

2014/1/27

第31回無機材料に関する最近の研究成果発表会

日本板硝子材料工学助成会

機械加工・成形性に優れたメソポーラスシリカ とそれを用いた 機能性シリカガラスの開発

九州大学

産学連携センター

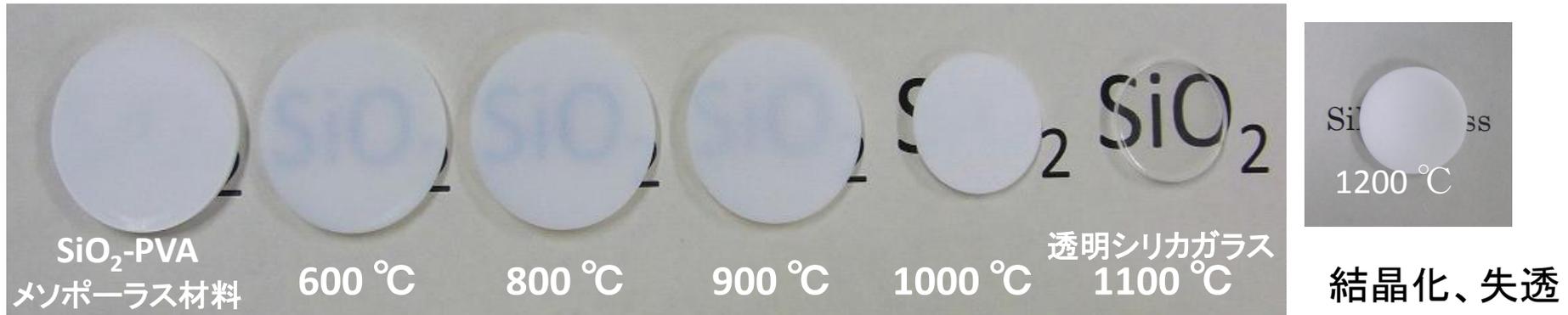
先端機能材料領域

藤野 茂

講演内容

①本研究では、シリカナノ粒子(一次粒子径 7 nm)とPVA(ポリビニルアルコール)を用いて、メソポーラスシリカ多孔体(平均細孔径20 nm)を作製した。

②更に、本開発品を大気中、1100°Cにて焼成することで、高い光透過性を持つ機能性シリカガラスを作製した。



藤野茂、池田弘、稲葉誠二、梶原稔尚、
PCT/JP2010/061566

シリカガラスの製造プロセス

シリカ(SiO_2)ガラスは、熱的安定性、光透過性、化学的耐久性に優れており様々な用途に利用される



製品例 半導体、照明分野、レンズ用部材

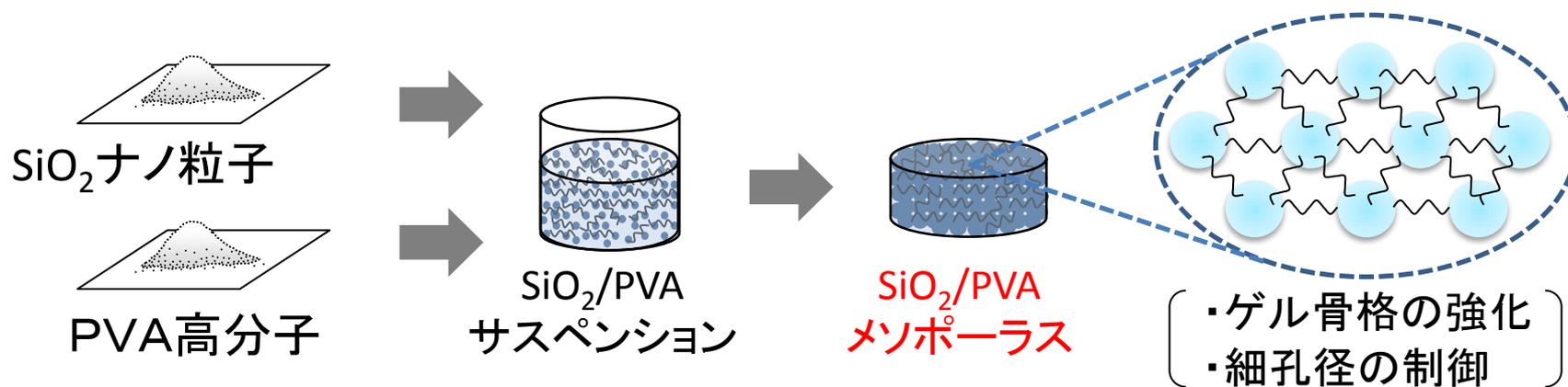
一般的に**高温・真空プロセス(2000°C以上)**を経て作製される。

シリカガラスの**省エネルギー**製造プロセスならびに
更なる**高機能化**が求められている。

本研究の目的

シリカナノ粒子/PVAメソポーラスの調製とそれをガラス前駆体として用いた機能性シリカガラス低温作製プロセスの開発

■(1) シリカ/PVAメソポーラス体の作製



割れのないバルク状のメソポーラス体を作製する。

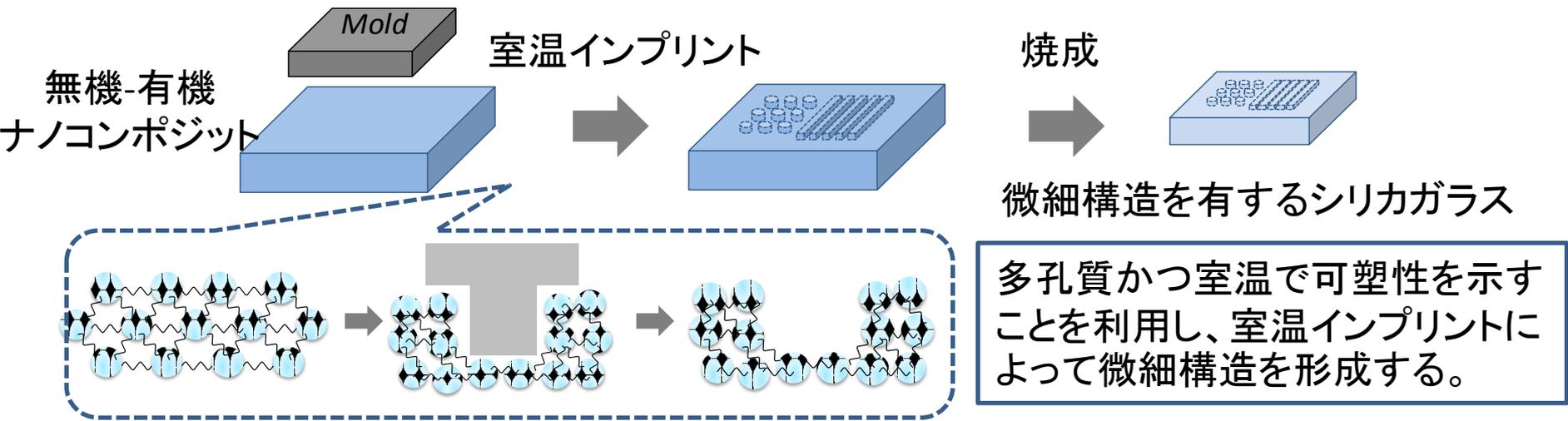
■(2) 透明シリカガラス焼結体の作製



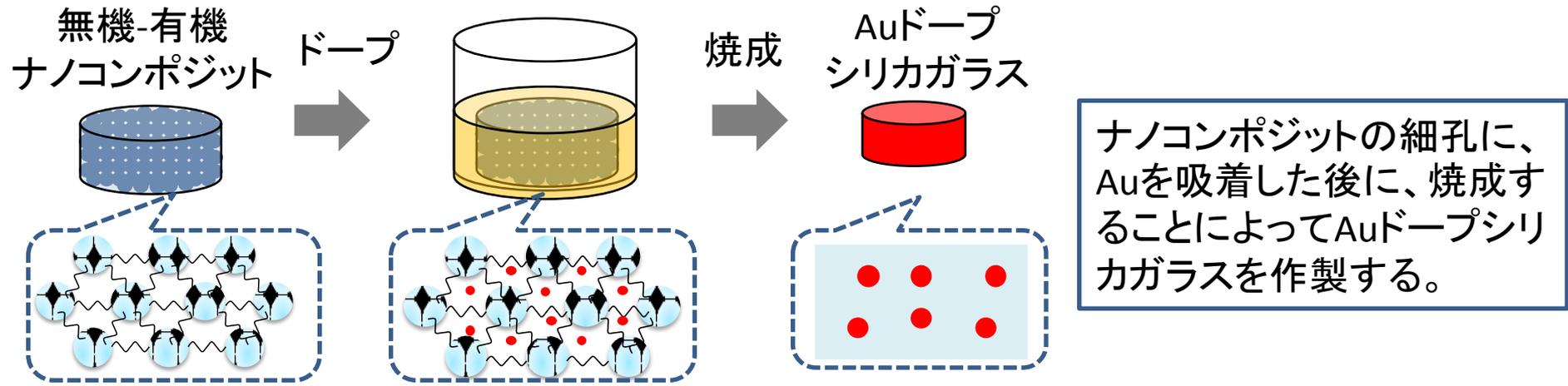
1100°C低温焼結によって
透明シリカガラス焼結体を作製する。

本研究の目的

■(3) 室温インプリント法による微細加工



■(4) 機能的元素ドーピング(Au)シリカガラスの作製



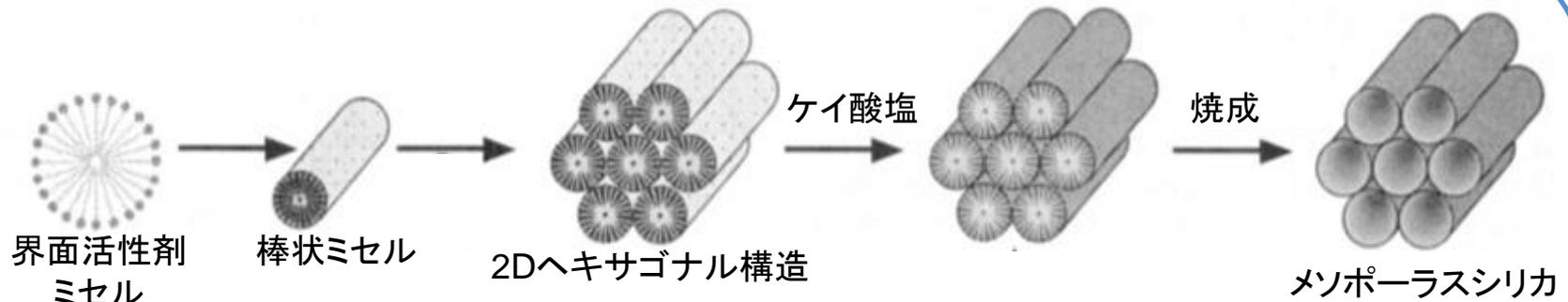
(1) シリカ/PVA メソポーラス材料の作製

メソポーラスシリカ

メソ孔を有した二酸化ケイ素(SiO_2)

