

（テーマ2） ケイ素を含む有機無機ハイブリッド材料の開発

2. 多機能有機シリカ化合物を用いるエレクトロニクス材料の創製
3. 多機能有機シリカ化合物の薄膜物性評価とデバイスへの応用

内 容

1. 小西化学工業のポリシルセスキオキサン（PSQ）既存アイテム
2. 小西化学工業の開発経緯
3. 都市エリア産学官連携促進事業での取り組み
4. 都市エリア産学官連携促進事業での研究成果
5. まとめ

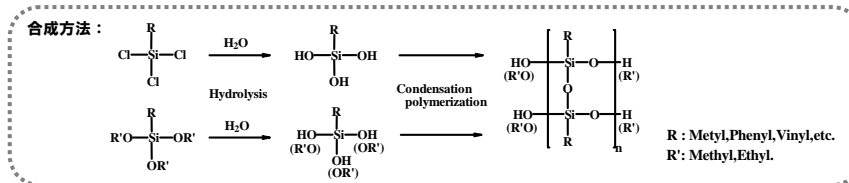
2010年3月16日
小西化学工業株式会社
研究部研究グループ
山本 洋之



1. 小西化学のポリシルセスキオキサン（PSQ）既存アイテム

What is PSQ ?

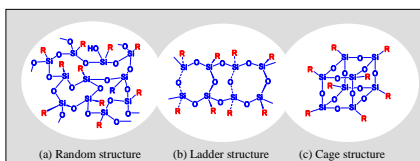
ポリシルセスキオキサン（PSQ）は3官能性オルガノシラン化合物より合成されるシリコン樹脂であり、主鎖のシロキサン（Si-O-Si）結合が示す無機特性と側鎖の有機性官能基が示す有機特性を兼ね備えた「**有機/無機ハイブリッド材料**」です。



PSQの製品形態

シロキサン結合は、下記に示すようにランダム構造、ラダー構造、ケージ構造を示し、有機性官能基種はもとより、これらの構造制御および重合度や分子末端基を変えることでも、また異なった特性を示すことが知られています。

弊社では、これらの構造体の混合物である比較的分子量のレジン（**SRシリーズ**）、高分子量のナノ粒子分散液（**SPシリーズ**）、完全に構造制御した（**SO・STシリーズ**）の3つのアイテムを保有しております。



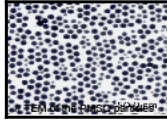
1. 小西化学のポリシルセスキオキサン (PSQ) 既存アイテム

SRシリーズ



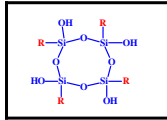
- ・ 熱硬化性オリゴマー
- ・ 有機官能基がメチル (SR-13)、フェニル (SR-20/21/23)、メチル/フェニル (SR-33)
- ・ 相溶性に優れるため所望の変性、熱硬化による製膜が可能
- ・ 用途：高耐熱接着剤、薄膜コーティング材料、液状フィラー材料 等

SPシリーズ



- ・ 分散性に優れた真球状ナノ粒子分散液
- ・ 有機官能基がメチル (SP-1120)、ビニル (SP-6120)
- ・ 粒子径 20 nm に制御すること優れた透明性
- ・ 用途：光学材料、ナノフィラー材料 等

ST-SOシリーズ



- ・ 制御された構造
- ・ Q8誘導体 (SO-05/06) は昇華(蒸着)可能
- ・ コア材料 (機能性官能基を規則的に付与)
- ・ 用途：微細加工材料 等



2. 小西化学工業の開発経緯

【小西化学の開発経緯】

2004年 ○PSQナノ粒子の開発を開始

2005年 ○PSQレジンの開発を開始

- ・ 末端ターミネート品の製法特許出願 (特開2007-169375)
- ・ PSQナノ粒子の製造技術確立 (WO2006-070846)
- ・ スルホン化PSQの製造技術確立 (特開2006-249160)
- ・ PSQの用途特許出願 (特開2006-321832)

2006年 北陸先端科学技術大学院大学 (JAIST) と共同研究開始

○構造規制PSQの開発を開始

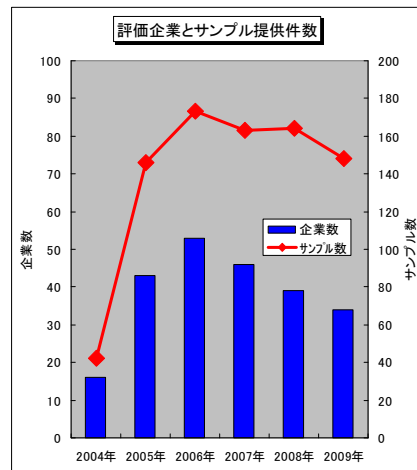
- ・ PSQレジンの用途特許出願 (特開2007-238848)

