

Fe-Ni合金／SiC複合めっき膜の特性

表面処理チーム 永山 富男, 山本 貴代, 中村 俊博

要 旨

複合めっき法によりインバーFe-Ni合金／SiC粒子複合膜を作製し、得られた複合めっき膜の硬度について膜の微細組織と関連付けて評価した。SiC含有量の最大値が20.8vol%のインバーFe-35～37mass% Ni合金／SiC複合めっき膜が得られた。インバーFe-Ni合金めっき膜の熱膨張係数（CTE）を減少させるためには熱処理が不可欠であるが、インバーFe-35～37mass% Ni合金膜へのSiC粒子の共析により、熱処理なしの膜の硬度は僅かに増大し、さらに600℃熱処理による膜硬度の低下を抑制することができた。約20vol%のSiCを含有する複合めっき膜の硬度は、600℃熱処理後もほとんど変化しなかった。これは、SiC粒子が膜中に分散することによる粒子成長の抑制に起因する。600℃熱処理後の電着インバーFe-35～37mass% Ni合金／SiC（約20vol%）の複合めっき膜は高硬度と低CTEを示すことから、これらの複合めっき膜は高い機械的強度及び高い熱寸法安定性が要求されるMEMS素子に適用されることが期待される。

1. はじめに

鉄－ニッケル（以下、Fe-Ni）合金は、室温付近の熱膨張係数（coefficient of thermal expansion, CTE）が合金組成によって大きく変化する。中でも、30～40mass% NiのFe-Ni合金のCTEは、Fe（CTE = 2 ppm/℃）またはNi（CTE = 3 ppm/℃）のCTEに比べて小さい。特に、36mass% NiのFe-Ni合金は、Fe-Ni合金の中で最も低いCTE（約1ppm/℃）を示す^{1, 2)}。30～40mass%のNiを含むこれらのFe-Ni合金は、“Invar合金^{1, 2)}”と呼ばれている。

Fe-Ni合金めっき法を用いることで、熱寸法安定性の高いインバー合金を高スループットで製造することができる。さらに、リソグラフィ技術とインバー合金めっきとを組み合わせた“電鍍プロセス”により、優れた熱寸法安定性を有するインバー合金のマイクロメートルサイズの精密三次元構造体、例えばMEMS（マイクロエレクトロメカニカルシステム）を製造することができる³⁻⁵⁾。

これまで我々は、電気めっき法により、36～40mass% NiのインバーFe-Ni合金の自立膜を作製し、それらの微細組織と相関する熱膨張及び機械的特性を評価した⁷⁻¹¹⁾。さらに、インバーFe-Ni合金電鍍プロセス（KEEPNEX®）⁶⁾を用いて、製造された大型・高精細有機EL（OLED）ディスプレイ用の低CTEファインピッチメタルマスクを開発した⁷⁾。電鍍プロセスにより作製したメタルマスクのCTEは約10ppm/℃であり、さらに600℃熱処理後、CTEが約3 ppm/℃に

減少した。これらのメタルマスクは、現在広く使用されているニッケル電鍍製メタルマスクの約4分の1のCTEを示した。

しかし、600℃熱処理により、インバーFe-Ni合金めっき膜の結晶粒が成長するため、膜強度が低下する⁸⁻¹¹⁾。結果として、600℃熱処理後のインバー合金めっき膜は、良好な低CTE特性を示すが、膜の機械的特性については、微小電気機械システム（MEMS）におけるマイクロ／ナノ金型等に使用するためには改善する必要がある。めっき膜の硬度や耐摩耗性等の機械的特性を改善するためには、SiCまたはAl₂O₃粒子等をめっき膜中に共析させて金属／硬質粒子の複合膜を形成することが有用であることが知られている¹²⁾。これらの粒子をめっき浴中に懸濁させながらめっきを行うことで、粒子が金属マトリックスと共析される。このようなプロセスは複合めっき法と呼ばれている。しかし、これまでに報告された複合めっきに関するほとんどの研究は、金属マトリックスとしてNiまたはNiリッチ合金を使用しており¹²⁾、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に関する研究は報告されていない。

前報¹³⁾で、SiCが硬化微粒子として作用することが期待される電着インバーFe-Ni合金／SiC複合膜¹⁴⁾を作製した。本研究では、さらに、複合めっき膜の微細組織と相関する膜特性を検討し、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役割を調査した。

