

無電解Fe-Ni-B合金めっきの析出及び熱応力に及ぼす グリシン添加の影響

表面処理チーム 山本 貴代、永山 富男

要 約

高温冶金プロセスで製造されたFe-Ni合金において、鉄含有量が55~70 mass%（インバー組成）の合金は、低い熱膨張係数（CTE（coefficient of thermal expansion））を有する。したがって、無電解鉄-ニッケル-ホウ素（以下、Fe-Ni-B）合金めっき膜においても、インバー組成に調整することで、温度変化に対する優れた寸法安定性が期待される。そのため、無電解Fe-Ni-B合金めっき膜は、高密度半導体パッケージング用メタライズ膜として有望視されている。我々はこれまでに、ピロリン酸-くえん酸浴からFe-Ni-B合金薄膜を作製し、その加熱・冷却時の熱応力挙動について調査してきた。ピロリン酸-くえん酸浴では、インバー組成の合金めっき膜が約0.6 $\mu\text{m}/\text{h}$ のめっき速度で得られるが、工業的に使用するにはめっき速度の向上が必要である。そこで、一般に無電解Niめっきの析出を促進させることが知られるグリシンを錯化剤として本浴に添加した。その結果、インバー組成の合金めっき膜の成膜速度は増大し、約1.0 $\mu\text{m}/\text{h}$ まで向上した。さらに、グリシン添加浴から得られためっき膜の熱膨張特性、及び、構造と組織を調べた結果、インバー組成範囲の無電解Fe-Ni-B合金膜は、従来多用されていた無電解Ni-B合金膜よりも低いCTE値を示し、さらに加熱後において構造及び組織に顕著な変化が生じなかったため、温度変化に対する高い寸法安定性を示すことが判明した。一方、無電解Ni-B合金膜は、加熱によって結晶構造変化による著しい収縮が認められた。以上の結果から、無電解インバーFe-Ni-B合金膜が高密度パッケージングの信頼性を高めるための熱安定性の高いメタライズ膜としての利用が期待できる。

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、Fe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である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、多用されている。

無電解めっき法で低CTEのFe-Ni合金薄膜を作製し

ようとする場合、 Fe^{2+} と Ni^{2+} の還元電位に差異があること、及び、 Fe^{2+} の酸化のしやすいことから、目的のFe / Ni合金比率の膜を得ることは容易ではない¹⁾。併せて、無電解めっきで作製したFe-Ni合金膜については、高密度半導体実装への適合性に関する調査として、特に熱膨張特性は十分に評価されていない。

我々はこれまでに、 Fe^{2+} と Ni^{2+} の還元電位の差を低減し得る錯化剤としてクエン酸を、緩衝剤としてピロリン酸を、還元剤にはジメチルアミンボラン（以下、DMAB）を用い、無電解めっき法により種々合金組成のFe-Ni-B合金薄膜を作製した⁵⁾。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⁾。室温から300 $^{\circ}\text{C}$ までの加熱・冷却において、インバー組成のFe-Ni-B合金膜の温度変化に対する寸法安定性はNi-B合金膜より高いことが示された。

しかし、このめっき浴から得られるインバー合金めっき膜の析出速度は0.6 $\mu\text{m}/\text{h}$ であり、高密度半導体パッケージングに必要な約5~10 μm の厚さを得るには、めっき速度が遅いことが実用上の課題である。そこで本

研究では、めっき速度を向上させ、プロセスの改良を試みた。

一般に、めっき浴温度とpH値を高くすることにより、めっき速度が向上することが知られている。しかし、本プロセスにおいて、これらのめっき条件の最適化する際、Fe²⁺の酸化や、可溶性の錯形成を考慮する必要があるため、浴温度やpHを高くすることによるめっき析出速度の向上は困難である。

そこで、本研究では、めっき浴中の錯化剤を新たに選択することにより、めっき析出速度の向上を試みた。用いた錯化剤には、無電解Niめっき浴中でNi²⁺と錯体を形成し、無電解Niの析出速度を向上させることが知られているグリシン⁶⁾を選択した。これまで提案した無電解Fe-Ni-B合金めっき浴に、さらにグリシンを添加することにより、Fe-Ni-B合金膜の析出及び得られた膜の熱応力挙動に及ぼす影響を調べた。

