

レーザーアブレーション/ICP発光分析法による鉛フリーはんだ分析

金属系チーム 南 秀明, 山梨 眞生, 塩見 昌平,
丸岡 智樹, 門野純一郎
研究室副室長 菊内 康正

要 旨

固体試料直接分析法(レーザーアブレーションにより発生した微粒子をICP発光分析装置に直接導入する分析法)による鉛フリーはんだ分析について検討した。その結果, レーザーアブレーション条件(照射径 $150\mu\text{m}$, 走査速度: $50\mu\text{m/s}$, レーザー出力: 50% [2.3mJ], パルス周期: 20Hz , アブレーションパターン:矩形ライン)において, 分析面積: 1mm^2 で主成分であるSn, Cuに加えて, 0.01% 程度の微量Pb, Sb, Biも相対標準偏差 3% 以下の良好な結果が得られた。

1. 緒 言

電子・電気製品などに使用されているチップや抵抗などの配線や固定に「鉛はんだ」が広く利用されていた。しかし, 1990年代頃から廃棄された電子部品の「はんだ」から地下水を汚染する問題が生じ, 鉛(Pb)フリーはんだの開発が進んだ¹⁾。また, 2006年に欧州連合(EU)で制定されたWaste Electrical and Electronic Equipment (WEEE)指令とRestriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment (RoHS)指令により^{2), 3)}, 鉛が規制の対象となり, 従来の共晶はんだの使用が制限された。そのため, Sn-Ag-Cu系の鉛フリーはんだが広く利用されるようになった⁴⁾。

現在は, RoHS指令に対応するため, Pbなどの規制物質が含まれていないか確認する必要がある。一般的なPbの確認方法として, 誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES)などを用いて行われるが⁵⁾, 酸分解などの前処理により水溶液化する必要がある。しかし, 使用する酸の組み合わせによっては, 酸分解時に塩化銀やメタスズ酸などの沈殿が生じるため, 別処理が必要である。別による測定成分の損失などの課題点もあり, 全溶解に向けた酸分解法について検討がなされている^{6)~8)}。このように煩雑な前処理を必要とする分析試料に対して, 分析の省力化, 迅速化の観点から固体試料の直接分析法が求められており, 筆者らは, スパークアブレーション(SSEA)-ICP/AESやレーザーアブレーション(LA)-ICP/AESによる固体試料直接分析法について検討してきた^{9)~13)}。

本研究では, 鉛フリーはんだについて, 数mm程度

の微小試料の固体試料を直接分析できる可能性を有しているレーザーアブレーション/ICP発光分析法(LA-ICP/AES)について検討を行った。通常の水溶液試料と同様に, 発生した微粒子が安定的にプラズマ内へ導入できるアブレーション条件(レーザー出力, スキャンスピード)について検討を行った。また, 酸分解処理についても合わせて検討した。その結果について報告する。

2. 実 験

2.1 装置構成

装置構成は, サーモフィッシャーサイエンティフィック製iCAP6500Duoに, CETAC製レーザーアブレーション(LSX-213, G2)をテフロンコーティングしたタイゴンチューブで接続した。図1にレーザーアブレーションシステムの概略図を示す。

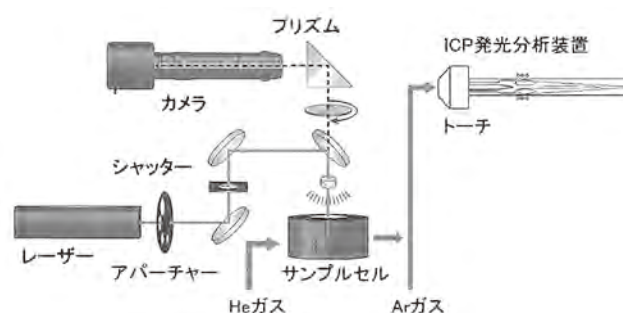


図1 レーザーアブレーションシステム

2.2 試料

試料はMBH製の認証標準物質、鉛フリーはんだ「74X-HA (G), 74X-AM (E)」, 鉛フリーはんだチップ「C74X-HA (F), C74X-E (E)」, ニラコ製Sn 99.999%を用いた。認証標準物質の成分濃度を表1に示す。

