

氏 名	マ セイカン
学位(専攻分野)	馬 成 煥
学 位 記 番 号	博 士 (工 学)
学位授与の日付	博 甲 第 2 9 2 号
学位授与の要件	平成 15 年 3 月 25 日
研 究 科 ・ 専 攻	学位規程第 3 条第 3 項該当
学 位 論 文 題 目	工芸科学研究科 機能科学専攻
	Nano-structured Materials From Poly(organosilsesquioxane)s
	(主査)
審 査 委 員	教 授 木村 良晴
	教 授 堤 直人
	教 授 塚原 安久
	助教授 宮本 真敏

論文内容の要旨

ポリシルセスキオキサン (PSQ) は耐熱性、表面硬度、電気絶縁性など優れた特性を有しており、電気・電子材料として注目されてきた。PSQ の研究の歴史は古く、過去に様々な合成・構造研究が行われてきたが、その構造制御・収率の面で問題を抱えており、実用化が阻まれてきた。一方、現在ナノスケールで精密に制御された材料や素子を作り出し、新しい機能材料を設計する試みが盛んになってきた。本論文は、PSQ のナノ構造体を創出すると共にその機能と性能について検討を加えたものである。その内容は、研究の位置づけを述べた序章と 4 章からなる。

第 1 章は、フェニルトリクロロシラン (TCP) の加水分解物を直接脱水縮合することによりラダー型ポリ (フェニルシルセスキオキサン) (PPSQ) を合成する方法を述べている。まず、TCP のトルエン溶液を冷水中に加えて TCP の加水分解を行うことにより、水層中にフェニルシラントリオール (PST) を生成させた後、相間移動触媒を加えてトルエンと還流することにより PST の縮合を行い、PPSQ をトルエン層から得ることに成功した。得られた PPSQ を IR、 ^1H NMR、 ^{29}Si NMR により分析した結果、完全なラダー構造ではなく分岐を有していることが明らかとなった。この縮合では水層中の PST に相間移動触媒が作用し、トルエン層に PST を移動させ、トルエン層中で縮合を生じると考えられる。また縮合により再生された相間移動触媒は水層に戻り循環利用される。

第 2 章は、TCP の加水分解物の直接乳化重合による PPSQ ナノ粒子の調製に関する。TCP の加水分解により水層中にその加水分解物を生成させ、続いて乳化重縮合を行うことにより単分散の球状 PPSQ ナノ粒子を調製することに成功した。得られた微粒子の球径は 30 - 110 nm であり、加水分解物水溶液に添加する乳化剤量により制御される。得られたナノ粒子状 PPSQ は低分子量のオリゴマーであり、シラノール基を多く含んでおりその特性を利用した種々の機能性材料への応用が期待される。

第 3 章は、TCP とメチルトリクロロシラン (TCM) の共加水分解物の乳化重縮合によるポリ (フェニル/メチルシルセスキオキサン) (PPMSQ) 微粒子の合成に関する。TCP と TCM の共加水分解物を水層に形成させ、続いて乳化重縮合を行うことにより PPMSQ ナノ粒子を得た。この微粒子のサイズは、共加水分解物の濃度及び乳化剤量により 30 - 250 nm の球径に精度良く制御される。また、PPMSQ 微粒子は、TCM 加水分解物の反応性が高いため架橋密度が高くなり、安定性に優れている。共加水分解物の ^1H NMR 解析の結果、TCP と TCM の初期加水分解物は共縮合してオリゴマーを生成すること、また、このオリゴマーはシラノール基を多く含んでいることが示され、オリゴマー間の縮合により、PPMSQ ナノ粒子

が生成したと考えられる。

第4章は、PSQ ナノ薄膜の形成について検討している。TCP 単独及び TCP/TCM 混合物の加水分解物を水層に形成させ、浸漬法及び電気泳動法によりシリコンウェハー基板上に PPSQ、PPMSQ の薄膜を形成させることに成功した。形成される薄膜は網状構造を有しているが、その形態および厚み(5 – 100 nm)は、浸漬時間と印加電圧により制御できる。薄膜化した PPSQ はシラノール基を多く含んでいるが、PPMSQ は架橋密度が高く熱安定性に優れている。形成された薄膜は熱処理によりシラノール基間の脱水縮合が促進されるが大きな形態変化を生じない。

論文審査の結果の要旨

ポリシルセスキオキサンは $[R-SiO_{1.5}]_n$ の一般式で示される構造を有する物質であり、置換基としては、フェニル、メチル基が最も一般的である。これらはトリクロロシランもしくはトリアルコキシシランを原料とする加水分解重合により合成されるが、これまで構造制御が困難であった。申請者は、トリクロロシランの加水分解物が水溶液中に形成されることに着目して、水溶液中からポリシルセスキオキサンを直接得る方法を開拓した。そしてポリシルセスキオキサンのナノ構造体を創出すると共にその機能と性能について検討を加えた。具体的には、(1) フェニルトリクロロシラン (TCP) の加水分解物の直接脱水縮合によるラダー型ポリ(フェニルシルセスキオキサン) (PPSQ) の合成、(2) 同加水分解物の乳化重合による PPSQ ナノ粒子の調製、(3) TCP とメチルトリクロロシラン (TCM) の共加水分解物の乳化重縮合によるポリ(フェニル/メチルシルセスキオキサン) (PPMSQ) 微粒子の合成、(4) 電気泳動法によるポリシルセスキオキサン薄膜の形成について顕著な成果を得ている。

このように本論文はポリシルセスキオキサンのナノテクノロジーへの展開に関する新しい取り組みを提案するものであり、ポリシルセスキオキサンの応用を目指した基礎技術として高く評価される。本論文の内容は申請者を筆頭著者とする次の4報に報告されている。

公表論文

- 1) 馬成煥・木村良晴：相間移動触媒触媒によるポリフェニルシルセスキオキサンの合成：高分子論文集 Vol. 58, No. 7, pp. 319 – 325 (Jul., 2001)
- 2) C. G. Ma, Y. Kimura ; Preparation of Nano-Particles of Poly(phenylsilsesquioxane)s by Emulsion Polycondensation of Phenylsilanetriol Formed in Aqueous Solution: *Polymer Journal*, Vol. 34, No. 9, 709 – 713 (2002)
- 3) C. G. Ma, I. Taniguchi, M. Miyamoto, Y. Kimura ; Formation of Stable Nanoparticles of Poly(phenyl/methylsilsesquioxane) in Aqueous Solution : *Polymer Journal*, Vol. 35, No. 3, 1 – 6 (2003)
- 4) C. G. Ma, I. Taniguchi, M. Miyamoto, Y. Kimura ; Surface Deposition of Thin Films of Poly(sil-sesquioxane)s Promoted by Electrophoresis; *Polymer Journal*, submitted