

令和 5 年 6 月 22 日現在

機関番号：84431

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2022

課題番号：18K04903

研究課題名(和文)異なる光反応を組み合わせた高分子材料のナノ構造制御

研究課題名(英文)control of polymeric nanostructure via multi-photochemical reactions

研究代表者

御田村 紘志(Mitamura, Koji)

地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・主任研究員

研究者番号：90437054

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：光架橋反応や光酸塩基反応を利用した高分子材料のナノ構造化・多孔質化を行った。光架橋性シルセスキオキサン(SQ)とフェノール樹脂の複合膜に光ラジカル開始剤や光塩基発生剤などを添加し、UV照射後アルカリ処理することで、膜表面にナノ細孔を形成させることができた。また、このナノ構造は、UV照度や試料温度によって影響を受けたことから、SQの光反応性と密接に関連していることもわかった。さらに、当該SQの化学構造と光反応性や表面特性の相関についても評価を行い、光反応性と表面特性の両立が可能なSQ種の探索を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高分子材料のナノ構造化・ナノ多孔質化は材料の低屈折率化や低誘電率化に資することができ、光学材料や電子材料への応用が期待される。また、光架橋性SQの化学構造/光反応性/表面特性(表面硬度等)の相関関係を系統的に評価した研究はこれまでになかったため、用途に応じたSQを設計する上で有用な知見が得られた。

研究成果の概要(英文)：We have prepared nano-structured and porous polymer materials using photo-chemical reactions. The nanostructures were formed on the surface of a composite film of photo-crosslinkable silsesquioxane (SQ) and phenolic resin with additives such as photo-radical initiator and a photo-base generator after UV irradiation and alkali treatment. The experiments with different UV irradiances and temperatures revealed that the photo-reactivity of SQ strongly affects the morphology of the nanostructures. Furthermore, the effect of chemical structure of the SQ on the photo-reactivity and surface hardness was also evaluated, and SQ species with both high photo-reactivity and high surface hardness were explored.

研究分野：ハイブリッド材料

キーワード：シルセスキオキサン ナノ構造 相分離 光架橋反応

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高分子材料をナノ構造化およびナノ多孔質化することで、材料の低屈折率・低誘電率のほか物質吸着能・分離能など様々な機能性を材料に付与することができる。このような高分子材料の微細構造は、一般的に、ブロック共重合体などの両親媒性高分子が形成するマイクロ相分離を利用して作製される。このような微小な相分離構造は極性の異なるブロック同士が化学的に拘束されることで形成されるが、このマイクロ相分離構造からナノ細孔を形成するにはブロック間の結合を切断し、どちらか一方を選択的に除去する必要がある。一方、ブロック共重合体を用いずに孔を形成する手法に、スピノーダル分解という不安定系相分離を用いる方法がある。この方法は光・熱重合性のモノマーと孔形成剤である熱可塑性高分子(あるいは溶媒)の均一混合系を用いる。この系では、孔形成剤の化学構造・極性は不変である一方で、モノマーの高分子化による孔形成剤に対する相溶性の低下をトリガーとする重合誘起型の相分離である。この方法で形成する孔は、通常、マクロ孔(概ね孔径 100 nm 以上)であるが、孔形成剤が他の溶剤に溶解しやすいため孔形成が容易である点や化学架橋構造による高い耐溶剤性や耐熱性をもつ。この系で孔が大きくなる理由は、相分離構造の成長・粗大化(成分間の極性差の拡大) に対して、モノマーの重合・架橋に伴う分子運動性の低下(構造の凍結)が緩やかなためである。分子運動を顕著に低下させ微細な構造を得るには、極低温での相分離プロセスが有効だが、工業的な孔形成法としては適さない。このように、スピノーダル分解により微細構造を得るためには、相分離成長速度を緩慢にするために相分離中の成分間の極性変化を緩やかにし、かつ構造凍結を速やかに行う必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、極性の異なる高分子 2 成分が形成する相分離の新しい系として、光解離性のフォトレジスト高分子(孔形成)と光重合性のモノマー(骨格形成)からなる 2 つの異なる光化学反応が進行する系を対象とし、当該 2 元光反応の反応制御による相分離形成およびその構造制御を行うことで、高分子材料のメソ多孔質化を目的とする。この系では光解離反応に伴う極性のスイッチング(親油性→親水性)による相分離誘起と、光重合の分子架橋効果による高速な相分離構造の凍結を行い、高分子材料のナノ構造化を行う。本研究では高分子成分として、骨格剤として光架橋性シルセスキオキサン(SQ)、孔形成剤としてノボラック型のフェノール樹脂に着目した。当該 SQ は光架橋による高速な高分子量化と強靱な Si-O-Si 骨格形成により、微細な相分離構造の形成・維持に優位であり、また、当該フェノール樹脂は光照射による部分酸化や光塩基発生剤の添加によるフェノール基の脱プロトン化(フェノキシド化)等の作用を介して、その極性が変化しうると考えられる。本研究では上記 SQ とフェノール樹脂の均一混合物を出発物質として、SQ の化学構造や膜組成(重合開始剤の種類や光塩基発生剤の有無など)や光照射条件(照度や反応温度)などをコントロールすることでどのようなナノ構造が形成されるかを調査した。また、ナノ構造形成の理解を深めるために、SQ 単独膜および、SQ とフェノール樹脂以外の熱可塑性樹脂(ポリメチルメタクリレート(PMMA)やポリスチレン(PS)など)との複合膜の光架橋反応性や表面硬度等の表面特性についても評価した。

