低濃度スルファミン酸浴からのニッケルめっき皮膜の特性とMEMSへの応用

和久田 陽平*, 貝塚 聡*, 田代 雄彦**, 本間 英夫**,***

Properties of Electroplated Nickel Film from Low Concentration Sulfamate Baths and Its Application to MEMS

Yohei WAKUDA*, Satoshi KAIZUKA*, Katsuhiko TASHIRO**, and Hideo HONMA**,***

* 関東学院大学大学院工学研究科 (〒236-8501 神奈川県横浜市金沢区六浦東1-50-1)

** 株式会社関東学院大学表面工学研究所 (〒239-0806 神奈川県横須賀市池田町4-4-1)

*** 関東学院大学工学部 (〒236-8501 神奈川県横浜市金沢区六浦東1-50-1)

*Graduate School of Engineering, Kanto Gakuin University (1-50-1 Mutsuurahigashi, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236-8501)

**Kanto Gakuin University Surface Engineering Research Institute (4-4-1 Ikeda-cho, Yokosuka-shi, Kanagawa 239-0806)

***Faculty of Engineering, Kanto Gakuin University (1-50-1 Mutsuurahigashi, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236-8501)

概要 半導体デバイスやMEMS用のセンサには、ニッケルめっきが多く用いられ、低応力や高硬度なめっき皮膜が求められている。これらに適したニッケルめっきは、低内部応力、高抗張力を有するスルファミン酸ニッケル浴である。そこで、スルファミン酸ニッケル浴を基本浴とし、電流密度、浴pH、温度、金属塩濃度を変化させ、めっき皮膜物性に及ぼす影響を調査した。その結果、金属塩濃度が、めっき皮膜物性に大きく影響を与えることを確認した。金属塩濃度を50.0 g/dm³まで低下させた場合、硬度が459 Hv、抗張力が1,306 MPaと著しく向上した。また、MEMSとしてカンチレバー型プローブへのめっきを行い、その特性を評価した。

Abstract

In the basic electroforming process, nickel sulfamate plating is extensively applied for the preparation of micro-electro-mechanical systems (MEMS) devices. For this application, nickel films are required for their low internal stress and high hardness. We investigated the influence of bath composition and plating conditions on the mechanical properties of deposited films in the presence of sodium saccharin and 2-butyne-1'4-diol as a brightener. Among the several influential variables, the concentration of nickel sulfamate had the greatest influence on physical properties such as hardness and tensile strength of the plating films. The hardness and tensile strength were improved by decreasing the concentration of nickel sulfamate. Consequently, pure nickel films having a hardness of 459 Hv and a tensile strength of 1,306 MPa were obtained from a bath formulated with 50.0 g/dm³ of nickel sulfamate without brighter. Moreover, we successfully made good cantilever properties using a low-concentration nickel sulfamate bath.

Key Words: Nickel Sulfamate Bath, MEMS, Hardness, Tensile Strength, Environment-Friendly

1. 緒 言

Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)分野の進歩は目覚しく、電鍍技術が多く報告されている^{1)~3)}。例えば、われわれの身の回りの製品の中には、圧力センサや加速度センサ、力センサなどのMEMSセンサやアクチュエータ、インクジェットプリンタ用ノズル、プロジェクタのデジタルマイクロミラーデバイスなど多く挙げられる。

MEMSの電鍍製品に代表されるCDのスタンパーには、電鍍めっきとして広く電気ニッケルめっきが用いられている。電鍍作製工程において、母材の形状を転写する必要があるため、めっき皮膜の高い内部応力は、形状を変形させてしまう可能性がある。したがって、電気ニッケルめっきの中でも低内部応力、高均一析出性に優れたスルファミン酸ニッケル浴が注目されている⁴⁾。また、電気ニッケルめ

きは、めっき浴中に有機化合物を添加することにより、めっき皮膜物性を変化させることが可能である⁵⁾。この有機化合物は、一般的にめっき皮膜の応力減少や結晶微細化の効果を示す一次光沢剤、レベリング効果を示す二次光沢剤、さらにピットの発生を抑制する界面活性剤などをめっき浴中に添加している⁶⁾。

