

外20~10

早稲田大学大学院理工学研究科

博士論文概要

論文題目

無電解ニッケル-ホウ素めっき浴の開発
および膜物性評価
Development of electroless nickel-boron plating
baths and the evaluation of their film properties

申請者

金 满

Man Kim

2000年7月



理 2515 (3034)

電子産業の発展とともに、電子機器の高性能化、小型化への要望は年々大きくなっている。それに伴い電子機器を構成する部品、材料に求められる技術開発はそれらの要望に応えるべく高度なものが要求されている。これら電子機器の機能部品、材料はいわゆる成膜技術を用いて構成される場合が多い。その中で無電解めっき法は非常に均一な膜作製が可能であると共に膜自体の特性が変化に富み、種々の機能性薄膜が作製し易いため電子産業分野を中心にその用途が拡大している。

本論文の研究対象である無電解ニッケル系合金薄膜は金属皮膜型に属し、特に低抵抗の領域で他の材料にみられない安定性を有するので、ディスクリード部品だけでなく、ハイブリッドICにおけるトランジスタのエミッター抵抗などにも用いられている。一方、感熱記録における印字素子であるサーマルヘッドの発熱抵抗体には、安定性、耐久性において最も高性能といわれる金属皮膜型の窒化タンタルが高級用途の薄膜型に、また、メタルグレーズ印刷型の材料は普及用の厚膜型として用いられているが、両者の中間型として無電解合金薄膜が利用されている。無電解めっき法による抵抗材料は、乾式法に比べ製造コスト、量産性において優ること、スクリーン印刷法やフォトリソグラフィー法などを併用することにより容易にパターン化が可能なためにハイブリッドICやプリント基板などに直接利用できるなどの点から、今後高級用途を目的とした分野で十分な発展の可能性を持つ材料ということができる。

本研究は、高比抵抗と低抵抗温度係数を目差して無電解ニッケル系合金薄膜の電気抵抗特性と熱処理による熱的安定性およびその構造について検討した。特に電気抵抗特性と熱的安定性を向上させる目的でニッケル系薄膜に微量のCを含有するNiBCとNiPC薄膜およびReを含有するNiReB合金薄膜を開発し、その皮膜中に含有する元素が電気抵抗特性に与える影響と熱的安定性および皮膜構造との関係を検討することとした。

本論文は5章より構成されている。

第1章では、本研究の基礎として無電解めっきの一般的な事項である無電解めっきの定義とその歴史、無電解めっきの原理、析出機構およびその特性について述べた。また、薄膜抵抗材料の種類と用途について述べ、抵抗材料が具備すべき最も重要な特性、すなわち比抵抗と抵抗温度係数について述べた。

第2章では、無電解NiB合金めっきにおけるめっき欲組成の構成成分である錯化剤としてクエン酸ナトリウム、マロン酸ナトリウム、グリシンおよびジェチレントリアミンを各々単独で使用し、また、これらの錯化剤の組み合わせおよび比率が析出速度、皮膜組成および構造に与える影響について体系的な検討を試みた。その結果、析出速度はpHの上昇に伴い、酸性領域(pH4.5~6.5)では増加、中性領域(pH6.5~7.5)において極大を示し、アルカリ領域(pH7.5~9.5)では減少する傾向を示した。クエン酸ナトリウムとマロン酸ナトリウムおよびグリシンの各複合

錯化剤浴の析出速度は、各々の単独浴の中間で推移し、組み合わせる錯化剤の比率に依存することが明らかとなった。皮膜中のBおよびC含有量は錯化剤の種類に大きく依存することが明らかになった。B含有量はpHが上昇すると、クエン酸浴ではほぼ一定であるが、他の錯化剤浴では減少する傾向を示した。複合錯化剤浴の場合、皮膜中のB含有量はクエン酸ナトリウムの比率を上げていくと直線的に増加する傾向を示した。皮膜中のC含有量はクエン酸ナトリウムとマロン酸ナトリウム複合錯化剤浴の場合、ほとんど変化がなかった。グリシンおよびジェチレントリアミンの各複合錯化剤浴はそれぞれの単独浴と比較してC含有量の増加が認められた。特に後者においては最大で0.72wt%ものCを含有することが明らかとなった。XRDによる検討の結果、未熱処理ではB含有量が約2.5wt%以上で非晶質であり、それ以下では結晶質であることがわかった。熱処理の結果、非晶質膜は300°C以上でNiおよびNi₃Bに結晶化した。皮膜中のB含有量が2.5wt%以上で高くなるとNi₃Bのピークが強く現れた。C含有量が0.08wt%から0.28wt%まで増大するとNi(111)面の面間距離(d)は0.2017nmから0.2032nmまで増加した。膜中のCは皮膜の結晶性には影響を与えることなく、Ni格子に侵入すると思われる。一方、NiB皮膜の結晶化はB含有量の増加に伴ってNi₃B生成量が増加していると思われるが、グリシンおよびジェチレントリアミンの各複合錯化剤浴では、マロン酸ナトリウム複合錯化剤浴と比較してXRDにおけるNi₃Bピーク強度の相対的な低下およびDSCにおけるNi₃B生成に起因する発熱ピークのブロード化が確認された。複合錯化剤浴から得たNiB皮膜の膜構造と結晶化はBの含有量によって異なるが、またCの含有量も影響を与えていていることが明らかとなった。

