

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5624361号  
(P5624361)

(45) 発行日 平成26年11月12日 (2014.11.12)

(24) 登録日 平成26年10月3日 (2014.10.3)

(51) Int. Cl.	F I
C O 1 B 37/02 (2006.01)	C O 1 B 37/02
C O 9 D 17/00 (2006.01)	C O 9 D 17/00
C O 9 C 1/28 (2006.01)	C O 9 C 1/28
C O 9 C 3/12 (2006.01)	C O 9 C 3/12

請求項の数 14 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2010-114295 (P2010-114295)	(73) 特許権者	000005821
(22) 出願日	平成22年5月18日 (2010.5.18)		パナソニック株式会社
(65) 公開番号	特開2011-51878 (P2011-51878A)		大阪府門真市大字門真1006番地
(43) 公開日	平成23年3月17日 (2011.3.17)	(73) 特許権者	504137912
審査請求日	平成25年3月11日 (2013.3.11)		国立大学法人 東京大学
(31) 優先権主張番号	特願2009-185014 (P2009-185014)		東京都文京区本郷七丁目3番1号
(32) 優先日	平成21年8月7日 (2009.8.7)	(74) 代理人	100087767
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 西川 恵清
		(72) 発明者	矢部 裕城
			大阪府門真市大字門真1048番地 パナソニック電工株式会社内
		(72) 発明者	山木 健之
			大阪府門真市大字門真1048番地 パナソニック電工株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メソポーラスシリカ微粒子の製造方法、メソポーラスシリカ微粒子、メソポーラスシリカ微粒子分散液、メソポーラスシリカ微粒子含有組成物、及びメソポーラスシリカ微粒子含有成型物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

界面活性剤と、水と、アルカリと、前記界面活性剤によって形成されるミセルの体積を増大させる疎水部を備えた疎水部含有添加物と、シリカ源とを混合して界面活性剤複合シリカ微粒子を作製する界面活性剤複合シリカ微粒子作製工程と、前記界面活性剤複合シリカ微粒子と、酸と、分子中にシロキサン結合を含んだ有機ケイ素化合物とを混合することにより、前記界面活性剤複合シリカ微粒子に含まれる前記界面活性剤及び前記疎水部含有添加物の除去と、シリカ微粒子表面への有機官能基付与とを行うメソポーラス化工程と、を含む工程により製造することを特徴とするメソポーラスシリカ微粒子の製造方法。

【請求項 2】

前記メソポーラス化工程が、前記界面活性剤複合シリカ微粒子作製工程によって生成した前記界面活性剤複合シリカ微粒子を含有する反応液に、酸と、分子中にシロキサン結合を含んだ有機ケイ素化合物とを混合する工程を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のメソポーラスシリカ微粒子の製造方法。

【請求項 3】

前記分子中にシロキサン結合を含んだ有機ケイ素化合物は、分子中でのシロキサン結合の数が一つであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のメソポーラスシリカ微粒子の製造方法。

【請求項 4】

前記分子中にシロキサン結合を含んだ有機ケイ素化合物が、疎水性官能基を有するもの

であり、前記メソポーラス化工程により、シリカ微粒子表面に疎水性官能基を付与することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のメソポーラスシリカ微粒子の製造方法。

【請求項 5】

前記分子中にシロキサン結合を含んだ有機ケイ素化合物としてヘキサメチルジシロキサンを含むことを特徴とする請求項 4 に記載のメソポーラスシリカ微粒子の製造方法。

【請求項 6】

前記分子中にシロキサン結合を含んだ有機ケイ素化合物が、二つ以上の炭素が連結したアルキル鎖を有していることを特徴とする請求項 4 に記載のメソポーラスシリカ微粒子の製造方法。

10

【請求項 7】

前記分子中にシロキサン結合を含んだ有機ケイ素化合物が、親水性官能基を有するものであり、前記メソポーラス化工程により、シリカ微粒子表面に親水基を付与することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のメソポーラスシリカ微粒子の製造方法。

【請求項 8】

前記分子中にシロキサン結合を含んだ有機ケイ素化合物が、反応性の官能基を有するものであり、前記メソポーラス化工程により、シリカ微粒子表面に反応性の官能基を付与することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のメソポーラスシリカ微粒子の製造方法。

【請求項 9】

20

粒子径が 100 nm 以下であり、粒子内部に孔径 3.5 nm 以上の複数のメソ孔を等間隔で配置して備え、表面が有機官能基で修飾されており、

メソポーラスシリカ微粒子の粒子表面に複数の凸状部を備えて成ることを特徴とするメソポーラスシリカ微粒子。

【請求項 10】

前記凸状部がケイ素酸化物を主成分として形成されていることを特徴とする請求項 9 に記載のメソポーラスシリカ微粒子。

【請求項 11】

前記凸状部の突出高さが 1 nm 以上 30 nm 以下であることを特徴とする請求項 9 又は 10 に記載のメソポーラスシリカ微粒子。

30

【請求項 12】

請求項 9 ~ 11 のいずれか 1 項に記載のメソポーラスシリカ微粒子が媒質中に分散されたことを特徴とするメソポーラスシリカ微粒子分散液。

【請求項 13】

請求項 9 ~ 11 のいずれか 1 項に記載のメソポーラスシリカ微粒子がマトリクス形成材料中に含有されたことを特徴とするメソポーラスシリカ微粒子含有組成物。

【請求項 14】

請求項 13 に記載のメソポーラスシリカ微粒子含有組成物を成型して成ることを特徴とするメソポーラスシリカ微粒子含有成型物。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、メソポーラスシリカ微粒子の製造方法、及びメソポーラスシリカ微粒子、並びにメソポーラスシリカ微粒子を用いて得られる分散液、組成物、成型物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から低反射率 (Low - n)、低誘電率 (Low - k) を実現する微粒子として特許文献 1 のような中空構造のシリカ微粒子が知られている。また近年では、更なる高空隙化による高性能化が要求されている。ところが、中空シリカ微粒子は外側の殻を薄くすることが難しく、粒径 100 nm 以下に微粒子化するとその構造から空隙率が低下しやすく

50

になってしまう。

【 0 0 0 3 】

そのような状況の中、メソポーラスシリカ微粒子は、その構造から微粒子化しても空隙率が低下しにくいという特徴があり、次代の高空隙微粒子として低反射率 (Low - n)、低誘電率 (Low - k) の材料、さらには低熱伝導率材料への応用が期待されている。そして、メソポーラスシリカ微粒子を樹脂などのマトリクス形成材中に分散させることで上記の機能を有する成型物を得ることができる (特許文献 2 ~ 6 参照)。

【 0 0 0 4 】

メソポーラスシリカ微粒子の優れた機能を有する成型物を作製するには、空隙率の高いメソポーラスシリカ微粒子を成型物に保持させることが必要である。しかしながら、従来のメソポーラスシリカ微粒子では空隙量が少ないため、メソポーラスシリカの含有量が少ないと成型物等に上記のような機能が十分に得られず、逆に、メソポーラスシリカの含有量が多くなると成型物の強度が低下するという問題があった。また、メソポーラスシリカ微粒子をさらに高空隙化する取り組みもなされている。例えば、非特許文献 1 ではスチレンなどを加えることでメソ孔を拡大し粒子を高空隙化している。しかし、この方法では、メソ孔の形状や配置の規則性がなく、粒子の強度に起因して成型物の強度が低くなるおそれがあった。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 1 - 2 3 3 6 1 1 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 9 - 0 4 0 9 6 5 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 9 - 0 4 0 9 6 6 号公報

【 特許文献 4 】 特開 2 0 0 9 - 0 4 0 9 6 7 号公報

【 特許文献 5 】 特開 2 0 0 4 - 0 8 3 3 0 7 号公報

【 特許文献 6 】 特開 2 0 0 7 - 1 6 1 5 1 8 号公報

【 非特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 非特許文献 1 】 Microporous and Mesoporous Materials 120 (2009) 447-453

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

本発明は上記の点に鑑みてなされたものであり、低反射率 (Low - n) や低誘電率 (Low - k)、低熱伝導率などといった優れた機能と、成型物の高強度化とを両立するメソポーラスシリカ微粒子の製造方法を提供することを目的とする。また、メソポーラスシリカ微粒子、並びに当該メソポーラスシリカ微粒子を含有した分散液、組成物、成型物を提供することを目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

上記課題を解決するために、本発明は以下の構成を備える。

【 0 0 0 9 】

メソポーラスシリカ微粒子の製造方法の発明は、界面活性剤と、水と、アルカリと、前記界面活性剤によって形成されるミセルの体積を増大させる疎水部を備えた疎水部含有添加物と、シリカ源とを混合して界面活性剤複合シリカ微粒子を作製する界面活性剤複合シリカ微粒子作製工程と、前記界面活性剤複合シリカ微粒子と、酸と、分子中にシロキサン結合を含んだ有機ケイ素化合物とを混合することにより、前記界面活性剤複合シリカ微粒子に含まれる前記界面活性剤及び前記疎水部含有添加物の除去と、シリカ微粒子表面への有機官能基付与とを行うメソポーラス化工程と、を含む工程により製造することを特徴とする。

【 0 0 1 0 】

この発明にあつては、前記メソポーラス化工程が、前記界面活性剤複合シリカ微粒子作製工程によって生成した前記界面活性剤複合シリカ微粒子を含有する反応液に、酸と、分子中にシロキサン結合を含んだ有機ケイ素化合物とを混合する工程を含むことが好ましい。

【0011】

また、前記分子中にシロキサン結合を含んだ有機ケイ素化合物が、分子中でのシロキサン結合の数が一つであることが好ましい。

【0012】

また、前記分子中にシロキサン結合を含んだ有機ケイ素化合物が、疎水性官能基を有するものであり、前記メソポーラス化工程により、シリカ微粒子表面に疎水性官能基を付与することが好ましい。この場合、前記分子中にシロキサン結合を含んだ有機ケイ素化合物としてヘキサメチルジシロキサンを含むことがさらに好ましい。

10

【0013】

また、前記分子中にシロキサン結合を含んだ有機ケイ素化合物が、二つ以上の炭素が連結したアルキル鎖を有していることが好ましい。

【0014】

また、前記分子中にシロキサン結合を含んだ有機ケイ素化合物が、親水性官能基を有するものであり、前記メソポーラス化工程により、シリカ微粒子表面に親水基を付与することが好ましい。

【0015】

20

また、前記分子中にシロキサン結合を含んだ有機ケイ素化合物が、反応性の官能基を有するものであり、前記メソポーラス化工程により、シリカ微粒子表面に反応性の官能基を付与することが好ましい。

