

明 細 書

発明の名称：C r－S i 系膜

技術分野

[0001] 本発明は、TCRの絶対値が小さく、かつ各温度でTCRの変化が小さいC r－S i 系膜に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、C r S i₂のようなC r－S i 系材料（シリサイド）はその特性から半導体や太陽電池などで膜（C r－S i 系膜）として使用されている。C r－S i 系材料は結晶相の状態によって半導体特性と金属特性をとることができるため、抵抗率温度変化（TCR）が小さく、各種センサーに使用されている。当該各種センサーは、例えば電気製品や自動車など、室温から高温（150℃以下）までの範囲で温度が変化する環境で使用される。そのため、検出精度を向上させる点で、C r－S i 系膜は室温から高温まですべての温度で同じ抵抗率になることが望ましい（すなわち、室温から高温までの温度範囲における、抵抗率の値の変動が小さいことが望まれている）。

[0003] 例えば特許文献1では、C rとS iの組成比により加熱処理後のシート抵抗の変化の特徴（傾向）が変わることが開示されている。具体的には、C rを40wt%以上含んだターゲットを用いて成膜したC r－S i 膜はN₂を添加しなくても抵抗の熱安定性が高いことに合わせて、C rが30wt%以下のターゲット用いて成膜したC r－S i 膜はN₂を添加しない条件では抵抗変動が大きい、N₂添加によって、この変動を改善できることを報告している。しかし、特許文献1では、TCRを0に近づける（すなわち、TCRの絶対値を小さくする）ことが可能な組成範囲を見極めていない。

[0004] また、特許文献2ではC rを30wt%含んだC r－S i 系のスパッタリングターゲットから成膜された膜の物性を測定しているが、TCRは20℃の抵抗率と120℃の抵抗率のみを測定している。しかしながら、一般的なC r－S i 系膜は温度に対して曲線状の抵抗率変化をとることが知られてお

り、20℃と120℃の2点のみのTCRでは、実センサーとして使用する上での評価としては不十分であり、温度変化におけるTCRの変化挙動は把握できていない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2010-278479号公報

特許文献2：特開2002-367803号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の目的は、クロム（Cr）、及び、シリコン（Si）を含み、TCRの絶対値が小さく、かつ各温度でTCRの変化が小さいCr-Si系膜を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、クロム（Cr）、及び、シリコン（Si）を含むCr-Si系膜について検討を行った結果、最適な組成比とすることにより、TCRが小さく、かつ各温度でTCRの変化が小さいCr-Si系膜を見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明は請求項に記載のとおりであり、本発明の要旨は以下の通りである。

（1）クロム（Cr）、及び、シリコン（Si）を含むCr-Si系膜であり、膜の組成範囲が $Cr / (Cr + Si) = 0.25 \sim 0.75$ であり、40℃～150℃の温度範囲における10℃刻みのTCRの絶対値がいずれも0ppm/℃以上100ppm/℃以下であることを特徴とするCr-Si系膜。

（2）前記温度範囲における10℃刻みのTCRの最大値と最小値の差が100ppm/℃以下である（1）に記載のCr-Si系膜。

（3）前記温度範囲における10℃刻みのTCRの絶対値がいずれも0pp

m/°C以上50ppm/°C以下である(1)又は(2)に記載のCr-Si系膜。

(4) 前記温度範囲における10°C刻みの平均TCRの絶対値が0ppm/°C以上50ppm/°C以下である(1)～(3)のいずれかに記載のCr-Si系膜。

(5) 膜の組成範囲が $Cr/(Cr+Si)=0.3\sim0.5$ である(1)～(4)のいずれかに記載のCr-Si系膜。

(6) さらに窒素(N)を含有する(1)～(5)のいずれかに記載のCr-Si系膜。

(7) $Si-N=25\sim75\text{wt}\%$ であることを特徴とする(6)に記載のCr-Si系膜。

(8) クロム及びシリコンを主成分とするスパッタリングターゲットをスパッタ法で成膜することを特徴とする(1)～(7)のいずれかに記載のCr-Si系膜の製造方法。

(9) スパッタ法で成膜したCr-Si系膜を、さらに非酸素雰囲気下、800°C以下で加熱処理する、(8)に記載のCr-Si系膜の製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明のCr-Si系膜は40°C～150°Cの温度範囲におけるTCRの絶対値が小さいため、抵抗器として用いた場合、上記温度範囲内のどの温度帯でも安定した抵抗率を示し、高精度なセンサーを供給することが可能である。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施例1のCr-Si系膜の、抵抗率と温度の関係を示すグラフである。

