無電解 Ni-Cu-P 合金めっき皮膜の電気抵抗特性

鷹 野 修*, 青木 公二*

Resistance Characteristics of Electroless Ni-Cu-P Alloy Films

Osamu TAKANO*, Koji AOKI*

The electric resistance behavior and the structure of electroless nickel-copper-phosphorus alloy films obtained from various kinds of plating baths containing sodium hypophosphite as a reducing agent were investigated by means of an X-ray diffraction method, a film resistance measurement, and a differential scanning calorimetry. It was found that resistivity of films as-plated became constant value more than $1\sim 2\ \mu\text{m}$ thickness, and it became smaller when the contained the larger content of copper. For change of resistivity of films by the heat treatment, the ratio of its decrease became larger when the films contained the larger content of phosphorus and its relation corresponded well to the structural variation of films. For the films deposited from caustic alkaline citrate bath, the returning of films became worse, when content of copper increased. The heat treatment at 300°C 1 hr. in vacuum, however, developed its returning. In case of ammonia alkaline citrate bath, the returning of films were better than that deposited from caustic alkaline citrate bath. In all films as-plated, the resulting temperature coefficient of resistance (TCR) were lower with decreasing the grain size of film and TCR were larger by the heat treatment.

1. 緒 言

電子回路の重要部品である薄膜抵抗体は従来、主として真空蒸着法、スパッタリング法で作製されていた。しかしながら、これらの方法では大量のエネルギーを必要とするうえ、量産に適さないなど工業的な難点がある。そこでこれらの難点を改善するため、無電解めっき法の適用が考えられ、皮膜抵抗に關していろいろな研究がなされている^{1)~6)}。すなわち、無電解法によればこれらの難点が改善されるだけでなく、素地の種類および形状のいかんにかかわらず均一な皮膜が得られること、素地への付着力が大で、機械的強度も大きく膜厚のコントロールが容易であるうえ、浴組成および条件などを変えることにより皮膜組成、皮膜構造が任意に変えられ、皮膜物性のコントロールが可能であるなど数多くの利点を有しているからである。

本研究は次亜リン酸塩還元による無電解ニッケル-リン合金めっき皮膜に銅を添加元素として加えた無電解ニッケル-銅-リン合金めっき皮膜の電気抵抗に注目し、比抵抗の膜厚依存性ならびに熱処理による比抵抗の変化を調べ、あわせてX線回折、示差走査熱分析の結果から比較検討した。さらに抵抗温度特性および復帰性などの実用上の観点からも皮膜組成、構造と関連させて考察した。

2. 実験方法

2-1 無電解ニッケル-銅-リン合金めっき浴

実験に用いためっき浴の組成および条件は表1に示す⁷⁾。カセイアルカリ性クエン酸浴(C-C浴)とアンモニアアルカリ性クエン酸浴(A-C浴)の2種類で、他の条件を一定にして、浴中のニッケルイオンと銅イオン濃度比を表1に示すように変化させて皮膜組成の異なる各種皮膜を得た。

2-2 めっき皮膜組成の分析

めっき皮膜の組成はまず銅含量については白金板上に析出させためっき皮膜を硝酸に溶解後、電解液125mL中に濃硫酸10mL、硝酸(1:1)1mL、アセトアミド0.3gを加え、陰極にwinkler電極を用いて、液温 40°C で約30分間電解し、溶液が黄血塩による赤かっ色反応を呈さないところで終え、その重量から銅含量を求める電気分析法で行い、一方リン含量についてはあらかじめ作成した検量線を用いて、けい光X線分析法によって決定し、残りをニッケル含量とした。

2-3 比抵抗測定

素地に板状(1cm×2cm)の市販マコール結晶化ガラス(SiO_2 主成分、コーニング社製)を用いクロム酸混液で表面粗化した後、二液法による活性化処理後めっきを行い、プローブ間1mmの四点探針測定器(共和理研社製)を用いて一定電流値(1mA)を流し、測定電圧から面積抵抗(シート抵抗) $\rho_s(\mu\Omega/\square)$ を求め、膜厚 t をかけることにより固有抵抗(比抵抗) $\rho(\mu\Omega\cdot\text{m})$ を次式より算出

*姫路工業大学(〒671-22 姫路市書写2167)
Himeji Institute of Technology
(2167, Shosya, Himeji, 671-22)

Table 1 Bath Composition and plating conditions of electroless Ni-Cu-P alloy film.

