

インバー合金電析膜の機械的性質に及ぼす熱処理の影響

加工技術グループ 表面加工チーム 永山 富男, 山本 貴代, 中村 俊博
企画情報室 水谷 泰

要 旨

インバー合金電析膜の線膨張係数 α を安定化させるための熱処理が、電析膜の機械的性質に及ぼす影響を検討した結果、以下のことが判明した。

1. めっきしたままのインバー合金電析膜は、最大引張強度 (UTS) = 692MPa, 伸び (δ) = 13%を示し、300~400°C熱処理後、僅かにUTSが増大するとともに δ の低下が生じた。さらに、500°C以上の熱処理後は再結晶による軟化が生じ、UTSの低下に伴い δ が増大した。
2. インバー合金電析膜の α を溶製インバー合金と同等の α に調整するための600°C熱処理後は、UTS=479MPa, δ =30%の機械的特性値を有し、溶製インバー合金の機械的性質と同等の値を有することが判明した。
3. 硫黄 (S) を含有するNi電析膜は、400°C以上の熱処理により延性の著しい低下 (硫黄脆化) が生じるが、インバー合金電析膜は、今回検討したいずれの熱処理温度においても、延性破壊を示し硫黄脆化は生じなかった。インバー合金電析膜が熱処理後硫黄脆化が生じない原因は、熱処理後の電析膜中のSが粒界に偏析するのではなく粒状のFe-Ni-S化合物として分散しているためであると推察される。

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 α が変化し、中でもNi含有率30~50mass%のFe-Ni合金の α がFe ($\alpha = 12 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) 及びNi ($\alpha = 13 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) 単体に比べ小さい特徴を示す¹⁾。特に、Fe-36mass%Ni合金はインバー (invar) 合金と称され、Fe-Ni合金の中で最も低い α 値である約 $1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ を有する¹⁾。これらの合金は、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、NiまたはNi-Co合金電鍍製のメタルマスクやフェルールなどの電子・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と予想される。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⁾。最近、山本ら⁶⁾が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 μm) が得られること、さらに、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結果を報告している。この報告では、合金電析膜の α 値はめっきしたままでは約 $10 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ を示すが、300°Cの熱処理により α 値が約 $7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ に低下し、さらに熱処理温度の上昇に伴い α は低下し500°Cの熱処理後は α 値が約 $1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ に達し溶製インバー合金と同等の値を示すことが判明した。

しかし、W. H. Safranekの成書⁷⁾によると、応力減少剤として有機硫黄化合物を添加しためっき浴から得られたFe-Ni合金電析膜 (Ni含有率60mass%以上) は400°C以上の熱処理により延性が著しく低下することが示

されている。インバー合金電析膜も同様に有機硫黄化合物を含むめっき浴から作製しているが、得られた合金電析膜の機械的性質に及ぼす熱処理の影響については検討されていない。そこで今回、熱処理前後におけるインバー合金電析膜の引張試験を行い、合金電析膜の機械的性質に及ぼす熱処理の影響を検討した。

2. 実験方法

2.1 電解浴及び電解条件

Fe-Ni合金電鍍浴組成⁸⁾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。

合金電鍍浴は、蒸留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 $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 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。

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 $4\text{A}/\text{dm}^2$ 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(ニッカノンタック, 日本化学産業(株)製)に浸漬後、電解に用いた。合金めっき浴は 50°C に保持し、ポンプによる液循環を行った。

2.2 電析膜の組成

Ni-Fe合金電析膜の組成は、微小部けい光X線膜厚計(SEA6000VX, エスアイアイ・ナノテクノロジー(株)(現日立ハイテクサイエンス(株)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 電析膜の引張試験

引張試験に用いた試験片はステンレス板から機械的にはく離した厚さ約 $100\mu\text{m}$ のめっき皮膜をダンベル型(平行部幅5mm, 標点間距離10mm)に、塩化第2鉄