第3章では、無電解NiBおよびNiPめっきにおけるジェチレントリアミンを中心とした錯化剤を使用した場合、新しいNiBCとNiPC皮膜を開発し、皮膜中のBとPの含有量およびC含有量に着目し、これらの共析元素含有量が膜構造および熱処理による結晶化におよぼす影響について詳細に検討した。その結果、C含有量が低い膜中でB含有量が4.82wt%の高い膜において305°Cに鋭い発熱ピークが観察されるがB含有量が2.63wt%の膜ではこの発熱ピークはやや小さく、8°C高温側にシフトした。また、熱処理温度が300°C以上においてNiおよびNi₃Bへと結晶化した。皮膜中のB含有量が約2.5wt%以上の膜において、C含有量が増加すると膜の組織が大きく変化した。さらにDSCでは発熱ピークのブロード化および高温側へのシフトが認められた。B含有量が2.5wt%以下の膜では、C含有量に関係なく結晶相が現れ、B含有量が2.5wt%以上でC含有量が0.3wt%以上の膜ではアモルファスもしくは微結晶構造と結晶相の混合体、B含有量が2.5wt%以上でC含有量0.25wt%以下の低い膜ではアモルファスもしくは微結晶構造を示した。無電解NiPC薄膜は最大0.71wt%のCが共析可能であり、比抵抗は従来のNiP薄膜を最大40倍以上上回り、熱処理に対する電気抵抗特性(比抵抗、TCR)の変化も良好であった。熱処理に伴い、高比抵抗無電解NiPC薄膜からは、水素、水および数種の有機物が脱離

した。高比抵抗無電解NiPC薄膜の構造は、めっきしたままから結晶化後に至るまで、豆がら状のかさ高い“bean-like feature”により構成される。

第4章では、これまでの無電解NiB研究結果に基づいて、無電解NiRePめっきにおける高比抵抗を示す高融点金属であるReの添加によって三元系 NiReB合金皮膜の作製を試みた。錯化剤を変化させ様々な膜組成のNiB皮膜が作製可能なめっき浴中に、過レニウム酸アンモニウムを添加することで、様々な皮膜組成の無電解Ni ReB合金皮膜の作製を試みた。これらの皮膜の膜組成と比抵抗および結晶構造について詳細な検討を行い、また、熱処理による結晶構造の変化について検討を行った。その結果、錯化剤の種類に関係なく過レニウム酸アンモニウム濃度が0.005 mol dm⁻³までの領域で、皮膜中のRe含有量は急激に増加するが、BおよびC含有量は急激に減少した。また、いずれの皮膜においてもC含有量は0.3wt%以下であり、Cの影響はあまり大きくなく、皮膜構造は主としてReとBの影響から議論できることが明らかとなった。無電解NiReB合金薄膜は、めっき浴中に過レニウム酸アンモニウム濃度を高めることにより、大きなRe含有量と非常に高い比抵抗値および低いTCRを有する膜が得られる。また、高Re皮膜は低Re皮膜より高い温度でも熱的安定性が優れた。めっきしたままで低Re含有量(約15wt%以下)かつB含有量がおよそ2wt%以上では結晶質相を微量含む非晶質相が主体であり、B含有量がそれ以下では非晶質相を微量含む結晶相で構成されていた。また、高Re含有量ではBおよびC含有量ともに2wt%以下となり、主としてfcc NiReおよびhcp ReNiの微細結晶相より構成されていることを明らかにした。低Re、高B皮膜は、400°Cの熱処理により、fcc NiReピークと結晶化したNi₃Bのピークが確認され、fcc Ni(111)とfcc Ni(200)ピークより低角度側にピークがシフトしている。また400°C以上では回折斑点が明瞭に確認された。高Re、低B皮膜は500°Cの熱処理によりブロードなピークが認められた。この皮膜では、700°Cの熱処理によりNi₃Bの回折斑点が微かに確認され、500°Cの熱処理したXRDの結果とあわせて考えると、fcc-hcp混晶構造をとっていると思われる。熱処理によるNiReB結晶粒子の成長過程はまず皮膜中に微量存在する微細結晶粒子はそのまま結晶相として成長しながら、周囲にある非晶質相から結晶化する微細な結晶粒子を吸収して成長することが確認された。高Re結晶粒子は低Re結晶粒子より成長速度が遅いことが明らかとなった。

第5章では、本研究で得られた結果を総括した。無電解NiBめっきにおける錯化剤の影響と無電解めっき法で作製したニッケル系合金薄膜の電気抵抗特性と熱的安定性についてその膜構造を中心に整理した。特に、電気抵抗特性と熱的安定性を向上させる目的でニッケル系薄膜に微量のCを含有するNiBCとNiPC薄膜およびReを含有するNiReB合金薄膜を開発したが、結果的に電気抵抗特性と熱的安定性は含有する微量元素による皮膜の微細構造に大きく起因することが明らかとなった。