



# 各種電子分光を駆使した Sn めっき電極表面における熱酸化膜の電子状態解明

浅田 裕介, 龍 祥平, 清水 皇, 浅井 英雄, 騎馬 英嗣  
株式会社デンソー 材料技術部

キーワード：Sn, 伝導帯, 価電子帯, 導電性

## 1. 測定実施日

2018年9月5日 BL7U (2シフト)  
2018年9月6日 BL7U (2シフト)

## 2. 概要

近年、自動車の電動化・小型化・システム化が加速する中で、コネクタをはじめとする電気接続部の使用環境も高温化・大電流化に伴い過酷環境となっており、従来から使用されている汎用 Sn めっきの高温環境下における接続信頼性が重要課題となっている。安価な Sn めっきを使いこなすためには、熱履歴を受けた Sn の表面電子状態を理解する必要がある。本研究では、X線吸収微細構造法 (XAFS)、光電子分光法 (PES)、X線光電子分光法 (XPS)、逆光電子分光法 (IPES) を併用する事で、Sn の表面電子状態を明らかにし、同材料表面の導電性を明確にする事を目的とした。結果として Sn の表面電子状態を明確にし、導電性を定量化することに成功した。

## 3. 背景と研究目的

地球環境保護の観点から二酸化炭素排出削減が求められ、自動車の環境対応技術動向として電動化・小型化・システム化が要求されている。コネクタをはじめとする電気接続部の使用環境も高温化・大電流化に伴い過酷環境となっており、従来から使用されている汎用 Sn めっきの高温環境下における接続信頼性が重要課題となっている。Sn はめっき電極材料に適しており、且つ安価であるため、使用頻度の高い材料の一つとなっている[1]。しかし一方で、Sn は熱酸化により表面電子状態が変化しやすく (酸化や腐食など) 取扱いが難しい。そのため本研究では、X線吸収微細構造法 (XAFS)、光電子分光法 (PES)、X線光電子分光法 (XPS)、逆光電子分光法 (IPES) を併用し、Sn の表面電子状態を明らかにし、同材料表面の導電性を明確にすることを目的とする。

## 4. 実験内容

Sn の表面電子状態を明らかにするために、下記に示す要領で伝導帯および価電子帯両方の分析を行った。

あいち SR BL11S2 および BL7U において、Sn めっきサンプルの新品、熱処理品 3 種類 (125°C3000hr 放置、150°C3000hr 放置、175°C3000hr 放置) について、XAFS および PES 測定を室温下で実施した。XAFS では、転換電子収量測定を実施し、観測領域は、Sn-K 端とした。PES における入射エネルギーは、40 eV および 200 eV とし、エネルギー分析器は半球型アナライザー (MBS A-1) を使用した。

デンソーにおいて XPS 測定を上記の 4 種類のサンプルについて実施した。XPS における入射エネルギーは、1486.6 eV (Al K $\alpha$  線) とした。

広島大学放射光科学研究センター (HiSOR) において IPES 測定を上記の 4 種類のサンプルについて実施した。入射エネルギーは 50 eV とした。

## 5. 結果および考察

### 5.1. Sn の表面電子状態の明確化

Figure 1 に、Sn めっきサンプル新品の 40 eV で測定した PES の結果を示す。本研究においては、Binding Energy の立ち上がり (on-set) に着目した。この立ち上がり値は、価電子帯の上端とフェルミ準位とのエネルギー差を示す。同様に各サンプルについても Binding Energy の立ち上がり値を求めた。また各サンプルについて PES の 200eV および XPS の 1486.6 eV で測定したスペクトルからも Binding Energy の立ち上がり値を求めた。Figure 2 に各サンプルの各エネルギーで測定した Binding Energy の立ち上がり値をまとめた結果を示す。横軸は Sn の光電子における非弾性散乱平均自由行程 (IMFP: ユニバーサルカーブ)[2]を参照し、

