

## 2009年度高分子フォトリック結晶WG活動報告

### 高分子溶液中における濃度分布に与える重力効果と分布の評価

(代表者)名工大・院・工 岡本茂

(班員)名工大・院・工 早川知克, 名工大・院・工 日原岳彦, 名工大・院・工 山本勝宏  
京大・院・工 長谷川博一,

旭化成イーマテリアルズ・光学材料事業部・高山茂樹, 旭化成イーマテリアルズ・電子材料事業部 池田章彦, 旭化成イーマテリアルズ・情報・印刷事業部・毛利政博, 旭化成・基板技術研究所・坂本直紀、JAXA・宇宙環境利用センター 越川尚清

(学生)名工大・院・工 安藤幸治

#### Working Group Report of Polymeric Photonic Crystal FY2009

Shigeru Okamoto<sup>1\*</sup>, Koji Sumi<sup>1</sup>, Tomokatsu Hayakawa<sup>1</sup>, Takehiko Hihara<sup>1</sup>, Katsuhiro Yamamoto<sup>1</sup>, Hirokazu Hasegawa<sup>2</sup>, Shigeki Takayama<sup>3</sup>, Akihiko Ikeda<sup>3</sup>, Masahiro Mouri<sup>3</sup>, Naoki Sakamoto<sup>4</sup>, Naokiyo Koshikawa<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Faculty of Engineering, <sup>2</sup>Kyoto University, <sup>3</sup>Asahi Kasei E-materials, <sup>4</sup>Asahi Kasei, <sup>5</sup>Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA)

\* Corresponding to: Faculty of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8585

E-Mail: okamoto.shigeru@nitech.ac.jp

Abstract: "The Polymeric Photonic Crystal Working Group" has conducted the research of photonic crystals fabricated with polymeric materials. Block copolymers with ultra-high-molecular-weight such as  $10^6$  g/mol are expected to be used as materials of photonic crystals because self-assembly of block copolymers provides a bottom-up approach easier for fabricating optical devices than a top-down approach. We already showed microphase separation can be induced by addition of differentiating non-solvent to a low concentration solution. As a result, highly ordered large grains on the order of centimeter were formed in the vicinity of the phase boundary because of the high mobility. However, the resulting crystals had the structural distortion along the gravity force, such as morphological transition or lattice distance distribution. We consider the distortion resulted from the concentration gradient of the constituent components. In this study, as a model polymer, we used polystyrene-*block*-poly *tert*-butyl methacrylate which was synthesized by the living anionic polymerization technique. Computer simulation and small-angle neutron scattering were performed to elucidate the effect of the concentration difference on the structural change. We found that the subtle difference of the water concentration had the great effect on the lattice distance and that the common solvent also moved from one phase to the other by the addition of the differentiating non-solvent. By this result, we established a technique to estimate the composition gradient generated by the gravity force. Using this method, we can evaluate the microgravity effect on the crystal growth which will be performed on the ISS in the future.

*Key words*; Polymer, Photonic Crystals, Lattice size gradient,

#### 1. 緒言

本研究班 WG は既に高分子ブロック共重合体を用いた数センチメートルにおよぶ世界最大のフォトリック結晶の作成に成功し、レーザー共振器などへの応用にも成功している。しかし、重力下で作成した

場合、重力方向に格子サイズのひずみが生じることがわかってきた。この原因を突き止め、より高秩序を有するフォトリック結晶の創成を目指している。

互いに非相溶なブロック鎖からなる高分子ブロック共重合体は、構成鎖の体積分率を変化させるこ

とで自己組織的にラメラ、シリンダー、ジャイロイド、球などの様々な構造を形成し、分子鎖の広がり程度の構造周期を有する。当 WG では超高分子量ブロック準希薄溶液中で形成するマイクロ相分離構造を用いて、可視光領域にフォトニックバンドギャップを持つフォトニック結晶の創製に成功した。分子量が 100 万程度の超高分子量ブロックコポリマーを良溶媒に溶かした準希薄溶液は低濃度ゆえに偏斥力が小さく無秩序状態である。この無秩序状態の準希薄溶液に十分な量の選択的貧溶媒を添加することによってマイクロ相分離が誘起される。さらなる添加により秩序-秩序転移が引き起こされた。

昨年度の実験結果より、結晶成長中に溶液を静置しておくで重力方向に濃度勾配ができ、その結果として構造周期や結晶形態に分布が出来ることがわかってきた。しかし、溶液中でこのような濃度分布が起こること自体が当分野では初めてのことであり、各成分がどのように分布しているかについては、今まで実験的に実証されておらず、詳細な定量的評価は行われてこなかった。今回はシミュレーションソフト SUSHI<sup>1)</sup> を用いて、この系の再現を行った。また中性子散乱のコントラストバリエーション法を用いて各相の組成を明らかにし、シミュレーション結果と比較した。今回はこれらの結果について報告する。