溶液(35°C)を用いたエッチング法により加工した⁹⁾。引張試験はインストロン型万能試験機(オートグラフAG-250kNI M1, 島津製作所(株)製)を用いて、室温において引張速度 $0.5\text{mm}/\text{min}$ の条件で行い、引張特性として最大引張強度(UTS)及び伸び(δ)を求めた。UTSは最大引張荷重を試験片平行部の原断面積で除して求め、 δ は破断後の試験片を突き合わせて測定した標点間の距離から算出した。

電析膜の硬さは、皮膜厚さ約 $100\mu\text{m}$ の合金めっき皮膜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。

試料の熱処理は真空熱処理炉(高真空ガス置換炉KDF-V50RM, (株)デンケン製)を用い、約 5mPa の真空中で 600°C , 1h行った。

2.4 電析膜の破面、構造及び組織

電析膜の引張試験後の破面観察には、電界放射型走査電子顕微鏡(JSM-6700F, 日本電子(株)製, 以下FE-SEM)を用いた。

電析膜の構造は、X線回折装置(Ultima IV, (株)リガク製, $\text{CuK}\alpha$ 線, 40kV , 40mA)を用いて調べた。

電析膜の断面組織は、電析膜を樹脂に包埋後、電析膜断面を鏡面研磨した試料を用いてFE-SEMにより観察した。

2.5 電析膜の熱膨脹測定

インバー合金電析膜の熱膨脹測定には、熱膨脹計(TD-5000S, プルカー・エイエックスエス(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電析膜を用いた。測定条件は、昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 雰囲気($200\text{mL}/\text{min}$), 昇降温プログラムを室温 $\rightarrow 200^\circ\text{C} \rightarrow 30^\circ\text{C} \rightarrow 300^\circ\text{C} \rightarrow 30^\circ\text{C} \rightarrow 400^\circ\text{C} \rightarrow 30^\circ\text{C} \rightarrow 500^\circ\text{C} \rightarrow 30^\circ\text{C} \rightarrow 600^\circ\text{C} \rightarrow 30^\circ\text{C} \rightarrow 600^\circ\text{C}$ とし、 $30\sim 100^\circ\text{C}$ における線膨脹係数 α を求めた。

3. 結果及び考察

3.1 インバー合金電析膜の引張特性及び硬さに及ぼす熱処理の影響

前報⁶⁾で、インバー合金電析膜の線膨脹係数 α ($30\sim 100^\circ\text{C}$)はめっきしたままでは約 $10 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ を示すが、 300°C の熱処理により α 値が約 $7 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ に低下し、さらに熱処理温度の上昇に伴い α は低下し 500°C の

熱処理後は α 値が約 $1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ に達し溶製インバー合金と同等の値を示すことを報告した。

そこで、電析したまま及び300, 400, 500及び600 $^\circ\text{C}$, 1h熱処理後のインバー合金電析膜の機械的性質について評価した。

図1に各温度での熱処理を施したインバー合金電析膜の応力-変位曲線を示す。

さらに、図2に図1の結果から求めた最大引張強度及び伸び、また線膨張係数と硬さに及ぼす熱処理温度の影響を示す。

インバー電析膜は、めっきしたままでは約700MPaの最大引張強度と約10%の伸びを示した。300 $^\circ\text{C}$ ~400 $^\circ\text{C}$ の熱処理により強度のわずかな増大と伸びの減少が生じた。500 $^\circ\text{C}$ 以上の熱処理により引張強度及び硬さが低

