

# 無電解めっきによる Ni—P 系低抵抗金属皮膜抵抗器

樋 浦 正

## 1. ま え が き

次亜りん酸ナトリウムを還元剤とする酸性無電解めっき法によって作製する Ni—Cr—P 系金属皮膜抵抗器はその製造方法、電気抵抗特性等においていくつかのすぐれた特徴を有する<sup>(1)~(2)</sup>が、その一つに金属皮膜抵抗器としては比較的高抵抗値の皮膜が得られることがあげられる。

しかしながらこの反面、低抵抗値 (0.3オーム以下) でかつ、抵抗温度係数 (以下 T.C.R と略記する) の小さいものをこの方法で作製することは従来は困難であった。たとえば、低抵抗を得る目的で塩化クロムを添加しない、いわゆるカニゼン法によるニッケルめっきを長時間にわたって施して得られる Ni—P 膜の場合を例にとると、めっき浴温 75°C、めっき時間 15 分以上の処理によって、一応 0.3 オーム (3.5φ×10mm, 1WP 型磁器円筒基体にめっきを施した場合、以下同じ) 以下の皮膜を得ることは出来るが、この場合の T.C.R 値はほぼ 300~500 p. p. m/°C 程度とかなり高く、カニゼン浴に塩化クロムを添加した浴によって作製する中抵抗体、もしくは高抵抗体の T.C.R 値 (30 p. p. m/°C 以下) に較べて著しく劣っている。

筆者は生産コスト、およびユーザー一般の要望を考慮して無電解めっき法によって抵抗値 0.2 オーム以下、T.C.R 値 150 p. p. m/°C 以下の低抵抗体を得ることを一応の目的として研究をすすめて来たが、従来のカニゼン浴中に還元性添加剤を加えてめっき処理を行なう場合、ほぼこの目的を満足する抵抗体を再現性よく作製出来ることを確認し、最適めっき時間についても検討を加えたのでこれらの実験結果を報告する。

## 2. 試料および電気抵抗特性

いわゆるカニゼン法による酸性無電解ニッケルめっき浴を使用し、従来と同様な方法で基体の粗面化、脱脂、感受性化の各処理を

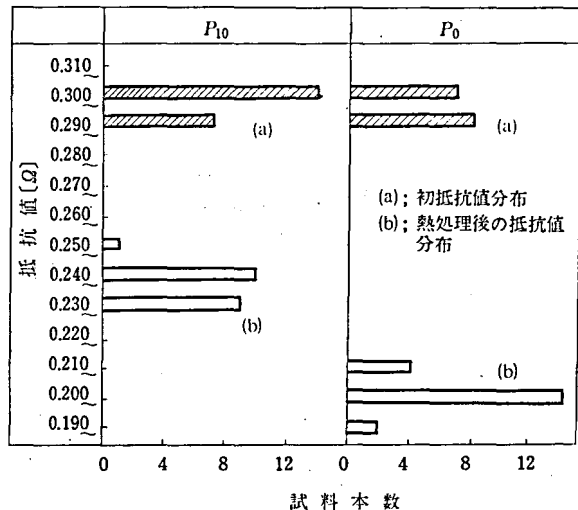


図1 初抵抗および熱処理後の抵抗値分布 (P<sub>10</sub>, P<sub>0</sub>の比較)

施したのち、めっき浴温 88°C で5分間のめっき処理を施して得られた1ロット20本の試料 ( $P_0$  と略称する) と、同じくめっき浴 100cc に対し10グラムの還元性添加剤を加えた浴でめっき処理を行なって得られた1ロット20本の試料 ( $P_{10}$  と略称する。以下同じ) について測定した初抵抗値分布を図1に示す。

いずれの場合もその初抵抗値分布は良好で、平均値に対する最大値、最小値の偏差はともに ±4% 以内である。図中、(a) が初抵抗値分布、(b) は 250°C、3 時間の熱処理を施したのちの分布を示すもので、エージング変化率は  $P_{10}$  が 20.9% 減少するのに対し、 $P_0$  は 30.6% 減少とかなり大きくなっている。

