

令和 6 年 6 月 24 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05603

研究課題名（和文）ブロック共重合体と金属コイルの複合によるスーパーレンズの基礎技術の構築

研究課題名（英文）Establishment of Fundamental Technology for Superlenses through the Composite of Block Copolymers and Metal Coils

研究代表者

岡本 茂 (Okamoto, Shigeru)

名古屋工業大学・工学（系）研究科（研究院）・准教授

研究者番号：50262944

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：我々がこれまでにブロック共重合体の自己組織化構造を利用して3次元メタマテリアルの創製を試みた。鋳型となるホストブロックコポリマーとして、有効な構造を有するブロック共重合体の作製に成功し、そのマイクロドメイン成分の選択的分解にも成功した。さらに、構成するブロック鎖の分率を変化させて複数の試料の合成に成功し、ナノマテリアルのホスト構造を発現する領域を調査し相図の作成を実施した。3次元構造は平衡構造が得難い。そこでモデルとして同じく3次元のジャイロイド構造の温度変化にともなう構造変化を観察し、連続的な構造変化を起こすことは困難で、古い構造が消失し、新しい構造が形成（核形成・成長）することが判明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

メタマテリアルは1990年代から活発に議論され、理論的には可能とされている。実際、テラヘルツ波や赤外領域においては一部実現されている。しかしながら、可視光領域ではまだ実現されていないが、可能となれば世界初の物質となる。また、その物質を用いたレンズは可視光を用いて原子レベルの構造を観察することを可能とする。これは画期的であり、電子顕微鏡に変わる技術となりうる。

研究成果の概要（英文）：We have attempted to create three-dimensional metamaterials by self-organizing block copolymers. We succeeded in producing a block copolymer with a structure to serve as the mold, and we also succeeded in decomposing its microdomain component selectively. Furthermore, by varying the fraction of the constituent block chains, we successfully synthesized multiple samples and investigated the region where the structure is formed, leading to the creation of a phase diagram. It is difficult to attain equilibrated states with three-dimensional structures. Therefore, as a model, we observed the structural changes of a gyroid structure, which is also three-dimensional, with temperature changes. We found that continuous structural changes seen in one- or two-dimensional structures are challenging, and the old structure disappears while a new structure forms by the nucleation and growth mechanism.

研究分野：高分子物理化学

キーワード：ブロック共重合体 ミクロ相分離構造 光学材料

1. 研究開始当初の背景

申請者はこれまで、真空下アニオン重合法により、ポリスチレン、ポリイソプレン、ポリブタジエン、ポリメチルメタクリレートなどの高分子を用いてブロック共重合体(BCP)を合成し、様々なモルホロジーを有するマイクロドメイン構造の形成およびその秩序化過程の研究を行った。特に、3次元ネットワーク構造の高秩序化に成功し、フォトニック結晶の創製に成功してきた①②。また、金ナノ金属微粒子を BCP の一方のドメインに選択的に導入することにより、非線形光学材料の創製にも成功してきている。さらに、金属を導入しやすい性質を持たせるため、ポリメチルメタクリレートの側鎖にカルボニル基をさらにもう一つ追加することに成功した。それによりアルミニウムを高効率に導入することに成功した。

これらの高秩序構造の形成技術を総動員し2次元、3次元のメタマテリアルの創製に挑戦したい。そのためには、金属微粒子を単に選択的に導入するだけでなく、特定の形状に成形する必要がある。また、ドメイン構造のモルホロジーにも特殊な秩序を必要とするが、それらの技術はまだ未成熟である。そこで、本申請においては負の誘電率を有する金属を用いて規則的にマイクロドメインに導入する技術を確立することを目的とする。

近年光通信だけでなく、さらに新しい光材料の開発が注目をあびている。その中で、屈折率を自在に制御可能な材料であるメタマテリアルの重要度が増してきた。一般に、屈折率 n は物質固有の値であり、比誘電率 ϵ と比透磁率 μ を用いて $n = \sqrt{\epsilon\mu}$ と表される。ただし、可視光領域の電磁波では、物質と相互作用するのは電場の波であって、磁場の波とは相互作用しない。つまり、大抵の物質では比透磁率は1程度であり、自然界の物質の屈折率は比誘電率で決まる。そこで、屈折率制御には、もっぱら比誘電率で制御するのが光学技術の常識である。例えば、金属酸化物のナノ粒子を添加した高屈折率レンズなどがある。しかし、この方法は長年研究し尽くされ大きな発展は期待されない。そこで、考えられたのが比透磁率を制御する方法である。つまり、可視光領域の電磁波の磁場の波と相互作用する材料が作製できれば、さまざまな屈折率制御が可能となる。それが、メタマテリアルである。

