腐食科学における一つのナノテクノロジー

—アルカンチオール自己組織膜の化学修飾による銅の保護皮膜の作製—

荒 牧 國 次*

* 慶應義塾大学名誉教授

A Nanotechnology in Corrosion Science

—Preparation of Protective Films on Copper by Chemical Modification of Alkanethiol Self-Assembled Monolayer—

Kunitsugu Aramaki*

*Professor Emeritus, Keio University

An ultrathin, regularly arranged, tightly interconnected, strongly adsorbed, and highly water-repellent two-dimensional polymer film is prepared on copper by modification of an alkanethiol self-assembled monolayer with alkyltrichlorosilanes. This film is significantly protective against aqueous and atmospheric corrosion of copper.

Key words : protective films, alkanethiol, self-assembled monolayer, chemical modification, alkyltrichlorosilanes, copper, aqueous corrosion, indoor atmospheric corrosion

1. は じ め に

水溶液中の金属腐食に対する抑制剤の研究から、抑制剤と金属表面の結びつきを説明するのに「硬いおよび軟らかい酸塩基の法則」(HSAB 則)が有用である。本誌の解説¹⁾⁻³⁾で述べたように、酸性水溶液中のような裸の金属が存在する表面に作用する抑制剤と、 O_2 を含む腐食環境のような水酸化物や酸化物で覆われた表面に作用する抑制剤は同じではない。裸の金属表面が軟らかい酸に分類されるために、軟らかい塩基の抑制剤がよく作用するのにに対して、酸化された金属表面に存在する多価の金属イオンが硬い酸に分類されるので、硬い塩基の抑制剤が作用しやすい。このため、酸性水溶液中で有効な抑制剤を O_2 を含む中性水溶液中の金属に作用させても有効でないのが普通である。また、抑制剤が酸性水溶液中で十分に作用した金属を、 O_2 を含む中性水溶液に入れても有効でない。金属が酸化されると硬い酸である多価の金属イオンに変わるので、軟らかい塩基の抑制剤が作用できないからである。

もし、裸の金属表面に強く吸着した抑制剤が欠陥のない単分子皮膜を作るとしたら、 O_2 の侵入を防ぎ、 O_2 による金属腐食を抑制できるかも知れない。 O_2 や H_2O の拡散を十分に抑制できる単分子皮膜の構造は未知である。このようにして、HSAB 則と抑制剤の作用の関係をブレイクスルーするために、 O_2 を含む中性水溶液中のCuの腐食を防ぐことのできる単分子皮膜の作製の研究が始められた。吸着物質としてアルカンチオール $C_nH_{2n+1}SH$ (略号 C_nT , n はアルキル基の炭素数)を用いたのは、軟らかい塩基の中で大気中で比較的安定な

化合物であり、古くからCu表面に強く吸着して撥水性の皮膜を作ることが知られていたためである⁴⁾⁻⁶⁾。

以上のような理論的な興味のほかに、非常に薄い単分子皮膜によって O_2 によるCuの腐食が防止できるとすると、微細構造をもつCu部品に対する保護皮膜として腐食の防止、特に室内大気腐食の防止に利用できるかもしれないという応用的な興味がある。ULSIのような超微細構造中のCu部品は現在サブミクロン($0.1\mu m = 100nm$)のオーダーの低い方のものが作られているが、さらにもう1桁小さい10nmオーダーのものが作られるのはそれほど遠い将来ではないように思われる。10nmオーダーの部品を保護するのに、nmオーダーの厚さをもつ皮膜によってできれば理想的である。現在の微小部品の腐食防止にはエポキシ樹脂のようなポリマーで被覆する方法がとられている。この方法ではCu表面やポリマー表面に存在する H_2O や O_2 などの腐食性物質をCuとポリマーの界面に閉じ込めることになるので、10nmオーダーの部品ではダメージを与えるような腐食が起こるかもしれない。少なくとも腐食反応の発端が起こる可能性がある。このような腐食を防ぐには、金属表面から腐食性物質を完全に追い出してしまう C_nT 吸着皮膜を利用すればよい。軟らかい酸であるCu表面に硬い塩基である H_2O や O_2 が吸着していても、軟らかい塩基の C_nT が交替吸着するので、 H_2O や O_2 は表面から追い出される。このように考えると、 C_nT 吸着皮膜を改良して O_2 による腐食を防止できるnmオーダーの保護皮膜ができれば、10nmあるいはnmオーダーのCu部品であっても腐食を防止できることになる。これは腐食科学におけるナノテクノロジーである。将来の超微細構造をもつCu部品の腐食防止を想定した、Cuの室内大気腐食に対する保護皮膜の作製について述べよう。

* 〒158-0083 世田谷区奥沢2-23-26 (2-23-26, Okusawa, Setagaya-ku, Tokyo 158-0083, Japan)

