

無電解 Ni—W—P 皮膜抵抗器の 抵抗値と熱処理特性との関係

青木 博夫

Relations between Heat-treatment Characteristics and Resistance of the Electroless Plated Ni-W-P Metal Film Resistors

Hiroo AOKI

When the plated metal film becomes thin and the film is annealed in air, resistance increases and the TCR (temperature coefficient of resistance) get negative value. So, in this study the film was annealed in the nitrogen gas to eliminate the influence of oxidization. Also, heat treatment in air was made to compare with the former annealing. Then it was found that the annealing atmosphere resulted considerably in difference of resistance characteristics. And there was close relations between resistance change and TCR, that is the resistance becomes smaller after heat treatment, TCR becomes larger. In this paper, the discussion was focused on this result.

1. ま え が き

無電解めっき法を用いて作成される Ni-W-P 金属皮膜抵抗体は、TCR が精密級の値であり、また信頼性も高いため10Ω程度の低抵抗領域ではすでに実用になっている⁽¹⁾。しかし抵抗値が1 kΩ以上になると、空气中で熱処理した場合抵抗値が増大し、抵抗温度係数（以下 TCR）が負の方向に大きくなる傾向にあった。そこで今回は酸化の影響が現れない窒素ガス中で熱処理を行い、また比較のために空气中熱処理も同時に行い、抵抗値、TCR および電流雑音（以下ノイズ）の変化を調べた。その結果熱処理雰囲気によりかなり特性に違いが生じ、また抵抗値変化と TCR の間には密接な関係があることが分かった。

2. 試料の作成

抵抗基体としてアルミナ含有率70%の直径1.53mm、長さ6 mmのセラミック円筒を用い次の工程で試料を作成した。まず基体を純水中で、超音波を印加しながら磁器表面に付着している微細な磁器粉を除去するために洗浄を行う。次に35°Cの感受性化液（SnF₂の水溶液）に2分間浸漬し、その後同じ温度の活性化液（PdCl₂の塩酸溶液）に同じ時間浸漬を行う。なお感受性化、活性化の後にはそれぞれ純水で洗浄を行い、この感受性化、活性化の一連の工程は2回繰り返す。このままめっきは可能ではあるが、活性化能力をさらに高めるた

* 電気工学科 助教授

原稿受付 平成5年9月1日

めに180°Cの恒温槽中で10分間乾燥を行い、その後めっき液に浸漬し皮膜形成を行う。そのときのめっき条件は、液量200ml、液温50°Cで、抵抗値は時間を変えて調整した。まためっき液の組成を以下の通りであり、建浴後煮沸を行った。

硫酸ニッケル	7 g/l
タングステン酸ナトリウム	30g/l
次亜リン酸ナトリウム	10g/l
クエン酸ナトリウム	40g/l
硝酸鉛	1 ppm

めっき後の熱処理は、空気中および窒素ガス中で、時間は2時間一定で温度は250, 300, 350°Cの3段階で行った。最後にキャップ電極を圧入し各種特性を測定した。なお初抵抗値は、熱処理を行わないでめっき直後に電極を圧入し測定した。

3. 結果と検討

図1は、初抵抗値に対する熱処理後の抵抗値比を示したものである。縦軸は熱処理前の抵抗値Rで熱処理後の抵抗値R'を除した値である。全体的に窒素中で処理したものは、8.9Ω、250°Cの一点を除いて他のものは全て1以下の値を示している。また窒素雰囲気では、温度が高くなるほど抵抗値の低下が大きくなること、および初抵抗値についてみると温度に関係なく129Ωで極小値をとることがわかる。空気中熱処理では、2点の例外を除いて他は1以上の値になっている。また300°Cおよび350°Cでは、初抵抗値が100Ωを超えると、抵抗値が急激に増大することがわかる。この抵抗値の変化の大きさは129Ωまでは、250°C、350°C、300°Cの順になっており300°Cと350°Cで逆転している。

図2は、図1のデータを熱処理温度について見たものであり、抵抗値をパラメータにとった。空気中129Ωを除き他のものは、温度の上昇とともに抵抗値は低下している。250°Cで