そこで本研究は、スルファミン酸ニッケル浴をベースとし、めっき条件の電流密度、浴pH、めっき浴温の各種要因がめっき皮膜の硬度や抗張力、応力などの皮膜物性に与える影響を調査した。そこで、MEMSデバイスに求められる皮膜物性として、高硬度、低応力のめっき皮膜の作製を試みた。また、めっき浴中の金属塩濃度は、コスト低減化や環境に配慮し、従来の濃度（スルファミン酸ニッケル400 g/dm³）より低濃度で使用するめっき浴の開発を目的とした。次に、最適化しためっき浴に一次光沢剤や二次光沢

剤を添加し、カンチレバーなどの微細構造体を作製し、その特性の評価を行った。

2. 実験方法

2.1 各種めっき浴から得られためっき皮膜の物性評価

本検討で使用したスルファミン酸ニッケル浴の基本めっき浴組成は、スルファミン酸ニッケル(II)四水和物（以下、スルファミン酸ニッケル）を 400 g/dm^3 、塩化ニッケル(II)六水和物を 5.00 g/dm^3 、ホウ酸を 30.0 g/dm^3 とし検討を行った（以下、基本浴とする）。また、スルファミン酸ニッケルは和光純薬工業製の1級試薬とし、その他の試薬は和光純薬工業製の特級試薬を用いた。めっき条件は、電流密度 5.0 A/dm^2 、浴温 $50 \pm 1^\circ\text{C}$ 、pH 4.0 ± 0.1 、エアー攪拌を流量 $0.3 \text{ dm}^3/\text{min}$ で行った。めっき浴のpH調整には、スルファミン酸と塩基性炭酸ニッケル(II)を使用した。めっき槽は、マイクロセル水槽（山本鍍金試験器製）を用い、めっき浴量を 0.3 dm^3 に調整した。アノードにはSKニッケル（山本鍍金試験器製）を用い、カソードにはめっき面積 $35 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ となるように銅板をシーリングした試料を使用した。その試料の前処理は、アルカリ脱脂 (65°C , 5 min)、酸活性 (25°C , 1 min) を行った後、クーロン量を調節しめっき膜厚を $20 \mu\text{m}$ 施した。めっき終了後の試料は、十分に水洗し乾燥した。

本検討では、基本めっき条件の電流密度を $1.0 \sim 20.0 \text{ A/dm}^2$ の5水準、めっき浴pHを $3.0 \sim 5.0$ の5水準、めっき浴温を $40 \sim 60^\circ\text{C}$ の3水準、金属塩であるスルファミン酸ニッケルは、使用薬品量および建浴コストの削減を考慮して、従来よりも低濃度の $10.0 \sim 400 \text{ g/dm}^3$ の5水準の範囲で変化させ、めっき皮膜物性に及ぼす影響を調査した。

2.1.1 めっき皮膜の陰極電流効率

陰極電流効率は、銅板をシーリングした試料のめっき前後の重量差より算出した。皮膜密度は、純ニッケルの値として、 8.902 g/cm^3 を用いた⁷⁾。

2.1.2 めっき皮膜の皮膜硬度

硬度は、めっき皮膜の表面をエメリー紙で平滑に研磨した後、ビッカース硬度を微小硬さ試験機（アカシ製 MVK-HVL）で測定した。測定条件は、荷重 0.245 N 、負荷時間 10 s とした。皮膜硬度は、12点測定を行い、最大値および最小値を除去し、残りの10点平均値から算出した。

2.1.3 めっき皮膜の抗張力

抗張力測定用サンプルは、上述の前処理を施した後に、クロメート処理 (25°C , 10 s) を導入し、ニッケルめっきを行った。次に、得られためっき皮膜を剥離し、 $10 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ に切り出し、引っ張り試験機（TOYOSEIKI 製 STRONGRAPH VES10）を用い、クロスヘッドスピード 20 mm/min 、ロードセル 490 N で測定した。

