

令和元年6月11日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05794

研究課題名(和文) 高分子と金属ナノ細線または粒子との複合によるメタマテリアルの創製

研究課題名(英文) Metamaterials using Polymers with Metal Nanowire or Particles

研究代表者

岡本 茂 (Shigeru, Okamoto)

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) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：異なる高分子を共有結合により連結した高分子ブロック共重合体は、その連結性が無い異種高分子鎖の混合物が巨視的な相分離を引き起こすのに対し、その連結性のため構成高分子鎖の広がり程度の周期構造(マイクロ相分離構造)を形成する。そのマイクロ相分離構造の形態(モルホロジー)の中で、3次元のネットワーク構造の一つである共連続ダブルジャイロイド(OBDG)構造を鋳型としてナノワイヤーを形成した。また、そのOBDG構造を小角X線散乱法により詳細に観察し、共連続ダブルダイヤモンド構造への秩序転移過程についても解明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高分子ブロック共重合体は構造材料や機能性材料としてさまざまな分野に応用されている。その中で、本研究の成果は機能性光学材料やナノ配線への応用が期待される。特に、フォトニック結晶やメタマテリアルとしての光学的应用展開が期待される。高分子を用いたメタマテリアル材料はほとんど前例がないため、その一つのアプローチ例として産業応用だけでなく学術的にも貢献できると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Unlike homopolymer blend systems that macroscopically phase-separate, block copolymers, in which different species of polymers are connected by covalent bonds, phase-separate into periodic structures, i.e., microdomain structures, on the order of its molecular size because of the connectivity. Microdomain structures form a variety of morphologies, such as lamellae, cylinders, spheres, etc; Here, an ordered bicontinuous double gyroid (OBDG) structure, one of the three-dimensional network structure, was used as a host to fabricate a nanowire. In addition, the OBDG structure and its order-order transition into an ordered bicontinuous double diamond structure was investigated in detail by small-angle X-ray scattering.

研究分野：ソフトマター・高分子構造

キーワード：block copolymer nanowire nanoparticle

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

光通信などの発達にともない、ますます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 程度であり大した変化はなく、自然界の物質の屈折率は比誘電率で決まっている。そこで、屈折率を制御する場合は、もっぱら比誘電率で制御するというのが光学技術の常識である。例えば、レンズなどの用途で高屈折率材料を作製するには、金属酸化物のナノ粒子の添加や、高分子の側鎖にジルコニウムなどの原子番号が大きな元素を持たせておく方法などが使われている。しかし、この方法は長年研究し尽くされてきて、今後の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されれば、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コイルを作り込む必要がある (Fig.1)。最初に、この理論を提唱したのは Виктор Георгиевич Веселаго (“The electrodynamics of substances with simultaneously negative values of ϵ and μ ”, *Usp. Fiz. Nauk.* **92**, pp. 517-526, 1964.) に遡る。実際に 2000 年には Pendry (“Negative Refraction Makes a Perfect Lens” *Physical Review Letters* **85** (18), p.p. 3966–3969, 2000.) により設計され、Shelby ら (“Experimental Verification of a Negative Index of Refraction” *Science*, **292**, pp. 77-79, 2001.) 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 (“Terahertz Response of a Microfabricated Rod-Split-Ring-Resonator Electromagnetic Metamaterial” *Phys. Rev. Lett.*, **94**, pp. 063901(1)-063901(4), 2005.)。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材料で作られており、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することができ、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 (“An ultrathin invisibility skin cloak for visible light” *science*, **349**, p.p. 1310-1314, 2015.) は電子ビームを用いたリソグラフィ法により数 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 次元のナノコイルを作り込む必要がある。その唯一の例として、Wegener ら (“Three-Dimensional Invisibility Cloak at Optical Wavelengths” *Science* **328**, pp. 337-339, 2010.) 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によるものであり構造が大きく、マイクロ波への応用にとどまっている。

本研究のような、高分子ブロック共重合体の自己組織機化構造 (ミクロ相分離構造) を利用してボトムアップ的に 3 次元メタマテリアルを作製する試みはほとんど前例がなかった。前述の Pendry (PRL, 2000) によればナノコイルとしてスラブ構造を材料の中に構築すればメタマテリアルとして機能することが理論的に提唱されており、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。技術的な問題は、可視光において機能するサイズのナノコイルをリソグラフィ法では構築することができなかったことである。本研究以前にすでに我々はこれまでにブロック共重合体を用いてさまざまな形態の構造を作製してきた。それを発展させ、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。これらの技術をさらに発展させて金属ナノコイルを導入したミクロ相分離構造を構築することに期待が持たれた。トップダウン的手法ではあるものの、実際に前述の Wegener らがフォトニック結晶を利用してメタマテリアルを作製に成功したことを踏まえると、本研究でボトムアップ的なフォトニック結晶創製の研究で培った技術を 3 次元メタマテリアル創製に発展させることは有意義であると考えた。

