

令和 2 年 6 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：2017～2019

課題番号：17K06876

研究課題名(和文) 光硬化法による3次元シリカガラス構造の省エネルギー製造プロセスに関する研究

研究課題名(英文) Study on energy-saving manufacturing process of three-dimensional silica glass structure by photo-curing method

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) 3,600,000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。本研究では出発原料として、シリカ粒子と高分子からなるメソポーラス体をガラス前駆体として用い、透明シリカガラスを作製することを目的とした。ガラス前駆体はシリカ粒子、アクリルモノマー、光重合開始剤を用いた液体を作製し、光重合反応を経由することで得られた。ガラス前駆体の成形性はシリカスラリーのpHと化学組成(シリカとモノマー重量比)に依存していることが明らかとなった。得られたガラス前駆体を大気中1250℃にて焼成することで、透明シリカガラスを作製することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

シリカガラスは光学的、機械的強度等の性質に優れているにも関わらず、特殊かつ大型な設備を用いて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、酸水素ガスバーナー等2300℃と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いる。本研究ではシリカガラスの製造プロセスの簡略化ならびに、より複雑な形状を容易に造形できる省エネルギー型透明シリカガラスの製造プロセスに寄与することができる。

研究成果の概要(英文)：Silica glass attracts considerable interest because of its excellent properties of low thermal expansion, chemical durability and mechanical strength, and high transmittance in the vacuum&shy;ultraviolet to near-infrared region. We present a procedure for fabricating transparent silica glass that involves the sintering of green bodies prepared from a silica/polymer mesoporous composite. The composite was prepared by irradiating a liquid mixture of silica, acrylic monomers and a photo-initiator with LED light. Formability of the mesoporous composite was dependent on the pH of the SiO<sub>2</sub> suspension, and chemical composition (weight ratio of silica and acrylic monomers). By sintering the composite in air at 1250 °C, monolithic transparent silica glass was obtained with no cracks.

研究分野：材料工学

キーワード：シリカガラス 焼結 光硬化 省エネルギー製造プロセス 成形加工

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

シリカ ( $\text{SiO}_2$ ) は地殻の表層構成元素の約 75% を占めており、従来から天然の石英の結晶である水晶をはじめ、多量に利用されてきた重要な基礎素材である。高純度  $\text{SiO}_2$  のみからなるシリカガラスは、低膨張性、機械的強度、化学的耐久性、熱的安定性、高い光透過特性を有することから、半導体分野のみならず、次世代の安心、安全スマート社会を支える医療、自動車用分野においてレンズ等の複雑形状を有する 3 次元シリカガラスレンズの開発が期待されている。しかしながら、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、2300 と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。シリカ粉体の粒子径が数 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不透明体で、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った。これまでに、研究代表者は非晶質シリカナノ粒子とポリビニルアルコール(PVA)を出発原料として用いた透明シリカガラス焼結体の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に取り組んだ結果、1200 とシリカガラスの低温焼成が可能な製造プロセスを見出した。得られたシリカガラスの光学物性は要求値を満たすものの、本手法では所望の鑄型に流し込み、所望の形状に転写されるまで、水分の蒸発乾燥工程に長時間を要していた。その結果、乾燥・収縮に必要な時間が長期化することで、鑄型内での割れや微細加工精度の低下につながることで課題となった。本研究ではこの課題解決に向けて取り組んだ。

### 2. 研究の目的

本研究では光硬化性アクリルモノマーを用いた光造形法による 3 次元シリカガラス構造の省エネルギー製造プロセスの開発を目的とした。図 1 で示した従来の水分蒸発乾燥工程を省略した LED 光硬化法を用いた新規製造プロセスを提案する。すなわち、これまでのシリカガラスでは実現不可能であった複雑な形状のシリカガラス製品や樹脂成形と同様の生産性の高い成形方法を用いたシリカガラスの製造を実現する。シリカ粒子、種々の分子構造を有するアクリルモノマー溶液との組成比、pH とモノマー溶液中のシリカナノ粒子の状態(分散、凝集)特性をゼータ電位計により測定する。更に、LED 光源からの光を溶液に照射し、光照射量と粘性ならびに硬化速度の関係を明らかにする。硬化後、得られたナノコンポジットと焼結シリカガラスの特性評価(細孔分布特性、ナノ構造、透明性、3 次元形状性)を行い、成形性、加工精度、将来、大量生産技術のために不可欠な製造時間の短縮化を支配する省エネルギー製造プロセスを構築する。

