

# オリゴ糖鎖含有単分散ブロックコポリマーのマイクロ相分離構造

## Microphase-separated Structures of Oligosaccharide-based Monodisperse Block Copolymers

磯野拓也<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>北海道大学大学院工学研究院応用化学部門  
〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目  
Takuya ISONO<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Division of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Hokkaido University  
N13W8, Kita-Ku, Sapporo 060-8628, Japan

### 1 はじめに

近年、光リソグラフィに代わる次世代半導体加工技術の一つとしてブロック共重合体リソグラフィが注目されている[1]。本手法では、互いに非相溶性な高分子鎖から構成されたBCPが形成するマイクロ相分離構造を利用しており、20 nm以下の微細加工を達成できるとされる。しかし、2020年代後半に実用化が期待されている2~3 nm解像度の半導体加工に適用可能なBCP材料の開発は非常に立ち遅れている。

2~3 nmの線幅を現像するには5~6 nm周期のマイクロ相分離構造が必要となる。そのためBCPの分子量は2000程度以下である必要があり、この分子量領域にて相分離するためにはブロック間の非相溶性が極めて大きいことが要求される。低分子量の高分子においては重合度1のばらつきが持つ影響は相対的に大きく、マイクロ相分離パターンの欠陥や界面ラフネスの増大につながる。したがって、こうした超微細領域でのナノパターンングを目指すためには、分子量分散のない、限りなく単分散に近いBCPが要求される。

一方、我々は最近、オリゴ糖鎖と疎水性高分子からなる糖鎖BCPが10 nm前後の周期でマイクロ相分離することを報告した[2]。糖鎖BCPの最大の特徴は、如何なる疎水性ブロックとの組み合わせであっても十分な非相溶性を示し、それ故に低分子量体でもマイクロ相分離を可能とさせる点にある。例えば、マルトオリゴ糖とポリカプロラクトンからなる糖鎖BCPで最小7.8 nm周期のマイクロ相分離発現に成功しており、糖鎖BCPはマイクロ相分離の限界に挑む材料として大変有望である[2d]。しかし、過去の研究で用いた糖鎖BCPは何れも分子量分布を持っており、さらなる微細領域でのマイクロ相分離に挑むには単分散性が重要な構造因子になると考えられる。そこで、本研究では単分散( $D = 1.00$ )であることを特徴とする糖鎖BCPについてマイクロ相分離挙動の知見を深化させ、2~3 nm解像度の半導体リソグラフィに資する知見を提供することを目的とする。具体的には重合度1~7のマルトオリゴ糖とソラネソール(天然由

来の重合度9のall-transオリゴイソプレン)からなる単分散糖鎖BCPを合成し、それらのマイクロ相分離構造像を小角X線散乱(SAXS)により明らかにした。また、重合度の異なる単分散糖鎖BCPを混合することで意図的に分子量分布を持ったサンプルを調製し、分子量分布がマイクロ相分離に与える影響も併せて検討した。

### 2 実験

単分散糖鎖BCP(Glc<sub>n</sub>-b-Sol;  $n = 1 - 7$ )は還元末端プロパルギル化マルトオリゴ糖(Glc<sub>n</sub>-C≡CH;  $n = 1 - 7$ )と末端アジド化ソラネソール(N<sub>3</sub>-Sol)をクリック反応することにより合成した(図1)。

各BCPをガラスキャピラリーに充填し、適切な温度で36時間、真空下で熱アニーリングし、SAXS測定サンプルとした。SAXS測定はBL-6Aにて、広角散乱(WAXS)用検出器込みでカメラ長1.5 mのセットアップにて行った。露光時間は60 secとした。SAnGlerによって2次元散乱プロファイルを円環平均することで1次元プロファイルを得た。散乱ベクトル $q$ はベヘン酸銀の回折ピークをもとに校正した。

