

めっき法により作製したFe-Ni合金膜の
金属組織学的研究と低熱膨張材料への展開

2017年3月

奈良先端科学技術大学院大学

物質創成科学研究科

永山 富男

目次

第1章 序論.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 インバーFe-Ni合金の低熱膨張特性.....	2
1.3 インバーFe-Ni合金めっきに関する先行研究.....	4
1.4 エレクトロフォーミングのMEMS技術への展開.....	4
1.4.1 LIGAプロセス.....	5
1.4.2 LIGAプロセスの課題.....	7
1.5 本研究の目的と構成.....	8
参考文献.....	9
第2章 Fe-Ni合金めっき膜の作製—めっき浴およびめっき条件, 内部応力, 結晶構造— ...	11
2.1 緒言.....	11
2.2 実験方法.....	12
2.2.1 Fe-Ni合金めっき浴およびめっき条件.....	12
2.2.2 Fe-Ni合金めっき膜のキャラクタリゼーション.....	13
2.3 結果および考察.....	14
2.3.1 Fe-Ni合金めっき膜の組成, 電流効率および内部応力に及ぼす浴組成および有機酸添加の影響.....	14
2.3.2 Fe-Ni合金めっき膜の内部応力に及ぼす有機酸添加の影響.....	15
2.3.3 Fe-Ni合金めっき膜の結晶構造(合金相)に及ぼす合金組成の影響.....	19
2.4 結言.....	23
参考文献.....	24
第3章 Ni含有率42~100mass%のFe-Ni合金めっき膜の熱膨張および機械的特性.....	26
3.1 緒言.....	26

3.2. 実験方法.....	26
3.2.1 めっき膜の組成, 結晶構造および組織.....	26
3.2.2 熱膨張特性.....	27
3.2.3 機械的特性.....	28
3.3 結果および考察.....	28
3.3.1 Ni 含有率 42~100mass%の Fe-Ni 合金めっき膜の熱膨張特性.....	28
3.3.2 Ni および Ni 含有率 42~100mass%の Fe-Ni 合金めっき膜の機械的特性に及ぼす熱処理の影響.....	36
3.4 結言.....	45
参考文献.....	46
第 4 章 インバーFe-36~40mass%Ni 合金めっき膜の熱膨張および機械的特性.....	48
4.1 緒言.....	48
4.2 実験方法.....	49
4.2.1 めっき膜の組成, 結晶構造および組織.....	49
4.2.2 熱膨張特性.....	49
4.2.3 機械的特性.....	49
4.3 結果および考察.....	50
4.3.1 インバーFe-36~40mass%Ni 合金めっき膜の熱膨張特性.....	50
4.3.2 インバーFe-36~40mass%Ni 合金めっき膜の機械的特性に及ぼす熱処理の影響.....	55
4.4 結言.....	64
参考文献.....	65
第 5 章 高硬度, 低熱膨張インバー合金/SiC 複合めっき膜の作製.....	67
5.1 緒言.....	67
5.2 実験方法.....	68
5.2.1 複合めっき浴およびめっき条件.....	68
5.2.2 複合めっき膜の組成, 結晶構造および組織.....	68

5.2.3 熱膨張および機械的特性.....	68
5.3 結果および考察.....	69
5.3.1 インバーFe-Ni 合金/SiC 複合めっき膜の組成.....	69
5.3.2 インバーFe-Ni 合金/SiC 複合めっき膜の硬さおよび微細組織.....	70
5.4 結言.....	75
参考文献.....	76
第6章 インバーFe-Ni 合金エレクトロフォーミングによる低CTE メタルマスクの試作.....	77
6.1 緒言.....	77
6.2 実験方法.....	78
6.2.1 フォトリソグラフィ.....	78
6.2.2 熱膨張特性.....	79
6.3 結果および考察.....	79
6.3.1 エレクトロフォーミング製インバーFe-Ni 合金メタルマスク.....	79
6.3.2 インバーFe-Ni 合金メタルマスクの熱膨張特性.....	81
6.4 結言.....	82
参考文献.....	83
第7章 結論.....	84
7.1 本論文の主要結果.....	84
7.2 今後の展望.....	88
業績.....	90
謝辞.....	92

第1章 序論

1.1 研究背景

Fe-Ni合金は、Ni含有率30～45mass%の組成範囲において、室温付近の熱膨張係数（Coefficient of Thermal Expansion, CTE）が、FeおよびNiのCTE値（それぞれのCTEは、12および13 ppm/°C）の約1/2以下の低い値を示す¹⁻³。図1.1にFe-Ni合金のCTE (α)に及ぼす合金組成と温度の影響²)を示す。Fe-Ni合金系の特定の組成領域において低CTE特性を示す合金は、“インバー合金”と称せられ¹), 特に, Fe-36mass%Ni合金がFe-Ni合金系において最も低いCTE (約1ppm/°C)を示す。そのため, これらのインバー合金は, 光学機器, バイメタルストリップ, シェードマスク, および液化天然ガスの貯蔵容器など, 多くの用途に使用されている³)。現在, インバーFe-Ni合金は, 実用金属材料の中で最も低いCTEを有することから, 幅広い産業分野において使用されている。今後も工業製品の温度変化に対する信頼性を確保するため, ますますその利用範囲の拡大が期待される。さらに, 近年, 電子通信機器を中心として, 製品の小型, 高機能化に対応した高密度実装化が進み, それら製品に使用される各種部品の微細化が求められている。しかしながら, 現有のインバー合金は, 溶解鑄造, 圧延, 機械加工またはエッチングなどの加工プロセスにより製造されるため, 従来の商用プロセスでは得られる最終製品の形状および寸法精度に限界が見えつつある。

一方, めっき法による金属成膜は, 成膜可能な部品形状の自由度が大きく, かかるエネルギーコストも小さい。さらに, めっきとリソグラフィ技術とを組み合わせたエレクトロフォーミング (電鑄) による微細加工法では, 従来の加工技術では達成困難な微細, 高アスペクト比, かつ高寸法精度の形状を有する製品を作製することができる⁴)。これまで, Niエレクトロフォーミングを用いることで, Ni製の微細成形金型やプリント基板印刷用のメタルマスクなどが製造されている⁴)。従って, めっき法でインバーFe-Ni合金を作製することができれば, インバーFe-Ni合金エレクトロフォーミングプロセス⁴)により, 良好な熱寸法安定性を有するマイクロメートルサイズの3次元金属構造体 (MEMS (Micro Electro Mechanical Systems)) の作製が可能となる。その結果, 圧延, 機械加工またはエッチングなどの従来の商用プロセスでは成し得ない微細なインバー合金製品をより高いスループットで製造することができると期待される。そこで, 本研究では, 高機能MEMS材料の開発を目的として, インバーFe-Ni合金膜を作製するための実用的なめっきプロセスを提案し, 得られたインバーFe-Ni合金膜の特性として, 特に, 熱膨張および機械的特性について金属組織学的な検討を行った。また, 複合めっき法により第2相をインバーFe-Ni合金めっき膜中に複合化することでめっき膜の機械的特性を向上させることを試みた。さらに, 得られたインバーFe-Ni合金めっき膜の低熱膨張材料への展開を目的として, インバーFe-Ni合金めっき膜をエレクトロフォーミングプロセスに適用し, これまでの商用プロセスでは成し得ない微細加工形状を有する低CTEインバーFe-Ni合金の作製についても実施した。

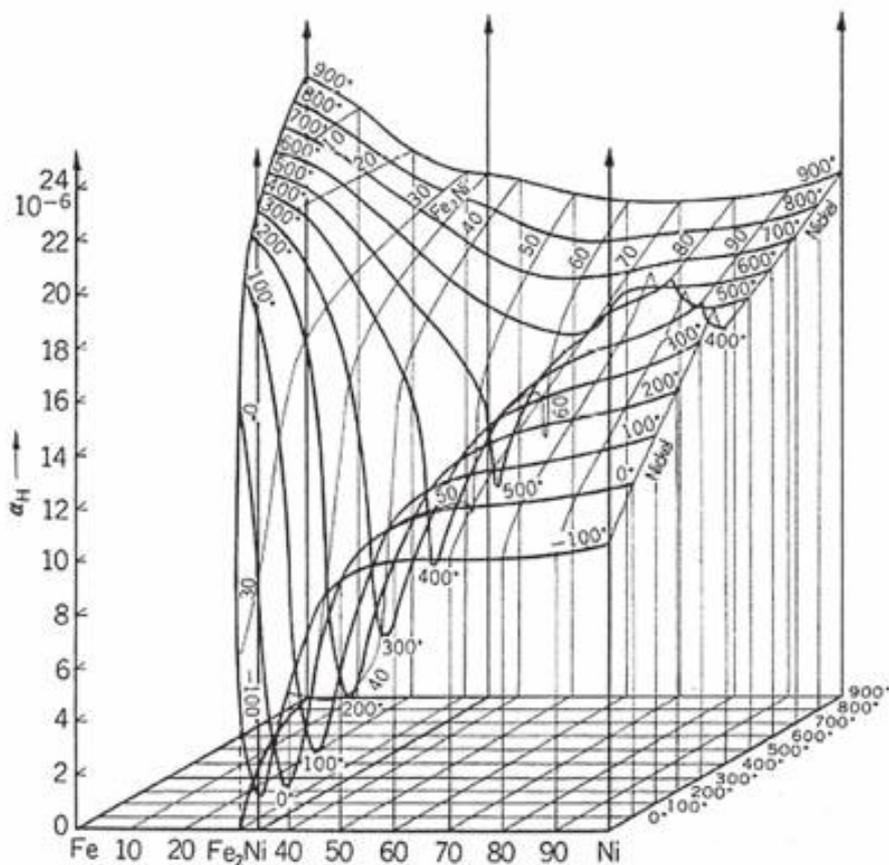


図 1.1 Fe-Ni 合金の熱膨張係数 (CTE, α) に及ぼす合金組成と温度の影響²⁾ .

1.2 インバーFe-Ni 合金の低熱膨張特性

Fe-Ni合金のCTEが、Ni含有率36mass%付近で最も小さくなる現象は、1896年にスイスのGuillaume¹⁾が発見し、その後、1920年に「インバー合金の発見とそれによる精密測定の開発」の功績でノーベル物理学賞が授与されている。インバー（仏語で、アンバー）とは、これらFe-Ni合金製品の長さが不変（Invar（仏語）、Invariable（英語））に由来しており、現在、インバー（Invar）は、Aperam Alloys Imphy社⁵⁾の登録商標である。

このようなインバー特性を示す合金については、Guillaumeによる発見後、その改良合金として、日本の増本らがスーパーインバー合金（Fe-32mass%Ni-4mass%Co合金、1927年）⁶⁾、ステンレスインバー合金（Fe-52mass%Co-11mass%Cr合金、1931年）⁷⁾を開発し、また、1936～37年に増本ら⁸⁾と独国のKussumannら⁹⁾は、それぞれ独立にFe-25mass%Pt合金の合金組成で負のCTEを示すインバー合金を開発した。さらに、その後の1961年に、KussumannおよびJessen¹⁰⁾によりFe-30mass%Pd合金においてもインバー特性を示すことが報告されている。

インバー合金が低いCTE特性を持つ理由として、現象論的には、「強磁性体であるFe-Ni合金は、温度上昇と共に強磁性が消失し、そのために磁氣的に収縮する（自発

磁化の減少) 傾向と、格子振動による熱膨張とが相殺される」ためであると理解されている²⁾。

このようにインバー効果は、Fe-Ni合金の磁気特性と密接に関連し、その現象を説明するために、これまでいくつかの解釈が提示されている。

KondorskyとSedov¹¹⁾は、Fe-Ni合金中のFe-NiとNi-Ni原子対には強磁性的相互作用が働き自発磁化を形成するのに対して、Fe-Fe原子対は潜在的な反強磁性的性質 (latent antiferromagnetism) を持つことを示した。面心立方格子構造 (face-centered cubic, fcc) のFe-Ni合金の自発磁化は高Ni濃度側では、図1.2に示すSlater-Pauling曲線²⁾に従い、Fe濃度の増大に伴い直線的に増加するが、インバー特性を示す30mass%Ni付近では、Fe-Fe原子対の潜在的な反強磁性的性質により飽和磁化が急激に低下する。さらにFe濃度が増大すると体心立方格子構造 (body-centered cubic, bcc) を形成し、再び自発磁化は増大する。

さらにWeiss¹²⁾は、30mass%Ni付近のfcc γ 相のFe-Ni合金中には、強磁性 (高スピン状態) で原子間の大きな γ (Fe-Ni対およびNi-Ni対) と、反強磁性 (低スピン状態) で原子間の小さな γ (Fe-Fe対) の2つの γ が存在することを提示した (2 γ モデル)。それらは低温域では高スピン状態が安定であるが、温度上昇に伴い原子間が小さく反強磁性の低スピン状態が励起されるために格子の収縮を伴うことが示された。その結果、30mass%Ni付近のfcc γ 相のインバーFe-Ni合金の格子振動による熱膨張が相殺され、低いCTE特性を示すことになる。

その他に、Fe-Ni合金にはNi濃度のゆらぎがあるため、磁氣的に2つの相が存在し、これに由来してインバー組成での飽和磁化の低下や格子定数の不連続性について説明した報告¹³⁾もある。最近では、上記のモデルでは、説明できない室温以下の低温域のインバー効果について、極低温での原子の挙動を考慮した量子計算によりシミュレーションを行い、インバー効果のメカニズムについて検討されている¹⁴⁾。

インバーFe-Ni合金は、それらを構造用部材として使用する場合、強度が不十分であることが課題であるため、機械的強度を向上させるためには、合金元素の添加や塑性加工を組み合わせることが必要である¹⁵⁾。また、インバーFe-Ni合金は、難削材としても知られており、それに対応するために新たな加工法の検討もなされている¹⁶⁾。特に、インバーFe-Ni合金のCTE値は、機械的特性を調整するための合金元素、加工度および熱処理により変化するため¹⁵⁾、CTE値の制御には注意を要する。

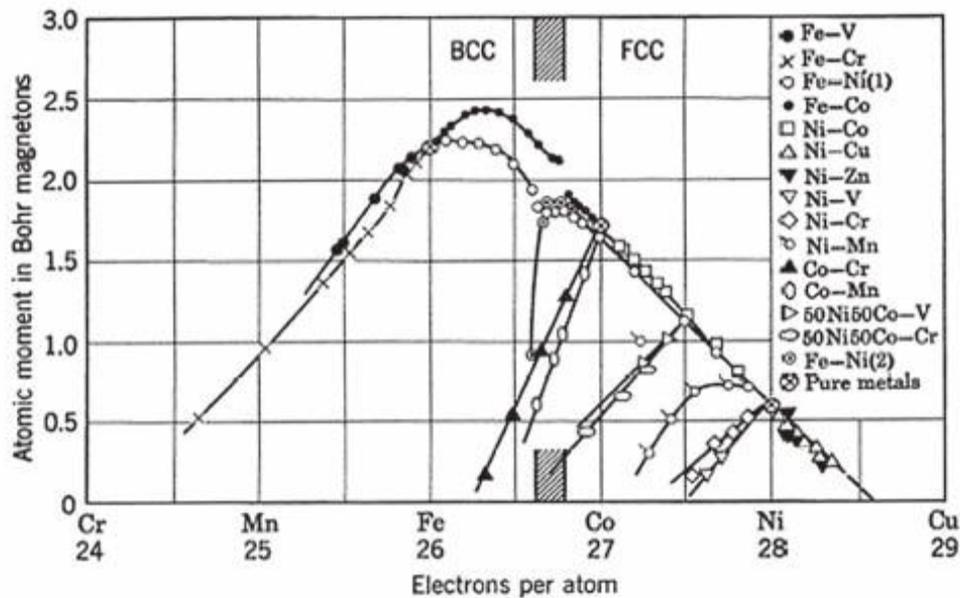


図 1.2 Slater-Pauling 曲線²⁾.

1.3 インバーFe-Ni 合金めっきに関する先行研究

めっき法による金属成膜は、成膜可能な形状の自由度が大きく、かかるエネルギーコストも小さく、特に、1.4節で詳述するエレクトロフォーミングに適用することで、圧延、機械加工またはエッチングなどの従来の加工技術では成し得ない微細、高アスペクト比、高寸法精度の加工を達成することができる⁴⁾。

これまで、めっき法による低CTEのインバーFe-30~50mass%Ni合金の作製に関しては、僅かに、Grimmettら¹⁷⁾、Kimら¹⁸⁾、Tabakovicら¹⁹⁾およびYamamotoら²⁰⁾によるめっき膜の構造と熱膨張特性の相関性に関する基礎的な検討例が報告されているのみである。しかし最近、次節で触れる次世代MEMS分野へのめっき技術、特にエレクトロフォーミングの適用の重要性が注目され²¹⁾、あわせてインバーFe-Ni合金めっきを活用したMEMSデバイスの有用性についても検討されている^{22,23)}。このような背景から、今後、インバーFe-Ni合金めっき技術のMEMS分野への展開を目的とした、インバーFe-Ni合金めっきのプロセス開発と、得られるインバーFe-Ni合金めっき膜の機械的特性など、MEMS用微小構造材料として重要な特性に関する詳細な検討が求められる。

1.4 エレクトロフォーミングのMEMS 技術への展開

エレクトロフォーミング（電鋳）は、母型上にめっきにより金属を析出させた後、その析出金属を母型から剥離することで、母型の表面形状を正確に反転させた金属製品を造ることが可能となる⁴⁾。特に、エレクトロフォーミングでは、機械加工法などの他の工法では成し得ない複雑で微細かつ精密な金属加工を実現できる⁴⁾。

MEMS（メムス）とは、**Micro Electro Mechanical Systems**の略で、「微小電気機械システム」、「マイクロマシン」とも呼ばれ、**Si**などの基板の上にマイクロメートルスケールで電子回路と機械部品とを集積させたデバイスを示す²⁴⁾。最近では、マイクロメートルスケールからサブマイクロメートルスケールでの構造体そのものも**MEMS**と呼ばれるようになってきた。**MEMS**は、半導体加工技術である**Si**やガラスのエッチング技術、リソグラフィ技術、成膜技術および接合技術などを駆使して作製されるが、金属成膜において、特に高い成膜速度と良好なつきまわり性が要求される場合、エレクトロフォーミングプロセスが利用されている²¹⁾。具体的には、**Si**のエッチング加工やリソグラフィにより形成された微細3次元パターンに、めっき法で金属を埋め込むことで**MEMS**が作製される。代表的な製品として、マイクロ・ナノインプリント用の金型がある。今後、**MEMS**のさらなる普及には、トップダウン型とボトムアップ型のナノテクノロジーの融合による新たな微細加工技術の創出が不可欠とされている。エレクトロフォーミングプロセスは、トップダウン型のナノテクノロジーである**Si**のエッチング加工やリソグラフィと、原理的には原子レベルで金属を積み上げるボトムアップ型ナノテクノロジーであるめっき技術との融合技術である。そのため、エレクトロフォーミングを活用することで、これまでにない新たな**MEMS**材料の創出が期待される。

1.4.1 LIGAプロセス

MEMSは、**Si**半導体加工技術であるエッチング技術、リソグラフィ技術、成膜技術および接合技術などを駆使して作製される。しかし近年、各部品の性能を向上させるため、より微細で高アスペクト比（高さ／幅）の構造体を形成することが必要とされている。このような高アスペクト比の構造体を形成する場合、放射光を用いた**LIGA**（**Lithographie**（リソグラフィ）、**Galvanoformung**（エレクトロフォーミング）、**Abformung**（成形））プロセスが有用である^{25,26)}。図1.3に**LIGA**プロセスの概略図に示す。まず、基板の上にアクリル樹脂（**PMMA**）などのX線用感光材（フォトレジスト）層を所望の厚さ（通常は0.1～1mm程度）に形成する。その後、金などの重金属の吸収体をパターンとするマスクを用いて、シンクロトロン放射のX線（**SR**光）を用いたディープ（**Deep**）リソグラフィを行う。**SR**光は直進性、解像度および透過性に優れているため、厚いレジストに対しマイクロメートル以下の精度での露光が可能になる^{25,26)}。その結果、高アスペクト比（アスペクト比**100**以上も可能）の微細プラスチック構造体の作製が可能となり、それを母型としたエレクトロフォーミング工程で金属微細構造体（部品）を得ることができる。さらに、この構造体を金型として使用しプラスチック成形を行うことで微細立体構造体の量産が可能になる。成形技術を用いるため、最終的に得られる構造体は、金属、樹脂、ガラス、セラミックなど幅広い材質を選択することができることも**LIGA**プロセスの特徴である²⁵⁾。

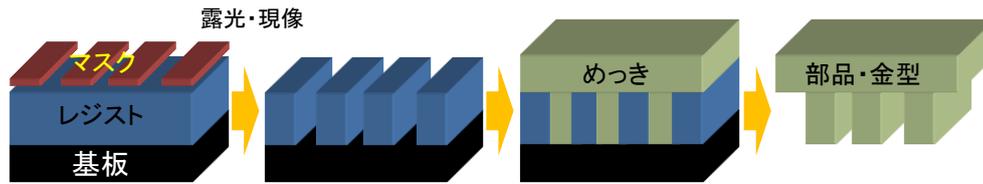


図 1.3 LIGA プロセスの概念図.

LIGAプロセスは旧西独のカールスルーエ原子核研究所（Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK）において、BeckerおよびEhrfeldら²⁷⁾が開発したものであり、現在も独国のIMT研究所（Institute for Microstructure Technology）²⁸⁾においてLIGAプロセスに関する研究が活発に行われている。

これまでのMEMS技術では、主にSi半導体技術を用いて構造体を作製しているため、形成されるデバイスは2次元的であり、各種アクチュエーターやセンサなどでは、デバイス面積に対する出力効率や感度が低いことが課題であった²⁵⁾。そこで、LIGAプロセスにより、高アスペクト比の3次元構造のアクチュエーターやセンサなどを形成することで、従来のMEMS技術で作製したものよりも高出力と高感度の次世代MEMSデバイスの創製が可能となる²⁵⁾。

このような背景から、LIGAプロセスをMEMS分野に活用することが注目され、応用範囲は、マイクロ部品をはじめとして、センサ、アクチュエーター、情報通信用光学部品、さらに、バイオ関連デバイスにまで展開されている²⁵⁾。

表1.1に、LIGAプロセスのMEMSデバイスへの応用例²⁵⁾を示す。

表 1.1 LIGA プロセスの MEMS デバイスへの応用例 ²⁵⁾ .

マイクロ部品	アパーチャー、マイクロギア、マイクロスプリング、インプリント金型
センサ	加速度センサ、位置センサ、分析化学センサ
マイクロアクチュエーター	静電型ステップモーター、電磁型リニアアクチュエーター、空気駆動型アクチュエーター
情報通信用部品	光スイッチ、コネクタアレイ、各種光導波路、マイクロスペクトロメーター、レンズ、ビームスプリッター、可変フィルター、フォトニック結晶、測長器
マイクロ流体素子	電気泳動・液体クロマトグラフィー用マイクロチップ、流体システム用部品（バルブ、ポンプ、リアクター、コネクタ）、ミキサー、マイクロリアクター

1.4.2 LIGAプロセスの課題

LIGAプロセスにおけるディープX線リソグラフィ技術には、放射光光源、ビームライン、X線マスク、露光装置、レジスト、パターン位置決めなどの各専門分野の高度な技術が集積されている。それぞれの課題として、

- ・放射光光源は、大規模な装置であるため、製品の製作コストが高くなる。
- ・複雑3次元構造の作製が困難である。
- ・露光面線がX線マスクにより制限される。
- ・高アスペクト比加工の際、微細化が困難である。

などが挙げられている^{25,26)}。

そのため、これらのプロセスは十分に確立、普及しているとは言えず、実用例が少ないとの指摘²⁵⁾がある。

特にLIGAプロセスにおけるエレクトロフォーミング工程では、3次元構造を有する金属自立膜を作製する必要があるため、めっき膜の内部応力管理が重要となる^{25,26)}。従って、LIGAプロセスには、めっき膜の内部応力の制御が比較的容易なNiまたはCuめっきが主に用いられてきた。さらに、量産に適した射出成形金型、あるいは駆動や摺動機能を有するマイクロ部品用材料への適用を考慮した場合、ヤング率および硬度等の機械的特性の優れた材料の開発が重要となる²⁵⁾。そこで、一部の新しい材料については、LIGAプロセスに適用され、これまで、LIGAプロセスにより、Fe-Ni(～10mass% Fe)合金製の高性能光学デバイス用マイクロ金型²⁹⁾や、マイクロスプリング³⁰⁾が試作されている。また、LIGAプロセス用のエレクトロフォーミング材料の機械的特性を向上させる目的で、Fe-Ni合金以外にも、Ni-W合金、Ni-Mn合金、Ni-Co合金などの合金めっきの適用の検討がなされている³¹⁾。しかしながら、それらの検討はNiを主成分とするめっき技術の活用に留まり、得られる材料特性も、高強度特性²⁹⁾などに限定されている。

さらにLIGAプロセスには、各工程の高スループット化など、コストの面で改善すべき課題がある。そこで、リソグラフィ工程に厚膜ネガレジストを用いた紫外線(UV)露光を用い、さらにエレクトロフォーミングを組み合わせることで(UV-LIGAプロセス)、高精度の構造体の加工が可能になる³²⁾。UV-LIGAプロセスは、X線を用いるリソグラフィには及ばないものの、比較的高アスペクト比(最大10程度)の構造体を得ることができるため、マイクロコネクタ³²⁾や時計部品³³⁾などの作製に用いられている。

LIGAやUV-LIGAプロセスで作製された高アスペクト比のマイクロ構造体は、HARMS (High Aspect Ratio Micro Structure) と総称され²⁶⁾、また最近では、ナノ領域を含む高アスペクト比構造形成技術が、HARMNST (High Aspect Ratio Micro Nano System Technology) と呼ばれ、活発な研究が行われている。現在は、それらに適用できるエレクトロフォーミングは、内部応力が比較的 low、厚膜成膜が可能なNiやCu、またはそれらを主成分とする一部の合金のめっきプロセスに未だ限られているため、

最終製品が発現する機能も限定的である。そこで今後は、MEMS用のエレクトロフォーミングプロセスに新たな特性を有する金属材料を適用することが求められる。

1.2節で説明したように、インバーFe-Ni合金は、実用金属材料の中で最も低いCTEを有することから、各種精密部品をはじめとして、幅広い産業分野において使用されている。一方、めっき法による金属成膜は、成膜可能な部品形状の自由度が大きく、かかるエネルギーコストも小さい。さらに、めっきとリソグラフィとを組み合わせたエレクトロフォーミングによる微細加工法では、従来技術では達成困難な微細、高アスペクト比、および高寸法精度の形状を有する製品を得ることができる⁴⁾。めっき法によりインバーFe-Ni合金を作製することで、圧延、機械加工またはエッチング方法などの従来の商用プロセスでは成し得ない微細な加工がより高いスループットで可能になると考えられる。さらに、インバーFe-Ni合金エレクトロフォーミングをLIGAやUV-LIGAプロセスに適用することにより、良好な熱寸法安定性を有するマイクロメートルサイズの3次元金属構造体 (MEMS) を提供できることが期待できる。

1-5 本研究の目的と構成

本論文は、熱膨張の低いインバーFe-30~42mass%Ni合金をめっき法で作製し、めっき技術を利用した微細加工法であるエレクトロフォーミングにより、微細加工形状を有する3次元金属構造体を作製することを目的として、Fe-Ni合金めっき膜の特性評価とその向上、さらに低熱膨張材料への展開について金属組織学的観点から検討した結果をまとめたものであり、全7章からなる。本論文では、エレクトロフォーミングに適用するために、内部応力の低いインバーFe-Ni合金めっき膜が得られるめっき条件を検討した。得られた合金めっき膜の物性について、熱膨張特性および機械的特性について詳細な検討を行うとともに、複合めっき法による第2相複合化による機械的特性の向上を図った。さらに、得られたインバーFe-Ni合金めっき膜を低熱膨張材料へ展開することを目的として、エレクトロフォーミングにより、これまでの商用プロセスでは成し得ない微細加工形状を有するインバーFe-Ni合金製品の試作についても実施した。

第2章では、Ni含有率が36~100mass%の組成範囲のFe-Ni合金めっき膜を作製するための実用的なめっき浴およびめっき条件について検討している。特に、MEMS用エレクトロフォーミングにおいて、その管理が重要であるめっき膜の内部応力に注目して、インバーFe-Ni合金めっき膜の内部応力に及ぼすめっき浴添加剤の影響を検討した。さらに、Fe-Ni合金の低熱膨張特性は、1.2節で説明したようにその結晶構造と密接に関連するために、幅広い組成範囲でのFe-Ni合金めっき膜の合金相を評価した。

第3章および第4章では、得られたFe-Ni合金めっき膜において、溶製Fe-Ni合金と同一のfcc相が支配的であるものと、めっき膜特有の準安定bcc相で主に構成されているものとに大別し、それぞれ、熱膨張特性と機械的特性について合金組織と関連付けて詳細に検討している。特に、Fe-Ni合金めっき膜の機械的特性に及ぼす熱処理の影響について、めっき時に膜中に取り込まれるめっき浴成分由来の不純物の挙動に注目し

て調査した。

第5章では、第4章までに得られた結果を受け、インバーFe-Ni合金めっき膜の機械的特性をさらに向上させることを目的として、第2相としてSiC粒子を用いた複合めっき法により、インバーFe-Ni合金/SiC複合めっき膜の作製を試みている。さらに得られた複合めっき膜の硬さおよびCTEに及ぼす熱処理の影響を構造と関連させて評価した。

第6章では、インバーFe-Ni合金めっき膜の低熱膨張材料への展開を検討している。特に、大型・高精細有機ELディスプレイの実現を目的として、インバーFe-Ni合金めっき膜をエレクトロフォーミングに適用して、有機EL蒸着時のメタルマスクの熱ひずみを解消できる低CTEメタルマスクを試作している。

第7章は、以上の結果の総括である。

参考文献

- 1) Ch. E. Guillaume, *C. R. Acad. Sci.*, **125**, 235 (1897).
- 2) H. Saito, *Physics and Applications of Invar Alloys*, p.18 (Maruzen, Tokyo, 1978).
- 3) W. D. Callister, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 7th Edition, p.729 (John Wiley & Sons, NY, 2010).
- 4) 伊勢秀夫, *電鍍技術と応用*, p.7 (槇書店, 1996).
- 5) Aperam Alloys Imphy社ホームページ, <http://www.aperam.com/en/alloys-imphy/>
- 6) H. Masumoto, *Sci. Rep. Tohoku. Univ.*, **20**, 101 (1931).
- 7) H. Masumoto, *Sci. Rep. Tohoku. Univ.*, **23**, 265 (1934).
- 8) H. Masumoto, T. Kobayashi, *J. Japan Inst. Met. Mater.*, **12**, 1 (1948).
- 9) A. Kussnlann, *Phys. Z.*, **38**, 41 (1937).
- 10) A. Kussmann, K. Jessen, *J. Phys. Soc. Japan, Suppl.* 17-B-I, **136** (1962).
- 11) E. I. Kondorsky, V. L. Sedov, *J. Appl. Phys.*, **31**, 331S (1960).
- 12) R. J. Weiss, *Proc. Phys. Soc.*, **82**, 281 (1963).
- 13) Y. Kachi, *Kotai-butsuri*, **3**, 499 (1968) (in Japanese).
- 14) T. Yokoyama, K. Eguchi, *Phys. Rev. Lett.*, **107**, 065901 (2011).
- 15) K. Nakama, *Sanyo Technical Report*, **21**, 38 (2014) (in Japanese).
- 16) F. Nakano, K. Yanagihara, H. Yamaguchi, Y. Tani, Y. Kanda, *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng., Series C*, **66**, 2840 (2000) (in Japanese).
- 17) D. L. Grimmitt, M. Schwartz, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 973 (1993).
- 18) S.-H. Kim, H.-J. Sohn, Y.-C. Joa, Y.-W. Kima, T.-H. Yimb, H.-Y. Leeb, T. Kanga, *Surf. Coat. Technol.*, **199**, 43 (2005).
- 19) I. Tabakovic, V. Inturi, J. Thurn, M. Kief, *Electrochim. Acta*, **55**, 6749 (2010).
- 20) T. Yamamoto, T. Nagayama, T. Nakamura, Y. Mizutani, *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.*, **62**, 702 (2011) (in Japanese).

- 21) M. Schlesinger, M. Paunovic, Modern Electroplating 5th edition, p.617 (John Wiley & Sons, NY, 2010).
- 22) T. Hirano, L. -S. Fan, *SPIE*, **2879**, 252 (1996).
- 23) N. Mehanathan, V. Tavassoli, P. Shao, L. Sorenson, F. Ayazi, *Proc. MEMS 2014*, 40 (2014).
- 24) 一般財団法人マイクロマシンセンター, <http://www.mmc.or.jp/>
- 25) Y. Utsumi, *J. JSSRR*, **18**, 136 (2005) (in Japanese).
- 26) H. Fujita, *SEISAN KENKYU*, **49**, 599 (1997) (in Japanese).
- 27) E. W. Becker, W. Ehrfeld, P. Hagmann, A. Maner, D. Munchmeyer, *Microelectronic Eng.*, **4**, 35 (1986).
- 28) IMT ホームページ, <http://www.imt.kit.edu/liga.php>
- 29) Y. Mizutani, T. Nagayama, *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.*, **55**, 237 (2004) (in Japanese).
- 30) F. Kato, *Ricoh Tech. Rep.*, No.33, 44 (2007) (in Japanese).
- 31) J. J. Kelly, S.H. Goods, *Sandia National Laboratories Report*, SAND2005-2537, (May 2005).
- 32) T. Unno, T. Toriyama, Y. Isono, S. Sugiyama, *J. JIEP*, **8**, 125 (2005) (in Japanese).
- 33) T. Niwa, K. Jujo, M. Kishi, H. Hoshina, S. Kikuchi, K. Horikiri, *Micromechatronics*, **53**, 18 (2009) (in Japanese).