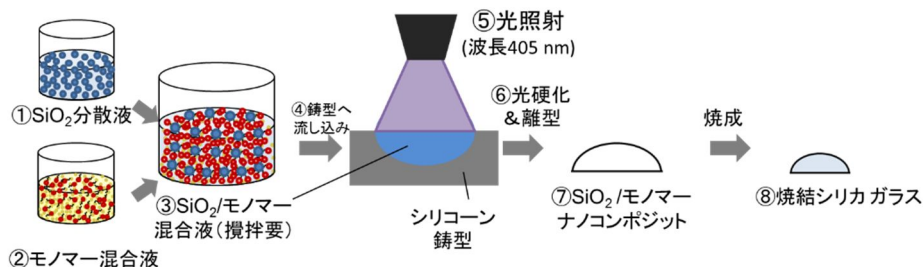


図 1 LED 光硬化法を用いた新規シリカガラス製造プロセス

### 3. 研究の方法

シリカ粒子を所定の重量比になるように、 $\text{pH}=2\sim 10$  に調整した蒸留水に加え、超音波分散することにより、 $\text{SiO}_2$  分散液を得た。得られた分散液について、EMS(Electro-Magnetically Spinning)粘度測定法を用いて粘度測定を行なった。また、ゼータ電位および平均粒径の測定を行った。種々のアクリルモノマー((A)単官能アクリルモノマー、(B)多官能アクリルモノマー、(C)単官能メタクリルモノマー)と光重合開始剤の種類や添加量を変化させ、シリカ分散性と粘性、光硬化特性を評価した。評価結果より得られた  $\text{SiO}_2$  分散液とモノマーを所定の重量比で混合することにより  $\text{SiO}_2$  分散混合液を作製した。混合液に UV-LED 光を所定の時間照射し、 $\text{SiO}_2$  ゲルを得た。このゲルを型から取り外し、乾燥させることによりコンポジット成形体を得た。コンポジットの細孔構造は、細孔分布測定装置を用いて窒素吸着法により測定し、BET 比表面積、平均細孔直径、全細孔容積を Brunauer-Emmett-Teller(BET)法および Barrett-Joyner-Halenda(BJH)法を用いて算出した。得られたナノコンポジットを大気中で焼成し、バルク状透明シリカガラスを得た。

### 4. 研究成果

図 2 に  $\text{pH}$  が異なる  $\text{SiO}_2$  分散液の粘性依存性を示す。分散液が中性のとき粘性が高く、酸性および塩基性のとき粘性は低下した。液中でナノ粒子は完全に単分散せず、凝集体を形成する。粒子

の分散、凝集形態を知るため見かけの粒子表面電位であるゼータ電位の測定を行った。図3に分散液のゼータ電位および凝集粒子径の測定結果を示す。ゼータ電位が0付近の pH=3 では分子間引力により粒子が凝集し、みかけの粒子径が約 600 nm に増加した。液中におけるシリカナノ粒子の挙動において、粒子表面のシラノール基が水素結合し、三次元的なネットワーク構造を形成されたものと推察した。ゼータ電位が0付近の pH では、凝集粒子サイズが大きくなり、粒子間距離が長くなることで三次元的なネットワーク構造を組むことが困難となるため、粘性が低下したと考えられる。その結果、pH=3 で 25wt% SiO<sub>2</sub> 分散液が得られた。また、SiO<sub>2</sub> 含有量の増加に伴い分散液の粘性は増加した。

