

北陸先端科学技術大学院大学における ナノガラス研究

北陸先端科学技術大学院大学

牧島 亮男・川上 雄資・三宅 幹夫・邱 建 備・今榮 一郎・山田 真実

NanoGlass Researches at Japan Advanced Institute of Science and Technology

Akio Makishima, Yusuke Kawakami, Mikio Miyake, Jianbei Qiu,
Ichirou Imae, Mami Yamada

Japan Advanced Institute of Science and Technology

1. はじめに

北陸先端科学技術大学院大学ではナノプロジェクト研究を、牧島研究室、三宅研究室、川上研究室が従来それぞれ独自の研究のなかで、ナノプロジェクト研究の趣旨に合うテーマを共同で発展させる方向で推進してきている。また、知識の構造化では東京大学生産技術研究所の井上博之助教授、相分離利用関係では物質・材料研究機構の機能性ガラス部門の井上悟ディレクターとも共同で行なっている。これら全ては紙面の都合上紹介できないが、最近の成果の幾つかを以下に述べる。

2. 超微粒子ガラス複合材料の構造制御技術の開発と光デバイスへの応用

金属ナノ粒子は、量子サイズ効果によりバルク金属では見られない特異な電子的、磁氣的、

〒923-1292 石川県能美郡辰口町旭台 1-1
TEL 0761-51-1002
FAX 0761-51-1058
E-mail: makisima@jaist.ac.jp

熱的、化学的性質を示す。これらの性質は金属ナノ粒子の粒径や組成に大きく依存して変化する。こうした粒子を規則正しく配列させると、組織体としての新たな機能が発現する。強磁性材料、触媒、各種デバイス、蛍光材料への応用が期待されている。大部分の金属ナノ粒子は黒色であるが、Au ナノ粒子は可視光領域に強い吸収を示し、粒径に応じて吸収極大波長が変化する。本研究は、Au ナノ粒子が大きな3次の非線形感受率および速い非線形応答速度を示すことに着目し^{1),2)}、粒径を厳密に制御したAu ナノ粒子組織体をガラス材料と複合させることで、高速光スイッチなど光デバイスへ展開を計ることを最終的な開発目標としている。ここでは、2 nm 以下の微細な金ナノ粒子を粉末状態のまま熱処理する簡便な方法で厳密に粒径制御する方法、および、こうして調製した粒径の異なる単分散 Au ナノ粒子 LB 膜をガラス基板上に形成させ、ポンプ・プローブ法を用いて3次の非線形応答速度および非線形感受率に関する基礎的知見を得た結果を中心に紹介する。

微細なドデカンチオール保護 Au ナノ粒子

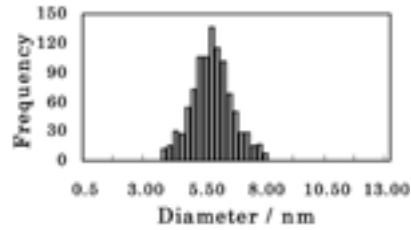
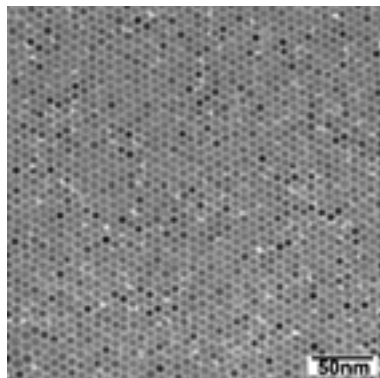