3. 研究の方法

3-1. 光架橋性 SQ の合成

Methacryloxy(propyl)-trimethoxysilane(MAcTMS)と Phenyltrimethoxysilane(PhTMS)を各 3 mmol 混合し、THF 溶液とした。ここに蒸留水 18 mmol とギ酸(20 μ L)を加えて室温 1 時間攪拌しメトキシ基の加水分解を行った。その後、90°C で 1 時間、110°C で 1 時間攪拌しシラノール同士の脱水縮合によりメタクリル基(MAc)とフェニル基(Ph)を有するシルセスキオキサン(以下、Ph-MAcSQ とする)を合成した。この時の分子量は GPC により数平均分子量(M_n)約 2,000、重量平均分子量(M_w)約 3,000 であった。このほかにも MAc 単独および MAc とアルキル基(プロピル基(Pr)、ヘキシル基(Hex)、ドデシル基(DD))を共重合した SQ を合成した(それぞれ MAcSQ、Pr-MAcSQ、Hex-MAcSQ、DD-MAcSQ と称す)。これらの合成は赤外吸収分光(IR)分析等によって確認した。これらの光架橋性 SQ を用いて以下の実験を行った。

3-2. ハイブリッド光硬化膜の作製

上記の SQ とノボラック型フェノール樹脂(群栄化学工業製、分子量約 4,000、以降、以下 n-PF と称す)を重量比 1:1 で混合した THF 溶液に、光重合開始剤として 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropane-1-one(HMP)あるいは 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropene-1-one(BDMP)を SQ に対して 5wt% になるように加え塗工液とした(SQ/n-PF/HMP or BDMP)。また、ここに光塩基発生剤として 9-Anthrylmethyl N,N-diethylcarbamate(ADC)を SQ に対して 10wt% になるように添加した塗工液も作製した(SQ/n-PF/BDMP/ADC)。

これらの溶液をガラス基板上にスピコートして 60°C で 20 分加熱後、紫外光(UV)照射を行うことでハイブリッド光硬化膜とした。UV 照射には USHIO 製スポットキュア SP-9 あるいは SP-11

