

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 23 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2015

課題番号：25706006

研究課題名(和文)メゾ金属らせん構造アレイによるキラルメタマテリアル材料の創製

研究課題名(英文)Fabrication of chiral metamaterials by metallic meso-helical structure arrays

## 研究代表者

樋口 剛志 (HIGUCHI, TAKESHI)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：50547304

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ブロックコポリマーが自発的に形成するメソスケールのピッチを有する『らせん構造アレイ』をテンプレートとし、らせん構造を形成しているポリマー相のみを選択的に金属化することで『メゾ金属らせん構造アレイ』を作製することを目的とした。これまで重要視されていなかったブロックコポリマー中における高分子セグメント間の化学結合点に着目し、キラル化合物の導入に成功した。また、マイクロ相分離構造の選択的金属化に成功した。

研究成果の概要(英文)：In this research, we are aimed at a preparation of metallic meso-helical structure arrays by using helical structures of block copolymers as a template. To control of handedness of helical structures of block copolymers, the chiral compounds were covalently attached to the chemical junction between first and second polymer segments in the linear triblock terpolymer by click reaction. The helical polymer domains were successfully metalized by complexation reaction and subsequent thermal reduction.

研究分野：高分子構造

キーワード：ナノ構造創製 ミクロ相分離 らせん 金属粒子 クリック反応

## 1. 研究開始当初の背景

自然界に存在している物質の屈折率は常に正であるのに対して、自然界には存在しない『負の屈折率』を持つメタマテリアルは、その特異な光学物性から次世代の光学材料として注目を集めている。例えば、負の屈折率を持つ材料を用いることで、光の回折限界を超えるレンズや透明マント等のこれまでにない材料が理論上実現可能であることがわかっている。物質の屈折率は、誘電率と透磁率で表され、これらの値が共に負の時、屈折率は負になる。しかしながら、誘電率を負にすることは容易（金属の誘電率は負である）であるものの、透磁率を負にすることが困難であった。近年、目的とする光（電磁波）の波長よりも十分に小さい金属のリング状構造をアレイ状に多数作製することで、負の屈折率が実験的にも実証されてきている。その原理は、金属リング状アレイに光が入射した際、電磁誘導により新たな磁場がリング内に発生し、さらに、この金属リング状構造に切れ目を入れておくことで、切れ目がコンデンサーとして働き金属リング状アレイ全体が共振器として動作する。これが光と強い共鳴相互作用を起こし透磁率が負になることで『負の屈折率』を示す[1]。これまでは構造作製の容易さからテラヘルツ帯(波長:約 300  $\mu\text{m}$ 、リングサイズは  $\mu\text{m}$ ~ $\text{mm}$  オーダー)を中心にメタマテリアルに関する研究が行われてきたが、本来は短波長領域（可視光領域等）での実現が期待されている。しかしながら、従来の微細加工技術であるトップダウン手法では、可視光領域におけるメタマテリアルの実現に必要な数十  $\text{nm}$  スケールの3次元構造の作製が難しいことが問題点であった。

トップダウン手法とは反対に、分子を組み上げて構造を作製するボトムアップ手法の一つとしてブロックコポリマーのマイクロ相分離構造が注目されている。ブロックコポリマーは異種のポリマーが共有結合で繋がった構造を有しており、それぞれのポリマーセグメントが自己集合することで、セグメントの分子内での体積分率に従って球状・シリンダー状・ラメラ状等の様々な数十  $\text{nm}$  スケール（メゾスケール）の規則的な構造（マイクロ相分離構造）が自発的に形成される。この方法によると、トップダウン手法では困難なメゾスケールの構造体を簡便に大面積で作製できるため、マイクロ相分離構造をテンプレートとする様々な応用研究が行われてきているが、これまでにマイクロ相分離構造をテンプレートにメタマテリアルを作製した報告はない。

従来の金属リング状アレイでは、リング構造単体では物性は発現せず、アレイ全体での共鳴現象を利用しているため、負の屈折率を示す光の波長が限定されてしまうという欠点があった。これに対して、金属構造を『らせん構造』にすることでメタマテリアルとして動作する波長領域が、らせんピッチ数が多

いほど大幅に拡大することが報告されている[2]。したがって、可視光領域全域におけるメタマテリアルの実現には、『メゾスケールの金属らせん構造』が最も理想的である。

## 2. 研究の目的

本研究では、ブロックコポリマーが自発的に形成するメゾスケールのピッチを有する『らせん構造アレイ』をテンプレートとし、らせん構造を形成しているポリマー相のみを選択的に金属化することで『メゾ金属らせん構造アレイ』を作製することを目的とした。さらに、テンプレートとして用いるブロックコポリマーのらせん構造の巻き方向（左巻き・右巻き）を制御することで、可視光全域に渡る『メタマテリアル偏向材料』の実現を目指した。

具体的な検討項目として、(1) テンプレートとする Click 反応によりポリマー鎖間の化学結合点を修飾可能なトリブロックコポリマーの合成、(2) 合成したブロックコポリマーが形成するらせん構造の巻き方向制御および基板への垂直配向、(3) らせん構造の金属化という3課題の検討を行った。

