

無電解 Ni-W-P 皮膜抵抗体*

樋 浦 正**・青 木 博 夫***

1. ま え が き

次亜りん酸ナトリウムを還元剤とする酸性無電解めっき法によって作製する Ni-Cr-P 皮膜抵抗体は、製造方法も簡単である上種々の電気抵抗特性も真空蒸着による Ni-Cr 系合金皮膜抵抗体のそれに匹敵する⁽¹⁾など優れた抵抗体であるが、この方法のめっき液中には重金属である Cr が必然的に含まれる関係上大量生産の場合その廃液処理に問題がある。我々は今回 Cr を使用せず無電解めっきによるタングステンとニッケルとの合金皮膜抵抗体の作製を試み⁽²⁾、めっき特性、電気特性等を測定した。抵抗特性の内でも最も重要な要素である抵抗温度係数（以下 T. C. R と略記）はある条件の下で作製した試料については 50ppm/°C 以下となり、先に報告した Ni-Cr-P 皮膜抵抗体⁽³⁾のそれに匹敵させうるということを確認した。またこの方法の利点は、めっき液中に Cr を含まないこと、及び還元剤として用いる次亜りん酸ナトリウム量を Ni-Cr-P めっきに比して約1/5以下に押えることが可能で、生産コストをさらに低下させ得ること等があげられる。

2. めっき浴温度と抵抗特性

無電解 Ni-Cr-P 皮膜抵抗体の製造にあたって行った前処理法に準じて⁽⁴⁾、感受性化、活性化の各処理をそれぞれ1分間常温で施した 1/2WP 形フォルステライト磁器円筒基体を次の処方によるめっき浴中に1分間浸漬して皮膜形成を行った。なおめっき浴温はそれぞれ60, 70, 80, 90°C の4段階とし、めっき浴200cc, 1ロットの基体数は50本とした。

めっき処方

硫酸ニッケル	7g/l
タングステン酸ナトリウム	35g/l
クエン酸ナトリウム	40g/l
次亜りん酸ナトリウム	10g/l

Fig. 1 はめっき浴温と抵抗値の関係を示したものである。初抵抗値はめっき浴温の上昇に伴い指数関数的に減少している。この傾向は Ni-Cr-P 抵抗体の場合と全く同様である。なお、めっき浴温 60°C のロットにおいては皮膜の形成がきわめて不安定であり抵抗体として使用することは困難であった。めっき浴成分、めっき時間等各種の条件をすべて同一としてめっき浴温のみを変えた場合、初抵抗値はめっき浴温の上昇に伴って減少する。これはめっき反応速度が上昇して一定時間における膜厚が大になるためと思われる。

Fig. 2 は上記ロットから無作為に抽出した9本の試料について T. C. R を測定したもの

* 昭和49年10月 電子通信学会信越支部大会において発表
昭和49年10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50年9月27日

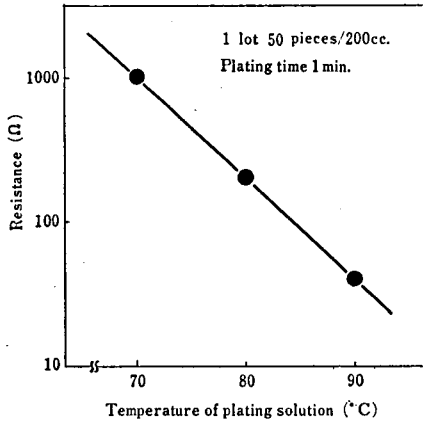


Fig. 1 Relationship between temperature of plating solution and resistance.

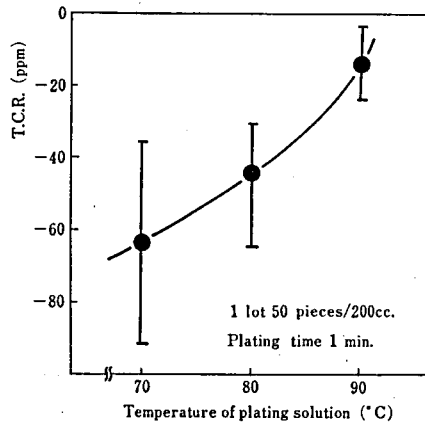


Fig. 2 Relationship between temperature of plating solution and T.C.R.

