電子部品の金めっき膜

杉山 敦史^a, 横島 時彦^a, 蜂巢 琢磨^a, 沖中 裕^a, 逢坂 哲彌^a

^a 早稲田大学 理工学術院 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

Gold Plating Films for Electronic Components

Atsushi SUGIYAMA^a, Tokihiko YOKOSHIMA^a, Takuma HACHISU^a, Yutaka OKINAKA^a and Tetsuya OSAKA^a

^a Faculty of Science and Engineering, Waseda University (3-4-1, Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169-8555)

Keywords : Soft Gold, Hard Gold, Electroplating, Electroless Plating, Amorphous, Nanocrystal

1. はじめに

金(Au)は、高い耐食性を有するだけでなく、銀、銅に次ぐ高い電導率を持ち優れた物理的性質や機械的性質を備えていることから、電子工業分野において配線材料、接点材料として使用されてきている。各種成膜法の中で Au めっきは機器を構成する膨大な部品間や電子素子間を結ぶ接点・接合の役割を担い、電子情報の信頼性ある受け渡しや電力を効率的に供給する材料インターフェースの根幹として位置付けられている。

Au めっき膜の形成には電気めっきと無電解めっきの両手法が産業で用いられている。両めっき法ともに現在の主流のめっき浴にはシアン系が用いられている。ノーシアン系は Au バンプの作製に適用されている^{1)~3)}。また Au めっき膜は高い Au 純度を持つ軟質 Au めっき膜(ソフトゴールド)と硬度が高い硬質 Au めっき膜(ハードゴールド)の二つに分けられる。

電気特性の他、高い耐摩耗性と耐腐食性が求められる硬質 Au めっき膜は電気めっき法を用いて成膜されている。Co あるいは Ni をめっき膜に極微量含ませることで耐摩耗性の向上が図られ、頻繁に抜き差しを行う USB コネクタなどに適用されている。一方、軟質 Au 膜の形成には、電気めっきと無電解めっきの両手法が用いられている。電子機器の小型・高密度化と回路設計の複雑化にともなって、電氣的に孤立した部分への Au めっきの必要性が増大しているために、電気めっきによるプロセスの複雑化を避けた無電解めっきの要求が高まり、無電解めっき法を用いた軟質 Au めっき膜の研究開発が多く見られる^{4)~6)}。Au 無電解めっきは置換型無電解(化学)めっきと自己触媒型無電解めっき⁵⁾、さらに置換型と自己触媒型が複合化した下地触媒型無電解めっき⁷⁾、Ti や Pb などの重金属の Au 上へのアンダーポテンシャル析出あるいは吸着による表面電位のシフトを反応駆動力の補助にした厚付け置換型無電解めっきがある⁸⁾。軟質 Au めっきは微細配線形成や IC チップの電極と基板の電極を接続するワイヤボンディング、TAB (Tape Automated Bonding)、フリップ

チップなどのベアチップ実装における接合パッドやマイクロバンプ形成に用いられている。ワイヤボンディングや TAB では、基板との接合にはんだが用いられることが多く、この軟質 Au めっきにはボンディング性とはんだ接合性の両方が求められている^{9),10)}。ボンディング性の向上には厚膜化が有効である一方、はんだ接合性については薄膜化が有効であり、膜厚は両性能に対して相反する影響を与える。

また IC の高集積化にともないパッドとワイヤ数が増え、加えて身の回りに電子機器が増えるに連れて電子機器における Au 使用量は増加している。このため、いわゆる都市鉱山と呼ばれる廃棄された電子機器からの Au 回収による再資源化と同時に、両めっき法ともに省資源化・低コスト化のためのさらなる薄膜化が研究開発のターゲットになっている。しかしながら、硬質 Au めっきは金属カーバイド系の持つ Knoop 硬度の $1000 \text{ kg}\cdot\text{mm}^{-2}$ 以上の材料に比べて柔らかく、徐々に膜の摩耗が進行し、耐摺動性が求められる膜では $2 \mu\text{m}$ 程度の膜厚が必要とされている。軟質 Au めっきでは薄膜にしていくと、ピンホールによる耐食性の低下や下地層に用いている Ni めっき膜の P や Ni が Au めっき膜へ侵入することで、Au 純度低下によるボンディング性劣化の影響を受けやすくなる¹¹⁾。本解説では、ここ数十年の間に筆者らが電子部品用は無電解あるいは電気めっきを用いて開発してきた軟質 Au めっき膜、硬質 Au めっき膜を中心に、その利点や課題を述べながら各種 Au めっきについて紹介する。

