

2019年5月23日

有機チタン化合物を使用した 高屈折率材料の設計



マツモトファインケミカル株式会社

研究グループ 金澤 弘貴

目次

I. はじめに

マツモトファインケミカルを紹介

II. 有機チタン化合物の概要

1. 有機金属化合物とは

2. 有機チタン化合物の構造と反応について

III. 有機チタン化合物を用いた高屈折率膜形成

1. 高温焼成型：チタンキレートオリゴマー

2. 低温焼成型：チタンアルコキシドオリゴマー

IV. まとめ

1. はじめに

マツモトファインケミカル株式会社

資本金：5,000万円

従業員：約40名

本 社：千葉県市川市

コアビジネス：有機金属化合物

主にチタン、ジルコニウム



有機金属化合物の広がる用途

- ・シリコン硬化
- ・エステル化
- ・ウレタン化



法規制

- ・脱重金属
- ・脱Sn

反応促進

- ・反応時間短縮
- ・反応温度低下

触媒

性能UP

- ・密着性
- ・耐熱性
- ・耐薬品性
- ・耐水性



- ・インキ
- ・接着剤
- ・塗料



安心安全

- ・低毒性
- ・水系対応

架橋剤

Ti Zr
Al Si

皮膜形成

- ・密着性
- ・高屈折率
- ・バインダー



- ・プライマー
- ・光学ガラス
- ・光学フィルム

ゾルゲル原料

金属源

- ・金属酸化物
- ・セラミックス
- ・ハイブリッド



応用製品

AC剤

- ・溶融ラミ用

Siコート剤

- ・離型性
- ・すべり性
- ・封孔



カップリング

- ・分散性
- ・親水性
- ・疎水性



- ・離型フィルム
- ・ゴム表面処理



マツモトファインケミカル株式会社

当社の有機金属化合物の
ブランド名

オルガチックス

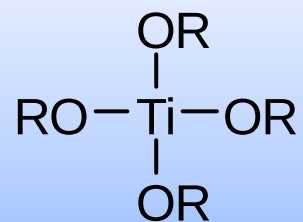
【有機金属化合物】



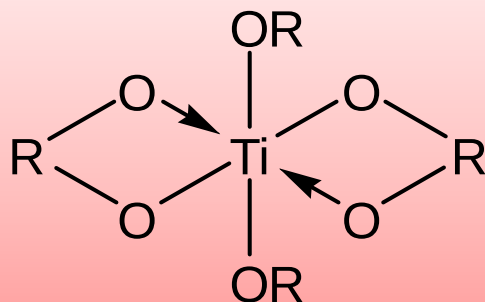
☆ほとんどの製品が液体

【有機チタン化合物の構造】

アルコキシド

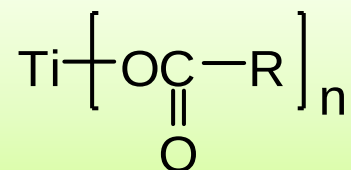


キレート



- i. β -ジケトン・ケトエステル
- ii. ヒドロキシアミネート
- iii. グリコレート
- iv. ヒドロキシアシレート

アシレート



【有機チタン化合物の反応】

基本反応

OH基、COOH基などと反応しやすい

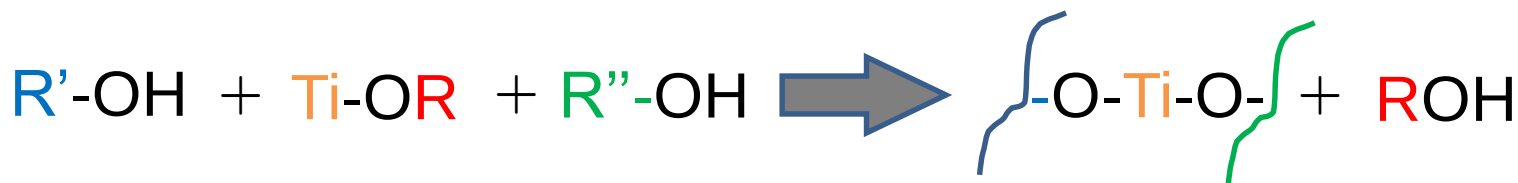


反応の応用

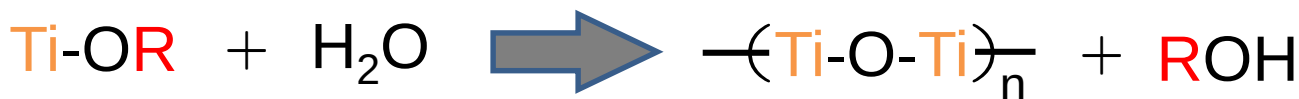
触媒



架橋



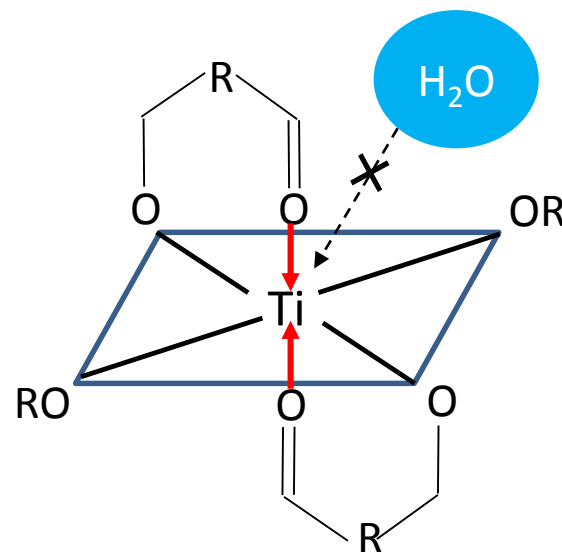
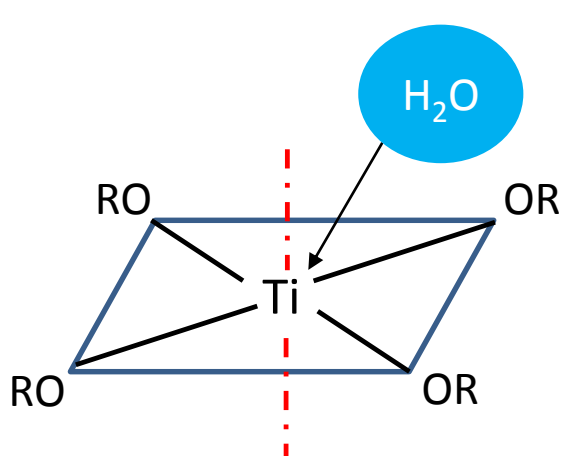
加水分解



