

無水酸-塩基反応を用いた有機無機 ハイブリッドガラスの作製

京都大学化学研究所

高橋 雅英・新居田 治樹・横尾 俊信

Synthesis of organic-inorganic hybrid glasses through non-aqueous acid-base reaction

Masahide Takahashi, Haruki Niida and Toshinobu Yoko

ICR, Kyoto University

1. はじめに

現代社会の電気・光デバイスに対する高機能化の要求は日々高まっている。非常に高度化・細分化されたデバイスはシステムや機能の設計が先行しており、限界性能は構成材料の特性に依存するようになってきている。換言すれば、機能向上に占める材料開発の比重がますます増大している。ガラスは高い化学的耐久性や優れた光学的特性のみならず、成形加工が容易であり、かつ結晶材料とは異なり組成を広い範囲で連続的に変化させることが可能であるため、要求に応じた物性の制御が可能な応用範囲の広い材料である。そのため様々な分野での応用がはかられている。なかでも 600°C 以下のガラス転移温度を持つガラスは低融点ガラスと呼ばれており産業上重要な役割を担っている。PbO-SiO₂-B₂O₃ 系あるいは PbO-P₂O₅-SnF₂ 系ガラスなどに代表される低融点ガラスは、電子部品の封着、被覆などエレクトロニクス分野で欠かすこ

とのできない材料である。また、光機能性デバイスに目を向けると、シリカガラスに代表される均質系無機ガラス材料での能動型光デバイスの実現は小さな非線形屈折のため困難である。光集積回路で用いる平面導波路では、1 W のスイッチングパワーでは、作用長 1 cm という非現実的な数字に対してさえ、非線形屈折 $n_2 > 10^{-16} \text{ m}^2/\text{W}$ ($\chi^{(3)}$ では 10^{-11} esu 以上)、線形吸収係数 $\alpha < 0.2 \text{ cm}^{-1}$ が必要とされている¹⁾。これはシリカガラスの約 10⁴ 倍の非線形性が必要となることを示している。大きな非線形性を有する有機分子を含有した有機-無機複合ハイブリッドガラス材料はこのような光デバイスの候補材料の一つである。有機分子のホスト材料としては 200°C 以下で軟化する超低融点ガラス材料である PbF₂-SnF₂-SnO-P₂O₅ 系ガラス (Tick ガラス²⁾) 等が注目されている。このように低融点ガラスは実用上重要であるだけでなく、高温熔融ガラスに比べてその成形加工に要するエネルギーひいてはコストを抑えられるため、省エネに対する昨今の社会的要請とも合致するものである。しかしながら、現在実用化されているほとんどすべての低融点ガラスは鉛

〒611-0011 宇治市五ヶ庄
TEL 0774-38-3131
FAX 0774-33-5212
E-mail: masahide@noncry.kuicr.kyoto-u.ac.jp

(あるいはフッ素)を主成分として含有しており、環境調和を求める現代社会の風潮とは相容れないものとなりつつある。

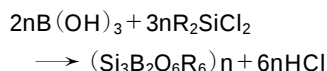
我々は有機-無機ハイブリッドガラス材料が低融点ガラス材料として非常に有用であると考えている。多くの低融点ガラスはネットワークの次元性を低下させるような低配位数あるいは非共有電子対を持つカチオンを含有している。ガラスネットワークに直接結合する有機官能基を持つようなカチオンを主構成成分として選択することにより、次元性をより積極的に制御することが可能となる。また、有機官能基は機能設計性が無機材料と比べて高く、材料段階で機能を集積設計する事も可能である。通常、有機-無機ハイブリッド材料は有機修飾金属アルコキシドを用いたゾル-ゲルプロセスにより形成されることが多い³⁾。ハイブリッドゲルに関する基礎研究・応用は多く報告されている⁴⁾。しかしながら、ハイブリッドゲルは基本的にポーラスであり、残留水分や-OH基の存在により、加熱に際しての物性変化の問題、ゲル骨格そのものあるいは導入された有機物の長期安定性の問題を解決しなければならない。さらに、最終成型物を得るためには大きな体積収縮を見越したプロセス開発が必要となる。