2. ノーシアン軟質 Au 電気めっき

一般的なシアン系電気 Au めっきには、Au 塩として $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ を用い、リン酸緩衝により pH 7 に調整した浴が用いられている。 $[\text{Au}(\text{CN})_2]$ 錯体の安定度数は 38.3 と非常に大きく、遊離した $\text{C} \equiv \text{N}^-$ イオンは建浴後にほとんど存在しないが、めっき反応の進行にともない Au^+ イオンが消費された結果、浴中に $\text{C} \equiv \text{N}^-$ イオンが現れることになる。遊離した $\text{C} \equiv \text{N}^-$ イオンは毒性の他にプロセス上の問題として、 70°C と比較的高い浴温度の条件下では、 $\text{C} \equiv \text{N}^-$ イオンはシアン自体の基板素材を侵食する性質に加え、アルカリに弱いポリイミド

基板やポジ型レジスト付ウェハーなどへの応用が困難という点がある¹²⁾。このため Au 塩を $K[Au(CN)_2]$ から $Na_3[Au(SO_3)_2]$ に置きかえた浴が開発された。しかしながら、 $[Au(SO_3)_2]^{3-}$ 錯体は浴中で容易に分解して、不均化反応による Au^{3+} の形成、また浴内での Au 析出など浴の取り扱いが難しく、実用には安定剤の添加が必要である。安定剤の利用は膜中への不純物の混入を招きやすく析出 Au の純度を下げるため、マイクロパンプなどの接合用途に使用する場合、純度が高い Au が本来持つボンディング性が損なわれていた。この課題を解決するために開発したチオ硫酸・亜硫酸混合系の軟質 Au 電気めっきは高い浴安定性を示し、かつ適切な条件下では、本めっき浴系での軟質性劣化の原因であった硫黄 S の取り込み量が少ない Au 電気めっき膜の開発が可能である^{12),13)}。軟質性を示す Au 電気めっき技術は実用化され、またその後のノーシアン Au 無電解めっき膜の開発に繋がっている¹⁴⁾。

表 1 に種々の電気めっき条件と硬度をまとめた。膜中への不純物混入は膜の硬度を上げるため、表中では硬度を表示している。チオ硫酸・亜硫酸混合系 Au めっき膜の軟質化の妨げはチオ硫酸中の S が原因であり、チオ硫酸の分解を抑制するためには 2 つの手法が有効であった。一つはチオ硫酸と亜硫酸の浴中添加量を増やすことで (Bath B)、もう一つは Tl^+ イオンの添加である (Bath C)。 Tl^+ イオンはシアン系 Au 電気めっきでは結晶粒を微細化する効果が知られているが、本系では次の反応式に示されるように 26 と安定度数が高い $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$ から $S_2O_3^{2-}$ イオンの遊離を促す触媒効果が考えられる。

またチオ硫酸と亜硫酸の添加量を増加した場合には、 $[Au(SO_3)(S_2O_3)_2]^{3-}$ の複合した錯体の形成が考えられ、中間体である $(Au_2SO_3)_{ads}$ からの S 混入が抑制されたことがその原因として考えられる¹⁴⁾。またノーシアン電気めっきでは Au イオンと安定な錯体を形成するヒダントイン誘導体の添加は浴の安定化とともに析出粒子を緻密にする働きをする。特にメチル基を 3 つ持つ 1,5,5-ジメチルヒダントインの錯安定度は高く¹⁵⁾、ヒダントイン系浴として商品化されている。