2007年 都市エリア産学官連携促進事業に参画
和歌山大学とJAISTと共同研究開始

テーマ2-2：多機能シリカ化合物を用いる
エレクトロニクス材料の開発
室蘭工業大学と共同研究開始

2008年 室蘭工業大学が都市エリア事業に参画

テーマ2-3：多機能シリカ化合物の薄膜
物性評価とデバイスの応用

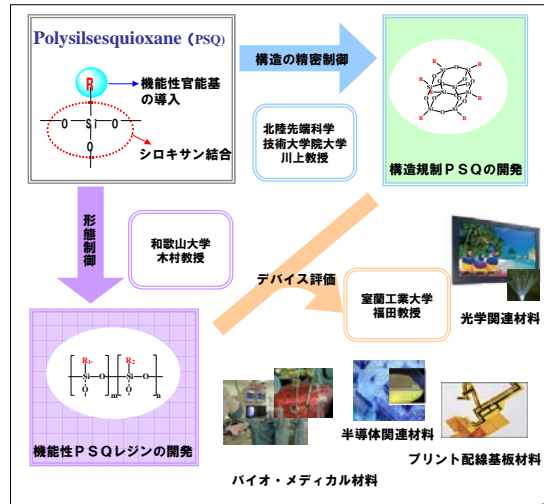


2. 都市エリア産学官連携促進事業での取り組み

PSQは無機構造であるシロキサン結合が優れた透明性と耐熱性、硬度、電気絶縁性を示し、有機官能基が有機材料への相溶性又は分散安定性、屈折率や誘電率の調整、反応性といった機能を付与するため、非常に設計の自由度があります。

当社ではPSQのシーズを発信してからこれまで、幅広い分野の研究者から非常に多くの問い合わせを頂く中で、自社での開発では対応できない新たな技術領域への進出および開発能力の向上を求められてきました。

よって、今回の都市エリア産学官連携促進事業（発展型）に参画させて頂き、各機関と研究開発コンソーシアムを築き、ご指導を賜りながら、より効率的な新規開発を進めて参りました。



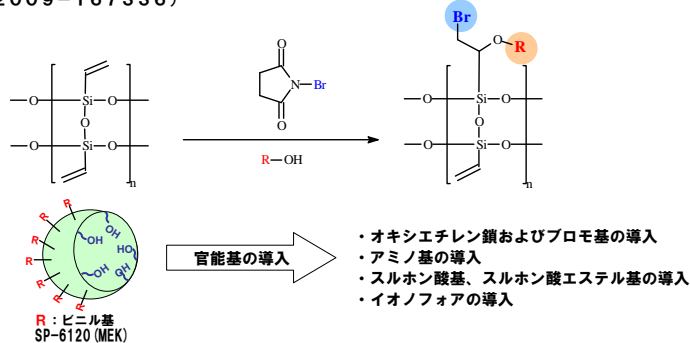
3. 都市エリア産学官連携促進事業での研究成果

【平成19年度の主な成果】

○PSQナノ粒子の化学修飾による機能性官能基の導入：和歌山大学

N-ブロモスクシニミドを用いて、当社の既存商品であるポリビニルシルセスキオキサンのナノ粒子【SP-6120 (MEK)】に容易に反応性のハロゲン基を導入する製造方法を確立し、機能性官能基の導入方法を見出した。

ハロゲン基含有ポリシルセスキオキサン微粒子およびその製造方法
(特開2009-167336)

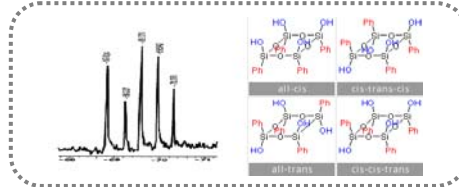


3. 都市エリア産学官連携促進事業での研究成果

【平成19年度の主な成果】

○環状PSQ4量体の立体選択的合成：北陸先端科学技術大学院大学

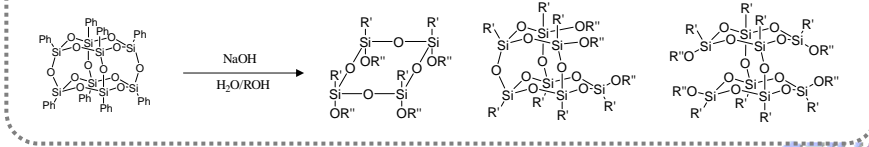
当社の開発商品にもあるST-21（1, 3, 5, 7-テトラフェニルシクロテトラシロキサン-1, 3, 5, 7-テトラオール）の選択的生成条件を見出し、4種類の光学異性体の構造をX線結晶構造解析により明らかとした。