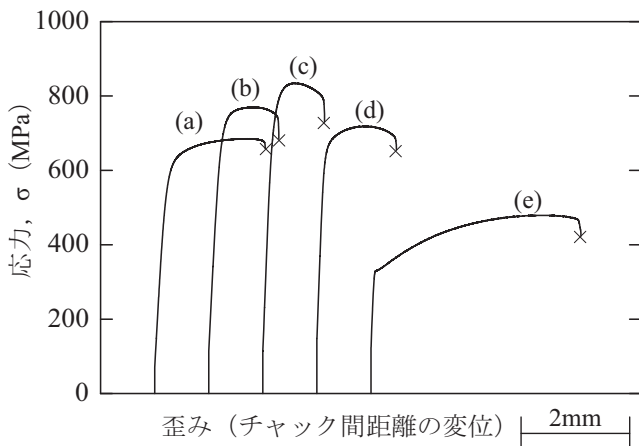


図1 インバー合金電析膜の応力-変位曲線に及ぼす熱処理温度の影響

(a) めっきしたまま, (b) 300 $^\circ\text{C}$ 熱処理後, (c) 400 $^\circ\text{C}$ 熱処理後, (d) 500 $^\circ\text{C}$ 熱処理後, (e) 600 $^\circ\text{C}$ 熱処理後

下するとともに伸びが増大し、線膨張係数が溶製インバー合金と同等の値を示す600 $^\circ\text{C}$ の熱処理により、最大引張強度約480MPa及び伸び約30%を示した。