本稿では、無水酸塩基反応を用いた新規なガラス合成法について紹介したい⁵⁾。この手法は酸塩基反応を用いてメタロキサンボンドを形成し、出発原料の混合物からガラスを直接合成しようというものである。反応系には溶媒などが介在せず、比較的低温でバルクや薄膜のガラスを得ることができ、有機-無機ハイブリッドガラスを作製するのに適している。反応系は基本的に無水であるために、系を適当に選択することにより応用上忌避されることの多い水酸基の影響を最小限にとどめることが可能である。また、反応系から直接最終生成物が得られるために、希釈系では回避できない溶媒の蒸発等に伴う大きな体積変化を示すことがない。このためニア・ネットシェイプ技術への展開も容易であ

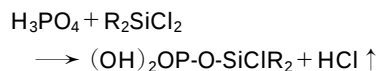
る。

2. ガラスの作製法

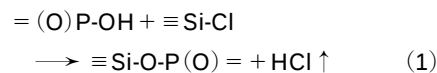
ホウ酸はジメチルジクロロシランと次のように反応することにより Si-O-B 結合を形成することが知られている⁶⁾。



このような反応系は有機金属化学の分野では盛んに研究されており、無水酸塩基反応をガラス形成に利用する事が可能である。例えば、リン酸とジアルキルジクロロシランを混合することにより、



の反応を用いて P-O-Si 結合を形成することが可能となる。上式は理解を助けるために一つの反応点だけを示していることを了承いただきたい。さらに単純化のためにメタロキサン結合形成部位だけで上式を書き換えると、



のようになる。この反応系では反応生成物である塩化水素が気体として系外に放出されるために反応は原料が存在する限り自発的に右に進行していく。このような結合の組み合わせにより 0 次元～3 次元までのネットワークを構築することが可能である。

低融点ガラス形成のためには、ガラスネットワークの次元の制御および容易に熱解離する金属-酸素結合の導入が不可欠である。ネットワーク次元の制御はアルキルクロロシランの種類を選択することにより可能となる。また、上記反応は原料の酸性度と塩基性度の関係さえ適切であれば様々な組み合わせの反応系で進行する。本稿では弱い結合部位を導入するために Sn を導入した例を示す。二塩化スズを原料として用いるとシランの場合と同様に、



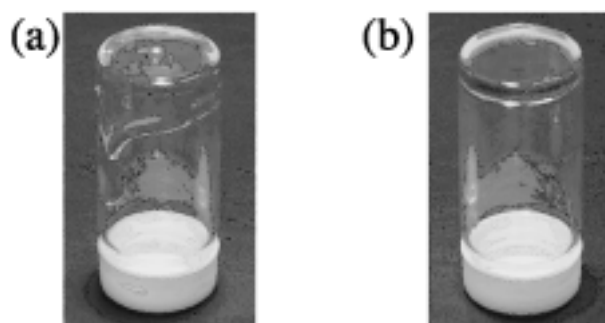


Fig. 1 Appearance of samples in a vial (a) $x=0.5$ and (b) $x=3$ ($\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{Me}_2\text{SiCl}_2 = 2 : x$). The vials are placed upside down.

