

# Application News

## No. X266

### X線分析

## カード類の多層めっきの膜厚定量分析

電子機器やICチップの接触部分には、金（Au）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）の3層めっきが多く使用されています。蛍光X線分析ではこれらの付着量（膜厚）を非破壊で測定することが可能です。

標準試料を用いることなく薄膜FP法（ファンダメンタルパラメータ法）により、Au、Ni、Cu各めっき膜の定量分析を簡便に行う例を紹介いたします。

S. Ueno, K. Hori

### ■ 試料

1. 認証標準物質：NMIJ CRM 5208-a、20 mm×20 mm
2. ICチップ、SIMカード

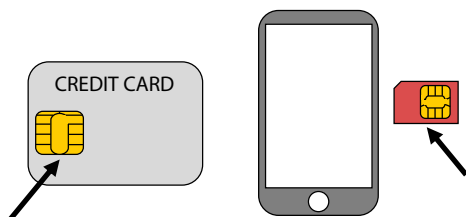


図1 ICチップ（左）、SIMカード（右）

### ■ 元素・層構成

元素および層構成を図2に示します。



図2 元素および層構成

### ■ 試料前処理

前処理は行わず、そのまま試料ステージにセットしました。

### ■ 付着量・膜厚定量分析

分析径 1 mmφで薄膜FP法によりAu、Ni、Cuの各層を定量しました。

1. 認証標準物質 NMIJ

中心部1点の分析結果を表1に示します。認証値に対し、定量値の誤差は各層5%以内と良好です。

表1 NMIJ CRM 5208-aの定量分析結果 [μg/cm<sup>2</sup>]

元素・層	Au	Ni	Cu
定量値	192	862	852
認証値	184	869	880
(不確かさ)	(5)	(17)	(14)

2. ICチップ（IC）・SIMカード（SIM）

それぞれ中心部1点の分析結果を表2に示します。

表2 ICとSIMの定量分析結果 [μg/cm<sup>2</sup>]

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

### <付着量と膜厚の関係>

蛍光X線分析では、付着量として定量し膜厚は密度を仮定することで以下計算式によって換算します。

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

ここではそれぞれの密度[g/cm<sup>3</sup>]をAu:19.3、Ni:8.90、Cu:8.94と仮定しました。表2の膜厚換算値を表3に示します。

表3 ICとSIMの膜厚 [μm]

元素・層	Au	Ni	Cu
IC	0.037	1.91	28.3
SIM	0.040	1.88	26.8

3層の中でCuが約30 μmと厚い結果となりました。このような厚膜領域では定量精度が一般に十分に得られないことから（次項参照）、Cuを無限厚としてAu、Niの膜厚を再計算しました。最終的な結果として表4に付着量および膜厚を示します。

表4 Cuを無限厚としたときの中心部の付着量および膜厚

元素・層	付着量 [μg/cm <sup>2</sup> ]		
	Au	Ni	Cu
IC	70.9	1,782	∞
SIM	76.3	1,756	∞
元素・層	膜厚 [μm]		
	Au	Ni	Cu
IC	0.037	2.00	∞
SIM	0.040	1.97	∞

3. スペクトル

各層の分析線のスペクトルを図3に示します。Auの膜厚は数10 nmと薄いですが、ピークが明瞭で感度が良いことが分かります。

分析線には標準的な、AuLα、NiKα、CuKαを使用しました。めっき層の元素の組み合わせにより各層の分析線が隣接する場合は、Kβ線やLβ線を使用する場合もあります。

