

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ナノ構造工学に向けたシルセスキオキサン含有オリゴマーの開発
Title(English)	Development of Silsesquioxane-containing Oligomers for Nanostructure Engineering
著者(和文)	王 磊
Author(English)	Lei Wang
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9619号, 授与年月日:2014年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:早川 晃鏡,柿本 雅明,石曾根 隆,戸木田 雅利,道信 剛志
Citation(English)	Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9619号, Conferred date:2014/9/25, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： 有機・高分子物質 専攻
Department of

申請学位（専攻分 博士
野）： Doctor of (工学)

Academic Degree Requested

学生氏名： 王 磊
Student's Name

指導教員（主）： 早川 晃鏡
Academic Advisor(main)

指導教員（副）：
Academic Advisor(sub)

要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は「Development of Silsesquioxane-containing Oligomers for Nanostructure Engineering」【ナノ構造工学に向けたシルセスキオキサン含有オリゴマーの開発】と題し、英語にて書かれており、以下の 5 章から構成されている。

第 1 章「Introduction」【緒言】では、高分子の自己組織化現象とポリマー相の選択的な分解除去を利用し、微細な凹凸構造を形成させる自己組織化リソグラフィ技術について概説している。その中で、ポリマー構造の長距離にわたる秩序構造形成を行う誘導自己組織化技術、配向制御技術、および材料に求められる要求特性について紹介し、本研究で取り上げるシルセスキオキサンを含有する自己組織化オリゴマーの材料設計指針について述べている。

第 2 章「Double-Decker Silsesquioxane (DDSQ)-containing Oligomers: Syntheses and Self-assembled Structures」【ダブルデッカー型シルセスキオキサン含有オリゴマー：合成と自己組織化構造】では、ダブルデッカー型シルセスキオキサン (DDSQ) の両末端にある 4 個のヒドロシル基に、末端にアルケンを有するポリスチレン (PS)、ポリエチレングリコール (PEG)、及び 3 本のステアシル基を有する芳香族エステル化合物 (C18-3A) をそれぞれヒドロシル化により導入したオリゴマー (DDSQ-PS、DDSQ-PEG、DDSQ-C18-3A) を合成し、バルク試料の相分離構造について透過型電子顕微鏡観察、および小角・広角 X 線構造解析により調べている。DDSQ-PEG と DDSQ-C18-3A でのみ相分離が起こり、そのうち DDSQ-C18-3A においてより明確で特異的な層状構造が形成されることを明らかにしている。

第 3 章「Alkylated Cage Silsesquioxane Forming a Long-Range Straight Ordered Hierarchical Lamellar Nanostructure」【直線性長距離秩序型階層的層状ナノ構造を形成するアルキル化かご型シルセスキオキサン】では、DDSQ よりも安価で汎用性の高さが期待されるかご型シルセスキオキサン (POSS) を取り上げ、第 2 章で自己組織化構造形成に有効に作用した C18-3A との組み合わせで得られる自己組織化オリゴマー (POSS-C18-3A) を合成し、熱的性質、自己組織化構造について調べている。POSS-C18-3A の相転移温度に基づいた熱処理を適切に行うことにより、2 分子の POSS が組織化し恒等周期長 5.3 nm の直線性の高い層状構造が形成されていることを明らかにしている。

第 4 章「Alkylated Cage Silsesquioxanes: A comprehensive Study of Thermal Properties and Self-assembled Structures」【アルキル化かご型シルセスキオキサン：熱的性質と自己組織化構造に関する包括的研究】では、第 3 章で合成した POSS-C18-3A の誘導体として、新たに長さの異なるアルキル鎖、および置換本数の異なるステアシル基を導入した 5 種類の POSS 誘導体オリゴマーを合成し、系統的に熱的性質と自己組織化構造について調べ、熱処理による組織化の過程、および恒等周期長に及ぼす影響を明らかにしている。ヘキシル基を導入したオリゴマー (POSS-C6-3A) が、本章で合成した 5 種類の誘導体の中で最小の周期長となる 3.4 nm の層状構造が形成されることを明らかにし、また、アルキル鎖が短くなり置換本数が少なくなるほど恒等周期長が減少すること、およびそれらの 2 因子により周期長が任意に制御できることを結論している。

第 5 章では、「General Conclusion」【総括】では、本研究の結果を総括するとともに、今後の展望について述べている。

これを要するに、本論文はシルセスキオキサン含有オリゴマーの自己組織化により形成されるナノ構造を利用する自己組織化リソグラフィ用材料を開発した研究であり、工学上ならびに工業上貢献するところが大きい。よって本論文は博士（工学）の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 :
Department of 有機・高分子物質 専攻

申請学位 (専攻分 博士
野) : Doctor of (工学)

Academic Degree Requested

学生氏名 : 王 磊
Student's Name

指導教員 (主) : 早川 晃鏡
Academic Advisor(main)

指導教員 (副) :
Academic Advisor(sub)

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

In this thesis, my research focuses on the synthesis, characterization and the self-assembly behaviors of silsesquioxane-containing giant molecules targeting for sub-10 nm fabricating materials.

In chapter 2, polystyrene, poly(ethylene glycol), C18-3A were incorporated into a new type of silsesquioxane, namely, DDSQ. However, the lack of highly ordered peaks in the SAXS result suggest there is no well-defined periodic structure exists. However, hierarchical lamellar structure with sublayers could be easily observed from TEM images of alkylated DDSQs.

In chapter 3, POSS-C18-3A was synthesized and its self-assembled structure was investigated. It was found that the intermolecular interaction of long alkyl chains of POSS-C18-3A could be manipulated to form a long-range straight ordered lamellar structure with a periodicity of ~ 5 nm. Moreover, the formation of a long-range straight structure with sharp interfacial boundaries, which is difficult to achieve with diblock copolymers, is importance to developing applications of self-assembled nanostructures.

In chapter 4, mono-substituted polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSSs) with aliphatic chains were synthesized and self-assembled structures were investigated. The effects of the alkyl chains length and branching on the thermally self-assembling behaviors of these POSSs were examined. Long-range straight ordered lamellar structure with sharp boundaries could be formed in the samples of alkylated cage silsesquioxanes. Furthermore, this research demonstrates an approach to precisely control the feature size at nanometer scale by carefully tuning alkyl chain length and branching number.

In summary, a set of silsesquioxane-containing giant molecules was synthesized and their self-assembled structures were investigated. Results indicate that giant molecules provide a versatile approach to fabricate long-range straight order lamellar structure. Moreover, by carefully tuning the parameter of the molecular design, the feature sizes of self-assembled nanostructure could be precisely controlled. The formation of such a long-range ordered lamellar structure with sharp interfacial boundaries is thought to be important in the technological application