〔原 著 論 文〕

末端チオールポリスチレン薄膜被覆による銅への酸化耐性の付与に関する
ボルタンメトリー法による検討

高木 珠吏^{*1}・池田 卓也^{*1,*2}・足立 馨^{*1}・塚原 安久^{*1}

(受付 2015 年 12 月 17 日・審査終了 2016 年 2 月 16 日)

(早期公開 2016 年 4 月 22 日・DOI:10.1295/koron.2015-0081)

要 旨 末端チオールポリスチレン (PSt-SH) の有機薄膜により銅表面の被覆を行い、その酸化耐性への影響について検討を行った。前報では XPS と接触電気抵抗の評価により酸化耐性について検討したが、今回は Cyclic voltammetry (CV) 測定により酸化還元挙動の解析を試みた。CV 測定で得られた銅の酸化還元曲線におけるアノードとカソード領域のピーク面積の積分値より酸化と還元にもなう電荷量を求め、これらより電極における酸化と大気雰囲気下における酸化の進行を評価した。その結果、高分子の PSt-SH で被覆した銅は、低分子のアルカンチオールの場合に比べて電極における酸化はやや大きいものの、大気中高温下での酸化の進行は極めて小さいまま保持され、150°C に加熱しても酸化の進行がほとんど認められず、CV 測定から PSt-SH の薄膜による被覆は銅の酸化耐性の付与に有用であることが示された。

1 結 言

金属材料のなかでも銀に次ぐ電気伝導性をもつ銅は、熱伝導性や展延性にも優れ、安価な金属であるため、送電線や家電製品の配線、電気接合材料に利用されている¹⁾。しかし、銅は空気中の酸素と反応し、表面に生成する酸化被膜が接触電気抵抗を大幅に増加させるため^{2)~4)}、応用するにあたり問題となっている。銅の最表面は Figure 1(a-2) に示されているように Cu₂O、その上に CuO が形成された三層構造であることが報告されている^{5),6)}。銅の酸化を抑制する方法として、低分子の n-アルカンチオール^{7)~10)} や芳香族チオール¹¹⁾ を使った薄膜形成による方法が報告されている。一方で、高分子であるポリスチレンのチオール化合物を用いた薄膜による銅金属表面への酸化耐性の付与については、筆者らが知る限り見受けられない。前報では、銅表面に PSt-SH の有機薄膜を形成することによる酸化耐性の付与について、外観の変化および XPS 測定、接触電気抵抗の測定から検討し、その結果 150°C への加熱においても外観の変化が認められず、初期の銅特有の茶色が保持され、また XPS 測定による表面組成から酸化被膜の成長が認め

られず、電気伝導性の低下も認められないことを報告した¹²⁾。

上述のような薄膜で被覆された銅については、X 線光電子分光 (XPS) 装置、赤外反射吸収分光 (RAIRS) 装置、走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、エリプソメーターを用いて表面分析が行われている^{7)~11),13)}。一方、表面および界面を分析する有力な方法として、電気化学分析法も知られている。たとえば、電極表面および電極近傍での反応を解析することのできる CV 法、銅めっき浴中の光沢剤の間接的な評価として Cyclic Stripping Voltammetry (CSV) 法、電池特性と抵抗による電池反応の解析や定量的に腐食現象の反応速度を見積もることのできる電気化学インピーダンス (EIS) 法がある¹⁴⁾。その中でも CV 法は代表的な方法であり、アノード酸化法とカソード還元法がある。酸化物および硫化物の電位に十分な差異があれば定量的に分析することが可能であり^{14)~18)}、めっき¹⁴⁾、電池¹⁹⁾、腐食現象²⁰⁾ などのメカニズムの解析に使用され報告されている。また、低分子のチオール化合物を用いた銅では、アノード酸化法により、銅表面の液中における有機薄膜の腐食反応の抑制性能が検討されている^{7)~11)}。これらの銅のアノード酸化に要した電荷量を用いて式 (1) により、Blocking property⁷⁾ (以下、BP) (Blocking factor¹¹⁾、腐食防止率²¹⁾ とも呼ばれている) を求め評価されている。ここに、有機薄膜で被覆された銅およびリファレン

^{*1} 京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科・分子化学系 (〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町)

^{*2} ティオクリエート (株) (〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町創造連携センター内)

Figure 1. (a-1) and (a-2): Schematic representation of the oxidation of PSt-SH-covered copper by heating in air atmosphere and of the cross-section of copper oxides (outermost surface: CuO, middle: Cu₂O, bottom: Cu). (b-1) and (b-2): The anodic oxidation by CV on the bare areas of PSt-SH-covered copper. (c-1) and (c-2): The cathodic reduction by CV on locally oxidized area by heat treatment.

