(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3573303号
(P3573303)
(45)発行日　平成16年10月6日(2004.10.6)　(24)登録日　平成16年7月9日(2004.7.9)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
C22C 38/00	C22C	38/00	302R
C21D 8/02	C21D	8/02	D
C21D 9/46	C21D	9/46	N
C22C 38/08	C22C	38/08	
C22C 38/10	C22C	38/10	

請求項の数 4　(全 11 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平7-209175
(22)出願日　平成7年7月25日(1995.7.25)
(65)公開番号　特開平9-31599
(43)公開日　平成9年2月4日(1997.2.4)
審査請求日　平成14年6月17日(2002.6.17)

前置審査

(73)特許権者　000005083
日立金属株式会社
東京都港区芝浦一丁目２番１号
(72)発明者　久保井　健
島根県安来市安来町２１０７番地の２　日立金属株式会社安来工場内
(72)発明者　長谷川　正人
島根県安来市安来町２１０７番地の２　日立金属株式会社安来工場内

審査官　鈴木　正紀

(56)参考文献　特開平０６－２４０４１２（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－２５５７５７（ＪＰ，Ａ）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】表面清浄度の優れたＦｅ－Ｎｉ系合金薄板の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

エッチング加工されるＦｅ－Ｎｉ系合金薄板の製造方法であって、全体として重量％でＮｉ＝３０～６０％、Ｓｉ≦１．５％、Ｍｎ≦１．５％、Ｂ≦１００ｐｐｍ、残部Ｆｅを主体とするＦｅ－Ｎｉ系合金、または前記Ｎｉの一部を２０％以下の範囲内でＣｏで置換したＦｅ－Ｎｉ系合金を熱間圧延後、少なくとも１回以上の焼鈍と冷間圧延を施し、製品厚さに仕上げた後、アルカリ溶液に接触させ表面のホウ素濃度を低減することを特徴とする表面清浄度の優れたＦｅ－Ｎｉ系合金薄板の製造方法。

【請求項２】

アルカリ溶液のｐＨは、８．５－１１．０であることを特徴とする請求項１に記載の表面清浄度の優れたＦｅ－Ｎｉ系合金薄板の製造方法。

【請求項３】

Ｆｅ－Ｎｉ系合金薄板は、表面から１ないし５ｎｍ深さにおけるホウ素の濃度を表面ホウ素濃度（Ｂｓｕｆ）とし、板厚の中心部分のホウ素濃度を中心ホウ素濃度（Ｂｍｉｄ）とするとき、表面ホウ素濃度と中心ホウ素濃度との比（Ｂｓｕｆ／Ｂｍｉｄ）の最大値が５００以下であることを特徴とする請求項１または２に記載の表面清浄度の優れたＦｅ－Ｎｉ系合金薄板の製造方法。

【請求項４】

Ｆｅ－Ｎｉ系合金薄板は、その表面粗さがＲａで0.2μｍ以上であることを特徴とする請求項１ないし３のいずれかに記載の表面清浄度の優れたＦｅ－Ｎｉ系合金薄板の製造方法。