シリカ: 地殻の約60%を占める豊富な構成物質

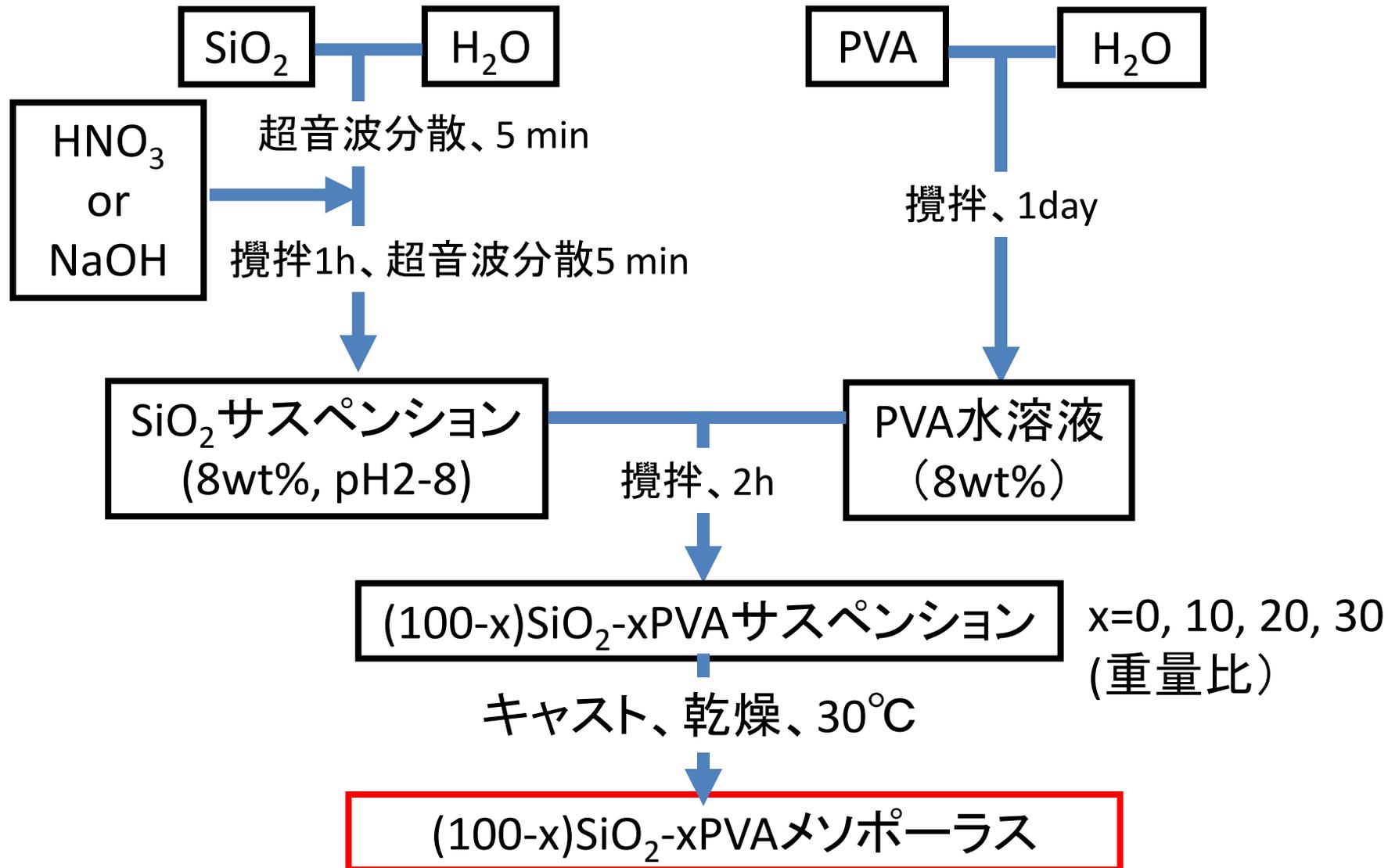
合成方法例



シリカ源: テトラエトキシシラン、ケイ酸ナトリウムなど

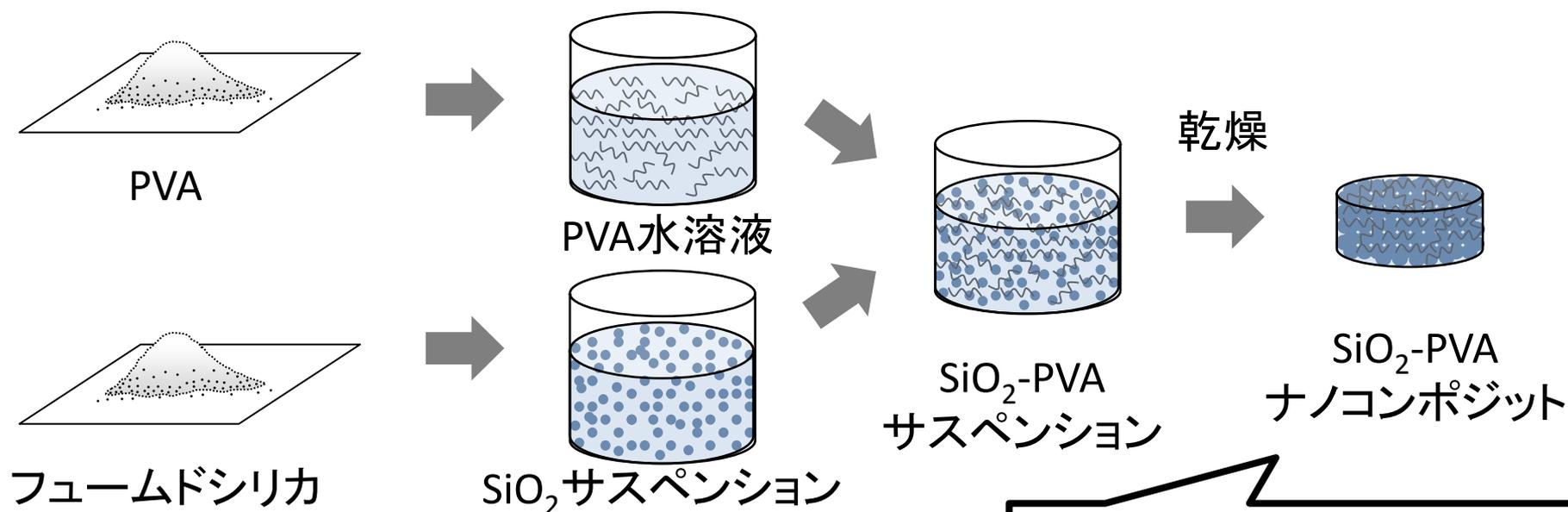
水溶液中に界面活性剤を溶解させることでミセル粒子が形成され、そこにシリカ源を加えることによりミセルを鋳型としたシリカゲル骨格が形成される。最後に、高温で焼成し鋳型となっていた界面活性剤を除去する

実験方法 SiO_2 -PVAメソポーラス体の作製



評価方法

SiO₂サスペンションのpH、SiO₂とPVAの組成比、ナノコンポジットの組織（細孔径の大きさ）の関係を明らかにし、割れのないバルク状のSiO₂-PVAナノコンポジットを作製する。



SiO₂とPVAの分散・凝集状態

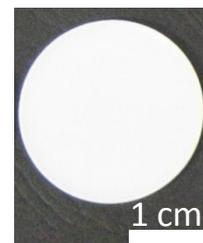
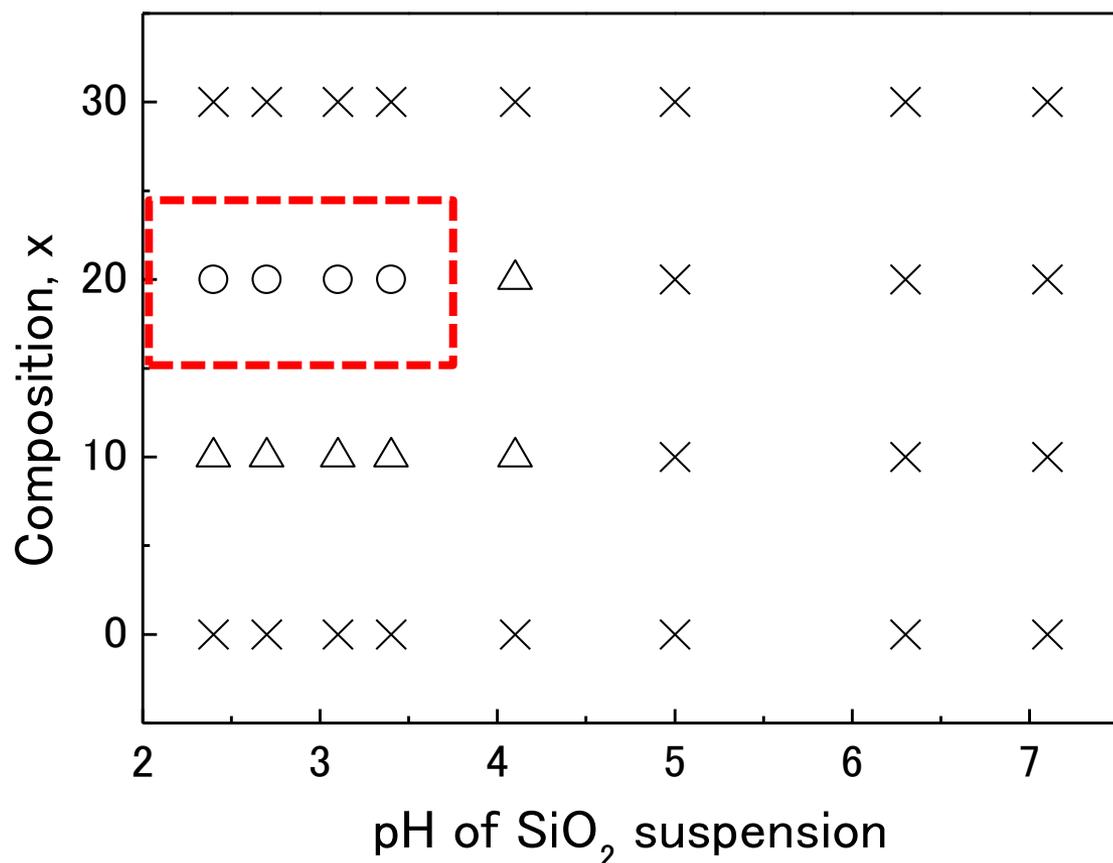
- ・ ζ 電位（SiO₂の表面電位）
- ・サスペンションの透過率

ナノコンポジットの組織

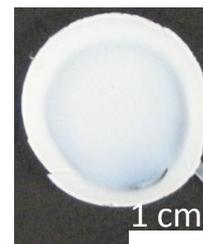
- ・TEMおよびEELS
- ・細孔分布測定

実験結果 pH、組成比、割れの関係

(100-x)SiO₂-xPVAナノコンポジット (x=0, 10, 20, 30, 重量比)



○: 割れ無し



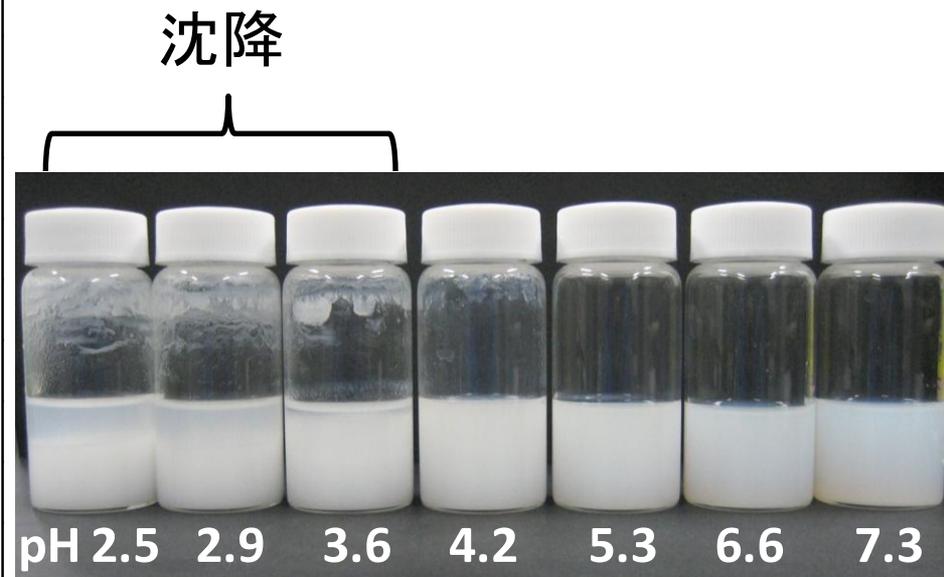
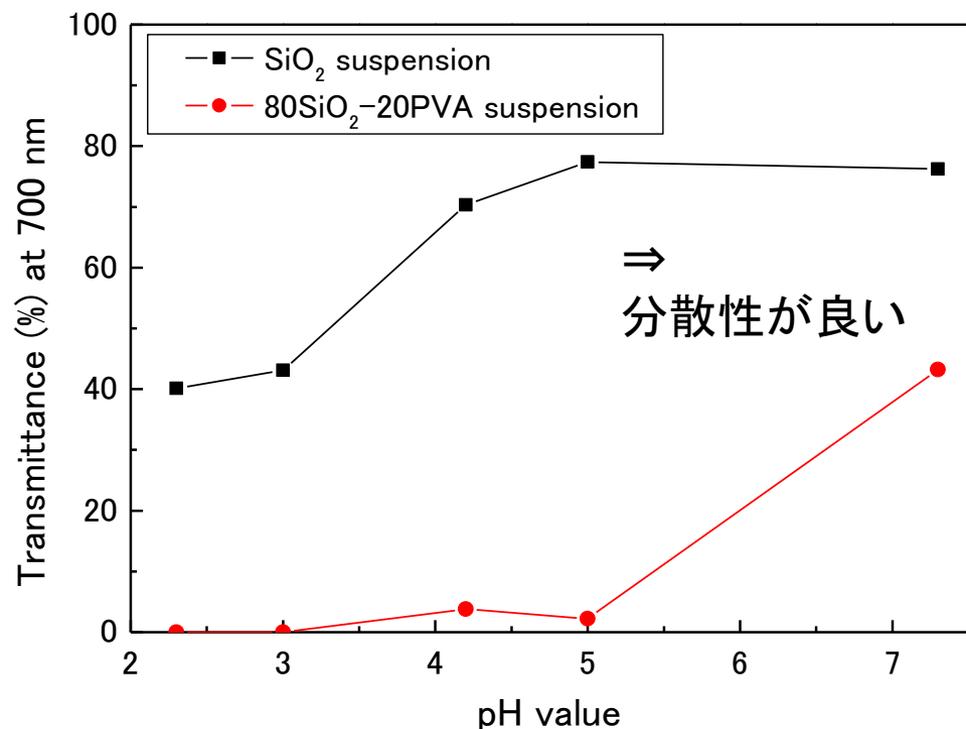
△: 一部に亀裂



