

無電界メッキによる Ni—P 皮膜抵抗体

樋 浦 正*

Ni—P Film Resistor by Electroless Plating

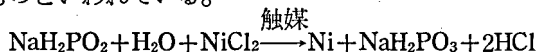
Tadashi Hiura

1. ま え が き

金属皮膜抵抗器は一部貴金属皮膜抵抗器の場合を除き、ほとんど真空蒸着法またはカソードスパッタリング法によって作製されるのが普通であるが、装置が大がかりとなる上、抵抗基体特に棒状基体に一樣な皮膜を強固に付着せしむる点において困難がある。もし浸漬法によって均一にしてしかも強固な金属皮膜が得られるならば好都合である。筆者は無電界メッキ法によって得られる Ni 膜を基礎とし、この中にさらに他の金属を添加して安定なニッケル合金皮膜抵抗体を作る目的で研究をすすめてきたが、最も容易に得られる Ni 膜が、そのメッキ過程において必然的に燐を含有することから、とりあえず無電界メッキによる Ni 膜（正確には Ni—P 膜）について、その作製法、電気抵抗特性などについて検討した結果を報告する。

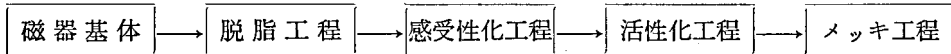
2. 試料の作製

普通、金属表面にメッキを施す場合は、金属表面に付着しているよごれ、たとえば酸化皮膜、油脂類などを除去し、金属面を露出させさえすれば素地金属とメッキ金属との間に結晶が連続的に生長し、いわゆる金属結合力によって密着性のある皮膜が得られる。これに対し磁器基体などに対しては基体とメッキ金属との間の密着力は金属結合力によるものでもなければもちろん共有結合力によるものでもなく、Van der waals 力によるもののみと考えられるため、その力は一般に極めて微弱である。したがってこの密着性を改善するためには他になんらかの方法を施すことが肝要である。この方法として、まず磁器基体に適当なあらさを与えることが考えられる。このことは単に基体表面の凹部にメッキ金属が食い込んで機械的密着力を増大するのみでなく、あらされたことによる表面積の増大が、つぎの工程すなわち感受性化工程、活性化工程などにも良好な結果をもたらすことになることが考えられる。つぎに基体表面は当然水ぬれがよくなければならない。磁器基体の場合はこの水ぬれをよくするためには脱脂工程が必要である。しかしながらこれら機械的粗面化、および脱脂の工程のみではまだ磁器表面へのメッキは困難である。すなわち金属表面に対するメッキ、たとえば鉄表面において Ni イオンが次亜リン酸ソーダによって還元されるような場合においては基体金属面自体および析出された Ni 面自体が触媒作用を行ってつぎのような反応が促進されるものといわれている。⁽¹⁾



これに対し、磁器はこのような触媒作用を示さない。したがって良好なメッキを行うには基体表面に触媒作用を呈する物質の付与が必要となる。この触媒作用物質の付与を行なわしむるために活性化工程が考えられる。しかしいきなり活性化工程に移ることは磁器の場合においては適当でない。すなわち活性化工程における触媒作用物質の基体表面への付与を良好ならしめる処理が望ましい。この工程が感受性化工程であって、普通、比較的強い還元剤を基体表面に付着せしめ、活性化処理によって表面に析出される触媒作用を呈する金属皮膜の密着性を効果的にする。

以上の工程をまとめるとつぎのようになる。



前述のように磁器基体表面の粗面化をはかり、析出金属膜の密着性を改善するため、乾式（砂）あるいは湿式（アルミナ）ブラスト法その他の方法によって基体表面に凹凸を行うことが考えられるが、実験において使用した市販のステアタイト抵抗芯を各種メッシュのカーボランダムを用い、ボールミル中にて長時間処理した場合についてメッキの状態を観察した結果、密着の程度はいずれの場合においても大差なく、一様に強固であると判断されるので、以後に使用した試料基体の表面あらさはすべて市販品のまゝとした。以下つぎの各工程について述べる。

2-1 脱脂工程

基体表面を親水性にする目的で脱脂を行った。この工程は疎水性を有する材料については特に重要で、この処理を施さない場合は全くメッキができないかまたは不メッキ部を生ずることがたびたびある。使用した脱脂液の処方方を次に示す。

重クロム酸カリ	75[g]
硫酸	250[cc]
水	150[cc]

脱脂は室温で数時間行いその後蒸溜水で水洗して乾燥した。この際脱脂液が古くなって褐色沈澱を生じたり、試料の浸漬時間が長時間におよび、試料表面が黄色に変色するようになるとメッキはほとんど析出しない。しかし脱脂液の濾過によって再びその機能を回復させることは可能である。

2-2 感受性化処理

抵抗基体表面に還元力のある金属塩を吸着させ、つぎの工程において析出される触媒金属皮膜の密着性を改善するなど活性化工程を効果的にするため感受性化処理を行った。使用した感受性化浴の処方⁽²⁾は次のごとくである。

