

平成21年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「スプレー熱分解法を用いた省エネ省資源型

鉛フリー抵抗体のプロセス開発」

研 究 成 果 等 報 告 書

平成22年3月

委託者 関東経済産業局

委託先 財団法人長野県テクノ財団

目 次

第1章 研究開発概要

- 1 - 1 研究開発の背景・研究目的及び目標
- 1 - 2 研究開発体制（研究組織・管理体制、研究者名簿、協力者）
- 1 - 3 成果概要
- 1 - 4 当該プロジェクト連絡窓口

第2章 研究開発の内容

- 2 - 1 均熱加熱板、加熱制御の研究開発
 - 2 - 1 - 1 ヒータ・材料の選定及び加熱板の試作
 - 2 - 1 - 2 実機（プロトタイプ）評価
- 2 - 2 スプレー熱分解材料・溶媒の開発
 - 2 - 2 - 1 溶媒の開発
 - 2 - 2 - 2 比抵抗を調整する材料の開発及び抵抗温度係数（T. C. R. ）を調整する材料の開発
- 2 - 3 スプレー熱分解法を利用した抵抗体を作成するための装置及び制御方法の開発
 - 2 - 3 - 1 パターン化（デバイス化）要素開発
 - 2 - 3 - 2 熱板の温度制御
 - 2 - 3 - 3 環境負荷評価

第3章 全体総括

- 3 - 1 成果概要と今後の展望

第1章 研究開発概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

(1) 研究の必要性、社会的背景

抵抗器は小型電子機器の受動素子部品として大きな位置を占めており、低コストという要求に加えて、抵抗体の完全鉛フリー化、省資源化、環境負荷物質の削減、抵抗体の製造プロセスの省エネルギー化、廃棄物の削減といった社会の要求がある。

電子部品は、2006年のRoHS指令施行から一気に鉛フリー化が加速しているが、現在主流の厚膜チップ形抵抗器は内部のガラスに鉛を含んでいるためRoHS指令の適用除外事項となっている。

完全鉛フリー薄膜抵抗体を高品質で製造できれば、RoHS指令の適用除外事項解除を目指して新しい市場を創出することが可能になる。

また、厚膜焼成タイプの抵抗体は800℃以上の焼成を必要としており加熱のためのエネルギーがかかり、資源面でも厚膜焼成タイプの抵抗体材料には、貴金属のルテニウム(Ru)を多く使用しているため削減して少しでもコストを下げたいという要求がある。

(2) 研究の目的

知的クラスター創成事業（第Ⅱ期）において、酸化ルテニウム系の薄膜抵抗体がスプレー熱分解法により作製できるという基盤技術を確立し、希少金属である酸化ルテニウムを著しく削減できる技術も見出した。

このため、本研究開発では、最適なスプレー熱分解材料の開発とともに必要となる、スプレー熱分解法を利用した抵抗体デバイス開発のために必要な、基板温度を一定に保つための均熱加熱板の開発を行った。

(3) 研究の目標

① 抵抗体のベースとなるセラミック板を加熱する均熱加熱板の開発目標

- ア 基板サイズ 60 mm×60 mm の中で特性ばらつき（温度分布など）が少ないこと
- イ 温度 450℃±2.5℃以内
- ウ 広面積、パターン、微細スプレーいずれの場合に於いても高精度であること

② 抵抗体となるルテニウム溶媒の開発目標

- ア 均質で再現性のある皮膜が得られること
- イ スプレー熱分解材料に鉛やハロゲンを含まず低環境負荷であること
- ウ 溶剤が劇物、発火性の高いものを使用しないこと

③ パターン化目標

- ア コスト競争力のある成膜方法であること
- イ スプレー熱分解法に対応した応答性安定性に優れ精度の良い制御ができること

(4) 研究の概要

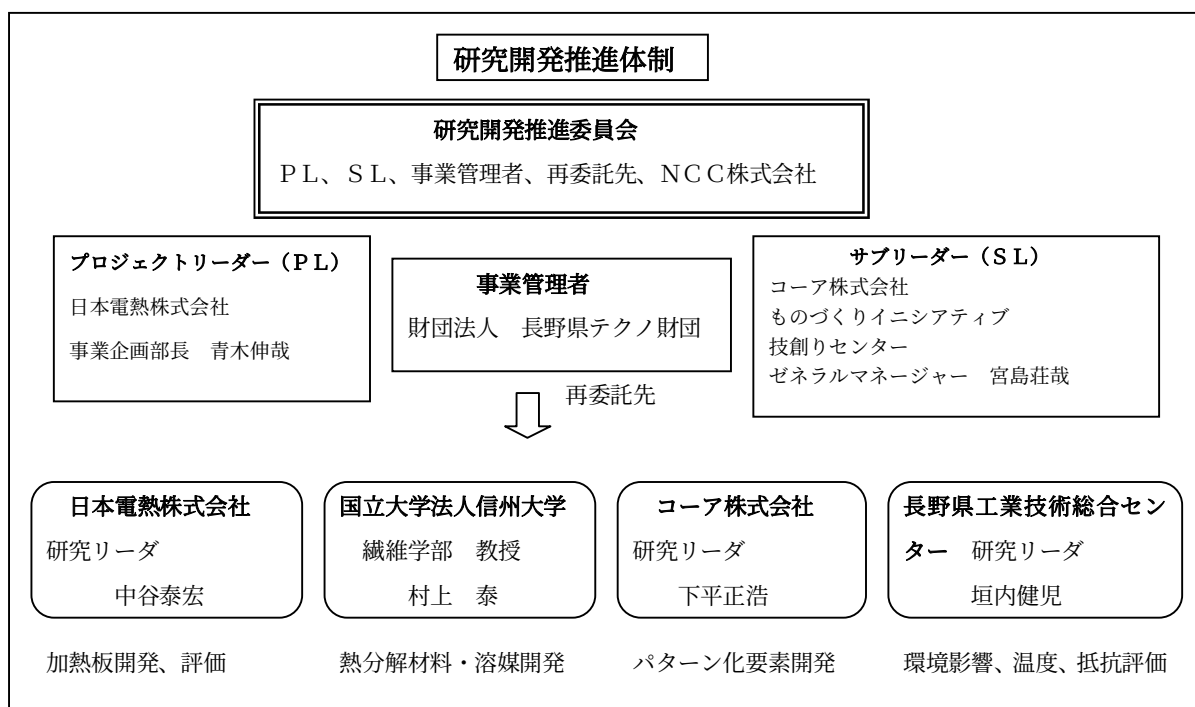
本研究開発では、角形チップ抵抗器の製品の代替となる完全鉛フリーとなる薄膜抵抗体を開発するとともに、基板温度を一定に保つ電熱技術と組み合わせたスプレー熱分解法という薄膜抵抗体製造プロセスを開発するため、以下の研究を実施した。

① 均熱加熱板、加熱制御の研究開発（実施：日本電熱(株)、長野県工業技術総合センター）

- ア ヒータ・材料の選定及び加熱板の試作
- イ 実機（プロトタイプ）評価
- ② スプレー熱分解材料・溶媒の開発
 - （実施：信州大学、日本電熱(株)、コア(株)、長野県工業技術総合センター）
 - ア 溶媒の開発
 - イ 比抵抗を調整する材料の開発及び抵抗温度係数（T. C. R. ）を調整する材料の開発
- ③ スプレー熱分解法を利用した抵抗体を作製するための装置及び制御方法の開発
 - （実施：信州大学、日本電熱(株)、コア(株)、長野県工業技術総合センター）
 - ア パターン化（デバイス化）要素開発
 - イ 熱板の温度制御
 - ウ 環境負荷評価