[図2]比較例1のCr-Si系膜の、抵抗率と温度の関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明を詳細に説明する。なお、本明細書において、2の数値の間

の「～」は、「～」の当該2の数値を上下限とする範囲を表し、例えば「30℃～150℃」または「30～150℃」は「30℃以上150℃以下」を意味する。また、本明細書において、「wt %」は「質量%」を意味する。

[0012] 本発明はクロム（Cr）、及び、シリコン（Si）を含むCr-Si系膜であり、膜の組成範囲が $Cr / (Cr + Si) = 0.25 \sim 0.75$ であり、40℃～150℃の温度範囲における10℃刻みのTCRの絶対値がいずれも0 ppm/℃以上100 ppm/℃以下であることを特徴とするCr-Si系膜である。

[0013] 本発明はCr-Si系膜に係り、いわゆる、クロムシリサイドをマトリックス（母相、主相）とするシリサイド膜、更にはクロムシリサイド膜である。本発明のCr-Si系膜は、クロムシリサイドをマトリックスとしていれば、Cr、Si以外の元素を含んでいてもよい。

[0014] 本発明のCr-Si系膜の組成範囲は、 $Cr / (Cr + Si) = 0.25 \sim 0.75$ である。 $Cr / (Cr + Si)$ は、好ましくは0.3～0.7、特に好ましくは0.3～0.5である。Cr比（すなわち、 $Cr / (Cr + Si)$ ）が0.75より多いとTCRが大きくなり、Cr比が0.25より少ないとTCRが小さくなる。 $Cr / (Cr + Si)$ における「Cr」はCrの含有量（wt %）を意味し、「Si」はSiの含有量（wt %）を意味する。

[0015] 本発明のCr-Si系膜の40℃～150℃の温度範囲における10℃刻みのTCRの絶対値は、いずれも0 ppm/℃以上100 ppm/℃以下である。「40℃～150℃の温度範囲における10℃刻みのTCR（以下、「 TCR_t 」ともいい、100℃における TCR_t 」等を、それぞれ、「 TCR_{100} 」等ともいう。）」とは、40℃、50℃、60℃、70℃、80℃、90℃、100℃、110℃、120℃、130℃、140℃、又は、150℃の各温度におけるTCRの絶対値である。

[0016] TCR（ppm/℃）は、Cr-Si系膜の各温度での抵抗率 R （ $\Omega \cdot c$

m)、30℃における抵抗率 R_{30} ($\Omega \cdot \text{cm}$)、及び、測定温度 T (℃) から下記式により算出される値である。

$$\text{TCR} = (R - R_{30}) / (R_{30} \times (T - 30)) \times 10^6$$

[0017] 「各温度での抵抗率 R 」とは、30℃、40℃、50℃、60℃、70℃、80℃、90℃、100℃、110℃、120℃、130℃、140℃、又は150℃の各測定温度における抵抗率をいい、30℃等における抵抗率 R 等をそれぞれ「 R_{30} 」等として示す。

[0018] TCR_t は、それぞれ、0 ppm/℃以上50 ppm/℃以下であることが好ましい。 TCR_t がこの範囲内にあると、抵抗値が温度に依存して大きく変動することが起こりにくくなるため、検出精度が高いセンサーが得られやすくなる。

[0019] 本発明のC r - S i系膜の40℃～150℃の範囲の10℃刻みの TCR の最大値と最小値の差は好ましくは100 ppm/℃以下、より好ましくは50 ppm/℃以下、さらに好ましくは20 ppm/℃以下である。最大値と最小値の差が小さいほど、30℃～150℃の範囲での抵抗率の変化量が小さくなるため、この範囲内におけるすべての温度範囲で抵抗器として高い性能を発揮することができる。 TCR の最大値と最小値の差(=最大値-最小値)は、例えば0 ppm/℃以上、1 ppm/℃以上、又は5 ppm以上/℃であることが挙げられる。

