無電解 Ni-Pd-P合金めっき皮膜の電気接点特性について

青木 公二*, 鷹野 修*, 中田 達也**

Electrical Contact Characteristics of Electroless Ni-Pd-P Alloy Films

Koji AOKI*, Osamu TAKANO* and Tatsuya NAKATA**

A study was made on the effect of the addition of palladium chloride on the electrical contact properties of electroless nickel-palladium-phosphorus alloy films obtained using sodium hypophosphite as the reducing agent.

The following results were obtained ;

- 1) Stable baths were obtained by adding TDG and increasing the pH.
- 2) Film formation was controlled easily by changing the metallic ion of the baths.
- 3) The films were subjected to non-working and working life test (100V-0.5A) and were found to exhibit good electrical contact characteristics.

Key Words : Electroless Plating, Ni-Pd-P Alloy, Electrical Contact Characteristics

1. 緒 言

現在、リレーやスイッチなどの弱電流用電気接点には、高信頼性を確保するために金、ロジウム、ルテニウムなどの貴金属電気めっきが使用されている。

また、金とよく似た性質を持つ金属であるパラジウムが、新しい接点材料として注目を集めており、電気めっきや無電解めっきによるパラジウムめっき、パラジウム-ニッケル合金めっきの研究が盛んに行われている^{1), 2)}。特に無電解めっきは、簡単に均一膜厚の皮膜を得ることができるので、大量生産に適している。これまでに、各無電解ニッケル系合金めっき皮膜 (Ni-P, Ni-W-P, Ni-Cu-P) の接点特性について検討してきたが^{3), 4)}、本研究ではパラジウムを添加した無電解 Ni-Pd-P 合金めっきをとりあげ、接点材料への適用性についての検討を行った。

2. 実験方法

用いた浴の組成および浴条件を表 1 に示した。析出速度はアルミナ板に通常の活性化処理を行ったのち、めっきを施し重量変化から求めた。皮膜中の Pd と P の含有量は高周波誘導プラズマ発光分光分析により求めた。

皮膜の比抵抗はアルミナ板に 2 ~ 3 μm めっきした試料を用い四端子法により測定し、硬さは鋼板に約 30 μm のめっきを行いマイクロビッカース硬度計により荷重 100g で測定した。また、X 線回折は CoK α 線を用いて

Table 1 Basic bath compositions and plating conditions.

NiSO ₄	0.100mol/L
PdCl ₂	0.001mol/L
NaH ₂ PO ₃	0.100mol/L
Na-cit.	0.300mol/L
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.500mol/L
pH	10 with NH ₄ OH
Temp.	80 $\pm$ 2 $^{\circ}\text{C}$

行った。

接点特性の測定用試料として 52%Ni-48%Fe 合金リードに約 2 μm のめっきを施したリードを用いた。接点特性としては、まず、接触荷重を 2 ~ 8g まで変化させて接触抵抗を測定した。つぎに、N₂ ガスとともにリードスイッチに組み込み磁場変化 (~150AT) に対する接触抵抗の変化を測定した。さらに、150AT の励磁条件のもとで無負荷状態および有負荷状態 (100V-0.5A) で 500 万回まで作動試験を行い接触抵抗を測定した。

3. 実験結果

3. 1 析出速度、皮膜組成および性状

浴の pH を変化させた場合の析出速度および皮膜組成を図 1 に示した。pH 8 以下の中性、酸性域では浴が不安定で浴は建浴中または昇温中に浴分解を起こした。そして、pH が高くなるにつれて浴は分解を起こしにくくなり pH 10 ではかなり安定な浴となった。しかも、pH が高くなるほど析出速度は大きくなったが皮膜中の Pd と P の含有量はともに低下した。なお得られた皮膜の表面はすべて光沢を有していた。

つぎに、この pH 10 の浴に浴安定剤であるチオジグリコール酸 (TDG) を添加した場合の結果を図 2 に示した。TDG を添加すると、析出速度は急激に低下する

* 姫路工業大学 工学部 (〒671-22 兵庫県姫路市書写 2167)
Fac. of Eng., Himeji Inst. of Tech. (2167, Shosha, Himeji-shi, Hyogo 671-22)
** ダイセル化学工業㈱ (〒590 大阪府堺市鉄砲町 1)
Daisel Chemical Ind., Ltd. (1, Teppo-cho, Sakai-shi, Osaka 590)

Fig. 1 Effect of pH on deposition rate and film compositions.

Fig. 3 Effect of palladium chloride on deposition rate and film compositions.

Fig. 2 Effect of TDG on deposition rate and film compositions.

Fig. 4 Effect of nickel sulfate on deposition rate and film compositions.

が、わずか10mg/Lで浴は安定となり浴分解は起こらなくなった。

皮膜中のPd含量はTDG添加量とともに増加したがP含有量には大きな変化はなかった。得られた皮膜の外観はTDGを添加すると光沢は失われてゆき20mg/L以上で完全に無光沢になった。

図3は浴中の塩化パラジウム濃度の変化が析出速度および皮膜組成に及ぼす影響を示している。析出速度は濃度に関係なく一定値を示した。そして皮膜中のPd含有量は濃度の上昇にともない増加したがP含有量は濃度変化の影響を受けずば一定であった。皮膜性状はNi-P皮膜のみ光沢を有していたがNi-Pd-P皮膜はすべて無光沢であった。

図4は浴中の硫酸ニッケルの影響を示している。めっき速度は浴中の硫酸ニッケル濃度に関係なくほぼ一定で、PdとPの含有量はニッケル濃度が増すとともに低下した。

以上の結果を考慮して得た4種の無電解Ni-Pd-P合金めっき浴およびそれぞれの浴から得た皮膜組成を表2に示した。

Table 2 Electroless nickel-palladium-phosphorus alloy bath compositions, plating conditions and film composition.