スの被覆されていない銅の、アノード酸化に要した電荷量をそれぞれ(Q_{Thiol}^+)および(Q_{Cu}^+)とする。

$$\text{BP (\%)} = (Q_{\text{Cu}}^+ - Q_{\text{SAM}}^+) / Q_{\text{Cu}}^+ \times 100 \quad (1)$$

この評価方法は Figure 1(b-1), 1(b-2) に示すように、液中においてチオール化合物で被覆されていない部分が電子の授受により酸化することを利用している。つまり被覆された銅表面の中で電氣的に強制酸化が可能な面積割合が求まることを意味している。また、カソード還元法では大気中で加熱処理することで銅表面に形成された酸化銅を Figure 1(c-1), 1(c-2) に示すように還元し、各加熱温度における酸化量を求めることで酸化耐性を評価できる。本報では、CVを用いて高分子である PSt-SH の薄膜で被覆した銅のアノード酸化による酸化量および大気雰囲気下での酸化耐性について検討し、併せて酸化に伴う電気伝導性の変化を、四端子法で測定し検討した。

2 実験

2.1 試薬

末端チオールポリスチレン (以下 PSt-SH) は、*s*-BuLi を開始剤として精製スチレンをシクロヘキサン溶媒中でリビングアニオン法により 40°C 1 時間かくはんして重合し、末端をエチレンスルフィドで停止することでチオール基を導入して合成した¹¹⁾。PSt-SH3000 の合成はスチレンを 43.64 mmol, *s*-BuLi を 1.52 mmol, エチレンスルフィドを 1.52 mmol, シクロヘキサン 50 mL の条件で、PSt-SH8000 の合成はスチレンを 43.64 mmol, *s*-BuLi を 0.57 mmol, エチレンスルフィドを 0.57 mmol, シクロヘキサン 50 mL の条件で行った。重合条件は前報に従った¹³⁾。得られたポリマーは再沈を行い精製したものを使用した。ここで、GPC により求められた数平均分子量 (M_n) と多分散度 (M_w/M_n) は、 $M_n=3000$, $M_w/M_n=1.19$ ならびに $M_n=8000$, $M_w/M_n=1.17$ であった (以下、それぞれ PSt-SH3000, PSt-SH8000)。それぞれのチオー

ル基の末端への導入率は、NMRの積分値から、ほぼ100%であった。1-Dodecanethiol (Dod-SH, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$, bp: 277°C, 純度 95.0% 以上) および 1-Octadecanethiol (Ocd-SH, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SH}$, bp: 204–210°C (11 mmHg), 純度 >97.0%) は、東京化成工業(株)から入手した特級試薬を減圧蒸留した後、濃度 0.1 mmol/L のエタノール溶液に調製し、窒素雰囲気下で冷蔵保存した。エタノールおよびテトラヒドロフラン (THF) はナカライテスクから入手したものを蒸留して使用した。塩化カリウム、水酸化ナトリウムはナカライテスク(株)から入手した特級試薬をそのまま使用した。銅板は、Nilaco製の純度 99.96% のCU113421を使用した。

2.2 有機薄膜による被覆

銅板を $60 \times 10 \times 0.3 \text{ mm}$ 角に切り取り、研磨紙(#2000, 4000, 8000)で研磨した。その後、粒径 0.1 および $0.05 \mu\text{m}$ のアルミナ粒子の順で機械研磨を行い、銅表面を平滑な鏡面に仕上げた。最後に、0.1 mol/L 塩化カリウム水溶液へ銅板を投入し、25°C で電解研磨を行った。Figure 2(a), 2(b) に研磨紙で研磨した銅および塩化カリウム水溶液で電解研磨直後の銅の表面の光沢状態と AFM 像を示した。AFM 測定は SHIMADZU (株) 製走査型プローブ顕微鏡 SPM-9600 を使用し、プローブとして OLYMPUS. Co 製シリコンチップ OMCL-AC200TS-C3 を用い、ダイナミックモードにて観察した。電解研磨終了

