#### 研究成果報告書 科学研究費助成事業

今和 5 年 5 月 8 日現在

機関番号: 1 0 1 0 1
研究種目: 基盤研究(B)(一般)
研究期間: 2020 ~ 2022
課題番号: 20H02792
研究課題名(和文)超精密・超微細ナノ加工を指向した単分散ブロックポリマーの創製
研究課題名(英文)Development of Monodisperse Block Polymers for High Precision and High Resolution Nanofabrication
研究代表者
磯野 拓也(Isono, Takuya)
北海道大学・工学研究院・准教授
研究者番号:7 0 7 4 0 0 7 5
交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 14,000,000円

研究成果の概要(和文):ブロック共重合体(BCP)が形成するミクロ相分離構造はナノ構造体を構築するためのテンプレートとして有望であり、数mm解像度でのナノ加工への応用が期待される。こうした微細領域における精密加工には従来型の多分散BCPでは不十分であり、単分散BCPが今後の主流になると考えられる。本研究では、工学的応用に求められる非対称ラメラおよびネットワーク大概造を単分散BCPで発現させるための分子設計指針 の確立を目指した。単分散BCPとして、分子量分布の無い糖鎖をベースとしたBCPに着目し、系統的た。その結果、非対称ラメラおよびネットワーク状構造(DG、Fddd、HPL)を得ることに成功した。 系統的合成を行っ

研究成果の学術的意義や社会的意義 今回の研究では、単分散糖鎖ブロック共重合体の系統的な合成とナノ構造解析によって非対称ラメラ構造をはじ め、ダブルジャイロイド、さらには通常のブロック共重合体では報告例が極めて限られるFdddや六方穴あきラメ ラ構造といったネットワーク状ミクロ相分離構造を10 nm以下の微細領域で得ることに成功した。これらの知見 は単分散ブロック共重合体における分子構造とミクロ相分離挙動の関係を理解するための礎となるだけでなく、 将来的に、数nmレベルの超高解像度なナノ加工技術の進展に大きく貢献するものと期待される。

研究成果の概要(英文):Microphase-separated structure formed by block copolymers (BCPs) is promising as a template for constructing nanostructures, and the application in nanofabrication with single-nanometer resolution is highly expected. To achieve precise nanofabrication in such ultrasmall size region, conventional polydisperse BCPs are no longer sufficient, and monodisperse BCPs will become the mainstream in the future. In this study, we aimed to establish molecular design guidelines of monodisperse BCPs for constructing asymmetric lamellar structures and network structures required for engineering applications. We focused on BCPs based on monodisperse oligosaccharides and carried out systematic synthesis. As a result, we succeeded in obtaining asymmetric lamellar and network microphase-separated structures (DG, Fddd, and HPL).

研究分野: 高分子化学

キーワード:単分散ポリマー ブロック共重合体 ミクロ相分離 自己組織化

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等に ついては、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

ブロック共重合体 (BCP) が形成するミクロ相分離構造はナノ構造物をボトムアップ的に構築するためのテンプレートとして極めて有用である。例えば、規則的な内部ナノ構造をもったポーラス材料合成が知られている。しかし、最も注目されている活用方法は、超微細半導体加工を実現する次世代リソグラフィ技術(自己組織化リソグラフィ) への応用である。最近、EUV などのトップダウン型リソグラフィ技術が一段と向上しており、10 nm 程度の解像度で微細加工が可能になりつつある。つまり、BCP を用いたボトムアップ型微細加工では 10 nm 以下の解像度が期待されている。半導体分野では 2020 年代後半には 2~3 nm 程度の回路幅の実現が望まれており、この観点からも 10 nm 以下の周期間隔 (5 nm 以下の回路幅に相当) におけるミクロ相分離の実現が急務の課題と位置付けられる。

これを達成するため、我々は天然由来のオリゴ糖鎖とポリプレノール(規定数のイソプレン単 位からなる長鎖炭化水素)を原料とした分子量分布の無い単分散 BCP(分子量 1000~3000 程度、 *M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>*=1.000)の簡便合成法を確立し、それらの相分離挙動を詳細に検討した。その結果、5 nm 周期に迫る極めて微細なミクロ相分離構造の構築に成功し、ブロック比率に応じてラメラ (LAM)、ダブルジャイロイド (DG)、シリンダー(HEX)、スフィア (BCC)の古典的モルフォロ ジーを呈することも確認した (Isono, T. *Commun. Chem.* 2020, *3*, 135)。微細化だけでなく、単分散 という特徴には他にも重要な意味がある。超微細な相分離を得るには BCP の分子量は 1000~ 3000 程度となり、この領域における重合度 1 のばらつきが持つ影響は相対的に大きく、多分散 BCP では相分離のパターン欠陥や界面ラフネスの増大に繋がるばかりでなく、異なるロット間 での再現性が取れなくなる可能性すらある。

