インバー合金めっき

永山 富男^a, 山本 貴代^a, 中村 俊博^a^a (地独)京都市産業技術研究所 (〒 600-8815 京都府京都市下京区中堂寺栗田町 91)

Electrodeposition of Invar Alloy

Tomio NAGAYAMA^a, Takayo YAMAMOTO^a and Toshihiro NAKAMURA^a^a Kyoto Municipal Institute of Industrial Technology and Culture (91 Chudoji Awata-Cho, Shimogyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 600-8815)**Keywords** : Invar Alloy, Fe-Ni Alloy, Electrodeposition, Electroforming

1. はじめに

鉄-ニッケル(以下, Fe-Ni)合金は合金比率により線膨張係数(CTE: coefficient of thermal expansion)が変化する¹⁾。図1に Fe-Ni 合金の熱膨張係数 α に及ぼす合金組成と温度の影響¹⁾を示す。Fe-Ni 合金の室温付近 CTE は, Fe 含有率 50 ~ 70 mass% において Fe および Ni 単体に比べ小さくなり, 36 mass%Ni (= 64 mass%Fe) の Fe-Ni 合金は最も小さい CTE を有する。

低 CTE を示す Fe-Ni 合金は, 代表的な「インバー合金」の一つであり, インバー Fe-Ni 合金は, 長さの標準原器, 時計の振子などの精密機器分野での利用から, 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まで広く使用されている^{2),3)}。

インバー Fe-Ni 合金は, その発見から 100 年以上経た現在においても, インバー Fe-Ni 合金の「異常」な熱膨張特性の発現機構について活発な研究が行われている。一方, インバー合金はその組成によって CTE が制御できるという, 実用金

属材料における稀な特性を有することから, 製品の信頼性向上に向けた熱膨張マネジメントのキーマテリアルとして注目されている。そのため, インバー Fe-Ni 合金は, 各利用分野に適用するために, 機械的特性などの材料特性の向上に関する精力的な検討がなされている。

本稿では, 特に Fe-Ni 合金系のインバー合金についてその特徴を概説し, さらに, 筆者らがこれまで検討しためっき/電鍍法によるインバー Fe-Ni 合金の作製について紹介する。

2. インバー合金

Fe-Ni 合金の CTE が, Ni36 mass% 付近で最も小さくなる現象は, 1896 年にスイスの Guillaume⁴⁾が発見し, その後, 1920 年に「インバー合金の発見とそれによる精密測定の開発」の功績でノーベル物理学賞が授与されている。インバー(仏語で, アンバー)とは, これら Fe-Ni 合金製品の長さが不変(Invar(仏語), Invariable(英語))に由来しており, 現在, インバー(Invar)は, 仏国 Imphy Alloys 社⁵⁾の登録商標である。

このようなインバー特性を示す合金については, Guillaume による発見後, その改良合金として, 日本の増本によりスーパーインバー合金(Fe-32 mass%Ni-4 mass%Co 合金, 1927 年)⁶⁾およびステンレスインバー合金(Fe-52 mass%Co-11 mass%Cr 合金, 1931 年)⁷⁾が開発された。また, 1936 ~ 37 年に増本ら⁸⁾と独国の Kussmann ら⁹⁾は, それぞれ独立に Fe-25 mass%Pt 合金の合金組成で負の CTE を示すインバー合金を開発した。さらに, その後の 1961 年に, Kussmann および Jessen¹⁰⁾により Fe-30 mass%Pd 合金においてもインバー特性を示すことが報告された。

インバー合金が低い CTE 特性を持つ理由として, 現象論的には, 「強磁性体である Fe-Ni 合金は, 温度上昇と共に強磁性が消失し, そのために磁氣的に収縮する(自発磁化の減少)傾向と, 格子振動による熱膨張とが相殺される」ためであると理解されている²⁾。

