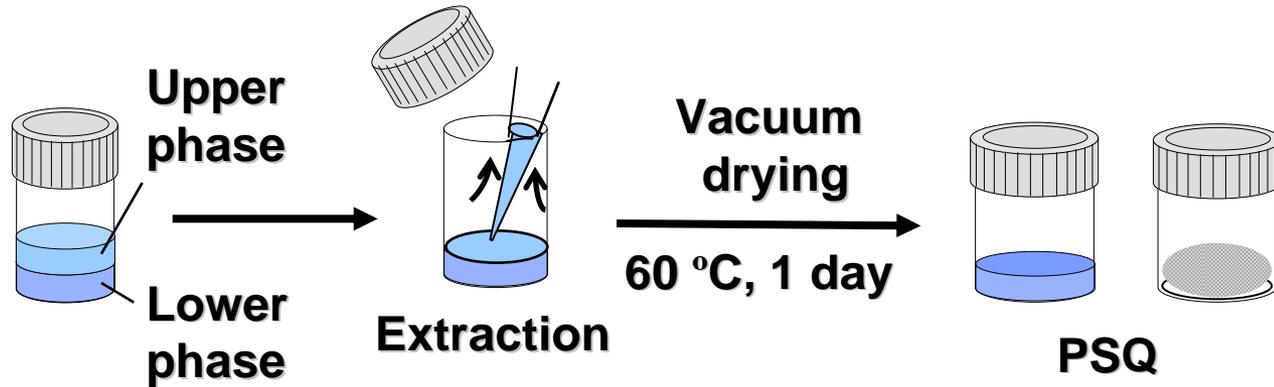
下層

	PSQ mol%	MeOH mol%
Top	27	75
Bottom	73	25

溶媒回収に利用できる可能性



PSQ液体

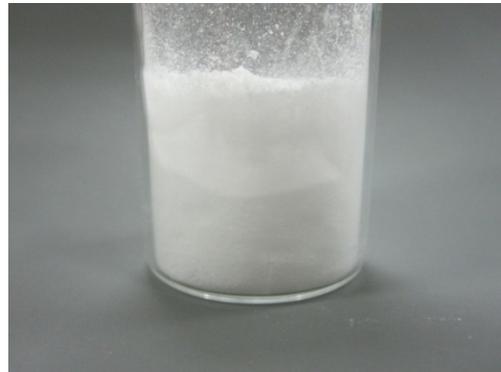


EtTMS系



PSQ液体
(非常に粘調)

