

岛津能量色散 X 射线荧光在化学镀镍和镀金膜厚测试中的应用

EDX-010

摘要：化学镀镍镀金的镍层为 Ni 和 P 合金，P 含量对镀层的性能至关重要，而外层的 Au 与 P 互相干扰，导致一般的膜厚分析仪难以完成对 Ni、P 含量以及厚度的整体分析。使用高灵敏度以及高分辨的岛津 EDX-7000 建立了化学镀镍和镀金的膜厚和成分分析方法，解决了 P 受 Au 干扰的难题。

关键词：化学镀镍 镀金 P 含量 膜厚 能量色散型 X 射线荧光分析仪 (EDX)

化学镀镍是采用金属盐和还原剂，在材料表面上发生自催化反应而获得镀层的方法。化学镀镍的镀层是镍和磷的合金，其具有良好的工艺性，而且工艺设备简单、易于控制和掌握，镀层均匀平整，适合于复杂形状零件，具有电镀镍不具备的独特优势。

化学镀镍硬度高、耐磨性好，甚至可以媲美镀铬。它抗蚀性能优良，能耐多种介质的腐蚀，具有良好的表面防护特性。由于镀层为 NiP 合金，P 含量影响着镀层的磁性能和电性能，以及耐腐蚀性。例如，磷含量低于 8% 的 NiP 镀层有明显磁性，且经过热处理后磁性增强，但含磷量为 12% 的镀层则为非磁性。其电阻率也随着磷含量的增加而提高。因此，磷含量对 NiP 镀层的性能十分重要，在企业中是一项重要的检测指标。例如，手机制造商对电路板上的化学镀镍中 P 含量要求为 11% 的产品，允许范围为 9~13%。

化学镀镍层中 Ni 和 P 含量以及膜厚的分析一般使用较高性能的 X 射线荧光类膜厚分析仪。普通的膜厚仪因对 P 等轻元素的测试灵敏度不理想而不能满足要求。当化学镀镍表面还覆盖有镀金层时，P 的灵敏度进一步下降，而且 P 的 K 系峰刚好与 Au 的 M 系峰重叠，造成分析上的双重困难，因此，即使高性能的专业膜厚分析仪也不能完全满足要求，出现了稳定性和准确度不理想的情况。

为了解决化学镀镍和镀金膜厚测试的难点，我们使用高灵敏度和高分辨率的岛津能量色散型 X 射线荧光光谱仪 EDX-7000 进行了方法开发。实验证明，该方法灵敏度、稳定性和准确度均表现出色，完全可以满足测试需求，可以解决即使是高性能膜厚仪也不能完成的测试难题。

■ 实验部分

1.1 仪器

EDX-7000 能量色散型 X 射线荧光分析仪



1.2 测试条件

EDX 测试条件

电压：15 kV/50 kV

氛围：真空

滤光片：none

积分时间：60s

1.3 样品

环氧树脂镀铜镀化学镍镀金标样和环氧树脂镀铜镀化学镍镀钯镀金标样。标样膜厚如表 1。

表 1 标样膜厚标准值

编号	Au	Pd	NiP		Cu	基材
1#	0.1 μm	—	P-10%	Ni-90%	4.4 μm	环氧树脂
2#	0.02 μm	0.033 μm	P-10%	Ni-90%	4.7 μm	环氧树脂
3#	0.049 μm	0.026 μm	P-10%	Ni-90%	4.7 μm	环氧树脂

