無電解ニッケル－タングステン－ボロン合金めっき皮膜の電気抵抗特性について

青 木 公 二*, 鷹 野 修*

Resistance Characteristics of Electroless Ni-W-B Alloy Films

Koji AOKI* and Osamu TAKANO*

Key Words : Electroless Plating, Ni-W-B Alloy, T. C. R.

1. 緒 言

ジメチルアミンボラン(DMAB)を還元剤とする浴からめっきする無電解Ni-W-B合金皮膜の電気抵抗特性については2, 3の報告^{1)~3)}がある。この皮膜は抵抗薄膜としては比較的抵抗値の低い部類に属する皮膜であるが、ち密で析出初期(300Å)から均一な皮膜となる特長をもっている。しかし、抵抗温度係数(TCR)についての研究は見当たらない。そこで、本研究は無電解Ni-W-B合金めっきの浴条件を検討し、その好適条件を決定するとともに、得られた各皮膜の比抵抗、抵抗温度特性などの電気抵抗特性を中心に調べ、さらに皮膜組成との関連性を比較検討することを目的とした。

2. 実験方法

表1は予備実験によって求めた標準浴条件である。この条件下において浴中のNiSO₄とNa₂WO₄の合計濃度を0.1Mと一定にしてNa₂WO₄/NiSO₄+Na₂WO₄モル比を0, 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4となるよう変化させてめっきを行い各種組成をもつ合金皮膜を作製した。素地には銅板を用い、析出速度は10分間の膜厚(μm)で示し、皮膜中のW含有量はけい光X線法で、また、B含有量は皮膜を硝酸に溶解した後、マンニット法⁴⁾により求めた。また、比抵抗および抵抗温度係数測定用には別にアルミナ基板を使用し、二液型活性処理⁵⁾を施した後、2μmのめっきを行った。皮膜の比抵抗は前報⁶⁾と同様にして四点探針法によって測定した。さらに、めっきしたままの皮膜および300℃、600℃で1時間真空中(10⁻⁴torr)で熱処理した後炉内で徐冷した皮膜をホトエッチングによりパターンングし、皮膜抵抗を測定した。また、同一試料を25℃→90℃→150℃→25℃と各温度で30分間保持した後、各温度における皮膜抵抗を測定し、抵抗の変化率から次式を用いて抵抗温度係数(TCR)

Table 1 Bath compositions and plating conditions of electroless Ni-W-B alloy films

$\frac{\text{Na}_2\text{WO}_4}{\text{NiSO}_4 + \text{Na}_2\text{WO}_4}$	0	0.025	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4
NiSO ₄ (M)	0.1	0.0975	0.095	0.09	0.08	0.07	0.06
Na ₂ WO ₄ (M)	0.0	0.0025	0.005	0.01	0.02	0.03	0.04
DMAB (g/L)	3						
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ (M)	0.2						
H ₃ BO ₃ (M)	0.5						
C ₇ H ₄ NNaO ₃ S (g/L)	3						
pH	7 (with NaOH)						
temp.	70±1℃						

を求めた。

$$\text{TCR} = (R_{(50)} - R_{(25)}) / R_{(25)} \times 10^6 / 125 (\text{ppm}/^\circ\text{C})$$

3. 実験結果および考察

3. 1 析出速度および皮膜組成

DMAB還元は無電解めっき皮膜はクラックが発生しやすいため応力緩和剤としてサッカリンナトリウムを3g/Lをすべての浴に添加した。
また、浴中へのサッカリンナトリウムの添加は析出速度を若干低くする傾向があるが、析出皮膜組成に対する影響は殆ど見られなかった。Na₂WO₄無添加のNi-B合金めっき浴で、pHを7から9まで増加させると、析出速度は0.45から0.25μmまで減少し、またB含有量も3.2wt%から2.1wt%まで減少した。この場合、Ni-B合金めっき皮膜はすべて顕微鏡観察の結果、クラックの発生は見られなかった。析出速度、B含有量の比較的大きなpH7の条件でNa₂WO₄を添加した合金めっき浴からの析出皮膜ではNa₂WO₄モル比0.2, 0.3の浴では顕微鏡観察の結果、サッカリンナトリウムを添加してもクラックの発生がみられたが、0, 0.025, 0.05, 0.4の浴ではクラックの発生が無くなった。

