

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011 ～ 2012

課題番号：23655213

研究課題名（和文）

ナノハイブリッド調製法を応用したメタマテリアル創製法の探索

研究課題名（英文）

Attempt to Fabricate Metamaterials by Applying Nanohybrid Preparation

研究代表者

野呂 篤史 (NORO, ATSUSHI)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：90377896

研究成果の概要（和文）：メタマテリアル創製への道筋を示すための実験を行った。ポリスチレン-ポリビニルピリジンブロック共重合体と水酸基で被覆された半導体ナノ粒子とを混合することにより均一なナノハイブリッドを調製した。また同様のブロック共重合体と金属塩とからなる均一なナノハイブリッドを調製し、水浸漬による金属塩の選択除去によってナノポーラス薄膜を作製し、空孔再修飾も行った。さらに高圧下での可逆的付加開裂連鎖移動重合により高分子量ブロック共重合体を合成し、可視光を反射するフォトニック膜を得た。

研究成果の概要（英文）：

Several attempts to fabricate metamaterials were made. Homogeneous nanohybrids were prepared by mixing a polystyrene-*b*-poly(vinylpyridine) block copolymer and hydroxy-capped semiconductor nanoparticles. Nanohybrids composed of a block copolymer and a metal salt were also prepared, and then nanoporous thin films were fabricated by removing the water soluble metal salt, which were remodified by another metal salt. Furthermore, high molecular weight block copolymers, which can be used as photonic films, were synthesized via reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization under high pressure.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：高分子構造・物性、高分子複合材料

科研費の分科・細目：材料化学、高分子・繊維材料

キーワード：ブロック共重合体、ナノ相分離構造、マイクロ相分離構造、高圧重合、可逆的付加開裂連鎖移動重合、ナノハイブリッド、高分子量

## 1. 研究開始当初の背景

近年ナノメートル（nm）オーダーで金属を規則配列させた金属ナノ構造体に関心が寄せられている。金属ナノ構造体内、すなわちナノ空間内に閉じ込められた自由電子と光とが共鳴し合うことにより、表面プラズモンを生じる。表面プラズモン中の自由電子から発生する磁場が照射光に由来する周辺磁場を打ち消すことで負の屈折率を有する（電磁）メタマテリアルを創製できることが明らか

かになってきている。このようなメタマテリアルは物体が透けて見える透明マントや、可視光波長以下の構造体を観察できる完全レンズになるとして実用化待望されている。ナノ構造体を得る手法としてはレーザー加工を用いたトップダウン手法が考えられるが、時間とコストがかかるために量産法としての限界が指摘されていた。

## 2. 研究の目的

本課題ではメタマテリアル製造をトップダウン式で目指すのではなく、ブロック共重合体と無機物との混合物から自己組織的に、すなわちボトムアップ的に周期的かつ規則的なナノハイブリッド（金属含有ナノ構造体）を組み上げることでメタマテリアル創製への道筋を示すことを目的とする。

ここでブロック共重合体のような有機物と金属ナノ粒子や半導体ナノ粒子などの無機物との混合物について考えてみると、お互いに嫌いあうために、たとえ混合しても巨視的には相分離し、ゆえに規則的なナノハイブリッドを組み上げることは容易ではないと考えられる。そこで本課題ではナノハイブリッドの構築を容易とするためにブロック共重合体の一成分ブロックと無機物（たとえば半導体ナノ粒子）との間に引力的相互作用が生じるような分子設計を適用することで、調製が容易かつ量産可能なナノハイブリッドを調製する。

規則的な構造周期を有するナノハイブリッドを可視光に対してのメタマテリアルとして応用していくためにはその構造周期は100~300nm程度でなければならないとの報告がなされている。そこで比較的大きな構造周期のナノハイブリッド調製を実現するために、ナノハイブリッドの重要成分であるブロック共重合体の平易な高分子量化手法を開発する。

### 3. 研究の方法

均一なナノハイブリッド調製のためには、非共有結合（たとえば配位結合や水素結合）能を有するピリジン基を側鎖に有する高分子を一成分とするブロック共重合体と、ピリジン基と非共有結合するような金属塩、もしくは官能基を表面に有するようなナノ粒子とを極性の高い溶媒中で混合し、ゆっくりと溶媒を除いていけばよい。

