

# ENVIRONMENTAL TEST OF CHROMATE PASSIVATED OXYGEN FREE COPPER

Yasuchika Nagai

Hitachi Cable, Ltd.

3550 Kidamari, Tsuchiura, Ibaraki 300, Japan

## ABSTRACT

Chromate passivation is a popular treatment applied to waveguides or other copper material for vacuum equipments. Environmental test to keep specimens in a high temperature and humidity has been carried out to accelerate a long term oxidation of oxygen free copper. Chromate passivation fundamentally improves a corrosion resistance of copper. Oxide layer consists of cuprous oxide ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) after environmental test.

## クロメート不動態処理した無酸素銅の環境試験

### 1. はじめに

クロメート処理はアルミや亜鉛メッキ鋼板の防食処理として一般的だが、真空機器用の銅材料についてもCERNやSLACなどで用いられている例があり、国内においても導波管に対して実績がある。これまでにクロメート処理した無酸素銅の表面分析を行なった結果[1]、銅表面に形成される酸化層中に含まれるクロムはごくわずかであるため、クロメート処理はクロム酸化物自身が保護皮膜を形成するというよりも銅の酸化を促進し、緻密な酸化膜の形成を促進すると考えられる。酸化膜の耐食性は使用環境に左右されるが、今回はクロメート処理した銅を長期間大気中で保管した場合を想定し、経時変化を加速するため、高温・高湿下に曝す環境試験を行なった。環境試験による表面状態の変化を調査したので報告する。

### 2. 実験方法及び結果

無酸素銅素材には、厚さ $34\mu\text{m}$ の圧延箔を用いた。この圧延箔をアルカリ脱脂 ( $\text{NaOH}$  30g/l、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  30g/l、界面活性剤を少量添加した混合液で $50^\circ\text{C}\times 10\text{min}$ 処理) した後、10% $\text{H}_2\text{SO}_4$ と3% $\text{H}_2\text{O}_2$ の混合液により酸洗 ( $25^\circ\text{C}\times 10\text{s}$ ) した。

次にクロメート処理液により処理を行なう。処理液は表1に示すように、CERNで用いられている処方[2]に従って調合した1種と市販品から4種を用いた。ただし市販の処理液は亜鉛メッキ鋼板あるいはアルミニウムを対象としたもので、銅への直接のクロメート処理は考慮されていない。また実際に希釈して使用する際の各処理液のクロム酸塩濃度は、液の種類によって大きく異なる。市販液に用いられているクロム酸塩は、多くの場合 $\text{CrO}_3$  (無水クロム酸) である。CERNの処方他

表1. 使用したクロメート処理液の組成

処理液*	CERNの処方	ZB992	Splendor Olive	Splendor Blue	5729R
原液組成	80g/ $\text{CrO}_3$ 3ml/l $\text{H}_2\text{SO}_4$	24% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ <10% $\text{H}_2\text{SO}_4$	29% $\text{CrO}_3$ <10% $\text{H}_2\text{SO}_4$ <10% $\text{HNO}_3$	1% $\text{CrO}_3$ 5% $\text{NH}_4\text{HF}_2$ 15% $\text{HNO}_3$	30% $\text{CrO}_3$ <10% $\text{HNO}_3$
希釈後使用濃度	7.5% $\text{CrO}_3$ 0.5% $\text{H}_2\text{SO}_4$	4% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ <0.4% $\text{H}_2\text{SO}_4$	1.5% $\text{CrO}_3$ <0.5% $\text{H}_2\text{SO}_4$ <0.5% $\text{HNO}_3$	0.02% $\text{CrO}_3$ 0.1% $\text{NH}_4\text{HF}_2$ 0.3% $\text{HNO}_3$	0.3% $\text{CrO}_3$ <0.1% $\text{HNO}_3$

\*CERNの処方以外はメルテックス社の市販品

の市販液に比べて使用時のクロム濃度が高いことがわかる。各液について推奨されている最適浸漬時間や温度の範囲はそれぞれ多少異なるが、今回はどの処理液でもほぼ推奨範囲内にある条件として、25℃に保った処理液中に銅箔を30s浸漬して皮膜を形成させた。なお表1には、各市販液で生成した皮膜の亜鉛メッキ上における参考色調も示したが、銅に直接皮膜を形成した今回の場合、色調差はみられなかった。

