

# 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

高橋 雅英  
京都大学化学研究所

## 1. 研究のねらい

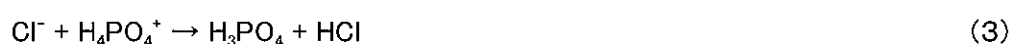
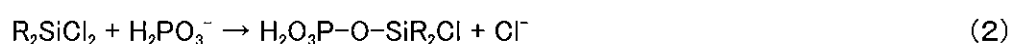
有機—無機ハイブリッド材料は、無機物の信頼性と有機物の機能性を両有する材料として期待されている。しかしながら、実際に実用化されているハイブリッド材料はシリコン類に代表されるオルガノシロキサン系にほぼ限定され、その熱的・光学的挙動は非晶質高分子材料の範疇にある。そこで本研究では、フォトニクスへの応用を意識した新規有機—無機ハイブリッド材料の創製とその応用開拓を目的とする。材料合成手法も含めて光透過性、熱的特性の優れたハイブリッド材料群の創出を行う。さらに、それらを用いたマイクロ構造形成、素子化技術の構築、および機能性評価を行い、性能指数の高い有機—無機ハイブリッド材料系の確立を目指す。

## 2. 研究成果と考察

### 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。

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  $-(M-O)_n$ -鎖を自発反応的に形成することが可能である。酸塩基対としてオルトリン酸、修飾亜リン酸とオルガノ塩化シランの組み合わせを用いた。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ロシランに対する求核攻撃による  $S_N2$  型の付加反応であることを見いだした。



(1)～(3)の繰り返しにより順次ケイリン酸鎖が形成する。また、オルガノクロ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、架橋度を任意に制御できることを見いだした。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。また、 $Q^2$  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。亜リン酸とオルガノクロ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。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を有機可能であり、数十  $\mu\text{m}$  からサブミクロンサイズの構造書き込みが可能である。図 1 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。

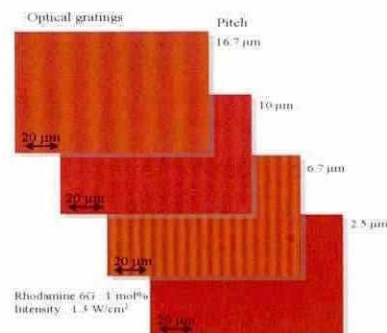


図1 有機色素含有有機修飾ケイリン酸中に光熱加工により形成したグレーティングの光学顕微鏡像

### 3. 謝辞

研究総括の花村先生を始めとする領域事務所の皆さん、グループメンバーの徳田陽明博士、Shao Ke 博士、Kang Eun-Seok 博士、Bouzid Menaa 博士および共同研究者である京都大学化学研究所材料機能化学系のスタッフ、学生の皆さんには、本研究遂行に多大な協力をいただいたことをこの場を借りて感謝いたします。

### 4. 主な論文

- [1] 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).
- [2] Menaa B, Mizuno M., 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.
- [3] Menaa B, Takahashi M., Tokuda Y., and Yoko T., “Preparation and Properties of Polyphenylsiloxane-based Hybrid Glass Thick-Films Obtained from a Non-Aqueous Coating Sol via a Single-Step Dip-Coating”, *Opt. Mater.*, in press.

### 5. 受賞

平成14年 Japan and Australasian Ceramics Society, Joint Ceramics Award  
 平成17年 日本化学会 BCSJ 賞