図1 5.8 nm DT-Au LB膜のTEM像と粒径分布

(DT-Au) は, Burst³⁾ の提案した液相還元法によって合成した。すなわち, $[\text{AuCl}_4]^-$ を相間移動触媒であるテトラオクチルアンモニウムブロマイド (TOAB) の作用で水相からトルエン相に移動後, Au ナノ粒子の保護剤であるドデカンチオール (DT) 存在下, NaBH_4 で $[\text{AuCl}_4]^-$ を還元することで調製した。さらに, 溶媒留去後, 微細 DT-Au を粉末状態のまま電気炉を用いて空気雰囲気中, 150~250°C で加熱処理することによって, 3~10 nm の範囲で任意の大きさに粒径を厳密に制御できることが明らかとなった⁴⁾。LB膜は DT-Au クロロホルム溶液から疎水性処理を施した石英ガラス基板上に水平付着法にて形成させた。図1に熱処理法によって 190°C に加熱することで粒子径を 5.8 nm に制御した DT-Au を, ガラス基板上に組織化させた LB 膜の透過型電子顕微鏡写真と写真の粒子径から見積もった粒径分布を示す。均一な粒子が広範囲に渡って組織化膜を形成していることが分かる。自己組織化法などによっても規則的な配列をさせることは可能であるが, LB 法で形成させた組織化膜は, センチメートルオーダーの領域に渡って規則的に配列させることができ, デバイスなどの機能展開を計るために非常に有効な組織化膜形成法であると期待できる。

190 および 230°C の熱処理法によって 5.8 および

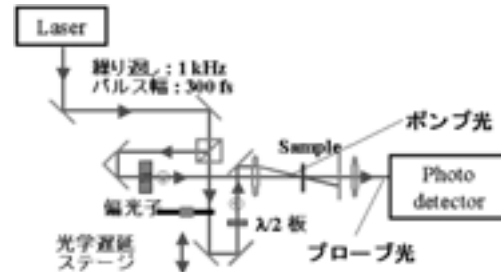


図2 ポンプ・プローブ法フェムト秒レーザー装置の概略

および 6.8 nm に粒径を制御した DT-Au の組織化 LB 膜に関し, ポンプ・プローブ法フェムト秒レーザーパルス装置を用いて 3 次の非線形応答速度および非線形感受率に関する基礎的知見を得た。ポンプ・プローブ法フェムト秒レーザーパルス装置の概要を図2に示す。チタンサファイアレーザーをポンプ光 (励起光) (波長 610 nm) に使い, パルス幅 300 fs 以下, 繰り返し周期 1 kHz とし, プローブ光 (検索光) の遅延時間や透過光強度を測定した。DT-Au LB 膜にポンプ光パルスを照射した場合の, プローブ光の遅延時間と透過率変化 (ΔT) の関係を測定した結果, に基づいて, 5.8 nm および 6.8 nm DT-Au の LB 膜の透過率変化のポンプ光の強度依存性を評価した (図3)。粒子径の大きい 6.8 nm DT-Au LB 膜の方が ΔT の値

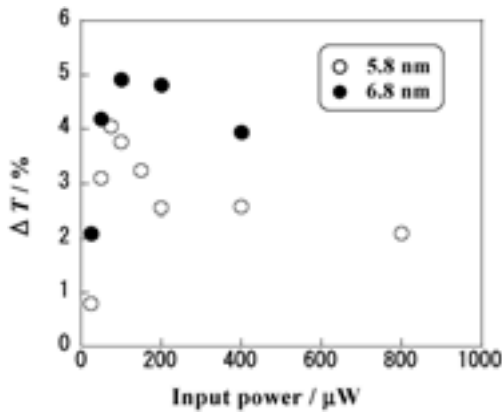


図3 粒径の異なるDT-Au LB膜の透過率変化(ΔT)のポンプ光強度依存

が大きく、大きい非線形光学効果が現れた。また、5.8 nm DT-Au LB膜では、ポンプ光強度が75 μW よりも強い場合には ΔT が急速に低下したのに対して、6.8 nm DTA-u LB膜では100 μW 付近から穏やかに減少しており、大きい粒子の方が安定した応答特性を示した。シリカやPMMAでDT-Au LB膜表面をスピコーティング法によって被覆すると、ポンプ光強度を増加させた場合の ΔT の低下割合が少なく、安定性の向上が計れることが明らかとなった。5.8 nm および 6.8 nm DT-Au の LB 膜のポンプ光強度に対する応答時間 (τ_{fast}) の依存性について検討した (図4)。応答時間は約 2 ps であり、いずれのDT-Au LB膜でも速い光応答速度を示すことが分かった。

現在、DT-Au LB膜の積層膜やアルカンチオール保護剤のメチレン基の鎖長を変えることで粒子間距離の異なるDT-Au LB膜を調製し、その非線形光学特性を測定している。