【有機チタン化合物の性質】

加水分解反応速度

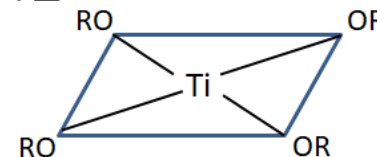
アルコキシド >> キレート



チタン : 4 価 6 配位

【有機チタン化合物の性質】

加水分解反応速度



アルコキシド

官能基 (Ti-OR) によって異なる

① 低級アルキル基のアルコキシドほど速い

分子が小さい程、加水分解反応が速い。

② 分岐・立体障害が大きいほど速い

3級アルキル > 2級アルキル > 1級アルキル

官能基の立体障害が大きい程、加水分解反応が速い。

高屈折率材料の用途

反射防止膜

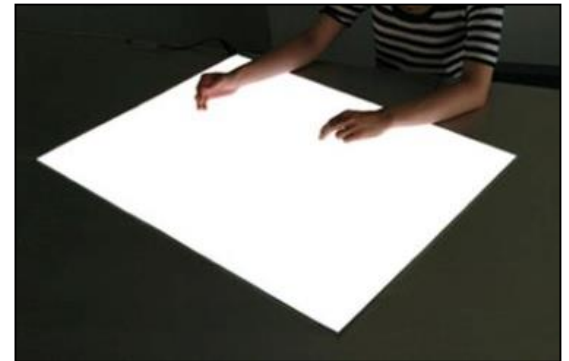
タッチパネル

（インデックスマッチング層）

有機EL関連（照明等）

太陽光発電

等



高屈折率材料の情報

材料の内容	屈折率	用途、備考
UV硬化型アクリル系 (酸化粒子分散系)	1.80	• タッチパネル向け インデックスマッチング フィルム • 光記録分野 • 光エネルギー利用分野 • 有機EL光取り出し向上 材料
熱硬化型エポキシ樹脂	1.63	
トリアジン環含有重合体	1.76	

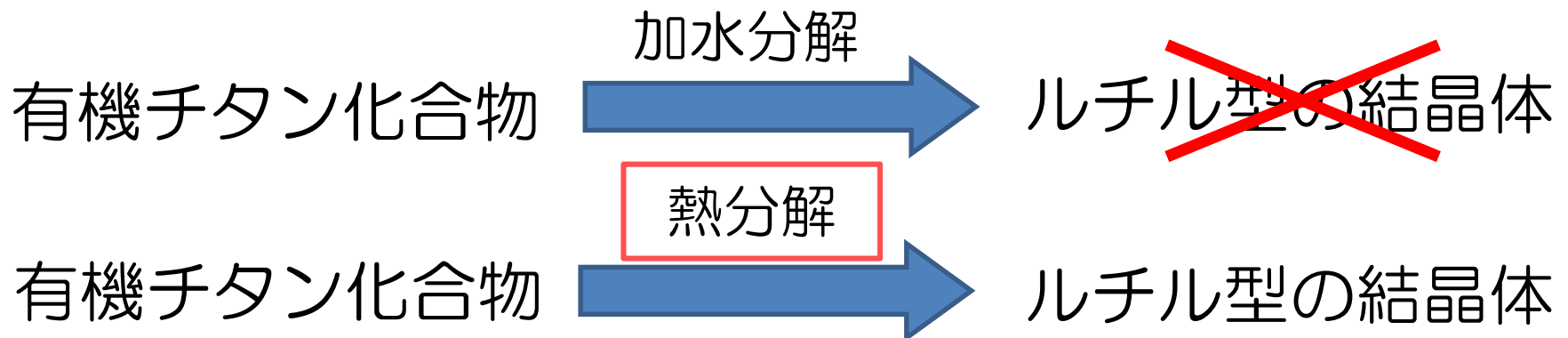
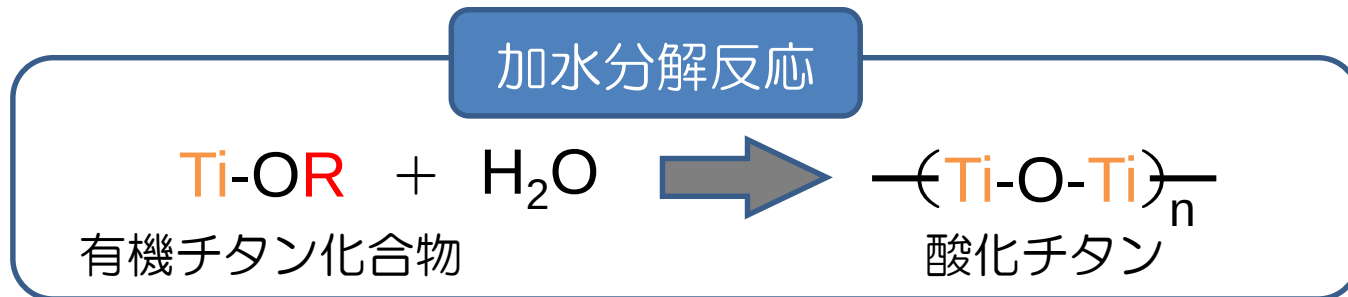
等

