

Fe-Ni-SiC複合電析膜の作製に関する基礎的検討

表面処理チーム 永山 富男, 山本 貴代, 小谷有理子,
中村 俊博

要 旨

高精度・高信頼性電鍍製品への応用を目的として、マトリックスに低熱膨張特性を示す電析Fe-Ni合金を、分散粒子にSiCをそれぞれ用いて複合めっきを行い、得られた複合電析膜の熱膨張特性、構造及び組織について評価した結果、以下のことが判明した。

1. Fe-40mass%Ni-4mass%SiC複合電析膜 (SiC体積分率約10vol%) がクラックフリー (厚さ約150 μ m) で得られ、マトリックスFe-Ni合金の組成はFe-42mass%Niを呈した。
2. 得られたFe-Ni-SiC複合電析膜は、SiCを含まないFe-42mass%Ni合金電析膜と同様に、300~400 $^{\circ}$ Cの加熱により相変態を伴う再結晶に起因する収縮が生じた。複合電析膜における600 $^{\circ}$ Cまでの加熱後、室温まで冷却した際の収縮量は、Fe-42mass%Ni合金電析膜とほぼ同等であった。
3. 複合電析膜の線膨張係数 (30~50 $^{\circ}$ C) は、めっきしたままでは $8.5 \times 10^{-6}/^{\circ}$ Cを示し、400 $^{\circ}$ C以上の熱処理後は約 $6 \times 10^{-6}/^{\circ}$ Cを呈し、溶製Fe-42mass%Ni合金の線膨張係数 ($5.9 \times 10^{-6}/^{\circ}$ C) と同等の値を示した。熱処理後はfcc単相の等軸粒子にSiC粒子が分散した組織を呈した。
4. SiC粒子は部分的に凝集した状態で複合電析膜中に取り込まれており、その結果、SiC粒子の分散は粗密混在していた。今後、SiCの分散状態をより均一化するための界面活性剤の選定、及び、効果的な攪拌条件の設定等、めっき条件の最適化が必要である。

1. はじめに

鉄-ニッケル (以下、Fe-Ni) 合金は、その合金比率により室温付近の線膨張係数 α が変化し、中でもNi含有率30~50mass%のFe-Ni合金の α がFe ($\alpha = 12 \times 10^{-6}/^{\circ}$ C)、及びNi ($\alpha = 13 \times 10^{-6}/^{\circ}$ C) 単体に比べ小さい特徴を示すため¹⁾、これらのFe-Ni合金は、低熱膨張材料として半導体リードフレームや光ファイバーのパッケージ部品などの電子通信機器分野を中心に広く利用されている²⁾。

近年、電子通信機器の小型化や高機能化に対応した高密度実装が進み、それらに使用される部品の微細化がさらに要求されているが²⁾、従来のプレスやエッチングなどによる加工方法では、最終製品で得られる形状及び寸法精度に限界が見えつつある。一方、従来の加工方法に比べ、フォトリソグラフィと厚付けめっき技術を組み合わせた電鍍プロセスでは高い寸法精度で金属の微細加工が可能となるため、これまでNiまたはNi-Co合金電鍍製のメタルマスクなどの精密機械部品、さらにフェルールなどの通信デバイス用部材が作製されている^{3,4)}。しかし、従来のNiを主成分とする電

鍍製品では温度変化に対する寸法安定性が不十分であるため、さらに高精度・高信頼性を要求されている次世代デバイスへの対応は困難である。そこで、Niより低い線膨張係数を有するFe-Ni合金電析膜を電鍍プロセスに用いることにより、電鍍製品の温度変化に対する寸法安定性の向上が可能になると考えられる。

低熱膨張特性を示すFe-30~50mass%Ni合金電析に関する報告例は少なく、僅かにD. L. Grimmerら⁵⁾による検討があるが、低熱膨張特性が期待できる組成のFe-Ni合金電析膜には、クラックが発生しやすいことも報告されている⁵⁾。

我々はこれまで、Siやガラスなどの低熱膨張材料と同等の低い線膨張係数 α を示すNi含有率42mass%のFe-Ni合金電析膜を作製し、その熱膨張挙動及び機械的特性に関する詳細な検討を行った⁶⁻⁷⁾。さらに最近では、クラックフリーのインバー合金 (Fe-36mass%Ni合金) 電析膜が (厚さ約100 μ m) が得られること、また、得られたインバー合金電析膜の線膨張係数 α に及ぼす熱処理温度の影響について検討した⁸⁾。

