

[27]

氏名	お だ しん や 小 田 進 也
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	理工博第 26 号
学位授与の日付	平成 27 年 3 月 31 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	高い屈折率を有する有機・無機ハイブリッド材料の 合成と性質に関する研究
論文審査委員	主 査 教 授 幸 塚 広 光 副 査 教 授 越 智 光 一 副 査 教 授 白 岩 正

論文内容の要旨

LED の封止材やプラスチックのコーティング材等、高温プロセスを経ずに透光性と高い屈折率をもつ材料を作製することが必要な技術分野が存在する。ゾルーゲル法は、透光性・高屈折率有機・無機ハイブリッド材料を常温に近い温度で作製しうるプロセスである。しかしながら、ゾルーゲル法により合成される有機・無機ハイブリッド材料において(i) 高い透光性と(ii) 高い屈折率を実現し、さらにそれらを実用に耐える材料とするためには技術的工夫が必要である。また、(iii) 薄膜材料において亀裂の発生を防ぐための工夫、(iv) バルク材料において加工寸法精度を確保するための新しいプロセスの開発が必要となる。

有機・無機ハイブリッド材料において高い透光性（上記(i)）を実現するためには相分離の抑制と気孔生成の抑制が必要であり、高い屈折率（上記(ii)）を実現するためには有機成分の割合を低くすることが必要である。一方、基板上の薄膜において、乾燥過程での亀裂の発生を抑制する（上記(iii)）のためには有機成分と無機成分のハイブリッド化によって応力の発生を抑制するのが有効である。また、有機・無機ハイブリッド材料に熱可塑性を与えることができれば、射出成形やメルトキャスティングによるバルク材の製造が可能となり、高い加工寸法精度（上記(iv)）を実現することができる。

以上のように考え、申請者は、有機・無機ハイブリッド材料に (i) 高い透光性と (ii) 高い屈折率を与えること、また、(iii) 薄膜において亀裂の発生を抑制し、(iv) 熱可塑性の付与によってバルク材の加工性を向上させることを課題とし、これらを実現するための技術開発に取り組んだ。具体的には「高屈折率有機・無機ハイブリッド膜の厚膜化」（第 I 部）と「熱可塑性を有する高屈折率有機・無機ハイブリッド材料の合成」（第 II 部）を大きいテーマとした。

有機高分子の種類とゾルーゲル反応条件によっては、屈折率の異なる有機成分と無機成分が相分離をおこし、透光性が失われる可能性がある。また、薄膜材料においては、1 回の成膜操作によって亀裂発生を伴うことなく達成できる最大の膜厚（限界厚さ）をどのようにして大きくするかが問題となる。そこで申請者は第 I 部（第 1, 2 章）においてチタニアと有機高分子からなる有機・無機ハイブリッド膜を対象とし、有機高分子の種類とゾルーゲル反応が透光性に及ぼす効果を調べるとともに、限界厚さを支配する因子を調べ、高い

屈折率、高い透光性、大きい限界厚さをもつハイブリッド膜を作製するための条件を検討した。

第1章では、ヒドロキシプロピルセルロース(HPC)、ポリビニルピロリドン(PVP)、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)を有機成分とする有機・TiO₂ハイブリッド膜を作製し、有機高分子の種類と後処理条件が膜の透光性に与える効果を調べた。HPCを有機成分とすると透明性と均質性に優れた膜が得られるが、PVPやPMMAを有機成分とすると透光性と均質性に欠ける膜が生成することを明らかにした。

第2章では、HPC・TiO₂ハイブリッド膜を対象として、「HPCの量」及び「チタンアルコキシシドの加水分解条件」が膜の「屈折率」と「限界厚さ」に及ぼす効果を調査し、HPC量の増加、HCl量の減少とともに、限界厚さは増加し、膜の屈折率は減少すること、H₂O量の増加とともに、限界厚さは一旦増加し、その後減少するが、屈折率はほぼ一定であることを明らかにした。また、限界厚さの増加は、膜の面内引張応力の低い値や増加率の低下によることを、応力のその場測定に基づいて明らかにした。以上の知見に基づいて、HPC量、H₂O量、HCl量の最適化によって厚さ810 nm、屈折率1.84のHPC・TiO₂ハイブリッド膜を1回のコーティング操作で作製できることを示した。

