

戦略的創造研究推進事業
発展研究（SORST）

研究終了報告書

研究課題
「白色発光透明シリカガラスの創製と
機能制御」

研究期間：平成16年12月 1日～
平成18年11月30日

内野 隆司
(神戸大学、助教授)

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. 研究実施の概要

Canham[Appl. Phys. Lett. **57**, 1046 (1990)]によりポーラスシリコンからの発光が1990年に報告されて以来、ポーラスシリコンは新しい発光材料として注目を浴びてきた。また、近年、ポーラスシリコンからの発光は、ナノサイズのシリコンからだけでなく、シリコン酸化膜（シリカ）からも生じているという報告があいついでなされ、発光材料としてのシリコン酸化物（ポーラスシリカ）に対する関心も高まっている。しかし、ポーラスシリコン（及びシリカ）の発光のメカニズムに関してはまだ未知の点が多く、現在のところ十分な材料設計が行われているとは言い難い。一方、我々の研究グループでは、シリカガラスの光誘起構造変化、及び光照射とその電子励起過程により誘起される様々な欠陥の電子構造に関する理論的、実験的研究を行ってきた。その結果、シリカガラス中には、結晶中には存在しない非晶質材料特有の欠陥が存在し、これらの欠陥構造が、シリカガラスの光吸収や発光現象に関わっていることを見出した。そこで、我々は、これらシリカガラスの欠陥構造に関する知見をもとに、ポーラスシリコンにかわる新たな発光材料としてポーラスシリカをとらえ、その発光挙動を原子レベルで解明、制御することを目的とし研究に着手した。その研究の多くは、さきがけ研究(平成13年11月から平成16年度、課題名「非晶質ポーラスシリカの微細構造制御と光機能発現」)において実施された。

さきがけ研究における研究では、フュームドシリカと呼ばれる、四塩化ケイ素を酸素、水素炎下で燃焼させて合成されるナノサイズシリカ微粒子を固相焼結することで、ゾルゲル法によって作製される通常のポーラスシリカにはみられない特異な欠陥準位を誘起することができること、かつ、その欠陥準位を励起することにより可視域の幅広い範囲にわたる発光があらわれることを報告した。特に、約1000℃でフュームドシリカを固相焼結して得た透明バルク体は、紫外線励起により白色発光するという興味深い現象を見出した。さらに、さきがけ研究では、熱処理に伴うフュームドシリカの構造変化を、振動分光法、およびシンクロトロン放射光を利用した高エネルギーX線回折法により詳細に解析するとともに、非経験的分子軌道法による量子化学計算により、シリカ微粒子の表面の欠陥状態に起因する電子励起過程についての理論的考察もあわせて行った。このように、さきがけ研究では、シリカ微粒子およびその焼結体の発光は非常に多様であることを見出すとともに、新しいシリカベース発光材料創製の為の学術的な研究基盤を確立した。

さきがけ研究後、「発展・継続」研究にて、シリカ微粒子の透明焼結体の白色発光現象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べく、継続して研究を行う機会を得た。また、「発展・継続」研究では、シリカ微粒子の固相透明焼結体のみならず、微粒子状態そのものの発光現象、さらに微粒子表面を化学的に修飾した試料の発光現象についてもについても詳細な知見を得るべく、研究に着手した。

次に、具体的な実験項目および、得られた研究成果の概要について述べる。

(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が必須となる。そこで、本研究ではまず、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の構築を試みた。励起光源には、モードロックチタンサファイアレーザーのフェムト秒パルスを用い、その第二次高調波を 350 から 400nm の範囲で変化させることで、発光減衰過程の励起波長依存性を測定することを可能にした。また、検出部には、ピコ秒オーダーの発光時間減衰過程までも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に及ぼす出発粒子径の影響

さきがけ研究においては、シリカ微粒子としてすべて粒径 7 nm のものを使用していた。しかし、固相焼結透明化現象は、粒子間の反応を伴うものであるから、焼結過程及びその結果得られる透明体の発光挙動は、出発粒子径に大きく依存すると思われる。そこで、研究では粒径を 7 nm から、30nm 程度まで変化させ、それにより固相焼結過程がどのように変化するのか、また、得られる発光強度、波長がどのように影響を受けるのかについて、系統的な解析を行った。その結果、透明化にいたる時間は、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 7 nm 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数多く存在することを意味している。

(3) シリカ微粒子の固相透明焼結体からの発光現象の解明

(1) で構築した時間分解発光システムを駆使し、(2) で作製した試料からの発光現象を詳細に解析した。その結果、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なることが明らかとなった。さらに、それぞれの発光バンドの寿命は、室温での測定では、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。それぞれの発光バンドの発光挙動の温度依存性、励起波長依存性なども測定し、その発光現象の全貌を解明することにほぼ成功した。また、固相焼結前に、微粒子を 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も新たに見出した。

(4) シリカ微粒子の発光現象の解明

(3) の研究の過程で、**固相焼結**にいたる以前の微粒子状態でも、適度な熱処理条件を選ぶことでシリカ微粒子は特異な発光現象を示すことを見出した。この微粒子の発光は、固相透明焼結体からの発光とは、発光波長および寿命の点から大きく異なっていた。したがって、微粒子そのものの発光に寄与する発光中心の構造と、固相透明焼結体中の発光中心の構造は異なることが明らかとなった。また、シリカ微粒子からの発光は、冒頭に述べた、これまで報告されているポーラスシリコンの表面酸化層由来の発光と非常に類似していた。以上の知見から、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、いずれに試料にも適用可能な普遍的な発光モデルを提案した。

(5) シリカ微粒子の表面修飾による発光発現

(4) 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、この表面欠陥の濃度の増大、ならびに改質を目指して、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見出した。さらに、その発光現象を、(1) で構築した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、本研究により、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ことができた。さらに、それらの知見をもとに、高効率発光材料の材料設計指針についても提案することができた。

3. 研究構想

2. でも述べたように、本研究では、ポーラスシリコンにかわる新たな発光材料としてアモルファスシリカをとらえ、その発光挙動の原子レベルでの解明及び新しい光機能を有するシリカベース材料の創製を目ざした。特に、本研究では平成13年11月から平成16年度にかけて行った「さきがけ研究」の遂行過程で見出した、透明シリカガラスの白色発光現象に注目し、同発光現象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べく研究を行った。また、本研究の過程で見出した、シリカ微粒子そのものの表面欠陥の発光現象にも注目し、その機構解明、ならびに同現象を利用した発光材料の新しい合成法についても検討した。

4. 研究実施内容

4. 1 シリカ微粒子の固相焼結透明化および発光現象に及ぼす出発粒子径の影響

(1)実施の内容

一次粒子径が、7から40 nm までのシリカ微粒子を用いて、その透明化にいたる焼結過程を、主に赤外分光法を用いて解析した。これらの試料を、一軸加圧によりペレット状に成形したあと、大気中で980°Cから1200°Cの温度域で加熱し、透明化にいたる時間、およびその過程での赤外スペクトルの変化を観察した。また、得られた透明焼結体の発光スペクトルを測定し、出発粒子径の違いによる発光挙動の相違について考察した。

(2)得られた研究成果の状況及び今後期待される効果

表1に、実験に用いた各試料の一次粒子径ならびに比表面積をまとめる。さらに図1に、それらの試料につき測定した、各焼結温度における透明化に必要な時間を示す。なお、980°C以下で加熱した場合は、いずれの試料についても300時間以上の加熱でも透明化現象は観測されなかった。

図1に示すように、いずれの粒径の試料についても、1000°C程度、100時間以上の加熱で、透明化が起こることが明らかとなった。また、1100°C以上の加熱により、焼結に要する時間は急激に減少した。しかし、1100°C以上の温度で加熱することで得た透明体からの発光強度は非常に微弱であった。したがって、発光中心の形成には、1000°C以下の固相焼結による粒子界面での焼結反応が関与していることが示唆された。また、今回採用した試料のなかで、最大粒子径をもつox50の試料については、加熱温度が1200°Cでも透明化はおこらず、さらに高温での焼結では、結晶化するに至った。この結果より、固相焼結に

よる透明化は、粒子径が 30nm 以下のシリカ微粒子に特有の現象であることが明らかとなった。

図 1 実験に用いた様々な一次粒子径を有するシリカ微粒子

名称	比表面積(m ² /g)	平均一次粒子径 (nm)	製造会社
A380	380±30	7	AEROSIL
A300	300±30	7	AEROSIL
A130	130±25	16	AEROSIL
A50	50±15	30	AEROSIL
ox50	50±15	40	AEROSIL