その原理は簡単であり、電磁誘導を利用することで実現可能となる。それには材料の中に電磁波の波長より小さな多数の金属構造を作り込む必要がある(Fig.1)。最初の理論の登場は、Виктор Георгиевич Веселаго③に遡る。実際に2000年にはPendry④により設計され、Shelbyら⑤によってマイクロ波に対するメタマテリアルの作製に成功した。これはリソグラフィによる作製方法で、その後はテラヘルツ領域まで拡張された⑥。さらにPendryは上述の論文で、負の屈折率を有する材料を用いて「スーパーレンズ」の作製が可能であることを理論的に示した。通常のレンズは屈折率が正のため、波長より小さい構造を観察することは原理的に不可能であるが、スーパーレンズを用いると近接場光を増幅でき、波長よりずっと小さな構造の観察が可能となると提唱した。これらの研究に触発され、その後メタマテリアルの研究が活発となった。2015年にはZhang Xら⑦は電子ビームを用いたリソグラフィー法により数 μm の大きさの金のアンテナを作り込み面積 $1300\mu\text{m}^2$ 、厚み 80nm の薄膜(メタサーフェス)を作製した。これにより 730nm の光に対するクローキング(不可視化)に成功した。しかし、この方法もリソグラフィーを用いているため2次元の構造であり、非常に小さい領域に限られている。3次元の物体を閉じ込めてクローキングを行ったり、スーパーレンズの作製には、巨視的に球体のような材料の中に3次元の金属構造を作り込む必要がある。その唯一の例として、Wegenerら⑧がフォトニック結晶を利用して作製したメタマテリアルがある。しかし、これもリソグラフィーによるものであり周期が大きく、マイクロ波への応用にとどまっている。

本申請において、申請者がこれまで培ったブロック共重合体の自己組織化構造(マイクロ相分離構造)を利用してボトムアップ的に3次元メタマテリアルを創製することを試みる。前述のPendry④によればナノコイルとしてスラブ構造を用いて、実際に前述の通りマイクロ波に対するメタマテリアル創製に成功しているが、技術的な問題は可視光において機能するサイズの構造をリソグラフィー法では構築することができなかったことである。申請者はこれまでにブロック共重合体を用いて「単結晶」様の巨大グレイン(数センチメートルオーダー)を自己組織に形成することを発見した(Fig.2)。また、その構造の秩序性が非常に高いため、この構造を3次元フォトニック結晶として応用利用することにも成功した。さらに、金ナノ微粒子の導入により非線形光学材料の創製にも成功した。これらの技術をさらに発展させて金属を導入したマイクロ相分離構造を構築することに挑戦する。前述のWegenerら⑧がフォトニック結晶

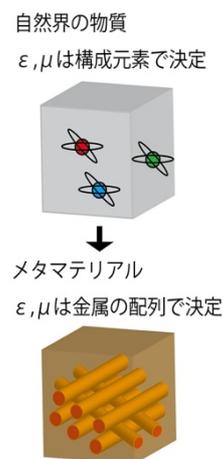


Fig. 1 メタマテリアルではナノ金属コイルにより μ も自在に制御可能。

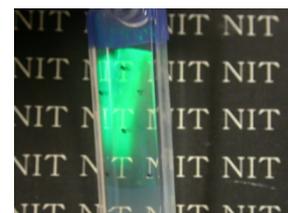


Fig.2 1cm×4cm×2mm の巨大グレイン

を利用してメタマテリアル作製に成功したことを踏まえると、申請者がボトムアップ的なフォトニック結晶創製で培った技術を3次元メタマテリアル創製に発展させることは非常に成功率が高いと期待される

