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*

池田 卓也¹ 足立 馨² 塚原 安久³

Enhancement of Oxidation Resistance and Its Influence on Contact Electric Resistance of Copper by Bromination

by Takuya IKEDA^a, Kaoru ADACHI^b and Yasuhisa TSUKAHARA^c

a. Graduate student, Kyoto Institute of Technology

b. Assistant Professor, Department of Molecular Chemistry, Kyoto Institute of Technology

c. Professor, Department of Molecular Chemistry, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku Kyoto, 606-8585, Japan

(Corresponding author, E-mail: tsukah@kit.ac.jp, TEL: +81-75-724-7538)

Surface of copper is easily oxidized and the resulting oxidation products cause an increase of the electric resistance which severely limits their applications. In this study, we tried to improve the electric conductivity of copper metal by replacement of the copper oxide with the copper bromide. As a result, we found that an increase of the concentration of cyclohexylamine hydrobromide (CHAB) used for bromination made it possible to keep a high electric conductivity of copper. Moreover, under the low CHAB concentration, suppress of the surface oxidation involved water content in the reaction media, which indicates that water influences the hold of copper bromide on the surface. Heat treatment accelerates the oxidation, however, for the brominated copper, decrease in the electric conductivity hardly observed even after the heat treatment at 100°C for 4 h. These results show that the brominated copper on surface gives the oxidation resistance and the hold of copper bromide is influenced by the water content in the reaction media.

KEY WORDS: Oxidation Resistance, Copper, Bromination, Contact Electric Resistance, Water Content

1. 緒 言

銅は導電性、加工性に優れ、経済的に安価な金属材料であることから、プリント基板のパターン、IC パッケージの電極として使われるなど、電気接合部における基本材料として幅広く使われている^{1,2)}。しかし、銅表面は空気中の酸素と速やかに反応し、絶縁体である酸化銅が表面に形成され、これは温度上昇で加速されることが知られている。銅の酸化は、室温付近では表面に Cu₂O の数 nm の薄い層が形成されるだけだが、この反応は 100°C を境に大きく進行し、酸化物の膜厚が 100nm 以上になると急激に接触電気抵抗が増加することが報告されている²⁻⁵⁾。また、140°C を超える加熱では表面の Cu₂O が CuO へとさらに酸化される。これらのことは SEM, TEM, XPS, AES, OCP, CV, エリブソメトリなどにより分析され報告されている^{2,6-8)}。

銅の酸化を抑制する方法としては Ti⁹⁾ などを微量添加し、高温で熱処理することで表面に酸化耐性のある膜を形成する方法、および酸化耐性を有するバリア金属材料 (Ti, Cr, TiN)¹⁰⁾ で被覆する方法が報告されている。しかし、前者は酸化耐性が得られるものの銅材料自身の電気抵抗の上昇を招く事が懸念され、後者は相互拡散・反応に論点を当てられており、大気雰囲気での酸化防止効果に関しては十分に述べられていない。また、銅のナノ粒子

の合成法とその酸化抑制法として高分子を使った方法¹¹⁻¹⁵⁾が報告されている。

一方、バリア層を形成する方法として臭化銅を用いる方法が Yokoyama, Takahashi らによって報告されている^{6,7)}。彼らは銅板および銅微粉末の表面に形成されている酸化銅と tris (2, 3-dibromopropyl) isocyanurate (TIC) とをジエチレングリコールモノヘキシルエーテル中で反応させることで臭化銅を生成させ、溶液へ溶出することで表面から酸化銅を取り除いている。表面に残った僅かな臭化銅は銅表面を再酸化から保護することが可能で、酸を使って酸化銅を取り除いただけの銅板と比較して酸化による変色もないことを報告している^{6,7)}。しかし、臭化銅 (I) は無水環境においてはグリコール中で更に HBr と反応することで HCuBr₂ を生成し、これは溶液に容易に溶解する。また、この反応は可逆反応であり、水の投入で非水溶性の臭化銅 (I) へと戻る性質を有するという報告がなされている¹⁶⁾。使用されているジエチレングリコールモノヘキシルエーテルは水と混ざり合う性質を有し、溶液中の水分濃度が CuBr の溶出の速度や溶出量に影響すると考えられるが、溶液に溶存する水分濃度に関しては十分な記述はなされていない。そこで本研究では Yokoyama, Takahashi らの臭化銅によるバリア層形成の方法をさらに有効にする目的で、溶液中に溶存する水分濃度の影響と反応液中の臭素イオン濃度および処理時間の影響について検討した。また、非水溶性である TIC に代わり水溶性のシクロヘキシルアミン臭化水素酸塩 (CHAB) を用いた。水の影響を調べるためにその酸化耐性については XPS のデプスプロファイル、また導電性については四端子法を用いて検討したので報告する。