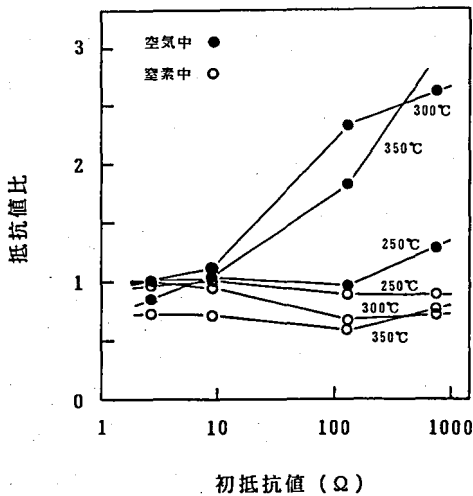


図1 初抵抗値に対する熱処理後の抵抗値変化

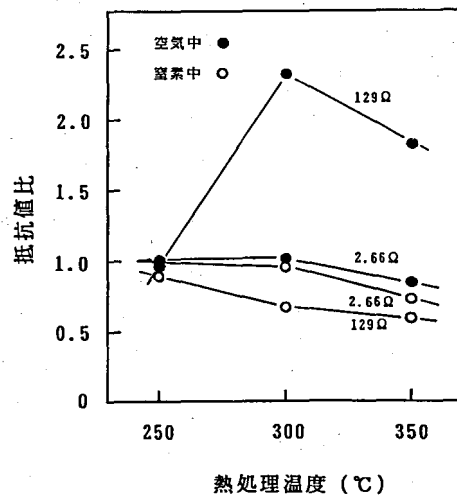


図2 熱処理温度に対する抵抗値変化

は雰囲気、抵抗値に関わらず抵抗値変化が小さく、また抵抗値が小さいほど、温度が上昇した場合の抵抗値変化が小さいことがわかる。その場合抵抗値が大きくなると、空気中と窒素中では抵抗値の変化が逆になる。すなわち空気中では増大し、窒素中では減少する。

これらの抵抗値変化の原因を、以下の4つのプロセスから考察する。まずそれらは、抵抗値を増大する原因と減少される原因に大別される⁽²⁾。増大要因には、酸化と金属間化合物の生成がある。しかし後者による影響は前者に比較小さいことが知られている。酸化は200°C程度の低温から起る結晶粒界への酸素の拡散、および300°C付近から起る膜表面の酸化に分けられ、これらの酸化膜は絶縁物とみなされる。従って増大要因として、以上の3つをあげることができる。減少要因としては、その金属の融点のおよそ1/3程度の温度から起る結晶粒界の消滅がある。

窒素雰囲気中では、酸化されないため抵抗値の上昇はほとんどないが、熱により結晶粒界密度の減少が起き抵抗値の減少をもたらしたと考えることができる。また100Ω以上になると抵抗値の変化は、どちらの雰囲気の場合でも大きくなるが、その原因は次のように考えることができる。もし抵抗膜の厚さ方向に成分のかたよがりがないとすれば、抵抗値が高くなるほどすなわち膜が薄くなるほど、格子欠陥の量と粒界密度が大きくなること、容易に想像される。また膜が薄いと厚いものに比べて、酸化膜の厚さが同じでも酸化される以前の膜厚に対する割合が大きくなり、抵抗値の増大に与える影響は大きくなる。窒素雰囲気中の抵抗値の減少についても、最初の抵抗値に占める格子欠陥の割合から、同様に説明が可能である。空気熱処理中、129Ωまでは350°Cのほうが300°Cよりも抵抗値の変化が小さいのは、酸化の影響から結晶粒界密度の減少の影響を差し引いた値が、350°Cのほうが300°Cより小さかったからと考えられる。これは500Ω付近で逆転し、それ以上では、酸化の影響が急激に現れ抵抗値も急激に上昇する。

図3は、初抵抗値に対するTCRの変化を示したものである。この図より250°C、空気中熱処理のものが、抵抗値にあまり影響されず安定的に100ppm/°C以下を示していることがわかる。しかし抵抗値の上昇に伴ってわずかながらTCRは、小さくなっている。これに対して250°C、窒素中熱処理のものは、抵抗値の上昇に伴ってTCRは増大し、745Ωでは100ppm/°Cを超える値となる。この傾向は300°C、350°Cでも現れるが、250°Cと異なる点は抵抗の最大点で再びTCRが低下することである。また空気中熱処理で特徴的なことは、300°Cの場合抵抗値が129Ω以上で負の大きな値を示すことである。350°Cでは250°Cのときの5倍程度になるが、抵抗値の増大とともにTCRが低下する傾向にはかわりない。しかし745Ωになると極端に負に大きな値を

