

EPMA 分析电子元器件用电解铜箔表面微小缺陷

EPMA-056

摘要：在 5G 电子和新能源领域，铜箔是重要的基础材料之一。本文使用岛津电子探针 EPMA 分析了电子元器件用电解铜箔表面微小缺陷，测试到腐蚀性元素 S、氧化腐蚀产物 O 及微量元素 Al，微观形貌显示有点腐蚀特征。结果显示，岛津电子探针在微量元素解析和超轻元素测试的灵敏度方面有着独特的优势。

关键词：铜箔 腐蚀 微区分析 微量元素 超轻元素

铜箔是 5G 时代的基础原材料之一。随着 5G 技术的高速发展，承载芯片和半导体电子元器件并实现电气互联的印制电路板的大规模应用是其中重要的环节。电解铜箔作为 PCB 覆铜板的三大关键组成原材料之一，在高频高速的 5G 时代面临更严格的性能要求，对表面无针孔、褶皱、较小的粗糙度、轻薄柔性都提出了挑战。

在新能源汽车受到政策鼓励和未来行业的调整下，动力电池中作为锂电池集流体的铜箔市场也将保持高速增长趋势。

近两年，国内多个有色集团针对铜箔产能持续扩产，预计 2022 年供不应求的趋势仍将持续。

但是高端应用领域，如 5G 铜箔厂商主要集中在日本、韩国和中国台湾，国内仅有很少的厂家能够提供极低粗糙度的高频高速电解铜箔。国内企业仍需持续不断地加强应用基础研究，努力不懈地推进核心技术的攻关。

铜箔表面在粗化国产中容易出现起皱、斑点、腐蚀等问题。电子探针 EPMA 作为微区分析仪器，通过原位观察和分析缺陷位置处的特征形貌和成分，可以辅助评估究竟在原材料、表面工艺、处理状态、运输、仓储等哪一个具体的环节不符规范，最终导致产品出现失效现象或质量问题。

■ 测试方法

测试仪器：岛津电子探针显微分析仪 EPMA-1720H。

制样方法：铜箔表面微小缺陷使用体式显微镜观察后用记号笔圈出，直接使用导电胶带粘贴在样品台上进行测试。

测试方法：定性分析、面分析 Mapping。

测试条件：加速电压 15 kV、束流值 100 nA、束斑直径 MIN、步距 1 μm （高倍小视场）10 μm （低倍大视场）、测试时间 40 ms/point。

■ 实验结果分析

2.1 铜箔表面微小异常区域定性分析

使用二次电子像（SEI）和背散射电子像（BEI）分别观察铜箔表面的微小缺陷，见图 1~2；SEI 图像显示缺陷位置为点腐蚀浮凸特征形貌，相对于基体，缺陷处的粗糙度也较大；BEI 图像显示衬度较暗，说明其平均原子序数较基体略小，有低于基体元素的较小原子序数元素存在。

