

めっきの管理技術

各種電子部品の微細化によるめっきの薄膜化が進む中、より正確・精密が分析手法が求められています。

そこで、以下の4テーマについて分析事例をご紹介します。

【1】めっきの膜厚と表面粗さ測定

蛍光X線膜厚計、SEM、SPM、白色干渉計で同じめっき試料を測定し、データの比較を行いました。

【2】めっき液中の金属の濃度管理

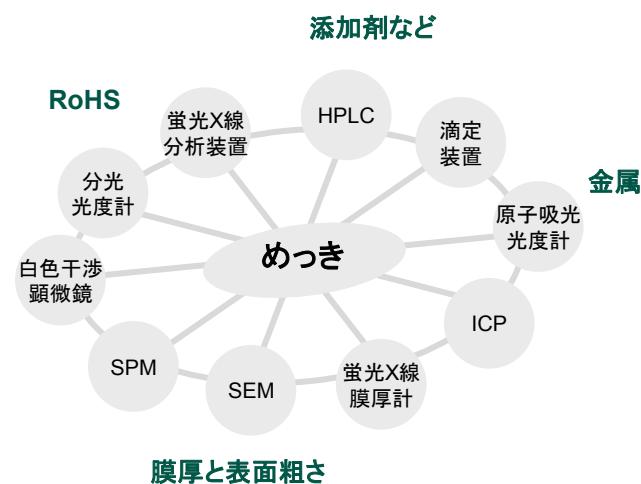
原子吸光光度計、ICPで金属濃度を定量しました。

【3】めっき液中の添加剤などの濃度管理

HPLC、自動滴定装置で添加剤などの金属成分以外の濃度を定量しました。

【4】RoHS指令関連

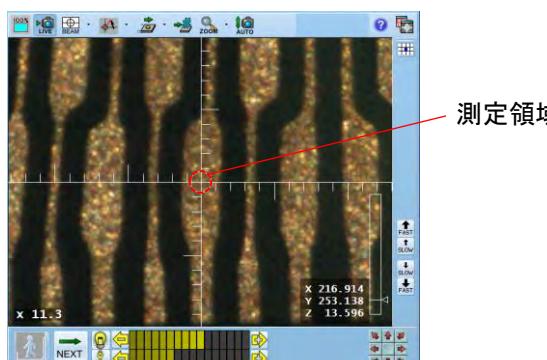
蛍光X線分析装置、分光光度計でめっき皮膜中のクロム分析を行いました。



蛍光X線膜厚計

■ Cu/Ni/Au 3層膜の膜厚測定例

フレキシブル基板は樹脂フィルムの上に薄い膜を付けた曲げられる基板です。蛍光X線膜厚計では、Cu上のNi/Au 2層めっきやNi/Pd/Au 3層めっきの測定がよく行われています。近年、Cuが薄い基板もあり、そのような製品ではCuも含めたCu/Ni/Auの3層同時測定を行うことがあります。今回はそのようなフレキシブル基板試料をFT150hで測定し、SEMによる断面観察結果との比較も行いました。



【測定部位の試料観察像】

【5回繰り返し測定の結果 (30秒測定)】

	Au (μm)	Ni (μm)	Cu (μm)
1	0.493	0.320	6.125
2	0.492	0.316	6.108
3	0.496	0.321	6.134
4	0.491	0.317	6.114
5	0.492	0.318	6.129
平均値	0.493	0.318	6.122
標準偏差	0.0021	0.0018	0.0108
RSD	0.4%	0.6%	0.2%

薄膜FP法で測定した結果、SEMによる断面観察結果と近い値が得られました。

微小領域に付けられた、多層めっきの膜厚を数10秒で同時に非破壊で測定できます。

■ 使用装置: 高性能蛍光X線膜厚計

FT150シリーズ

【新開発X線ビームによる微細領域の高精度測定】
新開発のポリキャピラリの採用や検出部の最適化などにより、従来のFT9500Xと同等のビーム径を実現しながら、スループットは2倍以上に高めています。

