

研究課題別評価

1 研究課題名： 非晶質ポーラスシリカの微細構造制御と光機能発現

2 研究者氏名： 内野隆司

3 研究のねらい：

Canham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おり、現在、その実用化に向け様々な研究がなされている。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。そこで、本研究では、ポーラスシリコンに替わる新たな発光材料としてポーラスシリカをとらえ、その発光挙動の解明及び材料設計を行った。ポーラスシリカの発光現象は、非常に興味ある研究対象であり、その化学的安定性からポーラスシリコンよりも、より実用に近い材料であると予想される。ポーラスシリカは、数十ナノメートル程度のシリカ微粒子の集合体と考えられ、表面積が極めて大きいことから、通常のバルク状のシリカガラスより、表面欠陥構造の多い材料であると考えられる。従って、その発光挙動は主に表面の欠陥構造に起因すると予想される。本研究では、ナノサイズシリカ微粒子および同微粒子の固相焼結体中に誘起される様々な構造欠陥の電子構造に関する理論的、実験的研究を行い、非晶質ポーラスシリカの微細構造制御と新たな光機能を有する材料の創製を目ざした。

4 研究成果：

発光スペクトル測定など、様々な物性の測定に耐えうる程度の大きな試料を作製するため、ナノサイズシリカ微粒子を、直径約2cm のペレット状に成型し、そのペレットを大気中 1,000℃程度の比較的低温で焼結することにより、ポーラスシリカを得る実験を行った。このように、シリカガラスのガラス転移温度(約 1600℃)以下で加熱を行うことにより、出発物質であるシリカ微粒子の表面欠陥構造を保持したまま、固相反応のみによる焼結を達成することができると予想される。これまでの実験より、1,000℃数10時間の加熱で反応が進行し、ポーラス状シリカが得られることを見出した。さらに、100 時間以上の加熱では、ほぼ透明なバルク体(600nm での透過率 80%)が得られることが明らかとなった(図 1 参照)。得られた、バルクシリカガラスの密度は、通常のシリカガラスの密度(2.20 g/cm³)とほぼ等しく、マクロな多孔は消失していることが示された。また、この透明シリカガラス中の水分量を定量

したところ、100~400ppm 程度となり、出発物質であるナノサイズシリカ微粒子表面の吸着水、および水酸基は大部分焼結過程で失われていることがわかった。このように、大気中

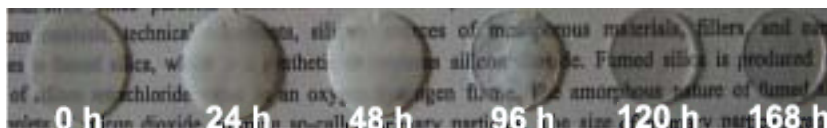


図1 シリカ微粒子から作製したペレットの焼結時間ともなう形状の変化 (焼結温度 1000℃)

1、000℃程度の比較的低温での焼結により、透明なシリカガラスが得られた報告は今までになく、「透明シリカガラスの製造方法」として特許出願(特願 2003-013926)を行った。

しかし、先にも述べたように、今回試料作製に用いた焼結温度は 1、000℃とシリカの焼結温度としては低いため、固相反応の際に粒子界面での原子移動が十分に行われていない可能性がある。そこで、得られた透明シリカガラスの Field-Emission (FE) SEM(Scanning Electron Microscope) 観察を行った(図 2 参照)。図2a は、焼結反応前のシリカ微粒子の FESEM 写真であり、粒径のそ