1-2 研究体制

（１）研究組織及び管理体制



（２）管理員及び研究員

【事業管理者】 財団法人長野県テクノ財団 伊那テクノバレー地域センター

氏名	所属・役職	管理主担当
宮坂 彰	事務局長	全般
北澤 修治	テクノコーディネータ	技術担当
藤田 恵子	事務職員	経理担当

(3) 研究者氏名・研究主担当

① 日本電熱株式会社

氏名	所属・役職	主研究実施項目（研究の概要項目）
青木 伸哉	事業企画部長（P L）	①、②、③
中谷 泰宏	技術部開発G長	①、②、③
関沢 洸介	技術部開発G	①
山田 禎子	技術部技術3 G	①

② 国立大学法人 信州大学

氏名	所属・役職	主研究実施項目（研究の概要項目）
村上 泰	信州大学繊維学部 教授	②、③

③ コーア株式会社

氏名	所属・役職	主研究実施項目（研究の概要項目）
宮島 莊哉	ものづくりイニシアティブ 技創り センター ゼネラルマネージャー	②、③
下平 正浩	ものづくりイニシアティブ 技創り センター 要素技術開発グループ ラインリーダー	②、③
竹田 亮	ものづくりイニシアティブ 技創り センター 要素技術開発グループ	②、③

④ 長野県工業技術総合センター

氏名	所属・役職	主研究実施項目（研究の概要項目）
垣内 健児	環境・情報技術部門 主任研究員	①、②、③
小板橋竜雄	材料技術部門 主任研究員	①
染谷 貴史	精密・電子技術部門 技師	②

(4) 他からの指導・協力者名及び指導協力事項

氏名	所属・役職	指導項目（研究の概要項目）
塚田 哲夫	NCC株式会社 上田支店長	③

1-3 成果概要

本研究は、鉛フリー抵抗体を開発するためのプロセスである酸化金属薄膜を形成する手法としてタッチパネル等の大面積の透明電膜を作製するスプレー熱分解法を用いて抵抗体用の薄膜作製を試みた。

結果、母材加熱用の均熱加熱板の開発と、酸化ルテニウム錯体等を溶媒として噴霧し、鉛フリー薄膜抵抗体を母材上に形成できたので、以下にその概要を記載する。

(1) 均熱加熱板、加熱制御の研究開発

ア ヒータ・材料の選定及び加熱板の試作

ヒータについては、配置のし易さ、寿命の関係からカートリッジヒータを採用し、加熱板の構造は、内側2本、外側2本の計4本のカートリッジヒータを伝熱体に挿入する方式とした。また、シミュレーションでは内側と外側のワット比を1:1.33とした場合に温度分布が良好な結果となり、ワット比を1:1.3、1:1.4、1:1.5としたものを試作し試験を行った。結果、温度分布の均一性は、カートリッジヒータの内側と外側のワット比を1:1.5とした加熱板が最も良好で、材料がアルミやカーボンのものは温度分布 $450\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ を達成できた。また、平面度はトッププレートが SUS、SiC のものが良好であった。

イ 実機（プロトタイプ）評価

アの結果をもとに特注スプレー装置に加熱板を装着し、試験をした結果、スプレー時に熱板表面温度が $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低下し、一旦低下すると温度が復帰するまで30秒から1分の時間が必要であることがわかった。

(2) スプレー熱分解材料・溶媒の開発

ア 溶媒の開発

金属錯体をスプレーにより噴霧し、加熱された母材上に抵抗薄膜を形成するため、その原料や溶かす溶媒が重要であり、知的クラスタ第Ⅱ期の成果をもとに溶媒等を検討した。

溶媒として、トルエンは「劇物」、「第一石油類」であるため代替えを模索する必要があり、発火点、引火点の高い物質、人体に無害、管理が容易、汎用的な溶剤、無臭であることが求められており、トルエンを含めた6種類について検討した結果、添加物を加えることにより溶解性が向上することがわかった。

また、抵抗温度係数の調整を実現し、比抵抗をコントロールすることができた。

(3) スプレー熱分解法を利用した抵抗体を作製するための装置及び制御方法の開発

ア パターン化（デバイス化）要素開発

抵抗体母材のセラミックス板にスプレー噴霧し、抵抗体を作製するための課題について一様噴霧とマスク方式噴霧について検討を行った結果、一様噴霧の場合、押さえジグが無いとセラミックス板が反り、基板表面の温度差を生ずるが、基板コーナーの4点の押さえジグにより反りが防止できた。

また、マスク方式の場合、 $60\text{ mm} \times 49.5\text{ mm}$ のセラミックス板から $3.7\text{ mm} \times 2.0\text{ mm}$ を132個パターン化し、メタルマスク2枚十押さえジグ、膨張係数の少ないガラスセラミックスマスクは、パターンが明確になり、実用レベルであることが確認できた。

イ 熱板の温度制御

スプレー時の温度低下を解決するための試験の結果、霧化エアーによる影響が大きいことが判明し、噴霧時のみエアー出力を行うこととし、一行の噴霧後、温度回復まで数秒時間を取ることで、 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 程度の低下におさえられ膜質の向上に繋がった。

ウ 環境負荷評価

工業製品の環境影響評価はライフサイクルアセスメント（LCA）での評価が一般的である。開発

段階では前提条件が確定していないため、殆ど公表されていないが、本研究は、開発目標である新規製造プロセス及び新製品に環境側面からの優位性がありそれが競争力に繋がることからその優位性を定量的に評価する事は今後の開発指針として重要であるため環境負荷の明確化に取り組んだ結果、ルテニウムは希少物質の一つであり、抵抗体の厚さから従来品に比べ 1/50 程度の原料にでき、製造にかかる消費電力も 1/2 以下であることが確認できた。

1-4 当該プロジェクト連絡窓口

管理団体 : 財団法人長野県テクノ財団伊那テクノバレー地域センター

担 当 : 宮坂 彰 (全般管理)

北澤 修治 (テクノコーディネータ)

藤田 恵子 (経理担当)

住 所 : 〒399-4501 伊那市西箕輪2415-6

電 話 : TEL 0265-76-5668

FAX 0265-73-9023

E-Mail : ina-tec@valley.ne.jp

第2章 研究開発の内容

2-1 均熱加熱板、加熱制御の研究開発<研究実施番号①>

2-1-1 ヒータ・材料の選定及び加熱板の試作

(1) 加熱板のヒータの選定と試作材料の選定

① 概要

抵抗体のベースとなるセラミック板を加熱する加熱板において、均質な抵抗体を得るためには表面温度が均一なものが必要である。また、熱板の温度は高温であるため、耐熱性をもち熱的に状態が安定している部品での熱板の製作が求められる。そこで、熱板製作にあたり条件を満足できるヒータや材料の検討を行った。

② ヒータ検討

ヒータ種類にはシーズヒータ・面状発熱体（PI ヒータ・シリコンラバーヒータ、マイカヒータ）・カートリッジヒータ等があるが、均熱するための調整が可能であり、熱板を 450 °Cにて使用しても長寿命であるヒータを目的とし検討した結果、カートリッジヒータは面状発熱体ほど、自由にヒータの配置はできないが、熱板に差し込む位置等を工夫すれば良好な温度分布が得られ、カートリッジヒータは表面の仕上げにより外径公差を管理できることで、このギャップを押さえることができるため、本仕様の加熱板でカートリッジヒータが最適であると判断した。