サンプル最表面からの距離を決定した。この結果より、全ての Sn めっきサンプルにおいて最表面近傍で Binding Energy の立ち上がり値が急激に増加していることがわかった。すなわち、表面に向かっての下向きのバンドベンディングは、Sn サンプルが p 型であることを意味している。

次に各サンプルにおいて 50 eV で IPES 測定を行い PES と同様、Binding Energy の立ち上がりに着目し、値を求めた。IPES の場合 Binding

Energy の立ち上がり値は伝導帯とフェルミ準位との距離を示す。値は Sn の各サンプルすべてにおいて 0 eV 近傍の値を示した。その結果をまとめた今回の Sn サンプルのエネルギーダイアグラムを Fig. 3 に示す。Figure 3 で示すように今回の Sn サンプルは、バルクでは p 型、表面では n 型になっていると考える。この結果より今回の Sn めっきサンプルは全てのサンプルにおいてサンプル表面より電子を注入し、電圧をかけることで電流を流す可能性があることが示唆できる。

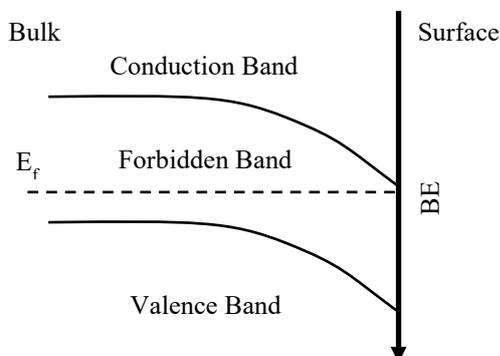


Fig. 3 Sn めっきサンプルエネルギーダイアグラム

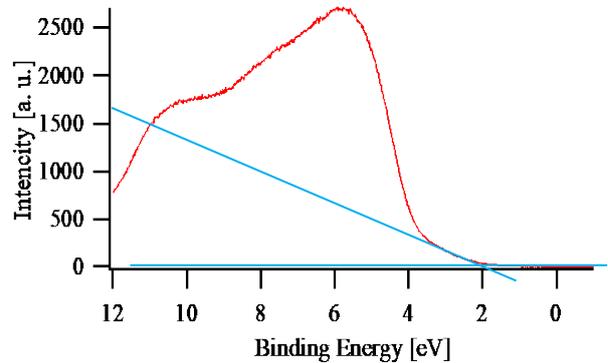


Fig. 1 Sn めっきサンプル新品 PES 結果

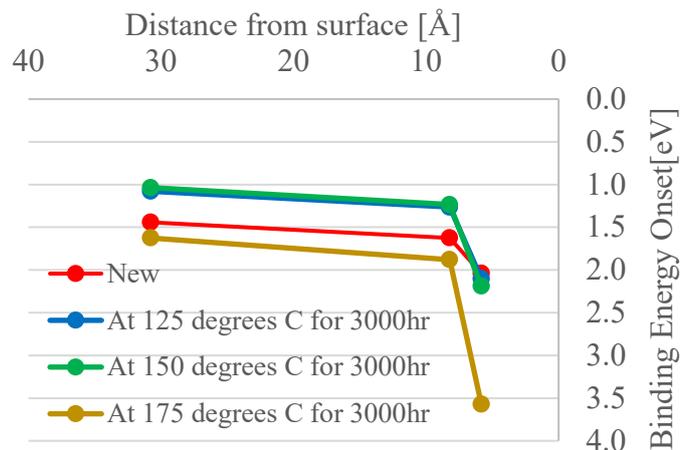


Fig. 2 BE の立ち上がりと表面からの距離との関係

### 5.2. Sn めっきサンプル表面の導電性の定量化

5.1.より Sn めっきサンプル表面は n 型であるため、伝導帯側の情報が得られる Sn の XAFS 測定を行った。Figure 4 に Sn-K 吸収端スペクトル結果を示す。横軸は、IPES から求めたフェルミ準位を参照し、Sn のフェルミ準位を決定した。この結果より、新品は Sn のスペクトルピークが最も高いことがわかり、その次に 125 °C 3000hr 放置品、150 °C 3000hr 放置品、175 °C 3000hr 放置品の順であることがわかった。これは高温で放置するほど酸化が進行し、Sn の量が少なくなったからだ

