

無電解めっき法によるFe-Ni合金めっき薄膜の作製 及びその熱膨張特性

表面処理チーム 山本 貴代, 永山 富男, 中村 俊博

要 旨

次世代パワー半導体デバイスの実装信頼性の向上を目指した熱膨張係数(CTE)マッチングメタライズ膜として、無電解めっき法を用いて鉄-ニッケル(Fe-Ni)合金膜の作製を試みた。Fe含有率が0~70 wt%の無電解Fe-Ni合金めっき皮膜が得られた。成膜しためっき膜はクラックやポイド等の顕著な欠陥は観察されなかった。めっき皮膜中の鉄含有率が増大するに伴い、ホウ素含有率は減少し、めっき速度も低下した。これらの皮膜の熱膨張特性を測定した結果、インバー組成領域のFe含有率55及び64wt%の無電解Fe-Ni合金めっき皮膜は、ニッケルめっき皮膜に比べ、半分以下の熱応力変化値を示した。そのCTEは約8 ppm/℃を示し、アルミナ基板のCTE(7.4 ppm/℃)と同等であることから、次世代パワー半導体の高信頼性メタライズ膜として有望である。今後、熱伝導性や耐熱衝撃性に優れた窒化アルミ及び窒化ケイ素基板にも対応した無電解めっき法によるインバー合金膜作製プロセスの高度化及び実用化に向けた検討を行う予定である。

1. はじめに

近年、エレクトロニクス製品の実装信頼性向上のためには、メタライズ膜と非金属母材とのCTE(熱膨張係数Coefficients of Linear Thermal Expansion)マッチング性が要求されている。特に炭化ケイ素(SiC)や窒化ガリウム(GaN)等を用いた次世代省エネパワー半導体デバイスは、その優れた高温動作特性を発揮させるために、デバイス実装後の耐熱疲労特性が要求されている¹⁾。これら実装品の熱疲労耐性を向上させるためには、セラミックスやガラス等の非金属母材と等しい熱膨張をもつ“CTEマッチングメタライズプロセス”の開発が不可欠である。さらに、これら新規デバイスの実用化のためには、メタライズプロセスの低コスト化についても、喫緊の課題となっている。

従来のメタライズ技術では、セラミックス上に、ダイレクト・ボンディング法や高融点金属法(Mo-Mn法)等の溶融金属を用いた被覆法により金属膜が形成されている。しかし、これらの従来の手法で得られるメタライズ膜は、成膜プロセスにおいて、真空または水素雰囲気下で1000℃以上の高温熱処理が必要である。室温までの冷却時に、金属とセラミックスのCTE差によって接合界面に応力が発生するため、クラックの発生や接合強度の低下が課題となっている²⁾。そのため、プロセスの低温化が強く要望されている。

また、スパッタやイオンプレーティング法等のドライ成膜法によりセラミックスや半導体表面を金属化す

ることも可能である。ドライ成膜プロセスでは、メタライズ金属は銅などのCTEの大きな材料に限定されることから、母材とメタライズ膜との間にCTEミスマッチが生じる。また、メタライズ処理が可能な母材の形状にも制限がある。さらに、これらのプロセスは、高価な設備が必要であり、一括処理可能な部材サイズも制限されることから、低コスト化に限界がある。

そこで我々は、無電解めっき法によるCTE制御鉄-ニッケル(以下、Fe-Ni)合金薄膜の形成プロセスを、セラミックスや半導体の非金属材料上にそれら材料とCTEマッチングしたメタライズ膜の成膜を行う新規なプロセスとして着目した。

一般的な溶解鋳造法で作製されたFe-Ni合金は、Fe含有率が55~70wt%の範囲において、Ni単体より低いCTEを示し、インバー合金と称せられている³⁾。現在、この合金は精密機械部品を中心に幅広く用いられている。

一方、無電解めっき法によるFe-Ni合金皮膜の作製については、優れた磁気特性を示すパーマロイ組成(Fe-78wt%Ni合金)のNiリッチなNi-Fe合金が着目され、これまでほとんどそれらの合金膜の検討がなされてきた⁴⁻⁶⁾。Schmeckenbecherら⁴⁾は、還元剤に次亜りん酸を用い、Fe含有率が0~30wt%までのNi-Fe合金皮膜を作製し、その磁気特性について報告している。しかし、りん酸系を還元剤として用いることは、Fe-Ni合金めっき皮膜の析出速度が遅いことや、還元