このようにインバー効果は, Fe-Ni 合金の磁気特性と密接に関連しており, その現象を説明するために, これまでいくつかの解釈が提示されている。

図1 Fe-Ni 合金の熱膨張係数 α に及ぼす合金組成と温度の影響¹⁾。

図2 Slater-Pauling 曲線¹⁾。

Kondorsky と Sedov¹¹⁾ は、Fe-Ni 合金中の Fe-Ni と Ni-Ni 原子対には強磁性的相互作用が働き自発磁化を形成するのに対して、Fe-Fe 原子対は潜在的 反強磁性的 性質(latent antiferromagnetism)を持つことが示された。その結果、面心立方格子構造(fcc)の Fe-Ni 合金の自発磁化は高 Ni 濃度側では、図 2 に示す Slater-Pauling 曲線¹⁾に従い、Fe 濃度の増大に伴い直線的に増加するが、インバー特性を示す 30 mass%Ni 付近で飽和磁化が急激に低下すると説明している。

一方、Weiss¹²⁾ は、fcc γ 相のインバー Fe-Ni 合金中には、強磁性(高スピン状態)で原子間の大きな γ (Fe-Ni 対および Ni-Ni 対)と、反強磁性(低スピン状態)で原子間の小さな γ (Fe-Fe 対)の 2 つの γ が存在することを提示した(2 γ モデル)。それらは低温域では高スピン状態が安定であるが、温度上昇に伴い原子間の小さく反強磁性の低スピン状態が励起されるために格子の収縮を伴うとした。

その他、Fe-Ni 合金には Ni 濃度のゆらぎがあるため、磁氣的に 2 つの相が存在し、これに由来してインバー組成での飽和磁化の低下や格子定数の不連続性について説明した報告¹³⁾もある。最近では、上記のモデルでは、説明できない室温以下の低温域のインバー効果について、極低温での原子の挙動を考慮した量子計算によりシミュレーションを行い、インバー効果のメカニズムについて検討されている¹⁴⁾。

インバー Fe-Ni 合金は、合金元素の添加や塑性加工を組み合わせ、機械的強度を向上させる場合もある。さらに、インバー合金の CTE は、機械的特性を調整するための合金元素、加工度および熱処理により変化するため、その制御に関する検討がなされている¹⁵⁾。また、インバー Fe-Ni 合金は、難削材としても知られており、それに対応する新たな加工法に関する検討¹⁶⁾もなされている。

3. インバー合金めっき

インバー Fe-Ni 合金は、実用金属材料の中で極めて低い CTE を有することから、各種精密部品をはじめとして、幅広い産業分野において使用されている。インバー Fe-Ni 合金は、工業製品の温度変化に対する信頼性を確保するため、今後ますますその利用範囲の拡大が予想される。また、近年、電子通信機器を中心として、製品の小型、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³⁾。しかしながら、現有のインバー合金は、溶解鑄造、圧延、機械加工、エッチングなどの加工プロセスにより成形されるため、従来プロセスでは得られる最終製品の形状および寸法精度に限界が見えつつある。

一方、めっき法による金属成膜法は、成膜可能な部品形状の自由度が大きく、かかるエネルギーコストも小さい。さらに、めっきとフォトリソグラフィとを組み合わせた電鑄による微細加工法では、従来技術では達成困難な微細、高アスペクト比、高寸法精度の形状を有する製品を得ることができる¹⁷⁾。例えば、Ni 電鑄を用いることで、Ni 製の微細成形金型やメタルマスクが製造されている¹⁷⁾。さらに同様なプロセスで、Ni より低い CTE が期待されるインバー Fe-Ni 合金電鑄を用いれば、得られる電鑄製品の寸法安定性の向上を図ることができる。

これまで、低 CTE の Fe-30 ~ 50 mass%Ni 合金めっきに関しては、Grimmett ら¹⁸⁾や筆者らの検討例^{19)~22)}以外の報告はほとんど見当たらなかった。しかし最近、次世代 MEMS 分野へのインバー合金めっきの有用性が注目され^{23)~26)}、これらの検討の重要性が増している。