第2章 Fe-Ni合金めっき膜の作製—めっき浴およびめっき条件，内部応力，結晶構造—

2.1 緒言

Fe-Ni合金は，Ni含有率30～45mass%の組成範囲において，室温付近のCTEが，FeおよびNiのCTE値（それぞれのCTEは，12および13 ppm/°C）の約1/2以下の低い値を示す^{1,2)}。Fe-Ni合金系の特定の組成領域において低CTE特性を示す合金は，“インバー合金”と称せられ¹⁾，特に，Fe-36mass%Ni合金は，Fe-Ni合金系において最も低いCTE（約1ppm/°C）を示す。これらのインバーFe-Ni合金は，1.2節で紹介したように，光学機器などの精密機器部品を中心に広く使用されている。しかし，それらのデバイスにおける小型，微細化の要求に伴い，インバー合金の新たな微細加工技術の開発が求められている。そこで，1.4節で触れたように，インバーFe-Ni合金のエレクトロフォーミングをLIGAやUV-LIGAプロセスに適用することで，従来の商用プロセスでは達成困難な高精度・高精密加工がより高いスループットで可能になると考えられる³⁾。

しかし，1.4節で指摘したように，エレクトロフォーミングにより3次元構造の金属自立膜を作製するためには，めっき膜の内部応力の管理が重要となる³⁻⁵⁾。そこで本章では，インバーFe-30～42mass%Ni合金めっき膜をエレクトロフォーミングによる微細加工に展開することを目的として，特にめっき膜の内部応力に及ぼすめっき浴組成およびめっき条件の影響を検討し，インバーFe-Ni合金めっきプロセスを最適化した。

これまで，Niめっきに少量のFeを合金化させたFe-Ni合金めっきが，主に装飾用めっき（Ni含有率約90%）および磁性めっき（Ni含有率80mass%，パーマロイ）として広く利用されている⁶⁾。これらの実用Fe-Ni合金めっきに用いられているめっき浴は，硫酸塩浴，硫酸塩／塩化物混合浴，スルファミン酸浴などの多くの浴種が検討されている。しかし，1.3節で説明したように，めっき法によりインバーFe-30～42mass%Ni合金を作製することを目的として，そのめっき浴およびめっき条件を検討した例は，上記のNiリッチのFe-Ni合金めっきに関するものに比べ極めて少ない。これまで僅かに，Grimmettら⁷⁾およびKimら⁸⁾のスルファミン酸浴，Tabakovicら⁹⁾の塩化物浴，さらにYamamotoら¹⁰⁾の硫酸塩／塩化物混合浴を用いたインバー合金めっきに関する報告があるのみである。

これら先行研究で用いられているスルファミン酸浴^{7,8)}は，酸性溶液中で自己分解し，その分解生成物であるアンモニウムイオンは，めっき膜の内部応力を増大させることが危惧される¹¹⁾。また，塩化物浴では得られるFe-Ni合金めっき膜の内部応力が高いことも指摘されている¹¹⁾。本研究では，Yamamotoら¹⁰⁾がインバーFe-36mass%Ni合金めっきに関する報告に用いた，硫酸塩／塩化物混合浴においてめっき浴組成の最適化を行った。

特に，Fe-Ni合金めっきによる成膜を連続的に行った場合，めっき浴中のFe²⁺は，電気化学的および空気酸化によりFe³⁺となる。生成したFe³⁺は溶解度積¹²⁾が小さいため，容易にFe(OH)₃として沈殿し，その沈殿物がめっき膜に取り込まれることによって，

めっき膜が脆くなることが危惧される^{13,14)}。そこで、めっき浴中の Fe^{3+} のマスク剤として作用する有機酸の添加が必要となる。これまで、上述のNiリッチのFe-Ni合金めっき膜作製のめっき浴には、下記の条件⁶⁾を満たす有機酸が添加されている。

- ① 広い作業条件で Fe^{3+} と安定な錯化合物を形成する。
- ② 電解中に分解せず、他の添加剤（応力減少剤など）の作用を妨げない。
- ③ 合金めっき膜の機械的性質や物理的性質に悪影響を及ぼさない。

これまで、このような Fe^{3+} のマスク剤としての有機酸の添加が、インバーFe-Ni合金めっき膜の内部応力に及ぼす影響については検討されていない。本章では、上記の条件を指針とし、インバーFe-Ni合金めっき膜の作製に適した有機酸を選定した。

さらに、1.2節で説明したように、インバーFe-Ni合金の低熱膨張特性は、Fe-Ni合金の磁気特性と関連し、その磁気特性は結晶構造に敏感な性質である。そのため、最適化されたFe-Ni合金めっき浴から得られたFe-Ni合金めっき膜の結晶構造（合金相）を調査した。

2.2 実験方法

2.2.1 Fe-Ni 合金めっき浴およびめっき条件

Fe-Ni合金めっき浴組成は、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.95mol/L, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.17mol/L, H_3BO_3 0.49mol/L, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0~0.4mol/L, および、 $\text{C}_7\text{H}_4\text{NNaO}_3\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （サッカリンナトリウム2水和物）0.008mol/Lとした。また、 Fe^{3+} のマスク剤として、酒石酸、マロン酸、またはクエン酸を0.05mol/L添加した。

表2.1に示すように、これらの有機酸は Fe^{3+} との錯体の安定度定数 $\log K_{\text{MA}}$ が十分大きいため、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の沈殿を防止するマスク剤として用いることが可能である¹⁵⁾。また、添加した有機酸はいずれもめっき浴のpHよりわずかに高い値の酸解離定数 $\text{p}K_a$ 値を有している¹⁵⁾。弱酸は $\text{p}K_a$ 値に近いpHでpH緩衝作用を示すことから¹⁶⁾、添加した有機酸には、電解時の水素発生に伴うpH上昇を防止する働きも期待される。

使用した市販試薬については、 $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ は試薬メーカー規格品を、その他の試薬については特級を用いた。合金めっき浴は、蒸留純水に各試薬を溶解し活性炭処理を行い調製した。

電源にポテンショ／ガルバナスタットを用いて電流密度を $4\text{A}/\text{dm}^2$ として定電流電解を行った。

陰極にはステンレス板（SUS304）を使用し、陽極にはアノードバック中に挿入した電解Ni板を用いた。合金めっき浴は、ウォーターバスを用いて 50°C に保持し、かくはんは行わなかった。

表 2.1 用いた有機酸の酸解離定数 pK_a および Fe^{3+} 錯体の安定度定数 $\log K_{MA}$ ¹⁵⁾.

Organic acid	Dissociation constant, pK_a	Stability constant, $\log K_{MA}$ ($M = Fe^{3+}$)
Tartaric acid	2.82	6.49
Malonic acid	2.65	7.52
Citric acid	2.87	11.5

2.2.2 Fe-Ni 合金めっき膜のキャラクタリゼーション

Fe-Ni合金めっき膜の組成および電流効率

Fe-Ni合金めっき膜のFe含有率は、蛍光X線分析装置（システム3270，リガク株製）を用いて、ファンダメンタルパラメータ法（FP法）により決定した。供試料として、ステンレス板（SUS304）上に厚さ約50 μm の膜を析出後、素地から機械的に剥離したものをを用いた。

電流効率は、下記の方法により算出した。

電流効率（Current Efficiency, C. E.）は、式(1)のように求められる。めっきに要した電流が全て金属イオンの還元に使われる場合、実際の析出量と理論析出量は同値になり、電流効率は 100%を示す。しかし、めっき時に、金属の還元析出とともに水素ガスの発生（還元）がある場合、電流効率は、金属析出量と水素発生量の割合の指標となる。

$$C.E. = \frac{\text{一定電気量による実際の析出量 } n_{ex}}{\text{同一電気量における理論析出量 } n} \quad (1)$$

このとき、理論析出モル量 n はファラデーの電気分解の法則より式(2)で表される。ここで Q は電気量、 Z は電荷数、 F はファラデー定数である。

$$n = \frac{Q}{ZF} \quad (2)$$

式(2)を用いると、電流効率 C.E.は式(3) と表される。

$$C.E. = \frac{n_{ex}ZF}{Q} = \frac{n_{Ni}Z_{Ni}F + n_{Fe}Z_{Fe}F}{Q} \quad (3)$$

ここで、 n_{Ni} および n_{Fe} は Ni と Fe の析出モル数であり、 Z_{Ni} および Z_{Fe} は Ni と Fe の電荷数である。

実際には、析出重量 m_{ex} をめっき膜の秤量から測定し、さらに蛍光 X 線より求めた Ni および Fe の合金比率 C_{Ni} および C_{Fe} , Ni および Fe の原子量 M_{Ni} および M_{Fe} 用いて、式(4)より n_{ex} を算出し式(3)に代入して、電流効率を求めた。

$$n_{Ni} = \frac{m_{ex}C_{Ni}}{M_{Ni}} \quad n_{Fe} = \frac{m_{ex}C_{Fe}}{M_{Fe}} \quad (4)$$

Fe-Ni合金めっき膜中の炭素・硫黄含有率

Fe-Ni合金めっき膜中の炭素・硫黄（C・S）含有率は、厚さ約200 μ mの膜を供試料（1測定につき試料重量約1g）として、炭素・硫黄分析装置（EMIA-520, 株堀場製作所製）を用いて測定した。助燃剤には粒状W, SnおよびFeを用いた。また、標準試料には、炭素鋼（日本鉄鋼協会）を用いた。

Fe-Ni合金めっき膜の内部応力

Fe-Ni合金めっき膜の内部応力は、ベンディングストリップ電着応力測定法¹⁷⁾で測定した。試料極（陰極）には市販のCu-Be合金製の短冊状試験片を用いた。試料極上にめっき膜を約6 μ m析出させたときの試料極先端のたわみ量から内部応力を求めた。内部応力の算出には、ストーニーの式¹⁸⁾を基本とした市販試験片固有の計算式から算出した。

Fe-Ni合金めっき膜の結晶構造（合金相）

Fe-Ni合金めっき膜の結晶構造は、X線回折装置（MXP-3, ブルカー・エイエックスエス株製）を用い、CuK α 線（40kV, 40mA）にて調べた。合金めっき膜の合金相は、連続スキャン法（4°/min）により測定した回折図形から同定した。

2.3 結果および考察

2.3.1 Fe-Ni合金めっき膜の組成, 電流効率および内部応力に及ぼす浴組成および有機酸添加の影響

Fe-Ni合金めっき膜の組成および電流効率に及ぼす浴組成および有機酸添加の影響

図2.1に、種々FeSO₄ (Fe²⁺) 濃度のFe-Ni合金めっき浴から4A/dm²で得られためっき膜の組成（FeおよびNi含有率）および電流効率に及ぼす種々有機酸の添加の影響を示す。

有機酸の添加の有無にかかわらず、めっき浴中のFe²⁺濃度の増大に伴い、めっき膜中のFe含有率が増大し、Fe²⁺濃度0.3~0.4mol/Lにおいて、インバーFe-Ni合金の組成領域であるNi含有率30~45mass%のFe-Ni合金めっき膜が得られた。また、めっき膜組成を有機酸添加の有無について比較すると、同一Fe²⁺濃度においては、めっき膜のNi含有率は、有機酸添加浴の方が無添加浴に比べ低かった。これは、今回検討した何れの有機酸もFe²⁺に比べNi²⁺との錯体の安定度が高いため¹⁵⁾、Ni²⁺の実効濃度（活量）が低下し、その結果Ni含有率が低下したと考えられる。

有機酸無添加の場合、電流効率は何れのFe²⁺濃度においても、約95%以上の高効率

を示したが、有機酸の添加により電流効率は低下した。特に、クエン酸添加浴は、 Fe^{2+} 濃度 $0.3\sim 0.4\text{mol/L}$ においてさらに低い電流効率を示すことが分かった。めっき反応における電流効率の低下は、副反応である水素発生が増大したことを示している。Fujiwaraら¹⁹⁾は、硫酸浴からのFeめっきにおいて、有機酸であるクエン酸の添加は、水素発生源である H^+ の供給を増加させ、その結果、水素発生反応を促進させることで、電流効率が低下することを報告している。本研究においても、Fe-Ni合金めっきにおける有機酸は、めっき反応時の水素発生を促進させ、特にクエン酸は、インバーFe-Ni合金めっき膜が得られる Fe^{2+} 濃度 $0.3\sim 0.4\text{mol/L}$ において、水素発生を増大させることが判明した。これは、めっき時において、カルボシキル基(COOH)を3個有するクエン酸からの H^+ の供給が、カルボシキル基を2個配する他の有機酸(酒石酸およびマロン酸)に比べ多く、その結果、水素発生が促進されることを示している¹⁹⁾。

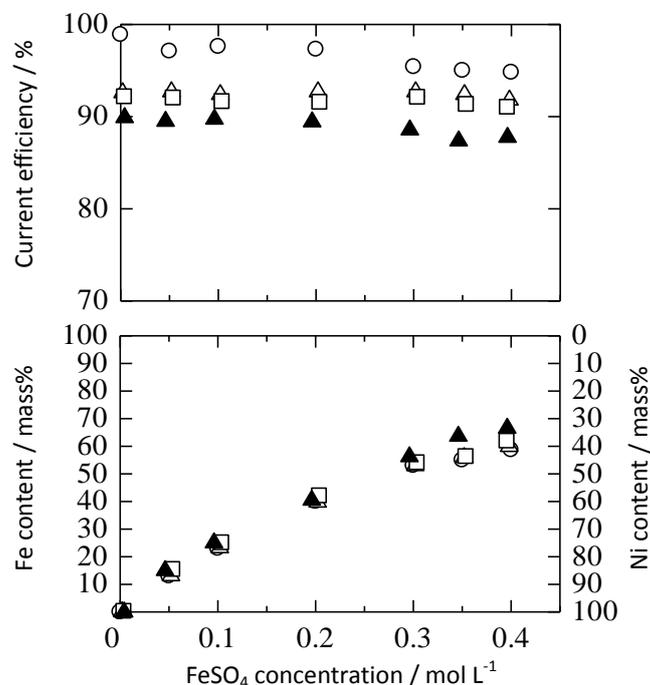


図 2.1 種々 FeSO_4 濃度のめっき浴から得られた Fe-Ni 合金めっき膜の組成 (Fe および Ni 含有率) および電流効率に及ぼす有機酸添加の影響. 有機酸無添加 (○), 酒石酸 (△), マロン酸 (□), クエン酸 (▲)

2.3.2 Fe-Ni 合金めっき膜の内部応力に及ぼす有機酸添加の影響

Fe-Ni合金めっき膜の内部応力と膜組成との関係

図2.2²⁰⁾に種々有機酸を添加したFe-Ni合金めっき浴から 4A/dm^2 で得られた膜の組成と内部応力との関係を示す。

先行研究^{7-10, 21)}において、NiおよびFe-Ni合金めっきにおいて、サッカリンがめっき膜の応力減少剤としてめっき浴に添加されている。特にインバー組成領域のNi含有率 $30\sim 45\text{mass}\%$ のFe-Ni合金めっきの自立膜の作製には、サッカリンの添加は必須であ

り、サッカリン無添加の場合、それらのめっき膜には、非常に大きな内部応力のためクラックが生じる^{8,21)}。

一般にサッカリン無添加浴から得られたNi100%のめっき膜は、100~200MPaの引張側の内部応力を示す¹⁷⁾。今回、サッカリンを添加しているため、その応力減少作用により、Niめっき膜は圧縮側の内部応力を示した。Niめっきにおけるサッカリン添加によるめっき膜の内部応力変化については、後で議論する。

一方、Ni中にFeを合金化することで、得られたFe-Ni合金めっき膜の内部応力は、Ni含有率70mass%以上（Fe含有率30mass%以下）まで、Ni含有率の減少（Fe含有率の増大）に伴い直線的に増大した。さらに、この組成範囲では、有機酸無添加および何れの有機酸を添加した合金めっき浴においても同様の内部応力の挙動を示した。

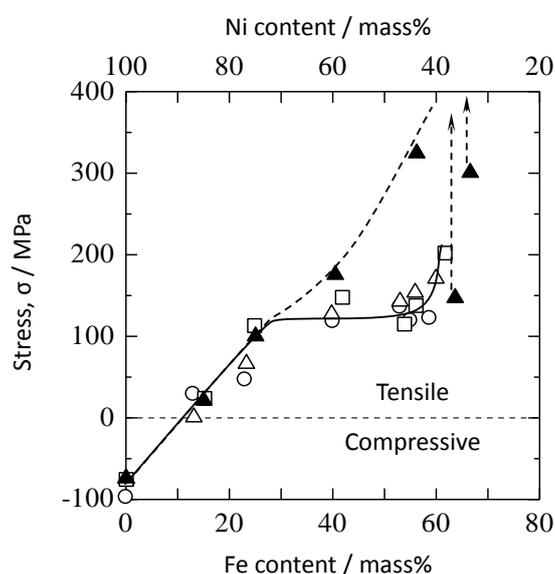


図 2.2 種々有機酸を添加した Fe-Ni 合金めっき浴から得られためっき膜の組成と内部応力との関係. 有機酸無添加 (○), 酒石酸 (Δ), マロン酸 (□), クエン酸 (▲) ¹⁹⁾

また、Ni含有率70mass%以下（Fe含有率30mass%以上）の内部応力は、有機酸無添加、酒石酸またはマロン酸添加浴ではほぼ一定の値を示し、さらに、インバー組成領域のNi含有率40mass%以下では内部応力は僅かに増大するが、200MPa程度の比較的低い応力を維持した。しかし、有機酸無添加浴においては、めっき中に不溶性のFe(OH)₃の沈殿が生成することが確認された。上述のように、その沈殿物がめっき膜に取り込まれると、めっき膜が脆くなることが懸念される^{13,14)}。

一方、クエン酸添加浴では、Ni含有率の減少に伴い内部応力はさらに大きな値を示した。また、クエン酸浴から得られたNi含有率40mass%以下のインバーFe-Ni合金めっき膜にはクラックが発生した。図中の上向き矢印を付記したプロットは、合金めっき膜にクラックが生じることにより応力が緩和され、みかけの内部応力の値が低下したものを示している。

以上の結果から、Fe-Ni合金めっき浴への酒石酸またはマロン酸の添加は、空気酸化などで生成する Fe^{3+} をマスクすることによってめっき膜の靱性低下を防止することができ、さらにインバーFe-Ni合金めっき膜の内部応力を低く保つことが可能であった。この結果から、酒石酸またはマロン酸浴から得られるインバーFe-Ni合金めっき膜をエレクトロフォーミングに活用することが可能であると考えられる。一方、 Fe^{3+} とより安定な錯体を形成するクエン酸の添加は、インバーFe-Ni合金めっき膜の内部応力の過度な増大を生じるため、得られたFe-Ni合金めっき膜をMEMS材料に供することは困難であることが判明した。

Fe-Ni合金めっき膜中の炭素・硫黄含有率

インバーFe-Ni合金めっき膜の内部応力を低く維持できたマロン酸添加浴、およびインバーFe-Ni合金めっき膜の内部応力が非常に高く、めっき膜にクラックを生じたクエン酸添加浴から得られたFe-Niめっき膜のCおよびS含有率を測定した。

図2.3および2.4に、マロン酸またはクエン酸添加浴から得られたFe-Ni合金めっき膜のCおよびS含有率と膜組成との関係をそれぞれ示す。

マロン酸添加浴から得られたFe-Ni合金めっき膜のC含有率は、何れの組成においても0.02~0.04mass%と微量であった。一方、クエン酸添加浴から得られたインバーFe-Ni合金めっき膜のC含有率は約0.15mass%を示し、マロン酸添加浴からのめっき膜に対し約3~5倍のCを含有していた（図2.3）。

Fujiwaraら²²⁾は、アルキル鎖の長さの異なる有機酸（カルボン酸）を添加しためっき浴から得られたFeめっき膜のC含有率を評価している。得られたFeめっき膜のC含有率は、添加する有機酸のアルキル鎖の長さの増加に伴い増大することが報告されている。すなわち、有機酸中のC量の増加に対応してFeめっき膜中のC含有率も増大することが示唆される。本研究においても、有機酸中のC量が最も多いクエン酸の添加することで、高C含有率のインバーFe-Ni合金めっき膜が得られた。

Izakiら²³⁾も、クエン酸を添加したFe-Ni-C合金めっき浴から得られたFe-Ni合金めっき膜のC含有率を評価し、Fe-Ni合金めっき膜中に本研究と同程度のCの共析を確認している。

一方、S含有率（図2.4）は、広いNi含有率の範囲で、何れの有機酸添加浴においても、約0.04mass%であった。

本研究におけるFe-Ni合金めっき膜中のSは、応力減少剤として添加したサッカリンに由来している²⁴⁾。さらに、めっき膜中のSは、めっき反応時にサッカリンの電気化学的還元によって生じる金属硫化物（FeS, NiS）として存在することが報告されている²⁴⁾。

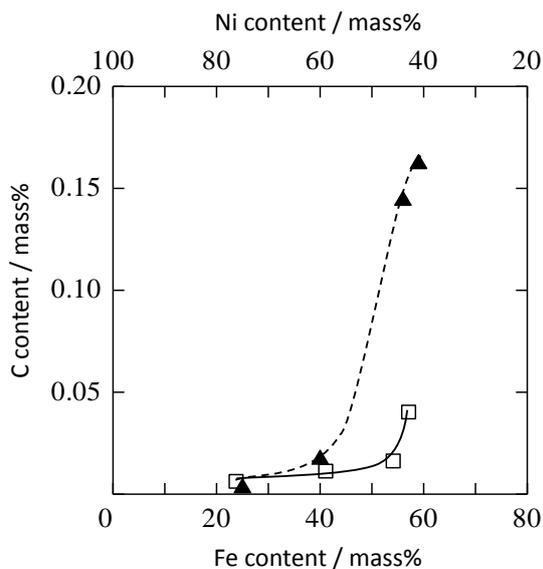


図 2.3 マロン酸 (□) またはクエン酸 (▲) を添加した Fe-Ni 合金めっき浴から $4A/dm^2$ で得られた Fe-Ni 合金めっき膜の Fe 含有率と C 含有率との関係.

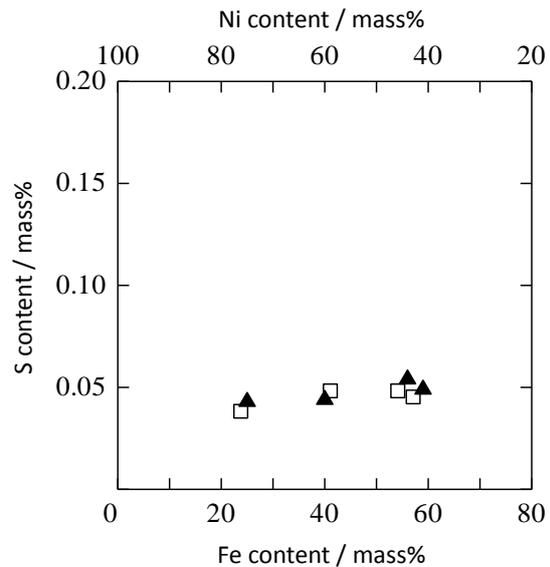


図 2.4 マロン酸 (□) またはクエン酸 (▲) を添加した Fe-Ni 合金めっき浴から $4A/dm^2$ で得られた Fe-Ni 合金めっき膜の Fe 含有率と S 含有率との関係.

図2.2¹⁹⁾に示しためっき膜の内部応力の発生原因については、これまで多く検討されているが、未だに定説はなく、主にNiめっきを中心に次のように理解されている²⁵⁾。

① 水素および水素化物説²⁵⁾

(主にNi)めっき反応に伴って電極近傍に発生した水素が、金属格子中に侵入、または、金属水素化物の形成により金属結晶格子の膨張をもたらす。その後、水素の拡散や水素化物の分解により水素が消失し金属格子が収縮することで、引張の内部応力が形成される。

② 吸蔵説²⁵⁾

めっき膜中へ水酸化物などのコロイド状水和物の共析により金属格子が膨張し、その後めっき膜中からの脱離により、格子収縮が生じることで引張の内部応力が形成される。また軽元素などの不純物の金属格子中への共析も内部応力の形成に影響を及ぼし得る。

その他、過剰エネルギー説²⁵⁾などが報告されているが、主に上記2つの水素および水酸化物などのコロイド物質が関与する説明が多い。また実際のめっき膜の内部応力は、これらの因子が複合的に作用すると考えられている²⁵⁾。

本研究では、図2.2に示したように、Ni100%めっき膜では、上記で説明されている引張の内部応力ではなく、圧縮の内部応力を示した。Niめっき膜は①水素および水素

化物説²⁵⁾によって説明される、引張の内部応力を発生する。一方、応力減少剤として添加されたサッカリンの電気化学的還元によって生成した金属硫化物 (NiS)²⁴⁾が金属格子中に取り込まれることで、Ni格子の膨張 (圧縮の内部応力) をもたらしていると考えられる。

一方、有機酸の添加の有無および有機酸の種類に関係なく、Ni含有率70mass%以上のFe-Ni合金めっき膜においては、Ni含有率の減少 (Fe含有率の増大) に伴い、内部応力が直線的に増大した。これは、Fe-Ni合金めっきにおいては、溶解度積の小さいFeイオンの水酸化物^{12, 26)}が、めっき反応課程で生成した後めっき膜中に共析、さらにその後脱離する②吸蔵説²⁵⁾によって説明できる。

さらに、Ni含有率70mass%以下 (Fe含有率30mass%以上) の内部応力は、有機酸無添加、酒石酸またはマロン酸添加浴では内部応力の増大は僅かであった。これは、図2.3に示したように、Ni含有率の減少に伴い共析C量が僅かに増大し、取り込まれたCによって金属格子が膨張することで、引張の内部応力が緩和されたと考えられる。一方、クエン酸添加浴からのFe-Ni合金めっき膜の内部応力は非常に大きな値を示した。これは、図2.1で示したように、クエン酸添加浴からのインバーFe-Ni合金めっきは電流効率が低下しており、すなわちめっき反応時の水素発生が増大し、①水素および水素化物説²⁵⁾による内部応力がさらに増大していると推察される。また、クエン酸添加浴からのインバーFe-Ni合金めっき膜中には多くのCが共析されていた (図2.3)。めっき膜中へのCの共析は、めっき膜の強度が増大するが¹³⁾、一方で延性の低下が生じる。今回、クエン酸添加浴からのインバーFe-Ni合金めっき膜にクラックが生じたのは、水素発生に伴う内部応力増大と、膜中へのCの共析による延性の低下が生じたためであると考えられる。

2.3.3 Fe-Ni 合金めっき膜の結晶構造 (合金相) に及ぼす合金組成の影響

めっき法で作製したインバーFe-Ni合金めっき膜をMEMS材料に供するため、めっき浴として、サッカリンを応力減少剤として添加した硫酸/塩化物混合浴を用いた。さらに酒石酸またはマロン酸の添加することで、めっき膜の靱性低下につながるFe³⁺をマスクし、さらにインバーFe-Ni合金めっき膜の内部応力を低く保つことがわかった。

1.2節で説明したように、得られたインバーFe-Ni合金めっき膜が、所望の低熱膨張特性を示すためには、めっき膜の結晶構造の制御が重要となる。そこで、最適化されためっき浴としてマロン酸添加浴を使用して、Ni含有率が36~100mass%の組成範囲のFe-Ni合金めっき膜を作製し、それらの結晶構造を調査した。

すでに図2.1に示したように、めっき浴中のFe²⁺濃度が0.3~0.4mol/LにおいてインバーFe-Ni合金めっき膜が得られる。しかし、Yamamotoら¹⁰⁾の報告によると、Ni含有率が36mass%付近のFe-Ni合金めっき膜の作製には、めっき液の循環等を行い、厳密なめっき条件の管理が必要となる。そこで、Ni含有率が42~100mass%のFe-Ni合金めっき膜については、2.2.1項で示しためっき条件を用い、さらに、Ni含有率が36~40mass%

のFe-Ni合金めっき膜の作製には、別途下記の方法を使用した。

Fe-Ni合金めっき浴組成は、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.95mol/L, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.17mol/L, H_3BO_3 0.49mol/L, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.3~0.35mol/L, および, $\text{C}_7\text{H}_4\text{NNaO}_3\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (サッカリンナトリウム2水和物) 0.008mol/Lとした。また, Fe^{3+} のマスク剤としてマロン酸を0.05mol/L添加した。めっき浴の容量は30Lとした。

電源にポテンショ／ガルバナスタットを用いて, $4\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度で, 定電流電解を行った。陰極にはステンレス板 (SUS304) を使用し, 陽極にはアノードバック中に挿入した純鉄板および電解Ni板を用いた。めっき浴は, 石英ヒーターを用いて 50°C に保持し, マグネチックポンプを用いて循環ろ過を行った。

図2.5に, Ni含有率が36~75mass%のFe-Ni合金めっき膜のX線回折図形を示す。また, 図2.6 (a~d) にFe-Ni合金系の平衡状態図²⁷⁾ (a), 急冷凝固させた (溶製) Fe-Ni合金²⁸⁾ (b), さらに先行研究⁷⁾によるめっき法で作製したFe-Ni合金 (c) およびスパッタ法²⁹⁾により作製したFe-Ni合金の合金相 (d) をそれぞれ示す。

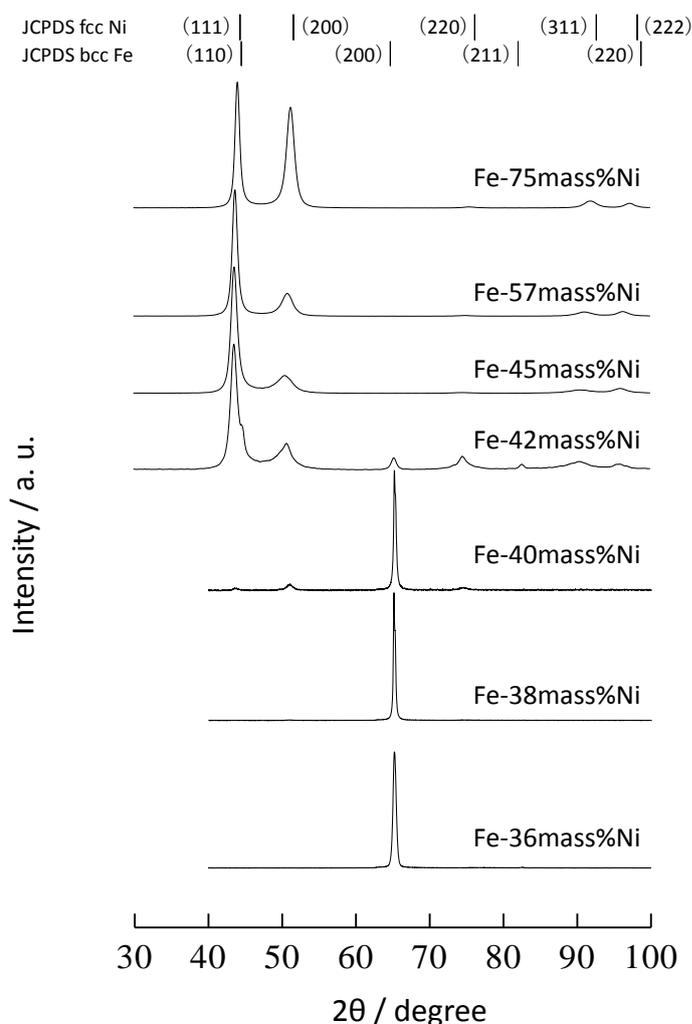


図 2.5 種々組成の Fe-Ni 合金めっき膜の X 線回折図形.

Ni含有率45～75mass%のFe-Ni合金めっき膜のX線回折図形における各ピークはfcc構造の相に指数付けされた。Ni含有率42mass%のインバーFe-Ni合金めっき膜はfcc相のメインピークに加え、bcc構造の相に由来する微小なピークが出現したことから、2相合金であることが確認された。さらに、Ni含有率40mass%のインバーFe-Ni合金めっき膜はbcc相がメインピークとなり、加えてfcc相の微小なピークが観察された。Ni含有率38および36mass%のインバーFe-Ni合金めっき膜は、bcc相のほぼ単相合金として得られることが判明した。

図2.6に示したFe-Ni合金系平衡状態図²⁷⁾ (a) によると、低温域での平衡組織は、規則相のFeNi₃の生成により、Ni含有率が約70mass%以下の幅広い組成で、bcc α 相とFeNi₃相の共析組織を呈する。しかし、拡散によりこの平衡状態に達するには極めて長い期間を要する²⁹⁾。従って、通常の急冷凝固による溶解鑄造法で作製されたFe-Ni合金は、室温付近において、純FeからFe-約30mass%Niの組成ではbcc相単相であり、それよりNiリッチな組成ではfcc単相が安定して得られる(図2.6 b)。すなわち、本研究で対象としているNi含有率が36～42mass%のインバーFe-Ni合金は、一般的な溶解鑄造法ではfcc γ 単相合金として得られる²⁸⁾。

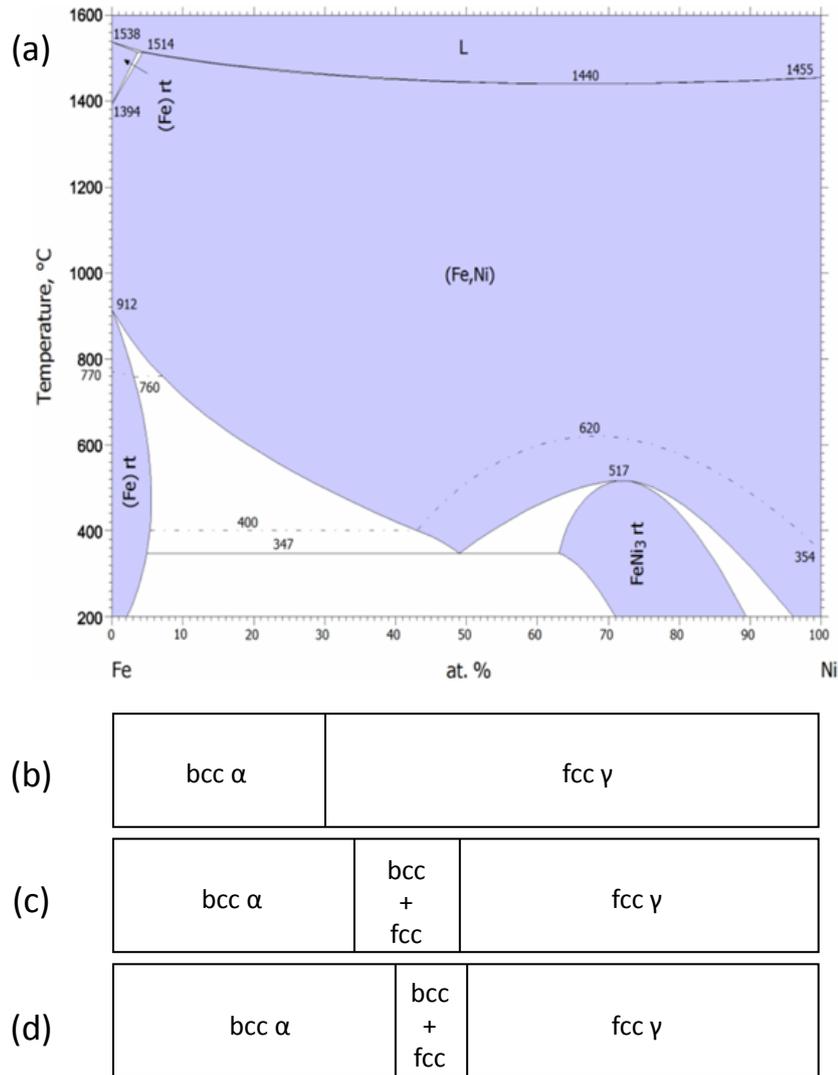


図 2.6 Fe-Ni 合金系平衡状態図²⁷⁾ (a), 急冷凝固させた (溶製) Fe-Ni 合金の合金相²⁸⁾ (b), Grimm⁷⁾によるめっき法で作製した Fe-Ni 合金の合金相 (c) およびスパッタ法で作製した Fe-Ni 合金の合金相²⁹⁾ (d).

