



Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) H 01 C 17/00
H 01 C 7/00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD H 01 C / 311 931 2	(22)	31. 12. 87	(44)	02. 10. 91
(71)	Keramische Werke Hermsdorf, Friedrich-Engels-Straße 79, O - 6530 Hermsdorf, DE				
(72)	Bartuch, Herbert, Dr. Dipl.-Phys.; Dintner, Helmut, Dr. Dipl.-Phys.; Riesenberger, Rainer, Dr. Dipl.-Phys.; Racurow, Bernd, Dr.-Ing. Dipl.-Ing.; Berger, Achim, Dipl.-Ing.; Wottawa, Hartmut, Dr.-Ing. Dipl.-Ing.; Kästner, Andreas, Dipl.-Phys.; Brode, Wolfgang, Dipl.-Phys.; Henneberger, Jürgen, Dipl.-Chem., DE				
(73)	Keramische Werke Hermsdorf, Friedrich-Engels-Straße 79, O - 6530 Hermsdorf; Physikalisch-Technisches Institut der Akademie der Wissenschaften, Helmholtzweg 4, O - 6900 Jena, DE				
(54)	Verfahren zur Herstellung langzeitstabiler NiCr-Widerstandsschichten für erhöhte Betriebstemperaturen				

(55) Dünnschichtwiderstandsschichten; NiCr-Widerstände; Materialzusammensetzung; Temperung; Dünnschichtthermodrucker; Thermodrucktechnik

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung langzeitstabiler NiCr-Dünnschichtwiderstandsschichten, bei denen neben der Einhaltung eines vorgegebenen Wertes vor dem Temperaturkoeffizienten eine hohe Langzeitstabilität bei Betriebstemperaturen bis 700 K gefordert wird. Die Aufgabe der Erfindung, derartige Schichten anzugeben, wird dadurch gelöst, daß bei Einhaltung eines spezifischen Widerstandes der NiCr-Schichten im Bereich von 800–1 000 μOhmcm das Ni/Cr-Verhältnis des eingesetzten Targets entsprechend der jeweils geforderten Betriebstemperatur angepaßt ist und die Schichten einer isothermen Temperung bei Temperaturen in Höhe der vorgegebenen späteren Betriebstemperatur unterworfen werden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung langzeitstabiler Ni/Cr-Dünnschichtwiderstandsschichten für erhöhte Betriebstemperaturen im Bereich von 540–690 K, **gekennzeichnet dadurch**, daß bei Einhaltung (z. B. durch In-situ-Kontrolle) des spezifischen Widerstandes der NiCr-Dünnschichtwiderstandsschichten im Bereich von 800–1 000 μOhmcm das Ni/Cr-Verhältnis des eingesetzten Targets (das im Falle gesputterter Schichten der Schichtzusammensetzung der Widerstandsschicht entspricht) entsprechend der jeweils geforderten Betriebstemperatur angepaßt ist, die erhaltenen Widerstandsschichten mit einer passivierenden Abdeckschicht versehen werden und anschließend bei Temperzeiten zwischen 50–100 h eine isotherme Temperatur der Widerstandsschicht in Höhe der vorgegebenen späteren Betriebstemperatur durchgeführt wird.
2. Verfahren zur Herstellung langzeitstabiler NiCr-Dünnschichtwiderstandsschichten, **gekennzeichnet dadurch**, daß für ein Betriebstemperaturintervall von 540–570 K das Ni/Cr-Verhältnis des Targets zwischen 55/45 bis 57/48 at% festgelegt wird.
3. Verfahren zur Herstellung langzeitstabiler NiCr-Dünnschichtwiderstandsschichten, **gekennzeichnet dadurch**, daß für ein Betriebstemperaturintervall von 570–600 K das Ni/Cr-Verhältnis des Targets zwischen 53/47 bis 49/51 at% festgelegt wird.
4. Verfahren zur Herstellung langzeitstabiler NiCr-Dünnschichtwiderstandsschichten, **gekennzeichnet dadurch**, daß für ein Betriebstemperaturintervall von 600–630 K das Ni/Cr-Verhältnis des Targets zwischen 50/50 bis 46/54 at% festgelegt wird.
5. Verfahren zur Herstellung langzeitstabiler NiCr-Dünnschichtwiderstandsschichten, **gekennzeichnet dadurch**, daß für ein Betriebstemperaturintervall von 630–660 K das Ni/Cr-Verhältnis des Targets zwischen 47/53 bis 43/57 at% festgelegt wird.
6. Verfahren zur Herstellung langzeitstabiler NiCr-Dünnschichtwiderstandsschichten, **gekennzeichnet dadurch**, daß für ein Betriebstemperaturintervall von 660–690 K das Ni/Cr-Verhältnis des Targets zwischen 44/56 bis 36/64 at% festgelegt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung langzeitstabiler NiCr-Widerstandsschichten in Dünnschichttechnik, bei denen neben der Einhaltung eines vorgegebenen Wertes für den Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes eine hohe Stabilität bei Betriebstemperaturen bis 700 K gefordert wird.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Langzeitstabilität des Widerstandswertes von Widerstandselementen stellt – unabhängig davon, ob es sich um diskrete Bauelemente oder integrierte Netzwerke handelt – einen der wichtigsten qualitätsbestimmenden Parameter dar. Entsprechend der unterschiedlichen Einsatzbedingungen, bei denen die Widerstandsanordnungen betrieben werden sollen, unterscheiden sich die jeweiligen Anforderungen an das Stabilitätsverhalten. Während z. B. Präzisionsanwendungen mit Stabilitätsforderungen (zulässige relative Widerstandsänderung) von besser als 0,01 % auf Betriebstemperaturen bis max. 398 K oder 428 K beschränkt sind, treten andererseits Anwendungsfälle auf, bei denen Betriebstemperaturen bis 700 K und mehr vorliegen und Stabilitätswerte im Prozent-Bereich gefordert werden. Ein typisches Beispiel für den letzteren Fall sind Heizelemente für die Thermodrucktechnik, die in Schichtform ausgeführt werden und die wiederholt kurzzeitig auf Spitzentemperaturen um 700 K aufgeheizt werden. Daneben gibt es Schaltungsanordnungen, bei denen die Widerstandselemente – in der Regel impulsförmig – bis zu Temperaturen von z. B. 600 K belastet werden. Für den Hersteller derartiger Widerstandsanordnungen erwächst hieraus die Aufgabe, die Schichtsysteme und hier insbesondere die Widerstandsschichten, an die jeweiligen vorgesehenen Einsatzbedingungen anzupassen. So werden z. B. zur Realisierung von temperaturstabilen Dünnschicht-Heizelementen für die Thermodrucktechnik spezielle Werkstoffsysteme wie Nitride oder Boride von Metallen (vergl. z. B. US-PS 4.545.881 + ?) oder amorphe kohlenstoffhaltige Schichten (DE-OS 3.609.691/DE-OS 3.609.975) entwickelt, die dann jedoch andererseits für Präzisionsanwendungen nicht oder nur begrenzt angewendet werden können.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung langzeitstabiler, reaktivgasenthaltender, gesputterter und mit einer Passivierungsschicht versehener Ni/Cr-Widerstandsschichten anzugeben, das ohne aufwendige Temperbehandlungen neben der Einhaltung eines Wertes für den Temperaturkoeffizienten um Null eine hohe Langzeitstabilität bei Betriebstemperaturen im Bereich von 540–690 K zu erreichen gestattet.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Herstellungsverfahren für Dünnschichtwiderstandsschichten anzugeben, das es ermöglicht, auf der Basis reaktiv abgeschiedener NiCr-Widerstandsschichten ohne aufwendige zusätzliche Temperaturbehandlungen neben einen Wert für den Temperaturkoeffizienten um Null gleichzeitig für die jeweils vorgegebene Betriebstemperatur im Bereich von 540–690 K eine hohe Langzeitstabilität zu erreichen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß bei Einhaltung (durch In-situ-Kontrolle) des spezifischen Widerstandes der NiCr-Dünnschichtwiderstandsschichten im Bereich von 800–1 000 μOhmcm das Ni/Cr-Verhältnis des eingesetzten Targets (das im Falle gesputterter Schichten der Schichtzusammensetzung der Widerstandsschicht entspricht) entsprechend der jeweils geforderten Betriebstemperatur angepaßt ist, die erhaltenen Widerstandsschichten mit einer passivierenden Abdeckschicht versehen werden und anschließend bei Temperzeiten zwischen 50–100 h eine isotherme Temperung der Widerstandsschichten in Höhe der vorgegebenen späteren Betriebstemperatur durchgeführt wird. Die speziell für einzelne Betriebstemperaturintervalle von 540–690 K festzulegenden NiCr-Verhältnisse der Targetzusammensetzungen sind den entsprechenden Ansprüchen zu entnehmen.

