

イオン液体膨潤ブロック共重合体フォトニック膜のナノ構造と光学特性

富田裕介, 提嶋佳生, 野呂篤史, 松下裕秀
名古屋大学 大学院工学研究科

Nanosturctures of Block Copolymer Photonic Films Swollen with an Ionic Liquid and Their Optical Properties

Yusuke TOMITA, Yoshio SAGESHIMA, Atsushi NORO, Yushu MATSUSHITA
Graduate School of Engineering, Nagoya University

Abstract

ラメラ状のナノ相分離構造を形成するブロック共重合体薄膜にイオン液体を添加することによって、特定波長の光を反射する 1 次元フォトニック膜を作製した。分子量の異なるブロック共重合体を用いることでフォトニック膜の構造周期サイズ、反射光波長を制御した。フォトニック膜の状態は走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡と小角 X 線散乱によって調査した。

1. はじめに

高分子はプラスチック、ゴム、繊維などとして用いられる日常生活に欠かせない材料である。現代社会において、その用途は多様化・複雑化してきており、新たな機能や高い性能が求められている。この要求を満たす材料を求めて、2 種類以上の高分子からなる複合高分子に関する研究が盛んに行われている。

複合高分子の一つとして、ブロック共重合体が挙げられる。ブロック共重合体とは、異種高分子成分を共有結合でつないで得られる重合体であり、互いに非相溶な成分をつないだものは分子内で反発し合うことにより分子鎖長に応じた周期構造、すなわちナノ相分離構造（マイクロ相分離構造とも呼ばれるが本稿では前者を用いる）を形成することが知られている。AB ジブロック共重合体の形成するナノ相分離構造は、組成、分子量、分子量分布や相互作用パラメーターなどの分子特性に応じて、スフェア、シリンダー、ジャイロイド、ラメラなどに変化する (Fig. 1a) [1-6]。

近年、ブロック共重合体が形成するナノ相分離構造からフォトニック結晶を作製する研究が進められている。フォトニック結晶とは異なる屈折率成分を周期的に配列させた構造体のことである [7,8]。その中でも最も単純な 1 次元フォトニック結晶は、異なる屈折率の層が 1 次元的に交互積層した構造を持つ。このフォトニック結晶は特定波長 λ の光を反射する。 λ はそれぞれの層の厚み d_1, d_2 とそれぞれの屈折率 n_1, n_2 によって決まり、以下の式 (Bragg 条件) で表される [9]。

$$m\lambda = 2(n_1d_1 + n_2d_2) \quad (1)$$

ここで m は整数である。

ブロック共重合体のみで可視光の反射を達成するためには分子量がおおよそ 30 万以上という大きな共重合体が必要と

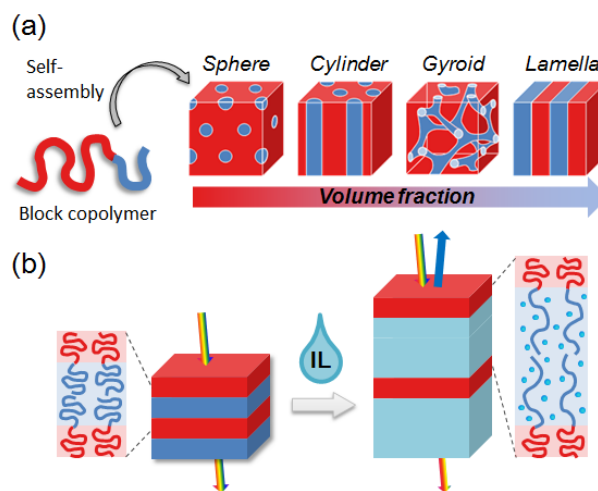


Figure 1 (a) Various nanophase-separated structures formed by AB diblock copolymers. (b) Schematic illustration of a neat block copolymer film and a nonvolatile photonic film swollen with an ionic liquid (IL), where a photonic film reflects visible light with blue color.