金属酸化物の屈折率について

金属酸化物	屈折率
酸化チタン（ルチル型）	2.7
酸化ジルコニウム	2.2
酸化亜鉛	2.0
酸化ニオブ	2.3
酸化タンタル	2.2

高い屈折率を有する酸化チタンを利用

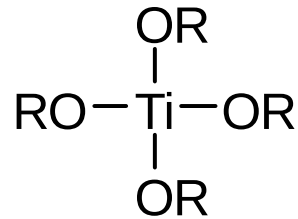
金属酸化物	屈折率
酸化チタン（ルチル型）	2.7



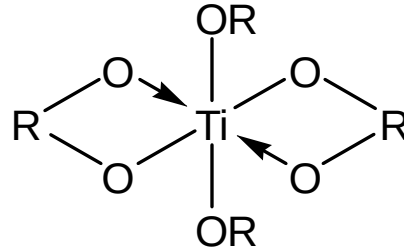
有機チタン化合物の熱分解挙動

有機チタン化合物

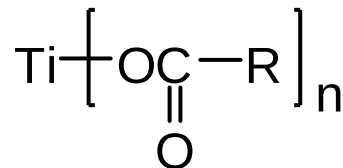
アルコキシド



キレート

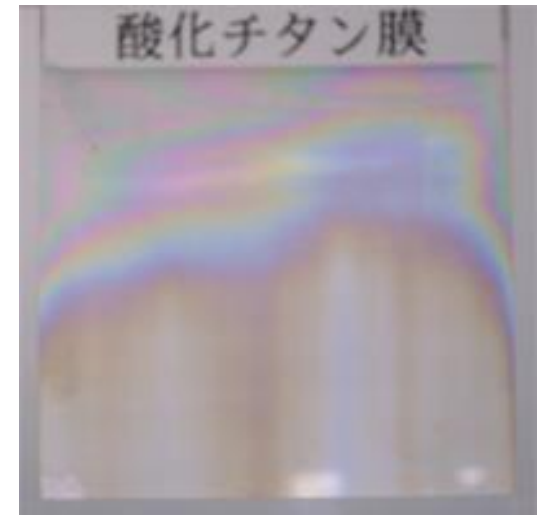


アシレート



熱分解

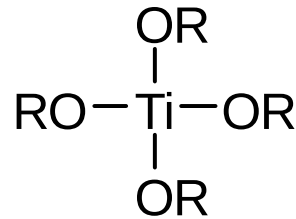
酸化チタン
 TiO_2



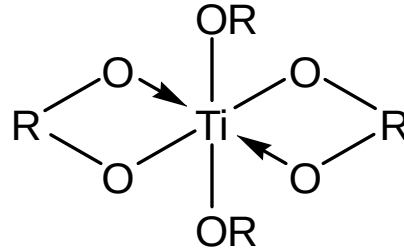
有機チタン化合物の熱分解挙動

有機チタン化合物

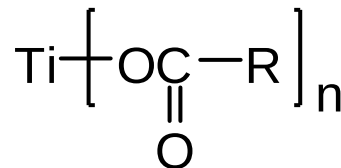
アルコキシド



キレート



アシレート



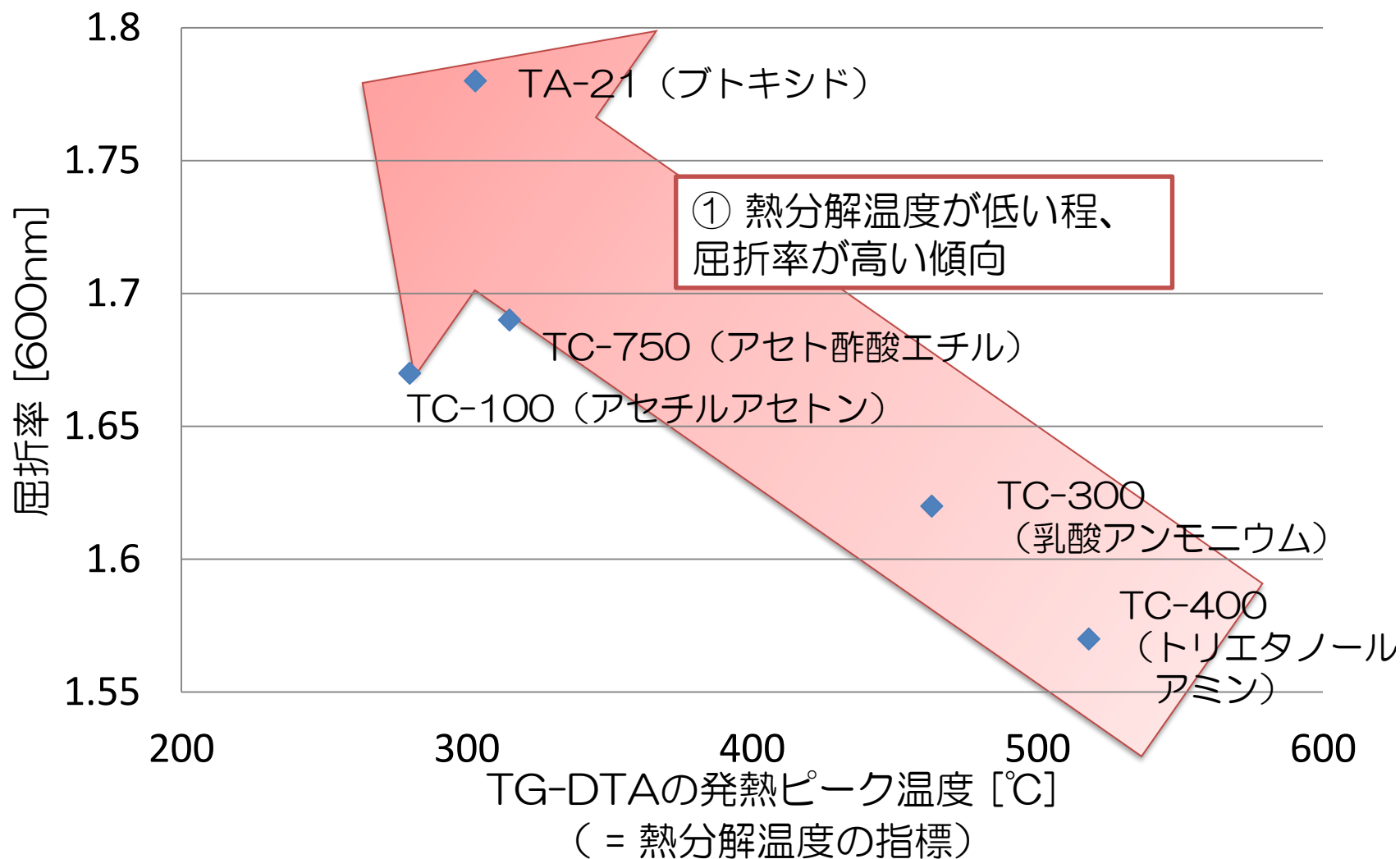
熱分解

官能基 / 配位子の
種類により
熱分解挙動は異なる



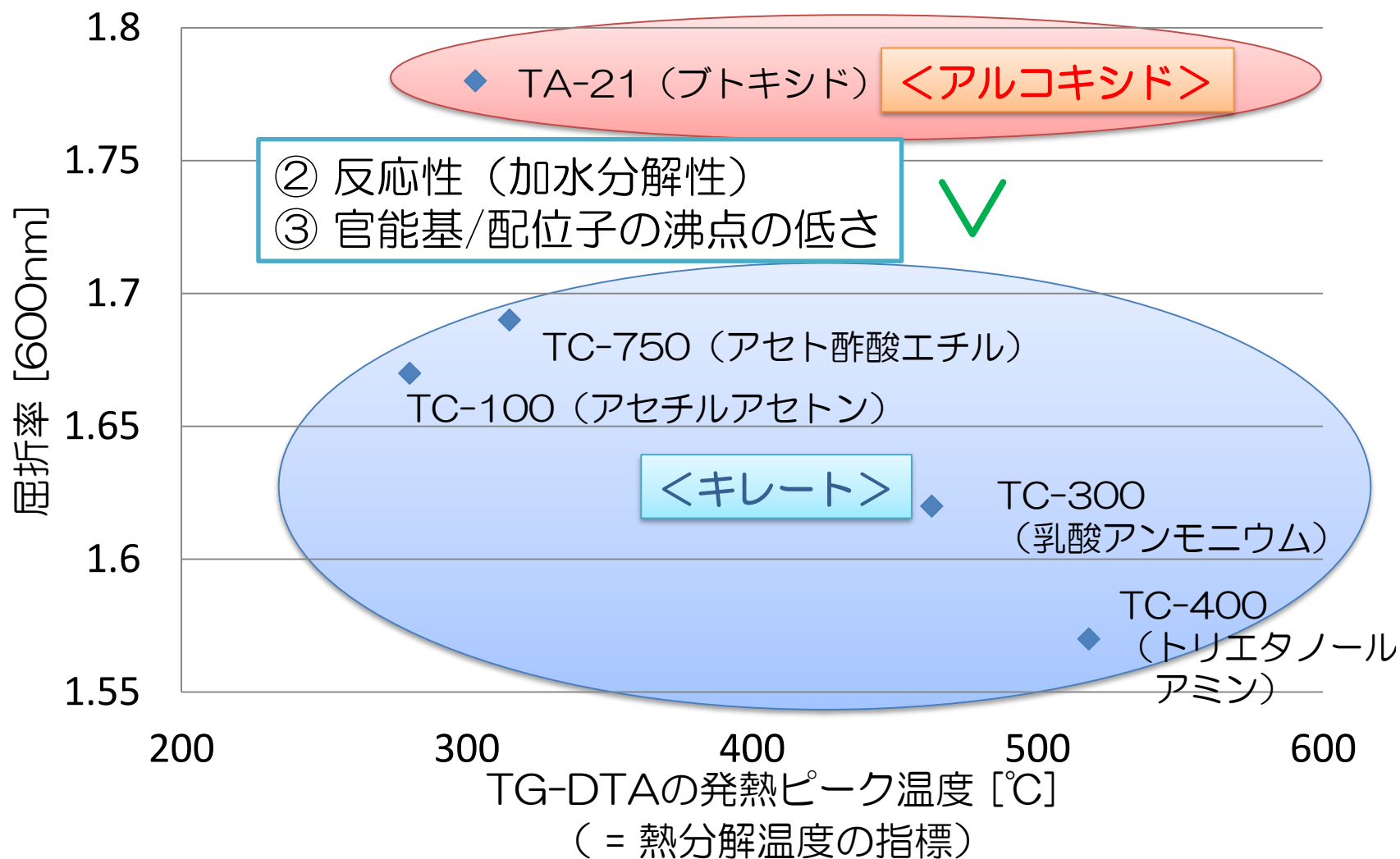
同一の温度で熱分解
させてもチタン化合
物の種類によって、
屈折率は異なる。

有機チタン化合物の種類における 熱分解性と屈折率



焼成条件：200°C×30秒

有機チタン化合物の種類における 熱分解性と屈折率



焼成条件：200°C×30秒

有機チタン化合物の種類における 熱分解性と屈折率

まとめ

- ① 官能基/配位子の熱分解温度が低いほど、
- ② 反応性（加水分解性）が高いほど、
（キレートよりもアルコキシドのほうが、）
