

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

著者	小田 進也
発行年	2015-03-31
学位授与機関	関西大学
学位授与番号	34416甲第570号
URL	http://doi.org/10.32286/00000140

平成27年3月
関西大学審査学位論文

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

小田 進也

2015

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

ダイヤモンド単結晶、チタニア単結晶、重金属酸化物高含有ガラスは、透光性と高い屈折率をもつ代表的な材料であるが、これらは気相合成や溶融によって作製され、製造工程上高温が必要である。一方、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、透光性と高い屈折率をもつ有機・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。

以上のような背景のもと、筆者は、ゾルーゲル法を駆使し、透光性と高い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。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、相分離や大きい気孔の存在は透光性を低下させる。したがって、相分離の抑制と気孔生成の抑制が、高い透光性（上記(i)）を実現するために必要である。また、有機成分に高い屈折率を期待することは困難であり、無機成分に高い屈折率を担わせる必要があるため、有機成分の量を低く抑えることが、高い屈折率（上記(ii)）を実現するために必要である。基板上の有機・無機ハイブリッド薄膜における亀裂発生は、ゲル膜から溶媒が蒸発する過程で生じる応力に起因するが、有機成分と無機成分を分子レベルでハイブリッド化することによって膜に柔軟性を与え、応力を低減することが亀裂発生の抑制（上記(iii)）に有効である。さらに、湿潤ゲルの乾燥によって作製される有機・無機ハイブリッドバルク材では、乾燥過程における体積収縮が大きく、寸法精度を確保することが難しいが、熱軟化性を与えることができれば、射出成形やメルトキャスト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、筆者は、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) 熱軟化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」と「熱軟化性を有する高屈折率有機・無機ハイブリッド材料の合成」を大きいテーマとし、前者では塗布膜の厚膜化、後者では熱軟化性による高い成形性を実現する上での技術的問題を指摘し、それらを解決するための技術の開発に取り組んだ。

第 I 部（第 1, 2 章）では「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、それらを解決するための技術開発にかかわる基礎的事項について述べる。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。そこで筆者は、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、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。

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した。HPC・TiO₂ ハイブリッド膜について、アンモニア水上での曝露処理と 120°Cでの乾燥を試みた。その結果、アンモニア水上で曝露処理することにより、膜の表面の平滑性が失われた。一方、120°Cで乾燥した膜の表面は優れた均質性を示した。

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ドの加水分解・重縮合条件が膜の屈折率と限界厚さ(1回の成膜操作で亀裂が生じることなく達成できる最大の膜厚)に及ぼす効果を調査した。HPC量の増加、酸触媒の量の減少とともに、膜の屈折率は減少し、限界厚さが増加し、H₂O量の増加とともに、限界厚さは一旦増加し、その後減少し、一方、屈折率はほぼ一定であった。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と考えられると考えた。限界膜厚は、アルコキシドの種類には依存せず、溶媒の種類によって増減し、*sec*-C₄H₉OH及び*i*-C₄H₉OHを溶媒とした場合に最も大きくなった。屈折率は、アルコキシドとして Ti(OC₂H₅)₄ を、溶媒として C₂H₅OH を使用して作製した膜において最も高かった。

第II部(第3~7章)では「透光性」「高屈折率」「熱軟化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」について述べる。従来のゾルーゲル法によって作製される有機・無機ハイブリッド材料は乾燥ゲルとして得られ、乾燥ゲルは湿潤ゲルを乾燥することにより得られる。乾燥にともなう体積収縮が大きいため、この方法により有機・無機ハイブリッド材料において高い寸法精度を確保することは困難である。一方、射出成型やメルトキャストイングにおいては、材料を高温で軟化させ、型に流し込んで冷却することによって硬化させるため、高い寸法精度が実現できる。しかしながら射出成型やメルトキャストイングによって有機・無機ハイブリッド材料を成型するためには、材料が熱軟化性をもつことが必要である。有機・無機ハイブリッド材料に熱軟化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。高い屈折率と熱軟化性を両立させる場合には、熱可塑性をもつ有機高分子をマトリックスとし、高い屈折率をもつ無機成分を分散させる。この場合、有機高分子量が多すぎると屈折率が低下し、有機高分子量が少なすぎると熱軟化性が現れず、また、無機成分の凝集による透光性の低下を招く可能性もある。

屈折率、熱軟化性、透光性にかかわる上記の問題に対し、筆者は、有機高分子を含有せず、熱軟化性をもつ新しい有機・無機ハイブリッド材料を考案した。この有機・無機ハイブリッド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、加熱時の硬化が阻害されるとともに、加熱時の軟化を可能とする。

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、熱軟化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。チタンアルコキシド及びジルコニウムアルコキシドを無機源とし、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、透明で熱軟化性を示す有機・無機ハイブリッド材料が生成した。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乾固体は、溶液にアンモニア水を加えることによって透明化し、熱軟化性を示すようになった。熱軟化性を示す試料は非晶質であり、キレート環の存在が認められた。また、キレート剤の融解による吸熱ピークが見られないことから、試料の軟化は、キレート剤の融解に由来するのではなく、ポリオキシメタレート間の結合が弱いことに由来するものと判断した。チタンアルコキシドを無機源とする試料の屈折率は約 1.70、ジルコニウムアルコキシド及び酢酸亜鉛を無機源とする試料の屈折率はともに約 1.66、硝酸ランタンを無機源とする試料の屈折率は約 1.62 であった。

第 4 章では、ベンゾイルアセトン(BzAc)・ TiO_2 ハイブリッド材料を対象として、乾燥温度が材料の軟化温度に及ぼす効果を検討した。乾燥温度を 120°C から 200°C まで上げると軟化温度は上昇するが、 250°C で乾燥した試料は熱軟化性を示さなかった。これは、乾燥温度の上昇とともに BzAc やブトキシ基が減少し、縮合反応の進行によってポリオキシチタネートの分子量が増加したためと考えた。この結果によって、ポリオキシチタネートの分子量によって軟化温度を制御できる可能性が示唆された。

第 5 章では、キレート剤により修飾されたポリオキシメタレートからなる有機・無機ハイブリッド材料の軟化温度がポリオキシチタネートの分子量によって制御できると考え、BzAc・ TiO_2 ハイブリッド材料を対象とし、出発溶液における BzAc と H_2O の量が軟化温度に及ぼす効果を調べた。その結果、出発溶液中の BzAc 量が少ないほど、また H_2O 量が多いほど、試料の軟化温度が高くなることがわかった。これは、BzAc 量の減少、 H_2O 量の増加によってアルコキシドの加水分解・縮合反応が促進され、ポリオキシメタレートの分子量が大きくなったことが原因であることを確かめた。

第 6 章では、BzAc・ TiO_2 ハイブリッド及び BzAc・ ZrO_2 ハイブリッド材料の短・中距離構造を明らかにすべく、X 線二体分布解析にもとづいて金属酸素配位多面体の構造と連結様式を調査した。最近接 M-O 距離 (M は金属) から、BzAc・ TiO_2 ハイブリッド材料、BzAc・ ZrO_2 ハイブリッド材料のいずれにおいても、ポリオキシメタレートが MO_6 多面体によって構成されていることがわかった。また、BzAc・ TiO_2 ハイブリッド材料では、 TiO_6 多面体が頂点共有及び稜共有により連結していることがわかった。

第 7 章では、BzAc・ TiO_2 ハイブリッド材料の化学的・力学的耐久性を調査した。その結果、同材料は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がわかった。また、エタノールに溶解する際、BzAc は Ti 原子に配位したまま溶解するが、水に溶解するとき、BzAc が Ti 原子から加水分解していると考えられる。試料が耐水性をもつのは、BzAc 自身が水にはほとんど溶けないからであると推測した。試料のダイナミック硬さは 30-50GPa であり、出発溶液中の H_2O 量の増加によって増大する傾向が見られた。これは、 H_2O 量の増加によってポリオキシチタネートの加水分解・重縮合反応が進行し、ポリオキシメタレートの分子量が大きくなったためであると考えた。

以上

目次

序論	1
第 I 部 有機高分子・チタニアハイブリッド薄膜の作製と性質	5
第 1 章 透明ハイブリッド薄膜の生成	5
第 2 章 ヒドロキシプロピルセルロース・チタニアハイブリッド薄膜の性質	22
第 II 部 有機修飾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の合成と性質	49
第 3 章 熱可塑性をもつ透明ハイブリッド材料の生成	49
第 4 章 熱処理条件がハイブリッド材料の熱可塑性に及ぼす効果	80
第 5 章 キレート剤と水の量がハイブリッド材料の熱可塑性に及ぼす効果	99
第 6 章 ハイブリッド材料の短・中距離構造	112
第 7 章 ハイブリッド材料の化学的耐久性と硬度	135
総括	149
謝辞	152

序論

ダイヤモンド単結晶、チタニア単結晶、重金属酸化物高含有ガラスは、透光性と高い屈折率をもつ代表的な材料であるが、これらは気相合成や熔融によって作製され、製造工程上高温が必要である。したがって、これらの材料を、耐熱性の低いLEDの封止材、あるいはプラスチックのコーティング材とすることはできないため、近年、透光性と高い屈折率をもつ新しい材料が注目されている。

透光性と高い屈折率をもつ材料を半導体やプラスチックの耐熱温度以下の低い温度で作製するための方法として、有機成分と高い屈折率をもつ無機成分の分子レベルでのハイブリッド化をゾルーゲル法により実現する方法がある。ゾルーゲル法は、金属アルコキシドの加水分解・脱水縮合反応を出発点とする化学的プロセスであり、このプロセスに有機成分を加え、また、必要に応じて有機成分と無機成分を反応させることによって、有機・無機ハイブリッド材料を常温付近の温度で合成することができる。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) 高い屈折率を実現するためには技術的工夫が必要である。さらに、それらを実用に耐える材料とするためには(iii) 亀裂の発生を防ぐための工夫、(iv) 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、相分離や気孔は透光性を低下させる。したがって、相分離の抑制と気孔残留の抑制が、高い透光性(上記(i))を実現するために必要である。また、有機成分に高い屈折率を期待することは困難であり、無機成分に高い屈折率を担わせる必要があるため、有機成分の量を低く抑えることが、高い屈折率(上記(ii))を実現するために必要である。亀裂は、湿潤ゲルから溶媒が蒸発する過程で生じる応力によって発生するが、有機成分と無機成分を分子レベルでハイブリッド化することによって柔軟性を与え、応力を低減することが亀裂発生抑制(上記(iii))に有効であるが、応力を低減させるためには有機成分の選択とゾルーゲル反応の制御によって分子レベルでハイブリッド化するように制御することが必要である。さらに、一般にゾルーゲル法による有機・無機ハイブリッドバルク材は、湿潤ゲルの乾燥によって作製されるが、乾燥過程における体積収縮が大きく、バルク材の寸法精度を確保することが難しい。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ト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、筆者は、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) 亀裂の発生を抑制し、(iv) 熱可塑性の付与による加工性を向上させることを課題とし、そ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」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」を大きいテーマとし、前者では塗布膜の厚膜化、後者では熱可塑性による高い成形性を実現する上での技術的問題を指摘し、それらを解決するための技術の開発に取り組んだ。

本博士論文は、研究内容を第 I 部と第 II 部に分けて記述する。また、第 I 部は 2 章、第 II 部は 5 章によりそれぞれ構成される。

第 I 部では「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、この問題を解決するための技術開発について述べる。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。したがって、有機高分子の種類とゾルーゲル反応条件がハイブリッド膜の透光性に及ぼす影響を調べる必要がある。

また、高屈折率膜を光導波路や LED の封止材料として応用する場合には、高い屈折率と厚い膜を持つことが必要である。ゲル膜の作製と乾燥からなる 1 回の成膜操作で亀裂の発生を伴うことなく作製可能な最大の膜厚を限界膜厚というが、ゾルーゲル法によって作製される有機・無機ハイブリッド膜の限界膜厚を、膜に多量の有機高分子を含有させることによって、増大させることができる。例えば、TiO₂-エポキシ樹脂[1, 2]、TiO₂-ポリイミド[3, 4]、TiO₂-ポリ(ビスフェノール-A-エピクロロヒドリン)[5]、ZrO₂-エポキシ樹脂[6]などの有機・無機ハイブリッド膜が報告されているが、1.8 以上の高い屈折率と 1 μm 以上の限界膜厚を同時に実現した例は非常に少ない。また、高屈折率膜の作製例は多いものの、限界膜厚を調査した報告はほとんどない。したがって、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、その限界膜厚を支配する因子を調べ、大きい限界膜厚と高い屈折率をもつハイブリッド膜を作製するための条件を検討する必要がある。

そこで、第 I 部では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、第 I 部第 1 章では、有機高分子の種類とゾルーゲル反応条件がハイブリッド膜の透明性に及ぼす効果を明らかにするための実験的検討を加え、第 I 部第 2 章では、有機高分子量とゾルーゲル反応条件が有機・無機ハイブリッド膜の限界膜厚と屈折率に及ぼす影響を検討した。

第 II 部では「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」について述べる。従来のゾルーゲル法によって作製さ

れる有機・無機ハイブリッド材料は乾燥ゲルとして得られ、乾燥ゲルは湿潤ゲルを乾燥することにより得られる。ゲルの前段階のゾルは流動性をもつため、ゾルをキャストすることによって所望の形状を付与することはできるが、乾燥に伴う体積収縮が大きいいため、高い寸法精度を確保することは困難である。一方、射出成型やメルトキャストにおいては、材料を高温で軟化させ、型に流し込んで冷却することによって硬化させるため、高い寸法精度が実現できる。

これらの成型を実現するためには、材料が熱可塑性をもつことが必要である。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り、高屈折率と熱可塑性を両立させるためには、熱可塑性をもつ有機高分子をマトリックスとし、高い屈折率をもつ無機成分を分散させる。例えば、 TiO_2 -ポリカーボネート(PC)[7]、 ZrO_2 -PC[7]、 TiO_2 -ポリチオウレタン(PTU)[8]、 TiO_2 - ZrO_2 -アクリル酸チオール(TA)[9]、 ZnO -ポリスチレン(PS)[10]が報告されている。ただし、有機高分子中に無機成分を分散させる方法では、有機高分子量が多すぎると屈折率が低下し、有機高分子量が少なすぎると熱可塑性が現れず、また、無機成分の凝集による透光性の低下を招く可能性もある。

従来の方法における屈折率、熱可塑性、透光性に関するこれらの問題に対し、筆者は、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。この有機・無機ハイブリッド材料は、有機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。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、加熱時の硬化が阻害されるとともに、加熱時の軟化を可能とする。第 II 部ではこのような有機・無機ハイブリッド材料について述べる。

第 II 部第 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、種々のキレート剤の共存下で有機・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。透光性、高屈折率、熱可塑性を付与することのできるハイブリッド材料を対象とし、第 II 部第 4 章では熱処理条件が、第 II 部第 5 章ではキレート剤の量ならびに金属アルコキシドの加水分解条件がハイブリッド材料の熱可塑性と光学特性に与える効果を検討した。第 II 部第 6 章では、X 線二体分布解析にもとづいて、これらのハイブリッド材料の短・中距離構造を調査し、第 II 部第 7 章では、これらのハイブリッド材料の化学的・力学的耐久性について検討を加えた。

参考文献

1. J. L. H. Chau, Y. M. Lin, A. K. Li, W. F. Su, K. S. Chang, S. L. C. Hsu, T. L. Li, *Mater. Lett.*, **61**, 2908 (2007)
2. F. W. Mont, J. K. Kim, M. F. Schubert, E. F. Schubert, R. W. Siegel, *J. Appl. Phys.*, **103**, 083120 (2008)
3. G. S. Liou, P. H. Lin, H. J. Yen, Y. Y. Yu, W. C. Chen, *J. Polym. Sci. part A Polym. chem.*, **48**, 1433 (2010)
4. G. S. Liou, P. H. Lin, H. J. Yen, Y. Y. Yu, T. W. Tsai, W. C. Chen, *J. Mater. Chem.*, **20**, 531 (2010)
5. N. Nakayama, T. Hayashi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 3662 (2007)
6. M. Ochi, D. Nii, Y. Suzuki, M. Harada, *J. Mater. Sci.*, **45**, 2655 (2010)
7. Y. Imai, A. Terahara, Y. Hakuta, K. Matsui, H. Hayashi, N. Ueno, *Euro. Polym. J.*, **45**, 630 (2009)
8. C. Lü, Z. Cui, C. Guan, J. Guan, B. Yang, J. Shen, *Macromol. Mater. Eng.*, **288**, 717 (2003)
9. N. Nakayama, T. Hayashi, *Composites: Part A*, **38**, 1996 (2007)
10. M. S. Gaur, P. K. Singh, R. S. Chauhan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **118**, 2833 (2010)

第 I 部 有機高分子・チタニアハイブリッド薄膜の作製と性質

第 1 章 透明ハイブリッド薄膜の生成

1. 緒言

高屈折率有機・無機ハイブリッド膜は反射防止膜、光導波路、プラスチックレンズのコーティング膜、LED の封止材などの分野において関心がもたれている。光導波路や LED の封止材として高屈折率有機・無機ハイブリッド膜を使用する場合、ある程度の厚さを有する膜が要求される。このような高屈折率有機・無機ハイブリッド膜は有機高分子が柔軟性を担い、無機成分が高い屈折率を担うが、限界膜厚(1 回の成膜操作で亀裂の生じることのない最大の膜厚)を大きくするために、有機高分子量を増やすと、無機分量が減り、屈折率が低下する。すなわち、大きい限界膜厚と高い屈折率の両立は困難である。また、高い屈折率だけでなく高い透光性も必要であり、有機・無機ハイブリッド材料において、相分離や気孔は容易に透光性を低下させる。

これまでも、高い屈折率を持つ酸化物と有機高分子あるいは有機修飾シリカの複合体が、数多く提案されている。例えば、 TiO_2 -ヒドロキシプロピルセルロース(HPC) [1-5]、 TiO_2 -エポキシ樹脂 [6, 7]、 TiO_2 -3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(GLYMO) [8, 9]、 TiO_2 -ポリイミド(PI) [10, 11]、 TiO_2 -ポリ(ビスフェノール-A-エピクロルヒドリン) [12]、 TiO_2 -3-メタクリロイルオキシプロピル)トリアルコキシシランカップドアクリル樹脂 [13]、 TiO_2 -ジフェニルジメトキシシラン-GLYMO [14]、 ZrO_2 -エポキシ樹脂 [15]、 ZrO_2 -GLYMO [16]、 ZnO -HPC [17]、 ZnO -エポキシ [18]、 ZnO_2 -ポリ(アクリル酸) [19]、 La_2O_3 - TiO_2 -GLYMO [20]、 HfO_2 -GLYMO [21]がある。この中で PI は屈折率が 1.6 以上と高く、PI を含有する膜では、 TiO_2 含有量が 30-50 wt% と比較的低い場合でもその屈折率は 1.8 を超える [10, 11]。それ以外の膜でも、 TiO_2 含有量が 80 wt% 以上ではその屈折率が 1.8 を超えることが報告されている [6, 8, 9, 12, 14]。屈折率が 1.8 を超えることが報告されているこれらの膜はいずれも透明性をもつ。 TiO_2 と有機修飾シリカの複合体では、 Si-O-Ti 結合の形成により相分離を抑制し、高い透明性を確保し [8, 9, 14]、 TiO_2 と有機高分子の複合体では、 TiO_2 を有機修飾することにより、 TiO_2 の凝集を抑制して均質に分散させることにより高い透明性を確保している [6, 10-12]。

第 1 章では、ゾル-ゲル法によって成膜される有機・チタニアハイブリッド膜を対象として、

有機高分子の種類とゾル-ゲル反応条件がハイブリッド膜の透明性に及ぼす効果を明らかにするための実験的検討を加えた。具体的には、チタニア源としてチタンテトライソプロポキシド、有機高分子として HPC、ポリビニルピロリドン、ポリメタクリル酸メチルを使用し、有機・チタニアハイブリッド膜を作製し、膜の屈折率と限界膜厚及び均質性について評価を行った。

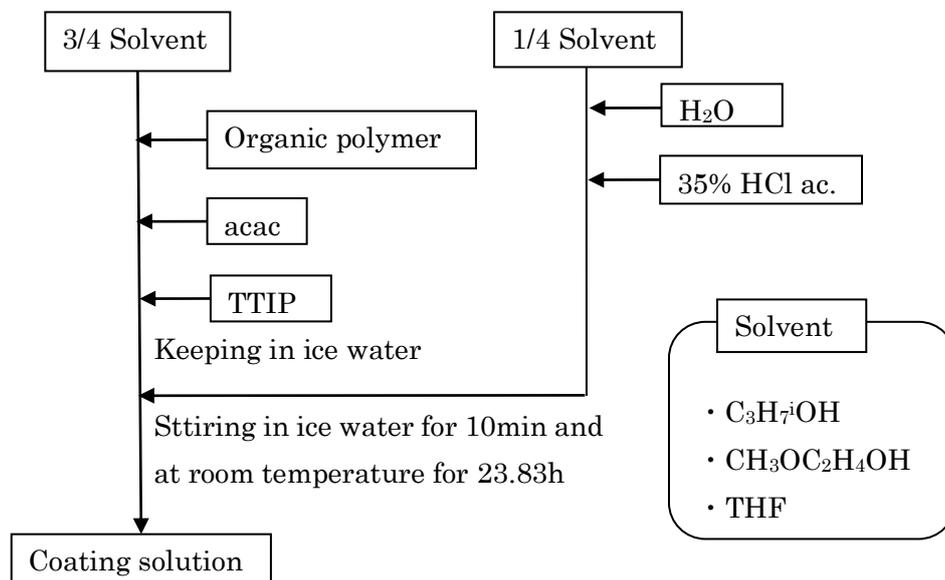


Figure 1.1 Flow chart showing the preparation of the coating solutions

2. 実験方法

2-1 試料の作製

チタンテトライソプロポキシド $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ (和光純薬工業製、以下 TTIP)をチタニア源とし、ヒドロキシプロピルセルロース(日本曹達製、HPC-M: 重量平均分子量 540,000-760,000)、ポリビニルピロリドン(東京化成工業製、PVP K-90: 粘度平均分子量 630,000)、またはポリメタクリル酸メチル(ALDRICH 製、PMMA: 重量平均分子量 996,000)を有機高分子とするゾル-ゲル法により、チタニア・有機高分子ハイブリッド薄膜を作製した。蒸留水、塩酸 HCl aq.(和光純薬工業製、35-37%)、アセチルアセトン(和光純薬工業製、以下 acac)を用い、イソプロピルアルコール $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (和光純薬工業製、以下 $i\text{-PrOH}$)、テトラヒドロフラン $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (和光純薬工業製、以下 THF)、または 2-メトキシエタノール $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$ (和光純薬工業製)のいずれかを溶媒とし、表 1.1 に示す組成のコーティング液を図 1.1 に示す手順で調製した。すなわち、溶媒に有機高分子、acac、チタンアルコキシドを加え氷冷し、一方で溶媒に水と

HClを加えた溶液を準備し、前者に後者を1滴ずつ滴下し、24 h 攪拌してコーティング液とした。Si(100) (約 40×20mm²)を基板とし、基板引き上げ速度 0.5 – 50 cm min⁻¹のもとでディップコーティングを行い、ゲル膜を作製した。ゲル膜を、室温空气中で 24 h 静置、10% アンモニア水(和光純薬工業製)20 g 上で 24 h 曝露処理する、あるいは小型高温チャンバー (ESPEC 製、STH-120)を用いて 120°C 空气中で 24 h 静置し、試料とした。ただし、ディップコーティング直後に、膜厚測定のために手術用メス(フェザー製、Surgical blade No.20)を用いてゲルの一部を剥離した。

Table 1.1a Compositions of the starting solutions without organic polymers

Solution	Mole ratio				Chemical species
	TTIP	HCl	H ₂ O	Solvent	Solvent
PFree-iP	1	0.3	1.13	7.83	C ₃ H ₇ OH
PFree-THF	1	0.3	1.13	6.53	THF

Table 1.1b Composition of the starting solutions with organic polymers

Solution	Mole ratio				Weight ratio		Solvent volume	Chemical species	
	TTIP	HCl	H ₂ O	acac	TTIP	Polymer	(mL vs. HPC 1 g)	Solvent	Polymer
HPC-iP	1	0.3	1.13	0	1	0.0703	90	C ₃ H ₇ OH	HPC
HPC-THF	1	0.3	1.13	0	1	0.0703	90	THF	HPC
HPC-2Me	1	0.3	1.13	0	1	0.0703	90	CH ₃ OC ₂ H ₄ OH	HPC
HPC-iP-ac	1	0.3	1.13	1	1	0.0703	90	C ₃ H ₇ OH	HPC
PVP-iP	1	0.3	1.13	0	1	0.0703	90	C ₃ H ₇ OH	PVP
PVP-THF	1	0.3	1.13	0	1	0.0703	90	THF	PVP
PMMA-iP	1	0.3	1.13	0	1	0.0703	90	C ₃ H ₇ OH	PMMA
PMMA-THF	1	0.3	1.13	0	1	0.0703	30	THF	PMMA

2-2 測定及び観察

触針式表面粗さ計(小坂研究所製、SE-3400)を用いて、引き上げ方向を垂直に横切る線上で膜と剥離部分の段差を測定し、膜厚とした。光学顕微鏡(KEYENCE 製、VHX-200)を用いて膜の表面を観察し、膜の平滑性や均質性を定性的に評価するとともに、亀裂の有無についても調べた。

膜厚及び屈折率をエリプソメータ(ULVAC 製、ESM-1T)またはプリズムカプラ(Metricon 製、model 2010)を用いて測定した。エリプソメータによる測定においては、光源として波長 632.8 nm の He-Ne レーザーを用い、その入射角は 70°とし、Si 基板の吸収係数を 0.020、屈折率を 3.850 とした。また、無作為に試料上の 10 箇所測定を行った。プリズムカプラによる測定においては、光源として波長 632.8 nm の He-Ne レーザー、プリズムとして #200-P-1(prismcode 1048.9、屈折率 $N_p=1.9648$)または#200-P-2(prismcode 4341.9、屈折率 $N_p=2.8654$)を用いた。

走査型電子顕微鏡(JEOL 製、JSM-6060LV)を用いて微細構造の観察を行った。ただし、観察に先立って、オスmiumコーター(MEIWA FOSIS 製、Neco-ST)を用いて試料の表面にオスmiumを 10 s 間蒸着した。

3. 結果

3-1 試料の外観

種々の有機高分子と溶媒の組み合わせのもとで作製したコーティング液の外観を表 1.2 に示す。PVP-THF、PMMA-iP 溶液では、有機高分子が溶媒に溶解せず、均質なコーティング液が得られなかった。また、HPC-THF 溶液は、TTIP の滴下によってゲル化した。それ以外の溶液はいずれも透明で均質であった。

Table 1.2 Appearance of the coating solutions

Solution	Appearance
PFree-iP	Transparent and colorless
PFree-THF	Transparent and colorless
HPC-iP	Transparent and colorless
HPC-THF	Gelation
HPC-2Me	Transparent and colorless
HPC-iP-ac	Transparent and yellow
PVP-iP	Transparent and colorless
PVP-THF	Polymer was not dissolved
PMMA-iP	Polymer was not dissolved
PMMA-THF	Transparent and colorless

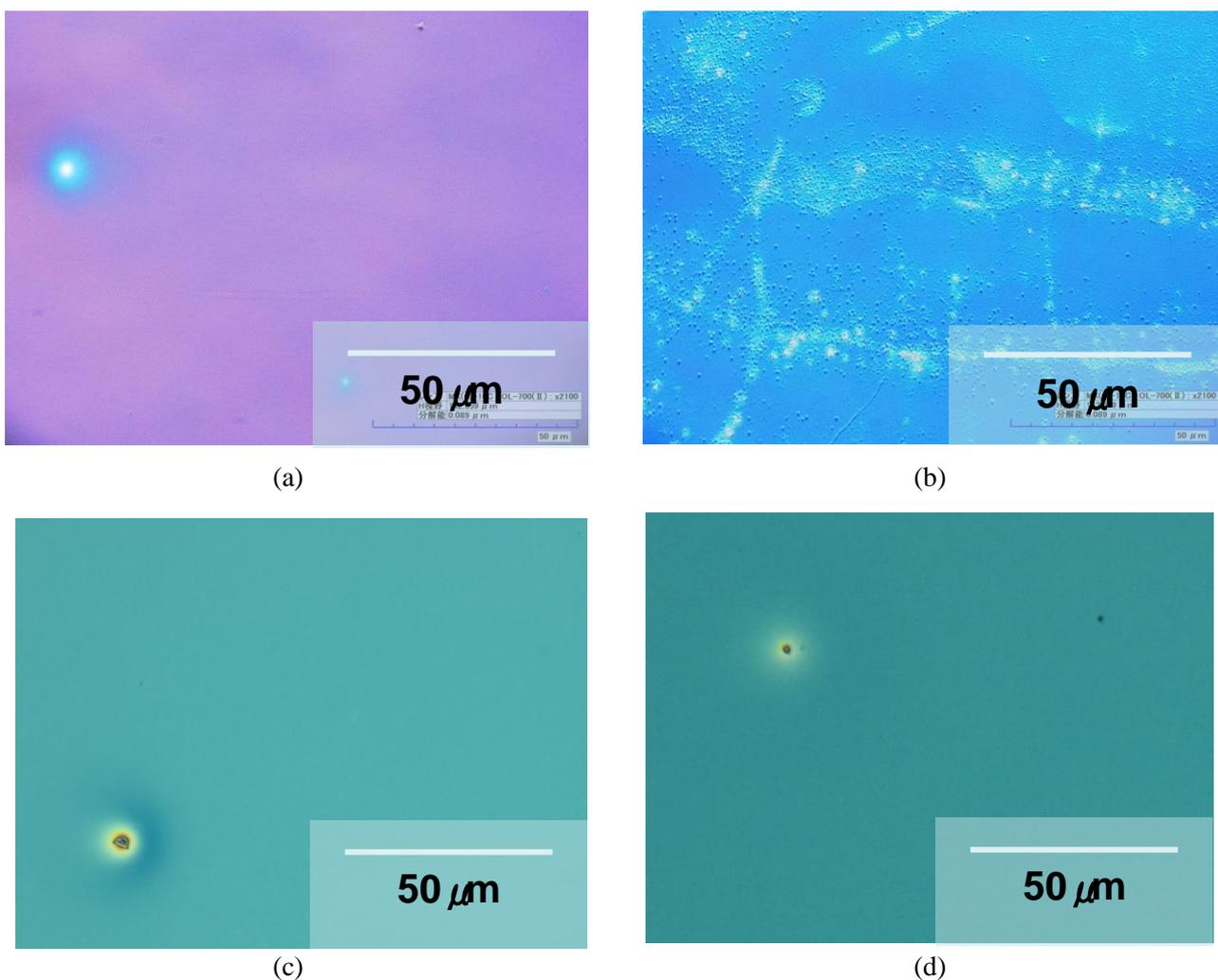


Figure 1.2 Optical microscopic images of the films prepared on Si(100) substrates from (a) – (c) Solution PFree-iP and (d) PFree-THF by dip-coating. The withdrawal speeds were (a) 1, (b) 1, (c) 3 and (d) 10 cm/min. The deposited films were (a) dried at room temperature for 24 h, (b) exposed vapor evaporated from 10 wt%NH₃ aq. for 24 h, (c) and (d) dried at 120 °C for 24 h.

有機高分子を含まない薄膜光学顕微鏡像を図 1.2 に示す。ただし、薄膜を室温で 24 h 静置、アンモニア水上で 24 h 曝露処理、あるいは 120°C で 24 h 乾燥した。室温で静置した薄膜(図 1.2(a))や 120°C で乾燥した薄膜(図 1.2(c),(d))の表面は優れた均質性を示したが、アンモニア水上で処理した薄膜(図 1.2(b))の表面には粒子状の凹凸が見られ、表面の平滑性に劣ることがわかった。HPC 含有薄膜、PVP 含有薄膜、PMMA 含有薄膜の外観をそれぞれ、図 1.3-1.6、図 1.7,1.8、図 1.9 に示す。HPC 含有薄膜を 120°C で 24 h 乾燥した場合、溶媒の種類や acac の有無にかかわらず、その表面は優れた均質性を示したが(図 1.4-1.6)、アンモ

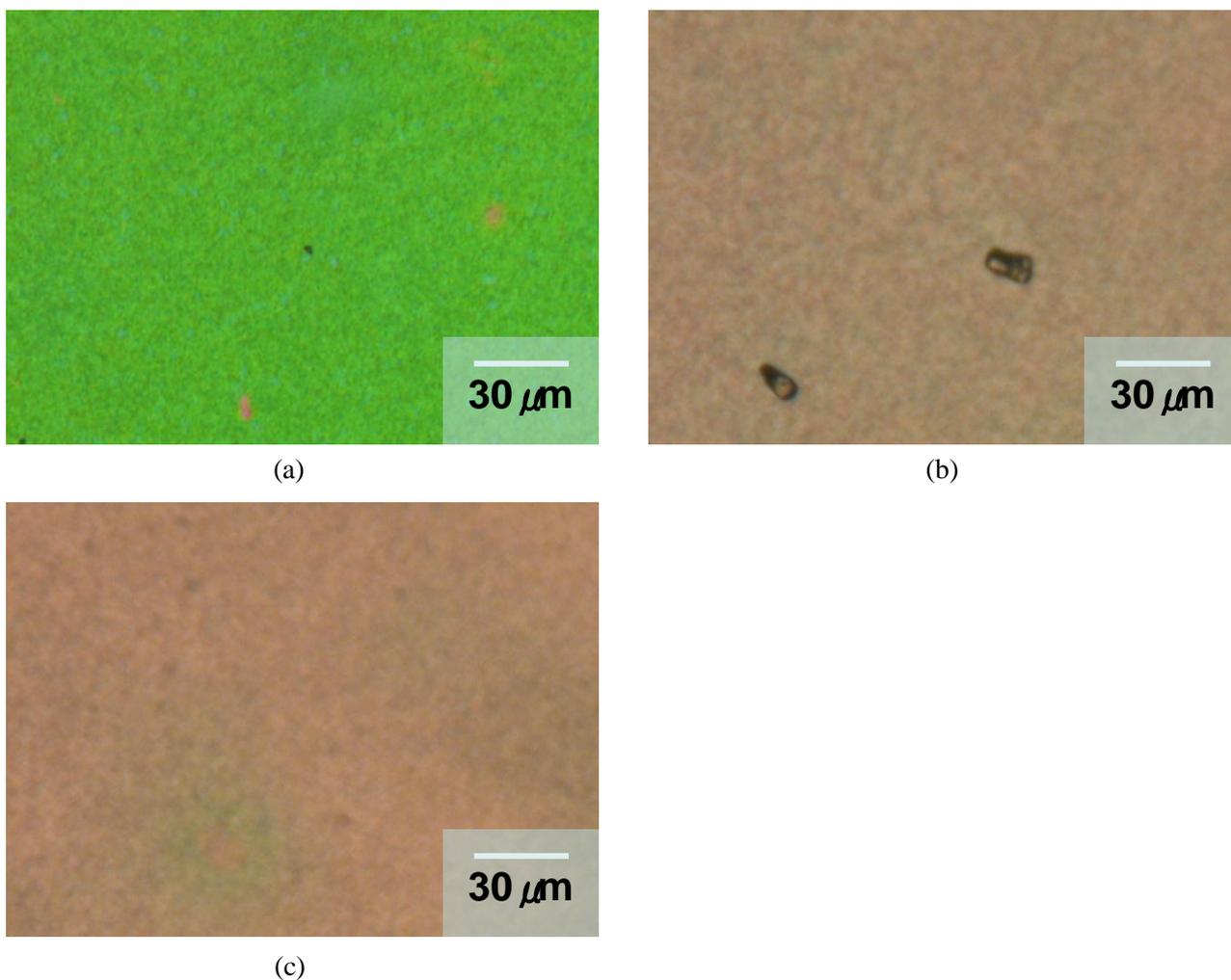


Figure 1.3 Optical microscopic images of the films prepared on Si(100) substrates from Solution HPC-iP by dip-coating. The withdrawal speeds were (a) 1, (b) 3 and (c) 7 cm/min. The deposited films were exposed vapor evaporated from 10 wt%NH₃ aq. for 24 h.

ニア水上で曝露した場合や(図 1.3)、HPC 以外の有機高分子、すなわち、PVP や PMMA 含有薄膜(図 1.7-1.9)は、光学顕微鏡像に色ムラが見られ、表面の均質性に劣ることがわかった。有機高分子を含む薄膜の SEM 像を図 1.10 に示す。PMMA 含有薄膜には裂け目が確認でき、SEM 像においても表面の平滑性に劣ることがわかった(図 1.10(c), (d))。

3-2 限界膜厚と屈折率

膜厚と屈折率を表 1.3 に示す。引き上げ速度が大きいほど膜厚が大きくなることがわかり(表 1.3)、また引き上げ速度上昇による膜厚の増加にともない、亀裂も発生した。すなわ

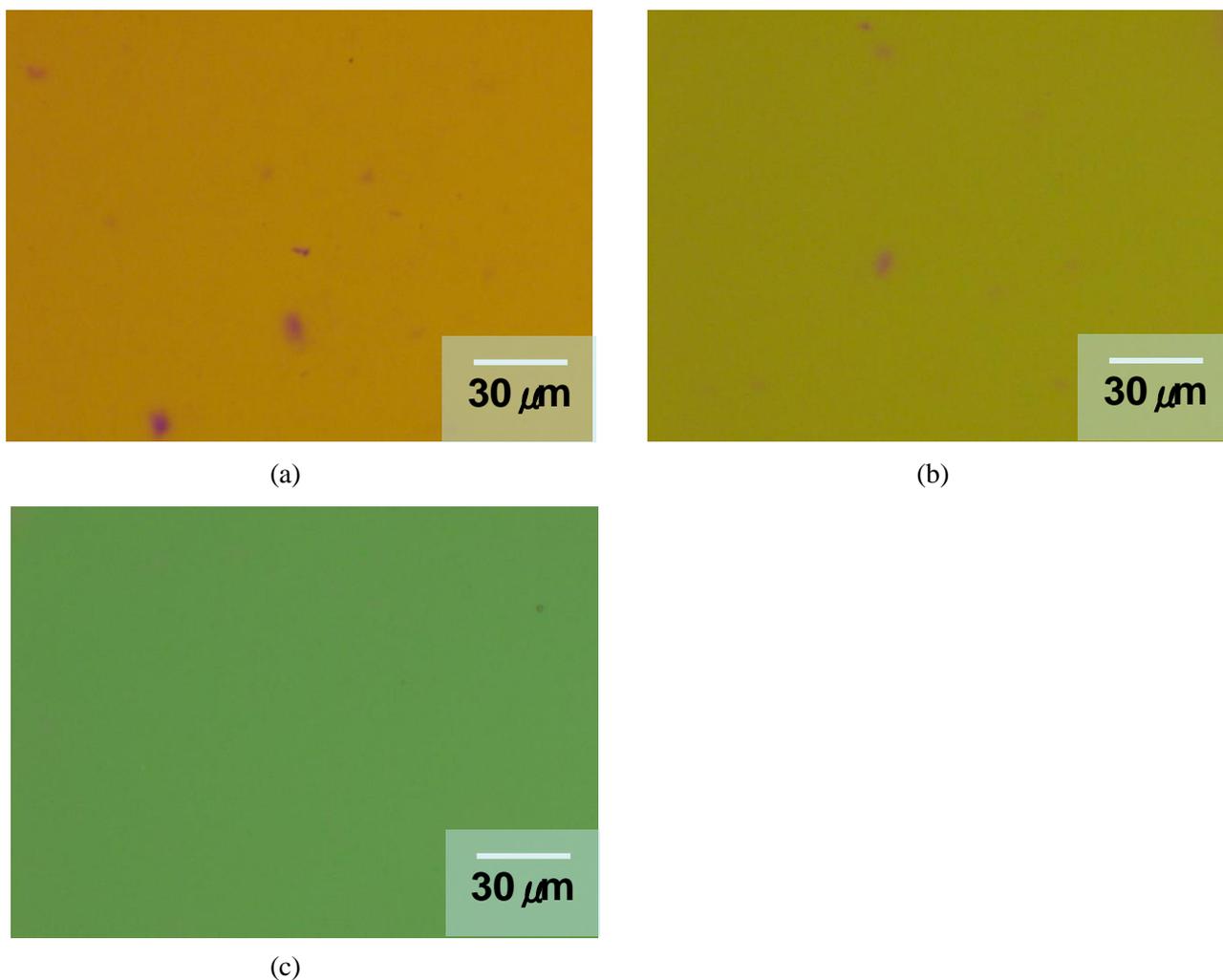


Figure 1.4 Optical microscopic images of the films prepared on Si(100) substrates from Solution HPC-iP by dip-coating. The withdrawal speeds were (a) 0.5, (b) 1 and (c) 3 cm/min. The deposited films were dried at 120 °C for 24 h.

ち、限界膜厚は亀裂が発生した試料の膜厚と、亀裂が発生しなかった試料の膜厚の間にあることがわかる。有機高分子を含まない場合、室温で処理することにより、試料の限界膜厚は約 200-400 nm であるが、一方、曝露処理や 120°C で乾燥することにより、限界膜厚は約 100-200 nm に減少した。有機高分子含有薄膜において、有機高分子の種類によって限界膜厚が異なり、その限界膜厚は HPC、PVP、PMMA を使用したとき、それぞれ約 700-850 nm、350-450 nm、100-200 nm であった。また HPC 含有薄膜の場合、溶媒の種類によって限界膜厚は異なり、その値は *i*-PrOH を使用することにより最大の 700-850 nm であり、また acac を含む場合は 370 nm 以下である。

Table 1.3 Thickness and refractive index of the coating films.

Samples	Treatment	Withdrawal speeds/cm ⁻¹	Cracks	Thickness/nm			Refractive index	
				Surface profiles	Ellipsometer	Prism coupler	Ellipsometer	Prism coupler
Free-iP	Dried at R.T.	1	No	80	83.9± 2.6	—	1.729±0.007	—
		3	No	185	194.4± 9.3	—	1.727±0.050	—
		7	Yes	410	—	—	—	—
	Exposure*	1	No	76	91.9± 1.8	—	1.795±0.004	—
		3	No	160	97.1±17.2	—	2.699±0.266	—
		3	Yes	195	—	—	—	—
	Dried at 120°C	3	No	93	99.6± 3.6	—	2.001±0.005	—
		3	No	85	96.2± 3.2	—	2.016±0.004	—
		7	Yes	160	—	—	—	—
Free-THF	Dried at 120°C	3	No	45	—	—	—	—
		10	No	90	88.7± 4.1	—	2.018±0.004	—
		20	No	150	140.2± 9.2	—	1.951±0.042	—
		30	Yes	150	—	—	—	—
HPC-iP	Exposure*	1	No	530	583.8±41.1	653.9±12.0	2.483±0.324	1.62241±0.00618
		3	No	1100	1058.7±24.8	1274.8±11.4	2.052±0.120	1.64099±0.00371
		7	Yes	—	—	—	—	—
	Dried at 120°C	0.5	No	210	—	—	—	—
		1	No	290	316.9± 3.8	—	1.859±0.007	—

(continued on next page)

Table 1.3 (continued)

Samples	Treatment	Withdrawal speeds/cm ⁻¹	Cracks	Thickness/nm			Refractive index	
				Surface profiles	Ellipsometer	Prism coupler	Ellipsometer	Prism coupler
HPC-iP	Dried at 120°C	3	No	560	—	575 ±16	—	1.874 ±0.003
		4	No	—	707.3± 7.7	—	1.821±0.008	—
		5	Yes	850	—	—	—	—
HPC-2Me	Dried at 120°C	3	No	185	267.5± 6.1	—	1.854±0.003	—
		5	No	215	342.8± 4.6	—	1.916±0.042	—
		7	No	410	454.1±20.0	—	1.832±0.021	—
		10	Yes	665	—	—	—	—
HPC-iP-ac	Dried at 120°C	3	Yes	370	—	—	—	—
PVP-iP	Exposure*	1	No	190	258.2±24.7	—	2.365±0.191	—
		3	No	340	376.2±23.8	—	1.624±0.071	—
		7	No	540	455.9±22.8	633.0±58.2	1.920±0.069	1.62813±0.00120
	Dried at 120°C	3	No	140	128.5± 5.0	—	1.886±0.023	—
		10	No	320	331.1±16.4	—	1.836±0.042	—
		20	Yes	460	—	—	—	—
PMMA-THF	Dried at 120°C	3	No	140	99.8± 4.3	—	1.883±0.029	—
		7	Yes	170	—	—	—	—
		10	Yes	370	—	—	—	—
		30	Yes	900	—	—	—	—

* The samples were exposed to the vapor from 10 wt% NH₃ aq.

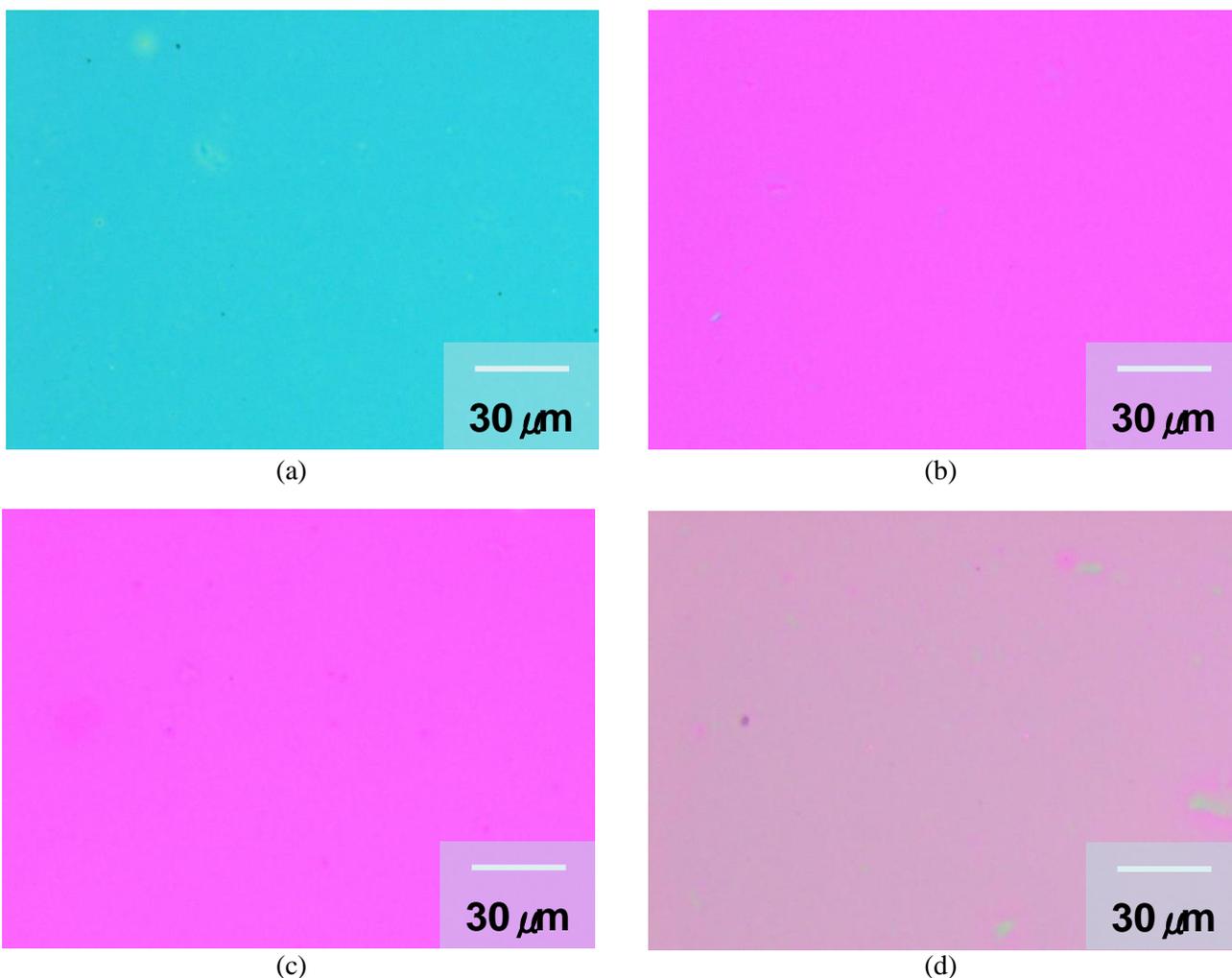


Figure 1.5 Optical microscopic images of the films prepared on Si(100) substrates from Solution HPC-2Me by dip-coating. The withdrawal speeds were (a) 3, (b) 5, (c) 7 and (d) 10 cm/min. The deposited films were dried at 120 °C for 24 h.

試料を曝露処理することによって、屈折率の標準偏差が大きくなった。有機高分子を含まない試料について、室温で静置することにより屈折率は 1.73 であったが、120°C で乾燥することによりその屈折率は約 2.0 まで上昇した。また、有機高分子含有薄膜では、120°C で乾燥することにより屈折率は約 1.85 あることがわかった。

4. 考察

膜の光学顕微鏡像から、有機高分子を含まない膜において、乾燥した膜の表面均質性は良いが(図 1.2 (a), (c), (d))、曝露処理した膜の表面均質性は悪いことがわかった(図 1.2(b))。曝露処理することによって表面均質性が悪くなったのは、ゲル膜中で縮合反応が急速に進

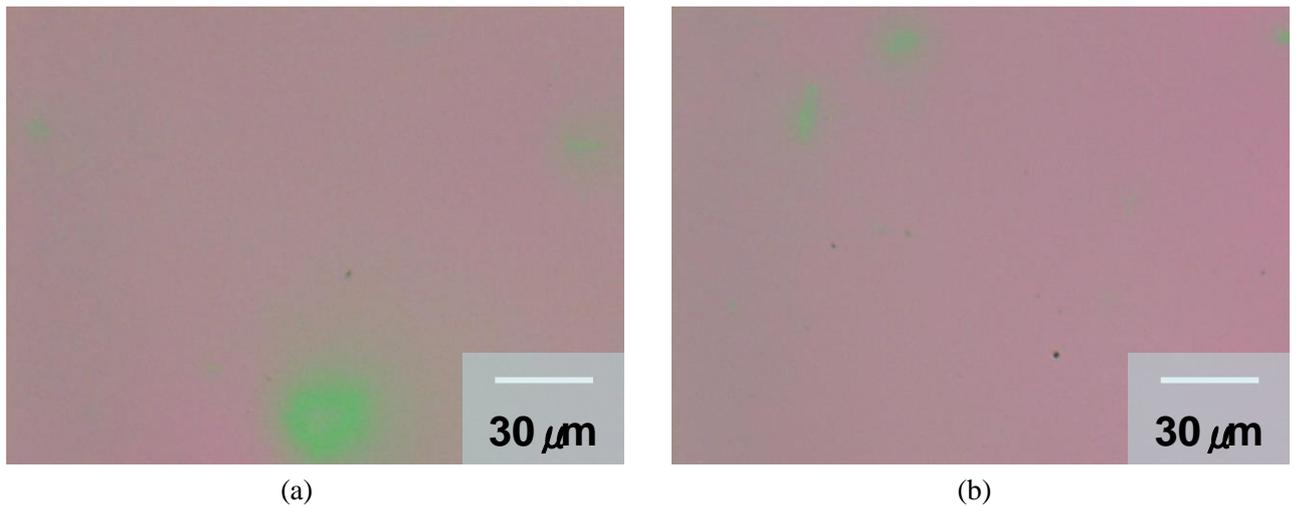


Figure 1.6 Optical microscopic images of the films prepared on Si(100) substrates from Solution HPC-iP-ac by dip-coating. The withdrawal speeds were (a) 3 and (b) 5 cm/min. The deposited films were dried at 120 °C for 24 h.

行したのが原因と考えられる。すなわち、急速な縮合反応によって Ti-O-Ti 結合からなる密なネットワークを形成し、薄膜中での TiO₂ の割合が部分的に密な部分と疎な部分に分かれたからであると考えられる。

また、有機高分子を含む膜においては、有機高分子として HPC を使用した膜の表面均質性は良いが(図 1.4-1.6)、PVP、PMMA を使用した膜の表面均質性は悪いことがわかった(図 1.7-1.9)。膜中で有機高分子とチタンアルコキシドに由来する無機高分子が分子レベルで結合をすることにより複合化し、その結合は有機高分子のヘテロ原子あるいは OH 基と無機高分子の Ti-OH 間の水素結合と考えられる。すなわち、PVP の O と N 原子、PMMA の O 原子、HPC の O 原子及び OH 基が水素結合に関与していると考えられる。それぞれの有機高分子のモノマー単位の[ヘテロ原子+炭素原子]の数は PVP では 2+9、PMMA では 2+8、HPC では (3+3m)+(5+m)(ただし、m はヒドロキシプロピル基のモノマーあたりの数であり、約 3.1 から 9.4 [22])である。したがって、水素結合に関与すると考えられるヘテロ原子の割合は原子サイズの小さい H 原子を無視すると、PVP では 0.18、PMMA では 0.20、HPC では 0.39 から 0.31 とそれぞれ計算できる。このことから、PVP や PMMA と比較して、HPC は Ti-OH とより水素結合をしていることが考えられる。また、HPC は OH 基をもつため、Ti-OH の O 原子とも水素結合でき、これは PVP や PMMA と異なる。この点においても、HPC は Ti-OH とより水素結合していることが考えられる。以上の 2 点から、有機高分子と無機高分子の水素結合を考えたときに、有機高分子として PVP や PMMA を使用した場合

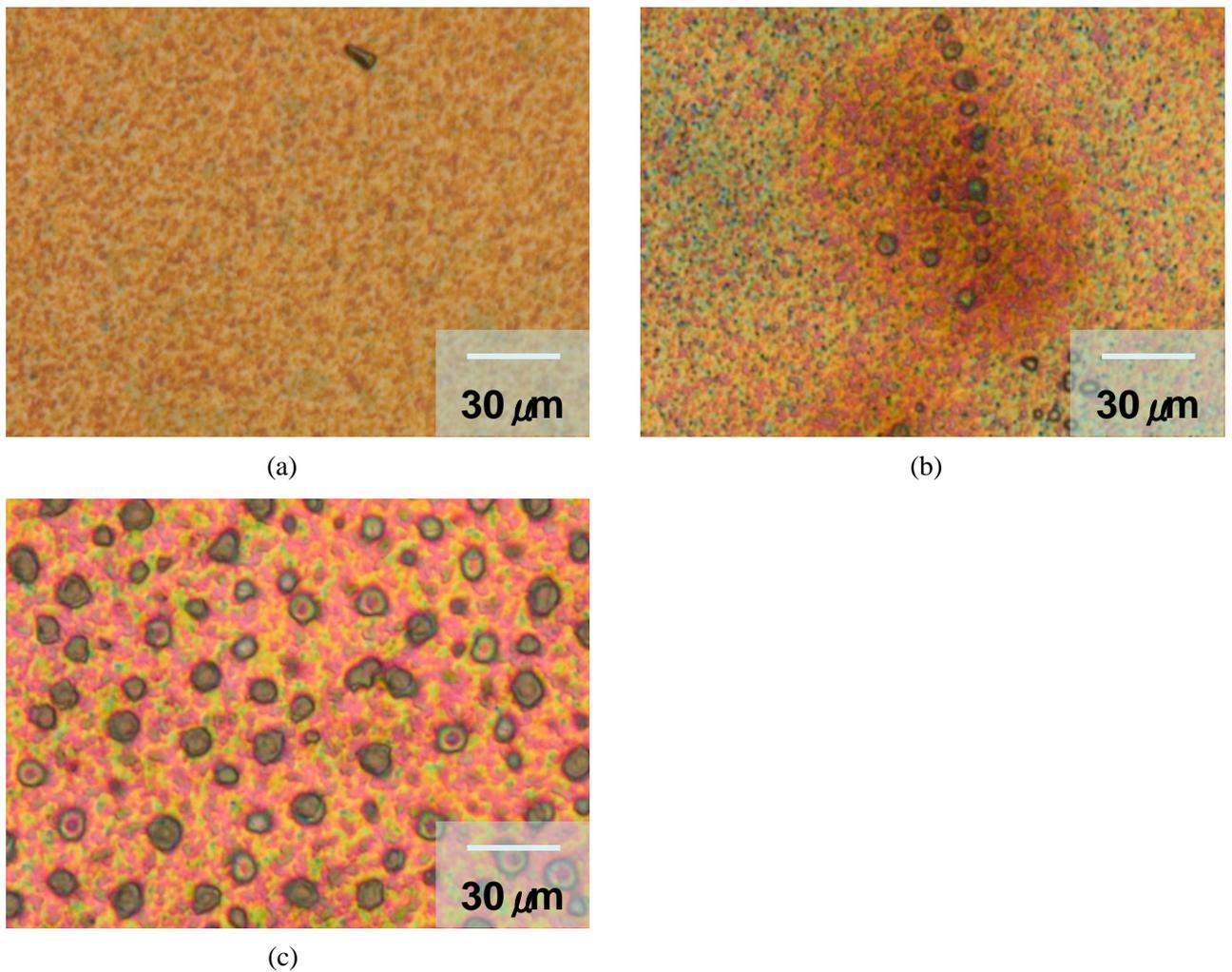


Figure 1.7 Optical microscopic images of the films prepared on Si(100) substrates from Solution PVP-iP by dip-coating. The withdrawal speeds were (a) 1, (b) 3 and (c) 7 cm/min. The deposited films were exposed to the vapor from 10 wt%NH₃ aq. for 24 h.

には HPC を使用した場合よりも水素結合できないため、相分離が生じ、その結果として膜の均質性が悪くなったものと考えられる。また、PMMA を使用して作製した膜において、SEM 像に見られる明瞭なコントラストは、相分離のためと考えられる(図 1.10(c), (d))。

有機高分子を含まない膜について、限界膜厚は曝露処理または熱処理することにより減少した(表 1.3)。同じ引き上げ速度で作製した膜について、120°C で乾燥した膜の膜厚は、室温で乾燥したゲル膜と比較して約 45%である。これは、120°C で乾燥することにより溶媒の蒸発・アルコキシドの重縮合反応が進行し、ゲル膜が収縮したためと考えられる。ゲル膜の収縮にともない面内ひずみが生じ、面内引張応力が増加し、結果として亀裂が生じたと考えられる。すなわち、室温で乾燥して作製したゲル膜においては、十分な Ti-O-Ti

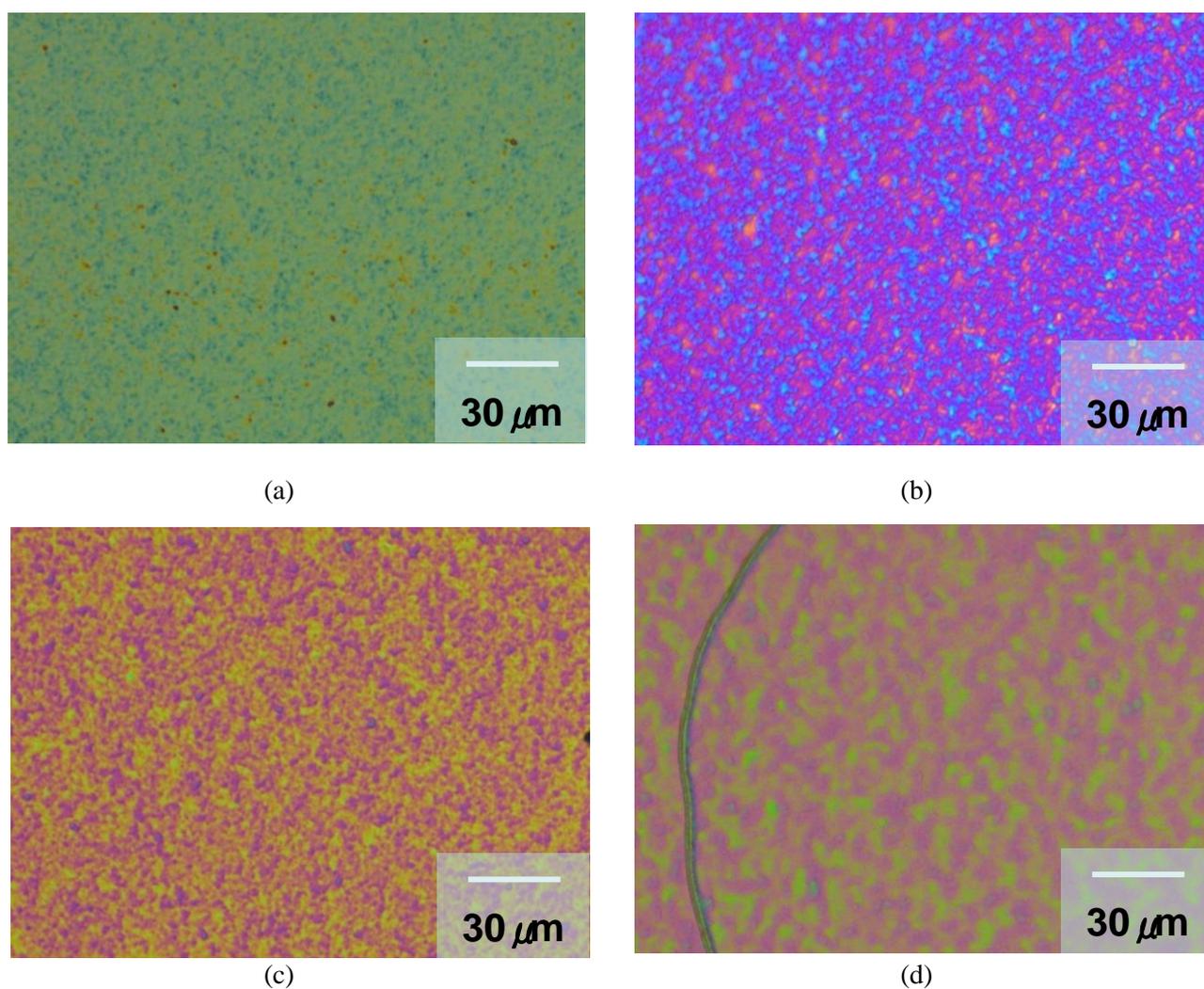


Figure 1.8 Optical microscopic images of the films prepared on Si(100) substrates from Solution PVP-iP by dip-coating. The withdrawal speeds were (a) 3, (b) 7, (c) 10 and (d) 20 cm/min. The deposited films were dried at 120 °C for 24 h.

