

## 次世代MEMSデバイスのためのFe-Ni合金めっきプロセス (KEEPNEX<sup>®</sup>) の高度化に関する研究

表面処理チーム 山本 貴代  
 永山 富男  
 研究部長 中村 俊博

### 要 旨

次世代MEMSデバイス開発に適した高い寸法精度と高い熱寸法安定性を有する金属微細構造体を作製するためには、低熱膨張Fe-Ni合金めっきプロセスを活用し、さらにそのプロセスの高度化が必要である。特に、めっきプロセスの連続稼働時に生成されるめっき液中の $Fe^{3+}$ は、低熱膨張Fe-Ni合金めっき構造体の脆化を引き起こす可能性があるため、めっき構造体の形成に及ぼす $Fe^{3+}$ 濃度の影響及び $Fe^{3+}$ のモニタリング法と $Fe^{3+}$ の低減化技術についての検討を行った。その結果、めっき液中に $Fe^{3+}$ /全Feイオン比0.06以上の $Fe^{3+}$ を含む場合には、低 $Fe^{3+}$ 濃度では観察されなかったマイクロクラック等の欠陥が発生した構造体が得られた。 $Fe^{3+}$ のモニタリング法を検討するため、フローインジェクションアンペロメトリーを用い、めっき液中の $Fe^{3+}$ 分析条件を最適化することにより、 $Fe^{3+}$ /全Feイオン比0.08までの定量が可能となった。また、 $Fe^{3+}$ の低減化技術として、鉄粉還元処理を行うことにより、 $Fe^{3+}$ /全Feイオン濃度比が約0.005未満にまで低減化できることが判明した。 $Fe^{3+}$ 濃度のモニタリング方法並びに低減化方法を本めっきプロセスに適用することにより、めっき液中に $Fe^{3+}$ が生成した場合においても、建浴当初と同等の構造体を作製することが可能な低 $Fe^{3+}$ 濃度に調整することが可能となった。

### 1. はじめに

めっき及び電鍍法による金属成膜は、ボトムアッププロセスであるため、エッチング法等のトップダウンプロセスに比べ加工寸法精度が高く、またマイクロメートルオーダーの薄膜の作製が容易である。さらに、同じくボトムアッププロセスであるドライ成膜プロセスと比べ、成膜速度が高く、かつ大面積化が容易であることから、高スループット、かつ低コストを実現できることが特徴である。このため、めっき及び電鍍法はこれらの特徴を活かした高寸法精度の微細金属構造体を作製する方法として期待されている<sup>1)</sup>。例えば、銅めっきによる超LSI用微細配線形成<sup>2)</sup>やニッケルめっきによるMEMS用ナノインプリント金型<sup>3)</sup>などが既に実用化されている。しかし、3次元形状のより精密な制御が要求される、光学ガラス機器部品用金型や、高密度実装基板用検査プローブ等の次世代MEMS用金属部材には、温度変化に対する寸法安定性の向上が不可欠となっている<sup>4)</sup>。

そこで我々は、従来の単一金属めっきによる構造体に比べ、低い線熱膨張係数を有するめっき皮膜が得られる低熱膨張鉄-ニッケル (以下、Fe-Ni) 合金電鍍プ

ロセス (KEEPNEX<sup>®</sup>)<sup>5)</sup>により、機械加工法やエッチング法では作製不可能な100  $\mu$ mから1  $\mu$ mの微細形状の低熱膨張Fe-Ni合金構造体の作製に関する検討をこれまでに行った。その結果、これまでにないクラックフリーのFe-Ni合金3次元構造体がめっき法で得られ、さらにその構造体に熱処理を施すことにより、線膨張係数は従来の銅やニッケル単体のめっき皮膜に比べ、1/4の低熱膨張特性を示すことを報告した<sup>6)</sup>。従って、この新規な低熱膨張Fe-Ni合金電鍍プロセスは、次世代MEMS部材の作製に適用できることが期待される。しかし、その場合に、Fe-Ni合金めっき浴の連続使用を可能にするためのプロセスの高度化が重要となる。

一般に鉄系めっきにおいて、連続稼働時にめっき液中で生成される $Fe^{3+}$ は、めっき皮膜の脆化を引き起こすことが知られている<sup>7, 8)</sup>。そのため、生成された $Fe^{3+}$ が低熱膨張Fe-Ni合金電鍍プロセスに及ぼす影響について考慮する必要がある。しかしながら、今までFe-Ni合金電鍍において、 $Fe^{3+}$ の生成の影響及びその管理方法に関する報告等は見当たらない。

さらに、電鍍プロセスによる金属微細3次元形状作製の際、一般に高い寸法精度が要求される電鍍母型と

して、フォトレジストが用いられている<sup>9)</sup>。しかし、高分子材料であるレジスト母型の線膨張係数は大きいため、めっき時の母型寸法変化が低減できる室温付近でのめっきプロセスが有効である<sup>10)</sup>。

