

# 2008年度高分子フォトリック結晶WG活動報告

## 高分子ブロック共重合体準希薄溶液中で形成される 巨大グレインに与える重力効果

(代表者) 名工大・院・工 岡本茂

(班員) 名工大・院・工 内匠逸, 名工大・院・工 早川知克, 名工大・院・工 日原岳彦,

名工大・院・工 榎本美久, 京大・院・工 長谷川博一,

旭化成エレクトロニクス・電子機能製品事業部・高山茂樹, 旭化成エレクトロニクス・電子材料

事業部 池田章彦, 旭化成ケミカルズ・毛利政博, 旭化成・坂本直紀, 浜ホト・中研 廣畑徹,

浜ホト・中研 瀧口義浩, 浜ホト・中研 原滋郎, JAXA 越川尚清

(学生) 名工大・院・工 角幸治, 名工大・院・工 宮田杏美, 名工大・院・工 芝尚紀, 名工大・院・

工 山中孝彦

### Working Group Report of Polymeric Photonic Crystal FY2008

*Shigeru Okamoto<sup>1\*</sup>, Koji Sumi<sup>1</sup>, Azumi Miyata<sup>1</sup>, Naoki Shiba<sup>1</sup>, Takahiko Yamanaka<sup>1</sup>, Ichi Takumi<sup>1</sup>, Tomokatsu Hayakawa<sup>1</sup>, Takehiko Hihara<sup>1</sup>, Yoshihisa Enomoto<sup>1</sup>, Hirokazu Hasegawa<sup>2</sup>, Shigeki Takayama<sup>3</sup>, Akihiko Ikeda<sup>3</sup>, Masahiro Mouri<sup>4</sup>, Naoki Sakamoto<sup>5</sup>, Toru Hirohata<sup>6</sup>, Yoshihiro Takiguchi<sup>6</sup>, Shigeo Hara<sup>6</sup>, Naokiyo Koshikawa<sup>7</sup>*

<sup>1</sup>Faculty of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Faculty of Engineering, <sup>2</sup>Kyoto University, <sup>3</sup>Asahi Kasei Electronics, <sup>4</sup>Asahi Kasei Chemicals, <sup>5</sup>Asahi Kasei, <sup>6</sup>Hamamatsu Photonics, <sup>7</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 been organized to promote the research of photonic crystals fabricated with polymeric materials in a space craft such as ISS. Block copolymers with ultra-high-molecular-weight such as 10 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. Previously, we have discovered microphase separation can be induced by addition of selective solvent to a low concentration solution and succeeded in forming highly ordered large grains on the order of centimeter by using such a low concentration solution in the vicinity of the phase boundary because of the high mobility. In this study, gravity effect on such microdomain structures formed in the solution will be presented. To our knowledge, this is the first report of the gravity effect on polymer solutions. In this study, we used polystyrene-*block*-poly *tert*-butyl methacrylate which was synthesized by the living anionic polymerization technique. Block copolymer solutions were prepared using THF as a common solvent and water as a selective solvent in which gyroid structures were formed. These solutions were poured into glass tubes with a length of about 85mm. The glass tubes were sealed in order to prevent evaporation of the solvents and kept vertically for several months. A spectroscopic measurement at intervals of 5mm was performed every few days. After several weeks, the difference in the reflective peak wavelengths was observed between the microdomains near the upper and bottom parts in the glass tubes. This is attributed to the gravity effect. By using clinostat, i.e., a device that rotates specimens continuously to negate gravity effect, a similar experiment was performed. Compared with the samples stationary on the ground, the difference in the reflective peak wavelengths between the microdomains near the upper and bottom parts in the glass tube was suppressed.

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

## 準希薄溶液中で誘起されるマイクロ相分離構造

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ニ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ニック結晶の創成を目指している。本年度が立ち上げ初年度であり、本報告は WG としての初めての報告であるので、系の背景から説明する。

一般に、高分子ブロック共重合体を構成する高分子同士は互いに非相溶であり、相分離して成分間に界面が存在する。しかし高分子間の共有結合の為に巨視的には相分離できず、分子サイズと同等の大きさの**周期構造を自己組織的に形成する(マイクロ相分離構造)**。2元ブロック共重合体を例にとると (Fig. 1)、2種の高分子の分子量の比 ( $n_1:n_2$ ) を変えることで、マイクロ相分離構造の**形態を制御**できることはよく知られている (球 (体心立方格子 (BCC) や面心立方格子 (FCC))、シリンダー、ラメラ、ギロイド、ダイヤモンド格子など)。いずれの構造もフォトニック結晶の性能発現に有利である。逆に言えば、このようにフォトニック結晶として利用可能な様々な構造を自己組織的に形成することが高分子ブロック共重合体の素晴らしい特徴と言える。また、これらの構造間の転移が起こることも、理論・実験の両面から確認されており、この構造転移を利用したスイッチング材料の創製も可能であると考えられる。また、分子全体の分子量 ( $n_1+n_2$ ) を変えることで、**構造の周期を制御**できる。非常に大きな分子量の高分子ブロック共重合体では、**光の波長オーダーの周期構造を得る**こともできる。しかしながら、超高分子量のために絡み合い点間密度が高くなり、バルクでは構造の緩和時間が長く、数ミリメートルの厚みのキャストフィルムでは高秩序の構造が得られなかった (Fig. 2)。Thomas ら

