

インバー Fe-Ni合金/SiC複合めっき膜の作製

表面処理チーム 永山 富男, 山本 貴代
研究部長 中村 俊博

要 旨

インバーめっき膜の機械的特性の向上を目的として、インバー Fe-Ni合金/SiC複合めっき膜を作製し、得られた複合めっき膜の硬さ特性を評価した。めっき液中にSiC粒子(平均粒径約 $0.5\mu\text{m}$, $0\sim 20\text{g/L}$)を分散させた複合めっき法により、SiC共析量が22.4vol%までのインバー Fe-Ni合金/SiC複合めっき膜が得られた。インバー Fe-Ni合金めっき膜中にSiC粒子が共析することにより、 600°C 熱処理によるめっき膜の硬さの低下が抑制され、SiC粒子を含まない熱処理後のインバー合金めっき膜及び溶製インバー合金の硬さに比べ高硬度を有した。特にSiC共析量が20vol%以上の複合めっき膜の硬さは、 600°C 熱処理前後においてほとんど変化しなかった。以上の結果から、SiCを共析(20vol%以上)したインバー Fe-Ni合金/SiC複合めっき膜に 600°C 熱処理を施すことにより、高硬度かつ低CTEのインバー/SiC複合膜を得ることができ、この複合めっき膜は、高い機械的強度と高い熱寸法安定性が要求されるMEMS部材への応用が期待される。

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(coefficient of thermal expansion, 以下、CTE)が変化し、中でもNi含有率30~50mass%のFe-Ni合金のCTEがFe(CTE= $12\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)、及びNi(CTE= $13\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)単体に比べ小さい特徴を示す¹⁾。特に、Ni含有率36mass%のFe-Ni合金は、インバー合金と称され、そのCTEが約 $1\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ となり、Fe-Ni合金系において最小のCTE値を有する¹⁾。従って、インバーめっき法では、一般的な圧延、機械加工、及びエッチング加工に比べ、高スループットで高寸法精度のインバー合金膜を得ることができる。さらに、インバー合金の電鍍プロセスにより、熱寸法安定性に優れたマイクロ3次元構造の自立膜(例えばMEMS)を作製することも可能となる²⁾。

そこで我々は、インバー電鍍プロセス(KEEPNEX^{®3)})により、大型・高精細OLEDディスプレイ用のインバーメタルマスクを作製した。得られたメタルマスクのCTEは、めっきしたままでは約 $10\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ となり、溶製インバー合金のCTE値に比べ大きな値を示すが、 600°C の熱処理によって約 $3\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ に低CTE化し、一般的なニッケル電鍍製メタルマスクの約1/4の低い値を示すことを報告した²⁾。

しかし、インバー合金めっき膜は、 600°C での熱処理により、粒成長が生じ強度が低下する^{4, 5)}。結果として、 600°C 熱処理を施した低CTEインバー合金めっき膜は、

MEMS用のマイクロ/ナノモールドなどに用いる場合、めっき膜の機械的特性の向上が必要となる。

めっき膜の硬さや耐摩耗性などの機械的特性を向上させるためには、複合めっき法によりめっき金属マトリックス中にSiCや Al_2O_3 粒子を共析させ、金属/硬質微粒子複合体を形成させることが有効である⁶⁾。しかし、これまでの複合めっきに関する検討では、金属マトリックスとしてNiまたはNiを主成分とするNi合金を使用した報告⁶⁾がほとんどであり、低CTEを示すFe-Ni合金を金属マトリックスに用いた検討例は見当たらない。

そこで本研究では、金属マトリックスにインバー Fe-Ni合金めっき膜を、硬質微粒子にSiCをそれぞれ用いた複合めっきを行うことで、インバー Fe-Ni合金/SiC複合めっき膜⁷⁾を作製し、得られた複合めっき膜の硬さ特性を評価したので報告する。

2. 実験方法

2. 1 複合めっき浴及びめっき条件

Fe-Ni合金めっき浴組成⁴⁾は、 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.35mol/L (97.3g/L), $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.95mol/L (250g/L), $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.17mol/L (40g/L), H_3BO_3 0.49mol/L (30g/L), 及び $\text{C}_7\text{H}_4\text{NNaO}_3\text{S}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (サッカリンナトリウム2水和物) 0.008mol/L (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 $\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$ (マロン酸)を0.05mol/L (5.2g/L)添

加した。

合金めっき浴は、純水に各試薬を溶解し活性炭処理を行い調製した。合金めっき浴のpHは、5% H_2SO_4 水溶液及び $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を用いてpH2.5に調整した。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。