3. Au 下地触媒型無電解めっき

3. 1 シアン系 Au 下地触媒型無電解めっき

実装分野において、デバイス、パッケージの内・外部接続端子部のめっき処理は、配線の微細化、複雑化などにもない、従来の電気めっきでは対応困難なものが増え、精密な加工精度に対応できる無電解 Au めっき技術開発への要求が高まっている。はじめに述べたように無電解 Au めっきは析出反応メカニズムから置換型と自己触媒型の 2 種に大別される。一般的に Au 置換めっき膜はボンディングには不向きで、薄付け Au 膜として、はんだ接続のための Ni 下地の保護膜や厚付け Au めっきのプレめっきとしての使用が多く見られる。Au 無電解めっき浴としては 1970 年に沖中らにより報告されたテトラヒドロほう酸カリウム： KBH_4 もしくはジメチルアミンボラン： $(CH_3)_2NHBH_3$ を還元剤に、 $K[Au(CN)_2]$ を Au 塩として用いたシアン系浴が最も有名である¹⁶⁾。ノーシアン軟質 Au 電気めっきの節で述べたように $C \equiv N^-$ イオンおよび高いアルカリ性は無電解めっき時においてもレジストにダメージを与える。このために、ノーシアンで $pH = 7.5$ で実用使用可能なヒドロキノン添加自己触媒型無電解めっきが開発されている¹⁷⁾。また、ノーシアンの自己触媒型 Au 無電解めっきであっても、その下地には置換型 Au 無電解めっきを施すため、Au めっき反応の進行は下地 Ni の局部腐食をともしない、Ni の通り道となるピンホールを Au めっき膜中に形成しやすい。このため関東学院大学のグループは Ni イオンの錯化剤としてリンゴ酸、乳酸およびコハク酸を用いることで層状析出の NiP 無電解めっき膜を $0.05 \mu m$ 成膜し、この Ni 膜を置換型 Au 無電解めっきの下地にすることでピンホール形成の抑制を図っている。層状析出の NiP めっき膜を用いることで自己触媒型 Au 無電解めっき厚 $0.25 \mu m$ で十分なボンディング性を達成している¹⁸⁾。

他方、1991 年に Iacovangelo らにより新規な Au 無電解めっきシステムとして下地触媒型無電解 Au めっきが報告された¹⁹⁾。下地触媒型めっきは還元剤を用いた化学めっきであるが、被めっき金属基体の Ni が触媒活性を持ち、析出金属種の Au に対しては触媒活性を持たない還元剤を用いるという特異なシステムである。このシステムからのめっき膜は従来の Au 置換めっき膜に比較すると緻密で著しくピンホールが少ない。また通常は無電解めっき浴のように、浴中にめっき金属が分解析出することはなく良好な浴安定性を有する。Iacovangelo

表 1 種々の電気めっき条件と得られた膜の硬度

Chemicals and electroplating condition	Bath A	Bath B	Bath C
$NaAuCl_4 \cdot 2H_2O / mol \cdot dm^{-3}$	0.06	0.06	0.06
$Na_2SO_3 / mol \cdot dm^{-3}$	0.42	1.4	1.4
$Na_2S_2O_3 / mol \cdot dm^{-3}$	0.42	1.4	1.4
$NaHPO_4 / mol \cdot dm^{-3}$	0.30	0.3	0.3
Tl^+ added as $Tl_2SO_4 / mol \cdot dm^{-3}$	0	0	1×10^{-5}
Bath temperature	60 °C	60 °C	60 °C
Direct Current	$50 mA \cdot dm^{-2}$	$50 mA \cdot dm^{-2}$	$50 mA \cdot dm^{-2}$
Vickers Hardness of as-deposited / $kg \cdot mm^{-2}$	112	87	88
Vickers Hardness of deposit after thermal annealing at 350 °C for 30 min / $kg \cdot mm^{-2}$	100	45	52

らにより報告されたシアン系 Au 下地触媒型無電解めっきの浴は、還元剤としてヒドラジンをを用い、ヒドラジン酸化反応に対する触媒活性が Ni と Au では異なることを利用している。ヒドラジンが Ni 基体上で酸化されて、このとき放出された電子は基体を經由して浴中の Au^+ イオンに移動することで Au の析出が進行する。析出した Au はヒドラジンに対して不活性であるため、基体が Au 層で覆われた時点で Au 析出が停止する。

Iacovangelo らは、下地ニッケルとして CVD による Ni 膜や NiB 無電解めっき膜を用いていた。このため工業的に広く用いられている NiP 無電解めっき膜に Au 下地触媒型無電解めっきを適用するために膜の組成分析などを進めた結果、NiB 無電解めっき膜上では緻密な膜が形成される一方、NiP 無電解めっき膜上では膜中の P 含有率が多くなるに従い、不均一で密着性の低い Au めっき膜が得られた。この原因として Au^+ イオン還元に対する NiP 電極の触媒活性が低いことに加えて、膜成分を測定した結果、表面近傍に酸素の存在が確認され、析出した Au と Ni との間に Ni の自然酸化に由来する酸化膜の存在による不活性化が認められた。これを受けて、低 P 含有率タイプの NiP 無電解めっき膜の使用とフッ化アンモニウムとスルファミン酸ナトリウムからなる混合液で酸化膜除去処理を施すことで、NiP 無電解めっき膜上においても下地触媒型 Au 無電解めっきが適用可能であることを見出した²⁰⁾。

