

# XPS 分析による銅の変色原因調査

## 1. はじめに

銅製品表面が変色してクレーム品となることがあり、当研究所にその原因についての問い合わせがあります。これらの中には腐食生成物の生成によって表面が荒れているのではなく、変色のみ確認されるものが多くあります。この様な銅の変色は、酸化や硫化、そして非常に薄い（数 10～数 100nm） $\text{Cu}_2\text{O}$  膜の光の干渉現象による発色などが原因となる場合があります。

一方、X線光電子分光（XPS）分析は、表面数 nm における元素組成分析と化学結合状態（どんな化合物なのか）を調べることができる分析方法です。そのため、この XPS 分析は銅表面の変色原因を調べるのに有効であると考えられます。

そこで、本研究では各種方法で表面を酸化させた銅板について XPS 分析を行い、どのような皮膜が形成されているのかについて検討を行いました。

## 2. 実験

### 2.1 試料

実験に供した試験片は、 $20 \times 20 \times 0.5\text{mm}$  のりん脱酸銅（C1220）です。これを 20vol%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液（液温  $30^\circ\text{C}$ ）に 10 分間浸漬して酸化皮膜を除去（未処理）後、恒温恒湿器を用いた湿式酸化および電気炉を用いた高温酸化を行いました。恒温恒湿器では、試験片 2 枚を重ねて温度  $60^\circ\text{C}$ 、湿度 90%RH にて 144 時間静置（湿式酸化  $60^\circ\text{C}$ ）しました。電気炉では  $200^\circ\text{C}$ （高温酸化  $200^\circ\text{C}$ ）、 $300^\circ\text{C}$ （高温酸化  $300^\circ\text{C}$ ）、 $400^\circ\text{C}$ （高温酸化  $400^\circ\text{C}$ ）で 10 分間の加熱を行いました。

### 2.2 表面分析

上記の 5 試料について、X線光電子分光（XPS）分析装置（サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)製 K-Alpha）を用いて、 $\text{Cu}2p$ 、 $\text{CuLMM}$  オージェ電子および  $\text{O}1s$  のスペクトルを測定しました。これらの測定では、X線源は単色  $\text{Al K}\alpha$  線、照射径は  $400\mu\text{m}$  とし、中和銃を使用しました。また、スキャンは、パスエネルギー  $50\text{eV}$ 、エネルギーステップ  $0.1\text{eV}$  としました。

### 3. 結果

#### 3.1 湿式酸化および高温酸化による変色

5 試料の写真を図 1 に示します。湿式酸化 60°Cは斑のある橙色となっており、高温酸化 200°Cは全面が一様に橙色になっています。高温酸化 300°Cは金属光沢が抑えられたこげ茶色であり、高温酸化 400°Cは黒色で皮膜の一部が剥がれていました。高温酸化による変色では、200°C付近で  $\text{Cu}_2\text{O}$  が発生することから高温酸化 200°Cは  $\text{Cu}_2\text{O}$  皮膜の光の干渉による発色と考えられます。高温酸化 300°Cはこげ茶色、高温酸化 400°Cは黒色であることから  $\text{CuO}$  が生成していると推定できます。

