

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 26 日現在

機関番号：22604

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22750190

研究課題名（和文） 光機能性バルクシリカガラスの液相合成法の開拓

研究課題名（英文） Development of liquid-phase synthesis methods of opto-functionalized bulk silica glasses

研究代表者

梶原 浩一 (KAJIHARA KOICHI)

首都大学東京・都市環境科学研究科・准教授

研究者番号：90293927

研究成果の概要（和文）：広い透明領域、高い機械的強度と化学的安定性という、光学材料として優れた性質をもつシリカガラスの液相合成法の開発を行った。乾燥・焼結時に亀裂が生じやすく、大きなサイズ材料(バルク)が得にくいという液相合成法の短所を克服し、低 SiOH 基濃度シリカガラス、LaF₃ ナノ結晶分散シリカガラス、希土類イオン高濃度ドーブシリカガラスなどの光機能性シリカガラスの合成法を確立するとともに、ポリシルセスキオキサン液体、紫外透明有機無機ハイブリッドガラスなどシリカ系新材料の合成にも成功した。

研究成果の概要（英文）：Liquid-phase synthesis methods of silica glass, which is an important optical material because of the excellent transparency over wide spectral range, high mechanical strength, and good chemical stability, have been developed. With overcoming the fracture during drying and sintering, which has been a long-standing problem in liquid-phase synthesis of silica glasses, various opto-functionalized bulk silica glasses, such as silica glasses with low SiOH concentrations, silica glasses doped with LaF₃ nanocrystals, and silica glasses doped with rare-earth ions at high concentrations, have been developed. Furthermore, fabrication of some new silica-based materials, including polysilsesquioxane liquids and ultraviolet-transparent organic-inorganic hybrids, have been demonstrated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：ガラス、シリカガラス、液相合成法、光機能化

1. 研究開始当初の背景

優れた光機能性材料を作製するには、光機能を担う元素や構造のまわりの原子配列を制御することが必要である。シリカガラスは、赤外域から深紫外域(波長～300nm以下)にわたる広い透明領域と高い透明性、高い化学的

安定性と機械的強度を併せ持つ優れたガラスである。しかし、現在主流の熔融法や気相合成法では、合成温度が高く、また合成中に化学結合もばらばらとなるため、シリカガラス中での機能元素の環境の積極的かつ精密な構造制御は困難なことが予想される。

ゾル-ゲル法をはじめとする液相合成法では、熔融温度より数百度低温での焼結でシリカガラスが得られる。ゆえに、溶液中でうまく機能元素を化学修飾できれば、その構造を維持したままガラス中に埋め込める可能性がある。しかし、液相合成法では、試料の乾燥や焼結時に亀裂が入りやすく、またこれを避けるために試料作製に長時間を要する。また、原料溶液が水を含むため、SiOH基が残留しやすく、赤外域の透明性やドープした発光イオンの発光効率が低下しやすい。これらの課題のため、液相合成法は、近年バルクシリカガラスの合成法としてはあまり注目されていなかった。

2. 研究の目的

本研究では、上記課題を克服することを目標に、シリカ系材料の代表的な液相合成法であるゾル-ゲル法を用いて、光機能化されたシリカガラスの合成法の開発に取り組んだ。

3. 研究の方法

まず、亀裂が入りやすく、かつ試料作製に時間を要するというゾル-ゲル法の課題を克服可能な方法の探索に注力した。このアプローチとして、本研究者が研究開始直前に見出していた、溶液の混合を2回に分けることで、ゲルの細孔径を大きくし、亀裂の原因となる乾燥時の表面張力を低減させる方法を用い、最適合成条件の探索と再現性の向上に取り組んだ。あわせて、発光材料の発光効率を低下させる大きな原因となるSiOH基を、フッ素ドープによって除くことが可能かどうか調べた。

次いで、このガラスをベースに希土類イオンをはじめとする光活性中心を添加する方法を探索した。希土類イオンが溶液中で容易にフッ化物イオンと化合する性質に着目し、希土類フッ化物ナノ結晶ドープシリカの作製に取り組んだ。また、希土類イオンを核とした結晶化や分相を防ぐ効果のあるリンおよびアルミニウムを添加し、透明性が良く、かつ希土類イオンが高濃度ドープされたシリカガラスの合成と、その合成時間の短縮に取り組んだ。

4. 研究成果

(1) ゾル-ゲル法では反応溶液に水を添加するため、得られたガラス中にSiOH基が残留しやすいが、SiOH基は、O-H結合のフォノンエネルギーが大きいため、希土類イオンなどの発光イオンの発光効率を著しく低下させることが知られている。シリカガラスへのフッ素ドープはSiOH基の除去に有効なことが知られており、またゾル-ゲル法でも、反応溶液にフッ酸を添加するとSiOH基の濃度が減少することが知られていたが、どの程度