3. 2 ノーシアン系 Au 下地触媒型無電解めっき

前述したように $\text{C} \equiv \text{N}^-$ イオンの使用は基板素材とレジスト材料を浸食する性質があり、またシアン系 Au 下地触媒型無電解めっきは強アルカリ性浴 ($[\text{NaOH}] = 0.84 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) であるため、さらに基板にアルカリによるダメージを与え、実用プロセス化に難を残していた。ノーシアン系の Au 下地触媒型無電解めっき技術の開発は、ノーシアンの軟質 Au 電気めっき開発のキーであった浴中でのチオ硫酸と亜硫酸の役割を同様に注視することで可能になった。

ノーシアン系 Au 下地触媒型無電解めっきには、Au 無電解めっき浴から還元剤のアスコルビン酸を取り除いた浴を用いた。この浴に $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ あるいは Na_2SO_3 のどちらかを添加しない場合、Au めっきは進行しない。一方、表 2 の基本浴を用いると、図 1 に示すように NiB 無電解めっきを施した銅板上で Au 析出が進行するが、圧延 Au シート上では全く Au の析出は進行しない。このことから、基本浴は高い基板材料の選択性を有していることが認められる。分極曲線を測定することで反応機構を解析した結果、亜硫酸が還元剤とし

て機能し、チオ硫酸は Au イオンと錯体を形成して、Au 析出電位を混成電位まで移動する役割を担っていることが明らかとなった²⁰⁾。

4. 硬質および非晶質 Au 電気めっき

Au めっき膜に 1.6-5 atom % (0.1-0.3 wt %) 程度の Ni もしくは Co が混入した硬質 Au めっきは、ピュアな Au が本来持つ電気伝導性と化学的安定性に加えて、高い機械的強度を発現することから電子部品のコネクタやマイクロリレーの接点端子のコーティング材料として広く工業的に利用され、その成膜には研究レベルにおいても電気めっき法が用いられている^{21), 22)}。国内の電子工業界では主に Co を用いた硬質 Au めっき膜 (Cobalt Hardened Gold : CoHG) が使われ、欧米においては Ni を用いた硬質 Au めっき NiHG が CoHG とともに使われている。熱安定性については NiHG が、浴の扱いやすさでは CoHG が優れていることが報告されている²³⁾。自己触媒型無電解めっき法によっても市販 NiHG と同レベルまでの Knoop 硬度 $170 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-2}$ を持つ硬質 Au めっきを成膜することは可能である^{24), 25)}。このめっき液にはアスコルビン酸が還元剤に用いられており、硬度の上昇は $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 錯体の Au めっき膜への取り込みがその因子として考えられている。この無電解めっきは成膜速度が遅いため実用化はなされていないが、「無電解めっき」という作製手法の選択を回路設計に提供したと言える。

硬質 Au めっき開発の今後の課題には、さらなる薄膜化と MEMS やマイクロマシンに代表される接触面積の狭小化に対応した電気特性の確保および耐衝撃性や耐摺動・耐摩耗性といった機械的性質の向上が挙げられる。機械的性質の向上には、硬質 Au めっき膜の硬質化の理由と考えられている膜を構成する結晶粒径をシングルナノサイズまでの縮小化や非晶質化が有効と考えられる。軟質 Au めっき膜の $1 \sim 2 \mu\text{m}$ に対して、現在実用化されている硬質 Au めっきの粒径が数十ナノメートルまで小さくなる原因は、微量の Co もしくは Ni が Au の結晶成長を阻害するためと考えられている。電子

表 2 ノーシアン系 Au 下地触媒型無電解めっきの基本浴

Chemicals and electroplating condition	Parameter
$\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
Na_2SO_3	$0.32 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$0.08 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
NaHPO_4	$0.32 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
pH adjusted with NaOH	9
Bath temperature	60°C
Agitation	Mechanical stirrer

