

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 25 日現在

機関番号：84421

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550184

研究課題名（和文）ビスフェニルフルオレン構造の特性を活かしたハイブリッド材料の創製

研究課題名（英文）Preparation of hybrid materials by utilizing structural properties of bis-phenyl fluorene

研究代表者

松川 公洋（MATSUKAWA KIMIHIRO）

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・研究員

研究者番号：90416321

研究成果の概要（和文）：ビスフェニルフルオレン化合物は、4つのベンゼン環がひとつの炭素上で結合した特異な化学構造を有し、1.6以上の高い屈折率を持っている。これらの末端基にアルコキシシラン基を持ったデュアルサイト型シランカップリング剤を合成し、酸化チタンや酸化ジルコンなどの金属酸化物をハイブリッド化することに成功した。高屈折率の有機無機ハイブリッドや金属酸化物ナノ粒子分散ハイブリッドを創製でき、光学材料への展開が期待できる。

研究成果の概要（英文）：Bis-phenyl fluorene compounds have a specific chemical structure of four benzene rings bonding on a carbon atom and a property of high refractive index over 1.6. Dual site silane coupling agents with alkoxy silane groups at terminal position, which could hybridize metal oxide such as titania and zirconia, were synthesized from these fluorene derivatives. The organic-inorganic hybrids and nanoparticle-dispersed hybrids with high refractive index were produced, and they are expected to be applied for optical materials.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・有機工業材料

キーワード：有機無機ハイブリッド・高屈折率・ビスフェニルフルオレン・薄膜・酸化チタン・酸化ジルコン・マイケル付加・エンチオール反応

1. 研究開始当初の背景

ビスフェニルフルオレンアクリレート及びグリシジルエーテルは、高屈折率モノマーとして注目されているが、有機無機ナノハイブリッド化して機能を追求した研究例は少

ない。また、高屈折率のシルセスキオキサンや金属酸化物複合ゾルを用いて、さらに高屈折率化する試みは、世の中のニーズに適合している。2つの側鎖間の空間は側鎖官能基を設計することで、超分子的な挙動を示す可能

性があり、全く新しいナノハイブリッド材料を創成できる意義は極めて大きい。高屈折率有機無機ハイブリッドは、反射防止膜、光ファイバー、光導波路、レンズ、光散乱膜、光学フィルター、回折素子等の光学用途への応用が期待されている。光学材料のみならず、次世代産業の基盤となるより高性能なハイブリッド材料の開発が求められている。

2. 研究の目的

ビスフェニルフルオレン化合物は、フルオレン骨格の9位の炭素上に2つのフェニル基を有しており、4つのベンゼン環がひとつの炭素上で結合した特異な化学構造をしている。芳香環を含んだ有機化合物の屈折率は高く、ビスフェニルフルオレンにおいても1.6以上の屈折率を持っていることが知られている。一般に、芳香環の効果による高屈折率材料は複屈折が大きくなり、光学材料としてのアドバンテージは低い。しかし、ビスフェニルフルオレンでは、4つのベンゼン環で形成された“カルド構造”と呼ばれる等方的な環配置により、低複屈折がもたらされており、光学的にひずみの少ない材料として有用な特性を示している。有機化合物あるいはポリマーを高屈折率化するには、芳香環、イオウ、フッ素以外のハロゲンを導入する必要があるが、ハロゲンの導入は安定性や毒性の点で問題が多く、芳香環やイオウを含む有機ポリマーが注目されている。一方、酸化チタンや酸化ジルコンなどの高屈折率金属酸化物を添加する事で、さらに高屈折率化することが可能である。しかし、光学材料として応用するには透明性が不可欠であり、そのためには金属酸化物がナノメートルサイズで分散した有機無機ナノハイブリッドとすることが重要である。そこで、本研究では、新規な反応性ビスフェニルフルオレンの合成とナノハイブリッド化の分子設計を行い、光学特性を中心とした新しい機能を発現する有機無機ナノハイブリッドを創成する。

