

金属酸化物ナノ粒子の分散体の作製と
高屈折率材料への応用に関する研究

2013年 9月

南 有紀

金属酸化物ナノ粒子の分散体の作製と
高屈折率材料への応用に関する研究

2013年 9月

大阪市立大学大学院
工学研究科

みなみ ゆうき
南 有紀

目次

序章 研究背景

1 概論	1
2 光学デバイス	1
3 高屈折率材料	5
4 トップダウン法によるナノ粒子の分散体の作製	10
5 分散剤	13
6 本研究に用いた分析装置	14
7 本研究の目的	18
参考文献	20

第1章 2段階法によるジルコニアナノ粒子分散体の作製と高屈折率光硬化ハイブリッド薄膜への応用

1.1 はじめに	22
1.2 実験方法	23
1.2.1 2段階法によるナノ粒子分散液の作製	23
1.2.2 ハイブリッド薄膜の作製	24
1.2.3 反射防止膜の作製	25
1.2.4 ハイブリッドラテックス粒子分散液の作製	26
1.3 結果と考察	28
1.3.1 ジルコニアナノ粒子分散液の分散性	28
1.3.2 ジルコニア粒子の表面の反応	31
1.3.3 分散したジルコニア粒子の重量減少	35
1.3.4 ジルコニアナノ粒子を含有するハイブリッドの透明性	36

1.3.5 ハイブリッド薄膜の屈折率	39
1.3.6 反射防止膜の光学特性	40
1.3.7 ハイブリッドラテックス粒子分散液の物性	41
1.4 まとめ	43
参考文献	45

第2章 側鎖末端シリル化ビスフェニルフルオレン-チタニアハイブリッド薄膜の作製と屈折率に及ぼす側鎖長の影響

2.1 はじめに	46
2.2 実験方法	48
2.2.1 Michael付加反応による末端ビスシリル化ビスフェニルフルオレン誘導体の合成	48
2.2.2 フルオレン-チタニアハイブリッド薄膜の作製	48
2.3 結果と考察	50
2.3.1 末端ビスシリル化フルオレン誘導体の合成	50
2.3.2 フルオレン-チタニアハイブリッドの物性	54
2.4 まとめ	58
参考文献	59

第3章 ビスフェニルフルオレン修飾ジルコニアを含有する光硬化性アクリレート薄膜の光学特性

3.1 はじめに	60
3.2 実験方法	61
3.2.1 末端シリル化ビスフェニルフルオレン誘導体の作製	61
3.2.2 ジルコニアナノ粒子分散液の作製	63

3.2.3 高屈折率ハイブリッドの作製	63
3.3 結果と考察	64
3.3.1 新規シランカップリング剤の合成	64
3.3.2 ジルコニアナノ粒子分散液の分散性	66
3.3.3 光硬化ハイブリッドの光学的性質	70
3.4 まとめ	73
参考文献	75

第4章 デュアルサイト型シランカップリング剤によるジルコニアナノ粒子分散液の作製とポリマーハイブリッド薄膜への応用

4.1 はじめに	77
4.2 実験方法	78
4.2.1 エン-チオール反応によるデュアルサイト型シランカップリング剤の合成	78
4.2.2 ジルコニア分散液の作製	80
4.2.3 高屈折率ハイブリッドの作製	81
4.3 結果と考察	83
4.3.1 デュアルサイト型シランカップリング剤の合成	83
4.3.2 ジルコニアナノ粒子分散液の分散性	86
4.3.3 ジルコニアハイブリッド薄膜の光学特性	95
4.4 まとめ	100
参考文献	101

総括	102
-----------	-----

謝辞	104
-----------	-----

序章

研究背景

1. 概論

有機無機ハイブリッドは、有機成分と無機成分がナノメートルオーダーで分散した機能性材料であり、それぞれの成分が単独では成し得ない特性を示すことから、近年の先端材料の開発を中心に注目されている材料である。有機材料は易加工性や接着性、溶解性などに優れるため幅広い分野で応用されており、更なる機能として耐熱性や機械特性、光・電気特性などを付与するために無機材料とのハイブリッド化が求められている。特に、光学材料の分野においては、透明高機能材料が必要とされており、その中でも屈折率調整可能な有機無機ハイブリッドは、光学デバイス用途において必要不可欠な材料となりつつある。本研究では高屈折率かつ透明な有機無機ハイブリッドを得るための金属酸化物ナノ粒子の分散手法について研究し、本論文ではそれらの研究成果をまとめた。本章では、研究目標である屈折率制御可能な材料の主な用途であるフラットパネルディスプレイやタッチパネルの構成を概説し、高屈折率材料として無機材料の複合化の課題、ビーズミルによるナノ粒子の一般的な生成方法について述べる。

2. 光学デバイス

液晶ディスプレイを構成する部材には様々な光学フィルムが用いられている¹⁾。バックライトには、冷陰極蛍光灯(CCFL)や発光ダイオード(LED)など線状または点状光源を用いる。そのため、光源からの距離に応じて厚みと反射ドットの大きさが調整された導光板を通して均一な発光面にする工夫がなされている。さらに拡散フィルムでは、導光板の反射ドットによる輝度ムラを解消し、プリズムシートでは導光

板からの光を集光して正面輝度を高め、輝度向上フィルムによって自然光からp偏光とs偏光とを分離して、偏光板で吸収される偏光成分をリサイクルして効率を高める²⁾。これらの部材を通った光はFigure 1に示す液晶モジュールを通して映像化される。一方、ディスプレイ表面においては、画面の視認性を向上させるために画面上での反射を低減させる工夫がされている。Table 1に示すように通常のクリアーハードコートではディスプレイ表面に入射した光をそのまま反射することになり視認性が低下する。それに対し、反射光を低減する方法として表面に微細な凹凸形状を形成することにより反射光を散乱させ画面への映り込みを抑制するAnti-

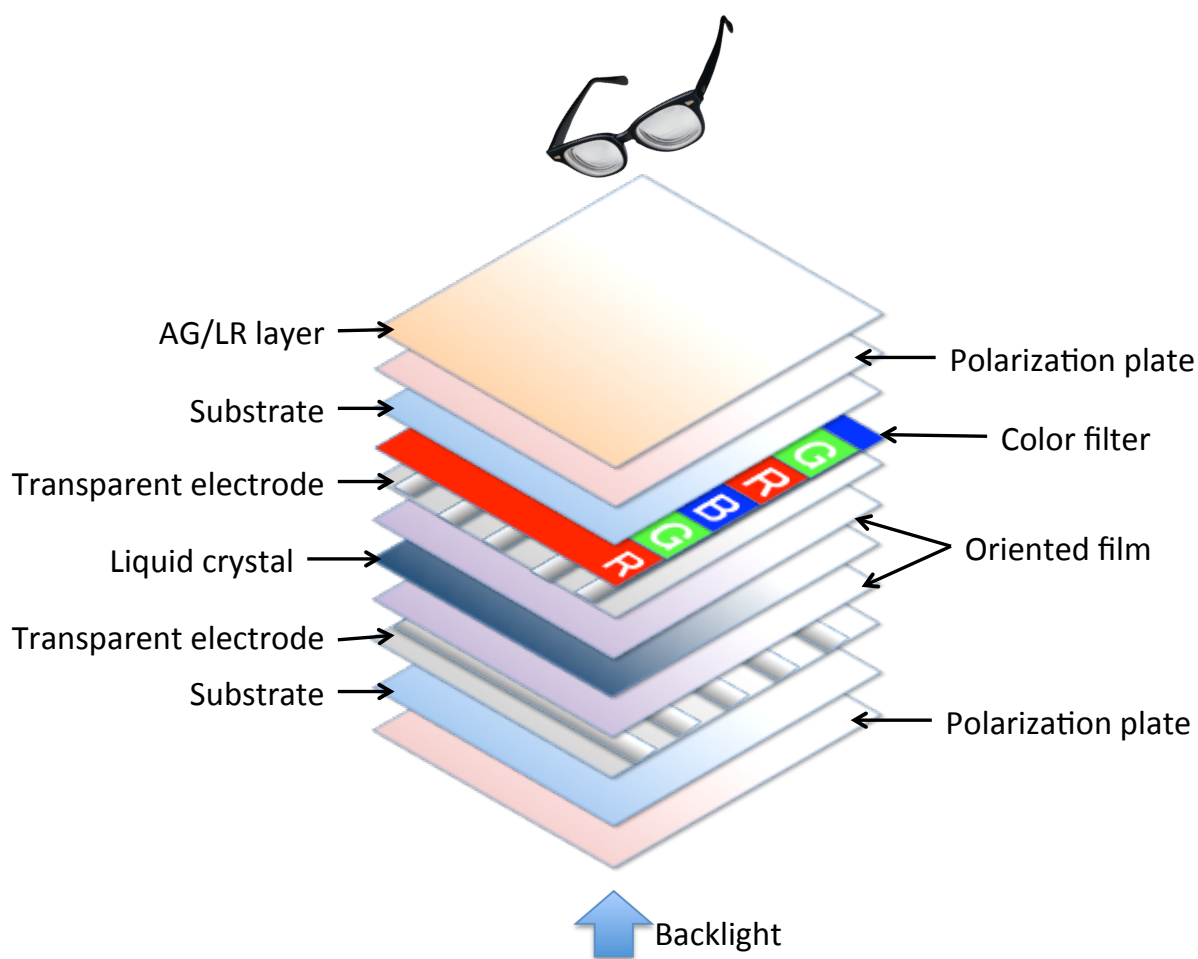
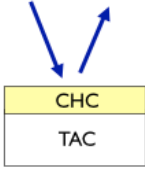
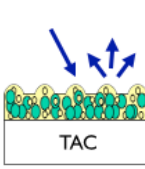
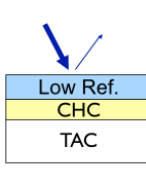
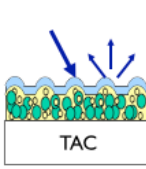


Figure 1 Constitution of LCD.

Table 1 Classification of the display surface.

Type	CHC (Clear Hard Coat)	AG (Anti-Glare)	LR(AR) Low-Reflection	AGLR
Structure				
Properties	High reflection	Scattering Low contrast	Low reflection High contrast	AG+LR
Application	PC, monitor	TV, monitor	High-cost TV Touch panel	High-cost TV

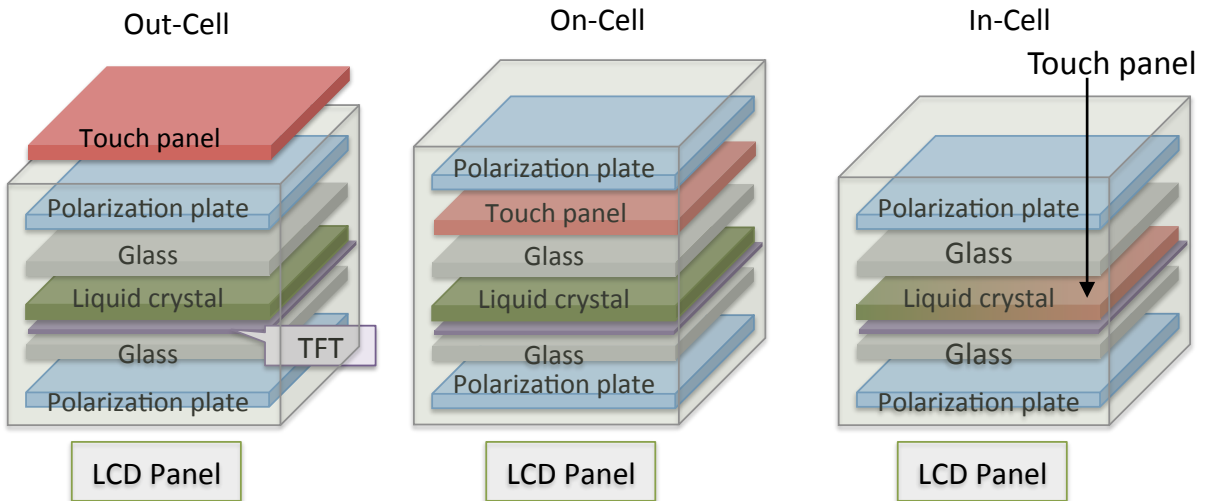


Figure 2 Constitution of touch panel.

Glare(AG)や屈折率と膜厚を制御した薄膜を積層することにより、反射光の位相差を利用して打ち消し合うLow-Reflection(LR, AR)などがあり³⁾、さらなる高機能化としてそれらを複合化したAGLRなどが高価格帯のディスプレイには搭載されている。タッチパネルは、液晶ディスプレイ表面に取り付けるアウトセル型、液晶ディスプレイに内蔵するオンセル型、およびインセル型がある(Figure 2)。オンセル型のタッチパネルは、偏光板とカラーフィルターを設けたガラス基板の間に配置し、インセル型はTFT-LCDセル内に内蔵したものである^{4,5)}。静電容量式のタッチパネルでは、縦横にパターニングされた透明電極を画面上に配置することによって、指で触れた位置の静電容量の変化を検出し位置を特定する⁶⁾。透明電極に主に用いら

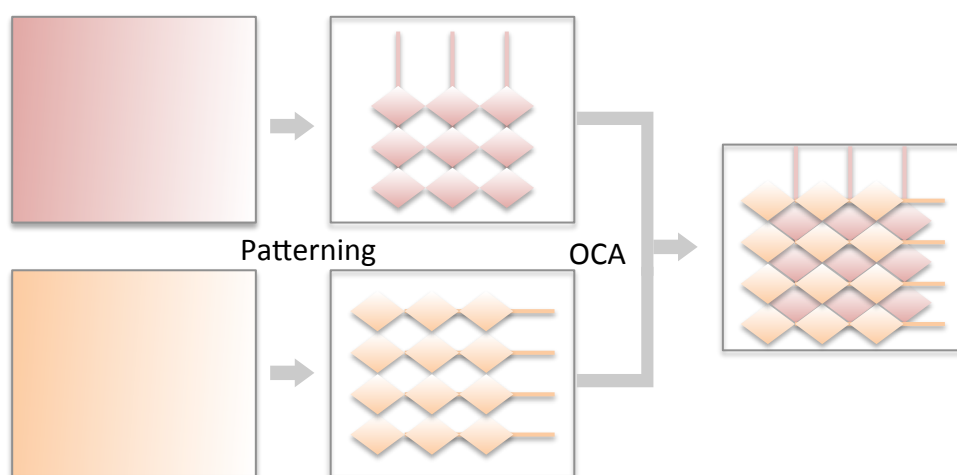
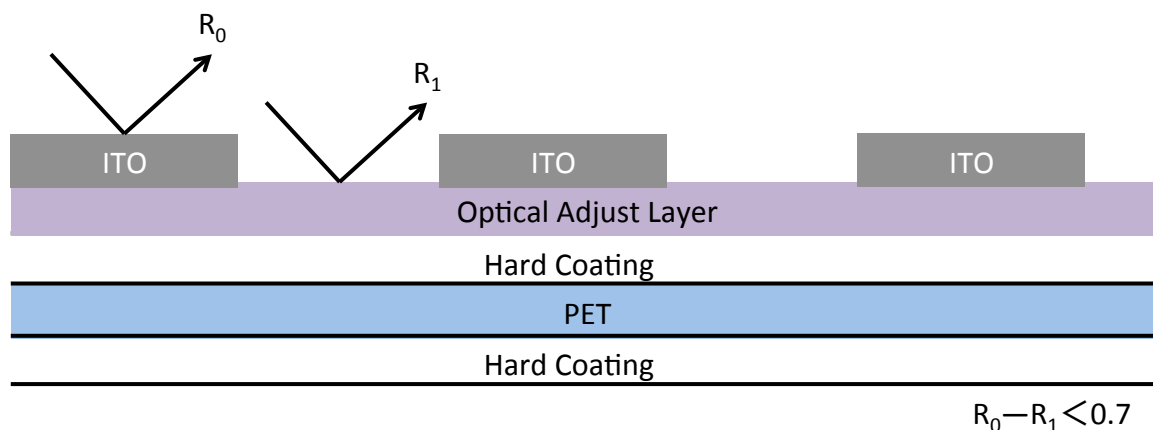


Figure 3 Optical adjustment layer of the touch panel.

れるITOは屈折率が高く、タッチパネル上のそれ以外の面とでは反射光強度に差異が生じ電極の骨見えが生じる。これを回避するために、ITOの下層に電極に近い屈折率のインデックスマッチング層を設け電極を不可視化する技術が開発されている(Figure 3)。

3. 高屈折率材料

プラスチックはその容易な加工性から様々な用途で使用されており、例えばレンズにおいてもガラスレンズ代替として現在では大幅なシェアを誇る。プラスチックは非晶質であることで透明性を有するが、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)のような透明かつ安価な樹脂は屈折率が低いため、レンズとして機能させるためには極めて厚く加工する必要がある。プラスチックへの屈折率特性の付与は、レンズやディスプレイ用途をはじめとする光学関連分野において重要な開発要素であるため、様々なアプローチがこれまでに行われてきた。ハロゲンを用いたポリマーとしては、2,2-ビス[3,5-ジブromo-4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)フェニル]プロパンとスチレンの共重合体(TS-26)が挙げられる(Figure 4)。それまでに使用されていたプラスチックレンズは、アリルジグリコールカーボネートをラジカル重合したポリマー(CR-39)であるが、アッベ数が58と高いものの屈折率が1.50と高くないためにレンズが分厚くなり、ガラスと比べてプラスチックの利点である軽量化を損なうものであった(Figure 5)。TS-26は臭素原子と芳香環を導入することで屈折率1.60、アッベ数32を実現しており、CR-39に対して25%程度の軽量化、ガラスレンズに対する重量はほぼ半減した⁷⁾。しかし、耐光性や環境負荷の面においてハロゲン原子を用いた手法は現在ではあまり使用されていない。硫黄原子を導入した例としては、屈折率が1.7を超える化合物が報告されている。硫黄原子は、原子屈折が高くかつ原子分散が低いことから高屈折率と高アッベ数を得ることができる。最近では、ジスルフィド結合含有エピスルフィド化合物の単独重合体で屈折率1.77-1.81、アッベ数31-27

が報告されている⁸⁾(Figure 6)。その他にも、硫黄原子と芳香環を併用したポリスルホン材料は1.73-1.78、末端にビニル基を持ち硫黄原子と芳香環が交互に連なったポリフェニレンスルフィドは屈折率が1.73と報告されている^{9,10)}(Figure 7,8)。このようにプラスチックの高屈折率化には、芳香環の導入、ハロゲン原子(フッ素以外)の導入、および硫黄原子の導入が有効である。一方、プラスチックの物性を維持させ

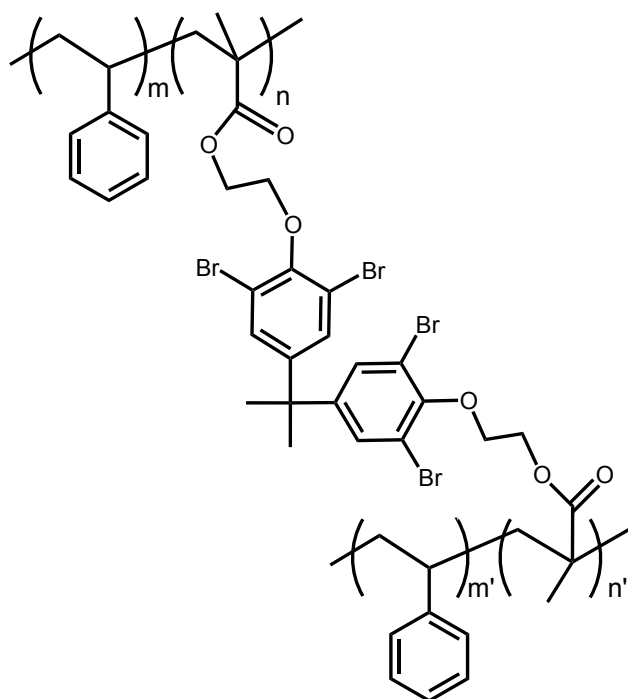


Figure 4 TS-26

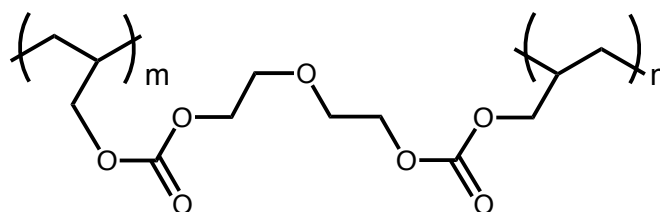


Figure 5 CR-39

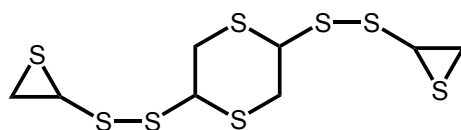
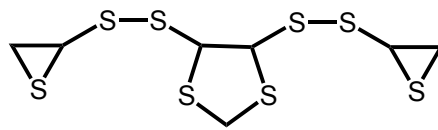


Figure 6 Episulfide containing disulfide bonds.

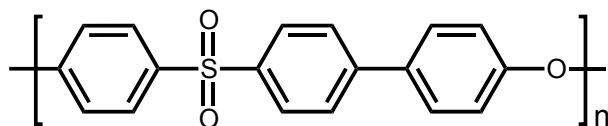


Figure 7 Aromatic polysulfone.

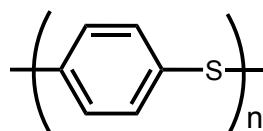


Figure 8 Polyphenylene sulfide.

$$n_{nc} = \left[\frac{n_p^2 + 2n_m^2 + 2\eta(n_p^2 - n_m^2)}{n_p^2 + 2n_m^2 - \eta(n_p^2 - n_m^2)} n_m^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

n_{nc} : RI of composites
 n_p : RI of inorganic particles
 n_m : RI of polymers
 η : Volume fraction of inorganic particles

Figure 9 Estimating equation of the refractive index (RI) by the Maxwell-Garnett theory.

$$\mu = 32 \left[\frac{\pi n_1}{\lambda} \right]^4 \left[\frac{\left(\frac{n_1}{n_2} \right)^2 - 1}{\left(\frac{n_1}{n_2} \right)^2 + 2} \right] r^3 \eta$$

μ : Scattering coefficient
 n_1 : RI of inorganic particles
 n_2 : RI of polymers
 r : Radius of inorganic particles
 λ : Wavelength
 η : Volume fraction of inorganic particles

Figure 10 Scattering coefficient in the composite particles.

る観点から、有機化合物での高屈折率化に比べ重金属原子の導入が有効と考えられ、ナノ粒子化された無機微粒子を有機マトリックス中に均一に分散させる方法が報告されている。金属酸化物の中ではチタニアの屈折率が最も高いが、着色と光触媒活性によるポリマーの劣化が問題となっており¹¹⁻¹³、次に屈折率の高いジルコニアでの検討が盛んである。ナノ粒子を使った材料の高屈折率化はポリマーとナノ粒子の組成比に依存する。そのため、ナノ粒子を添加してもポリマー物性を維持できる範囲において屈折率を調整することができる。また、ポリマー設計に高屈折率化の手法を用いる必要がないので、機械特性や加工性のよいポリマーを選択することがで

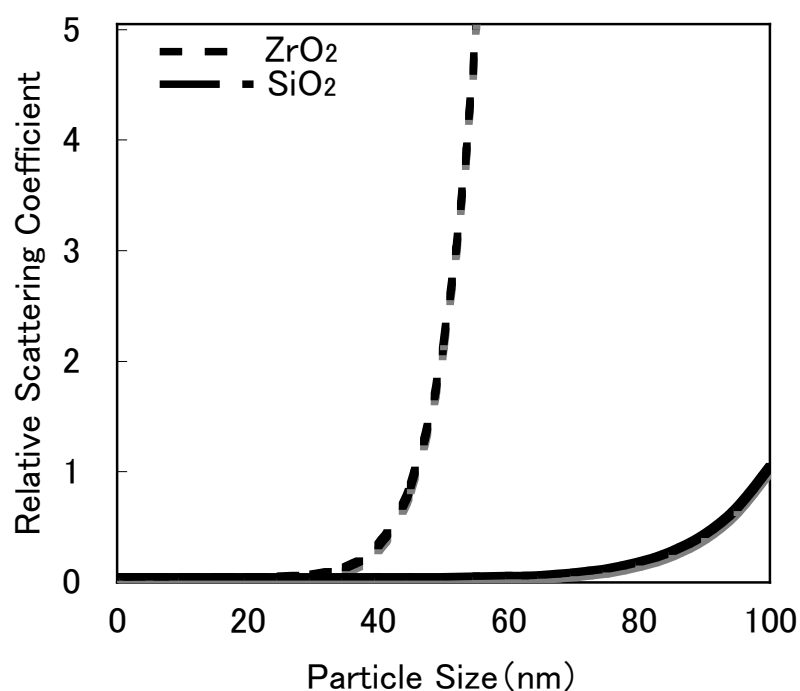


Figure 11 Comparison of the scattering coefficient of silica and zirconia.

きるというメリットがある。ナノ粒子を複合する材料の屈折率はFigure 9に示したMaxwell-Garnettの式で推算できる。粒子とポリマー成分の体積分率が支配的な要素であるため、それぞれの材料の比重と屈折率が既知であれば組成比を変えることで要求される屈折率に設計することができる^{14,15)}。ただし、屈折率材料は光学的に透明な材料でなければならないため、散乱による透明性の損失は避けなければならない^{16,17)}。粒子に起因するポリマー中の散乱は、Figure 10に示すように粒子径や屈折率差が影響する。ポリマー中に低屈折率の粒子(シリカ)を複合化した場合と高屈折率の粒子(ジルコニア)を複合化した場合の粒子径ごとの散乱係数の違いをFigure 11に示す。シミュレーションの条件は、ポリマーマトリックスの屈折率が1.50に対して、シリカの屈折率が1.46、ジルコニアの屈折率が2.17として算出した。100 nmのシリカの散乱係数と同等のジルコニアの粒子径は40-50 nmであることがわかる。すなわち、100 nmのシリカを配合したポリマーの透明性をジルコニアの配合で得るためには、およそ半分のサイズに制御する必要がある。

4. トップダウン法によるナノ粒子の分散体の作製

ナノ粒子の分散方法はFigure 12に示すようにボトムアップ法とトップダウン法に大別される。ボトムアップ法は原子、分子の領域から粒子を生成する方法であり、容易にナノ粒子を生成することができる。気相法では電気炉法、化学炎法、レーザー法、熱プラズマ法などがあるが、1次粒子が数ナノメートルでも乾燥工程において数ミクロンの凝集体となる。液相法には、共沈法、ゾルゲル法、液相還元法、水熱合成法などの方法があり、液中でナノ粒子として安定化された材料が開発されている。従来から、ボトムアップ法はナノ粒子の生成に適した手法として知られているが、大量生産という観点から工業化に課題があるとされている。一方、トップダウン法は顔料分散の分野で成熟した技術であり、機械的に凝集体を解砕する方法として知られている。従来技術の得意とする領域はミクロンオーダーの分散であり、ナノ粒

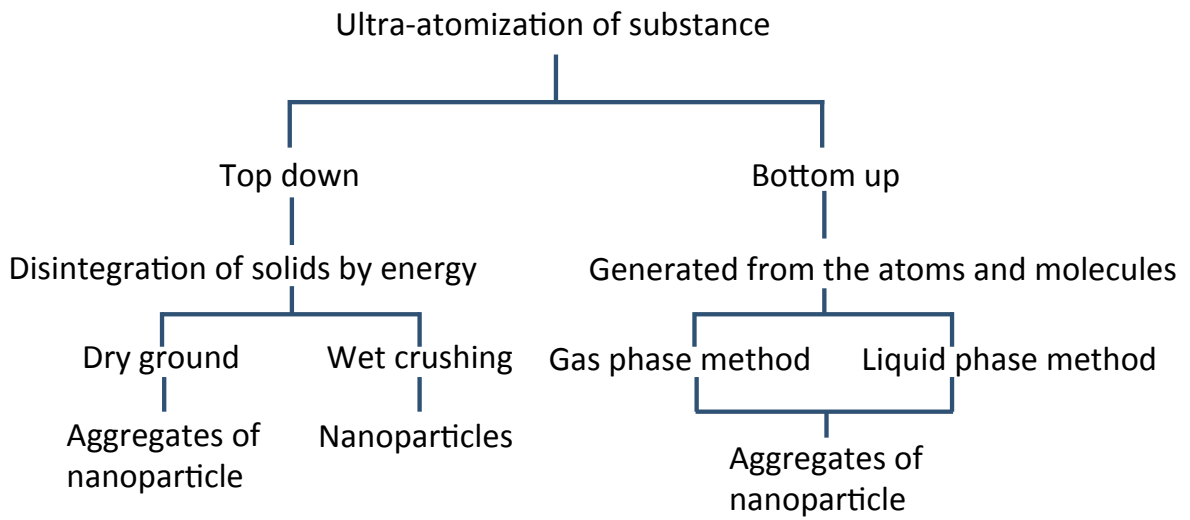


Figure 12 Classification of the techniques of fine particles.

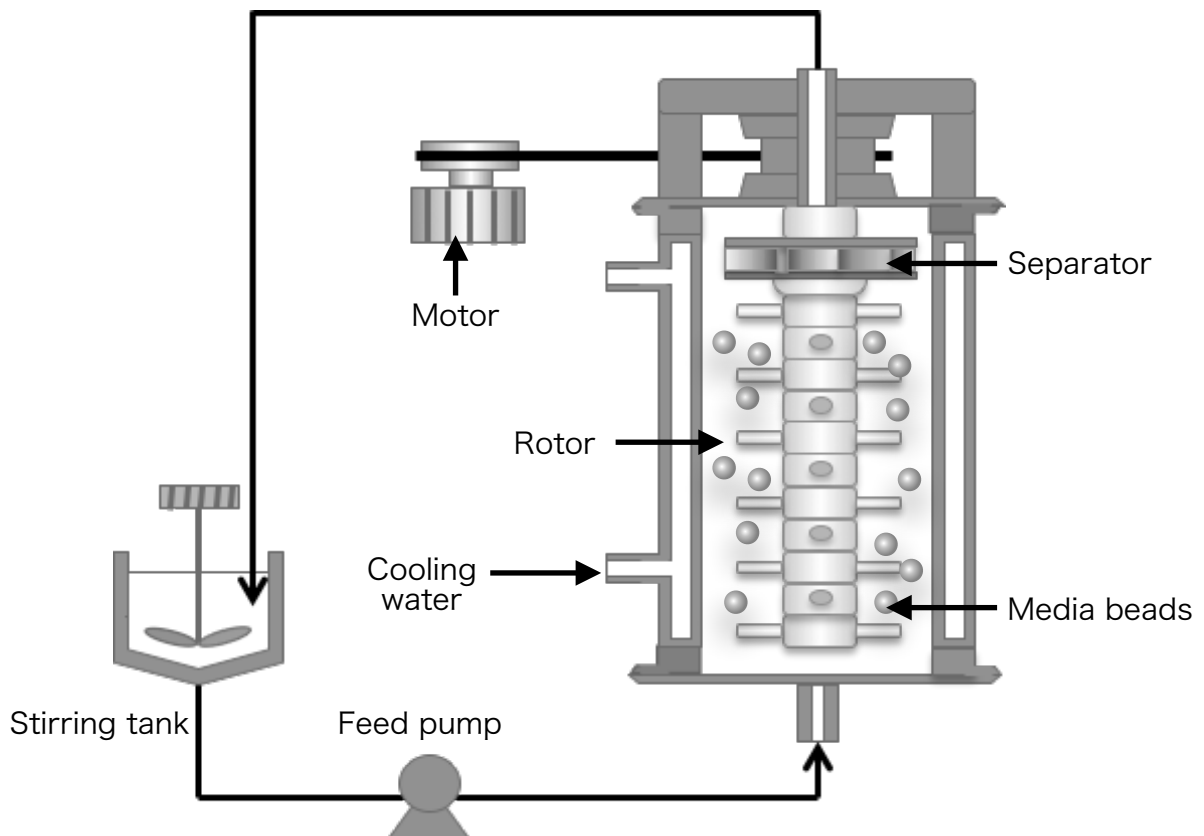


Figure 13 Structure of circulation type beads mill.

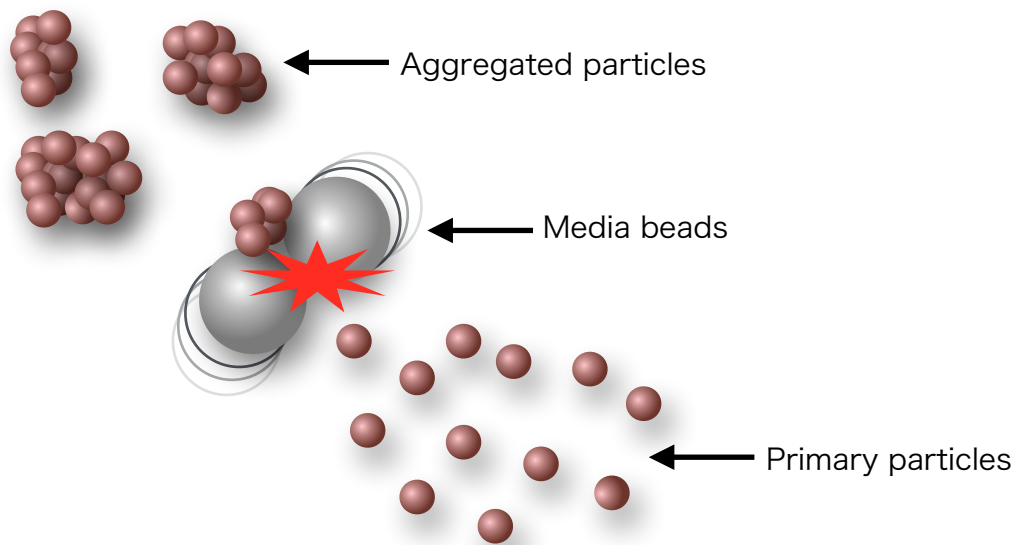


Figure 14 Schematic diagram of milling by using media beads.