Bath No.	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
NiSO ₄	0.100	0.100	0.050	0.000mol/L
PbCl ₂	0.000	0.005	0.005	0.005mol/L
NaH ₂ PO ₂			0.100mol/L	
Na-cit.			0.300mol/L	
(NH ₄) ₂ SO ₄			0.500mol/L	
TDG			10mg/L	
pH	10 with NH ₄ OH			
Temp.	80 ± 2 °C			

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
Ni	97.6	65.2	35.5	0.0
Pd	0.0	32.8	61.4	95.8
P	2.4	2.0	3.1	4.2
(wt%)				

3. 2 析出皮膜の物性

3. 2. 1 皮膜の表面状態

表2のめっき浴から得た皮膜の表面を顕微鏡観察すると、Ni-P皮膜の表面が滑らかで光沢であったのに対して、Ni-Pd-P、Pd-P皮膜の表面には凹凸が見られ、無

光沢であった。

3. 2. 2 皮膜の結晶構造

各皮膜の結晶構造を図5に示した。Ni-P皮膜ではNi(111)の鋭いピークが見られるのに対してNi-Pd-P皮膜では(111)のほかに(200)のピークも見られる。また、Pd含有量が増加するとピークの高さが低くかつブロードになり、さらにピーク位置も低角度側にシフトしPdの固溶量が増加していることがわかる。

3. 2. 3 皮膜の比抵抗

各皮膜の比抵抗の変化を図6に示した。図から分かるように、皮膜中のPd含有量が増加するにつれて、比抵抗は増大した。このような変化は前節の結果から非晶質への結晶構造の変化にともなって起こっている。

3. 2. 4 析出皮膜の電気接点特性

つぎに、接点部分にNi-Pd-P合金めっき皮膜を析出させたリードスイッチの電気接点特性を調べた。

各試料について接触荷重を2～8gまで変化させた場

合の接触抵抗を図7に示した。接触荷重が増加するとすべての皮膜で接触抵抗が減少した。これは接触荷重が増すほど接触面積が大きくなるためであろう。

また、各皮膜の接触抵抗の違いは比抵抗の違いを反映している。

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of electroless nickel-palladium-phosphorus alloy films (Co K α).

Fig. 6 Effect of palladium content on specific resistance of electroless nickel-palladium-phosphorus alloy films.

Fig. 7 Relation between contact load and contact resistance.

Fig. 8 Variation of contact resistance of nickel-palladium-phosphorus plated contacts (a)-Non-working life test b)-working life test 100V-0.5A.).

3. 2. 5 動的接触抵抗

図 8-a), b) に各皮膜の無負荷及び有負荷作動試験の結果を示した。

図 8-a) からわかるように、Ni-P 皮膜は作動回数 10 万回で接触抵抗が増大し始め 60 万回以上で 1000mΩ を越えており、またバラツキも大きくなっていた。これに対して Ni-Pd-P 皮膜は接触抵抗の変化はなく 500 万回後も安定な値を示した。試験後の表面観察を行った結果、Ni-P 皮膜の表面は黒くなっていた。しかし、Ni-Pd-P 皮膜ではこのような黒色物質はなかった。

したがって、この黒色物質の形成が接触抵抗を増大させたものと推定した。なお、この物質はこれまでに報告されている炭素を主成分とする重合物と考えられる^{3), 4)}。

つぎに、有負荷作動試験の結果を図 8-b) に示す。Ni-P 皮膜は 50 万回までは接触抵抗は安定しており、無負荷状態で発生していた黒色物質が放電により破壊されたものと推測した。しかし、50 万回を越えると接触抵抗が増大した。また、Ni-Pd-P 皮膜でも 200 万回を越えると接触抵抗が増大した。

なお、どの皮膜でもスティック不良がまったく起きなかったのは皮膜中の P 含量が少ないためと考えられる。

4. ま と め

高 pH の浴に TDG を添加することで安定な無電解

Ni-Pd-P 浴となった。また、皮膜組成は浴中の金属塩濃度を変えることで、容易にコントロールすることができた。

得られた Ni-Pd-P 皮膜は無負荷状態、有負荷状態いずれの場合にも接触抵抗が従来の無電解 Ni 系合金皮膜と比較して極めて低く、安定であることがわかった。

(1987 年 9 月、金属表面技術協会 第 76 回講演大会にて発表)

(1993-5-10 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
平面角	°	1° = (π/180) rad

文 献

1) A. H. Graham, M. J. Pike-Biegunshi and S. W. Updegraff; *Plating and Metal Finishing*, **70**, 52 (1983)
2) 水本省三, 細舟秀美, 芳賀正記, 辻 清貴; 金属表面技術協会第 73 回講演大会要旨集, p.116 (1986)
3) 鷹野 修, 青木公二, 大西藤夫; 金属表面技術協会第 70 回講演大会要旨集, p.58 (1984)
4) 鷹野 修, 青木公二, 高須一郎; 金属表面技術協会第 73 回講演大会要旨集, p.220 (1986)