Ausführungsbeispiel

Für einen Thermodruckkopf soll eine Anordnung mehrerer mit einer isolierenden Abdeckschicht passivierter Heizelemente auf der Basis reaktiv abgeschiedener NiCr-Widerstandsschichten hergestellt werden. Der Temperaturkoeffizient im Temperaturintervall (300–400 K) soll betragsmäßig 10 ppm/K nicht überschreiten, die Langzeitstabilität darf bei Betriebstemperaturen bis 680 K Werte in der Größenordnung von $\pm 1\%$ annehmen. Gemäß beiliegender Tabelle wird entsprechend der vorgegebenen Betriebstemperatur für die NiCr-Schicht eine Targetzusammensetzung von Ni/Cr = 42/58 at% gewählt. Bei der Abscheidung der Schicht mittels reaktivem Hochratesputtern in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre auf glasierte Al_2O_3 -Keramiksubstrate, die auf eine Temperatur von 570 K vorgeheizt wurden, werden der Reaktivgaspartialdruck und/oder die Kondensationsrate der Metallatome derart eingestellt, daß die Schicht einen spezifischen Widerstand von 1 000 μOhmcm aufweist, was über eine an sich bekannte In-situ-Meßeinrichtung direkt monitoriert wird. Nach der Abdeckung der Widerstandsschicht mit einer reaktiv gesputterten SiO_2 -Schicht sowie weiteren üblichen Strukturierungs- und Beschichtungsprozessen, die zur Erzeugung der Widerstands-, Leitbahn- und Kontaktstrukturen erforderlich sind, erfolgt eine isotherme Temperaturbehandlung der Schichten bei 680 K über 75 h. Im Resultat dieses einfachen Temperprozesses der erfindungsgemäß hergestellten Schichten beträgt deren Langzeitstabilität über 1 000 h bei 660–690 K nicht mehr als $\pm 1\%$ bei einem Temperaturkoeffizienten von betragsmäßig kleiner 5 ppm/K, bestimmt im Temperaturintervall von 300–400 K.

T(K)	Ni/Cr (at%)
550–570	55/45–52/48
570–600	53/47–49/51
600–630	50/50–36/54
630–660	47/53–43/57
660–690	44/56–36/64