【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明はシャドウマスク、リードフレームなどの素材となる、エッチング加工されるＦｅ－Ｎｉ系合金薄板に関し、微細加工に適するＦｅ－Ｎｉ系合金薄板の製造方法に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
Ｆｅ－Ｎｉ系合金は優れた低膨張特性を利用して、シャドウマスクあるいは半導体集積回路のリードフレームやワイヤの素材として使用されている。
代表的なＦｅ－Ｎｉ系合金としては、Ｆｅ－３６％Ｎｉ（インバー）、Ｆｅ－４２％Ｎｉ、Ｆｅ－５０％Ｎｉ、Ｆｅ－２９％Ｎｉ－１７％Ｃｏ（コバール）等がある。
最近、シャドウマスクの高精細化やリードフレームの多ピン化に伴い、エッチング加工による微細加工に対応するため、素材の改良による加工精度の向上が一段と求められている。
エッチング加工を行うＦｅ－Ｎｉ系合金のエッチング加工精度を高める手段としては、いろいろな手法が提案されている。
【０００３】
例えば、素材の介在物の低減や炭素濃度を低くすることによりエッチング加工速度を速いものとし、エッチング加工精度を高める手法が特開昭６１－１９００２３号に開示されている。
また、素材の結晶方位とエッチング速度の関係から、特開平３－９７８３１号に記載されるようにエッチング面に（２００）面が集合した組織に調整することが好ましいことが提案されている。
また、Ｆｅ－Ｎｉ系合金素材の表面に形成される酸化層あるいは窒化層といった変質層がエッチング性を低下させるという知見から、特開昭６３－１２８１８５号に記載されるように、酸洗あるいは化学研磨等の化学的手段により、表面の変質層を除去することが提案されている。
【０００４】
【発明が解決しようとする課題】
上述した方法は、いずれもエッチング加工性を改善するのに有効な手段である。
ところで、Ｆｅ－Ｎｉ系合金素材においては、特開平４－１８７７１４に記載されるように、熱間加工性を目的としてホウ素をしばしば添加する。
ところが、ホウ素はＦｅ－Ｎｉ系合金中に多量に存在させると、磁気特性やガラスとの密着性を阻害するばかりでなく、エッチング中に粒界が侵食されやすく、平坦なエッチング面が得にくくなるという問題がある。
このような問題に対しては、例えば特公平２－３８６５８３号公報あるいは本発明者が先に提案した特開平４－１８７７１４号公報に記載されるように、非酸化性雰囲気での加熱処理、あるいは少量の水蒸気を含む酸化雰囲気で加熱処理することにより、脱ホウ素処理を行うことが提案されている。
【０００５】
ところが、本発明者が焼鈍温度、すなわち再結晶温度以上に加熱されたＦｅ－Ｎｉ系合金素材を詳細に観察したところ、素材表面にホウ素が著しく濃化することがあることが判明した。
そして、上述した加熱処理による素材全体のホウ素の低減は、エッチング性を高めるのに確かに有効ではあるが、表層部にホウ素が濃化すると、ホウ素の濃化した表面部分のエッチング速度が速くなるために、相対的に深さ方向のエッチングの進行が遅くなり、いわゆるサイドエッチングがやや大きくなる傾向があることが判明した。また、ホウ素の含有量が多くなりすぎると一様なエッチング肌が得られないことが確認された。
本発明は、ホウ素を含有するＦｅ－Ｎｉ系合金において、エッチング性を改善することが

できる新規な方法およびその方法で得られた新規なＦｅ－Ｎｉ系合金薄板を提案することを目的とする。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、ホウ素を添加したＦｅ－Ｎｉ系合金において、焼鈍中に表面に濃化したホウ素濃化層を除去し、かつ優れたエッチング特性を得る手法を研究した。そして、Ｆｅ－Ｎｉ系合金をアルカリ溶液に接触させることで、素材の表面粗さ形状を損なうことなく、表面のホウ素（Ｂ）濃度を低減することができることを見いだし本発明に到達した。

【０００７】

すなわち本発明のエッチング加工されるＦｅ－Ｎｉ系合金薄板の製造方法は、全体として重量％でＮｉ＝３０～６０％、Ｓｉ≦１．５％、Ｍｎ≦１．５％、Ｂ≦１００ｐｐｍ、残部は実質的にＦｅよりなるＦｅ－Ｎｉ系合金、または前記Ｎｉの一部を２０％以下の範囲内でＣｏで置換したＦｅ－Ｎｉ系合金を熱間圧延後、少なくとも１回以上の焼鈍と冷間圧延を施し、製品厚さに仕上げた後、アルカリ溶液に接触させ表面のホウ素濃度を低減する表面清浄度の優れたＦｅ－Ｎｉ系合金薄板の製造方法である。

アルカリ溶液のｐＨが高いと、粒界が腐食されたようになり、粗さ形状が変わる場合があるためアルカリ溶液のｐＨは、８．５－１１．０とすることが好ましい。

【０００８】

そして、上述した製造方法により、表面から１ないし５ｎｍ深さにおけるホウ素の濃度を表面ホウ素濃度（Ｂｓｕｆ）とし、板厚中心部のホウ素濃度を中心ホウ素濃度（Ｂｍｉｄ）とするとき、表面ホウ素濃度と中心ホウ素濃度との比（Ｂｓｕｆ／Ｂｍｉｄ）の最大値が５００以下であるＦｅ－Ｎｉ系合金薄板を得ることができる。