図1 Au(111)面上に吸着したC_nT自己組織膜を(A)上からおよび(B)横から眺めた図

2. アルカンチオール自己組織膜

2.1 Au上のC_nT自己組織膜

Au表面にC_nTを吸着させると、S原子の強い化学吸着によってC_nT分子が整然と配列した緻密な単分子膜が生成する^{7),8)}。

たとえば、単結晶のAu(111)面上の3個のAu原子の中心にS原子が位置する $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ と呼ばれる配列によって吸着する[図1(A)参照]⁹⁾。生成した表面物質は金チオレートと呼ばれるAuとSが強く化学結合したものである。C_nTの吸着する場所はAuの原子配列によって決まるので最密充填ではないが、最も安定な結合を作る場所に吸着するので吸着皮膜としての安定性は高い。Au原子3個に比べて吸着したC_nT分子の断面が小さいので、吸着した分子間のすき間を埋めるためにAu表面ではC_nTのアルキル鎖が表面の垂直に対して約27°傾いて配列している[図1(B)]^{10),11)}。このように固体表面に規則正しく緻密に配列した吸着分子の作る単分子皮膜を自己組織(化)膜あるいは自己集合膜 self-assembled monolayerと呼んでいる。

緻密に配列した単分子膜にはラングミュア-ブロッジェット膜(LB膜)がある。それと比べると自己組織膜は緻密さに欠けるが、固体との吸着結合が安定であるために固体表面上の単分子膜としては優れている。Au電極上に触媒や酵素のような機能性物質を固定するのによく用いられている。

2.2 Cu上のC_nT自己組織膜

大気中で生成した酸化物を除去したCu表面にもC_nT自己組織膜を作製できる¹⁰⁻¹²⁾。

AuよりもCuの原子半径が小さいために、Cu上に吸着したC_nT分子間のすき間が小さく、垂直に対して約12°傾いているだけである¹⁰⁻¹²⁾。緻密で整然と配列した吸着C_nT分子が作る単分子皮膜はCuの腐食防止に役立つ可能性がある。一般に、*n*の大きいC_nTは酸性水溶

液中に不溶であるために腐食抑制剤としては用いにくい。が、表面処理剤として使うならば、C_nTが可溶な有機溶媒中で処理できる。Cu表面上にあらかじめ作製したC_nT自己組織膜の腐食防止能力をO₂を含む中性塩水溶液中で調べた。

ここで、筆者が行ったCu表面におけるC_nT自己組織膜の作製方法について述べる¹³⁾。多結晶の99.999% Cu丸棒(直径5mm)をテフロンに埋め込み、円形の断面を電極として用いる。電極表面を3000番までのエメリー紙で研磨、次いで1.0μmと0.3μmのアルミナ粉で研磨し、水中とエタノール中で超音波洗浄する。対極としてPt電極を用い、N₂脱気した1 M HClO₄中において1 mA/cm²のカソード電流で5 min 定電流電解し、表面の酸化物を除去する。エタノール-水混合溶媒で洗浄した後、5×10⁻³ MのC_nTエタノール溶液中に室温で30 min 浸漬して、Cu表面にC_nTを吸着させる。エタノールで洗浄し、大気中または真空中で乾燥する。電解からエタノール洗浄までは、電極表面が大気に触れないようにすべてN₂雰囲気中で操作する。溶液の交換は注射器と注射針を用い、容器にセットしたゴムキャップを通して溶液を取り出し、あらかじめN₂で脱気しておいた溶液を注射器と注射針によって容器に注入する。これらの操作は多少の熟練を要するが、注意深くやれば特に難しいものではない。

Cu上に生成したC_nT単分子皮膜が(2)式に示す銅チオレートであり、アルキル鎖が規則正しく配列している自己組織膜であることを、X線光電子分光法(XPS)¹³⁾と表面増強ラマン散乱(SERS)分光法¹⁴⁾によって確認している。Cu表面におけるC_nT自己組織膜についてはXPS、赤外線反射分光法、接触角測定などによって詳しく検討されている^{10),12)}。水滴を用いたこの皮膜で覆われたCu表面の接触角θはC₁₂Tで121°、C₁₈Tで122°と高く、皮膜が緻密で末端のCH₃基が規則正しく配列した自己組織膜であることを裏付けている。

2.3 C_nT自己組織膜によるCuの腐食防止¹³⁾

C_nT自己組織膜はS原子で強く化学吸着し、整然と配列した単分子膜であるので、大気開放0.5 M Na₂SO₄水溶液中におけるCuの腐食を抑制する可能性がある。この環境でのCuの腐食反応は、アノード反応(Cuの溶解反応)とカソード反応(O₂の還元反応)。