一方, Grimm⁷⁾の報告によると, サッカリンナトリウムを添加したスルファミン酸浴から得られた Fe-Ni 合金めっき膜は, 溶製 Fe-Ni 合金が fcc γ 単相合金となる組成範囲でも準安定 bcc 相が生成する。結果として, Ni 含有率 35~50mass% の組成範囲においても fcc 相 + bcc 相の 2 相合金となる (図 2.6 c)。さらに, それら 2 相合金となる組成範囲は, かくはん, 電流波形等の電解条件により異なることが示されている⁷⁾。また, Fe-Ni 合金めっき膜において bcc 相が生成される組成範囲が溶製 Fe-Ni 合金と異なることは, A. Brenner の成書³⁰⁾にも示されている。さらに, スパッタ法で作製した Fe-Ni 合金膜²⁹⁾においては, 準安定 bcc 単相域が約 40mass% Ni までさらに広がることが報告されている。

以上の結果から、本研究において得られたNi含有率が45～75mass%のFe-Ni合金めっき膜は溶製合金と同様に面心立方（fcc）構造の単相合金であるが、インバーFe-36～42mass%Ni合金めっき膜は、これまでの報告^{7-10, 28)}と同様に、準安定な体心立方（bcc）相、またはbcc相およびfcc相の混合相から形成されることを確認した。また、めっき法で作製したFe-Ni合金膜は、溶製Fe-Ni合金の合金相より、気相めっき法であるスパッタ法で作製したFe-Ni合金膜²⁹⁾の合金相に類似する組織を有していた。

インバーFe-Ni合金が低熱膨張特性を示すのは、合金を構成するfcc相の磁気歪の温度上昇による減少が通常の格子振動による熱膨張と相殺することによって発現している²⁾。そのため、めっきしたままの準安定bccインバーFe-Ni合金めっき膜に低熱膨張特性と付与するためには、先行研究^{7, 9, 10)}においても指摘されているように、熱処理によって高温での平衡相であるfcc相に調整する必要がある。

さらに、2.3.1項で示したように、得られたFe-Ni合金めっき膜中には、応力減少剤として使用したサッカリンに由来するSを約0.04mass%含有していた。Safranekの成書³¹⁾によると、Sを含有するFe-Ni合金めっき膜（Ni含有率60mass%以上）は、熱処理により延性が著しく低下（脆化）することが示されていることから、本Fe-Ni合金めっき膜においても合金相の調整のための熱処理による延性の低下が危惧される。

そこで、第3章において、高温平衡相であるfcc相をメインとするNi含有率42～100mass%のFe-Ni合金めっき膜の熱膨張および機械的特性について、さらに第4章において、めっき時に準安定bcc相をメイン相とするインバーFe-36～40mass%Ni合金めっき膜の熱膨張および機械的特性について、それぞれマクロ組織と対応させて詳細に検討する。また、各合金組成における結晶構造（合金相）については、各章において詳細に検討する。

2.4 結言

Ni含有率が36～100mass%の組成範囲のFe-Ni合金めっき膜の作製するための実用的なめっき浴およびめっき条件について提案した。

インバー組成領域のFe-30～45mass%Ni合金めっき膜の作製には、サッカリンの添加が必須である。一方、サッカリン無添加の場合、インバー合金めっき膜は、非常に大きな内部応力が発生するためクラックが生じる。

さらにFe-Ni合金めっき浴（サッカリンを含む）への酒石酸またはマロン酸の添加は、空気酸化などで生成するFe³⁺をマスクすることによってめっき膜の靱性低下を防止することができ、さらにインバーFe-Ni合金めっき膜の内部応力を低く保つことが可能であった。その結果、これらの最適化されためっき浴から得られたインバーめっき膜は、エレクトロフォーミングへの展開の可能性が示された。一方、Fe³⁺とより安定な錯体を形成するクエン酸の添加は、インバーFe-Ni合金めっき膜の内部応力が非常に大きくなり、得られたFe-Ni合金めっき膜はMEMS材料などに供するには困難であることが判明した。

Ni含有率が45~100mass%のFe-Ni合金めっき膜は面心立方 (fcc) 構造の平衡相の単相合金であるが、インバーFe-36~42mass%Ni合金めっき膜は、準安定な体心立方 (bcc) 相、またはbcc相およびfcc相の混合相から形成されることを確認した。インバーFe-Ni合金の低熱膨張特性は、合金を構成するfcc相の磁気歪の温度上昇による減少が通常の格子振動による熱膨張と相殺することによって発現する²⁾。従って、めっきしたままのインバー合金めっき膜に低熱膨張特性と付与するためには、熱処理により高温平衡相であるfcc相に相変態させる必要がある。

参考文献

- 1) Ch. E. Guillaume, *C. R. Acad. Sci.*, **125**, 235 (1897).
- 2) H. Saito, *Physics and Applications of Invar Alloys*, p.18 (Maruzen, Tokyo 1978).
- 3) 伊勢秀夫, *電鍍技術と応用*, p.7 (槇書店, 1996).
- 4) Y. Utsumi, *J. JSSRR*, **18**, 136 (2005) (in Japanese).
- 5) H. Fujita, *SEISAN KENKYU*, **49**, 599 (1997) (in Japanese).
- 6) 榎本英彦, 小見崇, *合金めっき*, p. 72 (日刊工業新聞社, 1987).
- 7) D. L. Grimmitt, M. Schwartz, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 973 (1993).
- 8) S. -H. Kim, H.-J. Sohna, Y.-C. Jooa, Y.-W. Kima, T.-H. Yimb, H.-Y. Leeb, T. Kanga, *Surf. Coat. Technol.*, **199**, 43 (2005).
- 9) I. Tabakovic, V. Inturi, J. Thurn, M. Kief, *Electrochim. Acta*, **55**, 6749 (2010).
- 10) T. Yamamoto, T. Nagayama, T. Nakamura, Y. Mizutani, *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.*, **62**, 702 (2011) (in Japanese).
- 11) M. Schlesinger, M. Paunovic, *Modern Electroplating 5th edition*, p.78 (John Wiley & Sons, NY, 2010).
- 12) H. Freiser, Q.Fernando, *イオン平衡*, p.250 (化学同人, 1967)
- 13) M. Schlesinger and M. Paunovic, *Modern Electroplating 5th edition*, p.309 (John Wiley & Sons, NY, 2010).
- 14) S. Matsubara, Y. Miwa, K. Takagi, Y. Shirataki, A. Takezoe, T. Omi, *Tetsu-to-Hagane*, **75**, 2075 (1989).
- 15) A. E. Martell, R. M. Smith, *Critical Stability Constants*, vol.1-3 (Plenum Press, 1974, 1975, 1977, 1982).
- 16) D. D. Perrin, B. Dempsy, *緩衝液の選択と応用*, p.26 (講談社, 1981)
- 17) K. Noji, M. Nishihara, *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **18**, 93 (1967) (in Japanese).
- 18) G. G. Stoney, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **82**, 172 (1909).
- 19) Y. Fujiwara, M. Izaki, H. Enomoto, T. Nagayama, E. Yamauchi, A. Nakae, *J. Appl. Electrochem.*, **28**, 855 (1998).

- 20) T. Nagayama, Y. Mizutani, T. Nakamura, N. Shinohara, Proc. 11th Microelectronics Symp. MES2001, 303 (2001) (in Japanese).
- 21) T. Yamamoto, T. Nagayama, T. Nakamura, Abst. 66th Ann. Meet. of ISE s07-007 (2015).
- 22) Y. Fujiwara, T. Nagayama, A. Nakae, M. Izaki, H. Enomoto, E. Yamauchi, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2584 (1996).
- 23) M. Izaki, H. Enomoto, Y. Idogaki, A. Nakae, T. Omi, Proc. of the 89th Annual Conference of SFSJ, p. 165 (Surf. Finish. Soc. Jpn., 1994).
- 24) I. Tabakovic, S. Riemer, K. Tabakovic, M. Sun, M. Kief, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, C586 (2006).
- 25) R. Weil, *Plating*, **58**, 137 (1971).
- 26) S. Hessami, C. W. Tobis, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3611 (1989).
- 27) T.B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition, **2**, 1735 (ASM International, 1990).
- 28) M. Hansen, K. Andarenko, Constitution of Binary Alloys (McGraw-Hill Book, 1972).
- 29) K. Sumiyama, M. Kadono, Y. Nakamura, *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **24**, 190 (1983).
- 30) A. Brenner, Electrodeposition of Alloys Principles and Practice vol. 2, p.301 (Academic Press, NY,1963).
- 31) W. H. Safranek, The Properties of Electrodeposited Metals and Alloy 2nd edition, p.340 (AESF, 1986).

第3章 Ni含有率42~100mass%のFe-Ni合金めっき膜の熱膨張および機械的特性

3.1 緒言

第2章では、Ni含有率36~100mass%の組成範囲のFe-Ni合金めっき膜を作製するための実用的なめっき浴およびめっき条件について提案した。

最適化されためっき浴およびめっき条件において、得られたNi含有率が45~75mass%のFe-Ni合金めっき膜は、面心立方 (fcc) 構造の平衡相の単相合金であった。一方、インバーFe-36~42mass%Ni合金めっき膜は、準安定な体心立方 (bcc) 相、またはbcc相およびfcc相の混合相から形成されることを確認した。インバーFe-Ni合金が低熱膨張特性を示すのは、合金を構成するfcc相の磁気歪の温度上昇による減少が通常の格子振動による熱膨張と相殺することによって発現する¹⁾。そのため、めっきしたままのインバー合金めっき膜に低熱膨張特性を付与するためには、熱処理により高温平衡相であるfcc相にする必要がある²⁻⁴⁾。

1.3節で説明したように、インバーFe-Ni合金めっき膜の諸物性に関する研究は少なく、さらにその熱膨張特性に関する詳細な検討はほとんど実施されていない。第3章では、先ず、高温平衡相であるfcc相をメイン相とするNi含有率42~100mass%のFe-Ni合金めっき膜の熱膨張特性について検討した。

また、第2章で示したように、クラックフリーのインバーFe-36~42mass%Ni合金めっき膜を得るためには、めっき浴へのサッカリン添加は必須であるため、結果として、めっき膜中にはサッカリンに由来するSが微量 (~0.04mass%) 共析される。

Safranekの成書⁵⁾および他の報告⁶⁻⁸⁾によると、サッカリンなどの硫黄を含む有機化合物を応力減少剤として添加しためっき浴から得られたNiめっき膜およびFe-Ni合金めっき膜 (Ni含有率60mass%以上) は、300~400℃の熱処理により延性が著しく低下 (脆化) することが示されている。従って、同様にサッカリン添加浴から得られたインバーFe-36~42mass%Ni合金めっき膜においても、低熱膨張特性を発現させるための熱処理によってめっき膜が脆化し、その結果、MEMS材料への展開が困難となることが懸念される。しかしながら、これらのインバーFe-Ni合金めっき膜の機械的性質に及ぼす熱処理の影響についての検討例は見当たらない。本章では、インバーFe-42mass%Ni合金めっき膜の機械的性質として特に延性に及ぼす熱処理の影響について、Sを含まないNiめっき膜 (以下、SフリーNiめっき膜)、S含有Niめっき膜、およびS含有Fe-80mass%Ni合金めっき膜と比較検討した。

3.2. 実験方法

3.2.1 めっき膜の組成、結晶構造および組織

供試料となるめっき膜は、2.2.1項に示したFe-Ni合金めっき浴組成 (マロン酸添加

浴) およびめっき条件により作製した。SフリーNiめっき膜は、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.95mol/L, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.17mol/L, H_3BO_3 0.49mol/Lの浴組成のめっき浴を用い、pH4, 50°C, 4A/dm²の条件で作製した。S含有Niめっき膜の作製には、さらにそのめっき浴にサッカリンナトリウムを0.008mol/L添加しためっき浴を用い、その他のめっき条件はSフリーNiめっき膜作製時と同一とした。

得られたFe-Ni合金めっき膜の組成 (Fe/Ni合金比率およびS含有率) は、2.2.2項で示した方法で評価した。

得られたFe-Ni合金めっき膜の結晶構造は、X線回折装置 (CuK α 線, 40kV, 40mA) を用いて調べた。合金めっき膜の合金相は、連続スキャン法 (4° /min) により求めた回折図形から同定し、さらに格子定数は、FT法 (ステップ巾0.02°, 計数時間4s) により求めた回折図形から各回折ピークについて算出し、得られた値を $\sin^2 \theta = 1$ に外挿することにより精密化した⁹⁾。なお、回折角の校正にはSi粉末を用いた。

Fe-Ni合金めっき膜の表面形態は、走査型プローブ顕微鏡を用いてタッピング原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope, NanoScope IIIa, ブルカー・エイエックスエス 株製, 以下AFM) 像により評価し、また、めっき膜の断面組織を集束イオンビーム試料作製装置 (Focused Ion Beam, JEM-9310FIB, 日本電子株製, 以下FIB) で加工した試料を用いて電界放射型走査電子顕微鏡 (Field-emission Scanning Electron Microscope, JSM-6700F, 日本電子株製, 以下FE-SEM) により観察した。さらに、フィールドエミッションオージェマイクロプローブ (Field-emission Auger Electron Spectroscopy, JAMP-9500F, 日本電子株製, 以下FE-AES) を用いめっき膜組織の元素分析を行った。

3.2.2 熱膨張特性

Fe-Ni合金めっき膜の熱膨張挙動の測定は、熱膨張計 (TD-5000S, ネッチ・ジャパン株製, 引張荷重法 (荷重29.4mN)) を用いて、石英を標準試料とする示差膨張方式で行った。測定試料は、ジンケート処理およびNiストライクめっきを施したAl管 (直径4mm) 上にFe-Ni合金めっき膜を約200 μm 析出させた後、Al素地を50°Cの水酸化ナトリウム水溶液中で溶解除去して作製した。試料の長さは20mmとした。比較試料として、急冷凝固により作製した溶製Fe-42mass%Ni合金 (長さ20mm, 断面積5 \times 5mm², 日本高純度化学株製) を用いた。測定条件は、昇降温速度5°C/min, N₂雰囲気 (200mL/min), 昇降温プログラムを室温 \rightarrow -120°C \rightarrow 600°C \rightarrow -120°C \rightarrow 600°Cとした。熱膨張係数 (CTE) は下記の式より0 \sim 50°Cにおける値を求めた。

$$\text{CTE } (\text{C}^{-1}) = 1/L (dL/dT) \quad (1)$$

ここで、 L は試料の初期の長さである。

3.2.3 機械的特性

引張試験

引張試験に用いた試験片は、ステンレス板から機械的にはく離した厚さ約100 μm のめっき膜を図3.1に示すダンベル型（平行部幅10mm，標点間距離20mm，全長100mm）に，塩化第2鉄溶液（35 $^{\circ}\text{C}$ ）を用いたエッチング法により加工した¹⁰⁾。引張試験は，インストロン型万能試験機（オートグラフAG-5000E，島津製作所 株 製）を用いて，室温において引張速度0.5mm/minの条件で行い，引張特性として最大引張強度（UTS）および伸び（ δ ）を求めた。最大引張強度は最大引張荷重を試験片平行部の原断面積で除して求め，伸びは破断後の試験片を突き合わせて測定した標点間の距離から算出した。

めっき膜の硬さはマイクロビッカース硬度計（MVK-E II， 株 アカシ製，荷重0.49N）を用いて室温で測定した。厚さ約100 μm のめっき膜の表面または断面をエメリー紙で研磨した後，硬さを評価した。

めっき膜の引張試験後の破面解析には，電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM）およびオージェマイクロプローブ（Auger Electron Spectroscopy, JAMP-7100E，日本電子 株 製，以下AES）を用いた。

めっき膜の熱処理は，熱膨張計の加熱炉（昇温速度5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ， N_2 雰囲気（200mL/min）），または真空熱処理炉（KDF-S5， 株 デンケン製，真空度約5mPa）を用いて行った。

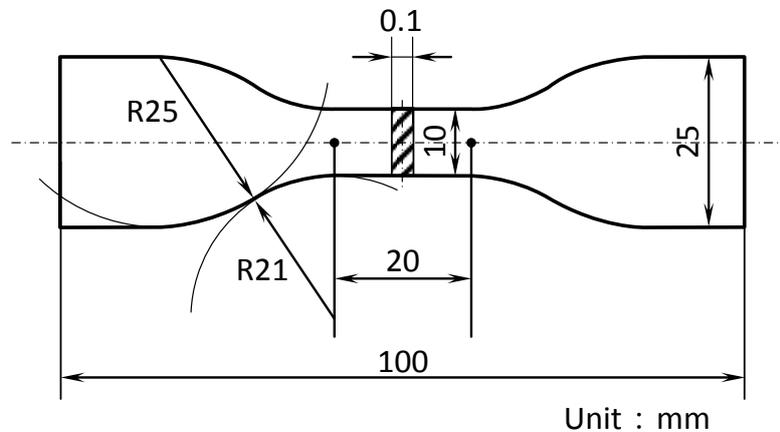


図 3.1 引張試験片.

3.3 結果および考察

3.3.1 Ni 含有率 42~100mass%の Fe-Ni 合金めっき膜の熱膨張特性

合金めっき膜の組成および結晶構造

表3.1¹¹⁾にFe-Ni合金めっき浴中の Fe^{2+} 濃度を0~0.35mol/Lと変化させて得られたFe-Ni合金めっき膜のNi含有率および電流効率を示す。

Fe²⁺濃度0.35mol/Lにおいて、クラックフリーのインバーFe-42mass%Ni合金めっき膜が約95%の高電流効率で得られた。

表 3.1 種々Fe²⁺のめっき浴から得られた Fe-Ni 合金めっき膜の組成および電流効率¹¹⁾。

Fe ²⁺ concentration mol/L	Fe content mass%	Ni content mass%	Current efficiency %
0.1	25	75	95
0.2	43	57	95
0.3	55	45	95
0.35	58	42	95

図3.2¹¹⁾に種々Ni含有率のFe-Ni合金めっき膜のX線回折図形（連続スキャン法）を示す。

2.3.3項で示したように、Ni含有率45～75mass%のFe-Ni合金めっき膜のX線回折図形における各ピークはfcc構造の相に指数付けされた。インバーNi含有率42mass%の膜はfcc相のピークに加え、bcc構造と考えられる相に由来する微小なピークが出現したことから、2相合金であることが確認された。一方、通常の急冷凝固で作製した溶製Fe-42mass%Ni合金は、fcc固溶体の単相合金として得られる^{12,13)}。

さらに、FT法により測定したX線回折結果から、種々Fe含有率のFe-Ni合金めっき膜のfcc相（Ni含有率42mass%のめっき膜についてはfcc相およびbcc相）の格子定数を求めた。また、各膜の結晶に不均一歪みは無く、X線回折のプロファイルの広がりか結晶子径だけに依存すると仮定し、Scherrerの式¹⁴⁾を用いて各膜のfcc（111）面の回折プロファイルの半値幅から結晶子径を算出した。

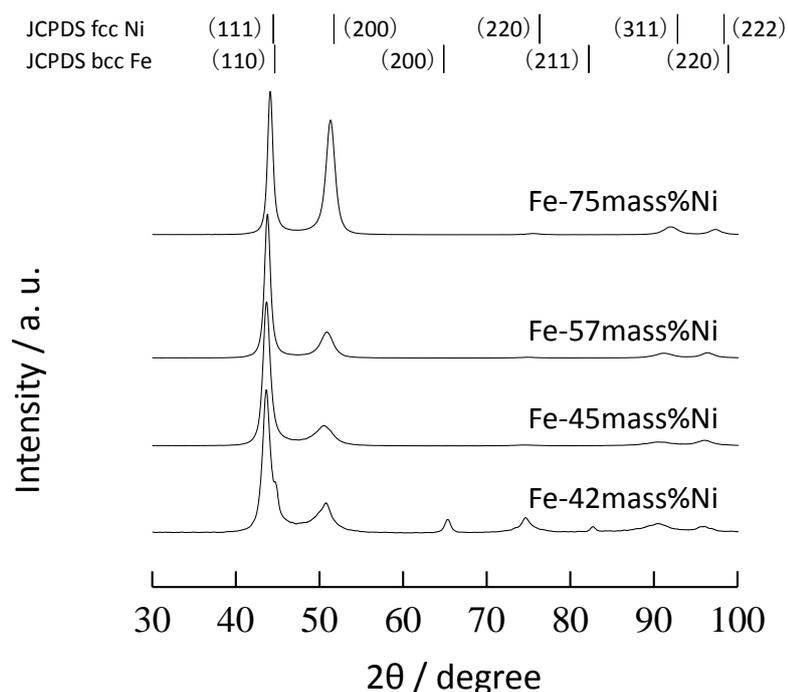


図 3.2 種々組成の Fe-Ni 合金めっき皮膜の X 線回折図形¹¹⁾.

表3.2¹¹⁾に種々Ni含有率のFe-Ni合金めっき膜の格子定数および結晶子径を示す。

Fe-Ni合金めっき膜のfcc相の格子定数は、めっき膜と近似組成の溶製Fe-Ni合金 (fcc固溶体単相) の値¹⁵⁾とほぼ一致した。まためっき膜の結晶子径はNi含有率の低下に伴い減少した。

Grimmettら²⁾は、溶製Fe-Ni合金ではfcc固溶体単相であるNi含有率35~50mass%の組成範囲においてもfcc相+bcc相の2相合金となること、Fe-Ni合金めっき膜の結晶子径はNi含有率の低下に伴い減少し、2相合金の組成範囲で最小となることを報告している。本研究においてもNi含有率42mass%で2相合金となり、さらに結晶子径はNi含有率の低下に伴い減少し、Grimmettら²⁾と同様の結果が得られた。

表 3.2 種々組成の Fe-Ni 合金めっき膜の格子定数および結晶子径¹¹⁾.

Ni content (mass%)	Lattice constant (nm)			Crystallite size (nm)
	fcc	bcc	Pyrometallurgically produced alloy	
			(fcc) ¹⁵⁾	
75	0.3554	—	0.3557 (Ni : 74.0mass%)	13.4
57	0.3580	—	0.3576 (Ni : 58.4mass%)	11.7
45	0.3595	—	0.3593 (Ni : 45.5mass%)	9.1
42	0.3596	0.2857	0.3596 (Ni : 42.7mass%)	8.9

Fe-Ni合金めっき膜の熱膨張特性

種々Ni含有率のFe-Ni合金めっき膜、Niめっき膜および溶製Fe-42mass%Ni合金の熱膨張曲線を図3.3¹¹⁾に示す。

Niめっき膜および溶製Fe-42mass%Ni合金は、-120~600°Cで連続的な熱膨張・収縮挙動を示し、溶製Fe-42mass%Ni合金については、約400°C以下でNiに比べ低熱膨張特性を示した。一方、Fe-Ni合金めっき膜は、100°C付近で熱膨張曲線が屈曲し、さらに400°C付近では急激な収縮が生じた。急激な収縮が生じる温度は、めっき膜のNi含有率の低下に伴い低温側に移行し、その収縮量は増大した。なお、その後の600°Cから-120°Cまでの冷却過程（図3.2温度降下←線部）および600°Cまでの再加熱過程においては、連続的な熱膨張・収縮挙動を示した。

図3.4¹¹⁾に種々Ni含有率のFe-Ni合金めっき膜の1回目および2回目の加熱時の熱膨張曲線から求めた0~50°C領域でのCTEを示す。Fe-Ni合金めっき膜のCTEは、溶製Fe-Ni合金¹⁾と同様にFe含有率の増加に伴い低下した。特に、Ni含有率の低いFe-Ni合金めっき膜のCTEは、600°Cの熱処理を施すとさらに低下することが判明した。

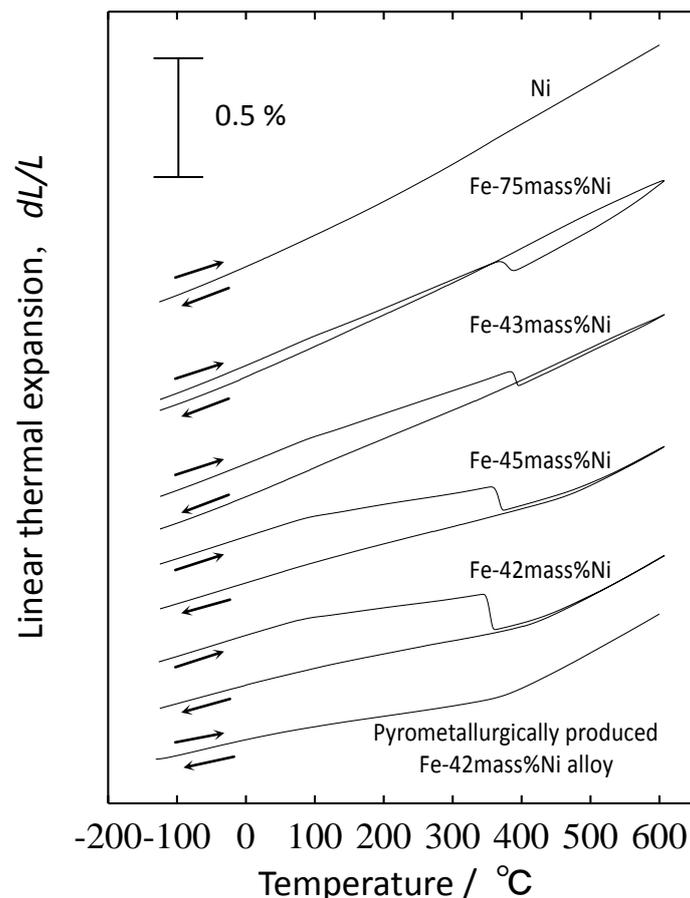


図 3.3 種々Ni含有率のFe-Ni合金めっき膜、Niめっき膜および溶製Fe-42mass%Ni合金の熱膨張曲線¹¹⁾。

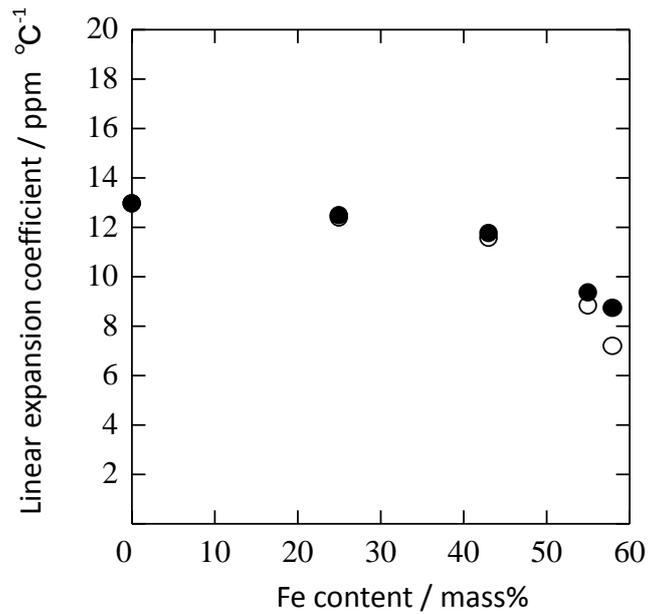


図 3.4 種々Ni含有率のFe-Ni合金めっき膜の1回目(●)および2回目(○)の加熱時の熱膨張曲線から求めたCTE(0~50°C)¹¹⁾.

Fe-42mass%Ni合金めっき膜のCTE(0~50°C)および硬さに及ぼす熱処理の影響

インバーFe-42mass%Ni合金めっき膜の熱膨張挙動についてさらに詳細に検討するため、昇降温の折り返し温度を100°C, 200°C, 300°C, 350°C, 400°C, 500°Cおよび600°Cと変化させて熱膨張測定を行い、それぞれ再加熱時の0~50°C領域での線膨張係数を求めた。さらに各温度における熱処理後のめっき膜の硬さを調べた。

図3.5¹¹⁾にインバーFe-42mass%Ni合金めっき膜の折り返し温度を種々変化させた熱膨張曲線とその熱膨張曲線から求めたCTE(0~50°C)、および、硬さに及ぼす熱処理温度の影響を示す。

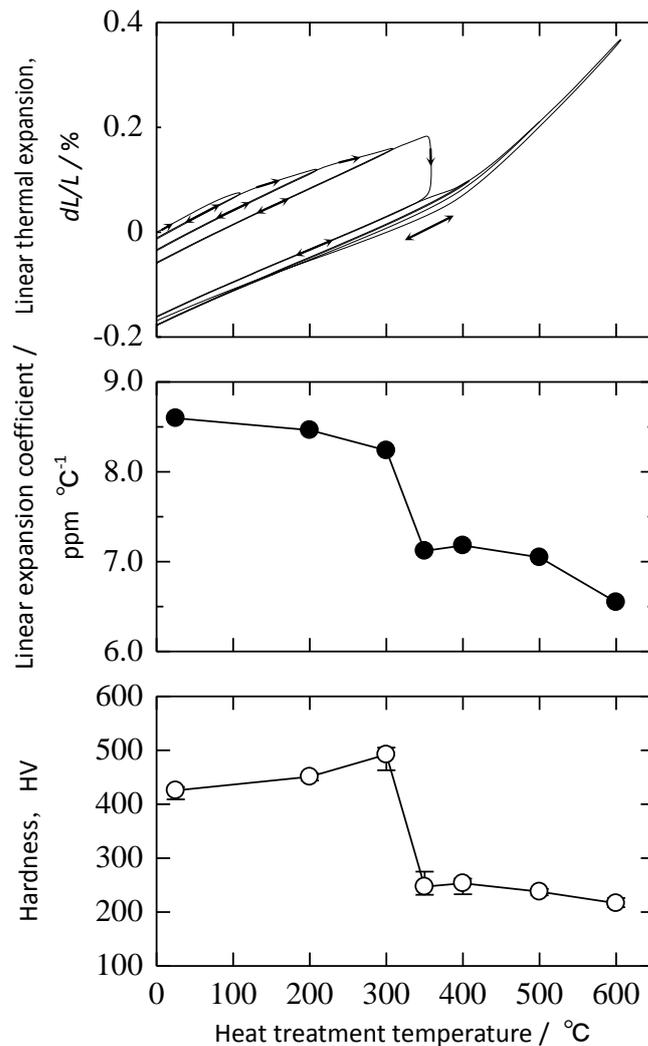


図 3.5 インバーFe-42mass%Ni 合金めっき膜の熱膨脹曲線および線膨脹係数 (●, 0~50°C) と硬さ (○) に及ぼす熱処理温度の影響¹¹⁾。

インバーFe-42mass%Ni合金めっき膜の熱膨脹曲線は、1回目の加熱の際、約70°Cで屈曲し100°Cまで加熱後室温に冷却すると加熱前に比べ僅かに収縮していた。さらに再加熱時は直前の冷却曲線に沿って膨脹し、200°Cおよび300°Cまでの加熱により膜はさらに収縮し、その後350°C付近で急激に収縮し400°Cまでの加熱で僅かに収縮した後は、連続的でほぼ可逆的な熱膨脹・収縮挙動を示した。いずれの加熱・冷却過程においても再加熱時は直前の冷却曲線に沿って膨脹した。

インバーFe-42mass%Ni合金めっき膜のCTE (0~50°C) は、めっきしたままではCTE = 8.6ppm/°Cであり、図3.3¹¹⁾の溶製Fe-42mass%Ni合金の熱膨脹曲線から求めた値のCTE = 6.1ppm/°Cに比べ高い値を示した。しかし、200°C以上の加熱後はCTEがやや低下し、350°Cまでの加熱後はCTE = 7.1ppm/°Cまで急激に低下し、さらに600°Cまでの加熱後はCTE = 6.6ppm/°Cとなり溶製Fe-42mass%Ni合金とほぼ同等の値を示した。

インバーFe-42mass%Ni合金めっき膜の硬さは300°Cの熱処理により僅かに増大するが、急激な収縮が生じた350°C以上の熱処理で急激な軟化を生じたことから、350°Cの熱処理によりめっき膜のドラスティックな組織変化が示唆された。

Fe-42mass%Ni合金めっき膜の結晶構造および組織に及ぼす熱処理の影響

インバーFe-42mass%Ni合金めっき膜の熱膨張特性に及ぼす熱処理の影響をさらに検討するために、Fe-42mass%Ni合金めっき膜の結晶構造および組織の熱処理による変化について調べた。

図3.6¹¹⁾に熱処理前後のインバーFe-42mass%Ni合金めっき膜のfcc (111), fcc (220), bcc (110) およびbcc (200) の各面の回折角においてFT法により測定したX線回折図形を示す。

さらに図3.7¹¹⁾および図3.8¹¹⁾に、熱処理前後のインバーFe-42mass%Ni合金めっき膜の表面形態 (AFM像) および膜の断面組織 (反射電子像) をそれぞれ示す。なお、断面組織写真中の縦筋はFIB加工時に生じるビーム痕である¹⁶⁾。

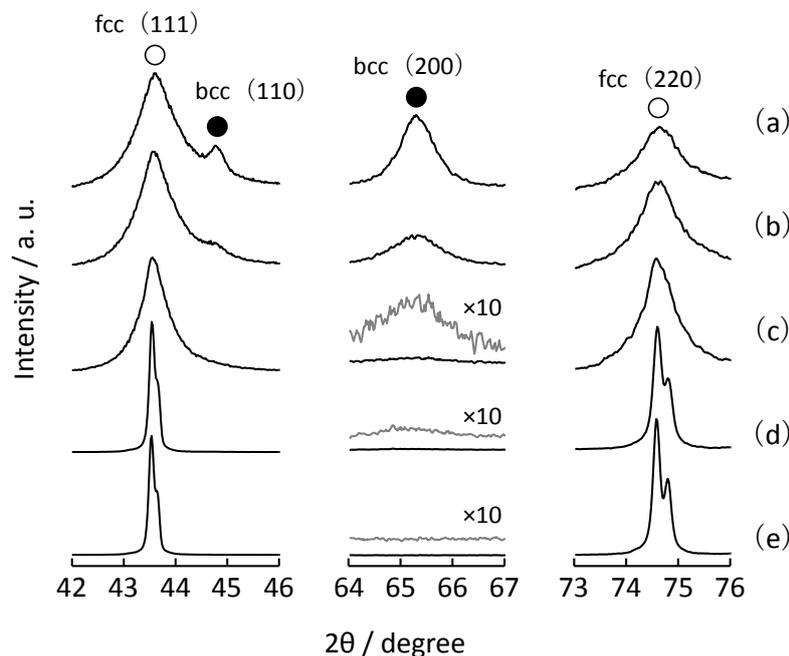


図 3.6 インバーFe-42mass%Ni 合金めっき膜の熱処理前 (a) および 200°C (b), 300°C (c), 350°C (d) および 500°C (e) の熱処理後の X 線回折図形¹¹⁾。

インバーFe-42mass%Ni合金めっき膜の僅かな収縮と線膨張係数の低下が確認された200°C以上の熱処理により、膜中のbcc相が減少し、fcc相の存在比が増大した。fcc (111) 面のX線回折ピークのプロファイルから求めた結晶子径はめっきしたままの8.9nmから300°C熱処理後で15nmに増大した。さらに膜に急激な収縮が生じた350°Cの熱処理後では、膜はfcc相のほぼ単相合金となると共に回折ピークの半値幅が急激に減少した (図3.6¹¹⁾)。このとき、fcc相の格子定数は $a=0.3596\text{nm}$ を示し、めっきしたままの値から変化せず溶製Fe-42mass%Ni合金の値¹⁵⁾と良く一致した。

めっきしたままのめっき膜の表面および断面組織には10~20nmの非常に微細な粒子が観察されたが、膜に急激な収縮が生じた350°Cの熱処理では表面の粒子サイズの増大が確認された。さらに500°Cの熱処理後ではX線回折図形の半値幅がさらに減少し熱処理による粒成長が示唆され、断面組織観察の結果から求めた平均結晶粒径が約0.9 μm まで増大していることが確認された (図3.7¹¹⁾, 図3.8¹¹⁾)。

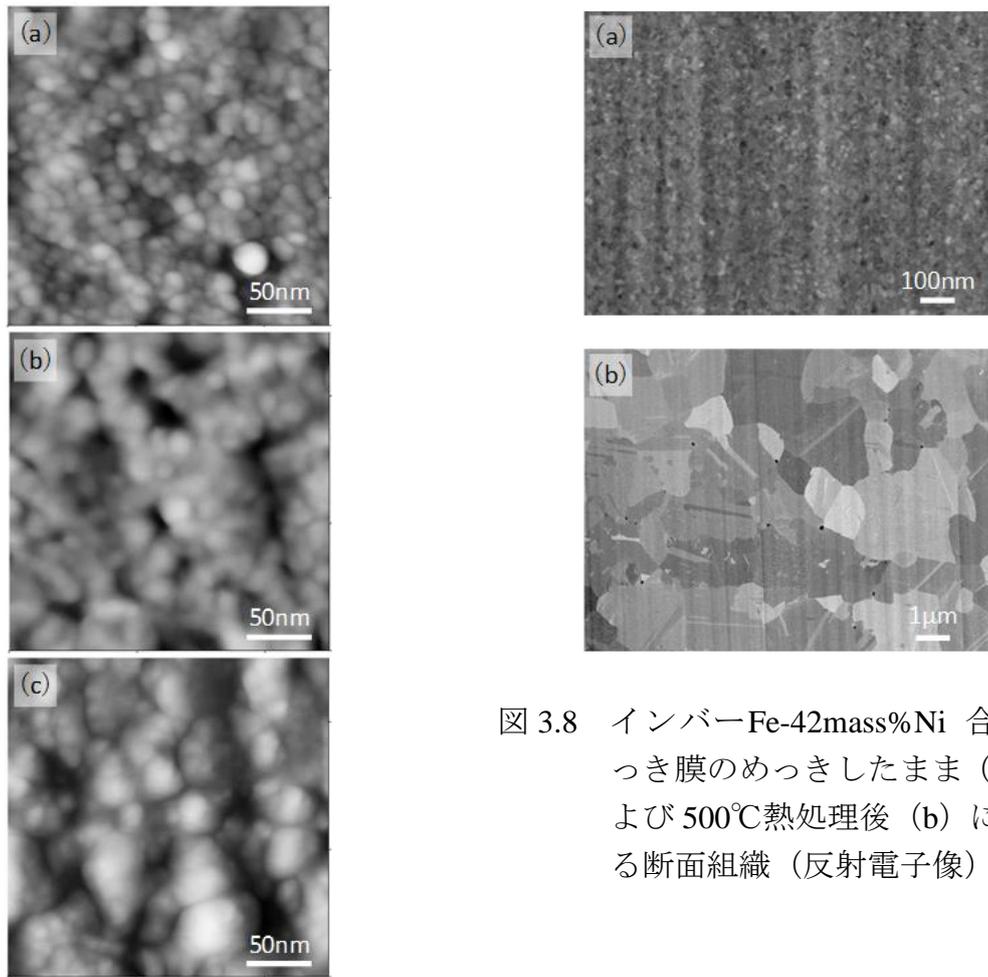


図 3.8 インバーFe-42mass%Ni 合金めっき膜のめっきしたまま (a) および 500°C 熱処理後 (b) における断面組織 (反射電子像) ¹¹⁾.