これらのロットの中から無作意に抽出した3本ずつの試料について測定した抵抗温度特性試験の結果を図2に示す。この測定は熱処理を施さないうまま、温度を常温から 200°C まで上昇させ、200°C 到達後そのまま2時間同温度にて放置してその過程における抵抗値変化率を測定し、次にこれを一旦常温まで冷却したのちふたたび温度上昇させて同様の測定を行なったもので、その値は供試試料3本の平均値を示す。

図から第一段階すなわち常温から 200°C までの温度上昇過程では、マテーセンの法則による  $\rho_0$  (熱処理による抵抗率変化の非可逆部分) が存在し、第二段階すなわち一旦冷却したのちふたたび温度上昇せしめる過程では  $\rho_0$  分が消滅し、 $\rho_T$  分 (抵抗温度係数による抵抗率変化の可逆分) のみが残ることが明らかである。

$\rho_0$  は絶対零度における残留抵抗であって、この場合は面心立方格子からなるニッケルの微細結晶中の格子不整にもとづくもので、これが熱処理過程においてその粒界が消滅し、抵抗

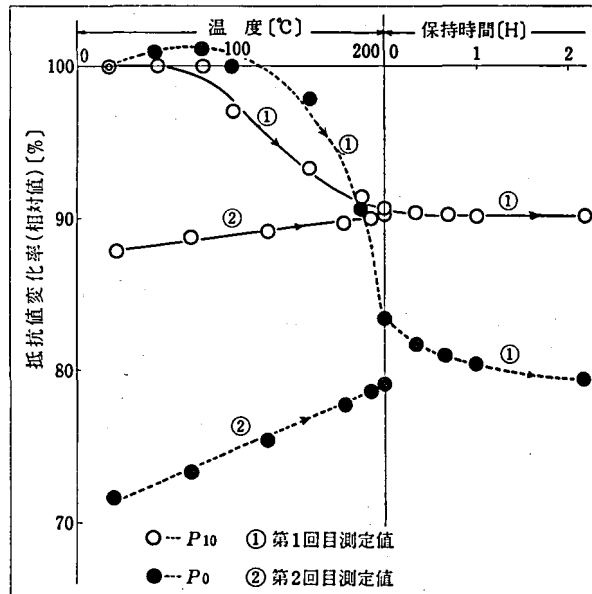


図2 添加剤量のT.C.R.におよぼす影響 ( $P_{10}$ と $P_0$ の比較)

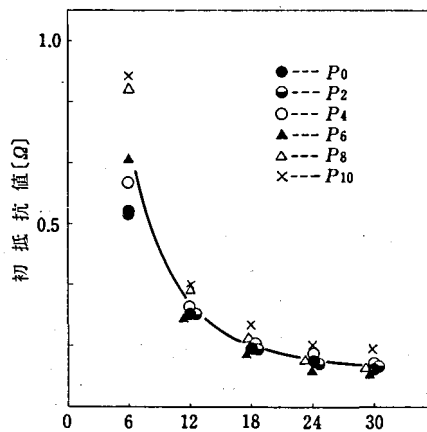


図3 めっき時間と初抵抗値との関係

値を下げるものである<sup>(3)</sup>。また、 $P_0$ と $P_{10}$ との特性の相違は $P_{10}$ に余分に含まれる不純物によりその格子欠陥数に相違をきたし、熱処理によるこれら欠陥の消滅程度にも差異が生ずるためと考えられる。

第二段階の測定結果から求めたT.C.R値、つまり200°C、2時間の熱処理を施したのちのT.C.R値はそれぞれ、 $P_{10}$ :149p.p.m/°C、 $P_0$ :514p.p.m/°Cと $P_{10}$ が $P_0$ に比べて格段にすぐれているが、これは不純物による電位分布の不均一性によるものと考えられる。

次に添加剤量をめっき浴100ccあたり0~10グラムの範囲にわたって小刻みに変え、めっき浴温も高温になるにつれて浴の自己分解の確率が増大し、生産上不都合の生ずることを考慮して75°Cとし、かつ、めっき時間を6分、12分、18分、24分、30分の5段階にわたって変えて作製した合計6ロットの試料について測定した抵抗値、エージング変化率、T.C.R値等の測定結果を図3~図11に示す。