このように、単分散という特徴は数 nm レベルの超精密・超微細ナノ加工へ応用する BCP 材料には今後必須の要件となることは明らかであり、単分散 BCP の理論、合成、自己組織化、応用のあらゆる観点からの研究の深化が求められる。単分散 BCP がナノ構造の微細化に極めて有効であることがわかった今、取り組むべき次なる課題は超微細領域におけるモルフォロジーの多様化とその工学的応用である。

2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、本研究では、各種工学的応用に求められる非対称ラメラ構造やネットワ ーク状相分離構造などの非古典的ミクロ相分離構造を 10 nm 以下の超微細領域で発現・制御可 能な単分散 BCP の開発を目的とする。検討に用いる単分散 BCP にはオリゴ糖鎖を一成分とした 糖鎖 BCP を用いた。極性が大きく異なるオリゴ糖鎖と疎水性高分子鎖を組み合わせることで高 いχパラメータ (Flory-Huggins 相互作用パラメータ)が期待でき、低分子量領域でもミクロ相分 離することが可能である。加えて、α-1,4 結合でグルコースが連結したマルトオリゴ糖は重合度 が 1~7 の単分散体を市販品として容易に入手可能であるため、単分散なビルディングブロック として有用である。そのため、本研究では単分散糖鎖 BCP をベースとして非対称ラメラ構造や ネットワーク状相分離構造の構築に挑んだ。

3. 研究の方法

#### ①非対称ラメラ構造の構築

微細な非対称ラメラ構造の構築を目指し、マルトオリゴ糖とオリゴジメチルシロキサンから なる BCP を合成した。まず、図 1 に示す合成経路に従って目的 BCP の合成を試みた。すなわ ち、市販品が入手可能な単分散オリゴジメチルシロキサン誘導体 (テトラデカメチルヘプタシロ キサン)を出発原料とし、ブテン-1-オールへのヒドロシリル化と続くアジドヘキサン酸との縮 合反応を経て両末端アジド化オリゴジメチルシロキサンを得た。これに対して、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目的 BCP へと誘導した。質量分析を行っ た結果、両末端アジド化オリゴジメチルシロキサンの段階では確かに単分散であることが確認 できていたが、最終生成物の BCP にはジメチルシロキサンユニットの数が異なる成分が複数確 認され、クリック反応中にシロキサン結合の組換え反応が起こって多分散な BCP が得られたこ とが明らかとなった。クリック反応に必要となる配位子が塩基性であり、これがシロキサン結合 の組換え反応を触媒した可能性がある。そのため、真に単分散な BCP を得るため、図2 に示し た合成経路を立案した。すなわち、図1と同様に市販品が入手可能な単分散オリゴジメチルシロ キサン誘導体を出発原料とし、末端ヒドロシランをシラノールへ変換後、アリルジメチルクロロ シランとの反応によって両末端アリル化オリゴジメチルシロキサンを得た。アリル基に対して、 還元末端チオール化マルトオリゴ糖をチオール―エン反応させることで目的の BCP を得た。質 量分析の結果から、単分散の目的物の生成を確認した。



図 1. マルトオリゴ糖とオリゴジメチルシロキサンからなる BCP の合成経路。クリック反応時の副反応により多分散 BCP が結果として得られた。



図 2. マルトオリゴ糖とオリゴジメチルシロキサンからなる単分散 BCP の合成経路

②ネットワーク状相分離構造の構築

ネットワーク状相分離構造の構築を目指し、マルトオリゴ糖とテルペノイドからなる BCP を 合成した。以前の研究において、マルトオリゴ糖に対してソラネソール (イソプレン9ユニット からなる天然由来炭化水素鎖) や DL-α-トコフェロール (イソプレン4ユニットからなる天然由 来炭化水素鎖)を組み合わせた単分散糖鎖 BCP が DG 構造を形成することを見出している。本 研究においては、この組み合わせの BCP に対して分岐構造の導入によって得られるミクロ相分 離構造の多様化を狙った。分岐構造の導入による単分散糖鎖 BCP のミクロ相分離への影響を明 らかにするため、図3に示した合成経路で A<sub>2</sub>B型、AB<sub>2</sub>型、および2種類の A<sub>2</sub>B2型の分岐状単 分散糖鎖 BCP (A はマルトオリゴ糖、B はソラネソール)を得た。各 BCP の合成は質量分析の 他、NMR やサイズ排除クロマトグラフィーにより確認した。

③ミクロ相分離構造の評価

合成した BCP のバルク状態にけるミクロ相分離構造は放射光を用いた小角 X 線散乱 (SAXS) によって主に確認した。SAXS 測定は高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリーの BL-6A また BL-10C ビームラインで行った。測定用サンプルは真空下で熱アニーリングした後、カ プトンフィルムに挟むことで調製し、室温または加熱・冷却下で SAXS 測定を行った。散乱ベク トル q はベヘン酸銀の散乱をもとに校正した。