## 2. 実験

真空下逐次リビングアニオン重合法を用いて Poly(styrene)-*b*-Poly(*tert*-butyl methacrylate) (PS-*b*-PtBuMA) ( $M_w=8.2 \times 10^5$  g/mol, PDI=1.2,  $\phi_{PS}=43$  vol. %) を重合した。良溶媒としてテトラヒドロフラン (THF)、選択的貧溶媒として水を用いた。Fig. 1 は選択的貧溶媒を加えてマイクロ相分離構造を形成する領域を示した相図である。ポリマー濃度 9.7 vol. % と固定し、水濃度を増やした時、lamellar-gyroid-cylinder と劇的にモルフォロジーが変化する。そのため各相の各組成も劇的に変化していると考えられる。今回はポリマー濃度を 9.7 vol. % に固定し、水濃度を変化させる実験を行った。

SUSHI とは自己無撞着場理論に基づいてブロックコポリマーのマイクロ相分離構造を計算するソフトである。得られた計算結果より PS 相の体積分率や各相の溶媒と固形分の比率を算出した。

中性子散乱(SANS)のコントラストバリエーション法とは重水素化と非重水素化の溶媒を混合して、散乱長密度を変化させることにより、得られた散乱プロフィールを比較することから、溶液の各成分の分配状態を決めることができる手法である。本実験では THF と水の重水素化溶媒、非重水素化溶媒を組み合わせ、ブロックコポリマー

にはすべて非重水素化物を用いた。

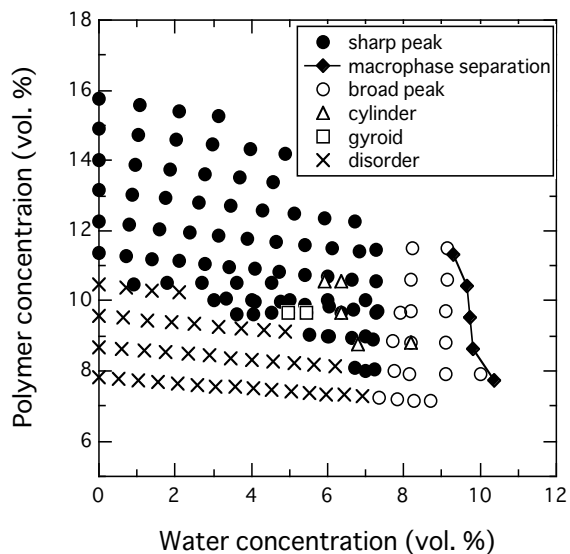


Fig.1 Phase diagram of the solution system as a function of polymer concentration and water concentration.

## 3. 結果と考察

水濃度 9.1 vol. % の時の 2 次元シミュレーションパターン中の St ドメイン中央を通る位置における 1 次元プロフィールを示す(Fig. 2)。PS の平均濃度 4.2 vol. % より高いところを PS 相、同様に PtBuMA の平均濃度 4.2 vol. % より高いところを PtBuMA 相と定義した。

両相の界面を点線で示した。選択的貧溶媒である水が PtBuMA 相に選択的に溶けている事が示唆された。さらに興味深いことに良溶媒である THF さえもが PtBuMA 相に選択的に存在している事がわかった。しかもこの THF は PtBuMA 相内に均一に存在するのでは無く、界面付近に少し多く存在している事が分かった。これは PS と PtBuMA との偏斥力を下げるためだと考えられる。