つぎに、Ni-W-B合金めっき浴における金属イオン濃度比を変化させた場合の析出速度ならびに析出皮膜組

* 姫路工業大学 (〒671-11 兵庫県姫路市書写2167)
Himeji Inst. of Tech. (2167, Shosha, Himeji-shi, Hyogo 671-22)

Fig. 1 Effect of molar ratio of metal ions on deposition rate and B, W content of electroless Ni-W-B alloy films.

成の関係を調べ、その結果を図1に示した。

図から析出速度は浴中の Na_2WO_4 モル比が0.1までは増加するが、それ以上になると減少する傾向が見られた。即ち、 Na_2WO_4 モル比0.1のあたりが反応性に富む浴条件といえる。W含有量については Na_2WO_4 モル比0.1まで急激に増加(35wt%まで)するが、それ以上ではゆるやかに増加している。なお、B含有量は3.2wt%から3.6wt%とあまり変化していない。

3. 2 皮膜の電気抵抗特性

図2にNi-W-B合金めっき皮膜(膜厚 $2\mu\text{m}$)のW含有量とTCRの関係を示した。めっきのままの試料においてW含有量が増加するほどTCRの変化は小さくなっている。しかし、W含有量の少ない皮膜では未処理のTCRの値は230ppm/°Cと大きい。300°C、600°Cと熱処理を行うと温度が増すに従って皮膜の結晶化によりTCRの値は3000付近まで大きくなっている。しかし、W含有量が20wt%を越えると急減し、その値は600°Cの皮膜ほど大きい。そして、W含有量の多い皮膜(49.3wt%)では300°Cの熱処理でTCRは15ppm/°Cと最も小さい値を示した。

アモルファス合金でも述べられている⁷⁾ように、比抵抗とTCRとの間には、逆比例の関係がある。このことは、図には示していないが、W含有量が増すほど、比抵抗が小さくなった事実と一致している。

Ni-W-B合金めっき皮膜においては熱的に安定性が良いため300°Cでは結晶粒の成長が起こらずTCRは小さいが、600°Cになると結晶粒子の成長により比抵抗値が低下すると同時にTCRが大きくなったものと考えられる。

4. 結 論

以上の実験結果より無電解Ni-W-B合金めっき皮膜の

Fig. 2 T. C. R. vs. W content of deposits ($2\mu\text{m}$) as-plated and heat-treatment at 300°C, 600°C in 1 h(vacuum).

電気抵抗特性について次のことが明らかとなった。

- 1) 熱処理による比抵抗の変化は300°C、600°Cにおいて、いずれの皮膜も比抵抗値は小さくなる傾向にあるが、W含有量が高い皮膜では、熱安定性、Wの状態などにより一般に高い比抵抗値を示した。
- 2) TCRについて、W含有量が多く、B含有量が少ない皮膜ほどTCRの小さいことがわかった。
- 3) さらに、W含有量の多い皮膜(W含有量49.3wt%)では300°Cの熱処理でTCR 15ppm/°Cと最も小さい値を示した。

(1990-1-16 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	1 M = 1 mol/L
長さ	μm	1 μm = 10^{-6}m
温度	°C	$t(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273.15$

文 献

- 1) 逢坂哲彌, 澤井秀夫, 笠井直記; 金属表面技術, 32, 615 (1981)
- 2) 逢坂哲彌, 斎藤 生; 表面技術, 40, 1097 (1989)
- 3) 逢坂哲彌, 増淵長則, 本間敬之, 府川 真; 表面技術協会第80回講演大会講演要旨集, p.204 (1989)
- 4) 柴田雄次, 木村健二郎; 無機化学全書X-2, p.53 (丸善, 1965)
- 5) I. Feldstein; *Plating*, 54, 1035 (1967)
- 6) 鷹野 修, 青木公二; 金属表面技術, 34, 316 (1983)
- 7) 増本 健, 深道和明; アモルファス合金, p.215 (アグネ, 1981)