

蛍光 X 線分析装置によるメッキ膜厚分布管理技術の開発

Development of distribution management of plating film thickness by X-ray fluorescence analyzer

南相馬技術支援センター 機械加工ロボット科 吉田正尚 高橋幹雄

蛍光エックス線分析装置 (XRF) を用いて Ni 膜厚検量線を作成し、且つ元素マッピングにより Ni 膜厚に応じて彩色することで、膜厚の不良個所を迅速に確認できる手法を提案した。Ni 膜厚検量線による定量可能範囲は約 10 μ m 迄であった。確認のため不良個所を切断し、その断面を SEM-EDX 分析した結果、Ni 膜厚検量線で求めた Ni 膜厚値とほぼ一致していた。

Key words: 無電解ニッケルメッキ、メッキ膜厚、膜厚検量線、元素マッピング、蛍光エックス線分析

1. 緒言

応募企業では、複写機の給紙ローラー端部の金属製品 (図 1) を製造している。金属製品の材料は快削鋼 (KES201D) であり、内側に心棒を付けた金属製品を自社加工後に、外注で無電解 Ni メッキを施し、依頼元企業に納品している。しかし、金属製品の Ni 膜厚が指定膜厚 (5 μ m) 以下の場合があり、錆の起点となり得ると指摘があった。納品前に金属製品の膜厚を検査する必要があるが、それには時間を要する。そのため現場では金属製品中で Ni 膜厚が薄い不良個所の迅速な発見が求められている。

そこで、金属製品の Ni 膜厚分布について、迅速分析が特長である蛍光エックス線分析装置を用い、Ni 膜厚検量線と Ni 元素マッピングを組み合わせた Ni 膜厚分布管理技術を提案した。



図 1 金属製品の無電解 Ni メッキの有無

2. 実験方法

2. 1. 分析試料

今回は分析試料として、図 1 の複写機の給紙ローラー端部の実際の金属製品 (実試料) のうち任意の 5 点 (図 2 の No. 1~5) を選択し、それらの無電解 Ni メッキ

の Ni 膜厚を調べた。またブランク試料として無電解 Ni メッキを施さない金属製品 (基材) も参考として元素マッピング (2. 5. で後述) の際に用いた。



図 2 実試料 No. 1~5 及び基材

2. 2. 使用装置と特徴

エネルギー分散型の蛍光エックス線分析装置 ((株) 日立ハイテクサイエンス製 EA6000VX (図 3 (a))、以下 XRF-EDX と略す) を用いた。本装置の分析可能元素は Na~U である。

本装置の特長は、分析室内が広く、試料をステージ上に多数配置し、一度に試料全数を、多元素マッピングができることである。

一方、欠点は分析雰囲気が大気中のみのため、試料由来の特性 X 線が大気により減弱され分析感度が低下する。また、検出器と試料の作動距離が 1cm 以下であり、図 1 の金属製品の心棒を切断しないと心棒側の Ni 膜厚分布を調べることができない。

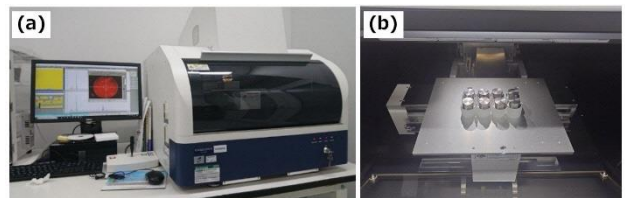


図 3 日立ハイテクサイエンス製蛍光エックス線分析装置 (a) 装置外観、(b) 装置内部の試料分析ステージ

2. 3. 提案手法の手順

提案した手法の手順は、初めに Ni 標準薄膜を用いた

Ni 膜厚検量線の作成、次に Ni と Fe の元素マッピング、最後に SEM-EDX 分析による試料切断面の Ni 膜厚の確認、の順に行った。

2. 4. Ni 膜厚検量線

膜厚が段階的に異なる Ni 標準薄膜 (STD) (図 4) 及び Ni ブランク (BLK) として鉄 Fe 板を用い、Ni-K α 線 (7.47KeV) の強度 (cps) をプロットして Ni 膜厚検量線を作成した。

また同時に各 STD の膜厚と Ni 元素マッピング (後述) で呈した色を対応させ膜厚と色の関係も作成した。ここで測定条件は、励起電圧は 50 kV、管電流は 1000 μ A、測定時間は 300 秒とし、コリメータは \square 0.2 x 0.2mm、一次フィルターはユニフィルターを使用した。



