

氏名	ぐえん はい たん NGUYEN HAI THANH
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第907号
学位授与の日付	平成31年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 生命物質科学専攻
学位論文題目	Polymeric Molecular Coatings for Oxidation Resistance Property of Metal Surfaces (金属表面へ酸化耐性を付与するための高分子による分子被覆)
審査委員	(主査)教授 中 建介 教授 箕田雅彦 教授 今野 勉 京都工芸繊維大学 名誉教授 塚原安久

論文内容の要旨

銅やニッケルは電気伝導性や熱伝導性が高く、また加工がしやすく低コストであることから、様々な電子材料用途に幅広く用いられている。しかしそれらの金属の表面は、空気中の酸素と容易に反応することにより表面に酸化被膜を形成することが知られている。この酸化被膜は電気抵抗が極めて大きいことから、接点など他の材料との界面における導電率の低下が課題であった。従来の酸化抑制対策として防錆剤や金属メッキ処理などが用いられてきたが、前者はその膜厚のため表面導電性が著しく低下し、また後者はコストが高いことから、表面導電性を低下させることのない実用的な酸化抑制技術の開発が求められていた。近年、銅表面における酸化に対する解決策として、チオール基を末端に有する高分子化合物による銅表面への分子被覆技術が開発された。この技術は、銅と親和性の高いチオール基を有する高分子溶液に銅を浸漬するのみで表面に高分子の分子被覆を行い、表面導電性を維持しつつ酸化耐性を付与することができる画期的な手法である。そこで、この簡便な手法の汎用化ならびに機能化が強く望まれている。

本論文では、チオール基が有する様々な金属との高い親和性および、高分子が有する分子構造の自由度に着目し、高分子の分子被覆技術を発展させることによる汎用化と機能化について述べたものである。本論文は第1章の緒言、第2章、第3章の高分子分子被覆技術の発展による汎用化と機能化に関する研究ならびに第4章の結論から構成されている。緒言では各種金属の特性および用途、酸化のメカニズムならびに各種酸化防止技術、各種表面解析技術について紹介し、それらを元に高分子分子被覆技術の発展による汎用化と機能化を提案するとともに、本論文の概要を述べている。

第2章では高分子の分子被覆技術の他の金属への汎用化を明らかにするため、ニッケル表面への分子被覆ならびにその特性評価についての検討がなされている。高分子の主骨格にポリスチレンを選択し、アニオン重合により合成した末端チオール型ポリスチレンをニッケル基板上に分子被覆したところ、X線光電子分光の結果、銅と同様、ニッケルに対してもチオール基を介して高分子鎖が被覆できることを見出した。この分子被覆を行ったニッケル基板を大気中種々の温度に加熱し、表面を空気酸化させた後に表面接触抵抗を測定したところ、幅広い温度域において、

高分子の分子被覆が表面の導電性を維持しながら、表面酸化の抑制に極めて有効に働くことを明らかにした。この効果は比較的低分子のチオール化合物であるドデカンチオールよりはるかに高温まで有効であることから、高分子による分子被覆の有用性が明らかになった。また分子被覆を行った金属表面の、電気化学的解析による定量的な酸化量測定結果から、ニッケル表面の空気酸化における高分子の分子被覆による酸化量の減少を明らかにした。この結果により高分子の分子被覆による酸化抑制技術が、他の金属へ応用可能な高い汎用性を有することを見出した。

第3章では高分子の分子被覆技術における分子量効果を明らかにするため、850 から 14700 までの種々の分子量を有するチオール末端ポリスチレンを被覆した銅を作成し、その特性評価の検討を行っている。高分子の分子被覆は X 線光電子分光による表面解析にて明らかにしたほか、透過型電子顕微鏡により、実際の分子被覆を観察できることを明らかにした。観察された分子被覆は 8 ナノメートル程度の厚みであることから、この厚みは表面導電性に影響を与えないほど十分に薄いことがわかった。高分子の分子被覆を施した銅を種々の温度で空気酸化させ、それらの表面接触電気抵抗測定より、いずれの分子量においても、高分子の分子被覆が表面の導電性を維持しながら、表面酸化の抑制に極めて有効に働くことを明らかにした。また表面の電気化学的解析による定量的な酸化量測定の結果、表面の電気化学的な酸化に対しては、分子量が小さいほど酸化量が少ないのに対して、大気下での加熱による空気酸化では、分子量が大きいほど酸化量が少ないことを見出した。この結果から、分子量が小さいほど高い密度で金属表面に高分子鎖を被覆することができるものの、短い高分子鎖により空気酸化に対する抑制効果が高くなく、逆に分子量が大きいほど金属表面への被覆密度が低いにも関わらず、長い分子鎖のため空気酸化に対する抑制効果が高いことを明らかにした。この結果は効果的な高分子分子被覆の分子設計に極めて有用である。

論文審査の結果の要旨

電子材料用途に幅広く用いられている種々の金属の多くは、表面に絶縁性の酸化被膜を形成することから、表面導電性を低下させることのない汎用的かつ実用的な酸化抑制技術の開発が求められている。本論文では、チオール基が有する様々な金属との高い親和性および、高分子が有する分子構造の自由度に着目し、酸化抑制を目的とした高分子の分子被覆技術の汎用化と機能化について検討している。

まず高分子の分子被覆技術の他の金属への汎用化を明らかにするため、ニッケル表面への分子被覆ならびにその特性評価について検討しており、高分子の分子被覆が表面の導電性を維持しながら、表面酸化の抑制に極めて有効に働くことを電氣的かつ電気化学的に明らかにしている。この効果は比較的低分子のチオール化合物よりはるかに高温まで有効であることから、高分子による分子被覆の有用性を見出している。この結果により高分子の分子被覆による酸化抑制技術が、他の金属へ応用可能な高い汎用性を有することが明らかにしている。続いて高分子の分子被覆技術における分子量効果を明らかにするため、種々の分子量を有するチオール末端ポリスチレンを被覆した銅の特性評価がなされている。高分子の分子被覆を透過型電子顕微鏡により実際に観察し、明らかにしたほか、分子量と高分子の表面被覆密度および高分子鎖による空気酸化抑制効果について、高い分子量効果があることを明らかにしている。これらの結果は、分子被覆による表

面機能化を目的とした高分子の分子設計に極めて有用であるといえる。

以上のように、本博士論文は、チオール基を末端に有する高分子化合物による銅表面への分子被覆技術を、チオール基と種々の金属との高い親和性および高分子が有する分子構造の自由度の観点から発展させ、この分子被覆技術の汎用化と機能化について示しており、高く評価される。なお、論文の基礎となっている学術論文は、レフェリー制度の確立した雑誌 2 編に掲載され、うち 1 編は申請者が筆頭著者である。

【公表論文】

- 1) K. Yamakawa, J. Takagi, H. T. Nguyen, K. Adachi, Y. Tsukahara, “Oxidation Resistance of Nickel Surface by Molecular Coating of Thiol-terminated Polymers”, *Chemistry Letters*, **47**, 119-121 (2018).
- 2) H. T. Nguyen, J. Jeon, T. Ikeda, K. Adachi, Y. Tsukahara, “Polymeric molecular coating for oxidation resistance property of copper surface”, *Polymer Bulletin*, (2018) DOI 10.1007/s00289-018-2501-0