

# イオンミリング断面加工によるめっき皮膜の結晶性の評価

## Evaluation of crystallinity of plating film by cross section processing with ion milling

電子・機械技術部 機械・加工科 三瓶義之  
材料技術部 分析・化学科 杉原輝俊

FIBに代わるめっき皮膜の結晶性評価手法として、イオンミリングによる加工とSEM観察を適用することについて検討を行った。イオンミリングによるめっき皮膜の断面加工及びSEM観察手法を検討し、得られた結果をFIB加工での結果と比較した結果、同様の結果を得ることができた。また、条件の異なるめっき皮膜の断面観察を行い、めっき皮膜の結晶性に影響を与える因子の抽出を試みた。その結果、めっき皮膜の結晶性は添加剤の濃度及び電流密度に影響されることが分かった。

**Key words:** イオンミリング、電気めっき、結晶、集束イオンビーム、FIB

### 1. 緒言

株式会社エム・ティ・アイは、めっき皮膜を集束イオンビーム（以下FIBと略）で加工し、走査イオン顕微鏡（以下SIMと略）で観察することで、めっきの結晶性を保証することを納入先から求められている。

しかし、FIBとSIMでの評価を継続的に行うことは設備、費用、時間の点で困難である。

そこで、FIBとSIMの代替としてイオンミリング（以下IMと略）と走査型電子顕微鏡（以下SEMと略）を適用するため、以下の項目について検討を行った。

- ・IMによる断面加工とSEM観察による結晶性の評価
- ・FIBで断面加工しSIM観察した結果との比較
- ・めっきの浴組成及び条件を変えためっき皮膜のIM

での断面加工とSEM観察

得られた結果から、FIBの代替となるIMの加工条件とSEMの観察条件を見出し、めっき皮膜の結晶性の制御にかかわる条件因子の探索を行ったので報告する。

### 2. 実験及び結果

#### 2. 1. IMによるめっき皮膜の加工とSEMによる結晶性の評価

##### 2. 1. 1. IMによるめっき皮膜の断面加工

株式会社エム・ティ・アイで作製しためっき製品を試料に用い、ハイテクプラザのIMを用いて加工を行った。基板は鉄製のプレス製品で、添加剤の添加量を最小限に抑えたスルファミン酸ニッケルめっき浴を用い、社内標準値の平均電流密度で平均膜厚 3[ $\mu\text{m}$ ]でバレルめっきを行った。製品からは製品中央部をファインカッターで切り出し評価試料とした。

IMでの加工手法としては、樹脂包埋・研磨後に試料表面に低角度でイオンビームを当てるフラットミリングとイオンビーム自体で試料を切断加工して断面を作製する断面ミリングがある。今回は金属板表面に被覆されためっきの断面について観察を行うため、断面ミ

リングによる加工を試みた。

IMでの加工時、試料表面に凹凸があるとその陰になる部分に加工スジが発生する。また、加工部位を制限するマスクと試料との隙間によっても同様の加工スジが発生する。めっき皮膜断面の結晶性の評価の際には5000倍以上の倍率で、結晶の境目の微小な信号のコントラストを観察する必要があるため、加工スジの影響は非常に大きい。そのため、可能な限り加工スジの発生を抑制する必要がある。

そこで本実験では、試料表面の凹凸を吸収し、マスクとの隙間をなくすため、ビーム入射側にカーボン両面テープを張り付け、それをマスクに粘着させることで試料表面の凹凸を吸収し、マスクとの隙間をなくすことを試みた。固定のイメージを図1に示す。

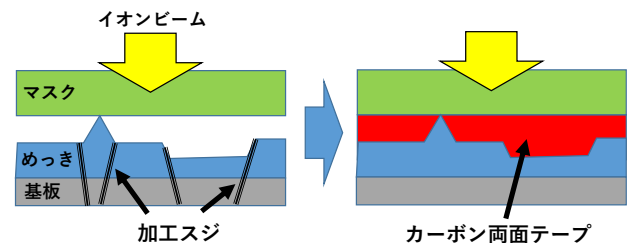


図1 カーボン両面テープによる加工スジの抑制

IMには日立ハイテクノロジー社製IM400Plusを使用した。試料は株式会社エム・ティ・アイで作製し、納入先での加工プロセスでの挙動に違いが見られた試料A及び試料Bの2種を用いた。IM加工の際のイオンビームはArガス流量0.8[sccm]、放電電圧1.5[kV]、加速電圧6[kV]の条件で照射した。試料はイオンビーム入射方向に対して角度40[deg]、2.3[往復/min]の条件で揺動させ、30[min]の加工を行った。この条件で加工が不十分であった場合、試料揺動を行わずにさらに30[min]の追加加工を行い、めっき皮膜の断面を加工した。