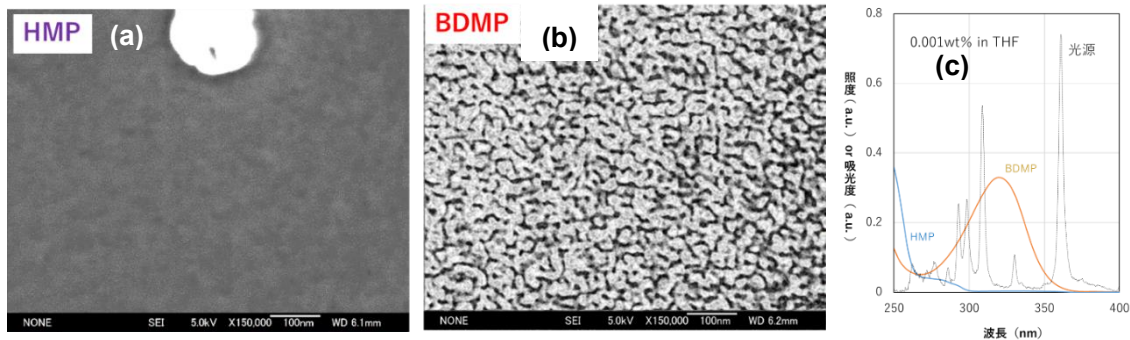


Fig. 1 Ph-MAcSQ/n-PF/光重合開始剤のハイブリッド光硬化膜(アルカリ処理後)の FE-SEM 像 (a)HMP、(b)BDMP 使用時の観察像を示している。(c)光源の放射スペクトルと HMP、BDMP の吸光スペクトル

を使用し、照度は照射距離によって変化させた。ここでは 645 mW/cm^2 および 200 mW/cm^2 、 97 mW/cm^2 と変化させた。また、光照射時の試料温度も加熱ステージを使用して 40°C 、 60°C 、 80°C と変化させた。最後にこれらのハイブリッド光硬化膜を水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液 (2.38%) で 1 時間アルカリ処理し、この塗膜表面の構造を FE-SEM 観察によって評価した。

3-3. 塗膜の分光学的評価

得られた薄膜の分光学的評価として、UV 照射下で IR スペクトルを時分割で計測する「リアルタイム FT-IR 分析」(UV 照度は 200 mW/cm^2) を行い、上記塗膜内で起こる光架橋や光酸塩基(中和)反応などの光反応のモニタリングを行った。このほか、X 線光電子分光法(XPS)やゲルマニウムプリズムによる ATR 分析(Ge-ATR)を行い表面近傍での化学分析を行った。

4. 研究成果

光架橋性 SQ/フェノール樹脂系からのナノ構造形成

上記 3-1 項で合成した SQ のうち、Ph-MAcSQ と MAcSQ、Pr-MAcSQ は n-PF との相溶性がよく透明な塗膜となったが、アルキル基の長いもの(Hex-, DD-MAcSQ)は塗膜が白濁し巨視的な相分離が形成されていることがわかった。ここでは、Ph-MAcSQ の結果について示す。

まず、Ph-MAcSQ/n-PF に光重合開始剤として HMP あるいは BDMP を使用した系のハイブリッド硬化膜(アルカリ処理後)の FE-SEM 像を Fig. 1 (a)-(b) にそれぞれ示した。これらの観察像からわかるように、光重合開始剤として HMP を用いた場合に明確なナノ構造は観察されなかったのに対して、BDMP を用いた場合に微細なナノ構造が観察された。この表面構造の違いは HMP と BDMP の光吸収帯が異なること起因する光反応性の違いと考えられる。実際に、BDMP の方が光源の光をより効率よく吸収できることが光吸収スペクトル(Fig. 1(c))からわかった。

HMP と BDMP 添加系での反応性の違いを確認するために、Ph-MAcSQ/n-PF/HMP および BDMP 系のリアルタイム FT-IR 分析を行った結果が Fig. 2 である。このグラフは MAc の光転化率(架橋反応の度合い)と光照射時間の関係を示しており、光転化率はメタクリル基由来の C=C 伸縮振動ピーク (1640 cm^{-1}) の減衰率から求めたものである。両者の光反応性を比較すると、300 秒後の BDMP の反応転化率が HMP に比べて 2 倍ほど高いことがわかった。このことから光重合の反応性(反応速度、転化率)がナノ構造形成に影響を及ぼすことが示唆された。加えて、温度可変セルを使用したリアルタイム FT-IR 分析により、これらの光反応(光量一定)は試料温度によって加速されることも見出した。

