

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5665539号
(P5665539)

(45) 発行日 平成27年2月4日 (2015. 2. 4)

(24) 登録日 平成26年12月19日 (2014. 12. 19)

(51) Int. Cl.

F I

GO 2 B 1/02 (2006. 01)

GO 2 B 1/04 (2006. 01)

CO 8 J 5/00 (2006. 01)

CO 8 F 257/02 (2006. 01)

GO 2 B 1/02

GO 2 B 1/04

CO 8 J 5/00 C E T

CO 8 F 257/02

請求項の数 13 (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2010-522326 (P2010-522326)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成20年8月22日 (2008. 8. 22)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2010-537030 (P2010-537030A)		B A S F S E
(43) 公表日	平成22年12月2日 (2010. 12. 2)		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2008/061002		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開番号	W02009/027328	(74) 代理人	100114890
(87) 国際公開日	平成21年3月5日 (2009. 3. 5)		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
審査請求日	平成23年8月22日 (2011. 8. 22)	(74) 代理人	100099483
(31) 優先権主張番号	07114965. 2		弁理士 久野 琢也
(32) 優先日	平成19年8月24日 (2007. 8. 24)	(74) 代理人	100156812
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 篠 良一
前置審査			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粒子間相互作用を有するポリマー粒子からなるフォトニック結晶

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フォトニック結晶を製造するためのポリマー粒子の使用であって、
フォトニック結晶は、乳化剤不含下でのモノマーの重合によって製造したポリマー粒子の水性分散液から、水を蒸発させることによって製造され、
それによって、前記ポリマー粒子は、膜を形成せず、前記フォトニック結晶中のそれらの接触点に結合部位を有しており、前記結合部位が、格子間相の体積を30%より多く減少させることなしに、物理的又は化学的結合による粒子の結合を可能としており、
前記ポリマー粒子の接触点の結合部位はポリマー粒子の表面官能化によって生成され、前記官能化はポリマー粒子のコア表面の個々の点上で生じ、それによって、前記コアは官能性を有しているシェルによって完全には包囲されていない、
ことを特徴とする、フォトニック結晶を製造するためのポリマー粒子の使用。

【請求項 2】

粒子の結合は、化学的共有結合、イオン結合又は極性結合、水素結合、ファンデルワールス結合又は相互拡散によって行われることを特徴とする、請求項1に記載の使用。

【請求項 3】

ポリマー粒子は、> 600 nmの重量平均粒度を有していることを特徴とする、請求項1又は2に記載の使用。

【請求項 4】

ポリマー粒子の均一性の尺度としての多分散性指数は< 0.15であり、この際、

この多分散性指数は、式：

$$\text{多分散性指数 (p.i.)} = (D_{90} - D_{10}) / D_{50}$$

(式中、 D_{90} 、 D_{10} 及び D_{50} は、それぞれ次に該当する粒径を表す：

D_{90} ：全粒子の合計質量の90質量%が<又は= D_{90} の粒径を有する

D_{50} ：全粒子の合計質量の50質量%が D_{50} の粒径を有する

D_{10} ：全粒子の合計質量の10質量%が<又は= D_{10} の粒径を有する)

に従って計算されることを特徴とする、請求項1から3までのいずれか1項に記載の使用。

【請求項5】

ポリマー粒子は、その表面上の少なくとも接触点に、フォトリック結晶の結晶化の際に結合を可能とする、極性基又は水素結合の形成のために好適である基を有していることを特徴とする、請求項1から4までのいずれか1項に記載の使用。

10

【請求項6】

化学的共有結合は、ポリマー粒子が少なくともその接触点にポリマー粒子に結合した、相互に環境温度で熱的に、レドックス反応により、光化学的に、場合によっては光活性化可能な開始剤又は触媒の使用下でも及び/又は付加的な架橋剤を介して相互に共有結合されうる化学基を有していることによって、達成されることを特徴とする、請求項1から4までのいずれか1項に記載の使用。

【請求項7】

ポリマー粒子は、少なくともその接触点に、ポリマー粒子に結合した化学基を有しており、これらの基が、相互に又は付加的な架橋剤を介して、イオン結合、極性結合、ファンデルワールス結合又は水素結合を行うことができることを特徴とする、請求項1から4までのいずれか1項に記載の使用。

20

【請求項8】

少なくともそのコア中のポリマー粒子は、その70質量%より多くが1価の炭化水素-モノマーから成っており、0～30質量%が架橋性モノマーから成っていることを特徴とする、請求項1から7までのいずれか1項に記載の使用。

【請求項9】

ポリマー粒子は、その90質量%より多くがスチレンから成っており、架橋剤はジビニルベンゼンであることを特徴とする、請求項8に記載の使用。

30

【請求項10】

請求項1から9までのいずれか1項に記載のポリマー粒子を使用して製造される、フォトリック結晶。

【請求項11】

粒子の重心に対する粒子間距離>600nmを有している、請求項10に記載のフォトリック結晶。

【請求項12】

小さくとも1つの>200µmの稜の長さを有している、請求項10又は11に記載のフォトリック結晶。

【請求項13】

請求項10から12までのいずれか1項に記載のフォトリック結晶を製造するための方法において、ポリマー粒子の水性分散液から水の蒸発によってこのフォトリック結晶を形成させることを特徴とする、フォトリック結晶を製造する方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フォトリック結晶を製造するための粒子間相互作用を有するポリマー粒子の使用及びこの使用によって得られるフォトリック結晶に関する。

【0002】

フォトリック結晶は、電磁波の伝搬に影響する周期的に配置された誘電率構造を有して

50

いる。通常の結晶に比べて、この周期的構造は、大きい波長の電磁線と相互作用を生じ、UV光、可視光、IR - 又はマイクロ波線の範囲での光学的作用が工業的目的に利用可能にされうる程度の大きさを有している。

【0003】

合成ポリマーは既にフォトニック結晶の製造のために使用されていた。EP - A - 955323及びDE - A - 10245848から、コア/シェル構造を有する乳化重合体の使用が公知である。このコア/シェル - 粒子は膜を形成し、この際に、外側の柔らかいシェルが、その中に固いコアが封入されているマトリックスを形成する。これらのコアにより格子構造が形成され、シェルは膜形成の後にこの構造を固定するための作用をしている。

10

【0004】

Chad E. Reese and Sandford A. Asher, Journal of Colloid and Interface Science 248, 41-46(2002)は、フォトニック結晶の製造のための大きい帯電されたポリマー粒子の使用を開示している。使用されているポリマーはスチレン及びヒドロキシエチルアクリレート (HEA) から成っている。開始剤として使用されている過硫酸カリウムは、HEAとも反応して、その結果、所望のイオン基が生じている。

【0005】

EP - A - 1046658中に、ポリメチルメタクリレートからの大きいポリマー粒子の製造が記載されているが、フォトニック結晶の製造のための使用は記載されていない。

【0006】

20

優先出願されているが未公開の整理番号06123516.4の欧州特許出願は、特にイオン基を含有しておらず、好ましくは極性基をも含有していない、非常電ポリマー粒子からのフォトニック結晶に関する。このポリマー粒子は、その接触点に結合部位を有していない。

【0007】

多くの用途のために、できるだけ大きいフォトニック結晶が望まれている。この場合に、非常に良好な光学的特性の前提は、できるだけ良好に構成されていること、即ち、全フォトニック結晶にわたるできるだけ理想的な格子構造である。

【0008】

従って本発明の課題は、良好な光学的特性を有する大きいフォトニック結晶及びその製造に好適なポリマー粒子を提供することであった。

30

【0009】

この課題は、本発明により、フォトニック結晶の製造のためにポリマー粒子の使用によって解決され、この際、このポリマー粒子は、膜形成をせず、フォトニック結晶中のその接触点に、格子間相の体積を10%より多く減少させることなしに物理的又は化学的結合による粒子の結合を可能とする結合部位を有している。

【0010】

更にこの課題は、前記のポリマー粒子を使用して得られる、場合により構造化されたフォトニック結晶によって解決される。

【0011】

40

更にこの課題は、ポリマー粒子の水性分散液から水の蒸発によってフォトニック結晶を形成させる方法で、場合により構造化されたフォトニック結晶を製造する方法によって解決される。

【0012】

更に本発明は、場合により構造化されたフォトニック結晶を、光学的部品 (optische Bauteil) としてのテンプレートの製造のため又は光学的部品の製造のために使用することに関する。

【0013】

本発明により使用されるポリマー粒子は、フォトニック結晶中のその接触点に、結合部位 (Verknuepfungsstellen) を有している。この場合に、全ての接触点に結合部位が存在

50

する必要はない。フォトニック結晶中の接触点の少なくとも40%、特別好ましくは少なくとも60%、殊に少なくとも80%、全く特別好ましくは少なくとも90%に、結合部位が存在することが有利である。

【0014】

この場合に、物理的又は化学的結合によるこの結合は、格子間相(Zwackelphase)の体積が、30%以下、特に0を含む10%以下だけ減少されるように行われる。この格子間相の体積は、5%以下、殊に2%以下だけ減少されることがより好ましい。本発明によれば、この格子間相の体積ができるだけ僅かに減少されることが望ましい。この減少は、例えばDE-A-10245848中に記載されているように、マトリックス形成によって行われる。

10

【0015】

ポリマー粒子の水性分散液からの水の蒸発によるフォトニック結晶の形成の後に生じるフォトニック結晶中の残留空隙(Hohlraum)が格子間相と称される。本発明によれば、粒子のこの結合によりこの空隙の実質的減少は起こらず、従ってこれは無機フォトニック結晶の製造のために以下の記載のように完全に使用される。

【0016】

本発明の1実施態様によれば、粒子の結合が好ましく、化学的共有結合、イオン性又は極性結合、水素橋-結合、ファンデルワールス-結合又は相互拡散(Verschlaufung : interdiffusion)によって行われる。

【0017】

この発明の1実施形によれば、ポリマー粒子は、重量平均粒度>600nmを有することが好ましい。

20

【0018】

この発明の1実施形によれば、ポリマー粒子の均一性の尺度としての多分散性指数(Polydispersitätsindex)が<0.15であることが好ましく、この際、この多分散性指数は、式：

$$p.i. = (D90 - D10 / D50)$$

(式中、D90、D10及びD50は、

D90：全粒子の合計質量の90質量%が<又は=D90の粒径を有する

D50：全粒子の合計質量の50質量%がD50の粒径を有する

D10：全粒子の合計質量の10質量%が<又は=D10の粒径を有する

に該当する粒径を表す)に従って計算される。

30

【0019】

この発明の1実施形によれば、ポリマー粒子は少なくともその表面上の接触点に重合付着されているポリマーを有し、これらは互に入り交じって分散されていてよく、それらのガラス転移温度はフォトニック結晶の結晶化温度を下回っていることが好ましい。

【0020】

この発明の1実施形によれば、好ましくはポリマー粒子が少なくともその表面上の接触点に極性基又は水素橋の形成のために好適な、フォトニック結晶の結晶化の際に結合を可能とする基を有する。

40

【0021】

この発明の1実施形によれば、ポリマー粒子がポリマー粒子中の少なくともその接触点に結合した化学基(これが環境温度で相互に熱的に、レドックス反応で、光化学的に、場合によっては光活性化可能な開始剤又は触媒の使用下でも、及び/又は付加的な架橋剤を介して相互に共有結合されうる)を有していることによって、化学的な共有結合が達成されることが好ましい。

【0022】

この発明の1実施形によれば、ポリマー粒子が少なくとも、ポリマー粒子への接触点に結合した化学基(これが、相互に又は付加的な架橋剤を介して、イオン性の、極性の、ファンデルワールス-結合又は水素橋-結合を行うことができる)を有することが好まし

50

い。

【0023】

この発明の1実施形によれば、少なくともそのコア中のポリマー粒子の70質量%より多くが、特に90質量%より多くが1価の炭化水素-モノマーから成っており、0~30質量%、特に0~10質量%が架橋結合するモノマーから成っていることが好ましい。

