HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Molecular Design of Sugar-Inorganic Hybrid Materials for Constructing Well-Defined and Diverse Ultrafine Nanostructures
Author(s)	西村, 大輝
Description	この博士論文の全文は利用可能日以降に公開されます。
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第16635号
Issue Date	2025-09-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k16635
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/98245
Type	doctoral thesis
File Information	NISHIMURA_Taiki_abstract.pdf, 論文内容の要旨 https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士 (工学)　　氏名　西村　大輝

学 位 論 文 題 名

Molecular Design of Sugar–Inorganic Hybrid Materials
for Constructing Well-Defined and Diverse Ultrafine Nanostructures
(精密かつ多様な超微細ナノ構造体の形成を目指した
糖鎖-無機ハイブリッド材料の分子設計)

2 種類の高分子鎖が末端で化学的に結合したブロック共重合体 (BCP) は、同種ポリマーが凝集することでミクロ相分離構造と呼ばれるナノスケール周期構造を形成する。ミクロ相分離構造を形成する BCP は、半導体リソグラフィーやナノポーラス材料合成をはじめとするナノ加工分野への応用が大いに期待されている。BCP をナノ加工へ応用するには、周期間隔 (d) の微細化や片ブロックの選択除去が求められる。d は BCP の分子量に大きく依存するため、分子量を小さくすることで d は微細化されるが、分子量が閾値を下回ると相分離しなくなる。このため、低分子量領域でのミクロ相分離を実現するために Flory-Huggins 相互作用パラメータ (χ) の大きい BCP が開発されており、5 nm 程度まで d の微細化を達成している。一方、このような超微細構造体の構築には分子量分散度 ($Đ$) の制御が不可欠となる。$Đ$ の増加は界面ラフネスや d の増大、秩序性の低下をもたらすため、単一分子量を有する単分散 BCP ($Đ$ = 1.00) の利用が望まれる。χ の大きい単分散 BCP を簡便合成する方法論として、単分散体を比較的容易に入手可能なオリゴ糖ブロックの利用が有望である。しかし、これまでに報告されているオリゴ糖含有 BCP はエッチング選択性に乏しく、片ブロックの選択除去が困難である。以上の背景を踏まえ、本学位論文では、超微細領域でミクロ相分離構造を構築でき、エッチング選択性にも優れる新規材料として「糖鎖–無機ハイブリッド材料」の開発を目的とした。具体的には、単分散オリゴ糖を有機セグメント、ポリジメチルシロキサン (PDMS) またはかご型シルセスキオキサン (POSS) を無機セグメントとした糖鎖–無機ハイブリッド材料を合成した。さらに、これらが形成するナノ構造体を詳細に解析し、多様なミクロ相分離構造を得るための分子設計指針確立を目指した。

本学位論文は全六章により構成されている。

第一章は序論であり、本研究の背景および目的について述べた。

第二章では、PDMS とオリゴ糖からなる BCP を合成し、ナノ構造解析およびエッチング選択性の評価を実施した。まず、両末端アジド化 PDMS と末端プロパルギル化マルトオリゴ糖を別途合成した。これらをクリック反応によりカップリングすることで、糖鎖の重合度が異なるトリブロック共重合体 (Glc$_m$-*b*-DMS$_n$-*b*-Glc$_m$; m = 1–3) を合成した。得られた BCP に対して小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を行い、バルク状態のミクロ相分離構造を解析した。その結果、Glc$_1$-*b*-DMS$_n$-*b*-Glc$_1$ は格子定数 (a_{cub}) が 12.3 nm のジャイロイド (GYR)、Glc$_2$-*b*-DMS$_n$-*b*-Glc$_2$ と Glc$_3$-*b*-DMS$_n$-*b*-Glc$_3$ はそれぞれ d = 5.7 nm および 6.0 nm のラメラ (LAM) 構造を形成することが明らかとなった。さらに、これらの BCP 薄膜について原子間力顕微鏡観察および斜入射小角 X 線散乱 (GISAXS) 測定の結果、薄膜状態においてもバルク中と同等の構造を構築できることを確認した。最後に、薄膜試料に対して反応性イオンエッチング処理を施し、オリゴ糖ブロックの選択除去を試みた。赤外分光法および GISAXS 測定により、元の GYR 構造を維持したまま、オリゴ糖ブロックが選択的に除去されることが確認された。これらの検討より、PDMS とオリゴ糖の組み合わせが微細な構造形成と片ブロックの選択除去を同時に達成する有望な材料であることが示された。

