【別紙5】

TOKYO METROPOLITAN UNIVERSITY
首都大学東京

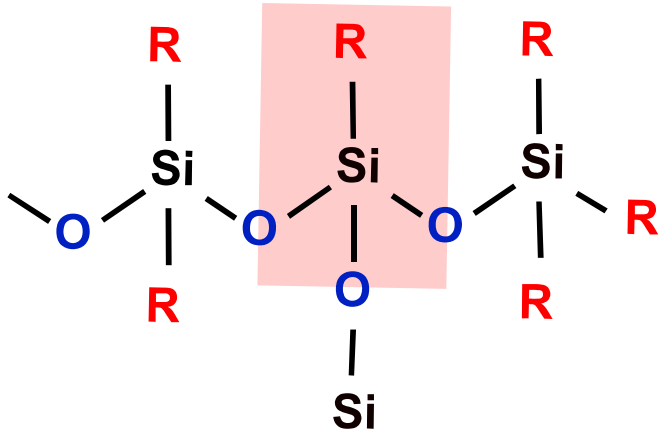
新技術説明会
New Technology Presentation Meetings!

シルセスキオキサン系 親水性低融点ガラス

首都大学東京　大学院
都市環境科学研究科　環境応用化学域
准教授　梶原　浩一

2019年7月30日

有機修飾シリカ



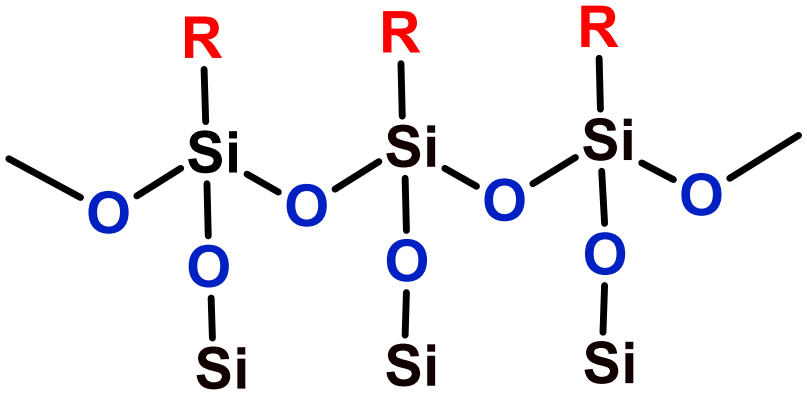
構成単位

$RSiO_{1/2}$ シロキシ

$RSiO_{2/2}$ シロキサン

$RSiO_{3/2}$ シルセスキオキサン

ポリシルセスキオキサン(PSQ)



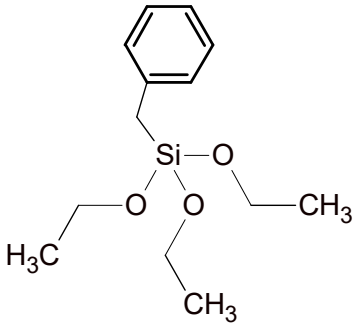
用途

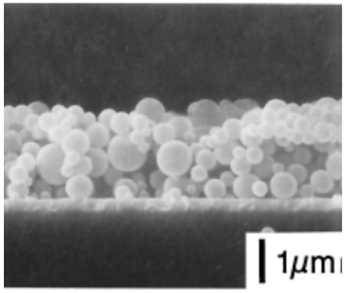
- 光学材料
- 電子材料
- 樹脂状材料
- 薄膜

etc.

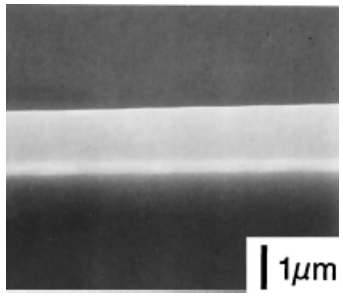
従来技術

フェニル基含有ケイ素系有機–無機ハイブリッド：低融点ガラス



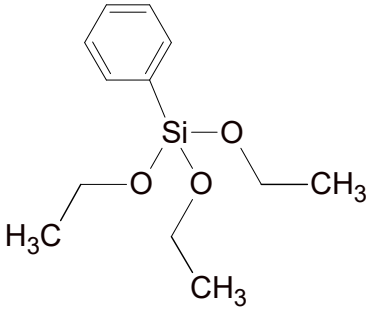


$BnSiO_{3/2}$ particles

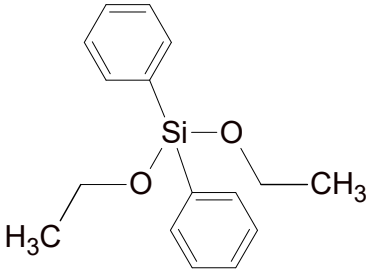


$BnSiO_{3/2}$ thick film

K. Katagiri, K. Hasegawa, A. Matsuda, M. Tatsumisago, T. Minami, *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 2501 (1998) (R = Ph)
A. Matsuda, T. Sasaki, K. Hasegawa, M. Tatsumisago, T. Minami, *J. Am. Ceram. Soc.* **84**, 775 (2001) (R = Bn)