1.4 样品前处理

将样品放入仪器样品仓中，在真空下使用 1 mm 光阑进行测试。测试状态如图 1。

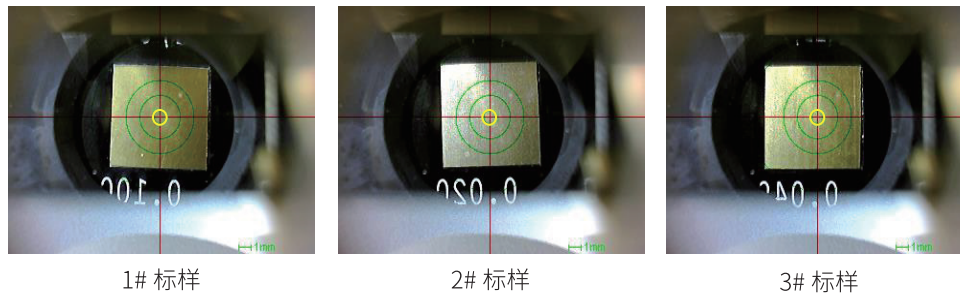


图 1 标样测试状态图

■ 测试部分

2.1 校准曲线

膜厚分析采用基本参数法，使用以上标准样品对建立的膜厚分析 FP 法进行灵敏度系数校正，得到的灵敏度系数校正曲线如图 2。

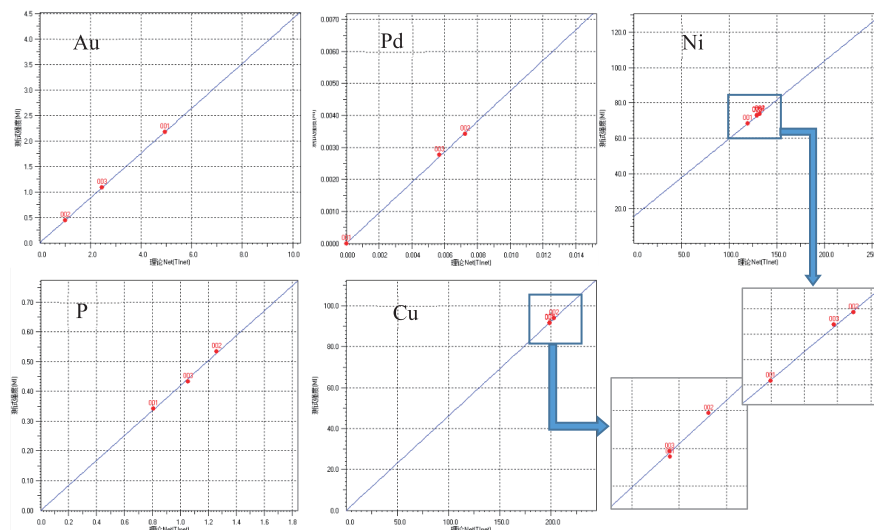


图 2 各镀层元素灵敏度系数校准曲线

在各元素的灵敏度系数曲线中，Au、Pd、P 和 Cu 均得到良好的校准效果，Ni 元素的校准曲线却有明显的截距，可能与软件中理论强度的计算有关。

2.2 稳定性测试

我们完成的校准曲线对标样分别进行了五次重复测试，得到的结果如表 2。其中 Au 层和 NiP 层均有十分理想的准确度和稳定性，变异系数不超出 1%。Cu 层因厚度较高，样品整体膜厚已接近仪器的检测厚度极限，因此有较大的波动。Pd 在较薄的厚度下稳定性略差，因 Pd 峰与靶材靠近，谱图背景波动较大导致。可以通过使用滤光片或者延长时间来改善，但测试中对 Pd 关注度较低，且该数据情况已可以满足客户需求，未进行进一步试验。

表 2 各标样重复测试数据

样品名称	Au(um)	Pd(um)	NiP(um)	P(%)	Ni(%)	Cu(um)
1#(01)	0.100	0.006	4.47	10.28	89.73	41.19
1#(02)	0.099	0.006	4.44	10.19	89.81	37.75
1#(03)	0.100	0.007	4.44	10.14	89.86	41.11
1#(04)	0.100	0.007	4.45	10.19	89.81	41.95
1#(05)	0.099	0.006	4.45	10.09	89.91	39.86
Ave	0.100	0.006	4.45	10.18	89.82	40.37
STD	0.001	0.001	0.011	0.070	0.070	1.64
C.V.	0.5%	8.6%	0.3%	0.7%	0.1%	4.1%

样品名称	Au(um)	Pd(um)	NiP(um)	P(%)	Ni(%)	Cu(um)
2# (01)	0.020	0.031	4.68	10.03	89.98	38.04
2# (02)	0.020	0.030	4.64	9.91	90.09	38.16
2# (03)	0.020	0.032	4.66	10.15	89.85	38.23
2# (04)	0.020	0.029	4.62	9.95	90.06	37.70
2# (05)	0.020	0.032	4.66	10.03	89.97	38.61
Ave	0.020	0.031	4.65	10.01	89.99	38.14
STD	0	0.001	0.021	0.094	0.094	0.33
C.V.	0%	4.2%	0.4%	0.9%	0.1%	0.9%

样品名称	Au(um)	Pd(um)	NiP(um)	P(%)	Ni(%)	Cu(um)
3# (01)	0.049	0.029	4.71	9.87	90.13	42.22
3# (02)	0.049	0.027	4.67	9.76	90.24	38.06
3# (03)	0.049	0.027	4.65	9.74	90.26	37.80
3# (04)	0.049	0.029	4.73	9.92	90.08	42.32
3# (05)	0.048	0.027	4.65	9.76	90.24	35.33
Ave	0.049	0.028	4.68	9.81	90.19	39.15
STD	0.0005	0.001	0.037	0.081	0.081	3.04
C.V.	0.9%	3.9%	0.8%	0.8%	0.1%	7.8%

