

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 8 月 8 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420756

研究課題名(和文)新規機能性シリカガラスの省エネルギー型製造プロセスの開発

研究課題名(英文)Development of fabrication low energy process for functional silica glass

研究代表者

藤野 茂 (FUJINO, SHIGERU)

九州大学・グローバルイノベーションセンター・教授

研究者番号：10304833

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：シリカガラスは、低熱膨張係数、化学的耐久性、機械的強度、真空紫外域から近赤外域にかけての高い光透過特性に優れている。微細加工が容易で蛍光特性を有するシリカガラスを低温で作製することができれば、フォトニクス、エレクトロニクス、バイオマテリアルの分野において様々な応用が期待される。本研究ではシリカナノ粒子を用いた機能性透明シリカガラスを作製することを目的とした。ガラス前駆体として亀裂のないモノリス状のSiO₂-PVAメソポーラス体の調製法の検討と物性評価を行った。シリカガラスの表面に微細加工を施し、焼成を行った。希土類イオンをドーブしたシリカガラスの発光特性はドーブされたイオンの種類に依存した。

研究成果の概要(英文)：Silica glass is of interest owing to its excellent properties such as low thermal expansion coefficient, high chemical durability, high mechanical strength and high transmittance from vacuum ultraviolet to near infrared. Fluorescence silica glasses with nano-fabrication are promising materials for photonics, electronics and biomaterial applications. To obtain monolithic transparent silica glass by sintering SiO₂ nanoparticles, this research aims to fabricate large crack-free SiO₂-PVA monoliths by investigating the preparation of SiO₂-PVA suspensions; the physical properties and porous structure of the resulting SiO₂-PVA nanocomposites was also examined. Fabrication of submicron patterns on silica glass by imprinting and sintering method. Monolithic silica glasses doped with rare earth ions possessed photoluminescence under UV irradiation, depending on the type of dope ions in the sintered silica glass.

研究分野：材料工学

キーワード：シリカ ガラス 焼結 インプリント 蛍光

1. 研究開始当初の背景

高純度 SiO₂ のみからなるシリカガラスは、機械的強度、化学的耐久性、熱的安定性、真空紫外域から近赤外域における高い光透過特性を有することから、半導体製造用シリカガラス、液晶表示装置、フォトマスク、ファイバーや光導波路等、今後も情報処理、通信のみならず次世代のマルチメディア分野を担う基盤材料として期待されている。しかし、シリカガラスは 2000 以上の高い温度で製造されることと、所望の形状に成形加工するには、多量の熱エネルギーと複雑な加工技術が必要である事などの問題点を抱えており、製造プロセスを簡略化した 1200 以下の省エネルギー型透明シリカガラスの開発が長い間望まれている。これまでに申請者は、低温作製および成形加工性に優れた粉末焼結法に関する研究を行っている。粉末焼結法は、出発原料の非晶質シリカ粒子を成形し、焼成することでガラスを得る手法である。平均粒子径数 μm から構成されるシリカ粒子の焼結温度は 1500 と結晶化温度より高温であるため、粉末焼結法で透明シリカガラスを得るためには、高真空や不活性ガス雰囲気下での焼成が必要不可欠であった。一方、シリカ粒子径が数 nm まで微小化すると焼結温度が低下し、大気中で結晶化することなく焼結が起こるものの、得られた焼結体は気泡が多数残存しているため透明体でなく、機械的強度も低い。この原因としてナノ粒子は比表面積が大きく凝集しやすいため、均一なガラス前駆体（成形体）を作製することは困難である。したがって、シリカナノ粒子を用いることで低温かつ大気焼成による透明シリカガラスの作製が期待されるものの、ナノ粒子を用いた作製は実現されていない。