子の分散は不得意とされていたが、微小ビーズが使用できるビーズミルの登場によって、ナノ粒子の分散も盛んに検討されるようになった。ビーズミルは、ナノ粒子を大量生成することが可能であり、ボトムアップ法に比べ工業的に優位とされている。ビーズミルの型式は攪拌槽型ミル、流通管型ミル、アニュラー（環状）ミルに分類されている。流通管型の連続式ミルでは、外側に攪拌タンクを設けることで大量循環が可能になり、工業的なナノ粒子の生成において主流である。縦型の流通管型ミルの概略図をFigure 13に示す。メディアビーズが封入された粉砕室に、処理対象となる粉体を溶媒中に混合したスラリーを送液ポンプで供給することによって粒子の微細化を進めることができる。ビーズミルはモーターによる軸回転で駆動し、ローターピンの回転でメディアビーズが運動する¹⁸⁾。メディアビーズは処理対象に衝撃、摩擦、剪断、ずり応力、圧縮などのエネルギーを与えることで微細化を進める (Figure 14)。目的とする分散液を得るためには、ビーズミルの周速、メディアビー

ズの材質、メディアビーズのサイズ^{19,20}、および供給量を最適化し必要な投入動力で処理することが必要である^{21,22}。周速を高くすることで、処理効率を上げることができるが、同時に過分散のリスクを伴うため分散が最良となるポイントを見出すことが重要である²³。また、最近ではドライアイスビーズを使ったコンタミレスなビーズミルや遠心分離機構をより高性能にした2軸型のビーズミルが紹介されている^{24,25}。

5. 分散剤

ナノ粒子を有機溶媒中で分散させるためには、粒子と溶媒の他に分散剤を用いる必要があり、界面活性剤やポリマー系分散剤などが多く市販されている。その構造は粒子への吸着および反応サイトとして水酸基、カルボキシル基、アルコキシ基、アミノ基、リン酸や配位子など、粒子表面で反発作用のある立体障害サイトとしてはポリエステル、ポリエーテル、ポリウレタン、エポキシ、シリコーンなどで構成

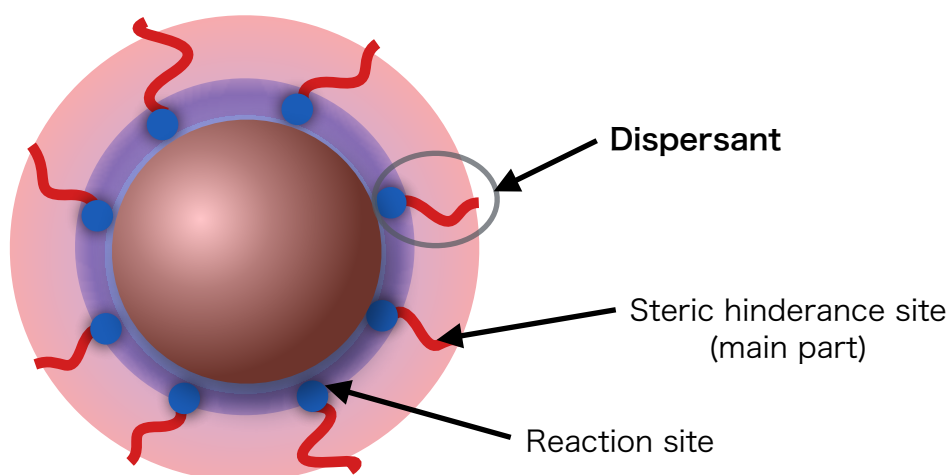


Figure 15 Function of dispersant for nanoparticle.

されている (Figure 15)。顔料分散においては、このような種々の分散剤から選択することで分散させることが可能であるが、通常ミクロンサイズであるので、比較的容易である。しかし、ナノサイズの粒子分散においては、非常に大きな表面積に対して粒子表面を保護していく必要があるため、より効率的に表面処理できる材料が求められている。シランカップリング剤は、従来から粉体の表面処理に有効なことが知られており、ナノ粒子を分散させるための表面処理においても有効であると考えられる²⁶⁻²⁹⁾。

6. 本研究に用いた分析装置

動的光散乱法(Dynamic Light Scattering : DLS)による粒子径の測定は、Microtrac UPA150(日機装製)および濃厚系粒子径アナライザーFPAR-1000(大塚電子製)を用いて測定した。溶液中に分散した粒子はブラウン運動をしており、粒子のサイズに応じてブラウン運動の速さが異なる。そこにレーザー光を照射することで散乱光が発生し、粒子径に応じた散乱光強度の揺らぎを検出器で観測することで粒子径が得られる。Microtrac UPA150はヘテロダイン法によって解析を行う装置である。ヘテロダイン法は、微弱な散乱光とレーザーによる基準波を混合し光検出器により電気信号として取り出し、この信号よりパワースペクトルを求め周波数解析を行うことで粒子径を得ることができる。また、濃厚系粒子径アナライザーFPAR-1000はホモダイン法による解析を行う装置である。ホモダイン法は、散乱光のみを光検出器で電気信号に変換し自己相関関数を求めて、光子相関法により粒子径を得ることができる(Figure 16)。

ナノ粒子の分散体は透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope : TEM、JSM-2100、日本電子製)を用いて測定し、ハイブリッド薄膜の形態観察は電界放出型走査電子顕微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscope : FE-SEM、JSM-6700F、日本電子製)を用いて測定した。電子顕微鏡は、電子銃や電子

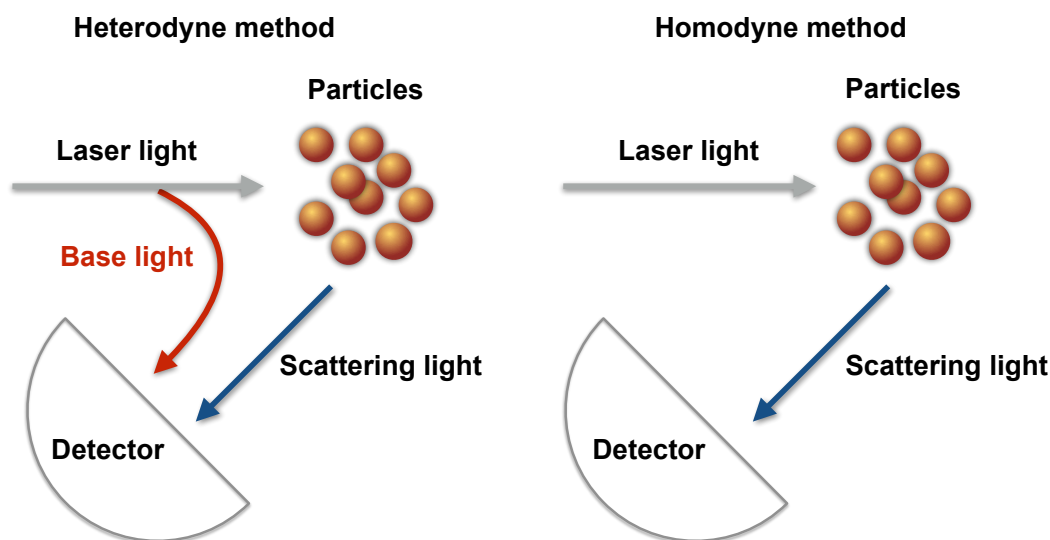


Figure 16 Method of DLS measurement.

レンズなどの光学系が組み込まれており、加速した電子線を照射することで、像を得ることができる。TEMは、試料に電子線を照射し、透過した電子を観察するのに対し、FE-SEMは、電子線を試料表面で走査させることで、試料から放出される2次電子を用いて像を表示する。TEMの測定には、支持膜付きグリッド上に分散体を滴下し、溶媒除去した試料を用いて行った。FE-SEMの測定には、ガラス基材上にポリマーハイブリッド薄膜をUV硬化させ、帯電防止のために金をスパッタした試料を用いて行った。

FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)スペクトルは、フーリエ変換赤外分光光度計(NICOLET-4700、サーモニコレー製)にダイヤモンドATR (Attenuated Total Reflection)を用いて測定した。波長を連続的に変化させた赤外線を分子に照射すると、分子の固有振動と同じ周波数の赤外線を吸収することから、分子構造に応じたスペクトルが得られ、既知のスペクトルと比較することで分子構

造を同定することができる。ダイヤモンドATRに入射する赤外線は、試料界面で全反射するが、一部は試料の表層で吸収されるため、試料表層の数 μm の深さまでの測定を行うことができ、ナノ粒子分散液をダイヤモンドATR上で溶媒除去することで測定した。

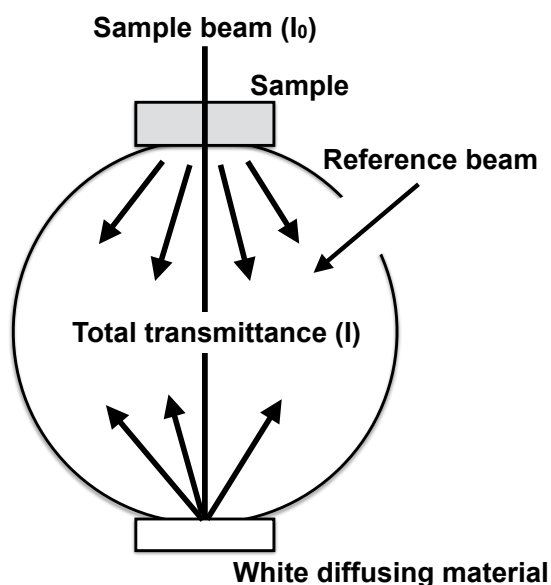
熱重量減少の測定には、熱重量分析装置(TG/DTA320、セイコー・インスツルメント製)を用いて行った。熱分析の方法は、加熱炉内で試料を一定の速度で昇温させながら、試料の重量変化を連続的に測定するものである。測定は、ナノ粒子分散液を遠心分離でデカンテーションした後に溶媒を除去し、乾燥させた固形分を得た後、10 mgの固形分を用い、 30°C - 600°C 、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、窒素雰囲気下の条件で行った。

全光線透過率及びヘイズ値の測定は紫外可視分光光度計(V-560、日本分光製)に60 mmの積分球ユニットを装着し測定した。光源は、重水素ランプ(190-350 nm)およびハロゲンランプ(330 nm-900 nm)を用い、試料を透過した後の強度を観測する装置である。全光線透過率においては、強度 I_0 の単色光が試料を透過して強度 I になったとき、透過率($\%$)= $(I/I_0) \times 100$ で表される。またヘイズは、積分球によって透過光を平行光透過率と拡散透過率(I_s)に分離し、全光線透過率と拡散透過率を用いて、ヘイズ($\%$)= $(\text{拡散透過率}/\text{全光線透過率}) \times 100$ で求めることができる(Figure 17)。

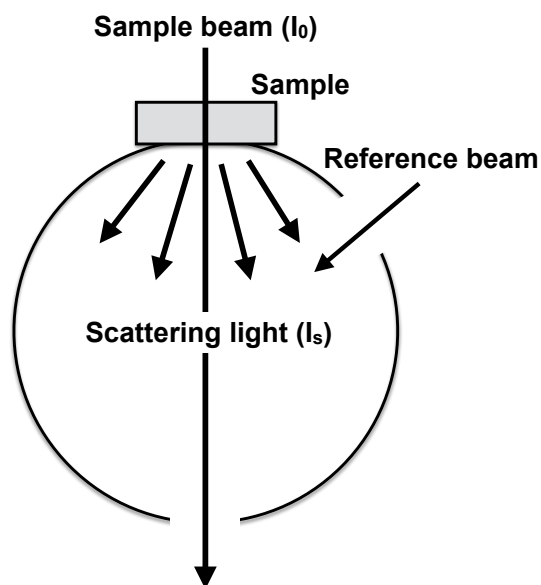
屈折率の測定方法には臨界角法、プリズムカップラ法、偏光解析法などがあり、本研究では反射率分光法の反射分光膜厚計を用いた。反射分光膜厚計は、絶対反射率スペクトルを測定し、最小二乗法によって屈折率と膜厚を最適化する装置である。偏光解析法に近いが、比較的試料作製や解析パラメータの設定が簡便な測定方法である。

^1H -NMR (Nuclear Magnetic Resonance)スペクトルは、核磁気共鳴装置(AL-300、日本電子製)を用いて測定した。 ^1H の原子核には2つの核スピン($+1/2$ と $-1/2$)が存在し、原子核を磁場の中に入れることで核スピンはそれぞれが違ったエネルギー

Measurement of total transmittance



Measurement of scattering light



$$Haze = \left(\frac{I_s}{I} \right) \times 100$$

Figure 17 Method of haze measurement.

準位に配向する。これに電磁波を照射するとエネルギーの吸収が起こり、核スピン +1/2が-1/2になるため、この共鳴周波数を検知することで分子構造を解析することができる。本研究では、重クロロホルムに溶解させた試料を用いて測定した。

分子量は、質量分析計(JMS-600H、日本電子製)を用いて電界脱離質量分析(Field Desorption Ionization Mass Spectrometry : FD-MS)、高速原子衝撃質量分析(Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry : FAB-MS)で測定した。質量分析の測定原理は、高真空下で加熱気化した試料分子に電气流などの大きいエネルギーをあてることで分子のカチオンラジカルが発生し、さらに開裂を起こすことでいくつ

かのフラグメントイオンを生じる。さらに、磁場の中を通過することでイオンが曲げられ、磁場の強さに応じて曲げられるイオンが異なることから質量と電荷の比 (m/z) の大きさの順に分解されたスペクトルを得る。FD-MSはウイスキーに試料を塗布し、高電場にすることでイオン化させることで測定する。そのため、比較的低温の試料に対して用いる手法である。また、FAB-MSは、グリセリンなどのマトリックスに試料を混ぜ、高速の中性原子を衝突させることで試料分子をイオン化するため、試料を気化させる必要がなく、高沸点の試料など幅広い物質に対して有効な手法である。

7. 本研究の目的

本研究は、情報電子デバイスに使用される各種光学フィルムの高屈折率化をモチベーションとし、金属酸化物ナノ粒子のポリマー中での分散安定化の発現と課題を踏まえ、ビーズミルを用いたトップダウン法による新規な分散方法と分散剤によるナノ粒子分散液の開発ならびに高屈折率ハイブリッド薄膜としての性能評価を検討した。また、これらの研究を通して得られるシランカップリング剤のジルコニアナノ粒子表面での挙動とポリマーマトリックスとの相溶性について考察し、屈折率制御可能なハイブリッド薄膜の作製を試みた。

第1章では、新規な2段階法によるジルコニアナノ粒子分散液の作製とイソシアネートとジルコニアの反応性について検討した。得られたジルコニアナノ粒子分散液を用いて、光架橋ハイブリッド薄膜の作製に成功した。

第2章では、ビスフェニルフルオレン誘導体の末端にアルコキシシリル基を導入して合成したデュアルサイト型シランカップリング剤を用いてチタンアルコキシドとの有機無機ハイブリッド薄膜を作製し、屈折率特性を評価した。

第3章では、ビスフェニルフルオレン誘導体より合成した高屈折率化シランカップリング剤を用いてジルコニアナノ粒子分散液を作製し、多官能アクリレートとのハイブリッド化を検討した。

第4章では、フタル酸エステルより誘導したデュアルサイト型シランカップリング剤の分散性評価を行い、それを用いたジルコニアナノ粒子による熱可塑性樹脂および光硬化性樹脂の高屈折率化を試みた。

参考文献

1. 井出文雄 監修, “ディスプレイ用光学フィルムの開発動向”, シーエムシー出版 (2008).
2. 久保園達也, 精密工学会誌, **73**, 66-69 (2007).
3. A. Wakabayashi, *J. Soc. Inorg. Mater., Jpn.*, **9**, 341-345 (2002).
4. 板倉義雄, 日本印刷学会誌, **47**, 387-391 (2010).
5. 中谷健司, 電気ガラス, **45**, 7-13 (2011).
6. 岡野祐一, 宮原景泰, 映像情報メディア学会誌, **63**, 1101-1106 (2009).
7. 中山重蔵, “サルファーケミカルズのフロンティア”, シーエムシー出版 (2007).
8. 特開2005-29499.
9. 特許3244963.
10. 特開平8-183816.
11. 特開2011-74328.
12. T. Ogi, Y. Kisakibara, I M. Joni, T. Iwaki, K. Okuyama, *J. Soc. Powder Technol., Jpn.*, **50**, 421-428 (2013).
13. I M. Joni, T. Ogi, T. Iwaki, K. Okuyama, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 547-555 (2013).
14. Y. Imai, A. Terahara, Y. Hakuta, K. Matsui, H. Hayashi, N. Ueno, *Eur. Polym. J.*, **45**, 630-638 (2009).
15. H. Mataka, S. Yamaki, T. Fukui, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 5819-5823 (2004).
16. P. Mallet, C. A. Guérin, A. Sentenac, *Phys. Rev. B*, **72**, 014205 (2005).
17. A. J. Cox, A. J. DeWeerd, J. Linden, *Am. J. Phys.*, **70**, 620 (2002).
18. Y. Tanaka, M. Inkyo, R. Yumoto, J. Nagai, M. Takano, S. Nagata, *Chem. Pharm. Bull.*, **57**, 1050-1057 (2009).
19. M. Kuramoto, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **78**, 191-196 (2005).
20. K. Nakamura, K. Takahashi, *J. Soc. Powder Technol., Jpn.*, **49**, 457-461 (2012).

21. T. Ishii, K. Hashimoto, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **84**, 163-168 (2011).
22. T. Ishii, K. Hashimoto, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **85**, 144-150 (2012).
23. K. Harigai, K. Hashimoto, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **79**, 136-139 (2006).
24. S. Sugimoto, T. Niwa, Y. Nakanishi, K. Danjo, *Int. J. Pharm.*, **426**, 162-169 (2012).
25. T. Tahara, M. Inkyo, Y. Imajyo, K. Okuyama, *J. Soc. Powder Technol., Jpn.*, **48**, 198-205 (2011).
26. M. Inkyo, Y. Tokunaga, T. Tahara, T. Iwaki, F. Iskandar, C. J. Hogan Jr., K. Okuyama, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 2597-2604 (2008).
27. K. M. Yun, A. B. Suryamas, C. Hiraakawa, F. Iskandar, K. Okuyama, *Langmuir*, **25**, 11038-11042 (2009).
28. I M. Joni, A. Purwanto, F. Iskandar, K. Okuyama, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 6916-6922 (2009).
29. K. Takebayashi, S. Sasabe, M. Iijima, H. Kamiya, *J. Soc. Powder Technol., Jpn.*, **47**, 310-316 (2010).

第1章

2段階法によるジルコニアナノ粒子分散体の作製と高屈折率光硬化ハイブリッド薄膜への応用

1.1 はじめに

金属酸化物は、有機ポリマー中にナノサイズで均一に分散することで優れた特性が得られる機能性材料として期待されている。金属酸化物を有機ポリマー中にナノオーダーで均一に分散する手法として、有機無機ハイブリッドが知られており、透明なアクリレート系ハイブリッドが報告されている¹⁾。特に、酸化ジルコニウム(ジルコニア)は金属酸化物の中でも比較的屈折率の高い材料として知られており、これらを用いた有機ポリマーハイブリッドは新しい光学材料としての活用が期待されている²⁾。ゾルゲル法によって調製されるジルコニアは、その反応中に配位子や反応性基を作用させることでポリマーハイブリッドを作製する事ができる³⁻⁵⁾。しかし、金属酸化物微粒子の表面は一般に親水性であり、有機溶媒やポリマーなどの疎水性材料中で均一な分散状態を維持し、透明性を得るためには、表面処理を行う必要がある^{6,7)}。また、金属酸化物ナノ粒子は、通常、大気中で凝集体として存在することから、トップダウン法によるナノ粒子の生成は、凝集した粒子をビーズミルで機械的に解砕することによって得られ、分散剤を使用することで有機溶媒中への分散が可能となる⁸⁻¹⁰⁾。シランカップリング剤は、無機材料の表面処理剤として汎用的に使用されている材料であるが、表面積の大きいナノ粒子を被覆するためには、多量に添加しなければならない。そのため、ナノ粒子の分散においてアルコキシシリル基は、粒子表面での理想的な形態を形成するとは考え難く、再凝集の要因となりうる事が予想される。そこで、本章では、高屈折率アクリレート系光硬化材料への応用を目的として、トップダウン法でのジルコニアナノ粒子の生成においてシ

ランカップリング剤と再凝集性の低いイソシアネートの併用による分散方法を検討し、多官能アクリレートに分散させた薄膜の光学特性について評価した。

1.2 実験方法

1.2.1 2段階法によるナノ粒子分散液の作製

20 wt%のジルコニアナノ粒子分散液は、市販のジルコニア(1次粒子径：10-20 nm)をビニルトリメトキシシラン(VTMS、信越化学工業)が2 wt%のメチルエチルケトン(MEK)溶液中で30分間ビーズミル(寿工業、ウルトラアペックスミルUAM-015)処理し、さらに、得られたジルコニアスラリーに2-メタクリロイルオキシエチ

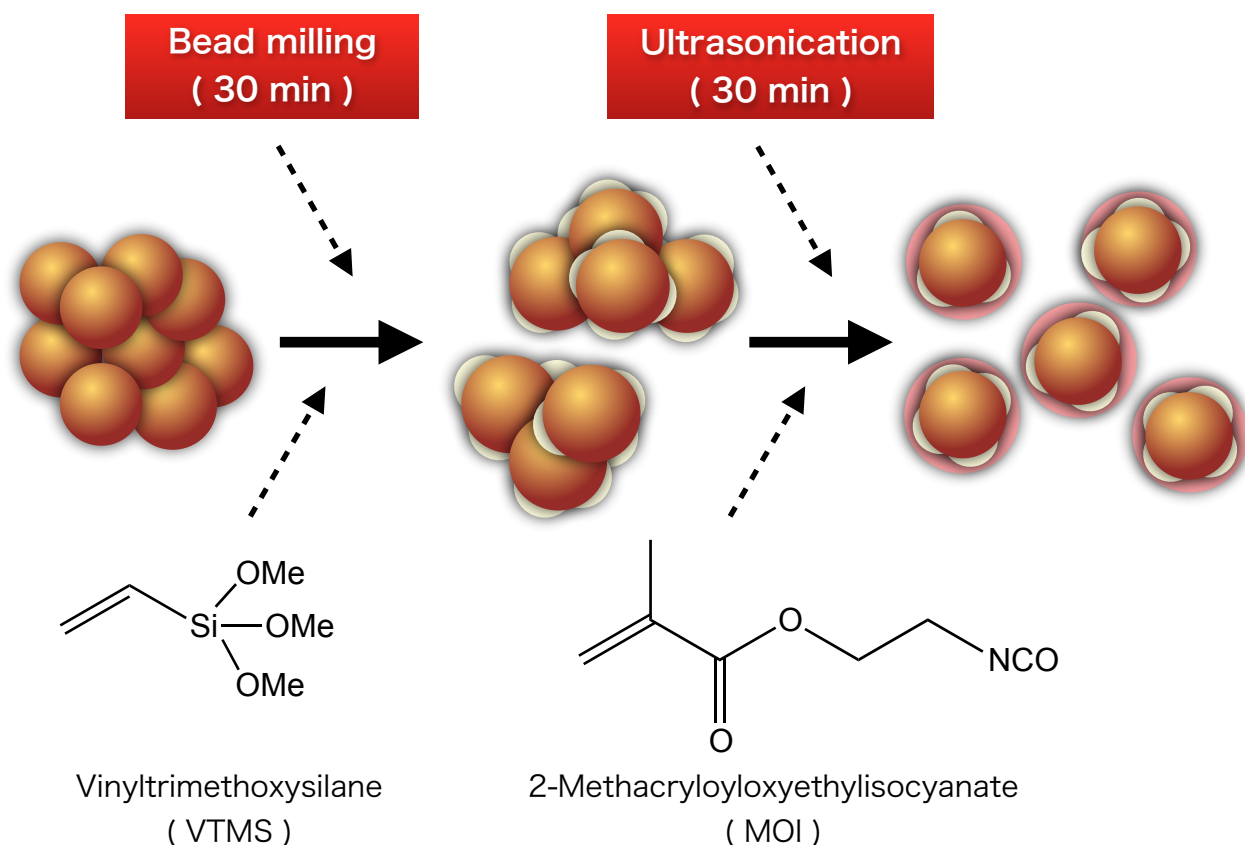


Figure 1.1 Fabrication of zirconia nanoparticles by a two-step procedure.

ルイソシアネート (MOI、昭和電工) を 2 wt% 添加して 30 分間の超音波 (Sonifier 450A, Branson 製) 処理することで得た (Figure 1.1)。動的光散乱法 (DLS) による分散液中の粒子径測定は、Microtrac UPA150 (日機装製) で行った。分散粒子の形態は透過型電子顕微鏡 (TEM、JSM-2100M、JEOL 製) を用いて調べた。粒子と分散剤との反応は、フーリエ変換赤外分光光度計 (NICOLET-4700、サーモニコレー製)、および熱重量分析 (TG/DTA320、セイコー・インスツルメント製) で調べた。

1.2.2 ハイブリッド薄膜の作製

ジルコニアナノ粒子分散液は、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (DPHA、日本化薬製)、ペンタエリスリトールトリアクリレート (PETA、共栄社化

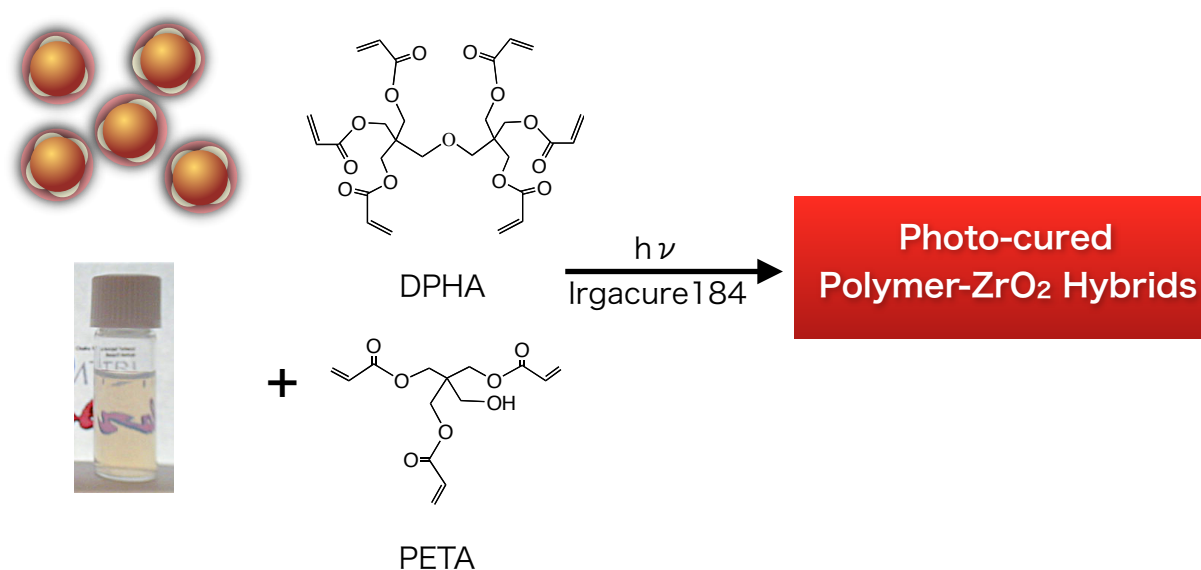


Figure 1.2 Preparation of transparent hybrid thin films.

学製)と種々の混合比で配合し、光ラジカル開始剤としてIrgacure184(チバ・スペシャルティケミカルズ製)を混合物に加えた。配合したコーティング液を、バーコーターを用いてPETフィルム上に塗布した。3分間80 °Cで乾燥させた後、UV照射(1000 mJ/cm²)によって硬化した(Figure 1.2)。屈折率の測定では反射分光膜厚計(FE-3000、大塚電子製)を用いた。全光線透過率及びヘイズ値の測定には紫外可視分光光度計(V-560、日本分光製)を使用した。

1.2.3 反射防止膜の作製

高屈折率層はDPHAとジルコニアナノ粒子のポリマーハイブリッド(粒子含有量80 wt%、屈折率1.69)を使用し、低屈折率層としては、屈折率1.41のフッ素コーティング剤(DURASURF DS-5400)を使用した。高屈折率層は固形分を10 wt%に希釈した配合液を4000 rpm、10秒間でスピコートし、光硬化した。さらにその上に低屈折率層は5000 rpm、10秒間で塗布し、乾燥させた(Figure 1.3)。反射率の測

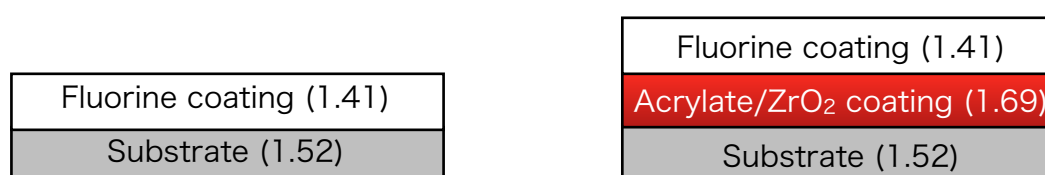


Figure 1.3 Configuration of the anti-reflection coating, (left) monolayer, (right) two-layer.

定には5度入射1回反射アタッチメントを使った紫外可視分光光度計(V-560、日本分光製)を使用した。

1.2.4 ハイブリッドラテックス粒子分散液の作製

ジルコニアナノ粒子を包含したハイブリッドラテックス粒子分散液の作製は、ミニエマルジョン重合によって行った。n-ブチルメタクリレート(BMA、2.8 g、0.020 mol、ナカライテスク製)とプロピレングリコールメタクリレートホスフェート(PGMP、1.9 g、0.0040 mol、BMAに対して20 mol%、ユニケミカル製)の混合物に対してジルコニアがポリマーに対し30 wt%(2.1 g)となるようジルコニアナノ粒子分散液を加え、ヘキサデカン(0.36 g、1.6 mmol、ナカライテスク製)とデカプロピレングリコール-4-ノニル-2-(1-プロペニル)フェニルエーテル硫酸アンモニウム(HS-10、0.05 g、0.06 mmol、第一工業製薬製)および水(25 mL)を配合した。混合物を15分間攪拌し、氷水中で9分間超音波処理した(Sonifier 450A, Branson製)。ミニエマルジョン重合は1時間窒素パージし、80 °Cに加熱した混合物にK₂S₂O₈ (KPS、0.05 g、0.19 mmol、ラジカル開始剤、ナカライテスク製)と炭酸水素ナトリウム(0.01 g、0.13 mmol)の水溶液(1 mL)を添加し、混合物を80 °Cで18時間攪拌した。また、PGMPはビニルホスホン酸(東京化成製)、もしくはイソデシルホスフェート(MP-10、大八化学工業製)に置き換えて検討した。得られたハイブリッドラテックス粒子分散液のフィルムはパイレックスガラス板上にキャストし、40 °Cでゆっくり乾燥させ、膜内部の水を除去するため80 °Cでアニールした(Figure 1.4)。

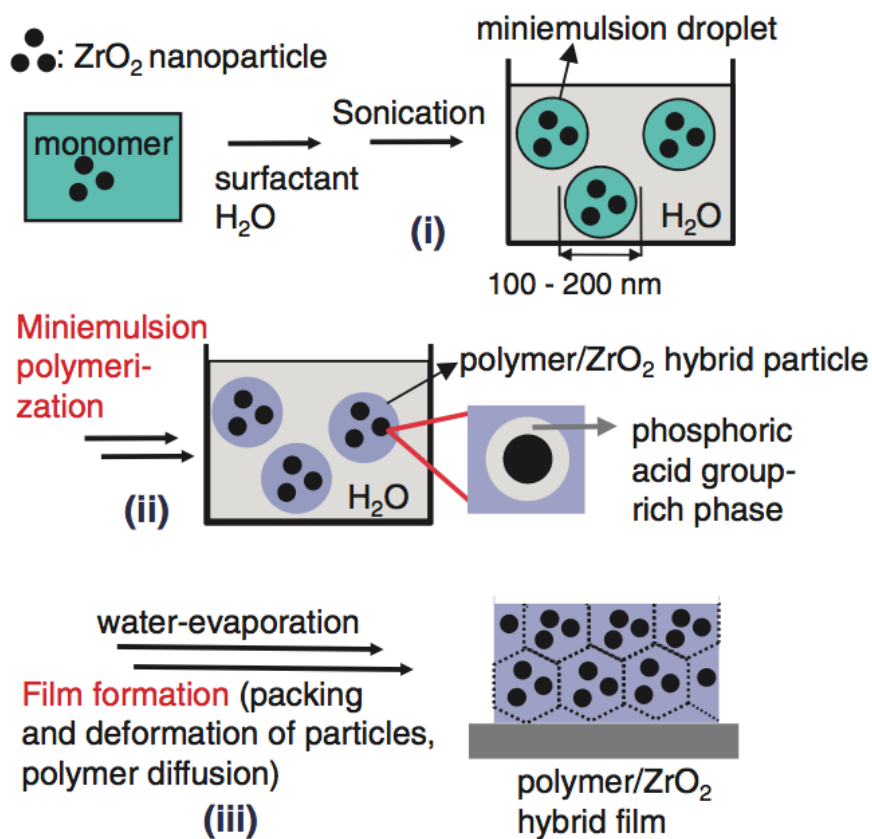
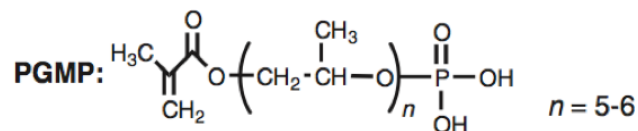
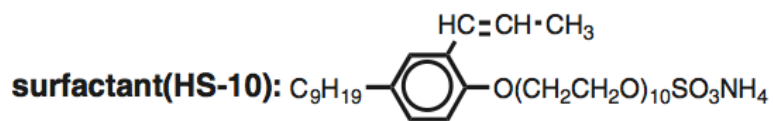


Figure 1.4 Schematic representation of the preparing hybrid particles and the film formation.