によって進行するので、化学吸着によって表面のCu原子が安定化すればアノード反応が、皮膜によるO₂拡散の妨害があればカソード反応が抑制されるはずである。大気開放0.5 M Na₂SO₄中30°CにおけるC_nT自己組織膜で覆ったCu電極の分極測定とインピーダンス測定により腐食防止能力を評価する。裸のCu電極とC₁₈Tで覆ったCu電極の0.5 M Na₂SO₄中における分極曲線を図2に示す。明らかにカソード反応を抑制しているが、アノード反応ほとんど抑制しない。Cu表面の安定化が小さく、Cu²⁺溶解と共に吸着C_nT分子も離脱するので、アノード反応に対する抑制効果がない。

カソード、アノードターフェル線の延長の交点から腐食電流密度を求め、腐食防止率*P*(%)を求める。

図2 大気開放 0.5 M Na₂SO₄ 中における裸の Cu 電極(—)および C₁₈T 自己組織膜(---), C₁₈TCS で化学修飾した MUO 自己組織膜(-・-)および C₁₈TCS で化学修飾した MUO 自己組織膜で覆った Cu 電極の分極曲線 (-----)^{13),19),22)}

$$P(\%) = 100(1 - i_{\text{cor}}/i_{\text{cor}}^0) \quad (5)$$

ただし, i_{cor}^0 , i_{cor} はそれぞれ裸と皮膜で覆った Cu 電極の腐食電流密度である. また, インピーダンス測定によって求めた電荷移動抵抗の逆数, ファラデーコンダクタンスは腐食速度に対応するので, 同様に P を求める.

$$P(\%) = 100(1 - K_f/K_f^0) \quad (6)$$

ただし, K_f^0 , K_f は裸と皮膜で覆った Cu 電極のファラデーコンダクタンスである. 多くの場合, この二つの P はほぼ一致する. P が 100% であれば, Cu の腐食を完全に防止したことになる.

0.5 M Na₂SO₄ 中の Cu 電極における C₁₂T と C₁₈T 自己組織膜の P はそれぞれ 65.3, 80.3% で, 腐食防止効果はあるが十分高いとは言えない¹³⁾. C_{*n*}T 自己組織膜は最密充填構造ではないので, 吸着分子間のすき間を集めるとかなり大きな分子やイオンでもアルキル鎖の間を通り抜けることができる. 皮膜内の拡散係数を回転電極を使って測定すると, コバルトシニウムイオン [(C₅H₅)₂Co]⁺ のような大きいイオンでも C_{*n*}T 自己組織膜を透過できる^{15),16)}. 小さい O₂ や H₂O の膜中の拡散はもっと容易で, 膜表面での取り込み率を 1 と仮定した C_{*n*}T 自己組織膜中の O₂ の拡散係数 D と炭素数 n の関係を図 3 に示す¹⁷⁾. n が 10 以下では n の増加と共に D は急速に減少し, 10 以上では徐々に減少する. この変化は n の増加と共に隣接吸着分子のアルキル鎖間の分散力 (ファンデルワールス力) によってアルキル鎖が整然と並ぼうとするので, O₂ の拡散が妨害されるためである. n が 10 以上ではアルキル鎖は整然と並び, $D = 1.6 \sim 1.9 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ で, 水溶液中の O₂ の $D = 3.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ よりもはるかに小さいが, エポキシ樹脂のような高分子中の O₂ の $D = 1 \sim 3 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ よりも大きい¹⁷⁾. したがって, C_{*n*}T 自己組織膜で覆われた Cu の腐食を完全に抑えることはできない.

C₁₆T 自己組織膜で覆った Cu 表面を 391 h の室内大気

図3 大気開放 0.5 M Na₂SO₄ 中における Cu 上の C_{*n*}T 自己組織膜中の O₂ の拡散係数 D と C_{*n*}T の炭素数 n の関係¹⁷⁾

曝露した後における表面の S の XPS 分析によると, 吸着した C₁₆T の一部が酸化されてスルホン酸塩となる¹⁸⁾.

スルホン酸イオンは硬い塩基であって Cu 表面から容易に離脱するので, この皮膜は大気腐食の防止ができない.

3. C_{*n*}T 自己組織膜の化学修飾による一次元重合膜

3.1 Cu 上の一次元重合膜の作製¹⁹⁾

C_{*n*}T 自己組織膜のみでは水溶液中や大気中での Cu の腐食を十分に防止できないので, 化学修飾によって自己組織膜の C_{*n*}T 分子のアルキル鎖を長くし, 隣接分子と一次元に重合させて, より厚く強固な皮膜を作製する. このため, OH 基を末端にもつ C_{*n*}T, 11-メルカプト-1-ウンデカノール HO(CH₂)₁₁SH (略号 MUO, 合成法²⁰⁾) を用いる. C_{*n*}T と同じ方法で Cu 表面に MUO の自己組織膜を作製する.

