

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4895481号

(P4895481)

(45) 発行日 平成24年3月14日(2012.3.14)

(24) 登録日 平成24年1月6日(2012.1.6)

(51) Int.Cl.

H01C 7/00 (2006.01)

F I

H01C 7/00

D

請求項の数 3 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2004-108754 (P2004-108754)	(73) 特許権者	000183303
(22) 出願日	平成16年4月1日(2004.4.1)		住友金属鉱山株式会社
(65) 公開番号	特開2005-294612 (P2005-294612A)		東京都港区新橋5丁目11番3号
(43) 公開日	平成17年10月20日(2005.10.20)	(74) 代理人	100108877
審査請求日	平成18年10月2日(2006.10.2)		弁理士 鴨田 哲彰
審査番号	不服2009-18095 (P2009-18095/J1)	(72) 発明者	大迫 敏行
審査請求日	平成21年9月25日(2009.9.25)		千葉県市川市中国分3-18-5 住友金 属鉱山株式会社 市川研究所内
		(72) 発明者	佐藤 巖
			千葉県市川市中国分3-18-5 住友金 属鉱山株式会社 市川研究所内
		(72) 発明者	森本 敏夫
			神奈川県大和市下鶴間3860 住友金属 鉱山株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抵抗薄膜および抵抗薄膜形成用のスパッタリングターゲット

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

Si: 0.2 ~ 5.0 質量%、希土類元素: 0.01 ~ 0.5 質量%を含み、残部がCrおよびNiからなり、Cr/Ni比が質量で0.51 ~ 1.1であって、大気中において、温度200 ~ 500 で、1 ~ 10時間の条件で熱処理が施されていることにより、抵抗温度係数が±9 ppm/以内であり、かつ、175 で2000時間保持した場合の高温抵抗変化率が0.24%以下である電子部品用抵抗薄膜。

【請求項2】

Si: 0.2 ~ 5.0 質量%、希土類元素: 0.01 ~ 0.5 質量%を含み、残部がCrおよびNiからなり、Cr/Ni比が質量で0.51 ~ 1.1である電子部品用抵抗薄膜を形成するためのスパッタリングターゲット。

【請求項3】

請求項2に記載するスパッタリングターゲットを用いて、スパッタリング法により、絶縁基板上に、Si: 0.2 ~ 5.0 質量%、希土類元素: 0.01 ~ 0.5 質量%を含み、残部がCrおよびNiからなり、Cr/Ni比が質量で0.51 ~ 1.1である薄膜を形成し、その後、該薄膜が形成された前記基板を大気中において、温度200 ~ 500 で、1 ~ 10時間の条件で熱処理を行うことを特徴とする電子部品用抵抗薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

【 0 0 0 1 】

本発明は、電子部品の薄膜抵抗器に用いられる抵抗薄膜およびその製造方法、並びに、この抵抗薄膜を形成するためのスパッタリングターゲットに関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

チップ抵抗器、精密抵抗器、ネットワーク抵抗器、高圧抵抗器などの抵抗器、測温抵抗体、感温抵抗器などの温度センサ、およびハイブリット IC とその複合モジュール製品などの電子部品には、抵抗薄膜を使用した薄膜抵抗器が用いられている。

【 0 0 0 3 】

この薄膜抵抗器においては、多くの場合、抵抗薄膜を作製するための金属抵抗体材料として、Ta 金属、Ta N 化合物、Ni - Cr 合金が用いられており、中でも Ni - Cr 合金が、最も一般的に用いられている。

【 0 0 0 4 】

薄膜抵抗器では、その用途によっては、高温保持における経時的抵抗変化率が小さく、非常に安定であるという高温安定性と、抵抗温度係数 (TCR) とが、重要な特性となる。このため、薄膜抵抗器の材料である金属抵抗体材料がこれらの特性を実現する必要がある。一般に、Ni および Cr のみからなる 2 元系合金の場合は、Ni / Cr の比を変え、高温安定性と抵抗温度係数の制御を行う。しかし、抵抗値が高温で安定であること、および抵抗温度係数がほぼ 0 であることを、同時に実現することは困難である。そのため、特許第 2 5 4 2 5 0 4 号公報および特開平 6 - 2 0 8 0 3 号公報に記載されるように、Ni - Cr - Al - Si 合金のように 4 元素合金とすることにより、特性の改善が検討されてきた。