図 3.7 インバーFe-42mass%Ni 合金めっき膜のめっきしたまま (a), および, 300°C (b) および 350°C (c) の熱処理後における表面形態 (AFM 像) ¹¹⁾.

以上の結果から、インバーFe-42mass%Ni合金めっき膜は、200°C以上の熱処理によりめっき膜中のfcc相がbcc相を取り込みながら成長し、350°Cの熱処理ではfcc相のほぼ単相合金に変化すると共に再結晶（一次再結晶）が生じ、さらに高温での熱処理により粒成長が生じていることが判明した。

溶製インバーFe-Ni合金の低熱膨張特性は、その合金相がfcc相の単相において得られる¹⁾。従って、インバーFe-42mass%Ni合金めっき膜の線膨張係数が200°C以上の熱処理により低下し、さらに350°C以上の熱処理後、溶製Fe-42mass%Ni合金とほぼ同等の線膨張係数を示したのは、加熱によりfcc相の存在比が増大したことによると考えられる。さらに膜の加熱による収縮は、bcc相と比べ充填密度の高いfcc単相合金への変化、および、回復・再結晶による格子欠陥の消滅で生じる密度の上昇¹⁷⁾を示していると推察される。

Fe-45～75mass%Ni合金めっき膜についても1回目の加熱後の収縮は膜の回復・再結晶によると考えられる。一般に金属材料は加工度を上げると共に再結晶を起こす温度は低下し¹⁷⁾、また加工により格子欠陥が増大すると密度が低下する¹⁸⁾。従って、Fe-Ni合金めっき膜の急激な収縮が生じる温度が、Ni含有率の減少に伴い低温側に移行し、さらにその収縮量が増大したのは、格子欠陥の増大に繋がる結晶粒微細化が生じたためであると考えられる。

3.3.2 Ni および Ni 含有率 42～100mass% の Fe-Ni 合金めっき膜の機械的特性に及ぼす熱処理の影響

NiおよびFe-Ni合金めっき膜の引張特性および硬さに及ぼす熱処理の影響

3.3.1項で、インバーFe-42mass%Ni合金めっき膜のCTE (0～50℃) はめっきしたままではCTE=8.6ppm/℃を示すが、めっき膜の再結晶が生じる350℃の熱処理後ではCTE=7.1ppm/℃に低下し、さらに熱処理温度の上昇に伴い溶製Fe-42mass%Ni合金のCTE値 (CTE=6.1ppm/℃) とほぼ同等の値まで低下することを示した。

そこで、めっきしたまま、および500℃、1h熱処理後のインバーFe-42mass%Ni合金めっき膜 (S含有) の引張特性および硬さについて、SフリーNiめっき膜、S含有Niめっき膜およびS含有Fe-80mass%Ni合金めっき膜と比較して検討した。

供試料のSフリーNi、S含有Ni、Fe-80mass%Fe合金およびインバーFe-42mass%Ni合金めっき膜中のS含有率を測定した結果、SフリーNiめっき膜中のS含有率は検出限界以下の値 (<0.001mass%) であり、S含有Niめっき膜およびS含有Fe-80mass%Ni合金めっき膜中にはそれぞれ0.02mass%および0.04mass%のSが含有されていた。また、インバーFe-42mass%Ni合金めっき膜中には0.04mass%のSが含有されていた。

図3.9^{19,20)}に、SフリーNiめっき膜、S含有Niめっき膜、S含有Fe-80mass%Ni合金めっき膜およびインバーFe-42mass%Ni合金めっき膜の500℃、1h熱処理前後の引張試験の応力-変位曲線を、図3.10²⁰⁾にそれぞれのめっき膜の引張試験後の試験片の外観を示す。

SフリーNiめっき膜は、めっきしたままではUTS=480MPa、 δ =16%、160HVを示し、500℃、1hの熱処理を施すと再結晶¹⁷⁾に起因する軟化が生じ、引張強度および硬さの低下に伴い伸びが増大しUTS=340MPa、 δ =28%、140HVを呈した。一方、S含有Niめっき膜は、めっきしたままではUTS=1010MPa、 δ =5%、340HVを示し、熱処理後は硬さが150HVに低下したが、引張試験を行った場合低い引張荷重でめっき膜が破壊した (図3.9矢印)。その際、めっき膜はつかみ具 (引張チャック) で固定されている箇所破壊したため (図3.10試験片外観写真)、UTSおよび δ の値は測定できなかった。

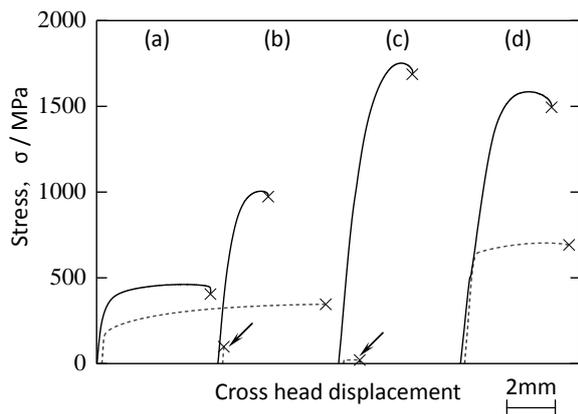


図 3.9 S フリーNi めっき膜 (a), S 含有 Ni めっき膜 (b), S 含有 Fe-80mass%Ni 合金めっき膜 (c) およびインバー Fe-42mass%Ni 合金めっき膜 (d) における熱処理前 (—) および 500°C, 1 時間熱処理後 (---) の応力-変位曲線^{19,20)}.
矢印は試料がチャック部で破壊したことを示す.

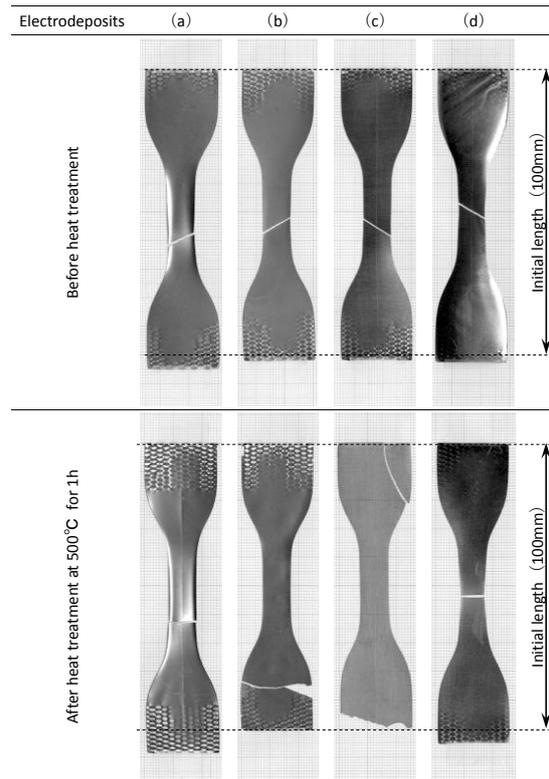


図 3.10 S フリーNi めっき膜 (a), S 含有 Ni めっき膜 (b), S 含有 Fe-80mass%Ni 合金めっき膜 (c) およびインバー Fe-42mass%Ni 合金めっき膜 (d) における熱処理前および 500°C, 1 時間熱処理後の引張試験片の外観²⁰⁾.

S含有Fe-80mass%Ni合金めっき膜は、めっきしたままではUTS=1760MPa, $\delta = 4\%$, 550HVを示した。熱処理を施すとめっき膜の硬さはHV370に低下し、さらに引張試験の際、S含有Niめっき膜と同様にめっき膜は低い引張荷重において、チャッキング治具の箇所で破壊したため (図3.9矢印および図3.10試験片外観写真), UTSおよび δ の値は測定できなかった。

500°C, 1hの熱処理後のS含有NiおよびNi-20mass%Fe合金めっき膜は、引張試験の際つかみ具による固定箇所で破壊したことから、これらめっき膜の引張特性を評価する場合、さらに厚い引張試験片を用いる、または、引張試験片とつかみ具との間に緩衝材を設けるなどの対策が必要である。

一方、S含有インバーFe-42mass%Ni合金めっき膜はめっきしたままではUTS =

1610MPa, $\delta = 7\%$, 430HVを示し, 500°C, 1hの熱処理後は引張強度および硬さの低下に伴い伸びが増大しUTS=720MPa, $\delta = 17\%$, 240HVを呈した。そこで, インバーFe-42mass%Ni合金めっき膜をさらに400°Cおよび600°C, 1hの熱処理後に引張試験を行い, 引張特性に及ぼす熱処理温度の影響を調べた。

400°C, 1hの熱処理を施したインバーFe-42mass%Ni合金めっき膜は, UTS=830MPa, $\delta = 9\%$, 270HVを示した。熱処理温度の上昇に伴い引張強度および硬さの低下および伸びの増大が生じ, 600°C, 1hの熱処理後ではUTS=640MPa, $\delta = 22\%$, 220HVを示した。

表3.3²⁰⁾に, 今回測定しためっき膜の最大引張強度 (UTS), 伸び (δ) および硬さ (HV) をまとめた。

ここで, 同様な組成である金属材料について検討すると半導体リードフレーム用の42合金が該当し, その機械的特性²¹⁾ (表3.4) と本実験で得られた機械的特性値を比較するとこれら特性はほぼ同値を有することが判明した。

表 3.3 S フリーNi めっき膜 (Sulfur free), S 含有 Ni めっき膜 (0.02mass% S), S 含有 Fe-80mass%Ni 合金めっき膜 (0.04mass% S) およびインバー Fe-42mass%Ni 合金めっき膜 (0.04mass% S) における熱処理前後の最大引張応力 (UST), 伸び (δ) および硬さ (HV) ²⁰⁾.

Electrodeposits	Ultimate tensile strength, UTS / MPa	Elongation, δ %	Vickers hardness, HV
Ni (Sulfur free)			
Before heat treatment	480	16	160
After 500°C, 1h heat treatment	340	28	140
Ni (0.02mass% S)			
Before heat treatment	1010	5	340
After 500°C, 1h heat treatment	Unmeasurable*	Unmeasurable*	150
Ni-20mass%Fe alloy (0.04mass% S)			
Before heat treatment	1760	4	550
After 500°C, 1h heat treatment	Unmeasurable*	Unmeasurable*	370
Ni-58mass%Fe alloy (0.04mass% S)			
Before heat treatment	1610	7	430
After 400°C, 1h heat treatment	830	9	270
After 500°C, 1h heat treatment	720	17	240
After 600°C, 1h heat treatment	640	22	220

*Fractured at chucking-parts

表 3.4 半導体リードフレーム用溶製 Fe-42mass%Fe 合金の機械的特性 (A, 1/2H および H は質別記号 (Temper) を示す) ²¹⁾.

Temper	Ultimate tensile strength,	Elongation,	Vickers hardness,
	UTS (MPa)	δ (%)	HV
A	440~540	>25	120~180
1/2H	540~785	5~25	180~230
H	685~885	<10	200~250

NiおよびFe-Ni合金めっき膜の破面および組織

図3.11²⁰⁾にSフリーNi, S含有Ni, S含有Fe-80mass%Ni合金およびS含有インバーFe-42mass%Ni合金めっき膜の500°C, 1h熱処理前後の引張試験後の破面のFE-SEM像を示す。

SフリーNiめっき膜は、一般に純度の高い金属の引張破断面で観察される蛇行すべり²²⁾による粒内延性破壊を生じたことが熱処理前後において確認された (a)。一方, S含有Niめっき膜は、めっきしたままでは介在物などが核となって粒内延性破壊が生じた結果形成されるディンプルパターン¹⁹⁾の破面を呈したが、熱処理後は粒界脆性破壊の特徴である粒状²²⁾の破面形態を示した (b)。

S含有Fe-80mass%Ni合金めっき膜はS含有Niめっき膜と同様に熱処理前の引張破断面には粒内延性破壊を示す微細なディンプルパターンが観察され、500°C, 1hの熱処理後は粒界脆性破壊を示す粒状破面が確認された (c)。

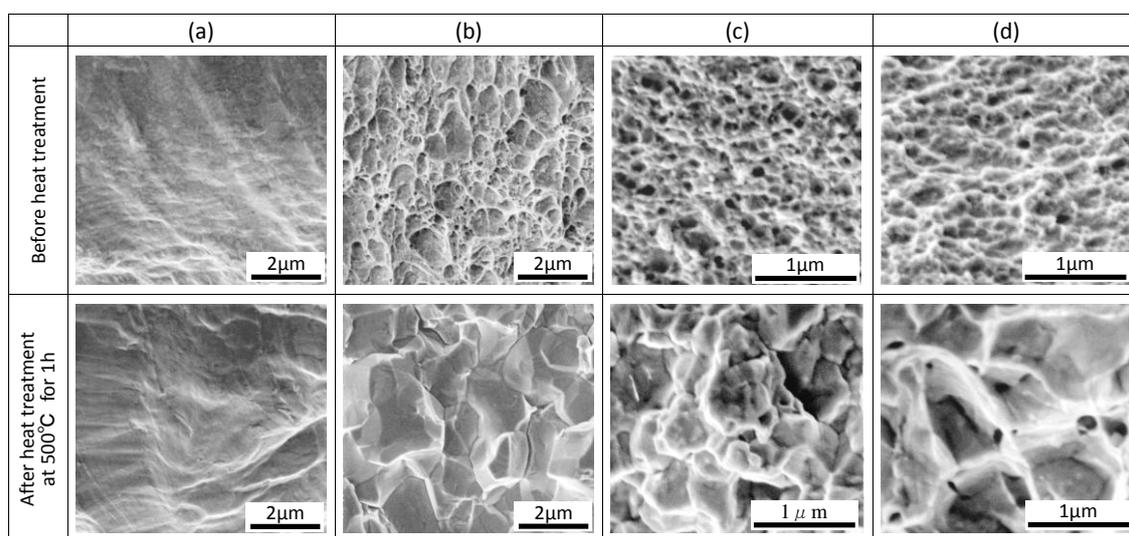


図 3.11 SフリーNiめっき膜 (a), S含有Niめっき膜 (b), S含有Fe-80mass%Ni合金めっき膜 (c) およびインバーFe-42mass%Ni合金めっき膜 (d) における熱処理前および500°C, 1時間熱処理後の破面のFE-SEM像²⁰⁾.

一方、S含有Fe-42mass%Ni合金めっき膜の引張破断面には、熱処理前および500°C、1h熱処理後においても粒内延性破壊を示すディンプルパターンが観察された(d)。さらに400°Cおよび600°C、1hの熱処理後の引張破断面においてもディンプルパターンであること、また熱処理温度の上昇に伴いディンプル径が増大していることが確認された。

S含有NiおよびS含有Fe-80mass%Ni合金めっき膜については、引張試験において何れも熱処理前は粒内延性破壊が生じ、一方500°C、1hの熱処理後は引張試験の際試験片が標点間で破壊しなかったため引張特性は評価できなかったが、粒界脆性破壊を示す粒状の破面形態が観察された。従って、これらのめっき膜は500°C、1hの熱処理後延性が低下(脆化)していることが判明した。

Diniら⁶⁾は、スルファミン酸浴から得られた0.001mass%の極微量のSを含有するNiめっき膜においては、400°C以上の熱処理を行うとめっき膜の延性が著しく低下することを確認し、さらに熱処理後の延性の低下は熱処理によるSの粒界偏析が原因であることをAES分析結果から示している。また、応力減少剤として有機硫黄化合物を添加しためっき浴から得られたNiめっき膜(S含有率0.043mass%)⁷⁾およびFe-80mass%Ni合金めっき膜(S含有率0.2mass%)⁸⁾が、300~400°Cの熱処理後、Sの粒界偏析が原因で延性が低下することが報告されている。一方溶製Niにおいては、材料中のSがNi-S化合物として薄膜の形態で粒界に析出すると延性が低下することが知られている¹²⁾。またM. Yamaguchiら²³⁾は、スーパーコンピュータを用いた第一原理計算によりNi中の微量のSが粒界に偏析することによって延性の低下が生じるメカニズムを報告している。

従って、本研究におけるS含有NiおよびS含有Fe-80mass%Ni合金めっき膜における500°C、1h熱処理後の延性低下の原因は、これまで報告⁵⁻⁸⁾されているように、めっき膜中に含有するSが熱処理により粒界偏析することによると推察される。

そこで、Sを含有しているNi、Fe-80mass%Ni合金およびFe-42mass%Ni合金めっき膜について、500°C、1h熱処理後の引張破面のAES分析を行った。

図3.12²⁰⁾に500°C、1h熱処理後のS含有Ni、S含有Fe-80mass%Ni合金およびS含有Fe-42mass%Ni合金めっき膜の破面について、分析領域50μmでAES分析した結果を示す。

500°C、1h熱処理後のS含有NiおよびS含有Fe-80mass%Ni合金めっき膜の粒状破面には、S含有NiおよびS含有Fe-80mass%Ni合金めっき膜のS含有率がそれぞれ0.02および0.04mass%と微量であるにもかかわらず顕著なSのピークが検出された。従って、500°C、1h熱処理後のS含有NiおよびS含有Fe-80mass%Ni合金めっき膜の粒界にはSが濃化していることが確認された。

一方、Sを0.04mass%含有するインバーFe-42mass%Ni合金めっき膜における500°C、1h熱処理後のディンプルパターンの引張破断面には、Sピークはほとんど検出されなかった。

なお、何れのめっき膜においても検出されたCおよびOのピークは、分析試料調製

時および分析装置内で生じる汚染成分²⁴⁾である。

以上の結果から、本研究におけるS含有NiおよびS含有Fe-80mass%Ni合金めっき膜における500°C、1hの熱処理による延性の低下は、SがS化合物として粒界に沿って偏析することで粒界強度が低下する硫黄脆化^{5-8, 23)}であると考えられる。

さらに、Sを含有するNiおよびFe-80mass%Ni合金めっき膜は500°C、1hの熱処理を施すと延性が低下するが、同様にSを含有するインバーFe-42mass%Ni合金めっき膜は、400~600°C、1hの熱処理後粒内延性破壊を呈したのは、熱処理後の前者2種類のS含有めっき膜とFe-42mass%Ni合金めっき膜におけるSの存在状態に差異があるためと考えられる。

そこで、500°C、1h熱処理後のS含有Ni、S含有Fe-80mass%Ni合金およびS含有インバーFe-42mass%Ni合金めっき膜の組織観察を行い、熱処理後のそれぞれのめっき膜中のSの存在状態を調べた。

図3.13²⁰⁾に500°C、1h熱処理後のS含有Ni、S含有Fe-80mass%Ni合金およびS含有Fe-42mass%Ni合金めっき膜の断面組織（反射電子像）を示す。なお、断面組織写真中の縦筋はFIB加工時に生じるビーム痕である¹⁶⁾。

500°C、1h熱処理後のS含有NiおよびS含有Fe-80mass%Ni合金めっき膜においては、それぞれの破面のAES分析の結果からめっき膜中のSは粒界に沿って偏析しS化合物を形成していることが考えられたが、FE-SEMによる組織観察では粒界に沿った析出物は確認できなかった。溶製Niにおいて延性低下の原因となるSの偏析層の厚さは極めて薄いことが知られている¹²⁾。従って、500°C、1h熱処理後のS含有NiおよびS含有Fe-80mass%Ni合金めっき膜の粒界に存在するS化合物も非常に薄い膜の形態であるため、FE-SEMによる観察が困難であったと推察される。

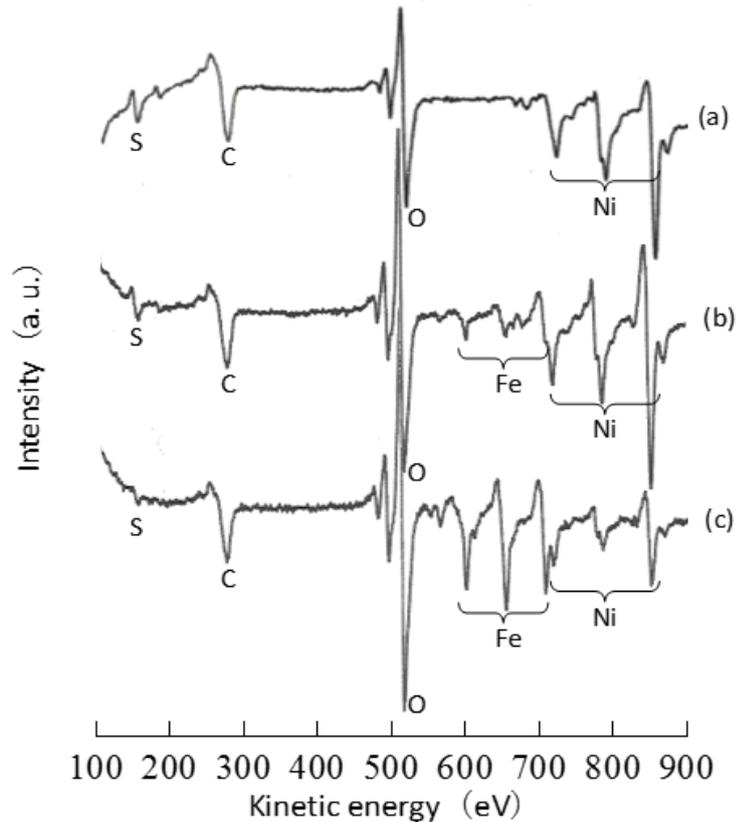


図 3.12 S 含有 Ni めっき膜 (a), S 含有 Fe-80mass%Ni 合金めっき膜 (b) および インバーFe-42mass%Ni 合金めっき膜 (c) における 500°C, 1 時間熱処理後の破面の AES スペクトル²⁰⁾.

一方、500°C, 1h熱処理後のS含有Fe-42mass%Ni合金めっき膜においては図中の矢印で示した粒状の析出物が観察された。さらに400°Cおよび600°C, 1h熱処理後のインバーFe-42mass%Ni合金めっき膜についても組織観察を行った結果、同様に粒状の析出物が観察され、その粒径は熱処理温度の上昇に伴い増大することが確認された。

そこで、400~600°C, 1h熱処理後のインバーFe-42mass%Ni合金めっき膜の組織において観察された析出物について詳細な元素分析を行うため、最大粒径の析出物が観察された600°C, 1h熱処理後のFe-42mass%Ni合金めっき膜についてFE-AESによる組織観察および組織の元素マッピング分析を行った。観察にはめっき膜表面を鏡面研磨した試料を用い、観察に際してArスパッタにより試料表面の自然酸化膜を除去した。

図3.14²⁰⁾に600°C, 1h熱処理後のインバーFe-42mass%Ni合金めっき膜の組織（二次電子像）、Fe-NiおよびSのオージェ電子像を示す。明部は各元素の濃度が高い領域を示している。

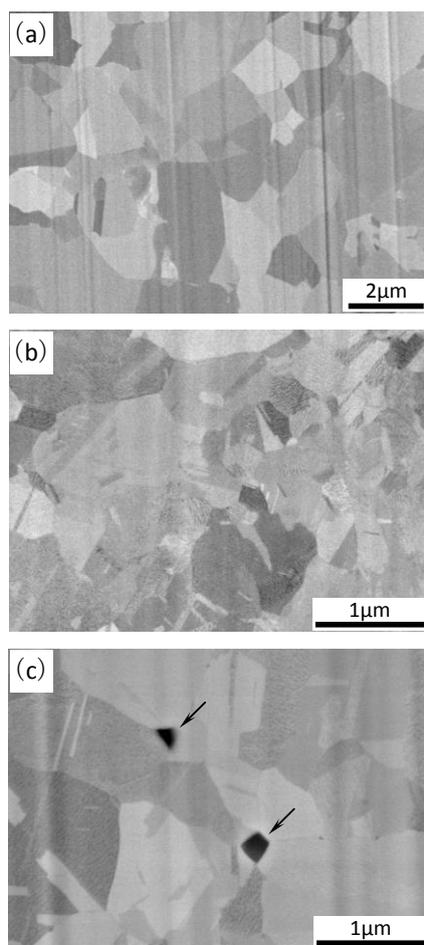


図 3.13 500°C, 1 時間熱処理後の破面の AES スペクトル. 500°C, 1 時間熱処理後の S 含有 Ni めっき膜 (a), S 含有 Fe-80mass%Ni 合金めっき膜 (b) およびインバー Fe-42mass%Ni 合金めっき膜 (c) めっき皮膜における断面組織 (反射電子像). 矢印は, 断面組織 (c) における析出物を示す²⁰⁾.

めっき膜の組織の二次電子像において粒径約 $0.5 \mu\text{m}$ の粒状析出物が観察され, 元素マッピングの結果, 析出物がS化合物であることが判明した。

さらにマトリックス粒子および析出物の点分析を行った。

図3.15²⁰⁾に600°C, 1h熱処理後のインバーFe-42mass%Ni合金めっき膜のマトリックス粒子および析出物のFE-AES分析結果を示す。

FE-AESの点分析結果から, マトリックス粒子の組成は蛍光X線分析FP法で求めた膜組成とほぼ同等であるが, 析出物はFe-Ni-S化合物であることが確認された。400~600°C, 1h熱処理後のインバーFe-42mass%Ni合金めっき膜の引張試験の際, これらの析出物などが核となり微小空洞が成長, 合体する粒内延性破壊が生じ, その結果ディンプルパターン²²⁾が形成されたと考えられる。

一般に構造用材料として使用されている鉄鋼材料, 溶製Fe-Ni合金および溶製Niにおいては, 材料中にMnやMgを添加して粒状のMnSあるいはMgSを析出させることにより, Sの粒界偏析による延性低下を防止している¹²⁾。

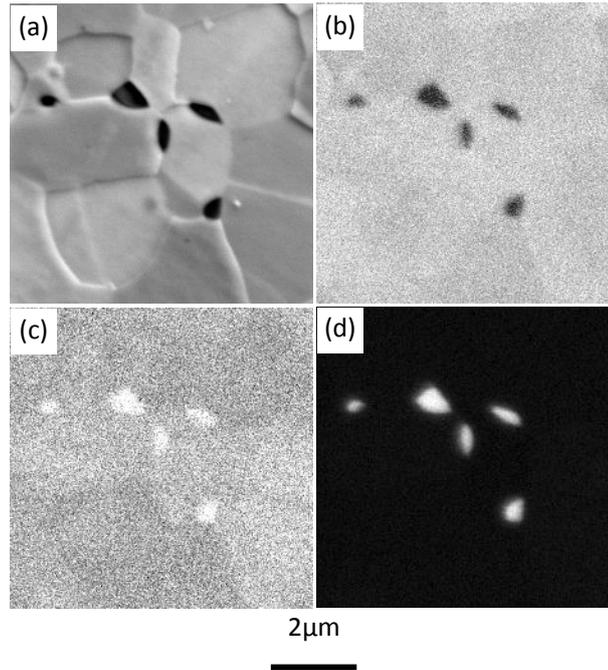


図 3.14 インバーFe-42mass%Ni 合金めっき膜の 600°C, 1 時間熱処理後の微細組織における二次電子像 (a) および Ni (b), Fe (c) および S (d) のオージェ電子分光による元素マッピング像. 明部は各元素の濃度が高い箇所を示している²⁰⁾.

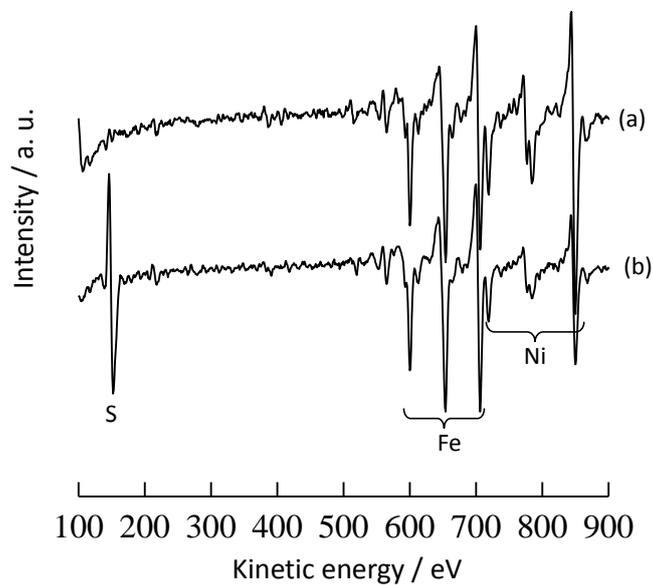


図 3.15 Fe-42mass%Ni 合金めっき膜の 600°C, 1 時間熱処理後の微細組織におけるマトリックス部 (a) および析出物部 (b) の AES スペクトル (点分析)²⁰⁾.

以上の結果から、Sを含有するインバーFe-42mass%Ni合金めっき膜が、400～600℃、1hの熱処理後において延性が低下しない原因は、めっき膜中に含有するSが粒界偏析せず図3.13²⁰⁾および図3.14²⁰⁾で示した粒状のFe-Ni-S化合物として分散しているためであると考えられる。しかし、S含有インバーFe-42mass%Ni合金めっき膜において、溶製材料のようにMnやMgを添加することなく粒状のS化合物が形成されたメカニズムについては、さらに、詳細な検討が必要である。

3.4 結言

Fe-Ni合金めっき膜の熱膨張および機械的特性を評価するため、本章では、先ず、高温平衡相であるfcc相をメインとするNi含有率42～100mass%のFe-Ni合金めっき膜の熱膨張特性について検討した。さらに、インバーFe-42mass%Ni合金めっき膜において、めっき膜のCTEを安定化させるための400～600℃、1hの熱処理が膜の機械的性質に及ぼす影響について、Sを含まないNiめっき膜（SフリーNiめっき膜）、S含有Niめっき膜、およびS含有Fe-80mass%Ni合金めっき膜と比較検討した結果、以下のことが判明した。

Ni含有率42～75mass%のクラックフリーのFe-Ni合金めっき膜が約95%の高電流効率で得られた。

Fe-42～75mass%Ni合金めっき膜の熱膨張測定の結果、めっき膜は1回目の昇温時に400℃付近で急激な収縮が生じ、その後の昇降温時は可逆的で連続的な熱膨張・収縮挙動を示した。400℃付近での膜の急激な収縮は再結晶による格子欠陥の減少によると考えられる。めっき膜の線膨張係数CTE（0～50℃）はNi含有率の減少に伴い低下し、特にNi含有率の低いめっき膜のCTEは600℃の熱処理後さらに低下した。

インバーFe-42mass%Ni合金めっき膜のCTEは、めっきしたままではCTE=8.6ppm/℃を示すが、熱処理によりCTEは低下し、350℃の熱処理によりCTE=7.1ppm/℃まで急激に低下し、さらに600℃の熱処理ではCTE=6.6ppm/℃となり、溶製Fe-42mass%Ni合金（CTE=6.1ppm/℃）とほぼ同等の値を示した。Fe-42mass%Ni合金めっき膜の硬さは350℃以上の熱処理で再結晶により低下した。

インバーFe-42mass%Ni合金めっき膜の合金相は、溶製Fe-42mass%Ni合金がfcc γ 単相合金であるのとは異なり、fcc相に加え微量のbcc相が存在する2相合金であることが確認された。さらに、インバーFe-42mass%Ni合金めっき膜中のfcc相は加熱によりbcc相を取り込みながら成長し、350℃以上の熱処理では溶製合金とほぼ同様のfcc相のほぼ単相合金となることが観察された。さらにFe-42mass%Ni合金めっき膜の加熱による収縮は、bcc相と比べ充填密度の高いfcc単相合金への変化、および、回復・再結晶による格子欠陥の消滅で生じる密度の上昇を示していると推察される。

インバーFe-42mass%Ni合金めっき膜の線膨張係数が熱処理により低下し、350℃以上の熱処理後、溶製Fe-42mass%Ni合金とほぼ同等の線膨張係数を示したのは、加熱によりfcc相の存在比が増大したことによると考えられる。

インバーFe-42mass%Ni合金めっき膜は、めっきしたままでは最大引張強度（UTS）1610MPa、伸び（ δ ）7%、硬さ430HVを示した。Fe-42mass%Ni合金めっき膜のCTEを安定化させるための400～600℃、1hの熱処理後、UTS=640～830MPa、 δ =9～22%、220～270HVの機械的特性値を有し、熱処理温度の上昇に伴い引張強度および硬さは低下し一方伸びは増大した。400～600℃、1hの熱処理後のFe-42mass%Ni合金めっき膜の機械的特性値は、半導体リードフレーム用の42合金の機械的特性とほぼ同値を有することが判明した。

引張試験の際、Sを含まないNiめっき膜は、めっきしたままおよび500℃、1hの熱処理後において延性破壊を呈した。一方、S含有NiおよびS含有Fe-80mass%Ni合金めっき膜はそれぞれ0.02mass%および0.04mass%のSを含有し、熱処理前は何れも延性破壊を呈すが、500℃、1hの熱処理を施すと延性が低下した。S含有NiおよびS含有Fe-80mass%Ni合金めっき膜における500℃、1hの熱処理による延性の低下は、Sが粒界に偏析することで粒界強度が低下する硫黄脆化であると考えられる。

インバーFe-42mass%Ni合金めっき膜は0.04mass%のSを含有するが、400～600℃、1hの熱処理後延性破壊を呈した。Fe-42mass%Ni合金めっき膜がSを含有しているにもかかわらず、400～600℃、1hの熱処理後に硫黄脆化が生じない原因は、熱処理後のめっき膜中のSが粒界偏析せず粒状のFe-Ni-S化合物として分散しているためであると推察される。

本章において、熱処理後のS含有インバーFe-42mass%Ni合金めっき膜にのみ観察され、めっき膜の延性挙動に相関があった粒状のS化合物の形成メカニズムについては、第4章にて、インバーFe-36～40mass%Ni合金めっき膜の熱膨張および機械的特性の評価とともに、さらに考察する。

参考文献

- 1) H. Saito, Physics and Applications of Invar Alloys, p.18 (Maruzen, Tokyo 1978).
- 2) D. L. Grimmett, M. Schwartz, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 973 (1993).
- 3) I. Tabakovic, V. Inturi, J. Thurn, M. Kief, *Electrochim. Acta*, **55**, 6749 (2010).
- 4) T. Yamamoto, T. Nagayama, T. Nakamura, Y. Mizutani, *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.*, **62**, 702 (2011) (in Japanese).
- 5) W. H. Safranek; The Properties of Electrodeposited Metals and Alloy 2nd edition, p.340 (AESF, 1986).
- 6) J. W. Dini, H. R. Johnson, L. A. West, *Plat. Surf. Finish.*, **1**, 36 (1978).
- 7) Y. M. Wang, S. Cheng, Q. M. Wei, E. Ma, T. G. Nieh, A. Hamza, *Scripta Mater.*, **51**, 1023 (2004).
- 8) T.E. Buchheit, S.H. Goods, P.G. Kotula, P.F. Hlava, *Mater. Sci. Eng. A*, **149**, 432 (2006).
- 9) B. D. Cullity, X線回折要論, 松村源太郎訳, p.325 (アグネ, 1982).

