

研究報告書

「メタマテリアルの自己組織的作製とナノリソグラフィーへの応用」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 20 年 10 月～平成 24 年 12 月

研究者: 藪 浩

1. 研究のねらい

波長よりも小さい金属-誘電体の周期構造は、負の屈折率を持ち、回折限界以下の光を投影できるメタマテリアルとなることが報告されています。本研究では、自己組織化により内部にナノサイズの相分離構造を持つブロック共重合体微粒子を作製し、ナノメッキ技術により金属化することで、紫外・可視光領域におけるメタマテリアルを作製する事を目的とする。さらにこれをレンズに用いることで、回折限界を超えるナノリソグラフィー技術の確立を目指す。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、(1)マイクロ波を用いたブロック共重合体中におけるマイクロ相分離構造の迅速形成手法を確立し、(2)有機-無機ハイブリッド微粒子の作製手法および(3)有機-無機ハイブリッド微粒子の集積手法の開発し、(4)有機-無機ハイブリッド微粒子集積体の光学特性評価を行った。その結果、可視光波長よりも小さい金属-誘電体周期構造を作製する方法論を確立し、作製した金属-誘電体周期構造の屈折率を制御する可能性を明らかとした。

本研究は物理や工学分野での研究が中心であったメタマテリアルの研究分野において、化学の知見を応用する事により、新規の材料作製手法を提案することができた。

(2) 詳細

(1) ブロック共重合体微粒子中におけるマイクロ相分離構造の迅速形成

ブロック共重合体を良溶媒に溶解させ、貧溶媒を加えた後に良溶媒を蒸発除去することにより微粒子を得る自己組織化析出(Self-Organized Precipitation, SORP)法を見いだしている。本手法を用いる事により、内部に相分離構造を持つ微粒子を得る事が出来る。一方、ブロック共重合体のマイクロ相分離構造を熱安定構造へ成長させるためには、ガラス転移点以上での熱アニーリングや、溶媒によるアニーリングが必要であった。しかしながらこれらのアニーリング手法は数時間から数日という非常に長い時間を必要とするため、ブロック共重合体の産業的な応用への大きな制約となっていた。実際にブロック共重合体微粒子中のマイクロ相分離構造を熱安定構造へ転移させるためには、温水中で数週間アニーリングする事が必要であった。

このような問題を解決するために、ブロック共重合体微粒子の水分散液を耐熱容器に封入し、マイクロ波により迅速に加熱を行う事により、ブロック共重合体微粒子中に熱安定なマイクロ相分離構造を数分程度で形成させる手法を開発した(特許出願「ポリマー材料の製造方法」)。本手法を用いることにより、従来は数週間必要であったアニーリング時間を大幅に短縮することが可能となった(図1)。

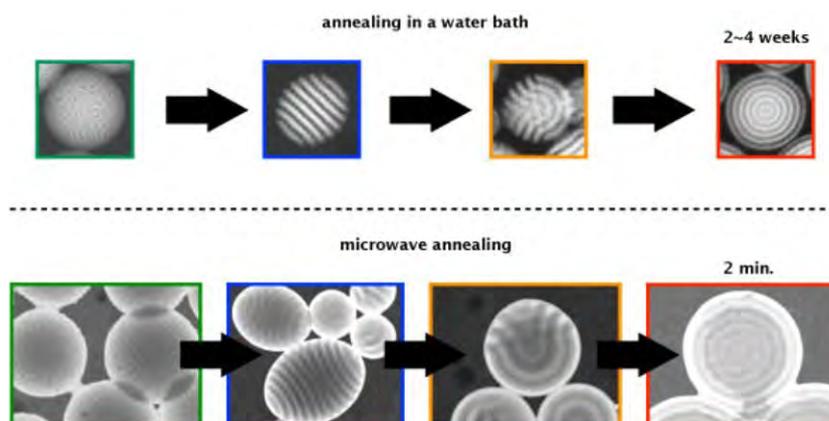


図1. ブロック共重合体を水中でアニーリングした場合の走査型透過電子顕微鏡像(上図)と、マイクロ波照射によりアニーリングした場合の走査型透過電子顕微鏡像(下図)

(2)有機-無機ハイブリッド微粒子の作製

メタマテリアルを実現するためには、透磁率および誘電率を負にすることが必要である。そのためには、可視光と相互作用し、波長よりも十分小さい金属共振器を作製する事で、誘電率・透磁率を同時に負にする必要がある。可視光よりも十分小さい金属共振器の作製には、従来電子線リソグラフィなどのトップダウン技術が使われてきたが、多段階で限られた面積にしか作製を行う事が出来ないなどの制約があった。

本研究では、ブロック共重合体微粒子の内部に金属を導入する事により、金属ナノ共振器をボトムアップ的に作製する事を試みた。その手法として、①金属と錯体を形成する官能基を持つブロック共重合体から SORP 法を用いて微粒子を作製し、金属イオンの錯化・還元により共振構造を形成する方法および②ポリマー被覆した金属ナノ粒子とブロック共重合体微粒子のハイブリッド微粒子を SORP 法により作製する方法の2つの手法を提案した。