そこで、今回は室温付近のめっき条件で構造体作製を行い、得られる構造体に与える $Fe^{3+}$ の影響、モニタリング及び低減化技術について検討を行ったので報告する。

## 2. 実験方法

### 2. 1 レジスト基板の形成

Fe-Ni合金電鍍の母型として、ハルセルステンレス板(SUS304, 山本鍍金試験器製)上にフォトレジストパターンを形成したものを用いた。フォトレジストには感光性フィルムHM-4075(日立化成工業(株)製, 厚さ15 $\mu$ m)を使用し、感光性フィルムはドライフィルムラミネーターML-300D(エム・シー・ケー製)にてステンレス板上に2層(厚さ30 $\mu$ m)を圧着した。さらに、図1に示すパターン(パターン面積60 $\times$ 60mm)のフォトマスク(エマルジョンマスク, 中沼アートスクリーン製)を用いて、マスクアライナーMA-20型(ミカサ製)で露光した。露光条件は使用した感光性フィルムの標準露光条件を採用した。

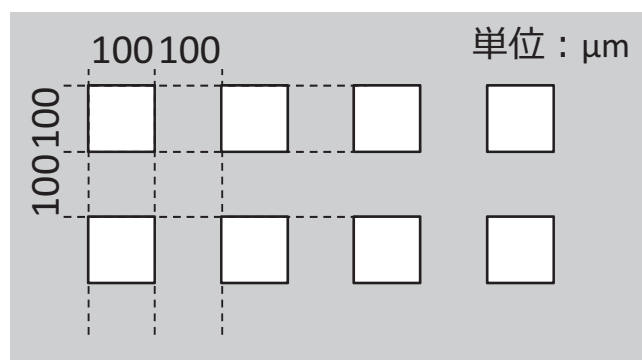


図1 フォトマスクのテストパターン

露光後、現像装置AD-1200型(滝沢産業製)を用いて現像した。現像液には35 $^{\circ}$ Cの1%炭酸ナトリウム水溶液(和光純薬工業製特級)を使用した。

### 2. 2 Fe-Ni合金めっき浴組成及び電析条件

電解浴組成<sup>11)</sup>は、硫酸ニッケル六水和物0.95mol/L(250g/L)、塩化ニッケル六水和物0.17mol/L(40g/L)、ホウ酸0.49mol/L(30g/L)(いずれもJX金属商事製)、硫酸第一鉄七水和物0.35mol/L(97g/L)、マロン酸(和

光純薬工業製特級)0.05mol/L及びサッカリンナトリウム二水和物(和光純薬工業製特級)0.008mol/L(2g/L)とした。 $Fe^{3+}$ 濃度は塩化第二鉄(和光純薬工業製特級)を用いて、 $Fe^{3+}$ /全Feイオン比(すなわち $Fe^{3+}/Fe^{2+} + Fe^{3+}$ )0~0.1に調整した。電解浴のpHは硫酸(和光純薬工業製特級)を用いてpH2.0に調整した。浴温度はウォーターバスを用い、浴全体を30 $^{\circ}$ Cに保持した。

素地には2.1項で作製したレジスト基板(陰極面積1 $cm^2$ )を、陽極にはハルセル鉄板(山本鍍金試験器製, 陰極面積2.5 $cm^2$ )を用いた。電源には直流安定化電源(山本鍍金試験器製)を用い、スターラー攪拌200rpmを行いながら、電流密度4A/ $dm^2$ で定電流電解を行った。

電解後、得られた合金電析膜を十分に水洗し、ドライヤーで冷風乾燥し、供試料とした。

### 2. 3 Fe-Ni合金電析膜の評価

電析膜の表面形態は、電界放射型走査電子顕微鏡JSM-6700F(日本電子製, 以下, FE-SEM)により観察した。

電析膜の合金組成は、電子線マイクロアナライザJXA-8230(日本電子製, 以下, EPMA)により決定した。

### 2. 4 $Fe^{3+}$ 濃度の定量

$Fe^{3+}$ 濃度の定量は、酸化還元電位法及びフローインジェクションアンペロメトリーを用いて行った。

酸化還元電位の測定には、ORP電極(堀場製作所製)を用いた。

フローインジェクションアンペロメトリーには、図2に示したクロスフローセル(BAS製)を用い、3電極方式で測定し、作用電極として銅板上に金めっきを施したものを、参照電極はAg/AgCl電極を、対極には