剤由来のりんが皮膜中に不純物として混入し、磁気特性が低下することから、ジメチルアミンボラン等のほう素系の還元剤がFe-Ni合金めっき皮膜の作製にはよく用いられている。Matsuokaら⁵⁾は、還元剤にジメチルアミンボランを用い、Fe含有率が0～50wt%までの皮膜を作製し、その磁気特性や結晶構造、粒径等について報告している。

また、Feリッチの無電解Fe-Ni合金めっき皮膜については、わずかにAnthonyら⁷⁾がその磁気特性について、Zhouら⁸⁾がはんだ付け特性に関して報告をしているのみである。Feリッチの無電解Fe-Ni合金めっき皮膜は、セラミックス基板とのCTEマッチングが期待されるにもかかわらず、その熱膨張特性については報告例が見当たらない。

本研究では、種々Fe含有率を変化させた無電解Fe-Ni合金めっき皮膜を作製し、得られた皮膜の熱膨張特性について評価し、結晶構造と関連付けて検討した⁹⁾。

また、非導電性基材であり、パワーデバイス基板の絶縁材として用いられているアルミナ (Al_2O_3) 上への無電解Fe-Ni合金めっき皮膜の作製も試みた。

2. 実験方法

2.1 無電解Fe-Ni合金めっき皮膜の作製

無電解Fe-Ni合金膜を作製するため、表1に示すめっき浴及びめっき条件を考案した。用いた試薬は、和光純薬製特級もしくはナカライテスク製特級である。Feリッチな皮膜を析出させるためには、溶液中に高い Fe^{2+} 濃度が必要である。しかし、 Fe^{2+} の酸化により Fe^{3+} が多量に生成し、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が沈殿することが懸念される。そこで、クエン酸よりも錯生成定数の高いピロリン酸を Fe^{3+} のマスク剤として少量添加した。還元剤は、Ni上での自己酸化反応が速く、還元剤由来の膜中への不純物共析量が少ないジメチルアミンボラン (DMAB) を用いた。予備検討の結果、Feリッチ膜上でのDMABの酸化反応が低下し、めっき速度が減少した。そこで、めっき速度を促進する目的で接触めっき法¹⁰⁾を用い、陰極には純アルミニウム (Al) を接触させた純銅板を用いた。全金属イオン濃度は0.05mol/Lとし、 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Ni}^{2+})$ の比を0～0.4の範囲で変化させた。めっき時間は1時間とした。

表1 めっき浴組成及びめっき条件

硫酸鉄 7 水和物	0-0.02 mol/L
硫酸ニッケル 6 水和物	0.03-0.05 mol/L
ジメチルアミンボラン	0.025 mol/L
くえん酸カリウム	0.1 mol/L
ピロリン酸カリウム	0.005 mol/L
浴温度	70℃
pH	10.0

2.2 Fe-Ni合金めっき浴組成及び電析条件

得られた合金めっき構造体の組成は、電子線マイクロアナライザ (以下、EPMA, 日本電子製JXA-8230) を用いて (加速電圧15kV, ビーム直径20 μm)、ZAF法により決定した。めっき皮膜厚さは蛍光X線-FP法 (日立ハイテクサイエンス製SEA6000VX) により決定した。これらの標準試料には、高純度化学製溶製Fe-Ni合金を用いた。表面形態の観察には走査型電子顕微鏡 (以下、FE-SEM, 日本電子製JSM-6700F) を用いた。

めっき皮膜の熱膨張測定を評価するために、熱応力の測定を行った。加熱時の反りを正確に測定するため、平滑な4インチのシリコン (Si) ウェハ (厚さ約525nm, 東邦化研製) を用いた。Si上にニッケル/クロム (Ni/Cr) のシード層 (厚さはそれぞれ約90nm, 約55nm) をスパッタし、さらにその一部にアルミ板を接触させ、めっき皮膜を析出させた。めっき皮膜の厚さは $650 \pm 80 \text{ nm}$ とした。薄膜応力計 (東朋テクノロジー製FLX-2320S) を用い、試料の曲率 R を30～70℃まで、昇温速度1℃/min, N_2 雰囲気 (500 mL/min) において測定した。得られた曲率 R をストーニーの式 (1)¹¹⁾ を用いて熱応力の変化値 $\Delta \sigma_{30-70^\circ\text{C}}$ として算出した。

$$\sigma = \frac{E_s t_s^2}{6(1 - \nu_s) R t_F} \quad (1)$$

ここで、 σ は応力、 E_s は基板のヤング率、 t_s は基板Siの厚さ、 t_F は薄膜の厚さ、 ν_s は基板のポアソン比、 R は曲率である。 $E_s/(1 - \nu_s)$ は基板の二軸弾性係数である。基板Siの二軸弾性係数は180.5 GPa¹²⁾を用いた。