*2015 年 9 月 3 日受付 2015 年 12 月 4 日受理

1. 学生会員 京都工芸繊維大学大学院 工学科学研究科 生命物質科学専攻

2. 工博 京都工芸繊維大学大学院 工学科学研究科・分子化学系 助教

3. 正会員 工博 京都工芸繊維大学大学院 工学科学研究科・分子化学系 教授
[著者連絡先] FAX: 075-724-7580 (京都工芸繊維大学・工学科学研究科)

E-mail: tsukah@kit.ac.jp

キーワード: 酸化耐性, 銅, 臭素化, 接触電気抵抗, 水分濃度

2. 実 験

2・1 試薬

ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル (DGME) は Aldrich から入手したものを無水炭酸カリウムで脱水した後、無水塩化錫 (II) の存在下で減圧蒸留したものを使用した。シクロヘキシルアミン臭化水素酸塩 (CHAB) は Alfa Aesar から入手したものをそのまま使用した。無水炭酸カリウムと無水塩化錫 (II) は和光純薬から入手したものをそのまま使用した。メタノールはナカライテスクから入手したものを加熱活性化させたモレキュラーシープス 4A を用いて、単蒸留したものを用いた。銅板はニラコ製 (純度 99.96%) を $10 \times 10 \times 0.3 \text{ mm}$ にカットし、実験前に # 15000 の研磨紙を用いて酸化膜層を除去し、 150°C で 1 時間加熱して、酸化膜形成を行ったものを用いた。

2・2 銅板表面の臭素化処理

DGME に所定量の CHAB を加え、溶液中の酸素を除去するために、窒素ガスで 30 分間バブリング (300ml/min) しながら液温が 45°C 付近になるように加熱撹拌した。水の影響を確認するために溶液に所定量の脱酸素した蒸留水を窒素雰囲気下で加えた。銅板をこの溶液に浸漬し、所定温度にて所定時間臭素化処理を行った。得られた銅板は窒素雰囲気下で脱酸素した蒸留メタノール中で 4 回超音波洗浄した後、減圧乾燥した。

2・3 測定

各銅板について SEM による表面観察および XPS による表面分析を行った。SEM 観察は KEYENCE 製 VE-8800 を使用した。加速電圧 15kV で観察を行った。XPS 測定は JEOL 製の JPS-9010MC/SP を使用した。X 線源は $\text{MgK}\alpha$ 線を使用し、加速電圧 10kV、電流 10mA で測定を行った。Ar イオンエッチングは加速電圧 800V で、Duty サイクルは 100% で行った。四端子法による接触電気抵抗測定により導電性の評価を行った。導電性評価には EC Frontier 製の ECstat-300 を使用し、作用電極端子を金メッキプローブに接続し、対電極端子と参照電極端子を Rh メッキの ICT 用プローブに接続した。測定方法は金メッキプローブを銅板の表に当て、ICT 用プローブを裏面に当て、金メッキプローブ (屈曲半径約 $30 \mu\text{m}$) は $9.8 \times 10^{-3} \text{ N}$ (1gf) の荷重がサンプルに負荷される状態で測定を行った^{2, 17)}。

3. 結果と考察

3・1 臭素化の処理条件の影響：水の影響

銅は容易に空気中の酸素と反応し、安定な酸化銅を形成することが知られている^{14, 15)}。酸化銅には一価の Cu_2O と二価の CuO が存在するが、その両方が臭化水素と反応し、それぞれ CuBr と CuBr_2 の臭化銅を生成する。本研究では銅板表面の酸化銅を臭化銅へ変えてバリア層を形成させ、その際の臭素化試薬の濃度、処理温度、処理時間の影響について検討を行った。特に処理溶液中の水分濃度が臭素化処理にどのように影響を及ぼすかについて調べた。銅表面の酸化銅の CHAB による臭素化の反応過程を反応式 (1) から (5) で示した。

酸化銅の臭素化に使用する試薬として、代表的なものでは臭化水素酸が挙げられる。しかし、これは水溶液であり、水分濃度の影響を検証するには適当ではない。そこで本研究では DGME を溶媒として、水溶性のシクロヘキシルアミン臭化水素酸塩 (CHAB) を用いて銅表面の臭素化を行った。CHAB は DGME と水の両方に対して溶解性を示し、さらに CHAB からの HBr 発生後に残るシクロヘキシルアミン (CHA) も DGME と水の両方に対して溶解性を示す利点がある。

Table 1 Influence of CHAB concentration and water content on formation of CuBr layer on copper plate surface^{a)}.

