

令和 4 年 6 月 29 日現在

機関番号：84314

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15330

研究課題名(和文) 無電解めっき法によるインバーFe-Ni合金の成膜プロセスと内部歪の制御

研究課題名(英文) Preparation of Fe-Ni Alloy Film via Electroless Plating and Controlling Internal Stress in Film

研究代表者

山本 貴代 (Yamamoto, Takayo)

地方独立行政法人京都市産業技術研究所・京都市産業技術研究所・主席研究員

研究者番号：60745206

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：Fe含有率55 mass%～70 mass%のFe-Ni合金(インバー合金)の線膨張係数(以下、CTE)は、FeまたはNiのCTEより小さい。そのため、Siやその他の集積回路パッケージング用基板材料のCTEと一致させることにより、熱応力の低減が期待できる。無電解めっき法は、回路パッケージング分野で多くの利点があるため、本研究では、特に、300℃までの温度変化の際の、膜の熱膨張、応力挙動、および微細構造を評価した。クエン酸-ピロリン酸浴にグリシンを添加することにより、インバー組成のFe-Ni-B合金膜のめっき速度が改善された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

無電解めっき法で作製された低熱膨張(インバー)特性を示すFe-Ni合金は、これまで作製が困難であり、学術的理解はほとんど未達であったが、本研究により、薄膜の内部歪発生および加熱時の熱応力挙動が金属組織と関連付けられた。本手法を用いれば、半導体やセラミックスなどの低熱膨張材料基板上に、熱膨張係数を精密マッチングさせたメタライズ膜の形成が可能となる。そのため、次世代フォト・エレクトロニクスデバイスの使用時に強く要求される耐熱疲労特性の向上に寄与し得ると期待される。

研究成果の概要(英文)：The CTEs of the Fe-Ni alloys with from 55 mass% to 70 mass% Fe termed “Invar alloys” are smaller than that of Fe or Ni. The Invar Fe-Ni alloy has the possibility of reducing the thermal stress by matching the alloy’s CTE with that of silicon and other substrate materials for integrated circuit packaging. An electroless plating method has many advantages for packaging. Therefore, we prepared Fe-Ni-B alloy films with various compositions via electroless plating. The thermal expansion, stress and microstructure of the films were evaluated with a change in temperature. We estimate glycine may predominately coordinate in Ni<sup>2+</sup> compared with Fe<sup>2+</sup>. Electroless plating from Ni<sup>2+</sup> complex ions whose ligand is glycine is faster than deposition reactions from other stable complex ions. Therefore, we believe that the deposition of Ni was increased by adding glycine to the citrate-pyrophosphate bath. The deposition rate of the Fe-Ni-B alloy film with the desired Invar composition was improved.

研究分野：電気化学，金属組織学，表面加工

キーワード：熱膨張制御 無電解めっき インバー合金 Fe-Ni

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

無電解めっき法は、100 °C 以下の水溶液から金属膜を形成可能な低温成膜プロセスである。電気めっきとは異なり、半導体やセラミックスなどの非金属基板上への成膜が可能である。さらに、付き回り性が良好で、大面積一括処理が可能であるという利点を有している。そのため、現在、無電解めっき法による金属膜化技術は、フォト・エレクトロニクスデバイスの実装時に、接合実装信頼性を確保する目的で広く用いられている。しかし、現行の金属膜化プロセスのほとんどが、無電解 Ni-P 合金めっき法であるため、形成される金属膜の線膨張係数(以下、CTE)は 12~13 ppm/ K を示す。したがって、接合部材が半導体基板やガラス・セラミックス基板の場合、基板の CTE は 3~8 ppm/ K のため、それらに接合させた Ni-P 合金メタライズ膜との間で“CTE ミスマッチング”が生じている。

近年、最終製品の小型化と相俟って、各種デバイスの高密度実装化が一層進展するとともに、耐熱疲労特性の飛躍的な向上が強く要求されている。例えば、SiC や GaN 等の次世代半導体素子を用いたパワー半導体デバイスでは、-40 °C から 300 °C までの温度範囲において耐熱疲労特性の維持が求められている。そのため、これまで多用されてきた無電解 Ni-P 合金めっき法による金属膜化プロセスでは、高密度ファインパターンニングへの対応は可能であるものの、高温環境下において Ni-P 合金メタライズ膜と基板との“CTE ミスマッチング”が生じる箇所では、極度な熱応力が発生することになる。結果として、デバイスの反りや、接合部の層間剥離などの原因となることが懸念されている。

