

無電解Fe-Ni-B合金めっき皮膜の成膜応力と微細構造

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シリコン基板上に鉄-ニッケル-ホウ素（以下、Fe-Ni-B）合金薄膜を作製し、成膜時に発生する膜応力（歪）及び加熱・冷却時の熱応力変化について測定することで、それらの挙動について膜の微細構造と関連付けて考察した。Fe含有率0～63 mass%、B含有率<0.3～5 mass%の無電解Fe-Ni-B合金膜が得られ、その成膜時の応力の発生機構は、膜の微細組織、特に粒径と関連付けることで、主として結晶合体説に従うことが示唆された。Fe含有率0～37 mass%、B含有率1～5 mass%の膜については、それらの微細組織（粒径）が主に膜中のB含有率に依存していると考えられた。Ni-5 mass%B合金膜において、300℃までの加熱により生じる熱応力の変化を測定した結果、引張の応力が著しく増大した。さらに、加熱によるNi-5 mass%B合金膜の引張応力の増大、すなわち、加熱による膜の急激な収縮挙動については、めっきしたままのNi-B合金のアモルファスライク相からNi₃B及びNiの結晶相への相分離による膜の充填率の増大に起因するだけでなく、微細組織観察の結果、加熱時の粒成長に伴う格子欠陥の消滅による体積の減少にも関連することが示唆された。一方、Fe含有率約20 mass%以上のFe-Ni-B合金膜は、300℃までの加熱によって、わずかな粒成長が確認されたのみであり、微細構造の変化がほとんど生じていないことから、結晶組織の観点からこれらの合金膜は耐熱性を有することが期待される。

1. 緒言

鉄-ニッケル（Fe-Ni）合金薄膜は、エレクトロニクスデバイス用の高密度パッケージングの実装信頼性向上に寄与するメタライズ膜として注目されている。その理由として、これまでメタライズ膜として広く用いられてきたNi薄膜と比較して、Fe-Ni合金薄膜は、鉛フリーはんだとの優れた濡れ性を示すとともに界面反応層の成長速度が低い特性を示すことが挙げられる¹⁾。さらに、「インバー合金」と呼ばれる、鉄含有量が55～70 mass%の高温冶金プロセスで製造されたFe-Ni合金は、熱膨張係数（以下、CTE (coefficient of thermal expansion)）が半導体チップや無機絶縁基板の値に匹敵する低CTE値を示す²⁾。そのため、これらの合金薄膜はその低CTE特性を効果的に利用した新規なメタライズ膜として有望視されている^{1, 3-4)}。

メタライズ膜の作製プロセスとして、特に無電解めっきプロセスは、絶縁基板などの非導電性材料上に組成制御された合金膜を形成することを可能にするため、種々のエレクトロニクスデバイスの実装技術の一つとして、関心が持たれている。

しかし、無電解めっき法で低CTEのFe-Ni合金薄膜を作製する場合、Fe²⁺とNi²⁺還元電位の差、あるいはFe²⁺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¹⁾。そのため、無電解め

きで作製したFe-Ni合金膜について、特に熱膨張特性と高密度半導体実装への適合性に関する調査は十分行われていない。

我々はこれまでに、Fe²⁺とNi²⁺の還元電位の差を低減し得る錯化剤を用い、無電解めっき法により種々合金組成のFe-Ni-B合金薄膜を作製し、さらに、得られたインバー組成を含む合金薄膜の熱応力挙動について既存メタライズ膜であるNi-B合金膜と比較して評価した⁵⁾。具体的には、300℃までの加熱・冷却におけるSi基板上の無電解Ni-Bめっき膜及び各種Fe含有率のFe-Ni-B合金めっき膜の熱応力を評価した結果、特に、インバー組成のFe-Ni-B合金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。また、これらの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と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から、無電解インバーめっき膜を各種デバイスに適用する場合には、加熱時の熱応力挙動に加えて、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予想されたため、成膜応力についても調査した⁶⁾。

前報⁶⁾において、Ni-B合金めっき膜から、インバー組成領域のFe-Ni-B合金めっき膜までの幅広い組成範囲の膜に関する成膜応力を調査した。それらの膜の成膜応

力の特徴は、3つの組成領域に分類して説明することができた。すなわち、Fe含有率0~10 mass%では約100 MPa~200 MPaの低応力値、Fe含有率20~40 mass%では約800 MPaの高応力値、さらにインバー組成領域であるFe含有率55~63 mass%では約500 MPaの中程度の応力値を示した。これらの各組成域での応力値の特徴は、X線回折及び走査型電子顕微鏡による結晶組織学的評価から、それぞれの膜の微細構造及び粒径と関連していることが示唆された。