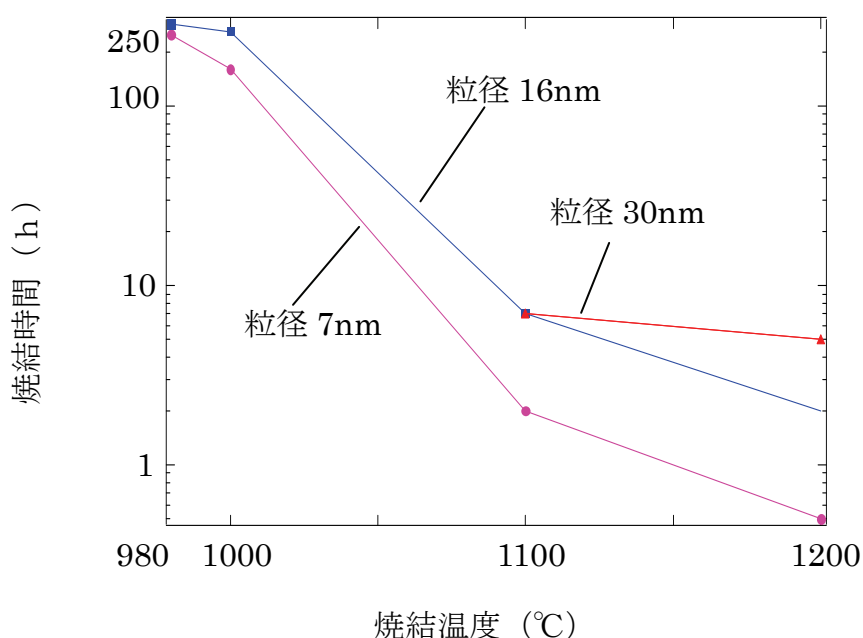


図 1 透明化に必要な加熱時間と温度の関係(Aerosil 社製の試料)

次に、焼結過程における、微粒子表面の水酸基に関する情報を得るために、透明化前後での各試料の赤外吸収スペクトルを測定した。その結果を図 2 に示す。

図 2 に示すように、焼結の進行に伴い、 3750cm^{-1} 付近の、水素結合していないフリーの水酸基の鋭敏な吸収バンド、および、より低波数側に表れる水素結合した水酸基のブロードな吸収バンドが減少することがわかった。興味深いことに、いずれの試料においても、透明化の完了とともに、 3750cm^{-1} 付近の、水素結合していないフリーの水酸基の鋭敏な吸収バンドが完全に消失し、かわりに、 3650cm^{-1} 付近のネットワーク内部の水酸基に帰属される吸収バンドのみが観察された。この結果は、透明化とともに、ミクロな微粒子界面が

消失し、その結果、シリカネットワーク中にフリーの水酸基が存在しなくなったことを示唆している。また、この透明化後に観察された吸収バンドの波数 3650 cm^{-1} は、これまで報告されているバルクシリカガラス中の水酸基のバンドの波数と一致した。バルクシリカガラス中の 3650 cm^{-1} 付近のバンドについて報告されているモル吸光係数から、今回得られた透明体中の含水量を見積もったところ、粒径 7 nm の試料では 643 ppm 、粒径 16 nm の試料では 289 ppm と算出できた。より粒径の大きい試料で含水量が少なくなったのは、粒径の大きい試料の方が、焼結の過程で水酸基の脱水縮合過程の際に生成した水分子が脱離する為に必要な試料内の空隙が大きかった為と推察される。

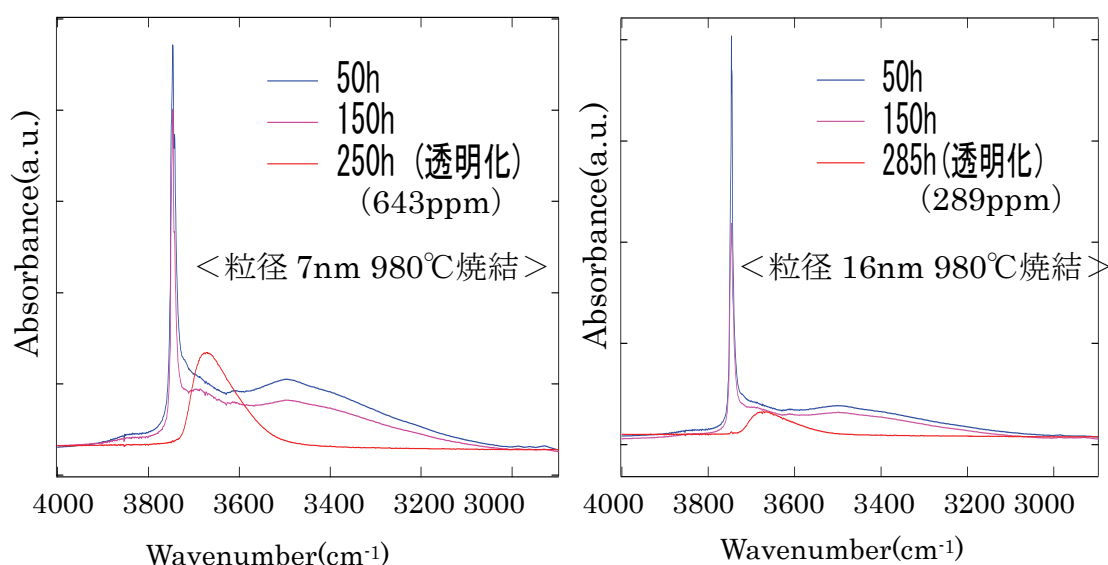


図 2. 出発粒子サイズの異なるシリカ微粒子透明焼結体の赤外吸収スペクトル

次に、得られた透明化試料につき測定した発光スペクトルの例を図 3 に示す。図 3 に示したように、同じ透明焼結体でも、出発粒子径により、発光強度が異なることが明らかとなった。すなわち、最大発光強度を得る粒子径は、今回用いた試料の中で最小の粒子径である 7 nm ではなく、中間の大きさを持つ 16 nm の試料であることがわかった。このことを確認する為に、これまで用いた Aerosil 社のシリカ微粒子ではなく、Sigma の粒径 $7, 14\text{ nm}$ のシリカ微粒子と比較したところ、やはり、 7 nm より 14 nm の粒径のシリカ微粒子の透明焼結体の方が、より大きな発光強度となることがわかった。以上の結果より、発光中心の生成には、焼結過程で、粒子間に適度な歪が誘起可能な、ある程度の大きさを有する粒子を用いたほうが効果的であることが示された。ただ、あまり粒子が大きすぎると、粒子間で歪みは誘起されるが、粒子の比表面積が小さくなりすぎ、その結果、表面（界面）欠陥に起因する発光強度が低下すると考えられる。

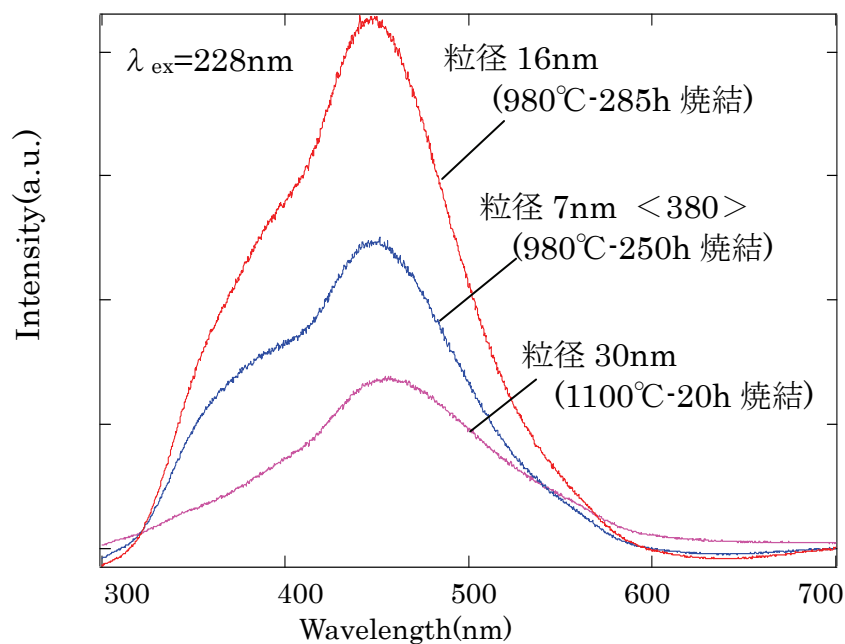


図3 出発粒子サイズの異なるシリカ微粒子透明焼結体の発光スペクトル

以上の結果より、シリカ微粒子の透明焼結体で、最も発光強度の大きな試料を得るための出発粒子径は、14～16nm と結論づけられた。今回得られた結果は、シリカ微粒子透明焼結体の発光現象についての新しい知見であり、シリカ関連物質を新規発光材料として活用する上で、有益な設計指針を与えるものと考えられる。