表1 認証標準物質の認証値

(%)	Cu	Ag	Pb	Sb	Bi	Zn
74X-HA (G)	0.629	2.8	0.077	2.1	0.0639	2.73
74X-AM (E)	2.97	0.562	0.119	1.06	0.175	0.002
C74X-HA (F)	0.612	2.66	0.084	2.06	0.0605	2.69
C74X-E (E)	3.14	0.656	0.0146	0.06	0.017	0.002

	Ni	Fe	As	Cd	Se	Al
74X-HA (G)	0.0133	0.0029	0.0032	0.0018	0.0008	0.002
74X-AM (E)	0.0203	0.016	0.045	0.0072	0.0115	0.008
C74X-HA (F)	0.0108	0.009				
C74X-E (E)	0.0116	0.004				

2.3 分析操作

2.3.1 溶液分析

試料0.1~0.5gを200mLテフロンビーカーに採取し、蒸留水1 mL, HF 1 mL, HNO₃ 5 mLを加え、ホットプレート上で加熱分解した。分解後、100mL-PMP製メスフラスコに入れ、蒸留水で定容し、試験液を調製した。

2.3.2 レーザーアブレーション分析

測定試料をレーザーアブレーションの試料セルにセットし、照射パターン、照射径、スキャンスピード、レーザー出力、パルス周期、ヘリウムガス流量を設定し、アブレーションを開始する。予備アブレーションの後、生成したエアロゾル（微粒子）のプラズマへの導入が一定になってから、各元素の発光スペクトル強度を積算し、溶液分析と同様に連続3回測定した。必要とするアブレーション時間は、測定する波長数によって異なるため、分析メソッド作成時に確認が必要である。表2は今回検討した鉛フリーはんだ用のICP-AES及びレーザーに関する諸条件を示す。

2.4 濃度レシオ検量線法による定量分析

定量分析は、次の関係式からなる濃度レシオ法を利用して分析値を算出した。

$$(式1) : C[is,Cu] + C[a] + C[b] + C[c] + C[d] + \dots = 100 \%$$

表2 レーザーアブレーション/ICP発光分析法の測定条件

ICP - AES	iCAP6500Duo
RFパワー	1150W
プラズマガス流量	12L/min
ネブライザーガス流量	0.5L/min
エッセル分光器	
測定元素-測定波長nm {回数}	
Ag-243.779{138}	Ni-236.604{445}
Al-394.401{85}	Pb-220.353{453}
As-193.759{474}	Sb-206.833{463}
Bi-223.061{451}	Se-190.090{472}
Cd-214.438{457}	Sn-211.393{460}
Cu-224.700{450}	Zn-202.548{466}
Fe-238.204{141}	

Laser ablation	CETAC LSX-213
照射パターン	矩形ライン分析
レーザー特性	213nm, Nd-YAG
照射径	150 μm
走査速度	50 μm/s
レーザー出力	50%, 2.3mJ
パルス周期	20Hz
ガス流量 (He)	300 mL/min

ただし、C[is,Cu] : 内標準元素(Cu)の濃度(%),
C[a], C[b] … : 元素a, b … の濃度(%)

(式1)をC[is,Cu]で割ると

$$(式2) : 1 + CR[a] + CR[b] + \dots = 100 / C[is,Cu] \text{ になる。}$$

ただし、CR[a], CR[b] … : 元素a, b … と内標準元素(Cu)の濃度比

検量線から

$$(式3) : CR[a,b \dots] = C[a,b \dots] / C[is,Cu] \Leftrightarrow IR[a,b \dots] = I[a,b \dots] / I[is,Cu]$$

の関係が導かれる。

ただし、IR[a], IR[b] … : 元素a, b … と内標準元素(Cu)の強度比

I[a], I[b] … : 元素a, b … の強度

I[is,Cu] : 内標準元素(Cu)の強度

(式3)の関係を(式2)に代入すると、

$$(式4) : 1 + IR[a] + IR[b] + \dots \Leftrightarrow 100 / C[is,Cu] \text{ になる。}$$

(式4)を変形すると内標準元素(Cu)の濃度は

$$(式5) : C[is,Cu] \Leftrightarrow 100 / (1 + IR[a] + IR[b] + \dots) \text{ になる。}$$