有機・無機ハイブリッド材料に熱可塑性を与える方法として、有機高分子の熱可塑性を利用するのが一般的であるが、申請者は第II部(第3~7章)において、有機高分子を含有せず、熱可塑性をもつ新しい有機・無機ハイブリッド材料を考案した。この材料はキレート剤によって修飾されたポリオキシメタレートからなるもので、ポリオキシメタレートが高い屈折率を担う。また、ポリオキシメタレートの表面が有機分子によって覆われているため、ポリオキシメタレート間の縮合反応の進展が抑制され、熱可塑性の発現を可能とする。

第3章では、チタン、ジルコニウム、亜鉛、ランタンを中心金属とするポリオキシメタレートを対象とし、種々のキレート剤を含む溶液から有機・無機ハイブリッド材料を合成し、透光性、高屈折率、熱可塑性をもつ材料の合成が可能であるかどうかについて実験的検討を加えた。まず、チタンアルコキシシド及びジルコニウムアルコキシシドを無機源とし、常温で固体であるβ-ジケトンキレート剤として含有する溶液から、透明で熱可塑性をもつ有機・無機ハイブリッド材料が生成することを明らかにした。また、硝酸ランタン、硝酸亜鉛を無機源とし、キレート剤としてベンゾイルアセトンを含む溶液から生じる透明乾固体も熱可塑性をもつことを見出した。さらに、これらのハイブリッド材料の屈折率が1.62~1.70の範囲にあることを実験的に示した。

第4章と第5章では、ベンゾイルアセトン(BzAc)・TiO₂ハイブリッド材料を対象として、乾燥温度ならびに出発溶液におけるBzAcとH₂Oの量が軟化温度に及ぼす効果を調べ、乾燥温度を120°Cから200°Cまで上げると軟化温度は上昇し、250°Cで乾燥した試料は熱可塑性を示さないこと、BzAc量が少ないほど、またH₂O量が多いほど、軟化温度が高くなることを明らかにした。さらに、これらの軟化温度の上昇が、ポリオキシメタレートの分子量の増大に起因することを実験的に示した。

第6章では、BzAc・TiO₂ハイブリッド及びBzAc・ZrO₂ハイブリッド材料の短・中距離構造をX線二体分布解析にもとづいて調査した。その結果、これらのハイブリッド材料はMO₆(M=Ti, Zr)八面体によって構成されており、それらが頂点共有及び稜共有により連結していることを明らかにした。

第7章では、BzAc・TiO₂ハイブリッド材料の化学的耐久性を調査し、同材料がエタノー

ルにはよく溶けるが、水にはほとんど溶けないことを明らかにした。また、同材料の力学的耐久性を調査し、ダイナミック硬さが出発溶液中の H₂O 量の増加によって増大する傾向を見出し、これがポリオキソチタネートの分子量の増大によるものであることを示した。

論文審査結果の要旨

申請者は、高温プロセスを経ずに透光性と高い屈折率をもつ材料を実現すべく、有機・無機ハイブリッド材料に (i) 高い透光性と (ii) 高い屈折率を与えること、また、(iii) 薄膜において亀裂の発生を抑制し、(iv) 熱可塑性の付与によってバルク材の加工性を向上させるという工学的に重要で斬新な具体的課題を設定し、透光性・高屈折率をもつ新しい有機・無機ハイブリッド材料の開発に取り組んだ。

第 I 部 (第 1, 2 章) で申請者は、「透光性」「高屈折率」「厚膜化」を実現する上での技術的問題を指摘し、チタニアと有機高分子からなる有機・無機ハイブリッド膜を対象とし、有機高分子の種類とゾル-ゲル反応が透光性に及ぼす効果を調べるとともに、限界厚さを支配する因子を調べ、大きい高い屈折率、高い透光性、大きい限界厚さをもつハイブリッド膜を作製するための条件を検討した。