4. 2 シリカ微粒子の固相透明焼結体からの発光現象の解明

(1)実施の内容

シリカ微粒子透明焼結体からの発光は、通常バルクシリカガラスで観測される発光とは、発光波長、寿命の点でかなり異なっている。今回は、まだ、不明な点が多いシリカ微粒子透明焼結体からの発光現象を明らかにする為、新たに構築した時間分解発光システムを駆使し、その全貌を明らかにすべく、実験を行った。

(2)得られた研究成果の状況及び今後期待される効果

図4に、今回構築した時間分解発光測定システムを利用して観測した、一次粒子径7 nm, 980°C, 168時間焼結による、透明シリカガラスの時間分解発光スペクトルを示す。図4(a)の pellet と表示したスペクトルは、透明焼結体の時間積算後のスペクトルであり、可視域のほぼ全域にわたる白色発光をしめしていることがわかる。図4(a)の powder と表示したスペクトルは、微粒子を加圧成形処理せず、粉体のまま pellet と同じ条件で加熱処理を施した試料の時間積算後のスペクトルである。このスペクトルでは、透明焼結体である pellet でみられたような、白色発光は観測されていない。したがって、透明焼結体の発光は、透明化の過程で粒子界面に生成した欠陥構造に起因する発光であることが示唆される。図4(b),(c),(d)は、それぞれ図中に示した gate 遅延時間, gate 幅を用いて測定した、時間分解発光スペクトルである。この図より、透明焼結体で観測された幅広い発光バンドは、発光ピークおよび寿命の異なる、少なくとも3種の発光成分からなることが明らかとなった。

これら、3種の発光成分についてのより詳しい知見を得るために、それぞれの発光成分についての、発光の時間減衰過程を測定した。その結果を以下に示す。

図5は、図4(b)に示した、最も寿命の長い成分について測定した発光の減衰過程である。この図より、この発光成分の減衰過程は、2成分からなることがわかり、その減衰過程は、

$$I(t) = I_1 \exp(-t/\tau_1) + I_2 \exp(-(t/\tau_2)^\beta)$$

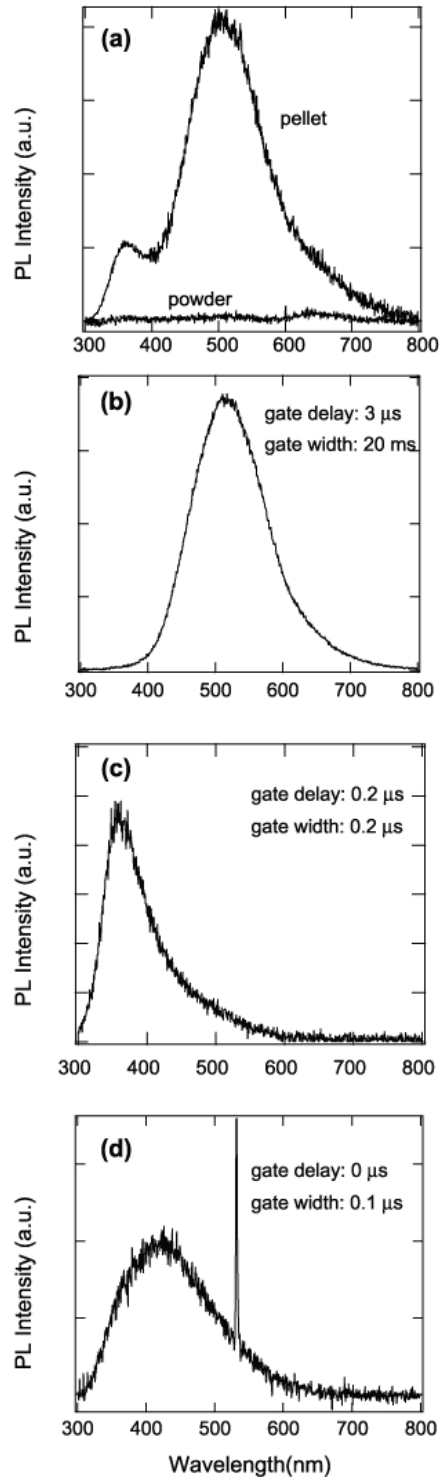


図4 980°C, 168時間焼結により作製したシリカ微粒子透明焼結体の (a)時間積分, (b),(c),(d)時間分解発光スペクトル。励起波長266nm。

のように、二つの異なる減衰過程の和で記述されることが明らかとなった。伸張型指数関数で表された第二項中の β の値は発光寿命の分布の程度を表すパラメーターであり、測定温度に対してほぼ線形に上昇

した。この結果は、伸張型指数関数の起源が光励起キャリアのトラップ準位を介した拡散過程であることを示唆している。今回見出した3種の発光成分のうち、この発光種による発光が、全発光強度の80%以上を占めるので、この成分の発光機構について理解を深めることは必須である。そこで、その発光機構につき、以下のように考察した。

シリカ微粒子の透明焼結体中には、固相焼結の過程で生成した非常に歪んだ Si-O-Si 結合が粒子界面に存在していると考えられる。また、その結合にかかわる軌道は、バンド間に中間的なエネルギー準位を形成していると推察される。図6に提案した発光機構の模式図をもとにその予想される発光機構を示す。①紫外線照射により、中間準位の電子が、伝導帯に励起される。②励起電子の一部は、発光準位に至り、

正孔と再結合する。ここで、まず、短寿命の速い発光過程が生じる。③正孔との再結合に至らなかった電子は、再び熱励起により伝導帯まで励起され、トラップ準位を経て、伝導帯内を拡散する。④拡散過程を経た電子も最後には正孔と再結合する。この結果、長寿命の遅い発光過程が生じる。長寿命発光成分は、拡散過程を反映した伸張型指数関数で記述

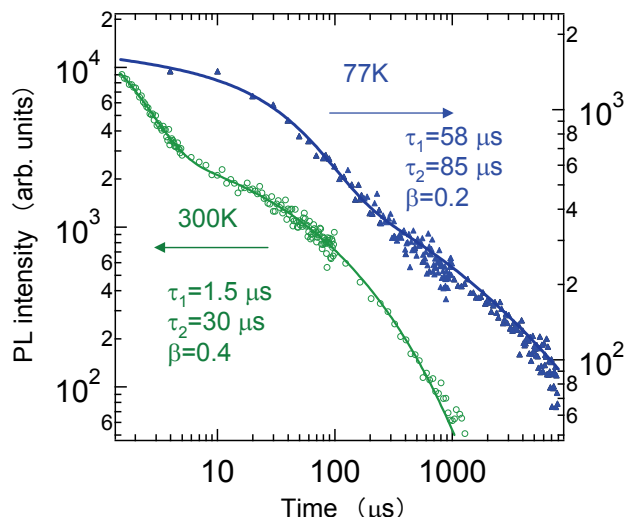


図5 図4(b)に示した発光ピークに関する発光減衰過程。

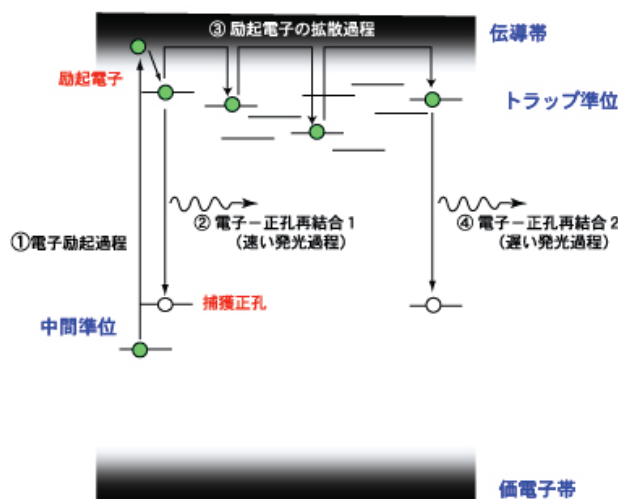


図6 図4(b)に示した発光ピークに関する発光機構の模式図

される発光減衰挙動を示す。このように考えると、実験で観測された二つの減衰過程が矛盾なく説明できる。このように、今回見出された発光現象は、これまでバンドギャップの狭いアモルファス半導体でおもに観測されてきた光励起キャリアーの生成、拡散、再結合という過程が、シリカガラスにおいても中間準位からの励起を利用することで観測されたことを示唆している。

