

エレクトロニクス実装の信頼性向上を目指したウェット プロセスによる新規 CTE 制御メタライズ膜の創製

Fabrication of CTE controlled metallization films by wet process for improvement of reliability in electronic packaging

(地独) 京都市産業技術研究所 表面処理チーム 次席研究員 山本 貴代
Surface Finishing Technology Lab., Kyoto Municipal Institute of Industrial Technology and Culture
Takayo Yamamoto

要旨

次世代パワー半導体デバイスの実装信頼性の向上を目指して CTE マッチングメタライズ膜として、無電解めっき法を用いて Fe-Ni 合金膜の作製を試みた。Fe 含有率が 0~70 wt% の無電解 Fe-Ni 合金めっき皮膜が得られた。成膜しためっき膜はクラックやボイド等の顕著な欠陥は観察されなかった。めっき皮膜中の Fe 含有率が増大するに伴い、B 含有率は減少し、めっき速度も低下した。これらの皮膜の熱膨張特性を測定した結果、インバー組成領域の Fe 含有率 55 および 64 wt% の無電解 Fe-Ni 合金めっき皮膜は、Ni めっき皮膜に比べ、半分以下の熱応力変化値を示した。その CTE は約 8 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ を示し、 Al_2O_3 基板の CTE(7.4 ppm/ $^{\circ}\text{C}$) と同等であることから、次世代パワー半導体の高信頼性メタライズ膜として有望である。今後、AIN および Si_3N_4 基板にも対応した無電解めっき法によるインバー合金膜作製プロセスの高度化および実用化に向けた検討が求められる。

1. はじめに

近年、エレクトロニクス製品の実装信頼性向上のために、メタライズ膜には非金属母材との CTE (熱膨張係数 Coefficients of Linear Thermal Expansion) マッチング性が要求されている。特に、SiC や GaN 等の次世代省エネパワー半導体デバイスは、その優れた高温動作特性を発揮させるために、モジュール実装後の耐熱疲労特性が要求されている[1]。これら実装品の熱疲労耐性を向上させるためには、セラミックスやガラス等の非金属母材と等しい熱膨張をもつ“CTE マッチングメタライズプロセス”の開発が不可欠である。さらに、これら新規デバイスの実用化のためには、メタライズプロセスの低コスト化についても、喫緊の課題となっている。

従来のメタライズ技術では、セラミックス上に、ダイレクト・ボンディング法や高融点金属法(Mo-Mn 法)等の溶融金属を用いた被覆法により金属膜が形成されている。しかし、これらの従来の手法で得られるメタライズ膜は、成膜プロセスにおいて、真空または水素雰囲気下で 1000 °C 以上の高温熱処理が必要である。室温までの冷却時に、金属とセラミックスの CTE 差によって接合界面に応力が発生するため、クラッ

クの発生や接合強度の低下が課題となっている。そのため、プロセスの低温化が強く要望されている。

また、スパッタやイオンプレーティング法等のドライ成膜法によりセラミックスや半導体表面を金属化することも可能である。ドライ成膜プロセスでは、メタライズ金属は銅などの CTE の大きな材料に限定されることから、母材とメタライズ膜との間に CTE ミスマッチが生じる。また、メタライズ処理が可能な母材の形状にも制限がある。さらに、これらのプロセスは、高価な設備が必要であり、一括処理可能な部材サイズも制限されることから、低コスト化に限界がある。

そこで我々は、無電解めっき法による CTE 制御鉄ニッケル(以下、Fe-Ni) 合金薄膜の形成プロセスを、セラミックスや半導体の非金属材料上にそれら材料と CTE マッチングしたメタライズ膜の成膜を行う新規なプロセスとして着目した。

一般的な溶解鋳造法で作製された Fe-Ni 合金は、Fe 含有率が 55~70wt% の範囲において、Ni 単体より低い CTE を示し、インバー合金と称せられている[2]。現在、この合金は精密機械部品