1.3 結果と考察

1.3.1 ジルコニアナノ粒子分散液の分散性

市販のジルコニア粒子は凝集しており、有機ポリマーと透明なハイブリッド薄膜を作製するには、それらをナノサイズに分散することが必要である。ジルコニア粒子には親水性の表面が存在し、水酸基との相互作用によって凝集する。トップダウン法として知られるビーズミルによるナノ粒子の生成は、工業的にも効果的な手法である。ビーズミルによるナノ粒子の分散は、有機溶媒中で分散剤を用いることによって分散安定化を図る。一般に、界面活性剤などの分散剤を多量に使用することで安定したジルコニアナノ粒子分散液を作製する事ができる。しかし、このようにして得られたジルコニアナノ粒子は、樹脂中に配合しても耐熱性や耐光性が低く、さらに屈折率の向上において効果がない。よって、有用な高屈折率材料として、分散剤の使用量が少ないジルコニアナノ粒子分散液を開発する必要がある。したがって、反応性化合物を用いたジルコニアナノ粒子分散体調製のための新規な2段階法による表面処理について研究した。Figure 1.5 (b)は、1段階目として行ったビーズミル処理後のジルコニアスラリーである。2 wt%のVTMSを配合したジルコニアスラリーは、Figure 1.5 (a)のジルコニアナノ粒子とMEKのみでビーズミル処理したものとの比較で、ある程度の分散性があることが確認された。ジルコニア表面に存在するZr-OHおよびトリメトキシシリル基を持つVTMSがZr-O-Si結合を形成することによって分散状態を形成した。しかし、分散性や透明性と共に分散安定性も不十分であった。そこで、VTMSで処理したジルコニアスラリーに2段階目の処理を検討した。ビーズミル処理後のジルコニアスラリーに2 wt%のMOIを添加し、超音波処理を行った。Figure 1.5 (c)に示すように、超音波処理後の分散液では優れた透明性を得た。VTMSおよびMOIの2段階処理後のジルコニアナノ粒子は、Figure 1.6 (a)に示すように、動的光散乱法で累積50%体積粒子径が8.5 nmであり、おおむね1次粒子径に匹敵するサイズに解砕していることが確認できた。一方、比較として作

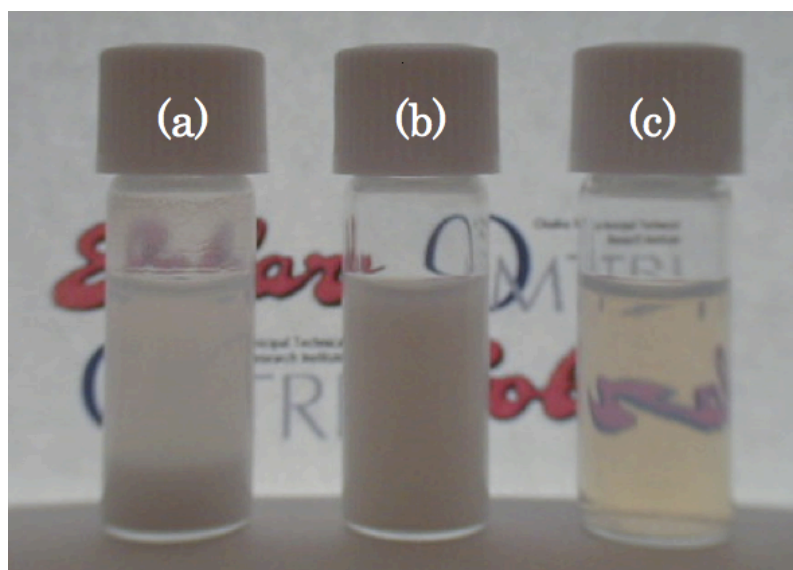


Figure 1.5 Appearance of ZrO_2 dispersions (particle conc. 1 wt %) prepared by different treatment, (a) bead milling in MEK, (b) bead milling with 2 wt% VTMS in MEK, and (c) sonication with 2 wt% MOI after (b).

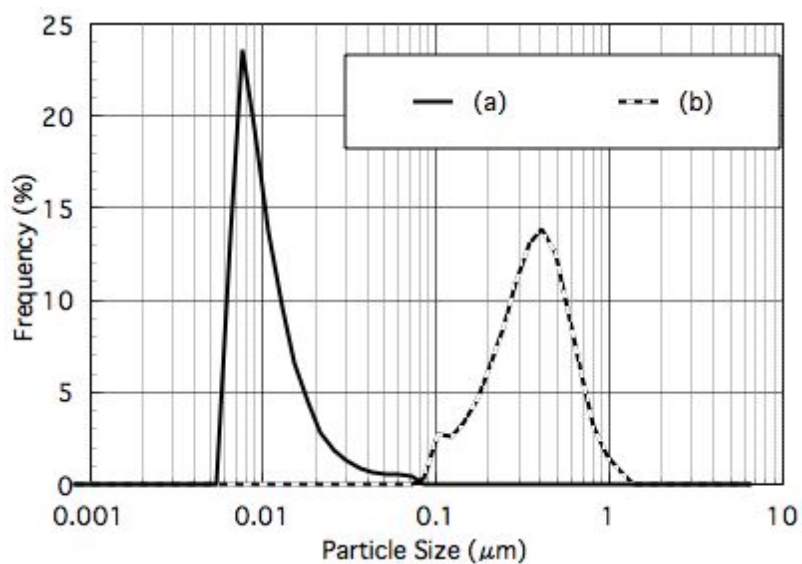


Figure 1.6 Particle size distribution profile by DLS, (a) dispersion after stepwise treatment with 2 wt% VTMS and 2 wt% MOI, and (b) dispersion liquid after treatment with 4 wt% VTMS.

製したVTMSのみを20 g添加し、同条件の処理で得られたジルコニアナノ粒子分散液は、Figure 1.6 (b)に示すように累積50%体積粒子径が332.7nmであり、凝集体であることがわかった。また、このジルコニア粒子は2週間で完全に沈降したことから、VTMSだけでは分散初期から粒子表面の有機化が進んだとしても、あまり効率的な分散状態が得られなかったと考えられる。その理由として、VTMSのアルコキシシランがすべてのジルコニア粒子表面の水酸基と反応し、Si-O-Zr結合を形成しているとは考えがたく、VTMS間どうしでの縮合反応も進んでいることが推定される。その際、異なる粒子上にあるVTMSがシロキサン結合を形成した場合、凝集体を生ずることが推測される。この現象が、シランカップリング剤にみられる不具合であり、ジルコニアナノ粒子と不完全な反応のアルコキシシリル基同士が結合すると考えられる (Figure 1.7)。これらの結果から、MOIは効率的な表面処理剤である

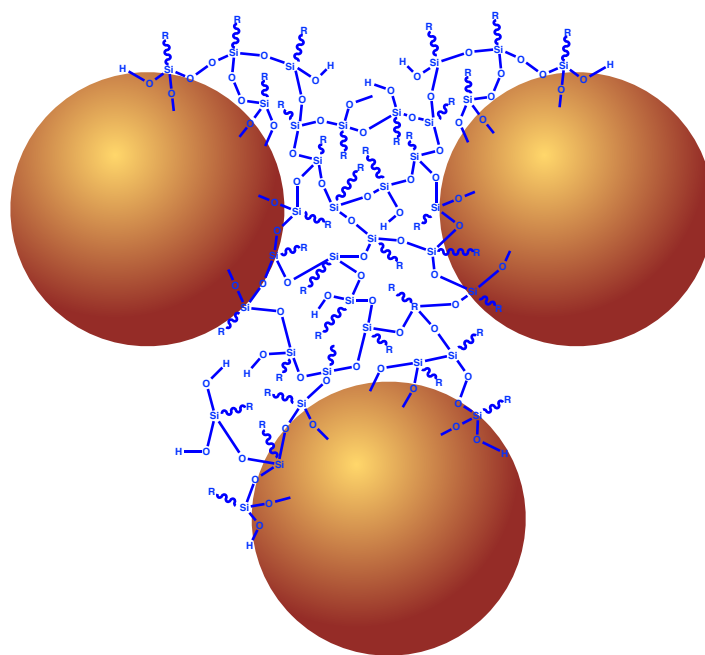


Figure 1.7 Presumed diagram of zirconia nanoparticles aggregation by using commercial silane coupling agents.

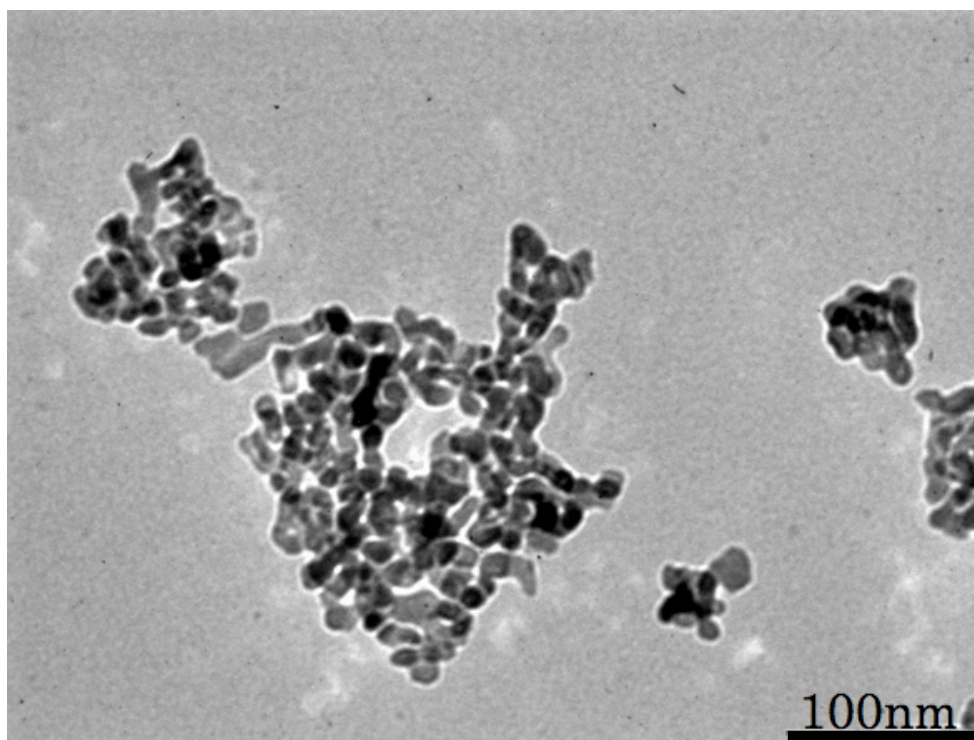


Figure 1.8 TEM image of dispersed ZrO₂ prepared by VTMS and MOI stepwise treatment.

ことがわかる。また、超音波処理後のジルコニアナノ粒子分散液のTEM像をFigure 1.8に示す。粒子同士の境界が明確に観察できることから、1次粒子に分散されていることが確認できた。次に、ジルコニア粒子表面へのイソシアネートの反応について検討した。

1.3.2 ジルコニア粒子の表面の反応

ジルコニア表面には水酸基や吸着水が存在し、それを利用して表面に有機基を導入することができる。その代表的な処理剤はシランカップリング剤であり、本章ではVTMSを使用した。前述のように、過剰のVTMSは凝集体を生成するというデメリットが生じた。一方、MOIのイソシアネート基は粒子表面上の1つの水酸基と

反応しウレタン結合を形成するので、複数の粒子間での反応は起こり得ない。よって、効率的な分散状態が形成されたものと考えられる。Figure 1.9はMOI添加直後(a)と超音波照射による分散後(b)のダイヤモンドATRを用いて測定したFT-IRスペクトルである。分散後には 2270 cm^{-1} 付近のイソシアネートのピークが減少し、 1650 cm^{-1} 付近に新たなピークが出現し、ウレタン結合の形成が進行していることがわかる。このようにジルコニア粒子表面が有機化され1次粒子への分散が可能となったと考えられる。しかし、MOIのみを4 wt%添加して作製したジルコニアナノ粒子分散液の場合、1次粒子径への分散はできなかった。その理由として、ウレタン結合間での水素結合による相互作用で粒子の凝集が生じることから、MOI単独の表面処理でも効率的な分散体を作製することができないと推測される。

次に、イソシアネートのジルコニア粒子への反応性を確認した。2段階法によって得られるジルコニアナノ粒子分散液は、イソシアネートがジルコニアとウレタン

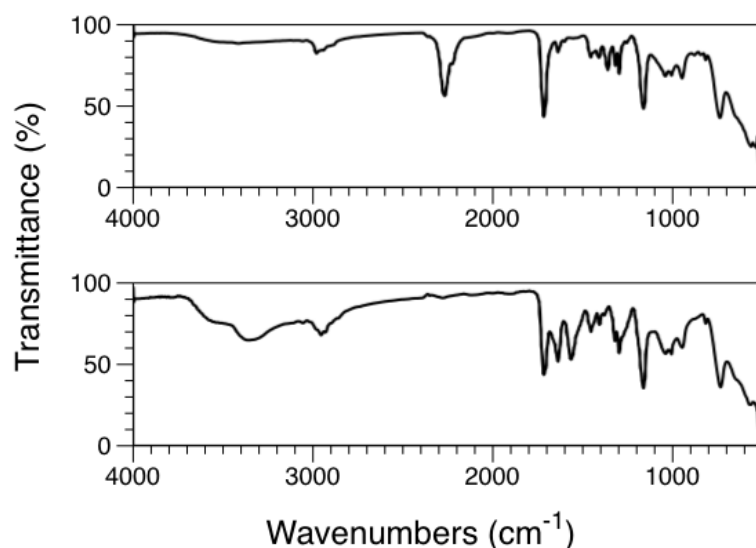


Figure 1.9 FT-IR spectra of ZrO_2 dispersion, (upper) immediately after addition of MOI, and (lower) after 30 min sonication with MOI.

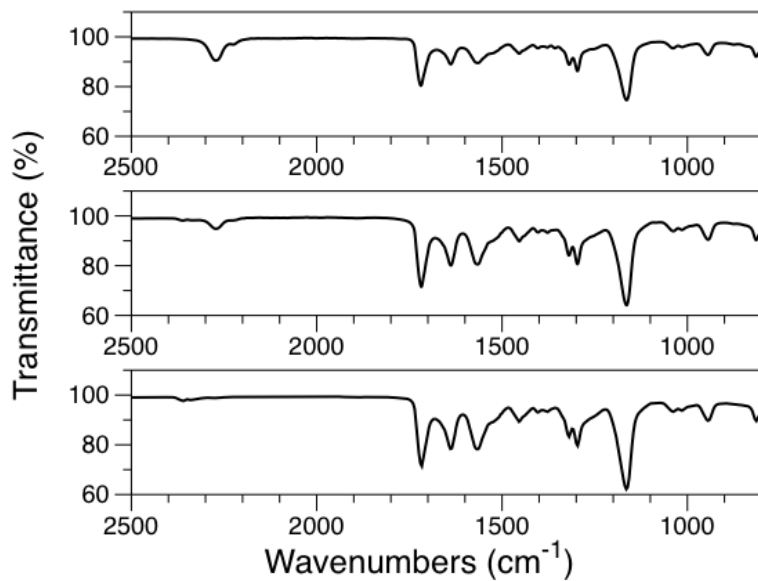


Figure 1.10 FT-IR spectra of ZrO₂ and MOI in MEK, (upper) mixing for 1 min, (middle) mixing for 5 min, (lower) mixing for 10 min.

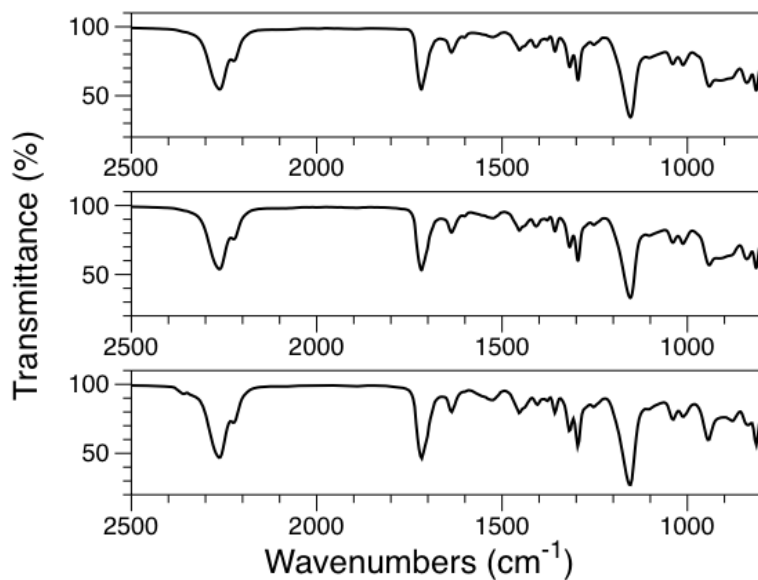


Figure 1.11 FT-IR spectra of hydrolyzed VTMS and MOI in MEK, (upper) mixing for 1 min, (middle) mixing for 5 min, (lower) mixing for 10 min.

結合を形成することによって得られると考えられる。Figure 1.10にジルコニアとMOIのMEK中での挙動についてのFT-IRスペクトルを示す。混合後、1分から5分にかけて 2270 cm^{-1} 付近のイソシアネートのピークが減少し、10分で完全に消失した。また、ウレタン結合の生成を示唆するピークの増大が確認された。一方、MOIとVTMSの加水分解物の反応も同様にMEK中で確認した。Figure 1.11に示すように、1分から10分にかけてイソシアネート由来のピークの減少は確認されなかった。同様にMOIとVTMSも確認したが、イソシアネートに由来するピークの減少は見られず、MOIとVTMSは反応しないことが確認された。これらのことから、MOIはジルコニア粒子の表面に対して反応していることがわかった。また、比表面積 $300\text{ m}^2/\text{g}$ のシリカ粒子とMOIの反応性についても確認した(Figure 1.12)。シリカ表面とMOIのイソシアネートは触媒の存在下で反応することは知られているが^{11,12}、無触媒の条件では反応は起こらず、イソシアネートに由来する 2270 cm^{-1} のピークの

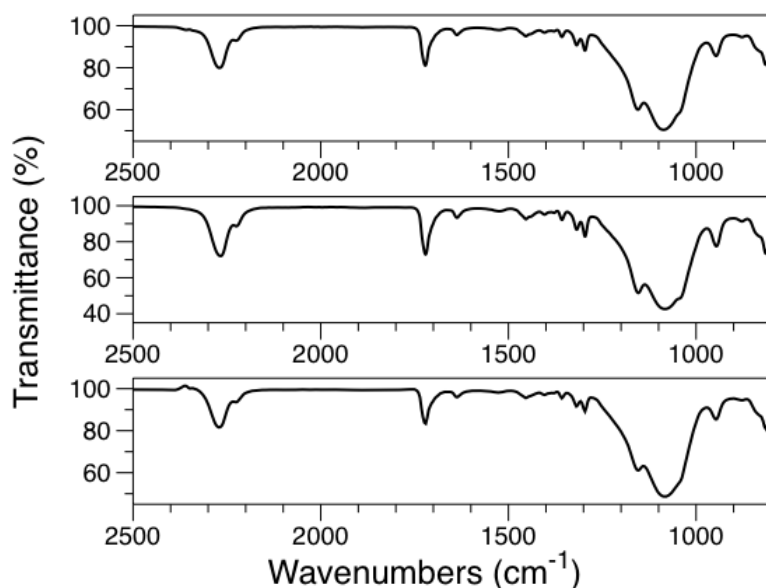


Figure 1.12 FT-IR spectra of SiO₂ particles and MOI in MEK, (upper) mixing for 1 min, (middle) mixing for 5 min, (lower) mixing for 10 min.

減少は見られなかった。一方、ジルコニアとMOIは無触媒で良好な反応性を示すことから、Figure 1.5 (b)のジルコニア分散体においては、超音波で処理することで容易にナノ分散したと考えられる。

1.3.3 分散したジルコニア粒子の重量減少

分散粒子の固形分を遠心分離によりデカンテーションし、それぞれの工程で得られる粒子の熱重量減少を確認した (Figure 1.13)。2 wt%のVTMSを用いてビーズミルで表面処理したジルコニア粒子は、素材であるジルコニアの凝集体と比較して100 °C以下での重量減少が確認されなかった。これは、ジルコニア表面に存在する吸着水がVTMSのトリアルコキシシリル基と反応し、除去されたものと考えられる。さらに、MOIを添加し、超音波を照射した分散粒子の重量減少は、MOIの添加前に比べて大きくなった。これらによりVTMSである程度有機化されたジルコニア

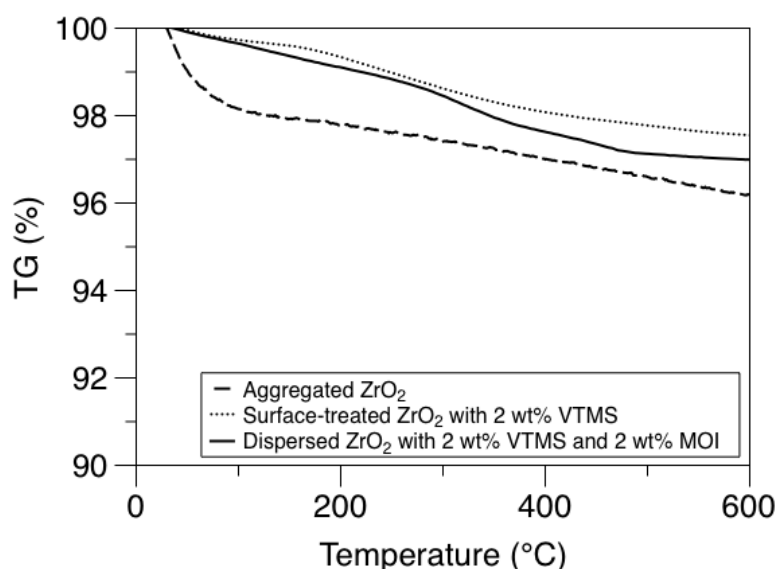


Figure 1.13 TG of dried ZrO₂ dispersion, aggregated ZrO₂, surface-treated ZrO₂ by 2 wt% VTMS, dispersed ZrO₂ by 2 wt% VTMS and 2 wt% MOI.

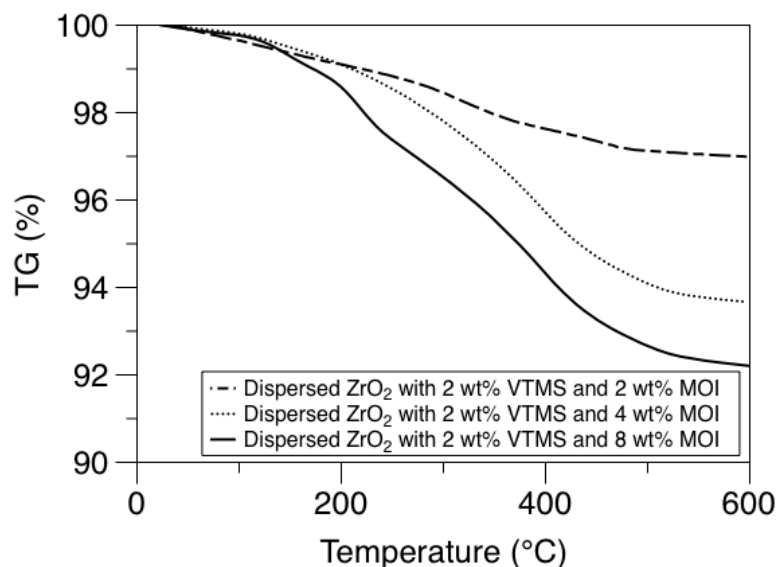


Figure 1.14 TG of dried ZrO_2 dispersion, aggregated ZrO_2 , dispersed ZrO_2 with 2 wt% VTMS and 2 wt% MOI, dispersed ZrO_2 with 2 wt% VTMS and 4 wt% MOI, dispersed ZrO_2 with 2 wt% VTMS and 8 wt% MOI.

粒子の表面に対してMOIが反応し、分散が進行することが確認できた。また、Figure 1.14はMOIの添加量を2 wt%から4 wt%、8 wt%と増量した分散粒子の重量減少である。MOIの添加量の増大に伴い重量減少は大きくなっており、ここからもジルコニア粒子に対するイソシアネートの反応性が確認できた。

1.3.4 ジルコニアナノ粒子を含有するハイブリッドの透明性

2段階の手法で分散したジルコニアナノ粒子は、VTMSとMOIに由来するビニル基やメタクリル基を持っており、光ラジカル重合に応用することができる。ジルコニアナノ粒子と多官能アクリレートとをMEK中で均一に混合し、光ラジカル重合開始剤としてIrgacure184を添加した。配合されたコーティング液は、PETフィルム

上にバーコーターで塗布し、80 °Cで3分間乾燥してMEKを除去した後にUV照射によって有機無機ハイブリッド薄膜を得た。DPHAとジルコニア粒子のハイブリッド薄膜は透明な外観を示した(Figure 1.15)。また、ハイブリッド薄膜の透過率ではジルコニア未含有のDPHA単独の薄膜に対してジルコニア含有率を上げてても高い透明性を維持した(Figure 1.16)。60 wt%までジルコニア含有率を上げた場合も透明性は維持しており、DPHA薄膜と同等レベルの透過率であった。次に、ハイブリッド薄膜のヘイズをFigure 1.17に示す。ヘイズは粒子含有率が80 wt%まで1以下でありハイブリッド薄膜は極めて透明である。それに対し鉛筆硬度は、粒子含有率が上がるにしたがって向上し、ジルコニアが0 wt%から50 wt%までが2Hであるのに対し



Figure 1.15 Appearance of ZrO_2 -polymer hybrid thin film on PET film.

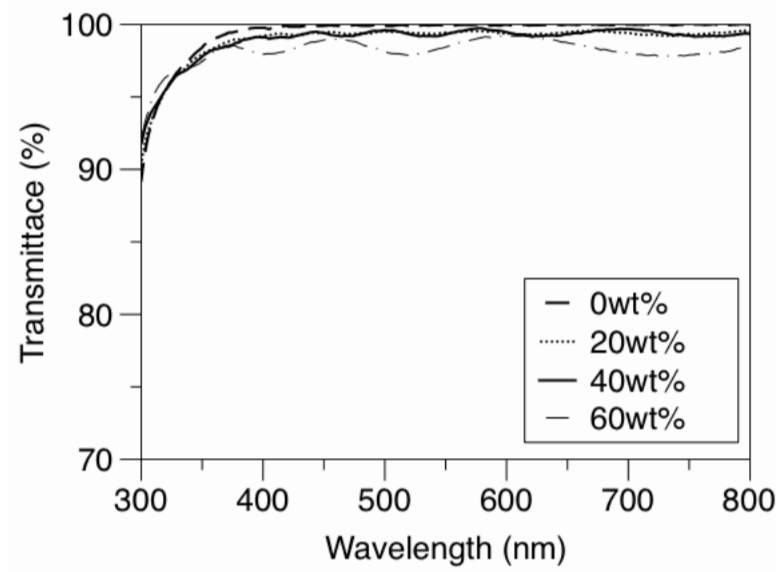


Figure 1.16 UV-vis transmission spectra of ZrO₂-polymer hybrid thin film, 0 wt%, 20 wt%, 40 wt%, 60 wt%.

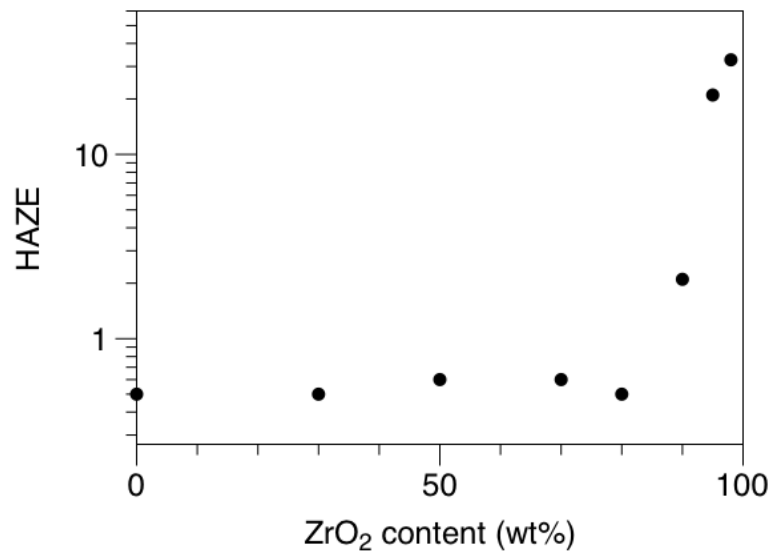


Figure 1.17 HAZE value of ZrO₂-polymer hybrid thin film.

て、70 wt%から80 wt%の粒子含有率で3Hになった。しかし、90 wt%あたりから急激なヘイズの上昇と鉛筆硬度の低下がみられた。これはジルコニア粒子が過剰になり、粒子と有機マトリックス間で密着性が低下したためと考えられる。

1.3.5 ハイブリッド薄膜の屈折率

ジルコニアは高屈折率材料であり、透明性と鉛筆硬度を維持する80wt%以下の粒子濃度域においてDPHAの持つ本来の屈折率(1.52)を高い値で調整することができる。Figure 1.18は、ポリマーハイブリッドの屈折率がジルコニアナノ粒子の組成の増加に伴って上昇したことを示している。DPHAでは、60wt%以上の範囲においてハイブリッド薄膜の屈折率が、実用上、重要な領域である1.60よりも高い値を示し

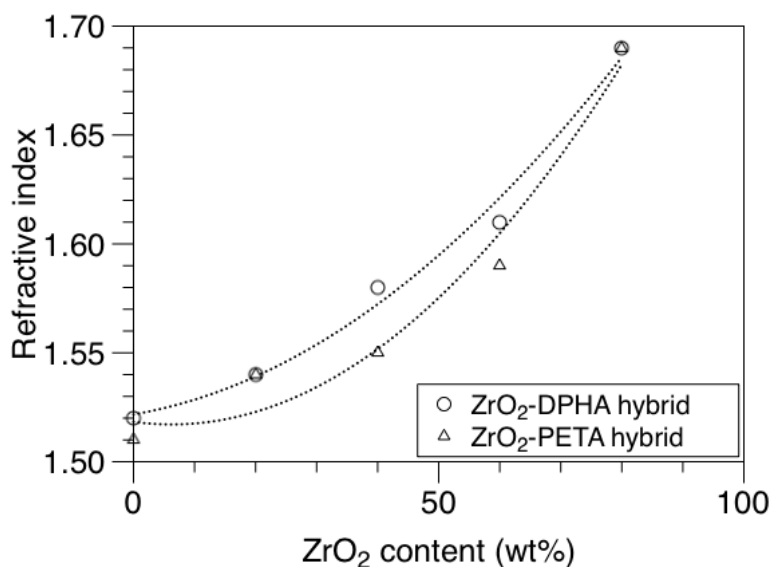


Figure 1.18 Refractive index of ZrO₂-polymer hybrid thin film, ZrO₂-DPHA hybrid, ZrO₂-PETA hybrid.

た。粒子濃度が増すにつれて屈折率が急激に上昇しているが、ジルコニアの比重が約5.5であることを考慮すると、体積比では1次関数的な変化で1.70近くまで上昇することから、粒子添加量に応じた加成性が成り立つ。さらに、2段階法で作製したジルコニアナノ粒子と有機ポリマーを複合した屈折率をMaxwell-Garnettのモデルを用いて算出した結果においても、粒子濃度が80 wt%で1.70付近の屈折率を示すことから粒子濃度が高い領域での屈折率値は妥当であると考えられる。さらに高屈折率なハイブリッドを作製するためには、高屈折率な無機ナノ粒子を用いるとともに、ポリマーマトリックスに芳香環または硫黄元素などの高屈折率成分を導入することで作製できると考えられる。

1.3.6 反射防止膜の光学特性

反射防止膜は、屈折率の異なる薄膜を基材に積層することによって表面での反射率を低減し、ディスプレイなどの視認性を向上させる働きがあり、現在のデバイス

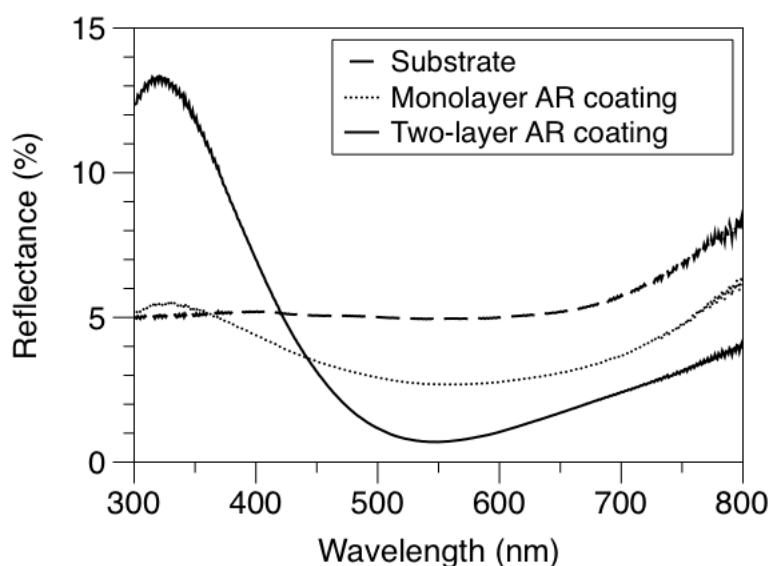


Figure 1.19 Anti-refraction coating, substrate, monolayer AR coating, two-layer AR coating.

には不可欠となっている。具体的には、下層に高屈折率、上層に低屈折率の薄膜を形成する。反射率の低減は、各層を対象となる波長の $1/4\lambda$ の膜厚に積層し、それぞれの界面の反射光の位相を $1/2\lambda$ ずらすことによって、反射光を干渉により打ち消し合うことで実現している。スライドガラス基板上に、本章で開発したジルコニアナノ粒子分散液を使用した高屈折率ポリマーハイブリッド薄膜とフッ素系の低屈折率材料とを組合せて反射防止膜を作製した。Figure 1.19に単層(フッ素系材料)、2層(高屈折率ポリマーハイブリッド薄膜とフッ素系材料)の反射防止膜の反射率を示す。スライドガラスの反射率は550 nmでおよそ5.0%であるのに対し、低屈折率層を基材上に塗布した単層反射防止膜では2.7%、基材上に高屈折率層、低屈折率層を積層した2層反射防止膜では0.7%であった。単層に比べ、高屈折率層を積層することによって反射防止の性能が向上し、ディスプレイ材料としての応用が期待できることがわかった。

1.3.7 ハイブリッドラテックス粒子分散液の物性

金属酸化物ナノ粒子を組み込んだポリマー粒子は、ナノ粒子を添加したモノマーをミニエマルジョン重合することにより合成した。アクリレートモノマーに分散させるためメタクリル基で修飾したジルコニアナノ粒子を用いたが、一部の表面水酸

Table 1.1 Properties of zirconia nanoparticle (20 wt%)-dispersed monomers.