図 1 表 2 の基本浴を用いて、NiB 無電解めっき膜上と Au シート上にめっきを行ったときの膜厚の時間依存性

顕微鏡を用いて Au-Ni めっき膜構造を解析した報告^{26,27)}では、膜中 Ni 含有比が 5 atom % まで緩やかな格子定数の変化が見られ、Au 格子中への Ni 固溶が硬質化の原因と考えられている。しかしながら、固溶と結晶粒径の関係は一義的に決まるわけではなく、Munier が実験で明らかにしたように軟質 Au めっきではほとんど計測されない炭素 C が、硬質 Au めっき膜では 0.1 ~ 0.3 wt % 程度含まれ²⁸⁾、また沖中らが開発した硬質 Au めっきのように AuCN ポリマーの存在が確認されていることから²⁹⁾、C をはじめとする N, O, K, H などの軽元素混入も結晶微細化の原因として挙げられる。

我々は Au めっき膜の非晶質化のために、小見らが報告した pH 6 で非晶質を示す誘起共析型の NiW 電気めっき浴に³⁰⁾、Au 塩として $K[Au(CN)_2]$ を添加した浴を用いて開発をはじめた³¹⁾。pH 6 の NiW 浴は、タングステン酸ナトリウム濃度の増加にともない膜中 W 含有率も増加し、 $[Na_2WO_4] = 0.18 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の時に、膜中 W 含有率は 30 atom % (44 wt %) までに達する。この浴に $K[Au(CN)_2]$ 濃度を変えながら膜厚が 5 μm まで電気めっきを行い、エネルギー分散型 X 線分析 (EDS) を用いて膜中の元素分析を行ったところ、図 2 に示すように Au 含有率は $K[Au(CN)_2]$ 濃度の増加にともない上昇し、Ni 含有率は低下する傾向が見られた。W 含有率については 0.2 atom % 以下が計測され膜内にはほとんど取り込まれていない。しかしながらタングステン酸ナトリウム添加の AuNi 電気めっき膜の Knoop 硬度は $463 \text{ kg}\cdot\text{mm}^{-2}$ を示し、CoHG の $181 \text{ kg}\cdot\text{mm}^{-2}$ の 2 倍以上の値を示す³¹⁾。このことは、タングステン酸ナトリウムは AuNi めっき膜の非晶質化に寄与していると言えるが、上述したように NiW 膜の非晶質化は Ni_4W の化学量論比以上の 20 atom % Ni から得られていることから、AuNi めっき膜の XRD パターンのブロード化の

原因は NiW めっき系とは異なる機構が考えられた。

Ni および W の膜中含有量が小さいことについては、 Ni^{2+} イオンとクエン酸との錯体 $[Ni(Cit)]^-$ ($Cit^{3-} = C_6H_5O_7^{3-}$) よりも安定な Ni^{2+} イオンと $C \equiv N^-$ との $[Ni(CN)_4]^{2-}$ のシアノ錯体形成から説明できる。また Dolati らが電気化学的に解析したように³²⁾、 Ni^{2+} イオンの還元は電極面に優先的に吸着した $C \equiv N^-$ により Ni クエン錯体の電極界面の接近を妨害することでの Ni 析出低下もその原因の一つである。これらに鑑みて、クエン酸濃度、電流密度、金属塩濃度、クエン酸/金属塩濃度比、pH を変えて最適なめっき条件を選定することで、タングステン酸ナトリウムを含まない浴からの AuNi 電気めっき膜の非晶質化が実現された。

実験条件の一例として、浴中のクエン酸濃度を変えたときの AuNi 電気めっき膜の XRD パターンを図 3 に示す。クエン酸濃度が $0.29 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ のときの XRD パターンはシャープなピークを持ち、めっき膜に結晶性の構造が認められる。このクエン酸濃度のときの AuNi めっき膜は Au を 70 atom % 含み Au リッチな組成を取っている。クエン酸を $0.22 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ にすることで Ni 含有率が増加するとともに $2\theta = 39.6^\circ$ のピーク強度は著しく低下し、 45.6° に見られたピークは小さな平坦領域へと変化して、XRD パターンは高角度側になだらかな裾を持ちながらブロード化するようになる。クエン酸濃度をさらに $0.14 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ まで減少させることで、 42.2° 付近のピークを中心にしたブロードパターンを示し、めっき膜は非晶質構造を示すようになる。このため、めっき膜の非晶質化のためには金属イオンの錯状態が重要な因子と言える。また興味深いことに、図 3 a で 13.9 atom %, 図 3 c で 18.2 atom % と多量の C を膜に含んでいる。

図 4 は XRD ブロードパターンを持つ AuNi 電気めっき膜の TEM 像である。像にはオングストロームオーダーの大きさの粒状凹凸が像に見られる。電子回折像ではハローリング

