

# 高分子メゾスコピックダイヤモンド構造の構築

高野 敦志

名古屋大学大学院工学研究科

はじめに

光に対するバンドギャップによって、特定の波長の光を完全に遮断する機能を有するフォトニック結晶は、光の絶縁体として注目されているが、そのために有望な構造として2次元準結晶構造や3次元ダイヤモンド構造がある。実用的なフォトニック結晶の作成は従来、微細加工のようなトップダウン方式で進められているものが多いが、ボトムアップ方式により目的構造を構築することは現在重要なテーマとなっている。その一つの解答が複合高分子の自己組織化構造の利用であり、その実現は広範な構造周期の制御、そして材料加工性の点から極めて有用と考えられる。そこで本研究では複合高分子の一つであるブロック共重合体に着目し、その中でも3種類の高分子鎖からなるABC星型ブロック共重合体を利用して目的とする構造構築を試みた。

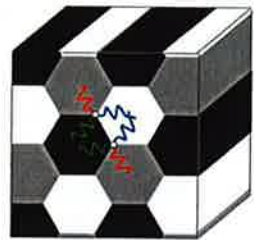


Fig.1 Microdomain structure of ABC star terpolymer and the chain conformation in the microdomains.

互いに非相溶性高分子鎖からなるブロック共重合体は凝集状態において、10-100nm オーダーの周期を持った規則的なマイクロ相分離構造を形成することが知られている。3種類の高分子鎖が一点で結合したABC星型共重合体では、結合点が1次的に配列しなければならないという拘束条件のため、図1に示すように棒状構造を基本とした特徴的なマイクロ相分離構造を形成する。これまでわれわれは、ポリイソプレン(I)、ポリスチレン(S)、およびポリ(2-ビニルピリジン)(P)の3成分からなるISP星型共重合体を成分鎖の比率を様々に変化させて系統的に試料合成し、透過型電子顕微鏡(TEM)および小角X線散乱(SAXS)を用いて、そのモルフォロジー解析を行ってきた[1]-[3]。その結果、ABC星型ブロック共重合体は極めて多彩な自己組織化構造を形成することが明らかとなり、特に3成分が等体積比に近い組成領域では様々な多角形断面を有する特徴的な棒状構造を形成しやすいことがわかり、その中には「アルキメデスタイリング」と呼ばれる規則的タイリングパターンを有するものや、「12回対称2次元準結晶」に属する特殊タイリングパターンを有するものまで見出された。さらにある特定の組成領域においては、3次元ダイヤモンドネットワーク構造を有するマイクロ相分離構造が形成されることも明らかとなった。

## 研究成果

ISP星型共重合体試料はアニオン重合法により合成し、体積比I:S:P=1:1:aすなわち $I_{1.0}S_{1.0}P_a$  ( $0.2 \leq a \leq 4.9$ )シリーズ試料と $I_{1.0}S_{1.8}P_b$  ( $0.8 \leq b \leq 3.2$ )シリーズ試料を調製した。また、これらの試料をもとにブロック共重合体同士のブレンド、あるいは(ブロック共重合体+ホモポリマー)ブレンドにより、 $I_1S_cP_{2.0}$  ( $1.1 \leq c \leq 2.7$ )、および $I_dS_{1.8}P_{2.5}$  ( $0.8 \leq d \leq 1.8$ )のシリーズ試料も調製した。モルフォロジー観察試料はTHF溶液からのキャスト膜を真空乾燥後、熱処理したものを使用した。TEM観察は超薄切片試料(50nm厚)をOsO<sub>4</sub>およびI<sub>2</sub>により染色後、観察した。SAXS測定は薄膜試料(約30μm厚)を用い、SPRing-8のマイクロビームSAXS(ビームサイズ:5μm×5μm)を用いて行った。

図2の三角相図に本研究で調製された50以上の試料の組成と代表的なTEM像を示す。(TEM像中の黒、白および灰のドメインは電子染色により、それぞれ、I、SおよびP成分に対応。)相図中の中央付近、すなわち3成分の鎖長が比較的近い組成領域では、いずれのTEM像も断面が多角形の組合せからなる棒状構造(2次元タイリング構造)を形成していることがわかる。このタイリング領域から各頂点方向(組成が非対称な領域)へ移動するに従い、lamella-in lamella、lamella-in cylinder、lamella-in

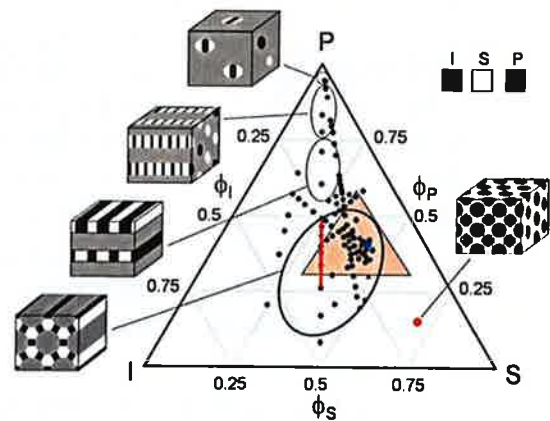


Fig.2 Phasediagram of ABC star terpolymers and the typical microdomain structures.

sphere などの階層的マイクロ相分離構造が形成されることも明らかとなった[3]-[7]。

この中で特にタイリング構造の組成に伴う変化について考察する。まず、相図中央付近の赤ライン上の  $I_{1.0}S_{1.0}P_a$  シリーズにおいて P 組成を増加