2. 研究の目的

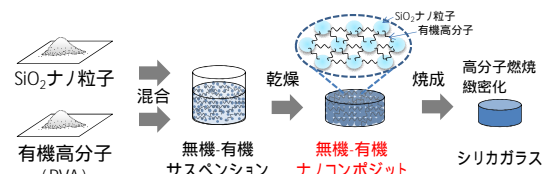
本研究では、シリカナノ粒子からガラス前駆体を作製し、低温かつ大気焼成にて機能性シリカガラスを得るプロセスの開発に取り組んだ。図 1 に本研究の 3 つの目的とコンセプトを示す。出発原料にはフュームドシリカ（シリカナノ粒子）とポリビニルアルコール（PVA）を出発原料に用いた。平均径数十 nm の細孔を有した多孔体（メソポーラス）SiO₂-PVA を作製し、1100 以下の焼成により、更なる低温省エネルギー型製造プロセスの開発を目指した。

更に、次世代の高機能・高集積デバイスの微小部品の開発には必要不可欠なガラスへの超微細成形加工ならびに光機能ガラス製造プロセスの開発を行うことを目的とした。透明シリカガラスを用いた高機能性部材の開発が益々要求されているものの、現在は、市販品である高価なシリカガラスを購入し、光リソグラフィやエッチングを用いた 2 次加工することで製品化する試みがなされている。しかしながら、その加工精度に制限があることや、加工プロセスの

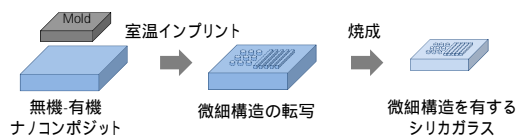
複雑さ、更には環境に負荷がかかるなど問題を抱えている。本質的にシリカガラスは硬くて脆く、穴あけ加工や溝加工をはじめとする微細加工が困難であるのと同時に製造コストが高くなる。本研究では、市販品のシリカガラスに微細加工を行うのではなく、メソポーラスガラス前駆体への微細加工（穴あけ加工、インプリント）を行った後に、焼成することで超微細加工を呈したシリカガラスの開発を行った。

更に、光に対してアクティブな機能性を示す様々なイオンや微粒子をシリカガラス中にドーピングすることができれば、高い光機能性を有する材料になりうると考えられる。しかし、シリカガラスの熔融温度は 2000 以上と非常に高温であることに加え、イオンの溶解度も低いため、従来の熔融法ではシリカガラスへのイオンや微粒子のドーピングは困難である。本研究では、バルク状のシリカガラスの作製方法として、有機-無機ナノコンポジットをガラス前駆体として用いた方法を提案した。

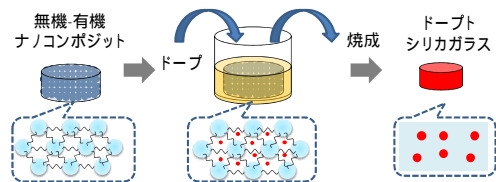
希土類や遷移金属元素をドーピングすることで、新規透明蛍光体の作製にも着手している。ナノコンポジット中の数～数十 nm 程度の細孔に、所望の金属イオンを吸着させた後に低温焼成することで透明蛍光シリカガラスの作製が可能となった（業績 1,3）。上述のインプリントと同様に、ナノ構造と調製プロセスの関係を明らかにし、光機能性を支配するイオンの含有量、価数について知見を得る。



無機-有機ナノコンポジットを用いたシリカガラス低温作製プロセスの開発



室温インプリント法によるシリカガラス表面への微細構造形成



ドーピングシリカガラスの作製と光機能性の付与

図 1. 無機-有機ナノコンポジットを用いた機能性シリカガラスの作製に関する 3 つの目的とコンセプト

3. 研究の方法

本研究では、フュームドシリカナノ粒子（一次粒子径 7 nm ~ 500 nm）、PVA（重合度 500 ~ 3000、けん化度 70 ~ 100%）、を所定の組成比で混合・攪拌し、水溶液中の pH、組成比、ナノ粒子、PVA の種類の組み合わせならびに作製条件を変えてシリカ/PVA 混合水溶液中における以下の項目を実験的に明らかにした。

（1）水溶液中のシリカ粒子の凝集度（サイズ）、ゼータ電位は非接触後方散乱光学系を搭載した装置（Zetasizer (R) Nano 学内所有）により測定し、調製条件と pH、凝集度の関係を明らかにする。

