

ゾルーゲル科学技術国際シンポジウム

ロサンゼルス、1994年10月20日-22日

主催 アメリカ セラミック学会

福井工大 作花 濟夫

本ゾルーゲル国際シンポジウムは、アメリカセラミック学会の西海岸部会 (Pacific Coast Regional Meeting) (10月20日-22日) が開いた13シンポジウムの一つで、シンポジウムAとよばれた。13のシンポジウムのうちゾルーゲルシンポジウムは他のシンポジウムに比べて飛び抜けて大きく (論文数で比較すると3-6倍)、53編の論文の発表があった。13のシンポジウム全体のチェアマンでもあるE. J. A. Pope (Matech社) がこのゾルーゲルシンポジウムのチェアマン (他に作花濟夫とラトガース大 Lisa Klein がチェアマンとして協力) として活躍し、多数のゾルーゲル研究者の招待に成功したことがこの盛況の理由の一つであるが、ゾルーゲル法そのものが材料研究者および技術者の注目を集めていることが最も大きな理由であると考えられる。本年7月にロサンゼルス南のサンジェゴで Sol-Gel Optics III と呼ばれるゾルーゲル法の会議が開かれたばかりなのに、50件以上の新しい発表 (重複もあるが、新しい点もある) が行われるのは驚異的なことである。

発表のすべてを詳しく紹介することは紙数上不可能なので、筆者が興味をもった論文を重点的に紹介する。なお、随所に筆者の意見を記してゾルーゲル法の現状を理解するための一助ともなるように努めた。

1. ゾルーゲル技術の歴史と将来

T. E. Wood (3M) は、1974年以降をゾルーゲル法の新技術時代と定義し、それまでの歴史について話した (論文A1)。ゾルーゲル法を化学的方法と解すると、数千年前の各種の施釉技術に原形があること、また、1600年代から現在まで水ガラスに始まってシリカゲルやシリコンアルコキシッドの応用がおこなわれてきたことが明らかにされた。J. D. Mackenzie (UCLA) はゾルーゲル法の現在及び将来について論じ (論文A2)、コーティング膜と無機-有機複合体の分野が重要であることを述べた。また、これまで開発されたゾルーゲル法による優れた材料を例として、新しい材料の実用化がいかに難しいかを説明した。

2. プリカーサーの科学

ゲルの生成過程を知ることは重要である。そこで、Baboneau (パリ大学) は ^{17}O を使って加水分解反応を調べた (論文A3)。McCormic (ミネソタ大学) は加水分解と重合過程を解析した。

現在、ゾルーゲル法で複合酸化物を作る場合、希望の化学組成を持たせるために、単一分子またはクラスター分子内に2種または3種の金属原子を目的酸化物の組成割合で含むプリカーサーを使用することが殆ど必須の条件と考えられており、たいいていの場合複合アルコキシッド、複合アセテートなどを出発物質としている。このような考え方に従って、垣花 (東京工業大学、論文A4) は、(Ba, Ti) · (Citric acid) の錯体

を高分子に固定化した化合物を使用し、Gust (U. C. Arvine、論文A6)は、(Ba・Ti)メトキシプロポキシドを使用した。

前者は希望のBaTiO₃を得ているが、コーティング膜中にまだ微量(0.5%)のC(炭素)が残存している。今後の改善が期待される。Ramos(メキシコ、論文A5)は、Alのアセチルアセテートを使用することによって、上記のプリカーサーが生成することを期待し、アニオン性粘土触媒となるハイドロタルサイトMg₆Al₂(OH)₁₀CO₃・4H₂Oを合成した。

3. モノリシックゲルの作製

大きなモノリシックシリカゲル体をつくる研究は現在でも続けられ、進歩しつつある。L. C. Klein(ラトガース大学、論文A9)は、出発溶液のpHとゲル体の細孔寸法の間を調べ、pH<3.5ではマイクロポーアが、pH>3.5ではメソポーアが生成することを示した。作花(論文A11)は透明な乾燥ゲルをつくる場合、乾燥途中で一時的にゲルが白濁する現象を紹介し、Sarkarら(YTCアメリカ、論文A11)は直径10cm、高さ38cmの巨大なシリカゲル体を超臨界条件を使わずに、迅速につくるのに成功した。

このほかに、Soraru(イタリア・トレント大、論文A12)は弾性率の高いSi-O-Cガラスをつくり、Lopez(メキシコ、論文A13)はCrドープSiO₂-TiO₂ゲルを硫酸塩で処理して酸点の多い触媒を作った。