Mixture of monomer and metal oxide nanoparticles	Molar ratio of monomer		Appearance
	BMA	Phosphorus compound	
BMA/ZrO ₂	1	–	Opaque white
BMA/vinyl phosphonic acid/ZrO ₂	1	0.2	Opaque white
BMA/isodecyl phosphate/ZrO ₂	1	0.1	Opaque white
BMA/PGMP/ZrO ₂	1	0.2	Translucent white

基が残存していることが予想されるため、リン酸基およびホスホン酸基を有するモノマーを使用して、更なる修飾を検討した。20 wt%のジルコニア含有量での検討では、リン酸基やホスホン酸基を用いないBMAとジルコニアナノ粒子の混合物(BMA/ZrO₂)は不透明な白色の分散液であった。また、BMA/ビニルホスホン酸/ZrO₂とBMA/イソデシルホスフェート/ZrO₂は同様の方法で調製し、いずれも不透明な白色の分散液であった。これは、モノマー中でのジルコニアナノ粒子の凝集が原因と考えられる。対照的に、BMA/PGMP/ZrO₂の混合物は、30分の攪拌後に透明な乳白色になり、凝集や沈殿することなく混合物中に分散されたことを示した。この対照的な結果は、PGMPのポリプロピレングリコール鎖に起因すると考えられる。

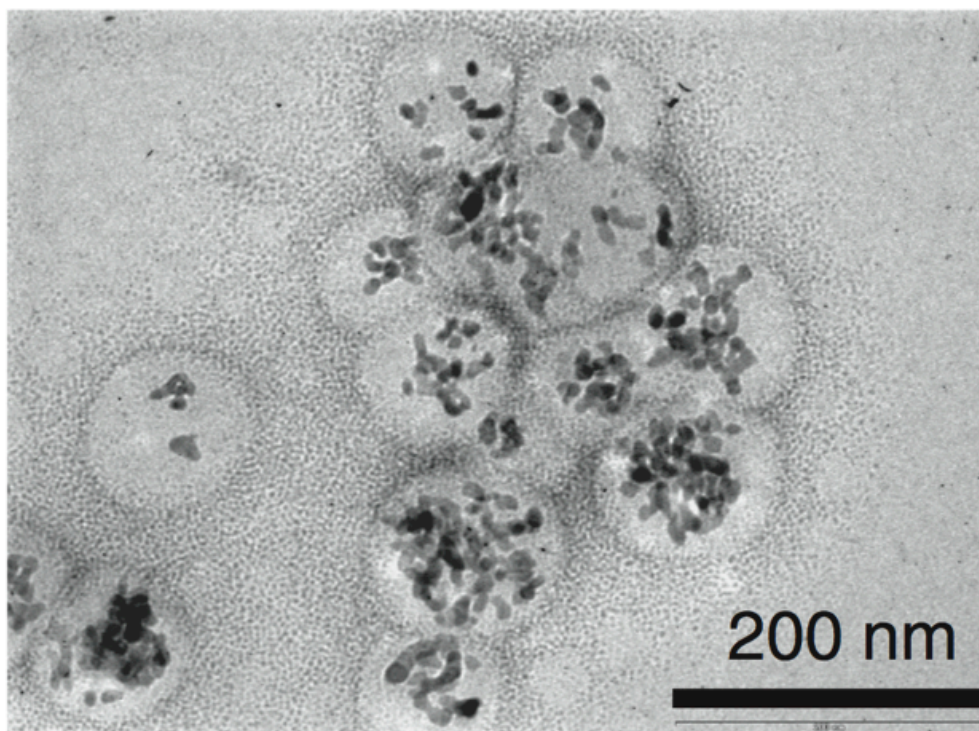


Figure 1.20 TEM image of polymer/ZrO₂ hybrid particle prepared from BMA/PGMP/ZrO₂ (15 wt%).

アクリル基は極性が低いのに対し、ビニルホスホン酸とイソデシルホスフェートではジルコニアナノ粒子の表面に結合したホスホン酸基は高極性であり、BMAとの相溶性は低く、極性および低極性の成分間の相反性はナノ粒子が凝集する原因となる。一方、BMA/PGMP/ZrO₂では、PGMPのプロピレングリコール鎖が極性および低極性成分間の相溶性を向上させるための両親媒性基として作用し、ジルコニアナノ粒子がモノマー中に均一に分散した半透明な分散液を得た (Table 1.1)。減圧下でMEK溶媒を混合物から留去した後、BMA/PGMP/ZrO₂はミニエマルジョン重合に使用し、アクリルポリマー/ZrO₂ハイブリッドラテックス分散液を得た。ハイブリッド粒子のTEM画像 (Figure 1.20) は、粒子径が10-20 nmのジルコニアナノ粒子がポリマー粒子内に組み込まれ、ラテックス粒子のコアに位置していることを示している。これらのラテックス分散液をガラス基板上にキャストし、加熱乾燥したところ、透明なフィルムが得られた。ジルコニアを15 wt%含んだ薄膜は、透過率91.6%、ヘイズ0.8および屈折率1.49の光学特性を示した。BMA単独膜の屈折率は1.47であるので、ジルコニアの添加効果が明白であり、ジルコニア含有量の増加に応じて上昇する傾向を確認した。

1.4 まとめ

ジルコニアナノ粒子は、VTMSを添加しビーズミル処理し、さらにMOIを添加し超音波処理することによって、MEK中に分散させることができた。この2段階の分散手法は、ジルコニア粒子表面上に対するシランカップリングによるヒドロキシル基および吸着水の低減と、MOIとのウレタン結合の形成によって得ることができた。ジルコニアナノ粒子の表面は、ビニル基、メタクリル基で修飾されており、これらのナノ粒子は、光硬化性アクリレートと高屈折率ハイブリッド薄膜を生成するための材料として応用できた。これらのハイブリッド薄膜はジルコニア分散とアクリレートの組成比を変えることによって屈折率を制御することができ、透明高屈折

率材料を得ることができた。また、高屈折率薄膜の応用として、2層反射防止膜を作製し、単層反射防止膜よりも反射率の低減ができることがわかった。

参考文献

1. K. Matsukawa, Y. Matsuura, A. Nakamura, N. Nishioka, H. Murase, S. Kawasaki, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **20**, 307-308 (2007).
2. 村田一紀, 南有紀, “光学透明樹脂の高屈折率化、低複屈折化技術”, 技術情報協会, 78 (2009).
3. Y. Matsuura, H. Inoue, K. Matsukawa, *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 623-627 (2004).
4. Y. Matsuura, K. Matsukawa, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **17**, 735-738 (2004).
5. M. Marusaki, H. Naito, Y. Matsuura, K. Matsukawa, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 191907 (2005).
6. 田中巧, 日本接着学会誌, **43**, 350-358 (2007).
7. 中前勝彦, 色材, **76**, 183-187 (2003).
8. 院去貢, 田原隆志, 粉体工学会誌, **41**, 578-585 (2004).
9. 村田一紀, 南有紀, 友安宏秀, 松川公洋, 日本接着学会誌, **44**, 438-441 (2008).
10. 神谷秀樹, 工業材料, **55**, 25 (2007).
11. H. Sugimoto, E. Nakanishi, K. Yamauchi, K. Daimatsu, T. Yasumura, K. Inomata, *Polym. Bull.*, **52**, 209-218 (2004).
12. H. Sugimoto, K. Daimatsu, E. Nakanishi, Y. Ogasawara, T. Yasumura, K. Inomata, *Polymer*, **47**, 3754-3759 (2006).

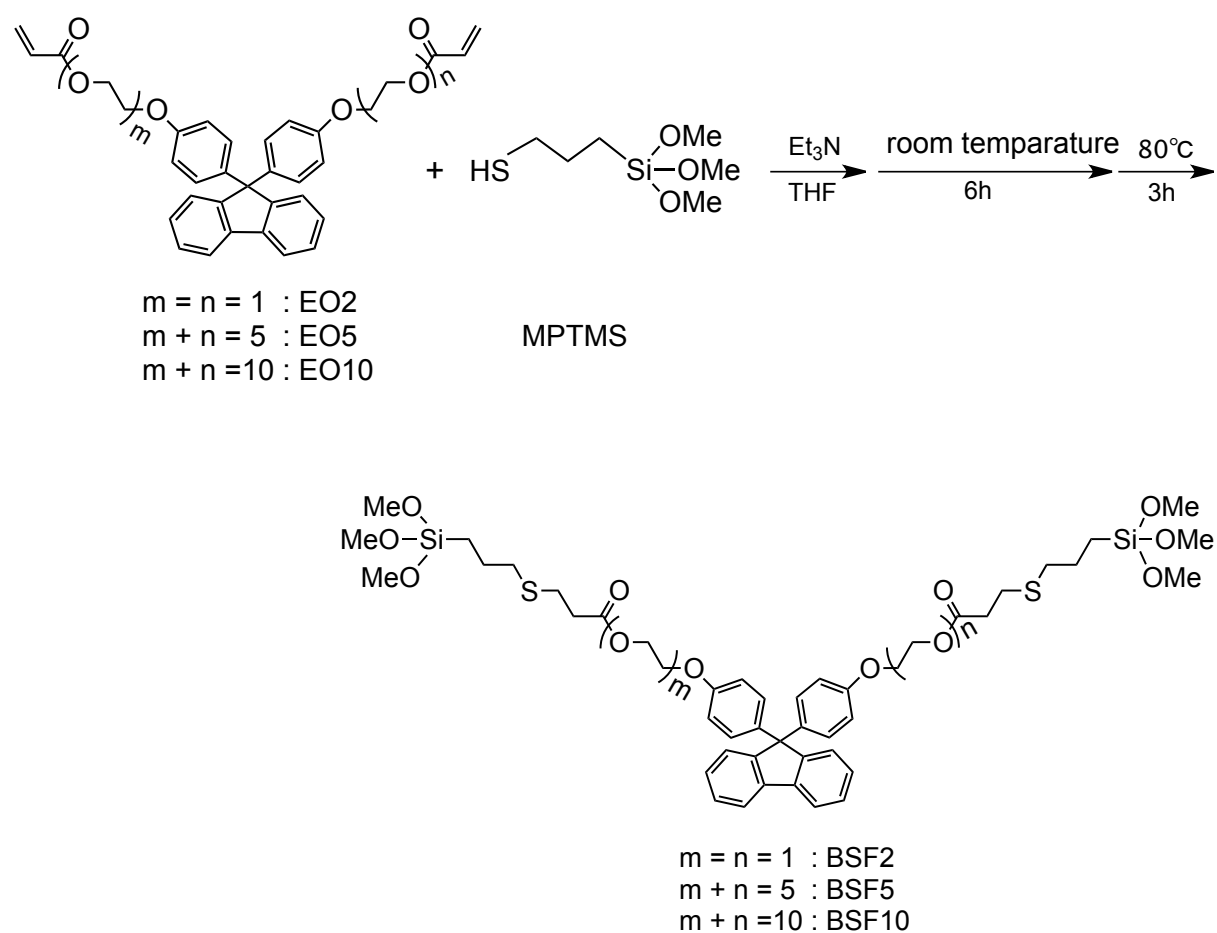
第2章

側鎖末端シリル化ビスフェニルフルオレン-チタニアハイブリッド薄膜の作製と屈折率に及ぼす側鎖長の影響

2.1 はじめに

高屈折率薄膜を作製するための効果的な手法としては、 TiO_2 などの金属酸化物を用いた有機無機ハイブリッドを挙げることができ、チタンアルコキシドを原料とするチタニアハイブリッドは精力的に検討されている¹⁻¹¹⁾。チタニアの屈折率は有機材料に比べ非常に高く、アナターゼ型で2.55、ルチル型で2.62であり、ハイブリッド化することで有機材料のみでは得ることのできない屈折率特性を実現することができるので注目されている。一方、有機材料における高屈折率化の手法は芳香環化合物の導入、フッ素を除くハロゲン元素の導入、硫黄元素の導入が挙げられる。芳香環化合物の導入については、ビスフェノキシエタノールフルオレンジアクリレートとチタニア-光硬化性シリカゾルの光重合による高屈折率ハイブリッド材料の調製が報告されている¹²⁾。さらに、ゾルゲル反応により調製したエポキシシルセスキオキサンとビスフェノキシエタノールフルオレンジグリシジルエーテルとのハイブリッド材料は光酸発生剤を使用した光カチオン重合で作製し、光学材料に応用可能な透明かつ高屈折率なハードコート材料が得られることも知られている³⁾。優れた光学特性を有するビスフェニルフルオレン化合物を高屈折率な金属酸化物とハイブリッド化することで、より高屈折率な材料を創製する事ができるものと考えられる。しかし、ビスフェニルフルオレン化合物とチタンアルコキシドには相互作用がないため、相分離を起こしハイブリッド化することは不可能である。本章では、末端にアクリル基を有するビスフェニルフルオレン誘導体へのメルカプトプロピルトリメトキシシランのMichael付加反応によってアルコキシシリル基を導入する事で、チ

タンアルコキシドとの共有結合が可能なビスアルコキシシリル化合物を合成し、チタニウムブトキシドとの光ゾルゲル反応で高屈折率を示す新規な有機無機ハイブリッド薄膜作製と光学特性の検討を行った。



Scheme 2.1 Syntheses of BSF2, BSF5, and BSF10.

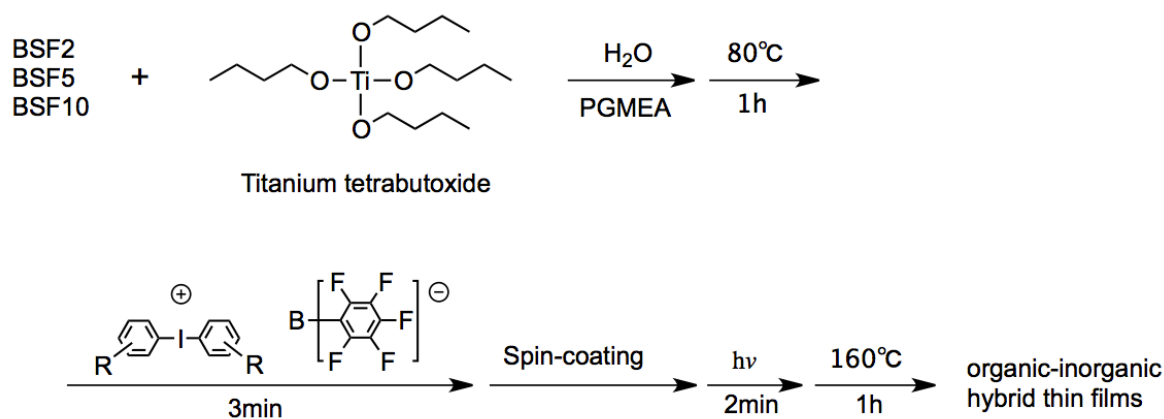
2.2 実験方法

2.2.1 Michael付加反応による末端ビスシリル化ビスフェニルフルオレン誘導体の合成

ビスフェノキシエタノールフルオレンジアクリレート(大阪ガスケミカル製;側鎖にエチレングリコールユニットを2つ含んでおり、以後、本章ではEO2と略す)をTHFに溶解し、メルカプトプロピルトリメトキシシラン(MPTMS、東京化成工業製)をEO2に対して2.2倍モルを量り入れ、さらに蒸留したトリエチルアミン(TEA、ナカライテスク製)をMPTMSと等モル量を添加した。6時間常温で攪拌した後に、さらに80 °Cで3時間加熱することで、アクリルC=C結合へのチオール基のMichael付加反応を行った。真空除去により低沸点未反応物および溶媒を除去することで、BSF2を合成した(Scheme 2.1)。ビスフェノキシオリゴ(エチルオキシ)フルオレンジアクリレート(大阪ガスケミカル製)側鎖に含まれるエチレングリコールユニットが5及び10のものをそれぞれEO5、EO10と略し、同様の手法にてMichael付加反応を行い、得られた反応物をそれぞれBSF5、BSF10とした。BSF2、5、10の生成はフーリエ変換赤外分光光度計(NICOLET-4700、サーモニコレー製)を用いて、FT-IRスペクトルを測定し確認を行った。また、核磁気共鳴装置(AL-300、日本電子製)により、¹H-NMRスペクトルを測定することで確認した。BSF2の分子量は、質量分析計(JMS-600H、日本電子製)を用いて電界脱離質量分析(FD-MS)、高速原子衝撃質量分析(FAB-MS)で測定した。

2.2.2 フルオレン-チタニアハイブリッド薄膜の作製

ハイブリッド薄膜の作製は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA、東京化成製)中で溶解したシランカップリング剤(BSF2、BSF5、BSF10)とチタンテトラ-*n*-ブトキシド(和光純薬工業製)を様々な配合比で混合し、室温で攪拌した後に80 °Cで1時間攪拌した。次に、光酸発生剤(PAG)であるジアリールヨードニウム塩(SILCOLEASE UV CATA 211)を添加し、3分間攪拌した。



Scheme 2.2 Preparation of organic-inorganic hybrid thin films.

得られたフルオレン-チタニアハイブリッド溶液は、スピコーターを用いてスライドガラス上にコーティングし、紫外線(高圧水銀灯)照射(1610 mJ/cm²)を2分間行った後に、160 °Cで1時間加熱することでフルオレン-チタニアハイブリッド薄膜を得た(Scheme 2.2)。ハイブリッド薄膜の硬化は、フーリエ変換赤外分光光度計(NICOLET-4700、サーモニコレー製)を用いて、FT-IRスペクトルを測定し反応の確認を行った。ハイブリッド薄膜の透過率およびヘイズは紫外可視分光光度計(V-560、日本分光製)により測定した。屈折率は反射分光膜厚計(FE-3000、大塚電子製)を用いて測定した。

2.3 結果と考察

2.3.1 末端ビスシリル化フルオレン誘導体の合成

ビスフェニルフルオレン誘導体は、芳香族多環化合物であるフルオレンの9位に2つのフェニル基が結合した化学構造をしている。1つの分子に4つの芳香環を含んでいるので、1.6を超える高屈折率の光学材料として期待されている。この2つのフェニル基は異なる方向を向いた“カルド構造”という特殊な立体配置を有している。これにより、芳香環が等方的であるため、低複屈折の特徴を示すことから、分極率の高い芳香族の中でも様々な用途が期待されている¹⁴⁻¹⁷。本検討においては2つのアクリル基を有するビスフェニルフルオレンアクリレートの末端にアルコキシシリル基を導入することでチタンアルコキシドに対して結合性をもつデュアルサイト型シランカップリング剤であるビスシリル化フルオレン誘導体を合成した。反応の進行は、赤外スペクトルで確認した。BSF2は、Figure 2.1 (a)に示すように、EO2のスペクトルで見られていた 1630 cm^{-1} 付近のC=C基の吸収に由来するピークが消失し、MPTMSで見られていた 2840 cm^{-1} 、 1100 cm^{-1} 付近のSi-OMe基の吸収に由来するピークがBSF2のスペクトルでも見られていることから反応の確認ができた。Figure 2.2 (a)に示したBSF2の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルでは、 δ (ppm)=6.6~7.8 (Ar-H, m, 16H), 4.2~4.4 (Ar-O-CH₂, t, 4H), 4.0~4.2 (CH₂-CH₂-O, t, 4H), 3.6 (Si-OCH₃, s, 18H), 2.6~2.8 ((CO)CH₂, t, 4H), 2.4~2.6 (CH₂-S-CH₂, m, 8H), 1.6~1.8 (CH₂-CH₂-CH₂-Si, m, 4H), 0.6~0.8 (CH₂-CH₂-Si, t, 4H)となった。OMe基に由来するピークと新規のS-CH₂-CH₂-C=Oに由来するピークが見られ、Michael付加反応の進行が確認できた。BSF2の精密質量は計算値が938であるのに対し、Figure 2.3 (a)のFD-MSの測定値が938であり、構造決定に繋がった。BSF5とBSF10についても、FT-IRと $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいて同様の測定結果が得られた(Figure 2.1 (b), (c), Figure 2.2 (b), (c))。BSF5とBSF10のFAB-MS測定の結果、BSF5では計算値の精密質量1070に対して測定値1071が確認され、BSF10では計算

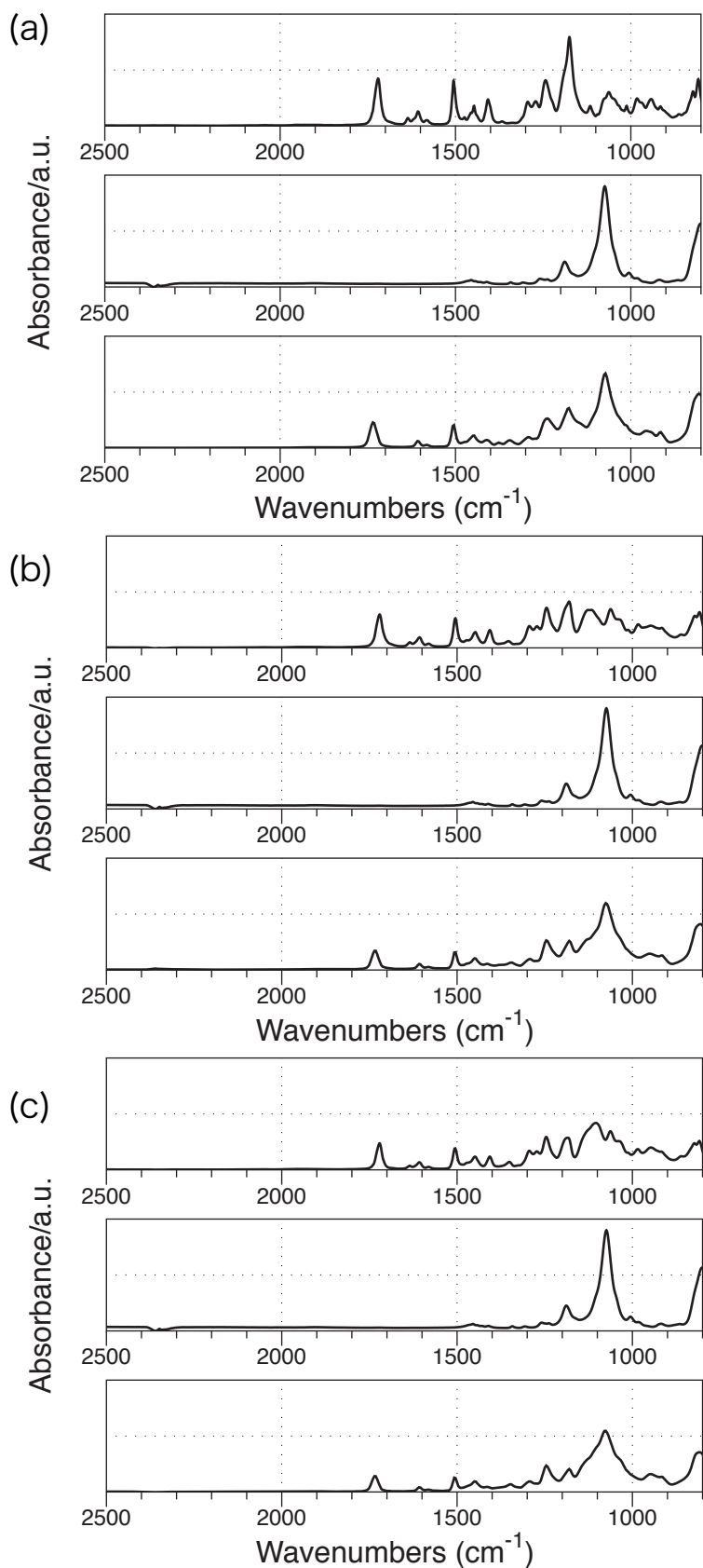


Figure 2.1 FT-IR spectra of (a) EO2 (upper), MPTMS (middle), BSF2 (lower), (b) EO5 (upper), MPTMS (middle), BSF5 (lower), (c) EO10 (upper), MPTMS (middle), BSF10 (lower).

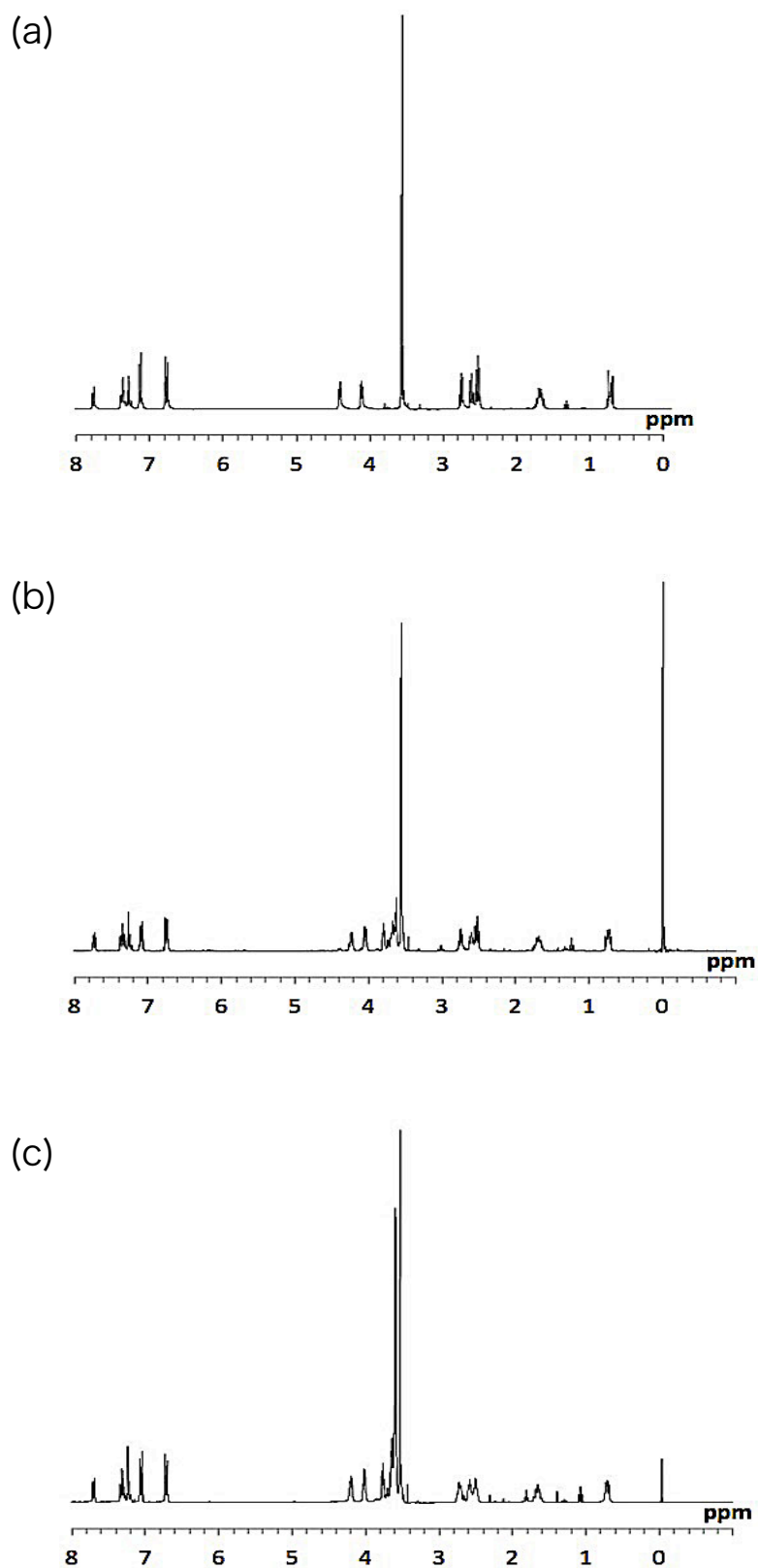


Figure 2.2 ¹H-NMR spectra of (a) BSF2, (b) BSF5, and (c) BSF10.

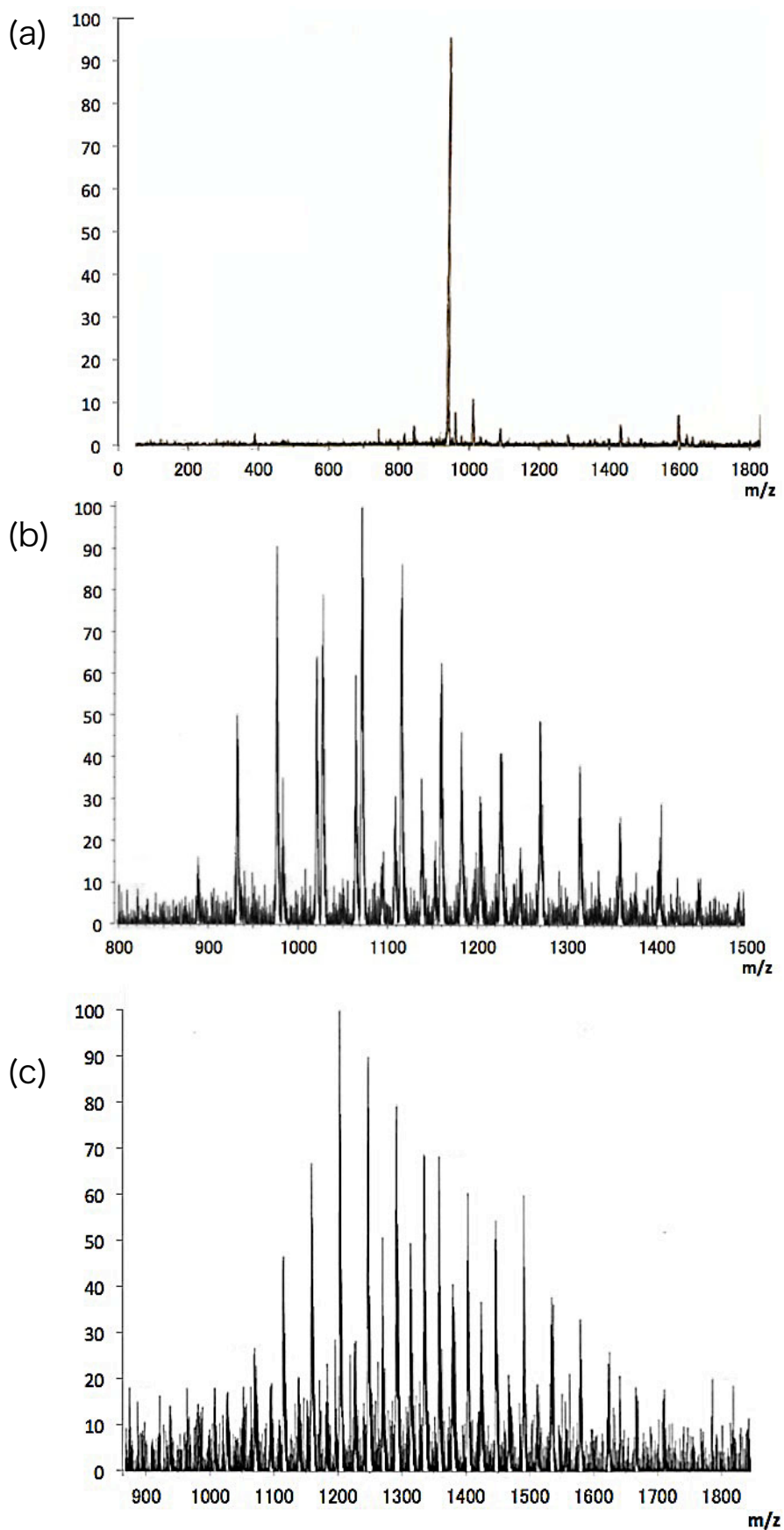


Figure 2.3 MS spectra of (a) BSF2 (FD-MS), (b) BSF5 (FAB-MS), and (c) BSF10 (FAB-MS).

値1290に対して測定値1291が確認された(Figure 2.3 (b), (c))。また、フラグメントにはエチレンオキサイド単体の分子量44が観測された。以上の測定結果よりBSF2、BSF5、BSF10の構造を決定した。

2.3.2 フルオレン-チタニアハイブリッドの物性

ゾルゲル法により作製した有機無機ハイブリッドは、有機成分と無機成分を均一化することにより界面を持たないナノ構造体として形成されている。したがって、それは屈折率差による散乱が起こらない光学的に透明な材料を作製することができる。合成したビスシリル化フルオレン誘導体は、末端にアルコキシシリル基が導入されており、チタンアルコキシドとのハイブリッド化が可能である。Figure 2.4にBSF2と作製したハイブリッド薄膜とのFT-IRスペクトルを比較し、加水分解重縮合の進行を確認した。加水分解重縮合が進むに伴い、 2840 cm^{-1} と 1080 cm^{-1} 付近に見られるSi-O-Me基の吸収が減少した。さらに、 1040 cm^{-1} 付近に見られるSi-O-Siの伸縮振動、 920 cm^{-1} 付近に見られるSi-O-Ti、Ti-O-Tiの伸縮振動のピークが重なりブロードになった。これらの結果から、チタニア-フルオレン有機無機ハイブリッド薄膜を作製できていることを確認した。また、他のビスシリル化フルオレン誘導体を用いたチタニアハイブリッドについても同じ手法で作製した。次に、ハイブリッド薄膜の透過率をFigure 2.5に示す。どのBSFでもハイブリッド薄膜の透過率はおよそ90%以上であり、透明であることが確認できた。BSFごとでクラックの発生しないチタニアの最大含有量が異なり、BSF2では50 wt%、BSF5では56 wt%、BSF10では59 wt%であった。いずれも最大含有量以上のTiO₂濃度でクラックが発生した。クラックはゾルゲル反応による硬化収縮で生じ、無機成分の組成比が多い場合、収縮率が大きいことで発生する。BSFではエチレングリコールユニットの増加に応じて有機マトリックスの柔軟性が向上したため、収縮を緩和し、TiO₂含有量の限界値を上げることができたと推測される。Figure 2.6には、反射分光膜厚計で

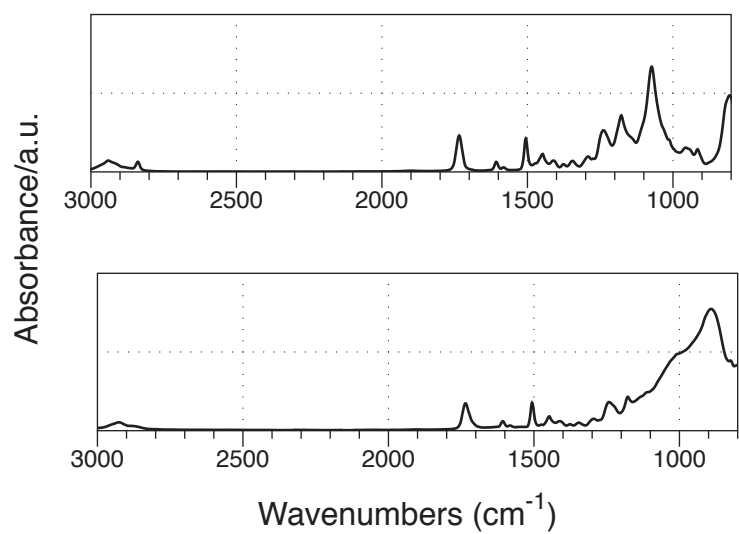


Figure 2.4 FT-IR spectra of organic-inorganic hybrid of BSF2 (upper), and BSF2-TiO₂ hybrid (lower).

