

## 《 解 説 》

## 高分散性メソポーラスシリカナノ粒子の合成と光学応用

干川 康人, 下嶋 敦, 大久保 達也

東京大学大学院工学系研究科 化学システム工学専攻

矢部 裕城, 山木 健之

パナソニック電工株式会社 先行技術開発研究所

高い空孔率を有するメソポーラスシリカナノ粒子 (MSNs) は、低誘電率 (low- $k$ ) 及び低屈折率 (low- $n$ ) 性を付与する優れたナノフィラー材料として電子・光学デバイスへの応用が期待できる。しかしながら、MSNs はその合成過程で粒子同士が凝集しやすく、単分散のナノ粒子としての利用が困難である。我々は、MSNs の前駆体であるシリカー界面活性剤複合体ナノ粒子を水系分散液中で直接トリメチルシリル化することで、界面活性剤の除去と表面の有機修飾を同時に達成し、アルコール中で高い分散性と化学的安定性を示す MSNs を調製するプロセスを開発した。この MSNs は、合成時に 1,3,5-トリメチルベンゼンを導入することで、粒子径及びメソ構造を維持したまま細孔径が 2.5 ~ 5.0 nm の範囲で制御可能であった。これらの MSNs をフィラーとしてシリカマトリックス中に分散させて得られた膜厚約 100 nm のナノ複合体薄膜は、優れた反射防止 (AR) 膜としての機能を示した。MSNs 複合ナノ薄膜の反射率は MSNs 導入量の増加、あるいはメソ孔の拡大と共に低下した。以上により、MSNs は多孔質ナノフィラーとして光学薄膜への応用が可能であることが明らかとなった。

キーワード：メソポーラスシリカナノ粒子、トリメチルシリル化、低屈折率、反射防止膜

## 1. はじめに

界面活性剤の分子集合体を鋳型として得られるメソポーラスシリカは、1990年代に報告されて以来<sup>1-3)</sup>、多くの研究者達によって広く研究され続け、その特徴を活かした多岐に渡る応用が提案されている。特に、高い空孔率に基づく優れた低誘電率 (low- $k$ )・低屈折率 (low- $n$ ) 性、熱的・機械的安定性、高い透明性から、電子・光学デバイス材料として注目を集めている<sup>4)</sup>。例えば、近年の半導体集積回路は小型化により微細化が進んだ影響で生じる配線間の信号遅延が大きな問題となっており、層間の電気

容量を下げるために low- $k$  化した絶縁材料が望まれている。Zhao ら<sup>5)</sup> はブロックコポリマーを用いた溶媒揮発プロセス<sup>6)</sup> によって、空孔率 75 %、比誘電率 1.45 ~ 2.1 のメソポーラスシリカ薄膜の合成を報告した。これは一般的に用いられているシリカ (比誘電率 4.2) やフッ素化シリカ (比誘電率 3.0 ~ 4.0)、ポーラスシリカ (比誘電率 2.0 ~ 2.4) 絶縁膜<sup>7)</sup> などと比較しても十分低く、優れた low- $k$  材料であることが分かる。また、このようなメソポーラスシリカは優れた low- $n$  特性も兼ね備えるため、光学用途としてレンズ (眼鏡や望遠鏡) やディスプレイ (薄型テレビ) などの反射防止 (Anti-Reflective; AR) 膜<sup>8,9,10)</sup> や、フォトニック結晶の光導波路<sup>11)</sup> などに用いられる高効率光取出材料への応用が期待できる。

上記の溶媒揮発プロセスは、メソポーラスシリカ薄膜合成の有力な手法の一つであるが<sup>6,10,12-14)</sup>、高品質の薄膜を再現性良く合成するには、塗布液の調

受理日：2010年7月13日

〒113-8656 文京区本郷7-3-1 東京大学大学院工学系研究科 化学システム工学専攻

E-mail: okubo@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

製条件や成膜条件の厳密な制御が求められる。また、鋳型である界面活性剤の除去には焼成や酸処理が必要であり、下地層に熱的あるいは化学的に弱い材料が存在すると悪影響を及ぼす可能性がある。そこで、あらかじめ合成したメソポーラスシリカナノ粒子 (Mesoporous Silica Nanoparticles; MSNs) をフィラーとしてマトリックス中に埋め込む方法が提案できる。この方法の利点として、(1) メソポーラスシリカの合成プロセスと成膜プロセスを分離できる、(2) MSNsはマトリックス中に埋め込まれるため閉鎖孔 (close pore) の形成が容易である、(3) 様々なマトリックス材料との複合化が可能である、などが挙げられる。本解説では、最近我々が開発したアルコール液中で高い分散性を有する球状MSNsの調製方法と、この分散液を用いて作製したMSNs-シリカ複合ナノ薄膜がAR膜として優れた性能を示すことについて詳しく解説する<sup>8)</sup>。