（2）水溶液中のシリカナノ粒子表面に吸着した炭素量を全有機体炭素計（TOC-LCSH/CSN 学内所有）により測定し、シリカ表面への PVA 吸着量を求めた。その後、SiO₂-PVA サスペンション溶液を鋳型にキャストし、乾燥後、ナノコンポジットを得た。

（3）各種条件で得られたメソポーラス体の細孔径、比表面積、密度、空隙率、機械的強度、曲げ強度を測定し、超微細加工技術に必要な基礎データを集積した。メソポーラスシリカ前駆体へのドリル加工、ナノインプリントを行い、表面形状の計測を行った。

（4）インプリント装置（NANO IMPRINTER NM-0402）を用いて、インプリント圧力とアスペクト比（転写精度）の関係を求めた。モールドは石英、SiC モールド（凹凸周期構造 100nm, 500nm, 1000nm）を用いて行った。

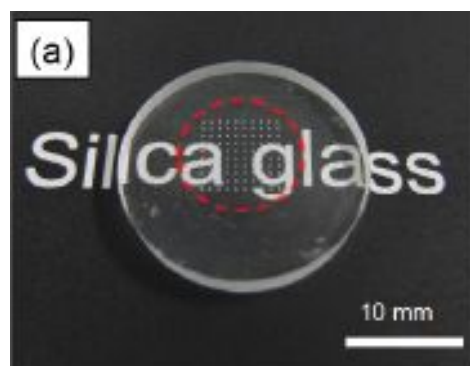
（5）得られたナノコンポジット材料を希土類や遷移金属イオンが溶解された硝酸塩エタノールに浸漬させて、シリカナノ細孔空間へのイオン吸着量の浸漬時間依存性を調べる。所定の時間吸着後、現有の ICP 発光分析装置（島津製作所製 ICPE-9000）を用いて吸着濃度を調べた。

4. 研究成果

シリカガラスの前駆体である塊状メソポーラスシリカの調製条件の検討を行った。平均一次粒子径が 7 nm のフュームドシリカナノ粒子を pH=3 に調整した精製水に加え、超音波分散を行うことでシリカサスペンション(8 wt%)を得た。また、PVA(平均重合度 1500-1800)を精製水に溶解し、8wt%の PVA 水溶液を得た。シリカサスペンションと PVA 水溶液を、シリカと PVA の重量比が 80:20 になるように混合し、SiO₂-PVA サスペンションを得た。このサスペンションを容器にキャストし、30 で乾燥することで、バルク状のナノコンポジットを作製することが可能となった。材料の選択と調整条件が異なると、ガラス前駆体を構成する凝集シリカ粒子の粒度分布は不均一であり、数百ナノメートルから数十マイクロメートルと光学的に均一なサンプルを得ることができなかった。その原因を考察した結果、水溶液中のシリカ粒子の凝集度や

サイズを左右する攪拌条件に依存することが実験的に明らかになった。メソポーラス前駆体はサスペンションを乾燥して得られるため、サスペンション中のシリカナノ粒子の PVA 水溶液の分散・凝集状態をゼータ電位測定、細孔分布測定より明らかにした。また、分散・凝集状態における pH と組成依存性、乾燥段階における亀裂挙動について調べた。シリカ粒子のゼータ電位は、pH の減少に伴って増加し、pH3 付近に等電点が存在することが分かった。シリカ粒子の凝集サイズは pH の減少に伴い、pH 付近で 500nm と粗大化する傾向にあった。SiO₂-PVA サスペンション中の凝集サイズは、PVA 添加量の増加および pH の減少に伴って大きくなり、PVA の量が 20wt% の時かつ pH3 の等電点近傍で 1500nm と更に大きくなることが分かった。前駆体作製時における亀裂発生は、PVA 添加量および pH に依存していることが明らかとなり、乾燥過程の多孔質ゲルに存在する細孔中の溶液の表面張力と細孔径に支配される毛細管力を制御することで、亀裂の無いバルク状のものが得られることが分かった。