上述したＢｓｕｆは、たとえばＥＳＣＡ法により、Ｆｅ－Ｎｉ系合金薄板の深さ方向のホウ素濃度を測定することにより求めることができる。

また、Ｂｍｉｄは、たとえば表面を１μｍずつエッチングにより除去した試料を用い、メチレンブルー抽出吸光光度法を用いてホウ素濃度を測定することができる。

【０００９】

【作用】

本発明の最大の特徴は、表面にホウ素が濃化したＦｅ－Ｎｉ系合金にアルカリ溶液を接触させ、表面のホウ素濃化層を除去することにある。

アルカリ溶液により表面のホウ素の濃化層が低減できる理由は不詳であるが、この表面に濃化したホウ素の一部がホウ酸の形態を取り、アルカリ溶液によって溶解除去されたものと推測される。

本発明で使用するアルカリ溶液としては、ケイ酸ナトリウム、リン酸ナトリウムによってアルカリ性とした水溶液などが用いられる。

基本的なアルカリ溶液としては、水酸化ナトリウム水溶液があるが、強アルカリの使用は、表面粗さ形状の制御や経済性という点でやや問題があるため、ケイ酸ナトリウム水溶液のような弱アルカリの溶液を使用することが好ましい。

【００１０】

なお、リン酸ナトリウム水溶液は、リンを含むため排水処理によるリンの除去を注意深く行う必要がある。

なお、本発明においてこのアルカリ溶液との接触は、実質的に最終工程で行うため、表面の浄化をいっそう促進するために、硝酸ナトリウム等を添加してナトリウムイオンによる脱脂作用を利用し、付着した油を除去することが望ましい。

【００１１】

本発明においては、Ｆｅ－Ｎｉ系合金薄板として、全体として重量％でＮｉ＝３０～６０％、Ｓｉ≦１．５％、Ｍｎ≦１．５％、Ｂ≦１００ｐｐｍ、残部は実質的にＦｅよりなる組成を基本とする。

その理由は、Ｎｉが３０から６０％以外の含有量になると、熱膨張率が増加し低熱膨張材としての特性が得られなくなるので、Ｎｉ＝３０～６０％とする。

また、本発明の合金組成として規定するＳｉは脱酸剤として添加するものである。しかし残留量が多すぎると、熱膨張率が増加するという問題が起きるので１．５％以下とする。また、Ｍｎは脱酸剤あるいはＳを固定して熱間加工性を向上させる目的で添加される。しかし残留量が多すぎると、熱膨張率が増加するという問題が起きるので１．５％以下とする。

【００１２】

本発明において、熱間圧延の材料としては、ホウ素Ｂを１００ｐｐｍ以下添加させる。これは熱間加工性のためである。しかし１００ｐｐｍを超えるＢの添加はＢＮの介在物を生成し、焼鈍の際に粒成長を阻害するため好ましくない。

本発明においては、Ｎｉの一部をＣｏで置換することが可能である。Ｃｏの添加により、Ｆｅ－Ｎｉ系合金の熱膨張特性を調整することが可能である。

Ｃｏは高価な元素であり、添加する場合は２０％以下とすることが好ましい。また、本発明においては、上記以外の添加元素を必要に応じて添加することができる。

例えば、Ｃｕ、Ｃｒ、Ｖ等の耐蝕性、酸化皮膜特性、強度などを目的とした元素を添加することが可能である。しかし、これらの元素は、エッチング性を劣化するものであるため、添加する場合であってもこれらの元素の合計で１０％以下とすることが望ましい。

【００１３】

本発明の製造方法においては、Ｆｅ－Ｎｉ系合金を熱間圧延後、少なくとも１回以上の焼鈍と冷間圧延を施し、製品厚さに仕上げた後に、上述したアルカリ溶液に接触させるものである。

すなわち、本発明は製品厚さに仕上げたあとの最終工程でホウ素を除去するものである。これは、製品厚さに仕上げる前にアルカリ溶液に接触させても、中間工程においては焼鈍などの加熱処理が介在するため、再度表面のホウ素の濃化が起こるため、表面のホウ素濃度を低下してエッチング性を向上しようとする本発明の目的に対しては効果が少ないためである。

【００１４】

前述したように本発明の製造方法により、表面から１ないし５ｎｍ深さにおけるホウ素の濃度を表面ホウ素濃度（Ｂｓｕｆ）とし、板厚中心のホウ素濃度を中心ホウ素濃度（Ｂｍｉｄ）とするとき、表面ホウ素濃度と中心ホウ素濃度との比（Ｂｓｕｆ／Ｂｍｉｄ）の最大値が５００以下のＦｅ－Ｎｉ系合金薄板であって、素材全体として重量％でＮｉ＝３０～６０％、Ｓｉ≦１．５％、Ｍｎ≦１．５％、Ｂ＝１～１００ｐｐｍ、残部は実質的にＦｅよりなる新規なＦｅ－Ｎｉ系合金薄板を得ることができる。