また、このナノ構造の形成メカニズムを調査する目的から、このハイブリッド光硬化膜の表面状態を Ge-ATR と XPS にて分析した。この結果、アルカリ処理前(光照射直後)は表面に SQ リッチなスキン層が形成されており、アルカリ処理後によってその SQ 層が化学的に溶出し、内部の SQ/n-PF の混合相が露わになることがわかった。n-PF 相は SQ 相よりもアルカリ溶出速度が 300 倍近く速いことから、この混合相から n-PF 相が選択的に溶出することで、上記のようなナノ構造が形成したと考えられる。

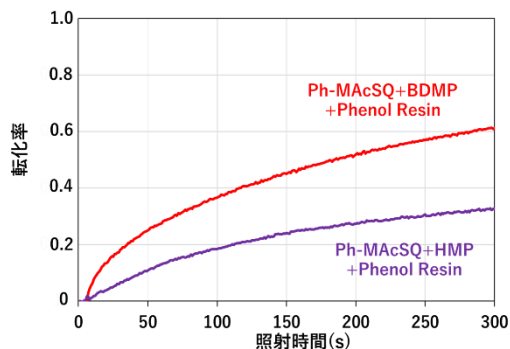


Fig. 2 Ph-MAcSQ/n-PF/光重合開始剤(HMP あるいは BDMP)からなるハイブリッド光硬化膜の光架橋反応の転化率の時間変化

上記のナノ構造形成において、SQ の光反応性が重要な因子になりうることから、反応速度を左右しうる因子として光源照度(光源-試料間距離で制御)と試料温度に着目して、これらの影響を調査した (Fig. 3)。これらの観察像からは照度と試料温度に応じて得られるナノ構造が変化することが伺える。現時点でこれらを系統的に説明することは難しいが、先のリアルタイム FT-IR 分析により試料温度の上昇とともに光反応が加速されるという事実から、加熱および照度の変化によって架橋反応速度と相分離速度のバランスに変化が生じたことでこのような多様なナノ構造が形成されたと思われる。また、照度の低い系 (100 mW/cm²) では明確なナノ構造が形成されにくいことも示された。これも光反応速度と相分離の成長速度のバランスによってもたらされたものと推測される。

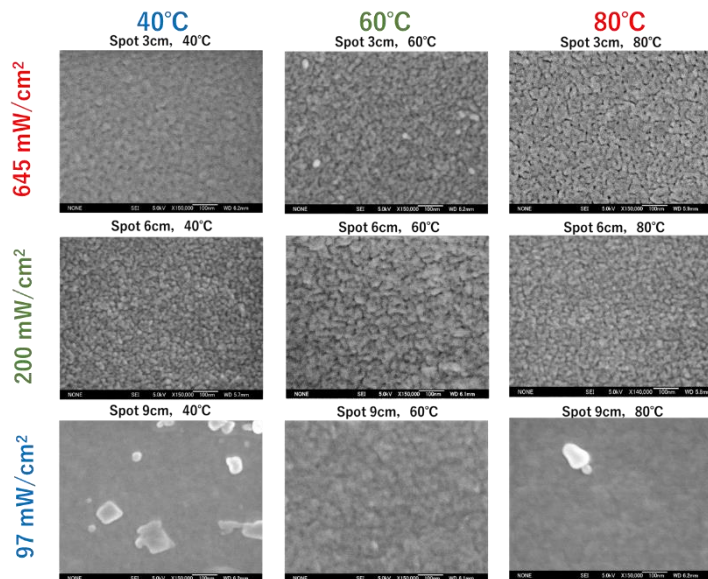


Fig. 3 各照度および各試料温度で作製したハイブリッド光硬化膜(アルカリ処理後)の FE-SEM 像 (SQ は Ph-MacSQ、開始剤は BDMP を使用)

