

# Ti-SiO<sub>2</sub>系サーメット薄膜抵抗の陽極酸化トリミングについて\*

梅 沢 利 二\*\*

田 沢 達 夫\*\*

(昭和51年9月30日受理)

## On the Anodization Trimming of Ti-SiO<sub>2</sub> Cermet Thin Film Resistors

by Toshiji UMEZAWA and Tatsuo TAZAWA

The trimming of the resistance of thin film resistors has been carried out by cutting their size with mechanical cutter or laser beam.

However, the cutting method generally introduces micro-cracking into the thin films.

The cermet thin films consisting of SiO<sub>2</sub> and metal are deposited more thickly compared with metal thin film resistors, but are rather weak against mechanical and thermal shock. Therefore, we have investigated the trimming by changing the film thickness by anodic oxidation for cermet thin film resistors. The Ti-SiO<sub>2</sub> cermet thin films were anodized for 30 minutes at several different anodizing voltages using filter papers, which were wetted with Dimethyl Sulfoxide-Phosphoric Acid (20%) solution, and sandwiched between the film and top cathode electrode.

The films showed a wide resistance change by anodization, but the anodized film resistors were not so stable as expected. By an anodization with the voltage lower than 15 volts, the trimming of less than 5% is possible and reproducible.

The heat-treatment in air after anodization developed markedly the stability of resistance. The cermet thin films, heat-treated at 300°C for 3 hrs. in air after anodization at 50 volts, showed fairly good stability and a resistance change of less than 1% by a 1000-hour stability test at 125°C in air. The films sputtered from a composite target with a 16% SiO<sub>2</sub> area ratio provided the most stable cermet thin film resistors.

It was found that the anodization—heat-treatment combination is the most valuable trimming method in order to realize the exact and stable Ti-SiO<sub>2</sub> cermet thin film resistors.

\* 本論文の一部は昭和51年電子通信学会全国大会で発表

\*\* 北見工業大学電子工学科

## 1. ま え が き

薄膜抵抗体の抵抗値の調節、即ちトリミングの方法としては、薄膜の幅又は長さを変化して行う方法がとられている。従来はこのために機械的な cutting 法がとられてきたが、最近ではレーザー光を用いて cutting する方法が主として行われている。しかし、レーザービームの通過した部分にマイクロ・クラックが入ることが欠点とされている。その上、レーザー光による術者の皮膚障害の問題があり、決して最良の方法ではない。

筆者らが従来から研究している metal-石英系の高抵抗率、高安定のサーメット薄膜抵抗<sup>1),2)</sup>については、まだトリミング法の検討が残された問題である。このサーメットは機械的衝撃やマイクロ・クラックに弱いことが知られたので、形状の変化として膜厚を陽極酸化によって変えてトリミングする方法を検討することとした。一般に陽極酸化は、電解質溶液中で行うのであるが、本研究では電解質を含浸させた濾紙を陰・陽両電極間にはさんで電圧を印加する変法を用いて陽極酸化を行った。

この方法ではサーメット薄膜表面に誘電体薄膜が形成されることになる。従ってこれが経時変化に対する保護膜として作用することが考えられ、抵抗値の安定化の面でも機械的又はレーザーによる cutting 法より優れていると考えた。しかし、陽極酸化のみでは安定化の効果は小さく、陽極酸化後の空気中での熱処理が安定化に極めて有効であることが知られた。

陽極酸化及び空気中熱処理の種々の条件のもとで作られた試料の抵抗変化率及び経時変化の測定の結果、この両者の処理の組合せにより、実用的トリミングの方法を確立する見通しを得たので報告する。

## 2. 試料及び陽極酸化法

サーメット薄膜抵抗は5 cm×5 cmの大きさの石英板にチタンのストリップを機械的に張りつけた複合ターゲットを用いて、従来の報告<sup>2)</sup>で示した方法によりガラス基板上に蒸着された。薄膜中の組成を変化させるため、チタンのストリップの本数を変えて、複合ターゲットのチタンと石英の面積比を変えた。

成膜された幅1 mm、長さ8 mmのサーメット薄膜8本を、アルミニウム導体膜(膜厚:約3,000 Å)によって直列に連結した。その形状はFig. 1(a)に示した如くである。破線で斜線を施された部分がサーメット薄膜抵抗である。この形状のものを5 cm×5 cmの基板上に2枚作製する。

陽極酸化に際しては、Fig. 1(b)に示した如く、試料のサーメット薄膜抵抗上の導体薄膜を陽極酸化から保護するためにプリント基板エッチングの際に用いられる保護テープによって被

1) 梅沢, 矢島: 信学論, **55c**, 1 (1972), 48.