3. 高純度シリカガラスへのフェムト秒レーザー照射と構造変化

高純度シリカガラスで、OHの含有量の異なる試料において、フェムト秒レーザー照射をお

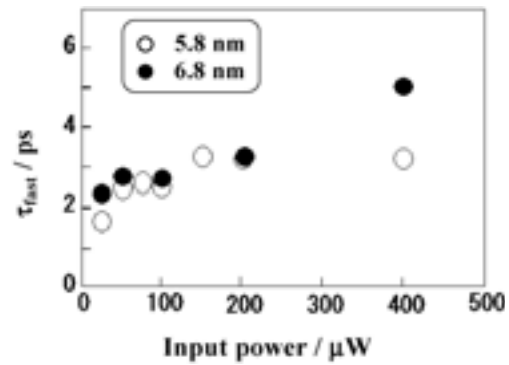
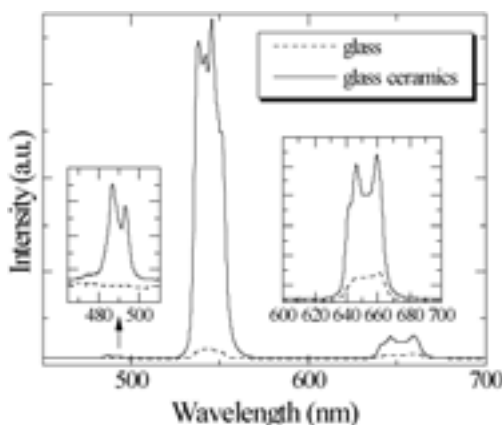
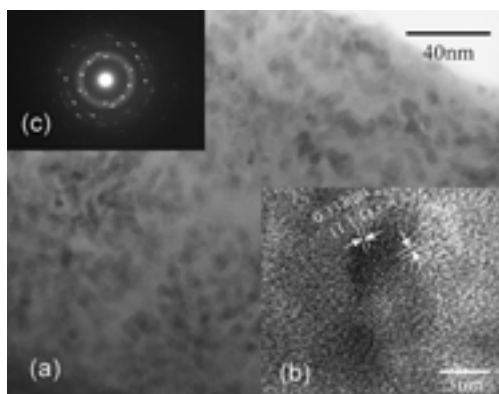


図4 粒径の異なるDT-Au LB膜の応答時間 (τ_{fast}) のポンプ光強度依存性

こない、その構造変化を調べた。高濃度OH試料で、4.8 eV 励起による1.9 eVの蛍光が観察され、ESRのシグナルより、シリカガラス欠陥のE'とNBOHCの存在が確認された。低OH含有シリカガラスにおいては、表面近くに照射した場合に類似の結果であり、これらの場合、赤色の発光強度は、照射に伴う、赤色発光は、2種類のこれらの欠陥の量と相関があった。この赤色発光は、レーザー照射により生じた高歪のSi-O結合の結合部分の構造緩和の際に起因するものであろうと推測した⁵⁾。

4. 希土類含有オキシフルオライド透明結晶化ガラスの光物性とフェムト秒レーザー照射

耐化学性を考慮したシリカーアルミナーフッ化物系で、希土類含有のオキシフルオライドガラスを開発し、熱処理により結晶化し、透明ガラスセラミックスを作成した。(Yb³⁺, Ho³⁺)含有のフルライト型Pb_xCd_{1-x}F₂の17.8 nmのナノ結晶が析出した結晶化ガラスで、その大きさは、熱処理時間を長くしても、実験範囲内では不変であった。また、このガラスにフェムト秒レーザー照射をして、図5の電顕写真のように、照射部を結晶化させて、析出結晶の大きさを制御でできることを示した。



この結晶化より、980 nm 励起で、Ho のエネルギー遷移による緑色光への強いアップコンバージョンが結晶化前後で図 6 のように観測された。この強度は、析出結晶の程度と共ドープの YbF_3 の量に依存していた。

5. 長残光性 Mn 含有 $\text{GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系結晶化ガラスの開発