の反応が進行する。具体的な合成方法は次の通りである。 H_3PO_4 (オルトリン酸), R_2SiCl_2 (ジアルキルジクロロシラン), SnCl_2 を出発原料として用い, 40°C に保ったセパラブルフラスコ中に原料を入れたパイレックスビーカーを置き, 3 時間かけて 100°C まで昇温し, SnCl_2 を加えた後 250°C で 1 時間保持した。反応は窒素雰囲気中, 攪拌しながら行なった。

3. 無水酸塩基反応によるガラス

Fig. 1 に $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{R}_2\text{SiCl}_2 = 2 : x$ の組成比から得られた生成物の写真を示す。 R_2SiCl_2 量の変化に伴い生成物の粘度は増大し最終的に室温では流れない固体となった。Fig. 2 に 2 成分系液体の粘度の温度依存性を示す。 R_2SiCl_2 量の増加に伴い試料の粘度が大きくなることから, (1) 式の反応により $-\text{Si-O-P}-$ 結合が形成し, R_2SiCl_2 量が多い場合には一部分岐したポリマー構造の形成も示唆される。この組成に SnCl_2 を加えると, 粘度は著しく増加した。 $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{R}_2\text{SiCl}_2 : \text{SnCl}_2 = 2 : 3-x : x$ の出発組成から得られたサンプルの DSC 曲線を Fig. 3 に示す。いずれの曲線でも吸熱のステップが観測されたことから, サンプルはその吸熱開始温度以下ではガラス状態にあることを示している。ガラスの Sn 量の増加に伴い, -25°C から 50°C までのガラス転移温度の変化を示した。Fig.

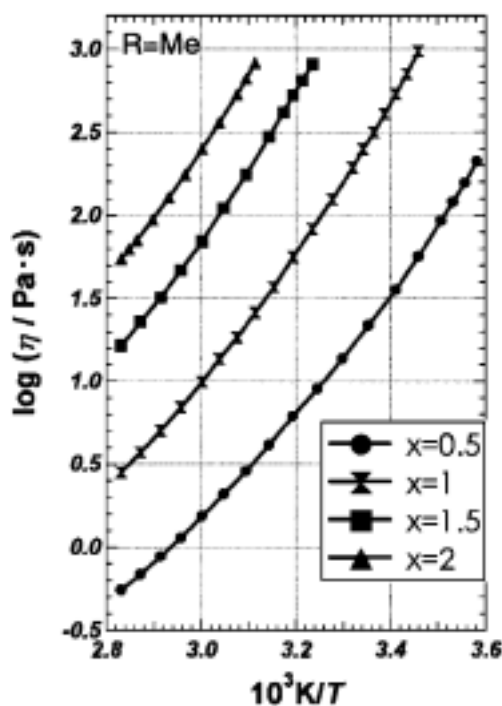


Fig. 2 Temperature dependence of viscosity of samples ($\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{R}_2\text{SiCl}_2 = 2 : x$).

4 には得られた低融点ガラスの写真を示している。透明で均一なバルク体を得ることが可能である。Fig. 5 に IR スペクトルを示す。スズ量の増加に伴い Sn-O-P 結合に対応する 1090 cm^{-1} のピークが相対的に増大した。また, P=O 二重結合に対応する $1300\sim 1160\text{ cm}^{-1}$ 付

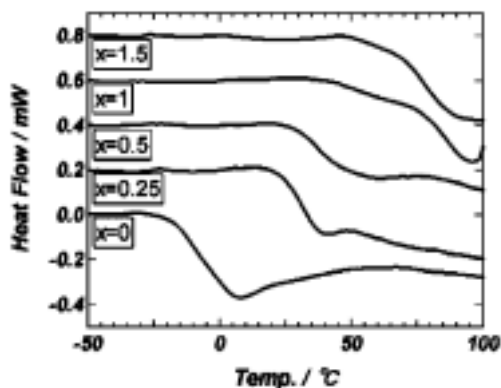


Fig. 3 DSC curves of $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}\text{-SnO-P}_2\text{O}_5$ ($\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{R}_2\text{SiCl}_2 : \text{SnCl}_2 = 2 : 3-x : x$).