複合めっき膜の分散粒子には α -SiC（平均粒径約0.5 μm ，0～20g/L）を用いた。

定電流電源（ウェハ用精密めっき電源YPP15100，(株)山本鍍金試験器製）を用いて4 A/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)山本鍍金試験器製）及び電解Ni板（住友金属鉱山(株)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（ニッカノタック，日本化学産業(株)製）に浸漬後，めっきに用いた。合金めっき浴は50℃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，得られた複合めっき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 複合めっき膜の組成

Ni-Fe合金/SiC複合めっき膜の合金組成は，けい光X線分析装置（ZSX primus II，(株)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 複合めっき膜の硬さ及び熱膨脹測定

複合めっき膜の硬さは，厚さ約100 μm のめっき膜の断面の中心部分を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。

複合めっき膜の熱膨脹測定には，熱膨脹計（TD-5000S，ネッチジャパン(株)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めっき膜を用いた。測定条件は，昇温速度5℃/min， N_2 雰囲気（200mL/min）とし，30～100℃におけるCTEを求めた。

3. 結果及び考察

3. 1 Fe-Ni合金/SiC複合めっき膜の組成

得られた複合めっき膜のマトリックス相としてのFe-Ni合金の合金組成はFe-35～37mass%Niとなり，インバーFe-Ni合金のNi含有率36mass%と同等の組成を示した。そこで，マトリックス相のインバーFe-Ni合金の

密度を8.1g/cm³（溶製Fe-36mass%Niの値を使用），SiCの密度を3.2g/cm³とし算出した複合めっき膜中のSiCの体積分率に及ぼすめっき浴中のSiC粒子濃度の影響を図1に示す。

めっき浴中のSiC粒子濃度の増大に伴い，複合めっき膜中のSiCの共析量は直線的に増大し，本めっき条件では22.4vol%までのSiC粒子をインバーFe-Niめっき膜中に共析することができた。

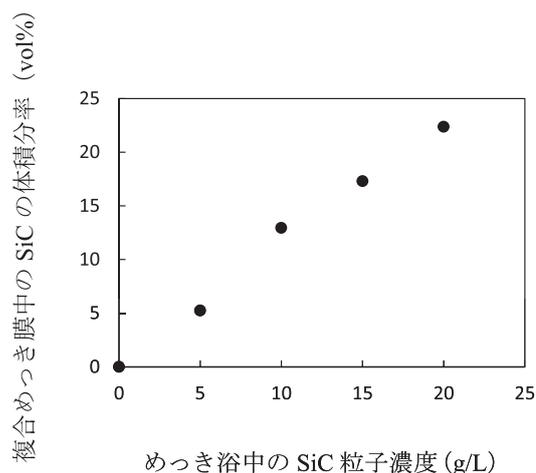


図1 めっき浴中のSiC粒子濃度と複合めっき膜中のSiCの体積分率との関係。

3. 2 Fe-Ni合金/SiC複合めっき膜の硬さ及び線膨脹係数に及ぼす600℃熱処理の影響

図2に，種々SiC共析量のインバーFe-Ni合金/SiC複合めっき膜の硬さに及ぼす600℃熱処理の影響を示す。既報^{4, 5)}の通り，SiCを共析していないインバーFe-Ni合金めっき膜の硬さは，600℃熱処理により230HVから140HVまで低下し，溶製インバー合金の硬さ（約120HV）とほぼ同値を示した。

一方，インバーFe-Ni合金/SiC複合めっき膜においては，熱処理の有無に関わらず，SiC粒子の共析量の増大に伴い硬さが増大し，さらに，熱処理後のめっき膜については，SiC粒子の共析に伴う硬さの増加率が熱処理なしの場合に比べ増大した。結果として，インバーFe-Ni合金めっき膜中にSiC粒子が共析することにより，600℃熱処理による硬さの低下が抑制され，SiC粒子を含まない熱処理後のインバー合金めっき膜，及び溶製インバー合金の硬さに比べ高硬度を有した。特にSiC共析量が20vol%以上の複合めっき膜の硬さは，600℃熱処理前後においてほぼ変化しなかったことか

