ヒドラジンを還元剤とする無電解純ニッケルめっき膜の微細構造と電気伝導性

伊藤 潔*, 福室 直樹*, 八重 真治*, 松田 均*

Microstructure and Electrical Conductivity of Electroless Pure Ni Plating Using Hydrazine as a Reducing Agent

Kiyoshi ITO*, Naoki FUKUMURO*, Shinji YAE* and Hitoshi MATSUDA*

*兵庫県立大学大学院工学研究科物質系工学専攻 (〒671-2201 兵庫県姫路市書写2167)

*Department of Materials Science and Chemistry, Graduate School of Engineering, University of Hyogo (2167 Shosha, Himeji-shi, Hyogo 671-2201)

概要 ヒドラジンを還元剤とする無電解純ニッケルめっき膜の電気伝導性および微細構造への浴組成の影響を明らかにした。膜中の不純物のうち、炭素、硫黄、ホウ素含有率を測定し、特に炭素は、0.01 mass% から 0.19 mass% の範囲で大きな変化を示した。結晶構造は、断面TEM像により検討し、電子線回折結果から、析出膜の結晶方位は全般にランダムであることがわかった。また、結晶粒径は浴条件に応じて、10 nm から 120 nm の間で変化し、ヒドラジン濃度が高い浴から析出した膜の結晶粒径は大きくなった。また、サッカリンを添加することでも結晶粒径は大きくなった。膜組成と結晶粒径との関係を整理した結果、膜中の炭素含有率と結晶粒径との関連性がみられた。一方、電気伝導性は、炭素含有率の増加とともに、直線的に低下することが明らかとなった。

Abstract

The objective of this study is to clarify the effect of the composition of electroless pure Ni solutions on the microstructure and electrical conductivity of deposited films. The carbon, sulfur and boron contents included as impurities in the samples have been measured, showing changes in the carbon content ranging from 0.01 to 0.19% by mass. The crystal structure of the deposited films was investigated by means of cross-sectional TEM observation, and investigation of the obtained electron diffraction patterns reveals that the crystals of the deposited films are generally oriented randomly. The grain size is uniform throughout the investigated film (1 μ m), though the diameter varies from 10 nm to 120 nm with changes in the solution composition: relatively coarse grains are observed in films deposited from a solution with a high hydrazine concentration. The addition of saccharin sodium generally induces grain growth. The results of the measurements suggest an adequate correlation between the carbon content and the grain size, and it has become evident that the electrical conductivity of the films decreases linearly with an increase of the carbon content.

Key Words: Microstructure, Electrical Conductivity, Autocatalytic Ni plating, Grain Size, Transmission Electron Microscope

1. 緒言

近年、電子機器の小型化、狭ギャップ実装に伴い、微小領域への電気めっきが困難となり、無電解めっき法の用途が拡大している。特に、電子部品やプリント配線板の表面処理として広く使用されているニッケル(Ni)の無電解めっきが注目されている。一般に用いられている無電解Niめっきは、還元剤としてホスフィン酸ナトリウム等のリン系またはジメチルアミンボラン等のホウ素系の化合物を用いるために、析出膜中にリンやホウ素が数%含有される。このため、電気伝導率が低く、また、はんだとの接合性が低いなどの問題点がある。この点から、リンやホウ素を含有しない無電解純Niめっきが注目されている。これまでに還元剤として、ヒドラジン^{1)~6)}、およびTi³⁺イオン⁷⁾を用いた無電解純Niめっき浴が報告されているが、いずれも浴の安定性、析出速度、光沢性をすべて満たしていなかった。以

前、われわれは、EDTAを第一錯化剤、乳酸を第二錯化剤とすることで、浴を安定に保ちながら、6.9 nm/sという高い析出速度を得ることに成功した⁸⁾。しかし、得られた析出膜は、光沢がなく、灰黒色であった。最近、同浴を基本として、サッカリンの添加を含む浴組成の改良を行い、浴の安定性、析出速度、光沢性に優れ、電気伝導性の高いNiめっき膜が得られることを報告した^{8)~12)}。本研究では、これらのめっき浴組成、析出膜の組成、微細構造および電気伝導性の相互の関連性を検討することを目的とした。

2. 実験方法

基板には研磨した多結晶銅板(25×20×0.3 mm)を用いた。これに、Table 1に示す3種類の無電解Niめっき浴(以後それぞれA, B, C浴と呼ぶ)およびこれらの浴に、めっき液の安定化剤としてサッカリンナトリウム0.012 Mをそれぞれ添加した3種類の浴(A*, B*, C* 浴と呼ぶ)の計6種類を用

