

| | |
|----------|--|
| 氏名 | いけだ たくや 池田 卓也 |
| 学位(専攻分野) | 博士(工学) |
| 学位記番号 | 博甲第784号 |
| 学位授与の日付 | 平成28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 | 銅表面の有機および無機被膜による酸化耐性の付与と電気伝導性への影響 |
| 審査委員 | (主査)教授 塚原安久 教授 中 建介 教授 箕田雅彦 |

論文内容の要旨

銅は空気中の酸素と容易に反応し、表面に酸化物などの化合物層が形成される。銅酸化物の Cu_2O と CuO は半導体ないし絶縁体でこれが表面に形成され接触電気抵抗を上げる原因となっている。本論文では銅の表面で形成される酸化銅を除去し、表面に薄い保護層を形成することで酸化耐性を付与し、形成した保護層が銅の電気伝導性に与える影響について検討した結果をまとめている。本論文は、以下の5章から構成されており、以下に各章の概要を示す。

第1章では本研究の背景と目的、重要性および関連する研究についてまとめている。

第2章では銅の表面に形成された酸化銅を臭素化し、表面の酸化銅の除去と保護層の形成をワンポットで同時に行い、表面を無機質の臭化銅 (CuBr) 層で被覆する手法を開発し、この方法で銅板表面を CuBr 層で被覆して銅の酸化耐性とそれによる接触電気抵抗への影響について検討した結果を報告している。シクロヘキシルアミン臭化水素酸塩 (以下、CHAB と略す) のジエチレングリコールモノヘキシルエーテル (以下、DGME と略す) の溶液に銅板を浸すことで表面の臭素化処理を行っている。銅の表面に臭化銅を形成することで酸化耐性を付与する研究は横山らによって報告されていたが、乾燥した DGME 中へは臭化銅が溶解することに気づき、ここではより安定した臭化銅層を形成するために臭素化処理溶液へ水を所定量添加して臭化銅の溶解を抑え、水が酸化耐性に与える影響の重要性について調べている。その結果 XPS 測定より銅の臭素化処理は処理溶液に水の存在で効率的に臭化銅層が維持されること、CHAB の濃度を高めることで臭素化処理された銅板は効果的に酸化抑制することを見出している。また、四端子法による接触電気抵抗測定から、臭化銅層は電気伝導性をほとんど阻害しない結果を得ている。また、加熱による酸化促進とそれによる電気伝導性への影響を調べたところ、 100°C 、4時間加熱でも導電性の低下が認められなかった。これらの結果より、表面に形成された臭化銅層が銅金属表面への酸化耐性を付与し、その際に水分の影響を考慮する必要があることを論じている。

第3章ではチオール末端を有するポリスチレン (PSt-SH) の有機薄膜による被覆による銅板および銅微粒子の酸化耐性の付与について検討した結果をまとめている。銅の薄膜被覆の方法は銅の表面に形成された酸化膜を塩酸酸性エタノールにより除去し、窒素下で PSt-SH のテトラヒドロフラン溶液に浸漬することで行い、XPS 測定より銅の表面からチオール基由来の硫黄のピークお

よびポリマー鎖由来の炭素のピークが検出されたことで、PSt-SHによる被覆を確認している。また、高温下での酸化耐性について、90℃から150℃まで10℃刻みでそれぞれ1時間加熱して評価したところ、150℃で加熱しても硫黄のピークは消失しないことを見出している。一方、比較として低分子化合物である1-ドデカンチオール(以下、Dod-SHと略す)は130℃への加熱で硫黄のピークは消失し、酸化の進行が認められた。目視による外観の色を確認したところ、高分子のPSt-SHで被覆された銅板および銅微粒子は150℃の加熱後も銅特有の茶色は失われなかった。この銅板および銅微粒子の色調の変化は、XPSの酸化耐性の評価結果とも対応しており、PSt-SHの有機薄膜による被覆は酸化耐性の付与に有効であることが示された。また、四端子法による接触電気抵抗の測定から、室温ではPSt-SHとDod-SHで被覆した銅板および銅微粒子はいずれも接触電気抵抗の増加は認められず、この種の有機薄膜は電気伝導性を阻害しないこと、また、150℃の高温では高分子のPSt-SHのみ電気伝導性が保持されたことを示している。これらの結果より、PSt-SHの薄膜は銅の酸化耐性の付与に効果があり、高い電気伝導性を維持するのに非常に有効であると結論付けている。