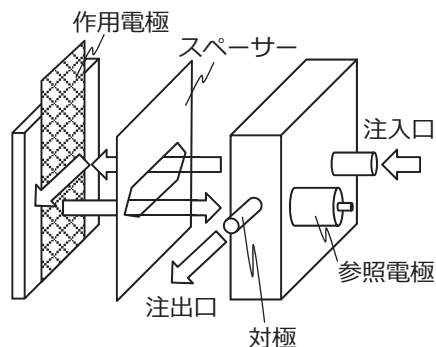


図2 フローセルの概略図

流出口に取り付けたステンレス管をそれぞれ用いた。スパーサーは、厚み100 $\mu\text{m}$ のポリエチレンナフタレート材を用いた。

### 3. 結果及び考察

#### 3. 1 フォトリソグラフィーによるレジスト基板の作製

ステンレス板 (SUS304) 上に形成したにテストパターンレジストの形状 (FE-SEM像) を図3に示す。ドットサイズ100 $\mu\text{m}$ 角, パターンピッチ200 $\mu\text{m}$ , 高さ30 $\mu\text{m}$ のドットパターンのレジストを形成することができた。

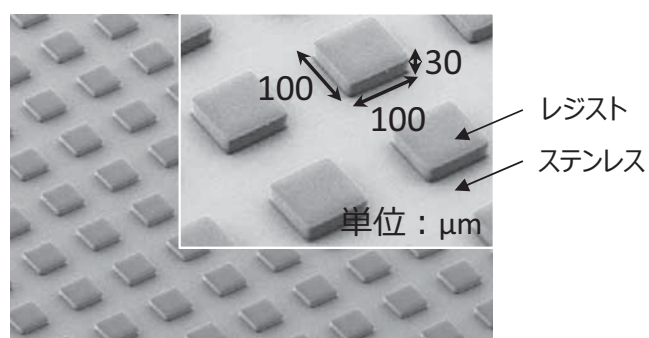


図3 ステンレス上の形成したレジストパターン

#### 3. 2 Fe-Ni合金微細構造体パターン形成に及ぼす $\text{Fe}^{3+}$ イオン濃度の影響

めっき液中の $\text{Fe}^{3+}$ /全Feイオン (すなわち $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ ) 比を0~0.1と変化させ, Fe-Ni合金構造体を作製した。図4に,  $\text{Fe}^{3+}$ /全Feイオン比を0及び0.06の条件により得られたFe-Ni合金構造体テストパターン (膜厚約30 $\mu\text{m}$ , 線幅約100 $\mu\text{m}$ , ピッチ約200 $\mu\text{m}$ ) を示す。また, 図4には $\times$ 印の箇所のFe含有率も併せて示す。図5には構造体の表面及び開口部の内部壁面の形態を示す。図4a)及び図5a, b)より,  $\text{Fe}^{3+}$ を添加しない場合には, レジスト形状を正確に転写した構造体を得られており, クラックやボイド等の欠陥は認められなかった。図4a)に示す得られた構造体上のFe含有率の5点の平均値は, 低熱膨張特性を示す組成領域である $58.7 \pm 1.0 \text{mass}\%$ であった。一方,  $\text{Fe}^{3+}$ /全Feイオン比が0.06の場合には, 図4b)に示すようにFe含有率は約 $59.6 \pm 1.6 \text{mass}\%$ を示し,  $\text{Fe}^{3+}$ 無添加と同様にメッシュ構造体を形成することは可能であったが, 図5c, d)に示すように, めっき皮膜に多数のボイドが観察され, さらにマイクロクラックが存在することから, 非常に