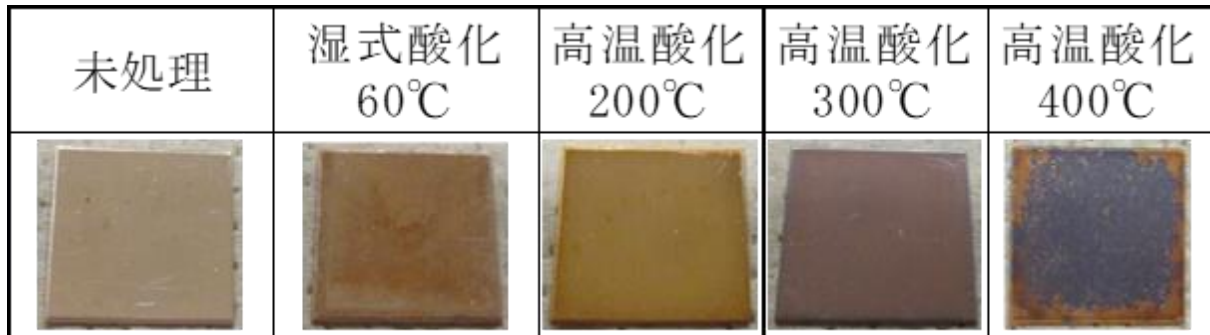


図 1 各種処理を施した銅板

#### 3.2 XPS 分析

##### 3.2.1 $\text{Cu}2p$ スペクトル

XPS 分析では多くの  $\text{Cu}$  に関するスペクトルが存在しますが、その中で定性や定量に用いられる主要なスペクトルは、 $\text{Cu}2p$  スペクトルです。その  $\text{Cu}2p$  スペクトルの測定結果を図 2 に示します。多くの元素は酸素と結合するとそのスペクトルは高エネルギー側へシフトし、結合する酸素の数が多くなるほどシフトの量が大きくなります。そのためこのシフト量からどのような化学結合状態であるかを判断できます。

しかし、 $\text{Cu}$  では、金属  $\text{Cu}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{CuO}$  のピーク位置は、932.6eV、932.7eV、933.1 eV と近い位置にあるため、933eV 付近のピークでは、これらの化学状態の区別は困難です。ただし  $\text{Cu}_2\text{O}$  と  $\text{CuO}$  の区別についてはサテライトピークで判断します。未処理と高温酸化 200°Cでは、943~948eV 付近に  $\text{Cu}_2\text{O}$  に由来するサテライトピークが確認され、湿式酸化 60°C、高温酸化 300°C、400°Cでは、940~945eV 付近に  $\text{CuO}$  に由来するサテライトピークが確認されました。