【0016】

メソポーラスシリカ微粒子の発明は、次の特徴を備えた発明である。

【0017】

粒子径が100nm以下であり、粒子内部に孔径3.5nm以上の複数のメソ孔を等間隔で配置して備え、表面が有機官能基で修飾されている。

【0018】

そして、メソポーラスシリカ微粒子の粒子表面に複数の凸状部を備えて成る。

30

【0019】

また、前記凸状部がケイ素酸化物を主成分として形成されていることが好ましい。

【0020】

また、前記凸状部の突出高さが1nm以上30nm以下であることが好ましい。

【0021】

メソポーラスシリカ微粒子分散液の発明は、上記メソポーラスシリカ微粒子が媒質中に分散されたことを特徴とする。

【0022】

メソポーラスシリカ微粒子含有組成物の発明は、上記メソポーラスシリカ微粒子がマトリクス形成材料中に含有されたことを特徴とする。

40

【0023】

メソポーラスシリカ微粒子含有成型物の発明は、上記メソポーラスシリカ微粒子含有組成物を成型して成ることを特徴とする。

【発明の効果】

【0024】

本発明のメソポーラスシリカ微粒子の製造方法によれば、界面活性剤複合シリカ微粒子作製工程では、アルカリ条件下でアルコキシシランの加水分解反応を進行させてシリカ微粒子を形成した際に、シリカ内において界面活性剤によってメソ孔の元になるミセルを形成すると共に、疎水部含有添加物が界面活性剤の形成するミセル中に取り込まれてミセル径を増大させることが可能となる。そして、メソポーラス化工程では、酸がシリカ内のミ

50

セルを形成した界面活性剤とミセル内の疎水部含有添加物とを抽出して除去すると同時に、分子中にシロキサン結合を含んだ有機ケイ素化合物のシロキサン結合が酸によって開裂を起こし活性化し、粒子表面にあるシラノール基と縮合して粒子表面を有機官能基で修飾することができる。したがって、得られた粒子はメソ孔が拡大しながらも粒径は大きくなり、高空隙なメソポーラスシリカ微粒子を製造することができるものである。さらに粒子の表面を水や酸から保護し、メソ孔がシロキサン骨格の加水分解により破壊されるのを抑制することができるものであり、メソポーラス微粒子の表面が有機官能基で被覆されるため、微粒子同士の凝集を抑制することができ、媒質への分散性を格段に向上することができるものである。そして、このような高分散で高空隙なメソポーラスシリカ微粒子は従来に比べ少ない添加量で成形物に機能を付与させることができるため、成型物の強度を低下しにくくすることができるものである。

10

#### 【0025】

本発明のメソポーラスシリカ微粒子によれば、上記製造方法によって粒子径が小さくなり、あるいは粒子径が100nm以下といった小さい粒径になることにより、100nm程度の微小な空間に微粒子を高密度に充填することが可能となり、半導体の層間絶縁膜や反射防止膜といった高機能を要求される薄膜に用いることができ、高品質の薄膜形成品を得ることができるものである。また、上記製造方法によって大きいメソ孔が得られ、あるいは3.5nm以上といった大きいメソ孔を備えることにより、高空隙率が実現するものであり、さらにこのメソ孔が等間隔で配置していることにより強度が保持されて高空隙化と強度維持の両立を図ることができるものである。

20

#### 【0026】

本発明のメソポーラスシリカ微粒子分散液によれば、低屈折率(Low-n)、低誘電率(Low-k)、低熱伝導率の機能を有する添加剤を容易に得ることができるものである。

#### 【0027】

本発明のメソポーラスシリカ微粒子含有組成物によれば、成膜や射出などで成型することにより、低屈折率(Low-n)、低誘電率(Low-k)、低熱伝導率の機能を有する成型物を容易に製造できる組成物を得ることができるものである。

#### 【0028】

本発明のメソポーラスシリカ微粒子含有成型物によれば、低屈折率(Low-n)、低誘電率(Low-k)、低熱伝導率の機能を有する成型物を得ることができるものである。そして、成型物中のメソポーラスシリカ微粒子は分散性がよいため偏在することなくマトリクスの中で均一に配置されるので、性能のばらつきが少なく高品質な成型物を得ることができるものであり、またマトリクスが透明であれば、成型物を透明にすることもできるものである。

30

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0029】

【図1】本発明のメソポーラスシリカ微粒子の外観を示す一例であり、実施例2で得られたメソポーラスシリカ微粒子のTEM像を示す写真である。

【図2】(a)及び(b)は、本発明のメソポーラスシリカ微粒子の一例を模式化した図であり、実施例2で得られたメソポーラスシリカ微粒子の模式図である。

40

【図3】比較例2で得られたメソポーラスシリカ微粒子のTEM像を示す写真である。

【図4】(a)及び(b)は、比較例2で観測されたメソポーラスシリカ微粒子の模式図である。

【図5】実施例1～3及び比較例1～2で得られたメソポーラスシリカ微粒子の細孔径分布を示すグラフである。

【図6】実施例1、実施例2及び比較例2で得られたメソポーラスシリカ微粒子のX線回折測定結果を示すチャートである。

【図7】実施例2、実施例4で得られたメソポーラスシリカ微粒子の赤外線吸収スペクトルである。

50

【図 8】実施例 2、実施例 5 で得られたメソポーラスシリカ微粒子の赤外線吸収スペクトルである。

【図 9】実施例 2、実施例 6 で得られたメソポーラスシリカ微粒子の赤外線吸収スペクトルである。

【図 10】実施例 2、実施例 7 で得られたメソポーラスシリカ微粒子の赤外線吸収スペクトルである。

【図 11】実施例 2、実施例 8 で得られたメソポーラスシリカ微粒子の赤外線吸収スペクトルである。

【図 12】実施例 2、実施例 9 で得られたメソポーラスシリカ微粒子の赤外線吸収スペクトルである。

【図 13】実施例 A 1 ~ A 2 及び比較例 A 2 ~ A 3 で得られた反射防止膜の反射特性を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0030】

以下、本発明を実施するための形態について説明する。

【0031】

[メソポーラスシリカ微粒子の製造]

本発明のメソポーラスシリカ微粒子の製造方法では、まず、疎水部含有添加物を内包する界面活性剤ミセルがテンプレートとしてメソ孔内部に存在する界面活性剤複合シリカ微粒子を作製する「界面活性剤複合シリカ微粒子作製工程」を行う。そして、次に、界面活性剤複合シリカ微粒子に含まれる界面活性剤及び疎水部含有添加物の除去と、シリカ微粒子表面への有機官能基付与とを行う「メソポーラス化工程」を行う。

【0032】

界面活性剤複合シリカ微粒子作製工程では、まず、界面活性剤と、水と、アルカリと、前記界面活性剤によって形成されるミセルの体積を増大させる疎水部を備えた疎水部含有添加物と、シリカ源とを含む混合液を作製する。

【0033】

シリカ源としては、メソポーラスシリカ微粒子を形成するシリカ源であればよく適宜のシリカ源（ケイ素化合物）を用いることができる。このようなものとして、例えば、シリコンアルコキシドを挙げることができ、特にテトラアルコキシシランである、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシランなどを挙げることができる。その中でも良好なメソポーラスシリカ微粒子を簡単に作製できることから、テトラエトキシシラン（ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ）を用いることが好ましい。

【0034】

さらに、シリカ源として、有機官能基を有するアルコキシシランを含有することが好ましい。このようなアルコキシシランを用いれば、アルコキシシリル基によってシリカ骨格を形成すると共に有機官能基を微粒子表面に配置することができる。そして微粒子と樹脂とを複合化した際にこの有機官能基が樹脂に反応して化学結合を形成するので、成型物を高強度化するメソポーラスシリカ微粒子を容易に製造することができるものである。また、有機官能基を他の有機分子などで化学修飾すれば、メソポーラスシリカ微粒子に適宜の特性を付与することが可能になる。

【0035】

有機官能基を有するアルコキシシランとしては、シリカ源の成分として用いることにより界面活性剤複合シリカ微粒子を得ることができるものであればよく、特に限定されるものではないが、例えば、アルキル基、アリール基、アミノ基、エポキシ基、ビニル基、イソシアネート基、メルカプト基、スルフィド基、ウレイド基、メタクリロキシ基、アクリロキシ基、スチリル基などを有機基として含むアルコキシシランを挙げることができる。なかでも、アミノ基がより好ましく、例えば、アミノプロピルトリエトキシシラン等のシランカップリング剤を好ましく用いることができる。アミノ基を介した表面修飾は、例えば、イソシアネート基、エポキシ基、ビニル基、カルボニル基、 $\text{Si}-\text{H}$ 基などを有した

10

20

30

40

50

修飾剤と反応することにより可能となる。

【0036】

界面活性剤としては、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、トリブロックコポリマーのいずれの界面活性剤を用いてもよいが、好ましくはカチオン性界面活性剤を用いる。カチオン性界面活性剤としては、特に限定されるものではないが、特にオクタデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、テトラデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、デシルトリメチルアンモニウムブロマイド、オクチルトリメチルアンモニウムブロマイド、ヘキシルトリメチルアンモニウムブロマイドなどの4級アンモニウム塩カチオン性界面活性剤が、良好なメソポーラスシリカ微粒子を簡単に作製できることから好ましい。

10

【0037】

シリカ源と界面活性剤との混合比率は特に制限されるものでないが重量比で、1:10~10:1であるのが好ましい。界面活性剤の量がシリカ源に対してこの重量比の範囲外であると生成物の構造の規則性が低下しやすくなって規則正しくメソ孔が配列したメソポーラスシリカ微粒子を得ることが難しくなるおそれがある。

【0038】

疎水部含有添加物は、上記のような界面活性剤が形成するミセルの体積を増大させる効果を有する疎水部を備えた添加物である。疎水部含有添加物を含有すると、アルコキシシランの加水分解反応を進行させる際に、この添加物が界面活性剤ミセルの疎水部に取り込まれることによってミセルの体積を大きくさせるため、メソ孔が大きいメソポーラスシリカ微粒子を得ることができる。疎水部含有添加物としては、特に限定されるものではないが、分子全体が疎水性のものとしてはアルキルベンゼンや長鎖アルカン、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、シクロヘキサンなどを例示することができ、分子の一部に疎水部を備えたものとしてはブロックコポリマーなどを例示することができ、特にメチルベンゼン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼンなどのアルキルベンゼンはミセルに取り込まれやすいためメソ孔が大きくなりやすく好ましい。また、メチルベンゼンを用いれば、後述のように微粒子の表面に凸状部を容易に形成できる。

20

【0039】

なお、メソポーラス材料を作製する場合に、疎水性の添加物を加えてメソ孔を拡大することは、先行文献J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 10834-10843や、Chem. Mater. 2008, 20, 4777-4782において開示されている。しかしながら、本発明の製造方法においては、上記のような方法を用いることにより、微小なデバイスに適用可能な分散の良い微粒子という状態を保持したままメソ孔の拡大をすることで高空隙化したメソポーラスシリカ微粒子を得たものである。

30

【0040】

混合液における疎水部含有添加物の量は、界面活性剤に対して物質質量比(モル比)で3倍以上であることが好ましい。それにより、メソ孔の大きさを十分なものにすることができ、より高空隙の微粒子を容易に作製することができるものである。界面活性剤に対する疎水部含有添加物の量が3倍未満であると、十分なメソ孔の大きさを得られないおそれがある。疎水部含有添加物が過剰な量で含まれていたとしても、過剰な疎水部含有添加物はミセルの中に取り込まれず、微粒子の反応に大きな影響は与えにくいので、疎水部含有添加物の量の上限は特に限定されるものではないが、加水分解反応の効率化を考えると100倍以内であることが好ましい。さらに好ましくは3倍以上~50倍以内である。

40

【0041】

混合液には好ましくはアルコールが含まれる。混合液にアルコールが含まれていると、シリカ源が重合する際に、重合体の大きさや形状を制御することができ、大きさの揃った球状の微粒子に近づけることができる。特にシリカ源として有機官能基を有するアルコキシシランを用いた場合、粒子の大きさや形状が不規則になりやすくなるが、アルコールが含まれていれば、有機官能基による形状等の乱れを防止し、粒子の大きさや形状を整える