次に、図 4(c)に示した、360nm にピークをもつ発光成分の発光減衰過程を図 7 に示す。この発光成分の減衰過程は、単純な指数関数型で表されることがわかった。また、得られた減衰時間の温度依存性を求めたところ、図 8 に示すように、次式で記述される

$$\tau(T) = \frac{\tau_R}{1 + \tau_R \nu_{NR} \exp(-E_a / kT)}$$

熱励起による非輻射過程を伴う発光過程であることが明らかとなった。ここで、 τ_R は、輻射過程の寿命、 ν_{NR} は非輻射過程の頻度因子、 E_a は、非輻射過程への活性化エネルギーである。フィッティングにより E_a を求めたところ、0.033 eV となり、非輻射過程の活性化エネルギーとしては、比較的小さい値となった。以上の結果より、この発光成分は、励起準位と基底準位の 2 準位間の発光過程であり（指数関数型減衰を示すことから推察される）、かつ、励起準位は、熱励起により非輻射過程へと遷移しやすい環境にあることがわかった。また、この発光成分の強度は、シリカ微粒子を粉体のまま 1000°C 程度で熱処理し、その試料を加圧成形し、透明化することで、10 倍以上に増大することがわかった（図 9）。その、発光種の構造についてはまだ、同定す

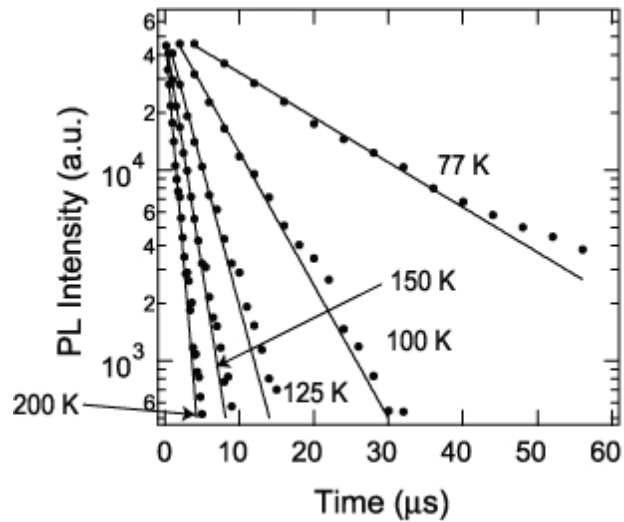


図 7 図 4(c)に示した発光ピークに関する発光減衰過程

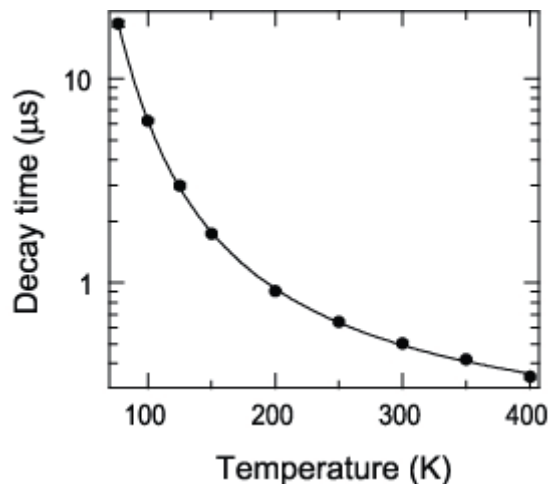


図 8 図 4(b)に示した発光ピークに関する発光寿命の温度依存性

るに至っていないが、発光波長が 360nm の紫外領域にあることから、新しいシリカベース紫外発光材料としての応用も期待できる。

最後に、図 4(d)に示した、410nm にピークをもつ発光成分の発光減衰過程を図 10 に示す。この発光減衰は、以下のように単一の伸張型指数関数

$$I(t) = A \exp[-(t/\tau)^\beta]$$

で表されることがわかった。また、興味深いことに、この減衰過程は、これまで示した発光成分とは異なり、発光減衰の時定数が殆ど温度依存性を示さないことがわかった。この結果は、この発光に関わる光励起キャリアーが、温度に依存しないトンネリング過程をへて、トラップサイトを拡散していることを示唆している。この場合、光励起キャリアーの緩和関数 ψ は次式のように、

$$\phi(t) = \exp(-pt^{\tilde{d}/2})$$

記述されることが提案されている。

ここに、 \tilde{d} は、トンネリングサイトの分布を表すフラクタル次元である。発光減衰の β パラメーターは 0.3 であった

ことから、 \tilde{d} は 0.6 と見積もることができた。従って、本発光に寄与するトンネリングサイトは、0.6 次元という非常にまばらな次元をもってネットワーク中に分布していることが示唆された。おそらく、この低い次元は、焼結試料の粒子界面にトンネリングサイトが分布していることと関連していると予想される。

以上報告したように、シリカ微粒子透明焼結体の発光過程について、詳細な知見を得る

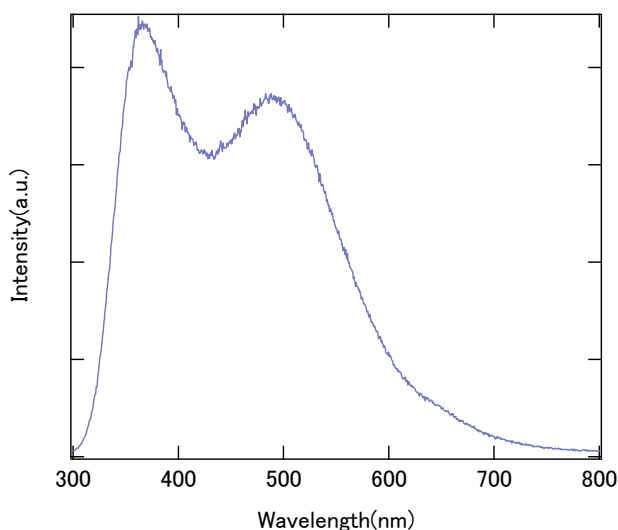


図 9 1000°C で前加熱したシリカ微粒子の透明焼結体 (980°C, 168 時間加熱) の発光スペクトル。励起波長, 266nm。

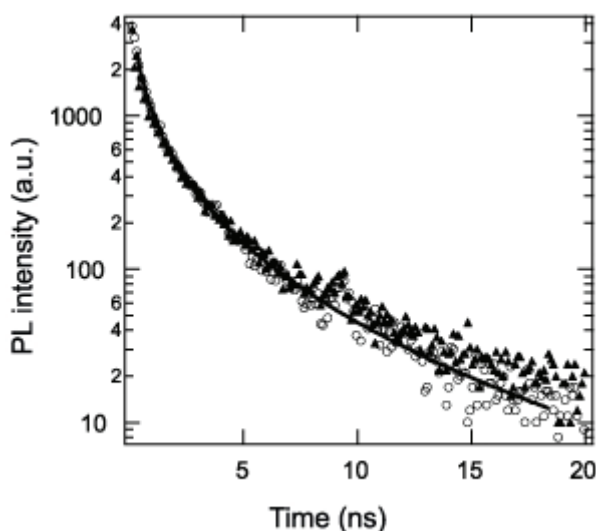


図 10 図 4(d)に示した発光ピークに関する発光減衰過程

ことができた。また、研究の過程で、シリカ微粒子に前熱処理を施すことにより、360nmの紫外発光成分を増大させることも可能である（図9参照）ことが見出された。これらの成果は、本試料が可視域のみならず、紫外領域の発光材料としても利用可能であり、かつ、今後の実用化を考える上でも、より応用範囲の広い発光材料となり得ることを示している。

4.3 シリカ微粒子の発光現象の解明

(1)実施の内容

本研究では、透明化に至る前の微粒子状態においても、シリカ微粒子は熱処理条件を選択することで、発光現象が誘起できることを見出した。そこで、その微粒子の発光現象と、透明焼結体の発光現象の相違についての詳しい知見を得るため、今回構築した時間分解発光スペクトル測定装置等を用いて、その発光現象を詳しく解析した。