MUO 自己組織膜で覆った Cu 表面は外側に OH 基が配列しているので親水性で, $\theta = 42.7^\circ$ と低く, 膜中への水和した O₂ の拡散が容易であるため¹⁷⁾, P は 32.8% と低い¹³⁾. この皮膜にアルキルトリクロシラン C_{*n*}H_{2*n*+1}SiCl₃ (略号 C_{*n*}TCS, n はアルキル基の炭素数) を反応させると,

次いで加水分解すると,

吸着した隣接分子との間に重合反応が自然に起こり,

図4 C_8 TCS で化学修飾した MUO 自己組織膜で覆った Cu 表面の X 線光電子スペクトル (Cu 2p, O 1s, C 1s, S 2p および Si 2p)¹⁹⁾

のように Si-O-Si 結合によって横につながった一次元重合膜が生成する。

C_n TCS による化学修飾は次のような手順で行う。 N_2 ガス導入・排出管, 溶液注入のための注射針を通すゴムキャップおよび溶液排出のためのコックがついたセルに MUO 自己組織膜で覆った Cu 電極をセットし, 乾燥 N_2 ガス雰囲気にする。 5×10^{-2} M の C_n TCS を含むヘキサデカン $C_{16}H_{34}$ -四塩化炭素 CCl_4 -クロロホルム $CHCl_3$ 混合溶媒 (体積比 80:12:8)²¹⁾ をセルに注入し, 電極表面の MUO 自己組織膜を室温で 30 min 処理する [この段階で (9) 式が起こる]。混合溶媒を排出し, クロロホルムを注入して電極表面の過剰の C_n TCS を除去し排出した後, 水を飽和したクロロホルムを注入して 10 min 加水分解する [(10) 式]。クロロホルムを排出してからアセトニトリル CH_3CN を注入して Cu 表面の皮膜を洗浄し, 水を除去して重合反応を完結する [(11) 式]。以上の操作はすべて N_2 雰囲気で行う。セルから取り出した電極を真空乾燥する。この操作法は C_8 TCS のような比較的 n が小さい C_n TCS を用いる場合に適しているが, C_{18} TCS のような n が大きい場合には混合溶媒中の濃度を 5×10^{-4} M にするとよい²²⁾。

生成した一次元重合膜の構造は XPS, フーリエ変換赤外線 (FTIR) 反射分光法および接触角測定によって確認している。図 4 は MUO 自己組織膜を C_8 TCS で化学修飾した一次元重合膜で覆われた Cu 表面の X 線光電子スペクトルである。最表面から内部方向 (深さ方向) への組成変化を知るために Ar^+ スパッタを用いる。スパッタ時間 $t_s = 0$ s では皮膜の最表面の組成を, t_s の増加と共に皮膜内部から Cu 地金への組成の変化を示している。S 2p_{3/2} スペクトルにおける 162.3 eV のピークは Cu チオレートの S を示し, Si 2p スペクトルにおける 102.2 eV のピークおよび O 1s スペクトルにおける 532.2 eV のピークはアルキルシロキサン重合膜中の Si および O のピークと一致している。また, 後者のピークは Cu_2O や CuO の O のピークと異なり, Cu 表面に

図5 C_8 TCS で化学修飾した MUO 自己組織膜で覆った Cu 表面の FTIR 反射スペクトル¹⁹⁾

おける吸着皮膜であることを示す¹⁹⁾。

図 5 は C_8 TCS で化学修飾した MUO 自己組織膜で覆った Cu 表面の FTIR 反射スペクトルである。1000~1200 cm^{-1} にある多数の吸収バンドは Si-O, Si-C 伸縮振動に帰属される。普通の FTIR スペクトルで強く現れる 2800~3000 cm^{-1} の C-H 伸縮振動のバンドは規則正しく配列したアルキル鎖の FTIR 反射スペクトルではほとんど現れない。3500 cm^{-1} に O-H 伸縮振動の吸収バンドが検知されないことから, 未反応のシラノール基 SiOH の不在が確認され, 重合反応の完結を示唆している¹⁹⁾。

C_8 TCS と C_{18} TCS で化学修飾した MUO 自己組織膜で覆った Cu 表面における水滴を用いた接触角 θ は 119.5, 121.2° で, C_n T 自己組織膜の θ にほぼ対応している。これは化学修飾によって生成した一次元重合膜におけるアルキル鎖の末端の配列が自己組織膜と同様に整然と配列していることを示している¹⁹⁾。図 6(A) は Cu 表面上における C_8 TCS で化学修飾した MUO 自己組織膜の構造の模式図である。Cu 表面に S で吸着した

図6 Cu表面上に作製した (A) C_8TCS で化学修飾した MUO 自己組織膜(一次元重合膜)および (B) BTCSE と C_8TCS で化学修飾した MUO 自己組織膜(二次元重合膜)の模式図

MUO が C_8TCS と O-Si 結合で結ばれ、 C_8 アルキル鎖が整然と配列し、中間に存在する Si-O-Si 架橋結合で横に一次元重合膜を作っている。