50

ことが可能になる。

【0042】

ところで、先行文献Microporous and Mesoporous Materials 93 (2006) 190-198では各種アルコールを用いて形状の異なるメソポーラスシリカ微粒子を作製することが開示されている。しかしながら、この文献の方法では、メソ孔の大きさが不十分であり高空隙を形成する微粒子を作製することができない。一方、本発明では、上記のような混合物にアルコールを添加した場合には粒子の成長が抑制されながらもメソ孔の大きな微粒子をさらに得ることができるものである。

【0043】

アルコールとしては、特に限定されるものではないが、2つ以上の水酸基を有する多価アルコールが、粒子成長を良好に制御できることから好ましい。多価アルコールとしては、適宜のものを使用することができるが、例えば、エチレングリコール、グリセリン、1,3-ブチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコールなどを使用することが好ましい。アルコールの混合量は、特に制限されるものではないが、シリカ源に対して1000~10000質量%程度であることが好ましい。

【0044】

そして、界面活性剤複合シリカ微粒子作製工程では、次に、上記の混合液を混合し攪拌して界面活性剤複合シリカ微粒子を作製する。この混合及び攪拌によってシリカ源がアルカリにより加水分解反応を起こして重合する。なお、上記の混合液の調製にあたっては、界面活性剤と、水と、アルカリと、疎水部含有添加物とを含む混合液に、シリカ源を加えることによって上記の混合液を調製してもよい。

【0045】

反応に用いるアルカリとしては、界面活性剤複合シリカ微粒子の合成反応に用いることができる無機及び有機のアルカリを適宜用いることができる。その中でも、窒素系のアルカリであるアンモニウム又はアミン系のアルカリを用いることが好ましく、反応性の高いアンモニアを用いることがより好ましい。なお、アンモニアを用いる場合、安全性の観点からアンモニア水を用いることが好ましい。

【0046】

なお、混合液における、シリカ源と、水を含み、場合によりアルコールを含む分散溶剤との混合比率は、シリカ源が加水分解反応して得られる縮合化合物1質量部に対して、分散溶剤5~1000質量部であることが好ましい。分散溶剤の量がこれよりも少ないと、シリカ源の濃度が高すぎて反応速度が速くなり規則正しいメソ構造が安定して形成されにくくなるおそれがある。一方、分散溶剤の量がこの範囲よりも多いと、メソポーラスシリカ微粒子の収量が極めて低くなってしまうため実用的な製造方法になりにくくなるおそれがある。

【0047】

界面活性剤複合シリカ微粒子作製工程で界面活性剤複合シリカ微粒子を作成した後、メソポーラス化工程により、界面活性剤複合シリカ微粒子に含まれる界面活性剤及び疎水部含有添加物の除去と、シリカ微粒子表面への有機官能基付与とを同時に行う。なお、同時とは一つの処理で、との意味である。界面活性剤と疎水部含有添加物を除去することによりメソ孔が空隙となって形成されたメソポーラスシリカ微粒子を得ることができる。界面活性剤複合シリカ微粒子からテンプレートである界面活性剤と疎水部含有添加物を取り除くためには、界面活性剤複合シリカ微粒子をテンプレートが分解する温度で焼成することもできるが、このメソポーラス化工程においては酸の抽出によりテンプレートを除去するものである。そして、酸と、分子中にシロキサン結合を含んだ有機ケイ素化合物とを混合することによって、有機ケイ素化合物のシロキサン結合を開裂反応で活性化させ、テンプレートの除去によってシリカ表面に露出した反応性のシラノール基と有機ケイ素化合物の活性体が結合し、シリカ微粒子表面を有機官能基で修飾することが可能となる。すなわち、有機官能基を有するケイ素がシロキサン結合を介してシリカ微粒子の表面に導入されるものであり、シリル化により有機官能基が導入されるものである。この有機官能基の導入

10

20

30

40

50



により、粒子表面が被覆されるなどして、粒子の表面を酸から保護し、メソ孔が酸により破壊されるのを抑制することができ、さらに粒子間のシラノール基の縮合で生じるおそれがある粒子の凝集を抑制することが可能となる。

【0048】

分子中にシロキサン結合を含んだ有機ケイ素化合物としては、酸によって分子中のシロキサン結合が開裂するものであれば特に限定されるものではない。また、好ましくは、酸によって有機ケイ素化合物の有機官能基部分が分解されないものである。このようなシロキサン結合を含んだ有機ケイ素化合物としては、有機基としてメチル基が導入されたシリコーンオイルや、メチル基以外の有機基が導入された変性シリコーンオイルなどが挙げられる。メチル基以外の官能基としては、二つ以上の炭素原子が連結したアルキル基、アリール基、カルボキシル基、カルビノール基、アミノ基、エポキシ基、アルキレン基、メルカプト基、スルフィド基、ウレイド基、メタクリロキシ基、アクリロキシ基、スチリル基、ヒドロキシアルキル基、ポリエーテル基や、上記の官能基における炭化水素の水素をフッ素に置き換えた官能基（フルオロ化した有機基）などが挙げられる。

10

【0049】

分子中にシロキサン結合を含んだ有機ケイ素化合物は、疎水性官能基を有するものであることが好ましい形態の一つである。このとき、メソポーラス化工程により、シリカ微粒子表面に疎水性官能基を付与することが可能となる。すなわち、疎水性官能基とは、電子的な偏りの少ない極性の小さい官能基や有機官能基をフルオロ化した官能基など水に対する親和性が低い官能基であり、有機ケイ素化合物が有する疎水性官能基により、疎水性官能基を粒子表面に配置することが可能になり、その結果、疎水性分散媒や樹脂への分散性を向上することができる。疎水性官能基としては、疎水性有機官能基など、官能基内の電子的な偏りが小さい官能基や有機官能基をフルオロ化した官能基であれば特に限定されないが、アルキル基、アリール基、スチリル基、フルオロアルキル基などが挙げられる。

20

【0050】

また、分子中にシロキサン結合を含んだ有機ケイ素化合物が、親水性官能基を有するものであることも好ましい形態の一つである。このとき、メソポーラス化工程により、シリカ微粒子表面に親水基を付与することが可能となる。すなわち、親水性官能基とは、電子的な偏りの大きい極性の高い官能基など水に対する親和性が高い官能基であり、有機ケイ素化合物が有する親水性官能基により、親水性官能基を粒子表面に配置することが可能になり、その結果、親水性分散媒や樹脂への分散性を向上することができる。親水性官能基としては、官能基内の電子的な偏りが大きい極性の高い官能基などの水に対する親和性が高い官能基であれば特に限定されないが、カルボキシル基、カルビノール基、アミノ基、エポキシ基、アルキレン基、メルカプト基、スルフィド基、ウレイド基、メタクリロキシ基、アクリロキシ基、ヒドロキシアルキル基、ポリエーテル基や、極性の低い官能基の一部が上記の極性の高い官能基に置き換わったものなどが挙げられる。

30

【0051】

分子中にシロキサン結合を含んだ有機ケイ素化合物において、シロキサン結合の数は一つであることが好ましい。その場合、シロキサン結合が酸によって開裂を起こし活性化しても、開裂した活性体中での活性部は一つになるため、活性部が複数あるときに生じるおそれのある有機ケイ素化合物同士の重合を発生させる可能性を低くし、粒子表面への均一な有機官能基の被覆をより可能にすることができる。

40

【0052】

また、分子中にシロキサン結合を含んだ有機ケイ素化合物は、ヘキサメチルジシロキサンを含んでいてもよい。その場合、ヘキサメチルジシロキサンによってメチル基を粒子表面に配置することができる。ヘキサメチルジシロキサンは粒子表面に付加されるトリメチルシリル基の立体障害が小さいため、効率よく粒子表面にメチル基を導入することができる。

【0053】

また、分子中にシロキサン結合を含んだ有機ケイ素化合物は、炭素が二つ以上連結した

50

アルキル鎖を有していてもよい。その場合、炭素原子が2個以上連結したアルキル鎖が粒子表面に導入されるため、粒子間においてアルキル鎖の反発が生じることによって、分散媒や樹脂への粒子の分散性を向上することができる。なお、炭素の連結数の上限は特に制限されないが、反応系に用いやすいよう、炭素の連結数は30個以下であることが好ましい。

#### 【0054】

また、分子中にシロキサン結合を含んだ有機ケイ素化合物は、反応性の官能基を有していてもよい。その場合、粒子表面に反応性の官能基を配置することが可能となり、樹脂材料と化学結合を形成し、強固な成型体を作製することができる。反応性の官能基としては特に限定されないが、カルボキシル基、カルビノール基、アミノ基、エポキシ基、アルキレン基、メルカプト基、スルフィド基、ウレイド基、メタクリロキシ基、アクリロキシ基、ヒドロキシアルキル基などが挙げられる。

10

#### 【0055】

また、分子中にシロキサン結合を含んだ有機ケイ素化合物として、有機官能基の異なる複数の種類を用いてメソポーラス化工程を実施してもよい。異なる性質の有機官能基を混合することにより、複数種の有機官能基を微粒子表面に導入することが可能となり、メソポーラスシリカ微粒子の表面の反応性や媒質への分散性といった状態を制御することができる。また、親水性の有機官能基と疎水性の有機官能基を微粒子表面に導入することで、両親媒性の微粒子とすることができ、多様な媒質に分散することが可能となる。

#### 【0056】

20

分子中にシロキサン結合を含んだ有機ケイ素化合物と混合する酸としては、分子中にシロキサン結合を含んだ有機ケイ素化合物を開裂させる効果を有するものであればよく、例えば塩酸、硝酸、硫酸、臭化水素などを使用することができる。酸としては、界面活性剤の抽出と分子中にシロキサン結合を含んだ有機ケイ素化合物の開裂を速やかに行うために、反応液のpHが7未満となるように配合を調製することが好ましい。

#### 【0057】

酸及び分子中にシロキサン結合を含んだ有機ケイ素化合物を混合する際には適宜の溶剤を用いることが好ましい。溶剤を用いることにより、混合を行い易くすることができる。溶剤としては、親水的なシリカナノ微粒子と疎水的な分子中にシロキサン結合を含んだ有機ケイ素化合物を馴染ませるような両親媒性を有するアルコールを用いることが好ましい。

30

#### 【0058】

酸と分子中にシロキサン結合を含んだ有機ケイ素化合物による反応は、界面活性剤複合シリカ微粒子を合成反応した液体をそのまま用いて、その反応液中で実施してもよい。その場合、界面活性剤複合シリカ微粒子合成後に粒子を液から分離回収する必要がなく、分離回収工程を省くことができ、製造工程を簡略化させることができる。そして、反応後の混合液を用いて界面活性剤と疎水部含有添加物の除去と有機官能基による修飾を行うことができるので、メソポーラスシリカ微粒子の製造を簡略化させ、メソポーラスシリカ微粒子の製造効率を格段に向上させることができるものである。また、分離回収工程を含まないので、界面活性剤複合シリカ微粒子を凝集させることなく均一に反応させて、メソポーラスシリカ微粒子を微粒子の状態のままで得ることができるものである。