2. 研究の目的

前述の通り、これまで作製されてきたメタマテリアルはトップダウン技術で作製されたものばかりであり構造周期が大きい。その結果、一例を除いてマイクロ波などの長波長領域に対応する構造しか得られない上に、2次元構造のため、特定の方向にしかその機能を発現しない。全方向に機能発現させるためには、ナノコイルを3次元に配列する必要がある。現在までのリソグラフィ技術では不可能である。さらには、リソグラフィ技術では大きな物体に応用するのも不可能と言える。ボトムアップ的な技術開発ではこれらの問題を解決できる。申請者が提案するのはまさにこの技術であり、それが確立すれば、これまで比誘電率と比透磁率がともに正のものだけだった物質世界に、ともに負の物質の材料が加わる礎ができあがる。これは材料革命とも言え、世界中でしのぎを削っている分野である。

3. 研究の方法

実験方法は、金属イオンをマイクロドメインに導入して還元することによりメタマテリアルを創製する。ホストのブロック共重合体は、これまでに申請者がデータを多く蓄積するポリスチレン-*b*-ポリメチルメタクリレート (PS-*b*-PMMA)、および PMMA の側鎖にカルボニル基を2個有する PS-*b*-PrMMA を用いる。Pendry[®]によると、金属のプラズモン周波数 ($\omega_p = 2\pi c_0^2 / a^2 \ln(a/r)$) 以上において屈折率が負となる。ただし、 c_0 : 光速、 a : ドメイン間距離、 r : ドメイン半径。 $a=100\text{nm}$ 、 $r=5\text{nm}$ のとき $\lambda_p=434\text{nm}$;つまり 434nm 以上の可視光において比誘電率が負となる。このサイズを目安にブロック共重合体を合成する。さらに詳しく計算するために既設の FDTD に基づく計算プログラムを使用する。このホスト高分子の(膜面に)垂直配向したマイクロドメインを有するフィルムを作成する。この技術はすでに確立済みである^⑩。そののち、紫外線照射により PMMA を除去する(孔空き PS)^⑪。Fig. 3 に示すように金属をイオンのまま孔に充填する^⑫。その後、既設のフェムト秒レーザー(波長 800nm)をレンズで集光し試料膜に照射する。照射位置をスキャンして試料全体を均一に照射する。フェムト秒レーザーは 60MHz のパルス光で強度が強い。それをさらにレンズで集光し高強度レーザーを照射すると金属イオンが還元される(2光子吸収: 400nm の光を照射することに相当する)。しかし、光原の 800nm 付近の光は水に少し吸収があるため、紫外線照射法も試す。効率は紫外線照射法が勝るのだが、PS も分解される^⑬ので、この2つの方法を比較しより高効率な方法を模索する。構造解析は小角 X 線散乱法と電子顕微鏡法により行う。本申請課題において最も重要なポイントは、金属を用いた特殊構造をマイクロ相分離構造の中に作り込むことである。金属としては可視光付近で負の比誘電率を有するものを主として用いる。それぞれの金属のイオンを出発物質とし、還元するとともに適切な形を付与しつつホストとなるマイクロ相分離構造の中に導入する技術を確認することを第一の目標とする。マイクロ相分離構造には簡単なシリンダー構造をモデルとして用いて研究を始める。最終年度には前述の Pendry らがマイクロ波に対するメタマテリアル創製に成功したスラブ構造 (Fig. 4) と同等のマイクロ相分離構造を作製し、金属構造を導入することによりメタマテリアル創製し、実用化の可能性探索を行う。

4. 研究成果

メタマテリアルとして機能させるためには、ブロック共重合体中に金属を3次元的に規則高く配置する必要がある。そのためにはホストとなるマイクロドメイン構造の秩序を高めることを最初に検討した。

実験には、polystyrene-*b*-polyisoprene diblock copolymer (PS-*b*-PI) と polyisoprene homopolymer のブレンドを使用した。PS-*b*-PI の分子量、分子量分布は、それぞれ、 4.5×10^4 、1.06 であり、PI の体積分率は 29.8% である。また、PI の分子量、分子量分布は、それぞれ、 5.5×10^3 、1.05 である。

PS-*b*-PI と PI をブレンドして、PS の体積分率を 70.2、60% に調整した資料は、それぞれ Cylinder、Lamella のモルホロジーを発言した。一方、Gyroid を発現した試料は PS、PI の体積分率が 30.7、29.3% であり、DOP を 40% 添加した。