Type (M)	C-C-1	C-C-2	C-C-3	C-C-4	A-C-1	A-C-2	A-C-3	A-C-4
NiSO ₄	0.100	0.095	0.090	0.085	0.100	0.095	0.090	0.085
CuSO ₄	0.000	0.005	0.010	0.015	0.000	0.005	0.010	0.015
NaH ₂ PO ₂	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200
Na-Cit	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200
pH	10 (with NaOH)				10 (with NH ₄ OH)			
temp. 80±2°C								

した。

$$\rho(\mu\Omega\cdot m)=(V/I)\cdot(\pi t/\ln 2)$$

V ; 測定電圧, t ; 膜厚

2-4 連続熱処理による比抵抗変化の測定

また、熱処理による比抵抗変化の測定には素地に円筒状 (6.9mmφ×30mm) のセラミックス (ホルステライト) を用い、電気抵抗測定装置 (真空理工社製 H P C - 5000) によって定電位差法で測定した。昇温による比抵抗変化は試片を真空中 (2×10⁻⁹Torr) に保持し、昇温速度 30°C/min で測定した。

2-5 X線回折曲線の測定

めっき皮膜の結晶構造と熱処理による変化を調べるために、X線ディフラクトメーター (理学電機製) を用いて X線回折曲線を求めた。

2-6 示差走査熱分析法

各浴に微量の塩化パラジウム溶液 (触媒核) を添加して作成した粉末試料 (組成および X線回折曲線はめっき皮膜と同一であることを確認) を示差走査熱分析装置 (第二精工舎製 S S C - 560) を用いて、標準物質に α-アルミナを使用し、昇温速度 30°C/min でアルゴンガス雰囲気中で測定した。

2-7 抵抗温度特性の測定

アルミナ基板 2.54cm×1.3cm (京セラ製) 上に約 4~5μm めっきを施したものをフォトエッチングによりパターンニングした。この試料を真空中で 300°C, 1 時間熱処理したものと未処理のものを治具に取り付けて乾燥器に入れて測定した。

測定は 25°C→90°C→150°C→60°C→25°C の各温度に 30 分間保持した後、ホイットストーンブリッジ抵抗計 (横河製 L-3 ブリッジ) で抵抗を測定し、その変化率、抵抗温度係数 (TCR) および復帰性を調べた。なお、TCR は次式より求めた。

$$TCR=(R_{(150)}-R_{(25)})/R_{(25)}\times 10^6/125(\text{ppm}/^{\circ}\text{C})$$

復帰性は 1 サイクルにおける室温での抵抗の変化率の割合を示し、0 に近づくほど復帰性は良い。

Table 2 Nickel, copper and phosphorus of the Ni-Cu-P alloy films.

Type (w/o)	Ni	Cu	P
C-C-1	88.5	0.0	11.5
C-C-2	63.4	28.8	7.8
C-C-3	42.2	51.0	6.8
C-C-4	26.5	69.0	4.5
A-C-1	95.5	0.0	4.5
A-C-2	79.2	16.5	4.3
A-C-3	66.0	30.0	4.0
A-C-4	51.7	44.5	3.8

3. 実験結果および考察

3-1 めっき皮膜組成

表 1 に示した各浴条件下で得られたそれぞれの皮膜組成を表 2 に示した。皮膜中の銅含量は、浴中の銅イオン濃度のモル比の増加につれ C-C 浴からの皮膜では 28.8 % から 69.0 % と直線的に増加する。また、A-C 浴からのものでは 16.5 % から 44.5 % と同様に増加するが、その増加の程度は C-C 浴に比べて小さい。一方、リン含量については、C-C 浴からの皮膜では 11.5 % から 4.5 % へ、A-C 浴では、4.5 % から 3.8 % へといずれの浴においても銅含量の増大につれ、リン含量は低下する傾向が認められた。