借助波谱仪进行定性分析，以确认缺陷处与正常部位的元素构成异同，其结果见图 3~5。

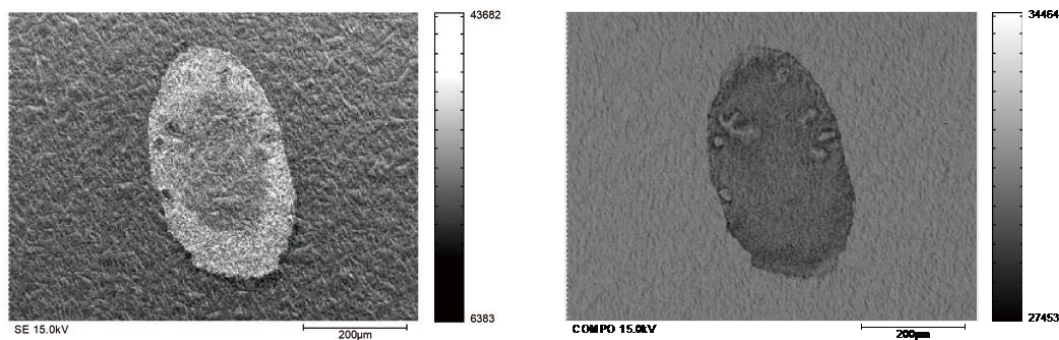


图 1 铜箔表面的 A 处缺陷形貌特征

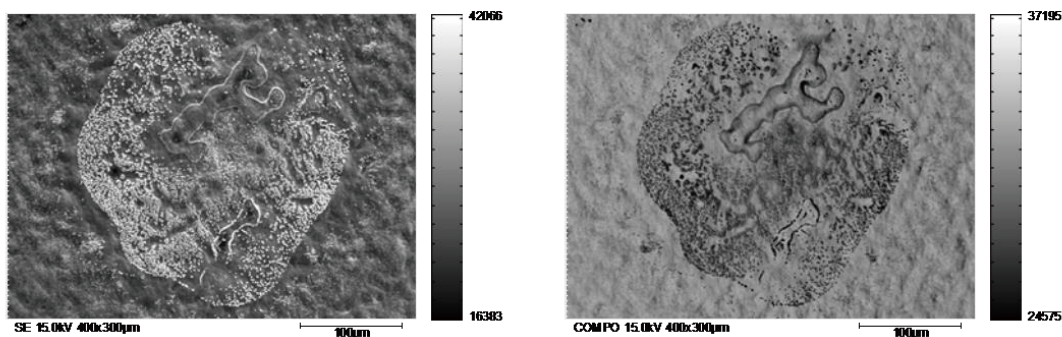


图 2 铜箔表面的 B 处缺陷形貌特征

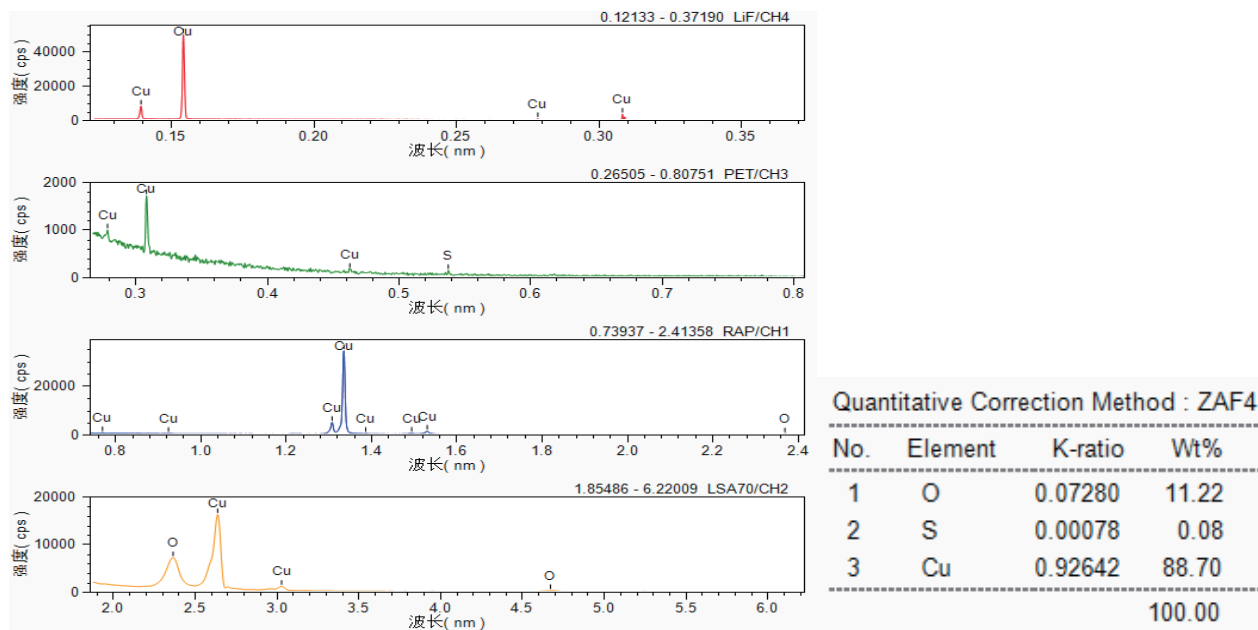


图 3 铜箔 A 处缺陷的元素成分谱图及结果

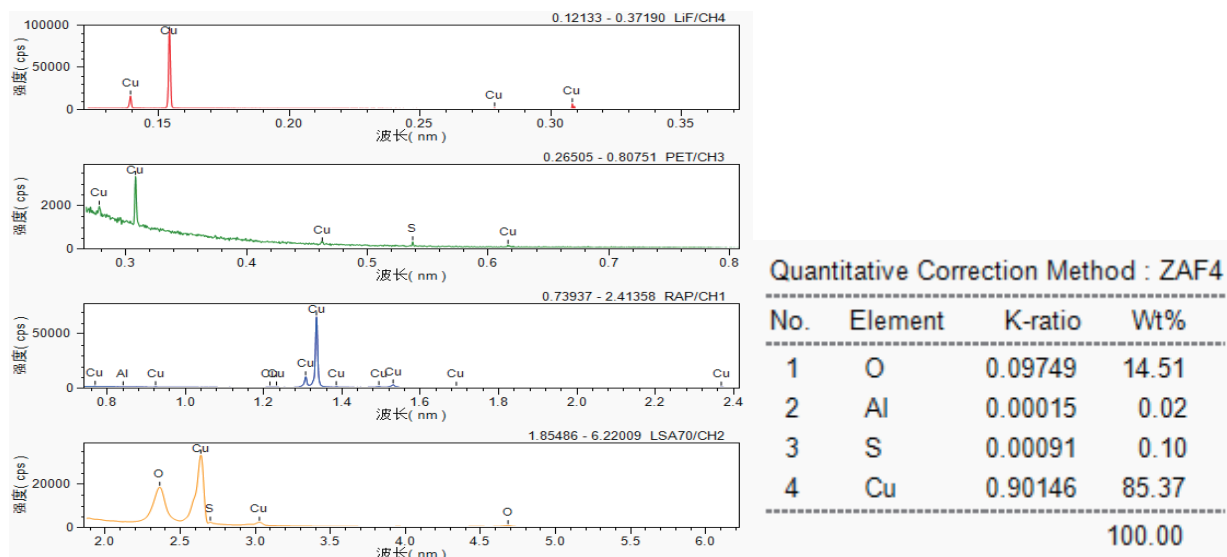


图4 铜箔B处缺陷的元素成分谱图及结果