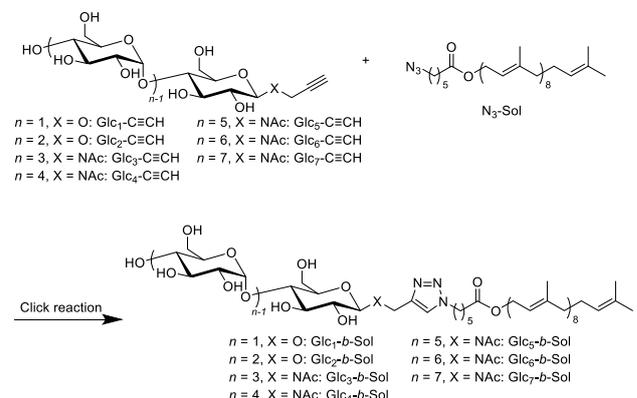


図1: 単分散糖鎖BCPの合成経路。

### 3 結果および考察

バルク中におけるマイクロ相分離構造を明らかにするため、各Glc<sub>n</sub>-b-SolについてSAXS測定を行った。

自己組織化を促進させるため、130 °C (または 100 °C) で 36 時間、真空下で熱アニーリングを施した後に SAXS 測定に供した (図 2)。

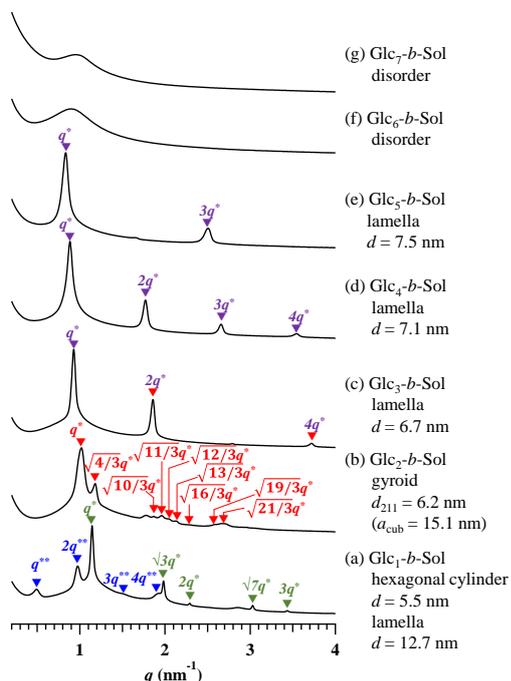


図 2 :  $\text{Glc}_n\text{-}b\text{-Sol}$  の SAXS プロファイル。

興味深いことに、最も分子量の小さい  $\text{Glc}_1\text{-}b\text{-Sol}$  においても明確なマイクロ相分離構造の形成が SAXS 測定の結果から明らかになった (図 2a)。130 °C でアニーリングした  $\text{Glc}_1\text{-}b\text{-Sol}$  の SAXS プロファイルを解析すると、周期間隔 12 nm のラメラ構造および周期間隔 5.6 nm のヘキサゴナルシリンダー構造に帰属される回折パターンが共存していることがわかった。ラメラ構造の周期間隔は後述するその他の BCP と比較しても明らかに大きい。WAXS プロファイルから結晶構造に由来する回折がみられたことから、このラメラ構造はマイクロ相分離由来ではなく、結晶化に関連した構造であると考えられる。また、ソラネソールの融点以上に加熱することでラメラ構造が消失したことから、結晶化に関連した構造であることが確認できた。このラメラの周期間隔は  $\text{Glc}_1\text{-}b\text{-Sol}$  の分子鎖長の約 2 倍であり、head-to-head の形で積層した構造を形成していると予想される。一方、ヘキサゴナルシリンダー構造は糖鎖ドメインの体積分率から考えても妥当なモルフォロジーであり、糖鎖マイクロドメインとソラネソールのマトリックスから構成されるマイクロ相分離構造であると考えられる。有機系の BCP で周期間隔 5 nm を達成した例は未だに少なく、本結果は糖鎖とテルペンの組み合わせが超微細マイクロ相分離構造の構築において如何に有用であるかを示している。

続いて、 $\text{Glc}_2\text{-}b\text{-Sol}$  について SAXS プロファイルを解析すると、ジャイロイドのマイクロ相分離構造を形成していることが明らかとなった (図 2b)。このジャイロイド構造の格子定数 ( $a_{\text{cub}}$ ) は 15.1 nm、ネットワーク状ドメインの側方距離は 6.5 nm と見積もられた。

ジャイロイド構造は通常、極めて限られた組成でのみ観測されるものであり、実際、これはジャイロイド構造を示した糖鎖 BCP の最初の例である。BCP ミクロ相分離の相図において、ジャイロイドはラメラとヘキサゴナルシリンダー相の間に位置している。 $\text{Glc}_1\text{-}b\text{-Sol}$  と  $\text{Glc}_3\text{-}b\text{-Sol}$  (後述) はヘキサゴナルシリンダーとラメラ構造を形成しており、体積分率がそれらの中間に位置する  $\text{Glc}_2\text{-}b\text{-Sol}$  においてジャイロイドが観測されたことは通常の BCP と傾向が一致していることを意味する。