図 2 EDS によるめっき膜中 Au, Ni, W の $K[Au(CN)_2]$ 濃度依存性

浴組成と電気めっき条件: $[Na_2WO_4 \cdot 2H_2O] = 0.18 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $K[Au(CN)_2] = x \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $[NiSO_4] = 0.076 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $[NaCit] = 0.258 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, pH 6 (NaOH で調整), 浴温度 70°C , 電流密度 $1.5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$

図 3 XRD パターン、クエン酸濃度が AuNi 膜構造に与える影響
浴組成と電気めっき条件: $[NaCit] = (a) 0.29, (b) 0.22, (c) 0.14 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $K[Au(CN)_2] = 0.035 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $[NiSO_4] = 0.076 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, pH 6 (NaOH で調整), 浴温度 70°C , 電流密度 $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($= 0.5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$)³³⁾

が現れ、20 nm 角の観察領域においても AuNi 電気めっき膜の非晶質化が認められる。

ラマン分光法を用いて NiHG、結晶性および非晶質 AuNi 電気めっき膜の C の状態解析をしたところ非晶質 AuNi 電気めっき膜の C は元素状で存在していることが判明した³⁴⁾。

図 5 A の非晶質 AuNi めっき膜のラマンスペクトルに見られる 1400 cm^{-1} と 1600 cm^{-1} のピークは、C の sp^3 結合と sp^2 結

合に帰属できる³⁵⁾。 sp^2 結合はグラファイト、 sp^3 結合はダイヤモンド構造に見られる結合である。 sp^2 結合と sp^3 結合の両者を持ち、 sp^3 結合比が 20 ~ 85 % のとき、非晶質のダイヤモンドライクカーボン(DLC)構造を取ることが知られている。一方、結晶性 AuNi 電気めっき膜においては非晶質 AuNi 電気めっき膜では観測されない 2165 cm^{-1} の $\text{C} \equiv \text{N}$ に帰属されるピークが観測される。

これら元素状 C の混入元は、図 5 B に示すように錯化剤をクエン酸ナトリウムから分子内に C を含まないピロリン酸ナトリウム($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$)に代えることで明らかになった。ピロリン酸ナトリウムを用いてもめっき膜のラマンスペクトルはクエン酸ナトリウムと同じ傾向を示し、結晶性および非晶質の AuNi めっき膜に含まれる C は $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ 中の $\text{C} \equiv \text{N}$ に由来することがわかった。また $\text{C} \equiv \text{N}$ 状態での混入はめっき膜の非晶質化を誘起せず、非晶質化には元素状 C での析出が必要と考えられる。

また図 6 の TEM 像に示すように、このめっき膜内のところどころ層状に C が丸く積層したグラフェンライクな構造の元素状 C 集合体も観測され、めっき法を用いた C 析出物の構造制御の可能性が示された。このような C 集合体形成のためには、電極面における $\text{C} \equiv \text{N}$ の規則配列が必要と考えられる³⁶⁾。

AuNi めっき浴から $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ を抜いて Ni 電気めっきを行っても、Au 塩入りとほぼ同じ C/Ni 比で C はめっき膜に取り込まれる。しかしながら、図 7 の XRD パターンに示されるように、 $2\theta = 42.2^\circ$ に鋭いピークを生じ結晶性を有している。このピークは NiC 系に由来することが考えられ、また $2\theta = 42.2^\circ$ は図 3 c の XRD パターンのブロードピークの 2θ と全く同じ値でもある。

以上から、AuNi めっき膜の非晶質化の機構は、CoNiFe 電気めっき膜の電気化学的ナノ結晶化と同様な機構が考えられた³⁸⁾。電気化学的ナノ結晶化は、CoNiFe 合金の結晶構造が取り得る面心立方格子(fcc)相と体心立方格子(bcc)相とが競合する相境界を利用するものである。この方法を用いて成膜した CoNiFe 軟磁性膜の結晶粒子は 10 nm 程度まで微細化されている³⁸⁾。非晶質 AuNi めっき膜においては AuNi 固溶相

図 4 非晶質化 AuNi 膜の TEM 明視野像と透過電子線回折像

浴組成と電気めっき条件: $[\text{NaCit}] = 0.143\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 、電流密度 $150\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($= 1.5\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$)、他の条件は図 3 と同じ³³⁾