その結果、我々が開発した低熱膨張Fe-Ni合金電析膜

作製技術を電鍍プロセスに活用することにより、低熱膨張特性と高寸法精度を兼ね備えた微細電鍍製品を製造することが可能になると考えられる。しかしながら、得られるFe-Ni合金電析膜は、合金電析膜の α 値を安定化させるための熱処理により、機械的強度が溶製合金の値まで低下するため、低熱膨張Fe-Ni合金電鍍製品を高い機械的強度が要求される用途に供する場合、強度不足が課題となる。さらに、得られる電鍍製品はFe合金であるため、耐食性を改善することも求められる。複合めっき法は、電解析出金属膜中に微粒子を分散させることにより、電析膜の機械的特性や耐食性などの諸物性を向上させることができる⁹⁾。これまで目的に応じて、種々の複合電析膜の作製が検討され、一部実用化されている。例えば、電解Niマトリックス中にSiC粒子を分散させることで電析膜に耐摩耗性を付与することが可能になる。また、電解Niをマトリックスとして、 Al_2O_3 粒子を分散させた複合電析膜は、耐食性皮膜として利用されている。

しかし、これまで検討された複合電析膜は、マトリックスにNiまたはNiを主成分とするNi合金を使用したものがほとんどであり、低熱膨張特性を示すFe-Ni合金をマトリックスに用いた検討は見当たらない。

そこで、今回Siやガラスと同等の低い線膨張係数 α を示すFe-42mass%Ni合金電析膜をマトリックスとし、マトリックス相と同等 α 値(約 $5 \times 10^{-6}/^{\circ}C$)を有し、かつ高硬度(約2500HV)のSiC粒子を複合粒子として用いた複合めっきによりFe-Ni-SiC複合電析膜の作製を試み、得られた複合電析膜の熱膨張特性、構造及び組織について調べたので報告する。

2. 実験方法

2.1 電解浴及び電解条件

Fe-Ni合金電解浴組成⁶⁾は、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.35mol/L (97.3g/L)、 $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 0.95mol/L (250g/L)、 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 0.17mol/L (40g/L)、 H_3BO_3 0.49mol/L (30g/L)、及び $C_7H_4NNaO_3S \cdot 2H_2O$ (サッカリンナトリウム2水和物) 0.008mol/L (2g/L)とした。また、合金めっき浴のpH緩衝剤及び Fe^{3+} のマスク剤として $HOOCCH_2COOH$ (マロン酸)を0.05mol/L (5.2g/L)添加した。

合金電解浴は、純水に各試薬を溶解し活性炭処理を行い調製した。合金電鍍浴のpHは、5% H_2SO_4 水溶液及び $NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$ を用いてpH2.5に調整した。

使用した市販試薬については、 $NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$ 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。

複合電析膜の分散粒子には α -SiC(平均粒径約0.5 μ m, 10g/L)を用いた。

定電流電源(ウェハ用精密めっき電源YPP15100, 株式会社山本鍍金試験器製)を用いて4A/dm²の電流密度で定電流電解を行った。陰極にステンレス板(SUS304)を使用し、陽極にはアノードバック中に挿入した純Fe板(株式会社山本鍍金試験器製)及び電解Ni板(住友金属鉱山株式会社製)を用いた。ステンレス板は、前処理として市販の剥離処理液(ニッカノンタック, 日本化学産業株式会社製)に浸漬後、電解に用いた。合金めっき浴は50 $^{\circ}C$ に保持し、ポンプによる液循環を行った。電解後、水洗、乾燥し、得られた複合電析膜をステンレス素地から機械的に剥離し、各測定に供した。

2.2 複合電析膜の組成

Ni-Fe-SiC複合電析膜の合金組成は、けい光X線分析装置(ZSX primus II, 株式会社リガク製)を用いて、ファンダメンタルパラメータ(FP)法により決定した。

2.3 複合電析膜の熱膨張測定

複合電析膜の熱膨張測定には、熱膨張計(TD-5000S, ネットジャパン株式会社製, 圧縮荷重法(荷重3g))を用いた。測定には、長さ20mm, 幅5mmの短冊状に切断した電析膜を用いた。測定条件は、昇温速度5 $^{\circ}C/min$, N_2 雰囲気(200mL/min)とし、30~50 $^{\circ}C$ における線膨張係数 α を求めた。

2.4 複合電析膜の構造及び組織

試料の熱処理は真空熱処理炉(高真空ガス置換炉KDF-V50RM, 株式会社デンケン製)を用い、約5mPaの真空中で300~600 $^{\circ}C$, 1h行った。

