

ナノ粒子分散系有機無機ハイブリッド

(地独)大阪市立工業研究所 電子材料研究部

松川 公洋

Nanoparticle Dispersed Organic-Inorganic Hybrids

Kimihiko Matsukawa

Osaka Municipal Technical Research Institute, Electronic Material Research Division

1. はじめに

有機無機ハイブリッド材料は無機物と有機ポリマーをナノ分散することで、それぞれ単独では達し得ない特性を発現できる機能性材料として期待されている。一般に、有機無機ハイブリッド材料は金属アルコキシドのゾル-ゲル法で調製されるゾルと有機ポリマーをナノメートルサイズで分散したナノ構造体として形成され、これらのナノ分散には有機ポリマーとゾルとの間で共有結合、水素結合、配位結合、 π - π 相互作用、イオン性相互作用、疎水性相互作用などの相互作用が不可欠である。しかし、ゾル-ゲル法による有機無機ハイブリッドには、①ゲル化に伴う硬化収縮が大きい、②トリアルコキシシランの加水分解でアルコールが生成する、③硬化反応の時間が長いなどの欠点がある。そ

こで、これらの欠点を軽減する方法として、加水分解-縮合反応が完結して得られる反応性ポリシルセスキオキサンとモノマーとの架橋反応や金属酸化物ナノ粒子のポリマー中への分散等が有効な手法と考えられる。金属酸化物ナノ粒子を用いた有機無機ハイブリッドとして、例えば、ジルコニアナノ粒子を有機ポリマーに均一分散することで、透明な高屈折率有機無機ハイブリッドを作製することができる。しかし、未処理のジルコニアナノ粒子水分散体は親水性が高く、有機ポリマーに分散することはできないので、疎水性表面処理を施す必要がある。本稿では、表面処理したジルコニアナノ粒子をポリマー中に分散して屈折率を制御した有機無機ハイブリッドについて、著者らの最近の研究例を述べる。

2. ジルコニアナノ粒子を用いた高屈折率有機無機ハイブリッド

高屈折率材料を得るためには、ハロゲン、芳香環、硫黄などの高屈折率を付与する成分を分

〒536-8553 大阪市城東区森之宮 1-6-50

TEL 08-6963-8031

FAX 08-6963-8040

E-mail: kmatsu@omtri.or.jp

子内に導入する方法があるが、これらを含んだ有機系材料では屈折率の温度依存性が問題となり、有害性、臭い、耐熱性などの問題がある。一方、チタニアやジルコニアのナノ粒子を有機ポリマーマトリックスに分散、配合することにより、高屈折率有機無機ハイブリッドを生成することができる。ジルコニアに比べて、チタニアの方が屈折率が高いが、光触媒活性が少ないとされるルチル型でも、そのバンドギャップエネルギーは3.0 eVで、413 nm以下の光波長域で光触媒活性を示す可能性があり、有機バインダーを冒す恐れがある。しかし、ジルコニアのバンドギャップエネルギーは5.0 eVと大きく、250 nm以下の紫外線領域でしか光触媒活

性を示さない。よって、屈折率2.17のジルコニアナノ粒子を含んだ有機無機ハイブリッドは安定性の点で優れており、実用的観点から、ジルコニアナノ粒子分散した有機無機ハイブリッドの開発が強く求められている。

3. 2段階法によるジルコニアナノ粒子分散体の合成¹⁻³⁾

ポリマーマトリックス中で高屈折率のジルコニアナノ粒子の凝集を抑制し、高度に分散させるためには、分散剤によるナノ粒子表面の化学修飾が不可欠である。分散剤にはアルコキシシリル基、水酸基、リン酸基、カルボキシル基、アミノ基などを界面結合成分とし、ポリエステ

