

平成 30 年 5 月 21 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14071

研究課題名(和文)バイオミメティックブロック共重合体を用いた3次元可視光メタマテリアルの創製

研究課題名(英文)Creation of 3D Optical Metamaterials by Using Biomimetic Block Copolymers

研究代表者

藪 浩 (Yabu, Hiroshi)

東北大学・材料科学高等研究所・准教授

研究者番号：40396255

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：可逆的付加-開裂連鎖移動(RAFT)重合を用いて、ポリビニルカテコール(PVCa)をブロックとして持つジブロックおよびトリブロック共重合体の合成に初めて成功した。ジブロック共重合体をテンプレートに磁性ナノ粒子と銀ナノ粒子を段階的に導入・還元することにより配列させる事に成功した。本フィルムはプラズモン吸収波長において特徴的な磁気光学特性を示した。以上の結果から、バイオミメティックブロック共重合体を用いることで、新たなメタマテリアル作製手法が得られることを実証した。

研究成果の概要(英文)：Diblock and triblock copolymers containing polyvinyl catechol (PVCa) moieties were successfully synthesized by using reversible-addition fragmentation transfer (RAFT) polymerization process. Iron oxide nanoparticles and silver nanoparticles were co-assembled in the PVCa phases by using adhesion and reduction properties of catechol moieties, and the composite films show unique magneto-optical effect in the wavelength of the plasmonic absorption band of silver nanoparticles. From these results, we have succeeded in the development of a new fabrication process of metamaterials by using biomimetic block copolymers.

研究分野：高分子化学

キーワード：自己組織化 ブロック共重合体 メタマテリアル ナノ粒子 磁気光学効果

1. 研究開始当初の背景

屈折率を自在に制御できる3次元可視光メタマテリアルは回折限界を超えるリソグラフィやイメージング技術を実現できる基礎技術として期待されている。3次元可視光メタマテリアルの実現には、可視光と共振して高い共振値を得られるサブ波長サイズの分割リング金属共振構造(プラズモン)吸収を持つ金属ナノ粒子が円環状に並んだ配列構造を3次元空間に配置する必要がある。しかしながら、既往のトップダウン型微細加工技術では、2次元平面にしか加工できず、多段階で高コストプロセスであるため、現実に光学物性を測定できる可視光3次元メタマテリアルは実現できていない。

2種以上の異なるポリマーが末端で結合したブロック共重合体はバルク中でその共重合体比や相溶性に依存したナノスケールの相分離構造を自発的に形成する。その周期長はブロック共重合体の分子量により数nm~数十nmの間で調節可能である。応募者らはサブミクロンサイズのコロイド結晶を鋳型として形成される逆オパール構造中にブロック共重合体を包埋することで、3次元的にマイクロ相分離構造が配向したフィルムの作製に成功している。さらにごく最近、ムール貝の接着分子であるカテコール基を組み込んだバイオミメティックなブロック共重合体の合成に成功し、そのフィルムを金属イオン溶液に浸漬したところ、フェノール性水酸基であるカテコール基が還元剤として作用し、サイズの揃ったナノ粒子を溶液やバルク中で与えることを見いだした。そこで逆オパール構造中にカテコール含有ブロック共重合体を包埋し、相分離構造を形成させた後、金属ナノ粒子を *In situ* で合成できれば、金属分割リング構造が集積された理想的な3次元可視光メタマテリアルが実現できるのではないかと考えた。

2. 研究の目的

屈折率を自在に制御できる3次元可視光メタマテリアルは回折限界を超えるリソグラフィやイメージングを実現できる材料として期待されている。3次元可視光メタマテリアルの実現には、可視光波長以下の金属共振構造を3次元空間に配置する必要がある。申請者は金属イオンを還元できるカテコール基を側鎖に持つブロック共重合体を合成し、その相分離構造中にサイズの揃った金属ナノ粒子が形成できることを見いだしている。本研究の目的はカテコール基含有ブロック共重合体の相分離構造制御とその還元能を用いることで、3次元的に数十nmの金属共振構造が配列した3次元可視光メタマテリアルの実現を目指す。申請期間中に規制空間中のブロック共重合体の配向制御と金属化、光学物性の測定を行う(図1)。

