

有機-無機ハイブリッド材料とその微細加工

東京工業大学大学院

瀬川 浩代, 柴田 修一

Organic-Inorganic Hybrid Materials ; Structures and Applications

Hiroyo Segawa and Shuichi Shibata

Tokyo Institute of Technology

1. はじめに

有機-無機ハイブリッド材料は有機成分及び無機成分の両方を有する材料である。その特徴を図1に示す。プラスチックに代表される有機材料は分子レベルでの設計が可能で、柔軟性が高く、比較的低温で容易に合成が可能であるが、熱的・化学的に不安定である。一方、ガラスなどの無機材料は硬く、熱的・化学的に安定であるが、その反面もろく、加工が難しいといった特徴を有している。これらの両方の性質を上手に利用した材料が有機-無機ハイブリッド材料であるといえる。

広い意味でとらえると非常に多くの有機-無機ハイブリッド材料があり、有機物と無機物が共有結合によってしっかりと結合されているものから、無機骨格の中に分散された有機高分子が分子間力でハイブリッド化されているものまでが対象となる。これらのハイブリッド材料の歴史は古く、10年以上前から知られた材料であり、多くはゾル-ゲル法を用いて作製されてきた [1]。

ゾル-ゲル法では、一般に金属アルコキシド

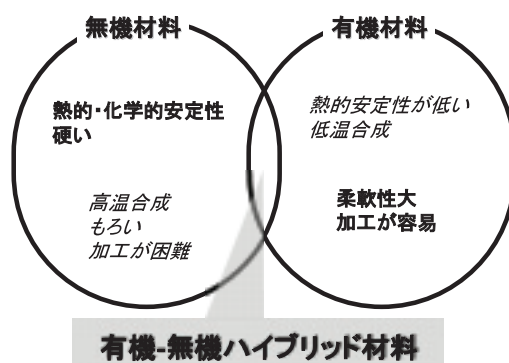
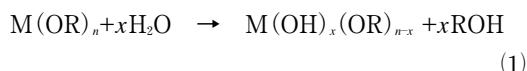


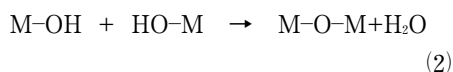
図1 有機-無機ハイブリッド材料の特徴

M (OR)_n が次式のように加水分解する [2]。

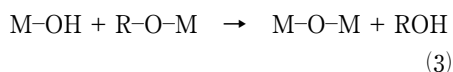


さらに、下記のような脱水反応や脱アルコール反応によって縮重合が進み、MO_n で表される酸化物が形成される。

(脱水反応)



(脱アルコール反応)



これらの反応は酸性あるいは塩基性触媒の存在によってコントロールされ、膜や微小球、バルクなど様々な形態の材料が作製される。

有機-無機ハイブリッド材料の場合においては、 $M(OR)_n$ のうちのアルコキシ基が一つ以上の有機官能基に置き換わった三官能アルコキシド $R'-Si(OR)_n$ などの原料が用いられる。多くのものはシリコン樹脂の原料としてシランカップリング剤として市販されている。反応式(1)に示されるようにアルコキシ基(-OR)の加水分解・縮重合反応が進み、有機部R'を側鎖に持つ有機-無機ハイブリッド材料が形成される。

本稿では、上記のような有機-無機ハイブリッド材料の中から、有機物と無機物の結合様式に注目し、共有結合によって有機物と無機物がハイブリッド化したもの、水素結合によってハイブリッド化したもの、配位結合によってハイブリッド化したものを中心に紹介する。また、特にこれらの材料を利用した光微細加工技術についてもあわせて述べる。

2. ハイブリッド材料の構造

2.1 共有結合型有機-無機ハイブリッド材料

共有結合性によって有機部と無機部が結合している有機-無機ハイブリッド材料においては、あらかじめ有機側鎖を持つシランカップリング剤が用いられる。図2には代表的なシランカップリング剤の構造式を示した。メチル基のような非常に小さい有機官能基を有するものから、ベンゼン環のような嵩高い分子が結合しているものなど様々な種類のシランカップリング剤を用いることができる。このような比較的疎水性の高いシランカップリング剤においてもアルコキシ基が存在しているために、金属アルコキシドやアルコールとの相溶性は良く、相分離などはほとんど起こらない。また、図2には光感応性を有するシランカップリング剤をあわせて示した。これらのシランカップリング剤中にはC=C二重結合や、エポキシ基が含まれて