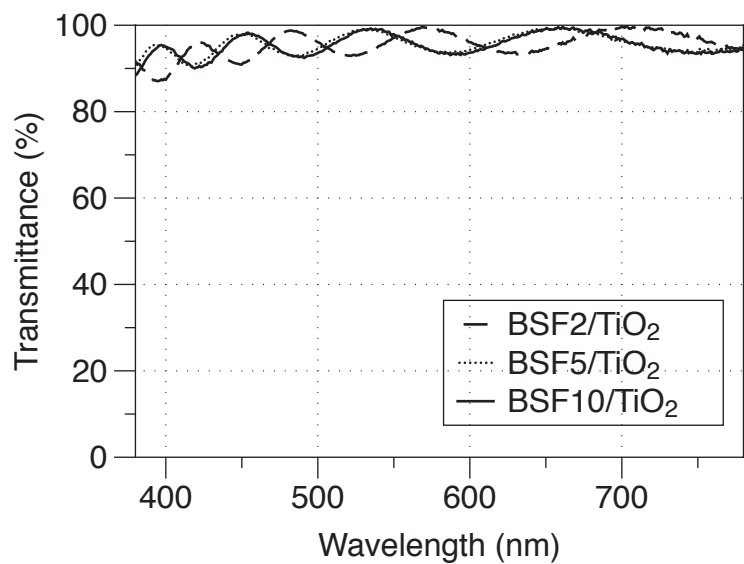


Figure 2.5 Transmittance of BSF-TiO₂ hybrid thin films.

測定したハイブリッド膜の屈折率を示す。BSF2、BSF5、BSF10の単独硬化物は、BSF2の1.6に対しBSF10では1.55まで低下する。これはエチレングリコールユニットの増加に応じた屈折率の低下である。しかし、ハイブリッド薄膜の屈折率を比較すると、チタニア組成がおよそ50 wt%の場合に屈折率は1.73から1.74で同程度になった。一般的にハイブリッド材料の屈折率は有機成分とチタニアの体積分率で決まるため、TiO₂が0 wt%の場合はそれぞれのBSFの屈折率で、TiO₂が100 wt%の場合はTiO₂の屈折率を示し、TiO₂含有量に応じて直線的に変化する。そのため、それぞれのハイブリッドの屈折率の変化のグラフが交差することはないはずである。しかし、50 wt%付近でそれぞれのハイブリッドの屈折率が交差し、BSF10から作製したハイブリッド膜の屈折率が大きくなる傾向が見られた。この原因は、薄膜中の空隙の存在割合が異なることに起因していると推測される。すなわち、BSFはカル

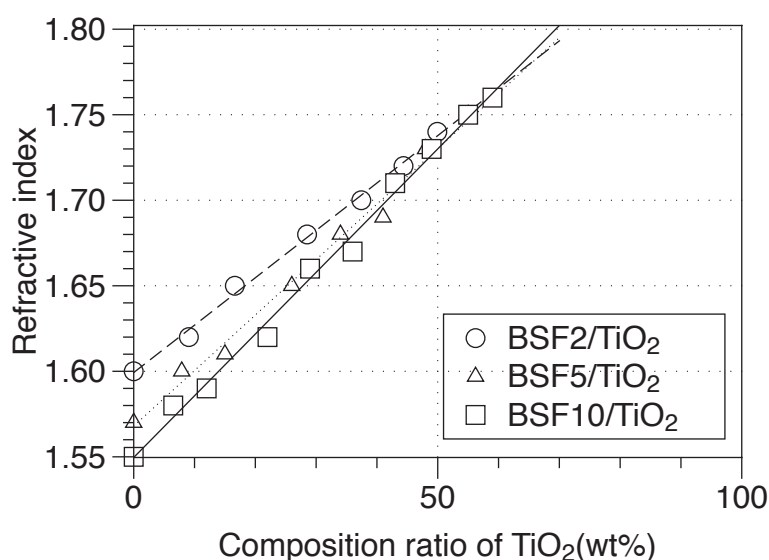


Figure 2.6 Refractive index of organic-inorganic hybrid thin films of BSF2-TiO₂ hybrid, BSF5-TiO₂ hybrid, and BSF10-TiO₂ hybrid.

ド構造より鎖長が伸びた分子であり、2つのアルコキシシリル基の間にスペースが生じる。BSF2ではチタニアを取り込めるに十分なスペースがないが、BSF5、BSF10ではチタニアを取り込めたと考えられる。特に、BSF10では大きなスペースを形成できたと推測される。BSF末端のアルコキシシリル基とチタンブトキシドが結合するので、閉環した側鎖構造を作ると仮定すると、Figure 2.7に示すように、BSF10ではかなり大きなスペースをもたらすことが予想され、チタニアを取り込むとともに、屈折率低下の要因となる空隙を減らしたものと考えられる。さらに、側

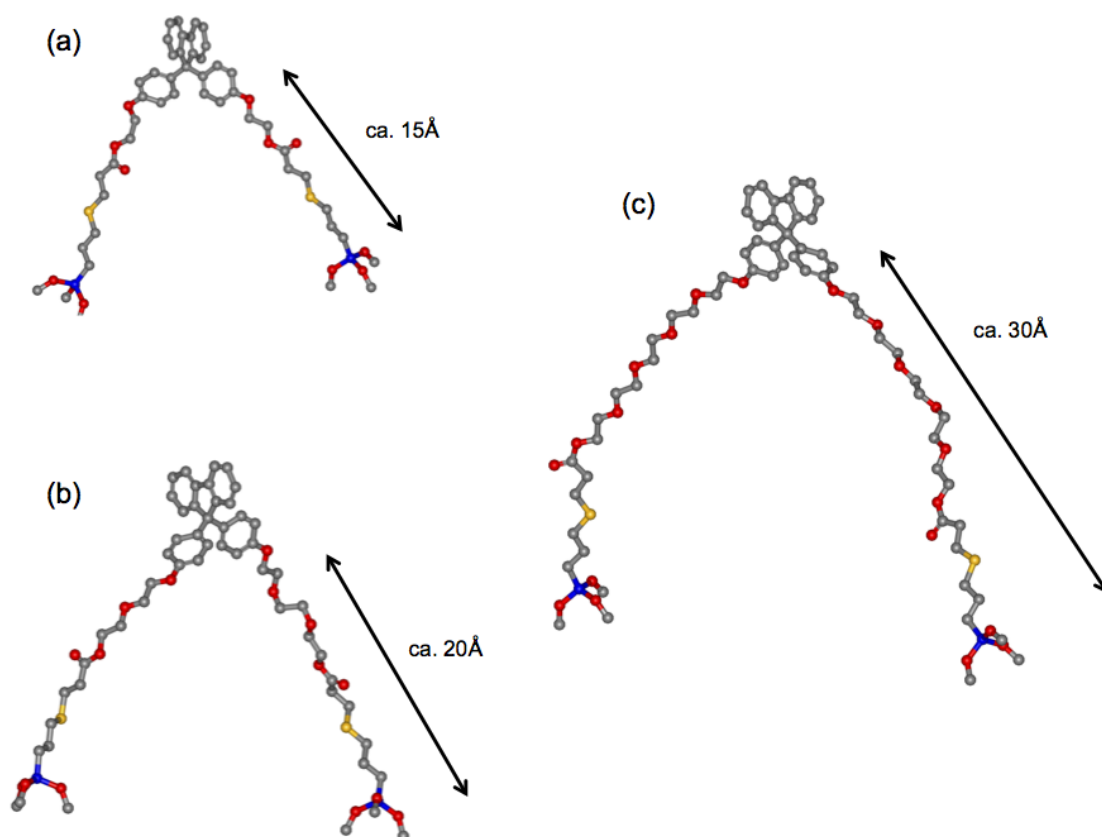


Figure 2.7 Length of terminal side chain of (a) BSF2, (b) BSF5, and (c) BSF10.

鎖のエチレングリコールユニットがゾルゲル法で作製したチタニアを安定化する効果も寄与していると推察できる。

2.4 まとめ

高屈折率な有機無機ハイブリッドを作製するために、ビスフェニルフルオレン骨格の側鎖末端にアルコキシシリル基を有するビスシリル化フルオレンを合成した。これらのシランカップリング剤を用いたチタニアハイブリッドはゾルゲル反応によって調製した。得られた有機無機ハイブリッドは、高いチタニア含有量でも透明薄膜を作り出すことができ、ハイブリッド薄膜のクラックのない範囲は、シランカップリング剤の側鎖に存在するエチレングリコールユニットの数に依存して変化することが確認された。シランカップリング剤の屈折率は、ビスフェニルフルオレンを導入することによって1.60に近い高い値を示した。また、チタニアとのハイブリッド化において、屈折率は1.60から1.80までの間で制御することができた。

参考文献

1. B. Wang, G. L. Wilkes, J. C. Hedrick, S. C. Liptak, J. E. McGrath, *Macromolecules*, **24**, 3449-3450 (1991).
2. J. Zhang, S. Luo, L. Gui, *J. Mater. Sci.*, **32**, 1469-1472 (1997).
3. B.-T. Liu, S.-. Tang, Y.-Y. Yu, S.-H. Lin, *Colloids Surf., A.*, **377**, 138-143 (2011).
4. Y.-Y. Yu, H.-H. Yu, *Thin Solid Films*, **529**, 195-199 (2013).
5. B.-T. Liu, P.-S. Li, *Surf. Coat. Tech.*, **231**, 301-306 (2013).
6. F. Wang, Z. Luo, S. Qing, Q. Qiu, R. Li, *J. Alloys Compd.*, **486**, 521-526 (2009).
7. J. L. H. Chau, Y.-M. Lin, A.-K. Li, W.-F. Su, K.-S. Chang, S. L.-C. Hsu, T.-L. Li, *Mater. Lett.*, **61**, 2908-2910 (2007).
8. S. Wu, G. Zhou, M. Gu, *Opt. Mater.*, **29**, 1793-1797 (2007).
9. Y.-Y. Yu, H.-H. Yu, *Thin Solid Films*, **529**, 195-199 (2013).
10. Y. Liu, C. Lü, M. Li, L. Zhang, B. Yang, *Colloids Surf., A.*, **328**, 67-72 (2008).
11. Y. Koyama, K. Nakazono, H. Hayashi, T. Tataka, *Chem. Lett.*, **39**, 2-9 (2010).
12. K. Matsukawa, Y. Matsuura, A. Nakamura, N. Nishioka, H. Murase, S. Kawasaki, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **20**, 307-308 (2007).
13. K. Matsukawa, Y. Matsuura, A. Nakamura, N. Nishioka, T. Motokawa, H. Murase, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **19**, 89-92 (2006).
14. S. Seesukphronrarak, S. Kawasaki, K. Kobori, T. Takata, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **46**, 2549-2556 (2008).
15. S. Kawasaki, M. Yamada, K. Kobori, F. Jin, Y. Kondo, H. Hayashi, Y. Suzuki, T. Takata, *Macromolecules*, **40**, 5284-5289 (2007).
16. Z. Hu, S. Li, C. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 2494-2501 (2007).
17. Z. Hu, S. Li, C. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 1288-1293 (2008).

第3章

ビスフェニルフルオレン修飾ジルコニアを含有する光硬化性アクリレート薄膜の光学特性

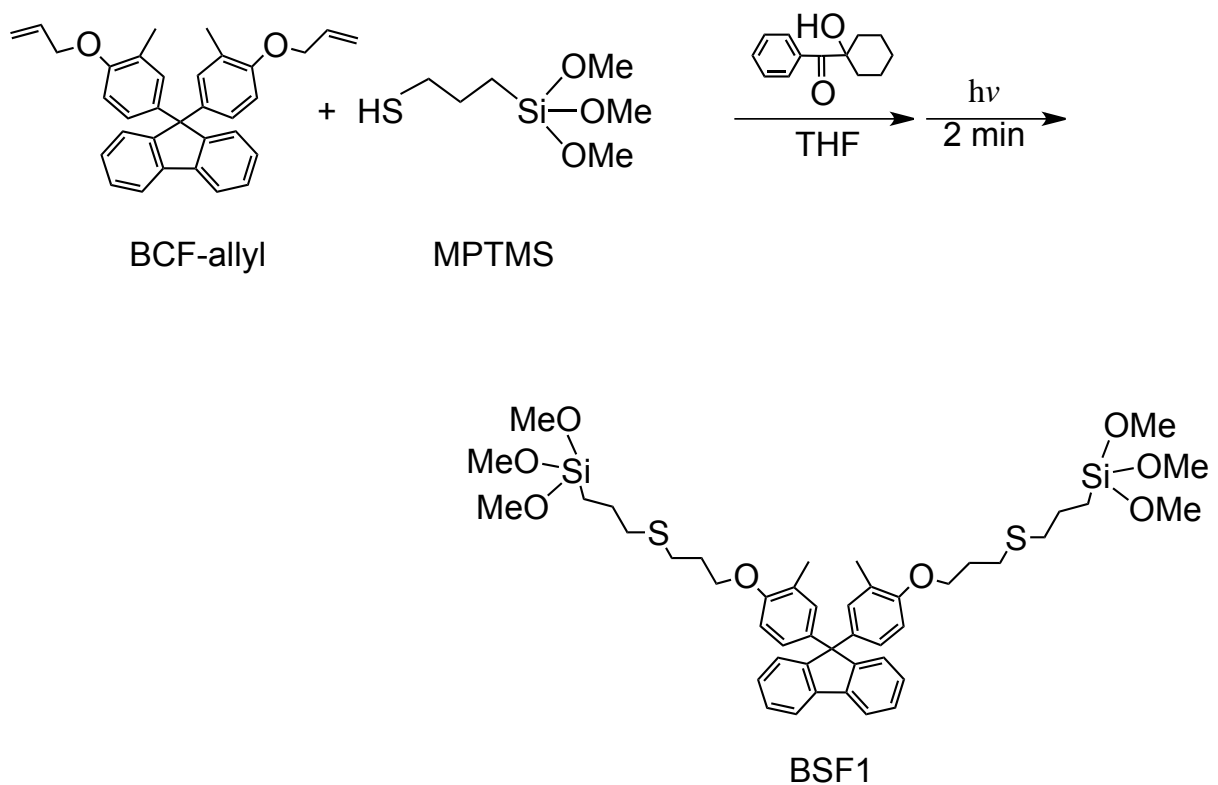
3.1 はじめに

チタニアナノ粒子を含有する高屈折率有機無機ハイブリッドは、これまで精力的に研究されている¹⁻⁹⁾。また、ビスフェニルフルオレン誘導体を用いた有機無機ハイブリッドは松川らによって報告されている^{10,11)}。ビスフェニルフルオレンを含むこれらの材料は、脂肪族化合物と比較して興味深い機能を有する。ビスフェニルフルオレン誘導体の2つのフェニル基は、芳香族フルオレンの9位炭素上で結合し、1.6を超える屈折率をもつユニークな有機化合物であり、第2章ではチタニアとビスフェニルフルオレンの高屈折率有機無機ハイブリッドを作製し、高い屈折率を得るための魅力的な組合せであることを示した。高屈折率材料の観点では、金属酸化物にジルコニアを使用した有機ポリマーハイブリッドも重要な光学材料である¹²⁻¹⁴⁾。ジルコニアナノ粒子は、ポリマーマトリックスの屈折率を向上させるための可能な材料であるが、これらのナノ粒子は、有機ポリマー中に凝集する傾向がある。したがって、分散剤による表面処理は、ジルコニアナノ粒子を有機ポリマー中に均一に分散させるために不可欠である。よって、分散剤の最適化は高機能なハイブリッド材料の開発につながる。例えば、高屈折率分散剤は、高屈折率材料の創製に効果的なナノ粒子を生成することに有利である。本章では、ジルコニアナノ粒子分散液の作製をビスフェニルフルオレン由来のシランカップリング剤を用いてビーズミルを用いたトップダウン法によって調製した。また、ジルコニアナノ粒子を含有する有機無機ハイブリッドの高屈折率薄膜をBPEFAと光ラジカル重合により作製した。

3.2 実験方法

3.2.1 末端シリル化ビスフェニルフルオレン誘導体の作製

2本の側鎖がシランカップリング剤であるビスフェニルフルオレンのうち、BSF1は、ビス-(3-メチルフェニル)フルオレンアリルエーテル(BCF-allyl)および3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(MPTMS)のエン-チオール反応によって作製した。この反応は、光ラジカル開始剤としてイルガキュア184(1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン)を使用し、BCF-allylとMPTMSをテトラヒドロフラン(THF、ナカライテスク製)中で紫外線(高圧水銀灯)照射(1610 mJ/cm²)して反応さ



Scheme 3.1 Synthesis of BSF1.

せた (Scheme 3.1)。また、BSF2は第2章に示しているように合成した。得られた反応物は、減圧下で、低沸点未反応物を溶媒除去することで、両末端にアルコキシシリル基を有するビスフェニルフルオレンを合成し、エン-チオール反応によって得た合成物をBSF1、Michael付加反応によって得た合成物をBSF2とした。これらの化学構造のFT-IRスペクトルは、フーリエ変換赤外分光光度計(NICOLET-4700、サーモニコレー製)で測定し、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル(AL-300、日本電子製)も測定し、ビスシリル化フルオレン誘導体の生成を確認した。

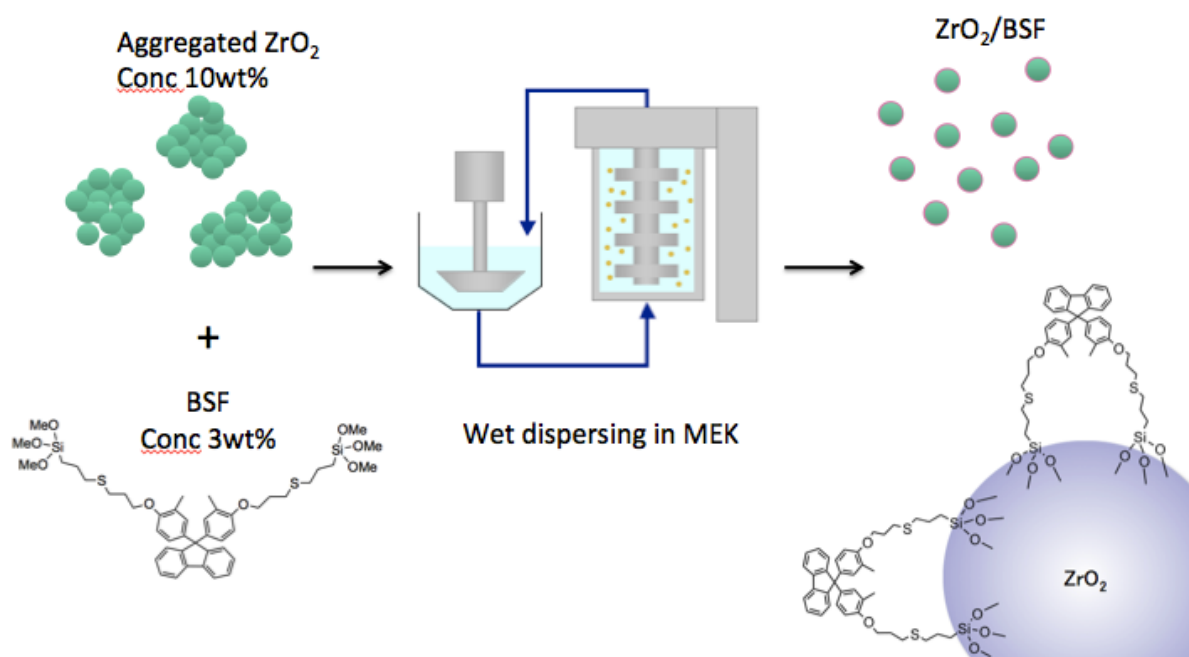


Figure 3.1 Preparation of ZrO₂ NP/BSF.

3.2.2 ジルコニアナノ粒子分散液の作製

10 wt%のジルコニアナノ粒子分散液は、市販のジルコニア(1次粒子径：10-20 nm)をBSFが3 wt%のメチルエチルケトン(MEK)溶液中で130分間ビーズミル(ウルトラアペックスミルUAM-015、寿工業製)で処理することにより作製した(Figure 3.1)。このようにして得られたジルコニアナノ粒子分散液は、 ZrO_2 NP/BSFと略した。動的光散乱法(DLS)による粒度分布測定はMicrotrac UPA-150(日機装製)で行い、粒子の観察には透過型電子顕微鏡(TEM、JSM-2100M、JEOL)を用いた。

3.2.3 高屈折率ハイブリッドの作製

ジルコニアナノ粒子のポリマーハイブリッドはBPEFAとの混合物の光ラジカル重合によって調製した。BPEFAと ZrO_2 NP/BSFを幅広い組成比で混合し、光ラジカル重合開始剤 Irgacure184の存在下でワイヤーバーコーターを用いてスライドガ

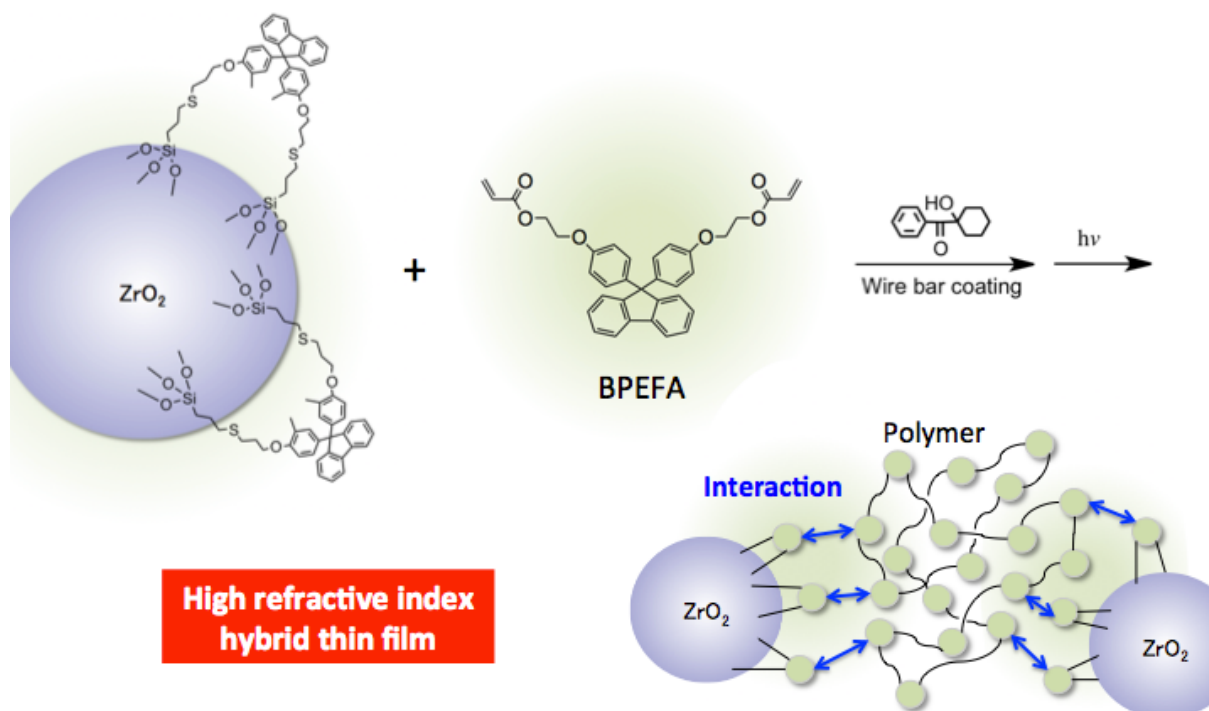


Figure 3.2 Preparation of high refractive index hybrid thin film.

ラス上に塗布した。3分間80 °Cで乾燥させた後、これらの薄膜は、紫外線照射により光硬化させた (Figure 3.2)。ハイブリッド薄膜中での粒子は電界放出型走査電子顕微鏡JSM-6700F (FE-SEM、JEOL製)を用いて観察した。全光線透過率およびヘイズは、紫外可視分光光度計(V-560、日本分光製)によって測定した。屈折率は、反射分光膜厚計(FE-3000、大塚電子製)を用いて測定した。

3.3 結果と考察

3.3.1 新規シランカップリング剤の合成

分散剤は、ジルコニアナノ粒子の凝集を防止する表面処理に必要な不可欠な材料である。その構造は、金属酸化物表面への吸着や反応性と有機ポリマーへの親和性の2つの機能で構成されているので、高屈折率有機成分であるビスフェニルフルオレン由来の新規アルコキシシランに着目した。ビスフェニルフルオレンは”カルド構造”と呼ばれる特異な立体構造を有しており、2つの末端側鎖にアルコキシシリル基を導入することでユニークなシランカップリング剤を作製することができる。

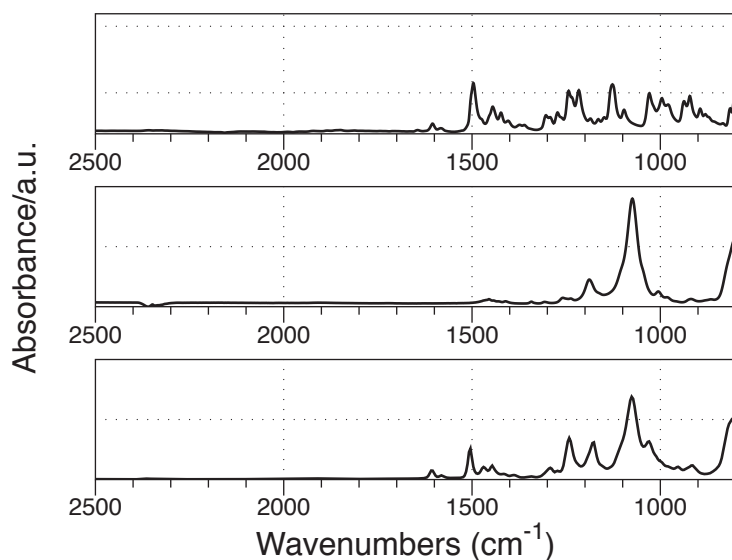


Figure 3.3 FT-IR spectra of (upper) BCF-allyl, (middle) MPTMS, (lower) BSF1.

Scheme 3.1に示すように、BSF1はBCF-allylとMPTMSをエン-チオール反応、BSF2はBPEFAとMPTMSのMichael付加反応により合成し、THF溶媒を除去した後、シランカップリング剤であるBSF1およびBSF2を得た。これらの化学構造をFT-IRおよび¹H-NMRスペクトルにより確認した。

BSF1のFT-IRスペクトルでは、BCF-allylのスペクトルで見られていた1630 cm⁻¹付近にみられるC=C基の吸収に由来するピークがBSF1のスペクトルでは消失し、MPTMSのスペクトルで見られていた1100 cm⁻¹付近にみられるSi-OMe基の吸収に由来するピークがBSF1のスペクトルでもみられることからエン-チオール反応の確認ができた(Figure 3.3)。また、重クロロホルムに溶かしたBSF1の¹H-NMRスペクトルを測定し、次のようにビスシリル化フルオレン誘導体の生成を確認した。BSF1の¹H-NMRスペクトルでは、 $\delta(\text{ppm})=6.6\sim 7.8$ (Ar-H, m, 16H), 4.0 (Ar-O-CH₂, t, 4H), 3.5 (Si-OCH₃, s, 18 H), 2.6~2.8 (S-CH₂-CH₂-CH₂-O, t, 4H), 2.5~2.6 (S-CH₂-CH₂-CH₂-Si, t, 4H), 2.1 (Ar-CH₃, s, 6H), 2.0~2.1 (S-CH₂-CH₂-CH₂-

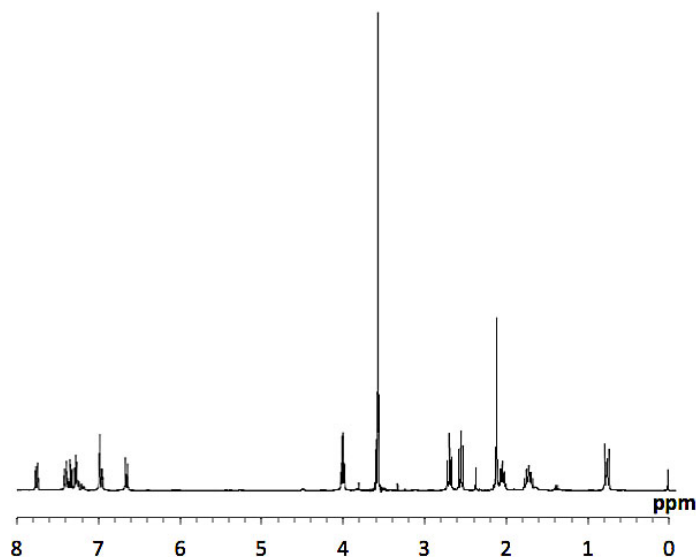


Figure 3.4 ¹H-NMR spectrum of BSF1.

Table 3.1 Refractive index of silane coupling agents.

Silane coupling agents	Refractive index
3-Acryloxypropyltrimethoxysilane	1.43
3-Mercaptopropyltrimethoxysilane	1.44
Phenyltrimethoxysilane	1.47
Methyltrimethoxysilane	1.37
BSF1	1.57

O, t, 4H), 1.6~1.8 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$, m, 4H), 0.6~0.8 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$, t, 4H)となった (Figure 3.4)。また、BSF2は第2章に示しているように合成した。このようにして合成した末端シリル化ビスフェニルフルオレンは従来のシランカップリング剤よりも屈折率が高く、BSF1の屈折率は、Table 3.1のように市販のシランカップリング剤よりも非常に高い値を示し、1.57であった。

3.3.2 ジルコニアナノ粒子分散液の分散性

ナノ粒子の生成には大別するとボトムアップ法とトップダウン法がある。化学合成からナノ粒子を生成するボトムアップ法に比べ、トップダウン法はナノ粒子の大量生成が可能である。よってトップダウン法は工業的に有用なプロセスであり、ここではビーズミルによりジルコニアナノ粒子の分散を検討した。ビーズミルは、冷却ジャケットとロータを有するベッセルが主として構成されており、連続的に攪拌タンクに投入した混合物を通液させることによりナノ粒子を得ることができる¹⁵⁻²²⁾。ベッセル内のメディアビーズは凝集したナノ粒子に、せん断力、摩擦力、および衝突力などの複合したエネルギーを与える。分散した粒子はベッセル内のセパレータによって分離され、攪拌タンクに排出される。Figure 3.1に示すようにジルコニアナノ粒子(1次粒子径：10-20 nm)とBSFをMEK中で混合し、その後、攪拌タンクか

らベッセルへのスラリーの循環をポンプで行った。スラリーは分散処理が進むにつれて不透明な白色から透明性のある白色に変化していることが確認された。このようにして得られた ZrO_2 NP/BSFは、この新規なシランカップリング剤を表面修飾させることによって安定化させた。Figure 3.7は、分散後のスラリーの外観を示している。ナノ粒子分散液の透明性は粒子径に依存しており、レイリー散乱の領域まで分散することで透明性を発現する。外観では ZrO_2 NP/BSF2に比べ ZrO_2 NP/BSF1の透明性が高く、分散性が良好なことが予想される。また、粒度分布においても、BSF2の累積50%粒子径は35.6 nmであるのに対し(Figure 3.9)、BSF1の累積50%粒子径は14.6 nmであり、BSF1の方が良好な分散性が得られることがわかった



Figure 3.7 Appearance of (left) ZrO_2 NP/BSF1 dispersion, (right) ZrO_2 NP/BSF2 dispersion.

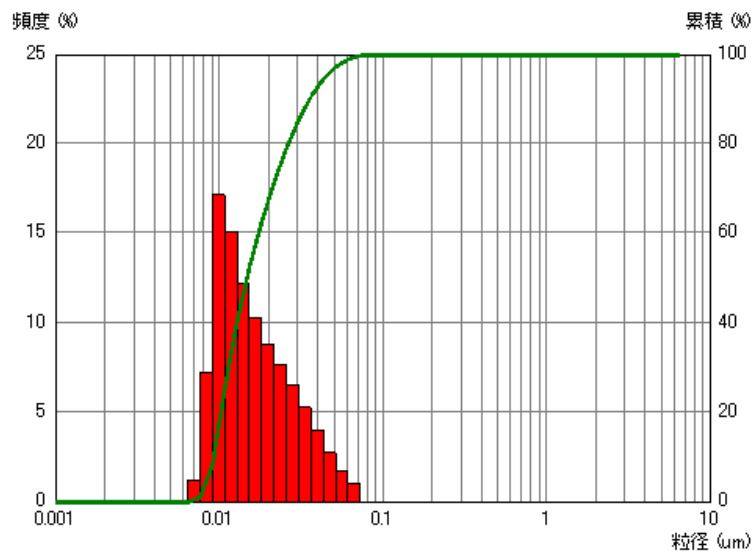


Figure 3.8 Particle size distribution of ZrO₂ NP/BSF1.

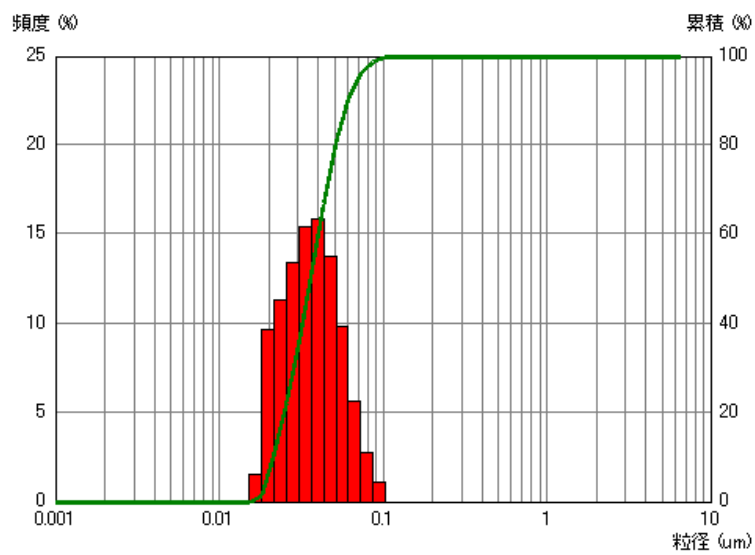


Figure 3.9 Particle size distribution of ZrO₂ NP/BSF2.