図 5 ラマン分光スペクトル

A: クエン酸 AuNi めっき膜, B: クエン酸に代わりピロリン酸を用いた AuNi めっき膜³⁴⁾

図 6 図 3 b の AuNi めっき膜中で見られた C の集合体³⁷⁾

表3 各種硬質 Au めっき膜の諸特性

	Crystalline-Soft Gold	Crystalline-Hard Gold	Amorphous AuNi	Mixed Structures (Amorphous + Crystalline)
Au Composition	ca. 100 %	> 99 wt%	69-42 wt%	77-82 wt%
Resistivity	—	12-27 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	81-251 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	68-89 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$
Contact Resistance		1-3 m Ω	2-5 m Ω	2-4 m Ω
Knoop Hardness	86.3 kg $\cdot\text{mm}^{-2}$	181 kg $\cdot\text{mm}^{-2}$	435 kg $\cdot\text{mm}^{-2}$	350 kg $\cdot\text{mm}^{-2}$
Sliding wear cycles	200 times	320 times	530 times	1100 times

図7 AuNi めっき浴から $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ を抜いて Ni 電気めっきした膜の XRD パターン

と NiC 相あるいは AuNi 中間層が競合する相として考えられる。また非晶質 AuNi めっきにおいては、元素状 C による Au 結晶成長の阻害と電気化学的ナノ結晶の効果が相乗されることで、シングルナノサイズまで構成粒子が微細化して非晶質化を促したことをその要因として考えている。

開発してきた硬質 Au 電気めっき膜の諸特性をまとめた結果を表3に示す³⁹⁾。結晶相とアモルファス相が混在した AuNi 電気めっき膜および非晶質 AuNi 電気めっき膜は、NiHG と同レベルの接触抵抗を持ちながら、NiHG に比べて優れた耐摩耗性を示している。非晶質 AuNi 電気めっき膜は Knoop 硬度が最も高いのにも関わらず、耐摩耗性が混在 AuNi 電気めっき膜に比べて小さな理由は、非晶質 AuNi 電気めっき膜の表面に生じた多数のクラックのためである。非晶質 AuNi 膜の実用化のためにはこのクラック防止に加えて、はんだ接合性の検討が必要である。グラファイト上へのはんだ接合性は著しく悪いことから、元素状 C を多量に含む非晶質 AuNi めっき膜のはんだ接合性の評価は膜構造を知る手がかりとしても役立つものと考えている。また結晶粒の微細化は、電気特性に対して負の影響のみを与える。Au 媒質中の電子平均自由行程から考えてみると、フェルミ速度と緩和時間から見積もられる平均自由行程は 30 ~ 50 nm であり、非晶質 AuNi めっき膜の比抵抗値が大ききことは電子粒界散乱の影響を受けていることが考えられ、比抵抗値の改善には Ni 含有比の低減などの方策が必要である。

5. まとめ

本解説では、我々が開発してきた軟質 Au めっき膜と硬質 Au めっき膜を主に紹介した。ノーシアン系では亜硫酸とチオ硫酸の浴中での挙動：錯の状態や反応経路を解析することで、電気めっき法による軟質 Au めっき膜と下地触媒型無電解 Au めっき膜の開発成功に繋がった。硬質 Au 電気めっき膜についてはその研究報告は少なく、川合や清水らの先駆的研究から途絶えていた感が強い。また、開発途上であるが原子状 C を多く含む新しい硬質 Au めっきを最近報告できたことから、硬質 Au めっきに幾分の項を割いた。これら紹介した Au めっきは、今後の電子材料適用のためにはまだ改良の余地を残しているが、我々の Au めっき開発のキーフクターの紹介が、この分野の発展の一助になれば幸いである。

(Received September 14, 2011)