+

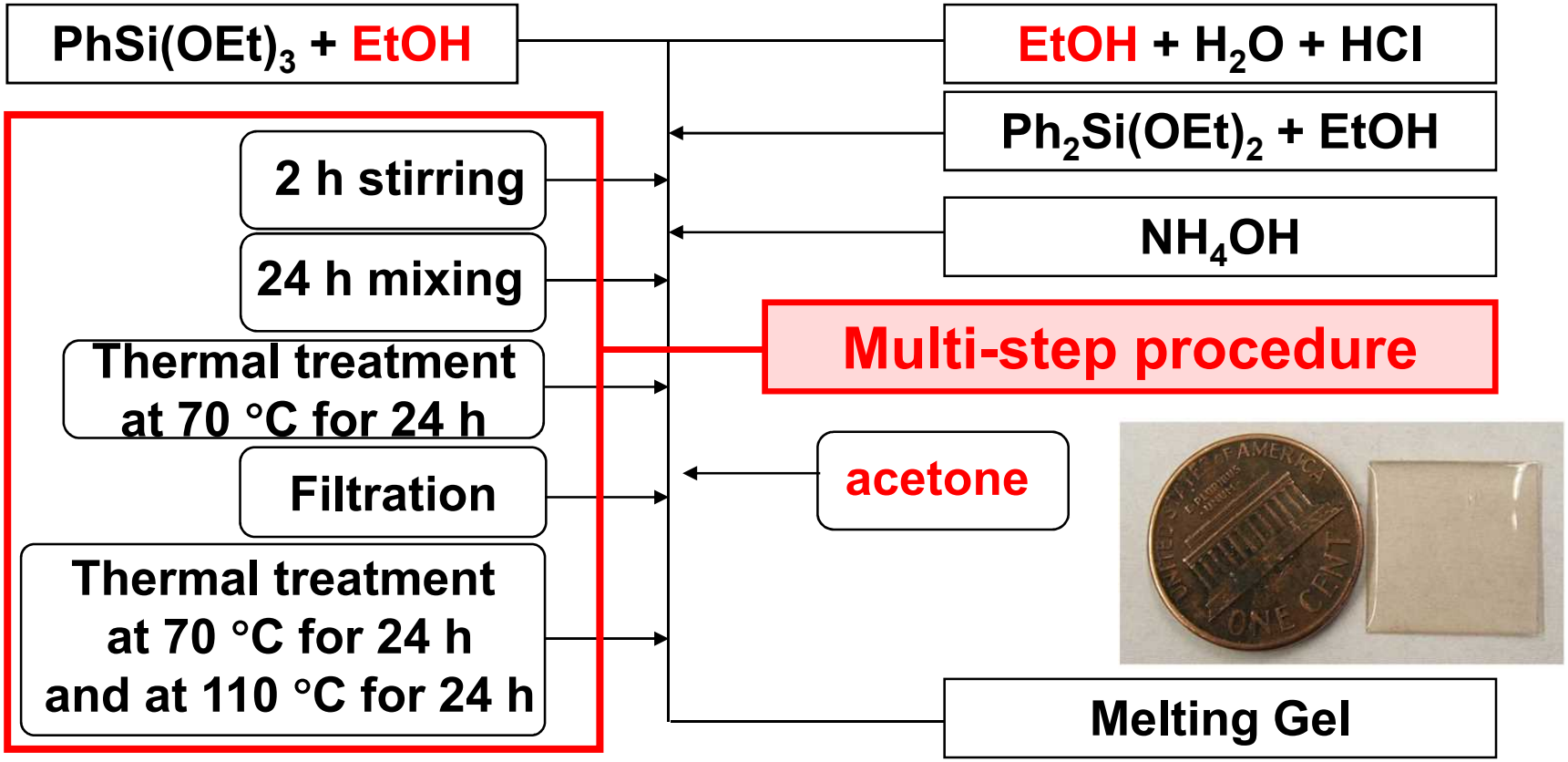


low-*T* melting glass

H. Masai, M. Takahashi, Y. Tokuda, T. Yoko, *J. Mater, Res.* **20**, 5 (2005)

従来技術とその問題点

一般に合成法が煩雑で、合成時に有機溶媒を使用



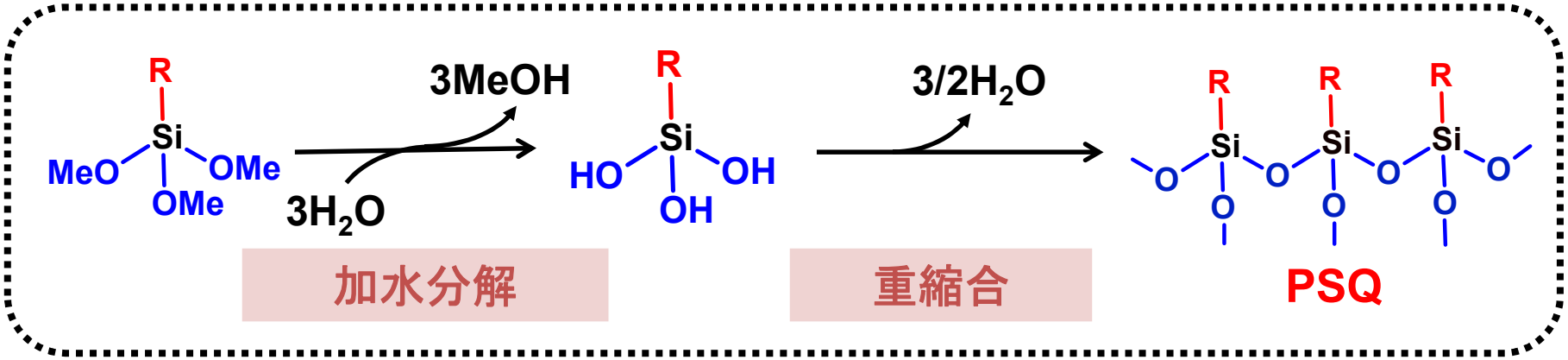
L.C. Klein, A. Jitianu, *J Sol-Gel Sci. Technol.*, **55**, 86 (2010)

本研究室における背景技術

無共溶媒法

✓ ケイ素源(3官能アルコキシド)、水、酸触媒のみから合成、有機溶媒不使用

✓ 簡便な手順(原料を混合後、熟成、乾燥するだけ)



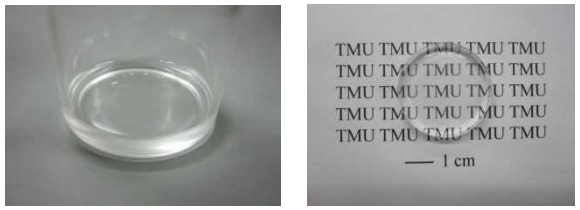