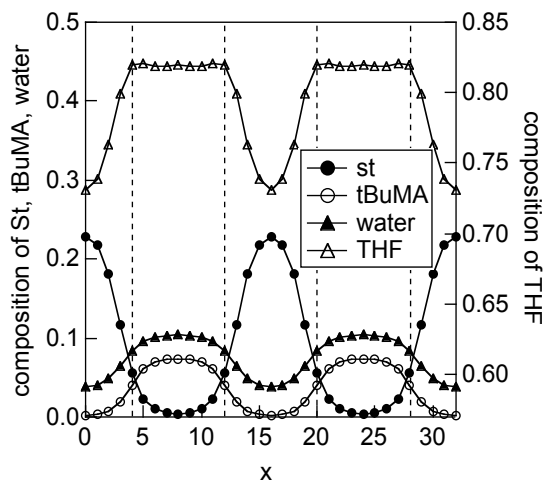


Fig.2 2-D Simulation of microdomain

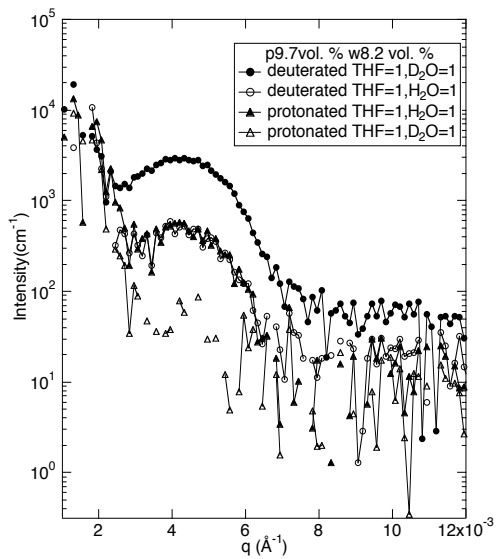


Fig.3 1D SANS profile at water conc. of 8.2 vol. %

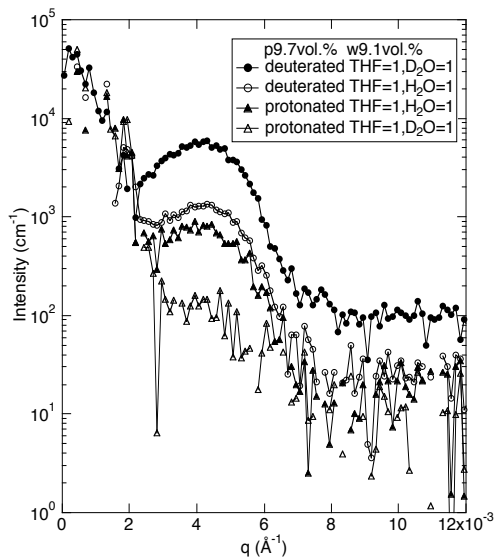


Fig. 4 1D profile at water conc. of 9.1 vol. %

Fig.3, Fig4 はそれぞれ水濃度 8.2vol. %, 9.1vol %の時のコントラストバリエーションの結果である。それぞれ散乱強度だけが変化し、その profile の形には違いが見られなかった。これらの散乱強度比から各相の組成を求めた結果、水濃度 8.2vol. %において PS 相では PS/THF/water=16/78.3/5.7 vol. %であり、PtBuMA 相では PtBuMA/THF/water=5.4/84.8/9.8 vol. %である事が分かり、水濃度 9.1vol. %においては PS 相で PS/THF/water=19/75.2/5.8 vol. %であり、PtBuMA 相では PtBuMA/THF/water=4.4/84.6/11 vol. %である事が分かった。いずれの水濃度でも PtBuMA 相に THF が多く存在している。水濃度が 8.2vol. %から

9.1vol. %に増えると PS 相中の固形分率はさらに高くなり、脱膨潤が進んだ。以上のことから THF が PtBuMA 相に水と共に引き込まれている事が実験的に実証できた。

Fig.5 はシミュレーションと SANS より求めた各相の溶媒の割合比を示している。THF が水とともに PtBuMA 相内に引き込まれているため PS 相、PtBuMA 相の溶媒の割合比はほとんど変わらない事が示された。

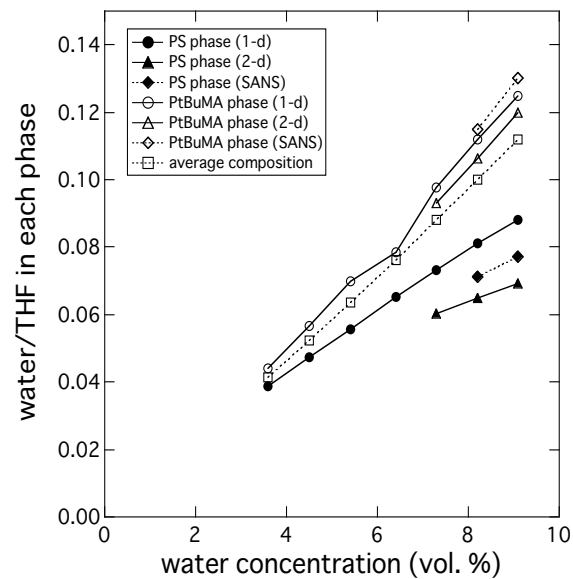


Fig.5 water/THF in each phase

#### 4. 結論

シミュレーションと SANS により各相におけるポリマー、溶媒の組成を明らかにすることができ、構造に与える濃度分布の影響を評価する技術を確立することが出来た。

以上を踏まえ、本研究は上述の格子サイズの勾配が生じる原因を突き止め、より高秩序なマイクロ相分離構造を創成することを目的とする。

本研究は名古屋工業大学大学院工学研究科が中心となり実施される材料科学研究プロジェクトであり、重力による高分子濃度勾配形成メカニズムが明らかになり、より高秩序なフォトニック結晶の創成につながるプロジェクトである。

#### 5. 参考文献

- 1) [http://www.octa.jp/OCTA/sushi\\_jp.html](http://www.octa.jp/OCTA/sushi_jp.html)
- 2) K. Tsuchiya et al., OPTICS EXPRESS, vol. 16, No. 8, pp. 5362-5371, 2008
- 3) Journal of the Japanese Association for Crystal Growth. vol. 36(1), pp. 44-48, 2009