長残光性を示す $\text{GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系ガラスを見出し、この系のガラスに Mn^{2+} を添加することで、残光の中心波長が 590 nm (橙色) に変化し、添加しない場合より残光の輝度が高くなることがわかった。さらに、 Mn^{2+} を添加した $\text{GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系ガラスを、706°C で 30 分

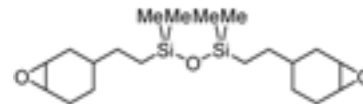
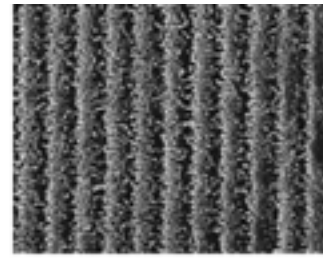
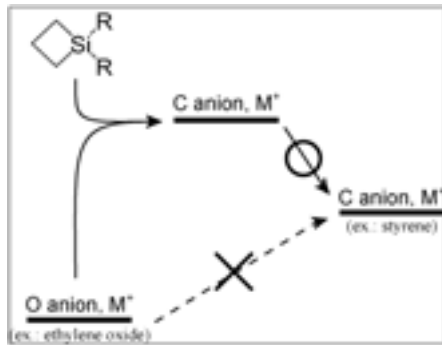
熱処理すると、中心波長が、535 nm (緑色) の残光を示し、残光の輝度、寿命とも熱処理前より高い性能を示した。熱処理により、ガラス表面に結晶サイズが約 1 nm の $\text{Zn}_2\text{GeO}_4 : \text{Mn}^{2+}$ が析出することがわかった⁶⁾。

6. スピンコーティングによる $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ 系ゾルゲル薄膜の形成過程

従来のスピンコーティングによるゾルゲル薄膜の形成過程の研究は単成分のものが大部分であったが、著者らが以前から研究している $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ 系において、ナノレベルの平滑性、均質性の達成を目標に研究した。ストリエーション、マランゴニー対流、熱伝導⁷⁾、などが複雑に関与するプロセスであることを明らかにした。

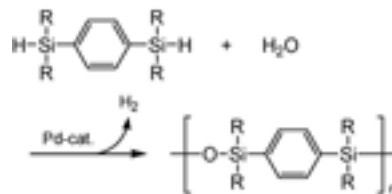
7. カルバニオンポンプの開発とマルチブロック共重合体合成法への展開

マルチブロック共重合体は、その組成によりナノレベルでの層分離構造を制御でき、衝撃吸収剤など様々な高性能材料への応用に期待もたれる材料である。このマルチブロック共重合体のリビングアニオン重合による合成は、重合反応のリビング性により重合度や分子量分布を制御できるため有益な手段ではあるが、重合活性種の反応性の違いにより、交差重合できる系とできない系があるため、用いることのできるモノマー種に制限がある。シラシクロブタン誘導体を用いて、オキシアニオンのような反応性の低い種からでも反応性の高いカルバニオンを生成できる系を開発することに成功し、これを“カルバニオンポンプ”と名づけ、リビングアニオン重合によるマルチブロック共重合体 (PEO-PMMA など) 合成に展開した⁸⁾。



8. 新規ホログラフィック高分子分散液晶性 (HPDLC) 材料の開発

ホログラフィーは、3次元的な映像を表現できるディスプレイや高密度記録媒体など次世代型情報記録材料の応用できるため、高い関心を集めている。特に、この系に高分子分散液晶の原理を加えることにより、電圧の印加による表示のオン・オフが可能になる。このような系では、光重合時に高分子化した部位から液晶分子が効率的に相分離され、高分子化した部分と低分子液晶部分のコントラストが明確であることが重要になる。川上らは、ケイ素化合物の無機的な性質を利用し、高分子と液晶分子が高効率に相分離することに成功した⁹⁾。



