

# XAFS測定による錫メッキ上酸化被膜の化学状態分析

堀 祐臣、山崎 悟志、佐々木 宏和、真下 啓治

古河電気工業株式会社

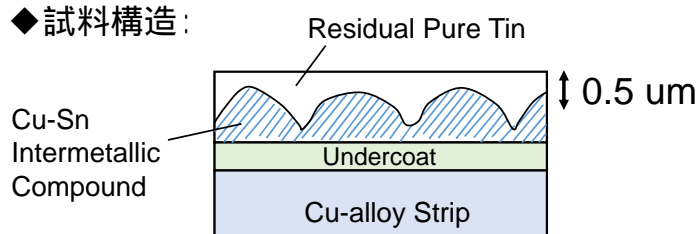
## 背景と目的

錫メッキは産業において広い分野で応用されており、とくにエレクトロニクス分野では電気配線や端子の作製には欠かせない材料である。このメッキ表面には自然酸化被膜( $\text{SnO}_x$ )が形成されており、酸化被膜の構造や化学組成を把握することは応用上重要である。しかし、酸化被膜は数nmオーダの厚さであるため、従来の実験室系の分析手法(X線光電子分光法、オージェ電子分光法など)ではその化学組成を詳細に評価するのは難しかった。

そこで、錫メッキ上酸化被膜の化学状態分析を行う手法としてX線吸収微細構造(XAFS)に注目した。本実験では、メッキ後の経過時間が異なる試料を用意し、O-K吸収端、Sn-L吸収端近傍スペクトルを測定することで試料間における酸化被膜組成の違いの評価を試みた。

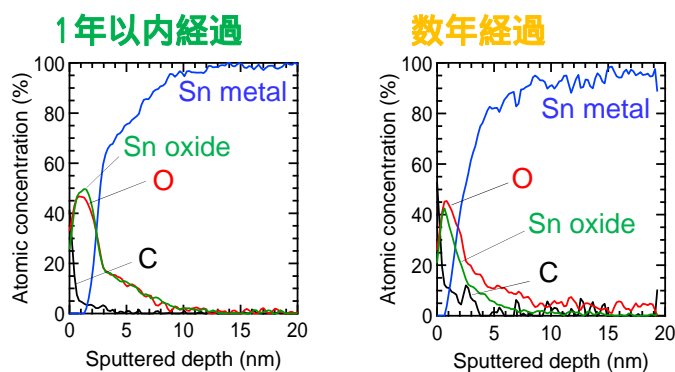
## 実験と結果

### ◆ 試料構造:



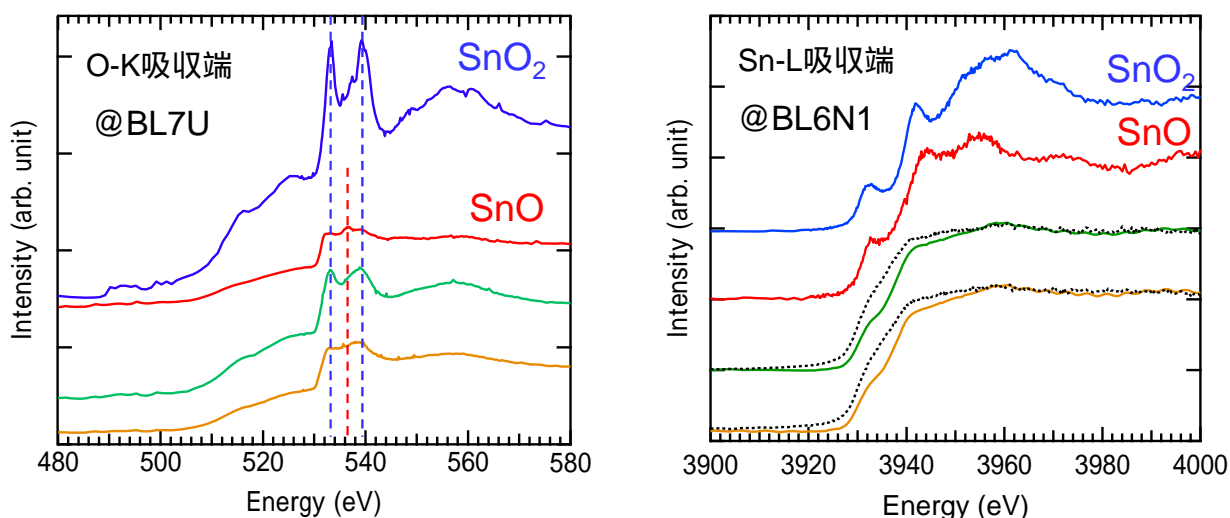
Cu合金上に下地層を形成した後、厚さ0.5 μm程度のSnメッキを形成し、リフロー処理を行った。その後の経過時間について1年以内と数年程度の2試料を用意した。また、リファレンスとして $\text{SnO}_2$ 粉体、SnO粉体(BL7U 電子収量法、BL6N1 BN希釈、蛍光収量法)を使用した。

### ◆ オージェ電子分光深さ方向分析:



オージェ電子分光法での深さ方向分析結果より、どちらも5-10 nm程度( $\text{SiO}_2$ 換算)の酸化皮膜が形成されていることがわかる。

### ◆ XAFS測定結果:



O-K吸収端スペクトルでは、メッキ後1年以内( )のものは、 $\text{SnO}_2$ の特徴的なピーク(青点線)に加えSnOのピーク(赤点線)が重なっていると思われる、酸化皮膜内にはSnOおよび $\text{SnO}_2$ の2つの状態が含まれると予想される。これに対し、メッキ後数年が経過すると( )、SnO成分が相対的に増加した影響と思われるスペクトル変化が確認され、経年変化による酸化被膜組成の変化が示唆された。一方、Sn-L吸収端スペクトルでは、メッキ後の時間経過による変化が認められなかった。両試料とも、蛍光収量法によるスペクトル(黒点線)と類似したスペクトルが得られていることから、酸化被膜下部に存在するSn金属層での吸収が支配的であるためと推測される。

## 期待される効果・社会的インパクト

本測定手法を用いることで、錫メッキ上に形成されるSn自然酸化被膜の化学組成とその状態変化を評価できる可能性が示された。錫酸化物は、メッキ上の自然酸化被膜に限らず、ガスセンサ用途の半導体性材料や、太陽電池応用に向けた透明導電膜としても用いられることから、本研究課題が産業上広く応用可能であることが期待される。