(2)得られた研究成果の状況及び今後期待される効果

シリカ微粒子は、300°C程度の温度で加熱処理することで、その透明焼結体およびバルクシリカガラスでも報告されていない青色発光を示すことを見出した。図11に励起光350nmを用いて測定した、非加熱及び加熱フュームドシリカ（一次粒子径7nm）の発光スペクトルを示す。この発光は、試料のペレット成形の有無に関わらずあらわれるので、粒子間の反応によって生じた欠陥種ではなく、微粒子表面そのものの欠陥構造に起因すると予想される。

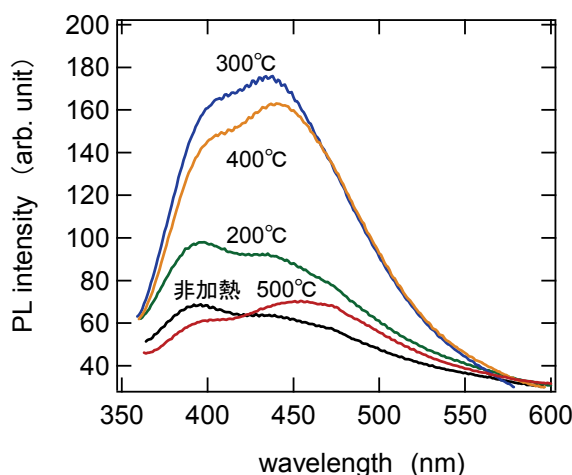


図11 粒径7nmのシリカ微粒子の各温度での加熱後の発光スペクトル。励起波長360nm。

発光挙動についてのより詳しい知見を得るため、大気中300°C加熱後のフュームドシリカ（一次粒子径7nm）につき、発光-発光励起スペクトルの等高線図を求めた（図12）。図12に示すように、430nm付近の青色発光が、250及び350nmの紫外光励起により誘起されていることがわかる。透明焼結体の発光と異なる点は、励起エネルギーは近紫外領域（300~400nm）にも及んでいることである。4.2で述べた透明焼結体の発光は、300nm

以下の中紫外領域の紫外光で励起する必要があるが、今回の試料は紫外 LED などでも発振可能な近紫外領域の光を励起光に利用できるという利点がある。

また、300°C加熱試料の発光のピーク波長における、発光減衰過程を350nmの励起光を用いて測定したところ、ナノ秒オーダーの非指数関数型減衰が観測された(図13)。興味深いことに、フュームドシリカで観測された青色発光と類似した発光挙動が、ポラスシリコンなどのシリコン微結晶を表面酸化した試料からも観測されている。このことは、シリコン及びシリカ微粒子の両表面に青色発光を示す類似

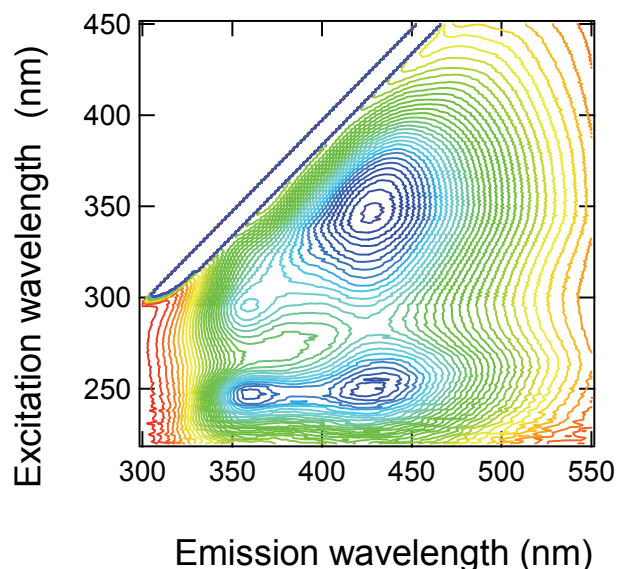


図12 300°C加熱後の粒径7nmのシリカ微粒子の発光-発光励起スペクトルの等高線図

した欠陥構造が誘起されうることを示唆している。シリコン及びシリカ微粒子表面に共通する表面構造は水酸基であり、

いずれの試料でも適度な熱処理により発光強度が増加することがわかっている。そこで、我々は、表面水酸基の脱水縮合過程で発光に寄与する欠陥構造が誘起されると考えた。この推察は、4.4で述べるようにフュームドシリカ表面をシランカップリング反応等により化学的に修飾し、より多くの水酸基を導入した試料に加熱処理を施すことで、より強い発光が得られるという実験事実とも符合する。

そこで、我々は、今回観測されたシリカ微粒子上に形成される発光中心の生成機構として図13に示す反応モデルを提案した。シリカ微粒子表面は、多くの水酸基で覆われている。これまでの研究より、シリカ微粒子表面上には、一つのシリコンあたり、二つの水酸基が結合したいわゆる、geminal silanol というシラノール基が多数存在することが知られている。我々は、このような geminal silanol が縮合反応する過程で、図13の右辺に示したような、欠陥対構造が形成されると考えた。

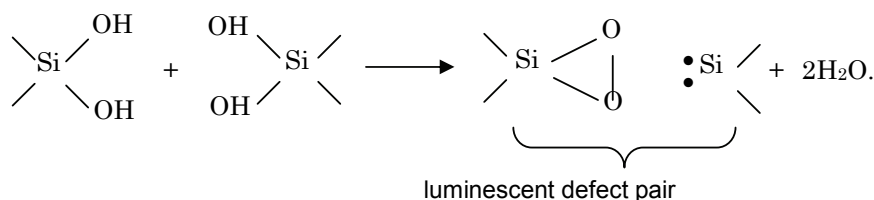


図13 シリカ微粒子表面の発光中心生成モデル

ここで提案した欠陥対に対して、その励起エネルギーを密度汎関数法を用いた量子化

学計算により評価したところ、励起エネルギーの計算値は、実測の発光励起スペクトルのピーク位置（250, 350nm）とよく一致することがわかった。但し、ここで生成した欠陥構造は、準安定構造である為、より高温での熱処理では、より安定な通常の発光に寄与しないシロキサン結合へと緩和すると予想される。

今回提案した発光中心生成モデルでは、発光中心は、基板材料がシリコンかシリカであるかに関わらず、多数のシラノール基（geminal silanol）がその表面に存在していれば誘起されることになる。この結果は、先に述べた、ポーラスシリコンからも、類似の青色発光が観察されているという事実とも一致する。従って、本結果は、シリカのみならず、これまでまだ十分に解明されていないシリコン関連の発光機構を考察する上でも、有益な知見を与えるものと予想される。さらに、提案したモデルに基づき、4.4で述べるような、さらなる発光効率の向上に向けた展開も可能となる点で、今回の成果は、新しいシリカベース可視発光材料創製の為の新しい指針を与えるものと期待される。

4.4 シリカ微粒子の表面修飾, 自己組織化膜による発光発現

(1)実施の内容

4.3で、水酸基の多数存在するシリカ表面を熱処理することで、ナノ秒オーダーの緩和過程を有する、青色発光中心が誘起できることを示した。本稿では、この結果に基づき、より多数の水酸基をシリカ表面に導入する為、シランカップリング反応を利用した。このようにして表面修飾した試料につき、適度な加熱処理を施した後、その発光挙動を観察し、表面処理の及ぼす発光挙動への影響を調べた。

(2)得られた研究成果の状況及び今後期待される効果

本研究では、オクタデシルトリクロロシラン（ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$ 、以下 OTS と略す）をシリカ微粒子に反応させ、シリカ表面に自己組織化膜を形成させた。以下では、まず、その自己組織化膜のキャラクタリゼーションを行った結果を示す。その後、同試料の加熱過程での発光スペクトルの測定結果を示す。

OTS と反応させた fumed silica と fumed silica の近赤外吸収スペクトル測定の結果を図14に示す。OTS と fumed silica の反応は、OTS のクロロシランの塩素基が fumed silica 表面の吸着水により加水分解されることから始まる。fumed silica で観測される 5200cm^{-1} 付近の吸収は fumed silica 表面の吸着水に帰属されている。作製した試料ではその吸収強度が減少していることから OTS は fumed silica 表面の吸着水と反応することで加水分解反応が進行していることが確認できた。図14のスペクトルで低波数側