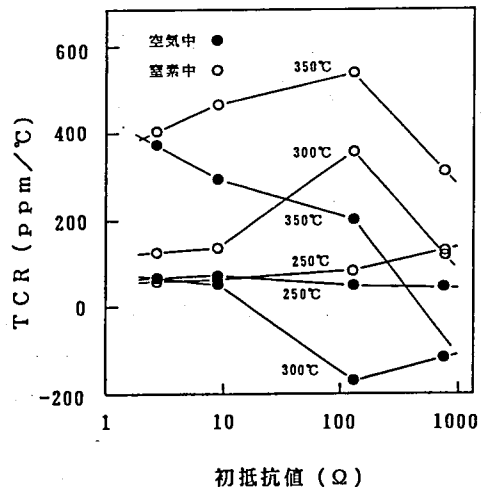


図3 初抵抗値に対するTCRの変化

示したので、図中では除外した。

図4は、図3のデータを熱処理温度について見たものであり、抵抗値をパラメータにとった。この図より250°Cでは、抵抗値および雰囲気による差は小さいが300°Cでそのバラツキは最も大きくなり、負のTCRのものも混在している。全体的には温度の上昇とともにTCRは急激に大きくなっていくことがわかる。

電気抵抗にはマティーンセンの法則がなりたつが、この法則をもとに熱処理によるTCRの変化を考察する。すなわち抵抗 ρ は、

$$\rho = \rho_r + \rho_T + \rho_m$$

で表わされる。ここで第1項の ρ_r は残留抵抗と呼ばれ、不純物や格子欠陥の量に依

存する抵抗で温度には依らない。第2項の ρ_T は、格子の熱運動によって生ずる抵抗で温度の関数である。温度が高くなると、原子の格子位置からのずれや周期性が乱れ、それによって抵抗は大きくなる。第3項の ρ_m は磁氣的因子による散乱抵抗で、電子がスピンを持っていることから生じる。この項は第2項と同様に温度に依存するが、不完全なdバンドを持つ遷移金属の合金では、この温度係数は負になることが多い、これらのことからTCRを小さくするには、温度に依存しない ρ_r の割合を ρ_T および ρ_m に対して相対的に大きくすること、または ρ_m のTCRに負の値を持たせることで実現する。 ρ_r を大きくするには、皮膜構造を非晶質にする方法がある。本めっき膜は、そこに含まれるPとWの影響で非晶質である⁽³⁾。このため250°C熱処理では、純Niに比較して2桁程度小さな値を示している。しかし酸化の影響が現れない窒素雰囲気中では、温度が高まるに連れて結晶化が進行し ρ_r が低下しTCRは大きくなる。 ρ_r が小さくなることは、全体の抵抗も小さくなることで、その様子は図2よりわかる。また窒素中熱処理で全般的に、抵抗値が大きくなるに従ってすなわち膜が薄くなるに従って、TCRが大きくなるのは、膜が薄い程温度による結晶化の進行が進むためと考えられる。その原因として膜が薄いほど、皮膜中のPまたはWの含有量が少なく結晶化に対する抵抗力が弱いと推察される。

空气中熱処理では、結晶化の進行と酸化が同時に生じ、TCRの変化を起す。その顕著な結果が300°C熱処理に現れている。抵抗値が8.9 Ω 以下では、250°Cよりわずかに低下し正の値であるが、129 Ω 以上では負の大きな値になっている。TCRが負になるということは、結晶化の進行によるTCRの増大よりも、酸化により導電機構が半導体的になり、負の方向の増大が大きかったためと思われる。350°Cになると再びTCRは250°Cの数倍の値を示している。これは、この熱処理温度、時間および抵抗値では結晶化の影響が、酸化の影響を上回っていることが推察される。しかし745 Ω 以上では、-1000ppm/°C以下と極端に大きな値を示したため図中からは除外した。これは膜厚が薄くなると酸化の影響が、強く現れることを