用いるブロック共重合体はリビングラジカル重合法の一種である可逆的付加開裂連鎖移動（RAFT）重合法により合成できる。具体的なポリマー種としてはポリスチレン（PS）-ポリ（4-ビニルピリジン）（P4VP）を用いることにする。ここでP4VPが水素結合や配位結合を生じるのに対し、PSはそういった相互作用を生じない。一方混合する無機化合物としては表面に水酸基を持つカドミウムセレンナノ粒子（h-CdSe）もしくは金属塩の塩化鉄（III）（FeCl<sub>3</sub>）を用いることとする。前者はP4VPと水素結合、後者はP4VPと配位結合することで周期構造を有したナノハイブリッドを作製できるはずである。ブロック共重合体と無機化合物とを極性の高い溶媒中からゆっくりと溶媒キャストし、その後十分にアニールをかけることでナノハイブリッドからなるバルク膜を作製する。得

られたナノハイブリッドに対して小角X線散乱（SAXS）測定と透過型電子顕微鏡

（TEM）観察によりナノメーターオーダーで凝集構造を評価することとした。

高分子量ホモポリマーを比較的容易に合成する方法としては、高圧リビングラジカル重合法が知られている。そこでこの方法で高分子量のホモポリマーを合成し、さらに得られたホモポリマーをマクロRAFT剤として利用して異なるモノマーを重合してやれば高分子量ブロック共重合体を合成することができるはずである。得られる高分子量ブロック共重合体に対して溶媒キャスト、熱アニールを施すことでバルク膜を得、その凝集構造をTEMで観察する。さらに反射光測定システムにより光学特性を評価することとした。

### 4. 研究成果

#### (1) ブロック共重合体と半導体ナノ粒子からなるナノハイブリッドの調製

（関連の雑誌論文 1、関連の学会発表 2,4,7,8,10,12,13,14,15,19）

PS-P4VP と h-CdSe とからなるナノハイブリッドの調製を試みるために PS-P4VP をRAFT重合法により合成した。P4VPの長さの効果を評価するためにP4VPの分子量のみが異なるPS-P4VPを計3つ合成した。ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）と核磁気共鳴法（NMR）によるキャラクタリゼーションの結果、PSの数平均分子量  $M_n$  が39000で等しく、P4VPの  $M_n$  のみが41000、22000、4000である3種類のPS-P4VPを合成した。表面が水酸基で被覆されており、平均粒径が6.9nmであるh-CdSeナノ粒子とPS-P4VPとを様々なブレンド比で混合後、キャスト、アニールによりナノハイブリッドのバルク膜を調製した。

フーリエ変換赤外分光法（FT-IR）によりP4VPのピリジン基とh-CdSe表面の水酸基との間で水素結合が形成されていることを確認した。また示唆走査熱量（DSC）測定によりh-CdSeがP4VP相に選択的に導入されていることも確認した。TEM、SAXSを用いた構造観察を行ったところ、P4VPブロックの長いブロック共重合体を用いた場合には有機相であるPSとh-CdSe/P4VPハイブリッド相からなる単一形状のナノ相分離構造が観察され（Fig 1a）、モルフォロジー転移やドメイン間隔の増大も見られた。一方でP4VPブロックの短いブロック共重合体を用いた場合にはh-CdSeの析出が見られ、複数形状のナノ相分離構造グレイン間でのマクロ相分離も見られた（Fig 1b）。ナノハイブリッドの凝集状態の均一、不均一はP4VPのピリジン基とh-CdSeの水酸基との化学量論比により決定付けられているものと考えられ

る。

上記の成果を *Macromolecules* 誌で発表したところ、2012年10月期の Top 20 most read articles の一つに選ばれた。

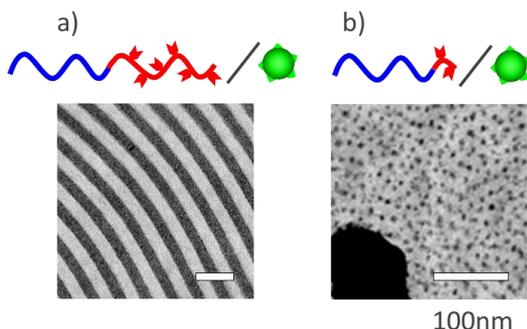


Fig 1. TEM images of nanohybrids: (a) PS-P4VP( $M_n(\text{P4VP})=41000$ )/h-CdSe; (b) PS-P4VP( $M_n(\text{P4VP})=4000$ )/h-CdSe.