- ③ 官能基/配位子の沸点が低いほど、
（キレートよりもアルコキシドのほうが、）

屈折率が高い

チタンアルコキシド

メリット

- 熱分解し易い
- 官能基の沸点が低い
⇒低温焼成で高屈折率を得やすい

デメリット

- × 反応性（加水分解性）が高すぎる
⇒ TiO_2 化が急激に進み成膜が難しい
 - ・ チタン化合物自体が一部揮発し、クラック発生
 - ・ 湿度の影響を非常に受けやすい

成膜性、安定性に難は有るが、
低温焼成で高屈折率を得やすい

チタンキレート

メリット

○ 安定性が高い

- ・ 成膜性においてはアルコキシドより良好
- ・ クラックの発生が少ない
- ・ 500nm程度の膜厚が得られる

デメリット

× キレート部が分解しにくい = 高温での焼成必要

高温焼成が必要だが、

安定性にメリット有り

まとめ：アルコキシドとキレート

	チタンアルコキシド	チタンキレート
熱分解	容易	困難
成膜性	不良 (クラック発生)	良好
加水分解性 (液安定性)	速い (液安定性：低い)	遅い (液安定性：高い)

高屈折率膜用の有機チタン化合物の種類

官能基/配位子

アルコキシド

キレート

重合度

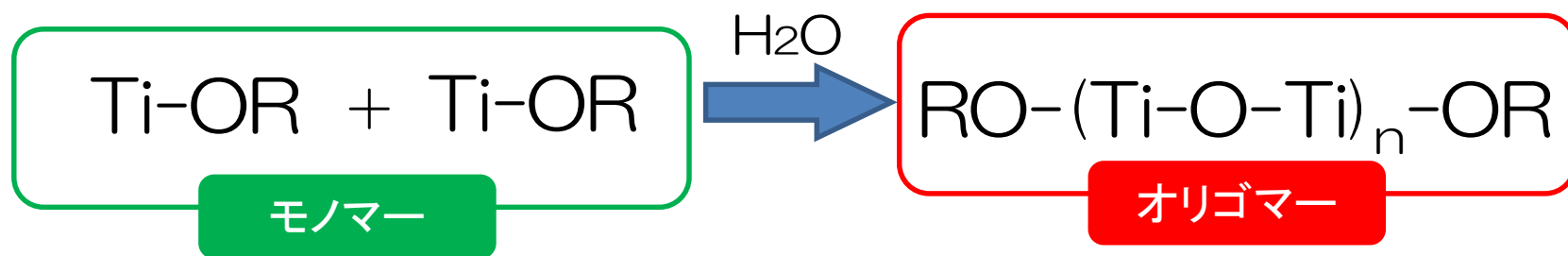
モノマー

オリゴマー

有機チタン化合物オリゴマーとは

有機チタン化合物を一定量の水と反応

→ 有機チタン化合物オリゴマー



$\text{H}_2\text{O} / \text{Ti}$ のモル比によって得られるオリゴマーは異なる

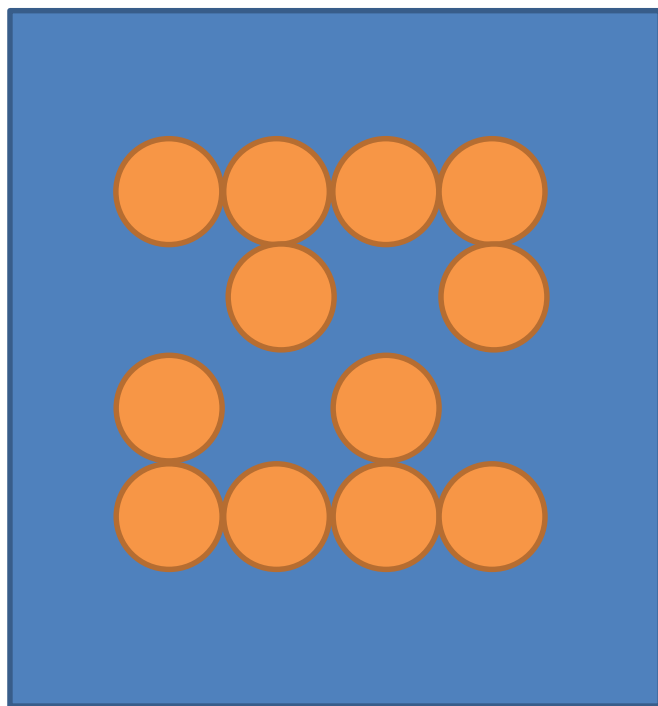
例) チタンテトラアルコキシドの場合

2量体： $\text{H}_2\text{O} / \text{Ti}=0.5$ [モル比]

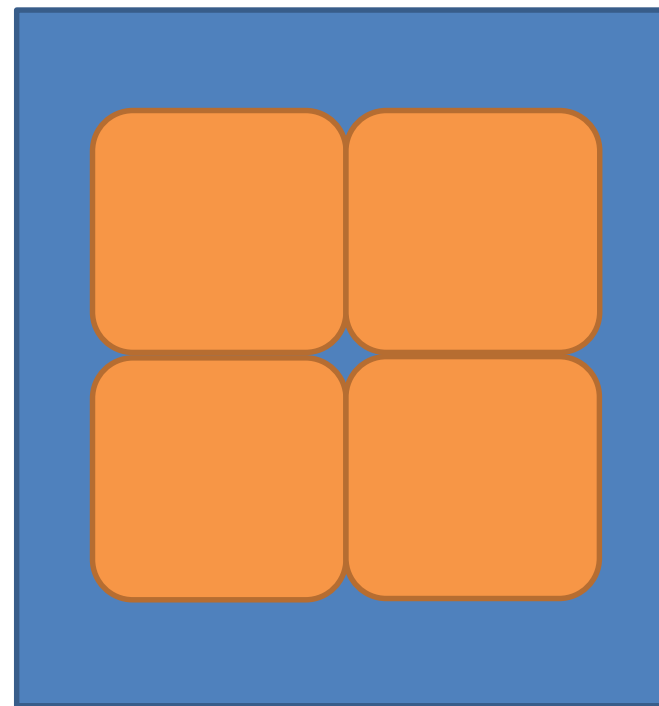
10量体： $\text{H}_2\text{O} / \text{Ti}=0.9$ [モル比]