図 4 Ni 標準薄膜 (0.42~25.98 μ m) 及び Fe・Ni 板

2. 5. 元素マッピング

実試料 No. 1~5 の試料間に有意差が有るか確認するため、Ni 及び Fe の元素マッピングを行った。次に金属製品で心棒を有する内側 (分析に際し心棒は切断除去)、及び心棒を有しない外側についてそれぞれ元素マッピングを行った。測定条件は、励起電圧は 50 kV、管電流は 1000 μ A、測定時間は 300 秒とし、コリメータは \square 0.2 x 0.2mm、Ni 膜厚に応じた彩色のため一次フィルターは不使用、1点のサイズは 60 μ m/pixel、1点あたりの測定時間を 100.00 ms で行い、Ni 膜厚検量線による膜厚値の更なる精度向上のため最も近い色の STD で膜厚値を校正した。

2. 6. SEM-EDX 分析による膜厚確認

不良個所の Ni 膜厚の実際の厚さを調べるため、前述実試料のうち No. 3 を例として、No. 3 を切断し、その切断面を自動研磨装置を用いて微小なアルミナ砥粒 (0.05 μ m) により鏡面研磨した。その後、切断面の Ni 膜厚が薄い不良個所の膜厚を SEM-EDX により分析し、Ni 膜厚検量線で算出した膜厚値と比較した。

3. 結果と考察

3. 1. Ni 膜厚検量線

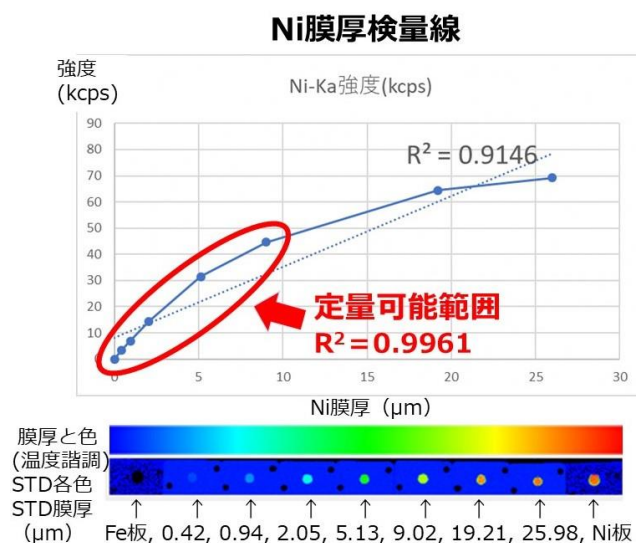
Ni 標準薄膜及びブランク Fe 板から作成した Ni 膜厚検量線の Ni 膜厚 (μ m) と Ni-K α 強度 (cps) の関係を表 1 に示す。また、図 5 に Ni 膜厚 (μ m) と Ni-K α 強度 (cps) の関係 (上部グラフ部) 及び Ni 膜厚 (μ m)

と対応する色の関係 (下部色画像部) を示す。表 1 を見ると Ni 膜厚の増加と共に Ni-K α 強度も増加する。しかし図 5 グラフを見るとその増加具合は飽和した。検量線全体の決定係数 R^2 は、 $R^2=0.9146$ であった。これは相関係数 r と決定係数 R との関係が $R^2=r^2$ であることをふまえ、検量線の直線性が良いとされる $r=0.995$ ($R^2=0.990$)¹⁾ 以下であり直線性が不良で検量線としては不適であった。この原因は、Ni や Fe の金属元素による試料マトリックスにより Ni-K α の X 線吸収が徐々に大きくなり厚さ約 10 μ m でバルク領域に達し、定量が不可能になると考えられた。一方、約 10 μ m 迄の検量線 (図 6 (a) 及び (b)) は、 R^2 が 1 に近づいて直線性が改善し、(b) では $R^2=0.9961$ ($r=0.9980 > 0.995$) で基準値以上となり直線性が最良となり、約 10 μ m 迄が Ni 膜厚の定量可能領域であると考えられた。

表 1 Ni 膜厚 (μ m) と、Ni-K α 強度 (cps) の関係

Ni膜厚検量線	Ni膜厚(μ m)	Ni-K α 強度(kcps)
BLK(快削鋼)	0	0.013
STD1	0.42	3.462
STD2	0.94	6.94
STD3	2.05	14.443
STD4	5.13	31.463
STD5	9.02	44.685
STD6	19.21	64.464
STD7	25.98	69.24