2) 梅沢, 井垣: 北見工大研報, **7**, 2 (1976), 287.

覆した。但し陽極電源に接続するためのハンダづけ部分は残した。

陽極酸化のための電解質溶液としては、チタンの陽極酸化のために石田ら<sup>3)</sup>によって用いられたジメチル・スルホキッドにリン酸を20 vol % 混合させた非水溶液を用いた。この溶液中に8 mm×30 mmの寸法の濾紙を6枚重ねて一組としたものを約2時間浸漬した。この濾紙一組を薄膜抵抗体の部分に重ね合せ、その上に同じ寸法のステンレス板(厚さ1 mm)を載せ、これらをガラス基板とともにクリップによってはさみ圧着固定した。

薄膜抵抗上のアルミニウム薄膜を陽極側とし、ステンレス板を陰極側とするよう定電流・定電圧直流電源に接続し、1 mA/cm<sup>2</sup>の化成電流密度で定電流化成し、15, 30, 50及び75 voltsで夫々30分間定電圧化成し、定電流一定電圧化成を行った後、流水中で1時間水洗し、次いでエチルアルコール中に2時間浸して脱水し、電気恒温槽中で送風し乾燥し、タケダ理研のデジタルマルチメータ TR-6656によって抵抗値を測定し、陽極酸化前の抵抗値からの変化率を求めた。

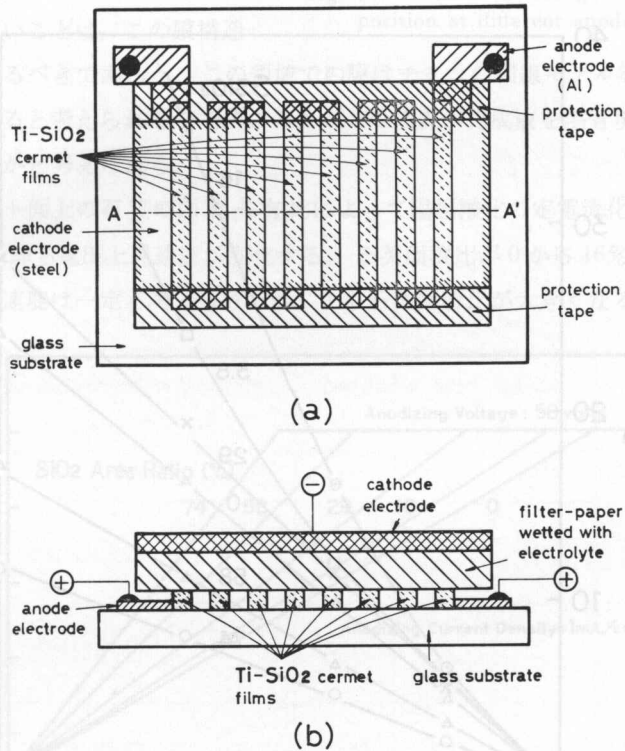


図1 陽極酸化時の試料及び電極の配置

(a) 平面図 (b) 断面図 (A-A')

Fig. 1. Arrangement of cermet films, wetted filter paper and electrodes for anodic oxidation.

(a) top view, (b) cross-sectional view (A-A')

3) 石田, 田中・他: 電学誌, 93-A, 4 (1973).