4. 研究成果

#### ①非対称ラメラ構造の構築

表1に合成した単分散糖鎖 BCP の分子パラメータと SAXS から決定したミクロ相分離構造 (モルフォロジーと周期間隔)をまとめた。バルク試料の SAXS 測定から、今回合成した全ての BCP がラメラ状のミクロ相分離構造を発現することが明らかとなった。ラメラ構造の周期間隔 (d) は SAXS プロファイルの一次ピークの散乱ベクトル q\*をもとに Bragg の式から算出できる。 その結果、d は 3.59~4.99 nm の範囲にあり、極めて微細な周期を持つことが確認された。ラメ ラ構造を構成するマルトオリゴ糖とオリゴジメチルシロキサンの相厚は d と各ブロックの体積 分率からおおよそ推測可能である。最も糖鎖体積分率の小さい Glc1-b-DMS10-b-Glc1 で各相厚を 求めると、糖鎖の相厚が 1.11 nm、オリゴジメチルシロキサンの相厚が 2.59 nm となり、非対称 度は 2.3 倍となった。通常の BCP ではラメラ構造は体積分率が 0.5 付近で観測されるため、必然 的に各相厚は同程度となるが、今回合成した BCP では最大 2.3 倍の非対称度のラメラ構造を 5 nm 以下の超微細領域で得ることが出来た。オリゴジメチルシロキサンユニットをさらに増加さ せることで、より大きな非対称度の実現が期待される。



図 3. マルトオリゴ糖とソラネソールからなる単分散 BCP の合成経路

3	ŧ	1.	マル	- トオ	- IJ	ゴ糖	とオ	リゴ	ジ	メチ	ルシ	10	キサ	ンた	いらさ	なる	道	分散	BCP	$\mathcal{O}$	ミク	口柜	∃分	離構	i浩
-	~	1.	• / •	1 /1		- 10		/	~ /				1 /	~ /	,,	$\sigma \sim$	· — ·	ᄭᇝ	DUL	~	$\sim$	11	- ノノ	111L IT 7	신브

sample	M.W. <sup>a</sup>	$f_{sugar}^{b}$	morphology	d (nm)
$Glc_1-b-DMS_8-b-Glc_1$	1250.08	0.34	LAM	3.59
Glc <sub>1</sub> - <i>b</i> -DMS <sub>9</sub> - <i>b</i> -Glc <sub>1</sub>	1324.23	0.32	LAM	3.65
$Glc_1-b-DMS_{10}-b-Glc_1$	1398.39	0.30	LAM	3.70
Glc <sub>2</sub> - <i>b</i> -DMS <sub>8</sub> - <i>b</i> -Glc <sub>2</sub>	1574.36	0.45	LAM	4.16
Glc <sub>3</sub> - <i>b</i> -DMS <sub>8</sub> - <i>b</i> -Glc <sub>3</sub>	1898.64	0.54	LAM	4.99

②ネットワーク状相分離構造の構築

マルトオリゴ糖とソラネソールから構成される分岐状単分散糖鎖 BCP について SAXS 測定を 行い、分岐構造や体積分率がミクロ相分離に与える影響を検討した。表 2 に分岐状 BCP の分子 パラメータと SAXS 測定から決定したモルフォロジーと周期間隔(またはユニットセルパラメ ータ)をまとめた。いずれの BCP においても、SAXS プロファイルからシャープな散乱ピーク が確認され、周期的なミクロ相分離構造の形成を示唆した。また、第一散乱ピーク位置から 10 nm 以下の微細なナノ構造を形成していることが判明した。興味深いことに、糖鎖の体積分率が ほぼ同じであるにも関わらず、分岐構造の違いによって異なるモルフォロジーと周期間隔のミ クロ相分離構造を呈することが明らかになった。例えば、(Glc<sub>1</sub>)2-b-Sol と Glc<sub>4</sub>-b-(Sol)2 で比較す ると、同等の体積分率を有するにもかかわらず、それぞれ LAM 構造と HEX 構造を形成した。 一方、過去の報告からこれらの BCP と同等の体積分率の直鎖状 BCP (Glc<sub>2</sub>-b-Sol) は DG 構造を 形成することがわかっている。このような分岐構造に違いによるモルフォロジーの変化は相界 面での各ブロックのパッキング状態の差異で理解できる。

特筆すべき成果として、分岐構造と体積分率を調節した一連の BCP から、目的とするネット ワーク状ミクロ相分離構造を得ることができた。たとえば、1,4-(Glc<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-b-(Sol)<sub>2</sub>から DG 構造の形 成が確認された。DG 構造は既に過去の研究から直鎖状の Glc<sub>2</sub>-b-Sol でも形成することがわかっ ているが、1,4-(Glc<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-b-(Sol)<sub>2</sub>の SAXS プロファイルからは非常に高次の散乱ピークまで確認さ れており、A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>型の BCP とすることで高度に秩序だった DG 構造が得られることがわかった。 さらに興味深いことに、1,4-(Glc<sub>1</sub>)<sub>2</sub>-b-(Sol)<sub>2</sub> は特定のアニーリング温度において Fddd 構造と呼ば れるネットワーク状ミクロ相分離構造を呈した。Fddd 構造は DG と同様に 3 分岐のネットワー ク構造を持つが、シングルネットワークである点と単位胞が斜方晶系である点で異なる。Fddd も DG と同様に BCP の平衡状態ミクロ相分離構造の一つとして知られているが、報告事例は非 常に少ない。また、1,3-(Glc<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-b-(Sol)<sub>2</sub>においては ABC 積層構造を有する六方穴あきラメラ構造 (HPL<sub>ABC</sub>)を形成した。HPL 構造は準安定なミクロ相分離構造として知られており、これを意図 的に得ることは容易ではない。以上のように、単分散糖鎖 BCP に分岐構造を導入することで直 鎖状体では得られない特異なネットワーク状ミクロ相分離構造を得ることに成功した。