2.1.4 めっき皮膜の内部応力

めっき皮膜応力の測定は、テストストリップ（STAD製）

を使用した。テストストリップのめっきレジストが低い耐アルカリ性のため、試験片の前処理は、リン酸系の酸性脱脂 (25°C , 3 min) を用い、酸活性 (25°C , 1 min) を行った。その後、クーロン量を調整しめっき膜厚を約 6 m のめっきを施した。次に、ストリップ電着応力測定器（STAD製）により、目盛りを読み取り、めっき皮膜の内部応力を算出した。

2.2 めっき浴の比重

めっき浴の比重は、塩化ニッケル(II)六水和物とホウ酸を含む溶液に、スルファミン酸ニッケル濃度 $10.0 \sim 400 \text{ g/dm}^3$ を5水準変化させ、 0.1 dm^3 メスフラスコを用い、重量法により算出した。また、ニッケル濃度は、めっき浴中の全ニッケル濃度として算出すると $3.05 \sim 73.9 \text{ g/dm}^3$ であった。

2.3 LSVによるCathode分極測定

ニッケルめっきの析出挙動を調査するために、LSV (Linear Sweep Voltammetry) 法を用いてCathode分極測定を行った。対極にはSKニッケル、作用電極には白金電極、参照電極には飽和KClを含むAg/AgCl電極を用いた。測定は、自動分極測定装置（北斗電工製 HZ-3000）を用い、自然電位から掃引速度 -10 mV/s で電流-電位を測定した。

2.4 めっき皮膜の結晶構造解析

めっき皮膜の結晶構造解析は、X線回折装置（リガク製 RINT 2200, 以下XRD）を用い、管電流 30 mA 、管電圧 40 kV 、X線源はCuK α を使用し、 $2\theta = 30 \sim 90^\circ$ の範囲をスキャン速度 $5.0^\circ/\text{min}$ で測定した。また、測定結果から、Schererの式を用いて結晶の粒子径を算出した⁸⁾。

2.5 めっき皮膜の表面観察

作製しためっき皮膜の表面形態は、走査型電子顕微鏡（日本電子製 JSM-5200, 以下SEM）により加速電圧 20 kV 、蒸着膜なしで観察を行った。

2.6 光沢剤の効果

光沢剤の効果を調べるために、一次光沢剤であるサッカリンナトリウム二水和物（以下、SS）を 3.0 g/dm^3 、二次光沢剤である2-ブチン-1,4-ジオール（以下、BD）を 0.10 g/dm^3 添加し、めっき膜厚 $20 \mu\text{m}$ 施し、めっき皮膜物性に及ぼす影響を調査した。めっき条件は、電流密度 5.0 A/dm^2 、めっき浴pH 4.0 、めっき浴温 50°C で行った。

2.7 テストパターンおよびカンチレバーへのめっきの適用と評価

MEMSデバイスのめっきの評価としてテストパターン（ソノコム製）は、銅板上に $40 \mu\text{m}$ の感光性樹脂を用い、直径 1.0 mm 、パターン幅 $30 \mu\text{m}$ としたサンプルを用いた。また、カンチレバーは、シリコンウエハにチタンスパッタし、さらに銅スパッタを施し、感光性樹脂を $50 \mu\text{m}$ 塗布し、露光および現像により全長約 2 mm とした。めっき条件は、2.6節と同様に行い、得られためっき皮膜をシステム顕微鏡（OLYMPUS製 BX51）およびSEMで観察した。また、繰返し変形にともなうカンチレバーの耐久性試験として、

タッチダウン試験を行い、塑性変形を評価した。カンチレバーの先端部に1.56 Nの負荷を繰り返し掛けて変形させ、その際の変形量 Z を測定した。次に、1回目の変形量と所定回数繰り返し変形させた後の変形量との差 ΔZ を求め、繰り返し荷重変形試験（タッチダウン試験）によるカンチレバー変形の変化量（ ΔZ ）とした。試験は最大50万回の繰り返し変形まで行った。