2.3 测试谱图

对于关注的 P 和 Au 谱峰重叠，我们将三个标样在该能量段的谱图叠加得到图 3，可以看到 PK α 和 AuM α 可以分辨，也有部分重叠，三个标样中，因 Au 层厚度不同，P 与 Au 的重叠程度各异，但通过如图 4. 中软件对峰和拟合，仍然可以得到 PK α 十分准确的强度信息，所以在图 2. 的灵敏度系数校正曲线中，P 的曲线校正效果十分理想。

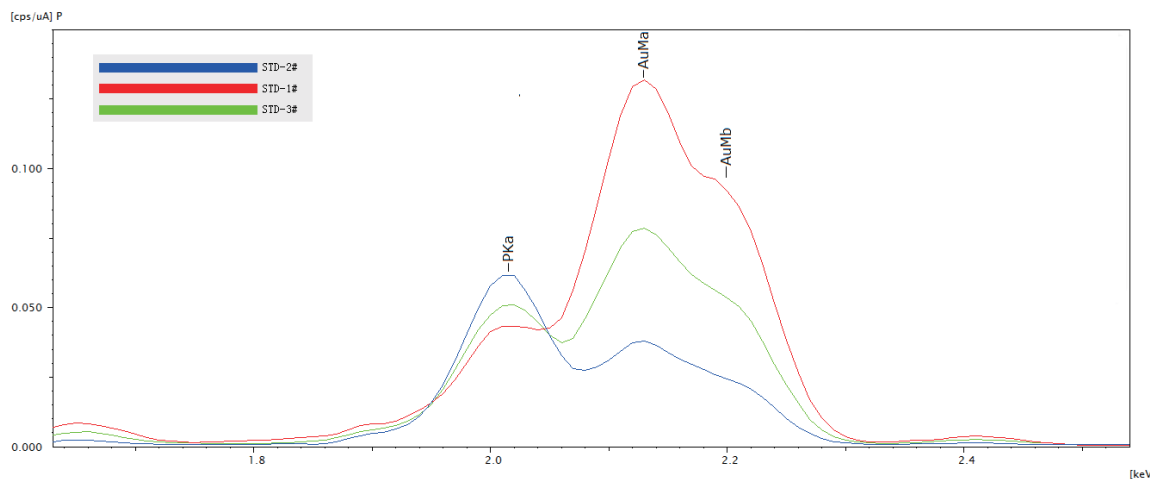


图 3

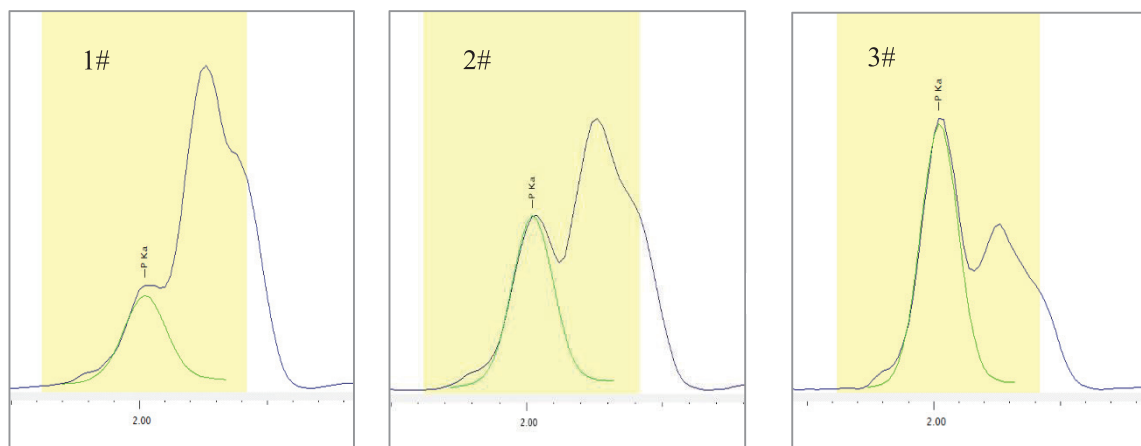


图 4

■ 结论

本文使用岛津能量色散型 X 射线荧光分析仪 (EDX-7000)，建立了化学镀镍和镀金膜厚度及 NiP 成分的分析方法，该方法准确度和稳定性十分理想，能够完全解决 P 与 Au 的重叠以及灵敏度问题，填补了专业膜厚仪表现不足的空白。

岛津应用云