## 2. 高分散性メソポーラスシリカナノ粒子の調製

MSNsはその粒径、細孔形状、コロイド分散性などを様々に制御することが可能である<sup>15-26)</sup>。さらに、有機修飾によって機能化されたMSNsは、ドラックデリバリーシステムやバイオセンサー、触媒などへの応用が期待されている<sup>15,27-29)</sup>。光学用途としては、粒径15~30 nmのMSNsのエタノール分散液をスピコートして作製された膜厚650 nm、屈折率1.2の薄膜が報告されている<sup>25)</sup>。しかしながらMSNsのナノ粒子としてのサイズ特性を活かした薄膜デバイス作製の報告はない。この理由として、MSNsは凝集しやすく、単分散性を保ったままデバイスに組み込むことが困難であることが挙げられる。MSNsの凝集はシリカー界面活性剤複合体ナノ粒子 (Silica-Surfactant composite Nanoparticles; SSNs) から界面活性剤を除去する際に生じることが多い。特に焼成による除去では、粒子同士の不可逆的な凝集が避けられない。そこで、酸処理や溶媒抽出による界面活性剤の除去が試みられてきた<sup>15,24,25)</sup>。最近、透析による界面活性剤除去の有効性が示されたが<sup>26)</sup>、高い単分散性を維持したMSNs分散液の調製方法はまだ限られているのが現状である。さらに工業的に用いる場合、分散状態における長期保存性が要求されるため、MSNsの高い分散安定性だけでなく、メソポーラスシリカの吸水に伴うメソ構造の崩壊などを

防ぐ必要もある。このような要求を満たすために我々はSSNsを直接トリメチルシリル (TMS) 化することで高分散性を保持しつつ界面活性剤を除去すると同時に、化学的安定性を高めることを試みた。

### 2.1 Lentz法を用いたトリメチルシリル化によるMSNs表面疎水化

既往の報告<sup>15)</sup>に従い、SSNsの合成を行った。水、エチレングリコール、カチオン性界面活性剤であるセチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB)、25%のアンモニア水の混合液中に、テトラエトキシシラン (TEOS)、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン (APTES) を滴下し、60℃で攪拌してSSNs分散液を得た<sup>15)</sup>。なお、APTESは、将来的にポリマー樹脂と複合化したときにアンカーとなることを想定し、アミノプロピル基をシリカ骨格中に導入するために添加している。

一般に、メソポーラスシリカのシリル化には、各種クロロシランとの非水系での反応が利用されるが<sup>30-32)</sup>、本研究では、水溶液中のシリケート種のTMS化に適した手法として知られるLentz法<sup>33,34)</sup>を用いた。72℃で攪拌されたヘキサメチルジシロキサン (Hexamethyldisiloxane; HMDS)、2-プロパノール、5N塩酸からなる油水2相系にSSNsの分散液を滴下し、30分間攪拌することでSSNsの直接的なTMS化を行った。図1にLentz法を用いたSSNsのTMS化の反応スキームを示す。強酸性条件により、メソ孔内でSi-O-基と相互作用している界面活性剤がプロトンと交換され、メソ孔内から脱離する。同時に、HMDSのシロキサン結合が開裂して生成したトリメチルシラノール ( $\text{Me}_3\text{SiOH}$ ) が粒子表面およびメソ孔内部のSiOH基と反応してTMS化が進行する。TMS化によって疎水化されたMSNs (以下、TMS-MSNs) は未反応のHMDSを主成分とする油相中に分散しており (図1写真参照)、脱離した界面活性剤などを含む水相 (廃液) と容易に分離できる。油相の遠心分離により得た沈殿物を洗浄するために、エタノールに再分散・遠心分離を繰り返し、最終的にTMS-MSNsをゲル状の沈殿物として得た。TMS-MSNsはエタノール、2-プロパノール、1-ブタノール、1-ヘキサノールなどのアルコールに分散可能であり、図2に示したように、長期間に渡り沈殿せずに分散性が保たれていることを確認している。