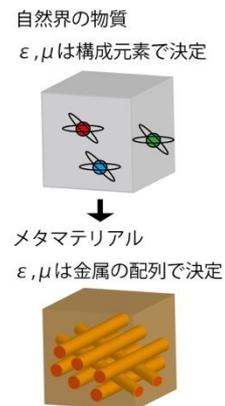


Fig. 1 メタマテリアルではナノ金属コイルにより μ も自在に制御可能。

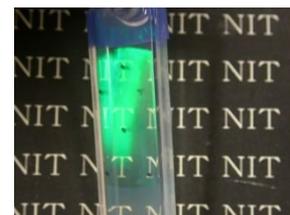


Fig. 2 1cm × 4cm × 2mm の巨大グレイン

2. 研究の目的

これまでに、ブロック共重合体(BCP)を用いた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い、希薄溶液中においてフォトニック結晶といった高秩序構造の創製に成功してきた。また、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。これらの高秩序構造の形成技術を融合し2次元、3次元のメタマテリアルの創製を試みる。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、本研究においては、まず希薄溶液で成功した技術を利用し、高濃度溶液またはバルク状態においても高秩序構造を得る技術とその構造の詳細な解析方法の確立を行う。さらに、金属を規則的にマイクロドメイン中に導入する技術を確立することを目的とする。

3. 研究の方法

金属イオンを還元し、ホストとなるブロック共重合体のマイクロドメイン中で金属ナノワイヤやコイルを作製する。ホストの高分子ブロック共重合体は、これまでに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)系を用いる。しかし、PS-*b*-PMMAはX線に対するコントラストが低いため最終構造として用いる。そのため、並行して、高分子ブロック共重合体が形成する構造のモルホロジーの詳細な検討はポリスチレン-*b*-ポリイソブレン(PS-*b*-PI)を用いて行っておき、その結果をPS-*b*-PMMA系に反映することとする。以上、ポリマーの種類を組合せて検討することで、より効率や機能の高い技術を確立する。

実験に用いたポリスチレン-*b*-ポリメチルメタクリレート(PS-*b*-PMMA)およびポリスチレン-*b*-ポリイソブレン ジブロックコポリマー(PS-*b*-PI)とポリイソブレン ホモポリマー(PI)はともに真空下アニオン重合により合成した。開始剤にはsec-ブチルリチウム/シクロヘキサン、*n*-ヘキサン溶液(関東化学, 1.0mol/L)を、重合溶媒にはナトリウム(ナカライテスク)を用いて精製したトルエン(キシダ化学)をPS-*b*-PIの重合に、またテトラヒドロフラン(ナカライテスク)をPS-*b*-PMMAの重合に使用した。

高分子ブロック共重合体およびPIの分子量および分子量分布(PDI)はGPCで測定した。ポリイソブレン成分のマイクロ構造は1,4-結合が92%以上であった。

小角X線散乱測定はSPRING-8 BL40B2およびAichiSR BL8S3において行った。測定条件はカメラ距離4000mm、波長1.0または1.5Åで、温度変化はLinkam社製の温度コントローラーTMS94を用いて行った。検出器にはイメージングプレート(リガク社製RAXIS-VII)およびPILATUS 3S 1M(DECTRIS Ltd.)を用いた。散乱は透過率、測定時間および検出器の暗電流に対する補正を行い、空気およびDOP溶媒からの散乱を差し引いた。測定された散乱はすべて等方的であり、円環平均することにより1次元散乱プロファイルを得た。