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 陽極酸化による抵抗変化

複合ターゲット面上の石英の面積占有比が異なる六種のターゲットを用いて作製された試料を 15, 30, 50 及び 75 volts の 4 種の化成電圧で 4 個ずつ陽極酸化し, それらの抵抗変化率の平均値を求めた。これらの値を石英面積占有比をパラメータとして, 化成電圧と平均抵抗変化率との関係を示したのが Fig. 2 である。この結果から石英面積比が 3.8 及び 16% のもの以外の試料では, 化成電圧と平均抵抗変化率との関係は直線的比例関係を示した。

又, 最も大きい変化率を示したのは, 石英面積比 16% の複合ターゲットからのもので, Fig. 3 に示す如く 30 volts 以上の化成電圧に於て顕著に認められた。この石英面積比 16% の複合ターゲットから作製したサーメット薄膜抵抗は, ほぼ零の抵抗温度係数を示しこれより大きい石英面積比をもつ複合ターゲットより作製されたサーメット薄膜は負の抵抗温度係数を示す

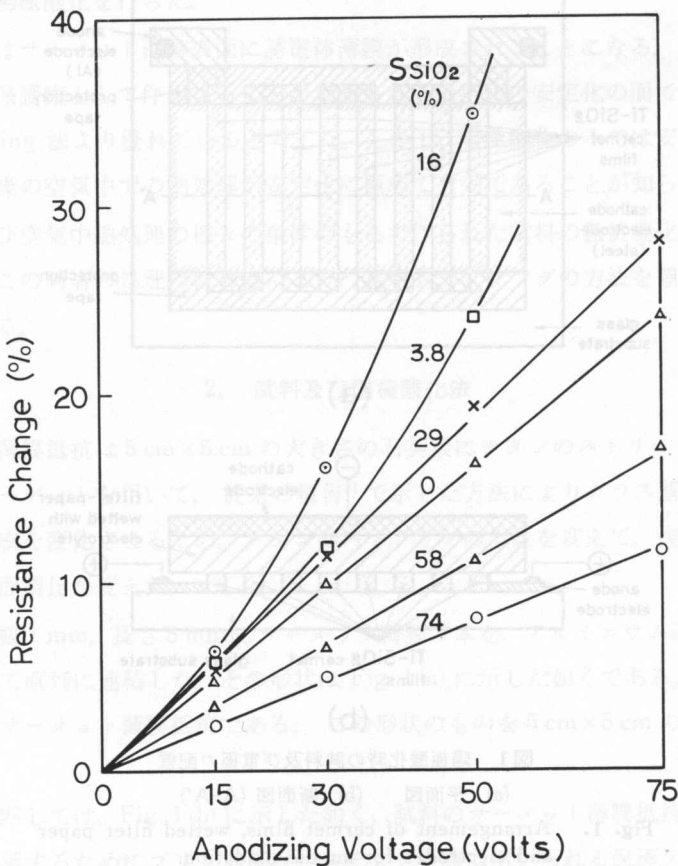


図2 抵抗変化率に及ぼす化成電圧及び組成の影響  
 Fig. 2. Resistance change versus anodizing voltage for several films having different compositions.

ものとなる。又、16%以下の複合ターゲットによるものでは正の抵抗温度係数を示す薄膜となる<sup>2)</sup>。16%の石英面積比を境としたそれぞれの複合ターゲットから作製された薄膜は抵抗温度係数の符号を異にする。即ち電気伝導機構の異なる領域に分れることが知られている<sup>2)</sup>。16%の石英面積比のターゲットによる薄膜中には両者の伝導機構をもつ薄膜がほぼ等しく存在しているために抵抗温度係数がほぼ零となっていると考えられる。このような領域の膜が陽極酸化によって最も抵抗変化率が大きいことは、この膜構造

と関係あると考えるべきであろう。この領域での膜はチタンの細線モデル等価直径<sup>2)</sup>が最も細いものとなっていると考えられるので、このチタンの細線が化成液を毛管現象的に最も深く吸い込むためでないかと考えられる。

又、ターゲット面上の石英の面積占有比によって陽極酸化の定電流化成時間が Fig. 4 に示す如く異なる。即ち電圧上昇速度が変化する。石英面積比が0から16%までの膜については、この電圧上昇速度は一定と考えられるが、より石英面積比が大きくなると電圧上昇速度は

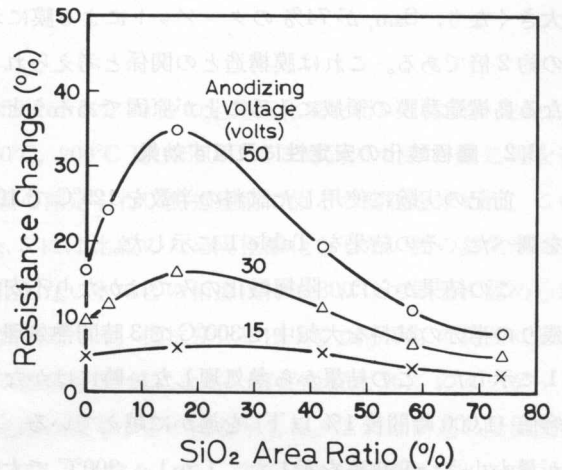


図3 膜組成と抵抗変化率

Fig. 3. Resistance change versus film composition at different anodizing voltages.

