

無電解合金皮膜抵抗体の熱処理効果*

樋浦 正**青木 博夫***

1. ま え が き

無電解メッキによって得られる合金皮膜抵抗体の安定性の向上をはかる目的で、適当な雰囲気、温度、時間で熱処理が行われている。筆者らは、無電解メッキによって得た Ni-P, Ni-Cr-P, Ni-W-P, Co-W-P の4種類の合金皮膜抵抗体に空気中加熱による繰り返し熱処理を施したものについて、その抵抗温度係数(以下 T. C. R. と略記)及び耐熱性におよぼす効果を測定し、また電子顕微鏡により熱処理前後の透過像、回折像を観察し熱処理の効果をもッキ膜の組織面、構造面から検討した。

2. 試料及び測定方法

試料は、 SnCl_2 , PdCl_2 による感受性化、活性化の前処理を施した $1/2$ WP型磁器円筒基体にそれぞれ Ni-P, Ni-Cr-P, Ni-W-P, Co-W-P の4種類のメッキを施したものをそれぞれについて 250°C , 2時間の加熱を1サイクルとする熱処理を繰り返し、その都度抵抗値, T. C. R.を測定した。一方電子顕微鏡用試料としては、アセテートフィルム上にメッキして得た厚さ数百Åの薄膜を 200°C , 30分間を1サイクルとする熱処理を数回繰り返し熱処理前後の透過像, 回折像を比較, 検討した。

次に電子顕微鏡用試料の作製方法の詳細を記す。

- (1) アセテートフィルムの片面を金剛砂で荒す。この場合あまり荒し過ぎないようにすることが必要であり、ガラス面上をこすだけでも好結果が得られた。
- (2) アセテートフィルムを水洗いし、感受性化、活性化等の前処理を行う。
- (3) 次にアセテートフィルムをそれぞれのメッキ液中にてメッキを施す。この時のメッキ時間は Ni-P は10~20秒間, Ni-W-P は1分間, Co-W-P は30~60分間, Ni-Cr-P は1~2分間が適当である。
- (4) 次にメッキされたアセテートフィルムを酢酸メチル中で溶解させ、メッキ膜をシートメッシュですくい上げ、別の新鮮な酢酸メチルで2~3回程良く洗い、完全にアセテートフィルムが落ちるようにする。

3. 実験結果

3-1 抵抗値変化率および T. C. R

* 昭和52年9月 電気関係学会東海支部連合大会において発表

** 電気工学科 助教授

*** 電気工学科 助手

原稿受付 昭和52年9月30日

Ni-P, Ni-Cr-P, Ni-W-P, Co-W-Pの抵抗値変化率及びT.C.R.の測定結果をそれぞれ図1～図4に示す。抵抗値変化率はNi-P(図1)が1回目の熱処理で急激な減少を示した後はほぼ安定し、Ni-Cr-P(図2)においても熱処理の初期において同様な減少を示すがその減少率は大幅に小さく、しかもその後の熱処理では増加傾向を示し、7～8回で

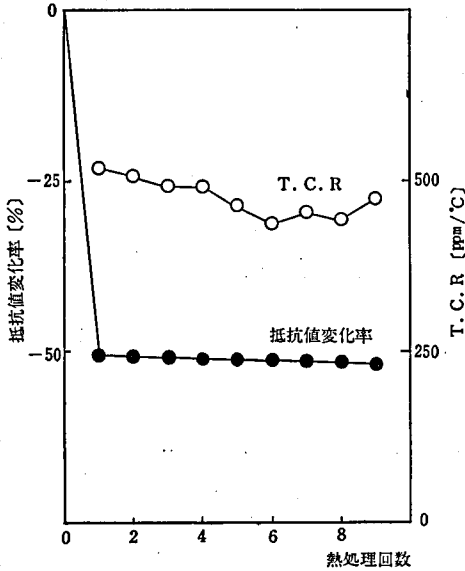


図1 熱処理回数とT.C.R.および抵抗値変化率 [Ni-P]

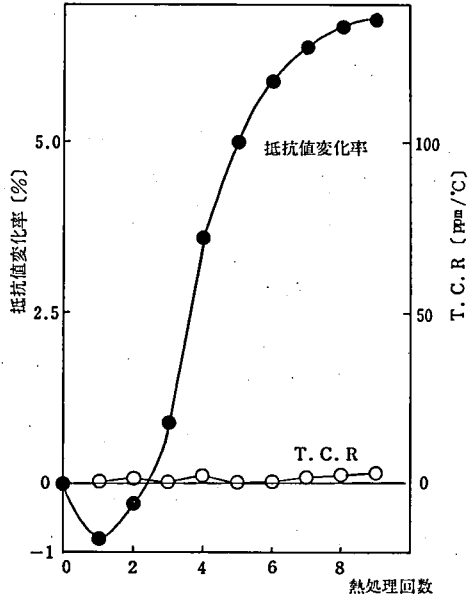


図2 熱処理回数とT.C.R.および抵抗値変化率 [Ni-Cr-P]