複合電析膜の構造は、X線回折装置(MXP-18, ブルカー・エイエックスエス製CuK α 線, 40kV, 150mA)を用いて調べた。

複合電析膜の表面形態は、電界放射型走査電子顕微鏡(JSM-6700F, 日本電子株式会社製, 以下FE-SEM)により観察した。さらに、複合電析膜の断面組織については、試料断面を鏡面研磨した後、光学顕微鏡により評価すると共に、集束イオンビーム試料作製装置(JEM-9310FIB, 日本電子株式会社製, 以下FIB)で加工した試料を

用いてFE-SEMにより観察した。

3. 結果及び考察

3.1 Fe-Ni-SiC複合電析膜の組成及び組織

本電解条件において、Fe-40mass%Ni-4mass%SiCの組成の複合電析膜が得られた。マトリックス相としてのFe-Ni合金の合金比率は、Fe : Ni=0.583 : 0.417となり、マトリックス相はFe-42mass%Niの組成を呈した。そこで、マトリックスFe-42mass % Ni合金の密度を8.1g/cm³ (溶製Fe-42mass%Niの値を使用)、SiCの密度を3.2g/cm³とし、得られた複合電析膜中のSiCの体積分率を算出した結果、約10vol%となった。これまで、Ni電析膜中にSiCを10~20vol%複合させることで内燃機関の摺動面に適用される耐摩耗性膜が作製されている⁹⁾。今回、これらの複合電析膜と同程度のSiC含有量のFe-Ni-SiC複合電析膜の作製が可能であることが判明した。

図1にFe-Ni-SiC複合電析膜の表面形態及び断面組織を示す。複合電析膜の表面形態 (FE-SEM像, 図1 (a) 及び (b)) 及び断面組織 (光学顕微鏡像, 図1 (c)) から、複合電析膜は、厚さ約150 μ mの自立膜として得られ、クラック、ボイド等のマクロな欠陥は観察されなかった。従って、Fe-Ni-SiC複合電析膜の電鍍製品への応用が期待される。

複合電析膜の表面及び断面において、膜中に取り込まれたSiC粒子が観察されたが、SiC粒子は、マトリックス中に1~2 μ m程度の領域で凝集しており、SiC粒子の分散は粗密混在状態であった。

3.2 Fe-Ni-SiC複合電析膜の熱膨張特性

図2に得られたFe-Ni-SiC複合電析の熱膨張曲線について、SiCを含まないFe-42mass%合金電析膜及び溶製Fe-42mass%Ni合金の結果と併せて示す。Fe-Ni-SiC複合電析膜は、既報⁶⁾のFe-42mass%Ni合金電析膜の結果と同様に、100 $^{\circ}$ C付近から熱膨張曲線の傾きが小さくなり、350 $^{\circ}$ C付近で急激な収縮が生じた。その後、600 $^{\circ}$ Cまでの加熱、室温までの冷却、さらに600 $^{\circ}$ Cまでの再加熱時には、600 $^{\circ}$ Cからの冷却時と一致し、連続的な膨張・収縮挙動を呈した。複合電析膜における600 $^{\circ}$ Cまでの加熱後、室温まで冷却した際の収縮量は約0.2%であり、Fe-42mass%Ni合金電析膜と同等であった。再加熱時の熱膨張曲線は、溶製Fe-42mass%Ni合金の結果とほぼ一致した。