3. 研究の方法

目的達成のために行った研究の方法は次のとおりであった。

(1) テレケリック反応性ビスフェニルフルオレンの合成

フルオレン9位上のフェニル基に結合しているフェノール性及びグリコール性水酸基、アクリル基、エポキシ基を変性して、多様なテレケリックアルコキシシリルビスフェニルフルオレンの合成を検討した。水酸基の場合、アリルエーテルやビニルエーテル化して得られる末端オレフィンにトリアルコキシシランのヒドロシリレーションで合成した。また、メルカプトプロピルトリメトキシシラン (MPTMS) をエンチオール反応によ

り末端オレフィンに付加させることで、スルフィドを含んだ両末端アルコキシシランを合成した。アクリル基に対しては、MPTMSのマイケル付加で、エステル基とスルフィド基を含んだ両末端アルコキシシランを合成した。

(2) ビスフェニルフルオレン側鎖間空間の制御と反応性の検討

フルオレン9位炭素から同一方向に生長した側鎖間空間の反応性を調べた。エチレングリコール鎖長の異なる側鎖を持ったビスフェニルフルオレンを合成し、側鎖間空間の大きさを制御した。チタニアゾル等の水酸基がこれらのエチレングリコール基と水素結合することで、この空間に閉じ込められ、密度上昇に伴う屈折率の増加と薄膜の安定性向上を図った。

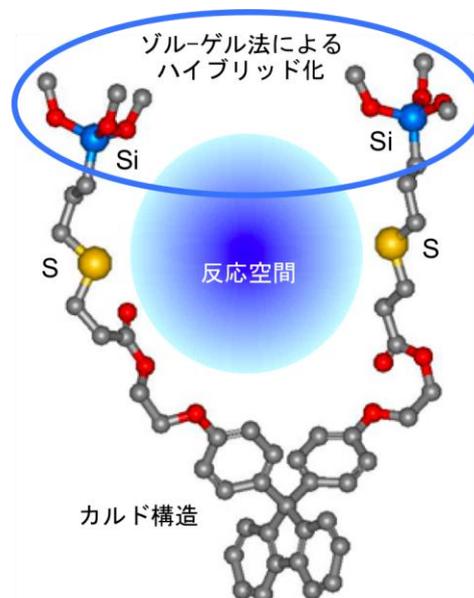


図1 テレケリック反応性ビスフェニルフルオレンの構造

(3) 新規有機無機ナノハイブリッドの作製と特性評価

エチレングリコールテレケリックアルコキシシリルビスフェニルフルオレンとシリカ-チタニア複合ゾルを調製し、光酸発生剤存在下で光硬化薄膜の作製を行った。光学特性として、透明性、屈折率を評価した。

(4) 金属酸化物ナノ粒子表面へのビスフェニルフルオレンの固定化とそれに伴う機能の検討

テレケリックアルコキシシリルビスフェニルフルオレンは、「デュアルサイト型シランカップリング剤」としての構造を有していることから、金属酸化物ナノ粒子表面と結合した場合、キャノピー構造を形成し易く、機能的に疎水性表面を与えることができた。この特性を活かしたジルコニアナノ粒子分散体を作製し、高屈折率ハイブリッド薄膜の作製に成功した。

(5) 新規デュアルサイト型シランカップリング剤の創製

デュアルサイト型シランカップリング剤となり得る化学構造として、*o*-ジアリルフタレート (DAP)、*o*-ビスアリロキシベンゼン等のオルト置換ベンゼン誘導体が考えられるので、これらのアリル基末端にメルカプトプロピルトリメトキシシランを光または熱によるエンチオール反応で結合する事で、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た。