2. 実験方法

2.1 無電解Fe-Ni合金めっき膜の作製

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。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4inch、厚さ525 μmのシリコン(Si)ウェハを用いた。Si上には、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、Fe²⁺/(Fe²⁺+Ni²⁺)の比率を0から0.9まで変化させた。浴温度70 °C、pH10.0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。

表1 めっき浴組成及びめっき条件

硫酸鉄 7 水和物	0-45 mmol/L
硫酸ニッケル 6 水和物	5-50 mmol/L
ジメチルアミンボラン	25 mmol/L
くえん酸カリウム	100 mmol/L
ピロリン酸カリウム	5 mmol/L
グリシン	0 または 10 mmol/L
浴温度	70 °C
pH	10.0

2.2 無電解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⁷⁾(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 - ν_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 GPa⁸⁾を用いた。温度変化に対する応力の挙動については、30 °C~300 °Cの温度範囲で、昇温速度1 °C/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合金めっき膜の析出速度に及ぼすグリシン添加の影響

10 mmol/Lのグリシン無添加及び添加のめっき浴から得られた無電解Fe-Ni-B合金膜のFe及びB含有率とめっき速度を図1に示す。Fe²⁺ / (Fe²⁺ + Ni²⁺)の比率は0から0.9まで変化させた。

グリシン添加有無のめっき浴において、同一Fe²⁺濃度におけるFe-Ni-B合金めっき膜のNi含有率を比較した場合、グリシンの添加により、Fe-Ni-B合金めっき膜のNi含有率は増加した。すなわち、無電解Fe-Ni-B合金めっき浴にグリシンを添加することにより、Niの析出速度が増大することが判明した。

グリシン添加の有無にかかわらず、めっき浴中のFe²⁺濃度が増加するとともに、Fe-Ni-B合金のめっき速度は

低下したが、いずれのFe²⁺濃度においても、10 mmol/Lのグリシンを添加することにより、めっき速度は増大した。グリシン添加浴において、Fe²⁺ / (Fe²⁺ + Ni²⁺) 比を0.8に調整することで、インバー組成のFe-Ni-B合金膜が得られ、その場合のめっき速度は1.0 μm/hであった。グリシン無添加浴のインバー組成膜が得られるめっき速度0.6 μm/hに比べめっき速度は上昇した。

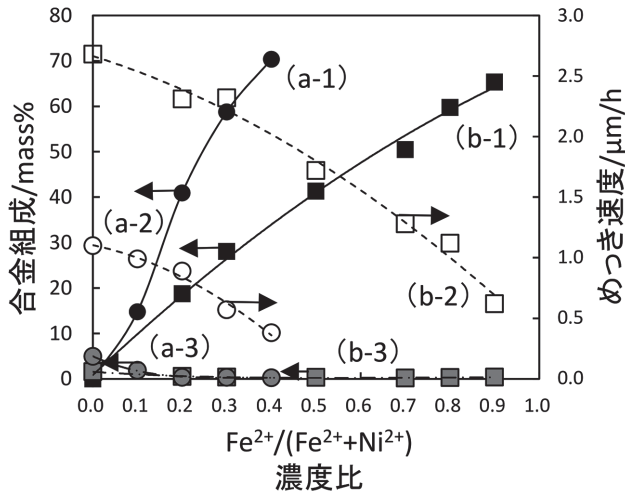


図1 グリシン無添加/添加浴から得られた無電解Fe-Ni-B合金めっき膜の合金組成及びめっき析出速度に及ぼすFe²⁺ / (Fe²⁺+Ni²⁺) 濃度比の影響
 (a-1) グリシン無添加浴から得られた膜のFe含有率⁵⁾
 (a-2) グリシン無添加浴から得られた膜のめっき速度⁵⁾
 (a-3) グリシン無添加浴から得られた膜のB含有率⁵⁾
 (b-1) 10 mmol/L グリシン添加浴から得られた膜のFe含有率
 (b-2) 10 mmol/L グリシン添加浴から得られた膜のめっき速度
 (b-3) 10 mmol/L グリシン添加浴から得られた膜のB含有率