結合のネットワークが成長しておらず、ゲル膜の収縮量が 120°C で乾燥して作製した薄膜よりも少ないため、面内引張応力がその分小さく、亀裂が生じにくいいため、限界膜厚は大きいと考えられる。また、曝露処理した場合、Ti-O-Ti 結合のネットワークは局所的に成長し、その分、面内ひずみが生じ、亀裂が生じやすくなり、限界膜厚が室温で乾燥して作製した膜よりも小さくなったと考えられる。

また、有機高分子を含む膜の限界膜厚は有機高分子を含まない膜と比較して、HPC を使用した膜では大きく増加し、PVP を使用した膜でも増加したが、PMMA を使用した膜ではほとんど変わらなかった。有機高分子を含む膜において限界膜厚が増加するのは、ゲル

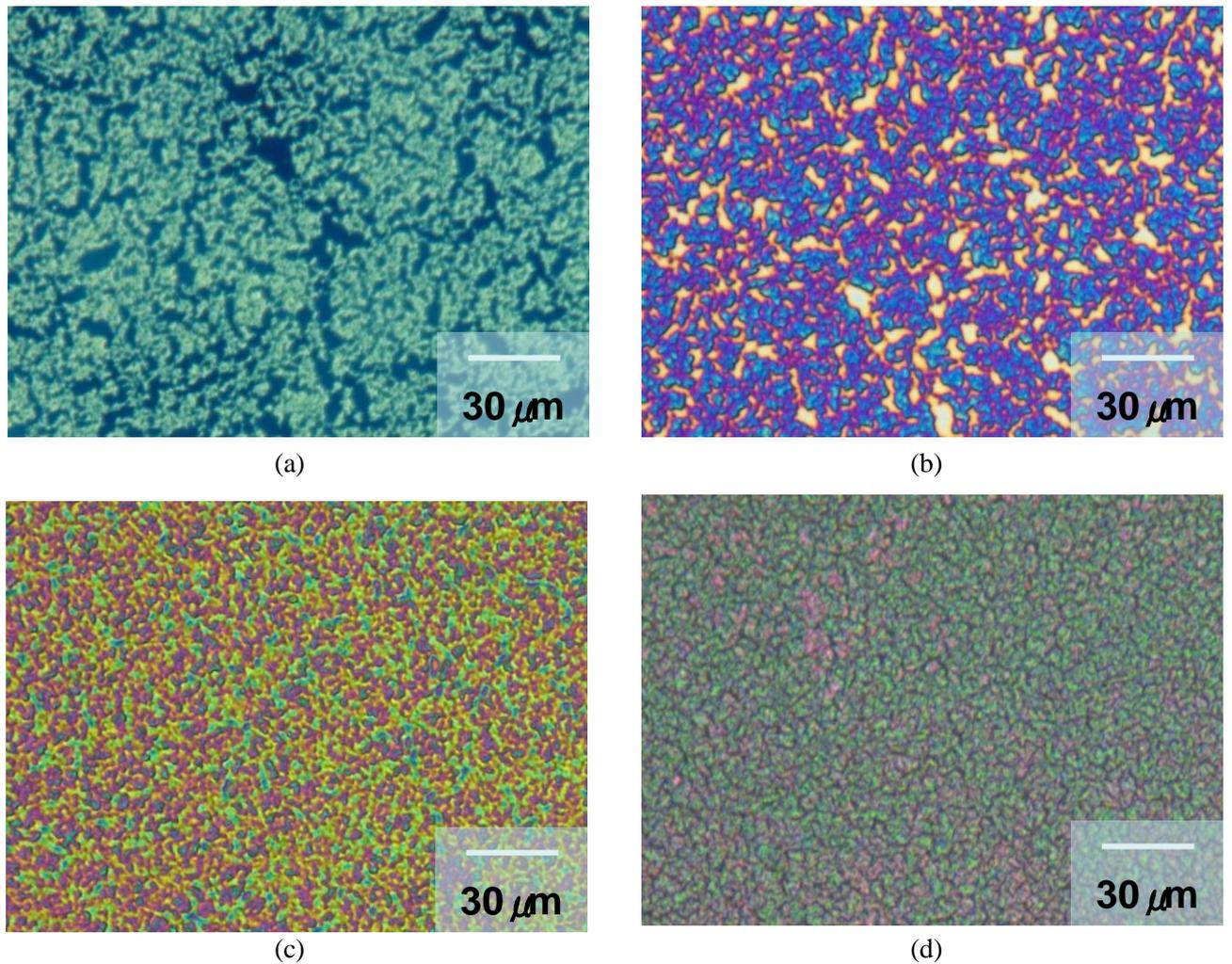


Figure 1.9 Optical microscopic images of the films prepared on Si(100) substrates from Solution PMMA-THF by dip-coating. The withdrawal speeds were (a) 3, (b) 7, (c) 10 and (d) 30 cm/min. The deposited films were dried at 120 °C for 24 h.

膜が収縮するとき、柔軟な構造を持つ有機高分子が膜に生じるひずみを緩和し、その分、面内引張応力が減少するからである。しかし、PMMA を使用した膜においては限界膜厚の増加は見られなかった。その原因は、PMMA の分子運動が凍結されたため、構造緩和に由来するひずみの緩和がほとんど生じず、限界膜厚が増加しなかったものと推察される。しかしながら、PMMA の T_g (116°C) は PVP の T_g (168.6°C) と比較して低いことが報告されている[23, 24]。したがって、限界膜厚の増加の原因が分子運動の凍結が原因かどうかは不明である。

5. 結論

ゾル-ゲル法を用いてチタニアゲル膜を製膜し、10%アンモニア水上で曝露処理すること

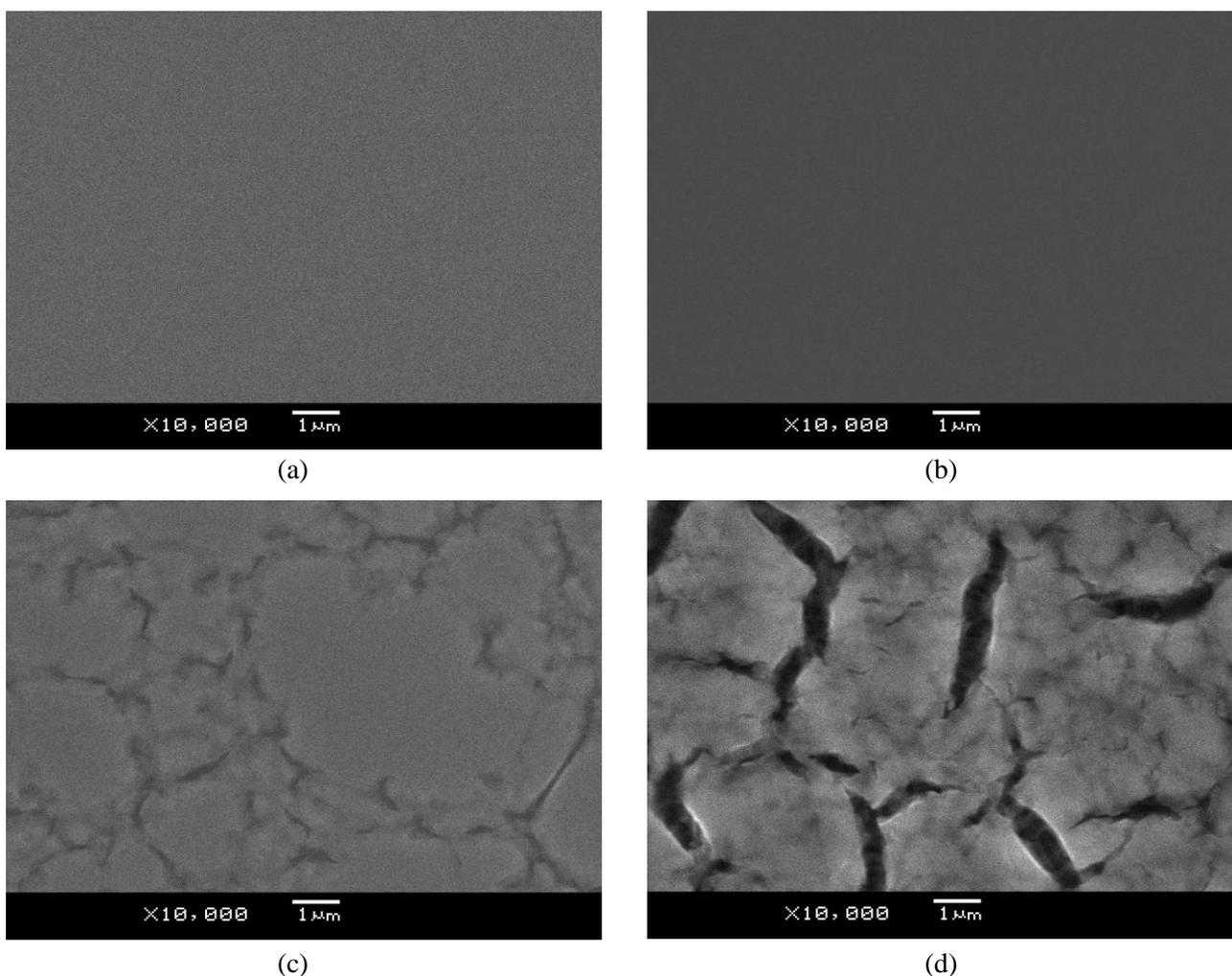


Figure 1.10 SEM images of the films prepared on Si(100) substrates from (a) Solution HPC-iP, (b) PVP-iP and (c) and (d) PMMA-THF by dip-coating. The withdrawal speeds were (a) 3, (b)7, (c) 7 and (d) 30 cm/min. The deposited films were dried at 120 °C for 24 h.

により、試料表面には粒子状の凹凸が見られ、表面平滑性が悪くなることがわかった。その原因は急速な縮合反応の進行によって Ti-O-Ti 結合の密な部分と疎な部分に分かれたからと考えられる。また、120°C で乾燥することで表面均質性の良い試料が得られた。

有機高分子として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)を含む有機-チタニアハイブリッド膜を作製した。HPC を含むハイブリッド膜の表面均質性は良いが、PVP、PMMA を含むハイブリッド膜の表面均質性は悪いことがわかった。表面均質性が悪くなった原因は、PVP や PMMA を使用した膜中では相分離が生じたためと考えられる。

作製したチタニア薄膜の屈折率は約 2.0、限界膜厚はおおよそ 100-200 nm であり、HPC を

加えることによって作製した HPC-チタニアハイブリッド膜の屈折率は約 1.85、限界膜厚は 700-850 nm であった。

文献

1. V. J. Nagpal, R. M. Davis, *J. Mater. Res.*, **10**, 3068 (1995)
2. M. Kusabe, H. Kozuka, S. Abe, H. Suzuki, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **44**, 111 (2007)
3. T. Halamus, P. Wojciechowski, I. Bobowska, *Polym. Adv. Technol.*, **19**, 807 (2008)
4. T. Halamus, P. Wojciechowski, *Polym. Adv. Technol.*, **18**, 411 (2007)
5. G. Zhao, Q. Tian, Q. Liu, G. Han, *Surf. Coat. Technol.*, **198**, 55 (2005)
6. J. L. H. Chau, Y. M. Lin, A. K. Li, W. F. Su, K. S. Chang, S. L. C. Hsu, T. L. Li, *Mater. Lett.*, **61**, 2908 (2007)
7. F. W. Mont, J. K. Kim, M. F. Schubert, E. F. Schubert, R. W. Siegel, *J. Appl. Phys.*, **103**, 083120 (2008)
8. Y. Liu, C. Lu, M. Li, L. Zhang, B. Yang, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **328**, 67 (2008)
9. L. H. Lee, W. C. Chen, *Chem. Mater.*, **13**, 1137 (2001)
10. G. S. Liou, P. H. Lin, H. J. Yen, Y. Y. Yu, W. C. Chen, *J. Polym. Sci. part A Polym. chem.*, **48**, 1433 (2010)
11. G. S. Liou, P. H. Lin, H. J. Yen, Y. Y. Yu, T. W. Tsai, W. C. Chen, *J. Mater. Chem.*, **20**, 531 (2010)
12. N. Nakayama, T. Hayashi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 3662 (2007)
13. M. Xiong, S. Zhou, B. You, L. Wu, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **43**, 637 (2004)
14. F. Wang, Z. Luo, S. Qing, Q. Qiu, R. Li, *J. Alloy. Comp.*, **486**, 521 (2009)
15. M. Ochi, D. Nii, Y. Suzuki, M. Harada, *J. Mater. Sci.*, **45**, 2655 (2010)
16. Y. Sorek, M. Zevin, R. Reisfeld, *Chem. Mater.*, **9**, 670 (1997)
17. I. Bobowska, P. Wojciechowski, T. Halamus, *Polym. Adv. Technol.*, **19**, 1860 (2008)
18. Y. He, J. A. Wang, C. L. Pei, J. Z. Song, D. Zhu, *J. Chem. J. Nanopart. Res.*, **12**, 3019 (2010)
19. E. Pal, D. Sebok, V. Hornok, I. Dekany, *J. Colloid Interf. Sci.*, **332**, 173 (2009)
20. M. Iwasaki, K. Kashimura, H. masaki, S. Ito, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **26**, 389 (2003)
21. S. J. L. Ribeiro, Y. Messaddeq, R. R. Goncalves, M. Ferrari, M. Montagna, M. A. Aegerter, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 3502 (2000)

22. TRY TO CHOOSE THE BEST QUALITY NISSO HPC, p. 24, 日本曹達株式会社
23. K. Aouachria, N. Belhaneche-Bensemra, *Polym. Test.*, **25**, 1101 (2006)
24. Y. Furushima, K. Ishikiryama, Y. Ueno, H. Sugaya, *Thermochim. Acta*, **538**, 43 (2012)

第2章 ヒドロキシプロピルセルロース・チタニアハイブリッド薄膜の性質

1. 緒言

第2章では1.8以上の屈折率と高い均質性、さらに700 nm以上の限界膜厚をもつヒドロキシプロピルセルロース(HPC)-TiO₂ハイブリッド薄膜に注目した。過去に Nagpal らはゾル-ゲル法により HPC-TiO₂ハイブリッド薄膜を作製し、HPC/(TiO₂ + HPC)重量比 0.48 において、波長 300 nm 以下の紫外光を完全に遮断する薄膜を得ている[3]。Kusabe らはゾル-ゲル法により HPC-TiO₂ハイブリッド薄膜を作製し、光吸収特性、屈折率、硬度、水に対する濡れ性を調べ、それらに及ぼす HPC 量ならびに HPC の平均分子量の効果を調べた[4]。第1章では、ゾル-ゲル法により HPC、ポリビニルピロリドン、ポリメタクリル酸メチルを含む有機-TiO₂ハイブリッド薄膜を作製し、HPC-TiO₂ハイブリッド薄膜においてのみ透明な薄膜が得られることを明らかにした。また、そのハイブリッド薄膜は TiO₂ゲル膜と比較して、屈折率が低く、限界膜厚が大きかった。このように、第1章では有機高分子である HPC が HPC-TiO₂ハイブリッド薄膜の屈折率及び限界膜厚に及ぼす効果を明らかにした。

HPC-TiO₂ハイブリッド薄膜の物性や限界膜厚には、HPC の量やアルコキシドの種類、アルコキシドの加水分解条件(水の量、酸の量、溶媒の種類)もまた影響を及ぼす可能性がある。そこで、第2章では、HPC、チタンアルコキシド、HCl、H₂O、溶媒からなる溶液を出発溶液とするゾル-ゲル法により、HPC-TiO₂ハイブリッド薄膜を作製し、限界膜厚、屈折率、透光性、硬さに及ぼす HPC 量、HCl 量、H₂O 量、溶媒の種類、アルコキシドの種類の効果を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

2-1 試料の作製

チタニア源としてチタンテトラエトキシド Ti(OC₂H₅)₄(MERCK 製、以下 TTIP)、チタンテトライソプロポキシド Ti(OC₃H₇)₄(和光純薬工業製、以下 TTE)、チタンテトラ-*n*-ブトキシド Ti(OC₄H₉)₄(和光純薬工業製、以下 TTNB)を用い、有機高分子としてヒドロキシプロピルセルロース(日本曹達製、HPC-M: 粘度平均分子量 540,000 - 760,000)を用い、溶媒としてメタノール CH₃OH(和光純薬工業製)、エタノール C₂H₅OH(和光純薬工業製)、*n*-プロピルアルコール *n*-C₃H₇OH(和光純薬工業製)、イソプロピルアルコール *i*-C₃H₇OH(和光純薬工業製)、*n*-ブチルアルコール *n*-C₄H₉OH(和光純薬工業製)、*sec*-ブチルアルコール *s*-C₄H₉OH(和光純薬工業製)、イソブチルアルコール *i*-C₄H₉OH(和光純薬工業製)、*tert*-ブチルアルコール

t-C₄H₉OH(和光純薬工業製)のいずれかを用いた。蒸留水、酸触媒として塩酸 HCl(和光純薬工業製、35-37%)を用い、表 2.1 に示す組成のコーティング液(Solution I-V)を図 2.1 に示す手順で調製した。すなわち、溶媒に有機高分子、チタンアルコキシドを加えて氷冷し、一方で溶媒に水と HCl を加えた溶液を準備し、前者に後者を 1 滴ずつ滴下し、24 h 攪拌してコーティング液とした。ただし、Solution I は HPC の量、Solution II は HCl の量、Solution III は H₂O の量、Solution IV はアルコキシドの種類、Solution V はアルコール(溶媒)の種類を変化させて作製した。Si(100)または石英ガラス(約 40×20mm²)を基板とし、基板引き上げ速度 1 – 20 cm min⁻¹のもとでディップコーティングを、または基板回転速度 6000 - 8000 rpmのもとでスピンコーティングを行ってゲル膜を作製した。膜を、小型高温チャンバー(ESPEC 製、STH-120)を用いて空气中 120°C でゲル膜を 24 h 静置し、試料とした。ただし、膜厚測定のために、ディップコーティング直後に手術用メス(フェザー製、Surgical blade No.20)を用いてゲルの一部を剥離した。

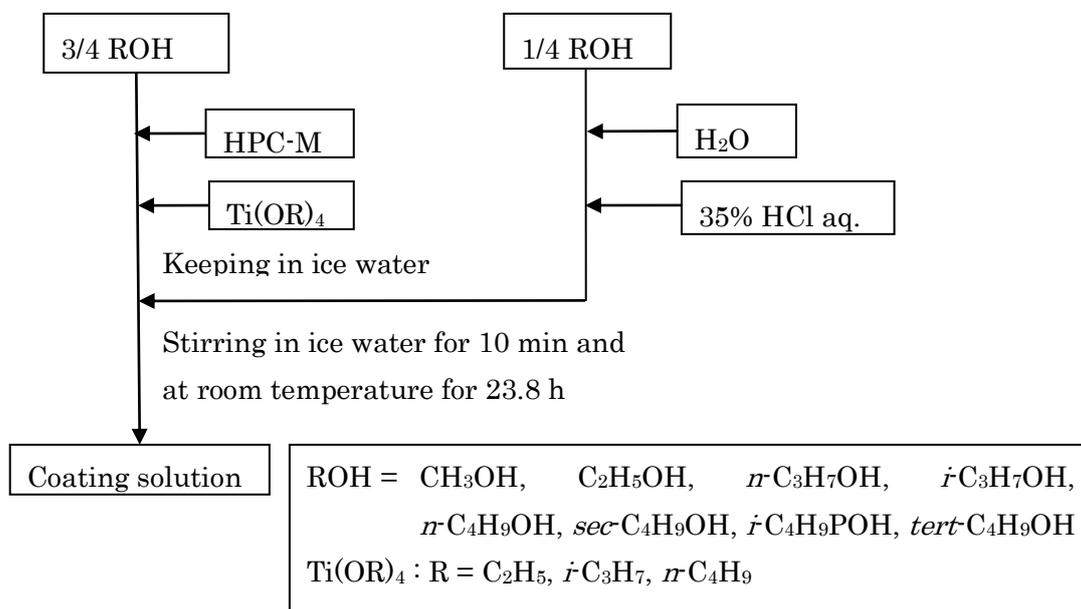


図 2.1 Flow chart showing the preparation of the coating solutions

2-2 測定及び観察

触針式表面粗さ計(小坂研究所製、SE-3400)を用いて、引き上げ方向を垂直に横切る線上で、成膜部分と剥離部分の段差を測定し、膜厚とした。

エリプソメータ(ULVAC 製、ESM-1T)及びプリズムカプラ(Metricon 製、model 2010)を用

Table 2.1 Composition of the starting solutions

Solution	Ti alkoxide	Solvent	HPC/(TiO ₂ + HPC) mass ratio, r_{HPC}	HCl/Ti(OR) ₄ mole ratio, r_{HCl}	H ₂ O/Ti(OR) ₄ mole ratio, $r_{\text{H}_2\text{O}}$	Solvent volume (mL vs. HPC 1 g)
Solution I	TTIP	i-PrOH	0-0.2	0.3	1.13	90*
Solution II	TTIP	i-PrOH	0.2	0.03-0.3	1.13	90
Solution III	TTIP	i-PrOH	0.2	0.1	0.38-1.88	90
Solution IV	TTE	EtOH	0.2	0.3	1.13	90
	TTE	i-PrOH	0.2	0.3	1.13	90
	TTIP	EtOH	0.2	0.3	1.13	90
	TTIP	i-PrOH	0.2	0.3	1.13	90
	TTIP	n-BuOH	0.2	0.3	1.13	90
	TTNB	i-PrOH	0.2	0.3	1.13	90
	TTNB	n-BuOH	0.2	0.3	1.13	90
Solution V	TTIP	MeOH	0.2	0.3	1.13	90
	TTIP	EtOH	0.2	0.3	1.13	90
	TTIP	n-PrOH	0.2	0.3	1.13	90
	TTIP	i-PrOH	0.2	0.3	1.13	90
	TTIP	n-BuOH	0.2	0.3	1.13	90
	TTIP	s-BuOH	0.2	0.3	1.13	90
	TTIP	i-BuOH	0.2	0.3	1.13	90
	TTIP	t-BuOH	0.2	0.3	1.13	90

* Solvent/Ti(OR)₄ mole ratio was 7.83 for Solution I of $r_{\text{HPC}} = 0$

いて膜厚及び屈折率を測定した。エリプソメータによる測定においては、光源として波長 632.8 nm の He-Ne レーザーを用い、その入射角を 70°とし、Si 基板の吸収係数を 0.020、屈折率を 3.850 とした。また、無作為に選んだ試料上の 10 箇所を測定を行った。プリズムカプラによる測定においては、光源として波長 632.8 nm の He-Ne レーザー、プリズムとして #200-P-1(prismcode 1048.9、屈折率 $N_p=1.9648$)または#200-P-2(prismcode 4341.9、屈折率 $N_p=2.8654$)を用いた。

可視-紫外分光光度計(日本分光製、V-570)を用いて、膜の光吸収スペクトルを測定した。波長範囲は 200 - 800 nm、レスポンス「Fast」、バンド幅 2.0 nm の条件下で測定を行った。ただし、レファレンスとして SiO₂ ガラス基板を用いた。

電動鉛筆引掻き硬度試験機(安田精機製作所製、553-M1)を用いて、膜の鉛筆硬度を測定した。荷重 1000 g の下で測定を行い、測定箇所を変え、5 回中 2 回以上の剥離が光学顕微鏡で確認されない最大の硬度を鉛筆硬度とした。

走査型電子顕微鏡(JEOL 製、JSM-6060LV)を用いて微細構造の観察を行った。ただし、観察に先立って、オスmiumコーター(MEIWA FOSIS 製、Neco-ST)を用いて試料表面にオスmiumを 10 s 蒸着した。

薄膜応力測定装置(KLA-Tencer 製、FLX-2320)を用いて、ゲル膜の乾燥過程で生じる面内応力のその場測定を行った。ただし、5°C/min の速度で昇降温するようにプログラムを設定し、室温から 120°C まで升温し、120°C で 24 h 保持し、120°C から室温まで降温した。その過程で基板の曲率半径を昇降温時には 30 s 毎に、120°C での保持時は 10 min 毎に測定した。基板表面をレーザー光で走査することにより、成膜前と成膜後の基板の曲率半径を測定し、以下に述べる方法で面内応力を算出した。ただし、レーザー光として波長 670 nm の 4 mW GaAlAs レーザー(RED)と波長 780 nm の 4 mW GaAlAs レーザー(INFR)を同時に使用した。

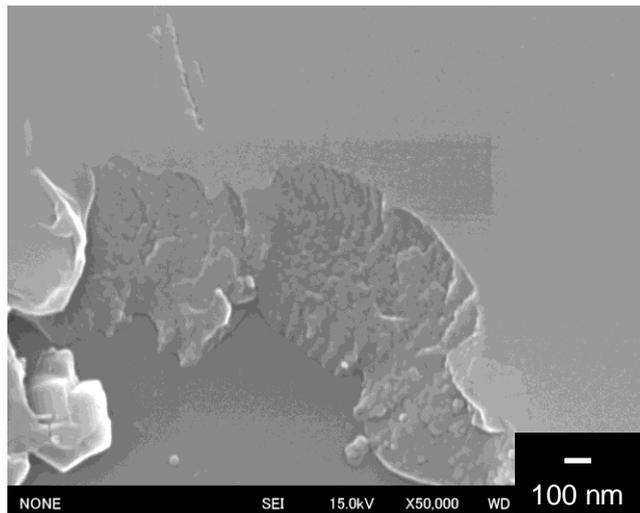
成膜前の基板の曲率半径を R_s 、成膜後に所定の温度で測定した基板の曲率半径を R_f とすると、成膜による曲率半径の変化量 ΔR は次式で与えられる。

$$\frac{1}{\Delta R} = \frac{1}{R_f} - \frac{1}{R_s} \dots\dots\dots(1)$$

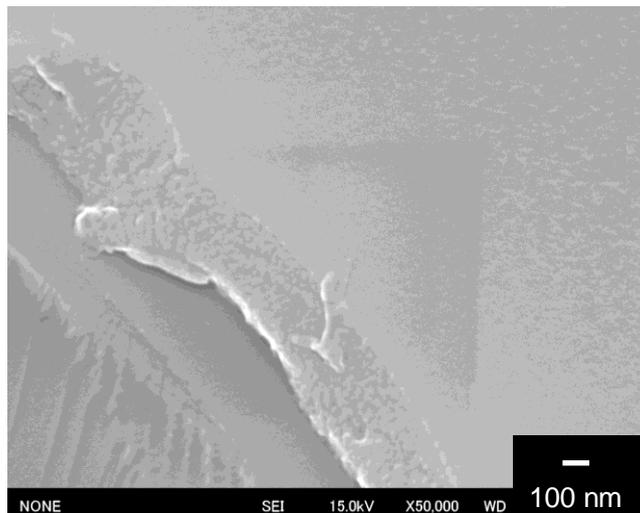
この ΔR を以下の Stoney の式[5]に代入することにより、応力 σ を算出した。

$$\sigma = \frac{E_s t_s^2}{6(1 - \nu_s) \Delta R t_f} \dots\dots\dots(2)$$

ただし、 E_s は基板の弾性係数、 ν_s は基板のポアソン比、 t_s は基板の厚さ、 t_f は試料の膜厚である。また、基板として使用した Si(100)基板の二軸弾性係数 $E_s/(1-\nu_s)$ は 1.805×10^{11} Pa とし [6]、測定終了後に試料をメスで剥離し、剥離部分と試料部分の段差を測定することにより膜厚 t_f とした。



(a)



(b)

Figure 2.2 FE-SEM images of the films prepared on Si(100) substrates from Solutions I of $r_{HPC} =$ (a) 0 and (b) 0.2 by spin-coating. The spinning rate was 6000 and 8000 rpm for $r_{HPC} = 0$ and 0.2, respectively.

3. 結果

3-1 HPC 量の効果

種々の量の HPC を含有する Solution I の外観を表 2.2 に示す。HPC 量にかかわらず溶液は無色透明であった。基板回転速度 6000 – 8000 rpm で作製した薄膜試料の SEM 像を図 2.2 に示す。重量比 $\text{HPC}/(\text{TiO}_2 + \text{HPC})$ (以下 r_{HPC})にかかわらず表面は平滑であり、断面には粒径約 30 nm からなる組織が観察された。基板引き上げ速度 $0.5 - 7 \text{ cm min}^{-1}$ で作製した薄膜試料の可視-紫外透過スペクトルを図 2.3 に示す。 r_{HPC} にかかわらず薄膜は可視域で透明であり、スペクトルには振幅の大きいリップルが見られた。

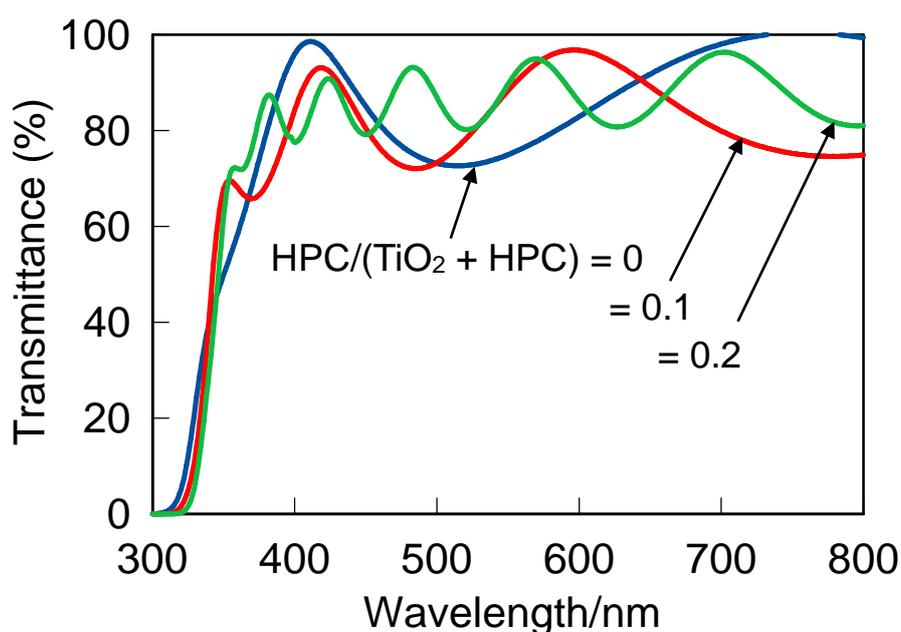


Figure 2.3 UV-visible optical absorption spectra of the films prepared from Solution I on silica glass substrates by dip-coating, followed by heat treatment at 120 °C for 24 h. The substrate withdrawal speed was 7 ($r_{\text{HPC}} = 0$), 0.5 ($r_{\text{HPC}} = 0.1$) and 4 cm min^{-1} ($r_{\text{HPC}} = 0.2$).

Solution I から基板引き上げ速度 $0.5 - 10 \text{ cm min}^{-1}$ で作製した薄膜試料の膜厚を図 2.4 に示す。ただし、図中の×は亀裂の生じた膜の厚さ、●は亀裂の生じていない膜の厚さであり、どちらも触針式表面粗さ計を用いて測定した。限界膜厚は亀裂の生じない膜厚と亀裂の生じる膜厚の間にあるといえるが、 r_{HPC} の増加とともに、限界膜厚は増加した。

Solution I から基板回転速度 6000 – 8000 rpm で作製した薄膜試料の面内応力を図 2.5 に示す。 r_{HPC} にかかわらず、室温で面内引張応力が発生しており、昇温過程で面内引張応力が増加し、120°C での等温保持過程及び降温過程において面内引張応力はほぼ一定であった。

Table 2.2 Appearance and gelation time of the coating solutions

Solution	Ti alkoxide	Solvent	r_{HPC}	r_{HCl}	$r_{\text{H}_2\text{O}}$	Appearance	Gelation time/h
Solution I	TTIP	i-PrOH	0	0.3	1.13	Colorless and transparent	>168
	TTIP	i-PrOH	0.1	0.3	1.13	Colorless and transparent	>168
	TTIP	i-PrOH	0.2	0.3	1.13	Colorless and transparent	>168
Solution II	TTIP	i-PrOH	0.2	0.03	1.13	White and opaque	>168
	TTIP	i-PrOH	0.2	0.05	1.13	Colorless and transparent	>168
	TTIP	i-PrOH	0.2	0.1	1.13	Colorless and transparent	>168
	TTIP	i-PrOH	0.2	0.3	1.13	Colorless and transparent	>168
Solution III	TTIP	i-PrOH	0.2	0.1	0.38	Colorless and transparent	>168
	TTIP	i-PrOH	0.2	0.1	0.75	Colorless and transparent	>168
	TTIP	i-PrOH	0.2	0.1	1.13	Colorless and transparent	>168
	TTIP	i-PrOH	0.2	0.1	1.32	Colorless and transparent	>168
	TTIP	i-PrOH	0.2	0.1	1.51	Colorless and transparent	<48
	TTIP	i-PrOH	0.2	0.1	1.88	Colorless and transparent	<24
Solution IV	TTE	EtOH	0.2	0.3	1.13	Colorless and transparent	>168
	TTE	i-PrOH	0.2	0.3	1.13	Colorless and transparent	>168
	TTIP	EtOH	0.2	0.3	1.13	Colorless and transparent	>168
	TTIP	i-PrOH	0.2	0.3	1.13	Colorless and transparent	>168
	TTIP	n-BuOH	0.2	0.3	1.13	Colorless and transparent	>168
	TTIP	i-PrOH	0.2	0.3	1.13	Colorless and transparent	>168
	TTIP	n-BuOH	0.2	0.3	1.13	Colorless and transparent	>168

(continued on next page)

Table 2.2 (continued)

Solution	Ti alkoxide	Solvent	r_{HPC}	r_{HCl}	$r_{\text{H}_2\text{O}}$	Appearance	Gelation time/h
Solution V	TTIP	MeOH	0.2	0.3	1.13	Colorless and transparent	>168
	TTIP	EtOH	0.2	0.3	1.13	Colorless and transparent	>168
	TTIP	n-PrOH	0.2	0.3	1.13	Colorless and transparent	>168
	TTIP	i-PrOH	0.2	0.3	1.13	Colorless and transparent	>168
	TTIP	n-BuOH	0.2	0.3	1.13	Colorless and transparent	>168
	TTIP	s-BuOH	0.2	0.3	1.13	Colorless and transparent	>168
	TTIP	i-BuOH	0.2	0.3	1.13	Colorless and transparent	>168
	TTIP	t-BuOH	0.2	0.3	1.13	Colorless and transparent	>168

* Solvent/Ti(OR)₄ mole ratio was 7.83 for Solution I of $r_{\text{HPC}} = 0$

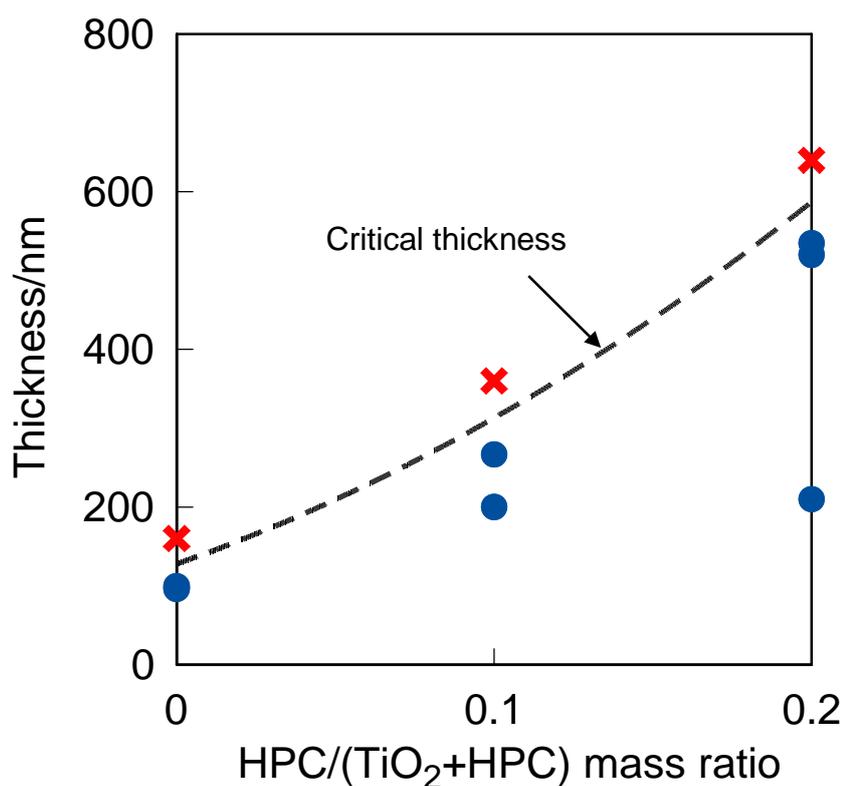


Figure 2.4 Dependence of thickness on HPC/(TiO₂ + HPC) mass ratio for the films prepared on Si(100) substrates from Solutions I. The films were cracked (multiple sign) and not cracked (crack-free) (filled circle) during drying at 120 °C.

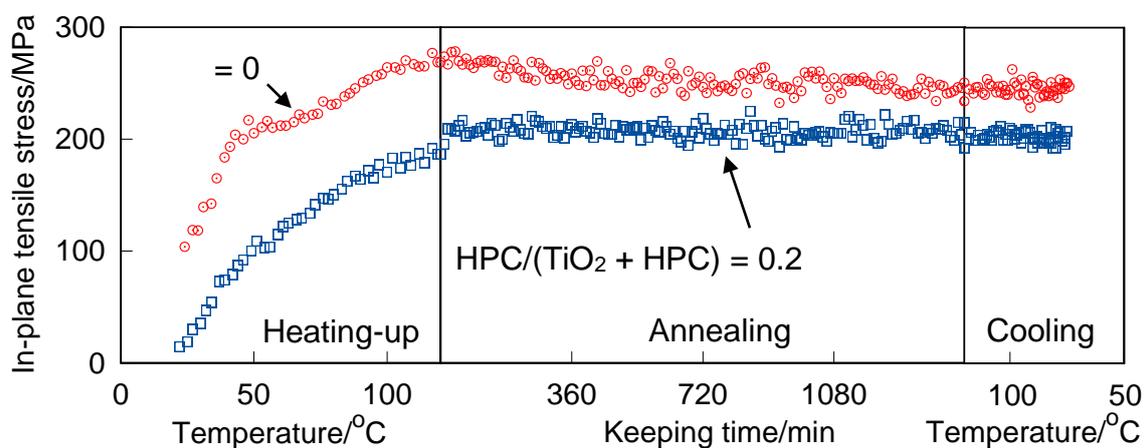


Figure 2.5 Variation in in-plane stress of the gel films prepared on Si(100) wafers by spin-coating from Solutions I of $r_{\text{HPC}} = 0$ (open circle) and 0.2 (open square) during drying process. The spinning rate was 6,000 and 8,000 rpm for $r_{\text{HPC}} = 0$ and 0.2, respectively.

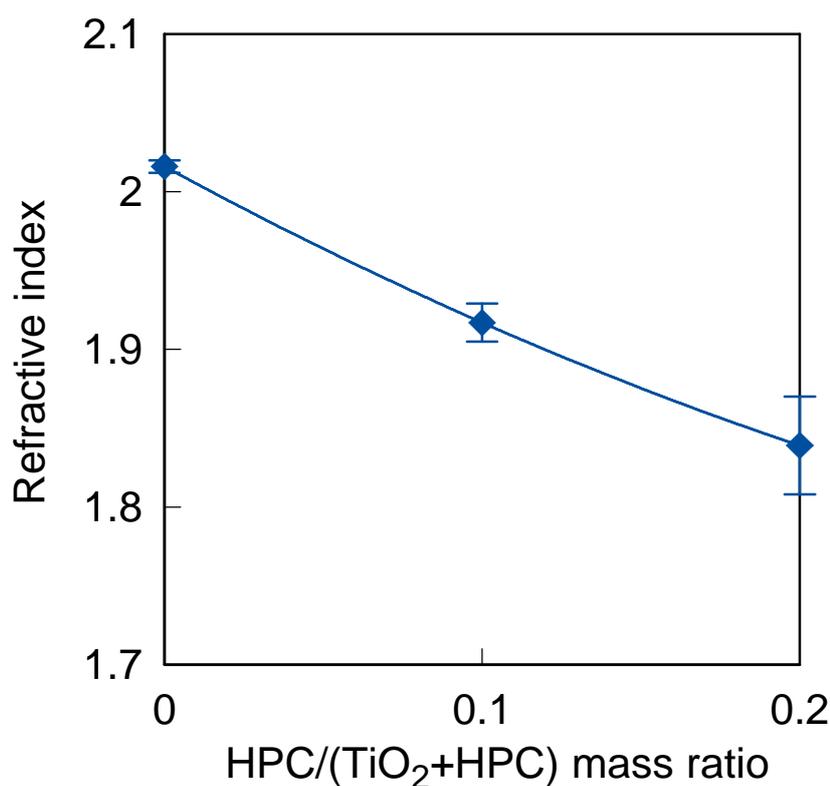


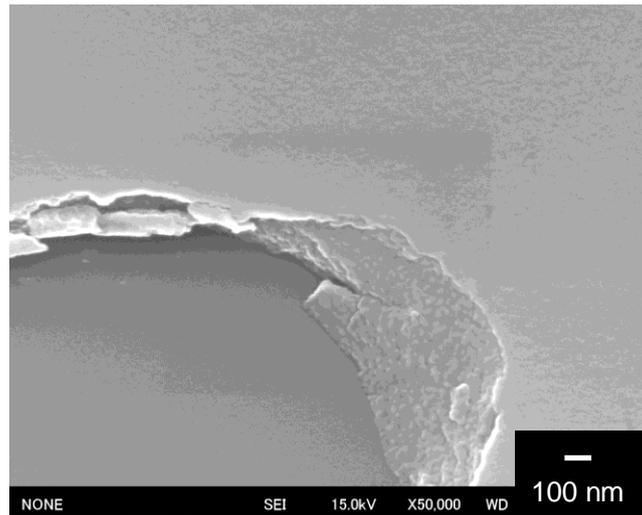
Figure 2.6 Relationship between refractive index and HPC/(TiO₂ + HPC) mass ratio of the films prepared from Solutions I on Si(100) substrates.

Table 2.3 Pencil hardness of the films deposited on Si(100) substrates.

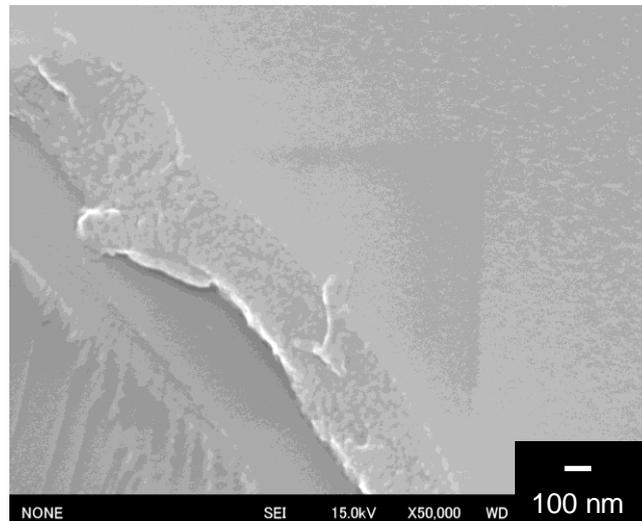
Solution	r_{HPC}	r_{HCl}	$r_{\text{H}_2\text{O}}$	Pencil hardness
Solution I	0	0.3	1.13	3B
	0.2	0.3	1.13	F
Solution II	0.2	0.1	1.13	<6B
	0.2	0.3	1.13	F
Solution III	0.2	0.1	0.38	F
	0.2	0.1	1.13	<6B
	0.2	0.1	1.51	<6B

$r_{\text{HPC}} = 0.2$ の溶液から作製した試料の面内引張応力は、 $r_{\text{HPC}} = 0$ の溶液から作製した試料の面内引張応力と比較して全熱処理過程において小さかった。

基板引き上げ速度 $0.5 - 7 \text{ cm min}^{-1}$ で作製した薄膜試料の屈折率を図 2.6 に示す。ただし、屈折率はエリプソメータを用いて測定した。 r_{HPC} の増加とともに、屈折率が低下した。基板回転速度 $6000 - 8000 \text{ rpm}$ で作製した薄膜試料の鉛筆硬度を表 2.3 に示す。 $r_{\text{HPC}} = 0$ の溶



(a)



(b)

Figure 2.7 FE-SEM images of the films prepared on Si(100) substrates from Solutions II of $r_{\text{HCl}} =$ (a) 0.1 and (b) 0.3 by spin-coating at 8,000 rpm.

液から作製した試料よりも $r_{\text{HPC}} = 0.2$ の溶液から作製した試料の方が鉛筆硬度が大きいことがわかる。

3-2 HCl 量の効果

種々の量の HCl を含有する Solution II の外観を表 2.2 に示す。モル比 $\text{HCl}/\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ (以下 r_{HCl}) = 0.03 以下で溶液は白濁し、 $r_{\text{HCl}} = 0.05$ 以上で溶液は無色透明であった。基板回転速度 8000 rpm で作製した薄膜試料の SEM 像を図 2.7 に示す。 r_{HCl} にかかわらず表面は平

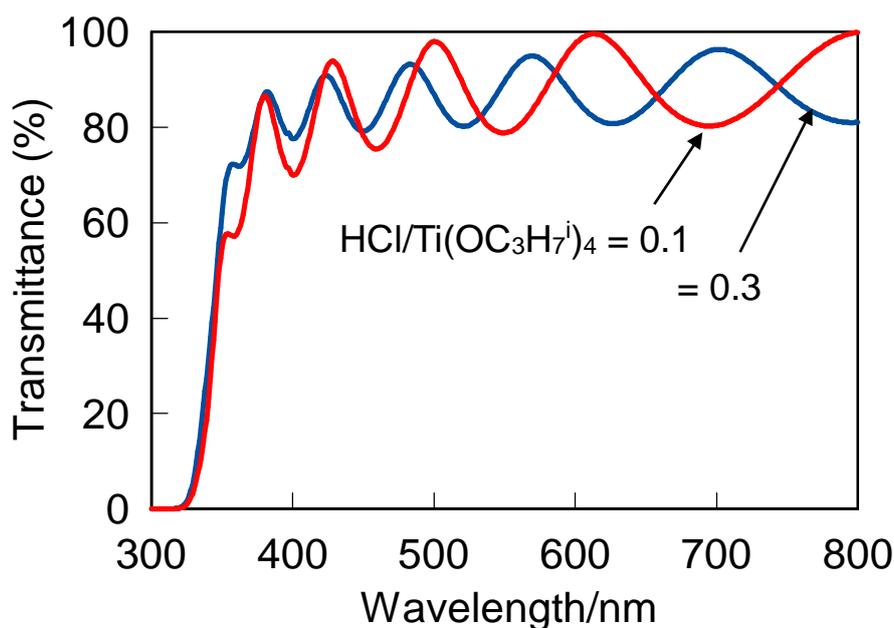


Figure 2.8 UV-visible optical absorption spectra of the films prepared from Solution II on silica glass substrates by dip-coating, followed by heat treatment at 120 °C for 24 h. The substrate withdrawal speed was 7 ($r_{\text{HCl}} = 0.1$) and 4 cm min^{-1} ($r_{\text{HCl}} = 0.3$).

滑であり、断面には粒径約 30 nm からなる組織が観察された。基板引き上げ速度 4 及び 7 cm min^{-1} で作製した薄膜試料の可視-紫外透過スペクトルを図 2.8 に示す。 r_{HCl} にかかわらず薄膜は可視域で透明であり、スペクトルには振幅の大きいリップルが見られた。 $r_{\text{HCl}} = 0.3$ の溶液から作製した試料の紫外域での透過率の減少は、同比 0.1 の溶液から作製した試料と比較してわずかに急であった。

Solution II から基板引き上げ速度 1 - 10 cm min^{-1} で作製した薄膜試料の膜厚を図 2.9 に示す。ただし、図中の×は亀裂の生じた膜の厚さ、●は亀裂の生じていない膜の厚さであり、どちらも触針式表面粗さ計を用いて測定した。 r_{HCl} の増加とともに、限界膜厚が減少した。

Solution II から基板回転速度 8000 rpm で作製した薄膜試料の面内応力を図 2.10 に示す。 r_{HCl} に関わらず、室温で面内引張応力が発生しており、昇温過程で面内引張応力が増加し、120°C での等温保持過程及び降温過程において面内引張応力はほぼ一定であった。 $r_{\text{HCl}} = 0.3$ の溶液から作製した試料の室温での面内引張応力は、 $r_{\text{HCl}} = 0.1$ の溶液から作製した試料の面内引張応力と比較して小さかった。しかしながら、 $r_{\text{HCl}} = 0.3$ の溶液から作製した試料の方が昇温過程において大きい応力増加率を示した。結果として、約 40°C で応力の大小関係が入れ替わり、40°C 以上では $r_{\text{HCl}} = 0.3$ の溶液から作製した試料の方が大きい面内引張応力をもつことがわかった。

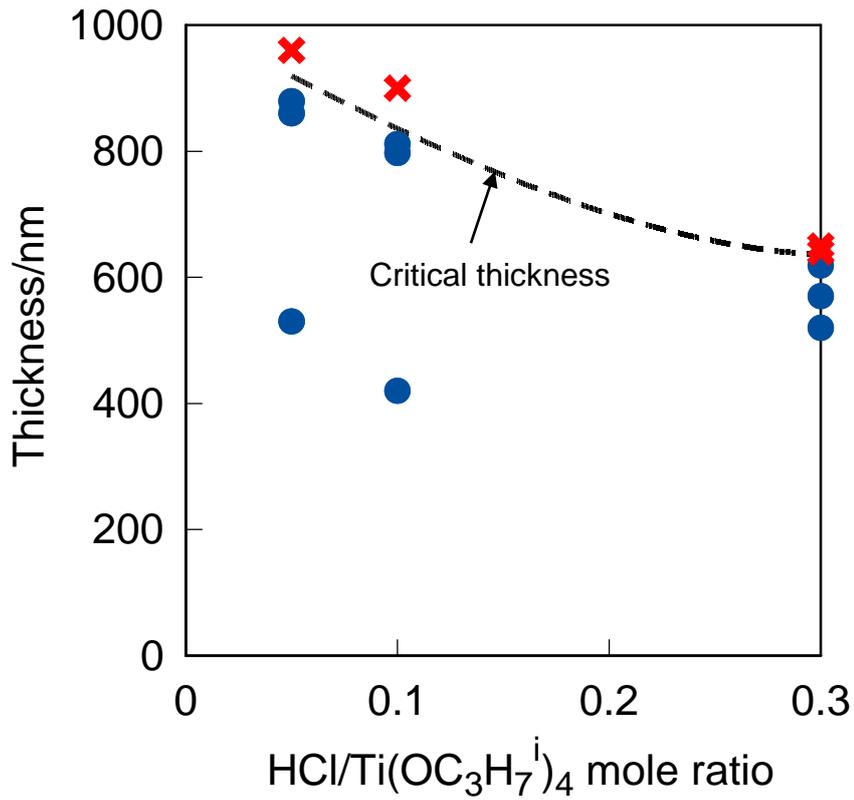


Figure 2.9 Dependence of thickness on HCl/Ti(OC₃H₇)₄ mole ratio for the films prepared on Si(100) substrates from Solutions II. The films were cracked (multiple sign) and not cracked (crack-free) (filled circle) during drying at 120 °C.

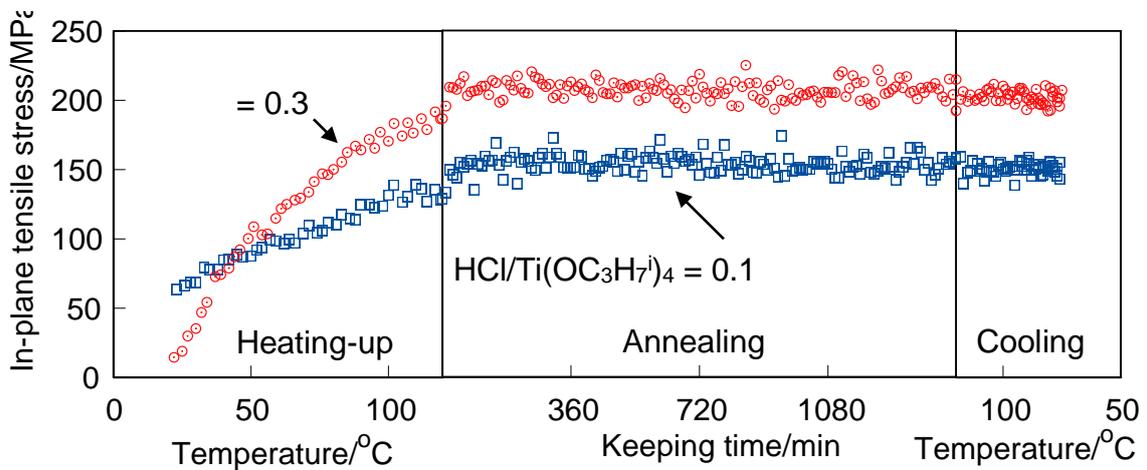


Figure 2.10 Variation in in-plane stress of the gel films prepared on Si(100) wafers by spincoating at 8,000 rpm from Solutions II of $r_{\text{HCl}} = 0.1$ (open square) and 0.3 (open circle) during drying process.

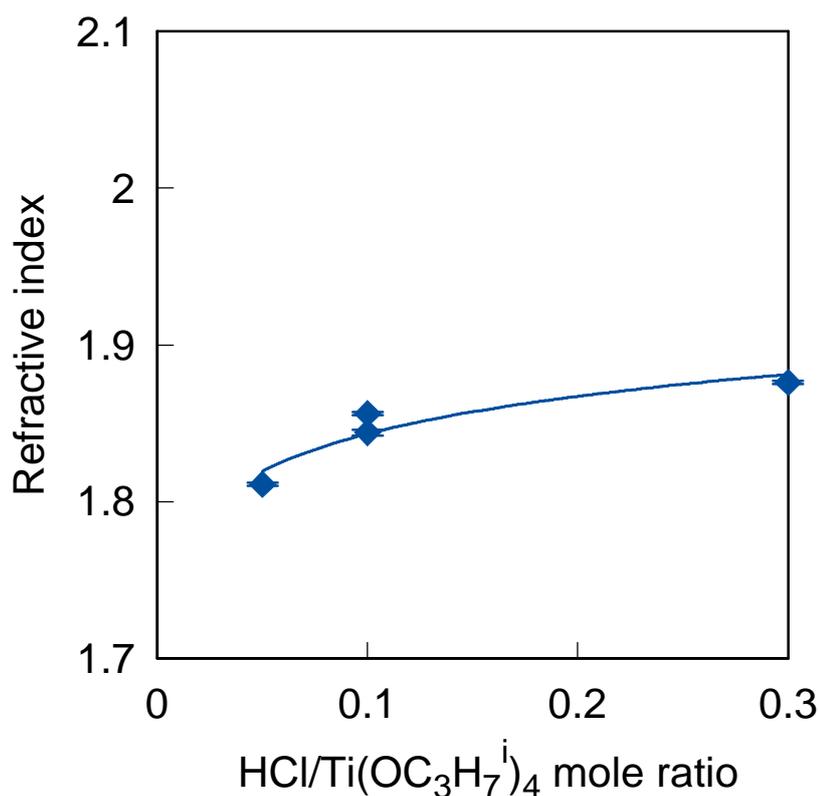


Figure 2.11 Relationship between refractive index and HCl/Ti(OC₃H₇)₄ mole ratio of the films prepared from Solutions II on Si(100) substrates.