これらの各研究より「ビスフェニルフルオレンの特性を活かした有機無機ナノハイブリッドを創成」を行った。

4. 研究成果

ビスフェニルフルオレン化合物は、フルオレン骨格の9位の炭素上に2つのフェニル基が結合した“カルド構造”と呼ばれる等方的なベンゼン環配置により、高屈折率(1.62)及び低複屈折の光学特性を有している。電子情報の分野では、より高い屈折率材料が求められている現状の中で、ビスフェニルフルオレンに高屈折率金属酸化物をハイブリッド化することで、より大きな屈折率を達成でき、これらの有機無機ハイブリッドは新しい光学材料としてのアドバンテージが高い。チタニウムアルコキシドやジルコニウムアルコキシドなどの金属アルコキシドとのゾルゲル法による共有結合によるハイブリッド化が可能なテレケリックアルコキシシラン基含有ビスフェニルフルオレン化合物の合成を検討した。

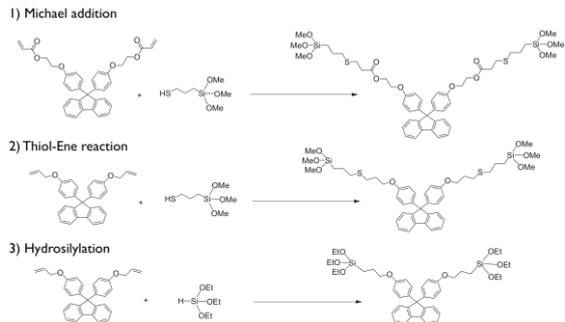


図2 テレケリックアルコキシシラン基含有ビスフェニルフルオレンの合成

ビスフェニルフルオレンアクリレートへのメルカプトプロピルトリメトキシシランのマイケル付加による末端アルコキシシリル化及び、ビスフェニルフルオレンアリルエーテルとメルカプトプロピルトリメトキシシランのエンチオール反応によるテレケリックな末端アルコキシシリル化を行い、共に高収率で目的とする末端アルコキシシラン化合物の合成できた。さらに、トリエトキシシランのヒドロシリレーションでもテレケリックなビ

スフェニルフルオレン含有シランカップリング剤を合成した。これらとチタニウムブトキシドやジルコニウムブトキシドとのゾルゲル反応で、高屈折率ハイブリッド薄膜を得ることができた。薄膜中の酸化チタンや酸化ジルコンの含有量にしたがって、その屈折率を制御することができた。それらは、透明で、ヘーズ値の低い材料であり、光学材料として優れている。また、末端アルコキシシラン間の鎖長を変えるため、エチレングリコールユニットを含んだビスフェニルフルオレンアクリレートを用いた末端アルコキシシラン化合物を合成し、ハイブリッドの酸化チタンの含有限界量と化学構造との関係についても検討した。その結果、エチレングリコールユニットが大きい場合、酸化チタンの含有量が多くなっても、クラックの発生のない安定な薄膜を生成できることを見いだした。側鎖長が短い場合、カルド構造間の空隙が小さくなり、密度向上に伴う屈折率の増大が認められた。一方、鎖長が長い場合、屈折率はやや低下するものの膜特性は良くなった。