までSiOH基濃度を除去できるかは明らかではなかった。本研究では、Siに対してモル比10%の割合でHFを添加して得たゲルの焼結によって、SiOH基濃度が $\sim 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ($\sim 1 \text{wtppm}$)と、気相合成法で得たシリカガラスにほぼ匹敵する低SiOH基濃度のフッ素ドープシリカガラスが得られることを示した。また、フッ化物イオンの作用によりゲルの細孔径が大きくなるので、ゲルの乾燥が容易になることもこの方法の利点である。

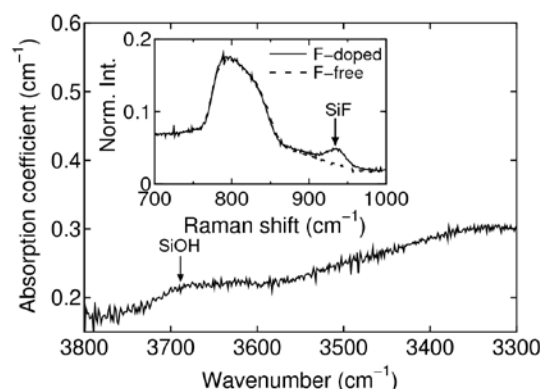


図1 ゾル-ゲル法によって得られたフッ素ドープシリカガラスの赤外光吸収スペクトルとRamanスペクトル。SiOH基濃度は $\sim 10^{17} \text{cm}^{-3}$ であり、そのピーク強度は極めて小さい。

(2) フッ化物は、酸化物に比べてフォノンエネルギーが小さい。ゆえに希土類イオンをフッ化物中に包接できれば、非輻射遷移による発光効率の低下を大きく抑えることができる。希土類イオンは、溶液中でフッ化物イオンと容易に化合することに着目し、希土類イオンとフッ酸を含む溶液から得たゲルを焼結することで、希土類フッ化物ナノ結晶を含むシリカガラス、具体的には LaF_3 ナノ結晶を分散させたシリカガラスを得ることに成功した。この方法の利点は、溶液にフッ酸を添加するためゲルの細孔径が大きくなり乾燥が容易になることである。従来報告されている、希土類トリフルオロ酢酸錯体の熱分解を利用した合成法では試料の作製に数週間を要していたが、本手法により合成時間を大幅($\sim 1/5$)に短縮することに成功した。

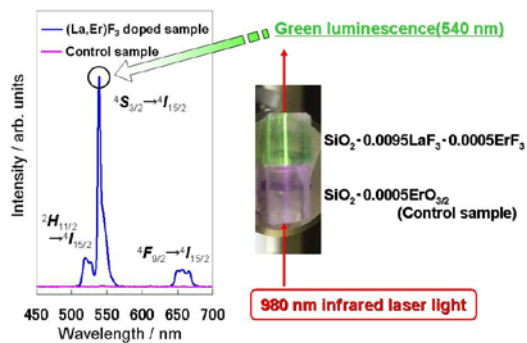


図 2 (La, Er)F₃ ナノ結晶を含むシリカガラスでの赤外レーザー光励起による緑色アップコンバージョン蛍光。同濃度の Er³⁺イオンをドープした LaF₃ ナノ結晶を含まない試料では蛍光が観察されない(紫色の光跡はカメラで検出された赤外光)ことから、LaF₃ ナノ結晶では Er³⁺イオンの非輻射遷移が抑制され、二光子励起が実現できたことがわかる。

(3) シリカガラスは、希土類イオンの溶解度が小さく、希土類イオンの凝集や、希土類イオンを核とした SiO₂ 結晶の析出を起して失透しやすい。ゆえに、エルビウムドープ光ファイバーアンプなどのシリカベースの光デバイスでは、希土類イオンの濃度は比較的小さく(0.1~1mol%程度以下)抑えられている。本研究では、希土類イオンの溶解度を増大させる効果がある元素として知られているリンやアルミニウムを適切に添加することで、合成時間を短縮しつつ、1200°Cで完全焼結後も透明性を失わずに希土類イオンの高濃度ドープを行うことに成功した。気相法で得られるシリカガラスでの希土類イオンの一般的な上限濃度である~10000ppmw(~0.4mol% vs Si)より数倍濃度の高い、希土類イオンを 2mol%含む試料が得られている。Tb³⁺ドープシリカガラスでは、図3に示すとおり、このような高濃度ドープを行っても、発光強度は希土類イオン濃度とともに増大しており、かつ発光寿命も希土類イオン濃度に依存していないことから、希土類イオンは良好に分散していることが示唆される。本手法は、図4に示すように、各種希土類イオンおよび共ドープに対して適用でき、高濃度希土類イオンドープシリカガラスの合成法として有用である。