表 2. マ	ルトオリ	ゴ糖とソ	ラネソー	-ルからな	る単分散	BCP	のミ	クロ	相分離構造
--------	------	------	------	-------	------	-----	----	----	-------

			1 2 1 1	
sample	M.W.	$f_{sugar}$	morphology	unit size (nm)
(Glc <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> -b-Sol	1453.9	0.22	LAM	d = 6.4
(Glc <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -b-Sol	1778.2	0.33	LAM	d = 6.7
(Glc <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -b-Sol	2184.6	0.43	LAM	d = 7.2
Glc <sub>1</sub> - <i>b</i> -(Sol) <sub>2</sub>	1751.6	0.086	BCC	d = 5.6
$Glc_2$ - $b$ - $(Sol)_2$	1913.8	0.14	HEX	d = 7.3
Glc <sub>3</sub> -b-(Sol) <sub>2</sub>	2117.0	0.20	HEX	d = 7.3
Glc <sub>4</sub> - <i>b</i> -(Sol) <sub>2</sub>	2279.1	0.24	HEX	d = 7.2
$1,3-(Glc_1)_2-b-(Sol)_2$	2111.0	0.15	HEX	d = 6.2
$1,3-(Glc_2)_2-b-(Sol)_2$	2435.3	0.23	HPLABC	a = 9.4, c = 20.7
1,3-(Glc <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -b-(Sol) <sub>2</sub>	2841.7	0.32	LAM	d = 7.2
$1,4-(Glc_1)_2-b-(Sol)_2$	2111.0	0.15	Fddd	a = 6.40, b = 12.8, c = 22.2
$1,4-(Glc_2)_2-b-(Sol)_2$	2435.3	0.23	GYR	a = 14.0
$1,4-(Glc_3)_2-b-(Sol)_2$	2841.7	0.32	LAM	d = 6.6

③薄膜中における非対称ラメラおよびネットワーク状ミクロ相分離構造の構築

上記で得られた非古典的ミクロ相分離構造をナノパターニングのテンプレートとして応用するには、薄膜上にこれらの構造を展開する必要がある。そこで、先述の BCP の幾つかについて、シリコン基板上へのスピンコーティングにより薄膜を調製し、斜入射 SAXS (GISAXS) あるいは原子間力顕微鏡 (AFM) によりナノ構造解析を行った。

もっとも非対称度の高いラメラ構造を呈した Glc<sub>1</sub>-b-DMS<sub>10</sub>-b-Glc<sub>1</sub>の薄膜について GISAXS 測 定を行った。その結果、薄膜中においてもラメラ構造の形成が確認された。しかし、ラメラ構造 は基板に対して平行に積層していることが確認され、そのままではリソグラフィなどのパター ニングには応用できないことが判明した。基板表面の中性化や空気界面へのトップコートの導 入などの適切な処理を行うことで、垂直配向した非対称ラメラ構造の構築が期待される。

一方、ネットワーク状ミクロ相分離構造を示した 1,4-(Glc<sub>1</sub>)<sub>2</sub>-b-(Sol)<sub>2</sub> および 1,4-(Glc<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-b-(Sol)<sub>2</sub> の薄膜について AFM 測定を行い、表面モルフォロジーを解析した(図4)。その結果、DG 構造 の 111 面に類似したパターンが観測され、これらの BCP は薄膜中においても DG 構造を形成し ていることが強く示唆された。高温処理による糖鎖ブロックの炭素化あるいはソラネソールブ ロックのオゾン分解などを行うことで、ジャイロイド構造を持ったナノ構造材料の構築が期待 される。



図 4. 1,4-(Glc1)2-b-(Sol)2および 1,4-(Glc2)2-b-(Sol)2薄膜の AFM 位相像。

④まとめ

簡便かつ精密に合成可能な単分散 BCP として、分子量分布の無い糖鎖をベースとした BCP に 着目した。本研究ではマルトオリゴ糖に対してオリゴジメチルシロキサンやオリゴイソプレン を組みわせた様々な組成や構造の単分散糖鎖 BCP の合成に成功し、それらのミクロ相分離構造 を系統的に評価することが出来た。その結果として、非対称ラメラ構造をはじめ、DG、さらに は通常の BCP では報告例が極めて限られる Fddd や HPL といったネットワーク状ミクロ相分離 構造を 10 nm 以下の微細領域で得ることに成功した。これらの知見は数 nm レベルの超高解像度 なナノ加工技術の進展に大きく貢献するものと期待される。

