

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	三脚型トリプチセン誘導体を用いたナノスケール熱輸送の研究
Title(English)	
著者(和文)	今泉孝規
Author(English)	Takaki Imaizumi
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京科学大学, 報告番号:甲第305号, 授与年月日:2025年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:福島 孝典,大塚 英幸,中島 裕美子,石毛 亮平,庄子 良晃
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Institute of Science Tokyo, Report number:甲第305号, Conferred date:2025/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

論文題目：三脚型トリプチセン誘導体を用いたナノスケール熱輸送の研究

近年、半導体デバイスの微細化と高性能化に伴い、ナノスケールにおける界面熱制御技術が一層重要になっている。これに関連して、本質的に熱伝導性が低い、物質設計自由度が大きく、低コストで作製可能な有機材料への関心が高まりつつある。しかし、有機物質は官能基、化学結合、分子間力、集合構造の様式など、多種多様な要素を考慮する必要があり、その複雑さのために熱輸送に関する理解がほとんど進んでいないのが現状である。この課題に取り組むためには集合構造が明確な物質を熱物性の測定対象として用いることが重要であると考えた。所属研究室では、3枚の芳香環で構成されたトリプチセン骨格に長鎖アルキル基を導入した分子が、基板上で2次元入れ子状ヘキサゴナル構造を形成し、1次元方向にその構造が積層することが見いだされている。また3つのチオール基を導入した三脚型トリプチセン分子が、金基板上で高密度かつ高い配向性を有する自己組織化単分子膜 (SAM) を形成することをこれまでに報告している。このような背景のもと、本研究では種々の化学修飾に対して集合構造を予測可能な三脚型トリプチセンを基盤とする分子を開発し、構造と熱輸送の相関を系統的かつ詳細に調べた。本論文は全五章から構成されている。

第一章「序論」では、ナノスケールにおける熱制御の重要性を述べるとともに、本研究で用いた熱輸送特性の評価手法である時間領域サーモリフレクタンス (TDTR) 法と三脚型トリプチセン誘導体の性質について概説し、本研究の目的と意義について述べた。

第二章「三脚型トリプチセンが形成する高配向多層分子膜の熱伝導挙動」では、長鎖アルキル基を導入した三脚型トリプチセンが基板上で形成する高配向・高密度ナノ薄膜に対して、薄膜の面外方向の熱伝導率を TDTR 法により評価した結果について述べた。有機-無機異種固体材料間の界面熱抵抗の評価を通じて、分子が固体基板に物理吸着する場合には、大きな熱抵抗が生じることを見いだした。上記の検討により、有機ナノ薄膜の熱輸送特性の評価に関して TDTR 法の有効性を実証した。

第三章「種々の三脚型トリプチセン単分子膜を用いた金/水界面熱抵抗」では、固体-液体界面熱抵抗における SAM の効果を熱伝導メカニズムの観点から厳密に示すことを目的に、種々の官能基を導入した三脚型トリプチセン SAM を構築し、金/SAM/水界面熱抵抗を調べた結果について述べた。X線光電子分光法および原子間力顕微鏡による SAM 表面の観察結果から、作製した SAM は、表面官能基の種類に依らず、同様の吸着密度を有することを明らかにした。この結果は、各種表面官能基が金/SAM/水界面熱抵抗に与える影響を直接比較検討できることを示している。接触角測定および TDTR 測定の結果、親水性表面官能基を有する SAM は界面熱抵抗を低下させるものの、分子長が長くなると、SAM 分子自体の熱抵抗の寄与も無視できなくなると考察した。さらに共同研究により平衡および非平衡分子動力学計算を行い、(i) 水と表面官能基の親和性、(ii) SAM の構造、(iii) 界面を形成する物質間の原子・分子振動のマッチングの三つの観点から実験結果をより詳細に議論した。その結果、水と強く相互作用し、かつ長さが短い表面官能基を持つ分子は、界面熱抵抗を大きく低減させることを明らかにした。この知見に基づき、トリプチセンのような足場分子を用いて親水性の短い官能基を固体表面に高密度に集積した SAM ならば、高い熱伝導性を示す界面熱材料になり得ると結論づけた。

第四章「三脚型トリプチセン誘導体の自己組織化単分子膜から成長させたポリマーブラシの熱輸送特性」では、三脚型トリプチセンを重合開始剤として金基板表面に表面ポリマーブラシ膜を構築し、薄膜面外方向の熱伝導率を TDTR 法により評価した結果について述べた。三脚型トリプチセンの橋

頭位に原子移動ラジカル重合 (ATRP) が可能な官能基を導入し、浸漬法によって金基板上に SAM を形成した後、高圧下で ATRP を行うことで、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) ポリマーブラシを合成した。TDTR 法で評価した薄膜面外方向の熱伝導率は、スピコートで作製した PMMA 薄膜よりおよそ 20% 高い値を示した。PMMA ポリマーブラシ膜のグラフト密度は、通常の重合開始剤を用いた場合とほぼ同等であることを実験的に示し、ポリマーの集合状態に関して議論した。さらなる熱伝導性の向上を目指し、高分子鎖間に水素結合の形成が可能なポリアクリルアミド (PAAm) を用いたポリマーブラシの作製についても検討した。PAAm スピコート膜の熱伝導率が PMMA より 2 倍高いことを実験的に示し、水素結合を有する PAAm の系では熱伝導率が大幅に向上する可能性を見いだした。

第五章「総括」では、本研究で得られた結果について総括した。本研究は構造明確な集合体を与える分子システムと精密な熱輸送計測技術を利用することで、未だ理解が進んでいない有機物質のナノスケール熱輸送の一端を明らかにしたものであり、この分野の発展に大きく寄与するものである。