基板引き上げ速度 1 - 9 cm min⁻¹ で作製した薄膜試料の屈折率を図 2.11 に示す。ただし、屈折率はプリズムカップラを用いて測定した。 r_{HCl} の増加とともに屈折率が増加した。基板回転速度 8000 rpm で作製した薄膜試料の鉛筆硬度を表 2.3 に示す。 $r_{\text{HCl}} = 0.1$ の溶液から作製した試料より $r_{\text{HCl}} = 0.3$ の溶液から作製した試料の方が鉛筆硬度が大きいことがわかる。

3-3 H₂O 量の効果

種々の量の H₂O を含有する Solution III の外観を表 2.2 に示す。モル比 H₂O/Ti(OC₃H₇)₄ (以下 $r_{\text{H}_2\text{O}}$) = 1.51 以上の溶液はゲル化し、 $r_{\text{H}_2\text{O}} = 1.88$ の溶液は 24 h 以内に溶液はゲル化した。基板回転速度 6000 - 8000 rpm で作製した薄膜試料の SEM 像を図 2.12 に示す。 $r_{\text{H}_2\text{O}}$ にかかわらず表面は平滑であり、断面には粒径約 30 nm からなる組織が観察された。基板引き上げ速度 1 - 7 cm min⁻¹ で作製した薄膜試料の可視-紫外透過スペクトルを図 2.13 に示す。 $r_{\text{H}_2\text{O}}$ にかかわらず薄膜は可視域で透明であり、スペクトルには振幅の大きいリップルが見られた。

Solution III から基板引き上げ速度 1 - 10 cm min⁻¹ で作製した薄膜試料の膜厚を図 2.14 に

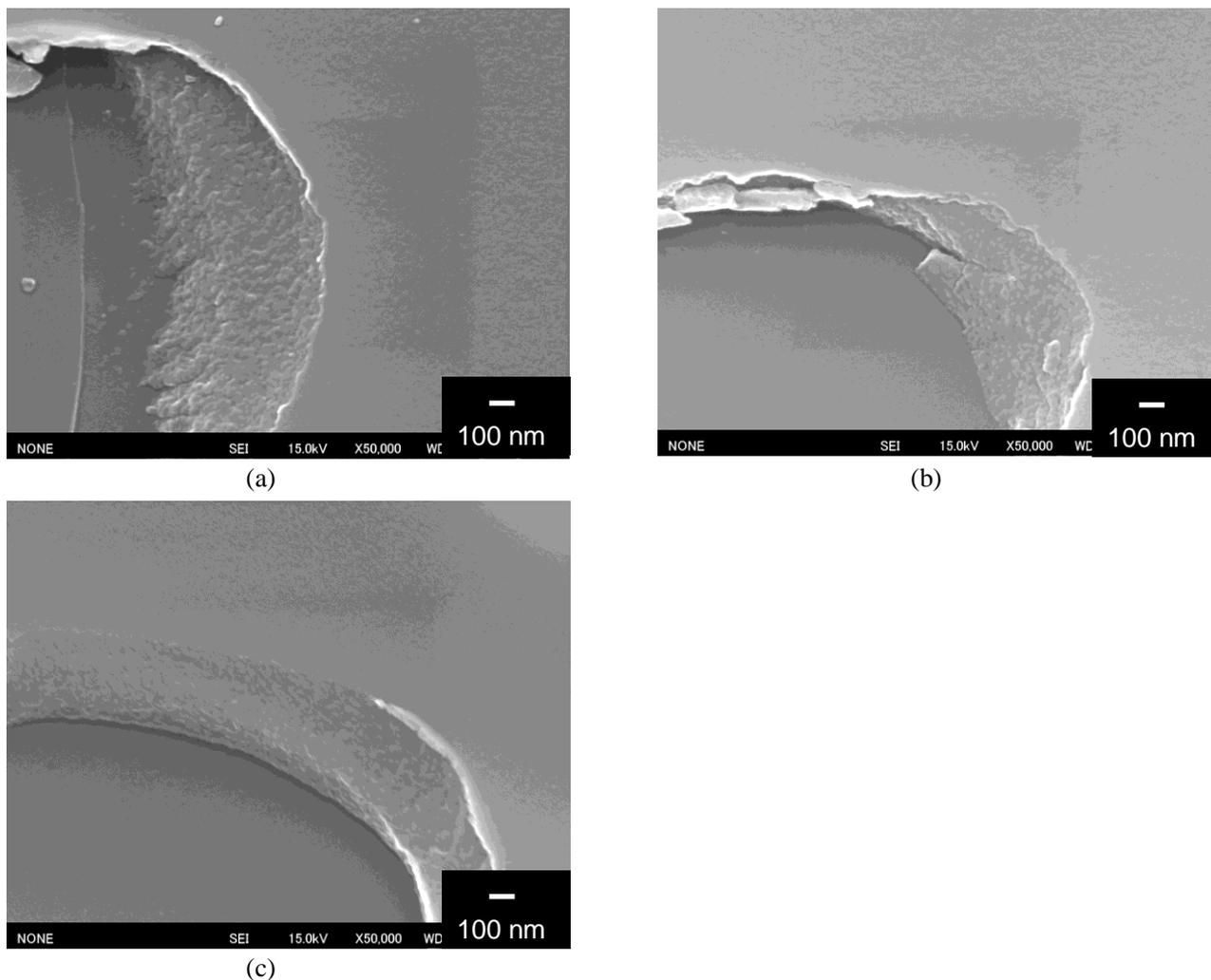


Figure 2.12 FE-SEM images of the films prepared on Si(100) substrates from Solutions III of $r_{\text{H}_2\text{O}} =$ (a) 0.38, (b) 1.13 and (c) 1.51. The spinning rate was 6,000, 8,000 and 8,000 rpm for $r_{\text{H}_2\text{O}} = 0.38, 1.13$ and 1.51, respectively

示す。ただし、図中の×は亀裂の生じた膜の厚さ、●は亀裂の生じていない膜の厚さであり、どちらも触針式表面粗さ計を用いて測定した。 $r_{\text{H}_2\text{O}}$ の増加とともに、 $r_{\text{H}_2\text{O}} \cong 1.1$ まで限界膜厚は増加したが、 $r_{\text{H}_2\text{O}} \cong 1.1$ での極大値を境として、 $r_{\text{H}_2\text{O}}$ の増加とともに限界膜厚は減少した。

Solution III から基板回転速度 6000 – 8000 rpm で作製した薄膜試料の面内応力を図 2.15 に示す。 $r_{\text{H}_2\text{O}}$ にかかわらず室温で面内引張応力が発生しており、昇温過程で面内引張応力が増加し、120°C での等温保持過程及び降温過程において面内引張応力はほぼ一定であった。 $r_{\text{H}_2\text{O}} = 0.38$ の溶液から作製した試料が室温において最も高い面内引張応力を示し、昇温過程において急激に面内引張応力が増加したが、約 45°C で応力の増加が見られなくなっ

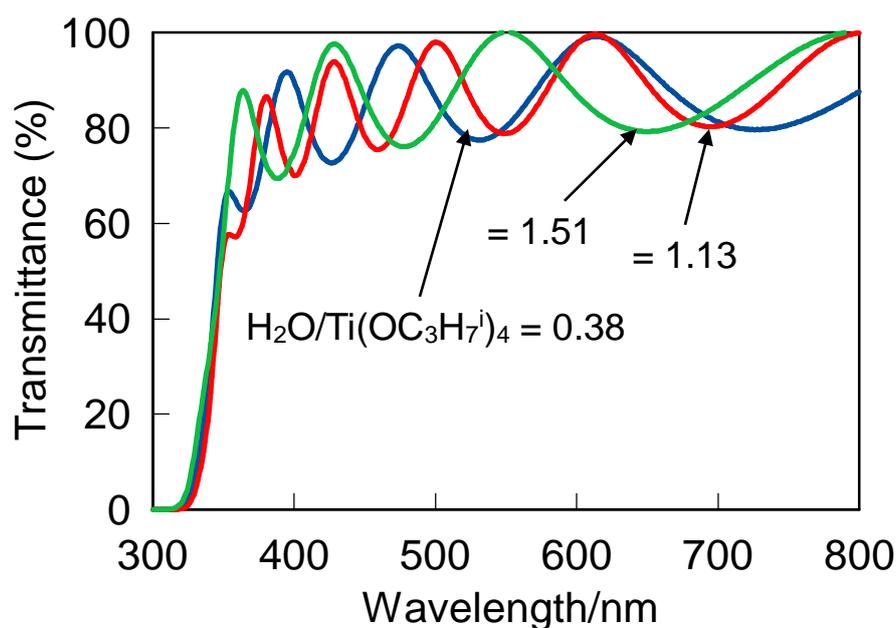


Figure 2.13 UV-visible optical absorption spectra of the films prepared from Solution III on silica glass substrates by dip-coating, followed by heat treatment at 120 °C for 24 h. The substrate withdrawal speed was 7 ($r_{\text{H}_2\text{O}} = 0.38$), 7 ($r_{\text{H}_2\text{O}} = 1.13$) and 1 cm min^{-1} ($r_{\text{H}_2\text{O}} = 1.51$)

た。それに対して同比 1.13 及び 1.51 の溶液から作製した試料は、低い面内応力を室温で持つものの、昇温過程において緩やかな面内引張応力の増加を示し、 $r_{\text{H}_2\text{O}} = 1.13$ の溶液から作製した試料は約 120°C で、 $r_{\text{H}_2\text{O}} = 1.51$ の溶液から作製した試料は約 95°C で、 $r_{\text{H}_2\text{O}} = 0.38$ の溶液から作製した試料と同程度の面内引張応力をもった。その結果、 $r_{\text{H}_2\text{O}} = 1.13$ の溶液から作製した試料は、 $r_{\text{H}_2\text{O}} = 0.38$ の溶液から作製した試料と同程度の面内引張応力を等温保持過程、降温過程でもち、一方、 $r_{\text{H}_2\text{O}} = 1.51$ の溶液から作製した試料は、約 95°C で $r_{\text{H}_2\text{O}} = 0.38$ の溶液から作製した試料と面内引張応力の大小関係が逆転し、最も大きい面内引張応力をもち続けた。また、 $r_{\text{H}_2\text{O}} = 1.13$ と 1.51 の溶液から作製した試料を比較すると、室温から約 60°C までは同程度の面内引張応力をもつが、60°C 以上では $r_{\text{H}_2\text{O}} = 1.51$ の溶液から作製した試料の方が大きい応力増加率をもち、その結果、 $r_{\text{H}_2\text{O}} = 1.51$ の溶液から作製した試料の方が $r_{\text{H}_2\text{O}} = 1.13$ の溶液から作製した試料よりも大きい面内引張応力をもった。

基板引き上げ速度 1 - 9 cm min^{-1} で作製した薄膜試料の屈折率を図 2.16 に示す。ただし、屈折率はプリズムカプラを用いて測定した。 $r_{\text{H}_2\text{O}}$ に関わらず屈折率は一定であった。基板回転速度 6000 - 8000 rpm で作製した薄膜試料の鉛筆硬度を表 2.3 に示す。鉛筆硬度は $r_{\text{H}_2\text{O}} = 0.38$ の溶液から作製した試料で最も大きく、 $r_{\text{H}_2\text{O}} = 1.13$ 、1.51 の溶液から作製した試料では 6B 以下と小さいことがわかった。

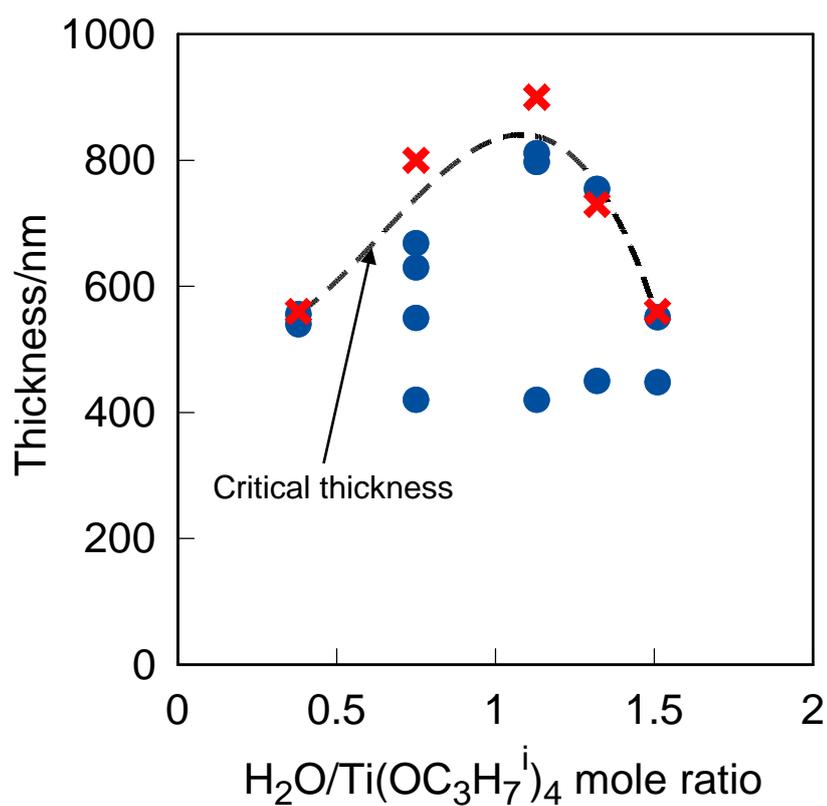


Figure 2.14 Dependence of thickness on $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ mole ratio for the films prepared on Si(100) substrates from Solutions III. The films were cracked (multiple sign) and not cracked (crack-free) (filled circle) during drying at 120 °C

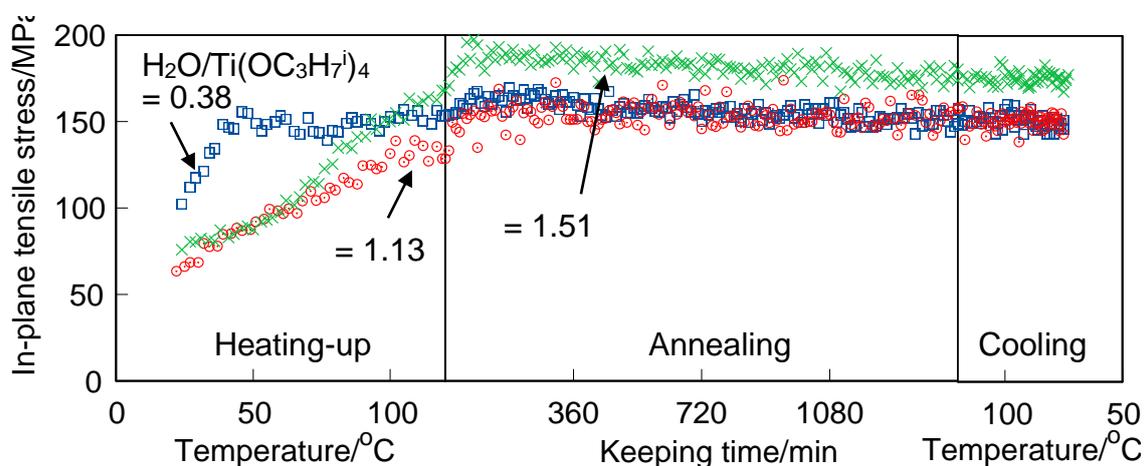


Figure 2.15 Variation in in-plane stress of the gel films prepared on Si(100) wafers by spincoating from Solutions III of $r_{\text{H}_2\text{O}} = 0.38$ (open square), 1.13 (open circle) and 1.51 (multiple sign) during drying process. The spinning rate was 6,000, 8,000 and 8,000 rpm for $r_{\text{H}_2\text{O}} = 0.38$, 1.13 and 1.51, respectively.

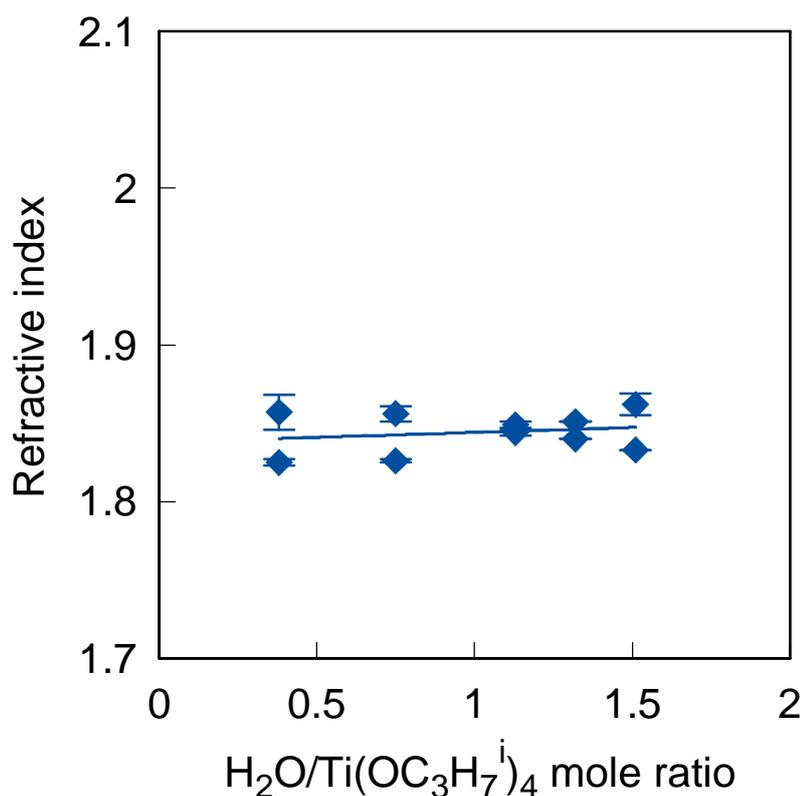


Figure 2.16 Relationship between refractive index and $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ mole ratio of the films prepared from Solutions III on Si(100) substrates.

3-4 アルコキシド及び溶媒の種類の効果

種々のチタンアルコキシドから作製した Solution IV の外観を表 2.2 に示す。溶媒($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 、 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$)とアルコキシド($\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$)の組み合わせにかかわらず、溶液は無色透明であった。Solution IV から基板引き上げ速度 $3 - 20 \text{ cm min}^{-1}$ で作製した試料の膜厚と屈折率を図 2.17、2.18 にそれぞれ示す。図中の×は亀裂の生じた膜の厚さ、●は亀裂の生じていない膜の厚さであり、どちらも触針式表面粗さ計を用いて測定した。▲及び◆は亀裂の生じていない膜の膜厚及び屈折率であり、それぞれエリプソメータ及びプリズムカプラを用いて測定した。溶媒($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 、 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$)とアルコキシド($\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$)の組み合わせにかかわらず試料の限界膜厚はほぼ等しく 600 nm よりも少し小さかった。屈折率は、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ または $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を使用して作製した試料においてやや高かった。

種々のアルコールを溶媒として作製した Solution V の外観を表 2.2 に示す。いずれのアルコールを溶媒としても溶液は無色透明であった。ただし、 $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ を溶媒としたコーティング液の粘度は非常に高く、成膜後の乾燥過程で剥離が生じ、各種測定を行えなかった。

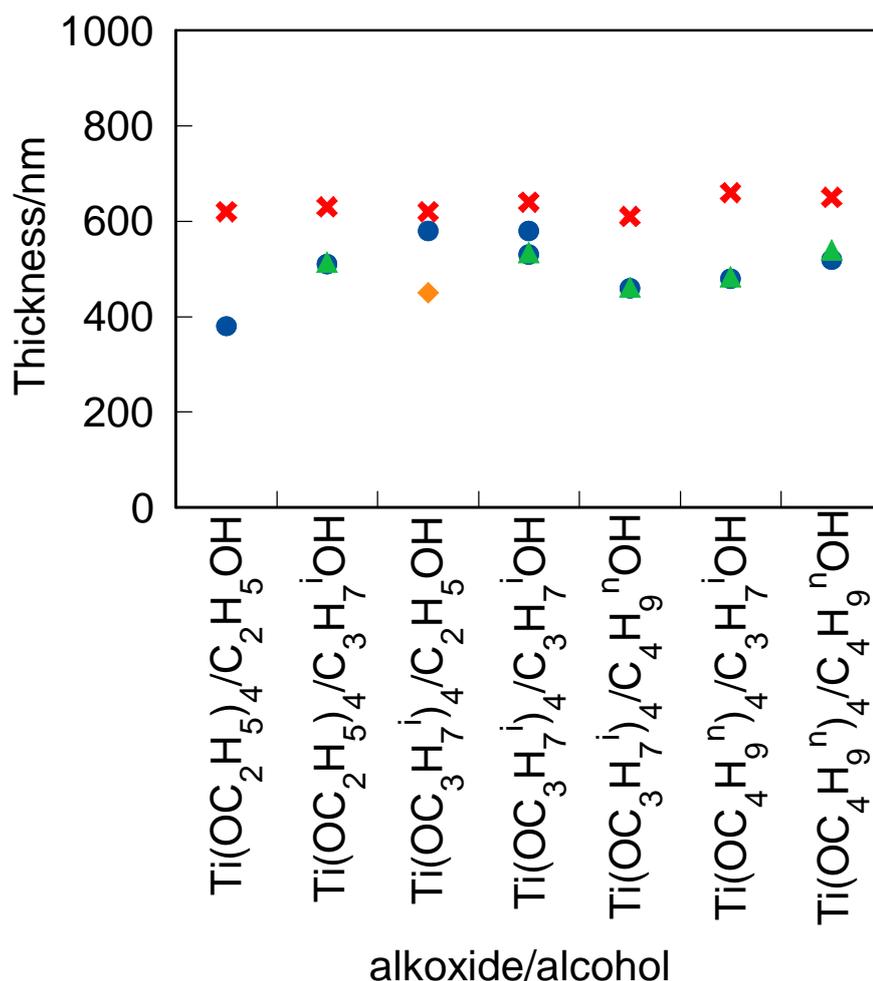


Figure 2.17 Dependence of thickness on various alkoxydes and alcohol (solvent) for the films prepared on Si(100) substrates from Solutions IV. The thickness of crack-free films were measured by surface profilometer (filled circle), ellipsometer (filled triangle) and prism coupler (filled diamond). The thickness of cracked films were measured by surface profilometer (multiple sign).

Solution V から基板引き上げ速度 $3 - 20 \text{ cm min}^{-1}$ で作製した薄膜試料の膜厚と屈折率を図 2.19、2.20 に示す。図中の×は亀裂の生じた膜の厚さ、●は亀裂の生じていない膜の厚さであり、どちらも触針式表面粗さ計を用いて測定した。▲及び◆は亀裂の生じていない膜の膜厚及び屈折率であり、それぞれエリプソメータ及びプリズムカプラを用いて測定した。*sec*-C₄H₉OH 及び *i*-C₄H₉OH を溶媒として作製した試料の限界膜厚は 700 nm であり、他の溶媒を使用して作製した試料と比較して大きかった。すなわち、C₂H₅OH, *i*-C₃H₇OH, *n*-C₃H₇OH, *n*-C₄H₉OH を溶媒として作製した試料の限界膜厚は約 600 nm、CH₃OH を溶媒として作製した試料の限界膜厚は約 500 nm と小さかった。C₂H₅OH を溶媒として作製した試料は高い屈

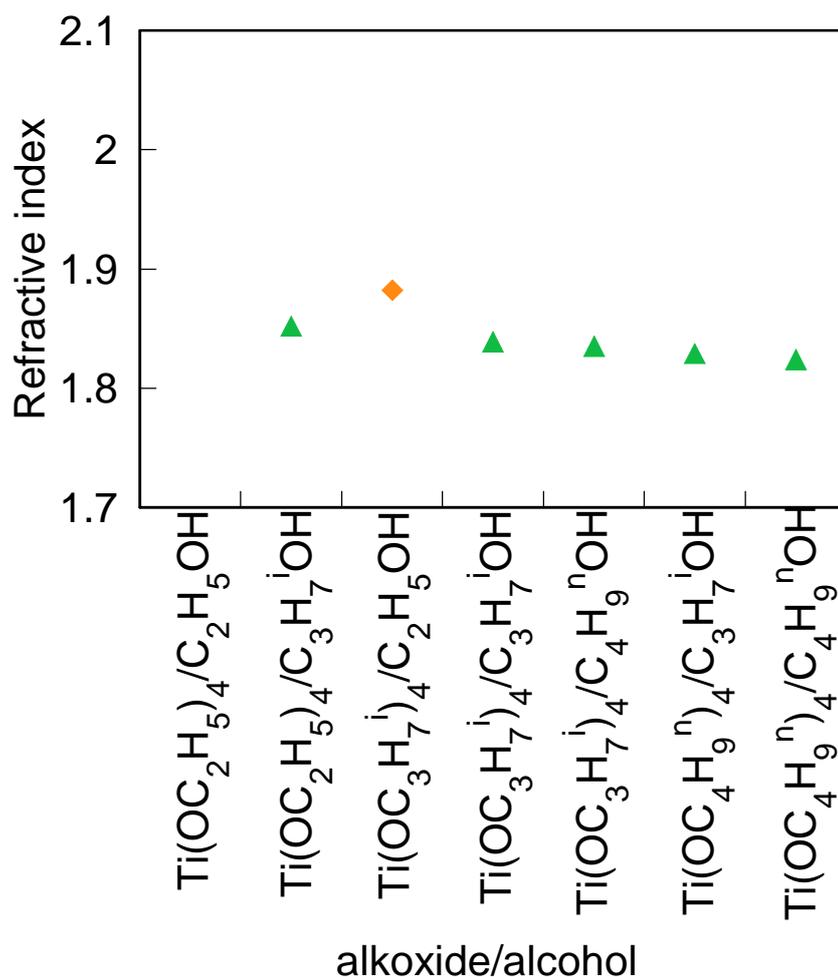


Figure 2.18 Relationship between refractive index and various alkoxides and alcohol (solvent) for the films prepared from Solutions IV on Si(100) substrates. The refractive indices of films were measured by ellipsometer (filled triangle) and prism coupler (filled diamond).

折率をもち、それ以外の試料の屈折率はほぼ同じであった。

4. 考察

4-1 HPC 量の効果

Solution I から作製した薄膜の限界膜厚は r_{HPC} の増加とともに増加した(図 2.4)。すなわち、 r_{HPC} の増加とともに、120°C での乾燥過程で亀裂が発生しにくくなった。120°C までの昇温過程、あるいは 120°C で保持する過程で発生する面内引張応力が亀裂発生の原因である。図 2.5 に見られるように、昇温過程における応力の増大率、ならびに昇温過程と等温保持過程での応力は、 $r_{\text{HPC}} = 0.2$ の溶液から作製したゲル膜の方が、 $r_{\text{HPC}} = 0$ の溶液から

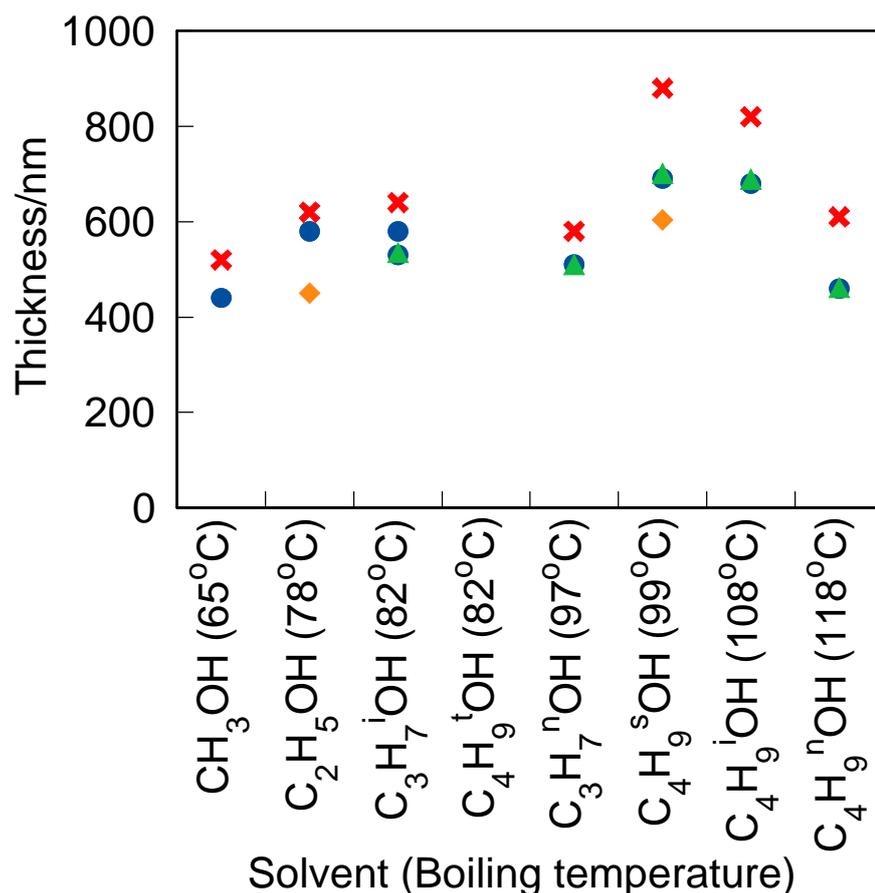


Figure 2.19 Dependence of thickness on various solvent for the films prepared on Si(100) substrates from Solutions V. The thickness of crack-free films were measured by surface profilometer (filled circle), ellipsometor (filled triangle) and prism coupler (filled diamond). The thickness of cracked films were measured by surface profilometer (multiple sign).

作製したゲル膜より小さく、このことが、 r_{HPC} の増加にともなう限界膜厚の増大の原因であると判断できる。

面内引張応力は、基板表面に拘束された膜が溶媒の蒸発と脱水縮合反応により、面内方向でも収縮しようとするために発生する[7]。HPCは有機高分子であるために柔軟性が高く、膜の構造緩和を誘起する働きをもつ。また、HPCのOH基あるいはC-O-C基は、チタノキサンポリマーあるいはチタニアナノ粒子表面がもつTi-OH基と水素結合し、Ti-OH基間での脱水縮合反応の進行を妨害する働きをもつ。これらの働きによって、昇温過程における応力の増大率、ならびに昇温過程と等温保持過程での応力の値がHPCの添加によって低減されたものと考えられる。

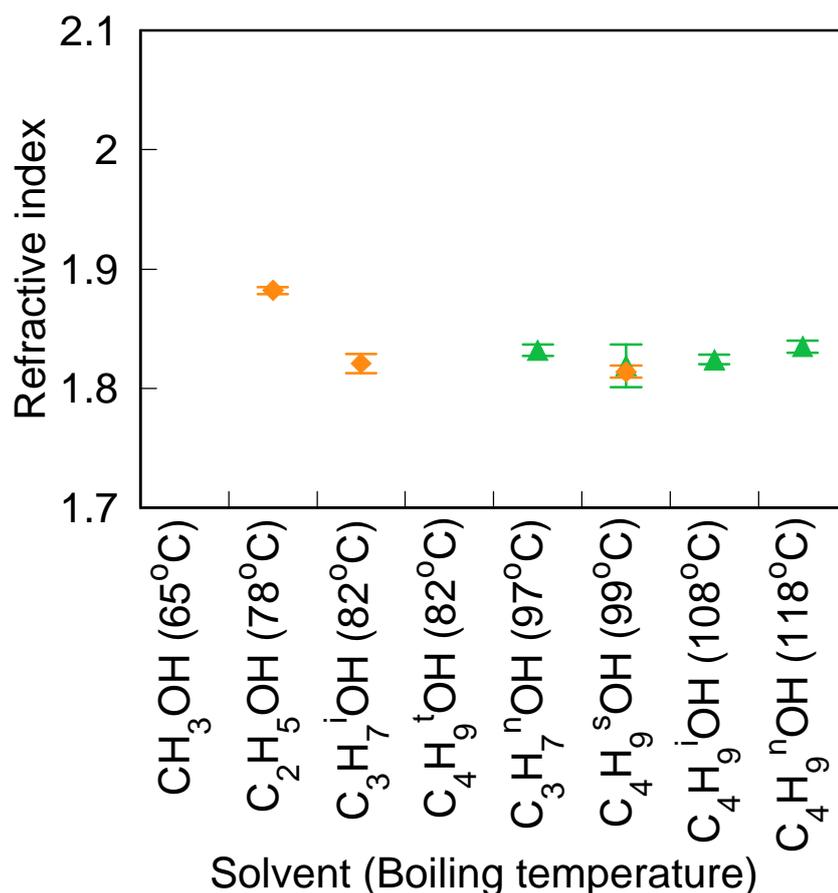


Figure 2.20 Relationship between refractive index and various solvent for the films prepared from Solutions V on Si(100) substrates. The refractive indices of films were measured by ellipsometer (filled triangle) and prism coupler (filled diamond).

ところで、柔軟性に富む有機高分子の導入によって薄膜の硬度は減少すると一般には予想されるが、本研究で作製した薄膜においては、 r_{HPC} を 0 から 0.2 に増やすと鉛筆硬度が増大した(表 2.3、Solution I)。Kusabe らも HPC-Ti(OC₃H₇)₄-H₂O-HCl-C₃H₇iOH 溶液から作製されるハイブリッド薄膜の鉛筆硬度が $r_{\text{HPC}} = 0.2$ で最大値となることを報告している[4]。この原因は明らかでないが、HPC 無添加の薄膜は脆性をもつチタニアナノ粒子からなる多孔質膜であるのに対し、HPC を少量添加することによって、チタニアナノ粒子間のすき間を HPC が埋め、その結果、薄膜の靱性が増大した可能性がある。Zhao らは IR 吸収スペクトル測定によって、Ti(OC₄H₉)₄-HPC-HNO₃-H₂O-C₂H₅OH 溶液中で HPC のアルコキシ環が開環し、Ti 原子に配位すること、その結果、TiO₂ 粒子の凝集が妨げられることを明らかにした。実際、それらの溶液から作製し、500°C で焼成した膜における粒径は、HPC 量とともに減少した[8]。Zhao らの以上の結果は、チタニアと HPC のハイブリッド化の過程でチ

タニアナノ粒子の粒径は減少し、その粒子間のすき間に HPC が介在する可能性を支持する。

4-2 HCl 量の効果

Solution II から作製した薄膜の限界膜厚は r_{HCl} の増加とともに減少した(図 2.9)。図 2.10 に見られるように、ゲル膜の昇温過程での面内引張応力の増大率は $r_{\text{HCl}} = 0.3$ の方が $r_{\text{HCl}} = 0.1$ よりも大きく、これが r_{HCl} の増加に伴う限界膜厚の減少の原因であると判断される。昇温過程における面内引張応力の増加率が r_{HCl} の増加とともに増大するのは、 r_{HCl} が大きい方が、昇温過程で膜が緻密化しやすいためと推測される。このことは、屈折率、鉛筆硬度、光吸収スペクトルからも読み取れる。すなわち、 120°C で乾燥した薄膜の屈折率と鉛筆硬度は r_{HCl} の増加とともに増大し(図 2.11、表 2.3、Solution II)、乾燥膜の光吸収スペクトルの紫外部において、 $r_{\text{HCl}} = 0.3$ の方が $r_{\text{HCl}} = 0.1$ よりも急峻な減少を示した(図 2.8)。これらの事実は、 r_{HCl} 量が多い方が乾燥膜の密度が高いこと、さらには、乾燥過程での緻密化の進行度合いが高い可能性があることを示唆している。

r_{HCl} が大きい方が昇温過程における膜の緻密化が進行しやすいとすれば、その原因は何か。Kallala らは $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ を種々の濃度の HCl を含む溶液下で加水分解・縮合反応することによって得られる無機高分子を SAXS 測定することによって、HCl 濃度の増加にともない、無機高分子のサイズとフラクタル次元が減少することを報告している[9, 10]。実際、乾燥膜の光吸収スペクトル(図 2.8)において $r_{\text{HCl}} = 0.3$ の方が $r_{\text{HCl}} = 0.1$ よりも急峻な減少を示すことは、 TiO_2 粒子径が HCl 量とともに減少することを示唆している。粒子径が小さいと気孔径も小さく、さらに、粒子表面の Ti-OH 基の総数も大きくなるため、昇温過程で縮合反応が進行しやすい、すなわち、膜が緻密化しやすくなる可能性がある。

さらに、HCl 量の増加とともに架橋度が減少しポリメリックなものとなると考えると、成膜時の膜がより緻密なものとなる可能性がある。昇温過程で膜の面内方向に発生する応力は、膜の面内に発生するひずみと膜のヤング率の積であるため、膜がより緻密であってヤング率が高ければ、その分、昇温過程における応力の増加率は大きくなる。このこともまた、HCl 量の増加とともに昇温過程における応力の増加率が大きくなる原因の 1 つと考えられる。

4-3 H₂O 量の効果

Solution III から作製した薄膜の限界膜厚は、 $r_{\text{H}_2\text{O}}$ の増加とともに、 $r_{\text{H}_2\text{O}} = 0.38 - 1.13$ で一旦増大し、 $r_{\text{H}_2\text{O}} = 1.13 - 1.51$ で減少した(図 2.14)。限界膜厚のこのような $r_{\text{H}_2\text{O}}$ 依存性を、ゲ

ル膜の昇温・等温保持過程での面内応力変化の観点から検討する。

まず、 $r_{\text{H}_2\text{O}}$ の増加とともに限界膜厚が増大した $r_{\text{H}_2\text{O}} = 0.38 - 1.13$ の範囲についてであるが、 $r_{\text{H}_2\text{O}} = 0.38$ および 1.13 の溶液から作製したゲル膜の昇温過程での応力の変化を比較すると(図 2.15)、 $r_{\text{H}_2\text{O}} = 0.38$ では約 45°C までの昇温過程で急激な応力の増加が見られたのに対し、 $r_{\text{H}_2\text{O}} = 1.13$ では昇温過程での応力の増加が緩やかであった。昇温過程での急激な応力の増加が、 $r_{\text{H}_2\text{O}} = 0.38$ の溶液から作製したゲル膜の限界膜厚を小さくしたものと考えられる。 $r_{\text{H}_2\text{O}}$ が小さいと、 TiO_2 微粒子がより架橋度の小さいポリメリックなものとなり、気孔径が小さく、その結果、昇温過程における縮合反応が進みやすくなる可能性がある。これが $r_{\text{H}_2\text{O}} = 0.38$ の溶液から作製したゲル膜が、昇温過程でより急激な応力の増加を示す原因であると考えられる。

次に、 $r_{\text{H}_2\text{O}}$ の増加とともに限界厚膜が増大した $r_{\text{H}_2\text{O}} = 1.13 - 1.51$ の範囲についてであるが、 $r_{\text{H}_2\text{O}} = 1.13$ および 1.51 の溶液から作製したゲル膜の昇温過程での応力変化を比較すると、 $r_{\text{H}_2\text{O}} = 1.51$ の溶液から作製したゲル膜の方が、昇温過程での応力増加量が大きく、また、 120°C における応力も大きいことがわかる(図 2.15)。このことが、 $r_{\text{H}_2\text{O}} = 1.51$ の溶液から作製した膜の限界膜厚が小さくなった原因であると推察される。表 2.2 に見られるように、溶液のゲル化時間は $r_{\text{H}_2\text{O}}$ の増加とともに短くなった。これは、 $r_{\text{H}_2\text{O}}$ の増加とともにアルコキシドの加水分解の程度が大きくなり、その分縮合反応の進行度合いも大きくなるためと考えられる。ゲル膜においても、 $r_{\text{H}_2\text{O}}$ が大きく、OH 基の数が多ければ、昇温過程で縮合反応が進行しやすくなる可能性がある。また、水はアルコールよりも大きい表面張力をもつため、溶媒蒸発過程で発生する毛管力を大きくするはたらきをもつが、 $r_{\text{H}_2\text{O}}$ が大きければゲル膜中に残存する水の量も多くなり、ゲル膜からの溶媒蒸発過程で発生する毛管力が大きくなる可能性がある。これらが $r_{\text{H}_2\text{O}} = 1.51$ の溶液から作製したゲル膜の昇温過程で発生する応力が、 $r_{\text{H}_2\text{O}} = 1.13$ の溶液から作製したゲル膜のそれよりも大きかった原因ではないかと推察される。

4-4 溶媒及びアルコキシドの種類の効果

溶媒とアルコキシドの種々の組み合わせをもつ Solution IV から作製した薄膜の限界膜厚は、溶媒やアルコキシドの種類によらずほぼ等しかった(図 2.17)。また、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ と種々の溶媒を組み合わせた Solution V から作製した薄膜の限界膜厚は、*sec*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ や *i*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ を溶媒として作製した場合、 CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, *i*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, *n*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ を溶媒として作製した場合よりも大きかった(図 2.19)。限界膜厚が大きい理由をゲル膜の乾燥過程か

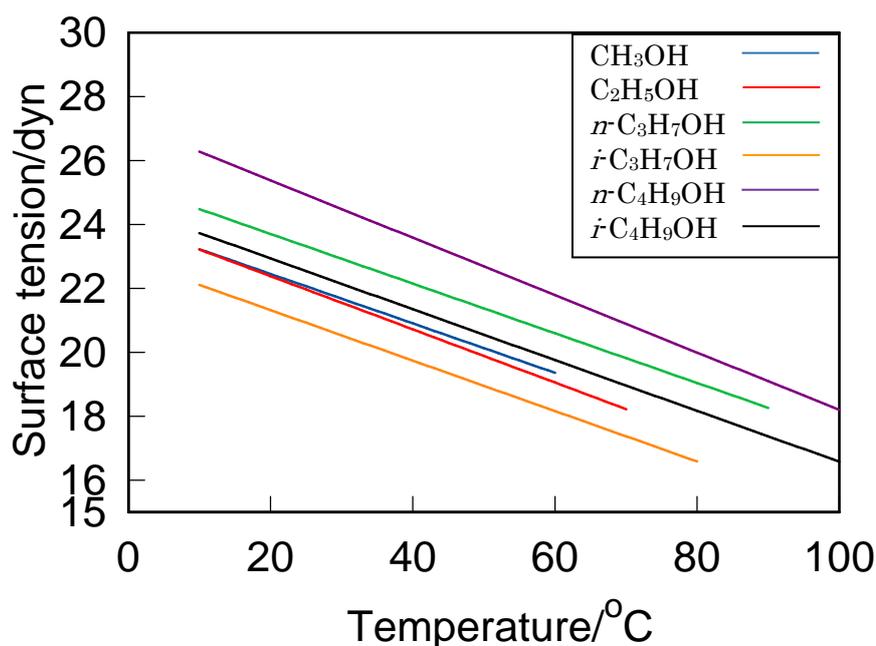
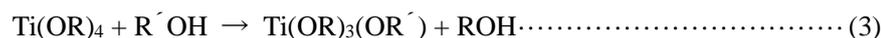


Figure 2.21 Literature data of the surface tension of methanol (blue line), ethanol (red line), *n*-propanol (green line), isopropanol (orange line), *n*-butanol (purple line) and isobutanol (black line) [11].

ら考えると、アルコールの高い沸点はアルコールの蒸発を緩やかにし、アルコールに対する水の蒸発割合を多くする。水はアルコールよりも大きい表面張力をもつため、溶媒蒸発過程で発生する毛管力を大きくするはたらきをもつ。すなわち、アルコールの沸点が高いほどアルコールの蒸発に対する水の蒸発が促進されるため、溶媒(アルコール + 水)の表面張力が小さくなると考えられる。そして、アルコールの表面張力が小さいほど溶媒の表面張力が小さいと考えられる。図 2.21 に本研究で使用した溶媒(CH₃OH(青線)、C₂H₅OH(赤線)、*n*-C₃H₇OH(緑線)、*i*-C₃H₇OH(橙線)、*n*-C₄H₉OH(紫線)、*i*-C₄H₉OH(黒線))の表面張力を示す[11]。図 2.21 からわかるように、直鎖のアルコール(*n*-C₃H₇OH、*n*-C₄H₉OH)は直鎖でないアルコール(*i*-C₃H₇OH、*i*-C₄H₉OH)と比較して表面張力が大きい。また、主鎖の長さが長いほど、アルコールの沸点は高い。すなわち、表面張力が低く、沸点が高い溶媒である *i*-C₄H₉OH を使用して作製した薄膜の限界膜厚は大きく。一方で、表面張力が高く、沸点が低い溶媒である CH₃OH を使用して作製した薄膜の限界膜厚は小さくなったと考えられる。

屈折率は C₂H₅OH や Ti(OC₂H₅)₄ を使用することにより大きくなった(図 2.18、2.20)。一般にアルコキシド Ti(OR)₄ と異なるアルコキシ基 R' をもつアルコール R'OH を溶媒とすると、式(3)に示す配位子交換反応が生じる。



例えば、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ を溶媒とする溶液中ではアルコキシドの、アルコキシ基の一部がエトキシ基($-\text{OC}_2\text{H}_5$)に置き換わる。アルコキシ基のサイズが(相互作用も含めて)小さいほどチタニア粒子中の Ti 濃度は高いといえ、すなわち、薄膜中の Ti 濃度は、エトキシ基を持つもので最も高くなると考えられ、これが薄膜に高い屈折率を与える原因であると推察される。

5. 結論

種々の組成をもつチタンアルコキシド-ヒドロキシプロピルセルロース(HPC)-HCl-H₂O-アルコール溶液から HPC-TiO₂ ハイブリッド薄膜を作製し、限界膜厚と屈折率を調べた。Ti(OC₃H₇)₄-HPC-HCl-H₂O-*i*-C₃H₇OH 溶液から作製される薄膜において、溶液中の HPC 量の増加とともに膜の限界膜厚は増加し、屈折率は低下し、HCl 量の増加とともに膜の限界膜厚は減少し、屈折率は増加した。また、溶液中の H₂O 量の増加とともに膜の限界膜厚は一旦増加し、その後減少し、また、膜の屈折率はほぼ一定であった。限界膜厚の増加は、昇温時及び 120°C での保持時における面内引張応力の低い値や増加率の低下によって、膜に亀裂が生じにくくなったためと考えられる。

チタンアルコキシド(Ti(OC₂H₅)₄, Ti(OC₃H₇)₄, Ti(OC₄H₉)₄)とアルコール(CH₃OH, C₂H₅OH, *i*-C₃H₇OH, *n*-C₃H₇OH, *sec*-C₄H₉OH, *i*-C₄H₉OH, *n*-C₄H₉OH)を組み合わせた溶液から作製される HPC-TiO₂ ハイブリッド薄膜において、限界膜厚は、アルコキシドの種類には依存せず、溶媒の種類によってのみ増減した。その限界膜厚は *sec*-C₄H₉OH 及び *i*-C₄H₉OH を溶媒とした薄膜で最も大きく、約 700 nm であった。また、アルコキシドとして Ti(OC₂H₅)₄ を、溶媒として C₂H₅OH を使用したときに屈折率が高かった。

文献

1. J. S. Kim, S. C. Yang, B. S. Bae, *Chem. Mater.*, **22**, 3549 (2010)
2. Y. G. Ju, G. Almuneau, T. H. Kim, B. W. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 2546 (2006)
3. V. J. Nagpal, R. M. Davis, *J. Mater. Res.*, **10**, 3068 (1995)
4. M. Kusabe, H. Kozuka, S. Abe, H. Suzuki, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **44**, 111 (2007)
5. G G Stoney, *Proc R Soc Lond A*, **82**, 172 (1909)
6. W. A. Brantly, *J. Appl. Phys.*, **44**, 534 (1973)
7. H. Kozuka, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **40**, 287 (2006)

8. G. Zhao, Q. Tian, Q. Liu, G. Han, *Surf. Coat. Technol.*, **198**, 55 (2005)
9. M. kallala, C. Sanchez, B. Cabane, *J. Non-Cryst. Solids*, **147&148**, 189 (1992)
10. M. kallala, C. Sanchez, B. Cabane, *Phys. Rev. E*, **48**, 3692 (1993)
11. J. J. Jaspret, *J. Phis. Chem. Ref. Date*, **1**, 841 (1972)

第 II 部 有機修飾ポリオキシメタレートからなる有機・無機ハイブリッド材料の合成と性質

第 3 章 熱可塑性をもつ透明ハイブリッド材料の生成

1. 緒言

高屈折率有機・無機ハイブリッド材料は反射防止膜、光導波路、ホログラム材料、プラスチックレンズのコーティング膜、LED の封止材などの分野において関心が持たれ、また利用されている[1, 2]。これらの材料をディップまたはスピンコーティングによって薄膜材料として作製することは容易にできるが、一方で、バルク材料として作製するには高いバルク成形性や熔融成形性が望まれる。

これまでに報告されている高屈折率ハイブリッド材料やナノ複合材料の多くは、①高い屈折率をもつ金属酸化物ナノ粒子を有機高分子マトリックス中に分散させたナノ複合体材料と②高い屈折率をもつメタロキサンポリマーと有機高分子から構成されるハイブリッド材料に分類される[1]。これらの材料が熱可塑性を有する場合、その熱可塑性は有機高分子に起因する。したがって、高屈折率成分の含有量を増やすと熱可塑性が失われる。そのため、熱可塑性と高い屈折率を合わせもつ材料の作製は困難である。

第 3 章では、屈折率の低い有機高分子を含有させることなく、熱可塑性をもつ新しい高屈折率有機・無機ハイブリッド材料を作製することを目標にした。この有機・無機ハイブリッド材料は、有機分子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。ポリオキシメタレートの表面を有機分子で覆うことによって、ポリオキシメタレート間の縮合反応を抑制し、加熱時の硬化を阻害するとともに、ポリオキシメタレート間の結合を弱い結合(ファンデルワールス力)とし、それによって、加熱時の軟化を可能とする。この点において本章で提案するハイブリッド材料は新しい。

第 3 章では、無機源の種類や無機成分を被覆する有機添加物の種類が、有機・無機ハイブリッド材料の熱可塑性の有無や光学的特性に与える効果を調べるとともに、その構造について調査することを目的とした。なお無機源として高屈折率が期待できるチタン、ジルコニウム、ランタン、亜鉛を含む化合物を使用した。

2. 実験方法

2-1 試料の作製

無機源としてチタンテトライソプロポキシド $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ (和光純薬工業製)、チタンテトラ-*n*-ブトキシド $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ (和光純薬工業製)を Ti 源、ジルコニウムテトラ-*n*-プロポキシド 70 wt% 1-プロパノール溶液 $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ (Aldrich 製)を Zr 源、ランタントリイソプロポキシド $\text{La}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ (高純度化学研究所製)、硝酸ランタン(III)六水和物 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬工業製)を Ln 源、酢酸亜鉛二水和物 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬工業製)、硝酸亜鉛六水和物 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬工業製)を Zn 源とし、有機添加物として、酢酸(和光純薬工業製)、安息香酸(和光純薬工業製)、ジフェニル酢酸(和光純薬工業製)、アセチルアセトン(和光純薬工業製)、以下 Pen24 または acac)、3,5-ヘプタンジオン(Aldrich 製、以下 Hep35)、1-フェニル-1,3-ブタンジオン(和光純薬工業製、以下 PhBu13 または BzAc)、1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオン(東京化成工業製、以下 DPhPr13)、1-モルホリノ-1,3-ブタンジオン(東京化成工業製、以下 MphBu13)、ベンジル(東京化成工業製)、1,3-シクロヘキサジオン(東京化成工業製)、ベンゾイル酢酸エチル(東京化成工業製)、尿素(和光純薬工業製)、ビウレット(東京化成工業製)、マロンアミド(東京化成工業製)、クエン酸一水和物(和光純薬工業製)、N-ビニル-2-ピロリドン(和光純薬工業製)、エチレングリコール(和光純薬工業製)、15-クラウン-5-エーテル(東京化成工業製)、マロン酸ジ-*tert*-ブチル(和光純薬工業製)、サリチルアルデヒド(和光純薬工業製)を用いた。蒸留水、10%または 28%アンモニア水(和光純薬工業製)を用い、メタノール CH_3OH (和光純薬工業製)、エタノール $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (和光純薬工業製)、イソプロピルアルコール *i*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (和光純薬工業製)、2-メトキシエタノール $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5\text{OH}$ (和光純薬工業製)またはアセトン CH_3COCH_3 (和光純薬工業製)のいずれかを溶媒とし、表 3.1-3.6 に示す組成のコーティング液を図 3.1 に示す手順で、また、表 3.7 及び 3.8 に示す組成のコーティング液を図 3.2 に示す手順でそれぞれ調製した。すなわち、溶媒に無機源と有機添加物を加え、蒸留水またはアンモニア水を加えて攪拌し、前駆液とし、開放条件下で所定の温度・時間濃縮し、コーティング液とした。ただし、ランタントリイソプロポキシドは H_2O との反応性が非常に高いため、乾燥 N_2 ガス中で扱った。Si(100)、石英ガラス、ソーダ石灰ガラスを基板とし、コーティング液を静止基板上に滴下する、または、Si(100)、石英ガラスを基板とし、基板回転速度 1000-3000 rpm のもとでスピンコーティングし、小型高温チャンバー(ESPEC 製、STH-120)を用いて 100–200°C の空气中で 10 min 静置し、試料とした。以後、静止基板上に滴下して作製した膜を「滴下膜試料」、スピンコーティングで得られた試料を「コーティング膜試料」と表記する。

Table 3.1 Compositions and concentration duration for the titanium alkoxide solutions with various organic additives.

Solution	Ti(OR) ₄	Organic additive	Solvent	Mole ratio				Concentration duration at 80°C/min
				Ti(OR) ₄	Organic additive	H ₂ O	Solvent	
Ti-a	Ti(OC ₃ H ₇) ₄	N-Vinylpyrrolidone	None	1	2	1	0	0
Ti-b	Ti(OC ₃ H ₇) ₄	Acetic acid	C ₃ H ₇ OH	1	1	1	4	0
Ti-c	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	Benzoic acid	CH ₃ COCH ₃	1	2	0	20	20
Ti-d	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	Benzoic acid	CH ₃ COCH ₃	1	2	1	20	10
Ti-e	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	Diphenylacetic acid	C ₂ H ₅ OH	1	2	1	40	0
Ti-f	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	Diphenylacetic acid	CH ₃ COCH ₃	1	2	1	20	30
Ti-g	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	Diphenylacetic acid	CH ₃ COCH ₃	1	3	0	20	20
Ti-h	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	Benzil	CH ₃ COCH ₃	1	2	1	20	0
Ti-i	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	1,3-Cyclohexane	CH ₃ COCH ₃	1	2	1	20	50
Ti-j	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	Ethyl benzoylacetate	CH ₃ COCH ₃	1	2	1	20	40
Ti-k	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	Urea	CH ₃ COCH ₃	1	2	1	20	0
Ti-l	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	Urea	CH ₃ OH	1	2	1	20	0
Ti-m	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	Biuret	CH ₃ COCH ₃	1	1	1	20	0
Ti-n	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	Malonamide	CH ₃ COCH ₃	1	2	1	20	0
Ti-o	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	Malonamide	CH ₃ OH	1	2	1	20	0
Ti-p	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	Citric acid monohydrate	CH ₃ COCH ₃	1	1	1	20	0
Ti-q	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	Ethylene glycol	CH ₃ COCH ₃	1	2	1	20	0
Ti-r	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	15-Crown-5-ether	CH ₃ COCH ₃	1	1	1	20	0

Table 3.2 Compositions and concentration duration for the titanium alkoxide solutions with various β -diketones.

Solution	β -Diketone I	β -Diketone II	Mole ratio					Concentration
			Ti(OC ₄ H ₉) ₄	β -diketone I	β -diketone II	H ₂ O	CH ₃ COCH ₃	duration at 80°C/min
Ti-1	Pen24	None	1	1	0	1	20	70
Ti-2	Pen24	None	1	2	0	1	20	60
Ti-3	Pen24	Hep35	1	1	1	1	20	70
Ti-4	Pen24	DPhPr13	1	1	1	1	20	40
Ti-5	Hep35	None	1	2	0	1	20	60
Ti-6	Hep35	DPhPr13	1	1	1	1	20	40
Ti-7	PhBu13	None	1	1	0	1	20	50
Ti-8	PhBu13	None	1	2	0	1	20	50
Ti-9	PhBu13	MphBu13	1	1	1	1	20	40
Ti-10	PhBu13	DPhPr13	1	1	1	1	20	50
Ti-11	DPhPr13	None	1	1	0	1	20	30
Ti-12	DPhPr13	None	1	2	0	0	20	50
Ti-13	DPhPr13	MphBu13	1	1	1	1	20	30
Ti-14	MphBu13	None	1	1	0	1	20	40
Ti-15	MphBu13	None	1	2	0	1	20	60

Table 3.3 Compositions and concentration duration for the zirconium alkoxide solutions with various β -diketones.

Solution	β -Diketone I	β -Diketone II	Mole ratio							Concentration duration at 80°C/min
			Zr(OC ₃ H ₇) ₄	β -diketone I	β -diketone II	H ₂ O	CH ₃ COCH ₃	C ₃ H ₇ nOH		
Zr-1	PhBu13	None	1	1	0	1	20	2.33	30	
Zr-2	PhBu13	None	1	2	0	1	20	2.33	30	
Zr-3	PhBu13	Pen24	1	1	1	1	20	2.33	30	

Table 3.4 Compositions and concentration conditions for the lanthanum alkoxide solution with BzAc.

Solution	Solvent	Mole ratio					Concentration condition	
		La(OC ₃ H ₇) ₃	BzAc	Solvent	H ₂ O	NH ₃	Temperature/°C	Time/min
La-A1	CH ₃ COCH ₃	1	2.5	25	1	0	80	30
La-A2	C ₂ H ₅ OH	1	2.5	50	1	0	175	120
La-A3	CH ₃ OH	1	2.5	50	1	0	175	120
La-A4	CH ₃ OC ₂ H ₅ OH	1	2.5	25	1	0	150	120
La-A5	CH ₃ OC ₂ H ₅ OH	1	2.5	25	10	1.2	175	120
La-A6	CH ₃ OC ₂ H ₅ OH	1	2.5	25	10	3.7	175	120
La-A7	CH ₃ OC ₂ H ₅ OH	1	3.5	25	1	0	175	120
La-A8	CH ₃ OC ₂ H ₅ OH	1	4.5	25	1	0	175	120

Table 3.5 Compositions of the lanthanum nitrate solutions with various organic additives.

Solution	Organic additive	Solvent	Mole ratio				
			La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Organic additive	Solvent	H ₂ O	NH ₃
La-a	Di- <i>tert</i> -butyl malonate	CH ₃ COCH ₃	1	2.5	25	10	3.7
La-b	Di- <i>tert</i> -butyl malonate	C ₂ H ₅ OH	1	2.5	50	10	3.7
La-c	Benzoic acid	CH ₃ COCH ₃	1	2.5	25	10	3.7
La-d	Benzoic acid	C ₂ H ₅ OH	1	2.5	50	10	3.7
La-e	Diphenylacetic acid	CH ₃ COCH ₃	1	2.5	25	10	3.7
La-f	Diphenylacetic acid	C ₂ H ₅ OH	1	2.5	50	10	3.7
La-g	Salicylaldehyde	CH ₃ COCH ₃	1	2.5	25	10	0
La-h	Salicylaldehyde	CH ₃ COCH ₃	1	2.5	25	10	1.2
La-i	Salicylaldehyde	CH ₃ COCH ₃	1	2.5	25	10	3.7
La-j	Salicylaldehyde	C ₂ H ₅ OH	1	2.5	50	10	0
La-k	Salicylaldehyde	C ₂ H ₅ OH	1	2.5	50	10	1.2
La-l	Salicylaldehyde	C ₂ H ₅ OH	1	2.5	50	10	3.7
La-m	Ethyl benzoylacetate	CH ₃ COCH ₃	1	2.5	25	10	3.7
La-n	Ethyl benzoylacetate	C ₂ H ₅ OH	1	2.5	50	10	3.7

Concentration temperature: 80°C

Concentration time: 30 min

Table 3.6 Compositions and concentration duration for the lanthanum nitrate solutions with BzAc.

Solution	Mole ratio						Concentration duration at 80°C/min
	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	BzAc	H ₂ O	NH ₃	CH ₃ COCH ₃	C ₂ H ₅ OH	
La-N1	1	1	0	0	10	0	30
La-N2	1	1	10	0	10	0	30
La-N3	1	2	0	0	20	0	30
La-N4	1	3.4	0	0	34	0	30
La-N5	1	2.5	10	0	25	10	30
La-N6	1	2.5	10	0.59	25	10	30
La-N7	1	2.5	10	1.2	25	10	30
La-N8	1	2.5	10	2.4	25	10	30
La-N9	1	2.5	10	3.7	25	10	30
La-N10	1	2.5	12	4.8	25	10	150

Table 3.7 Compositions and concentration duration for the zinc nitrate solutions.

Solution	Solvent	Mole ratio				Concentration time/min
		Zn(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	BzAc	Solvent	NH ₃	
Zn-N1	H ₂ O	1	0.2	20	0	60
Zn-N2	CH ₃ COCH ₃	1	2	20	0	60
Zn-N3	CH ₃ COCH ₃	1	2	20	1	60
Zn-N4	C ₂ H ₅ OH	1	1	20	0	60
Zn-N5	C ₂ H ₅ OH	1	1	40	0	60
Zn-N6	C ₂ H ₅ OH	1	1	40	1	60
Zn-N7	C ₂ H ₅ OH	1	1	40	2	60

Table 3.8 Compositions and concentration duration for the zinc acetate solutions.

Solution	Mole ratio				Concentration duration at 80°C/min
	Zn(CH ₃ COO) ₃ ·2H ₂ O	BzAc	C ₂ H ₅ OH	acac	
Zn-C1	1	1	30	0	60
Zn-C2	1	1	100	0	60
Zn-C3	1	1.5	200	0	90
Zn-C4	1	1.6	200	0	120
Zn-C5	1	1.7	200	0	120
Zn-C6	1	1.8	200	0	95
Zn-C7	1	1.9	200	0	95
Zn-C8	1	2	200	0	60
Zn-C9	1	2	200	0	120
Zn-C10	1	4	200	0	95
Zn-C11	1	2	200	1	85

2-2 測定及び観察

回転振動型粘度計(山一電機製、ビスコメイト VM-1G)を用いて、前駆液の粘度を室温にて測定した。真粘度 η (mPa s)は以下の式によって求めた。

$$\eta = \eta' / d \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 η' は回転振動型粘度計が示した粘度(mPa s)、 d は前駆液の密度(g/cm³)である。

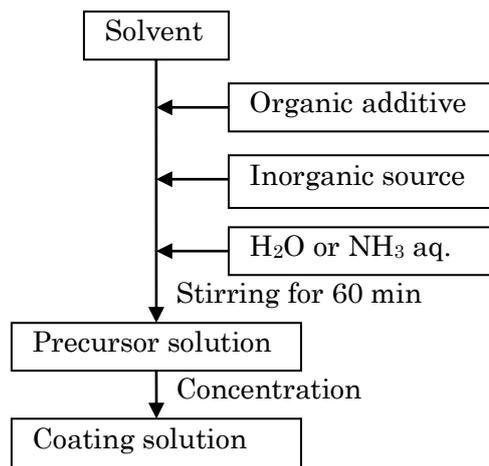


Figure 3.1 Flow chart showing the preparation of the coating solutions containing Ti, Zr and La sources

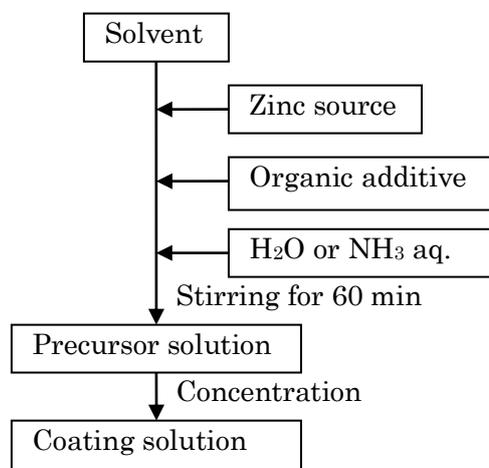


Figure 3.2 Flow chart showing the preparation of the coating solutions containing Zn sources.

触針式表面粗さ計(小坂研究所製、SE3500)を用いて、コーティング膜試料の成膜部分とメスで剥離した部分の段差を測定し、膜厚とした。

滴下膜試料の屈折率をプリズムカプラ(Metricon 製、model 2010)を用いて測定した。光源として波長 632.8 nm の He-Ne レーザーを使用し、プリズムとして#200-P-1(prismcode 1048.9、屈折率 $n = 1.9648$)を用いた。

コーティング膜試料の光吸収スペクトルを可視-紫外分光光度計(日本分光製、V-570)を用いて測定した。波長範囲は 200-800 nm、レスポンス「Fast」、バンド幅 2.0 nm の条件下で測

定を行った。ただし、レファレンスとして SiO₂ ガラス基板を用いた。

コーティング膜試料の赤外吸収スペクトルを赤外分光光度計(日本分光製、FT/IR-410)を用いて測定した。ただし、レファレンスとして、成膜していない Si(100)基板を用いた。

滴下膜試料のラマン分光スペクトルをラマン分光装置(HORIBA JobinYvon、T64000)を用いて測定した。波長 532 nm、出力 10 mW の半導体励起固体レーザー光を直径約 300 μm の範囲に照射した。

コーティング膜試料の X 線回折パターンを粉末 X 線回折装置(リガク製、RINT2000)を用いて測定した。X 線源として CuKα 線(波長 0.15405 nm)を用い、管電圧 40 kV、管電流 300 mA のもとで測定を行った。ただし、発散スリット 1/2°、発散縦制限スリット 10 mm、散乱スリット 1/2°、受光スリット 0.15 mm、モノクロ受光スリット、0.8 mm で、スキャンステップ 0.02 deg、スキャンスピード 4 deg min⁻¹、走査軸 2θ/θ、走査範囲 5-65°のもとで測定を行った。

差動型示差熱分析装置(リガク製、TG8120)を用いて、示差熱分析(DTA)及び熱重量分析(TG)を行った。滴下膜試料をメス(フェザー製、Surgical blade No.20)を用いて基板から剥離し、乳棒を用いて乳鉢内で粉末状にしたものを試料とした。標準物質として Al₂O₃ 粉末を用い、乾燥空気気流下で、5°C/min で室温から 1000°C まで昇温した。

2-3 熱可塑性の確認

ピンセットで試料を突くことにより熱可塑性の有無を確認した。すなわち、試料をピンセットで突き、「コン、コン」と音がなったときには試料が硬いと判断し、ピンセットで突いたときに試料中にピンセット先端が沈み込む、またはピンセットに試料が粘着するときには試料が軟らかいと判断した。この方法によって室温で硬さの評価を行った後に、試料を所定の温度で 3 min 加熱し、その温度での硬さを評価した。このときに、室温で硬く、当該温度でやわらかいときに試料に熱可塑性があると判断した。

3. 結果

3-1 有機・TiO₂ハイブリッド

表 3.9 に Ti アルコキシドと種々の有機添加物を含む溶液の外観を示す。溶液 Ti-j を除く、全ての溶液では、以下の 3 つの現象のうち少なくとも 1 つが生じた、①有機添加物が溶媒に溶けない(溶液 Ti-k、Ti-m、Ti-n、Ti-o)、②Ti アルコキシドまたは H₂O を加えることにより溶液が不透明化する(溶液 Ti-a、Ti-b、Ti-d、Ti-e、Ti-h、Ti-i、Ti-l、Ti-p、Ti-q、Ti-r)、③

Table 3.9 Appearance of the titanium alkoxide solutions with various organic additives.