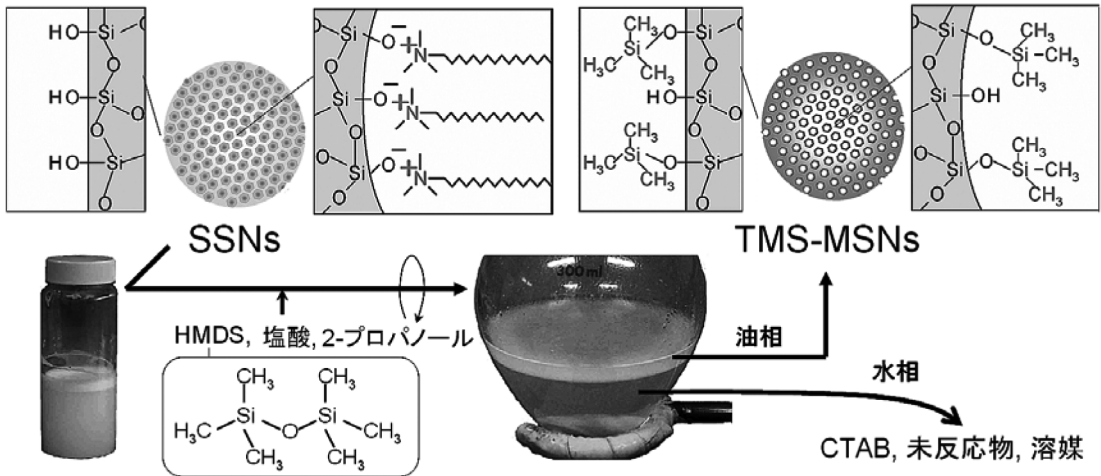


図1 Lentz法<sup>33)</sup>を用いたメソポーラスシリカナノ粒子(MSNs)のトリメチルシリル (TMS) 化

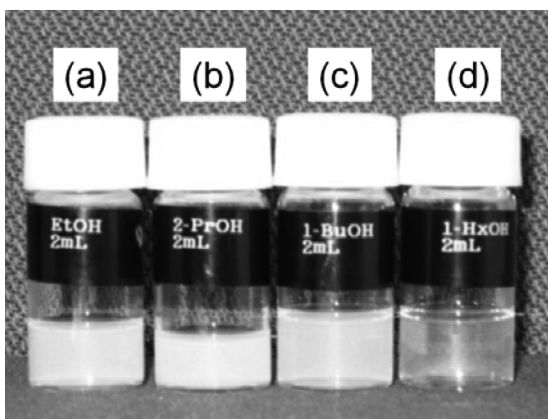


図2 各種アルコール溶媒に分散後1年経過したTMS-MSNs分散液 (a) エタノール, (b) 2-プロパノール, (c) 1-ブタノール, (d) 1-ヘキサノール.

## 2.2 TMS-MSNsの分散安定性

分散媒 (水, またはアルコール) を揮発させて得られた粉末状SSNsとTMS-MSNsのFT-IR及び固体<sup>13</sup>C CP/MAS NMR測定により, Lentz処理に伴う界面活性剤の除去が確認された (図未掲載)。図3にSSNsとMSNs粉末の固体<sup>29</sup>Si MAS NMRスペクトルを示す。TMS-MSNsはシリカ骨格によるQ<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup>シグナル (Q<sup>n</sup>: Si(OSi)<sub>n</sub>(OHあるいはO<sup>-</sup>)<sub>4-n</sub>), アミノプロピル基によるT<sup>3</sup>シグナル (CSi(OSi)<sub>3</sub>), そしてTMS基によるM<sup>1</sup>シグナル (≡SiOSiMe<sub>3</sub>)を示したことから, TMS化の進行が確認された。Q<sup>n</sup>