Code	CHAB ^{b)}		H ₂ O	Br/Cu ^{c)} × 10 ⁻²
	g	mol/L	wt%	
A-1	Polished Cu plate			0
A-2	Cu plate heated at 150°C for 1 hour			0
A-3	0.414	2.3×10^{-1}	0	0.5
A-4	0.041	2.3×10^{-2}	0	1.0
A-5	0.414	2.3×10^{-1}	20	8.2

a) Volume of DGME was 10 ml, bromination reaction time was 84 hours, bromination reaction temperature was 55°C in code A-3, A-4 and A-5.

b) CHAB: Cyclohexyl amine hydrobromide.

c) From XPS measurement.

この中で反応式 (1) は CHAB から HBr が解離する反応を示し、反応式 (2) から (4) はそれぞれ Cu_2O 、 CuO 、 Cu の HBr との反応による臭化銅の生成、反応式 (5) は水分濃度が低い場合に起きる CuBr と HBr の反応による可逆反応を示している。この反応は水分濃度が上がることで再び CuBr へと戻ることを示している。反応式 (1) に従い CHAB から解離して発生する HBr が反応式 (2) から (4) に従って銅板表面の酸化銅および金属銅と反応し臭化銅が生成する。生成する臭化銅には一価の CuBr と二価の CuBr_2 の 2 種がある。二価の CuBr_2 は DGME と水の両方に溶解するが、一価の CuBr は DGME にも水にも溶けにくい性質を持つ。しかし、 CuBr は水分濃度が低い場合は反応式 (5) のごとく HBr と反応しオイル状の HCuBr_2 となる。この反応は可逆反応であり水分濃度が高くなると CuBr に戻る¹⁶⁾。そのため、生成した CuBr がバリア層として銅の表面に維持されるかどうかは DGME 中に含まれる水分濃度に大きく影響されると考えられる。

処理時間 84 時間、処理温度 55°C で臭素化処理を行った際の処理条件を Table 1 に示した。研磨後の銅板 (A-1)、それを 150°C で 1 時間加熱した銅板 (A-2)、臭素化処理後の銅板の代表として A-5 の表面状態の SEM 画像を Fig. 1 に示した。Fig. 1 において研磨紙 #15000 番を用いて研磨した後の銅板はほぼ平坦であり、これを 150°C で 1 時間加熱しても特に変化がないが、この加熱後の銅板を臭素化処理すると Fig. 1 (c) に示されているような凹凸が現れた。これは表面に形成されていた酸化銅が臭素化処理することで臭化銅となり、この臭化銅の一部が溶液中へ溶解したためと考えられる。

銅表面の XPS ($\text{Cu}_{2p_{3/2}}$, $\text{Br}_{3d_{5/2}}$) およびオージェ (Cu_{LMM}) スペクトルの測定結果を Fig. 2 および Table 1 に示した。Table 1 では測定結果から得られた銅板表面における臭素原子の銅原子に対する存在比をまとめた。ここでは CHAB の濃度を $2.3 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ (A-3) と $2.3 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ (A-4) の条件で臭素化処理を行った。CHAB 濃度の高い条件では 20wt% の水を添加した溶液で臭素化処理した銅板 (A-5) の測定結果も示した。XPS の $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ スペクトルにおいては、文献では 934 eV 付近に確認されるブロードなピークは CuO で、 932.5 および 932.6 eV のピークはそれぞれ Cu_2O および Cu に帰属されているが^{6, 7)}、Fig. 2 (a) の XPS スペクトルではこれらを区別することは困難である。しかし、 Cu_{LMM} のオージェスペクトルでは Cu の一価と二価の位置関係が入れ替

Fig.1 SEM images of Cu plate (a) Polished, (b) heated at 150°C for 1 hour and (c) brominated at 55°C for 84 hours in the presence of water (20wt%). (see Table 1)

Fig.2 Sets of $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$, Cu_{LMM} and $\text{Br}_{3d_{5/2}}$ XPS and Auger spectra before and after bromination with different reaction conditions. (a) $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$, (b) Cu_{LMM} and (c) $\text{Br}_{3d_{5/2}}$.

わるので、これらの結果を併せることで帰属することができる。これらの知見を元に150°Cで1時間加熱した銅板A-2ではFig. 2 (a)の $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ において934eV付近にブロードな、また無水条件のCHAB濃度 2.3×10^{-2} mol/Lで臭素化処理をした銅板A-4では同じ結合エネルギー付近に小さなブロードピークとして確認された。

