

## 研究課題別 事後評価結果

1. 研究課題名: 白色発光透明シリカガラスの創製と機能制御

2. 研究代表者: 内野 隆司 (神戸大学 大学院理学研究科 准教授)

### 3. 研究内容及び成果

本研究は、新しい発光材料として期待される薄膜シリコンおよびシリカについて、その材料構造と発光特性に関し検討したものである。さきがけ研究で見出した、透明シリカガラスの白色発光現象に注目してその全貌を解明するとともに、実用化に向けた機能制御のための材料設計指針を確立することを目的とした。また、本研究の過程で見出したシリカ微粒子自体の表面欠陥の発光現象に注目し、その機構解明および同現象を利用した発光材料の新しい合成法について検討した。

以下、成果の概要をまとめる。

#### 1) 極短寿命発光分光測定システムおよび波長可変紫外パルスレーザー照射システムの構築

シリカ微粒子の発光現象の解明には、発光寿命を正確に求めることが必須である。そこで本研究では、ナノ秒からミリ秒にいたる幅広い時間領域における発光減衰過程の解析が可能な、極短寿命発光分光測定システムおよび波長可変紫外パルスレーザー照射システムを構築した。また、検出部にピコ秒オーダーの発光時間減衰過程まで測定可能なストリークカメラを導入することで、本シリカ材料で見られる多様な発光過程のすべてを観測することが可能となった。

#### 2) シリカ微粒子の固相焼結透明化および発光現象

シリカ微粒子の粒径を 7nm から 30nm 程度まで変化させ、それにより固相焼結過程の変化と発光強度、波長について系統的な解析を行った結果、透明化に至る時間は粒子径が小さくなるほど短い、最大の発光強度を与える出発粒子径は最小粒子径である 7nm ではなく、それよりやや大きい 14~16nm であるという結論を得た。この結果は、最も小さい粒子を固相焼結して得た透明体よりも、適度な大きさを有する微粒子を用いて透明体を作製した方が、発光に寄与する構造がより多く存在することを意味している。

試料からの発光は、発光波長の異なる少なくとも 3 種類の発光バンドから構成され、それぞれの発光バンドの寿命は最も短いものでナノ秒程度、最も長いもので数十マイクロ秒と、非常に多様であることを見出した。また、それぞれの発光バンドでの発光挙動の温度依存性、励起波長依存性等も測定し、それら発光現象の全貌を解明することが出来た。

#### 3) シリカ微粒子の発光現象の解明

シリカ微粒子の固相焼結前に 800°C 程度で前加熱することで、特に 360nm 付近の紫外発光成分が増大する現象を新たに見出した。このような特異な発光現象は、発光波長および寿命の点において固相透明焼結体からの発光とは大きく異なっており、発光中心の構造が

異なることが示唆された。また、以前からの報告にあるポーラスシリコン表面酸化層由来の発光と非常に類似していたことから、ポーラスシリカの酸化層およびシリカ微粒子の表面欠陥に共通する発光中心モデルを構築し、いずれの試料にも適用可能な普遍的発光モデルを提案した。

#### 4) シリカ微粒子の表面修飾による発光発現

3)の研究の過程で、シリカ微粒子表面欠陥の特異な発光現象を見出したことから、この表面欠陥の密度の増大ならびに改良を目指して、シリカ微粒子表面の化学的な修飾を試みた。その結果、シランカップリング反応を利用したシリカ表面上における自己組織化膜の形成過程でシリカ表面欠陥に由来する発光強度が大きく増大することを明らかにした。また、その発光現象を時間分解発光システムを用いて詳細に検討し、その機構を解明することに成功した。

以上のように、シリカ微粒子に関する発光現象についての詳細をほぼ明らかにするとともに 4)に示したように高効率発光材料の材料設計指針について提案した。

## 4. 事後評価結果

### 4-1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

期間中の外部発表、特許等の実績を示す。

発表論文: 15 件

その他著作・レビュー: 1 件

口頭発表: 26 件

特許出願:(国内) 2 件・(外国) 2 件

本研究では、ポーラスシリコンに代わる新たな発光材料として材料製作上有利と見なされるアモルファスシリカを捉え、その発光挙動の原子レベルでの解明と新しい光機能を有するシリカベース材料の作製を目指した。その結果、ナノサイズのシリカを高温 1000°Cで長時間加熱することで白色発光することを見出すとともに、発光現象のメカニズムを解明して発光材料の設計指針を確立したことは高く評価出来る。ただし、発光効率を量子収率で定量評価していないので定性評価に終始しており、また励起光が短波長(最大で~400nm)にあることから推則して、この発光物質を新規発光材料として利用するには効率を大幅に上げる必要があると思われる。

### 4-2. 成果の戦略目標・科学技術への貢献

最近の発光材料研究で注目を集めている無機発光体や有機発光体の開発には、極めて効率の高い発光と耐久性が求められ、高い結晶性を有した電子材料が必要とされている。すなわち、発光特性に優れた物質には、結晶構造を維持して光を吸収するサイトと発光するサイトを備える分子構造的かつ電子エネルギー的保証がある構造設計が望まれており、本研究の材料は元素

戦略的には安価資源の活用として有利であっても、材料研究としてはまだ端緒についたばかりといえる。今後デバイス開発を念頭に置いた研究構想の再設定が必要であろう。