4. 研究成果

まずPS-*b*-PIを用いて、小角X線散乱(SAXS)法により3次元ネットワーク構造の詳細な解析を行ったので報告する。上述のPS-*b*-PI、PIおよび可塑剤(ジオクチルフタレート:DOP)を、PS-*b*-PI($M_n = 45000$, $f_{PS} = 0.70$)/PI($M_n = 45000$)/DOP = 43.7/16.3/40 vol.%の組成で混合し、そのマイクロ相分離構造の温度依存性を測定した。まず130°Cに昇温し、30°Cまでの降温過程で20°C毎にSAXS測定を行った。Fig.3にその結果を示したが、高温側で相対的に弱偏斥力下の130°Cにおいては $q = 0.163, 0.188, 0.251, 0.268, 0.298, 0.313 \text{ nm}^{-1}$ の位置に複数の散乱ピークが観測された。その相対的なピーク位置の比は、 $1 : (8/6)^{0.5} (1.15) : (14/6)^{0.5} (1.53) : (16/6)^{0.5} (1.63) : (20/6)^{0.5} (1.83) : (22/6)^{0.5} (1.91)$ であり、安定構造としてOBDDが形成されていることがわかった。ここで、 q は散乱ベクトルの大きさであり、構造周期 d と $q = 2/d$ の関係がある。一方、30°Cでは $0.151, 0.184, 0.214, 0.261, 0.301, 0.321 \text{ nm}^{-1}$ ($\approx 1 : (3/2)^{0.5} (1.22) : (4/2)^{0.5} (1.41) : (6/2)^{0.5} (1.73) : (8/2)^{0.5} (2)$)に複数の散乱ピークが見られ低温側の相対的に強偏斥力ではOBDDが安定構造であることがわかった。

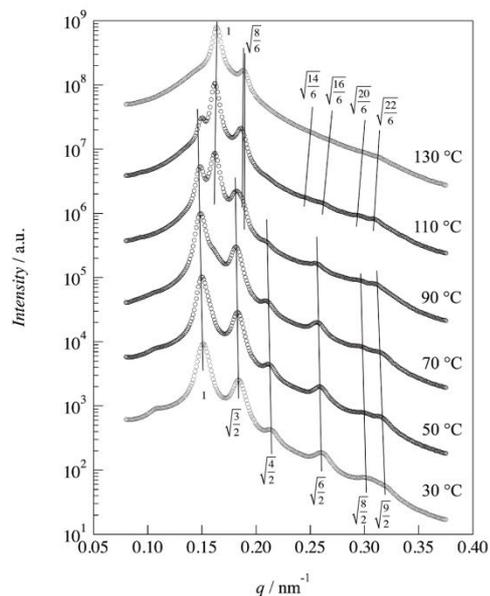


Fig.3 130°Cから30°Cへの降温過程におけるSAXSのプロフィール

その中間の温度では既知の構造では説明できない相対ピーク位置に複数の散乱ピークが観測された。その 130°C から 30°C に至る過程の SAXS の温度変化の特徴を特異値分解法により解析した。そのランクは 6 であった。つまり、SAXS の温度変化を表現する数学的波形（基底関数）は 6 個必要であることがわかった。しかし、各波形の重み関数および特異値は最初の 2 つの値が残りの 4 つの値より非常に大きな値を有していたので、低ランク近似を行った。2 つの基底関数のみを用いて再合成された散乱は、十分な精度で 50~110°C の中間温度域の散乱プロフィールを再現することができた。つまり、全測定温度領域において OBDD と OBDG の 2 つの構造しか存在せず、別の構造や中間体は存在しないことがわかる。

以上のことから、全温度域で得られた SAXS はすべて OBDD と OBDG の 2 つの構造からの散乱の和で表すことができると考えられる。そこで、純粋な OBDD および OBDG からの散乱として、それぞれ 30°C と 130°C で測定された SAXS を用いて、それらの和として中間温度の SAXS プロフィールをフィッティングした。その結果を Fig.4 に示す通りよく一致した。詳細に見ると 90°C 以上の高温域では少しずつずれが生じている。これは、Fig.3 で見られるように、90°C 以上では偏斥力の低下により散乱強度が低下し、ピークが広角シフトしたためと考えられる。しかし、そのような小さな点を除くと一致は良好であった。以上より、50°C から 110°C では 2 つの構造が共存し、70°C 以下では OBDD が主たる構造であって、90°C 以上では OBDG が主たる構造であったことがわかった。フィッティングの結果より、50, 70, 90, 110°C における OBDD の分率は、それぞれ 0.98, 0.85, 0.28, 0.11 であった。