塗布した際の モノマーとオリゴマーの違い (イメージ図)

チタンアルコキシド モノマー



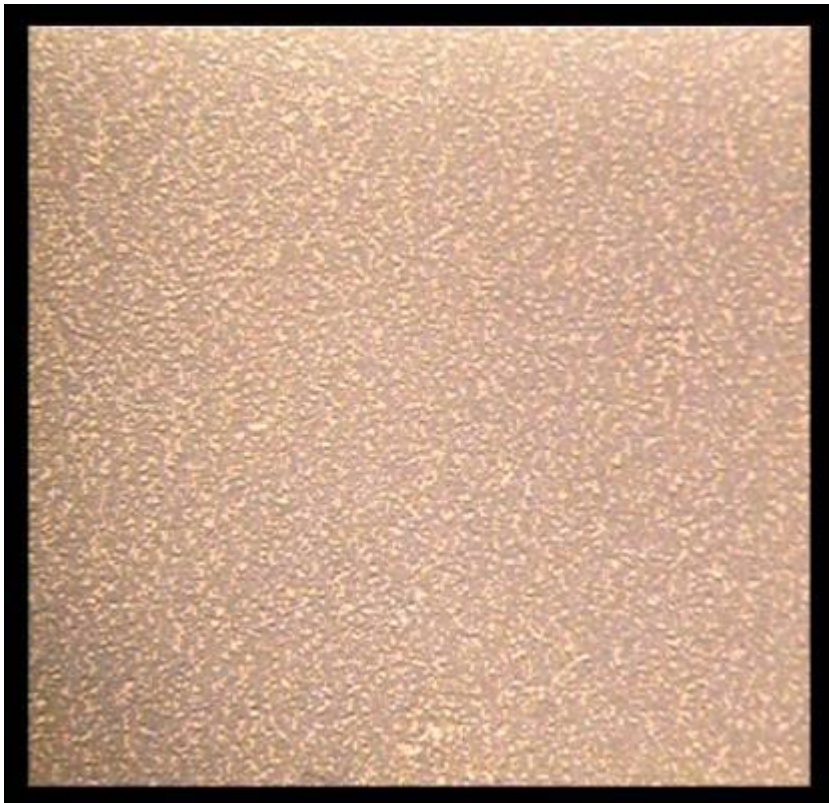
チタンアルコキシド オリゴマー



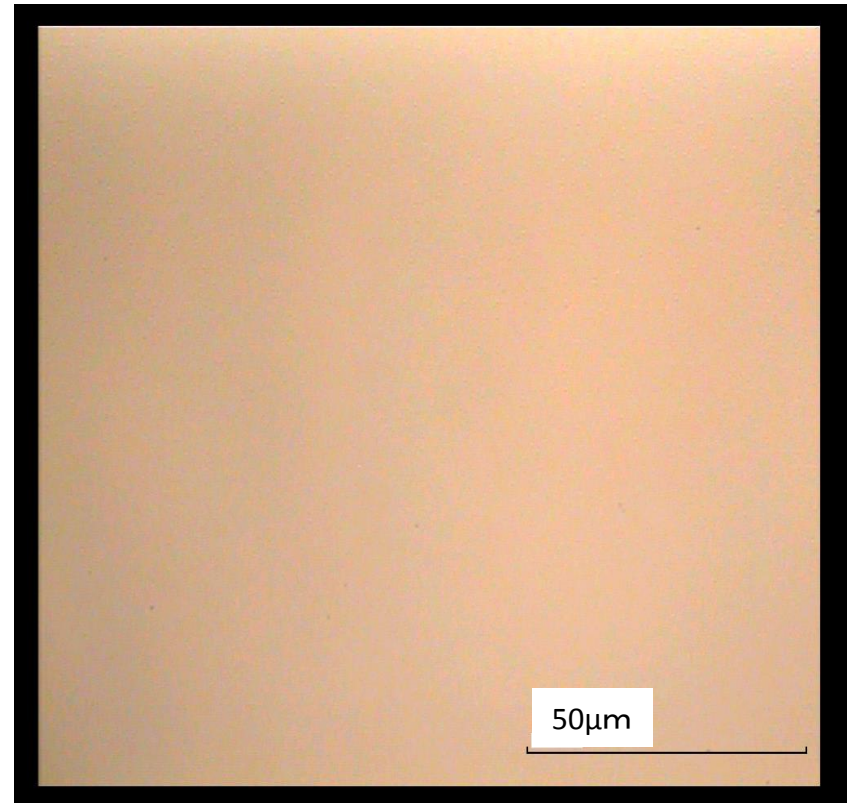
塗布した際の モノマーとオリゴマーの違い (レーザー顕微鏡写真)

基材：PETフィルム 硬化条件：150℃×30秒

チタンアルコキシド モノマー

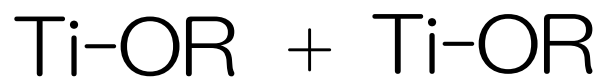


チタンアルコキシド オリゴマー



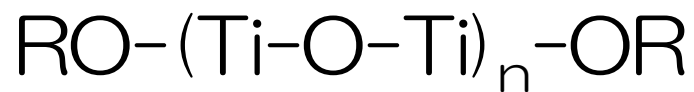
モノマーとオリゴマーの違い

成膜性



モノマー

<



オリゴマー

オリゴマーは成膜性が良好

まとめ：有機チタン化合物の種類による違い

1. 熱分解性

アルコキシド > キレート

2. 加水分解性

アルコキシド > キレート

3. 成膜性

キレート > アルコキシド

オリゴマー > モノマー

高温焼成型：チタンキレートオリゴマー

オルガチックスTC-130
(チタンキレートオリゴマー)

【特徴】

安定性：キレート > アルコキシド

- ★ チタンアルコキシドオリゴマーに比べて安定性が高い
＝ ハンドリングし易い
- ★ モノマーと比較して成膜し易い
- ★ チタンキレートのため厚膜化が可能

TC-130 焼成膜外観



TC-130膜外観
(400°C×60min)

