

研究課題別評価

1 研究課題名: 有機—無機ハイブリッド低融点ガラスを用いたフォトニクス材料の創製

2 研究者氏名: 高橋 雅英

研究員: 徳田 陽明 (研究期間 平成 15 年 4 月 1 日～平成 15 年 9 月 30 日)

研究員: SHAO Ke (研究期間 平成 15 年 10 月 21 日～平成 16 年 2 月 6 日)

研究員: KANG Eun-Seok (研究期間 平成 16 年 4 月 15 日～平成 18 年 3 月 31 日)

研究員: MENAA Bouzid (研究期間 平成 17 年 4 月 1 日～平成 18 年 3 月 31 日)

3 研究の狙い:

研究の背景

低融点ガラスとはガラス転移温度が室温から数百℃程度のガラス材料の総称である。低融点ガラス材料は、人間生活のあらゆる分野で重要な役割を果たしている。たとえば、IC などの電子デバイスの絶縁保護や接着などに広く用いられている。このように低融点ガラス材料は現代社会生活を維持する上で、最も重要な基幹材料の一つである。

近年の情報通信・光情報処理分野においても低融点ガラスは重要な役割が期待されている。光ファイバ網の整備拡張に伴い、情報処理は電気信号処理から光信号処理へと変革しつつある。しかしながら、光情報処理の重要な部分は依然として電気信号処理が行われている。いくつかの有機材料は非常に大きな光機能性を示し、光波処理に用いることが期待されているが、化学的耐久性に乏しく実用十分な有機材料は報告されていない。有機物の分解温度より低温における作業が可能な低融点ガラスは、機能性有機分子のホスト材料として用いることが可能である。そこで、低融点ガラスに機能性有機分子を分散した材料が、光波処理デバイス用材料の有力候補の一つとして期待される。ガラス材料の化学的耐久性と有機材料の大きな性能指数を両有する材料の実現が期待されるためである。低融点ガラスによるデバイス創製は実用上重要であるだけでなく、従来の高温で溶融を行うガラスに比べてその成形加工に要するエネルギーひいてはコストを抑えられるため、省エネに対する昨今の社会的要請とも合致するものである。しかしながら、現在実用化されているほとんどすべての低融点ガラスは鉛(あるいはフッ素)を主成分として含有しており、環境調和を求める現代社会の風潮とは相容れないものとなっている。人間住環境を次世代に残すという観点から、工業重要な低融点ガラス材料における脱鉛化も山積する環境問題の一つであるが、実用上十分な特性を備える無鉛低融点ガラス材料は未だ開発されていない。

研究目的

有機—無機ハイブリッド材料は、無機物の高い信頼性と有機物の機能性を両有する材料として期待されている。しかしながら、実際に実用化されているハイブリッド材料はシリコン類に代表されるオルガノシリキサン系にほぼ限定され、その熱的・光学的挙動は非晶質高分子材料の範疇にある。真に、有用な有機—無機ハイブリッド材料の創製は、高度情報化社会の実現に大きく寄与すると考えられる。そこで本研究では、フォトニクスへの応用を意識した新規有機—無機ハイブリッド材料の創製とその応用開拓を目的とする。熱軟化性を制御したハイブリッド材料は、低融点ガラス代替物質の有力な候補材料の一つとなりうると考えられる。よって、材料合成手法も含めて光透過性、熱的特性の優れたハイブリッド材料群の創出を行う。さらに、それらを用いたマイクロ構造形成、素子化技術の構築、および機能性評価を行い、性能指数の高い有機—無機ハイブリッド材料系の確率を目指す。具体的な研究項目を以下に示す。

(1) 無溶媒プロセスによるハイブリッド材料の直接合成

(2) 熱軟化性ハイブリッド材料の創製

(3) 光機能性素子化を目指したマイクロ～サブマイクロ構造形成技術構築

(4) 高性能指数光機能性素子の作製

以上の研究を通して、有機—無機ハイブリッド材料を用いたフォトニクス材料の基礎科学の構築を行いたい。得られた成果は、高機能性光デバイスへ応用できるだけでなく、低融点ガラス代替材料や熱軟化性透明材料の実現に貢献することを期待している。

4 研究成果:

(1) 無溶媒プロセスによる有機—無機ハイブリッド材料合成とその応用

有機—無機ハイブリッド材料は一般にゾルゲル法をもちいて合成されることが多い。ゾルゲル法では、薄膜形成は比較的簡便に行うことが可能であり、いくつかの材料が実用化されている。しかしながら、ゾル—ゲル転移における大きな体収縮によるクラックを生じたり、寸法精度が悪くなるという問題により、バルク材料を精度良く作製することは一般に困難である。さらに、原料として用いるアルコキシドや金属塩化物、金属錯体などの加水分解と重縮合過程が同時に進行するため、プロセス制御が難しいという問題があり、生成物の構造や物性の再現性が低く実用化の障害となっている。そこで、我々は、原料分子の直接混合による無溶媒合成法に着目した。無溶媒法では原料分子の直接混合・反応により生成物を得る事から、高反応収率で生成物を得ることが可能となる。また、反応系と生成系の体積変化が小さいことから、大きなバルク体の合成も可能となる。本項では、無水酸塩基反応や nonhydrolytic 経路を利用した有機—無機ハイブリッド材料合成手法開発とその応用について報告する。