PhTMS系



PSQ粉末

3-SPTMS系

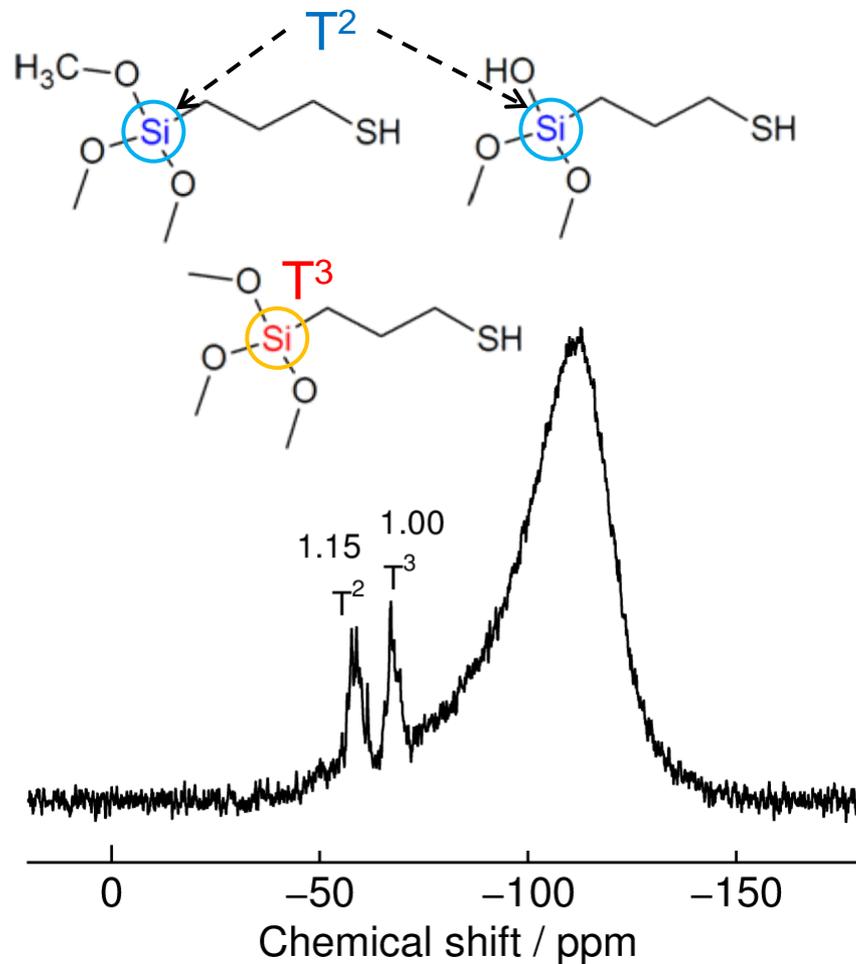
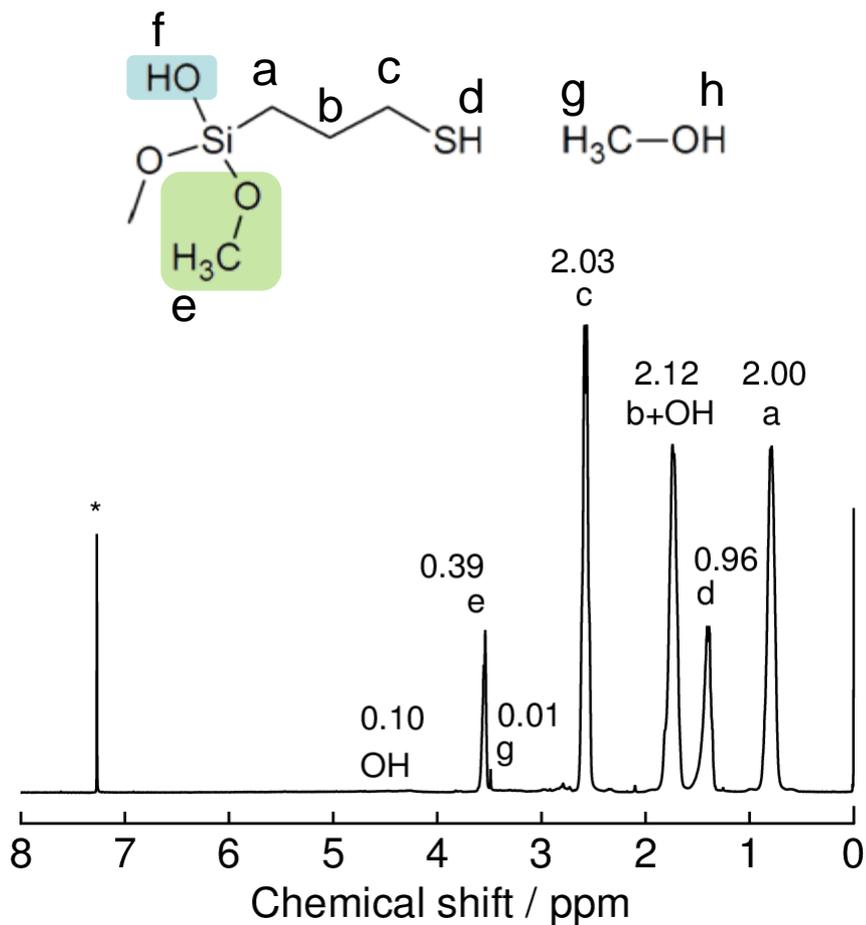