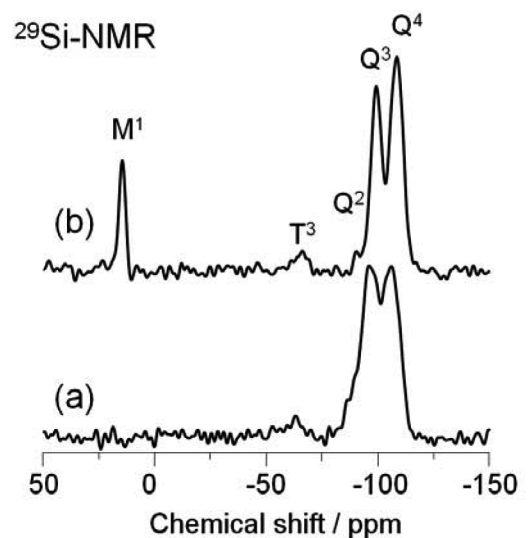


図3 (a) TMS化前のシリカー界面活性剤複合体ナノ粒子 (SSNs) と (b) TMS-MSNsの固体<sup>29</sup>Si MAS NMRスペクトル.

に対するM<sup>1</sup>シグナルの強度比 (M<sup>1</sup>/(Q<sup>2</sup>+Q<sup>3</sup>+Q<sup>4</sup>))で表されるTMS基の修飾率は約19%であり, これはTMS-MSNsの粒子径を80 nm, シラノール基密度を3 SiOH/nm<sup>2</sup>と仮定したとき, 粒子の外表面のみが修飾された場合の値 (約2%) よりも大幅に大きい。従ってTMS基は外表面のみならず, メソ孔内部まで修飾されていることが示唆される。TMS基の修飾量は, 反応時間を増減することである程度調

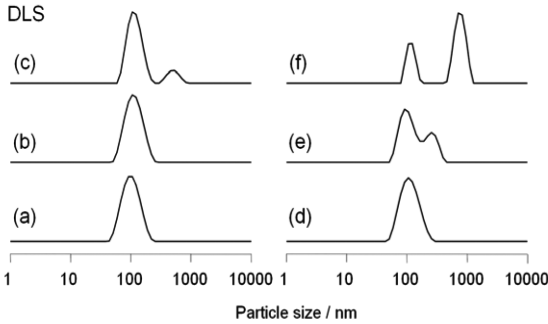


図4 [左] 2-プロパノール中に分散させたTMS-MSNsの動的散乱による粒径分布；(a) 乾燥せずに分散，(b) 乾燥5日後再分散，(c) 乾燥40日後再分散。[右] TMS化せずに酸処理で界面活性剤を除去して得られたMSNsの2-プロパノール分散液の動的散乱による粒径分布；(d) 乾燥せずに分散，(e) 乾燥4日後再分散，(f) 乾燥28日後再分散。

整可能である。例えば、反応時間を30分から6時間まで長くしたときのTMS基の修飾率は約26%となった。

TMS-MSNsの分散安定性を確認するため、乾燥を経ずに2-プロパノールに分散した場合と、乾燥5日及び40日経過後に2-プロパノールに再分散させた場合の粒子の分散状態を動的散乱(DLS)によって調べた。図4(a)より、TMS-MSNs分散液は100 nm付近で単分散していることが分かる。乾燥した粉末については、一部は分散せずに沈殿として残ったが、乾燥5日後に再分散させた粒子については、沈殿を取り除いた液中では単分散性が保たれていた(図4(b))。しかしながら、乾燥40日後では、数百ナノメートルサイズの凝集体の存在を示すピークも観測された。これは、未修飾のシラノール基同士が縮合し一部の粒子が不可逆的に凝集したためと考えられる(図5(c))。比較のために、TMS化せず、酸処理により界面活性剤を除去して得られたMSNsについて、乾燥を経ずに調製した2-プロパノール分散液と、乾燥4日及び28日経過後に再分散させた分散液の粒径分布を図4(d)～(f)に示す。この場合は、乾燥によってTMS-MSNsと比較して明らかに粒子の凝集が進んでいることがわかる(図5(e),(f))。以上により、MSNsのTMS化は粒子の凝集を抑制し、分散性の向上に大きく寄与していることが示された。