図 5 Ni 膜厚と、Ni-K α 強度及び色の関係



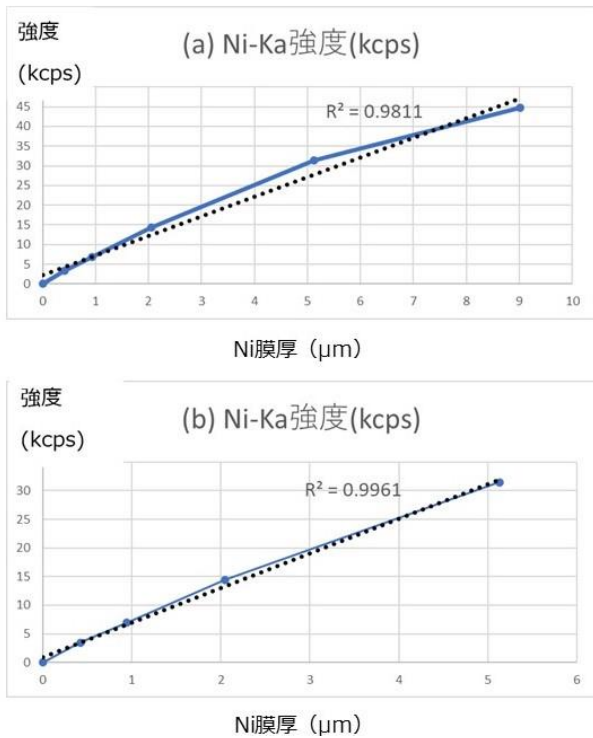


図6 定量可能領域の検量線

3. 2. 元素マッピング

3. 2. 1. 金属製品の実試料 No. 1~5

2. 1. の実験に用いた実試料 No. 1~5 のマッピング結果を図7に示す。これを見ると彩色が実試料間で異なるためNiメッキ膜厚も異なることが示唆された。基材のFeマッピングにおいて、実試料No. 1及びNo. 5の彩色はFe-Kα強度が弱い青色であり、一方、No. 2とNo. 3及びNo. 4の彩色は、Fe-Kα強度が強い緑色~黄色であることから、実試料No. 1及びNo. 5に比べてNi膜厚が薄いと考えられた。

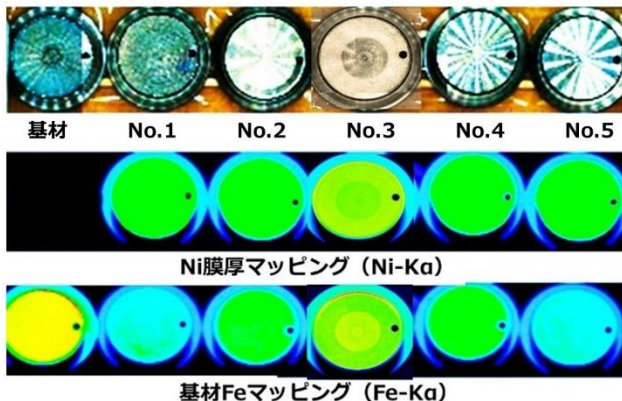


図7 実試料 No. 1~5 の元素マッピング結果

3. 2. 2. 金属製品の内外側

金属製品のうち実試料のNo. 3を例として、内側と外

側の元素マッピングを行った結果を図8に示す。これを見ると内側ではメッキ不良箇所(図8(a)の赤丸囲み)が存在することがわかった。この箇所はNi膜厚が極端に薄いため、この不良箇所を起点として錆が発生する可能性がある。また金属製品内側の孔周囲にも同様にNi膜厚が極端に薄い箇所(図8(b)の赤丸囲み)があった。これはメッキする際にメッキ浴中に金属製品をワイヤー等で吊るして固定したため、メッキ液が回り込まずに不良となったと思われる。更に金属製品外側では内円部と外円部で色が異なり内円部は膜厚が薄いことがわかった。このため内円部の膜厚は指定膜厚よりも薄い可能性がある。