一方、Fig. 2 (b)の Cu_{LMM} において、文献によると^{6,7)}918eV付近ではCuOとCuのピークが現れ、916.6eVに Cu_2O のピークが現れる。研磨銅板A-1では918eV付近に大きなピークと916.6eV付近にピークが検出され、 $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ の結果と併せると、A-1の銅板表面にはCuと Cu_2O が多く形成されていることが分かる。この帰属の方法を適応することにより150°Cで1時間加熱した銅板A-2(臭素化処理前)の表面はほとんど Cu_2O に酸化され、一部はさらにCuOに酸化されていることが示された。CHAB濃度が 2.3×10^{-1} mol/Lで臭素化した銅板A-3では0価の銅と一価の銅が検出されている。916.6eV付近にはCuBrのピークも現れるが、Fig. 2 (c)の $\text{Br}_{3d_{5/2}}$ のスペクトルではほんのわずかにしか確認されていないために一価の銅のほとんどは Cu_2O であることが示唆された。CHAB濃度が 2.3×10^{-2} mol/Lで臭素化した銅板A-4でもFig. 2 (c)の $\text{Br}_{3d_{5/2}}$ スペクトルでは臭素が検出されなかったことから、ほとんどが Cu_2O であり、僅かにCuOが表面に形成され

ていることが示された。

Fig. 2 (c)の $\text{Br}_{3d_{5/2}}$ においては、研磨銅板A-1および150°Cで1時間加熱した銅板A-2では臭素が検出されなかったことから、臭素化処理前の銅板には臭素が含まれていないことを確認した。また、水を添加しない系では極めてわずかな臭素しか検出されず、表面に形成されていた酸化銅が除去されて、生成したCuBrもほとんど溶出したことが分かる。一方、水を添加した条件で臭素化した銅板A-5ではFig. 2 (c)の $\text{Br}_{3d_{5/2}}$ のスペクトルにおいて69eV付近に顕著なピークが検出された。臭素化処理後にメタノールで銅板を超音波により洗浄しているため、この臭素はメタノールに可溶性CHAB由来の臭素ではない。反応式(5)のごとく水の添加により表面に臭化銅の層が形成することが分かった。

次に水分濃度を変えて臭素化処理を行い、水分濃度による銅板表面の組成への影響をXPSを用いて調べた。Table 2にその処理条件およびXPSの測定結果を示した。Table 2では測定結果から算出した銅板表面の臭素原子の銅原子に対する存在比をまとめた。この結果をFig. 3のグラフに示した。CHAB濃度が高い場合(B-1~4)は、銅板表面における臭素の存在比は溶液中の水分濃度に依存し、水分濃度が高くなるにつれて臭素の存在比が大きくなった。また、CHAB濃度が低い場合(C-1~4)は水分濃度が

Table 2 Influence of water content on CuBr layer on copper plate surface^{a)}.

Code	CHAB		H ₂ O	Br/Cu ^{b)}
	g	mol/L	wt%	×10 ⁻²
B-1	0.414	2.3 × 10 ⁻¹	0	0.5
B-2	0.414	2.3 × 10 ⁻¹	5	3.4
B-3	0.414	2.3 × 10 ⁻¹	10	4.5
B-4	0.414	2.3 × 10 ⁻¹	20	8.2
C-1	0.041	2.3 × 10 ⁻²	0	1.0
C-2	0.041	2.3 × 10 ⁻²	5	0.9
C-3	0.041	2.3 × 10 ⁻²	10	0.6
C-4	0.041	2.3 × 10 ⁻²	20	2.6

a) Volume of DGME was 10 ml, bromination reaction time was 84 hours, bromination reaction temperature was 55°C in every code.

b) From XPS measurement.

10wt% までは変化がないが、20wt% で臭素の存在比は高くなり、共に水分濃度に依存していることが分かった。また、水分濃度に対する臭素の存在比への影響は CHAB 濃度が高いほど顕著であることが分かった。これは CuBr の溶解性に起因すると考えられ、HBr と酸化銅の反応速度、生成した CuBr の溶解速度のバランスによって説明できる。CHAB から解離し発生する HBr は反応式 (2) から (4) に従って、それぞれ Cu₂O、CuO、Cu と反応する。Cu₂O は反応式 (2) に示すように HBr と反応し CuBr が生成される。一方、CuO は反応式 (3) に示すように HBr と反応し CuBr₂ が生成される。この CuBr₂ は水、DGME の両方に溶解性を示すことから、CuBr₂ は生成後に銅板表面には留まらず、溶液中に溶出すると考えられる。これに対して、CuBr は非水溶性であり、DGME にもほとんど溶けない。一方で、反応式 (5) に示すように無水条件では CuBr がさらに HBr と反応し、オイル状の HCuBr₂ となり溶解すると報告されている¹⁶⁾。反応式 (5) は可逆反応であるため、水の投入により平衡が反応物側に偏るため、CuBr が保持されることになる。このことから、無水条件において臭素化処理を行うと HCuBr₂ として DGME に溶出し、CuBr 層が銅表面に形成されにくいと考えられる。

