

Application News

No. X266

X 射线衍射

卡片类电镀多层膜的厚度的定量分析

电子仪器和 IC 芯片的接触部分多会使用金 (Au)、镍 (Ni)、铜 (Cu) 的 3 层电镀。通过荧光 X 射线分析, 能够非破坏性地测定上述电镀的附着量 (膜厚)。

本文将为大家介绍不使用标准样品, 使用薄膜 FP 法 (基本参数法) 对 Au、Ni、Cu 的各镀膜进行简便定量分析的实例。

S. Ueno, H. Hori

样品

1. 认证标准物质: NMIJ CRM 5208-a、20 mm×20 mm
2. IC 芯片、SIM 卡

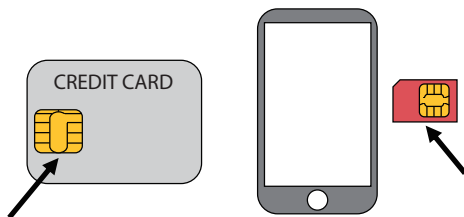


图 1 IC 芯片 (左)、SIM 卡 (右)

元素 / 层结构

元素和层的结构如图 2 所示。

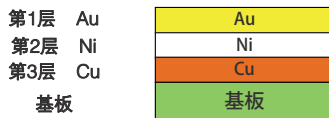


图 2 元素和层结构

样品预处理

不进行预处理, 直接将样品放置在样品台上。

附着量 / 膜厚的定量分析

以 1 mmφ 的分析直径, 采用薄膜 FP 法对 Au、Ni、Cu 各层进行了定量。

1. 认证标准物质 NMIJ

中心部 1 处的分析结果如表 1 所示。相对于认证值, 若各层定量值的误差不超过 5%, 则判定为良好。

 表 1 NMIJ CRM 5208-a 的定量分析结果 [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]

元素/层	Au	Ni	Cu
定量值	192	862	852
认证值	184	869	880
(标准偏差)	(5)	(17)	(14)

2. IC 芯片 (IC)、SIM 卡 (SIM)

各元素中心部 1 处的分析结果如表 2 所示。

 表 2 IC 和 SIM 的定量分析结果 [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]

元素/层	Au	Ni	Cu
IC	71.0	1,700	25,275
SIM	76.3	1,673	23,941

<附着量与膜厚的关系>

在荧光 X 射线分析中, 将膜厚作为附着量进行定量, 通过假设密度, 采用以下计算公式来进行换算。

$$\text{膜厚} [\mu\text{m}] = \frac{\text{附着量} [\mu\text{g}/\text{cm}^2]}{\text{密度} [\text{g}/\text{cm}^3]} \times 10^{-2}$$

在此, 分别对各元素的密度 [g/cm^3] 假设为 Au:19.3、Ni:8.90、Cu:8.94。表 2 的膜厚换算值如表 3 所示。

 表 3 IC 和 SIM 的膜厚 [μm]

元素/层	Au	Ni	Cu
IC	0.037	1.91	28.3
SIM	0.040	1.88	26.8

结果显示 3 层中 Cu 的厚度约为 30 μm 。通常对这个厚度的膜无法得到充分的定量精度 (参考下一项), 因此将 Cu 设为无限厚, 对 Au、Ni 的膜厚进行了重新计算。附着量和膜厚的最终结果如表 4 所示。

表 4 将 Cu 设为无限厚时中心部的附着量和膜厚

元素/层	Au	Ni	Cu
附着量 [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]			
IC	70.9	1,782	∞
SIM	76.3	1,756	∞
膜厚 [μm]			
IC	0.037	2.00	∞
SIM	0.040	1.97	∞