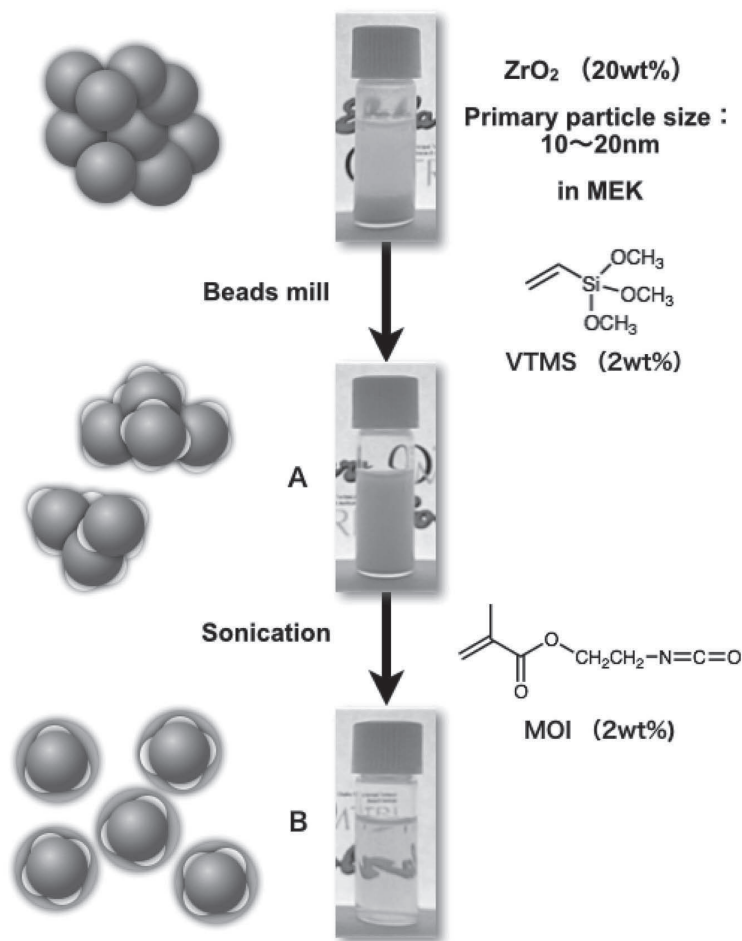


図1 2段階法によるジルコニアナノ粒子分散体の作製

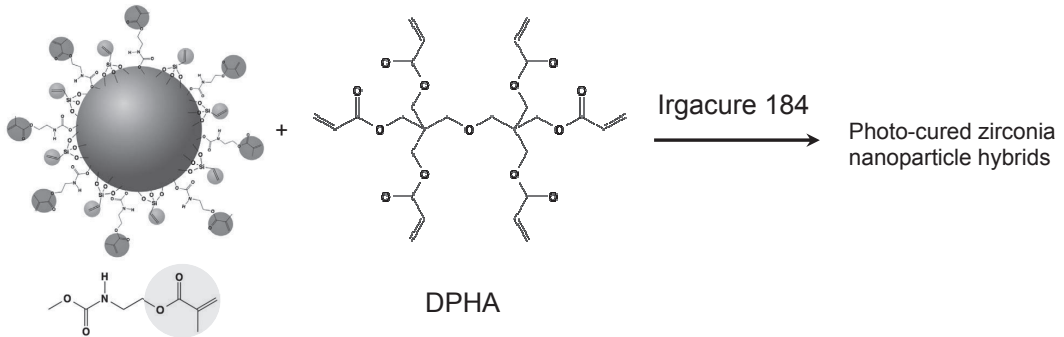


図2 表面修飾ジルコニアナノ粒子 (ZrO_2 -MOI) と多官能アクリレートとの光ラジカル重合による有機無機ハイブリッドの作製

ル、ポリエーテル、アクリル、ウレタン、シリコン等を主骨格としたものがあり、その選択性は広く、有機成分が粒子表面に結合したジルコニアナノ粒子の開発が広くなされている。シランカップリング剤を分散剤として用いた場合、シランカップリング剤同士の反応が起こるので、再凝集を起こし易く、ナノ粒子分散体の安定性が低いことが問題であった。そこで、我々は、シランカップリング剤の使用量を低減する方法について研究した。シランカップリング剤に併せて2-メタクリロキシオキシエチルイソシアネート (MOI) を用いた2段階法によるジルコニア分散体を合成し、それらを用いた光架橋性ポリマーハイブリッド膜の物性について検討した。メチルエチルケトン (MEK) 中で、ジルコニア粒子に対してビニルトリメトキシシラン (VTMS) を用いてピーズミル分散処理したジルコニア分散溶液を作製した。さらに、この溶液に MOI を添加し、室温で超音波処理することによってジルコニア粒子表面にメタクリル基が修飾されたジルコニアナノ粒子分散体 (ZrO_2 -MOI) を得た (図1)。得られたナノ粒子の DLS 平均粒子径は、ほとんど1次粒径まで分散しており、2段階法が効果的であることが分かった。MOI 添加、超音波処理後のスラリーの赤外吸収スペクトルより、イソシアネートのピークが減少し、ウレタン結合の形成が進行していることが確認できたことより、

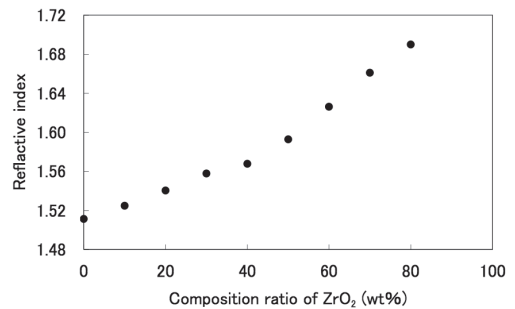


図3 ZrO_2 -MOI/DPHA ハイブリッド薄膜のジルコニア含有量による屈折率変化