③ 熱板材料検討

熱板の材料として、各種金属材料（SUS、アルミ、チタン、銅など）のほか、耐熱性のあるものとして、セラミック（AlN、Al₂O₃、SiC）、カーボン等が挙げられる。

熱板材料をひとつに絞り込むことは難しいため、数種試作し、加熱板としての性能を確認することとした。

金属材料は、熱伝導率はアルミと銅が優位であるが、銅は 450°Cで表面が酸化し、使用に耐えないと判断し、SUS(SUS304)・アルミ(A5052)・チタン(TP340)の 3 種を選定した。

セラミックは加工性があまりよくないが、アルミより良い熱伝導率をもつ SiC（SC1000）を選定した。さらにカーボン（G458）を加えて全部で5種を選定した。

④ 構造

スプレー装置との接続を考慮し、片面よりカートリッジヒータを挿入する構造とし、ヒータの配置に対し内側2本と外側2本を分割制御とするためにセンサを2本配置した。

熱板はカートリッジヒータを挿入する伝熱体（25 mm）とスプレー作業の汚れに対し交換できるようにトッププレート（5 mm）とに分けた。

加熱板の組立図を図1に示す。

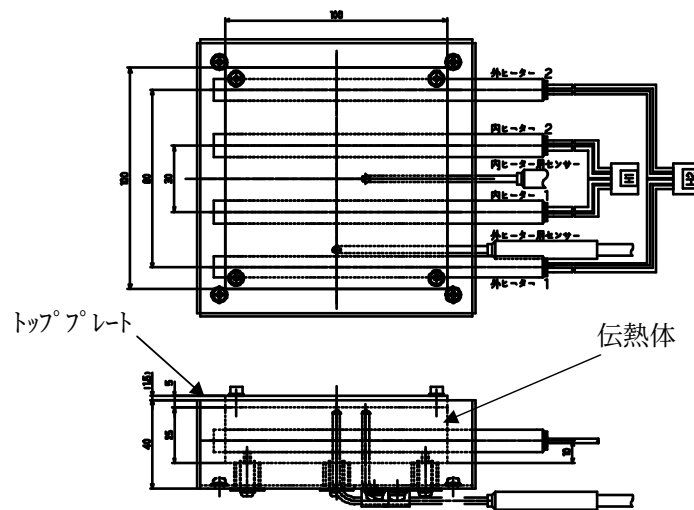


図1 加熱板組立図

(2) 温度分布向上のためのシミュレーション

表面温度分布の良い熱板を得るために、外周からの放熱を補うため、中心部より外にヒータの容量を多く配置することが望ましいと考えられるが、その配分量がどの程度にすることが良いのかは試作を重ねていく必要がある。そこで試作・試験回数の低減を図るため、SUS、アルミ、チタン、SiC、カーボンについて、容量比をつけたカートリッジヒータを配置した時の温度分布についてシミュレーションを実施し、その温度分布結果より、試作するカートリッジヒータの容量配分仕様を決定することを目的とした。

① 方法

100 mm×100 mm×t 30 mmの解析モデルを作成し、素材毎に仕様と材料の放射率から求められる熱ロス量と材料の熱伝導率を設定し、4本すべて同じ容量のヒータの場合／内側・外側の各2本に容量に差をつけた場合／カートリッジヒータ挿入位置に対し、中心40 mmと外側30 mmの発熱量を変えた場合のシミュレーションを行った。図2に解析モデル、表1にシミュレーションに使用した熱ロス量と熱伝導率を示す。

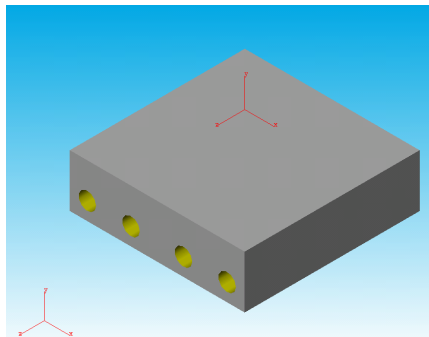


図2 解析モデル

表1 熱ロス量と熱伝導率

材料	放射率	熱伝導率 (W/m・K)	熱ロス量 (W/m ² °C)		
			上面	側面	裏面
SUS	0.7	16	40.0	34.2	43.8
アルミ	0.055	137	13.1	16.9	7.3
チタン	0.25	17	21.2	25.0	15.5
SiC	0.25	200	21.2	25.0	15.5
カーボン	0.9	139	48.3	52.1	42.6

② 結果

表面 60 mm×60 mm 面内部分の温度分布を表 2 に示す。

表 2 シミュレーションによる 60 mm×60 mm 面内温度分布結果(℃)

材料	容量	内：外 容量	各カートリッジヒータにおいて 中心 1 に対する両端の容量比				
	4 本同じ	1：1.33	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
SUS	17.4	12	5.0	3.3	3.0	3.3	5.0
アルミ	0.7	0.5	0.4	0.3	0.3	0.2	0.3
チタン	4.8	4.4	3.4	3.1	2.3	1.7	1.9
SiC	0.7	0.4	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2
カーボン	1.8	1.0	0.6	0.6	0.5	0.4	0.5

表面温度分布は内側と外側の発熱量それぞれ 1：1.33 にすることが良いという結果を得られた。この結果を元に、試作するカートリッジヒータの容量は、内ヒータ 375 W：外ヒータ 500 W と決定した。さらに各カートリッジヒータの有効発熱部に対し、両端の容量配分を多くした方が、よい温度分布を得ることができることがわかる。その容量配分は、中心を 1 として外側配分を 1.4 にした場合が、多くの材料でより良い温度分布となる可能性があることを予測することができた。

このため、各カートリッジヒータ内の内側：外側の容量比は 1：1 のほかに 1：1.3、1：1.4、1：1.5 を試作して、試験を行った。

(3) 熱板の表面温度分布試験

材料 SUS (SUS304)、アルミ (A5052)、チタン (TP340)、SiC (SC1000)、カーボン (G458) の伝熱体とトッププレートを製作し、カートリッジヒータを挿入、加熱板表面の温度分布を熱電対およびサーモビューアを用いて評価した。

① 測定結果

熱電対で測定した、各材料とカートリッジヒータに対する温度差データを表 3 に示す。

熱板を図 3 に、サーモビューアの評価結果を図 4 に示す。

材料	表 3 温度差データ (℃)			
	カートリッジヒータ容量比			
	1：1	1：1.3	1：1.4	1：1.5
SUS	10.0	10.1	6.6	6.8
アルミ	3.0	2.8	2.9	2.0
チタン	13.8	9.3	8.8	5.1
SiC	5.7	6.3	6.1	5.0
カーボン	4.8	2.6	3.6	2.7