また、求められた応力より、中間層のNi及びCr層の $\Delta \sigma_{30-70^\circ\text{C}}$ については以下の (2) 式¹³⁾より差し引

き、以下の式(3)より無電解Fe-Ni合金めっき皮膜のCTE α_{FeNi} を算出した。

$$\sigma_{\text{FeNi}} = \frac{1}{t_{\text{FeNi}}} [\sigma_{\text{total}}(t_{\text{int}} + t_{\text{FeNi}}) - \sigma_{\text{int}}t_{\text{int}}] \quad (2)$$

$$\frac{\Delta\sigma_{\text{FeNi}}}{\Delta T} = \frac{E_{\text{FeNi}}(\alpha_{\text{FeNi}} - \alpha_s)}{1 - \nu_{\text{FeNi}}} \quad (3)$$

ここで、 σ_{FeNi} は無電解Fe-Ni合金めっき皮膜の応力、 σ_{total} はめっき皮膜及びスパッタ膜の応力、 σ_{int} は中間層であるNi及びCrスパッタ層の応力、 t_{int} は中間層であるNi及びCrの膜厚、 t_{FeNi} は無電解Fe-Ni合金めっき皮膜の膜厚、 α_{FeNi} は無電解Fe-Ni合金めっき皮膜の線膨張係数、 α_s は基板Siの線膨張係数(3.2 ppm/°C¹⁴⁾)、 ν_{FeNi} は無電解Fe-Ni合金めっき皮膜のポアソン比、 E_{FeNi} は無電解Fe-Ni合金めっき皮膜のヤング率である。 E_{FeNi} は押し込み硬さ試験機(エリオニクス製ENT-2100)による測定値を用いた。いずれのポアソン比も0.3とした。

無電解めっき皮膜の構造は、薄膜応力測定に用いた試料をそのまま使用し、X線回折装置(CuK α 線, 40kV, 250mA, 連続スキャン, 薄膜法, X線入射角0.5°)により調べた。

3. 結果及び考察

3.1 無電解Fe-Ni合金めっき皮膜の合金組成、析出速度及び表面形態

$\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Ni}^{2+})$ の比を0~0.4まで変化させためっき浴から、それぞれ得られた無電解Fe-Ni合金めっき皮膜の合金組成及び析出速度を図1に示す。

Fe^{2+} を添加しないめっき液から得られた皮膜中にはホウ素(B)が約5 wt%検出され、Ni-B合金めっき膜が得られた。 Fe^{2+} を添加すると、得られた皮膜のNi及びB含有率は徐々に低下し、一方でFe含有率は最大70wt%まで増大した。 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Ni}^{2+})$ 比が0.2以上の条件では、Bはほとんど検出されなかった。Matsuokaら⁵⁾もNi-Fe合金めっき皮膜の析出において、Feの析出によりBの共析が阻害されることを報告している。めっき皮膜の析出速度は、溶液中の Fe^{2+} 濃度が増加するに伴い減少した。これはFeの触媒活性が低いことによるとSchmeckenbecherら⁴⁾により指摘されている。