クロメート処理後の銅箔は水洗、エタノール置換した後、冷風乾燥して、恒温恒湿槽内にて環境試験を行なった。試験条件は80℃、93%RH（相対湿度）で12h保持とした。これは高温高湿（定常）試験法であるJIS C0022に規定された条件（40℃、93%RHで4日保持）を参考に、さらに短時間でより変色が著しくなるように高温としたものである。クロメート皮膜は200℃以上の加熱で耐食性が劣化することが報告されているが、100℃以下ならば影響はない[3]。環境試験後の試料は、調査に供するまでナイロン/ポリエチレンのラミネート袋に脱酸素剤と共に真空封入して保存した。

小林ら[4]によると、銅の酸化速度 $R$  ( $\text{nm}/\text{h}^{1/2}$ )は相対湿度RH (%) 及び温度 $T$  (K) より(1)式のように表わされる。

$$R=1.8 \times 10^7 \exp(4.2RH/100) \exp(-14000/RT) \quad (1)$$

この式を基にすると、今回の試験条件は25℃、60%RHで30年以上放置した場合に相当すると推定される。これは経時変化を考える年月としては現実的でないと思われるが、製造現場においては通常の室内より高温・多湿の環境は当然であり、夏場は40℃、90%RHでも珍しくない。この条件では4ヶ月足らずに相当するため、こういった環境に放置された場合の経時変化を考えると、今回の環境試験は十分現実的といえる。

表2. 環境試験前の各処理材最表面における組成

	C(at.%)	O(at.%)	Cu(at.%)	$C_o/C_{cu}$
処理なし	32.4	16.2	44.9	0.36
CERNの処方	48.2	22.3	29.5	0.76
ZB992	23.3	19.5	57.3	0.34
Splendor Olive	30.8	30.3	38.9	0.78
Splendor Blue	17.8	20.5	61.6	0.33
5729R	26.5	28.4	45.1	0.63

まずクロメート処理前（酸洗後）及び各処理液で処理した後の最表面において、環境試験前にオージェ電子分光（AES）により定量分析した結果を表2に示す。クロムについては酸素のピークの干渉を受けるエネルギー位置にあり、また検出強度も非常に低いため、定量には含めていない。クロメート処理後はどの試料についても酸素濃度が増大していることから、クロム酸の酸化作用によって酸化が進んだと考えられるが、処理液により酸素と銅の濃度比 ( $C_o/C_{cu}$ ) は異なる。各試料の化学状態を比較するため、図1にX線光電子分光（XPS）による最表面のCuLMMスペクトルの例を示す。 $C_o/C_{cu}$ の最も大きいCERNの処方では金属銅（918eV付近）の他に $\text{Cu}(\text{OH})_2$ （916eV付近）及び $\text{Cu}_2\text{O}$ （917eV付近）がほぼ同じ強度で観察されるが、 $C_o/C_{cu}$ の最も小さいSplendor Blueでは金属銅以外の成分の強度が低く、酸化の程度が弱いことがわかる。従って $C_o/C_{cu}$ の大きいCERNの処方とSplendor Oliveは酸化作用が強く、 $C_o/C_{cu}$ の小さいZB992、Splendor Blue及び5729Rは酸化作用が弱いことになる。

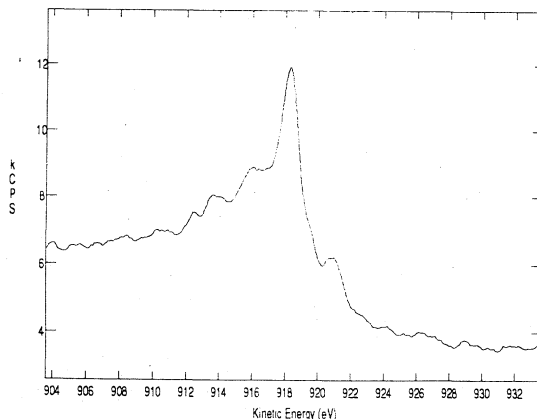
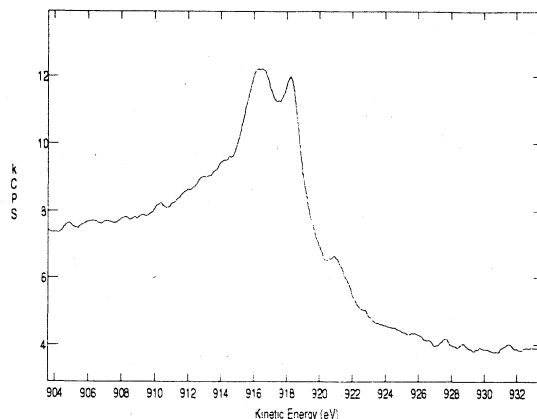
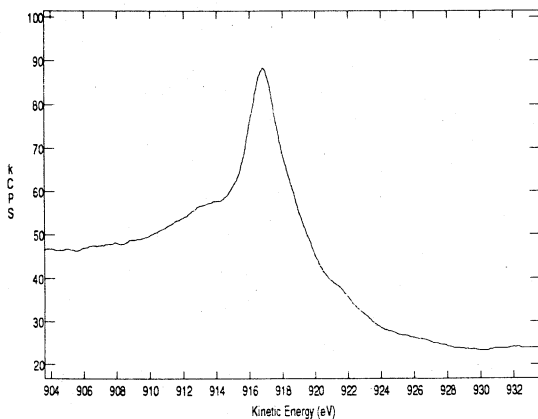