(式3)と(式5)から各元素a, b … の濃度は、

$$(式6) : C[a,b \dots] = CR[a,b \dots] \times C[is,Cu] \Leftrightarrow IR[a,b,c \dots] \times 100 / (1 + IR[a] + IR[b] + \dots)$$

となる。

各成分濃度は、各元素a, b, … と内標準元素(Cu)との強度比, IR[a], IR[b] …から算出できる。

3. 結果と考察

3.1 ICP発光分析における測定波長について

はんだ測定における測定波長については、各元素のピークプロファイルを確認し決定した。特に、主成分であるSnを通常の分析に用いられる測定波長189.9nm, 235.484nm, 242.170nmで測定した場合、検出できる測定レンジを超えるため、感度の低い波長線を選択した。今回用いた測定波長については表2にまとめた。

3.2 酸分解-ICP発光分析法によるチップ試料の分析について

鉛フリーはんだは、Sn-Ag-Cuから構成されている。構成成分の内、Snは塩酸には溶解するが、硝酸にはメタスズ酸の沈殿を生じる。一方、Agは塩酸には不溶で硝酸に溶解する。Pbは塩酸、硫酸には沈殿の可能性があり、硝酸に溶解する。この様に溶解挙動が相反するため塩酸、硝酸、硫酸の組み合わせでは処理できない。そこで、他の酸の組み合わせについて検討した。Snの溶解剤としてフッ化水素酸が用いられている。また、AgF, AgClの溶解度はそれぞれ5.06 mol/1000g, 1×10^{-5} mol/1000gであり、AgFの溶解度がAgClに比べてかなり大きい。これらの情報をもとに硝酸-フッ化水素酸併用による分解法を試みたところ、沈殿の生成が認められなかった。そこで、はんだチップ試料に対して、硝酸-フッ酸併用による酸分解を行い測定した。その結果を表3に示す。主要成分のAg, Cu以外に微量成分においても良好な結果が得られた。

表3 ICP発光分析法による鉛フリーはんだの分析結果

元素	C74X-HA (F)			C74X-E (E)		
	認証値 %	分析値 %	標準偏差 %	認証値 %	分析値 %	標準偏差 %
Cu	0.612	0.602	0.01	3.14	3.22	0.06
Ag	2.66	2.56	0.08	0.656	0.659	0.003
Pb	0.084	0.079	0.001	0.0146	0.0137	0.0003
Sb	2.06	2.08	0.06	0.06	0.06	0.0014
Bi	0.0605	0.058	0.0007	0.017	0.02	0.0006
Zn	2.69	2.55	0.09	0.002	0.003	0.0009
Ni	0.0108	0.01	0.0001	0.0116	0.01	0.0006
Fe	0.009	0.009	0.0003	0.004	0.006	0.0004

標準偏差：3回

3.3 LA条件について

レーザー出力を変化させた時の発光強度への影響について検討した。その結果を図2に示す。横軸はレーザー出力を示す。縦軸はレーザー出力10% (0.45mJ) 時の発光強度を1と規格化し、レーザー出力 (30%, 50%, 70%) の各波長の発光強度比を示す。出力30%で大幅に発光強度が増加し、50%, 70%と微増している。レーザー出力を増加させた方が得られる発光強度が大きくなる傾向にある。ところが、出力70%では試料からアブレーションされる量が多く、高い濃度の試料がプラズマに導入された状態と同じになり、今回選択したSnの測定波長においても検出できる測定レンジを超え計測が飽和した。そのため、今回の検討では出力50% (2.3mJ) に落とした。

