

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

原 滋郎, 山中 孝彦
Shigeo Hara, Takahiko Yamanaka

浜松ホトニクス(株)
Hamamatsu Photonics. K. K.

高分子ブロック共重合体のラメラ状マイクロ相分離構造を利用した1次元フォトリック結晶によるポリマーノッチフィルターの構造解析を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リック結晶ノッチフィルタは光重合性モノマーを溶媒とした溶液状のフォトリ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線散乱測定の結果は製品作製条件最適化に繋がる重要なものであった。

キーワード： 高分子フォトリック結晶、ブロック共重合体、流動場配向

背景と研究目的：

フォトリ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。フォトリ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][4][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では困難な、非常に大きなサイズのフォトリ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リ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 100 nm~200 nm 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リ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リック結晶が低コストかつ大体積で作製可能な理由は、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な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。フォトリ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

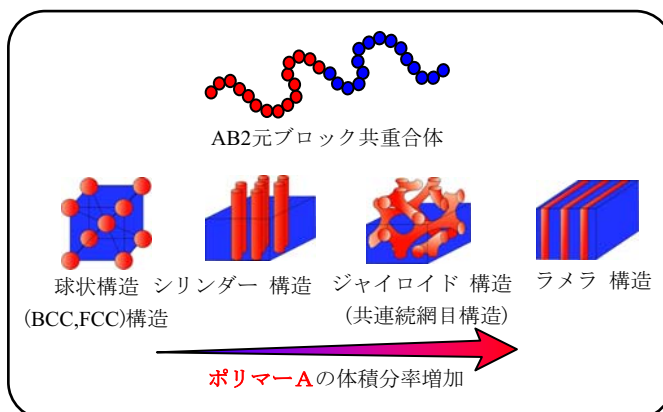


図1. 高分子ブロック共重合体が形成するマイクロ相分離構造

られている。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。そこで、我々のグループでは新しい流動場印加方法を採用し、課題番号 2010A1801 における超小角 X 線散乱測定による構造評価から新規流動場印加方法によって非常に高い規則性と配向性を有する高分子フォトニック結晶が作製可能であることが明らかとなった。この方法により配向制御された 1 次元高分子フォトニック結晶はその高規則性の屈折率周期構造により特定波長を反射し透過しないノッチフィルタ(図 2)として利用可能であり、現在製品化にむけて更に詳細な構造評価、作製条件模索を行なっている。

本重点産業利用課題では、これまでの利用課題から有用であることが示された新規作製方法について作製条件、使用する試薬など更に詳細な条件を振ってフォトニック結晶構造との相関を評価し、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かを明らかにすることを目的とした。本報告書では流動場印加後のアニール時間依存性についての結果を報告する。

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-ヘキサン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 3 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、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で配向制御を行なった。流動場印加直後はずりの影響によるマイクロ相分離構造に歪が残留しているため室温(25°C)でアニールすることで歪を解消し、相分離構造の熟成を行なった。アニール時間は 1 日間、3 日間、9 日間行った。その後、紫外線を照射し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。配向性のアニール時間依存性を超小角 X 線散乱(Ultra Small Angle X-ray Scattering; USAXS)により評価した。



図 3. 溶液状高分子フォトニック結晶

結果および考察：

USAXS 測定結果の例として 3 日間アニールした試料の 2 次元散乱パターンを図 4 に示す。得られた 2 次元散乱パターンはスポット状であり、新規ずり流動場印加方法(ランダムずり流動)により作製された高分子フォトニック結晶が高い規則性、配向性を有していることがわかる。図 5、6 にはそれぞれ散乱角方向、方位角方向の散乱強度を 1 次元化したものを示し、各 1 次元化データの半値全幅をアニール時間に対してプロットしたものを図 7 に示す。散乱角方向、方位角方向の散乱ピーク幅はラメラ状マイクロ相分離構造の構造周期、配向の規則性を現しており、小さい値ほど規則性が高いことを示す。図 7 よりアニール時間増加にともないいずれの規則性も向上しており、アニール時間は 3 日程度で十分であることが明らかとなった。この結果は基礎的なデータではあるが産業として実現可能な製品とする場合には必要とされる作製日数は重要な項目である。