【操作性と安全性の両立】

大開口部ながらも片手で軽く開け閉め可能なX線漏えいリスクが少ない安心の密閉構造を実現しています。

【高精細カメラによる明瞭な試料画像】

従来の試料観察カメラよりさらに高解像度のカメラを搭載し、位置ズレなく微小部試料がクリアに観察できます。

【新GUI】

さまざまな測定方法・測定試料をアプリアイコンとして登録し、測定ナビウインドウで操作をガイドすることで、操作性が向上しました。

左は、約50 μm幅のパターンを持つ微小領域を直接狙って測定した例です。



■ 蛍光X線膜厚計とは？

試料にX線を照射すると、試料中に含まれる元素に固有なX線が放射されます。これを蛍光X線と呼び、このエネルギーと強度によって、膜の厚さを測定します。

【測定条件】

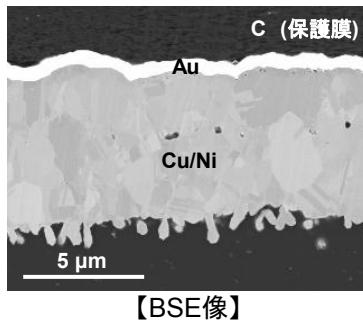
使用装置	FT150h		
管電圧	45kV	測定方法	薄膜FP法
フィルタ	Al1000	測定時間	30秒



走査電子顕微鏡(SEM)

■めっき断面の観察とEDX分析

蛍光X線膜厚計で測定した試料を、イオンミリング装置で断面作製を行い観察/分析しました。

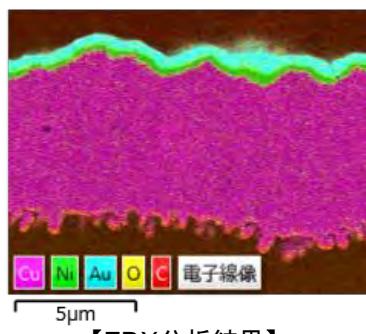


【BSE像】

反射電子信号を検出したBSE像からはAuの組成コントラストが明瞭に確認できますが、近傍組成であるCu/Niのコントラストは識別できません。

そこで、EDXマッピングを行い、Cu/Ni/Auの各膜組成の分布についても把握することができました。

Auの膜厚は 約500 nmとなり、蛍光X線膜厚計とほぼ一致しますが、微小部測定では凹凸があり、膜厚が一様ではないことがわかります。



【EDX分析結果】

蛍光X線膜厚計は断面を作成せずに計測できるので簡便ですが、走査電子顕微鏡を用いると断面構造を直接視覚的に確認でき、微小部での膜厚計測、組成分析などを行うことができます。

【測定条件】

加速電圧	5 kV(観察) / 10 kV(分析)
観察倍率	×60,000(観察) / ×8,000(分析)
試料室内圧力	30 Pa

■使用装置: ショットキー走査電子顕微鏡

SU5000

【新開発ユーザーインターフェース「EM Wizard」】
SEMが初めての方でも「美しい像が得られる体験」、その後一人で習熟、熟達する「成功体験」、熟達した方にも豊富な機能で「新たな体験」を提供するインターフェースです。

必要時に装置をベストコンディションに回復するオートキャリブレーション機能や試料位置表示をよりわかりやすく表示する「マルチファインダー」機能を搭載しています。

【サンプルへの制限を極力低減したデザイン】

大型試料(～200mmΦ、～80mmH)対応のドローオウト試料室を採用しました。排気開始から観察までに要する時間は、FE-SEM最高レベルの3分以内です。アウトレンズ型対物レンズにより、大型磁性体試料観察やEBSD測定もよりスムーズに行えます。

左は、蛍光X線膜厚計と同じ試料を測定し、めっき層構造を観察/分析した例です。

取扱会社: 日立ハイテクノロジーズ



■SEMとは？

試料に電子線を当てるとき、二次電子や反射電子などの電子が発生します。試料を細く絞った電子線でなぞり(走査し)、発生した電子を検出器で変換して像を構築することで、観察像を得る装置です。