ここでは、筆者らがこれまで検討した Fe-Ni 合金めっき膜の熱膨脹^{19),21)}および機械的特性²⁰⁾、およびインバー Fe-Ni 合金電鑄による精密部材作製例²²⁾について紹介する。

3. 1 インバー合金めっき膜の熱膨張および機械的特性^{19)~21)}

Fe-Ni 合金めっき膜は、サッカリンを添加した硫酸/塩化物浴を用いて作製した。めっき浴組成およびめっき条件を表 1 に示す。

得られた Ni-25 ~ 58 mass%Fe 合金めっき膜の熱膨張特性を図 3 に、また、1 回目および 600 °C まで加熱後の 2 回目加熱時の線膨張係数(0 ~ 50 °C)を図 4 にそれぞれ示す¹⁹⁾。

Ni-25 ~ 58 mass%Fe 合金めっき膜の CTE (0 ~ 50 °C) は、溶製 Fe-Ni 合金と同様に Fe 含有率の増大に伴い低下した。特に Ni-58 mass%Fe 合金めっき膜は、めっきしたままでは、溶製 Ni-58 mass%Fe 合金に比べ僅かに高い CTE を有するが、600 °C の熱処理後、溶製合金と同等の CTE に低下する。また Ni-25 ~ 58 mass%Fe 合金めっき膜は、加熱により熱収縮が生じるため、低熱膨脹特性を有しかつ熱収縮を生じないめっき膜を作製するためには、得られた Ni-58 mass%Fe 合金めっき膜に熱処理(350 °C 以上)を施す必要がある。

Safranek の成書²⁷⁾によると、応力減少剤として硫黄を含む有機化合物を添加しためっき浴から得られた Ni-Fe 合金めっき膜(Fe 含有率 40 mass% 以下)は、400 °C の熱処理により延性が急激に低下することが示されている。この現象はめっき膜中に共析する硫黄(S)に起因する「S 脆化」^{28)~31)}として知

表 1 Fe-Ni 合金めっき浴組成およびめっき条件。

NiSO ₄ · 6H ₂ O	0.95 mol/L
NiCl ₂ · 6H ₂ O	0.17 mol/L
Boric acid	0.49 mol/L
FeSO ₄ · 7H ₂ O	0 ~ 0.35 mol/L
Saccharin sodium	0.008 mol/L
Malonic acid	0.05 mol/L
Bath pH	2.3 ~ 2.5
Bath Temperature	50 °C
Current density	40 mA / cm ²

られており、特にこれらのめっき膜で作製した電鍍製品を機械部品などに利用する場合には注意を要する。したがって、Ni-58 mass%Fe 合金めっき膜も有機硫黄化合物であるサッカリンナトリウムを添加しためっき浴から作製しているため、めっき膜の CTE を安定化させる 350 °C 以上の熱処理を施すことによりめっき膜の脆化が懸念される。

そこで Ni-58 mass%Fe 合金めっき膜において、めっき膜の CTE を安定化させるための 400 ~ 600 °C、1 h の熱処理がめっき膜の機械的性質に及ぼす影響について、サッカリン無添加浴から得られた無光沢 Ni、さらに、サッカリン添加浴から得られた光沢 Ni および Ni-20 mass%Fe 合金めっき膜と比較して検討した結果²⁰⁾を表 2 に示す。

Ni-58 mass%Fe 合金めっき膜は、電析したままでは最大引張強度(UTS) 1610 MPa、伸び(δ) 7%、硬さ 430 HV を示した。400 ~ 600 °C、1 h の熱処理後の Ni-58 mass%Fe 合金めっき