図1. 環境試験前のCuLMMスペクトルの例

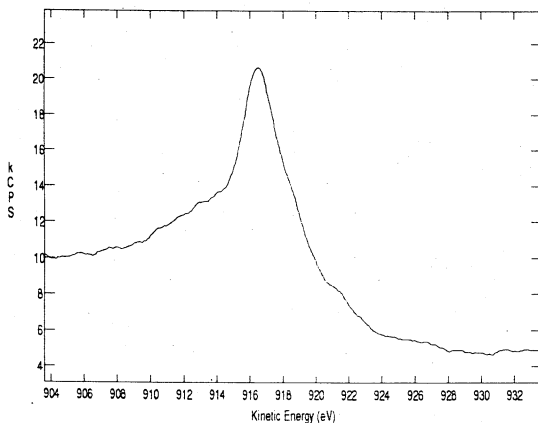
次に環境試験後の各試料についても最表面における定量分析結果を表3に示す。クロメート処理の有無によらず酸素濃度はいずれも20~25%で、環境試験前に比べて試料間の濃度差が小さくなっている。また $C_{O}/C_{Cu}$ はいずれも0.5に近いことから、銅酸化物は $Cu_2O$ であると考えられる。図2に環境試験後のCuLMMスペクトルの例を示す。いずれの試料も917eV付近にピークがみられ、表面が

表3. 環境試験後の各処理材最表面における組成

	C(at.%)	O(at.%)	Cu(at.%)	$C_{O}/C_{Cu}$
処理なし	14.0	26.8	59.2	0.45
CERNの処方	29.2	23.9	46.9	0.51
ZB992	35.7	22.3	42.0	0.53
Splendor Olive	31.2	25.1	43.7	0.57
Splendor Blue	34.7	21.9	43.5	0.50
5729R	37.9	23.0	39.1	0.59



(a) CERNの処方



(b) Splendor Blue

図2. 環境試験後のCuLMMスペクトルの例

$Cu_2O$ で構成されていることがわかる。環境試験前は試料により化学状態に差があったが、環境試験(経時変化)によりすべての試料表面は最終的に $Cu_2O$ となって安定したといえる。