なるが [10-12], 合成は容易ではなく、そのために応用は限られたものとなっていた。

そこで MIT の Thomas らは、中程度分子量 (5 万 ~ 10 万程度) のブロック共重合体の片方成分を水などの選択溶媒で膨潤させる手法を適用することにより可視光を反射するフォトニック膜を作製している [13,14]。しかし、この方法で作製されたフォトニック膜は時間経過に伴い溶媒が蒸発してしまうため、可視光を反射するというフォトニック結晶特性を保持することができなかった。

そこで本稿では、添加する溶媒として難燃、難揮発性の液体であるイオン液体 (IL) [15] を用いてフォトニック

膜を作製した研究内容を紹介する。具体的には IL によりブロック共重合体薄膜の片方成分を膨潤させることで、可視光を反射し続けるフォトニック膜を作製する (Fig. 1b)。不揮発性の IL を用いることにより、従来では困難であった電子顕微鏡などの真空環境が必要な装置を用いて構造観察を行うことができる。またフォトンファクトリー (PF) において小角 X 線散乱測定を行い、薄膜中の構造サイズを定量的に求めた。さらに、分子量の異なるブロック共重合体を用いることで反射光波長の制御も試みた。

2. 実験

今回の実験で用いたポリマーはリビングアニオン重合 [6] によって合成した分子量の異なる 3 種類のポリスチレン (PS) -*b*-ポリ (2-ビニルピリジン) (P2VP) である (Fig. 2a)。ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) とプロトン核磁気共鳴法 (^1H NMR) を用いたキャラクタリゼーションにより分子量と分子量分布、成分組成を求めた (Table 1)。3 つのポリマーは分子量の小さい方から SP-1, SP-2, SP-3 と呼ぶことにする。いずれのポリマーも PS の体積分率 ϕ_{PS} がほぼ 0.5 の対称組成であり、これらは薄膜状態で基板に対して平行配向したラメラ構造を形成する。

Table 1 Molecular characteristics of PS-P2VP copolymers.

code	$M_n(\text{PS})^a$	M_n^b	ϕ_{PS}^b	M_w/M_n^a
SP-1	38000	78000	0.50	1.07
SP-2	77000	158000	0.50	1.14
SP-3	163000	334000	0.51	1.06

^a Determined by GPC. ^b Determined by ^1H NMR.

イオン液体としてはイミダゾール とビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド (HTFSI) の混合物を用いた (Fig. 2b)。具体的にはイミダゾールと HTFSI をジクロロメタン中で 7:3 のモル比で混合し、続いてジクロロメタンをエバポレーションすることで得た。以後 IL と呼ぶことにする。モル比 1:1 の混合物は固体であるが、7:3 の混合物は室温で液体となるため、この比で作製した。この IL は P2VP ホモポリマーを溶かすのに対し、PS ホモポリマーは溶かさないのである [16]。

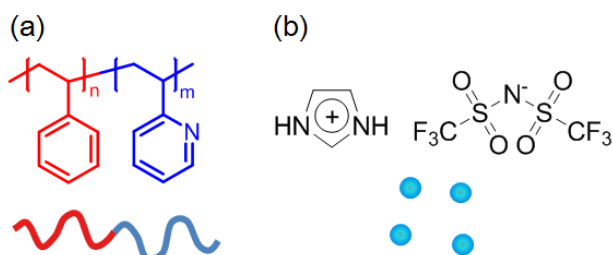


Figure 2 Chemical structures and schematic illustrations of materials used for photonic film preparation: (a) polystyrene-*b*-poly(2-vinylpyridine) (PS-P2VP); (b) IL.

SP 薄膜の作製にはスピンコート法を用いた。ガラス基板もしくはポリイミド基板上に約 5 wt% ポリマーのジオキサン溶液を滴下しスピンコート (500 rpm, 60 s) を行った。ナノ構造の配向を整えるため、得られた薄膜を 40°C のテトラヒドロフラン/クロロホルム (1/1, v/v) の混合溶媒蒸気中に晒し、溶媒蒸気アニールを施した。次に薄膜に IL 数滴を滴下し 40°C で加熱することで可視光もしくは紫外光を反射するフォトニック膜を作製した (Fig. 3a)。以後、IL 添加前の SP-1 膜を Neat SP-1, IL 添加後の SP-1 膜を SP-1/IL などと表記する。

IL 添加前後の膜厚変化を電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM) により観察した。装置には JEOL JEM-1400 を用いた。観察試料は薄膜試料がのったガラス基板を割ってその断面を観察した。