本研究室における背景技術

無共溶媒法

✓ケイ素源(3官能アルコキシド)、水、酸触媒のみから合成、有機溶媒不使用

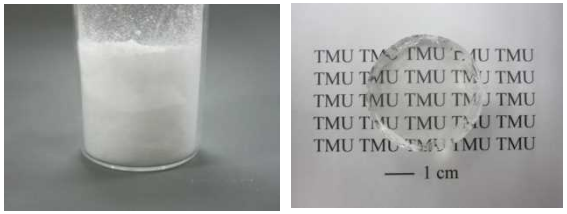
✓簡便な手順(原料を混合後、熟成、乾燥するだけ)

EtTMS系



粘調PSQ液体 → 紫外透明熱硬化体

PhTMS系



PSQ粉末 → 熱融解・固化体

3-SP-TMS系

PSQ液体 → 光硬化ハイブリッド

~7 x 10^3 mPa s、1年以上液体状態を維持

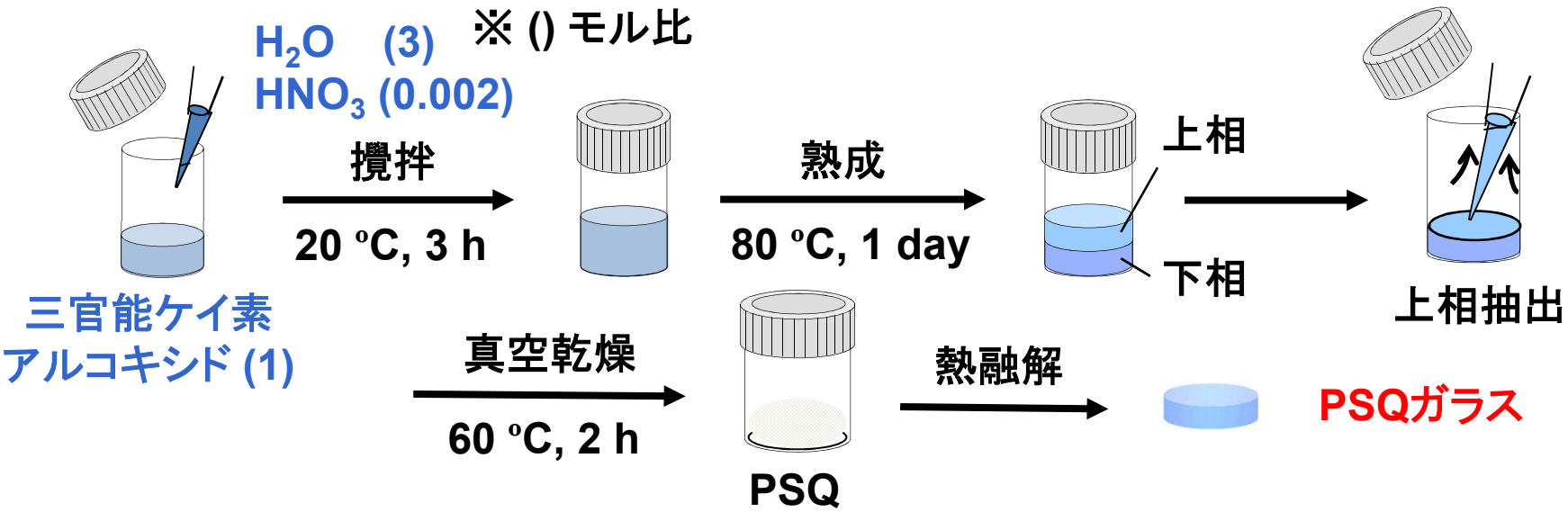
K. Kajihara et al. *RSC Adv.* **2**, 8946 (2012); *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **86**, 880 (2013)
梶原浩一ほか、特許 6146856; 特許6411008