を中心幅広く用いられている。

一方、無電解めっき法による Fe-Ni 合金皮膜の作製については、優れた磁気特性を示すパマロイ組成 (Fe-78wt%Ni 合金) の Ni リッチな Ni-Fe 合金が着目され、これまでほとんどそれらの合金膜の検討がなされてきた。一方、Fe リッチの無電解 Fe-Ni 合金めっき皮膜は、セラミックス基板との CTE マッチングが期待されるにもかかわらず、その熱膨張特性については報告例が見当たらない。本研究では、種々 Fe 含有率を変化させた無電解 Fe-Ni 合金めっき皮膜を作製し、得られた皮膜の熱膨張特性について調査し、結晶構造と関連付けて検討した。

また、非導電性基材であり、パワーデバイス基板の絶縁材として用いられている Al_2O_3 上への無電解 Fe-Ni 合金めっき皮膜の作製も試みた。

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 合金膜を作製するため、表 1 に示すめっき浴およびめっき条件を考案した。Fe リッチな皮膜を析出させるためには、溶液中に高い Fe^{2+} 濃度が必要である。しかし、 Fe^{2+} の酸化により Fe^{3+} が多量に生成し、 Fe(OH)_3 が沈殿することが懸念される。そこで、クエン酸よりも錯生成定数の高いピロリン酸を Fe^{3+} のマスク剤として少量添加した。還元剤は、Ni 上での自己酸化反応が速く、還元剤由来の膜中への不純物共析量が少ないジメチルアミンボラン(DMAB)を用いた。予備検討の結果、Fe リッチ膜上での DMAB の酸化反応が低下し、めっき速度が減少した。そこで、めっき速度を促進する目的で接触めっき法を用い、陰極には純 Al を接触させた純銅板を用いた。全金属イオン濃度は 0.05

表 1 めっき浴組成およびめっき条件

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 °C
pH	10.0

mol/L とし、 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Ni}^{2+})$ の比を 0~0.4 の範囲で変化させた。めっき時間は 1 時間とした。

2.2 無電解 Fe-Ni 合金めっき皮膜の評価

得られた合金めっき皮膜の組成は、電子線マイクロアナライザ ZAF 法により決定した。めっき皮膜厚さは蛍光 X 線-FP 法により決定した。表面形態の観察には電界放出型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)を用いた。断面組織観察には電界放出型透過電子顕微鏡(FE-TEM)を用いた。

めっき皮膜の熱応力の測定を行い、熱膨張特性を評価した。加熱時の試料の曲率 R の変化を正確に測定するため、平滑な 4 インチの Si ウエハ(厚さ約 525 μm)上に Ni/Cr のシード層(厚さはそれぞれ約 90 nm、約 50 nm)をスパッタしたものをめっき基板として用いた。めっき皮膜の厚さは $650 \pm 80 \text{ nm}$ とした。薄膜応力計を用い、30 ~ 70°C、昇温速度 1°C/min, N_2 雰囲気 (500 mL/min) で加熱した際の試料の曲率 R を測定した。得られた曲率 R をストーニーの式を用いて熱応力の変化値 $\Delta\sigma_{30-70^\circ\text{C}}$ として算出した。中間層である Ni および Cr 層の $\Delta\sigma_{30-70^\circ\text{C}}$ については差し引き、めっき皮膜のみの $\Delta\sigma_{30-70^\circ\text{C}}$ を求めた。

無電解 Fe-Ni 合金めっき皮膜の CTE $\alpha_{\text{Fe-Ni}}$ は、求められた $\Delta\sigma_{30-70^\circ\text{C}}$ の傾きおよびナノインデンテーターを用いて測定しためっき皮膜のヤング率 E_F より算出した。

無電解めっき皮膜の構造は、X 線回折装置 (CuK α 線、40 kV, 250 mA, 連続スキャン、薄膜法)により調べた。

3. 結果及び考察

3.1 無電解 Fe-Ni 合金めっき皮膜の合金組成、析出速度および表面形態

$\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Ni}^{2+})$ の比を 0~0.4 の範囲で変化させためっき浴から、それぞれ得られた無電解 Fe-Ni 合金めっき皮膜の合金組成及び析出速度を図 1 に示す。Fe 含有率 0~70wt% の無電解 Fe-Ni 合金めっき皮膜が得られた。めっき浴中の Fe^{2+} の増加に伴い、Fe 含有率は増大する一方、得られた皮膜の Ni および B 含有率は徐々に減少し、析出速度も低下した。