図3は添加還元剤量(グラム/100cc)をパラメータにとった場合のめっき時間と抵抗値との関係を示す。抵抗値は1ロット50本中より無作為に抽出した3本の平均値である。めっき時間とともにめっき量はほぼ直線的に増加するため、抵抗値はほぼ双曲線的に減少している。また添加還元剤による抵抗値の有意差は認められず、特にめっき時間が18分をこえると抵抗値はほとんど一致するものとみなされる。30分以上のめっきは液の自己分解を生じやすいこと、および時間の割には抵抗値の減少を望めないでこの程度の抵抗値を得る手段としては18~30分程度のめっき時間が適当と思われる。

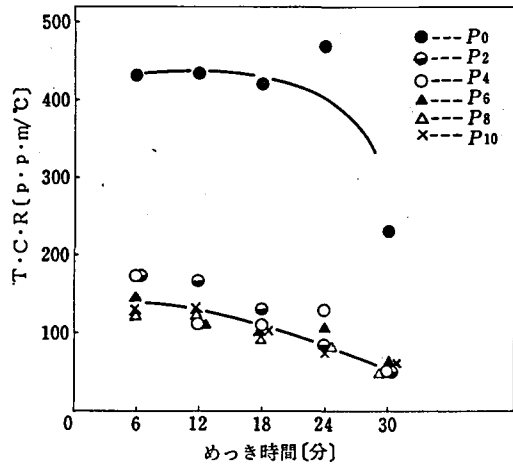


図4 めっき時間とT.C.Rとの関係

図4は同じくめっき時間とT.C.Rの関係を示すもので、添加剤のないロットは他のロットにくらべ極端にT.C.R値が大きいことが明らかである。添加試料については添加剤量によるT.C.Rの変化に特に有意差は認められないが、T.C.R値とめっき時間との関係をみると、めっき時間が長くなるにつれてT.C.R値の減少する傾向がみられ、特にめっき時間30分のロットについてはすべて100p.p.m/°C以内に納まっていることがわかる。

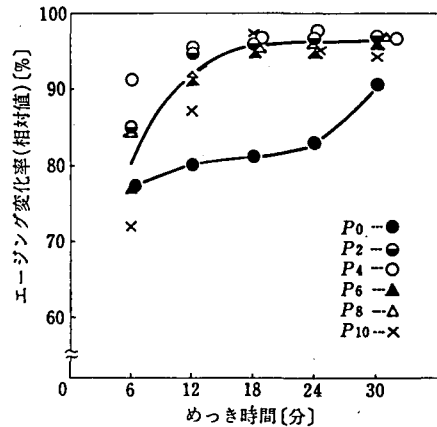


図5 めっき時間とエージング変化率との関係

図5はめっき時間とエージング変化率との関係を示す。この値は200°C、2時

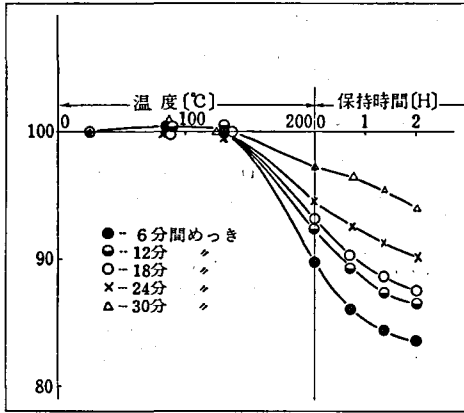


図6 抵抗温度特性 (P<sub>6</sub>)

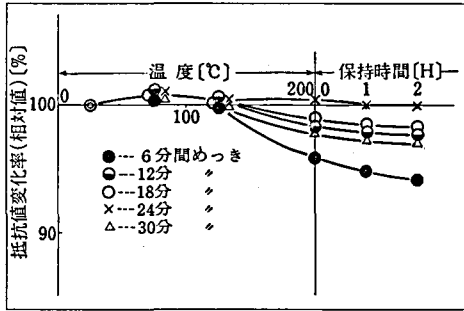


図8 抵抗温度特性 (P<sub>8</sub>)

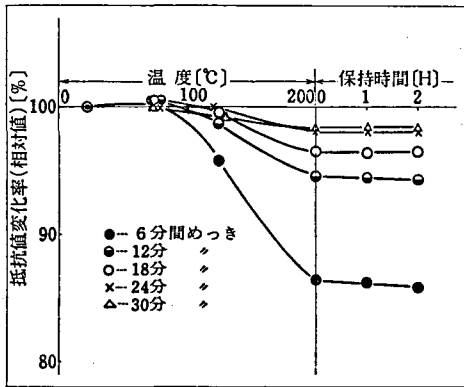


図10 抵抗温度特性 (P<sub>10</sub>)