【0024】

この発明の1実施形によれば、ポリマー粒子の90質量%より多くがスチレンから成っており、架橋剤はジビニルベンゾールであることが好ましい。

【0025】

この発明の1実施形によれば、ポリマー粒子が液状又は固体マトリックス中に埋め込まれる必要なしに、フォトニック結晶の格子構造を形成することが好ましい。

10

【0026】

この発明の1実施形によれば、ポリマー粒子が900nmより大きい重量平均粒度を有することが好ましい。

【0027】

この発明の1実施形によれば、ポリマー粒子の均一性の尺度としての多分散性指数が0.10より小さいことが好ましい。

【0028】

この発明の1実施形によれば、ポリマー粒子の表面上に、水中にポリマー粒子を分散させるために使用される界面活性助剤が存在しないことが好ましい。

20

【0029】

この発明の1実施形によれば、ポリマー粒子を構成するモノマーが、ポリマー粒子中に非帯電形で存在していることが好ましい。

【0030】

この発明の1実施形によれば、少なくともコア中のポリマー粒子の0.01質量%~10質量%、好ましくは0.1質量%~3質量%が、架橋するモノマー(架橋剤)から成っていることが好ましい。

【0031】

この発明の1実施形によれば、少なくともコア中のポリマー粒子が、50℃を上まわる、好ましくは80℃を上回るガラス転移温度を有していることが好ましい。

30

【0032】

この発明の1実施形によれば、ポリマー粒子の製造を、乳化剤不含又は乳化剤含有下での乳化重合によって行うことが好ましい。

【0033】

この発明の1実施形によれば、ポリマー粒子の製造を、乳化剤不含又は乳化剤含有下での乳化重合及び塩凝集によって行うことが好ましい。

【0034】

この発明の1実施形によれば、ポリマー粒子の製造を、乳化剤不含又は乳化剤含有下での乳化重合及び膨潤重合によって行うことが好ましい。

【0035】

この発明の1実施形によれば、ポリマー粒子の製造を、乳化剤不含又は乳化剤含有下での乳化重合、塩凝集及び膨潤重合によって行うことが好ましい。

40

【0036】

この発明の1実施形によれば、膨潤重合も、乳化剤不含又は乳化剤含有下で行うことが好ましい。

【0037】

この発明の1実施形によれば、膨潤重合を、少なくとも2工程(膨潤工程)で行うことが好ましい。

【0038】

この発明の1実施形によれば、ポリマー又はポリマー粒子は架橋されており、この製造

50

時の最後の膨潤工程に架橋剤を添加することが好ましい。

【 0 0 3 9 】

この発明の 1 実施形によれば、フォトニック結晶は、好ましくは粒子の重心に対する粒子間距離 $> 600 \text{ nm}$ 、特に好ましくは $> 900 \text{ nm}$ を有する。

【 0 0 4 0 】

この発明の 1 実施形によれば、少なくとも $> 200 \mu\text{m}$ 、特に $> 500 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは 2 nm より大きい稜の長さを有するフォトニック結晶が好ましい。

【 0 0 4 1 】

テンプレートの製造時の 1 実施形によれば、定義の欠陥構造を有するテンプレートの製造のためにこのフォトニック結晶を使用することが好ましい。

10

【 0 0 4 2 】

ポリマー粒子

本発明による使用のために、ポリマー粒子は適当な寸法を有すべきであり、この際、全てのポリマー粒子はできるだけ均一であり、即ち理想的には正確に同じ寸法を有すべきである。

【 0 0 4 3 】

粒度及び粒度分布は、自体公知の方法で、例えば分析的超遠心分離 (W. Maechtle, Makromolekulare Chemie 185(1984), 1025-1039頁) を用いて測定することができ、これから、 D_{10} 、 D_{50} 及び D_{90} - 値を得ることができ、かつ、多分散性指数を測定することができ、明細書中及び実施例中の数値及びデータは、この方法に関連している。

20

【 0 0 4 4 】

粒度及び粒度分布のもう一つの測定法は、水力学的分級 (HDF) である。

【 0 0 4 5 】

HDF の測定構成は、Firma Polymer Labs の PSDA 粒子寸法分散分析から成っている。パラメータは次の通りである：カートリッジタイプ No. 2 (標準) を使用する。測定温度は 23.0 、測定時間は 480 秒、UV - デテクタの波長は 254 nm である。この方法でも、 D_{10} 、 D_{50} 及び D_{90} - 値は分布曲線から得られ、多分散性指数が測定される。

【 0 0 4 6 】

粒度分布の D_{50} - 値は、重量平均粒度に相応し；全粒子の合計質量の 50 質量% が D_{50} より小さい又は同じ粒径を有する。

30

【 0 0 4 7 】

重量平均粒度は 900 nm より大きいことが好ましい。

【 0 0 4 8 】

多分散性指数は、ポリマー粒子の均一性の尺度であり、これは、式：

$$P.I. = (D_{90} - D_{10}) / D_{50}$$

(式中、 D_{90} 、 D_{10} 及び D_{50} は、次に該当する粒径を表す：

D_{90} ：全粒子の合計質量の 90 質量% が D_{90} より小さい又は等しい粒径を有する

D_{50} ：全粒子の合計質量の 50 質量% が D_{50} より小さい又は等しい粒径を有する

D_{10} ：全粒子の合計質量の 10 質量% が D_{10} より小さい又は等しい粒径を有する)

40

に従って計算される。

【 0 0 4 9 】

この多分散性指数は、有利には 0.15 より小さい、特に好ましくは 0.10 より小さい、特別好ましくは 0.06 より小さい。

【 0 0 5 0 】

乳化重合の方法で、重合すべき疎水性のモノマーを、界面活性化合物、例えば乳化剤又は保護コロイドの使用下に水中で乳化させ、次いで重合させる。この重合の後に、得られる水性分散液中に分配されたポリマー粒子の表面上に界面活性化合物が存在する。水の除去及びポリマー膜の形成の後にも、これらの化合物は添加物としてポリマー中に残留している。

50

【 0 0 5 1 】

本発明により使用されるポリマー粒子の場合に、選択的にはこのような界面活性助剤は表面上に存在しない。ポリマー粒子の製造時に既に、界面活性助剤を放棄することができる。

【 0 0 5 2 】

ポリマー粒子の接触点の結合部位は、種々の方法で、例えばポリマー粒子の表面官能化によって生成させることができる。この場合に、このポリマー粒子のコアは、下記のように構成されていることができる。官能性化は、コア表面の個々の点上に存在するか又はシェルの形でコアの周りに存在することもできる。しかしながら本発明によれば、コアが官能性を有しているシェルによって完全に包囲されている必要はない。官能性化の度合は、前記の割合が結合点上に存在する程度であることが好ましい。

10

【 0 0 5 3 】

このコア - ポリマーは、90質量%より多くが、イオン基を、好ましくは極性基をも含有していない疎水性のモノマーから成っていることが有利である。

【 0 0 5 4 】

このコア - ポリマーは、90質量%より多くが、炭化水素 - モノマー、即ち炭素及び水素以外の原子を含有していないモノマーから成っていることが全く特別好ましい。

【 0 0 5 5 】

このコア - ポリマーは、90質量%より多くが、特別好ましくは95質量%より多くがスチレンから成っていることが特に好ましい。

20

【 0 0 5 6 】

このコア - ポリマー又はコア - ポリマー粒子は、少なくとも部分的に架橋されていることが有利である。

【 0 0 5 7 】

このコア - ポリマー又はコア - ポリマー粒子は、好ましくは0.01質量% ~ 10質量%、特別好ましくは0.1質量% ~ 3質量%が架橋性モノマー（架橋剤）から成っている。

【 0 0 5 8 】

この架橋剤は、殊に少なくとも2個の、有利には2個の共重合可能な、エチレン系不飽和基を有しているモノマーである。例えばジビニルベンゼンがこれに該当する。

30

【 0 0 5 9 】

このコア - ポリマー又はコア - ポリマー粒子は、有利に50 を上回る、好ましくは80 を上回るガラス転移温度を有する。

【 0 0 6 0 】

本発明の範囲でガラス転移温度は、Fox - 式に従い、コポリマー中に存在するモノマーのホモポリマーのガラス転移温度及びそれらの質量割合から計算される：

$$1 / T_g = x_A / T_{gA} + x_B / T_{gB} + C / T_{gC} +$$

T_g : コポリマーの計算ガラス転移温度

T_{gA} : モノマー A からのホモポリマーのガラス転移温度

T_{gB} 、 T_{gC} は、モノマー B、C 等に相応している

40

x_A : モノマー A 質量 / コポリマー全質量

x_B 、 x_C は、モノマー B、C 等に相応している。

【 0 0 6 1 】

このFox - 式は、慣用の専門文献中に、例えばMarcel Dekker, Inc.によるHandbook of Polymer Science and Technology, New York, 1989中にも記載されている。

【 0 0 6 2 】

ポリマーの製造

この製造は、有利に乳化重合により行われる。

【 0 0 6 3 】

ポリマー粒子がその表面上に界面活性助剤不含である場合には、この製造を、乳化剤不

50

含下での乳化重合によって行うことが特別好ましい。

【0064】

この乳化剤不含下での乳化重合の場合に、モノマーを界面活性助剤なしに、水中に分散させ、安定化させる；このことは殊に強力な攪拌によって行う。他の場合には、例えば前記の技術水準に記載のように、乳化剤を用いて操作する。

【0065】

乳化重合は通常は30～150、有利には50～100で行われる。重合媒体は、水のみからも、水とそれと混和可能な液体、例えばメタノールとからの混合物から成っていることができる。水のみを使用するのが有利である。流入法(Zulaufverfahren)を、段階法又は勾配法で実施することができる。重合バッチの一部分を予め装入し、重合温度まで加熱し、重合開始させ、引き続き、重合バッチの残分を、通常は複数の空間的に分けられた通路(その1以上は、純粋な形のモノマーを含有する)を経て、連続的に、段階的に又は濃度勾配の重複下に、重合の保持下に、重合帯域に供給する方法での流入法が有利である。この重合時には、例えば粒度の良好な調節のために、ポリマー種を予め装入しておくこともできる。

10

【0066】

水性ラジカル乳化重合の過程で開始剤を重合容器に添加する方式及び方法は、当業者には公知である。その全てを重合容器中に予め装入することも、その消費の程度に応じて、水性ラジカル乳化重合の過程で連続的に又は段階的に使用することもできる。詳細には、このことは、開始剤系の化学的性質にも、重合温度にも依存して決まる。一部分を予め装入し、残分を、消費の程度に応じて重合帯域に供給することが有利である。

20

【0067】

この流入法で、望ましい場合には、モノマーの一部分量を重合容器中での重合の開始時に予め装入し、残りのモノマー又は全てのモノマー(モノマーが予め装入されない場合)を、重合の過程で添加する。

【0068】

調節剤(それが使用される場合には)も、一部分を予め装入し、全て又は一部分を重合の間に又は重合の終わり頃に添加することもできる。

【0069】

本発明による例えば乳化剤不含下での乳化重合によって、大きいポリマー粒子の安定なエマルジョンが得られる。

30

【0070】

平均粒径を大きくする他の手段も公知である。殊に例えば乳化剤不含下での塩凝集又は例えば乳化剤不含下での膨潤重合がこれに該当する。

【0071】

塩凝集の方法では、溶解された塩がポリマー粒子の凝集に作用して、粒子拡大をもたらす。

【0072】

例えば乳化剤不含での乳化重合と塩凝集とを組み合わせることが有利であり；従って、ポリマー粒子の製造が、好ましくは例えば乳化剤不含での乳化重合及び塩凝集によって行われる。

40

【0073】

塩を乳化重合の開始時に既に水中に溶かし、凝集を乳化重合の開始時に既に開始させ、得られる凝集されたポリマー粒子を、次いでこの乳化重合の間に一様に成長させることが有利である。