(1)–1 無水酸塩基反応を用いた有機—無機ハイブリッド材料合成とその応用

原料物質の間の酸性度(あるいは塩基性度)の違いをうまく利用することにより、酸化物による $-(M-O)_n$ 鎖を自発反動的に形成することが可能である。例えば、適当な組み合わせで金属水酸化物と金属塩化物を混合すると、



の反応により、 $M-O-M'$ 鎖が形成される。この反応は生成物である塩化水素が気体として系外に放出されるため、自発的に右進行し順次 $M-O-M'$ 鎖が成長する。無水酸塩基反応を用いると、 $M-O-M'$ 鎖形成反応は、上記の縮合反応のみであること、加えて反応性は両出発化合物の酸性度差に依存することから、重合度などの構造パラメータを精密に制御できることが期待できる。

本研究では、酸塩基対として主に、オルトリン酸、修飾亜リン酸とオルガノ塩化シランの組み合わせ

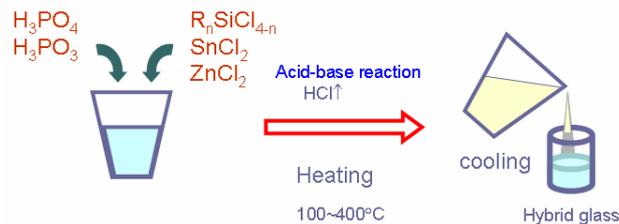


図1 無水酸塩基反応を用いたハイブリッド材料合成

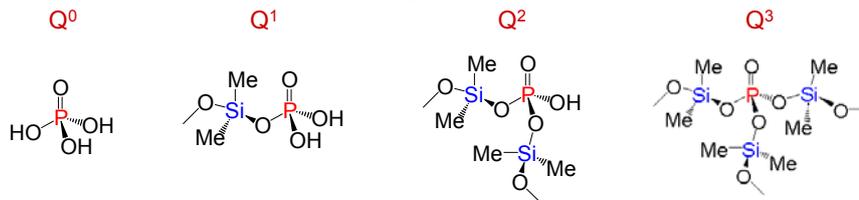


図2 ケイリン酸ユニット: Q^n nはリンあたりの架橋酸素数を示す
(ケイ素上の有機官能基の一例としてメチル基(Me)の場合を示す)

を用いた。図 1 に無水酸塩基反応によるハイブリッド材料合成スキームを示す様に、非常に簡便に材料合成が出来ることが利点である。NMR、非経験分子軌道計算を用いた反応性解析から、オルトリン酸(H_3PO_4)とオルガノ塩化シラン(R_2SiCl_2)の反応が、リン酸の自己プロトシスにより形成したリン酸アニオンのオルガノクロシランに対する求核攻撃による $\text{S}_{\text{N}}2$ 型の付加反応であることを見いだした。

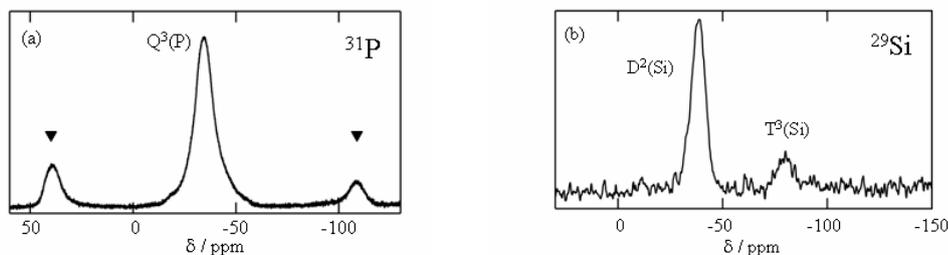
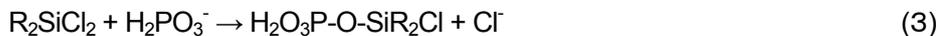


図 3 フェニルケイリン酸($\text{H}_2\text{PO}_4\text{-Ph}_2\text{SiCl}_2\text{-PhSiCl}_3$ から合成)の ^{31}P および ^{29}Si MAS NMRスペクトル (▼はスピニングサイドバンド)

(2)~(4)の繰り返しにより順次ケイリン酸鎖が形成する。ケイ酸とリン酸構造が完全に交互に並んだ交互共重合体構造という特徴的な分子構造をしている事をNMRにより確認している。また、オルガノクロシラン上の有機官能基のinductive効果を利用することにより、上記反応性制御が可能であり、架橋度を図2に示す 4 種の構造で任意に制御できることを見いだした。図 3 は完全に反応が進行し図 2 中の Q^3 となるように有機官能基を設計して得られたハイブリッド材料であるフェニルケイリン酸のNMRスペクトルである。ネットワーク構成成分である、リンおよびケイ素ともに予想される最大架橋構造にあり、縮合反応が完全に進行している。この様な分子構造設計をうまく用いることにより、得られた材料の熱軟化挙動も制御可能であり、ガラス転移温度が室温から 100°C の範囲で制御可能である事を見いだした。また、図 2 中の Q^2 構造のケイリン酸鎖をスズのようなカチオンで架橋することにより、従来の無機ガラス型の低融点ガラスと同等の熱軟化挙動を示す有機—無機ハイブリッド材料を合成した。無水酸塩基反応法はハイブリッド材料合成には限定されない。従来熔融法では 1000°C 以上の熔融処理が必要であった金属リン酸塩ガラスを 500°C 以下で合成することも可能である。