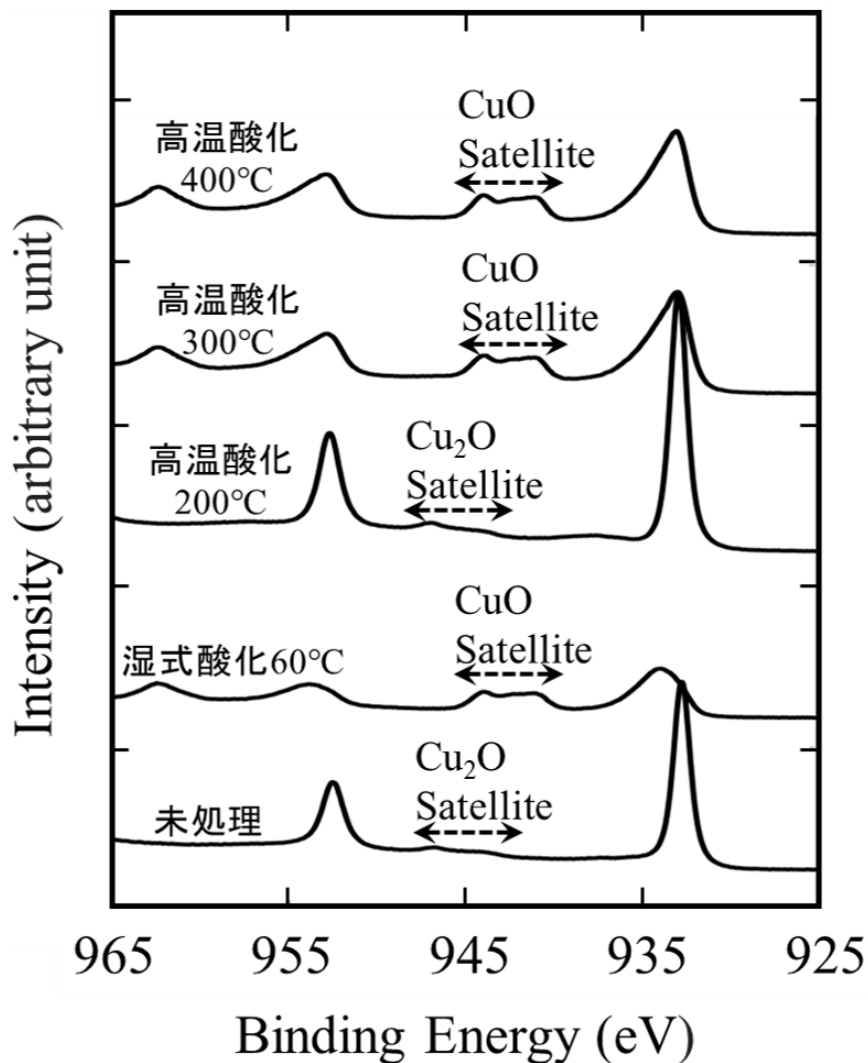


図2 Cu2p スペクトル

### 3.2.2 CuLMM オーজে電子スペクトル

図3のCuLMMオージェ電子スペクトルにおいて、未処理では、Cu (918.7eV) と Cu<sub>2</sub>O (916.2eV) に由来するピークが出ており、高温酸化 200°Cでは、Cu<sub>2</sub>O に由来のピークのみ確認されました。また、湿式酸化 60°C、高温酸化 300°C、400°Cでは、CuO (917.6eV) に由来のピークが見られました。湿式酸化 60°Cと高温酸化 200°Cは、どちらも橙色に変色していますが、XPS分析によって、各々に異なる酸化膜が生成していることが確認できました。なお、CuLMMオージェ電子スペクトルの横軸は、運動エネルギー (940~900 eV) で示していますが、結合エネルギーに換算すると 546.6~586.6eV となります。