2. 実験方法

2.1 Ni-Fe合金/SiC複合めっき膜の作製

ニッケルめっきにおいては、塩化物浴では膜の内部応力が大きく、また、スルファミン酸浴は酸性条件下で自己分解する傾向があるため¹⁵⁾、ワット型Niめっき浴(硫酸塩/塩化物混合浴)を用いてFe-Ni合金めっき浴を作製した。合金めっき浴は、金属源としてFeSO₄・7H₂O, NiSO₄・6H₂O, NiCl₂・6H₂O, H₃BO₃(ほう酸), C₇H₄NNaO₃S・2H₂O(サッカリンナトリウム二水和物), 及びマロン酸を用いて調製した。めっき浴にSiC(α -SiC, 平均粒径約0.5 μ m, 0~20g/L)を添加することで複合めっき膜を作製した。この研究の目的は、硬度が高く、CTEが低い、例えばMEMSにおけるマイクロ/ナノ型の複合電着フィルムの製造である。したがって、複合電鍍を行う場合、複合体は、マイクロパターン形成された基板に埋め込まれる。したがって、この研究では、比較的小さな粒径(即ち、粒径0.5 μ m)のSiC粒子が使用される。浴組成及びめっき条件を表1に示す。めっき浴を調製するために、各試薬を純水に溶解した。

表1 複合めっき浴組成及びめっき条件

NiSO ₄ ・6H ₂ O	0.95 mol L ⁻¹
NiCl ₂ ・6H ₂ O	0.17 mol L ⁻¹
Boric acid	0.49 mol L ⁻¹
FeSO ₄ ・7H ₂ O	0.35 mol L ⁻¹
Saccharin sodium	0.008 mol L ⁻¹
Malonic acid	0.05 mol L ⁻¹
α -SiC粒子(平均粒径0.5 μ m)	0~20 g L ⁻¹
pH	2.3
浴温度	50°C
電流密度	40 A cm ⁻²

サッカリンは、Niめっきの応力緩和剤としてよく知られており¹⁵⁾、また、クラックのないFe-Ni合金電着を得るためには不可欠である^{16, 17)}。マロン酸は、電気化学的及び空気酸化により生成されたFe³⁺のマスキング剤として使用した。マロン酸を含まない浴からのFe-Ni合金めっきでは、めっき膜中へのFe(OH)₃の取り込みが生じ、脆いめっき膜が生成することが懸念さ

れる¹⁸⁾。めっき浴のpHは、必要に応じて5% H₂SO₄水溶液及びNiCO₃・2Ni(OH)₂・4H₂Oを用いて2.3に調整した。pHが3以上に上昇すると、電流効率は十分高いが、マスクされていないFe³⁺がFe(OH)₃として沈殿し易くなる。一方、pHが2以下の場合、水素生成により電流効率が大幅に低下する¹⁸⁾。マロン酸は、その第1解離定数pKaが2.83¹⁹⁾であるため、pH 2~3の溶液のpH緩衝剤として作用することもできる。

定電流電源(YPP15100, 山本鍍金試験器製)を用いて電流密度40mA/cm²で定電流電解を行った。10mA/cm²より低い電流密度ではH⁺の還元が優先的に生じるため、電流効率が減少する。また、100mA/cm²より高い電流密度においても、水の電気分解により電流効率が減少した。したがって、本研究では、比較的高い成膜速度(約50 μ m/h)が得られることから、40mA/cm²の電流密度を適用した。陰極として直径4インチのステンレス(SUS304)ウエハを用い、陽極には純Feシート(山本鍍金試験器製)と電解Ni板(住友金属鉱山社製)を使用した。めっき浴は、6Lの電解槽(山本鍍金試験器製)中で50°Cに保ち、マグネティックポンプを用いてめっき液を循環させた。ステンレス鋼基板からめっき膜を機械的に剥離することによって、電着Fe-Ni合金/SiC複合めっきの自立膜を得た。試験片の厚さは約200 μ mであった。

めっき膜の熱処理は、真空熱処理炉(KDF-V50RM, デンケン(株)製)を用いて、約5 mPaの真空中、600°Cで1時間行った。

2.2 Ni-Fe合金/SiC複合めっき膜のキャラクターゼーション

Fe-Ni合金/SiC複合めっき膜の組成は、蛍光X線分析装置(ZSX Primus II, リガク製)を用いてファンダメンタルパラメータ法により求めた。複合めっき膜中のSiCの体積分率は、マトリックスインバーFe-Ni合金及びSiCの密度から計算した。インバーFe-Ni合金とSiCのマトリックスの密度は、それぞれ8.1g/cm³(溶製インバーFe-36mass% Ni合金)、及び3.2g/cm³であると仮定した²⁰⁾。