## 3. 研究の方法

本研究の目的としている『メゾ金属らせん構造アレイ』を作製する上で、(1) 構造テンプレートとして用いるトリブロックコポリマーを合成した。らせん構造を形成する第2ブロック鎖を金属イオンと配位結合を形成可能な Poly(2-vinylpyridine)(P2VP)鎖に固定し、両端ブロック鎖をいくつかの種類異なるポリマーを用い、分子量を変化させ系統的に合成を行った。さらに、第1ブロック鎖と第2ブロック鎖との結合点に Click 反応により化学修飾可能なアルキン基を導入した。合成したトリブロックコポリマーのキャストフィルムを作製し、内部のマイクロ相分離を透過型電子顕微鏡(TEM)により観察を行った。

(2) らせん構造の巻き方向制御を狙って、液晶のキラルドーパントとしてよく用いられているビナフチル骨格に着目し、トリブロックコポリマー中のアルキン基と選択的反応するアジド基を有するビナフチル化合物を合成した。得られたアジド化ビナフチル化合物を銅触媒存在化でトリブロックコポリマーと Click 反応させることで、ブロック鎖の化学結合点にキラル化合物を導入した。

(3) らせん構造の金属化の方法として、第2ブロック鎖である P2VP 鎖と金属イオンを溶液中で錯形成させた後、キャストフィルムを作製し、加熱することで金属イオンを還元することにより、らせん構造を形成する P2VP 相の直接金属化を試みた。一方で、あらかじめ分子量異なる Polystyrene 鎖で被覆された金ナノ粒子を合成し、トリブロックコポリマーと金ナノ粒子の混合溶液からキャストフィルム成膜することで、マイクロ相分離構造のポリマー相選択的に金ナノ粒子の

導入を試みた。

#### 4. 研究成果

(1) らせん構造を形成するトリブロックコポリマーの合成

図1に本研究で合成した代表的なトリブロックコポリマーの合成スキームを示す。

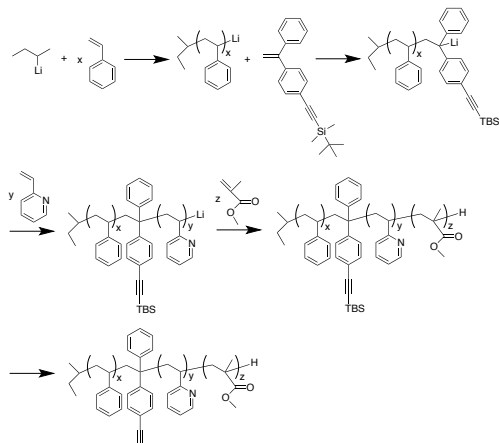


図1 トリブロックコポリマー合成スキーム

リビングアニオン重合を用いて、第2ブロック鎖を金属イオンと配位結合を形成可能なP2VP鎖に固定し、第1ブロック鎖をPolystyrene(PS)および Poly(1,2-butadiene)の2種類、また第3ブロック鎖を Poly(methyl methacrylate), Poly(tert-butyl methacrylate), Poly(tert-butyl methacrylate-co-n-butyl methacrylate)の3種類について同様に合成を行った。

合成したトリブロックコポリマーの THF 溶液からキャストフィルムを作製し、内部相分離構造を TEM により観察を行った。図2に合成したトリブロックコポリマーのらせん構造の TEM 像を示す。

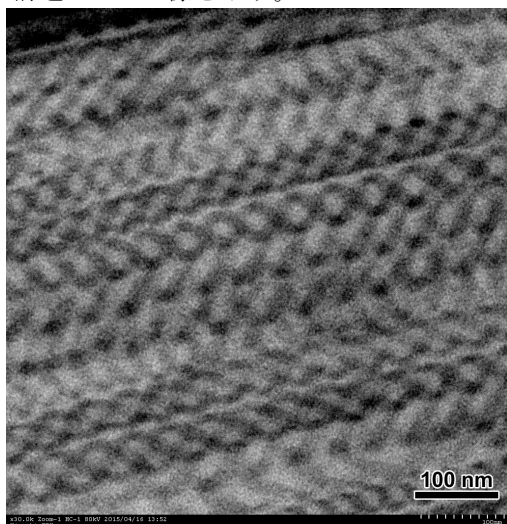


図2 トリブロックコポリマーTEM像 (I<sub>2</sub>染色)

図中の暗部がヨウ素により染色された P2VP

相であり、2重らせん構造が明瞭に観察された。

(2) らせん構造の巻き方向制御を狙って、液晶のキラルドーパントとしてよく用いられているビナフチル骨格に着目し、トリブロックコポリマー中のアルキン基と選択的反応するアジド基を有するビナフチル化合物(図3)を合成した。

合成したビナフチル化合物 (R 体) とトリブロックコポリマーとを銅(I)触媒存在下で Click 反応を行うことで、ブロック鎖の化学結合点にキラル化合物の導入に成功した。