無水酸塩基反応を用いた材料合成の研究成果を以下に列挙する。

- ・ リン酸アニオンの求核的付加反応($\text{S}_{\text{N}}2$)によりケイリン酸鎖を形成
- ・ ケイ酸とリン酸構造が交互に並んだ交互共重合体構造であるケイリン酸鎖を合成
- ・ 有機官能基の電子吸引力を適当に設計することにより架橋度を制御
- ・ 反応系の pH により架橋度を制御
- ・ 熱軟化性有機修飾ケイリン酸材料を合成 (T_g :室温~ 100°C)
- ・ 無水酸塩基反応を用いて金属リン酸塩ガラス(酸化物)ガラスの 500 度以下での低温合成に成功

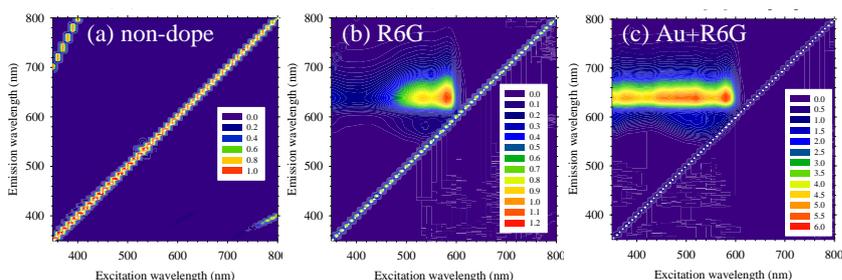


図 4 金微粒子—ローダミン6G 共含有ケイリン酸ハイブリッド材料の蛍光—励起二次元プロット。(a)無ドーブ、(b)ローダミン6G ドーブ、(c)金微粒子—ローダミン6G 共ドーブ

亜リン酸とオルガノクロシランから無水酸塩基反応により得られたケイリン酸材料は、主鎖中に分極性の亜リン酸ユニットを有するために、希土類金属イオンなどの溶解性が高い、合成プロセスに高温過程が無く、軟化温度も 100°C程度であり、主鎖中に有機基を含むことから機能性有機分子の含有性も高い。これらの特徴に加えて、系の酸性度を適度に制御することにより含有する遷移金属・希土類金属イオンの電価を任意に制御可能である。Euを含有するケイリン酸材料を250°Cに加熱する事によりすべての Eu イオンを三価から二価に還元することが可能であり、250°C以下の温度で任意に電価を制御することが出来る。さらに、塩化金を含有させ 250°C程度の加熱することにより、金属ナノ微粒子を析出することも可能である。これらの機能中心を同時に含有させることによる機能中心のハイブリッド化による高機能化ができる。金微粒子と有機色素であるローダミン6G を同時に添加することにより、

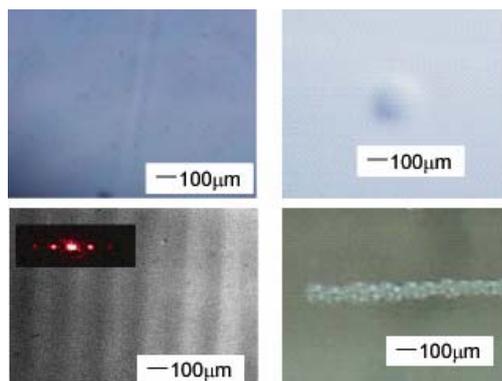


図5 Nd³⁺含有ケイリン酸材料中に30mWのCWアルゴンレーザの集光照射により形成したマイクロ構造（左上）ライン（右上）ドット（左下）位相グレーティング（右下）ポイドアレイ

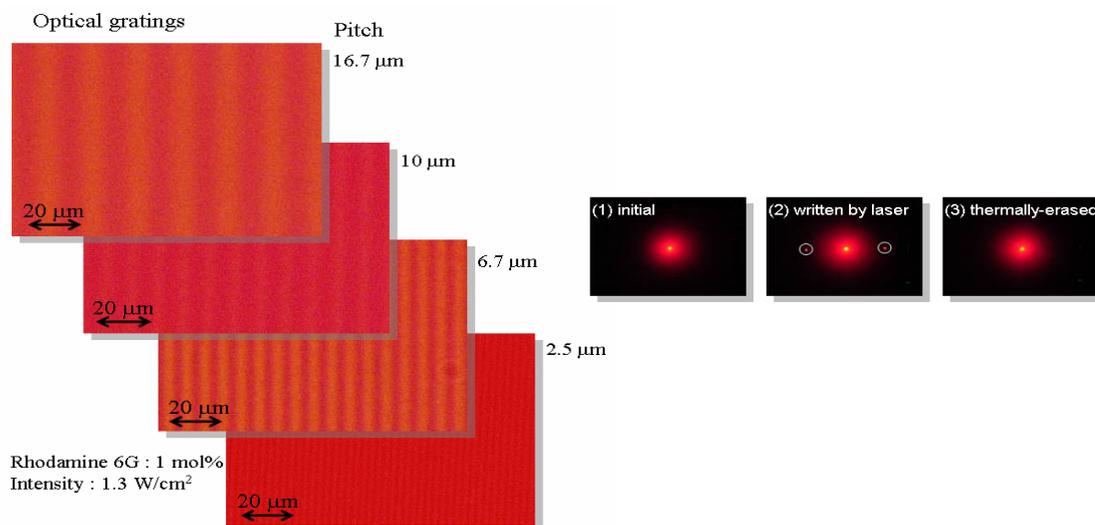


図6 ローダミン6G 含有ケイリン酸材料中に形成した位相グレーティング(左)と当該グレーティングに He-Ne レーザを入射したときの回折光(右) グレーティングはリライタブルで熱(あるいは光)により消去・再書き込みが可能である(10 回以上)