Table 1. Bath composition and plating condition

	A	B	C
Nickel acetate	0.071 M	0.14 M	0.071 M
Hydrazine monohydrate	1.0 M	1.0 M	2.0 M
Ethylenediaminetetraacetic acid	0.042 M	0.042 M	0.042 M
Lactic acid	0.75 M	0.75 M	0.75 M
Boric acid	0.40 M	0.40 M	0.40 M
pH (with NaOH)	11.0 (at 298 K)		
Bath temperature	351 K		

A* B* C*: Addition A B C to 0.012 M saccharin sodium ($M = \text{mol dm}^{-3}$)

い、 $1\mu\text{m}$ 析出させた。A浴を基本浴組成とし、A浴の酢酸ニッケル濃度を2倍にしたものをB浴とし、A浴のヒドラジン濃度を2倍にしたものをC浴とした。多結晶銅板へのめっきの始動は、あらかじめニッケルめっきを施した鉄線を基板に接触させることにより行った。析出膜中の炭素と硫黄はガス分析装置（堀場製作所製 EMIA-820）により測定し、ホウ素はICP発光分光分析装置（セイコーインスツルメンツ製 SPS-4000）を用いて測定した。析出膜の断面の超薄切片をウルトラミクロトーム（Leica 製, ULTRACUT UCT）によって作製し、透過電子顕微鏡（日本電子製 JEM-200CX）により観察した。結晶粒径測定は、結晶粒が縦（基板に対して垂直方向）方向に長軸依存性があるために、縦方向と横（基板に対して平行方向）方向をより高倍で観察した明視野像と暗視野像上で縦横それぞれ直線を描き、縦横の粒径を1つずつスケールで測り、統計学的に処理した。また、縦横の平均値も求めた。膜の電気伝導率測定は、二液法触媒活性化前処理を施したアルミナ基板上に析出させた厚さ $5\mu\text{m}$ の膜を用い、常温にて四探針抵抗率計（三菱化学製 ロレスター GP）により測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 析出速度と不純物含有率

Table 1 に示した条件下での析出速度と析出膜中の炭素、ホウ素、硫黄含有率を整理し Fig. 1 に示す。析出速度は、A浴（基本浴）では 2.2nm/s であり、酢酸ニッケル濃度を2倍にしたB浴では 3.4nm/s と高くなった。一方、還元剤であるヒドラジン濃度を2倍にしたC浴では 0.89nm/s と低くなった。一般に無電解めっき反応において、還元剤濃度の増加に応じて析出速度は高くなる。上記の結果では、逆の傾向となっている。これは、ヒドラジンが、溶液中では還元剤としての作用と併せて Ni^{2+} イオンと強固な錯体を形成する錯化剤としても作用するためであると考えられる^{6),11),12)}。また、いずれの浴においても、サッカリンナトリウム添加により析出速度の低下がみられた。これは、サッカリンが触媒活性点に吸着するためであると考えられる。不純物含有率は、それぞれ炭素 $0.0092\sim 0.19\text{mass}\%$ 、ホウ素 $0\sim 0.004\text{mass}\%$ 、硫黄 $0\sim 0.054\text{mass}\%$ の範囲にある¹¹⁾。このうち、炭素は酢酸ニッケルおよび錯化剤である

Fig. 1 Relation between plating conditions, deposition rate and impurity content

EDTA、乳酸から、ホウ素はホウ酸からそれぞれ混入するものと考えられる。硫黄はサッカリンナトリウム無添加のA, B, C浴ではほとんど検出されず、添加浴のA*, B*, C*浴では含有されていることから、混入源は、サッカリンナトリウムであるものと考えられる。

次に、析出速度と不純物含有率との関係を整理すると、析出速度と硫黄およびホウ素含有率との相関性は見られないのに対し、析出速度が高いと、炭素含有率が高くなるというかなり明瞭な傾向が認められた。すなわち、比較的析出速度が高い場合、析出界面に吸着した炭素を含む化学種が、反応によるかくはんにより界面から脱離する前に膜中に取り込まれると推測される。

以上のように、炭素含有率は、他の不純物に比べて高く、B浴から得られた膜では $0.19\text{mass}\%$ に達する。Ni-Cの状態図から炭素の固溶限は、 $0.6\text{mass}\%$ ¹³⁾である。炭素含有率は固溶限よりも低くなっており、これらのことから、炭素は膜中に固溶しているものと推察される。

3.2 微細構造観察

Fig. 2 に A, B, C浴から得られた膜の断面TEM観察の結果（左：明視野像、右：暗視野像、電子回折図形）を示す。AおよびB浴の膜内のクラックはTEM試料作製時に形成されたものであり、膜固有のものではない。

A浴から得られた膜は、析出初期から膜の表面近傍までは均一な結晶粒で構成され、表面の形状は突起状である。結晶粒は縦方向 15nm 、横方向 10nm で縦方向が長い微結晶となっており、平均粒径は 13nm であった。電子回折図形から $\{111\}$ 、 $\{200\}$ および $\{220\}$ 面のデバイ・リングが見られ、結晶方位はランダムであることがわかる。

