

# 超高分子量ブロック共重合体の低濃度溶液中における選択溶媒によるマイクロ相分離の誘起と巨大グレイン形成

(名古屋工業大学大学院工学研究科) 岡本 茂

## 【はじめに】

1987年に Yablonovitch や John らが、周期的な3次元誘電体の光学特性に関して発表して以来、フォトニック結晶について多くの研究がなされてきた。フォトニック結晶とは、一般に光の波長と同程度の周期的な誘電率分布をもつ新しい光材料であり、光の伝播や発生を自在に制御出来る新しい光ナノ材料として注目を集めている。例えば、1次元のフォトニック結晶は分布帰還レーザーの反射構造としても応用されている。さらに、2次元、3次元といった多次元のフォトニック結晶の創製は困難で、現在も盛んに研究されている。特に3次元のフォトニック結晶の作製には、これまでのトップダウン型微細加工技術は限界に近く、新原理に基づく自己組織的ボトムアップ型新技術の創出が必要である。我々は高分子ブロック共重合体の自己組織構造を利用した3次元フォトニック結晶の創製を試みている。

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)。また、構成高分子鎖の体積分率を変えることで、マイクロ相分離構造の形態を制御できる(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、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。我々は、可視光オーダーの周期を有するマイクロドメイン構造からなる巨大なグレイン構造の作成に成功したので、その詳細について報告する。

## 【結果と考察】

真空下リビングアニオン重合法によりポリスチレン-ポリ *tert*-ブチルメタクリレートジブロック共重合体(PS-*b*-PtBuMA)( $M_w=1.77 \times 10^6$ , PDI=1.05,  $f_{PS}=0.35$ )を合成した。この試料を THF と水の混合溶媒に溶解させ溶液を調製し実験に供した。

非常に大きな分子量の高分子ブロック共重合体では、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. 1)。Thomas ら (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(詳細は当日報告する)。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



Fig. 1 As-cast film.

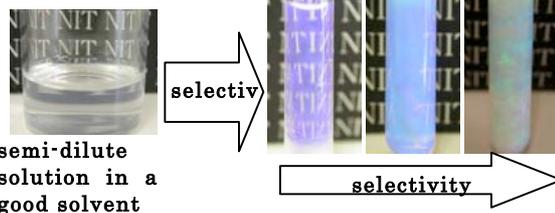


Fig. 2 Microphase separation induced by selective solvent.

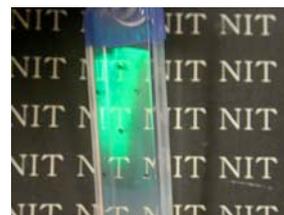


Fig. 3 Giant grain.

状態に至ってしまった (Fig. 2)。大変興味ある事には、この溶液に貧溶媒を添加するとミクロ相分離が誘起され (Fig. 2)、さらに、貧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. 3)。また、その分光スペクトルのピーク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。最近、我々はこの構造を用いて、レーザー共振器や光のスイッチング材料への応用にも成功している。また、この構造は溶液中で形成されるため振動などに弱い。それで、ゲル化により固定化し、より広い範囲の応用を検討している。溶液中で得られた巨大グレイン構造を超小角 X線散乱測定法により解析し、巨大グレイン形成過程について検討した。

**巨大グレインの作成** ガラスセルに試料溶液を封管した。この試料溶液は gyroid 状マイクロドメイン構造を有することが分かっている。この溶液を昇温して disorder 状態に至らせた後、所定温度 (25°C~38°C) まで温度ドロップを行うことにより構造形成を行った。急冷後、数時間~数日静置しグレインの核密度を比較した。さらに、核密度の減少した温度で核生成・核成長を行った。また、目視または光学顕微鏡を用いてグレインの成長過程とそのメカニズムを検討した。

**構造解析** disorder 状態より核生成するまでの誘導期の測定のために、島津製 Multispec 1500 を用いて時分割正反射スペクトルを測定した。また、石英ガラスキャピラリーに溶液を封管し、SPring-8(BL-08B2, BL-40B2)を利用して 2d-USAXS 測定法により単結晶様グレインの構造解析を行った。核密度は温度に依存し、25~38°C での測定範囲では低温の 25°C で最も高く、高温の 38°C で最も減少した。よって disorder 状態より 38°C まで急冷し、その温度を維持しながら数日間静置したところ、核の発生の抑制に成功し、cm オーダーの単結晶が得られた。また、25°C での時分割正反射分光測定法により測定したスペクトル中に、急冷より 10 分後にピークが観察されたが、急冷より 30 分後には高波長側に gyroid 構造由来の新たなピークが出現した。また同時に gyroid の 2 次ピークも観察された。この温度では、gyroid グレインが発生するまでの誘導期は 30 分であった (Fig. 5)。38°C では、同様にピーク変化が観察されたものの、誘導期は長くなった。また、成長した単結晶様グレインの 2D-USAXS 測定を行った。〈111〉方向に X 線を入射すると {112} 面由来の 6 点スポットと {220} 面由来の 6 点スポットが観察された。さらに 〈220〉軸を中心に 35.2° 回転させたところ、〈220〉方向に {112} 面由来の 4 点のスポットと {220} 面由来の 2 点のスポットが観察された。この結果より、生成したグレインは確かに "単結晶" であると立証できた (Fig. 6)。

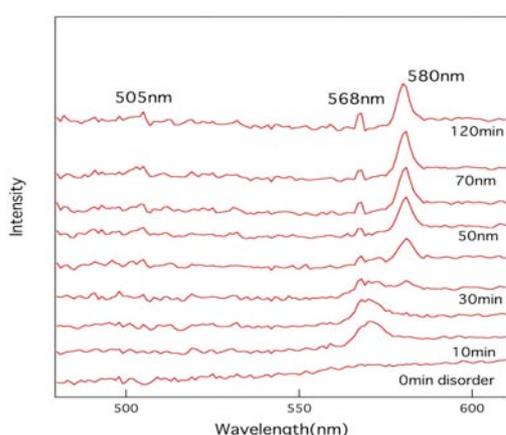


Fig. 5 Time dependence of reflective spectra of gyroid formed from disorder state to 25°C

【参考文献】

- (1) K. Tsuchiya, S. Nagayasu, S. Okamoto, et al., "Nonlinear optical properties of gold nanoparticles selectively introduced into the periodic microdomains of block copolymers," Opt. Express **16**, 5362-5371 (2008)

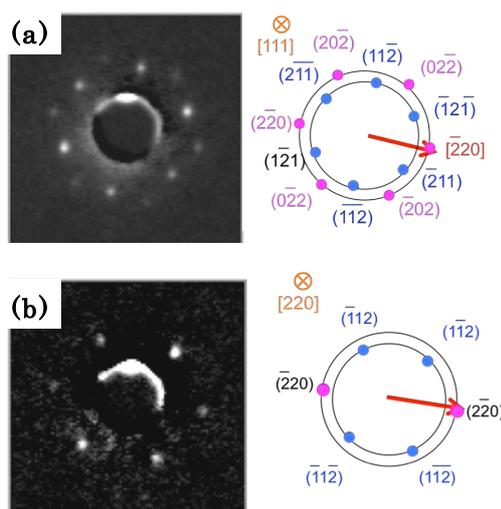


Fig. 6 2d-USAXS images of a single gyroid grain ; (a)<111>direction, (b)<220>direction