

## 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<sup>a</sup>, 山中 孝彦<sup>a</sup>  
Shigeo Hara<sup>a</sup>, Takahiko Yamanaka<sup>a</sup>

<sup>a</sup>浜松ホトニクス(株)  
<sup>a</sup>HAMAMATSU 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高分子フォトニック結晶光学素子の構造解析を 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光学素子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に対して新しい方法でずり流動場を印加することにより配向制御したもので、超小角 X 線散乱測定より得られた結果は作製条件最適に繋がる重要なものであった。

**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製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]。もう一つの作製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製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を有する。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行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。

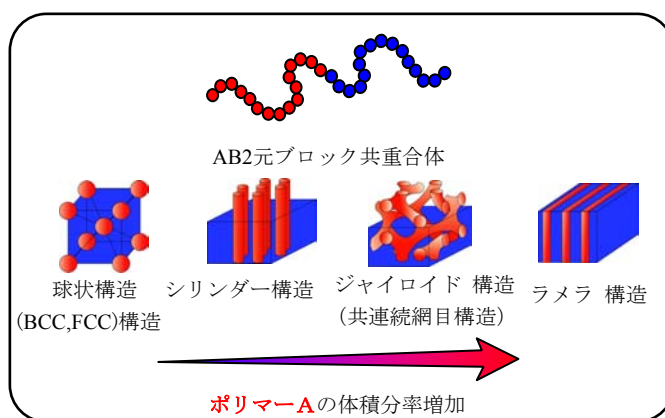


図 1. 高分子ブロック共重合体が形成するマイクロ相分離構造

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製可能な理由は、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、これは特に成長制御を行わない限りマイクロ相分離構造の配向性はランダムになってしまうということでもある。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。マイクロ相分離構造の配向制御方法としては古くから様々な報告がなされている中で、本研究では産業応用への実現性を考慮した方法としてずり流動場を印加する方法[6]を採用した。しかしながら、これまで知られているずり流動場印加方法に

よって得られるマイクロ相分離構造ではフォトニック結晶光学素子として利用した場合には配向性は不十分であるため、我々のグループでは新しいずり流動場印加方法によって配向制御を行い、高規則性、高配向性のマイクロ相分離構造を有する高分子フォトニック結晶光学素子の作製に成功した。

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、いかなる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光学素子が作製可能であること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))であり、光重合性モノマーである 1,6-ヘキサジオールジアクリレートを溶媒として PS-*b*-P(*t*-BMA)と光重合開始剤を溶解させ溶液状高分子フォトニック結晶を調製した。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。このマイクロ相分離構造はラメラ状構造である。この溶液を 2 枚の石英板に挟み、2 枚の石英板を回転させて 1 軸方向にずり流動場を印加する方法と、多軸方向でランダムに 2 枚の石英板を動かすことでランダム方向ずり流動場を印加する方法とで配向制御を行なった。流動場印加後、紫外線を照射することでずり流動場印加によって配向制御された高分子フォトニック結晶フィルムを作製した。ずり流動場印加方法による配向性の変化を USAXS により評価した。

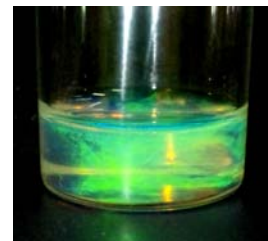


図 2. 溶液状高分子  
フォトニック結晶

### 結果および考察：

作製した高分子フォトニック結晶フィルムの断面から X 線を入射して得られた 2 次元散乱パターンを図 3 に示す。図 3(a) は回転ずり流動場印加によるもので、回転方向、即ち 1 軸流動印加方向と平行方向から X 線を入射して得られた結果である。図 3(b) はずり流動方向軸はランダムであるため、任意の断面の散乱パターンである。各散乱パターンともに、ラメラ状マイクロ相分離構造がフィルム面に対して平行方向に配向していることを示している。図 4 はこの散乱パターンから 1 次ピーク散乱強度の方位角依存性をプロットしたものである。図 4 からランダム方向にずり流動場を印加した高分子フォトニック結晶の方が高い配向性を有していることが明らかとなった。