3.2 一次元重合膜による水溶液中における Cu の腐食防止¹⁹⁾

大気開放 0.5 M Na_2SO_4 中における C_8TCS および $C_{18}TCS$ で化学修飾した MUO 自己組織膜で覆った Cu 電極の分極曲線を図 2 に併せて示す。裸の Cu 電極の曲線と比べるとカソード反応が大きく抑制され、長いアルキル鎖、すなわち厚い皮膜と横につながった架橋構造による分子の柔軟性の低下によって、 O_2 や H_2O の拡散が防止されることを示している。一方、アノード分極曲線は裸の電極の曲線とほとんど変わっていない。アノード反応によって Cu が溶解するとき一次元重合体も表面からはずれてしまうためである。これらの分極曲線から得た P は 92.7% と 94.7% で、 C_nT 自己組織膜の P よりもずっと向上したが、まだ完全とは言えない^{19),22)}。この皮膜が 0.5 M Na_2SO_4 中 30°C において高い P を維持できるのは浸漬から 10 h 程度で、その後 P は次第に低下する²²⁾。

インピーダンス測定によって得た 0.5 M Na_2SO_4 中における Cu 電極の界面容量 (電気二重層容量) は $28.5 \mu F/cm^2$ であるが、 C_8TCS で化学修飾した MUO 自己組織膜で覆った Cu 電極の C (皮膜の容量にほぼ相当する) は $1.81 \mu F/cm^2$ と大きく低下する。これは皮膜の厚さの増加と皮膜中の誘電率の低下に起因すると思われる。分子が密に配列していることを暗示している。

3.3 大気腐食に対する一次元重合膜の防止効果²²⁾

2.3 で述べたように、Cu 上の C_nT 自己組織膜は長時間の室内大気曝露で一部が酸化され、スルホン酸イオンとなって表面からはずれやすくなる¹⁸⁾。Cu 上の C_8TCS で化学修飾した MUO 自己組織膜で覆った Cu を室内大気中に 720 h 曝露した後に XPS で分析した結果、S 2p スペクトルは Cu チオレートのみでスルホン酸塩が全く存在しないことから、一次元重合膜においては長時間の大気曝露によっても S の酸化は起こらない。一次元重合膜では皮膜内部の構造が固定化されて、 O_2 の透過が妨害されると共に Cu-S 結合が安定化され、S が酸化されにくい考えている。

裸の Cu 表面と C_8TCS で化学修飾した MUO 自己組織膜の一次元重合膜で覆った Cu 表面を室内大気中に 1~30 d 曝露した後、Cu の XPS とオージェ電子分光法 (AES) によって Cu の酸化状態を調べ、大気腐食に対する皮膜の保護性を評価する。 Cu^0 , Cu^+ , Cu^{2+} の 3 者のうち、X 線光電子スペクトルでは Cu^0 と Cu^+ のピークが重なり、オージェ電子分光法では Cu^+ と Cu^{2+} のピークが重なるので、両方のスペクトルから判断すると、3 者共存するときの Cu^+ を除いて、3 者の存在あるいは量的な変化を知ることができる。

図 7(A) は裸の Cu 表面、(B) は一次元重合膜で覆った Cu 表面を 1, 5, 10 および 30 d 曝露した後の X 線光電子分光法とオージェ電子分光法である。裸の Cu 表面ではすでに 1 d の曝露でオージェ電子分光法に Cu^0 のピークが、また X 線光電子分光法に Cu^{2+} のピークが現れていないので、大部分は Cu^+ の化合物で覆われている。5 d においてもその状態は変わらないが、10 d 後には X 線光電子分光法のピークが Cu^{2+} の方に移動し、 Cu^{2+} の化合物に変わる。一次元重

図7 1, 5, 10 および 30 d 室内大気曝露した後の裸の Cu 表面 (A) および C_8TCS で化学修飾した MUO 自己組織膜で覆った Cu 表面 (B) の Cu の X 線光電子分光法とオージェ電子分光法²²⁾

合膜で覆った Cu 表面では、1d の曝露ではオージェ電子スペクトルに Cu^0 のピークが現れている。このスペクトルでは深さ 3nm 位までの組成がピークとして現れるので、酸化生成物がそれよりも薄いことを意味している。X 線光電子スペクトルに Cu^{2+} のピークが現れていないので、この場合も腐食生成物はおもに Cu^+ 化合物である。5d 後の生成物も Cu^+ 化合物であるが Cu^0 のピークが小さくなっていることから、生成物が厚くなったことを示している。10d 後には、X 線光電子スペクトルのピークが Cu^{2+} の方へ移動し、 Cu^{2+} の生成を示しているが、オージェ電子スペクトルに依然 Cu^0 が現れているので、腐食生成物は裸の表面よりも少ない。さらに 30d の曝露では表面に Cu^{2+} のみが存在し、 Cu^0 は見られない。このように、一次元重合膜は短期間の大気腐食を防止する能力をもっているが、長期間の Cu 大気腐食に対する十分な保護性はない。