図5にTMS-MSNsと酸処理によって得られた

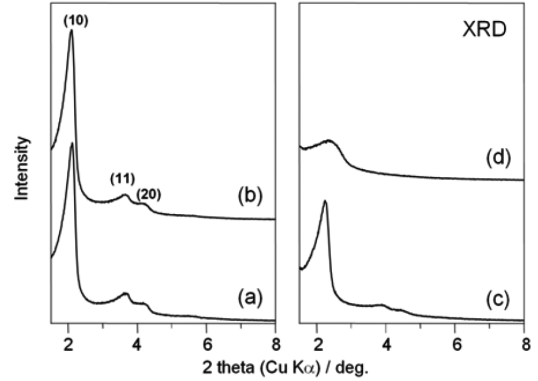


図5 (a) 乾燥直後のTMS-MSNs，(b) 乾燥28日後のTMS-MSNs，(c) 乾燥直後のMSNs(酸処理により界面活性剤除去)，(d) 乾燥21日後のMSNsのXRDパターン。

MSNs粉末のXRD測定結果を示す。TMS-MSNsについては、合成直後と乾燥28日後のどちらもほぼ同じ強度で、2次元ヘキサゴナル( $p6mm$ )構造に帰属される(10),(11),(20)のピークが確認される。一方、TMS化していないMSNsは時間経過に伴い明らかにピーク強度が低下しており、空気中の水分によりシリカ骨格の再配列が進んだことが示唆される。以上のように、TMS-MSNsは高い分散性だけでなくメソ構造の安定性も兼ね備えており、材料としての長期的な安定性が保たれていることが示された。

### 3. メソ孔を拡大したTMS-MSNsの合成

MSNsのlow- $k$ 、low- $n$ 応用に向けてその空孔率を高めるためには、細孔壁厚一定のままメソ孔径を拡大させればよい。本研究では、SSNs合成の際に1,3,5-トリメチルベンゼン(TMB)を添加し<sup>35)</sup>、鑄型ミセルサイズの拡大によるメソ孔拡大について検討した。

図6[左]にTMB/CTAB=0, 2, 4の各条件で得られたTMS-MSNsのXRD測定結果を示す。二次元ヘキサゴナル構造の(10)面の面間隔( $d_{10}$ )は、TMBを添加しない場合は3.9 nmであったが、TMB添加により拡大し、TMB/CTAB=2, 4のとき、それぞれ5.0 nm, 5.9 nmとなった。図6[中央, 右]にこれらの各試料の走査型電子顕微鏡(SEM)像と透過型電子顕微鏡(TEM)像を示す。粒子サイズは40～80 nmであり、TMBを加えてもほとんど変化していない。また、いずれの試料においても、規則

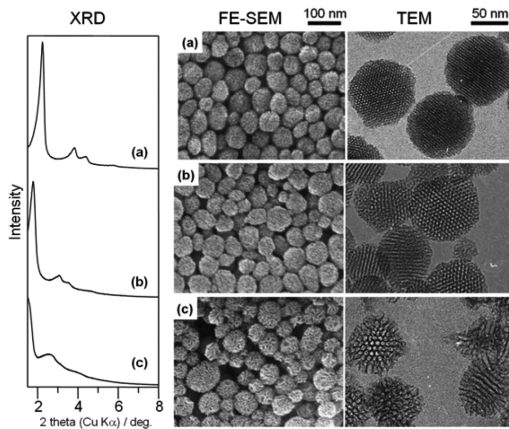


図6 TMB/CTAB = (a) 0, (b) 2, (c) 4で調製したTMS-MSNsの [左] 粉末XRDパターン [中央] FE-SEM像 [右] TEM像。

表1 TMS-MSNsの構造パラメータ。

| TMB/CTAB ratio | $d_{10}$ spacing [nm] | BJH pore diameter [nm] | Wall thickness [nm] | BET surface area [ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ] | Pore volume [ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ] |
|----------------|-----------------------|------------------------|---------------------|---|---|
| 0              | 3.9                   | 2.5                    | 2.1                 | 943   | 1.3   |
| 2              | 5.0                   | 3.7                    | 2.3                 | 857   | 1.5   |
| 4              | 5.9                   | 5.0                    | 2.0                 | 829   | 1.9   |

的なヘキサゴナルのチャネル構造が確認されたが、TMB/CTAB = 4の場合は細孔の拡大に伴って粒子表面付近で若干不規則に開口した孔となっていることがわかった。

図7に窒素吸脱着測定の結果を示す。等温線は、IV型であり、TMBの増加に伴い、全体の吸着量が増大し、またメソ孔に起因する吸着の立ち上がりが高相対圧側にシフトしていることが分かる。BJH法によって算定された平均細孔径、細孔容積、BET比表面積、そして細孔径と $d_{10}$ 値から算出した壁厚を表1に示す。細孔径はTMB/CTAB比が0から4までの変化によって2.5 nmから5.0 nmに拡大している。一方で細孔壁の厚さは2.1 nm前後で殆ど変化していない。その結果、TMS-MSNsの細孔容積を大幅に増加させることに成功した。