硬度測定のための試験片は、エポキシ樹脂に埋め込んだ後、試料断面を鏡面研磨した。Fe-Ni合金/SiC複合めっき膜の硬度は、マイクロビッカース硬度計(HM-200, ミットヨ製)を用いて、荷重0.49N, 室温で測定した。約200 μ mの厚さの複合めっき膜の断面

の中央部分の硬度を測定した。各試料について、10箇所測定した結果の平均値を求めた。

Fe-Ni合金/SiC複合めっき膜の熱膨張特性は、熱膨張計(TD-5000S, NETZSCH製)を用いた圧縮荷重法(荷重0.029N)により測定した。熱膨張測定には長さ20mm, 幅5mm 厚さ0.2mmの試料を用いた。測定は、昇温速度5°C/minとし、窒素雰囲気(200mL/min)で行った。熱膨張係数(CTE)は、30~100°Cの測定結果から式(1)から算出した。

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

ここで、Lは試料の初期長さである。

X線回折(XRD)測定は、X線回折装置(SmartLab, リガク製)を用いて、CuK α (200kV, 45mA)により行った。

エネルギー分散型X線分析装置(Energy Dispersive X-ray spectrometry, EDX)が装着された電界放出形走査型電子顕微鏡(Fe-SEM, JSM-6700FまたはJSM-7001F, 日本電子製)を用いてFe-Ni合金/SiC複合めっき膜の微細組織を調べた。微細組織観察のための試料は、エポキシ樹脂に埋め込んだ後、試料断面を鏡面研磨した。

3. 結果及び考察

3.1 Fe-Ni合金/SiC複合めっき膜の組成

図1に、めっき浴中のSiC粒子濃度とFe-Ni合金/SiC複合めっき膜におけるFe-Ni合金マトリックス中のNi含有率(mass%)及びSiCの共析率(vol%)を示す。Fe-Ni合金マトリックスは、SiCの共析率とは無関係にNi含有率35~37mass%を示した。これらの組成は、Ni含有率36mass%のインバーFe-Ni合金の組成と同様である^{1,2)}。

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含有率は直線的に増大した。これらのめっき条件において、SiC粒子の最大含有率は20.8vol%であった。

めっき金属中への粒子の共析は、プロセスパラメータ、すなわち粒子特性(粒子濃度、表面電荷、形状及びサイズ)、電解質組成、電流密度及びめっき液の流動に依存することが知られている²¹⁾。特に、溶液中の粒子の動電学的挙動は、複合電着において重要な役割を果たす²²⁾。これまでの複合めっきに関する研究にお

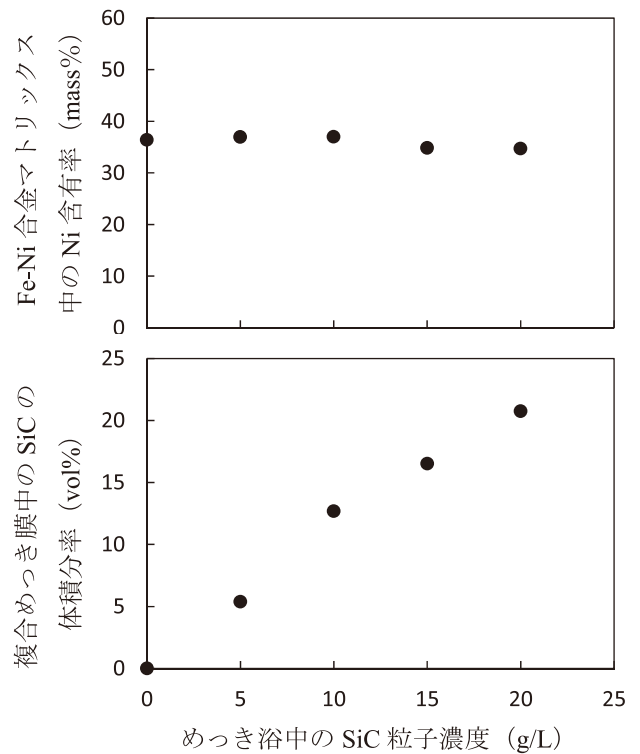


図1 インバーFe-Ni合金/SiC複合めっき膜におけるFe-Ni合金マトリックスのNi含有率、及び、複合めっき膜中のSiCの体積分率に及ぼすめっき浴中のSiC粒子濃度の影響