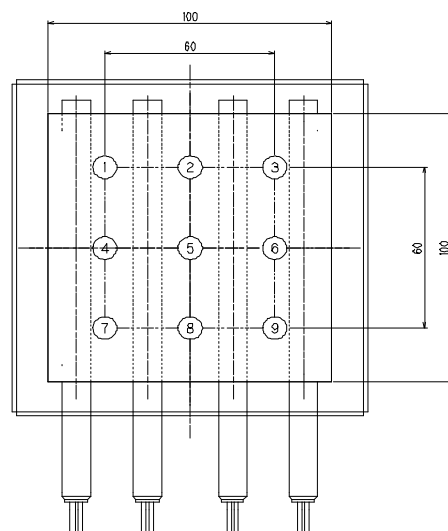
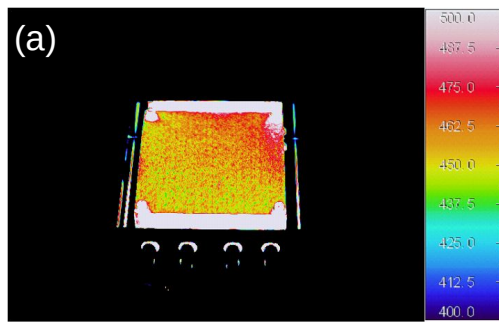
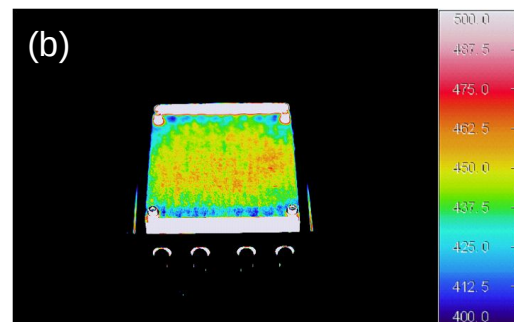


図 3 表面温度測定位置図



(a) SUS 放射率 $\varepsilon = 0.18$

1:1.5 容量比カートリッジヒータ挿入時



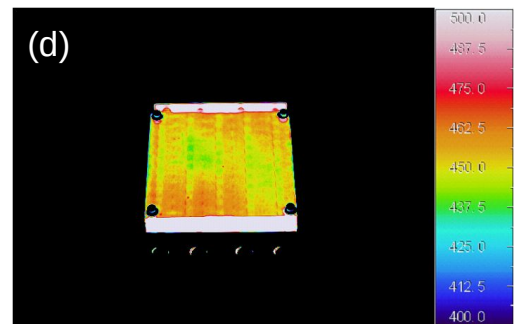
(b) チタン 放射率 $\varepsilon = 0.24$

1:1.5 容量比カートリッジヒータ挿入時



(c) SiC 放射率 $\varepsilon = 0.24$

1:1.5 容量比カートリッジヒータ挿入時



(d) カーボン 放射率 $\varepsilon = 0.64$

1:1.5 容量比カートリッジヒータ挿入時

図4 サーモビューアの評価結果

(アルミは表面の放射率が0.1未満となり サーモビューアでの測定が不可能)

② 考察

表3より、材料の違いによる表面温度分布特性を比較した結果、温度がより均一になる材料はアルミ (A5052) > カーボン (G458) > SiC (SC1000) > SUS (SUS304) > チタン (TP340) の順となった。

開発目標温度精度 $\pm 2.5^\circ\text{C}$ はアルミとカーボンにおいて満足できるという成果が得られた。

カートリッジヒータの容量比については、シミュレーションで予測したように、中心より外側に容量を多く配分する方が、より良い分布を得られる結果となった。側面側により多くのヒータ出力を配置することにより、熱ロス分を補うことができたと考えられる。

(4) 熱板の違いによる基板表面の温度確認

① 概要

熱板の上に乘せたアルミナ基板の表面温度を測定した結果、アルミ、カーボン、SiCは温度分布がほぼ同様に、チタン、SUSは若干悪く、チタン、SUSは表面温度と熱板の設定温度との差も若干大きかった。これは、熱板材料の熱伝導率による差と考えられる。アルミ、カーボン、SiCの熱伝導率は約 $200 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 前後で、SUS、チタンは約 $20 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 程度である。

(5) 昇温による平面度および状態確認試験

① 概要

熱を伝える上で熱板と基板の密着が重要になるため 450 °C に加熱することによって、熱板に使用上問題となるような変化があるか確認する。

② 目的

各材料の熱板の 450 °C 昇温試験を実施し前後の状態を評価した。

③ 方法

熱板を 450 °C に昇温、約 1 時間安定後冷却し室温に慣らした後、昇温前後の熱板の状態を確認する。

また、組立前の伝熱体とトッププレートと、昇温試験後に分解した後の伝熱体とトッププレートの平面度の測定を行った。

平面度の測定位置を図 5 へ示す。

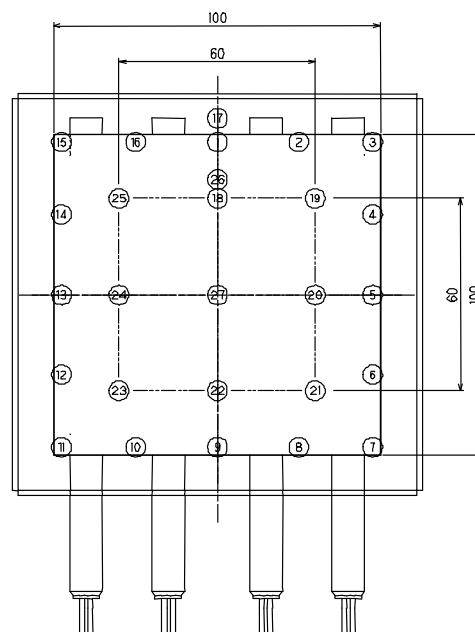


図 5 平面度測定位置図

※ 1-17・18-26 は同じ位置を測定

④ 結果

表 4 へ昇温前後の熱板の平面度測定値を示す。

表 4 表面の昇温前後の平面度 (mm)

材料	組立状態		伝熱体単体		トッププレート 単体	
	昇温前	昇温後	昇温前	昇温後	昇温前	昇温後
S U S	0.0051	0.0054	0.0045	0.0038	0.0046	0.0035
アルミ	0.0239	0.0237	0.0091	0.0102	0.0047	0.0226
チタン	0.0343	0.0362	0.0168	0.0149	0.0259	0.0372
S i C	0.0037	0.0046	0.0031	0.0028	0.0031	0.0030
カーボン	0.0191	0.0141	0.0131	0.0128	0.0105	0.0148

平面度は S U S と S i C は組立品・部品単体のいずれにおいても昇温前後で、平面度が良好である。組立品の変化は、アルミ、カーボンは外周部の形状ゆがみが大きいですが、内側についてはゆがみが少ない結果となった。チタンは内側も大きくゆがむ結果となった。

また、伝熱体単体も同様の結果が得られたが、昇温後トッププレートを組立品からはずし測定を行うと、S U S、S i C が良好であることが確認できたが、アルミとチタンは昇温による変形を確認した。

熱板の表面はチタンが青紫色に変色し、ついで S U S がやや茶色に変色したが、他のプレートは変色が無く、その他の変化では、アルミは昇温により、ネジの噛付き、伝熱体とトッププレートとの密着が見られ、S i C はネジ部の欠けと、ヒータ挿入部に割れが発生した。カーボンはネジ部の欠けと表面が摩擦で削れ、黒い粉の発生がみられた。S U S、チタンはネジの噛付き割れなどは見られなかった。

2-1-2 実機（プロトタイプ）評価

(1) 着膜方式の選定

スプレー方式は一般に広く着膜する方式であるため、最終的な目標であるパターン化にはインクジェット方式もしくはディスペンサ方式が有利と考えられる（表5）。特にインクジェット方式は微細パターンが作成できて有利な方式であるが、速度が遅い、加熱板がヘッドに近いとヘッドに熱が伝わってインクが乾燥しヘッドが詰まる恐れがあるという問題がある。ディスペンサ方式では速度も速く吐出ノズルと加熱板の間隔を広く取ることができるが、一回の吐出量が比較的多く、熱分解が均一に進まない恐れがある。

