

氏 名 小^こ 林^{ばやし} 芳^{よし} 男^お

授 与 学 位 博 士 (工 学)

学位授与年月日 平成 5 年 3 月 25 日

学位授与の根拠法規 学位規則第 5 条第 1 項

研究科, 専攻の名称 東北大学大学院工学研究科 (博士課程)

化学工学専攻

学 位 論 文 題 目 ゼルーゲル法による透明アルミナ膜の作成と

光電子材料への応用

指 導 教 官 東北大学教授 田中 實

論 文 審 査 委 員 東北大学教授 田中 實 東北大学教授 四ツ柳隆夫

東北大学教授 富田 彰 東北大学助教授 黒川 洋一

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

透明な固体は光の伝送媒体として用いられているが、その透明な固体に光機能物質を分散させることにより、光機能性に富む素子の作成が可能である。透明媒体として有機ポリマーを用いた研究報告は多いが、無機物質についてはそれほど研究が多くない。有機ポリマーは構成モノマーに由来する特有の吸収を紫外域に持つ、熱に弱い等の欠点を持つ。無機物質は柔軟性に欠けるものの熱劣化が小さいものが多いので、光特性の向上が期待される。無機透明媒体の作成法としては、おもに溶融急冷法、気相法、ゼルーゲル法の 3 つがあげられる。有機色素等の熱に弱い物質をガラスにドーピングするには、これらの作成法の中でゼルーゲル法が最も適している。従来のゼルーゲル法においてはおもにシリカが研究されている。一般にシリカに比べてアルミナの方が熱伝導性が良いので、熱に弱い物質のドーピングにはアルミナが適していると考えられる。また、出発物質にアルミニウムアルコキシドが一部用いられているが、アルミニウムアルコキシドは高価であるうえに、作成膜は多孔性で結晶性である。そこでアルミニウム無機塩を出発物質として透明アルミナ膜の作成を試み、その作成に成功した。さらに、このアルミナ膜を媒体として有機色素及び半導体微粒子を分散固定し、色素レーザー発振、ホールバーニング、非線形光学効果等の種々の光特性を検討した。

第2章 透明アルミナ媒体の作成

アルミナ膜作成の途中段階として透明アルミナゾルを調製する。塩化アルミニウム6水和物を蒸留水に溶かし、0.2mol/l Al^{3+} 水溶液とする。この水溶液に6mol/l アンモニア水をゆっくりと滴下すると白色多核水酸化物沈澱が生じる。この沈澱を室温、空气中で12hr静置熟成し、ろ過洗浄すると半透明な白色沈澱物が得られる。この沈澱物にAl 1molに対して0.15molの比率で酢酸を加え80°Cで8時間還流するとやや粘性のある透明アルミナゾルができる。酢酸を加えるのは沈澱を解膠するため及びゾルを安定化するためである。このゾル液をシャーレのような平板に展開し空气中で自然乾燥するとゲル化して透明アルミナ膜が得られる。

アルミナ膜作成までの過程を種々の方法でキャラクターゼーションを行った。沈澱生成時にはアルミニウム水酸化物オリゴマー($[\text{Al}_2(\text{OH})_5]^+$, $[\text{Al}_3(\text{OH})_8]^+$, $[\text{Al}_4(\text{OH})_{10}]^{2+}$ 等)の形成を経てKeggin構造($[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$)が形成することが、加熱還流過程では時間の経過とともにKeggin構造が壊されアルミニウム水酸化物モノマーおよびオリゴマーが形成することが ^{27}Al -MASNMRによりわかった。得られたアルミナゾルは多少粘度を持ち、非常に透明である。動的光散乱法により粒径分布を求めたところ、平均粒径は約30nm、非晶質でソフトであり、単分散とはいえないまでもこの種の調製法としては粒径が比較的揃っている。電気泳動法によりゾル粒子のゼータ電位は約+30mv、等電点はpH=9.8であった。このことは負の荷電を持つ色素や界面活性剤と複合体を形成する可能性があることを示唆している。蛍光プローブ色素である7-Azaindole (7AI)を用いてゾル-ゲル変化を調べた。ゾルの含水率が30wt%までは7AIの蛍光ピーク波長はほとんど変化しないが、この値を境にピーク波長が急激に増加した。7AIは脱水とともに急激にゲル網目構造の中にAl-OH部位との水素結合を介して取り込まれゲル化が完了すると考えられる。得られたアルミナゲル膜は非常に透明である。図1にアルミナ膜の写真を示す。1000°Cで加熱しても透明度が保たれているのがわかる。光機能性物質をドープした場合その光機能を充分引出しうるとみられる。吸収スペクトルでは焼結温度が900°Cまでは可視域において吸収ピークを示さない。1450nmと1950nm以上に見られる吸収はガラス中のOH基と残存酢酸によるものであり、焼結温度を高くするとこれらの吸収は減少する。焼結処理によってOH基の縮合と酢酸の消失によるためである。XRDではすべての焼結温度において65°付近にブロードな回折が見られたが、これはスピネル構造に由来する(440)面によるものである。400°C以下では顕著なピークは認められず、アモルファスに近い。ホールバーニング観測の可能性が示された。500~900°Cでは γ 系(γ , δ 等)アルミナであり、1000あるいは1100°Cでは θ および α -アルミナの混在が示され、それ以上の温度ではすべて α -アルミナになる。熱分析結果によるとDTA曲線における発熱吸熱ピークとDTG曲線における重量減少ピークが対応し、130, 250, 450, 550°Cにおける4つのピークはそれぞれ自由な水の蒸発、物理吸着水の脱離、OH基の縮合による水の脱離、酢酸の分解によるものと考えられる。1150°Cでみられる重量減少を伴わない発熱ピークは α -アルミナへの変化によるものである。窒素吸着から求めた細孔分布及び表面積によると2nm前後のミクロポアと4nm前後のマクロポアが見られ、焼結温度を上げるにつれて、細孔径は増大し、分布は広がり、表面積は400°Cで最大となった。400°Cまでに物理吸着水が取り除かれ、そこが細孔となり、400°C以上でOH基が縮合してAl-O-Al結合が生じ、細孔がつぶさ