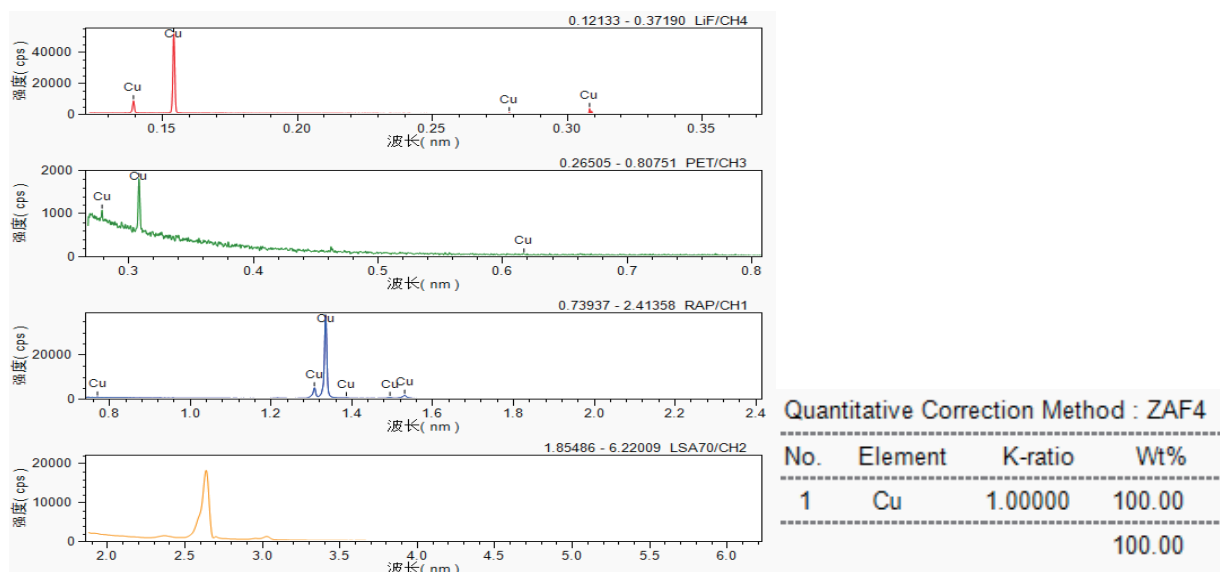


图5 铜箔正常部位的元素成分谱图及结果

对于铜箔表面A处微小异常区域和正常位置成分对比，显示黑点处有腐蚀性元素S及氧化产物，而B处异常区域还检出了微量杂质元素Al的存在。元素S在能谱下可能误判为Mo或Pb。电子探针波谱仪具有更高的能量分辨率，不存在这种误判。

电解铜箔的生产方式为：铜料溶解后制成硫酸铜电解溶液，在专用电解设备中通过直流电沉积制箔，再对其进行表面粗化、防氧化处理等处理，经分切检测后制成成品。

根据资料，铜箔表面粗化处理的基本步骤包括：生箔→水洗→微蚀→水洗→酸洗→水洗→粗化→水洗→抗氧化→水洗→烘干等几个处理环节。其中，微蚀、酸洗和抗氧化环节中会引入过硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ）、不同浓度的硫酸（ H_2SO_4 ）和苯骞三氮唑（ $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$ ），如果某个工艺环节处理不当，残留物质会对铜箔表面造成污染。

2.2 铜箔表面微小异常区域元素面分布分析

针对铜箔表面微小异常区域分别按照检出的元素进行各元素的分布表征，见图6~7。面分布结果显示，氧化和腐蚀性元素与缺陷位置一一对应符合，缺陷处的粗糙度与正常位置也有差异。