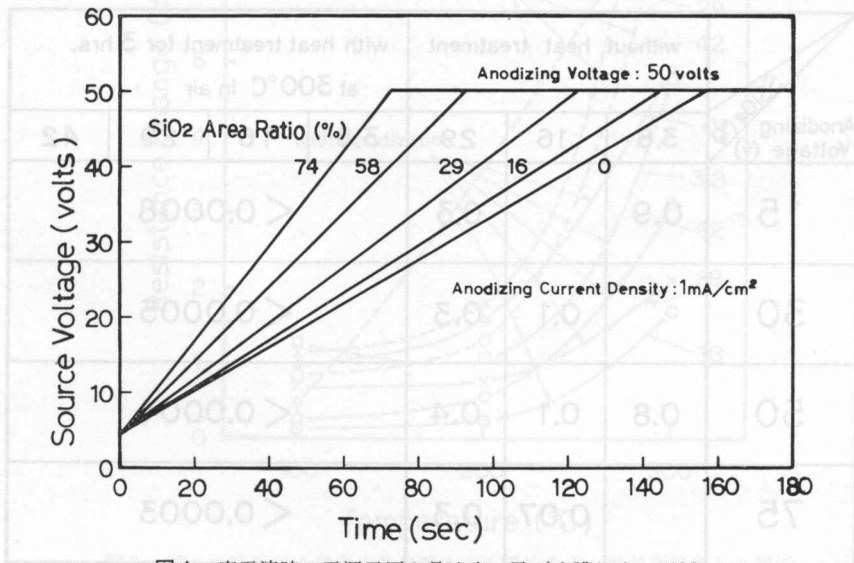


図4 定電流時の電源電圧上昇速度に及ぼす膜組成の影響

Fig. 4. Source voltage rising curves during the constant current anodization for several films having different compositions.

大きくなり、 $S_{SiO_2}$  が 74% のターゲットによる膜においては  $S_{SiO_2}$  が 0~16% のものによる膜の約 2 倍である。これは膜構造との関係と考えられるが、膜中のチタン粒塊間の距離が大きくなる島構造薄膜の領域に入ることが原因であろうと考えられる。

### 3.2 陽極酸化の安定性に及ぼす効果

前記の実験に使用した試料の半数を  $125^{\circ}\text{C}$  で 100 時間、大気中で放置した後の抵抗変化率を調べた。その結果を Table 1 に示した。

この結果からは、陽極酸化のみではかなり不安定な薄膜となることを示している。それで残りの半分の試料を大気中で  $300^{\circ}\text{C}$  で 3 時間熱処理して、安定性を調べた。その結果も Table 1 に示した。この結果から熱処理しない時にはかなり大きい抵抗変化で、この値は実用的な許容値 (1,000 時間後 1% 以下) を遙かに越えている。又、16% 石英面積比のターゲットによる膜が最も小さい変化率を示した。しかし、 $300^{\circ}\text{C}$  で大気中 3 時間の熱処理をしたものでは、いずれの組成や陽極酸化条件のものでも抵抗変化率は 0.01 以下であった。

このことより陽極酸化した膜はかなり多孔質の膜であるが、熱処理によって陽極酸化された層とサーメット膜との境界層に熱処理酸化層が形成され、これがかなり緻密な膜であるため経時変化による抵抗変化率が小さく抑制されると考えられる。

従って熱処理によって抵抗値の変化がおこるので、この抵抗値の変化を見込んで陽極酸化トリミングを行う必要がある。

表1 抵抗変化率 (大気中  $125^{\circ}\text{C}$ , 100 時間放置後)

Table 1. Resistance changes after a 100-hr. stability test at  $125^{\circ}\text{C}$  in air.