脆い構造体を得られることが判明した。

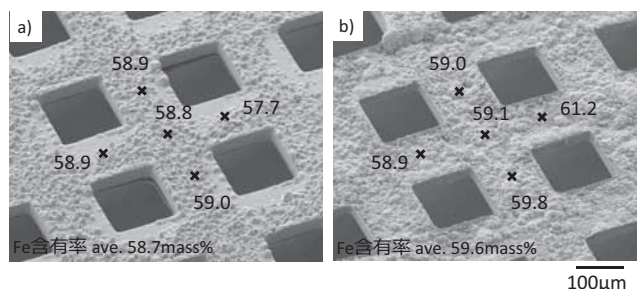


図4 Fe-Ni合金メッシュ構造体の形態 (FE-SEM像) 及びFe含有率に及ぼす $\text{Fe}^{3+}$ の影響

$\text{Fe}^{3+}$ /全Feイオン比: a) 0, b) 0.06  
 図中の $\times$ 印はEPMAによる組成測定箇所を示す。

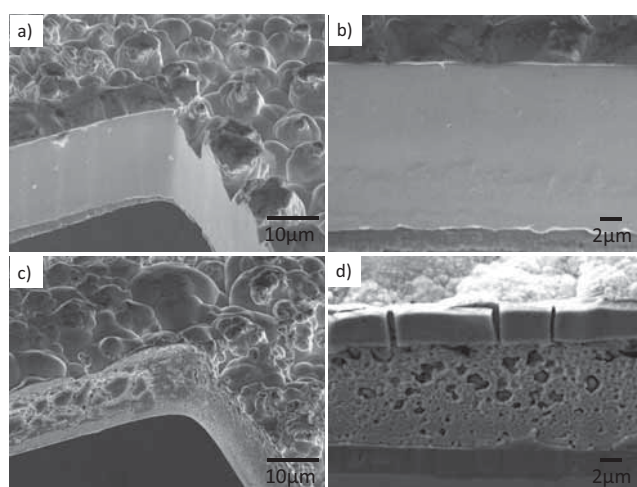


図5 Fe-Ni合金構造体の表面及び開口部の内部壁面の形態

$\text{Fe}^{3+}$ /全Feイオン比: a), b) 0, c), d) 0.06  
 b)及びd)はそれぞれa)及びc)の拡大図

種々 $\text{Fe}^{3+}$ 濃度を変化させた結果,  $\text{Fe}^{3+}$ /全Feイオン比が0.04まではクラックが認められなかったが, 0.06以上存在すると図5c, d)に示すようなクラックが認められた。したがって, 本プロセスにおいて, めっき液中の $\text{Fe}^{3+}$ の許容濃度は $\text{Fe}^{3+}$ /全Feイオン比0.06未満であることが判明した。

次に,  $\text{Fe}^{3+}$ 濃度増加による構造体中のマイクロクラックの発生原因について詳細に調べるために,  $\text{Fe}^{3+}$ /全Feイオン比0及び0.06の条件により得られた構造体表面について, EPMAによる酸素濃度分布の分析結果を図6に示す。 $\text{Fe}^{3+}$ /全Feイオン比0の条件で得られたFe-Ni合金構造体表面からは, 顕著な酸素の $\text{K}\alpha$ 線が検出されず, 構造体中の酸素濃度が低いことが推察される。一方,  $\text{Fe}^{3+}$ /全Feイオン比0.06の条件で得られた構造体表面からはより多くの酸素の $\text{K}\alpha$ 線が検出され,



特にめっき粒子の粒界における酸素濃度が高いことが判明した。今回のめっき条件において電流効率は約50%であることから、めっき液中の素材と溶液の界面では水素ガスが発生している。めっき液のバルク溶液のpHは2.0であるが、一般に、水素ガスが発生した場合には溶液/素材界面のpHは6～7程度にまで上昇することが知られている<sup>12)</sup>。また、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の溶解度積 $K_{\text{sp}}^{13)}$ は $7.1 \times 10^{-40}$ であり、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ や $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の $K_{\text{sp}}^{13)}$ 、それぞれ $8 \times 10^{-16}$ 及び $6.5 \times 10^{-18}$ より小さい。すなわち、溶液/素材界面のpHの上昇に伴い、めっき表面近傍では $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の沈澱物やコロイドが生じやすいことが推察される。

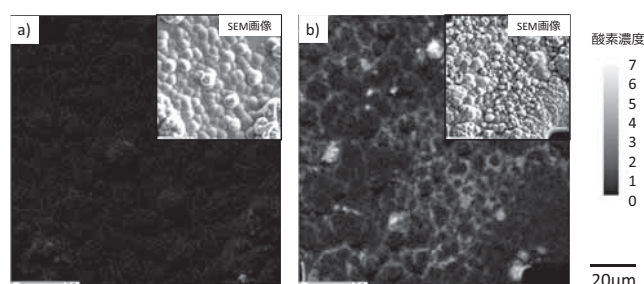


図6 Fe-Niメッシュ構造体の酸素マッピング像  
Fe<sup>3+</sup>/全Feイオン比：a)0, b)0.06

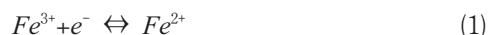
さらに、めっき皮膜の粒界に炭素、窒素、酸素及び水素等の軽元素及びその化合物の共析によりめっき皮膜の応力は増大し、さらにめっき皮膜の延性が低下(脆化)することが知られている<sup>14)</sup>。従って、Fe<sup>3+</sup>/全Feイオン比の増加によって構造体内にマイクロクラック等が多数観察された要因は、めっき時の溶液/素材界面近傍のpHの上昇によって、生成した $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を主成分とする沈澱物やコロイドがめっき皮膜(特に粒界)に共析したためであると考えられる。

以上より、めっき液中のFe<sup>3+</sup>/全Feイオン比が0.06より少ない場合には、レジスト形状を正確に転写したクラックフリーの構造体を得られていたが、Fe<sup>3+</sup>/全Feイオン比が0.06以上の場合、構造体中にマイクロクラック等の欠陥が発生した。さらに、マイクロクラック等が生じた構造体は金属状態のFe及びNi以外に酸化物あるいは水酸化物からも構成されることが推察されることから、MEMSデバイスへの適用が困難であると考えられる。