×: 多くの割れ有り

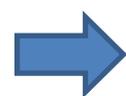
80SiO₂-20PVAの組成比かつpHが2から4において、SiO₂-PVAナノコンポジットに割れが生じないことが分かった。

実験結果 サスペンションの透過率



80SiO₂-20PVAサスペンションの外観

(調製後、数分以内に測定。沈降前)

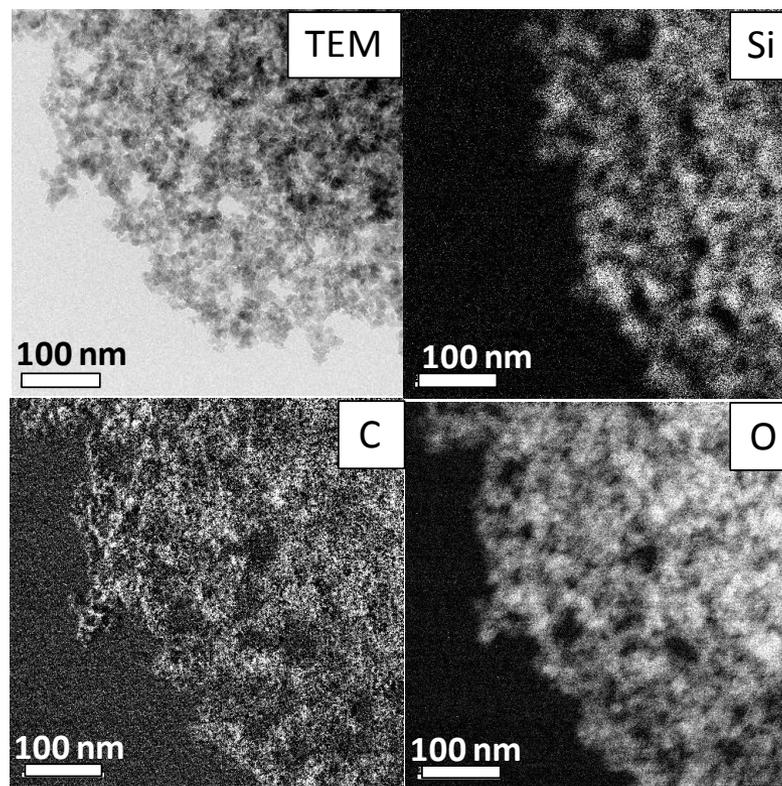


(1日静置後、沈降後)

pHが低いほどサスペンションの透過率が低く、SiO₂とPVAが凝集している。

実験結果 TEMおよびEELSによる組織観察

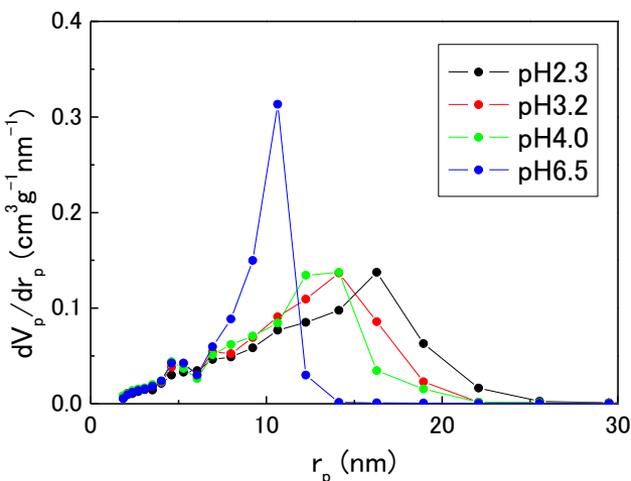
80SiO₂-20PVAナノコンポジット (pH3.2)



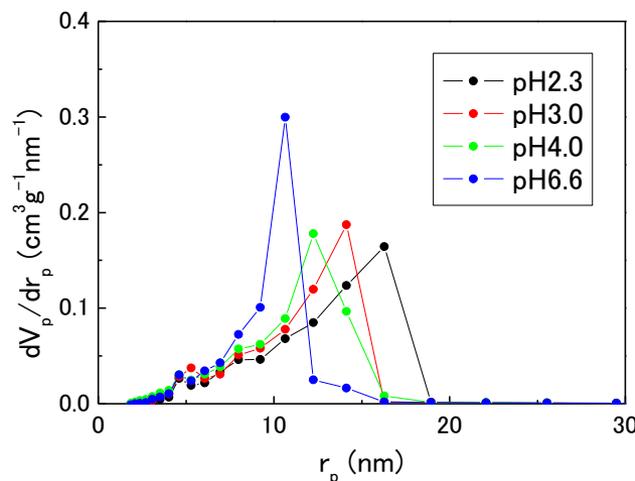
SiO₂とPVAがナノオーダーで均一に分散している。

実験結果 細孔分布のpHおよび組成依存性

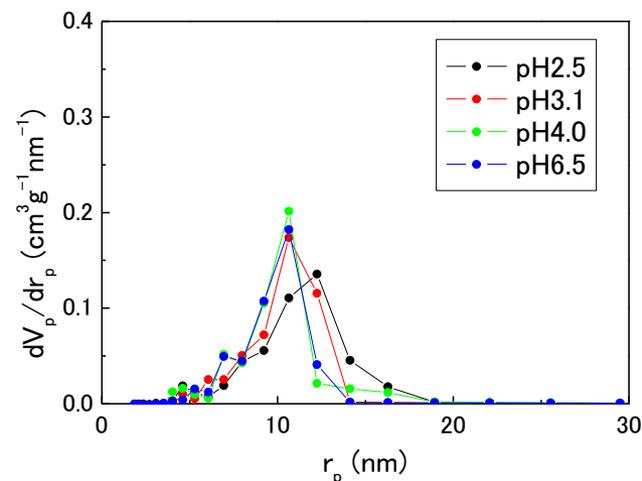
(100-x)SiO₂-xPVAナノコンポジット



x=10



x=20

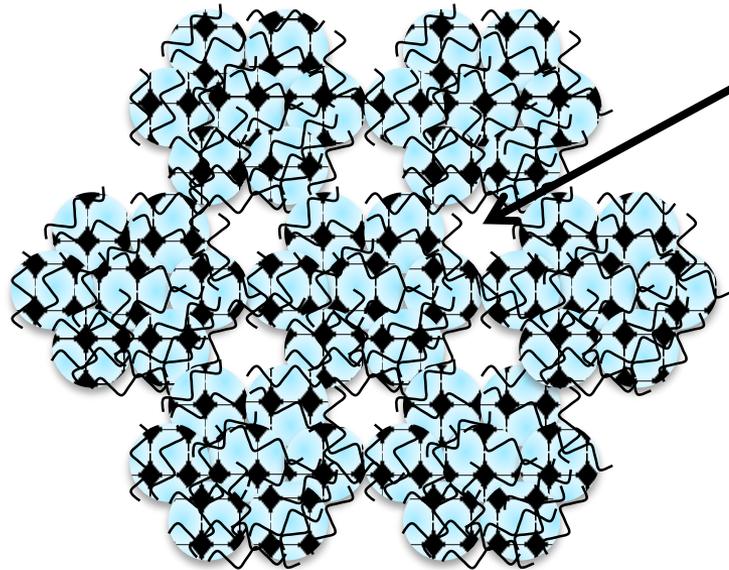


x=30

- ・組成に関わらず、pHが低いほど細孔径が大きくなる。
- ・PVAの量が増加するに伴って細孔分布が小さくなる。

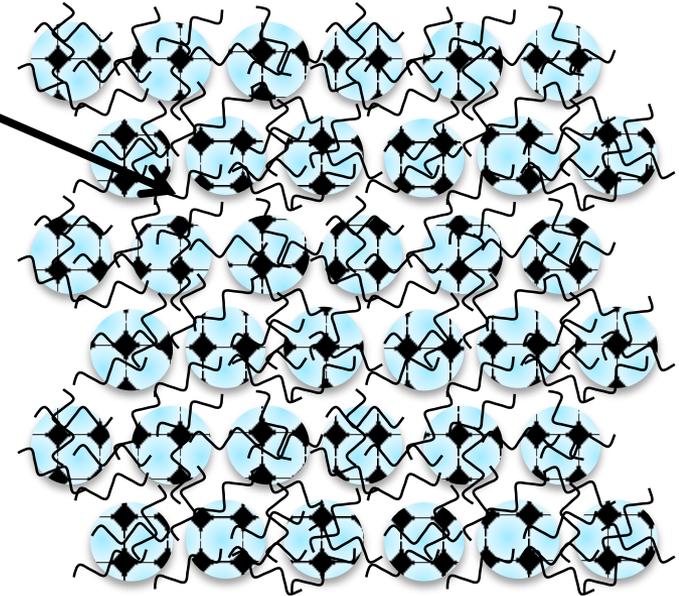
SiO₂-PVAナノコンポジットの組織図(予測)

ζ電位 ≈ 0
(pH 4以下)



細孔径が大きい

ζ電位 < 0
(pH 4以上)

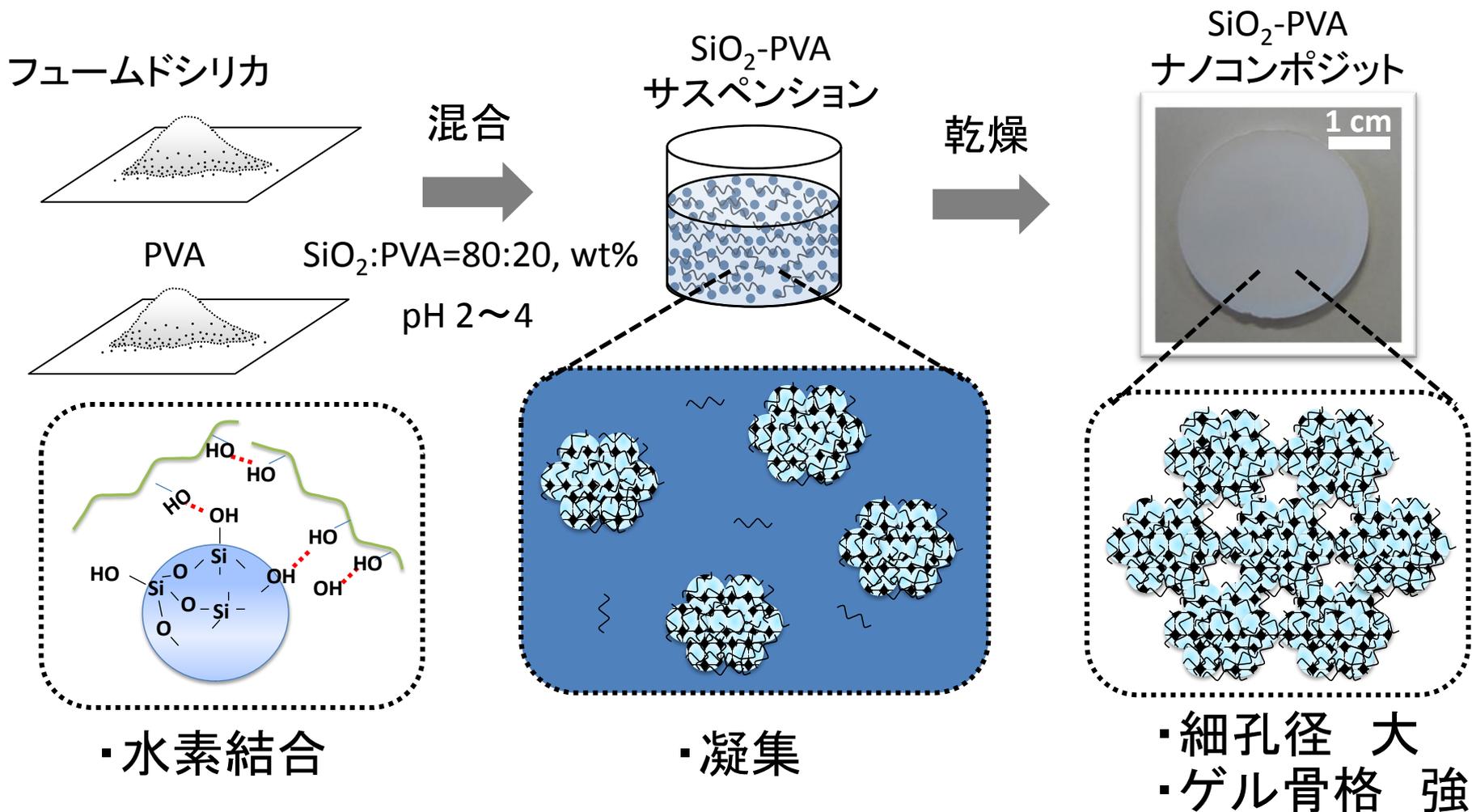


細孔径が小さい

pH4以下で細孔径が大きくなるため、乾燥中の毛細管力が小さくなり、割れが生じなかったと考えられる。

(1) まとめ

シリカガラス前駆体として用いるための割れのないバルク状のメソポーラス体を得た。



(1) まとめ 物性



密度: 0.5 g/cm³

比表面積: 380 m²/g

平均細孔径: 約20nm

空隙率: 72 %

屈折率: 1.175 (可視域)