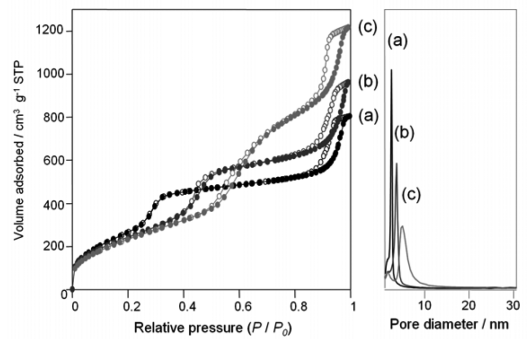


図7 TMB/CTAB = (a) 0, (b) 2, (c) 4で調製したTMS-MSNsの窒素吸脱着等温線 (●; 吸着, ○; 脱着) 及びBJH細孔径分布 (吸着側で計算)。

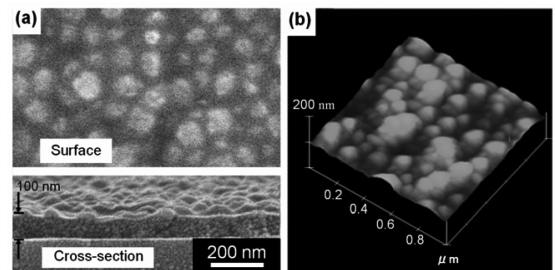


図8 30 wt%のMSNsを導入したシリカ薄膜の(a) 表面及び断面SEM像と(b) 表面AFM像。

#### 4. TMS-MSNsを用いた反射防止複合ナノ薄膜の作製

上記のTMS-MSNsをシリケート溶液中にフィラーとして導入し、ガラス基板にコーティングすることでAR薄膜を作製した。シロキサンオリゴマー (MS51; 分子量500~700,  $\text{CH}_3\text{-[O-Si(OCH}_3\text{)]}_n\text{-OCH}_3$ , 三菱化学製) を含む2-プロパノール溶液中に、TMS-MSNsの2-プロパノール分散液、0.1N硝酸を攪拌しながら加え、60℃、1時間エージング後、得られた溶液をガラス基板にバーコーターを用いてコーティングし、120℃、5分間乾燥した。なお、MS51由来の $\text{SiO}_2$ とMSNsの重量比は7:3となるように調製した。このようにして、ガラス基板と変わらない透明性と、爪で引っかく程度ではキズ付かない程度の機械的強度を有するコーティング膜が得られた。SEM像及びAFM像を図8に示す。SEM像より薄膜の厚さは約100~120 nmで、かつMSNs

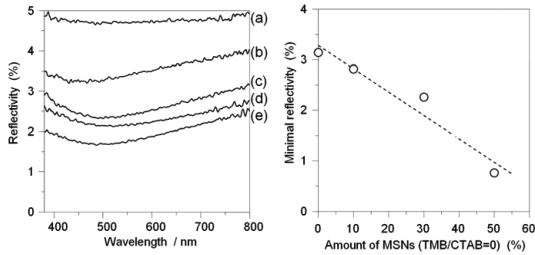


図9 [左] (a) コート無しガラス基板, (b) MS51 シリカ薄膜コート基板, TMB/CTAB = (c) 0, (d) 2, (e) 4 の TMS-MSNs 30wt% を導入したシリカ薄膜コート基板の可視光領域の反射率 [右] TMB/CTAB = 0 の TMS-MSNs のシリカ薄膜への導入量と最低反射率の関係。

がシリカマトリックス中に均一に埋め込まれていることが示された。AFM による表面マッピングから、算術平均粗さ (Ra) は 2.5 nm 程度と見積もられ、光学薄膜として十分な平滑性を有することが示された。