### 3.3 Fe-Ni合金めっき液中のFe<sup>3+</sup>濃度のモニタリング技術の検討

Fe-Ni合金めっき液に一定濃度以上のFe<sup>3+</sup>が生成すると得られるFe-Ni合金構造体の脆化が引き起こされることが判明した。そこで、Fe-Ni合金めっき液中のFe<sup>3+</sup>濃度のモニタリングを行うために、Fe<sup>3+</sup>濃度の定量方法について検討を行った。モニタリング技術に求められる条件は、操作が簡便であり、装置が自動化・小型化でき、かつ低コストであることが必要である。今回、これらの条件を満足できる手法として、電気化学的な分析方法について検討した。

まず、Fe<sup>3+</sup>濃度の定量法として、酸化還元電位法<sup>7)</sup>を選定した。本法は、Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>レドックスの反応式



において、ネルンストの式により、

$$E = E^\circ + RT/nF \cdot \ln \left( \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right) \quad (2)$$

ここで、 $E$ ：酸化還元電位、 $E^\circ$ ：標準酸化還元電位、 $R$ ：気体定数、 $T$ ：絶対温度、 $n$ ：電子数、 $F$ ：ファラデー定数、 $[\text{Fe}]$ ：Feイオンの活量

の関係式が表されることを用いて、酸化還元電位 $E$ からFe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>活量比を求めることができる。また、本法の測定操作は、めっき液中にORP電極を挿入するのみであるため、非常に簡便な方法である。

図7にFe<sup>3+</sup>/全Feイオン比を0～0.1と変化させためっき液について、ORP電極により酸化還元電位を測定した結果を示す。ORP電位 $E$ は、式(2)に示すとおり、濃度項の自然対数 $\log_{10}([\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}])$ に対し、直線的に増加した。しかしながら、Fe濃度項は対数のため、披検サンプルのFe<sup>3+</sup>濃度が高い場合には、電位測定値の

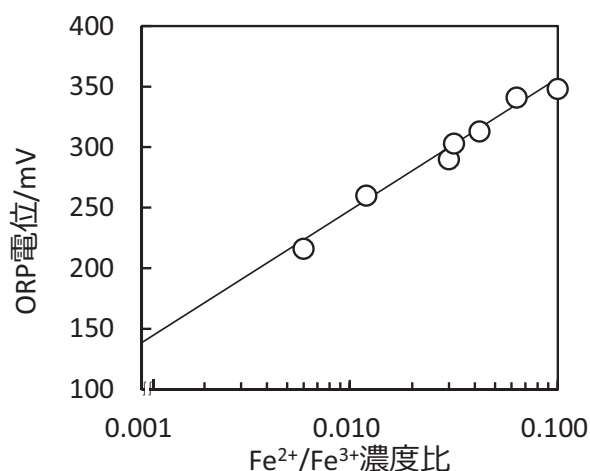


図7 酸化還元電位法によるFe<sup>3+</sup>の検量線

誤差の影響が大きくなり定量精度が低下する。特に、構造体内にクラックが認められた $\text{Fe}^{3+}$ /全 $\text{Fe}$ イオン比0.06付近を測定するには、定量性が不十分であると考えられる。

そこで、 $\text{Fe}$ - $\text{Ni}$ めっき構造体の性状に差異が生じた $\text{Fe}^{3+}$ /全 $\text{Fe}$ イオン比0.06付近の定量精度を向上させるため、クロノアンペロメトリー（定電位電解法）について検討した。さらに、定量分析の自動化も想定し、被検サンプルであるめっき液を測定セル中に注入するフロー系の分析方法（フローインジェクション分析法）を検討した。この方法では、めっき液中に種々の化学種が存在する場合においても、適切な作用電極電位を設定することにより、式(2)に示す $\text{Fe}^{3+}$ の還元反応のみを抽出し、その還元電流を測定することにより、測定対象である $\text{Fe}^{3+}$ 濃度を定量することができる。フローインジェクション分析を行うためには、作用電極の調製、溶離液の検討、作用電極への印加電位の検討等を行う必要がある。定量に用いる検量線を作成するため、それら条件の最適化を行った。

本法の作用電極には不活性電極が必要であり、一般に電気化学分析では、白金、金または炭素電極が用いられている<sup>15)</sup>。また、作用電極には、めっき液中の有機物等に由来する電極表面の汚染を排除するため、使用履歴のない電極を用いることが好ましい。そこで今回は、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ レドックスの測定に有効であると期待され、水素過電圧が比較的高く、高S/N比である金を作用電極の素材として選択した。めっき法を用いて銅板上に金めっき膜を一括形成した後、所定電極サイズに切断して測定に供し、測定毎に未使用の電極に交換した。

