

低屈折率深紫外透明含フッ素ポリシルセスキオキサン樹脂の無共溶媒合成 Cosolvent-free synthesis of low-refractive-index deep-UV-transparent fluorinated polysilsesquioxane resins

都立大 ○梶原 浩一, 土屋 俊貴, 福田 祐子, 金村 聖志

TMU ○Koichi Kajihara, Toshiki Tsuchiya, Yuko Fukuda, Kiyoshi Kanamura

E-mail: kkaji@tmu.ac.jp

緒言 シルセスキオキサン (SQ、 $\text{RSiO}_{2/3}$) の高分子であるポリシルセスキオキサン (poly(R-SQ)) はケイ素系有機-無機ハイブリッドの一種であり、有機官能基 R の種類によって物性が大きく変わる。筆者らは、三官能ケイ素アルコキシドから、有機溶媒を使用せずに poly(R-SQ) 液体や固体を合成する無共溶媒法を開発した [1-3]。パーフルオロカーボン は代表的な低屈折率材料である。本発表では、R にパーフルオロアルキル基を含む poly(R-SQ) の熱硬化性樹脂を作製し、物性を調べた結果 [4] を報告する。実験 R がトリフルオロプロピル基 (F3Pr)、ノナフルオロヘキシル基 (F9Hx)、ヘプタデカフルオロ基 (F17Dec) である三官能メトキシド (RTMS)、メチルトリメトキシシラン (MeTMS) と希塩酸を $\text{RTMS} : \text{MeTMS} : \text{H}_2\text{O} : \text{HCl}$ のモル比 $f_R : 1 - f_R : x_1 : 0.002$ で混合して容器を密閉し、 20°C で最長 3 h 攪拌後、 80°C で 1-2 日熟成した。熟成後液-液相分離した溶液の上層を抽出除去し、下層を $140\text{--}180^\circ\text{C}$ で 1 日真空乾燥した後、 N_2 雰囲気下で $140\text{--}180^\circ\text{C}$ で 1-2 日加熱して熱硬化させた。

結果と考察 R = F3Pr, F9Hx, F17Dec のとき、それぞれ $f_{\text{F3Pr}} = 1$ 、 $f_{\text{F9Hx}} = 0.3\text{--}0.7$ 、 $f_{\text{F17Dec}} = 0.3\text{--}0.6$ で熱硬化性樹脂が得られた。Fig. 1 に代表的な樹脂の写真と光吸収スペクトルを示す。紫外光吸収端は $\sim 210\text{ nm}$ であった。Fig. 2 に樹脂の Abbe 図を示す。フルオロアルキル基の鎖長と含有量が増大するほど波長 589 nm における屈折率 n_D が低下し、Abbe 数 v_D が増大する傾向があった。 n_D の最低値は ~ 1.35 であり、水の $n_D(1.333)$ にわずかに及ばなかった。Fig. 3 に n_D と Lorentz-Lorenz 式から求めた分子屈折の実験値 R_{L-L} と官能基ごとの分子屈折の和として求めた分子屈折の計算値 R_c の関係を示す。両者は良く相関したことから、得られた樹脂の n_D に分子間空隙 (自由体積) が及ぼす影響は小さいことが示唆された。謝辞 本研究の一部は東京工業大学フロンティア材料研究所共同利用研究の支援を受けて行われた。

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

[2] A. Sakuragi, Y. Igarashi, K. Kajihara, and K. Kanamura, Dalton Trans. **45**, 3151 (2016).

[3] R. Seto, K. Kanamura, S. Yoshida, and K. Kajihara, Dalton Trans. **49**, 2487 (2020).

[4] T. Tsuchiya, Y. Fukuda, K. Kanamura, and K. Kajihara, J. Phys. Chem. B **125**, 8238 (2021).

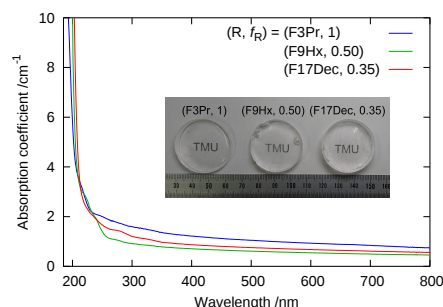


Fig. 1: Optical absorption spectra and photograph of selected poly(R-co-Me-SQ) resins.

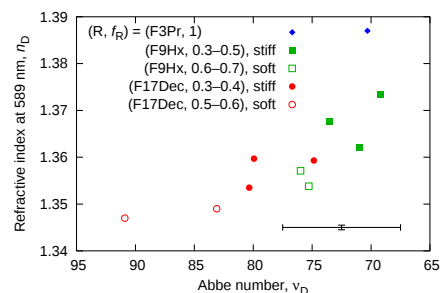


Fig. 2: Abbe diagram of poly(R-co-Me-SQ) resins.

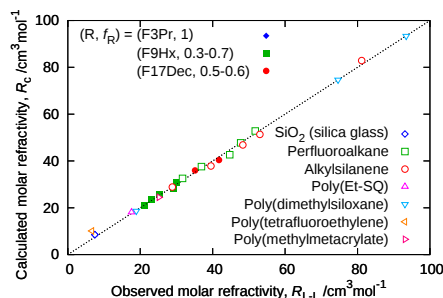


Fig. 3: Relationship between observed and calculated molar refractivities of poly(R-co-Me-SQ) resins and some reference compounds.