一般に、無電解めっき法で得られたNi膜は、めっき浴中の還元剤に由来するPまたはBの膜中への共析により、アモルファスやナノオーダーの超微細構造を呈することが知られている⁷⁻⁸⁾。そのため、これらの微細構造観察においては、透過型電子顕微鏡を用いより詳細な解析に基づく研究がなされている⁷⁻⁸⁾。したがって、既報⁶⁾で注目している無電解Fe-Ni-B膜についてもナノスケールオーダーの微細構造を有するため、TEMを用いた微視的な解析を行い、膜の応力挙動等をより詳細に特徴付ける必要がある。

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及び熱応力挙動をより詳細に調査するため、Fe含有量が0~63 mass%までの幅広い組成範囲の無電解Fe-Ni-B合金膜を作製し、得られた膜についてTEMを用いた微細組織観察を行い、それらの膜の成膜時の応力発生及び300℃まで加熱・冷却後の熱応力変化と微細構造との関連について、前報⁶⁾の結果も踏まえ考察した。

2. 実験方法

2.1 無電解Fe-Ni合金めっき皮膜の作製

無電解Fe-Ni-B合金めっき膜を作製するために、表1に示しためっき浴とめっき条件を用いた³⁾。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4 inch、厚さ525 μmのシリコン(Si)ウェハを用いた。Si上に

表1 めっき浴組成及びめっき条件⁶⁾

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

は、クロム(Cr)スパッタの後、Niスパッタを各膜厚約10 nmとして施している。Zhouら¹⁾の報告を参照して、無電解めっき反応を開始させるために、アルミニウムシートをSi基板に接触させた。全金属イオン濃度を0.05 mol/Lとして、 $Fe^{2+}/(Fe^{2+} + Ni^{2+})$ の比率を0から0.4まで変化させた。浴温度70℃、pH 10.0とし、めっき厚さが500 nmとなるようにめっき時間を調整した。

2.2 Fe-Ni合金めっき浴組成及び電析条件

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。これら膜のキャラクタリゼーションの際の標準試料には、高純度化学製の溶製Fe-Ni合金を用いた。無電解めっき膜の表面形態観察には、フィールドエミッション型走査型電子顕微鏡(以下、FE-SEM, 日本電子製JSM-6700F)を用いた。膜断面の微細組織観察及び構造解析には、フィールドエミッション型透過型電子顕微鏡(以下、FE-TEM, 日本電子製JEM-2100F)を用いた。めっき膜の平均粒径は、観察された粒径から算出した。

めっき膜の成膜応力及び加熱・冷却時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を測定し、得られた曲率Rをストーニーの式⁹⁾(1)を用いて応力値 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 は応力、 E_s は基板のヤング率、 t_s は基板Siの厚さ、 t_F は薄膜の厚さ、 ν_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る。基板Siの二軸弾性係数は180.5 GPa¹⁰⁾を用いた。温度変化に対する応力の挙動については、30℃~300℃の温度範囲で、昇温速度1℃/min、N₂雰囲気(500 mL/min)において評価した。

3. 結果及び考察

3.1 無電解Ni-B及びFe-Ni-B合金めっき膜の成膜時及び加熱時の応力⁶⁾

めっき浴中の $Fe^{2+}/(Fe^{2+} + Ni^{2+})$ 比と得られた無電解めっき膜の合金組成を表2に示す。

表2 Fe²⁺ / (Fe²⁺ + Ni²⁺) 比と応力測定に用いた無電解めっき皮膜の合金組成⁶⁾

Fe ²⁺ / (Fe ²⁺ + Ni ²⁺) 比	Fe 含有率 /mass%	Ni 含有率 /mass%	B 含有率 /mass%
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