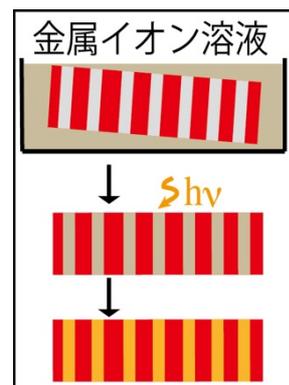


Fig. 3 2光子吸収法
または紫外線法還元

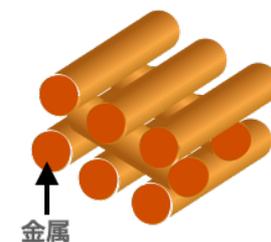


Fig. 4 スラブ構造の
マイクロドメインに金
金属を導入する

これらのブレンド試料を用いて、1, 2, 3次元構造という界面の連続性の違いが、構造の温度変化に対する違いを検討した。構造変化は、小角 X 線散乱 (SAXS) 法により観測した。まず、Lamella 構造の測定をした (Fig. 5)。試料温度を 140 から 120°C に 28°C/min で降温し、温度降下開始直後から SAXS 測定を行った。PS-*b*-PI が UCST 型の相図を有するため、温度降下により偏斥力は増大する。その結果、ブロック鎖が伸長され、ドメイン構造サイズおよびドメイン間距離が大きくなる。ピーク位置の $q_m (= 2\pi/d)$ は小角シフトした。 q_m の時間依存性は Fig. 6 に示した。横軸は目標温度に到達した時間 t_0 で規格化してある。縦軸の q_m は測定開始直後の値で規格化してある。 q_m のシフトは温度降下中と 120°C に到達したのちでは、時間に対する傾きは変わるものの、短調で緩やかに減少してることがわかった。同様に、cylinder 構造の降温 (29°C/min) にもなう変化を測定した (Fig. 7)。降温速度は Lamella 構造と同様に、温度降下にもなう短調に小角シフトする様子が観測された。

q_m の時間依存性は Fig. 6 に示したが、Lamella 構造と同様の傾向を示すことがわかった。

ついで、Gyroid 構造を用いて、同様の温度依存性を測定した (Fig. 8)。上述のラメラ構造、シリンダー構造からの SAXS とは異なり、短調にピーク位置が小角シフトするのではなく、温度上昇に伴い 0.160nm^{-1} 付近の散乱ピーク強度が減少し 0.158nm^{-1} 付近のそれは上昇を示すことがわかった。これは、構造が単純に相似的に変化したのではなく、初めに存在した構造が消滅していき、新たな構造が生成したことを示唆する。Fig. 9 には温度ドロップ後におけるジャイロイド構造からの SAXS 強度と 1 次ピーク位置の時間変化を示す。時間 t は目標温度に到達した時間 t_0 で規格化してある。 q_m と I_m は測定開始直後の値で規格化してある。平衡温度到達以前は温度降下とともに、 q_m は単調に小角シフトしている。しかし、散乱強度はいったん上昇してから現象に転じているが、これは系の秩序が上昇したのちに乱れが生じたことを示唆している。重要なことは、散乱ピーク位置も散乱強度も平衡温度に到達する頃に、一度、平坦になった後に不連続に大きくドロップしている。上述のとおり、これは系が単純に相似変化をしたのではなく、元の構造が消滅したのちに、新たな構造が出現したことを示唆している。

温度降下すると偏斥力が増大するので、ブロック鎖は伸長してドメインサイズとドメイン間距離を増大しようとする。その場合、結合点間距離を縮めることにより系全体の密度を保つことができる。つまり、1次元のラメラ構造や2次元のシリンダー構造は、界面が連続していて平坦である。ラメラでは界面に平行であればいかなる方向にでも、またシリンダーではその軸方向に沿って界面は曲率を持たない。したがって、ブロック鎖が伸長し、界面上をスライドしながらブロック鎖間の距離を縮めることにより、系は相似的に容易に構造サイズを変化させることができる。

ジャイロイド構造は、ラメラ構造やシリンダー構造とは異なり、界面のどの方向に沿っても平行な界面はない。そのため相似的に構造変化させることは不可能である。例えば、あるドメインのサイズを大きくする場合、隣接するドメインから分子を吸収するほか方法はない。それにより、隣接ドメインは収縮するか密度を下げるしかなくなるが、いずれにして