後、水で洗浄し、さらにトルエン、メタノールの順で 5 分間超音波洗浄を行った。減圧下で乾燥後、銅の表面酸化物を除去するため、窒素雰囲気下で 7% 塩酸酸性エタノール溶液に 5 分間浸漬させた後、蒸留エタノールでよく洗浄して再び減圧乾燥させた。このように前処理した銅を PSt-SH の $2.1 \times 10^{-4} \text{ mmol/L} \sim 5.0 \text{ mmol/L}$ 濃度に調製した THF 溶液に 1200 分 (20 時間) 浸漬させて銅表面を PSt-SH で被覆した。また比較として、Dod-SH および Ocd-SH の $1.0 \times 10^{-3} \text{ mmol/L} \sim 5.0 \times 10^{-2} \text{ mmol/L}$ に調製したエタノール溶液に同じく 1200 分浸漬させて、銅表面をアルカンチオールで被覆した。その後表面をエタノールおよび THF で洗浄して余剰のチオール化合物を除去した。なお、銅表面とチオール化合物の酸化を防ぐため、実験に用いた溶液はすべて窒素ガスを流速 500 mL/min で 20 分間バブリングしたものを用いた。研磨以降の作業は酸化防止のため、すべて窒素ガス雰囲気下で行った。

2.3 評価方法

CV 測定はイーシーフロンティア製ポテンシostat ECstat-300 を用いて 25°C で行った。測定は Figure 3 に示すように、10 mL の三ツ口なし型フラスコを用いて、参照電極として Ag/AgCl 電極 (飽和 KCl 水溶液)、対電極として Pt 電極、作用電極には試料である銅板を用い、三電極式の装置を用い、Table 1 に示した条件で

Figure 2. (Color online) (a) Specular reflection image and AFM height image (scan size: $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$) for copper polished with polishing paper, (b) Specular reflection image and AFM height images (scan size: $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$) for copper after electrical polishing in 0.1 mol/L KCl.

Figure 3. Schematic representation of the apparatus used for cyclic voltammetry.

Figure 4. Typical voltammogram for copper in 0.1 mol/L NaOH (pH 13, after polishing and HCl treatment).

Table 1. Typical experimental condition for cyclic voltammetry

Solution (mL)	Sampling interval (ms)	Filter (Hz)	Sweep rate (mV/s)	Nitrogen gas flow rate (mL/min.)
10	1000	10	10	50

行った。電極における酸化による酸化量の評価には、開始電位 -1300 mV から 200 mV に掃引し Figure 1(b-1), 1(b-2) に示すようにアノード酸化を行った。また、酸化耐性の評価には、 35°C , 90°C , 110°C , 130°C , 150°C で 1 時間加熱した銅 (Figure 1(a-2)) を開始電位 200 mV から -1300 mV に掃引し、Figure 1(c-1), 1(c-2) に示すようにカソード還元を行った。電解液は、 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を使用した¹¹⁾。銅表面の酸化を防ぐため、電解液はすべて窒素バブリングしたものを用い、窒素雰囲気下で測定を行った。電気伝導性の評価は、接触式の四端子法により、接触電気抵抗を測定して行った。二つのプローブ間の距離変化に対して電気伝導性は、ほとんど変化がないことを確認した。ここでは 5 cm の間隔で接触させ、平面対半球面 (Au めっきプローブ、曲率半径 $30\text{ }\mu\text{m}$) の条件で測定した²³⁾。

3 実験結果および考察

3.1 有機薄膜で被覆された銅のアノード酸化に対する耐性の評価

前項で述べたように、低分子のチオール化合物で被覆された銅はアノード酸化により腐食耐性を評価する手法が報告されている^{8), 12), 22)}。ここでは、高分子の PSt-SH を用いて同様の方法を行い、薄膜で被覆された銅の酸化量からアノード酸化耐性を検討した。水酸化ナトリウムを電解質とし 0.1 mol/L の水溶液中で CV 測定を行い、開始電位 -1300 mV から 200 mV までのアノード掃引の領域に着目した。Figure 4 に示した塩酸処理のみの銅のアノード掃引時の酸化のピークは、銅の各酸化反応に対