本研究室における背景技術

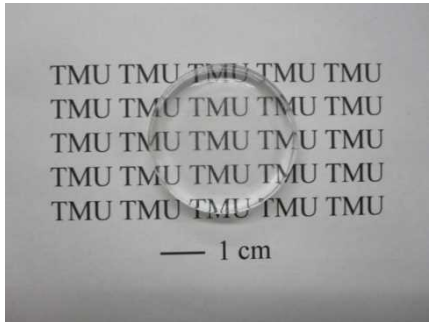
無共溶媒法

✓ ケイ素源(3官能アルコキシド)、水、酸触媒のみから合成、有機溶媒不使用

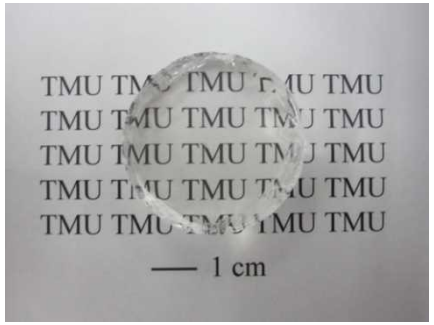
✓ 簡便な手順(原料を混合後、熟成、乾燥するだけ)



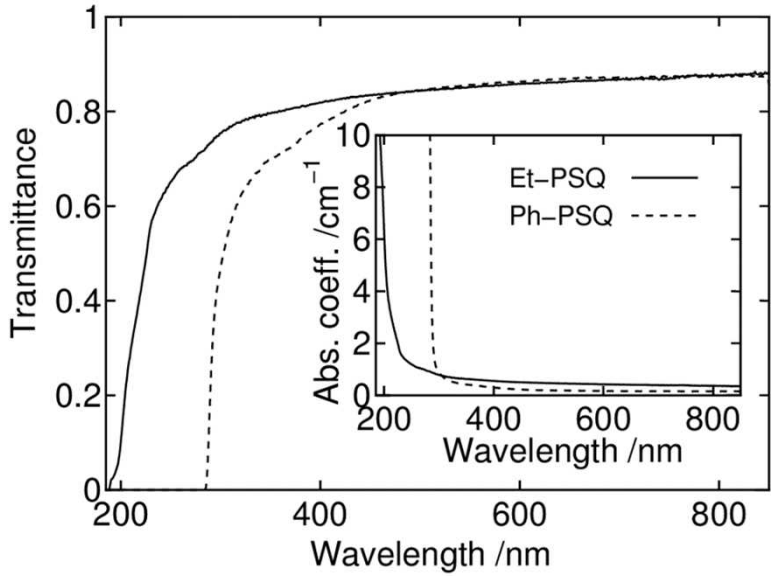
本研究室における背景技術



Poly(Et-SQ)ガラス
厚さ ≅ 3.6 mm



Poly(Ph-SQ)ガラス
厚さ ≅ 8.5 mm

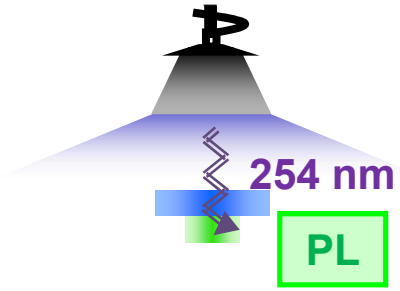


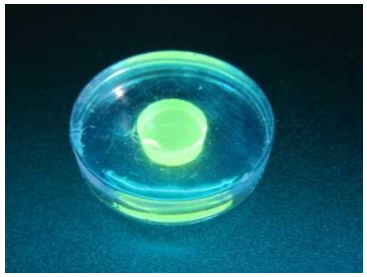
Poly(Et-SQ)ガラス

- ✓ 紫外光吸収端 ≅ 210 nm
- ✓ 密度 ≅ 1.22 ± 0.03 g cm^{-3}

Poly(Ph-SQ)ガラス

- ✓紫外光吸収端 ≅ 290 nm
- ✓ 密度 ≅ 1.32 ± 0.03 g cm^{-3}





紫外透明、低密度、緻密

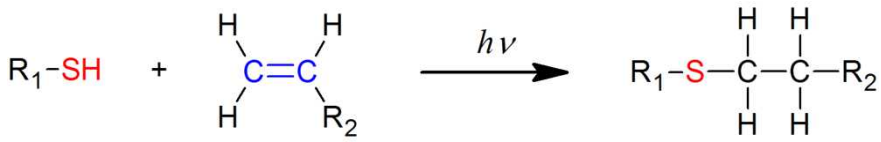
K. Kajihara, A. Sakuragi, Y. Igarashi, K. Kanamura, *RSC Adv.* **2**, 8946 (2012)

本研究室における背景技術

チオール-エン有機-無機ハイブリッド

✓ 含硫黄高分子の合成法として有用

✓ 付加反応 → 副生成物なし、塊状試料の合成に好適



e.g. C. E. Hoyle *et al.*, *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.*, **42**, 5301 (2004)
K. Matsukawa *et al.*, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **23**, 115 (2010)