酢酸ニッケル濃度を2倍にしたB浴から得られた膜では、表面に微細な突起は見られるが、A浴に比べると平滑な形態を示している。結晶粒は縦方向 13nm 、横方向 8nm となり、この場合も縦方向が長い微結晶となっており、平均結晶粒径は 11nm であった。A浴から得られた膜の粒径より若干小さくなっている。電子回折図形は各結晶面のデバ

Fig. 2 Cross-sectional TEM images of films deposited from A, B and C solutions. (left: bright-field images of substrate and film, right: dark-field images and electron diffraction pattern)

イ・リングが同様に見られ、結晶方位はランダムであることがわかる。

ヒドラジン濃度を2倍にしたC浴から得られた膜の表面形態は、さらにデンドライト状の形態を示した。この場合、結晶粒は縦方向98nm、横方向37nmとなり、縦方向がさらに長い結晶粒となっており、平均結晶粒径は67nmでA、B浴からの析出膜の粒径に比較して大きな値である。このように、結晶粒径やその形状が表面形態にも反映しているものと見られる。電子回折図形からこの場合も結晶方位はランダムであった。

Fig. 3にA、B、C浴にサッカリナトリウムを0.012M添加したA*、B*、C*浴から得られた膜の断面TEM観察結果を示す。

A*浴から得られた膜では、膜表面には突起物が見られ、A浴の場合と類似の形態を示した。結晶粒は縦方向25nm、横方向18nm、平均結晶粒径は21nmであり、サッカリナトリウム無添加の場合（A浴）に比較すると若干大きい。結晶方位はランダムである。

B*浴から得られた膜の場合、B浴の場合と同様に、表面形態は平滑であり、結晶粒は、縦方向が13nm、横方向が8nmであった。

C*浴から得られた膜の場合、表面状態は、サッカリンの添加に伴い、デンドライト状の形態から平滑な形態へと大きく変化した。結晶粒は縦方向166nm、横方向77nmで平均粒径122nmと縦方向に長く、C浴と比べてさらに大きな結晶粒が観察された。また、Fig. 3C*に矢印で示した箇所は、銅基板の結晶面に対して整合成長した粗大な結晶粒で

Fig. 3 Cross-sectional TEM images of films deposited from A*, B* and C* solutions. (left: bright-field images of substrate and film, right: dark-field images and electron diffraction pattern)

ある。電子回折図形から基板に対して垂直な方向に{200}面の回折スポットが強く現れ、{100}面が優先配向していることがわかる。この結果は、X線回折で測定した配向率の結果⁹⁾と良好に対応している。A、B、C浴のいずれにおいてもサッカリンの添加により結晶粒径が増大する傾向が見られるが、これは、結晶核形成段階で、初期析出核にサッカリンが吸着し、結晶粒子発生点の面密度が減少し、結果的に、結晶粒径が大きくなったものと考えられる。ただし、サッカリン添加により、炭素含有率も変化しており、結晶粒径に影響を及ぼす直接的な因子がサッカリン添加によるのか炭素含有率によるのか今後検討の余地がある。

3.3 電気伝導性

Fig. 4に析出膜の炭素含有率と結晶粒径および電気伝導率¹¹⁾との関係を示す。硫黄およびホウ素含有率と結晶粒径および電気伝導率との関係は明瞭な関係がみられなかったが、炭素含有率とは相関がみられた。炭素含有率が0~0.07 mass%の範囲では、炭素含有率の増加とともに、結晶粒径は120nmから10nmに急激に微細化され、0.07 mass%以上では10nm前後でほぼ一定になる。

一方、電気伝導率は炭素含有率が増大するにつれて、 $11.34 \times 10^6 \text{ S/m}$ から $1.34 \times 10^6 \text{ S/m}$ に直線的に低下している。

バルク結晶の電気伝導率は、原子の熱振動、結晶欠陥により決まる¹⁴⁾。一定温度で比較すると、結晶欠陥が、支配的になるものと考えて差し支えない。結晶欠陥は粒界因子と粒内因子に分けられる。薄膜では、電子の粒界散乱、す

Fig. 4 Effect of carbon content on grain size and electrical conductivity of electrolessly deposited nickel films

なわち粒界因子の寄与が無視できない。このため、粒子が微細化するほど電気伝導率が低くなる。一方、粒内因子は、粒内における電子の移動に影響するもので、不純物の増加に伴い増加する固溶や析出による格子歪が電子の散乱を惹起するため、粒内の不純物含有率が高いほど電気伝導率が低くなる。