## (2) ブロック共重合体と金属塩からなるナノハイブリッドの調製と金属塩除去によるナノポーラス構造の形成

(関連の雑誌論文 2、関連の学会発表 3,5,6,9,11,16,17,18)

RAFT 重合法により全体分子量が 54000 の PS-P4VP (PS 組成は 0.60) を合成した。これと塩化鉄 (III) ( $\text{FeCl}_3$ ) とをピリジン中で混合し、ゆっくりと溶媒キャスト、アニールをかけることで  $\text{FeCl}_3$  と P4VP のピリジン基とが配位結合したナノハイブリッド ( $\text{FeCl}_3$  の添加量は P4VP のピリジン基に対して 0.2 倍モル量) のバルク膜を作製した。得られたナノハイブリッドに対して TEM 観察を行ったところ、無染色ながらもコントラストのある像 (シリンダー構造) が得られた (Fig 2a)。 $\text{FeCl}_3$  の導入によりハイブリッド相 (シリンダーナノドメイン) の電子密度が高くなったためだと考えられる。SAXS 測定でも TEM の結果を裏付ける結果が得られた。

ナノハイブリッドの薄膜を水に浸漬した後に TEM 観察を行った。この試料も無染色にもかかわらずコントラストのある像が得られ、浸漬前とはコントラストが反転したシリンダー構造が見られた。浸漬処理によって形状を維持したまま  $\text{FeCl}_3$  が選択除去され、ナノポーラス薄膜を形成したことを確認した (Fig 2b)。

上記で得られた空孔周辺には P4VP 鎖が存在すると考えられ、その水素結合、配位結合能を利用することで機能が可能であると考えられる。そこで硝酸サマリウムの水溶液にナノポーラス薄膜を浸したところ、明るく見えるシリンダーナノドメインに加えて暗く見えるシリンダーナノドメインが見られた。つまり空孔内の P4VP 鎖に硝酸サマリウムを配位させること (ナノ空孔修飾) ができ

た。

これらの成果を *Langmuir* 誌で発表したところ、2012年12月期の Top 20 most read articles の一つに選ばれた。

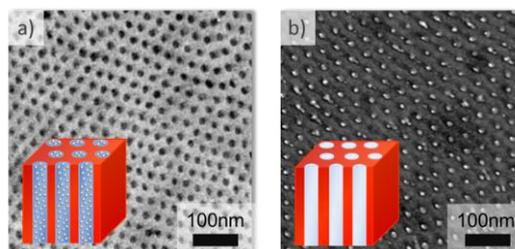


Fig 2. (a)TEM image of PS-P4VP/ $\text{FeCl}_3$  nanohybrid. (b)TEM image of nanopores.

## (3) 高圧 RAFT 重合法による高分子量ブロック共重合体の合成とフォトニック膜の作製

(関連の産業財産権 1、関連の学会発表 1)

ブロック共重合体の第一成分モノマーとしてスチレン S を用い、これを RAFT 剤存在下、トルエン中で 300MPa の高圧下で数時間重合し、ポリスチレン PS を得た。GPC 測定 (PS 標準) から数平均分子量  $M_n$  と分子量分布  $PDI$  はそれぞれ 128000、1.29 であった。対照実験として常圧下の同条件で重合を行ったところ、 $M_n$ 、 $PDI$  はそれぞれ 20000、1.24 で、高圧が高変換率、高重合度に寄与していることが分かった。この PS をマクロ RAFT 剤として第二成分モノマーの  $t$ -ブトキシスチレン tBOS をトルエン中で混合して 300MPa 下で重合したところ、GPC の溶出時間が完全にシフトしたことから高分子量の PS-PtBOS ブロック共重合体を得ることができた (Fig 3)。GPC と NMR より  $M_n$ 、 $PDI$ 、PS 組成はそれぞれ 300000、1.5、0.41 であることを確認した。

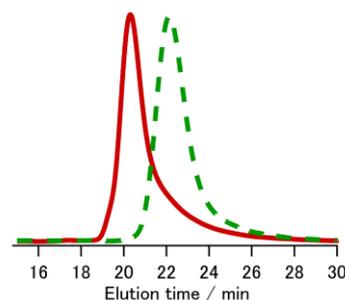


Fig 3. GPC chromatograms of a PS-PtBOS block copolymer (left, solid line) and a PS homopolymer (right, broken line)

得られた試料にアニールを施し TEM 観察を行ったところ、100nm 程度の周期のラメラ状構造を確認できた。SAXS による正確な見積りでは、97nm の構造周期を有することが

分かった。バルク膜の反射スペクトル測定の結果、316nm にピークを有する反射スペクトルが得られ、近紫外光を反射することが分かった。さらに分子量の大きいブロック共重合体 ( $M_n \sim 450000$ ) ではアニール前の状態で460nm 付近にピークを有する反射スペクトルが得られ、青色光を反射するフォトニック膜を得ることができた (Fig 4)。



Fig 4. Photo of a bulk cast-film of high molecular weight block copolymer.

