



## 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 先端技術研究所 解析技術センター

### 1. 測定実施日

2015 年 11 月 12 日 14 時 30 分 – 22 時 (2 シフト) , BL6N1

2015 年 11 月 13 日 10 時 – 18 時 30 分 (2 シフト) , BL7U

2016 年 1 月 7 日 10 時 – 18 時 30 分 (2 シフト) , BL7U

2016 年 1 月 8 日 10 時 – 18 時 30 分 (2 シフト) , BL6N1

### 2. 概要

錫メッキ上自然酸化皮膜の化学状態を評価するため、XAFS 測定を試みた。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 吸収端近傍のスペクトルを測定したところ、試料間における酸化被膜組成の変化が認められた。

### 3. 背景と研究目的

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。

#### 4. 実験内容

図 1 に、実験に用いた試料の断面構造を示す。Cu 合金上に下地層を形成した後、厚さ 0.5  $\mu\text{m}$  程度の Sn メッキを形成し、一般的ナ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。両試料ともに 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を事前に確認してある。これらについて、BL7U においては O-K 吸収端近傍の XANES スペクトルを、BL6N1 においては Sn-L 吸収端近傍の XANES スペクトルをどちらも電子収量法によって測定した。また、リファレンスとして  $\text{SnO}_2$  粉体、 $\text{SnO}$  粉体試料を用意し、BL7U においては電子収量法、BL6N1 においては窒化ホウ素での希釈を行い蛍光収量法によってそれぞれ測定した。

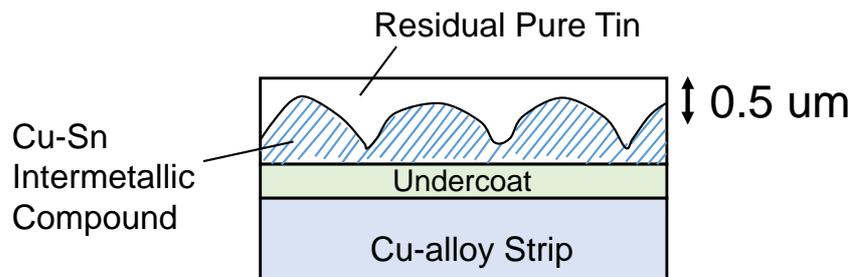
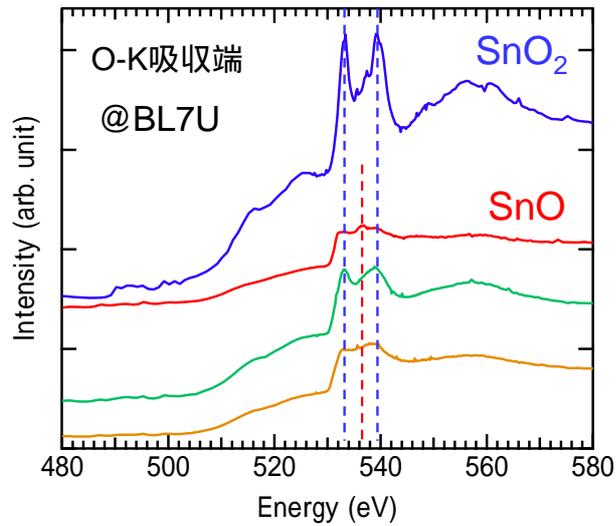


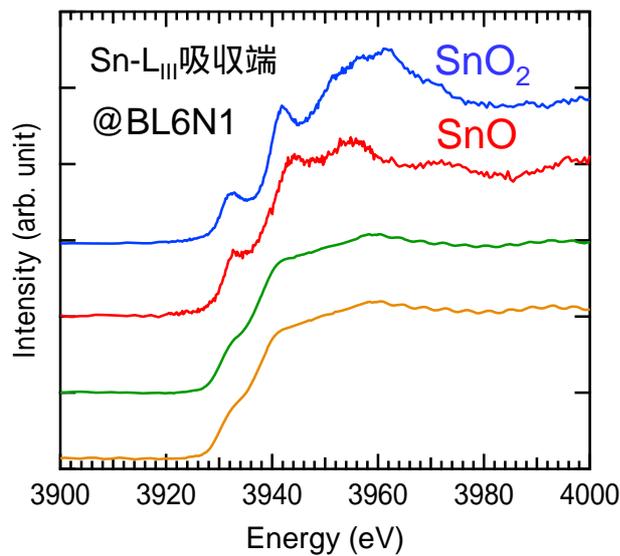
図 1、試料構造

#### 5. 結果および考察

図 2 に、XANES 測定結果を示す。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  $\text{SnO}$  のピーク (赤点線) が重なっていると思われ、酸化皮膜内には  $\text{SnO}$  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 ( )  $\text{SnO}$  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、図 2(b) に示すように Sn-L 吸収端スペクトルでは、メッキ時間経過によるスペクトル変化が認められなかった。これは、両試料の Sn 酸化被膜厚が 5 ~ 10 nm 程度であり、一方で電子収量法の分析情報深さが数 10 ~ 100 nm 程度であることから、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ったためと推測される。



(a)



(b)

図 2、XANES 測定結果 (a) O-K 吸収端、(b) Sn-L 吸収端

## 6. 今後期待される効果・波及インパクト

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、太陽電池などへの応用に向けた透明導電膜材料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。