Solution	Appearance of the solution after the addition or concentration			
	Organic additive	Ti alkoxide	H ₂ O	Concentration
Ti-a	Colorless and transparent	Colorless and transparent	White and opaque	-
Ti-b	Colorless and transparent	Colorless and transparent	White and opaque	-
Ti-c	Colorless and transparent	Colorless and transparent	-	White and opaque
Ti-d	Colorless and transparent	Colorless and transparent	Pale white and opaque	Film formation on surface
Ti-e	Colorless and transparent	Light yellow and transparent	White and opaque	-
Ti-f	Colorless and transparent	Light yellow and transparent	Light yellow and transparent	White and opaque
Ti-g	Colorless and transparent	Light yellow and transparent	-	Gelation
	(A part was insoluble in solvent)	-	-	-
Ti-h	Yellow and transparent	Deep yellow and transparent	Deep yellow and opaque	-
Ti-i	Light yellow and transparent	Yellow and transparent	Yellow and opaque	-
Ti-j	Light yellow and transparent	Light yellow and transparent	Yellow and transparent	Yellow and transparent
Ti-k	(Most part was insoluble in solvent)	-	-	-
Ti-l	Colorless and transparent	White and opaque	-	-
Ti-m	(Most part was insoluble in solvent)	-	-	-
Ti-n	(Most part was insoluble in solvent)	-	-	-
Ti-o	(Most part was insoluble in solvent)	-	-	-
Ti-p	Colorless and transparent	Colorless and transparent	White and gel-like precipitation	-
Ti-q	Colorless and transparent	Colorless and transparent	White and opaque	-
Ti-r	Colorless and transparent	White and opaque	Yellow and particle like precipitation	-

Table 3.10 Appearance of the titanium alkoxide solutions with various β -diketones.

Solution	Appearance of the solution after the addition or concentration			
	Organic additive	Ti alkoxide	H ₂ O	Concentration
Ti-1	Colorless and transparent	Yellow and transparent	Yellow and transparent	Deep yellow and transparent
Ti-2	Colorless and transparent	Yellow and transparent	Yellow and transparent	Deep yellow and transparent
Ti-3	Colorless and transparent	Yellow and transparent	Yellow and transparent	Deep yellow and transparent
Ti-4	Light yellow and transparent	Yellow and transparent	Yellow and transparent	Deep yellow and transparent
Ti-5	Colorless and transparent	Yellow and transparent	Yellow and transparent	Deep yellow and opaque
Ti-6	Light yellow and transparent	Yellow and transparent	Yellow and transparent	Deep yellow and transparent
Ti-7	Colorless and transparent	Yellow and transparent	Yellow and transparent	Deep yellow and transparent
Ti-8	Colorless and transparent	Yellow and transparent	Yellow and transparent	Deep yellow and transparent
Ti-9	Colorless and transparent	Yellow and transparent	Yellow and transparent	Deep yellow and transparent
Ti-10	Light yellow and transparent	Yellow and transparent	Yellow and transparent	Deep yellow and transparent
Ti-11	Light yellow and transparent	Yellow and transparent	Yellow and transparent	Deep yellow and transparent
Ti-12	Light yellow and transparent	Yellow and transparent	Yellow and transparent	Deep yellow and transparent
Ti-13	Light yellow and transparent	Yellow and transparent	Yellow and transparent	Deep yellow and transparent
Ti-14	Colorless and transparent	Yellow and transparent	Yellow and transparent	Deep yellow and transparent
Ti-15	Colorless and transparent	Yellow and transparent	Yellow and transparent	Deep yellow and transparent

Table 3.11 Hardness and refractive index of the samples prepared from titanium alkoxide solutions with various β -diketones.

Solution	β -Diketone I	β -Diketone II	Hardness		Termoplasticity	Refractive index
			At room temperature	At drying temperature(The temp./ $^{\circ}$ C).		
Ti-1	Pen24	None	Hard	Hard (120)	No	-
Ti-2	Pen24	Pen24	Hard	Hard (120)	No	-
Ti-3	Pen24	Hep35	Hard	Hard (120)	No	-
Ti-4	Pen24	DPhPr13	Hard	Soft (120)	Yes	1.72
Ti-5	Hep35	Hep35	Hard	Hard (100)	No	-
Ti-6	Hep35	DPhPr13	Hard	Soft (120)	Yes	1.71
Ti-7	PhBu13	None	Hard	Soft (120)	Yes	-
Ti-8	PhBu13	PhBu13	Hard	Soft (120)	Yes	1.70
Ti-9	PhBu13	MphBu13	Hard	Soft (120)	Yes	1.66
Ti-10	PhBu13	DPhPr13	Hard	Soft (120)	Yes	1.73
Ti-11	DPhPr13	None	Hard	Soft (200)	Yes	-
Ti-12	DPhPr13	DPhPr13	Hard	Soft (120)	Yes	-
Ti-13	DPhPr13	MphBu13	Hard	Soft (120)	Yes	1.69
Ti-14	MphBu13	None	Hard	Soft (120)	Yes	-
Ti-15	MphBu13	MphBu13	Hard	Soft (140)	Yes	-

濃縮により溶液が不透明化、ゲル化するまたは溶液表面に膜が張る(Ti-c、Ti-d、Ti-f、Ti-g)。③が生じた溶液には、その後 120°C で乾燥することにより滴下膜試料を作製し、熱可塑性を確認したが、いずれの試料も室温、120°C で硬く熱可塑性を有していなかった。しかし、溶液 Ti-j を濃縮した溶液及びそれを 120°C で乾燥することにより作製した滴下膜試料はいずれも透明であり、乾燥させた試料には熱可塑性が見られた。

表 3.10 に $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 及び種々の β -ジケトンを含む溶液の外観を示す。溶液 Ti-5 を除く全ての溶液は濃縮後も透明であり、その色は無色から黄橙色へと変化した。また、溶液 Ti-5 は濃縮することにより不透明化した。表 3.11 より、溶液 Ti-1、Ti-2、Ti-3、Ti-5 を乾燥して作製した試料には熱可塑性は見られないがそれ以外の試料には熱可塑性が見られることがわかった。すなわち、 β -ジケトンとして PhBu13、DPhPr13 または MphBu13 のいずれかを 1 mol 以上使用することにより試料に熱可塑性が見られた。また、熱可塑性を有した試料の屈折率は 1.66-1.73 であった。

表 3.10 の溶液 Ti-8 を濃縮することなく室温で攪拌し続けた場合、その外観は黄色透明であったが、48 h 後に黄橙色透明になり、161 h 後に黄色不透明になった。また溶液の粘度は約 100 h の間ほぼ一定の 0.6 mPa s であった。

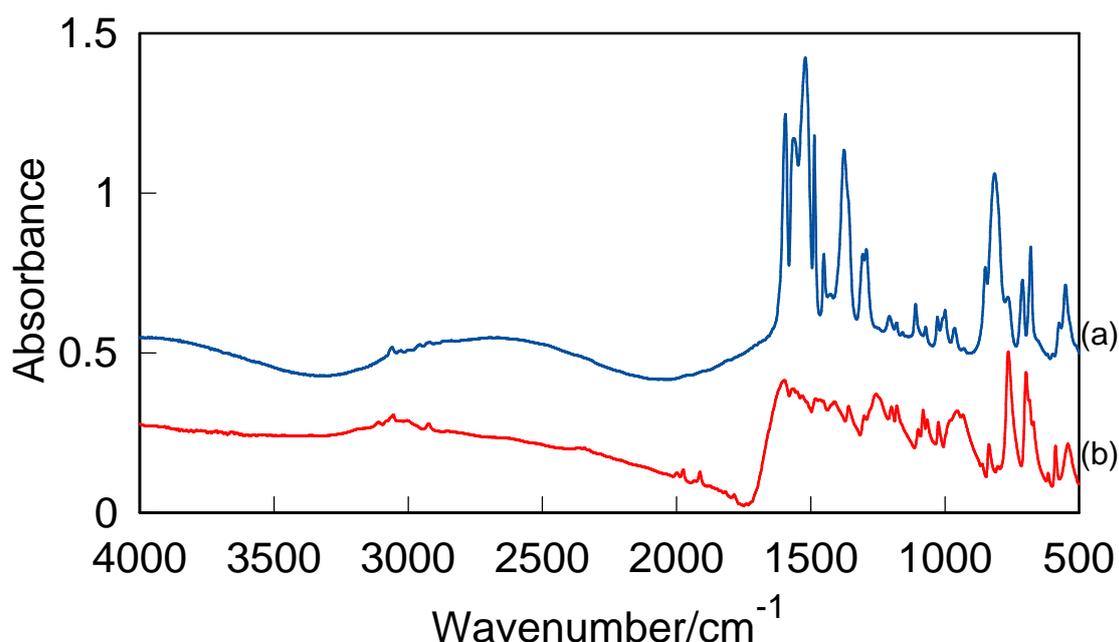


Figure 3.3 IR spectra of (a) the sample prepared from solution Ti-8, and (b) PhBu13. The sample was prepared on Si(100) substrates by spin-coating at 3,000 rpm using the solution concentrated for 20 min. The spectra of PhBu13 were measured by KBr method.

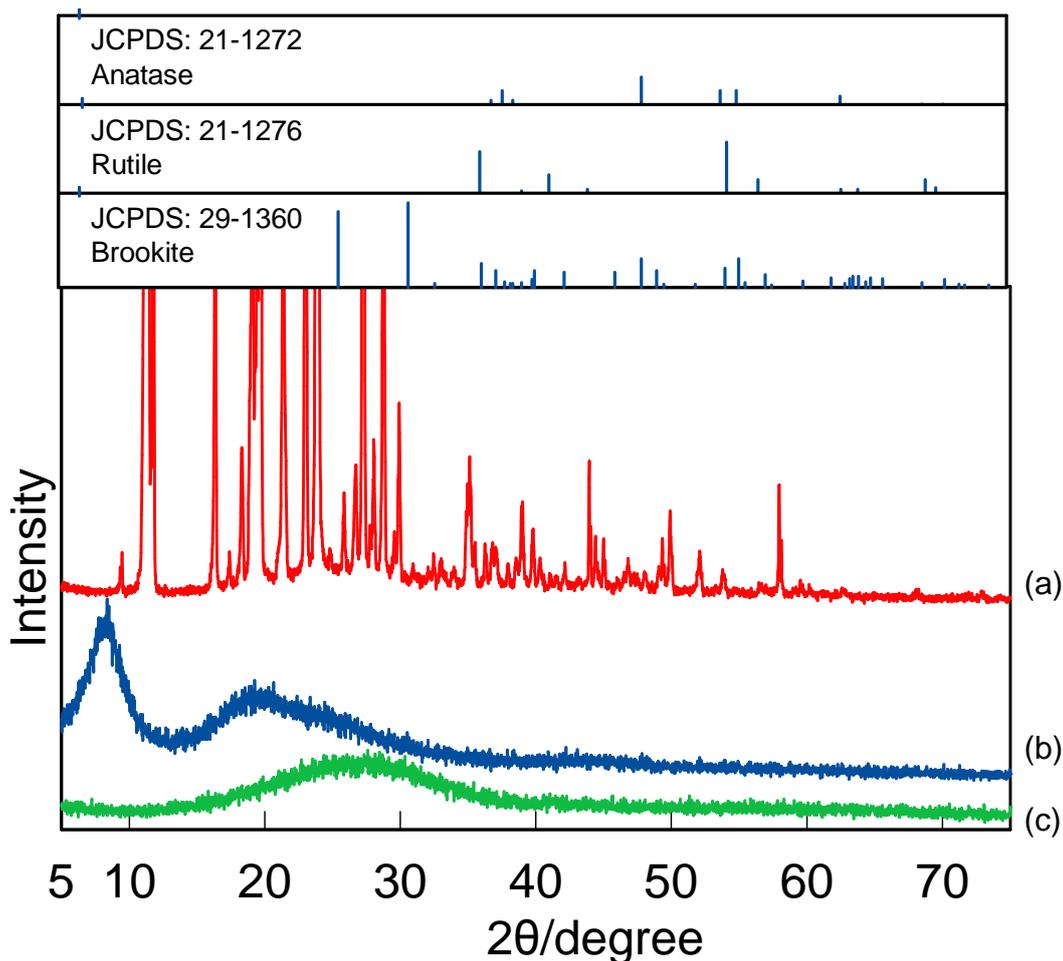


Figure 3.4 XRD patterns of (a) PhBu13, (b) the sample prepared from solution Ti-8 on a silica glass substrate and (c) a silica glass substrate. The sample was prepared by spin-coating at 3,000 rpm using the solution concentrated for 20 min.

表 3.10 の溶液 Ti-8 を 20 min 濃縮することによりコーティング液を得た。この溶液から作製したコーティング膜試料の赤外吸収スペクトル、XRD パターン、可視-紫外吸収スペクトルを図 3.3、3.4、3.5 にそれぞれ示す。また、図 3.3 には有機添加物として使用した β -ジケトンである PhBu13 の赤外吸収スペクトルも併せて示す。ただし、PhBu13 の赤外吸収スペクトルの測定は KBr 法を用いて行った。1,590 と 1,520 cm^{-1} にキレート環の C-C 伸縮振動及び C-O 伸縮振動に帰属される振動が見られ[3-5]、1,371 cm^{-1} に PhBu13 及びブトキシ基の CH_3 の変角振動[6, 7]、1,556 及び 1,487 cm^{-1} に PhBu13 のフェニル基[7]、2,975、2,930 及び 2,870 cm^{-1} にブトキシ基の C-H 伸縮振動に帰属されるピークが見られた[8]。図 3.4 には有機添加物として使用した β -ジケトンである PhBu13 粉末、ガラス基板の XRD パターン、及びアナターゼ、ルチル、ブルッカイトの JCPDS カードのパターンを併せて示す。図 3.4 より、試料に

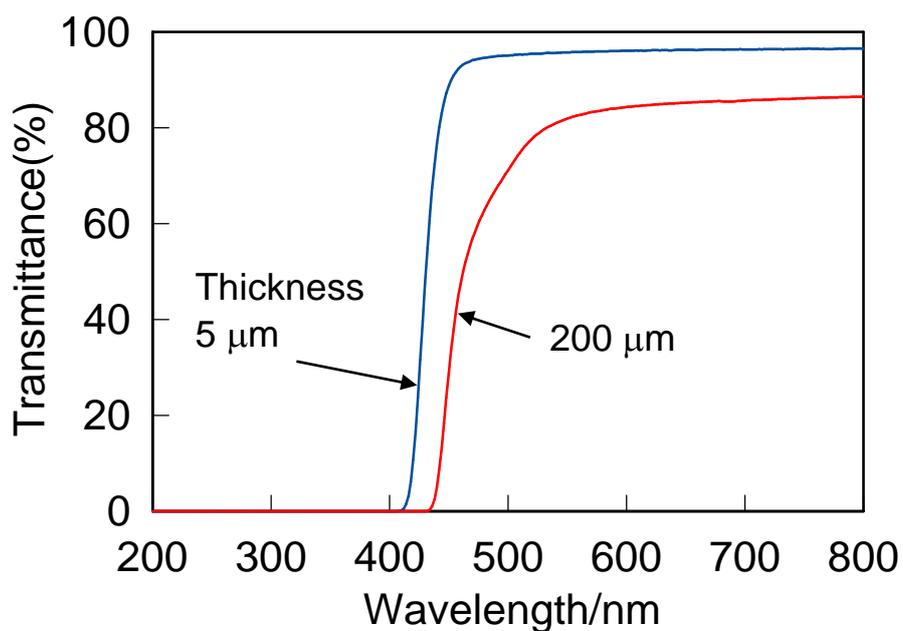


Figure 3.5 The optical absorption spectra of 5 μm and 200 μm thick film samples prepared from solution Ti-8 on silica glass substrates.

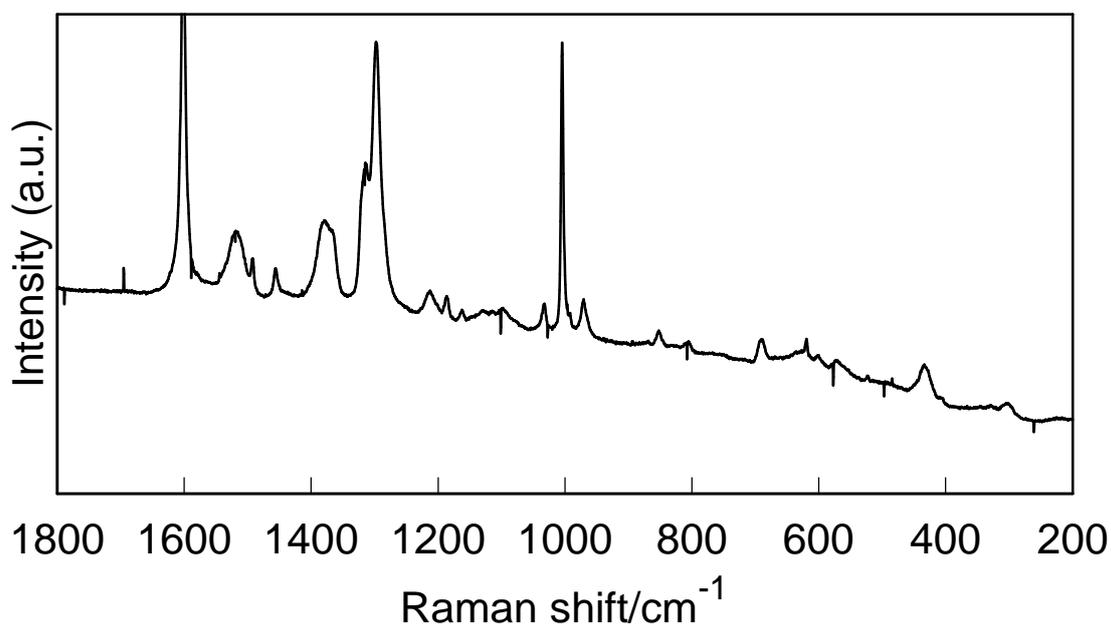
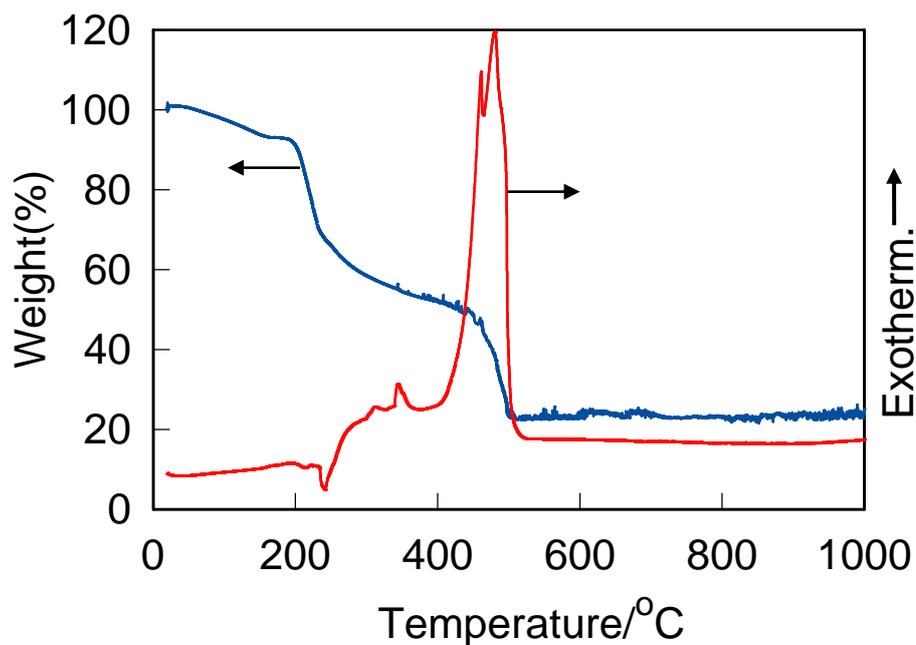
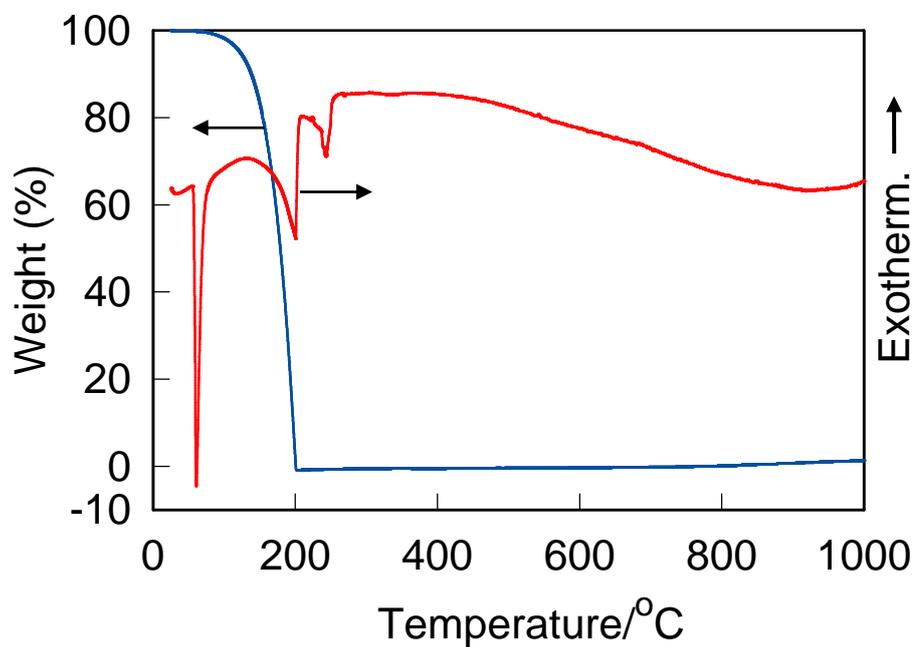


Figure 3.6 Raman spectra of the sample prepared from Ti-8 on an Si(100) substrate by dropping the solution Ti-8 concentrated for 50 min.

は約 8° と 20° にブロードなピークが見られ、PhBu13、ガラス基板、アナターゼ、ルチル、ブルッカイトいずれのピークとも一致しないことがわかった。



(a)



(b)

Figure 3.7 TG-DTA curves of (a) the sample prepared from solution Ti-8 and (b) PhBu13.

表 3.10 の溶液 Ti-8 を 50 min 濃縮してコーティング液を得た。この溶液から作製したコーティング膜試料の可視-紫外吸収スペクトル、滴下膜試料のラマンスペクトル、滴下膜試料を乳鉢で粉砕した粉末試料の TG-DTA 曲線を図 3.5、3.6、3.7 にそれぞれ示す。可視-紫外吸

収スペクトルから(図 3.5)、いずれの厚さの試料も高い透過率をもつことがわかった。ラマンスペクトルにおいて(図 3.6)、970, 620, 523, 485, 304 cm^{-1} のピークは Si(100) に帰属される [9]。また、1,596, 1,497, 1,453, 1,367, 1,185, 1,160, 1,030, 1,000, 851, 619, 407, 309 cm^{-1} のピークは PhBu13 に帰属される [7]。しかし、エノール型 PhBu13 の C-C=C 対称振動に帰属される 1,272 cm^{-1} 及びケトン型の C=O 振動に帰属される 1,680 cm^{-1} のピークは見られなかった。1,316, 1,297 cm^{-1} に見られる強いピークは出発原料のいずれの振動にも帰属されず、キレート環の C-C=C 対称振動に帰属されると考えられる。TG-DTA 曲線から(図 3.7)、試料が約 200°C 及び 450°C で大きい重量減少を示すことがわかった。図 3.7 には PhBu13 の TG-DTA 曲線も示す。PhBu13 の融点は 57°C であり、融解にともなう吸熱ピークが図 3.7 に見られるが、試料にはこの温度で吸熱ピークは見られなかった。

3-2 有機・ZrO₂ハイブリッド

表 3.12 に Zr(OC₃H₇)₄ を含む溶液の外観を示す。いずれの組成でも溶液は有機添加物を加えただけでは無色透明であったが、Zr(OC₃H₇)₄ を加えることにより薄黄色透明になり、濃縮することにより黄色透明になった。表 3.13 より、溶液 Zr-1 を乾燥して作製した試料には熱可塑性が見られないが、溶液 Zr-2 及び Zr-3 を乾燥して作製した試料には熱可塑性が見られることがわかった。すなわち、Zr(OC₃H₇)₄ を使用したとき、β-ジケトンとして PhBu13 を 1 mol だけ使用しても、試料に熱可塑性は見られないという点で、Ti(OC₄H₉)₄ を使用して作製される試料とは異なるが(表 3.2 及び 3.11)、PhBu13 を 1 mol 加え、β-ジケトンをさらにもう 1 mol 加えることによって試料に熱可塑性が見られることがわかった。また試料の屈折率は 1.65-1.66 であった。

3-3 有機・La₂O₃ハイブリッド

表 3.14 にランタントリイソプロポキシド La(OC₃H₇)₃ を含むコーティング液とそのコーティング液から作製した滴下膜試料の外観及び熱可塑性を示す。いずれの溶液、滴下膜試料も着色し、試料には熱可塑性は見られなかった。

表 3.15 に硝酸ランタン六水和物と種々の有機添加物を含むコーティング液とそのコーティング液から作製した滴下膜試料の外観及び熱可塑性を示す。溶液 La-j から作製した試料を除く、全ての滴下膜試料において不透明な試料が得られ、また、溶液 La-e から作製した試料にのみ熱可塑性が見られた。

Table 3.12 Appearance of the zirconium alkoxide solutions with various β -diketones.

Solution	Appearance of the solution after the addition or concentration			
	Organic additive	Zr alkoxide	H ₂ O	Concentration
Zr-1	Colorless and transparent	Light yellow and transparent	Light yellow and transparent	Yellow and transparent
Zr-2	Colorless and transparent	Light yellow and transparent	Light yellow and transparent	Yellow and transparent
Zr-3	Colorless and transparent	Light yellow and transparent	Light yellow and transparent	Yellow and transparent

Table 3.13 Hardness and refractive index of the samples prepared from zirconium alkoxide solutions with various β -diketones.

Solution	β -Diketone I	β -Diketone II	Hardness		Thermoplasticity	Refractive index
			At room temperature	At 120°C		
Zr-1	PhBu13	None	Hard	Hard	No	-
Zr-2	PhBu13	PhBu13	Hard	Soft	Yes	1.66
Zr-3	PhBu13	Pen24	Hard	Soft	Yes	1.65

Table 3.14 Appearance of the concentrated La-A1 - La-A8 solutions (Table 3.4), and the appearance , hardness and thermoplasticity of the dropped samples prepared from these solutions.

Solution	Appearance		Hardness		Thermoplasticity
	Concentrated solution	Sample	At room temperature	At 120°C	
La-A1	-	Reddish brown and transparent	Hard	Hard	No
La-A2	Light yellow and transparent	Light yellow and transparent	Hard	Hard	No
La-A3	Light yellow and transparent	Light yellow and translucent	Hard	Hard	No
La-A4	Dark Brown and transparent	Reddish brown and transparent	Hard	Hard	No
La-A5	Light yellow and opaque	Light brown and translucent	Hard	Hard	No
La-A6	Dark Brown and transparent	Reddish brown and transparent	Hard	Hard	No
La-A7	Dark Brown and transparent	Reddish brown and transparent	Hard	Hard	No
La-A8	Dark Brown and transparent	Brown and transparent	Hard	Hard	No

Table 3.15 Appearance of the concentrated La-a - La-n solutions (Table 3.5), and the appearance , hardness and thermoplasticity of the dropped samples prepared from these solutions.

Solution	Appearance		Hardness		Thermoplasticity
	Concentrated solution	Sample	At room temperature	At 120°C	
La-a	White and opaque	(The solution solidified.) White and opaque	Hard	Hard	No
La-b	White and opaque	(The solution solidified.) White and opaque	Hard	Hard	No
La-c	White and opaque	(The solution solidified.) White and opaque	Hard	Hard	No
La-d	White and opaque	(The solution solidified.) White and opaque	Hard	Hard	No
La-e	White and opaque	(The solution solidified.) Yellow and opaque	Hard	Soft	Yes
La-f	White and opaque	(The solution solidified.) White and opaque	Hard	Hard	No
La-g	Dark green and transparent	Black and opaque	Hard	Hard	No
La-h	Deep yellow and opaque	Black and opaque	Hard	Hard	No
La-i	Yellow and opaque	Yellow and opaque	Hard	Hard	No
La-j	Light yellow and transparent	Deep green and transparent	Hard	Hard	No
La-k	Light yellow and opaque	Light yellow and opaque	Hard	Hard	No
La-l	Reddish brown and opaque	Dark brown and opaque	Hard	Hard	No
La-m	Yellow and opaque	Deep yellow and opaque	Soft	Soft	No
La-n	Yellow and opaque	Light yellow and opaque	Hard	Hard	No

Table 3.16 Appearance of the concentrated La-N1 - La-N10 solutions (Table 3.6), and the appearance , hardness and thermoplasticity of the dropped samples prepared from these solutions.

Solution	Appearance		Hardness		Thermoplasticity
	Concentrated solution	Sample	At room temperature	At 120°C	
La-N1	-	White and opaque	Hard	Hard	No
La-N2	-	White and opaque	Hard	Hard	No
La-N3	-	White and opaque	Hard	Hard	No
La-N4	-	Pale yellow and opaque	Hard	Hard	No
La-N5	Colorless and transparent	Pale yellow and opaque	Hard	Hard	No
La-N6	Colorless and transparent	Yellow and opaque	Hard	Hard	No
La-N7	Light yellow and transparent	Yellow and transparent	Hard	Hard	No
La-N8	Yellow and transparent	Yellow transparent	Hard	Soft	Yes
La-N9	Yellow and transparent	Orange yellow and transparent	Hard	Soft	Yes
La-N10	Orange yellow and opaque	Reddish brown and opaque	Soft	Soft	No

表 3.16 に硝酸ランタン六水和物 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と BzAc を含むコーティング液とそのコーティング液から作製した滴下膜試料の外観及び熱可塑性を示す。溶液 La-N1 から La-N4 までの NH_3 を含まない溶液から作製した試料は不透明であり、いずれも室温、 120°C で硬く熱可塑性が見られなかった。しかし、 NH_3/La モル比の増加にともない、 120°C での軟化が見られ、熱可塑性が見られたが(溶液 La-N8 から La-N9)、さらに NH_3/La モル比が増加することによって室温でも軟らかく熱可塑性は見られなくなった(溶液 La-N10)。また、溶液 La-N9 から作製した滴下膜試料の屈折率は 1.62 であった。

3-4 有機・ZnO ハイブリッド

表 3.17 に硝酸亜鉛六水和物 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と種々の溶媒から作製したコーティング液とそのコーティング液から作製した滴下膜試料の外観及び熱可塑性を示す。Zn-N1 溶液は溶媒として使用した H_2O に BzAc がほとんど溶解しなかった。溶媒に CH_3COCH_3 を使用した溶液 Zn-N2 及び Zn-N3 では、コーティング液が二相に分離し、 NH_3 を含む溶液 Zn-N3 は透明であり、上相から作製した滴下膜試料にのみ熱可塑性が見られた。溶媒に $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ を使用した溶液 Zn-N4 から Zn-N7 では、 NH_3 を 1 mol 含む溶液 Zn-N6 のみコーティング液が二相に分離し、その上相から作製した滴下膜試料にのみ熱可塑性が見られた。

表 3.18 に酢酸亜鉛二水和物 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を含むコーティング液から作製した滴下膜試料の外観及び熱可塑性を示す。ただし、溶液 Zn-C1 はコーティング液に沈殿が生じたため、上澄み液を滴下することにより滴下膜試料を得た。BzAc を 1.8 mol 以下含むコーティング液(溶液 Zn-C3 から Zn-C6) から作製した試料に熱可塑性は見られないが、BzAc を 1.9 mol 以上含むコーティング液(溶液 Zn-C7 から Zn-C9)から作製した試料には熱可塑性が見られ、また同時に着色も見られた。また、BzAc を 4 mol 含む溶液 Zn-C10 から作製した試料は室温でも軟らかく熱可塑性が見られなかった。溶液 Zn-C3 から Zn-C11 では、試料はいずれも無色から薄黄色透明であったが、1.9 mol 以下の BzAc を含むコーティング液(溶液 Zn-C3 から Zn-C7)から作製した試料は 11 日後に、BzAc を 2.0 mol 含むコーティング液(溶液 Zn-C8 及び Zn-C9)から作製した試料は 7 日後に、BzAc を 4.0 mol 含むコーティング液(溶液 Zn-C10)から作製した試料は 2 日後にそれぞれ試料が白色不透明になり、Zn-C11 から作製した試料は 40 日後も透明性を維持した。Zn-C9 及び Zn-C11 から作製した試料の屈折率はいずれも約 1.66 であった。

Table 3.17 Appearance of the concentrated Zn-N1 - Zn-N7 solutions (Table 3.7), and the appearance , hardness and thermoplasticity of the dropped samples prepared from these solutions.

Solution	Appearance		Hardness		Thermoplasticity
	Concentrated solution	Sample	At room temperature	At 120°C	
Zn-N1	(BzAc was insoluble in solvent(H ₂ O))	-	-	-	-
Zn-N2	Top phase: Pale yellow and opaque	-	-	-	-
	Bottom phase: White and opaque	Brown and transparent	Soft	Soft	No
Zn-N3	Top phase: Yellow and transparent	Light yellow and transparent	Hard	Soft	Yes
	Bottom phase: Colorless and transparent	White and opaque	Hard	Hard	No
Zn-N4	Colorless and transparent	White and opaque	Hard	Hard	No
Zn-N5	Colorless and transparent	Brown and opaque	Hard	Hard	No
Zn-N6	Top phase: Light yellow and transparent	Light yellow and transparent	Hard	Hard	Yes
	Bottom phase: White and opaque	-	-	-	-
Zn-N7	White and opaque	-	-	-	-

Table 3.18 Appearance and hardness of the samples prepared from the zinc acetate solutions.

Solution	Appearance of samples	Hardness		Thermoplasticity
		At room temperature	At 120°C	
Zn-C1	Light yellow and transparent	Hard	Soft	Yes
Zn-C2	(BzAc was insoluble in solvent)	-	-	-
Zn-C3	Colorless and transparent	Hard	Hard	No
Zn-C4	Colorless and transparent	Hard	Hard	No
Zn-C5	Colorless and transparent	Hard	Hard	No
Zn-C6	Colorless and transparent	Hard	Hard	No
Zn-C7	Light yellow and transparent	Hard	Soft	Yes
Zn-C8	Light yellow and transparent	Hard	Soft	Yes
Zn-C9	Light yellow and transparent	Hard	Soft	Yes
Zn-C10	Light yellow and transparent	Soft	Soft	Yes
Zn-C11	Light yellow and transparent	Hard	Soft	Yes

4. 考察

4-1 金属アルコキシド由来熱可塑性有機・無機ハイブリッド材料

種々の有機添加物とチタンアルコキシドを含むコーティング液から作製した滴下膜試料の熱可塑性は、溶液 Ti-j を除く全ての試料で見られなかった(表 3.9)。そのうち、使用した有機添加物としてジフェニル酢酸以外では、溶媒に有機添加物が不溶であるまたはチタンアルコキシドや H₂O 滴下時に沈殿が生じた。チタンアルコキシドの加水分解速度は非常に速いことが知られ、 β -ジケトンを使用してその加水分解を抑制することがよく行われている[10, 11]。すなわち、H₂O 滴下時に沈殿が生じたのは、その有機添加物によってメタロキサン結合の成長を十分に抑えられなかったためと考えられる。また、ジフェニル酢酸を含む溶液も、濃縮することによって沈殿が生じ、メタロキサン結合の成長を十分に抑制はできていないものと考えられる。一方、ベンゾイル酢酸エチルを含む溶液(溶液 Ti-j)から作製した熱可塑性を示した試料では、ベンゾイル酢酸エチルがメタロキサン結合の成長を十分に抑制し、チタン原子に配位したベンゾイル酢酸エチル同士がファンデルワールス力によって結合しているものと考えられる。

Ti(OC₄H₉)₄ と種々の β -ジケトンから作製した溶液の外観を表 3.10 に、そのコーティング液から作製した滴下膜試料の熱可塑性を表 3.11 に示す。Hep35 のみを使用したコーティング液(溶液 Ti-5)のみが濃縮により不透明となり(表 3.10)、Pen24 と Hep35 を単一または組み合わせて作製したコーティング液(溶液 Ti-1, Ti-2, Ti-3, Ti-5)から作製した試料には熱可塑性が見られなかった(表 3.11)。一方で、PhBu13、DPhPr13、MphBu13 を 1 mol 以上使用して作製したコーティング液(溶液 Ti-4, Ti-6 から Ti-15)から作製した試料には熱可塑性が見られた(表 3.11)。その原因は、PhBu13、DPhPr13、MphBu13 が金属原子への高い配位力をもつためと考えられる。Pen24, PhBu13, DPhPr13 は 2 つのカルボニル基の炭素に、2 つのメチル基、1 つのメチル基と 1 つのフェニル基、2 つのフェニル基をそれぞれ持っており、これらの β -ジケトンのエノール型の分子内水素結合の強さは、DPhPr13, PhBu13, Pen24 の順に強い[7]。分子内水素結合はエノール環中で生じており、Ti 原子と配位したキレート環でもこの強さの順番を維持する可能性がある。すなわち、高い配位力によって乾燥過程でも解離することなくメタロキサン結合の成長を抑制し続ける PhBu13、DPhPr13、MphBu13 を含むときに熱可塑性を示したと考えられる。

Zr(OC₃H₇)₄ と種々の β -ジケトンから作製した溶液の外観を表 3.12 に、そのコーティング液から作製した滴下膜試料の熱可塑性を表 3.13 に示す。Ti(OC₄H₉)₄ を無機源とする試料と

は異なり、PhBu13 を 1 mol だけ使用した試料に熱可塑性が見られなかったものの、さらにもう 1 mol の β -ジケトンを使用すると熱可塑性が見られた(表 3.13)。また $\text{La}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ と 2.5 mol から 4.5 mol の BzAc(PhBu13)からなるコーティング液から作製したいずれの試料も熱可塑性を示さなかった(表 3.14)。すなわち、PhBu13 量に対して、試料が熱可塑性を示すかは、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ では 1 mol 以上の PhBu13 で示し、 $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ では 2 mol 以上の PhBu13 で示し、 $\text{La}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ では 4.5 mol の PhBu13 でも示さなかった。この原因は、無機源である金属原子のイオン半径の大きさにあると推測される。アーレスによる Ti^{4+} , Zr^{4+} , La^{3+} のイオン半径はそれぞれ、0.68 Å, 0.79 Å, 1.14 Å である[12]。ただし、このイオン半径は 6 配位の場合のものであり、4 配位、8 配位の場合にはこれらの値に 0.94、1.03 をそれぞれ乗ずるものとされるが、実際の配位数はわからないので、ここでは、すべて 6 配位であると仮定しておく。イオン半径の比較から、試料が熱可塑性を示すには、イオン半径が大きいほど多くの分子数の β -ジケトンが必要であると推測される。この推測の根拠は、 β -ジケトンの配位による加水分解・重縮合反応の抑制効果は立体効果によるところが大きいことにある。嵩高い配位子である PhBu13 は金属イオンへの求核攻撃を妨げ、金属イオンのサイズが大きいほど、PhBu13 の嵩高さは相対的に小さくなると考えられる。すなわち、イオン半径が大きいほど加水分解・重縮合反応の抑制効果が弱まり、結果として強固なメタロキサン結合が成長し試料が熱可塑性を示さなかったと考えられる。 β -ジケトンの量を増加させることによって立体効果が強くなり、加水分解・重縮合反応の抑制効果が強められ、結果として試料が熱可塑性を示すようになったと推察される。

4-2 金属塩由来熱可塑性有機・無機ハイブリッド材料

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と種々の有機添加物を含むコーティング液から作製した滴下膜試料の熱可塑性は、溶液 La-e を除く全ての試料で見られなかった(表 3.15)。使用した有機添加物はジエステル、カルボン酸、アルデヒド、ケトエステルであり、ランタンイオンと配位結合するためには、(エノール及びカルボキシル基の)-OH 基から H^+ が脱離する必要がある。すなわち、溶液 La-e から作製した試料が熱可塑性を示したのは、アセトン中のジフェニル酢酸が最も H^+ を脱離し、ランタンイオンと配位結合したためと考えられる。

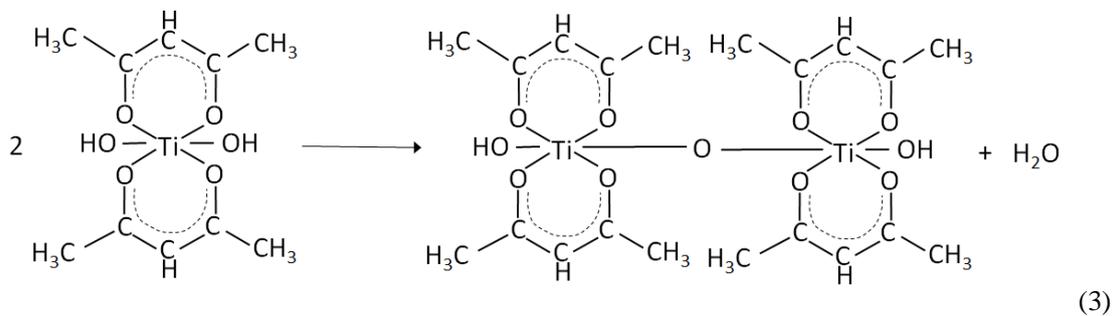
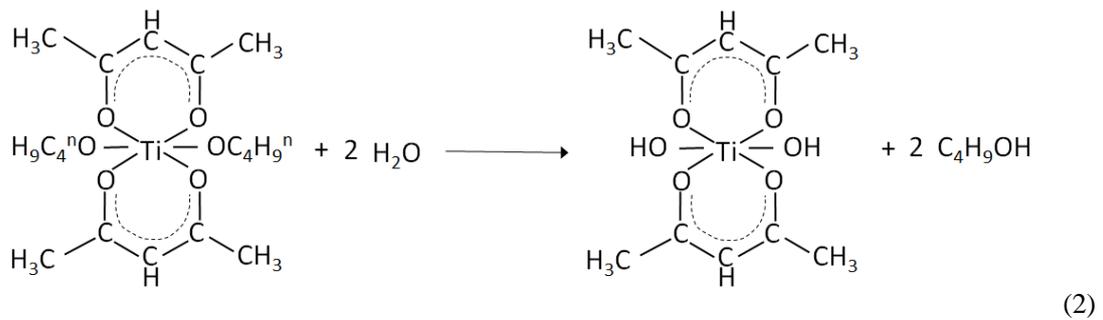
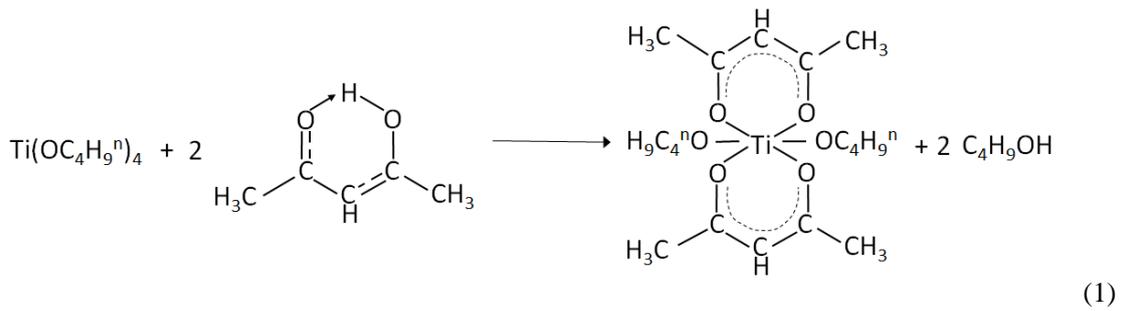
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と BzAc を含むコーティング液から作製した滴下膜試料では、 NH_3/La モル比の増加とともに、試料が軟らかくなる傾向が見られ、試料の熱可塑性は NH_3/La モル比 = 2.4 及び 3.7 で見られた(表 3.16)。BzAc がランタンイオンにキレート配位するにはエノール

型の BzAc が溶液中に存在する必要がある。ケト型とエノール型は互変異性の関係にあり、溶液の pH が高いほどその平衡はエノール型に移動することが報告されている[13]。すなわち、NH₃/La モル比の増加とともに BzAc のエノール型の割合が増加したため、BzAc がランタンイオンに配位結合したと考えられ、その結果、メタロキサン結合の成長が抑制され分子量の低下にともない、試料が軟らかくなったものと考えられる。また、Zn-BzAc の溶液系(表 3.7 及び 3.17)でも同様のことが生じたため、NH₃を添加することによって試料が軟らかくなり熱可塑性が見られたものと考えられる(表 3.17)。

Zn(CH₃COO)₃•2H₂O と BzAc を含むコーティング液から作製した滴下膜試料では、BzAc/Zn モル比の増加とともに、試料が軟らかくなる傾向が見られ、試料の熱可塑性は BzAc/Zn モル比 = 1.9 及び 2.0 で見られた(表 3.18)。BzAc/Zn モル比の増加とともに BzAc がランタンイオンにより多く配位結合したと考えられ、その結果、メタロキサン結合の成長が抑制され分子量の低下にともない、試料が軟らかくなったものと考えられる。また、BzAc/Zn モル比の増加とともに試料が白色化するまでの時間が短くなることもわかった。試料の白色化は空気中に含まれる H₂O と試料が反応し、OH 基を形成したためと考えられる。BzAc/Zn モル比の増加とともに分子量が低下したとすれば、それだけ分子表面に存在する Zn 原子の割合は多く OH 基を作りやすい状況にあるため、白色化が急速に生じたものと考えられる。また、acac を加えた溶液 Zn-C11 から作製した試料では白色化が少なくとも 40 日も見られなかった。その原因は BzAc が配位した Zn に分子サイズの小さい acac が配位したことにより、BzAc が配位した Zn に存在した隙間を埋め、H₂O の求核攻撃を立体障害によって抑制したためと考えられる。

4-3 1-フェニル-1,3-ブタンジオン・チタニアハイブリッド材料の構造

表 3.2 の溶液 Ti-8 から作製した試料について、コーティング膜試料における短波長での光吸収から Ti 原子と PhBu13 のキレート環の形成が示唆され(図 3.5)[14, 15]、また、溶液の粘度が 100 h ほぼ一定であることから、溶液が安定しており、このことも、Ti と PhBu13 がキレート化していることを示唆している。また、その後、溶液が不透明化したことから、Ti-O-Ti 結合が成長していることを示唆している。すなわち、式(1)の化学反応によってキレート環が生じ、また、式(2)及び(3)によって加水分解・重縮合反応していると考えられる。



コーティング膜試料における赤外吸収スペクトルには(図 3.3)、Ti 原子と PhBu13 からなるキレート環中の C-C 伸縮振動及び C-O 伸縮振動に帰属されるピークがそれぞれ 1,520 及び 1,595 cm^{-1} に見られた[3-5]。XRD パターンには(図 3.4)、コーティング膜試料が独自の回折角にブロードなピークをもち、ピーク位置の 8°及び 20°に対応する面間隔はそれぞれ 11 Å 及び 4.4 Å である。この面間隔についての詳細は第 6 章で述べるが 11 Å は密度のゆらぎ、4.4 Å は Ti-Ti、Ti-O、O-O 距離の中距離秩序に対応すると考えられる。TG-DTA 曲線に(図 3.7)、PhBu13 に由来する吸熱ピークが粉末試料に見られないことは、試料の熱可塑性が PhBu13 の融解によるものではないことを意味しており、熱可塑性は試料の構造に由来していると考えられる。以上のことから、試料は図 3.8 に示すように β -ジケトンにより保護されたメタロキサンポリマーまたはメタロキサンクラスター同士がファンデルワールス力によって弱く結合した構造を持ち、加熱によってファンデルワールス力による結合が切断されること

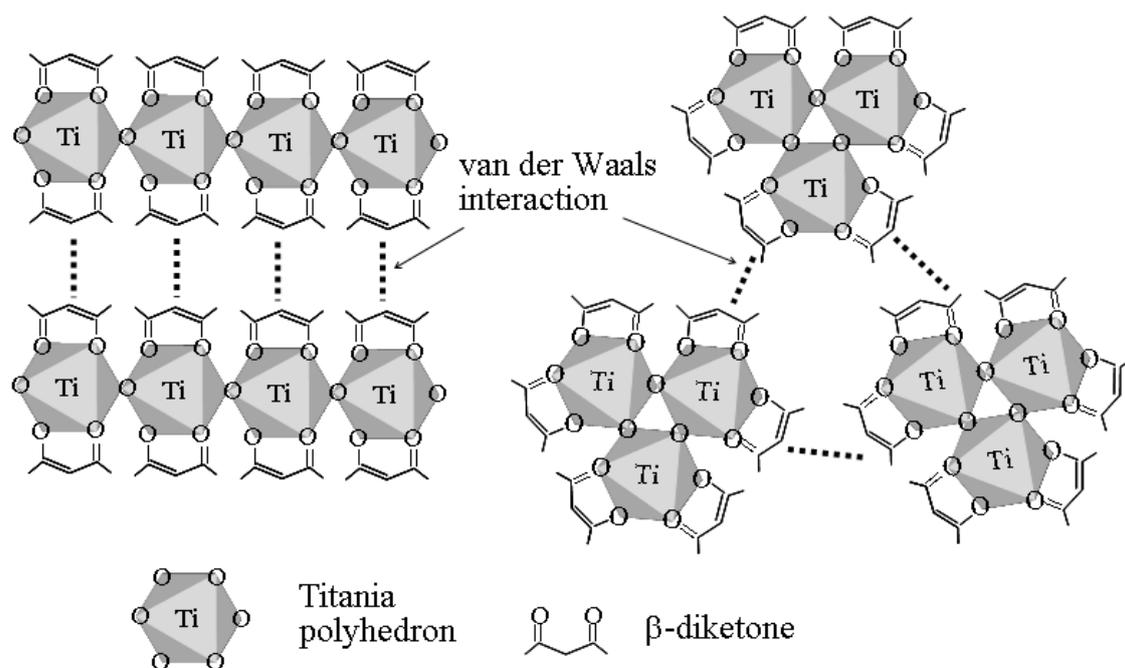


Figure 3.8 Possible structure of the hybrids with van der Waals interaction between chemically modified titanoxane polymers or clusters.

により熱可塑性が現れたものと推察される。

5. 結論

種々の有機添加物の共存下でチタンアルコキシド、ジルコニウムアルコキシド、ランタンアルコキシド、硝酸ランタン、酢酸亜鉛または硝酸亜鉛を含む溶液を濃縮し、100-200°Cで乾燥させて、有機・無機ハイブリッド材料を作製し、その熱的特性と光学的特性を調べた。チタン及びジルコニウムアルコキシドを無機源とし、常温で固体であるβ-ジケトンに有機添加物として1または2 mol以上含むとき、試料は熱可塑性を示した。1-フェニル-1,3-ブタンジオンを有機添加物として含む場合、アルコキシドの種類によって、熱可塑性を示す(有機添加物)/(無機源)モル比が異なった。具体的には、チタンアルコキシドを無機源とすると同比1で試料は熱可塑性を示すが、ジルコニウムアルコキシドを無機源とすると同比1では試料が熱可塑性を示さず、同比2で熱可塑性を示した。ランタンアルコキシドを無機源とすると同比2.5でも試料は熱可塑性を示さなかった。また、無機源を金属塩とした場合、1-フェニル-1,3-ブタンジオン及びNH₃の添加によって試料は熱可塑性を示した。NH₃の添加によって1-フェニル-1,3-ブタンジオンのエノール型の割合が多くなったことにより、1-フェニル-1,3-ブタンジオンが金属イオンに配位しやすくなったためと考えられる。

熱可塑性を示す試料は透明であり、チタンアルコキシドから作製した試料の屈折率は約 1.70、ジルコニウムアルコキシドまたは酢酸亜鉛から作製した試料の屈折率はともに約 1.66、硝酸ランタンから作製した試料の屈折率は約 1.62 であった。

1-フェニル-1,3-ブタンジオンを有機添加物(キレート剤)とし、チタンアルコキシドを無機源として作製した試料にはキレート環の存在が認められ、独自の非晶質構造をもつことが示唆された。さらに、DTA 曲線上にキレート剤の融解による吸熱ピークが見られないことから、試料の熱可塑性は、キレート剤により被覆されたメタロキサンポリマーあるいはメタロキサンクラスター自身をもつ性質であると推察された。

文献

1. C. Lü, B. Yang, *J. Mater. Chem.*, **19**, 2884 (2009)
2. J. S. Kim, S. C. Yang, B. S. Bae, *Chem. Mater.*, **22**, 3549 (2010)
3. M. S. M. Saifullah, K. R. V. Subramanian, E. Tapley, D. J. Kang, M. E. Welland, M. Butler, *Nano Lett.*, **3**, 1587 (2003)
4. K. Nakata, K. Udagawa, T. Ochiai, H. Sakai, T. Murakami, M. Abe, A. Fujishima, *Mater. Chem. Phys.*, **126**, 484 (2011)
5. H. R. Kim, O. H. Park, Y. K. Choi, B. S. Bae, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **19**, 607 (2000)
6. J. Madarász, A. Brăileanu, M. Crișan, G. Pokol, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **85**, 549 (2009)
7. S. F. Tayyari, J. S. Emampour, M. Vakili, A. R. Nekoei, H. Eshghi, S. Salemi, M. Hassanpour, *J. Mol. Struct.*, **794**, 204 (2006)
8. M. J. Valasco, F. Rubio, J. Rubio, J. L. Oteo, *Thermochim. Acta.*, **326**, 91(1999)
9. P. A. Temple, C. E. Hathaway, *Phys. Rev. B*, **7**, 3685 (1973)
10. F. Ribot, P. Toledano, C. Sanchez, *Chem. Mater.*, **3**, 759 (1991)
11. U. Schubert, *J. Mater. Chem.*, **15**, 3701 (2005)
12. 水田進, 河本邦仁, セラミックス材料化学, 東京大学出版, 1996, 第 1 章.
13. E. Ferrari, M. Saladini, F. Pignedoli, F. Spagnolo, R. Benassi, *New J. Chem.*, **35**, 2840 (2011)
14. Y. Kowada, N. Noma, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **52**, 166 (2009)
15. N. Tohge, R. Ueno, F. Chiba, K. Kintaka, J. Nishii, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **19**, 119 (2000)

第4章 熱処理条件がハイブリッド材料の熱可塑性に及ぼす効果

1. 緒言

ポリオキシメタレート間での縮合反応を抑制して3次元的な骨格が生じるのを防ぎ、これらの間の結合を弱くすれば、ポリオキシメタレートからなるバルク体に熱可塑性・溶解性に基づく成形性・加工性が付与できる。このような考えのもと、第3章においてキレート剤としての種々の β -ジケトンの共存下でチタン- n -ブトキシドならびにジルコニウム- n -プロポキシドを加水分解し、溶媒を蒸発させることによって得られる乾固体の熱可塑性を調べた。その結果、低沸点の β -ジケトンをキレート剤とすると乾固体は熱可塑性を示さないが、高沸点で、常温で固体の β -ジケトンをキレート剤とすると乾固体は熱可塑性を示すことがわかった。チタン- n -ブトキシドならびにジルコニウム- n -プロポキシドから作製した乾固体はそれぞれ黄橙色、黄色に着色していたが、いずれも透明であり、屈折率はそれぞれ1.70、1.66であった。

作製した乾固体は、ポリオキシメタレートと β -ジケトンからなるため、有機・無機ハイブリッド材料とみなせる。これまでにも、高い屈折率を持つ有機・無機ハイブリッド材料が数多く報告されてきたが、それらは、①有機高分子または有機修飾シロキサン中でアルコキシドや金属塩を反応させる方法[1-6]、②有機高分子前駆体または有機修飾シリコンアルコキシドの共存下で金属アルコキシドや金属塩を反応させて有機高分子または有機修飾シロキサンと酸化物を同一反応場中で合成する方法[7-12]、③酸化物の微粒子を有機高分子または有機修飾シロキサンマトリックスに分散させる方法[13-19]により作製されてきた。これらの方法によって作製される有機・無機ハイブリッド材料と比べると、筆者らが報告した方法により作製される材料は、有機高分子やポリシロキサンではなく、ポリオキシメタレートを支持骨格とする点でユニークである。既報の研究のうち、高屈折率化と熱可塑性の両立を目指したものとしてTiO₂-Polyimide[3, 4]、ZnO-Polystyrene[19]があるが、いずれにおいても熱可塑性を担うのは有機高分子である。一方、第3章で筆者らが報告した方法により作製される材料において熱可塑性を担うのは、 β -ジケトンによって被覆されたポリオキシメタレートであると考えられ、この点で新しい。

筆者らが作製したハイブリッド材料は、120°Cで乾燥して作製したものである。ピンセットでこの材料に触れると室温では硬く、120°Cでは軟らかかった。しかしながら、乾燥温度を上昇させることによって、 β -ジケトンが分解ないし蒸発し、熱可塑性が消失する可能性が

ある。さらに、このハイブリッド材料の構造について知見を得る必要がある。そこで第 4 章では、ベンゾイルアセトン(BzAc)の共存下でチタン-*n*-ブトキシドを加水分解して得られるハイブリッド材料を対象とし、乾燥温度が材料の熱可塑性に及ぼす効果を調べるとともに、赤外分光法、X線回折法、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) により、構造に関する情報を得ることに努めた。また、乾燥温度が屈折率や光吸収特性に及ぼす効果についても調べた。

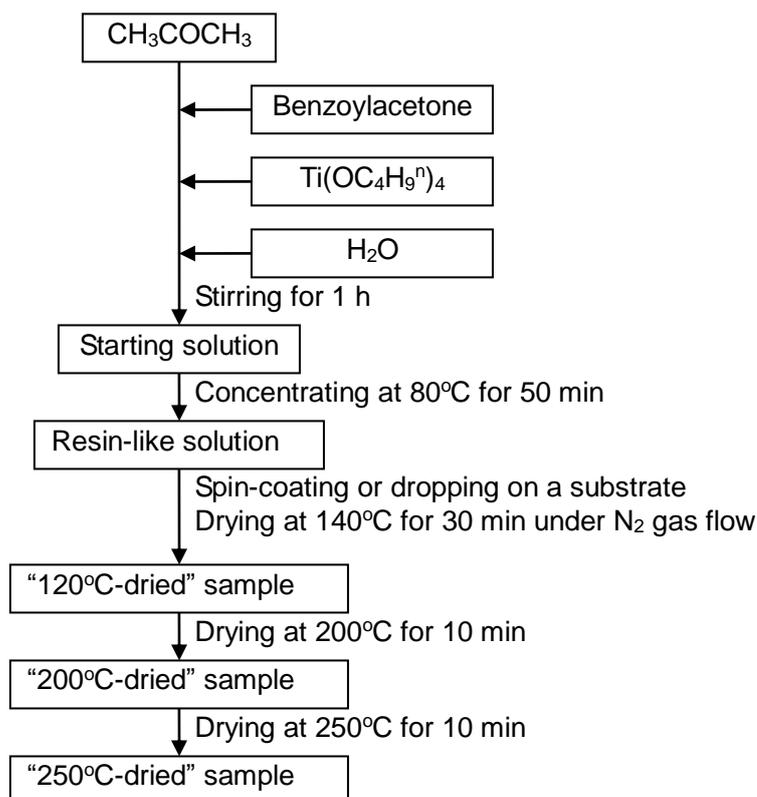


Figure 4.1 Flow chart showing the preparation of samples.