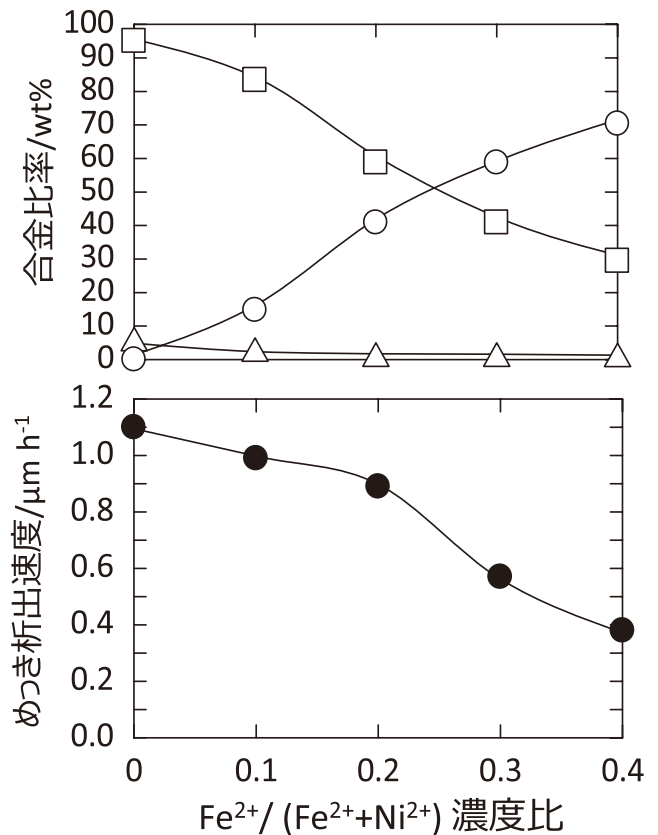


図1 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Ni}^{2+})$ 濃度比を変化させためっき浴から得られた無電解Fe-Ni合金めっき皮膜の合金比率及び析出速度 ○ Fe, □ Ni, △ B

得られためっき皮膜の表面形態を図2に示す。いずれの膜もクラックのない緻密な連続膜であることが確認された。Feを含まないNi-B合金膜では一次粒子径は数nmを示したが、Fe含有率が増大するに伴い、めっき厚さが減少するにも関わらず、粒子径の増大が観察された。二次粒子はいずれも約100nmの粒子径が観察された。外観は、Fe含有率が0~40wt%のFe-Ni合金めっき皮膜は光沢であったが、Fe含有率が60及び70wt%のFe-Ni合金めっき皮膜は、粗化しており無光沢であることが認められた。

一般に、めっき皮膜中にBを含む場合、得られる皮膜の粒径が微細化することが知られている¹⁵⁾。本検討においても、得られる皮膜の結晶粒径が増大したことは、Fe含有率の増大によるB含有率の減少に起因すると考えられる。

3.2 無電解Fe-Ni合金めっき皮膜の熱膨張特性

無電解Fe-Ni合金めっき膜の熱膨張特性を調べるため、30℃から70℃までの加熱時における熱応力変化

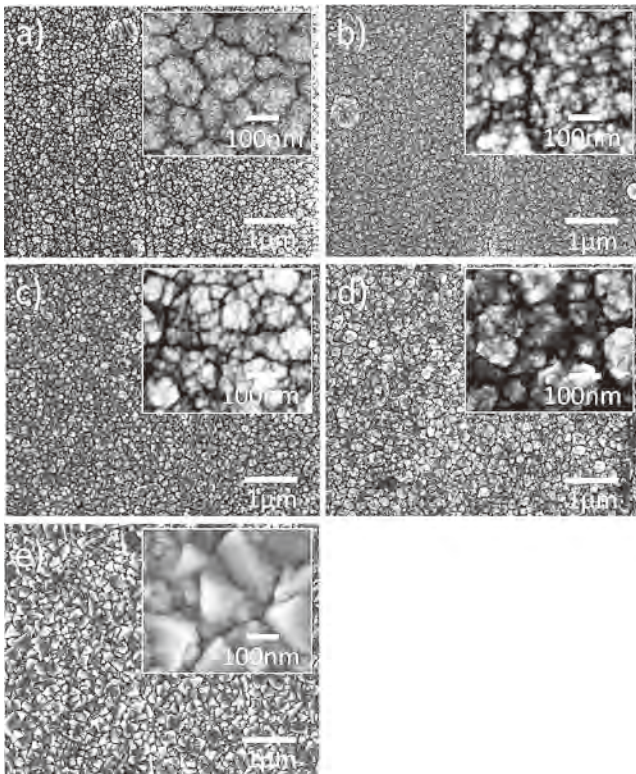


図2 無電解Fe-Ni合金めっき皮膜の表面形態
a) Ni-5wt%B, b) Fe-83wt%Ni-2wt%B,
c) Fe-60wt%Ni, d) Fe-40wt%Ni, e) Fe-30wt%Ni
各図の挿入図はそれぞれの高倍率観察像である。