### 2. 研究の目的

インバー組成域のFe-Ni合金の無電解めっき析出反応においては、① FeとNiの標準電極電位の差に起因したNiの優先析出、および ② 溶液中で $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ の酸化による $Fe(OH)_3$ の沈殿物が生成する結果、汎用無電解Ni-P合金めっきと比較してプロセスが複雑であり、目的とするインバー組成のFe-Ni合金皮膜を連続的かつ安定的に生成させることが困難である。

本研究では、これらの成膜プロセス上の課題を考慮したインバーFe-Ni合金の無電解めっきプロセスを新たに提案する。具体的には、インバー合金めっきの無電解析出反応における電気化学的パラメータ、および微細組織と結晶構造に及ぼす種々のめっき成膜条件の影響を詳細に調査し、インバー合金の析出反応プロセスおよび内部歪発生の機構を考察する。さらに、低CTE基板上に成膜した無電解インバー合金めっき皮膜の加熱時の熱応力挙動についても明らかにする。得られた知見を総合し、本プロセスの要求スペックである高い析出速度、低内部歪、低熱応力を実現するめっきプロセス条件の確立を目指す。

### 3. 研究の方法

本研究では、無電解めっき法により、Fe リッチなインバーFe-Ni 合金が製膜可能な条件を見出した。デバイス製造に要求される低温成膜を考慮し、Ni-P 合金の無電解めっきよりも低温成膜が可能なジメチルアミンボラン (DMAB) を還元剤として用いた。主錯化剤として、無電解めっきに広く使用されているクエン酸塩を選択した。ピロリン酸は、 $pK_a = 9.4$  のため、本めっき条件  $pH = 10.0$  に対して  $pH$  緩衝剤として使用した。少量のピロリン酸塩は、Ni と Fe イオンと不溶性錯体を形成することが知られているが、本研究では、不溶性錯体のような沈殿物は無電解めっき浴中に存在しなかった。これは、他の研究者によって報告されたように、少量のクエン酸-ピロリン酸混合錯体が形成されていると考えられる。アルミニウムシートを基板に接触させめっき析出を促し 70 °C でめっきを行った。

次に、Cr 次いで Ni を約 10 nm ずつスパッタした Si ウェハ基板に無電解 Fe-Ni-B 合金めっき膜を形成し、薄膜の曲率を測定することによって、それらの成膜応力および熱応力挙動を評価した。めっき厚さは約 500 nm となるよう時間を調整した。組織観察は、表面 SEM 観察、断面 TEM 観察によって行った。結晶構造は、X 線回折により調べた。

### 4. 研究成果

#### 4. 1 無電解 Fe-Ni-B 合金めっき膜の合金組成とめっき速度

$Fe^{2+}/(Fe^{2+} + Ni^{2+})$  の比を 0~0.4 まで変化させためっき浴から、それぞれ得られた無電解 Fe-Ni-B 合金めっき膜の合金組成およびめっき速度を図 1 に示す。

Fe<sup>2+</sup>を添加しないめっき液から、Bを約5 mass%含有したNi-B合金めっき膜が得られた。めっき液中のFe<sup>2+</sup>濃度を増加させると、得られた膜中のNiおよびB含有率は徐々に低下し、一方でFe含有率は最大70 mass%まで増大した。Fe<sup>2+</sup>/(Fe<sup>2+</sup>+Ni<sup>2+</sup>)比が0.3においてインバー組成であるFe含有率60 mass%の膜が得られた。Fe<sup>2+</sup>/(Fe<sup>2+</sup>+Ni<sup>2+</sup>)比が0.2以上のめっき条件では、Bの共析はほとんど確認されなかった。Niリッチな無電解Ni-Fe合金めっきに関する種々の報告から、Feの触媒活性が低いことによって、Bの共析が阻害され、めっき速度も低下することが指摘されており、本系においても同様の挙動が確認された。

#### 4.2 無電解Fe-Ni-B合金めっき膜の成膜応力、および熱応力に及ぼす合金組成の影響

われわれが提案した無電解Fe-Ni-B合金めっき浴から得られた膜について、30 °Cから300 °Cまでの応力 $\sigma_{\text{film}}$ を測定し、これらの結果から膜の熱膨張挙動を調べた。