空気層とコーティング膜の屈折率をそれぞれ  $n_1$ ,  $n_2$  としたとき、空気中からコーティング膜に入射した光のエネルギー反射率  $R$  は、

$$R = [(n_2 - n_1) / (n_2 + n_1)]^2$$

として表される<sup>36)</sup>。空気の屈折率  $n_1 = 1.0$  であることから、エネルギー反射率  $R$  はコーティング膜の屈折率  $n_2$  が 1.0 に近づくほど小さくなる。さらに、単層のコーティング膜の AR 特性は、膜厚を  $d$ ,  $\lambda$  を入射光の波長とすると、 $d = \lambda / 4n_2$  の条件を満たしたとき、膜表面での反射光とガラス基板表面での反射光の位相が半波長分ずれることで干渉がおき、反射率が低下する。AR 膜は人間の目に最も敏感な 550 nm 付近の波長を減衰させることが望ましく、膜の屈折率  $n_2$  が 1.45 ~ 1.10 のとき、膜厚が 95 ~ 125 nm であることが求められる。図9 [左] にガラス基板、シリカ膜、および TMB/CTAB = 0, 2, 4 の TMS-MSNs より得られたナノ複合体薄膜の可視光領域の反射率を示す。シリカ膜及び MSNs - シリカナノ複合体薄膜の反射曲線は 400 ~ 600 nm の波長領域で最小値をもつことから、膜厚を制御することによって、可視光領域で特に反射率減衰効果を持っていることが示された。また、特筆すべきこととして、細孔径の大きな TMS-MSNs を導入することで、相対的な反射率が減少していることが確認された。これは、

メソ孔内部へのマトリックス (シリカ) の浸潤によって空孔率が減少することなく、複合薄膜内部に効果的に空孔が導入されていることを示唆している。さらに、図9 [右] より、マトリックス中に導入する MSNs の量を増やすことによっても反射率が低下することが示された。以上により、均一にマトリックス中に分散した TMS-MSNs は、その細孔径や導入量を変化させることでコーティング膜の屈折率を減少させることが可能であることが示された。

## 5. むすび

高い安定性と分散性を持ったメソポーラスシリカナノ粒子の合成に成功し、低屈折率ナノ薄膜の作製と反射防止膜としての応用可能性を実証した。Lentz 法を用いたトリメチルシリル化は、ナノ粒子同士の凝集を防ぎつつ、界面活性剤の除去と表面疎水化が可能である。また、得られたメソポーラスシリカは高いメソ構造規則性を維持したまま、アルコール分散液中で長期に渡って安定化した状態で保存が可能である。このようなナノフィラー材料は、優れた AR 機能を示す複合ナノ薄膜として利用できることが示された。メソポーラスシリカの合成研究はこの 20 年で大きく進展したが、実用的な利用という点では多くの課題がある<sup>37)</sup>。本報で開発した手法により、メソポーラスシリカナノ粒子に優れたハンドリング性を持たせることが可能となり、工業的な実用化へ向けて一定の成果を示すことができた。今後の研究によって、メソポーラスシリカナノ粒子の実用上の更なる可能性を追求したい。

## 謝辞

本研究はパナソニック電工との共同研究によって進められた。研究を進めるにあたり、大久保・下嶋研究室学生の野村篤朗氏 (東京大学大学院) よりサポートを頂き、また、福岡歩博士 (当時東京大学大学院・現在パナソニック電工) より有益な助言を頂いた。また、本研究の一部 (TEM 観察) は文部科学省の支援を受けて、「東京大学「超微細リソグラフィ・ナノ計測拠点」」において実施され、綱川英男氏、伊藤俊男氏のご協力を頂いた。この紙面を借りて御礼申し上げます。

