

パワー半導体デバイスのための無電解 Fe-Ni-B 合金めっき析出に及ぼすグリシンの役割

(原題: Role of Glycine in the Electroless Fe-Ni-B Alloy Process for Power Semiconductor Devices)

加工・製造技術グループ 山本 貴代
知恵産業融合センター 永山 富男

要旨

無電解めっき法で作成した鉄-ニッケル-ホウ素（以下、Fe-Ni-B）合金膜は、特に Fe 含有率 50～70 wt%（インバー組成範囲）において、温度変化に対する高寸法安定性（低熱膨張特性）が期待されるため、高密度半導体実装用のメタライズ膜として有望視されている。これまで我々は、Fe 及び Ni イオンの錯化剤としてクエン酸及びピロリン酸をそれぞれ 100 mmol / L 及び 5 mmol / L 添加したアルカリ性無電解めっき浴から Fe-Ni-B 合金薄膜を作製し、それらの膜の熱応力挙動を評価した。他方、このめっき浴は、インバー組成範囲の合金膜を得る際のめっき速度が約 0.6 $\mu\text{m}/\text{h}$ であり、実用性を踏まえるとめっき速度の向上が求められる。無電解 Fe-Ni-B 合金めっき反応速度の低下は、めっき反応を安定化させる高濃度の Fe^{2+} によって引き起こされる。実用上の高密度半導体実装のメタライズ膜には、約 5～10 μm の膜厚が必要となるため、生産性を考慮するとめっきプロセスの改善が必要である。

一般的に、めっき速度を向上させるために、めっき浴温度及び pH 値を上昇させるが、その結果、 Fe^{2+} の酸化を促進し、安定な可溶性錯体を形成し得なくなるため、これらの操作条件の最適化に限界がある。そこで本研究では、めっき浴中の錯化剤を選択することにより、めっき速度の制御を試みた。汎用の無電解 Ni-P 合金めっきの析出速度を増大させることが知られているグリシンを錯化剤として本浴に添加し無電解 Fe-Ni-B めっき析出反応に及ぼす影響を調査した。

クエン酸-ピロリン酸浴に 10 mmol / L 以上のグリシンを添加すると、グリシン無添加浴と比較し、析出速度が著しく増大するとともに、合金膜中の Fe 含有量が大幅に減少した。グリシンの金属イオン錯体の安定度定数を用いた計算からは、グリシン濃度 10 mmol / L 以上では主に Ni^{2+} に配位しグリシン Ni^{2+} 錯体を形成すると推定される。前述のように、グリシンを配位子とする Ni^{2+} 錯イオンを用いた無電解めっきプロセスは、他の安定な錯イオンを用いためっき反応と比較して、より高い反応速度を示す。このことは、10 mmol / L 以上のグリシンを含むめっき浴中では、還元速度の高いグリシン Ni^{2+} 錯体種が優勢となり、 Ni^{2+} の還元が促進され、結果として Fe-Ni 合金の還元が加速されたと考えられる。

無電解 Fe-Ni-B 合金めっき浴において、錯化剤としてグリシンも使い、その添加量を最適化することで、還元速度の速い金属錯イオンが形成され、めっき速度が向上することが明らかとなった。

キーワード：無電解めっき、インバー合金、高効率析出、熱膨張制御、耐熱実装

（本研究は、JSPS 科研費 JP24K08121 の助成を受けたものである。令和 6 年 10 月 6 日～11 日に開催された国際学会 Pacific Rim Meeting on Electrochemical & Solid-State Science 2024 にて発表を行った。）