## 5.主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件(うち査読付論文 10件/うち国際共著 9件/うちオープンアクセス 2件)	
1.著者名 Nishimura Taiki、Katsuhara Satoshi、Lee Chaehun、Ree Brian J.、Borsali Redouane、Yamamoto Takuya、Tajima Kenji、Satoh Toshifumi、Isono Takuya	4.巻 12
2.論文標題 Fabrication of Ultrafine, Highly Ordered Nanostructures Using Carbohydrate-Inorganic Hybrid Block Copolymers	5 . 発行年 2022年
3.雑誌名 Nanomaterials	6 . 最初と最後の頁 1653~1653
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/nano12101653	 査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 該当する
1.著者名 Isono Takuya、Komaki Ryoya、Kawakami Nao、Chen Kai、Chen Hsin-Lung、Lee Chaehun、Suzuki Kazushige、Ree Brian J.、Mamiya Hiroaki、Yamamoto Takuya、Borsali Redouane、Tajima Kenji、Satoh Toshifumi	4 . 巻 23
2 . 論文標題 Tailored Solid-State Carbohydrate Nanostructures Based on Star-Shaped Discrete Block Co- Oligomers	5 . 発行年 2022年
3.雑誌名 Biomacromolecules	6.最初と最後の頁 3978~3989
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.biomac.2c00813	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
I.者看名 Chen Kai、Chen Chun-Yu、Chen Hsin-Lung、Komaki Ryoya、Kawakami Nao、Isono Takuya、Satoh Toshifumi、Hung Du-Yuan、Liu Ying-Ling	4. <del></del> 56
2 . 論文標題 Self-Assembly Behavior of Sugar-Based Block Copolymers in the Complex Phase Window Modulated by Molecular Architecture and Configuration	5 . 発行年 2022年
3.雑誌名 Macromolecules	6.最初と最後の頁 28~39
  掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子)   10.1021/acs.macromol.2c01929	 査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	  国際共著  該当する
1.著者名 Katsuhara Satoshi、Takagi Yasuko、Sunagawa Naoki、Igarashi Kiyohiko、Yamamoto Takuya、Tajima Kenji、Isono Takuya、Satoh Toshifumi	4 . 巻 9
2 . 論文標題 Enhanced Self-Assembly and Mechanical Properties of Cellulose-Based Triblock Copolymers: Comparisons with Amylose-Based Triblock Copolymers	5 <u>.</u> 発行年 2021年
3 . 雑誌名 ACS Sustainable Chemistry & Engineering	6 . 最初と最後の頁 9779~9788
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssuschemeng.1c02180	
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	