図2にグリシン無添加及び添加した無電解めっき浴から得られた無電解Ni-B及びFe-Ni-B合金膜の表面形態を示す。Ni-B膜の二次粒子径は、グリシン添加の有無にかかわらず、約50 nmを示した。インバー組成のめっき膜の場合、グリシン無添加浴に比べグリシン添加浴から得られた膜の粒径は、約100 nmから約20 nmへと減少し、微細な結晶粒が観察された。また、いずれめっき膜にもクラックは認められなかった。

3.2 めっきしたままの無電解Ni-B及びインバーFe-Ni-B合金めっき膜の熱応力挙動に及ぼすグリシン添加の影響

無電解Fe-Ni-B合金めっき膜の30℃から300℃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3に、30℃から300℃に加熱し、300℃から30℃に

冷却した間に得られた無電解Ni-B及びインバー組成のFe-Ni-B合金めっき膜のσ_{film}を示す。

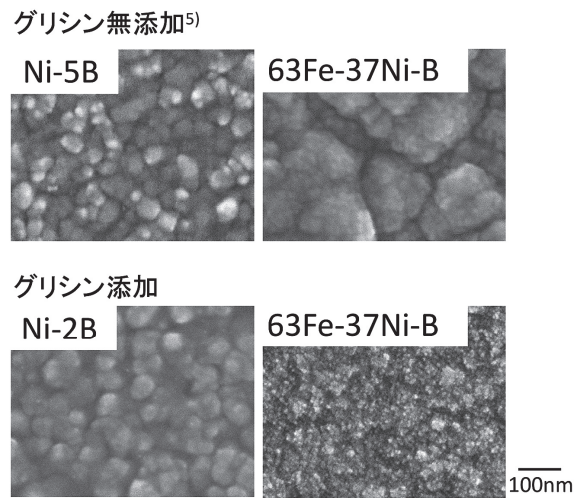


図2 無電解Ni-B及びインバーFe-Ni-B合金めっき膜の表面形態に及ぼすグリシン添加の影響

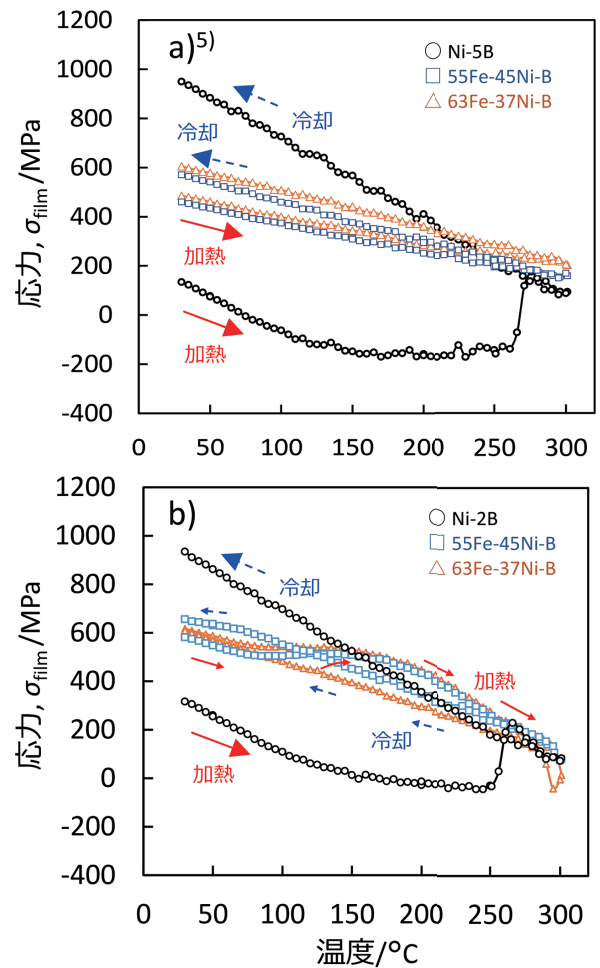


図3 無電解Ni-B及びインバーFe-Ni-B合金めっき膜の熱応力に及ぼすグリシン添加の影響
 a) グリシン無添加⁵⁾, b) 10 mmol/L グリシン添加