次に、MAcSQ/n-PF/BDMP に光塩基発生剤 ADC を添加した系について検討した。まず、ADC を添加した系でどのような反応が系内で起こるかをリアルタイム FT-IR 法にて確認した。Fig. 4 は光塩基発生剤 ADC を添加時 (SQ に対して 10wt%) と未添加時の時のメタクリル基の光転化率 (左) および水酸基 (OH, 3000~3600 cm⁻¹) の減衰率の時間変化を示している。このグラフからメタクリル基の光架橋反応は ADC の有無に関わらず同じ反応挙動を示しているのに対し、OH 基は光照射 100 秒程度の内に減少することがわかった。このことから、この光塩基発生剤はメタクリル基の光重合反応には何ら影響を与えることなく、ADC への光照射によって生成したジエチルアミンがフェノール樹脂内のフェノール性 OH 基を脱プロトン化したものと推測できる。すなわち、Ph-MacSQ/n-PF/BDMP/ADC の系では SQ 内のメタクリル基の重合とともにフェノール樹脂の光酸塩基反応の 2 元光反応が同時進行していることが示唆された。

しかしながら、この光塩基発生剤を添加した系において、ハイブリッド光硬化膜(アルカリ処理後)の表面観察を行ったが、現時点では Fig. 1 や Fig. 3 のようなナノ構造は観察されていない。光塩基発生剤添加によるフェノール樹脂のイオン化によって SQ/n-PF 間の相溶性の変化が未添加の時に比べて緩和されて、重合速度に比べて相分離速度が緩慢化している可能性がある。この点については今後、塩基発生剤の添加量や光照射条件(照度や温度)、膜組成までを変化させてナノ構造が形成される条件を模索していく予定である。

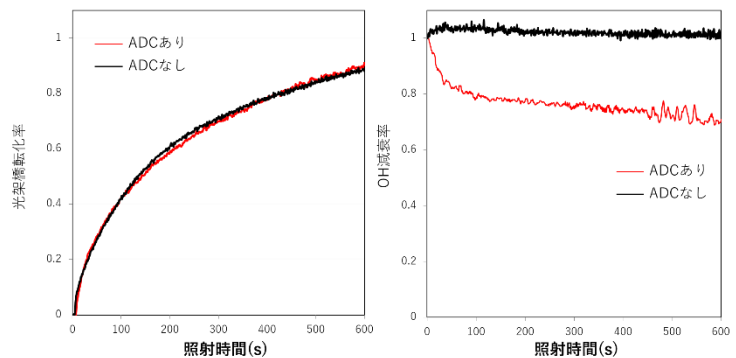


Fig. 4 Ph-MacSQ/n-PF/BDMP/ADC 光反応系における SQ 内 MAc の転化率 (左) と水酸基 (OH) の減衰率 (右) の時間変化

光架橋性 SQ の光反応性評価

上記の検討から、SQ の光反応性がナノ構造形成に影響を及ぼしうるとの知見をえたため、SQ 自体の光架橋反応性に影響を及ぼす因子について調査した。ここでは、SQ の化学構造が当該 SQ の光反応性に与える影響をリアルタイム FT-IR 分析にて調査した。具体的には、3-1 項で作製した、光架橋性の MAc と非架橋性官能基 (フェニル基 (Ph) やアルキル基 (Pr, Hex, DD)) を共重合した SQ について、これらの非架橋性官能基が MAc の光架橋反応性に及ぼす影響を考察した。

Fig. 5 は各種 SQ の光架橋反応の時間推移を示したグラフである。この図から初期反応 (75 秒以下) においてはアルキル基 (プロピル (Pr), ヘキシル (Hex), ドデシル (DD)) を導入した SQ の転化