	4.巻
Li Hong、Mumtaz Muhammad、Isono Takuya、Satoh Toshifumi、Chen Wen-Chang、Borsali Redouane	54
2 . 論文標題 Self-assembly of carbohydrate-based block copolymer systems: glyconanoparticles and highly	5 . 発行年 2022年
nanostructured thin films	
3.维瑟名 Polymer Journal	6 . 最初と最後の貝 455~464
	 本きの右無
10.1038/s41428-021-00604-w	自認の有無有
オープンアクセス	国際共著 該当する
カー フンプラン てんてはない、 欠はオーランプランと大が 回転	
1.著者名 Isono Takuya、Komaki Ryoya、Lee Chaehun、Kawakami Nao、Ree Brian J.、Watanabe Kodai、Yoshida Kohei、Mamiya Hiroaki、Yamamoto Takuya、Borsali Redouane、Tajima Kenji、Satoh Toshifumi	4.巻 3
2 . 論文標題 Rapid access to discrete and monodisperse block co-oligomers from sugar and terpenoid toward ultrasmall periodic nanostructures	5 . 発行年 2020年
3.雑誌名 Communications Chemistry	6.最初と最後の頁 135
	本誌の右冊
10.1038/s42004-020-00385-y	有
オープンアクセス	国際共著 該当まる
1.著者名 Chiang Yun Chi、Hung Chih Chien、Lin Yan Cheng、Chiu Yu Cheng、Isono Takuya、Satoh Toshifumi、Chen Wen Chang	4.巻 <sup>32</sup>
2.論文標題 High Performance Nonvolatile Organic Photonic Transistor Memory Devices using Conjugated Rod- Coil Materials as a Floating Gate	5 . 発行年 2020年
3.雑誌名 Advanced Materials	6.最初と最後の頁 2002638
	本はの左仰
 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)   10.1002/adma.202002638	 査読の有無 有
	査読の有無 有 国際共著 該当する
掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子) 10.1002/adma.202002638 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1.著者名 Chuang Tsung-Han、Chiang Yun-Chi、Hsieh Hui-Ching、Isono Takuya、Huang Chao-Wei、Borsali	査読の有無 有 国際共著 該当する 4.巻 12
掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子) 10.1002/adma.202002638 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1.著者名 Chuang Tsung-Han、Chiang Yun-Chi、Hsieh Hui-Ching、Isono Takuya、Huang Chao-Wei、Borsali Redouane、Satoh Toshifumi、Chen Wen-Chang 2.論文標題	査読の有無 有 国際共著 該当する 4.巻 12 5.発行年
掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子) 10.1002/adma.202002638 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1.著者名 Chuang Tsung-Han、Chiang Yun-Chi、Hsieh Hui-Ching、Isono Takuya、Huang Chao-Wei、Borsali Redouane、Satoh Toshifumi、Chen Wen-Chang 2.論文標題 Nanostructure- and Orientation-Controlled Resistive Memory Behaviors of Carbohydrate-block- Polystyrene with Different Molecular Weights via Solvent Annealing	査読の有無 有 国際共著 該当する 4.巻 12 5.発行年 2020年
掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子) 10.1002/adma.202002638         オープンアクセス         オープンアクセス         1.著者名         Chuang Tsung-Han、Chiang Yun-Chi、Hsieh Hui-Ching、Isono Takuya、Huang Chao-Wei、Borsali Redouane、Satoh Toshifumi、Chen Wen-Chang         2.論文標題         Nanostructure- and Orientation-Controlled Resistive Memory Behaviors of Carbohydrate-block- Polystyrene with Different Molecular Weights via Solvent Annealing         3.雑誌名         ACS Applied Materials & Interfaces	査読の有無 有 国際共著 該当する 4 . 巻 12 5 . 発行年 2020年 6 . 最初と最後の頁 23217~23224
掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子) 10.1002/adma.202002638         オープンアクセス         オープンアクセス         1.著者名         Chuang Tsung-Han, Chiang Yun-Chi, Hsieh Hui-Ching, Isono Takuya, Huang Chao-Wei, Borsali Redouane, Satoh Toshifumi, Chen Wen-Chang         2.論文標題         Nanostructure- and Orientation-Controlled Resistive Memory Behaviors of Carbohydrate-block- Polystyrene with Different Molecular Weights via Solvent Annealing         3.雑誌名         ACS Applied Materials & Interfaces         掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子)         10.1021/acsami.0c04551	査読の有無 有 国際共著 該当する 4.巻 12 5.発行年 2020年 6.最初と最後の頁 23217~23224 査読の有無 有
掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子) 10.1002/adma.202002638         オープンアクセス オープンアクセス         オープンアクセス         1.著者名 Chuang Tsung-Han, Chiang Yun-Chi, Hsieh Hui-Ching, Isono Takuya, Huang Chao-Wei, Borsali Redouane, Satoh Toshifumi, Chen Wen-Chang         2.論文標題 Nanostructure- and Orientation-Controlled Resistive Memory Behaviors of Carbohydrate-block- Polystyrene with Different Molecular Weights via Solvent Annealing         3.雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces         掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子) 10.1021/acsami.0c04551         オープンアクセス	査読の有無 有 国際共著 該当する 4 . 巻 12 5 . 発行年 2020年 6 . 最初と最後の頁 23217~23224 査読の有無 有 国際共著

1 英学夕	4 类
· 石白石   · · 本日································	4. 登
Isono lakuya, Nakahira Saki, Hsieh Hui-Ching, Katsuhara Satoshi, Mamiya Hiroaki, Yamamoto	53
Takuya、Chen Wen-Chang、Borsali Redouane、Tajima Kenji、Satoh Toshifumi	
2. 論文標題	5 . 発行年
Carbohydrates as Hard Segments for Sustainable Elastomers: Carbohydrates Direct the Self-	2020年
Assembly and Mechanical Properties of Fully Bio-Based Block Copolymers	
3. 雑誌名	6 最初と最後の百
Macromolecules	5408 ~ 5417
macromorecures	5400 5417
	木詰の左無
授戦調入UDUT(テンダルイノンエント部別丁)	直 前 の 有 無 <u>・</u>
10.1021/acs.macromol.0c00611	有
オーフンアクセス	国際共者
オーブンアクセスではない、又はオーブンアクセスが困難	該当する
1.著者名	4.巻
Mumtaz Muhammad, Takagi Yasuko, Mamiya Hiroaki, Taiima Kenii, Bouilhac Cecile, Isono Takuva.	134
Satoh Toshifumi, Borsali Redouane	
	5 圣行任
2 · m大师应 Sweet Diversis poly(stary)and syide) h oligooogeneride block conclumet systems. Toward syk 4 pr	
sweet Furining pory(propytene oxide)-b-origosaccharide brock coporymet systems. Toward sub-4 nm	2020年
thin-film hanopattern resolution	
3.維誌名	6. 最初と最後の貝
European Polymer Journal	109831 ~ 109831
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1016/j.eurpolymj.2020.109831	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	該当する
〔学会発表〕 計20件(うち招待講演 6件(うち国際学会 5件)	
Takuya Tsono	
2. 発表標題	
Oligosaccharides as Hard Segments for Bio-Based Elastomers	
3.学会等名	
JTBPS2021(招待講演)(国際学会)	
4. 発表年	
2021年	
1 ※主孝夕	
такиуа твопо	
2.発表標題	
Oligosaccharide-based Block Copolymers: Synthesis, Self-Assembly, and Applications	
3 . 学会等名	