- 10) N. Shinohara, Y. Mizutani, *Proc. of the 68th Annual Conference of SFSJ*, p.52 (Surf. Finish. Soc. Jpn., 1983) (in Japanese).
- 11) T. Nagayama, Y. Mizutani, T. Nakamura, N Shinohara, *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.*, **57**, 733 (2006) (in Japanese).
- 12) 濱住松二郎, 非鉄金属および合金, p.13 (内田老鶴圃, 1972).
- 13) M. Hansen, K. Andarenko, *Constitution of Binary Alloys* (McGraw-Hill Book, 1972).
- 14) 早稲田嘉夫, 松原英一郎, X線構造解析, p.123 (内田老鶴圃, 1998).
- 15) W. B. Pearson, *Handbook of Lattice Spacings and Structure of Metals and Alloys*, p. 638 (Pergamon Press, 1958).
- 16) 平坂雅男, 朝倉健太郎, 電子顕微鏡研究者のためのFIB・イオンミリング技法Q & A, p.81 (アグネ承風社, 2002).
- 17) 古林英一, 再結晶と材料組織, p.55 (内田老鶴圃, 2000).
- 18) 須藤 一, 田村今男, 西澤泰二, 金属組織学, p.105 (丸善, 1972).
- 19) T. Nagayama, Y. Mizutani, T. Nakamura, N. Shinohara, *Proc. 13th Microelectronics Symp. MES2003*, 416 (2003) (in Japanese).
- 20) T. Nagayama, Y. Mizutani, Y. Kato, Y. Kotera, T. Nakamura, N Shinohara, *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.*, **58**, 675 (2007) (in Japanese).
- 21) 電子材料工業会, 電子材料工業会標準規格EMAS-1004 (電子材料工業会, 1986).
- 22) 小寺沢良一, フラクトグラフィとその応用, p.31 (日刊工業新聞社, 1981).
- 23) M. Yamaguchi, M. Shiga, H. Kaburaki, *Science*, **307**, 393 (2005).
- 24) 染野 檀, 安盛岩雄, 表面分析, p.162 (講談社, 1976).

第4章 インバーFe-36～40mass%Ni 合金めっき膜の熱膨張および機械的特性

4.1 緒言

第2章では、次世代MEMS製造¹⁻³⁾に適したNi含有率が36～100mass%の組成範囲のFe-Ni合金めっき膜を作製するための実用的なめっき浴およびめっき条件について提案した。さらに、最適化されためっき浴およびめっき条件において得られたNi含有率が45～75mass%のFe-Ni合金めっき膜は面心立方 (fcc) 構造の平衡相の単相合金であるが、インバーFe-36～42mass%Ni合金めっき膜は、準安定な体心立方 (bcc) 相、またはbcc相およびfcc相の混合相から形成されることを確認した。インバーFe-Ni合金^{4,5)}が低熱膨張特性を示すのは、合金を構成するfcc相の磁気歪の温度上昇による減少が通常の格子振動による熱膨張と相殺することによって発現しているため⁶⁾、めっきしたままのインバー合金めっき膜に低熱膨張特性と付与するためには、熱処理により高温平衡相であるfcc相にする必要がある⁷⁻⁹⁾。

そこで、第3章では、まず、fcc相をメイン相とするNi含有率42～100mass%のFe-Ni合金めっき膜の熱膨張特性について検討した。さらに、インバーFe-42mass%Ni合金めっき膜において、めっき膜のCTEを安定化させるための400～600°C、1hの熱処理が膜の機械的性質に及ぼす影響について、Sを含まないNiめっき膜、S含有Niめっき膜、およびS含有Fe-80mass%Ni合金めっき膜と比較検討した。

Fe-42～75mass%Ni合金めっき膜の熱膨張測定の結果、めっき膜の線膨張係数CTE (0～50°C) はNi含有率の減少に伴い低下し、特にインバーFe-42mass%Ni合金めっき膜のCTEは、350°C以上の熱処理によりさらに低下した。また、Fe-42mass%Ni合金めっき膜は、高温平衡相であるfcc相に加え微量の準安定bcc相が存在する2相合金であるが、350°C以上の熱処理ではfcc相のほぼ単相合金に変化し、その組織変化によりめっき膜のCTEが低下したことが示された。また、Fe-42mass%Ni合金めっき膜は、これら相変態を伴う再結晶時に体積収縮を伴うことも観察された。すなわち、準安定相を含むインバーFe-Ni合金めっき膜に熱処理を施すと、再結晶過程において相変態を伴い、その結果、構造敏感な磁気特性に由来するインバー特性に影響を及ぼすことが示唆された。さらに、本章では、準安定bcc相をメイン相とするインバーFe-36～40mass%Ni合金めっき膜の熱膨張特性について詳細に検討し、めっき膜の結晶構造と熱膨張特性との関係について考察した。

また第3章で、インバーFe-42mass%Ni合金めっき膜は、めっき膜のCTEを安定化させるための400～600°C、1hの熱処理後、溶製Fe-42mass%Ni合金の機械的特性とほぼ同値を有することが判明した。引張試験の際、S含有NiおよびS含有Fe-80mass%Ni合金めっき膜は、500°C、1hの熱処理を施すと延性が低下した¹⁰⁻¹⁴⁾。Fe-42mass%Ni合金めっき膜は0.04mass%のSを含有するが、400～600°C、1hの熱処理後延性破壊を呈した。Fe-42mass%Ni合金めっき膜がSを含有しているにもかかわらず、400～600°C、1hの熱処理後に硫黄脆化が生じない原因は、熱処理後のめっき膜中のSが粒界偏析せず粒状

のFe-Ni-S化合物として分散しているためであると推察された。

一般に構造用材料として使用されている鉄鋼材料，溶製Fe-Ni合金および溶製Niにおいては，材料中にMnやMgを添加して粒状のMnSあるいはMgSを析出させることにより，Sの粒界偏析による延性低下を防止している¹⁵⁾。しかし，Sを含有するインバーFe-42mass%Ni合金めっき膜において，溶製材料のようにMnやMgを添加することなく粒状のS化合物が形成されたメカニズムについては，その検討が十分になされていない。そこで，本章では，S含有インバーFe-36~40mass%Ni合金めっき膜についても，これらの組織と機械的特性，特に延性に及ぼす熱処理の影響を詳細に調査した。

4.2 実験方法

4.2.1 めっき膜の組成，結晶構造および組織

供試料となるNi含有率が36~40mass%のFe-Ni合金めっき膜の作製には，2.2.3項に示したFe-Ni合金めっき浴組成（マロン酸添加浴）およびめっき条件により作製した。

得られたFe-Ni合金めっき膜の組成（Fe/Ni合金比率およびC・S含有率）は，2.2.2項に示した方法で評価した。

Fe-Ni合金めっき膜の結晶構造は，3.2.1項に示した通りである。

Fe-Ni合金めっき膜の断面組織は，試料をエポキシ樹脂に埋め込んだ後，鏡面研磨したものを用い，電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM）により観察し，さらに，エネルギー分散型X線分光分析装置（Energy dispersive X-ray spectrometry, JED-2300F, 日本電子㈱製，以下EDS）により元素分析を行った。

4.2.2 熱膨張特性

Fe-Ni合金めっき膜の熱膨張挙動の測定は，熱膨張計を用いて測定した。

測定には，長さ20mm，断面積5mm×0.1mm（幅×厚さ）の試料を用いた。測定条件は，3.2.2項に示した通りである。線膨張係数（CTE）は下記の式より30~100℃における値を求めた。

$$\text{CTE } (^\circ\text{C}^{-1}) = 1/L (dL/dT) \quad (1)$$

ここで， L は試料の初期の長さである。

4.2.3 機械的特性

引張試験に用いた試験片の作製方法，および試験に用いた装置・条件は，3.2.3項に

示した通りである。試験片は、ステンレス板から機械的にはく離した厚さ約100 μm のめっき膜をダンベル型(平行部幅10mm, 標点間距離20mm)に、塩化第2鉄溶液(35 $^{\circ}\text{C}$)を用いたエッチング法により加工した¹⁶⁾。試験片の形状は、図4.1に示すダンベル型(平行部幅5mm, 標点間距離10mm, 全長50mm)とした。

めっき膜の硬さはマイクロビッカース硬度計(HM-200, 株ミットヨ製, 荷重0.49N)を用いて室温で測定した。厚さ約100 μm のめっき膜の断面の中心部の硬さを評価した。

めっき膜の熱処理は、真空熱処理炉(KDF-V50RM, 株デンケン製, 真空度約5mPa)を用いて、300, 400, 500および600 $^{\circ}\text{C}$ で1時間行った。

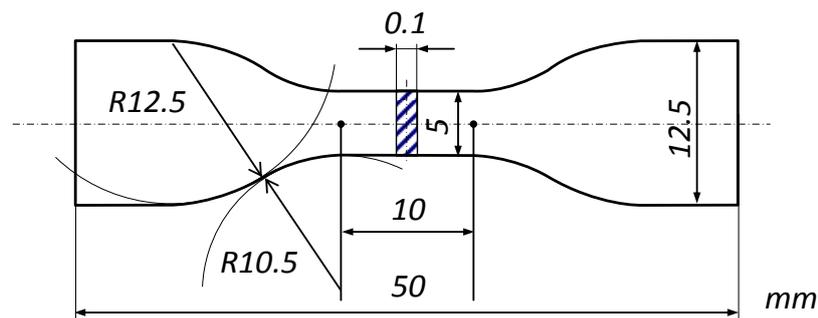


図 4.1 引張試験片.

4.3 結果および考察

4.3.1 インバーFe-36~40mass%Ni 合金めっき膜の熱膨張特性

インバーFe-Ni合金めっき膜の組成に及ぼすめっき浴成分の影響

図4.2¹⁷⁾に、2.2.3項で示しためっき浴組成⁹⁾中の FeSO_4 濃度を変化させたときに得られたFe-Ni合金めっき膜中のFe含有率を示す。Fe-Ni合金めっき膜中のFe含有率は FeSO_4 濃度の増加に伴い増大した。 FeSO_4 濃度が0.25mol/L以上でFeリッチのFe-Ni合金めっき膜が得られた。 FeSO_4 の濃度が0.3, 0.325および0.35mol/Lにおいて、Fe含有率が60mass% (40mass%Ni), 62mass% (38mass%Ni) および64mass% (36mass%Ni) のインバーFe-Ni合金めっき膜を作製した。

サッカリンは、めっき膜の残留応力を低減し、まためっき膜表面の粗さを改善するための添加剤として、NiおよびFe-Ni合金めっきに広く使用されている^{7-11, 18,19)}。しかしながら、サッカリンはNiおよびFe-Ni合金めっき膜中へのSの共析を促進する^{10,11,18)}。さらに、めっき膜中のSは、サッカリンの電気化学的還元によって生じる金属硫化物(FeS, NiS)として存在することが報告されている²⁰⁾。本研究におけるインバーFe-36~40mass%Ni合金めっき膜は、約0.02mass%のSを含有することが確認された。

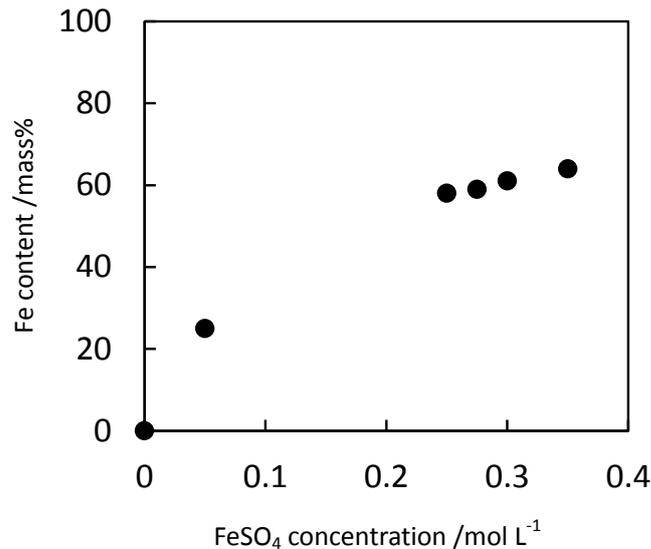


図 4.2 めっき浴組成中の FeSO_4 濃度と得られた Fe-Ni 合金めっき膜中の Fe 含有率との関係¹⁷⁾.

有機添加剤の使用により，不純物であるCが，Ni，Feおよびそれらの合金めっき膜中に取り込まれることが知られている²¹⁻²⁹⁾。さらにめっき膜中に取り込まれる不純物の量は，有機添加剤の種類に依存し，めっき膜中の不純物は機械的性質，すなわち硬さなどに密接に関連することも報告されている²¹⁾。Fujiwaraら²¹⁾は，Feめっき膜中のC含有率とFeめっき膜の硬さ及ぼす有機酸の種類の影響を報告している。Feめっき膜中のC含有率および硬さは有機酸の種類に依存するが，マロン酸の添加はめっき膜のC含有率および硬さにほとんど影響を及ぼさない²¹⁾。本研究では，インバーFe-36～40mass%Ni合金めっき膜中のC含有率は～0.01mass%であり，さらにマロン酸添加の有無で差異はなかった。すなわち，インバーFe-36～40mass%Ni合金めっき膜中のC（～0.01mass%）は，サッカリン²⁶⁻²⁹⁾に由来していると考えられる。

NiまたはFe-Ni合金めっき中のS（金属硫化物として）は，低温（約300℃）での熱処理でも容易に粒界に凝集し，粒界脆化による粒界破壊を促進することが報告されている¹⁰⁻¹⁴⁾。従って，Sを含むインバーFe-36～40mass%Ni合金めっき膜においては，熱処理後のSの粒界偏析によって，めっき膜の脆化が起こる可能性がある。インバーFe-36～40mass%Ni合金めっき膜の機械的性質に及ぼす共析Sの挙動については後で論じる。

インバーFe-Ni合金めっき膜の熱膨張特性

第3章において，高温平衡相であるfcc相をメイン相とするFe-42～75mass%Ni合金めっき膜は400℃付近の加熱により収縮が生じることを示し，その熱収縮挙動は，めっき膜の相変態を伴う再結晶過程に関連することを示した。そこで，本章では，準安定bcc相をメイン相とするインバーFe-36～40mass%Ni合金めっき膜の熱膨張特性についても組織変化と関連付けて調査した。

図4.3¹⁷⁾に，Fe-36mass%Ni合金めっき膜（a），Fe-38 mass%Ni合金めっき膜（b）お

よびFe-40mass%Ni合金めっき膜 (c) の熱膨張曲線を示す。図中には、急冷凝固で作製した溶製Fe-36mass%Ni合金 (日本高純度化学(株)製) および溶製Fe-40mass%Ni合金 (日本高純度化学(株)製) の熱膨張曲線についても付記している。また、熱膨張測定中において、300~600°Cまで加熱した後のFe-Ni合金めっき膜のCTE (30~100°C) を図4.4¹⁷⁾および表4.1¹⁷⁾に示す。めっきしたままのFe-36mass%Ni合金めっき膜、Fe-38mass%Ni合金めっき膜およびFe-40mass%Ni合金めっき膜のCTEは、それぞれ約11, 10および9ppm/°Cであり、溶解鑄造法で作製したインバーFe-Ni合金のCTE値 (1~4ppm/°C) の実測値および文献値^{4,6)}に比べ2~10倍大きかった。めっきしたままのインバーFe-Ni合金膜のCTEは、Ni含有率の増大に伴い低下した。この結果は、36, 38および40mass%のNi含有率の溶製インバーFe-Ni合金 (それぞれのCTEは、1, 2および4ppm/°C) とは逆の組成依存性を示している。いずれのFe-Ni合金めっき膜においても、300~400°Cで熱収縮が観察された。Fe-40mass%Ni合金めっき膜の収縮開始温度は約200°Cであり、36および38 mass%のNi含有率のFe-Ni合金めっき膜の収縮開始温度よりも低い値を示した。一方、溶解鑄造法で作製した36および40mass%NiのインバーFe-Ni合金においては、熱収縮は観察されず、これらの溶製インバーFe-Ni合金は連続的な熱膨張挙動を示した。インバーFe-Ni合金めっき膜のCTEは、400°Cまでの熱処理により、約5ppm/°Cまで急激に低下し、さらに、500°C以上の熱処理により、溶製Fe-Ni合金のCTE値と同様の値に達した。Fe-36~40mass%Ni合金めっき膜における、熱処理による収縮挙動については、後に詳述する。600°Cまでの熱処理による収縮率は、インバーFe-Ni合金めっき膜中のNi含有率の低下に伴い増大し、Fe-36mass%Ni, Fe-38mass%Ni およびFe-40mass%Ni合金めっき膜の熱処理後の収縮率は、それぞれ0.34, 0.33および0.31%であった。

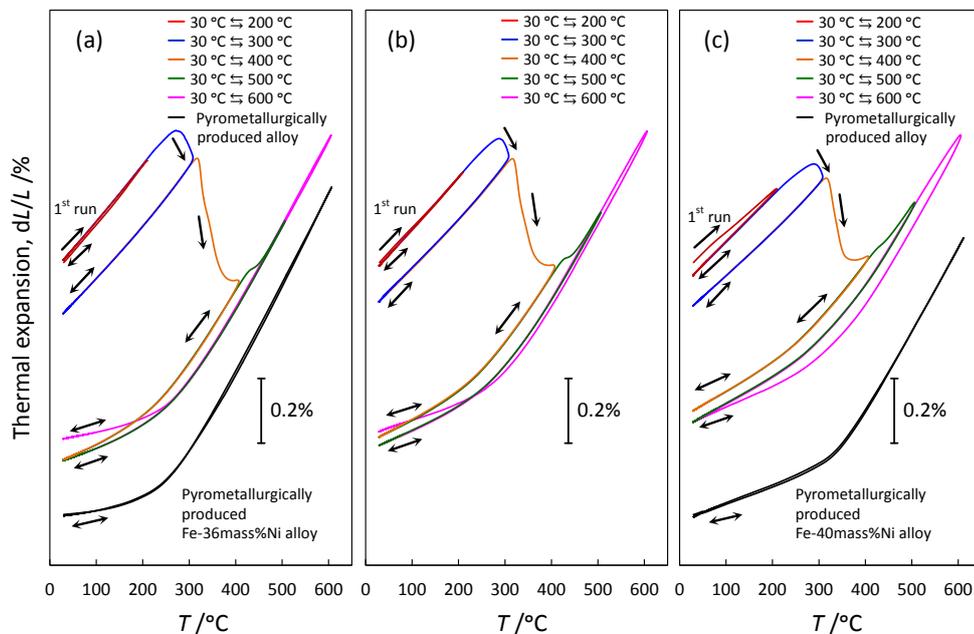


図 4.3 Fe-36mass%Ni 合金めっき膜 (a), Fe-38 mass%Ni 合金めっき膜 (b) および Fe-40mass%Ni 合金めっき膜 (c) の熱膨張曲線¹⁷⁾.

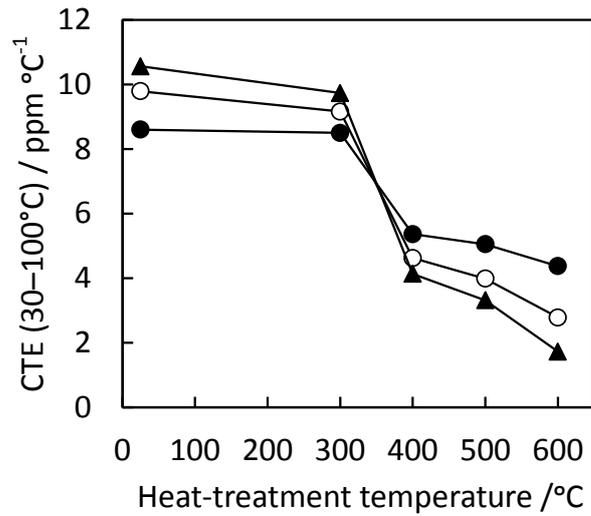


図 4.4 Ni 含有率が 36, 38 および 40mass% のインバー-Fe-Ni 合金めっき膜の CTE (30~100°C) に及ぼす熱処理温度の影響. 36mass%Ni (▲), 38mass%Ni (○), 40 mass%Ni (●) ¹⁷⁾

表 4.1 Ni 含有率が 36, 38 および 40mass% のインバー-Fe-Ni 合金めっき膜の CTE (30~100°C) に及ぼす熱処理温度の影響 ¹⁷⁾.

Heat-treatment temperature (°C)	CTE (30 to 100°C, ppm/°C)		
	Fe-36 mass%Ni alloy	Fe-38 mass%Ni alloy	Fe-40 mass%Ni alloy
As-deposited	10.6	9.8	8.6
300	9.7	9.2	8.5
400	4.1	4.6	5.4
500	3.3	4.0	5.1
600	1.7	2.8	4.4
Pyrometallurgically produced Invar Fe-Ni alloys ⁴⁻⁶⁾	1.2	2.2	3.9

図4.5¹⁷⁾に、めっきしたまま、および300~600°Cで熱処理を行った場合のインバー Fe-36~40mass%Ni合金めっき膜のX線回折 (XRD) 図形を示す。36~40mass%Niのインバー-Fe-Ni合金めっき膜は、(100) 配向のbcc相から主に構成されていた。この組成領域における溶製Fe-Niは、高温平衡相のfcc相^{30,31)}であり、めっき膜と溶製合金とでは合金相が異なった⁷⁻⁹⁾。Fe-40mass%Ni合金の場合にのみ、めっきしたままの状態ですら弱いfcc相の回折ピークが検出された。これまでの多くの研究において、インバー組成範囲のFe-Ni合金めっき膜において、準安定bcc相が観察されている^{7-9, 18)}。インバー-Fe-Ni合金めっきにおける準安定bcc相の形成については、めっき時の水素発生と水素化物形成に関連したいくつかのメカニズムが提案されているが³²⁾、その詳細については、未だ解明されていない。インバー-Fe-Ni合金めっきの際の水素発生や水素化物の生成

は、準安定構造を誘起する高密度の構造欠陥を生成する可能性があることが指摘されている³²⁾。本研究におけるインバーFe-36~40mass%Ni合金めっきでは、水素発生が生じることで電流効率が約70%であった。その水素発生と副次的に生成する水素化物により、準安定bcc相が形成した可能性が考えられる。また、Fe-36mass%Ni合金めっき膜の合金相は、実験条件に依存することが知られている。本研究では、インバーFe-36~40mass%Ni合金めっき膜が、(100)配向のbcc相を有するが、Grimmettら⁷⁾およびTabakovicら⁸⁾によって報告されたインバーFe-Ni合金めっき膜は、(110)配向のbcc相である。それらのめっき膜は本研究のインバーFe-Ni合金めっきよりも低い電流密度(0.5~2.6A/dm²)で作製されている。また、Kimら¹⁸⁾は、インバーFe-Ni合金めっきにおいては、低サッカリン濃度(1.5~3g/L)のめっき浴から(110)配向のbcc相が得られ、一方、高サッカリン濃度(4.5~6.5g/L)のめっき浴からは(100)配向のbcc相が得られることを報告している。

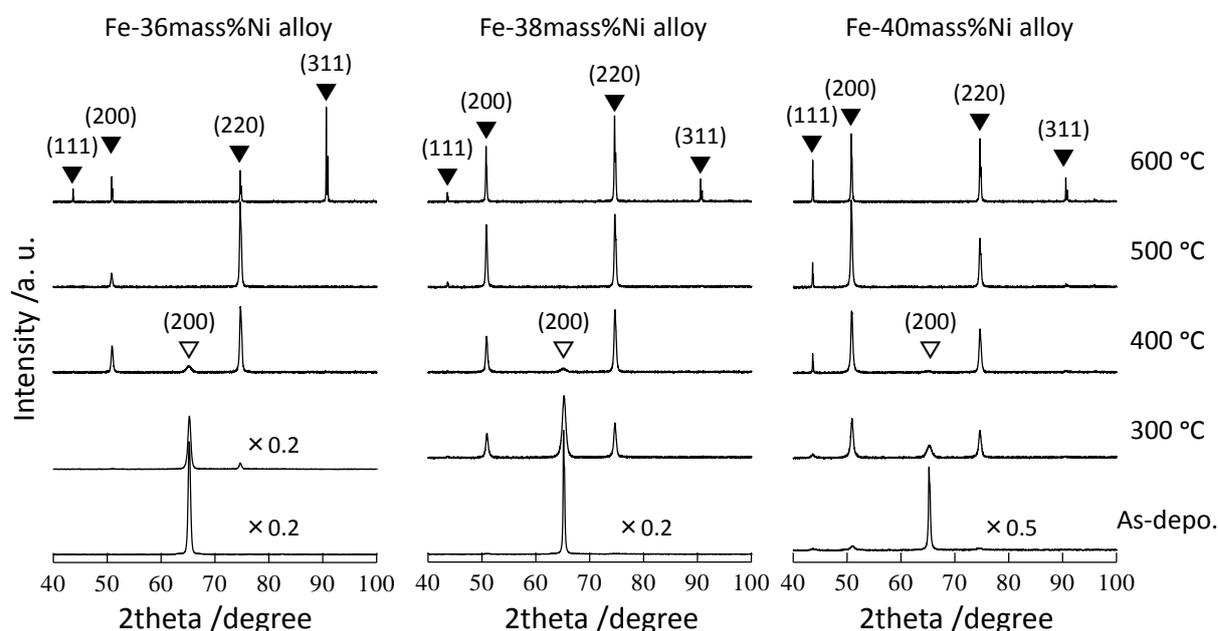


図 4.5 Ni 含有率 36, 38 および 40mass% のインバーFe-Ni 合金めっき膜の X 線回折パターンに及ぼす 300~600°C の熱処理の影響. ▼fcc, ▽bcc¹⁷⁾

本研究において、インバーFe-36~40mass%Ni合金めっき膜は、300°C熱処理後、bcc相のピーク強度が減少し、fcc相のピーク強度は増加した。これらの結果は、準安定bcc相から高温平衡相であるfcc相への変化が300°Cで開始されたことを示している。また、500°C以上の熱処理後のXRDパターンから、Ni含有率が36, 38および40mass%のFe-Ni合金めっき膜は、fcc単相に変化し、それぞれの格子定数は、0.3592, 0.3595および0.3594nmを示した。それらインバーFe-Ni合金めっき膜の格子定数は、溶解鋳造法で作製したNi含有率が35.1, 38.4および40.7mass%のFe-Ni合金の格子定数³¹⁾である0.3593, 0.3596および0.3596nmの値とそれぞれ同等であった。600°Cの熱処理後のインバーFe-Ni合金めっき膜においては、シャープな回折ピークが得られた。

めっきしたままの状態ではbcc相のみから形成されているインバーFe-36mass%Ni合金めっき膜において、600°Cの熱処理によって、格子定数がそれぞれ0.2861および0.3592nmのbcc相からfcc相への変態が生じていると仮定した場合、その変態によって生じるめっき膜の収縮率は0.35%と算出できる。この計算値は、図4.3¹⁷⁾に示した熱膨張曲線から実測した0.34%の収縮率の値と同等であった。この結果から、インバーFe-36mass%Ni合金の熱収縮が、Yamamotoら⁹⁾の報告でも指摘されているように、bcc相からfcc相への相変態による原子充填密度の増大に起因すると説明できる。さらに、38および40mass%NiのインバーFe-Ni合金めっき膜についても同様のメカニズムにより熱収縮現象が生じていると考えられる。

以上の結果から、溶製インバーFe-Ni合金の2~10倍のCTEを示したインバーFe-36~40mass%Ni合金めっき膜は、主にbcc相から形成されており、さらに400°C以上の熱処理によりfcc相がメイン相に変化するのに伴いインバーFe-Ni合金めっき合金膜のCTEが大幅に低下することが判明した。この結果は、先行研究の結果と一致する⁷⁻⁹⁾。Tabakovicら⁸⁾は、インバーFe-36mass%Ni合金めっき膜の磁気特性に関連する低熱膨張特性を得るためには、400°C以上の熱処理が必要であることを示している。さらに、高い飽和磁化 (B_s) を有する強磁性bccインバーFe-36mass%Ni合金めっき膜は、400°C以上で熱処理すると低 B_s の反強磁性fccインバーFe-Ni合金に変態することが報告されている⁸⁾。さらに、1.2節でも説明したように、溶解鑄造法で作製したインバーFe-30~40mass%Ni合金の低熱膨張特性は、反強磁性特性、すなわち低 B_s に起因することが知られている^{6,34)}。従って、本研究において、400°C熱処理によりインバーFe-36~40mass%Ni合金めっき膜のメイン相がbcc相からfcc相に変化することに対応して、めっき膜のCTEが大幅に減少したのは、Tabakovicら⁸⁾によって報告されているように、強磁性から反強磁性への磁気特性変化に起因すると考えられる。さらに、36~40mass%NiのインバーFe-Ni合金めっき膜のCTEは、熱処理温度の上昇による合金中のfcc相の体積分率の増大に伴い溶製インバーFe-Ni合金のCTE値に接近した⁹⁾。

4.3.2 インバーFe-36~40mass%Ni 合金めっき膜の機械的特性に及ぼす熱処理の影響

図4.6¹⁷⁾に、めっきしたまま、および300~600°C熱処理後のインバーFe-36~40mass%Ni合金めっき膜について、引張試験時の代表的な応力-変位曲線を示す。さらに、これら引張試験結果から評価した最大引張強度 (UTS) および伸び (δ)、さらに硬さに及ぼす熱処理温度の影響を図4.7¹⁷⁾および表4.2¹⁷⁾に示す。インバーFe-36~40mass%Ni合金めっき膜のUTSおよび硬さは、それぞれ約700MPaおよび250HVを示した。これらの合金のUTSおよび硬さの値は、第3章で評価した、サッカリンを含むめっき浴から作製したFe-80mass%Ni合金めっき膜 (1760MPa, 550HV)、Fe-42mass%Ni合金めっき膜 (1610MPa, 430HV) およびNi (1010MPa, 340HV) に比べ、低い値を示した。しかし、インバーFe-Ni合金めっき膜のUTSおよび硬さの値は、UTSおよび硬さがそれぞれ約500MPaおよび150HVである一般的な溶製インバー合金の機械的特

性値³⁵⁾よりも高かった。めっきしたままのインバーFe-Ni合金めっき膜の δ はエレクトロフォーミングに用いる一般的なNiめっき膜^{12,36)}の値と同様の約10%であった。この結果は、めっきしたままのインバーFe-Ni合金めっき膜が良好な延性を示すことを示している。300~400°Cの熱処理後、UTSと硬さはわずかに増大し、一方 δ はわずかに減少した。インバーFe-Ni合金めっき膜における、高いUTSおよび硬さ、および良好な延性は、500°Cまでの熱処理後においても維持された。熱処理温度を600°Cに上昇させると、UTSと硬さが急激に減少し、一方 δ が増大した。インバーFe-Ni合金めっき膜のUTS、硬さおよび δ は、一般的な溶製インバー合金の値（それぞれ、~400MPa, 120HVおよび30%）³⁵⁾と同様の値を有する。第3章の結果から、Sを0.02~0.04mass%含有するNiめっき膜およびNi含有率が60mass%以上のFe-Ni合金めっき膜では、400°C以上の熱処理により δ 値が1%未満に急激に低下することが示された^{10-12,14)}。一方、本研究では、インバーFe-Ni合金めっき膜のS含有率が約0.02mas%であるにもかかわらず、300~600°Cの熱処理後著しい脆化は観察されなかった。より高いNi含有率のインバーFe-Ni合金めっき膜は、より高い強度を示す傾向があった。さらに、UTSと硬さはほぼ比例関係にあり、一方 δ は強度にほぼ反比例した。

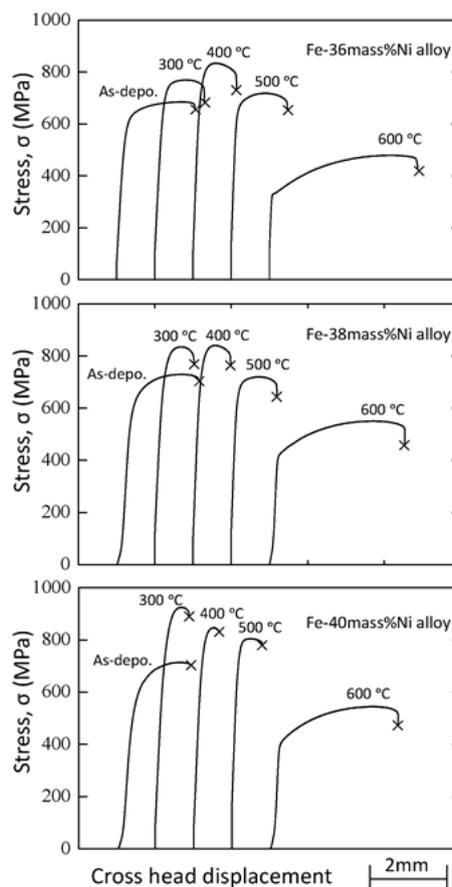


図 4.6 めっきしたまま、および 300~600°C熱処理後のインバーFe-Ni 合金めっき膜 (Ni 含有率 36, 38 および 40mass%) の応力-変位曲線¹⁷⁾。

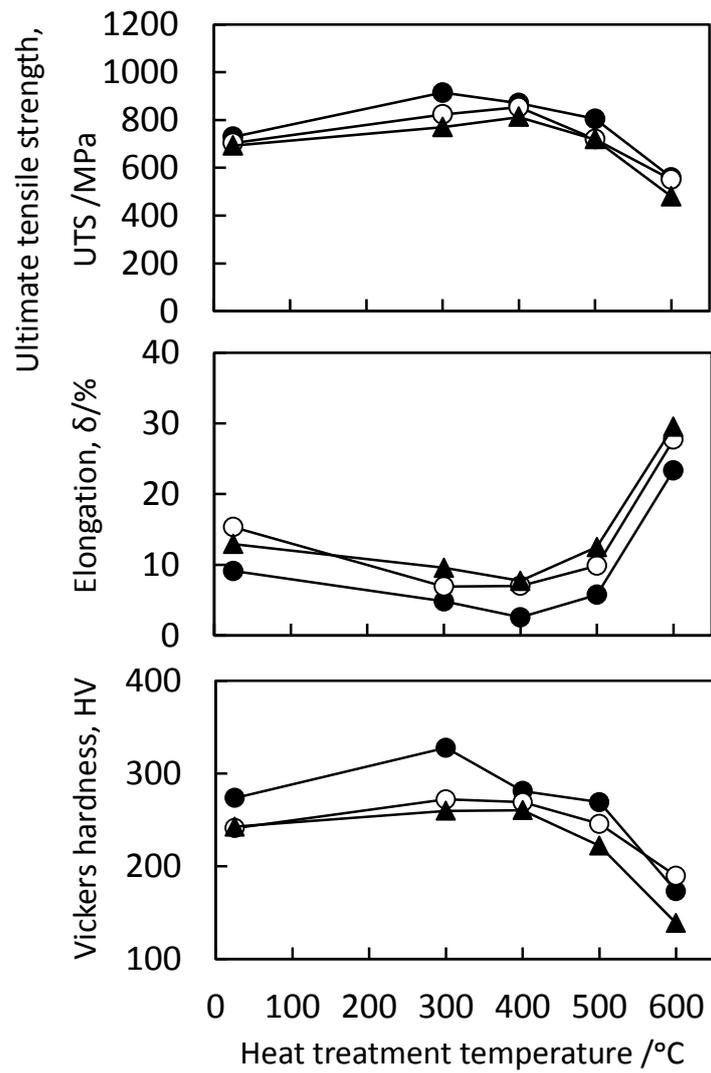


図 4.7 Ni 含有率が 36, 38 および 40mass% のインバー Fe-Ni 合金めっき膜の最大引張強度 (UTS), 伸び (δ) および硬さに及ぼす熱処理温度の影響¹⁷⁾.