(Figure 3.8)。本章で合成したBSF類は、末端にトリアルコキシシリル基とビスフェニルフルオレンを有しており、BSF2ではそれらの間にエチレングリコール骨格およびエステル基が存在する。分散性に違いが現れたのは、エチレングリコールおよびエステルがトリアルコキシシリル基の加水分解物であるSiOH基と水素結合を形成し、シラノール基の粒子への配向を妨げるためと考えられる。よって吸着・反応サイトと立体障害サイトがより明確なBSF1で良好な分散性が得ることができたと考えられる。Figure 3.10は、ZrO₂ NP/BSF1のTEM画像で、これからもジルコニアナノ粒子が単粒子化されていることがわかり、ビスフェニルフルオレンで表面処理することで分散性に優れたスラリーを作製できることが確認された。

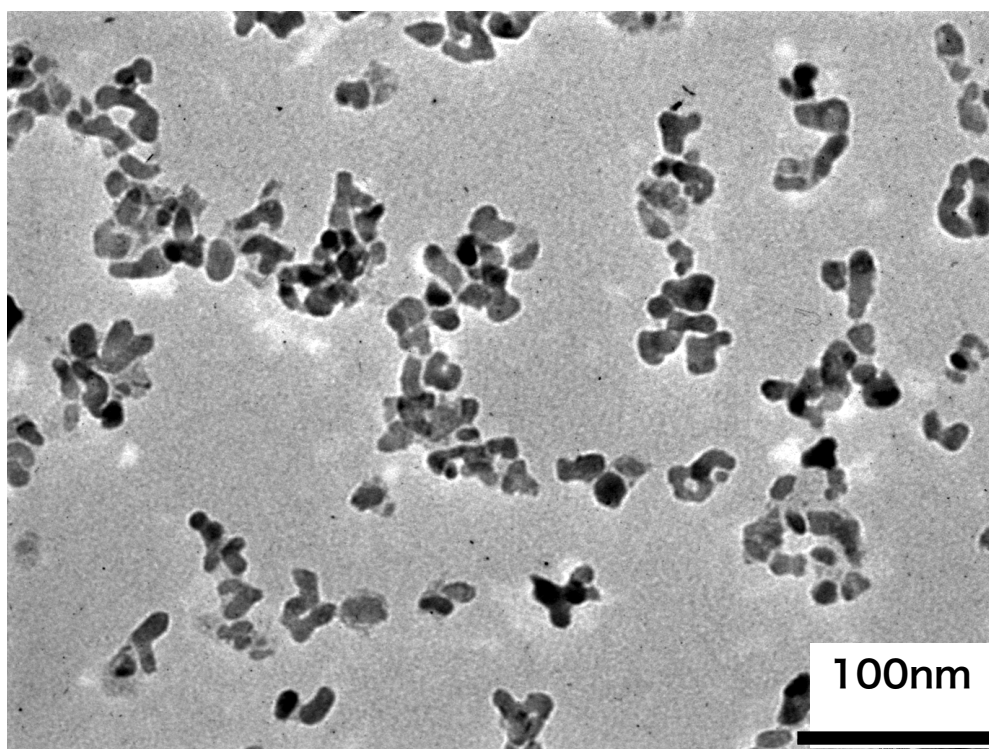


Figure 3.10 TEM image of ZrO₂ NP/BSF1.

3.3.3 光硬化ハイブリッドの光学的性質

ウェットコーティングおよび光硬化による膜形成は、高屈折率の光学薄膜を作製するための有用な手段である。ZrO₂ NP/BSF1を含むBPEFAの光ラジカル重合によるハイブリッド薄膜の作製を検討した。BPEFAは、4つの芳香環の等方性な配置に

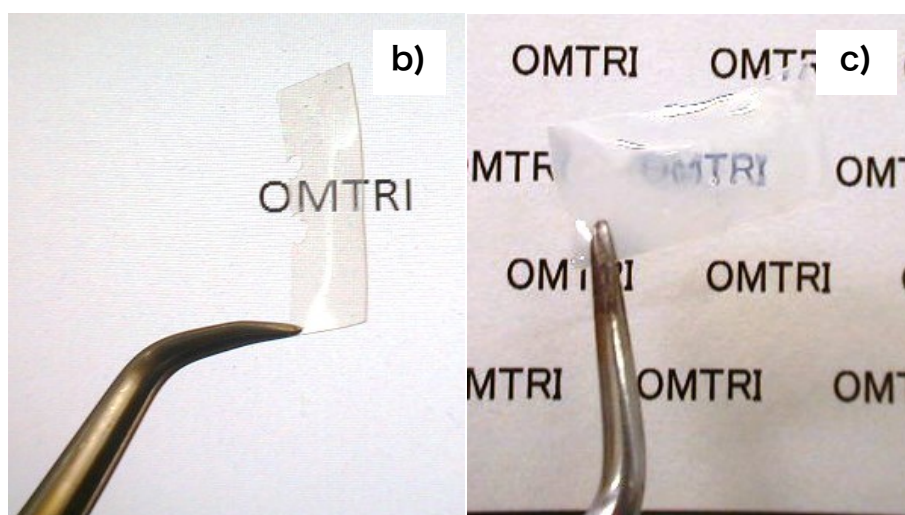


Figure 3.11 Appearance of BPEFA with ZrO₂ NP, (a) Mixture of before curing, (left) BPEFA with ZrO₂ NP/BSF1, (right) BPEFA with ZR-010, (b) Curing film of BPEFA with ZrO₂ NP/BSF1, (c) Curing film of BPEFA with ZR-010.

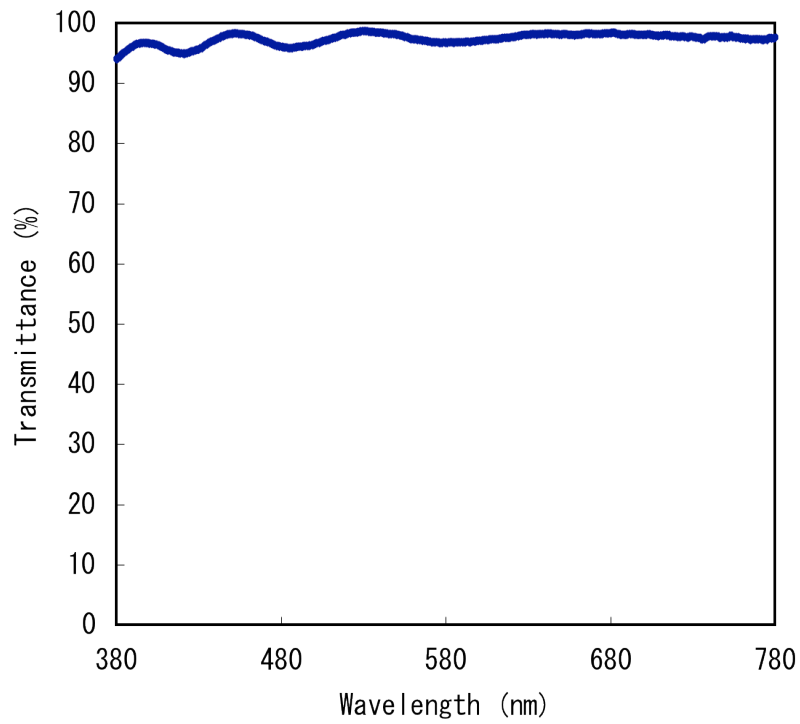


Figure 3.12 Transmittance of hybrid thin film of BPEFA with ZrO₂ NP/BSF1.

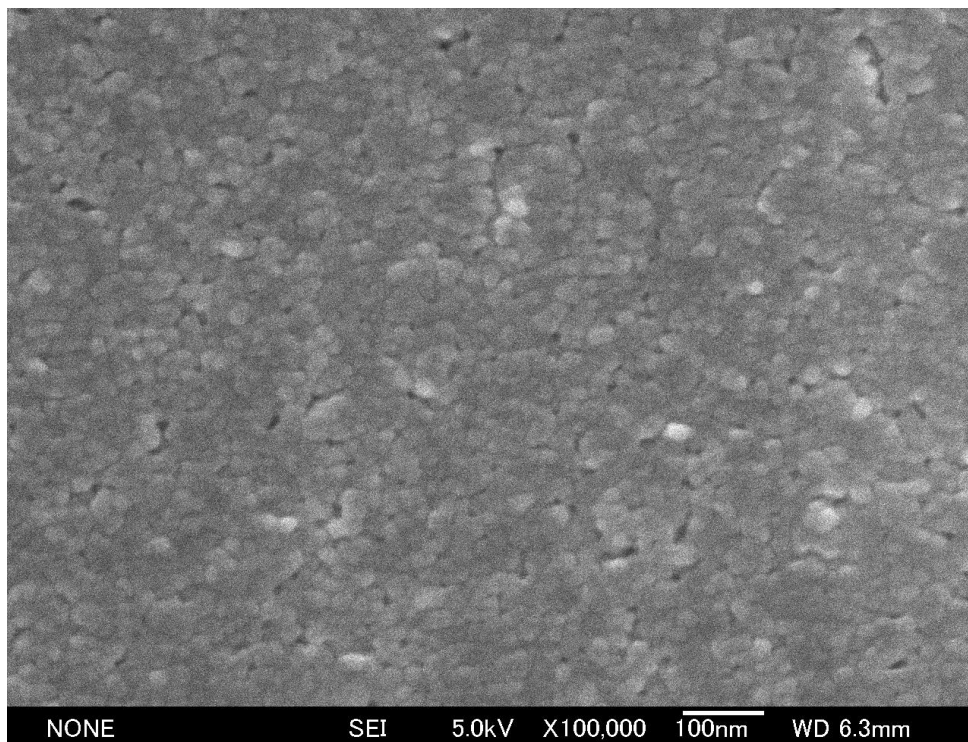


Figure 3.13 SEM image of hybrid thin film of BPEFA with ZrO₂ NP/BSF1.

よって高屈折率と低複屈折の重要な光学特性を持つユニークなアクリレートモノマーである。ZrO₂ NP/BSF1は、ジルコニアナノ粒子の表面にビスフェニルフルオレンを有しており、BPEFAとのハイブリッド化において不可欠な分散安定性および相溶性が良好であると考えられる。実際にBPEFAとZrO₂ NP/BSF1の混合物は、様々な組成比で調製することができ、Figure 3.2のように高屈折率ハイブリッド薄膜を光ラジカル重合により得ることができた。Figure 3.11はBPEFAに対してZrO₂ NP/BSF1を配合した場合(a、左)と光重合性官能基で修飾したZrO₂ NP (NANON5 ZR-010、ソーラー製)を40 wt%配合した場合の溶媒除去後の混合物(a、右)と硬化後の

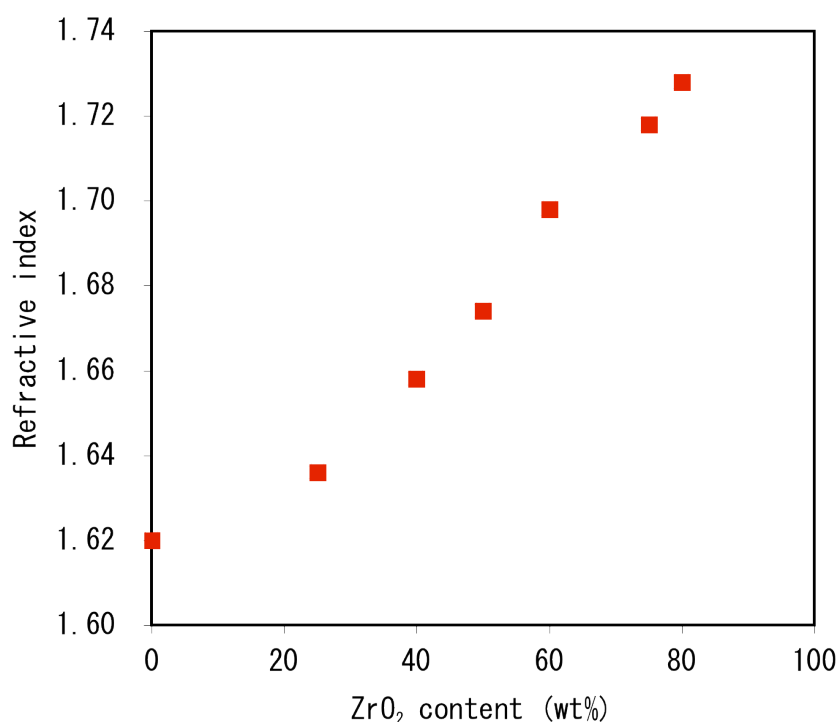


Figure 3.14 Refractive index of hybrid thin films of BPEFA with ZrO₂ NP/BSF1.

自立膜の外観 (b), (c) である。ZrO₂ NP/BSF1を配合したBPEFAは明らかに相溶性に優れ、100 μm厚の硬化物では透明であった。また、80 wt%のZrO₂ NP/BSF1を含むこのハイブリッド薄膜は、1.5 μmの厚さで作製し、クラックのない薄膜を生成した。Figure 3.12は、透過率スペクトルであり、透過率90%以上であった。また、ヘイズも0.3未満の低い値であり、優れた透明性を示した。次に、80 wt%のジルコニア粒子を含有する光硬化ハイブリッド薄膜のSEM像をFigure 3.13に示した。薄膜中にジルコニアが高充填されているにもかかわらず、この薄膜は非常に透明であったので、ナノ粒子同士が凝集せずに存在しているものと考えられる。高屈折率ナノ粒子を含有するポリマーハイブリッド材料は、一般に、ポリマーマトリックスとの屈折率の差によって散乱が起こりやすい。しかし、この場合には、BPEFAとの相溶性により透明性が維持されていると考えられる。屈折率は、ナノ粒子および有機ポリマーの体積分率によって直線的に増加すると推定される。Figure 3.14に示すように、これらのハイブリッド薄膜はBPEFA単体の1.62から80 wt%のジルコニアナノ粒子を含むハイブリッド薄膜で1.73の屈折率を示した。1.70を超える数値は、高屈折率材料として有用な数値である。これらの結果から、ジルコニアナノ粒子の含有量に応じて1.62から1.73の間で屈折率が制御できることが分かった。

3.4 まとめ

エンチオール反応、Michael付加反応で合成したビスフェニルフルオレンを含む高屈折率なシランカップリング剤で修飾したジルコニアナノ粒子は、ビーズミルで処理することによってMEK中にナノサイズで分散させることができた。BSF1を用いた分散液の累積50%粒子径は14.6 nmで透明性のある外観であった。良好な分散性は、ジルコニアナノ粒子表面にビスフェニルフルオレンが存在し、かさ高い構造に由来する立体障害によって粒子同士が凝集することを抑制したためと考えられる。ジルコニアナノ粒子とBPEFAのハイブリッド薄膜は、光ラジカル重合によって作

製し、透過率が90%を超える透明性の高い薄膜を得ることができた。また、ジルコニアナノ粒子の含有量を制御することにより、屈折率を1.62から1.73の高い値で調整することができた。

参考文献

1. H. I. Elim, B. Cai, Y. Kurata, O. Sugihara, T. Kaino, T. Adschiri, A-Li. Chu, N. Kambe, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 10143-10148 (2009).
2. Y. Imai, A. Terahara, Y. Hakuta, K. Matsui, H. Hayashi, N. Ueno, *Eur. Polym. J.*, **45**, 630-638 (2009).
3. B-T. Liu, S-. Tang, Y-Y. Yu, S-H. Lin, *Colloids Surf., A*, **377**, 138-143 (2011).
4. Y-Y. Yu, H-H. Yu, *Thin Solid Films*, **529**, 195-199 (2013).
5. B-T. Liu, P.-S. Li, *Surf. Coat. Technol.*, **231**, 301-306 (2013).
6. F. Wang, Z. Luo, S. Qing, Q. Qiu, R. Li, *J. Alloys Compd.*, **486**, 521-526 (2009).
7. J. L. H. Chau, Y.-M. Lin, A.-K. Li, W.-F. Su, K.-S. Chang, S. L.-C. Hsu, T.-L. Li, *Mater. Lett.*, **61**, 2908-2910 (2007).
8. S. Wu, G. Zhou, M. Gu, *Opt. Mater.*, **29**, 1793-1797 (2007).
9. Y. Liu, C. Lü, M. Li, L. Zhang, B. Yang, *Colloids Surf., A*, **328**, 67-72 (2008).
10. K. Matsukawa, Y. Matsuura, A. Nakamura, N. Nishioka, H. Murase, S. Kawasaki, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **20**, 307-308 (2007).
11. K. Matsukawa, Y. Matsuura, A. Nakamura, N. Nishioka, T. Motoyama, H. Murase, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **19**, 89-92 (2006).
12. Y. Matsuura, H. Inoue, K. Matsukawa, *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 623-627 (2004).
13. Y. Matsuura, K. Matsukawa, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **17**, 735-738 (2004).
14. M. Marusaki, H. Naito, Y. Matsuura, K. Matsukawa, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 191907 (2005).
15. 村田一紀, 南有紀, 友安宏秀, 松川公洋, 日本接着学会誌, **44**, 438-441 (2008).
16. 南有紀, 村田一紀, 渡瀬星児, 松川公洋, 高分子論文集, **67**, 397-402 (2010).
17. M. Inkyo, Y. Tkunaga, T. Tahara, T. Iwaki, F. Iskandar, C. J. Hogan Jr., K. Okuyama, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 2597-2604 (2008).

18. K. M. Yun, A. B. Suryamas, C. Hirakawa, F. Iskandar, K. Okuyama, *Langmuir*, **25**, 11038-11042 (2009).
19. T. Tahara, M. Inkyo, Y. Imajyo, K. Okuyama, *J. Soc. Powder Technol., Jpn.*, **48**, 198-205 (2011).
20. T. Ogi, Y. Kusakibara, I M. Joni, T. Iwaki, K. Okuyama, *J. Soc. Powder Technol., Jpn.*, **50**, 421-428 (2013).
21. T. Ishii, K. Hashimoto, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **84**, 163-168 (2011).
22. 中山勉, コンバーテック, **12**, 44 (2005).

第4章

デュアルサイト型シランカップリング剤によるジルコニアナノ粒子分散液の作製とポリマーハイブリッド薄膜への応用

4.1 はじめに

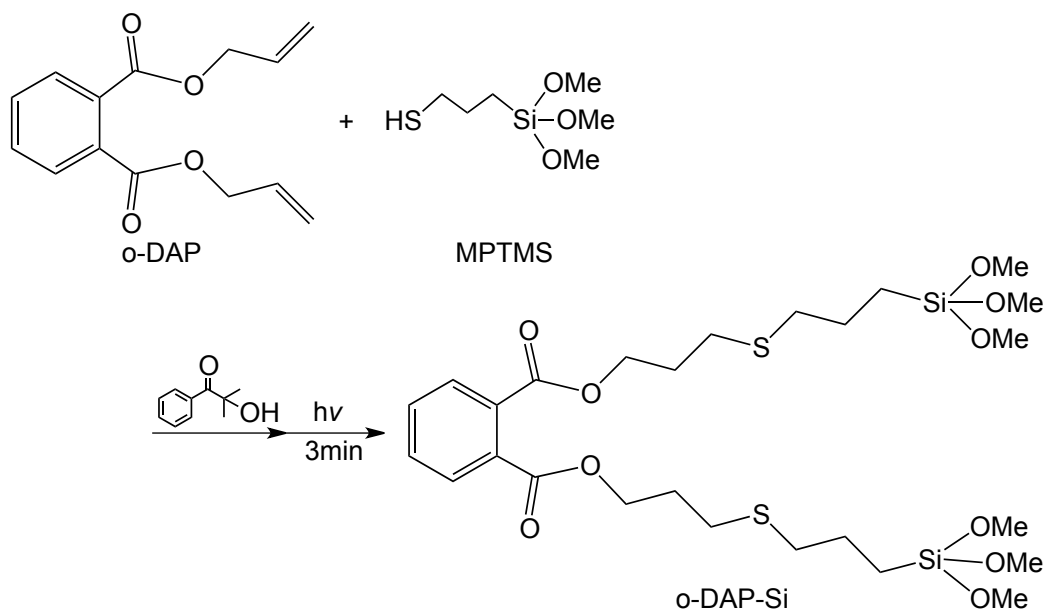
有機無機ハイブリッドは、近年急速に発展している電子デバイスの高機能化や省電力化に寄与し、有機材料単独では実現不可能な性能を得ることのできる材料として注目されており、無機材料をナノレベルで有機材料中に配置することで、透明性を損なうことなく無機材料固有の特性を活かすことができる。ゾルゲル法による有機無機ハイブリッドでは、金属アルコキシドを出発原料として無機成分をマトリックス中に含有させることで、機能性薄膜を作製することができ、ジルコニアなどの屈折率の高い金属酸化物をハイブリッド化することで得られる高屈折率ハイブリッド材料が報告されている¹⁻⁷⁾。一方、トップダウン法によって得たナノ粒子を使用する場合には、単に有機材料中に金属酸化物を混合するだけでは、相分離が起こるためハイブリッド化はできないために、それぞれの材料における界面制御が不可欠である^{8,9)}。シランカップリング剤は、無機材料表面の水酸基との共有結合性を有するアルコキシ基と様々な有機材料への相溶化が可能な有機基を有しており、複合材料を作製するにあたり有用な材料である。側鎖に2つのアルコキシシリル基をもつビスフェニルフルオレン骨格の特殊なシランカップリング剤を粒子表面に修飾することで、透明性の高いハイブリッド材料が報告されており、第3章ではジルコニアナノ粒子の分散安定化に寄与することを示した¹⁰⁻¹²⁾。この2つのアルコキシシリル基をもつ構造をデュアルサイト型シランカップリング剤と称し、ビスフェニルフルオレン以外に可能性のある化学構造種を探索した結果、フタル酸エステルが候補化合物として見出された。また、シランカップリング剤の合成に使用するフタル酸ジア

リル(ジアリルフタレート)は可塑剤として知られており、分散した粒子表面は可塑剤が配置されると考えられるため様々なポリマーに相溶することが期待できる。本章では、ジアリルフタレートを用いた新規なデュアルサイト型シランカップリング剤を合成し、ジルコニアナノ粒子分散体の作製を検討した。また、1つのアルコキシシリル基をもつシランカップリング剤をシングルサイト型シランカップリング剤と称し、安息香酸アリルより合成し、1分子中に2つのアルコキシシリル基をもつ場合(デュアルサイト)と1つの場合(シングルサイト)について、ジルコニアナノ粒子の分散性の比較を行った。さらに、フタル酸エステルで分散したジルコニアナノ粒子を様々なポリマーとハイブリッド化することで、それら薄膜の光学特性評価を行った。

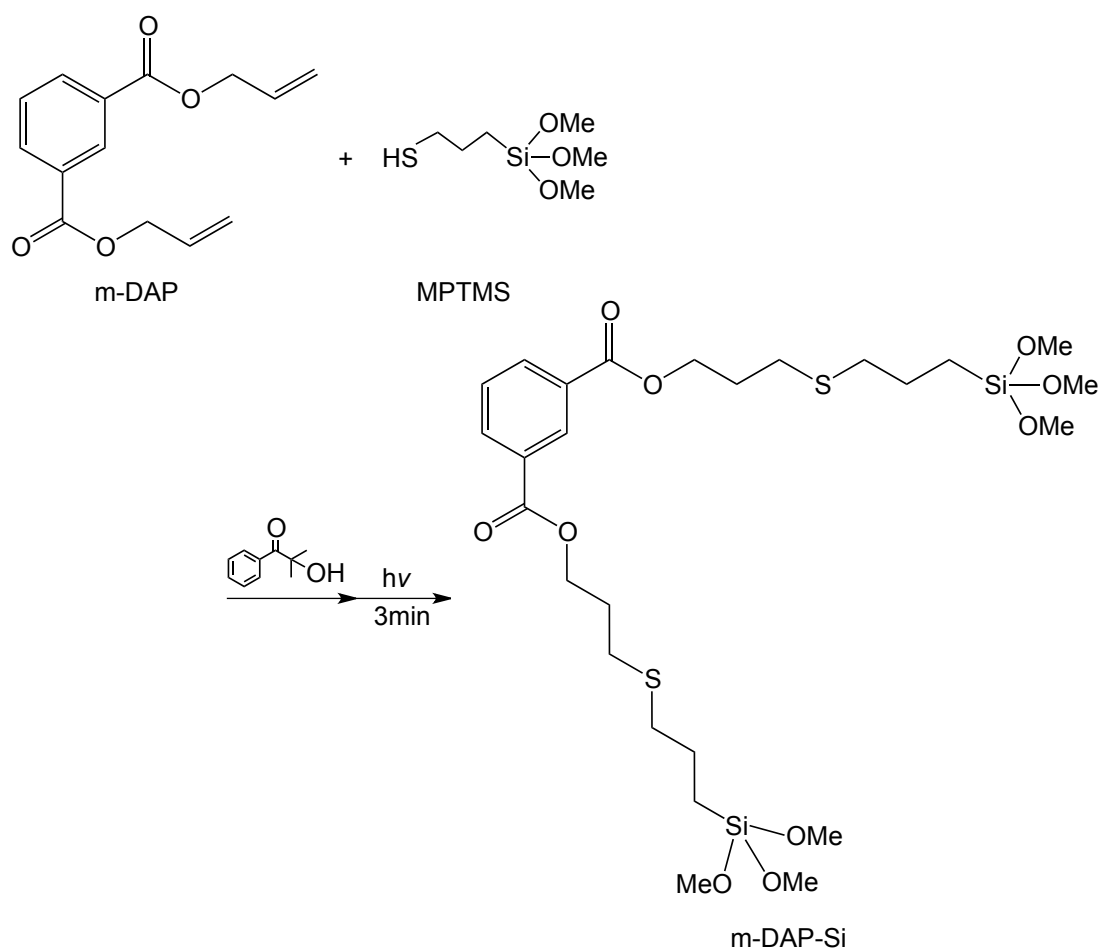
4.2 実験方法

4.2.1 エン-チオール反応によるデュアルサイト型シランカップリング剤の合成

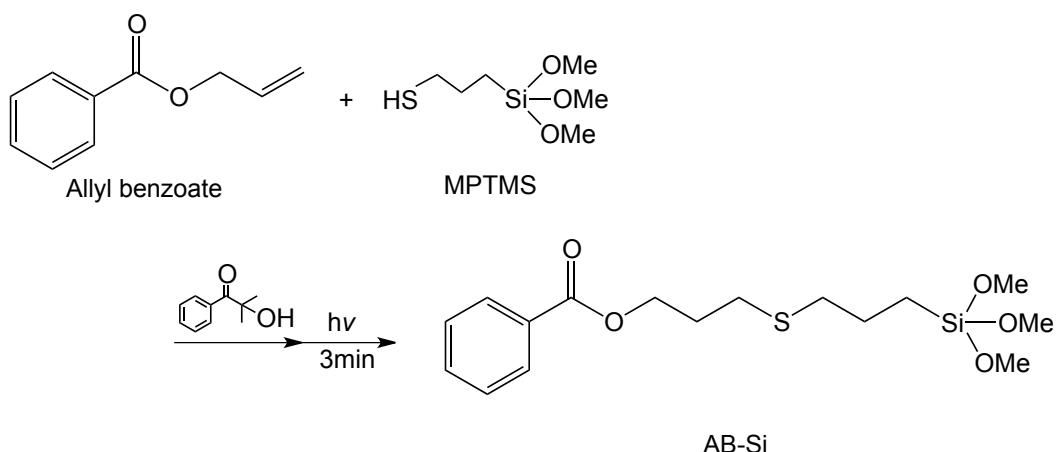
デュアルサイト型シランカップリング剤(o-DAP-Si)は、フタル酸エステルの構造を持つo-ジアリルフタレート(o-DAP、ダイソー製)とメルカプトプロピルトリメトキシシラン(MPTMS、Alfa Aesar製)のエン-チオール反応によって作製した(Scheme 4.1)。また、m-DAP-Siはm-ジアリルフタレート(m-DAP、ダイソー製)とMPTMSのエン-チオール反応によって作製した(Scheme 4.2)。比較品となるアルコキシシリル基が1つの構造を持つシングルサイト型シランカップリング剤(AB-Si)は、安息香酸アリル(AB、東京化成工業製)とMPTMSのエン-チオール反応によって作製した(Scheme 4.3)。o-DAP-Siおよびm-DAP-Siに対しては2倍モルのMPTMSを配合し、安息香酸アリルに対しては等モルのMPTMSを配合した。光重合開始剤としては、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン(Irgacure 1173、BASF製)を用い、氷水での冷却下で混合物に高圧水銀ランプ光を照射(1610 mJ/cm²)することで反応物を得た。合成したo-DAP-Si、m-DAP-Si、AB-Siの構造



Scheme 4.1 Synthesis of o-DAP-Si.



Scheme 4.2 Synthesis of m-DAP-Si.



Scheme 4.3 Synthesis of AB-Si.

確認は、フーリエ変換赤外分光光度計(NICOLET-4700、サーモニコレー製)により FT-IR スペクトルを測定し、核磁気共鳴装置(AL-300、日本電子製)を用いて¹H-NMR スペクトルを測定した。

4.2.2 ジルコニア分散液の作製

5 wt%のジルコニアナノ粒子分散液は、市販のジルコニア(1次粒子径：10-20 nm)をo-DAP-Si、m-DAP-Si、AB-Siが種々の濃度のメチルエチルケトン(MEK)溶液中で、さらに塩基性触媒を添加した溶液をビーズミル(ラボスターミニDMS65、アシザワ・ファインテック製)処理することにより表面処理の異なるジルコニアナノ粒子分散液(ZrO₂ NP/o-DAP-Si、ZrO₂ NP/m-DAP-Si、ZrO₂ NP/AB-Si)を作製した。動的光散乱法(DLS)による粒度分布測定は、濃厚系粒子径アナライザー FPAR-

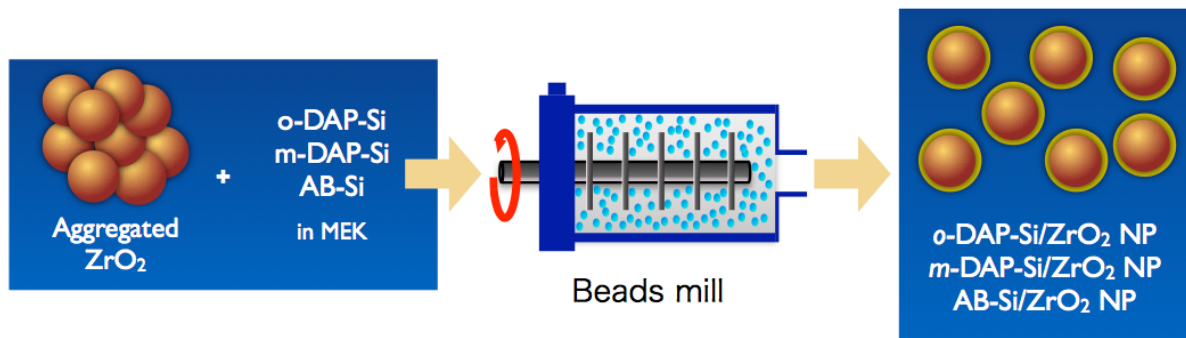


Figure 4.1 Preparation of nanoparticle dispersion by beads milling process.

1000 (大塚電子製)で行い、粒子の観察には透過型電子顕微鏡(TEM、JEOL製、JSM-2100)を用いて観察した。

4.2.3 高屈折率ハイブリッドの作製

高屈折率ハイブリッドは、有機成分として熱可塑性樹脂のポリメチルメタクリレート(PMMA)とポリスチレン(PS)、光硬化性樹脂のジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPHA)、ペンタエリスリトールトリアクリレート(PETA)、トリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA)を使用した。熱可塑性樹脂を用いたハイブリッドは、PMMAもしくはPSを10 wt%になるようPGMEAに加え、完全に溶解させ、10 wt% PMMA/PGMEA溶液を作製した。10 wt% PMMA/PGMEA溶液にZrO₂ NP/o-DAP-Siを種々のジルコニア含有率になるよう混合した。ガラス基板の上にスピコートした後、180 °C 1時間の溶媒除去によってハイブリッド薄膜を作製した。また、光硬化性樹脂を用いたハイブリッドは、ZrO₂ NP/o-DAP-SiとDPHA、PETA、TMPTAを配合し、種々のジルコニア含有率になるよう混合した。ガラス基板の上にスピコートし、80 °C 3分の乾燥後に紫外線照射することでハイブリッド薄膜を作製した。ハイブリッド薄膜の屈折率、膜厚の測定では反射分光膜厚計(FE-3000、大塚電子製)を用いた。全光線透過率及びヘイズ値の測定には紫外可

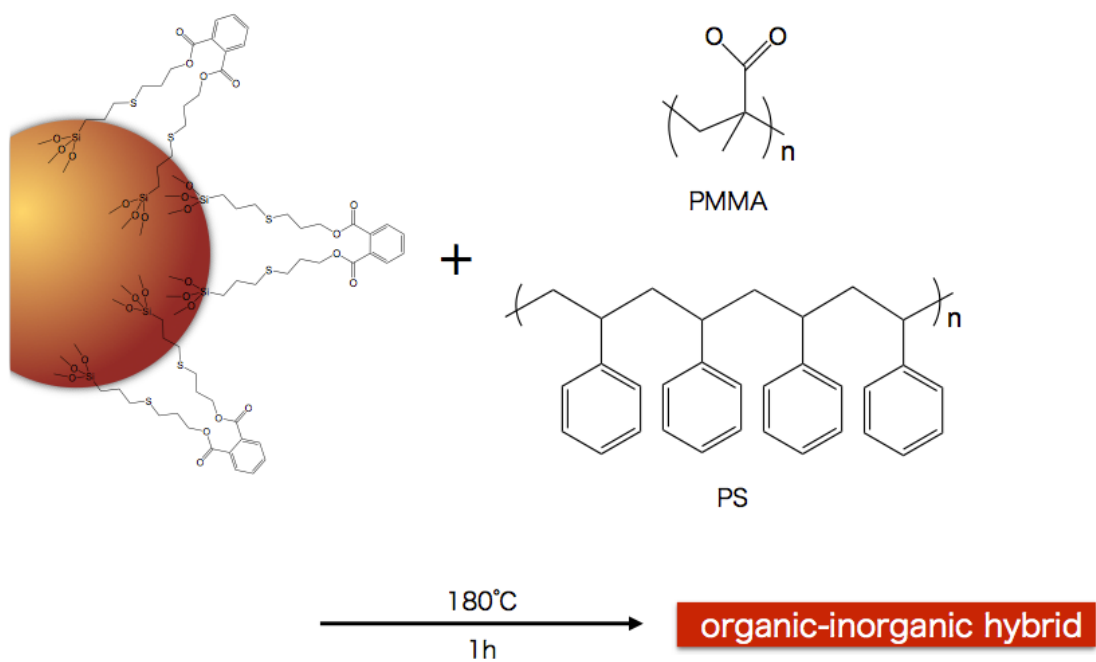


Figure 4.2 Preparation of organic-inorganic hybrids.