3. 光谱

各层的分析射线的光谱如图 3 所示。由此探明, 虽然 Au 的膜厚仅有几十 nm, 但峰值清晰, 灵敏度良好。

分析线使用了标准的 AuL α 、NiK α 和 CuK α 。根据镀层的元素组成, 在各层元素的分析线相邻时, 有时也会使用 K β 线和 L β 线。

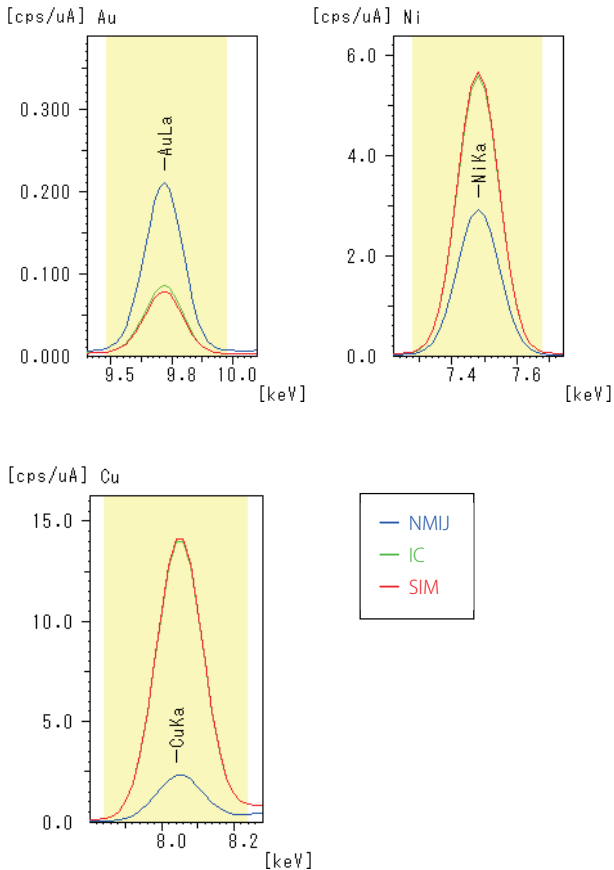


图3 分析线的光谱图

再现精度

对于 IC 芯片, 以 1 mm ϕ 和 3 mm ϕ 的分析直径进行了重复 10 次分析的重现性试验。将 Cu 设为无限厚进行了测定。结果如表 5 所示。

表 5 IC 芯片的重现性试验结果 [μm]

	Au	Ni	分析直径
平均值	70.0	1,709	1 mm ϕ
标准偏差	0.38	3.2	
变异系数[%]	0.55	0.19	
平均值	69.5	1,723	3 mm ϕ
标准偏差	0.41	3.0	
变异系数[%]	0.59	0.17	

Cu 的理论 X 射线强度与膜厚的关系

理论 X 射线强度与膜厚 [μm] 的关系如图 4 所示。若将饱和厚度定义为厚度无限时获得的饱和 X 射线强度的 90% (JIS H 8501), 则膜厚的定量上限约为 18 μm 。

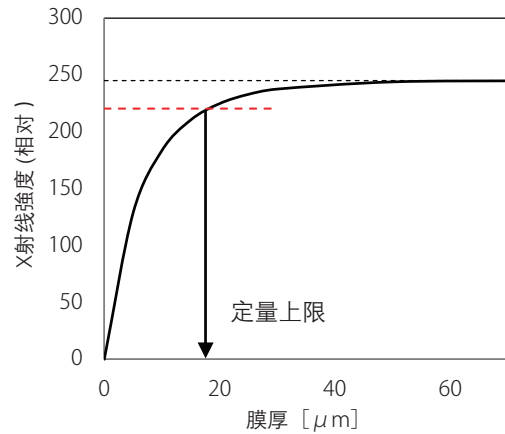


图 4 Cu 膜的 X 射线强度与膜厚 [μm] 之间的关系

总结

根据上文可知, 无论是 nm order 还是 μm order, 均能以 1 mm ϕ 和 3 mm ϕ 的小直径简便地以良好的灵敏度和精确度对金、镍、铜的多层电镀膜厚进行分析。通过将分析直径设为标准分析直径的 10 mm ϕ , 使得对更薄区域的定量成为了可能。荧光 X 射线分析同样能有效测定膜厚。

此外, 由于能简单掌握材料所使用的元素和量, 因此对于电镀和蒸镀等薄膜所使用的金、铂 (Pt)、钯 (Pd)、铑 (Rh) 等高价贵金属, 可用于管理使用量以及掌握回收利用时的回收量。

(参考)

测定的 SIM 卡的电镀层所使用的金的估算质量与价格

金 质量 80 μg (80 $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \times$ 面积 1 cm^2)

价格 约 0.37 日元

(US\$ 1,302.3/1 特洛伊盎司 (LME 市场 2017.10.13))

测定条件

装置	: EDX-8000 / (7000)
元素 - 分析射线	: AuL α 、NiK α 、CuK α
分析方法	: 薄膜 FP 法
X 射线管	: Rh 靶
检测器	: SDD
管电压 - 电流	: 50 [kV] - Auto [μA]
准直器	: 1.3 [mm ϕ]
初级过滤器	: 无
测定气氛	: 空气
积分时间	: 100 [秒]
死时间	: 最大 30 [%]

谢辞

本次测定和本资料的创建得到了东京理科大学大学院工学研究科工业化学系寺田脩一郎老师的大力支持。在此深表谢意。



岛津企业管理 (中国) 有限公司
岛津 (香港) 有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话: 800-810-0439
400-650-0439

免责声明:

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;
* 本资料中的所有信息仅供参考, 不予任何保证。
如有变动, 恕不另行通知。

第一版发行日: 2018 年 3 月