36mass%Ni (▲), 38mass%Ni (○), 40 mass%Ni (●)

表 4.2 Ni 含有率が 36, 38 および 40mass% のインバーFe-Ni 合金めっき膜の最大引張強度 (UTS), 伸び (δ) および硬さに及ぼす熱処理温度の影響¹⁷⁾.

Heat treatment temperature / °C	UTS / MPa		
	Fe-36 mass%Ni alloy	Fe-38 mass%Ni alloy	Fe-40 mass%Ni alloy
As-deposited	692	704	730
300	770	823	915
400	812	854	871
500	719	720	805
600	479	551	560
Pyrometallurgically produced Invar Fe-36mass%Ni alloy ³⁵⁾	517 (annealed)		

Heat treatment temperature / °C	δ / %		
	Fe-36 mass%Ni alloy	Fe-38 mass%Ni alloy	Fe-40 mass%Ni alloy
As-deposited	12.9	15.3	9.1
300	9.6	6.9	4.8
400	7.7	7.0	2.6
500	12.5	9.9	5.8
600	29.5	27.7	23.4
Pyrometallurgically produced Invar Fe-36mass%Ni alloy ³⁵⁾	30 (annealed)		

Heat treatment temperature / °C	Hardness ,HV		
	Fe-36 mass%Ni alloy	Fe-38 mass%Ni alloy	Fe-40 mass%Ni alloy
As-deposited	243	241	274
300	260	272	328
400	261	269	281
500	222	246	269
600	139	190	173
Pyrometallurgically produced Invar Fe-36mass%Ni alloy ³⁵⁾	120 (annealed)		

図4.8¹⁷⁾に、めっきしたまま、400°Cおよび600°C熱処理後のインバーFe-36mass%Ni合金めっき膜の引張試験片の破断面のFE-SEM像を示す。良好な延性を伴う塑性変形を示すディンプルパターンがすべての引張試験片で観察された。めっきしたままのインバーFe-36mass%Ni合金めっき膜の破断面には、直径約1 μ mのディンプルが観察された。400°C熱処理後には約0.5~1 μ mのより小さいディンプルが観察され、インバーFe-36mass%Ni合金めっき膜の僅かな強化に対応して、 δ が僅かに減少した。また、600°C熱処理後、直径約3 μ mの顕著に大きなディンプルが観察され、 δ が大幅に増大した。さらに、400~500°Cの熱処理後、比較的高い強度が維持される一方で、CTEは大幅に低下した。すなわち、この熱処理により、インバーFe-36mass%Ni合金めっき膜は高い強度と低いCTEを両立することが判明した。第3章で示したように、熱処理後のS含有NiおよびNiリッチFe-Ni合金については、粒界割れを特徴とする引張破断面が報告されており、それらのめっき膜は極端に低い δ (<1%)値で脆弱な挙動を示す^{10,11)}。本研究では、インバーFe-36mass%Ni合金めっき膜は、熱処理の有無にかかわらず、延性挙動を示すことが確認された。

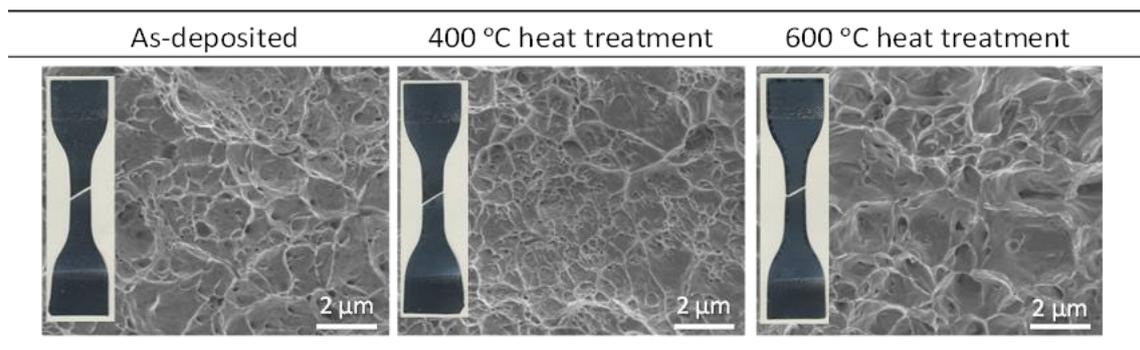


図 4.8 熱処理なし、400 および 600°C熱処理後のインバーFe-36mass%Ni 合金めっき膜の代表的な引張試験片における破断面の FE-SEM 像。挿入図は、引張破断後の試験片の外観写真を示す¹⁷⁾。

図4.9¹⁷⁾に、めっきしたまま、および300~600°Cの熱処理を施した場合のインバーFe-36~40mass%Ni合金めっき膜の断面の反射電子像を示す。インバーFe-Ni合金めっき膜は、めっきしたままでは、クラックやボイド等の欠陥は観察されず、マイクロメートルサイズの粗い粒子とサブマイクロメートルサイズの粒子から構成された柱状組織を示した。さらに、インバーFe-Ni合金めっき膜は、既に議論されたように、(100)配向を有するbcc相で主に構成されていた(図4.5¹⁷⁾)。これらの特徴的な組織は、Kimら¹⁸⁾が指摘したように、めっき浴へのサッカリンの添加と関連していると考えられる。

より高いNi含有率のインバーFe-Ni合金めっき膜の組織は、サブマイクロメートルサイズの微細な粒子がより支配的になる傾向があった。さらに、インバーFe-Ni合金めっき膜のNi含有率が減少するに伴い、明瞭な柱状組織が得られた。図4.5¹⁷⁾に示したように、fcc相の体積分率が増大した300~400°Cの熱処理後、それらの柱状組織は不明

瞭になり，サブマイクロメートルサイズの微粒子が増大した。さらに500°Cでの熱処理後においては，インバーFe-Ni合金めっき膜は，図4.4¹⁷⁾および図4.5¹⁷⁾に示したように，CTEの低下に伴い完全にfcc相の単相で構成されている。しかし，500°C熱処理後，著しい粒成長は確認されなかった。この結果は，インバーFe-Ni合金めっき膜の高いUTSおよび硬さ（図4.6¹⁷⁾および4.7¹⁷⁾）が，これらの微細組織に起因して500°Cの熱処理まで変化しないことを示唆している。600°Cでの熱処理（図4.6¹⁷⁾および図4.7¹⁷⁾）では，インバーFe-Ni合金めっき膜の粒径が数 μm まで成長したため，UTSおよび硬さが低下し，一方 δ が増加した³⁷⁾。また，図4.9¹⁷⁾中に矢印で示すように，600°C熱処理後のインバーFe-Ni合金めっき膜には析出物が観察された。

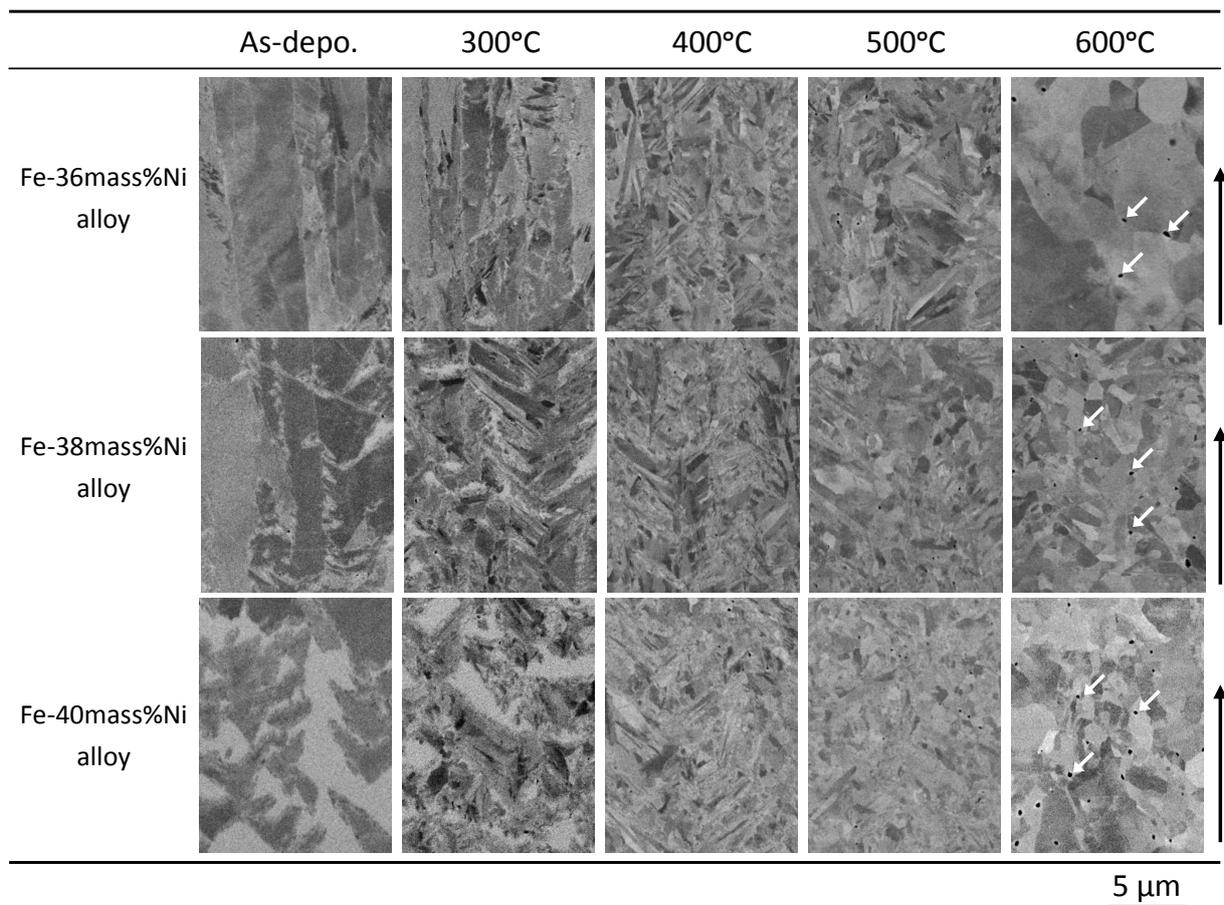


図 4.9 めっきしたままおよび300~600°C熱処理後のインバーFe-Ni合金めっき膜の微細組織の反射電子像。黒矢印はめっき膜の成長方向を示す¹⁷⁾。

図4.10¹⁷⁾に，600°C熱処理後のインバーFe-36mass%Ni合金めっき膜断面の反射電子像およびEDSマッピング像を示す。約0.1~0.5 μm の種々のサイズの粒状析出物が，粒界三重点またはマトリック結晶粒内に観察された。図4.11¹⁷⁾に，600°C熱処理後のインバーFe-36mass%Ni合金めっき膜のマトリックス粒子 (a) および析出物 (b) におけるEDS分析結果を示す。分析位置 (a) のEDSスペクトルが示すように，Fe-Ni合金マトリックス粒子から，SK α 線は検出されなかった。インバーFe-36mass%Ni合金めっき膜のマトリックスの化学組成を，EDS分析時のコンタミネーションによって生成された

CK α のシグナルを除去してEDSスペクトルから計算した結果、59mass%Fe-41mass%Ni (60at%Fe-40at%Ni)であった。この計算値は、蛍光X線分析によって測定されたインバーFe-36mass%Ni合金めっき膜の全体の平均組成、すなわち64mass%Fe-36mass%Niの値と同等であった。一方、析出物(b)においては、強いFeK α 線およびSK α 線が検出された。顕著なNiK α 線が観測されなかったことから、この析出物のNi含有率は非常に低いことが推察される。この析出物の化学組成について、FeK α 線およびSK α 線の強度から計算した結果、75mass%Fe-25mass%S (64at%Fe-36at%S)であった。このS含有率は、Wangら¹⁰⁾によって報告された、Niめっき膜の粒界に偏析したS濃度を測定した6.3mass%Sの値よりも顕著に高い値を示した。

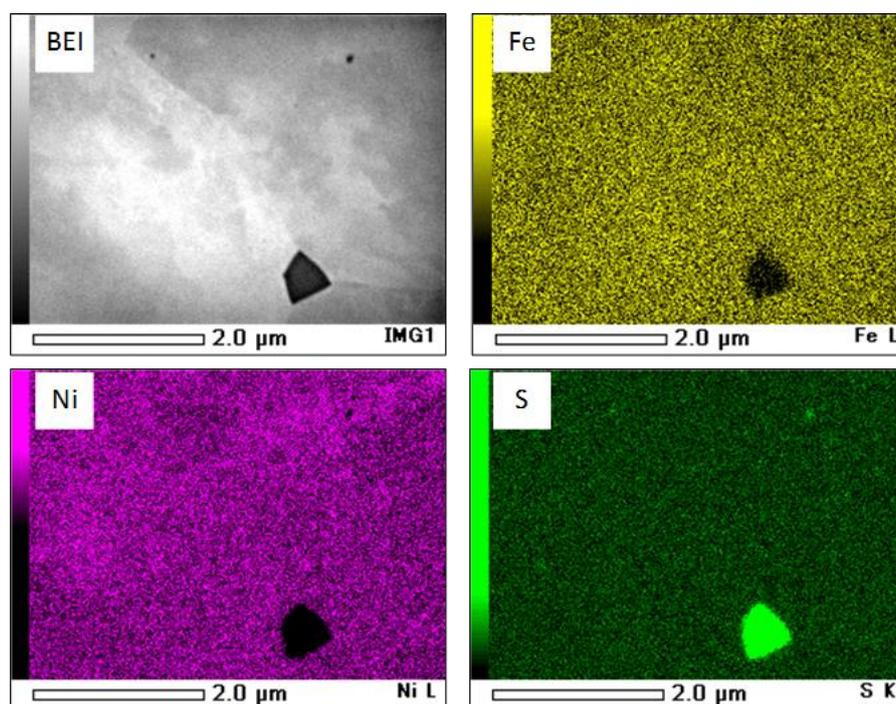


図 4.10 600°C熱処理後のインバーFe-36mass%Ni合金めっき膜の微細組織における反射電子像 (BEI) および EDS マッピング像¹⁷⁾.

本研究において、インバーFe-36mass%Ni合金のSは、600°C熱処理後、マトリックス粒内または粒界三重点において高濃度になり、粒状Fe-S化合物またはFeリッチなFe-Ni-S化合物を形成することが判明した。従って、図4.9¹⁷⁾において、600°C熱処理後のFe-38mass%Ni合金およびFe-40mass%Ni合金めっき膜で観察された析出物は、Fe-36mass%Ni合金めっき膜で観察されたものと同様の粒状のS化合物であると考えられる。少量のSを含有するNiめっき膜およびNiリッチFe-Ni合金めっき膜は、熱処理により脆化することが報告されている¹⁰⁻¹⁴⁾。0.046mass%のSを含むNiめっき膜の δ は、300°C以上で熱処理することにより、3%から0.3%未満に大幅に減少することが報告されている¹⁰⁾。また、0.2mass%SのFe-80mass%Ni合金は、400~700°Cの熱処理により脆

化し、 δ が7%から1%未満に減少することも報告されている¹¹⁾。

Tabakovicら¹⁹⁾によって報告されているように、fccNiめっき膜およびNiリッチfccFe-Ni合金めっき膜中のS（金属硫化物として）は、めっきしたままでは結晶粒界に分散していると考えられる。第3章での検討結果からも示唆されるように、fcc構造のめっき膜は、熱処理により、粒子の再結晶化と粒成長に伴って、Sは再結晶fcc粒界に押し出されることで薄膜状に偏析する。さらに薄膜状のS化合物は粒界を被覆することで、粒界強度の低下を引き起こし、結果として、著しい材料の脆化が生じると考えられる¹¹⁾。また、熱処理による急速な粒成長によって、脆化がさらに促進される^{10,11)}。

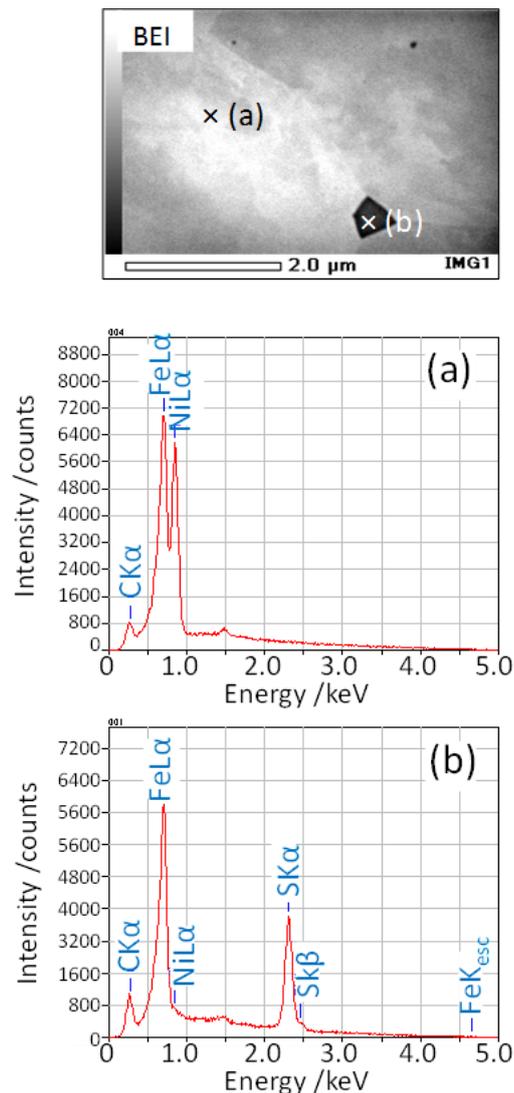


図 4.11 600°C熱処理後のインバーFe-36mass%Ni 合金めっき膜のマトリックス部 (a) および析出物 (b) の反射電子像 (BEI) および EDS スペクトル. BEI 内の×印は、EDS 測定点を示している¹⁷⁾。

一方、Tabakovicら¹⁹⁾が報告しているめっき膜中へのサッカリンの共析機構を参考にすると、本研究におけるbccインバーFe-Ni合金めっき膜中のS（硫化物）も、めっきしたままでは、bcc結晶粒界に分散していると推察される。熱処理による相変態後のfcc相（高温平衡相）が粒成長する際に、めっき膜中のSは、めっき初期のbcc粒界で粒状S化合物として凝集すると考えられる。さらに500°C以上で熱処理すると、bcc相の結晶粒は消失し、一方相変態後のfcc相の結晶粒成長が生じる。その結果、粒状S化合物は、旧bcc粒界でさらに凝集するとともに、相変態fcc相のマトリックス粒子中または粒界三重点に取り込まれると推察される。図4.6¹⁷⁾に示したように、インバーFe-36～40mass%Ni合金めっき膜は、延性破壊を示した。さらに、インバーFe-Ni合金めっき膜の δ は、400°Cまでの熱処理によりわずかに減少したが、 δ 値は3%以上であり、これらの値は、これまで報告されているSを含有するNiめっき膜¹⁰⁾およびS含有Fe-80mass%Ni合金めっき膜¹¹⁾において熱処理後に得られた1%未満の δ 値よりもはるかに大きい。さらにインバーFe-Ni合金めっき膜は、600°Cの熱処理で結晶粒が成長し、 δ は約30%まで増大した。600°C熱処理後のインバーFe-Ni合金中のSは、Niめっき膜およびNiリッチFe-Ni合金めっき膜の粒界脆化を引き起こす薄膜状S化合物としては存在せず、粒状S化合物として分散していた。その結果、粒界脆化を防止することができたと考えられる。さらに、薄膜S化合物として結晶粒界を被覆するか、または粒状S化合物として分散するかは、熱処理時の再結晶過程に依存すると考えらる。すなわち、初期fcc粒子から再結晶fcc粒子へ組織変化する場合と、初期bcc粒子が相変態fcc粒子へと組織変化する場合に、それぞれ関連すると推察され、それら熱処理による組織変化の模式図を図4.12に示す。

第3章においても、インバーFe-42mass%Ni合金めっき膜は、めっき膜のCTEを安定化させるための400°C以上の熱処理後、延性挙動を示し、また同様に粒状S化合物の分散が確認された。インバーFe-42mass%Ni合金めっき膜は、Sを0.04mass%含有し、さらにめっきしたままではインバーFe-36～40mass%Ni合金めっき膜と同様に準安定bcc相を含み、fcc相+準安定bcc相の2相組織を有していた。その結果、インバーFe-42mass%Ni合金めっき膜中のS（S化合物として）は、めっき時にbcc粒子の粒界にも取り込まれることが予想される。熱処理課程でfcc粒子がbcc粒子を取り込みながら成長する際、相変態fcc粒子内のS化合物は旧bcc粒界のS化合物にさらに凝集することで、fcc粒界には偏析せず、3.3.2項で示したような粒状S化合物を形成したと推察される。

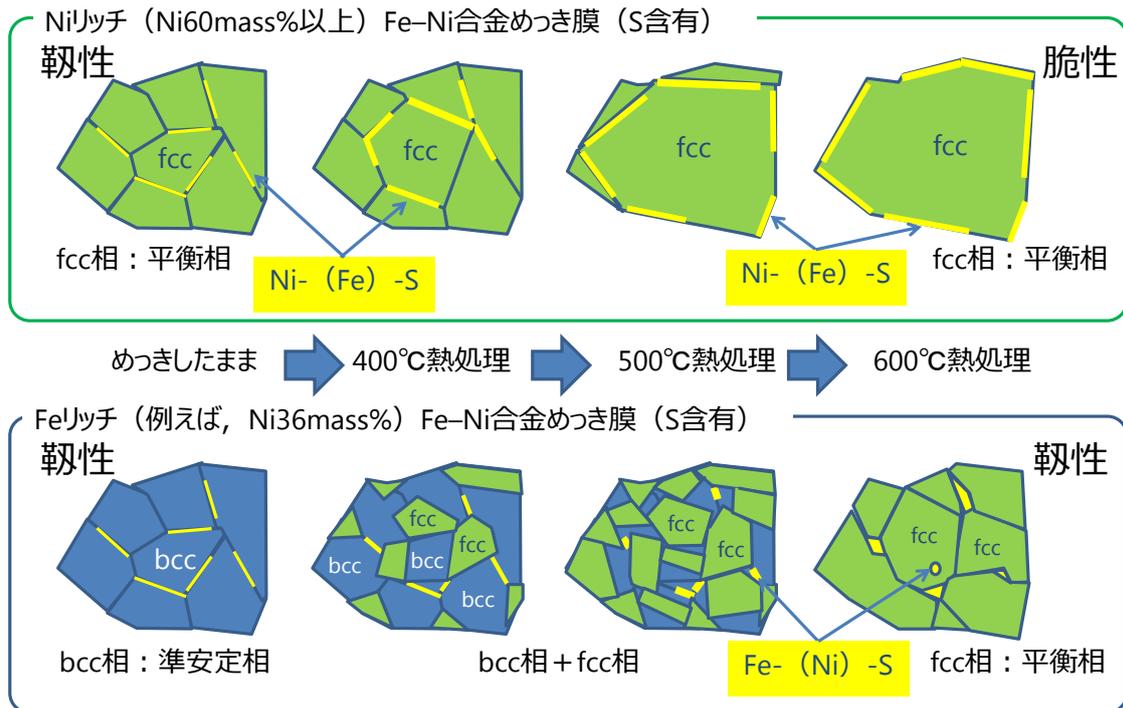


図 4.12 Ni リッチおよび Fe リッチ Fe-Ni 合金めっき膜の熱処理による組織変化および S 化合物の形態の模式図.

4.4 結言

サッカリンを添加しためっき浴から、少量のS (約0.02mass%) を含有するインバー Fe-36~40mass%Ni合金めっき膜を作製した。めっきしたままのインバーFe-Ni合金めっき膜のCTEは、約9~11ppm/°Cであり、溶解鑄造法で作製したインバーFe-Ni合金のCTE値よりも大きな値を示した。400~500°Cの熱処理後、それらのCTEは約5ppm/°Cに急激に低下した。さらに、600°Cの熱処理により、めっき膜のCTE値は2~4ppm/°Cに達した。これらのCTE値は、溶製インバーFe-Ni合金のCTE値と同等であった。めっきしたままのインバーFe-Ni合金めっき膜は、主に準安定bcc相から形成されており、その結果、溶製インバーFe-Ni合金とは異なる大きなCTEを示した。400°C以上で熱処理することにより、高温平衡相であるfcc相が支配的となり、CTEが大幅に減少した。bccからfccへの変態により、熱収縮が生じると共にCTEが低下した。めっき時にbcc粒界に存在していたS (硫化物) は、熱処理により、薄膜状ではなく旧bcc粒界で粒状S化合物として凝集したと考えられる。さらに500°C以上で熱処理すると、bcc粒子は消失すると共に、fcc粒子の成長が生じた。その結果、粒状S化合物はさらに凝集すると共に、マトリックス粒子内または粒界三重点に取り込まれた。これらの2つのS化合物の形態、すなわち薄膜状または粒状の形態は、熱処理による結晶粒子の成長過程によって決定されると推察される。熱処理の有無にかかわらず、引張試験においてインバ

ーFe-Ni合金めっき膜の延性挙動が確認された。400～500°Cの熱処理により、インバー合金は、その低いCTEと共に、良好な延性と高い強度を示した。熱処理後、インバーFe-36~40mass%Ni合金めっき膜中のSが粒状S化合物として存在していたため、インバーFe-36~40mass%Ni合金めっき膜の著しい脆化は認められなかった。

参考文献

- 1) T. Hirano, L. -S. Fan, *SPIE*, **2879**, 252 (1996).
- 2) N. Mehanathan, V. Tavassoli, P. Shao, L. Sorenson and F. Ayazi, *Proc. MEMS 2014*, p.40 (2014).
- 3) M. Schlesinger and M. Paunovic, *Modern Electroplating 5th edition*, p.617 (John Wiley & Sons, NY, 2010).
- 4) Ch. E. Guillaume, *C. R. Acad. Sci.*, **125**, 235 (1897).
- 5) W. D. Callister, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 7th Edition, p.729 (John Wiley & Sons, NY, 2010).
- 6) H. Saito, *Physics and Applications of Invar Alloys*, p.18 (Maruzen, Tokyo 1978).
- 7) D. L. Grimmet, M. Schwartz, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 973 (1993).
- 8) I. Tabakovic, V. Inturi, J. Thurn, M. Kief, *Electrochim. Acta*, **55**, 6749 (2010).
- 9) T. Yamamoto, T. Nagayama, T. Nakamura, Y. Mizutani, *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.*, **62**, 702 (2011) (in Japanese).
- 10) Y. M. Wang, S. Cheng, Q. M. Wei, E. Ma, T. G. Nieh, A. Hamza, *Scripta Mater.*, **1023**, 51 (2004).
- 11) T. E. Buchheit, S. H. Goods, P. G. Kotula, P.F. Hlava, *Mater. Sci. Eng. A*, **432**, 149 (2006).
- 12) J. W. Dini, H. R. Johnson, L. A. West, *Plat. Surf. Finish.*, **1**, 36 (1978).
- 13) M. Yamaguchi, M. Shiga, H. Kaburaki, *Science*, **307**, 393 (2005).
- 14) W. H. Safranek, *The Properties of Electrodeposited Metals and Alloy 2nd edition*, p.340 (AESF, 1986).
- 15) 古林英一, 再結晶と材料組織, p.55 (内田老鶴圃, 2000).
- 16) N. Shinohara, Y. Mizutani, *Proc. of the 68th Annual Conference of SFSJ*, p.52 (Surf. Finish. Soc. Jpn., 1983) (in Japanese).
- 17) T. Nagayama, T. Yamamoto, T. Nakamura, *Electrochim. Acta*, **205**, 178 (2016).
- 18) S. -H. Kim, H.-J. Sohna, Y.-C. Jooa, Y.-W. Kima, T.-H. Yimb, H.-Y. Leeb, T. Kanga, *Surf. Coat. Technol.*, **199**, 43 (2005).
- 19) T. Yamamoto, T. Nagayama, T. Nakamura, *Abst. 66rd Ann. Meet. of ISE s07-007* (2015).
- 20) I. Tabakovic, S. Riemer, K. Tabakovic, M. Sun, M. Kief, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, C586 (2006).

- 21) Y. Fujiwara, T. Nagayama, A. Nakae, M. Izaki, H. Enomoto, E. Yamauchi, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2584 (1996).
- 22) J. Matulis, A. Bodnevas, M. Vainilaviciene, *Plating*, **56**, 1147 (1969).
- 23) J. W. Bocher, T. Bach, A. Gemmler, M. Jandik, *Plat. Surf. Finish.*, **22**, 63 (1993).
- 24) J. Edwards, *Trans. Inst. Metal Finish.*, **41**, 169 (1964).
- 25) S. Riemer, J. Gong, M. Sun, I. Tabakovic, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, D439 (2009).
- 26) S. Brankovic, N. Vasiljevic, T. J. Klemmer, E. C. Johns, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, C196 (2005).
- 27) S. R. Brankovic, R. Haislmaier, Natasa Vasiljevic, *Electrochem. and Solid-State Lett.*, **10**, D67 (2007).
- 28) J. George, J. Rantschler, S. E. Bae, D. Litvinov, S. R. Brankovic, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, D589 (2008).
- 29) T. Osaka, T. Sawaguchi, F. Mizutani, T. Yokoshima, M. Takai, Y. Okinaka, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 3295 (1999).
- 30) 濱住松二郎, 非鉄金属および合金, p.13 (内田老鶴圃, 1972).
- 31) M. Hansen, K. Andarenko, *Constitution of Binary Alloys* (McGraw-Hill Book, 1972).
- 32) A. Vicenzo, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, D570 (2013).
- 33) W. B. Pearson, *Handbook of Lattice Spacings and Structure of Metals and Alloys*, p.638 (Pergamon Press, Oxford, 1958).
- 34) R. Weis, *Proc. R. Soc. Lond.*, **82**, 281 (1963).
- 35) W. D. Callister, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 7th Edition, Appendix B, A13 (John Wiley & Sons, NY, 2010).
- 36) J. J. Kelly, S.H. Goods, Sandia National Laboratories Report, SAND2005-2537 (May 2005).
- 37) W. D. Callister, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 7th Edition, p.188 and 194 (John Wiley & Sons, NY, 2010).