れ表面積が減少していくと考えられる。細孔径が焼結温度に依存することから、光機能性物質をナノ微粒子状態でドーブするとき、焼結温度によって粒径制御が可能であるとみられる。IRスペクトルにおいて 3500 cm^{-1} 付近、 $1640\sim 1610\text{ cm}^{-1}$ 、 $900\sim 400\text{ cm}^{-1}$ での吸収はそれぞれOH伸縮振動、物理吸着水の変角振動、4配位あるいは6配位アルミナの骨格振動に帰属される。

3500 cm^{-1} 付近の吸収が焼結温度を上げるにつれて減少していくが、これはTG曲線の減少挙動と対応している。1200°Cで焼結したアルミナでは $900\sim 400\text{ cm}^{-1}$ において吸収ピークが鋭くみられるが、アルミナの構造が熱処理によってより秩序立つためであると考えられる。 ^{27}Al -MAS NMRスペクトルから焼結温度が400~1000°Cでは γ 系アルミナ、1100°C以上では α -アルミナと一致し、XRD結果と対応している。

以上のキャラクターゼーションにより本アルミナが第3章で述べるような種々の光特性を充分引き出しうる媒体であることがわかった。

第3章 種々の光機能物質ドーブアルミナ膜

次にこのアルミナ膜の応用について述べる。検討した光特性はレーザー発振、ホールバーニング、非線形光特性である。

色素ドーブ膜はゾルと色素溶液を混ぜ、ゲル化させて作成した。必要に応じて色素溶液にあらかじめ界面活性剤を加えた。CdSドーブ膜はゾルと $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 粉末を混ぜ、溶けた後ゲル化させた膜を H_2S ガス中で焼結して作成した。

レーザー色素ドーブ膜に円筒レンズで線状に集光した窒素レーザーを照射したところレーザー発振を観測できた。レーザー発振を確認した色素はローダミン6G (R6G)、ローダミンB (RB)、スルホローダミン101 (SR101)、クマリン1 (C1)、2-(1-ナフチル)-5-フェニルオキサゾール (α -NPO)である。図2にR6Gを例としてレーザー発振の様子を示す。発振レーザー光が右に出射しているのがわかる。変換効率(入出力特性)を向上させるため、エネルギー移動動作によるレーザー発振を試みた。R6G-RB、C1-ウラニン、ジフェニルオキサゾール- α -NPOドーブ膜はそれぞれ N_2 レーザー照射によりエネルギー移動動作によるレーザー発振を示し、2倍近い効率の向上が図られた。これらにより可視域をほぼカバーするアルミナ薄膜レーザーが得られた。

ジヒドロキシナフトキノン、レゾルフィン、ポルフィリン (TPPS) ドーブ膜ではそれぞれレー

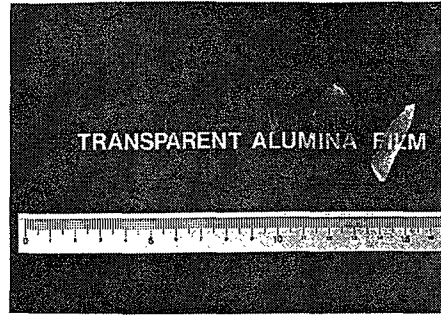


図1 透明アルミナ膜、加熱温度は左から、室温、600°C、800°C、1000°C、1200°Cである。加熱時間、2hr

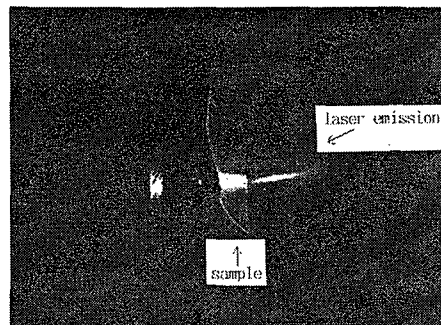


図2 ローダミン6Gドーブアルミナ膜からのレーザー発振

レーザー照射により鋭いホールが形成した。このうちTPPSドープ膜では、ホールが最も安定であり60Kまで保たれた。TPPSは光反応部位（互変異性部位）を分子内部に持つのでアルミナ媒体のOやOH基の運動の影響を受け難いためであると考えられる。TPPSドープ膜の波長多重光メモリーへの利用が期待される。