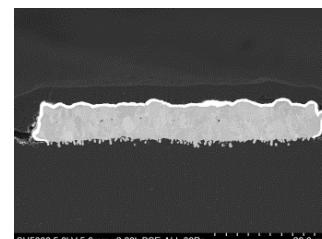
イオンミリング装置

■めっき試料の断面の作製

イオンミリングによる断面作製では、通常の切断/切削による断面作製とは異なり、応力による破壊がほとんど見られないことが大きな特長です。

通常は試料を搭載可能なサイズにトリミングし、凹凸の激しい試料の場合には樹脂包埋/研磨による試料成形が必要となります。

今回は平坦なフィルム形状のため、配線近傍まで剃刀にてトリミングを行い、端部をイオンミリングにて加工しました。応力による剥離等もなく、配線全域で断面が観察できます。



【作成した断面のBSE像】

【加工条件】

加速電圧	4kV
加工時間	1時間



■使用装置: イオンミリング装置 IM4000

IM4000は、試料ホルダを交換することにより、【断面イオンミリング】と【平面イオンミリング】の2つの機能を装備したハイブリッドタイプのイオンミリング装置です。

【断面イオンミリング】

試料上部に配置された遮蔽板端面に沿って平坦な断面を作製します。

【平面イオンミリング(フラットミーリング®)】

試料表面にアルゴンイオンビームを照射して直径約5mmの広範囲を均一にスパッタリングして機械研磨や切削では取り除けない細かな傷や歪みを除去します。

また、高ミリングレートイオンガンを搭載し、イオンミリング処理時間を大幅に短縮することができます。

・フラットミーリングは、株式会社日立ハイテクノロジーズの日本国内における登録商標です。

取扱会社: 日立ハイテクノロジーズ

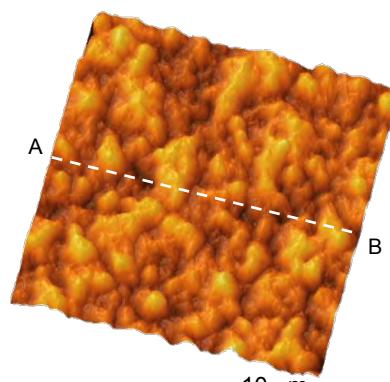
Page. 2

走査型プローブ顕微鏡

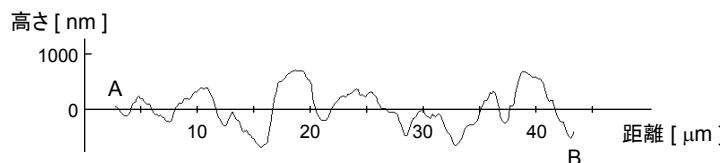
■めっきの表面粗さの測定例

Cu / Ni/Au 3層めっきの最表面のAuをSPM観察しました。形状像から算出した算術平均粗さ(Sa)は248.3 nmでした。表面起伏の幅は断面プロファイルからおよそ2~5 μmと計測されました。SPMではナノ・マイクロメートルの領域で定量的な形状計測が可能です。