「 TCR の最大値と最小値の差」とは、 TCR_{40} 乃至 TCR_{150} における、最大値と最小値の差をいう。

[0020] 本発明のC r - S i系膜の平均 TCR は±50 ppm/℃以内(すなわち、平均 TCR の絶対値は0 ppm/℃以上50 ppm/℃以下)であることが好ましい。平均 TCR は、より好ましくは±30 ppm/℃以内(すなわち、平均 TCR の絶対値は0 ppm/℃以上30 ppm/℃以下)、さらに好ましくは±10 ppm/℃以内(すなわち、平均 TCR の絶対値は0 ppm/℃以上10 ppm/℃以下)である。平均 TCR の絶対値が小さければ、温度により抵抗の範囲がより変わりにくくなる(すなわち、温度による抵

抗率の変化が小さい)ことを示す。そのため、平均TCRの絶対値が小さいCr-Si系膜は、抵抗器として高い性能を発揮する。「平均TCR」とは、前記TCR₄₀乃至TCR₁₅₀の相加平均値をいう。

[0021] 本発明のCr-Si系膜の30℃における抵抗率(R_{30} ; $\Omega \cdot \text{cm}$)は、例えば、 $1.0 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、又は、 $1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であり、かつ、 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、 $1.0 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、又は、 $1.0 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが挙げられる。膜の抵抗率は例えば、8403型AC/DCホール測定システム(東陽テクニカ製)を用いて測定することができる。

[0022] 本発明のCr-Si系膜の膜厚は小さいことが好ましい。Cr-Si系膜は高抵抗部の抵抗器として使用されるため、膜厚が小さいほどシート抵抗が大きくなる。しかし、膜厚が小さすぎる場合は膜の連続性が無く、絶縁膜となる。よって、膜厚は好ましくは1~500nm、さらに好ましくは1~300nm、より好ましくは1~150nmである。抵抗器等に適した薄膜となりやすいため、膜厚は50nm以上又は80nm以上であり、かつ、150nm以下又は120nm以下であることが好ましい。

[0023] 本発明のCr-Si系膜はさらに窒素(N)を含有することが好ましい。窒素の含有量(wt%)は、シリコン(Si)の含有量(wt%)との差が、 $\text{Si}-\text{N} (= (\text{Si 含有量}) - (\text{N 含有量})) = 25 \sim 75 \text{ wt\%}$ であることが好ましく、さらに好ましくは25~45wt%、特に好ましくは25~40wt%である。Si-Nが75wt%以下であることでTCRの最大値と最小値の差が大きくなりにくい。Si-Nが25wt%より大きいことで、Cr-Si系膜が窒化膜となるためTCRの絶対値が大きくなりにくい。

[0024] 本発明のCr-Si系膜はFe、Al等の金属不純物を含有していてもよく、該金属不純物の含有量(wt%)は少ないほど良い。金属不純物は、本発明のCr-Si系膜に含まれるCr以外の金属元素である。金属不純物量が少ない場合はTCRのばらつきが小さくなりやすく、また、TCRを小さ

くすやすくなる。金属不純物量の合計量は、好ましくは1 w t %以下であり、さらに好ましくは0.5 w t %以下であり、より好ましくは0.1 w t %以下である。金属不純物量の合計量は、例えば0 w t %以上、0.001 w t %以上、0.005 w t %以上、又は0.01 w t %以上であることが挙げられる。