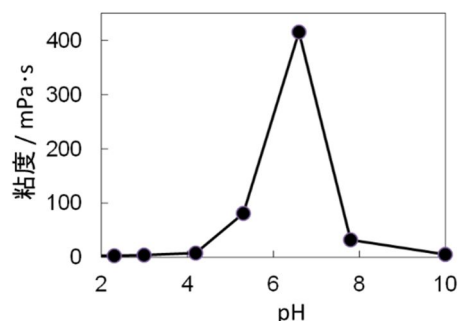


図2 分散液の粘度測定結果

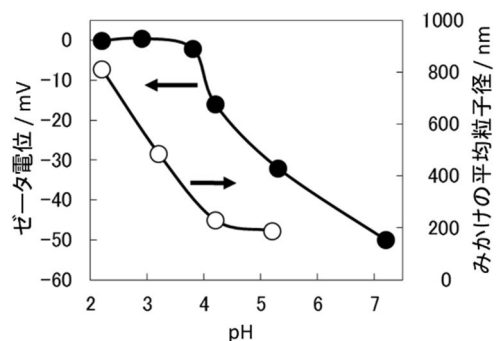


図3 ゼータ電位、みかけの平均粒子径

モノマーの分子構造の違いによる分散濃度や光硬化挙動を調べた結果、いずれのモノマーを用いた場合、シリカ粒子含有量の増大により、粘性が上昇した。(B)多官能アクリルモノマーでは、他の(A)単官能アクリルモノマー、(C)単官能メタクリルモノマーより高い粘性を示した。その理由として、多官能モノマーの分子構造は三次元架橋構造を有しており、シリカ粒子が分散した際の分子間相互作用が強いためであることがわかった。また、アクリロイル基を二つ有するため、光照射の際、光硬化時間に要する時間が短いことがわかった。(A),(C)モノマー中のシリカ粒子分散挙動は双方とも末端に水酸基を有しているため、シリカ粒子表面の水酸基と親和性が高いため、みかけの粘性挙動も同様な振る舞いを示したと考えられる。

(100-X)シリカ分散液-X単官能メタクリルモノマー混合液に紫外光を60秒間照射した結果、X=0のシリカ分散液単体では液体は硬化しなかった。また、X=100のモノマー単体では、液体の粘性は増加したが未硬化だった。X=1-10のとき、混合液は完全に硬化した。また、X=20-30では未硬化だった。光照射により混合液中の光重合開始剤を起点にラジカル重合が起こり、混合液は硬化したと考えられる。単一モノマーよりもX=1-10の混合液の硬化速度が速いことから、シリカを含有させると硬化速度が速くなる傾向にあるということが分かった。

図4に(100-X)シリカ分散液-Xモノマー成形体の細孔分布測定結果を示す。コンポジットの平均細孔径は約30nmであり、メソポーラス構造を有することが分かった。表1に(100-X)シリカ-Xモノマーナノコンポジットの比表面積、平均細孔直径、全細孔容積、空隙率測定結果を示す。ナノコンポジットは平均細孔直径:27nm、全細孔容積:1.32cm<sup>3</sup>/g、比表面積:196m<sup>2</sup>/gのメソポーラス構造を有することが分かった。モノマーの含有量が増加すると、BET比表面積は低下し、平均細孔直径は増加する傾向にあることが分かった。また、モノマー含有量が増加すると、全細孔容積は増加し、空隙率はX=5のとき最小となることが分かった。モノマー含有量が増加すると混合液中のシリカ含有量は低下する。シリカの比表面積は高いため、シリカ含有量の低下に伴い比表面積は低下したと考えられる。シリカ含有量の低下により粒子間の距離は増加するため、平均細孔直径は増加したと考えられる。細孔が大きく、空隙率が高いと、乾燥時に発生する毛管引力は小さくなるが、ナノコンポジットの強度は弱くなる。以上、モノマー含有量の増加に伴い、平均細孔直径、全細孔容積、空隙率は増加し、BET比表面積は減少する傾向にあった。

組成比X=5において、ゲル体を乾燥後、亀裂が入らないバルク状のナノコンポジットが得られた。乾燥後のナノコンポジットにおけるシリカ含有量は82.6wt%となった。図5に光硬化後のシリカ成形体の脱脂時の挙動を観察するために、TG-DTAデータを示す。180付近で発生した発熱ピークは重量現象を伴っていないことから未硬化分のモノマーの重合熱、240付近の発熱ピークは脱水重合によるものと考えられる。340,360,480付近で発生している発熱ピークは重量減少を伴っていることから熱分解に伴う発熱ピークと考えられる。またTG曲線の最大傾きが330付近であり、発熱ピーク・重量減少が確認される250~400付近までの昇温速度を5/minから0.2/minへと低くすることで亀裂の無いシリカ仮焼成体を作製することができた。

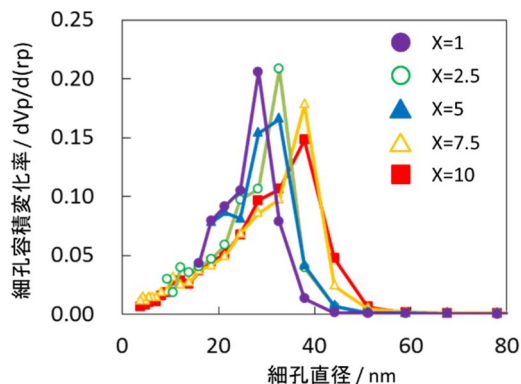


図 4. 細孔分布測定結果(X:モノマー量)