4. C_nT 自己組織膜の化学修飾による二次元重合膜

4.1 Cu 上の二次元重合膜の作製^{(23), (26)}

MUO 自己組織膜を化学修飾によって二次元重合膜にするには、2 本の Si-O-Si 架橋結合を別々の方向に作ればよい。たとえば、Cu 表面上の MUO 自己組織膜にテトラクロロシラン SiCl_4 (略号 TCS) を反応させ加水分解して一次元重合膜を作る。

この皮膜を C_nTCS と反応させ、加水分解すると、

のように 2 方向に Si-O-Si 架橋構造ができて二次元重合膜を作ることができる。皮膜の作製方法は一次元重合膜を作ったときの方法を 2 回繰り返せばよい。TCS と C_8TCS を用いて作製した皮膜では FTIR 反射スペクトルから重合反応は完成していて、 $\theta = 123^\circ$ と高くアルキル鎖の配列も整然としている。しかし、0.5M Na_2SO_4 中の Cu 腐食に対するこの皮膜の P は 93.8% で、 C_8TCS を用いた一次元重合膜の $P = 92.7\%$ より少し増加した程度である。これは 2 個の Si 原子間に O 原子が結合した構造のために、Si-O-Si 結合による架橋が同じ分

子間で起こった一次元重合膜になっているためと思われる。二次元重合膜とするには、一次元重合位置から少し離れた（特に偶数個離れた）位置で二次元日の重合をするのがよいようである。

TCS の代わりに 1,2-ビス(トリクロロシリル)エタン $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ (略号 BTCSE) を使い、Cu 表面上の MUO 自己組織膜と反応させ、

水で処理して一次元重合膜とする。

末端の OH 基の一部は隣接分子と重合して二次元重合膜となっているであろう。この皮膜を C_nTCS と反応させると、

となって、二次元重合膜が生成する。(18) 式の過程は新たな水を反応させる必要はないが、生成した HCl を除くために水を飽和したクロロホルムで処理した方がよい。

図 6(B) に MUO 自己組織膜を BTCSE と C_8TCS で化学修飾して作製した二次元重合膜の模式図を示す。Cu 表面に S で化学吸着した MUO 分子は Si-O 結合によって BTCSE および C_8TCS に連なり、末端のアルキル鎖が整然と配列している。中間に存在する 3 本の Si-O-Si 結合によって吸着分子は架橋され、二次元重合膜となっている。この構造は XPS と FTIR 反射分光法により確認されている。この皮膜で覆った Cu 表面の撥水性は優れていて、水滴を用いた θ は 137° と、この一連の単分子皮膜の中で最大値であった⁽²⁴⁾。図 8 にこの皮膜で覆った Cu 表面上の水滴 (直径約 2mm) の写真を示す。エリブソメトリーによって求めた C_nT 自己組織膜

図 8 BTCSE と C_8TCS で化学修飾した MUO 自己組織膜で覆った Cu 表面上における水滴の写真 (接触角 $\theta = 137^\circ$)⁽²⁴⁾

の厚さ²⁷⁾を基準にして原子間距離と結合角によってこの皮膜の厚さを計算すると、約4.2nmである。撥水性は表面の大小の凹凸によって増加し、 $\theta=180^\circ$ も可能であるが²⁸⁾、超薄膜がこのような撥水性をもつことは稀で、アルキル鎖の緻密で整然とした配列を示す。

MUO 自己組織膜を BTCSE と $C_{18}TCS$ で化学修飾するときには、基本的な操作は同じであるが、 $C_{18}TCS$ を用いるときに低い濃度 ($5 \times 10^{-4}M$) の混合溶媒中に長時間 (24~100h) 処理することによって、整然と配列した二次元重合膜が作製できる。この皮膜の θ は 131° と高く、エリプソメトリーにより測定したこの皮膜の厚さは5.6nmである。

4.2 二次元重合膜による水溶液中におけるCuの腐食防止^{23)~26)}

図9に大気開放0.5M Na_2SO_4 中におけるBTCSEと C_8TCS または $C_{18}TCS$ で化学修飾したMUO自己組織膜で覆ったCu電極の分極曲線を示す。 $C_{18}TCS$ を用いた場合には24hと100h処理したときの曲線を示してある。カソード反応は一次元重合膜よりも一段と大きく抑制され、二次元重合による吸着分子間の架橋が分子の柔軟性を減じ、皮膜の厚さが増加したことにより皮膜中の O_2 や H_2O の拡散を著しく妨害することを示している。一方、アノード反応にも抑制効果が見られる。特に $C_{18}TCS$ によって100h修飾した場合のアノード反応の抑制が著しい。これは吸着している場所のCu原子が溶解しても、吸着分子は架橋によってつながれているために表面から離れず、Cu表面に再吸着できることや皮膜中において Cu^{2+} の拡散を拘束するためと考えられる。