第5章 高硬度, 低熱膨張インバー合金/SiC 複合めっき膜の作製

5.1 緒言

第2章において, Ni含有率が36~100mass%の組成範囲のFe-Ni合金めっき膜を作製するための実用的なめっき浴およびめっき条件について提案した。

第3章および第4章では, 高温平衡相であるfcc相をメインとするNi含有率42~100mass%のFe-Ni合金めっき膜の熱膨張および機械的性質について, および, 準安定bcc相をメイン相とするインバーFe-36~40mass%Ni合金めっき膜の熱膨張特性についてそれぞれ詳細に検討し, めっき膜の結晶構造と熱膨張特性との関係について考察した。さらに, S含有インバーFe-Ni合金めっき膜の組織と機械的特性, 特に延性に及ぼす熱処理の影響についても, 詳細に調査した。

これらの検討の結果, サッカリンを添加しためっき浴から, 少量のS (約0.02~0.04mass%) を含有するインバーFe-36~42mass%Ni合金めっき膜が得られた。めっきしたままのインバーFe-Ni合金めっき膜のCTEは, 溶解鑄造法で作製したインバーFe-Ni合金のCTE値^{1,2)}よりも大きな値を示した。400°C以上の熱処理後, それらのCTEは低下し, 熱処理温度の上昇に伴い, 溶製Fe-Ni合金のCTE値に接近した。

S含有Niめっき膜およびS含有のNiリッチFe-Ni合金めっき膜は, めっき時にfcc粒界にS化合物が取り込まれる。それらのS化合物は, 熱処理による再結晶時にfcc粒界で薄膜状のS化合物として濃化し, その結果, 粒界強度が低下し著しい脆化が生じた。一方, 準安定bcc相を含有するインバーFe-36~42mass%Ni合金めっき膜は, めっき時にS化合物がbcc相粒界に取り込まれる。そのS化合物は, 熱処理時に, 旧bcc粒界で濃化し, 相変態fcc粒子中に取り込まれる, または, 粒界三重点にトラップされる。そのため, インバーFe-Ni合金めっき膜は, 熱処理により著しい脆化は観察されなかった。

しかし, 特にインバーFe-36mass%Ni合金めっき膜のCTEを, 溶製インバーFe-36mass%Ni合金のCTE値と同値に調整するため, 600°C熱処理をめっき膜に施すと, 粒成長による機械的強度の低下が生じる。600°C熱処理後のインバーFe-36mass%Ni合金めっき膜は, そのCTEは十分に小さいが, MEMS用のマイクロ/ナノ金型^{4,6)}などに使用するためには, インバーFe-Ni合金めっき膜の機械的特性を改善する必要がある。一般に, めっき膜の硬さや耐摩耗性などの機械的特性を改善するためには, めっき膜中に硬質材料であるSiCやAl₂O₃粒子を共析させて金属/硬質粒子複合膜を形成することが有用である⁷⁾。これらの硬質粒子をめっき浴に分散させてめっきを行うことで, 金属マトリックス中に粒子を共析させることができる。このようなプロセスは, 複合めっき法と呼ばれている⁷⁾。しかしながら, これまで報告されている複合めっきに関する検討例⁷⁻⁹⁾では, 金属マトリックスとしてNiまたはNiリッチな合金が使用されており, インバーFe-Ni合金を金属マトリックスとして用いた複合めっきの検討はなされていない。

本章では, 複合めっき法により, SiC微粒子をインバーFe-Ni合金めっき膜中に複合

化させることで、機械的特性を改善させたインバーFe-Ni合金/SiC複合めっき膜¹⁰⁾を作製した。さらに、得られた複合めっき膜の特性とその微細組織との関係を調べ、高硬度かつ低CTEの複合めっき膜を得るための共析粒子と熱処理の効果について検討した。

5.2 実験方法

5.2.1 複合めっき浴およびめっき条件

Fe-Ni合金めっき浴組成は、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.95mol/L, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.17mol/L, H_3BO_3 0.49mol/L, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.35mol/L, および, $\text{C}_7\text{H}_4\text{NNaO}_3\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (サッカリンナトリウム2水和物) 0.008mol/Lとした。また, Fe^{3+} のマスク剤としてマロン酸を0.05mol/L添加した。めっき浴の容量は6Lとした。めっき浴に, SiC (α -SiC, 平均粒径約0.5 μm , 0~20g/L) を添加して複合めっき膜を作製した。

電源にポテンショ/ガルバノスタットを用いて, 4A/dm²の電流密度で, 定電流電解を行った。陰極にはステンレス板 (SUS304) を使用し, 陽極にはアノードバック中に挿入した純鉄板および電解Ni板を用いた。めっき浴は, 石英ヒーターを用いて50°Cに保持し, マグネチックポンプを用いてめっき液を循環させた。

5.2.2 複合めっき膜の組成, 結晶構造および組織

インバーFe-Ni合金/SiC複合めっき膜の組成は, 蛍光X線分析装置を用いて決定した。複合めっき膜中のSiCの体積分率は, マトリックスのインバーFe-36mass%Ni合金, および第2相のSiCの密度¹¹⁾を, それぞれ8.1g/cm³ (溶製インバーFe-36mass%Ni合金の値) および3.2g/cm³として計算した。

Fe-Ni合金/SiC複合めっき膜の結晶構造は, X線回折装置 (ZSX Primus II, リガク株) を用いてCuK α 線 (45kV, 200mA) により調べた。合金めっき膜の合金相は, 連続スキャン法 (4°/min) により求めた回折図形から同定した。

Fe-Ni合金/SiC複合めっき膜の断面組織は, 試料をエポキシ樹脂に埋め込んだ後, 鏡面研磨したものをを用い, 電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) により観察し, さらに, エネルギー分散型X線分光分析装置 (EDS) により元素分析を行った。

5.2.3 熱膨張および機械的特性

Fe-Ni合金/SiC複合めっき膜の熱膨張挙動の測定は, 熱膨張計を用いて測定した。

測定には, 長さ20mm, 断面積5mm×0.1mm (幅×厚さ) の試料を用いた。測定条件は, 3.2.2項に示した通りである。線膨張係数 (CTE) は下記の式より30~100°Cにおける値を求めた。

$$\text{CTE } (^\circ\text{C}^{-1}) = 1/L (dL/dT) \quad (1)$$

ここで, L は試料の初期の長さである。

Fe-Ni合金/SiC複合めっき膜の硬さはマイクロビッカース硬度計を用いて室温で測定した。厚さ約200 μm のめっき膜の断面の中心部の硬さを評価した。

Fe-Ni合金/SiC複合めっき膜の熱処理は、真空熱処理炉（約5mPa）を用いて、600 $^{\circ}\text{C}$ で1時間行った。

5.3 結果および考察

5.3.1 インバーFe-Ni合金/SiC複合めっき膜の組成

図5.1^{12,13)}に、めっき浴中のSiC粒子濃度と、得られたFe-Ni合金/SiC複合めっき膜中のFe-Ni合金マトリックスのNi含有率およびSiCの体積分率との関係を示す。

Fe-Ni合金マトリックスは、いずれのSiC共析率においても、35~37mass%のNi含有率を示した。

めっき浴中のSiC粒子濃度の増加に伴い、複合めっき膜中のSiC共析率は直線的に増大した。これらのめっき条件において、SiC共析率20.8vol%までの複合めっき膜を得ることができた。

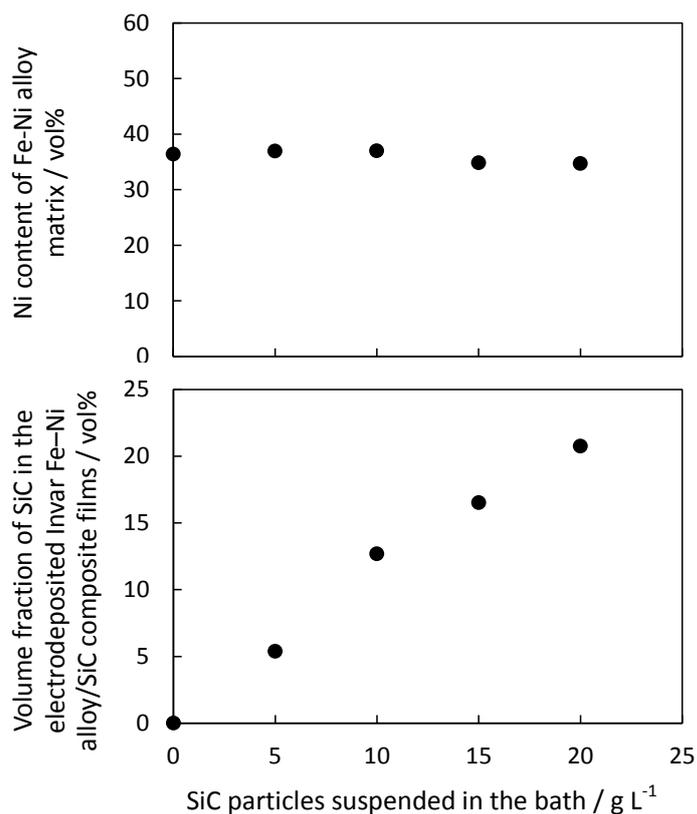


図 5.1 インバーFe-Ni合金/SiC複合めっき膜におけるFe-Ni合金マトリックスのNi含有率および複合めっき膜中のSiCの体積分率に及ぼすめっき浴中のSiC粒子濃度の影響^{12,13)}。

5.3.2 インバーFe-Ni 合金/SiC 複合めっき膜の硬さおよび微細組織

図5.2^{12,13)}に、種々共析率のSiCを含有するインバーFe-Ni合金/SiC複合めっき膜の硬さに及ぼす600°C熱処理の影響を示す。第4章で評価したように、SiCを含まないインバーFe-Ni合金めっき膜の硬さは、600°C熱処理によって230HVから140HVに低下した。熱処理後のインバーFe-Ni合金めっき膜は、溶解鑄造法で作製したインバー合金(約120HV)¹⁴⁾と同等の硬さを示した。

めっきしたままおよび600°C熱処理後の複合めっき膜において、硬さはSiC含有率の増加に伴い増大した。SiC粒子の共析による硬さの増大は、熱処理を施した複合めっき膜においてより大きかった。すなわち、SiC粒子の共析により、熱処理による硬さの低下が抑制されることが判明した。特に、20.8vol%のSiC含有率の複合めっき膜は、600°C熱処理による硬さの低下が非常に小さく(232HV)、SiC粒子を含有しないインバー合金Fe-Ni膜のめっきままの硬さ(228HV)と同等の高硬度を維持した。

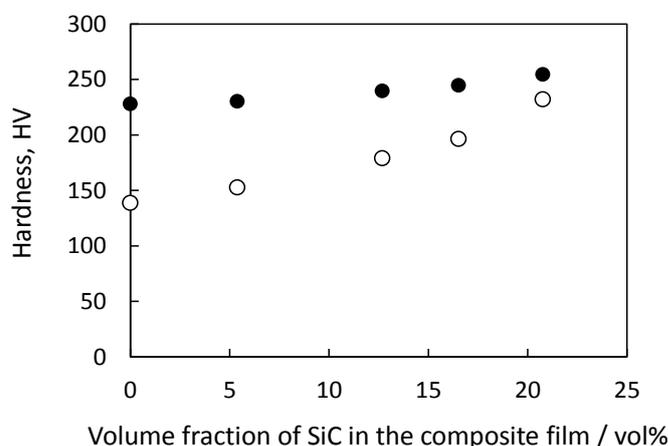


図 5.2 種々SiC 含有率のインバーFe-Ni 合金/SiC 複合めっき膜の硬さに及ぼす600°C熱処理の影響. めっきしたまま (●), 600°C熱処理後 (○) ^{12,13)}

図5.3¹³⁾に、600°C熱処理前後のインバーFe-36mass%Ni合金めっき膜 (a) およびインバーFe-35mass%Ni合金/20.8vol%SiC複合めっき膜 (b) のXRDパターンを示す。めっきしたままのインバーFe-Ni合金/SiC複合膜は、(100)配向のbcc相とSiCの回折ピークが観察された。インバー組成範囲のFe-Ni合金めっき膜は、図5.3 (a) ¹³⁾に示すように、準安定bcc相で構成されることが報告されている^{3,15-17)}。一方、600°C熱処理後のインバーFe-Ni合金/SiC複合めっき膜においては、fcc相とSiCに帰属されるXRDピークが観察された。これは、複合めっき膜中のFe-Ni合金マトリックスの準安定bcc相が、インバーFe-Ni合金めっき膜と同様に、高温平衡相であるfcc相に相変態することを示している。第3および4章で、Ni含有率36~42mass%のインバー組成範囲のFe-Ni合金めっき膜において、bccからfccへの相変態が300°C以上の温度で生じることを示している。さらに、SiCの弱いXRDピークは、600°Cの熱処理後もほとんど変化しておらず。これ

は、Fe-Ni合金マトリックスとSiC粒子の界面では、600°C熱処理後、顕著な反応は生じていないことを示唆している。

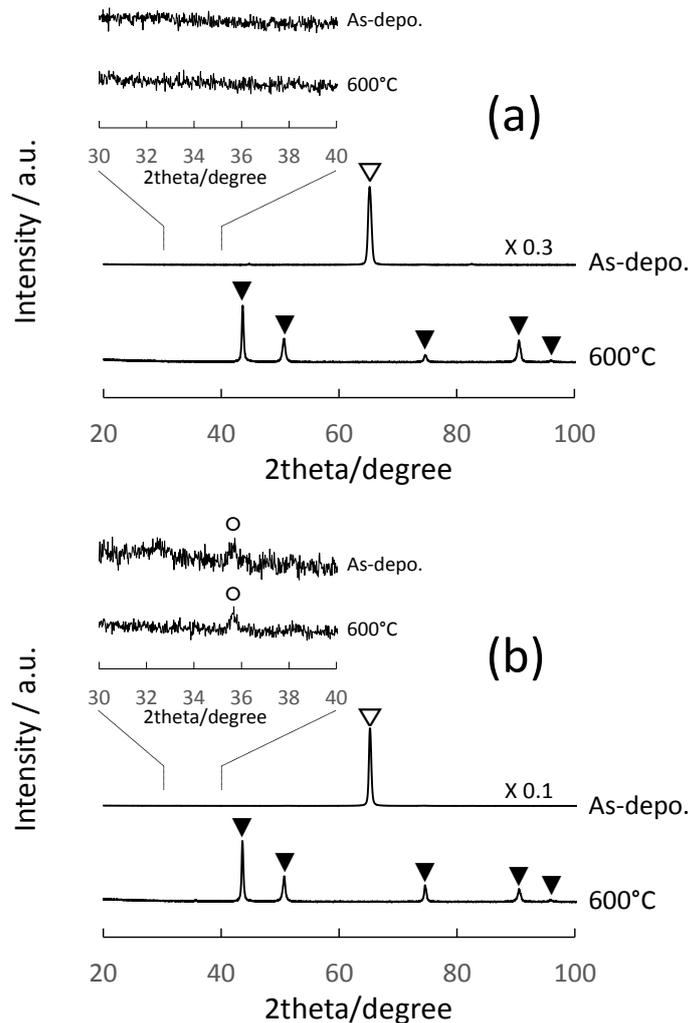


図 5.3 インバーFe-36mass%Ni 合金めっき膜 (a) およびインバーFe-35mass%Ni 合金/20.8vol%SiC 複合めっき膜(b)の X線回折パターンに及ぼす 600°C 熱処理の影響. ▼fcc, ▽bcc, ○SiC¹³⁾

図5.4^{12,13)}に、600°C熱処理前後のインバーFe-Ni合金めっき膜、およびSiCを複合させた複合めっき膜の微細組織を観察した反射電子像を示す。めっきしたままでは、Fe-Ni合金マトリックスの組織は、SiC粒子の共析にかかわらず、数 μm 幅の柱状組織が観察された。SiC粒子の共析は、めっき時のFe-Ni合金マトリックスのbcc相の形成、および柱状の微細組織のいずれにも影響を及ぼさないことが判明した。

反射電子像において、低原子番号のため暗く観察されたSiC粒子は、Fe-Ni合金マトリックス中に均一に分散していることが確認された。600°C熱処理後、共析SiCの有無にかかわらず、マトリックスの再結晶化と、bccからfccへの相変態が生じ、マトリックスは粒状組織に変化した。さらに、その粒状組織の粒子サイズは、SiCを含有する複合めっき膜においては顕著に小さく、SiC粒子の含有率が多いほど、粒径が小さい

ことが判明した。第4章で示したように、めっきしたままのインバー-Fe-Ni合金めっき膜の柱状組織は、熱処理によりbccからfccへの相変態とともに粒状組織に変化する³⁾。

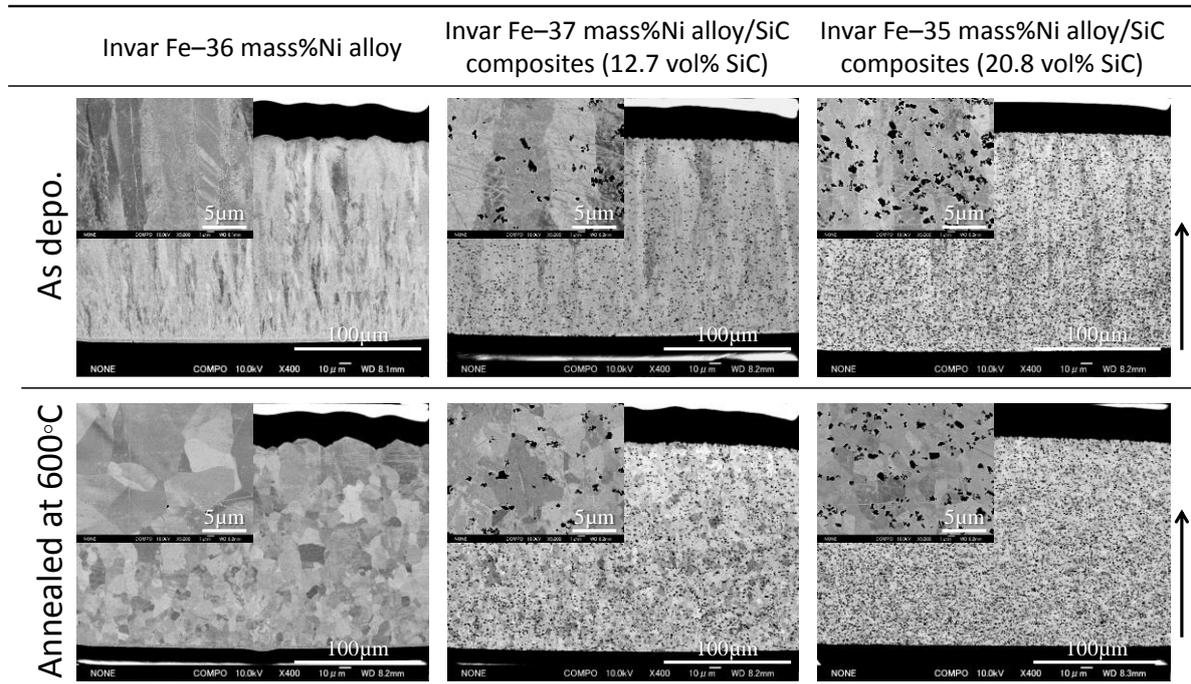


図 5.4 600°C熱処理前後のインバー-Fe-36mass%Ni 合金めっき膜，インバー-Fe-37mass%Ni 合金/12.7vol%SiC およびインバー-Fe-35mass%Ni 合金/20.8vol%SiC 複合めっき膜の断面の反射電子像. 矢印はめっき膜の成長方向を示す^{12,13)}。

図5.5^{12,13)}に、600°C、1時間の熱処理後のインバー-Fe-35mass%Ni合金/20.8vol%SiC複合めっき膜の微細組織における反射電子像およびEDSマッピング像を示す。さらに図5.6^{12,13)}に、インバー-Fe-Ni合金/SiC複合めっき膜の反射電子像 (BEI)，マトリックス粒子 (a)，第2相 (b) およびEDS化学分析の結果を示す。測定点 (a) のEDSスペクトルに示されるように、Fe-Ni合金マトリックス粒子においては、顕著なSiK α 線は検出されなかった。Fe-Ni合金マトリックスの化学組成は、FeおよびNiのX線の強度から計算すると、59mass%Fe-41mass%Ni (60at%Fe-40at%Ni) であった。この値は、蛍光X線分析で測定したFe-Ni合金マトリックス、65mass%Fe-35mass%Niのバルク組成とほぼ同等である。一方、第2相の (b) においては、強いSiK α およびCK α 線が検出された。この化学組成は、SiおよびCのX線強度から計算すると62mass%Si-38mass%C (40at%Si-59at%C) であった。これらの結果は、BEI (a) の明るい領域はFe-Ni合金マトリックス粒子に対応し、暗い領域 (b) は共析されたSiC粒子に対応することを示している。さらにSiC粒子は、Fe-Ni合金マトリックスの粒界およびその近傍に保持されており、インバー-Fe-Ni合金マトリックス/SiC界面の著しい剥離は確認されなかった。また、第3および4章で示したように、熱処理後のインバー-Fe-Ni合金めっき膜中のSは、粒界に粒状S化合物として存在しているため、著しい粒界脆化は生じなかった。

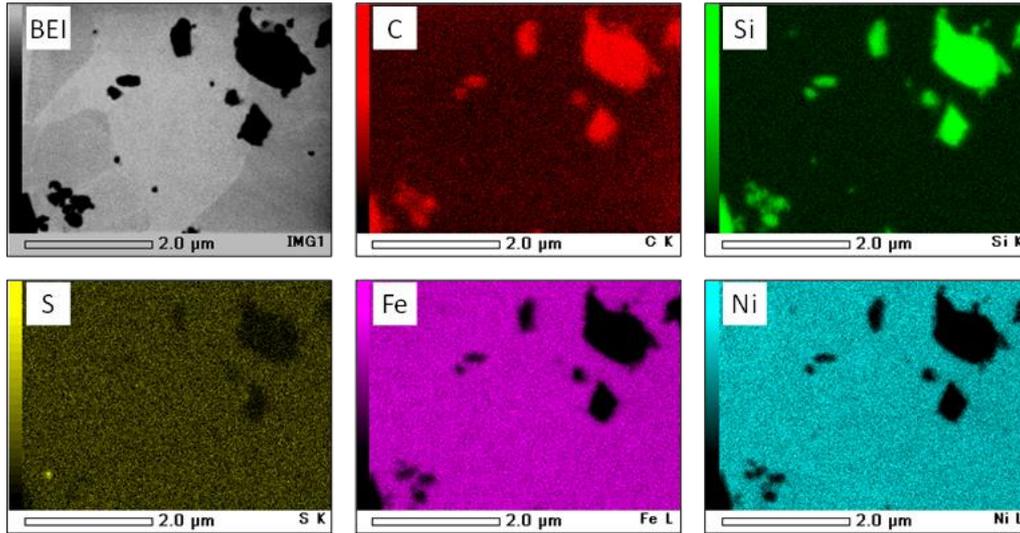


図 5.5 600°C熱処理後のインバーFe-35mass%Ni 合金/20.8vol%SiC 複合めっき膜の微細組織の反射電子像 (BEI) および EDS マッピング像^{12,13)}.

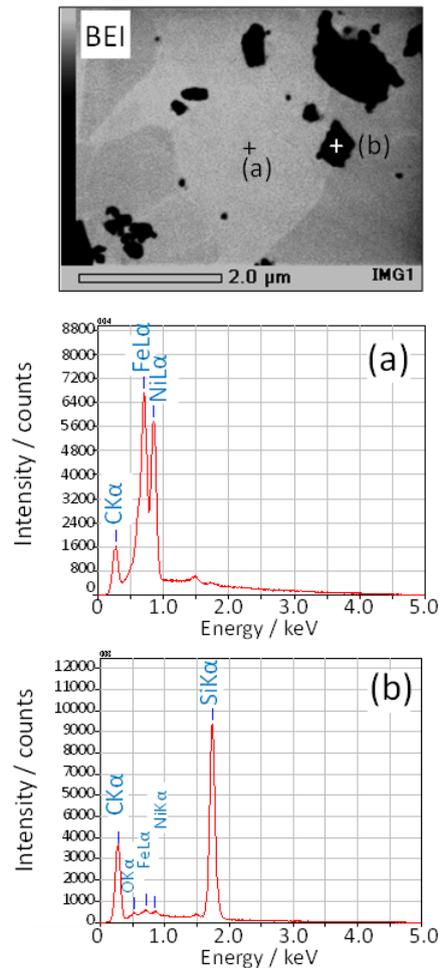


図 5.6 600°C熱処理後のインバーFe-35mass%Ni 合金/20.8vol%SiC 複合めっき膜の微細組織における反射電子像 (BEI), マトリックス部 (a) および第 2 相 (b) の EDS スペクトル. BEI 内の十字マークは, EDS 測定点を示している^{12,13)}.

Verelstら⁸⁾は、複合めっき法により作製した粒径0.3 μm または2.2 μm の Al_2O_3 粒子を含有したNi/5vol% Al_2O_3 複合めっき膜の機械的性質に及ぼす熱処理の影響を報告している。Niめっき膜中に粒径0.3 μm の Al_2O_3 粒子を共析することで、800 $^\circ\text{C}$ の熱処理後においてもNiマトリックスの粒成長が抑制され、その結果、強度の低下はわずかであった。一方、粒径2.2 μm の Al_2O_3 を含有したNi/ Al_2O_3 複合めっき膜では、600 $^\circ\text{C}$ 以上の熱処理後、結晶成長によって強度が低下した。また、Burzyńskaら⁹⁾は、粒径5 μm のSiCを含有したNi/12vol%SiC複合めっき膜においては、400 $^\circ\text{C}$ 以上の熱処理により、複合めっき膜の硬さが大きく低下することを指摘している。これらの結果から、複合めっき膜中の第2相の粒径が、熱処理後の粒成長に密接に関連し、複合粒子の粒径が小さいほど、熱処理によるマトリック粒子の粒成長が抑制できると推察される。

本研究においても、粒径0.5 μm の比較的微細SiC粒子を含むインバーFe-Ni合金/SiC複合めっき膜が形成されており、熱処理によるbccからfccへの相変態を伴う再結晶課程において、第2相粒子としての微細SiC粒子がFe-Ni合金マトリックス相の粒成長が抑制し、結果として、硬さの低下が抑制されたと考えられる¹⁸⁾。また、SiC複合化により、材料の塑性変形時の転位の移動が抑制されることで生じる分散強化¹⁹⁾も、複合めっき膜の高硬度の原因となり得ると考えられる。

熱膨張係数

表5.1^{12,13)}に、インバーFe-Ni合金めっき膜、およびインバーFe-Ni合金/20.8vol%SiC複合めっき膜の熱処理前後のCTE (30~100 $^\circ\text{C}$)を示す。めっきしたままの試料のCTE (10~11 ppm/ $^\circ\text{C}$)は、SiCの有無にかかわらずほぼ同様に、急冷凝固で作製した溶製インバーFe-Ni合金のCTE (1.2 ppm/ $^\circ\text{C}$)より約10倍も大きかった。600 $^\circ\text{C}$ の熱処理によりめっき膜のCTEが減少し、溶製インバーFe-Ni合金の1.2ppm/ $^\circ\text{C}$ に匹敵する低CTE値に達した²⁾。Yamamotoら³⁾およびTabakovicら¹⁷⁾、さらに第3および4章の検討結果から、インバーFe-Ni合金めっき膜が低熱膨張特性を得るためには400 $^\circ\text{C}$ 以上の熱処理が必要であることが示された。さらに、高い飽和磁化 (B_s) を有する強磁性bccインバーFe-36mass%Ni合金は、400 $^\circ\text{C}$ 以上の処理で、低 B_s の反強磁性fccインバー合金に変化し¹⁷⁾、その反強磁性特性²⁰⁾の発現により低熱膨張特性を示す¹⁷⁾。

従って、本研究においては、600 $^\circ\text{C}$ 熱処理後の複合めっき膜のCTE値の低下は、マトリックスのFe-Ni合金の磁気特性が、熱処理によりbcc強磁性からfcc反強磁性へ変化することで、Fe-Ni合金マトリックスが低熱膨張特性を示したためであると考えられる。さらに、SiC粒子のCTE値¹⁹⁾は約4ppm/ $^\circ\text{C}$ の比較的低い値を示し、これは熱処理後のインバーFe-Ni合金めっき膜のCTE値に匹敵する。結果として、インバーFe-Ni合金めっき膜中のSiCの共析は、熱処理後の複合めっき膜のCTE値に顕著な影響を及ぼさず、硬さの低下を防止することができることが判明した。

表 5.1 インバーFe-36 mass% Ni 合金めっき膜およびインバーFe-Ni 合金／20.8vol%SiC 複合めっき膜の熱処理前後の CTE (30~100°C) ^{12,13)}.

Electrodeposited films	CTE (30 to 100 °C) / ppm °C ⁻¹	
	As deposited	After 600°C heat treatment
Invar Fe-36 mass% Ni alloy	10.7	1.1
Invar Fe-35 mass%Ni alloy/SiC composite (SiC 20.8 vol%)	10.2	1.4
Pyrometallurgically produced Invar Fe-Ni alloy [2]	1.2	

5.4 結言

インバーFe-Ni合金めっき膜の機械的特性を改善するために、複合めっき法でインバーFe-Ni合金／SiC複合めっき膜を作製し、硬さおよびCTEに及ぼす600°C熱処理の影響について微細組織と関連させて評価した。

0~20g/LのSiC粒子（平均粒径0.5μm）を用いた複合めっき法により、20.8vol%までのSiC含有率を有するインバーFe-35~37mass%Ni合金／SiC複合めっき膜を作製することができた。SiC粒子の共析は、めっき膜の硬さを上昇させ、さらに600°Cの熱処理による硬さの低下を抑制した。特に、20vol%以上のSiCを含むめっき膜の硬さは、熱処理後もほとんど変化せず、さらに溶解鑄造法により作製したインバー合金の硬さよりも高かった。これらのSiCを共析した複合めっき膜の硬さの上昇は、インバーFe-Ni合金マトリックスの粒成長が抑制されたことによる微細結晶粒組織の形成、ならびにSiC粒子による分散硬化に起因していると考えられる。

インバーFe-Ni合金めっき膜の場合と同様に、熱処理により、複合めっき膜のCTEが減少した。これは、Fe-Ni合金マトリックスの準安定bcc相から高温平衡相であるfcc相への相変態に関連している。

以上の結果から、インバーFe-Ni合金／SiC複合めっき膜（20vol%以上）における600°Cの熱処理は、高い機械的強度と高い熱寸法安定性が必要とされるMEMSデバイスの製造に適した高硬度と低CTE特性を得ることができると判明した。

参考文献

- 1) Ch. E. Guillaume, *C. R. Acad. Sci.*, **125**, 235 (1897).
- 2) W. D. Callister, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 7th Edition, p.729 (John Wiley & Sons, NY, 2010).
- 3) T. Yamamoto, T. Nagayama, T. Nakamura, Y. Mizutani, *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.*, **62**, 702 (2011) (in Japanese).
- 4) Y. Utsumi, *J. JSSRR*, **18**, 136 (2005) (in Japanese).
- 5) H. Fujita, *SEISAN KENKYU*, **49**, 599 (1997) (in Japanese).
- 6) M. Schlesinger and M. Paunovic, *Modern Electroplating* 5th edition, p.617 (John Wiley & Sons, NY, 2010).
- 7) I Garcia, J Fransaer, JP Celis, *Surf. Coat. Technol.*, **148**, 171 (2001).
- 8) M. Verelst, J.P. Bonino, A. Rousset, *Mater. Sci. Eng. A*, **135**, 51 (1991).
- 9) L. Burzyńska, E. Rudnik, J. Koza, L. Błaż, W. Szymański, *Surf. Coat. Technol.*, **202**, 2545 (2008).
- 10) Japanese Unexamined Patent Application Publication No. 5478292.
- 11) W.D. Callister, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 7th edition, Appendix B, A4–5 (John Wiley & Sons, NY, 2010).
- 12) T. Nagayama, T. Yamamoto, T. Nakamura, *ECS Trans.*, **75**, 69 (2017).
- 13) T. Nagayama, T. Yamamoto, T. Nakamura, Y. Fujiwara, *Surf. Coat. Technol.*, 2017, submitted.
- 14) K. Nakama, S. Furuya, K. Sugita, K. Inoue, Y. Shirai, *Tetsu-to-Hagane*, **99**, 380 (2013) (in Japanese).
- 15) D.L. Grimmet, M. Schwartz, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 973 (1993).
- 16) H. Kim, H.-J. Sohn, Y.-C. Joo, Y.-W. Kim, T.-H. Yim, H.-Y. Lee, T. Kang, *Surf. Coat. Technol.*, **199**, 43 (2005).
- 17) I. Tabakovic, V. Inturi, J. Thurn, M. Kief, *Electrochim. Acta*, **55**, 6749 (2010).
- 18) C. Zener quoted by S. Smith, *Trans. Metall. Soc. AIME*, **175**, 15 (1948).
- 19) E. Orowan, *Symposium on Internal Stress in Metal and Alloys*, p.451 (Institute of Metals, London, 1948).
- 20) R. J. Weiss, *Proc. Phys. Soc. Lond.*, **82**, 281 (1963).

第6章 インバーFe-Ni合金エレクトロフォーミングによる低CTEメタルマスクの試作

6.1 緒言

有機発光ダイオード (Organic light-emitting diode, OLED) , いわゆる有機EL技術は、低消費電力、高輝度、高コントラストのため、次世代のフラットパネルディスプレイに活用され、その普及が期待されている。OLEDディスプレイの製造におけるキープロセスは、ディスプレイ基板上へのエレクトロルミネセント (Electroluminescent, EL) 材料の蒸着工程であり、このプロセスにおいて金属製の蒸着シャドーマスクとして“メタルマスク”が用いられている¹⁾。

今後要求されるOLEDパネルのサイズの大型化と高精細化とを同時に達成させるためには、低CTEかつファインピッチのメタルマスクが必要となる。

一般に、NiおよびNi-Co合金のエレクトロフォーミングにより、エッチングなどの他の工法では作製が困難な、精密かつファインピッチのメタルマスクが製造されている²⁾。しかしながら、既存のNiおよびNi-Co合金のエレクトロフォーミング製メタルマスクでは、NiおよびNi-Co合金の熱膨張が比較的大きいため (CTE=約13ppm/°C) , 大面積パネル上へのEL蒸着に要求されるマスクの熱寸法安定性が不十分である。

一方、従来の圧延インバーFe-Ni合金 (Fe-36mass%Ni合金) 板を用いて製造される化学エッチングメタルマスクは、より低いCTE (約1~2ppm/°C) ³⁾を有するが、素材となる圧延インバーFe-Ni合金板の薄板化に制限があるため (約50 μ m以上) , エッチングによるファインピッチ化に限界があると予想される。

このように原状のEL蒸着用メタルマスクの熱膨張とファインピッチ化の課題から、現在では、量産できるOLEDディスプレイの最大サイズと解像度が制限されている。

第2章から第4章において、反りやクラックのないインバーFe-36mass%Ni合金めっき膜⁴⁾が製造でき、特に、第4章において、インバーFe-36mass%Ni合金めっき膜に600°C熱処理を施すことで、めっき膜のCTEを従来のエッチングメタルマスクに用いられている圧延インバーFe-36mass%Ni合金板と同等の低CTE値に調整することが可能であることを示した。

さらに第1章で説明したように、エレクトロフォーミング法は、特にUVリソグラフィ技術と組み合わせたUV-LIGAプロセスにより、高スループットで、従来の圧延、機械加工またはエッチングプロセスでは成し得ない、マイクロメートルサイズの3次元金属構造体を提供できることできる^{5,6)}。従って、低いCTEが実現できるインバーFe-Ni合金めっき膜を成膜するエレクトロフォーミング (UV-LIGA) により、低CTEかつファインピッチメタルマスクを作製可能となれば、上述のOLEDディスプレイの大型化および高精細化の実現を阻む課題を同時に解決することができると考えられる。

そこで本章では、インバーFe-Ni合金のエレクトロフォーミングによりファインピッチメタルマスクを試作し、得られたインバーFe-Ni合金製メタルマスクの熱膨張特

性に及ぼす600°C熱処理の影響について検討した。

6.2 実験方法

6.2.1 フォトリソグラフィー

本研究では、UVリソグラフィーによりレジストパターン形成させたステンレス鋼板（SUS304）を“母型”として用いて、エレクトロフォーミングを行い（UV-LIGA），メタルマスクを作製した。

ステンレス板（厚さ0.3mm）上に、厚さ15 μm の感光性ドライフィルムを用い、ドライフィルムラミネーターにて熱圧着させた後、マスクアライナーおよび図6.1に示す開口パターンのクロムマスク（パターン面積：60 \times 60mm²）を用いてドライフィルムを露光した。露光後、ドライフィルムは、スプレー式現像装置を用い1%炭酸ナトリウム溶液（室温）にて現像することで、目的のレジストパターン形状を得た。

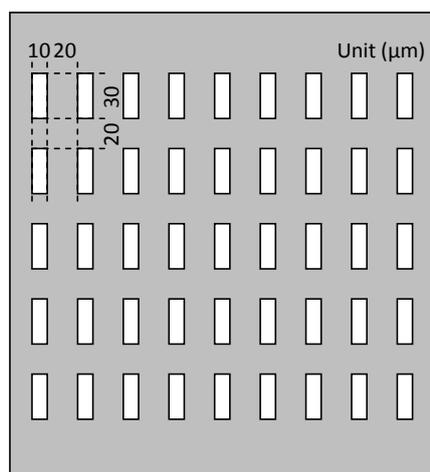


図 6.1 リソグラフィー用マスクパターン。

エレクトロフォーミングには、2.2.3項に示したFe-Ni合金めっき浴組成（マロン酸添加浴）およびめっき条件を用いた。

レジスト基板上にインバーFe-Ni合金めっきを施した後、レジストパターン基板からインバーFe-Ni合金めっき膜を機械的に剥離することによってメタルマスクを得た。

得られたメタルマスクの形状は、電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM）により観察し、さらに、エネルギー分散型X線分光分析装置（EDS）により元素分析を行い、メタルマスクの組成を決定した。

6.2.2 熱膨張特性

エレクトロフォーミング製インバーFe-Ni合金メタルマスクの熱膨張挙動は、熱機械分析装置 (TMA-4000S, ネッチ・ジャパン(株)製) を用い、引張荷重法 (荷重29.4mN) にて測定した。測定試料として、エレクトロフォーミングにより作製したメタルマスクを長方形 (長さ25mm×幅5mm) に切断したものをを用いた。熱膨張測定の昇温速度は5°C/min (室温~600°C) とした。

比較に用いたNiめっき膜, 溶製Fe-36mass%Fe合金は, 3.2.2および4.2.2に示したように, 熱膨張計を用いて圧縮荷重法 (荷重29.4mN) により測定した。なお, Niめっき膜の試料形状は, 3.2.2で示した通り長さ20mm, 直径4mm (厚さ約200 μ m) の管状試料とし, 溶製Fe-36mass%Fe合金は, 長さ20mm, 断面積5mm×5mmとした。測定は, N₂ 雰囲気 (200mL/min) で行った。線膨張係数 (CTE) は, 下記の式にて30°C~100°Cの温度で計算した。

$$\text{CTE } (^{\circ}\text{C}^{-1}) = 1/L (dL/dT) \quad (1)$$

ここで, L は試料の初期の長さである。

熱処理は, 真空熱処理炉を用いて, 約5mPaの真空下, 600°Cで1時間行った。

6.3 結果および考察

6.3.1 エレクトロフォーミング製インバーFe-Ni 合金メタルマスク

図6.2⁷⁾に, フォトレジスト (a) およびエレクトロフォーミング製インバーFe-Ni合金メタル (b) の形状を観察したFE-SEM像を示す。エレクトロフォーミングに用いるフォトレジストパターンとして, 20 μ mの隙間を有する10×30 μ m²長方形, 15 μ m高さのドットパターンを形成した (図6.2 a)。

エレクトロフォーミングにより得られたインバーFe-Ni合金製メタルマスクは, フォトレジストの形状が開口部に正確に転写され, シャープなエッジ形状を有する微細で精密な開口部を形成することができた (図6.2 b)。図6.3に, インバーFe-Ni合金のエレクトロフォーミングによって作製したメタルマスク表面のFE-SEM画像 (a) およびEDS分析結果 (b~d) を示す。FeK α (図6.3 b) およびNiK α (図6.3 c) のEDSマッピング像から, インバーFe-Ni合金の組成は, 開口部を有するメタルマスクにおいてもほぼ均一に分布していることが観察された。図6.3 (d) は, メタルマスクにおけるEDS化学分析の代表的な結果を示す。インバーFe-Ni合金メタルマスクにおいて, 化学組成を数か所測定した結果を平均した値は, Fe-35.3mass%Niであった。同等組成の溶製インバーFe-36mass%Ni合金は, 1~2ppm/°Cの非常に低いCTEを有する³⁾。

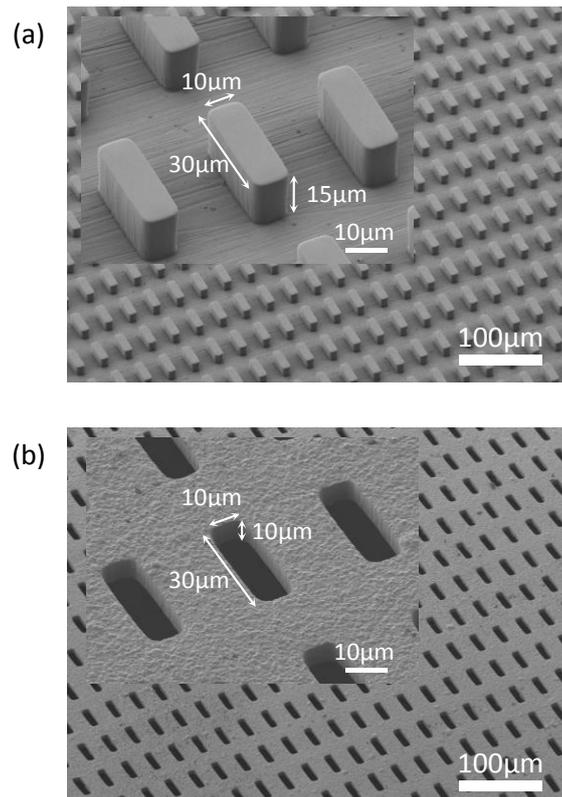


図 6.2 フォトレジスト (a) およびエレクトロフォーミング製インバーFe-Ni 合金メタルマスク (b) のFE-SEM 像⁷⁾.