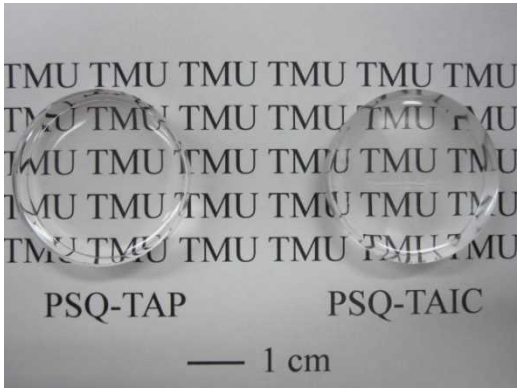
Poly(3-SP-SQ)液体

＋

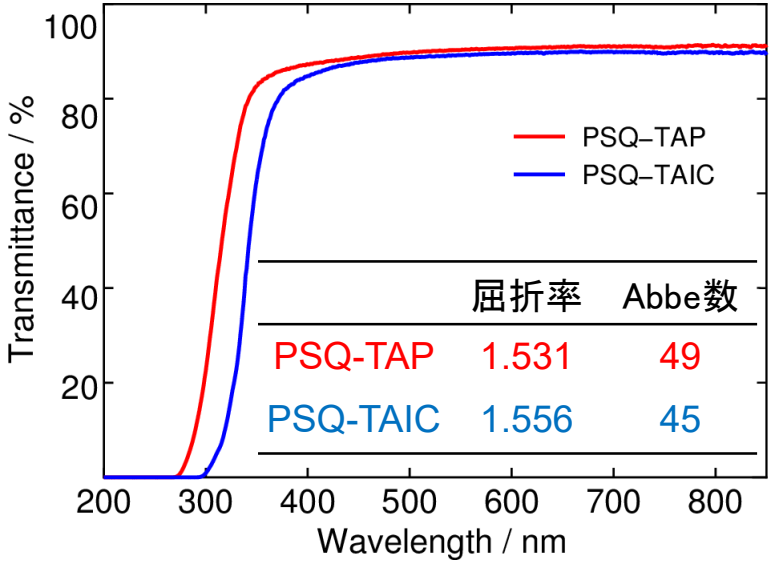
末端アルケン

e.g.
TAP: リン酸トリアリル
TAIC: イソシアヌル酸トリアリル

紫外線
硬化



無色透明、厚さ ~5 mm



	屈折率	Abbe数
PSQ-TAP	1.531	49
PSQ-TAIC	1.556	45

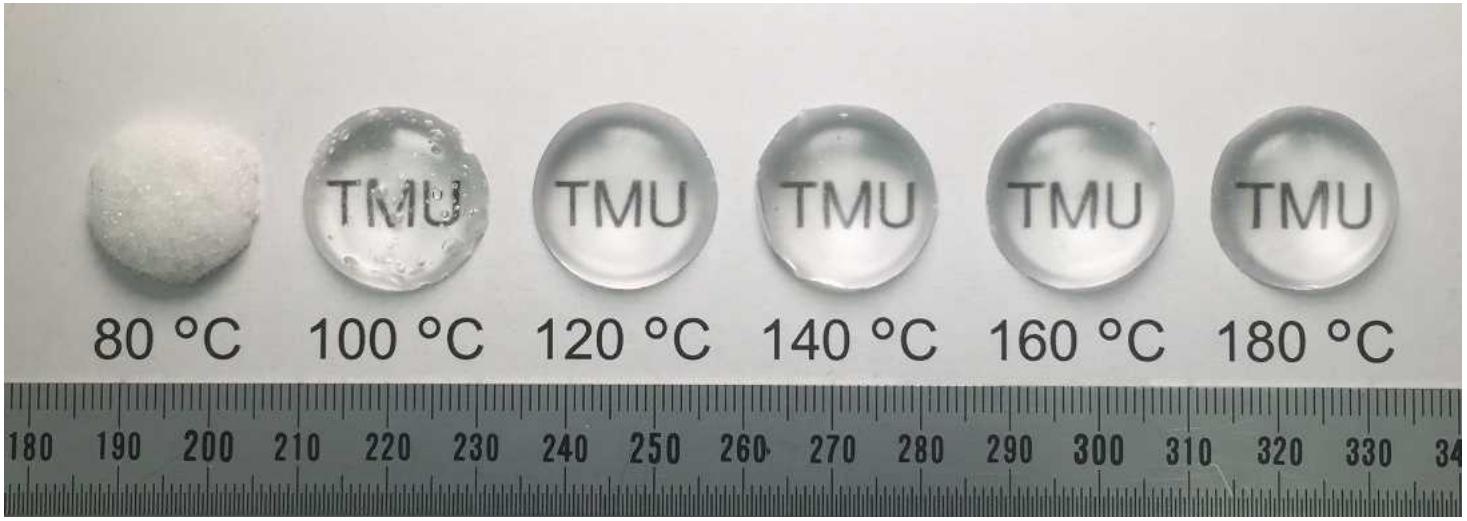
Y. Igarashi, K. Kajihara, K. Kanamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **86**, 880 (2013)

新技術の特徴・従来技術との比較

Poly(Ph-SQ)低融点ガラス

低い軟化温度：～100°C