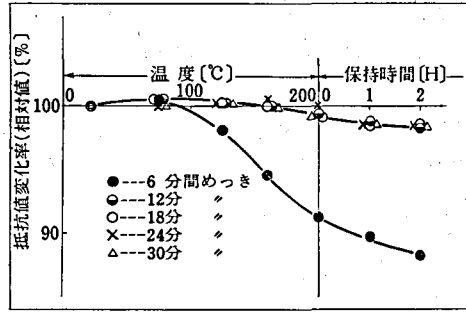


図7 抵抗温度特性 (P<sub>7</sub>)

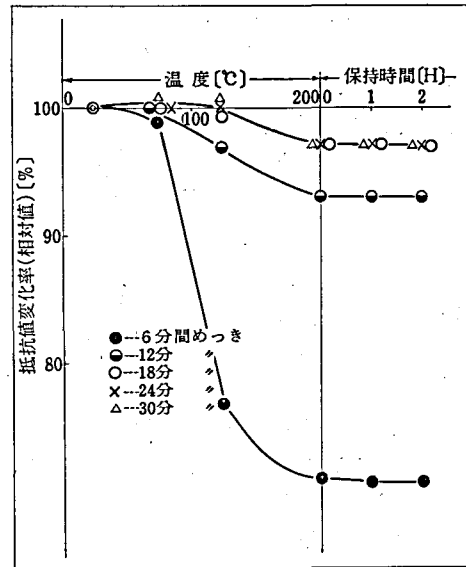


図9 抵抗温度特性 (P<sub>9</sub>)

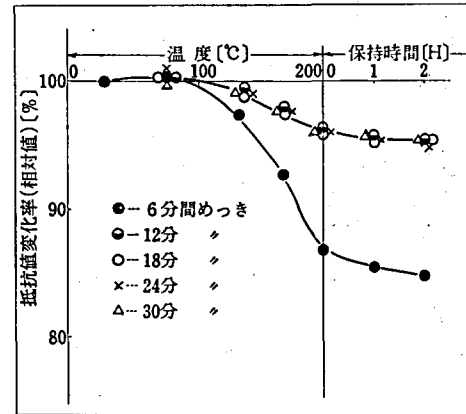
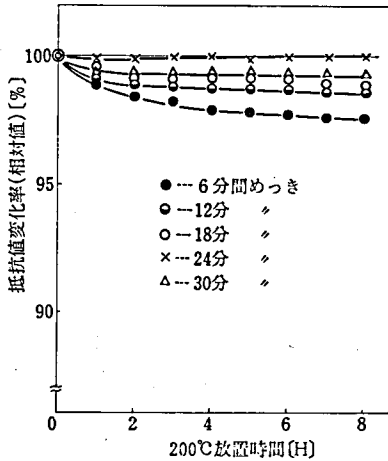
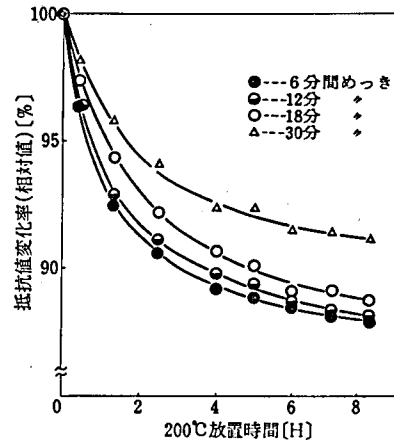


図11 抵抗温度特性 (P<sub>11</sub>)

図12 高温無負荷放置特性 ( $P_{10}$ )図13 高温無負荷放置特性 ( $P_0$ )

間の熱処理を施したのち常温まで冷却した場合の抵抗値に対する初抵抗値の比(相対値)を示すもので、この場合も  $P_0$  の変化率が大きい点を除けば添加剤量による有意差はみとめられないが、めっき時間が長くなるにつれてその値は一様に減少している。