従来、メソポーラス材料が粉末状のものが主であったが、

大型塊状(直径10 cm)メソポーラスを作製

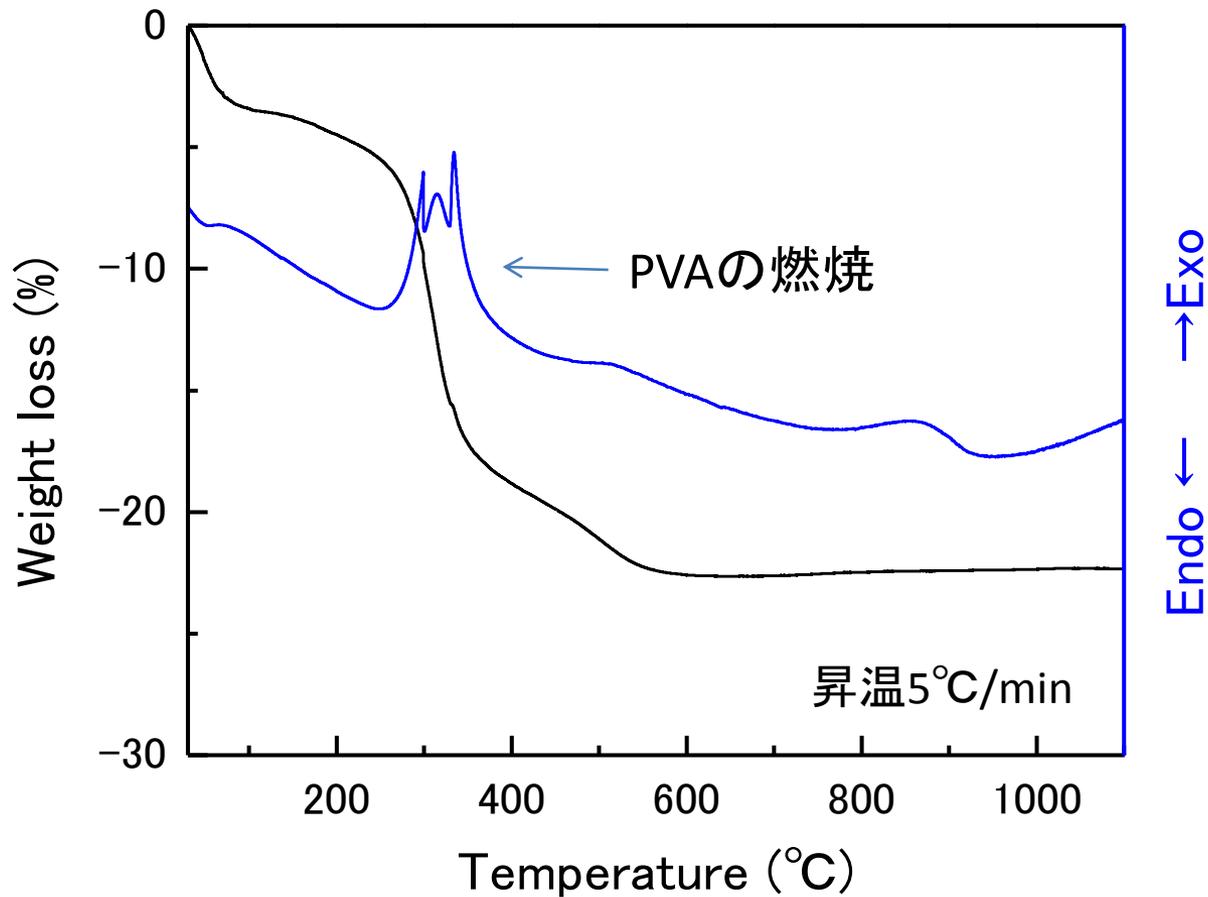
製造コスト (原料費のみ40円)

用途の応じて様々な形状に加工可能!

軽量性、断熱性、分離機能、吸着、吸水機能、絶縁性、吸音性

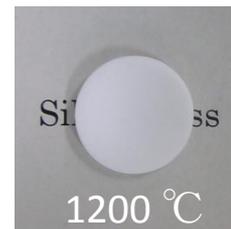
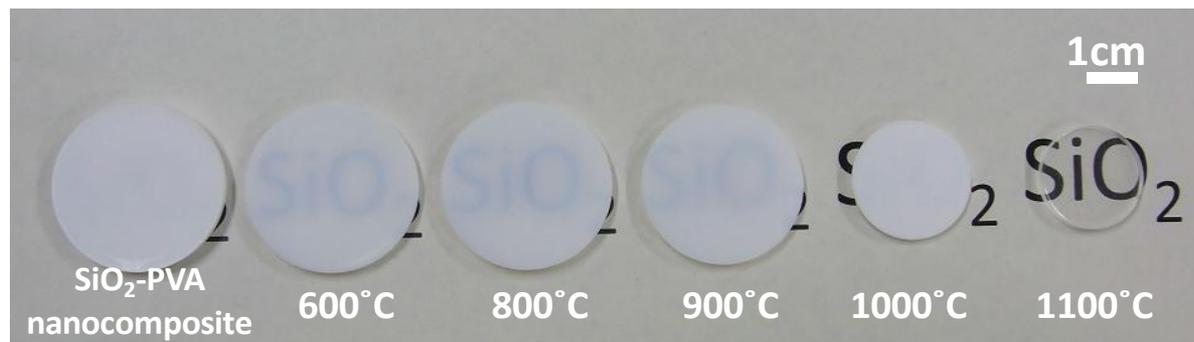
(2) SiO₂-PVA ナノコンポジットを用いた
透明シリカガラス焼結体の作製

80SiO₂-20PVA ナノコンポジットのTG-DTA

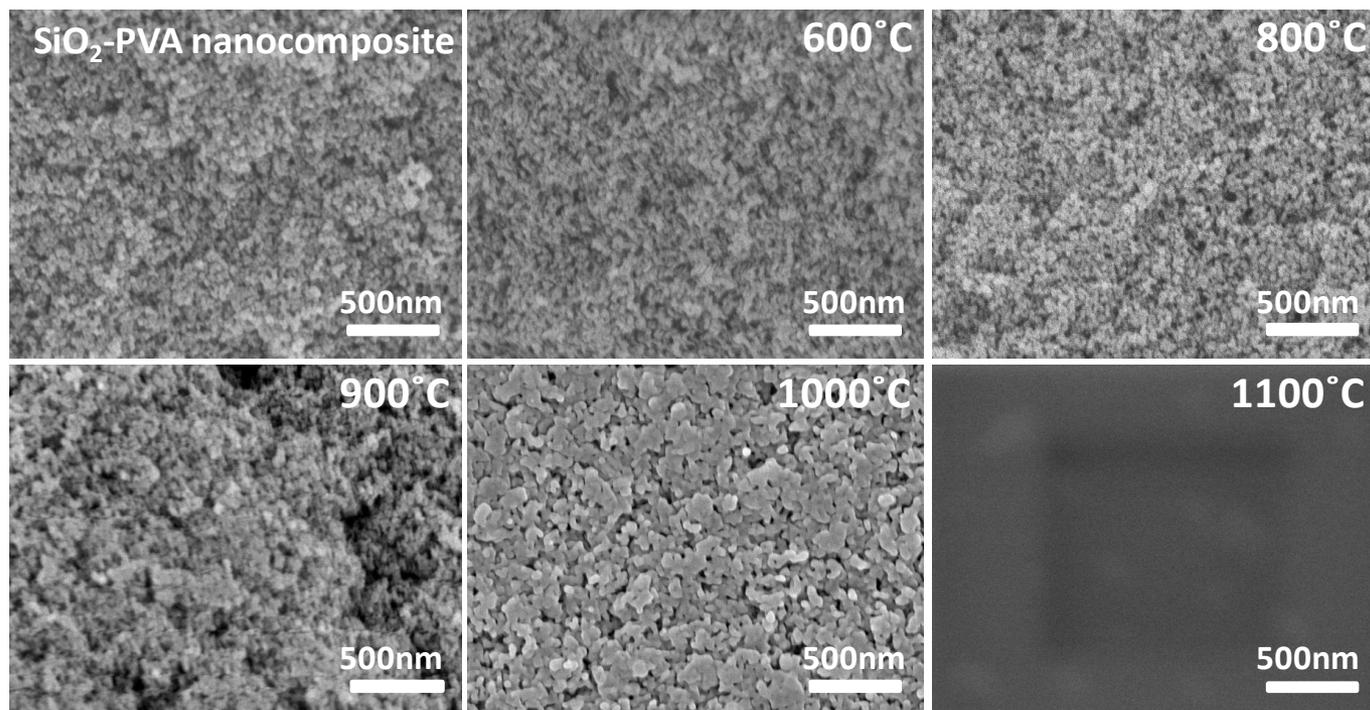


200°C~600°Cで、PVAが燃焼

熱処理による組織変化



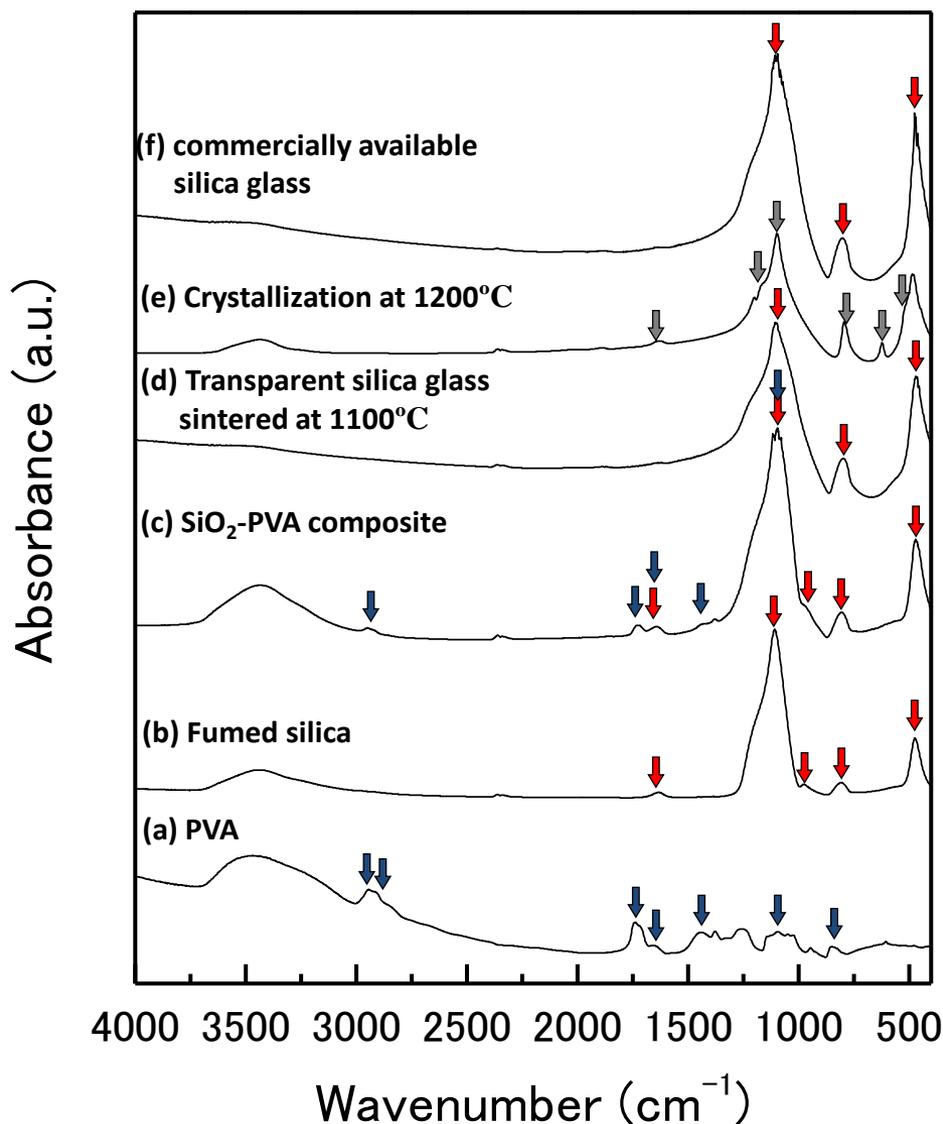
結晶化、失透



1100°C、1-12hで
透明な焼結体が
得られた。

1000°C程度で焼結が進行し、1100°Cで緻密な透明ガラスが得られる。

熱処理による構造変化 (FT-IR吸収スペクトル)