【 0 0 0 5 】

しかしながら、一般に抵抗薄膜はスパッタリングにより成膜するが、この Ni - Cr - Al - Si 合金のように Al を添加することによって casting 性が悪化し、ターゲットの製造コストを上昇させる要因となっている。

【特許文献 1】特許第 2 5 4 2 5 0 4 号公報

【特許文献 2】特開平 6 - 2 0 8 0 3 号公報

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

本発明は、従来の Ni - Cr - Si 系合金に Al を添加することなく、高い高温安定性と良好な抵抗温度特性を有する 電子部品用抵抗薄膜、および 該電子部品用抵抗薄膜を形成するためのスパッタリングターゲットを提供することを目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

本発明の電子部品用抵抗薄膜は、Si : 0 . 2 ~ 5 . 0 質量 %、希土類元素 : 0 . 0 1 ~ 0 . 5 質量 % を含み、残部が Cr および Ni からなり、Cr / Ni 比が質量で 0 . 5 1 ~ 1 . 1 であって、大気中において、温度 2 0 0 ~ 5 0 0 で、1 ~ 1 0 時間の条件で熱処理が施されていることにより、抵抗温度係数が $\pm 9 \text{ ppm / }^\circ\text{C}$ 以内であり、かつ、1 7 5 で 2 0 0 0 時間保持した場合の高温抵抗変化率が 0 . 2 4 % 以下であることを特徴とする。

【 0 0 0 8 】

本明細書における希土類元素とは、Y およびランタノイド (典型的には、ランタン、セリウム) があげられるが、これらの中から 1 種類または 2 種類以上を選び、添加することができる。また、セリウム族希土類元素の混合物であるミッシュメタルを使用することもできる。

【 0 0 0 9 】

本発明の 電子部品用抵抗薄膜を形成するためのスパッタリングターゲットは、Si : 0 . 2 ~ 5 . 0 質量 %、希土類元素 : 0 . 0 1 ~ 0 . 5 質量 % を含み、残部が Cr および N

10

20

30

40

50

i からなり、Cr / Ni 比が質量で $0.51 \sim 1.1$ である。その組成は、前記抵抗薄膜材料に実質的に同じである。

【0010】

かかるスパッタリングターゲットを用いて、スパッタリング法により、絶縁基板上に、Ni - Cr - Si - 希土類元素合金からなる抵抗薄膜を生成させる。その後、前記抵抗薄膜が形成された基板に、大気中において、温度 $200 \sim 500$ で、 $1 \sim 10$ 時間の条件で熱処理を行なうことにより、高い高温安定性と良好な抵抗温度特性を備えた抵抗薄膜を得ることができる。かかる抵抗薄膜を用いることで、高温での抵抗変化率が小さく、同時に抵抗温度特性がほぼ 0 である薄膜抵抗器を得ることができる。

【発明の効果】

10

【0011】

本発明のスパッタリングターゲットを用いて、抵抗薄膜を作製した場合、真空中で成膜されたままの抵抗薄膜は、抵抗温度係数が負に大きく、また高温における抵抗安定性が不十分である。当該抵抗薄膜にそれぞれの組成に応じて設定される熱処理を実施することで、抵抗薄膜の抵抗温度係数を、安定的に $\pm 9 \text{ ppm / }^\circ\text{C}$ 以内とすることが可能となる。さらに、本発明の抵抗薄膜に大気中で熱処理をすることによって、抵抗薄膜表面に緻密な酸化膜が形成され、高温で安定な抵抗薄膜も得られる。かかる抵抗薄膜を用いた薄膜抵抗器は、従来の Ni - Cr - Al - Si 系合金で達成する高温における抵抗安定性および良好な抵抗温度特性が得られ、その結果、厳しい高温環境下で使用される電子部品に適するという顕著な効果を有する。また、Al を含まない鑄造性のよい組成であるため、真空溶解・鑄造する合金ターゲットの生産性が改善される効果も有する。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