算術平均粗さ (Sa)	248.3 nm
最大高低差 (Sz)	2684.0 nm
表面積率 S ratio	1.126
平均傾斜角 Δa	12°



【破線上の断面プロファイル】



【測定条件】

測定モード	SIS	カンチレバー	SI-DF3P2
-------	-----	--------	----------

■使用装置: プローブ顕微鏡 AFM5100N

主な用途を表面形状観察に絞り、用途に合わせてワンタッチ交換で使用できる「センサー内蔵型レバー」を標準採用することで、観察準備から測定までの操作を簡単にしました。

【簡単・確実なカンチレバーの取り付け】

センサー内蔵型レバーは大きく掴みやすく、取り付けが簡単・確実です。

【自己検知方式と光てこ方式の選択が可能】

自己検知方式の採用により、カンチレバーの光軸調整が不要です。光てこ方式のアタッチメントを追加することで、様々な機能を拡張でき、方式の変更もケーブル1本です。

【ピンポイントアプローチタイプのカンチレバーによる正確な位置決め】

探針先端の位置を直上から確認できる構造のため、測定箇所の位置合わせが簡単です。さらに、探針の先鋒化により高分解能化も達成しています。

左は、蛍光X線膜厚計、SEM、白色干渉計と同じ試料を測定し、表面形状を観察した例です。

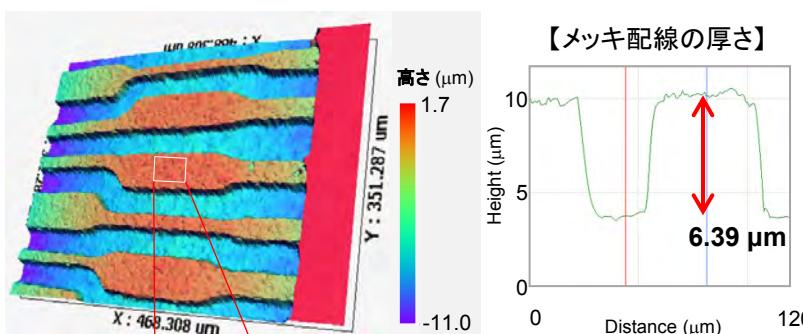
■プローブ顕微鏡とは？

試料表面を先端径が10 nm程度の微小な針(プローブ)でなぞり、その表面形状や物性を測定する装置です。ナノオーダーの分解能があります。

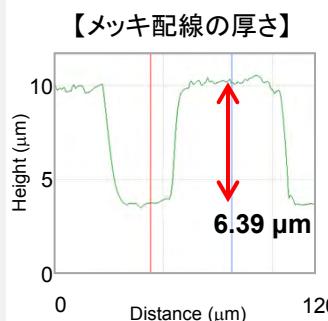
走査型白色干渉顕微鏡

■めっきの表面粗さ測定例

CSIは面内方向の広い観察視野と高さ方向の高い分解能を併せ持つことから、メッキ配線のように大きな段差パターンとその表面の粗さ計測の両方を簡便に行うことができます。



【メッキ配線の厚さ】



【メッキ配線表面の粗さ】

算術平均粗さ (Sa)	280.1 nm
最大断面高さ (St)	2113 nm
高さ最大値 (Peak)	1088 nm
高さ最小値 (Valley)	-1025 nm

【測定条件】

対物レンズ	低倍率; 10倍、 高倍率; 50倍
-------	--------------------

■使用装置: 走査型白色干渉顕微鏡 VS1330

走査型プローブ顕微鏡は、原子レベルの高いZ分解能を特徴とする一方で、観察範囲が100 μm程度に狭く制限されます。また、一般的な光学観察装置では、レンズ倍率を低くすると、より広い視野範囲の観察が行えますが、焦点深度が深くなりZ分解能は低下します。

VS1000シリーズは、光干渉方式を採用することで、レンズ倍率に依存せずSPM同等のZ分解能0.01nmを有します。広い観察範囲と高いZ分解能という相矛盾する測定を実現させた装置です。また、表面粗さの評価方法を定めた国際規格であるISO 25178表面性状(面粗さ測定)に準拠しています。

メッキ配線表面の粗さ解析(左図)では、プローブ顕微鏡と同じ試料を測定し、得られる情報の違いを示した例です。



■白色干渉計とは？

白色光を試料面と参照面に照射し、それぞれの反射光をカメラで結像します。参照面からの距離は常に一定ですが、試料の凹凸があると試料面からの距離は変化するため、2つの反射光が干渉し合ってできる干渉縞の明暗が変化します。この干渉縞明暗情報から表面形状情報を得る装置です。