40

#### 【0059】

メソポーラス化工程は、例えば、酸と分子中にシロキサン結合を含んだ有機ケイ素化合物を界面活性剤複合シリカ微粒子の反応液に混合し、40～150程度の加温条件で、1分～50時間程度攪拌することによって、酸が界面活性剤をメソ孔から抽出すると同時に、酸によって分子中にシロキサン結合を含んだ有機ケイ素化合物が開裂反応を引き起こして活性化してメソ孔や粒子表面を有機官能基で修飾することができる。

#### 【0060】

ここで、界面活性剤複合シリカ微粒子が、その表面に酸と分子中にシロキサン結合を含んだ有機ケイ素化合物との混合によってシリル化されない官能基を有していても好ましい

50

。それにより、メソポーラスシリカ微粒子の表面にシリル化されない官能基が残るので、この官能基と反応する物質により容易にメソポーラスシリカ微粒子の表面を処理したり表面での化学結合を形成したりすることができる。したがって、メソポーラスシリカ微粒子とマトリクスを形成する樹脂の官能基が反応し化学結合を形成するといった表面処理反応を簡単に行うことが可能となる。このような官能基は界面活性剤複合シリカ粒子作製工程においてシリカ源に含まれることによって形成することができる。

#### 【 0 0 6 1 】

酸と分子中にシロキサン結合を含んだ有機ケイ素化合物との混合によってシリル化されない官能基としては、特に限定されるものではないが、アミノ基、エポキシ基、ビニル基、イソシアネート基、メルカプト基、スルフィド基、ウレイド基、メタクリロキシ基、アクリロキシ基、スチリル基などが好ましい。

10

#### 【 0 0 6 2 】

メソポーラス化工程により作製されたメソポーラス微粒子は、遠心分離やろ過などによって回収した後に媒質に分散したり、あるいは透析などによって媒質交換したりすることによって、分散液や組成物、成型物に用いることができる。

#### 【 0 0 6 3 】

##### [ メソポーラスシリカ微粒子 ]

メソポーラスシリカ微粒子は、上記方法によって得られるものであり、その粒子径が 100 nm 以下であることが好ましい。それにより、低屈折率 (Low - n)、低誘電率 (Low - k)、低熱伝導率が求められるデバイス構造に組み込むことが容易になり、デバイス内に微粒子を高密度に充填することが可能となる。メソポーラスシリカ微粒子の粒子径がこの範囲より大きいと高充填できなくなるおそれがある。メソポーラスシリカ微粒子の粒子径の下限は実質的に 10 nm である。粒子径は好ましくは、20 ~ 70 nm である。

20

#### 【 0 0 6 4 】

メソ孔は孔径が 3 . 5 nm 以上であることが好ましく、またメソポーラス微粒子中に複数のメソ孔が等間隔で粒子内部に配置して形成されていることが好ましい。それにより、メソポーラス微粒子を含む組成物を成型した際に、メソ孔が等間隔に配置していることで、メソ孔が偏在している場合のように強度が弱くなったりすることがなく、強度を均一に維持しつつ、十分な高空隙率化が実現できるものである。メソ孔の孔径が 3 . 5 nm 未満になると十分な空隙が得られないおそれがある。また、メソ孔の孔径は 10 nm 以下であることが好ましい。メソ孔の孔径がそれよりも大きくなると、空隙が大きくなりすぎて粒子が壊れやすくなってしまい成型物の強度が弱くなるおそれがある。メソ孔の孔径は好ましくは 4 . 0 nm 以上である。なお、等間隔とは完全に等間隔であることを要するものではなく、TEM 観察等を行った場合に実質的に等間隔と認められるものであればよい。

30

#### 【 0 0 6 5 】

また、メソポーラスシリカ微粒子は、粒子内部にメソ孔を備えると共に、粒子表面に複数の凸状部を備えているものであることが好ましい。メソ孔は、メソポーラスシリカ微粒子が通常、備えている細孔であり、それによりシリカ微粒子が多孔質の粒子となって低屈折率や低誘電率を発揮する材料になるが、メソ孔に加えて凸状部を備えていることによっ

40

#### 【 0 0 6 6 】

凸状部は、粒子の表面に粒子成分の一部が突出して形成されたものであり、メソ孔を形成する壁面とは異なる壁面で凸状部の側面が形成されているものである。凸状部の形状としては、先端が面状となって突出した形状であってもよいし、先端が点状や線状となって突出した形状であってもよい。すなわち、円柱状、角柱状、円錐状、角錐状など、粒子表面で突出するのであれば、適宜の形状にすることができる。高空隙化をするためには凸状部は複数存在することが好ましい。複数の凸状部は、粒子の表面の一部に形成されてもよいし、表面全体に形成されてもよいが、高空隙化のためには表面全体に形成されていることが好ましい。さらに表面全体に等間隔で凸状部が形成されていることが好ましい。ここ

50

で、凸状部の壁面と外部に開口するメソ孔の壁面とは、連続した壁面であってもよいし、不連続であってもよい。連続している場合には、壁面の傾斜角度が変化したり材料特性が変化したりするなどメソ孔と凸状部との境界が判別できることが好ましい。それにより、単にメソ孔の孔径を大きくしたりメソ孔の深さを深くしたりするだけでは得られない高空隙化の効果が得られるものである。

#### 【0067】

凸状部の突出高さは1 nm以上30 nm以下であることが好ましい。凸状部の突出する高さがこの範囲になることにより、凸状部の絡み合いを生じやすくすることができ、成型物に高密度で充填して凸状部同士を接触させて高空隙化させると共に強度を高めることができるものである。凸状部の突出高さが1 nm未満になると凸状部同士の絡み合いが起きにくくなるおそれがある。一方、凸状部の突出高さが30 nmを超えると凸状部が構造的に微粒子の充填を妨害して微粒子を高密度で充填することができなくなるおそれがある。特に粒子径が100 nm以下になった粒子において凸状部の突出高さが上記の範囲になれば、高空隙化と高強度化をさらに向上することができる。

10

#### 【0068】

凸状部は、有機化合物、無機酸化物、金属化合物又はそれらの複合物により形成されることが好ましく、特にケイ素酸化物を主成分として形成されていることが好ましい。メソポーラスシリカ微粒子はシリカ（二酸化ケイ素などのケイ素酸化物）を主成分として形成されるものであるが、凸状部が主にケイ素酸化物で形成されていることにより、凸状部の材質強度をメソポーラスシリカ微粒子本体の材質強度に近づけることができる。そのため、成型時にメソポーラスシリカ微粒子の凸状部の絡み合いが生じたときも、凸状部が圧壊するなどの構造破壊を抑制することができ、成型後の高空隙性を発現しやすくする。

20

#### 【0069】

このように、メソポーラス微粒子が、微粒子内部にメソ孔を備えるのに加えて、微粒子の表面にメソ孔とは異なる壁面を有する凸状部を備えた構造になることにより、メソポーラスシリカ微粒子をマトリックス成分の樹脂と高密度に複合化した際、すなわちメソポーラスシリカ微粒子をマトリックス中に高密度で配置するようにした際に、メソポーラスシリカ微粒子の凸状部が、隣り合うメソポーラスシリカ微粒子の凸状部に絡み合うこととなる。このとき、凸状部と凸状部が接触して、粒子間にメソ孔の空隙とは異なる微細な空孔を新たに形成する。また、この凸状部と凸状部の接触は、複数のメソポーラスシリカ微粒子を接触させて連結する。それにより、成型物を高空隙化することができると共に高強度化することができるものである。

30

#### 【0070】

メソポーラスシリカ微粒子に凸状部を形成する方法としては特に限定されるものではないが、上記のメソポーラスシリカ微粒子の製造方法において、疎水部含有添加物としてトリメチルベンゼンなどを用いることにより粒子表面に凸状構造を形成することができる。これは、トリメチルベンゼンは容易にミセルに取り込まれてミセル体積を効率よく増大させるとともに、加水分解反応時に粒子最外層のシリカのメソ孔壁が拡大したミセルの作用により開裂することによって粒子表面に凸状構造が形成されるためであると推測される。

#### 【0071】

メソポーラスシリカ微粒子はその表面が有機官能基で修飾されたものである。この有機官能基は、前述のメソポーラス化工程で用いる有機ケイ素化合物により導入されるものである。有機官能基の導入により分散性や反応性などの機能性を高めることができる。

40

#### 【0072】

メソポーラスシリカ微粒子表面を修飾する有機官能基としては、疎水性の官能基であることが好ましい。それにより、分散液においては溶媒中への分散性が向上し、また組成物においては樹脂中への分散性が向上する。したがって、粒子が均一に分散した成型物を得ることができるものである。また、上記のようにメソポーラスシリカ微粒子が凸状部を備えている場合、粒子の表面積が増大しているため、分散液などの中で絡み合うとシラノール（Si-OH）基同士で縮合して凝集が起こりやすくなっている。しかし、粒子表面を

50

疎水化することによって凝集を抑制することができ、分散性を向上することができるものである。また、高密度で成型する場合、成型中や成型後に、水分がメソ孔や空孔に侵入して品質劣化するおそれがある。しかし、疎水性の官能基が水分吸着を防ぐので、高品質な成型物を得ることができるものである。

【0073】

疎水性の官能基としては、特に限定されるものではないが、メチル基、エチル基、ブチル基などのアルキル基、フェニル基などの芳香族基といった疎水性の有機基や、それらのフッ素置換体などを挙げることができる。好ましくは、これら疎水性の官能基がメソ孔及び凸状部の表面に亘って配置される。それにより、疎水性を効果的に高めて分散性を向上することができる。

10

【0074】

また、メソポーラスシリカ微粒子表面を修飾する有機官能基が親水性官能基であってもよい。その場合、極性の高い溶媒での分散性を向上することができ、極性の高い溶媒や樹脂を用いて粒子が均一に分散した組成物や成型物を得ることができるものである。

【0075】

また、メソポーラスシリカ微粒子はその粒子表面に反応性の官能基を備えることが好ましい。反応性の官能基とは主にマトリクス形成樹脂と反応する官能基である。それにより、マトリクスを形成する樹脂と微粒子の官能基が反応して化学結合を形成することができるので、成型物の強度を向上することができる。また、メソポーラスシリカ微粒子が凸状部を有している場合、凸状部によってメソポーラスシリカ微粒子の表面積が増大されており、この表面積が増大されたメソポーラスシリカ微粒子に樹脂が数多く接触して化学結合を形成する。したがって、化学結合の量が増大し、樹脂と粒子とがより強固に密着して強度を向上することができるものである。

20

【0076】

反応性の官能基としては、特に限定されるものではないが、アミノ基、エポキシ基、ビニル基、イソシアネート基、メルカプト基、スルフィド基、ウレイド基、メタクリロキシ基、アクリロキシ基、スチリル基などが好ましい。これらの官能基によれば、樹脂と化学結合を形成して密着性を高めることができるものである。

【0077】

〔分散液、組成物、成型物〕

30

メソポーラスシリカ微粒子分散液は、上記のメソポーラスシリカ微粒子を媒質に分散することにより調製することができる。このメソポーラスシリカ微粒子分散液は、メソポーラスシリカ微粒子が媒質中に均一に分散するため、低屈折率（Low - n）、低誘電率（Low - k）、低熱伝導率の機能を有する添加剤を容易に得ることができるものである。