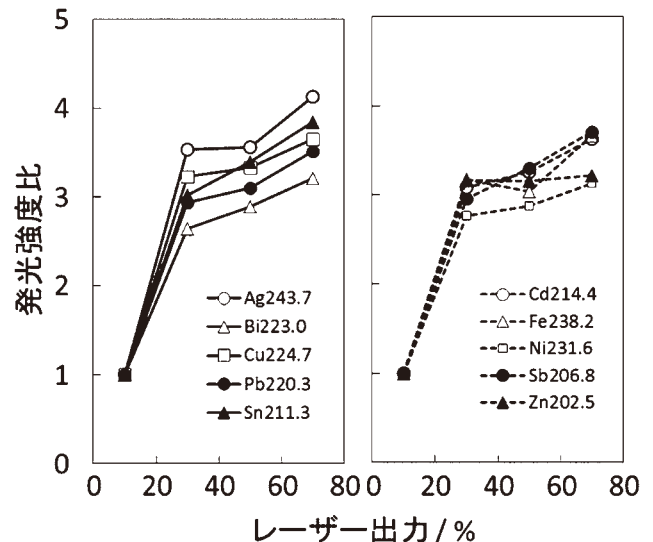


図2 レーザー出力による発光強度への影響
試料：74X-HA (G)
照射径：150 μ m, 周波数：20Hz,
スキャンスピード50 μ m/s

スキャンスピードを変化させた時の発光強度への影響について検討した。その結果を図3に示す。横軸はスキャンスピードを示す。縦軸はスキャンスピード30 μ m/s時の発光強度を1と規格化し、スキャンスピード (50, 75, 100 μ m/s) の各波長の発光強度比を示す。スキャンスピード50 μ m/sで発光強度が増加し、75 μ m/sで若干発光強度が低下し、100 μ m/sで横ばいもしくは微増となっている。今回の検討では、30 μ m/sと50 μ m/sで発光強度への影響が大きく異なる結果が得られた。スキャンスピードが50 μ m/s以上

では、レーザーの照射時間の違いによる微粒子の発生に差は少ない。一方、30 μ m/sでは加熱時間が長いために、微粒子の粒径が大きくなり、ICP装置のプラズマへの搬送に差が生じ、検出される強度が低くなった可能性がある。もしくは、加熱時間が長いために、測定成分の一部が揮発したためとも考えられる。スキャンスピードと微粒子の粒径、その分布、揮発などの加熱冷却挙動に関しては今後の検討課題としたい。今回の検討ではスキャンスピード50 μ m/sとした。

照射径、周波数に関して、装置上設定できる最大強度が得られる条件(照射径:150 μ m/s, 20Hz)とした。また、アブレーションパターンは、溶液分析と同様に3回連続測光(長波長10秒×3回, 低波長10秒×3回)を行うのに必要な時間を確保できる矩形ラインとした。

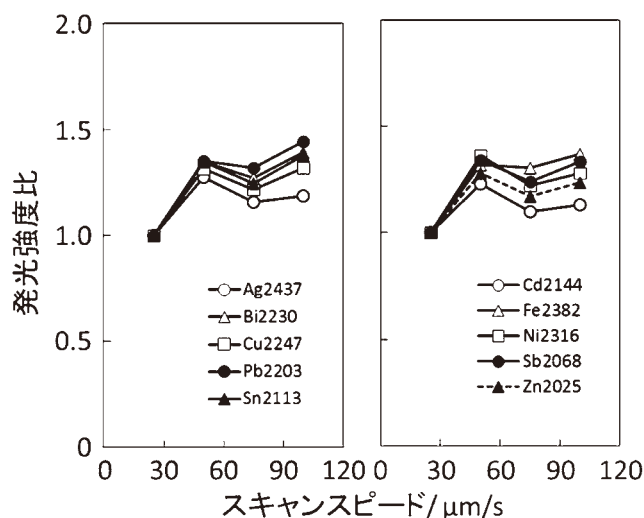


図3 スキャンスピードによる発光強度への影響
試料: 74X-HA (G)
照射径: 150 μ m, 出力: 50% (2.3mJ),
周波数: 20Hz

3.4 標準試料による本法の有用性の確認

今回検討した鉛フリーはんだ試料用に調整したレーザーアブレーション条件(照射径150 μ m, 走査速度: 50 μ m/s, レーザー出力: 50%[2.3mJ], パルス周期: 20Hz, アブレーションパターン: 矩形ライン, ライン間隔: 10 μ m)で、認証標準物質74X-HA (G), 74X-AM (E), 及びニラコ製Sn99.999%を用いて、2.4に示す濃度レシオ検量線法による鉛フリーはんだチップC74X-HA (F), C74X-E (E)の測定を行った。その結果を表4に示す。

