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_review.pdf, 審査の要旨 https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（工学）　氏名　西村　大輝

審査担当者
主査 教授　松本 謙一郎
副査 教授　佐藤 敏文
副査 教授　佐田 和己
副査 教授　長谷川 靖哉
副査 教授　猪熊 泰英
副査 准教授 山本 拓矢
副査 准教授 磯野 拓也

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 種の異なる高分子が結合したブロック共重合体 (BCP) は、同種高分子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。こうしたミクロ相分離構造は半導体リソグラフィーやナノポーラス材料合成に向けたナノテンプレートとしての応用が期待されている。BCP のナノテンプレート応用においては、ミクロ相分離構造の周期間隔微細化と片ブロックの選択除去が課題となる。周期間隔は BCP の分子量に相関するため、分子量を小さくすることである程度縮小可能であるが、分子量が一定値を下回るとミクロ相分離構造を発現しなくなる。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ーが大きい BCP が開発されており、5 nm 程度の周期間隔が過去に実現されている。しかし、このレベルの超微細ミクロ相分離構造の構築には分子量分散度の制御も重要となる。分子量分散度の増加は界面ラフネスや周期間隔の増大、秩序性の低下につながることが過去に報告されており、単一の分子量を有する単分散 BCP の利用が望まれる。高い非相溶性を示す単分散 BCP の設計指針として、単分散体を比較的容易に入手可能なオリゴ糖を一成分とする手法が有望である。しかし、過去に報告されているオリゴ糖含有 BCP の多く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った。こうした背景から、本学位論文では、超微細領域においてミクロ相分離構造を構築し、かつ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、それらが形成するナノ構造体の詳細な解析を通じて、微細かつ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。

本学位論文の概要および主要な成果は以下に要約される。

筆者はまず、微細な周期間隔の実現と片ブロックの選択除去を同時に達成できる BCP として PDMS とオリゴ糖の組み合わせを検討した。両末端アジド化 PDMS と還元末端プロパルギル化マルトオリゴ糖をクリック反応させることで、糖鎖の繰り返し単位数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。次に、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ている。その結果、Glc_1-*b*-DMS_n-*b*-Glc_1 は格子定数が 12.3 nm のジャイロイド (GYR)、Glc_2-*b*-DMS_n-*b*-Glc_2 および Glc_3-*b*-DMS_n-*b*-Glc_3 はそれぞれ周期間隔 5.7、5.9 nm のラメラ (LAM) 構造を形成することを明らかにした。さらに、原子間力顕微鏡および斜入射小角 X 線散乱 (GISAXS) 測定を用いて BCP 薄膜中における構造解析を行い、薄膜状態においても同様のミクロ相分離構造を形成したことを確認している。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、片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、もとの GYR 構造を維持したまま片ブロックの選択的除去を確認した。以上から、PDMS とオリゴ糖からなる BCP が微細構造の形成と片ブロックの選択除去を同時に達成しうる有望な材料であることを示した。

続いて、筆者は PDMS とオリゴ糖からなる単分散 BCP の合成法ならびに単分散 BCP を用いる優位性について検討した。先述の検討から、PDMS とオリゴ糖が BCP のビルディングブロックとして優れることが実証された一方、クリック反応では単分散体の合成が困難であることも示唆されていた。この結果を踏まえ、より温和な条件で反応可能な光チオールーエン反応を採用し、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; n = 8–10, m = 1–3) の合成に成功した。同様の手法により、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 測定の結果から、Glc_1-*b*-DMS_8-*b*-Glc_1 は周期間隔が 3.58 nm の LAM 構造形成が確認され、この周期間隔は糖鎖 BCP における最小値であった。また、Glc_1-*b*-DMS_9-*b*-Glc_1、Glc_1-*b*-DMS_{10}-*b*-Glc_1 は周期間隔が 3.63、3.67 nm の LAM 構造を形成しており、PDMS ブロックの重合度を 1 増加させることで周期間隔を精密制御できることを実証した。一方、Glc_1-b^*-DMS_8-b^*-Glc_1 は他と異なり、GYR 構造を形成した。このことから、超微細領域でのミクロ相分離においてはリンカーのような些細な化学構造上の変化がナノ構造形成に大きく影響することが明らかになった。最後に、単分散 BCP を用いる優位性を示すため、重合度の異なる単分散 BCP のブレンドによって分子量分散度のみが異なる一連の多分散 BCP を調製し、そのナノ構造形成を検討した。その結果、分子量分散度の増大によって周期間隔が増大すると同時に、構造の秩序性と熱力学的安定性が低下する傾向がみられた。これにより、超微細ナノ構造構築における単分散 BCP の重要性が実証された。以上の結果をまとめ、5 nm 以下の周期間隔を実現可能な糖鎖－無機ハイブリッド BCP の分子設計指針を確立した。

続いて、筆者は構築可能なモルフォロジーの多様化を目指し、無機高分子として POSS を用いた糖鎖－無機ハイブリッド材料を検討した。PDMS とオリゴ糖の組み合わせでは球状やシリンダー状ドメインは観測されておらず、こうした高曲率構造の形成には両ブロック間の体積分率の非対称性に加え、立体的な嵩高さの非対称性の導入が必要であると着想した。シロキサン結合がカゴ状に連結した巨大分子である POSS をオリゴ糖鎖に対して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より高曲率モルフォロジーの形成が期待された。加えて、POSS はケイ素原子に結合するアルキル鎖によって物性を調整できるため、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が期待される。以上を踏まえ、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 測定の結果から、Glc_1–BPOSS は単純単斜格子、Glc_2–BPOSS は体心直方格子にパッキングした球状構造が見出された。また、Glc_3–BPOSS および Glc_4–BPOSS からはヘキサゴナルシリンダー構造の形成が確認された。興味深いことに、Glc_1–OPOSS および Glc_2–OPOSS は Frank-Kasper 相の一種である A15 相を形成することが確認された。以上から、POSS と組み合わせた糖鎖－無機ハイブリッド材料は高曲率なモルフォロジー発現に有効であることを実証した。

最後に筆者は、特殊な球状パッキング構造構築を志向して、オリゴ糖 (A ブロック) と POSS (B ブロック) を AB_2 型に連結した材料設計について検討した。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チオールーイン反応を用いることで、AB_2 型ハイブリッド材料の簡便合成を達成しており、オリゴ糖鎖重合度と POSS アルキル鎖が異なる一連のハイブリッド材料 (Glc_n–$(BPOSS)_2$; n = 1–4, Glc_n–$(OPOSS)_2$; n = 2–3) を得た。SAXS 測定から、Glc_1–$(BPOSS)_2$ からは明確な秩序構造は観測されなかったが、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) が混在した構造体の形成を確認した。また、アニーリング条件を精査することにより、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も成功している。以上から、POSS 側の立体的な嵩高さを高める分子設計により、Frank-Kasper 相や準結晶のように複雑な球状パッキング構造を容易に構築できることを発見した。

これを要するに、筆者は超微細ミクロ相分離構造を自在かつ精密に構築可能な材料設計として、オリゴ糖と無機高分子 (PDMS および POSS) の組み合わせの有用性を実証した。本成果は BCP あるいは BCP 様材料の開発において新たな設計指針を示すものであり、次世代ナノ加工技術の分野において大きく貢献することが期待される。よって、筆者は北海道大学の博士(工学) の学位を授与される資格があるものと認める。