の吸収強度が特に減少していることから、OTS は強く水素結合した表面吸着水と選択的に反応することが示唆された。また、fumed silica にみられる 7300cm^{-1} 付近にみられる吸収は fumed silica 表面の水素結合していないシラノール基である。作製した試料ではその吸収はみられない。従って、fumed silica 表面の吸着水により加水分解された OTS は fumed silica 表面のシラノール基と水素結合していると考えられる。

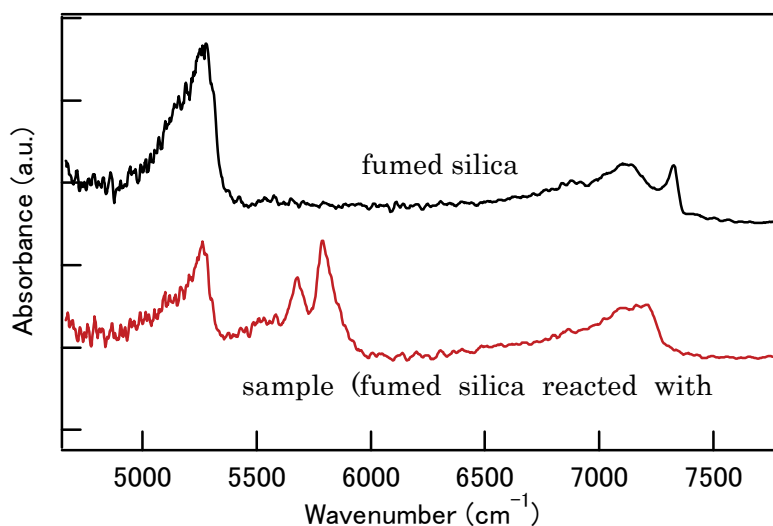


図 1 4 fumed silica と作製した試料の近赤外吸収スペクトル

次に作製した試料で fumed silica 表面がアルキル基によってどの程度被覆されているかを調べるために TG-DTA 測定を大気中で行なった。その測定結果を図 1 5 に示す。

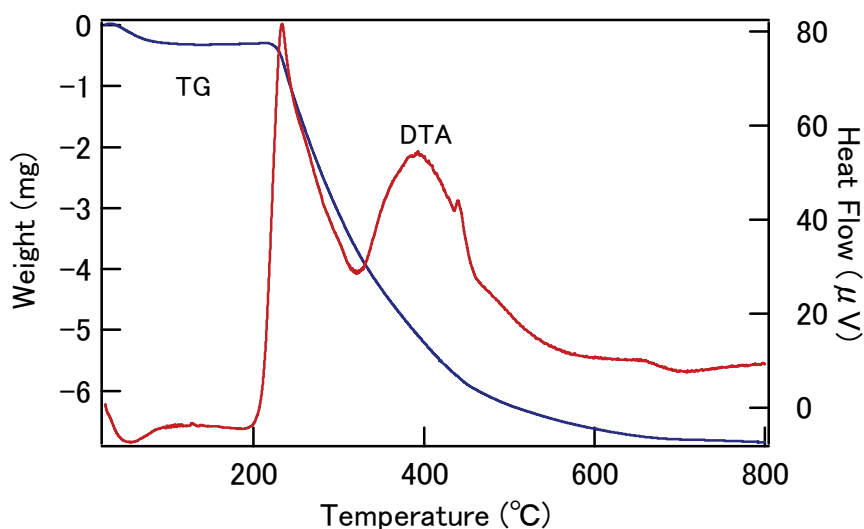


図 1 5 OTS 修飾シリカ微粒子の TG 曲線と DTA 曲線

作製した試料を室温から昇温加熱すると 80°C 程度まで質量がわずかに減少し 200°C 付

近までは一定の値を示す。さらに昇温加熱していくと 200°C 付近から質量が急激に減少したが、600°C 以上の加熱でほとんど質量減少は見られなかった。室温から 80°C 付近までの質量減少は試料に吸着している吸着水の脱離とシラノール基の脱水縮合に由来し、一方、200°C 付近から見られる質量減少は OTS のアルキル基の熱分解によるものと考えられる。200°C 付近の温度からの質量減少量が fumed silica 表面を被覆しているアルキル基の質量に相当すると考えると、本試料における OTS の被覆率を見積もることができる。本試料では 25.86mg の試料を測定し、200°C 付近からの質量減少量は 6.52mg であったので、19.04mg の fumed silica に対して 6.52mg のアルキル基が被覆していることになる。fumed silica の表面を 100% 表面修飾するには、2.1mg/m² の OTS のアルキル基が必要であり、本試料を作製するのに比表面積が 380m²/g の fumed silica を 4g 用いたことを考慮すると、その fumed silica の表面を完全に被覆するのに必要な OTS のアルキル基の質量は 3.192g となる。作製した試料では TG 曲線より 4g の fumed silica に対しては 1.37g のアルキル基が被覆していることになるので、fumed silica の全表面のうち 42.9% (1.37/3.192=0.429) がアルキル基によって表面修飾されていると見積もることができた。また、DTA 曲線からはアルキル基の熱分解が生じていると考えられる 200°C 以上で 230°C と 400°C 付近に 2 つの発熱反応ピークが観測された。この結果はアルキル基の熱分解が低温域 (T<300°C) と高温域 (T>350°C) で異なる反応過程で進行することを示唆している。

次に fumed silica と OTS 処理試料のラマン散乱測定の結果を図 16 に示す。200~600cm⁻¹ にみられるバンドは Si-O-Si 変角振動に帰属される。作製した試料でみられる 1000~3000cm⁻¹ の間でみられるピークは OTS のアルキル基の振動によるもので、それぞれ C-C 骨格振動 (1100cm⁻¹ 付近)、C-H ねじれ振動 (1300cm⁻¹)、C-H 変角振動 (1440cm⁻¹)、C-H 伸縮振動 (2800cm⁻¹ 付近) に帰属される。図 16(b) はアルキル基の C-C 骨格振動領域のラマンスペクトルを拡大したものである。1062cm⁻¹ と 1124cm⁻¹ のピーク強度の比からアルキル基の骨格が all-trans となっている割合が評価できる。その値は以下の式で評価できる。

$$T_{trans} = \frac{(I_{1124} / I_{1062})_{sample}}{(I_{1124} / I_{1062})_{POS}}$$