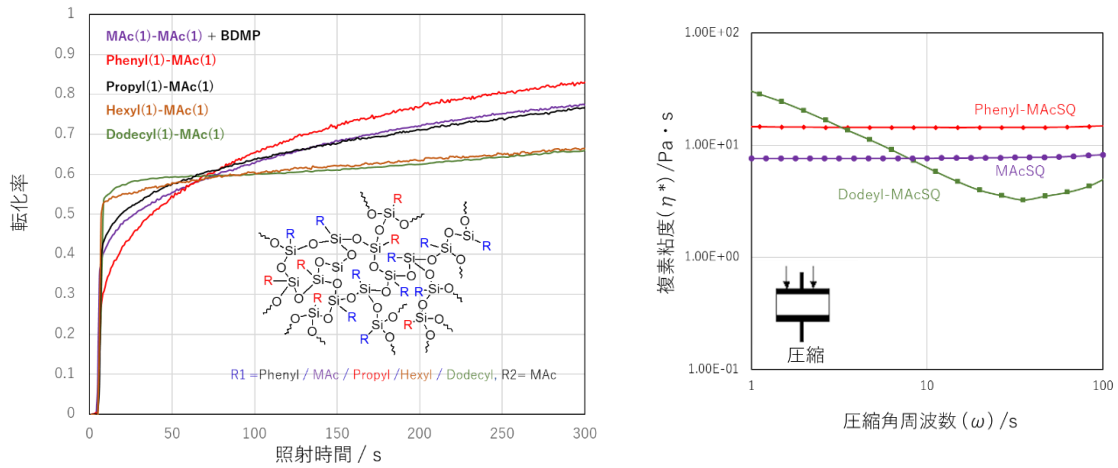


Fig. 5 各種 SQ 単独膜内 MAc の光転化率の時間変化(左)と動的粘弾性測定結果(右)

率が優位である一方で、反応後期(75秒以降)は、この傾向が逆転し、Phを導入したSQ(Ph-MAcSQ)が転化率の点から優位であることがわかった。このような傾向は、Fig. 6示す動的粘弾性測定の結果から説明できる。すなわち、アルキル基(この場合はドデシル基(DD))を導入したSQ(未硬化)は10 Hz以上の高角周波数帯で、粘度がPhを導入したSQおよびMAcのみのSQに比べて低かったことから、反応初期の反応性が高かったものと思われる。一方、低角周波数領域ではDD含有SQの方が粘度が高くなる結果となった。これはこのSQがチキソトロピー性を示すためと考えられ、アルキル基の凝集に由来する疎水的なネットワークによってこの時間スケールでの分子運動が拘束されているものと推測される。光硬化の進行過程ではこの疎水的ネットワークを部分的にでも再構築・再配列させる必要があるため、最終的な転化率は他のSQに比べて伸びやかなものと推測した。

次に、Ph-MAcSQが反応最終過程で最も転化率が良好であった理由を考察すべく、Ph-MAcSQとMAcSQに光重合開始剤を添加せずに同様のリアルタイムFT-IR分析を行った。この結果、MAcSQはラジカルの発生源が失われたため、光架橋はほとんど進行していないことがわかった。一方、Ph-MAcSQは光照射300秒後に30%程度ではあるが開始剤不含でも光架橋反応が進行したことが確認された。このとき、Ph-MAcSQの系ではPhのベンゼン環に由来する振動ピーク(1580 cm⁻¹)の減少がC=C結合の消費と同期して見られたことから、SQ内のベンゼン環が光吸収によって励起された際にラジカルの供給源(ラジカル開始剤)として作用したものと考えられる。Phのこのような作用によりPh-MAcSQの光転化率の優位性が生まれたものと推測される。

この他に、n-PFの代わりにポリメチルメタクリレート(PMMA)やポリスチレン(PS)などの熱可塑性高分子を各種SQと複合化した塗膜についても同様のリアルタイムFT-IR分析を行い、熱可塑性高分子がSQの光架橋反応に及ぼす影響を考察し、光架橋反応性と表面硬度などの表面特性への相関について論じた。

5. まとめ

本研究では光架橋性SQとフェノール樹脂の混合系から、光反応を利用してナノ構造・ナノ細孔の形成に成功した。微視的構造形成に対する光塩基発生剤の効果・有効性やナノ構造の形成メカニズムなど課題はまだ残されているが、光架橋性SQの化学構造と光反応性や表面特性の相関への理解を深めることができた。今後は、ナノ構造の制御法の確立や光塩基発生剤の有効性の検証、ナノ構造の産業的利用を見据えた特性評価を引き続き行っていく。