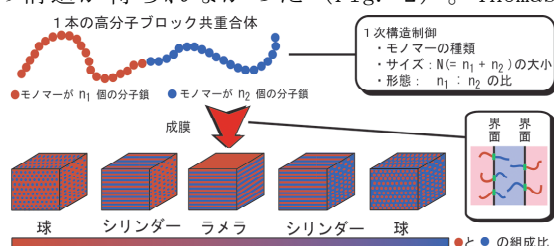


Fig.1 高分子ブロック共重合体が形成する種々のマイクロ相分離構造



Fig. 2 溶媒蒸発法により成膜したフィルム

(Macromolecules, **39**, 1913-1919, 2006) も、溶媒蒸発法により成膜したフィルムを1次元のフォトニック結晶へ応用する例を報告しているが、その可視分光スペクトルのピークの半値全幅は数十ナノメートルもあり決して秩序高いとは言えない。これまでのところ最も秩序高いと思われる構造は薄膜でしか得られていない (Thomas et al., Yoon J.; Lee W.; Thomas E. L. *nanoletter*, **6**, 10, 2211-2214, 2006.)。そこで、我々は溶媒を添加して系の粘度を下げることを考えた。実際、ポリマー濃度の低下とともに、分光スペクトルのピーク幅が著しく減少する事を確認した。しかし、フォトニック結晶として利用できるほどに十分高秩序構造を得るために、さらに低濃度 (数%) にした。ところが、分子量が非常に高いと言えども相分離構造が消滅し無秩序状態に至ってしまった (Fig. 3)。大変興味ある事には、この溶液に貧溶媒を添加するとマイクロ相分離が誘起される事を発見した (Fig. 3)。さらに、貧

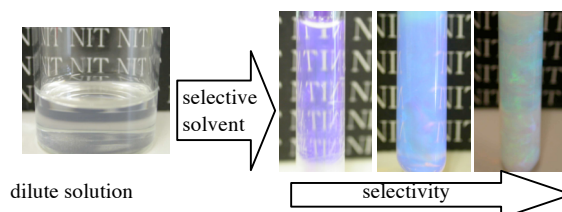


Fig. 3 選択溶媒に誘起されたマイクロ相分離

溶媒添加による秩序-無秩序転移領域の近傍において、グレイン構造 (配向の揃ったマイクロドメイン構造の集合体) のサイズが非常に大きくなり、数センチメートルの大きさにまで成長する事を発見した (Fig. 4)。また、その分光スペクトルのピーク

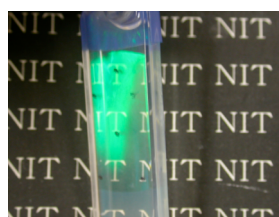


Fig. 4 相図境界付近で生成する巨大グレイン構造

幅は数ナノメートル以下となり、非常に高秩序な構造を得られた。そこで、これらの構造をフォトニック結晶として利用し、既述の通りレーザー共振器な

ど非線形光学材料への応用を行ってきた。

### 巨大グレイン構造に与える重力効果

ところが、形成される巨大なグレイン内部に存在するマイクロ相分離構造の周期は重力方向に勾配があることがわかってきた (Fig. 5)。Fig. 5 の横軸は分光スペクトルのピーク波長で、構造周期に対応している。このピーク波長が試料の高さ (縦軸) に依存していることがわかる。しかし、不思議なことにこの結果は、高比重の高分子が低比重の溶媒の上部に濃縮していることを意味している。この現象の原因を突き止めたいと考えている。

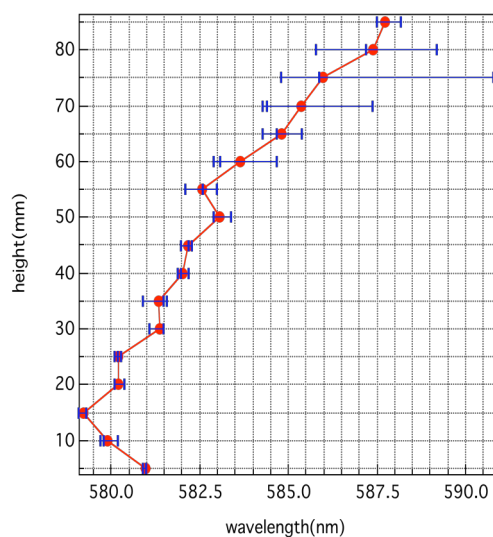


Fig. 5 重力下で形成した巨大中に生じる格子サイズの勾配

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。