3. 実験結果および考察

3.1 めっき皮膜の陰極電流効率

各種めっき浴から得られためっき皮膜の陰極電流効率をFig. 1に示す。電流密度を1.0, 2.0, 5.0, 10.0, 20.0 A/dm²と変化させ、めっき浴pHを3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0と変化させた結果、陰極電流効率は、電流密度の上昇にともなって増加した。また、浴pHの上昇にともなって、陰極電流効率は若干増加する傾向を示した。一般的に、電気ニッケルめっき浴のpHが低い条件下では、めっき浴中の水素イオン濃度が高くなり、水素発生が起こりやすくなるので陰極電流効率は低下する⁹⁾。しかしながら、本検討で行ったpH 3.0~5.0の領域では、陰極電流効率の著しい低下は見られなかった。次に、めっき浴温を40, 50, 60°Cと変化させた結果、めっき浴温は陰極電流効率に影響を与えないことがわかった。

さらに、スルファミン酸ニッケル濃度を10.0, 50.0, 100, 200, 400 g/dm³と変化させた結果、50.0 g/dm³以上の条件では、陰極電流効率は97%以上の高い値であった。しかし、低濃度である10.0 g/dm³の条件では、陰極電流効率が約89%と低下した。

3.2 めっき皮膜の皮膜硬度

各種めっき浴から得られためっき皮膜の皮膜硬度をFig.

2に示す。電流密度1.0~20.0 A/dm²と変化させた結果、皮膜硬度は電流密度2.0 A/dm²で342 Hvの極大値を示し、電流密度を増加または減少させると皮膜硬度は低下した。また、浴pHを3.0~5.0と変化させた結果、pH 4.0で皮膜硬度は319 Hvの極大値を示した。次に、浴温を40~60°Cと変化させた結果、浴温が上昇するにしたがって、皮膜硬度はわずかに増加した。さらに、スルファミン酸ニッケル濃度を10.0~400 g/dm³と変化させた結果、濃度が減少するにしたがって皮膜硬度は増加した。スルファミン酸ニッケル10.0 g/dm³のめっき浴で作製しためっき皮膜は、皮膜硬度が約600 Hvまで増加し、基本浴(400 g/dm³)と比較して約2倍の皮膜硬度を示した。

以上の結果から、皮膜硬度に最も影響を与える因子は、スルファミン酸ニッケル濃度であることがわかった。一般的なWatt's型のニッケルめっき浴から得られた皮膜硬度は、無光沢めっきでは200~270 Hv程度、光沢剤を添加しためっきでは450~500 Hv程度である¹⁰⁾。しかし、本検討で得られた基本浴の皮膜硬度は、前述のめっき皮膜と比較し、若干高い約300 Hvを示した。さらに、スルファミン酸ニッケルが10.0~50.0 g/dm³の低濃度浴では、光沢剤を無添加にもかかわらず450 Hvを超える高硬度のめっき皮膜が得られた。

3.3 めっき皮膜の抗張力

めっき皮膜の抗張力を測定した結果をFig. 3に示す。電流密度1.0~20.0 A/dm²と変化させた結果、めっき皮膜の抗張力は1.0~10.0 A/dm²の範囲ではほぼ690 MPaとなり、2.0 A/dm²で最大の704 MPaを示した。しかし、電流密度20.0 A/dm²では539 MPaと著しく低下した。また、浴pHを3.0~5.0と変化させた結果、浴pHの上昇にともなって抗張力は増加し、pH 5.0で最大の741 MPaを示した。次に、浴温を40~60°Cと変化させた結果、浴温が上昇するにとも

Fig. 1 Cathode current efficiency at various current densities

Fig. 2 Vickers hardness of nickel films

Fig. 3 Tensile strength of nickel films

なって、抗張力はわずかに増加した。さらに、スルファミン酸ニッケル濃度を10.0~400 g/dm³と変化させた結果、濃度が減少するにともなう増加した。スルファミン酸ニッケル10.0 g/dm³のめっき浴では1,408 MPa、50.0 g/dm³のめっき浴では1,306 MPaの抗張力を示し、基本浴(400 g/dm³)と比較して2倍以上の値を示した。一般的にニッケルめっき浴から得られためっき皮膜の硬度と抗張力は、比例関係にある¹¹⁾。本検討でもビッカース硬度および抗張力の結果より、ほぼ同様の相関性を示した。したがって、めっき皮膜の硬度や抗張力などの物性に最も影響を及ぼす因子は、金属塩濃度であることを確認した。

3.4 めっき皮膜の内部応力

めっき皮膜の応力を測定した結果をFig. 4に示す。Fig.