溶離液には、溶液自身が印加電位で酸化還元反応を起こさないこと、 $\text{Fe}^{3+}$ が可溶であること、 $\text{Fe}^{3+}$ の還元電位を一定にするため $\text{Fe}^{3+}$ と錯形成しないこと、及び緩衝能があること等が求められる。種々検討を行った結果、pH2.0の硫酸水溶液（酸解離定数 $\text{pK}_{\text{a}2} = 1.99$ <sup>16)</sup>）を用いた。本溶離液は、被検試料であるめっき液のpH緩衝液として作用する。

$\text{Fe}^{3+}$ 濃度測定時の印加電位の値を最適化するため、種々の電位条件により金電極上での $\text{Fe}^{3+}$ から $\text{Fe}^{2+}$ への還元電流を測定した。図8に、 $\text{Fe}^{3+}$ /全 $\text{Fe}$ イオン比0.04のめっき液を用い、流速200ml/h、注入量1 $\mu\text{m}$ の条件下で印加電位を変化させ、得られた還元ピーク電流値（ヒドロダイナミックボルタモグラム）を示す。印

加電位100mV(vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ )において、還元電流の最大のピーク電流値を示したことから、フローインジェクション分析に用いる印加電位を100mVとした。

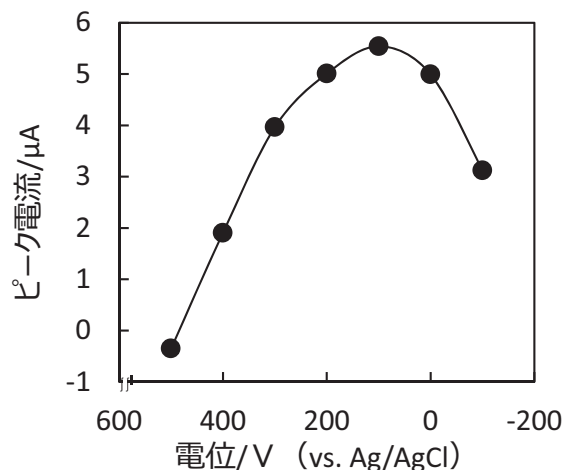


図8 ヒドロダイナミックボルタモグラム  
注入量 1 $\mu\text{m}$ 、流速 200mL/hの条件下で測定を行った。

これら条件下において、 $\text{Fe}^{3+}$ /全 $\text{Fe}$ イオン比を0～0.08と変化させることにより得られた検量線を図9に示す。本検量線作成時の作用電極面積は、S/N比を向上させるためヒドロダイナミックボルタモグラム測定時の1/3とした。相関係数 $R=0.9673$ の検量線が得られ、 $\text{Fe}^{3+}$ /全 $\text{Fe}$ イオン比を0.08まで測定することが可能であった。

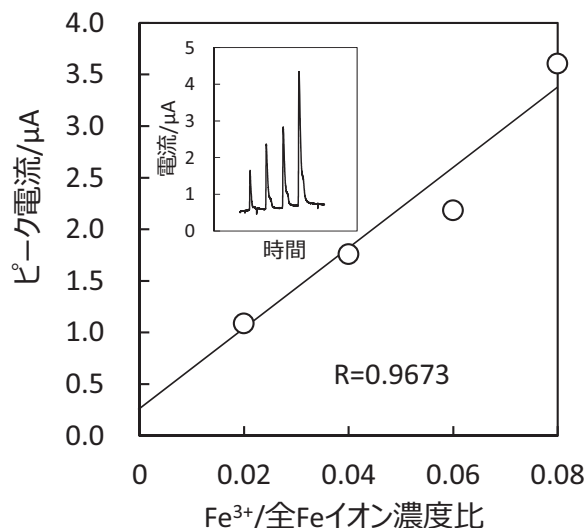


図9 フローインジェクションアンペロメトリーによる $\text{Fe}^{3+}$ イオンの検量線  
注入量 1 $\mu\text{m}$ 、流速 200mL/hの条件下で測定を行った。  
図内には $\text{Fe}^{3+}$ の還元検出応答を示す。

以上より、フローインジェクションアンペロメトリーを用いて $\text{Fe}^{3+}$ /全Feイオン比0.08までの測定が可能となった。本法は酸化還元電位法とは異なり、サンプル液の希釈工程を導入することにより、さらに高い $\text{Fe}^{3+}$ /全Feイオン比においても測定が可能となる。また、酸化還元電位法に比べ精度が高く、より精密な形状及び組成の制御が必要なMEMS構造体作製の際のめっき液分析法として適していると考えられる。また、使用する被検液も少なく、結果として分析に際しての廃液が少量となることもメリットとなる。