ラメラ状マイクロ相分離構造に対して 1 軸方向にずり流動場を印加した場合、ずり流動場印加平面に対して平行に配向する成分のほかにラメラ構造が垂直に配向した成分が形成されることが知られている[6]。平行配向成分が多くなるずり速度、粘度条件で配向制御を行なったとしてもラメラ平面が湾曲したような構造となり、図 3(a) のような方位各方向に広がりを持った散乱パターンが得られてしまう。図 3(a) の散乱パターンを与えるマイクロ相分離構造は高配向といえなくも無いが、我々が目的としているフォトニック結晶として利用した場合にはその配向度は十分とは言えない。一方、新しいずり流動場印加方法として採用したランダムずり流動場印加によってラメラ状マイクロ相分離構造の垂直配向成分、湾曲成分を打ち消すように配向制御を行なうことで図 3(b) の様にスポット状の散乱パターンを得ることができた。図 5 には図 3 の試料の可視光波長域における透過分光スペクトルを示す。図 5 に示されるように、ランダムずり流動場印加によって作製した高分子フォトニック結晶の方が透過特性、透過スペクトルのピーク幅もシャープで光学特性が良好であった。

### 今後の課題

今回得られた結果から、我々が作製している高分子ブロック共重合体を用いた高分子フォトニック結晶光学素子の作製条件の最適化が行なわれた。本結果を元に作製プロセスを考え、製品化を行なう。

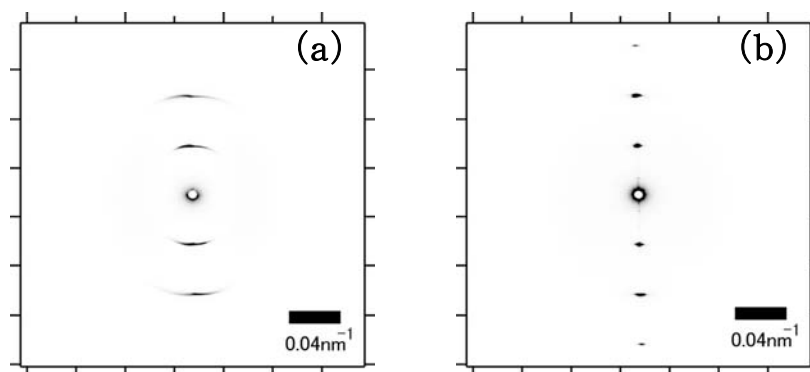


図 3. ずり流動場印加によって配向制御された高分子フォトニック結晶の 2次元散乱パターン  
(a)回転ずり流動場、(b)ランダムずり流動場

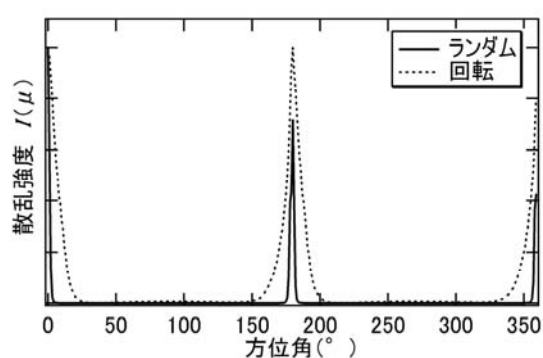


図 4. 1次ピークの散乱強度の方位角依存性

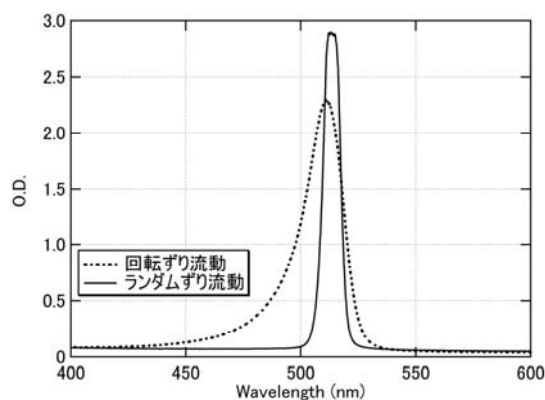


図 5. 透過分光スペクトル

#### 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 渡邊勇基 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. Palffy-Muhoray, B. Taheri, *Nature materials* **1**, 111-113 (2002)
- [5] J. Yoon, W. Lee, E. L. Thomas *Nano letters* **3**, 2211-2214 (2006)
- [6] H. Wang, P. K. Kesani, N. P. Balsara, B. Hammouda *Macromolecules* **30**, 982-992 (1997)