第三章では、PDMS とオリゴ糖からなる単分散 BCP を合成し、単分散 BCP を利用する優位性について検討した。PDMS とオリゴ糖は BCP のビルディングブロックとして優れていることが第二章で示されたが、クリック反応中の副反応により単分散 BCP の合成は困難であった。そこで、温和な条件で反応可能な光チオールーエン反応を利用して単分散 BCP を合成した。これにより、各ブロックの重合度が異なる一連の単分散 BCP (Glc_m-*b*-DMS_n-*b*-Glc_m; m = 1–3, n = 8–10) を得ることに成功した。同様の手順により、ブロック間のリンカー構造が異なる単分散 BCP (Glc_1-*b**-DMS_8-*b**-Glc_1) の合成も行った。SAXS 測定の結果、Glc_1-*b*-DMS_8-*b*-Glc_1 は d = 3.58 nm の LAM 構造を形成し、この値は糖鎖 BCP における世界最小の値であった。また、Glc_1-*b*-DMS_9-*b*-Glc_1 と Glc_1-*b*-DMS_{10}-*b*-Glc_1 はそれぞれ d = 3.63 nm、3.67 nm の LAM 構造を形成した。このことから PDMS ブロックの重合度を 1 変化させることで d を精密に制御可能であることが実証された。さらに、Glc_1-*b**-DMS_8-*b**-Glc_1 は GYR 構造を形成し、リンカー部分の些細な化学構造が自己組織化挙動に大きな影響を与えることが示唆された。最後に、糖鎖の重合度が異なる Glc_m-*b*-DMS_8-*b*-Glc_m (m = 1–3) をブレンドすることで、数平均分子量が同一で分子量分散度が異なる多分散 BCP ($Đ$ = 1.014, 1.028, 1.043) を調製した。SAXS 測定により、$Đ$ の増加に伴ってマクロ相分離が発生し、構造の秩序性・熱力学的安定性が著しく低下することが判明した。これらの検討により、d が 5 nm 未満の超微細構造を構築する糖鎖–無機ハイブリッド型 BCP の分子設計指針を確立した。さらに、超微細ナノ構造構築において BCP の単分散性が極めて重要であることを実証した。

第四章では、無機ブロックとして POSS を用いた糖鎖–無機ハイブリッド材料を合成し、構築可能なモルフォロジーの多様化を目指した。第二章と第三章では得られなかった球状やシリンダー状のドメインを構築するには体積分率を非対称にするだけでなく、相分離界面における立体的嵩高さの設計も重要となる。POSS はシロキサン結合がカゴ状に連結した巨大構造を有しているため、POSS を糖鎖と組み合わせることで、POSS 側界面における立体的込み合いに基づき高曲率なモルフォロジーを構築できると着想した。また、POSS はケイ素に結合するアルキル鎖によって物性を調節できるため、結晶性の高いイソブチル POSS (BPOSS) および非晶性のイソオクチル POSS (OPOSS) を組み合わせることで異なる相分離挙動を期待した。まず、末端チオール化 POSS と末端アリル化マルトオリゴ糖の光チオールーエン反応により、糖鎖重合度と POSS アルキル鎖が異なる一連の糖鎖–無機ハイブリッド材料 (Glc_n–BPOSS; n = 1–4, Glc_n–OPOSS; n = 1–2) を合成した。SAXS 測定の結果、Glc_1–BPOSS からは単純単斜格子状、Glc_2–BPOSS からは体心直方格子状にパッキングした球状構造が観測された。Glc_3–BPOSS および Glc_4–BPOSS はヘキサゴナルシリンダー構造を形成した。他方で、Glc_1–OPOSS および Glc_2–OPOSS は Frank-Kasper 相の一種である A15 相を形成した。以上のように、POSS を導入することで糖鎖–無機ハイブリッド材料から高曲率なモルフォロジーの発現に成功した。

第四章において、POSS 側界面への立体的嵩高さの導入は Frank-Kasper 相などの特異な球状ドメインの形成に有用であることを発見した。そこで、第五章ではオリゴ糖 (A ブロック) と POSS (B ブロック) を AB_2 型に連結することで、立体的嵩高さをより高めた材料設計を試みた。AB_2 型のハイブリッド材料を簡便合成するため、末端チオール化 POSS と末端プロパルギル化マルトオリゴ糖の光チオールーイン反応を用いた。これにより、糖鎖重合度ならびに POSS アルキル基が異なるハイブリッド材料 (Glc_n–$(BPOSS)_2$; n = 1–4, Glc_n–$(OPOSS)_2$; n = 2–3) の合成に成功した。Glc_1–$(BPOSS)_2$ は明確な秩序構造を形成しなかったものの、Glc_2–$(BPOSS)_2$ および Glc_3–$(BPOSS)_2$ は A15 相、Glc_4–$(BPOSS)_2$ は A15 相と正 12 角形準結晶 (DDQC) が混在した構造体を形成した。また、アニーリング条件を精査することで Glc_2–$(OPOSS)_2$ からは DDQC と A15 相、Glc_3–$(OPOSS)_2$ からは DDQC、A15 相および σ 相を作り分けることに成功した。本検討を通じ、POSS 側の立体的嵩高さを高める分子設計を導入することにより、 Frank-Kasper 相や DDQC などの多様な球状パッキング構造を容易に構築できることを見出した。

第六章では、本論文において確立した糖鎖–無機ハイブリッド材料の簡便合成法とそれらが形成する多様な超微細ナノ構造解析について総括するとともに、今後の展望について記した。