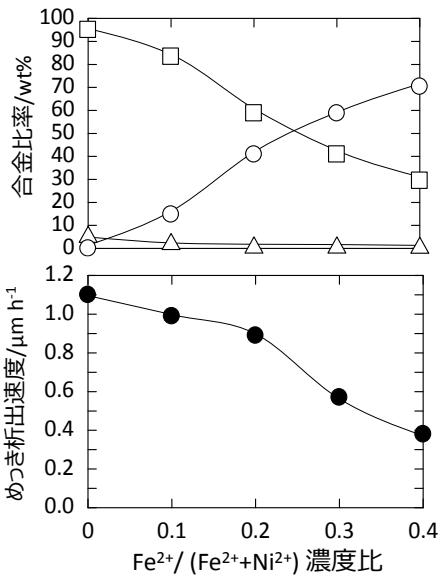


図1 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Ni}^{2+})$ 濃度比を変化させためっき浴から得られた無電解 Fe-Ni 合金めっき皮膜の合金比率および析出速度
○ Fe, □ Ni, △ B

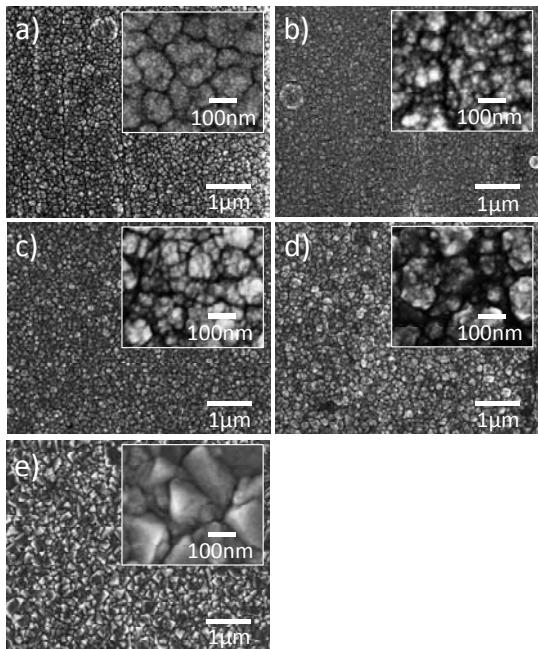


図2 無電解 Fe-Ni 合金めっき皮膜の表面形態
a) Ni-5wt% B, b) Fe-83wt% Ni-2wt% B,
c) Fe-60wt% Ni, d) Fe-40wt% Ni, e) Fe-30wt% Ni
各図の挿入図はそれぞれの高倍率観察像である。

得られためっき皮膜の表面形態を図2に示す。いずれの膜も粉末状ではなく、クラックのない緻密な連続膜であることが確認された。Feを含まないNi-B合金膜では一次粒子径は数nmを示

したが、めっき皮膜中のFe含有率が増大するのに伴い、粒子径の増大が観察された。

3.2 無電解 Fe-Ni 合金めっき皮膜の熱膨張特性

無電解 Fe-Ni 合金めっき膜の熱膨張特性を調べるため、30°Cから70°Cまでの加熱時における熱応力変化値 $\Delta\sigma_{30-70^\circ\text{C}}$ を測定した。図3には、無電解 Fe-Ni 合金めっき膜の30°C～70°C加熱時における熱応力変化値 $\Delta\sigma_{30-70^\circ\text{C}}$ を示す。