2. 実験方法

2-1 試料の作製

チタンテトラ-*n*-ブトキシド($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$)、BzAc、アセトン(CH_3COCH_3) (すべて和光純薬から購入)を原料とし、図4.1に示す手順によって、モル比 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4:\text{BzAc}:\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{COCH}_3 = 1:2:1:20$ なる出発溶液を作製した。すなわち、BzAc をアセトンに溶解させ、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ を加え、攪拌しながら H_2O を加え、室温で 1 h 攪拌した。この溶液を 80°C で 50 min 濃縮した。このようにして作製した溶液を、Si(100)基板、 SiO_2 ガラス基板、ソーダ石灰ガラス基

板上に滴下ないしスピンコートし、120°C で 10 min 乾燥することにより乾固体を得た。乾固体を 200°C、250°C で順次 10 min 乾燥することにより 200°C 及び 250°C 乾燥試料とした。以下、120°C 乾燥試料、200°C 乾燥試料、250°C 乾燥試料と記述する。

2-2 測定及び観察

乾固体の厚さはノギス、マイクロメータ、触針式表面粗さ計(小坂研究所製、SE-3500)のいずれかを用いて測定した。触針式表面粗さ計を用いる場合、手術用メスを用いて試料の一部を剥離して段差を作り、その段差を測定した。

SiO₂ ガラス基板上に作製した試料を対象とし、可視紫外分光光度計(日本分光製、V-570)を用いて可視紫外吸収スペクトルを測定した。ただし、SiO₂ ガラス基板をブランクとした。

Si(100)基板上に作製した試料を対象とし、X線回折測定、赤外吸収スペクトル測定、屈折率測定を行った。管電圧 40 kV、管電流 300 mA の条件で出力させた CuKα 線を照射 X線とし、X線回折装置(リガク製、Rint 2550 V)を用いて X線回折パターンを測定した。赤外吸収スペクトルは、Si(100)基板をブランクとし、赤外分光光度計(日本分光製、FT/IR-410)を用いて測定した。屈折率は、He-Ne レーザ(波長 632.8 nm)を光源とするプリズムカプラ(Metricon 製、model 2010)を用いて測定した。ただし、測定には屈折率 1.9648 のプリズムを使用した。

Si(100)基板上に作製した試料を手術用メスを用いて剥離し、粉碎し、熱分析装置(リガク製、TG8120)を用いて空気気流中 5°C/min の速度で昇温し、TG-DTA 測定を行った。

Si(100)基板上に作製した試料を手術用メスを用いて剥離し、粉碎し、620 MPa の圧力でプレス機によりペレット状に成型し、TMA 測定を行った。ただし、ペレット状試料をアルミニウムパン(直径 5 mm、深さ 2.4 mm)中に入れ、アルミニウム製の上蓋を置き、測定に供した。熱機械的分析装置(リガク製、TMA8310)を用い、昇温速度 5°C/min、荷重 98 mN のもとで測定を行った。

TMA 測定を済ませた試料を THF に溶解させて溶液とし、GPC 測定に供した。流速 1 ml/min、カラム温度 35°C のもと、カラムとして TSKgel G4000HHR を用い、トリプル検出器(マルバーン製、TDA305)を用いて測定した。重合体の分子量は、分子量既知のポリスチレンについて検量線を作製し、計算により求めた。

3. 結果

3-1 光学的及び熱的特性

80°Cで50 min濃縮した溶液をスライドガラス基板全面に滴下し、120°Cで10 min乾燥することにより作製した試料の外観を図4.2に示す。試料は黄橙色透明であり、亀裂がなく、厚さは約200 μm であった。同様に、Si(100)基板では、亀裂のない最大厚さ730 μm の黄橙色透明乾固体が得られた。



Figure 4.2 Appearance of the 120°C-dried sample prepared on a soda-lime glass substrate. The sample was prepared by dropping the concentrated solution on the substrate.

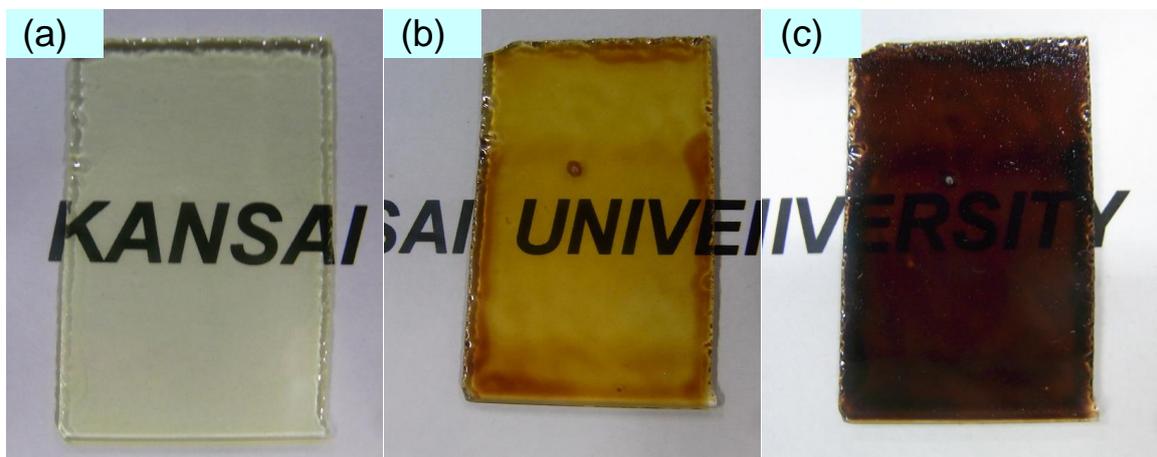


Figure 4.3 Appearance of (a) 120°C-, (b) 200°C- and (c) 250°C-dried samples prepared on SiO₂ glass substrates. The samples were prepared by spin-coating at 3,000 rpm using the concentrated solution.

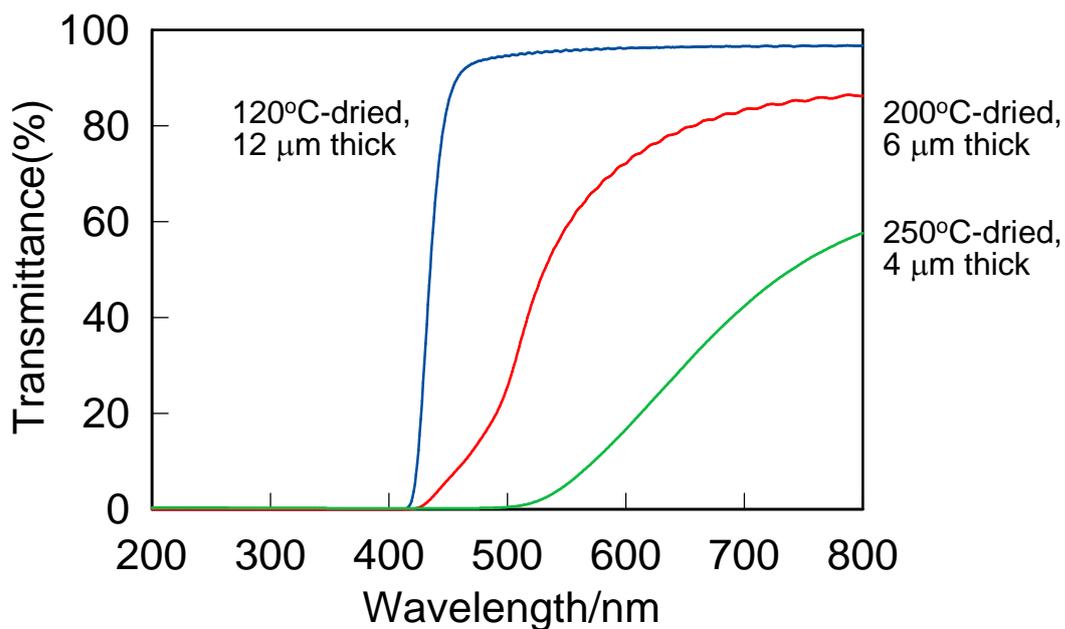


Figure 4.4 UV-visible absorption spectra of 120°C-, 200°C- and 250°C-dried samples prepared on SiO₂ glass substrates. The samples were prepared by spin-coating at 3,000 rpm using the concentrated solution.

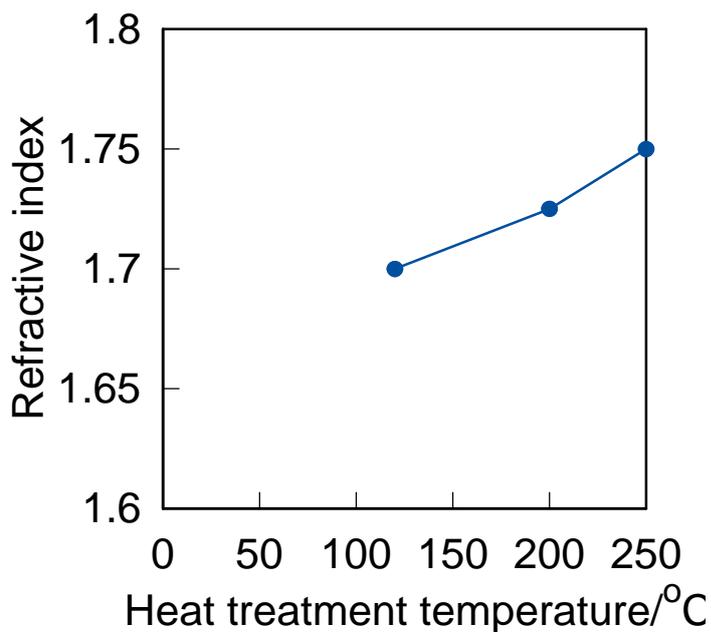


Figure 4.5 Refractive index plotted versus heat treatment temperature for 120°C-, 200°C- and 250°C-dried samples prepared on SiO₂ glass substrates using the concentrated solution.

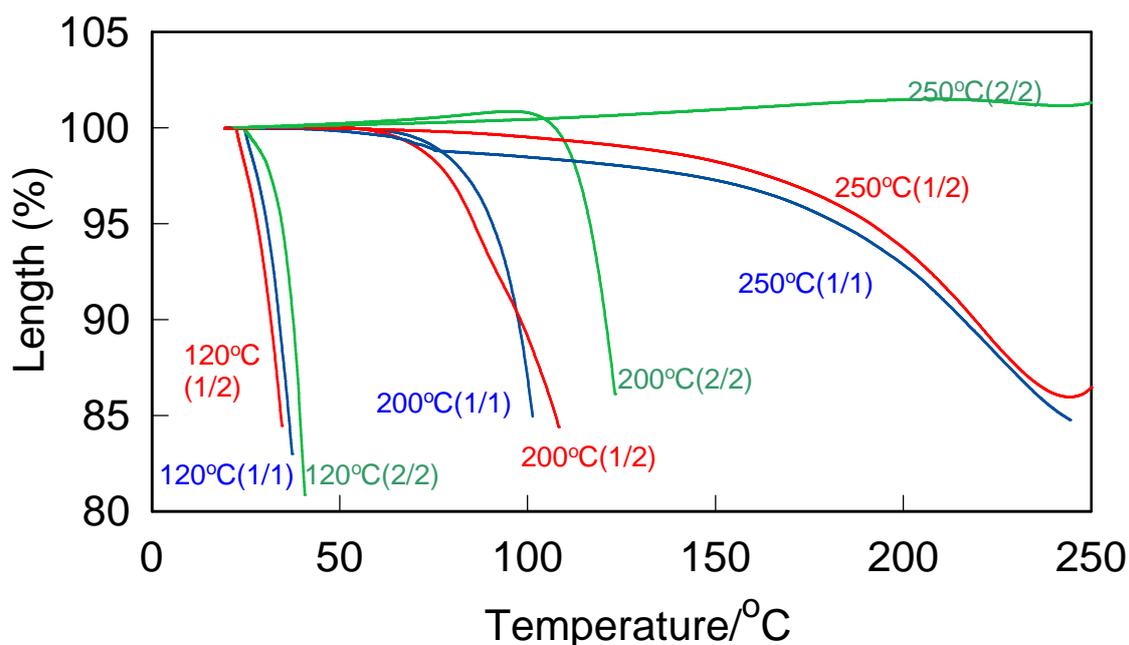
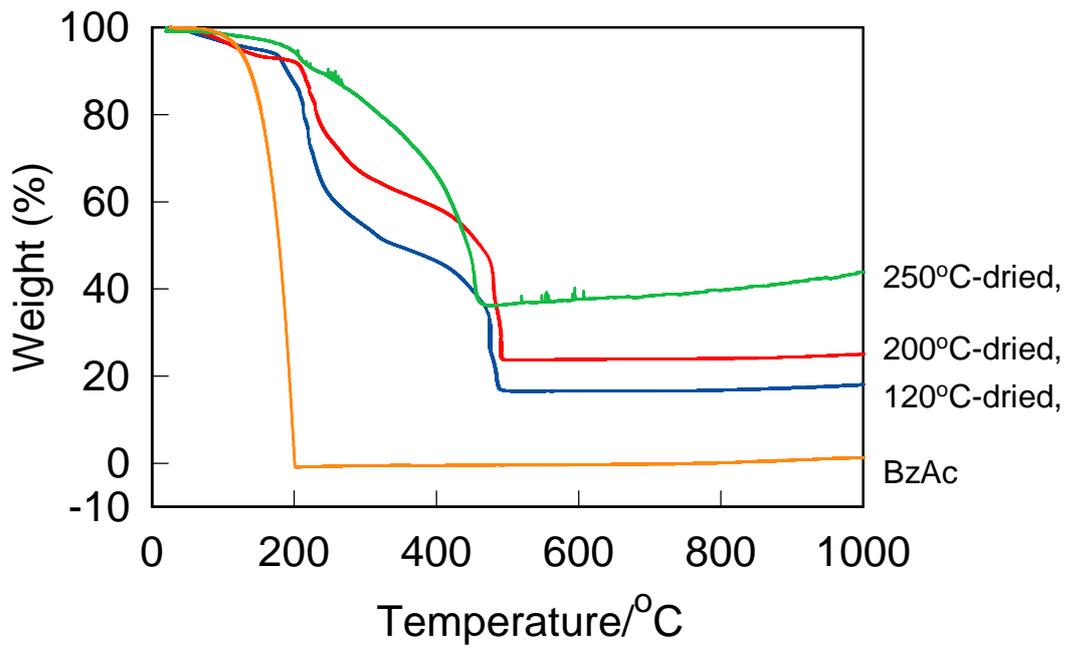


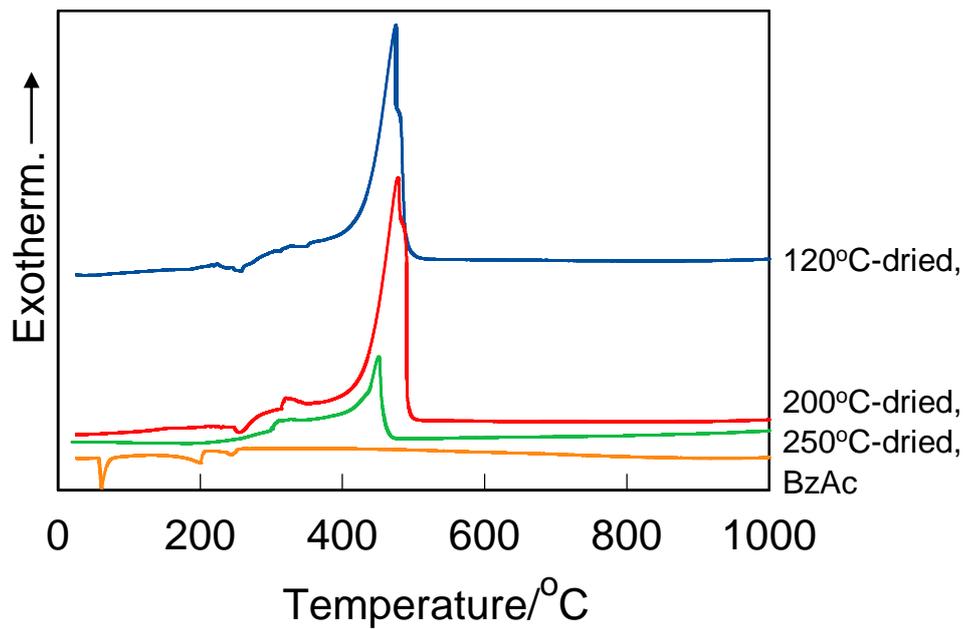
Figure 4.6 TMA curves of 120°C-, 200°C- and 250°C-dried samples prepared on Si(100) substrates using the concentrated solution. Each sample was prepared twice. One of the two samples was subjected to one time measurement, which is denoted by “(1/1)”. The other sample was subjected to the first measurement [denoted by “(1/2)”], followed by the second measurement [denoted by “(2/2)”].

SiO₂ ガラス基板の上に 3,000 rpm でスピコートし、120、200、250°C で順次乾燥して作製した試料の外観と可視紫外吸収スペクトルを図 4.3、4.4 にそれぞれ示す。120、200、250°C 乾燥試料はそれぞれ黄色透明、褐色透明、黒褐色透明であり、厚さは 12、6、4 μm であった。いずれの膜も目視による観察では亀裂が見られないものの、光学顕微鏡像には微細な亀裂が見られた。色の変化は可視紫外透過スペクトルにも見られ、乾燥温度の上昇にともない、可視域での透過率が顕著に減少した。Si(100)基板の上に滴下して作製した試料の屈折率を図 4.5 に示す。乾燥温度の上昇にともない、屈折率は 1.70 から 1.75 まで上昇した。

Si(100)基板の上に滴下して作製した 120、200、250°C 乾燥試料の TMA 曲線を図 4.6 に示す。ただし、120、200、250°C 乾燥試料をそれぞれ 2 個作製し、そのうちの 1 個については、TMA 測定を 1 回、他の 1 個については 2 回行った。TMA 測定を 1 回行った試料測定を(1/1)、TMA 測定を 2 回行った試料のうち 1 回目の測定を(1/2)、2 回目の測定を(2/2)と記述する。1 回目の測定において、120°C 乾燥試料は約 30°C で試料長が急激に減少し(図 4.6、120°C (1/1)及び 120°C (1/2))、200°C 乾燥試料は約 70 - 85°C で試料長が急激に減少した(図 4.6、200°C (1/1)



(a)



(b)

Figure 4.7 (a) TG and (b) DTA curves of 120°C-, 200°C- and 250°C-dried samples, and of BzAc. The samples except for BzAc were prepared on Si(100) substrates by dropping the concentrated solution.

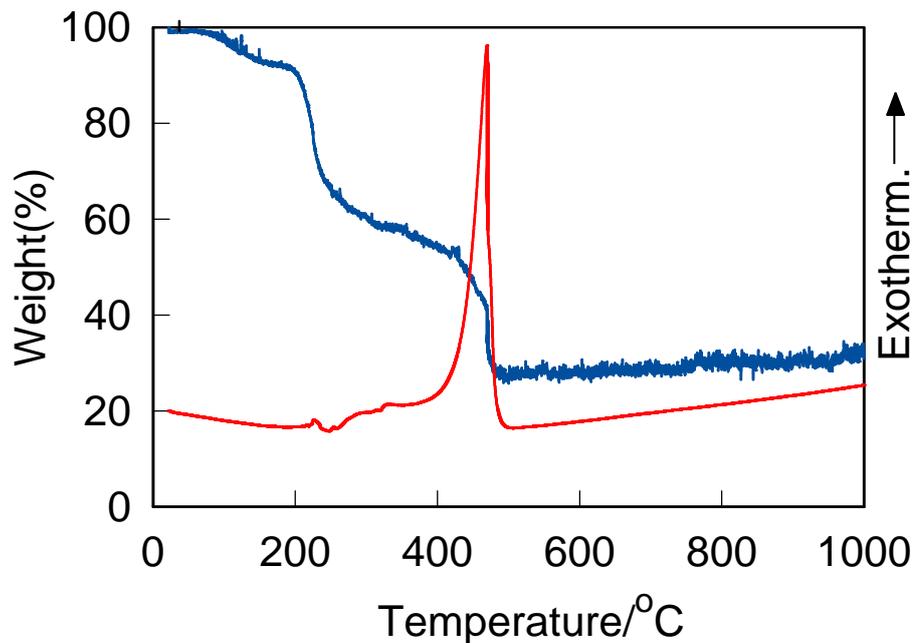
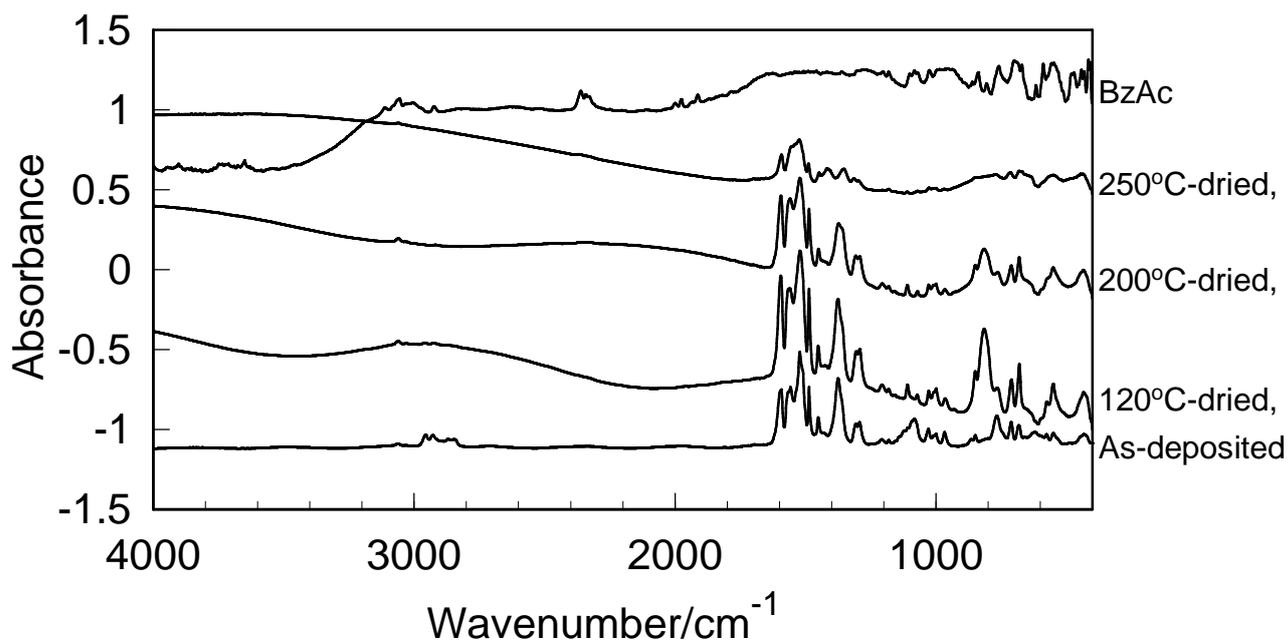


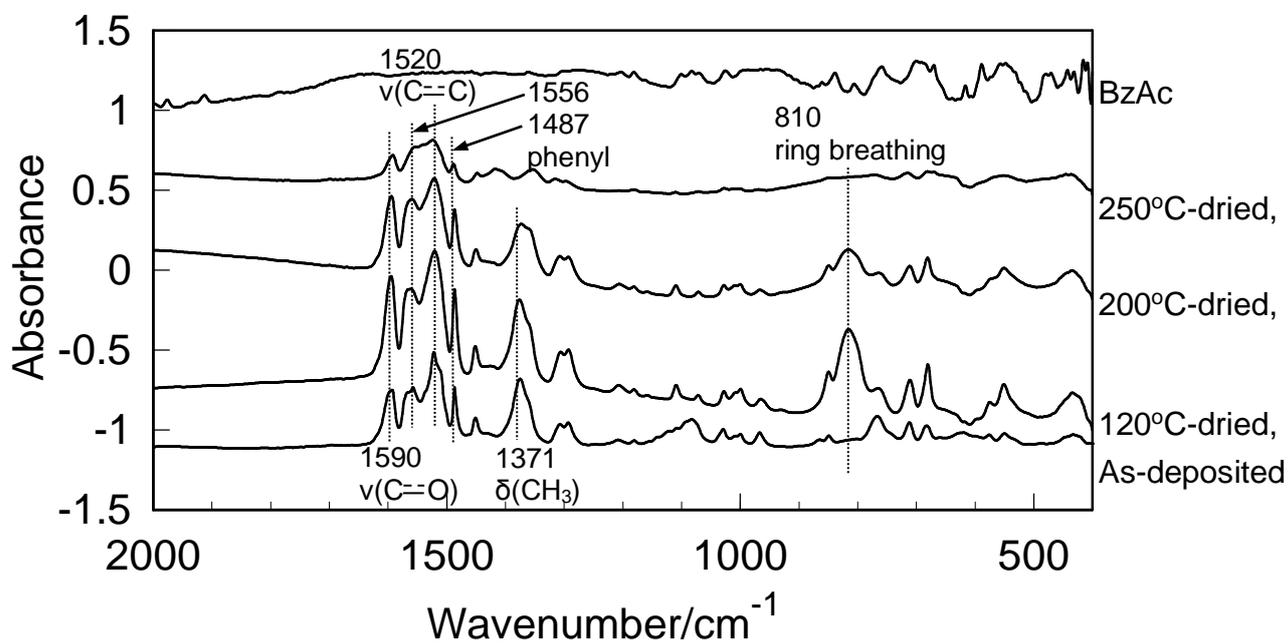
Figure 4.8 TG-DTA curves of a 120°C-dried sample prepared from a solution of mole ratios, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$: BzAc : acetone = 1 : 2 : 20, without water. The sample was prepared on Si(100) substrates by dropping the solution aged at 40°C for 24 h without concentration.

及び 200°C (1/2))。一方で、250°C 乾燥試料は約 100°C から試料長が緩やかに減少した(図 4.6、250°C (1/1)及び 250°C (1/2))。2 回目の測定において、120°C 乾燥試料は約 30°C で試料長が急激に減少し、その減少は 1 回目よりも緩やかであった(図 4.6、120°C (2/2))。200°C 乾燥試料は約 110-120°C で試料長が急激に減少し(図 4.6、200°C (2/2))、一方、250°C 乾燥試料は 250°C まで全く試料長が減少しなかった(図 4.6、250°C ((2/2))。

BzAc ならびに Si(100)基板上に滴下して作製した 120、200、250°C 乾燥試料を TG-DTA 測定に供した。TG 曲線を図 4.7(a)に、DTA 曲線を図 4.7(b)に示す。BzAc については、57°C に重量変化をともしない吸熱ピークが見られ、その後急峻に重量が減少し、200°C で重量が 0% になった。120 及び 200°C 乾燥試料には、200°C までの緩やかな重量減少、200°C から 250°C で急峻な重量減少が見られ、その後、緩やかな重量減少と約 480°C で発熱をともし急峻な重量減少が見られた。同様の TG-DTA 曲線が、 H_2O を含まない $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$: BzAc : CH_3COCH_3 = 1 : 2 : 20 なる溶液から作製した 120°C 乾燥試料にも見られた(図 4.8)。一方、250°C 乾燥試料では、460°C まで続く 1 段階の重量減少が見られた。



(a)



(b)

Figure 4.9 IR absorption spectra of the as-deposited sample, the 120°C-, 200°C- and 250°C-dried samples, and BzAc, presented at wavenumber regions of (a) 400–4,000 and (b) 400–2,000 cm⁻¹. The samples were prepared on Si(100) substrates by spin-coating at 3,000 rpm using the concentrated solution. The spectra of BzAc were measured by KBr method.

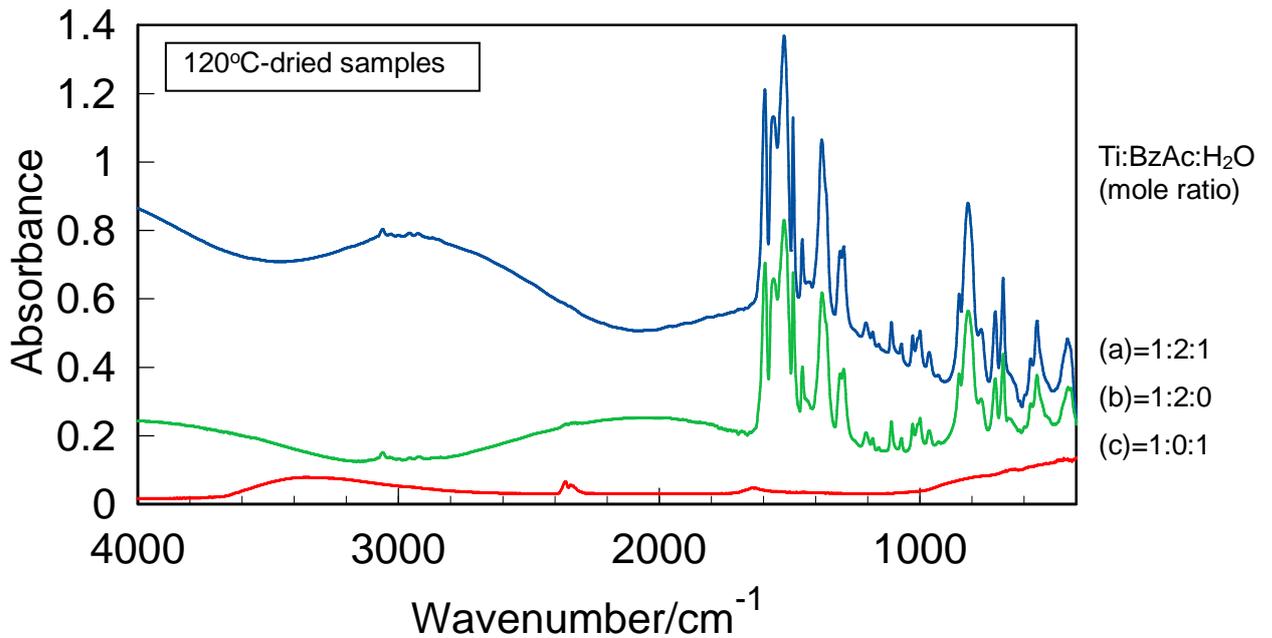


Figure 4.10 IR absorption spectra of the 120°C-dried samples prepared with or without water or BzAc from solutions of mole ratios, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$: BzAc : H_2O : acetone = (a) 1 : 2 : 1 : 20, (b) 1 : 2 : 0 : 20, and (c) 1 : 0 : 1 : 20. The samples were prepared on Si(100) substrates by spin-coating at (a) 3,000, (b) 1,000 and (c) 2,000 rpm. Spin-coating was conducted using (a) the concentrated solution, (b) the solution aged at 40°C for 24 h, and (c) the as-prepared solution.

3-2 微細構造

BzAc ならびに Si(100)基板上に 3,000 rpm でスピコートしたゲル膜、及び 120、200、250°C 乾燥試料の赤外吸収スペクトルを図 4.9 に示す。ただし、BzAc については KBr 法により測定した。図 4.9(b)は、図 4.9(a)を波数の方向で拡大したものである。

ゲル膜及び 120、200°C 乾燥試料の赤外吸収スペクトルには、1,590、1,520 cm^{-1} にキレート環の C=O、C=C 伸縮振動[20-22]に帰属されるピーク、1,371 cm^{-1} にブトキシ基や BzAc の CH_3 変角振動[23, 24]に帰属されるピーク、1,556、1,487 cm^{-1} に BzAc のフェニル基の 8b, 19a の振動[24, 25]に帰属されるピークがそれぞれ見られた。さらに、ゲル膜の赤外吸収スペクトルには、2,975、2,930、2,870 cm^{-1} にブトキシ基の C-H 伸縮振動[26]に帰属されるピークが見られた。

ゲル膜及び 120、200°C 乾燥試料の赤外吸収スペクトルには、750 と 850 cm^{-1} にフリーの BzAc にも見られるバンドをもち、一方で、810 cm^{-1} に見られるバンドは、120°C 乾燥試料

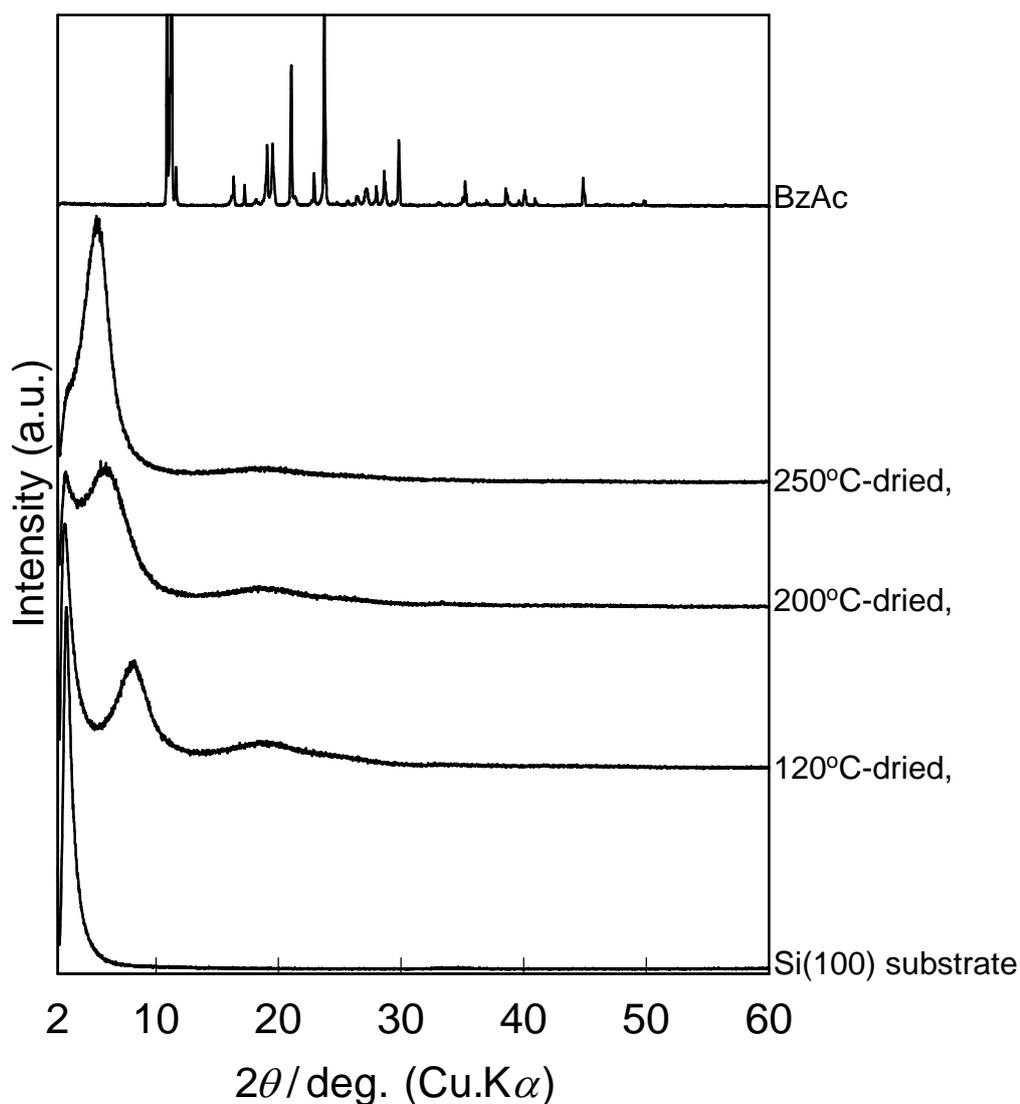
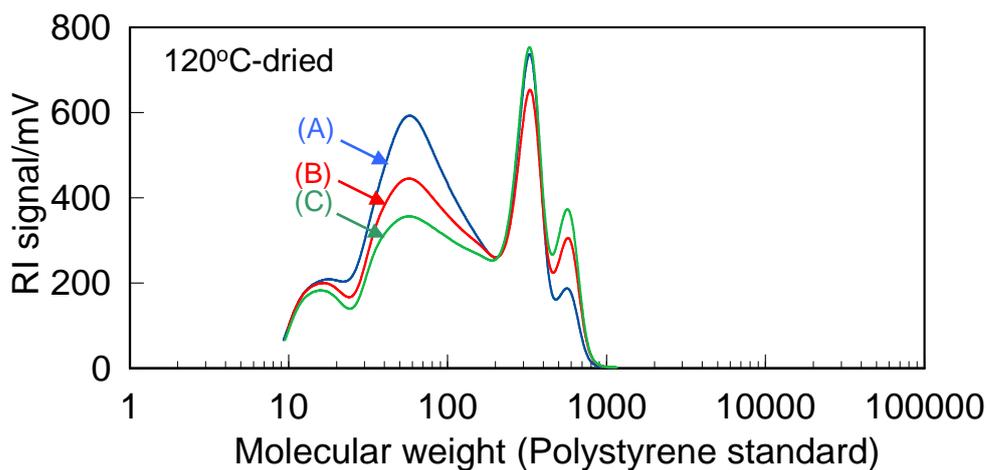
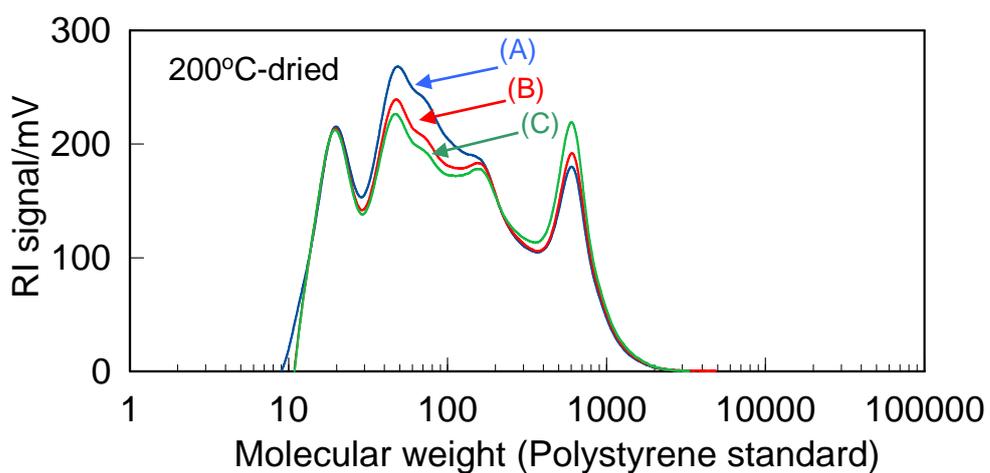


Figure 4.11 XRD patterns of the 120, 200 and 250°C-dried samples prepared on Si(100) substrates by spin-coating at 6,000 rpm using the concentrated solution. Patterns are also shown for a bare Si(100) substrate and BzAc powders.

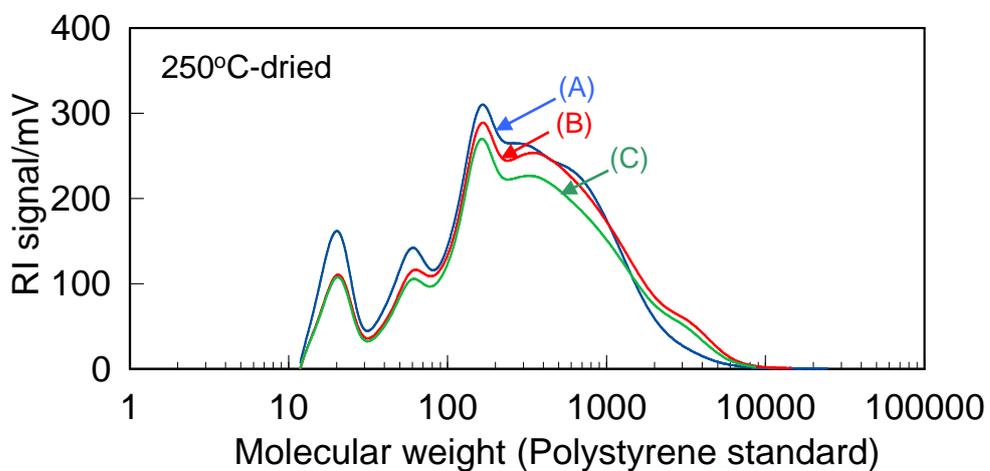
に現れ、250°C 乾燥試料では消失した。このバンドはキレート環の環ゆらぎに帰属される[27]。この帰属は、以下の事実によっても支持される。すなわち、 H_2O を含まない $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$: $\text{BzAc} : \text{CH}_3\text{COCH}_3 = 1 : 2 : 20$ なる溶液から作製した 120°C 乾燥試料に 810 cm^{-1} のバンドが検出され、一方、 BzAc を含まない $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$: $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{COCH}_3 = 1 : 1 : 20$ なる溶液から作製した 120°C 乾燥試料には検出されない(図 4.10)。



(a)



(b)



(c)

Figure 4.12 Chromatographic profiles of (a) the 120°C-, (b) 200°C- and (c) 250°C-dried samples measured before and after one or two time TMA measurement. (A) Before TMA measurement, (B) after the first TMA measurement, and (C) after the second TMA measurement

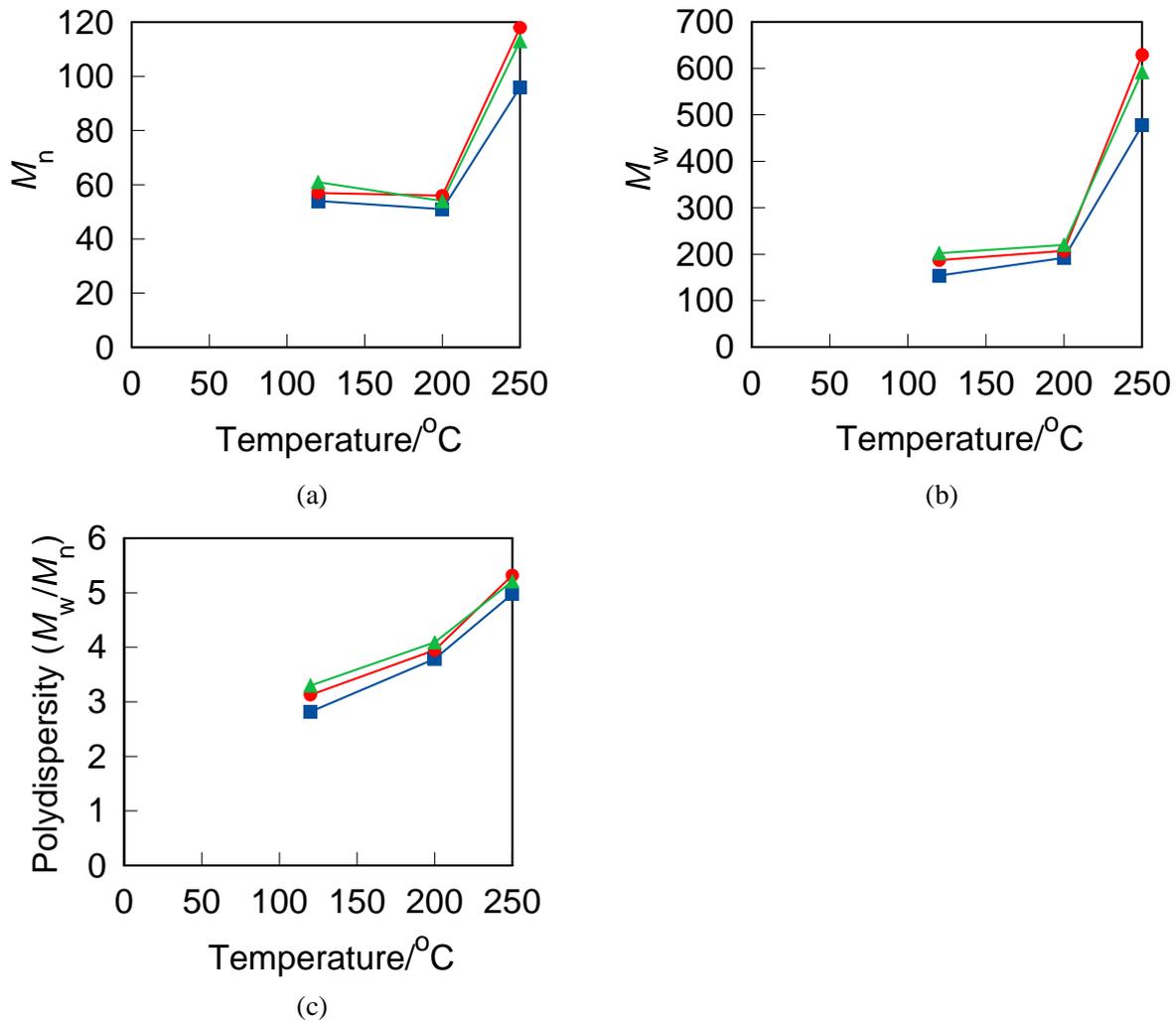
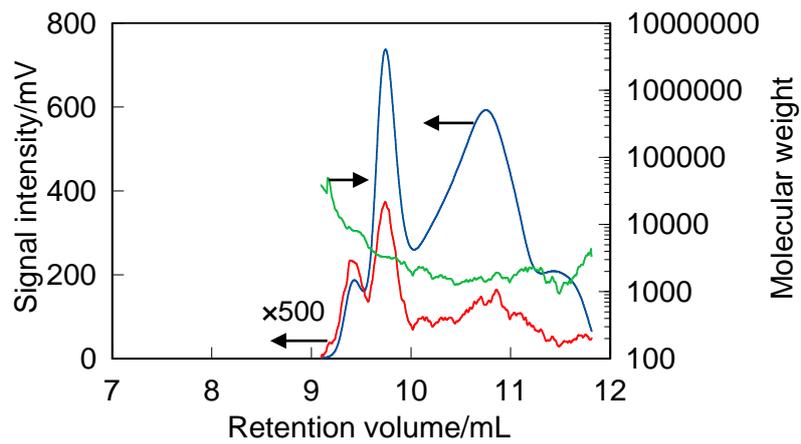


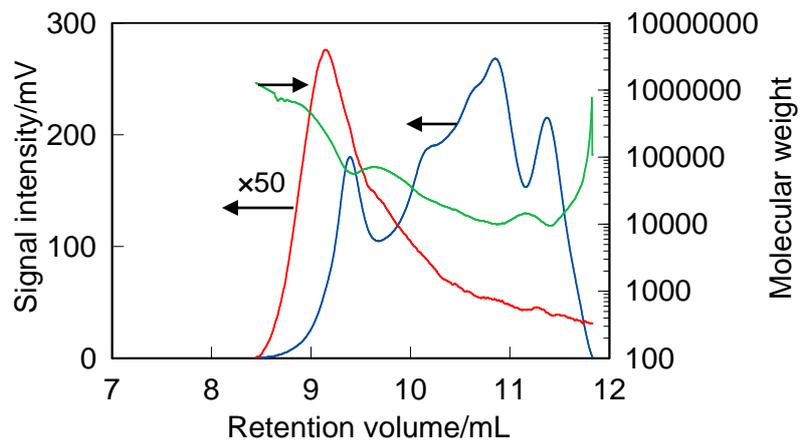
Figure 4.13 (a) Number average (M_n) and (b) weight average (M_w) molecular weight obtained from chromatographic profiles on the basis of polystyrene standard and (c) polydispersity for the 120°C-, 200°C- and 250°C-dried samples before TMA measurement (filled square), after the first TMA measurement (filled circle), and after the second TMA measurement (filled triangle).

乾燥温度を 120 から 200°C に、また 200 から 250°C に上昇させたとき、全吸収バンドがそれぞれ若干及び大幅に減少した(図 4.9)。そして、1,370 と 810 cm^{-1} のバンドは 250°C 乾燥試料では完全に見られなくなった。

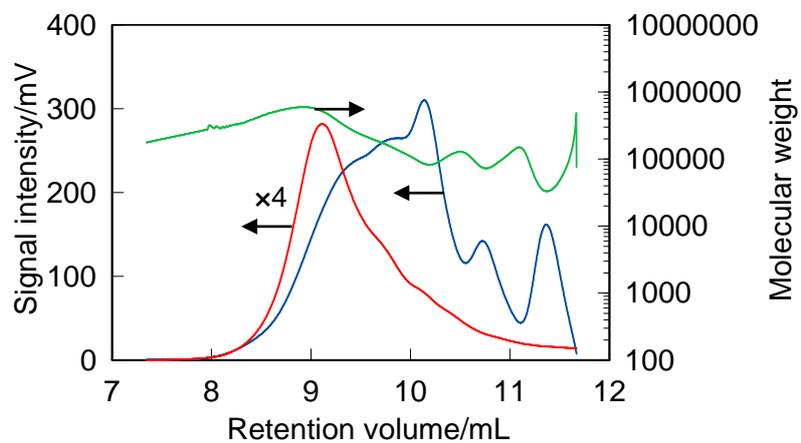
BzAc、Si(100)基板、ならびに Si(100)基板上に 6,000 rpm でスピコートした 120、200、250°C 乾燥試料の XRD パターンを図 4.11 に示す。BzAc には多数のピークが見られるが、120°C で乾燥した試料には約 8° と 19° に 2 つのブロードなピークのみが見られた。乾燥温度



(a)



(b)



(c)

Figure 4.14 Chromatographic profiles of the (a) 120°C-, (b) 200°C-, and (c) 250°C-dried samples prepared by dropping on Si(100) substrates. Refractive index (blue signal) and right angle light scattering (red line) signals and molecular weight (green line).

が上昇したとき、 8° のブロードなピークは低角度側にシフトするとともにその強度が増加し、一方、 19° のブロードなピークはシフトすることなくその強度が減少した。

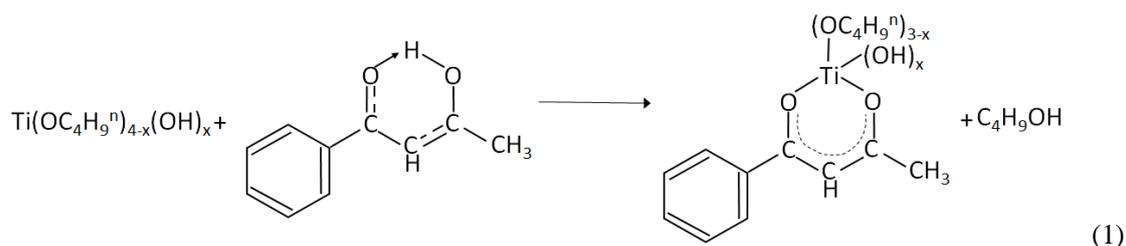
120、200、250°C 乾燥試料について1回または2回の TMA 測定の前後に GPC 測定を行った。RI シグナルと標準ポリスチレン基準の分子量の関係として表した GPC プロファイルを図 4.12 に示す。全ての試料にいくつかのピークが見られ、試料が重合度の異なる化学種によって構成されていることがわかる。また、図 4.12(a) – (c)を比較することによって、乾燥温度が高いほど、試料を構成する化学種の分子量が大きくなることがわかった。図 4.12(a) 及び(b)のそれぞれにおいて曲線(A)、(B)、(C)を比較してわかるとおり、120、200°C 乾燥試料において、TMA 測定回数の増加にともない、低分子量のピークが減少し、高分子量のピークが増加した。

GPC プロファイルから得られる、ポリスチレン換算数平均分子量 M_n 、同重量平均分子量 M_w 及び多分散度 M_w/M_n の乾燥温度依存性を図 4.13 に示す。250°C 乾燥試料は大きい M_n 、 M_w をもち、一方、120、200°C 乾燥試料は小さい M_n 、 M_w をもつ。しかしながら、図 4.14 に示すように、光散乱検出器と RI 検出器から得られる分子量は乾燥温度の上昇にともない増加した。多分散度は乾燥温度の上昇にともない増加した(図 4.13)。

4. 考察

4-1 乾燥過程に生じる構造変化

120、200°C 乾燥試料の赤外吸収スペクトルには、 $1,590$ 、 $1,520$ 及び 810 cm^{-1} に C-O、C=C 伸縮振動及びキレート環の環ゆらぎに帰属されるピークが見られ[20-22, 27]、これらのピークは 250°C 乾燥試料では減少($1,590$ 及び $1,520\text{ cm}^{-1}$)または消失(810 cm^{-1})した(図 4.9)。 810 cm^{-1} (キレート環の環ゆらぎ)のバンドはゲル膜には見られないが、120°C 乾燥試料には見られた。これは、式(1)に示すように、キレート化が 1-ブタノールの蒸発によって進行したことを示唆している。



120、200°C 乾燥試料には 180°C までに 7%の重量減少が見られ、揮発成分が残留していることを示す(図 4.7a)。しかしながら、120°C 乾燥試料には、1,730 cm^{-1} 近傍にアセトンの C=O 伸縮振動に帰属されるピーク、3,400 cm^{-1} 近傍に OH 伸縮振動のピークが見られない(図 4.9)。このことは、乾燥した試料中に H_2O や溶媒であるアセトンと 1-ブタノールが残っていたとしてもごく少量であることを示唆している。

120、200°C 乾燥試料は、200 から 250°C で急峻で大きい重量減少、その後緩やかな重量減少と 480°C で発熱をともなう急激な重量減少を示した。そして、 H_2O を加えずに作製した 120°C 乾燥試料もほぼ同様の挙動を示したが、BzAc の TG-DTA 曲線はこれらとは全く異なった(図 4.7、8)。これは、200 から 250°C での急峻な重量減少の大部分がチタン原子にキレート配位する BzAc の蒸発や分解によるものであることを強く支持する。一方、250°C 乾燥試料は、1 段階の重量減少を示し、これは残留炭素の酸化によるものであると考えられる。乾燥温度の上昇による屈折率の上昇は(図 4.5)、BzAc やブトキシ基の脱離・分解・蒸発にともなう構造の緻密化によるものと考えられる。

120、200、250°C 乾燥試料の XRD パターンはハローをもち、これらが非晶質であることを示した(図 4.11)。8° 付近のブロードなピークは乾燥温度の上昇とともに低角度側にシフトし、強度が増加した。これは、BzAc やブトキシ基の脱離・分解・蒸発によって気孔が生成したためと推測される。一方、19° のブロードなピークにはシフトが見られないことから、このピークは非晶質構造の短距離秩序に起因するものと推測される。また、19° のハローには乾燥温度の上昇にともなう強度の減少が見られるが、これは短距離秩序性の減少によるものであり、短距離秩序性の減少はブトキシ基またはキレート環の減少によりもたらされたものと考えられる。

4-2 熱可塑性

乾固体の X 線回折パターンには BzAc の回折ピークが見られず(図 4.11)、また、DTA 曲線には BzAc の融解による吸熱ピーク(57°C)が見られなかった(図 4.7(b))。これらのことから、乾固体に観察された熱可塑性は、BzAc の融解によるものではなく、ハイブリッド自身の熱可塑性であることが明らかである。

120、200°C 乾燥試料には、昇温過程において急激な試料長の減少が見られ、一方、250°C 乾燥試料には、緩やかな試料長の減少が見られるのみであった(図 4.6)。前者は熱可塑性によって変形したものであり、一方で後者は構造の緻密化の結果であると考えられる。4.1 節

で議論したように、120、200°C 乾燥試料にはチタン原子にキレート配位している BzAc 分子が見られるが、250°C 乾燥試料には見られない。すなわち、熱可塑性はポリオキシメタレートに配位する BzAc 分子間の結合が弱いことに起因すると考えられる。

200°C 乾燥試料の軟化温度は 120°C 乾燥温度の軟化温度よりも高温であった。これは、乾燥温度の上昇にともなって BzAc やブトキシ基が減少し、その結果、ポリオキシメタレート間の縮合反応が進行し、ポリオキシメタレートの分子量が増大したためであると考えられる (表 4.1、図 4.14)。また、同一の試料を TMA 測定に繰り返し供したときに、より高い温度で軟化した理由も、同様に分子量の増大が原因であると考えられる。一方、250°C 乾燥試料に熱可塑性が見られなかったのは、分子量がさらに増大し、3 次元的な骨格が形成されたためと考えられる。このことは、キレート剤の量とポリオキシメタレートの分子量の制御によって、熱可塑性が現れる温度を制御できる可能性を示唆する。

Table 4.1 Number (M_n) and weight (M_w) average molecular weight and polydispersity, M_w/M_n , obtained by GPC on the basis of polystyrene standard for 120°C-, 200°C- and 250°C-dried samples before and after subjecting to the TMA measurements.

Drying temperature/ ^o	Number of TMA measurements	Average molecular weight		Polydispersity (M_w/M_n)
		M_n	M_w	
120	0	54	154	2.82
	1	57	178	3.13
	2	61	202	3.30
200	0	51	192	3.79
	1	56	207	3.95
	2	54	220	4.09
250	0	96	477	4.98
	1	118	629	5.32
	2	113	592	5.21

5. 結論

Ti(OC₄H₉)₄ をベンゾイルアセトン(BzAc)の共存下で加水分解し、その溶液を 80°C で濃縮し、基板上にスピンコーティングまたは滴下し、120、200、250°C で順次乾燥することによって試料を作製した。XRD 測定により、試料が非晶質であることがわかった。120、200°C 乾燥試料は TMA 測定で熱可塑性を示した。200°C 乾燥試料は 120°C 乾燥試料よりも高温で軟化が起り、それは BzAc やブトキシ基の減少にともなう縮合反応の進行により、ポリオキシメタレートの分子量が大きくなったからと考えられる。250°C 乾燥試料は緻密化にとも

なう収縮を示し、熱可塑性を示さなかった。これは乾燥温度の上昇によって、BzAc やブトキシ基の減少にともなう縮合反応の更なる進行により、ポリオキシメタレートの骨格が 3 次元的に成長したためであると考えられる。

文献

1. M. Kusabe, H. Kozuka, S. Abe, H. Suzuki, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **44**, 111 (2007)
2. V. J. Nagpal, R. M. Davis, *J. Mater. Res.*, **10**, 3068 (1995)
3. G. S. Liou, P. H. Lin, Y. Y. Yu, W. C. Chen, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **48**, 1433 (2010)
4. G. S. Liou, P. H. Lin, H. J. Yen, Y. Y. Yu, T. W. Tsai, W. C. Chen, *J. Mater. Chem.*, **20**, 531 (2010)
5. M. Xiong, S. Zhou, B. You, L. Wu, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **43**, 637 (2004)
6. I. Bobowska, P. Wojciechowski, T. Halamus, *Polym. Adv. Technol.*, **19**, 1860 (2008)
7. F. Wang, Z. Luo, S. Qing, Q. Qiu, R. Li, *J. Alloy. Comp.*, **486**, 521 (2009)
8. M. Ochi, D. Nii, Y. Suzuki, M. Harada, *J. Mater. Sci.*, **45**, 2655 (2010)
9. Y. Sorek, M. Zevin, R. Reisfeld, T. Hurvits, S. Ruschin, *Chem. Mater.*, **9**, 670 (1997)
10. N. Nakayama, T. Hayashi, *Prog. Org. Coat.*, **62**, 274 (2008)
11. N. Nakayama, T. Hayashi, *Comp. A*, **38**, 1996 (2004)
12. M. Iwasaki, K. Kashimura, H. Masaki, S. Ito, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **26**, 389 (2003)
13. F. W. Mont, J. K. Kim, M. F. Schubert, E. F. Schubert, R. W. Siegel, *J. Appl. Phys.*, **103**, 083120 (2008)
14. J. L. H. Chau, Y. M. Lin, A. K. Li, W. F. Su, K. S. Chang, S. L. C. Hsu, T. L. Li, *Mater. Lett.*, **61**, 2908 (2007)
15. N. Nakayama, T. Hayashi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 3662 (2007)
16. M. M. Demir, K. Koynov, Ü. Akbey, C. Bubeck, I. Park, I. Lieberwirth, G. Wegner, *Macromolecules*, **40**, 1089 (2007)
17. Y. He, J. A. Wang, C. L. Pei, J. Z. Song, D. Zhu, J. Chen, *J. Nanopart Res.*, **12**, 3019 (2010)
18. E. Pál, D. Sebök, V. Hornok, I. Dékány, *J. Colloid Interface Sci.*, **332**, 173 (2009)
19. M. S. Gaur, P. K. Singh, R. S. Chauhan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **118**, 2833 (2010)
20. M. S. M. Saifullah, K. R. V. Subramanian, E. Tapley, D. J. Kang, M. E. Welland, M. Butler, *Nano Lett.*, **3**, 1587 (2003)

21. K. Nakata, K. Udagawa, T. Ochiai, H. Sakai, T. Murakami, M. Abe, A. Fujishima, *Mater. Chem. Phys.*, **126**, 484 (2011)
22. H. R. Kim, O. H. Park, Y. K. Choi, B. S. Bae, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **19**, 607 (2000)
23. J. Madarász, A. Brăileanu, M. Crișan, G. Pokol, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **85**, 549 (2009)
24. S. F. Tayyari, J. S. Emampour, M. Vakili, A. R. Nekoei, H. Eshghi, S. Salemi, M. Hassanpour, *J. Mol. Struct.*, **794**, 204 (2006)
25. E. B. Wilson, *Phys. Rev.*, **45**, 706 (1934)
26. M. J. Valasvo, F. Rubio, J. Rubio, J. L. Oteo, *Thermochim. Acta*, **326**, 91 (1999)
27. J. Sokolnicki, J. Legendziewicz, W. Amirkhanov, V. Ovchinnikov, L. Macalik, J. Hanuza, *Spectrochim. Acta A*, **55**, 349 (1999)

第5章 キレート剤と水の量がハイブリッド材料の熱可塑性に及ぼす効果

1. 緒言

第3章では、有機高分子を含有しない溶液中で、キレート剤である種々のβ-ジケトンの存在下で、チタンテトラ-*n*-ブトキシドやジルコニウムテトラ-*n*-プロポキシドを加水分解し、溶媒を蒸発させ乾個体を得た。その結果、高沸点で室温で固体のβ-ジケトンを使用することにより、透明で熱可塑性を示す有機・無機ハイブリッド材料が得られることがわかった。このハイブリッド材料は非晶質であり、β-ジケトンは金属原子にキレート配位しており、DTA 曲線においてβ-ジケトンの融解に対応する吸熱ピークを示さなかった。これらは、熱可塑性が、β-ジケトンの融解に由来するのではなく、ポリオキシメタレート間の結合がβ-ジケトン間の結合であって弱いことに由来していることを支持する。また、第4章ではβ-ジケトンであるベンゾイルアセトン(BzAc)の共存下でチタンテトラ-*n*-ブトキシドを加水分解して作製したハイブリッド材料について、乾燥温度が熱可塑性に与える効果を調査した。その結果、乾燥温度の上昇にともない、熱可塑性を示す温度が上昇した。これは、ポリオキシメタレートの分子量が増加したためであると考えた。このように、ポリオキシメタレートの分子量によって試料の軟化温度を制御できることが示唆された。

キレート剤の量を減らす、あるいはH₂Oの量を増やせば、チタンテトラ-*n*-ブトキシドの加水分解・縮合反応が進み、ポリオキシメタレートの分子量が大きくなり、その結果、軟化の起こる温度が高くなると予想される。このことは、キレート剤の量とH₂Oの量によってチタンテトラ-*n*-ブトキシドの加水分解・縮合反応を制御することにより、当該有機・無機ハイブリッド材料の軟化温度を制御できることを意味する。そこで、第5章ではBzAcの共存下でチタンテトラ-*n*-ブトキシドを加水分解して得られる有機・無機ハイブリッド材料についてBzAc量とH₂O量が熱可塑性に与える効果を調査した。

2. 実験方法

2-1 試料の作製

Ti(OC₄H₉)₄、BzAc、アセトン(CH₃COCH₃) (すべて和光純薬から購入) を原料とし、図5.1に示す手順によって、モル比 Ti(OC₄H₉)₄ : BzAc : H₂O : CH₃COCH₃ = 1 : (1 または 2) : (1 または 10) : 20 なる出発溶液を作製した。すなわち、BzAc をアセトンに溶解させ、Ti(OC₄H₉)₄ を加え、攪拌しながら H₂O を加え、室温で 1 h 攪拌した。この溶液を 80°C で 50 min 濃縮し

コーティング液とした。スピコーティングにより「コーティング膜試料」を、基板への滴下により「滴下膜試料」を作製した。コーティング膜試料は、Si(100)または SiO₂ ガラスを基板とし、基板回転速度 3,000 または 6,000 rpm のもとで大気中でスピコーティングを行い、セパラブルフラスコ内で乾燥 N₂ ガス気流中で 140°C で 30 min 乾燥し、同気流中で室温まで冷却することにより作製した。滴下膜試料は、乾燥 N₂ 気流中で 140°C のセパラブルフラスコ内に静置した Si(100)基板上に、セパラブルフラスコの蓋をはずしコーティング液を 1 滴滴下し直ちに蓋を装着し、同気流中で 140°C で 30 min 乾燥し、同気流中で室温まで冷却することにより作製した。

また、以下の手順によりバルク状試料を作製した。スライドガラス基板にコーティング液を滴下し、120°C で 23 min 乾燥し、120°C のシリンジに軟化試料を流し込み、120°C で 3 min 保持した。その後、120°C のシリコンゴムの型に軟化試料を注入し、120°C で 10 min 保持した。これを乾燥 N₂ ガス中、冷凍庫内で冷やし、その後、室温で試料をシリコンゴムから離型した。

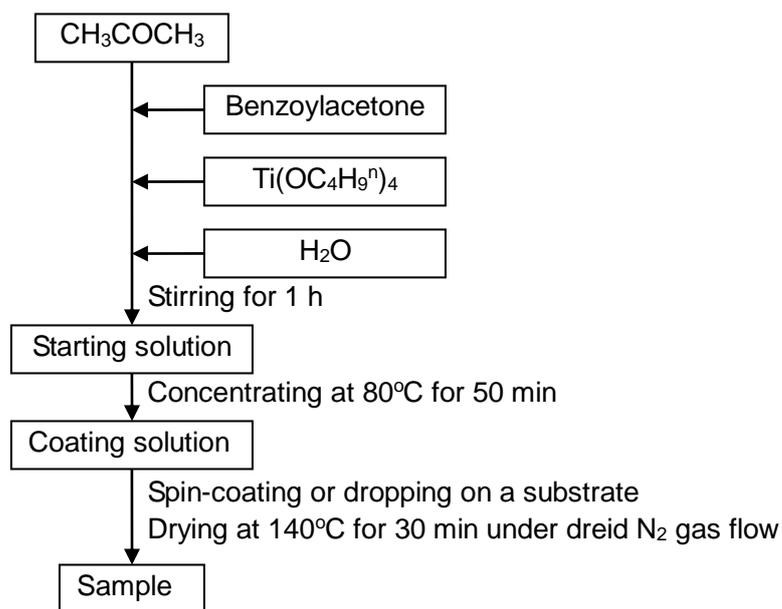


Figure 5.1 Flow chart showing the preparation of the samples.