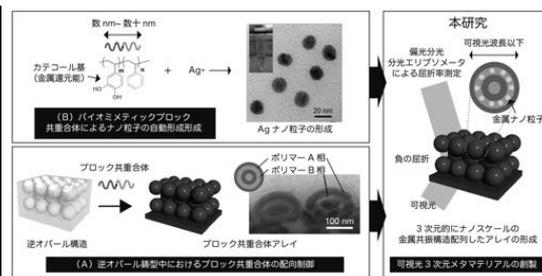


図1. 本研究の目的

3. 研究の方法

ブロック共重合体の相分離構造と周期長は各ブロックの共重合比と分子量に依存する。金属還元能を持つカテコール基含有ブロック共重合体を、可逆的付加・開裂連鎖移動(RAFT)重合により種々の分子量・共重合比で合成する。現有のゲル濾過クロマトグラフィーで分子量および共重合比の測定を行い、重合条件と分子量の相関を確認する。バルクフィルム中での相分離構造を現有の透過型電子顕微鏡(TEM)により観察する。また、バルクフィルムを金属イオンに浸漬することにより、金属還元能が十分か検討を行う。

現有の基板スライド装置を用いて、微粒子分散液のメニスカスにおける移流集積により、粒径100nm前後の単分散コロイドポリスチレン分散液を連続的に塗布・乾燥し、cmオーダーサイズのコロイド集積体を基板上に形成する。二枚のガラス基板の間隙にコロイド分散液を注入し、一方の基板をスライドさせることで、メニスカスで溶媒が蒸発し、溶液が濃縮・乾固する過程で均一なコロイド集積体が形成される。

スライド速度・湿度・分散液濃度などのパラメータを制御し、集積体の膜厚・配列を制御する。形成したコロイド集積体の構造は現有の走査型電子顕微鏡(SEM)で観察を行う。

作製したコロイド集積体をモールドし、逆オパール構造を作製する。架橋性樹脂や親水性樹脂であるポリビニルアルコール(PVA)、ゾルゲル法によるシリカゲルなどで構造を固定化し、鋳型となるコロイドポリスチレンを有機溶媒で溶出する。作製した構造はSEMで観察を行い、空孔が精度良く形成されていることを確かめる。

合成したバイオミメティックブロック共重合体を有機溶媒に溶かし、(3)で作製した逆オパールへキャスト製膜することにより導入する。ブロック共重合体を溶解し、鋳型の逆オパールを溶解しない溶媒の船底、およびキャスト製膜の際の雰囲気・温度を制御することで、均一にブロック共重合体を空孔中に導入する。現有の真空オープンを用いて熱アニリングすることにより、ブロック共重合体のマイクロ相分離構造の配向を制御する。現有のTEMを用いて相分離構造の配向とブロック共重合体の組成および製膜条件との関係を明らかにする。

可視光に共振周波数を持つ金属共振器を作製するためには、可視光においてプラズモ

ン吸収を持つ金属が最適である。そこで銀あるいは金イオン溶液に(4)で作製したブロック共重合体集積体を浸漬し、銀あるいは金ナノ粒子の In Situ 合成を行う。

作製したナノ粒子の構造は現有の TEM とエネルギー分散型 X 線分光器 (EDS) を用いて測定を行い、イオン濃度、浸漬時間などを変えることによるナノ粒子のサイズ・構造・配列に与える影響を検討する。

作製した金属ナノ粒子アレイの光学物性は、現有の分光エリプソメータおよび申請の偏光子を取り付けた可視分光光度計により複素屈折率を測定する。ブロック共重合体の相分離構造は集積の過程で特に外場を与えなければ配向しない。従って形成された金属ナノ粒子アレイは等方的な構造を持っているため、角度依存性の無い、メタマテリアル物性の発現が期待される。

研究分担者と共に得られた光学物性と現有のマルチシミュレーションソフトウェアによるシミュレーションを行い、ナノ粒子アレイにおける電磁場の状態について、実験結果と理論値との相関を明らかとする。

4. 研究成果

カテコール基含有モノマーの前駆体であるジメトキシスチレンとスチレンを可逆的付加開裂連鎖移動 (Reversible Addition-Fragmentation Transfer, RAFT) 重合を用いて重合し、ポリ (ジメトキシスチレン-ブロック-スチレン) 共重合体を得た (図 2)。