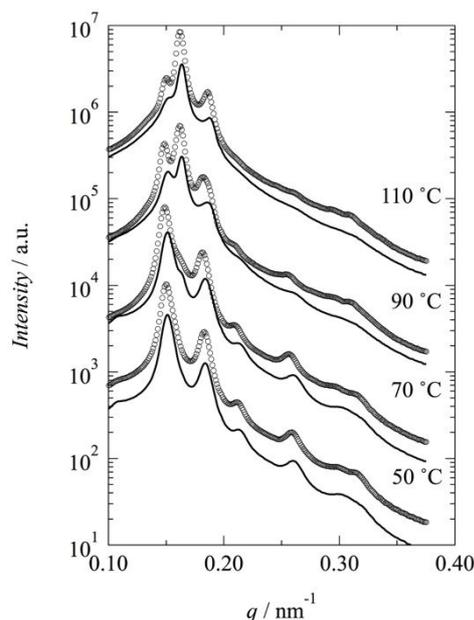


Fig.4 30°C と 130°C のプロフィールによる中間温度のフィッティング

次に、上述の研究中に当初予定していなかった結果が得られたので紹介する。一般に、OBDG や OBDD などジブロック共重合体単体のみでは発現が困難であり、ほとんどその報告はない。それは、以下のような理由である。これらの構造は短いシリンダーを 3 回対象や 4 回対象に結節したユニットをからなる。この結節点(ノード)においては、シリンダー状部分のドメインに比べて界面間距離が大きいいため、一律の長さを有する単分散分子量のジブロック共重合体単体ではノードを均一に形成することが不可能で中心付近にポイドができるか、あるいは分子鎖が無理に伸長してポイドを埋めることにより分子鎖の形態エントロピーの損失が大きくなってしまい、エネルギー的に非常に不利だからだと説明されている。それで、ポイドを埋めるに必要な体積のホモポリマーを添加することにより、それらの構造が発現すると説明されていて、実際に理論的、実験的な報告が多数ある。実験的な報告では実験で得られた散乱を理論曲線でフィッティングしているものもあるが、ピーク位置のみが合っていて強度や全体の波形は全く合っていないものばかりである。つまり、ホモポリマー添加により生じた OBDG や OBDD は、ポイドを埋めただけのモデルでは説明できないということである。そこで、OCTA の SUSHI (http://www.octa.jp/OCTA/sushi_jp.html)を利用して、自己無撞着場(SCFT)に基づく本研究の PS-*b*-PI/PI 系に対する OBDD 構造を計算した。Fig.5(上)にその結果を示すが、ノードとシリンダー状ドメインに囲まれた中央の穴の形状は膨らんだひし形をしている。このことはノードが収縮し、シリンダーが膨潤していることを示す。また、Fig.5(下)に PS-*b*-PI/PI の組成が 50/50 の領域を示すが、シリンダー状ドメインの領域にも広く分布していることがわかる。つまり、添加したホモポリマーは一般に考えられているようにノード中心に局在化するのではなく、シリンダー状ドメイン部分にも広く分布していることがわかった。

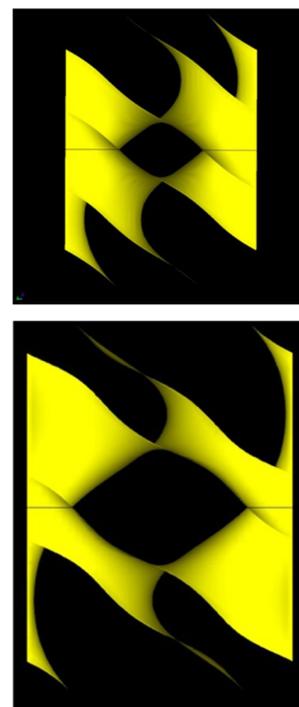


Fig.5 上: OBDD ドメインと、下: PS-*b*-PI/PI の組成比が 50/50 の領域

最後に、PS-*b*-PMMA 系の試料に金属を導入した結果を示す。分子量は $M_n=312,000$ で PS の組成は 0.38 であった。この試料の薄膜を作成したのちに、PMMA 相のガラス転移温度付近で 10 分間アニール処理をしたのち、トリメチルアルミニウムはメタクリレート相に選択的に導入され、水による酸化で定着させることでメタクリレート相を金属化した。その後、酸素プラズマによりポリマーをエッチング除去した後の構造を、走査型電子顕微鏡(SEM)観察した。Fig.6 にその結果を示す。アルミニウムのネットワーク構造が良く観察され、メタクリレート相の金属化に成功したことがうかがえる。そのノードは3回対象を持ちギロイドを基本骨格とする構造を有していると考えられる。