いずれも、グリシンを含まないめっき膜と比較して、グリシンを含む浴から得られためっき膜はより高い成膜応力を有していた。

Ni-B膜については、めっき浴へのグリシン添加の有無にかかわらず、約270℃で引張応力の増加、すなわち膜収縮を示した。熱応力曲線の傾きから算出した300℃から室温(30℃)への冷却間のCTE値は約15 ppm/Kであった。一方で、インバー組成のFe-Ni-B合金膜については、グリシン無添加及び添加した膜において、いずれも室温から300℃までの加熱及び冷却中に急激な収縮は示さず、300℃から室温(30℃)への冷却間のCTE値は約11 ppm/Kであった。インバー合金めっき膜の特徴である低CTE特性により、加熱・冷却による成膜応力の変化は小さかった。さらに、グリシン添加剤浴からのめっき膜の熱応力は、約100℃から約200℃の加熱により僅かに増大した。これは、めっき膜の熱膨張を相殺するめっき膜の微細構造の変化(膜の緻密化(密度増加))が生じていることを示唆しており、詳細は後述する。

3.3 無電解インバーFe-Ni-Bめっき膜の結晶構造及び表面形態に及ぼすグリシン添加の影響

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4にめっきしたまま及び300℃熱処理後のめっき膜のX線回折パターンを示す。グリシン無添加及び添加のいずれのめっき浴から得られたアモルファス状のNi-B膜は、300℃熱処理後に結晶性NiとNi₃Bに相分離した。一方、インバー組成のめっき膜の微細構造は、熱処理の前後において大きな変化は認められなかった。

グリシン添加浴からのインバー合金めっき膜は、グリシンを含まない浴からのめっき膜よりもわずかに広い回折パターンを示し、グリシンを添加することにより得られるインバーめっき膜はより微細な微細構造を有することを示唆している。

図5に、熱処理前後のグリシン無添加浴からの無電解Ni-B及びインバーFe-Ni-B合金膜の断面微細構造⁹⁾を示す。

既報⁹⁾で述べたとおり、めっきしたままのNi-5 mass%B合金膜では、不定形の組織が観察されたが、300℃熱処理後では、結晶粒の形態が異なる2層の断面組織を呈した。素地近傍の層では、100 nm~200 nm程度の粒が観察された。この加熱による再結晶は、膜の収縮を引き起こした。

