

蛍光X線分析装置による鉛フリーはんだの成分分析

山本 建次*・溝添 光洋*・清水 正高*・中田 一則*・鳥越 清*

Quantitative Analysis of Elements in Lead-Free Solder with X-ray Fluorescence Spectrometer

Kenji YAMAMOTO, Mitsuhiro MIZOZOE, Masataka SHIMIZU,
Kazunori NAKATA and Kiyoshi TORIGOE

鉛フリーはんだの成分規格への適合状況を確認するための成分分析は、一般的に、酸分解の後、滴定あるいはICP発光分析を行う、いわゆる湿式分解法により実施されている。しかしながら、この湿式分解法は、前処理操作が非常に複雑で手間がかかるため、効率が悪い。そこで、これに替わる簡便な分析方法として、蛍光X線分析装置による定量分析法に着目し、分析条件の検討を行った。その結果、鉛フリーはんだについて、湿式分解法とほぼ同等の高い精度の成分分析を蛍光X線分析装置により実施できるようになった。

キーワード：蛍光X線、鉛フリーはんだ、成分分析

1 はじめに

本研究のポイントは、蛍光X線分析の精度を、いかに湿式分解法に近づけられるかという点である。

蛍光X線分析の中で最も精度のよい定量分析の手法は、一般的には検量線法であるので、この方法について検討を行うこととした。

検量線法による分析には標準試料（分析元素の含有量既知の試料）が必要である。

標準試料として、分析試料に組成の近いもの（はんだ）と、組成の異なるもの（鋳鉄）を準備した。

分析試料は、鉛フリーはんだ（千住金属工業株式会社製M705、Sn-3.0Ag-0.5Cu）を工業技術センターで平均粒径 $5\mu\text{m}$ に微粒化したもの（鉛フリーはんだ微粒子）とした。

本研究では、標準試料の組成や前処理方法を変えながら、最適な分析条件の検討を行った。その結果、蛍光X線分析装置で鉛フリーはんだを精度よく分析するためには、①標準試料、分析試料ともに組成が均一であることと、②分析試料に近い

組成の標準試料を使用することが重要であることを明らかにした。

2 実験方法

2-1 分析装置

波長分散型蛍光X線分析装置（理学電機工業株式会社製ZSX-100e）を使用した。

ここで、蛍光X線分析のフローを図1に示す。

試料の前処理

標準試料と分析試料について、プレス成型、溶融固化又は表面研磨により分析径が $\Phi 30\text{mm}$ の試料を調製



検量線の作成

標準試料の各元素のX線強度を測定し、含有量-X線強度のグラフを作成



試料の分析

分析試料の各元素のX線強度を測定し、検量線を基に含有量を算出

* 材料開発部

図1 蛍光X線分析のフロー

2-2 試料の準備

標準試料を、表1のとおりA～Cの3つのグループに分けて準備した。

表1 標準試料

		単位: mass%			主成分	
		Ag	Cu	Pb		
標準試料 Aグループ	①	3.38	0.56	0.029	Sn	
	②	3.22	0.53	0.030	Sn	
	③	3.10	0.51	0.036	Sn	
	はんだ粉末 (千住金属工業(株)製)	④	2.95	0.49	0.026	Sn
	⑤	0.00	0.00	0.22	Sn	
標準試料 Bグループ	①	2.97	0.49	0.037	Sn	
	②	0.00	0.00	0.035	Sn	
	③	3.16	0.65	0.40	Sn	
	線はんだ (千住金属工業(株)製)	④	1.52	0.35	0.023	Sn
	⑤	3.45	0.53	0.26	Sn	
	⑥	3.00	0.68	0.55	Sn	
標準試料 Cグループ	①	—	0.50	—	Fe	
	②	—	0.44	—	Fe	
	③	—	0.48	—	Fe	
	鋳鉄 (東洋工業(株)製)	④	—	0.42	—	Fe
	⑤	—	0.00	—	Fe	

また、分析試料として、鉛フリーはんだ微粒子(M705-5 μ m)を2試料準備した(試料1及び試料2)。

なお、M705の成分規格は、Ag:2.9-3.1mass%、Cu:0.45-0.55mass%、Pb:0.05mass%未満である。

2-3 試料の前処理

標準試料Aグループ(はんだ粉末)の前処理は、①プレス成型により行った。具体的には、試料を成型用アルミリング内に充填し、これをプレス用治具にはさんでプレス成型した。なお、各試料の表面状態を統一するために、予めプレス用治具の表面を#1200の耐水研磨紙で研磨しておいた。

標準試料Bグループ(線はんだ)の前処理は、②溶融固化により実施した。具体的には、試料を融点以上に加熱・溶融し、これを金属製の型に流し込んで放冷・固化した後、型から取り出し、試料の表面を①プレス成型の治具と同様に#1200の耐水研磨紙で研磨した。