[0025] 次に、本発明のC r - S i系膜の製造方法について、説明する。

[0026] 本発明のC r - S i系膜の製造方法は、クロム及びシリコンを主成分とするスパッタリングターゲットをスパッタ法（スパッタリング法）で成膜する方法であり、更には、クロム及びシリコンを主成分とするスパッタリングターゲットをスパッタ法で成膜し、その後非酸素雰囲気下800℃以下で加熱処理する方法により製造することができる。又は、本発明のC r - S i系膜は、クロム及びシリコンそれぞれのスパッタリングターゲットを同時にスパッタ法で成膜する方法によっても製造することができる。好ましくは、クロム及びシリコンを主成分とするスパッタリングターゲットを使用したスパッタ法により成膜する工程、を有するC r - S i系膜の製造方法が挙げられる。また、「主成分」とは、含有率が99 w t %以上である成分をいう。より詳しくは、「クロム及びシリコンを主成分とする」とは、スパッタリングターゲットの全質量中に占めるクロムの質量とシリコンの質量の合計が、99 w t %以上であることをいう。より好ましくは、スパッタリングターゲットの99 w t %以上がクロムとシリコンの合金である。

[0027] 本発明の製造方法に供するスパッタリングターゲットは、純度が99%以上であり、99.5%以上のスパッタリングターゲットであることが好ましく、また、酸素量は少ないことが好ましい。純度とは、スパッタリングターゲット中の主成分の含有率を意味し、純度の単位である「%」は「w t %」を意味する。このようなスパッタリングターゲットの製造方法は限定されないが、以下にその一例を示す。

[0028] <スパッタリングターゲットの製造工程>

スパッタリングターゲットはC r粉末とS i粉末を、目的のC r - S i系

膜と同様な組成など、特定の組成範囲になるように調製（すなわち、混合）して混合粉末とし、該混合粉末を使用して粉末冶金法、溶解法などの手法で作製することができる。具体的には、例えば、合金粉末、ガスアトマイズ法、急冷薄帯（ストリップキャスト）法、又はアーク溶解法により合金粉末を調製する合金粉末調製工程、及び、当該合金粉末を焼結する焼結工程、を有する製造方法によりスパッタリングターゲットが得られる。合金粉末はガスアトマイズ法によって作製された粉末であることが好ましい。

[0029] （合金粉末調製工程）

合金粉末調製工程に供する原料には、純クロム（金属クロム）及び純シリコン（金属シリコン）が用いられる。純クロム及び純シリコンの純度は、それぞれ、好ましくは99.9質量%以上（3N以上）、より好ましくは99.99質量%以上（4N以上）、更に好ましくは99.999質量%以上（5N以上）である。

[0030] 原料調製工程では、原料粉末をガスアトマイズ法で処理することが好ましい。ガスアトマイズ法では、高周波誘導溶解により、純クロム及び純シリコンを熔融温度で熔融して溶湯を得、該溶湯を滴下しながらこれに高圧ガスを吹き付けることにより、微細な結晶組織を含む合金粉末が得られる。

[0031] ガスアトマイズ法における溶湯の温度は、好ましくは熔融温度+50℃以上熔融温度+300℃以下、より好ましくは熔融温度+100℃以上熔融温度+250℃以下である。ここで、「熔融温度」とは、純クロム及び純シリコンの両方が熔融する温度を意味し、1300℃以上1500℃以下が挙げられる。

[0032] （焼結工程）

合金粉末を焼結することで、スパッタリングターゲットが得られる。焼結は、ホットプレス等の加圧焼結で焼結することが好ましい。加圧焼結において合金粉末に加える圧力（焼結圧力）は、1MPa以上であればよく、かつ、50MPa以下、好ましくは20MPa以下、さらに好ましくは10MPa以下である。

[0033] 焼結工程における焼結温度は、 1100°C 以上 1400°C 以下であることが挙げられる。上記の焼結圧力及び焼結温度を保持する時間（焼結時間）は、1時間以上5時間以下が挙げられる。

[0034] 焼結の雰囲気は、C r - S i 系焼結体の酸化が抑制される雰囲気であれば特に制限はされない。C r - S i 系焼結体の酸化をより抑制するために、焼結工程の雰囲気は、真空、又は不活性雰囲気、更には真空雰囲気又は減圧雰囲気であることが好ましい。

[0035] 上記の工程により、スパッタリングターゲットが得られる。得られたスパッタリングターゲットに不純物が多く含まれると、膜の物性に悪影響を与えるため、純度99.5%以上のスパッタリングターゲットを得ることが好ましい。また、スパッタリングターゲット中の酸素量は少ないことが好ましい。酸素量が多いとパーティクルの発生の原因となり、生産歩留まりが悪くなる。