膜は、UTS = 640 ~ 830 MPa、 δ = 9 ~ 22%、220 ~ 270 HV の機械的特性値を有し、熱処理温度の上昇に伴い引張強度および硬さは低下し、一方伸びは増大した。400 ~ 600 °C、1 h の熱処理後の Ni-58 mass%Fe 合金めっき膜の機械的特性値は、半導体リードフレーム用の 42 合金の機械的特性³²⁾とほぼ同値を有することが判明した。

引張試験の際、S を含まない無光沢 Ni めっき膜は、めっきしたままおよび 500 °C、1 h の熱処理後において延性破壊を呈した。一方、光沢 Ni および Ni-20 mass%Fe 合金めっき膜はそれぞれ 0.02 mass% および 0.04 mass% の S を含有し、熱処理前は何れも延性破壊を呈すが、500 °C、1 h の熱処理を施すと延性が低下した。光沢 Ni および Ni-20 mass%Fe 合金めっき膜における 500 °C、1 h の熱処理による延性の低下は、S が粒界に偏析することで粒界強度が低下する S 脆化であると考えられる。

Ni-58 mass%Fe 合金めっき膜は 0.04 mass% の S を含有するが、400 ~ 600 °C、1 h の熱処理後延性破壊を呈した。Ni-58 mass%Fe 合金めっき膜が S を含有しているにも関わらず、

図 3 種々組成の Ni-Fe 合金めっき膜および溶製 Ni-58 mass%Fe 合金の熱膨脹曲線¹⁹⁾。

図 4 種々組成の Ni-Fe 合金めっき膜における線膨脹係数(0 ~ 50 °C)。1 回目加熱(●)および 600 °C まで加熱した後 2 回目加熱(○)¹⁹⁾

表 2 無光沢 Ni、光沢 Ni、Ni-20 mass%Fe 合金および Ni-58 mass%Fe 合金めっき膜の最大引張応力(UTS)、伸び(δ)、硬さ(HV)に及ぼす熱処理の影響。

Electrodeposits	Ultimate tensile strength, UTS (MPa)	Elongation, δ (%)	Vickers hardness, HV
Dull Ni			
Before heat treatment	480	16	160
After 500 °C, 1h heat treatment	340	28	140
Bright Ni			
Before heat treatment	1010	5	340
After 500 °C, 1h heat treatment	Not evaluated*	Not evaluated*	150
Ni-20 mass%Fe alloy			
Before heat treatment	1760	4	550
After 500 °C, 1h heat treatment	Not evaluated*	Not evaluated*	370
Ni-58 mass%Fe alloy			
Before heat treatment	1610	7	430
After 400 °C, 1h heat treatment	830	9	270
After 500 °C, 1h heat treatment	720	17	240
After 600 °C, 1h heat treatment	640	22	220

*Fractured at chucked parts

400 ~ 600 °C, 1 h の熱処理後 S 脆化が生じない原因は、熱処理後のめっき膜中の S が粒界偏析せず粒状の 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。

一般に構造用材料として使用されている溶製 Ni, Fe-Ni 合金および鉄鋼においては、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³³⁾。一方、Ni-58 mass%Fe 合金めっき膜において、溶製材料のように 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。

さらに、溶製 Fe-Ni 合金において最も低い CTE を示すインバー Fe-36 mass%Ni 合金めっき膜についても作製し、その熱膨張特性を評価した²¹⁾。インバー Fe-36 mass%Ni 合金めっき膜の熱膨張曲線および CTE に及ぼす熱処理の影響を図 5 および図 6 にそれぞれ示す。さらにインバー Fe-36 mass%Ni 合金めっき膜の結晶構造に及ぼす熱処理温度の影響について図 7 に示す。

めっきしたままのインバー Fe-36 mass%Ni 合金めっき膜は、CTE が約 $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ を示し、溶製インバー Fe-36 mass%Ni