である。T. C. R は温度の上昇に伴いその絶対値は減少し、ばらつきも小となる。めっき浴温90°Cではほとんどのものが $-30 \sim 0 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ の範囲にあり T. C. R についてのみ考慮すればめっき浴温90°C付近でめっき時間1分程度が最適であると思われる。T. C. R は負の値を示しているがこれは膜厚が薄い場合皮膜は島状組織を呈し⁽⁶⁾、その島間での導電機構によって負になるものと思われる。したがって Fig. 2 よりわかるように膜厚の増大に伴って T. C. R は正の方向に上昇している。現在のところ T. C. R 50ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 以下の抵抗体を作製しようとする場合、初抵抗値で 100Ω 、みぞ切りを行って $100\text{k}\Omega$ 程度が限界のように思われる。以上のことを考慮する時めっき時間1分の場合のめっき浴温の最適値は80°C付近である。

3. めっき時間と抵抗特性

めっき時間が初抵抗値とその分布及び T. C. R に及ぼす影響について検討するために、めっき時間を1, 2, 3, 4分の4段階に変えて作成した試料の各特性をそれぞれ Fig. 3, 4, 5に示す。本測定にはめっき浴量200cc、めっき浴温85°Cで作成した1ロット30本の試料を使用した。初抵抗値に及ぼす影響については Fig. 3によって明らかのように、めっき時間の増加に伴って抵抗値は減少する傾向があって特に1~2分の間では急激に減少するが、2分以上では緩やかに減少している。以上の原因を考えてみると、めっき時間2分の付近を境にしてそれ以下の時間では皮膜組織は島状組織を呈しておりめっき時間の経過に伴って島が成長して連続した膜状に変るため急激に抵抗値が減少し、又2分以上では皮膜は基体表面に一樣に

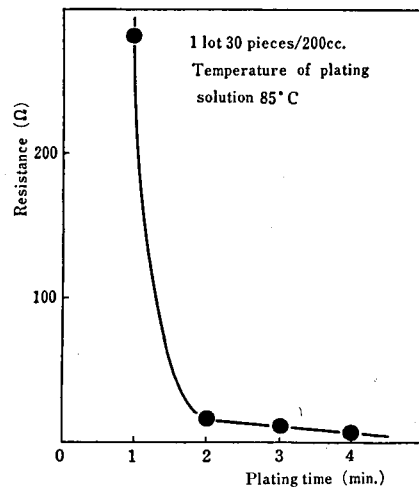


Fig. 3 Relationship between plating time and resistance

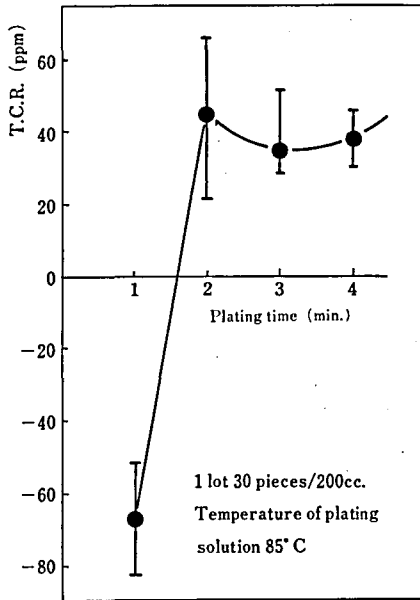


Fig. 4 Relationship between plating time and T.C.R.