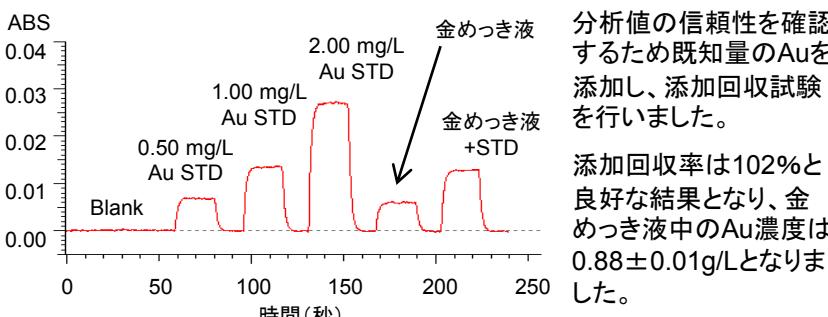
原子吸光度計

■金めっき液中の金分析(フレーム法) [AA No.1500008]

金(Au)は化学的に安定した金属であることから、金めっきは電子部品の被覆から、貴金属の装飾まで様々な分野で利用されています。しかしAuは希少金属のひとつであり高価なため、めっき液中のAu濃度を測定する上で分析精度が重要です。

ここでは金めっき液中のAu分析としてフレーム原子吸光度法を用いた例を紹介します。

分析条件はテクニカルレポート「AA No.1500008」を参照ください。



【Auの原子吸収信号プロファイル】

【金めっき液中のAuの測定結果】

試料名	測定結果(mg/L)	添加濃度(mg/L)	回収率(%)	原液濃度※(g/L)
金めっき液	0.44 ± 0.01	-	102	0.88 ± 0.01
	0.95 ± 0.01	0.5		

※原液濃度は希釈倍率2000倍を乗じた金めっき液原液濃度

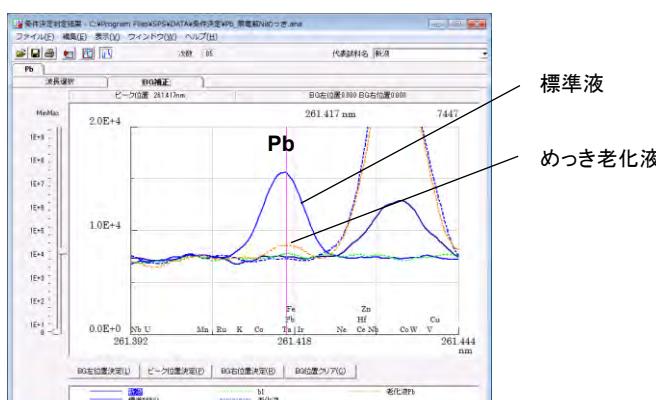
ICP発光分光分析装置

■無電解ニッケルめっき液中の微量成分の測定

ICPは多元素の測定に適しており、めっき液の主成分から、添加剤などの微量成分の分析まで行うことができます。

無電解ニッケルめっきには、安定剤として微量の鉛化合物を添加するものがありますが、RoHS指令などにより鉛の有害性が問題視され、濃度管理が必要です。

ここでは、無電解ニッケルめっき液中の鉛を測定した例をご紹介します。めっき老化液中に 4.2 mg/L (原液換算)の鉛を検出しました。このように、共存元素の干渉を回避して、めっき液中の鉛の濃度管理を行うことができます。



【無電解ニッケルめっき液(10倍希釈)中のPbのスペクトル】

■使用装置: ZA3000形 原子吸光度計

日立の技術である直流磁場による偏光ゼーマン補正法により、精確なデータと安定したベースラインを提供します。

【精確なデータ】

偏光ゼーマン補正法では、ホロカソードランプのみでバックグラウンド補正を行うため、全ての元素に対してバックグラウンド補正を行うことができます。これにより信頼性の高いデータを提供できます。

【安定したベースライン】

ゼーマン補正法ではリアルタイムでバックグラウンドを補正しているため、ランプ点灯直後からベースラインが安定します。急ぎの測定でもランプの安定を待たずに測定でき、ランプにかかるランニングコストを縮減できます。

左は、金めっき液中の金を定量した例で、低濃度でも再現性の良いデータが得られています。

付属装置:

金めっき液を10%王水で2000倍に希釈したため、試料導入系はガラスアトマイザ(PN / 208-0117)を使用しました。

■原子吸光度計とは?