上記成果について特許を出願した。今後英語論文を執筆予定である。

その他、ナノハイブリッド調製と関連して、非共有結合制御、超分子ゲル化、ナノ構造形成に関する研究成果について総説論文を *Soft Matter* 誌に、原著論文を *Macromolecules* 誌に発表した。前者に関しては2012年の4月～6月期の Top 10 most read articles に選ばれており (<http://blogs.rsc.org/sm/2012/08/08/top-10-most-read-soft-matter-articles-in-june/>)、2012年1年間全体においても Top 10 most read articles に選ばれている (<http://blogs.rsc.org/sm/2013/03/22/top-10-most-read-of-2012-soft-matter-articles/>)。後者についても2011年8月期の Top 20 most read articles の一つに選ばれている。

メタマテリアル創製の探索研究 (本課題) で得られた知見を活かし、今後もメタマテリアル創製のための研究を継続していく予定である。

#### 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4件)

1. Noro, Atsushi; Higuchi, Kota; Sageshima, Yoshio; Matsushita, Yushu "Preparation and Morphology of Hybrids Composed of a Block

Copolymer and Semiconductor Nanoparticles via Hydrogen Bonding" **MACROMOLECULES** 45 (19) 8013-8020 2012. (査読有)

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma301665e>

2. Sageshima, Yoshio; Arai, Shigeo; Noro, Atsushi; Matsushita, Yushu "Fabrication and Modification of Ordered Nanoporous Structures from Nanophase-Separated Hybrids of Block Copolymer/Metal Salt" **LANGMUIR** 28 (50) 17524-17529 2012. (査読有)

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la3042023>

3. Noro, Atsushi; Hayashi, Mikihiro; Matsushita, Yushu "Design and Properties of Supramolecular Polymer Gels" **SOFT MATTER** 8 (24) 6416-6429 2012. (査読有)

<http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2012/SM/C2SM25144B>

4. Noro, Atsushi; Ishihara, Koji; Matsushita, Yushu "Nanophase-Separated Supramolecular Assemblies of Two Functionalized Polymers via Acid-Base Complexation"

**MACROMOLECULES** 44 (16) 6241-6244 2011. (査読有)

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma201440v>

[学会発表] (計19件)

1. 平松竜輔、樋口康太、提嶋佳生、野呂篤史、松下裕秀  
高圧RAFT重合法を用いたブロック共重合体の合成とナノ構造観察  
第62回高分子学会年次大会、2013年05月29日、京都国際会館 (京都)、口頭
2. Atsushi Noro, Kota Higuchi, Yoshio Sageshima, Yushu Matsushita  
Morphological Studies on Supramolecular Hybrids Comprising a Block Copolymer and Semiconductor Nanoparticles  
APS March Meeting 2013, Mar 20, 2013, Baltimore, MD, USA, oral
3. Yoshio Sageshima, Atsushi Noro, Yushu Matsushita  
Nanoporous thin films from nanophase-separated hybrids of block copolymer/metal salt  
APS March Meeting 2013, Mar 18, 2013, Baltimore, MD, USA, oral