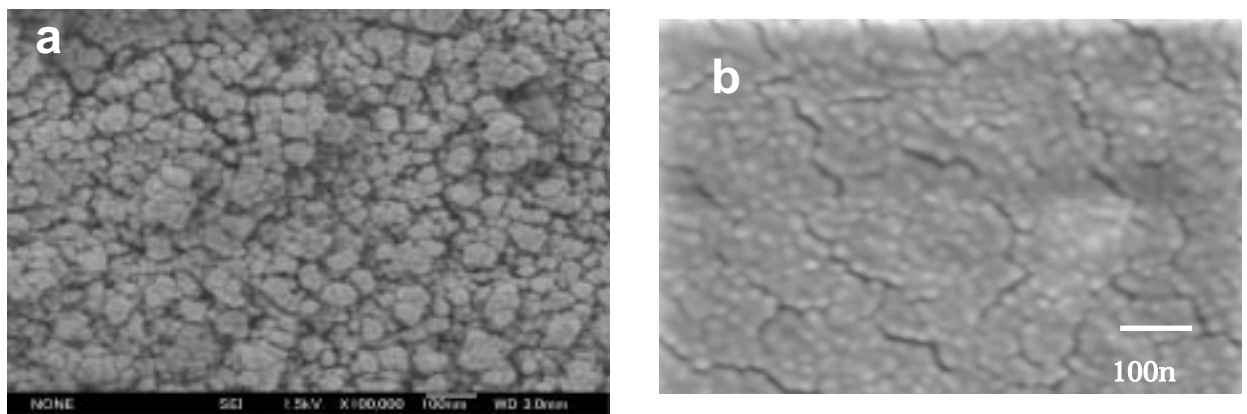


図 2 (a)焼結前の FESEM 写真 (b) 980 、168 時間焼結後の透明試料の FESEM 写真
(京都大学大学院工学研究科 中西和樹先生提供)

ろった微粒子の集合体であることがわかる。図2b は、1、000℃、168 時間焼結後の透明試料の FESEM 写真であるが、焼結後も、もとのシリカ微粒子の形状を残した微細構造を有していることがわかる。すなわち、肉眼では透明な試料であっても、ミクロには粒子間の界面は存在しており、当初予想していた微粒子表面に由来する欠陥構造、さらにそれに起因する発光中心が試料内に多数保持されていることが期待された。

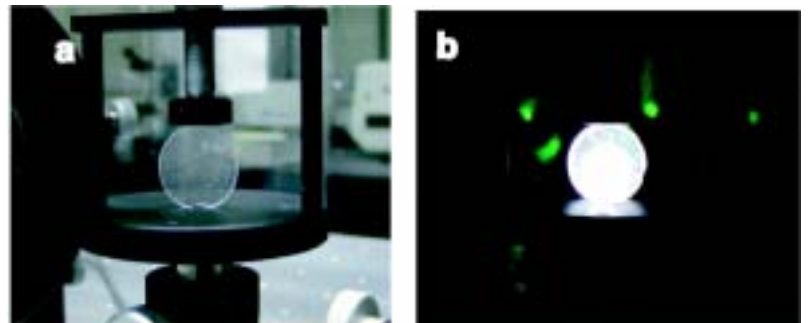


図 3 (a) 紫外線照射前の透明シリカガラス、(b) 266 nm Nd:YAG レーザー照射中 (1mJ/cm² per pulse、パルス長 7 nsec)

そこで、熱処理時間の異なる様々な試料につき、その発光スペクトルを測定した。測定の結果、紫外線励起(励起波長 200~300nm)により、可視光域ほぼ全域にわたるブロードな発光が観察された。この発光は肉眼でも容易に認知できる程度に強い白色発光であり(図 3 参照)、その発光強度は、試料を大気中に 6 ヶ月曝露してもほとんど変化することはない。

また、試料からの発光は、加熱時間の短い不透明のポーラスシリカよりも、100 時間以上加熱処理して得た透明な試料の方が強かった。発光強度は、約 150 時間の焼結試料で最大となり、その後、焼結時間を延長しても発光強度に変化は見られなかった（図4参照）。

シリカガラスは、紫外線励起により発光現象を示すことはこれまでに知られていたが、今回見出したような可視域ほぼ全域にわたる強い発光についての報告はない。このような、透明なシリカガラスからの発光は、学問上新しい現象であるばかりではなく、実用的にも応用可能性の高い発見であると考えられたので、「透明シリカガラス発光材料およびその製造方法」という名称で特許出願（特願 2003-305634）を行った。

次に今回見出した発光現象のより詳細な情報を得るため、時間分解発光測定ならびに低温での発光測定を行った。時間分解発光測定は、励起光源としてパルス幅8ns のパルス Nd:YAG レーザーの4倍波(266 nm)を、検出器には gated imaging array CCD を用いた。