原子は特定の波長の光を吸収する性質があります。この性質を利用して、おもに金属元素の濃度を測定する装置です。

■使用装置: 卓上型ICP発光分光分析装置 PS7800

卓上型のICP発光分光分析装置です。エシェル回折格子を搭載したダブルモノクロメータにより、大型分光器に匹敵する高分解能が得られ、めっき液の主成分や微量成分の管理、工場排液の測定など、幅広い濃度の測定が可能です。

【超小型】

分光器部、高周波電源部、データ処理部の3つのパート分割したセパレートタイプの採用によりレイアウトの自由度やメンテナンス性が向上しています。

【高分解能】

オーダソータ部に凹面回折格子を採用したダブルモノクロメータを開発。小さくて、明るい、高分解能分光器を実現させました。

【優れた操作性】

分析条件自動決定機能により初めての方でも最適な分析条件で分析することができます。

左は、めっき液中の微量成分の測定例です。

■ICP発光分光分析装置とは?

試料にプラズマのエネルギーを与えると、含有する元素に固有の波長の光が放出されます。この放出された光の波長と強度から各元素の定性・定量を行う装置です。

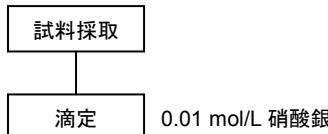
自動滴定装置

■硫酸銅めっき液中の塩化物イオンの測定例

めっき液の分析は、その多くが滴定法によるもので、古くから手分析といわれる方法で確立され、現在に至っています。しかし近年、分析の省力化と高精度化、さらには分析記録の管理が求められ、自動滴定装置によるめっき液分析のニーズが高まっています。

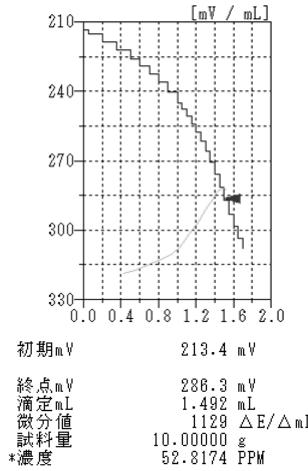
今回は、硫酸銅めっき液中の塩化物イオンを測定しました。手分析と比較して、個人の誤差がなく、短時間で高精度な分析を行うことができます。

【測定フロー】



【測定結果例】

	滴定値 (mL)	塩化物イオン (ppm)
1	1.492	52.8174
2	1.490	52.7466
3	1.490	52.7466
平均値		52.8
標準偏差		0.04
変動係数(%)		0.08