標準試料Cグループ(鋳鉄)については、③表面研磨のみを行った。なお、この表面研磨につい

ても、①プレス成型、②溶融固化と試料表面を同じ状態にするために、#1200の耐水研磨紙を使用した。

分析試料(鉛フリーはんだ微粒子2試料)の前処理は、標準試料Aグループと同様、①プレス成型により実施した。

上記の試料はすべて、分析径が Φ 30mmになるように調製した。

2-4 検量線の作成

標準試料A～Cそれぞれのグループごとに検量線を作成した。

なお、検量線とは、蛍光X線分析装置により、各標準試料の分析元素(Ag、Cu、Pb)のX線強度を測定し、含有量とX線強度の関係をグラフにしたものである。

2-5 試料の分析

蛍光X線分析装置を用いて、分析試料のX線強度を測定し、これを各検量線に当てはめ、得られた各元素の分析値を、分析試料の湿式分解法による分析値(別途実施)と比較することにより、分析精度の評価を行った。

3 結果及び考察

3-1 検量線

作成した検量線を図2～4に示す。

標準試料A(はんだ粉末、プレス成型)と標準試料C(鋳鉄、表面研磨)はバラツキ(近似線から離れたデータ)がほとんどないが、標準試料B(線はんだ、溶融固化)ではバラツキが大きく、検量線の信頼性に問題があると考えられる。

この標準試料Bにおけるバラツキは、前処理における固化時に成分の偏析が起こったことによる影響であると推測される。

これに対し、標準試料Aでバラツキが小さいのは、成型前の微粒子個々(ミクロな部分)では偏析が起こっているかもしれないが、膨大な数の微粒子をまとめてプレス成型していることから、微粒子個々の偏析はキャンセルされ、全体としては組成が均一と見なせるためと考えられる。