【0074】

塩濃度は、凝集されるべきポリマーに対して有利に0.5～4%、もしくは使用される水又は溶剤に対して0.05%～0.5%である。

【0075】

塩としては、水中に可溶性の全ての塩、例えばアルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩

50

化物又は硫酸塩がこれに該当する。

【 0 0 7 6 】

例えば乳化剤不含下での乳化重合を、膨潤重合と組み合わせることもできる。膨潤重合の場合には、既に得られた、特に例えば乳化剤不含での乳化重合（短い第 1 工程）によって得られた水性ポリマー分散液に、更なるモノマーを添加し、このモノマーの重合（第 2 工程又は膨潤工程）を、このモノマーが既に存在しているポリマー粒子中に拡散され、ポリマー粒子が膨潤された後に初めて開始させる。

【 0 0 7 7 】

この第 1 工程で、全てのモノマー（これから、ポリマー又はポリマー粒子が構成される）の有利に 5 ~ 50 質量%、特に好ましくは 10 ~ 30 質量%が、例えば乳化剤不含下での乳化重合によって重合される。残りのモノマーは、膨潤工程で重合される。膨潤重合でのモノマーの量は、第 1 工程で使用されるモノマーの量の数倍、好ましくは 2 ~ 10 倍、特に好ましくは 3 ~ 5 倍である。

【 0 0 7 8 】

この膨潤重合も乳化剤不含下に行うことができる。

【 0 0 7 9 】

殊に、第 1 工程のモノマーが、少なくとも 80 質量%、殊に少なくとも 90 質量%が重合された場合に初めて、モノマーが膨潤工程に供給される。

【 0 0 8 0 】

この膨潤重合の特徴は、膨潤が行われた後に初めてモノマーの重合が開始されることである。

【 0 0 8 1 】

従って、膨潤工程のモノマーの添加の間又は後には開始剤を添加しないことが有利である。しかしながら開始剤が添加される場合又は開始剤が重合容器中に存在している場合には、温度を、重合が行われない程度に充分低く保持する。膨潤の終了後に初めて開始剤を添加し、かつ/又は温度を上昇させることによって、この膨潤工程のモノマーの重合を実施する。これは、例えばモノマーの添加の終了後少なくとも半時間の経過時間後の場合でありうる。次いで、この膨潤工程のモノマーが重合され、このことが安定な粒子拡大をもたらす。

【 0 0 8 2 】

膨潤重合は、殊に少なくとも 2 工程（膨潤工程）で、特に好ましくは 2 ~ 10 の膨潤工程で行うこともできる。各々の膨潤工程で、重合すべきモノマーが供給され、膨潤され、引き続き重合され：モノマーの重合の後に、次の膨潤工程のモノマーの添加及び膨潤及び引き続き重合等が行われる。膨潤重合によって重合されるべき全てのモノマーが、この膨潤工程で一様に分配されることが有利である。

【 0 0 8 3 】

好ましい 1 実施形では、ポリマー又はポリマー粒子が架橋され、このために架橋するモノマー（架橋剤）も共用される（前記参照）。架橋剤をまず膨潤重合時に、特別好ましくは最後の膨潤工程に添加し、重合させることが有利である。

【 0 0 8 4 】

従って、特別な 1 実施形では、ポリマー粒子の製造は、例えば乳化剤不含下での乳化重合に引き続く膨潤 - 重合によって行われる。

【 0 0 8 5 】

例えば前記のような乳化剤不含下での乳化重合と塩凝集及び引き続き膨潤重合との組み合わせが特別好ましい。

【 0 0 8 6 】

粒子の結合

本発明による官能性表面によって、ポリマー粒子は変形されず、マトリックス形成なしでも非常に安定で硬い接触面を相互に有するので、それらは変形されない。この場合に、粒子の製造のための中間層は必要とならず、このことが製造法を明らかに簡単にする。本

10

20

30

40

50

発明によれば、結晶の安定性を高めるために、変性されたポリマーのシェルを適用する必要なしに、それらが接触部位で物理的又は化学的に結合することができるように、ポリマー粒子を変性することが可能である。従って、フォトリソグラフィ結晶の製造時に、無機物質、例えば TiO_2 又は Si を用いる転化によって、有機結晶の高い機械的安定性を達成することが可能である。この逆構造 (inversion Struktur) を得るために、粒子中で前駆物質は使用されない。

【0087】

この場合に、接触点へのポリマー粒子の結合は、物理的及び化学的結合により、好ましくは化学的共有結合、イオン又は極性結合、水素橋結合、ファンデルワールス結合又は相互拡散 (Verschlaufung; interdiffusion) によって行うことができる。

10

【0088】

この相互拡散は、殊に粒子上に、そのガラス転移温度がフォトリソグラフィ結晶の結晶化温度を下回っているポリマーを重合させることによって達成される。例えば、ポリスチレン-コア上に、低いガラス転移温度を有するアクリレートを重合させることができる。n-又はt-ブチルアクリレートが特別好適である。全ポリマー粒子上の拡散可能なポリマー割合は、1~30質量%が有利である。この適用は、例えば膨潤重合によって可能である。適用量を、相互拡散時にマトリックス-形成が起こらず、格子間相の体積が減少されないように調節する。

【0089】

本発明の他の1実施形によれば、ポリマー粒子は、少なくともその表面上の接触点に極性基又は水素橋の形成のために好適である基(これらは、フォトリソグラフィ結晶の結晶化の際に結合を可能とする)を有する。極性表面を得るために、例えばこの表面上にブタンジオールモノアクリレートを適用することができる。

20

【0090】

極性基は、有利にヒドロキシ基によって提供される。ポリマー粒子間の水素橋結合は、有利にヒドロキシ基及び酸基によって生成される。

【0091】

この場合に物理的相互作用を、室温又はより低い温度での分散液の乾燥時に既に、付加的なより高い温度での熱処理工程を必要とせずに、生じさせることができる。典型的にこの物理的相互作用は、10~30の範囲の温度で既に開始すべきである。他の場合には、例えば30~50の範囲の高温で熱処理することもできる。

30

【0092】

特別高い結合力が望ましい場合には、この結合を化学的な共有結合によって得ることが有利である。この場合に、粒子間相互作用は、化学的相互作用又は架橋作用をする反応性基によって有利に達成される。N-メチロールメタクリルアミド(MAMOL)又はN-メチロールアクリルアミド(AMOL)を使用することが特別好適である。これらの反応性モノマーは、有利に粒子状コアに結合され(例えば膨潤重合により)、かつ引き続きレドックス-反応によって又は熱的に又は乾燥プロセスの間に、場合によっては室温でも、結晶の製造の過程で反応される。アクリル酸基は、50~100の範囲の高温での熱処理によって、アンヒドリド形成を介して架橋することができる。無水マレイン酸形成も可能である。更に付加的な安定化のために、付加的な架橋剤、例えば分散液の血清中のアミノメチルシランを使用することができる。このような架橋剤を、フォトリソグラフィ結晶の製造時に、ガラス基材上に予め塗布することもできる。

40

【0093】

自体疎水性であるt-ブチルアクリレートの使用の場合には、表面への化学的結合が達成できる。後続のイソブテン-分離除去によって、結合した親水性アクリル酸を遊離させることができ、これが例えば塩形成(Zn との)又は無水物形成によって架橋することができる。このために、アクリル酸含有分散液を使用することもできる。

【0094】

t-ブチルアクリレートを分散液として添加することもでき、この際には、疎水性粒子

50

がポリマー粒子上に沈積するか又はその中に侵入する。このZn塩架橋が、熱処理なしで既に、有機溶剤中の高い安定性をもたらす。

【0095】

塩結合のためのアクリル酸の代わりに、無水マレイン酸を使用することもできる。好ましい塩形成は、 $Zn(NH_3)_4(HCO_3)_2$ を用いて行われる。好適な使用量は、当業者にとっては公知であるか又は簡単な実験によって決めることができる。

【0096】

粒子中にジアセトンアクリルアミド(DAAM)が、かつ血清中にアジピン酸ジヒドラジド(ADDH)が存在することもでき、これによってジヒドラゾン形成及びそれに伴う粒子間架橋が、室温で熱処理なしに可能である。遊離のヒドロキシル基を有しているポリマー粒子は、血清中のメラミン-ホルムアルデヒド-オリゴマー(例えば、Luwipa 1^(R)、殊に063、072、073及び069型の)と反応することができ、この場合に化学的な粒子間架橋が行われる。変性する化合物の量は、全ポリマー粒子に対して有利に0.01~30質量%、より好ましくは0.5~10質量%である。

【0097】

テトラホウ酸ジナトリウムと混合された無水アクリル酸及び無水マレイン酸のヒドロキシエチルアクリレート(HEA)、ヒドロキシプロピルアクリレート(HPA)の使用は、熱処理なしに粒子間架橋をもたらす。

【0098】

本発明の1実施形によれば、UV-線照射によって粒子間で架橋されうるか又は3次元的な像に応じた照射によって構造化されうるようなフォトニック結晶の分散液が好ましい。この場合に、例えばこの構造から空隙(Hohlraeume)又はライン(Leitungen)を作り出す(herausgeschossen)ことができる。この場合にこの構造化は、光学素子としての後の使用の場合の(IR)-光の波長よりも微細であるべきである。

【0099】

分散液の血清中に溶かされる架橋剤の例は、Ciba Specialty ChemicalsのUV開始剤Irgacure 500の使用下での、トリメチロールプロパントリ(エトキシアクリレート)(Laromer^(R)8863)である。この場合に、UV-光でのフォトニック結晶の照射によりUV-活性化された架橋は、同様に粒子間架橋及び結晶の高い安定性をもたらす。このようなUV-活性化された架橋系を、ポリマー粒子に対して0.01~20質量%の量で、好ましくは0.1~10質量%の量で、特別好ましくは0.5~5質量%の量で使用するのが有利である。

【0100】

Irgacure 500は、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン50%及びベンゾフェノン50%を含有している。

【0101】

触媒としてのUV-活性化可能な酸供与体又は粒子間架橋のためのUV-活性化可能なカチオン開始剤によって励起されうる表面上にエポキシド基を有している分散粒子(Dispersionsteilchen)を提供することも可能である。UV-活性化可能な酸供与体は、殊にヨードニウム塩又はスルホニウム塩であることができ、これらを、ポリマー粒子に対して0.01~20質量%の量で、好ましくは0.1~10質量%の量で、より好ましくは0.5~5質量%の量でを使用することができる。この場合に、全ポリマー粒子に対するエポキシド基の割合は、有利には0.1~30質量%、特別好ましくは1~10質量%である。

【0102】

ポリマー粒子の表面上のt-ブチルアクリレート基の使用の場合には、分散液から製造されたフォトニック結晶中でt-ブチルアクリレートの触媒分解によりアクリル酸を生じる作用をする、UV-活性化可能な酸供与体を添加することができる。次いで、UV-照射された位置は可溶性になり、苛性ソーダ水溶液で溶出させることができる。これらの空所に、高屈折率物質、例えばTiO₂又は珪素を充填することができ、その結果、3次元的に構造化された逆フォトニック結晶が生じる。

【 0 1 0 3 】

全体的に、ポリマー粒子の周りの連続的なシェルは必要ではなく、むしろ反応性成分の点状存在で充分であることに注目すべきである。ポリマー粒子間の結合力は、結晶の乾燥時の毛細管圧及び融点降下による粒子の軟化がこの結合力によって越えられる程度に大きいことが必要である。

【 0 1 0 4 】

フォトニック結晶の製造

フォトニック結晶の製造のために、有利に前記の製造法で得られた水性ポリマー分散液が使用される。

【 0 1 0 5 】

このための水性ポリマー分散液の固体含分は、好ましくは 0 . 0 1 ~ 6 0 質量%、より好ましくは 0 . 1 ~ 3 0 質量%、全く特別好ましくは 0 . 5 ~ 1 0 質量%である。このために、前記のようにして製造され、好ましくは 3 0 ~ 6 0 % の固体含分を有して合成されたポリマー分散液を、通常は脱塩水で希釈する。