## 文 献

- 1) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 988.
- 2) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710.
- 3) S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *Chem. Commun.* **1993**, 680.
- 4) F. Schüth, W. Schmidt, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 629.
- 5) D. Zhao, P. Yang, N. Melosh, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1380.
- 6) C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 579.
- 7) K. Maexa, M. R. Baklanov, D. Shamiryana, F. Iacopi, S. H. Brongersma, Z. S. Yanovitskaya, *J. Appl. Phys.* **2003**, 93, 8793.
- 8) Y. Hoshikawa, H. Yabe, A. Nomura, T. Yamaki, A. Shimojima, T. Okubo, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 12.
- 9) Y. Du, L. E. Luna, W. S. Tan, M. F. Rubner, R. E. Cohen, *ACS Nano*. **2010**, 4, 4308.
- 10) 福崎 僚三, 辻本 光, 岸上 泰久, 松下電工技報, **2006**, 54(4), 62.
- 11) D. Konjhdzic, S. Schroter, F. Marlow, *Phys. Status Solidi* **2007**, 11, 3676.
- 12) M. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7941.
- 13) M. Ogawa, *Chem. Commun.* **1996**, 1149.
- 14) D. Grosso, F. Cagnol, G. J. de A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, H. Amenitsch, A. Brunet-Bruneau, A. Bourgeois, C. Sanchez, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14, 309.
- 15) J. Gu, W. Fan, A. Shimojima, T. Okubo, *Small* **2007**, 10, 1740.
- 16) G. Büchel, M. Grüm, K. K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, *Supramolecular Sci.* **1998**, 5, 253.
- 17) Y. Lu, H. Fan, A. Stump, T. L. Ward, T. Rieker, C. J. Brinker, *Nature* **1999**, 398, 223.
- 18) C. E. Fowler, D. Khushalani, B. Lebeau, S. Mann, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 649.
- 19) R. I. Nooney, D. Thirunavukkarasu, Y. Chen, R. Josephs, A. E. Ostafin, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 4721.
- 20) S. Sadasivan, D. Khushalani, S. Mann, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 1023.
- 21) Y. Yamada, K. Yano, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, 93, 190.
- 22) K. Suzuki, K. Ikari, H. Imai, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 462.
- 23) Y. Han, J. Y. Ying, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 288.
- 24) K. Moller, J. Kobler, T. Bein, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 605.
- 25) J. Kobler, T. Bein, *ACS Nano* **2008**, 2, 2324.
- 26) C. Urata, Y. Aoyama, A. Tonegawa, Y. Yamauchi, K. Kuroda, *Chem. Commun.* **2009**, 5094.
- 27) I. I. Slowing, B. G. Trewyn, S. Giri, and V. S.-Y. Lin, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 1225.
- 28) J. Liu, A. Stace-Naughton, X. Jiang, and C. J. Brinker, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1354.
- 29) Y. Huang, B. G. Trewyn, H.-T. Chen and V. S.-Y. Lin, *New J. Chem.* **2008**, 32, 1311.
- 30) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 1535.
- 31) K. A. Koyano, T. Tatsumi, Y. Tanaka, S. Nakata, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 9436.
- 32) A. Stein, B. J. Melde, R. C. Schroden, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1403.
- 33) C. W. Lentz, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 574.
- 34) D. Kendrick, M. Montecinos, J. R. Parsonage, *Polym. Int.* **1994**, 33, 419.
- 35) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.
- 36) 技術情報協会, 反射防止膜の特性と最適設計・膜作製技術, **2004**, 3-17.
- 37) 柳 正明, 藤井 亘, 笠間 勇輝, 南部 宏暢, ゼオライト **2010**, 27, 2.

## Synthesis of Mesoporous Silica Nanoparticles with High Dispersibility for Optical Application

Yasuto Hoshikawa, Atsushi Shimojima, and Tatsuya Okubo  
Department of Chemical System Engineering, The University of Tokyo,

Hiroki Yabe and Takeyuki Yamaki  
Advanced Technologies Development Laboratory, Panasonic Electric Works Co., Ltd.

Mesoporous silica nanoparticles (MSNs) are promising as nanofillers with low dielectric constant and low refractive index. For their applications in electronics and optics, preparation of MSNs with high dispersibility and high chemical stability is essential. Here we report the preparation of the stable dispersion of organically-modified MSNs in alcohol solvents, and demonstrate the fabrication of MSNs-silica nanocomposite film applicable as antireflective (AR) coatings. Direct trimethylsilylation of mesostructured silica-surfactant composites nanoparticles (SSNs) by treating with hexamethyldisiloxane under acidic conditions enables us to impart high stability and dispersibility to the nanoparticles as well as to achieve surfactant removal and facile particle recovery. The resulting TMS-MSNs have 2D hexagonal structure and their pore sizes and pore volumes are increased by adding 1,3,5-trimethylbenzene during the synthesis. Nanocomposite films prepared from the mixture of TMS-MSNs and siloxane oligomers exhibit lower reflectivity than a silica film without TMS-MSNs, and the relative reflectivity is decreased with increasing the amount or the pore volume of TMS-MSNs embedded in the films. It is thus demonstrated that TMS-MSNs are useful as nanofillers for fabricating functional nanocoatings.

Keywords: mesoporous silica nanoparticles, trimethylsilylation, low- $n$ , anti-reflective coating