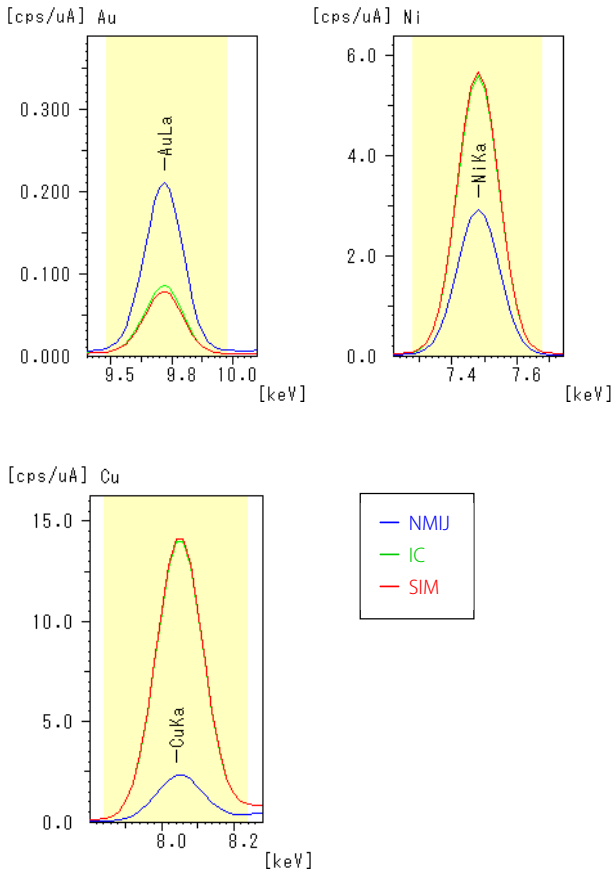


図3 分析線のスペクトル

### 再現精度

ICチップにおいて、分析径 1 mmφ および 3 mmφ で単純 10 回繰り返し再現性試験を行いました。Cu は無限厚として測定を行いました。結果を表 5 に示します。

表 5 ICチップの再現性試験結果 [μg/cm<sup>2</sup>]

	Au	Ni	分析径
平均値	70.0	1,709	1 mmφ
標準偏差	0.38	3.2	
変動係数 [%]	0.55	0.19	
平均値	69.5	1,723	3 mmφ
標準偏差	0.41	3.0	
変動係数 [%]	0.59	0.17	

### Cu の理論 X 線強度と膜厚の関係

理論 X 線強度と膜厚 [μm] の関係を図 4 に示します。無限厚の時に得られる飽和 X 線強度の 90% を飽和厚さと定義すると (JIS H 8501)、膜厚の定量上限は約 18 μm です。

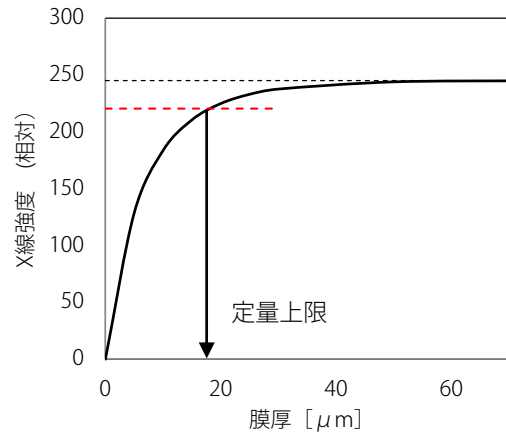


図 4 Cu 膜の X 線強度と膜厚 [μm] との関係

### まとめ

金、ニッケル、銅の多層めっき膜厚を nm オーダーから μm オーダーまで、1 mmφ および 3 mmφ の小径で、簡便かつ感度・精度よく分析できることが分かりました。分析径を標準分析径の 10 mmφ とすることで、さらに薄い領域まで定量できる可能性があります。このように蛍光 X 線分析は膜厚測定にも有効です。

また、材料に使用される元素と量を簡便に把握できることから、例えば、めっきや蒸着など薄膜に使用される金、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh) などの高価な貴金属において、使用量の管理やリサイクル時の回収量の把握に利用できます。

(参考)

測定した SIM カードのめっき層に使用されている金の概算質量と価格  
 金 質量 80 μg (80 μg/cm<sup>2</sup> × 面積 1 cm<sup>2</sup>)  
 価格 およそ 0.37 円  
 (US\$ 1,302.3 / トロイオンス (LME 相場 2017.10.13))

### 測定条件

装置	: EDX-8000 / (7000)
元素分析線	: AuLa, NiKa, CuKa
分析法	: 薄膜 FP 法
X 線管球	: Rh ターゲット
検出器	: SDD
管電圧-電流	: 50 [kV] - Auto [μA]
コリメータ	: 1.3 [mmφ]
1 次フィルタ	: なし
測定雰囲気	: 大気
積分時間	: 100 [秒]
デッドタイム	: 最大 30 [%]

謝辞

測定ならびに本資料の作成にあたっては、東京理科大学大学院工学研究科工業化学専攻 寺田脩一郎氏にご協力いただきました。深く感謝いたします。