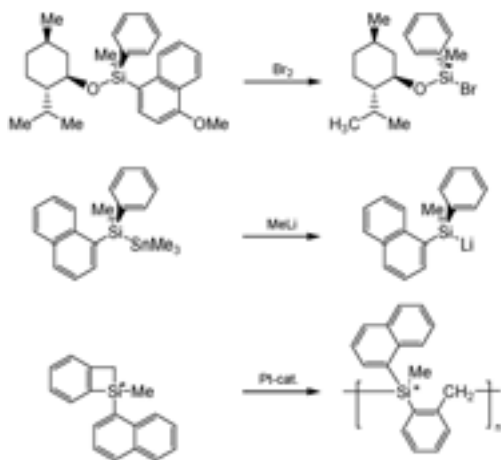
9. 多官能性シラン化合物と水を原料に用いた高耐熱性含シロキサン高分子合成法の開発

シロキサン結合は耐熱性・低誘電性に優れるため、次世代型半導体実装材料として高い注目を集めている。しかしながら、従来の合成法は腐食性塩化水素ガスを生成する系やモノマー生成が困難な系が多く、工業化の際の大きな問題となっていた。シラン化合物と水やアルコール、アミンのような脱離性水素基を有する化合物との触媒的脱水素カップリング反応に着目した。この系を応用すれば、化学的に安定で精製

の容易なビスシラン化合物と原料として最も安易に入手可能である水分子を原材料に用い、副生成物として水素ガスしか発生しない系で、効率的に含シロキサン高分子を合成することが可能になる。このような背景のもとに、ビス(ジメチルシリル)ベンゼンやシリルベンゼンのような二官能性あるいは三官能性シラン化合物と水との触媒的脱水素カップリング反応により、高耐熱性アリーレンジシロキサンポリマーやポリシルセスキオキサン¹⁰⁾の合成に成功した¹⁰⁾。

10. 立体規則性含ケイ素高分子の合成とセンサー材料への応用

高分子の立体化学、すなわちナノ構造を制御することにより、従来の高分子がもち得なかった特性・機能が発現することが期待できる。様々な機能性材料への応用に期待がもたれる含ケイ素高分子の立体化学を制御することを目的として、光学活性含ケイ素モノマーの新規合成法の開発およびそれらを用いた立体選択的重合を



行った。これまでに、光学純粋なメチル（1-ナフチル）フェニルメントキシシランを出発原料に用いて、光学活性プロモシランおよびシリリチウムの合成に成功するとともに、これらの反応を利用して光学活性ジシランやジシロキサンの合成にも成功し、さらに、これらの重合により立体規則性あるいは光学活性ポリカルボシラン、ポリシロキサンの合成にも成功した。側鎖にナフチル基を有するアイソタクチックポリカルボシランは、側鎖ナフチル基へのシクロデキストリンを包接し、メモリー効果を示すこともわかった¹¹⁾。

参考文献

- 1) I. Tanahashi, Y. Manabe, T. Tohda, S. Sasaki and A. Nakamura, *J. Appl. Phys.*, 79(3), 1244 (1996).
- 2) I. Tanahashi, *New Glass*, 14(3), 11 (1999).
- 3) M. Burst, J. Fink, D. Bethell, D. J. Schiffrin, C. Kiely, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1655 (1994).
- 4) T. Shimizu, T. Teranishi, S. Hasegawa and M. Miyake, *J. Phys. Chem. B.*, 107, 2719 (2003).
- 5) Jianbei Qiu, Eiju Haruyama and Akio Makishima, *J. Ceram. Soc. Japan* S904-906, (2004).
- 6) Jianbei Qiu, Hajime Igarashi and Akio Makishima, *J. Ceram. Soc. Japan* S1230-1232, (2004).
- 7) H. Sakamoto, J. Qiu and A. Makishima, *Sci. & Tech. Adv. Mater.*, 4, 69-76, (2003).
- 8) J. Y. Hyun and Y. Kawakami, *Polymer Journal*, Vol. 36, No. 10, 866-869 (2004).
- 9) Y. H. Cho, M. He, B. K. Kim and Y. Kawakami, *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol. 5, No. 3, 319-323 (2004).
- 10) Y. Liu, I. Imae, A. Makishima and Y. Kawakami, *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol. 4, No. 1, 27-34 (2003).
- 11) K. Suzuki, Y. Kawakami, D. Velmurgan, T. Yamane, *Journal of Organic Chemistry*, Vol. 69, No. 16, 5383-5389 (2004).