塩化第一錫	10[g]
塩酸	40[cc]
水	1000[cc]

この液中で1～5分間室温で処理した。ただしメッキ液にアルカリ浴を使用する場合は次の処方⁽³⁾とした。

塩化第一錫	100[g]
苛性ソーダ	150[g]
ロッシェル塩	175[g]

水 1000[cc]

これらの液中には錫が第一錫イオンとして存在していることが還元剤として使用するために必要である。なぜならば脱脂された表面層に吸着した錫がここでつぎの活性化剤を還元するためには第二錫イオンでは還元能力不足であるからである。長時間使用した感受性化浴ではメッキの付着が十分でない場合が生ずるが、これは浴中の第一すずイオンが減少するためと考えられる。また感受性化処理後じゅうぶんに水洗をしないと密着性のあるメッキを得ることができないことが多いが、これは過剰に付着した感受性化液が基体表面に密着性のない触媒金属を析出させこのため密着性が損なわれるためである。

2-3 活性化処理

筆者の実験では金属シリコン表面に Ni メッキを行う場合にはこの活性化処理を省略して感受性化処理からいきなりメッキ工程にすすんでもじゅうぶん所要の Ni 膜を得ることができたが、磁器基体に対しては活性化処理を経ないで良好なメッキを得ることはできなかった。この活性化処理と感受性化処理との関係は次のように説明することができる。すなわち感受性化剤は前記の第一錫イオンのように比較的強い還元性を有し貴金属（ここではパラジウム）イオンを含む液に触れるとこの貴金属は還元される。この還元析出した金属がつぎのメッキ工程において触媒作用を呈しメッキの密着性が改善されるのである。活性化処理に使用した浴の処方は次の通りである。

塩化パラジウム	1[g]
塩酸	10[cc]
水	4000[cc]

活性化処理は 60~70[°C] にて 1~5 分間行ったが処理時間の影響はほとんどみられなかった。なお処理温度を高くするとメッキの析出が早くなる傾向があるが、一方液の老化が早く、長時間使用して黒色の粉末状沈澱を生ずるようになると活性化液としての機能を失うにいたる。

2-4 メッキ工程

メッキ浴の組成としてはメッキすべき金属塩の他に還元剤、緩衝剤が必要でしかもこれらの成分には一定の関係が保たれることが必要である。これらの薬剤には種々の組合せ⁽⁴⁾⁽⁵⁾が考えられるが実験に使用したメッキ浴の処方はずぎの二種類である。

(1) 酸性浴

塩化ニッケル	30[g/l]
次亜リン酸ソーダ	10[g/l]
酢酸ソーダ	10[g/l]

(2) アルカリ浴

塩化ニッケル	30[g/l]
次亜リン酸ソーダ	10[g/l]
クエン酸ソーダ	100[g/l]
塩化アン	50[g/l]

ここに次亜リン酸ソーダは塩化ニッケルを還元するための還元剤、酢酸ソーダは、クエン酸ソーダはともに緩衝剤としての役割を果す。またアルカリ浴においては浴の pH がメッキの析出に重大な影響をもたらすので塩化アンモンによって pH を 9~10 の範囲に調整した。た

だしこの場合、処理温度(90~100[°C])においてメッキ操作中 pH 値の変動がはげしく、その点では酸性浴の方が有利であった。また付着力については両浴ともほとんどその差異は認められなかった。メッキ操作中に活性化液がメッキ液容器に付着すると容器に対するメッキの付着が急速に起り、その後の操作は不可能になるから注意を要する。このことは試料を保持する物体についても同様でたとえば金属製のピンセットなどを用いる時は特に反応が著しく Ni イオン濃度が急速に低下する。

3. 電気抵抗特性

以上の操作によって得られた試料に電極キャップを付し、金属皮膜抵抗体としての可能性を検討した。つぎに抵抗値の調整、抵抗温度特性、熱処理効果について実験の結果を述べる。

3-1 抵抗値の調整

抵抗値の調整は最終的には溝切りによることになるが、ここでは粗調整の可能性を検討する目的で、活性化液浸漬時間およびメッキ液浸漬時間に対する抵抗値の関係、および空气中熱処理による酸化、ならびに陽極酸化による抵抗値の変化等について測定した。図1はメッキ液浸漬時間をパラメータとした活性化液浸漬時間と抵抗値との関係を示す。活性化液の温度は60~70[°C]、メッキ液温度は90~100[°C]とし、メッキ液の pH は9~10に保持したものである。活性化処理の目的から想像されることであるが図のごとく活性化処理時間による抵抗値の変化はほとんどみとめられない。