今後は、より適切な電極面積、形状、流速及び試料注入量等を検討し、さらに感度及び精度の高い分析条件の設定を行う予定である。

### 3. 4 $\text{Fe}^{3+}$ 濃度の低減化技術の検討

3. 1 項の結果から、 $\text{Fe}^{3+}$ /全Feイオン比を0.06未満に管理することが所望のクラックフリーの構造体を得る上で必須であることが判明した。そこで、 $\text{Fe}^{3+}$ の低減化及び抑制制御のために、金属の溶解反応で生じる電子  $\text{Metal} \rightarrow \text{Metal}^{n+} + n\text{e}^{-}$  による $\text{Fe}^{3+}$ の還元反応  $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  に着目した。今回は、他の金属不純物の混入の恐れがなく、また低コストである鉄粉還元法<sup>17)</sup>を選定した。建浴後1か月の室温放置によって、めっき液中の $\text{Fe}^{3+}$ /全Feイオン比は0.15まで増大した。そのめっき液中に4 g/Lの鉄粉を添加することにより、 $\text{Fe}^{3+}$ の還元処理を行った。図10に鉄粉還元処理時間とめっき液中の $\text{Fe}^{3+}$ 濃度との関係を示す。 $\text{Fe}^{3+}$ 濃度は鉄粉還元

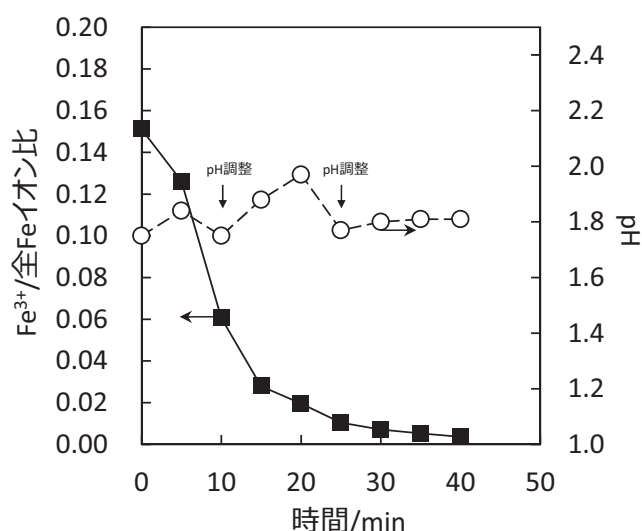


図10  $\text{Fe}^{3+}$ /全Feイオン比に及ぼす鉄粉還元処理の影響

■ :  $\text{Fe}^{3+}$ /全Feイオン比, ○ : pH

処理時間とともに減少し、鉄粉添加直後から15分後までは、 $0.5\text{mmol}/\text{min}\cdot\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ の $\text{Fe}^{3+}$ 還元処理速度で、 $\text{Fe}^{3+}$ /全Feイオン比約0.02にまで減少し、40分後には $0.04\text{mmol}/\text{min}\cdot\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ の還元処理速度で、 $\text{Fe}^{3+}$ /全Feイオン比が約0.005未満まで低下することが判明した。

鉄粉添加量の増加に伴い還元処理速度は上がるが、処理後にめっき液中に残存する鉄粉を除去するための濾過工程に時間を要するため、今回のようなラボスケール(全量250mL)においては4 g/Lの鉄粉添加量が適量であると考えられる。

以上より、鉄粉還元処理を行うことで、 $\text{Fe}^{3+}$ イオン濃度が低減化できることが判明した。

### 3.5 鉄粉還元処理後のめっき液からのFe-Ni合金めっき製構造体の作製

$\text{Fe}^{3+}$ /全Feイオン比0.1のめっき液を調製し、その後、鉄粉還元処理により $\text{Fe}^{3+}$ イオン濃度を低減化しためっき液を用いて構造体を作製した。図11に示すように、鉄粉還元処理を行っためっき液から得られた構造体は、 $\text{Fe}^{3+}$ 無添加のめっき液から得られた構造体と同様にクラックのない構造体を得ることができ、Fe含有率は $58.5 \pm 1.8\text{mass}\%$ を示した。

以上より、 $\text{Fe}^{3+}$ 濃度のモニタリング方法並びに低減化方法を検討し、Fe-Ni合金めっきプロセスに適用することにより、建浴当初と同様のクラックフリーの構造体を作製することが可能となった。