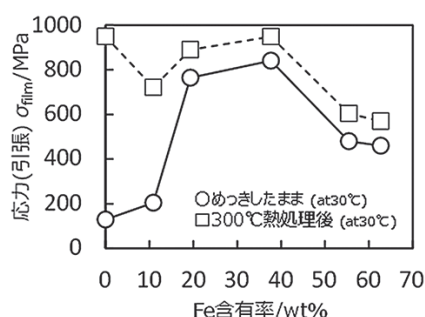


図1 熱応力変化300°Cに加熱する前後の30°Cにおける無電解Ni-B合金及びFe-Ni-B合金めっき膜の応力値⁶⁾

Ni/Cr/Si基板上においてFe含有率0 mass%~63 mass%のFe-Ni-B合金めっき膜が得られた。

無電解Fe-Ni-B合金めっき膜の30°Cから300°Cまでの σ_{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までの加熱前後の膜について30°Cにおける σ_{film} を示す。前報⁶⁾で報告したとおり、成膜時の膜応力は、3つのFe含有率の領域に分けて特徴付けられる。Fe含有率が低域のFe含有率0 mass%~10 mass%における無電解Ni-Fe-B合金膜の σ_{film} は、約100 MPa~200 MPa(引張)の低応力であった。Fe含有率が中域のFe含有率20 mass%~40 mass%の場合、 σ_{film} は約800 MPa(引張)まで著しく増加し、高い応力を示した。高Fe含有率のインバー組成範囲であるFe含有率55 mass%~63 mass%の膜では、 σ_{film} は減少し、約500 MPa(引張)の中程度の応力を示した。

300°C加熱後は、Fe含有率が低い領域の無電解めっき合金膜では、加熱後に引張の応力が著しく増大したことから、加熱による膜の大きな収縮が生じることが判明した。一方、Fe含有量が約20 mass%以上の無電解Fe-Ni-B合金めっき膜では、300°C加熱後にわずかな収縮のみ観察された。

これらの挙動についての考察は、次節以降で詳述する。

3.2 めっきしたままの無電解Ni-B及びFe-Ni-B合金めっき膜の表面形態、断面組織及び結晶構造

得られた無電解Fe-Ni-B合金めっき膜の成膜時の応力に及ぼす合金組成の影響を調べるために、FE-SEMを用いた膜の表面形態、及びFE-TEMを用いた断面微細組織及び結晶構造について評価した。

図2に、無電解Ni-B合金めっき膜及び種々Fe含有率のFe-Ni-B合金めっき膜の表面形態を示す⁶⁾。Fe含有率が低域であるFe含有率約0 mass%~10 mass%の無電解Ni-Fe-B合金膜は、膜表面に約50 nm~100 nmのサイズのドメインが観察されるが、それぞれのドメインを構成し、さらに微細であると推察される1次粒子は観察できなかった。Fe含有率が中域であるFe含有率約20 mass%~40 mass%の場合、膜表面に存在する粒子のサイズは約10 nmから30 nmであった。高Fe含有率のインバー組成範囲であるFe含有率55 mass%~63 mass%の膜では、表面の粒子サイズがより増大し、約40~50 nmの粒子が観察された。Fe含有率が增大するとともに、膜表面に観察される粒子のサイズは増大した。

図3及び4に、めっきしたままの各Fe含有率の断面TEM像及び電子線回折パターンをそれぞれ示す。Ni-5 mass%B合金膜では、不定形の組織が観察され、回折パターンは不明瞭なリングパターンとなり非晶質に近い構造を呈することが判明した。無電解Ni-B合金めっき膜のB含有率と膜組織との関係について調査した先行研究¹⁰⁻¹¹⁾