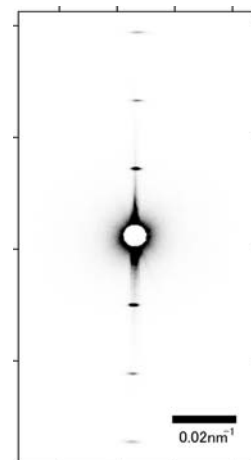


図 4. 3 日アニールした試料の USAXS パターン

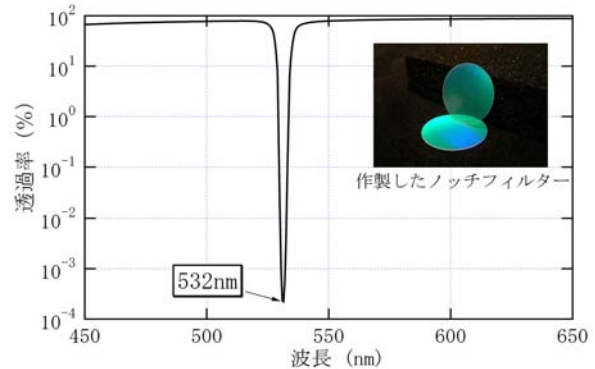


図 2. 高分子フォトニック結晶ノッチフィルタ試作品の透過分光スペクトル
高い規則性により非常に低い透過率を実現している(0.001%以下)

今回の結果からアニール不足と判明した 1 日アニールの散乱パターンもスポット状であり、方位角方向の半値前幅が 5.5° という値は通常マイクロ相分離構造の散乱パターンとしては十分に小さい値であると思われるが、1 日、3 日アニールとでは図 2 のような透過ブロック特性には 1 桁の差があり、本研究で求められるマイクロ相分離構造の規則性がいかに高いものかが伺える。

図 2 のような光学特性を得るためにはアニール時間の他に、光硬化性モノマー種、ずり流動場を印加する時間など多数の作製条件を最適化することで得られるものであり、多数のサンプルを評価する必要がある。本実験課題では他では不可能な USAXS 測定を短時間で行うことが可能であり、研究開発から製品化までを短縮化することができた。

今後の課題：

今回ここでは示さなかったが紫外線硬化モノマー種依存性についての結果とあわせて、作製方法の違いとフォトニック結晶構造および光学特性との相関を得ることが出来た。得られた結果は製品作製の最終確認となり、今後製品化を行なっていく。

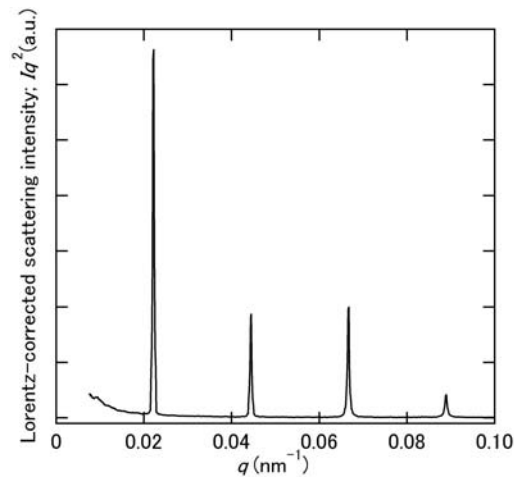


図 5. 3 日アニール試料の散乱強度の散乱角依存性 (散乱強度はローレンツ補正を行なった)

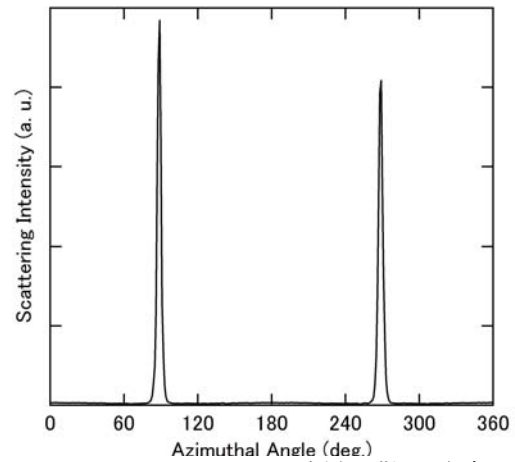


図 6. 3 日アニール試料の散乱強度の方位角依存性

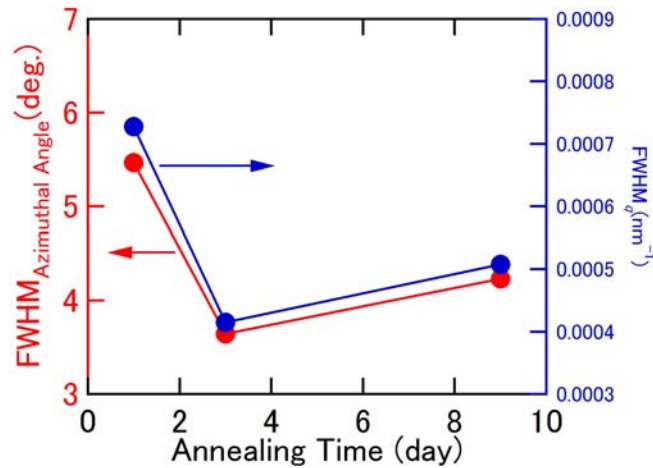


図 7. 散乱角、方位角の半値全幅アニール時間依存性

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] H. Wang, P. K. Kesani, N. P. Balsara, B. Hammouda, *Macromolecules*, **30**, 982-992, (1997).