

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)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位(専攻分野)： 博士 (工学) Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名： Student's Name	今泉 孝規		審査員主査： Chief Examiner 福島 孝典 教授

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

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る、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ブ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次元入れ子状へ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ブチセン分子が、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ブ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フレクタンズ(TDTR)法と三脚型トリブ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「三脚型トリブ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ブ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「種々の三脚型トリブ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ブチセン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、トリブ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「三脚型トリブ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、三脚型トリブ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。三脚型トリブ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、通常の場合と同様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。

備考：論文要旨は、和文2000字と英文300語を1部ずつ提出するか、もしくは英文800語を1部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東京科学大学リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Science Tokyo Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	今泉 孝規		審査員主査： Chief Examiner	福島 孝典 教授	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

In recent years, as semiconductor devices have become more miniaturized and higher-performing, interface thermal management technology at the nanoscale has become increasingly important. In relation to this need for thermal management, there is a growing interest in organic materials that have low thermal conductivity while offering a high degree of freedom in material design and also are low-cost in their manufacture. To achieve thermal management using organic and polymeric materials, it is necessary to understand heat transport in such materials and obtain material design guidelines. However, organic materials contain a wide variety of elements, such as functional groups, chemical bonds, intermolecular forces, and assembled structures, and this complexity makes it difficult to understand heat transport in organic materials. To address this issue, in the present thesis, the author developed tripodal triptycene derivatives which form predictable assembled structures even upon chemical modification, and using these materials, the relationships between structure and heat transport have been investigated systematically and in detail.

The thermal conductivity of highly oriented tripodal triptycenes functionalized with long alkyl chains was evaluated using the time-domain thermoreflectance (TDTR) method (Chapter 2). The author demonstrates that the TDTR method is effective for evaluating the heat transport properties of organic thin films. Self-assembled monolayers (SAMs) of tripodal triptycenes with various surface functional groups were prepared, and their thermal resistance at water/SAM/Au interface was investigated (Chapter 3). The author has clarified that interfacial thermal resistance can be greatly reduced by using surface functional groups that strongly interact with water molecules and are short in length. A surface polymer brush film was formed using a tripodal triptycene as a polymerization initiator, and the thermal conductivity in the out-of-plane direction of the thin film was evaluated using the TDTR method (Chapter 4). The results suggest that surface polymer brushes made from polyacrylamide (PAAm), which can form hydrogen bonds between polymer chains, have the potential to exhibit high thermal conductivity.

In summary, in this thesis, the author has uncovered aspects of nanoscale heat transport in organic materials, which are still not well understood, using molecular systems that give rise to well-defined assembled structures along with precise heat transport measurement techniques.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東京科学大学リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Science Tokyo Research Repository Website (T2R2).