

氏名・(本籍)	らん 陳	こう 克	しょう 紹	(中国・台湾)
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	工博甲第	15	号	
学位授与の日付	昭和58年1月21日			
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当 電子科学研究科 電子材料科学専攻			
学位論文題目	グロー放電重合を利用した含ケイ素化合物からの薄膜製造 とその性質			
論文審来委員	(委員長) 教授	酒井 鎮美		
	助教授	稲垣 訓宏	教授	島岡 五朗
	助教授	尾形 強	教授	井本 文夫
	教授	藤村 全戒	助教授	松島 良華

論文内容の要旨

近年、高機能性高分子材料の開発は、新規なポリマーの開発もさることながら、従来からあるポリマーの改質にも目が向けられている。表面改質法の有力な方法の一つとして考えられているグロー放電重合は、モノマーから直接基板上に薄膜の形成が可能であることなど、従来の重合方法にみられない特徴をもっている。

本研究は、グロー放電重合によって生成されたポリマーが高度に橋かけ構造を有していることに着目し、耐熱性ポリマー薄膜の合成、ならびに生成した薄膜の物性を検討したもので、7章より成っている。

第1章では、本研究の背景ならびにその目的について述べてある。

第2章では、主鎖中に芳香環あるいは橋かけ構造を有するポリマーが優れた熱安定性を持つと考え、p-キシレンおよびベンゼンからポリマー薄膜の合成法ならびにその熱安定性を検討した。13.56MHzの周波数、25Wの出力下でグロー放電させ、フィルム上ポリマーが生成する実験条件を求めた。生成したポリマーは淡黄色あるいは褐色を呈しておるが、その化学組成および化学構造はモノマー流量によって影響を受けることを見出した。すなわち、モノマー流量の少ない場合には、芳香環よりも橋かけ構造に富んだポリマーが、またモノマー流量の多い場合には、橋かけ構造よりも芳香環に富んだポリマーが生成することを確認した。この原因はモノマー分子の受けるプラズマエネルギーの大小に基因すると推定した。グロー放電を安定化するためにモノマーと共に無機ガスを混合すると、ポリマーの生成速度を上昇させ、さらにポリマーの化学構造にも著しい変化が起こ

ることを見出した。特に、窒素および酸素ガスの混合によって、シアノ基およびアミノ基あるいはカルボニル基がポリマー中に形成された。ポリマーの熱安定性はモノマーの種類よりも、モノマー流量に強く影響を受けることを熱重量曲線の検討より明らかにした。すなわち、モノマー流量の少ない場合に生成したポリマーが、一番優れた熱安定性を示した。無機ガスの混合は、ポリマーの熱安定性を低下させ、有効でないこともわかった。

第3章では、高温での熱安定性に優れたポリマー薄膜を合成することを目的として、テトラメチルシラン (TMS) を出発物質とした含ケイ素ポリマーの合成法を検討した。13.56MHz の周波数、25Wの出力下でのグロー放電を行ない、無色透明な薄膜が得られる実験条件を定めた。得られた薄膜は Si-CH_3 、 $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$ 、 Si-O および Si-O-C 基から成った含ケイ素ポリマーであることを、元素分析および赤外スペクトルより確認した。グロー放電を安定化させるための無機ガスの混合は、ポリマーの化学構造に著しい変化をもたらすことを明らかにした。特に、窒素ガスを混合すると、アミノ基が、また酸素ガスを混合すると、 Si-O 基がポリマー中に導入され、ポリマー改質が起こることを明らかにした。

第4章では、TMS から生成した薄膜の熱安定性、表面エネルギーおよび表面硬度について検討した。TMS からのポリマーは、 270°C から分解を始めるが、 500°C で80%、 850°C でも60%の重量残存を示し、高温における優れた熱安定性を持つことを明らかにし、市販耐熱性シリコン樹脂よりも数段すぐれていることを確認した。TMS からのポリマーの表面エネルギーは、 33.4dyn/cm を示し、比較的疎水性表面であるが、窒素あるいは酸素ガスの混合によって、表面エネルギーを増加させる効果を見出した。この表面エネルギーの増加は、極性成分の寄与が著しく、ポリマーの化学構造の変化と関連づけられた。TMS からのポリマーの表面硬度 (鉛筆硬度 3 H) は、無機ガスの混合によって 6 Hまで上昇することを見出し、ポリマー中の Si-O 基成分の増加が寄与していることを明らかにした。

第5章では、TMS および TMS/ O_2 混合系より得られたポリマー薄膜の電気的性質について検討を加えた。電場強度 10^5V/cm 以下では、ポリマーの化学組成に関係なく、電流—電圧曲線はオーム則に従い、体積抵抗 $10^{14}\Omega\cdot\text{cm}$ および表面抵抗 $10^{14}\Omega/\text{sq}$ を持つ、良好な絶縁物であることを明らかにした。電場強度 10^5V/cm 以上では、電流—電圧特性は非オーム則となり、見かけの活性化エネルギー $0.6\sim 0.9\text{eV}$ をもつプール・フレンケル導電機構に従うことを見出した。また、絶縁破壊強さは、 $3.6\times 10^6\text{V/cm}$ を示し、ポリシロキサンあるいは石英に匹敵することが確認された。

第6章では、TMS および TMS/ O_2 混合系から得られるポリマーの高い表面硬度および表面エネルギーを利用して、プラスチックの表面改質への応用が試みられた。上記のモノマー系のグロー放電重合処理によって、ポリエチレンおよびポリカーボネートの表面硬度の改善が可能であることを明らかにした。また、同様のグロー放電重合処理によって、ポリエチレンおよびポリテトラフルオロエチレンの接着力向上も可能であることを明らかにした。

最後の第7章では、第2章から第6章までの結果を総括した。