透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察用試料の作製手順は以下のとおりである。ポリイミド基板上に作製した膜をエポキシ樹脂により包埋し、マイクロームによって厚さ約 50 nm の超薄切片を作製した。超薄切片はヨウ素蒸気により P2VP 相のみを選択的に染色し、TEM 観察用試料とした。装置は JEM-1400 (加速電圧 120 kV) を用いた。

小角 X 線散乱 (SAXS) 測定ではポリイミド基板の薄膜を側面方向から X 線を照射して測定した。測定は PF BL-10C (X 線波長 0.1488 nm, カメラ長 2 m) を用いて行った。Ocean Optics 社製の光源と分光光度計を用いて反射光スペクトルの測定を行った。SAXS 測定で求めた構造サイズと各成分の屈折率を用いて、反射光波長の理論計算も行い、実験結果との比較も行った。

3. 結果と考察

SP-1 薄膜に IL を滴下すると薄膜は青紫色の可視光を反射するようになった (Fig. 3b)。このフォトニック膜は 1 年間以上光反射特性を保持し続けた。

IL 添加前後の膜厚変化を確認するために、FE-SEM によって薄膜断面の観察を行った。IL 添加前 (Fig. 4a) の薄膜の厚みは 2.3 μm であった。IL 添加後 (Fig. 4b) では膜は膨潤し、膜厚は 7.9 μm となり 3.4 倍に膨潤した。

IL 添加前後の薄膜のナノ構造を観察するために、TEM による観察を行った。Neat SP-1 では、対称組成のラメラ構造が観察された (Fig. 5a)。ドメイン周期 D を算出すると 38 nm であった。SP-1/IL では、ラメラ構造を保持したままコントラストの暗い P2VP 成分のみが大きくなっており、ドメイン周期 D が増大している様子が確かめられた (Fig. 5b)。 D は 120 nm となっており、およそ 3.2 倍に大きくなっていた。PS 相が溶解しない固定層となるためにモルフォロジー転移は起こさず、IL により P2VP 相が 1 次的に膨潤させられるために非対称なラメラ構造が得られたと考えられる。このように、不揮発性の IL を使用することによって真空環境下で TEM 観察を行うことが可能となり、フォトニック膜の構造を直接観察することができた。

しかし TEM による構造観察では、マイクロームによる試料変形や電子ビームによる損傷などの影響を受けるた

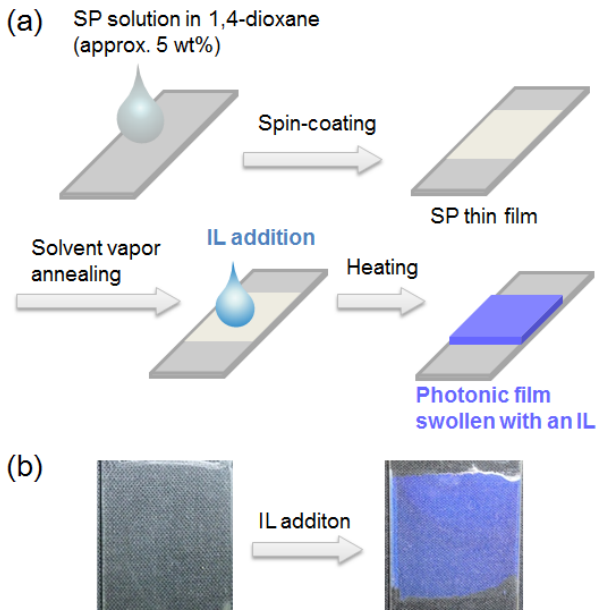


Figure 3 (a) Schematic of the fabrication of a photonic film. (b) Photos of a neat block copolymer film and a photonic film swollen with an IL.

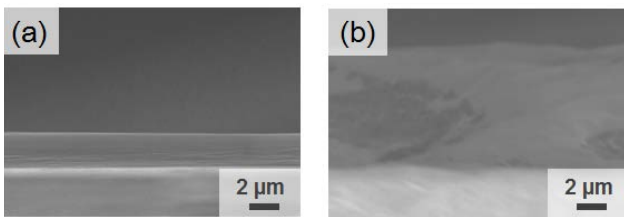


Figure 4 Cross-sectional FE-SEM images. Reprinted with permission from ref #17. Copyright 2014 American Chemical Society.