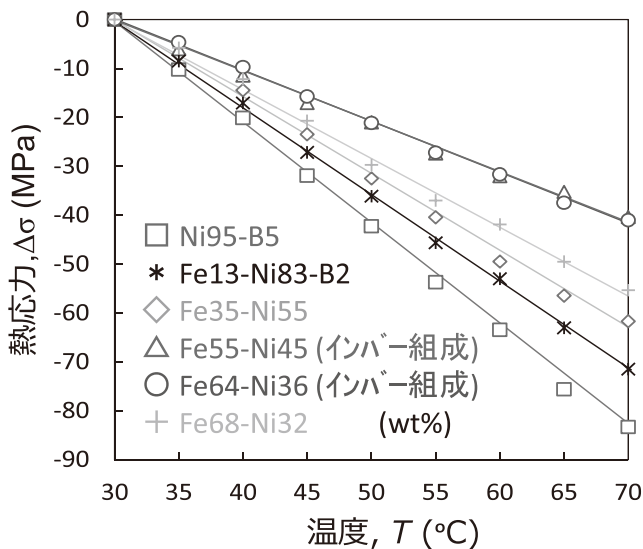


図3 無電解Fe-Ni合金めっき皮膜の薄膜応力に及ぼす組成の影響

値 $\Delta \sigma_{30-70^\circ\text{C}}$ を測定した。図3には、無電解Fe-Ni合金めっき膜の30℃～70℃加熱時における熱応力変化値 $\Delta \sigma_{30-70^\circ\text{C}}$ を示す。

Feを含まないNi-5wt%B合金めっき皮膜について

は、30℃から70℃までの加熱によって、 $\Delta \sigma_{30-70^\circ\text{C}}$ の値は約-83MPaを示した。Fe含有率が増大するに伴い、 $\Delta \sigma_{30-70^\circ\text{C}}$ の値は増大し、インバー組成領域(Fe含有率55～70wt%)であるFe含有率55及び64wt%のめっき皮膜の $\Delta \sigma_{30-70^\circ\text{C}}$ は約-41MPaを示し、Ni-B合金めっき皮膜に比べ、約半分の熱応力変化値を示した。さらにFeリッチのFe含有率68wt%では、 $\Delta \sigma_{30-70^\circ\text{C}}$ は約-55MPaとなり、熱応力変化量が再び増大した。すなわち、Fe含有率55wt%及び64wt%のFe-Ni合金めっき皮膜のCTEは、Fe含有率0～35wt%及び68wt%のFe-Ni合金めっき皮膜のCTEに比べ、最も小さな値を示すと考えられる。

そこで、 $\Delta \sigma_{30-70^\circ\text{C}}$ の傾き及び測定した無電解めっき皮膜のヤング率を用いて、無電解Fe-Ni合金めっき皮膜のCTE $\alpha_{\text{Fe-Ni}}$ を算出した。Fe含有率0～35wt%のFe-Ni合金めっき皮膜のCTE $\alpha_{\text{Fe-Ni}}$ は約10ppm/℃を示した。これらのCTE $\alpha_{\text{Fe-Ni}}$ は、同じFe含有率の溶製Fe-Ni合金のCTE¹⁶⁾の約12.2～12.9ppm/℃より小さな値を示した。これについては、文献値¹⁷⁾のBのCTEが約6 ppm/℃であるため、Bを含むNi及びFe-Ni合金めっき皮膜は、溶製Fe-Ni合金より小さなCTE $\alpha_{\text{Fe-Ni}}$ を示したと考えられる。一方、インバー組成範囲であるFe含有率55 wt%のめっき皮膜のCTE $\alpha_{\text{Fe-Ni}}$ はFe含有率0～35wt%のFe-Ni合金めっき皮膜のCTE $\alpha_{\text{Fe-Ni}}$ より小さな約7.6ppm/℃を示し、溶製Fe-45wt%Ni合金のCTE値7.1ppm/℃¹⁶⁾と同等の値を示した。Fe含有率64wt%のめっき皮膜のCTE $\alpha_{\text{Fe-Ni}}$ 値は、約8.3ppm/℃を示し、Fe含有率0～35wt%のめっき皮膜のCTE $\alpha_{\text{Fe-Ni}}$ より小さい値であるが、溶製Fe-36wt%Ni合金のCTE 1.3ppm/℃¹⁶⁾より大きな値を示した。また、Fe含有率68wt%のめっき皮膜のCTE $\alpha_{\text{Fe-Ni}}$ は8.9ppm/℃を示し、溶製Fe-32wt%Ni合金のCTE4.5ppm/℃¹⁶⁾より大きな値を示した。