【滴定曲線印字例】
※PC構成モデルによる印字例

■使用装置: 平沼自動滴定装置 COM-1700A

新たな機能を付加し、さらに進化したオールラウンドな自動滴定装置です。

【優れた操作性】

7.5インチカラー液晶タッチパネルを採用し、USBメモリでのデータ管理、サーマルプリンタの内蔵など、優れた操作性を実現しました。

【滴定と水分測定、最大4種類の同時測定が可能】

測定ユニットにより、電位差滴定、分極滴定、光度滴定、電導度滴定が同時にできます。

また、オプションの水分増設ユニットにより、カールフィッシュー水分測定（電量法/容量法）の同時測定にも対応が可能です。

左は、平沼自動滴定装置COM-1700ASと銀一比較複合電極 AGR-811を使用して測定した例です。



■自動滴定装置とは？

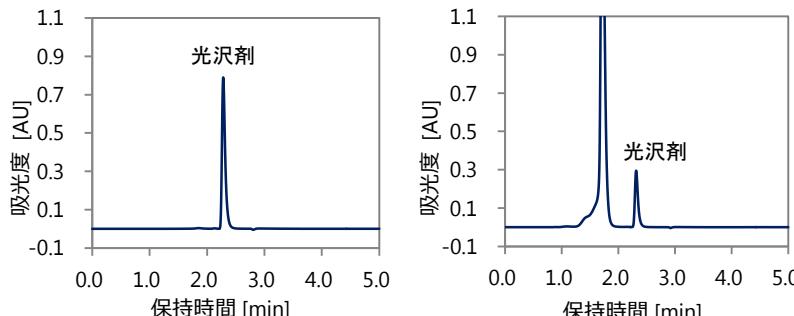
手分析の滴定は、ガラスのビュレットで試薬を滴加し、指示薬の色の変化で終点を判断しますが、滴加から終点判断、濃度計算まで自動で行います。

液体クロマトグラフ

■銅めっき液中の光沢剤の分析例

めっき液中の添加剤の濃度は、めっきの品質を左右するため重要な管理項目です。めっき液を定期的にサンプリングして、HPLCで測定することで、添加剤の濃度管理を行えます。また同時に、めっきを繰り返すごとに増加する未知の不純物を測定し、めっき液交換のタイミングを計ることも可能です。

今回は、銅めっき液中の光沢剤を測定しました。ローカーボンODSカラムであるC18-AQを使用して水100%で分析したところ、光沢剤を分離よく検出できました。



【光沢剤標準液のクロマトグラム】

【銅めっき液のクロマトグラム】

【測定条件】

カラム	HITACHI LaChrom C18-AQ (5 μm) 4.6 mmI.D.x150 mmL		
溶離液	純水	流量	1 mL/min
温度	40°C	検出波長	260 nm

■使用装置: 高速液体クロマトグラフ

Chromaster® (クロムマスター)

基本性能の向上、簡単操作と容易なメンテナンス、頑健性の確保をテーマに開発したHPLCです。

【基本性能の向上】

ポンプ、オートサンプラグが生み出す高い再現性とカラムオーブンと検出器の優れた安定性により、信頼性の高いデータを取得できます。

【簡単操作と容易なメンテナンス】

カラムの取りつけやランプなどの消耗部品の交換をすべて前面から行えるため、メンテナンスを容易に行えます。

【頑健性の確保】

外観の堅ろうさだけでなく、厳しい品質試験をクリアしたものだけが製品として販売されます。

また、コンベンショナルLCから超高速LCまで豊富なカラムラインアップで幅広い分析ニーズにお応えします。

左は、本装置とHITACHI LaChromカラムシリーズのカラムを使用して測定したデータです。

※ “Chromaster”は、株式会社日立ハイテクノロジーズの日本およびその他の国における登録商標です。

■高速液体クロマトグラフ(HPLC)とは？

混合試料中の成分を分離し、その成分の定性・定量を行います。溶媒に溶けるものであれば測定可能で、分析対象は多岐に渡ります。

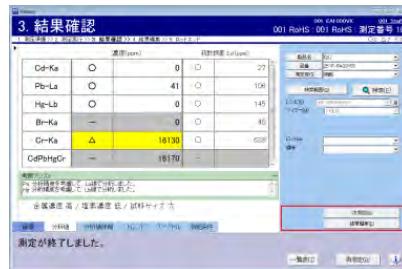


蛍光X線分析装置

■めっき皮膜中のクロムの分析

RoHS指令において使用制限対象となった有害物質は、無機物質4成分(鉛、水銀、カドミウム、6価クロム)と有機物質2成分(ポリ臭化ビフェニル、ポリ臭化ジフェニルエーテル)です。無機物質の中でクロムのみが化学形態による使用制限が設けられ、6価クロムを選択的に検出する必要があります。

蛍光X線分析装置ではクロムの価数は判定できませんが、高速かつ簡単に検査できるため、全クロム含有の有無を調べるスクリーニング検査に有効です。また、膜厚測定の原理を応用することで、めっき中の鉛の濃度も測定できます。