図2に、30 °Cから300 °Cに加熱し、その後300 °Cから30 °Cに冷却した際に得られた無電解

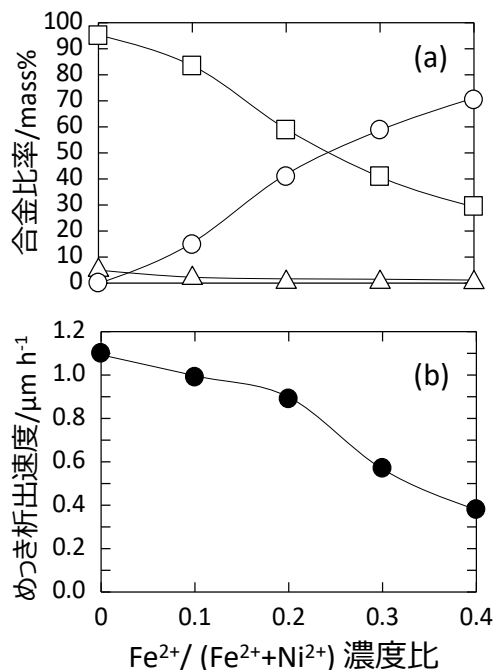


図1 Fe<sup>2+</sup>/(Fe<sup>2+</sup>+Ni<sup>2+</sup>)濃度比を変化させためっき浴から得られた無電解Fe-Ni-B合金めっき膜の(a)合金比率および(b)析出速度。  
○ Fe, □ Ni, △ B

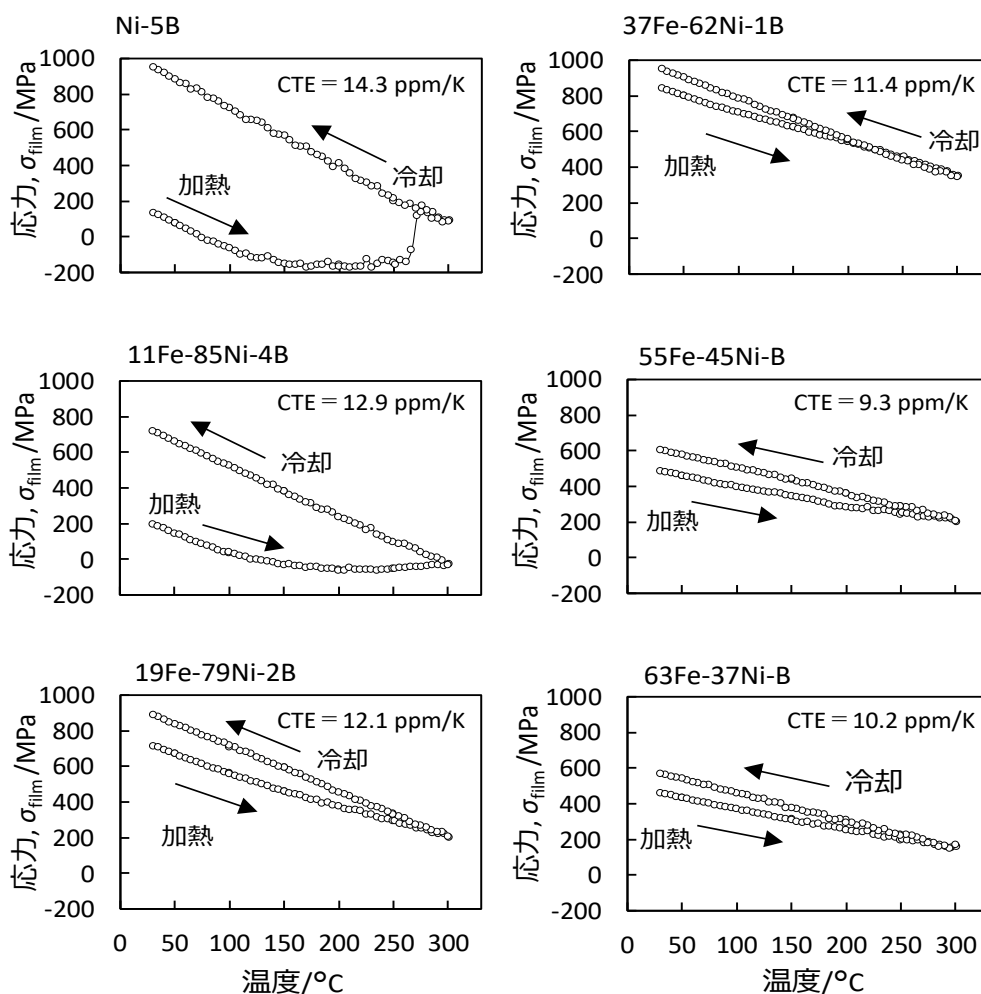


図2 種々Fe含有率の無電解Fe-Ni-B合金めっき膜の熱応力変化。

Fe-Ni-B 合金めっき膜の  $\sigma_{\text{film}}$  を示す。併せて 300 °C から 30 °C への冷却時の CTE 値について熱応力曲線の傾きから算出し、図中右上にそれぞれ示す。