PSQ液体

$\sim 7 \times 10^3$ mPa s
1年以上液体状態を維持

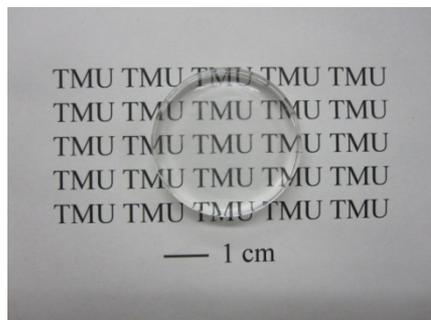
NMR (3-SPTMS系)

300 MHz, CDCl₃ (*)

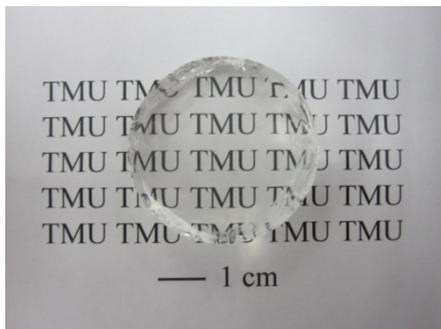


CH ₃ OH / %	SiOCH ₃ / %	SiOH / %
~0.1	~4	~14

PSQガラス



Et-PSQガラス
厚さ \cong 3.6 mm



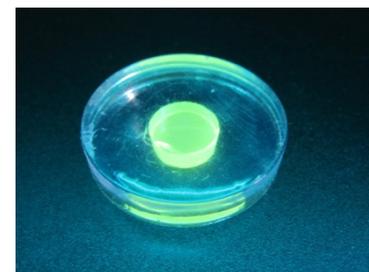
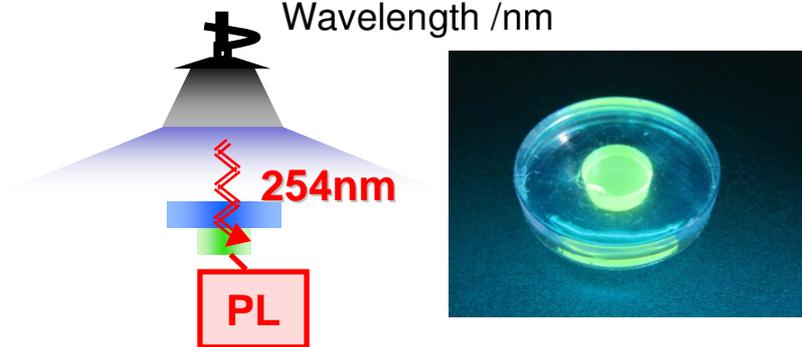
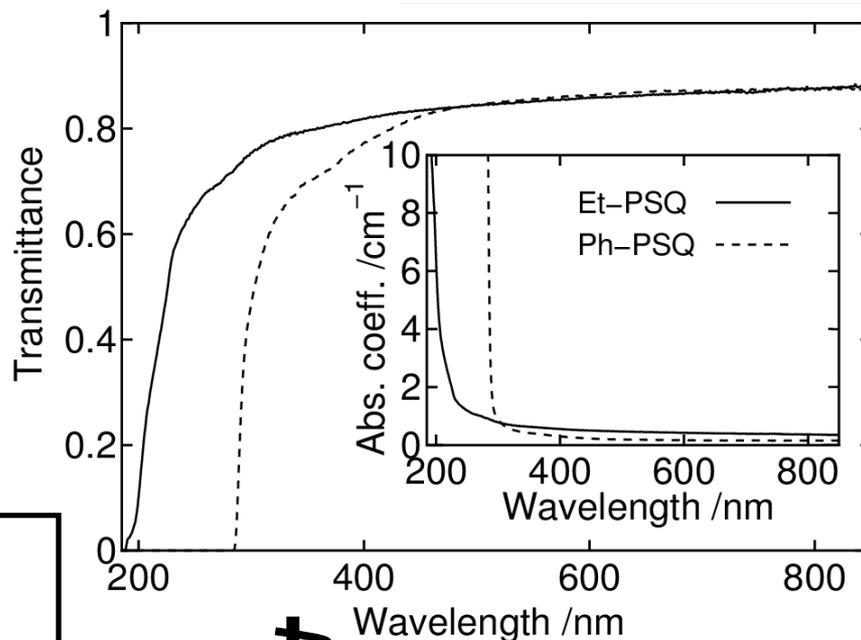
Ph-PSQガラス
厚さ \cong 8.5 mm