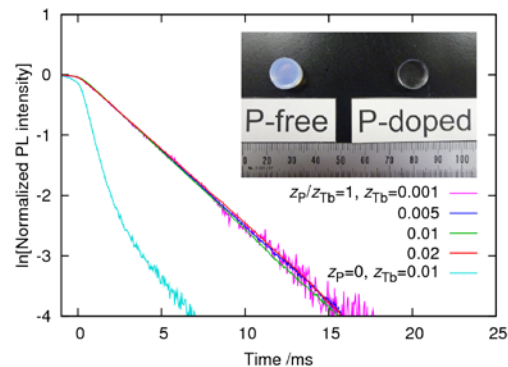


図 3 Tb³⁺-リン共ドープシリカガラスにおける Tb³⁺イオンの緑色発光(365nm 励起)の発光寿命曲線。リンを含まない試料(z_p=0)、およびリンの有無による試料の外観の違い(希土類イオン濃度 1% vs Si(z_{Tb}=0.01))をあわせて示した。

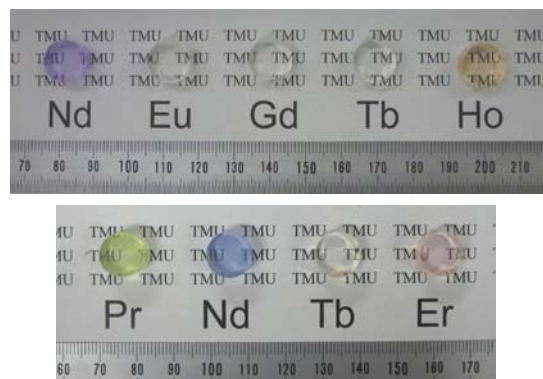


図 4 各種希土類イオンをドープした希土類-リン共ドープシリカガラス(上)および希土類-アルミニウム共ドープシリカガラス(下)。

(4) 一般式 RSiO_{3/2} で表される物質群はシルセスキオキサン(SQ)とよばれ、有機-無機ハイブリッドの前駆体として注目されている。しかし、SQ 高分子(ポリシルセスキオキサン、PSQ)は一般に固体であり、PSQ 液体の合成に関する報告例は極めて少ない。本研究課題でアルコールをはじめとする共溶媒を用いない合成法である無共溶媒法によるゾル-ゲル反応を研究している途上で、この手法を用いて PSQ 液体を合成できることを見出した。また、紫外透明性に優れたアルキル基修飾 3 官能アルコキシドを原料として用い、PSQ 液体および紫外透明性を有する有機-無機ハイブリッドの合成に成功した。液体状の PSQ は、成膜、成形や他の試薬との混合が容易であり、固体状の PSQ に比べて有用性が高いことが期待される。また、紫外透明 PSQ の紫外吸収端は図5に示すとおり~250nmであり、紫外 LED の封止材をはじめとする紫外光学材料としての応用が期待される。

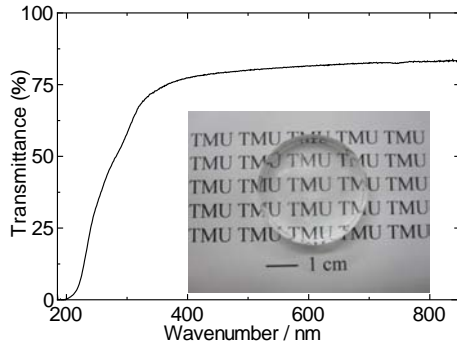


図 6 エチル基修飾ポリシルセスキオキサン液体(上)と、同液体から合成された紫外透明有機-無機ハイブリッドガラス(下)。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

1. K. Kajihara, S. Kuwatani, K. Kanamura, Sol-gel synthesis of rare-earth and phosphorus codoped monolithic silica glasses from a cosolvent-free phase-separating system, Appl. Phys. Express, 査読有, 5, 012601/1-3 (2012)
2. S. Nagayama, K. Kajihara, K. Kanamura, Synthesis of Nanocrystalline LaF₃ Doped Silica Glasses by Hydrofluoric Acid Catalyzed Sol-Gel Process, Mater. Sci. Eng. B, 査読有, 177, 510-514 (2012)
3. 梶原浩一, 相分離を伴う無共溶媒ゾル-ゲル法による希土類イオン高濃度ドーブシリカガラスの合成, 化学工業, 査読無, 63, 368-372 (2012)
4. R. Maehana, S. Kuwatani, K. Kajihara, K. Kanamura, Sol-gel synthesis of fluorine-doped silica glasses with low SiOH concentrations, J. Ceram. Soc. Jpn., 査読有, 119, 393-396 (2011)