本研究で開発したテレケリックアルコキシシラン基含有ビスフェニルフルオレン誘導体は、親水性のシラノール(アルコキシシリル基)と疎水性のフルオレンが対照的に存

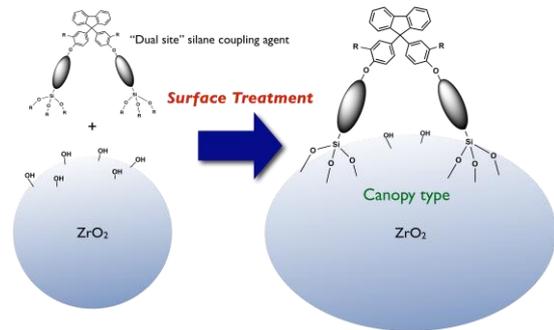


図3 デュアルサイトシランカップリング剤によるジルコニアナノ粒子の表面修飾

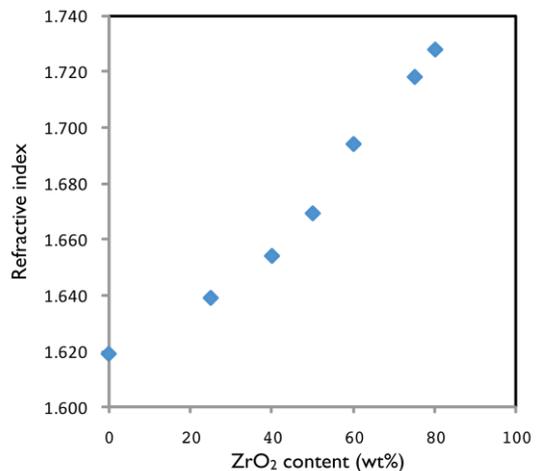


図4 ジルコニアナノ粒子の含有量変化による有機無機ハイブリッド薄膜の屈折率変化

在する“Janus”分子であり、親水性ナノ粒子の有機化表面処理剤として機能することを見いだした。ジルコニアナノ粒子表面と二つのアルコキシシラン基が結合可能な“デュアルサイト型シランカップリング剤”であり、ビスフェニルフルオレンがキャノピー構造を取ることで、表面修飾されたジルコニアナノ粒子は、有機ポリマーマトリクスへの分散性を向上させることがわかった。ビスフェニルフルオレンは、高屈折率及び低複屈折の光学特性を有しているため、光学デバイス用途に注目されており、ビスフェニルフルオレンと高屈折率金属酸化物をハイブリッド化することで、より大きな屈折率を達成できた。このような“デュアルサイト型シランカップリング剤”となり得る化学構造として、*o*-ジアルキルフタレート (DAP)、*o*-ビスアリロキシベンゼン等のオルト置換ベンゼン誘導体が考えられる。これらのアリル基末端にメルカプトプロピルトリメトキシシランを光または熱によるエンチオール反応で結合する事で、新規な“デュアルサイト型シランカップリング剤”を合成する事ができた。DAP の場合、フタル酸エステルがジルコニアナノ粒子表面に結合した形となり、ポリマーへの相溶性の向上が確認できた。ポリメチルメタクリレートに分散する事で、透明で高屈折率の熱可塑性ポリマーを容易に得られ、また、ガラス基板表面にカップリング処理することで接着性向上のプライマーとしての効果も認められた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 13 件)

- ① T. Tamai, M. Watanabe, S. Ikeda, Y. Kobayashi, Y. Fujiwara, and K. Matsukawa, “Pd-Nanoparticle/Silica Nanoparticle/Acrylic-Polymer Hybrid Layer for Direct Electroless Copper Deposition on Polymer Substrate”, *Chem. Lett.*, 査読有, **41**, 277-279 (2012).
- ② T. Tamai, M. Watanabe, Y. Minami, S. Okazaki, A. Masuyama, and K. Matsukawa, “Polymer Particles Incorporating ZrO₂ nanoparticles Prepared by Miniemulsion Polymerization”, *Chem. Lett.*, 査読有, **40**, 37-39 (2011).
- ③ “光リソグラフィで作製したパラジウムナノ粒子/ポリマーハイブリッドパターンへの直接無電解銅めっき”, 玉井聡行, 渡辺 充, 渡瀬星児, 松川公洋, 第 20 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集, 査読有, 107-110 (2010).
- ④ K. Matsukawa, T. Fukuda, S. Watase, and H. Goda, “Preparation of Photo-curable

Thiol-Ene Hybrids and Their Application for Optical Materials”, *J. Photopolym. Sci. Tech.*, 査読有, **23**, 115-119 (2010).