以上の結果より、本検討において、インバー組成のFe含有率55及び64wt%の無電解Fe-Ni合金めっき皮膜は、30～70℃の加熱による反りが最も小さく、そのCTEは、 Al_2O_3 のCTE7.4ppm/℃¹⁾に近い約8 ppm/℃を示した。したがって、無電解析出法により、パワー半導体デバイスに用いられる Al_2O_3 基板とCTEマッチングされたFe-Ni合金めっき皮膜が得られることが判明した。

3.3 無電解Fe-Ni合金めっき皮膜の結晶構造

得られた無電解Fe-Ni合金めっき皮膜のCTE値に及ぼす膜組成について検討を行うために、X線回折の測定を行い、それぞれの組成における合金相を評価した。

図4には、種々Fe含有率の無電解Fe-Ni合金めっき皮膜のX線回折パターンを示す。Ni-B合金めっき皮膜はブロードな回折パターンを示したことから、非晶質に近い結晶構造を有すると考えられる。Fe含有率13~55wt%のめっき皮膜の回折パターンにはfcc相に由来する明瞭なピークが観察された。Fe含有率が増大するに伴い、44/degree付近のfcc(111)のピークの半値幅はNi-B合金めっき皮膜の2.07/degreeからFe-45wt%Ni合金めっき皮膜0.62/degreeまで減少したことから、結晶性が増大したことが示されている。これは図2で観察された皮膜中のFe含有率の増加に伴う結晶粒径の増大とも対応している。

無電解Niめっき皮膜の結晶構造に及ぼすB含有量の影響について、Bが不純物としてめっき皮膜中に3.14wt%以上混入すると、そのめっき皮膜は非晶質の結晶構造を示すことがMasuiら¹⁵⁾によって報告されている。今回得られた皮膜の結晶構造は、Fe含有率の増大に伴うB含有率の減少によって、非晶質相から結晶相へと変化したと考えられる。さらに、fcc(111)のピークはFe含有率の増大に伴い、低角度側にシフトしていることから、FeとNiの固溶体を形成してい

ると考えられる。

Fe含有率64wt%のFe-Ni合金めっき皮膜では、bcc(110)の低角度側44/degree付近にショルダーを持つ回折パターンを示したことから、溶製Fe-36wt%Ni合金のfcc単相とは異なるbcc相及びfcc相との混相であることが予想される。Fe含有率68wt%のめっき皮膜では、bcc(110)及びbcc(200)面のピークが観察された。

Fe-Ni合金の結晶構造は、Fe-Ni合金系平衡状態図¹⁸⁾によると、300℃以下の平衡組織は、規則相のFeNi₃の生成により、Fe含有率が約30wt%以上の幅広い組成で、bcc α 相とFeNi₃相の共析組織を示す。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¹⁹⁾。

したがって、通常の急冷凝固による溶解鋳造法で作製された室温付近におけるFe-Ni合金の結晶構造は、明瞭に合金比率の境界を示すことは困難であるが、次のように報告されている^{20, 21)}。純NiからFe含有率約67wt%まではfcc単相であり、Fe含有率約68~69wt%はbcc + fcc相の混相、Fe含有率約70wt%以上はbcc相単相として得られる。

一方、Anthonyら⁷⁾の報告によると、くえん酸-アンモニウム-乳酸浴から得られた無電解Fe-Ni-B合金皮膜については、Fe-81wt%Ni合金めっき皮膜ではfcc相単相であるが、Fe-37wt%Ni合金めっき皮膜ではfcc相 + bcc相の2相合金となることを報告している。また、Zhouら⁸⁾の報告では、クエン酸-EDTA浴から無電解めっき法により得られたFe-Ni-P合金皮膜は、Fe含有率25wt%のめっき皮膜においてfcc相の回折パターンを示すが、Fe含有率55wt%のFe-Ni合金めっき皮膜はbcc相を示すことが報告されている。

以上の結果から、本研究において無電解めっき法により得られたFe含有率0~55wt%のFe-Ni合金めっき皮膜は、Fe含有率の増大に伴い結晶性を有し、その合金相は、溶製合金と同様にfcc構造の単相合金であるが、インバーFe-36wt%Ni合金めっき膜は、Anthonyら⁷⁾の報告と同様に、一般的な溶解鋳造法では得られない準安定なbcc相及びfcc相の混合相から形成されていた。さらにFeリッチなFe-32wt%Ni合金めっき皮膜においては、bcc単相を示すことが判明した。