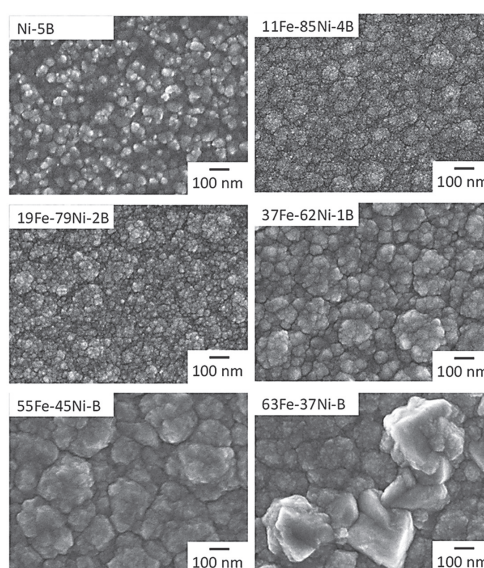


図2 種々Fe含有率のめっきしたままの無電解Fe-Ni-B合金めっき膜の表面形態⁶⁾

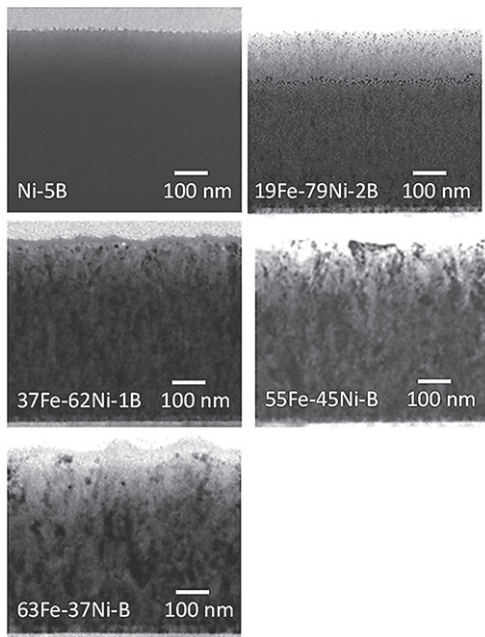


図3 種々Fe含有率のめっきしたままの無電解Fe-Ni-B合金めっき膜の断面TEM像

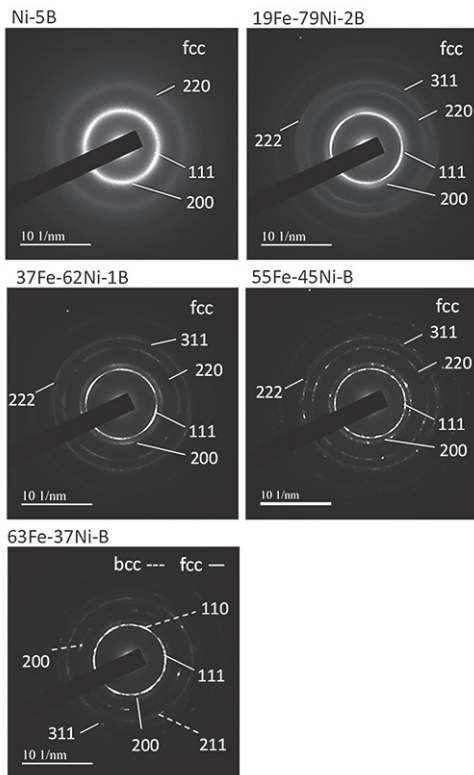


図4 種々Fe含有率のめっきしたままの無電解Fe-Ni-B合金めっき膜の電子線回折パターン

によると、B含有量が4 mass%以下で無電解Ni-B合金めっき膜は超微細結晶を示し、B含有量が4 mass%を超えると非晶質となることが報告されている。今回、得られたNi-5 mass%B膜は、既報¹¹⁻¹²⁾と電子線回折パター

ンの結果(図4)からほぼ非晶質であると推定される。そのため、図2に示したSEMによる表面形態観察結果では、明瞭な1次粒子を観察することが出来なかったと考えられる。

Fe含有率が中域の膜では、表面形態観察結果から得られた粒子サイズにほぼ対応した約10 nm~20 nm幅の繊維状の組織が観察された。回折リングはやや不明瞭であることから、結晶性が低いことが示された。高Fe含有率の膜では、回折リングはシャープとなり、Fe含有率の増大に伴い、結晶性が高くなり、表面形態観察結果と対応した約40 nm~50 nm幅の柱状組織が観察された。その柱状組織内には、Fe含有率55 mass%の膜の場合、約30 nm~50 nmの微細な粒が、Fe含有率63 mass%の膜の場合、約5 nm~20 nmの極微細な粒がそれぞれ確認された。Fe含有率約20 mass%~55 mass%のFe-Ni-B合金膜では、電子線回折パターンにFe-Ni合金のfcc相に由来する回折リングが観察された。一方、Fe含有率63 mass%の膜では、fcc相に加え、bcc相に由来する回折リングも観察された。溶製Fe-Ni合金はインバー組成(Fe含有率64 mass%)においてfcc相であるが²⁾、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、水素発生や水素化物発生に伴う準安定相であるbcc相が出現することで、fcc相との2相混相を呈することが報告されている^{1, 13, 14)}。それらの報告と同様に、本研究で得られた膜についてもfcc相+bcc相の混相組織が観察された。

これまで、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、膜の微細構造及び粒径に依存することが多く報告されている。

無電解Ni-BやNi-P合金めっき膜は、Niに対して原子半径の大きく異なるBまたはリン(P)が多量に含有することで、非晶質の膜が得られる。その場合の成膜過程において、平衡(結晶)に達するための原子の再配列が生じないため、引張応力の発生頻度が低いと解釈されている¹⁵⁾。一方で、めっき浴中の還元剤に由来するBあるいはPの共析量の低い膜は結晶性が高く、さらに核形成された直後の析出金属が、非常に小さな結晶として基板に拘束された状態で結晶の会合が生じるため、引張応力の発生頻度が高いことが知られている。このような応力発生メカニズムについては、結晶合体説¹⁶⁾に基づいて説明でき、本考察を支持する先行研究¹⁷⁻²⁰⁾が報告されている。