表 1 比表面積、平均細孔直径、全細孔容積、空隙率

| モノマー含有量 (wt%)                             | 1      | 2.5    | 5      | 7.5    | 10     |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|
| BET比表面積(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | 227.77 | 209.97 | 196.46 | 197.71 | 200.34 |
| 平均細孔直径(nm)                                | 22.45  | 26.08  | 27.06  | 29.74  | 29.65  |
| 全細孔容積(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )  | 1.27   | 1.36   | 1.32   | 1.47   | 1.48   |
| 空隙率(%)                                    | 73.23  | 74.02  | 72.57  | 73.88  | 73.28  |

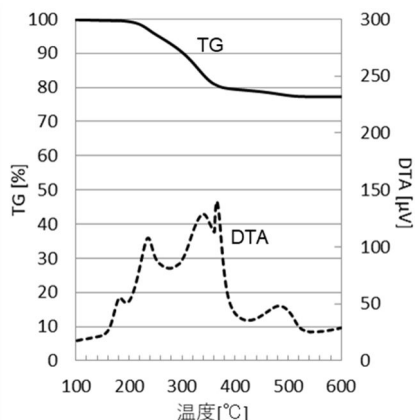


図 5 TG-DTA 曲線

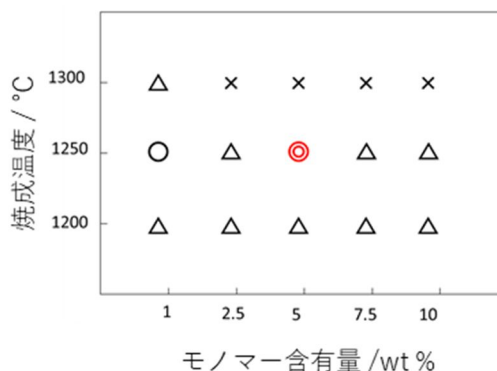


図 6 焼成結果

図 6 にモノマー含有量が異なるナノコンポジットの各焼成温度における焼成結果を示す(○:透明化、亀裂無し、△:透明化、一部亀裂あり、●:不透明、×:結晶化)。焼成温度 1300 °C ではクリストバライト結晶相が確認された。これより、組成比 X=5 のメソポーラス体を大気中 1250 °C、30 分保持で焼成した結果、割れの無いバルク状透明シリカガラスを得た。得られたシリカガラスの光透過率は 300 nm 以上の波長域では 90% を示したが、300 nm 以下の波長域で光透過率は 85 % とゆるやかに低下した。この光透過率の低下はガラス中に残存している気泡あるいは不純物金属による吸収が要因ではないかと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

|   |                       |
|---|-----------------------|
| 1. 著者名<br>H. Ikeda and S. Fujino  | 4. 巻<br>5             |
| 2. 論文標題<br>Fabrication and Characterization of Porous Silica Monolith by Sintering Silica Nanoparticles | 5. 発行年<br>2017年       |
| 3. 雑誌名<br>Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering                            | 6. 最初と最後の頁<br>107-117 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.4236/jmmce.2017.53009   | 査読の有無<br>有            |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている（また、その予定である）   | 国際共著<br>-             |

|  |                       |
|--|-----------------------|
| 1. 著者名<br>藤野茂                          | 4. 巻<br>-             |
| 2. 論文標題<br>切削不要・微細成形が可能な高機能石英ガラス       | 5. 発行年<br>2017年       |
| 3. 雑誌名<br>第86回レーザー加工学会講演論文集            | 6. 最初と最後の頁<br>167-170 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>なし          | 査読の有無<br>無            |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著<br>-             |

