

# 3-ヒドロキシ-4-ピロン誘導体による銅の表面修飾



SATテクノロジー・ショーケース2019

## ■ はじめに

銅は、銀に次ぐ電気伝導性を有する上に、安価で強度と加工性に優れることから、電子基板、配線などの導電材料として広く利用されている。しかし、表面が酸化されやすく、生じた錆が導電性を低下させてしまうため、適切な防錆・防食処理が必要である。銅は汎用性が高いがゆえに大量に処理することが多く、環境適合性に優れた工業的処理法が望まれる。そこで、水溶性かつ低毒性な天然物による銅の修飾に着目した。3-ヒドロキシ-4-ピロン誘導体(Scheme 1)は、様々な金属と錯体を形成することができる上にこの要件を満たす<sup>1)</sup>。そこで我々は、その中でも反応性かつ親水性であるヒドロキシ基をさらにもつコウジ酸を選択した。コウジ酸はCuCl<sub>2</sub>などのCu(II)塩と速やかに反応し、二分子が二座配位したコウジ酸銅錯体を形成する<sup>2)</sup>。このCu(II)との良好な反応性がCu(0)に対してもあれば、コウジ酸は新規な環境適合性銅表面処理剤としての利用が期待できる。そこで、本研究ではコウジ酸による銅箔の修飾方法を検討し、得られたコウジ酸修飾銅箔の防錆特性を評価した。

## ■ 活動内容

### 1. 銅箔の修飾

銅箔(4×4 cm<sup>2</sup>)を、2% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aq. で酸処理することで、表面の酸化物等を除去した。その後、0.02 M コウジ酸水溶液に浸し、40 °Cにて振とうさせながら修飾を行った。所定の時間後、銅箔を蒸留水で洗浄し、減圧下にて乾燥させた。

### 2. 修飾後銅箔の表面構造の検討

修飾後銅箔は、未修飾の銅箔では容易に起こる酸化による黒化が起きなかった。そこで、修飾後銅箔の表面構造を、以下の測定により評価した。

#### ● IR測定

修飾後銅箔のIR測定を行ったところ、コウジ酸の-C=O基に由来する1660 cm<sup>-1</sup>のピークは観測されず、コウジ酸銅錯体の-C=Oと同等のピークが1620 cm<sup>-1</sup>に検出された。このことから、コウジ酸の配位による修飾が示唆された。

#### ● 接触角測定

修飾後銅箔の水の接触角を測定したところ、反応時間が10～30分程度の銅箔では、未修飾銅箔の接触角よりも低かった。これは、コウジ酸の修飾によって、コウジ酸のアルコール性水酸基が表面に並び親水性が向上したためだと考えられる。これらの結果から、コウジ酸による修飾

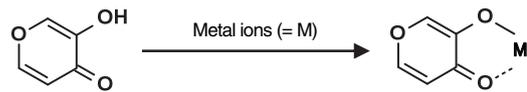
の進行が支持された。

### 3. 修飾後銅箔の酸化挙動の評価

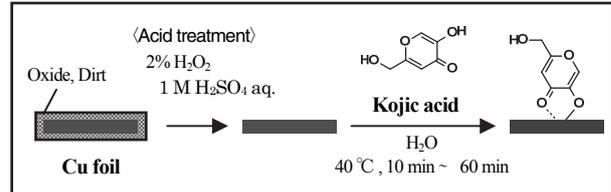
修飾後銅箔の酸化挙動を検討した。実験方法は、まず銅箔を大気雰囲気下で加熱酸化させ、生じた酸化銅の量を、リニアスイープボルタンメトリー(LSV)測定における還元量から見積もった。その結果、未修飾の銅箔の還元量が6.5 mCであったのに対し、修飾銅箔(0.02 M コウジ酸水溶液、反応時間:15 分)の還元量は3.1 mCとなり、未修飾銅箔と比べて半分以下となった。このことから、コウジ酸で銅箔を修飾することによって、加熱酸化を抑制できることが分かった。

## ■ 参考文献

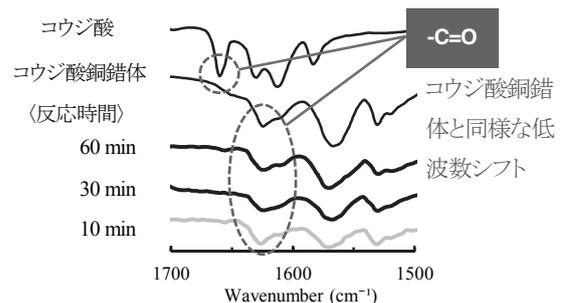
- 1) K. Biernacki, A. L. Magalhaes, C. Freire, M. Rangel, *Struct. Chem.*, **2011**, 22, 697-706
- 2) Yabuta, T. 東京帝国大学紀要, **1912**, 5, 51-58.



Scheme 1. Complex formation reaction of 3-hydroxy-4-pyrone.



Scheme 2. Surface modification of Cu foil by aqueous kojic acid.

Figure 1. IR spectra kojic acid, copper biskojate<sup>2)</sup> and copper foils after modification.

代表発表者 山川 大輝(やまかわ ひろき)  
 所属 山形大学大学院理工学研究科  
 物質化学工学専攻 博士前期課程1年  
 問合せ先 〒992-8510 山形県米沢市城南 4-3-16  
 グリーンマテリアル成型加工研究センター3F302  
 TEL: 0238-26-3092 FAX: 0238-26-3092  
 E-mail: tfh05981@st.yamagata-u.ac.jp

■キーワード: (1) コウジ酸  
 (2) 表面修飾  
 (3) 銅表面処理剤