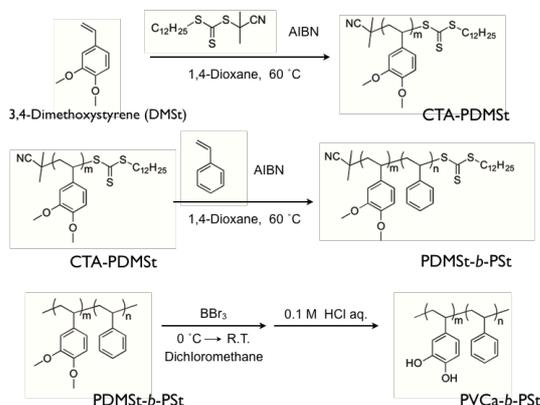


図 2. カテコール基含有ジブロック共重合体の合成手順

種々の共重合比を持つブロック共重合体を合成した。三臭化ホウ素を用いて脱保護を行い、ポリジメトキシスチレンをポリビニルカテコールに変換を行った。得られたブロック共重合体のテトラヒドロフラン溶液あるいはトルエン/メタノール混合溶液を基板上にキャスト製膜した。X 線小角散乱 (SAXS) により、周期構造を測定したところ、テトラヒドロフラン溶液からキャスト製膜したフィルム内部には、基板に平行なラメラ相が形成されていることが示唆された (図 3)。

また、四酸化オスmiumによりポリビニル

カテコール相を染色した後、内部の相分離構造を透過型電子顕微鏡で観察を行ったところ、基板に対して平行なラメラ相や球状のドメインが形成されていることが明らかとなった。

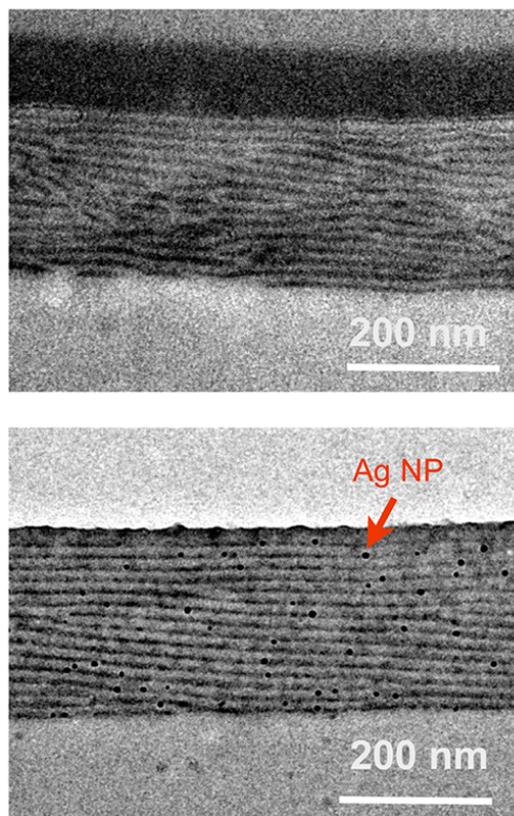


図 3. PVCa-b-PSt フィルムの断面透過型電子顕微鏡 (TEM) 像 (上) と銀ナノ粒子が導入された同フィルムの断面 TEM 像 (下)

ラメラ状の相分離構造を形成したポリ (ビニルカテコール-ブロック-スチレン) 共重合体フィルムを硝酸銀水溶液に 5~10 分浸漬したところ、透明なフィルムが次第に褐色に変色した。紫外-可視分光によりフィルムの光吸収を測定したところ、銀ナノ粒子の形成を示唆するプラズモン吸収に相当する吸収帯が観察された。内部に形成された相分離構造を元のフィルムと同様の手法で観察を行ったところ、ポリビニルカテコール相に選択的に数ナノメートル程度の銀ナノ粒子が形成されることを見いだした。

以上の結果から、カテコール基を含むパイオミメティックブロック共重合体の合成に成功し、ポリビニルカテコール相に選択的に金属ナノ粒子が形成されることを明らかとした。

さらに同様の手法を用いてポリビニルカテコール (PVCa) をブロックとして持ち、ポリスチレン (PS)、ポリメチルメタクリレート (PMMA) を他のブロックとして持つトリブロック共重合体の合成に初めて成功した。さらに、本トリブロック共重合体は、電子顕微鏡による相分離構造の断面観察結果と小角 X

線散乱の測定結果から、PMMA マトリクス中で PS がシリンダー構造を形成し、PVCa 相がシリンダーを覆うように形成されたコアシェル型シリンダー (CSC) 相を形成すること (図 4)、この相分離構造を鋳型として、銀ナノ粒子の配列が得られること、 10^{-4} S/cm 程度のプロトン伝導性を示すことが明らかとなった。