【0078】

分散液に用いる媒質としては、特に限定されるものではないが、例えば、メタノール、エタノール、n - プロパノール、イソプロパノール、n - ブタノール、イソブタノール、t - ブチルアルコール等のアルコール類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキササン等のエーテル類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭素類などを挙げることができる。

40

【0079】

メソポーラスシリカ微粒子含有組成物は、上記のメソポーラスシリカ微粒子をマトリクス形成材料中に含有させることにより得ることができる。このメソポーラスシリカ微粒子含有組成物は、低屈折率（Low - n）、低誘電率（Low - k）、低熱伝導率の機能を有する成型物を容易に製造できるものである。そして、組成物においてはメソポーラスシリカ微粒子がマトリクス形成材料中で均一に分散されるために均一な成型物を製造することが可能となる。

【0080】

50

マトリクス形成材料としては、メソポーラスシリカ微粒子の分散性を損なわないものであれば特に限定されるものではないが、例えば、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、フッ素樹脂、シリコーン樹脂、ブチラル樹脂、フェノール樹脂、酢酸ビニル樹脂を挙げることができ、これらは紫外線硬化樹脂、熱硬化樹脂、電子線硬化樹脂、エマルジョン樹脂、水溶性樹脂、親水性樹脂、これら樹脂の混合物、さらにはこれら樹脂の共重合体や変性体、さらにアルコキシシラン等の加水分解性有機珪素化合物等であってもよい。組成物には必要に応じて、添加物を加えてもよい。添加物は発光材料、導電材料、発色材料、蛍光材料、粘度調整材料、樹脂硬化剤、樹脂硬化促進剤などが挙げられる。

【0081】

10

メソポーラスシリカ微粒子含有成型物は、上記のメソポーラスシリカ微粒子含有組成物を用いて成型して得ることができる。それにより、低屈折率（Low - n）、低誘電率（Low - k）、低熱伝導率の機能を有する成型物を得ることが可能となる。また、メソポーラスシリカ微粒子は分散性がよいので、成型物中のメソポーラスシリカ微粒子はマトリクスの中で均一に配置され、性能のばらつきが少ない成型物を得ることができる。

【0082】

メソポーラスシリカ微粒子を含有した成型物を作製する方法としては、メソポーラスシリカ微粒子を含有した組成物を任意の形状に加工できればよく、その方法は限定されるものではないが、印刷やコーティング、押し出し成型、真空成型、射出成型、積層成型、トランスファー成型、発泡成型などを用いることができる。

20

【0083】

さらに基板の表面にコーティングする場合は、その方法は特に限定されるものではないが、例えば、刷毛塗り、スプレーコート、浸漬（ディッピング、ディップコート）、ロールコート、フローコート、カーテンコート、ナイフコート、スピンコート、テーブルコート、シートコート、枚葉コート、ダイコート、バーコート、ドクターブレード等の通常の各種塗装方法を選択することができる。また固体を任意の形状に加工するために、切削やエッチングなどの方法を用いることもできる。

【0084】

成型物にあっては、メソポーラスシリカ微粒子がマトリクス形成材料と化学的な結合を有していることが好ましい。それにより、メソポーラスシリカ微粒子と樹脂とをより強固に密着することができる。さらにメソポーラスシリカ微粒子に凸状部を有していれば表面積が増大した微粒子の表面で数多くの化学結合を形成してマトリックス中にメソポーラスシリカを配置することができるため、メソポーラスシリカ微粒子と樹脂とをより強固に密着することができ、成型物の強度をさらに向上することができる。

30

【0085】

化学結合の構造としては、メソポーラスシリカ微粒子とマトリクス形成材料とが両者の表面で化学結合するような官能基であれば、特に限定されないが、一方がアミノ基を有していれば、他方がイソシアネート基、エポキシ基、ビニル基、カルボニル基、Si - H基などを有することが好ましく、その場合、容易に化学反応して化学結合を形成することができる。

40

【0086】

またメソポーラスシリカ微粒子に凸状部を有している場合、成型物において、メソポーラスシリカ微粒子が連結していることが好ましい。すなわち、複数のメソポーラスシリカ微粒子が表面で接触して連結しているような状態である。それにより、粒子間に凸状部の絡み合いによって空孔を形成することができると共に強度を維持することができるので、成型物を高空隙化することができる。その際、微粒子が成型物中に10体積%以上含まれていれば、凸状部の絡み合いが起きやすくなるので好ましい。ただし、微粒子が占める体積率が80体積%を超えるとマトリクス形成材料の量が極端に少なくなるので、樹脂と微粒子の結合による十分な複合化が困難になり成型物の強度が低下してしまうおそれがあるので、微粒子の体積率は80体積%以下が好ましい。

50

## 【0087】

メソポーラスシリカ微粒子の連結は好ましくは化学結合を介してされているものである。それにより、粒子間に凸状部の絡み合いによって空孔を形成することができると共に、化学結合で成型物の強度を向上することができるので、高空隙化と高強度化が両立した成型物を得ることができる。その際、微粒子表面の官能基の化学反応によって化学結合が形成される。官能基の種類や反応の種類は特に限定されるものではないが、上述のような反応性の官能基を用いてもよい。

## 【0088】

成型物にあっては、高透明性、低誘電性、低屈折性、低熱伝導性のいずれか一つあるいは二つ以上の機能を発現することが好ましい。成型物が高透明性、低誘電性、低屈折性、低熱伝導性を発現することにより、高品質なデバイスを製造することができる。また、これらの性能が二つ以上発現すれば、多機能性を有する成型物を得ることができるので、多機能性が要求されるデバイスを製造することができる。すなわち、メソポーラスシリカ微粒子含有成型物は、均一性に優れ、高透明性、低屈折率（Low-n）、低誘電率（Low-k）、低熱伝導率の性能を有するものである。

## 【実施例】

## 【0089】

次に、本発明を実施例によって具体的に説明する。

## 【0090】

[メソポーラスシリカ微粒子の作製]

(実施例1)

界面活性剤複合シリカ微粒子の合成：

冷却管、攪拌機、温度計を取り付けたセパラブルフラスコに、 $H_2O$ ：120 g、25% $NH_3$ 水溶液：5.4 g、エチレングリコール：20 g、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド（CTAB）：1.2 g、1,3,5-トリイソプロピルベンゼン（TIPB）：13.43g（物質質量比TIPB/CTAB=20）、TEOS：1.29 g、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン：0.23 gを混合し、60℃で4時間攪拌することで、界面活性剤複合シリカ微粒子を作製した。

## 【0091】

メソポーラス化工程及び分散液の作製：

イソプロパノール：30 g、5N-HCl：60 g、ヘキサメチルジシロキサン：26 gを混合し、72℃で攪拌しておき、上記の界面活性剤複合シリカ微粒子の合成反応液を添加し、30分間攪拌・還流した。以上の操作により、界面活性剤複合シリカ微粒子から界面活性剤及び疎水部含有添加物が抽出され、粒子表面がトリメチルシリル化されたメソポーラスシリカ微粒子を得た。

## 【0092】

トリメチルシリル化後の溶液を20,000rpm、20分間で遠心分離後、液を除去した。沈殿した固相にエタノールを加え、振とう機で粒子をエタノール中で振とうすることでメソポーラスシリカ微粒子を洗浄した。20,000rpm、20分間で遠心分離し、液を除去しメソポーラスシリカ微粒子を得た。

## 【0093】

作製したメソポーラスシリカ微粒子0.2 gにイソプロパノール3.8gを加えて、振とう機で再分散させたとこ、イソプロパノールに分散したメソポーラスシリカ微粒子を得た。TEM観察によるとメソポーラスシリカ微粒子の粒子径は、約60 nmであった。この分散液は3ヶ月経ても沈降せず分散性が保持されていることが確認された。

## 【0094】

(実施例2)

1,3,5-トリイソプロピルベンゼン（TIPB）：13.43g（物質質量比TIPB/CTAB=20）を1,3,5-トリメチルベンゼン（TMB）：1.58g（物質質量比TMB/CTAB=4）とした以外は、実施例1と同じ条件で界面活性剤複合シリカ微粒子を作製し、テンプレート（界面活性剤と疎水部含有添加物）を抽出し、表面をトリメチルシリル化したメソポーラスシリカ微粒子を得た。そ

して、実施例 1 と同じ条件で粒子を洗浄して、イソプロパノールに分散したところ 3 ヶ月経ても沈降せず分散性が保持されていることが確認された。TEM 観察によるとメソポーラスシリカ微粒子の粒子径は、約 50 nm であった。

【 0 0 9 5 】

( 実施例 3 )

エチレングリコールを混合しない以外は実施例 2 と同じ条件で、界面活性剤複合シリカ微粒子合成液を作製し、つづいてテンプレート ( 界面活性剤と疎水部含有添加物 ) を抽出し、粒子表面がトリメチルシリル化されたメソポーラスシリカ微粒子を得た。そして、実施例 1 と同じ条件で粒子を洗浄して、イソプロパノールに分散したところ 3 ヶ月経ても沈降せず分散性が保持されていることが確認された。TEM 観察によるとメソポーラスシリカ微粒子の粒子径は、約 60 nm であった。

10

【 0 0 9 6 】

( 実施例 4 )

メソポーラス化工程においてヘキサメチルジシロキサン : 26g の代わりにヘキサエチルジシロキサン 39.3 g とした以外は実施例 2 と同じ条件で、界面活性剤複合シリカ微粒子合成液を作製し、つづいてテンプレートを抽出し、メソポーラスシリカ微粒子を得た。そして、イソプロパノールを 1 - ブタノールとした以外は実施例 1 と同じ条件で、メソポーラスシリカ微粒子を洗浄し、1 - ブタノールに分散したところ、3 ヶ月経ても沈降せず分散性が保持されていることが確認された。

【 0 0 9 7 】

20

( 実施例 5 )

メソポーラス化工程においてヘキサメチルジシロキサン : 26g の代わりに 1 , 3 - n - オクチルテトラメチルジシロキサン : 57.4 g とした以外は実施例 2 と同じ条件で、界面活性剤複合シリカ微粒子合成液を作製し、つづいてテンプレートを抽出し、メソポーラスシリカ微粒子を得た。そして、イソプロパノールを 1 - ブタノールとした以外は実施例 1 と同じ条件で、メソポーラスシリカ微粒子を洗浄し、1 - ブタノールに分散したところ、3 ヶ月経ても沈降せず分散性が保持されていることが確認された。

【 0 0 9 8 】

( 実施例 6 )

メソポーラス化工程においてヘキサメチルジシロキサン : 26g の代わりに 1 , 3 - ビス ( 3 - カルボキシプロピル ) テトラメチルジシロキサン : 24.5 g とヘキサメチルジシロキサン : 13g を混合したものとした以外は実施例 2 と同じ条件で、界面活性剤複合シリカ微粒子合成液を作製し、つづいてテンプレートを抽出し、メソポーラスシリカ微粒子を得た。そして、実施例 1 と同じ条件で、メソポーラスシリカ微粒子を洗浄し、イソプロパノールに分散したところ、3 ヶ月経ても沈降せず分散性が保持されていることが確認された。

30

【 0 0 9 9 】

( 実施例 7 )