図6～図11は  $P_0$ ,  $P_2$ ,  $P_4$ ,  $P_6$ ,  $P_8$ ,  $P_{10}$  の各ロットの抵抗温度特性を示すもので、図2に示したものと同様に常温から200℃まで温度上昇させた後200℃にて2時間保持した場合の抵抗値変化の推移を示す。

各ロットに共通した傾向として、めっき時間の増大に伴って抵抗値変化率が減少すること、およびこの傾向は添加剤量において特に著しいこと等をあげることが出来る。

図12, 図13はそれぞれ  $P_{10}$ ,  $P_0$  について行なった高温(200℃)無負荷放置特性を示すもので、これらから高温無負荷安定性については  $P_{10}$  が  $P_0$  にくらべて著しくすぐれていること、および  $P_{10}$  についていえば、めっき時間の増大とともに安定性の増大することが明らかである。

他の添加ロットについてもこの傾向は類似しており、無添加ロットのみが著しい不安定性を示している。

このようにめっき時間の短いロットが長時間めっきのロットにくらべてそのエージング変化率、温度特性、無負荷放置特性等において劣る理由についてはめっき膜の法線方向成分の相違が考えられる。すなわち当初のめっき反応は活性化剤として付与した塩化パラジウムの触媒作用によって促進されるのに対し、めっき膜生成後は生成皮膜(主としてNi-P合金皮膜)が触媒作用を行なうため当然そのめっき反応に相違が表われ、そのため皮膜の断面組織が層状となり、たとえば基体表面におけるP含量は5%に対し、0.1ミクロン附近で10%と、かなりの相違が生ずることも報告されており<sup>(4)</sup>、さらに、めっき過程において浴のpH値が次第に減少し、このため皮膜成分のP含量が増加すること<sup>(5)</sup>も考えられる。以上のことを考慮して結局、長時間めっきによって生成する皮膜のすぐれた特性は、皮膜中のP含量によるものと考えられる。T.C.Rについてはこの他に添加剤による不純物の存在が影響していることは明らかである。

### 3. む す び

カニゼン法として知られている酸性無電解ニッケルめっき浴に、還元性添加剤を混入した浴によって得られる皮膜の電気抵抗特性を検討した。その結果、

- (1) 添加剤の混入により、無添加浴より得られるNi-P合金皮膜にくらべ、著しくT.C.Rの良好な抵抗膜を得ることが出来る。
- (2) この傾向は添加剤の分量を小刻み(めっき浴 100ccあたり、2, 4, 6, 8, 10グラム)にとって検討した結果、添加剤量にはあまり影響されない。
- (3) エージング変化率、初抵抗値分布、無負荷放置特性等については、添加ロットが無添加ロットにくらべてすぐれているが、添加ロットについて検討した結果は添加剤量による有意差はあまり明らかではない。
- (4) めっき時間については添加ロット、無添加ロットともめっき時間の増大とともに、T.C.R エージング変化率、高温無負荷放置特性とも著しく向上する。

等の点が明らかとなった。

めっき時間が30分をこえ、添加物が10グラム/100ccをこえた場合、浴の自己分解する可能性が増大し、この傾向は浴温が85°Cをこえるときに特に著しいこと、およびめっき槽は通常プラスチック製容器を使用するためその耐熱性はほぼ75~80°Cが限界であること等を考慮すると、所期の目的である低抵抗値、低T.C.R値の試料を得るためには、添加剤2グラム/100cc、めっき浴温75°C前後、めっき時間20~30分程度が適当であると思われる。

本研究にあたり、原材料を提供していただいた株式会社日本抵抗器製作所の開発担当関係各位に深甚な謝意を表す。

### 参 考 文 献

- (1) 樋浦 正 無電解めっきによるNi-Cr-P皮膜抵抗体について、電子通信学会誌(C)1971-8
- (2) 樋浦 正 無電解めっきによるNi-Cr-P皮膜抵抗体の熱処理効果について  
電子通信学会電子回路部品材料研究会資料、資料番号C PM72-38 (1972-09)
- (3) S.T.Pai and J.P. Marton "Annealing Effects on the Structure and Resistivity of Ni-P. films" Appl. Phys. Vol. 43. No.2 February 1972.
- (4) A.H Graham P.W. Lindsay and. R.J. Red. J. Electro Chem. Soc. 112.408 (1965)
- (5) たとえば、森岡達也;金属表面技術 11, 131. (1960)