グルコースユニットが 3 以上となった  $\text{Glc}_n\text{-}b\text{-Sol}$  ( $n = 3 - 5$ ) はいずれもラメラ構造を形成していることが SAXS 測定より明らかとなった (図 3c-e)。 $\text{Glc}_3\text{-}b\text{-Sol}$  の糖体積分率は約 0.3 であり、一般的な BCP ではヘキサゴナルシリンダー構造を形成する領域である。糖鎖間の強固な水素結合形成などが影響し、平面的な界面を持つラメラ構造を形成したものと考えられる。通常の BCP では体積分率が 0.5 付近でラメラ構造を形成するため、必然的にラメラを構成する 2 つのドメイン幅がほぼ等しい対称ラメラ構造を与える。これに対し、 $\text{Glc}_3\text{-}b\text{-Sol}$  では糖ドメイン幅が狭い非対称ラメラ構造を形成している。一方、 $\text{Glc}_5\text{-}b\text{-Sol}$  の糖体積分率は約 0.5 であり、対称ラメラ構造を形成していると考えられる。SAXS プロファイルにおいて、 $2q^*$  のピークが観測されていないことから対称ラメラ構造の形成が示唆された。興味深いことに、ラメラ構造の周期間隔は糖鎖セグメントのグルコースユニットが 1 つ増えるに従って約 0.4 nm 増大することがわかり、グルコースユニット数の制御により緻密な周期間隔の制御を実現できることが示唆された。

グルコースユニット数が 6 以上となった場合 ( $\text{Glc}_6\text{-}b\text{-Sol}$  および  $\text{Glc}_7\text{-}b\text{-Sol}$ ) には、SAXS 測定からは明確なマイクロ相分離構造の形成は認められなかった (図 2f and g)。これはグルコースユニット数の増加に伴って強固な水素結合が形成され、その束縛によって自己組織化が阻害されたことが一因と考えられる。マルトヘキサオースとマルトヘプタオースのガラス転移温度以上である 180 °C で熱アニーリングを施しても、マイクロ相分離構造の発現は見られなかった。さらなる高温での熱アニーリングは糖鎖のキャラメル化を引き起こすため、溶媒アニーリングやマイクロ波加熱などによるアニーリングが必要と考えられる。

最後に、分子量分布がマイクロ相分離形成に与える影響を評価した。グルコースユニット数の異なる  $\text{Glc}_n\text{-}b\text{-Sol}$  をブレンドすることで糖鎖ブロックに人工的な分子量分布を導入し、 $\text{Glc}_3\text{-}b\text{-Sol}$  と同等の平均分子量を持つ多分散サンプルを調製した。例えば、 $\text{Glc}_2\text{-}b\text{-Sol}$  と  $\text{Glc}_4\text{-}b\text{-Sol}$  を 1 : 1 のモル比で混合することで、平均のグルコースユニット数は 3 で固定したまま分子量分布を人工的に導入することが出来る。この場合、糖鎖の分子量分散度 ( $D_{\text{Glc}}$ ) は 1.105 と計算される。 $D_{\text{Glc}}$  を 1.000 から 1.333 まで変えた一連のサンプルについて、130 °C、36 時間のアニーリングを

施し、SAXS 測定を行うことでマイクロ相分離構造を解析した (図 3)。その結果、純粋 (単分散) な  $\text{Glc}_3\text{-}b\text{-Sol}$  はラメラ構造を形成したのに対し、 $D_{\text{Glc}}$  の増大に伴ってモルフォロジーがジャイロイドからヘキサゴナルシリンダー構造へシフトすることが明らかになった。同時に周期間隔もわずかに増大する傾向がみられた。さらに、回折ピークの半値幅が広がる傾向が観られ、 $D_{\text{Glc}}$  の増大に伴ってグレインサイズが減少することも示唆された。このように、目的とするマイクロ相分離構造を再現性良く得るためには単分散であることが必須要件であることが理解できる。しかし、一方でこの結果は、適切に分散度を設計することでモルフォロジーや周期間隔の微調整が可能であることも示唆している。