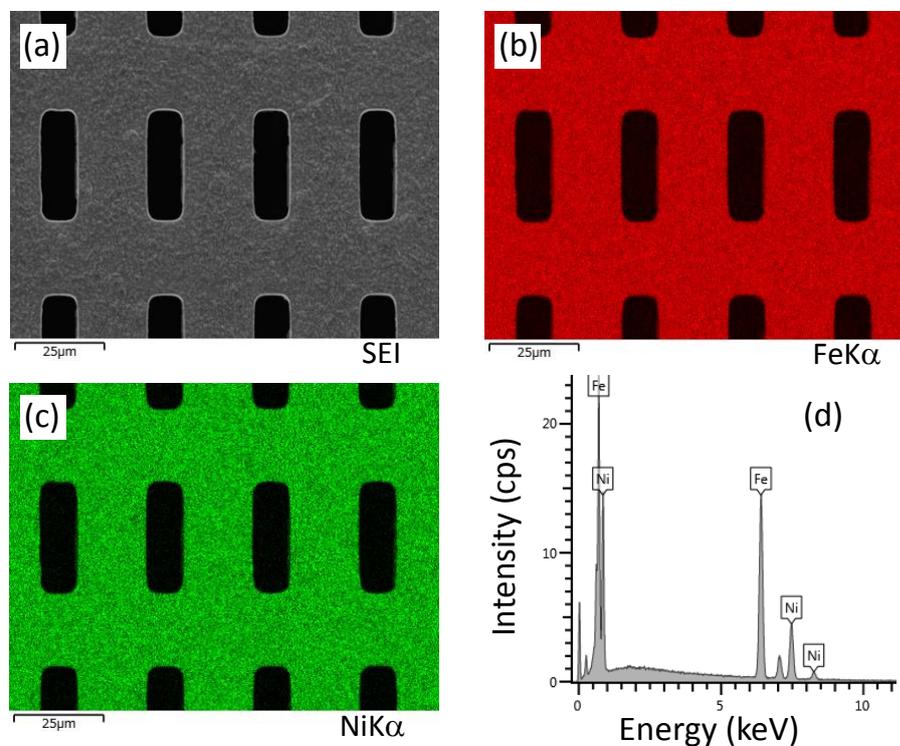


図 6.3 エレクトロフォーミング製インバーFe-Ni 合金メタルマスク表面のFE-SEM 像 (SEI, a), EDS 分析による FeKα (b) と NiKα (c) のマッピング像, および EDS スペクトル (d).

6.3.2 インバーFe-Ni 合金メタルマスクの熱膨張特性

図6.4⁷⁾に、Niめっき (a) , エレクトロフォーミング製インバーFe-Ni合金メタルマスク (b, c) , および溶製Fe-36mass%Ni合金 (d) の熱膨張曲線を示す。

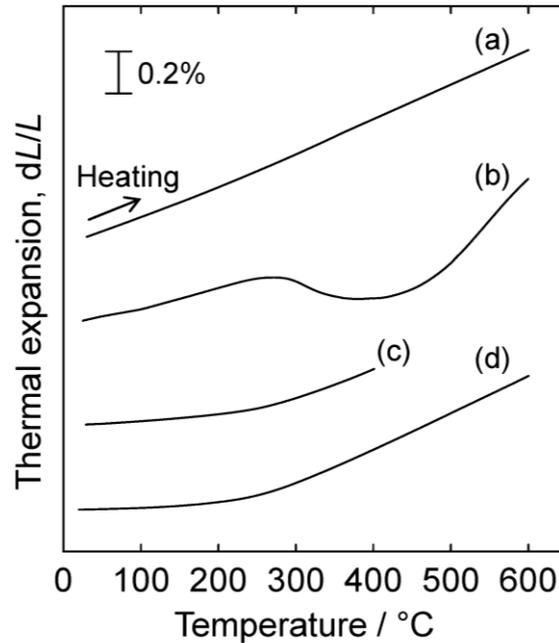


図 6.4 Niめっき膜 (a) , めっきしたままの Fe-Ni 合金ファインピッチメタルマスク (b) , 600°C熱処理後の Fe-Ni 合金ファインピッチメタルマスク (c) および溶製 Fe-36mass%Ni 合金 (d) の熱膨張曲線⁷⁾.

第3および4章で示した結果と同様に、めっきしたままのインバーFe-Ni合金のエレクトロフォーミング製メタルマスク (図6.4 b) のCTE (30~100°C) は、Niめっき膜 (図6.4 a) と同等の約10ppm/°Cであり、1ppm/°CのCTE (図6.4 d) を有する溶製インバーFe-Ni合金よりも大きなCTE値を示した。また、300°C~400°Cの温度範囲では、インバーFe-Ni合金めっき製メタルマスクのCTEは負の値を示したことから、熱処理による体積収縮が示唆された。これは、第4章で結論付けられたように、準安定bcc相から高温平衡相であるfcc相への相変態のために原子充填密度が増加することに起因する⁴⁾。さらに、400°C以上の温度では、インバーFe-Ni合金製メタルマスクの長さの急激な増加が検出された。図6.4 (d) に示した400~600°Cの温度範囲での溶製インバーFe-Ni合金のCTEは13ppm/°Cであるのに対し、インバーFe-Ni合金メタルマスクのCTEは29ppm/°Cを示した。400~600°C温度領域でインバーFe-Ni合金製メタルマスクが非常に大きなCTE値を示したのは、メタルマスクが比較的薄い (10 μ m) ために、熱膨張測定時に、通常の熱膨張に加え、高温での引張荷重によって伸び変形が生じたためであると考えられる。

得られたインバーFe-Ni合金製メタルマスクのCTE (30~100°C) に及ぼす600°C熱処理の影響を検討するため、予めメタルマスクを真空熱処理炉で600°C、1時間熱処理した後、室温~400°Cの温度範囲で熱膨張測定を行った。600°C熱処理後のインバーFe-Ni

合金メタルマスクの熱膨張曲線 (図6.4 c) は, 溶製Fe-36mass%Ni合金の熱膨張曲線 (図6.4 d) と同等の低熱膨張特性を示した。600°C熱処理後のインバーFe-Ni合金製メタルマスクのCTEは約3ppm/°Cを示し, 一般的なエレクトロフォーミング製NiおよびNi-Co合金メタルマスクのCTE値の約1/4の値を得ることができた。600°C熱処理によるインバーFe-Ni合金メタルのCTE値の低下は, 第4章で結論付けたように, インバーFe-Ni合金めっき膜が熱処理により準安定bcc相から高温平衡相であるfcc相への相変態し, 低熱膨張特性を発現する反強磁性特性^{8,9)}を示したためである。

6.4 結言

OLEDディスプレイの大型化と高精細化を同時に達成することを目的として, インバーFe-Ni合金のエレクトロフォーミング法を用いて, 低CTEのファインピッチメタルマスクを試作した。作製したインバーFe-Ni合金メタルマスクは, 約10 μ mの厚さで, 10 \times 30 μ m²の微細な矩形開口部を有していた。エレクトロフォーミングにより作製したインバーFe-Ni合金製のファインピッチメタルマスクのCTEは, めっきしたままでは溶製インバーFe-Ni合金のCTE値よりも高い10ppm/°Cであった。しかし, インバーFe-Ni合金メタルマスクに600°C熱処理を施すと, そのCTEは約3ppm/°Cまで低下することができた。600°C熱処理後のインバーFe-Ni合金メタルマスクのCTE値は, 一般的なエレクトロフォーミング製のNiおよびNi-Co合金メタルマスクのCTE値の約1/4となった。本研究において得られたインバーFe-Ni合金メタルマスクは, OLEDディスプレイの蒸着プロセスにおいて, メタルマスクの熱安定性の向上と高解像度化が同時に図られることから, 大型ファインピッチOLEDディスプレイの量産化に寄与できると考えられる。

参考文献

- 1) B. Geffroy, P. le Roy, C. Prat, *Polym. Int.*, **55**, 572 (2006).
- 2) S. N. Kumar, R. John, S. Lauer, W. Little, B. Dau, *SID Symposium Digest of Technical Papers*, **46**, 211 (2015).
- 3) W. D. Callister, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 7th Edition, p.729, (John Wiley & Sons, NY, 2010).
- 4) T. Yamamoto, T. Nagayama, T. Nakamura, Y. Mizutani, *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.*, **62**, 702 (2011) (in Japanese).
- 5) T. Unno, T. Toriyama, Y. Isono, S. Sugiyama, *J. JIEP*, **8**, 125 (2005) (in Japanese).
- 6) T. Niwa, K. Jujo, M. Kishi, H. Hoshina, S. Kikucchi, K. Horikiri, *Micromechatronics*, **53**, 18 (2009) (in Japanese).
- 7) T. Nagayama, T. Yamamoto, T. Nakamura, Y. Mizutani, *ECS Trans.*, **50**, 117 (2013).
- 8) I. Tabakovic, V. Inturi, J. Thurn, M. Kief, *Electrochim. Acta*, **55**, 6749 (2010).
- 9) R. J. Weiss, *Proc. Phys. Soc. Lond.*, **82**, 281 (1963).

第7章 結論

Fe-Ni合金は、合金中のNi含有率が30~45mass%の組成範囲において、室温付近の熱膨張係数(CTE)が、FeおよびNi(それぞれのCTEは、12および13 ppm/°C)の約1/2以下の低いCTEを示す。Fe-Ni合金系で、特定の組成領域において低CTEを示す合金は、インバー合金を称され、特に、Fe-36mass%Ni合金は、Fe-Ni合金系において最も低いCTE(約1 ppm/°C)を示し、光学機器、バイメタルストリップ、シャドーマスク、および液化天然ガスの貯蔵容器などの多くの用途に使用されている。

インバーFe-Ni合金をめっき法により作製することで、圧延、機械加工またはエッチングなどの従来の商用プロセスでは成し得ない、より微細な加工がより高いスループットで可能になると期待される。さらに、インバーFe-Ni合金のエレクトロフォーミングプロセスでは、良好な熱寸法安定性を有するマイクロメートルサイズの3次元金属構造体(MEMS)を提供できることが期待できる。そこで、本論文では、インバーFe-Ni合金膜を作製するための実用的なめっきプロセスを提案し、得られたインバーFe-Ni合金膜の特性として、特に、熱膨張および機械的特性について金属組織学的な検討を行った。また、複合めっき法により第2相をインバーFe-Ni合金めっき膜中に複合化することでめっき膜の機械的特性を向上させることを試みた。さらに、得られたインバーFe-Ni合金めっき膜の低熱膨張材料への展開を目的として、インバーFe-Ni合金めっき膜をエレクトロフォーミングプロセスに適用し、これまでの商用プロセスでは成し得ない加工形状を有する低CTEインバーFe-Ni合金の作製についても実施した。

以下に本研究で得られた主な結果をまとめる。

7.1 本論文の主要結果

第2章において、Ni含有率が36~100mass%の組成範囲のFe-Ni合金めっき膜の作製するための実用的なめっき浴およびめっき条件について提案した。また、反りやクラックの無いNi含有率が36~42mass%のインバーFe-Ni合金めっき膜を作製するためには、サッカリンなどのSを含有した有機添加剤の使用が不可欠であることを確認した。結果として、得られたインバーめっき膜中には微量の(~0.04mass%) Sを不純物として含有する。

Ni含有率が45~100mass%のFe-Ni合金めっき膜は面心立方(fcc)構造の平衡相の単相合金であるが、インバーFe-36~42mass%Ni合金めっき膜は、準安定な体心立方(bcc)相、またはbcc相およびfcc相の混合相から形成されることを確認した。インバーFe-Ni合金が低熱膨張特性を示すのは、合金を構成するfcc相の磁気歪の温度上昇による減少が通常の格子振動による熱膨張と相殺することによって発現しているため、めっきしたままのインバー合金めっき膜に低熱膨張特性と付与するためには、熱処理により熱平衡fcc相にする必要がある。

第3章において、先ず、平衡fcc相をメインとするNi含有率42~100mass%のFe-Ni合金めっき膜の熱膨張挙動について詳細に検討した。なお、インバーFe-42mass%Ni合金めっき膜については、平衡fcc相に加え準安定であるbcc相をわずかに含有する。Ni含有率45~100mass%合金めっき膜のCTE (0~50°C) は、600°C熱処理前後での顕著な変化は生じないが、準安定bcc相を含むインバーFe-42mass%Ni合金めっき膜のCTEは、8.6 ppm/°Cを示し、さらに熱処理によるfcc相/bcc相の増大に伴いCTEは低下し、平衡fccのほぼ単相となる350°Cの熱処理によりCTEが7.1 ppm/°Cまで低下した。さらに600°Cの熱処理ではCTEが6.6 ppm/°Cとなり溶解鑄造法で作製したインバーFe-42mass%Ni合金のCTE値 (6.1 ppm/°C) とほぼ同値を示した。インバーFe-42mass%Ni合金めっき膜の熱膨張曲線から、めっき膜が400°Cまでの加熱により非可逆的な熱収縮が生じ、それはfcc相+bcc相の混合相からより充填密度の高いfcc単相への変化、および回復・再結晶による格子欠陥の消滅で生じる比重の上昇に起因することが推察された。

さらに、インバー合金めっき膜の作製に不可欠なサッカリンに由来するめっき膜中のSが、熱処理後にめっき膜の粒界に偏析し、結果として脆化が起こる可能性がある。そのため、インバーFe-42mass%Ni合金めっき膜の機械的特性、特に延性に及ぼす熱処理の影響について調査した。インバーFe-42mass%Ni合金めっき膜は、めっきしたままでは最大引張強度 (UTS) 1610MPa、伸び (δ) 7%、硬さ430HVを示した。めっき膜のCTEを安定化させるための400~600°C、1hの熱処理後、UTS=640~830MPa、 δ =9~22%、220~270HVの機械的特性値を有し、熱処理温度の上昇に伴い引張強度および硬さは低下し一方伸びは増大した。400~600°Cの熱処理後のインバーFe-42mass%Ni合金めっき膜の機械的特性値は、半導体リードフレーム用の42合金の機械的特性とほぼ同値を有することが判明した。Sを含まないNiめっき膜は、めっきしたままおよび500°C、1hの熱処理後において引張試験時に高い延性を呈した。一方、0.02mass%のSを含有するNiめっき膜、および0.04mass%のSを含有するNiリッチのFe-80mass%Ni合金めっき膜は、めっきしたままではある程度の延性を示すが、500°Cの熱処理後、Sの粒界偏析し膜状の化合物形成することで脆化が生じた。インバーFe-42mass%Ni合金めっき膜は0.04mass%のSを含有するが、熱処理前、および400~600°Cの熱処理後においてもともに延性を呈した。インバーFe-42mass%Ni合金めっき膜中のSは、熱処理後、膜状の化合物を形成するのではなく、粒状のFe-Ni-S化合物として分散していることが観察され、その結果、熱処理後においても高い延性を示したと考えられる。Fe-Ni合金めっき膜の熱処理後の延性は、熱処理における相構造の変化と、それに伴うS化合物の形成過程に関連すると推察される。

第4章において、さらに、めっき時に準安定bcc相をメインとし平衡fcc相をわずかに含むインバーFe-40mass%Ni合金めっき膜、および準安定bcc相のほぼ単相合金のインバーFe-38および36mass%Ni合金めっき膜の熱膨張挙動および機械的特性についても詳細に検討し、これらインバー組成領域のFe-Ni合金めっき膜のCTE、および含有Sの形態に依存する延性に及ぼす熱処理の影響について調査した。

めっきしたままのインバーFe-36~40mass%Ni合金めっき膜のCTE(30~100°C)は、約9~11ppm/°Cであり、溶解鑄造法で作製した同一組成領域のインバーFe-Ni合金のCTE値よりも大きい。これらの合金を400~500°C、1h熱処理した場合、それらのCTEは約5ppm/°Cまで大幅に低下した。さらに、600°Cの熱処理後、合金組成に依存してCTEは約2~4ppm/°Cに達した。これらのCTE値は溶解鑄造法で作製したFe-Ni合金のCTEに匹敵する。めっきしたままのインバーFe-36~40mass%Ni合金めっき膜は、主に準安定なbcc相で構成されており、結果として大きなCTEを示すが、合金めっき膜が400°C以上の熱処理を施されると、平衡fcc相が支配的な相となり、それに伴いCTEの大幅な減少が生じた。インバーFe-36~40mass%Ni合金めっき膜のbcc相からfcc相への相変態は、CTEの減少と熱収縮を生じさせることが判明した。

めっきしたままのインバーFe-36~40mass%Ni合金めっき膜のUTSおよび硬度は、それぞれ約700 MPaおよび250HVであり、溶解鑄造法により作製したインバーFe-36mass%Ni合金(500 MPa, 150HV)よりも高強度特性を示した。めっきしたままのインバーFe-36~40mass%Ni合金めっき膜の δ は、約10%の良好な延性を示した(溶解鑄造法により作製したインバーFe-36mass%Ni合金の δ は、約30%)。300~400°C熱処理後により、UTSおよび硬度はわずかに増加し、一方 δ はやや低下した。合金めっき膜のUTSおよび硬度の高い値と良好な延性は500°Cまで維持された。熱処理温度を600°Cに上昇させると、UTSおよび硬度が急激に低下するとともに、 δ が増大した。インバーFe-36~40mass%Ni合金めっき膜のNi含有率が高いほど、より高い強度を示す傾向があった。

少量のSを含むNiめっき膜およびNi含有量が60mass%以上のFe-Ni合金めっき膜においては、400°C以上の熱処理により、 δ が1%未満へ劇的に減少することが報告されている。これらのNiおよびNiリッチFe-Ni合金めっき膜は、平衡fcc相の単相合金であり、含有するSは金属硫化物として主にfcc粒界に取り込まれることが報告されている。これらのSは、熱処理によるfcc粒子の成長に伴い粒界へ膜状のS化合物として濃化することで粒界強度を下げ、結果的にめっき膜の延性の著しい低下(脆化)を生じる。

インバーFe-36~40mass%Ni合金めっき膜中は、少量のS(約0.02mass%)を含有する。めっきしたままのインバーFe-36~40mass%Ni合金めっき膜は、bcc相が支配的であるため、めっき膜中のS(金属硫化物として)はめっき時に主にbcc粒界に取り込まれていることが推察される。熱処理により、初期相であるbcc相はfcc相に相変態するため、含有するSは、そのまま初期のbcc粒界に膜状ではなく粒状S化合物として凝集し、さらに、500°C以上の熱処理により、fcc粒子の成長を伴ってbcc粒子は消滅し、結果として、さらに凝集した粒状S化合物は相変態fcc相のマトリックス粒内または粒界3重点に取り込まれると考えられる。熱処理後、インバーFe-36~40mass%Ni合金めっき膜はSを含有しているにもかかわらず、粒界脆化を防止することができたのは、含有するSがこのような形成過程を経て粒状S化合物として分散しているためであると考えられる。

インバーFe-36~40mass%Ni合金めっき膜の延性は、熱処理の有無にかかわらず確

認められ、さらに400～500℃熱処理を施すことにより、合金めっき膜は、低CTE特性とともに、良好な延性と高強度を兼ね備えることが判明した。

第5章において、インバーFe-Ni合金めっき膜の機械的特性を改善するために、インバーFe-Ni合金/SiC複合めっき膜を作製し、600℃での硬度およびCTEに及ぼす熱処理の影響をマイクロ構造と相関させて評価した。

0～20 g/LのSiC粒子（平均粒径0.5 μm）を用いた複合めっき法により、20.8 vol%までのSiC含有量を含むインバーFe-36mass%Ni合金/SiC複合めっき膜が得られた。SiC粒子の共析により、めっき膜の硬度を上昇させ、600℃での熱処理による硬度低下を抑制した。特に、20 vol%以上のSiCを含む複合めっき膜の硬度は、熱処理後もほとんど変わらず、SiCを含まないインバーFe-36mass%Ni合金めっき膜、および溶解鋳造法により作製したインバー合金の硬度よりも高かった。複合めっき膜のこれらの硬度上昇は、微細結晶粒、およびインバーFe-Ni合金マトリックスの粒成長の抑制ならびにSiC粒子による分散硬化に起因している。複合めっき膜における600℃熱処理は、インバーFe-Ni合金めっき膜の場合と同様に、複合めっき膜のCTEを減少させた。これは、準安定bcc相から平衡fcc相へのFe-Ni合金マトリックスの変化と相関していた。

以上の結果から、インバーFe-36mass%Ni合金/SiC複合めっき膜の600℃熱処理は、十分に高い硬度と十分に低いCTEの両方を示すことが示唆された。これらの複合めっき膜は、高い機械的強度および高い熱寸法安定性を必要とするMEMS素子などの3次元金属構造体の製造への適用が期待できる。

第6章において、上述のインバーFe-Ni合金めっき膜をエレクトロフォーミングに適用して、次世代ディスプレイとして注目されている有機ELディスプレイにおいて、そのパネル製造用の蒸着メタルマスクの熱ひずみの課題を解決することを目的として、低CTEメタルマスクを試作した。

フォトリソグラフィによりレジストパターンニングを施した基板の上に、インバーFe-Ni合金めっき膜を析出させた後、インバーFe-Ni合金めっき膜を基板から剥離することにより、10×30μm²の長方形開口部を有する厚さ約10μmのファインピッチメタルマスクを作製することができた。得られたメタルマスクの開口部形状は、従来の加工プロセスであるインバー圧延板をエッチング加工する方法では成し得ない、微細精密加工形状を達成することができた。めっきしたままのメタルマスクのCTEは約10 ppm/℃であり、溶解鋳造法により作製したインバーFe-Ni合金よりも大きなCTE値を示すが、600℃熱処理を施したメタルマスクのCTEは、約3 ppm/℃を示し、同様に微細加工が可能なNiおよびNi-Co合金エレクトロフォーミング製のメタルマスクのCTEに比べ約1/4の値を示した。得られたインバーFe-Ni合金エレクトロフォーミング製メタルマスクは、今後市場拡大が見込まれる、大型および高精細の有機ELディスプレイの蒸着プロセスでの使用が期待される。

7.2 今後の展望

近年、MEMS 材料は、その機能を向上させるため、さらに微細かつ高アスペクト比（高さ／幅）の構造体を形成することが必要とされている。このような背景から、微細・高アスペクト比の構造体形成に適している LIGA および UV-LIGA プロセスを MEMS 分野において活用することが注目されている。これらのプロセスでは、エレクトロフォーミングにより金属 3 次元微細構造体を作製することが可能であり、その応用範囲は、センサ、アクチュエーター、情報通信用光学部品、さらに、バイオ関連デバイスにまで展開されている。

さらに最近では、3 次元に層を重ねて物体を製造する積層造形を利用する 3 次元 (3D) プリンティング技術の微細加工分野への展開が注目されている。従来のものづくりにおける一般的な加工・成形法と異なり、デジタルデータを基に一体的に形成できることから、製造の大幅な低コスト化等、製造のイノベーションが期待されている。今後も、高付加価値かつ少量多品種な製品・部材をフレキシブルに生産することができる革新的な生産技術の導入が期待されている。その一例として 3D 造形等の新しいものづくり技術がイノベーションの可能性を広げるものとして大いに期待されている。

3D プリンティングにおいて、特に、フェムト秒パルスレーザーを用いた光造形法は、照射したレーザー光の波長以下の高い分解能で 3 次元マイクロ・ナノ構造体を形成できる技術として注目され、MEMS 分野への活用が期待されている。さらにフェムト秒パルスレーザーは、メタマテリアル（自然界には無い電氣的・磁氣的性質を持たせた人工物質・材料）作成法としても関心が向けられている。

例えば、フェムト秒パルスレーザーを用いた光造形法によりポリマー製のらせんマイクロ構造体を作製し、それを母型としてめっき（エレクトロフォーミング）を行うことで、めっき製のマイクロらせん自立構造体を得ることができる。

MEMS 技術は、あらゆるデバイスの小型化に寄与できるので、潜在的な応用分野が非常に多いとされている。今後は、MEMS の産業化のための要素技術である LIGA および UV-LIGA プロセスの高度化、さらに 3D プリンティング技術を活用した新たな加工法の開発が求められる。

本研究では、めっき法による低熱膨張インバーFe-Ni 合金膜の作製プロセスを提案した。また、インバーFe-Ni/SiC 複合めっき膜の作製にも成功し、得られた複合めっき膜は高い熱寸法安定性と、高い硬度を達成できることから、これまでにない微細複雑形状のデバイスを一括成形可能なマイクロ／ナノ金型を、LIGA および UV-LIGA プロセスを応用することにより製造することも可能であると考えられる。また、本研究において試作したインバーFe-Ni 合金エレクトロフォーミング (UV-LIGA) 製のメタルマスクは、従来製品である溶製インバーFe-Ni 合金圧延板をエッチングして製造したものに比べ、極めて高精細、かつ飛躍的な大型化を可能にする。その結果、歩留

まりの高い大型・高精細有機 EL ディスプレイを製造することが可能になるなど、今後、大きな需要が見込める。

さらに、次世代 MEMS 製造において熱膨張マネジメントは重要なキーワードであり、そのため、ボトムアップナノテクノロジーであるめっき法により、熱膨張制御合金であるインバーFe-Ni 合金を創製する技術は、特に熱対策が要求される次世代 MEMS 分野での活用が期待される。

業績

I. 投稿論文

1. 永山富男, 水谷 泰, 中村俊博, 篠原長政, リードフレームの微細化に対応した電鍍法による低熱膨張 Fe-Ni 合金膜の作製, (社) エレクトロニクス実装学会マイクロエレクトロニクスシンポジウム MES2001 論文集, 303 (2001).
[T. Nagayama, Y. Mizutani, T. Nakamura, N. Shinohara, Electroforming of Ni-Fe Alloy Films with Low Thermal Expansion Coefficients Suitable for Fine Pitch Leadframes, Proc. 11th Microelectronics Symp. MES2001, 303 (2001) (in Japanese).]
2. 永山富男, 水谷 泰, 中村俊博, 篠原長政, 微細加工技術対応の電鍍法により作製した低熱膨張 Fe-Ni 合金膜の機械的性質, (社) エレクトロニクス実装学会マイクロエレクトロニクスシンポジウム MES2003 論文集, 416 (2003).
[T. Nagayama, Y. Mizutani, T. Nakamura, N. Shinohara, Mechanical properties of Fe-Ni Alloy Films with Low Thermal Expansion Coefficients Manufactured by Electroforming for Micromaching Process, Proc. 13th Microelectronics Symp. MES2003, 416 (2003) (in Japanese).]
3. 永山富男, 水谷 泰, 中村俊博, 篠原長政, ニッケル-鉄合金めっき膜の熱膨張特性, 表面技術, **57**, 733 (2006).
[T. Nagayama, Y. Mizutani, T. Nakamura, N. Shinohara, Thermal Expansion Properties of Nickel-Iron Alloy Electrodeposits, *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.*, **57**, 733 (2006) (in Japanese).]
4. 永山富男, 水谷 泰, 加藤洋平, 小寺泰光, 中村俊博, 篠原長政, Fe-42mass%Ni 合金めっき膜の機械的性質に及ぼす熱処理の影響, 表面技術, **58**, 675 (2007).
[T. Nagayama, Y. Mizutani, Y. Kato, Y. Kotera, T. Nakamura, N. Shinohara, Effects of Heat Treatment on Mechanical Properties of Ni-58 mass%Fe Alloy Electrodeposits, *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.*, **58**, 675 (2007) (in Japanese).]
5. T. Nagayama, T. Yamamoto, T. Nakamura, Y. Mizutani, Fabrication of Low CTE Metal Masks by the Invar Fe-Ni Alloy Electroforming Process for Large and Fine Pitch OLED Displays, *ECS Transactions*, **50**, 117 (2013).
6. T. Nagayama, T. Yamamoto, T. Nakamura, Thermal expansions and mechanical properties of electrodeposited Fe-Ni alloys in the Invar composition range, *Electrochimica Acta*, **205**, 178 (2016).

7. T. Nagayama, T. Yamamoto, T. Nakamura, Electrodeposition of an Invar Fe–Ni Alloy/SiC Particle Composite, *ECS Transactions*, **75**, 69 (2017).
8. T. Nagayama, T. Yamamoto, T. Nakamura, Y. Fujiwara, Properties of Electrodeposited Invar Fe-Ni Alloy/SiC Composite Film, 2017, *Surface and Coatings Technology*, submitted.

II. 国際学会

1. Tomio Nagayama, Takayo Yamamoto, Toshihiro Nakamura, Yasushi Mizutani, Shin Noguchi, Yuuta Natori, Tadashi Kurashina, “Fabrication of the fine metal mask having the low thermal expansion coefficient by using the Fe-Ni alloy electroforming process,” Abstr. 62nd Ann. Meet. of The International Society of Electrochemistry, s03-P-037, Toki Messe, Niigata, Japan (September 2011).
2. Tomio Nagayama, Takayo Yamamoto, Toshihiro Nakamura, Yasushi Mizutani, ”Fabrication of Low CTE Metal Masks by the Invar Fe-Ni Alloy Electroforming Process for Large and Fine Pitch OLED Displays,” Meet. Abstr. PRiME 2012 of The Electrochemical Society, #3300, Honolulu, Hawaii (October 2012).
3. Tomio Nagayama, Takayo Yamamoto, Toshihiro Nakamura, “Mechanical properties of electrodeposited Fe-Ni alloys in the Invar composition range,” Abstr. 62nd Ann. Meet. of The International Society of Electrochemistry, s07-004, Taipei International Convention Center, Taipei, Taiwan (October 2015).
4. Tomio Nagayama, Takayo Yamamoto, Toshihiro Nakamura, Yasushi Mizutani, ” Electrodeposition of Invar Fe–Ni Alloy/SiC Particle Composite,” Meet. Abstr. PRiME 2016 of The Electrochemical Society, #1670, Honolulu, Hawaii (October 2016).

謝辞

本研究の遂行にあたり、奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 先進機能材料研究室（連携研究室 地方独立行政法人 大阪市立工業研究所）の藤原裕教授には始終懇切なご指導，ご鞭撻を賜りました。また，同物質創成科学研究科 反応制御科学研究室の垣内喜代三教授，情報機能素子科学研究室の浦岡行治教授，および先進機能材料研究室の上利泰幸教授には，中間審査などを通して副指導教官として適切なお助言を頂き深く感謝致します。

本研究は，地方独立行政法人 京都市産業技術研究所において行ったものであり，本研究の機会を与えて頂きました，京都市産業技術研究所理事長（京都大学名誉教授）西本 清一博士，元京都市産業技術研究所 工業技術センター長 篠原長政氏，元京都市産業技術研究所 研究室長 水谷泰氏，ならびに元京都市産業技術研究所 研究室長 大藪泰博士に厚く感謝致します。本研究を進めるに当たり直接の上司としてご指導，ご鞭撻を頂きました京都市産業技術研究所 研究室長 早水督氏，同研究副室長 菊内康正氏，同研究部長 中村俊博氏には多くのご理解とご配慮を頂きました。心より感謝致します。

また，共同研究者として有益な議論およびご協力を頂きました，京都市産業技術研究所 表面処理チーム 山本貴代女史に深く感謝致します。

本研究における，蛍光 X 線分析，炭素・硫黄分析，構造解析および機械的特性評価に関して，京都市産業技術研究所の門野純一郎氏，南秀明氏，島村哲朗氏，仙波健博士，高石大吾博士，ならびに塩見昌平博士には多大なるご協力を頂くとともに，有益なご討論を行いました。深く感謝致します。また，このたびの京都市産業技術研究所から奈良先端科学技術大学院大学への派遣の諸手続きに際し，京都市産業技術研究所 経営企画室の皆様には，大変お世話になりました。厚く御礼申し上げます。

また，奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 先進機能材料研究室の高橋雅也准教授をはじめ，本研究室の方々には，非常に多くのご指導，ご協力を頂きました。心より感謝いたします。

本論文の第 3 章におきまして，オージェマイクロプローブを用いた測定に際して，京都府中小企業技術センターの中村知彦氏の協力を得ました。さらに，フィールドエミッションオージェマイクロプローブによる評価に際しては，岡山県工業技術センターの村上浩二博士の協力を得ました。関係各位に感謝申し上げます。

本研究の一部は，地域イノベーションクラスタープログラムグローバル型（第Ⅱ期）「京都環境ナノクラスター」により実施されたものです。

最後に，本研究を遂行するにあたり，常日頃より私を励まし支えてくれた家族に感謝します。

めっき法により作製した Fe-Ni 合金膜の金属組織学的研究と低熱膨張材料への展開
永山 富男 (2017.3)