全光線透過率：85%*

ヘイズ：0.45%

膜厚：590nm

*使用ガラス

全光透過率：95%

ヘイズ：0.2%

<塗布条件>

希釈溶剤：1-ブタノール

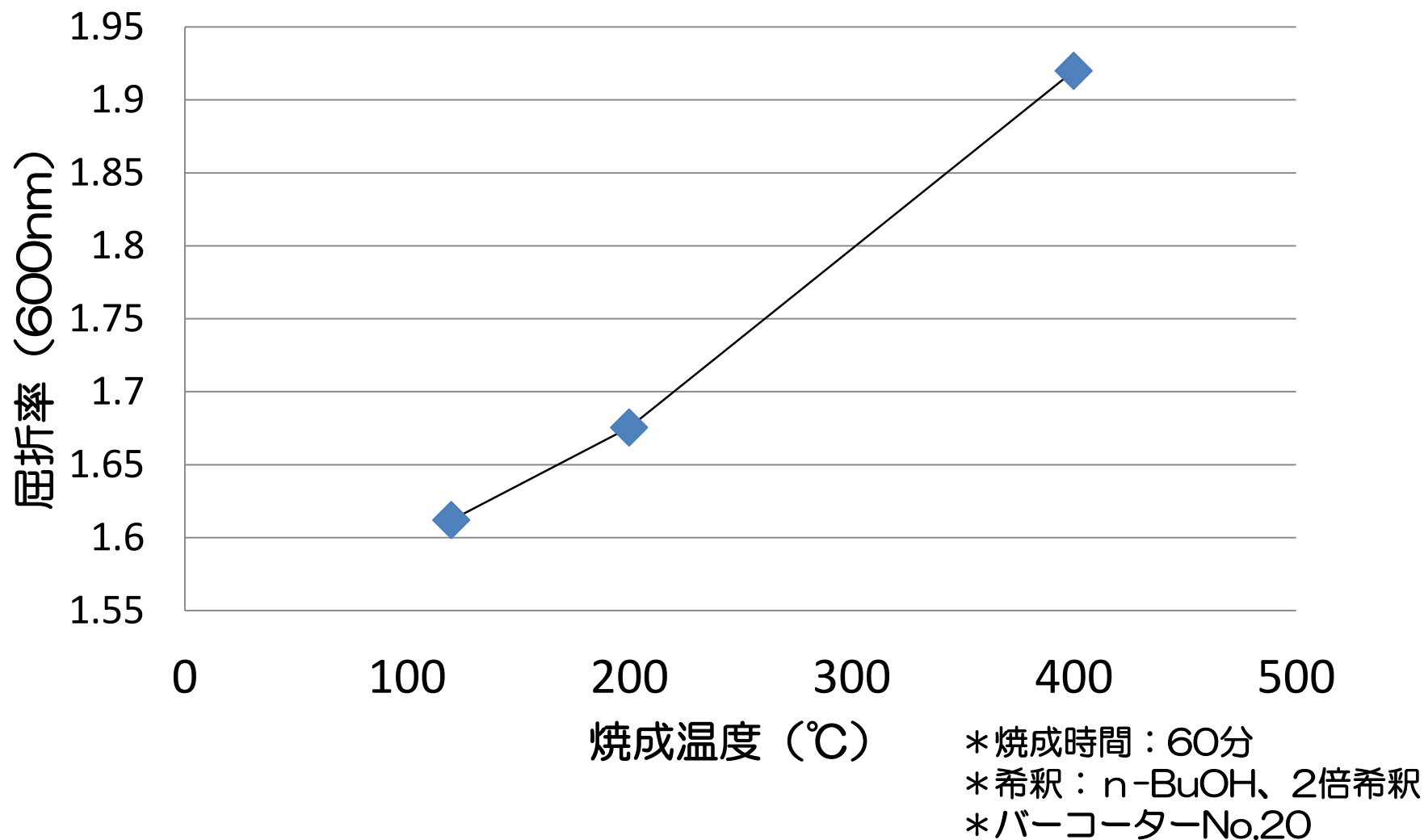
希釈倍率：2倍希釈

Wet塗布厚（ μm ）：45.8

（バーコーターNo.20）

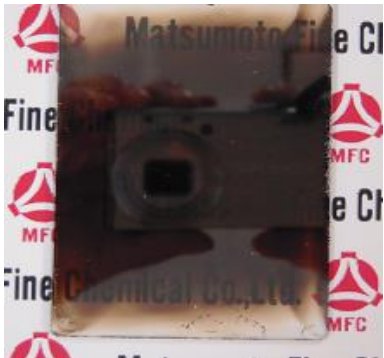
オルガチックスTC-130

焼成温度と屈折率



オルガチックスTC-130

焼成時間と物性

焼成条件	膜外観	屈折率 (600nm)	ラブオフ 性	セロテープ 剥離
400℃× 5m i n		—	—	—
400℃× 60m i n		1.92	○	○

低温焼成型が必要な理由

高温焼成型 ⇒ 厚膜化はできるが

400°C

基材は耐熱性がある材料のみ

（ガラス、金属、セラミックス等）

低温焼成型 ⇒ 耐熱性がない基材にも適用可能

150°C

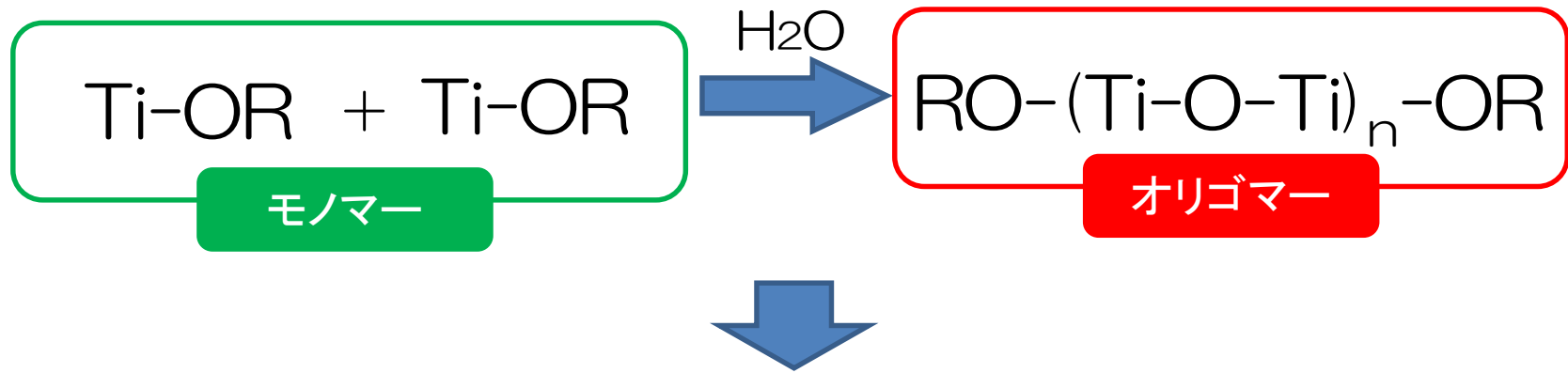
（プラスチック材料（フィルム、レンズ等））

厚膜化はできない

低温（150°C以下）での焼成で、

高屈折率膜材料を開発した

チタンアルコキシドのオリゴマー化



低温焼成型：チタンアルコキシドオリゴマー

オルガチックス PC-200

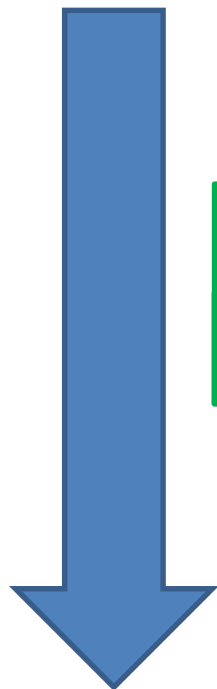
チタンブトキシド ($\text{R} = \text{C}_4$) オリゴマー