形成されその抵抗値は単純に皮膜の厚さすなわちめっき時間のみに関係するためである。

Fig. 4 は T. C. R に及ぼすめっき時間の影響を示したものである。めっき時間が1分のものは T. C. R が負となり、1分から2分の間で反転して正となり2分以上ではめっき時間を増加しても T. C. R の値はほぼ一定である。めっき時間1分以下において T. C. R が負になる理由については先に述べたように皮膜が島状組織を呈し T. C. R 測定温度の上昇に伴って島間の接触面積が増大して抵抗値が減少し T. C. R が負を示すものと思われる。又 T. C. R のばらつきはめっき時間の増大とともに減少していることがわかる。

Fig. 5 は初抵抗値の分布に及ぼすめっき時間の影響を示す。めっき時間が1分のものは他の試料と比較して著しく分布特性が劣っているが、めっき時間を2, 3, 4分と増すに従ってシャープな分布が得られるようになる。以上のことからめっき時間2分前後においては皮膜組織に相違があるということが容易に想像され抵抗特性を論ずる際にも別々に扱う必要がある。

4. タングステン酸ナトリウム量と抵抗特性

タングステン酸ナトリウムのめっき浴中の投入量が初抵抗値及び T. C. R に及ぼす影響を知る目的で投入量を 0~7g/200cc の範囲で変え、めっき浴温 90°C、めっき時間2分の条件下でめっきを施した試料について初抵抗値及び T. C. R を測定した結果を Fig. 6, 7 に示す。

Fig. 6 より初抵抗値はタングステン酸ナトリウム投入量の増加に伴いしだいに減少し、6 g 付近において最小となりさらに投入量を増加すると再び増大の傾向がある。また皮膜の光沢も 6 g 付近で最も良好でありこの程度の投入量の時めっき形成反応が最も活発であると思

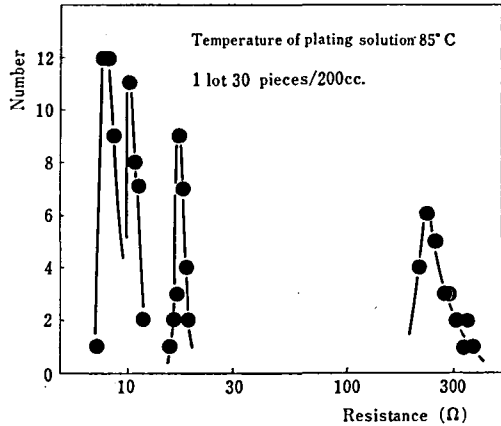


Fig. 5 Relationship between plating time and distribution of resistance.

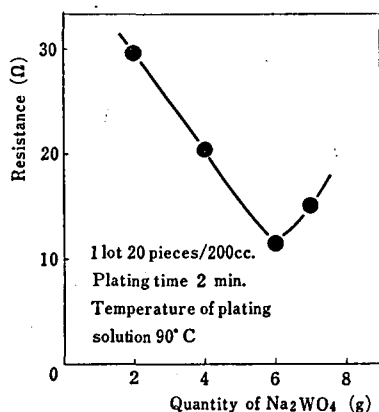


Fig. 6 Relationship between quantity of Na_2WO_4 and resistance.

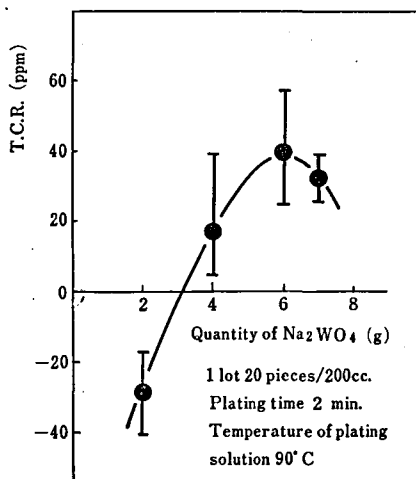


Fig. 7 Relationship between quantity of Na_2WO_4 and T.C.R.

われる。またタングステン酸ナトリウム投入量を過大にするとめっき浴中で自己分解を起こしやすく10g以上では皮膜の形成が困難である。

Fig. 7 より T. C. R はタングステン酸ナトリウムの投入量が少ない間は負の値を示し、投入量の増加に伴ってその絶対値が減少する。そしてタングステン酸ナトリウム量が3～4gの間で横軸を切る。さらに投入量を増加すると正の値を示し6g付近で最大となる。その後は逆に減少する傾向を示す。タングステン酸ナトリウム量と T. C. R のばらつき範囲の間には有意な差は認められない。なおタングステン酸ナトリウム量0gでは皮膜形成が不安定となる上 T. C. R も極端に大になり抵抗器として使用することは困難である。

