

# 無電解インバー合金めっき膜の応力と熱膨張挙動

表面処理チーム 山本 貴代, 永山 富男, 中村 俊博

## 要 旨

無電解めっき法を用いて鉄-ニッケル-ホウ素（以下、Fe-Ni-B）合金薄膜を作製し、得られた膜の応力及び熱膨張挙動について膜の結晶構造と関連付けて評価した。無電解 Ni-5 wt%B 合金めっき膜は、30℃から300℃まで加熱する際、約270℃で膜応力（引張）が著しく増加した。膜の結晶構造の解析結果より、この引張応力の著しい増加は、めっきしたままのアモルファスに近い Ni-B 合金の膜が、結晶性の高い Ni 及び Ni<sub>3</sub>B 化合物への相分離することによって引き起こされたことが示唆された。無電解 Ni-5 wt%B 合金めっき膜において、300℃に加熱した後、300℃から30℃まで冷却した際の線膨張係数（CTE）は14 ppm/Kであった。一方、Fe含有率55 wt%及び63 wt%のインバー組成範囲の無電解 Fe-Ni-B 合金めっき膜は、30℃から300℃までの加熱・冷却時に8から9 ppm/Kの低いCTE値を示し、また、300℃まで加熱してもその結晶構造に著しい変化は認められなかった。その結果、シリコン基板上的 Fe-Ni-B 合金めっき膜の300℃加熱後の熱応力は、Ni-5 wt%B 合金めっき膜に比べて低い値を示したと考えられる。したがって、熱膨張挙動の観点から、無電解インバー Fe-Ni-B 合金めっき膜は、高密度半導体実装の信頼性向上に寄与する新規アンダーバンプメタル層として応用が期待できる。

## 1. はじめに

電子機器の小型化、高機能化を実現するために、半導体デバイス実装はさらなる高密度化が要求されている<sup>1)</sup>。この要求に応えるためには、電気化学的手法による金属薄膜形成プロセスを用いて、フリップチップバンプ形成のためのアンダーバンプメタル（Under Bump Metal, 以下、UBM）層、及び銅（Cu）ダマシン相互接続のためのキャップメタル形成が不可欠となる。無電解ニッケル（Ni）めっき法は、金属薄膜形成として複数のウエハを並行処理することが可能であり、さらに、低コストという利点を有する<sup>2,5)</sup>。UBM層としては、はんだとの金属間化合物の成長速度が遅く、はんだ濡れ性が良好な無電解ニッケル-リン（Ni-P）合金めっき膜が広く使用されている<sup>2,5)</sup>。

他方、環境への配慮から、スズ-銀-銅（SnAgCu）合金やSnAg合金などの鉛フリーの高温はんだが使用されるようになった<sup>6)</sup>。鉛フリーはんだ接合は、Sn比率の高いはんだの使用、及びリフロー温度の高温化につながるため、無電解 Ni-P 合金めっき膜を使用する場合、はんだと Ni-P 合金の間の相互拡散が発生し、接合強度の低下が問題となっている<sup>5,7,8)</sup>。さらに、高温リフロー中に、無電解 Ni-P 合金めっき膜とシリコン半導体との界面に高い熱応力が発生し、接合信頼性の低下が懸念されている<sup>9)</sup>。また、無電解 Ni-P 合金めっき膜の線膨張

係数（coefficient of thermal expansion, 以下、CTE）は12～13 ppm/K<sup>10)</sup>であり、3 ppm/Kのシリコン半導体の熱膨張係数とのミスマッチである<sup>11)</sup>。これらの理由から、従来の無電解 Ni-P 合金めっき膜に代わる信頼性の高い UBM 材料として、新しい無電解めっき膜の適用が望まれている。

その候補の1つとして、無電解 Fe-Ni-P 合金めっき膜は、無電解 Ni-P 合金めっき膜と比較して、優れた濡れ性と鉛フリーはんだとの低い反応速度を示すことが報告されているため<sup>12-13)</sup>、信頼性の高い UBM 材料として期待されている。

さらに、Fe-Ni 合金はそのユニークな熱膨張特性にも注目が集まっている。溶製 Fe-Ni 合金の線膨張係数（CTE）は、その Fe 含有率によって CTE を1～13 ppm/K<sup>14)</sup>に調整することができる。特に、Fe含有率55～70 wt%の Fe-Ni 合金の CTE は、Fe または Ni の CTE 値（それぞれ12 ppm/K, 13 ppm/K<sup>14)</sup>よりも小さく、1～8 ppm/Kを示し、「インバー合金<sup>14)</sup>」と呼ばれている。そのため、UBM層のCTEをシリコンや他の集積回路パッケージング用の基板材料のCTEと一致させることによって熱応力を低減する可能性が期待されている<sup>12-13, 15-16)</sup>。しかし、デバイス熱処理時あるいはデバイス高温動作中の無電解 Fe-Ni-P めっき合金膜の応力と熱膨張挙動については検討されていない。

本研究では、デバイス製造に要求される成膜プロセスの低温化<sup>17-18)</sup>を考慮し、一般的な無電解 Ni-P 合金めっきよりも低温成膜が可能である、ジメチルアミンボラン (DMAB) を還元剤として用いた無電解めっきプロセスによって、インバー組成範囲の無電解 Fe-Ni-B 合金薄膜を作製した。さらにこれまで報告されているほとんどの無電解 Fe-Ni-B 合金めっきに関する研究は、約 20 wt% の Fe 含有率を有する Ni リッチな磁性パーマロイに関するものである<sup>19-21)</sup>。

そこで本研究では、DMAB を還元剤として用いた、インバーの組成範囲を有する Fe-Ni 合金の無電解めっきに焦点を当てた検討を行った。特に、上述の高温はんだ使用時の高温リフローを考慮して、300 °C<sup>6)</sup>まで加熱時の膜の応力変化から熱膨張挙動を評価し、結晶構造と関連付けた考察を行った<sup>22)</sup>。

## 2. 実験方法

### 2.1 無電解 Fe-Ni 合金めっき膜の作製

表 1 に示しためっき浴 (富士フィルム和光純薬製及びナカライテスク製の試薬を使用) とめっき条件を用いて<sup>22)</sup>、無電解 Fe-Ni-B 合金めっき皮膜を作製した。全金属イオン濃度は 0.05 mol/L であり、Fe<sup>2+</sup> / (Fe<sup>2+</sup> + Ni<sup>2+</sup>) の比率は 0 から 0.4 まで変化させた。浴温は 70 °C、pH は 10.0 とし、めっき時間はめっき厚さが 500nm となるよう調整した。

主錯化剤は、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<sup>23-24)</sup>。ピロリン酸は、pKa 9.4<sup>25)</sup>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<sup>26)</sup>。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<sup>27-28)</sup>、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確認されなかった。これは、石川ら<sup>29)</sup>によって報告されているように、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。

基板には、直径 4 インチの Si ウエハ上にシード層として Ni 及び Cr 層をスパッタ成膜した、Ni / Cr / Si (厚さはそれぞれ約 10 nm, 約 10 nm 及び約 525 μm) ウエハを用いた。Zhou ら<sup>12)</sup>の結果を参照して、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た。

表 1 めっき浴組成及びめっき条件<sup>22)</sup>

硫酸鉄 7 水和物	0-0.02 mol/L
硫酸ニッケル 6 水和物	0.03-0.05 mol/L
ジメチルアミンボラン	0.025 mol/L
クエン酸カリウム	0.1 mol/L
ピロリン酸カリウム	0.005 mol/L
浴温度	70 °C
pH	10.0

### 2.2 Fe-Ni 合金めっき膜の評価

得られた合金めっき膜の組成は、電子線マイクロアナライザ (以下、EPMA, 日本電子製 JXA-8230) を用いて (加速電圧 15 kV, ビーム直径 20 μm), ZAF 法により決定した。めっき膜厚さは、蛍光 X 線-FP 法 (日立ハイテクサイエンス製 SEA6000VX) により決定した。これら組成分析の際の標準試料には、溶製 Fe-Ni 合金 (高純度化学研究所製) を用いた。表面形態の観察には、電界放出型走査型電子顕微鏡 (以下、FE-SEM, 日本電子製 JSM-6700F) を用いた。めっき皮膜の粒径については、FE-SEM 観察像から平均の粒径を算出した。

めっき膜の熱応力挙動を評価するために、薄膜応力計 (東朋テクノロジー製 FLX-2320S) を用いた。30 ~ 300 °C, 昇温速度 1 °C/min, N<sub>2</sub> 雰囲気 (500 mL/min) において、試料の曲率  $R$  を測定した。

得られた曲率  $R$  からストーニーの式 (1)<sup>30)</sup> を用いて応力値  $\sigma$  を算出した。

$$\sigma = \frac{E_s t_s^2}{6(1 - \nu_s) R t_F} \quad (1)$$

ここで、 $\sigma$  は応力、 $E_s$  は基板 Si のヤング率、 $t_s$  は基板 Si の厚さ、 $t_F$  は薄膜の厚さ、 $\nu_s$  は基板のポアソン比、 $R$  は曲率である。 $E_s / (1 - \nu_s)$  は基板の二軸弾性係数であり、基板 Si の二軸弾性係数は 180.5 GPa<sup>31)</sup> を用いた。

また、求めた応力より、中間層の Ni 及び Cr 層それぞれの  $\sigma$  値を式 (2)<sup>32)</sup> を用いて差し引いた。さらに、無電解 Ni-B 及び無電解 Fe-Ni-B 合金めっき膜の CTE  $\alpha_{\text{FeNi}}$  を式 (3) より算出した。

$$\sigma_{\text{film}} = \frac{1}{t_{\text{film}}} [\sigma_{\text{total}}(t_{\text{int}} + t_{\text{film}}) - \sigma_{\text{int}} t_{\text{int}}] \quad (2)$$

$$\frac{\Delta \sigma_{\text{film}}}{\Delta T} = \frac{E_{\text{film}}(\alpha_{\text{film}} - \alpha_s)}{1 - \nu_{\text{film}}} \quad (3)$$

ここで、 $\sigma_{\text{film}}$ は無電解 Ni-B 及び Fe-Ni-B 合金めっき膜の応力値、 $\sigma_{\text{total}}$ はめっき膜及びスパッタ膜（シード層）の応力値、 $\sigma_{\text{int}}$ は中間層である Ni 及び Cr スパッタ層の応力値、 $t_{\text{int}}$ は中間層の Ni 及び Cr の膜厚、 $t_{\text{film}}$ は無電解 Ni-B 及び Fe-Ni 合金めっき膜の膜厚、 $\alpha_{\text{film}}$ は無電解 Ni-B 及び Fe-Ni 合金めっき膜の線膨張係数、 $\alpha_s$ は基板 Si の CTE (3.2 ppm/K<sup>11</sup>)、 $\nu_{\text{film}}$ は無電解 Ni-B 及び Fe-Ni-B 合金めっき膜のポアソン比、 $E_{\text{film}}$ は無電解 Ni-B 及び Fe-Ni-B 合金めっき膜のヤング率であり、超微小押し込み硬さ試験機 (ENT-2100, Elionix Inc.) により測定した値を用いた。ポアソン比はいずれも 0.3 とした。

無電解めっき膜の構造は、薄膜応力測定に用いた試料をそのまま使用し、微小部薄膜評価用 X 線回折装置 (CuK $\alpha$  線, 40 kV, 250 mA, リガク製, SmartLab) を用いて、連続スキャン法または薄膜法 (X 線入射角 2 degree) により調べた。比較試料として、予め真空中で 1000 °C, 1 時間にて焼鈍した溶製インバー合金 (高純度化学研究所製) を用いた。

### 3. 結果

#### 3.1 無電解めっき膜形成時の応力発生

めっき浴中の  $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Ni}^{2+})$  比と応力測定に用いた無電解めっき膜の合金組成を表 2 に示す。Ni/Cr/Si 基板上において  $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Ni}^{2+})$  比が 0.3 から 0.4 の範囲において、インバー組成を有する Fe 含有率 55 から 63 wt% の皮膜が得られた。

図 1 に、無電解 Ni-5 wt%B 合金めっき膜及び Fe 含有率 55 wt% 及び 63 wt% の無電解 Fe-Ni-B 合金めっき膜について、30 °C から 300 °C まで加熱時、及び、再び 30 °C までの冷却時の応力値  $\sigma_{\text{film}}$  の変化を示す。

加熱前 (30 °C) は、無電解 Ni-5wt%B 合金めっき膜の  $\sigma_{\text{film}}$  は約 130 MPa であった。Fe 含有率 55 wt% 及び 63 wt% の Fe-Ni-B 合金めっき膜の  $\sigma_{\text{film}}$  は、それぞれ 480 MPa 及び 460 MPa と同等の応力 (引張) 値を示し、Ni-5 wt%B 合金膜の応力値よりも大きかった。Fe-Ni-B 合金膜は、30 °C から 70 °C に加熱しても、応力に大きな変化は見られなかった。成膜温度である 70 °C まで加熱すると、Ni-5 wt%B 合金膜の  $\sigma_{\text{film}}$  は 10 MPa に低下した。一方、Fe 含有率 55 wt% 及び 63 wt% の  $\sigma_{\text{film}}$  は、それぞれ 430 MPa 及び 410 MPa であった。

表 2  $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Ni}^{2+})$  比と応力測定に用いた無電解めっき皮膜の合金組成

$\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Ni}^{2+})$ 比	Fe 含有率 / wt%	Ni 含有率 / wt%	B 含有率 / wt%
0	0	95	5
0.3	55	45	< 0.3
0.4	63	37	< 0.3

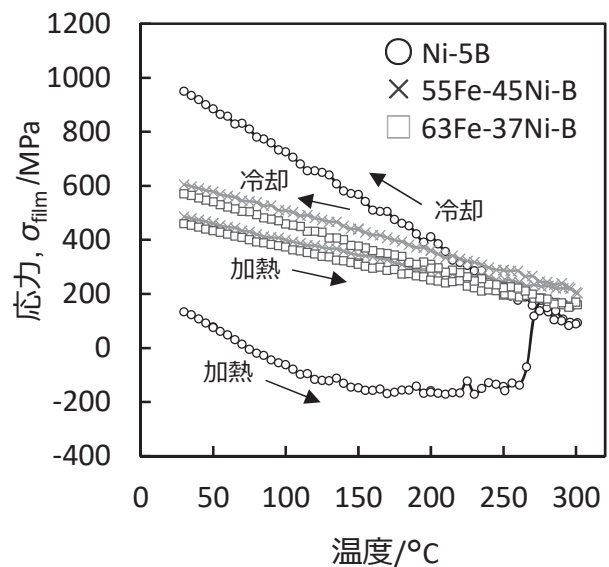


図 1 無電解 Ni-B 合金及び Fe-Ni-B 合金めっき皮膜の熱応力変化

#### 3.2 無電解めっき膜の応力に及ぼす加熱及び冷却の影響

図 1 に示すように、無電解 Ni-5 wt%B 合金めっき膜の  $\sigma_{\text{film}}$  は、30 °C から 150 °C へ昇温するのに伴い、130 MPa から -190 MPa に直線的に変化し、圧縮側の応力が増大した。この場合、30 °C から 70 °C までの CTE は約 13 ppm/K であり、溶解鑄造法により作製した Ni の CTE 値 12.9 ppm/K と同値であった<sup>33)</sup>。さらに 150 °C から 260 °C までの温度変化時の応力値は -190 MPa のほぼ一定の値を示し、温度変化による応力の変化は観察されなかった。そのため、無電解 Ni-5 wt%B 合金めっき膜の 30 °C から 200 °C までの CTE は約 9 ppm/K に低下した。260 °C から 270 °C までの加熱時に、 $\sigma_{\text{film}}$  は 200 MPa まで著しく引張側に増加した。これは、この温度範囲でめっき膜の急速な収縮が生じたことを示唆する。応力値は 270 °C から 300 °C まで加熱すると再び減少 (圧縮側に増大) した後、30 °C まで冷却すると、直線的に増加し、30 °C まで冷却後 1000 MPa に達した。冷却中



の 30 °C から 300 °C の CTE は 14 ppm/K であり、これは溶解鑄造法で作製された Ni の CTE 値 約 13 ppm/K に近い値を示した<sup>33)</sup>。

一方で、Fe 含有率 55 wt% 及び 63 wt% の無電解 Fe-Ni-B 合金めっき膜の応力は、30 °C でそれぞれ 450 MPa 及び 470 MPa であり、220 °C 付近までの加熱により直線的に減少した。それ以上の温度では、これらの応力値は減少し続けたが、220 °C から 300 °C までの応力変化曲線の傾きはわずかに減少した。300 °C から 30 °C に冷却すると、これらの応力値は再び直線的に増加し、冷却後の 30 °C において、約 600 MPa を示した。Fe 含有率 55 wt% の Fe-Ni-B 合金めっき膜の 30 °C から 70 °C の CTE と 300 °C から 30 °C までの冷却時の CTE は約 9 ppm/K であった。それぞれの CTE 値は、Ni-5wt% B 合金めっき膜の CTE 値よりも低く、溶製 55 wt%Fe-45 wt%Ni 合金の CTE 7.1 ppm/K<sup>33)</sup> とほぼ匹敵する低 CTE 特性を示した。対照的に、Fe 含有率が 63 wt% の無電解 Fe-Ni-B 合金めっき膜の CTE は約 10 ppm/K であり、これは無電解 Ni-B 合金めっき膜の CTE より小さいが、溶解鑄造法で作製した Fe 含有率 64 wt% の Fe-Ni 合金の CTE (1.2 ppm/K)<sup>33)</sup> よりも 10 倍大きな値であった。ただし、無電解インバー Fe-Ni-B 合金めっき膜の CTE 値は、既に報告した電気めっきインバー Fe-Ni 合金膜の CTE 値とほぼ同じであった<sup>34)</sup>。

これらの CTE 値を示した要因については、前報に述べたように、結晶構造と相関がある。得られためっき皮膜の合金相が fcc 単相の場合には、低 CTE 値を示すが、Fe 含有率 63 wt% の無電解 Fe-Ni-B 合金めっき膜のように（後述図 2）、準安定相の bcc 相を含む合金相においては高 CTE を示す。

以上の結果より、インバー組成の無電解 Fe-Ni-B めっき合金皮膜を形成する際の応力値（70 °C における応力値）は無電解 Ni-5 wt%B 合金めっき膜に比べて比較的大きな値を示した。しかし、加熱冷却後の 30 °C における膜応力  $\sigma_{\text{film}}$  は、 $\sigma_{\text{film-FeNiB}}$  (600 MPa) <  $\sigma_{\text{film-NiB}}$  (1000 MPa) であった。したがって、熱膨張挙動の観点から、インバー組成範囲の無電解 Fe-Ni-B 合金めっき膜は、高温リフローや高温動作に適した UBM 層として適用できると考えられる。

### 3.3 無電解 Fe-Ni-B 合金めっき膜の結晶構造に及ぼす加熱の影響

得られた無電解 Fe-Ni-B 合金めっき膜の加熱及び冷却

中の応力の変化と結晶構造との関連性について調べるために、各組成のめっき膜の結晶構造及び表面形態に及ぼす加熱の影響を評価した。

図 2 は、めっきしたまま、及び 300 °C まで加熱後における、無電解 Ni-B 合金、及び、Fe 含有率 55 wt% 及び 63 wt% の Fe-Ni-B 合金めっき膜の X 線回折 (XRD) 図形を示す。図 3 はこれらの膜それぞれの表面形態を示す。

めっきしたままの無電解 Ni-5 wt%B 合金めっき膜の X 線回折図形は、約 44° 付近にハローパターンを示した。Fe-Ni-B 合金膜の Fe 含有率が増加し、B 含有率が減少すると、それらの回折ピークの半値幅は減少したことから、結晶性がより高いことが示された。Fe 含有率 55 wt% の無電解 Fe-Ni-B 合金めっき膜では fcc 単相、Fe 含有率 63 wt% では bcc 相と fcc 相との混相であった。

300 °C 加熱後、無電解 Ni-5 wt%B 合金めっき膜の XRD パターンに複数の明瞭なピークが観察され、それ

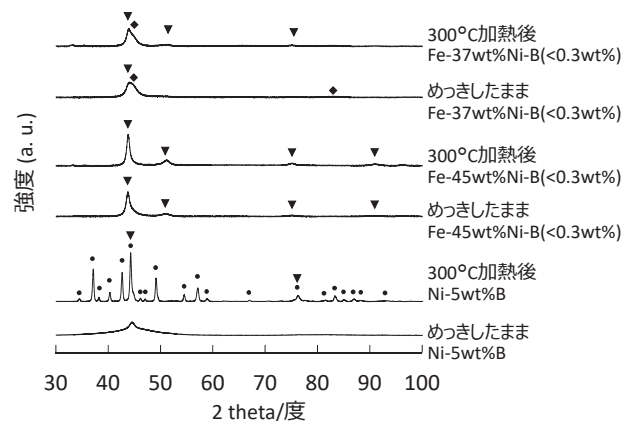


図 2 無電解 Ni-B 合金及び Fe-Ni-B 合金めっき皮膜の結晶構造に及ぼす加熱の影響  
▼ Fe-Ni fcc, ◆ Fe-Ni bcc, ● Ni<sub>3</sub>B

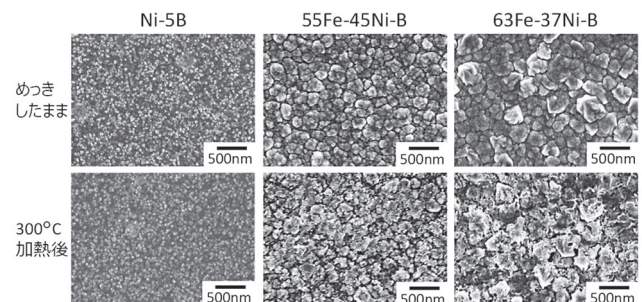


図 3 無電解 Ni-B 合金及び Fe-Ni-B 合金めっき皮膜の表面形態に及ぼす加熱の影響

らはNiとNi<sub>3</sub>Bに帰属された。約44°でのfcc(111)面のピークの半値幅(FWHM)は、めっきしたままの $\alpha$ から、300℃加熱後の膜では0.2°に減少した。FE-SEM観察によるそれらの表面形態では、加熱前後において粒径の大きな変化は認められなかった。また、加熱後に表面形態に亀裂は見られなかった。

300℃加熱後の無電解インバーFe-Ni-B合金めっき膜の回折パターンでは、結晶相であるピークのFWHMのわずかな減少、及び約43°でのfcc相のピーク高さの増大が観察された。約30°の微小なピークは、加熱により形成された膜表面上の薄い酸化膜に由来する。300℃加熱後の表面形態観察では、回折パターンで示されたように、膜表面のわずかな酸化が観察されたが、クラックは観察されなかった。FE-SEMにて観察を行った場合には、無電解インバーFe-Ni-B合金めっき膜の粒径は、めっきしたままでは約5~10nmであり、300℃加熱後では約20nmにまで増大し、粒径のわずかな増加が観察された。

#### 4. 考察

##### 4.1 無電解めっき膜形成時の応力発生

無電解及び電気めっき膜の膜形成によって生じる応力は、結晶構造及び粒径に依存することが報告されている。無電解Ni-B及びNi-P合金めっき膜では、還元剤に由来して膜中に含有するBまたはPの含有率が低い場合、隣接原子同士の合体によって高い結晶性を示し、引張応力が生成されることが知られている(結晶合体理論<sup>35)</sup>)。B含有率が0.4wt%から1.2wt%の範囲では、室温付近で約300MPaから500MPaの応力(引張)値が報告されている<sup>36)</sup>。BとPの含有率がさらに増加すると、非晶質化が起こり原子の再配列が消失するため、引張応力または圧縮応力の値が減少する<sup>36)</sup>。Vicenzo<sup>37)</sup>は、電気Fe-Ni合金めっき膜において、結晶性が高く、微細な粒径を有する場合、高密度に欠陥を含むため、膜形成中に高い応力をもたらすことを報告した。

今回、得られたインバー組成の無電解Fe-Ni-B合金めっき膜は、結晶性と微粒子を有する構造である。その結果、結晶合体理論<sup>35)</sup>のメカニズムにより、非晶質構造である無電解Ni-B合金めっき膜よりも高い引張応力を示したと考えられる。

##### 4.2 無電解めっき膜の応力に及ぼす熱処理の影響

一般に、無電解めっき法で得られたNi-B合金は、B

の含有率と昇温速度に依存して、結晶化温度が異なる。しかし、ほとんどの場合、約270℃から300℃の熱処理中に、非晶質のNi-B合金相が結晶質のNiマトリックスとNi<sub>3</sub>B化合物に相分離することが知られている<sup>18)</sup>。Songら<sup>9)</sup>は、無電解Ni-P合金めっき膜では300℃程度の加熱でNi<sub>3</sub>Pが生成するために引張応力が急激に増加し、その際に、合金相は低密度非晶質相から結晶相に変態し、原子充填密度が増加することを報告している。そのため、本研究では、無電解めっきしたNi-B合金膜は、270℃において、緻密化を伴う相分離に起因するめっき膜の収縮により、引張側への急激な応力上昇を示したと考えられる。

さらに、Songら<sup>9)</sup>は、引張応力が急激に増加する温度より低温側で、応力の緩やかな緩和を観察した。この現象は欠陥の回復と粒子成長に起因すると報告されている。本研究においても、約200℃付近の加熱時に、無電解Ni-B合金めっき膜にも同様の挙動が観察されるため、相分離の前段階である回復が生じている可能性がある。

無電解インバーFe-Ni-B合金めっき膜においても、220℃付近で熱応力の勾配がなだらかになることから、無電解Ni-B合金膜の場合と同様に、回復が起こる可能性があることを示唆している。

一方で、無電解インバーFe-Ni-B合金めっき膜は、XRDの結果より、300℃加熱後も膜中にB化合物は検出されず、さらに電気めっき法で得られたインバー合金めっき膜と同じく300℃の熱処理ではbcc相からfcc相への相変態は認められなかった。そのため、無電解めっきNi-B合金皮膜のように300℃加熱時の緻密化による引張応力の急激な上昇が観察されなかったと考えられる。

#### 結 論

無電解めっき法を用いてFe-Ni-B合金薄膜を作製し、その熱膨張挙動、熱応力発生、結晶構造を評価した結果、以下のことが判明した。

・無電解Ni-5wt%B合金めっき皮膜は、30℃から300℃まで加熱することにより、270℃付近において、非晶質Ni-B合金から結晶質のNi及びNi<sub>3</sub>B化合物への相分離に起因する引張応力の顕著な増大を示した。無電解Ni-5wt%B合金めっき皮膜については、300℃まで加熱した後の300℃から30℃までのCTEは14ppm/Kであった。

・インバー組成域の無電解めっき Fe-Ni-B 合金膜の 300 °C 加熱中の CTE は 9 ~ 10 ppm/K と小さく、さらに 300 °C までの加熱により顕著な組織変化は認められないため、Ni-5wt%B 合金めっき皮膜に比べ、300 °C 加熱後の応力変化がわずかであった。

したがって、無電解インバー Fe-Ni-B 合金めっき皮膜は、既報の拡散バリア特性とともに、半導体チップあるいは基板との CTE マッチングにより、デバイスの熱応力の低減効果についても期待できる。

#### 謝 辞

本研究で使用した、薄膜ストレス測定装置 FLX 2320-S は平成 27 年度に JKA 補助金を受けて設置したもので付記して謝意を表します。

本研究のヤング率の測定には (株) エリオニクス超微小押し込み硬さ試験機 (ENT-2100) を使用させていただきました。ご協力頂きました (株) エリオニクスの関係各位に感謝申し上げます。

#### 参考文献

- 1) A. Chen, and R. H. Y. Lo, *Semiconductor packaging: Semiconductor packaging: materials interaction and reliability*, p.74, CRC Press, Florida (2016).
- 2) J. W. Jang, P. G. Kim, K. N. Tu, D. R. Frear, and P. Thompson, *J. Appl. Phys.*, **85**, 8456 (1999).
- 3) S. B. Antonelli, T. L. Allen, D. C. Johnson and V. M. Dubin, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, J120 (2005).
- 4) M. O. Alam, Y. C. Chan, K. C. Hung, *Microelectron. Reliab.*, **42**, 1065, (2002).
- 5) M. He, Z.Chen, G. Qi, *Acta Mater.*, **52**, 2047 (2004).
- 6) M. Abtew, and G. Selvaduray, *Mater. Sci. Eng. R-Rep.*, **27**, 95 (2000).
- 7) M. W. Liang, H. T. Yen, T. E. Hsieh, *J. Electro. Mater.*, **35**, 1593, (2006).
- 8) H. R. Kotadia, O. Mokhtari, M. P. Clode, M. A. Green, and S. H. Mannan, *J. Alloy. Compd.*, **511**, 176, (2012).
- 9) J. Y. Song and J. Yu, *Thin Solid Films*, **415**, 167 (2002).
- 10) J. Kinast, E. Hilpert, R. R. Rohloff, A. Gebhardt, and A. Tünnermann, *Surf. Coat. Tech.*, **259**, 500 (2014).
- 11) P. J. Burkhardt, and R. F. Marvel, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 864 (1969).
- 12) H. Zhou, J. Guo, and J. Shang, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, D233, (2013).
- 13) H. Zhou, J. Guo, Q. Zhu, and J. Shang, *J. Mater. Sci. & Technol.*, **29**, 7, (2013).
- 14) C. É. Guillaume, *CR Acad. Sci.*, **125**, 235 (1897).
- 15) L. Y. Gao, C. F. Li, P. Wan, H. Zhang, and Z. Q. Liu, *J. Alloy. Compd.*, **739**, 632, (2018).
- 16) Y.W. Yen, Y.P. Hsieh, C.C. Jao, C.W. Chiu, and Y.S. Li, *J. Electron. Mater.* **43**, 187, (2014).
- 17) J. W. Yoon, J. M. Koo, J. W. Kim, S. S. Ha, B. I. Noh, C. Y. Lee, J. H. Park, C.C Shur, S. B. Jung, *J. Alloy. Compd.*, **466**, 73, (2008).
- 18) I. Baskaran, R. S. Kumar, T. S. Narayanan and A. Stephen, *Surf. Coat. Tech.*, **200**, 6888 (2006).
- 19) M. Matsuoka and T. Hayashi, *Plat. Surf. Finish.*, **69**, 53 (1982).
- 20) D. Kim, H. Matsuda, K. Aoki, and O Takano, *Plat. Surf. Finish.*, **83** (2), 78 (1996).
- 21) R. Anthony, B. J. Shanahan, F. Waldron, C. Ó. Mathúna, and J. F. Rohan, *Appl. Surf. Sci.*, **357**, 385 (2015).
- 22) T. Yamamoto, T. Nagayama, and T. Nakamura, *J. Electrochem. Soc.*, **166**, D3238 (2019).
- 23) B. Szczygieł and A. Turkiewicz, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 8414 (2009).
- 24) I. Ohno, *Proceedings of the Symposium on Fundamental Aspects of Electrochemical Deposition and Dissolution Including Modeling*, 97-27 p.255, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, (1998).
- 25) H. Deng, R.Callender, V. L.Schramm, and C. Grubmeyer, *Biochemistry*, **49** (12), 2705 (2010).
- 26) M. Schlesinger and M. Paunovic (5th ed.), *Modern electroplating*, p. 452, John Wiley & Sons, Inc., New York (2013).
- 27) D. K. Ravindra, L. C. Mukesh, M. J. Michael, and T. Thomas, *Recycling and Reuse of Sewage Sludge*, p.135, Thomas Telford Publishing, London (2001).
- 28) M. Bobtelsky and S. Kertes, *J. Appl. Chem.*, **5**, 675 (1955).
- 29) M. Ishikawa, H. Enomoto, M. Matsuoka, and C. Iwakura, *Electrochim. acta*, **40** (11), 1663 (1995).

- 30) G. Stoney, *Proc. R. Soc. London A*, **82** 172 (1909).
- 31) W.A. Brantley, *J. Appl. Phys.*, **44** 534 (1973).
- 32) L. B. Freund, and S. Suresh, *Thin Film Materials Stress, Defect Formation and Surface Evolution*, p.137, Cambridge University Press (2004).
- 33) H. Masumoto, *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, **20**, 101 (1931).
- 34) T. Nagayama, T. Yamamoto, and T. Nakamura, *Electrochim. Acta*, **205**, 178 (2016).
- 35) R. Weil, *Plating*, **58** (1), 50, (1971).
- 36) G. O. Mallory, *Plat. and Surf. Fin.*, **67**, 86. (1985).
- 37) A. Vicenzo, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, D570 (2013).