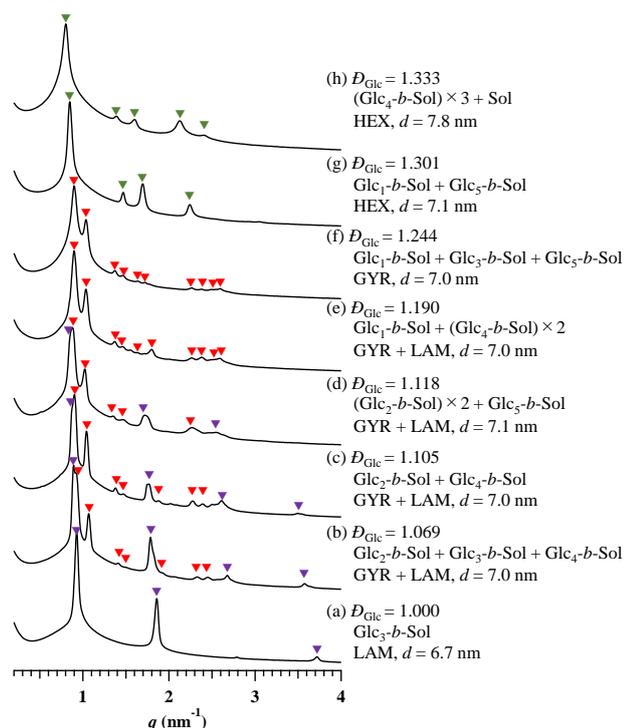


図 3 : 人工的に分子量分布を導入した  $\text{Glc}_3\text{-}b\text{-Sol}$  ブレンドサンプルの SAXS プロファイル。

#### 4 まとめ

$\text{Glc}_n\text{-}b\text{-Sol}$  は疎水性テルペンセグメントとオリゴ糖鎖との強力な非相溶性に起因してマイクロ相分離することがわかり、BCP の重合度と親水/疎水比を設計することで 5~6 nm 周期の超微細なラメラ、ジャイロイド、ヘキサゴナルシリンダー状マイクロ相分離構造を形成した。また、分子量分布を意図的に導入する実験の結果から、単分散であることが超微細領域でのマイクロ相分離形成において重要であることが判明した。

#### 参考文献

- [1] (a) Jeong, S.-J.; Kim, J. Y.; Kim, B. H.; Moon, H.-S.; Kim, S. O. *Materials Today* **2013**, *16*, 468–476. (b) Stoykovich, M. P.; Kang, H.; Daoulas, K. C.; Liu, G.;

Liu, C.-C.; de Pablo, J. J.; Müller, M.; Nealey, P. F. *ACS Nano* **2007**, *3*, 168–175. (c) Tang, C.; Lennon, E. M.; Fredrickson, G. H.; Kramer, E. J.; Hawker, C. J. *Science* **2008**, *322*, 429–432. (d) Cheng, J. Y.; Ross, C. A.; Smith, H. I.; Thomas, E. L. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2505–2521.

- [2] (a) Otsuka, I.; Isono, T.; Rochas, C.; Halila, S.; Fort, S.; Satoh, T.; Kakuchi, T.; Borsali, R. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 1379–1382. (b) Isono, T.; Ree, B. J.; Tajima, K.; Borsali, R.; Satoh, T. *Macromolecules* **2018**, *51*, 428–437. (c) Otsuka, I.; Zhang, Y.; Isono, T.; Rochas, C.; Kakuchi, T.; Satoh, T.; Borsali, R. *Macromolecules* **2015**, *48*, 1509–1517. (d) Isono, T.; Kawakami, N.; Watanabe, K.; Yoshida, K.; Otsuka, I.; Mamiya, H.; Ito, H.; Yamamoto, T.; Tajima, K.; Borsali, R.; Satoh, T. *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 1119–1129.

#### 成果

1. Katsuhara, S.; Mamiya, H.; Yamamoto, T.; Tajima, K.; Isono, T.; Satoh, T. *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 2995–3002.
2. Mumtaz, M.; Takagi, Y.; Mamiya, H.; Tajima, K.; Bouilhac, C.; Isono, T.; Satoh, T.; Borsali, R. *Eur. Polym. J.* **2020**, *134*, 109831.
3. Isono, T.; Nakahira, S.; Hsieh, H.-C.; Katsuhara, S.; Mamiya, H.; Yamamoto, T.; Chen, W.-C.; Borsali, R.; Tajima, K.; Satoh, T. *Macromolecules* **2020**, *53*, 5408–5417.
4. Isono, T.; Komaki, R.; Lee, C.; Kawakami, N.; Ree, B. J.; Watanabe, K.; Yoshida, K.; Mamiya, H.; Yamamoto, T.; Borsali, R.; Tajima, K.; Satoh, T. *Commun. Chem.* **2020**, *3*, 135.

\* isono.t@eng.hokudai.ac.jp