- ⑤ 南 有紀, 村田一 紀, 渡瀬星児, 松川公洋, “ジルコニアナノ粒子含有ポリアクリレート薄膜の作製とその光学特性”, 高分子論文集, 査読有, **67**, 397-402 (2010).
- ⑥ T. Tamai, M. Watanabe, S. Watase, T. Hamada, M. Nakata, N. Nishioka and K. Matsukawa, “Formation of Metal Nanoparticle/Acrylic Polymer Hybrid Film by UV-Irradiation”, *J. Photopolym. Sci. Tech.*, 査読有, **22**, 311-312 (2009).
- ⑦ K. Matsukawa, Y. Matsuura, Y. Michiwaki, M. Chikaraishi, and H. Naito, “Low Refractive Index of Polysilane-Silica Nanoparticle Hybrids and Their Application for Anti-reflection Films”, *J. Photopolym. Sci. Tech.*, 査読有, **22**, 307-309 (2009).

[学会発表] (計 123 件)

1. ○吉本拓真, 濱田崇, 渡瀬星児, 西岡昇, 松川公洋, “高屈折率ビスシリル化フルオレン誘導体を用いた金属酸化物ハイブリッドの作製”, 第 55 回高分子研究発表会(神戸), 2009 年 7 月 17 日, 兵庫県民会館
2. ○松川公洋, 吉本拓真, 渡瀬星児, 西岡昇, “ビスフェニルフルオレン誘導体を含んだ高屈折率ハイブリッドの開発”, 第 58 回高分子討論会, 2009 年 9 月 17 日, 熊本大学
3. 松川公洋, “有機無機ハイブリッドの創製と機能材料への展開”, 第 48 回セラミック基礎科学討論会, 2010 年 1 月 13 日, 沖縄コンベンションセンター
4. ○吉本拓真, 渡瀬星児, 西岡昇, 松川公洋, “末端アルコキシシリル基を有するフルオレン誘導体を用いた高屈折率ハイブリッドの作製”, 日本化学会第 90 春季年会, 2010 年 3 月 27 日, 近畿大学
5. 松川公洋, 産業技術連携推進会議近畿地域部会ナノテクノロジー分科会, “ナノハイブリッド材料による屈折率制御”, 2009 年 6 月 11 日, 大阪市立工業研究所
6. 松川公洋, 第 28 回無機高分子シンポジウム, “有機無機ハイブリッドの光・電子材料への応用”, 2009 年 6 月, 東京理科大学
7. 松川公洋, 第 16 回POC研究会, “光学材料を目指した有機無機ハイブリッドの開発”, 2009 年 10 月 21 日, 東京
8. 松川公洋, ○吉本拓真, 西岡昇, 渡瀬星児, “カルド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より調製した有機無機ハイブリッドの光学特性”, 第 59 回高分子学会年次大会, 2010 年 5 月 28 日, パシフィコ横浜
9. K. Matsukawa, “Photo-cured organic-inorganic hybrids for high refractive