例えば、Linら¹⁹⁾は、電気Ni-P合金めっき膜において

は、約7 mass%までPが含有され非晶質相が形成されることで、ほぼ0 MPaの極低応力を示すが、P含有率が約2 mass%まで減じると、得られる膜は極微細結晶となり、約600 MPaの極めて高い応力を示す。さらにP含有率を減少させ、Pを含有しない純Ni膜を成膜すると、粒径が増大し、約150 MPaの再び低い応力値を示すことを報告している。

他方、電気Fe-Ni合金めっきに関しては、Vicenzo²⁰⁾が、スルファミン酸浴からNi-Fe合金めっき膜を作製し、膜の粒径と応力との関係について考察している。膜のX線回折パターンからシェラーの式を用いて求めた結晶子径は、電気Niめっき膜では約100 nmであり、NiをFeで置換して合金化することで、Fe含有率55 mass%までの電気Fe-Ni合金めっき膜では、約10 nmまで連続的に変化することを示した。それらの電気Fe-Ni合金めっき膜は全て結晶性を呈し、Fe含有率が高いほど粒径が微細化することで欠陥密度が高くなり、その組織変化に対応して、連続的に応力が増大することが報告されている。

また、永山ら²¹⁾は、成膜応力については、記述されていないが、サッカリンを含む硫酸/塩化物浴から結晶性のFe-Ni合金電鍍膜を作製し、シェラーの式より、Fe含有率25 mass%の膜の結晶子径は約13 nm、Fe含有率58 mass%の膜の結晶子径は約9 nmと、さらに、顕微鏡 (AFM) 観察よりFe含有率58 mass%の膜の粒径は約10~20 nmであることを報告している。

これらの報告より、今回得られたFe-Ni-B膜が、電気めっきで作製したFe-Ni合金めっき膜の粒径に及ぼすFe含有率の影響²⁰⁻²¹⁾とは異なり、無電解Ni-PあるいはNi-B合金めっきで報告されているように、還元剤由来の軽元素であるBの共析量が膜の微細構造や粒径に及ぼす因子として支配的であると考えられる。

すなわち本研究では、図3及び4で観察されたように、Fe含有率が低域の高B含有率のめっき膜は、めっきしたままではほとんど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。Fe含有率が中域のFe含有率20~40 mass%、B含有率1~2 mass%の無電解Fe-Ni-B合金めっき膜は、非常に微細な結晶を有する結晶性の膜であるため、得られた合金膜の中で最も高い引張応力値を示した。さらに、Bをほとんど含まない(0.3 mass%以下)、高Fe含有率領域のFe含有量が55 mass%のインバー組成のFe-Ni-B合金めっき膜は、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。一方で、63 mass%のインバー組成の

Fe-Ni-B合金めっき膜については、観察される結晶粒は、Fe含有率が中域の膜と同程度に微細ではあるが、応力はFe含有率55 mass%の膜と同程度の値を示した。

この要因については、現在、詳細は不明であり、今後さらに詳細な調査が必要である。また、めっき膜、特にFe-Ni合金めっき膜の膜応力については、以下の報告もあり、それらの先行研究の結果と本研究との関連についても調査が必要であると考えられる。

Fe-Ni合金めっき膜において、本研究結果と同様に準安定なbcc相を形成した膜の内部歪みは非常に大きく、その歪の一部が開放されることで、結果として、膜表面ラフネスを増大させることが知られている²⁰⁾。また、めっき膜中の水素含有量が多い場合、格子内に水素をトラップしており、膜の引張応力を相殺している可能性も指摘されている²²⁻²³⁾。

以上の結果より、無電解めっき法で作製したFe-Ni-B合金めっき膜は、Fe含有率約0~40 mass%の場合、B含有率に依存した微細組織や粒径、及びそれらに対応した応力の挙動を示す。他方、インバー組成領域では、含有するBが極僅かであるため、膜の応力発生要因として、NiとFeとの合金化による組織の微細化の影響が支配的となり、Ni単体膜の成膜応力より高く、中程度の応力値を示したと考えられる。

3.3 300 °C加熱後の無電解Ni-B及びFe-Ni-Bめっき膜の表面形態、断面組織及び結晶構造

図5に、300 °C加熱後の無電解Ni-B合金めっき膜及び種々Fe含有率のFe-Ni-B合金めっき膜の表面形態を示す。前報⁶⁾で示したX線回折パターンからも検出されたように、Fe含有率の高い膜の表面には、酸化膜がわずかに生成しているが、いずれの膜の表面形態についても顕著な変化は認められなかった。