図 2 より、成膜応力(めっきしたままにおける 30 °C 応力値)は、Fe 含有率に応じて、3 つの領域に特徴付けられることが分かる。低 Fe 含有率領域である Fe 含有率約 0 mass%~10 mass% の無電解 Ni-Fe-B 合金膜の  $\sigma_{\text{film}}$  は、約 100 MPa~200 MPa の低い引張応力であった。次に、中 Fe 含有率である Fe 含有率約 20 mass%~40 mass% の場合、 $\sigma_{\text{film}}$  は約 800 MPa まで著しく増加することで、高い引張応力を示した。高 Fe 含有率のインバー組成範囲である Fe 含有率約 55 mass%~65 mass% の膜では、 $\sigma_{\text{film}}$  は減少し、約 500 MPa の中程度の引張応力を示した。

熱応力挙動については、図 2 に示すように、Fe を含まない Ni-5 mass%B 合金めっき膜の  $\sigma_{\text{film}}$  は、260 °C から 270 °C までに -200 MPa から 200 MPa まで著しく増加した。これは Ni-5 mass%B 合金めっき膜の急激な収縮が、この温度範囲で生じたことを示唆している。この非可逆的な収縮に加えて、300 °C から 30 °C の冷却間の CTE 値が約 14 ppm/K と Si のそれと比べ大きいため、再び室温に戻った際に  $\sigma_{\text{film}}$  は 1000 MPa にまで増大した。対照的に、Fe 含有率が約 20 mass% を超える中 Fe 含有率および高 Fe 含有率の膜の  $\sigma_{\text{film}}$  は、30 °C から 300 °C に加熱した後、さらに 30 °C に冷却した場合、ほぼ直線的に減少および増加し、それぞれ膜の格子振動による熱膨張・収縮に由来する可逆的な熱応力挙動を示すことが判明した。しかし、中 Fe 含有率の膜においては、成膜応力が高いため、一連の加熱・冷却時の応力変化の挙動は高応力値を推移する。他方、インバー組成である高 Fe 含有率 Fe-Ni-B 膜は、その成膜応力が中程度であり、さらに約 10 ppm/K の低 CTE 値を有することから  $\Delta\sigma_{\text{film}}$  が最も小さく、加熱・冷却時も比較的低い  $\sigma_{\text{film}}$  を示すことが判明した。

#### 4. 3 無電解 Fe-Ni-B 合金めっき膜の加熱による結晶構造及び微細組織変化

得られた無電解 Fe-Ni-B 合金めっき膜の成膜応力、および熱応力に及ぼす合金組成および加熱・冷却の影響を調べるために、膜の結晶構造および断面組織を評価した。

図 3 に、めっきしたままおよび 300 °C までの応力測定後の Fe 含有量が 0 mass% から 63 mass% の無電解 Fe-Ni-B 合金めっき膜の XRD パターンを示す。ここでは、図示しないが、SEM および TEM 観察も併せた結果から、本研究で得られためっき薄膜の成膜応力は、結晶接合説に従うものと推察された。

低 Fe 含有率の膜では、Ni や Fe と原子半径の大きく異なる B を多く含有するため、準安定相であるアモルファス相を有する。そのため、成膜応力が低いものの、加熱による熱平衡相への相分離あるいはその前段階の回復によって、非可逆的な膜の収縮が生じることが示された。さらに、300 °C 加熱後から 30 °C 冷却までの CTE は、その合金比率の Fe-Ni 合金に典型的な CTE 値である約 14 ppm/K と大きな値を示した。これらの要因によって、加熱・冷却中の応力変化が大きく、300 °C まで加熱後に再び室温に冷却する際には、著しく高い引張応力を示した。

中 Fe 含有率の膜では、膜中の B 含有率が低いために、結晶性かつ微細な粒を有することで、成膜応力は最も高かった。さらに、成膜時に熱平衡相である fcc 相が得られるため、加熱相変態が生じることなく加熱・冷却時の応力変化は連続的で可逆的であった。