Anodizing Voltage (v)	without heat treatment			with heat treatment for 3 hrs. at $300^{\circ}\text{C}$ in air			
	3.8	16	29	3.8	16	29	42
15	0.9		0.3	< 0.0008			
30		0.1	0.3	< 0.0005			
50	0.8	0.1	0.4	< 0.0004			
75		0.07	0.3	< 0.0003			

### 3.3 陽極酸化後の熱処理効果

#### 3.3.1 熱処理温度と抵抗変化率

種々の組成の膜 (膜厚約 3,000 Å) を 50 volts で 30 分の定電圧化成を行い、水洗、乾燥し、抵抗値の測定後、電気オープン中にて 100°C、200°C 及び 300°C で 3 時間の大気中熱処理を行った。これらの試料を室温にもどし抵抗値の測定を行い熱処理前の値との変化を求めた。この結果を Fig. 5 に実線で示した。この Fig. 5 には比較のため陽極酸化をしない膜の熱処理による抵抗変化をも破線で示した。陽極酸化しないものとの相違は特に 300°C で顕著に認められる。陽極酸化した膜の 300°C での大気中熱処理では、抵抗変化率は 1% から 5% の範囲にわたり、その大きさは 100°C による時の値の 3 倍から 15 倍になる。石英面積比 16% のターゲットによる膜が何れの熱処理温度でも抵抗変化率は最も小さい値を示した。これは前述の陽極酸化による抵抗変化率とは逆である。これらのことを総合して、又 Table 1 の結果をも考慮し、16% 石英面積比のターゲットから作製された膜が陽極酸化によっても緻密な状態であると推測される。

#### 3.3.2 熱処理の経時変化に及ぼす効果

種々の化成電圧のもとで 30 分の陽極酸化を行った試料を大気中で 300°C で 3 時間の熱処

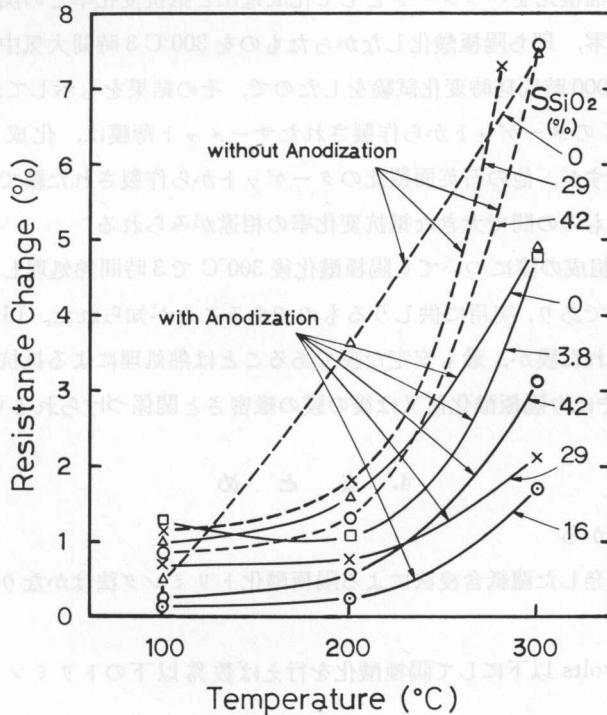


図5 種々の膜組成に対する熱処理による抵抗変化と熱処理温度との関係

Fig. 5. Resistance changes by heat-treatment for several films having different compositions.

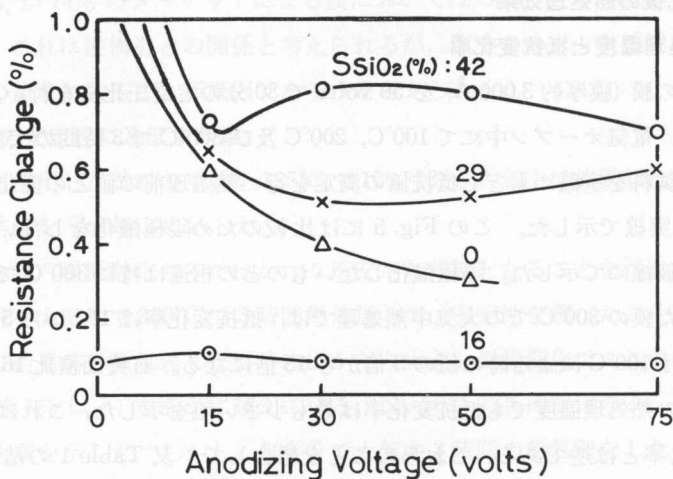


図6 安定性に及ぼす化成電圧及び膜組成の影響

Fig. 6. Effects of anodizing voltage and film composition on the resistance stability.