発明者等は、鋭意、研究を重ねた結果、従来の抵抗薄膜材料として使用されている Ni - Cr - Si 系合金に特定の元素の希土類元素成分を添加することにより、当該抵抗薄膜材料をスパッタリングターゲットとして用いて、抵抗薄膜を基板上に形成した薄膜抵抗器において、抵抗温度係数がほぼ 0 で、高温における抵抗変化率を Ni - Cr - Al - Si 合金レベルと同等以下に抑えることができることを見だし、本発明を完成させた。

【0013】

本発明の抵抗薄膜は、Cr / Ni 比が質量で $0.51 \sim 1.1$ である Ni - Cr 合金からなり、Si を $0.2 \sim 5.0$ 質量%、希土類元素を $0.01 \sim 0.5$ 質量%、それぞれ含有している。

30

【0014】

Cr / Ni 比が質量で 0.51 未満であると、抵抗温度係数が大きくなり、好ましくない。一方、 1.1 を超えると、高温安定性が悪くなり、また、製造上の再現性が悪化するため、好ましくない。

【0015】

Si は、主として抵抗温度係数を改善するために添加するが、添加量が 0.2 質量%未満、または 5 質量%を超えると、抵抗温度係数が大きくなってしまい、高温安定性も悪くなるので、好ましくない。

40

【0016】

希土類元素は、主として高温安定性を改善するために添加するが、添加量が 0.01 質量%未満であると、高温安定性の改善に寄与せず、好ましくない。一方、 0.5 質量%を超えても、格別の効果増大が期待できず、コストアップとなるので、好ましくない。

【0017】

本発明による抵抗薄膜材料は、以下のようにして製造する。上記の組成の金属抵抗体材料からなるスパッタリングターゲットを用いて、スパッタリング法により、絶縁基板上に Ni - Cr - Si - 希土類元素合金の特定組成の抵抗薄膜を成膜し、その後、この基板を大気中において、温度 $200 \sim 500$ で、 $1 \sim 10$ 時間熱処理を行う。熱処理の温度が、 200 未満では、得られた抵抗薄膜材料の抵抗温度係数が安定せず好ましくない。一

50

方、500 を超えると、抵抗温度係数が大きくなり好ましくない。

【0018】

また、熱処理の時間が、1時間未満では抵抗温度係数が安定せず好ましくない。一方、10時間を超えても、抵抗安定性に対する効果の増大はみられず、コストアップとなり好ましくない。

【実施例】

【0019】

(実施例、参考例、比較例の薄膜抵抗材料の製造方法)

まず、電気ニッケル、電解クロム、金属シリコン、アルミニウムメタルショット、Yメタル塊(試薬)、ランタンメタル(試薬)、セリウムメタル(試薬)、ミッシュメタル(試薬)を原料とし、それぞれ所定の組成となるようにそれぞれ秤量して、真空溶解炉により、約2kgのNi-Cr-Si合金、Ni-Cr-Si-Al合金またはNi-Cr-Si-希土類元素合金からなる金属抵抗体材料のインゴットを作製した。

10

【0020】

次に、抵抗薄膜を製造するために、それぞれのインゴットを、均質化処理の後、ワイヤカットで厚さ5mm、直径150mmの丸板を切り出し、上下面を研削してスパッタリングターゲットとした。

【0021】

成膜工程は、カソードスパッタリング法によって、以下のように行なった。

【0022】

20

真空室にアルミナ基板を装入し、 1×10^{-4} Paに排気した後、純度99.9995%のアルゴンガスを導入して、0.3 Paの圧力に保ち、スパッタリングパワー0.3 kWで、膜厚が500 となるように前記アルミナ基板上に成膜を行い、基板上に抵抗薄膜が形成された抵抗薄膜材料を得た。

【0023】

得られた抵抗薄膜の両側に、厚さ5000 のAu電極を、前述と同様に、カソードスパッタ法により成膜して、抵抗薄膜およびAu電極が形成された基板を得た。抵抗薄膜材料へのAu電極の成膜後、大気中300 で3時間の熱処理を行うことにより、それぞれの薄膜抵抗器を得た。