600 $^\circ\text{C}$ 熱処理後のインバー合金電析膜の機械的特性値は、溶解鑄造法で得られた一般的なインバー合金と同等の値を示した。

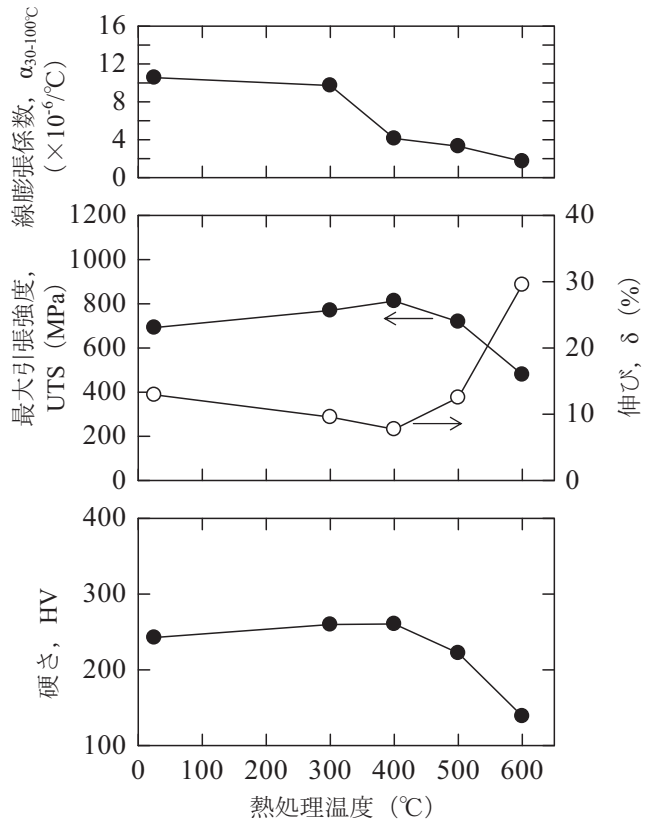


図2 インバー合金電析膜の線膨張係数 (a), 最大引張強度 (UST), 伸び (δ) および硬さ (HV) に及ぼす熱処理温度の影響

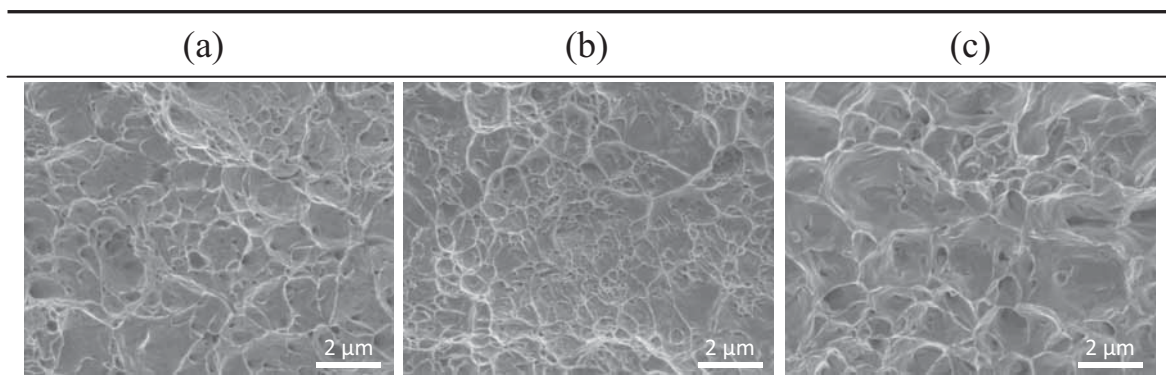


図3 インバー合金電析膜の熱処理なし, 400 $^\circ\text{C}$ および600 $^\circ\text{C}$, 1h熱処理後の破面のFE-SEM像 (a) めっきしたまま, (b) 400 $^\circ\text{C}$ 熱処理後, (c) 600 $^\circ\text{C}$ 熱処理後

3.2 インバー合金電析膜の破面、構造及び組織

図3に各温度での熱処理を施したインバー合金電析膜の引張試験後の破面のFE-SEM像を示す。

いずれの試験片についても粒内延性破壊を示すディ

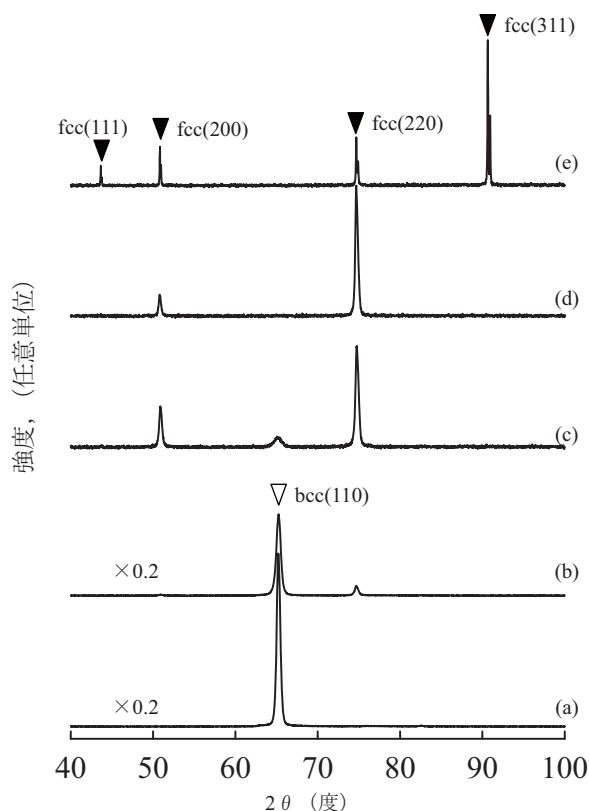


図4 インバー合金電析膜のX線回折図形に及ぼす熱処理温度の影響

(a) めっきしたまま、(b) 300°C熱処理後、(c) 400°C熱処理後、(d) 500°C熱処理後、(e) 600°C熱処理後

ンプルパターンが観察され、また熱処理温度の上昇に伴いディンプル径が増大していることが確認された。

図4にインバー合金電析膜の構造に及ぼす熱処理温度の影響を示す。

電析したままのインバー合金電析膜の構造は、既に報告⁶⁾されているように、fcc相単相の溶製合金とは異なるbcc構造のほぼ単相合金であり、引張強度及び硬さがわずかに増大した300~400°Cの熱処理後は、fcc相が出現するとともにbcc相が減少し、さらに引張強度及び硬さが低下した500及び600°Cの熱処理後は、溶製合金を同じfcc相単相となると共にシャープな回折パターンが得られた。