BTCSEと C_8TCS で化学修飾して作製した二次元重合膜の P は94.8%で、一次元重合膜の P よりは増加しているがまだ十分でない。 $C_{18}TCS$ で24h化学修飾し

た二次元重合膜の P は98.9%、100h修飾したものは99.3%と極めて高い値である。Cu表面を機械研磨によって仕上げているための表面の凹凸や、多結晶のCuを用いているための結晶粒界などによって皮膜に微小な欠陥部を生じるのは避けられないので、ほぼ完全に腐食を防止していると言える²⁶⁾。この皮膜の高い腐食防止能力は0.5M Na_2SO_4 中で約15h保つことができる²⁹⁾。

BTCSEと C_8TCS または $C_{18}TCS$ (24h)で化学修飾したMUO自己組織膜で覆ったCu電極の界面容量 C は0.57, $0.30 \mu F/cm^2$ と極めて低い値である。Cuの優れた腐食抑制剤や表面処理剤として知られているベンゾトリアゾール $C_6H_5N_3$ は Cu^+ と高分子錯体 $[CuC_6H_4N_3]_n$ の緻密な沈殿皮膜を表面に作る³⁰⁾。この皮膜で覆われたCu表面の C も同程度の値を示すことがあり^{31),32)}、両方の皮膜が緻密である程度の厚さをもった皮膜であることを示している。

4.3 大気腐食に対する二次元重合膜の防止効果²⁹⁾

BTCSEと $C_{18}TCS$ で24h化学修飾したMUO自己組織膜で覆ったCu表面を室内大気中に300d曝露した後に、3.3と同様にXPSとAESによってCuの酸化状態を調べる。図10は300d後の裸のCu表面(A)と皮膜で覆った表面(B)のX線光電子スペクトルとオージェ電子スペクトルである。皮膜の厚さが5.6nmあるために、皮膜で覆ったCu表面では皮膜内部に存在する Cu^+ や Cu^{2+} が最表面のスペクトル($t_0=0s$)には現れないこともあるので、表面を Ar^+ でスパッタして皮膜内部に存在する Cu^+ や Cu^{2+} を調べる必要がある。

300dの大気曝露によって、裸のCu表面(A)ではX線光電子スペクトルに Cu^{2+} のピークのみが、オージェ電子スペクトルに Cu^+ と Cu^{2+} が重なったピークが現れ、表面は Cu^{2+} の化合物で覆われている。皮膜で覆ったCu表面において、最表面($t_0=0s$)では両スペクトルにCuのピークが現れないのは、厚い皮膜があるので

図9 大気開放0.5M Na_2SO_4 中における裸のCu電極(—)およびBTCSEと C_8TCS で化学修飾したMUO自己組織膜(---), BTCSEと C_8TCS で24h(—・—)と100h(----)化学修飾したMUO自己組織膜で覆ったCu電極の分極曲線^{24),26)}

図10 300dの室内大気曝露した後の裸のCu表面(A)およびBTCSEと $C_{18}TCS$ で24h化学修飾したMUO自己組織膜で覆ったCu表面(B)のX線光電子スペクトルとオージェ電子スペクトル²⁹⁾

Cu の光電子やオージェ電子が脱出できないためである。X 線光電子スペクトルにおいて、 t_0 の全領域で Cu^{2+} のピークが現れないので、この皮膜内部に Cu^{2+} が存在しない。一方、オージェ電子スペクトルにおいては、 $t_0 = 10 \sim 30 \text{ s}$ に Cu^+ と Cu^{2+} の重なった小さいピークが現れている。 Cu^{2+} は存在しないので、このピークは少量の Cu^+ 化合物が皮膜の内部に存在していることになる。このように、この皮膜で覆った Cu 表面の 300 d の室内曝露による大気腐食は少量の Cu^+ 化合物を腐食生成物として膜中に生成するのみであり、裸の Cu 表面の腐食生成物と比べて、ほとんど酸化されないとと言ってもよい。事実、表面は全く変色していない。こうして、この二次元重合膜が長期間の室内大気腐食に対して優れた防止効果があると結論される。

5. お わ り に

Cu 表面上のアルカンチオール自己組織膜をアルキルトリクロロシラン類によって化学修飾して作製した二次元重合膜は強い化学吸着と緻密に整然と配列した吸着分子間に架橋構造をもつ超薄膜で、大気開放 $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液中における Cu の腐食をほぼ完全に防止する。また、この皮膜は 300 d の室内大気腐食に対しても、わずかに Cu^+ を生成したのみで、ほぼ完全に Cu 表面を保護できる。この皮膜の特徴は単に緻密な保護性の高い超薄膜であるだけでなく、下地の微細構造の凹凸に対応した吸着皮膜を基盤としているために、Cu 表面と皮膜の間にすき間ができず、腐食性物質を閉じ込めることもない。この研究は腐食防止を目的とするために、皮膜内を腐食性物質が拡散しにくい、緻密な架橋構造としたが、化学修飾剤を変えることで皮膜の構造を原子レベルで変えることができるナノテクノロジーの要素をもつ。皮膜を高分子膜やその他の機能をもつ置換基と結び付け、表面に強く固定することが可能である。また、Cu 以外の金属あるいは不働態皮膜のような酸化された金属表面へ吸着した皮膜の化学修飾も可能であろう。Fe 表面上のアルカンチオール吸着膜の化学修飾についても今後解説する予定である。