2-2 測定及び観察

SiO₂ ガラス基板上に作製したコーティング膜試料を対象として可視紫外分光光度計(日本分光製、V-570)を用いて可視紫外吸収スペクトルを測定した。ただし、ブランクとして SiO₂

ガラス基板を使用した。また、同試料の膜厚を触針式表面粗さ計(小坂研究所製、SE-3500)を用いて測定した。触針式表面粗さ計による測定においては、手術用メスを用いて試料の一部を剥離して段差を作り、段差を測定した。

Si(100)基板上に作製したコーティング膜試料を対象とし、赤外分光光度計(日本分光製 FT/IR-410)を用いて赤外吸収スペクトルを測定した。ただし、Si(100)基板をブランクとした。

Si(100)基板上に作製した滴下膜試料を対象として屈折率測定、熱機械分析(TMA)測定、熱重量-示差熱分析(TG-DTA)測定、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)測定を行った。屈折率は、He-Ne レーザ(波長 632.8 nm)を光源とするプリズムカプラ(Metricon 製、model 2010)を用いて測定した。ただし、測定には屈折率 1.9648 のプリズムを使用した。TMA 測定は熱機械的分析装置(リガク製、TMA8310)を用い、窒素気流下、昇温速度 5°C/min、荷重 98 mN のもとで測定を行った。ただし、融着防止のためアルミニウム製の蓋を検出棒と試料の間に挟み、測定に供した。TG-DTA 測定は熱分析装置(リガク製、TG8120)を用い、空気気流中 5°C/min の速度で昇温して行った。ただし、試料をメスで剥離し、粉碎して測定に供した。GPC 測定は、試料を THF に溶解させて行った。流速 1 ml/min、カラム温度 35°C のもと、カラムとして TSKgel GMHXL-L を 2 本用い、トリプル検出器(マルバーン製、TDA305)を用いて測定した。光散乱検出器によるシグナル強度 $RALS_{sig.}$ は、式(1)のように、屈折率増分(dn/dc)の 2 乗、濃度 c 、分子量 M の積によって求まる。一方、屈折率検出器によるシグナル強度 $RI_{sig.}$ は、式(2)のように、屈折率増分と濃度の積によって求まる。すなわち、分子量 M は式(1)と式(2)の比から導出した式(3)によって計算できる。

$$RALS_{sig.} = \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \times M \times c \times K_1 \dots\dots\dots(1)$$

$$RI_{sig.} = \frac{dn}{dc} \times c \times K_2 \dots\dots\dots(2)$$

$$M = \frac{RALS_{sig.}}{RI_{sig.}} \times \left(\frac{dn}{dc}\right)^{-1} \times \frac{K_2}{K_1} \dots\dots\dots(3)$$

ただし、 K_1 及び K_2 はそれぞれ光散乱検出器及び RI 検出器の機器定数である。

3. 結果

3-1 試料の外観及び屈折率

出発溶液、コーティング液(濃縮溶液)のいずれもが BzAc 量、H₂O 量にかかわらず黄色透

明であった。SiO₂ ガラス基板上に作製したコーティング膜試料の外観と可視紫外吸収スペクトルを図 5.2(a) - (c)、5.3 にそれぞれ示す。コーティング膜試料の膜厚は約 10 μm で、図 5.2 に示すように黄色透明である。しかしながら、セパラブルフラスコ内での冷却中に微細な亀裂が生じた。図 5.3 に示すように、BzAc 量、H₂O 量にかかわらず、試料は可視域で透明で、その吸収端は約 425 nm であった。

滴下膜試料も黄色透明であり、また、室温で硬く 140°C で軟らかかった。試料を空气中で乾燥すると表面に皮が張るが、乾燥 N₂ ガス気流下で乾燥した試料にはそのような皮の生成は見られなかった。キャストイングによって作製したバルク材料の外観を図 5.2(d) に示す。試料は直径約 10 mm、高さ約 5 mm の円錐状であり、その外観は黒褐色であり、透過光の下で赤色透明であった。

Si(100)基板上に作製した滴下膜試料の屈折率を表 5.1 に示す。試料の屈折率は BzAc 量や H₂O 量にかかわらずほぼ一定で、約 1.70 であった。

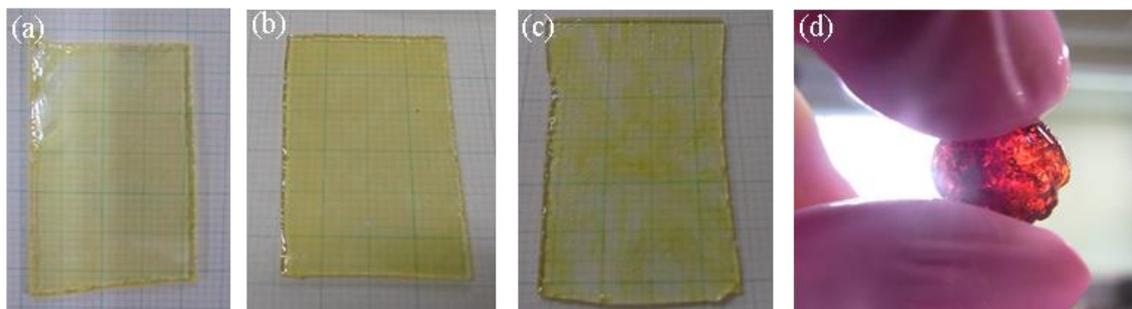


Figure 5.2 Appearance of the film samples prepared on SiO₂ glass substrates from the solutions of Ti : BzAc : H₂O mole ratios = (a) 1 : 1 : 1, (b) 1 : 2 : 1 and (c) 1 : 2 : 10 by spin-coating at (a) 6,000, (b) 3,000 and (c) 6,000 rpm. (d) Appearance of the bulk sample prepared from the solution of Ti : BzAc : H₂O mole ratio = 1 : 2 : 1.

Table 5.1 Refractive indices of the samples prepared by dropping the concentrated solution on Si(100) substrates, followed by drying under the prescribed condition.

Mole ratio				Refractive index
Ti(OC ₄ H ₉ ⁿ) ₄	BzAc	H ₂ O	Acetone	
1	1	1	20	1.70
1	2	1	20	1.68
1	2	10	20	1.69

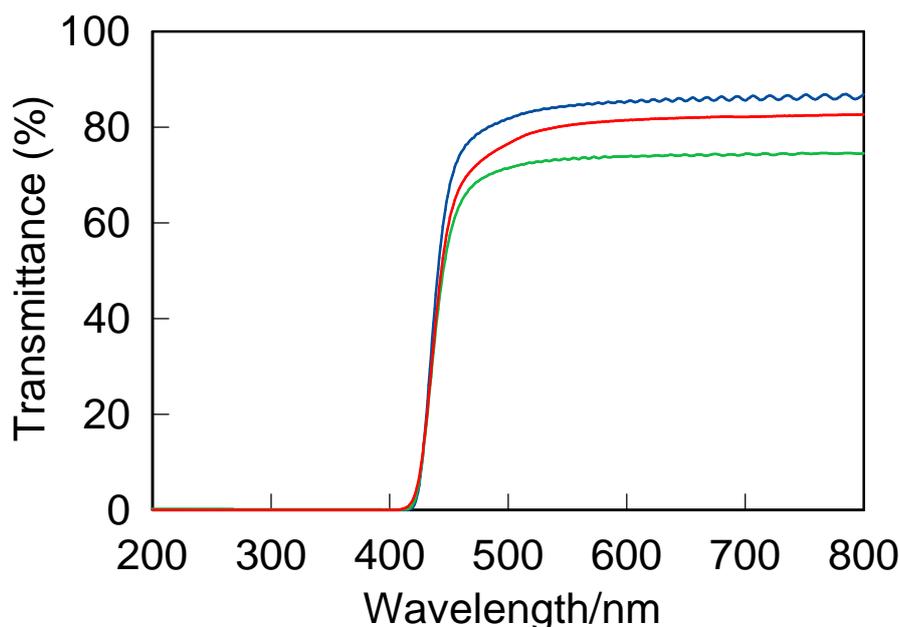


Figure 5.3 UV-visible absorption spectra of the samples prepared on SiO₂ glass substrates from the solutions of Ti : BzAc : H₂O mole ratios = 1 : 1 : 1 (green line), 1 : 2 : 1 (blue line) and 1 : 2 : 10 (red line) by spin-coating at 6,000, 3,000 and 6,000 rpm, respectively, the thickness of which was ca. 10 μm.

3-2 BzAc 量の効果

H₂O/Ti モル比を 1 に固定し、BzAc/Ti モル比が 1 及び 2 の溶液を作製した。Si(100)基板上に作製した滴下膜試料の TMA 曲線を図 5.4 に示す。それぞれの試料について測定を 2 回行い、1 回目を”First”、2 回目を”Second”と表記する。1 回目、2 回目のいずれの測定においても、軟化に基づく厚さの減少が見られた。試料のひずみ速度($\frac{dt/ds}{t_0}$; t は試料の膜厚、 t_0 は測定開始温度における膜厚)が $-1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ となる温度を軟化温度と定義した。BzAc/Ti 比にかかわらず、2 回目の測定の方が 1 回目の測定よりも高い温度で軟化が見られた。すなわち、軟化温度は、BzAc/Ti = 1 の試料では、1 回目の測定において 27°C、2 回目の測定において 57°C、また、BzAc/Ti モル比 2 の試料では、1 回目の測定において 23°C、2 回目の測定において 35°C であった。

Si(100)基板上に作製したコーティング膜試料の IR 吸収スペクトルを図 5.5 に示す。どちらの試料にも 1,590, 1,520 及び 810 cm⁻¹ に C=O、C=C 及びキレート環の環ゆらぎに帰属されるピーク [1-4]、2,975, 2,930 及び 2,870 cm⁻¹ に C-H 伸縮振動に帰属されるピーク [5]、1,371 cm⁻¹ に C-H 変角振動に帰属されるピーク [6, 7]、1,556 と 1,487 cm⁻¹ にベンゼン環の 8b 及び 19a 振動モードに帰属されるピーク [7, 8]が見られた。BzAc/Ti = 1 の試料よりも BzAc/Ti = 2 の試

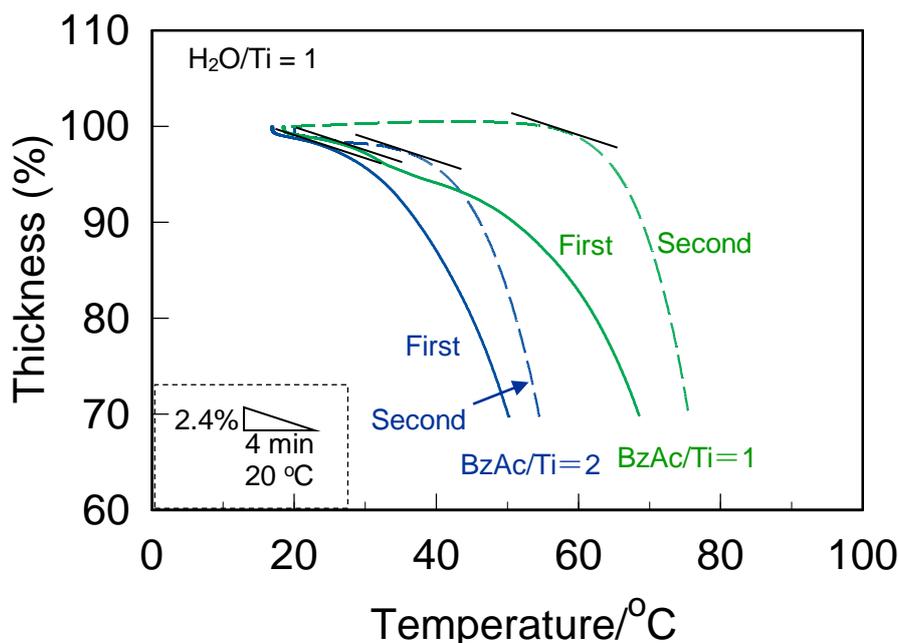


Figure 5.4 TMA curves of the dropped samples prepared from the solutions of Ti : BzAc : H₂O mole ratio = 1 : (1 (green line) or 2 (blue line)) : 1 on Si(100) substrates. The samples were subjected to the first measurement (solid line), followed by the second measurement (broken line).

料の方が、1,520 と 810 cm⁻¹ の吸収ピークが大きく、2,975、2,930、2,870 cm⁻¹ の吸収ピークが小さかった。また、BzAc/Ti = 1 の試料においては 900-400 cm⁻¹ に TiO₂ ネットワークの Ti-O-Ti 振動に帰属されるブロードな吸収バンドが見られたが BzAc/Ti = 2 の試料には見られなかった[9]。

Si(100)基板上に作製した滴下膜試料の TG-DTA 曲線を図 5.6 に示す。どちらの試料にも、200-400 及び 400-500°C に発熱をともなう大きい重量減少と、200°C までの緩やかな重量減少が見られた。BzAc/Ti = 1 の試料は BzAc/Ti = 2 の試料よりも 200-400°C の重量減少がより低温から生じた。どちらの試料にも、その後、緩やかな重量減少が見られた後に、約 460-470°C に発熱をともなう急峻な重量減少が見られた。BzAc/Ti = 2 の試料の 1,000°C における試料重量(24%)は、BzAc/Ti = 1 の試料のそれ(33%)より小さかった。

Si(100)基板上に作製した滴下膜試料の GPC プロファイルを図 5.7 に示す。どちらの試料も 2 つの RI ピーク、RALS ピークをもち、式(3)により RI_{sig} と $RALS_{sig}$ から計算した分子量 M は、BzAc/Ti = 1 の試料よりも BzAc/Ti = 2 の試料の方が小さかった。

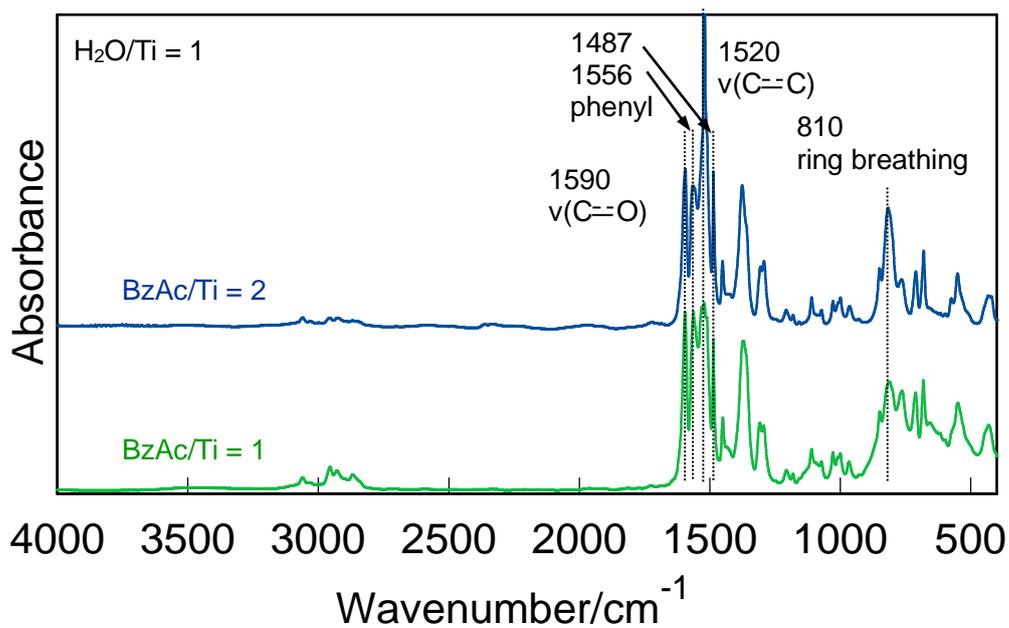


Figure 5.5 IR absorption spectra of the film samples prepared by spin-coating at 6,000 or 3,000 rpm on Si(100) substrates from the solutions of Ti : BzAc : H₂O mole ratios = 1 : (1 (green line) or 2 (blue line)) : 1.

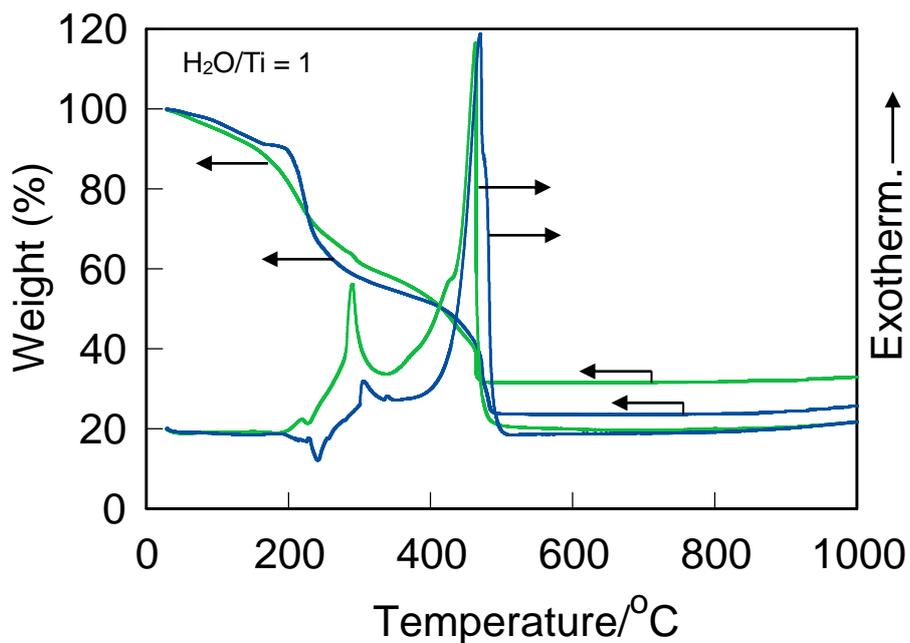


Figure 5.6 TG-DTA curves of the dropped samples prepared from the solutions of Ti : BzAc : H₂O mole ratios = 1 : (1 (green line) or 2 (blue line)) : 1 on Si(100) substrates.

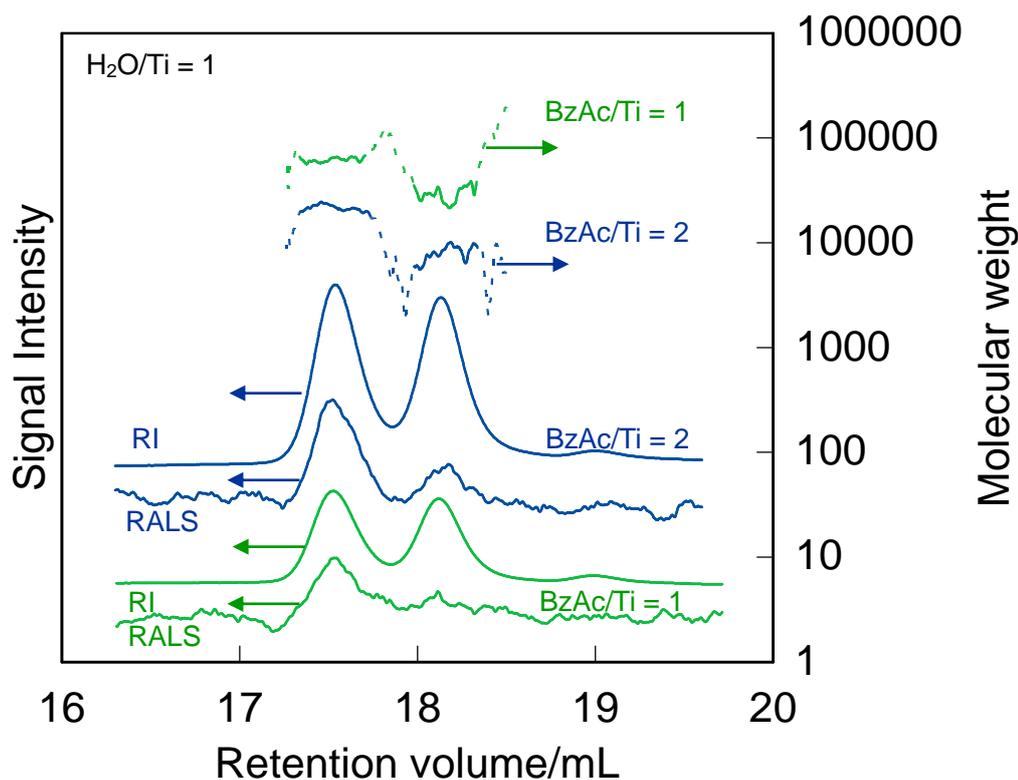


Figure 5.7 GPC profiles of the dropped samples prepared from the solutions of Ti : BzAc : H₂O mole ratios = 1 : (1 (green line) or 2 (blue line)) : 1 on Si(100) substrates. The RALS signals are 200 times magnified in intensity.

3-3 H₂O 量の効果

BzAc/Ti モル比を 2 に固定し、H₂O/Ti モル比が 1 及び 10 の溶液を作製した。Si(100)基板上に作製した滴下膜試料の TMA 曲線を図 5.8 に示す。それぞれの試料について測定を 2 回行い、1 回目を”First”、2 回目を”Second”と表記する。1 回目、2 回目のいずれの測定においても、軟化に基づく厚さの減少が見られ、H₂O/Ti 比にかかわらず、2 回目の測定の方が 1 回目の測定より高い温度で軟化が見られた。3-2 節で定義した軟化温度は、H₂O/Ti = 1 の試料では、1 回目の測定において 23°C、2 回目の測定において 35°C、また、H₂O/Ti = 10 の試料では、1 回目の測定において 51°C、2 回目の測定において 69°C であった。

Si(100)基板上に作製したコーティング膜試料の IR スペクトルを図 5.9 に示す。図 5.5 と同様に、H₂O 量にかかわらず、キレート環とブトキシ基に由来する吸収ピークが見られた。しかしながら、H₂O/Ti = 10 の試料には 1,720 cm⁻¹ に C=O 伸縮振動に帰属されるピークが見られ、H₂O/Ti = 1 の試料より 1,520 cm⁻¹ の吸収ピーク(キレート環の C=C 伸縮振動)が小さかった。

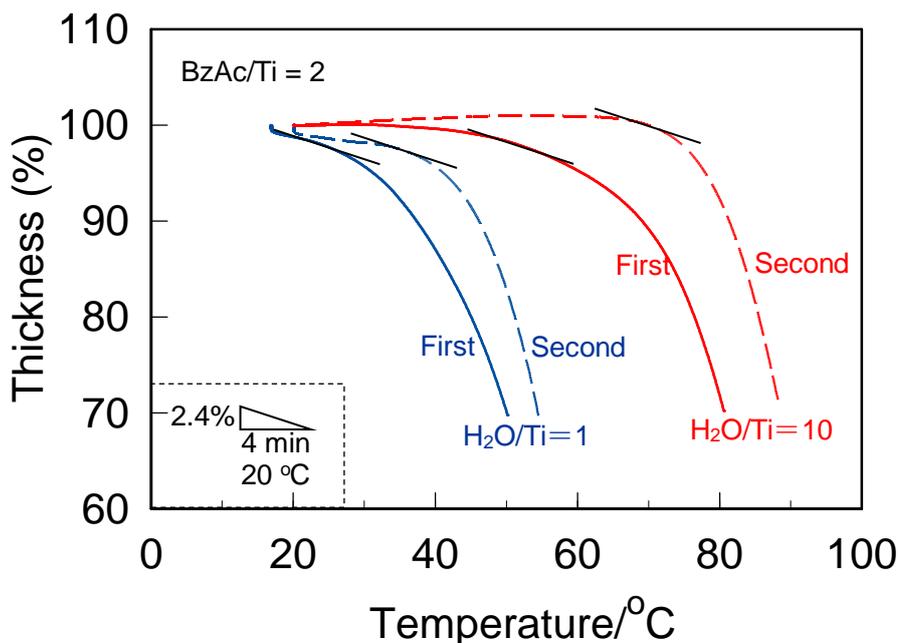


Figure 5.8 TMA curves of the dropped samples prepared from the solutions of Ti : BzAc : H₂O mole ratios = 1 : 2 : (1 (blue line) or 10 (red line)) on Si(100) substrates. The samples were subjected to the first measurement (solid line), followed by the second measurement (broken line).

Si(100)基板上に作製した滴下膜試料の TG-DTA 曲線を図 5.10 に示す。いずれの試料もほとんど同様の TG 曲線を示し、200-400 及び 400-500°C に発熱をともなう大きな重量減少と 200°C までの緩やかな重量減少が見られた。1,000°C における重量はどちらの試料も約 24% であった。

Si(100)基板上に作製した滴下膜試料の GPC プロファイルを図 5.11 に示す。いずれの試料も 2 つの RI ピークと RALS ピークをもつ。RI_{sig} と RALS_{sig} がピークをもついずれの溶出量においても H₂O/Ti 比にかかわらず、分子量 M はほぼ等しい。しかし、RI_{sig} に見られる 2 つのピーク強度の比に違いがあり、H₂O/Ti = 10 の試料の方が H₂O/Ti = 1 の試料よりも分子量の大きい側のピークがより大きかった。これは H₂O/Ti = 1 の試料より H₂O/Ti = 10 の試料の方が、大きい分子量 M をもつ化学種の割合が大きいことを示唆している。

4. 考察

4-1 窒素気流下での乾燥の効果

第 3 章、第 4 章ではコーティング液を大気中で乾燥して試料を作製したが、第 5 章では乾燥 N₂ ガス気流中で乾燥して試料を作製した。滴下膜試料を大気中で乾燥すると表面に皮

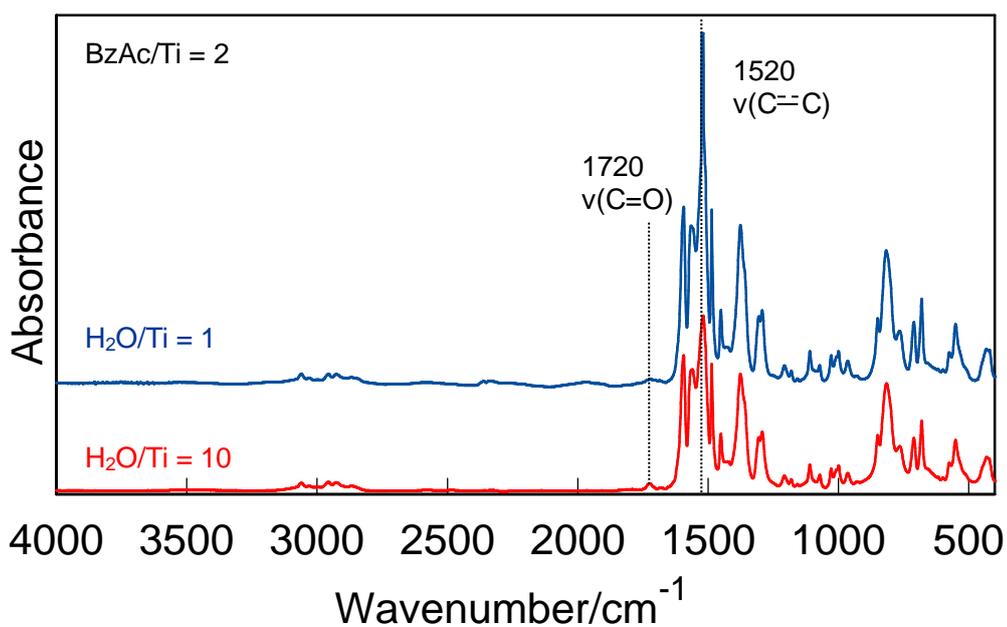


Figure 5.9 IR absorption spectra of the film samples prepared by spin-coating at 3,000 or 6,000 rpm on Si(100) substrates from the solutions of Ti : BzAc : H₂O mole ratios = 1 : 2 : (1 (blue line) or 10 (red line)).

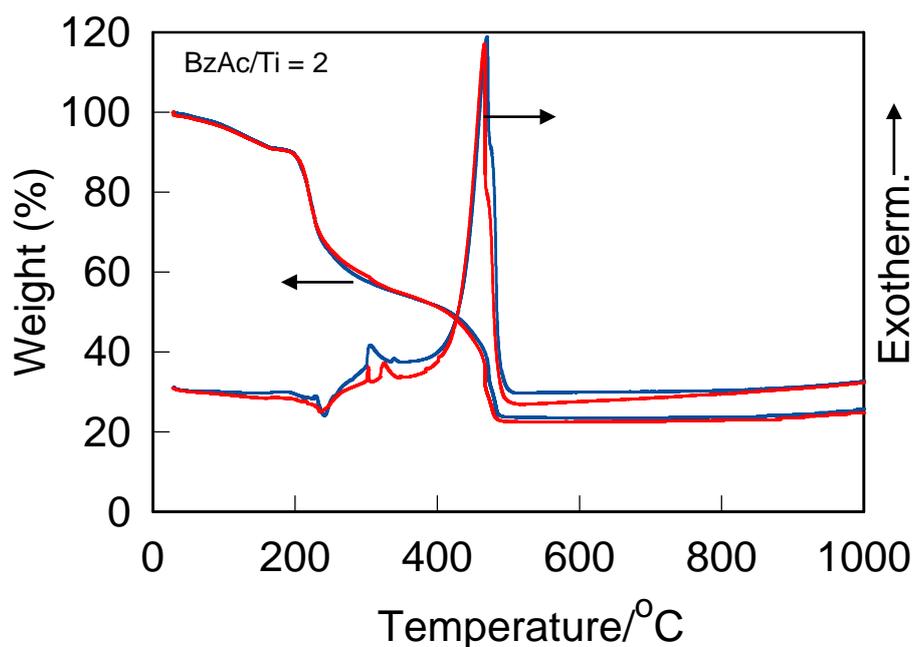


Figure 5.10 TG-DTA curves of the dropped samples prepared from the concentrated solutions of Ti : BzAc : H₂O mole ratios = 1 : 2 : (1 (blue line) or 10 (red line)) on Si(100) substrates.

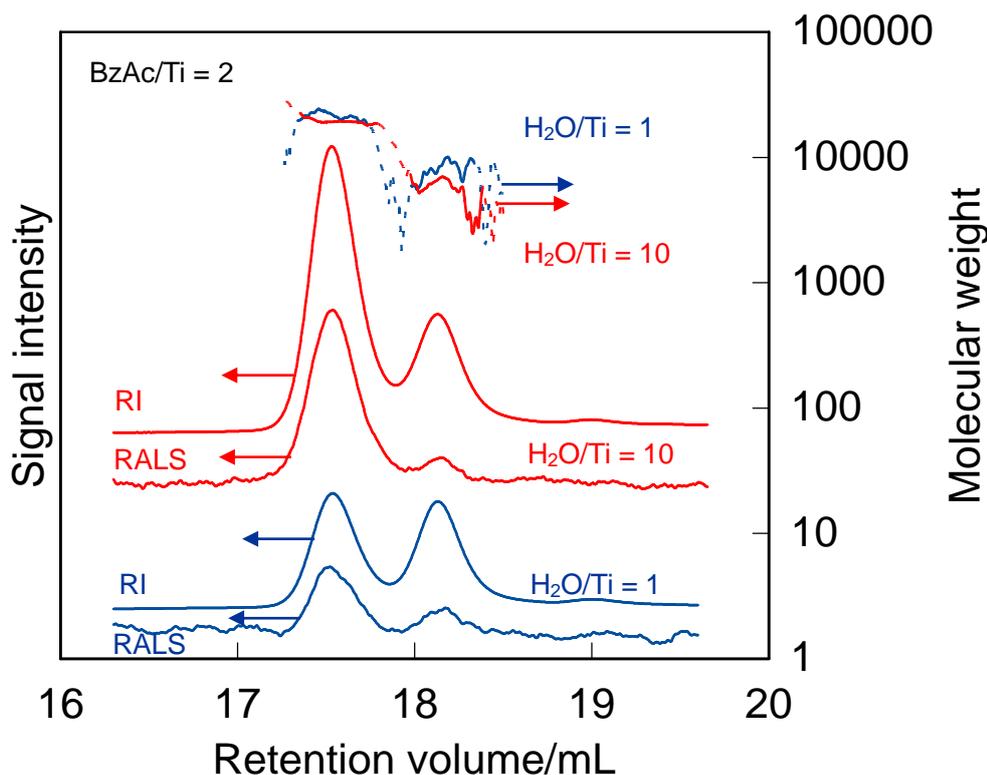


Figure 5.11 GPC profiles of the dropped samples prepared from the concentrated solutions of Ti : BzAc : H₂O mole ratios = 1 : 2 : (1 (blue line) or 10 (red line)) on Si(100) substrates. The RALS signals are 200 times magnified in intensity.

が形成するが、乾燥 N₂ ガス気流下で乾燥すると皮が形成しなかった。これは、空気中の水蒸気によってアルコキシドの加水分解が進行した結果として生じたことを示唆する。

4-2 BzAc 量の効果

乾燥 N₂ ガス気流下で乾燥したいずれの試料においても、1 回目の TMA 測定よりも 2 回目の TMA 測定において、より高い温度で軟化が見られた(図 5.4、5.8)。第 4 章でも、1 回目の TMA 測定よりも 2 回目の TMA 測定の方がより高温で軟化し、その原因は GPC プロファイルより TMA 測定の 1 回目の昇温過程で縮合反応が進行し、分子量が増加したためであると考えた。今回の試料の軟化温度の増加もこれと同様であると考えられる。

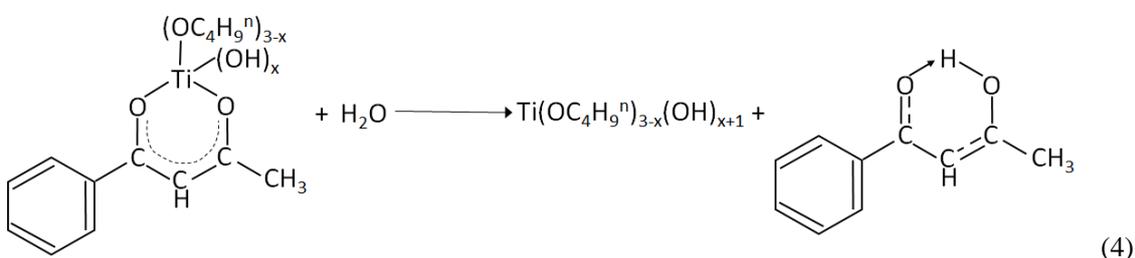
IR 吸収スペクトルにおいて C=O 及び O-H 振動のピーク(1,730 及び 3,400 cm⁻¹)が見られないことから、試料中に液体種(アセトン、1-ブタノール、水)はほとんど残っていないものと判断できる(図 5.5)。しかし、TG 曲線において 200°C までに緩やかな重量減少が見られた。この重量減少は、乾燥中に縮合反応によって生成した 1-ブタノールや水の蒸発によるもの

と考えられる。TG 曲線において 200-400 と 400-500°C に見られた重量減少は(図 5.6)、BzAc 及びブトキシ基の燃焼と残留炭素の燃焼に帰属される。

$H_2O/Ti = 1$ の試料の TMA 曲線において、軟化温度は $BzAc/Ti = 1$ の試料よりも $BzAc/Ti = 2$ の試料の方が低かった(図 5.4)。分子量は $BzAc/Ti = 1$ の試料よりも $BzAc/Ti = 2$ の試料の方が小さく、それが、軟化がより低い温度で生じた原因と考えられる。一般的に、 β -ジケトン は溶液中で金属原子に配位し、加水分解・縮合反応を抑制する[10, 11]。IR 吸収スペクトルにおいて、 $BzAc/Ti$ モル比を 1 から 2 に増加させると、キレート環に由来するピーク(1,520 及び 810 cm^{-1})が増加し、Ti-O-Ti 結合に帰属されるバンド(400-900 cm^{-1})が見られなくなった(図 5.5)。このことから、 $BzAc/Ti$ 比を増加させることによりキレート環の量がふえ、アルコキシドの縮合反応が抑制されることがわかる。

4-3 H_2O 量の効果

$BzAc/Ti = 2$ の試料の TMA 曲線において、軟化温度は $H_2O/Ti = 1$ の試料よりも $H_2O/Ti = 10$ の試料の方が高かった(図 5.8)。分子量は $H_2O/Ti = 1$ の試料よりも $H_2O/Ti = 10$ の試料の方が大きく、それが、軟化がより高い温度で生じた原因であると考えられる。 $H_2O/Ti = 10$ の試料の分子量が大きいのは、加水分解の進行の程度がより大きいためである。IR 吸収スペクトルにおいて、 H_2O/Ti モル比を 1 から 10 に増加させると、キレート環に帰属されるピーク(1,520 cm^{-1})の減少と、フリーのケト型 BzAc に由来する C=O 伸縮振動のピーク(1,680 cm^{-1})の出現が見られた(図 5.9)。 H_2O 量を増加させることにより見られたこのような IR 吸収スペクトルの変化は、式(4)に示す加水分解反応によって生じたと考えられる。



すなわち、 $H_2O/Ti = 10$ の試料のほうが、チタンアルコキシドの加水分解反応が進行していることが示唆される。

上記で議論したように、 $BzAc/Ti$ 比を 2 に固定したとき、 $H_2O/Ti = 1$ の試料よりも $H_2O/Ti = 10$ の試料の方が分子量は大きく、軟化がより高い温度で生じる。しかし、 $BzAc/Ti$ 比と H_2O/Ti 比の両方が異なる $Ti : BzAc : H_2O = 1 : 1 : 1$ と $1 : 2 : 10$ の試料を比較すると、分子量と軟化温度の大小関係が逆転する、すなわち、前者は高い分子量と低い軟化温度、後者は低い

分子量と高い軟化温度をもつ。これは、重合体の分子量が軟化温度を決める唯一の因子ではないことを示唆する。酸素配位多面体の配位数、多面体の結合様式、重合体の分岐の程度を含むポリオキシメタレートの構造もまた、軟化温度に影響を及ぼすものと考えられる。

5. 結論

組成(モル比) $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4 : \text{BzAc} : \text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{COCH}_3 = 1 : (1 \text{ または } 2) : (1 \text{ または } 10) : 20$ の下で $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ を加水分解し、濃縮、スピンコーティングまたは滴下、乾燥により、透明な有機・無機ハイブリッド材料を得た。乾燥 N_2 ガス気流下で乾燥すると試料表面に皮が生成しないことがわかった。全ての試料において TMA 曲線上加熱による軟化が確認され、BzAc 量が少ないほど、また H_2O 量が多いほど、軟化温度が高いことがわかった。GPC により軟化温度の上昇は重合体の分子量の増大によってもたらされることがわかった。また、分子量の増大は、BzAc 量の減少、 H_2O 量の増加によるアルコキシドの加水分解・縮合反応の促進によってもたらされることを明らかにした。

文献

1. M. S. M. Saifullah, K. R. V. Subramanian, E. Tapley, D. J. Kang, M. E. Welland, M. Butler, *Nano Lett.*, **3**, 1587 (2003)
2. K. Nakata, K. Udagawa, T. Ochiai, H. Sakai, T. Murakami, M. Abe, A. Fujishima, *Mater. Chem. Phys.*, **126**, 484 (2011)
3. H. R. Kim, O. H. Park, Y. K. Choi, B. S. Bae, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **19**, 607 (2000)
4. J. Sokolnicki, J. Legendziewicz, W. Amirkhanov, V. Ovchinnikov, L. Macalik, J. Hanuza, *Spectrochim. Acta A*, **55**, 349 (1999)
5. M. J. Valasvo, F. Rubio, J. Rubio, J. L. Oteo, *Thermochim. Acta*, **326**, 91 (1999)
6. J. Madarász, A. Brăileanu, M. Crișan, G. Pokol, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **85**, 549 (2009)
7. S. F. Tayyari, J. S. Emampour, M. Vakili, A. R. Nekoei, H. Eshghi, S. Salemi, M. Hassanpour, *J. Mol. Struct.*, **794**, 204 (2006)
8. E. B. Wilson, *Phys. Rev.*, **45**, 706 (1934)
9. S. A. Abbas, S. G. Morteza, H. Fereshteh, M. Shamsoddin, *J. Mater. Sci.*, **43**, 1723 (2008)
10. F. Ribot, P. Toledano, C. Sanchez, *Chem. Mater.*, **3**, 759 (1991)
11. U. Schubert, *J. Mater. Chem.*, **15**, 3701 (2005)

第6章 ハイブリッド材料の短・中距離構造

1. 緒言

第3章では、有機高分子を含有しない溶液中、種々のβ-ジケトンの存在下でチタンテトラ-*n*-ブトキシドとジルコニウムテトラ-*n*-プロポキシドを加水分解し、溶媒を蒸発させ、乾固体を作製した。その結果、高沸点で室温で固体のβ-ジケトンを使用することにより、透明で、熱可塑性を示す有機・無機ハイブリッド材料が得られることがわかった。このハイブリッド材料は非晶質であり、β-ジケトンは金属原子にキレート配位しており、DTA 曲線においてβ-ジケトンの融解に対応する吸熱ピークを示さなかった。これらは、熱可塑性が、β-ジケトンの融解に由来するのではなく、ポリオキシメタレート間の結合がβ-ジケトン間の結合であって弱いことに由来していることを示唆する。

β-ジケトンであるベンゾイルアセトン(BzAc)の共存下でチタンテトラ-*n*-ブトキシドを加水分解して作製したハイブリッド材料について、第4章では乾燥温度が熱可塑性に与える効果を、第5章では BzAc 量と H₂O 量が熱可塑性に与える効果を調査した。その結果、乾燥温度の上昇、BzAc 量の減少、H₂O 量の増加にともないポリオキシメタレートの分子量が増加し、軟化温度が上昇した。すなわち、ポリオキシメタレートの分子量によってハイブリッド材料の軟化温度を制御できることを示した。

以上のように、BzAc の共存下でチタンテトラ-*n*-ブトキシドを加水分解して作製したハイブリッド材料はポリオキシチタネートからなるが、ポリオキシチタネートを構成するチタン・酸素配位多面体の構造やその連結様式は明らかでない。そこで、第6章では、X線二体分布解析にもとづいて、BzAc・TiO₂ハイブリッド材料の短・中距離構造を調査した。また、BzAc・ZrO₂ハイブリッド材料についても同様に短・中距離構造も調査した

2. 実験方法

2-1 試料の作製

チタンテトラ-*n*-ブトキシド(Ti(OC₄H₉)₄)(和光純薬工業製)、ジルコニウムテトラ-*n*-プロポキシド(Zr(OC₃H₇)₄) 70 wt% 1-プロパノール溶液 (Aldrich 製)、BzAc(和光純薬工業製)、アセトン(CH₃COCH₃) (和光純薬工業製)を原料とし、図 6.1 に示す手順によって、モル比(Ti(OC₄H₉)₄またはZr(OC₃H₇)₄):BzAc:H₂O:CH₃COCH₃=1:(1または2):(1または10):20なる出発溶液を作製した。すなわち、BzAc をアセトンに溶解させ、Ti(OC₄H₉)₄または

Zr(OC₃H₇)₄ 70 wt% 1-プロパノール溶液を加え、攪拌しながら H₂O を加え、室温で 1 h 攪拌した。80°C で Ti(OC₄H₉)₄ を含む溶液は 50 min、Zr(OC₃H₇)₄ を含む溶液は 30 min 濃縮し、コーティング液を得た。乾燥 N₂ ガスを満たした 140°C のセパラブルフラスコ内にソーダ石灰ガラス基板を静置し、セパラブルフラスコの蓋をとり、コーティング液ソーダ石灰ガラス基板の上に 1 滴ずつ重ならないように約 10 滴滴下し、セパラブルフラスコの蓋を装着し、乾燥 N₂ ガス気流中で 140°C で 30 min 乾燥し、同気流中で室温まで冷却することにより試料を作製した。また得られた試料を 200°C、250°C で順次 10 min 空気中で乾燥することにより 200°C 及び 250°C 乾燥試料を得た。

2-2 測定

SPring-8 のビームライン BL04B2 において高エネルギー X 線回折を行った。ただし、湾曲 Si(200)モノクロメータを用いて得られる 61.4 keV のエネルギーをもつ X 線を使用し、粉碎した試料を直径 2 mm の石英ガラス製のキャピラリーに充填して測定に供した。ただし、試料を充填していないキャピラリーをブランクとした。

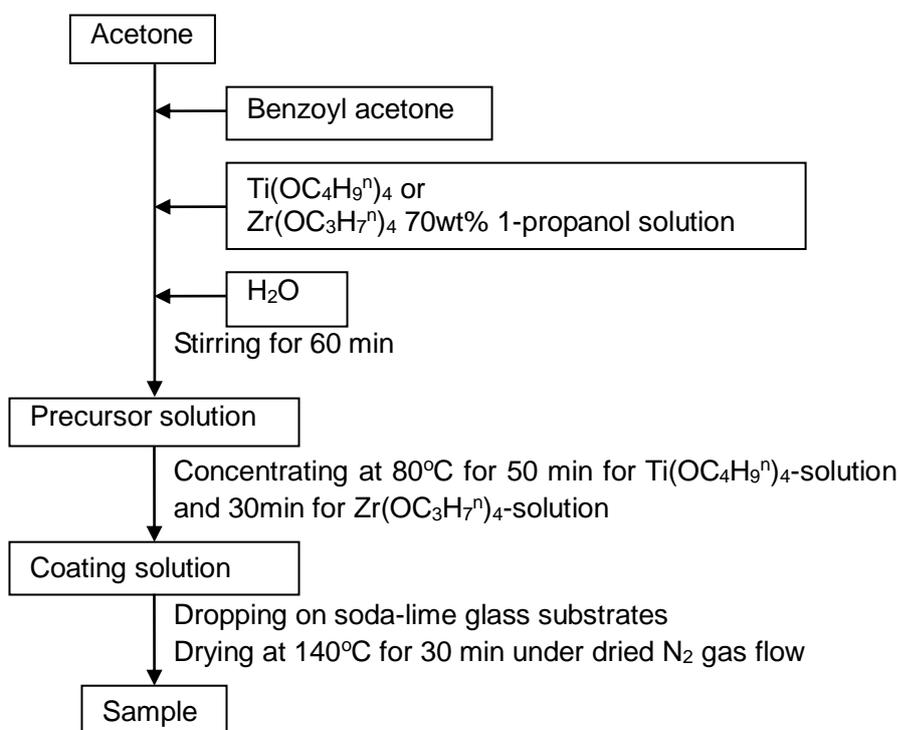


Figure 6.1 Flow chart showing the preparation the samples.

3. 結果

3-1 BzAc・TiO₂ハイブリッド材料

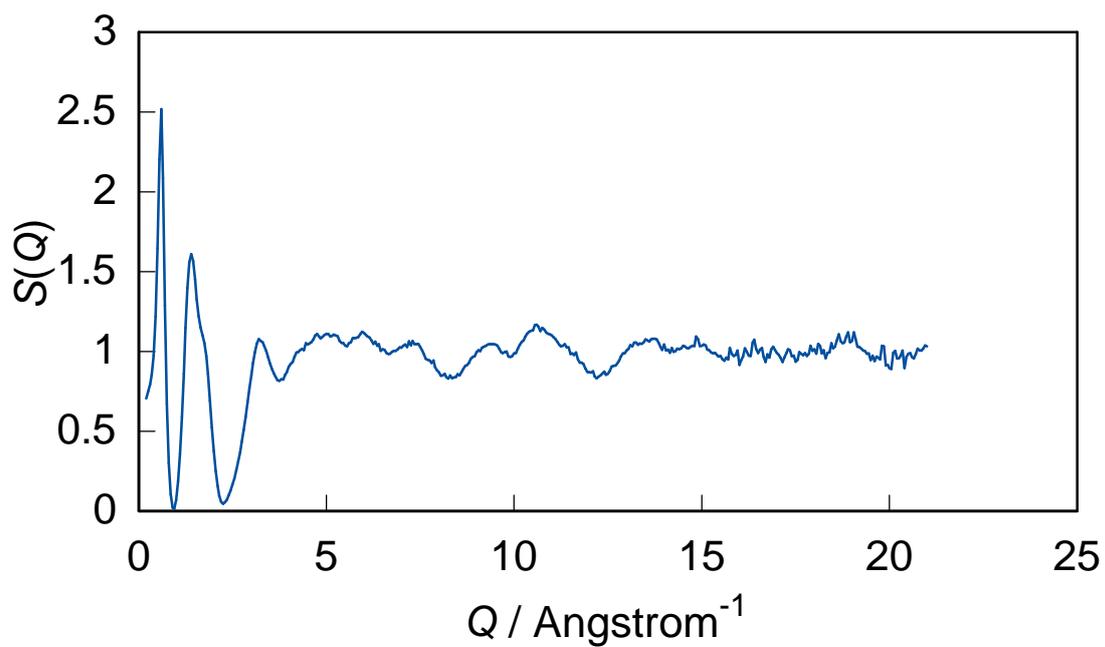
140°C及びその後200°Cで乾燥して作製した試料はいずれも熱可塑性を示すが、250°Cで乾燥して作製した試料は熱可塑性を示さなかった。

まず、Ti(OC₄H₉)₄ : BzAc : H₂O : CH₃COCH₃ = 1 : 2 : 1 : 20 からなる溶液から作製した試料について記述する。構造因子の散乱ベクトル依存性と二体分布関数を図 6.2(a)、(b)ならびに(c)、(d)にそれぞれ示す。二体分布関数には 1.40、1.94、2.43、2.94、3.53、4.35、4.76、5.50、6.10、6.37 Å にピークが、また 3.81 Å にショルダーピークが見られた(図 6.2(d))。さらに、二体分布関数の 7 Å 以上の長距離領域においては 10 Å 程度の周期をもつ振動とその減衰が認められた(図 6.2(c))。構造因子には 0.6 Å⁻¹ に鋭い強いピークが見られた(図 6.2(b))。

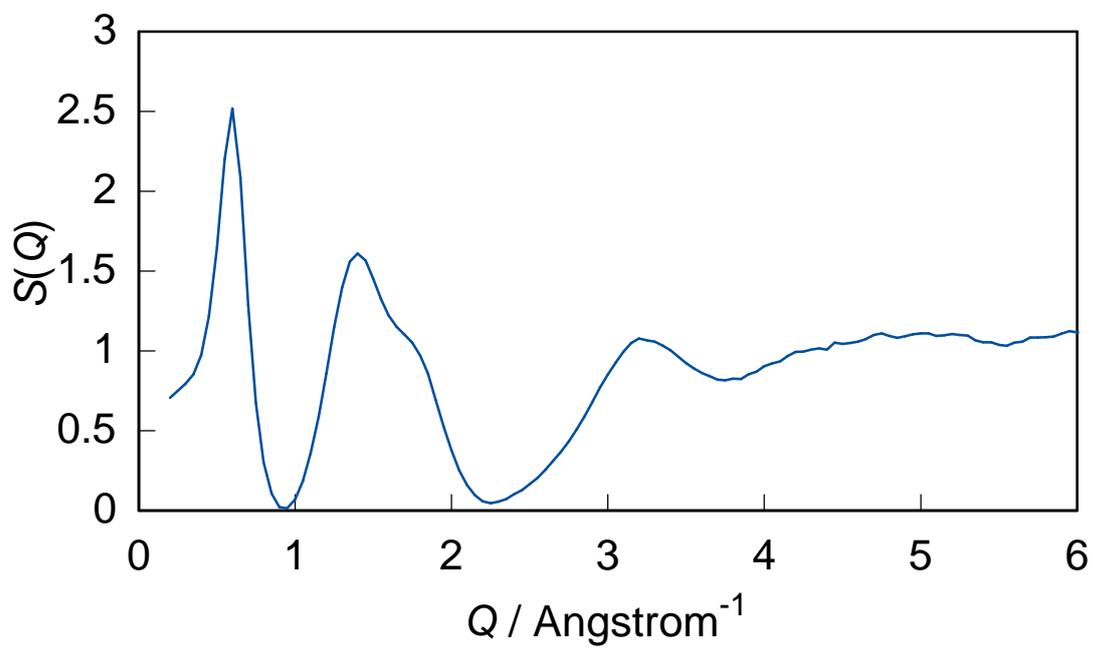
この試料を 200°C、さらに 250°C で 10 min 乾燥した。乾燥温度の上昇にともない、1.40、2.43 Å に見られるピーク強度が減少し、1.94、2.94、3.53、4.76、6.10、6.37 Å に見られるピーク強度が増加した。特に 200°C から 250°C への上昇にともなうこれらのピーク強度の増減は大きく、また、2.94、3.53 Å に見られるピークは長距離側にシフトした(図 6.3(b))。構造因子 S(Q)の 1 Å⁻¹ 以下の低 Q 領域は、乾燥温度が高いほど、強度が増加し、より低 Q 側にピークが見られた(図 6.3(a))。具体的には 120°C で 0.6 Å⁻¹ に見られたピークが、250°C で 0.35 Å⁻¹ に見られ、その間の 200°C では 0.35 及び 0.6 Å⁻¹ の両方にピークが見られた。

Ti(OC₄H₉)₄ : BzAc : H₂O : CH₃COCH₃ = 1 : x : (1 または 10) : 20 なる溶液から作製した試料の二体分布関数について、BzAc 量 x の効果を記述する。BzAc/Ti モル比 x を 2 から 1 に減らすと、乾燥温度の上昇時と同様に、1.40、2.43 Å に見られるピーク強度が減少し、1.94、2.94、3.53 Å に見られるピーク強度は増加し、2.94、3.53 Å に見られるピークは長距離側にシフトした(図 6.4(b)、6.5(b))。構造因子の 1 Å⁻¹ 以下の低 Q 領域においても乾燥温度と同様の変化が見られ、すなわち、構造因子 S(Q)は、BzAc 量が少ないほど、強度が増加し、より低 Q 側に現れた(図 6.4(a)、6.5(a))。

次に、Ti(OC₄H₉)₄ : BzAc : H₂O : CH₃COCH₃ = 1 : (1 または 2) : x : 20 からなる試料の二体分布関数について H₂O 量 x の効果を記述する。BzAc/Ti = 2 の場合、H₂O/Ti モル比 x を 1 から 10 に増やすことにより、3.81 Å に小さいピークが生じた(図 6.6(b))。一方、BzAc/Ti = 1 の場合、H₂O 量 x が増加しても二体分布関数にほとんど変化は見られなかった(図 6.7(b))。また、構造因子には 0.6 Å⁻¹ 以下の低 Q 領域で H₂O 量による違いが見られた(図 6.6(a)、6.7(a))。BzAc/Ti = 2 の場合(図 6.6(a))、H₂O/Ti モル比を 1 から 10 に増加させることにより 0.3 Å⁻¹ 以

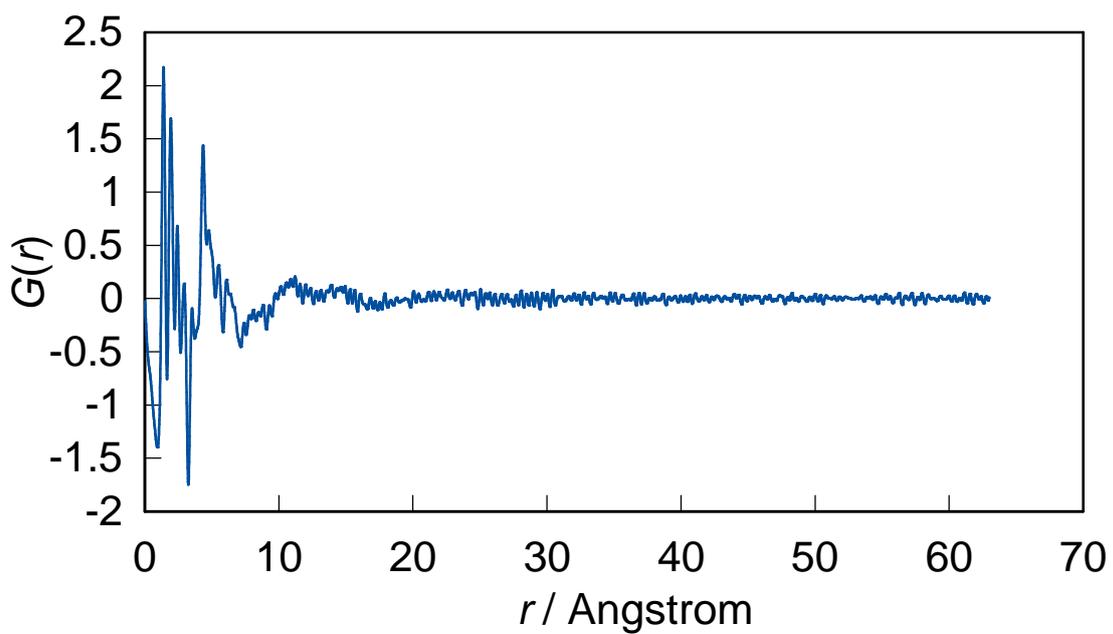


(a)

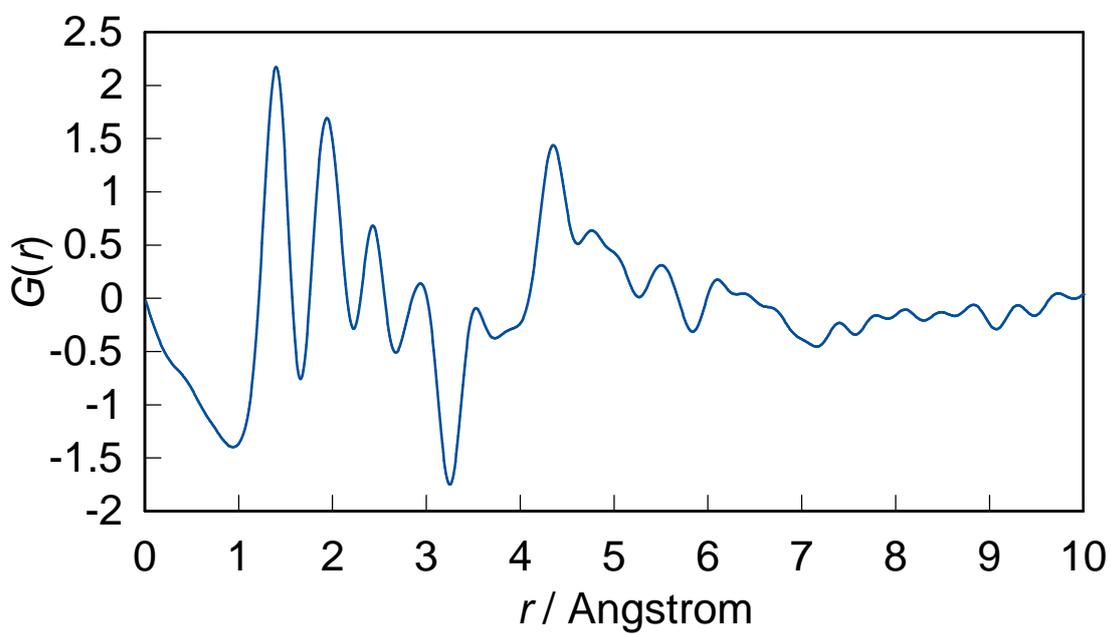


(b)

Figure 6.2 Structure factors in (a) wide and (b) low Q regions and pair distribution functions at (c) long and (d) short distances for the 140°C -dried samples prepared from the solution of mole ratios, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4 : \text{BzAc} : \text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{COCH}_3 = 1 : 2 : 1 : 20$.