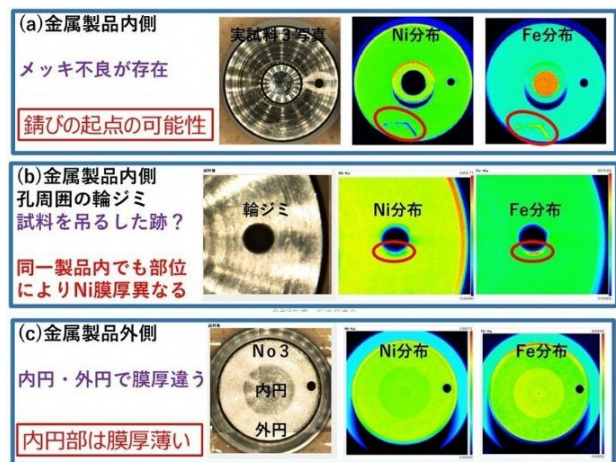


図8 金属製品の内外側の元素マッピング結果

3. 2. 3. 金属製品の内部部の校正膜厚値

前記金属製品のNi膜厚が薄いと考えられた内円部の膜厚を、Ni膜厚検量線及び内円部の色が近いSTD(5.10μm)を用いて校正し(図9)、その膜厚値を求めた(図10)。その結果、内円部の膜厚値は4.66μmとなりやはり指定膜厚5μmには満たなかった。

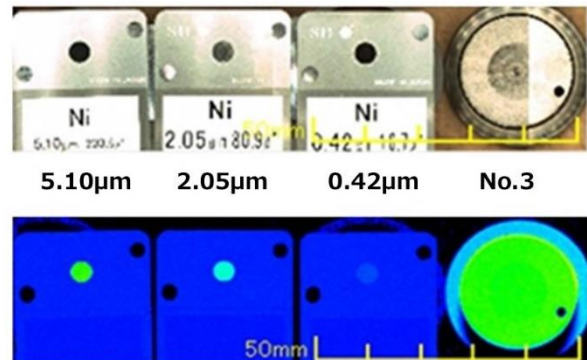


図9 Ni標準薄膜(0.42、2.05、5.10μm)と実試料No.3

図9 実試料 No. 3 と膜厚に近いSTD (5.10μm)



	内円部	外円部	STD(5.10μm)
試料名			
	Ni-Kα強度(kcps)	算出Ni膜厚(um)	校正Ni膜厚(um)
内円部	254.874	4.46	4.66
外円部	306.833	5.36	5.61
STD 5.10μm	280.579	4.90	5.10

やはり内円部は薄い5 μmに及ばない

図10 色が近いSTDにより校正した膜厚値

3. 3. SEM-EDX 分析による確認

前述の3. 2. 3.により求めたNiメッキ膜厚値を、実際にNo.3を切断し、断面を鏡面研磨してSEM-EDX分析により確認した。その結果、算出したNiメッキ膜厚は、SEM-EDX分析により確認した厚さと概ね一致し(図11のNi分布)、妥当な結果が得られた。

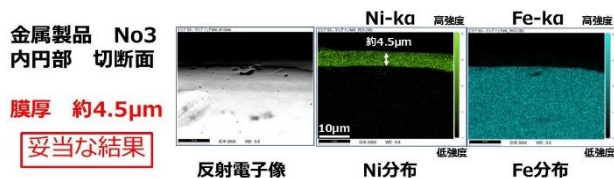


図11 SEM-EDX分析によるNI膜厚確認

4. 結言

本事業では、Ni膜厚検量線とNi元素マッピングを組み合わせて金属製品に施した無電解Niメッキの膜厚を管理する技術を提案した。以上をまとめると以下の通りである。

- (1) XRFの膜厚検量線法と元素マッピング法を組み合わせ、無電解ニッケルメッキのNi膜厚分布を調べた。
- (2) 膜厚検量線法でNi膜厚を求めた。その結果、検量線の直線性が良好な定量可能範囲は膜厚10 μm程度までであった。
- (3) NiマッピングでNi膜厚の分布を調べた。その結果、製品間及び同一製品の部位によってもNi膜厚は異なり不均一であった。
- (4) SEM-EDX分析により実際のNi膜厚を確認した。その結果、検量線による校正値とほぼ一致し妥当な結果であった。

今後は更に本手法が今回のような単層メッキだけ

でなく、2層メッキ等にも適用可能であるかを検証する予定である。

参考文献

- 1) 京都大学OCW. “最小二乗法”. 測定量とその取り扱い. 京都大学, https://ocw.kyoto-u.ac.jp/wp-content/uploads/2012/04/2012_bunsekikagaku_01.pdf, (参照 2023-3-14).