さらにインクジェット方式でもディスペンサ方式でも粘性をコントロールして専用のインクを開発しなければならいため、今回は適用が難しいと判断してスプレーロボット方式＋マスク方式の検討を行った。

表5 着膜方式

	成膜速度	均一性	インク	パターン化	その他
スプレーロボット	◎大面積化	○	◎有り	△マスク必要	
ディスペンサ	△	○	×未開発	○微細可能	
インクジェット	×	◎微細可能	×未開発	◎微細可能	×加熱板とノズルが近く影響が出る

（２）スプレー装置(加熱板以外を記述する)

① スプレーノズルの選定

2流体ノズルを2本搭載し2本のノズルで別材料を噴霧できる構造とした。

また、細かな調整ができる専用のノズル（扶桑精機社製 ルミナ ST-10W-NCC-SC09164）を使用した。このノズルには以下のような特長がある。

- ア 送液圧力が小さくても使用が可能
- イ 噴霧エアが微小領域まで調整可能
- ウ 噴霧エアとパターンエアの調整が可能
- エ 噴霧停止時の塗料のキレが良い

これらの特長を利用して微量吐出が制御可能なスプレー装置を開発した。

② 装置の機構

スプレー方式では噴霧範囲を広げることで大面積への着膜が可能であるが、1本のスプレーノズルの固定噴霧で全体をカバーすることは分布が生じやすく着膜の効率としても無駄が多い。また、大量の前駆体液を吹き付けることで熱板の温度低下を引き起こす可能性がある。そのため、X－Y方向に自由に制御可能なロボットを採用し、加熱板の回転と併せて基板の全方向から着膜することが可能な装置を作成した。装置外観写真およびスプレー部分を図6に示す。



図6 スプレー装置外観およびスプレー部分写真

③ 安全性

大径ファンで常に排気し溶剤蒸気が内部に籠もらない構造かつ防爆性のある構造とした。
扉開で動作停止、排気ファン回転が無いと動作しない等インターロックを備えている。

(3) 熱板材料と表面温度制御

実際に溶剤をスプレーした場合の熱板の表面温度を、熱電対を用い測定する。熱板の材料はSUS(SUS304)、アルミ(A5052)、チタン(TP340)、SiC(SC1000)、カーボン(G458)を使う。

スプレーをする溶剤には、ルテニウム錯体を含まないシンナーを使用した。

その結果、プロトタイプのスプレー条件では、熱板表面の中心温度が 50～80 °C度低下した。その中でもアルミや SiC は温度低下が少なく、SUS は温度低下が大きく、熱板表面の温度低下を改善するためには、スプレープログラムも考える必要があった。

(4) 吐出安定性の評価

トリス（アセチルアセトナト）ルテニウム（III）錯体の前駆体を噴霧して酸化ルテニウム薄膜を形成したときの基板の質量増加を測定すると平均で 0.0403 g、標準偏差 0.000142 g となった。（表 6）。成膜による基板の質量増加にばらつきが無いことは、本研究で採用した微量吐出スプレー方式が優れていることを示す。

表 6 着膜安定性 (単位：g)

	着膜前基板重量	着膜後基板重量	RuO ₂ 量	備考
1	5.11155	5.11576	0.00421	Al2O3-96%
2	5.11958	5.12351	0.00393	Al2O3-96%
3	5.07988	5.08376	0.00388	Al2O3-96%
4	4.38132	4.38525	0.00393	Al2O3-96%
5	4.36570	4.36996	0.00426	Al2O3-96%
6	4.37303	4.37721	0.00418	Al2O3-96%
7	3.31806	3.32223	0.00417	Al2O3-99%
8	3.32359	3.32761	0.00402	Al2O3-99%
9	3.31783	3.32169	0.00386	Al2O3-99%
10	5.03348	5.03738	0.00390	Al2O3-96%
Average			0.004034	
Sigma			0.000142	

(5) 成膜した基板の抵抗値分布

再現性の得られたスプレープログラムを用いてアルミナ基板に成膜し、抵抗値の分布を調べた。結果を図 7 (a)に示す。これは以前の着膜の状態図 7 (b)と比較して明らかに分布の状態が違うのが確認できる。出現する抵抗値の値が少し違っているが抵抗値の範囲が抑えられており、なおかつ分布の形状に再現性があることがわかる。

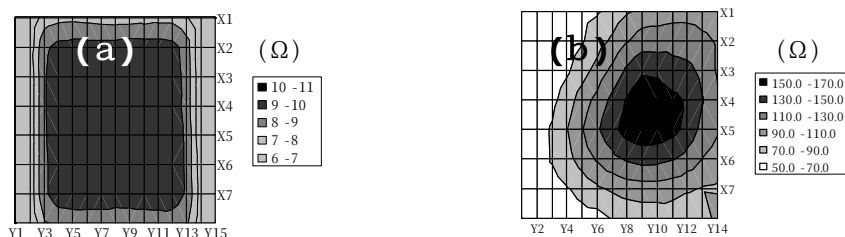


図 7 (a)アルミナ基板に着膜した場合の抵抗値、(b) 以前の着膜の抵抗値

なお、ここで基板の周囲部の抵抗値が低くなっているのは「押さえジグ1」を用いたからであり、その内容の詳細は「2-3-1 パターン化（デバイス化）要素開発」で検証した。

2-2 スプレー熱分解材料・溶媒の開発<研究実施番号②>

2-2-1 溶媒の開発

(1) 研究背景と目的

製造プロセスとしてのスプレー熱分解法は、一般的なドライプロセスと比較して、プロセスコストが低く簡便に薄膜の作製ができる。しかし、均質な薄膜抵抗体を得るには、次の2点を考慮する必要がある。一点は、原料の溶媒への溶解性である。二点目は、繰り返し成膜におけるワークの温度の変化が小さいことである。また、スプレー熱分解法では、薄膜抵抗体の作製のために有機溶剤が消費される。溶液の取り扱いとしては環境負荷の小さいものが求められる。製造装置は排気の関係から完全なクロズドパッケージではないため、人体や装置への影響も小さいものが良い。また、製造コストを考慮すると、高価な溶媒の使用は避けるのが好ましい。

ここでは均質な酸化ルテニウム薄膜を得るために、まず、原料の溶解性、環境負荷などを考慮してルテニウム錯体溶液の溶媒を選択した。さらに、作製される薄膜抵抗体の断面形態、表面形態、電気的特性から膜質を評価した。

(2) ルテニウム源に関して

スプレー熱分解法により作製する薄膜抵抗体の原料にはトリス（アセチルアセトナト）ルテニウム（III）錯体を選択する。この錯体の使用により、平滑な酸化ルテニウム膜ができることを見出している。一方、他のルテニウム塩（塩化ルテニウムなど）を用いても、このような均質な膜は作製できない。

使用する錯体の熱分解挙動を熱重量分析により評価した。原料の TG-DTA プロファイルは、熱分解および結晶化の温度が 240～280 °C 付近と比較的高い。300 °C 以上に加熱されたワークに噴霧された際、分解、大気中酸素による酸化反応が同時に起こり、瞬時に結晶化することが均一な薄膜の形成に寄与していると考えられる。