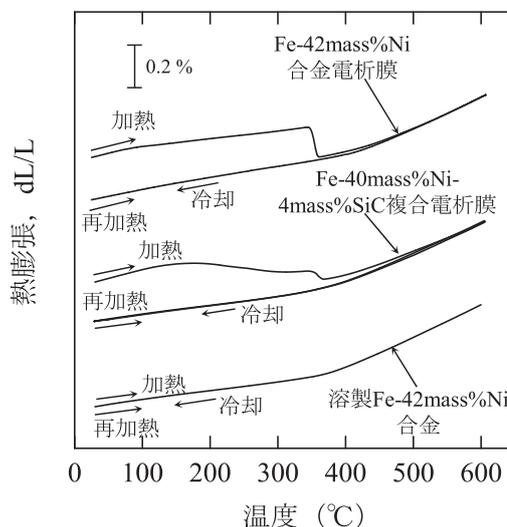


図2 Fe-40mass%Ni-4mass%SiC複合電析膜, Fe-42mass%Ni電析膜, 及び溶製Fe-42mass%Ni合金の熱膨張曲線

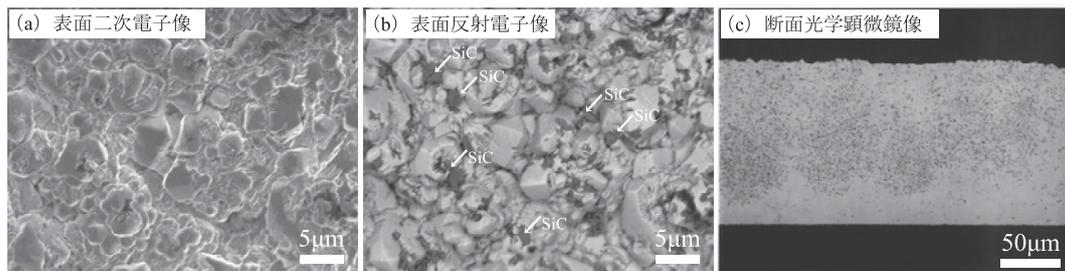


図1 Fe-Ni-SiC複合電析膜の表面形態 (FE-SEM像, (a) 及び (b)), 及び断面組織 (光学顕微鏡像, (c))

図3に複合電析膜の線膨張係数 α (30~50°C)に及ぼす熱処理の影響を示す。めっきしたままの複合電析膜の α 値は、 $8.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ を示した。400°C以上の熱処理により α 値は低下し、溶製Fe-42mass%Ni合金と同等の約 $6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ を示した。複合電析膜の α 値は、SiCを含まないFe-42mass%Ni合金膜と同様に、400°C以上の熱処理により α が低下することが判明した。

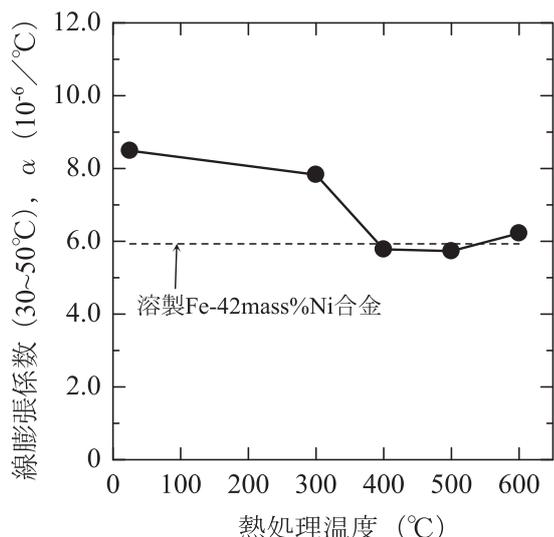


図3 Fe-40mass%Ni-4mass%SiC複合電析膜の線膨張係数 (30~50°C) に及ぼす熱処理温度の影響

3.3 Fe-Ni-SiC複合電析膜の構造及び組織に及ぼす熱処理の影響

Fe-Ni-SiC複合電析膜の熱膨張特性についてさらに検討するために、複合電析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4にFe-Ni-SiC複合電析膜のX線回折図形に及ぼす熱処理の影響を示す。図中には、複合めっきに用いた α -SiCのX線回折図形も付記する。

めっきしたままのFe-Ni-SiC複合電析膜には、fcc相とbcc相から形成されるFe-Ni合金マトリックス相と分散粒子のSiCの回折パターンが検出された。

300°C以上の熱処理により、Fe-Ni合金マトリックス中のbcc相が減少し、fcc相の存在比が増大した。さらに複合電析膜に収縮が生じるとともに、膜の α 値が溶製Ni-42mass%Fe合金と同等値まで低下した400°Cの熱処理後では、マトリックス相はfcc相のほぼ単相合金となり、また再結晶を示唆する回折ピークの半値幅の減少が生じた。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Ni-42mass%Fe合金の値¹⁰⁾と良く一致した。またSiC相に由来する回折パターンについては、熱処理による顕著な変化は観察されなかった。