APSMR2021(招待講演)(国際学会)

Takuya Isono

## 2.発表標題

Designing Bio-based Elastomers by Installing Oligosaccharide Segments

3 . 学会等名

2022 International Conference on Modern Challenges in Polymer Science and Technology(招待講演)(国際学会)

## 4 . 発表年

2022年

1.発表者名 Takuya Isono

2.発表標題

Post-Polymerization Modification of PS-b-PMMA: A Strategy for Fine-Tuning the Microphase-Separated Nanostructures

3 . 学会等名

MNC2021(招待講演)(国際学会)

4.発表年 2021年

1.発表者名

勝原哲・髙木靖子・砂川直輝・五十嵐圭日子・北岡本光・山本拓矢・磯野拓也・田島健次・佐藤敏文

2.発表標題

セロオリゴ糖誘導体を一成分とする ABA 型トリブロック共重合体の合成とミクロ相分離挙動

3 . 学会等名

第70回高分子学会年次大会

4.発表年 2021年

1.発表者名

西村大輝・勝原哲・李采訓・Brian J Ree・山本拓矢・田島健次・磯野拓也・佐藤敏文

2.発表標題

糖鎖 - 無機ハイブリッドブロック共重合体による 5 nm 周期のミクロ相分離構造構築

3 . 学会等名

第70回高分子学会年次大会

李采訓・Brian J. Ree・Kai Chen・小牧凌也・勝原哲・磯野拓也・山本拓矢・田島健次・Hsin-Lung Chen・佐藤敏文

## 2.発表標題

Fabrication of Ultrasmall Network Structure from Sugar-Terpenoid Hybrid Materials

3 . 学会等名

第70回高分子学会年次大会

4.発表年 2021年

1.発表者名

西村大輝・勝原哲・李采訓・Brian J Ree・山本拓矢・田島健次・磯野拓也・佐藤敏文

2.発表標題

オリゴ糖と無機高分子からなるブロック共重合体のミクロ相分離挙動

3 . 学会等名

日本化学会北海道支部2021年夏季研究発表会

4.発表年 2021年

## 1.発表者名

李采訓・Brian J. Ree・Kai Chen・小牧凌也・勝原哲・磯野拓也・山本拓矢・田島健次・Hsin-Lung Chen・佐藤敏文

2 . 発表標題

糖-テルペノイド複合体による超微細ミクロ相分離構造の構築

3 . 学会等名

日本化学会北海道支部2021年夏季研究発表会

4.発表年 2021年

1.発表者名

西村大輝、山本拓矢、田島健次、佐藤敏文、磯野拓也

#### 2.発表標題

ポリジメチルシロキサンとオリゴ糖からなる単分散ブロック共重合体の合成とミクロ相分離挙動解析

#### 3 . 学会等名

2021年度 北海道高分子若手研究会

勝原哲・髙木靖子・砂川直輝・五十嵐圭日子・北岡本光・山本拓矢・磯野拓也・田島健次・佐藤敏文

## 2.発表標題

セルローストリアセテート含有 ABA 型トリブロック共重合体の合成と力学特性

3 . 学会等名

第28回セルロース学会年次大会

4.発表年 2021年

1.発表者名

西村大輝 ・Brian J. Ree・山本拓矢 ・田島健次 ・磯野拓也 ・佐藤敏文

2.発表標題

ポリジメチルシロキサンとオリゴ糖からなる単分散ブロック共重合体の合成と自己組織化

3.学会等名

第11回CSJ化学フェスタ

4.発表年 2021年

## 1.発表者名

李采訓・Brian J. Ree・Kai Chen・小牧凌也・勝原哲・磯野拓也・山本拓矢・田島健次・Hsin-Lung Chen・佐藤敏文

2.発表標題

Construction of Ultrafine Microphase-separated Structure by Sugar-Terpenoid Hybrid Materials