一般に、溶解鋳造法により得られるFe含有率55~約70wt%のインバーFe-Ni合金の低熱膨張特性は、合金を構成するfcc相の温度上昇による磁気歪の減少が、

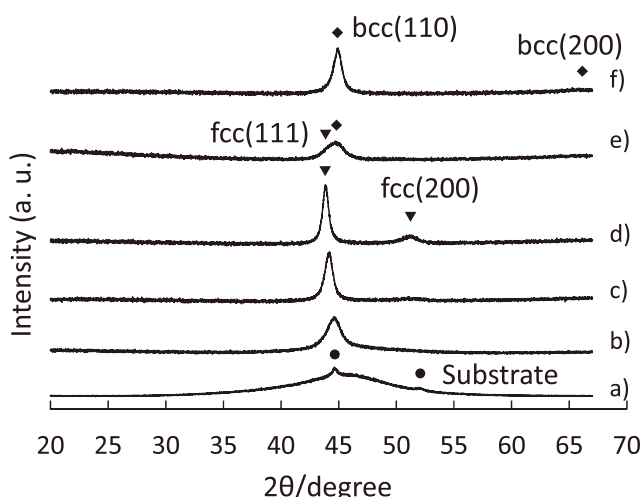


図4 無電解Fe-Ni合金めっき皮膜の結晶構造に及ぼす組成の影響

a) Ni-5wt%B, b) Fe-83wt%Ni-2wt%B,
c) Fe-55wt%Ni, d) Fe-45wt%Ni, e) Fe-36wt%Ni,
f) Fe-32wt%Ni

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²¹⁾。そのため、Fe含有率が約70wt%以上のbcc単相のFe-Ni合金では低熱膨張特性を示さない²¹⁾。また、これまでに我々は電気めっき法により得られたFe-36~42wt%Ni合金めっき皮膜において、bcc相を含むめっき皮膜はNi単体より小さな熱膨張を示すが、fcc単相のFe-Ni合金より大きなCTEを示すことを報告している²²⁾。

したがって、今回、無電解めっき法で作製したFe含有率55wt%のfcc構造のみを示すめっき皮膜では、Niの約半分近くの低い熱応力を示し、溶製合金とほぼ同じCTE値を示したが、それ以上のFe含有率である64及び68wt%のFe-Ni合金めっき皮膜は、準安定なbcc構造を有するため、溶製合金より大きなCTE値を示したと考えられる。

3.4 Al₂O₃上への無電解Fe-Ni合金めっき皮膜の形成

今回作製した無電解Fe-Ni合金めっき膜のパワーデバイス基板用メタライズ膜への展開を検討するために、絶縁基板である多結晶Al₂O₃基板上へ無電解Fe-Ni合金めっき皮膜の形成を試みた。

Al₂O₃基板上へ無電解めっきを施す際のAl₂O₃基板の前処理として、基板をアルカリ脱脂後、Sn²⁺溶液及びPdCl₂液にそれぞれ浸漬させた。得られた試料を劈開し断面観察を行った。さらに、電界放出形透過電子顕微鏡(TEM, 日本電子製JEM-2100F)を用いて断面観察も行った。

図5に、Al₂O₃基板上に成膜しためっき皮膜の断面及び皮膜断面の微細組織を示す。皮膜は、Al₂O₃基板上に緻密に成膜されていることが観察された。また、TEM画像より柱状組織であることが観察された。得られた膜のFe含有率は61wt%であり、インバー組成

領域であった。

以上の結果より、パワーデバイス基板であるAl₂O₃への低CTE無電解Fe-Ni合金膜の成膜が可能であることが判明した。

4. まとめ

無電解めっき法によりFe含有率0~70wt%のFe-Ni合金皮膜を作製した。これらの皮膜をSi基板上に成膜し、加熱時の熱応力を測定した結果、インバー組成領域のFe含有率55及び64wt%の無電解Fe-Ni合金めっき皮膜は、Fe含有率0~35wt%のFe-Ni合金めっき皮膜に比べ、反りを最も低減することが出来た。得られた無電解インバー合金めっき膜のCTEは約8 ppm/°Cを示した。このCTEは、Al₂O₃基板のCTE(7.4ppm/°C)と同等であることから、次世代パワー半導体の高信頼性メタライズ膜として有望である。