いて、付着粒子上に吸着した金属カチオン量または粒子のゼータ電位が測定されている^{22,23)}。今後、粒子表面上のイオンの吸着量を決定するゼータ電位など、インバーFe-Ni合金/SiC複合めっきのプロセスパラメータの影響を検討することが必要である^{22,23)}。

3.2 硬度及び微細構造

図2に、種々のSiC共析率のインバーFe-Ni合金/SiC複合めっき膜の硬度に及ぼす600°C熱処理の影響を示す。各プロットのエラーバーは、測定された硬度の標準偏差を表す。いずれの試料においても、硬度測定結果のエラーバーは小さかった。既報^{10,11,13)}で示したように、SiC共析を伴わない電着されたインバーFe-Ni合金膜の硬度は、600°C熱処理によって230HVから140HVに低下した。熱処理を施しためっきは、溶製インバーFe-Ni合金(約120HV²⁴⁾)とほぼ同じ硬度を示した。

硬度は、熱処理前及び熱処理後の両方のめっき膜において、SiC含有率の増加に伴い増大し、硬度の増大は、熱処理された試料においてより大きかった。す

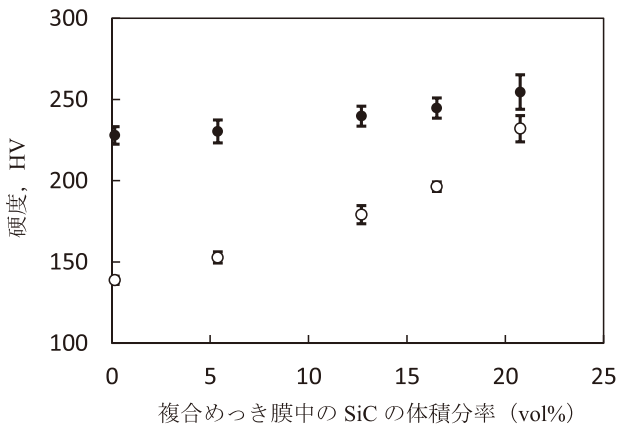


図2 種々SiC含有率のインバーFe-Ni合金/SiC複合めっき膜の硬さに及ぼす600°C熱処理の影響
熱処理なし(●), 600°C熱処理後(○)

なわち, SiC粒子の共存により, 熱処理によるめっき膜の硬度の低下が抑制されることが判明した。特に, 約20vol%のSiC含有率の複合めっき膜においては, 600°C熱処理後の硬さ低下が極めて小さく, SiC粒子を含まないインバー合金めっき膜の硬度と同程度であった。

図3に600°C熱処理前後のインバーFe-36mass%Ni合金めっき膜(a)及びインバーFe-35mass%Ni合金/20.8vol%SiC複合めっき膜(b)のXRDパターンを示す。図3(a)に示すように, インバー組成範囲のFe-Ni合金めっき膜は, (100)配向の準安定bcc(体心立方晶)相からなり, 600°C熱処理により熱平衡fcc(面心立方晶)相に相変態することが報告されている^{10, 11, 16, 25, 26}。インバーFe-Ni合金/SiC複合めっき膜は, 熱処理なしではSiCを含まないめっき膜と同様のbcc構造のFe-Ni合金と, SiCとから構成されていた(図3(b))。600°C熱処理後のインバーFe-Ni合金/SiC複合膜は, fcc相とSiCに帰属されるXRDピークを示した。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, 平衡fcc相に相変態することを示している。既報^{10, 11})において, Invar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報告した。さらに, 図3(b)中のSiCの弱いXRDピークは, 600°Cの熱処理前後でほとんど変化しなかった。これは, Fe-Ni合金マトリックスとSiC粒子が, 600°C熱処理においてそれらの界面で顕著な反応が生じていないことを示唆している。