理を行った後、無負荷で125°Cの大気中で1,000時間の経時変化試験を行った。その結果を複合ターゲットの石英面積比をパラメータとして化成電圧と抵抗変化率との関係を Fig 6 に示した。又、化成電圧が零、即ち陽極酸化しなかったものを300°C 3時間大気中で熱処理した試料についても同時に1,000時間経時変化試験をしたので、その結果をも示してある。この結果から石英面積比が16%のターゲットから作製されたサーメット薄膜は、化成条件に無関係に一定な抵抗変化率を示すが、他の石英面積比のターゲットから作製された膜では陽極酸化しないものと陽極酸化したものとの間で大きな抵抗変化率の相違がみられる。

しかし、何れの組成の膜についても陽極酸化後300°Cで3時間熱処理したものでは、その経時変化は1%以下であり、実用に供しうるものであることが知られた。16%石英面積比のターゲットから作製された膜が、最も安定な膜であることは熱処理による抵抗変化率が最も小さいことと関係あり、やはり陽極酸化前又は後の膜の緻密さと関係づけられるものと考えられる。

#### 4. ま と め

以上の実験結果から

1. 筆者らの開発した濾紙含浸法による陽極酸化トリミング法はかなり広範囲の抵抗値の調節に利用しうる。

化成電圧を15 volts 以下にして陽極酸化を行えば数%以下のトリミングを再現性よく実現できる。

2. Ti-SiO<sub>2</sub>系サーメット薄膜では陽極酸化による抵抗変化率は、抵抗温度係数の最も小さいS<sub>SiO<sub>2</sub></sub> 16%の複合ターゲットによる薄膜において最も大である。しかし、安定性は最も



よい。

3. 陽極酸化のみでは安定性の向上には十分ではなく、陽極酸化後の大気中熱処理は極めて顕著に安定性を改善する。種々の  $S_{SiO_2}$  をもつ複合ターゲットから作製されたサーメット薄膜は、陽極酸化トリミング後、300°C、3時間の熱処理によって、実用的なものとなる。

The Structure of Water and Solute-Solvent Interactions  
in Aqueous Solutions (Part 2)  
— Solute-Solvent Interactions —

by Katsutaka SASAKI

The influences of various solute molecules upon the structure of water have been studied by means of the ultrasonic probe technique.

It is shown that typical protein denaturants such as urea and guanidine hydrochloride behave as a structure breaker of the water structure. This effect of the denaturants is closely related to the denaturing process of protein molecules in water.

The effects of alkyl-substituted ureas upon the water structure have been studied in order to obtain information on hydrocarbon-water interactions. 1,3-Dimethylurea behaves as a weak structure breaker, but 1,3-dimethylurea molecules behave as a structure former in water. The solute-solvent interactions in aqueous solutions of 1,3-dimethylurea are essentially similar to that of 1,3-dimethylolates solutions in low concentrations.

The behavior of several neutral amino acids in water is similar to each other, irrespective of their difference in size of alkyl groups contained in solute molecules. It is concluded that neutral amino acids can not be used as a model for studying the iceberg formation. In the case of aqueous diamine solutions, the iceberg formation around amino groups become appreciable at the carbon number 3 in solute molecules. It is concluded that the structure of icebergs formed in diamine solutions is more dense than that of the ice-like structure in bulk water.

1. ま え が き

著者<sup>1)</sup>は、水の液体構造の特異性に注目し、その熱力学的特性値についての理論的検討を報告した。一方、水が氷の結核として、骨格の炭素分子を溶媒した場合、水の液体構造

<sup>1)</sup> Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2465 (1969); 43, 636 (1970); 44, 3223 (1971); 45, 3287 (1972); 46, 2786 (1973) に一貫発表。