：屈折率は1.7～1.8程度

→樹脂系や樹脂＋金属酸化物等の
組成物でも達成可

更に屈折率を高めるためには・・・

活性が高く、熱分解しやすいアルコキシド
のオリゴマー化



加水分解反応速度

低級アルキル基のアルコキシドほど速い

更に低級のアルキル基を有するチタンアルコキシド
のオリゴマー化

低級アルキル基を持つ チタンアルコキシドのオリゴマー化

アルコキシド オリゴマーの種類	化合物外観	膜外観
R = C ₄ 以上の オリゴマー	微濁～透明	クラックなし
R = C ₃ 以下の オリゴマー	白濁、白沈	—

R = C₃以下のアルコキシド

分子量が小さくなるほど、加水分解速度が速い
＝ 水との反応における制御が
難しい

反応の制御を行い



オリゴマーの構造制御を検討

構造制御によるオリゴマー化

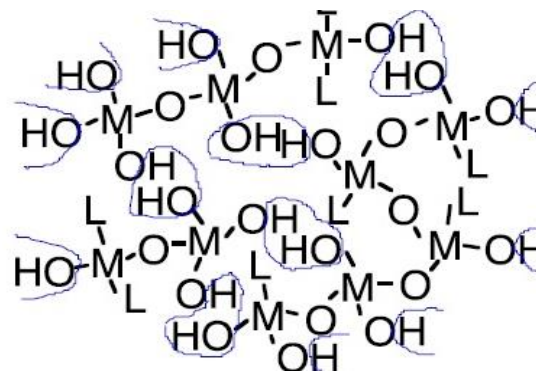
宇都宮大学 松本太輝 准教授との共同研究

R = C₃以下の
アルコキシド

構造制御なし



オリゴマー化



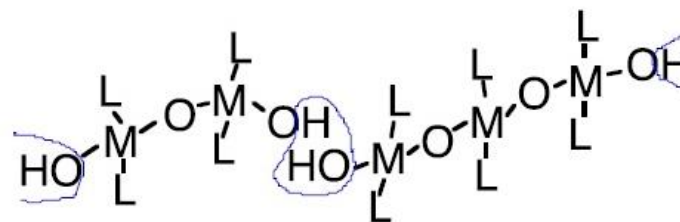
3次元構造のオリゴマー
(白色沈殿)

R = C₃以下の
アルコキシド

構造制御あり

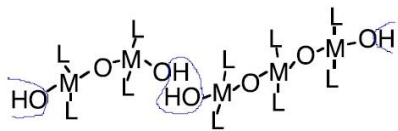


オリゴマー化



低次元成長したオリゴマー
(液状)

低次元成長化 = 加水分解反応の制御



加水分解反応



2つの反応の組み合わせ

① 加水分解



② 重縮合



低次元成長化 = 加水分解反応の制御

加水分解反応

2つの反応の組み合わせ

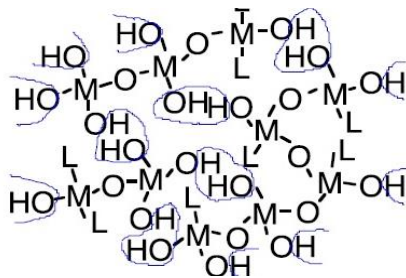
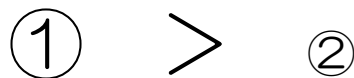
① 加水分解



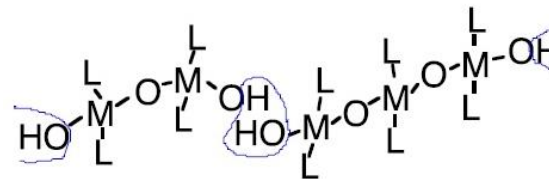
② 重縮合



通常



低次元成長化



Ti-OH 同士の反応の促進方法

低次元成長オリゴマーを得る = 触媒 を使用



脱水酸基：
酸触媒で促進

脱プロトン：
塩基触媒で促進

“酸” でもあり “塩基” でもある触媒が必要

= 共役酸塩基触媒

ex) ヒドラジン誘導体塩酸塩など

*特許第6175320

触媒を用いることで オリゴマー構造の制御が可能

共役酸塩基触媒 の使用により

C₃以下のチタンアルコキシドの オリゴマー化反応の制御法を確立



- ・ チタンアルコキシドの高反応性を維持
- ・ チタンオリゴマーの成膜性

低温焼成条件下において

均一で、且つ高屈折率な膜が形成可能

低温硬化型：チタンアルコキシドオリゴマー②

オルガチックス PC-250

低級アルキル基を持つ

チタンアルコキシド ($R = C_3$ 以下)オリゴマー

140°C×1分硬化
屈折率1.9 !!