まず、第 1 章において、HPC、PVP、PMMA を有機成分とする有機・TiO₂ ハイブリッド膜の作製を試み、HPC を有機成分とすると透明性と均質性に優れた膜が得られるが、PVP や PMMA を有機成分とすると透光性と均質性に欠ける膜が生成することを明らかにした。

次に、第 2 章において、HPC・TiO₂ ハイブリッド膜を対象として、「HPC 量」及び「チタンアルコキシドの加水分解条件」が膜の「屈折率」と「限界厚さ」に及ぼす効果を調査し、HPC 量の増加、HCl 量の減少とともに、限界厚さが増加し、膜の屈折率が減少すること、H₂O 量の増加とともに、限界厚さは一旦増加し、その後減少するが、屈折率はほぼ一定であることを明らかにした。さらに、限界厚さの増加は、膜の面内引張応力の低い値や増加率の低下によることを、応力のその場測定に基づいて明らかにした。以上の知見に基づいて、HPC 量、H₂O 量、HCl 量の最適化によって、厚さ 810 nm、屈折率 1.84 の HPC・TiO₂ ハイブリッド膜を 1 回のコーティング操作で作製できることを示した。

第 II 部 (第 3~7 章) で申請者は、「透光性」「高屈折率」「熱可塑性による高い成形性」を実現する「新しいタイプの有機・無機ハイブリッド材料」の開発に取り組み、有機高分子を含有せず、キレート剤によって修飾されたポリオキソメタレートからなる斬新な熱可塑性有機・無機ハイブリッド材料を考案した。

まず、第 3 章において、BzAc に代表される常温で固体の β-ジケトンの共存下で、チタンアルコキシド及びジルコニウムアルコキシドを加水分解することにより、透明で熱可塑性をもつ有機・無機ハイブリッド材料が得られることを初めて示した。BzAc により修飾され、亜鉛、ランタンを中心金属とするポリオキソメタレートからなる有機・無機ハイブリッド材料も合成し、これらも透明で熱可塑性をもつことを明らかにした。これらのハイブリッド材料はいずれも非晶質であり、屈折率は 1.62~1.70 の範囲にあることも明らかにした。

第 4 章では、BzAc・TiO₂ ハイブリッド材料を対象として乾燥温度が軟化温度に及ぼす効果を検討し、乾燥温度を上げると軟化温度が上昇すること、それがポリオキソチタネートの分子量の増加によるものであることを実験的に示した。また、第 5 章では、出発溶液中の BzAc 量と H₂O 量が軟化温度に及ぼす効果を調べ、BzAc 量が少ないほど、また H₂O 量

が多いほど、軟化温度が高くなること、それがポリオキソチタネートの分子量の増大に起因することを実験的に明らかにした。

第 6 章では、 $\text{BzAc} \cdot \text{TiO}_2$ 及び $\text{BzAc} \cdot \text{ZrO}_2$ ハイブリッド材料の短・中距離構造を X 線二体分布解析にもとづいて調査し、これらのハイブリッド材料が、頂点共有及び稜共有により連結した MO_6 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) 八面体によって構成されていることを明らかにした。

第 7 章では、 $\text{BzAc} \cdot \text{TiO}_2$ ハイブリッド材料の化学的・力学的耐久性を調査し、同材料がエタノールにはよく溶けるが、水にはほとんど溶けないこと、ダイナミック硬さが出発溶液中の H_2O 量の増加によって増大する傾向を見出した。

以上のように、申請者は、有機・無機ハイブリッド材料に (i) 高い透光性と (ii) 高い屈折率を与えるとともに、(iii) 薄膜において亀裂の発生を抑制し、(iv) バルク材において熱可塑性を与えるための技術に関して斬新で工業的・学術的に大いに意義のある成果を挙げた。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。