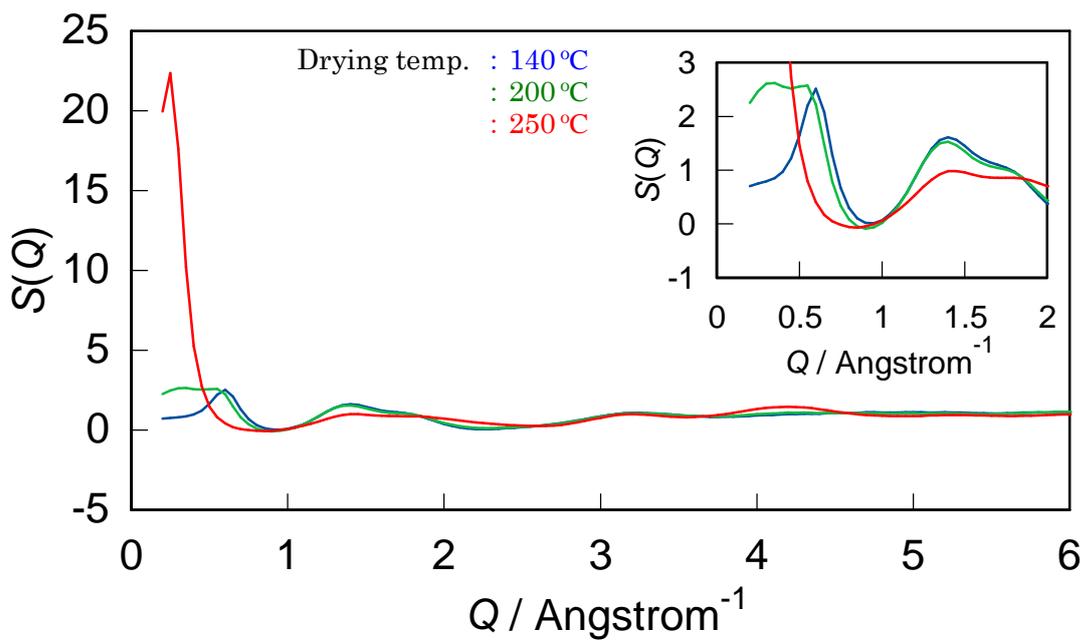


(c)

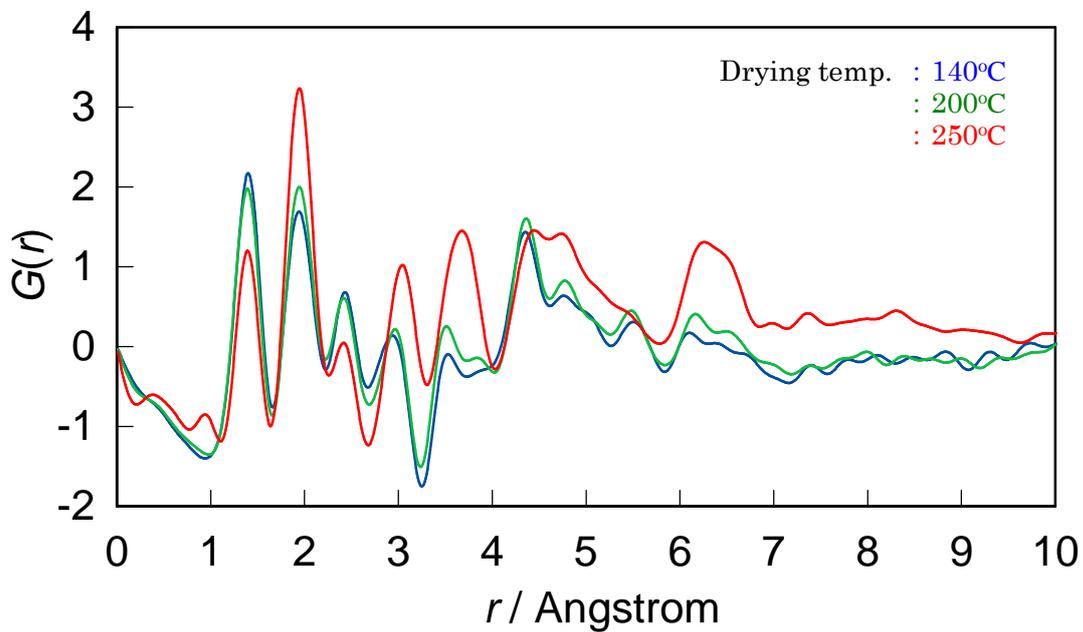


(d)

Figure 6.2 (Continued)

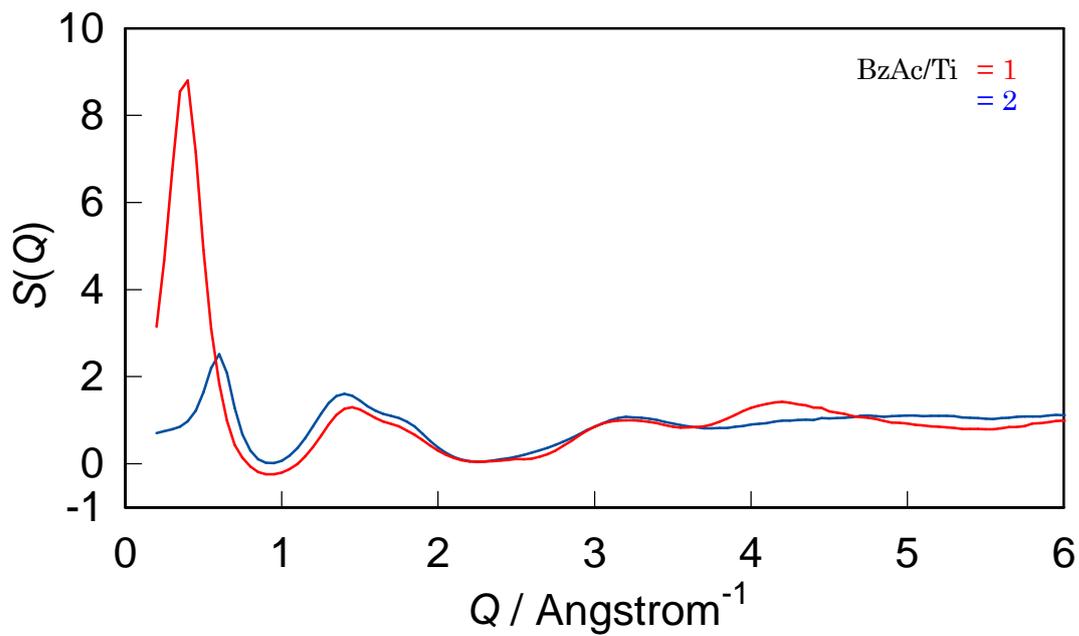


(a)

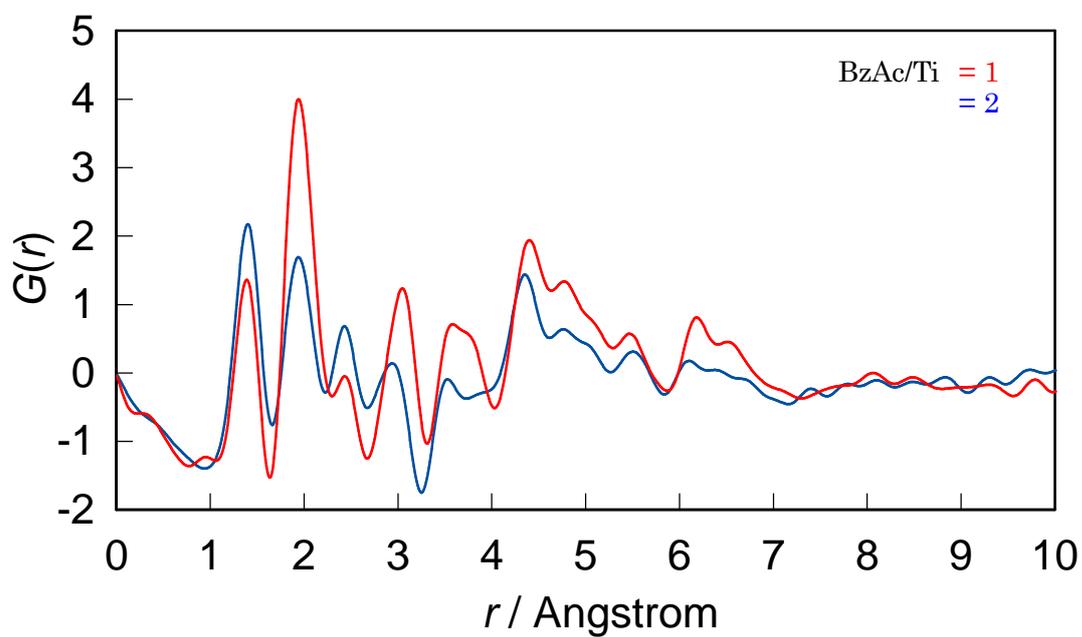


(b)

Figure 6.3 (a) Structure factors and (b) pair distribution functions of the 140°C- (blue line), 200°C- (green line) and 250°C- (red line) dried samples prepared from the solution of mole ratios, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4 : \text{BzAc} : \text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{COCH}_3 = 1 : 2 : 1 : 20$.

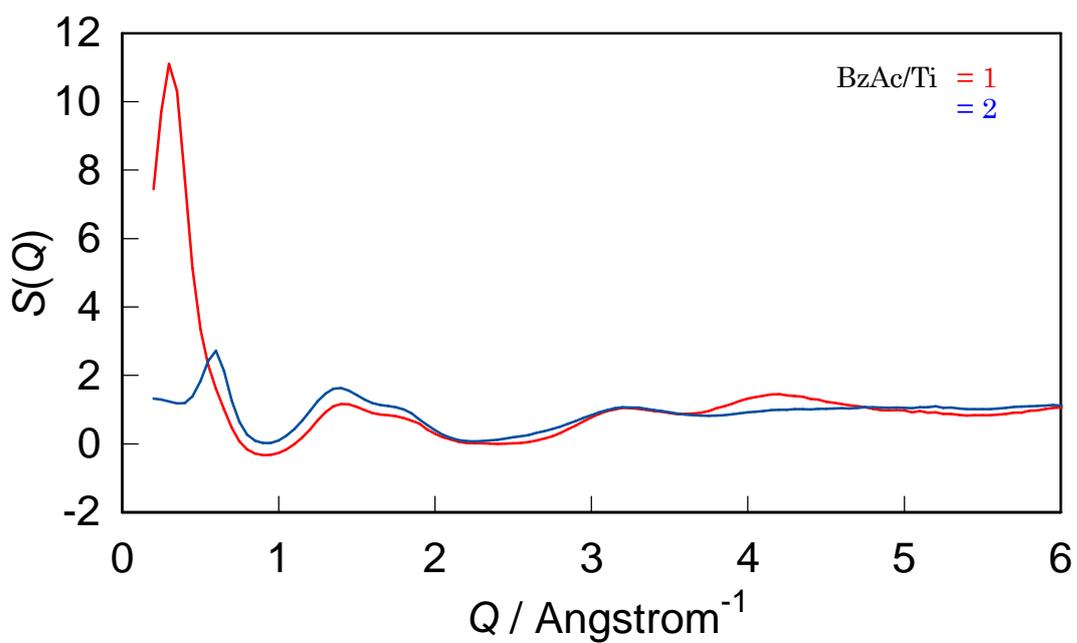


(a)

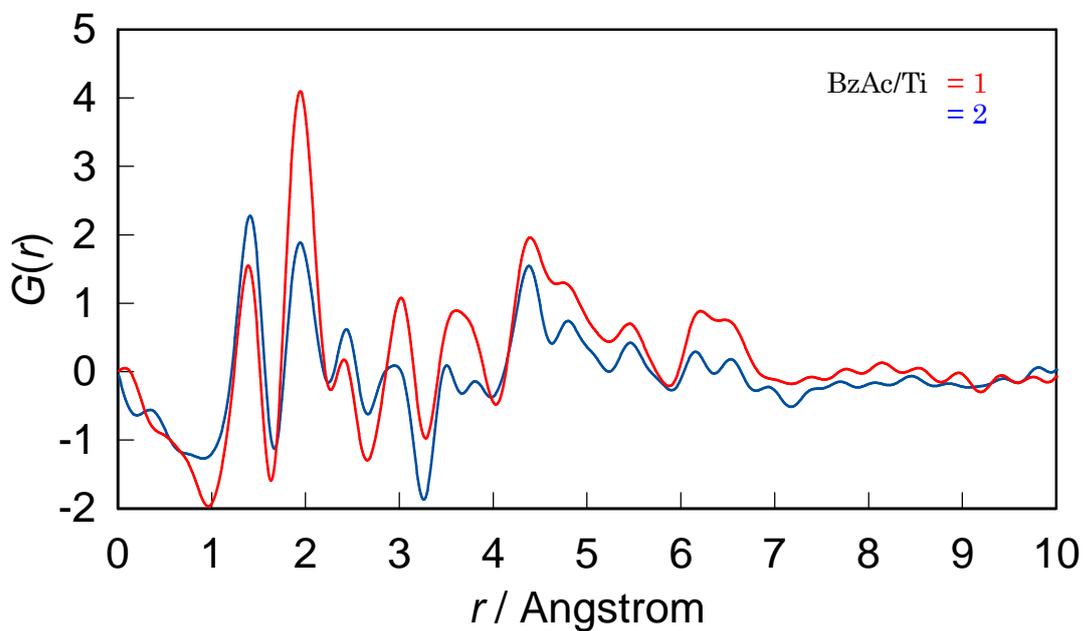


(b)

Figure 6.4 (a) Structure factors and (b) pair distribution functions of the 140°C -dried samples prepared from the solutions of mole ratios, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4 : \text{BzAc} : \text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{COCH}_3 = 1 : 1$ (red line) or 2 (blue line) : $1 : 20$.

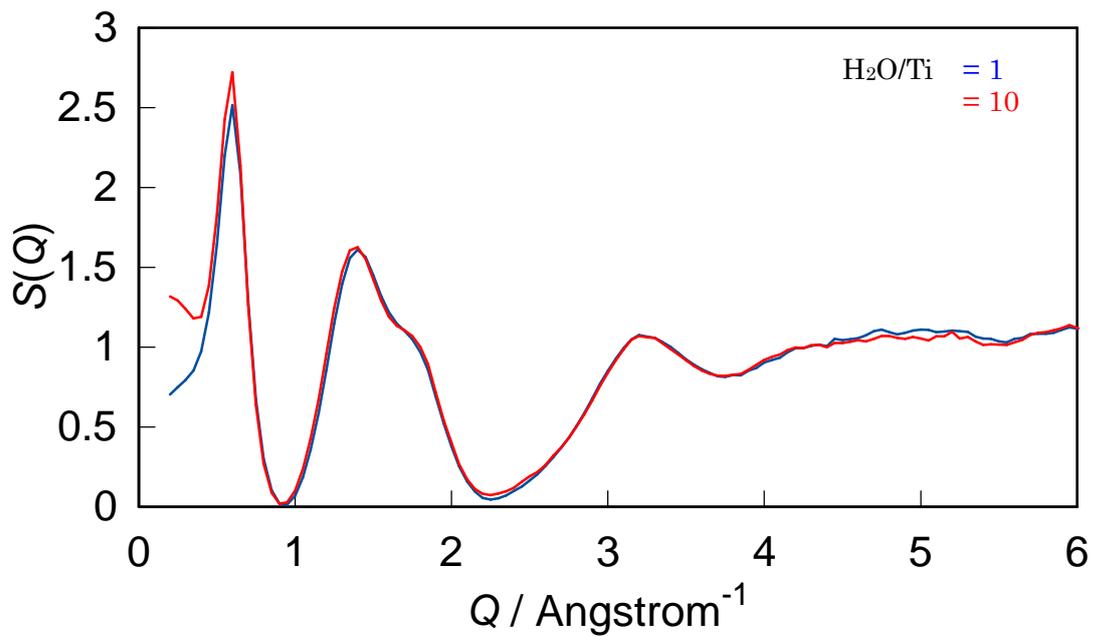


(a)

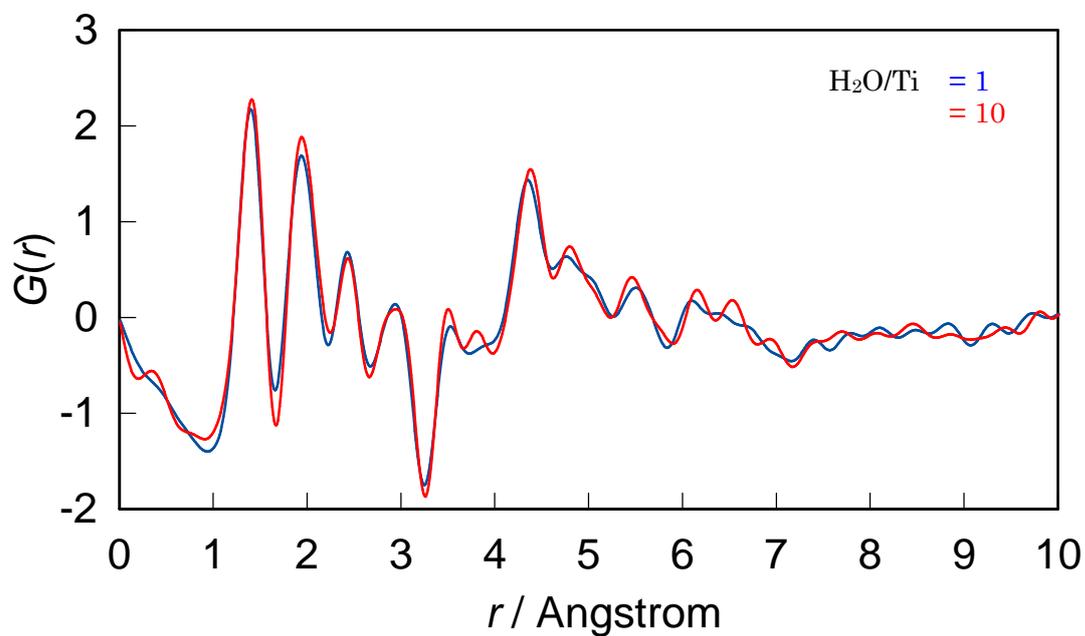


(b)

Figure 6.5 (a) Structure factors and (b) pair distribution functions of the 140°C-dried samples prepared from the solutions of mole ratios, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$: BzAc : H_2O : CH_3COCH_3 = 1 : 1 (red line) or 2 (blue line) : 10 : 20.

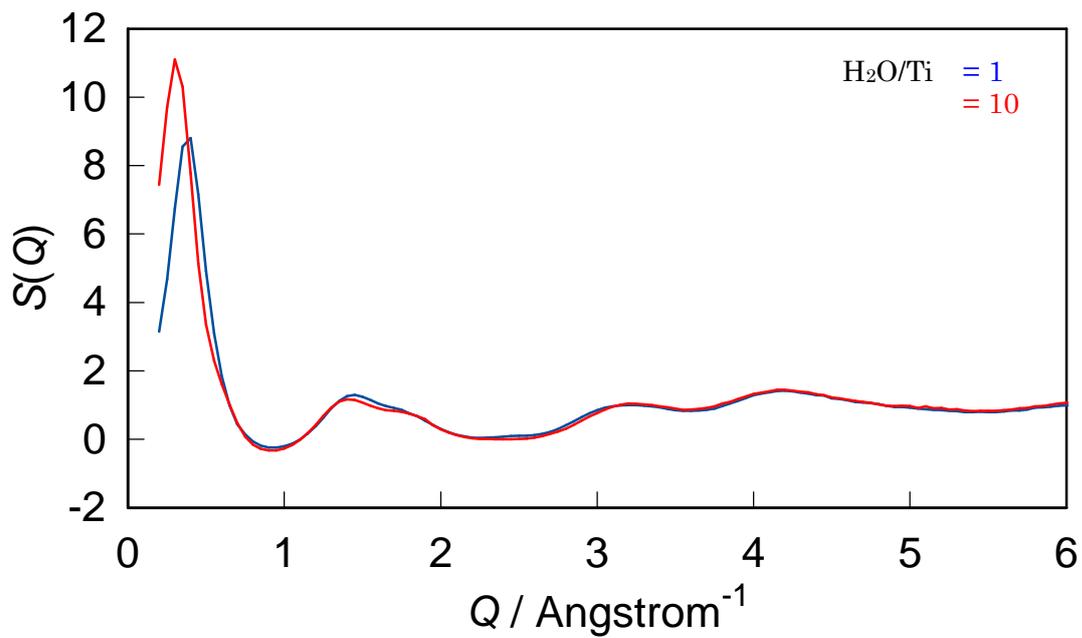


(a)

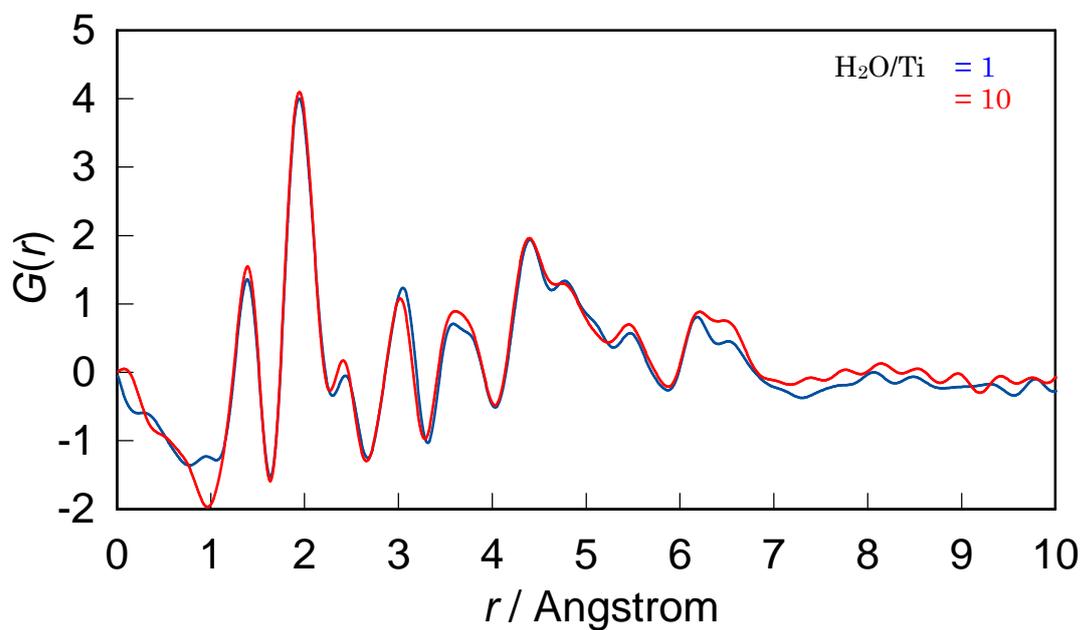


(b)

Figure 6.6 (a) Structure factors and (b) pair distribution functions of the 140°C-dried samples prepared from the solutions of mole ratios, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4 : \text{BzAc} : \text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{COCH}_3 = 1 : 2 : 1$ (blue line) or 10 (red line) : 20.



(a)



(b)

Figure 6.7 (a) Structure factors and (b) pair distribution functions of the 140°C-dried samples prepared from the solutions of mole ratios, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4 : \text{BzAc} : \text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{COCH}_3 = 1 : 1 : 1$ (blue line) or 10 (red line) : 20.

下も $S(Q)$ のある程度の強度が見られ、また、 $BzAc/Ti = 1$ の場合(図 6.7(a))、 H_2O/Ti モル比 1 から 10 に増加させることによりピークがより強く、より低 Q 側にシフトした。

3-2 $BzAc \cdot ZrO_2$ ハイブリッド材料

140°C で乾燥して作製した $BzAc \cdot ZrO_2$ ハイブリッド材料について、 H_2O 量にかかわらず $BzAc/Zr = 2$ のとき熱可塑性を示し、 $BzAc/Zr = 1$ のとき熱可塑性を示さなかった。特に、 $BzAc/Zr = 1$ からなるコーティング液を 140°C に温めておいたソーダ石灰ガラス基板上に滴下すると、コーティング液が激しく発泡し、直ちに白色不透明な固体となった。

$Zr(OC_3H_7)_4 : BzAc : H_2O : CH_3COCH_3 : C_3H_7^nOH = 1 : 2 : 1 : 20 : 2.33$ なる溶液から作製した試料の構造因子の散乱ベクトル依存性と二体分布関数を図 6.8 に示す。二体分布関数には 1.38、2.18、3.45、3.98、4.53、4.79、5.71 Å にピークが見られ(図 6.8(d))。さらに二体分布関数の 8 Å 以上の長距離領域においては 15 Å 程度の周期をもつ振動とその減衰が見られた(図 6.8(c))。構造因子には 0.3 \AA^{-1} に非常に強いピークが見られた(図 6.8(b))。

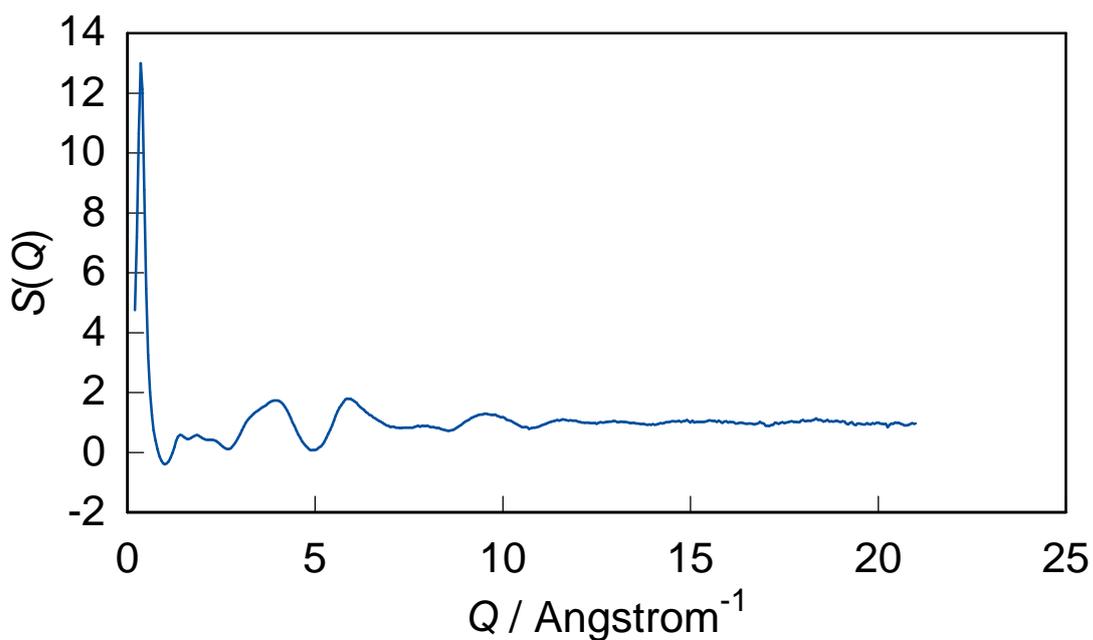
$BzAc/Zr$ モル比を 2 から 1 へ減少させると、二体分布関数の 1.38 Å に見られるピーク強度が減少し、2.18、3.45 Å に見られるピーク強度は増加した(図 6.9(b)、6.10(b))。一方、 H_2O/Zr モル比を 1 から 10 に増やしても二体分布関数に変化はほとんど見られなかった(図 6.11(b)、6.12(b))。

4. 考察

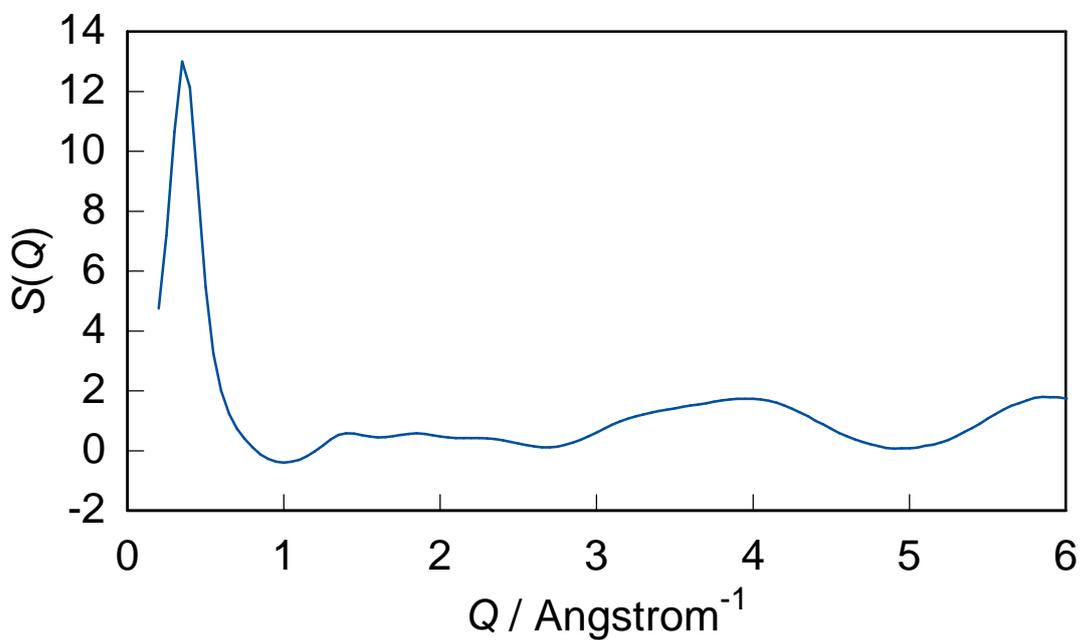
4-1 $BzAc \cdot TiO_2$ ハイブリッド材料の配位多面体の構造

乾燥温度の上昇、 $BzAc$ 量の減少にともない、二体分布関数の 1.40、2.43 Å に見られるピーク強度は減少した(図 6.3(b)、6.4(b)、6.5(b))。ベンゼン環の隣接 C-C 距離は 1.40 Å であるといわれている。また、 $\angle C-C-C$ を 120° と仮定すると、余弦定理から第二近接 C-C 距離は 2.42 Å と計算できる。したがって、1.40、2.43 Å のピークはキレート剤の C-C の最近接、第二近接原子間距離に帰属されるピークと考えられる。

チタン-酸素配位多面体について、Kaur らは非晶質チタニアナノ粒子中において 4 配位多面体の Ti-O 距離は 1.63-1.82 Å [1]、Cormier らは $K_2O-TiO_2-SiO_2$ ガラス中において 5 配位四角錐の Ti-O 距離は 4 つの 1.96 Å と 1 つの 1.68 Å [2]、François らも $K_2O-TiO_2-SiO_2$ ガラス中において 5 配位四角錐の Ti-O 距離は 4 つの 1.94-1.95 Å と 1 つの 1.70 Å [3]、Prasai らは非晶質チタニア及びルチル、アナターズ結晶中において 6 配位多面体の Ti-O 距離は 1.91-2.00 Å

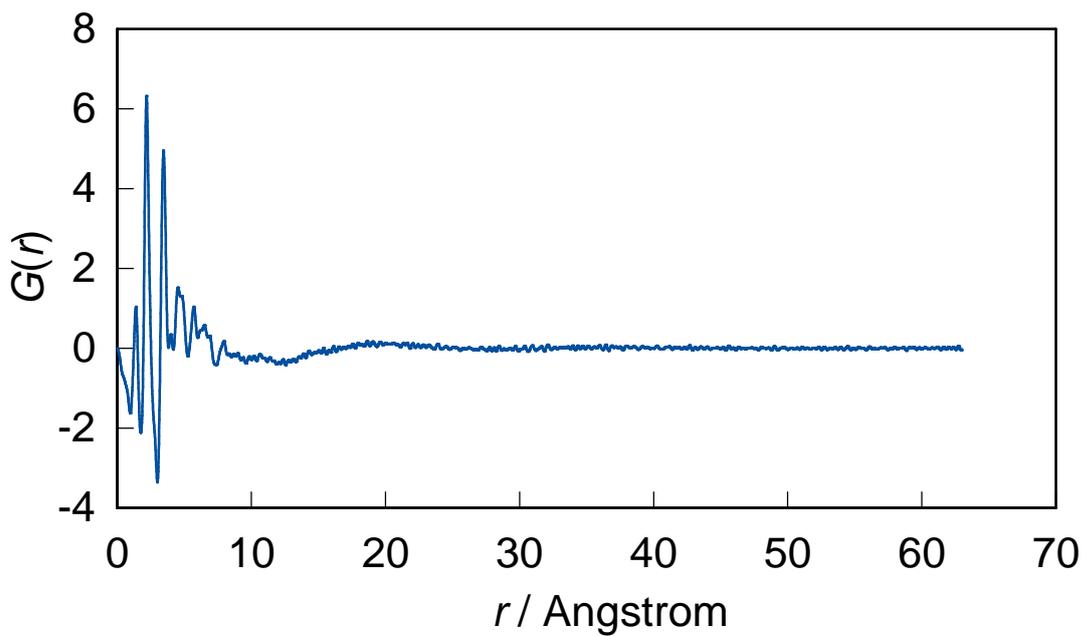


(a)

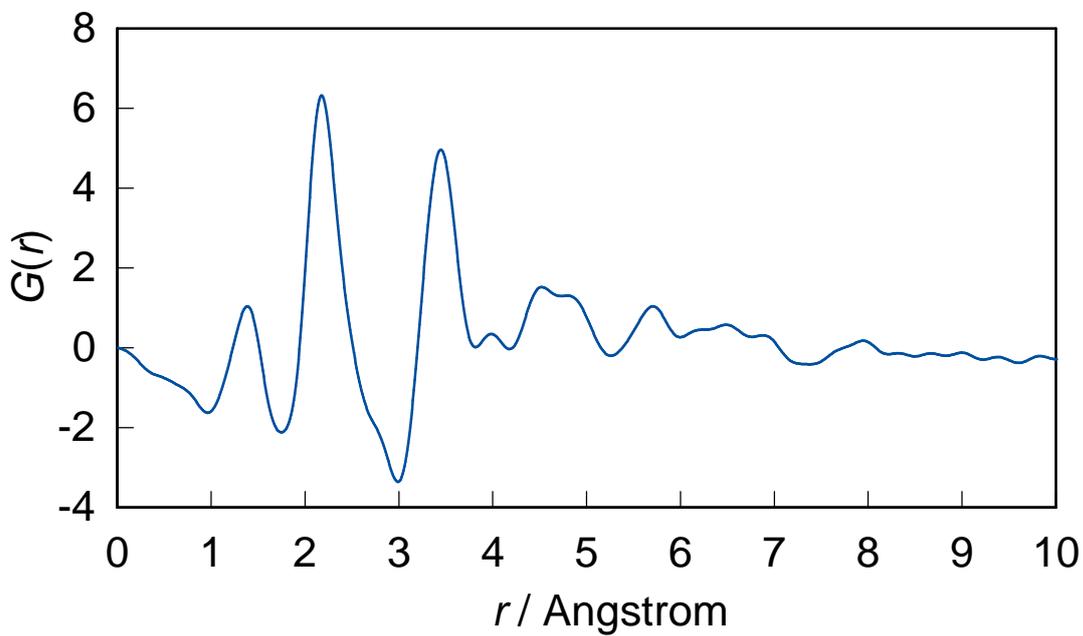


(b)

Figure 6.8 Structure factors in (a) wide and (b) low Q regions and pair distribution functions at (c) long and (d) short distances for the 140°C-dried sample prepared from the solution of mole ratios, $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4 : \text{BzAc} : \text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{COCH}_3 : \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} = 1 : 2 : 1 : 20 : 2.33$.

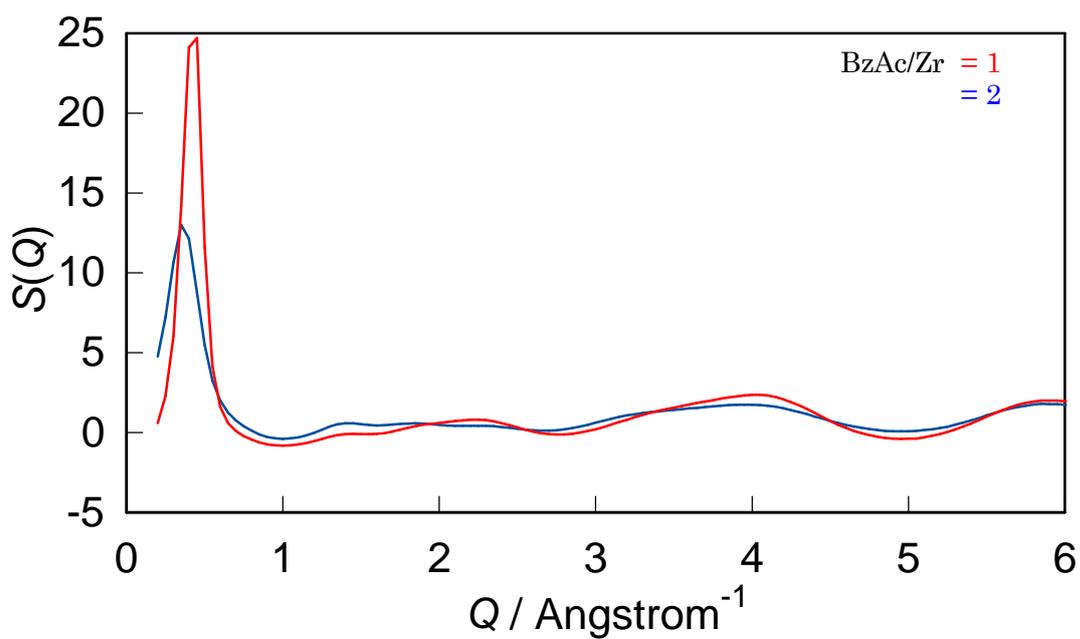


(c)

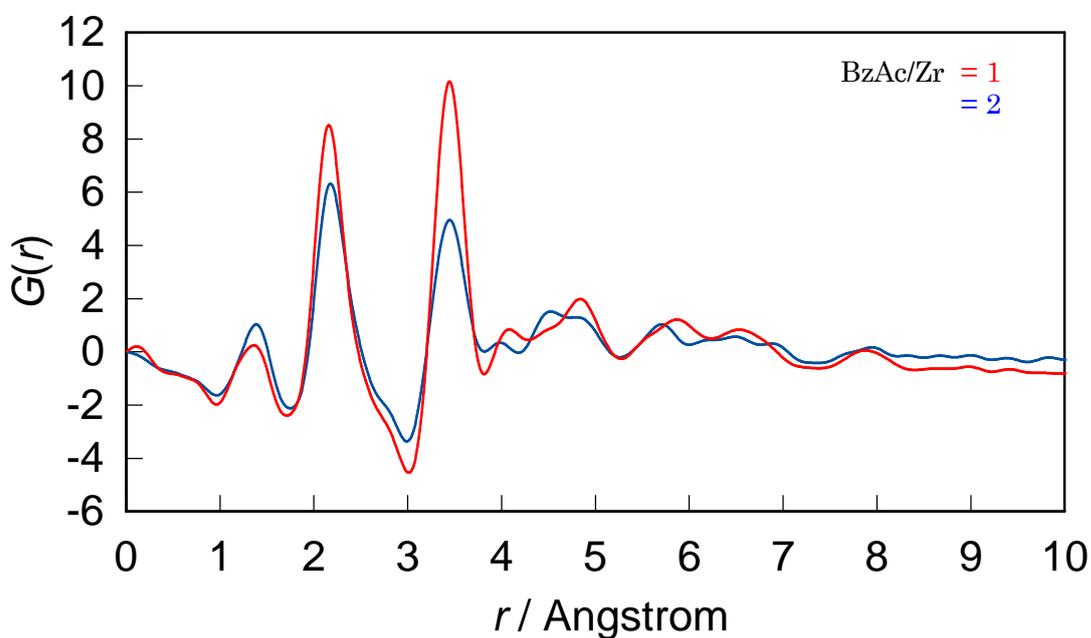


(d)

Figure 6.8 (Continued)

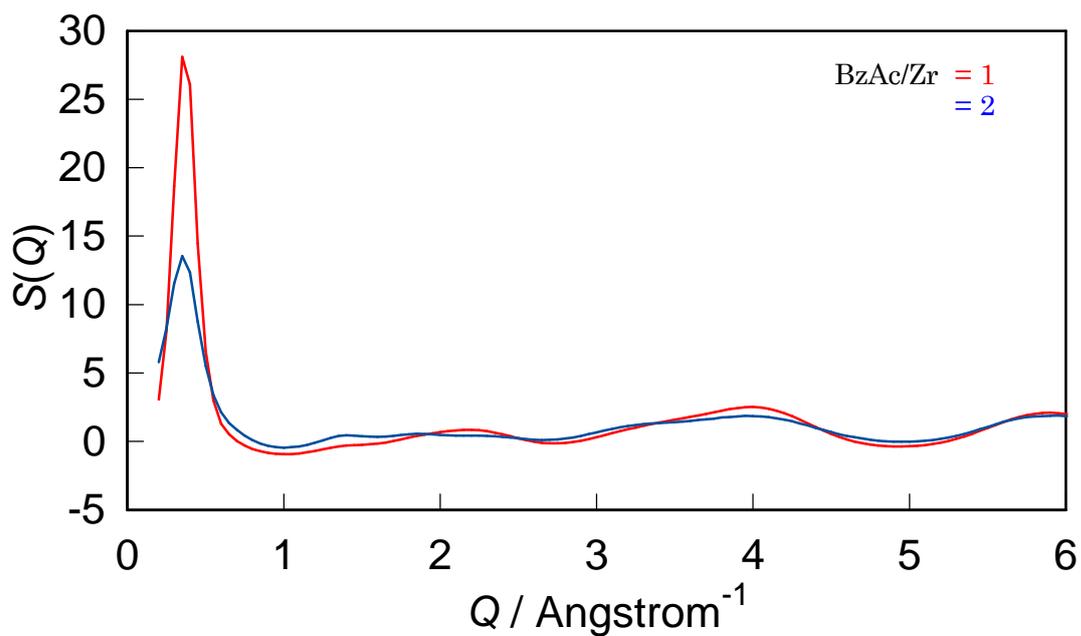


(a)

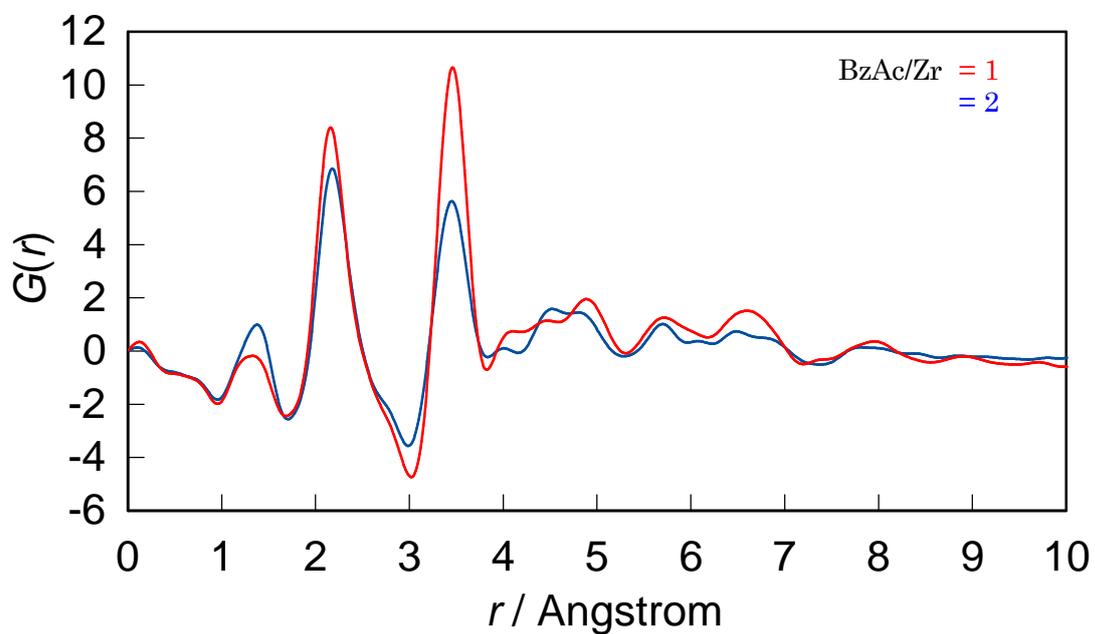


(b)

Figure 6.9 (a) Structure factors and (b) pair distribution functions of the 140°C-dried samples prepared from the solutions of mole ratios, $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4 : \text{BzAc} : \text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{COCH}_3 : \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} = 1 : 1$ (blue line) or 2 (red line) : $1 : 20 : 2.33$.

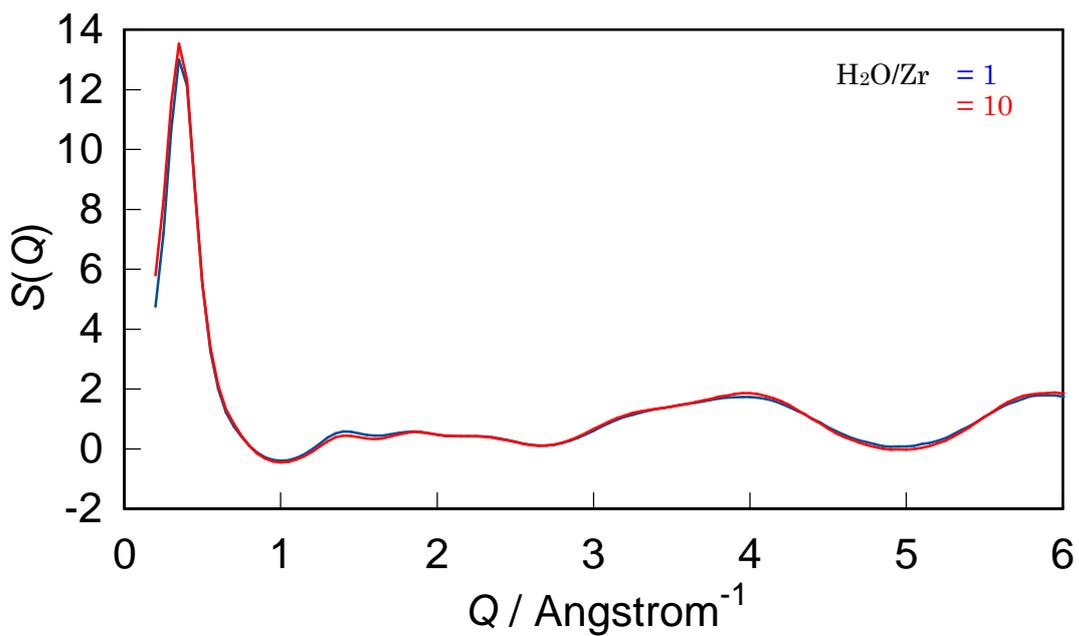


(a)

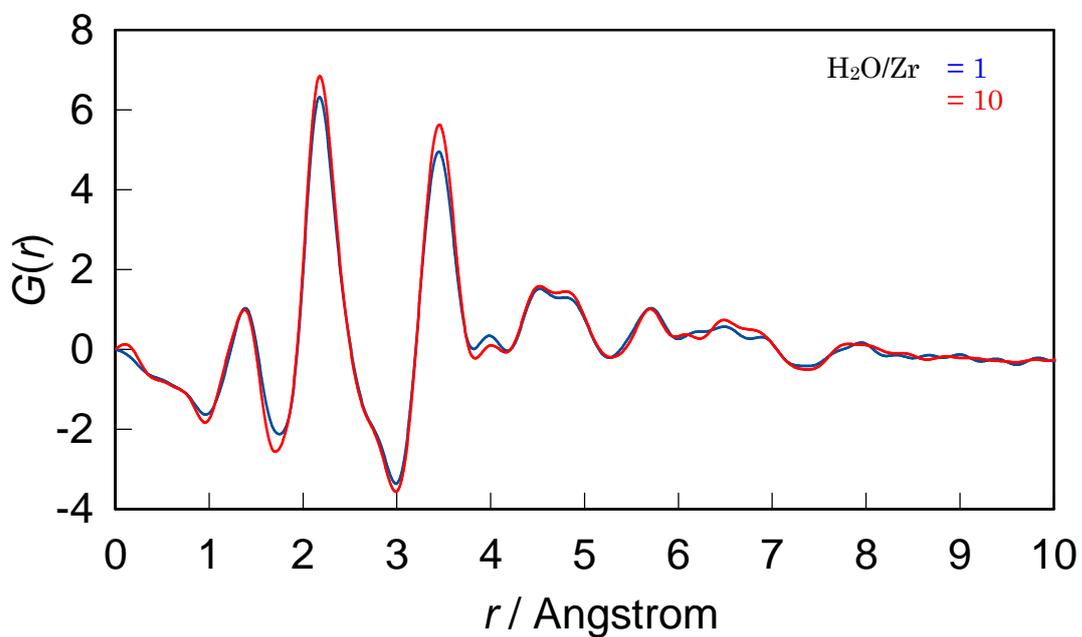


(b)

Figure 6.10 (a) Structure factors and (b) pair distribution functions of the 140°C -dried samples prepared from the solutions of mole ratios, $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$: BzAc : H_2O : CH_3COCH_3 : $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ = 1 : 1 (blue line) or 2 (red line) : 10 : 20 : 2.33.

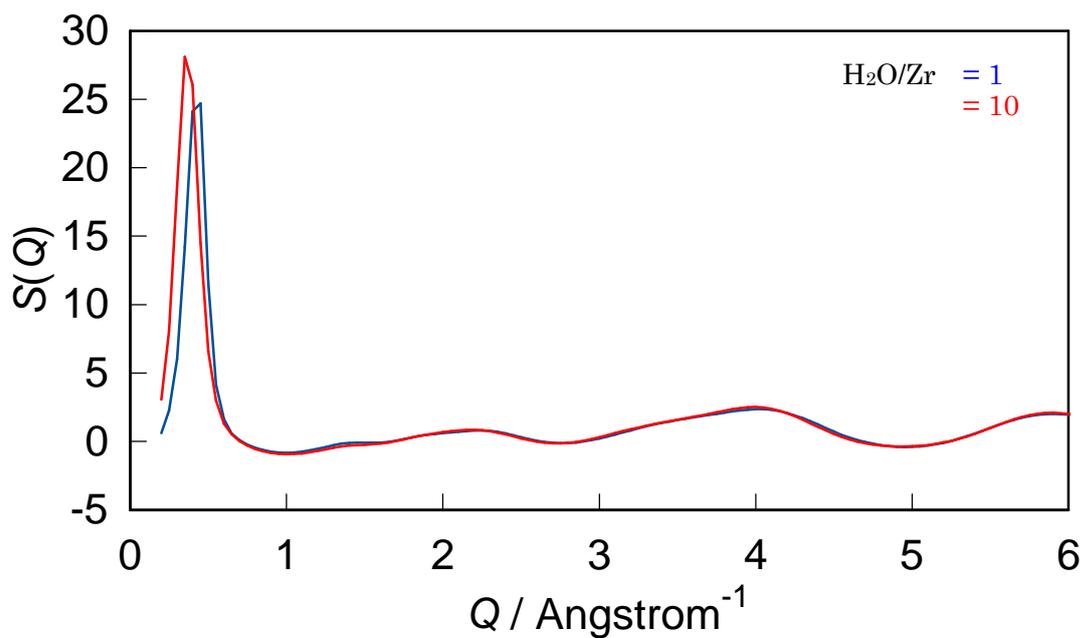


(a)

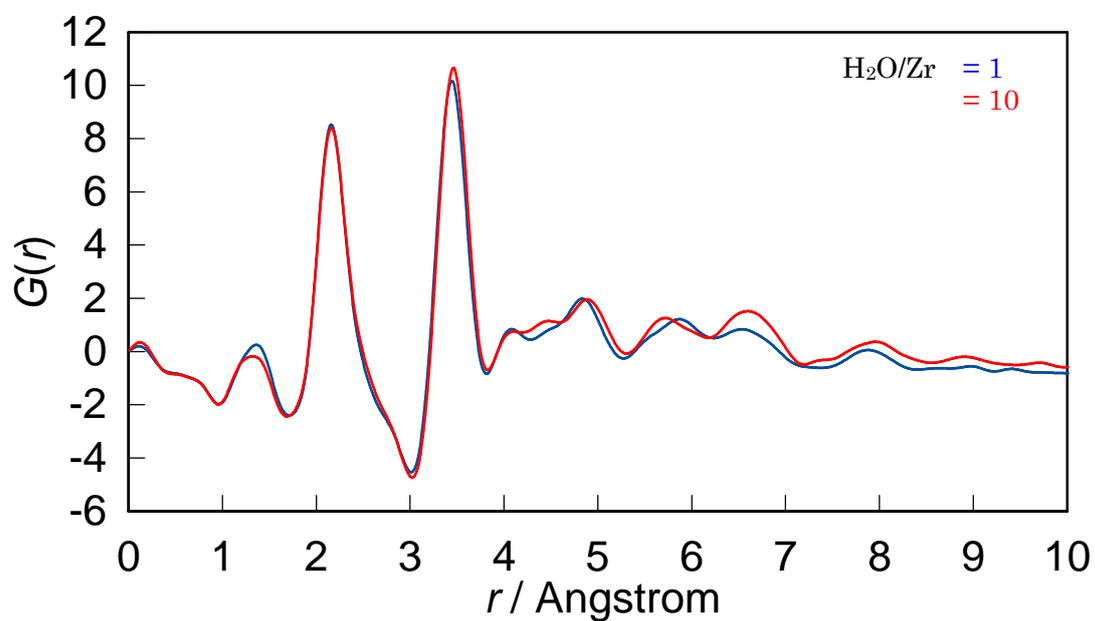


(b)

Figure 6.11 (a) Structure factors and (b) pair distribution functions of the 140°C-dried samples prepared from the solutions of mole ratios, $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$: BzAc : H_2O : CH_3COCH_3 : $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ = 1 : 2 : 1 (blue line) or 10 : 20 : 2.33. (red line)



(a)



(b)

Figure 6.12 (a) Structure factors and (b) pair distribution functions of the 140°C-dried samples prepared from the solutions of mole ratios, $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7^n)_4 : \text{BzAc} : \text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{COCH}_3 : \text{C}_3\text{H}_7^n\text{OH} = 1 : 1 : 1$ (blue line) or 10 (red line) : $20 : 2.33$.

[4]であることをそれぞれ報告している(表 6.1)。以上の事から、1.94 Å のピークは Ti-O の最近接原子間距離に帰属され、試料中のチタン-酸素配位多面体のほとんどが 6 配位八面体であると考えられる。また、ルチル構造に見られる最近接及び第二近接 Ti-Ti の原子間距離は、稜共有で 2.96 Å、頂点共有で 3.53 Å である(表 6.2)。したがって、2.94、3.53 Å のピークは、それぞれ稜共有及び頂点共有での Ti-Ti の原子間距離に帰属されると考えられる。このこともまた、チタン-酸素配位多面体が 6 配位八面体であることを支持する。ただし、ルチル構造には 2.96 Å の O-O 距離や 3.45、3.55 Å の Ti-O 距離も存在し、これらもオーバーラップしている可能性がある(表 6.2)。さらに、キレート配位した Ti-BzAc の最近接 Ti-C 距離は約 3.0 Å であり[5]、これも 2.94 Å のピークとオーバーラップしている可能性がある(表 6.3)。Kaur らは非晶質 TiO₂ ナノ粒子中において、第二近接 Ti-O の原子間距離が 3.78 Å であり、チタン-酸素配位多面体の約 55% が 6 配位八面体(約 7、32、5% がそれぞれ 4、5、7 配位多面体)から構成されていることを報告している[1]。3.81 Å に見られる肩はこの第二近接の Ti-O の原子間距離に帰属されると考えられ、この結果もチタン-酸素配位多面体が 6 配位八面体であることを支持する。

Table 6.1 First nearest Ti-O distance in titanium-oxygen coordination polyhedra [1-4].

Coordination number	Ti-O distance/Å
4	1.63-1.82
5	1.68, 1.96
5	1.70, 1.94-1.95
6	1.91-2.00

Table 6.2 Atomic distance in TiO₂ rutile crystal.

	Atomic distance/Å		
	Ti-Ti	Ti-O	O-O
1st nearest neighbor	2.96	1.94, 1.96	2.50, 2.75, 2.96
2nd nearest neighbor	3.53	3.45, 3.55	3.29
3rd nearest neighbor	4.54	4.04	3.88, 3.92
4th nearest neighbor	5.42, 5.48	4.46, 4.54, 4.61	4.42, 4.54

Table 6.3 Atomic distance in a chelating ring of Ti-BzAc [4].

	Atomic distance/Å		
	Ti-O	Ti-C	O-C
1st nearest neighbor	1.98-2.08	3.00-3.05	1.27-1.31

4.35 Å 以遠に見られるピークは原子間距離が長く、帰属を明らかにすることは難しいが、第二近接 Ti-C 距離や、TiO₂ のルチル構造中における Ti-O, O-O, Ti-Ti 距離が 4.3-4.6 Å に集中的に存在することから、これらが 4.35 Å 周囲に大きいピークを与えているものと考えられる。さらに、二体分布関数の 7 Å 以上の長距離領域においては 10 Å 程度の周期をもつ振動とその減衰が認められるが(図 6.2(c))、これは、試料が数 Å 以上の長距離での密度ゆらぎをもつ可能性を示唆する。

乾燥温度を 200°C から 250°C に上げると、1.40、2.43 Å に見られるピーク(C-C の最近接及び第二近接距離)の強度が減少し、一方、1.94、2.94、3.53 Å に見られるピーク(Ti-O、稜共有 Ti-Ti、頂点共有 Ti-Ti 距離)の強度は増加した(図 6.3(b))。これらのピーク強度の増加と減少は、乾燥温度の上昇にともないキレート剤が脱離し、相対的に Ti 濃度が高くなったために生じたものと理解することができる。また、BzAc/Ti モル比を 2 から 1 に減らして作製した試料にも同様のピーク強度の変化が見られ(図 6.4(b)、6.5(b))、これもまた、相対的に Ti 濃度が高いために生じたものと考えられる。

乾燥温度を 200°C から 250°C に上げる、BzAc/Ti モル比を 2 から 1 に減らすと、2.94 Å に見られるピーク(稜共有 Ti-Ti 距離)が 3.04 Å にシフトした(図 6.3(b))。これは、八面体の稜共有の割合の増加によって TiO₆ 八面体のひずみが増加したためと考えられる。ルチル型 TiO₂ よりも稜共有の割合の多い、アナターゼ型 TiO₂ の原子間距離を表 6.4 に示す。アナターゼ型 TiO₂ における稜共有 Ti-Ti 距離は 3.04 Å であり、TiO₆ 八面体のひずみによって稜共有 Ti-Ti 距離が増加したことを示す。八面体における稜共有の割合の増加の原因は、乾燥温度の増加による BzAc の脱離、すなわち BzAc 量の減少によって TiO₆ 八面体同士が構造的に稜共有できるようになったためと考えられる。

3.53 Å に見られるピーク(頂点共有 Ti-Ti 距離)と 3.81 Å に見られるピーク(第二近接 Ti-O 距離)は、250°C での乾燥によって、ブロードな 1 本のピークに変化した(図 6.3(b))。これは、大きい Ti-Ti 距離の割合の増大を反映している。キレート剤の脱離によって、頂点共有によって連結した TiO₆ 八面体の立体的な配置の自由度が増し、Ti-Ti 距離の大きい配置の割合が増え、全体として、Ti-Ti 距離の分布が増大した可能性がある。また、BzAc/Ti モル比を 2 から 1 に減らした場合にも同様の変化が見られた(図 6.4(b)、6.5(b))。BzAc が少ない分、頂点共有により連結した TiO₆ 八面体の立体的な配置の自由度が増したことが原因と考えられる。

Table 6.4 Atomic distance in TiO₂ anatase crystal.