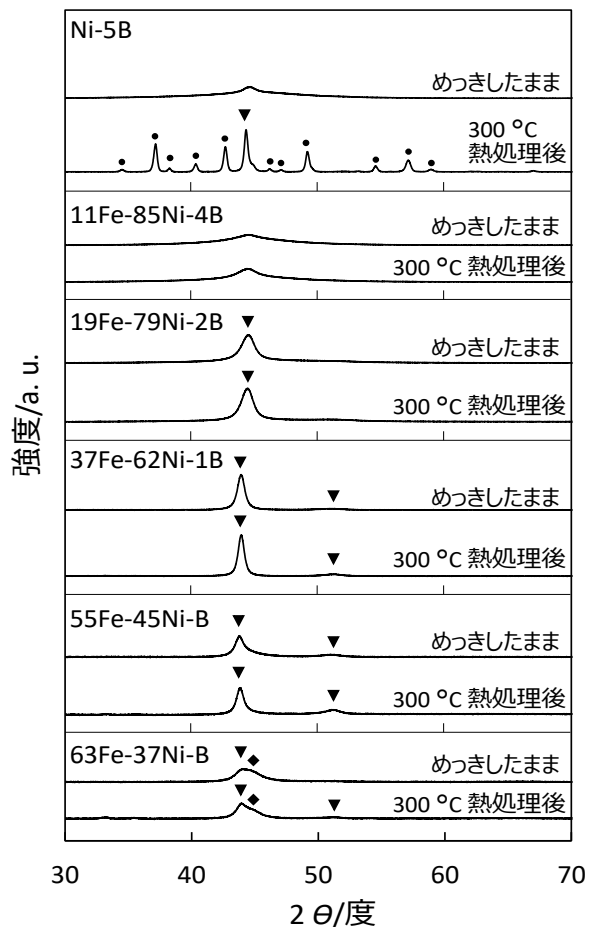


図 3 種々 Fe 含有率の無電解 Fe-Ni-B 合金めっき膜の X 線回折パターン。

インバー組成である高 Fe 含有率の膜では、ほとんど B を含有しないため、より低い Fe 含有率の膜に比べ、粒径は大きく、その結果成膜応力は中程度を示した。Fe 含有率 63 mass% の膜は、準安定相の bcc 相を含むが、300 °C までの加熱によってその準安定相から fcc 熱平衡相への相変態は観察されないため、すなわち合金相の変化は生じなかったため熱応力変化は可逆的であった。さらに、CTE 値が他の Fe 含有率の膜と比べ低いため、300 °C まで加熱後、室温まで冷却する過程においても熱応力変化は小さく、加熱・冷却時に 500~600 MPa の応力を示すことが判明した。

以上の結果から、無電解 Fe-Ni-B 合金めっき膜の熱応力挙動は、成膜応力値、加熱による熱平衡相への変化の有無、および CTE 値に依存して変化することが示唆された。また、成膜応力値は、膜中の還元剤由来の B 含有率に依存した成膜時の粒径および微細構造が支配的な要因となることが考えられ、さらに膜の CTE は、Fe/Ni 合金比率および微細構造により決定づけられる。

#### 4. 4 無電解 Fe-Ni-B 合金めっき膜の析出に及ぼすグリシン添加の影響

高い析出速度を達成するためのめっき条件として、 $Fe^{2+}$  の酸化による  $Fe^{3+}$  の生成に伴うめっき速度の著しい低下が懸念される高い pH や反応温度に反応系設定するよりも、めっき浴に新たにグリシンを添加することを試みた。

図 4 に、無電解 Fe-Ni-B 合金めっき膜の合金組成およびめっき速度に及ぼすグリシン添加の影響を示す。インバー組成が得られる成膜速度は  $1 \mu m \cdot h^{-1}$  を示し、グリシン無添加の  $0.6 \mu m \cdot h^{-1}$  から約 2 倍に向上した。錯体安定度定数からめっき条件である pH 10.0 での金属錯体の存在比を算出したところ、グリシンはほぼ  $Ni^{2+}$  と錯体を形成していた。電気化学的な評価から Ni-グリシン錯体はめっき速度を向上させることが判明しており、そのため、全体としてインバー合金めっき膜の析出速度が増大したと考えられる。