本発明において、（Ｂｓｕｆ／Ｂｍｉｄ）が５００以下と規定したのは、最表面のホウ素濃度の定量は困難であり、表層部として容易に定量可能な１ないし５ｎｍのホウ素濃度（Ｂｓｕｆ）と中心のホウ素濃度（Ｂｍｉｄ）の比によって表層部のホウ素濃度が著しく低いものであることを示したものである。

【００１５】

（Ｂｓｕｆ／Ｂｍｉｄ）が５００以下を満足しないと、エッチング時に深さ方向へのエッチングの進行に対して、横方向のエッチング速度が大きくなる、いわゆるサイドエッチングの問題が発生しやすくなる。

また、本発明においては、表面粗さをＲａ：０．２μｍ以上のＦｅ－Ｎｉ系合金薄板に適用することが望ましい。表面粗さがＲａ：０．２μｍ以上の粗さを必要としないＦｅ－Ｎｉ系合金薄板では、粗さを確保しつつ表面のホウ素濃度を低下できるという効果を強く要求されない。

また、Ｒａ：０．２μｍ未満の粗さの素材は、エッチングの際のレジストの密着性が低下する問題や、エッチング加工後に焼鈍を行う場合には焼付きの問題が生じたりする。これらの問題を回避するためにＲａ：０．２μｍ以上とすることが望ましい。

【００１６】

なお、本発明において前述した特開平２－３８６５８３号公報や特開平４－１８７７１号公報に記載される焼鈍によりホウ素を表面に濃化させる手法と組み合わせると都合が良い

。
すなわち、非酸化性の雰囲気あるいは少量の水蒸気を含む酸化性の雰囲気での焼鈍処理を行うことにより、効率的にホウ素をＦｅ－Ｎｉ合金薄板表面に濃化させることができ、この状態の材料を本発明で規定するようにアルカリ溶液で処理すれば、薄板としての全体のホウ素量および表層のホウ素量を共に低下することができる。
この方法は、ホウ素による熱間加工性の確保が必要であり、かつホウ素の存在によるエッチング性の低下を防止するために、薄板状態では極力ホウ素量を下げたい場合に有効である。
【００１７】
【実施例】
（実施例１）
以下、本発明の実施例について説明する。
まず、表１に示す合金インゴットを製造し、これを熱間圧延することによってフープとし、ついで冷間圧延と水素雰囲気、露点－２０℃の焼鈍を繰り返して０．２５ｍｍの厚さの表１に示すＦｅ－Ｎｉ系合金薄板素材を得た。
この合金薄板に対して、２５℃でアルカリ溶液との接触を行った。
使用したアルカリ溶液はｐＨ１０．５の硝酸ナトリウムとケイ酸ナトリウムとの混合水溶液である。
なお、アルカリ処理の前の表面粗さは、Ｒａで０．３８μｍであり、処理後のＲａ値に変化は見られなかった。
【００１８】
【表１】

(ｗｔ％)

	C	Si	Mn	Ni	Ｆｅ	B
インゴット	0.009	0.12	0.22	36.1	BAL.	0.0014
薄板素材	0.008	0.12	0.23	36.2	BAL.	0.0010

【００１９】
得られた薄板素材をエタノールで洗浄した後、光電子分光法（ＥＳＣＡ）により、得られた素材の深さ方向のホウ素分布を測定した。
結果を図１に示す。
図１に示すように、アルカリ溶液に接触させなかった比較例の試料２のＦｅ－Ｎｉ系合金では、ホウ素が表面から１０ｎｍ程度までの表層に濃化している。
これに対して、アルカリ溶液に接触させる本発明を適用した試料１は、表層部のホウ素量が著しく低くなっている。
この図１においては、表面から１ないし５ｎｍのホウ素の値が本発明で規定するＢｓｕｆである。図１から表面から１ｎｍのホウ素の濃度がもっとも高かった。
一方、素材の両面を塩化第二鉄でエッチングして、片面で１μｍ厚さに相当する深さを除去し、これをメチレンブルー抽出吸光光度法によりホウ素濃度を求め、この値をＢｍｉｄとした。
これらの値からＢｓｕｆ／Ｂｍｉｄの最大値を求めた。
そして、得られたＢｓｕｆ／Ｂｍｉｄの最大値は、本発明においてはＢｓｕｆ／Ｂｍｉｄの最大値が２２４であるのに対して、アルカリ溶液に接触させない比較例ではＢｓｕｆ／