熱硬化に対する耐性(140°C、1h熱処理での特性変化小)

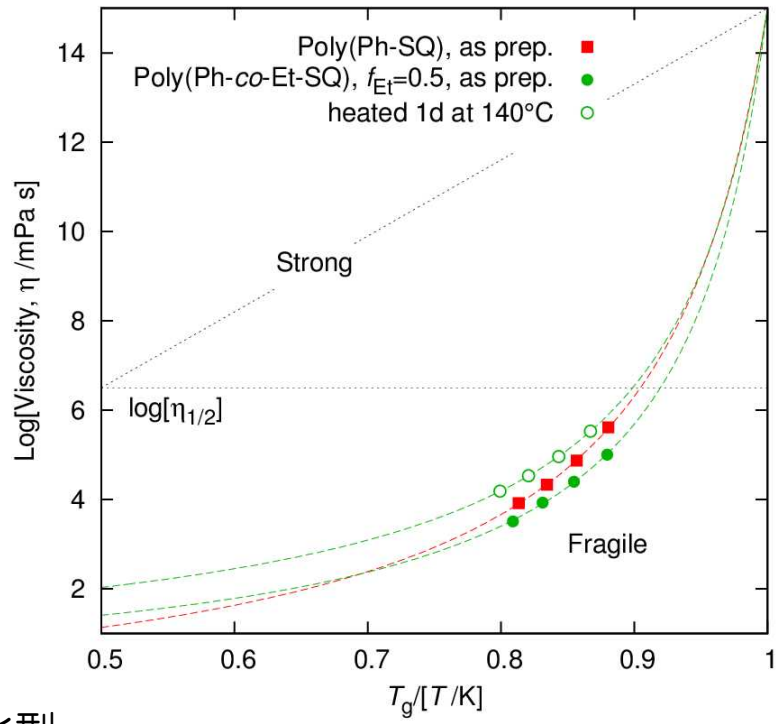


新技術の特徴・従来技術との比較

温度に対する急峻な粘度変化(大きいフラジリティ)

試料	T_g/ K	$F_{1/2}$
Poly(Ph-SQ)	319.8	**0.81**
Poly(Ph-*co*-Et-SQ), f_{Et} = 0.5	301.9	**0.84**
Poly(Ph-*co*-Et-SQ), f_{Et} = 0.5, 140 °C, 1日加熱後	306.3	**0.80**
a-SiO_2 (シリカガラス) [a]	1473	0.13
a-B_2O_3 (非晶質酸化ホウ素) [a]	532	0.38
o-terphenyl [a]	246	0.74

[a] R. Richert, C. A. Angell, *J. Chem. Phys.* **108**, 9016 (1998)