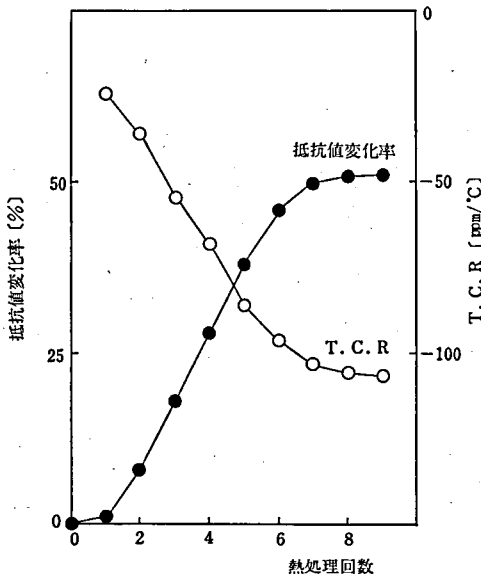


図3 熱処理回数とT.C.R.および抵抗値変化率 [Ni-W-P]

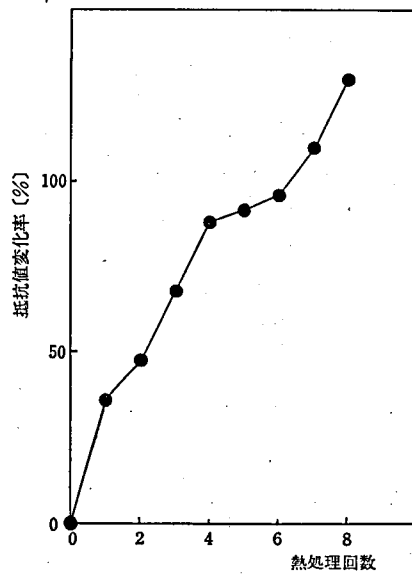


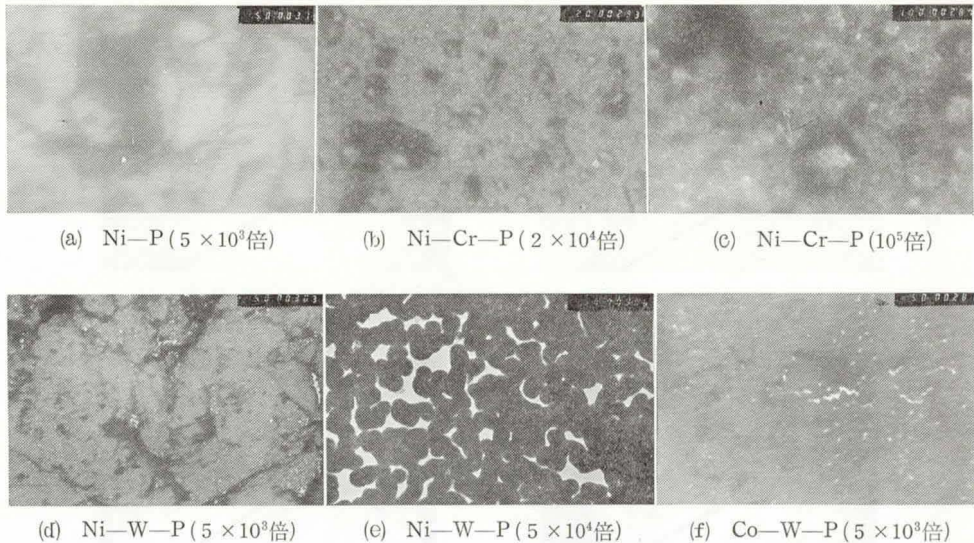
図4 熱処理回数と抵抗値変化率 [Co-W-P]

ほぼ安定している。Ni—W—P(図3) および Co—W—P(図4) では最初から増加傾向を示し Ni—W—P では熱処理回数7~8回で安定になるが Co—W—P では一方的に増加するのみで安定しない。

T. C. R は Ni—P では1回目の熱処理後に500ppm位と大きく、又熱処理の回数を増やしても改善されない。一方 Ni—Cr—P は最初からほとんど0であり安定している。しかし Ni—W—P では1回目の熱処理後に-20ppm位であったのがその後の熱処理で負の方向に増大し熱処理7~8回でほぼ安定している。その時の値は-100ppm程度である。なおCo—W—PについてはT. C. Rが著しく大きくグラフ上に表わしえなかった。