時間分解発光測定の結果、発光の減衰過程は、5 μ 秒以下の短寿命成分と、数十 μ 秒以上の長寿命成分の二つの成分からなることがわかった。また、短寿命成分は、時間に対して発光強度がほぼ指数関数的に減少するのに対し、長寿命成分は単純な指数関数型で減衰せず、伸張型指数関数といわれる

$$I = A \exp(-(t/\tau)^\beta) \quad (1)$$

という関数でその減衰過程が記述できることがわかった。このような伸張型指数関数で緩和過程が表されるのは、緩和の寿命 τ が単一ではなく幅広く分布していることを意味している。 β は、寿命の分布の幅を表すパラメーターで、 $\beta=1$ の場合が単分散、すなわち、通常の数関型緩和に相当し、その値が小さくなるほど寿命の分布幅が広いことを意味する。さらに、発光減衰過程の温度依存性を測定したところ、短寿命成分の緩和時間は温度と共に急激に減少するのに対し、長寿命成分の緩和時間は約 250K までほぼ一定であるが、その温度を境に徐々に減少することがわかった。一方、 β は温度の上昇と共に単調に増加した。

緩和時間が温度の上昇と共に減少するのは、発光過程が非輻射過程と競合するためであると考えられる。非輻射遷移へ失活する過程の活性化エネルギーを E_a とすると、緩和時間の温度依存性は次式によって書き表せる。

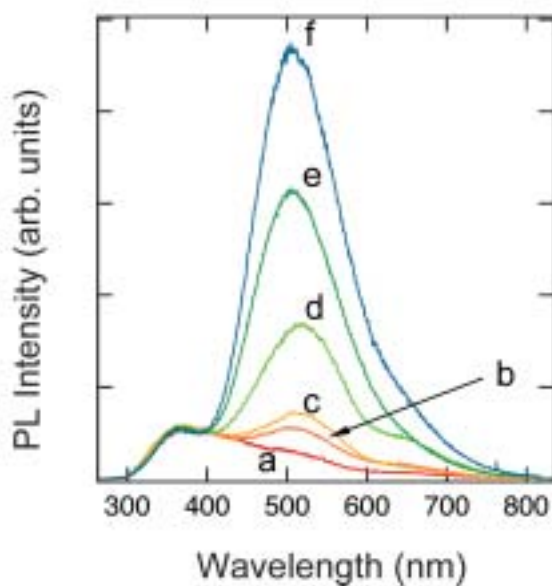


図4 試料の加熱時間の変化に伴う、発光スペクトルの変化。加熱温度 980°C、加熱時間 a: 24、b:48、c:96、d:120、e:144、e: 168 h (excitation wavelength 266nm with a pulsed Nd:YAG laser)

$$\tau = \frac{\tau_R}{1 + \tau_R \nu_{NR} \exp(-E_a / kT)} \quad (2)$$

実験結果を、式(2)でフィッティングしたところ、短寿命成分の E_a は 0.043 eV、長寿命成分の E_a は 0.27eV と求めることができた。従って、短寿命成分と長寿命成分の存在は、活性化エネルギーの異なる 2 種類の非輻射過程に由来するものと考えられる。

以上述べたように、本発光過程は、短寿命成分と、長寿命成分とからなり、長寿命成分の減衰は、伸張型指数関数で記述できることがわかった。このような発光挙動(短寿命成分と、伸張型指数関数で記述できる長寿命成分とからなる発光現象)は、これまでアモルファス物質のバンド間遷移に伴う光励起キャリアー(電子、正孔)の拡散、再結合による発光過程で観測されている現象である。したがって、本発光過程も紫外線励起により生成した電子、正孔対の再結合による発光と考えられる。

シリカガラスについてはこのような電子-正孔対の再結合に伴う発光は、電子線照射、または 9 eV 以上のエネルギーを持つ真空紫外光照射によるバンド間遷移を利用した過程でしか報告されていない。通常、このようなバンド間遷移によってしか生じない光励起電子、正孔およびその再結合が、なぜ本材料では 5eV (~250nm) 程度のエネルギーの紫外光励起で観測されたのであろうか。