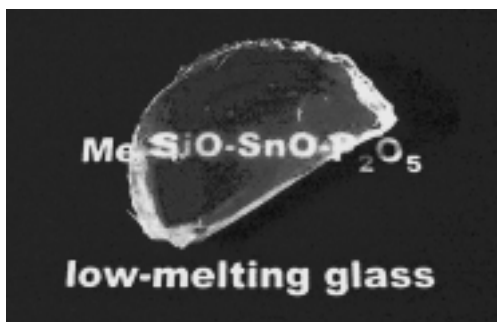


Fig. 4 Appearance of low-melting glass ($2.5\text{Me}_2\text{SiO} \cdot 0.5\text{SnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$). This glass is transparent and colorless.

近のブロードなピークは Sn 量の増加に伴い減少した。以上を考慮して得られた低融点ガラスのモデル図を Fig. 6 に示す。Sn は本ガラス中では SnO_3 ユニットの形で存在し、3 つの Sn-O-P 結合でガラスネットワーク構造の一部を形成していることが予想される。Sn の架橋数が 2 でなく 3 であるということは、ネットワーク次元を増加させるということであり、Sn 量の増加に伴うガラス転移温度の上昇に対応している。

次に、以上のようにして得られたガラスの構造について、 ^{29}Si MAS NMR スペクトルとガラスの局所構造を模擬したクラスターに対して行なった *ab initio* 分子軌道計算結果を用いて

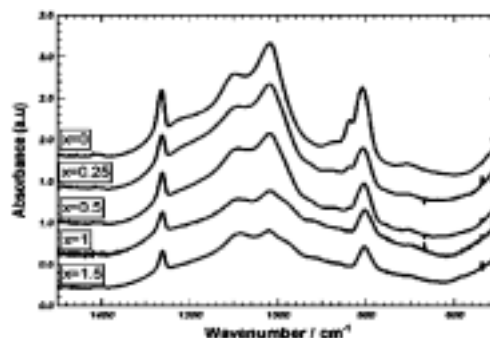


Fig. 5 IR spectra of $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}\text{-SnO-P}_2\text{O}_5$ ($\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{R}_2\text{SiCl}_2 : \text{SnCl}_2 = 2 : 3-x : x$).

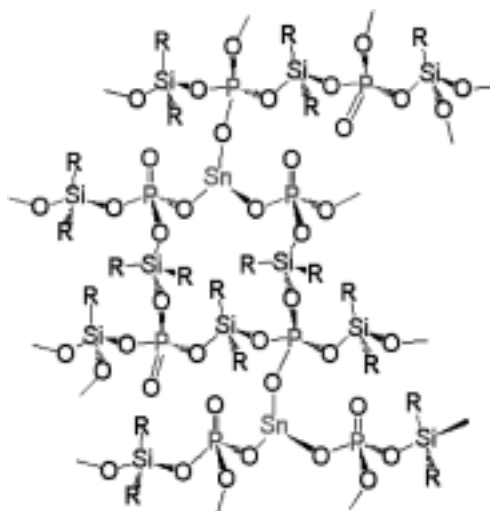
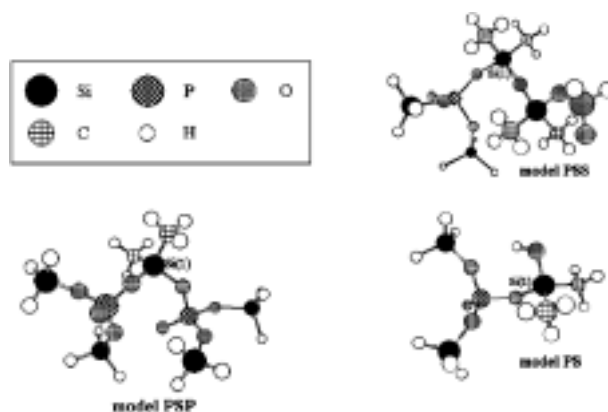
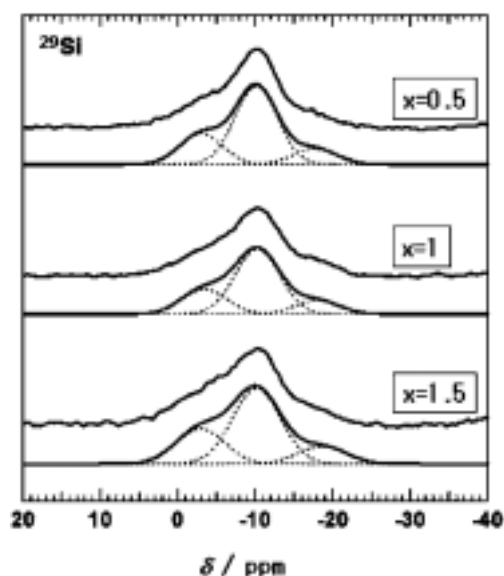


