

マテリアル先端リサーチインフラ利用報告書

ARIM User's Report

[Release : 2025.06.10] [Update : 2025.04.10]

課題データ / Project Data

課題番号 Project Issue Number	24WS0061
利用課題名 Title	分極率・分子間相互作用の制御による高屈折率ポリマーの開発
利用した実施機関 Support Institute	早稲田大学 / Waseda Univ.
機関外・機関内の利用 External or Internal Use	内部利用 (ARIM事業参画者以外) / Internal Use (by non ARIM members)
ARIM半導体基盤PF 関連課題 Related to ARIM-SETI	指定なし / No Designation
横断技術領域 Cross-Technology Area	計測・分析/Advanced Characterization
重要技術領域 Important Technology Area	高度なデバイス機能の発現を可能とするマテリアル/Materials allowing high-level device functions to be performed マテリアルの高度循環のための技術/Advanced materials recycling technologies
キーワード Keywords	高屈折率ポリマー/ High refractive index polymer, エリプソメトリ/ Ellipsometry, 資源循環技術/ Resource circulation technology, フォトニクスデバイス/ Nanophotonics device, 赤外・可視・紫外分光/ Infrared/visible/ultraviolet spectroscopy

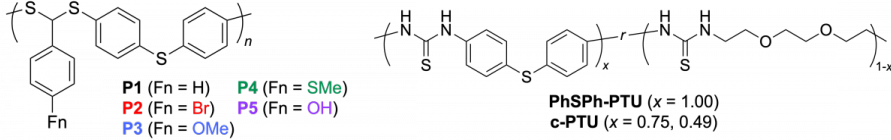
利用者と利用形態 / User and Support Type

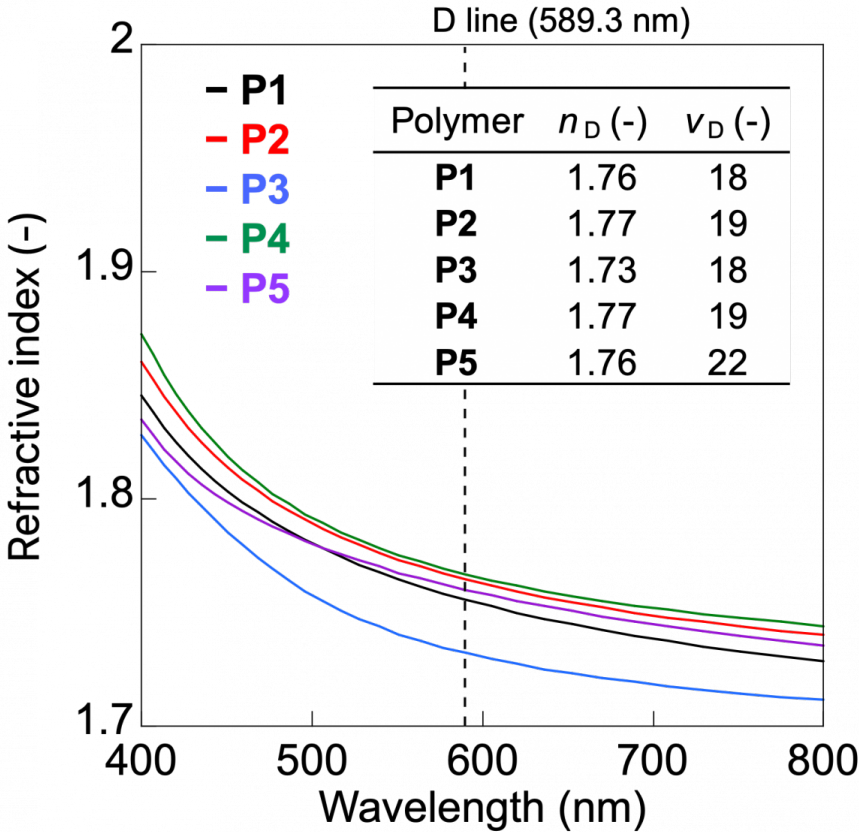
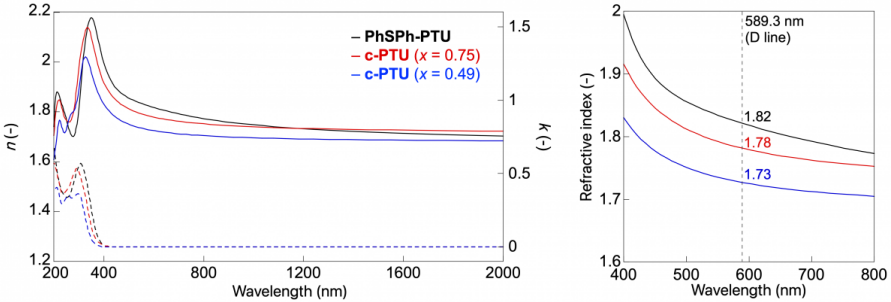
利用者名 (課題申請者) User Name (Project Applicant)	小柳津 研一
所属名 Affiliation	早稲田大学 先進理工学部 応用化学科
共同利用者氏名 Names of Collaborators Excluding Supporters in the Hub and Spoke Institutes	渡辺 清瑚, 安 澤 鑫, 矢野 智也, 松永 華奈
ARIM実施機関支援担当者 Names of Supporters in the Hub and Spoke Institutes	野崎 義人
利用形態 Support Type	機器利用/Equipment Utilization