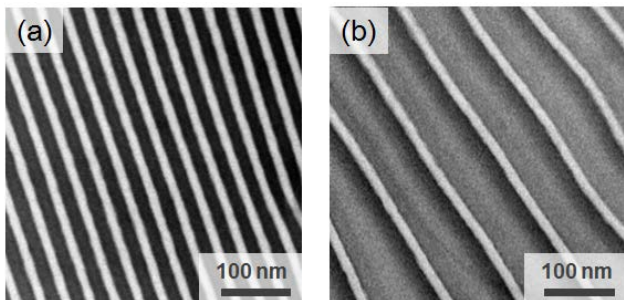


Figure 5 TEM images: (a) neat SP-1 block copolymer film; (b) SP-1/IL photonic film. See also ref #17.

め、求められる構造サイズは十分な精度を持っていない。そこで SAXS 測定によって、上記のような影響を受けていないときの構造サイズの定量を試みた。Neat SP-1 の SAXS パターン (Fig. 6a) では奇数次ピークが見られ、対称組成のラメラ構造を形成していることがわかった。 $D=2\pi/q_1$ (q_1 は 1 次ピークの散乱ベクトル値) の関係式を用いて構造サイズを求めると $D=43$ nm であった。IL 添加後 (Fig. 6b) では整数次ピークが確認され、ラメラ構造を保持している

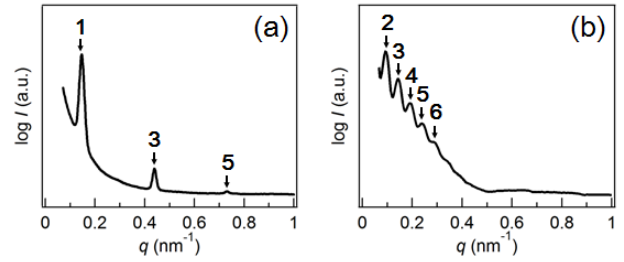


Figure 6 SAXS profiles of neat SP films (a) and SP/IL photonic films (b). See also ref #18.

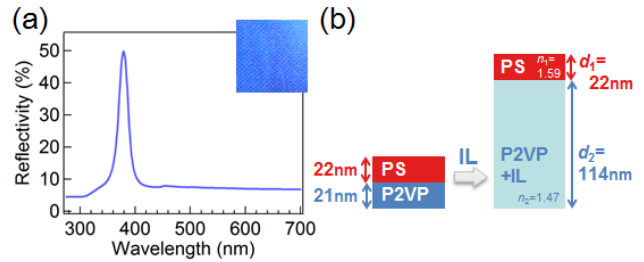


Figure 7 (a) Reflectivity spectra and macroscopic appearance of SP-1/IL. (b) Schematic of lamellar structures of a neat SP-1 film and a SP-1/IL photonic film. See also ref #17.

ことがわかる。1 次ピークはビームストッパーに隠れて見えないと考え、最も低 q に見えるピークを 2 次ピークとした。この仮定の下での D は 136 nm となり D は 3.2 倍になっていることがわかった。これらの D の値は TEM から求めた結果とおおよそ一致している。FE-SEM から求めた μm スケールの膨潤度も 3.4 倍 ($=7.9 \mu\text{m}/2.3 \mu\text{m}$) であるため、アフィン的な膨潤をしていることがわかった。

尚、Fig. 6 で得られた SAXS データは PF の BL-10C での測定で得られたものであり、このビームラインのカメラ長はおおよそ 2 m であるため 100 nm を超える構造の 1 次ピークを観察することはできなかった。しかし、後日 SPring-8 でカメラ長の長いビームライン (BL-40B2) を用いて超小角 X 線散乱 (U-SAXS) 測定を行うことで、1 次ピークを観察することができている [17]。また、PF においても本年秋より BL-15A2 において U-SAXS 測定が可能となるため、100 nm を超える大きな構造の測定、解析を可能にするものとして、そのような試料の研究が進展することが期待される。

Fig. 7 には SP/IL 膜の反射スペクトル測定結果と薄膜の外観を示す。Fig. 7a が SP-1/IL の反射スペクトル測定結果である。379 nm にピークを持つ反射光を検出した。これは SP-1/IL の膜の色 (青紫色) と対応した結果である。

