総　説

J. Jpn. Soc. Colour Mater., **88**〔2〕, 39–43 (2015)

光架橋反応による有機無機ハイブリッド材料の創製

松川公洋*,†

*大阪市立工業研究所電子材料研究部　大阪府大阪市城東区森之宮1-6-50（〒536-8553）
† Corresponding Author, E-mail: kmatsu@omtri.or.jp

（2014年9月3日受付，2014年9月26日受理）

要　　旨

有機無機ハイブリッドは，有機ポリマーと無機物それぞれの特徴を併せもった材料であり，そのさまざまな機能の発現に注目されている。それらの異種成分を結合させる方法として，光架橋反応は有用である。ラジカル重合，カチオン重合，エン－チオール反応とゾルゲル反応を同時に進行させることで効率的にハイブリッド材料の合成を達成できる。また，光反応性基を有したポリシルセスキオキサンを用いた光架橋型有機無機ハイブリッドの合成も可能である。これらの有機無機ハイブリッド薄膜は非常に透明であり，屈折率を制御した光学材料として興味深い。

キーワード：有機無機ハイブリッド，光架橋反応，ポリシルセスキオキサン

1. はじめに

有機無機ハイブリッドは，有機成分と無機成分がナノメートルオーダーで分散し，それぞれの成分が複合化することで単独では達成できない特性を示すことから，注目されている機能材料であり，さまざまな産業分野での新しい先端材料として応用されようとしている[1-6]。このような有機無機ハイブリッド材料は，一般に，共有結合，水素結合，π-π相互作用，イオン相互作用等の多様な相互作用を介して，金属アルコキシドのゾル－ゲル反応中に有機ポリマーを導入，あるいは，ゾル－ゲル反応中で高分子合成することで有機無機ハイブリッドを作製できる。たとえば，シランカップリング剤として用いられている分子内に有機官能基とアルコキシシラン基をともに有する炭素官能性アルコキシシランは，有機無機ハイブリッドの原料として非常に有用である。炭素官能性アルコキシシランによる重合反応とゾルゲル反応を同時に反応させることで架橋密度の高い有機無機ハイブリッド生成物を与えることができる。ビニル基，アクリル基，エポキシ基，チオール基等を含んだ炭素官能性アルコキシシランの光重合と加水分解・縮合によるゾル－ゲル反応によって，光照射プロセスで有機無機ハイブリッドを迅速に作製することが可能である。また，炭素官能性トリアルコキシシランの加水分解・縮合反応を経て得られるポリシルセスキオキサンは，ゾルゲル反応の欠点であるアルコールの副生が完了しているため，膜厚のコントロールが容易であるだけでなく，有機無機ハイブリッドを合成するうえで，有用な反応性シロキサンの原料となりうる。エポキシ基，アクリル基，チオール基等を有する光反応性ポリシルセスキオキサンは，有機モノマーを適宜選択することで光架橋した有機無機ハイブリッドを生成できる。それぞれ組成物の種類，含有量により，有機無機ハイブリッドの特性を変えることができ，光学特性，とくに屈折率の制御が可能である。

本稿では，炭素官能性アルコキシシランのラジカル重合，カチオン重合，エン－チオール反応と同時にゾル－ゲル反応が進行する光2元架橋反応や光反応性ポリシルセスキオキサンを用いた新しい有機無機ハイブリッド材料の作製について述べる。また，チオール基を含んだポリシルセスキオキサンと多官能アリル化合物を用いたエン－チオール反応による光架橋反応での有機無機ハイブリッドの合成についても紹介する。

2. 光２元架橋反応による アクリル／シリカ有機無機ハイブリッド

ゾルゲル反応とアクリル系光架橋反応を同時に起こすためには，酸あるいは塩基触媒と光ラジカル開始剤が必要である。ベンゾインスルホネート化合物は，**Fig. 1**に示す化学構造であり，光分解によってスルホン酸（カチオン種）とラジカル種を同時に発生する光酸･ラジカル発生剤（PARG）としての性質をもっており，光ラジカル重合とアルコキシシランの加水分解・縮合による有機無機ハイブリッドの作製に適用できる[7]。ペンタエリスリトールトリアクリレート（PETA）やトリメチロールプロパントリアクリレート（TMPTA）などの多官能アクリレートモノマーとテトラエトシシラン（TEOS）にベンゾイントシレート（BT）を添加して光照射を行い，シリカ含量の高いアクリル／シリカ有機無機ハイブリッドの作製を行った[8]。たとえば，PETA/TEOS（50/50）に1～3 mol%のBTを添加すると，

〔氏名〕まつかわ　きみひろ
〔現職〕地方独立行政法人大阪市立工業研究所電子材料研究部 部長
〔趣味〕テニス
〔経歴〕1983年大阪府立大学大学院工学研究科博士課程修了（工学博士）。1984年大阪市立工業研究所研究員。1992年から1年間ノースダコタ州立大学化学科客員研究員。1994年大阪市立工業研究所研究主任。2002年同研究副主幹。2006年同研究主幹。2014年より現職。専門はケイ素系高分子，フォトポリマー，有機無機ハイブリッド，機能性ポリマー。