#### 2. 1. 2. SEM観察によるめっき皮膜の結晶性評価

IMで作製しためっき皮膜の断面についてSEM観察に

より結晶性の評価を行った。観察には SEM（日立ハイテクノロジー社製 S-3700N）を用いた。結晶の境目の微小な信号のコントラストを観察、比較する必要があるため、試料と検出器との位置関係が一定となるよう試料の向きを統一してチャンバーに導入した。また、微妙な角度ずれについても画像処理による視野の回転は用いず、ステージ操作により目的の画像を得ることとした。高真空モードにて、加速電圧は5[kV]、ワーキングディスタンスが5[mm]程度になるまで試料と検出器を近づけて反射電子像の観察を行った。この際、試料の見え具合により電子ビームの電流値とステージの傾きの微調整を行った。また、加工スジの影響が強い場合、試料に対して4方向に設置されている反射電子検出器のなかで加工スジの影響を強く受ける方向のものからの信号をOFFにして画像を得た。株式会社エム・ティ・アイより提供された試料Aの反射電子像を図2に、同じく試料Bの反射電子像を図3に示す。



図2 試料AのIM加工後のSEM観察像

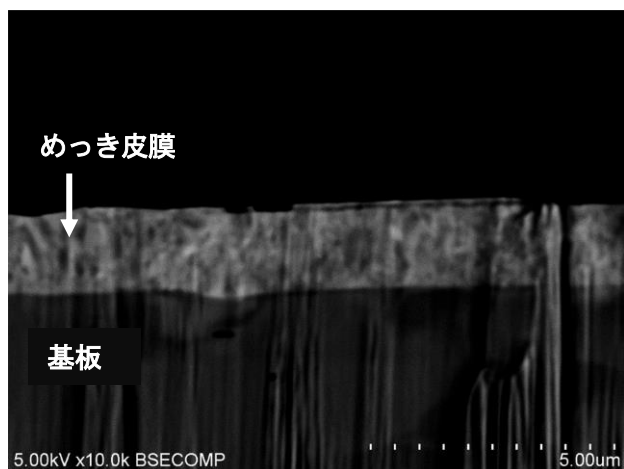


図3 試料BのIM加工後のSEM観察像

図より、IMでの加工とSEM観察によりめっき皮膜断面の結晶コントラストを観察することができているこ

とが分かる。また、試料Aと試料Bとではめっきの結晶の方向性に違いが観察され、試料Aのほうがめっき基板垂直方向に結晶がそろっている傾向がみられた。

## 2. 2. FIBでの断面加工とSIMによる結晶性の評価

FIBで断面加工及びSIMによる観察を行い、IMによる断面加工で得られたSEM観察像との比較を行った。試料はIMと同じ試料A及び試料Bを用い、FIB加工は国立研究開発法人産業技術総合研究所つくば東センターの集束イオンビーム加工観察装置（日本電子株式会社製 JIB-4000）を使用して加工を行った。加速電圧30[kV]、ビーム電流23[pA]の条件で5[h]仕上げ加工を行い、SIMで観察を行った。観察した試料AのSIM像を図4に、試料BのSIM像を図5に示す。



図4 試料AのFIB加工後のSIM観察像

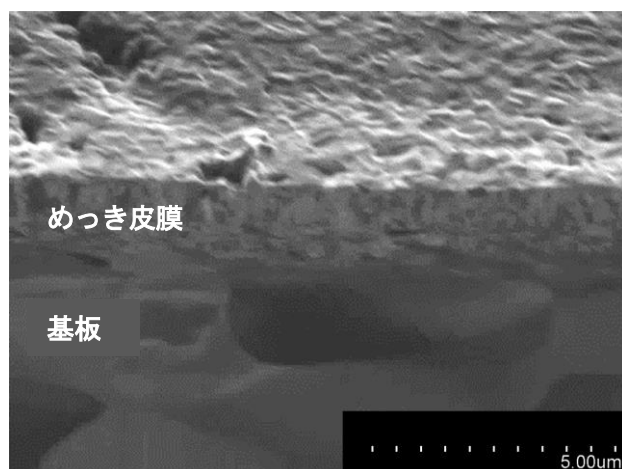


図5 試料BのFIB加工後のSIM観察像

図4及び5より、FIB加工後の断面からはめっき皮膜の結晶コントラストを観測できる。その方向性も試

料Aでは試料Bに比べてめっき基板垂直方向にそろっており、SEM観察の結果と整合していることが分かる。このことから、IMとSEMの組み合わせでも、FIBとSIMと同等の観察ができることが分かった。