Et-PSQガラス

- ✓ 紫外光吸収端 \cong 210 nm
- ✓ 密度 \cong $1.22 \pm 0.03 \text{ g cm}^{-3}$

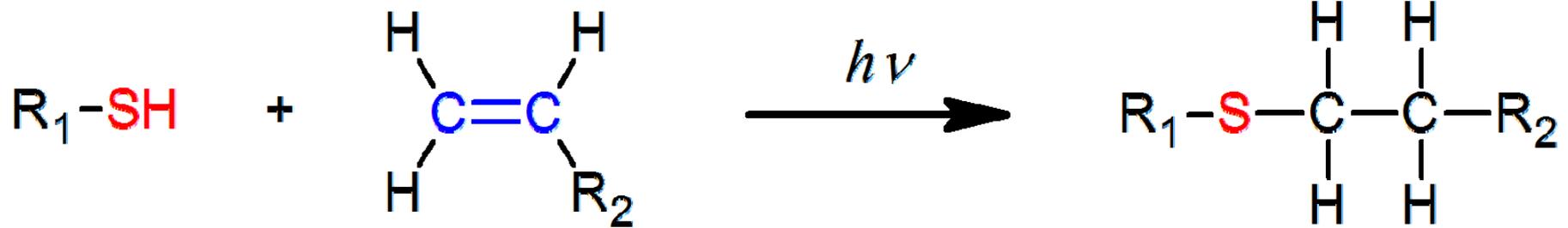
Ph-PSQガラス

- ✓ 紫外光吸収端 \cong 290 nm
- ✓ 密度 \cong $1.32 \pm 0.03 \text{ g cm}^{-3}$



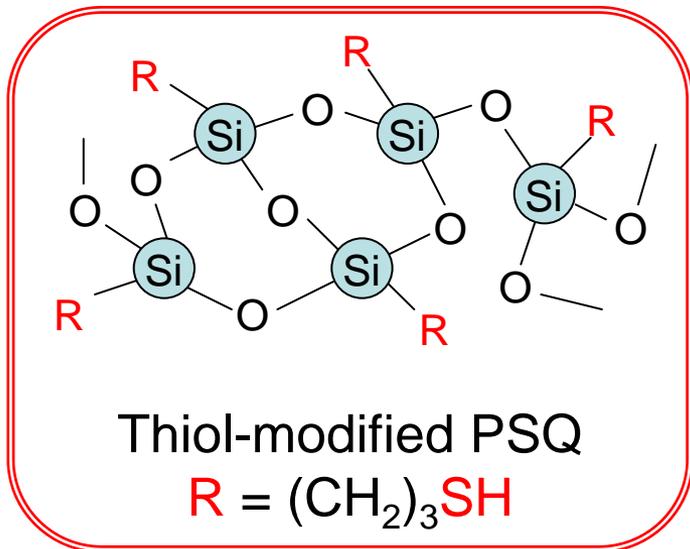
紫外透明、低密度、緻密

チオール-エン反応

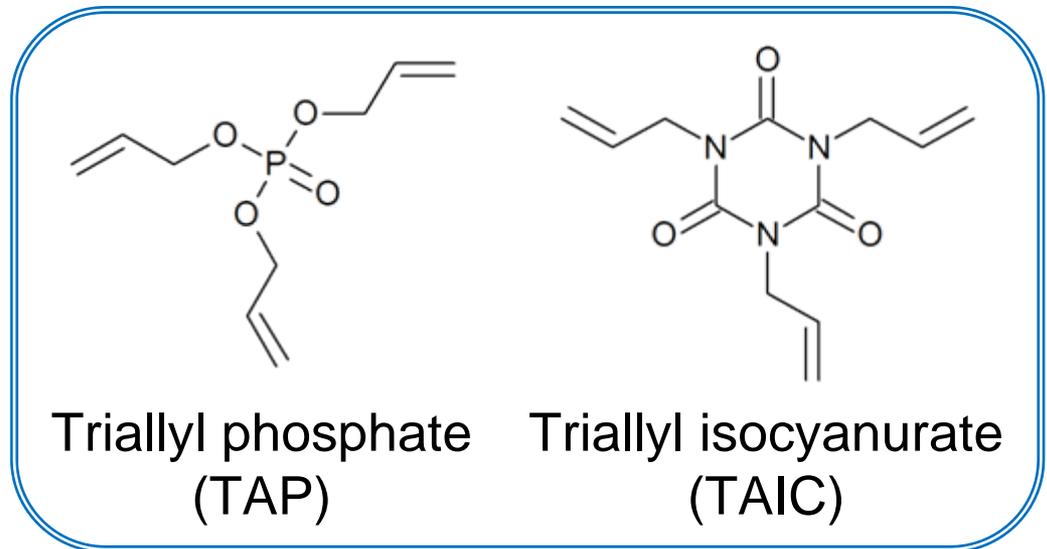