- index materials”, RADTECH UV&EB 2010, 2010年5月24日, Baltimore Convention Center
10. ○K. Matsukawa, T. Fukuda, S. Watase, H. Goda, “Preparation of Photo-curable Thiol-Ene Hybrids and Their Application for Optical Materials”, The 27th International Conference of Photopolymer Science and Technology, 2010年6月25日, 千葉大学
 11. ○吉本拓真, 渡瀬星児, 西岡昇, 松川公洋, “ビスフェニルフルオレンーチタニアハイブリッド薄膜の作製と光学特性”, 第56回高分子研究発表会(神戸), 2010年7月16日, 兵庫県民会館
 12. ○松川公洋, 渡瀬星児, “エンチオール反応による高靱性及び高屈折率ハイブリッド材料の開発”, 第59回高分子討論会, 2010年9月, 北海道大学
 13. ○松川公洋, 吉本拓真, 西岡昇, 渡瀬星児, “テレケリックなアルコキシシラン基を有するビスフェニルフルオレンによる高屈折率ハイブリッドの開発”, 第59回高分子討論会, 2010年9月17日, 北海道大学
 14. K. Matsukawa, “Development of high refractive index organic-inorganic hybrid materials”, 10th International Symposium on Advanced Organic Photonics, 2010年9月29日, 東京工業大学
 15. ○南 聡史, 宮内信輔, 山田昌宏, 渡瀬星児, 松川公洋, “エンチオール反応を用いたフルオレン系高屈折率ポリマーの合成と光学特性”, 第19回ポリマー材料フォーラム, 2010年12月2日, 名古屋国際会議場
 16. ○K. Matsukawa, T. Yoshimoto, N. Nishioka, S. Watase, “High refractive index hybrid materials from bis-phenyl fluorene derivatives”, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2010年12月19日, Hawaii Convention Center
 17. 松川公洋, 第52回中国四国産学連携化学フォーラム, “有機無機ハイブリッドによる光学材料の開発”, 2010年4月9日, 広島大学
 18. 松川公洋, 第55回高分子夏季大学, “有機無機ハイブリッド高分子の創成と光学・電気材料への展開”, 2010年7月15日, 仙台
 19. 松川公洋, 第45回UV/EB研究会, “光架橋反応による有機無機ハイブリッド材料の創成”, 2010年9月3日, 大阪
 20. 松川公洋, 平成22年度化学系学協会東北大会 高分子コロキウム, “ナノ粒子分散有機無機ハイブリッドの作製と光電子材料への応用”, 2010年9月26日, 岩手大学
 21. 松川公洋, 第75回高分子若手研究会, “光学材料としての有機無機ハイブリッドの開発”, 2010年11月13日, 京都大学
 22. 松川公洋, 第153回フィルター研究会, “ナノ粒子分散有機無機ハイブリッドの光電子材料への応用”, 2011年1月28日, 大阪
 23. ○南有紀, 村田一紀, 渡瀬星児, 松本章一, 松川公洋, “フルオレン誘導体による酸化ジルコニウムナノ粒子分散とその物性”, 第60回高分子学会年次大会, 2011年5月25日, 大阪国際会議場
 24. ○K. Matsukawa, S. Watase, “Preparation of High Refractive Index Organic-inorganic Hybrids by Photo-curing System”, RadTech Asia 2011, 2011年6月22日, パシフィック横浜
 25. ○Y. Minami, K. Murata, Watase, A. Matsumoto, K. Matsukawa, “Preparation of Polyacrylate Hybrid Thin Films Containing Zirconia Nano-particles 344 and Their Optical Properties”, RadTech Asia 2011, 2011年6月22日, パシフィック横浜
 26. ○松川公洋, 南 有紀, 渡瀬星児, “光架橋反応による高屈折率有機無機ハイブリッド薄膜の作製”, 第61回ネットワークポリマー講演討論会, 2011年10月14日, 関西大学
 27. ○松川公洋, 渡瀬星児, 南有紀, “ジルコニアナノ粒子分散液の調整と高屈折率薄膜への応用”, 第30回無機高分子研究討論会, 2011年11月11日, 京都工芸繊維大学
 28. K. Matsukawa, “Organic-inorganic nano-hybrids for refractive index controllable materials”, The 12th Pacific Polymer Conference, 2011年11月16日, South Korea
 29. 松川公洋, “架橋反応を用いた有機無機ハイブリッド材料の創成と光学材料への適用”, 高分子同友会講演会, 2011年10月11日, 大阪
 30. 松川公洋, “光硬化系有機無機ハイブリッド材料の開発と応用”, 第188回フォトポリマー懇話会講演会, 2011年10月13日, 東京理科大学
 31. 松川公洋, “高透明有機無機ハイブリッド”, ポリマーフロンティア21, 2011年10月20日, 東京工業大学
 32. 松川公洋, “光架橋反応を用いた有機無機ハイブリッド材料の創成と光学材料への適用”, 第8回 Clayteam セミナー, 2012年2月16日, 仙台
 33. 松川公洋, “有機無機ハイブリッド薄膜”, 春季講演会 膜工学サロン, 2012年3月8日, 神戸大学