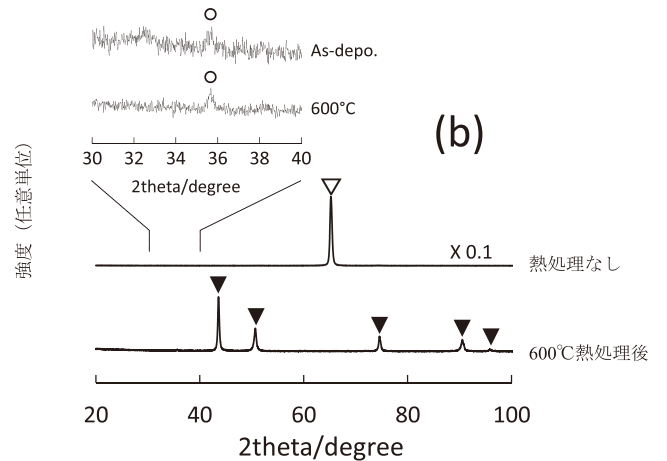
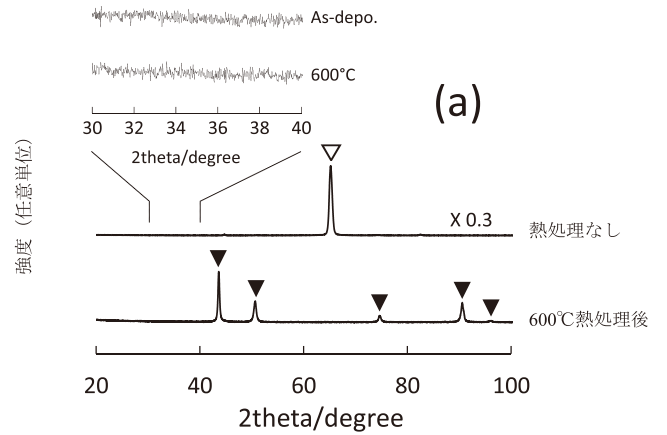


図3 インバーFe-36mass%Ni合金めっき膜(a)及びインバーFe-35mass%Ni合金/20.8vol%SiC複合めっき膜(b)のX線回折パターンに及ぼす600°C熱処理の影響 ▼fcc, ▽bcc, ○SiC

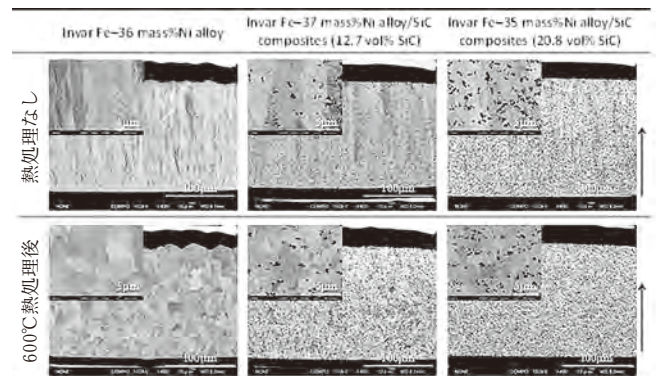


図4 600°C熱処理前後のインバーFe-36mass%Ni合金めっき膜, インバーFe-37mass%Ni合金/12.7vol%SiC及びインバーFe-35mass%Ni合金/20.8vol%SiC複合めっき膜の断面の反射電子像(矢印はめっき膜の成長方向を示す)

図4に、600°C熱処理前後のインバーFe-Ni合金めっき膜及びインバーFe-Ni合金/SiC複合めっき膜の微細組織（反射電子像）を示す。図4の矢印はめっき膜の成長方向を示している。熱処理なしの膜のFe-Ni合金マトリックスは、SiC含有率にかかわらずクラックやポイドなどの欠陥のない数 μm の幅の柱状組織で構成されていた。SiCの共析は、Fe-Ni合金マトリックスのbcc相または柱状組織のいずれにも影響を与えなかった。いずれの試料においても、SiC粒子の分散度合と結晶粒径は、同一試料内ではほぼ均一であった。これは図2に示した硬度測定結果のエラーバーが小さかったことと対応する。

反射電子像中の暗部（低原子番号）として示されたSiC粒子は、Fe-Ni合金マトリックス中に均一に分散していた。600°C熱処理後、bccからfccへの相変態を伴うマトリックスの再結晶化が生じ、共析SiCの有無にかかわらず、粒状の粒子が観察された。粒状粒子のサイズは、SiCを有する複合めっき膜では小さく、SiC含有率が多いほど、粒子サイズが小さくなった。これまで、インバーFe-Ni合金めっき膜の微細構造が、熱処理によってbccからfccへ相変態するとともに柱状組織から粒状組織に変化することを報告している^{10,11)}。

図5に、600°C、1時間熱処理後のインバーFe-35mass%Ni合金/20.8vol%SiC複合めっき膜の反射電子像及びEDSマッピング像を示す。さらに図6に、インバーFe-Ni合金/SiC複合めっき膜における反射電子像（BEI）及びマトリックス粒子（a）及び第2相（b）EDS化学分析の結果を示す。分析点（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