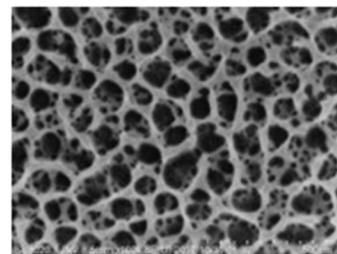


Fig.6 アルミニウムで形成されたネットワーク構造。ノードは3回対象を有する。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

- (1) Shigeru Okamoto, Koudai Suzuki, Does an Intermediate Structure Exist in an Ordered Bicontinuous Double Diamond - Double Gyroid Transition? Singular Value Decomposition of Small-Angle X-ray Scattering, Journal of the Society of Materials Science, Japan, 査読有, Vol. 66, 2017, pp. 35-41
DOI: <https://doi.org/10.2472/jsms.66.35>

〔学会発表〕(計 16 件)

- (1) Shigeru Okamoto, Ordered Bicontinuous Double Diamond Structure in Block Copolymers and Blend Systems, Kathmandu Symposia on Advanced Materials - 2018, 2018
- (2) Shigeru Okamoto, SAXS and Paracrystal Study on Order-Order Transition of Ordered Bicontinuous Double Network Structures between Diamond and Gyroid, World Polymer Congress Macro 2018, 2018
- (3) Shigeru Okamoto, Photonic Polymers with Tunability Dramatically Enhanced by Immiscible Selective Solvents, The 7th Pacific Rim Conference on Rheology, 2018
- (4) Shigeru Okamoto, Nano Structuring of Block Copolymers, Kathmandu Autumn School on Chemistry and Chemical Technologies (KASChem), 2017
- (5) Shigeru Okamoto, koudai Suzuki, Singular Value Decomposition Analysis on Nucleation and Growth of a New Gyroid Phase in an Old Phase, 25th Annual World Forum on Advanced Materials (POLYCHAR 25), 2017
- (6) Koudai Suzuki, Shigeru Okamoto, Nucleation and Growth of a New Gyroid Phase after Apoptotic Vanishing by Temperature Drop, 25th Annual World Forum on Advanced Materials (POLYCHAR 25), 2017
- (7) Shigeru Okamoto, Koudai Suzuki, Kengo Nomura, Particle Distortion of OBDD and OBDG in Thermoreversible Order- order Transition studied by SAXS, SCFT and Paracrystal Theory, The XVIIth International Congress on Rheology (ICR2016), 2017
- (8) Shigeru Okamoto, Photonic Block Copolymers in Semi-dilute Solutions, 3rd International Symposium on Advances in Sustainable Polymers, 2017
- (9) Koudai Suzuki, Shigeru Okamoto, "Apoptotic" Size Expansion in a Self-Confined Bicontinuous Double Network Structure of Gyroid, International Conference on Technology and Social Science 2017, 2017
- (10) Shigeru Okamoto, Nanopattern Formation of a Block Copolymer by Water as a Non-Solvent, International Conference on Technology and Social Science 2017, 2017
- (11) Koudai Suzuki, Shigeru Okamoto, Apoptotic Path of Gyroid to Gyroid Transition in Temperature Drop, 12th International Workshop for East Asian Young Rheologists, 2017
- (12) koudai Suzuki, Kengo Nomura, Shigeru Okamoto, Takashi Honda, Structural Study with Distortion in OBDD and OBDG Transition by SCFT simulation and SAXS Analysis Based Transition by SCFT simulation and SAXS Analysis Based on Paracrystal Theory, The Society of Polymer Science, 2016
- (13) Shigeru Okamoto, Kengo Nomura, Koudai Suzuki, SAXS in OBDD-OBDG Transition Studied by Singular Value Decomposition - Does an Intermediate Structure Exist? -, The Society of Polymer Science, Japan, 2016
- (14) koudai Suzuki, Kengo Nomura, Shigeru Okamoto, Takashi Honda, A Structural Study of OBDD and OBDG in a Blend System by SAXS Analysis Based on Paracrystal Theory

with Distortion, 2016

- (15) Shigeru Okamoto, Koudai Suzuki, Kengo Nomura, Singular-Value-Decomposition Analysis of SAXS in Order-Order Transition Between Ordered Bicontinuous Network Structures of Double Diamond and Double Gyroid Does an Intermediate Structure Exist?, Kathmandu Symposia on Advanced Materials - 2016, 2016
- (16) 岡本茂、鈴木広大、特異値分解法を用いた OBDD-OB DG 転移における小角 X 線散乱の解析 - 中間体は存在するか? -, 日本材料学会、2016