(3) ルテニウム錯体濃度に関して

上記のような過程により結晶化および膜形成が行われると考えると、スプレー噴霧される原料の初期濃度が膜の均質性に大きな影響を及ぼすはずである。溶媒としてトルエンを選択し、ルテニウム錯体濃度を 0.15 M および 0.01 M として酸化ルテニウム薄膜を作製した。図8にその断面 SEM 像を示す。

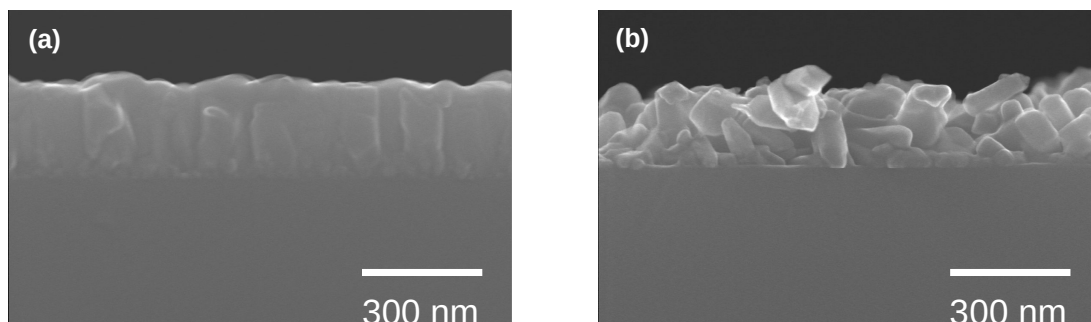


図8 断面 SEM 像(a)ルテニウム錯体濃度 0.15 M で作製、(b)ルテニウム錯体濃度 0.01 M で作製

この像より、ルテニウム錯体濃度により形成される膜の形態は大きく異なることが解る。高濃度 (0.15 M) 溶液を使用した場合、図 8 (a)のように比較的高い密度で膜が形成される。一方、低濃度 (0.01 M) 溶液を使用した場合、図 8 (b)のように異方性を示す結晶粒子が堆積したような膜となり、その密度は疎なものとなった。これらの像から表面のラフネスも異なることが予想でき、それぞれ表面の状態を AFM で確認した (図 9)。

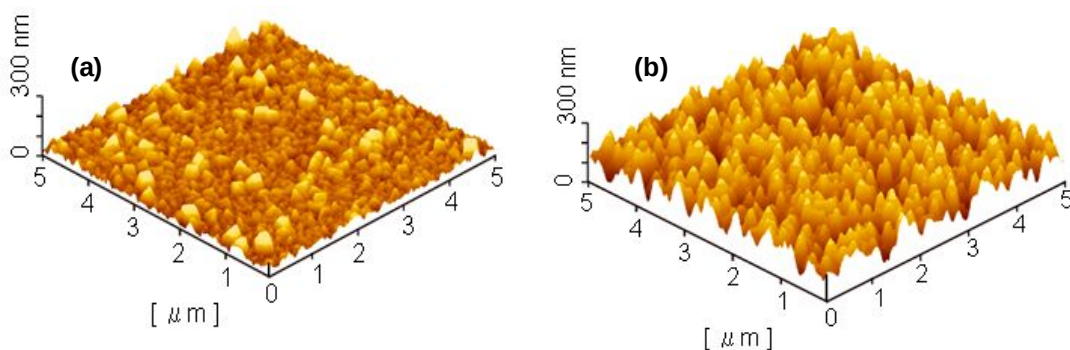


図9 AFM 像(a)ルテニウム錯体濃度 0.15Mで作製、(b)ルテニウム錯体濃度 0.01M で作製

図 9 の通り、表面のラフネスは面に一様であり、断面 SEM で観察された起伏を反映している。また、それぞれの膜の抵抗値と抵抗率は 0.7642Ω 、 $1.19 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ (高濃度溶液)、 1.3592Ω 、 $3.23 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ (低濃度溶液) であり、抵抗値の標準偏差はそれぞれ 0.022、0.046 (n=10) であった。高濃度溶液で作製した膜は、緻密な膜形成により粒間抵抗が小さく、抵抗値が小さくなると考えられる。また、ラフネスの大きい膜は均質性に難があり、電気的特性も不安定であることがわかった。

これらの結果から、安定した電気特性を示す高密度で平滑な膜の作製には、ルテニウム錯体濃度の高い溶液を使用するのが望ましいと考えられる。

(4) 溶媒の選択

上記の結果を踏まえ、原料であるトリス (アセチルアセトナト) ルテニウム (III) 錯体を高濃度で溶かす溶媒を選択することが、薄膜抵抗体の均質化、高密度化に好ましいと考えられる。さらに下記の要件を満たすものが好ましい。

- ① 発火点、引火点が高いもの。
- ② 人体に対して無害である (害が小さい)。
- ③ 管理が容易である (消防法による区分など)。
- ④ 汎用的な溶剤である (単価が安い)。
- ⑤ 作業環境において無臭である (においが少ない)。

本事業で開発されたスプレー装置の製造環境における蒸気濃度は、上部吸気および排気ブローによる吸排気システムにより低く保たれているが、溶媒の発火点はなるべく高いものを選択すべきである。現段階において、製造プロセスでの基板温度は $400 \sim 450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上を想定している。したがって、発火

点は 400 °C 以上のものが好ましく、発火点の極端に低いものは避けられるべきである。同様に、引火点に関しても高いものが好ましい。溶媒となりうる液体は水で無い限り第 4 類（引火性液体）からの選択になり、そのほとんどは引火点によって取り扱いが規制される。安全性だけでなく、貯蔵や取り扱いのよさも検討しなければならない。また、使用に関しては労働安全衛生法に係る有機溶剤中毒予防規則（有機則）に関しても十分に考慮しなければならない。

表 7 溶媒の諸物性および対象規制

名称	引火点 /°C	発火点 /°C	沸点 /°C	消防法	有機則	劇物	PRTR	kg 単価 /円（参考）
トルエン	5	539	111	第一石油類	第 2 種	○	○	170
イソプロピルアルコール	14	460	82	アルコール類	第 2 種			190
ジエチルアルコール	59	603	168	二石・水溶性	非該当			270
イソブタン	94.0	462	215	第三石油類	非該当			450
HA-100	46	490	170	第二石油類	第 3 種		○	180
X96	25	432	140	第二石油類	第 3 種			180

トルエンは以前より酸化ルテニウム薄膜作製に使用している溶媒であり、表 7 の通り、発火点が比較的高いのが魅力的である。しかしながら、「劇物」「第一石油類」であることから、代替となる溶媒を選定するのが望ましい。これらの中でもアルコール類に分類される溶媒の中で、発火点が 450 °C を上回るイソプロピルアルコール（イソプロパノール）は人体への毒性が低く魅力的な溶媒である。また、HA-100、X96 はトルエン、キシレンの混合溶剤であり、X96 はキシレンを主溶剤とした混合溶剤である。これらは第二石油類、有機則も第 3 種となり、工業的に取り扱う溶媒として良く用いられている。

（5）溶解性調査

各溶媒へのトリス（アセチルアセトナト）ルテニウム（III）錯体の溶解限界濃度を調査した結果、トルエンはルテニウム錯体の溶解性が非常に高く、イソプロピルアルコールの溶解性は非常に低いことがわかった。X96 は比較的溶解度が高く、トルエンの代替として良好な錯体濃度を実現できると考えられる。