第4章ではPSt-SHによる有機薄膜被覆が酸化耐性へどのように影響するかについて電気化学的手法のCyclic voltammetry(以下、CV)測定により還元挙動を半定量的に解析することで検討を行った結果をまとめている。CV測定から空気中における加熱後の銅の酸化還元曲線のカソード掃引における積分値より電荷量を求め、酸化耐性を評価している。高分子のPSt-SHで被覆した銅は酸化耐性の保持が大きく、150℃に加熱しても電荷量の増加は抑えられ酸化耐性が高いことを見出している。一方、塩酸処理のみで被覆されていない銅板は90℃以上の温度で還元に必要な電荷量が増加し、また、比較物質である低分子の1-ドデカンチオールおよび1-オクタデカンチオールで被覆した銅板では130℃以上の温度域で増加する結果となった。これらの結果は第3章のXPSによる酸化耐性の評価結果とよく対応した。以上の結果より、CV測定からも有機薄膜を用いた場合でも、高分子のPSt-SHによる薄膜被覆が銅板や銅微粒子の酸化耐性の付与に有用であることが示されている。

第5章では本研究のまとめならびに今後の展望と併せて銅の無機、有機被膜技術の実用化への課題を述べている。

論文審査の結果の要旨

銅は、優れた電気伝導性、熱伝導性、加工性に加え安価であるため、鉄に次いで様々な用途に使用されている。しかしながら、空気中で容易に酸化され表面にCu₂OやCuOの酸化層が形成され接触電気抵抗が増加し電気・電子工学の分野での使用で問題となっている。本学位論文は、このような背景から銅の表面に無機および有機の薄膜保護層を形成することで酸化耐性を付与し、形成した保護層が銅の電気伝導性に与える影響について検討した結果をまとめたものである。その結果、銅の表面に形成された酸化銅を臭素化し、表面の酸化銅の除去と保護層の形成をワンポットで行い、表面を臭化銅(CuBr)層で被覆する手法を開発し、銅板表面をCuBr層で被覆することで銅の酸化耐性の付与が可能で接触電気抵抗の増加とそれに伴う導電性の低下が抑制されること、また臭化銅層の形成の際に水の影響を考慮する必要があることを示している。また、これまで報告例のない高分子チオール化合物として末端チオールポリスチレン(PSt-SH)を用いた単分子の厚みの有機薄膜被覆により銅表面に優れた酸化耐性を付与できることを見出している。

比較の低分子のアルカンチオール化合物の1-ドデカンチオールおよび1-オクタデカンチオールで被覆した場合に比べ高温下での酸化耐性に優れていることも見出している。さらに、PSt-SH による有機薄膜被覆が酸化耐性へどのように影響するかについて電気化学的手法の *Cyclic voltammetry* (以下、CV) の測定を行って酸化還元挙動を半定量的に解析することで高分子チオール化合物の被覆による酸化耐性の付与について検証を行って支持する結果を得ている。これらの成果は、銅板や銅微粒子などの銅表面への簡便な酸化耐性の付与の方法として無機および有機薄膜保護層による被覆の有用性を具体的に示したもので学術的のみならず工業的にも意義がある。なお、本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和文雑誌に2編が受理され印刷中であり、1編が投稿中であったがこれも2月に受理された。そのうち申請者が筆頭著者のものは2編である。他に関連の国内特許の出願が1件ある。

1. 池田卓也、足立 馨、塚原安久、「臭素化処理による銅金属表面への酸化耐性の付与と接触抵抗への影響」、*Journal of MMIJ*、2016年、印刷中。
2. 池田卓也、高田知季、高木珠吏、足立馨、塚原安久、「有機薄膜による銅への酸化耐性の付与と電気伝導性への影響」、*高分子論文集*、2016年、印刷中。
3. 高木珠吏、池田卓也、足立馨、塚原安久、「末端チオールポリスチレンの薄膜被覆による銅への酸化耐性の付与と電気化学的検討」、*高分子論文集*、投稿中。

(特許)

1. 塚原 安久、足立 馨、池田 卓也、田中 武志、王 克強、「高分子自己組織化膜による銅の酸化防止と導電性向上技術」、特願 2014-172841。