[0036] 以下、本発明のC r - S i 系膜の製造方法の一例について、工程毎に説明する。

(2) スパッタリング工程

上記のスパッタリングターゲットをスパッタ法で成膜すること、すなわち、上記のスパッタリングターゲットを使用したスパッタ法により成膜することにより、膜が得られる。スパッタリング法（スパッタ法）は、DCスパッタリング法、RFスパッタリング法、ACスパッタリング法、DCマグネトロンスパッタリング法、RFマグネトロンスパッタリング法、及び、イオンビームスパッタリング法からなる群より選択される少なくともいずれかを適宜選択することができる。大面積に、均一、かつ高速で成膜可能な点で、スパッタリング法はDCマグネトロンスパッタリング法又はRFマグネトロンスパッタリング法が好ましい。

[0037] スパッタ電力は、 $0.6\text{ W}/\text{cm}^2$ 以上、 $10\text{ W}/\text{cm}^2$ 以下が好ましい。 $0.6\text{ W}/\text{cm}^2$ 以上では成膜速度が速くなり生産性が低下しにくい。一方、スパッタ電力が $10\text{ W}/\text{cm}^2$ 以下であるとターゲットへの負荷が小さく割れ

る可能性が低下する。

[0038] スパッタリング時は、導入ガスとしてアルゴンガス及び窒素ガスを用いて成膜するが、必要に応じて酸素ガス、水素ガス等を使用してもよい。

[0039] (3) 加熱処理工程

得られた膜に、適切な温度条件下で加熱処理を行ってもよい。これにより、よりTCRの絶対値を小さくすることができる。加熱処理工程の温度は800℃以下、又は700℃以下であることが好ましく、かつ、150℃以上、200℃以上、300℃以上、又は、500℃以上であることが好ましい。加熱処理工程の温度が800℃以下であることで、膜の生産効率が低下しにくくなる。一方、加熱処理工程の温度が150℃以上であると、TCRの絶対値が小さくなりやすい。加熱処理の時間は、例えば0.5時間以上10時間以下であることが挙げられる。

[0040] 加熱処理は、非酸素雰囲気中で加熱することが好ましい。また、酸素を含む雰囲気では加熱によって酸化が進行し、膜物性が劣化するため、加熱処理は非酸素雰囲気下で行うことが好ましい。非酸素雰囲気とは、酸素を含まない雰囲気であり、具体的には、例えば、真空雰囲気、アルゴン雰囲気及び窒素雰囲気の群から選ばれる少なくともいずれかが挙げられ、真空雰囲気が好ましく、10Pa以下の真空雰囲気が特に好ましい。

[0041] 本発明の別の実施形態として、以下のものが挙げられる。

(1) クロム(Cr)、シリコン(Si)を含むCr-Si系膜であり、膜の組成範囲が $Cr/(Cr+Si)=0.25\sim0.75$ であり、かつ平均TCRの絶対値が $\pm 50\text{ ppm}$ 以下であることを特徴とするCr-Si系膜。

(2) さらに窒素(N)を含有し、 $Si-N=25\sim75\text{ wt}\%$ であることを特徴とする(1)に記載のCr-Si系膜。

(3) 30℃～150℃の範囲の10℃度刻みのTCRの最大値と最小値の差が 100 ppm 以下であることを特徴とする(1)又は(2)に記載のCr-Si系膜。

(4) クロム及びシリコンを主成分とするスパッタリングターゲットをスパッタ法で成膜し、その後非酸素雰囲気下800℃以下で加熱処理することを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載のCr-Si系膜の製造方法。

実施例

[0042] 以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、本実施例及び比較例における各測定は以下のように行った。

[0043] (1) Cr-Si系膜の成膜条件

<スパッタリングターゲットの作製>

純度4NのCr粉末と純度5NのSi粉末を、表1に示すスパッタリングターゲットの組成となるように混合し、カーボン製のるつぼ内で溶解温度1600℃で溶解することにより、1600℃の溶湯とした。なお、表1に示すターゲット組成は粉末の仕込み組成と同一となる。これをガスアトマイズ法によって、Cr-Si合金粉末とした。得られたCr-Si合金粉末をカーボン製のるつぼに入れ、以下の条件でホットプレスすることにより加圧焼結し、所望の組成を有するCr-Si焼結体を作製した。