3-2 透過像

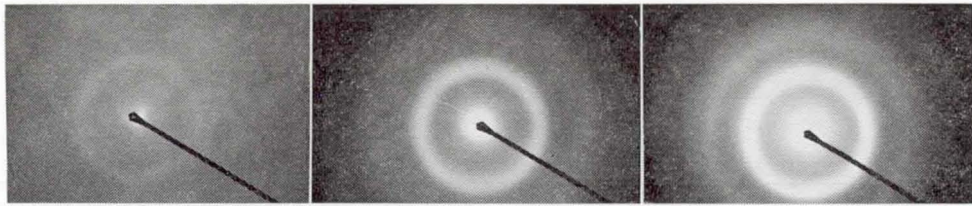
熱処理前後の透過像を比較してみても有意差は見られず、又毎回同一場所を観察することが困難なため、ここでは試料による違いを述べる。(写真1) ここで、Co—W—P, Ni—W—P, Ni—Cr—Pでは島状構造が観察され、その粗さの程度はCo—W—P>Ni—W—P>Ni—Cr—Pの順になっている。しかしNi—Pにおいて島状構造は殆んどみられない。これはメッキ速度がCo—W—P, Ni—W—P, Ni—Cr—Pでは小さいがNi—Pにおいてはこれらに比較して非常に大きく島が十分に成長して連続膜になっているためである。



写真[1] 透 過 像 (熱処理前)

3-3 回折像

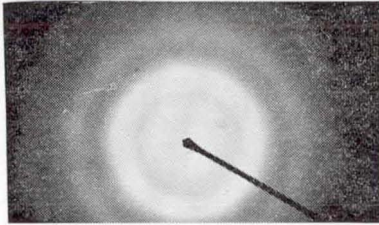
熱処理前のNi—W—P, Co—W—P, Ni—Pではともに不鮮明ながらリング状の回折像が観察されることから、これらが非晶質に近い多結晶質であることを示す。又、Ni—W—P, Co—W—Pではリングの数が2~3個であるのに対してNi—Pでは1個しかないことから、前者の方が後者よりも結晶粒界密度が小さい、つまり結晶化が進んでいることがわかる。一方Ni—Cr—Pではリング状の回折像を生じる組織の中に斑点状の回折像を示す部分が見ら



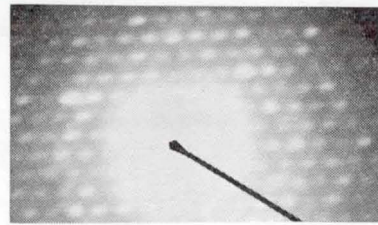
(a) Ni-P

(b) Co-W-P

(c) Ni-W-P



(d) Ni-Cr-P

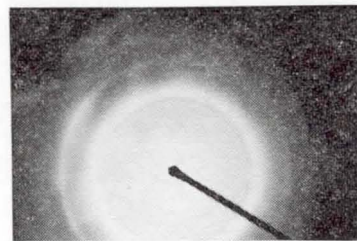


(e) Ni-Cr-P

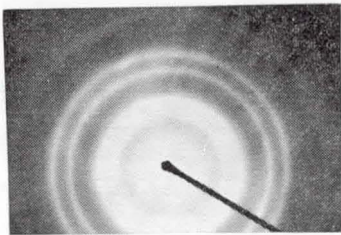
写真[2] 回折像 (熱処理前)



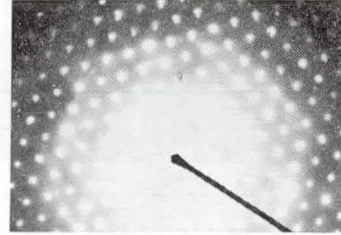
(a) Ni-P



(b) Co-W-P



(c) Ni-W-P



(d) Ni-Cr-P

写真[3] 回折像 (熱処理後)

れることから、多結晶質の中に単結晶の部分が含まれていることがわかる。(写真2)

次に、熱処理が進んだ状態では、Ni-Cr-P、Ni-W-Pにおいてはリングの数が増加するとともに像が鮮明になっているが、Ni-Pでは殆んど変化が見られない。このことから前二者は熱処理が進むに従って結晶粒界の消滅すなわち結晶化が進んでいるが、Ni-Pはこの

程度の温度の熱処理では結晶化の速度がごく遅いものと思われる¹⁾。一方熱処理後の Co-W-P では熱処理が進むに従いリングの直径が変化し、さらに鮮明になっていることから結晶化が進むと同時にその結晶構造に変化が生じていることがわかる。

5. 考 察

5-1 抵抗値変化率について

導電性薄膜に対する空气中熱処理がその抵抗率を変化させる要因として次のことが考えられる。すなわち抵抗率を低下させる要因としては結晶粒界の消滅²⁾があり、又増加させる要因としては、皮膜表面の酸化による実効膜厚の減少³⁾、凝集効果⁴⁾による皮膜内不連続部の生成、および Ni 系にあっては Ni₃P の析出 (300°C以上) 等があげられる。以上の観点から各薄膜の抵抗値変化について考える。