利用した主な設備 / Equipment Used in This Project

利用した主な設備 Equipment ID & Name	WS-026 : 高性能分光エリプソメータ
---------------------------------	-----------------------

報告書データ / Report

概要 (目的・用途・実施内容) Abstract (Aim, Use Applications and Contents)	近年、高屈折率・高透明性を示すポリマーが光学分野 (発光デバイス、光導波路等) で注目されているが、可視光透明性を維持しながら向上できる屈折率には経験的限界があることが分野内の重大な課題となっていた。本研究では当該限界を突破し得る高屈折率ポリマーの分子構造群として (1) ポリジチオアセタール (2) ポリチオウレアに着目し、屈折率を限界まで高めつつ、他の要求特性 (特に可視光透明性) も一挙に向上できることを実証した。
実験 Experimental	図1に示す5種類のポリジチオアセタール (P1-P5) および3種類のポリチオウレア (PhSPh-PTU, c-PTU ($x = 0.75$ および 0.49)) を合成した。得られたポリマーの1,1,2,2-テトラクロロエタン (P1-P4)、DMF (P5)、DMSO (PhSPh-PTU, c-PTU) 溶液をシリコンウエハ上にスピコートすることで得られた薄膜サンプルを分光エリプソメトリー (WS-026) に供し、屈折率 (n, k) を測定した。
結果と考察 Results and Discussion	(1) ポリジチオアセタール: 側鎖が無置換フェニル基のP1でも既に高屈折率 ($n_D = 1.76$) を示したほか、4-位に置換基を導入することで光学特性を精密に制御可能であった (図2)。特に、分子屈折の高い置換基を導入したP2 ($F_n = \text{Br}$, $n_D = 1.77$)、P4 ($F_n = \text{SMe}$, $n_D = 1.77$) では屈折率が向上した。さらに、水素結合性のヒドロキシ基を導入したP5は分子間相互作用の形成に由来して、高屈折率と高アツベ数を両立した ($n_D = 1.76$, $\nu_D = 22$)。 (2) ポリチオウレア: 全芳香族骨格からなるPhSPh-PTUは超高屈折率 ($n_D = 1.82$) を示した (図3)。エーテル骨格を導入した共重合体c-PTUは導入率 x の増加に伴って低屈折率を示したものの、 $x = 0.49$ の場合でも1.7以上の高屈折率 ($n_D = 1.73$) を維持した。硫黄含量の減少に伴い分子屈折が低下したが、チオウレア部位は分極率の高い多点水素結合構造であるため、顕著な低屈折率化が抑制されたと考えられる。消衰係数 k はエーテル部位の導入に伴って増加し、スペクトルの立ち上がりが低波長シフトしたことから紫外-可視透明性の向上を支持した。以上のことから、全芳香族ポリチオウレアにエーテル部位を入れることで、高屈折率を維持しつつ透明性を向上できることを系統的に実証した。
図・表・数式 1 Figures, Tables and Equations 1	 <p>図1. 本研究の対象高分子: ポリジチオアセタール (P1-P5, 左) および ポリチオウレア (PhSPh-PTUおよびc-PTU, 右)</p>