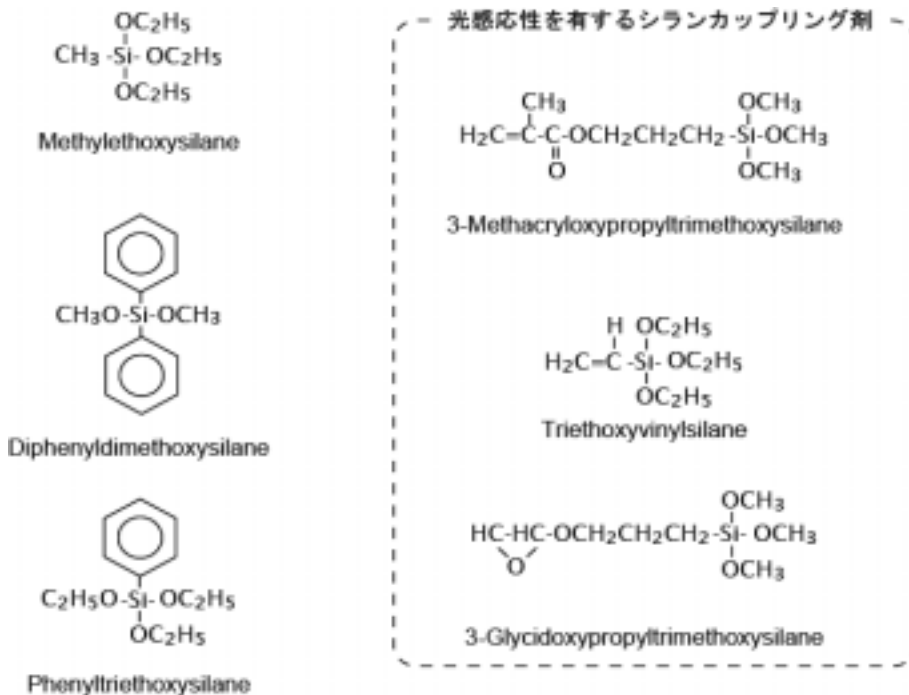


図2 ハイブリッド材料に用いられるシランカップリング剤

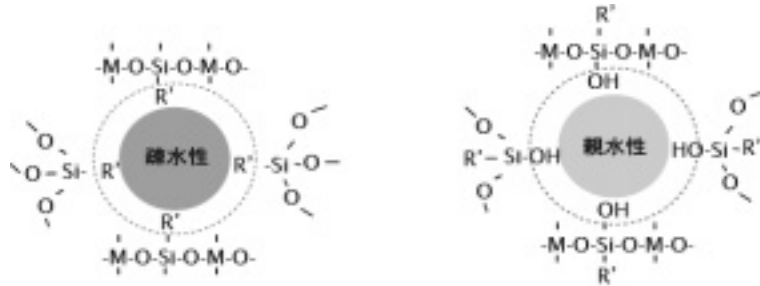


図3 ハイブリッド材料中の疎水性、親水性領域

おり、紫外線などを照射することによってこれらの結合が変化し、材料に機能性を付加することが可能となる。

実際のハイブリッド材料中ではこれらのシランカップリング剤と $M(OR)_n$ で表される金属アルコキシドが加水分解縮重合することによって分子レベルでは高い均質性を有する材料となるものと考えられる。しかしながら、実際には、図3に示すようにシランカップリング剤の有機官能基が集まって疎水性になっている部分と、金属アルコキシド同士の縮重合によって MO_n が形成されている親水性の部分に微視的には分かれていると考えられ、巨視的には図4に示すようなモデルが提案されている [1]。

実際 Ti アルコキシドを原料に含む系では、ゾルを形成する反応過程において、2-3 nm 程度の超微粒子が現れることを動的光散乱法により確認されている [3]。また、NMR 測定によっては、反応の初期段階に生成していた、Si-O-Ti の結合が解裂して Ti-O-Ti の結合が生じるとの報告もある [4]。Ti アルコキシドの代わりに Zr アルコキシドが含まれている系においても小角 X 線散乱から ZrO_2 のクラスターが形成されていることが報告されている [5]。