図6及び7に、300°C加熱後の各Fe含有率の断面TEM像及び電子線回折パターンを示す。

Ni-5 mass%B合金膜では、結晶粒の形態が異なる2層から成る断面組織を呈した。素地近傍の層(図6中のNi-5Bには下層と記載)では、FE-SEMを用いた表面形態観察からは認められなかった100 nm~200 nm程度の粒が観察された。また、図7に示した下層の電子線回折パターンからは、回折リングは観察されず、スポットが現れ、TEM像からも示されるように、結晶性の高い状態であることが示された。表面近傍の層(図6中のNi-5Bには上層と記載)は、明確な結晶粒が観察されず、

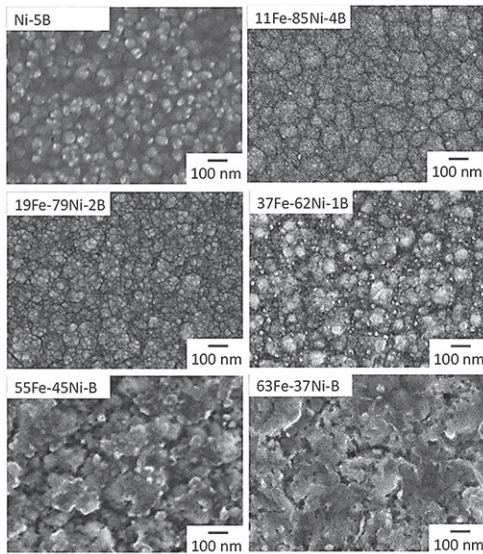


図5 種々Fe含有率の300°C加熱後の無電解Fe-Ni-B合金めっき膜の表面形態

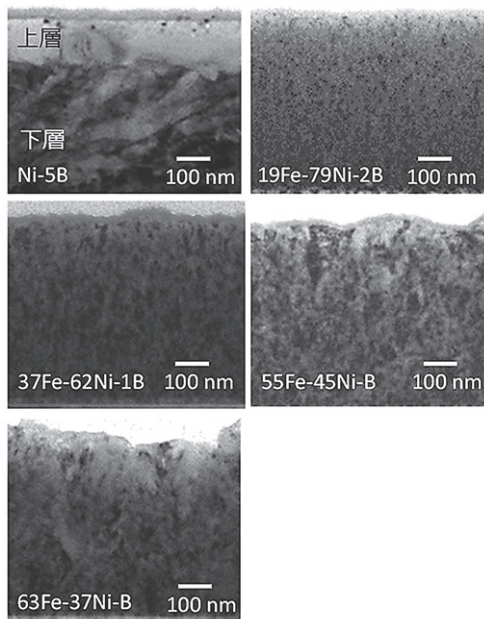


図6 種々Fe含有率の300°C加熱後の無電解Fe-Ni-B合金の断面TEM像

さらに、図7のNi-5Bの挿入図（上層と記載）に示したように、やや不明瞭な回折リングが認められたことから、極微結晶から成ることが示唆された。なお、前報⁶⁾で示した、熱処理後のNi-B膜のX線回折パターンは、Ni-B膜の表層から基板までの平均的な膜構造の情報が得られ、そのX線回折パターン⁶⁾からは、めっきしたままの非晶質に近いNi-B合金が結晶性のNi及びNi₃Bへの相分離していることが推察された。

今回、加熱によって、Ni-B合金膜が上層と下層とで

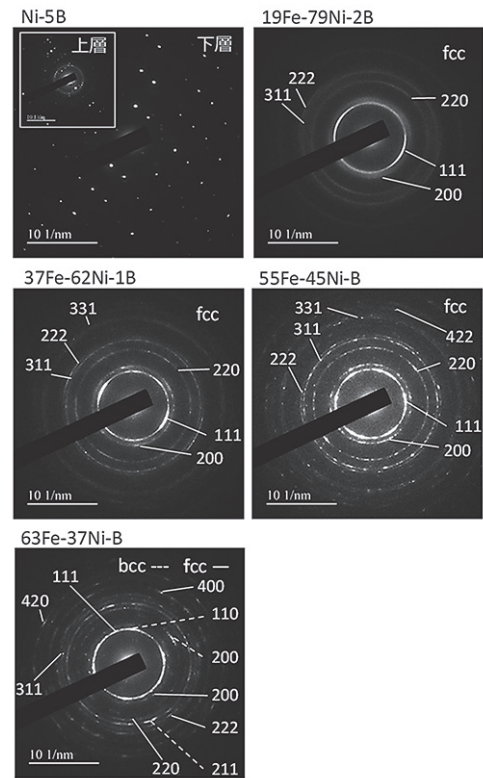


図7 種々Fe含有率の300°C加熱後の無電解Fe-Ni-B合金めっき膜の電子線回折パターン
Ni-5Bの挿入図は図6 Ni-5Bの断面TEM像の上層の電子線回折パターンを示す。