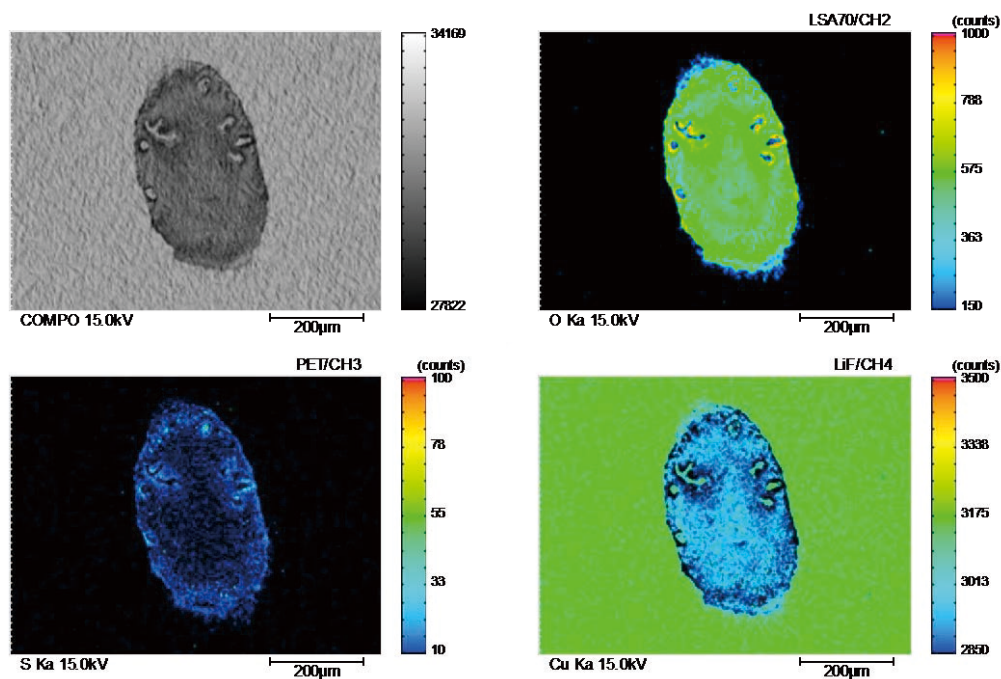


图 6 铜箔 A 处缺陷位置元素面分布结果

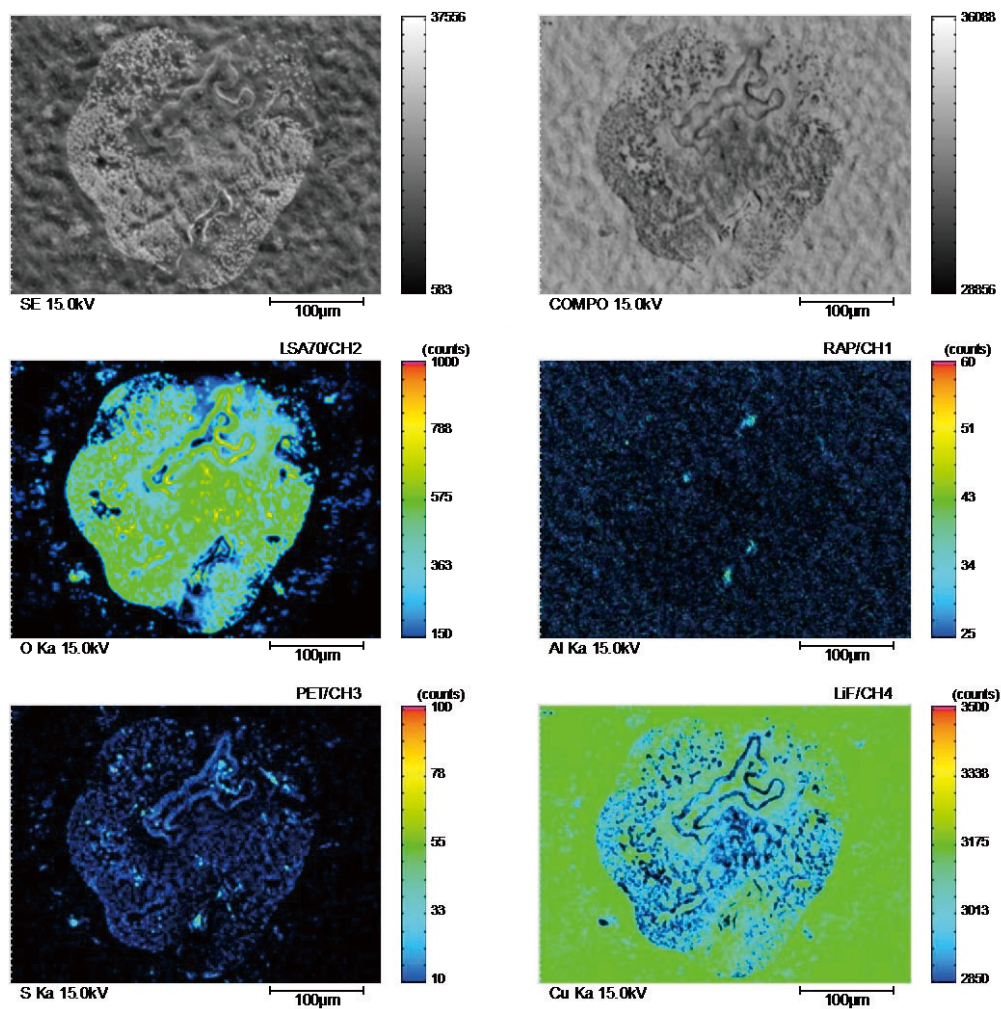


图 7 铜箔 B 处缺陷位置元素面分布结果

综上，根据缺陷微观形貌，显示铜箔表面黑点为点腐蚀；微区成分测试显示，腐蚀性元素为 S；同时检测到另一种腐蚀点含有微量的 Al。铜箔表面这些腐蚀性和异常聚集的元素形成的点腐蚀微坑会造成信号传导的损失。

从原理上来说，点腐蚀容易发生在表面有缺陷或夹杂的地方，或表面钝化膜薄弱的部位，而且往往有活性阴离子的存在。

■ 结论

本文使用岛津电子探针 EPMA 分析了某种铜箔表面微小异常缺陷，检出腐蚀性元素和微量元素，可用于残次品的失效分析及预防。

岛津电子探针通过配置 52.5°高取出角，可有效提高超轻元素和微量元素检测灵敏度；并以统一 4 英寸罗兰圆的全聚焦分光晶体兼顾了高灵敏度和高分辨率，可以获得理想的分析结果。