応しており -500 mV, -300 mV, -90 mV 付近から始まる三つのピークは、それぞれ Cu_2O , CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ への酸化反応に由来している¹²⁾。高分子の PSt-SH3000 および PSt-SH8000 の有機薄膜で被覆された銅について CV 測定を行った結果を Figure 5(a-1) に示し、その拡大図を Figure 5(a-2) に示した。比較として低分子の Dod-SH, Ocd-SH についても同様に測定を行い同じく Figure 5(a-1) および 5(a-2) に結果を示した。アノード酸化のピークは、いずれの有機薄膜で被覆された銅においても塩酸処理のみの銅に比べて著しく小さくなった。アノード酸化のピークの積分値から求めたそれぞれの酸化に要した電荷量を Figure 5(b) および Table 2 に示した。塩酸処理のみの銅の酸化量の値は、 59.40 mC であるのに対し、PSt-SH3000 および PSt-SH8000 で被覆した銅の値はそれぞれ 7.31 mC および 12.08 mC、Dod-SH と Ocd-SH の値は 0.16 mC および 6.07 mC であり、いずれのチオール化合物の場合でも銅のアノード酸化を大きく抑制しており、アノード酸化への耐性が高いことがわかった。また、この評価方法が高分子である PSt-SH に対しても有効であることがわかった。さらに、得られた電荷量の値から、塩酸処理のみの銅に対して被覆された銅がアノード酸化を抑制した割合を比較したところ、PSt-SH3000 の薄膜で被覆された銅の場合は、塩酸処理のみの銅のアノード酸化量に対して 87.7% 酸化を抑制し、PSt-SH8000 の場合は 79.7% の酸化量が減少した。この結果によると、PSt-SH3000 よりも PSt-SH8000 を用いた場合において、ポリマー鎖が長くなったことにより銅表面上のチオール基の密度が低くなったことの影響が推察

される。この点については、分子量の異なる PSt-SH を用いてさらに検討が必要である。一方、Dod-SH および Ocd-SH の薄膜で被覆された銅は、塩酸処理のみの銅の結果に対して 99.8% および 89.8% アノード酸化を抑制した。この結果によると、Dod-SH を用いた場合は PSt-SH に比べて銅表面のチオール基の密度が高く、このことが影響していると考えられる。Dod-SH の分子断面が小さく、かつ高配向で被覆していることが理由として挙げる

Figure 5. (a-1) Voltammograms for coppers covered with PSt-SH3000, PSt-SH8000, Dod-SH, Ocd-SH, and none (polish & HCl). (a-2) Enlarged figure of (a-1). (b) Value of anode electric charges for coppers covered with PSt-SH3000, PSt-SH8000, Dod-SH, Ocd-SH, and none (polish & HCl) by CV.

ことができる。また Ocd-SH の結果は、Dod-SH に比べてアルキル鎖がより長いことにより分子の配向が低下している影響が推察される。

3.2 有機薄膜で被覆した銅の大気雰囲気下での酸化耐性の評価

PSt-SH3000 ならびに PSt-SH8000、比較として Dod-SH ならびに Ocd-SH の薄膜で被覆された銅、および塩酸処理のみの銅を強制対流槽で 35°C、90°C、110°C、130°C、150°C の各温度で 1 時間加熱した。これらの銅について CV 測定を行い、大気雰囲気下における加熱による酸化に対する耐性の評価を行った。Figure 4 に示すボルタモグラムにおいて、-400 mV と -700 mV 付近から始まるカソード側のピークは、それぞれ Cu(II) から Cu(I) と、Cu(I) から Cu(0) への還元反応に由来している¹²⁾。ここでは、開始電位 -200 mV から -1300 mV までのカソード掃引の領域に着目した。Figure 1(c-1) に示すように大気雰囲気下での加熱によりポリマー鎖およびアルキル鎖の被覆を通り抜けた酸素と銅が反応し生成した酸化銅を還元するのに要した電荷量を求めて評価した。35°C および 150°C で加熱後のボルタモグラムをそれぞれ Figure 6(a) および 6(b) に示した。また、各温度条件で加熱した銅から得られた還元に必要な電荷量を算出しプロットしたグラフを Figure 6(c) に示した。塩酸処理のみの銅は 35°C~90°C で加熱した場合、還元に必要な電荷量が大きく、これは 110°C 以上の加熱でさらに大幅に増加し、加熱温度の上昇に伴い大きく酸化が進行することがわかった。しかし、高分子の PSt-SH3000 および PSt-SH8000 の場合、130°C で加熱した後でも電荷量がほとんど増加しなかった。さらに PSt-SH3000 の場合は、150°C まで加熱した後でも電荷量の変化が小さいことから、酸化がほとんど進行しておらず、大気雰囲気下での加熱に対する酸化耐性が高いことがわかった。一方で、低分子の Dod-SH と Ocd-SH で被覆された銅は、90°C の加熱まで酸化銅の還元に必要な電荷量は変化が見られなかったが、90°C より高い温度で加熱するとその電荷量が増大し始め、130°C で大幅に増加した。この結果は、前報¹³⁾の XPS の測定結果と極めてよく対応した。