○POSS誘導体の合成：北陸先端科学技術大学院大学

完全縮合型POSSの加水分解による再配列により、環状PSQ4量体、不完全縮合POSS誘導体を得る新規な製造方法を見出した。

不完全縮合オリゴシルセスキオキサン¹の製造方法
(特開2009-263316)



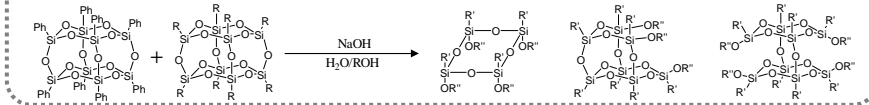
3. 都市エリア産学官連携促進事業での研究成果

【平成19年度の主な成果】

○POSSランダム誘導体の合成：北陸先端科学技術大学院大学

2種類の完全縮合型POSSの共加水分解による再配列、及び再組み立てによる環状PSQ4量体、不完全縮合POSS誘導体を得る新規な製造方法を見出した。

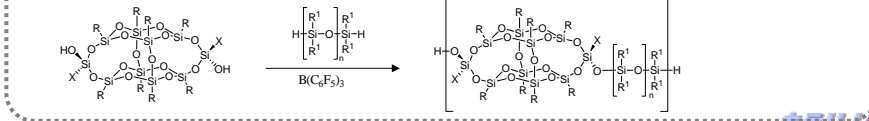
不完全縮合オリゴシルセスキオキサン¹及びその製造方法
(特開2009-263596)



○POSSランダム誘導体の合成：北陸先端科学技術大学院大学

ダブルデッカー閉環型T8のトランス/シス異性体混合物を再結晶処理により、それぞれ単独に分離（単離）し、それと末端基が水素原子である直鎖状オリゴメチルシロキサンを用いて重合する製造方法を見出した。

完全縮合オリゴシルセスキオキサン¹立体異性体、それを用いた重合体及びそれらの製造方法
(特開2008-297908)



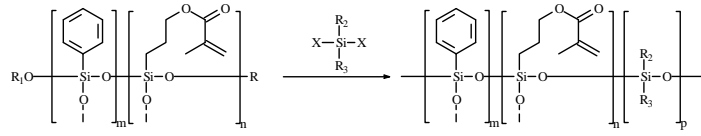
3. 都市エリア産学官連携促進事業での研究成果

【平成20年度の主な成果】

○PSQレジン[®]の化学修飾による機能性官能基の導入：和歌山大学

小西化学工業の開発商品であるメタクリロキシ基含有PSQへの2官能性シランによる変性技術を確認し、有機FETのゲート絶縁膜をターゲットとして製膜試験並びに膜物性評価技術を獲得した。

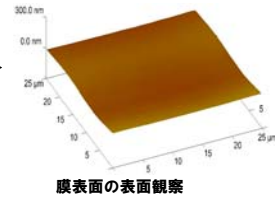
メタクリロキシ基もしくはアクリロキシ基を有するポリオルガノシルセスキオキサンの共重合体と、
その製造方法およびその重合によって得られる膜
(特願2009-123789)



製膜技術の獲得

膜物性評価

- ・製膜条件の設定
- ・製膜性評価
- ・耐薬品性試験



膜表面の表面観察



3. 都市エリア産学官連携促進事業での研究成果

【平成20年度の主な成果】

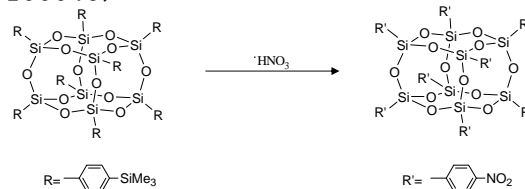
○環状PSQ4量体の立体異性体の単離技術の確立：北陸先端科学技術大学院大学

1, 3, 5, 7-テトラフェニルシクロテトラシロキサン-1, 3, 5, 7-テトラオール[®]の光学異性体の単離技術を見出した。

○POSS誘導体の合成：北陸先端科学技術大学院大学

フェニル基にトリメチルシリル基を有するPh8T8を合成し、ニトロ化させることで、機能性官能基導入する技術を確認した。また、T8型だけでなく、官能化したT10型、T12型の単離の方法も見出した。