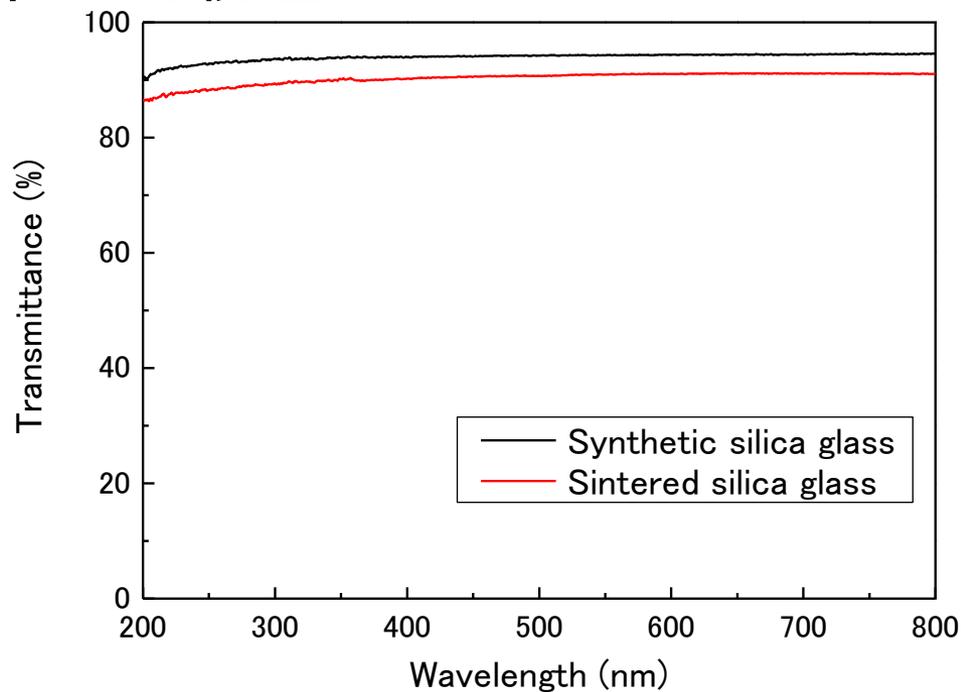
- SiO_2
 - $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$: Si-O-Si asymmetric stretching
 - $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$: Si-O-Si symmetric stretching
- PVA
 - $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$: CH_2 asymmetric stretching
 - $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$: CH_2 rocking

1100°Cで焼結することによって、PVAが燃焼し、合成シリカガラスと類似したガラス構造になっている。

一方、1200°Cで焼成すると、クリストバライトなどの結晶相が析出している。

大気中、1100°Cで焼結したシリカガラスの特性

■ 紫外-可視透過スペクトル



可視域で90%以上、
紫外域で80%以上の高透過率

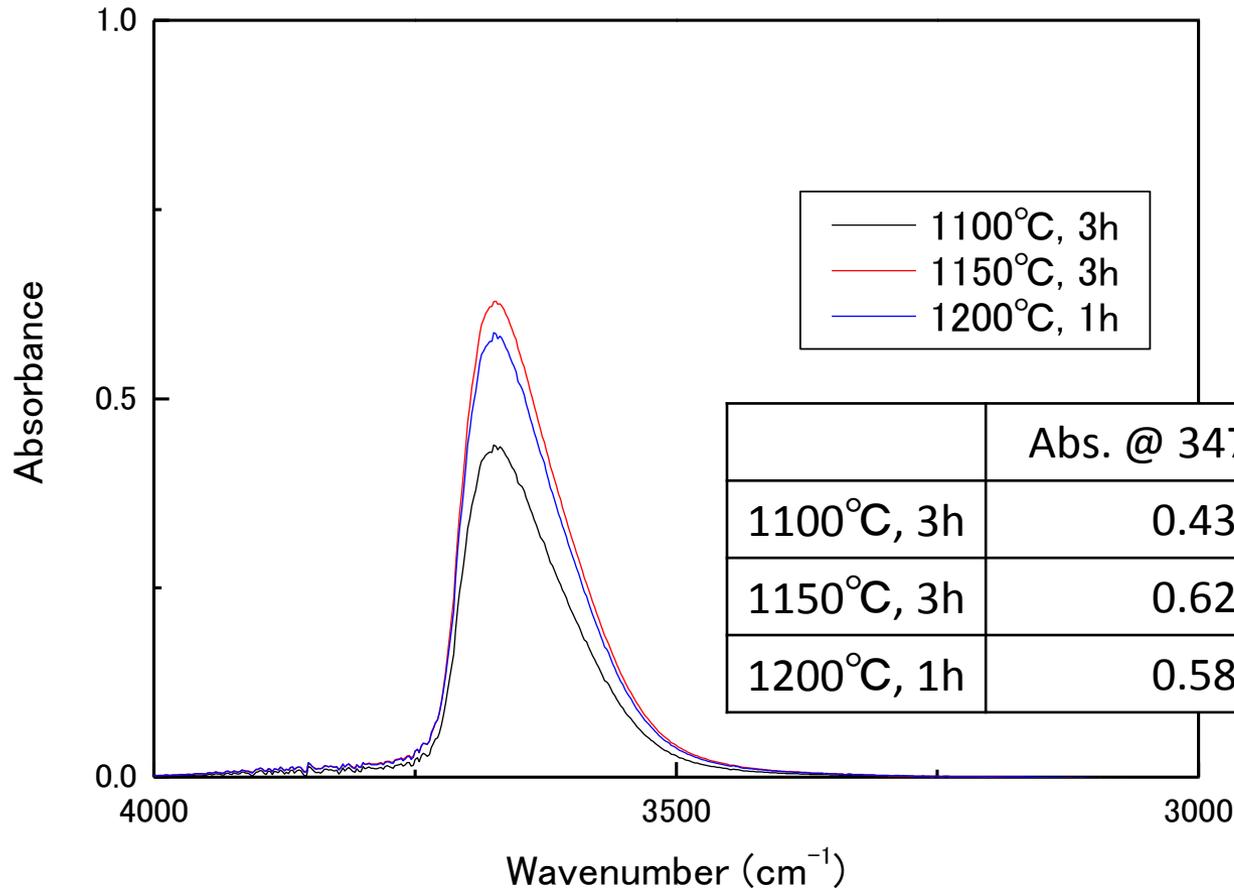
■ ビッカース硬さ H_V 777 (合成シリカガラス $H_V=780$)

■ 密度 2.2g/cm^{-3} (合成シリカガラス 2.2g/cm^{-3})

合成シリカガラスと同等の機械的強度、密度を有し、可視域から紫外域において高い光透過率を示すことが分かった。

透明シリカガラス焼結体中のOH基量

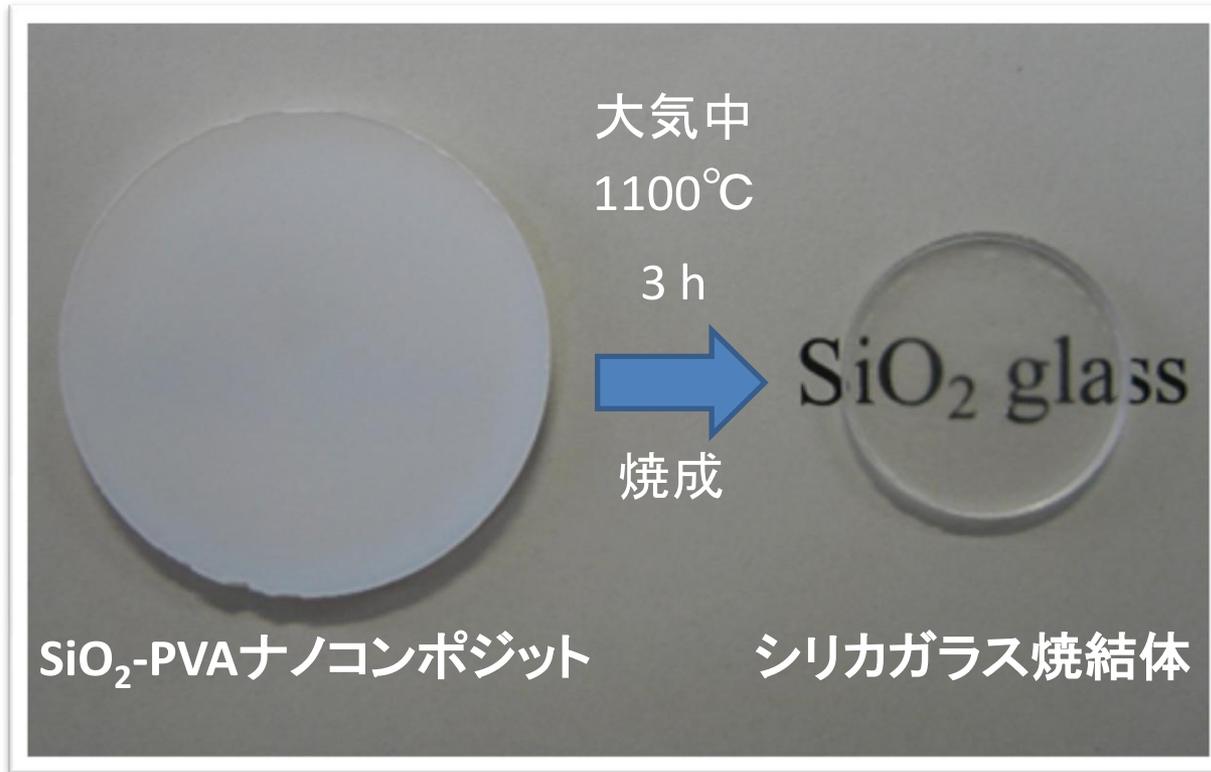
FT-IR吸収スペクトルよりガラス中のOH基量を算出した。



	Abs. @ 3470cm ⁻¹	OH content (wt%)
1100°C, 3h	0.43	420 ppm
1150°C, 3h	0.62	600 ppm
1200°C, 1h	0.58	560 ppm

$$\text{OH content (wt\%)} = 0.097 \times \text{Absorbance at } 3670 \text{ cm}^{-1} / d \text{ (mm)}$$

(2) まとめ



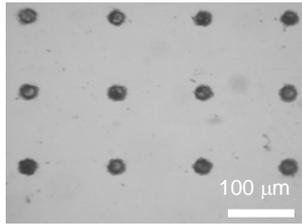
(cf. 熔融法 2000°C 以上)

- 合成シリカガラスと同等のガラス構造、密度、機械的強度を有し、紫外から可視域において高い光透過率を示すシリカガラスを低温作製できた。

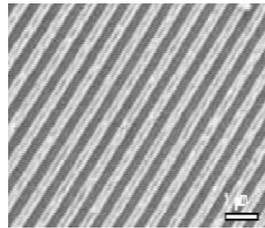
機能性ガラスへの展開

- 本技術の特徴を利用して微細加工分野、エレクトロニクス、フォトニクス分野へ利用可能。

■ 微細加工・ナノ構造形成 ■



微細穴加工

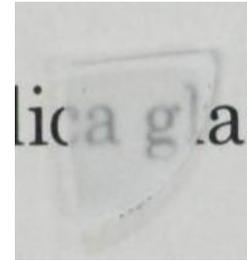


室温ナノプリンティング

■ シリカガラス上への電子回路パターン ■



Pt 描画



透明導電性ガラス



Auナノコロイドガラス

■ 紫外線照射による発光ガラス ■



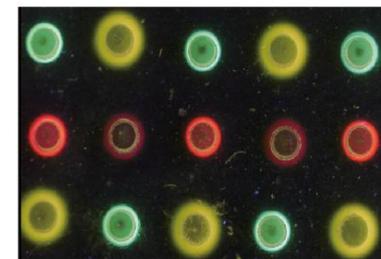
透明シリカガラス(紫外線照射前)