次に上述した試料の深さ方向への組成を確認するため、これらの XPS デプスプロファイルを図 4 に示した。ここでは酸化銅由来の酸素と臭素だけを示した。CHAB 濃度の高い条件 (B-1 ~ 4) ではいずれの水分濃度でも酸素は最表面でのみ検出され、Ar イオンエッチング 2 秒でいずれも完全に消失した。また、臭素は最表面でのみ検出され極めて薄い層を形成していることが分かった。測定条件から換算すると CuBr 層の厚さは 1nm 程度と推測される。また、厚みは変わらないが水分濃度が高くなるにつれて臭素の検出量が高くなるため、表面を被覆する臭化銅の割合が多くなることも分かった。一方、CHAB 濃度の低い条件 (C-1 ~ 4) でも臭素に関しては B-1 ~ 4 と同様に最表面でのみ検出され薄い層を形成していることが分かる。一方で、水分濃度が 10wt% 以上では酸素が銅の内部まで検出された。少なくとも 20nm 程度は酸化銅層が形成されていると考えられる。これは水によって表面の CuBr の溶出が抑えられたことで酸化銅と HBr との反応の抑制が起こり、55°C、84 時間では十分に酸化銅と反応することができなかったためと考えられる。つまり、CHAB 濃度が高い場合は 84 時間で十分に酸化銅の除去ができ、また、水の投入により薄い CuBr 層を形成できることが分かった。一方、CHAB 濃度が低い場合は水分濃度が 10wt% 以上では薄い CuBr 層は形成されるが、酸化銅層は厚く残存し、臭素化処理には時間が長く必要であることが分かった。

Fig.3 Influence of the water content on existing amount ratio of Br to Cu calculated from the peak intensity of XPS from the brominated copper plate surface.

Fig.4 XPS depth profiles of Br_{3d5/2} and O_{1s1/2} of copper plate brominated with different CHAB concentration (B series: 2.3 × 10⁻¹ mol/L, C series: 2.3 × 10⁻² mol/L) and water content (0 wt%, 5 wt%, 10 wt% and 20 wt%). Bromination reactions were carried out for 84 hours at 55°C.

ここで熱力学的に考察を行う。CuO、Cu₂O、CuBr₂、CuBr のギブスの標準自由エネルギーはそれぞれ -134 kJ/mol、-148.1 kJ/mol、-123 kJ/mol、-101 kJ/mol (25°C) である^{7, 18)}。反応式 (2) から (4) の酸化銅および銅から臭化銅への臭素化反応のギブスの標準自由エネルギー変化はそれぞれ -173.6 kJ、-108.7 kJ、-93.1 kJ であり、いずれも負であるため、標準状態においては、臭素化反応が自発的に進行することが分かる。下記の反応式 (6) に臭化銅から Cu₂O への酸化反応、反応式 (7) に Cu₂O から CuO への酸化の反応過程を示した。各反応のギブスの標準自由エネルギー変化はそれぞれ 107.8 kJ、-239.8 kJ である。反応式 (6) の臭化銅から酸化銅へ反応のギブスの標準自由エネルギー変化が正であるため、Cu₂O は生じず、臭化銅の酸化反応は標準状態において自発的には進行しないことが分かる。標準状態においては臭素化すると銅の酸化は抑制できることが分かる。

Table 3 Influence of reaction time on formation of CuBr layer on copper plate surface^{a)}.

Code	CHAB		Time hours	Br/Cu ^{b)} × 10 ⁻²
	g	mol/L		
D-1	0.414	2.3×10^{-1}	12	6.1
D-2	0.414	2.3×10^{-1}	84	8.2
D-3	0.414	2.3×10^{-1}	252	0
E-1	0.041	2.3×10^{-2}	12	0.9
E-2	0.041	2.3×10^{-2}	84	2.6
E-3	0.041	2.3×10^{-2}	252	1.9

a) Volume of DGME was 10 ml, water content in DGME solution was 20 wt%, bromination reaction temperature was 55°C in every code.

b) From XPS measurement.

Table 4 Influence of CHAB concentration and reaction temperature on formation of CuBr layer on copper plate surface^{a)}.

Code	CHAB		Temp °C	Br/Cu ^{b)} × 10 ⁻²
	g	mol/L		
A-1	Reference (polished Cu plate)			—
F-1	0.414	2.3×10^{-1}	38	2.1
F-2	0.414	2.3×10^{-1}	55	8.2
F-3	0.041	2.3×10^{-2}	38	1.2
F-4	0.041	2.3×10^{-2}	55	2.6

a) Volume of DGME was 10 ml, water content in DGME solution was 20 wt%, bromination reaction time was 84 hours in F series code.

b) From XPS measurement.

Fig.5 XPS depth profiles of Cu_{2p3/2}, O_{1s1/2} and Br_{3d5/2} of brominated copper plate. Bromination reactions were carried out for 84 hours at 38°C and 55°C under different CHAB concentration. (without heat treatment, water content was 20 wt% in each experiment.)