水溶液中のシリカナノ粒子表面に吸着した PVA 吸着量は 0.4-0.8 mg/m² であった。各種条件で得られたメソポーラス体の平均細孔径、比表面積、細孔容積はそれぞれ 16-30 nm, 102-313 m²/g, 0.61-1.42 cm³/g であった。アルキメデス法により測定した密度は 0.5 g/cm³。空隙率は細孔容積と密度の実測値から算出すると 65-70%であった。機械的強度(曲げ強度)は 応力 歪み測定を測定し、求めると 3 MPa であった。直径 500 μm、深さ方向 650 μm の円錐形状を有する金型（円錐配列 10 x 10 列）をメソポーラスシリカ前駆体へマイクロインプリント（荷重 500kg）を行った。図 2 に示すようにシリカガラス表面にマイクロインプリントの微細構造を形成させることができた。いずれも、市販品のシリカガラスを機械加工するよりも容易にかつ低いエネルギーにて加工することができた。この要因は得られたナノコンポジットがメソポーラス構造を有すること、可塑性ならびに靱性を有するため室温での微細加工が可能となり、焼結後も形状を維持していたものと考えられる。



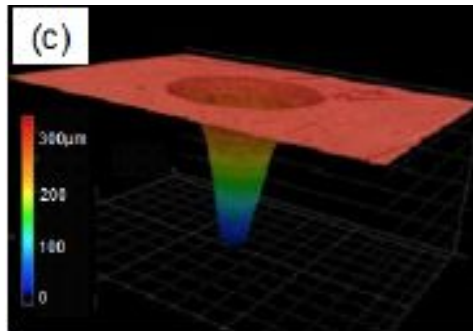
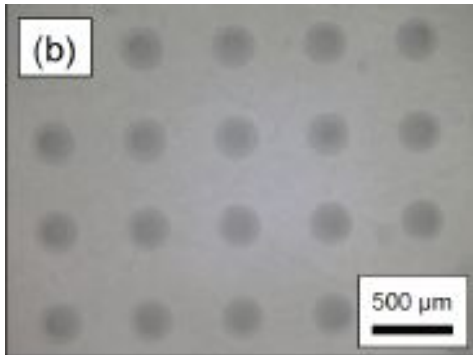


図 2. (a)シリカガラス表面にマイクロインプリントの微細構造形成(外観), (b)(上部)(c)(3次元データ)

得られたメソポーラス体を, 所定の濃度に調整したテルビウム溶液(硝酸テルビウムをエタノールに溶解したもの)に浸漬することで, Tb をナノコンポジットに担持させた. これを 1100°C, 12 時間, 大気中にて焼成することでシリカガラスを得た. Tb イオンをドーブしたシリカガラスは紫外光の照射により緑色の発光を示した. Tb³⁺イオン固有の発光スペクトルが観察されたことから, Tb イオンは 3 価としてシリカガラス中にドーブされていることが分かった. 発光強度は, ドーブ量が約 3 wt%で最大値を示し, それ以上の濃度では, 濃度消光による発光強度の低下が見られた. 以上の結果より, SiO₂-PVA ナノコンポジットを用いることで, 蛍光特性を有するバルク状のシリカガラスの低温作製が可能であることが明らかとなった. その他, Cu イオンやアルミナナノ粒子を SiO₂-PVA サスペンションに 0.6mol %導入し, 焼結したガラスに紫外光を照射したところ, 青色の発光が見られた.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6 件)

1) H. Ikeda, S. Fujino, Fabrication and characterization of porous silica monolith by sintering silica nanoparticles, Journal of Minerals and Materials Characterization and

Engineering, 5, 107-117 (2017) (査読有)
DOI: 10.4236/jmmce.2017.53009

2) S. Fujino, H. Ikeda, Room temperature imprint using crack-free monolithic SiO₂-PVA nanocomposite for fabricating micro-hole array on silica glass, Journal of Nanomaterials, Article ID 584320 (2015) (査読有)
<http://dx.doi.org/10.1155/2015/584320>