面発光



線発光



点発光

(3) 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

背景 シリカガラスの微細加工

一般的には、半導体加工技術を用いて微細加工が行われる。



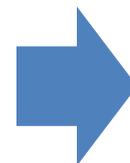
シリカ結晶
出発原料



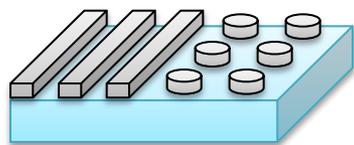
(>2000°C)
溶融



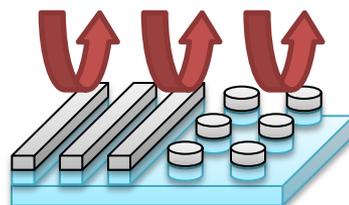
板状に成形



レジスト塗布



UV露光



エッチング

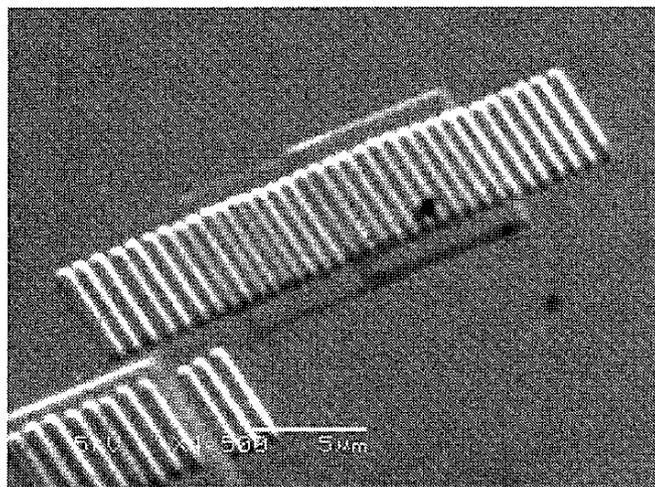


レジスト除去

多段階のプロセスが必要である。

省エネルギー—微細加工技術が求められる。

背景 シリカガラスへの熱インプリント



熱インプリントで作成した石英ガラス
(300 nm ライン&スペース) (1,340 °C、0.87 MPa、60 秒)

参考文献: 前田龍太郎、機能性ガラス・ナノガラスの最新技術、NTS、2006

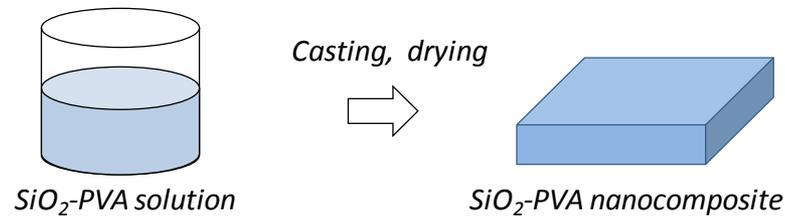
真空中、**1300°C以上**で行われる。



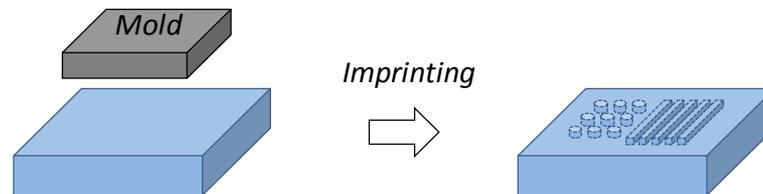
省エネルギーナノインプリント技術の開発

目的 室温インプリント法による微細成形加工

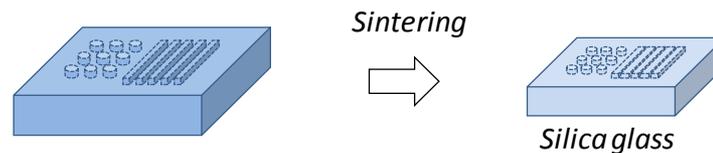
SiO₂-PVAナノコンポジットが多孔質・可塑性であることを利用して、室温インプリントを行う。



(1) Preparation of SiO₂-PVA nanocomposite



(2) Fabrication of micro or nanopatterns on the nanocomposite



(3) Fabrication of silica glass

実験方法 室温インプリントによる微細構造形成

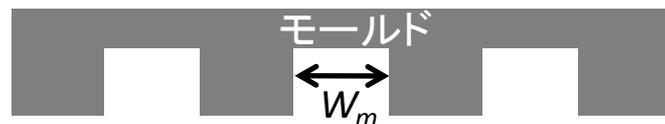
SiO₂-PVAナノコンポジット
(SiO₂:PVA=80:20, pH3.2)

室温インプリント
大気中、室温、5MPa、1min
(油圧プレス)

微細構造が転写された
ナノコンポジット

焼成
大気中、1100°C、3h

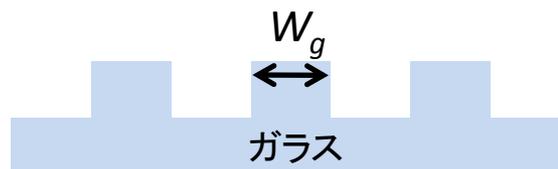
微細構が形成された
シリカガラス



転写精度



$$\frac{W_m - W_n}{W_m} \times 100$$



収縮率

$$\frac{W_n - W_g}{W_n} \times 100$$

実験結果 室温インプリント

大気中、室温、5MPa、1min

500nm L&S

510nm L&S

340nm L&S

転写精度 $\pm 2\%$

収縮率 33%

モールド

ナノコンポジット(焼成前) シリカガラス(焼成後)

1000nm Pillar

980nm Hole

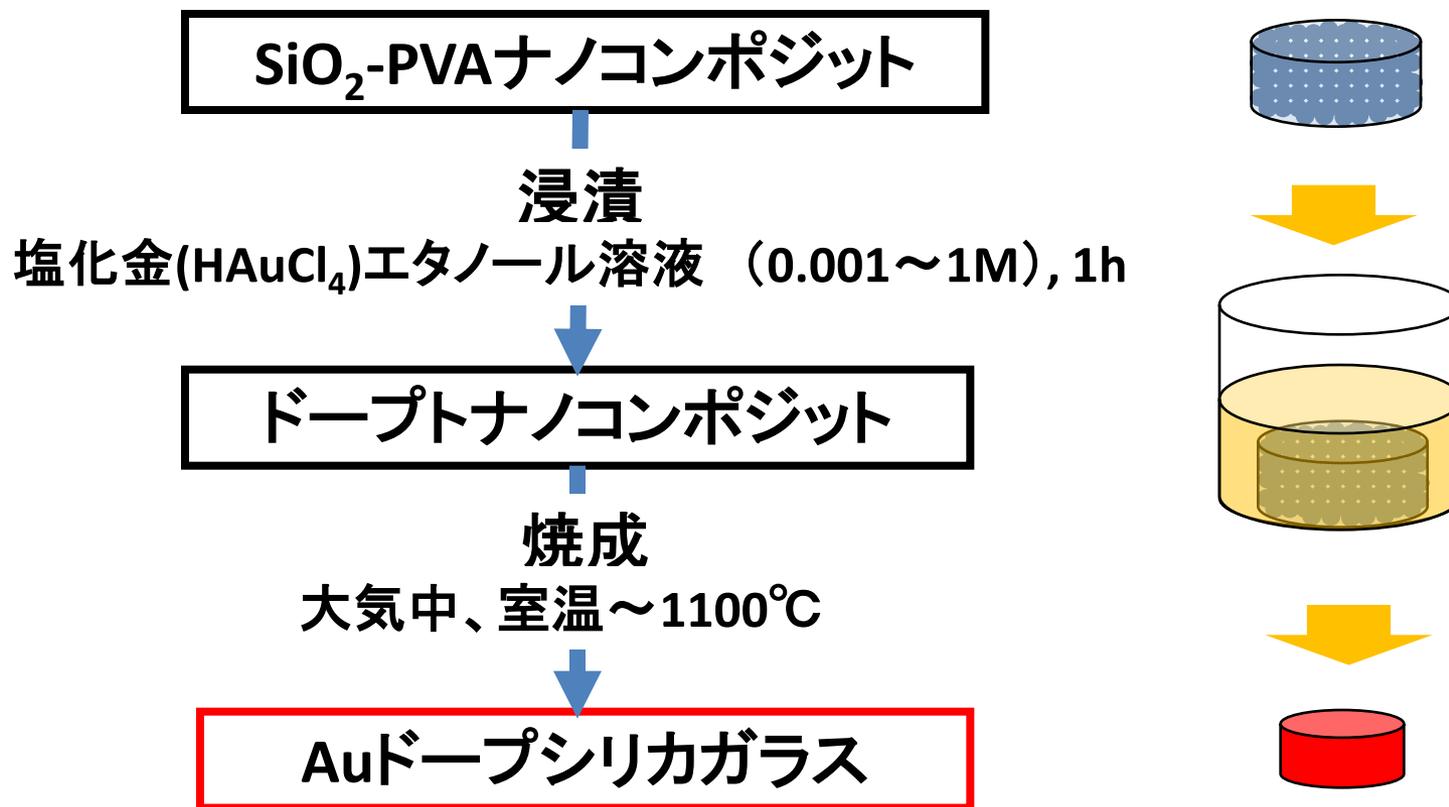
640nm Hole

転写精度 $\pm 2\%$

収縮率 35%

(4) SiO_2 -PVA ナノコンポジットを用いた
Auドーピングシリカガラスの作製

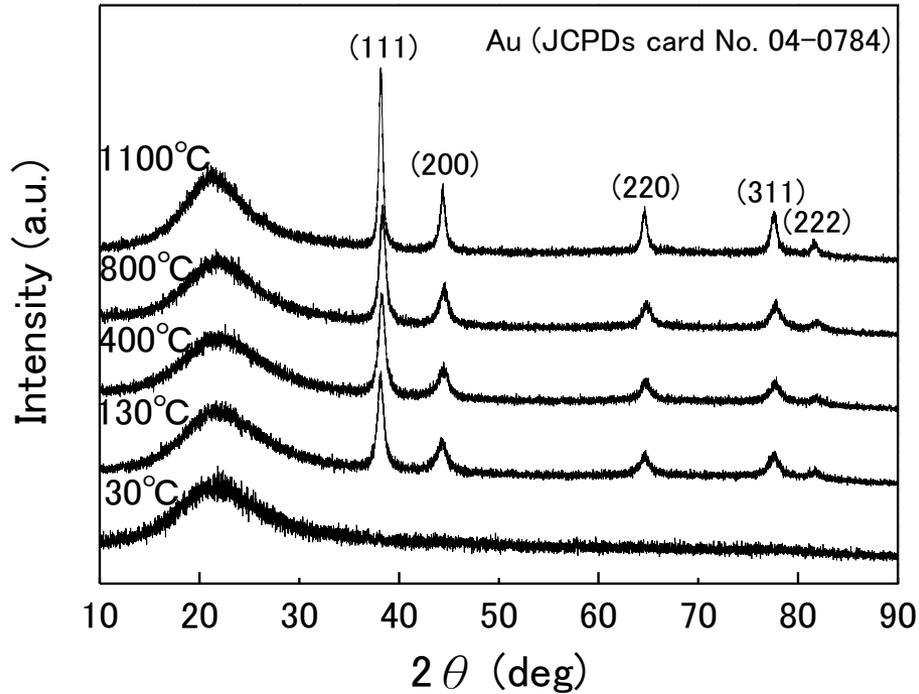
実験方法 Auドーピングシリカガラスの作製



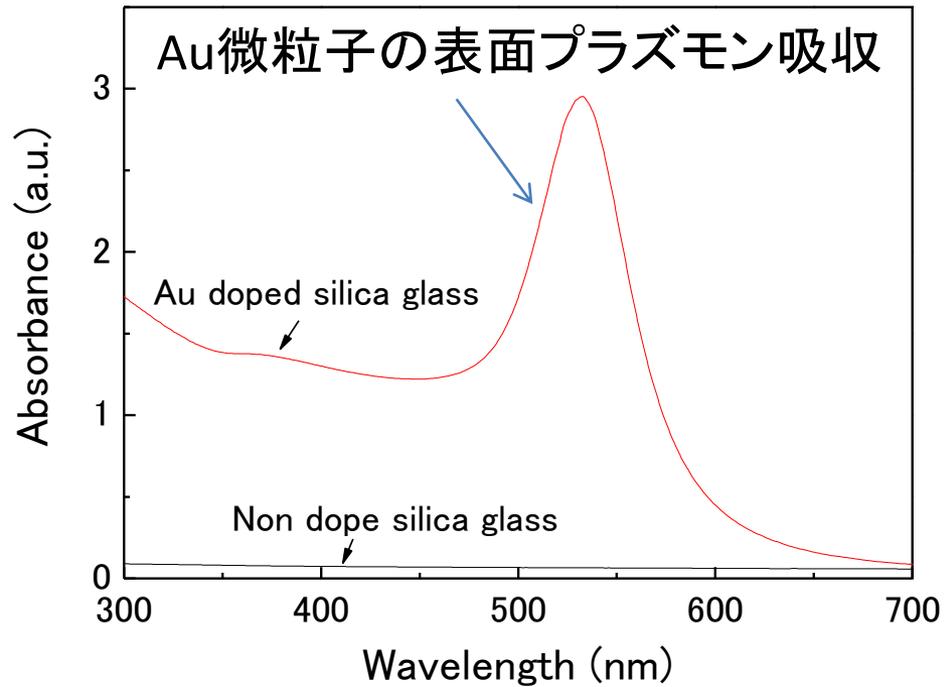
評価

- XRD
- TEM
- UV-Vis
- 細孔分布測定

XRDおよび紫外可視吸収スペクトル



(0.1M塩化金溶液、各温度で1h熱処理)