(焼結条件)

- ・ 焼結炉：ホットプレス炉
- ・ 昇温速度：200℃/時間
- ・ 昇温雰囲気：真空(5Pa以下)
- ・ 焼結温度：1250℃
- ・ 焼結圧力：20MPa
- ・ 焼結時間：3時間

得られた焼結体を直径4インチのスパッタリングターゲットに加工した。

[0044] <スパッタリング工程>

得られたスパッタリングターゲットを用いたスパッタリング法によって成膜することにより、所望の組成を有する実施例及び比較例のCr-Si系膜を作製した。各実施例及び比較例のCr-Si系膜は、表1に示す条件で成

膜を行った。詳細な成膜条件を以下に示す。

(スパッタリング条件)

- ・装置：DCマグネトロンスパッタリング装置（アルバック社製）
- ・磁界強度：1000 Gauss（ターゲット直上、水平成分）
- ・ターゲット基板間距離：90 mm
- ・基板温度：室温（約25℃）
- ・導入ガスの種類（スパッタ雰囲気）：アルゴン（Ar）、又は、アルゴン及び窒素（N₂）
- ・導入ガス分圧：表1に示す窒素分圧（N₂ / （Ar + N₂））で実施した。
- ・使用基板：ガラス基板（コーニング Eagle XG） 厚さ0.8 mm
- ・スパッタ電力：200 W（2.5 W / cm²）
- ・目標膜厚：100 nm

なお、表1において、窒素分圧（N₂ / （Ar + N₂））は、Ar + N₂の全量を100%としたときのN₂の割合（%）として表示した。

[0045] (成膜後の後処理条件)

基材に成膜したCr-Si系膜を真空中で60分間、表2に示す加熱処理温度で熱処理を行った。

[0046] 膜の組成、結晶性、電気特性は、以下の方法で測定した。

(膜の組成)

膜の組成は、一般的な測定装置（Eurofins EAG製 RBS-400 analytical end station）を用いて、RBS法（ラザフォード後方散乱分光法）により定量した。

[0047] (抵抗率)

膜の抵抗率は、8403型AC/DCホール測定システム（東陽テクニカ製）を用いて測定した。図1及び図2に、後述する実施例1及び比較例1の抵抗率と温度の関係を示す。

[0048] (2) TCR及び平均TCRの算出方法

30℃から150℃まで膜の抵抗率（Ω・cm）を10℃刻みで8403

型AC／DCホール測定システム（東陽テクニカ製）を用いて抵抗率 R （ R_{30} 乃至 R_{150} ）を測定し、各温度での抵抗率 R （ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）と、 30°C での抵抗率 R_{30} （ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）と各温度 T （ $^\circ\text{C}$ ）から下記式により 40°C から 150°C の範囲でTCRを算出した。

$$\text{TCR} (\text{ppm}/^\circ\text{C}) = (R - R_{30}) / (R_{30} \times (T - 30)) \times 10^6$$

平均TCRは、 40°C から 150°C の範囲で求めた各TCRの値の相加平均値とした。

[0049] （3）TCRの最大値と最小値の差の算出方法

（2）で求めた 40°C から 150°C の範囲のTCRについて最大値と最小値の差を求めた。

[0050] （実施例1）

表1に示すCr—Si組成（ターゲット組成）のスputタリングターゲットを用いて、表1に示す成膜条件でスputタリング法によりCr—Si系膜を成膜した。得られたCr—Si系膜に対し、真空下（ 5Pa 以下）、表2に示す処理温度で膜の加熱処理を行った。得られたCr—Si系膜について、平均TCR、各温度のTCR最大値、各温度のTCR最小値、TCRの最大値—最小値、 30°C での抵抗率を測定した。結果を表2に示す。