また、PSt-SH3000 ならびに PSt-SH8000、比較として Dod-SH ならびに Ocd-SH の薄膜で被覆された銅、および塩酸処理のみの銅を強制対流槽により比較的低温の 35°C で 1 時間~72 時間加熱した後、同様に CV 測定を行

Table 2. Anode electric charges of copper covered with PSt-SH3000, PSt-SH8000, Dod-SH, Ocd-SH, and none (polish & HCl)

	None	PSt-SH3000	PSt-SH8000	Dod-SH	Ocd-SH
Anode electric charges (mC)	59.40	7.31	12.08	0.16	6.07

Immersion temp.: 35°C

Concentrations: 5.0 mmol/L (PSt-SH3000, PSt-SH8000)

Immersion time: 20 h

1.0×10^{-3} mmol/L (Dod-SH, Ocd-SH)

Figure 6. Voltammograms for copper covered with PSt-SH3000, PSt-SH8000, Dod-SH and Ocd-SH after heating for 1 h at (a) 35°C and (b) 150°C. (c) Cathode electrical charge of copper covered with PSt-SH3000, PSt-SH8000, Dod-SH, Ocd-SH, and none against heat treatment temperature. (After heat treatment for 1 hour.)

い大気中・35°C雰囲気での酸化耐性について検討を行った。35°Cで各時間加熱した銅のボルタモグラムより還元に必要な電荷量を算出しプロットしたグラフをFigure 7に示した。塩酸処理のみの銅は1時間～24時間の場合、還元による電荷量が急激に増加し、72時間では電荷量がさらに大きくなったことから、35°Cにおいても時間の経過に伴い酸化が大きく進行することがわかった。一方、チオール化合物の薄膜で被覆された銅においては、72時間でも電荷量がほとんど増加せず、酸化がほとんど進行しなかった。これらの結果から、いずれのチオール化合物で被覆された銅においても35°Cの大気雰囲気下で長時間の静置でも酸化が進行しなかったことがわかった。

ここまでの結果より、アノード酸化に対する酸化耐性と加熱に対する酸化耐性はともにチオール化合物で被覆することで向上することがわかった。しかし、PSt-SHは低分子のDod-SHおよびOcd-SHと比較してアノード酸化による耐性はやや低いが、一方で加熱による酸化耐性

Figure 7. Influence of the aging time on cathode electric charge of copper covered with PSt-SH3000, PSt-SH8000, Dod-SH, Ocd-SH, and none. (After aging were done at 35°C.) The initial plots are data of 1 hour.