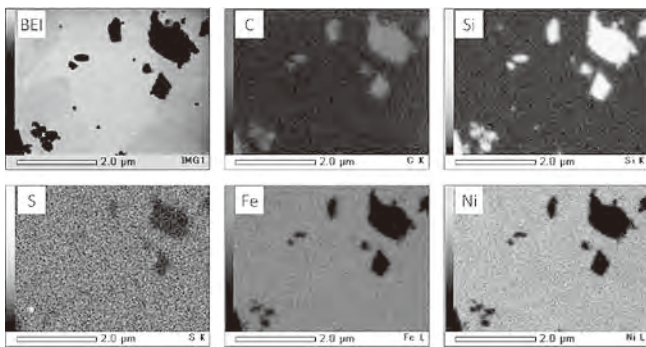


図5 600°C熱処理後のインバーFe-35mass%Ni合金/20.8vol%SiC複合めっき膜の微細組織の反射電子像（BEI）およびEDSマッピング像

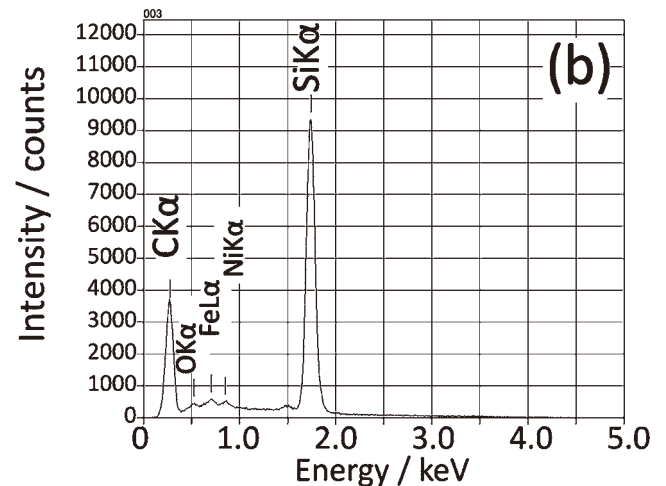
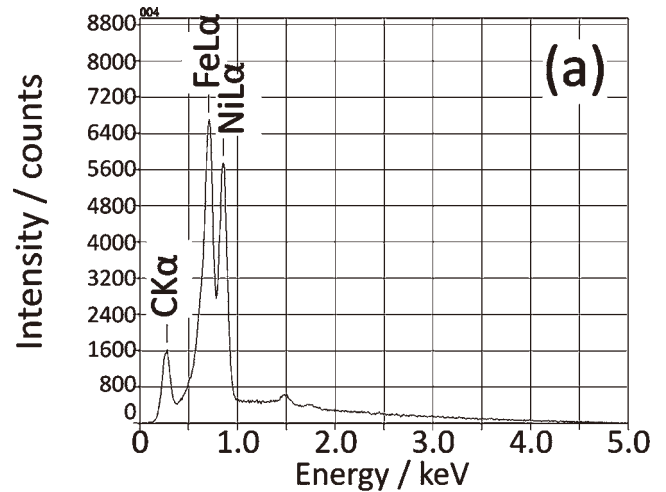
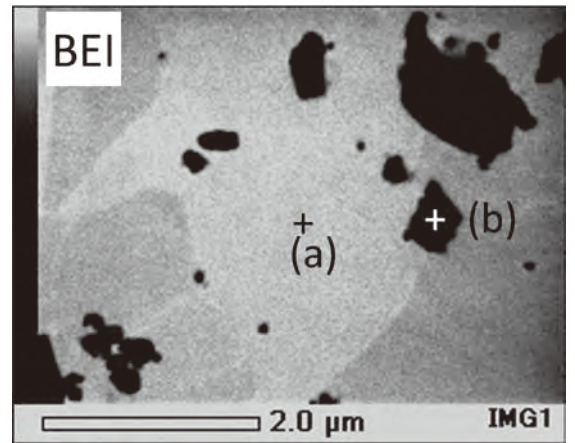


図6 600°C熱処理後のインバーFe-35mass%Ni合金/20.8vol%SiC複合めっき膜の微細組織における反射電子像（BEI）、マトリックス部（a）および第2相（b）のEDSスペクトル（BEI内の+印は、EDS測定点を示す）