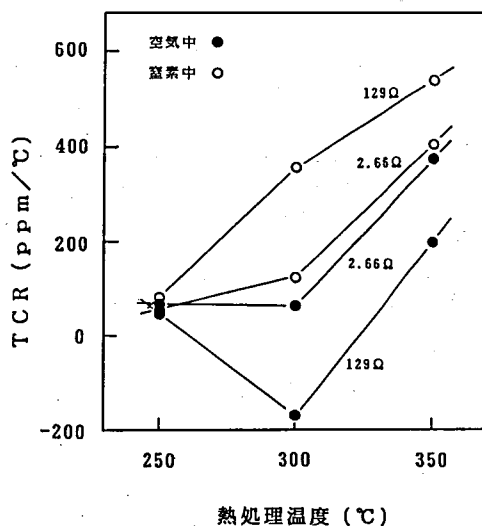


図4 熱処理温度とTCRの関係

意味している。

熱処理後の抵抗値変化と TCR はどちらも、結晶化の度合いに影響を受けるためそこで抵抗値変化と TCR の散布図を描いた。その結果を図 5 に示す。図より抵抗値変化と TCR の間には、負の相関があることがわかる。また特に窒素中処理のものは、相関係数が -0.89 と高い値であり、検定を行っても有意水準 1% で高度に有意であることが判明した。空气中処理のものはそれに対して、 -0.65 であり前者に比べて相関は弱くなるが、検定を行うと有意水準 5% で有意であることが分かった。このように空气中処理では酸化の影響で、TCR の増加を抑え相関係数を低下させたものである。また両図より抵抗値変化が 1 の周りのものが、TCR が小さいことがわかる。

図 6 には、熱処理後の抵抗値に対するノイズの関係を示す。なおノイズの測定には、Quantec Model 315C を使用した。図より空气中熱処理のものが、窒素中熱処理に対して小さな値を示しており、特に 350°C のものはその差が大きい。 350°C 窒素中処理のものは、抵抗値に対する変動が大きく不安定であるが、その他の曲線は全般的に抵抗値が大きくなるほどノイズも大きくなっていくことがわかる。一般に抵抗器、とくに接触抵抗よりなると考えられる抵抗器では、電流雑音の大部分は $1/f$ 雑音で占められていると考えられている⁽⁴⁾。 $1/f$ 雑音の特徴は、周波数スペクトルが周波数に逆比例するという事と、周囲雰囲気ならびに構造に敏感であるということである。つまりこの種の雑音は表面現象に密接に関連しており、構造感性をもつということである。抵抗値が高いということは、膜が薄いということでありそれに伴い構造上の欠陥も多く存在するようになる。そのために抵抗値が、高くなるにしたがってノイズも大きくなったと考えられる。空气中熱処理が窒素中熱処理が、優れていることから皮膜の酸化がノイズ特性に良い影響を与えていることがわかる。

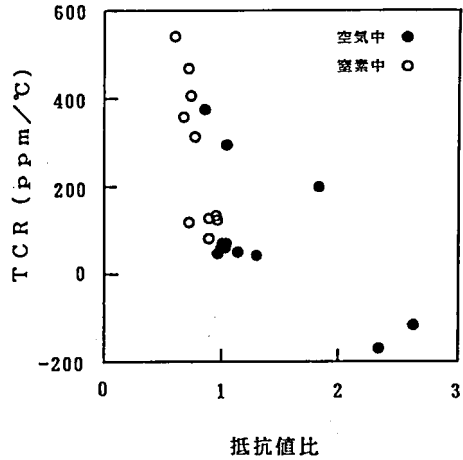


図 5 熱処理後の抵抗値変化と TCR の関係

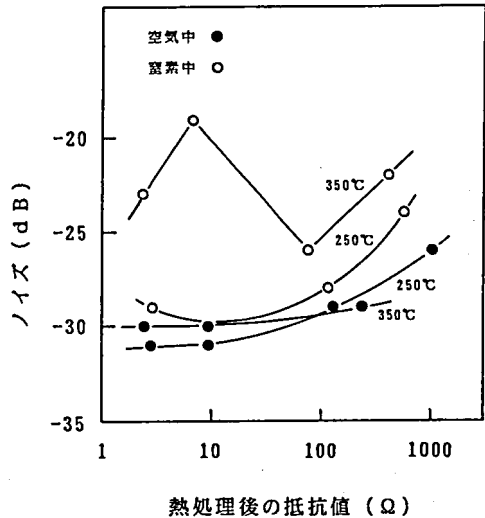


図 6 熱処理後の抵抗値に対するノイズの大きさの関係

ここで温度40°C, 相対湿度95%の環境条件のもとで, これらの試料の耐湿特性を測定した。その結果を表1に示す。各欄の上段は熱処理後の抵抗値(初抵抗値は同一のもの), 中段は357時間後の抵抗値変化率, 下段は357時間での抵抗値変