（6）アルコール溶媒の検討

人体への安全性や環境負荷を考慮すると、イソプロピルアルコールを主溶媒とすることが好ましい。トリス（アセチルアセトナト）ルテニウム（III）錯体は電子密度分布の対象性が高く非常に安定な錯体であると考えられる。プロトン性の極性溶媒であるイソプロピルアルコールへの溶解度を高めるには、添加剤の導入の効果があることを明らかにした。

2-2-2 比抵抗を調整する材料の開発及び

抵抗温度係数 (T. C. R.) を調整する材料の開発

(1) 背景と目的

抵抗体は任意の抵抗値を有する素子であり、回路に組込んで使用される。抵抗体として求められる抵抗値は数十 Ω ～数百 $k\Omega$ と広範囲である。また、その抵抗値は温度依存性のないものが求められる。抵抗値の温度依存性は抵抗温度係数 T. C. R. (Temperature Coefficient of Resistance: ppm/ $^{\circ}\text{C}$) として表され、抵抗体の信頼性の指標の一つである。T.C.R.はゼロに近いほど温度による抵抗値の変化が小さく、市場における抵抗体の T.C.R.の値は ± 400 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 以下である。本事業で作製される薄膜抵抗体においても T. C. R. は重要な値である。

本事業ではスプレー熱分解法により作製した酸化ルテニウム薄膜の T. C. R. を確認した。さらに異種金属酸化物の複合化を行い、T. C. R. の低減および抵抗値のコントロールを試みた。

(2) 酸化ルテニウム薄膜の T. C. R. 評価

まず、酸化ルテニウム薄膜の抵抗値と T. C. R. を評価した。ルテニウム錯体トルエン溶液 (0.086 mol/L) を石英ガラス基板上に噴霧して酸化ルテニウム薄膜を得た。基板表面温度は 450°C とした。

スプレー熱分解により得られる酸化ルテニウム薄膜は、T. C. R. は $+2800$ ppm/ $^{\circ}\text{C}$ であった。温度上昇と共に抵抗値も上昇し、一般的な金属のそれと同じ傾向を示した。

(3) 複合化による T. C. R. の低減

原料溶液の複合化により薄膜の T. C. R. 値の低減を可能にした。

(4) 複合化による抵抗値の調整

第三成分の添加を加えることにより、抵抗値の調整ができた。

2-3 スプレー熱分解法を利用した抵抗体を作成するための装置及び制御方法の

開発<研究実施番号③>

2-3-1 パターン化（デバイス化）要素開発

(1) 一様膜の分布改善

① 一様膜実験方法

ア (アルミナ) 基板上に一様に薄膜を形成する。

イ 樹脂銀電極等で電極を形成する。

ウ ダイシングで基板に切れ目を入れ、個片バラバラにしないで電氣的に独立させる。

エ 抵抗値を測定する。

オ T. C. R. 測定時には超音波はんだ付け機等でリード線を取り付け、オイルバス内で抵抗値を測定して T. C. R. を算出する。場合によっては個片に分割して測定を行う。

② 押さえジグのない場合

加熱板にセラミックス基板を乗せて加熱を行うと基板の上下面の温度差よりアルミナ基板の周囲が上に反る現象が見られた。またスプレーで基板上面の温度が低下するためにスプレー噴霧時には更に顕著な現象として見られた。

③ 押さえジグ1を用いた着膜

基板を押さえるためにジグを作成した。加熱板の大きさ（100 mm×100 mm）に対して実験で使用する基板（60 mm×50 mm）は小さいために、周囲への付着防止も兼ねて大型のジグを設計した。押さえジグ1を用いることでしっかり押さえられたが、逆に基板の周囲の抵抗値が低く出てしまった。

このため、熱容量の影響を最小とする基板の4隅を点で押さえる形のジグを設計した。設計した押さえジグ3を図10に示す。

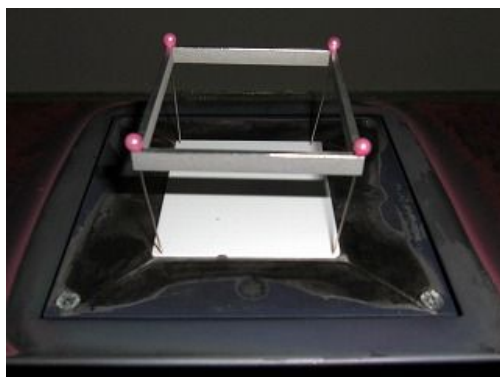


図10 押さえジグ3

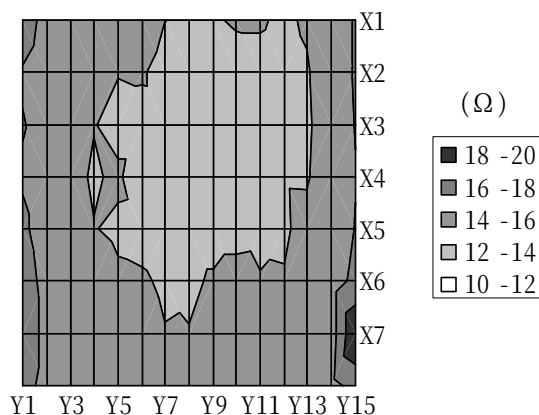


図11 押さえジグ3を用いた

着膜での抵抗値ばらつき

アルミナ基板を熱板に密着させながら押さえジグの熱容量の影響を無くすことで、抵抗値の分布が良くなった（図11）。これは装置本来の再現性の良さに加え、加熱板の分布の良さをアルミナ基板にしっかり伝えられたことが抵抗値分布の形で確認できたことを表している。

（2）マスク方式の検討

皮膜を抵抗器として応用するためには一様なベタ膜ではなく抵抗素子に必要な部分にのみ着膜する方式が必要であるため、本実験ではマスクを使った方法の検討を行った。本実験では6.4 mm×3.2 mmのサイズの素子を作成するため、マスク開口3.7 mm×2.0 mmとし、60 mm×49.5 mmのセラミック基板から132個の抵抗体が作成可能なマスクを設計した。現状の抵抗器としては大きすぎて主流のサイズではないが、モデルとして作成するためにこのサイズとした。

マスクの材質はアルミナセラミックスと熱膨張係数が近い鉄ニッケル合金である42アロイ（熱膨張係数約 $55 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 、30～330 $^\circ\text{C}$ ）の厚さ0.1 mmを使用した。（以下これをメタルマスクと呼ぶ）

① マスク方式実験方法

- ア （アルミナ）基板上にマスクを重ねてセットし皮膜を形成する。
- イ 樹脂銀電極等で電極を形成する。
- ウ ダイシングで基板に切れ目を入れ、個片バラバラにしないで電氣的に独立させる。
- エ 抵抗値を測定する。
- オ T. C. R. 測定時には超音波はんだ付け機等でリード線を取り付け、オイルバス内で抵抗値を測定してT. C. R. を算出する。場合によっては個片に分割して測定を行う。

② メタルマスク2枚+押さえジグ1

1枚のマスク+押さえジグの場合、中央部が浮いてしまうため、2枚のメタルマスクを重ねた上に押さえジグを乗せた着膜を図12に、その場合の着膜状態を図13に示す。重ねることで上面のマ