長鎖アルキル基は一直線状に並んだ場合 all-trans 配置が最もエネルギー的に安定と考

えられるので、その割合はアルキル基の配列形状に関する知見を与えるものと考えられる。

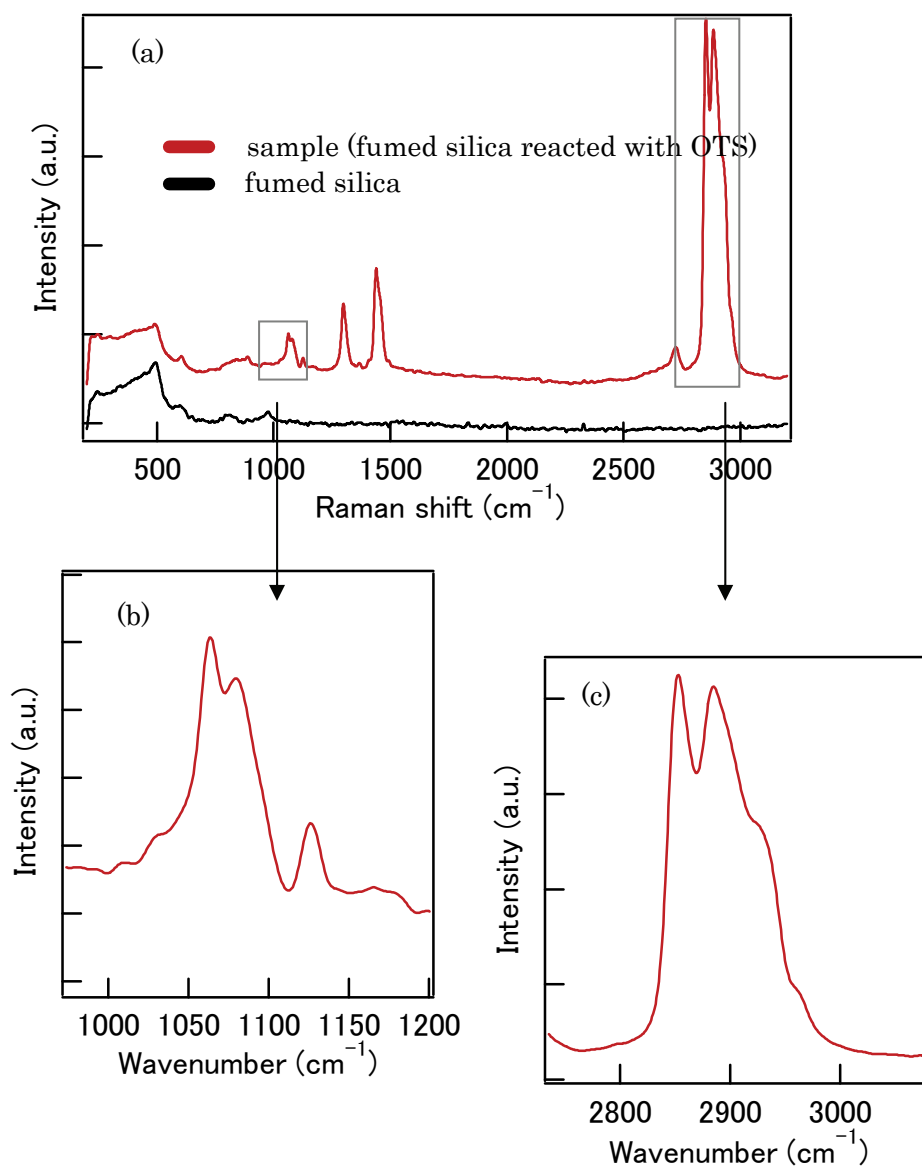


図 1-6 fumed silica と作製した試料のラマンスペクトル(a)、C-C 骨格振動領域のラマンスペクトル (b)、C-H 伸縮振動領域のラマンスペクトル(c)

ここで式中の POS とは polyoctadecyl siloxane の略であり、そのアルキル骨格は 100%

all-trans となっていることが知られている。POS のラマンデータから計算された (I_{1124}/I_{1062}) POS の値は 0.725 と報告されている。

この式から算出した本試料の T_{trans} の値は 0.84 であった。この値から本試料のアルキル基の骨格は 80%以上が all-trans となっており、ほぼ一直線上にシリカ表面上に OTS が配列していると考えられる。

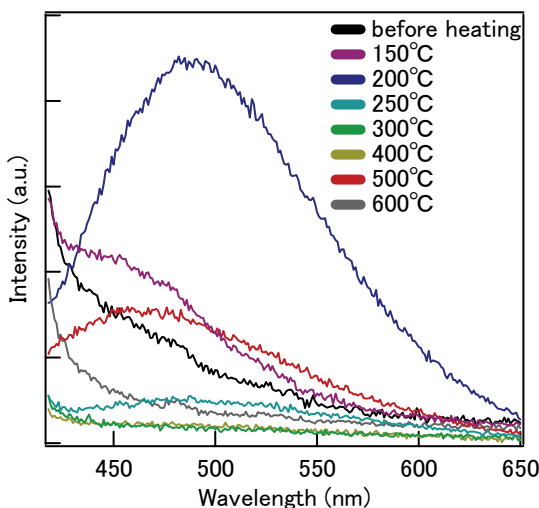
また、OTS のアルキル基の側面の配向の程度に関するパラメーターも C-H 伸縮振動領域の 2850cm^{-1} と 2885cm^{-1} のピーク強度比を用いて求めることができる。その値は次の式で求めることができる。

$$P_{lateral} = \frac{I_{CH_2(sample)} - I_{CH_2(liqhexadecane)}}{I_{CH_2(crystalline)} - I_{CH_2(liqhexadecane)}}$$

ここで I_{CH_2} は I_{2885}/I_{2850} である。 $I_{CH_2(liq hexadecane)}$ と $I_{CH_2 (crystalline)}$ は hexadecane の液体と結晶の I_{2885}/I_{2850} の値であり、それぞれ、0.7 と 2.2 である。本試料では $P_{lateral}$ の値は 0.18 であった。液体状態のようにアルキル基がランダムに配向していなければ、この値は 0 となる。

以上のことから、作製した試料では OTS のアルキル基がトランス型で一直線上に並んでおり、隣接するアルキル基と側面でいくらか配向した状態で fumed silica 表面に吸着している、すなわち自己組織化膜が確かに形成されていることが確認できた。

先に述べたように、本試料には OTS に由来する多くの水酸基が表面に存在していると考えられる。そこで、その水酸基の脱水縮合反応を利用し、発光中心を試料表面に生成させることを、試みた。具体的には、OTS 反応後の試料を、大気中で、 150°C から



600°C の温度範囲で加熱した。大気中で熱処理を行なった試料につき、

定常状態発光測定を行った。その結果を図 17 に示す。図 17 に示すように、 150°C の熱

処理ではその発光強度が非加熱試料に比べて大きくなり、200°Cの熱処理で発光強度が増大となった。それに伴い、発光のピーク位置が長波長側にシフトし、490nm にピークをもつ発光があらわれた。250°Cの熱処理では発光のピーク位置に変化はみられず、その発光強度は大きく減少し、300°C、400°Cの熱処理では発光はほとんど消失した。500°Cの熱処理では460nm 付近に発光が再び観測されたが、その発光も600°Cの熱処理ではほぼ消失した。

今回200°Cの熱処理により得られた発光は、未処理のシリカ微粒子からの発光と比べ、5倍程度その強度が大きいことがわかった。このような、発光強度の増大は、(1)より多くの表面水酸基を、OTSによる自己組織化膜の形成過程で試料表面上に導入したこと、さらに(2)自己組織化膜による構造的制約が、水酸基の縮合過程で生じる欠陥構造を安定化させたこと、の二つの原因によると推察される。

次に、同試料からの発光挙動についてのより詳しい知見を得るために、試料の時間分解発光測定を行った。その結果を、図18に示す。図18に示すように、本試料からの発光は、OTS未処理のシリカ微粒子と同様に、ナノ秒オーダーの時定数を有する、速い発光過程であることがわかった。この結果は、自己組織化膜を利用した発光も、シリカ微粒子そのものの発光も、その発光の起源は同じであることを示唆している。

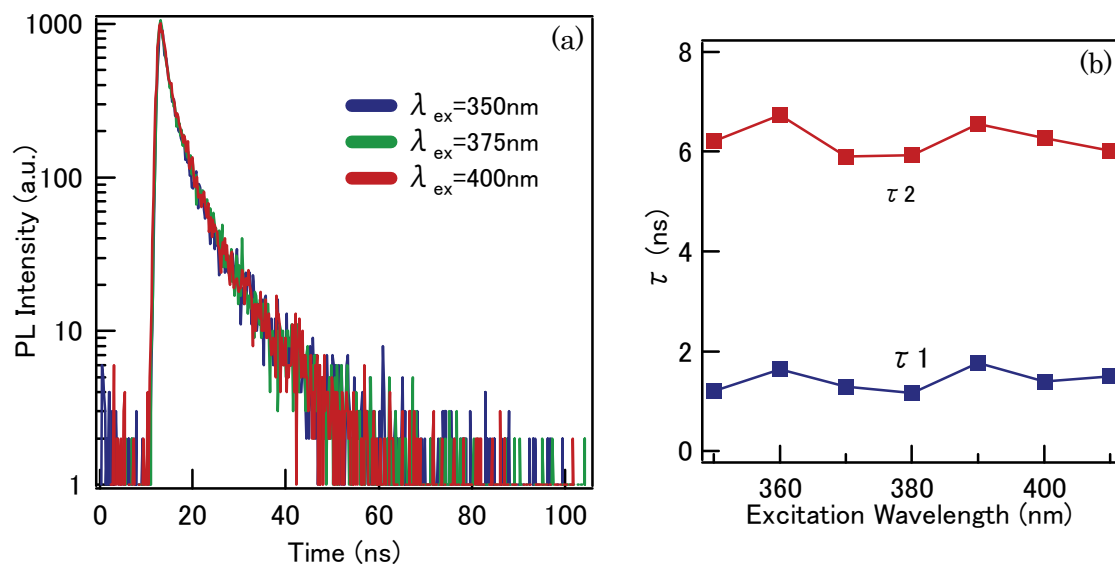


図18 大気中200°Cで熱処理を行なった試料(OTSにより表面修飾されたfumed silica)の励起波長による(a)減衰曲線の変化と2成分指数関数フィッティングによる(b)発光寿命の波長依存性

以上の結果より、シリカ微粒子上に自己組織化膜を形成させることで、シリカ微粒子固

有の発光強度をさらに増大させることができることがわかった。この結果は、より高効率発光するシリカ微粒子を作製する上で、有益な材料設計指針をあたえるものと予想される。また、シリカ表面上の自己組織化膜形成についての研究は数多くなされているものの、その発光挙動に関する研究はほとんどない。従って、本研究成果は、自己組織化膜に関する新しい研究領域を開拓するという観点からも、興味ある研究成果であると思われる。