MOI の表面への化学結合が示唆された。粒子表面には MOI に由来するメタクリル基が結合しており、光ラジカル重合開始剤の存在下で多官能アクリレートモノマーとの光ラジカル重合により、ハイブリッド薄膜を容易に形成できた (図2)。

ジルコニアナノ粒子 (66 wt%含有) とジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (DPHA) を光架橋させた光架橋ハイブリッド薄膜の光線透過率は 87% と透明性が非常に高く、図3に示すように、ナノ粒子添加量が増えるにしたがって屈折率は増大した。例えば、80 wt%含有したハイブリッド膜の屈折率は、1.68を示した (DPHA のみでは 1.52)。このことから組成比によって屈折率を容易に制御できる高屈折率薄膜として、各種光学材料への応用が期待できる。

4. おわりに

屈折率を制御した薄膜は、特に、スマートフォン、タブレット PC 等のディスプレイを含んだ情報端末に不可欠な材料である。反射防止膜やITOとの屈折率マッチング層は、デバイスの視認性の向上に大きく寄与するので、特に重要で、今後も需要が見込まれる。

ジルコニアナノ粒子をポリマーマトリックス中に分散した有機無機ハイブリッドにおいて、高屈折率のジルコニアナノ粒子の凝集を抑制し、高度に分散させるためには、ナノ粒子表面の化学修飾が不可欠であり、本稿では2段階法

による表面処理を述べた。多官能アクリレートモノマーにジルコニアナノ粒子を高度に分散することで、高屈折率透明薄膜を生成することが可能であった。これらの知見を元に、今後はさらに新たな光学材料開発に繋がることを期待している。

文献

- 1) 南 有紀, 村田一紀, 渡瀬星児, 松川公洋, 高分子論文集, 67, 397 (2010).
- 2) K. Matsukawa and S. Watase, *Coatings Science International, Proc.*, (2012).
- 3) K. Matsukawa, Y. Minami, and S. Watase, *IDW'12 (The 19th International Display Workshops)*, 965 (2012).