Feを含まないNi-5wt% B合金めっき皮膜については、30°Cから70°Cまでの加熱によって、 $\Delta\sigma_{30-70^\circ\text{C}}$ の値は約-83 MPaを示した。Fe含有率が増大するに伴い、 $\Delta\sigma_{30-70^\circ\text{C}}$ の値は増大し、インバー組成領域(Fe含有率55～70wt%)であるFe含有率55および64wt%のめっき皮膜の $\Delta\sigma_{30-70^\circ\text{C}}$ は約-41 MPaを示し、Ni-B合金めっき皮膜に比べ、約半分の熱応力変化値を示した。さらにFeリッチのFe含有率68wt%では、 $\Delta\sigma_{30-70^\circ\text{C}}$ は約-55 MPaとなり、熱応力変化量が再び増大した。

次に、 $\Delta\sigma_{30-70^\circ\text{C}}$ の傾きを用いて、無電解 Fe-Ni 合金めっき皮膜のCTE $\alpha_{\text{Fe-Ni}}$ を算出した。Fe含有率0～35wt%のFe-Ni合金めっき皮膜の $\alpha_{\text{Fe-Ni}}$ は約10 ppm/ $^\circ\text{C}$ を示した。一方、インバー組成範囲であるFe含有率55wt%のめっき皮膜の $\alpha_{\text{Fe-Ni}}$ はFe含有率0～35wt%のFe-Ni合金めっき皮膜の $\alpha_{\text{Fe-Ni}}$ より小さな約7.6 ppm/ $^\circ\text{C}$ を示し、溶製Fe-45wt%Ni合金のCTE値7.1 ppm/ $^\circ\text{C}$ と同等

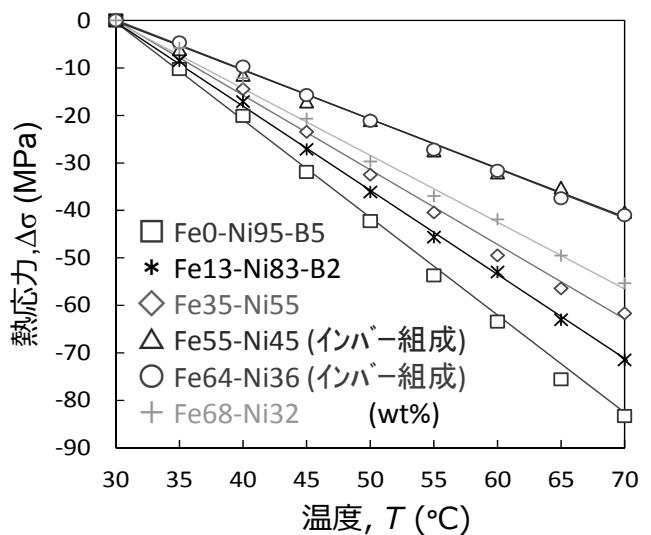


図3 無電解 Fe-Ni 合金めっき皮膜の薄膜応力に及ぼす組成の影響

の値を示した。Fe 含有率 64wt% のめっき皮膜の $\alpha_{\text{Fe-Ni}}$ 値は、約 8.3 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ を示し、Fe 含有率 0~35 wt% のめっき皮膜の $\alpha_{\text{Fe-Ni}}$ より小さい値であるが、溶製 Fe-36wt%Ni 合金の CTE 1.3 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ より大きな値を示した。また、Fe 含有率 68wt% のめっき皮膜の $\alpha_{\text{Fe-Ni}}$ は 8.9 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ を示し、溶製 Fe-32wt%Ni 合金の CTE 4.5 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ より大きな値を示した。

以上の結果より、インバー組成の Fe 含有率 55 および 64wt% の無電解 Fe-Ni 合金めっき皮膜は、30~70 $^{\circ}\text{C}$ の加熱時に Fe 含有率 0~35wt% の Fe-Ni 合金めっき皮膜に比べ、半分程度の熱応力を示した。これらの合金めっき皮膜は本検討において、加熱による反りが最も小さく、その CTE は、 Al_2O_3 の CTE 7.4 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ に近い約 8 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ を示した。したがって、無電解析出法により、パワー半導体デバイスに用いられる Al_2O_3 基板と CTE マッチングされた Fe-Ni 合金めっき皮膜が得られることが判明した。