図 5 インバー Fe-36 mass%Ni 合金めっき膜の熱膨張曲線²¹⁾
a) インバー合金電析膜, b) 溶製インバー合金

図 6 インバー Fe-36 mass%Ni 合金めっき膜の線膨張係数 α (30 - 100 °C) に及ぼす熱処理温度の影響²¹⁾。

図 7 インバー Fe-36 mass%Ni 合金めっき膜の X 線回折図形及ぼす熱処理温度の影響²¹⁾。

合金に比べ約 10 倍の CTE 値を示した。めっきしたままのインバー Fe-36 mass%Ni 合金めっき膜は、溶製インバー合金とは異なる体心立方格子構造(bcc)を形成した。非熱処理のインバー Fe-36 mass% 合金めっき膜の高 CTE は、溶製インバー合金と異なる合金相を形成することで、インバー効果が発現する磁気特性を有しないと推察される。

インバー Fe-36 mass% 合金めっき膜の CTE は、300 °C 以上の熱処理により低下し、さらに 500 °C の熱処理後に溶製インバー合金の CTE (約 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) まで低下した。インバー Fe-36 mass%Ni 合金めっき膜は、300 °C 以上の熱処理により、一部の bcc 相は fcc 相への相変態が確認され 2 相混相状態となった。さらに 500 °C の熱処理後では fcc 単相に変化した。インバー Fe-36 mass%Ni 合金めっき膜の熱処理による CTE の低下は、これら熱処理による合金相の変化に伴う磁気特性の変化に起因すると考えられる。また、インバー Fe-36 mass%Ni 合金めっき膜は、Ni-25 ~ 58 mass%Fe 合金めっき膜と同様に加熱収縮を生じた。この原因としては、bcc 相に比べ充填密度の高い fcc 単相合金への変化³⁴⁾、および回復再結晶による格子欠陥の消滅による密度上昇³⁵⁾によると考えられる。

3. 2 インバー合金電鍍による精密部材作製²²⁾

めっきとフォトリソグラフィーと複合させた電鍍プロセスでは、微細で高寸法精度の形状の製品を得ることができる。さらにインバー合金めっきを適用することにより、得られる電鍍製品に温度変化に対する寸法安定性も付与することが可能となる。

ここでは、インバー Fe-Ni 合金電鍍による有機 EL ディスプレイ用蒸着メタルマスクの試作例²²⁾を紹介する。

有機 EL ディスプレイは、低消費電力、高輝度、高コント

ラストの特徴を有することから、次世代省エネ・薄型ディスプレイとして注目されている^{36), 37)}。有機 EL 発光素子は、メタルマスクを用いた真空蒸着法により基板上に成膜される。現行の蒸着用メタルマスクは、Ni 電鍍または圧延インバー合金板のエッチングによる製造されている³⁶⁾。しかし、Ni 電鍍製メタルマスクは、パターンの高精細度が達成できるが、Ni の熱膨張が大きいいため、蒸着時の温度上昇によりメタルマスクの熱変形が生じ、正確なパターン蒸着が困難になる課題がある。一方、圧延インバー合金板をエッチングする場合、サイドエッチングが生じるため、パターンの高精細化に限界が見えつつある。そこで、これらの課題を同時に解決する手段として、低熱膨張のインバー Fe-Ni 合金電鍍によりメタル

マスクを作製することが有用であると考えられる。

図 8 にインバー電鍍に用いたファインレジストパターンおよびインバー電鍍製メタルマスクの SEM 像を示す。

インバー合金電鍍により従来のエッチング法では加工が困難な、開口部 $10\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$ 、厚さ約 $10\ \mu\text{m}$ の高精細・薄膜メタルマスクを作製することができた。得られた Fe-Ni 合金メタルマスクは、 $600\ ^\circ\text{C}$ の熱処理後、CTE が約 $3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ を示し、従来の Ni 電鍍製メタルマスクに比べ $1/4$ 以下の低熱膨張特性を達成できた。

得られたメタルマスクは、大型・高精細有機 EL ディスプレイパネルを製造するための蒸着用メタルマスクとしての利用が期待される。そこで、アテネ(株)との共同研究により作製した大型メタルマスクについて、加熱試験によりメタルマスクの熱変形の有無を評価した。