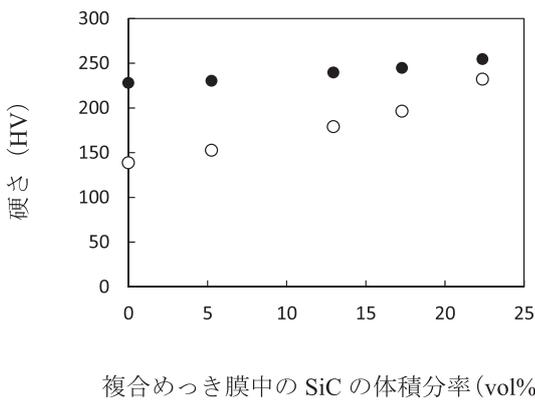


図2 種々SiC共析量のインバーFe-Ni合金/SiC複合めっき膜の硬さに及ぼす600°C熱処理の影響。
●めっきしたまま, ○600°C熱処理後

ら、膜のCTE化のための熱処理後においても高硬度特性が維持されることが判明した。

熱処理後のインバーFe-Ni合金/SiC複合めっき膜が高硬度特性を示す要因として、めっき膜中へのSiC共析による分散強化⁸⁾が考えられる。さらに、金属マトリックス中に第2相粒子としてSiCが分散することで、熱処理時の結晶粒の成長が抑制され⁹⁾、結果として組織の微細化によって高硬度特性が生じていることも推察される。そのため、今後、インバーFe-Ni合金/SiC複合めっき膜のSiC共析による強化機構について、金属組織学的な検討を詳細に行う予定である。

表1に、600°C熱処理前後におけるインバーFe-Ni合金めっき膜及びインバーFe-Ni合金/SiC複合めっき膜(SiC共析率22.4vol%)のCTE(30~100°C)を示す。インバーFe-Ni合金めっき膜及びインバーFe-Ni合金/SiC複合めっき膜のCTEは、SiCの共析の有無に関わら

表1 600°C熱処理前後におけるインバーFe-Ni合金めっき膜及びインバーFe-Ni合金/SiC複合めっき膜(SiC共析率22.4vol%)のCTE(30~100°C).

めっき膜熱処理	CTE ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, 30~100°C)	
	めっきしたまま	600°C熱処理
インバーFe-Ni合金めっき膜	10.7	1.1
インバーFe-Ni合金/SiC複合めっき膜(SiC 22.4vol%)	10.2	1.4
溶製インバー合金	1.2	

ず、めっきしたままでは $10\sim 11 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ となり、溶製インバー合金CTEに比べ大きな値を呈するが、600°C熱処理後のCTEは $1\sim 2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ となり、溶製合金と同等の低CTE特性を示した。

4. まとめ

インバーめっき膜の機械的特性の向上を目的として、インバーFe-Ni合金/SiC複合めっき膜を作製し、得られた複合めっき膜の硬さ特性を評価した。めっき液中にSiC粒子(平均粒径約 $0.5\mu\text{m}$, $0\sim 20\text{g/L}$)を分散させた複合めっき法により、SiC共析量が22.4vol%までのインバーFe-Ni合金/SiC複合めっき膜が得られた。インバーFe-Ni合金めっき膜中にSiC粒子が共析することにより、600°C熱処理によるめっき膜の硬さの低下が抑制され、SiC粒子を含まない熱処理後のインバー合金めっき膜及び溶製インバー合金の硬さに比べ高硬度を有した。特にSiC共析量が20vol%以上の複合めっき膜の硬さは、600°C熱処理前後においてほとんど変化しなかった。以上の結果から、SiCを共析(20vol%以上)したインバーFe-Ni合金/SiC複合めっき膜に600°C熱処理を施すことにより、高硬度かつ低CTEのインバー/SiC複合膜を得ることができ、この複合めっき膜は、高い機械的強度と高い熱寸法安定性が要求されるMEMS部材への応用が期待される。

付 記

本研究で使用したけい光X線分析装置は、平成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」における研究成果であることを付記して謝意を表す。

参考文献

- 1) Ch. E. Guillaume: C. R. Acad. Sci., **125**, 235 (1897).
- 2) T. Nagayama, T. Yamamoto, T. Nakamura, Y. Mizutani: ECS Trans., **50**, 117 (2013).
- 3) 商標登録第5851946号
- 4) 山本貴代, 永山富男, 中村俊博, 水谷 泰: 表面技術, **62**, 702 (2011).
- 5) T. Nagayama, T. Yamamoto, T. Nakamura, Electrochimica Acta: **205**, 178 (2016).

- 6) I Garcia, J Fransaer, JP Celis: Surf. Coat. Technol., **148**, 171 (2001).
- 7) 特許第5478292号.
- 8) E. Orowan: Symposium on Internal Stress in Metal and Alloys, Institute of Metals, London, p.451 (1948).
- 9) C. Zener quoted by S. Smith: Trans. Metall. Soc. AIME, **175**, 15 (1948).