文 献

- 1) K. Kitada ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **55**, 626 (2004).
- 2) Y. Kagaya, H. Honma ; *Hyomen Gijutsu*, **44**, 638 (1993).
- 3) H. Watanabe, H. Honma ; *Hyomen Gijutsu*, **46**, 775 (1995).
- 4) H. Watanabe ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **53**, 22 (2002).
- 5) Y. Okinaka ; *Hyomen Gijutsu*, **42**, 1077 (1991).
- 6) H. Watanabe ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **58**, 92 (2007).
- 7) M. Kato, J. Sato, Y. Okinaka, T. Osaka ; *Hyomen Gijutsu*, **52**, 600 (2001).
- 8) S. Wakabayashi, K. Harayama, S. Iwai, M. Nakazawa ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **39**, 189 (1988).
- 9) Y. Oda ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **58**, 109 (2007).
- 10) T. Tsunoda, H. Nagashima, H. Watanabe, I. Koiwa, H. Honma ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **56**, 838 (2005).
- 11) A. Chinda, N. Miyamoto, O. Yoshikawa ; *Hyomen Gijutsu*, **49**, 1291 (1998).
- 12) Y. Okinaka, T. Osaka ; in *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Vol. 3, eds. H. Gerischer, C. W. Tobias, p. 55, (VCH, 1994).
- 13) T. Osaka, A. Koda, T. Misato, T. Homma, Y. Okinaka, O. Yoshioka ; *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3462 (1997).
- 14) T. Osaka, M. Kato, J. Sato, K. Yoshizawa, T. Homma, Y. Okinaka, O. Yoshioka ; *J. Electrochem. Soc.*, **148**, C659 (2001).
- 15) Y. Ohtani, K. Sugawara, K. Nemoto, A. Shiozawa, A. Yamaguchi, K. Oyaizu, M. Yuasa ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **55**, 933 (2004).
- 16) M. Kato, K. Niikura, S. Hoshino, I. Ohno ; *Hyomen Gijutsu*, **42**, 729 (1991).
- 17) T. Inoue, S. Ando, J. Ushio, H. Okudaira, H. Takehara, T. Ota, H. Yamamoto, H. Yokono ; *Hyomen Gijutsu*, **49**, 1298 (1998).
- 18) I. Kato, H. Terashima, H. Watanabe, H. Honma ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **62**, 47 (2011).

- 19) C. D. Iacovangelo, K. P. Zarnoch ; *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 983 (1991).
- 20) T. Osaka, T. Misato, J. Sato, H. Akiya, T. Homma, M. Kato, Y. Okinaka, O. Yoshioka ; *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1059 (2000).
- 21) M. Guan, E. J. Podlaha ; *J. Appl. Electrochem.*, **37**, 549 (2007).
- 22) E. Rouya, G. R. Stafford, U. Bertocci, J. J. Mallett, R. Schad, M. R. Begley, R. G. Kelly, M. L. Reed, G. Zangaria ; *J. Electrochem. Soc.*, **157**, D396 (2010).
- 23) H. Kumakura, M. Sekiguchi ; *Tech. Rep. IEICE*, EMD98-8, 211 (1985).
- 24) M. Kato, K. Senda, Y. Okinaka ; P2007-23324A (2007).
- 25) R. Iwai, K. Senda ; *Kanto Kagaku - The Chemical Times*, **212**, 13 (2009).
- 26) S. Kawai ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **19**, 487 (1968).
- 27) Y. Shimizu, Y. Tanabe ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **27**, 20 (1976).
- 28) G. B. Green ; *Plating*, **56**, 1159 (1969).
- 29) S. Nakahara, Y. Okinaka ; *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 284 (1981).
- 30) T. Kojima, K. Nishide, H. Matsumoto, H. Yamamoto ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **40**, 1287 (2007).
- 31) N. Togasaki, Y. Okinaka, T. Homma, T. Osaka ; *Electrochem Acta*, **51**, 882 (2005).
- 32) A. Dolati, M. Ghorbani, M.R. Ahmadi ; *J. Electroanal. Chem.*, **577**, 1 (2005).
- 33) N. Yamachika, Y. Musha, J. Sasano, K. Senda, M. Kato, Y. Okinaka, T. Osaka ; *Electrochim. Acta*, **53**, 4520 (2008).
- 34) T. Inoue, K. Sato, M. Yoshino, K. Senda, M. Yanagisawa, Y. Okinaka, T. Osaka ; *J. Electrochem. Soc.*, **157**, D274 (2010).
- 35) A. C. Ferrari, J. Robertson ; *Phys. Rev. B*, **61**, 14095 (2000).
- 36) T. Sawaguchi, Y. Okinaka, I. Kingo ; *Hyomen Gijutsu*, **48**, 286 (1997).
- 37) T. Inoue, K. Sato, T. Yokoshima, A. Sugiyama, Y. Okinaka, T. Osaka ; *J. Electrochem. Soc.*, **158**, D403 (2011).
- 38) T. Osaka, M. Takai, K. Hayashi, K. Ohashi, M. Saito, K. Yamada ; *Nature*, **392**, 796 (1998).
- 39) K. Senda, R. Iwai, T. Tokuhisa, M. Kato, N. Yamachika, Y. Okinaka, T. Osaka ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **62**, 397 (2011).