2.2 水素結合型有機-無機ハイブリッド材料

水素結合によって有機部と無機部が結合している有機-無機ハイブリッド材料もある。これまで示した共有結合型のハイブリッド材料に対

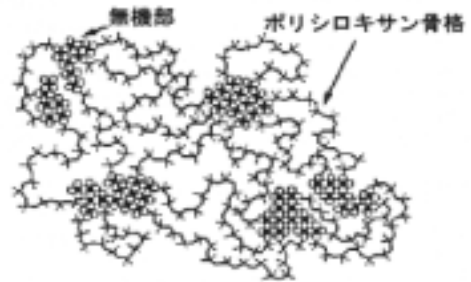


図4 ハイブリッド材料のモデル図 [1]

して、比較的弱い結合によってハイブリッド化した材料である。

水素結合型のハイブリッド材料では無機成分としては、シリカ、アルミナ、チタニアなどが用いられ、有機成分には図5に示すポリビニルピロリドンを代表として、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリメチルメタクリレートなどハイブリッド材料中で水素結合を形成できる様々な有機物を導入することが可能である。図6にはポリビニルピロリドンを添加したシリカハイブリッドのモデル図を示す [1]。このように加水分解された金属アルコキシドの M-OH と

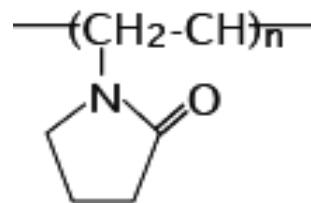


図5 ポリビニルピロリドンの構造式

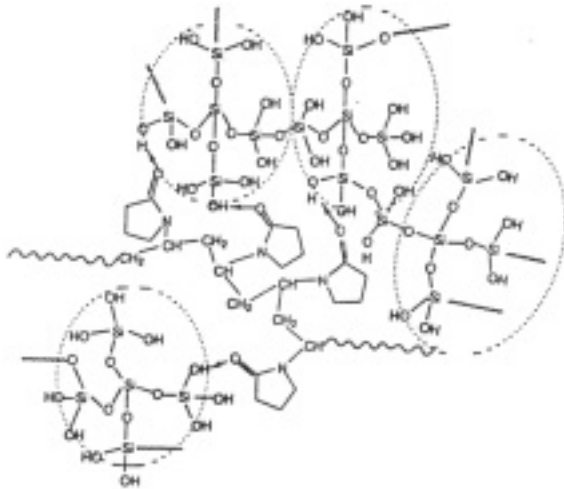


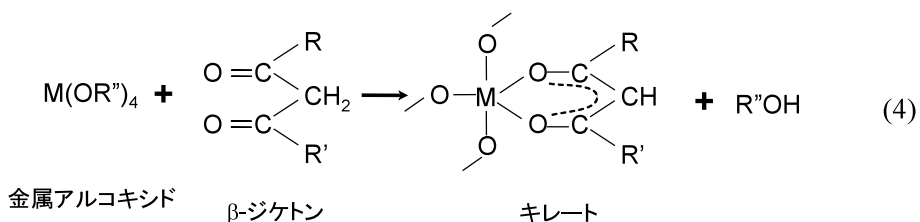
図6 シリカハイブリッド材料のモデル図 [1]

ポリビニルピロリドンの酸素が水素結合することによってハイブリッド化されているというモデルが提案されている。

2.3 配位結合型ハイブリッド材料

ほとんどの有機-無機ハイブリッド材料は上述の共有結合型か水素結合型に分類される。ここでは、それら以外の結合型として配位結合型のハイブリッド材料を取り上げる。シリコン以外の金属アルコキシドは非常に反応性が高く、加水分解反応が容易に起こる。しかしながら、 β -ジケトンや芳香族ケトンが存在すると、金属アルコキシドにキレートとして配位結合し、加水分解の進行が緩やかになる。 β -ジケトンとの間に起こる反応は次のように表される [6]。

また、金属アルコキシドと β -ジケトンの間



で形成されるキレート環は、可視から紫外域に吸収を持ち、吸収に対応する光のエネルギーを与えることで、キレート環が開環し、金属アルコキシドとの反応が開始される。

3. 有機-無機ハイブリッド材料の応用

3.1 コーティング膜

有機-無機ハイブリッド材料は様々なところで応用されている。特に、ゾル-ゲル法で作製されるものとして最も多いのはコーティング膜である。プラスチックのように高温処理が不可能な基板への反射防止膜や高反射膜などへ応用されている。

膜は加水分解・縮重合によって作製したゾル液を基板に塗布し、基板上でゾル液をゲル化させることによって膜を形成する。コーティングには基板を液に浸漬して一定速度で引き上げるディップコート法、回転する基板の上に液を供給し遠心力により基板上に液を広げゲル化させるスピコート法、これ以外にスプレー法やプリンティング法などがある。