5. 抵抗特性に及ぼす熱処理の影響

Ni-W-P 皮膜抵抗体の T. C. R 及び経時特性を改善する目的で種々の条件の下で熱処理を施した。

Fig. 8 は熱処理温度の T. C. R 及びエージング変化率に及ぼす影響について検討するために、400cc, 85°C のめっき浴中で1ロット100本の試料について200, 225, 250°Cでそれぞれ2.5時間の熱処理を施した結果得られた特性を示すものである。すでに報告されている Ni-Cr-P 皮膜抵抗体⁽⁶⁾では200°C, 3時間の熱処理後における抵抗値変化率は、初抵抗値を100%とした時ほぼ96%と

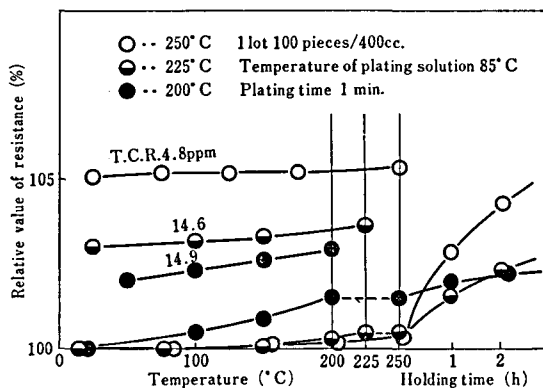


Fig. 8 Relationship between relative value of resistance and aging temperature.

減少する傾向が確認されている。Ni-W-P 皮膜抵抗体に同様の処理を施した結果200°C, 2.5時間の抵抗値変化率は102%と増加するが、変化の割合はNi-Cr-P 皮膜抵抗体と比較すると小さい。しかし熱処理温度を上昇させるに従って抵抗値変化率も増大する傾向を示し、250°C, 2時間では抵抗値変化率は104%に達している。T. C. R. に対する影響は熱処理温度が高温になるにつれてその値は小さくなっている。特に250°Cで熱処理したものは4.8ppmで他の熱処理温度のものに比べて減少している。以上の結果無電解めっきによるNi-W-P 皮膜抵抗体の熱処理温度は、T. C. R. および保持特性の面から考慮した場合250°Cが適当であり、さらに高温の熱処理はT. C. R. および経時特性に良好な結果を与えることが予想される。ただしその場合結晶組織の変化、表面酸化等の影響も出てくる可能性が考えられるがこの点はまだ明らかでない。またNi-Cr-P 皮膜抵抗体と比較した場合エージング変化率が正になるという現象についての理論的検討も今後の課題であろう。

6. あ と が き

無電解めっきによるNi-W-P 皮膜抵抗体の抵抗特性は、多くの点でNi-Cr-P 皮膜抵抗体のそれに類似しているが、熱処理特性など2, 3の点でNi-W-P 皮膜抵抗体独自の特性と思われるものが確認された。Ni-W-P 皮膜抵抗体の抵抗特性は、その製作条件であるめっき浴温度、めっき時間、めっき浴成分比、熱処理法等を適当に選ぶことによってNi-Cr-P 皮膜抵抗体のそれに匹敵せうるものであり、さらに製造の面から考えた場合安定した皮膜を容易にしかも廉価に得られる点、Crを含まない点等Ni-Cr-P 皮膜抵抗体に比べていくつかの優れた特徴も認められた。

参 考 文 献

- (1) 金親：Ni-Cr 系高精度薄膜抵抗器の研究 電子通信学会誌(C) 1969-11
- (2) 金属表面技術協会編：無電解めっき、朝倉書店
- (3) 樋浦：無電解めっきによるNi-Cr-P 皮膜抵抗体の電気抵抗特性 長野高専紀要第4号
- (4) 樋浦： " "
- (5) J. P. Marton and M. Schlesinger : The Nucleation, Growth and Structure of Thin Ni-P Films J. Electrochem. Soc, 115, 16 (1968)
- (6) 樋浦：無電解めっきによるNi-Cr-P 皮膜抵抗体の熱処理効果について 電子通信学会電子回路部品材料研究会資料 資料番号 CPM 72-38 (1972-09)
- (7) 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