4. 電子及び光機能膜

電子及び光機能を有するコーティング膜、特に結晶がエピタキシャルに析出している膜は極めて有用なゾルーゲル材料である。Mackenzieのグループ(UCLA)は自動的に繰り返しコーティングのできる膜製造装置によって強誘電体組成の膜及び非線形光学特性を有する膜をつくった。そのなかに、SrTiO₃基板上に析出させた非線形光学多重(SrTiO₃/PbTiO₃)薄膜(論文A19)、強誘電体類似の特性を示すPTZ及び

BaTiO₃膜(Y. Xu、論文A20)、Si(100)上に析出させたBaTiO₃膜(J. R. Gonzalez、A22)、半導体SnO₂/絶縁体SiO₂を重ねた多重膜(Q. Wu、A27)、ネオジウムレーザーの光を緑色光に変えるエピタキシャルKNbO₃:Fe膜(C. Chen、論文A28)、などがある。上記の場合、複合体はすべて複合アルコキシッドを出発物質として合成されている。

本年7月までMackenzie教授の学生であったRen Xuのグループは、新しく考案した気相ゲル化法(R. Xu、論文A14)により、揮発性のLiTa(OBu)₅をプリカーサーとしてLiNbO₃(0006)基板上に配向性の優れたLiTaO₃膜をつくった。

このほか、M. A. Aegerter(サンパウロ大学、論文A15)による全ゾルーゲル法エレクトロクロミックコーティング膜、B. I. Lee(クレムソン大学、論文A16)によるタリウム系超伝導体膜、S. Sun(ニューメキシコ大学、論文A17)による高[001]配向Bi₄Ti₃O₁₂強誘電体膜、山口喬(慶応大学、論文A18)によるRuO₂-ガラス厚膜レジスターなど各種のコーティング膜の研究が発表された。なお、C. J. Brinker(サンディア研究所、論文A23)は、ディップコーティングにおける膜生成過程について、導入した色素の吸収スペクトル変化を測定してその場観察する研究を発表し、注目を集めた。

5. ゾルーゲル生体分子材料

B. Dunn(UCLA、A29)は、ヘモグロビンやミオグロビンのような生体分子は酸化状態か還元状態かによって異なる光吸収を示し、微量で検出でき、基質選択性及び反応特異性が高いのでゲル化反応の優れたプローブやセンサーとなることを示した。また、生体分子をゲル中に閉じこめるためには、生体分子を劣化させる高いアルコール濃度と高い酸性を避けるために、ソニケーションとリン酸ナトリウム緩衝剤の使用が必要であることを明らかにした。

J. I. Zink(UCLA、論文A30)は、ゲルに固定したグルコースオキシダーゼやしゅう酸オキシダ

ーゼなどの固定化酵素の活性について光吸収による測定を行った。

このほか、E. Pope (Matech, 論文A31)は微生物 (*Saccharomyces Cerevisiae*), J. M. Miller (UCLA, 論文A32)はシトクロームC蛋白質をゲル中に導入し、T. A. Faltens (UCLA, 論文A33)は効率の高い二次非線形光学物質であるL-アルギニンフォスフェートをゲル中で結晶化させることを試みた。この分野の今後の発展が期待される。

6. ハイブリッド及びナノコンポジット

ハイブリッド及びナノコンポジット(有機-無機複合体)は将来の光材料、電子材料として重要であり、しかも、ゾルーゲル法がこの種材料をつくるのに極めて適しているため、現在、極めて盛んに研究されており、本シンポジウムでもこれについて多数の論文が発表された。有機-無機複合体の創始者である H. Schmidt (ザールブリュッケン、論文A34)は、今回は、とくに、粒子表面の修飾による粒成長の抑制を中心に説明し、その技術がレーザーによる書込み、エンボシング、ホログラム材料、非線形材料の合成に応用できることを示した。

S. Melpolder(イーストマンコダック、論文A24)は、シアン、マゼンタなどの着色カラーフィルターをつくるために有機色素、高分子、無機骨格からなる複合材料をつくり、安定性を調べた。M. Menning(ザールブリュッケン、論文A26)は、 $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ を安定化させるキレート化合物(アミノシラン)をクロロアルキルシランと反応させてオルモサー中に25nmの直径の AgCl を析出させ、フォトリソミック膜(0.25 μm 厚)をつくった。F. Duarte(イーストマンコダック、論文A36)はシリカー-PMM系オルモサー中にロードミン6Gを含ませ、レーザー発信させて、種々の波長のレーザー光が放出されることを観察した。E. P. Bescher(UCLA, 論文A37)は、近赤外で光学的に活性の稀土類原子と有機色素を一緒にゲル中に導入し、エネルギートランスファーの