ローダミンからの蛍光が増感されることを報告している。(図 4)また、金微粒子含有ケイリン酸材料に非線形光学効果の増強作用があることも確認した。

希土類イオンや有機色素を含有するケイリン酸材料はその熱軟化性により、光—熱加工が可能である。光—熱吸収体として希土類イオンや有機色素を用いることにより、数十 mW の非常に低エネルギーのレーザー光源を用いても光熱誘起による屈折率変化誘起可能であり、数十 μm からサブマイクロサイズの構造書き込みが可能である。図5には、作製したマイクロ構造の例を示す。図6にはローダミン6Gを吸収体として用いて干渉露光により形成した屈折率グレーティングの顕微鏡写真である。書き込み構造は、その後の熱処理あるいは均一レーザー照射で消去可能であり、リライタブルマイクロ構造として利用できる。

(1)–2 nonhydrolytic 過程による低損失シロキサン合成

上述したようにゾルゲル法の一つの問題は加水分解と重縮合が協奏的に進行し、得られる物質の構造制御が困難なことある。そこで、シラノールとシランアルコキシドの脱アルコールによる縮合反応を用いた nonhydrolytic 過程に着目した。オルガノシラノールとオルガノシランアルコキシドを触媒共存下で混合加熱することにより、シロキサン形成を行う事により、高収率で有機修飾シロキサンを得ることが出来る。我々は出発原料にヴィニルトリイソプロペノキシシラン (VTIPS) とジフェニルシランジオール (DPSD) を用いる事により、高収率な縮合反応と残存有機基の有効利用を両立した。反応残基にも不飽和結合が存在し、光重合による利用が可能となる。さらに、副生成物であるアルコールは互換異性反応によりアセトンとなり系外へ排出されるためエステル化反応が抑制されるという利点がある。

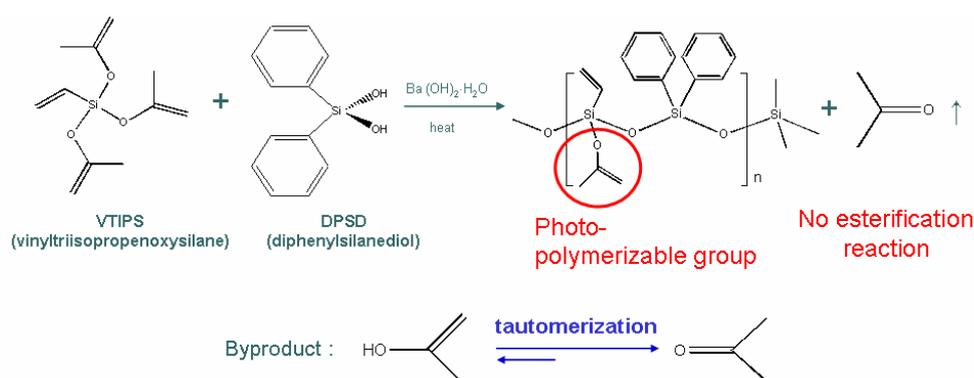


図7 nonhydrolytic 過程を用いたシロキサン合成スキーム

この反応により得られたシロキサンは残存—OH 基をほとんど含まない。よって、光通信波長域での伝搬損失は 0.3dB/cm と非常に低い。この値は、ハロゲン化などの処理を行わない材料系では報告されている物の中でもっとも低損失である。また、エステル化反応等により系内に残存するイソプロペノシキ基もイニシエータを用いた光(あるいは熱)重合可能であり、得られた材料は 300°C 以上の熱安定性を示した。図8に光 curing によるソフトリソグラフィーにより作製したチャンネル導波路の写真を示す。当該導波路の伝搬ロスは、カットバック法により 0.85dB/cm となった。今後、Er 錯体等の添加により光増幅や導波路レーザーへの展開が期待される。

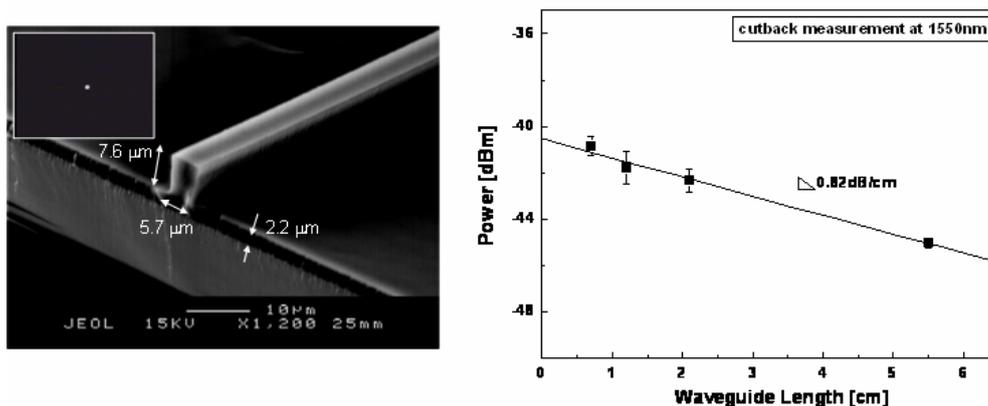


図8 低損失シロキサンにより形成したチャンネル導波路のSEM写真と伝搬ロス(insetは出射光の近視野像、シングルモード)