①の手法を用いることにより、金、銀、白金などの金属イオンをブロック共重合体微粒子中に導入する事が可能である事を見いだした。さらに②の手法を用いる事により、ブロック共重合体微粒子中に形成されたマイクロ相分離構造に沿って金ナノ粒子を配列させることに成功した(図2、論文2、5、特許出願「無機-有機ハイブリッド微粒子およびその製造方法。」)。マイクロ相分離構造の内部に配列させるためには、マイクロ相分離構造の周期長とナノ粒子のサイズ比が重要であり、ナノ粒子のサイズがマイクロ相分離構造の周期長以上のサイズであると、相分離構造内にナノ粒子が取り込まれず、微粒子の表面に偏析する事、逆の場合はナノ粒子表面を被覆したポリマーと親和性の高い相に自発的に導入されることを見いだした。以上の結果から、ブロック共重合体微粒子中への金属ナノ構造形成手法を確立した。

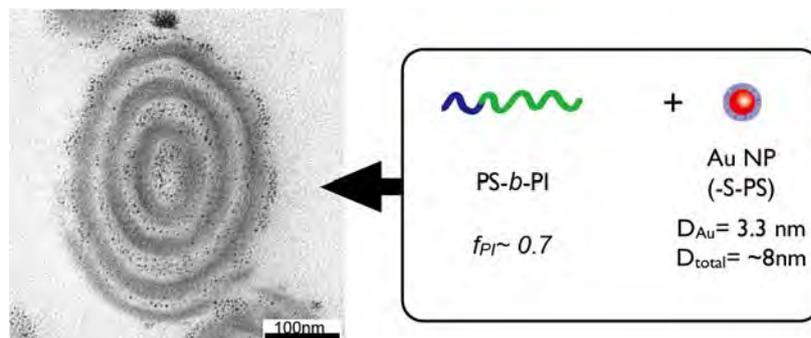


図2. ポリスチレンで被覆された金ナノ粒子と poly(styrene-block-isoprene)ブロック共重合体のハイブリッド微粒子の断面透過型電子顕微鏡像

(3) 有機-無機ハイブリッド微粒子集積体の作製

(2)に示した有機-無機ハイブリッド微粒子をメタマテリアルとして実測できる形態にするためには、有機-無機ハイブリッド微粒子を高密度に集積した有機-無機ハイブリッド微粒子集積体の形成が必要不可欠である。

サブミクロン～ミクロンサイズの微小球分散液を乾燥させると、これらのコロイド粒子が集積したコロイド結晶が形成される。このコロイド結晶を鋳型として、樹脂などの材料を空隙に導入し、固化後鋳型粒子を取り除くことによって、コロイド粒子を鋳型とした多孔体、逆オパールが形成される。この逆オパール構造を用いる事により、ブロック共重合体微粒子の集積体を一括形成する手法を考案した。300 nm～500 nm のポリスチレン(PS)微小球水分散液を2枚のガラス板で挟み、一方をスライドさせることでコロイド結晶を作製した。作製したコロイド結晶にポリビニルアルコール(PVA)水溶液をキャストコートし、乾燥後 PS 微小球を溶出する事により、PVA 逆オパールを形成した。PVA 逆オパール中にブロック共重合体とポリマー被覆した金ナノ粒子の溶液をキャストコートする事により、逆オパールの空孔内に金ナノ粒子が配列したマイクロ相分離構造の形成に成功した(図3)。

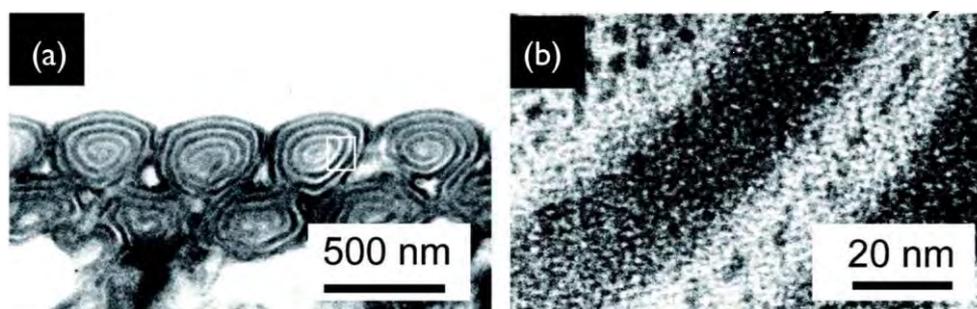


図3. 逆オパール構造を鋳型としたブロック共重合体微粒子・金ナノ粒子複合フィルムの断面透過電子顕微鏡像(a)とその拡大図(b)

(4) 有機-無機ハイブリッド微粒子集積体の光学特性測定

(3)で作製した集積体の光学特性を、紫外-可視吸光度計や分光エリプソメトリを用い

て測定を行ったところ、金ナノ粒子単体が示すプラズモン吸収帯とは異なる光吸収を持つこと、屈折率実部がポリマーフィルムよりも低下していることを見いだした。このような単純なナノ粒子やポリマーフィルムに対する光学特性の差は、金ナノ粒子の配列形成に由来する物であると考えられる。