4中の引っ張り応力を+ (プラス)、圧縮応力を- (マイナス)で示す。一般的にスルファミン酸ニッケル浴から得られるめっき皮膜の内部応力は、引っ張り応力となり、Watt's浴よりも低応力を示すことが知られている¹²⁾。Watt's浴から得られるめっき皮膜の応力は、100 MPa程度であるが¹³⁾、Fig. 4よりスルファミン酸ニッケル浴から得られるめっき皮膜の応力は、ほとんどの条件でWatt's浴より低応力であった。スルファミン酸ニッケル浴は、pH 3.0以下またはpH 5.0以上の条件やめっき浴温が65°C以上の条件では、スルファミン酸イオン(NH₂SO₃⁻)が加水分解しNH₄⁺およびSO₄²⁻が生成され、めっき皮膜の応力は上昇する¹⁴⁾。

検討を行った電流密度やめっき浴温やめっき浴pHを変化させた場合、圧縮応力から引っ張り応力まで、応力値が

Fig. 4 Internal stress of nickel films

変化した。特に、電流密度 1.0 A/dm²では -45 MPa、20 A/dm²では 115 MPa と著しい応力値の変化が生じたことを確認した。一方、金属塩濃度を変化させた場合の応力値は、100 g/dm³の条件で最大の 40 MPa であるが、金属塩濃度が増加しても大きな応力の変化が見られない。特に、低濃度の 50.0 g/dm³以下の条件では、応力値が 25 MPa 以下の低応力であり、ほとんど変化しないことを確認した。

以上の結果から、本検討で変化させた電流密度、浴 pH およびめっき浴温より、金属塩濃度が硬度や抗張力、内部応力などの機械的物性に大きく影響を与えることを確認した。したがって、以降の検討ではスルファミン酸ニッケル濃度に着目し、めっき皮膜物性に及ぼす影響を調査した。

3.5 めっき浴の比重

スルファミン酸ニッケル濃度を 10.0~400 g/dm³と変化させ、めっき浴の比重を測定した結果を Fig. 5 に示す。全ニッケル濃度が増加するにしたがって、めっき浴の比重は、ほぼ直線的に増加することを確認した。スルファミン酸ニッケル浴は、Watt's 浴と比較して金属塩濃度が高く、めっき浴の比重が高いことが知られている。Fig. 5 中に○で記載した Watt's 浴（硫酸ニッケル(II)六水和物 250 g/dm³、塩化ニッケル(II)六水和物 50.0 g/dm³、ホウ酸 40.0 g/dm³）のめっき浴の比重は 1.17 であった。Watt's 浴とスルファミン酸ニッケル浴を比較した場合、同じニッケル濃度では、Watt's 浴のめっき浴の比重が小さい。スルファミン酸ニッケル浴中には、ニッケルイオン以外の多くのイオン種が存在し、めっき浴の比重は増加する。したがって、めっき浴の比重が増加すると、めっき浴の粘度も上昇し、めっき膜にピットが発生しやすくなる。そのため、めっき浴には、ピット防止剤として界面活性剤を添加することが一般的である。しかし、低濃度スルファミン酸ニッケル浴（50.0

Fig. 5 Gravity of plating bath for various nickel ion concentrations

g/dm³以下）は、高抗張力などの物性に優れるめっき膜が得られ、Watt's 浴よりもめっき浴の比重は小さい。このことから、Watt's 浴よりも低濃度スルファミン酸ニッケル浴の方が、ピット発生の点でも優位性が高いと考えられる。