メソポーラス化工程においてヘキサメチルジシロキサン : 26g の代わりにビス ( トリデカフルオロ - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラヒドロオクチル ) テトラメチルジシロキサン : 66.2 g とヘキサメチルジシロキサン : 13g を混合したものとした以外は実施例 2 と同じ条件で、界面活性剤複合シリカ微粒子合成液を作製し、つづいてテンプレートを抽出し、メソポーラスシリカ微粒子を得た。そして、実施例 1 と同じ条件で、メソポーラスシリカ微粒子を洗浄し、イソプロパノールに分散したところ、3 ヶ月経ても沈降せず分散性が保持されていることが確認された。

40

【 0 1 0 0 】

( 実施例 8 )

メソポーラス化工程においてヘキサメチルジシロキサン : 26g の代わりに 1 , 3 - ジビニルテトラメチルジシロキサン : 29.8 g とした以外は実施例 2 と同じ条件で、界面活性剤複合シリカ微粒子合成液を作製し、つづいてテンプレートを抽出し、メソポーラスシリカ微粒子を得た。そして、実施例 1 と同じ条件で、メソポーラスシリカ微粒子を洗浄し、1

50



- ブタノールに分散したところ、3ヶ月経ても沈降せず分散性が保持されていることが確認された。

【0101】

(実施例9)

メソポーラス化工工程においてヘキサメチルジシロキサン：26gの代わりに1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン：45.9gとした以外は実施例2と同じ条件で、界面活性剤複合シリカ微粒子合成液を作製し、つづいてテンプレートを抽出し、メソポーラスシリカ微粒子を得た。そして、イソプロパノールをオルトキシレンとした以外は実施例1と同じ条件で、メソポーラスシリカ微粒子を洗浄し、オルトキシレンに分散したところ、3ヶ月経ても沈降せず分散性が保持されていることが確認された。

10

【0102】

(比較例1)

界面活性剤複合シリカ微粒子の合成において、1,3,5-トリメチルベンゼンを混合しない以外は実施例2と同じ条件で、界面活性剤複合シリカ微粒子合成液を作製した。次にヘキサメチルジシロキサンを添加しない以外は実施例2と同じ条件でテンプレートを抽出した後、粒子を洗浄し、メソポーラスシリカ微粒子を得た。このメソポーラスシリカ微粒子をイソプロパノールに分散した。この分散液は3日経過後には液底面に沈降物がみられ、粒子の凝集が起こり、分散性が低下していることが確認された。またこのメソポーラスシリカ微粒子の粒子径は、約80nmであった。

【0103】

20

(比較例2)

界面活性剤複合シリカ微粒子の合成において、1,3,5-トリメチルベンゼンを混合しない以外は実施例2と同じ条件で、界面活性剤複合シリカ微粒子合成液を作製し、つづいてテンプレート抽出した後、粒子を洗浄し、表面がトリメチルシリル化されたメソポーラスシリカ微粒子を得た。このメソポーラスシリカ微粒子をイソプロパノールに分散した。メソポーラスシリカ微粒子の粒子径は、約80nmであった。

【0104】

[メソポーラスシリカ微粒子構造の比較]

実施例1～9、比較例1～2のメソポーラスシリカ微粒子を150℃で2時間加熱処理し、乾燥粉末を得て、窒素吸着測定と、X線回折測定と、FT-IR測定を実施した。

30

【0105】

(窒素吸着測定)

Autosorb-3(Quantachrome社製)を使用し、等温吸着線を計測した。BJH解析法により細孔径分布を得た。実施例1～3、比較例1～2の結果を図5に示す。グラフの分布から求められた細孔径を表1に示す。

【0106】

実施例1の粒子の細孔径のピークトップは約3.6nm、実施例2～3の粒子の細孔径のピークトップは約5nmであった。一方、比較例1～2の粒子の細孔径のピークトップは約2.5nmである。したがって、実施例の粒子の細孔径は、比較例に比べて拡大されていることが確認された。細孔容積については、実施例1～3のメソポーラスシリカ微粒子の全細孔容積は、細孔径が拡大されたほどには比較例1～2のメソポーラスシリカ微粒子の全細孔容積に比べて大きくはなっておらず、粒子が高空隙化していることが確認された。

40

【0107】

さらに、実施例2～3では、細孔径分布のピーク形状における左右の対称性が低くなっており、特にピークの右側部分(細孔径が大きい側)の細孔容積がピークの左側部分(細孔径が小さい側)に比べて大きくなっている。このような一様分布(左右対称)でない細孔分布になるのは、複数の種類の細孔が存在していることを意味しており、メソポーラスシリカ微粒子の乾燥粉末には、粒子内部における均一メソ孔以外の細孔が存在していることが確認された。このメソ孔以外の細孔とは、メソポーラスシリカ微粒子間に形成された

50

細孔であり、微粒子の表面に形成された凸状部の絡み合いで生じているものである。なお、実施例 4 ～ 9 の結果は実施例 2 とほぼ同じであった。

【 0 1 0 8 】

【表 1】

	細孔径 (nm)	細孔容積 (cc/g)
実施例1	3.6	1.5
実施例2	5.0	1.9
実施例3	4.9	1.9
比較例1	2.5	1.2
比較例2	2.6	1.3

10

【 0 1 0 9 】

( X 線回折測定 )

AXS M03X-HF ( Bruker 社製 ) を使用し、実施例及び比較例の各メソポーラスシリカ微粒子について、X 線回折測定を実施した。図 6 は、実施例 1、実施例 2 及び比較例 2 のメソポーラスシリカ微粒子の測定結果である。実施例 1 ～ 9、比較例 1 ～ 2 のメソポーラスシリカ微粒子には全てメソ孔の規則構造に起因するピークを確認した。そして、実施例 1 ～ 9 では、比較例 1 ～ 2 に比べて、ピークが低角度側にシフトしており、メソ孔拡大に伴い面間隔が増大していることが確認された。なお、実施例 4 ～ 9 の測定結果は実施例 2 とほぼ同じであった。

20

【 0 1 1 0 】

( T E M 観察 )

JEM 2000EXII ( JEOL 社製 ) にて、実施例 2 と比較例 2 のメソポーラスシリカ微粒子について微細構造を T E M 観察した。実施例 2 の T E M 像を図 1、比較例 2 の T E M 像を図 3 に示す。実施例 2 および比較例 2 において 2 次元ヘキサゴナル構造が確認され、メソ孔 B は実施例 2 が比較例 2 に比べて増大していることが確認された。さらに実施例 2 の T E M 像において、メソポーラスシリカ微粒子の表面に凸状構造となって形成された凸状部 A が存在することが確認された。

30

【 0 1 1 1 】

図 2 は、実施例 2 で観測されたメソポーラスシリカ微粒子の模式図である。図 2 ( a ) はメソ孔の開口方向から粒子を観察した様子を示しており、図 1 の粒子 P 1 に相当する。図 2 ( b ) はメソ孔の開口方向と垂直な方向から粒子を観察したものであり、図 2 ( a ) を縦方向を軸として横方向に 90° 回転させた様子を示しており、図 1 の粒子 P 2 に相当する。粒子内部のメソ孔構造も透過型顕微鏡のため観察できるので、図示のような模式図となる。この模式図の場合、メソ孔 B が粒子内を貫通しており、凸状部 A は粒子の表面から外部に向かって突出している。また、メソ孔 B は粒子内で規則的に配列している。実施例 2 のメソポーラスシリカ微粒子のメソ孔 B は円柱状で粒子を貫通しているため、図 1 の T E M 像では粒子内のメソ孔 B の開口方向により粒子の像が異なって見えているのである。なお、図 4 ( a ) 及び ( b ) に、図 3 の粒子 Q 1 及び Q 2 の模式図を示している。

40

【 0 1 1 2 】

実施例 2 においてこの凸状部の突出高さは約 5 nm であり、また凸状部は面又は線状でその厚みは約 2 nm であることが確認された。したがって、複数のメソポーラスシリカ微粒子が重なり合うと、凸状部の絡み合いが生じて、メソ孔とは異なる新たな細孔が形成されることが確認された。

【 0 1 1 3 】

( F T - I R 測定 )

F T / I R - 6 7 0 P l u s ( 日本分光社製 ) 測定装置を用いて実施例 1 ～ 9 の赤外線

50

吸収スペクトルを測定し、粒子表面の官能基を確認した。図 7 ~ 12 に、実施例 2 と実施例 4 ~ 9 で得られたメソポーラスシリカ微粒子の赤外線吸収スペクトルを示す。各スペクトルはトリメチルシリル基が導入された実施例 2 と比較できるように実施例 2 と並べて示し、それぞれのスペクトルには、特徴的な吸収を記載している。なお、実施例 1、実施例 3 は、実施例 2 とほぼ同じスペクトルが得られた。スペクトルに示すように、実施例 2 ではトリメチルシリル基が確認され、実施例 4 ではエチル基が確認され、実施例 5 では  $\text{CH}_2$  のピークの増大が確認され、実施例 6 では  $\text{C}=\text{O}$  の増大が確認され、実施例 7 では  $\text{C}-\text{F}$  が確認され、実施例 8 ではビニル基が確認され、実施例 9 ではフェニル基が確認され、分子中にシロキサン結合を含んだ有機ケイ素化合物の有機官能基に特徴的な吸収スペクトルが確認された。これにより、分子中にシロキサン結合を含んだ有機ケイ素化合物によって、各種の有機官能基を表面に有するメソポーラスシリカ微粒子が形成されたことを確認した。

10

#### 【0114】

##### [ 反射防止膜の作製 ]

##### ( 実施例 A 1 )

実施例 2 で作製したメソポーラスシリカ微粒子のイソプロパノール分散液をシリカマトリックス前駆体と混合して複合化し、ガラス基板に成膜することで反射防止膜を作製した。

#### 【0115】

シリカマトリックス前駆体としてメチルシリケートオリゴマー (MS51 (三菱化学社製)) を用いた。この溶液に、上記のメソポーラスシリカ微粒子のイソプロパノール分散液を、メソポーラスシリカ微粒子 / シリカ (縮合化合物換算) が固形分基準で 30 / 70 の質量比となるように添加し、さらに全固形分が 2.3 質量 % になるようにイソプロパノールと微量のブチルセロソルブ及び酢酸ブチルとで希釈して被膜形成用塗布液とした。

20

#### 【0116】

この被膜形成用塗布液をバーコーターを用いて最小反射率 4.34 のガラス基板に塗布し、120 で 5 分間乾燥することで厚み約 100nm の被膜 (反射防止膜) を形成した。

#### 【0117】

##### ( 実施例 A 2 )

実施例 7 で作製したメソポーラスシリカ微粒子のイソプロパノール分散液を用い、実施例 A 1 の反射防止膜の作製と同じ条件でシリカマトリックス前駆体と混合して複合化し、ガラス基板に成膜することで被膜 (反射防止膜) を作製した。

30

#### 【0118】

##### ( 比較例 A 1 )

比較例 1 で作製したメソポーラスシリカ微粒子のイソプロパノール分散液を用い、実施例 A 1 の反射防止膜の作製と同じ条件でシリカマトリックス前駆体と複合化し、ガラス基板に成膜することで被膜を作製した。

#### 【0119】

##### ( 比較例 A 2 )

比較例 2 で作製したメソポーラスシリカ微粒子のイソプロパノール分散液を用い、実施例 A 1 の反射防止膜の作製と同じ条件でシリカマトリックス前駆体と複合化し、ガラス基板に成膜することで被膜を作製した。