- 含硫黄高分子の合成法として有用
- 付加反応 → 副生成物なし、モノリス状試料の合成に好適

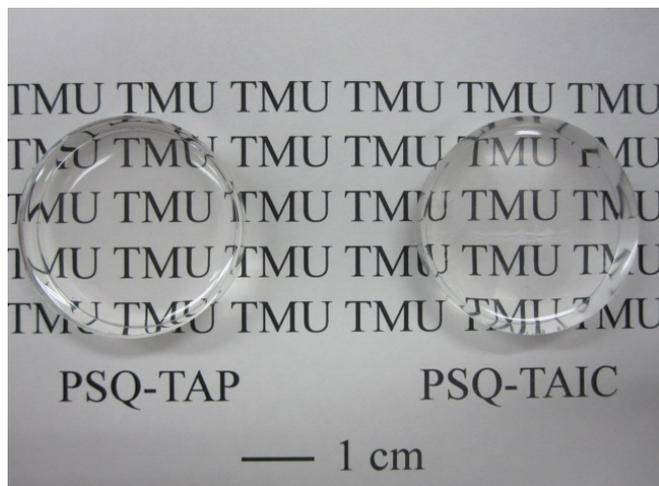
e.g. C. E. Hoyle *et al.*, *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.*, **42**, 5301 (2004)
K. Matsukawa *et al.*, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **23**, 115 (2010)