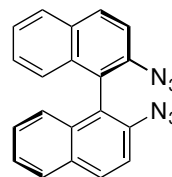


図3 アジド基を有するビナフチル化合物

(3) らせん構造の金属化の方法として、第2ブロック鎖である P2VP 鎖と金属イオンを溶液中で錯形成させた後、キャストフィルムを作製し、加熱することで金属イオンを還元することにより、らせん構造を形成する P2VP 相を直接金属化に成功した。

また、あらかじめ分子量の異なる PS 鎖で被覆された金ナノ粒子を合成し、トリブロックコポリマーと金ナノ粒子の混合溶液からキャストフィルム成膜することで、マイクロ相分離構造のポリマー相選択的に金ナノ粒子の導入を検討した。金ナノ粒子を被覆している PS 鎖の分子量が大きい場合は、PS 相の中央に選択的に金ナノ粒子が導入されるのに対して、分子量の小さい PS 鎖で被覆された金ナノ粒子はらせん構造中にも導入されることが明らかになった (図4)。

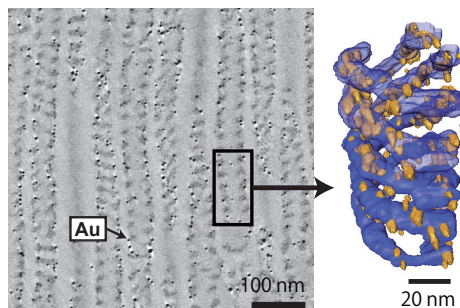


図4 金粒子導入らせん構造の3次元 TEM 断面像 (左図)、3次元構造 (右図)

テンプレートとして用いるトリブロックコポリマーの化学結合点にキラル化合物の導入には成功したが、らせん構造の巻き方向（左巻き・右巻き）を完全に制御することは困難であったため、可視光全域に渡る『メタマテリアル偏向材料』の実現には至らなかったが、これまで重要視されていなかったブロックコポリマーの化学結合点に着目し、機能性分子を導入する手法の確立と、マイクロ相分離構造の選択的的金属化に成功したことから、ブロックコポリマーを用いた新規機能性材料の創成に期待ができる成果が得られた。

<引用文献>

- [1] D. R. Smith *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **84**(18), 4184-4187 (2000).  
[2] J. K. Gansel *et al.*, *Science*, **325**, 1513-1515 (2009).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Takeshi Higuchi, Marco Pinna, Andrei V. Zvelindovsky, Hiroshi Jinnai, Hiroshi Yabu, “Multi-pod structures of lamellae-forming diblock copolymers in three-dimensional confinement spaces: experimental observation and computer simulation”, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 査読あり, DOI: 10.1002/polb.20160106 (Web 公開済み)  
② Takeshi Higuchi, Hidekazu Sugimori, Hiroshi Yabu, Hiroshi Jinnai, “Controlled incorporation behavior of gold nanoparticles into ABC triblock terpolymer with double-helical morphology”, *Polymer Journal*, 査読あり, Vol. 48, 2015, pp. 509-515, DOI: 10.1038/pj.2016.19

[学会発表] (計 7 件)

- ① Hiroshi Jinnai, Takeshi Higuchi, “Challenges for nano-scale imaging of soft materials by electron microscopy”, *Pacificchem 2015* (招待講演), 2015年12月15日～2015年12月20日, Honolulu (USA)  
② Takeshi Higuchi, Marco Pinna, Andrei V. Zvelindovsky, Hiroshi Jinnai, Hiroshi Yabu, “Phase behavior of diblock copolymers in spherical 3D confinement”, *Pacificchem 2015*, 2015年12月15日～2015年12月20日, Honolulu (USA)  
③ 樋口剛志, 陣内浩司, “電子線トモグラフィ法を用いた高分子材料の無染色直接観察”, 第64回高分子討論会, 2015年9

月15日～2015年9月17日, 東北大学(仙台市)

- ④ 樋口剛志, Xiadong Zhuge, Kee Joost Batenburg, 陣内浩司, “電子線トモグラフィ法における再構成法の現状と今後の展望”, 第64回高分子討論会, 2015年9月15日～2015年9月17日, 東北大学(仙台市)  
⑤ 平井裕太郎, 樋口剛志, 藪浩, “Dewetting 現象で作製したブロックコポリマードメイン中における内部相分離構造”, 2014 高分子学会東北支部研究発表会, 2014年11月13日～2014年11月14日, 日本大学(郡山市)  
⑥ 樋口剛志, “Frustrated phases of block copolymers under 3D confinements: preparation by self-organization process and observation of 3D structures”, 第63回高分子討論会(招待講演), 2014年9月24日～2014年9月26日, 長崎大学(長崎市)  
⑦ 平井裕太郎, 樋口剛志, 藪浩, “Dewetting 現状を利用したブロック共重合体の微細構造作製と内部マイクロ相分離の観察”, 第63回高分子討論会, 2014年9月24日～2014年9月26日, 長崎大学(長崎市)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

樋口 剛志 (HIGUCHI, Takeshi)

東北大学・多元物質科学研究所・助教  
研究者番号：50547304