表1 耐湿特性

雰囲気	窒素中			空气中		
	250	300	350	250	300	350
温度(°C)	250	300	350	250	300	350
抵抗値(Ω)	115	81	75	122	303	238
変化率(%)	14.0	8.3	9.5	23.9	5.5	5.2
変化率の傾き ($\times 10^{-3}\%/h$)	20	16	14	32	9	10
抵抗値(Ω)	804	625	594	1100	1653	
変化率(%)	44.5	23.5	16.9	55.0	41.0	
変化率の傾き ($\times 10^{-3}\%/h$)	58	34	28	82	64	

化率の傾きを表わしている。熱処理温度, 熱処理雰囲気が同じ場合は, 抵抗値は大きくなると耐湿特性が悪化していることがわかる。初抵抗値が129Ωのものについてみると, 雰囲気の違いに関わらず250°Cより300°Cまたは350°Cで熱処理したものが格段に小さくなっていることがわかる。また300°Cと350°Cではそれほど差が無いことがわかる。次に雰囲気の違いに注目すると, 250°Cでは窒素より空気中のものが約2倍の値であるが, 300°Cおよび350°Cでは逆に空気中のものが, 窒素中のものの約半分の値になっていることが分かる。抵抗値変化率とその傾きについて散布図を図7に示すが, これより両者の間には強い相関があり, 変化率が小さいほど, 上昇の割合が小さいことが分かる。

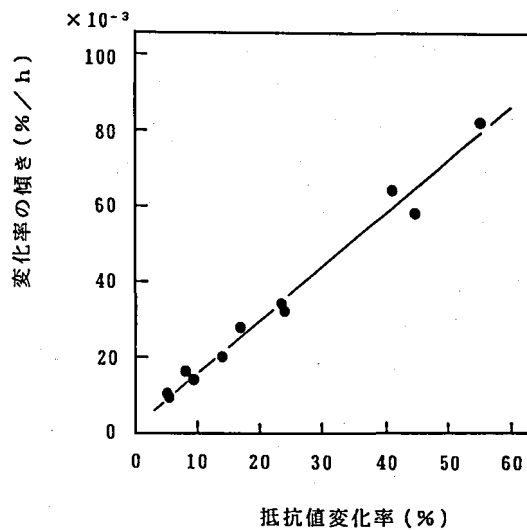


図7 抵抗値変化と抵抗値の上昇の割合

4. あとがき

TCRは抵抗特性の中で最も重要な特性の一つであるが, これについて見ると熱処理後の抵抗値変化の少ないものが, TCRにおいて優れていることが分かった。その抵抗値変化が少ない具体的な熱処理法は, 250°Cで空気中で行うことであった。またノイズに関しても窒素中熱処理よりも, 空気中熱処理の方法が優れている傾向にあった。

初抵抗値数Ωのものより100Ω程度のものが, 窒素中熱処理において抵抗値の低下率が大きい原因については, 膜厚方向で成分が異なるためか, または格子欠陥の量の違いと考えることができる。この点に関しては, 今後オージェ分析で厚さ方向の成分分析を行う必要があ

る。

耐湿特性は高温で行った方は明かに優れていたわけであるが、TCR は悪化した。そこで耐湿改善としては300°C 窒素中で熱処理を行い、その後に空气中で250°C 以下の低温でゆっくり酸化を行い TCR を改善する方法が考えられる。つまり空気熱処理と窒素熱処理を組み合わせた複合熱処理も有効な手段と考えられる。

参 考 文 献

- (1) Hiroo Aoki: Study of Mass Production of Low Ohm Metal Film Resistors Prepared by Electroless Plating, Trans. IEICE, E74, 7, pp. 2049-2054 (July 1991).
- (2) S. T. Pai and J. P. Marton: Effect of oxidation on the resistivity of Ni-P films, J. Appl. Phys., 43, 12, pp.4972-4976 (Dec. 1972).
- (3) 小岩一郎, 逢坂哲称, 沢井秀夫: 非晶質無電解 Ni-W-P 皮膜の抵抗値の熱変化特性, 金属表面技術, 34, 12, pp.600-603 (1983).
- (4) 城阪俊吉, 早川 茂: エレクトロニクス材料, 電気書院, p.134 (1975).