### 2. 3. めっき条件の異なる皮膜のIM加工とSEM観察

試料A及び試料Bに加えて、異なる条件でめっきした試料についても、IMでの断面加工及びSEM観察によりめっきの結晶性を評価した。試料には株式会社エム・ティ・アイにてワット浴を用いて社内標準条件より低い電流密度、試薬メーカー標準の添加剤濃度でバレルめっきを施したものを用意した。また引掛け治具を用いためっき試料として、ハイテクプラザにて高ニッケル塩濃度で添加剤を加えないスルファミン酸ニッケル電鍍浴（以下電鍍浴）を調合し、通常より低い1[A/dm<sup>2</sup>]という条件でめっきしたのも用意した。試料のめっき条件について表1に示す。

表1 試料のめっき条件

試料名	めっき浴	試料固定法	電流密度条件 (A/dm <sup>2</sup> )	浴中のNi濃度	添加剤添加量
強接合品	スルファミン酸ニッケル浴	バレル	社内標準値	社内標準値	最低限
弱接合品	スルファミン酸ニッケル浴	バレル	社内標準値	社内標準値	最低限
ワット浴	ワット浴	バレル	社内標準値より低	社内標準値	メーカー標準値
電鍍浴	電鍍浴	引掛け	1A/dm <sup>2</sup> (低)	400g/l (高)	無

図6より、左下のワット浴からのめっき皮膜からはめっきの結晶粒が観察できないが、右下の電鍍浴では基板表面の凸部から放射状に伸びる結晶が観察され、その大きさも大きい。また、試料を引掛けに固定してめっきした電鍍浴に比べ、バレルめっきでは、めっきの結晶の方向性が弱いことが分かる。

一般に光沢剤などの添加剤はめっき結晶を微細化させる働きを持つため、浴中に含まれる添加剤の量の違いにより結晶性の差が生じていると考えられる。また、電鍍浴では電流密度が通常より低いため、析出したニッケルが下地の結晶方向に倣って成長しやすいと考えられる。加えてバレルめっきでは試料と陽極との位置関係が変化するため、めっきの結晶の成長方向が一定ではない。めっき浴間の結晶性の差はこれらの効果によるものと考えられる。

### 3. まとめ

FIBに代わるめっき断面の加工及び評価手法として、IMによる加工とSEM観察を適用することについて検討した。IMによるめっき皮膜の断面加工及びSEM観察手法を確立し、得られた結果をFIB加工での結果と比較した。また、条件の異なるめっき皮膜の断面観察を行い、めっき皮膜の結晶性に影響を与える因子について検討した。その結果、以下の知見を得ることができた。

- ・IMでの断面加工とSEM観察による評価で、FIB加工とSIM観察による評価と同等の結果を得ることができた。
- ・めっきの結晶性を向上させるためには、めっき浴中の添加剤の量を抑え、より析出が低速な条件でめっきを行うことが有効である。

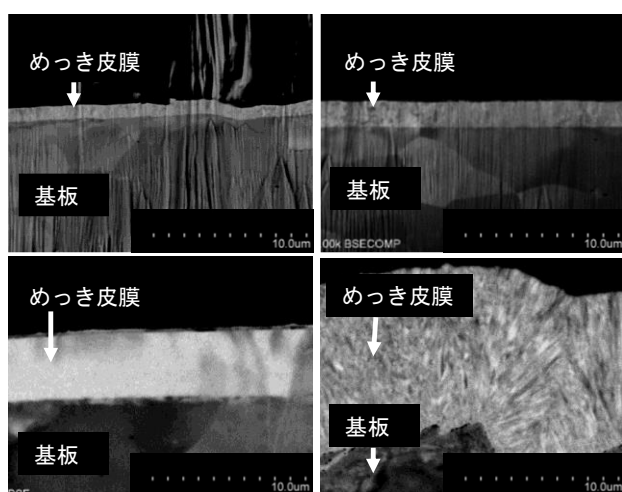


図6 異なる条件でのめっき皮膜の断面SEM像

(左上:試料A, 右上:試料B, 左下:ワット浴, 右下:電鍍浴)

得られためっき皮膜はこれまでと同じ条件でIM加工を行い、SEM観察像を得た。その結果を図6に示す。