また、グリシン無添加の場合と同様に、得られた膜の成膜応力や熱応力を評価し、微細構造と関連付けた。図 5 に示す Fe 含有率 63mass% の Fe-Ni-B 合金めっき膜で観察されるように、グリシン無添加で得られる柱状組織から、グリシンの添加によって粒径が約数 nm の粒状組織へと微細化した。その結果、成膜応力がグリシン無添加に比べ約 150 MPa 増大した。加熱による組織・構造の変化は認められなかったため、室温から 300 °C まで加熱・冷却した際の熱応力変化は、無添加の場合と同様に小さな値を示した。さらに、インバー合金めっき膜は、Ni-B 合金膜よりも低い CTE 値である約 10 ppm/K を示した。

これら一連の結果から、無電解インバー Fe-Ni-B 合金めっき膜は、高密度実装の信頼性を高める熱に対する寸法安定性の高いメタライズ膜として使用が期待できる。

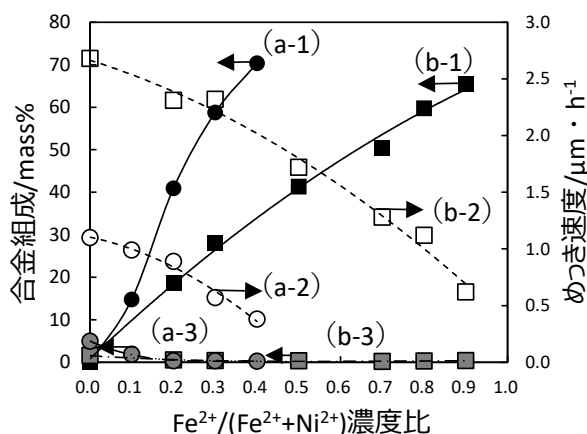


図 4 無電解 Fe-Ni-B 合金めっき膜の合金組成およびめっき速度に及ぼすグリシン添加の影響。

(a-1, b-1) Fe 含有率  
(a-2, b-2)めっき速度  
(a-3, b-3) B 含有率  
○(a) グリシン無添加  
□(b) グリシン 10 mmol/L 添加

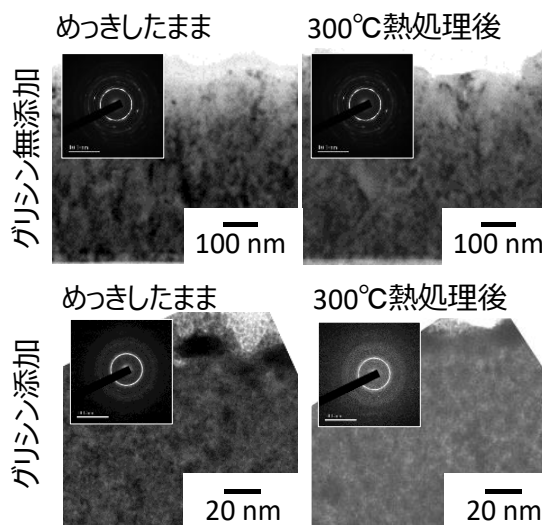


図 5 無電解インバー Fe-Ni-B 合金めっき膜の断面組織。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 山本貴代、永山富男、中村俊博	4. 巻 72
2. 論文標題 インバー型Fe-Ni合金膜の電気化学的創製およびその熱膨張挙動	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 表面技術	6. 最初と最後の頁 127-132
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamamoto Takayo, Nagayama Tomio, Konno Yoshiki, Okura Kaname, Nakamura Toshihiro	4. 巻 89
2. 論文標題 Preparation and Characterization of Electroless Deposited Fe-Ni-B Alloy Films	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ECS Transactions	6. 最初と最後の頁 53~64
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/08907.0053ecst	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Takayo Yamamoto, Tomio Nagayama, Toshihiro Nakamura
2. 発表標題 Stress and Microstructure of Electroless Deposited Fe-Ni-B Films
3. 学会等名 Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid State Science 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本貴代、永山富男、中村俊博
2. 発表標題 無電解めっき法によるインバー合金薄膜の開発
3. 学会等名 第22回関西表面技術フォーラム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本貴代、永山富男、紺野祥岐、大藏 要、中村俊博
2. 発表標題 Si基板上に成膜した無電解Fe-Ni-B合金薄膜の熱応力挙動
3. 学会等名 第21回関西表面技術フォーラム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takayo Yamamoto, Tomio Nagayama, Toshihiro Nakamura
2. 発表標題 Effect of Glycine on Deposition of Electroless Fe-Ni-B Alloy
3. 学会等名 INTERFINISH 2020 20th World Congress (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------