は高かった。これまでの結果から以下のことが推測される。Dod-SHとOcd-SHのようなアルカンチオールはアルキル鎖が伸びきり規則正しく配列することが報告されているが、本報で使用しているPSt-SHはアタクチックであり、Figure 1(a)に示した模式図のように銅表面に対してPSt-SHのポリマー鎖が不規則に配列していることが予想される。長さや構造によって、一分子当たりのかさ高さの影響でアルカンチオールと比較し被覆する範囲が広くなり、それに伴いチオール基により被覆されていない銅原子の割合が増加することが推測される。前項でも述べたように、CVのアノード酸化はFigure 1(b-1), 1(b-2)に示すような被覆されていない部分を液中で電極における強制的に酸化させるため、アノード酸化の電荷量は常温における各銅の最大酸化量に相当し、チオール基による被覆面積の影響も反映しているものと考えられる。一方、加熱条件下でPSt-SHの酸化耐性が高いのは、アルカンチオールはアルキル鎖が短いため加熱温度の上昇によって分子運動が活発となり酸素の侵入を許してしまうが、PSt-SHはアルキル鎖が長くフェニル基があるため酸素の侵入をアルカンチオールよりも抑制しているためと現時点では考えられるが、これらの関係性については、分子構造の規則性の高い末端チオールポリマーの薄膜に用いて銅表面をより緻密な薄膜で被覆し、さらに検討することが必要である。

3.3 薄膜で被覆された銅の電気伝導性の評価

PSt-SH3000, PSt-SH8000, Dod-SHの有機薄膜で被覆した銅、および塩酸処理のみの銅について、接触電気抵抗を測定した。塩酸処理のみの銅は、印加した電位Vが0~20 mVの範囲では電流Iは比例し、単調増加した。この傾きより求めた接触電気抵抗の複数回測定の平均値は0.72 mΩであった。同様にPSt-SH3000, PSt-SH8000, Dod-SHの薄膜で被覆された銅の接触電気抵抗値は、Figure 8に示したように、それぞれ0.67 mΩ, 0.65 mΩ, 0.82 mΩであった。これより、高分子のPSt-

SH3000およびPSt-SH8000と低分子のDod-SHの薄膜で被覆された銅の接触電気抵抗値は塩酸処理した銅のそれと、ほとんど差がなかった。このことは、前報¹³⁾と同じように銅の電気伝導性はこれらの有機薄膜によって阻害されることなく、また分子量の異なるPSt-SH3000とPSt-SH8000でほとんど差がないことがわかった。

また、PSt-SH3000, PSt-SH8000で被覆された銅、比較として塩酸処理のみの銅、およびDod-SHの有機薄膜で被覆された銅を90~150°Cの強制対流槽の大気雰囲気下で1時間加熱した後、同様に電気伝導性を評価した結果をFigure 8に示した。塩酸処理のみの銅は、加熱前は0.72 mΩであったが、110°C以上の加熱で電気抵抗値が増大し、130°C付近では51.5 mΩに達することが確認された。これは、酸化層の膜厚の増加に伴い、接触電気抵抗値が急増^{1),3),4)}したためであると考えられる。一方、PSt-SH3000およびPSt-SH8000で被覆した銅を加熱した際は、150°Cの加熱後も導電性を保持したままであった。とくにPSt-SH3000は酸化耐性が高いことが認められた。Dod-SHで被覆された銅は、90°Cでは電気伝導性を保持したままであったが、110°C以上の加熱温度になると、電気抵抗の上昇が認められた。これはCV測定による大気雰囲気下での酸化耐性の評価結果とよく対応しており、前報のXPS¹³⁾の結果ともよく一致した。

4 結 言

高分子であるPSt-SHの薄膜を被覆した銅は、塩酸処理のみの銅に比べて電気化学的なアノード酸化の耐性が高いことがわかり、PSt-SHの有機薄膜の酸化耐性の評価にアノード酸化法が有効であることがわかった。また、この銅を150°Cで加熱しても電気伝導性の低下は起きず、カソード還元法により銅の表面がほとんど酸化されていないことがわかった。しかし、低分子のDod-SHおよびOcd-SHで被覆された銅は130°Cの加熱で大きく接触電気抵抗が低下し、表面が大きく酸化されたこともわかった。電気化学的解析法であるCV法によって得られた結果が前報でXPSによって得られた酸化耐性の評価結果と極めてよく対応しており、CV法はPSt-SHで被覆された銅の酸化耐性の評価が有効であることがわかった。

文 献

- 1) T. Tamai, T. Hayashi, S. Sawada, T. Nakamura, and H. Ohsaki, *Denshi Joho Tsushin Gakkai Ronbunshi*, J79-C-II, 537 (1996).
- 2) 富士明良, “工業材料入門”, 東京電機大学出版局 (2009).
- 3) T. Tamai, *日本ゴム協会誌*, **66**, 783 (1993).
- 4) T. Tamai, T. Hayashi, T. Nakamura and H. Ohsaki, *IEICE Technical Report, EMD*, **95**, 7 (1995).
- 5) S. Yokoyama, H. Takahashi, T. Itoh, K. Motomiya, and K. Tohji, *J. Phys. Chem. Solids*, **75**, 68 (2014).