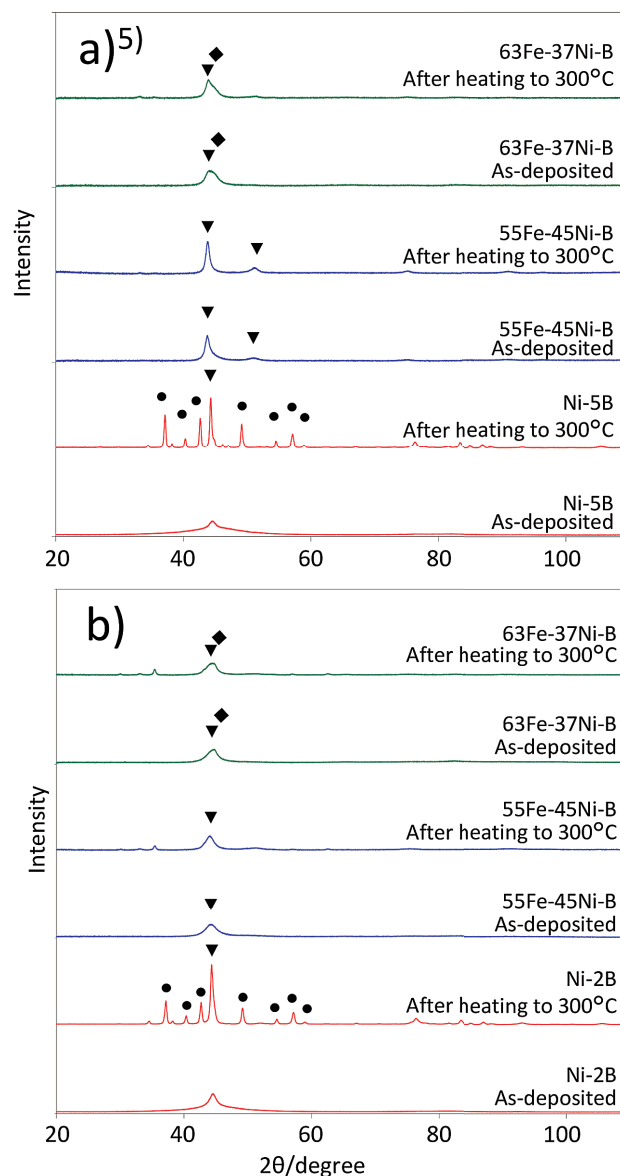


図4 無電解Ni-B及びインバーFe-Ni-B合金めっき膜のX線回折パターンに及ぼすグリシン添加及び加熱の影響
a) グリシン無添加⁵⁾、b) 10 mmol/L グリシン添加
▼ fcc, ◆ bcc, ● Ni₃B

一方、インバーめっき膜の約40~50 nmの粒径から成る微細な柱状微細構造は、めっきしたまま及び熱処理後も維持されていた。

図6に、グリシン添加浴から得られた無電解Ni-B及びインバー合金めっき膜の熱処理前後の断面微細構造を示す。グリシン添加浴からのNi-B合金膜の断面微細構造は、グリシンを含まない浴からの膜組織と同様にアモルファスライクな組織から、熱処理により約20~30 nmへと粒成長していることが観察された。

他方、インバー合金めっき膜は、グリシン無添加浴か

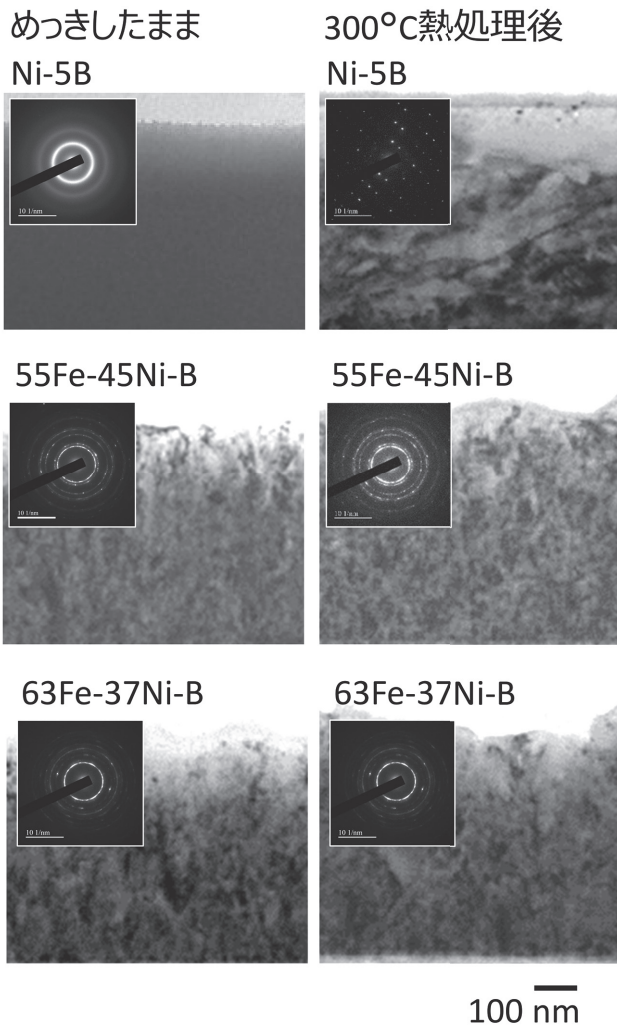


図5 グリシン無添加浴から得られた無電解Ni-B及びインバーFe-Ni-B合金めっき膜の断面微細構造に及ぼす300°C熱処理の影響⁹⁾

らの膜とは異なり、めっきしたままでは柱状構造ではなく、粒径が数nmから成る非常に微細な粒状構造であった。300°C熱処理後もこれらの微細結晶構造は維持されていた。今回のTEM観察では、熱処理による微細構造の顕著な変化は認められなかったが、熱処理によって回復などの微視的な格子欠陥が減少することが想定され¹⁰⁻¹¹⁾、その結果、熱応力変化による加熱により密度の上昇が見られ、応力のわずかな増大が発生したものと推定される。