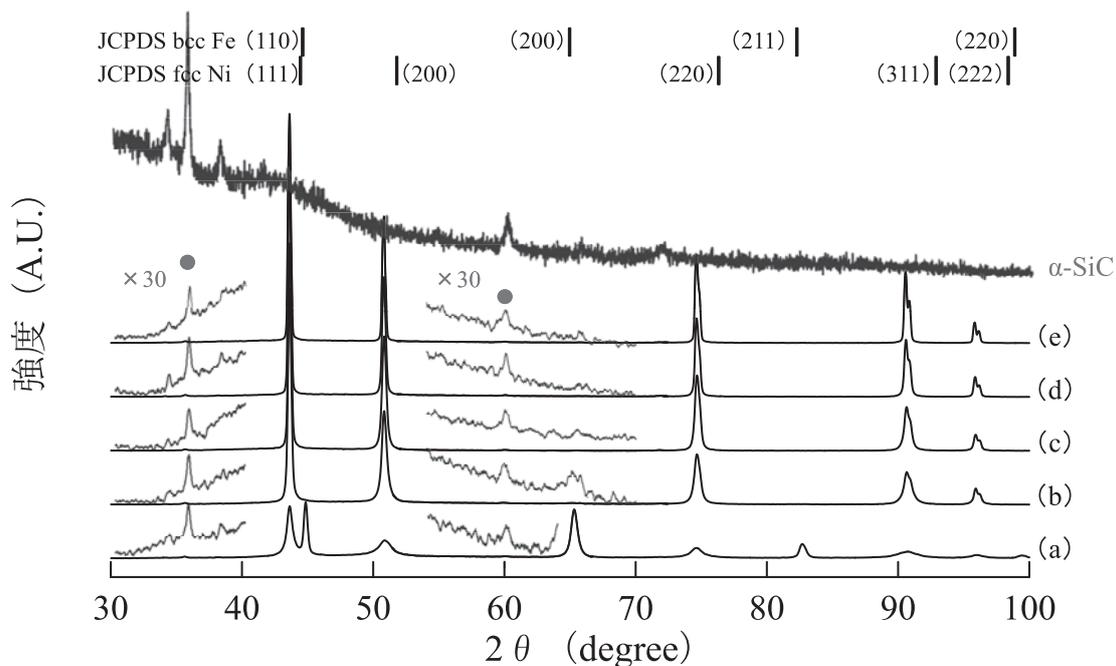


図4 Fe-40mass%Ni-4mass%SiC複合電析膜のXRDパターンに及ぼす熱処理温度 (熱処理時間1h) の影響 (a) 熱処理なし, (b) 300°C, (c) 400°C, (d) 500°C, (e) 600°C

図5に複合電析膜の断面組織（反射電子像）に及ぼす500°C, 1h熱処理の影響を示す。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。

めっきしたままの複合電析膜の断面組織は、膜中に取り込まれたSiC粒子と、数10nmの非常に微細な粒子と数100nmの比較的粗大な粒子からなるマトリックスが観察された。

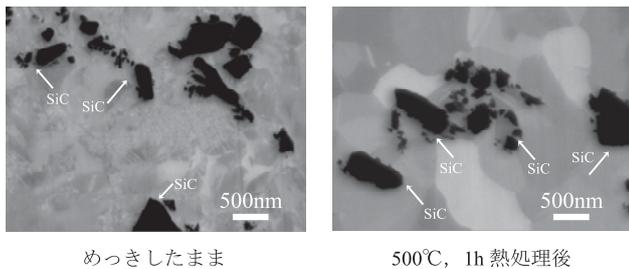


図5 Fe-40mass%Ni-4mass%SiC複合電析膜の組織に及ぼす熱処理の影響

複合電析膜のマトリックス相は500°C, 1hの熱処理により再結晶・粒成長が生じていることが確認され、fcc単相の等軸粒子にSiC粒子が分散した組織を呈した。

我々は、SiC粒子を含まないFe-42mass%Ni合金電析膜については、めっきしたままの数10nmの極微細組織が、350°Cで加熱再結晶が生じ、さらに500°Cの熱処理により粒成長が生じ、また、電析膜の350°Cまでの加熱で生じる収縮は、bcc相と比べ充填密度の高いfcc単相合金への変化、及び、回復・再結晶による格子欠陥の消滅で生じる比重（重量密度）の上昇に起因することを明らかにした⁶⁾。

以上の結果から、Fe-Ni-SiC複合電析膜のマトリックス相は、Fe-42mass%Ni合金電析膜と同様に、300~400°Cの熱処理によりfcc+bcc混相から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、Fe-Ni合金のfcc単相マトリックス中にSiC粒子が分散した組織を呈することが判明した。また複合電析膜は、これら熱処理による相変態による充填密度の増大及び格子欠陥の消滅による組織変化により収縮が生じると考えられる。