また、標準試料Cでバラツキが小さいのは、組成が均一であることによるものと推測される。

従って、バラツキの小さい、信頼性の高い検量

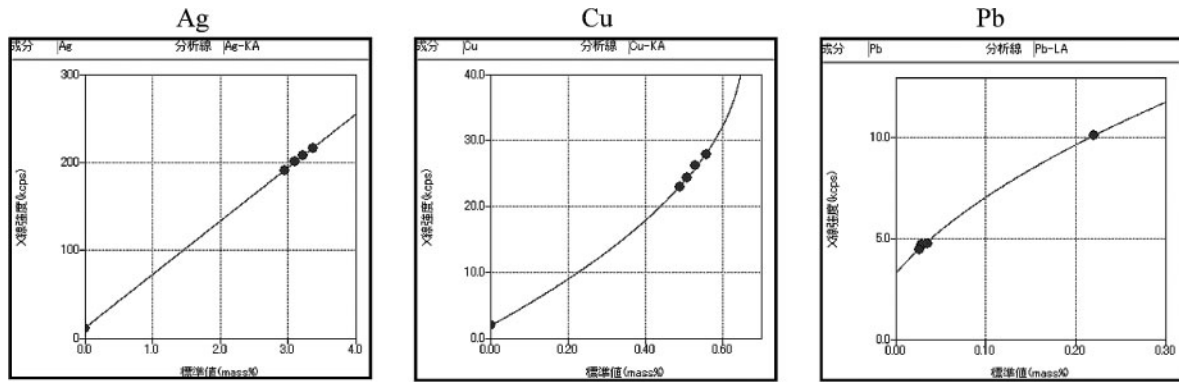


図2 標準試料A（はんだ粉末、プレス成型）による検量線

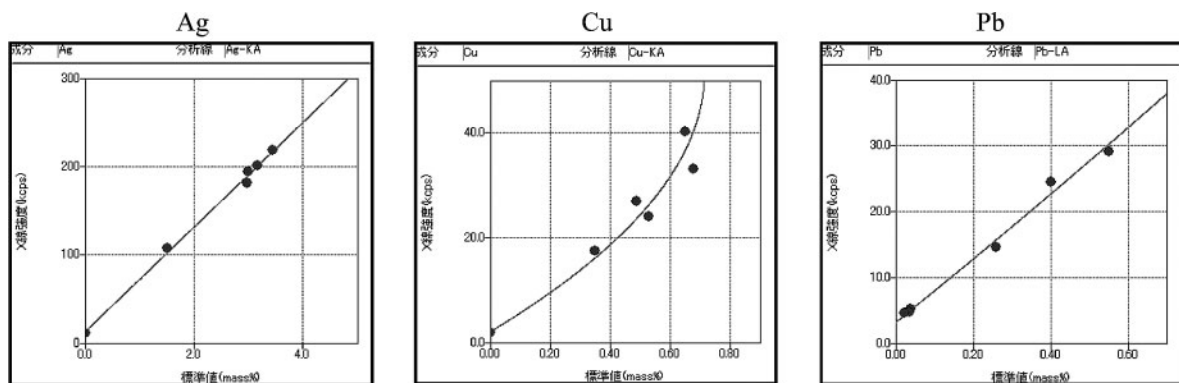


図3 標準試料B（線はんだ、溶融固化）による検量線

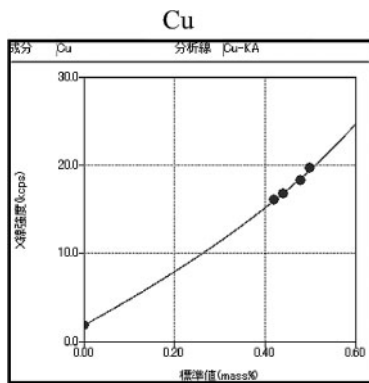


図4 標準試料C（鋳鉄、表面研磨）による検量線

線を作成するためには、標準試料の組成が均一である必要があるといえる。もちろん、分析試料についても同様に組成が均一になるように前処理を行う必要がある。

3-2 試料の分析結果

分析試料（鉛フリーはんだ微粒子2試料）について、蛍光X線分析装置を用いて、分析元素のX線強度を測定し、これを各検量線に当てはめるこ

とにより得られた分析値を、湿式分解法の値と比較した（表2のとおり）。

標準試料A（はんだ粉末、プレス成型）による検量線では、分析元素すべてについて、湿式分解法の値とほぼ同じ値が得られた。標準試料B（線はんだ、溶融固化）による検量線では、特にAgについて、湿式分解法の値との間に差が生じているが、これは検量線のデータのバラツキに起因すると考えられる。Cu、Pbについては、結果的に湿式分解法に近い値となっているが、検量線のバラツキが大きいことから、信頼性の面でやや劣ると考えられる。

標準試料C（鋳鉄、表面研磨）による検量線では、分析元素はCuのみであるが、湿式分解法の値に比べ、かなり高い値となった。分析元素（Cu）のX線強度は共存元素（主成分）からの影響を受けるものであるが、標準試料C（鋳鉄、主成分Fe）は分析試料（はんだ、主成分Sn）と主成分が異なっており、影響の受け方に差が出たためにこのような誤差が生じたものと考えられる。

表2 試料の分析結果

単位: mass%

試料	元素	検量線			湿式分解法
		標準試料A 〔はんだ粉末 プレス成型〕	標準試料B 〔線はんだ 熔融固化〕	標準試料C 〔 鋳 鉄 表面研磨 〕	
試料1 (M705-5 μ m)	Ag	2.96	3.02		2.95
	Cu	0.49	0.48	0.59	0.49
	Pb	0.023	0.025		0.025
試料2 (M705-5 μ m)	Ag	3.05	3.11		3.03
	Cu	0.50	0.49	0.58	0.50
	Pb	0.028	0.029		0.028

※M705の成分規格 Ag:2.9-3.1mass%、Cu:0.45-0.55mass%、Pb:0.05mass%未満

ここでいう影響とは、吸収効果¹⁾のことである。吸収効果とは、分析元素の蛍光X線が、分析元素自身及び共存元素により吸収されることである。共存元素が変われば、吸収効果も変わることになり、共存元素による吸収効果が大きいほど、分析元素の蛍光X線は小さく検出されることになる。吸収効果の大きさは、質量吸収係数により表される。標準試料C（鋳鉄）の主成分はFe、分析試料（鉛フリーはんだ微粒子）の主成分はSnであり、Cu-K α に対する質量吸収係数は、Feが308、Snが256、すなわちFeによる吸収効果の方が大きいので、共存元素がFe（鋳鉄）の場合の方が、共存元素がSn（はんだ）の場合よりも、CuのX線強度が小さく検出される。すなわち、Fe主成分の鋳鉄で作成した検量線を使って、Sn主成分のはんだを分析すると、Cuが実際よりも高く検出されることになる。従って、この吸収効果による影響をなくすためには、分析試料に近い組成の標準試料を用いて検量線を作成する必要がある。

4 まとめ

蛍光X線分析装置で鉛フリーはんだを精度よく分析するためには、①標準試料、分析試料ともに組成が均一であることと、②分析試料に近い組成の標準試料を使用することが重要であることを明らかにした。

そして、この条件を満たした分析を実施することにより、湿式分解法とほぼ同等の高い精度の分析値が得られるようになった。

5 参考文献

- 1) 理学電機工業(株), 蛍光X線分析実習テキスト (1992)