

高分子フォトニック結晶の構造解析 Structural Analysis of Polymer Photonic Crystals

原 滋郎^a, 山中 孝彦^a
Shigeo Hara^a, Takahiko Yamanaka^a

^a浜松ホトニクス(株)
^aHamamatsu Photonics. K. K.

高分子ブロック共重合体のマイクロ相分離構造を利用したフォトニック結晶の構造解析をBL19B2の超小角X線散乱装置を利用して行なった。試作品として作製した高分子フォトニック結晶は光重合性モノマーを溶媒とした溶液状のフォトニック結晶をずり流動によって配向制御したもので、超小角X線散乱測定より得られた配向性に関する情報から最適な作製方法に関する指針を得ることが出来た。

キーワード： 高分子フォトニック結晶、ブロック共重合体、流動場配向

背景と研究目的：

フォトニック結晶は光の波長と同程度(数百 nm)の屈折率の周期構造を作りこむことで、新しい光機能性材料として注目されている材料であり、微小共振器、光導波路、波長分散素子などへの利用が考えられている。フォトニック結晶の作成方法として半導体製造技術による微細加工がよく知られており、微小共振器、スーパープリズムなどの研究が数多く報告されている[1-2]。もう一つの作成方法としてコロイド粒子や液晶分子、また、本研究で用いている高分子ブロック共重合体の自己組織化を利用した方法が知られている[3-5]。自己組織化を利用した方法では、トップダウンの微細加工技術によって作成する場合には困難な、非常に大きなサイズのフォトニック結晶を低コストで作製可能であるというメリットが有る。また、前記自己組織材料は多くの場合ソフトマテリアルであり、優れた成型加工性やチューナブル光学特性が期待されるなど産業応用の観点から非常に興味深い材料である。本研究では高分子ブロック共重合体のマイクロ相分離構造を用いたフォトニック結晶の創製をおこなっている。

高分子ブロック共重合体はマイクロ相分離構造と呼ばれる nm スケールの相分離構造を自己組織化的に形成する。また、組成を制御することで図 1 に示す多種多様な構造を形成する。その構造周期は分子量に比例するため、分子量を百万 (g/mol)程度であれば 100nm~200nm となる。高分子ブロック共重合体の構成ポリマー成分の屈折率差が異なる場合、このマイクロ相分離構造がフォトニック結晶として機能する。

高分子ブロック共重合体の自己組織化を利用したフォトニック結晶が低コストかつ大体積が作成可能な理由は、極端な表現をすればその集合体を「放置」しておけば作製可能であるということであるが、これは特に結晶成長制御を行わない限り結晶の配向性はランダムになってしまう。フォトニック結晶を光学素子として利用する場合、単結晶化あるいは配向制御されていなければ産業利用を考えた場合意味を成さない。本研究ではこの問題を解決すべく高分子ブロック共重合体フォトニック結晶に対してずり流動場を印加し配向制御を行なった。このマイクロ相分離構造に対するずり流動場印加による配向制御は古くから知られている[6]。当然のことながら、ずり流動によってマイクロ相分離構造を配向させる

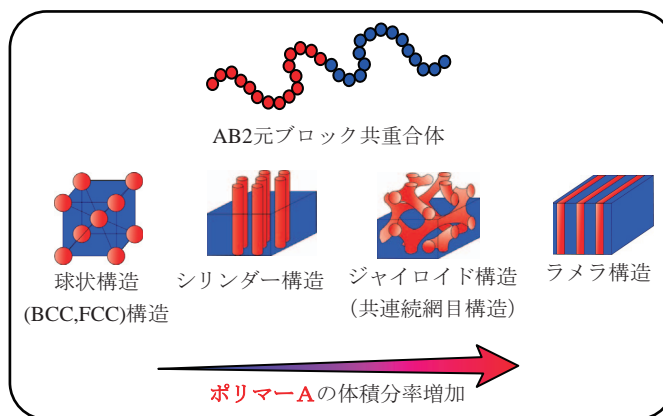


図 1. 高分子ブロック共重合体が形成するマイクロ相分離構造

ためには有る程度低粘度である必要が有るが、フォトニック結晶を形成するような分子量百万(g/mol)といった超高分子量のブロック共重合体となると非常に粘度が高いため、たとえ加熱によって軟化したとしてもずり流動場の効果を十分に得ることが困難である。溶媒(可塑剤)を含ませた溶液状態として低粘度化すればずり流動場印加によって配向制御が可能であるが、そのためには可塑剤を多量に加える必要があり、また、可塑剤の溶出(揮発)も問題となる。そこで我々はこの溶媒分子として光重合性モノマーを用いてずり流動場による配向制御を行なった。これにより、溶液状態でずり流動場印加を行い配向制御した後、紫外線硬化して完全な固体状フォトニック結晶を得ることに成功した。