Figure 8. Electrical resistance for copper covered with PSt-SH3000, PSt-SH8000, Dod-SH, and none against heat treatment temperature. (After heat treatment for 1 hour.)

- 6) S. Yokoyama, H. Takahashi, T. Itoh, K. Motomiya, and K. Tohji, *Appl. Surf. Sci.*, **264**, 664 (2013).
- 7) A. Maho, J. Denayer, J. Delhalle, and Z. Mekhalif, *Electrochim. Acta*, **56**, 3954 (2011).
- 8) P. E. Laibinis and G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 9022 (1992).
- 9) J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, and G. M. Whitesides, *Chem. Rev.*, **105**, 1103 (2005).
- 10) T. Patois, A. E. Taouil, F. Lallemand, L. Carpentier, X. Roizaed, J.-Y. Hihn, V. B. Patissier, and Z. Mekhalif, *Surf. Coat. Technol.*, **205**, 2511 (2010).
- 11) M. R. Bockstaller and E. L. Thomas, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 10017 (2003).
- 12) F. Caprioli, F. Decker, A. G. Marrani, M. Beccari, and V. D. Castro, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 9230 (2010).
- 13) T. Ikeda, T. Takata, J. Takagi, K. Adachi, and Y. Tsukahara, *Kobunshi Ronbunshu*, in press.
- 14) J. Denayer, J. Dehalle, and Z. Mekhalif, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, 100 (2011).
- 15) H. Nakayama, *SEI Technical Review*, **177**, 8 (2010).
- 16) 稲澤信二, 真嶋正利, 小山恵司, 谷 佳枝, 技術論文, **54**, 7 (2003).
- 17) 昆 謙造, 金属表面技術, **20**, 180 (1969).
- 18) B. I. Rickett and J. H. Payer, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3713 (1995).
- 19) B. I. Rickett and J. H. Payer, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3723 (1995).
- 20) B. Huang, Y.-I. Jang, Y.-M. Chiang, and D. R. Sadoway, *J. Appl. Electrochem.*, **28**, 1365 (1998).
- 21) Z. Ghasemi and A. Tizpar, *J. Electrochem. Sci.*, **2**, 700 (2007).
- 22) 荒牧國次, 表面技術, **47**, 1002 (1996).
- 23) T. Tamai, IEICE Technical Report, R2005-55 EMD2005-108 (2006-02).

[Original Papers]

Study on Oxidation Resistance of Copper Plate with Organic Thin Layer by Cyclic Voltammetry

Juri TAKAGI^{*1}, Takuya IKEDA^{*1,*2}, Kaoru ADACHI^{*1}, and Yasuhisa TSUKAHARA^{*1}

^{*1}Department of Molecular Chemistry, Kyoto Institute of Technology (Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, Japan)

^{*2}Tioh Create Co., Ltd (Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, Japan)

We used cyclic voltammetry (CV) to evaluate the oxidation resistance of copper plates covered with thiol-terminated polystyrene (PSt-SH). In addition, we measured the X-ray photoelectron spectra (XPS) and the contact electrical resistance. The oxidation resistance was determined from the integral value at the anode and cathode regions in the oxidation-reduction curve. We found that the oxidation resistance of copper covered with PSt-SH was smaller for anode oxidation as compared to alkanethiol-covered plates. However, the oxidation resistance of PSt-SH-covered copper was excellent at high temperatures in atmosphere and hardly decreased even by heating up to 150°C. Thus, a thin film of PSt-SH is very useful to improve oxidation resistance of copper surfaces.

KEY WORDS Molecular Coating / Copper / Thiol Terminated Polystyrene / Oxidation Resistance / Contact Electrical Resistance /

(Received December 17, 2015; Accepted February 16, 2016; Advance Publication April 22, 2016) [*Kobunshi Ronbunshu*, **73**, 294—301 (2016)]

©2016, The Society of Polymer Science, Japan