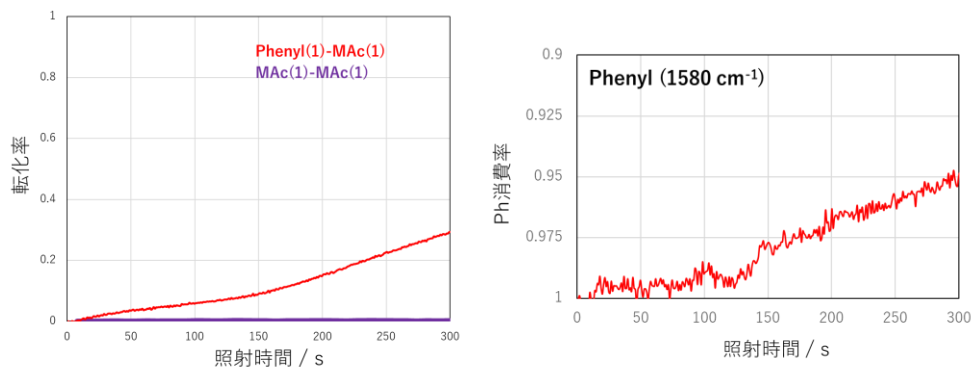


Fig. 6 Ph-MAcSQとMAcSQ単独膜(光重合開始剤不含)のMAc転化率(左)とPh-MAcSQのPh消費率(右)の時間変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 御田村紘志、渡辺充、石塚紀生、松川公洋、渡瀬星児	4. 巻 44
2. 論文標題 エポキシモノリスを鋳型とした金属多孔体の作製と電極特性評価	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ネットワークポリマー論文集	6. 最初と最後の頁 109-119
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 吉田正人、松本洋平、御田村紘志、佐藤博文、山内朝夫	4. 巻 5
2. 論文標題 キノン架橋を利用したアミノ基含有成分の結合による毛髪表面改質	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Fragrance Journal	6. 最初と最後の頁 29-36
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Oyama Keigo, Seike Musashi, Mitamura Koji, Watase Seiji, Suzuki Toyoko, Omura Taro, Minami Hideto, Hirai Tomoyasu, Nakamura Yoshinobu, Fujii Syuji	4. 巻 37
2. 論文標題 Monodispersed Nitrogen-Containing Carbon Capsules Fabricated from Conjugated Polymer-Coated Particles via Light Irradiation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 4599 ~ 4610
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.langmuir.1c00286	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hiroaki Imoto, Yukiho Ueda, Yuri Sato, Masashi Nakamura, Koji Mitamura, Seiji Watase, Kensuke Naka	4. 巻 9
2. 論文標題 Corner- and Side-Opened Cage Silsesquioxanes: Structural Effects on the Materials Properties	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 737-742
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Mitsuhiko Morisue, Genki Saito, Daiki Sasada, Tomokazu Umeyama, Hiroshi Imahori, Koji Mitamura, Hiroyasu Masunaga, Taiki Hoshino, Shinichi Sakurai, and Sono Sasaki	4. 巻 45
2. 論文標題 Glassy Porphyrin/C60 Composites: Morphological Engineering of C60 Fullerene with Liquefied Porphyrins	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 13583-13590
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 御田村 紘志	4. 巻 82
2. 論文標題 レーザー描画による表面微細加工技術の最前線	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 化学工学誌	6. 最初と最後の頁 1
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 御田村 紘志、八代 崇成、中村 優志、渡辺 充、玉井 聡行、榎本 博行、渡瀬 星児
2. 発表標題 リアルタイムFT-IR法による光架橋性シルセスキオキサンの光反応性評価
3. 学会等名 日本化学会第103回春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中村優志、御田村紘志、渡瀬星児
2. 発表標題 イリジウム錯体の発光に及ぼすハイブリッド化の影響
3. 学会等名 第39回無機高分子研究討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小野 凌平、中村 優志、御田村 紘志、榎本 博行、松川 公洋、渡瀬 星児
2. 発表標題 複数の金属錯体をハイブリッド化したポリシルセスキオキサンの有機EL素子への応用
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中川 智、中村 優志、御田村 紘志、益山 新樹、渡瀬 星児
2. 発表標題 チオレート配位子を有する金錯体(I)を発光中心とするポリシルセスキオキサン薄膜の発光特性
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryohei Ono, Masashi Nakamura, Koji Mitamura, Hiroyuki Enomoto, Kimihiro Matsukawa, Seiji Watase
2. 発表標題 Color tuning of luminescent materials by hybridization of polysilsesquioxane and metal complexes
3. 学会等名 International Polymer Conference 2018, The Society of Polymer Science, Japan, Hiroshima Convention Center (Hiroshima) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Satoshi Nakagawa, Masashi Nakamura, Koji Mitamura, Araki Masuyama, Seiji Watase
2. 発表標題 Phosphorescence properties and fabrication of hybrid thin film using polysilsesquioxane and gold complex
3. 学会等名 International Polymer Conference 2018, The Society of Polymer Science, Japan, Hiroshima Convention Center (Hiroshima) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名	Masashi Nakamura, Haruka Suzuki, Satoshi Minami, Koji Mitamura, Seiji Watase
2. 発表標題	Sensitized phosphorescence of terbium complex by co-hybridized fluorene derivative in polysilsesquioxane
3. 学会等名	International Polymer Conference 2018, The Society of Polymer Science, Japan, Hiroshima Convention Center (Hiroshima) (国際学会)
4. 発表年	2018年