本重点産業利用課題では、前記方法によって作製した高分子フォトニック結晶のずり流動場印加方法によってどのように配向性が変化するかを BL19B2 の超小角 X 線散乱(Ultra Small Angle X-ray Scattering : USAXS)測定によって評価した。これにより、どのような製造工程によって再現性良く高配向性の高分子フォトニック結晶が作製可能であるかを明らかにすることを目的とする。

実験：

実験に用いた高分子ブロック共重合体はポリスチレン-*b*-ポリ(*tert*-ブチルメタクリレート)(polystyrene-*b*-poly(*tert*-buthylmethacrylate):PS-*b*-P(*t*-BMA))である。溶媒となる光重合性モノマーは 1,6-ヘキサンジオールジアクリレートを用いた。調製した溶液は図 2 に示す様に構造色を呈している。これは形成したマイクロ相分離構造の PS(屈折率 1.59)相と P(*t*-BMA)(屈折率 1.47)相によってフォトニック結晶構造が形成された結果である。この溶液を図 3 に示した簡易的な回転ずり流動場印加装置によってずり流動場を印加して配向制御を行なった。回転速度、すなわち、ずり流動速度を様々な条件で作製してその配向性の変化を USAXS 測定により評価した。

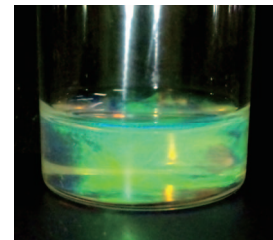


図 2. 溶液状高分子フォトニック結晶

結果および考察：

回転ずり流動場を印加した後、紫外線照射によって固体フィルム化した写真を図 3 に示す。記録用光学ディスクの様な同心円状の文様が観察され、回転ずり流動場印加によってマイクロ相分離構造が同心円状に配向していることが予測される。作製したフィルムを図 3 の様に切り取り、図 4 に示した各軸方向から X 線を入射して USAXS 測定を行った。

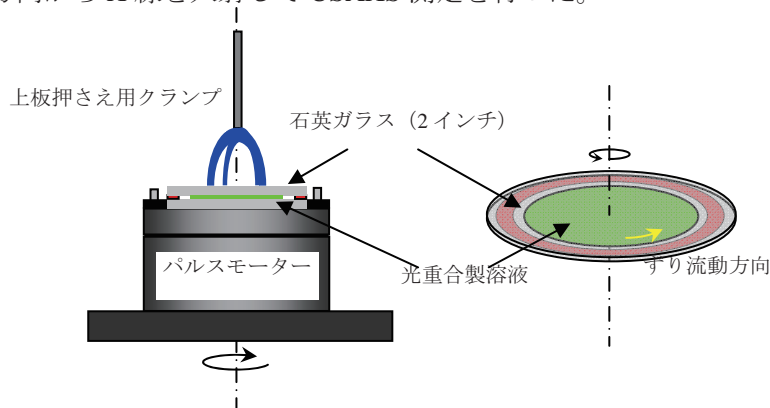


図 3. 回転ずり流動場印加装置

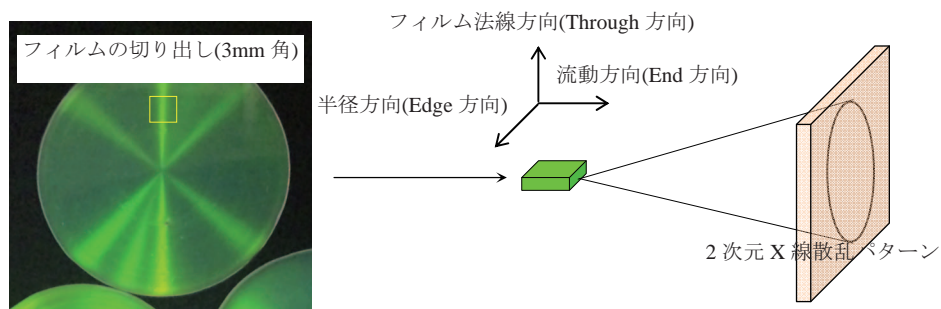


図 4. USAXS 測定試料の主軸例 (End 方向から X 線入射)