【 0 1 0 6 】

フォトニック結晶を適当な支持体上に形成させることが有利である。支持体としては、ガラス、珪素、天然の又は合成のポリマー、金属又はその他の任意の材料からの基材が好適である。ポリマーは、支持体表面上にできるだけ良好に付着すべきである。従って良好な濡れ及び良好な付着を得るために、この支持体表面を化学的又は物理的に前処理することが有利である。表面を、例えばコロナ発生により前処理することができ、付着助剤で被覆するか又は酸化剤、例えば H_2O_2 / H_2SO_4 での処理によって親水性化することができる。

【 0 1 0 7 】

フォトニック結晶の形成時に、ポリマー分散液及び支持体の温度は、有利には 1 5 ~ 7 0 、特に好ましくは 1 5 ~ 4 0 、殊に室温 (1 8 ~ 2 5) である。この温度は、殊にポリマーの融点を下回り、かつガラス転移温度を下回っている。

【 0 1 0 8 】

フォトニック結晶の製造は、ポリマー粒子の水性分散液から、有利に水の蒸発によって行われる。

【 0 1 0 9 】

支持体及びポリマー分散液を接触させる。

【 0 1 1 0 】

水性ポリマー分散液を、水平な支持体上に塗被することができ、水の蒸発の際にフォトニック結晶が生じる。

【 0 1 1 1 】

支持体を少なくとも部分的に、希ポリマー分散液中に浸漬させるのが有利である。水の蒸発によりメニスカスが低下し、フォトニック結晶が支持体の以前に濡れていた場所の上に生じる。

【 0 1 1 2 】

この場合に、支持体と液体表面との間の角度が 9 0 ° に等しくない場合には、殊に 6 0 0 nm を上回る粒子の場合の結晶秩序は、明らかに改良されている。5 0 ° ~ 7 0 ° の結晶化角度で、最良の結晶秩序が達成される。

【 0 1 1 3 】

特別な 1 実施形では、支持体及びポリマー分散液を機械的に相互に、有利には 0 . 0 5 ~ 5 mm / h、特に好ましくは 0 . 1 ~ 2 mm / h の速度で動かすことができる。更に、浸漬された支持体を水性ポリマー分散液からゆっくり引き出し、かつ / 又はポリマー分散液を例えばポンピングによって容器から排出させることができる。

【 0 1 1 4 】

ポリマー粒子は、このフォトニック結晶中に格子構造に相応して配置されている。この場合に、粒子の間の距離は、平均粒径に一致している。粒度 (前記参照) 及びそれに伴う

10

20

30

40

50

、粒子の重心に対する粒子間距離は、有利には600nmより大きい、好ましくは900nmより大きい。

【0115】

前記の製造時に、秩序又は格子構造が生じる。殊に、支持体の表面に対して平行な結晶面に六方対称性を有するfcc-格子構造(fcc=面心立方=face-centered-cubic)が生じる。

【0116】

本発明によって得られるフォトニック結晶は、非常に高い結晶秩序、即ち、各々の結晶面の面積の10%を下回る、特別好ましくは5%を下回る、全く特別好ましくは2%を下回る分が、残りの結晶とは異なる結晶配向を示すか又は全く結晶配向を示さず、全く欠陥(Fehlstellen)を生じない；殊にこの欠陥又は異なる秩序の割合は、当該面積に対して2%より小さいか又は0%である。この結晶秩序は、顕微鏡検査で、殊に走査型原子力間顕微鏡検査法で測定することができる。この方法は、フォトニック結晶の最上層に関し；従って欠陥の最大割合に対する前記の百分率値は、殊にこれらの最上層のそれに該当する。ポリマー粒子の間のこの隙間(Zwischenraume)は空である、即ち、それらはせいぜい空気を含有している。

【0117】

得られるフォトニック結晶は、主に1400nm(粒径600nmで)より上、特に好ましくは2330nm(粒径1000nmで)より上の波長で、透過率の低下(ストップバンド)を示す。

【0118】

本発明によれば、少なくとも三次元空間方向でのその均一結晶秩序の範囲が、100μmより大きい、特に好ましくは200μmより大きい、全く特別好ましくは500μmより大きい長さ、特に1mm~20mmを有しているフォトニック結晶が得られる。

【0119】

このフォトニック結晶は、少なくとも、200μmより大きい、殊に500μmより大きい、殊に1mm~20mmの長さ及び幅を有することが特別好ましい。

【0120】

このフォトニック結晶の厚さは、有利には10μmより大きい、特別好ましくは30μmより大きい。

【0121】

フォトニック結晶の使用

このフォトニック結晶は、逆フォトニック結晶の製造のためのテンプレートとして使用することができる。そのために、ポリマー粒子の間の空隙を公知方法により所望の物質、例えば珪素で充填し、かつその後、このポリマー粒子を、例えば融出及び溶出によって又は高温での燃焼によって除去する。得られるテンプレートは、以前のフォトニック結晶の相応する逆格子秩序を有している。

【0122】

このフォトニック結晶又はこれから製造された逆フォトニック結晶は、光学的部品として好適である。本発明によるフォトニック結晶中に、例えばレーザー又は2-光子レーザー装置又はホログラフィレーザー装置を用いて欠陥(Defekte)を書き込み、これから逆フォトニック結晶を製造する場合には、この変性されたフォトニック結晶も相応する構造化された逆フォトニック結晶も、電気光学的部品として、例えばマルチプレキサー(Multiplexer)として又は光学的半導体として使用することができる。この場合には、熱的構造化又はUV構造化も可能である。

【0123】

このフォトニック結晶又はコロイド結晶の空隙は、無機又は有機物質の浸透(infiltration)のために使用することができる。

【0124】

次の実施例により本発明を詳述する。

【 0 1 2 5 】

例

使用される省略文字：

N a P S = ペルオキシ二硫酸ナトリウム；

M A M o l = N - メチロールメタクリルアミド；

Texapon N S O = E O 約 2 モルを有するナトリウムラウリルエーテルスルフェート；

M A S = メタクリル酸；

H P A = ヒドロキシプロピルアクリレート；

H E A = ヒドロキシエチルアクリレート；

L u t a v i t C = アスコルビン酸；

D V B = ジビニルベンゼン；

A M O L = N - メチロールアクリルアミド。

10

【 0 1 2 6 】

参照例 1

乳化剤不含下での乳化重合 官能性表面を有しない

アンカー攪拌機、温度計、ガス導入管、装入管及び還流冷却器を備えた反応器中に先ず水 1 3 0 0 g を装入した。引き続き、このフラスコ内容物を加熱し、2 0 0 / m i n の回転数で攪拌した。この時間の間中、この反応器に窒素を供給した。8 5 ° の温度に到達の後に、窒素供給を停止し、かつこの反応器中に空気が入ることを阻止した。次いで、反応器にスチレン 6 0 0 g から成るモノマー流入物の 1 0 % 及び水 1 1 4 g 中のペルオキシ二硫酸ナトリウム 6 g から成るペルオキシ二硫酸ナトリウム溶液の 1 0 % を供給し、5 分間前酸化させ、次いで残りのペルオキシ二硫酸ナトリウムを 3 時間かけて添加した。同時にモノマー流入物の残分を 3 時間かけて配量添加した。モノマー及びペルオキシ二硫酸ナトリウム溶液流入 - 終了の後に、この分散液を 8 5 ° で更に 3 時間攪拌した。その後、この分散液を室温まで冷却させた。

20

【 0 1 2 7 】

流入物の組成は次の通りであった：

前装入物：

V E - 水 1 3 0 0 . 0 0 g

流入物 1 : モノマー流入物

スチレン 6 0 0 . 0 0 g

流入物 2 : 開始剤溶液

ペルオキシ二硫酸ナトリウム、質量濃度 水中 5 % 1 2 0 g

湿潤試料の値：

A U Z : 分析的超遠心分離

固体含有率： 2 9 . 2 %

重量平均 粒度 A U Z : 6 2 4 n m

多分散性指数 P D I (A U Z) : 0 . 0 9

B) フォトニック結晶の製造

室温での蒸発による非垂直基材上への鉛直沈積（垂直沈殿）：

寸法 3 × 8 c m の顕微鏡用載せガラススライドをカルース酸（比 3 : 7 での H₂O₂ : H₂SO₄）で一晩洗浄し、かつ親水性化した。次いで、この載せガラススライドをビーカー中に、水平に対して 6 0 ° - 角度で保持した。乳化剤不含のポリマー分散液を、V E - 水で 0 . 3 % の質量濃度まで希釈し、載せガラススライドが部分的に被われるまでビーカー中に入れた。温室中、2 3 ° で、水の半分まで蒸発させ、次いで載せガラススライドを取り出し、完全に乾燥させた。

30

40

【 0 1 2 8 】

こうして製造されたフォトニック結晶を、走査型原子力間顕微鏡検査法（A F M , A s y l u m M F P 3 D）を用いて描出すると、支持体の表面に単一の結晶 f c c - 秩序の範囲を有した。

50

【 0 1 2 9 】

直径 1 mm の波長 4 8 8 nm のレーザー線 (Garcia-Santamaria et.al., PHYSICAL REVIEW B 71(2005)195112 に記載のような) を、試料に対して直角に傾けると、回折パターンは結晶性を示した。

【 0 1 3 0 】

支持体上のこのフォトリソグラフィ結晶の厚さ 4 0 μ m が測定された。IR - 透過では、1 4 0 0 nm でのストップ - バンドが 1 . 7 の光学的密度を有して明らかであり、これは同様に IR - 反射でも確認される。

【 0 1 3 1 】

この分散液から製造された結晶の安定性試験結果を次の表中にまとめる。殊にイソプロパノール中で 6 0 秒後に、ガラス基板からのこの結晶分の大表面積剥離が観察できた。結晶中の粒子の互いの間の相互作用は、この大表面部分の溶出を避けるためには充分強くはなかった。

【 0 1 3 2 】

これとは無関係に、レーザー回折によって、7 0 % の結晶化度は、非常に高くはなかったこと、即ち、この面積の 3 0 % の部分が非晶質であったことも認識された。

【 0 1 3 3 】

【表 1】

例	組成	水	イソプロパノール	レーザー回折	イソプロパノール 3 時間	Ormocer イソプロパノール 1 日
R1	100pphm のステレン、1pphm の NaPS 200rpm で 2 kg のパッチ	約 60 秒後 AF: 剥離なし	約 60 秒後 AF: 剥離 約 8 m ²	70/90	0%	0%

【 0 1 3 4 】

表の説明:

A F : 付着瑕疵: 水中又はイソプロパノール中:

ガラスから断片 (Bruchstuecke) が離れるか又はこの結晶から断片が離れる。それというのも、液体がこの瑕疵位置の下に達し、下からこの結晶をはね飛ばすからである。この位置から、結晶中の裂け目が拡大する。

【 0 1 3 5 】

C F : 粘着瑕疵: 水中又はイソプロパノール中:

= 個々のラテックス (Latices) がこの結晶から離れる

【 0 1 3 6 】

水 - 又は溶剤処理の前のレーザー回折

(結晶範囲の百分率 / 単結晶 f c c の百分率)

レーザー光線が試料全体上に照射される場合に、視覚評価による類似の回折パターンの 2 つの値が記録される:

a) 結晶範囲の百分率 (非晶質範囲が存在する場合にはこの値は小さくなり、回折でリング構造として同定される)

b) 単結晶 f c c の百分率 (結晶範囲内の六方晶回折パターン (角度依存性配向が変化する) か又は < 1 0 0 > - 層配向を示す立方 (9 0 °) パターンが存在する場合には、この値は低下する))。

【 0 1 3 7 】

完全な試料は数値 1 0 0 / 1 0 0 を有し、非晶質試料は数値 0 / - を有する。

【 0 1 3 8 】

更に、イソプロパノールを用いて 3 時間の、又は O r m o c e r ^(R) 及びイソプロパノールを用いて 1 日間の浸透実験を実施した：コロイド結晶中に構造（欠陥）を書き込むために、フォトレジスト（又は慣用の指数を有する物質）を浸透させるべきである。欠陥がレーザーで書き込まれた後に、引き続きこの物質を除去すべきである。この除去処理時に、コロイド結晶が基材から離れる。