(2)オルガノシロキサンによる低温溶融性有機-無機ハイブリッド材料

一部のシロキサン材料は熱軟化性を示すことが知られている。しかしながら、ゾルゲル法など既存の方法で合成したシロキサン中には、OH基などの活性種が残存し、長時間の熱処理により最終的に重合硬化し、軟化特性が失われる。本研究では、ゾルゲル法で作製したシロキサンに適切な後処理を行うことにより残存活性種が無く、安定した熱軟化性を示すオルガノシロキサンを作製した。

有機官能基としてフェニル基(Ph)を有するオルガノシロキサンは数十℃から数百℃で熱軟化することが知られている。しかしながら、この熱溶融性は熱処理に伴う重合の進行により最終的には消失する。我々は、ゾルゲル法により形成したフェニルシロキサンに適切な後処理を行い、残存-OH基などの重合活性種を含まない材料を作製し、安定した熱軟化性を示す事を見いだした。

(2)-1 強アルカリ二相溶液処理

ゾルゲル法により得られたフェニルシロキサンをジエチルエーテル(Et_2O)などの非水系溶媒に溶解し、0.1NのNaOH水溶液と混合・攪拌することにより、分子量増大を起こさず重合を完結することが可能であることを見いだした。図9に得られた熱軟化性フェニルシロキサンを200℃で長時間熱処理した際の軟化温度の変化を示す。 Et_2O -NaOH(aq)処理を行ったフェニルシロキサンは、200℃で200時間

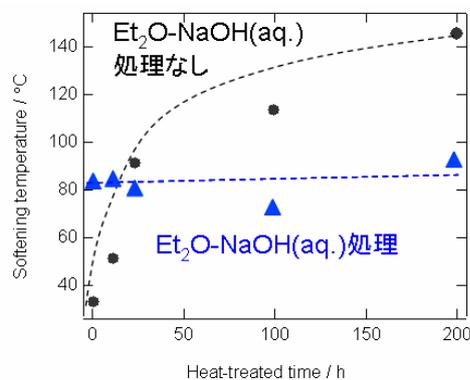


図9 Et_2O -NaOH(aq)処理により得られた熱軟化性フェニルシロキサンの熱安定性(200時間以上の熱処理(@200℃)を行っても軟化温度は変化しない)

以上熱処理(実際は溶融処理)を行っても、軟化温度が変化しない。実際 1200 時間まで軟化温度が変化しないことを確認している。得られたフェニルシロキサンは、優れた有機分子の分散性を示し、極性分子(ローダミン、アゾ色素など)から非極性分子(フラーレン、フタロシアニンなど)にわたる広範な分子を含有することが可能である。

(2)ー2 急速高温処理(RHT)による軟化温度制御

フェニルシロキサンの軟化温度は分子形状と分子量に大きく依存する。よって、低温溶融性フェニルシロキサンの軟化温度を 400~500°C の高温で短時間の熱処理を行うことにより制御できることを見いだした。当該温度域はフェニル基の熱分解温度近傍であるが、5 分程度の短時間であればフェニル基の炭化や酸化は観測されず、シロキサン結合の熱解離・再結合のみを誘起することが出来る。当該手法を用いることにより、フェニルシロキサンの軟化温度を 80°C~160°C の間で任意に制御できる事を見いだした。

上記のような手法により得られたシロキサンは重縮合が完結しており、優れた熱安定性を示すことに加えて、高い紫外光透過性や非常に低い吸水率を示し、光機能素子の被覆剤としての応用が期待できる。

(2)ー3 熱軟化性シロキサンの光機能性

熱軟化性フェニルシロキサンは、その特性を活かした光機能性賦与が可能である。

- ・ 非水系溶媒を用いたコーティングと機能性有機分子のポストドーピング

熱軟化性シロキサンを非水系の有機溶剤に溶融することにより、粘度を濃度で制御したコーティング溶液を得ることが可能である。この様な手法を用いることにより 1~100 μ m の膜厚の光学薄膜をシングルコーティングで形成可能である。また、機能性有機分子をコーティング液に添加することにより、ポストドーピングが可能となる。本手法を用いることにより、水に弱い有機分子や非極性有機分子などをシロキサン中に高分散で添加する事が可能である。現在までに、フタロシアニン、フラーレン、アントラセンを 10^{-2} ~ 10^{-3} M 程度まで単分散で含有することを報告している。

- ・ 熱インプリントによるマイクロ構造形成

熱軟化性を利用し、簡便に熱インプリントが可能であること、熱軟化性が安定しているため何度でも書き込みできることを報告した。図 10 には、パターンを施したシリカガラスマスターを PDMS モールドに転写し、フェニルシロキサン薄膜上に転写した顕微鏡写真を示す。図 10 に示すような簡便なプロセスで、350nm 程度(アスペクト比 1:1)の空間分解能でマイクロ~サブマイクロ構造を転写可能である。また、PDMS モールドの離形性も良好であった。