可能性を探る研究を発表した。S. Motakef(アリゾナ大学、A38)は官能基をもつ高分子(MPTOU)と金属アルコキシッド(SiO_2 と GeO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , PbO または Ta_2O_5 とからなる2成分系)からなる複合体を平面導波路とすると光損失の少ない導波路が得られることを示し、屈折率の温度変化を25-125 $^\circ\text{C}$ の範囲で測定した。Q. Huang(UCLA, 論文A39)は、極微粒子のシリカおよび粉碎したガラス繊維で補強したゴム状有機修飾シリケートの機械的性質を測定した。H. Krug(ザールブリュッケン、論文A40)は、メチルメタクリレートをもととする有機-無機複合体のレーザー光によるパターンニング過程で、光が有機部分の重合を有効に促進することを示した。R. Kasemann(ザールブリュッケン、論文A41)は、Cuとポリイミド(IC同路基板となる)を接着させるための新しい強力な有機-無機複合体を合成した。

R. Raisfeld(ヘブライ大学、論文A43)はペリルイミド及びピロメテン色素分子を有機-無機複合体に導入して、安定な新しい型の可視領域(~600nm)のレーザーを開発した。安定なレーザーが得られたのは、BASF社で開発された上記の色素(BASF241)が安定だからである。I. Lee(海軍空戦兵器センター、論文A44)は、 SiO_2 中の有機色素分子をコロナ放電によってポーリングし、SHGを観察した。

7. 繊維及び粉末

この分野にも重要で興味ある論文が見られる。L. Esquivias(スペインカディス大学、論文A45)はゲルから作られるガドリニウム強磁性体メソ粒子を作製した。これは磁性流体をつくるのに利用される。H. T. Sun(イタリア・ラクイラ大学、論文A46)は水蒸気以外のガスに感じないシリカゾルコート α -ヘマタイト湿度センサーを作製した。神谷寛一(二重大学、論文A51)はゾルーゲルファイバーについて、P. Morgan(ロックウエルインターナショナル、論文A53)は化学法によるセラミック粉末の大量生産について、K. S.

Mazdiyasni (コンサルタント、論文A54)は多成分セラミック粉末のアルコキシッドからの合成について、T. Lopez(メキシコ、論文A55)はゾル-ゲルPt/TiO₂触媒における金属担体の相互作用について、また、Z. A. Osborne(アリゾナ大学、論文A56)はゾル-ゲル法 KTP薄膜の相変化について研究結果を発表した。

以上に記したシンポジウムの論文から、ゾル-ゲル法の現状ならびに将来の方向をもう一度考えると、応用は多岐にわたるが、形状としてはコーティング膜に重点がおかれ、微細構造としては無機-有機薄膜が注目され、物性として

は強誘電性ならびに非線形光学特性が重要であることがわかる。帰国後、強誘電体コーティング膜をゾル-ゲル法でつくる研究がわが国でも盛んであることに気づいた(Jap. J. Appl. Phys. Vol. 33(1994), Part 1, No. 98, Sept. 1994. (特集号)に多数のゾル-ゲル強誘電体膜の論文が掲載されている)ことをつけ加えておきたい。なお、発表をみる限り、これらの分野の研究の成果が実際の応用(プロダクション)に生かされるにはもう一步の研究の進展が必要であると感じた。あるいは、実際の応用については、あまり表立って発表されないので私達の目に入りにくいのだろうか。

「日本セラミックス協会1994 第7回秋季シンポジウム 参加報告」

北海道工業技術研究所 鷗 沼 英 郎

平成6年10月19、20日の両日、北海道大学学術交流会館で標記シンポジウムが開催された。例年は3日間開催されていたが、会場数を増やして2日間に収めたとのことであった。発表件数も若干少ないようであった。今年のシンポジウムの研究発表部門は、

1. 新しい合成プロセス
2. 新しい形態制御法と機能発現
3. 新しいエネルギー関連材料
4. 新しいカーボン材料
5. 新しい単結晶材料
6. 新しい非晶質材料

の6つであり、「環境とセラミックスに関する国際シンポジウム」が別会場で併設された。

「新しい非晶質材料」の発表部門では28件の

報告がなされた。11月にガラス・フォトニクス材料討論会が開かれることもあってか、発表件数が若干少ないようにも感じられた。非晶質材料の発表の概要を以下に記す。

構 造

¹⁷O NMR による含水ケイ酸塩ガラスの構造(北大)、³¹P NMR によるリン酸塩ガラス(甲南大他)および硫化リチウム系ガラス(阪府立大)、²⁰⁸Pb NMR によるPbO-V₂O₅ガラスの構造の研究(岡山大他)など新しい核種のNMRの研究が発表された。また²⁹Si NMRでトバモライトの合成を行う際の原料のシリカの反応を追跡した発表(旭化成)があった。

分光法は利用した構造の研究では、UV-VIS領域のNi²⁺イオンの吸収を利用したケイ酸塩ガラスの中のNiの配位環境(北大)、O^{1s}XPSによる