3.6 LSVによるCathode分極測定

スルファミン酸ニッケル濃度を 10.0~400 g/dm³と変化させ、めっき浴の電析挙動を Cathode 分極により測定した結果を Fig. 6 に示す。スルファミン酸ニッケル濃度が低下するにしたがって、電位は卑にシフトし、電析時の過電圧は上昇した。これは、スルファミン酸ニッケル濃度の低下により、めっき浴中の反応イオン種が低下したことが要因である。また、スルファミン酸ニッケル濃度を極端に低下させた 10.0 g/dm³では、限界電流密度が低く、陰極電流効率が低下した結果と一致する。また、電析時の過電圧が変化したことから、めっき皮膜の結晶成長にも影響を及ぼすと考えられる。

3.7 X線回折によるめっき皮膜の結晶構造解析

スルファミン酸ニッケル濃度を10.0~400 g/dm³と変化させ、めっき皮膜の結晶配向性をXRDにより測定した結果をFig. 7(a)に示す。50.0 g/dm³を除きすべてのめっき浴から得られた皮膜は、Ni (200)面に起因するピークに優先配向している。一般的に、スルファミン酸ニッケル浴から得られるめっき皮膜は、Ni(200)面に優先配向するが¹³⁾、100 g/dm³以上の濃度では同様の傾向を示し、めっき皮膜の結晶配向性に及ぼす影響は低いことがわかった。しかし、濃度が50.0 g/dm³ではNi(220)面に起因するピークに優先配向し、10.0 g/dm³ではNi(200)面に起因するピーク強度が最も強いが、50.0 g/dm³以上のピーク強度と比較して、結晶性が低下していることを確認した。

次に、Ni(200)面に起因するピークに着目しScherrerの式を用い、スルファミン酸ニッケルの濃度変化に対する平均結晶粒子径を求めた。その結果をFig. 7(b)に示す。スルファミン酸ニッケル400 g/dm³では粒子径は約30 nmであるが、濃度が低下するにしたがって、粒子径は微細化し、10.0 g/dm³では約20 nmまで微細化した。Fig. 6のCathode分極の結果より、めっき浴中のスルファミン酸ニッケル濃度が低下するにともなって、電析時の過電圧が上昇したことから、析出しためっきの結晶粒子径が微細化したと考えられる。したがって、めっき皮膜の硬度が上昇するなどめっき皮膜物性に影響を及ぼしたと考えられる。

3.8 SEMによるめっき皮膜の表面観察

スルファミン酸ニッケル濃度を10.0~400 g/dm³と変化させ、めっき皮膜を作製した表面SEM像をFig. 8に示す。スルファミン酸ニッケル濃度が100~400 g/dm³のめっき浴から得られた皮膜は、比較的平滑な析出形態であった。一方、10.0~50.0 g/dm³の低濃度では1~3 μmの明瞭な粒状の析出が観察された。低濃度の場合、めっき浴中にニッケルイオンの存在が少ないため、核発生より核成長が優先し、

Fig. 6 Various nickel plating baths of the cathode polarization curves

粒状の形態で析出したと考えられる。

3.9 光沢剤の効果

高い機械的な物性値の得られたスルファミン酸ニッケル濃度50.0 g/dm³のめっき浴に光沢剤を添加し、めっき皮膜物性に及ぼす影響を調査した。一般的に、電気ニッケルめっき浴には、ピット防止剤やめっき焼けの抑制剤およびめっき皮膜物性の向上のための光沢剤などの添加剤を添加する。本検討では電気ニッケルめっきの光沢剤であるSSおよびBDを添加した。光沢剤無添加のスルファミン酸ニッケル50.0 g/dm³の条件から得られためっき皮膜は、皮膜硬度459 Hv、抗張力1,306 MPa、応力+22.9 MPaであった。一方、光沢剤を添加した低濃度浴(50.0 g/dm³)から得られためっき皮膜は、皮膜硬度650 Hv、抗張力1,569 MPa、応力+28.2 MPaとなり、皮膜硬度および抗張力は光沢剤無添加のめっき浴から得られためっき皮膜より向上したが、応力値は増加する傾向を示した。