- ・ 有機色素添加による高効率発光・非線形光学材料の創製

フェニルシロキサン薄膜に様々な有機色素を添加することにより、高効率光機能性薄膜の作製を目指している。現在のところ、きわめて大きな性能指数を有する材料は得られていない。有用な有機分子探索と添加法開発は今後の課題である。

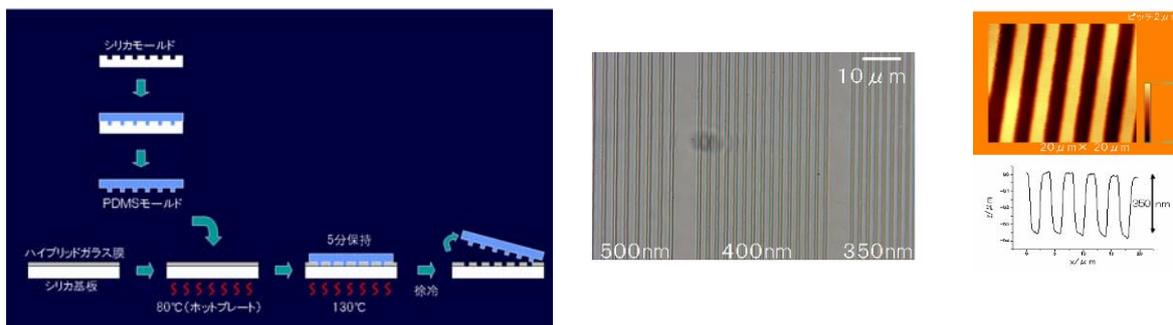


図 10 熱インプリント法(左図)により熱軟化性フェニルシロキサンに形成したサブマイクロ構造の光学顕微鏡写真(中央図中の数字は凸ラインパターンの線幅、高さはいずれも 350nm)とその AFM 像(右上)および断面形状(右下)

(3)有機—無機ハイブリッドシステムの特長を生かしたマイクロ構造形成

有機—無機ハイブリッド材料の光熱加工、熱インプリント、ソフトリソグラフィーについては、前節で紹介した。ここでは、光重合性有機物共存系における重合誘起相分離(PIPS: Polymerization-Induced Phase Separation)を用いたマイクロ構造形成について報告する。最終生成物は、ポリマー/酸化物あるいは空気/酸化物からなるフォトニック構造である。通常、グレーティングに代表される様なフォトニック構造は、製膜後のソフトリソグラフィー・リフトオフプロセスにより形成されるが、プロセスが煩雑なことに加えて、エッチャントの選択など加工材料を選ぶことが多い。そこで、本研究では有機—無機ハイブリッドシステムの特長を生かした手法により、簡便に大面積フォトニック構造形成技術を確立することを目指した。ゾルゲルコーティング技術にPIPS技術をインテグレートすることにより、フォトニック構造を形成する手法を見いだした。TiO₂のコーティング溶液に光重合性モノマーであるアクリルアミド(AM)を添加し、製膜後に光照射によりAMの重合を行う事により、系の混合自由エネルギーが増大し分相を誘起することが出来る。その際に、干渉露光やマスク露光により空間選択的に照射することに

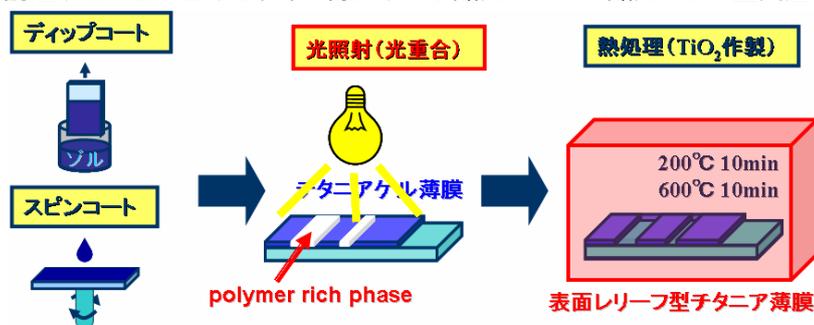


図 11 PIPS によるマイクロ構造形成プロセス(光照射時に干渉露光やマスク露光(条件によっては均一照射)を行うことによりマイクロ構造を形成できる)

より、光を構造鋳型としたマイクロ構造が形成できる。

干渉光学系を用いて周期構造を形成した場合、600nm～数十マイクロンピッチのグレーティングが形成可能であった。また、光照射領域がポリマー相、非照射領域がチタニア層となること。光照射後溶媒蒸発が誘起され分相コントラスト向上に寄与していることなどが明らかとなった。

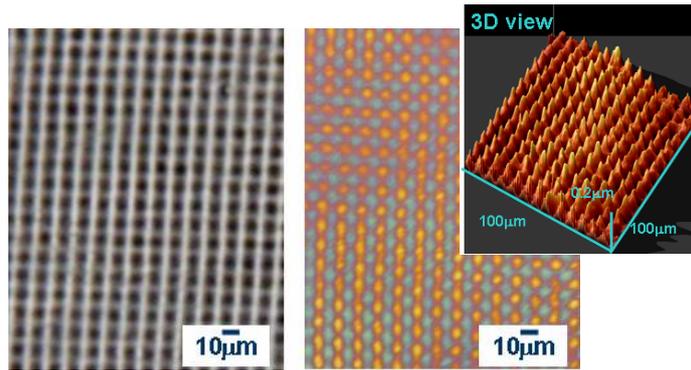


図 12 二次元干渉露光により形成した2Dフォトニック構造を有するTiO₂ 薄膜の光学顕微鏡像とAFM像
 (左図)光照射後に 200°Cで焼成し、ポリアクリルアミド相(白色)とTiO₂ 相(黒色)の2D 周期構造、(中図)上記の膜を 600°Cで焼成し、TiO₂(オレンジ色)と空気からなる2D フォトニック構造(挿入図はそのAFMイメージ)