6. 研究実施体制

(1)体制

本発展、継続研究は、個人研究である「さきがけ研究」を引き継いだものであるため、研究計画立案、および先に述べた研究実施項目はすべて、研究代表者本人がおこなった。

(2)メンバー表

①内野グループ

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
内野隆司	神戸大学 理学部	助教授	(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 (2) シリカ微粒子の固相焼結透明化および発光現象に及ぼす出発粒子径の影響 (3) シリカ微粒子の固相透明焼結体からの発光現象の解明 (4) シリカ微粒子の発光現象の解明 (5) シリカ微粒子の表面修飾による発光発現	平成16年12月～ 平成18年11月

7. 研究期間中の主な活動

(1) ワークショップ・シンポジウム等

年月日	名称	場所	参加人数	概要

(2) 招聘した研究者等

氏名(所属, 役職)	招聘の目的	滞在先	滞在期間

8. 発展研究による主な研究成果

(1) 論文発表 (英文論文 11 件 邦文論文 4 件)

- 1. A. Aboshi, N. Kurumoto, T. Yamada and T. Uchino, "Influence of Thermal Treatments on the Photoluminescence Characteristics of Nanometer-Sized Silica Particles," J. Phys. Chem. C, in press.
2. N. Kurumoto, T. Yamada and T. Uchino, "Enhanced Blue Photoluminescence from SiCl₄-treated Nanometer-Sized Silica Particles," J. Non-Cryst. Solids **353**(5-7), 684-686 (2007).
- 3. T. Uchino, N. Kurumoto, and N. Sagawa, "Structure and Formation Mechanism of Blue-Light-Emitting Centers in Silicon and Silica-Based Nanostructured Materials," Phys. Rev. B **73**(23), 233203 (4 pages) (2006).
4. T. Uchino and T. Yoko, "Density Functional Theory of Structural Transformations of Oxygen-Deficient Centers in Amorphous Silica during Hole Trapping: Structure and Formation Mechanism of the E'_γ Center," Phys. Rev. B **74**(12), 125203 (11 pages) (2006).
5. T. Uchino, "Structure and Properties of Amorphous Silica and Its Related Materials: Recent Developments and Future Directions," J. Ceram. Soc. Jpn., **113**(1), 17-25 (2005).
- 6. N. Sagawa and T. Uchino, "Visible Luminescence from Octadecylsilane Monolayers on Silica Surfaces: Time-Resolved Photoluminescence Characterization," Appl. Phys. Lett. **87**(25), 251923 (3 pages) (2005).
- 7. T. Yamada and T. Uchino, "Photoluminescence Decay Dynamics of Transparent Silica Glass Prepared from Nanometer-Sized Silica Particles," Appl. Phys. Lett. **87**(8), 081904 (3 pages) (2005).
8. D. Miyabe, M. Takahashi, Y. Tokuda, T. Yoko, and T. Uchino, "Structure and Formation

- Mechanism of Six-Fold Coordinated Silicon in Phosphosilicate Glasses,” *Phys. Rev. B* **71**(17), 172202 (4 pages) (2005).¥
9. T. Uchino, J. D. Harrop, S. N. Taraskin, and S. R. Elliott, “Real and Reciprocal Space Structural Correlations Contributing to the First Sharp Diffraction Peak in Silica Glass,” *Phys. Rev. B* **71**(1), 014202 (5 pages) (2005).
 - 10. T. Uchino and T. Yamada, “White Light Emission from Transparent SiO₂ Glass Prepared from Nanometer-Sized Silica Particles,” *Appl. Phys. Lett.* **85**(7), 1164-1166 (2004).
 11. T. Uchino, A. Aboshi, S. Kohara, Y. Ohishi, M. Sakashita, K. Aoki, “Microscopic Structure of Nanometer-Sized Silica Particles,” *Phys. Rev. B* **69**(15), 155409 (8 pages) (2004).
 12. 内野隆司 「ナノサイズシリカ微粒子から作製したシリカガラスの構造と発光特性」 *New Glass*, **20**(1), 13-18 (2005).
 13. 内野隆司 「白色発光透明シリカガラスの創製」 *化学工業*, **55**(9), 36-40 (2004)
 14. 内野隆司 「量子化学計算によるガラスの構造と物性の研究」, *New Glass*, **22**(1) 20-27 (2007).
 15. 内野隆司 「アモルファスシリカ微粒子の構造と発光特性」 *応用物理* 7月号 (印刷中)

(2) 口頭発表

① 学会

国内 20 件, 海外 6 件

② その他

国内 2 件, 海外 0 件

(3) 特許出願 (本研究に係わり, JST から出願したものとで研究機関から出願したもの)

出願元	国内 (件数)	海外 (件数)
JST	0	0
研究機関	2	2
計	2	2

(4) その他特記事項

9. 結び

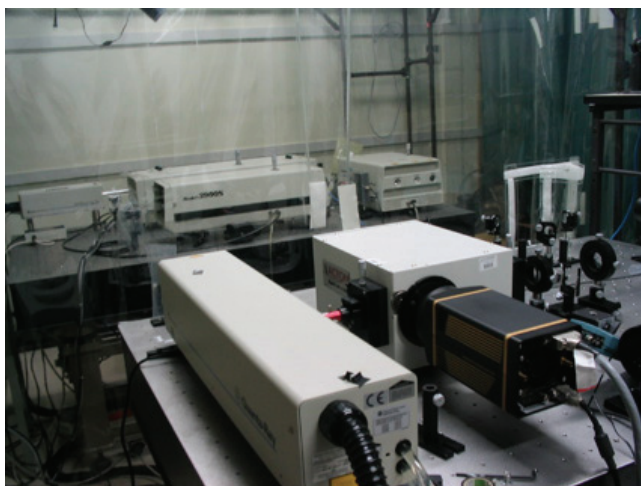
今回、「さきがけ」研究から始まり、「発展・継続」研究まで、足掛け 5 年にわたり、科学技術振興機構の戦略的創造研究推進事業に基づき研究を行う機会を与えていただいた。この機会には、自らの研究を実施するうえで有益であったことは言うまでもないが、領域会議、報告会、シンポジウム等さまざまな場で、分野の違う他の研究者方々と交流する機会を得たことは、貴重な体験であった。このような、幅広い交流の機会がもてるのが、JST における研究事業の最も素晴らしい特色であると思う。

この一連の助成を受けるまでは、私は、主に計算化学を用いた解析中心の研究を行っていた。しかし、さきがけの助成を受けてまもなく、所属する大学が変わり、研究テーマも解析から実験主体へと切り換えていった。プロジェクトを始めた当初は、新しい研究スタイルでどこまで成果が上がるのか不安であったが、さきがけ研究における研究総括であ

る曾我先生，ならびにアドバイザーの先生方，事務所の皆様方の支えもあり，手探りながらも研究を続けてゆくことができた。また，さきがけ後も，「発展・継続」という大きな研究の機会を与えていただいたことは，本当に身に余ることであった。これにより，研究を行う上では申し分のない環境を整備することができた。

この5年間は，新しい場所で，新しいテーマを始めたということもあり，瞬く間の5年間であった。しかし，問題は，この5年間の結果を踏まえて次にどのようにつなげてゆくか，ということであろう。この間にも，大学をとりまく社会の環境は，大きく変革を続けている。研究の意味，方向性も，社会的事情とは無関係には，考えられなくなった。また，外部資金を獲得しなければ，もはや実質的には研究を続けることができないという状況も，否定できない事実となりつつある。また，たとえ多くの研究費を獲得しても，研究の過程で自らが研究の喜びを感じることができない状況に陥れば，せつかくの研究費も生きたお金とはならないであろう。この発展，継続研究の終了を機会に，今後自分のめざす研究のありかたをもう一度問い直し，次への新しいステップとなるよう，気持ちを新たにしたいと思う。

最後になりますが，「発展・継続」研究の研究総括中井武先生，研究の遂行に当たり数々の有益なご助言，ご提案をいただきました第一研究事務所の田村亘弘技術参事，事務手続きでお世話になりました事務所の方々，ならびに科学技術振興機構の関係する皆様に，この場をかりて心より御礼申し上げます。



本研究で構築した，時間分解発光スペクトル測定システムの写真