【 0 1 3 9 】

各々のタイプの試料に関して、浸透された物質（この場合には O r m o c e r ^(R)）の除去のための必要な取り扱い法に従って、2 つの試験を実施した。

10

【 0 1 4 0 】

試験 1 弱い攪拌（1 0 0 U / m i n）下に、試料をイソプロパノール - 浴中に 3 時間置く。

試験 2 室温で 3 日間にわたるフォトレジストの浸透。その後試料をイソプロパノール浴中に 1 日間置き、この際、時折イソプロパノールを交換した。記載の数値は、離れた面積の百分率を示している。

【 0 1 4 1 】

O r m o c e r ^(R), micro resist technology GmbH, Koepenicker Str. 325, D-12555 Berlin は、無機 - 有機ハイブリッドポリマーである。この無機 - 有機ネットワークにより制限されて、この O R M O C E R ^(R) の物質特性、例えば硬度、温度安定性及び化学的安定性は、その無機セラミック又はガラスのそれと有機ポリマーのそれとの間に存在する。屈折率は、その都度の要求に適合させることができ、広範囲内で変動可能である。所望の O R M O C E R ^(R) - 構造は、光構造化（Photostrukturierung）により得ることができる。

20

【 0 1 4 2 】

参照例 2

乳化剤不含下での乳化重合及び膨潤重合

アンカー攪拌機、温度計、ガス導入管、装入管及び還流冷却器を備えた反応器中に、先ず水 7 6 4 . 4 7 g を装入した。引き続き、このフラスコ内容物を加熱し、2 0 0 / m i n の回転数で攪拌した。この時間の間中、この反応器に窒素を供給した。8 5 の温度に到達の後に窒素供給を停止し、かつ、この反応器中に空気が入ることを阻止した。次いでこの反応器に、スチレン 3 5 0 g から成るモノマー流入物の 1 0 % 及び水 5 6 . 2 6 g 中のペルオキシ二硫酸カリウム 1 . 7 4 g から成るペルオキシ二硫酸カリウム溶液の 1 0 % を供給し、5 分間前酸化させ、次いで残りのペルオキシ二硫酸カリウム溶液を 3 時間かけて添加した。同時にモノマー流入物の残分を 3 時間かけて配量添加した。モノマー - 及びペルオキシ二硫酸カリウム溶液流入終了の後に、この分散液を 8 5 で更に 3 時間攪拌した。その後、この分散液を室温まで冷却させた。

30

【 0 1 4 3 】

この分散液の 2 8 2 . 6 9 g を、アンカー攪拌機、温度計、ガス導入管、装入管及び還流冷却器を備え、かつ水 9 2 7 . 0 1 g、T e x a p o n ^(R) N S O（水中 2 8 % の）1 . 0 7 g 及びスチレン 1 2 0 g 有している反応器中に装入した。次いで、このフラスコ内容物を、室温、1 5 0 / m i n の回転数で 2 4 時間攪拌し、引き続き加熱した。この時間の間中、この反応器に窒素を供給した。7 5 の温度に到達の後に、窒素供給を停止し、かつこの反応器中に空気が入ることを阻止した。次いで、この反応器に水 7 . 9 7 g 中のペルオキシ二硫酸ナトリウム 0 . 6 g から成るペルオキシ二硫酸ナトリウム溶液を供給し、7 時間かけて重合完結させた。その後、この分散液を室温まで冷却させた。

40

【 0 1 4 4 】

この分散液の 6 4 2 . 8 6 g を、アンカー攪拌機、温度計、ガス導入管、装入管及び還流冷却器を備え、かつ水 4 6 2 . 7 0 g、T e x a p o n ^(R) N S O（水中 2 8 % の）0 . 8 g 及びスチレン 9 0 g 有している反応器中に装入した。次いで、このフラスコ内容物

50

を、室温、150/minの回転数で24時間攪拌し、引き続き加熱した。この時間の間中、この反応器に窒素を供給した。75の温度に到達の後に、窒素供給を停止し、かつ、この反応器中に空気が入ることを阻止した。次いでこの反応器に、水8.97g中の過硫酸ナトリウム0.67gから成るペルオキシ二硫酸ナトリウム溶液を供給し、7時間重合完結させた。その後、この分散液を室温まで冷却させた。

【0145】

流入物の組成は次の通りであった：

第1工程：

前装入物：

VE - 水 764.47g

10

流入物1：モノマー流入物

スチレン 350.00g

流入物2：開始剤溶液

ペルオキシ二硫酸カリウム、水中の質量濃度3% 58g

第2工程：

前装入物：

VE - 水 927.01g

種（第1工程からのポリスチレン粒子）、水中の質量濃度28.3% 282.69g

Texapon NSO、水中の質量濃度：28% 1.07g

スチレン 120.00g

20

流入液1：開始剤溶液

ペルオキシ二硫酸ナトリウム、水中の質量濃度7% 8.57g

第3工程：

前装入物：

VE - 水 462.70g

種（第2工程からのポリスチレン粒子）、水中の質量濃度：14% 642.86g

Texapon NSO、水中の質量濃度：28% 0.80g

スチレン 90.00g

流入物1：開始剤溶液

ペルオキシ二硫酸ナトリウム、水中の質量濃度：7% 9.64g

30

湿潤試料の値：

固体含有率： 14.6%

AUZ： 963nm

PDI(AUZ)：0.06。

【0146】

得られたポリマー粒子は、963nmの重量平均粒度及び0.06の多分散性指数を有した。

【0147】

この分散液から製造された結晶の安定性試験結果は、参照例1に匹敵する負の値を生じた。殊にイソプロパノール中で60秒の後に、ガラス基材からの結晶分の大面積剥離が認められた。結晶中の粒子の互いの間の相互作用は、この大面積部分の溶出を阻止するために十分な強さではなかった。

40

【0148】

レーザー回折によって、結晶化度は約60%であり、前記の参照例1におけるよりもむしろ小さい、即ちその面積の40%分は非晶質であったことが認められた。

【0149】

例3 膨潤+表面上の反応性モノマー

アンカー攪拌機、温度計、ガス導入管、装入管及び還流冷却器を備えた反応器中に、先ず水1928.33gを装入した。引き続き、このフラスコ内容物を加熱し、200/minの回転数で攪拌した。この時間の間中、この反応器に窒素を供給した。85の温度

50

に到達の後に、窒素供給を停止し、かつ、この反応器中に空気が入ることを阻止した。次いで、この反応器に、スチレン 890 g から成るモノマー流入物の 10 % 及び水 169.1 g 中のペルオキシ二硫酸ナトリウム 8.9 g から成るペルオキシ二硫酸ナトリウム溶液の 10 % を供給し、5 分間前酸化させ、次いで、残りのペルオキシ二硫酸ナトリウム溶液を 3 時間かけて添加した。同時にモノマー流入物の残分を 3 時間かけて配量添加した。モノマー - 及びペルオキシ二硫酸ナトリウム溶液流入終了の後に、この分散液を 85 で更に 3 時間撹拌した。その後、この分散液を室温まで冷却させた。

【0150】

この分散液からの 671.30 g を、アンカー撹拌機、温度計、ガス導入管、装入管及び還流冷却器を備え、かつ水 2127.84 g、Texapon^(R) NSO (水中 28 % の) 2.59 g 及びスチレン 290 g 有している反応器中に装入した。次いで、このフラスコ内容物を室温、150/min の回転数で 24 時間撹拌し、引き続き加熱した。この時間の間中、この反応器に窒素を供給した。75 の温度に到達の後に、窒素供給を停止し、かつこの反応器中に空気が入ることを阻止した。次いで、この反応器に水 143.55 g 中の過硫酸ナトリウム 1.45 g から成るペルオキシ二硫酸ナトリウム溶液を 5 時間かけて供給し、75 ° で 2 時間重合完結させた。その後、この分散液を室温まで冷却させた。

【0151】

この分散液からの 600 g を、アンカー撹拌機、温度計、ガス導入管、装入管及び還流冷却器を備え、かつ水 458.40 g、Texapon^(R) NSO (水中 28 % の) 0.8 g 及びスチレン 86.40 g、N - メチロールメタクリルアミド (水中 15 % の) 12.00 g およびジビニルベンゼン 1.8 g を有している反応器中に装入した。次いで、このフラスコ内容物を、室温、150/min の回転数で、24 時間撹拌し、引き続き加熱した。この時間の間中、この反応器に窒素を供給した。75 の温度に到達時に、窒素供給を停止し、かつこの反応器中に空気が入ることを阻止した。次いで、この反応器に水 44.55 g 中のペルオキシ二硫酸ナトリウム 0.45 g を含有しているペルオキシ二硫酸ナトリウム溶液を 5 時間かけて供給し、75 で 2 時間かけて重合完結させた。その後、この分散液を室温まで冷却させた。

【0152】

流入物の組成は次の通りであった：

前装入物：

VE - 水 1928.33 g

流入物 1：モノマー流入物

スチレン 890.00 g

流入物 2：開始剤溶液

ペルオキシ二硫酸カリウム、水中の質量濃度：3 % 178.00 g

第 2 工程：

前装入物：

VE - 水 2127.84 g

種 (第 1 工程からのポリスチレン粒子)、水中の質量濃度 28.8 % 671.30 g

Texapon NSO、水中の質量濃度：28 % 2.59 g

スチレン 290.00 g

流入物 1：開始剤溶液

ペルオキシ二硫酸ナトリウム、水中の質量濃度 1 % 145.00 g

第 3 工程：

前装入物：

VE - 水 458.50 g

種 (第 2 工程からのポリスチレン粒子)、水中の質量濃度 14.3 % 600.00 g

Texapon NSO、水中の質量濃度：28 % 0.80 g

スチレン 86.40 g

N - メチロールメタクリルアミド、水中の質量濃度：15% 12.00g

ジビニルベンゼン 1.80g

流入物1：開始剤溶液

ペルオキシ二硫酸ナトリウム、水中の質量濃度 1% 45.00g

湿潤試料の値：

固体含有率： 13.8%

AUZ： 905nm

PDI(AUZ)： 0.17

反応性表面を有する粒子

【0153】

10

【表2】

例	例からの試料／熱処理	形態学	第3工程の組成以外は例3と同様	水	イソプロパノール	レーザ回折	LZH イソプロパノール 3時間	LZH Ormocer イソプロパノール 1日
9	非処理	反応性表面	98pphmのスチレン、2pphmのMA Mol、0.25pphmのTexapon NSO、0.5pphmのNaPS、種	60秒後 AF： 約5mm ² 欠陥から生じた	60秒後 CF： 脈理なし	95/90	0%	0%
10	9 100℃で1時間	活性化された反応性表面		30秒後 AF： メニスカスの所で剥離開始 60秒後に約8mm ²	60秒後 AF： 剥離なし CF： 0～40秒 脈理形成	95/90	90%	80%
11	3 非処理	反応性表面	98pphmのスチレン、2pphmのAMol、0.25pphmのTexapon NSO、0.5pphmのNaPS、種	30秒後 AF： 約1～5mm ²	5秒後 CF： 僅かな脈理－濁りなし 1分後に更なる脈理なし	90/90	0% AF： 1mm ²	0%
12	11 100℃で1時間	活性化された反応性表面		60秒後 変化なし	5秒後～約30秒 CF： 僅かな脈理 その後に更なる脈理なし	90/90	95%	60%