図2は同じくメッキ液浸漬時間に対する抵抗値変化の様子を示す。上述のごとく活性化処理時間は抵抗値にほとんど影響しないがこの場合は活性化処理時間1[分]のものについて示してある。図のごとく抵抗値はほぼメッキ液浸漬時間に反比例して減少することがわかる。したがってメッキ液浸漬時間による抵抗値の粗調整は可能である。この場合反応速度が早すぎて抵抗値のこまかな調節はやや困難となるが、メッキ液中の金属塩に対する還元剤、緩衝剤の種類、比率等を変えることによってある程度速度調節は可能である。

図3はメッキ液中の金属塩(NiCl₂)の濃度を変えた場合における析出金属皮膜の抵抗値を、メッキ液浸漬時間をパラメータとして示したものである。これは還元剤、緩衝剤の分量を一定とし、NiCl₂の分量を前記処方によるものを100[%]として変化させてある。この場合濃度25[%]以下では一様なメッキを得ることができず、また濃度125[%]以上ではメッキの付着力が著しく微弱で実用的ではなかった。

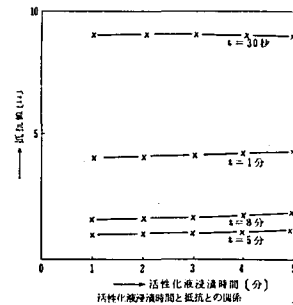


図1

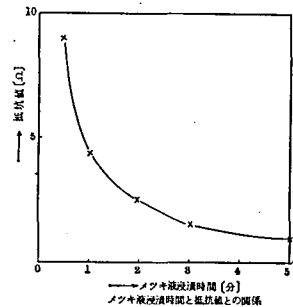


図2

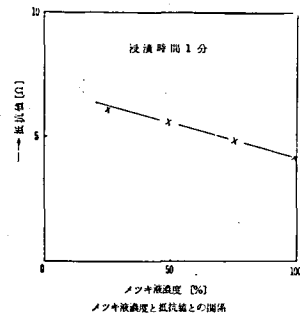


図3

3-2 抵抗温度特性

JIS.C. 6402 にしたがって測定した温度に対する抵抗値変化率の関係を図5に示す。図はそれぞれ、10オーム、175オーム、1キロオームの3種類の試料について測定したもので、20[°C]における抵抗値を基準としてその抵抗値変化率をパーセントで示してある。この実験では抵抗値の大小と抵抗値変化率の大小との間に一定の傾向はみられなかったが、抵抗値変化率はいずれもほぼ±1[%]の範囲内にある。またこの値から計算した抵抗温度係数の値は約 $2.5 \times 10^{-4} [^{\circ}\text{C}^{-1}]$ で NiCr 金属薄膜抵抗器と熱分解型炭素皮膜抵抗器のそのほぼ中間にある。

3-3 熱処理効果

抵抗値の安定をはかる目的で熱処理を行なった結果の一例を図6に示す。図中(a)曲線はメッキ処理後電極をつけ、エチルアルコールで洗った後乾燥し、窒素ガス中にて200[°C]にて約2時間保持した試料について、温度による抵抗変化の有様を示す。また同じく(b)曲線はこれら熱処理を省略した試料についての測定結果である。図から明らかなように熱処理によるaging効果は明瞭である。ただしこの場合試料の室温(20[°C])における抵抗値はいずれも26オームのものについての結果である。

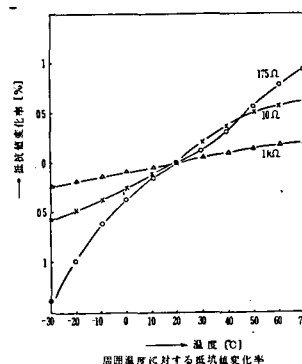


図4

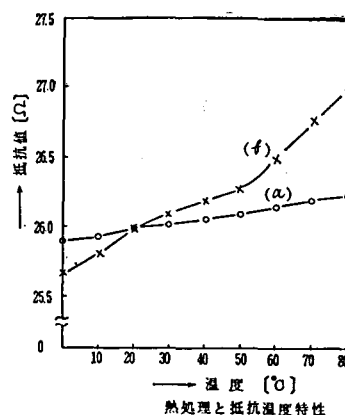


図5

4. む す び

以上無電界メッキによって Ni-P 膜を磁器基体表面に析出せしむる方法と、析出皮膜の電気抵抗特性について実験した結果を述べた。Ni に微量 P を添加することによって相当に安定な金属皮膜抵抗体を得ることができるが、これにさらに第3の金属を添加することにより安定な皮膜をやはり無電界メッキによって得られるものと思われる。本研究は当初 N 型シリコンに対するオーミックコンタクトの作製の目的で行なったもので、電気抵抗特性の測定については未だ不十分な点が多いが今後さらに検討を加えてゆきたい。終りに本研究特に皮膜作製において協力していただいた本校卒業生寺島明、小岩井典明の両君に謝意を表す。

参 考 文 献

- (1), (2) プラスチックスのメッキ 呂戊辰
- (3), (4) 防蝕メッキと化学メッキ 全上
- (5) Biondi. Transistor Technology. III

(44. 9. 20 受理)