40

#### 【0120】

##### ( 比較例 A 3 )

実施例 A 1 の反射防止膜の作製において、メソポーラスシリカ微粒子のイソプロパノール分散液の代わりに、中空シリカのイソプロパノール分散ゾル (固形分 20%、平均一次粒子径約 60nm、外郭厚み約 10nm、触媒化成工業社製) を用いて、実施例 A 1 の反射防止膜の作製と同じ条件でシリカマトリックス前駆体と複合化し、ガラス基板に成膜することで被膜を作製した。

#### 【0121】

50

〔反射防止膜の比較〕

実施例 A 1 及び比較例 A 1 ~ A 3 で得た被膜（複合薄膜）について、ヘーズ率、反射率、及び機械的強度を測定し、被膜の性能評価を行なった。図 1 3 は、実施例 A 1、比較例 A 2、比較例 A 3 の結果を示すグラフである。なお、比較として、メソポーラスシリカ微粒子未配合の被膜、ガラス基板の反射率の結果も併せて示す。また、表 2 にその他の結果をまとめた。

【0122】

（5°相対反射率）

分光光度計（日立製作所製「U-4100」）を使用して、波長380～800nmにおける反射率を測定し、その中で極小値を最低反射率とした。

10

【0123】

（ヘーズ）

ヘーズメータ（日本電色工業社製「NDH2000」）を使用して測定した。

【0124】

（機械的強度）

スチールウール # 0000、250 g 荷重、10 往復で反射防止膜の表面を擦り、反射防止膜に発生する傷の本数が 51 本以上の場合は「×」、11～50 本の場合は「○」、0～10 本の場合は「○」とした。

【0125】

【表 2】

20

	ヘーズ	最低反射率 (%)	機械的強度
実施例 A1	0.47	1.65	○
実施例 A2	0.35	1.55	○
比較例 A1	1.96	2.18	×
比較例 A2	0.69	2.26	○
比較例 A3	0.72	1.91	×

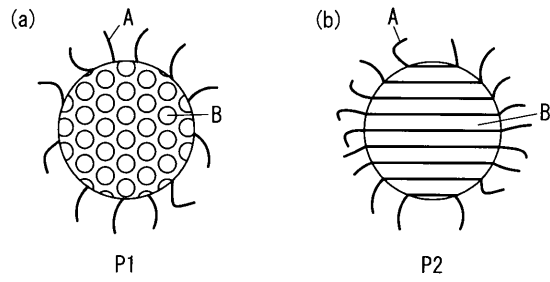
30

【0126】

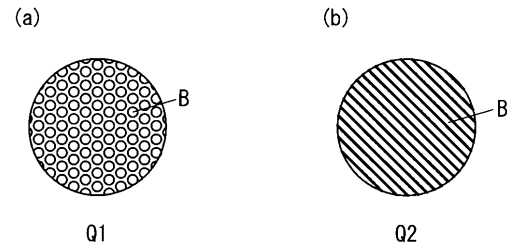
図 1 3 より、実施例 A 1 と実施例 A 2 は、可視光領域全体にわたって反射率が低く、低反射性能が優れていることが確認された。また、表 2 にみられるように、実施例 A 1 と実施例 A 2 は、メソポーラスシリカ微粒子を同じ重量比率で配合した比較例 A 1 ~ A 3 に比べて、ヘーズや反射率が最も小さく、さらに表面強度が高いことが確認された。この結果は、メソポーラスシリカ微粒子によって反射防止膜中の空隙量が増加し、低屈折率化が実現していることを示している。さらに、空隙量が多いにも拘らず機械的強度に劣化が見られないのは、粒子間の凸状部の絡みあいによるものである。また、実施例 A 1 がヘーズについて最も優れた効果を示しているのは、メソポーラスシリカ微粒子の表面にトリメチルシリル化が十分に施されて分散性が向上し、分散液中及び薄膜中で凝集が抑制されて被膜内でメソポーラスシリカ微粒子が分散して配置されたためである。実施例 A 2 が実施例 A 1 と同等のヘーズであるのは、トリデカフルオロオクチル基を有するシリル基が粒子表面に存在しているため、分散性が向上し、分散液中及び薄膜中で凝集が抑制されて被膜内でメソポーラスシリカ微粒子が分散して配置されたためである。実施例 A 2 の反射率とヘーズがわずかに実施例 A 1 の反射率よりも低くなっているのは、トリデカフルオロオクチル基が塗膜中の屈折率を低減しているためである。