フラジリティ(Fragility): 粘度の温度依存性の指標

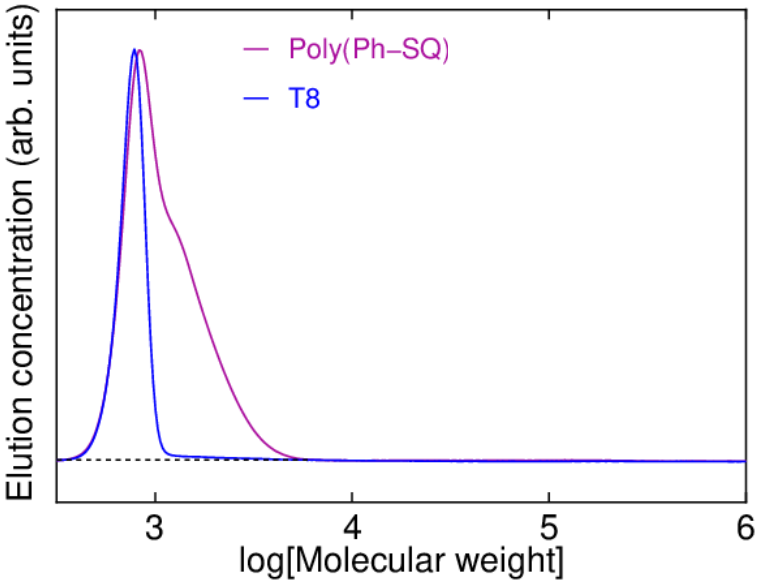
$F_{1/2} = 2T_g/T_{1/2} - 1$

$F_{1/2} \rightarrow 0$: Strong: 粘度の温度依存性が単純な熱活性化型

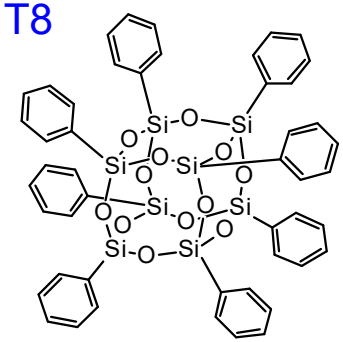
$F_{1/2} \rightarrow 1$: Fragile: 粘度の温度依存性が急峻 – 低融点ガラスに望ましい

新技術の特徴・従来技術との比較

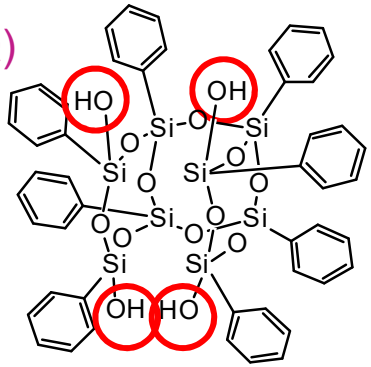
低分子量、非晶質(低融点化に必要)



T8

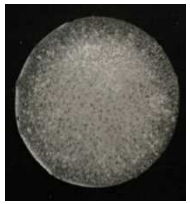


Poly(Ph-SQ)
[模式図]



Poly(Ph-SQ)

120 °C



T8
融点 ~470 °C [a]

poly(Ph-SQ) : 分子量~10^3 g mol^{-1}

T8 : Octaphenyloctasilsesquioxane,
$(PhSiO_{3/2})_8$: 分子量 1033.52 g mol^{-1}

[a] C. Pakjamsai, Y. Kawakami, *Des. Monom. Polym.* **8**, 423 (2005)