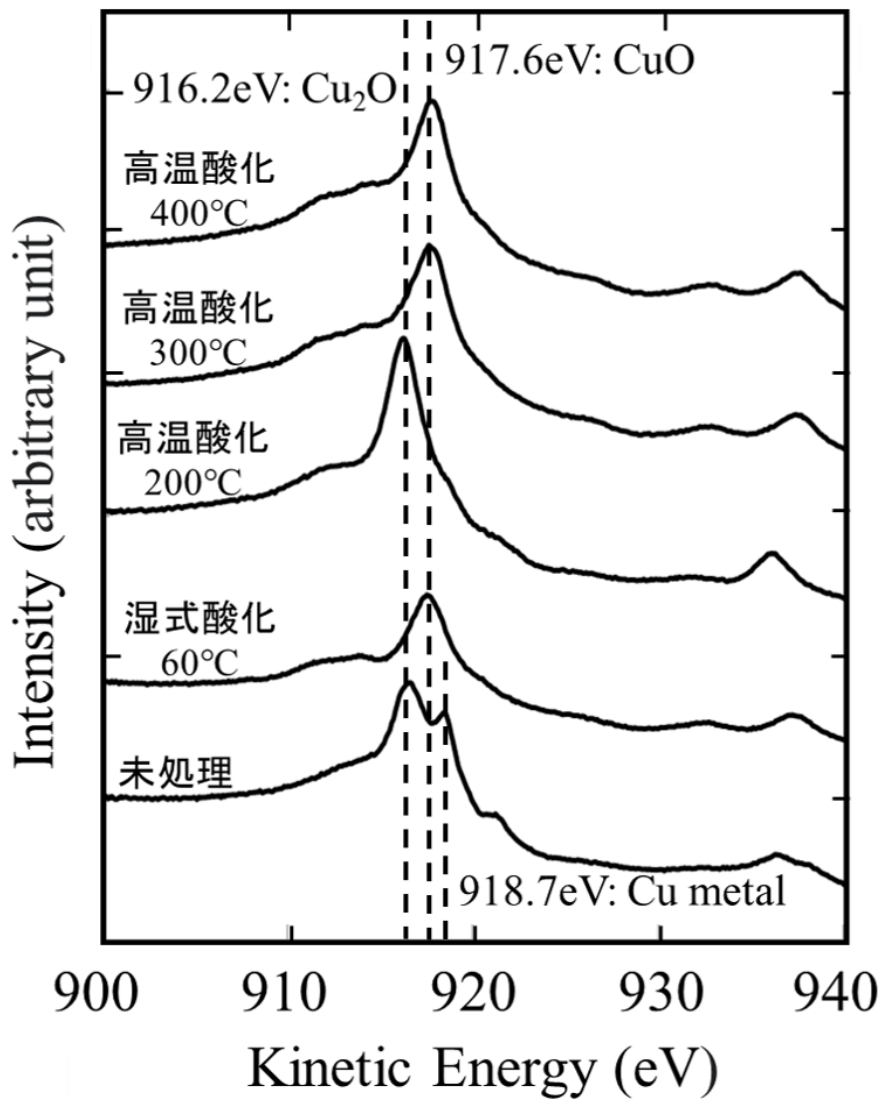


図3 CuLMM オージェ電子スペクトル

### 3.2.3 O1s スペクトル

図4のO1sスペクトルにおいて、未処理と高温酸化200°CはCu<sub>2</sub>O由来のピーク(530.7 eV)、湿式酸化60°C、高温酸化300°C、400°CはCuO由来のピーク(529.8 eV)が確認されました。これらはCuLMMオージェ電子スペクトルの傾向と一致しており、高温酸化200°C以外の試料ではCu(OH)<sub>2</sub>由来のピーク(531.7 eV)も確認された。また、湿式酸化60°C、高温酸化300°C、400°Cにおいて、ベースラインを引いて求めたCuOとCu(OH)<sub>2</sub>のピーク高さ比(CuOの高さを1とする)は、各々0.44、0.15、0.14です。このことから、3試料の生成物は同じですが、湿式酸化では高温酸化よりもCu(OH)<sub>2</sub>の生成量が多いことがわかりました。