【0024】

30

(参考例1)

Niが83.9質量%、Crが14.0質量%、Cr/Ni比が質量で0.17、Siが2.0質量%、希土類元素としてのLaは0.15質量%にそれぞれ秤量し、真空溶解炉により、約2kgのNi-Cr-Si-希土類元素合金のインゴットを作成した。その後の工程は、上記に示したとおり、スパッタリングターゲットを得た後、スパッタリング法でアルミナ基板に抵抗薄膜を成膜し、さらにAu電極を形成した後に、大気中で300 で3時間熱処理を行い、薄膜抵抗器を得た。

【0025】

以上のようにして作製した参考例1の薄膜抵抗器について、抵抗温度特性を評価するため、恒温槽で昇温しながら、25 と125 における抵抗測定を行い、抵抗温度係数を算出したところ、20 ppm/ であった。また、高温安定性を評価するため、それぞれの薄膜抵抗器を、175 の恒温槽内に、2000時間保持し、高温における抵抗変化率を測定したところ、0.25%が得られた。

40

【0026】

(実施例2)

Ni-Cr-Si-希土類元素合金のインゴットの組成を、Niが64.8質量%、Crが32.9質量%、Cr/Ni比が質量で0.51、Siが2.0質量%、希土類元素としてのミッシュメタルは0.27質量%としたこと以外は参考例1と同じ工程で、薄膜抵抗器を得た。得られた薄膜抵抗器を、参考例1と同じ条件で抵抗温度係数と高温における抵抗変化率を測定したところ、抵抗温度係数は9 ppm/ で、高温における抵抗変化

50

率は0.24%が得られた。

【0027】

(実施例3)

Ni-Cr-Si-希土類元素合金のインゴットの組成を、Niが49.2質量%、Crが48.5質量%、Cr/Ni比が質量で0.98、Siが2.0質量%、希土類元素としてのミッシュメタルは0.35質量%としたこと以外は参考例1と同じ工程で、薄膜抵抗器を得た。得られた薄膜抵抗器を、参考例1と同じ条件で抵抗温度係数と高温における抵抗変化率を測定したところ、抵抗温度係数は7ppm/で、高温における抵抗変化率は0.24%が得られた。

【0028】

(実施例4)

Ni-Cr-Si-希土類元素合金のインゴットの組成を、Niが48.5質量%、Crが47.5質量%、Cr/Ni比が質量で0.98、Siが4.0質量%、希土類元素としてのYは0.03質量%としたこと以外は参考例1と同じ工程で、薄膜抵抗器を得た。得られた薄膜抵抗器を、参考例1と同じ条件で抵抗温度係数と高温における抵抗変化率を測定したところ、抵抗温度係数は4ppm/で、高温における抵抗変化率は0.23%が得られた。

【0029】

(実施例5)

Ni-Cr-Si-希土類元素合金のインゴットの組成を、Niが47.9質量%、Crが47.8質量%、Cr/Ni比が質量で1.0、Siが4.1質量%、希土類元素としてのCeは0.17質量%としたこと以外は参考例1と同じ工程で、薄膜抵抗器を得た。得られた薄膜抵抗器を、参考例1と同じ条件で抵抗温度係数と高温における抵抗変化率を測定したところ、抵抗温度係数は4ppm/で、高温における抵抗変化率は0.23%が得られた。

【0030】

(実施例6)

Ni-Cr-Si-希土類元素合金のインゴットの組成を、Niが48.1質量%、Crが47.6質量%、Cr/Ni比が質量で0.99、Siが3.9質量%、希土類元素としてのミッシュメタルは0.42質量%としたこと以外は参考例1と同じ工程で、薄膜抵抗器を得た。得られた薄膜抵抗器を、参考例1と同じ条件で抵抗温度係数と高温における抵抗変化率を測定したところ、抵抗温度係数は4ppm/で、高温における抵抗変化率は0.22%が得られた。

【0031】

(実施例7)