3) H. Ikeda, T. Murata, S. Fujino, Luminescent sintered silica glass prepared by adsorbing Pr ions into mesoporous SiO₂-PVA nanocomposite, Journal of Composite Materials, 1-7 (2015) (査読有) DOI: 10.1177/0021998315608430

4) H. Ikeda, T. Murata, S. Fujino, Photoluminescence characteristics of sintered silica glass doped with Cu ions using mesoporous SiO₂-PVA nanocomposite, Materials Chemistry and Physics, 162, 431-435 (2015) (査読有) DOI: 10.1016/j.optmat.2014.02.011

5) H. Ikeda, T. Murata, S. Fujino, Fabrication and photoluminescence of monolithic silica glass doped with alumina nanoparticles using SiO₂-PVA nanocomposite, Journal of the Ceramic Society of Japan, 123, 550-553 (2015) (査読有)
<http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.123.550>

6) H. Ikeda, S. Fujino, Composition and pH dependence on aggregation of SiO₂-PVA suspension for the synthesis of porous SiO₂-PVA nanocomposite, Journal of Porous Materials, 21, 1143-1149 (2014) (査読有) DOI: 10.1007/s10934-014-9866-8

〔学会発表〕(計 10 件)

1) 石坂直之, 藤野茂, 光重合を用いたシリカメソポーラス体および透明シリカガラス焼結体の作製, 第 61 回音波と物性討論会/第 8 回ナノレオロジー研究会、平成 28 年 7 月 29 日(福岡県春日市)

2) 池田弘, 秋山悟, 藤野茂, ナノシリカ焼結を利用したメソポーラスシリカの開発, 第 61 回音波と物性討論会/第 8 回ナノレオロジー研究会、平成 28 年 7 月 29 日(福岡県春日市)

3) 藤野茂, シリカナノ粒子を用いた機能性透明シリカガラスの作製と物性, ニューガラスフォーラム、平成 28 年 3 月 11 日(東

京)2016

4) 倉狩大樹, 藤野茂, 光重合法を用いたシリカメソポーラス体および透明シリカガラス焼結体の作製, 第 54 回セラミックス基礎科学討論会、平成 28 年 1 月 7 日(佐賀県佐賀市)

5) 原翔平, 藤野茂, シリカナノ粒子とポリビニルアルコールを用いた透明シリカガラス焼結体の作製, 第 54 回セラミックス基礎科学討論会、平成 28 年 1 月 7 日(佐賀県佐賀市)

6) 池田 弘, 村田貴広, 藤野茂, SiO₂-PVA ナノコンポジットのメソポーラス構造を利用した希土類イオン ドープ焼結シリカガラス蛍光体の開発, 第 54 回セラミックス基礎科学討論会、平成 28 年 1 月 7 日(佐賀県佐賀市)

7) 倉狩大樹, 原翔平, 藤野茂, 常温にて成形可能なメソポーラスシリカ材料の作製とその特性に関する研究, 平成 27 年度九州支部秋季合同研究発表会, 平成 27 年 11 月 6 日(福岡県北九州市)

8) 藤野 茂, 池田 弘, シリカナノ粒子とポリビニルアルコールを用いた機能性メソポーラスシリカの作製, 平成 27 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会、平成 27 年 9 月 9 日(愛媛県松山市)

9) 藤野茂, シリカ/PVA ナノコンポジット材料の作製とその機能性発現, 日本複合材料学会西部支部講演会, 平成 27 年 5 月 29 日(福岡県春日市)

10) 松山明史, 吉田壮志, 藤野 茂, メソポーラスシリカ材料を用いた透明焼結石英ガラスの製法に関する研究, 日本セラミックス協会九州支部、平成 26 年 11 月 7 日(福岡県北九州市)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称: シリカガラス前駆体製造方法, シリカガラス前駆体, シリカガラス製造方法, 及びシリカガラス

発明者: 藤野茂

権利者: 九州大学

種類: 特許

番号: PCT/JP2016/056625

出願年月日: 2016 年 3 月 3 日

国内外の別: 日本, 外国出願

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤野 茂 (FUJINO SHIGERU)

九州大学・グローバルイノベーションセンター・教授

研究者番号: 10304833