3 . 学会等名

Molecular Chirality 2021

4.発表年 2021年

1.発表者名

西村大輝、勝原哲、李采訓、Brian J. Ree、磯野拓也、山本拓矢、田島健次、佐藤敏文

#### 2.発表標題

無機高分子と糖鎖からなるブロック共重合体を用いた超微細ナノ構造体の構築

#### 3 . 学会等名

第70回高分子学会年次大会

西村大輝、勝原哲、李采訓、田島健次、磯野拓也、佐藤敏文

2 . 発表標題

無機-糖鎖ハイブリッド材料を用いた超微細三次元ナノ構造体の形成

3.学会等名2021年度 第56回北海道支部研究発表会

4.発表年 2022年

発表者名
 西村大輝・勝原哲・李采訓・藤原魁佑・磯野拓也・山本拓矢・田島健次・佐藤敏文

2.発表標題

ポリジメチルシロキサンとオリゴ糖からなるトリブロック共重合体の合成とミクロ相分離構造解析

3 . 学会等名

第10回CSJ化学フェスタ2020

4.発表年 2020年

1.発表者名

李 采訓・小牧凌也 · Brian J. Ree · 磯野拓也 · 山本 拓矢・田島健次・佐藤敏文

2.発表標題

糖鎖 含有単分散ブロックコオリゴマーによる 超微細ミクロ相分離 構造の発現

3.学会等名

第10回CSJ化学フェスタ2020

4.発表年 2020年

1.発表者名

李 采訓・ 小牧 凌也・ 勝原 哲・ Brain J. Ree ・ 磯野 拓也・ 山本 拓矢・ 田島 健次・ 佐藤 敏文

2.発表標題

超微細 ミクロ相分離構造を実現する 糖鎖含有 単分散ブロックコオリゴマーの合成

3 . 学会等名

第69回高分子討論会

4 . 発表年

2020年

勝原 哲 ・ 磯野 拓也 ・ 山本 拓矢・ 田島 健次・ 佐藤 敏文

## 2.発表標題

シングルナノ スケールでのミクロ相分離を実現するオリゴ糖鎖含有メタロポリマ 一の合成

3.学会等名 第69回高分子討論会

4 . 発表年 2020年

1.発表者名 磯野拓也

2.発表標題

糖鎖含有ブロック共重合体の合成、自己組織化、応用

3 . 学会等名

2020年繊維学会秋季研究発表会(招待講演)

4.発表年 2020年

## 1.発表者名

李采 訓・ Brian J. Ree・ Kai Chen・小牧凌也 ・勝原 哲 ・磯野拓也 ・山本拓矢・田島健次・ Hsin-Lung Chen・佐藤敏文

2.発表標題

糖トコフェロール複合体による超微細三次元ネットワーク構造の構築

3 . 学会等名

化学系学協会北海道支部2021年冬季研究発表会

4.発表年 2021年

1.発表者名

西村大輝・勝原哲・李采訓・藤原魁佑・Brian J Ree・磯野拓也・山本拓矢・田島健次・佐藤敏文

#### 2.発表標題

オリゴ糖とオリゴジメチルシロキサンを原料としたブロックコオリゴマーの合成と自己組織化

3 . 学会等名

化学系学協会北海道支部2021年冬季研究発表会

西村大輝、田島健次、磯野拓也、佐藤敏文

2.発表標題

糖鎖ー無機単分散ブロック共重合体の合成と自己組織化

3.学会等名第71回高分子学会年次大会

4 . 発表年

2022年

1.発表者名 西村大輝、田島健次、磯野拓也、佐藤敏文

2.発表標題

無機高分子とオリゴ糖からなる単分散ブロック共重合体の合成とミクロ相分離構造の解析

3.学会等名

第71回高分子学会年次大会

4.発表年 2022年

1.発表者名
 西村大輝、田島健次、佐藤敏文、磯野拓也

2.発表標題

無機高分子とオリゴ糖からなる単分散ブロック共重合体の合成と自己組織化

3.学会等名

日本化学会北海道支部2022年夏季研究発表会

4.発表年 2022年

-----

1.発表者名
 西村大輝、田島健次、佐藤敏文、磯野拓也

2.発表標題

無機高分子とオリゴ糖からなる単分散ブロック共重合体の合成とミクロ相分離挙動

3.学会等名

第71回高分子討論会

4.発表年 2022年

西村大輝、Hsin-Lung Chen、Li Feng、山本拓矢、田島健次、佐藤敏文、磯野拓也

# 2.発表標題

かご型シルセスキオキサンとオリゴ糖からなる単分散ブロック共重合体

3.学会等名2022年度 第57回北海道支部研究発表会

4.発表年 2023年

1.発表者名 磯野拓也

2.発表標題

糖鎖導入を鍵としたバイオベース高分子材料の開発

3 . 学会等名

日本接着学会東北・北海道支部講演会 2022(招待講演)

4.発表年 2022年

## 1.発表者名

T. Nishimura, S. Katsuhara, C. Lee, F. Li, B.J. Ree, R. Borsali, T. Yamamoto, K. Tajima, T. Satoh, T. Isono

## 2.発表標題

Fabrication of ultrafine nanostructures using inorganic-sugar hybrid block copolymers

## 3 . 学会等名

AsiaNANO 2022(国際学会)

4 . 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6.研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
	佐藤 敏文	北海道大学・工学研究院・教授	
研究分担者	(Satoh Toshifumi)		
	(80291235)	(10101)	

## 7.科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

## 8.本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関							
フランス	CERMAV-CNRS							
その他の国・地域	国立清華大学(台湾)							