[0051] （実施例2～3、6、8及び9）

スputタリングターゲットの組成及び成膜条件（成膜時の雰囲気ガス（導入ガス）、 N_2 ／（Ar+ N_2 ）及び膜厚）を、表1に示したスputタリングターゲットの組成及び成膜条件にし、Cr—Si系膜の熱処理温度を、Cr—Si系膜の熱処理温度（表2に示す処理温度）に変更したこと以外は、実施例1と同じ条件でCr—Si系膜を作製した。得られたCr—Si系膜について、平均TCR、各温度のTCR最大値、各温度のTCR最小値、TCRの最大値—最小値、 30°C での抵抗率を測定した。結果を表2に示す。

[0052] （実施例4）

スputタリングターゲットを作製する際に、ガスアトマイズ法における溶湯の温度を 1700°C とし、焼結体作成時の焼結温度を 1350°C に変更し

たこと、スパッタリングターゲットの組成及び成膜条件を、表 1 に示すスパッタリングターゲットの組成及び成膜条件に変更したこと、並びに、成膜後の加熱処理を行わなかったこと以外は、実施例 1 と同じ条件で C r - S i 系膜を得た。

[0053] (実施例 5)

スパッタリングターゲットを作製する際に、ガスアトマイズ法における溶湯の温度を 1 7 0 0 °C とし、焼結体作成時の焼結温度を 1 3 5 0 °C に変更したこと、スパッタリングターゲットの組成及び成膜条件を、表 1 に示すスパッタリングターゲットの組成及び成膜条件にし、C r - S i 系膜の熱処理温度を、C r - S i 系膜の熱処理温度（表 2 に示す処理温度）に変更したこと、以外は、実施例 1 と同じ条件で C r - S i 系膜を得た。

[0054] (実施例 7)

表 1 に示す成膜条件でスパッタリングにより成膜を行ったこと、及び、成膜後の加熱処理を行わなかったこと以外は実施例 1 と同様な方法で C r - S i 系膜を得た。

[0055] (比較例 1、2、及び 4)

スパッタリングターゲットの組成及び成膜条件を、表 1 に示すスパッタリングターゲットの組成及び成膜条件に変更し、成膜後の C r - S i 系膜の熱処理温度を表 2 に示す処理温度に変更した以外は、実施例 1 と同じ条件で作製した。得られた C r - S i 系膜について、平均 T C R、各温度の T C R 最大値、各温度の T C R 最小値、T C R の最大値－最小値、3 0 °C での抵抗率を測定した。結果を表 2 に示す。

[0056] (比較例 3)

スパッタリングターゲットを作製する際に、ガスアトマイズ法における溶湯の温度を 1 7 3 0 °C に変更し、焼結体作製時の焼結温度を 1 3 5 0 °C に変更したこと、スパッタリングターゲットの組成及び成膜条件を、表 1 に示すスパッタリングターゲットの組成及び成膜条件に変更したこと、並びに、成膜後の C r - S i 系膜の熱処理温度を、表 2 に示す処理温度に変更した以外

は、実施例 1 と同じ条件で作製した。得られた Cr-Si 系膜について、平均 TCR、各温度の TCR 最大値、各温度の TCR 最小値、TCR の最大値ー最小値、30℃での抵抗率を測定した。結果を表 2 に示す。

[0057] [表1]

	ターゲット組成		成膜条件		
	Cr (wt%)	Si (wt%)	導入ガス	N ₂ /(Ar+N ₂) (%)	膜厚 (nm)
実施例 1	42	58	Ar, N ₂	10	102
実施例 2	42	58	Ar, N ₂	5	100
実施例 3	42	58	Ar	0	97
実施例 4	60	40	Ar	0	96
実施例 5	60	40	Ar, N ₂	10	93
実施例 6	25	75	Ar	0	95
実施例 7	66	34	Ar	0	93
実施例 8	33	67	Ar	0	92
実施例 9	33	67	Ar, N ₂	10	94
比較例 1	18	82	Ar	0	101
比較例 2	18	82	Ar, N ₂	10	97
比較例 3	75	25	Ar	0	96
比較例 4	42	58	Ar, N ₂	15	99

[0058]

[表2]