溶製Ni-42mass%Fe合金が、低熱膨張特性を発現するためには、fcc相（fcc γ FeNi）を形成することで反強磁性を呈する必要がある¹¹⁾。既報⁶⁾のFe-42mass%Ni合金電析膜は、めっきしたままでは、反強磁性のfcc相と強磁性を示すbcc相が共存しているため、溶製Ni-

42mass%Fe合金の α 値に比べ、高 α 値を示したと考えられる。さらに350°C以上の熱処理により、合金電析膜はfcc相単相に相変態し、その結果、溶製Ni-42mass%Fe合金と同等の α 値まで低下したと推察される。

今回得られた複合電析膜の α 値は、めっきしたままでは $8.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ を示し、さらに400°C以上の熱処理により α が低下し、溶製Fe-42mass%Ni合金と同等の約 $6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ を示したのは、SiCを含まないFe-42mass%Ni合金膜と同様に、強磁性を示すbcc相を含むマトリックス相が、熱処理により反強磁性のfcc相単相に相変態したためであると考えられる。

また、SiC粒子は部分的に凝集した状態で複合電析膜中に取り込まれており、その結果、SiC粒子の分散は粗密混在していた。そのため、今後、SiCの分散状態をより均一化するための界面活性剤の選定、及び、効果的な攪拌条件の設定等、めっき条件の最適化が必要である。

4. まとめ

高精度・高信頼性電鍍製品への応用を目的として、マトリックスに低熱膨張特性を示す電析Fe-Ni合金を、分散粒子にSiCをそれぞれ用いて複合めっきを行い、得られた複合電析膜の熱膨張特性、構造及び組織について評価した結果、以下のことが判明した。

1. Fe-40mass%Ni-4mass%SiC複合電析膜（SiC体積分率約10vol%）がクラックフリー（厚さ約150 μm ）で得られ、マトリックスFe-Ni合金の組成はFe-42mass%Niを呈した。
2. 得られたFe-Ni-SiC複合電析膜は、SiCを含まないFe-42mass%Ni合金電析膜と同様に、300~400°Cの加熱により相変態を伴う再結晶に起因する収縮が生じた。複合電析膜における600°Cまでの加熱後、室温まで冷却した際の収縮量は、Fe-42mass%Ni合金電析膜とほぼ同等であった。
3. 複合電析膜の線膨張係数（30~50°C）は、めっきしたままでは $8.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ を示し、400°C以上の熱処理後は約 $6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ を呈し、溶製Fe-42mass%Ni合金の線膨張係数（ $5.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ）と同等の値を示した。熱処理後はfcc単相の等軸粒子にSiC粒子が分散した組織を呈した。
4. SiC粒子は部分的に凝集した状態で複合電析膜中に取り込まれており、その結果、SiC粒子の分散は粗密混在していた。今後、SiCの分散状態をより均一化

するための界面活性剤の選定，及び，効果的な攪拌条件の設定等，めっき条件の最適化が必要である。

付 記

本研究で使用した電界放射型走査電子顕微鏡，集束イオンビーム試料作製装置及びけい光X線分析装置は，それぞれ平成15及び19年度JKA補助物件であり，付記して謝意を表す。

さらに本研究は，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」における研究成果の一部であることを付記して謝意を表す。

参考文献

- 1) 斎藤英夫，藤森啓安：日本金属学会会報，7，263 (1968).
- 2) 坂本光雄：“よくわかるIC周辺材料と技術”，p.67，日刊工業新聞社（1993）.
- 3) 水谷 泰，永山富男：表面技術，55，237 (2004).
- 4) 伊勢秀夫：“電鍍技術と応用”，p.7，槇書店（1996）.
- 5) D. L. Grimmer, M. Schwartz, K. Nobe: *J. Electrochem. Soc.*, 140, 973 (1993).
- 6) 永山富男，水谷 泰，中村俊博，篠原長政：表面技術，57，733 (2006).
- 7) 永山富男，水谷 泰，加藤洋平，小寺泰光，中村俊博，篠原長政：表面技術，58，675 (2007).
- 8) 山本貴代，永山富男，中村俊博，水谷 泰：表面技術，62，702 (2011).
- 9) 榎本英彦，古川直治，松村宗順：“複合めっき”，p.7日刊工業新聞社（1989）.
- 10) W. B. Pearson: *Handbook of Lattice Spacings and Structure of Metals and Alloys*, p. 638, Pergamon Press, (1958).
- 11) R. J. Weiss: *Proc. Phys. Soc.*, 82, 281 (1963).