<p>図・表・数式 2 Figures, Tables and Equations 2</p>	 <table border="1" data-bbox="863 235 1284 533"> <thead> <tr> <th>Polymer</th> <th>n_D (-)</th> <th>ν_D (-)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>P1</td> <td>1.76</td> <td>18</td> </tr> <tr> <td>P2</td> <td>1.77</td> <td>19</td> </tr> <tr> <td>P3</td> <td>1.73</td> <td>18</td> </tr> <tr> <td>P4</td> <td>1.77</td> <td>19</td> </tr> <tr> <td>P5</td> <td>1.76</td> <td>22</td> </tr> </tbody> </table> <p>図2. ポリジチオアセタールの分光エリプソメトリー結果およびn_D, アッベ数ν_D</p>	Polymer	n_D (-)	ν_D (-)	P1	1.76	18	P2	1.77	19	P3	1.73	18	P4	1.77	19	P5	1.76	22
Polymer	n_D (-)	ν_D (-)																	
P1	1.76	18																	
P2	1.77	19																	
P3	1.73	18																	
P4	1.77	19																	
P5	1.76	22																	
<p>図・表・数式 3 Figures, Tables and Equations 3</p>	 <p>図3. PhSPh-PTUおよびc-PTUの分光エリプソメトリー結果 (左: nおよびk, 右: 可視光域の屈折率を拡大したスペクトル)</p>																		
<p>その他・特記事項 (参考文献・謝辞等) Remarks(References and Acknowledgements)</p>	<p>分光エリプソメトリー測定における技術指導を賜りました野崎義人先生 (早大NTRC) に感謝申し上げます。</p>																		

成果発表・成果利用 / Publication and Patents

<p>DOI (論文・プロシーディング) [1] DOI (Publication and Proceedings)</p>	<p>Seigo Watanabe, Aromatic Poly(dithioacetal)s: Spanning Degradability, Thermostability, and High Refractive Index Towards Eco-friendly Optics, <i>ChemSusChem</i>, 18, (2024). DOI: 10.1002/cssc.202401609</p>
<p>DOI (論文・プロシーディング) [2] DOI (Publication and Proceedings)</p>	<p>Seigo Watanabe, High Refractive Index Aromatic and Ether-Containing Polythioureas: Improving Transparency and Mechanical Properties via Reciprocal Hydrogen Bonds, <i>Macromolecular Chemistry and Physics</i>, 226, (2025). DOI: 10.1002/macp.202400456</p>

口頭発表、ポスター発表 および、その他の論文[1] Oral Presentations etc.	安澤キン、渡辺清瑚、小柳津研一、"超高屈折率ポリ(ジベンゾチオフェニレンスルフィド)の合成と硫黄含量制御による透明性向上" 第73回高分子学会年次大会(仙台、宮城)、2024年6月5日
口頭発表、ポスター発表 および、その他の論文[2] Oral Presentations etc.	Seigo Watanabe, "Sulfur Meets Interplay: Promising Pathway toward High Refractive Index and Low Dielectric Loss Polymers", 13th Jilin-Korea-Waseda Alliance Symposium (Changchun, China), Invited, 令和6年8月23日
口頭発表、ポスター発表 および、その他の論文[3] Oral Presentations etc.	Zexin An, Seigo Watanabe, Kenichi Oyaizu, "Synthesis of Ultrahigh-refractive-index Poly(dibenzothiophenylene sulfide) and Their Improved Transparency by Adjusting Sulfur Content" 13th Jilin-Korea-Waseda Alliance Annual Symposium (Changchun, China), 令和6年8月23日
口頭発表、ポスター発表 および、その他の論文[4] Oral Presentations etc.	矢野智也、渡辺清瑚、小柳津研一、"リサイクル可能な高屈折率ポリ(ジチオアセタール)の合成と性質" 第73回高分子討論会(新潟)、令和6年9月25日
口頭発表、ポスター発表 および、その他の論文[5] Oral Presentations etc.	Zexin An, Seigo Watanabe, Kenichi Oyaizu, "Development of High Refractive Index Poly(dibenzothiophenylene sulfide) and Their Adjustable Optical Properties through Copolymerization" The 4th International Symposium on Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI2MA2024) (Tokyo)、令和6年10月3日
口頭発表、ポスター発表 および、その他の論文[6] Oral Presentations etc.	矢野智也、安澤鑫、渡辺清瑚、小柳津研一、"分解性・高屈折率・高耐熱性を併せ持つポリ(ジチオアセタール)の合成と性質" 第14回CSJ化学フェスタ2024(東京)、令和6年10月23日
特許出願件数 Number of Patent Applications	1件
特許登録件数 Number of Registered Patents	0件