れなかった。Fe及びNiのX線ピーク強度から求めたFe-Ni合金マトリックスの化学組成は、59mass% Fe-41mass% Ni (60at% Fe-40at% Ni)であった。この値は、蛍光X線分析によって測定したFe-Ni合金マトリックス、65mass% Fe-35mass% Niのバルク組成の計算値と同等である。一方、第2相の分析点(b)では、強いSi及びCのX線が検出された。第2相の化学組成は、Si及びCのX線ピーク強度から求めると62mass% Si-38mass% C (40原子% Si-59at% C)であった。これらの結果は、BEI(a)の明部がFe-Ni合金マトリックスに対応し、暗部(b)が共析SiC粒子に対応することを示している。SiC粒子は、Fe-Ni合金マトリックスの粒界及びその近傍に存在し、インバー合金マトリックスとSiCとの界面での剥離は観察されなかった。また、先行研究¹¹⁾において報告したように、熱処理後のFe-Ni合金マトリックスの粒界には、粒状硫化物として硫黄が存在し、粒界脆化が抑制されていることが示唆される。

Verelstら²⁷⁾は、0.3 μmまたは2.2 μmサイズのAl₂O₃粒子を共析するNi/5vol% Al₂O₃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。Al₂O₃の粒径が微細0.3 μmの場合、800℃熱処理後のNiマトリックスの粒成長が抑制されることで、熱処理による強度低下は僅かであった。一方、粒径の大きな2.2 μm Al₂O₃を共析した複合めっき膜では、600℃以上での熱処理により粒成長が生じ強度が低下した。また、Burzyńskaら²⁸⁾は、さらに粒径の大きい5 μmのSiCが共析したNi/12vol% SiC複合めっき膜においては、硬度が400℃以上の熱処理により大きく低下することを報告している。従って本研究では、微細な0.5 μmのSiC粒子がインバーFe-Ni合金マトリックス中に分散することにより、マトリックスの粒成長が抑制されたと考えられる²⁹⁾。共析したSiC粒子は、インバーFe-Ni合金マトリックスの粒成長を抑制し、結果として、熱処理による硬度低下を抑制した。SiC共析による分散強化³⁰⁾についても、熱処理後の複合めっき膜の高硬度の原因となり得る。

今後、熱処理によるFe-Ni合金マトリックスとSiC粒子との界面反応について考察するために、複合めっき膜の微細組織を透過型電子顕微鏡観察²⁷⁾を用いて詳細に検討する必要がある。

表2 600℃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20.8vol%)のCTE(30~100℃)

めっき膜熱処理	CTE (ppm/°C, 30~100°C)	
	熱処理なし	600℃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 20.8vol%)	10.2	1.4
溶製インバー合金 ²⁾	1.2	

3.3 熱膨張係数

表2に、600℃熱処理前後での、インバーFe-Ni合金めっき膜、及び20.8vol% SiCを共析したインバーFe-Ni合金/SiC複合めっき膜のCTE(30~100℃)を示す。熱処理なしの膜のCTE値は、SiC共析の有無にかかわらず、溶製インバー合金のCTE値の約9倍であった。めっき膜のCTE値は、600℃熱処理によって減少し、溶製インバー合金の1.2ppm/°C²⁾に匹敵する低CTE値を示した。

Tabakovicら²⁵⁾及び我々の先行研究^{9,10)}では、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℃以上の熱処理が必要であることを示している。また、溶製インバーFe-36mass% Ni合金の低熱膨張特性は、その反強磁性特性に由来することが知られている^{2,31)}。さらに、強磁性を有するbccインバーFe-36mass% Ni合金めっき膜は、400℃以上の熱処理により反強磁性fccインバー合金に変態することが報告されている²⁶⁾。したがって、本研究では、Fe-Ni合金マトリックスの磁気特性がbcc強磁性からfcc反強磁性への変化に起因して、600℃での熱処理後にインバーFe-Ni合金/SiC複合めっき膜のCTEが低下したと考えられる。

さらに、SiC粒子のCTE値は、約4 ppm/°C²⁾の比較的低い値を示し、これはインバーFe-Ni合金めっき膜の熱処理後のCTE値と同等である。結果として、インバーFe-Ni合金膜中のSiCの共析は、熱処理によって複合めっき膜の硬度低下を防止したが、膜のCTE値には影響を与えなかったと考えられる。

4. まとめ

インバー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℃での硬度及びCTEに及ぼす熱処理の影響を微細組織と相関させて評価した。

0～20g/LのSiC粒子（平均粒径0.5 μ m）を用いた複合めっきにより、20.8vol%までのSiC含有率のインバーFe-35～37mass%Ni合金/SiC複合めっき膜が得られた。SiC粒子の共析は、めっき膜の硬度を上昇させ、600℃熱処理による硬さの低下を抑制した。特に、約20vol%のSiCを共析する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合金めっき膜と同等の硬度であった。複合めっき膜の硬度の増大は、SiC粒子の共析によるインバーFe-Ni合金マトリックスの粒成長の抑制、及びSiC粒子の分散硬化に起因していた。