	Cr (wt%)	Si (wt%)	N (wt%)	Cr /(Cr+Si) (質量比)	Si-N (wt%)	処理温度 (°C)	平均TCR (ppm/°C)	各温度の TCR最大値 (ppm/°C)	各温度の TCR最小値 (ppm/°C)	TCRの 最大値-最小値 (ppm/°C)	30°Cでの 抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
実施例1	39.5	46.2	14.3	0.46	31.9	580	-2.5	1.0	-5.8	6.8	1.3E-03
実施例2	42.5	50.3	7.2	0.46	43.1	480	-40.3	-25.7	-52.9	27.2	8.0E-04
実施例3	46.6	53.4	0.0	0.47	53.4	230	23.7	67.0	-28.0	95.0	1.1E-03
実施例4	66.2	33.8	0.0	0.66	33.8	—	6.4	12.6	1.5	11.1	2.1E-04
実施例5	61.9	31.6	6.5	0.66	25.1	530	-5.1	-0.4	-10.6	10.2	7.3E-04
実施例6	27.6	72.4	0.0	0.28	72.4	600	-6.2	37.3	-60.1	97.4	3.8E-02
実施例7	71.2	28.8	0.0	0.71	28.8	—	31.5	85.2	24.5	60.7	1.8E-04
実施例8	37.3	62.7	0.0	0.37	62.7	570	-38.1	8.8	-91.0	99.8	5.3E-03
実施例9	34.0	57.0	9.0	0.37	48.0	660	-1.4	5.6	-17.2	22.8	3.6E-03
比較例1	20.9	79.1	0.0	0.21	79.1	600	-1410	-1331	-1470	139	9.5E-03
比較例2	16.0	60.4	23.6	0.21	36.8	600	-1952	-1687	-2160	473	1.1E-01
比較例3	81.3	18.8	0.0	0.81	18.8	—	92.4	219.0	76	143	1.2E-04
比較例4	35.5	42.0	22.5	0.46	19.5	600	-281	-260	-298	38	7.2E-02

[0059] 上表において、処理温度の欄に記載されている「－」は、熱処理を行っていないことを表す。また、上表及び図1並びに図2において、抵抗率の「 $\bigcirc \bigcirc E - \times \times$ 」の記載は、 $\bigcirc \bigcirc$ に10のマイナス $\times \times$ 乗を乗じたものを意味し、例えば、「 $1.3 E - 03$ 」は、 $1.3 \times 10^{(-3)}$ を表し、1.3に10のマイナス3乗を乗じたものを意味する。

本発明のCr-Si系膜は、TCRの絶対値、平均TCRの絶対値、及びTCRの最大値と最小値の差が小さく、抵抗器としての特性が優れたものである。

請求の範囲

- [請求項1] クロム（C r）、及び、シリコン（S i）を含むC r－S i系膜であり、膜の組成範囲が $C r / (C r + S i) = 0.25 \sim 0.75$ であり、 $40^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲における 10°C 刻みのTCRの絶対値がいずれも $0 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上 $100 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることを特徴とするC r－S i系膜。
- [請求項2] 前記温度範囲における 10°C 刻みのTCRの最大値と最小値の差が $100 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載のC r－S i系膜。
- [請求項3] 前記温度範囲における 10°C 刻みのTCRの絶対値がいずれも $0 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上 $50 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載のC r－S i系膜。
- [請求項4] 前記温度範囲における 10°C 刻みの平均TCRの絶対値が $0 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上 $50 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のC r－S i系膜。
- [請求項5] 膜の組成範囲が $C r / (C r + S i) = 0.3 \sim 0.5$ であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のC r－S i系膜。
- [請求項6] さらに窒素（N）を含有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のC r－S i系膜。
- [請求項7] $S i - N = 25 \sim 75 \text{ wt} \%$ であることを特徴とする請求項6に記載のC r－S i系膜。
- [請求項8] クロム及びシリコンを主成分とするスパッタリングターゲットをスパッタ法で成膜することを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載のC r－S i系膜の製造方法。
- [請求項9] スパッタリング法で成膜したC r－S i系膜を、さらに非酸素雰囲気下、 800°C 以下で加熱処理することを特徴とする、請求項8に記載のC r－S i系膜の製造方法。