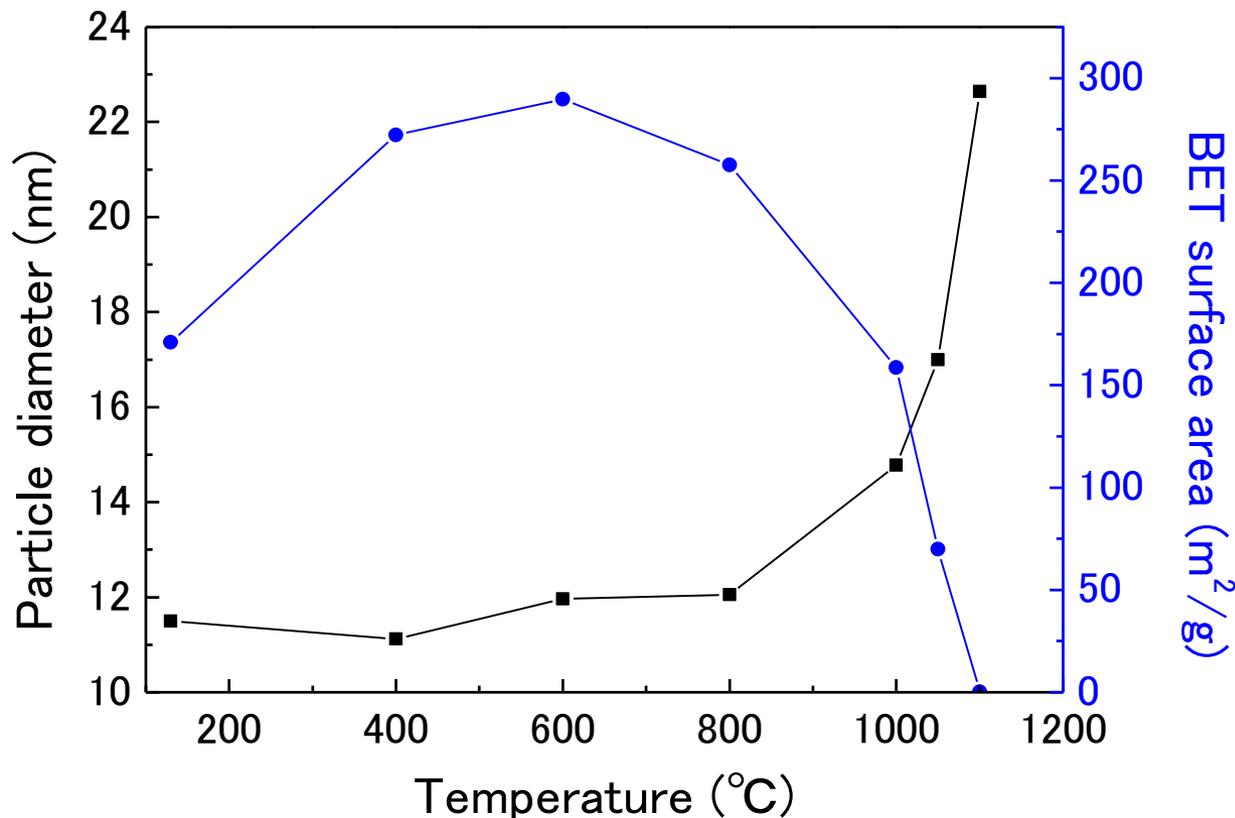
(0.001M塩化金溶液、1100°C、6h)

熱処理によって、Au微粒子が析出している。

熱処理によるAu微粒子およびSiO₂マトリックスの変化

各温度で1時間熱処理したサンプルの粒子径と比表面積

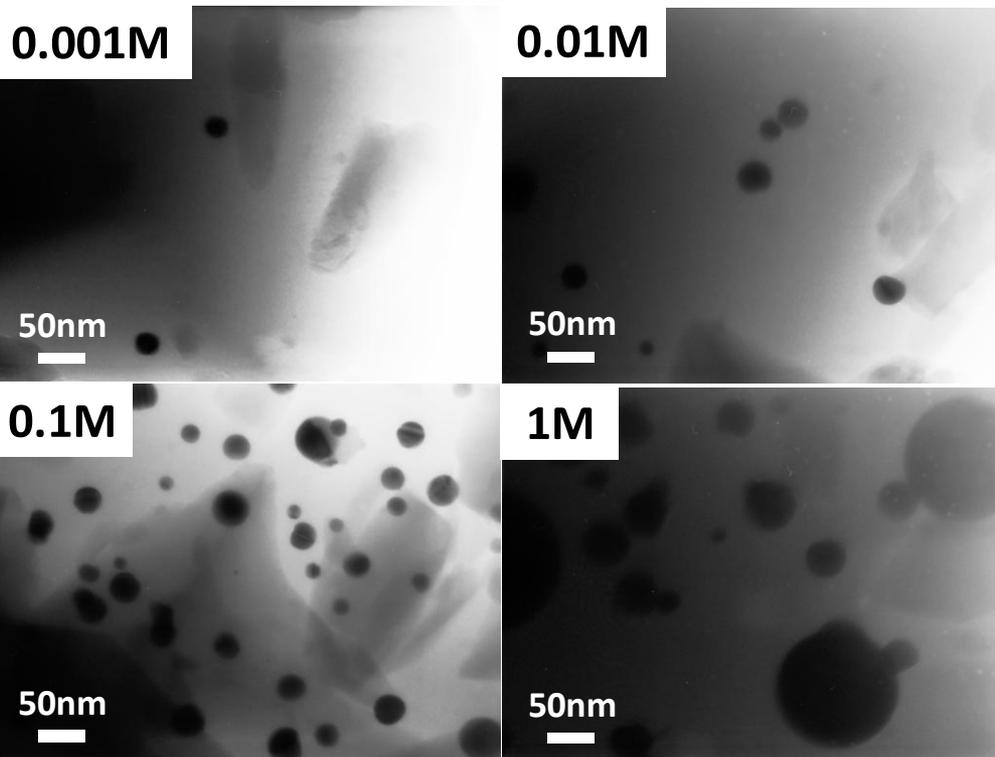
(Au粒子径は、XRD結果よりシェラーの式を用いて算出した。)



SiO₂マトリックスの焼結に伴って、Au微粒子が成長している。

Auドーピングシリカガラスの組織

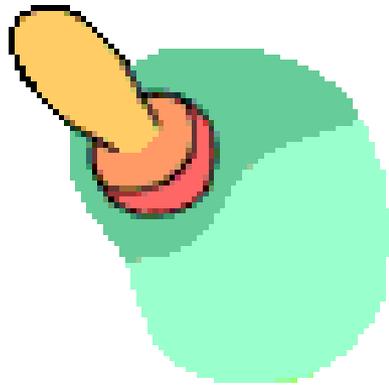
大気中、1100°C、6hで焼成したAuドーピングシリカガラス



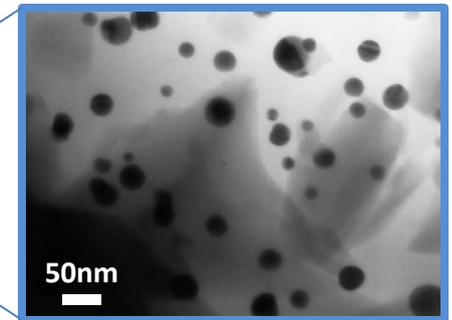
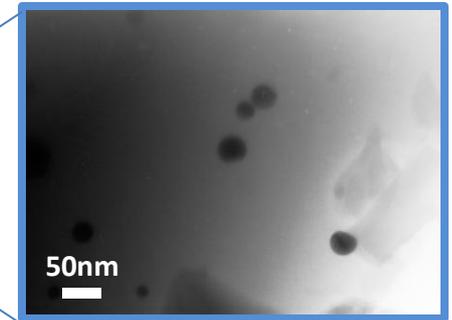
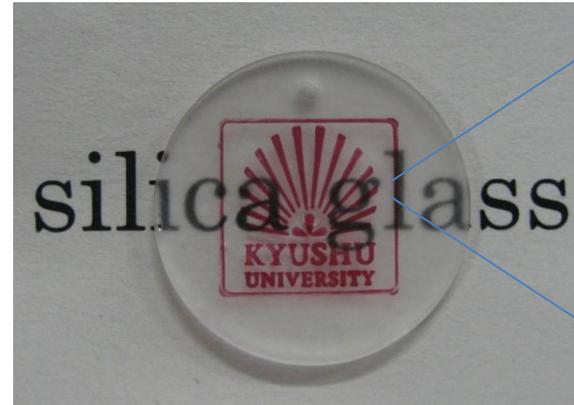
Au微粒子が SiO_2 マトリックス中に分散したシリカガラスが得られた。

機能性プリンタブル透明シリカガラス

スタンプ方式によるドーピング



焼成



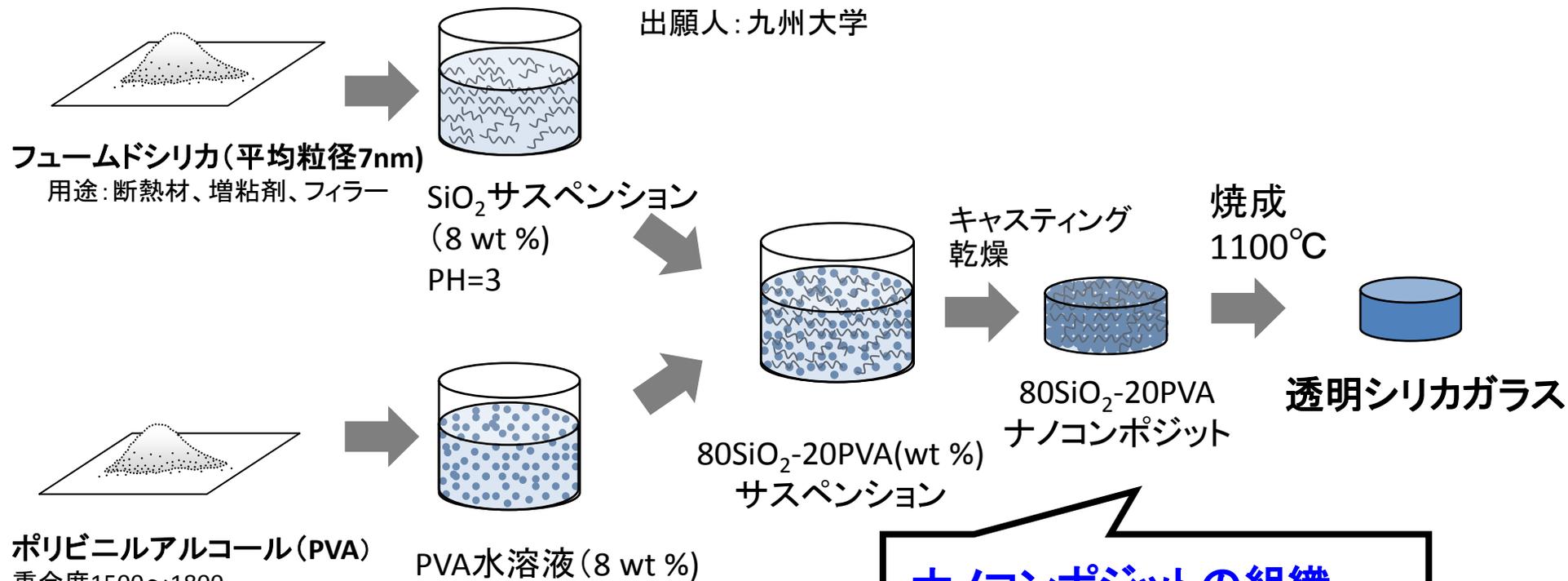
Au微粒子局所ドーピング

SiO₂-PVAコンポジット成形体およびシリカガラスの低温作製プロセス

新規手法を提案

高温、真空プロセスを利用しない!