ハイブリッド材料では簡便に無機成分を導入できることから、プラスチックの膜に比べて高屈折率化が容易であり、膜の熱的安定性、機械的安定性が高いという特徴を有する。一般的なプラスチックの屈折率は最大値として $n_D = 1.7 \sim 1.8$ である。実際せいぜい 100°C までの処理ではハイブリッド材料においてもこの程度の値しか得られない。しかし、 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ の処理を行うと屈折率が増大するフェニル基やTiアルコキシドを導入することによって屈折率が2を超えることが明らかになっている [7]。この

温度では、有機物は残存しており、ハイブリッド材料中の高屈折率 TiO₂ 成分の増加に起因するものと考えられる。これらの膜の鉛筆硬度は 5H~6H と高い値を得ている。

3.2 パターニング

紫外線など光に感応性を有する有機材料を添加した場合には、その性質をいかして作製した膜上にパターンを形成することが可能であり、光導波路やレンズアレイ、フォトニック結晶として応用可能である。

共有結合型ハイブリッド材料の場合のパター

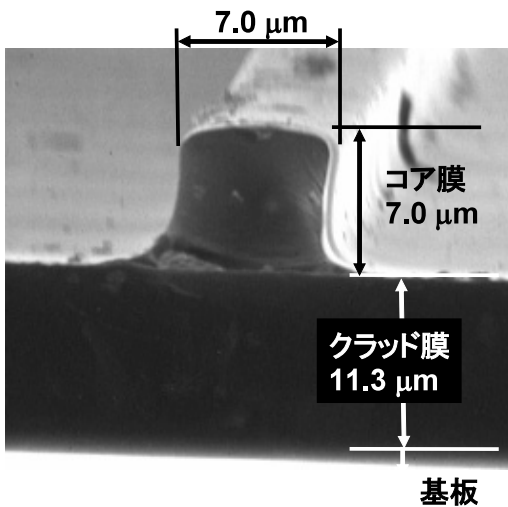


図7 作製した光導波路の一例 [8]

ニングにおいては、図2に示すようなC=C二重結合やエポキシド基などの光感応性を有するシランカップリング剤を添加する。屈折率を調整する成分としてTiアルコキシドやZrアルコキシドが用い、シランカップリング剤を添加して加水分解縮重合後に得られたゾル液をコーティングすることによって膜を作製する。ゾル液にはあらかじめ光重合開始剤を添加しておく。作製した膜にフォトマスクをのせ、所望の部分のみを露光する。露光した箇所は光重合しており、溶解しにくいいため、アルコールに浸漬し未露光部を除去する。図7には代表的なリッジ型光導波路の一例を示した [8]。数 μm サイズの断面を有する導波路が形成されていることが分かる。

配位結合型のハイブリッド材料は、紫外~可視光領域にキレート環のπ-π*遷移に起因する吸収を有しており、紫外光やレーザー光によって分解することが知られている。ここでは、より小さなパターンを形成するために、図8に示すようなレーザー干渉露光法を用いて作製した例を示す。レーザー干渉露光法ではマスクを用いず、光の干渉光をそのまま露光する。フェムト秒レーザーを光源とすることによって多光子吸収を起し、光の強度分布に応じたパターンを露光することができる。キレート環が多光子吸収によって分解することが確認された。露光