	Pair distance/Å		
	Ti-Ti	Ti-O	O-O
1st nearest neighbor	3.04	1.94, 1.96	2.45, 2.80, 3.04
2nd nearest neighbor	3.79	3.87	3.72
3rd nearest neighbor	4.85	4.25, 4.26	3.79, 3.93
4th nearest neighbor	5.35, 5.46	4.74	4.51

BzAc/Ti = 2 の場合、H₂O 量を増加させることにより、3.81 Å に小さいピークが生じた(図 6.6(b))。このピークが第二近接 Ti-O 距離に対応するものであると仮定すれば、このピークの出現は、H₂O 量を増やすことによって、TiO₆ 八面体の立体的な配置の分布がむしろ減少することを示している可能性がある。ただし、BzAc/Ti = 1 の場合、H₂O 量が増加しても二体分布関数にほとんど変化は見られなかった(図 6.7(b))。

構造因子 S(Q)は、いずれの試料においても 0.6 Å⁻¹ 以下に鋭いピークをもち、乾燥温度が高いほど、BzAc が少ないほど強度が増加し、より低 Q 側に現れた(図 6.3(a)、6.4(a)、6.5(a))。乾燥温度の変化においては、140°C で 0.6 Å⁻¹ に見られたピークが、250°C で 0.35 Å⁻¹ に現れ、その間の 200°C では 0.35 及び 0.6 Å⁻¹ に、二つのピークが見られた(図 6.3(a))。これは、乾燥温度の上昇にともない、重合体の分子量が増大したことを反映しているものと考えられる。特に、乾燥温度を 200°C から 250°C に上げると、有機物が燃焼し、Ti-Ti 相関が強調されたため、強度が増加したものと考えられる。BzAc/Ti モル比を 2 から 1 に減らした場合も、S(Q) においてほぼ同様の変化が見られ(図 6.4(a)、6.5(a))、すなわち、ピークが低 Q 側に現れたのは重合体の分子量が増大したことを反映し、有機物が少ない分、Ti-Ti 相関が強調されるため、ピーク強度が増加したものと考えられる。H₂O 量の効果は BzAc/Ti モル比で異なるが、いずれの場合も分子量の増加によるものであると考えられる。すなわち、BzAc/Ti = 2 の場合(図 6.6(a))、H₂O 量を増加させることにより 0.3 Å⁻¹ 以下でも S(Q)のある程度の強度が見られ、これは非常に大きい分子量をもつ重合体の存在によるものと推察される。そして、BzAc/Ti = 1 の場合(図 6.7(a))、H₂O 量を増加させることによりピークがより強く、より低 Q 側にシフトしたが、これも、重合体の全体的な成長によるものと推察される。

4-2 BzAc · ZrO₂ ハイブリッド材料の配位多面体の構造

二体分布関数には 1.38、2.18、3.45、3.98、4.53、4.79、5.71 Å にピークが見られ、BzAc 量の減少にともない、1.38 Å に見られるピークの強度は減少する(図 6.9(b)、6.10(b))。したがって、TiO₂ 系と同様に、1.38 Å のピークは、キレート剤の C-C の最近接原子間距離に帰

属されると考えられる。また、約 2.43 Å に第二近接 C-C 距離があると推測されるが、後述する 2.18 Å のピーク (Zr-O) とオーバーラップしている可能性がある。

ジルコニウム-酸素配位多面体について、Yoshino らは SrZrO₃ ペロブスカイト型構造中における 6 配位八面体の Zr-O 距離は 2.07-2.09 Å [6]、Sugiyama らは非晶質ジルコニアの Zr-O 距離(配位数 N = 5.8)が 2.14 Å、Zr-Zr 距離が 3.41 Å [7]であることをそれぞれ報告している(表 6.5)。また、螢石型立方晶 ZrO₂ における 8 配位多面体の Zr-O 距離は 2.22 Å、Zr-Zr 距離は 3.62 Å である(表 6.6)。以上のことから、2.18、3.45 Å のピークは Zr-O、Zr-Zr の最近接原子間距離にそれぞれ帰属され、試料中のジルコニウム-酸素配位多面体は 6 配位八面体であると考えられる。3.98 Å 以遠に見られるピークについては、Sugiyama らの報告を参考にすると、3.98 Å は O-O、Zr-Zr 距離、4.53 Å は Zr-Zr 距離、4.79 Å は O-O 距離に帰属できそうである。また、Ti-C が 4.35Å に帰属されるのと同様に、Zr-C も 4.5-4.8 Å に存在すると推測さ

Table 6.5 First nearest Zr-O distance in zirconium-oxygen coordination polyhedra [6, 7].

Coordination number	Zr-O distance/Å
5.8	2.14
6	2.07-2.09
8	2.22

Table 6.6 Atomic distance in a fluorite type cubic ZrO₂ crystal calculated from the data given in JCPDS 27-997.

	Atomic distance/Å		
	Zr-Zr	Zr-O	O-O
1st nearest neighbor	3.62	2.22	2.56
2nd nearest neighbor	5.12	4.24	3.62
3rd nearest neighbor	6.27	5.58	4.43

Table 6.7 Assignment of the atomic distance in the pair distribution function obtained in the present study.

Atomic distance/Å	Assignment
1.38	C-C
2.18	Zr-O
3.45	Zr-Zr
3.98	Zr-Zr, O-O
4.53	Zr-Zr, Zr-C
4.79	O-O, Zr-C

れる。以上の帰属を表 6.7 にまとめる。8 Å 以上の長距離領域においては 15 Å 程度の周期をもつ振動とその減衰が認められ(図 6.8(c))、これは試料が数 Å 以上の長距離での密度ゆらぎをもつ可能性を示唆する。

BzAc/Zr モル比を 2 から 1 に減らすと、1.38 Å に見られるピーク(隣接 C-C 距離)の強度が減少し、一方で、2.18、3.45 Å に見られるピーク(最近接 Zr-O、Zr-Zr 距離)の強度は増加した(図 6.9(b)、6.10(b))。これらのピーク強度の増加と減少は、BzAc 量の減少によるものと理解できる。一方で、H₂O 量が増加しても二体分布関数にほとんど変化は見られなかった(図 6.11(b)、6.12(b))。

4-3 短・中距離構造・分子量と軟化温度の関係性

第 4 章で BzAc-TiO₂ 系試料において、乾燥温度を 120°C から 200°C に上昇させると軟化温度が上昇すること、また、200°C から 250°C に乾燥温度を上昇させると軟化が見られなくなること、及び、その原因が重合体の分子量の増大にあることを GPC 測定により明らかにした。乾燥温度を 140°C から 200°C に上昇させると、二体分布関数において、有機物の脱離にともなうピーク強度の変化が若干見られたが、チタン-酸素配位八面体の連結様式に変化は見られなかった(図 6.3(b))。一方、乾燥温度を 200°C から 250°C に上昇させるとチタン-酸素配位八面体同士の Ti-Ti 距離の増加から、稜共有の割合が増加したと考えられる。重合体のフレキシビリティは八面体が頂点共有によって連結するより、稜共有によって連結した方が低いと考えられる。このことも、軟化が見られなくなった原因の 1 つと考えられる。

第 5 章で BzAc-TiO₂ 系試料において、BzAc 量を減少させる、あるいは H₂O 量を増加させると、軟化温度が上昇することを明らかにした。また、GPC 測定により、BzAc 量を増加させた場合には重合体の分子量が増大すること、また、H₂O 量を増加させた場合には重合体の分子量そのものが増大するわけではないが、分子量の大きい重合体の割合が増加することを明らかにし、これらが軟化温度の上昇をもたらしているものと考えた。二体分布関数において、H₂O 量を増加させても、チタン-酸素配位八面体の連結様式に変化は見られなかったが(図 6.6(b)、6.7(b))、BzAc 量を減少させると、チタン-酸素配位八面体同士の Ti-Ti 距離の増加が見られ、稜共有の割合が増加したと考えられる(図 6.4(b)、6.5(b))。このことも、BzAc 量を減少させると軟化温度が上昇した原因の 1 つと考えられる。

5. 結論

BzAc の共存下で $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 及び $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ を加水分解し、濃縮、滴下、乾燥により有機・無機ハイブリッド材料を作製し、X線二体分布解析を行った。BzAc-TiO₂ハイブリッド材料は乾燥温度、BzAc量、H₂O量によらず、TiO₆多面体により構成され、TiO₆多面体同士は稜共有及び頂点共有により連結していることがわかった。また、BzAc-ZrO₂ハイブリッド材料もBzAc量、H₂O量によらずZrO₆多面体により構成されることがわかった。特に、TiO₆八面体については乾燥温度の上昇、BzAc量の減少によって稜共有の割合が増加することが示唆された。そして、この稜共有の割合の増加が軟化温度の上昇や軟化が見られなくなった原因の1つであると考えられた。

乾燥温度の増加、BzAc量の減少によってC-C結合に帰属されるピーク強度が減少し、M-OやM-M(M = Ti, Zr)に帰属されるピーク強度が増加した。すなわち、有機成分が減少した分、M-OやM-Mの相関が強くなり現れたものと考えられる。また、構造因子の0.6 Å⁻¹以下のピーク強度が増加し、低Q側へのシフトも見られ、これは分子量の増加、M-Mの相関の強調によるものと考えた。BzAc-TiO₂ハイブリッド材料では、H₂O量を増やすことによっても構造因子の0.6 Å⁻¹以下のピーク強度が増加し、低Q側へのシフトが見られ、これもまた、分子量の増加、M-Mの相関の強調によるものであると推察した。

文献

1. K. Kaur, S. Prakash, N. Goyal, *J. Mater. Res.*, **26**, 2604 (2011)
2. L. Cormier, P. H. Gaskell, G. Calas, A. K. Soper, *Phys. Rev. B*, **58**, 11322 (1998)
3. F. François, E. B. Jr. Gordon, N. Alexandra, G. Hao, J. R. John, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 3039 (1996)
4. B. Prasai, B. Cai, M. K. Underwood, J. P. Lewis, D. A. Drabold, *J. Mater. Sci.*, **47**, 7515 (2012)
5. E. Dubler, R. Buschmann, H. W. Schmalle, *J. Inorg. Biochem.*, **95**, 97 (2003)
6. M. Yoshino, H. Yukawa, M. Morinaga, *Mater. Transactions*, **45**, 2056 (2004)
7. K. Sugiyama, Y. Waseda, S. Kudo, *ISIJ International*, **31**, 1362 (1991)

第7章 ハイブリッド材料の化学的耐久性と硬度

1. 緒言

第3章では、ベンゾイルアセトン(BzAc)の存在下でチタンテトラ-*n*-ブトキシドを加水分解し、溶媒を蒸発させ、乾固体を作製した。その結果、透明で熱可塑性を示す有機・無機ハイブリッド材料が得られることがわかった。このハイブリッド材料は非晶質であり、BzAcはTi原子にキレート配位しており、DTA曲線においてBzAcの融解に対応する吸熱ピークを示さなかった。これらは熱可塑性がBzAcの融解に由来するのではなく、ポリオキソチタネート間の結合がβ-ジケトン間の結合であって弱いことに由来していることを示唆する。第4章、第5章では乾燥温度の上昇、BzAc量の減少、H₂O量の増加にともないポリオキソチタネートの分子量が増加し、熱可塑性を示す温度が上昇することを明らかにした。さらに、第6章では、X線二体分布にもとづいて短・中距離構造を調査し、ポリオキソチタネートがTiO₆多面体によって構成され、それらの多面体が稜共有及び頂点共有していることを明らかにした。

有機分子によって修飾されたポリオキソメタレートからなり、非晶質であって、透明性と熱可塑性をもつこのような材料は、過去に例がない。これらの材料において、ポリオキソメタレート間の化学的相互作用は、基本的にはβ-ジケトン間のvan der Waals力であり、弱いはずである。したがって、これらの材料が化学的耐久性に優れることはなく、硬さも低いと推測される。しかしながら、これらの材料を機能性材料として利用する可能性を探るためには、化学的耐久性と力学的耐久性を明らかにしておくことが必要である。このように考え、第7章では、BzAcにより化学修飾されたポリオキソチタネートからなるハイブリッド材料の化学的耐久性と硬度を調べた。

2. 実験方法

2-1 試料の作製

チタンテトラ-*n*-ブトキシド(Ti(OC₄H₉)₄)、BzAc、アセトン(CH₃COCH₃) (いずれも和光純薬製)を原料とし、図7.1に示す手順によって、モル比 Ti(OC₄H₉)₄ : BzAc : H₂O : CH₃COCH₃ = 1 : 2 : (1または10) : 20なる出発溶液を作製した。すなわち、BzAcをアセトンに溶解させ、Ti(OC₄H₉)₄を加え、攪拌しながらH₂Oを加え、室温で1h攪拌した。この溶液を80°C

で 50 min 濃縮した。このようにして作製した溶液をコーティング液として、Si(100)基板上に 3,000 rpm、30 s の条件でスピコートし、120°C で 10 min 乾燥することにより乾固体を得、その乾固体を 200°C、250°C で順次 10 min 乾燥した。以上の操作は全て空気中で行った。これらの試料を以下では 120°C 乾燥試料、200°C 乾燥試料、250°C 乾燥試料と記述するが、これらの試料について化学的耐久性を検討した。また、濃縮溶液をコーティング液として Si(100)基板上に 3,000 rpm、30 s の条件で空気中でスピコートし、140°C のセパラブルフラスコ中乾燥 N₂ ガス気流下 140°C で 30 min 乾燥し、同気流下で室温まで冷却することにより乾固体を得た。この乾固体について力学的耐久性を検討した。

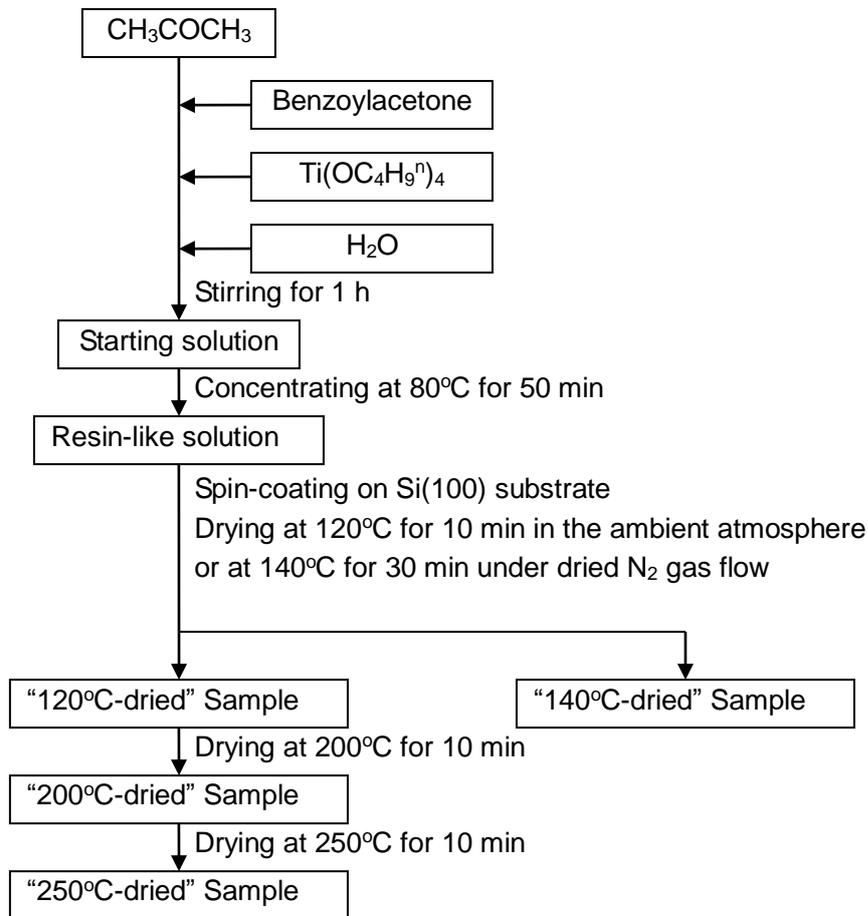


Figure 7.1 Flow chart showing the preparation of the samples.

2-2 化学的耐久性の評価方法

試料を 50 mL の H₂O または C₂H₅OH に浸し、30°C で 24 h 静置し、試料の厚さの変化を調べるとともに、浸漬液の可視紫外吸収スペクトルの変化を調べ、試料の化学的耐久性を検討した。

試料の厚さは、触針式表面粗さ計(小坂研究所製、SE-3500)を用いて測定した。手術用メスを用いて試料の一部を剥離して段差を作り、その段差を測定した。

浸漬液を対象とし、可視紫外分光光度計(日本分光製、V-570)を用いて可視紫外吸収スペクトルを測定した。ただし、浸漬液の光吸収が非常に強かったため、明瞭なピークを得られるまで浸漬液を十分に希釈した。また、H₂O または C₂H₅OH をブランクとした。

2-3 力学的耐久性の評価方法

ダイナミック超微小硬度計(島津製作所製、DUH-W201S)を用いて試料の硬さを評価した。115°の三角錐圧子を用いて負荷-除荷試験を試験力 2-7 mN、負荷速度 1.4220 mN s⁻¹、保持時間 5 s のもとで行った。ただし、測定に際して、圧子が亀裂上に当たらないように注意し、無作為に選んだ 5 箇所で行った。ダイナミック硬さ H_D は、試験力 P 及び押し込み深さ D を用いて(1)式で表される。

$$H_D = 3.8584 \times \frac{P}{D^2} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、3.8584 は圧子形状による定数である。

Table 7.1 Thickness of the samples measured before and after soaking

Drying temperature/°C	Soaking media	Thickness/nm	
		Before soaking	After soaking
120	Water	9298 ± 153	9121 ± 207
200	Water	7766 ± 64	7834 ± 86
250	Water	5291 ± 220	5511 ± 111
120	Ethanol	9624 ± 177	0
200	Ethanol	7347 ± 159	0
250	Ethanol	4995 ± 159	≈1000

3. 結果

Si(100)基板上に作製した試料の浸漬前後の光学顕微鏡像を図 7.2 に、膜厚を表 7.1 に示す。120°C 乾燥試料は亀裂をもたないが、水に浸漬することにより亀裂が生じた(図 7.2(a),(a'))。250°C 乾燥試料以外の試料は、いずれもエタノールに浸漬すると完全に溶解し、250°C 乾燥試料も一部しか膜が残らず、残った膜にも約 80 %の膜厚減少が生じた(図 7.2(f'))。浸漬液の可視紫外吸収スペクトルを図 7.3 に示す。水を溶媒とした場合、BzAc を溶質とする溶液、浸漬液のいずれも約 310 nm に吸収ピークが見られる。一方、エタノールを溶媒とした場合、BzAc を溶質とする溶液には約 310 nm に吸収ピークが見られるが、浸漬液には約 355 nm に吸収ピークが見られた。

Si(100)基板上に作製した試料の試験力-負荷除荷曲線を図 7.4、7.5 に示す。行った試験について図 7.4 (a)を例として説明する。(試験力、押し込み深さ) = (0, 0)から試験を始め、1.4220 mN/s の速度で試験力を増加させ、2 mN で 5 s 保持し、1.4220 mN/s の速度で試験力を減少させて、この過程での押し込み深さの変化を測定した。試験後のいずれの試料にも圧痕と亀裂が見られた。図 7.6 に試験力と最大押し込み深さの関係を示す。ただし、図 7.5(a)の 3 本目(緑線)及び(c)の 2 本目(赤線)の曲線から求めた最大押し込み深さについては、他の 4 本と比較して押し込み深さがかなり小さいため、Goodwin 法によって測定値を棄却した。試験力の増加にともない線形的に最大押し込み深さが増加することがわかった。また、 $H_2O/Ti = 1$ の試料よりも $H_2O/Ti = 10$ の試料の方が、同じ試験力において最大押し込み深さが小さいことがわかった。図 7.7 にダイナミック硬さと押し込み深さの関係を示す。ただし、 $H_2O/Ti = 1$ の試料を□、 $H_2O/Ti = 10$ の試料を×で示し、また、試験力が 2 mN の値を青、3 mN の値を赤、4 mN の値を緑、5 mN の値を橙、6 mN の値を紫、7 mN の値を黒で示した。試験力が大きいほど押し込み量が多いことが図 7.6 と同様にわかる。ダイナミック硬さは $H_2O/Ti = 10$ の試料(×のプロット)の方が大きい傾向が見られた。また、押し込み量が多いほどダイナミック硬さが小さくなった。また、厚さ 5 mm の種々のプラスチック材料のダイナミック硬さを表 7.2 に示す。試料のダイナミック硬さは、いずれのプラスチックよりも 1 桁小さいことがわかった。

4. 考察

試料の膜厚は、水への浸漬によってほとんど変化せず、エタノールに浸漬した場合、250°C 乾燥試料では約 80 %の減少、それ以外試料では 100 %の減少が見られた(表 1)。エタノール

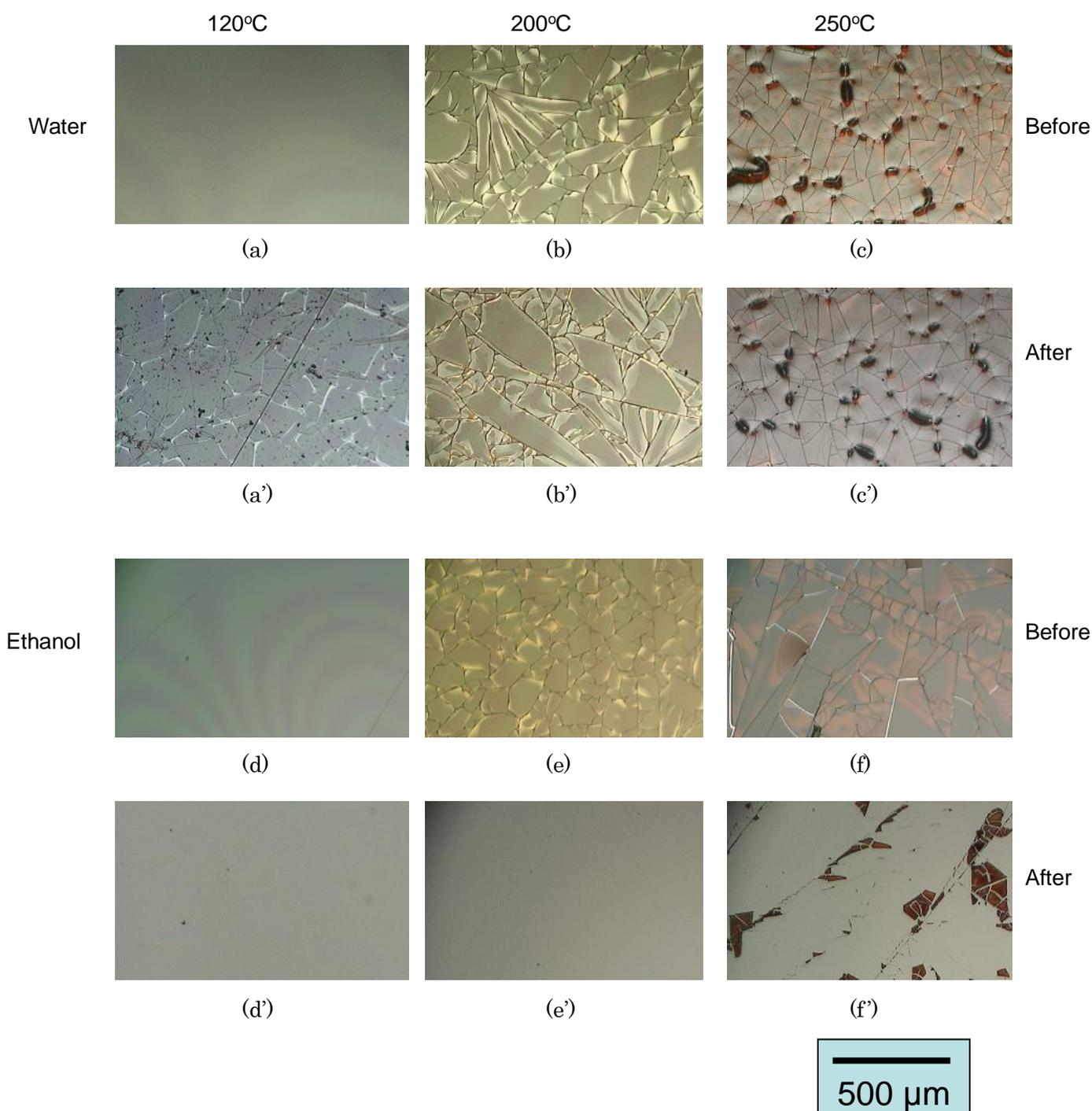
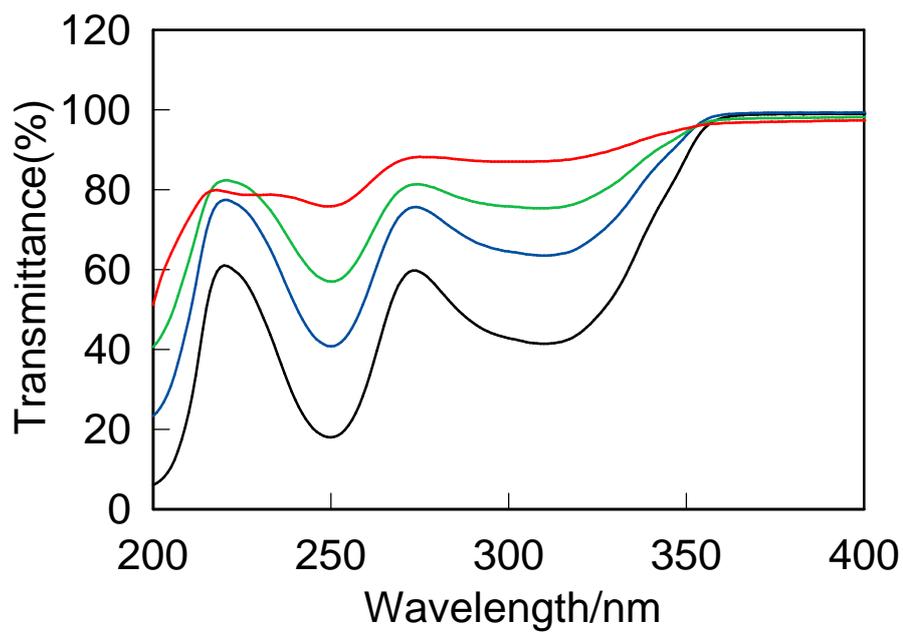
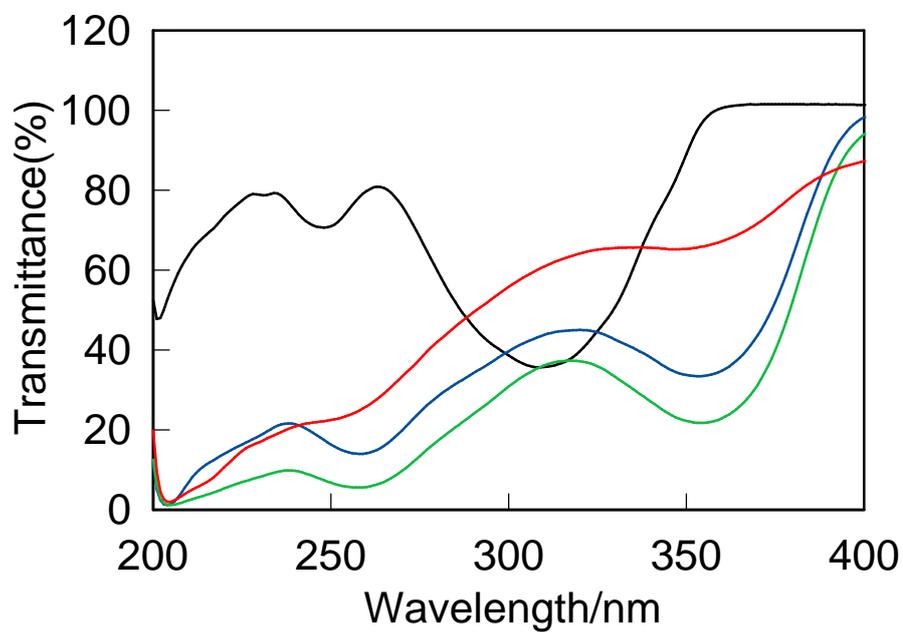


Figure 7.2 Optical microscopic images of the (a) and (d) 120°C-, (b) and (e) 200°C- and (c) and (f) 250°C-samples prepared on the Si (100) substrates from the solution of $\text{Ti} : \text{BzAc} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2 : 1$ by spin-coating at 3,000 rpm before soaking and (prime;') after soaking. The samples were soaked in (a), (b) and (c) water or (d), (e) and (f) ethanol at 30°C for 24 h.

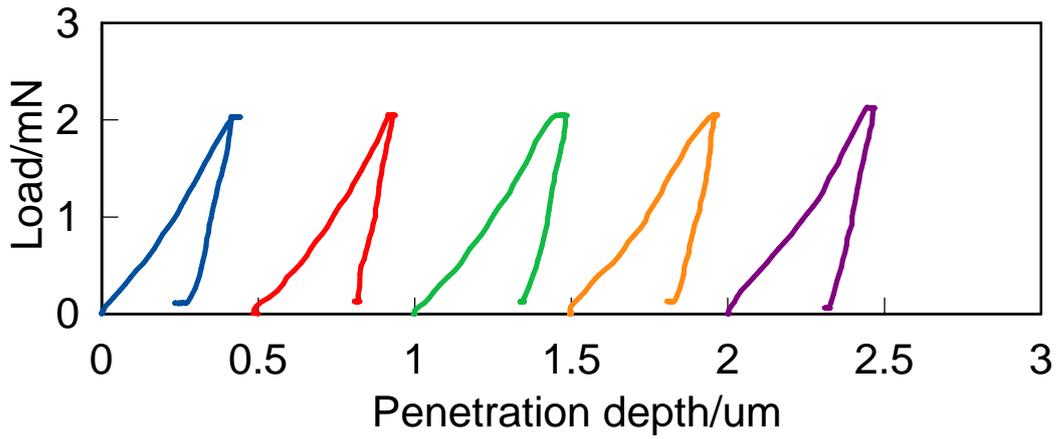


(a)

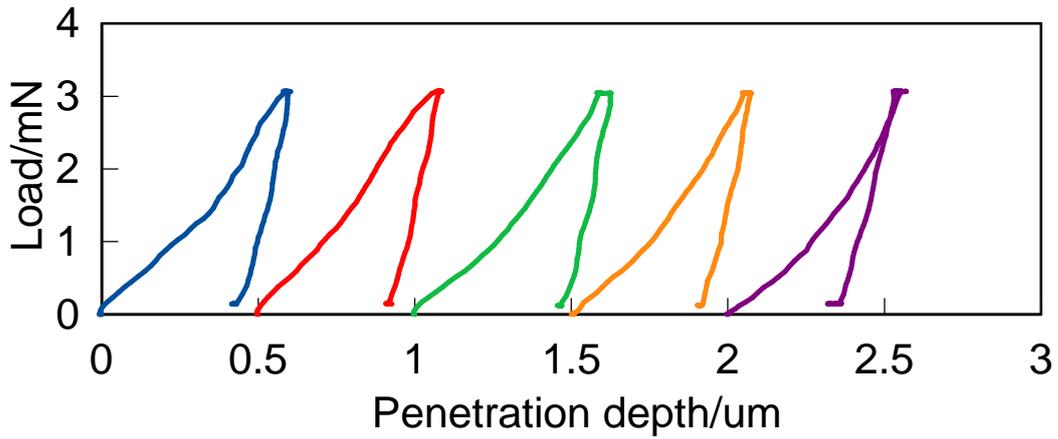


(b)

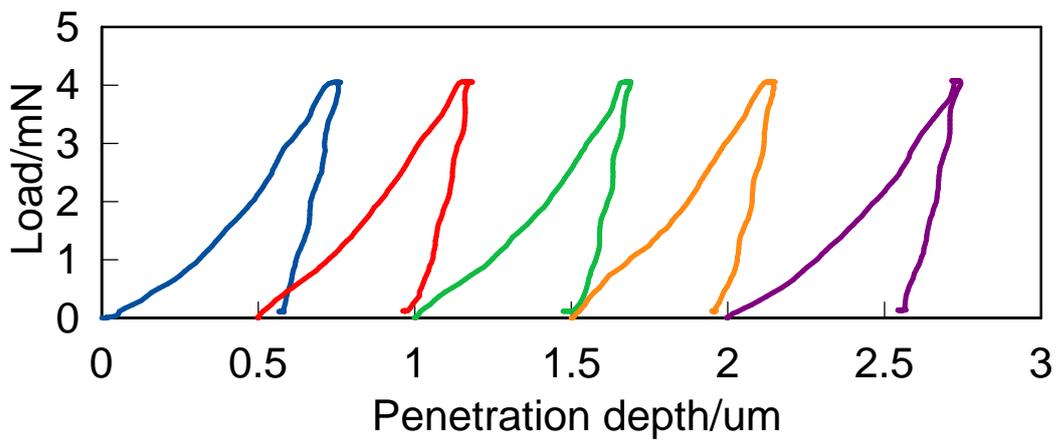
Figure 7.3 UV-visible optical absorption spectra of (a) water and (b) ethanol measured after soaking the 120°C-dried (blue line), 200 °C-dried (green line) and 250 °C-dried (red line) samples. The spectra of BzAc solutions are also shown (black line).



(a)

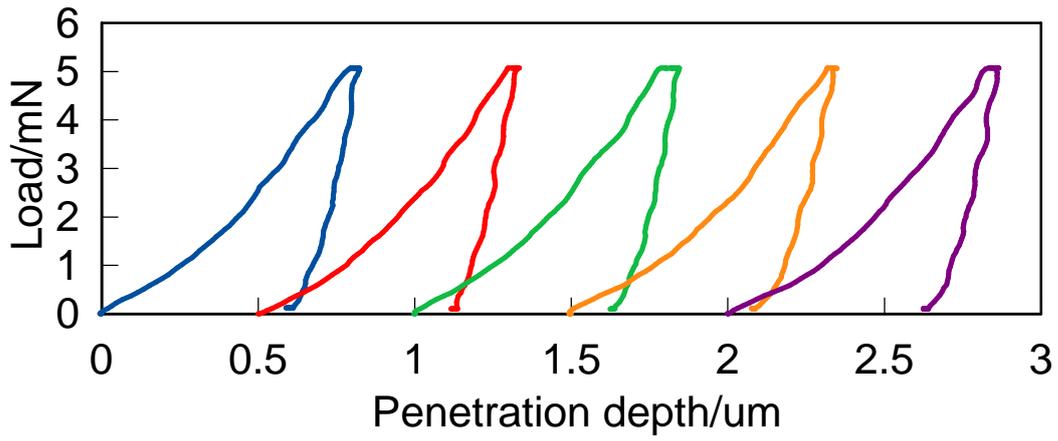


(b)

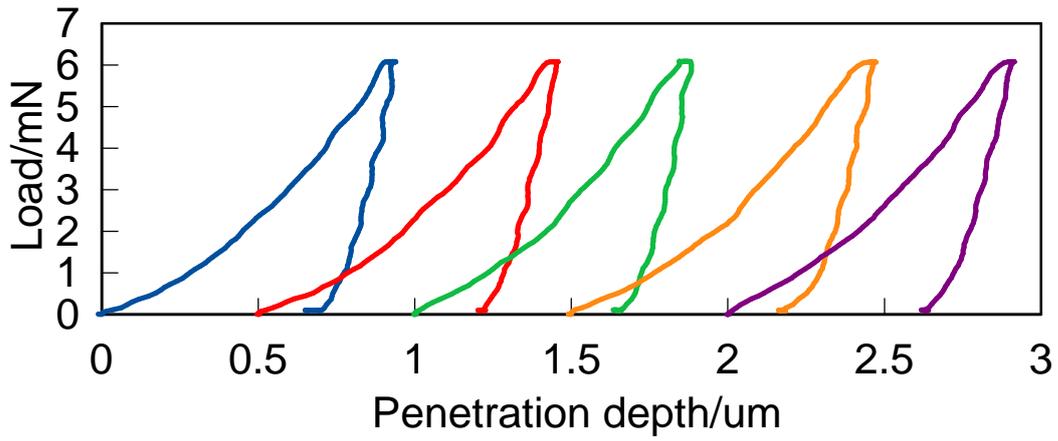


(c)

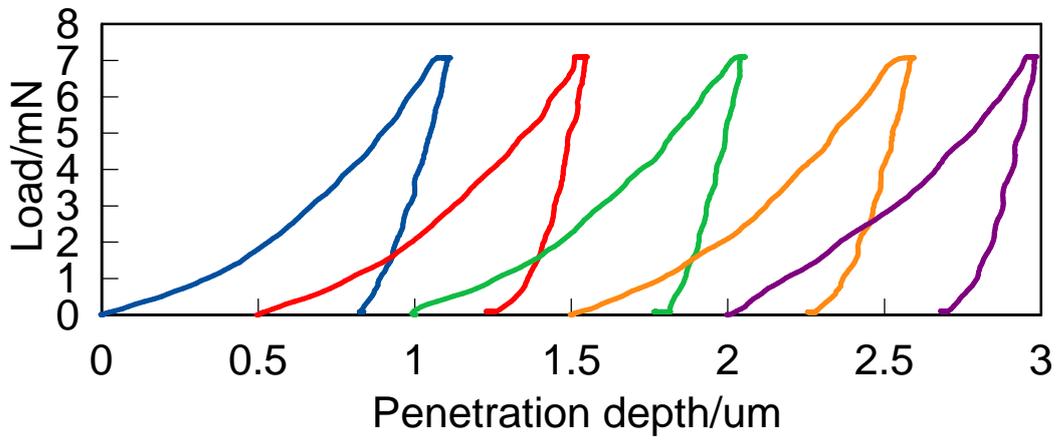
Figure 7.4 Load-displacement curves of the sample prepared on Si(100) substrates from the solution of Ti: BzAc: H₂O = 1 : 2 : 1 by spin-coating at 3,000 rpm. The maximum loads were (a) 2, (b) 3, (c) 4, (d) 5, (e) 6 and (f) 7 mN



(d)

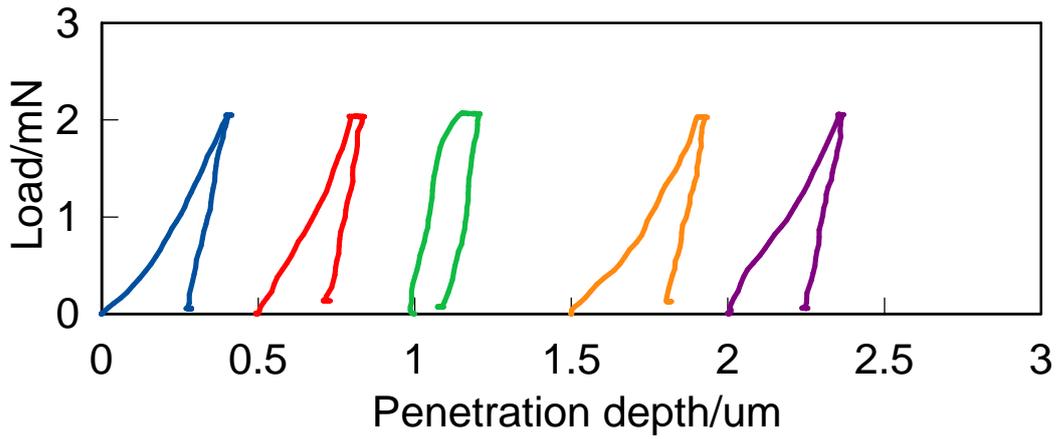


(e)

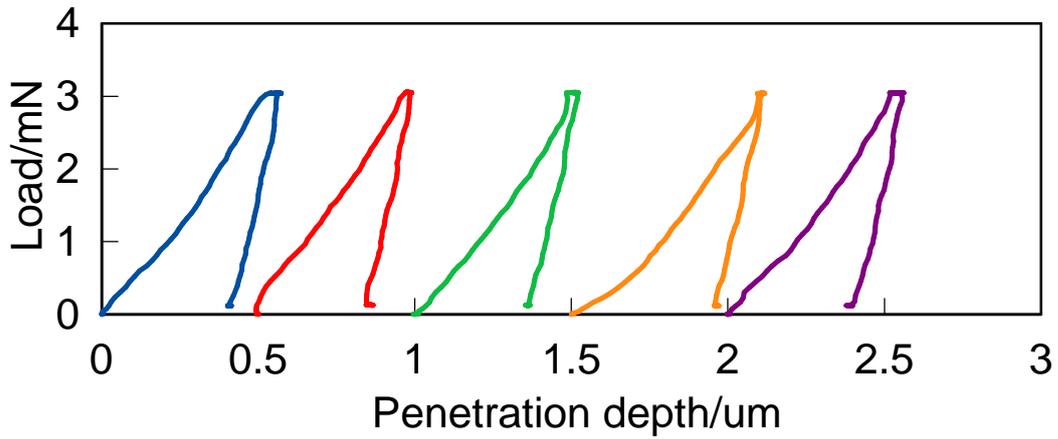


(f)

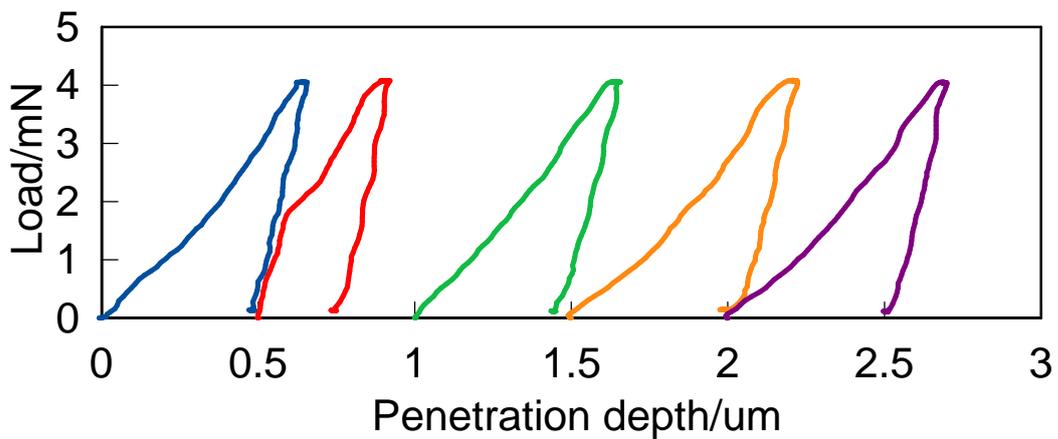
Figure 7.4 (Continued)



(a)

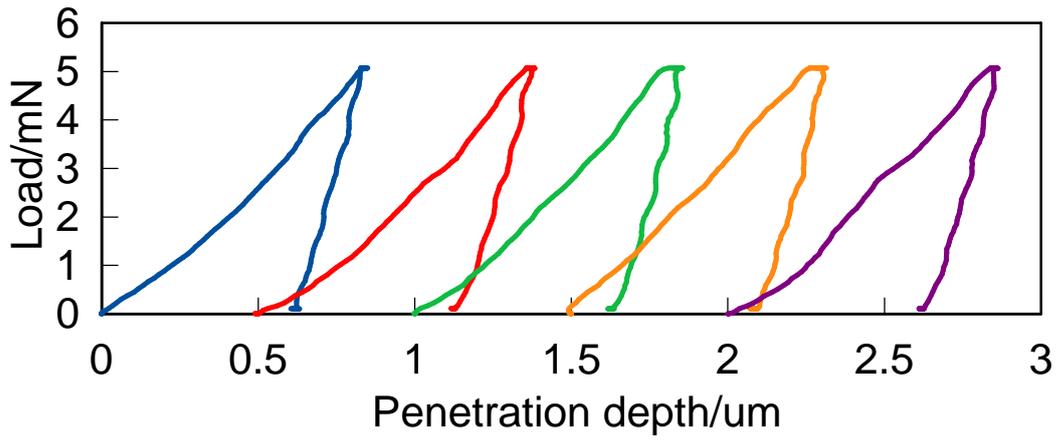


(b)

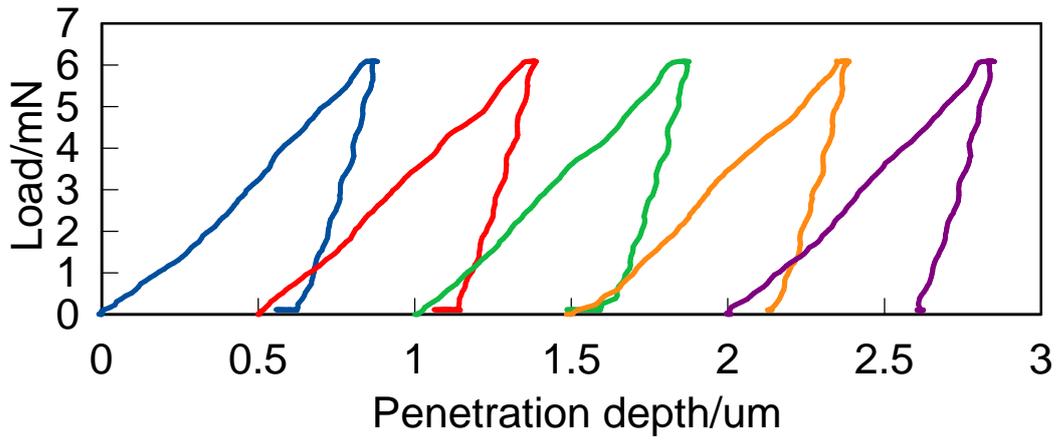


(c)

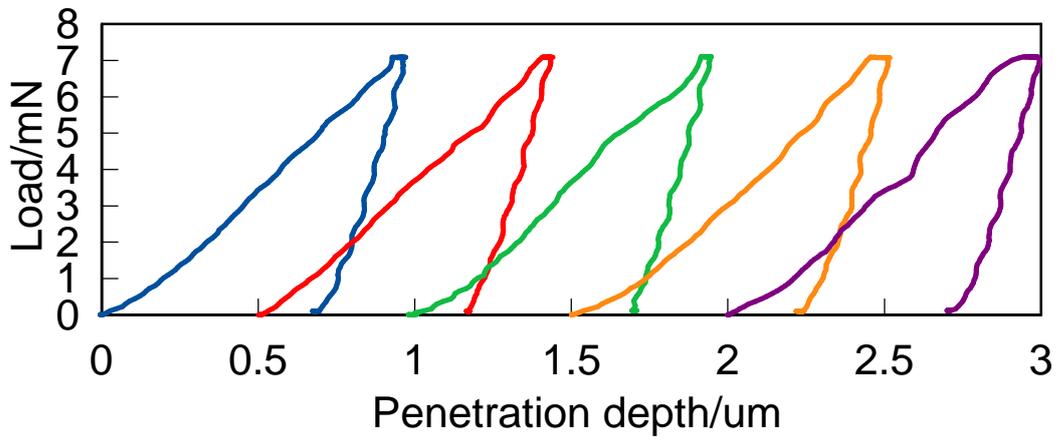
Figure 7.5 Load-displacement curves of the sample prepared on Si(100) substrates from the solution of Ti: BzAc: H₂O = 1 : 2 : 10 by spin-coating at 3,000 rpm. The maximum loads were (a) 2, (b) 3, (c) 4, (d) 5, (e) 6 and (f) 7 mN



(d)



(e)



(f)

Figure 7.5 (Continued)

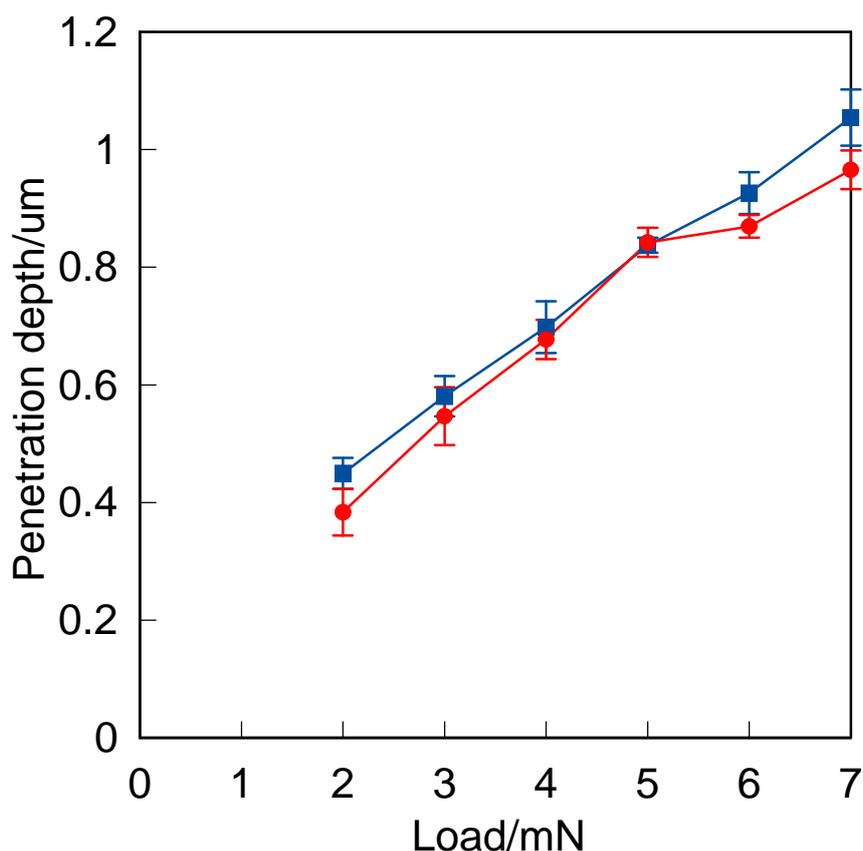


Figure 7.6 Penetration depth plotted versus load for the samples prepared on Si(100) substrates from the solutions of Ti: BzAc: H₂O = 1 : 2 : (1 (blue line) and 10 (red line)) by spin-coating at 3,000 rpm.

に浸漬した場合、光学顕微鏡像から、120°C、200°C 乾燥試料は完全に溶解し、250°C 乾燥試料ではほんの一部しか膜が残らないことがわかった(図 7.2(d)、(e)、(f))。一方、水に浸漬した場合、120°C 乾燥試料には亀裂が生じたが、200°C、250°C 乾燥試料には変化は見られなかった(図 7.2(a)、(b)、(c))。このことは、試料がある程度の耐水性をもつことを示す。すなわち、第 4 章の結果と合わせると 200°C 乾燥試料は熱可塑性と耐水性を合わせもつことがわかった。

浸漬試験後の浸漬液の可視紫外吸収スペクトルにおいて、エタノールにのみ 355 nm に吸収ピークが見られた(図 7.3(b))。この吸収ピークは BzAc と Ti 原子からなるキレート環の π - π^* 遷移に帰属され[1, 2]、BzAc をエタノールに溶かしたときに見られる 310 nm の吸収ピークが長波長側にシフトしたものである。すなわち、BzAc が Ti 原子に配位したまま溶解していることが示唆される。一方、水を浸漬液とした場合、浸漬液には BzAc を水に溶かした場合

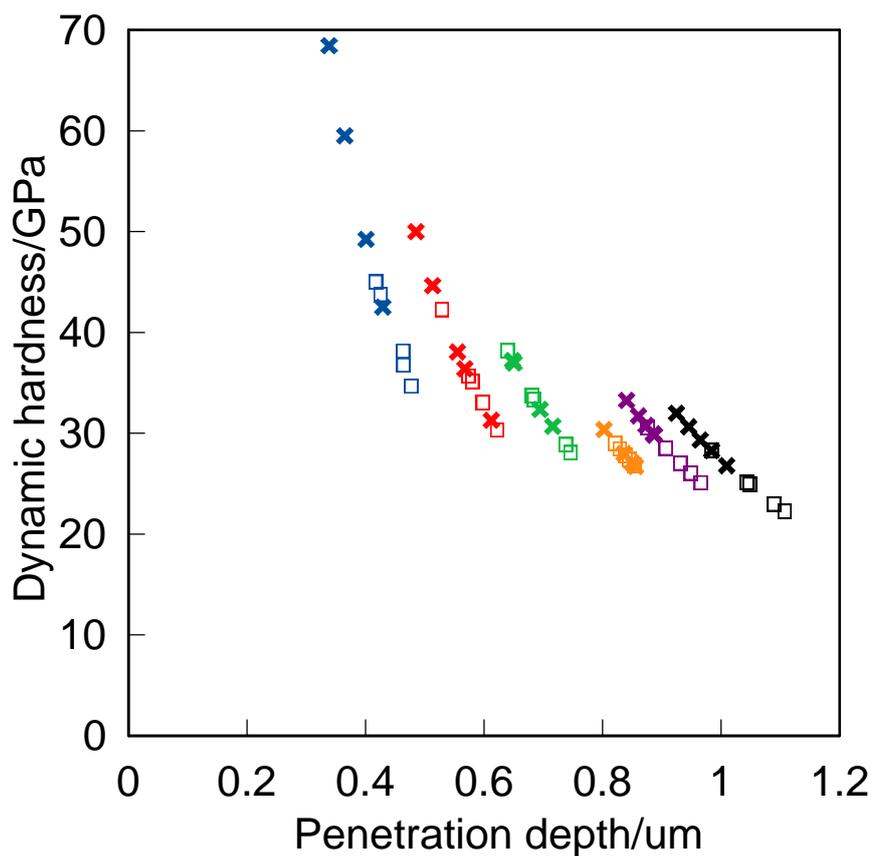


Figure 7.7 Dynamic hardness of the samples prepared on Si(100) substrates from the solution of Ti: BzAc: H₂O = 1 : 2 : (1 (open square) and 10 (multiple sign)) by spin-coating at 3,000 rpm. The maximum loads were (a) 2 (blue), (b) 3 (red), (c) 4 (green), (d) 5 (orange), (e) 6 (purple) and (f) 7 mN (black)

Table 7.2 Dynamic hardness of the samples and various plastics. The maximum loads were 7 mN.

Sample	Dynamic hardness/GPa
H ₂ O = 1	24.7± 2.1
H ₂ O = 10	29.4± 1.8
PE	212.1± 29.9
PP	393.2± 47.6
PMMA	323.5± 36.3
PC	353.0± 92.7
PET	379.1± 85.7

と同様に 310 nm に吸収ピークが見られた(図 7.3(a))。このことは、加水分解によってポリオキソメタレートから **BzAc** が脱離したことを示唆する。**BzAc** は水にほとんど溶けず、**BzAc** が Ti 原子に配位した状態では溶けにくいと考えられる、このために乾燥試料が良好な耐水性を示したと考えられる。

$\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$ モル比 = 1 及び 10 の試料のダイナミック硬さを比較した。ダイナミック硬さは、試験力と押し込み深さによって決まり、その値を図 7.7 に示した。ダイナミック硬さは $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti} = 10$ の試料(×のプロット)の方が大きい傾向が見られた。第 5 章で述べたように、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti} = 10$ の試料の方が分子量の大きい重合体の割合が大きい。このことが、ダイナミック硬さを大きくすることに寄与するものと考えられる。また、押し込み量の増加にともない試料のダイナミック硬さは小さくなった。すなわち、表面により硬い層があることが考えられ、空気中でのスピコート時に加水分解され、緻密な表面層ができていている可能性を示唆する。また、ダイナミック硬さの計算式と試験力と最大押し込み深さの関係が線形であること(図 7.6)からも同様に、内部に軟らかい層があることを示唆する。

5. 結論

BzAc の共存下で $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ を加水分解し、濃縮、スピコート、乾燥によって、**BzAc**・ TiO_2 ハイブリッド材料を作製し、化学的耐久性と力学的耐久性を評価した。

試料は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がわかった。エタノールには **BzAc** が Ti 原子に配位したままの状態では溶けるのに対して、水には加水分解によって脱離した **BzAc** が溶けることがわかった。試料が耐水性をもつのは、**BzAc** が水に溶けにくいためと考えた。

試料は 30-50 GPa のダイナミック硬さを示し、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$ モル比が大きい方がダイナミック硬さが大きくなる傾向が見られた。 $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$ モル比が大きい方がダイナミック硬さが大きいのは、試料中に占める大きい分子量の重合体の割合が大きいと考えた。また、表面近傍の方が内部よりもダイナミック硬さが大きく、表面が緻密になっていることが示唆された。これは、空気中でのスピコーティング時に表面での加水分解が進行したためにおこるものと推察した。

文献

1. N. Tohge, R. Ueno, F. Chiba, K. Kintaka, J. Nishii, *J. Sol-gel Sci. Techn.*, **19**, 119 (2000)

2. N. Noma, S. Yamazaki, N. Tohge, *J. Sol-gel Sci. Techn.*, **31**, 253 (2004)

総括

耐熱性の低い LED の封止材やプラスチックのコーティング材として、透光性と高い屈折率をもつ材料が注目されているという背景のもとで、筆者はゾルーゲル法を駆使し、透光性と高い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 章、第 2 章）では、有機高分子・TiO₂ ハイブリッド膜において「透光性」「高屈折率」「厚膜化」を実現するため、有機高分子の種類と量、ならびにチタンアルコキシドの加水分解・重縮合条件が透光性、屈折率、厚膜化の可否に及ぼす影響を検討した。

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した。HPC・TiO₂ ハイブリッド膜について、アンモニア水上での曝露処理と 120°C での乾燥を試みた。その結果、アンモニア水上で曝露処理することにより、膜の表面の平滑性が失われた。一方、120°C で乾燥した膜の表面は優れた均質性を示した。

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ドの加水分解・重縮合条件が膜の屈折率と限界厚さ(1 回の成膜操作で亀裂が生じることなく達成できる最大の膜厚)に及ぼす効果を調査した。HPC 量の増加、酸触媒の量の減少とともに、膜の屈折率は減少し、限界厚さが増加し、H₂O 量の増加とともに、限界厚さは一旦増加し、その後減少し、一方、屈折率はほぼ一定であった。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と考えられると考えた。限界膜厚は、アルコキシドの種類には依存せず、溶媒の種類によって増減し、*sec*-C₄H₉OH 及び *i*-C₄H₉OH を溶媒とした場合に最も大きくなった。屈折率は、アルコキシドとして Ti(OC₂H₅)₄ を、溶媒として C₂H₅OH を使用して作製した膜において最も高かった。

第 II 部（第 3 章～第 7 章）では「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」の開発に取り組んだ。開発した材料は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もので、ポリオキソメタレートが高い屈折率を担い、またポリオキソメタレートの表面を覆う有機分子（キレート剤）がポリオキソメタレート間の縮合反応を抑制し、加熱時の硬化を阻害するとともに軟化を可能とする。これらの材料は、金属アルコキシドや金属塩を種々のキレート剤を含む溶液に加え、濃縮、乾燥することによって作製した。

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。チタンアルコキシド及びジルコニウムアルコキシドを無機源とし、常温で固体である β -ジケトンキレート剤を含む溶液から、透明で熱可塑性を示す有機・無機ハイブリッド材料が生成した。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乾固体は、溶液にアンモニア水を加えることによって透明化し、熱可塑性を示すようになった。熱可塑性を示す試料は非晶質であり、キレート環の存在が認められた。また、キレート剤の融解による吸熱ピークが見られないことから、試料の軟化は、キレート剤の融解に由来するのではなく、ポリオキシメタレート間の結合が弱いことに由来するものと判断した。チタンアルコキシドを無機源とする試料の屈折率は約 1.70、ジルコニウムアルコキシド及び酢酸亜鉛を無機源とする試料の屈折率はともに約 1.66、硝酸ランタンを無機源とする試料の屈折率は約 1.62 であった。

第 4 章では、ベンゾイルアセトン(BzAc)・ TiO_2 ハイブリッド材料を対象として、乾燥温度が材料の軟化温度に及ぼす効果を検討した。乾燥温度を 120°C から 200°C まで上げると軟化温度は上昇するが、 250°C で乾燥した試料は熱可塑性を示さなかった。これは、乾燥温度の上昇とともに BzAc やブトキシ基が減少し、縮合反応の進行によってポリオキシチタネートの分子量が増加したためと考えた。この結果によって、ポリオキシチタネートの分子量によって軟化温度を制御できる可能性が示唆された。

第 5 章では、キレート剤により修飾されたポリオキシメタレートからなる有機・無機ハイブリッド材料の軟化温度がポリオキシチタネートの分子量によって制御できると考え、BzAc・ TiO_2 ハイブリッド材料を対象とし、出発溶液における BzAc と H_2O の量が軟化温度に及ぼす効果を調べた。その結果、出発溶液中の BzAc 量が少ないほど、また H_2O 量が多いほど、試料の軟化温度が高くなることがわかった。これは、BzAc 量の減少、 H_2O 量の増加によってアルコキシドの加水分解・縮合反応が促進され、ポリオキシメタレートの分子量が大きくなったことが原因であることを確かめた。

第 6 章では、BzAc・ TiO_2 ハイブリッド及び BzAc・ ZrO_2 ハイブリッド材料の短・中距離構造を明らかにすべく、X 線二体分布解析にもとづいて金属酸素配位多面体の構造と連結様式を調査した。最近接 M-O 距離 (M は金属) から、BzAc・ TiO_2 ハイブリッド材料、BzAc・ ZrO_2 ハイブリッド材料のいずれにおいても、ポリオキシメタレートが MO_6 多面体によって

構成されていることがわかった。また、 $\text{BzAc} \cdot \text{TiO}_2$ ハイブリッド材料では、 TiO_6 多面体が頂点共有及び稜共有により連結していることがわかった。

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た。その結果、同材料は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がわかった。また、エタノールに溶解する際、 BzAc は Ti 原子に配位したまま溶解するが、水に溶解するとき、 BzAc が Ti 原子から加水分解していると考えられる。試料が耐水性をもつのは、 BzAc 自身が水にほとんど溶けないからであると推測した。試料のダイナミック硬さは $30\text{-}50\text{GPa}$ であり、出発溶液中の H_2O 量の増加によって増大する傾向が見られた。これは、 H_2O 量の増加によってポリオキシチタネートの加水分解・重縮合反応が進行し、ポリオキシメタレート
の分子量が大きくなったためであると考えた。

謝辞

博士論文執筆にあたり、主査を務めて頂きました幸塚広光教授、副査を務めて頂きました越智光一教授および白岩正教授に深く感謝申し上げます。第 3 章にてラマン分光測定の際にお世話になりました産業技術総合研究所の北村直之先生、福味幸平先生に感謝申し上げます。第 6 章にて高エネルギー X 線回折測定及び X 線二体分布解析の際にお世話になりました、高輝度光科学研究センターの小原真司先生に感謝申し上げます。研究遂行にあたり、ご指導・ご助力いただいた内山弘章准教授に感謝申し上げます。また、セラミックス工学研究室の学生の皆さんにもあわせて感謝致します。