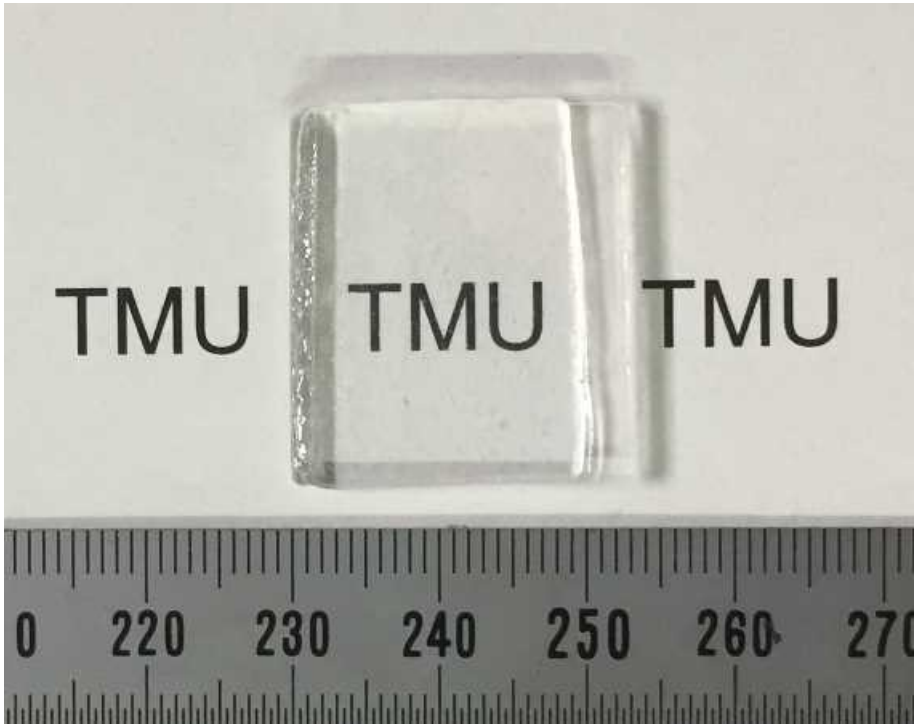
新技術の特徴・従来技術との比較

亀裂の低減：Poly(alkyl-SQ)とのコポリマー化

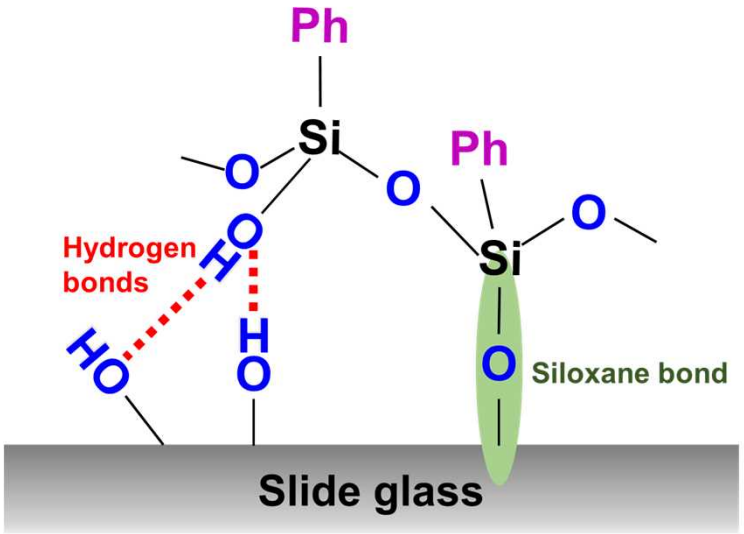
Poly(R-SQ) (R = Me, Et)とコポリマー化した低融点ガラス

新技術の特徴・従来技術との比較

親水性：ガラス等に対する優れた接着性



poly(Ph-*co*-Et-SQ)低融点ガラスで接着したスライドガラス



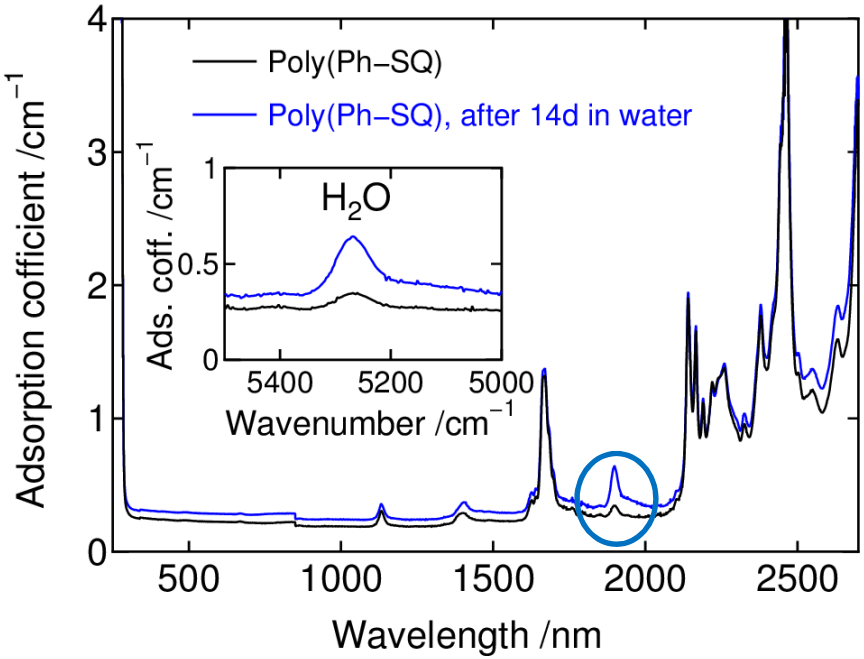
新技術の特徴・従来技術との比較

良好な耐水性

poly(Ph-SQ)
低融点ガラス

水に14日浸漬

若干吸水しているが、
外観に影響なし



想定される用途

- 封止剤、透明接着剤
- 透明厚膜コーティング
- アルカリフリー、アルカリを嫌う電子材料の接着等への利用

実用化に向けた課題

- 大きい熱膨張率による冷却時のひずみの回避。
- 汎用プラスチックに比べて低硬度。
- 150°C以上に加熱すると重縮合が進むため熱可塑性が劣化。

企業への期待

- 材料開発については豊富な実績と経験(企業との共同研究含む)あり。
- 組成が単純で素材的な材料であるため、材料の基礎物性に興味を持って頂ける企業との共同研究を歓迎。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称　：ポリシルセスキオキサンガラス
- 出願番号　　：特願2018-176757
- 出願人　　：首都大学東京
- 発明者　　：梶原浩一、瀬戸涼介

お問い合わせ先

首都大学東京
産学公連携センター

ＴＥＬ ０４２－６７７ －２７２６
ＦＡＸ ０４２－６７７ －５６４０

e-mail soudanml@jmj.tmu.ac.jp