3-2 比抵抗の膜厚依存性

図 1 に皮膜組成を変化させた C-C 浴、A-C 浴からの各皮膜の比抵抗の膜厚依存性を示した。図からわかるように、両浴からの皮膜とも膜厚 1~2μm を境にして、それ以下の膜厚では膜厚が増加するとともに比抵抗は急激に減少する。これは膜厚が薄い場合ほど膜の連続性に乏しいため比抵抗値が大きいこと⁸⁾の他に膜厚の増大につれ皮膜中の結晶粒子の生長が起り比抵抗値が低下する

が、1~2 μm 以上の膜厚では連続膜が形成されるとともに結晶の成長も安定するためほぼ一定の値を示すものと考えられる。

3-3 皮膜組成と比抵抗の関係

比抵抗が一定値を示す膜厚である3~4 μm 膜厚において、各皮膜の銅含量と比抵抗の関係を求めその結果を図2に示した。なお、リン含量の変化も併記した。すなわち、C-C浴の場合、ニッケル-リンめっき皮膜のリン含

量も最が多く、このとき皮膜は非晶質構造を示すが(その比抵抗値が大きく、銅含量の増加とともに)比抵抗は減少している。一方、A-C浴からの皮膜では銅含量と比抵抗との間にあまり関係がみられない。これはC-C浴に比べてA-C浴からの皮膜は本来リン含量が少い上に、リン含量の減少の程度もわずかであるためと思われる。すなわち、結晶性の良い皮膜ほど比抵抗値が低くなる傾向が認められた。

Fig. 1 Resistivity of films as a function of thickness; (as plated films from C-C bath and A-C bath).

Fig. 2 Effect of Cu content of films on resistivity and P content.

Fig. 3 Change in resistivity and resistivity relative value of the Ni-Cu-P alloy films with heat-treatment.

3-4 連続熱処理による比抵抗相対値変化

図3にC-C浴およびA-C浴からめっきした各皮膜の加熱による比抵抗値の変化を示した。ただし、比較しやすいように25°Cの値を基準にした比抵抗相対値(ρ_T/ρ_{25})で示してある。図3からわかるように、いずれの皮膜も400°Cまで多少の相対値の増減はあるが、大きな変化はみられない。しかし、まずC-C-1浴からのニッケルリン皮膜が430°C付近で低下し始める。その他の皮膜もほぼ530°C付近で低下し始め、その低下割合は皮膜中のリン含量が多いほど大きい。すなわち、リン含量の最も多いC-C-1浴からの皮膜(P含量11.5%)では比抵抗相対値が0.65まで低下しているのに対して、リン含量の最も少ないA-C-4浴からの皮膜(P含量3.8%)の相

対値の最低値は0.99で、めっきしたままの状態での比抵抗値とあまり変わらない。この理由についてはX線回折の結果から考察する。

3-5 X線回折と比抵抗変化

各浴からの皮膜のX線回折曲線を図4に、また、それらの皮膜を各温度で一時間熱処理後のそれを図5にそれぞれ示した。図4からC-C-1浴(ニッケルリン)皮膜のブロードな回折曲線はNi(111)付近にピークをもつアモルファス構造を示している。銅含量28.8%のC-C-2浴からのものは回折線がやや鋭くなり、 $2\theta=51.2^\circ$ とピーク位置が低角側に移動した。さらに、銅含量が増すとNi(111)の回折曲線はより鋭くなって、結晶粒子径が大きくなることがわかる。一方、A-C浴からの回折曲線はA-C-1浴のニッケルリン皮膜の回折曲線に比べて、A-C-2浴からのそれはややブロードになっている。その回折角も 51.8° と低角度側に移動している。これは銅が混入したためで、A-C-3、-4と皮膜中の銅含量がさらに増加するにつれ、回折角が 51.7° 、 51.6° と一層低角側に移動している。このことからニッケル中に銅が固溶して、ニッケルの格子定数が大きくなったと考えられる。また、A-C浴の皮膜の粒子径はA-C-2浴からのものが他に比べて最も小さく、この皮膜の比抵抗値がやや高い事実と対応している。すなわち、電流のバリアーとなる結晶粒界の増大が比抵抗をより高くしたものと推測される。また熱処理後の皮膜のX線曲線は図5からわかるように、リン含量の最も多いC-C-1浴からの皮膜だけが300°Cの熱処理後の Ni_3P の回折線が現われさらに450°C以上の熱処理でNiおよび Ni_3P の結晶化の進行が認められる。この事実から Ni_3P は300°Cを超えたあたりで生成されることが推測され、後述の示差走査熱分析の結果と併せて考えると330°Cにみられる発熱ピークは Ni_3P の生成のためと考えられる。しかし、A-C-1浴からの