図5にインバー合金電析膜の組織に及ぼす熱処理温度の影響を示す。

電析膜の組織は、めっきしたままでは柱状組織が観察され、300及び400°Cの熱処理後は柱状組織が不明瞭になるとともに微細な結晶組織が観察された。さらに、500°Cの熱処理では再結晶し600°C熱処理で粒成長が認められた。

以上の結果から、500°C以上の熱処理による強度の低下は再結晶による結晶粒径の増大によることが確認された。また、300~400°C熱処理による強度のわずかな増大は、詳細は不明であるがfcc相とbcc相との2相混相となることによる内部ひずみの発生等によると推察されるが、今後詳細な検討が必要である。

さらに、600°C熱処理後の組織には、図中の矢印で示した析出物が観察された。これらは、既報¹⁰⁾の500°C以上の熱処理後のFe-42mass%Ni合金電析膜中に観察されたFe-Ni-S化合物であることが予想される。

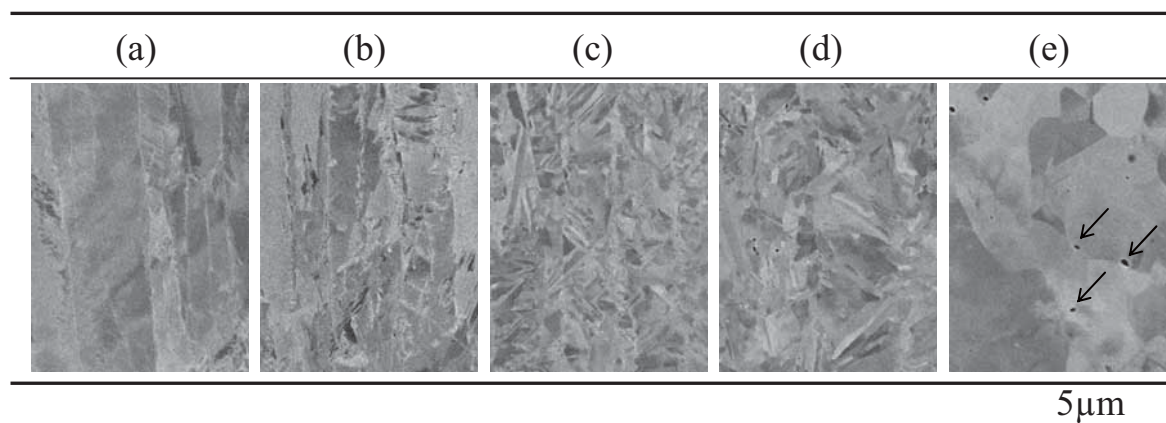


図5 インバー合金電析膜の断面組織（反射電子像）に及ぼす熱処理温度の影響

(a) めっきしたまま、(b) 300°C熱処理後、(c) 400°C熱処理後、(d) 500°C熱処理後、(e) 600°C熱処理後

これまでの報告¹⁰⁾で、めっき浴中に応力減少剤として有機硫黄化合物を添加することで、光沢Ni及びFe-80mass%Ni合金電析膜中にそれぞれ0.02mass%及び0.04mass%のSが含有されることを報告した。その結果、これらの電析膜は、Safranekの成書⁷⁾の記載内容と同様に、500°Cの熱処理により延性が著しく低下し、この現象は、電析膜中のSがS化合物として粒界に沿って偏析することで粒界強度が低下するS脆化^{11, 12)}であることを確認した¹⁰⁾。

一方、Fe-42mass%Ni合金電析膜中にも0.04mass%のSが含有されていたが、400~600°C、1hの熱処理後は延性破壊し、熱処理後のFe-42mass%Ni合金電析膜中にはFe-Ni-S化合物の粒状析出物が分散していることが観察された¹⁰⁾。さらに、400~600°C、1hの熱処理後のFe-42mass%Ni合金電析膜の引張試験の際、これらの析出物などが核となり微小空洞が成長し合体する粒内延性破壊が生じたと推察された。