【ねじの測定結果】

【測定条件】

測定方法	バルクFP法※1				
管電圧	50 kV	50 kV	15 kV	コリメータ	5 mmφ
フィルタ	Pb用	Cd用	Cr用	測定時間	計82秒※2

※1 材料判別機能を使用 ※2 精度管理型測定を使用

ねじをそのまま測定したところ、試料からクロムが検出されました。

測定開始から終了までに要した時間は82秒であり、短時間でのカドミウム、鉛、水銀、クロム、臭素のスクリーニングが可能です。

■使用装置: 蛍光X線分析装置 EA1000VX

環境規制物質管理に対応し、高速かつ簡単に有害物質を検査できる蛍光X線分析装置です。測定の高速化と材料判別などの各種新機能により検査効率が大きく向上しました。膜厚測定や貴金属分析などの一般分析にも対応可能です。

【高速測定】

従来機と比較して、1検体あたりの測定時間が大幅に短縮されます。スループットの飛躍的な向上を実現します。

【高計数率検出器 Vortexを搭載】

液体窒素不要で、最大15万cpsの高計数率検出器Vortexにより高感度化をはかり、高速測定や高精度測定を実現しています。

【材料判別機能】

ソフトウェアの有害物質測定機能を強化しました。測定開始からわずかな時間で測定試料の材質種別を判定し、分析条件を自動的に切り替えます。

左は、ねじのめっき中のクロム測定例です。

■蛍光X線分析装置とは?

試料にX線を照射すると、試料中に含まれる元素に固有なX線が放射されます。これを蛍光X線と呼び、このエネルギーと強度によって、定性・定量します。

分光光度計

■3価クロメート処理メッキ中の6価クロム分析

[UV120005]

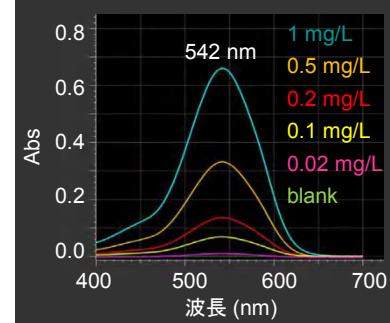
RoHS指令において使用制限対象となった6価クロムを選択的に測定する手法としては、分光光度計を用いたジフェニルカルバジド法があります。

今回は、水質測定用試薬を用いた簡易測定方法をご紹介します。簡易測定方法の詳細はテクニカルレポート「No. UV120005」を参照ください。また、IEC62321に準拠した方法についてはテクニカルレポートを作成中です。

【前処理】

- 試料 25 mL
 - ← R-1 試薬添加*
 - 攪拌
 - ← 5 min 放置
- 測定溶液

*共立理化学研究所
水質測定用試薬セット No.31 Cr⁶⁺



【方法】

【Cr(VI)の吸収スペクトル】

測定方法	ジフェニルカルバジド吸光度法 (共立理化学研究所 水質測定用試薬を用いた簡易測定)
試薬	共立理化学研究所 水質測定用試薬セット No.31 Cr ⁶⁺
定量範囲	0.02 ~ 1.0 mg/L

■使用装置: ダブルビーム分光光度計 UH5300

UH5300形の装置制御には、タブレット端末の利用が可能で、タブレット端末の利用を最大限に生かすユーザーインターフェースはこれまでにならない新しい操作性を提供します。

【長寿命ランプとダブルビーム光学系を融合】

長寿命光源であるキセノンフラッシュランプとダブルビーム光学系により、長時間の安定性を確保しました。さらに、分解能はクラス最高レベルの1 nmを実現しました。

【シンプルで使いやすいオペレーションソフトウェア】
使いやすさと直感的な操作性を追求しました。初めてのユーザーでも、アイコンから機能を連想することができる、直観的な操作が可能です。

また、自動6セルターレットと新機能のインテリジェントスタートを標準搭載し、操作の簡便化が図れます。左の6価クロム分析においても、インテリジェントスタート機能を使用して多検体でも高スループットに分析できます。

■分光光度計とは?

光源からの光を分光器で波長ごとに分け、試料に照射します。その照射光が、試料をどれだけ透過するかを測定することで、試料の性質を調べる装置です。