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the Ni-Cu-P alloys as-plated.

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of the Ni-Cu-P alloys with heat-treatment.

ニッケル-リン皮膜の場合には、300°Cの熱処理ではリン化合物の生成は認められないが、これはリン含量が4.5%と少ないためであろう。C-C浴、A-C浴ともに皮膜中の銅含量の比較的多い場合は300°C付近の熱処理ではリン化合物の生成は認められず、450°C以上で銅含量の最も多いC-C浴からの皮膜でCu₃Pが、また、A-C浴の銅含量44.5%の皮膜ではNi₃Pの析出が認められた。

以上の結果から、無電解ニッケル-銅-リン合金めっき皮膜において、めっきしたままの状態では結晶性の良い皮膜ほど熱処理による比抵抗の低下率が低いことがわかった。このことはMarton⁹⁾らが無電解ニッケル-リンめっき皮膜で指摘している結果と一致している。連続熱処理で400°Cまで比抵抗に変化のないのは330°C付近で生ずるNi₃Pの析出による比抵抗の増大と300°C付近からのニッケルの結晶化による抵抗の減少により比抵抗の増減が相殺されるためであろう。また、C-C浴とA-C浴からの皮膜の比抵抗相対値の変化の違いは銅の混入状態および結晶粒界析出物などの要因が作用していると思われるが、今後の検討に待たねばならない。

3-6 示差走査熱分析

C-C、A-C各浴から得られた粉末試料の示差走査熱分析の結果を図6に示した。全体的な傾向として、リン含量が多い試料ほど、ピークが鋭いことがわかる。X線回折の結果から、各ピークがリン化合物生成のためのものか、皮膜の結晶化のためのものかを推察すると、C-C-1

浴からの試料で331°Cの発熱ピークはリン化合物生成によると考えられ、次の417°Cの発熱ピークは比抵抗の急激な低下と対応しており、結晶化が比抵抗に影響していると考えられる。他の試料についてもおよそ、上記の考えが適合するものと思われる。

3-7 抵抗温度特性

各皮膜のめっきしたままの状態および300°C 1時間、真空中で焼鈍した皮膜について空气中で室温(25°C)から150°Cまで昇温し、再び室温まで下げたときの抵抗変化率の変化を図7にまとめた。抵抗変化率の傾斜から抵抗温度係数(TCR)を算出し図中()内にppmで示した。図7によればC-C浴からのめっきのままの皮膜のTCRは銅の含まれないものが一番小さく、銅が皮膜中に含まれるにつれて大きくなっている。すなわち結晶粒子径の小さい皮膜ほどがTCRの小さい傾向がうかがわれる。しかし300°Cの熱処理後の皮膜ではC-C-1浴からの皮膜が最も大きくなり、C-C-2浴からのものが最も小さく、さらに銅が入ると逆に大きくなっている。また、復帰性については未処理で銅を有する皮膜では復帰性が悪いが、それ以外は熱処理をしたものを含めて全て良好な結果を得た。他方A-C浴からの皮膜については、めっきのままのTCRは銅の含まれない皮膜が一番大きく、この場合も粒子径の最も小さいA-C-2浴からの皮膜が最も小さくあらわれる。さらに銅が固溶していくと再びTCRの値は小さくなっている。300°C熱処

Fig. 6 D.S.C. of films plated from C-C bath and A-C bath.