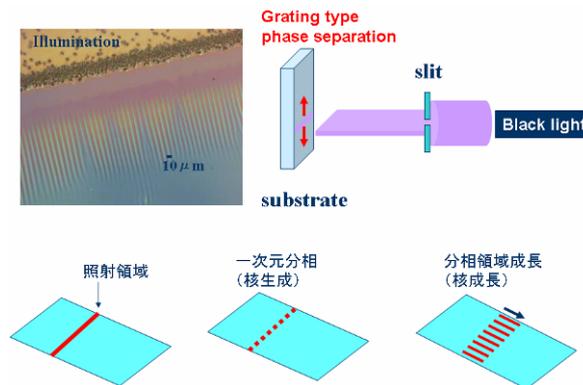


図 13 自己組織的に周期構造を形成する
 スリットを介してライン状に光照射を行い一次元空間で分相を誘起、その後の分相ドメインの成長によりフォトニック構造を形成

図 12 に本手法により得られた2D周期構造の光学顕微鏡像を示す。干渉露光した光の強度パターンを忠実に再現したフォトニック薄膜を得た。200°Cの焼成により溶媒とモノマー成分を除去することにより、ポリアクリルアミド/TiO₂周期構造を得ることが出来る。得られた膜をさらに 600°Cで焼成し、有機成分を除去することにより、TiO₂のみからなる2Dフォトニック構造を得ることが出来る。

本手法をさらに発展し、均一な照射(非コヒーレント光源[ブラックライト])を照射し、自己組織的にフォトニック構造を形成する手法も見いだした。図 13に自己組織的にフォトニック構造を得る手法の模式図と得られた膜の光学顕微鏡写真を示す。この手法を用いることにより、ブラックライトのような非コヒーレントな光源を用いてもフォトニック構造を形成できることを見いだした。同一の操作を複数回繰り返した場合、下層の周期構造に垂直に同じ周期構造が形成する事も見いだした。このため2層目以降はスリットも必要なく、単なる均一照射により2D フォトニック構造が形成される。図 14 にはこの様にして得られた2D フォトニック構造の光学顕微鏡写真と AFM 像を示す。

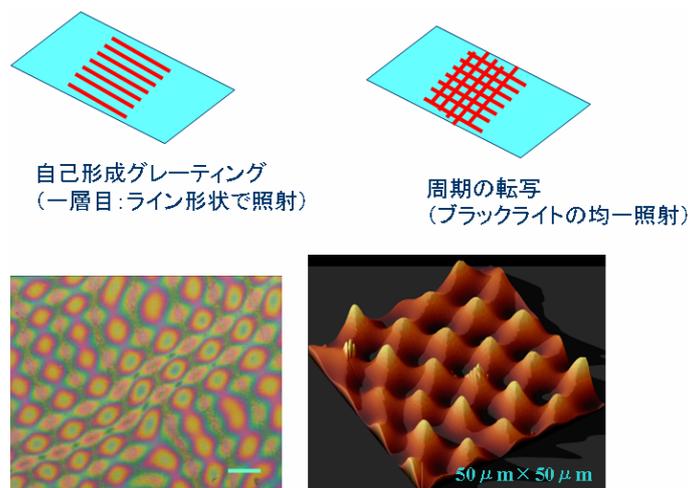


図 14 自己組織的周期構造形性を利用し、非コヒーレント光源により形成した2D フォトニック構造の光学顕微鏡像(左下図)とその AFM 像(右下)

本手法は、ゾルゲル法との相性も良く様々な材料系に適用できると期待できる。さらに、コロイド化学との親和性も高いため、今後はフォトニック結晶(オパール)のパターニングなどに利用できると期待される。

5 自己評価:

これまで報告した3年間の研究により、多くに新規材料系を創出したことにより有機—無機ハイブリッド材料をフォトニックデバイスへ応用する基盤化学は整ったと考えている。今回、新たに開発した無溶媒過程によるハイブリッド形性技術は、特にバルク系材料供給に有利である。研究報告で示したように、ハイブリッド材料はマイクロ～サブマイクロ加工技術との相性が非常に良く、材料化学系の大学ラボでそれなりの加工が出来る事は、デバイス性能と材料特性が密接に結びついている光機能性デバイス開発には大きなアドバンテージである。

当初の低温溶融性材料開発からハイブリッド材料を軸に新規材料研究が広がりを見せたことは期待以上の成果が出たと考えている。また、マイクロ構造形性に関しても PIPS を用いた酸化物フォトニック構造形性技術は、その簡便さと精度の高さからフォトニック結晶などコロイド計との融合によりさらなる展開が期待できる。