3.10 テストパターンおよびカンチレバーへのめっきの適用と評価

テストパターンおよびカンチレバーをめっきにより作製するために、光沢剤を含まないスルファミン酸ニッケル50.0 g/dm³の低濃度浴を用い、めっきを行った外観図をFig. 9(a), (b)に示す。それぞれのパターンに異常析出なくめ

(a)

(b)

Fig. 7 a) XRD patterns of nickel films electroplated, b) grain size by Scherrer's equation

Fig. 8 SEM of surface of deposits obtained from various nickel plating baths

き成膜が可能であった。また、基本浴(400 g/dm³)を用いた場合、めっき皮膜にピットが多く発生することを報告した¹⁵⁾。しかしながら、低濃度浴では、めっき皮膜にピットは発生しなかった。これは、めっき浴中のスルファミン酸ニッケル濃度が低いため、めっき浴の比重が低く、めっき浴の粘度は低下し、めっき反応中の水素離脱が容易となり、ピットの発生は抑制されたと考えられる。

さらに、基本浴(400 g/dm³)と低濃度浴(50.0 g/dm³)を用い、光沢剤としてSSとBDを添加しためっき浴で作製したカンチレバーに対し、タッチダウン試験を行った結果をそれぞれFig. 10(a), (b)に示す。タッチダウン試験は、カンチレバーの塑性変形の変化量(ΔZ)を求める試験法であり、変化量が小さいほど良好なカンチレバーの特性を示す。カンチレバーが塑性変形を起こすと変化量(ΔZ)が大きくなり、カンチレバーとして正確な測定ができない。実際に使用しているカンチレバーは、50万回以上のタッチダウン試験を行っても、変化量が少ないことが望まれている。Fig. 10(a)の一般的なスルファミン酸ニッケル400 g/dm³の条件で作製したカンチレバーは、タッチダウンの回数が増加するにしたがって、大きく塑性変形を起こしている。タッチダウンの回数が2万回程度で、カンチレバーの変化量(ΔZ)が $\pm 2 \mu\text{m}$ ばらつき、20万回以上では変化量(ΔZ)が約 $8 \mu\text{m}$ と大きくなった。40万回ではカンチレバーの変化量(ΔZ)は $15 \mu\text{m}$ 以上と大きく変化し、ばらつきも $\pm 8 \mu\text{m}$ と大きくなり、以降のタッチダウン試験は中止した。一方、Fig. 10(b)に示す50.0 g/dm³の条件では、初期に塑性変形を約 $8 \mu\text{m}$ 起こし、5万回付近から変化量(ΔZ)の上昇が小さくなり、それ以降の変化量(ΔZ)は徐々に増加しているが、変化量は小さく50万回で約 $12 \mu\text{m}$ となっている。また、ばらつきは $\pm 2 \mu\text{m}$ と

(a)

(b)

Fig. 9 a) Optical micrograph of plating for cantilever, b) optical micrograph of plating for MEMS pattern

極めて小さく、良好なカンチレバーであることが確認された。このことから、基本浴と比較して、低濃度浴はカンチレバーとして良好な物性が得られることがわかった。これは、高硬度かつ高抗張力のめっき皮膜を使用していること

Fig. 10 a) Touch down test for 400 g/dm³ nickel sulfamate bath, b) touch down test for 50 g/dm³ nickel sulfamate bath

から、めっき皮膜の耐摩耗性が向上し、塑性変形を起こしにくく、良好なカンチレバーが作製されたと考えられる。

以上のことから、低濃度スルファミン酸ニッケル浴は、高硬度、高抗張力などの機械的特性に優れためっき皮膜が得られ、MEMSなどの微細構造体の作製などに適していると考えられる。また、金属塩濃度を添加させることにより、使用薬品量やコストを低減することにより、環境負荷も低下させることができる。