Fig. 6 Proposed structure of $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}\text{-SnO-P}_2\text{O}_5$.

詳細に検討した。Fig. 7 に示すようなクラスターに対して *ab initio* 分子軌道計算を行った。HF/6-31 G(d) レベルで構造最適化を行った後、HF/6-311 + G(2d, p) レベルで NMR 遮蔽定数の値を計算した。参照物質として TMS についても同様に計算を行い、 ^{29}Si 化学シフトを得た。Fig. 8 に $(3-x)\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}\text{-xSnO-P}_2\text{O}_5$ 3 成分系ガラスの ^{29}Si MAS NMR スペクトルを示す。ガウス関数によるデコンボリューションの結果、 -3.1 , -10.2 , -18.1 ppm なる ^{29}Si NMR 化学シフトを有する 3 つのピークが観測された。また、ガラスの局所構造を模擬したク

Fig. 7 Model clusters of $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}\text{-SnO-P}_2\text{O}_5$.Fig. 8 Deconvoluted Gaussian profiles in ^{29}Si MAS NMR spectra of hybrid low-melting glasses $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}\text{-SnO-P}_2\text{O}_5$ ($\text{H}_3\text{PO}_4:\text{R}_2\text{SiCl}_2:\text{SnCl}_2 = 2:3-x:x$).

ラスターに対する分子軌道計算の結果, model PS, PSP, PSS それぞれの ^{29}Si NMR 化学シフトは -3.0 , -9.9 , -16.8 ppm であった。実験と計算結果の比較から, -3.1 , -10.2 , -18.1 ppm の ^{29}Si NMR 化学シフトは, P-O-Si(Me) $_2$ -OH, P-O-Si(Me) $_2$ -O-P, P-O-Si(Me) $_2$ -O-Si 結

合の Si にそれぞれ帰属された。それらの存在比は約 2:5:1 であることから, SnO-Me $_2$ SiO-P $_2$ O $_5$ 系ガラスは設計通り主として P-O-Si(Me) $_2$ -O-P 結合によりネットワークを形成していることが明らかとなった。

無水酸塩基反応により得られた低融点ガラスは様々な興味深い特性を示すこともわかってきた。マトリクスの形成自体が酸塩基反応によっているために, 組成を適当に制御することにより塩基性度などのパラメータを非常に広い範囲で制御することが可能である。そのために, 様々なイオンあるいは分子のホスト材料として用いた場合に, その機能をホスト材料としての低融点ガラスの組成あるいは合成条件により非常に広範囲にわたり制御できる。その一例を紹介したい。Eu などに代表される希土類イオンは局在した 4f-軌道内遷移を利用した光機能性材料の機能中心として用いられる。近年では蛍光体等の応用に低原子価希土類イオンも注目されている。Fig. 9 は EuCl $_3$ を出発原料として含有したガラスの蛍光スペクトルである。熱処理温度が (a) 200°C, (b) 250°C の Eu 含有低融点ガラスである。それぞれ左図は Eu $^{2+}$, 右図は Eu $^{3+}$ の蛍光スペクトルに対応する。図から明らかのように, (a) ではほぼすべての Eu が三価で, (b) では二価で存在していることが分か