20

30

40

【0154】

【表 3】

13	3 非処理	反応性 表面	96pphmの スチレン、2p pphmのMA Mol、2pph mのDVB、 0. 25pph mのTexapo n NSO、 0. 5pphm のNaPS、種	60秒後 AF: 剥離なし	60秒後 AF: 剥離なし	95/90	0%	0%
14	13 100℃で1 時間	活性化さ れた反応 性表面		60秒後 AF: 剥離なし	60秒後 AF: 剥離なし CF: 脈理形成なし	80/90	95%	90%
3	非処理	反応性 表面	96pphmの スチレン、2p pphmのMA Mol、2pph mのDVB、 0. 25pph mのTexapo n NSO、1 pphmのNa PS、0. 25 pphmのLut avit C、種 重合温度:6 0℃	60秒後 AF: 剥離なし	60秒後 AF: 剥離なし CF: 脈理形成なし	95/90	95%	60% 1日 IS O GKP 5 0%で
4	3 100℃で1 時間	活性化さ れた反応 性表面		60秒後 AF: 剥離なし	60秒後 AF: 剥離なし CF: 脈理形成なし	90/90	100 %	100% 1日 IS O GKP 1 00%で
5	3 90℃で24 時間	活性化さ れた反応 性表面		60秒後 AF: 剥離なし	60秒後 AF: 剥離なし CF: 脈理形成なし	90/90	100 %	1日 IS O GKP 1 00%で

【 0 1 5 5 】

10

20

30

40

【表 4】

6	3 95°Cで6時間	活性化された反応性表面	レーザ回折：浸透試験用の部分的に小さい結晶面を有する再形成試料（ $A < 90$ ）/ 90 ）	60秒後 AF： 剥離なし	60秒後 AF： 剥離なし CF： 脈理形成なし	90/90	100%	100%
7	3 100°Cで3時間	活性化された反応性表面		60秒後 AF： 剥離なし	60秒後 AF： 剥離なし CF： 脈理形成なし	90/90	100%	100%
8	3 100°Cで2時間	活性化された反応性表面		60秒後 AF： 剥離なし	60秒後 AF： 剥離なし CF： 脈理形成なし	90/90	100%	100%
15	3 非処理		98pphmのスチレン、2pphmのDAA M、0.25pphmのTexapon NS O、0.5pphmのNaP S、種重合温度：75°C	約60秒後 CF： 試料は溶解し、水は濁る	約60秒後 AF： 剥離 約8mm ²	70/90	0%	0%
16	15 +ADDH 比DAAM： ADDH=2： 1			60秒後 AF： 剥離なし	60秒後 AF： 剥離なし CF： 脈理形成なし	70/90	100%	100%
17	15 +ADDH 比DAAM： ADDH=4： 1			60秒後 AF： 剥離なし	60秒後 AF： 剥離なし CF： 脈理形成なし	70/90	100%	90%

【 0 1 5 6 】

【表 5】

18	15 +ADDH 比DAAM: ADDH=6: 1			60秒後 AF: 剥離なし	60秒後 AF: 剥離なし CF: 脈理形成なし	70/90	90%	80%
19	15 +ADDH 比DAAM: ADDH=8: 1			60秒後 AF: 剥離なし	60秒後 AF: 剥離なし CF: 脈理形成なし	70/90	80%	60%
20	3 +0.5部の メラミンホルム アルデヒドー オリゴマー		98pphmの スチレン、5p phmのHE A、0.25p phmのTexa pon NS O、0.5pp hmのNaP S、種	60秒後 AF: 剥離なし	60秒後 AF: 剥離なし CF: 脈理形成なし	80/70	100 %	70%
21	3 +2部(固体 対固体)のメ ラミンホルムア ルデヒドーオリ ゴマー Luwipal(登 録商標)		95pphmの スチレン、5p phmのHP A、0.25p phmのTexa pon NS O、0.5pp hmのNaP S、種	60秒後 AF: 剥離なし	60秒後 AF: 剥離なし CF: 脈理形成なし	80/70	90%	80%
22	3 +4部(固体 対固体)のメ ラミンホルムア ルデヒドーオリ ゴマー Luwipal(登 録商標)		96pphmの スチレン、4p phmのAS、 0.25pph mのTexapo n NSO、 0.5pphm のNaPS、種	60秒後 AF: 剥離なし	60秒後 AF: 剥離なし CF: 脈理形成なし	80/70	100 %	90%

10

20

30

【表 6】

23	3 +6部(固体 対固体)のメ ラミンホルムア ルデヒドーオリ ゴマー Luwipal(登 録商標)		96pphmの スチレン、4p pphmのMA S、0. 25p pphmのTeta pon NS O、0. 5pp hmのNaP S、種	60秒後 AF: 剥離なし	60秒後 AF: 剥離なし CF: 脈理形成なし	80/70	100 %	90%
24	3 +四ホウ酸 二ナトリウム (モル比HE A:四ホウ酸 二ナトリウム =2:1)		98pphmの スチレン、5p pphmのHE A、0. 25p pphmのTeta pon NS O、0. 5pp hmのNaP S、種	60秒後 AF: 剥離なし	60秒後 AF: 剥離なし CF: 脈理形成なし	90/80	100 %	90%
25	3 +四ホウ酸 二ナトリウム (モル比HP A:四ホウ酸 二ナトリウム =2:1)		98pphmの スチレン、5p pphmのHP A、0. 25p pphmのTeta pon NS O、0. 5pp hmのNaP S、種	60秒後 AF: 剥離なし	60秒後 AF: 剥離なし CF: 脈理形成なし	90/80	90%	70%
26	3 +四ホウ酸 二ナトリウム (モル比AS: 四ホウ酸二 ナトリウム= 2:1)		96pphmの スチレン、4p pphmのHE A、0. 25p pphmのTeta pon NS O、0. 5pp hmのNaP S、種 重合温度:7 5°C	60秒後 AF: 剥離なし	60秒後 AF: 剥離なし CF: 脈理形成なし	60/90	100 %	80%

10

20

30

【表 7】

27	3 +四ホウ酸 二ナトリウム (モル比MA S:四ホウ酸 二ナトリウム =2:1)		96pphmの スチレン、4p phmのMA S、0. 25p phmのTeta pon NS O、0. 5pp hmのNaP S、種 重合温度:7 5°C	60秒後 AF: 剥離なし	60秒後 AF: 剥離なし CF: 脈理形成なし	60/90	100 %	90%
----	---	--	--	---------------------	--------------------------------------	-------	----------	-----

10

【0159】

これらの表中に挙げられている例の製造では、第2工程までは常に同じであるが、第3工程の組成のみが変更されている。

【0160】

架橋剤：例13及び14及び例3～8の架橋剤(MAMOL及びDVB各々2pphm)を有している分散液の結晶は、水及びイソプロパノールに比べて極めて良好な安定性を示している。

20

【0161】

95で6時間又は90で24時間の熱処理は、著しく低下されたクラッキング作用と結びついている架橋及び良好なイソプロパノール-抵抗性を達成するために充分であることが判明した。95で1時間の熱処理も既に、非反応性試料と比べて著しく改良された抵抗性をもたらした。

【0162】

例28～33：表面上に酸を有している粒子

【表 8】

例	例からの試料／熱処理	形態学	第3工程の組成以外は例3と同様	水	イソプロパノール	レーザ回折	イソプロパノール 3時間	Ormorce r イソプロパノール 1日
28	非処理		98pphmのステレン、2pphmのMAS、0.75pphmのNaPS、種	直ちに: CF/ AF: 結晶は完全に水中に溶解し、水は濁る	1分後に剥離又は脈理なし AF: メニスカスの所で剥離して、むき出しのガラスが見える	60/90	90% AF: 1mm ²	50%
29	28 90℃ で24 時間	熱処理された		約25秒後 CF: 試料は溶解し、水は濁る	5～30秒後 CF: 1分後に脈理形成 AF: メニスカスの所で剥離が見える 1mm ²	70/90	100%	80%

10

20

【 0 1 6 3 】

30

【表 9】

30	0.001% のアミノ メチルシ ラン 90°C で24 時間	シランカッ プリング 剤＋熱 処理**)		約60 秒後 AF: 約1m m ²	20～30秒 後 CF: 脈理形成 AF: 60秒後にも 剥離なし	50/90	100%	90%
31			96pphmのス チレン、4pph mのMAS、 0.25pphm のTexapon NSO、0.5p pphmのNaP S、種 重合温度:7 5°C	直ち に: CF/ AF: 結晶 は完 全に 水中 に溶 解し、 水は 濁る	1分後に剥 離又は脈理 なし AF: メニスカス 所で剥離し て、むき出し のガラスが見 える	60/90	90% AF: 1mm ²	50%
32			50pphmのス チレン、50pp hmのt-BA、 0.25pphm のTexapon NSO、1pph mのNaPS、 0.25pphm のLutavit C、 種 重合温度:6 0°C		60秒後 AF: 剥離なし CF: 脈理形成なし	30/90	50%	20%

10

20

30

【 0 1 6 4 】

【表 10】

33			50pphmのスチレン、50pphmのt-BA、0.25pphmのTexapon NSO、1pphmのNaPS、0.25pphmのLutavit C、種重合温度:60℃その後、95℃で5時間の攪拌 t-BAからアクリル酸を製造するために		60秒後 AF: 剥離なし CF: 脈理形成なし	70/80	90%	80%
----	--	--	---	--	--------------------------------------	-------	-----	-----

10

【0165】

t-BA = t-ブチルアクリレート

20

**) 気相中でアミノ-メチル-シラン (長いアルキル鎖ではない) でガラス被覆された = 単一層

例 28 / 29 に関して :

他の分散液とは対照的に、これらの例は、シエル中に、MAS 2pphmと共に非常に良好な水溶性成分を有している。従って、この結晶は水中に非常に良好に溶ける。熱処理によって、この溶解は、おそらく粒子間無水物-形成によって遅らされうる。

【0166】

90 よりも下で、粒子間架橋の無水物形成が存在するがなお最適ではなく、90 より上で、ポリスチレンからのこの粒子は軟化しはじめ、フォトニック結晶の逆転のために必要な球の間の空隙は消失する。

30

【0167】

従ってこの結晶の安定化の結果は、90 で最適である。

【0168】

単結晶の回折像を、1.8cmまで拡大されたレーザー線を用いて記録した。ビーム拡大の場合と同じ拡散パターンは、2cm×2cmの大きさの面積は単結晶であることを示している。

【0169】

例 34 ~ 37 亜鉛との塩架橋を有する粒子

【表 1 1】

例	例からの試料／塩	形態学	第3工程の組成 以外は例3と同様	水	イソプロパノール	レーザ回折	イソプロパノール 3時間	Ormore er イソプロパノール 1日
34	3 +ZnCl ₂		96pphmのステレン、4pphmのAS、0.25pphmのTexapon NSO、0.5pphmのNaPS、種 重合温度:75℃	直ちに: CF/A F: 結晶は完全に水中に溶解し、水は濁る	1分後に剥離又は脈理なし AF: メニスカスの所で剥離して、むき出しのガラスが見える	60/90	30% AF: 1mm ²	10%
35	3 +Zn(NH ₃) ₄ (HCO ₃) ₂ 溶液+2%のTexapon NSO(AS/Zn錯体、熱処理なし)			約25秒後 CF: 試料は溶解し、水は濁る	5~30秒後 CF: 1分後に脈理形成	70/90	100%	80%

【 0 1 7 0 】

【表 1 2】

36	31 +Zn(NH ₃) ₄ (HCO ₃) ₂ 溶液+2%のTexapon NSO(AS/Zn錯体、熱処理なし)		96pphmのステレン、4pphmのMAS、0.25pphmのTexapon NSO、0.5pphmのNaPS、種 重合温度:75℃	約20秒後 CF: 試料は溶解し、水は濁る	5~30秒後 CF: 1分後に脈理形成	60/90	100%	90%
37	3 +Zn(NH ₃) ₄ (HCO ₃) ₂ 溶液+2%のTexapon NSO(AS/Zn錯体、熱処理なし)		50pphmのステレン、50pphmのt-BA、0.25pphmのTexapon NSO、1pphmのNaPS、0.25pphmのLutavit C、種 重合温度:60℃ その後、95℃で5時間の攪拌 t-BAからアクリル酸を製造するために	約25秒後 CF: 試料は溶解し、水は濁る	5~30秒後 CF: 1分後に脈理形成	70/90	100%	90%