Ｂｍｉｄの最大値は５７５となった。
【００２０】
次に、アルカリ処理を行った試料と、アルカリ処理を行わなかった試料に対してエッチング性を評価した。
エッチング液として用いられる塩化第二鉄で濃度は４２ボーメで３５℃、５秒間腐食させる実験を行った。この素材の表面の走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）観察を行った。アルカリ処理を行った試料の１００００倍の表面組織写真を図２に示し、アルカリ処理処理を行わなかった試料の１００００倍の表面組織写真を図３に示す。
図２および図３を対比すると明らかなように、アルカリ洗浄を行った本発明の試料（Ｂｓｕｆ／Ｂｍｉｄ：最大値２２４、図２）は表面が均質に腐食されているが、アルカリ洗浄を行わなかった試料（Ｂｓｕｆ／Ｂｍｉｄ：最大値５７５、図３）は結晶粒界が強く腐食されており、均一に腐食されていない。
このように粒界が強く腐食されるとエッチング加工を行う際に結晶粒がカケ落ちたり、エッチング表面の粗面化が起こり加工精度が得られないなどの問題が生じるため、表面のホウ素濃度を低減する本発明の方法は有効であることがわかる。
【００２１】
（実施例２）
表２の成分を持つＦｅ－Ｎｉ合金薄板素材を実施例１と同様に製造し、アルカリ水溶液の処理を行った。
得られた薄板素材を実施例１と同様にエタノールで洗浄した後、光電子分光法（ＥＳＣＡ）により、得られた素材の深さ方向のホウ素分布を測定した。
そして、表面から１ないし５ｎｍの範囲のＢ濃度の最大値は、いずれの試料においても１ｎｍの値であったため、これをＢｓｕｆの最大値として素材中心のホウ素の濃度で除してＢｓｕｆ／Ｂｍｉｄの最大値を求めた。
結果を表３に示す。
【００２２】
【表２】

(wt%)

試料	C	Si	Mn	Ni	Co	Fe	B
1	0.008	0.11	0.20	35.9	—	BAL.	0.0009
2	0.009	0.13	0.18	41.8	—	BAL.	0.0011
3	0.007	0.13	0.21	50.4	—	BAL.	0.0012
4	0.008	0.12	0.22	29.2	17.3	BAL.	0.0013
5	0.009	0.12	0.22	29.4	17.2	BAL.	0.0022
6	0.008	0.13	0.21	36.4	—	BAL.	0.0026

【００２３】
【表３】

試料	Bsuf／Bmid の最大値	
	アルカリ処理前	アルカリ処理後
1	６２３	１７１
2	５８８	２０６
3	８６０	２８１
4	６５２	２７７
5	７２３	３１５
6	７０１	３０４

【００２４】
表２ないし表３から明らかなように、本発明のアルカリ処理によって、表面のホウ素濃度を著しく減少することができたことがわかる。
また、上記実施例においては、全ての素材状態で表面粗さＲａ：０．３μｍの表面粗さに調整したものであったが、本実施例のアルカリ処理によって、表面粗さＲａによって、０．０１μｍ以上の粗さ変動は認められなかった。
また、これらの試料を実施例１と同じ条件で、塩化第二鉄によるエッチング試験を行ったところ、アルカリ処理した本発明の試料は粒界が著しく腐食されるという現象は認められず、図２に示す組織と同様の表面組織となり、良好なエッチング肌が得られた。
【００２５】
（実施例３）
まず、表４に示す合金インゴットを製造し、これを熱間圧延することによってフープとし、ついで冷間圧延と水素雰囲気、露点-20℃の焼鈍を繰り返して０．２５㎜の厚さの表４に示すＦｅ－Ｎｉ系合金薄板素材を得た。
このとき、冷間圧延工程の途中で900℃、5分間の露点を+10℃の弱い酸化性雰囲気とする脱ホウ素処理を一回付与した。
【００２６】
【表４】

(ｗｔ％)

	C	Si	Mn	Ni	Fe	B
インゴット	0.008	0.12	0.32	36.1	BAL.	0.0063
薄板素材	0.008	0.12	0.32	36.2	BAL.	0.0023