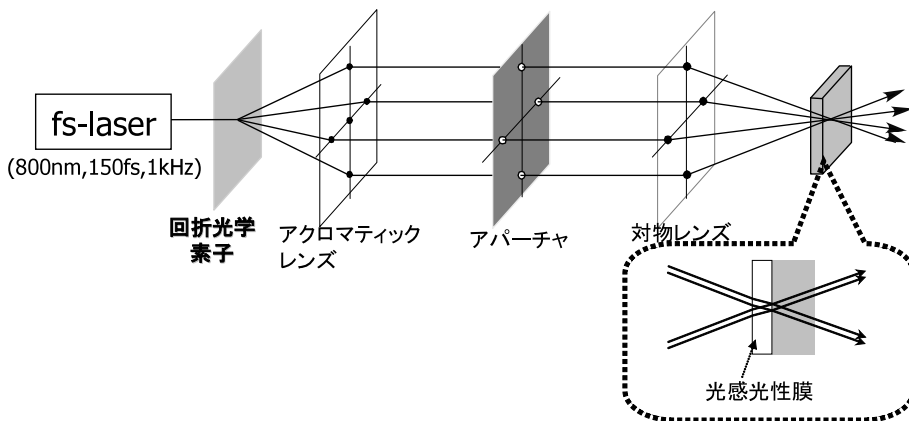


図8 レーザー干渉法による周期構造体の作製

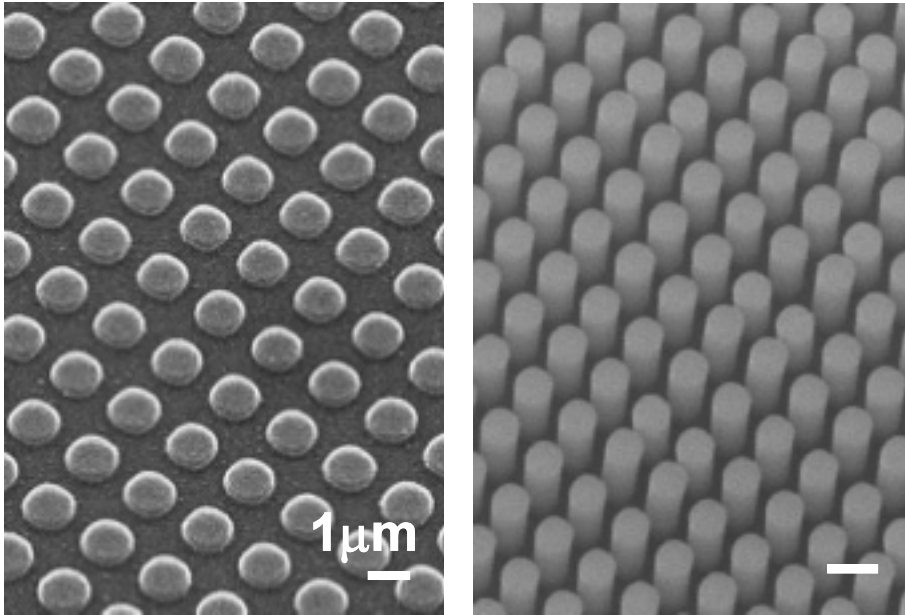


図9 レーザ干渉法により得られた配位結合型ハイブリッド材料の代表的な周期構造体のSEM像、(左) TiO_2 系ドットアレイ [9] (右) 二次元フォトニック結晶 [10]

後、未露光部をアルコール中で除去することによって図9に示すような種々の構造体を得られる [9] [10]。

4. まとめ

有機-無機ハイブリッド材料の結合形態による分類とそれらの特徴を示した。有機-無機ハイブリッド材料は古い歴史を持っているが、ゾル-ゲル反応を主体とした材料合成ではまだまだはっきりと分かっていないところもあり、構造解析についての検討が行われている。また、昨今のナノ材料の注目に伴い、新しいアプローチによる材料の開発も進んでいる。ハイブリッド材料の特徴を生かして、有機材料、無機材料単独では作製できない新規な有機-無機ハイブリッド材料の提案とその応用が期待される。

参考文献

- 1) C. Sanchez and F. Ribot, First European Workshop on Hybrid Organic-Inorganic Materials, New J. Chem., 18 (1994).
- 2) C. J. Brinker and G. W. Scherrer, "Sol-Gel Science" (Academic Press, 1990).
- 3) S. Shibatae, K. Miyajima, H. Yoshikawa, T. Yano, M. Yamane, J. Sol-Gel Sci. Tech., 19 (2000) 665.
- 4) F. Babonneau, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 346 (1994) 949.
- 5) H. Krug, F. Tiefensee, P. W. Oliveira, H. Schmidt, SPIE, 1758 (1992) 448.
- 6) N. Tohogem G. Zhao, F. Chiba, Thin Solid Films, 351 (1999) 581.
- 7) Y. Arai, T. Yano, S. Shibata, J. Ceram. Soc. Jpn., 112 (2004) S 248.
- 8) 瀬川浩代, 神尾誠, 新井保彦, 吉田和昭, 信学技報, 102 No. 485 (2002) 29.
- 9) H. Segawa, S. Yamaguchi, Y. Yamazaki, T. Yano, S. Shibata, and H. Misawa, Appl. Phys. A, 83 (2006) 447.
- 10) H. Segawa, H. Misawa, T. Yano, and S. Shibata, SPIE, 6106 (2006) 61060 N.