3.3 無電解 Fe-Ni 合金めっき皮膜の結晶構造

得られた無電解 Fe-Ni 合金めっき皮膜の CTE 値に及ぼす膜組成について検討を行うために、X 線回折の測定を行い、それぞれの組成における合金相を評価した。

図 4 には、種々 Fe 含有率の無電解 Fe-Ni 合金めっき皮膜の X 線回折パターンを示す。Ni-B 合金めっき皮膜はブロードな回折パターンを示したことから、非晶質に近い結晶構造を有すると考えられる。Fe 含有率 13~55wt% のめっき皮膜の回折パターンには fcc 相に由来する明瞭なピークが観察された。Fe 含有率が増大するに伴い、44° 付近の fcc(111) のピークの半値幅は 2.07° から 0.62° に減少したことから、結晶性が増大したことが示されている。これは図 2 に示した SEM 観察結果とも対応している。さらに、fcc(111) のピークは Fe 含有率の増大に伴い、低角度側にシフトしていることから、Fe と Ni の固溶体を形成していると考えられる。Fe 含有率 64wt% の Fe-Ni 合金めっき皮膜では、bcc(110) の低角度側 44° 付近にショルダーを持つ回折パターンを示したことから、溶製 Fe-36wt%Ni 合金の fcc 単相とは異なる bcc 相および fcc 相と

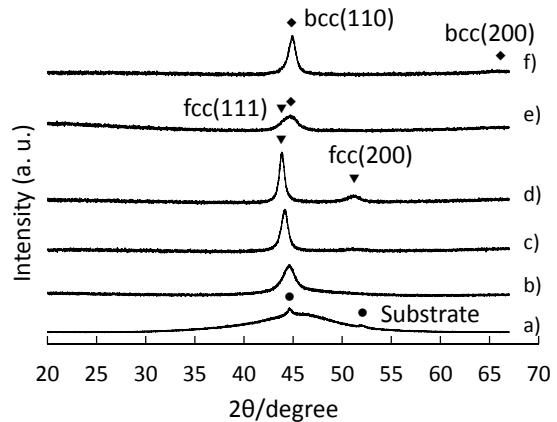


図 4 無電解 Fe-Ni 合金めっき皮膜の結晶構造に及ぼす組成の影響
a) Ni-5wt% B, b) Fe-83wt%Ni-2wt% B,
c) Fe-55wt%Ni, d) Fe-45wt%Ni, e) Fe-36wt%Ni,
f) Fe-32wt%Ni

の混相であることが予想される。しかし、2つのピークの明瞭な分離は認められなかった。Fe 含有率 68wt% のめっき皮膜では、bcc(110) および bcc(200) 面のピークが観察された。

Anthony ら[3]は、くえん酸-アンモニウム-乳酸浴から得られた無電解 Fe-Ni-B 合金皮膜について、Fe-81wt%Ni 合金めっき皮膜では fcc 相単相であるが、Fe-37wt%Ni 合金めっき皮膜では溶製合金とは異なる fcc 相 + bcc 相の 2 相合金となることを報告している。

溶製 Fe-30~45wt%Ni 合金は、その合金相が fcc 相の単相において低熱膨張特性が得られることが知られている[4]。また、これまでに我々は電気めっき法により得られた Fe-36~42wt%Ni 合金めっき皮膜において、bcc 相を含むめっき皮膜は Ni 単体より小さな熱膨張を示すが、fcc 単相の Fe-Ni 合金より大きな CTE を示すことを報告している[5]。

したがって、今回、無電解めっき法で作製した Fe 含有率 55wt% のめっき皮膜では、Ni の約半分近くの低い熱応力を示し、溶製合金とほぼ同じ CTE 値を示したが、それ以上の Fe 含有率である 64 および 68wt% の Fe-Ni 合金めっき皮膜の CTE 値が溶製合金より大きな値を示した要因は、得られためっき皮膜の合金相が bcc 相も含むためであると考えられる。