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 1件/うち国際学会 6件）

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Shigeru Fujino  |
| 2. 発表標題<br>Preparation and properties of functional transparent silica glass by sintering  |
| 3. 学会等名<br>International Conference on Renewable Energy Research & Challenge 2019 in conjunction with The 12th Regional Conference on Energy Engineering（招待講演）（国際学会） |
| 4. 発表年<br>2019年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>藤野茂                              |
| 2. 発表標題<br>室温インプリント法によるシリカガラス表面への微細加工に関する研究 |
| 3. 学会等名<br>日本セラミックス協会九州支部秋季研究発表会            |
| 4. 発表年<br>2019年                             |

|  |
|--|
| 1 . 発表者名<br>A. Ishida, K. Shua, K. Yamada, K. Hashidate, T. Namba, S. Asai, M. Kuwata-Gonokami, Y. Tajima, E. Chae, K. Yoshioka, N. Oshima, B. E. O'Rourke, K. Michishio, K. Ito, K. Kumagai, R. Suzuki, S. Fujino |
| 2 . 発表標題<br>Experimental progress towards positronium Bose-Einstein condensation   |
| 3 . 学会等名<br>8th International Conference on New Frontiers in Physics (国際学会)  |
| 4 . 発表年<br>2019年   |

|  |
|--|
| 1 . 発表者名<br>A. Ishida, K. Shua, K. Yamada, K. Hashidate, T. Namba, S. Asai, M. Kuwata-Gonokami, Y. Tajima, E. Chae, K. Yoshioka, N. Oshima, B. E. O'Rourke, K. Michishio, K. Ito, K. Kumagai, R. Suzuki, S. Fujino |
| 2 . 発表標題<br>Recent progress towards positronium Bose-Einstein condensation   |
| 3 . 学会等名<br>15th International Workshop on Positron Beam Techniques and Applications (国際学会)  |
| 4 . 発表年<br>2019年   |

|  |
|--|
| 1 . 発表者名<br>A. Ishida, K. Shu, T. Murayoshi, T. Namba, S. Asai, E. Chae, K. Yoshioka, M. Kuwata-Gonokami, N. Oshima, B. E. O'Rourke, K. Michishio, K. Ito, K. Kumagai, R. Suzuki, S. Fujino, T. Hyodo, I. Mochizuki, K. Wada, K. Kawai |
| 2 . 発表標題<br>Positron focusing system and positronium thermalization measurement for realizing positronium Bose-Einstein condensation   |
| 3 . 学会等名<br>18TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON POSITRON ANNIHILATION (ICPA18) (国際学会)   |
| 4 . 発表年<br>2018年   |

|  |
|--|
| 1 . 発表者名<br>K. Yamada, K. Shu, K. Hashidate, A. Ishida, T. Namba, S. Asai, M. Kuwata-Gonokami, Y. Tajima, E. Chae, K. Yoshioka, N. Oshima, B. E. O'Rourke, K. Michishio, K. Ito, K. Kumagai, R. Suzuki, S. Fujino, T. Hyodo, I. Mochizuki, K. Wada |
| 2 . 発表標題<br>Development of Cooling System for Positronium Bose-Einstein Condensation   |
| 3 . 学会等名<br>11th FPUA: Fundamental Physics using Atoms (国際学会)  |
| 4 . 発表年<br>2019年   |

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計3件

|                                    |              |               |
|------------------------------------|--------------|---------------|
| 産業財産権の名称<br>無機成形体製造用組成物、無機成形体の製造方法 | 発明者<br>藤野茂   | 権利者<br>九州大学   |
| 産業財産権の種類、番号<br>特許、特願2019-525704    | 出願年<br>2019年 | 国内・外国の別<br>国内 |

|  |                       |                          |
|--|-----------------------|--------------------------|
| 産業財産権の名称<br>Composition for inorganic molded article production use, and method for producing inorganic molded article | 発明者<br>Shigeru Fujino | 権利者<br>Kyushu University |
| 産業財産権の種類、番号<br>特許、EP18819987A  | 出願年<br>2019年          | 国内・外国の別<br>外国            |

|  |                       |                          |
|--|-----------------------|--------------------------|
| 産業財産権の名称<br>Composition for inorganic molded article production use, and method for producing inorganic molded article | 発明者<br>Shigeru Fujino | 権利者<br>Kyushu University |
| 産業財産権の種類、番号<br>特許、US201916722242A  | 出願年<br>2019年          | 国内・外国の別<br>外国            |

〔取得〕 計1件

|   |              |               |
|---|--------------|---------------|
| 産業財産権の名称<br>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<br>藤野茂   | 権利者<br>九州大学   |
| 産業財産権の種類、番号<br>特許、特許第6666621号                           | 取得年<br>2020年 | 国内・外国の別<br>国内 |

〔その他〕

-

#### 6. 研究組織

| 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
|---------------------------|-----------------------|----|