図 5 にシリンダー状のマイクロ相分離構造を形成する試料に対して低速で回転ずり流動場を印加したフィルムの USAXS パターンを示す。流動方向である End 方向からの散乱パターンに六方格子状の構造に起因する散乱パターンが観察され、Edge 方向、Through 方向の散乱パターンからはそれぞれ $[\bar{1}100]$ 面、 $[11\bar{2}0]$ 面からの散乱が 2 点で観察されたことから、フィルム面(Through 方向)に $[\bar{1}100]$ 面を向けた空間配置をとった六方格子シリンダー状マイクロ相分離構造を形成していることが明らかとなった。これらの散乱パターンはフィルム面内のどの部分でも同様であり、回転ずり流動場印加によってシリンダー軸がフィルム内でぐるりと一周した同心円状に配向したフィルム、すなわち、屈折率の周期構造を同心円状に配向したフォトニック結晶を作製可能であるという結果が得られた。一方、高速で回転ずり流動場を印加して作製したフィルムの散乱パターンからはフィルム面に垂直に $[1100]$ 面が配向している結果となった。このことから、図 6 の様に回転速度を制御することで異なる配向性を有する 2 次元フォトニック結晶が作製可能であるということが明らかとなった。

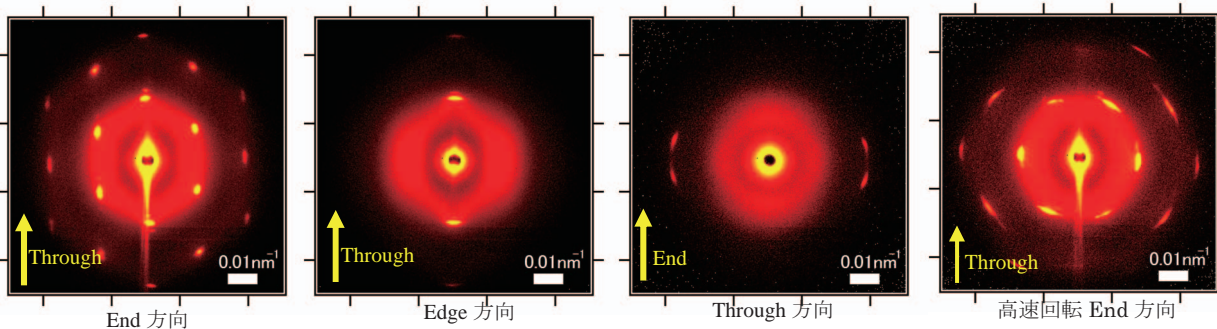


図 5. 回転ずり流動場印加フィルムの USAXS パターン

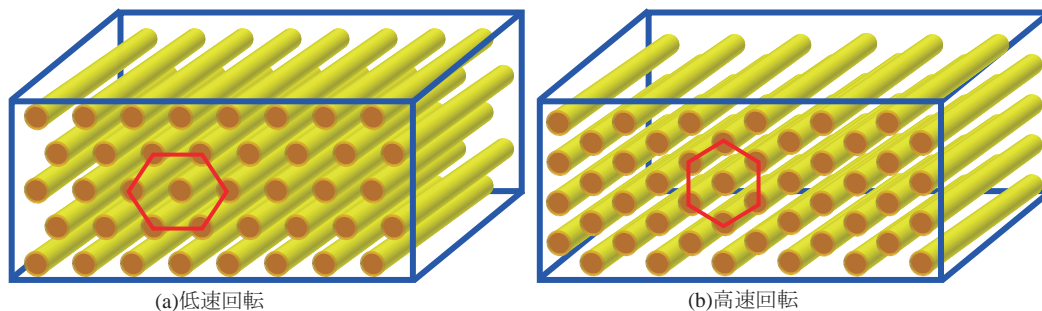


図 6. 作製したフィルム内部のシリンダー空間配置

同心円状に配向したフォトニック結晶は偏光制御フィルターとして利用可能であるなど今回得られた USAXS 測定の結果は今後の製品開発に向けて非常に有用なデータであった。

今後の課題：

今回の散乱パターンから回転ずり流動場印加によって比較的高配向なフォトニック結晶構造を得られることが明らかとなったが、より高機能なフォトニック結晶として利用するためには更なる配向制御が必要であり、今後回転速度、ずり印加基板等を改善する必要がある。

謝辞：

本実験を進めるに当たり共同実験者としてご協力いただいた物質材料研究機構 澤田勉 氏、名古屋市立大学 山中淳平 教授、豊玉彰子 女史、恩田佐智子 女史、(株)エイ・イー・エス 渡邊基 氏に感謝いたします。

参考文献：

- [1] K. Kitamura, K. Sakai, S. Noda *Optics Express* **18**, 5, 4519 (2010)
- [2] T. Matsumoto, K. S. Eom, T. Baba *Optics Letters* **31**, 18, 2786 (2006)
- [3] A. Toyotama, J. Yamanaka, M. Yonese, T. Sawada, F. Uchida *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 3044-3045 (2007)

- [4] W. Cao, A. Munoz, P. Palfy-Muhoray, B. Taheri, *Nature Materials* **1**, 111-113 (2002)
- [5] J. Yoon, W. Lee, E. L. Thomas *Nano letters* **3**, 2211-2214 (2006)
- [6] I. W. Hamley *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **5**, 342-350 (2000)