ここで、SAXS より求めた構造サイズと各成分の屈折率を Bragg 条件に代入することで、SP-1/IL の反射光波長の見積もりを行う (Fig. 7b)。SP-1 の体積分率は 0.50 であるため、IL 添加前の PS と P2VP の厚みは等しい (43 nm/2-22 nm) とした。IL 添加後では PS 相は膨潤していないと仮定すると、IL 添加後の $D=136$ nm から PS 相の厚さ $d_1=22$ nm を引くことで IL 添加後の P2VP 相の厚

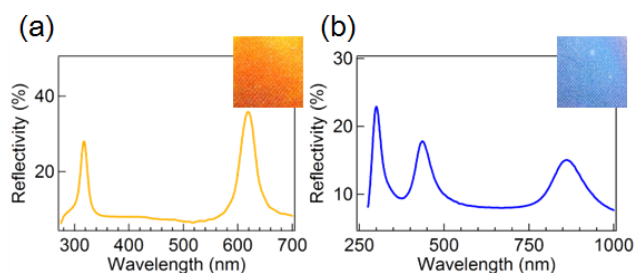


Figure 8 Reflectivity spectra and appearance : (a) SP-2/IL; (b) SP-3/IL.

さが $d_2=114$ nm と求まる。PS と P2VP の屈折率はそれぞれ 1.59 と 1.62 (文献値) であり、IL の屈折率はアッペの屈折率計により 1.44 と求まっているので、これらの厚み、屈折率の値を用い (1) 式より計算すると、反射波長 λ は 405 nm となった。この値は実験より求めた反射波長である 379 nm と近い値となり、1 次元フォトニック膜となっていることが示唆された。

SP-2 と SP-3 から同様にフォトニック膜を作製し、反射スペクトル測定を行った。SP-2/IL では 317 nm と 618 nm にピークが見られた (Fig. 8a)。618 nm の反射光ピークは橙～赤色の膜の外見とも一致している。317 nm の反射光ピークは 618 nm のおおよそ 1/2 の値の波長であり、多層膜の Bragg 反射に由来するピークである。この反射光は紫外光であり、目には見えない。SP-3/IL では 300 nm, 436 nm, 861 nm の位置にピークが検出されている (Fig. 8b)。300 nm は紫外光、861 nm は赤外光であるため色は見られないが、436 nm のピークにより青色光が目に見えた。このように、ブロック共重合体の分子量を大きくすることで高波長側の光を反射するようになり、反射光の波長を制御できることがわかった。

4. まとめ

ラメラ構造を形成する PS-P2VP ブロック共重合体薄膜に IL を添加することで、可視光を反射するフォトニック膜を作製することができた。この膜は通常の温度、湿度条件下で 1 年以上同一波長の光を反射した。FE-SEM による薄膜断面観察により IL 添加前後で薄膜が膨潤する様子が確かめられた。薄膜の内部構造を TEM によって観察すると、IL 添加後ではラメラ構造を保持したまま P2VP 成分が選択的に膨潤していることが明らかとなった。SAXS 測定でもラメラ構造を保ったまま膨潤している様子が確かめられた。また SAXS 測定結果より構造サイズを定量的に求め、その結果を用いて Bragg 条件よりフォトニック膜の反射波長を計算したところ、実験で得られた反射光波長とよく一致した。さらに大きい分子量のブロック共重合体を用いることにより、高波長側の光を反射することが反射スペクトル測定により確かめられた [17]。

5. 謝辞

SAXS 測定に際して、KEK の清水伸隆准教授ならびに五十嵐教之准教授には多大なご支援を頂いた。また、本研

究紹介では示していないが、SPRing-8 での U-SAXS 測定では東京大学の篠原佑也助教に多大なご協力を頂いた。さらに研究を進めるにあたり Rice University の Prof. Edwin L. Thomas, Massachusetts Institute of Technology の Dr. Joseph J. Walsh には大変お世話になった。この場を借りて深く感謝を表したい。本研究は課題番号 2012G176 (A.N.) において行われた。また、本研究は JSPS 科研費 24685035 (A.N.), 25620712 (A.N.), 25248048 (Y.M.) の助成を受けたものである。