[学会発表] (計 12 件)

1. 櫻木新, 五十嵐雄太, 梶原浩一, 金村聖志, 紫外透明ポリシルセスキオキサンガラスの無共溶媒液相合成, 日本セラミックス協会 2012 年年会, 2012 年 3 月 21 日, 京都大

学吉田キャンパス、京都

2. Y. Igarashi, K. Kajihara, K. Kanamura, Cosolvent-free synthesis of thiol-modified polysiloxanes for organic-inorganic hybrids, セラミックス基礎科学討論会第 50 回記念大会, 2012 年 1 月 13 日, 国際ファッションセンター、東京

3. K. Kaneko, K. Kajihara, K. Kanamura, Cosolvent-free sol-gel synthesis and fluorescence properties of rare earth-aluminum codoped silica glasses, セラミックス基礎科学討論会第 50 回記念大会, 2012 年 1 月 12 日, 国際ファッションセンター、東京

4. 梶原浩一、金子健、桑谷俊伍、金村聖志, 相分離を伴う無共溶媒ゾル-ゲル法による希土類ドーブシリカガラスの合成, 第 52 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会, 2011 年 11 月 24 日, イーグレ姫路、兵庫

5. 金子健、梶原浩一、金村聖志, 無共溶媒ゾル-ゲル法による希土類-アルミニウム共ドーブシリカガラスの合成, 日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム, 2011 年 9 月 8 日, 北海道大学、札幌

6. 五十嵐雄太、梶原浩一、金村聖志, 無共溶媒ゾル-ゲル法によるチオール基含有ポリシロキサン合成, 日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム, 2011 年 9 月 7 日, 北海道大学、札幌

7. K. Kajihara, S. Nagayama, K. Kanamura, Synthesis of Nanocrystalline LaF₃ Doped Silica Glasses by Hydrofluoric Acid Catalyzed Sol-Gel Process (invited), 5th International Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC5), 2011 年 6 月 24 日, Yokohama, Japan

8. 梶原浩一、前花亮平、桑谷俊伍、金村聖志, 低SiOH含有量のフッ素ドーブシリカガラスのゾル-ゲル合成, 第 58 回応用物理学関係連合講演会, 2011 年 3 月 25 日, 神奈川工科大学、神奈川

9. 鈴木琴美、永山修平、梶原浩一、金村聖志, 無共溶媒ゾル-ゲル法とトリフルオロ酢酸塩の熱分解によるLaF₃ナノ結晶ドーブシリカガラスの合成, 日本セラミックス協会 2011 年年会, 2011 年 3 月 16 日, 静岡大学、静岡

10. 桑谷俊伍、梶原浩一、金村聖志, 希土類

-リン共ドーブシリカガラスのゾル-ゲル合成と発光特性, 日本セラミックス協会 2011年年会, 2011年3月16日, 静岡大学、静岡

11. S. Nagayama, K. Kajihara, K. Kanamura, Sintering behavior of sol-gel derived monolithic silica glasses doped with LaF₃ nanocrystals, 第49回セラミックス基礎科学討論会, 2011年1月11日, 岡山コンベンションセンター、岡山

12. S. Nagayama, K. Kajihara, K. Kanamura, Sol-Gel Synthesis of Nanocrystalline LaF₃ Doped Monolithic Silica Glasses from Solutions Containing Hydrofluoric Acid, 3rd International Congress on Ceramics, 2010年11月15日, グランキューブ大阪、大阪

〔産業財産権〕

○出願状況 (計2件)

名称: ポリシルセスキオキサン液体およびポリシルセスキオキサンガラスならびにその製造方法

発明者: 梶原浩一、桜木新、五十嵐雄太、金村聖志

権利者: 首都大学東京

種類: 特許

番号: 特願 2012-049553

出願年月日: 2012年3月6日

国内外の別: 国内

名称: 金属元素ドーブシリカガラスおよびその製造方法

発明者: 梶原浩一、桑谷俊伍、金子健

権利者: 首都大学東京

種類: 特許

番号: 特願 2011-016831

出願年月日: 2011年1月28日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

梶原 浩一 (KAJIHARA KOICHI)

首都大学東京・都市環境科学研究科・准教授

研究者番号: 90293927