不完全縮合オリゴシルセスキオキサンの製造方法
(特願2009-255943)



3. 都市エリア産学官連携促進事業での研究成果

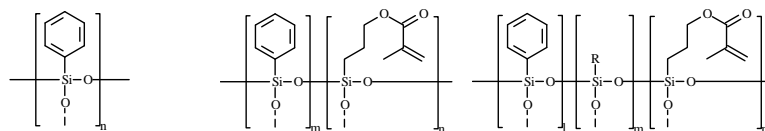
【平成21年度の主な成果】

○本事業で創作した新規PSQの実用化検討：和歌山大学

創作した様々な新規PSQを用いてスピコートによる薄膜形成を試み、結晶性および分子配向等について物理分析手段により評価すると共に、最適な薄膜プロセス技術を検討しました。

更に、その材料を有機トランジスタのゲート絶縁膜に適用してデバイス評価を行い、低温での成膜プロセスを活かした応用（フレキシブルディスプレイ等）への展開を目的として開発を進めています。

「ポリフェニルシルセスキオキサンの改良検討事例」



一元系

二元系

三元系

小西化学既存商品

SR-20, 21, 22

・絶縁性や相溶性に優れる

・硬化温度が高い (>200℃)

・重合性部位の導入

硬化温度の低下

・第3成分の導入

膜表面物性の改良



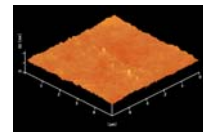
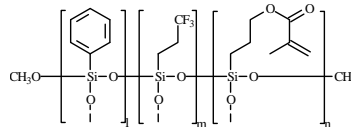
3. 都市エリア産学官連携促進事業での研究成果

【平成21年度の主な成果】

○有機FETゲート絶縁膜への適用性評価：室蘭工業大学

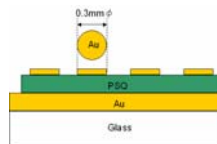
「絶縁特性評価例」

試験サンプル：

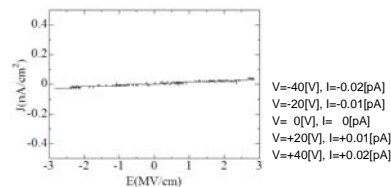


被膜の表面構造

絶縁特性評価：ガラス基板（コーニング1737）上で被膜形成して測定
ガラス基板に金を蒸着し、続いてPSQを堆積、
最上部に0.3 mmφドット金（Au）電極を形成



絶縁膜評価用資料構造



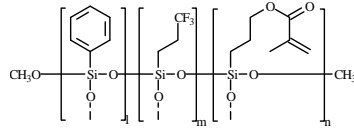
3. 都市エリア産学官連携促進事業での研究成果

【平成21年度の主な成果】

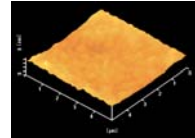
○有機FETゲート絶縁膜への適用性評価：室蘭工業大学

「デバイス評価例」

試験サンプル：

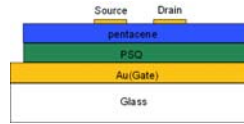


+低分子架橋剤の添加（多官能アクリレート）
※膜表面の平滑性を向上

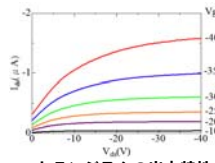


被膜の表面構造

トランジスタの出力特性評価：有機半導体にペンタセンを使用
蒸着速度 4 Å/s、膜厚 50 nm



有機トランジスタ構造



トランジスタの出力特性

移動度： $1.80 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$

On/off比：868

4. まとめ

和歌山大学および北陸先端科学技術大学院大学のご協力頂き、当社で開発を進めてきたPSQの高機能化、新規技術の確立、反応メカニズムの解明による高効率合成等と多くの新たな知見を得ることができました。

また、21年度には室蘭工業大学に参画頂き、創製した材料を用いてデバイスを作製して頂き、その評価結果が設計開発にフィードバックされることで、より効率的に開発が進めることができる研究開発コンソーシアムが構築できています。

現時点で、創製した新規PSQを用いた有機FETのトランジスタ特性としては、ペンタセン系有機トランジスタでの最大移動度が $0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の報告に対し、移動度が $1.80 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と約2桁低い結果となっていますが、本事業終了後も本コンソーシアムを継続することで、より効率的に研究開発を進め、創製した新規材料を早期に市場に導入していきたいと考えております。