結晶の形態が異なる2層の断面組織を呈した要因については、現在調査中であるが、素地近傍の膜には表層に比べより大きな成膜応力が発生することが考えられ、それら応力分布より粒成長の差異が生じたと推察される。

さらに、STEM-EDX分析では、加熱後のNi-B合金膜の上層と下層のB含有量の差を明確に検出することは困難であったため、グロー放電発光分析法を行った結果、加熱により表層へのBの濃縮が確認された。これらB濃度の差異に起因する微細組織及び加熱挙動の変化も予想されるが、これらの挙動については、今後詳細な検討が必要である。

Fe含有率が中程度から高域の膜では、加熱によりわずかな粒径の増大が観察されたのみであり、電子線回折パターンにおいても、めっきしたままと同様に回折リングが観察されたことから、これらの膜についてはNi-5 mass%B合金膜で観察されたような、顕著な粒成長を含む結晶の変化は認められなかった。

以上の結果から、Feを含有せずB含有率の高いNi-B合金膜は、加熱によってほぼアモルファス状態のNi-B

合金膜は、結晶性のNi及びNi₃Bに相分離し、さらに顕著な粒成長も生じていることが判明した。

一般に、格子欠陥を多く含む微細結晶粒で構成された金属組織が、加熱により格子欠陥の消滅し新しい結晶組織に置き換わり、さらに粒成長する際、比重の上昇²⁴⁾、すなわち体積収縮も生じることが知られている。今回のTEM観察による詳細な微細構造解析により、既報⁶⁾で観察されたような、Ni-B合金が加熱によりアモルファス相から結晶相への相分離が発生するだけでなく、加熱によるその相変態に伴い顕著な粒成長も確認され、その粒成長は膜厚方向に不均一な挙動を呈し、その結果、Ni-B合金膜は2層の断面組織を呈することが確認された。このような膜については、加熱と冷却の熱サイクルに曝され続けることにより、さらなる粒成長が生じ、体積収縮による引張応力が増大する可能性もある。一方、インバー組成を含むFe含有率が中程度以上の膜においては、今回のTEM観察による微視的組織評価、粒成長を含め顕著な微細組織変化は確認されなかった。また、これらの合金膜については、結晶組織の極微細化への寄与が大きいB含有率が少なく、めっきしたままにおいて結晶性が高いことから、加熱後もその状態が維持されていた。したがって、低B含有率で比較的Fe含有率の高い膜は、加熱前後での結晶組織に顕著な変化が現れないことから、優れた耐熱性を示すことが期待される。

4. 結論

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及び熱応力挙動をより詳細に調査するため、Fe含有量が0～63 mass%、B含有率<0.3～5 mass%までの幅広い組成範囲の無電解Fe-Ni-B合金膜を作製し、得られた膜についてTEMを用いた微細組織観察を行い、それらの膜の応力発生及び300℃まで加熱・冷却後の熱応力変化と微細構造との関連について考察した。めっきしたままの膜の微細組織は、成膜応力と同様に、Fe含有量が0～63 mass%までの幅広い組成範囲において、3つの組成領域に分けて特徴付けることができた。Fe含有率が低域ではほぼ非晶質であり、Fe含有率が中域では粒子サイズが約10～20 nmの極微細組織、さらにFe含有率が高域では結晶性の高い約40～50 nmの柱状晶から成る組織を示すことが判明した。

特にこれらの微細組織は、無電解めっきプロセスで必須となる還元剤に由来するBの含有量に強く依存すると考えられる。すなわち、Fe含有率が低域の高B含有率の

めっき膜は、めっきしたままではほとんど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。Fe含有率が中域のFe含有率20～40 mass%、B含有率1～2 mass%の無電解Fe-Ni-B合金めっき膜は、非常に微細な結晶を有する結晶性の膜であるため、得られた合金膜の中で最も高い引張応力値を示した。さらに、Bをほとんど含まない(0.3 mass%以下)、高Fe含有率領域のFe含有量が55 mass%のインバー組成のFe-Ni-B合金めっき膜は、結晶性が高く結晶粒径が大きいいため、応力が再び低下したと考えられる。一方で、63 mass%のインバー組成のFe-Ni-B合金めっき膜については、観察される結晶粒は、Fe含有率が中域の膜と同程度に微細ではあるが、応力はFe含有率55 mass%の膜と同程度の値を示した。