低級アルキル基を持つ チタンアルコキシドオリゴマーの検討例



触媒なし



触媒あり

共役酸塩基触媒を用いた方法で、
塗布可能な溶液を得ることが可能となった。

膜外観



全光線透過率：90%*

ヘイズ：0.29%

*使用ガラス

全光透過率：95%

ヘイズ：0.2%

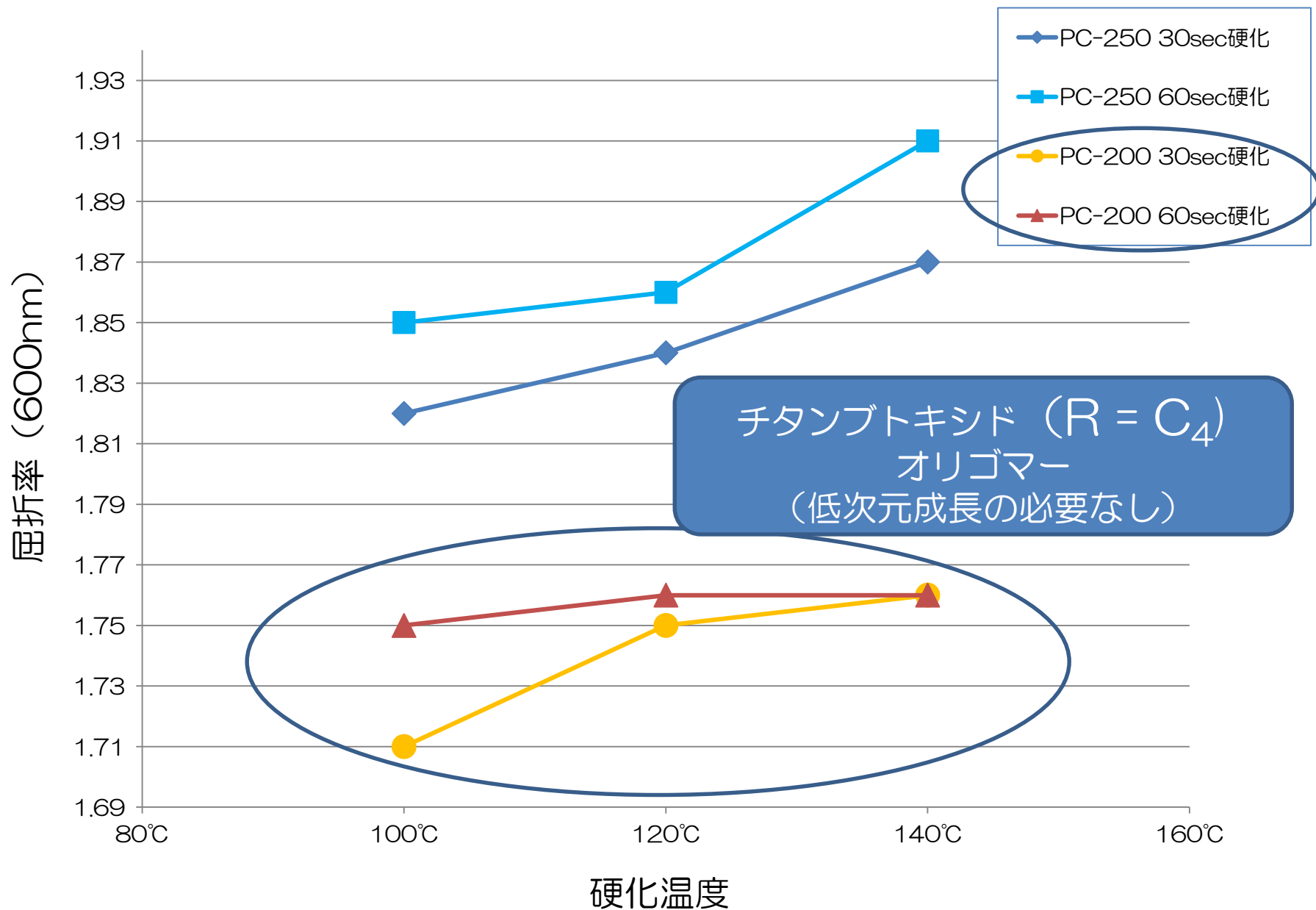
<塗布条件>

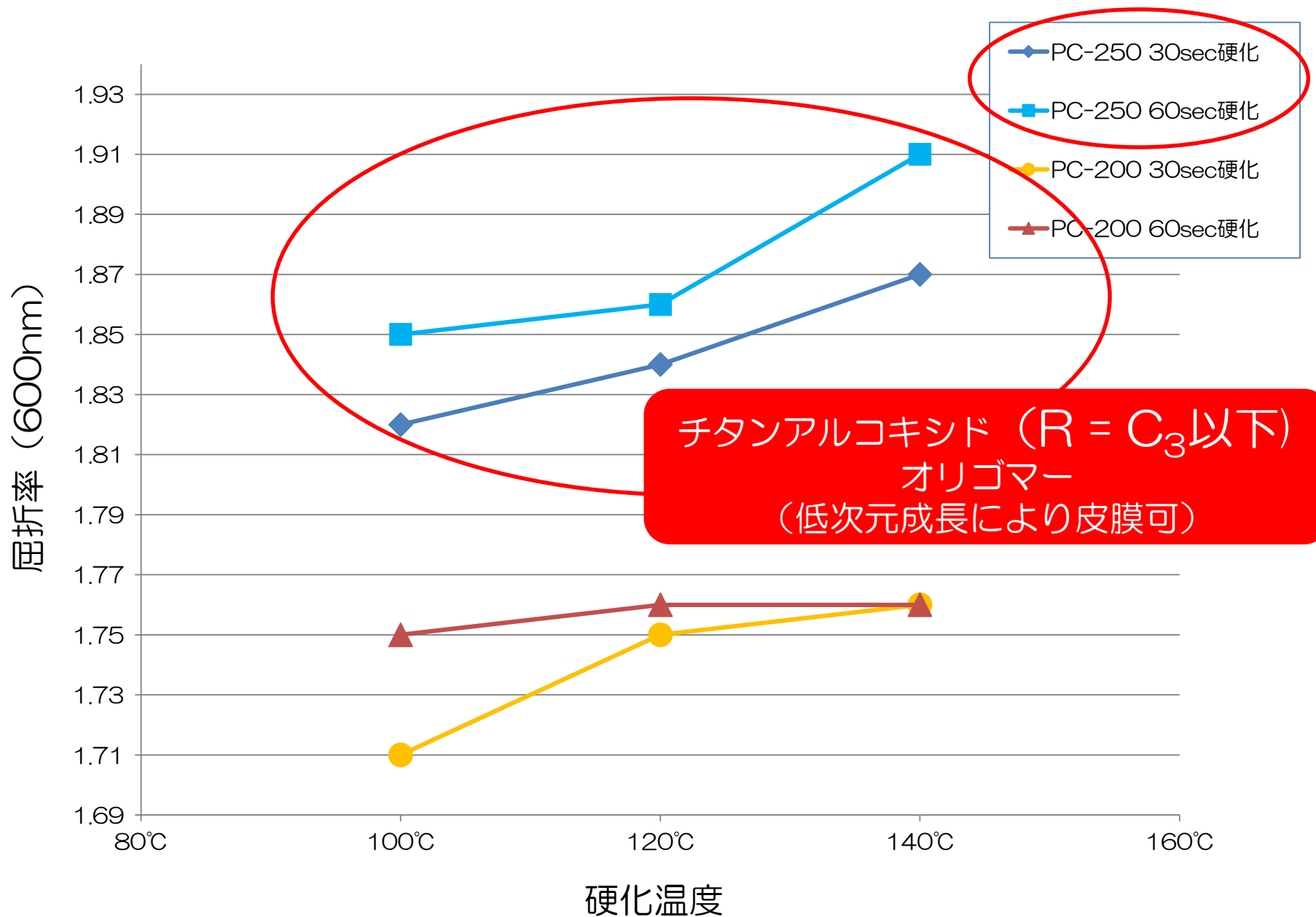
希釈溶剤：1-ブタノール

希釈倍率：5倍希釈

Wet塗布厚（ μm ）：6.87

（バーコーターNo.3）





まとめ

○有機チタン化合物

熱分解 ⇒ 酸化チタン膜の形成

○モノマーよりもオリゴマーのほうが成膜性良好



有機チタン化合物のオリゴマー3種を
用途に応じて使い分ける

<高温焼成型>

① チタンキレートオリゴマー

- ・安定性高く、成膜しやすい。厚膜化可能。

<低温焼成型>

② C_4 のチタンアルコキシドオリゴマー

- ・低温焼成で高屈折率膜形成可能。

③ C_3 以下のチタンアルコキシドオリゴマー

- ・低温焼成で1.9以上の非常に高い屈折率達成。

マツモトファインケミカルは

有機チタン、ジルコニウム化合物の更なる進化

- ・オリゴマー化による新機能的材料開発
- ・環境に優しい高機能的材料の開発

今までの知見蓄積により

- ・チタンやジルコニウム以外の化合物
を使用した製品開発



ご静聴ありがとうございました



マツモトファインケミカル株式会社

<http://www.m-chem.co.jp/>