10

20

30

40

50

【 0 1 7 1 】

AS = アクリル酸

架橋のために、 NH_3 16%、 NH_4HCO_3 12% 及び ZnO 7% を含有している亜鉛溶液を使用する。

【 0 1 7 2 】

この装入物質は、これから錯体 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{HCO}_3)_2$ を形成する。この炭酸塩は、酸のカルボキシル基よりも弱いイオンであるので、 Zn^{2+} がその上に付着する。この膜の乾燥時に、アンモニア及び CO_2 は蒸発する。

【 0 1 7 3 】

分散液を、2% Texapon^(R) NSO で安定化させ、次いで、アンモニアで pH = 10 8 に調節し、次いで錯体を添加した。

【 0 1 7 4 】

例 38 膨潤 + 表面上の極性モノマー

アンカー攪拌機、温度計、ガス導入管、装入管及び還流冷却器を備えている反応器中に、先ず水 1928.33 g を装入した。引き続き、このフラスコ内容物を加熱し、200 / min の回転数で攪拌した。この時間の間中、この反応器に窒素を供給した。85 の温度に到達の後に、窒素供給を停止し、かつこの反応器中に空気が入ることを阻止した。次いでこの反応器に、スチレン 890 g から成るモノマー流入物の 10% 及び水 169.1 g 中のペルオキシ二硫酸ナトリウム 8.9 g から成るペルオキシ二硫酸ナトリウム溶液の 10% を供給し、5 分間前酸化させ、次いで残りのペルオキシ二硫酸ナトリウム溶液を 3 時間かかって添加した。同時にモノマー流入物の残分を 3 時間かかって配量添加した。モノマー - 及びペルオキシ二硫酸ナトリウム流入終了の後に、この分散液を 85 で更に 3 時間攪拌した。その後、この分散液を室温まで冷却させた。

【 0 1 7 5 】

この分散液からの 671.30 g を、アンカー攪拌機、温度計、ガス導入管、装入管及び還流冷却器を備え、かつ水 2127.84 g、Texapon^(R) NSO (水中 28% の) 2.59 g 及びスチレン 290 g を有している反応器中に装入した。次いで、このフラスコ内容物を室温、150 / min の回転数で 24 時間攪拌し、引き続き加熱した。この時間の間中、この反応器に窒素を供給した。75 の温度に到達時に、窒素供給を停止し、かつこの反応器中に空気が入ることを阻止した。次いでこの反応器に、水 143.5 5 g 中のペルオキシ二硫酸ナトリウム 1.45 g から成るペルオキシ二硫酸ナトリウム溶液を 5 時間かかって供給し、75 で 2 時間重合完結させた。その後、この分散液を室温まで冷却させた。

【 0 1 7 6 】

この分散液からの 600 g を、アンカー攪拌機、温度計、ガス導入管、装入管及び還流冷却器を備え、かつ水 468.70 g、Texapon^(R) NSO (水中 28%) 0.8 g 及びスチレン 85.50 g 及びブタンジオールモノアクリレート 4.5 g を有している反応器中に装入した。次いでこのフラスコ内容物を、室温、150 / min の回転数で 24 時間攪拌し、引き続き加熱した。この時間の間中、この反応器に窒素を供給した。75 の温度に到達時に、窒素供給を停止し、かつこの反応器中に空気が入ることを阻止した。次いでこの反応器に、水 44.55 g 中のペルオキシ二硫酸ナトリウム 0.45 g から成るペルオキシ二硫酸ナトリウム溶液を 5 時間かかって供給し、75 で 2 時間重合完結させた。その後、この分散液を室温まで冷却させた。

【 0 1 7 7 】

流入物の組成は次の通りであった：

前装入物：

VE - 水 1928.33 g

流入物 1：モノマー流入物

スチレン 890.00 g

流入物 2：開始剤溶液

ペルオキシ二硫酸ナトリウム、水中の質量濃度 5 % 1 7 8 . 0 0 g

第 2 工程 :

前装入物 :

VE - 水 2 1 2 7 . 8 4 g

種 (第 1 工程からのポリスチレン粒子)、水中の質量濃度 2 8 . 8 % 6 7 1 . 3 0 g

Texapon NSO、水中の質量濃度 : 2 8 % 2 . 5 9 g

スチレン 2 9 0 . 0 0 g

流入物 1 : 開始剤溶液

ペルオキシ二硫酸ナトリウム、水中の質量濃度 1 % 1 4 5 . 0 0 g

第 3 工程 :

前装入物 :

VE - 水 4 6 8 . 7 0 g

種 (第 2 工程からのポリスチレン粒子)、水中の質量濃度 1 4 . 3 % 6 0 0 . 0 0 g

Texapon NSO、水中の質量濃度 : 2 8 % 0 . 8 0 g

スチレン 8 5 . 5 0 g

ブタンジオールモノアクリレート 4 . 5 0 g

流入物 1 : 開始剤溶液

ペルオキシ二硫酸ナトリウム、水中の質量濃度 1 % 4 5 . 0 0 g

湿潤試料の値 :

固体含有率 : 1 3 . 9 %

AUZ : 8 8 0 nm

PDI (AUZ) : 0 . 2 7 。

【 0 1 7 8 】

極性表面を有する粒子

10

20

【表 13】

例	例からの試料／熱処理	形態学	第3工程の組成以外は例38と同様	水	イソプロパノール	レーザ回折	イソプロパノール 3時間	Ormocore イソプロパノール 1日
39	非処理	粘着性シエル	95pphmのステレン、5pphmのHEA、0.25pphmのTexapon NSO、0.5pphmのNaPS、種	60秒後 AF: 剥離なし	60秒後 AF: 剥離なし CF: 脈理形成なし	95/85	50% AF: 1mm ²	80%
40	39 100℃ で1時間			60秒後 AF: 剥離なし	60秒後 AF: 剥離なし CF: 脈理形成なし	85/85		
38	非処理	架橋剤	95pphmのステレン、5pphmのBDA、0.25pphmのTexapon NSO、0.5pphmのNaPS、種 BDA(ブタンジオールモノアクリレート)		60秒後 AF: 剥離なし CF: 脈理形成なし	60/90	100%	100%
41	非処理	粘着性シエル	98pphmのステレン、5pphmのHPA、0.25pphmのTexapon NSO、0.5pphmのNaPS、種			90/90	50% AF: 1mm ²	40%

【0179】

粒子の極性表面が、熱処理なしに既にその結晶の安定性を著しく高め、熱処理された反応性試料のこの値を達成させる、粒子の物理的（又は化学的）相互作用をもたらしている。

【0180】

例 42：柔らかい表面

アンカー攪拌機、温度計、ガス導入管、装入管及び還流冷却器を備えた反応器中にまず水 1928.33 g を装入した。引き続き、このフラスコ内容物を加熱し、200/min の回転数で攪拌した。この時間の間中、この反応器に窒素を供給した。85 の温度に到達の後に、窒素供給を停止し、かつこの反応器中に空気が入ることを阻止した。次いでこの反応器に、ステレン 890 g から成るモノマー流入物の 10% 及び水 169.1 g 中のペルオキシ二硫酸ナトリウム 8.9 g から成るペルオキシ二硫酸ナトリウム溶液の 10% を供給し、5 分間前酸化させ、次いで残りのペルオキシ二硫酸ナトリウムを 3 時間かけて添加した。同時にモノマー流入物の残分を 3 時間かけて配量添加した。モノマー及びペルオキシ二硫酸ナトリウム流入終了後に、この分散液を 85 で更に 3 時間攪拌した。その後、この分散液を室温まで冷却させた。

【 0 1 8 1 】

この分散液からの 6 7 1 . 3 0 g を、アンカー攪拌機、温度計、ガス導入管、装入管及び還流冷却器を備え、かつ水 2 1 2 7 . 8 4 g、Texapon^(R) NSO (水中 2 8 % の) 2 . 5 9 g 及びスチレン 2 9 0 g を有している反応器中に装入した。次いでフラスコ内容物を、室温、1 5 0 / min の回転数で、2 4 時間攪拌し、引き続き加熱した。この時間中、この反応器に窒素を供給した。7 5 の温度に到達時に窒素供給を停止し、かつこの反応器中に空気が入ることを阻止した。次いで、この反応器に水 1 4 3 . 5 5 g 中のペルオキシ二硫酸ナトリウム 1 . 4 5 g から成るペルオキシ二硫酸ナトリウム溶液を 5 時間かかって供給し、7 5 で 2 時間重合完結させた。その後、この分散液を室温まで冷却させた。

10

【 0 1 8 2 】

この分散液からの 6 0 0 g を、アンカー攪拌機、温度計、ガス導入管、装入管及び還流冷却器を備え、かつ水 3 5 5 . 8 6 g、Texapon^(R) NSO (水中 2 8 % の) 0 . 8 g、スチレン 4 5 . 0 0 g 及び n - ブチルアクリレート 4 5 . 0 0 g 及び Dissolving E - Fe 6 0 . 0 5 g を有している反応器中に装入した。次いで、このフラスコ内容物を、室温、1 5 0 / min の回転数で、2 4 時間攪拌し、引き続き加熱した。この時間の間中、この反応器に窒素を供給した。6 0 の温度に到達時に、窒素供給を停止し、かつこの反応器中に空気が入ることを阻止した。次いでこの反応器に、5 時間かかって、水 8 9 . 1 0 g 中のペルオキシ二硫酸ナトリウム 0 . 9 g から成るペルオキシ二硫酸ナトリウム溶液及び水 7 1 . 8 2 g 中の Lutavit^(R) C 0 . 1 8 g を供給し、6 0 で 2 時間重合完結させた。その後、この分散液を室温まで冷却させた。

20

【 0 1 8 3 】

流入物の組成は次の通りであった：

前装入物：

VE - 水 1 9 2 8 . 3 3 g

流入物 1：モノマー流入物

スチレン 8 9 0 . 0 0 g

流入物 2：開始剤溶液

ペルオキシ二硫酸ナトリウム、水中の質量濃度 5 % 1 7 8 . 0 0 g

第 2 工程：

前装入物：

VE - 水 2 1 2 7 . 8 4 g

種 (第 1 工程からのポリスチレン粒子)、水中の質量濃度 2 8 . 8 % 6 7 1 . 3 0 g

Texapon NSO、水中の質量濃度：2 8 % 2 . 5 9 g

スチレン 2 9 0 . 0 0 g

流入物 1：開始剤溶液

ペルオキシ二硫酸ナトリウム、水中の質量濃度 1 % 1 4 5 . 0 0 g

第 3 工程：

前装入物：

VE - 水 3 5 5 . 8 6 g

種 (第 2 工程からのポリスチレン粒子)、水中の質量濃度 1 4 . 3 % 6 0 0 . 0 0 g

Texapon NSO、水中の質量濃度：2 8 % 0 . 8 0 g

スチレン 4 5 . 0 0 g

n - ブチルアクリレート 4 5 . 0 0 g

流入物 1：開始剤溶液

ペルオキシ二硫酸ナトリウム、水中の質量濃度：1 % 9 0 . 0 0 g

レドックス - 流入物：

Lutavit C、水中の質量濃度：0 . 2 5 % 7 2 . 0 0 g

湿潤試料の値：

固体含有率：1 4 . 5 %

30

40

50

A U Z : 1 1 0 5 n m

P D I (A U Z) : 0 . 1 0 1

【 0 1 8 4 】

【 表 1 4 】

例	例からの試料	形態学	第3工程の組成以外は例38と同様	水	イソプロパノール	レーザ回折	イソプロパノール3時間	Ormorcer イソプロパノール1日
42		粘着性シエル	50pphmのスチレン、50pphmのn-BA、0.25pphmのTexapon NSO、1pphmのNaPS、0.25pphmのLutavit C、種 重合温度:60°C	約60秒後 AF: 剥離なし	60秒後 AF: 剥離なし CF: 脈理形成なし	90/ 90 **	100%	1日 IS O GKP 100%で