4. 結 言

低濃度スルファミン酸浴からのニッケルめっき皮膜の特性とMEMSへの応用の検討を行い、以下の結論を得た。

- (1) 電流密度、浴pH、めっき浴温、金属塩濃度を種々変化させた結果、金属塩濃度が最もめっき皮膜物性に影響を及ぼすことを確認した。
- (2) 硬度や抗張力を高くするためには、スルファミン酸ニッケル濃度を50.0 g/dm³以下と低下させることによって、めっき皮膜物性を向上させることが可能である。スルファミン酸ニッケル濃度50.0 g/dm³の場合、添加剤なしで硬度459 Hv、抗張力1,306 MPa、光沢剤使用時には、硬度650 Hv、抗張力1,569 MPaであった。
- (3) スルファミン酸ニッケル濃度を低下させるとめっき析

出電位が卑にシフトし、平均結晶粒子径が微細化した。

- (4) スルファミン酸ニッケルの低濃度浴(50.0 g/dm³)を用い、めっきによりカンチレバーを作製した結果、従来のスルファミン酸ニッケル浴(400 g/dm³)よりも、優れた特性のカンチレバーの作製に成功した。

以上のことから、めっき浴の金属塩濃度を低下させることによって、めっき皮膜の機械的特性に優れ、コストの低減化が達成され、また環境に配慮しためっき浴を開発できた。

謝 辞

本研究の一部は、文部科学省ハイテク・リサーチ・センターの整備事業（平成17年度～平成21年度）による私学助成を得て行われた。

(2010.3.29-受理)

文 献

- 1) 前田龍太郎、池原 毅：“MEMSのはなし,” 日刊工業新聞, 2005
- 2) 小川陽子：“MEMS産業の現状と今後の展望～MEMS産業の競争力強化と裾野の拡大を目指す～,” 表面技術, Vol. **54**, No. 10, p. 635, 2003
- 3) 早乙女康典：“電鍍によるマイクロ金型とマイクロ・ナノ部品の開発(I),” 表面技術, Vol. **55**, No. 4, p. 248, 2004
- 4) N. V. Mandich and D. W. Baudrand: “Troubleshooting Electroplating Installations: Nickel Sulfamate Plating Systems,” Plating & Surf. Fin., Vol. **89**, No. 9, p. 68, 2002
- 5) 斎藤 圃, 本間英夫, 山下嗣人, 小岩一郎：“入門新めっき技術,” p. 112, 工業調査会, 2007
- 6) 春山志郎：“表面技術者のための電気化学 第2版,” p. 178, 丸善, 2006
- 7) 国立天文台編：“理科年表 第82冊 机上版(平成21年),” p. 371, 丸善, 2008
- 8) B. D. Cullity：“カリティ新版X線回折要論,” p. 94, アグネ承風社, 2004
- 9) 日本プレーティング協会編：“現場技術者のための実用めっき(I),” p. 162, 槇書店, 1999
- 10) 土井 正, 水元和成, 青沼昌幸, 田中慎一：“クエン酸を用いた電気ニッケルめっきの皮膜特性,” 表面技術, Vol. **53**, No. 5, p. 335, 2002
- 11) 電気鍍金研究会編：“機能めっき皮膜の物性,” p. 41, 日刊工業新聞, 1986
- 12) J. J. Kelly, S. H. Goods, A. A. Talin, and J. T. Hachman: “Electrodeposition of Ni from Low-Temperature Sulfamate Electrolytes,” Journal of The Electrochemical Society, Vol. **153**, No. 5, C318, 2006
- 13) 渡辺充広, 和久田陽平, 中丸弥一郎, 田代雄彦, 本間英夫：“スルファミン酸ニッケル浴中のホウ酸の代替物質に関する検討,” 表面技術, Vol. **58**, No. 5, p. 317, 2007
- 14) 伊勢秀夫：“NPシリーズ 電鍍技術と応用,” p. 92, 槇書店, 1996
- 15) 中丸弥一郎, 和久田陽平, 田代雄彦, 渡辺充広, 本間英夫：“ホウ酸代替物質を使用したスルファミン酸ニッケル浴から得られためっき皮膜物性とその応用,” 表面技術, Vol. **59**, No. 2, p. 51, 2008