これらの無電解Ni-B及びFe含有率が63 mass%までのFe-Ni-B合金めっき膜の成膜時の応力発生メカニズムは、微細組織(粒径)と関連付けることで、主として結晶合体説に従うことが示唆された。

300℃加熱後の微細組織については、Ni-B合金膜の場合、表面形態観察では観察できなかった顕著な粒成長が膜内部の特に素地近傍において観察された。既報の結果とも併せて、アモルファス状Ni-B合金から結晶相のNi及びNi₃Bへの相分離が生じているとともに、粒成長が生じていることが判明し、これらはNi-B合金膜が加熱による著しい引張応力の増大の要因であることが示唆された。

一方、インバー組成を含むFe含有率が中程度以上の膜においては、今回の組織観察においても、著しい微細組織変化や、粒成長は確認されなかった。したがって、加熱後もめっきしたままの結晶組織の状態がほぼ維持されており、その結果、優れた耐熱性を示すと考えられる。

特に、無電解インバー合金めっき膜は、成膜応力は中程度の応力であり、加熱時にシリコン基板との間に発生する熱応力はFe含有率が中程度の膜に比べ小さく、さらに、加熱後に冷却した際の応力は、成膜時の値とほぼ変化がないことから、インバー合金めっき膜をデバイスのメタライズ膜に適用することで、デバイスの熱応力の低減に効果があると期待できる。

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、電界放出形透過電子顕微鏡JEM-2100Fは平成28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。

本研究成果の一部はJSPS科研費JP12345678の助成を

受けたものです。

本研究のグロー放電発光分析の測定には、金属系チー
ムの丸岡 智樹研究員にご協力いただきました。感謝申
上げます。

参考文献

- 1) H. Zhou et al. : J. Electrochem. Soc., **160**, D233 (2013).
- 2) C. E. Guillaume : CR Acad. Sci., **125**, 235 (1897).
- 3) L. Y. Gao et al. : J. Alloy. Compd., **739**, 632 (2018).
- 4) Y. W. Yen et al. : J. Electron. Mater., **43**, 187 (2014).
- 5) T. Yamamoto et al. : J. Electrochem., Soc. **166**, D3238 (2019).
- 6) 山本貴代 他, : 京都市産業技術研究所研究報告 No.10, 7, (2020).
- 7) V. Vitry et al. : Surf. Coat. Tech., **206**, 3444 (2012).
- 8) K. Masui et al. : J. Surf. Sci. Soc. Jpn., **36**, 50, (1985) (in Japanese).
- 9) G. Stoney : Proc. R. Soc. London A, **82** 172 (1909).
- 10) W.A. Brantley : J. Appl. Phys., **44** 534 (1973).
- 11) M. Crobu et al. : Electrochim. Acta, **53** (8) , 3364 (2008).
- 12) T. Watanabe and Y. Tanabe : Trans. Jpn. Inst. Met., **24** (6), 396 (1983).
- 13) T. Nagayama et al. : Electrochim. Acta, **205**, 178 (2016).
- 14) R. Anthony et al. : Appl. Surf. Sci., **357**, 385 (2015).
- 15) G. O. Mallory : Plat. and Surf. Fin., **67**, 86 (1985).
- 16) R. Weil : Plating, **58** (1), 50 (1971).
- 17) F. Czerwinski : J. Electrochem. Soc., **143** (10), 3327 (1996) .
- 18) D. Y. Park et al. : Electrochim. acta, **51** (12), 2523 (2006) .
- 19) C. S. Lin et al. : J. Electrochem. Soc., **152**, C370 (2005).
- 20) A. Vicenzo : J. Electrochem. Soc., **160**, D570 (2013) .
- 21) T. Nagayama et al. : J. Surf. Sci. Soc. Jpn., **57**, 773 (2006) (in Japanese).
- 22) S. Armanyanov et al. : J. App. Electrochem., **27** (2) , 185, (1997).
- 23) S. Kim et al. : Electrochim. Acta, **252**, 67 (2017).
- 24) 古林英一: “再結晶と材料組織” , p.55 内田老鶴圃 (2000).