4. 野呂篤史、樋口康太、提嶋佳生、松下裕秀  
水素結合を利用したブロック共重合体/半導体ナノ粒子ハイブリッドの調製とモルフォロジー観察  
第1回物構研サイエンスフェスタ、2013年03月14日、エポカルつくば(つくば)、ポスター
5. 提嶋佳生、野呂篤史、松下裕秀  
ブロック共重合体/金属塩ハイブリッドから調製したナノポーラス膜の構造観察  
第1回物構研サイエンスフェスタ、2013年03月14日、エポカルつくば(つくば)、ポスター
6. Yoshio Sageshima, Atsushi Noro, Yushu Matsushita  
Preparation of Functional Nanoporous Thin Films from Block Copolymer/Metal Salt Hybrids by Immersing in Water  
The 9th SPSJ International Polymer Conference, Dec 12, 2012, Kobe, Japan, oral
7. Kota Higuchi, Yoshio Sageshima, Atsushi Noro, Yushu Matsushita  
Effects of Molecular Weight on Morphology of Block Copolymer/Semiconductor Nanoparticle Hybrids via Hydrogen Bonding  
The 9th SPSJ International Polymer Conference, 2012年12月14日, Kobe, Japan, poster
8. 樋口康太、提嶋佳生、野呂篤史、松下裕秀  
ブロック共重合体と半導体ナノ粒子からなる超分子ハイブリッドの調製とナノ構造制御  
第43 中部化学関係学協回支部連合秋季大会、2012年11月11日、名古屋工業大学(名古屋)、口頭
9. 提嶋佳生、野呂篤史、松下裕秀  
ブロック共重合体/金属塩ハイブリッドからのナノポーラス薄膜の調製  
第61回高分子討論会、2012年09月19日、名古屋工業大学(名古屋)、口頭
10. 樋口康太、提嶋佳生、野呂篤史、松下裕秀  
ブロック共重合体凝集構造中への水素結合性半導体ナノ粒子の選択的導入  
第61回高分子討論会、2012年09月19日、名古屋工業大学(名古屋)、口頭
11. Yoshio Sageshima, Atsushi Noro, Yushu Matsushita  
Preparation of Nanoporous Materials by Using a Template of Nanophase-Separated Structures in Block Copolymer/ Metal Salt Hybrids  
第61回高分子学会年次大会、2012年05月31日、パシフィコ横浜(横浜)、口頭
12. 樋口康太、提嶋佳生、野呂篤史、松下裕秀  
水素結合を利用したブロック共重合体/半導体ナノ粒子ハイブリッドの調製とナノ構造制御  
第61回高分子学会年次大会、2012年05月31日、パシフィコ横浜(横浜)、ポスター
13. 樋口康太、提嶋佳生、野呂篤史、松下裕秀  
非共有結合を利用したブロック共重合体/金属化合物ハイブリッドの調製とナノ構造観察  
第29回PFシンポジウム、2012年3月15日、つくば国際会議場(つくば)、ポスター
14. Kota Higuchi, Yoshio Sageshima, Atsushi Noro, Yushu Matsushita  
Preparation and Morphologies of Nanohybrids of Block Copolymer/Inorganic Component  
Nagoya University Global COE International Symposium on Elucidation and Design of Materials and Molecular Functions and 7th & 8th Yoshimasa Hirata Memorial Lectures, Nov. 29, 2011, Nagoya, Japan, poster
15. 野呂篤史、樋口康太、提嶋佳生、松下裕秀  
ブロック共重合体のナノ相分離構造を鋳型としたハイブリッドの作製とそのモルフォロジー  
第60回高分子討論会、2011年9月29日、岡山大学(岡山)、ポスター
16. 提嶋佳生、野呂篤史、松下裕秀  
ブロック共重合体/金属塩ハイブリッドの調製とそのナノ相分離構造解析  
第28回PFシンポジウム、2011年7月12日、つくば国際会議場(つくば)、ポスター
17. Yoshio Sageshima, Atsushi Noro, Yushu Matsushita  
Preparation of Block Copolymer/Metal Salt Hybrids and the Structural Isomer Effect of One Block on Their Morphologies  
The 2nd FAPS Polymer Congress, May. 9, 2011, Beijing, China, poster
18. 提嶋佳生、野呂篤史、松下裕秀  
ブロック共重合体と金属硝酸塩からなるナノハイブリッドの調製とその凝集構造  
第60回高分子学会年次大会、2011年5月25日、大阪国際会議場(大阪)、口頭
19. 樋口康太、提嶋佳生、野呂篤史、松下裕秀  
ブロック共重合体/半導体ナノハイブリッドの調製とそのナノ相分離構造

第 60 回高分子学会年次大会、2011 年 5 月 25 日、大阪国際会議場（大阪）、口頭

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

1. 名称: ブロック共重合体の製法及びそのブロック共重合体を用いたフォトニック材料

発明者: 野呂篤史、平松竜輔、富田裕介、松島智、古市康太、提嶋佳生、松下裕秀

権利者: 名古屋大学

種類: 特許願

番号: 特願 2013-101416

出願年月日: 2013 年 5 月 13 日

国内外の別: 国内

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://morpho.apchem.nagoya-u.ac.jp/member-noro.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野呂 篤史 (NORO, ATSUSHI)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号: 90377896

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし