

# 無電解Fe-Ni-B合金めっき皮膜の熱応力挙動

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、成膜時の応力発生、熱応力挙動を評価し、合金組成及び微細組織と関連付けた。成膜応力は、Feを含まない膜からインバー組成領域の間において、3つの領域に分けることができ、低Fe含有率（Fe:0~10 wt%, B:4~5 wt%）のめっき膜では約100 MPa~200 MPaの低応力値、中Fe含有率（Fe:20~40 wt%, B:1~2 wt%）では約800 MPaの高応力値、高Fe含有率のインバー組成である（Fe:55~63 wt%, Bはいずれも0.3 wt%以下）めっき膜では約500 MPaの中応力値を示した。熱応力挙動は、低Fe含有率のめっき膜において、加熱による相分離、あるいは相分離前に生じる回復によって、膜が収縮し、300 °Cまでの加熱・冷却後に応力が劇的に増大した。膜中のFe含有率の増大に付随してB含有率の低下が進むに伴い、これらの加熱による収縮はほとんど認められなくなった。さらに、高Fe含有率のインバー組成膜では、CTE値が小さいことから、加熱・冷却時の熱応力変化及び再室温時の応力値が種々の合金比率のFe-Ni-B膜中で最も低い値を示した。これらの成膜応力や熱応力挙動は、膜の合金組成及び微細組織と密接に関連した。

## 1. はじめに

超スマート社会の実現に向けて、電子デバイス用の高密度パッケージングのより高い信頼性が検討されている。現在、電子デバイスの高密度パッケージングにおいては、めっき法による薄膜形成技術が不可欠である。特に、ニッケル（Ni）及びNiを主成分とする金属薄膜は、その電気的特性、化学的特性、及び機械的特性が優れているために、多用されてきた。しかしながら、将来要求されるより高い実装信頼性を得るためには、既存材料に代わる新たな薄膜材料の探索が必要となる<sup>1-3)</sup>。

鉄-ニッケル（Fe-Ni）合金薄膜は、Ni薄膜と比較して、鉛フリーはんだとの優れた濡れ性と低い反応速度（食われ抑制）を示すため、有望視されている<sup>1)</sup>。さらに、「インバー合金」と呼ばれる、鉄含有量が55~70 wt%の高温冶金で製造されたFe-Ni合金は、熱膨張係数（CTE）が半導体に近い、低い値を示す<sup>4)</sup>ため研究者の興味を惹いている<sup>1,5-6)</sup>。

特に、無電解Fe-Ni合金めっきプロセスは、絶縁基板などの非導電性材料上に金属化された膜を形成することを可能にするため、現在関心が持たれている。

しかし、無電解めっき法でFe-Ni合金薄膜を作製する場合、FeとNiイオンの還元電位差、あるいはFe<sup>2+</sup>の酸化のしやすさから、目的のFe/Ni合金比率の膜を得ることは容易ではない<sup>1)</sup>。そのため、高密度半導体実装への適合性にかかわる無電解めっきで作製したFe-Ni合金膜の熱膨張特性は十分に研究されていない。

我々はこれまでに、FeとNiイオンの還元電位差を低減し、無電解めっき法を用いてインバー組成のFe-Ni-B合金薄膜を作製し、Ni-B合金膜と比較して、これらの熱応力挙動を評価した<sup>7-8)</sup>。300 °C加熱におけるSi基板上の無電解Ni-Bめっき膜とインバーめっき膜の熱応力を評価した結果、無電解インバーめっき膜においては、Niを主成分とするめっき膜に比べ熱応力が軽減できることを示した<sup>8)</sup>。めっき膜の熱応力挙動は、膜のCTEと加熱による結晶構造の変化に関連していることが示された。

さらに、これまでの検討結果<sup>7-8)</sup>から、無電解インバーめっき膜をデバイスに適応する場合には、加熱時の熱応力挙動に加えて、初期の成膜時の応力もデバイスの信頼性を決定する因子になることが示唆された。

しかしながら、無電解Fe-Ni-B合金めっき膜の成膜応力とその加熱による変化、すなわち熱応力について、体系的な検討はこれまで行われていない。

本研究では、無電解めっき法で作製されたFe-Ni-B合金薄膜の成膜時の応力や熱応力挙動をより詳細に調査するため、前報<sup>8)</sup>に加えて、Fe含有量が0~63 wt%までの幅広い無電解Fe-Ni-B合金膜を作製し、これらの応力発生、熱応力を結晶構造や粒径と関連付けて検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 無電解Fe-Ni-B合金めっき膜の作製

無電解Fe-Ni-B合金めっき皮膜を作製するために、表

表1 めっき浴組成及びめっき条件<sup>8)</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
くえん酸カリウム	0.1 mol/L
ピロリン酸カリウム	0.005 mol/L
浴温度	70℃
pH	10.0

1に示しためっき浴とめっき条件を用いた<sup>8)</sup>。使用した試薬は、富士フィルム和光純薬製のケミカルグレード品とナカライテスク製である。基板には、直径4inchSi、厚さ525 μmのウェハに、Cr次いでNiスパッタを約10 nmずつ施したものをを用いた。Zhouら<sup>1)</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析出を促した。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℃、pHは10.0とし、めっき時間はめっき厚さが500 nmとなるよう調整した。

## 2.2 Fe-Ni-B合金めっき膜の物性評価

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。これらの標準試料には、高純度化学製溶製Fe-Ni合金を用いた。表面形態の観察には走査型電子顕微鏡（以下、FE-SEM、日本電子製 JSM-6700F）を用いた。めっき皮膜の粒径は、観察される平均粒径から算出した。

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。試料の曲率Rを30℃～300℃まで、昇温速度1℃/min、N<sub>2</sub>雰囲気（500 mL/min）において測定した。

得られた曲率Rをストーニーの式（1）<sup>9)</sup>を用いて膜の応力値σとして算出した。

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

ここで、σは無電解めっき膜及び中間層であるスパッタ膜の合計の応力、E<sub>s</sub>は基板のヤング率、t<sub>s</sub>は基板Siの厚さ、t<sub>F</sub>は無電解めっき膜及び中間層であるスパッタ膜の合計の厚さ、ν<sub>s</sub>は基板のポアソン比、Rは曲率である。E<sub>s</sub>/(1-ν<sub>s</sub>)は基板の二軸弾性係数である。基板Si

の二軸弾性係数は180.5 GPa<sup>10)</sup>を用いた。

また、求められた応力より、中間層のNi及びCrスパッタ膜の応力σ<sub>int</sub>については以下の（2）式<sup>11)</sup>より差し引き、以下の式（3）より無電解Ni-B及び無電解Fe-Ni-B合金めっき膜のCTE α<sub>FeNi</sub>を算出した。

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

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

ここで、σ<sub>film</sub>は無電解Ni-B及びFe-Ni-B合金めっき膜の応力、σ<sub>total</sub>はめっき膜及びスパッタ膜の応力（前述（1）式のσと同義）、σ<sub>int</sub>は中間層であるNi及びCrスパッタ層の応力、t<sub>int</sub>は中間層であるNi及びCrの厚さ、t<sub>film</sub>は無電解Ni-B及びFe-Ni-B合金めっき膜の厚さ、α<sub>film</sub>は無電解Ni-B及びFe-Ni-B合金めっき膜の線膨張係数、α<sub>s</sub>は基板Siの線膨張係数（3.2 ppm/K<sup>12)</sup>）、ν<sub>film</sub>は無電解Ni-B及びFe-Ni-B合金めっき皮膜のポアソン比、E<sub>film</sub>は無電解Ni-B及びFe-Ni-B合金めっき膜のヤング率である。いずれのν<sub>film</sub>も0.3とし、E<sub>film</sub>は超微小押し込み硬さ試験機（ENT-2100, Elionix Inc.）で測定した値を用いた。

## 3. 結果

### 3.1 無電解Fe-Ni-B合金めっき膜の形成時及び加熱時の応力

めっき浴中のFe<sup>2+</sup>/(Fe<sup>2+</sup>+Ni<sup>2+</sup>)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Fe含有率0 wt%～63 wt%のFe-Ni-B合金めっき膜が得られた。Bは還元剤のジメチルアミンボランからの共析である。Fe含有率の増大に伴い、Bの含有率は減少した。

無電解Fe-Ni-B合金めっき膜の30℃から300℃まで

表2 Fe<sup>2+</sup>/(Fe<sup>2+</sup>+Ni<sup>2+</sup>)比と応力測定に用いた無電解めっき膜の合金組成

Fe <sup>2+</sup> /(Fe <sup>2+</sup> +Ni <sup>2+</sup> )比	Fe含有率/wt%	Ni含有率/wt%	B含有率/wt%
0	0	95	5
0.05	11	85	4
0.1	19	79	2
0.2	37	62	1
0.3	55	45	< 0.3
0.4	63	37	< 0.3

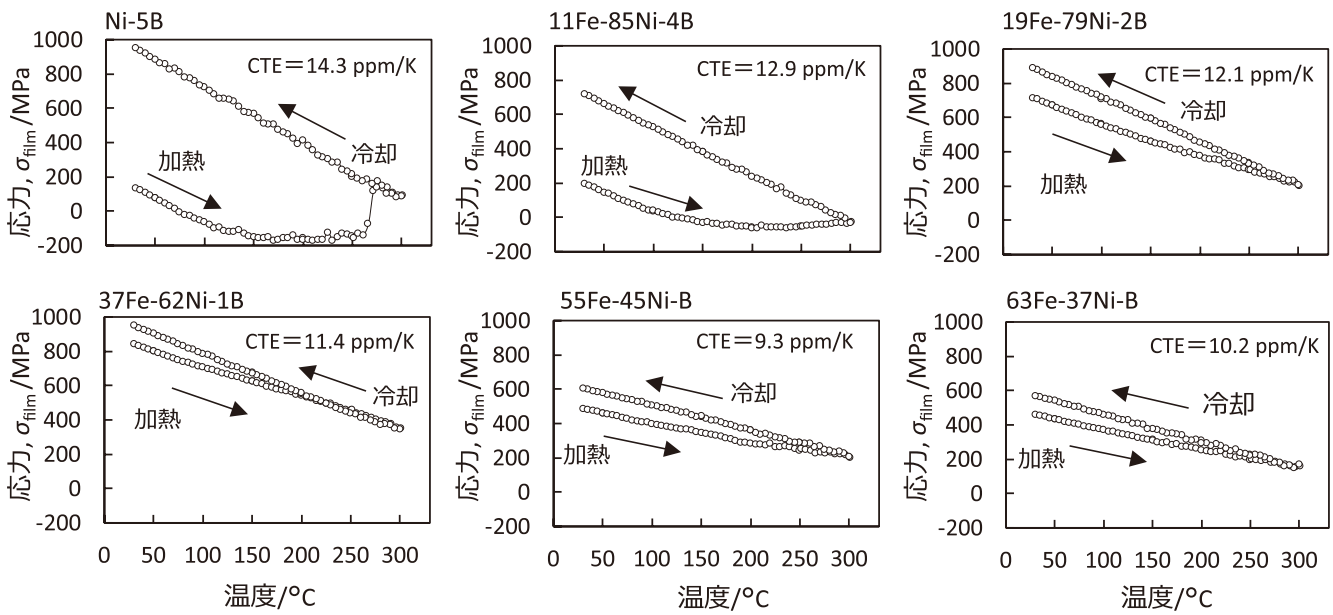


図1 無電解Ni-B合金及びFe-Ni-B合金めっき膜の熱応力変化

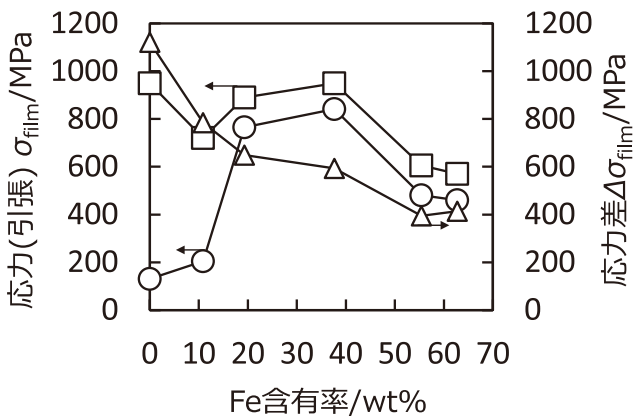


図2 めっきしたまま (○), 300°C加熱後の再室温 (30°C) (□) における膜の応力  $\sigma_{\text{film}}$ , 及び加熱・冷却中の最大応力値及び最小応力値の差  $\Delta\sigma_{\text{film}}$  に及ぼす Fe 含有率の影響

の  $\sigma_{\text{film}}$  を測定し、これらの結果から膜の熱膨張挙動を調べた。

図1に、30°Cから300°Cに加熱し、300°Cから30°Cに冷却した間に得られた無電解Fe-Ni-B合金めっき膜の  $\sigma_{\text{film}}$  を示す。併せて300°Cから室温 (30°C) への冷却間のCTE値を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には、図1より算出した、めっきしたまま、300°C加熱後の再室温 (30°C) における膜の応力  $\sigma_{\text{film}}$ , 及び加熱・冷却中の最大応力値及び最小応力値の差  $\Delta\sigma_{\text{film}}$  を示す。

図2より、成膜応力は、Fe含有率に応じて、3つの

領域に分類できることが分かる。低Fe含有率領域であるFe含有率0 wt%~10 wt%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20 wt%~40 wt%の場合、 $\sigma_{\text{film}}$  は約800 MPaまで著しく増加し、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55 wt%~63 wt%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。

図1に示すように、Feを含まないNi-5 wt%B合金めっき膜の  $\sigma_{\text{film}}$  は、260°Cから270°Cまで間に-200 MPaから200 MPaまで著しく増加した。これはNi-5 wt%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と大きいため、再び室温に戻る際に  $\sigma_{\text{film}}$  は1000 MPaにまで増大した。図2に示すように、加熱・冷却中の熱応力変化の差  $\Delta\sigma_{\text{film}}$  も、膜収縮及び高CTE値に起因して、Ni-B合金膜が最も大きな値1200 MPaを示した。

無電解Fe-85 wt%Ni-4 wt%B合金めっき膜の200°Cから300°Cまでの  $\sigma_{\text{film}}$  は、-65 MPaの一定値を示し、温度変化による熱応力の変化は見られなかった。すなわち、Ni-5 wt%B膜のような急激な収縮は認められないが、膜の格子振動による熱膨張を打ち消す程度の収縮が生じていることが示唆される。この収縮も非可逆的であり、またNi-5 wt%B膜と同様に高いCTE値を示

すことから、再び室温に戻る際に  $\sigma_{\text{film}}$  は約800 MPaにまで増大した。

対照的に、Fe含有率が約20 wt%を超える中Fe含有率及び高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に冷却すると、ほぼ直線的に減少及び増加し、それぞれ膜の格子振動による熱膨張・収縮に由来するCTE値に依存した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・冷却時に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・冷却時も安定した比較的低い  $\sigma_{\text{film}}$  を示すことが判明した。

Fe含有率63 wt%以外のFe-Ni-B合金めっき膜は、同じFe/Ni合金比率を有する溶製Fe-Ni合金のCTE<sup>13)</sup> とほぼ同じであった。Fe含有量が63 wt%のFe-Ni-B合金のCTEは約10 ppm/Kであり、同Fe/Ni比の溶製合金より大きなCTEを示し、電気インバー合金めっき皮膜と同等の値であった<sup>14-15)</sup>。この要因については、後に示す準安定相であるbcc相を膜の結晶構造として含むためであるが、詳細は前報<sup>8)</sup> に述べたため、そちらを参照された。いずれのCTE値もBの影響は認められなかった。

以上の結果から、無電解Fe-Ni-B合金めっき膜は、成膜応力、加熱による非可逆的な膜収縮、CTE値に依存する熱応力挙動を示すことが判明した。特に、インバー組成の膜は、加熱・冷却時の熱応力変化が少なく、その絶対値も小さいことから、耐熱性メタライズ膜として有用であることが示唆された。

### 3.2 無電解Fe-Ni-Bめっき膜の結晶構造及び表面形態

得られた無電解Fe-Ni-B合金めっき膜の成膜応力、及び熱応力に及ぼす合金組成及び加熱・冷却の影響を調べるために、膜の結晶構造及び表面形態を評価した。

図3に、めっきしたまま及び300 °Cまでの応力測定後のFe含有量が0 wt%から63 wt%の無電解めっきFe-Ni-B合金薄膜のXRDパターンを示す。図4には同様にめっきしたまま及び300 °Cまでの応力測定後の表面形態を示す。

低Fe含有率領域のNi-5 wt% B及びFe-85 wt% Ni-4 wt% Bの無電解めっき膜の約44°のXRDピークは、ブロードな回折パターンを示した。文献<sup>16-17)</sup> によれば、B含有量が4 wt%以下の無電解Ni-B合金膜は超微細結

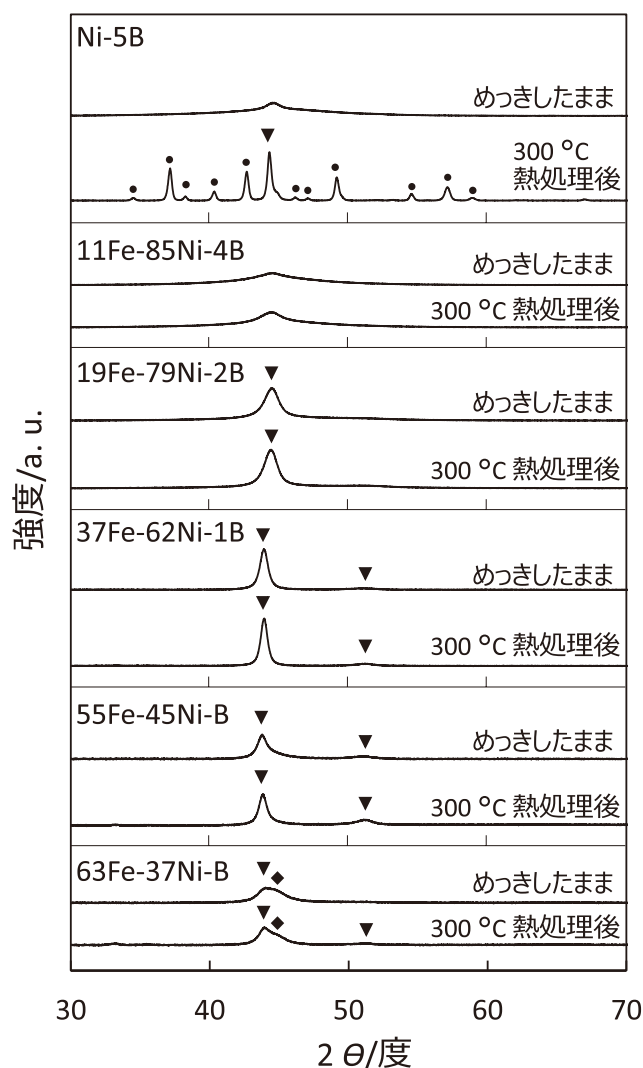


図3 種々Fe含有率の無電解Fe-Ni-B合金めっき膜のX線回折パターン

晶を示し、B含有量が4 wt%を超えると非晶質となる。得られたNi-5 wt% B膜は、先の研究<sup>16-17)</sup> と図3に示すXRDパターンから非晶質であると推定された。Fe含有率が20 wt%から55 wt%までのFe-Ni-B合金めっき膜の回折パターンには、熱平衡相である面心立方(fcc)相<sup>13)</sup> に由来する明確な回折ピーク観察された。Fe含有率の増大に伴って、半値幅は減少し、より高い結晶化度の膜が得られた。Fe含有量63 wt%のFe-Ni-B合金めっき膜では、fcc (111)面のピークとともに44°付近の高角側に体心立方bcc (110)面のピークが検出された。溶製Fe-36 wt% Ni合金で観察されたfcc単相<sup>13)</sup> とは異なるbccとfccの混合相であった。インバー組成において、電気めっき法や無電解めっき法で作製されたFe-Ni合金めっき膜は、インバー組成領域において、しばしば水素発生



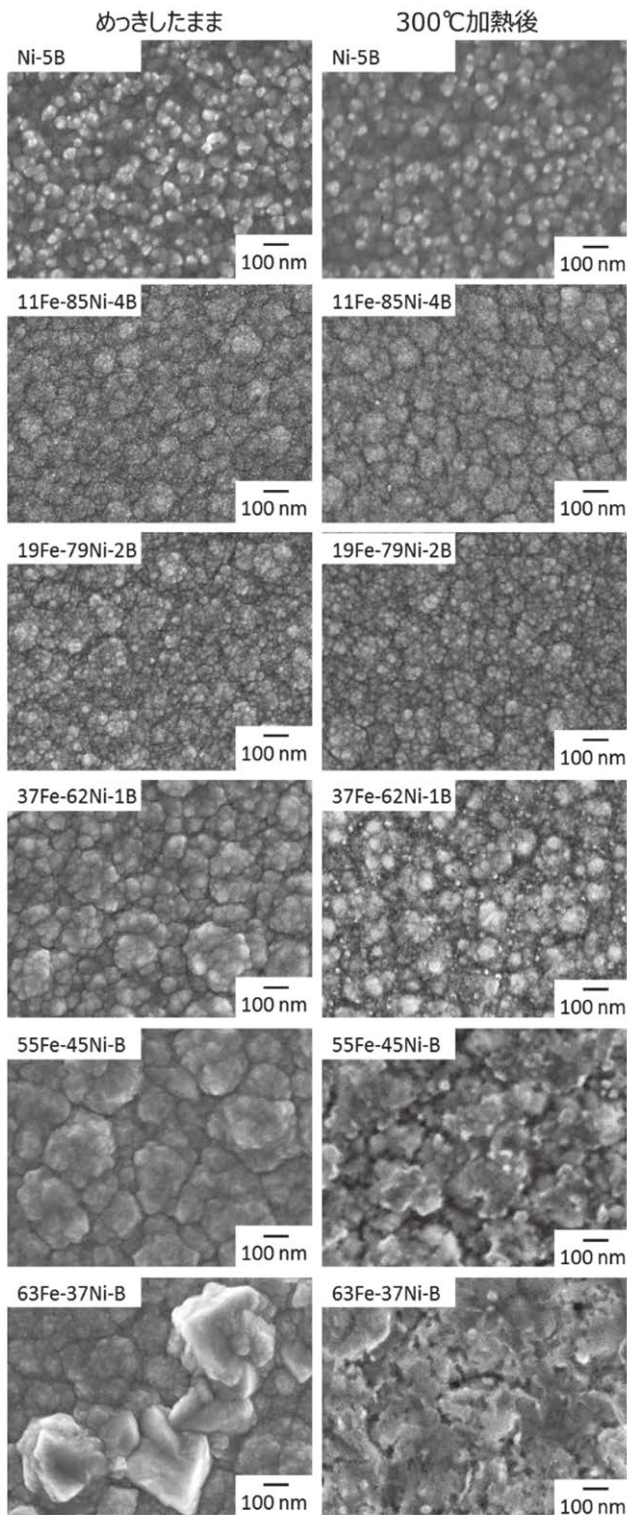


図4 種々Fe含有率の無電解Fe-Ni-B合金めっき膜の表面形態

や水素化物発生に伴う準安定相であるbcc相が出現し、fcc相との2相混相であることが報告されている<sup>1,15,18)</sup>。したがって、本研究で得られた膜も同様に混相が観察されたと考えられる。

図4からは、めっきしたままの膜は、Fe含有率が增大するに伴って、表面形態から推察される粒径は増大することが示された。

300 °Cに加熱によって、無電解Ni-5 wt% B合金めっき膜のXRDパターンに明確なピークが現れ、それらはNiとNi<sub>3</sub>Bに帰属された。約44°でのfcc (111) ピークの半値幅は、めっきしたままの膜の約7°から、300 °Cに加熱した後、約0.2°まで減少した。

Feを含有したいずれのFe-Ni-B膜においても、300 °Cに加熱した後、結晶相ピークの半値幅のわずかな減少及び約43°でのfcc相のピーク高さの増加が観察されたのみであり、相分離や相変態、再結晶を伴う急激な半値幅の減少は認められなかった。

図4の表面形態観察からは、300 °Cに加熱した後の膜表面のわずかな酸化が観察されたが、めっきしたままの表面形態と非常に類似し、クラックや著しい結晶粒の増大は観察されなかった。

#### 4. 考察

無電解及び電気めっき膜の膜形成によって発生する応力は、組成に依存した微細組織に関連することがこれまで多く報告されている。

今回のようなNiに対し、原子半径の大きく異なるB及びリン(P)の含有量が多く、非晶質膜が得られた場合には、析出時に粒界が認められず、原子の再配列が生じないため、引張応力または圧縮応力の値が減少することが知られている<sup>19)</sup>。例えば、Linら<sup>20)</sup>は、電気Ni-P合金めっき膜において、非晶質相が得られるP含有率(約7 wt%)では、ほとんど0 MPaに近い応力であるが、約2 wt%のP含有率では、得られる膜は極微細結晶であり、極めて高い約600 MPaの応力を示し、純Ni膜では粒径の増大とともに、約150 MPaにまで再び減少することを報告している。

したがって、本研究では、図3及び4で観察されたように、低Fe領域のめっきしたままのFe-Ni-B合金膜は、B含有率が高く、ほとんど準安定相のアモルファス状態であるため、低い成膜応力を示したと考えられる。

他方、Vicenzo<sup>21)</sup>は、結晶性の電気Fe-Ni合金めっき膜では、Niと原子半径の近いFeの含有率が高いほど、粒径が微細化し、欠陥密度が高くなり、その結果、膜形成時の応力が大きくなると報告している。

本研究では、中Fe含有率領域のFe含有率19 wt%及び37 wt%の無電解めっきFe-Ni-B合金膜は、結晶性で

はあるものの、高Fe含有率膜に比べ、多くのBを含むため、非常に微細な結晶を有する膜であった。そのため、膜中の欠陥が増大し、高Fe含有率領域の膜に比べ、高い引張応力値を示したと考えられる。さらに、高Fe含有率領域のFe含有量が55 wt%及び63 wt%のインバー組成のFe-Ni-B合金めっき膜は、B含有率が極めて微量であるため、結晶性が高く、結晶粒径が大きいため、応力が再び低下したと考えられる。しかし、Vicenzo<sup>21)</sup>の報告のように、高Fe含有率膜のため、Linら<sup>20)</sup>が報告した純Ni膜ほど成膜応力は低下しなかった。

これらの膜を加熱すると、Ni-B膜は、前報<sup>8)</sup>でも述べたように、準安定相であるアモルファスNi-B膜がNiとNi<sub>3</sub>Bへと相分離を生じたため、260℃から270℃において収縮が生じたと考えられる。Fe-85 wt%Ni-4 wt%B合金膜についても、Songら<sup>22)</sup>が無電解Ni-P合金めっき膜で報告しているように、相分離前の回復が生じている可能性によって、膜収縮が生じたと示唆される。一方、中Fe含有率及び高Fe含有率の膜は、めっきしたままと加熱後も、結晶構造や粒径などに変化が認められないため、加熱・冷却時に可逆的な熱応力挙動を示したと考えられる。

以上の結果から、低Fe含有率の膜では、準安定相であるアモルファス相を有するため、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℃加熱後から30℃冷却までのCTE値は、その合金比率の典型的な約14 ppm/Kと大きな値を示した。これらの要因によって、加熱・冷却中も応力変化が大きく、再び室温状態に戻る際には、著しく高い引張応力値を示した。

中Fe含有率の膜では、低いB含有率に影響され、微細な粒を有するため、成膜応力は最も高く、成膜時に熱平衡相であるfcc相が得られるため、加熱・冷却時の変化は可逆的であった。したがって、熱応力挙動は、成膜応力値が支配的となる高応力下で変化した。

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、他のFe含有率の膜に比べ、粒径は大きく、それにより成膜応力は中程度を示した。Fe含有率63 wt%の膜は、準安定相のbcc相を含むが、300℃までの加熱によるfcc熱平衡相への相変態は観察されないため、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、加熱・冷却中そして再室温時においても熱応力変化は小さく、成

膜応力付近の約500 MPaの応力を常に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、膜中の還元剤由来のB含有率に依存した成膜時の粒径及び微細構造が支配的な要因となる成膜応力値、加熱による熱平衡相への変化の有無、及びFe/Ni合金比率及び微細構造に決定づけられるCTE値に起因して変化することが示唆された。

今回得られた無電解Fe-Ni-B合金めっき膜は、Fe及びBの合金化によって非常に微細な粒から成るため、その程度を観察するため、今後は、透過型電子顕微鏡を活用し、より詳細な評価を行う予定である。

## 5. 結 論

無電解めっき法を用いて種々の合金比率のFe-Ni-B合金薄膜を作製し、その熱応力挙動や結晶構造及び表面形態を評価した結果、以下のことが判明した。

- ・成膜応力は、Feを含まない膜からインバー組成領域の間において、3つの領域に分けることができ、低Fe含有率では低応力値、中Fe含有率では高応力値、高Fe含有率では中応力値を示した。
- ・無電解Fe-Ni-B合金めっき膜の熱応力挙動は、Fe含有率の増大に伴うB含有率の低下が進むに従い、加熱による収縮はほとんど認められなかった。
- ・熱応力挙動は、CTE値、合金比率に由来する微細組織とその加熱による変化に依存することが示唆された。

無電解インバーFe-Ni-B合金めっき膜は、成膜応力が中程度ではあるものの、半導体チップあるいは基板とのCTEマッチングにより、加熱・冷却時の熱応力変化及び再室温時の応力値が種々の合金比率のFe-Ni-B膜中で最も低いことから、デバイスの熱応力の低減効果について期待できる。

## 謝 辞

本研究で使用した、薄膜ストレス測定装置 FLX2320-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)を使用させて頂きました。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) H. Zhou, J. Guo, and J. Shang, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, D233 (2013).
- 2) X. Hu, S. Xu, Y. Yang, Z. Chen, and Y. C. Chan, *Mater. sci. eng. A*, **600**, 67, (2014).
- 3) H. Zhou, J. Guo, J. Shang, and X. Song, *J. Alloy. Comp.*, **818**, 152900. (2020).
- 4) C. E. Guillaume, *CRAcad. Sci.*, **125**, 235 (1897).
- 5) L. Y. Gao, C. F. Li, P. Wan, H. Zhang, and Z. Q. Liu, *J. Alloy. Compd.*, **739**, 632, (2018).
- 6) Y. W. Yen, Y. P. Hsieh, C. C. Jao, C. W. Chiu, and Y. S. Li, *J. Electron. Mater.* **43**, 187, (2014).
- 7) T. Yamamoto, T. Nagayama, and T. Nakamura, *J. Electrochem. Soc.* **166**, D3238 (2019).
- 8) 山本貴代, 永山富男, 紺野祥岐, 中村俊博, 京都市産業技術研究所研究報告No. 7, 12, (2019).
- 9) G. Stoney, *Proc. R. Soc. London A*, 82172 (1909).
- 10) W. A. Brantley, *J. Appl. Phys.*, 44534 (1973).
- 11) L. B. Freund, and S. Suresh, *Thin Film Materials Stress, Defect Formation and Surface Evolution*, p. 137, Cambridge University Press (2004).
- 12) P. J. Burkhardt, and R. F. Marvel, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 864 (1969).
- 13) H. Masumoto, *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, **20**, 101 (1931).
- 14) T. Nagayama, Y. Mizutani, T. Nakamura and N. Shinohara, *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.*, **57**, 733, (2006) (inJapanese).
- 15) T. Nagayama, T. Yamamoto, and T. Nakamura, *Electrochim. Acta*, **205**, 178 (2016).
- 16) M. Crobu, A. Scorciapino, B. Elsener, and A. Rossi, *Electrochim. Acta*, **53** (8), 3364 (2008).
- 17) T. Watanabe and Y. Tanabe, *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **24** (6), 396 (1983).
- 18) R. Anthony, B. J. Shanahan, F. Waldron, C. Ó. Mathúna, and J. F. Rohan, *Appl. Surf. Sci.*, **357**, 385 (2015).
- 19) G. O. Mallory, *Plat. and Surf. Fin.*, **67**, 86 (1985).
- 20) C. S. Lin, C. Y. Lee, F. J. Chen, and W. C. Li, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, C370 (2005).
- 21) A. Vicenzo, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, D570 (2013).
- 22) J. Y. Song and J. Yu, *Thin Solid Films*, **415**, 167 (2002).