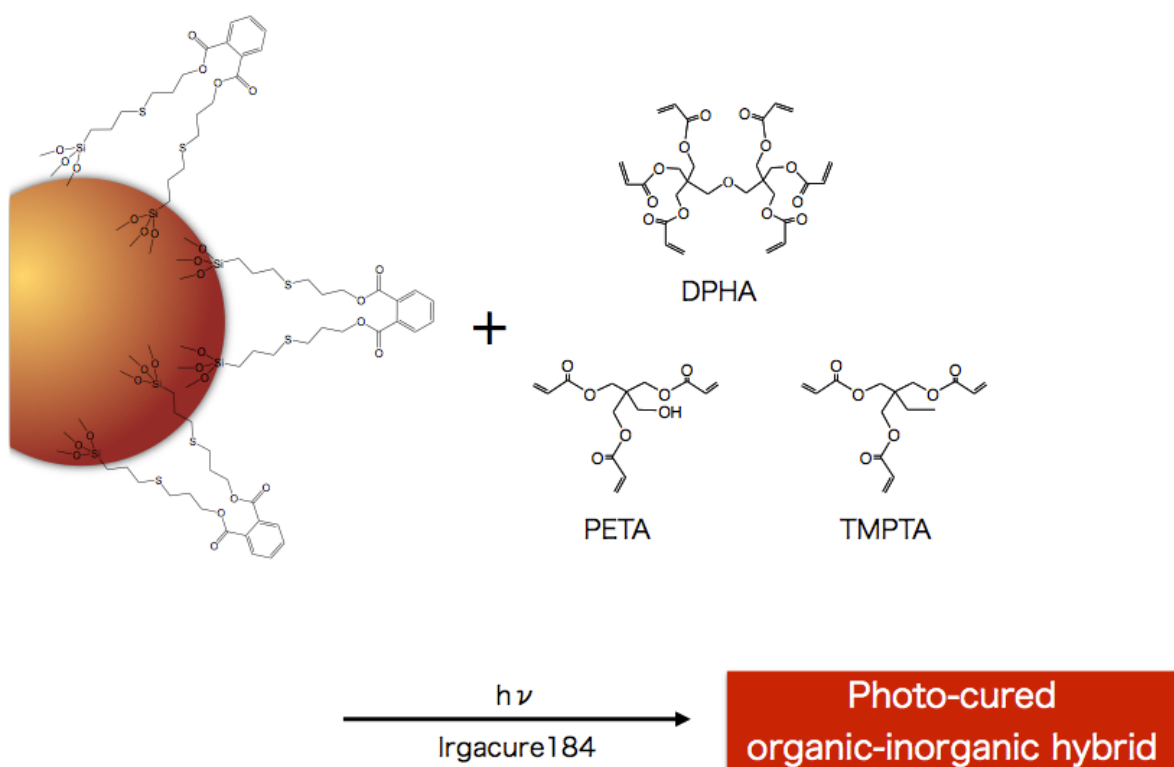


Figure 4.3 Preparation of photo-cured organic-inorganic hybrids.

視分光光度計(V-560、日本分光製)を使用した。

4.3 結果と考察

4.3.1 デュアルサイト型シランカップリング剤の合成

非常に大きな表面積を有する金属酸化物ナノ粒子の分散には、従来の顔料分散とは異なったアプローチが必要である。ナノ粒子は、粒子径が小さくなることにより比表面積が極めて大きくなり、全原子数中に占める表面原子数の割合が大きくなるため、大きな表面自由エネルギーをもつ。そのため、ナノ粒子は凝集しやすく、ナノ粒子として分散安定化させるためには、表面処理の最適化が不可欠である。さらに、比表面積が増大することによって、分散安定化に必要な表面処理剤を多量に用いることになり、ポリマーとのハイブリッド化において物性低下をまねくおそれがあり、粒子表面を効率よく被覆する方法が求められる。分子の同じ側に2つのアルコキシシリル基を有するo-DAP-Siやm-DAP-Siのようなデュアルサイト型シランカップリング剤のアルコキシシリル基は、従来のシランカップリング剤と比較して粒子へ配向しやすく、効率的にジルコニアナノ粒子の表面を修飾すると考えられる。Scheme 4.1、Scheme 4.2に示すように、デュアルサイト型シランカップリング剤は、o-DAPもしくはm-DAPとMPTMSのエン-チオール反応によって作製した。また、有機基の構造を合わせた1つのアルコキシシリル基をもつAB-SiはScheme 4.3に示すように、安息香酸アリルとMPTMSのエン-チオール反応によって作製した。これらの化学構造をFT-IRおよび¹H-NMRスペクトルにより確認した。o-DAPのFT-IRスペクトルはFigure 4.3 (a)に示すように、1630 cm⁻¹付近のC=Cの吸収に由来するピークが見られたが、o-DAP-Siのスペクトルでは消失していることから反応が進んでいることを確認できた。また、MPTMSのスペクトルで見られていた2550 cm⁻¹付近のSH基のピークが消失していることからエン-チオール反応が進んでいることを確認できた。1100 cm⁻¹付近のピークはSi-O基の吸収に由来するピークであり、

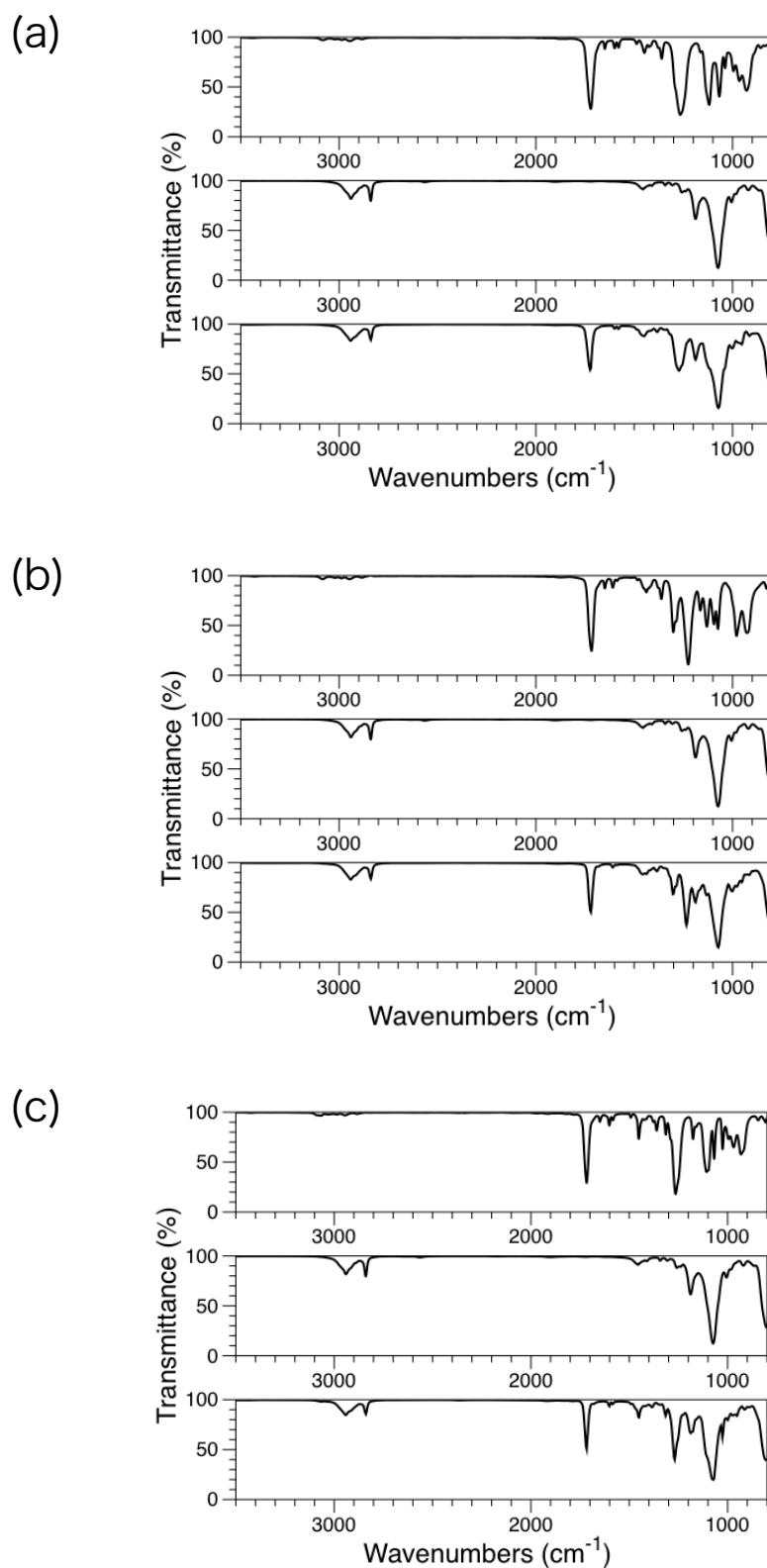


Figure 4.4 FT-IR spectra of (a) o-DAP (upper), MPTMS (middle), o-DAP-Si (lower), (b) m-DAP (upper), MPTMS (middle), m-DAP-Si (lower), (c) allyl benzoate (upper), MPTMS (middle), AB-Si (lower).

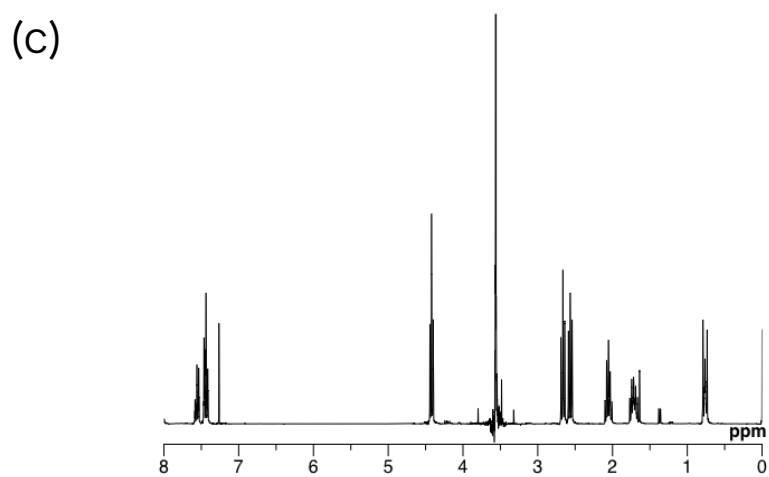
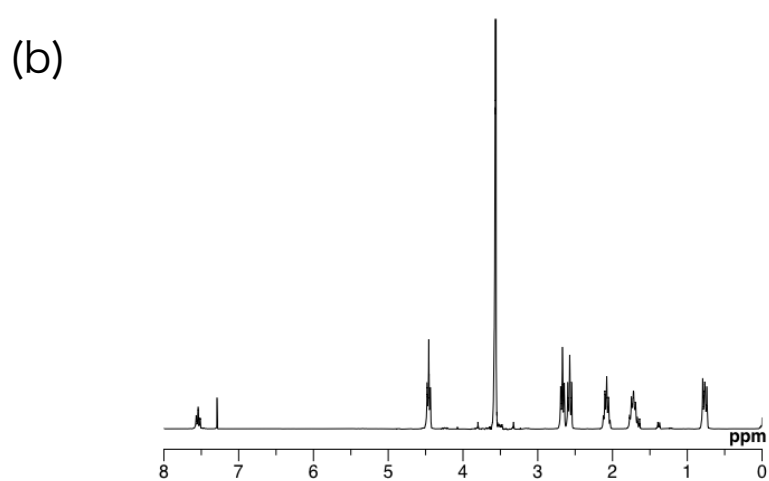
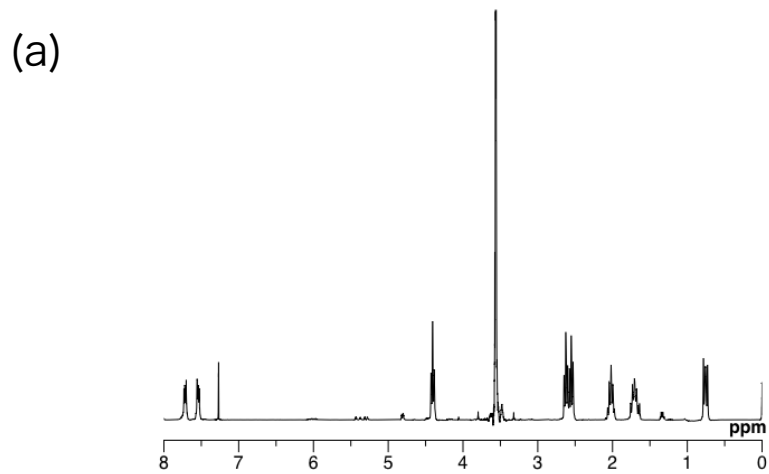


Figure 4.5 ^1H -NMR spectra of (a) o-DAP-Si, (b) m-DAP-Si, and (c) AB-Si.

o-DAP-Siのスペクトルでも見られた。また、 2840 cm^{-1} 付近の CH_3 基のC-H伸縮振動が見られることから、エンチオール反応条件ではSi-O- CH_3 基が加水分解してSi-OHになっていないことが確認できた。また、Figure 4.4 (a)に示したo-DAP-Siの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルでは、 $\delta(\text{ppm})=7.72$ (Ar-H, dd, 2H), 7.54 (Ar-H, dd, 2H), 4.40 (COOCH_2^- , t, 4H), 3.56 (Si-O CH_3 , s, 18H), 2.62 (O- CH_2 - CH_2 - CH_2 -S- CH_2 - CH_2 - CH_2 -Si, t, 4H), 2.55 (O- CH_2 - CH_2 - CH_2 -S- CH_2 - CH_2 - CH_2 -Si, t, 4H), 2.03 (CH_2 - CH_2 - CH_2 -S, t, 4H), 1.70 (CH_2 - CH_2 - CH_2 -Si, m, 4H), 0.76 (- CH_2 -Si-, t, 4H)となった。5~6 ppm付近のアリル基ピークの消失を確認したことから、エンチオール反応の進行が示唆される。また、これらのスペクトル解析の結果、目的生成物であるo-DAP-Siであることを確認した。m-DAP-SiとAB-SiについてもFT-IRと $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいて同様の測定結果が得られた(Figure 4.3 (b), (c)、Figure 4.4 (b), (c))。

4.3.2 ジルコニアナノ粒子分散液の分散性

ジルコニアナノ粒子分散液はビーズミルを使用して作製した。ビーズミルはトップダウン法における代表的なナノ粒子の作製方法であり、凝集した粒子をメディアビーズを用いて解砕する機械的手法である。粒子の表面修飾は、ビーズミルでの解砕処理と同時に分散剤が粒子表面に吸着や反応することで進行する。デュアルサイト型シランカップリング剤は、シングルサイト型シランカップリング剤に比べて効率的に粒子表面を修飾すると考えられる。ジルコニア粒子凝集体20 gに対して、デュアルサイト型シランカップリング剤 (o-DAP-Si, m-DAP-Si) 0.005 mol、0.010 mol、0.015 molで処理した場合とシングルサイト型シランカップリング剤 (AB-Si) 0.010 mol、0.015 mol、0.020 molで処理した場合を比較した。まず初めにTEMにより、ジルコニア粒子の分散状態の観察を行った。ここでは、シランカップリング部の反応点数を同一にするために、AB-Siの仕込み量を2倍モルとした。Figure 4.6

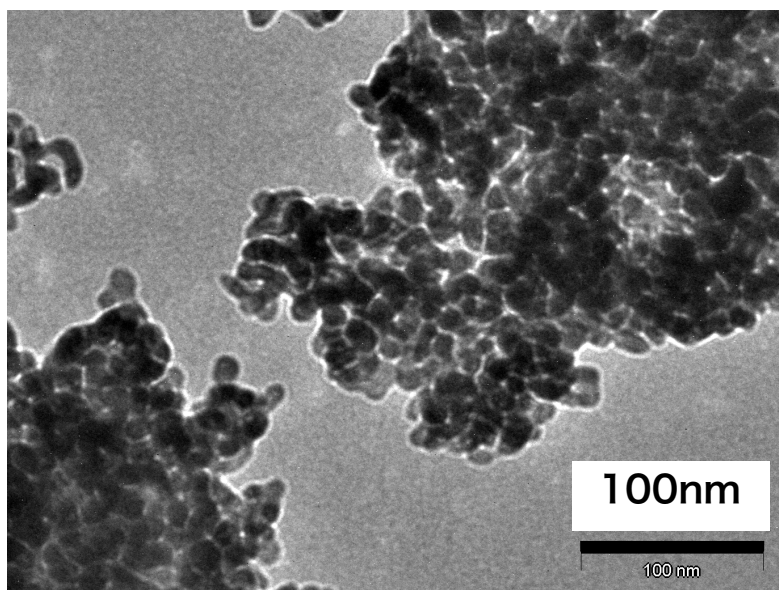


Figure 4.6 TEM image of aggregated ZrO₂.

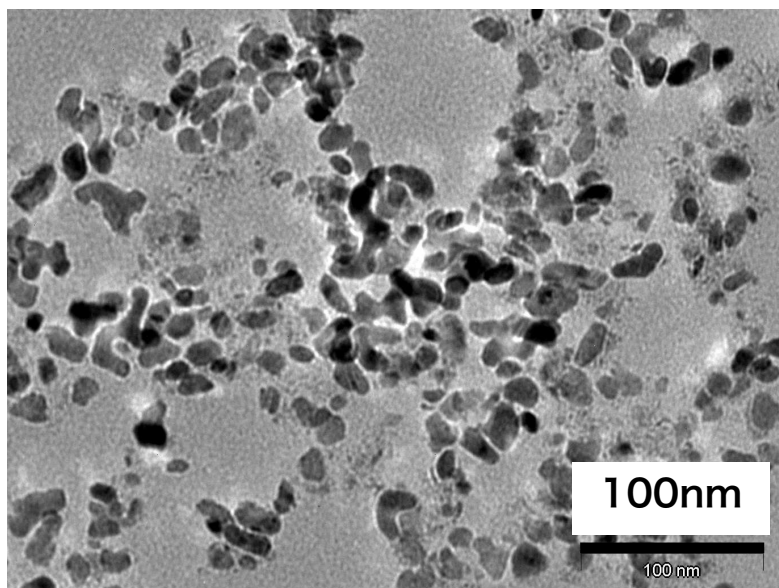


Figure 4.7 TEM image of o-DAP-Si (0.010 mol)/ZrO₂.

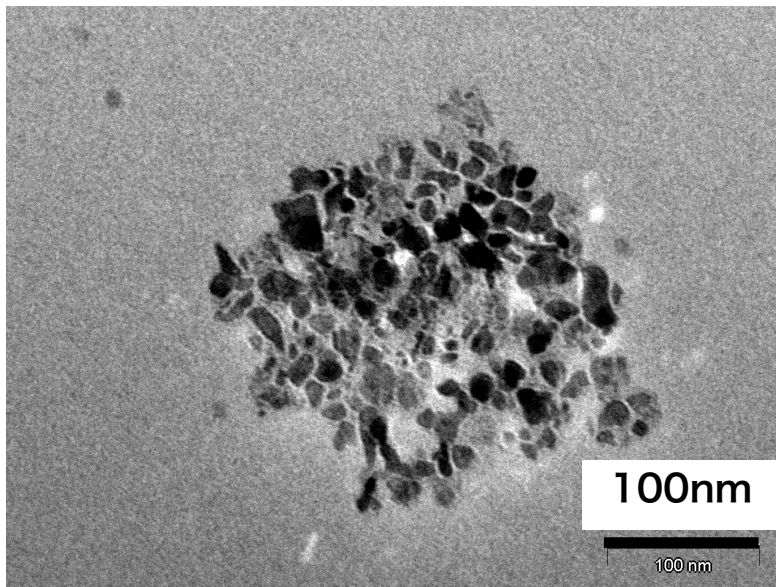


Figure 4.8 TEM image of m-DAP-Si (0.010 mol)/ZrO₂.

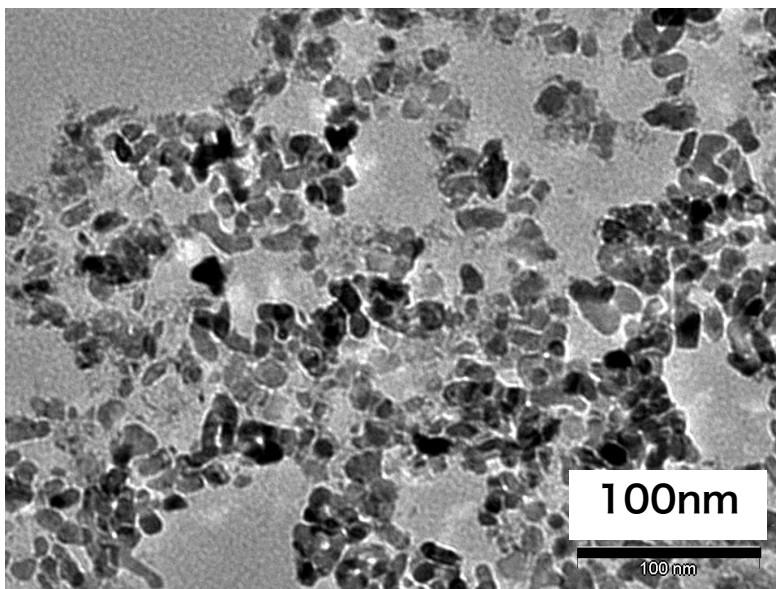


Figure 4.9 TEM image of AB-Si (0.020 mol)/ZrO₂.

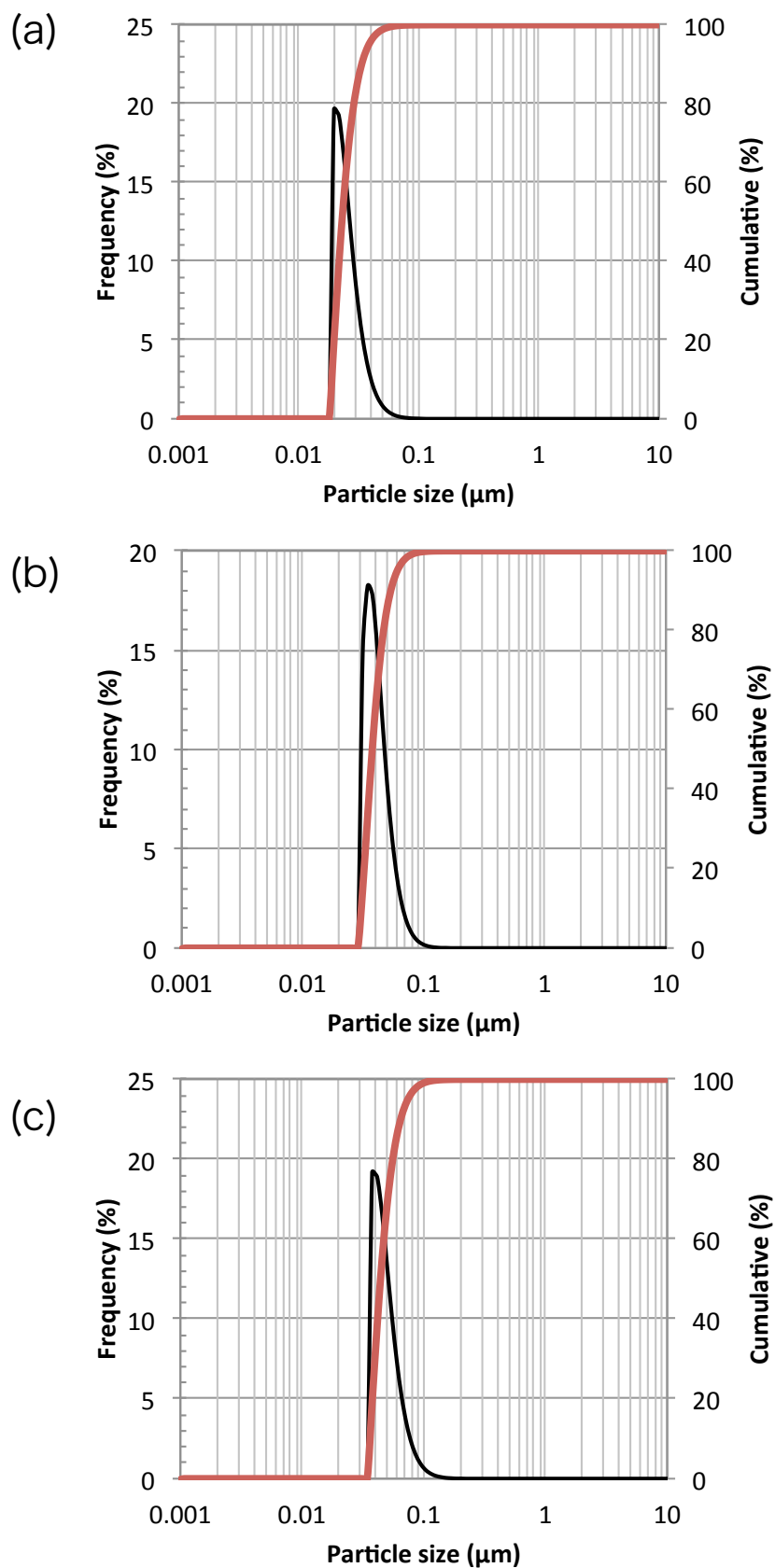


Figure 4.10 Particle size distribution, (a) o-DAP-Si (0.010 mol)/ZrO₂, (b) m-DAP-Si (0.010 mol)/ZrO₂, (c) AB-Si (0.020 mol)/ZrO₂.

に示す処理前のジルコニア粒子のTEM像では、粒子間の界面が確認し難く、かなり凝集していることが見て取れるが、Figure 4.7に示すo-DAP-Si (0.010 mol)を用いて処理したo-DAP-Si/ZrO₂のTEM像では、1次粒子を確認することができた。また、Figure 4.8に示すm-DAP-Si (0.010 mol)/ZrO₂とFigure 4.9に示すAB-Si (0.020 mol)/ZrO₂においても明らかに凝集状態から分散状態に変化していることが確認できた。得られたそれぞれの分散液の粒度分布をFigure 4.10に示す。o-DAP-Si (0.01 mol)、m-DAP-Si (0.010 mol)、AB-Si (0.020 mol)を用いたジルコニアナノ粒子分散液の累積50%粒子径は、o-DAP-Siが27.5 nm、m-DAP-Siが32.8 nmであるのに対し、AB-Siでは51.4 nmであった。同条件下における分散性の差異が確認され、デュアルサイト型シランカップリング剤により、効率よく分散できる傾向が確認された。分散性の違いをより詳しく比較するため、分散時間毎の累積50%粒子径をシランカップリング剤の添加量を変えて比較した結果をFigure 4.11に示す。o-DAP-Siは0.005 molの添加量では分散が進むにつれて粒子径が大きくなった。デュアルサイト型の場合、1分子で2つのアルコキシシリル基を有しているため、シランカップリング剤の少量添加では小粒子化が進む中で分散剤が不足し、新しく露出した粒子表面どうしが再凝集したと考えられる。そのためシランカップリング剤の添加量が増した0.010 mol、0.015 molでは分散が進むにつれて小粒子化が進んだ。Figure 4.11 (middle)に示すm-DAP-Siは、o-DAP-Siと比べて添加量毎の傾向は同様であったが、粒子径はわずかに大きくなった。これは、m-DAP-Siは、o-DAP-Siよりも側鎖のアルコキシシリル基が広がってジルコニア粒子と向かい合うので、Zr-O-Si結合生成の効率が悪くなり、若干の粒子凝集が起きたものと考えられる。一方、Figure 4.11 (lower)に示すAB-Siは0.010 molで若干の再凝集の傾向があるが、0.015 molで良好な分散性を得た。しかし小粒子化はデュアルサイト型には及ばず、さらには0.02 molでは時間の経過とともに大粒子化し、再凝集の傾向が確認された。この傾向の違いは外観にも現れており、Figure 4.12 (upper)に示すo-DAP-Siを0.010 mol

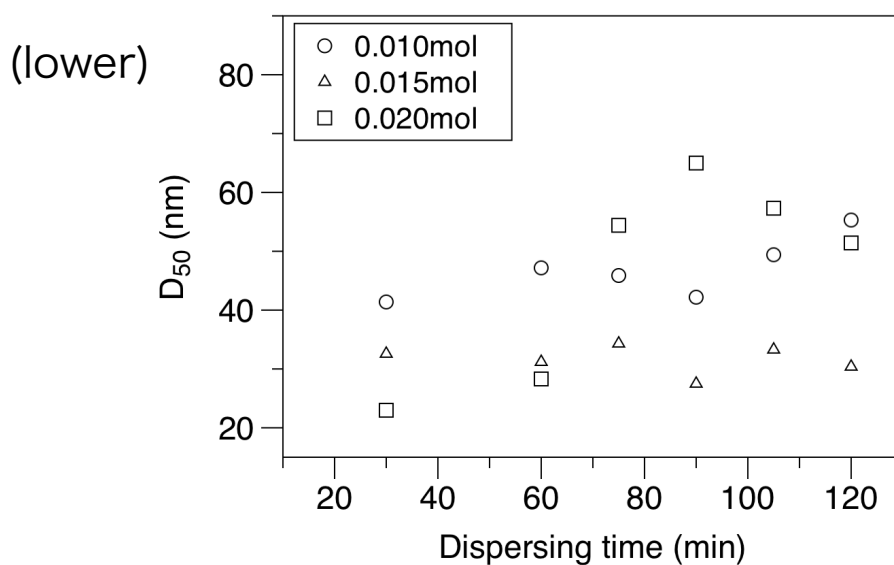
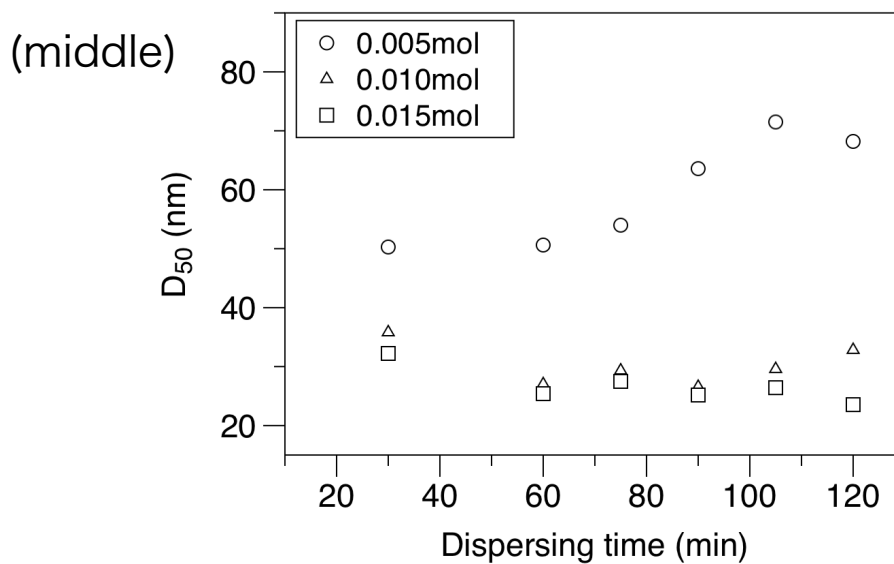
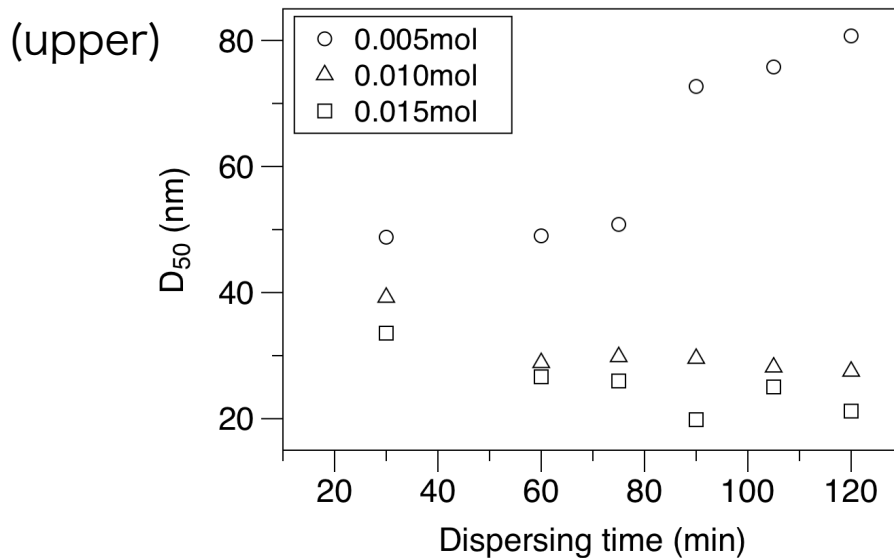


Figure 4.11 Median size of every dispersing time, (upper) o-DAP-Si/ZrO₂, (middle) m-DAP-Si/ZrO₂, (lower) AB-Si/ZrO₂.