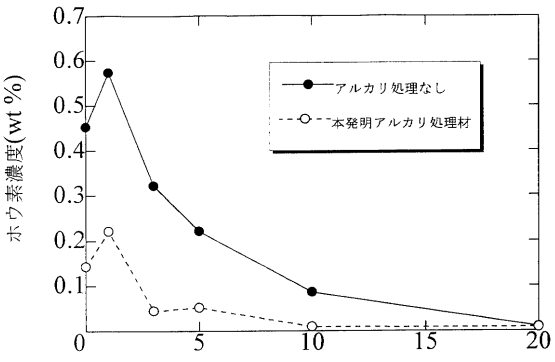
【００２７】
表４より、冷間圧延の途中で、脱ホウ素処理をいれることで、インゴットに含有させたホウ素が大きく低減されており、ホウ素の量を低減できたことがわかる。
得られた合金薄板素材に対して、実施例１と同様に２５℃でアルカリ溶液との接触を行った。
なお、アルカリ処理の前の表面粗さは、Ｒａで０．３２μｍであり、処理後のＲａ値に変化は見られなかった。
得られた薄板素材を実施例１と同様にエタノールで洗浄した後、光電子分光法（ＥＳＣＡ）により、得られた素材の深さ方向のホウ素分布を測定した。
そして表面から１ないし５ｎｍの範囲のホウ素濃度の最大値は、１ｎｍの値であったため、これをＢｓｕｆの最大値として素材のホウ素の中心濃度で除してＢｓｕｆ／Ｂｍｉｄの最大値を求めた算出した。
結果を表５に示す。
【００２８】
【表５】

試料	Bsuf／Bmid の最大値	
	アルカリ処理前	アルカリ処理後
7	８２１	９２

【００２９】
表５に示すように、脱ホウ素処理を行った試料においては、素材表面にホウ素が濃化されるが、本発明のアルカリ処理により、急激にホウ素量を低減することが可能であることがわかる。
このように、脱ホウ素処理を組み合わせることで、熱間加工性を確保するために、ホウ素を０．００５％以上（すなわち、５０ｐｐｍ以上）添加した場合であっても、表面のホウ素濃度を低減することができ、ホウ素添加による熱間加工性の改善と、ホウ素低減によるエッチング性の確保を両立することが可能である。
【００３０】
【発明の効果】
本発明によれば、表面に濃化するホウ素を低減することができるため、熱間
加工性のためにホウ素を添加することにより問題となっていたエッチング加工性の劣化を

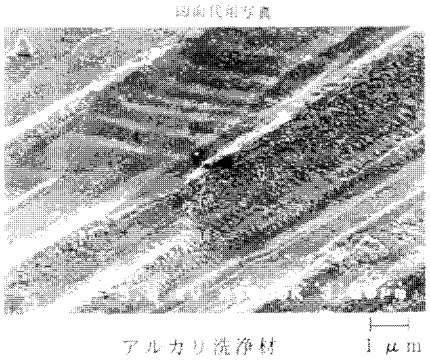
防止できる。
また、本発明によれば、表面粗さを損なうことがないため、微細なエッチング性を確保するために、欠くことのできないレジスト密着性を損なうことがないという利点もあり、工業上有効である。
【図面の簡単な説明】
【図１】本発明のＦｅ－Ｎｉ系合金薄板のＢ濃度の分布を示す図である。
【図２】本発明のＦｅ－Ｎｉ系合金薄板のエッチング表面組織を示す顕微鏡写真である。
【図３】従来のＦｅ－Ｎｉ系合金薄板のエッチング表面組織を示す顕微鏡写真である。

【図１】

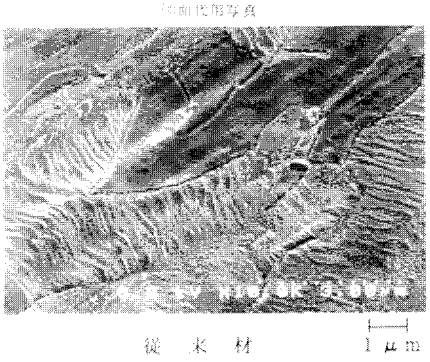


表層部のホウ素濃度

【図２】



【図３】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]		FI		
H01J	9/14	H01J	9/14	G
H01L	23/50	H01L	23/50	V

(58)調査した分野(Int.Cl.[7], DB名)

C22C 38/00 302
C21D 8/02
C21D 9/46
C22C 38/08
C22C 38/10
H01J 9/14
H01L 23/50