しかしながら当初の研究目標とした、性能指数の大きな材料を用いた能動応答型光導波回路の作製には至っておらず、実現への方策を再検討する必要がある。作製するデバイスイメージの具体性を欠いていたことが原因であると考えられるため、本プロジェクトで得られた材料群の特長を生かした方向性でより具体的なデバイスイメージに向けたさらなる研究が必要である。

グループメンバーとしてほとんどの研究期間において2名のポスドクを共同研究者として迎えることが出来た。日本人1名、外国人3名であった。文化の違いにより学生と外国人研究員の意思疎通がうまくとれないことも時々あったが、研究スキルを持った共同研究者と常に連携できたことは相乗効果を含めて研究遂行上のメリットは非常に大きかった。反省点としては研究員の自主性とプロジェクトの方向性の折り合いを、もう少しうまくつけるように工夫すべきだったと思っている。研究プロジェクトを俯瞰した視点で、研究がより進展するような助言をもっと出来たのではないかなと思っている。

3年間のさきがけ研究で大きな成果をあげる事が出来た。特に、光機能性デバイスへの発展の期待できる有機—無機ハイブリッド材料群が構築できたことは、基礎科学だけでなく実用上も非常に重要である。今後は、本研究をより発展させて 制御された材料特性を十分に活かした未達の高性能光導波回路の実現に努めていきたい。

6 研究総括の見解:

いくつかの有機材料は非常に大きな光機能性を示しながら、化学的耐久性に乏しく、光波処理材料と期待されながら実用に至っていなかった。高橋氏は有機物の分解温度より低温で作業が可能となる低融点ガラスをホスト材料とする機能性有機分子系の開発を目指した。第一に、無溶媒プロセスによる有機—無機ハイブリッド材料の合成法を用いて、ローダミン 6G含有ケイリン酸材料を作製し、数十 mWの低エネルギーのレーザー光源で、数十 μm からサブミクロンサイズの構造を書き込んで見せた。また光重合性有機物共存系における重合誘起相分離を用いて、二次元干渉露光によってTiO₂の 2Dフォトニック構造を作って見せた。更に、この手法を発展させて、非コヒーレント光源を照射して、自己組織的に規則的にフォトニック構造を作ることにも成功している。

有機—無機ハイブリッド低融点ガラスの開発と光重合などを用いて機能性構造が作製可能であることを示した功績は大きい。更に、実用に耐える製品化が楽しみである。

7 主な論文等:

論文(24件)

- [1] Takahashi, M., Niida, H, Tokuda, Y, Yoko, T, " Organic-inorganic hybrid phosphite low-melting glasses for photonics application", *J. Non-Cryst. Solids*, 326&327, 524-528 (2003).
- [2] Masai H., Takahashi M., Tokuda Y., and Yoko T., "Enhancement of polymerization reaction by diethyl ether- aqueous NaOH immiscible two phase liquid treatment of phenyl-modified polysiloxane glass", *J. Ceram. Soc. Jpn*, 113, 259-262 (2005)
- [3] Masai H., Takahashi M., Tokuda Y., and Yoko T., Gel-melting method for preparation of organically-modified siloxane low-melting glasses, *J. Mat. Res.* 20[5], 1234-1241 (2005).
- [4] Mizuno M., Kakiuchida H., Takahashi M., Tokuda Y., and Yoko T., "Organic-onorganic hybrid low-melting glasses doped with optical active centers via non-aqueous acid-base reaction", *J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy*, 52, 775-780 (2005) (in Japanese)
- [5] Mena B, Masai H., Takahashi M., Tokuda Y., and Yoko T., "Network modification and water durability improvement of inorganic-organic hybrid tin-silico-phosphate low-melting glasses by incorporation of polycarboxylic acids", *J. Solid State Chem.*, 176 (2006) 493-500.

他 19 件

特許(1件)

発明者:高橋 雅英、垣内田 洋、国吉 稔、徳田 陽明、齊藤 真規、横尾 俊信
発明の名称:有機無機ハイブリッドガラス状物質とその加工方法
出願人:科学技術振興機構、セントラル硝子株式会社
出願日:平成16年 3月31日

受賞(2件)

1. 平成15年 Japan and Australasian Ceramics Society, Joint Ceramics Award
2. 平成17年 日本化学会 BCSJ 賞(The Bulletin of the Chemical Society of Jaoan Award)

招待講演(5件)

1. The 4th International Symposium of the Kyoto University COE Project “Elements Science”
The 2nd International Symposium of International Research Center for Elements Science (IRCELS) “Elements Selection Rule and Materials Science” 2005年1月6－7日、京都大学百周年時計台記念館
2. 京都大学化学系 21世紀 COE 合同シンポジウム～低温合成法による新機能性材料の創製～、
「ゾルーゲル法による光機能性薄膜の創製」 2005年9月15日 京都大学百周年時計台記念館
3. 日本セラミックス協会秋期シンポジウム「有機－無機ハイブリッドシステムにおける光誘起プロセスを利用したフォトニック構造形成」2005年9月29日 大阪府立大学
4. ケイ素化学協会シンポジウム 「Ge含有SiO₂ガラスにおける光誘起屈折率変化」2005年10月28日 安芸グランドホテル
5. 日本光学会・信越地区講演会、「有機無機ハイブリッドシステムを用いたフォトニクス材料創製」長岡技術科学大学、2006年1月31日

一般講演(招待講演以外)(44件)

国際会議； 30件、国内学会； 14件