40

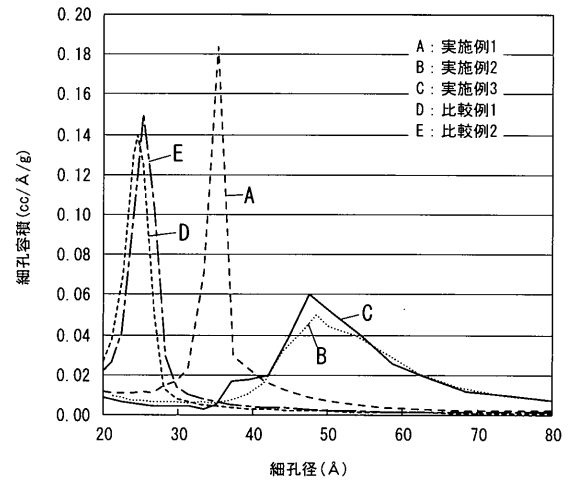
【図 2】



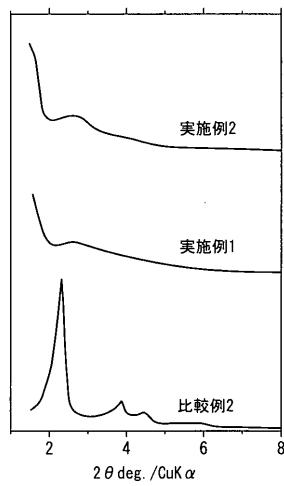
【図 4】



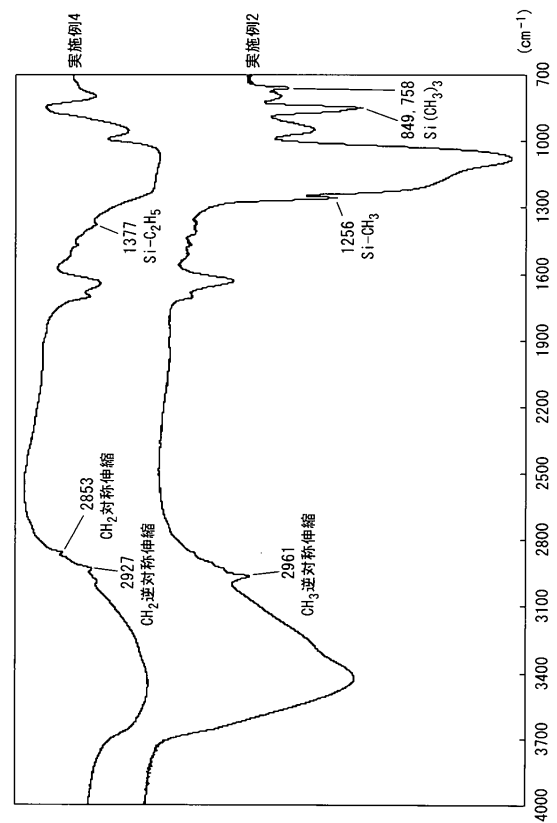
【図 5】



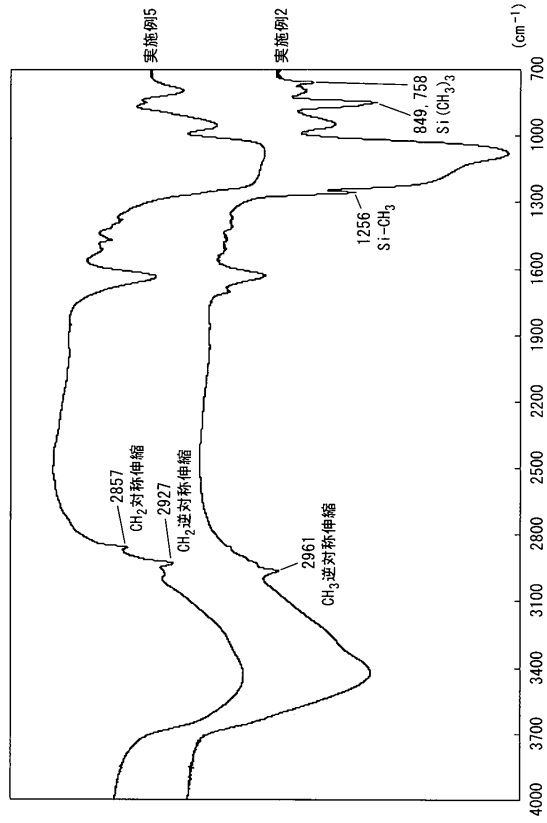
【図 6】



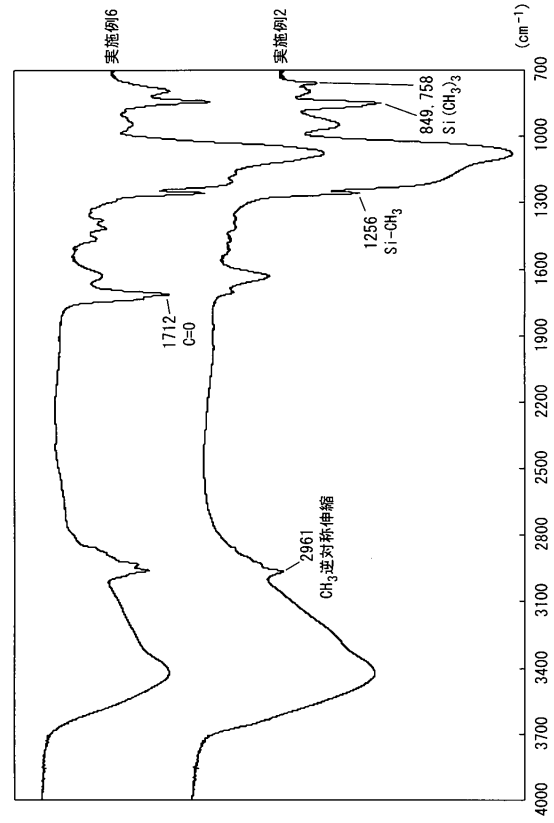
【図 7】



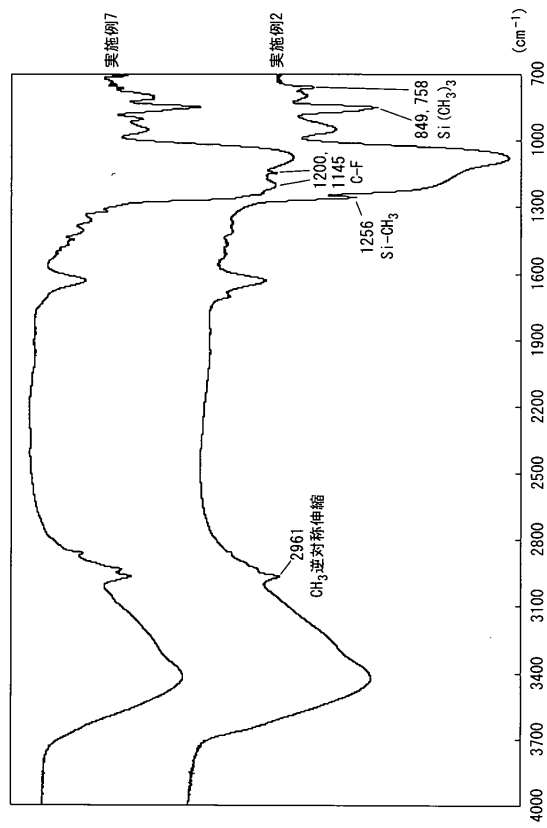
【図 8】



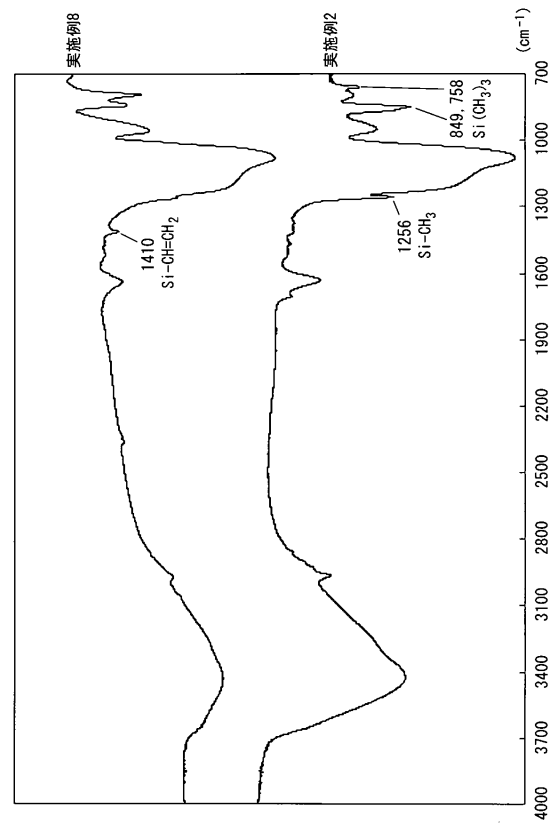
【図 9】



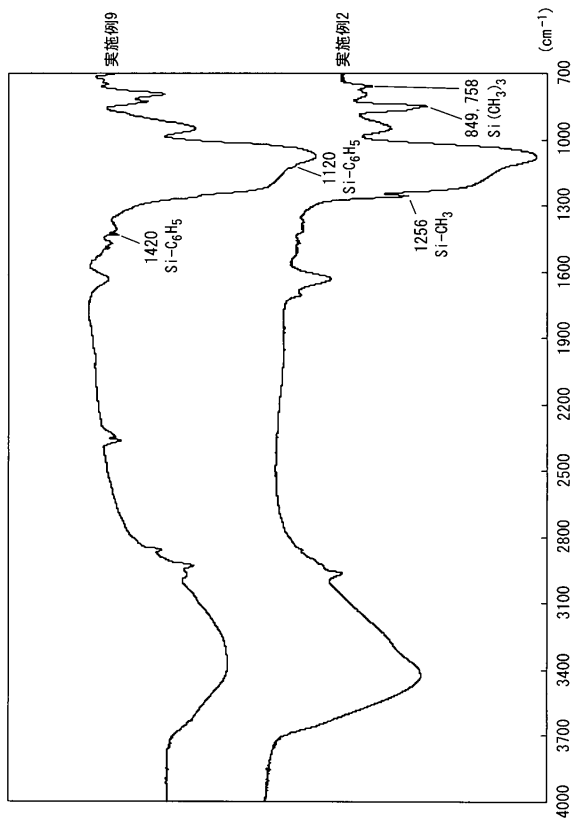
【図 10】



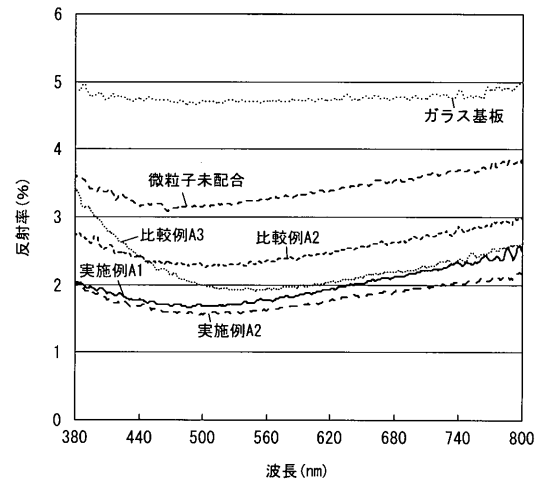
【図 11】



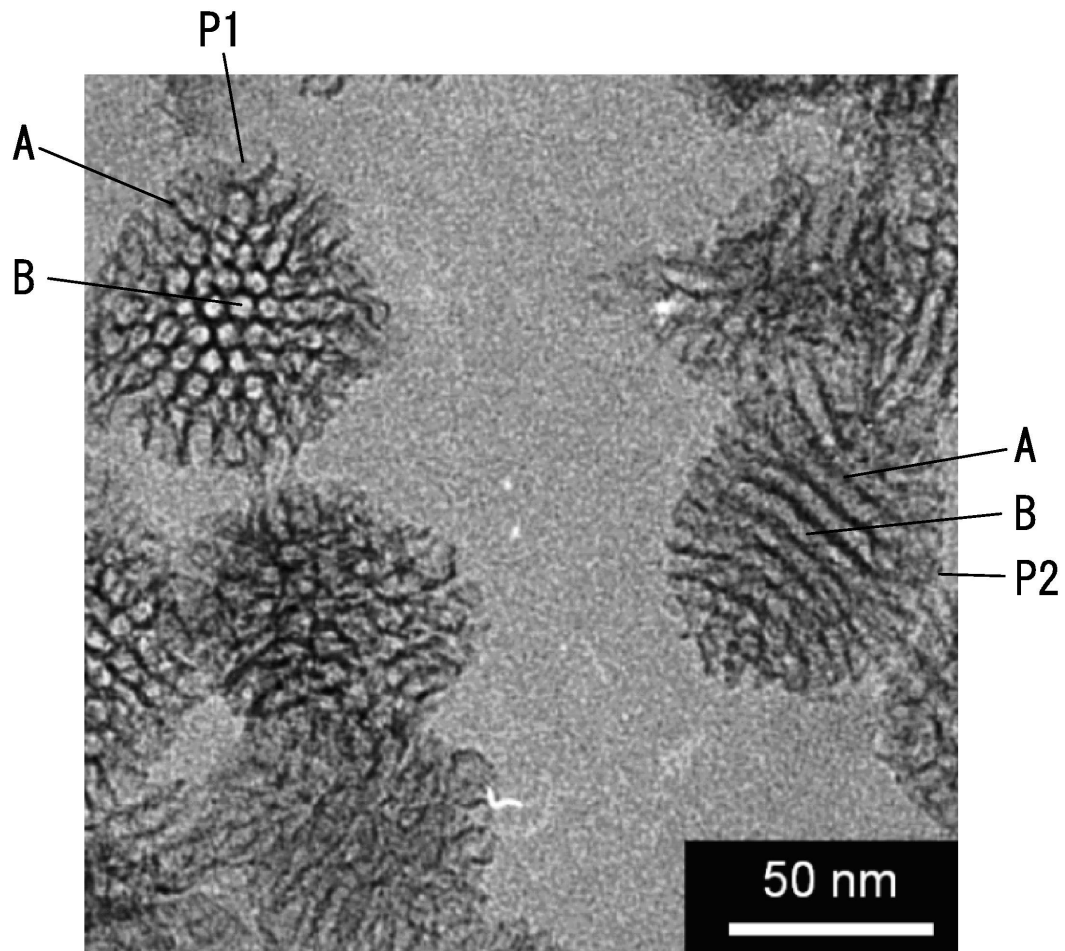
【図 12】



【図 13】

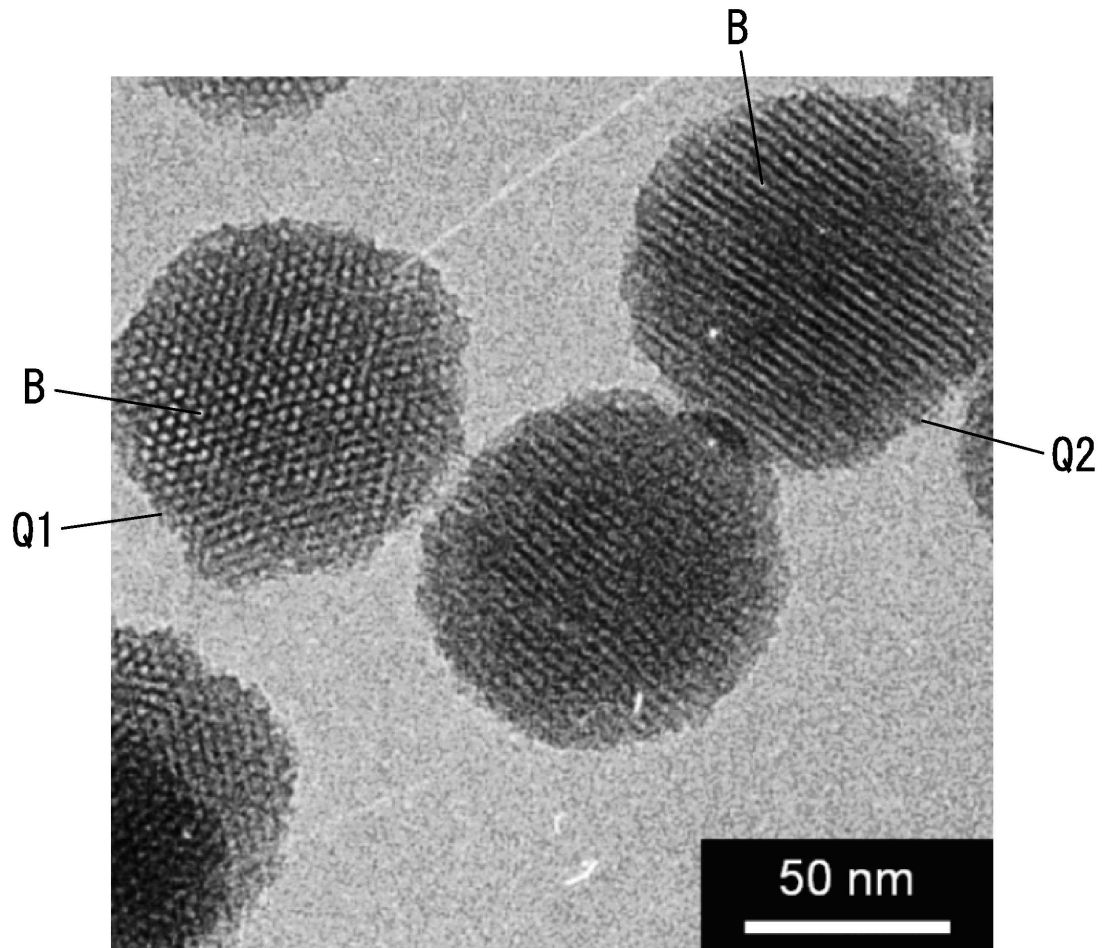


【図 1】





【図 3】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 干川 康人  
東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内
- (72)発明者 大久保 達也  
東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内
- (72)発明者 下嶋 敦  
東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内

審査官 西山 義之

(56)参考文献 特開2010-120812(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 33/20-39/54

JSTPlus(JDreamIII)