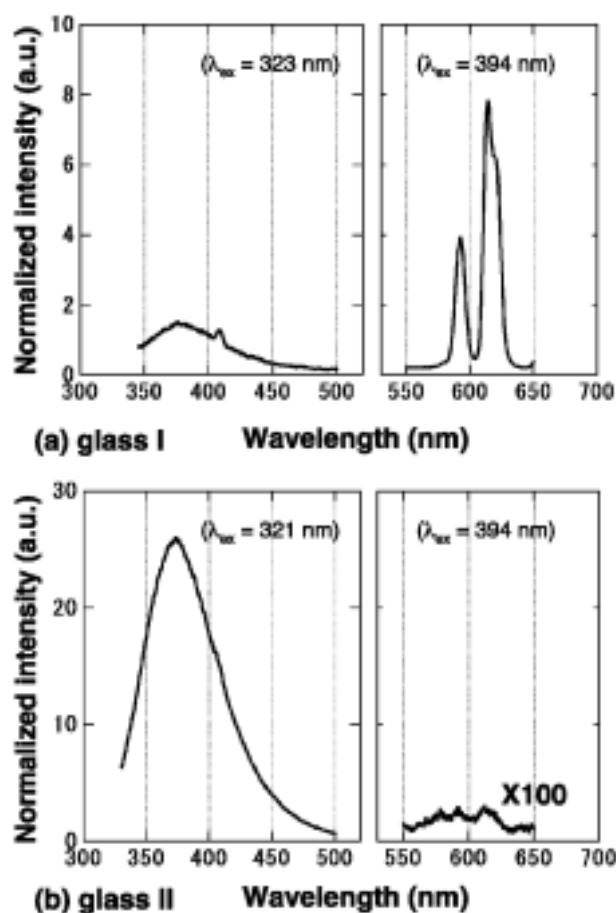


Fig. 9 The fluorescence spectra of the obtained glasses (a) glass I and (b) glass II. The left and right fluorescence spectra correspond to the excitation at ~ 322 and 394 nm, respectively. The fluorescence intensity of glass II excited at 394 nm is multiplied by 100 times.

る。この価数制御は連続的に変化させることが可能であった。通常 Eu を還元するためには水素雰囲気中で 1000°C 程度の熱処理を必要とするが、本系のガラスでは 250°C 程度の処理によりほぼ 100% の Eu イオンが二価に還元されている。この希土類含有ガラスにはさらに有機色素などを同時添加することが可能であり、それぞれの添加物の光学的特性はほとんど損なわれないことも見いだされている。

4. おわりに

20 世紀に開発された工業的に有用なガラスのほとんど全てがコーニング発といっても過言ではないであろう。少なくとも基本組成、設計の基本的な考え方は、残念ながらコーニングに源を発していることを認めざるを得ない。21 世紀には、是非とも日本発の新しい考え方に基づいて設計されたガラスを世に送り出したいものである。我々の提案した有機-無機ハイブリッド低融点ガラスがその第 1 号となれば望外の喜びである。

参考文献

- 1) V. Mizrahi, K. W. DeLong, G. I. Stegeman, M. A. Sai[^] and M. J. Andrejco, Opt. Lett., 14, 1140 (1989).
- 2) P. A. Tick, Physics and Chemistry of Glasses, 1984, 25, 149.
- 3) 作花済夫, 「ゾルーゲル法の科学」, 「ゾルーゲル法の応用」アグネ承風社.
- 4) G. Ruland, R. Gvishi and P. N. Prasad, J. Am. Chem. Soc., 118, 2985 (1996).
- 5) H. Niida, M. Takahashi, T. Uchino and T. Yoko, accepted for publication in J. Non-Cryst. Solids and Phys. Chem. Glasses.
- 6) R. L. Vale, J. Chem. Soc., 1960, 2252 (1960).