引用文献

- [1] M. Matsuo, S. Sagae, H. Asai, *Polymer* **10**, 79 (1969).
- [2] T. Hashimoto, M. Shibayama, H. Kawai, *Macromolecules* **13**, 1237 (1980).
- [3] Y. Matsushita, K. Mori, R. Saguchi, Y. Nakao, I. Noda, M. Nagasawa, *Macromolecules* **23**, 4313 (1990).
- [4] L. Leibler, *Macromolecules* **13**, 1602 (1980).
- [5] M. W. Matsen, F. S. Bates, *Macromolecules* **29**, 1091 (1996).
- [6] Y. Matsushita, A. Noro, M. Iinuma, J. Suzuki, H. Ohtani, A. Takano, *Macromolecules* **36**, 8074 (2003).
- [7] E. Yablonovitch, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2059 (1987).
- [8] S. John, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2486 (1987).
- [9] T. Alfrey, E. F. Gurnee, W. J. Schrenk, *Polym. Eng. Sci.* **9**, 400 (1969).
- [10] A. Urbas, R. Sharp, Y. Fink, E. L. Thomas, M. Xenidou, L. J. Fetters, *Adv. Mater.* **12**, 812 (2000).
- [11] M. Bockstaller, R. Kolb, E. L. Thomas, *Adv. Mater.* **13**, 1783 (2001).
- [12] A. M. Urbas, M. Maldovan, P. DeRege, E. L. Thomas, *Adv. Mater.* **14**, 1850 (2002).
- [13] Y. Kang, J. J. Walsh, T. Gorishnyy, E. L. Thomas, *Nat. Mater.* **6**, 957 (2007).
- [14] H. S. Lim, J. H. Lee, J. J. Walsh, E. L. Thomas, *ACS Nano*, **6**, 8933 (2012).
- [15] T. Welton, *Chem. Rev.* **99**, 2071 (1999).
- [16] J. M. Virgili, A. Hexemer, J. A. Pople, N. P. Balsara, R. A. Segalman, *Macromolecules* **42**, 4604 (2009).
- [17] A. Noro, Y. Tomita, Y. Shinohara, Y. Sageshima, J. J. Walsh, Y. Matsushita, E. L. Thomas, *Macromolecules* **47**, 4103 (2014).
- [18] Pending Patent [JP2013-101409]

(原稿受付日: 2014 年 9 月 22 日)

著者紹介

富田裕介 Yusuke TOMITA



名古屋大学 大学院工学研究科
修士課程 2年
〒464-8603
愛知県名古屋市千種区不老町
TEL: 052-789-4605
FAX: 052-789-3210

E-mail: tomita.yuusuke@c.mbox.nagoya-u.ac.jp

略歴：2012年名古屋大学工学部卒業，名古屋大学大学院工学研究科修士課程在学中。

最近の研究：ブロック共重合体を利用したイオン液体膨潤フォトニック膜の研究。

提嶋佳生 Yoshio SAGESHIMA



日本学術振興会特別研究員 PD（受入機関：名古屋大学）
2014年7月1日より 株式会社豊田中央研究所 研究員補
〒480-1192
愛知県長久手市横道 41 番地の 1

E-mail: sageshima@nagoya-u.jp

略歴：2014年名古屋大学大学院工学研究科博士後期課程修了。博士（工学）。

野呂篤史 Atsushi NORO



名古屋大学 大学院工学研究科 助教
〒464-8603
愛知県名古屋市千種区不老町
TEL: 052-789-4587
FAX: 052-789-3210
E-mail: noro@nagoya-u.jp

略歴：2007年名古屋大学大学院工学研究科助教。博士（工学）。

最近の研究：非共有結合を組み込んだポリマーナノ材料の設計と特性評価。

松下裕秀 Yushu MATSUSHITA



名古屋大学 大学院工学研究科 教授
〒464-8603
愛知県名古屋市千種区不老町
TEL: 052-789-4604
FAX: 052-789-3210
E-mail: yushu@apchem.nagoya-u.ac.jp

略歴：1999年名古屋大学大学院工学研究科教授。工学博士。

最近の研究：複合高分子からの周期・準周期構造構築と高機能材料への応用。