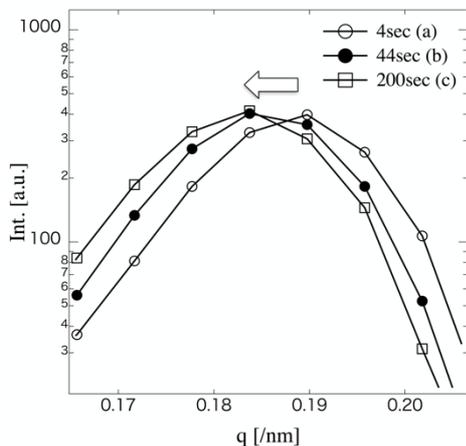


Fig.5 ラメラ構造からの SAXS の 1 次ピーク付近の拡大図 (a) 温度降下直後, (b) 平衡温度到達直後 (c) 測定終了時 (約 2 分後)

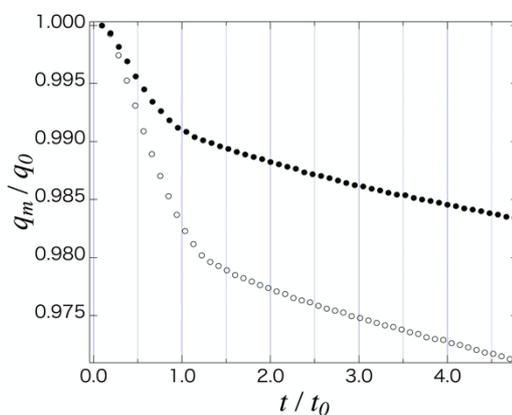


Fig.6 温度ドロップ後におけるラメラ構造とシリンダー構造からの SAXS における 1 次ピーク位置の変化

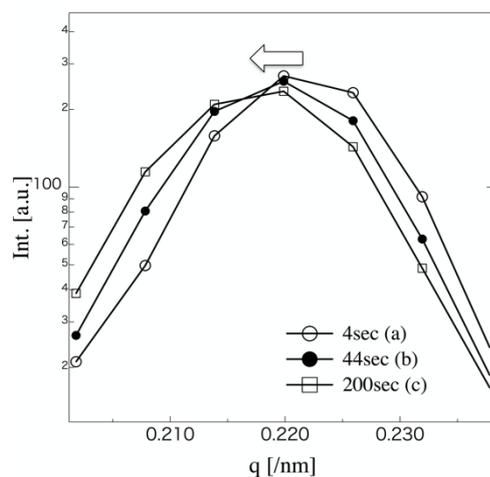


Fig.7 ラメラ構造からの SAXS の 1 次ピーク付近の拡大図 (a) 温度降下直後, (b) 平衡温度到達直後 (c) 測定終了時 (約 2 分後)

も隣接ドメインにはフラストレーションが溜まり、系全体が不安定となりグレイン全体が焼失して無秩序化し、その後、その領域に角形成・生成により大きなサイズのドメインが生成すると考えられる。

以上のとおり、3次元構造は1次元や2次元構造とは異なり、温度変化に対して不安定になりやすいと考えられる。メタマテリアル構造構築においては、この点に注意して材料設計をする必要があると分かった。

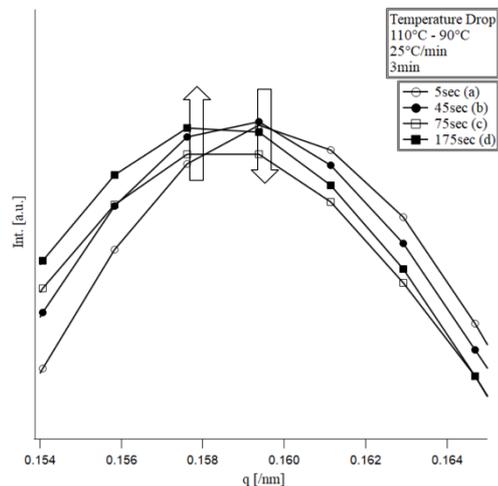


Fig. 8 ジャイロイド構造からの SAXS

の1次ピーク付近の拡大図 (a) 温度低下直後, (b) 平衡温度到達直後, (c) 散乱強度が最小時 (d) 測定終了時 (約2分後)