3. 今後の展開

本研究により、自己組織化により微粒子内部に金属ナノ構造を導入する手法、ナノ構造を持った有機-無機複合フィルムの作製手法が確立された。このようなボトムアップ手法を用いる事で、機能性のハイブリッド微粒子作製や光学的機能を持ったフィルムを大面積に作製する技術へと展開できる。

また、作製した有機-無機ハイブリッドフィルムは屈折率を自在に制御出来る可能性があり、今後ナノリソグラフィーへの展開や新規の光学素子への応用が期待される。

4. 自己評価

本研究ではボトムアップ手法により、有機-無機ハイブリッドナノ構造を作製し、それをメタマテリアルに応用することを目的としてきた。有機-無機ハイブリッドナノ構造の形成に関する目標はほぼ達成出来た。一方で光学特性の解明についてはまだ未解明な部分も多く、今後の研究課題として引き続き検討が必要であると考えられる。

本研究は物理や工学分野での研究が中心であったメタマテリアルの研究分野において、化学の知見を応用する事により、新規の材料作製手法を提案するものであり、当該分野に一石を投じるものであると考えている。

5. 研究総括の見解

自己組織化によりナノサイズの相分離構造を持つブロック共重合体微粒子を作製し、ナノメッキ技術により金属化することで、紫外・可視光領域におけるメタマテリアルを作製する事を目的とする。あわせて、回折限界を超えるナノリソグラフィー技術の確立を目指している。

本研究の成果は、(1)マイクロ波を用いたブロック共重合体中マイクロ相分離構造の迅速形成手法の確立 (2)有機-無機ハイブリッド微粒子の作製手法の提案 (3)有機-無機ハイブリッド微粒子の集積手法の開発 (4)有機-無機ハイブリッド微粒子集積体の光学特性評価、に集約出来る。その結果、可視光波長よりも小さい金属-誘電体周期構造体の作製法を確立し、それによって金属-誘電体周期構造の屈折率を制御できる可能性を示した。

本研究によって、メタマテリアルという物理・工学分野を中心とする概念的、理論的物質を、巧みな、しかも比較的容易な合成化学手法によって具体的に合成したのは重要な成果であり、化学の可能性と重要性を広く知らしめた先駆的研究といえることができる。作製した有機-無機ハイブリッドフィルムは、メタマテリアルとしての負の屈折率を実現できなかったのは残念であったが、それを化学的に制御出来る可能性を示したことは高く評価できる。今後、当初提案したナノリソグラフィーへの展開や新規の光学素子へ発展する研究を期待したい。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

- | |
|---|
| 1. K. Motoyoshi, A. Tajima, T. Higuchi, H. Yabu, M. Shimomura, "Static and Dynamic Control of Phase Separation Structures in Nanoparticles of Polymer Blends", <i>Soft Matter</i> , 6(5), 1253-1257 (2010) |
| 2. H. Yabu, K. Koike, K. Motoyoshi, T. Higuchi, M. Shimomura, "A Novel Route for Fabricating Metal-Polymer Composite Particles with Phase Separation Structures", <i>Macromolecular Rapid Communications</i> , 31(14), 1267-1271 (2010) |
| 3. T. Higuchi, K. Motoyoshi, H. Sugimori, H. Jinnai, H. Yabu, M. Shimomura, "Phase Transition and Phase Transformation in Block Copolymer Nanoparticles" <i>Macromolecular Rapid Communications</i> , 31(20), 1773-1778 (2010) |
| 4. H. Yabu, T. Jinno, K. Koike, T. Higuchi, M. Shimomura, "Three-dimensional Assembly of Gold Nanoparticles in Spherically Confined Microphase-Separation Structures of Block-copolymers", <i>Macromolecules</i> , 44(15), 5868-5873 (2011) |
| 5. H. Yabu, K. Koike, T. Higuchi, M. Shimomura, "Nanoparticle Arrangements in Block-copolymer Particles Having Microphase Separated Structures", <i>Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics</i> , 49(24), 1717-1722 (2011) |

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 3件

1.

発明者: 藪浩、樋口剛志、本吉究、小池和孝

発明の名称: 無機-有機ハイブリッド粒子、およびその製造方法。

出願人: 科学技術振興機構

出願日: 2009/2/13

出願番号: 特許出願 2009-30628

2.

発明者: 藪浩、樋口剛志

発明の名称: ポリマー材料の製造方法(国内特許成立)

出願人: 科学技術振興機構

出願日: 2009/8/18

出願番号: 特許出願 2009-188892

3.

発明者: 藪浩、齊藤祐太

発明の名称: ナノインプリント用樹脂、該樹脂を含む積層体、該樹脂を含むプリント基板、及びナノインプリント基板の製造方法

出願人: 科学技術振興機構

出願日: 2012/12/5

出願番号: 特許出願 2012-266628



(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【受賞】

日本化学会第 60 回進歩賞

高分子学会平成 22 年度高分子研究奨励賞

トーキン科学技術振興財団奨励賞

Outstanding Poster Paper Award, IDW' 11