2-メチル4-ニトロアニリン（MNA）ドープ膜ではNd:ガラスレーザー（波長1064nm）照射により第二高調波（波長約532nm）が観測された。コロナポーリング法により電界印加処理した膜では色素分子が配向するため入出力特性が向上した。MNA-p-ニトロアニリン（p-NA）ドープ膜（電界印加処理済み）の第二高調波強度はMNA単独ドープ膜に比べて約20倍に増大した。MNAとp-NAの相互作用により個々のMNA分子の双極子モーメントの方向がそろえられて、微結晶全体の双極子モーメントが増大したために効率が改善したと考えられる。

CdSドープ膜では作成温度を高くすることによって吸収端が低エネルギー側にシフトした。熱によって粒子が生長したためと考えられる。粒径と吸収端の関係をY.Kayanumaらの理論により計算を行ったところ、実験値とほぼ一致がみられた。レーザーポンプによりバンドフィリングが起きて吸収スペクトルが変化した。この吸収変化をKramers-Kronig変換すると屈折率変化は最大 -1.3×10^{-3} が得られた。前方縮退四光波混合法により回折効率（位相共役波発生効率）を求めたところ約 10^{-4} に達した。ともに過去のデータよりもかなり大きい値である。

以上により、本透明アルミナ膜の光電子材料への利用可能性が示された。

第4章 総 括

以上、アルミニウム無機塩を出発物質とするゾルーゲル法により透明アルミナ膜を作成し、これを媒体とし、種々の光特性の発現を確認した。光エレクトロニクス素材への利用が大いに期待される。

審査結果の要旨

透明固体に光機能物質を分散させることにより、光機能性に富む素子の作成が可能である。透明媒体として有機ポリマーを用いた研究報告は多いが、無機媒体に関しては少ない。無機媒体は熱劣化が小さい、紫外域に特有の吸収を持たない等の特徴を持つものが多いので光特性の向上が期待されている。作成法としては、熔融急冷法、気相法、ゾルーゲル法等があるが、有機色素等の熱に弱い物質をドーピングする場合、ゾルーゲル法が最も適している。ゾルーゲル法においておもにシリカが研究されており、他の系は研究例が非常に少ない。本論文は透明性、熱安定性等に優れるアルミナ膜の作成について調べるとともに有機色素または半導体微粒子をドーピングし、その光特性（レーザー発振、ホールバーニング、非線形光学効果等）を検討したものであり、全編4章よりなる。

第1章は緒論であり、研究の背景、意義と目的を述べている。

第2章は透明アルミナ膜の作成方法とその作成過程におけるキャラクター化について述べている。透明アルミナ膜はゾルーゲル法により作成されている。出発物質にはアルミニウムアルコキシドが一部用いられているが、研究例は少ない。本研究では安価なアルミニウム無機塩を用いており、作成過程における本アルミナの状態のキャラクター化を動的光散乱法、XRD、窒素吸着、NMR等により系統的に行っている。

第3章は光機能物質ドーピングアルミナ膜の作成とその応用について述べている。レーザー色素ドーピング膜では窒素レーザーを照射することによりレーザー発振を確認しており、エネルギー移動型レーザー発振系も含めれば、可視全域においてレーザー発振を確認している。ホールバーニング色素ドーピング膜では液体He温度下でレーザーを照射することによりホールスペクトルを観測した。ホールは60Kまで安定であった。非線形色素である2-メチル4-ニトロアニリンドーピング膜ではNd:glassレーザーを照射することにより第2高調波が発生した。CdSドーピング膜ではバンドフィリングによる吸収飽和を観測するとともに前方縮退四光波混合法により位相共役波が観測された。以上の結果は透明アルミナを媒体とする光機能素子の実用化へ向けて重要な知見である。

第4章は総括である。

以上要するに本論文は、光機能性を持つ有機色素分子ならびに半導体微粒子を透明非晶質アルミナ薄膜に分散ドーピングさせる手法を確立し、それらの透明アルミナ薄膜の熱的安定性ならびに分散ドーピングした光機能物質による種々の光学的特性を詳細に解析し、また光電子材料としての応用性を明らかにしたものであり、物理化学ならびに化学工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格を認める。