さらに今後、次世代パワー半導体基板である熱伝導性に優れた窒化アルミ(AlN)基板及び耐熱衝撃性に優れた窒化ケイ素(Si₃N₄)基板にも対応したCTEマッチングメタライズ膜の成膜プロセスの開発が重要課題となる。そのため、無電解めっき法によるインバー合金膜作製プロセスの高度化及び実用化に向けた検討が求められる。

謝 辞

本研究は、公益財団法人京都技術科学センター平成28年度研究開発助成により実施されたものであり、関係者各位に感謝申し上げます。

本研究で使用した、薄膜ストレス測定装置FLX2320-Sは平成27年度に、電界放出形透過電子顕微鏡JEM-2100Fは平成28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。

本研究のヤング率の測定には(株)エリオニクス超微小押し込み硬さ試験機(ENT-2100)を使用させて頂きました。ご協力頂きました(株)エリオニクスの関係各位に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) S. Tanimoto, H. Tanisawa, K. Watanabe, K. Matsui, S. Sato, *Materials Science Forum. Trans Tech Publications*, 740, 1040 (2013).
- 2) R. M. Do Nascimento, A. E. Martinelli, A. J. A

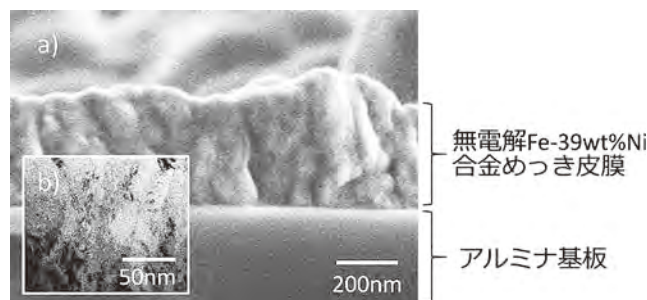


図5 Al₂O₃上に形成された無電解Fe-Ni合金めっき皮膜の断面図
a) SEM像, b) TEM像

- Buschinelli, *Cerâmica*, 49, 178 (2003).
- 3) C. É. Guillaume, *CR Acad. Sci.* 125, 235 (1897).
- 4) A. F. Schmeckenbecher, *J. Electrochem. Soc.*, 113, 778 (1966).
- 5) M. Matsuoka, T. Hayashi, *Plat. Surf. Finish.* 69, 53 (1982).
- 6) L. Wang, L. Zhao, G. Huang, X. Yuan, B. Zhang, *Surf. Coat. Tech.*, 126, 272, (2000).
- 7) R. Anthony, B. J. Shanahan, F. Waldron, C. Ó. Mathúna, J. F. Rohan, *Appl. Surf. Sci.*, 357, 385 (2015).
- 8) H. Zhou, J. Guo, J. Shanga, *J. Electrochem. Soc.*, 160, D233 (2013).
- 9) T. Yamamoto, T. Nagayama, and T. Nakamura, *ECS Trans.*, 75, 77 (2017).
- 10) A. F. Schmeckenbecher, *Plating*, 58, 905 (1971).
- 11) G. Stoney, *Proc. R. Soc. London A*, 82 172 (1909).
- 12) W.A. Brantley, *J. Appl. Phys.*, 44 534 (1973).
- 13) L. B. Freund, S. Suresh, “Thin Film Materials Stress, Defect Formation and Surface Evolution”, p.137, Cambridge University Press (2004).
- 14) P. J. Burkhardt, R. F. Marvel, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 864 (1969).
- 15) K. Masui, M. Masuda, S. Maruno, T. Kawaguchi, *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.*, 36, 50, (1985) (in Japanese).
- 16) H. Masumoto, *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, 20 101 (1931).
- 17) C. E. Holcombe Jr, D. D. Smith, J. D. Lore, W. K. Duerksen, D. Carpenter, *High Temp. Sci.* 5, 349 (1973).
- 18) T.B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, Second Edition, 2, 1735, ASM International (1990).
- 19) K. Sumiyama, M. Kadono, Y. Nakamura, *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 24, 190 (1983).
- 20) M. Hansen, K. Andarenko, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Book, (1972).
- 21) H. Saito, *Physics and Applications of Invar Alloys*, p.18, Maruzen, Tokyo (1978).
- 22) T. Nagayama, T. Yamamoto, T. Nakamura, *Electrochimica Acta*, 205, 178 (2016).