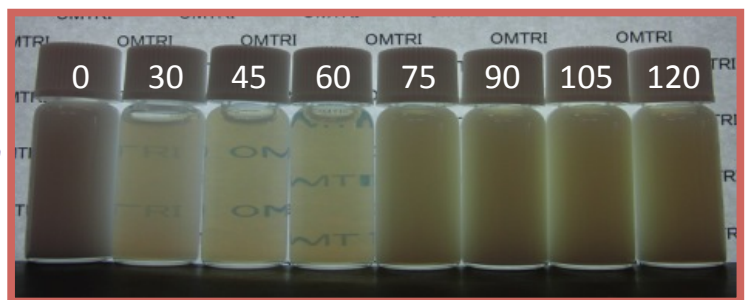
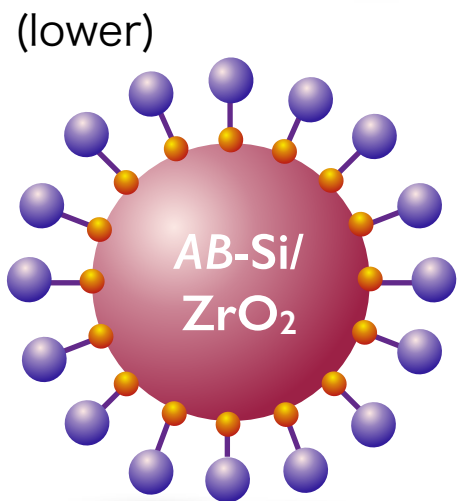
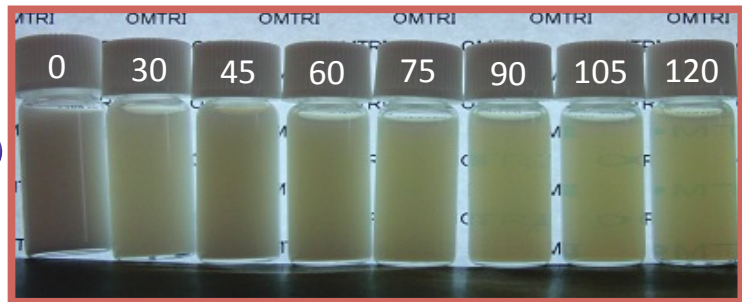
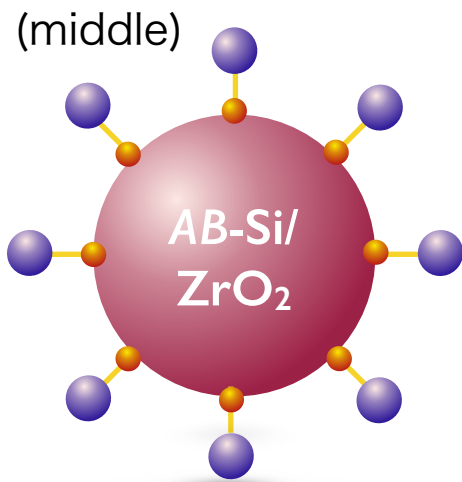
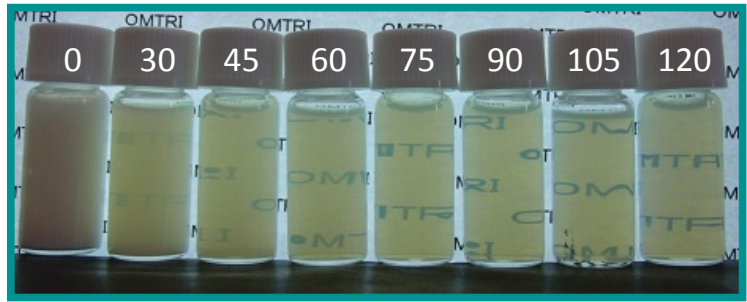
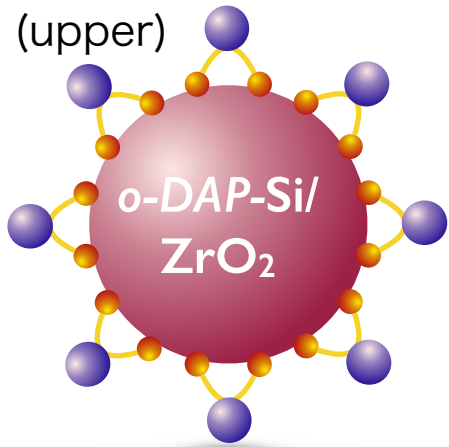


Figure 4.12 Appearance of dispersion every dispersing time, (upper) 0.010 mol *o*-DAP-Si in dispersion, (middle) 0.010 mol AB-Si in dispersion, (lower) 0.020 mol *o*-DAP-Si in dispersion.

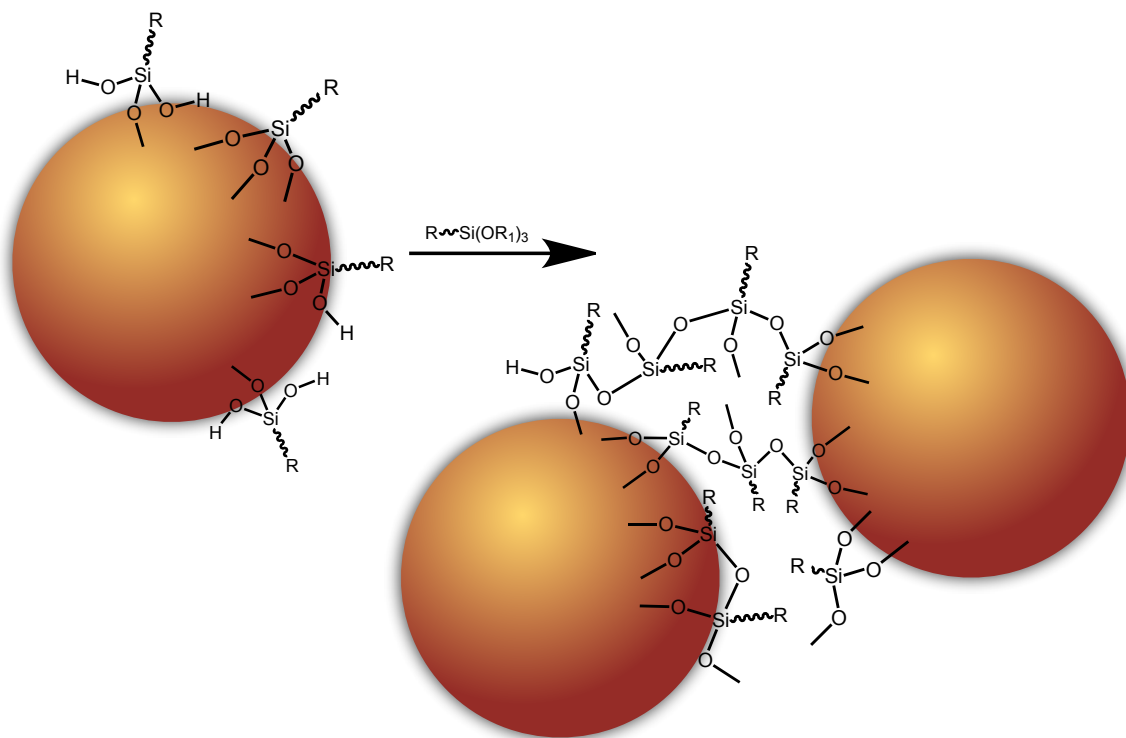


Figure 4.13 Image of surface appearance using single site silane coupling agent.

添加した分散液においては累積50%粒子径の傾向と同じく分散時間の経過とともに分散液の透明性が向上した。一方、分散液中にAB-Siを0.010 mol添加したFigure 4.12 (middle)やAB-Siを0.020 mol添加したFigure 4.12 (lower)では、透明性の向上は確認されなかった。シランカップリング剤の有機成分が等モルであっても、分散性に差が見られた事から、表面と結合するアルコキシシリル基数に依存する事が分かった。しかし、シングルサイト型シランカップリング剤の場合、Figure 4.13に示すようにある程度の添加量においては粒子表面にアルコキシシリル基が配向しやすいが、添加量が増えることで粒子と未反応のアルコキシシリル基同士がシロキサン結

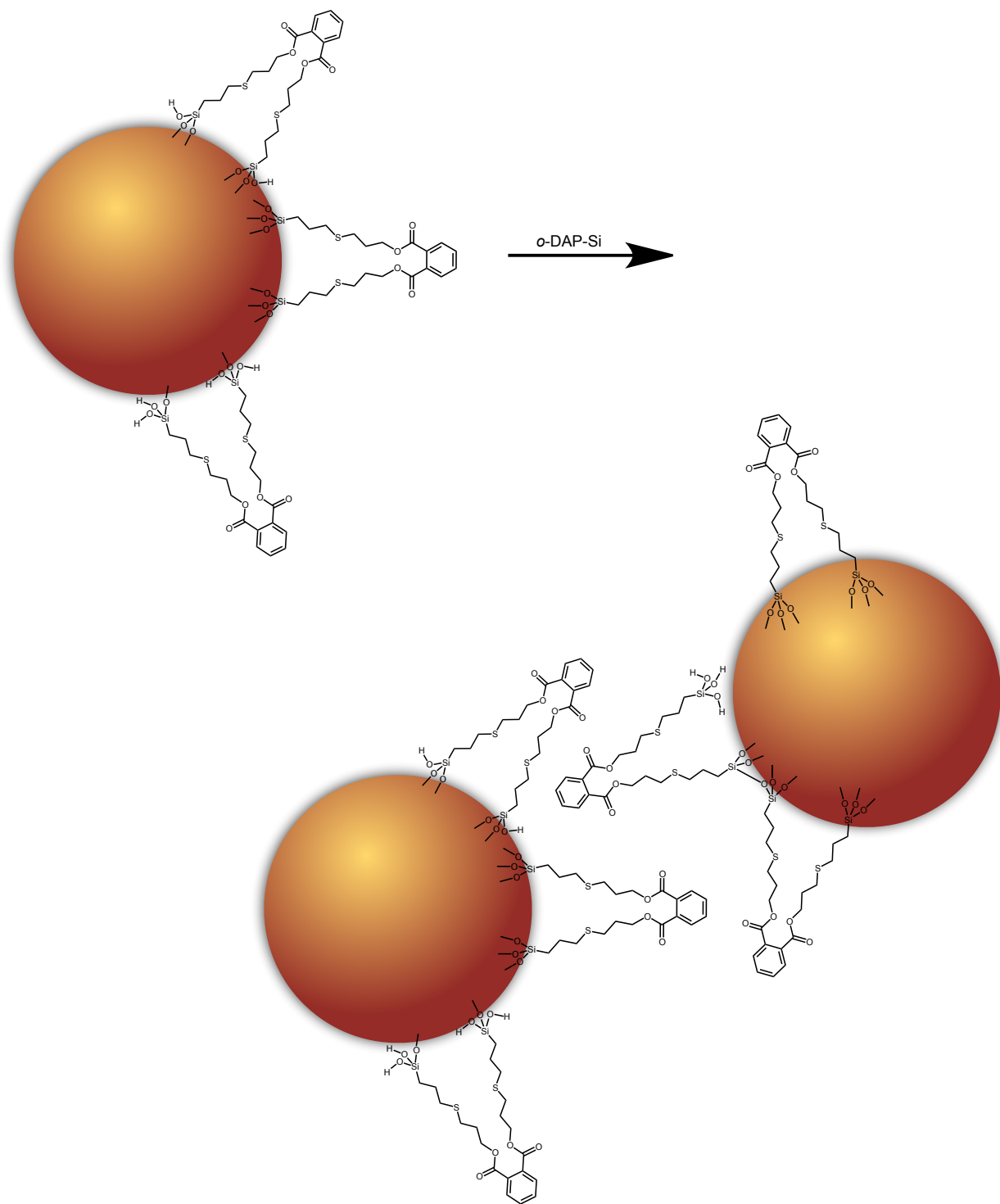


Figure 4.14 Image of surface appearance using dual site silane coupling agent.

合を形成し、さらにはそれを介して粒子同士が結合する現象が起きることから再凝集が起こると考えられる。一方、デュアルサイト型シランカップリング剤は、Figure 4.14に示すように2つのアルコキシシリル基が粒子側に配向することで粒子の外側に芳香環を配置することになり、たとえ全てのアルコキシシリル基が粒子と反応しなくても立体障害によってシロキサン結合が3次元網目構造を形成するのを抑制していると考えられる。よって、デュアルサイト型シランカップリング剤はナノ粒子の表面処理において有効な手段であることが確認できた。

表面処理に用いたo-DAP-Siの最適添加量について、簡単に考察してみたい。本章で使用した市販ジルコニア粒子の比表面積は約100 m²/gであり、20 gをビーズミルで処理したので、ナノ粒子全面積は2000 m²と考えられる。o-DAP-Siの末端アルコキシシリル基間距離が約1 nmで、これを長径とし短径を0.5 nmとした楕円形被覆と仮定すると、o-DAP-Si 0.010 molの被覆面積は約2400 m²と算出でき、ナノ粒子全体を被覆できる好ましい添加量となっていると考えられる。

4.3.3 ジルコニアハイブリッド薄膜の光学特性

デュアルサイト型シランカップリング剤で修飾したジルコニアナノ粒子は、ナノメートルのサイズで分散しており、光学材料としての応用が期待できる。また、粒子表面がフタル酸エステルで覆われていることから粒子表面が可塑剤として機能し、幅広い相溶性を示すことが期待できる。光学特性の評価は、透明プラスチックとして知られているPMMAやPSなどの熱可塑性樹脂と光硬化性アクリレートモノマーを用い、ハイブリッド化することで透明性と屈折率特性の確認を行った。o-DAP-Si/ZrO₂の効果を確認するために分散剤を添加せずビーズミル処理したジルコニア粒子をハイブリッド化した薄膜をFigure 4.15に示す。PMMA中に40 wt%のジルコニア粒子を配合した薄膜は、全光線透過率が88.5%、ヘイズが43.8%であった。TMPTAにジルコニア粒子を50 wt%配合した薄膜も全光線透過率82.8%、ヘイズが

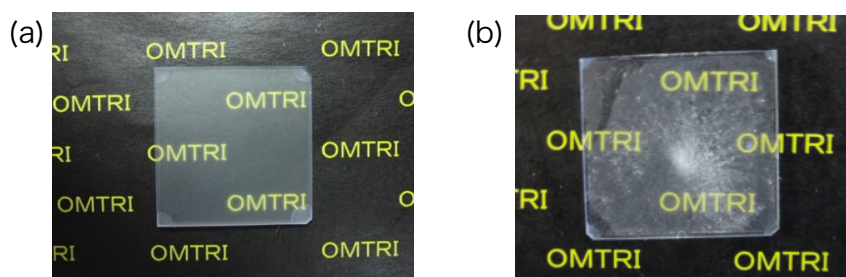


Figure 4.15 Appearance of hybrid thin film, (a)40 wt% of aggregated ZrO_2 in PMMA, (b)50 wt% of aggregated ZrO_2 in TMPTA.

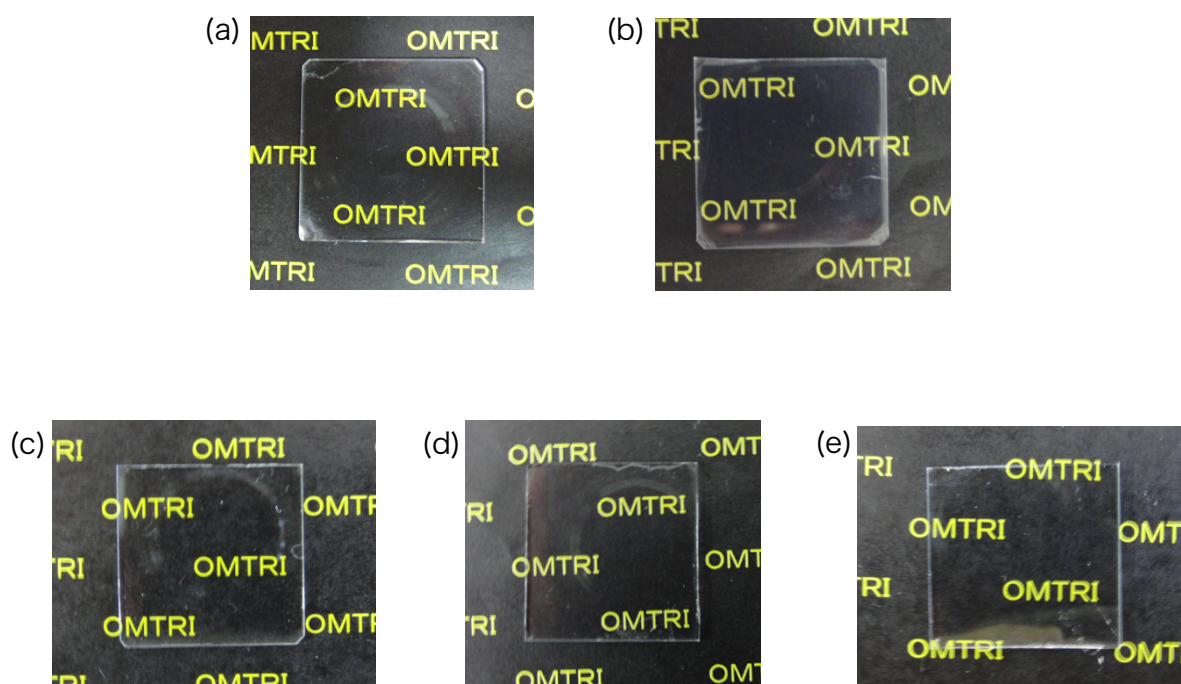


Figure 4.16 Appearance of hybrid thin film containing 80 wt% of o-DAP-Si/ ZrO_2 , (a) PMMA, (b) PS, (c) DPHA, (d) TMPTA, (e) PETA.

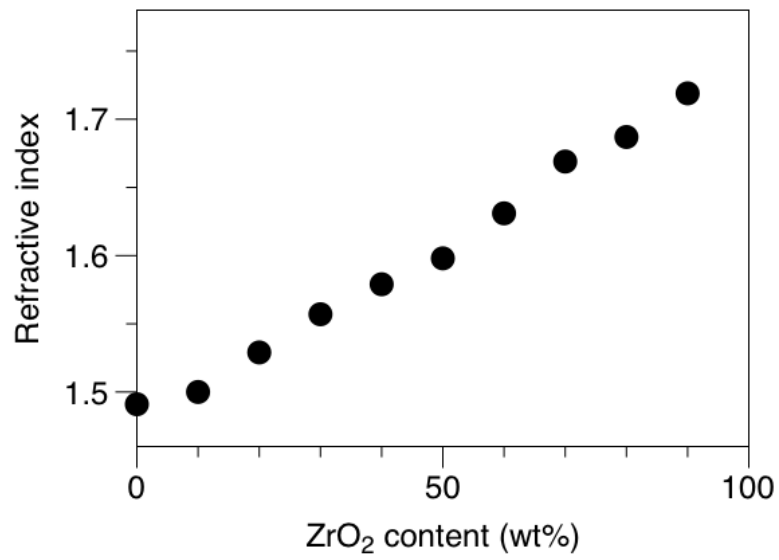
Table 4.1 Transmittance (%) of hybrid thin films using o-DAP-Si/ZrO₂.

ZrO ₂ content (wt%)	PMMA	PS	DPHA	TMPTA	PETA
0	92.6	90.6	91.4	90.5	92.0
10	92.3	88.0	91.9	93.4	91.4
20	92.3	90.6	92.1	90.9	92.9
30	89.1	90.0	93.5	92.0	91.3
40	89.9	90.0	91.7	93.4	92.7
50	88.4	89.2	93.1	91.7	91.7
60	90.0	91.3	92.6	91.0	91.3
70	89.2	91.9	91.9	91.2	91.1
80	88.8	88.8	89.0	86.8	90.6
90	86.0	-	90.0	87.0	88.6

Table 4.2 Haze (%) of hybrid thin films using o-DAP-Si/ZrO₂.

ZrO ₂ content (wt%)	PMMA	PS	DPHA	TMPTA	PETA
0	0.1	0.3	0.3	0.2	0.1
10	0.1	0.3	0.1	0.1	0.2
20	0.1	0.3	0.2	0.1	0.1
30	0.2	0.3	0.1	0.3	0.2
40	0.3	0.6	0.1	0.2	0.2
50	0.2	0.7	0.2	0.1	0.1
60	0.2	0.8	0.2	0.4	0.1
70	0.3	0.7	0.1	0.1	0.2
80	0.2	0.5	0.2	0.2	0.3
90	0.1	-	0.1	0.3	0.1

(a)



(b)

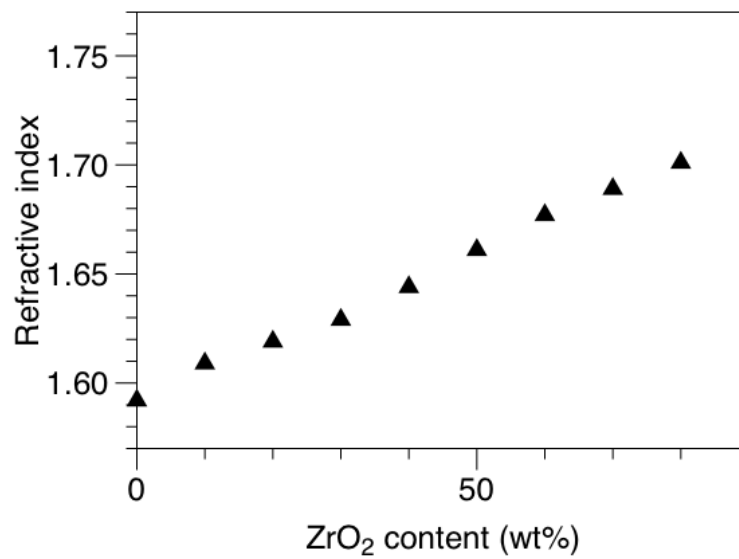


Figure 4.17 Refractive index of hybrid thin films using thermoplastic resin with o-DAP-Si/ZrO₂, (a) PMMA, (b) PS.

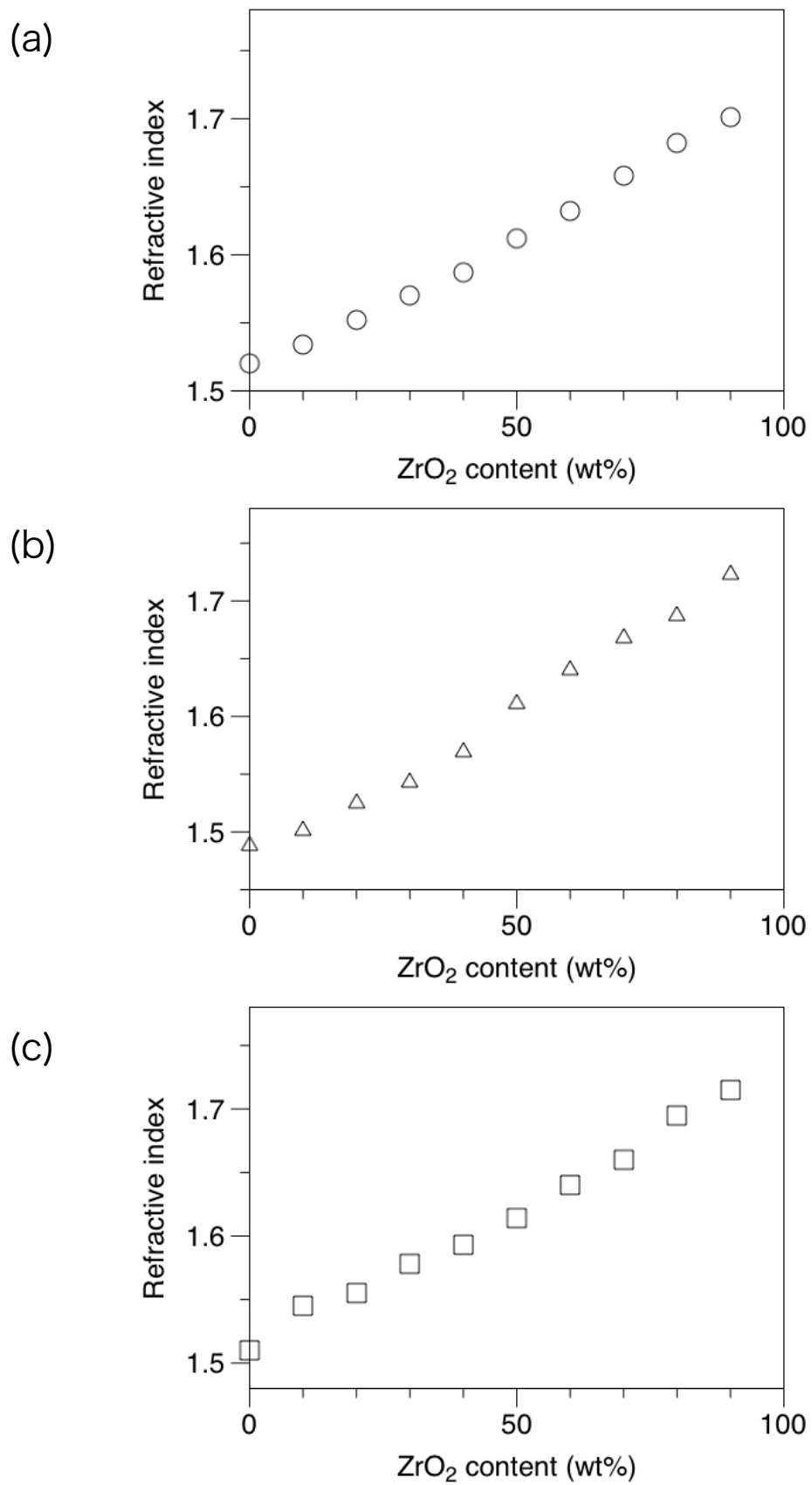


Figure 4.18 Refractive index of hybrid thin films using photo-curable acrylates with o-DAP-Si/ZrO₂, (a) DPHA, (b) TMPTA, (c) PETA.

38%で著しく透明性の低い薄膜となった。一方、*o*-DAP-Siで修飾したジルコニア分散液でハイブリッド化した薄膜は、Table 4.1に示すようにポリマー成分単独と同等の透過率を示した。さらに、Table 4.2に示すヘイズにおいても有機成分単独と同等であり、Figure 4.16に示す外観においても同等の結果を得た。これらの結果は、*o*-DAP-Siによって修飾されたジルコニアナノ粒子のハイブリッド薄膜中での良好な分散性を示唆している。また、ハイブリッド薄膜の屈折率では、どのポリマー成分を用いても屈折率が向上することが確認でき、屈折率が1.5前後のPMMAや光硬化性モノマーを1.7まで高屈折率化できることが確認できた(Figure 4.17, Figure 4.18)。また、PSにおいては1.6と高屈折率のポリマーであるにも関わらずジルコニアとのハイブリッド化において高屈折率化の傾向が得られた。

4.4 まとめ

可塑剤としても用いられるフタル酸エステル骨格を持つデュアルサイト型シランカップリング剤(*o*-DAP-Si、*m*-DAP-Si)をエンチオール反応により合成することができた。合成した*o*-DAP-Si、*m*-DAP-Si、シングルサイト型シランカップリング剤(AB-Si)を分散剤として用い、MEK溶媒中でビーズミルにより処理を行い、ジルコニア分散液の作製を行った。AB-Siと*o*-DAP-Si、*m*-DAP-Siを比較した場合、添加量を多くした*o*-DAP-Si、*m*-DAP-Siの方が分散性は高いことがわかった。これはデュアルサイト型であることで粒子表面にアルコキシシリル基が配向しやすく、シングルサイト型のようにシロキサン結合による再凝集が起こりにくいことに起因すると考えられる。*o*-DAP-Si/ZrO₂、*m*-DAP-Si/ZrO₂、AB-Si/ZrO₂の分散液を用いたハイブリッド薄膜の光学特性は、分散剤なしで分散したジルコニアに比べてヘイズ値を低減でき、高透明な薄膜を作製できた。また、屈折率が1.5前後の樹脂に対し、ジルコニアを配合することで高屈折率化することが可能で、1.5から1.7の領域で屈折率調整が可能な高屈折率ハイブリッド薄膜を作製することができた。

参考文献

1. H. I. Elim, B. Cai, Y. Kurata, O. Sugihara, T. Kaino, T. Adschiri, A-Li. Chu, N. Kambe, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 10143-10148 (2009).
2. Y. Imai, A. Terahara, Y. Hakuta, K. Matsui, H. Hayashi, N. Ueno, *Eur. Polym. J.*, **45**, 630-638 (2009).
3. F. Wang, Z. Luo, S. Qing, Q. Qiu, R. Li, *J. Alloy. Compd.*, **486**, 521-526 (2009).
4. J. L. H. Chau, Y-M. Lin, A-K. Li, W-F. Su, K-S. Chang, S. L-C. Hsu, T-L. Li, *Mater. Lett.*, **61**, 2908-2910 (2007).
5. B-T. Liu, S-J. Tang, Y-Y. Yu, S-H. Lin, *Colloid. Surface. A.*, **377**, 138-143 (2011).
6. B-T. Liu, P-S. Li, *Surf. Coat. Tech.*, **231**, 301-306 (2013).
7. Y-Y. Yu, H-H. Yu, *Thin Solid Films*, **529**, 195-199 (2013).
8. 村田一紀, 南有紀, 友安宏秀, 松川公洋, 日本接着学会誌, **44**, 438-441 (2008).
9. 南有紀, 村田一紀, 渡瀬星児, 松川公洋, 高分子論文集, **67**, 397-402 (2010).
10. K. Matsukawa, Y. Matsuura, A. Nakamura, N. Nishioka, T. Motokawa, H. Murase, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **19**, 89-92 (2006).
11. K. Matsukawa, Y. Matsuura, A. Nakamura, N. Nishioka, H. Murase, S. Kawasaki, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **20**, 307-308 (2007).
12. Y. Minami, K. Murata, S. Watase, A. Matsumoto, K. Matsukawa, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **26**, 491-494 (2013).

総括

金属酸化物ナノ粒子の分散体の作製と高屈折率材料への応用に関する本研究で得られた主要な成果を本章で総括する。

第1章では、ジルコニアナノ粒子の新規な2段階分散法について検討し、ビーズミルを用いたシランカップリング剤処理と、超音波を用いたイソシアネートの修飾によって分散性の優れるジルコニアナノ粒子が作製できることを見いだした。また、分散過程においてジルコニアとイソシアネートが粒子表面でウレタン結合を形成することを明らかにした。得られたジルコニアナノ粒子は、多官能アクリレートとの光硬化性ハイブリッド薄膜を形成し、粒子含有量に応じて屈折率制御ができることを明らかにした。反射防止膜においては、低屈折率の単層に比べ高屈折率層と低屈折率層を積層した2層でより低い反射率を実現した。また、ハイブリッドラテックス粒子においてもジルコニアを凝集させずに複合化させることで高屈折率塗膜が作製できることを見いだした。

第2章では、多環芳香族に由来する高い屈折率を有するビスフェニルフルオレン誘導体の側鎖末端にアルコキシシル基を導入し、チタンアルコキシドとのゾル-ゲル反応によって高屈折率ハイブリッド薄膜の作製を検討した。ビスフェニルフルオレンの側鎖にはエチレングリコールが存在し、ユニット数が増えることでチタニアの最大含有量が高くなることを見いだした。また、ハイブリッド薄膜の屈折率上昇はビスフェニルフルオレンとチタニアの体積分率に依存するため、それら単独組成の屈折率の間を直線的に変化するはずであるが、エチレングリコールユニットが少なくなることで屈折率の上昇が緩やかになり、薄膜中での空隙の存在割合が異なることを確認した。

第3章では、ビスフェニルフルオレンの2つの末端にアルコキシシリル基を有するシランカップリング剤を高屈折率分散剤として応用した。ジルコニアナノ粒子の分散性は、エチレングリコールユニットを側鎖にもつBPEFAから作製したシランカップリング剤よりもアリロキシフェニルエーテルのBCF-allylから作製したシランカップリング剤の方が分散性が優れ、透明性の高いジルコニアナノ粒子が作製できることを明らかにした。また、立体障害の大きいビスフェニルフルオレンで粒子表面を修飾することで、ハイブリッド化においても低極性のアクリレートモノマーに対して優れた相溶性を示すことを明らかにした。

第4章では、1分子中に2つのアルコキシシリル基を持つデュアルサイト型シランカップリング剤でのジルコニアナノ粒子の分散を検討した。1つのアルコキシシリル基を持つシングルサイト型は添加量が増すにしたがい粒子表面で3次元網目構造を形成し分散時間の進行とともに再凝集する傾向があるのに対し、デュアルサイト型は粒子表面へアルコキシシリル基が配向しやすい構造をしているため、分散時間の進行に伴って微粒子化が進むことを明らかにした。また、フタル酸エステル構造をもつシランカップリング剤によって修飾されたジルコニアナノ粒子は、PMMAやPS、光硬化性アクリレートとの相溶性に優れ、さまざまなポリマーとのハイブリッド化において透明高屈折率の薄膜を作製することができた。

これらの研究開発の成果により、金属酸化物ナノ粒子の分散過程における表面状態の最適化とハイブリッド薄膜の屈折率制御に関する新しい知見が得られた。さらに、透明な高屈折率材料としてディスプレイ用の反射防止膜やタッチパネルのインデックスマッチングフィルムなどのオプトエレクトロニクスデバイスに応用展開される段階まで進めることができ、今後工業的に波及されることが期待される。

謝辞

本論文は、大阪市立工業研究所において2006年から2013年の8年間にわたって行われた研究をまとめたもので、本研究に関する様々なご指導や論文の執筆にあたっては、大阪市立工業研究所 電子材料研究部長（大阪市立大学客員教授）松川公洋博士の懇切なるご指導を賜りました。また、副主査として審査を行っていただきましたことをここに深く感謝いたします。大阪市立大学大学院工学研究科 小島誠也教授には論文作成のご指導を賜りましたおかげで、本研究をまとめることができました。また、主査として論文の審査を行っていただきましたことに感謝申し上げます。副主査として論文の審査を行っていただきました大阪市立大学大学院工学研究科 辻幸一教授、長崎健教授に深く感謝申し上げます。大阪市立工業研究所 電子材料研究部 ハイブリッド材料研究室 渡瀬星児博士には、日常の議論を通じて多くの知識や示唆をいただきました。TEMの観察にあたっては、大阪市立工業研究所 電子材料研究部 光機能材料研究室 玉井聡行博士のご協力とご指導をもって実施しました。FE-SEMの観察にあたっては大阪市立工業研究所 電子材料研究部 光機能材料研究室 渡辺充博士が柔軟に対応して下さったおかげで実験に役立つデータを得ることができました。大阪市立工業研究所 電子材料研究部 ハイブリッド材料研究室 御田村紘志博士には、研究を進める上でとても価値ある手助けをいただきました。また、本研究の実験データを測定するにあたっては、大阪市立工業研究所 電子材料研究部 ハイブリッド材料研究室の歴代の外研学生の方々に大変お世話になりました。また、社会人博士課程への進学にあたり、元大阪市立大学大学院工学研究科 松本章一教授（現大阪府立大学大学院工学研究科教授）のご提言は心強いものでした。

故清水忠男氏（元株式会社ソーラー代表取締役社長）には、社会人博士課程への進学のご許可くださったことに心より感謝いたします。また、友安宏秀氏（元株式

会社ソーラー)の後押しなくしては博士課程へ進学することができませんでした。
また、博士課程の活動を暖かく見守ってくださった株式会社ソーラー技術開発部
次長 橋爪康浩氏に感謝いたします。株式会社ソーラー技術開発部 村田一紀課長代
理には本研究に関わる事業を先頭で引っ張ってくださっていることに感謝いたしま
す。

最後に、本研究の遂行にあたり、多大なる理解と協力をいただくとともに、健康
面での支援をしてくれた妻の真代と応援してくれた家族に心から感謝します。