Ni-Cr-Si-希土類元素合金のインゴットの組成を、Niが50.3質量%、Crが49.3質量%、Cr/Ni比が質量で0.98、Siが0.3質量%、希土類元素としてのYは0.19質量%としたこと以外は参考例1と同じ工程で、薄膜抵抗器を得た。得られた薄膜抵抗器を、参考例1と同じ条件で抵抗温度係数と高温における抵抗変化率を測定したところ、抵抗温度係数は7ppm/で、高温における抵抗変化率は0.21%が得られた。

【0032】

(比較例1)

Ni-Cr-Si-Alインゴットの組成を、Niが62.1質量%、Crが32.4質量%、Cr/Ni比が質量で0.52、Siが3.1質量%、Alが2.4質量%としたこと以外は参考例1と同じ工程で、薄膜抵抗器を得た。得られた薄膜抵抗器を、参考例1と同じ条件で抵抗温度係数と高温における抵抗変化率を測定したところ、抵抗温度係数は20ppm/で、高温における抵抗変化率は0.26%が得られた。

【0033】

(比較例2)

10

20

30

40

50

Ni - Cr - Si合金のインゴットの組成を、Niが48.2質量%、Crが47.6質量%、Cr/Ni比が質量で0.99、Siが4.2質量%にする以外は参考例1と同じ工程で、薄膜抵抗器を得た。得られた薄膜抵抗器を、参考例1と同じ条件で抵抗温度係数と高温における抵抗変化率を測定したところ、抵抗温度係数は5 ppm/ で、高温における抵抗変化率は0.38%が得られた。

【0034】

(比較例3)

Ni - Cr - Si - 希土類元素合金のインゴットの組成を、Niが47.7質量%、Crが47.6質量%、Cr/Ni比が質量で1.0、Siが4.1質量%、希土類元素としてのLaは0.61質量%としたこと以外は参考例1と同じ工程で、薄膜抵抗器を得た。得られた薄膜抵抗器を、参考例1と同じ条件で抵抗温度係数と高温における抵抗変化率を測定したところ、抵抗温度係数は6 ppm/ で、高温における抵抗変化率は0.23%が得られた。本比較例のように、希土類元素が0.5質量%を超えても、コストアップとなるが、格別の効果増大は期待できない。

10

【0035】

(比較例4)

Ni - Cr - Si - 希土類元素合金のインゴットの組成を、Niが47.7質量%、Crが47.6質量%、Cr/Ni比が質量で1.0、Siが6.2質量%、希土類元素としてのLaは0.61質量%としたこと以外は参考例1と同じ工程で、薄膜抵抗器を得た。得られた薄膜抵抗器を、参考例1と同じ条件で抵抗温度係数と高温における抵抗変化率を測定したところ、抵抗温度係数は-30 ppm/ で、高温における抵抗変化率は0.23%が得られた。

20

【0036】

(比較例5)

Ni - Cr - 希土類元素合金のインゴットの組成を、Niが51.2質量%、Crが48.7質量%、Cr/Ni比が質量で0.95、希土類元素としてのYは0.09%としたこと以外は参考例1と同じ工程で、薄膜抵抗器を得た。得られた薄膜抵抗器を、参考例1と同じ条件で抵抗温度係数と高温における抵抗変化率を測定したところ、抵抗温度係数は-32 ppm/ で、高温における抵抗変化率は0.76%が得られた。

【0037】

30

実施例2～7の薄膜抵抗器は、いずれも抵抗温度係数が ± 9 ppm/ の範囲にあり、良好な抵抗温度特性を示した。また、実施例2～7の薄膜抵抗器は、いずれも抵抗変化率が0.24%以下であり、主な従来技術であるNi - Cr - Al - Si合金系の比較例1と比較して、同等以上の高温安定性を示した。このようにAlを含まないNi - Cr - Si - 希土類元素合金の薄膜抵抗器は、精密な精度を要求される電子機器を高温で使用するときに、信頼性が向上する。

フロントページの続き

合議体

審判長 鈴木 匡明

審判官 小川 将之

審判官 加藤 浩一

- (56)参考文献 特開昭58-119601(JP,A)
特開平01-042831(JP,A)
特開平06-137804(JP,A)
特開昭63-287002(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01C 7/00