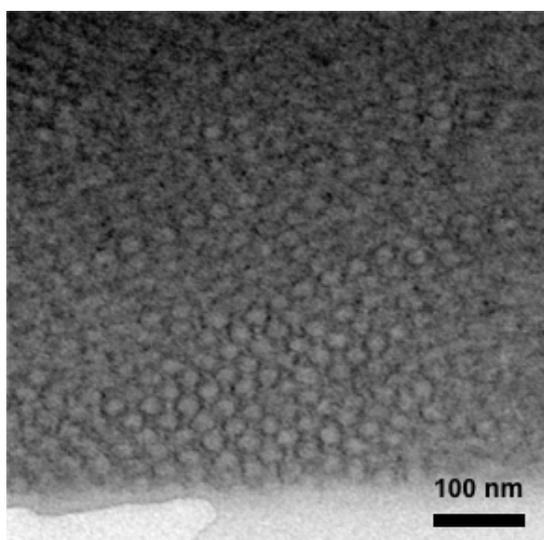


図 4. トリブロック共重合体の断面 TEM 像

銀ナノ粒子は ナノサイズで筒状の配列構造を形成するため、プラズモンメタマテリアルへの応用が期待される。また、ジブロック共重合体をテンプレートに磁性ナノ粒子と銀ナノ粒子を段階的に導入・還元することにより配列させ、磁気光学効果の一種である Kerr 回転角を プラズモンによって増強することに成功した。これは、磁性ナノ粒子である酸化鉄ナノ粒子と、還元によって得られた銀ナノ粒子が同じ PVCa 相に共存することによって初めて成された成果であり、銀ナノ粒子の局在プラズモン共鳴による電磁場の増強効果によるものと考えられる。以上の結果から、バイオメテリックブロック共重合体を用いることで、新たなメタマテリアル作製手法が得られることを実証した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 6 件)

1. Core-Shell Cylinder (CSC) Nanotemplates Comprised of Mussel-Inspired Catechol-Containing Triblock Copolymers for Silver Nanoparticle Arrays and Ion Conductive Channels, H. Yabu*, S. Nagano, Y. Nagao, *RSC Advances*, 8(19), 10627-10632 (2018).
2. Formation of Unusual Microphase-Separated Ultrathin Films of Poly(vinyl catechol-*block*-styrene) (PVCa-*b*-PSt) at the Air-Water Interface

by Solution Casting onto Water, H. Yabu*, S. Nagano, *RSC Advances*, 7, 33086-33090 (2017).

3. Biomimetic Bubble Repellent Tubes; Micro Dimple Arrays Enhance Repellency of Bubbles Inside of Tubes, J. Kamei, H. Abe, H. Yabu*, *Langmuir*, 33(2), 585-590 (2017).
4. Preparation of Poly(Vinyl Catechol-*block*-Styrene) (PVCa-*b*-PSt) Stabilized Iron Oxide Nanoparticles by Ligand Exchange and Janus Particle Formation, H. Yabu*, R. Koike, Y. Hirai, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 17(12), 9251-9256 (2017).
5. Reversible Shape Transformation of Ultrathin Polydopamine-stabilized Droplet, H. Abe*, T. Matsue, H. Yabu*, *Langmuir*, 33(25), 6404-6409 (2017).
6. Proton Conductivities of Lamellae-forming Bio-inspired Block Copolymer Thin Films Containing Silver Nanoparticles, H. Yabu*, J. Matsui, M. Hara, S. Nagano, Y. Matsuo, Y. Nagao, *Langmuir*, 32(37), 9484-9491 (2016).

〔学会発表〕 (計 1 件)

「ナノミセル中におけるフタロシアニン類縁体ナノ結晶の UV 光合成」, 平井裕太郎, 澤野文司, 高木斗志彦, 藪浩, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016 年 09 月 13 日~2016 年 09 月 16 日, 朱鷺メッセ

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

https://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/yabu_labo/index/Welcome.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藪 浩 (HIROSHI YABU)

東北大学・材料科学高等研究所・准教授
研究者番号：40396255

(2) 研究分担者

松尾 保孝 (YASUTAKA MATSUO)

北海道大学電子科学研究所・准教授
研究者番号：90374652