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値を減少させた。これは、準安定bcc相から熱平衡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-Ni合金/SiC（約20体積%）複合めっきにおいて600℃熱処理により、高い硬度と低いCTE値の両方を示すことが判明した。これらの複合めっき膜は、高い機械的強度及び高い熱寸法安定性を必要とするMEMS素子の製造に使用することができるかと期待される。

付 記

本研究で使用した蛍光X線分析装置、及び電界放出形走査型電子顕微鏡は、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。

本研究におけるX線回折によるめっき膜の構造評価に際しては、当研究所の塩見昌平氏の協力を得た。付記して謝意を表す。

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 (John Wiley & Sons, NY, p.729, 2010).
- 3) T. Hirano, L. -S. Fan, SPIE, **2879**, 252 (1996).
- 4) N. Mehanathan, V. Tavassoli, P. Shao, L. Sorenson, F. Ayazi, Proc. MEMS 2014, p40 (2014).
- 5) M. Schlesinger and M. Paunovic, Modern Electroplating 5th edition (John Wiley & Sons, NY, p.617, 2010).
- 6) 商標登録番号第5851946号, 第5896422号
- 7) T. Nagayama, T. Yamamoto, T. Nakamura Y. Mizutani, ECS Trans. **50**, 117 (2013).
- 8) 永山富男, 水谷 泰, 中村俊博, 篠原長政, 表面技術, **57**, 733 (2006).
- 9) 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).
- 10) 山本貴代, 永山富男, 中村俊博, 水谷 泰, 表面技術, **62**, 702 (2011).
- 11) T. Nagayama, T. Yamamoto T. Nakamura, Electrochim. Acta **205**, 178 (2016).
- 12) I Garcia, J Fransaer JP Celis, Surf. Coat. Technol. **148**, 171 (2001).
- 13) 京都市産業技術研究所研究報告, No.6, p.22 (2016)
- 14) 特許第5478292号.
- 15) M. Schlesinger, M. Paunovic, Modern Electroplating, 5th edition, p. 78 (John Wiley & Sons, NY, 2010).
- 16) S.-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) T. Yamamoto, T. Nagayama T. Nakamura, Abst. 66th Ann. Meet. of ISE, s07-007 (2015).
- 18) M. Schlesinger, M. Paunovic, Modern Electroplating, 5th edition, p. 309 (John Wiley & Sons, NY, 2010).
- 19) H.C. Brown, D.H. McDaniel, O. Hafliger, Determination of Organic Structures, in: E.A. Braude, F.C. Nachold (Eds.), p. 617 (Academic Press, NY, 1955).
- 20) W.D. Callister, Materials Science and Engineering: An Introduction, 7th edition, Appendix B, A4-5 (John Wiley & Sons, NY, 2010).
- 21) C.T.J. Low, R.G.A. Wills, F.C. Walsh, Surf. Coat. Technol. **201**, 371 (2006).
- 22) G. Wu, N. Li, D.L. Wang, D.R. Zhou, B.Q. Xu, K. Mitsuo, Mater. Chem. Phys. **87**, 411 (2004).

- 23) H. Hayashi, S. Izumi, I. Tari, J. Electrochem. Soc., **140**, 365 (1993).
- 24) K. Nakama, S. Furuya, K. Sugita, K. Inoue Y. Shirai, Tetsu-to-Hagane **99**, 380 (2013) (in Japanese).
- 25) D.L. Grimmet, M. Schwartz, K. Nobe, J. Electrochem. Soc. **140**, 973 (1993).
- 26) I. Tabakovic, V. Inturi, J. Thurn, M. Kief, Electrochim. Acta **55**, 6749 (2010).
- 27) M. Verelst, J.P. Bonino, A. Rousset, Mater. Sci. Eng. A, **135**, 51 (1991).
- 28) L. Burzyńska, E. Rudnik, J. Koza, L. Błaż, W. Szymański, Surf. Coat. Technol. **202**, 2545 (2008).
- 29) C. Zener quoted by S. Smith, Trans. Metall. Soc. AIME **175**, 15 (1948).
- 30) E. Orowan, Symposium on Internal Stress in Metal and Alloys, Institute of Metals, p.451 (London, 1948).
- 31) R. J. Weiss, Proc. Phys. Soc. Lond. **82**, 281 (1963).