Ni-Cr-P において1回目の熱処理による抵抗率の減少率が Ni-P よりも小さいのは、これらのメッキ速度が Ni-P のそれに比べて非常に緩慢であるのでメッキ膜形成時に生ずる結晶粒界密度が小さいためと考えられる。一方透過像から Ni-Cr-P, Ni-W-P では島状構造が確認できるが、この島間のギャップが熱処理による凝集効果によりさらに拡大し、抵抗率を増大させる方向に作用する。また、純 Ni よりも Cr を数%含む合金の方が酸化速度が大きいこと⁵⁾が知られている事から、Ni-P よりも Cr あるいは W を少量含む Ni-Cr-P や Ni-W-P の方が酸化速度が大きい。以上の抵抗率を増加させる要因と減少させる要因が相殺し合って Ni-Cr-P および Ni-W-P においては抵抗率の変化が少ないものと思われる。2回目以降の熱処理に対して Ni-P では酸化が殆んど影響を与えないので安定しているが、Ni-Cr-P, Ni-W-P では熱処理によって酸化が進み酸化膜が厚くなることから抵抗膜の実効厚さが薄くなり、熱処理が進むに従い抵抗値が増加するようになる。しかし酸化が進むにつれて以後の酸化を抑止するような緻密な酸化膜が形成されて⁶⁾酸化速度が緩慢になり、そのために熱処理の回数が進むにつれて抵抗率の増加率が減少するのである。

回折像の観察結果より、Ni-Cr-P, Ni-W-P では熱処理により結晶化が進むことがわかるが、これは結晶粒界の消滅による抵抗率の減少をもたらし、酸化による抵抗率の増加を緩和している。その結果、Ni-Cr-P においては抵抗率の増加を数%におさえ、Ni-W-P においても数回の熱処理によって抵抗値変化率がおちついている。

Co-W-P においては、抵抗値変化率が最初から急激に増加して安定が見られない。これは、この皮膜においては、前者のように以後の酸化を妨げる緻密な酸化膜が生ぜず、膜の深部まで酸化されるためである。

5-2 T. C. R. について

T. C. R. は、Ni-Cr-P, Ni-W-P では他に比べて結晶化が進んでいるのにもかかわらず良い値を示しているのは、メッキ速度が緩慢な事や Ni-P に比べて抵抗値が高い事を考えると、これらは膜厚が薄いため形状効果⁷⁾が生じているからと考えられる。また Ni-W-P では負の値を示しており、Ni-Cr-P ではほぼ零の正の値であるがメッキ条件によっては負の値を示すものがある事から、凝集効果によって T. C. R. が負の値になっていると考えられる。そして、これらは熱処理後結晶化が進むことから T. C. R. が正の方向に大きくなるはずであるが酸化により実効膜厚が薄くなり形状効果が著しくなるため Ni-Cr-P ではほとん

ど変化せず、又これより酸化が激しいNi-W-Pでは負の方向に変化しているが、酸化が終了するにつれて安定になっている。

Co-W-Pにおいても凝集効果が生じていると考えられ、凝集効果と、膜厚が非常に薄いことから最初から負の値を示し、さらに酸化が進むことにより益々膜厚が薄くなりT. C. Rは負の方向にとめどなく増大してゆく。Ni-Pにおいては最初から膜厚が大きいためバルクに類似した400~500ppmのT. C. Rを示し、熱処理によっても酸化が殆んど生じないため形状効果による改善も期待できない。

6. あとがき

以上の結果からこの種の抵抗体における熱安定性には酸化及び結晶化が大きな影響を与えていることがわかる。酸化、結晶化が適度に生じ酸化により形成される酸化膜が以後の酸化を抑制する性質のあるNi-W-PやNi-Cr-Pにおいては抵抗値変化率およびT. C. Rを数回の熱処理で安定させることができる。しかし酸化膜の形成が後の酸化を抑制しえないCo-W-Pでは全く安定性の改善することができない。また酸化が殆んど生じないNi-PはそのT. C. Rを改善することができない。しかしこれらの材料についても熱処理温度および酸素分圧比等を適切にし、結晶化や酸化速度を調節すれば安定性やT. C. Rを改善することも可能であろう。

参 考 文 献

- 1), 3), 6) S.T. Pai and J. P. Marton: Effect of Oxidation on the Resistivity of Ni-P Films J. Appl. Phys., Vol. 43, No.12, December, 1972.
- 2) S.T. Pai and J.P. Marton: Annealing Effects on the Structure and Resistivity of Ni-P Films J. Appl. Phys., Vol. 43, No. 2, February, 1972.
- 4), 7) 神山, 管田: 薄膜工学ハンドブック.
- 5) 大谷: 金属表面工学 P.139