参 考 文 献

- 1) 荒牧國次 (K. Aramaki) : 材料と環境 [Zairyo-to-Kankyo (Corros. Eng.)], 45, 674 (1996).
- 2) 荒牧國次 (K. Aramaki) : 材料と環境 [Zairyo-to-Kankyo (Corros. Eng.)], 46, 342 (1997).
- 3) 荒牧國次 (K. Aramaki) : 材料と環境 [Zairyo-to-Kankyo (Corros. Eng.)], 46, 748 (1997).
- 4) L. C. F. Blackman and M. J. S. Dewar : *J. Chem. Soc.*, 1957, 171.
- 5) 藤井晴一, 荒牧國次 (S. Fujii and K. Aramaki) : 防蝕技術 [Boshoku-Gijutsu (Corros. Eng.)], 7, 162, 342 (1958).
- 6) 藤井晴一, 小林賢三 (S. Fujii and K. Kobayashi) : 防蝕技術 [Boshoku-Gijutsu (Corros. Eng.)], 15, 486 (1966).
- 7) R. G. Nuzzo, F. A. Dusco and D. L. Allara : *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 2358 (1987).
- 8) G. M. Whitesides and P. E. Laibinis : *Langmuir*, 6, 87 (1990).
- 9) L. Strong and G. M. Whitesides : *Langmuir*, 4, 546 (1988).
- 10) P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, D. L. Allara, Yu.-T. Tao, A. N. Parikh and R. G. Nuzzo : *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 7152 (1991).
- 11) M. S. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara and C. E. D. Chidsey : *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 3559 (1987).
- 12) P. E. Laibinis and G. M. Whitesides : *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 1990 (1987).
- 13) Y. Yamamoto, H. Nishihara and K. Aramaki : *J. Electrochem. Soc.*, 140, 436 (1993).
- 14) 荒牧國次 (K. Aramaki) : 材料と環境 [Zairyo-to-Kankyo (Corros. Eng.)], 50, 138 (2001).
- 15) H. Nishihara, H. Yanagawa, Y. Yamamoto and K. Aramaki : 電気化学, 60, 1117 (1992).
- 16) H. Nishihara, Y. Yamamoto, H. Yanagawa, M. Itoh and K. Aramaki : "Corrosion Protection by Coatings and Surface Modification", *Electrochem. Soc. Proc.* PV 93-28, p. 136 (1993).
- 17) M. Ishibashi, M. Itoh, H. Nishihara and K. Aramaki : *Electrochim. Acta*, 41, 241 (1995).
- 18) P. E. Laibinis and G. M. Whitesides : *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 9022 (1992).
- 19) M. Itoh, H. Nishihara and K. Aramaki : *J. Electrochem. Soc.*, 141, 2018 (1994).
- 20) C. Miller, P. Cuendet and M. Grätzel : *J. Phys. Chem.*, 95, 877 (1991).
- 21) J. Sagiv : *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 92 (1980).
- 22) M. Itoh, H. Nishihara and K. Aramaki : *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1839 (1995).
- 23) K. Aramaki, M. Itoh and H. Nishihara : *Proc. 8th Eur. Symp. on Corrosion Inhibitors*, Vol. 1, p. 77, Univ. Ferrara, Ferrara (1995).
- 24) M. Itoh, H. Nishihara and K. Aramaki : *J. Electrochem. Soc.*, 142, 3696 (1995).
- 25) K. Aramaki, K. Nozawa, R. Haneda, M. Itoh and H. Nishihara : *Proc. 13th Internat. Corros. Congr.*, Vol. II, paper 121, ACA Inc., Clayton (1996).
- 26) R. Haneda, H. Nishihara and K. Aramaki : *J. Electrochem. Soc.*, 142, 3696 (1995).
- 27) M. M. Walczak, C. Chung, S. M. Stole, C. A. Widig and M. D. Porter : *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 2370 (1991).
- 28) T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh and K. Tsujii : *Langmuir*, 12, 2125 (1996).
- 29) R. Haneda and K. Aramaki : *J. Electrochem. Soc.*, 145, 1856 (1998).
- 30) R. Youda, H. Nishihara and K. Aramaki : *Electrochim. Acta*, 35, 1011 (1990).
- 31) F. E.-T. Heakal and S. Haruyama : *Corros. Sci.*, 20, 887 (1980).
- 32) C. Clerc and R. Alkire : *J. Electrochem. Soc.*, 138, 25 (1991).

(2002 年 1 月 16 日受理)