<引用文献>

- ① 岡本茂、高分子ブロック共重合体のフォトニック結晶への応用、高分子ナノテクノロジーハンドブック, 2014, 323-325
- ② 岡本茂、フォトニッククリスタル、ブロック共重合体の自己組織化技術の基礎と応用、2013, 140-147
- ③ Виктор Георгиевич Веселаго ("The electrodynamics of substances with simultaneously negative values of ϵ and μ ", *Usp. Fiz. Nauk.* **92**, 1964, 517-526.)
- ④ Pendry, Negative Refraction Makes a Perfect Lens, *Physical Review Letters*, **85** (18), 2000, 3966-3969.)
- ⑤ Shelby, et al., Experimental Verification of a Negative Index of Refraction, *Science*, **292**, 2001, 77-79.
- ⑥ H. O. Moser, B. D. F. Casse, O. Wilhelmi, and B. T. Saw, Terahertz Response of a Microfabricated Rod-Split-Ring-Resonator Electromagnetic Metamaterial, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 2005, 063901(1)-063901(4).)
- ⑦ Xingjie Ni, Zi Jing Wong, Michael Mrejen, Yuan Wang, Xiang Zhang, An ultrathin invisibility skin cloak for visible light, *Science*, **349**, 2015, 1310-1314,.
- ⑧ Tolga Ergin, Nicolas Stenger, Patrice Brenner, John B. Pendry, Martin Wegener, Three-Dimensional Invisibility Cloak at Optical Wavelengths, *Science*, **328**, 2010, 337-339.
- ⑨ J. B. Pendry, A. J. Holden, W. J. Stewart, and I. Youngs, Extremely Low Frequency Plasmons in Metallic Mesostructures, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 1996, 4773-4776.
- ⑩ Shinichi Sakurai, Hiromichi Bando, Hidekazu Yoshida, Ryoko Fukuoka, Masahiro Mouri, Katsuhiko Yamamoto, Shigeru Okamoto, Spontaneous Perpendicular Orientation of Cylindrical Microdomains in a Block Copolymer Thick Film, *Macromolecules*, **Vol. 42**, No. 6, 2009, pp. 2115 - 2121.
- ⑪ Kyusoon Shin, K. Amanda Leach, James T. Goldbach, Dong Ha Kim, Jae Young Jho, Mark Tuominen, Craig J. Hawker, and Thomas P. Russell, A Simple Route to Metal Nanodots and Nanoporous Metal Films, *Nano Lett.*, **Vol. 2**, 2002, 933-936.
- ⑫ Han-Yu Hsueh, Hung-Ying Chen, Ming-Shiuan She, Chun-Ku Chen, Rong-Ming Ho*, Shangjr Gwo, Hirokazu Hasegawa, and Edwin L. Thomas, Inorganic Gyroid with Exceptionally Low Refractive Index from Block Copolymer Templating, *Vol.10, Nano Lett.*, 2010, 4994-5000.

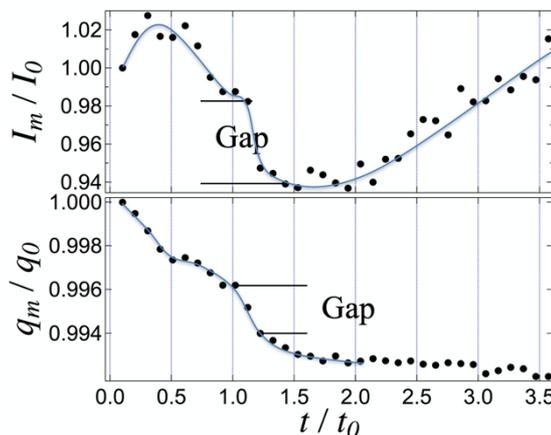


Fig.9 温度ドロップ後におけるジャイロイド構造からの SAXS 強度と1次ピーク位置の時間変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Shigeru Okamoto
2. 発表標題 SANS Study on Microphase Separation by Selective Solvent in Semi-dilute Solutions
3. 学会等名 ASP-23 6th International Symposium on Advances in Sustainable Polymers (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Shigeru Okamoto
2. 発表標題 SANS and SAXS Study on Highly Tunable Block Copolymers for optical Materials in a Semi-dilute Solution
3. 学会等名 POLY-CHAR2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Shigeru Okamoto, Akifumi Matsushita
2. 発表標題 SAXS, SANS and Spectroscopy Study on High Tunability of a Block Copolymer by Strongly Selective Solvents
3. 学会等名 8TH PACIFIC RIM CONFERENCE ON RHEOLOGY (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kohei Nakamura, Koudai Suzuki, Shigeru Okamoto
2. 発表標題 Structural Change and the Mechanism of OBDD by the Temperature Change
3. 学会等名 POLY-CHAR 2024 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------