図 9 にインバー合金電鍍製メタルマスクおよび従来の Ni 電鍍製メタルマスクについて $130\ ^\circ\text{C}$ 加熱試験の結果を示す。Ni 電鍍製メタルマスクは $130\ ^\circ\text{C}$ の加熱によって熱変形し、たるみやしわが発生した。一方、インバー合金電鍍製メタルマスクは、 $130\ ^\circ\text{C}$ 後においても熱変形の発生はなく、Ni 電鍍製のものに比べ耐熱性が著しく向上した。

以上の結果から、電鍍プロセスに低熱膨張インバー合金めっきを適用することで、従来の Ni 電鍍製に比べ劇的に熱膨張が改善された精密部材の作製が可能であることが分かった。

4. ま と め

Fe-Ni 合金は、その合金組成により CTE が $1 \sim 20 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ の幅広い値を示す熱膨張制御合金である。特にインバー Fe-Ni 合金は、その低い CTE 特性から、熱膨張マネジメントにおけるキーマテリアルとして今後その利用の拡大が予想される。それに伴い、インバー Fe-Ni 合金の「異常」熱膨張挙動の解明に関するさらなる探究と、実用金属材料として材料特性の向上、組織制御等の技術開発にも期待がかかる。

また、インバー合金めっき / 電鍍の活用により、従来の機械加工法などの加工法ではなし得ない、微細、高寸法精度のインバー合金製品を作製することが可能となる。今回インバー合金電鍍により有機 EL 用蒸着メタルマスクの試作例を紹介したが、さらに、インバー合金めっき / 電鍍は、今後次

図 8 インバー合金電鍍に用いたファインレジストパターン(a)およびインバー合金電鍍製メタルマスク(b)の SEM 像²²⁾。

ニッケル電鍍製メタルマスク
(従来製品)

インバー合金電鍍製メタルマスク

図 9 インバー合金電鍍製メタルマスク(アテネ(株)との共同研究により作製)および従来の Ni 電鍍製メタルマスクにおける $130\ ^\circ\text{C}$ 加熱試験。

世代 MEMS をはじめとした高信頼性部材への適用が期待される。

謝 辞

本稿で紹介した内容の一部は、文部科学省地域産学官連携科学技術振興事業費補助金イノベーションシステム整備事業地域イノベーション戦略支援プログラム(グローバル型)「京都環境ナノクラスター」の研究成果であることを付記して謝意を表します。

また、インバー合金電鍍による大型有機 EL 用蒸着メタルマスクの作製は、アテネ株式会社との共同研究において実施されたものであり、ご協力頂いた関係各位に感謝申し上げます。

(Received February 8, 2016)