(下から上へ移動)させると、モルフォロジーは図3の a→d のように変化し、P ドメインは 6 角形→8 角形→10 角形→12 角形と系統的に変化している。このうち a、c、d はいずれも同じ頂点環境を持っており、アルキメデスタイリングの (6.6.6)、(4.8.8)、および(4.6.12)構造を有することがわかる。一方、c では複数の頂点環境を持った複雑なタイリング構造で、同種の成分が異なる形のドメインを形成をしており、通常のブロック共重合体では発現しない ABC 星型共重合体特有のマイクロ相分離構造といえる。そして、図3c のように P ドメインの中心を補助線(黄色)で結ぶことにより、間接的に(3.3.4.3.4)アルキメデスタイリングに当てはまることわかる。(さらにこの特殊タイリング構造は図2の中央付近の三角形で囲んだ領域中にも多数発現することが分かっている。)このタイリング構造はこれまで合金系、カルコゲン系、液晶デンドロン系といった異なる物質系で見出されているものであるが、初めてポリマー系で発見された構造である[2]-[4]。これらの構造周期を比較すると 0.5nm、2nm、10nm 程度であるのに対し、このブロック共重合体系では~100nm 程度に及ぶことになり物質界における構造の階層性が示されているとも言える。また上述の3種の(3.3.4.3.4)構造が発見された物質系ではいずれも「準結晶」構造が確認されているという事実がある。そこで本星型共重合体系においても図2中の三角形の領域付近で様々な組成の試料を調製し、その構造を調べた結果、 $I_{1.0}S_{2.7}P_{2.5}$  試料(図2中、青丸で示された試料)において図4に示すようなランダムタイリングを有する特徴的な構造が現れることが明らかとなった。この特殊なタイリング構造については図4に示す TEM とマイクロビーム SAXS による詳細な構造解析の結果、12 回対称2次元準結晶構造を有することが確認された[5]。

さらに、タイリング構造領域から外れた非対称組成の  $I_{1.0}S_{2.3}P_{0.8}$  試料(図2の相図中、赤丸で示された試料)において図5のような I と P の球状ドメインが規則的に配置された3次元ネットワーク構造が形成されていることがわかった。TEM、ならびに SAXS による構造解析の結果、I、ならびに P からなる球状ドメインはそれぞれ閃亜鉛鉱(ZnS)型構造を取っていることが確認された。ここで、両球状ドメインを等価な球とみなせば、この球状ドメインはダイヤモンド型ネットワーク構造を形成していることになる[8]。

以上のように本研究により、これまで高分子系では得られなかった2種類のメソスコピックスケールでかつフォトニックデバイスへの応用が期待される特徴的自己組織化構造の構築に成功した。

## 発表論文

[1] *Macromolecules* **2004**, 37, 9941. [2] *J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys.* **2005**, 43, 2427. [3] *Macromolecules* **2006**, 39, 4869. [4] *Macromolecules*, **2006** 39, 9402 [5] *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98, 195502. [6] *J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys.* **2007**, 45, 2277. [7] *Macromolecules* **2007**, 40, 3695. [8] *Macromolecules* **2008**, 41, 6269.

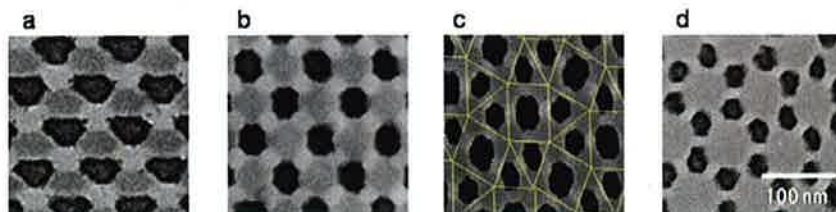


Fig.3 TEM images of star terpolymers of  $I_{1.0}S_{1.0}P_{0.7}$  series: (a)  $I_{1.0}S_{1.0}P_{1.2}$ , (b)  $I_{1.0}S_{1.0}P_{1.2}$ , (c)  $I_{1.0}S_{1.0}P_{1.3}$  and (d)  $I_{1.0}S_{1.0}P_{1.9}$ .

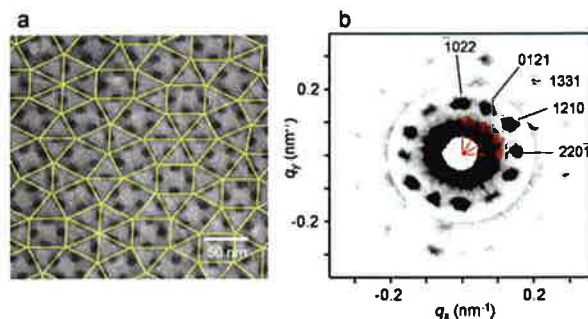


Fig.4 TEM image (a) and microbeam SAXS profile (b) of  $I_{1.0}S_{2.7}P_{2.5}$ .

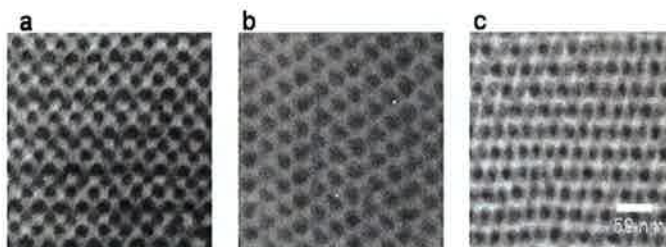


Fig.5 TEM images of  $I_{1.0}S_{2.3}P_{0.8}$  stained by (a)  $OsO_4$ , (b)  $I_2$  and (c)  $OsO_4$  and  $I_2$ .