クに反りが生じてても基板に近い部分の反りは抑制でき密着性が向上されるためパターンはくっきりとなり判別できるようになった。

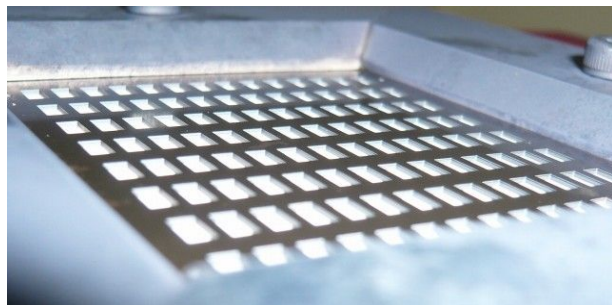


図12 改良2による着膜



図13 改良2での着膜状態

③ ガラスセラミックスマスク

今までの実験より、熱膨張係数が小さく熱で反らない材料が必要であると考え、低温焼成ガラスセラミックスによるマスクを作成した。ガラスセラミックスではアルミナよりさらに小さな熱膨張係数が得られ、シートで成形することにより穴を加工できるというメリットがある。試作したガラスセラミックスマスクは試作の都合上 10×5 のパターン穴数となり、収縮率の合わせ込みがしっかりなされていないためメタルマスクと開口部寸法及びピッチが違っている。また、一回り小さいため周囲に着膜されてしまっているが確認を行った。押さえジグには熱容量の影響を最小化した押さえジグ3を使用した。その結果、一部でにじみがあるもののパターンの抜けは非常に良く実用可能なレベルであることが確認できた。

④ マスクコスト

スプレー熱分解方式で着膜する量はかなり少ないのでマスクの開口部が小さくなってしまいうまには数 10 回の再利用が可能と考えられる。

メタルマスクではインシャルコストはかかるが多数作っていけばほぼ@120/枚と考えられる。

試作したガラスセラミックスマスクではおよそ@1000/枚と考えられるため、現時点ではコスト競争力がある方式とは言い難い。ガラスセラミックスマスクの穴開けや積層枚数を最適化することで@100/枚程度までにコストダウンを図る必要がある。

2-3-2 熱板の温度制御

先の【2-1-2】において、熱板の表面温度の低下が大きいことが判明した。よって、温度低下が少ない制御方法の検討を行う。

検討を行った結果、エアー圧力を抑え、霧化エアーを噴霧時のみにし、1回の噴霧毎に待ちの時間をとる方式となった。温度分布が良いアルミ材の熱板を使った場合の結果を図14に示す。スプレー時の熱板表面の温度低下は、20℃程度に抑えられる。これは、初期の50℃の温度低下より、30℃以上改善される結果となった。

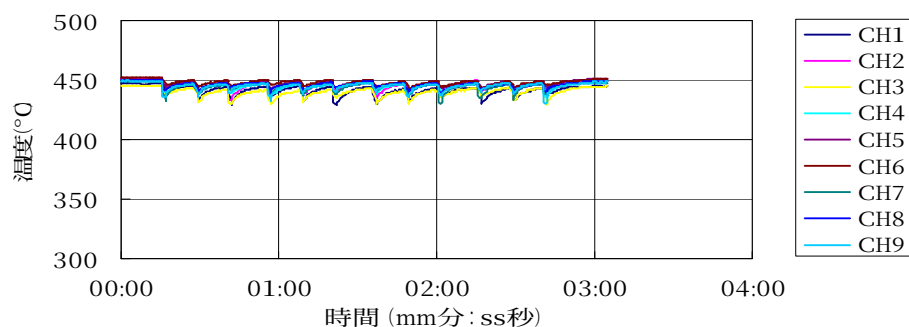


図 14 改善後の温度推移

2-3-3 環境負荷評価

(1) 概要

研究対象の製造プロセス、製品の特徴について、LCAの考え方にに基づき環境負荷項目を整理し、その負荷による環境影響領域を想定して、環境視点から検討すべき特徴を明らかにした。また、現時点で、従来方法と比較できる環境負荷項目としてスプレー熱分解法の消費電力について評価検討を行った。

(2) 環境視点からみたスプレー熱分解法、鉛フリー抵抗体の特徴

角型チップ固定抵抗器のライフサイクルインベントリデータ（LCIデータ）は電子部品等の業界団体である社団法人電子情報技術産業協会（JEITA）から提供されており、その算出方法は、JEITAが作成した「電子部品LCAガイド」に基づいている。今回は抵抗器サイズが6.4mm×3.2mmである6432を評価対象に選び、表11にLCIデータの一部を示し、その項目における本研究の製造プロセス及び新規製品についての増減を整理した。

表8 従来品と開発品のLCIデータ

区分		部品・材料	単位	従来品		備考
				6432	開発品	
製造	原料	セラミックス基板	mg	44.400	同	
		Ag	mg	0.586	同	
		抵抗材料	mg	0.378	減少	
		(抵抗材料細目)				
		酸化ルテニウム		使用	減少	抵抗主材 膜厚は約 1/50
		酸化鉛を含むガラス		使用	なし	焼結助剤
		酸化チタン		なし	使用	微量添加物
		酸化ケイ素		なし	使用	微量添加物
		ガラス	mg	10.100	減少	
		保護樹脂	mg	0.884	同	
		Ni	mg	0.438	同	
		Sn	mg	0.316	同	
副資材		溶剤	mg	2580	増加	
ユーティリティ	電力	Wh	5.660	減少		
	重油	mL	0.030	なし		
	水	cm ³	5.590	なし		

開発品では、機械的強度を補助するために用いられる鉛ガラスをまったく使用しない可能性が大きく、希少物質である酸化ルテニウムの使用量を抑制できることはコスト面でも優位性がある。

抵抗体の厚さから推定すると、従来品に比べて 1/50 程度の使用量へ減量できる。

製造プロセスであるスプレー熱分解法の特徴は、表 1-1 の副材料とユーティリティに示される。スプレー方式であるので溶剤の使用量が増加する。よって今後は溶剤の種類による環境影響を考慮していく必要がある。

(3) スプレー熱分解プロセスの消費電力による環境負荷

スプレー熱分解プロセスは従来の抵抗器製造プロセスに比べて処理温度も低く、工程時間も短いので消費する電力量は少なく低環境負荷生産が実現できると見込んでいる。これを(2)と同様に 6432 の抵抗器 1 個あたりで比較した。この結果、電力量（スプレー工程のみ）は、0.992 Wh で従来品の 1/2 以下で十分に省エネルギーであることが確認できた。

第 3 章 全体総括

3-1 今後の展望

本研究開発では、角形チップ抵抗器の製品の代替となる完全鉛フリーとなる薄膜抵抗体を開発するとともに、基板温度を一定に保つ電熱技術と組み合わせたスプレー熱分解法という薄膜抵抗体製造プロセスを開発した。

均熱加熱板、加熱制御の研究開発によって、均熱加熱を達成でき、今後は、コストを睨んで均熱加熱板の大型化が必要である。

また、抵抗温度係数（T. C. R.）の調整は Ti を加えることによって、抵抗値の調整は Si を加えることによって達成できた。T. C. R. の調整と抵抗値の調整の両立は、Ru と Ti と Si の三元系となるため混合手法の開発が今後更に必要である。

スプレー熱分解を利用した抵抗体を作成するための装置及び制御方法の開発では、マスクを用いたパターン化と温度制御による抵抗分布の均質化を達成した。今後は、マスクを用いないパターン化に取り組む必要がある。

以上の課題解決が、製品化・量産化のためには必要であるが、RoHS 指令等環境に対する要望も強いとため、他に先駆けて鉛フリー抵抗器の製品化を目指しており、更に継続して産官学連携の中で問題解決をはかる。