34. 松川公洋, “ナノ粒子分散有機無機ハイブリッドの創成と応用”, 第 65 回顔料光学講座, 2012 年 3 月 15 日, 大阪

〔図書〕(計 7 件)

1. 松川公洋, “第 4 章 高透明有機無機ナノハイブリッド”, ポリマーフロンティア講演録シリーズ 33 高性能透明ポリマー材料、エヌ・ティイー・エス(2012)、173 (93-113).
2. 松川公洋, “第 6 章 第 3 節 シランカップリング剤による有機-無機ハイブリッド材料の作製”, シランカップリング剤の反応メカニズムと処理条件の最適化, 技術情報協会 (分担) (2010)、321 (153-161).
3. 松川公洋, “第 19 章 ハイブリッド材料の屈折率制御”, 有機-無機ナノハイブリッド材料の新展開, 中條善樹 監修, シーエムシー出版 (分担) (2009)、277 (233-244).
4. 松川公洋, “第 2 章 第 1 節 シリカナノ粒子分散ポリマーハイブリッドによる低屈折率薄膜の作製と応用”, 光学用透明樹脂の高屈折率化, 低複屈折率化技術, 技術情報協会 (分担) (2009)、268 (47-57).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 15 件)

名称:フルオレン化合物および金属酸化物を含む組成物

発明者:松川公洋, 渡瀬星児, 宮内信輔, 南聡史

権利者:大阪市立研究所, 大阪ガスケミカル

種類:特許

番号:出願 2011-104529

出願年月日:23 年 5 月 9 日

国内外の別:国内

名称:熱可塑性樹脂およびその製造方法

発明者:松川公洋, 渡瀬星児, 宮内信輔, 南聡史

権利者:大阪市立研究所, 大阪ガスケミカル

種類:特許

番号:公開 2011-236415

出願年月日:23 年 4 月 13 日

国内外の別:国内

名称:新規フルオレン化合物及びその製造方法, 並びにその金属酸化物複合体

発明者:南聡史, 宮内信輔, 松川公洋, 渡瀬星児

権利者:大阪市立研究所, 大阪ガスケミカル

種類:特許

番号:公開 2011-236153

出願年月日:22 年 5 月 10 日

国内外の別:国内

名称:新規フルオレン化合物およびその金属酸化物複合体

発明者:宮内信輔, 南聡史, 松川公洋, 渡瀬星児

権利者:大阪市立研究所, 大阪ガスケミカル

種類:特許

番号:公開 2011-1901795

出願年月日:22 年 3 月 11 日

国内外の別:国内

名称:フルオレン骨格を有するケイ素化合物およびその重合性組成物

発明者:松川公洋, 本河卓也, 藤木 剛, 大沢信吾

権利者:大阪市立研究所, 大阪ガスケミカル

種類:特許

番号:公開 2009-269854

出願年月日:19 年 5 月 7 日

国内外の別:国内

○取得状況 (計 6 件)

名称:重合性組成物およびその硬化物

発明者:村瀬裕明、川崎真一、藤木剛、本河卓也、松川公洋、松浦幸仁

権利者:大阪市立工業研究所, 大阪ガス

種類:特許

番号:特許第 4756977 号

取得年月日:22 年 6 月 10 日

国内外の別:国内

名称:光重合性樹脂組成物およびその硬化物

発明者:村瀬裕明、川崎真一、藤木剛、山田光昭、松川公洋、松浦幸仁、本河卓也

権利者:大阪市立工業研究所, 大阪ガス

種類:特許

番号:特許第 4723272 号

取得年月日:22 年 4 月 15 日

国内外の別:国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

松川 公洋 (MATSUKAWA KIMIHIRO)

大阪市立工業研究所 電子材料研究部研究主幹 ハイブリッド材料研究室・室長

研究者番号:90416321

(2)研究分担者

渡瀬 星児 (WATASE SEIJI)

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研究主任

研究者番号:60416336