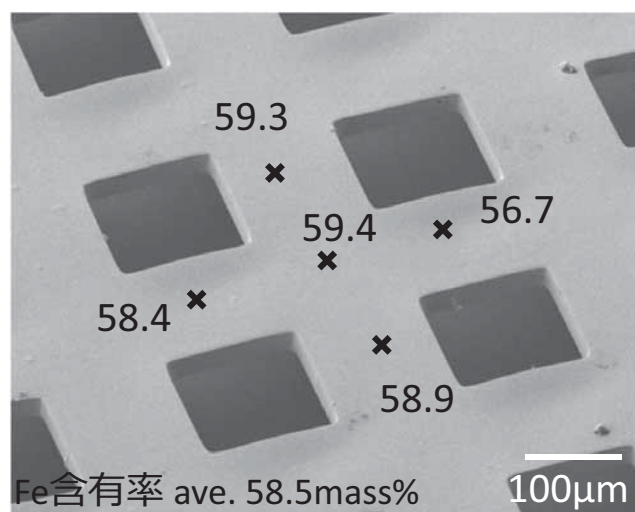


図11 鉄粉還元処理後に得られたFe-Ni合金メッシュ構造体の形態 (FE-SEM像) 及びFe含有率

図中の×印はEPMAによる組成測定箇所を示す。



#### 4. まとめ

次世代MEMSデバイス開発に適した高い寸法精度と高い熱寸法安定性を有する金属微細構造体を作製することを目的として、めっきプロセスの連続稼働時に生成されるめっき液中の $\text{Fe}^{3+}$ が、めっき構造体の形成に及ぼす影響、及び $\text{Fe}^{3+}$ 濃度のモニタリング法と $\text{Fe}^{3+}$ の低減化技術について検討を行った結果、以下のことが判明した。

1. めっき液中の $\text{Fe}^{3+}$ /全Feイオン比が0.06未満の場合には、開口部100  $\mu\text{m}$ 角のレジスト形状を正確に転写したFe-Ni合金めっき製構造体が得られた。その組成は低熱膨張を示すFe含有率約59mass%を示した。一方、 $\text{Fe}^{3+}$ /全Feイオン比が0.06以上の場合には、Fe含有率は約60mass%を示し、顕著な組成変化は生じなかったが、構造体内にマイクロクラック等の欠陥が発生した。さらに、得られた構造体は金属状態のFe及びNi以外に酸化物あるいは水酸化物からも構成されることが推察されるため、MEMSデバイスへの適用が困難であると考えられる。
2. フローインジェクションアンペロメトリーを用い、流速200ml/h、サンプル注入量1  $\mu\text{m}$ 、印加電位100mV vs. Ag/AgClの分析条件下において、相関係数R 0.9673の検量線が得られ、 $\text{Fe}^{3+}$ /全Feイオン比が0.08までの測定が可能となった。
3. 建浴後1か月間室温放置しためっき液は、 $\text{Fe}^{3+}$ /全Feイオン比が0.15であり、そのめっき液中に4 g/Lの鉄粉を添加し、鉄粉還元処理を行うことにより、 $\text{Fe}^{3+}$ /全Feイオン濃度比を約0.005未満にまで低減化できることが判明した。
4. 今回検討した $\text{Fe}^{3+}$ 濃度のモニタリング方法並びに低減化方法をFe-Ni合金めっきプロセスに適用することにより、建浴当初と同等のクラックやポイド等が認められないFe含有率約59mass%の構造体を作製することが可能となった。

今回検討したプロセスを用いることにより、低熱膨張Fe-Ni合金めっき浴の長寿命化が可能となり、今後、次世代MEMS部材等に対応した高い寸法精度を有する

Fe-Ni合金微細構造体の製造に本プロセスを活用されることが期待される。

#### 付 記

本研究は、独立行政法人科学技術振興機構 研究成果展開事業 A-STEP フィージビリティスタディステージ 探索タイプの研究成果の一部であることを付記して謝意を表します。

本研究で使用した電界放射型走査電子顕微鏡JSM-6700F、及び電子線マイクロアナライザJXA-8230は、それぞれ平成15年度、平成23年度にJKA補助金を受けて設置したもので付記して謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) 服部正: 表面技術, 62, 619 (2011).
- 2) M. Schlesinger, M. Paunovic 編: "Modern Electroplating", p.33, Wiley (2010).
- 3) 電気鍍金研究会 編: "現代めっき教本", p.420, 日刊工業新聞 (2011).
- 4) 水谷 泰, 永山 富男: 表面技術, 55, 237 (2004).
- 5) 商標登録 第5851946号
- 6) T. Nagayama, et.al: ECS Transactions, 50, 117 (2013).
- 7) 松原茂雄 他: 鉄と鋼, 75, 2075 (1989).
- 8) T. Osaka, et.al: Electrochem. Solid-State Lett., 6, C53 (2003).
- 9) 若林 信一 他: 表面技術, 52, 494 (2001).
- 10) J. J. Kelly, et al.: J. Electrochem. Soc., 153, C318 (2006).
- 11) 永山 富男 他: 表面技術, 57, 733 (2006).
- 12) 中野 博昭 他: 表面技術, 55, 428 (2004).
- 13) 日本化学会 編: "化学便覧 基礎編 II", p.1338-1339, 丸善 (1966).
- 14) M. Schlesinger, M. Paunovic 編: "Modern Electroplating", p.319, Wiley (2010).
- 15) 藤島 昭 他: "電気化学測定法 上", p.78-80, 技報堂出版 (1991).
- 16) 日本化学会 編: "化学便覧 基礎編 II", p.317, 丸善 (1993).
- 17) 松原茂雄, 小見 崇: 表面技術, 42, 253 (1991).