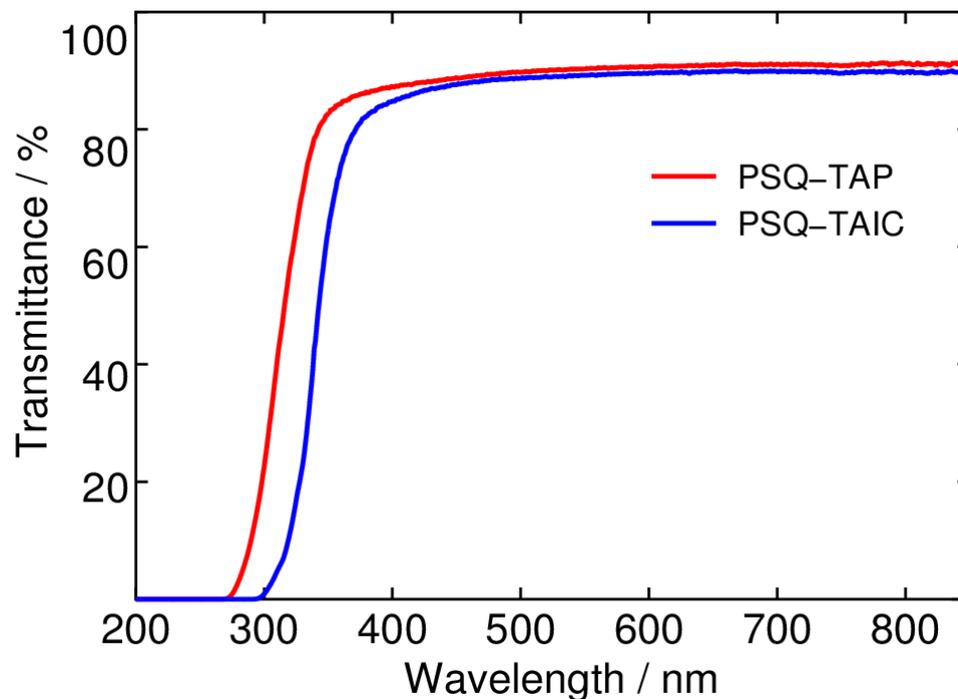
+



UV硬化型PSQハイブリッド



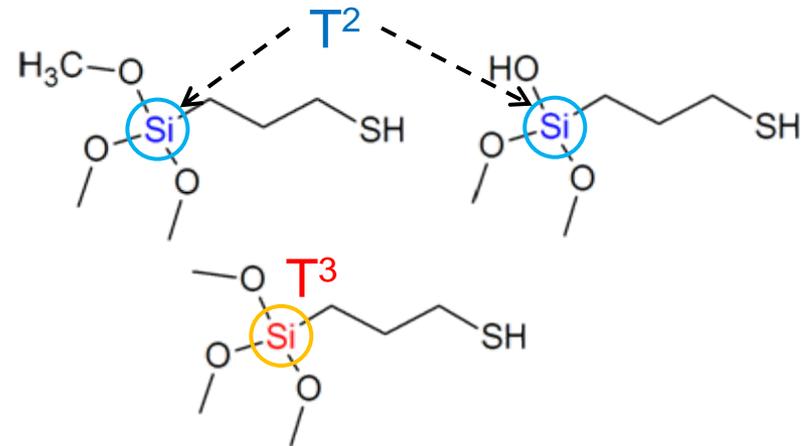
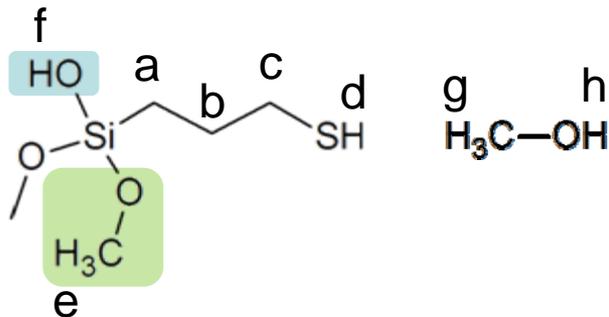
- 無色透明
- 厚さ ~5 mm



	紫外光吸収端 / nm	屈折率	Abbe数
PSQ-TAP	~330	1.531	49
PSQ-TAIC	~350	1.556	45

本手法の特長

- 合成手順の単純化と試薬使用量の削減
- 液体状のポリシルセスキオキサンを合成可能
- 得られるポリシルセスキオキサンがSiOH基リッチ(SiOH基を反応性末端として利用可能)



CH ₃ OH / %	SiOCH ₃ / %	SiOH / %
~0.1	~4	~14

まとめ・謝辞

- 4官能・3官能ケイ素アルコキシドから、共溶媒を使用せずに機能性シリカ系材料を合成する手法を開発した。
- 本手法はシリカ系材料の低環境負荷合成法として期待される。
- 首都大学東京 金村研究室
 - 桑谷俊伍、前花亮平、永山修平、五十嵐雄太、鈴木琴美、金子健、櫻木新、福田祐子、山口栞
 - 金村聖志 教授
- 平成22年度 日本板硝子材料工学助成会 研究助成
- 科学研究費補助金 若手研究(B) 22750190、基盤研究(B) 24350109
- JST知財活用促進ハイウェイ(平成24年度 12100267)