上述のように、炭素は膜中に固溶している可能性が高く、粒内、粒界いずれにも分布し、両因子に何らかの影響を与えているものとみられる。上記の結果より、0.07 mass%以下の炭素含有率では粒界因子および粒内因子のいずれにも寄与している可能性がある。一方、炭素含有率が0.07 mass%を越えると、結晶粒径が変化していないにもかかわらず、電気伝導率が低下しており、粒内因子が主体となっているものと考えられる。

以上のように、析出膜の電気伝導率に対する炭素含有率および結晶粒径それぞれの影響を分離して説明できるまでには至っていないが、膜中の炭素含有率の低減により、さらに電気伝導率の高い膜を得ることができるという方向性を見出すことができた。

4. 結 言

ヒドラジンを還元剤とする無電解純Niめっき膜の微細構造および電気伝導性について検討した結果を次に示す。

- (1) 結晶粒径は10 nmから120 nmの範囲であり、析出速度が高く、炭素含有率が高い場合に微細化した。
- (2) 今回検討した膜厚範囲(1 μm)では膜厚方向の粒径の変化は認められない。また、全般に、結晶方位はランダムである。
- (3) 電気伝導率は膜中の炭素含有率の低下とともに直線的に向上する。

謝 辞

本研究の一部は、ひょうご科学技術協会の助成により行われた。比抵抗測定に協力いただいた兵庫県立大学大学院

工学研究科・三木雅道教授、炭素硫黄分析に協力いただいた兵庫県立工業技術センターの関係各位に感謝申し上げます。
(2004.11.10-受理)

文 献

- 1) D. J. Levy: "Thin Nickel Films by Hydrazine Autocatalytic Reduction", *Electrochem. Technol.*, Vol. **1**, No. 1-2, pp. 38-42, 1963
- 2) J. W. Dini and P.R. Coronado: "Thick Nickel Deposits of High Purity by Electroless Methods", *Plating*, Vol. **4**, No. 4, pp. 385-390, 1967
- 3) 田代雄彦, 渡辺大樹, 稲葉裕之, 本間英夫: "浴安定性に優れたヒドラジンを還元剤とした無電解ニッケルめっき", *表面技術*, Vol. **51**, No. 6, pp. 606-611, 2000
- 4) 田代雄彦, 本間英夫: "ヒドラジンを還元剤とした黒色無電解ニッケルめっき", *表面技術*, Vol. **53**, No. 1, pp. 31-33, 2002
- 5) 鷹野 修, 繁田貞一, 石橋 知: "ヒドラジンを還元剤とする無電解コバルトめっき", *金属表面技術*, Vol. **18**, No. 8, pp. 299-304, 1967
- 6) 永原美行, 松田 均, 鷹野 修: "無電解Co-Ni系高速めっきについて", *表面技術協会第59回講演大会要旨集*, p. 80, 1979
- 7) V. V. Sviridov, G. P. Shevchenko, A. S. Sussha, N. A. Diab: "Use of Ti (III) Complexes To Reduce Ni, Co, and Fe in Water Solutions", *J. Phys. Chem.*, Vol. **100**, pp. 19632-19635, 1996
- 8) 八重真治, 伊藤 潔, 山岸憲史, 松田 均: "ヒドラジンを還元剤とする無電解Niめっき膜の光沢性の向上", *表面技術*, Vol. **51**, No. 1, pp. 99-100, 2000
- 9) 八重真治, 中野久継, 伊藤 潔, 山岸憲史, 松田 均: "ヒドラジンを還元剤とする無電解Niめっき膜の光沢性と結晶配向性", *表面技術*, Vol. **51**, No. 10, pp. 1035-1036, 2000
- 10) 八重真治, 濱田隆弘, 伊藤 潔, 福室直樹, 松田 均: "ヒドラジンを還元剤とする無電解ニッケルめっきの浴組成の単純化", *表面技術*, Vol. **55**, No. 1, pp. 89-90, 2004
- 11) K. Ito, S. Yae, T. Hamada, H. Nakano, N. Fukumuro: "Autocatalytic Deposition of Pure Nickel Films Having Bright Surfaces and High Electrical Conductivity", *Electrochemistry*, Vol. **73**, No. 2, pp. 123-127, 2005
- 12) S. Yae, K. Ito, T. Hamada, N. Fukumuro, H. Matsuda: "Electroless Deposition of Pure Nickel Films from Simple Solution Consists of Nickel Acetate and Hydrazine", *Plating & Surface Finishing*, Vol. **92**, No. 4, in press, 2005
- 13) M. F. Singleton, P. Nash: "Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed. (Ed. T. B. Massalski)", Vol. **1**, ASM International, Ohio, pp. 866-867, 1990
- 14) 竹内 伸, 枝川圭一: "結晶・準結晶・アモルファス", 内田老鶴圃, p. 78, p. 154, 1997