10

【 0 1 8 5 】

20

非常に大きい表面積を有するフォトニック結晶の製造時の挑戦は、この分散液の乾燥により結晶膜を生じる際に、その表面中に、非常に僅かな亀裂が生じ、これが、結晶秩序で、その整列を乱さないが、なお単結晶を、使用可能性を限定する多結晶配列に変換する事実にある。この亀裂は、結晶学で結晶粒界(Korngrenzen)と称されている。ところで意外にも、表面上の柔らかな成分が、この結晶粒界の数を明らかに減少させ、結晶粒界なしに、c m - 範囲の単結晶を成長させることさえ可能とすることを発見した。表面上のこれらの柔らかな成分は、この粒子の表面上の極性又は反応性成分と結合することもできる。

【 0 1 8 6 】

U V - 線照射により粒子間架橋されうる又は3次的に構造化されうるフォトニック結晶を得るための分散液

30

例 4 3 ~ 4 6 : 分散液中の血清中に水性溶解されたトリメチロールプロパントリ - (エトキシ - アクリレート) (Ciba Speciality ChemicalsからのL a r o m e r ^(R) 8 8 6 3) 及びこのフォトニック結晶のU V - 光での照射によるU V - 架橋(ラジカル性)

U V - 開始剤は、粒子表面を膨潤させ、その中に侵入し、かつ架橋するラジカル開始剤である。

【 0 1 8 7 】

従って、フォトニック結晶の構造化のため及び逆フォトニック結晶の製造のための像に応じた照射も可能である。

【 0 1 8 8 】

U V - 架橋 ラジカル性

40

【表 15】

例	例からの試料／混合	形態学	第3工程の組成以外は例3と同様	水	イソプロパノール	レーザー回折	イソプロパノール3時間	Ormocer イソプロパノール1日
43			100pphmのスチレン、0.25pphmのTexapon NSO、0.75pphmのNaPS、種重合温度:75℃	約60秒後 AF: 剥離なし	約60秒後 AF: 剥離 約10mm ²	70/90	0%	0%
44	43 +1%のLaromer LR 8863と混合	UV活性化 2%のIrgacure 500と共に		60秒後 AF: 剥離なし	60秒後 AF: 剥離なし CF: 脈理形成なし	70/90	90%	70%
45	43 +2%のLaromer LR 8863と混合	UV活性化 4%のIrgacure 500と共に		60秒後 AF: 剥離なし	60秒後 AF: 剥離なし CF: 脈理形成なし	70/90	100%	90%
46	43 +3%のLaromer LR 8863と混合	UV活性化 6%のIrgacure 500と共に		60秒後 AF: 剥離なし	60秒後 AF: 剥離なし CF: 脈理形成なし	70/90	100%	100%

【0189】

例 47 ~ 50 : UV 活性化可能なカチオン開始剤により粒子間架橋が誘起されうる表面上にエポキシド基を有する分散粒子

従って、フォトニック結晶の構造化及び逆フォトニック結晶の製造のための像に応じた照射も可能である。

【0190】

UV - 架橋 カチオン性

10

20

30

40

【表 16】

例	例からの試料	形態学	第3工程の組成以外は例3と同様	水	イソプロパノール	レーザ回折	イソプロパノール3時間	Ormocer イソプロパノール1日
47			90pphmのスチレン、10pphmのグリシジルメタクリレート(GMA)、0.25pphmのTexapon NSO、0.75pphmのNaPS、種重合温度:75℃	約60秒後 AF: 剥離なし	約60秒後 AF: 剥離 約10mm ²	70/90	0%	0%
48	47	2分のUV照射 2%のBBを使用		60秒後 AF: 剥離なし	60秒後 AF: 剥離なし CF: 脈理形成なし	70/90	90%	70%
49	47	2分のUV照射 4%のAAを使用		60秒後 AF: 剥離なし	60秒後 AF: 剥離なし CF: 脈理形成なし	70/90	100%	90%
50	47	2分のUV照射 6%のAAを使用		60秒後 AF: 剥離なし	60秒後 AF: 剥離なし CF: 脈理形成なし	70/90	100%	100%

【0191】

グリシジルメタクリレートは、この粒子中に結合されており、UV - 活性化された酸供与体である。

【0192】

UV - 触媒としてのジアゾニウム塩の記載

ジアゾニウム塩の露光時に、ルイス酸によって、エポキシドの開環反応が起こる。

(Rabek, J.F. (1987), Mechanism of Photophysical and Photochemical Reaction in Polymer: Theory and Practical Applications, Wiley, New York) 又は
(Crivello J.V., (1984), Adv. In Polymer Sci., 62, 1.)。

【0193】

ジアゾニウム塩の効率はビニル - 環上の置換に依存する。この置換は、アニオン (BF_4^- 、 PF_6^- 、 FeCl_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- ・・・) の性質と同様に、感度にも影響する。

【0194】

例えば、ケトン、染料及び炭化水素等の種々の電子供与体の存在下でのジアゾニウム塩の分解の増感作用が記載されている (Timpe H.J., (1986), Photopolymer: Prinzipien und Anwendungen. Die Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften der DDR, 1

10

20

30

40

50

3N,1,Leipzig.)。

【0195】

UV - 触媒としてのオニウム塩の記載

ここに記載の分散粒子の粒子間架橋のために、オニウム塩及び有機金属錯体、例えばフェロセニウム - 塩も好適である (Fouassier J. P. (Ed), "Photoinitiation, Photo-polymerization and Photocuring-Fundamental and Applications" Hanser Publisher, Munich, (1995), Chapter 4)。

【0196】

ヨードニウム - 及びスルホニウム - 化合物は、非常に有効な光反応開始剤である。それというのも、これらは開始物質 (initierende Species) としてのブレンステッド酸を形成するからである。

10

【0197】

ジアリール - 又はトリアリール - オニウム - 塩及びそれらの相応する長鎖状アルキル - 誘導体、例えば Ciba Irgacure 500、ベンゾフェノンと 1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンとの (50 : 50) 混合物が使用される。

【0198】

フォトニック結晶の場合の粒子間 UV - 架橋のために、殊にジアルキル - フェナシル - スルホニウム塩、例えば (ドデシル - 、メチル - 、フェナシル) - スルホニウム - ヘキサフルオロアンチモネート (AA) 又は (p - (デシルフェノール) - 、フェニル) - ヨードニウム - ヘキサフルオロアンチモネート (BB) が特別好適である。

20

【0199】

(Crivello J.V. et al., RadTech North America, UV&EB Technology, Charlotte, NC, May 2004, Technical Conference Proceedin 2004)。

【0200】

これらの最後に記載の二つの UV - 開始剤 (AA) 及び (BB) は、例 48 ~ 53 中に記載のように使用された。

【0201】

例 51 ~ 53 : 表面上に t - ブチルアクリレート (t - BA) - 基を有し (例 32 と同様に)、かつ、t - ブチルアクリレートの触媒作用分解によりアクリル酸を得るための UV で活性化可能な酸供与体と共に血清中に水性溶解された分散粒子

30

架橋のための UV 活性化可能な酸供与体としては、前記のオニウム塩として既に UV 活性化可能なカチオン性開始剤として記載されていると同じ化合物が好適である。それというのも、これらは、カチオンラジカルの潜在源として作用するばかりではなく、UV - 照射の際のブレンステッド酸源としても作用することができるからである。この光化学的に得られる酸は、3 級ブチルアクリレートを分解してアクリル酸及びイソブテンを得る反応に触媒作用することができる。例 32 は比較実験であり、ここでは、3 級ブチルアクリレートを有する分散粒子が表面上で製造されていた。この場合には、例 33 中に記載のように、水性分散液中で t - BA から既にアクリル酸を粒子表面上で製造するために 95 で 5 時間の攪拌をしないばかりではなく、むしろ例 32 を、更なる熱処理なしに下記の例 51 ~ 53 のために直接使用している。従って、表面上のアクリル酸は、実際に分散液の製造時ではなく、むしろフォトニック結晶中の個々の粒子の表面上で初めて得られている。UV - レーザーでの全表面照射又は像に応じた照射の後に、このフォトニック結晶中の粒子の表面上に、前記の UV - 触媒の存在下に、70 で 15 分間の比較的温和な熱処理条件下での触媒作用下にアクリル酸を得ることができる。このフォトニック結晶が、引き続き約 pH 9 のアルカリ性で水処理される場合には、露光された分散粒子がこのフォトニック結晶から溶出する。これにより、フォトニック結晶中の空隙 (欠陥線) によって特徴付けられる望ましい 3 次元構造化が生じる。これは、例えばテンプレートとしての作用をし、即ち粒子 (露光されていなかった) 間の空隙及び照射及び全分散粒子の洗浄により生じた欠陥線に、無機物質、例えば非常に高い屈折率を有する二酸化チタン又は珪素を充填することができる。有機分散粒子の燃焼の後に、無機の 3 次元構造化された逆フォトニ

40

50

ック結晶が残り、これは、光学的部品又は光学的半導体として、完全に電氣的半導体と類似して、例えば光学的コンピューターの製造のために使用することができる。ポリマー粒子の一部を、燃焼させるか又は可溶性化するか又は架橋させることもできる。

【 0 2 0 2 】

即ち、フォトリソグラフィ結晶の 3 次元構造化のために、今や、フォトリソグラフィ結晶の 3 次元的な像に応じた露光も、これに伴う 3 次元構造化された逆フォトリソグラフィ結晶の製造も可能であることが重要である。

【 0 2 0 3 】

t - プチルアクリレートの UV - 触媒作用分解によりアクリル酸を得る

【表 1 7】

例	例からの試料	形態学	第3工程の組成以外は例3と同様	水	イソプロパノール	レーザ回折	イソプロパノール 3時間	Ormocer イソプロパノール 1日
51	32	4%のB Bを用いてUV活性化、5分間のUV照射、70°Cで15分の熱処理		60秒後 AF: 剥離なし	60秒後 AF: 剥離なし CF: 脈理形成なし	30/90	90%	70%
52	32	4%のA Aを用いてUV活性化、5分間のUV照射、70°Cで15分の熱処理		60秒後 AF: 剥離なし	60秒後 AF: 剥離なし CF: 脈理形成なし	30/90	100%	80%
53	32	6%のA Aを用いてUV活性化、5分間のUV照射、70°Cで15分の熱処理		60秒後 AF: 剥離なし	60秒後 AF: 剥離なし CF: 脈理形成なし	30 / 90	100%	100%

【 0 2 0 4 】

乾燥により分散液から製造されたフォトリソグラフィ結晶は、球形粒子の間に空隙を有している。これらは、水に溶かされた開始剤で等屈折性に充填され、即ち粒子の屈折率と溶液で充填された隙間 (Zwischenraeume) の屈折率とは同じである。従って、この結晶を、3 次元的に (場合によってはホログラフィ又は 2 - 光子法で)、像に応じて支障なく露光することができる。UV 照射 (連続的又は例えばパルス UV - レーザーを用いて 5 分間) によって及び熱的後処理 (70 °C で 5 分) によって、この分散粒子は、照射された位置のみが

可溶性になる。それというのも、 t -ブチルアクリレートが分解されてアクリル酸になるからである。この照射された範囲を、次いでNaOH水溶液(pH 9)で溶出させると、乾燥及び液体の除去の後に、粒子の間に及び照射された1 -、2 - 又は3次元空間の所に空隙が生じる。像に応じた露光に相応して、今や像に応じてフォトニック結晶中に、これらの空隙が分布されている。全ての自由空間は、今や高屈折率物質、例えば TiO_2 又は珪素で充填されて、1 -、2 - 又は3次元的に構造化された逆フォトニック結晶が生じることができる。

フロントページの続き

- (72)発明者 ラインホルト ヨット ライラー
ドイツ連邦共和国 ダンシュタット - シャウエルンハイム ヴァスガウリング 4
- (72)発明者 ヴェンデル ヴォールレーベン
ドイツ連邦共和国 マンハイム シュトレーゼマンシュトラッセ 13

審査官 藤本 保

- (56)参考文献 特開2000-026551(JP, A)
特開2008-083545(JP, A)
特表2010-508565(JP, A)
特開2002-341161(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- G02B1/00-1/04
 - C08J5/00
 - C08J5/18
 - C08J7/00
 - C08F257/00-257/02