1. 発表者名	Koji Mitamura, Shinya Kitagawa, Atsushi Sasaki, Masashi Nakamura, Hiroyuki Enomoto, Kimihiro Matsukawa, Seiji Watase
2. 発表標題	Micro-patterning of Zinc Oxide Thin Film by Laser Writing.
3. 学会等名	International Conference of Layers, Films and Membranes for Green, Environmental and Biomedical Sciences (LFM2018), National Taiwan University of Science and Technology, Taipei, Taiwan (国際学会)
4. 発表年	2018年

1. 発表者名	南聡史、片倉陽加、中村優志、御田村紘志、渡瀬星児
2. 発表標題	フルオレン誘導体を増感剤として用いた吸収帯制御型ハイブリッド発光材料
3. 学会等名	第67回高分子討論会, 高分子学会, 北海道大学 (札幌市)
4. 発表年	2018年

1. 発表者名	片倉陽加、南聡史、中村優志、御田村紘志、渡瀬星児
2. 発表標題	ポリシルセスキオキサンにハイブリッド化したフルオレン誘導体の高効率紫外発光特性
3. 学会等名	第67回高分子討論会, 高分子学会, 北海道大学 (札幌市)
4. 発表年	2018年

1. 発表者名 中川 智、中村優志、御田村紘志、益山新樹、渡瀬 星児
2. 発表標題 ポリシルセスキオキサンと金錯体をハイブリッド化した薄膜のりん光発光特性
3. 学会等名 第67回高分子討論会，高分子学会，北海道大学（札幌市）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小野凌平、中村優志、御田村紘志、榎本博行、松川公洋、渡瀬星児
2. 発表標題 ポリシルセスキオキサンと複数の金属錯体のハイブリッド化による発光色調の制御
3. 学会等名 第67回高分子討論会，高分子学会，北海道大学（札幌市）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小野凌平、中村優志、鈴木陽加、南聡史、御田村紘志、榎本博行、渡瀬星児
2. 発表標題 ポリシルセスキオキサン薄膜にハイブリッド化したフルオレンによるテルビウム錯体の増感発光
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会，高分子学会，名古屋国際会議場（名古屋市）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中村優志、小野凌平、御田村紘志、榎本博行、松川公洋、渡瀬星児
2. 発表標題 ポリシルセスキオキサン膜中に構築した増感発光系に及ぼす発光体濃度の影響
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会，高分子学会，名古屋国際会議場（名古屋市）
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 執筆者:57名、技術情報協会	4. 発行年 2021年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 611
3. 書名 重合開始剤,硬化剤,架橋剤の選び方、使い方とその事例	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------