インバー (Fe-36mass%Ni) 合金電析も有機硫黄化合物を含むめっき浴から作製されているため、電析膜中に0.02mass%のSが含有されていた¹³⁾が、Fe-42mass%Ni合金電析膜と同様に400°C以上の熱処理後において延性の低下は認められなかった。この原因として、インバー合金電析膜中に含有するSが粒界に沿った偏析を起こさず、図5で示した粒状のFe-Ni-S化合物として分散しているためであると考えられる。

一般に構造用材料として使用されている溶製Ni、Ni-Fe合金及び鉄鋼においては、材料中にMnやMgを添加して粒状のMnSあるいはMgSを析出させることにより、Sの粒界偏析による延性低下を防止している¹²⁾。

今回、インバー合金電析膜が、MnやMgを添加することなく粒状のS化合物が形成されたメカニズムについては、今後詳細な検討が必要である。

4. まとめ

インバー合金電析膜の線膨張係数 α を安定化させるための熱処理が、電析膜の機械的性質に及ぼす影響を検討した結果、以下のことが判明した。

1. めっきしたままのインバー合金電析膜は、UTS=692MPa、 $\delta=13\%$ を示し、300~400°C熱処理後、僅かにUTSが増大するとともに δ の低下が生じた。さらに、500°C以上の熱処理後は再結晶による軟化が生じ、UTSの低下に伴い δ が増大した。
2. インバー合金電析膜の α を溶製インバー合金と同

等の α に調整するための600°Cの熱処理後は、UTS=479MPa、 $\delta=30\%$ の機械的特性値を有し、溶製インバー合金の機械的性質と同等の値を有することが判明した。

3. Sを含有するNi電析膜は、400°C以上の熱処理により延性の著しい低下 (S脆化) が生じるが、インバー合金電析膜は、今回検討したいずれの熱処理温度においても、延性破壊を示し脆化が生じなかった。インバー合金電析膜が熱処理後S脆化が生じない原因は、熱処理後の電析膜中のSが粒界に偏析するのではなく粒状のFe-Ni-S化合物として分散しているためであると推察される。

付 記

本研究で使用した電界放射型走査電子顕微鏡、微小部けい光X線膜厚計及びインストロン型万能試験機は、平成12、14及び20年度JKA補助物件であり、付記して謝意を表す。

本研究における引張試験に際して、当研究所の菊内康正氏の協力を得た。また、X線回折装置による電析膜の構造評価に際しては、当研究所の高石大吾氏の協力を得た。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 (日刊工業新聞社, 1993), p.67.
- 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 (槇書店, 1996), p.7.
- 5) D. L. Grimmer, M. Schwartz, K. Nobe: J. Electrochem. Soc., 140, 973 (1993).
- 6) 山本貴代, 永山富男, 中村俊博, 水谷泰: 表面技術表面技術, 62, 702 (2011).
- 7) W. H. Safranek: The Properties of Electrodeposited Metals and Alloy 2nd edition (AESF, 1986), p.340.
- 8) 永山富男, 水谷泰, 中村俊博, 篠原長政: 表面技術, 57, 733 (2006).
- 9) 篠原長政, 水谷泰: 京都市工業試験場研究報告,

No.12, p.84 (1984).

- 10) 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).
- 11) J. W. Dini, H. R. Johnson, L. A. West: *Plating and Surface Finishing*, **1**, 36 (1978).
- 12) 濱住松二郎: 非鉄金属および合金 (内田老鶴圃, 1972), p.13.
- 13) 山本貴代, 永山富男, 中村俊博, 水谷泰: 京都市産業技術研究所報告, No.2, p.36 (2012).