文 献

- 1) H. Saito ; Physics and Applications of Invar Alloys, 18, (Maruzen, Tokyo, 1978).
- 2) H. Saito, H. Fujimori ; *Bulletin of the Japan Institute of Metals*, **7**, 263 (1968).
- 3) 坂本光雄 ; よくわかるIC周辺材料と技術, p.67 (日刊工業新聞社, 1993).
- 4) Ch. E. Guillaume ; *C. R. Acad. Sci.*, **125**, 235 (1897).
- 5) <http://www.aperam.com/en/alloys-imphy/>
- 6) H. Masumoto ; *Sci. Rep. Tohoku. Univ.*, **20**, 101 (1931).
- 7) H. Masumoto ; *Sci. Rep. Tohoku. Univ.*, **23**, 265 (1934).
- 8) H. Masumoto, T. Kobayashi ; *J. Japan Inst. Met. Mater.*, **12**, 1 (1948).
- 9) A. Kussnlann ; *Phys. Z.*, **38**, 41 (1937).
- 10) A. Kussmann, K. Jessen ; *J. Phys. Soc. Japan*, Suppl. 17-B-I, 136 (1962).
- 11) E. I. Kondorsky, V. L. Sedov ; *J. Appl. Phys.*, **31**, 331S (1960).
- 12) R. J. Weiss ; *Proc. Phys. Soc.*, **82**, 281 (1963).
- 13) Y. Kachi ; *Kotai-buturi*, **3**, 499 (1968).
- 14) T. Yokoyama, K. Eguchi ; *Phys. Rev. Lett.*, **107**, 065901 (2011).
- 15) K. Nakama ; *Sanyo Technical Report*, Vol.21, 38 (2014).
- 16) F. Nakano, K. Yanagihara, H. Yamaguchi, Y. Tani, Y. Kanda ; *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers Series C*, **66**, 2840 (2000).
- 17) 伊勢秀夫 ; 電鍍技術と応用, p.7 (槇書店, 1996).
- 18) D. L. Grimmett, M. Schwartz, K. Nobe ; *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 973 (1993).
- 19) T. Nagayama, Y. Mizutani, T. Nakamura, N. Shinohara ; *J. Surface Finish. Soc. Jpn.*, **57**, 733 (2006).
- 20) T. Nagayama, Y. Mizutani, Y. Kato, Y. Kotera, T. Nakamura, N. Shinohara ; *J. Surface Finish. Soc. Jpn.*, **58**, 675 (2007).
- 21) T. Yamamoto, T. Nagayama, T. Nakamura, Y. Mizutani ; *J. Surface Finish. Soc. Jpn.*, **62**, 702 (2011).
- 22) T. Nagayama, T. Yamamoto, T. Nakamura, Y. Mizutani ; *ECS Trans.*, **50**, (52), 117 (2013).
- 23) T. Hirano, L. -S. Fan ; *SPIE*, **2879**, 252 (1996).
- 24) N. Mehanathan, V. Tavassoli, P. Shao, L. Sorenson, F. Ayazi ; *Proc. MEMS 2014*, 40 (2014).
- 25) S.-H. Kim, H.-J. Sohna, Y.-C. Joa, Y.-W. Kima, T.-H. Yimb, H.-Y. Leeb, T. Kanga ; *Surface & Coatings Technology*, **199**, 43 (2005).
- 26) I. Tabakovic, V. Inturi, J. Thurn, M. Kief ; *Electrochim. Acta*, **55**, 6749 (2010).
- 27) W. H. Safranek ; The Properties of Electrodeposited Metals and Alloy 2nd edition, p.340 (AESF, 1986).
- 28) Y. M. Wang, S. Cheng, Q. M. Wei, E. Ma, T. G. Nieh, A. Hamza ; *Scripta Materialia*, **1023**, 51 (2004).
- 29) T. E. Buchheit, S. H. Goods, P. G. Kotula, P. F. Hlava ; *Materials Science and Engineering A*, **432**, 149 (2006).
- 30) J. W. Dini, H. R. Johnson, L. A. West ; *Plating and Surface Finishing*, **1**, 36 (1978).
- 31) M. Yamaguchi, M. Shiga, H. Kaburaki ; *Science*, **307**, 393 (2005).
- 32) 電子材料工業会 ; 電子材料工業会標準規格EMAS-1004 (電子材料工業会, 1986).
- 33) 濱住松二郎 ; 非鉄金属および合金, p.13 (内田老鶴圃, 1972).
- 34) 早稲田嘉夫, 松原英一郎 ; X線構造解析, p.28 (内田老鶴圃, 1998).
- 35) 古林英一 ; 再結晶と材料組織, p.53 (内田老鶴圃, 2000).
- 36) B. Geffroy, P. le Roy, C. Prat ; *Polymer International*, **55**, 572 (2006).
- 37) S. N. Kumar, R. John, S. Lauer, W. Little, B. Dau ; *SID Symposium Digest of Technical Papers*, **46**, 211 (2015).