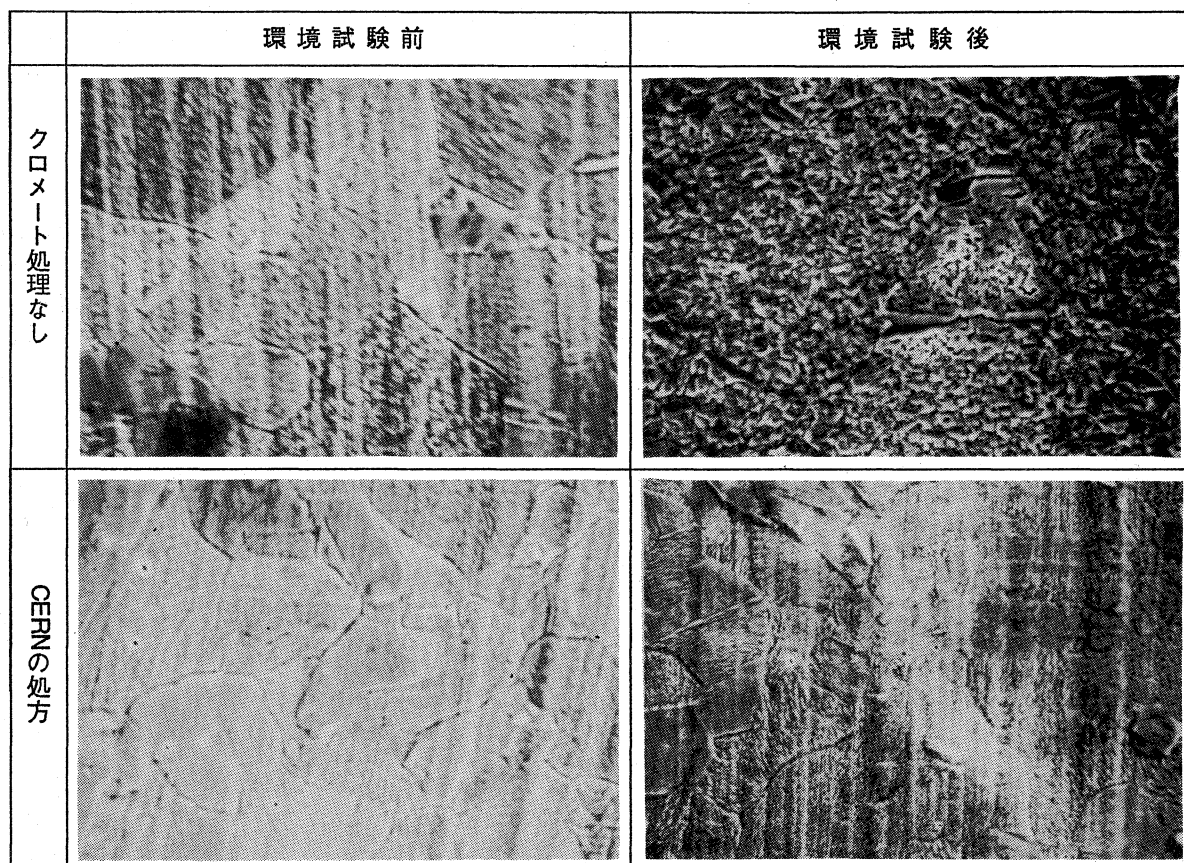
次に試料をXPSによりO1sのピークを確認しながらArイオンスパッタし、酸化層の厚みを測定した。環境試験前後の酸化層の厚みの変化を表4に示す。環境試験前のクロメート処理材の酸化層の厚みは3nm以内でクロメート処理前よりも厚みが減少したことになるが、表2からもわかるように最表面の酸素濃度は増大していることから、処理前よりも緻密な酸化層が形成されたと考えられると思う。クロメート処理しないものは環境試験による酸化層の成長が著しく、酸化層すべてをスパッタで除去できなかったため環境試験後の酸化層の厚みは測定できなかったが、少なくとも500nmはある。クロメート処理材はいずれも環境試験による酸化層の成長が小さく、酸化層の成長が抑制されることがわかる。従ってクロメート処理によって得られる酸化層は緻密で、経時変化による酸化層の成長を抑制することがわかる。中でもCERNの処方とSplendor Oliveは高温多湿な環境における酸化層の成長を抑制する効果は大きいことから、酸化作用が強いものが不動態化に適した処理液であると考えられる。

最後に、環境試験前後の表面をSEM観察した例を図3に示す。環境試験による酸化層の成長が著しいもの(クロメート処理なし)は表面が多孔質化していることがわかる。この組織は内部へ酸素が拡散しやすいと考えられ、酸化層の成長が著しい原因と推定される。これに対し、酸化層の成長の少ないクロメート処理材(CERNの処方)は、変化は比較的少ない。環境試験後の表面の緻密さで明らかな差があれば、酸化層の成長速度とはある程度相関がみられたといえる。

表4. 環境試験による酸化層の厚みの変化

	環境試験前(nm)	環境試験後(nm)
処理なし	6	>500
CERNの処方	3	40
ZB992	3	120
Splendor Olive	1~2	23
Splendor Blue	3	55
5729R	3	90

図3.環境試験前後の表面の例



└── 10 μm

### 3. まとめ

無酸素銅のクロメート処理及び環境試験により以下の結果を得た。

- 1) クロメート処理により形成される酸化層の組成は、処理液により変化する。
- 2) 環境試験後の表面はクロメート処理の有無また処理液の組成によらず、ほぼ $\text{Cu}_2\text{O}$ のみで構成されるようになる。
- 3) クロメート処理は酸化層の成長抑制に効果的であり、特に酸化作用の強い液を用いた場合、効果は高いと考えられる。
- 4) 酸化層の成長速度の違いはクロメート処理により形成された酸化層の緻密さの程度によるものと考えられる。

### 参考文献

- [1]永井康睦：Proceedings of the 9th Meeting on Ultra High Vacuum Techniques for Accelerators and Storage Rings (KEK Proceedings 94-3) p.425 (1994)
- [2]Y.Tito Sasaki, J.Vac.Sci.Technol., A 9, p.2025 (1991)
- [3]勝見俊之, 斉藤勝士：材料とプロセス, vol.4, No.5, p.1662 (1991)
- [4]小林史朗, 他：表面技術協会第79回講演大会要旨集, p.210 (1989)