3・2 臭素化の処理条件の影響：処理時間の影響

次に銅板表面の臭素化に対する処理時間の影響を調べた。溶液中の水分濃度は20wt%, 処理温度を55°Cとし, CHABの濃度は 2.3×10^{-1} mol/L および 2.3×10^{-2} mol/L とした。処理時間は12時間, 84時間, 252時間として, 臭素化処理を行った。Table 3にその処理条件およびXPSの測定結果を示した。Table 3では測定結果から算出した銅板表面の臭素原子の銅原子に対する存在比をまとめた。

CHAB濃度が 2.3×10^{-1} mol/Lの場合(D-1～3), 処理時間が12, 84, 252時間では, 表面の臭素の存在比はそれぞれ 6.1×10^{-2} , 8.2×10^{-2} , 0であった。252時間後には表面から臭素が検出されなくなった。CHAB濃度が 2.3×10^{-2} mol/Lの場合(E-1～3)にも変化は小さいが252時間後には臭素の存在比は同様に下がる傾向を示した。

これはCuBrの生成速度と銅表面からのCuBrの溶出速度と水による溶出抑制効果とCHABから副生成物として発生するシクロヘキシルアミン(CHA)の濃度の上昇および臭素化処理温度の

上昇による溶出促進効果に関係しており, これらのバランスによって決まってくると考えられる。CHAB濃度が高い方が発生するHBrの濃度も高くなり, それに伴いCuBrの生成速度も速くなる。また上述のように水の存在はCuBrの溶出を抑制するために処理時間が長くなっても臭素の検出率が減少することはないと予想されるが, 実際は252時間後には臭素の存在比が0になった。これはCHA濃度の増加による影響であると考えられる。このCHAはCuBrのDGME中への溶解を促すことを事前に確認しており, CHAB濃度が高い場合はCHA濃度も高くなり, CuBrの溶出が進行すると考えられる。このことから水はCuBrの溶出を抑制はするが, 完全に止めるものではないことが分かる。今回の検証において84時間の段階ではCuBrの生成速度が溶出速度を上回っていたが, 84時間以降ではCuBrの生成速度が減衰し, CuBrの溶出が優勢になったため252時間では臭素が検出されなくなったと考えられる。

3・3 臭素化の処理条件の影響：処理温度の影響

次に処理温度による影響を検証した。処理温度を38°Cと55°C,

Fig.6 XPS depth profiles of Br_{3d5/2} and O_{1s1/2} of brominated copper plate after heat treatment at 100°C for 4 hours. Bromination reactions were carried out for 84 hours at 55°C. Water content was 20 wt% in each experiment.

- (a) polished Cu plate,
 (b) brominated Cu plate, CHAB concentration: 2.3×10^{-1} mol/L,
 (c) brominated Cu plate, CHAB concentration: 2.3×10^{-2} mol/L.

水分濃度は20wt%とし、CHAB濃度は上述の検証と同じ2条件とした。Table 4に処理条件およびXPSの測定結果を示した。Table 4では測定結果から算出した銅板表面の臭素原子の銅原子に対する存在比をまとめた。そしてこれらのXPSデプスプロファイルを図5に示した。比較のため研磨銅板のXPSデプスプロファイルも併せて示している。

CHAB濃度が高い場合(F-1, F-2)は、処理温度が38°C, 55°C共に酸素も臭素も表面のみで検出され1nm程度の薄い層を形成している。また、55°Cの方が多く検出されており、CuBr層は薄く形成されているものの、表面に多くに保持されることが分かった。

一方、CHAB濃度が低い場合(F-3, F-4)は、酸素が内部まで検出され、酸化銅が反応せず残存していた。しかし、臭素はF-1, F-2と同様に55°Cの方が多く検出されており、CuBr層は薄く形成され、表面に多くに保持されることが分かった。酸化銅が残存するのはCHAB濃度が低いためHBrとの反応が十分に進行しなかったためと考えられる。

3・4 臭素化銅表面の酸化耐性への加熱による影響

次に、臭素化した銅板の加熱による酸化耐性への影響を確認するために、上述の臭素化した銅板F-2とF-4および比較として研磨銅板A-1を100°Cで4時間加熱した後のXPSデプスプロファイルをFig. 6に示した。

加熱前の研磨銅板A-1は表面に1nm程度の非常に薄い酸化銅層が形成されていたことがFig. 5に示されている。このA-1を100°Cで4時間加熱すると、25秒のイオンエッチングによっても酸素が消失せず、表面から25nm以上の内部まで酸化銅が形成されていることが分かる。一方、CHAB濃度の高い条件で臭素化した銅板F-2も同様に加熱すると内部に酸素が検出され、酸化銅が少し成長している。臭化銅から酸化銅への標準状態のギブスの自由エネルギー変化は正であるが、本実験系においては、臭素分圧が低いため、ある程度の酸化が進行したと考えられる。しかし、5秒のエッチングで酸素が消失していることから研磨銅板A-1と比較して、臭素化した銅板F-2は酸化耐性が認められる。また、CHAB濃度の低い条件で臭素化した銅板F-4についても加熱前と比べても内部への酸化銅の成長はしておらず、酸化が抑えられたことが確認された。