Fig. 7 Change of resistance of plated films by heat treatment in the range of 25°C~150°C in air bath.

理皮膜では全体にTCRは大きい、銅が入るほど小さくなっている。また、復帰性はいずれの皮膜も良好になっている。図8には各皮膜の銅含量に対してTCRの変化を未処理、熱処理の皮膜についてそれぞれプロットした。図8からわかるように皮膜中の銅含量が増すとTCRはC-C浴からの未処理の皮膜以外は小さくなる傾向がある。熱処理を行うといずれの皮膜も銅が含まれるほど未処理とのTCRの差が小さくなっている。

4. 結 言

以上の実験結果より無電解ニッケル-銅-リン合金めっき皮膜の電気抵抗特性について次のことが明らかとなった。

(1)めっきしたままの皮膜の比抵抗値の膜厚依存性は1~2μm厚さまでは膜厚の増加につれ急激に低下するがそれ以上では一定値を示し、その値は皮膜組成により変化する。皮膜組成と比抵抗との関係は銅よりもむしろリン含量の方が比抵抗におよぼす影響が大きく、概して銅の混入は比抵抗を小さくする。

(2)熱処理による比抵抗の変化は430℃から530℃付近で急激な低下がみられ、その低下率はリン含量が多い皮膜ほど大きく、皮膜の結晶性に大きく依存する。

Fig. 8 TCR vs. Cu content of deposits as-plated and heat-treated at 300°C in 1 hr.

(3)皮膜抵抗の安定性は未処理で銅が混入すると比較的悪いが、300℃1時間の熱処理をすると良くなり、また抵抗温度係数(TCR)は結晶粒子が小さい皮膜ほど小さい傾向があり、銅が固溶して入ると大きくなる。

(昭和57年10月、本協会第66回学術講演大会にて講演発表)
(1983-3-9 受理)

本論文の非 SI 単位 の SI 単位 に対する換算表

量	単位記号	SI 単位による値
モル濃度	M	1M=10 ⁻³ mol・m ⁻³
長さ	μm	1μm=10 ⁻⁶ m
圧力	Torr	1Torr=133.322Pa
比抵抗	μΩ・m	1μΩ・m=10 ⁻⁶ Ω・m

文 献

1) 二瓶公志, 逢坂哲彌, 沢井秀夫; 電気化学, **44**, 651 (1976)

2) 樋浦 正, 青木博夫; 無電解めっきによる Ni-Cr-P 皮膜抵抗体の電気抵抗特性, 電子通信学会論文誌, Vol. J 61-C, 517 (1978)

3) 松岡政夫, 森 佳久, 林 忠夫; ジメチルアミンボランを用いる無電解ニッケル-コバルト合金の皮膜特性, 金表誌, **31**, 567 (1980)

4) 逢坂哲彌, 沢井秀夫, 音居丈雄, 二瓶公志; 無電解ニッケル-タングステン-りんめっき浴と皮膜特性, *ibid.*, **31**, 661 (1980)

5) 逢坂哲彌, 沢井秀夫, 笠井直記; 無電解ニッケル系合金皮膜の電気抵抗と結晶化過程, *ibid.*, **32**, 615 (1981)

6) N. Miura Y. Fuura and A. Kazami; (Electroless Nickel Resistors Formed on IMST Substrate), IEEE transaction on components, hybrids and manufacturing technology, Vol. chamt-4 532 (1981)

7) 青木公二, 鷹野 修, 石橋 知; 無電解ニッケル-銅りん合金めっきについて, 金表誌, **30**, 126 (1979)

8) N. Hedgecock, P. Tung and M. Schlesinger; (On the structure and Electrical Properties of Electroless Ni-B Films) J. Electrochem. Soc.; Electrochemical Science and Technology **122**, 866 (1975).

9) S.T. Pai and J.P. Marton; (Annealing Effects on the Structure and Resistivity of Ni-P Films), J. Appl. Phys., **43**, 282 (1972)