これまでの研究から、バンド間遷移によって生成した電子と正孔は、Si-O 結合中の Si と O にそれぞれ自己捕獲され、その結果、非常に伸びた Si-O 結合が形成されることが明らかとなっている。また、微粒子表面に存在する伸びた Si-O 結合からなる稜共有結合は、そのような電子と正孔の捕獲中心になりえることがわかっている。それでは、ガラスネットワーク中にもともと、このような Si-O 結合が非常に伸びた結合状態が存在し、かつ、その状態がバンド間に中間的なエネルギー準位を形成していたならばどうなるであろうか。そのような、伸びた結合にあずかる電子は、容易に伝導帯に励起され、光励起キャリアー(電子、正孔)を形成するであろう。このようにして生成した電子、正孔の一部はその場で自己捕獲され再結合し発光するであろう。一方、自己捕獲後、再結合を免れた電子、正孔はネットワーク中を拡散するが、いずれは、電子と正孔が出会い、その結果、寿命の長い(かつ拡散過程を反映した寿命分布の広い)発光に寄与するであろう。このような過程を考えると、これまでに述べた発光過程が矛盾なく説明できる。すなわち、我々は、非常に伸びた Si-O 結合状態が、微粒子の焼結過程で生成し、その結合にあずかる電子が、5eV (~250nm) 程度のエネルギーの紫外線により励起され、その結果生じた電子、正孔の拡散、再結合が、今回見出した白色発光の原因である、と推察した。

5 自己評価:

当初意図していたわけではなかったが、アモルファスシリカ微粒子の固相焼結による透明化現象、ならびに同試料からの白色発光現象という興味深い現象を、本さきがけ研究期間にて見出すことができた。さらに、本研究成果を元に、関連する 2 件の特許出願を行うことができた。最後の

1 年間は、新規発光現象のメカニズムの解明にほぼ時間を費やしたが、これについても概ね、満足のいく解析を行うことができた。しかし、発光効率の点では、まだ本試料は実用に耐える値が得られていない。また、発光挙動の微粒子サイズ依存性、光伝導、電界発光の可能性など、未解決の問題も数々残っている。これらの問題については、さきがけ研究につづいて採択していただいた発展、継続研究(SORST)にて解決すべく研究を進めてゆきたい。

6 研究総括の見解:

ナノサイズシリカ微粒子およびその固相焼結体中に誘起される様々な構造欠陥の電子構造を理論的、実験的に調べることで新光学機能材料の創製につなげようという実用性も視野に入れた研究で、従来、報告されていないような低温で透明なバルク体が得られること、可視域ほぼ全域にわたって肉眼でも容易に認知できる程に強く白色発光することを見出している。発光は短寿命成分と長寿命成分とからなり、アモルファス物質の発光過程との比較することで紫外線励起により生成した電子、正孔対の再結合による発光であることを明らかにしており、実用化のための指針を得たことは高く評価できるが、発光効率の点では実用に耐えるところには至っていない。今後、継続研究によって発光挙動の微粒子サイズ依存性、光伝導、電界発光の可能性などを解明することで、実用的にも耐えられる新しい光機能材料としての道が拓けるものと期待している。

7 主な論文等:

論文

1. T. Uchino and T. Yoko, "Mechanism of Electron Localization at Edge-Sharing Units in Amorphous SiO₂," Phys. Rev. B **68**(4), 041201(R) (2003).
2. T. Uchino, A. Sakoh, M. Azuma, S. Kohara, M. Takahashi, M. Takano, and T. Yoko, "Anelastic Compression of Nanometer-Sized Silica Particles under High Pressure: A High Energy X-ray Diffraction Measurement," Phys. Rev. B **67**(9), 092202 (2003).
3. 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).
4. 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 (2004).
5. 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 (2005).

特許

1. 「透明シリカガラスの製造方法」(特願2003-013926)
2. 「透明シリカガラス発光材料およびその製造方法」(特願2003-305634)
(また,上記特許は,2004年8月31日 PCT出願を行った)

招待講演

第17回日本セラミックス協会秋期シンポジウム(2004年,9/17～9/19 北陸先端科学技術大学院大学)「ナノサイズシリカ微粒子およびその焼結体の構造と光学特性」内野隆司・山田朋子・網干敦子

第52回応用物理学会 関連連合講演会(2005年3/29～4/1,埼玉大学)ランダム系フォトエレクトロニクス シンポジウム「シリカ微粒子およびその焼結体からの発光現象」内野隆司