3・5 導電性の評価

3・5・1 研磨銅板と加熱銅板の電気伝導度 研磨銅板A-1と臭素化処理前の加熱銅板A-2(150°Cで1時間加熱)の電気伝導度を測定した結果を図7にまとめた。加熱前の研磨銅板A-1の電気伝導度は3.2 Sで、加熱銅板A-2の電気伝導度は0.08 S(図中*印で示した点線)であり、加熱することで電気伝導度は97.5%

も低下していたことが分かった。このことは、酸化銅が銅板内部にまで厚く形成されたことが、導電性が大きく低下したことに対応している。

3・5・2 臭素化の処理条件と導電性：温度と時間の影響

CHAB濃度を 2.3×10^{-1} mol/L、水分濃度を20wt%とし、処理温度と処理時間を変えて作成した銅板(Table 3のD-1～3とE-1～3)についても加熱前と100°Cで1時間、4時間加熱した時の電気伝導度を測定しFig. 7に示した。処理温度が38°Cと55°Cの結果をそれぞれFig. 7(a)とFig. 7(b)に示した。Fig. 7において臭素化処理時間が12時間と252時間の場合、電気伝導度は4時間加熱後の研磨銅板と同程度にまで電気伝導度が低下した。84時間処理の銅板と比較し、252時間処理した銅板の表面から臭素が減少、もしくは検出されなくなり、銅が表面にあらわになったために加熱により研磨銅板と同程度にまで電気伝導度は低下したものと考えられる。一方で、どちらの処理温度でも84時間の臭素化処理銅板は、4時間加熱後も導電性の低下は少ない。これはここまでのXPSデプスプロファイルの知見も元に考察すると、表面から酸化銅は十分に除去され、臭化銅が表面に維持されるには本研究の条件においては84時間程度の臭素化処理が適当であることが示唆された。

3・5・3 水分濃度の導電性への影響 水分濃度を変えて臭素化処理した銅板(Table 2のB-1～4とC-1～4)と比較の研磨銅板A-1の電気伝導度を測定した。加熱前と100°Cで1時間、4時間加熱後の電気伝導度をFig. 8に示した。CHAB濃度が高い条件で臭素化したB-1～4の加熱前の電気伝導度はいずれも2S以上の電気伝導度を示した。これにより加熱銅板A-2を臭素化することで研磨銅板A-1と同程度の電気伝導度にまで向上することが分かった。また、CHAB濃度の低い条件の銅板C-1～4はいずれも同様に臭素化処理することで酸化銅板A-2よりも電気伝導度は高くなったが、CHAB濃度の高い条件の銅板B-1～4と比較すると電気伝導度の上昇が小さく、また水分濃度にも大きく依存し、水分濃度が高いほど電気伝導度は低くなる傾向があることも分かった。

B-1～4の銅板において表面の臭素の存在比は水分濃度によって8倍程度の差があったが(Fig. 3)、臭素の存在比に影響されることはなく電気伝導性は高かったことから、表面に形成されるCuBr層は薄ければ導電性を阻害しないことが明らかになった。一方で、酸化銅が厚く形成されていたC-3およびC-4は電気伝導度が低い傾向にあり、酸化銅の層が厚く残ると導電性を阻害することがここからも確認できた。

100°C加熱の後には研磨銅板A-1は速やかに電気伝導度が低下

Fig.7 Influence of bromination reaction temperature and time on the variation of electrical conductivity against heat treatment time. Heat treatments were carried out at 100°C. Bromination reaction temperature was (a) 38°C, (b) 55°C. Bromination reaction time was 12, 84 and 252 hours. (CHAB concentration: 2.3×10^{-1} mol/L, water content: 20 wt%)
Dotted line in the figure (*) indicates the electrical conductivity of copper plate before bromination.

Fig.8 Influence of CHAB concentration and water content on the variation of electrical conductivity against heat treatment time. Heat treatments were carried out at 100°C. CHAB concentration was (a) 2.3×10^{-1} mol/L and (b) 2.3×10^{-2} mol/L. Water content was 0, 5, 10 and 20 wt%. Bromination reaction were carried out for 84 hours at 55°C.
Dotted line in the figure (*) indicates the electrical conductivity of copper plate before bromination.