と考える。

次に各サンプルのスペクトルの最大値に高さを合わせたフェルミディラック分布をそれぞれ作成し、それらが交差し囲まれた箇所の面積値を導電性に寄与する値と仮定した。Figure 5 にその結果を示す。

新品が最も値が高く、その次に 125 °C 3000 hr 放置品が高く、150 °C 3000 hr 放置品と 175 °C 3000 hr 放置品はほぼ同等であることがわかり導電性を定量化することに成功した。この結果より、新品が最も電流を流す可能性が高く、高温放置するほど電流を流しにくくなると考えられる。

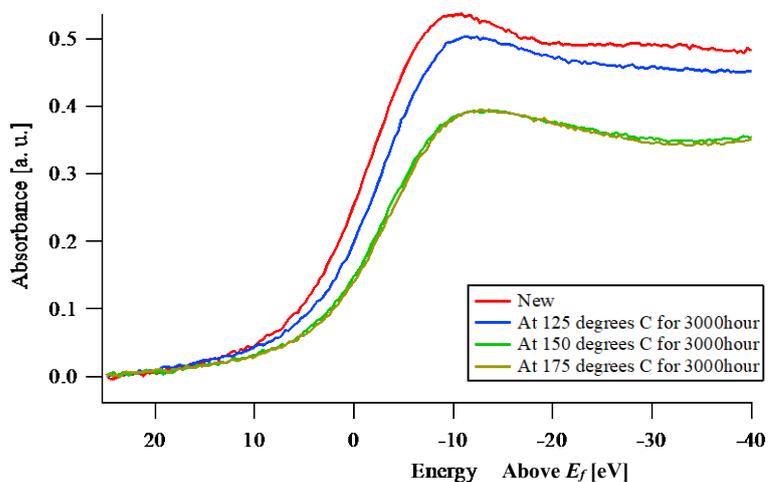


Fig. 4 Sn-K 吸収端スペクトル結果

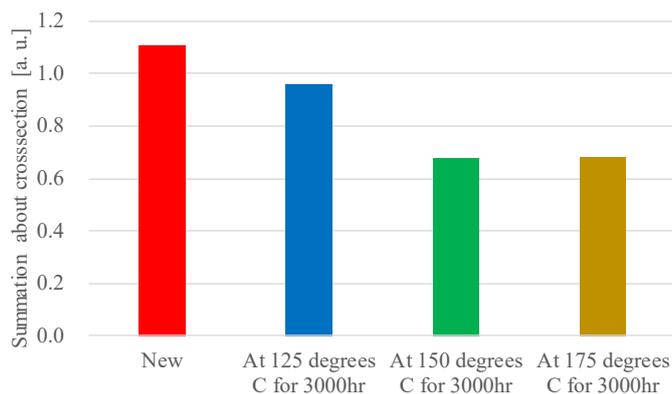


Fig. 5 Sn めっきサンプル導電性パラメータ結果

## 6. 今後の課題

本研究では、Sn の表面電子状態を明確にし、導電性を定量化することに成功した。今後はこの結果を参考にし、Sn の使用環境上限 (温度・湿度など) を決定し、これにより車載電動化製品の信頼性保証に大きく貢献したい。また、その他のめっき電極材料にもこの分析手法は横展開可能なため、さらに競争力ある製品の開発に繋げていきたい。

## 7. 参考文献

- [1] 鶴将嘉、表面技術 67 (2016) 12.
- [2] S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn, Surf. Interface Anal., 11, 577(1988), ibid, 17, 911(1991), ibid, 17, 927(1991), ibid, 20, 77(1993), ibid, 21, 165(1995).