Cu, Pb, Sb, Biは認証値に近い結果が得られ、標準偏差からもバラツキの小さい結果であった。Agはいずれの試料においても認証値に比べて若干高めとなった。はんだの凝固過程の違いによるAg偏析が知られており^{13)~15)}, レーザーアブレーション分析は照射径150 μ mと小さいため試料偏析の影響も考えられる。試料偏析の影響については今後の検討課題としたい。ZnはC74X-HA(認証値2.69%)では若干低めの分析値であり、標準偏差も他の成分に比べて高い。C74X-E(認証値0.002%)では分析値0.017%と一桁多い結果となった。Niは認証値に比べて低めであった。Feは認証値に比べて高めの値であった。

今回検討したPbフリーはんだ分析において、Cu, Pb, Sb, Biはオーダー分析として利用できることが分かった。

表4 LA-ICP発光分析法による鉛フリーはんだの分析結果

元素	C74X-HA (F)			C74X-E (E)		
	認証値 %	分析値 %	標準偏差 %	認証値 %	分析値 %	標準偏差 %
Cu	0.612	0.587	0.03	3.14	3.44	0.06
Ag	2.66	3.14	0.01	0.656	0.996	0.003
Pb	0.084	0.087	0.0007	0.0146	0.0147	0.0003
Sb	2.06	2.29	0.07	0.06	0.073	0.0014
Bi	0.0605	0.0653	0.0004	0.017	0.022	0.0006
Zn	2.69	2.47	0.12	0.002	0.017	0.0009
Ni	0.0108	0.005	0.0005	0.0116	0.01	0.0006
Fe	0.009	0.012	0.0002	0.004	0.013	0.0004
Sn	-	91.3	0.22	-	95.3	0.1

4. まとめ

材料分析において、前処理を必要としない固体試料直接分析法が求められている。そこで、レーザーアブレーションにより発生した微粒子をICP発光分析装置に直接導入する分析法について、鉛フリーはんだ試料に最適なレーザーアブレーション条件の検討を行った。その結果、レーザーアブレーション条件(照射径150 μ m, 走査速度: 50 μ m/s, レーザー出力: 50%[2.3mJ], パルス周期: 20Hz, アブレーションパターン: 矩形ライン)において、分析面積: 1mm²で主成分であるSn, Cuに加えて、0.01%程度の微量Pb, Sb, Bi, Fe, Niのオーダー分析が可能であった。Ag, Znなど一部の成分は認証値から若干ずれる傾向があり、スキャンスピードなどのLA条件の検討を行う必要がある。今後は、LAの長所である微小面積

(1mm²) を利用し、はんだ付けされた基板や配線部の分布分析（イメージング分析）に展開する予定である。

参考文献

- 1) 野田明日香：東レリサーチセンター The TRC News, No.111 (2010).
- 2) Directive 2002/96/EC (2003).
- 3) Directive 2002/96/EC (2003).
- 4) 鈴木元治, 他：NEC技報, 57, 74 (2004).
- 5) JIS Z3910 (2008)：はんだ分析方法
- 6) 野々瀬菜穂子：産技研 Today, p16 (2014).
- 7) 山田圭二, 杉本賢一：愛知県産業技術研究所研究報告, p1 (2007).
- 8) 林 英男, 上本道久, 特許第5140519号
- 9) 南 秀明, 他：京都市産業技術研究所研究報告, No.1, p11 (2011).
- 10) 南 秀明, 他：京都市産業技術研究所研究報告, No.2, p11 (2012).
- 11) 南 秀明, 他：京都市産業技術研究所研究報告, No.3, p77 (2013).
- 12) 南 秀明, 他：京都市産業技術研究所研究報告, No.4, p15 (2014).
- 13) 曾根原浩幸, 成田博：長野県工業技術総合センター精密・電子技術部門研究報告, No.3, p17 (2008).
- 14) 曾根原浩幸, 成田博：長野県工業技術総合センター精密・電子技術部門研究報告, No.6, p24 (2011).
- 15) 野呂純二, 他：分析化学, 59, 107 (2010).