した。これはデブスプロファイルの結果 (Fig. 6 (a)) から分かるように酸化膜が厚く成長したためだと考えられる。一方、CHAB濃度の高い条件の B-1 ~ 4 においては 100°C 加熱によっても導電性は損なわれることなく初期の電気伝導度が維持されていた。これは Fig. 6 に示したデブスプロファイルからも酸化銅層の厚さがほとんど増加していないことと対応していると考えられる。一方、CHAB 濃度の低い条件の C-1 ~ 4 に関しては電気伝導度が低下している。しかし、研磨銅板 A-1 よりも電気伝導度は高く保持されているため臭素化による酸化耐性の効果がここでも認められた。つまり、CHAB の濃度が高い場合は水分濃度に依らず高い電気伝導度を維持することが可能であった。

4. 結 論

銅金属板の表面は酸化物などの化合物層が形成され、これが接触電気抵抗を上げる原因となっている。この酸化物を表面に有

する銅板を臭素化処理することで、表面の酸化銅が除去されて CuBr 層が形成されることについて検討を行った。

XPS 測定により表面の CuBr 層は臭素化処理の処理溶液中における水分の影響を受けることが分かった。臭素化処理溶液中の水分濃度が高くなるほど CuBr 層が表面層として効率的に維持されることが分かった。CuBr 層が銅の酸化抑制に効果があり、また、内部への酸化の進行を抑制することが確認された。

導電性の測定により、銅表面の CuBr 層は導電性をほとんど阻害することなく酸化耐性を付与することが分かった。臭素化処理条件の CHAB 濃度が高い場合は、導電性が水の影響をほとんど受けないことが分かった。臭素化処理を行った銅板は 100°C、4 時間加熱でも導電性の低下が認められなかった。これらの結果は表面に形成された臭化銅が銅金属表面への酸化耐性を付与することによって導電性を保持し、臭化銅の維持には処理溶液中の水分の影響を受けることを示している。

References

- 1) K. Miyazawa, J. Miyake, T. Hatano and T. Sakuma: 回路実装学会誌, **11** (6) (1996), 423-428.
- 2) T. Tamai, T. Hayashi, S. Sawada, T. Nakamura and H. Ohsaki: 電子情報通信学会論文誌, **J79-C-II** (11) (1996), 537-545.
- 3) T. Tamai: 日本ゴム協会誌, **66** (11) (1993), 783-794.
- 4) T. Tamai, T. Hayashi, T. Nakamura and Hiroshi Ohsaki: 電子情報通信学会技術研究報告書 EMD, **95** (51) (1995), 7-12.
- 5) T. Tamai, T. Kawano: IEICE Transactions on Electronics, **E77-C** (10) (1994), 1614-1620.
- 6) S. Yokoyama, H. Takahashi, T. Itoh, K. Motomiya and K. Tohji: Journal of Physics and Chemistry of Solids, **75** (2014), 68-73.
- 7) S. Yokoyama, H. Takahashi, T. Itoh, K. Motomiya and K. Tohji: Applied Surface Science, **264** (2013), 664-669.
- 8) S. Nakayama, M. Shibata, T. Notoya and T. Osakai: 分析化学, **51** (12) (2002), 1145-1151.
- 9) K. Hoshino, H. Yagi and H. Tsuchikawa: Proc. VLSI Multilevel Interconnection Conference, 6th International IEEE, (1989), pp.226-232.
- 10) D. Y. Shih, C. A. Chang, J. Paraszczak, S. Nunes and J. Cataldo: J. Appl. Phys. **70** (15) (1991), 3052-3060.
- 11) H. H. Huang, F. Q. Yan, Y. M. Kek, C. H. Chew, G. Q. Xu, W. Ji, P. S. Oh, and S. H. Tang: Langmuir, **13** (1997), 172-175.
- 12) Szu-Han Wu, Dong-Hwang Chen: Journal of Colloid and Interface Science, **273** (1) (2004), 165-169.
- 13) Y. Kobayashi, T. Shirochi, Y. Yasuda, T. Morita: International Journal of Mathematical, Computational, Natural and Physical Engineering, **7** (10) (2013), 1006-1009.
- 14) S. Jeong, K. Woo, D. Kim, S. Lim, J. S. Kim, H. Shin, Y. Xia and J. Moon: Advanced Functional Materials, **18** (5) (2008), 679-686.
- 15) S. Magdassi, M. Grouchko and A. Kamyshny: Materials, **3** (2010), 4626-4638.
- 16) D. K. Bretinger and W. A. Herrmann: *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry Volume 5*, (Thieme Med. Publ., New York, 1999), pp.5-6.
- 17) T. Tamai: 電子情報通信学会研究報告書 EMD, **105** (604) (2006), 13-18.
- 18) M. J. Muñoz-Portero, J. García-Antón, J. L. Guiñón, and V. Pérez-Herranz: Corrosion, **60** (8) (2004), 749-756.