発明者: 藤野茂、池田弘、稲葉誠二、梶原稔尚、PCT/JP2010/061566
出願人: 九州大学



SiO₂とPVAの分散・凝集状態

SiO₂/PVA濃度、PVA 重合度、pH

ナノコンポジットの組織

- ・細孔分布測定
- ・TEMおよびEELS

ポークラス素材開発

PVAとシリカ分散溶液を複合 加工性に優れる

九州大

九州大学産学連携センターの藤野茂教授は、ポリビニルアルコール（PVA）とシリカの分散溶液を複合したメソポーラス素材を開発した。加工性に優れ、安価な大量生産を可能としており、高温焼結することで透明シリカガラスとしても使用できる。またメソ細孔により、廃棄物の素材閉じ込めなどにも使用可能。耐熱性・耐薬品性・耐酸化性も備えており、幅広い有用性を強みに用途開拓を推進している。す

に複数の企業と協力し、量産化準備にも着手している。

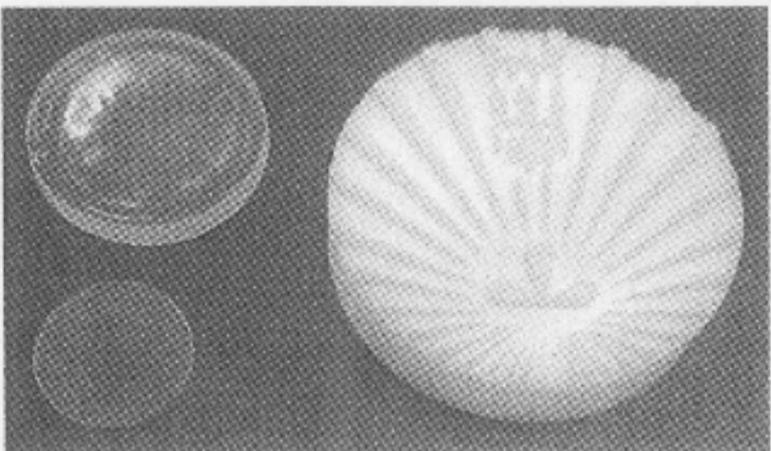
多孔質素材であるメソポーラス材は、吸着材や

触媒担体などへの応用が進む一方、加工性の悪さや製造コストなどに課題があった。新素材は70%以上の空孔率を持ち、フ

ニームシリカとPVAの分散液を混合、乾燥のみでメソポーラス材となる。

成形面では流し込み成形が可能で、切削などの機械加工性に優れる。メソポーラス

.....
高温焼結することで透明シリカガラスとしても使用可能



材料として、触媒、フィルター材料、軽量部材用途が期待される。

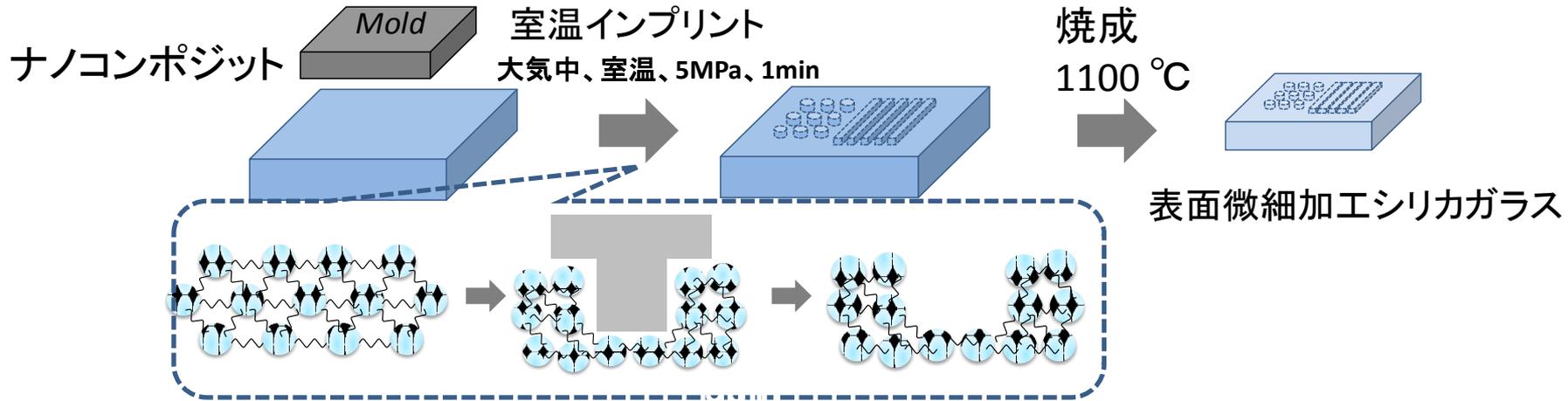
また1100度焼結により、透明ガラスとしても可能。成形後に混合VVAを飛ばすこと、雑な形状のシリカ材を簡便に作成で、ストメリットも大焼結後の用途として、力ガラス材のみならず、メソポーラス材の浸透による装飾材、物封止材としての進めている。

すでに複数の企業携し量産準備を推しており、早期の実用している。並行して開拓を進めること、的な市場を拡大し、い展開へとつなげだ。

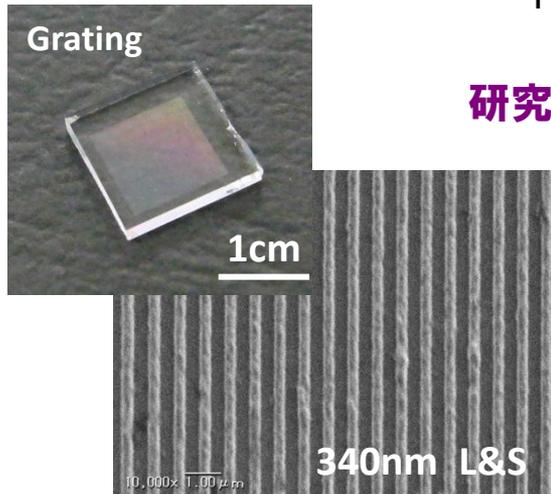
特別な製造装置は必要ありません。
ピーカーとスターラーがあれば
製造可能なプロセスです。

ナノコンポジット前駆体を用いた高機能シリカ材料への応用

■ 室温インプリント法による微細加工

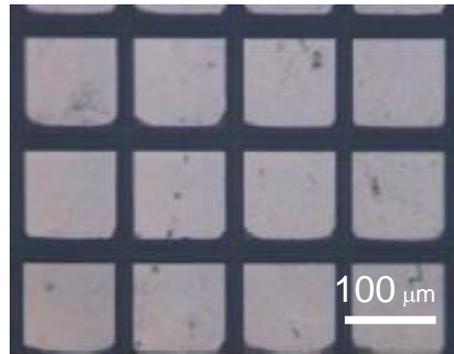


H.Ikeda, S.Fujino and T.Kajiwara, J. Am. Ceram. Soc. Vol.94,2319-2322(2011)

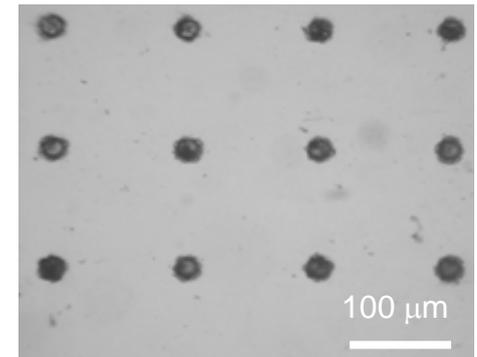


ナノインプリント

研究室所有の油圧プレス機、カッター、ドリルで加工



溝加工

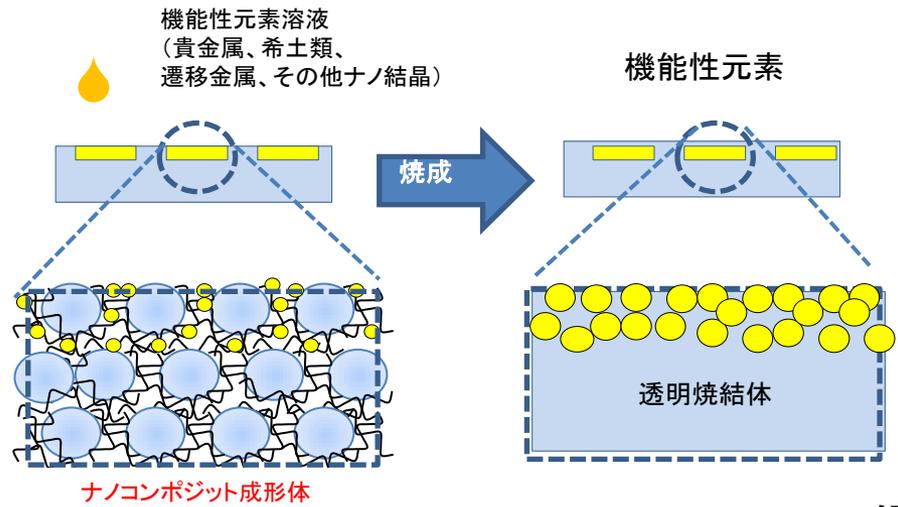


微細穴加工 (Cf. NEC Schott 80μm)

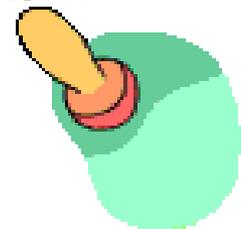
熱インプリント、エッチング、特殊な装置を用いず、高機能化と省エネルギー化を目指す

ナノコンポジット前駆体を用いた高機能シリカ材料への応用

■ プリンタブルフォトエレクトロニクス材料の開発

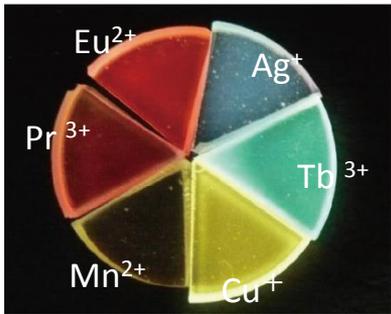


印刷技術を用いて高機能化を目指す
スクリーン印刷、インクジェット、スタンプ等



粘性、表面張力、温度の制御が重要！！

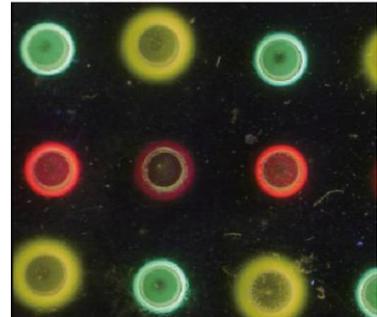
傾斜機能性の発現も可能
微細加工、光・電気との融合にて新規材料開発も可能



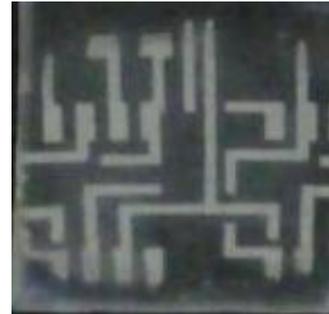
面発光



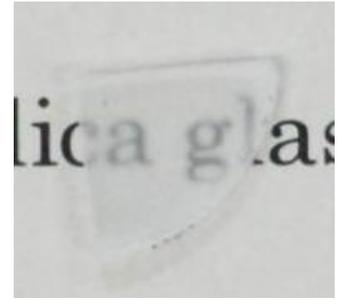
線発光



点発光



導電性スクリーン印刷



3次元透明電極ガラス

まとめと応用・実用化の可能性

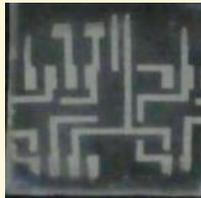
受動的透明性の機能から、機能性を付与した透明ガラス実用化へ

電子・情報分野

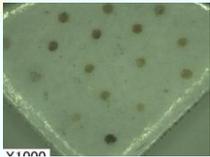
導光板(ライトガイド)

識別コードマーキング

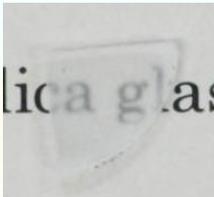
光学レンズ、フィルター



導電性スクリーン印刷



導電性無電解めっき



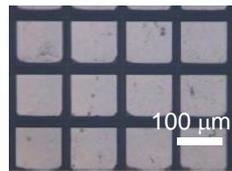
3次元透明電極ガラス

環境・エネルギー分野

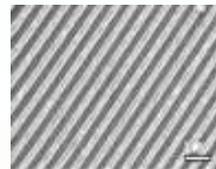
太陽電池パネル基板
半永久ストレージ材料



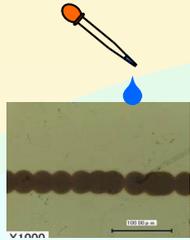
多孔質フィルター



溝加工



室温ナノインプリント



Auインクジェット



Auのプリント



透明シリカガラス

SiO₂-PVAナノコンポジット多孔体
PCT/JP2010/061566

(JST特許支援制度採択)

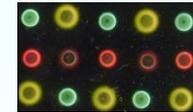
出願:九州大学



面発光



線発光



点発光

計測評価装置分野

センサー用基板

マルチ分光用基板

生化学実験用基板

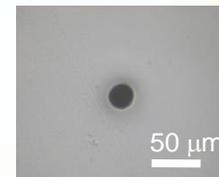
特殊石英セル

超精密製造加工分野

光ファイバーコネクタ

MEMS用部材

インターポーザー基板



微細穴加工

謝辞

本研究の一部は平成22年度日本板硝子材料工学助成会の支援により行われたものでありここに謝辞を申し上げます。