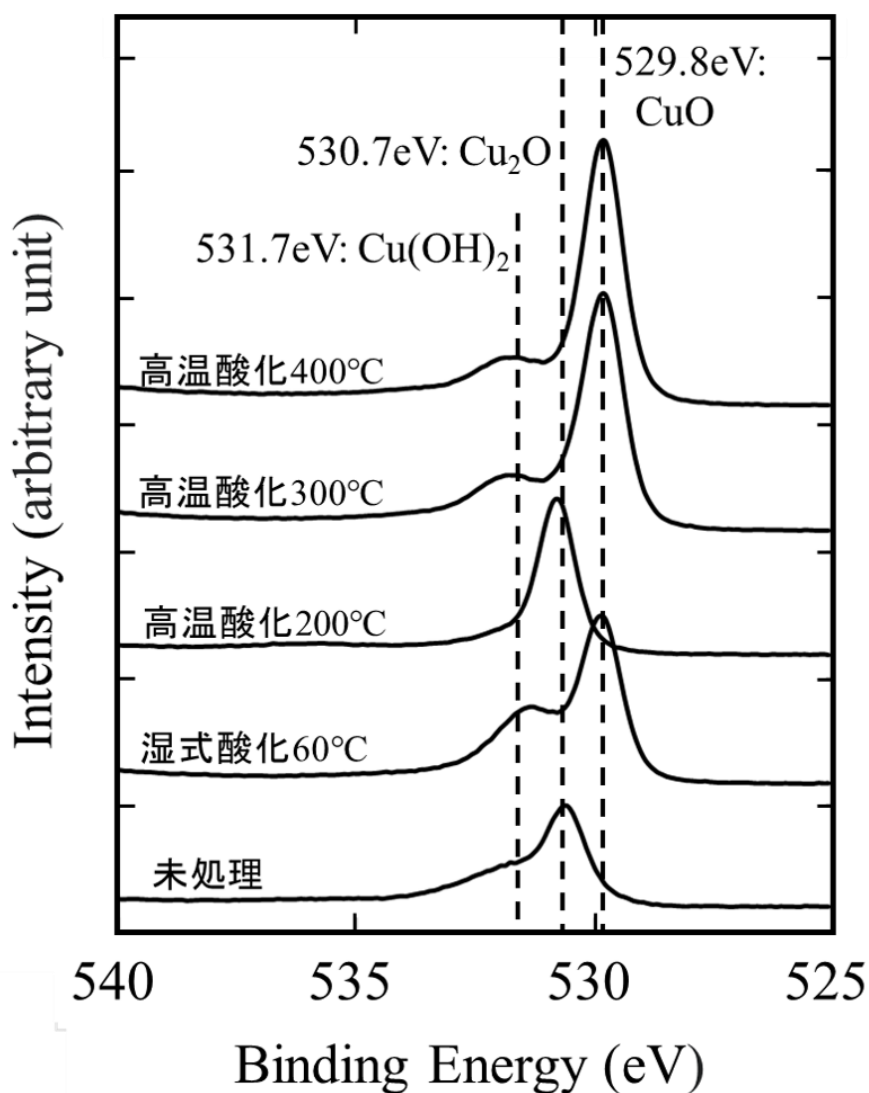


図4 O1s スペクトル

#### 4. 考察

XPS 分析結果から、高温酸化 200°Cの変色は  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜の光の干渉による発色であり、高温酸化 300°C、400°Cは黒色である  $\text{CuO}$  の存在による変色であることが確認できました。また、湿式酸化 60°Cについては、通常の大気環境下では  $\text{Cu}_2\text{O}$  の膜厚があるレベルを超えた後に  $\text{CuO}$  の生成が開始する<sup>2)</sup> ことから未処理で見られなかった  $\text{CuO}$  が湿式酸化によって生成したものと考えられます。同じ橙色になっている湿式酸化 60°Cと高温酸化 200°Cは、その構造が異なっており、変色部に  $\text{CuO}$  が存在すれば湿式酸化、 $\text{Cu}_2\text{O}$  のみが存在すれば 200°C付近の高温酸化が原因であると判断できることがわかりました。そして、200°Cでの高温酸化では  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  が生じないこともわかりました。

#### 5. おわりに

表面を酸化させた銅について XPS 分析を行い、以下のことがわかりました。

1. 60°Cの湿式酸化と 300°C、400°Cの高温酸化では、銅表面に  $\text{CuO}$  と  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  が存在し、200°Cの高温酸化では  $\text{Cu}_2\text{O}$  のみが存在していることが確認できました。

2. 60°Cの湿式酸化と 200°Cの高温酸化では、どちらも橙色に変色しましたが、XPS 分析によって皮膜構造の違いが確認できました。
3. XPS 分析で Cu2p、CuLMM オージェ電子、O1s スペクトルを測定することにより銅表面の構造を明らかにすることができ、銅の変色原因調査に有効であることがわかりました。
- 4.

#### 参考文献

- 1) 仲田進一, “銅および銅合金の変色について”, 防蝕技術, 8巻, 7号, 1959, pp.291-297.
- 2) S. Nakayama, T. Notoya, and T. Osakai, “A Mechanism for the Atmospheric Corrosion of Copper Determined by Voltammetry with a Strongly Alkaline Electrolyte”J. Electrochem. Soc., Vol.157, No.9, 2010, C289-C294.

問い合わせ：新潟県工業技術総合研究所

下越技術支援センター 諸橋 春夫

TEL：025-244-9168 FAX：025-241-5018

(令和4年3月28日)