4. 結論

高密度半導体パッケージングに必要な約5~10 μmの厚さのメタライズ膜を工業的に得ることを目的として、無電解Fe-Ni-B合金めっきプロセスを改良した。本研究では、錯化剤としてグリシンを添加することにより、

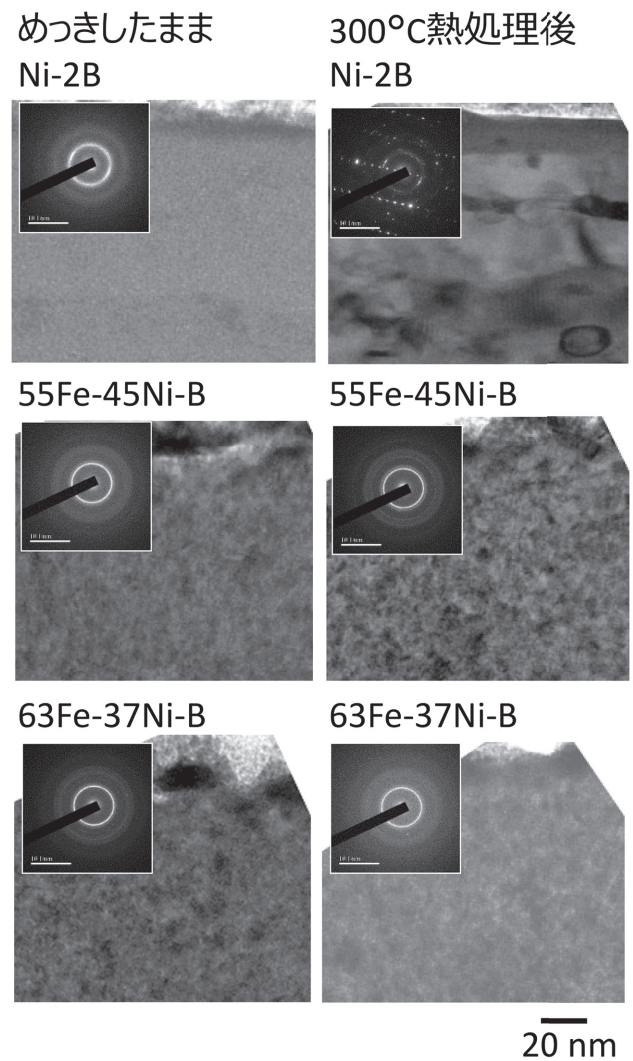


図6 10 mmol/L グリシン添加浴から得られた無電解Ni-B及びインバーFe-Ni-B合金めっき膜の断面微細構造に及ぼす300°C熱処理の影響

めっき速度の制御を試みた。

グリシン添加剤浴を用いた場合、インバー組成(63Fe-37Ni-B)のFe-Ni-B合金膜が1.0 μm/hのめっき速度で得られ、グリシン無添加浴のめっき速度0.6 μm/hに比べ、めっき速度が向上した。

インバー組成範囲の無電解Fe-Ni-B合金膜は、Ni-B合金膜よりも低いCTE値を示し、また加熱による結晶構造及び組織の顕著な変化は認められなかった。したがって、無電解インバーFe-Ni-B合金めっき膜が、高密度実装の信頼性を高めるための耐熱性の高いメタライズ膜としての使用が期待される。

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。

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) N. Feldstein, T. S. Lancsek : J. Electrochem. Soc., 118, 869 (1971).
- 7) G. Stoney : Proc. R. Soc. London A, 82 172 (1909).
- 8) W.A. Brantley : J. Appl. Phys., 44 534 (1973).
- 9) 山本貴代 他, : 京都市産業技術研究所研究報告 No.10, 7, (2020).
- 10) T. Nagayama et al. : Electrochim. Acta, 205, 178 (2016).
- 11) 古林英一 : “再結晶と材料組織”, p.55 内田老鶴圃 (2000).