3.4 Al_2O_3 上への無電解 Fe-Ni 合金めっき皮膜の形成

今回作製した無電解 Fe-Ni 合金めっき膜のパワーデバイス基板用メタライズ膜への展開を検討するために、絶縁基板である多結晶 Al_2O_3 基板上へ無電解 Fe-Ni 合金めっき皮膜の形成を試みた。

Al_2O_3 基板上へ無電解めっきを施す際の Al_2O_3 基板の前処理として、基板をアルカリ脱脂後、 Sn^{2+} 溶液および PdCl_2 液にそれぞれ浸漬させた。得られた試料を劈開し断面観察を行った。さらに、TEM を用いて断面観察も行った。

図 5 に、 Al_2O_3 基板上に成膜しためっき皮膜の断面および皮膜断面の微細組織を示す。皮膜は、 Al_2O_3 基板上に緻密に成膜されていることが観察された。また、TEM 画像より柱状組織であることが観察された。得られた膜の Fe 含有率は 61wt%であり、インバー組成領域であった。

以上の結果より、パワーデバイス基板である Al_2O_3 への低 CTE 無電解 Fe-Ni 合金膜の成膜が可能であることが判明した。

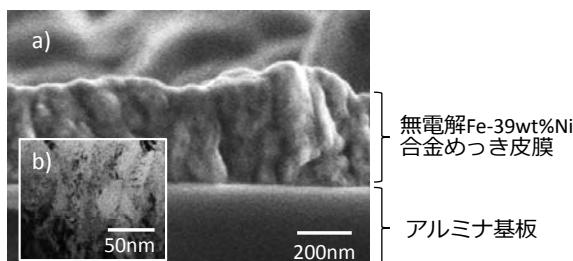


図 5 Al_2O_3 上に形成された無電解 Fe-Ni 合金めっき皮膜の断面図
a)SEM 像, b)TEM 像

4. まとめ

無電解めっき法により Fe 含有率 0~70wt% の Fe-Ni 合金皮膜を作製した。これらの皮膜を Si 基板上に成膜し、加熱時の熱応力を測定した結果、インバー組成領域の Fe 含有率 55 及び 64 wt% の無電解 Fe-Ni 合金めっき皮膜は、Fe 含有率 0~35wt% の Fe-Ni 合金めっき皮膜に比べ、熱応力変化を半分以下に低減することが出来た。得られた無電解インバー合金めっき膜の CTE は約 8 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ を示した。この CTE は、 Al_2O_3 基

板の CTE(7.4 ppm/ $^{\circ}\text{C}$)と同等であることから、次世代パワー半導体の高信頼性メタライズ膜として有望である。

さらに今後、次世代パワー半導体基板である熱伝導性に優れた AlN 基板および耐熱衝撃性に優れた Si_3N_4 基板にも対応した CTE マッチングメタライズ膜の成膜プロセスの開発が重要課題となる。そのため、無電解めっき法によるインバー合金膜作製プロセスの高度化および実用化に向けた検討が求められる。

謝辞

本研究は、公益財団法人 京都技術科学センター 平成 28 年度研究開発助成により実施されたものであり、関係者各位に感謝申し上げます。

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] S. Tanimoto *et al.*, Materials Science Forum. Trans Tech Publications, **740**, 1040 (2013).
- [2] C. É. Guillaume, CR Acad. Sci. **125**, 235 (1897).
- [3] R. Anthony *et al.*, J. F. Rohan, Appl. Surf. Sci., **357**, 385 (2015).
- [4] R. J. Weiss, Proc. Phys. Soc. London, **82**, 281 (1963).
- [5] T. Yamamoto *et al.*, J. Surf. Sci. Soc. Jpn., **62**, 702, (2011) (in Japanese).

研究成果発表

- 1) 山本貴代, 永山富男, 紺野祥岐,
中村俊博, 第 18 回関西表面技術フォーラム
- 2) 山本貴代, 永山富男, 紺野祥岐,
中村俊博, (一社) 表面技術協会第 135 回講演大会 10A-10
- 3) T. Yamamoto, T. Nagayama, and T. Nakamura, ECS Trans., **75**, 77 (2017).