

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2022年7月7日(07.07.2022)



(10) 国際公開番号

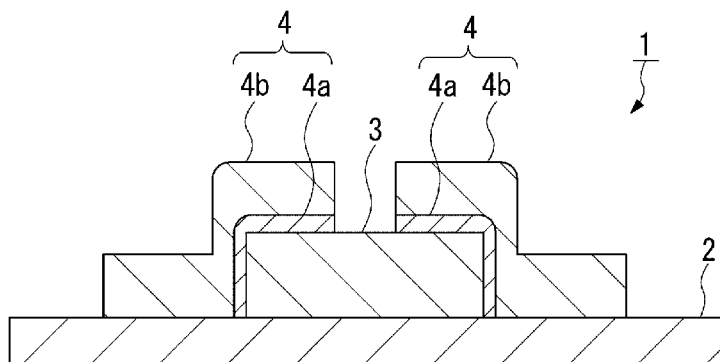
**WO 2022/145083 A1**

(51) 国際特許分類:  
*H01C 7/04* (2006.01) *G01K 7/22* (2006.01)  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/029831  
(22) 国際出願日: 2021年8月13日(13.08.2021)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願 2021-000242 2021年1月4日(04.01.2021) JP  
(71) 出願人: 三菱マテリアル株式会社 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 細川 雄亮 (HOSOKAWA Yuusuke); 〒3110102 茨城県那珂市向山1002-14 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP). 藤田 利晃 (FUJITA Toshiaki); 〒3110102 茨城県那珂市向山1002-14 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP). 鈴木 峻平 (SUZUKI Syunpei); 〒3110102 茨城県那珂市向山1002-14 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP). 足立 美紀 (ADACHI Miki); 〒1008117 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 三菱マテリアル株式会社内 Tokyo (JP). 藤原 和崇 (FUJIWARA Kazutaka); 〒3110102 茨城県那珂市向山1002-14 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP).

(54) Title: TEMPERATURE SENSOR AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 温度センサ及びその製造方法



(57) Abstract: Provided are a temperature sensor in which it is possible to suppress oxidation of a thin-film thermistor part even when an oxide electrode is employed, and a method for manufacturing the temperature sensor. The temperature sensor according to the present invention comprises an insulating substrate 2, a thin-film thermistor part 3 formed from a metal nitride thermistor material on the insulating substrate, and a pair of counter electrodes 4 formed facing each other above and/or below the thin-film thermistor part. The counter electrodes are provided with a first electrode layer 4a and a second electrode layer 4b that are laminated with each other. The second electrode layer contains an oxide. The first electrode layer is formed from a metal having a lower oxygen permeability than the material that forms the second electrode layer, or from a metal oxide having a lower oxygen permeability than the material that forms the second electrode layer, and also is laminated between the second electrode layer and the thin-film thermistor part.



(74) 代理人: 高岡 亮一 (TAKAOKA Ryoichi);  
〒1710021 東京都豊島区西池袋 5-4-7  
池袋トーセイビル 5 階 高岡 I P  
特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 酸化物電極を採用しても薄膜サーミスタ部の酸化を抑制可能な温度センサ及びその製造方法を提供する。本発明に係る温度センサは、絶縁性基板 2 と、絶縁性基板の上に金属窒化物のサーミスタ材料で形成された薄膜サーミスタ部 3 と、薄膜サーミスタ部の上及び下の少なくとも一方に互いに対向して形成された一対の対向電極 4 とを備え、対向電極が、互いに積層された第 1 電極層 4 a 及び第 2 電極層 4 b を備え、第 2 電極層が、酸化物を含有し、第 1 電極層が、第 2 電極層を形成する材料よりも酸素透過性が低い金属又は第 2 電極層を形成する材料よりも酸素透過性が低い金属酸化物で形成されていると共に第 2 電極層と薄膜サーミスタ部との間に積層されている。

## 明 細 書

発明の名称： 温度センサ及びその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、酸化物電極による窒化物サーミスタ材料への影響が抑制可能な温度センサ及びその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 従来、光の透過率が高く、透明な部分等に設置可能な温度センサとして、特許文献1には、透明基板と、前記透明基板の表面にサーミスタ材料でパターン形成された薄膜サーミスタ部と、前記薄膜サーミスタ部の上及び下の少なくとも一方に互いに対向してパターン形成された一対の電極とを備え、前記電極が、透明電極で形成され、前記薄膜サーミスタ部が、一般式： $Ti_xAl_yN_z$  ( $0.85 \leq y/(x+y) \leq 0.95$ 、 $0.4 \leq z \leq 0.5$ 、 $x+y+z=1$ ) で示される金属窒化物からなり、その結晶構造が、六方晶系のウルツ鉱型の単相であり、基板面に対して垂直方向にa軸よりc軸が強く配向している温度センサが記載されている。

[0003] この温度センサでは、上記結晶構造により、非焼成で良好なB定数が得られると共に高い耐熱性を有しているだけでなく、可視光域で高い透過性が得られている。この温度センサは、採光が必要な用途において設置によって光を遮らずに高い透過率で透過させることができ、例えば車のフロントガラスやソーラーパネルの受光面などにおいても採光に影響を与えずに温度の測定が可能になるものである。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特許第6094422号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] 上記従来技術には、以下の課題が残されている。

窒化物サーミスタ材料からなる薄膜サーミスタ部の上に、ITO等の酸化物電極を形成すると、薄膜サーミスタ部が酸化されてB定数等の電気特性に影響を及ぼす場合がある。特に、電極としてITOを成膜する場合、酸素雰囲気中で行うため、窒化物サーミスタ材料の薄膜サーミスタ部の表面等が酸化されてしまう問題があった。

また、従来、窒化物サーミスタ材料の薄膜サーミスタの電極としては、CrとAuとの積層電極が知られているが、Cr及びAuは可視光域の光の透過性がほとんど無く、上述した透明性を必要とする用途に使用することが難しいという不都合があった。

[0006] 本発明は、前述の課題に鑑みてなされたもので、酸化物電極を採用しても薄膜サーミスタ部の酸化を抑制可能な温度センサ及びその製造方法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

[0007] 本発明は、前記課題を解決するために以下の構成を採用した。すなわち、第1の発明に係る温度センサは、絶縁性基板と、前記絶縁性基板の上に金属窒化物のサーミスタ材料で形成された薄膜サーミスタ部と、前記薄膜サーミスタ部の上及び下の少なくとも一方に互いに対向して形成された一对の対向電極とを備え、前記対向電極が、互いに積層された第1電極層及び第2電極層を備え、前記第2電極層が、酸化物を含有し、前記第1電極層が、前記第2電極層を形成する材料よりも酸素透過性が低い金属又は前記第2電極層を形成する材料よりも酸素透過性が低い金属酸化物で形成されていると共に前記第2電極層と前記薄膜サーミスタ部との間に積層されていることを特徴とする。

[0008] この温度センサでは、対向電極が、互いに積層された第1電極層及び第2電極層を備え、第2電極層が、酸化物を含有し、第1電極層が、第2電極層を形成する材料よりも酸素透過性が低い金属又は第2電極層を形成する材料よりも酸素透過性が低い金属酸化物で形成されていると共に第2電極層と薄膜サーミスタ部との間に積層されているので、ITO等の酸化物電極を第2

電極層に採用しても酸素透過性の低い第1電極層が、窒化物サーミスタである薄膜サーミスタ部への侵入を防ぐ酸素バリア層として機能し、薄膜サーミスタ部の酸化を抑制することができる。

特に、第1電極層が、窒化物からなる薄膜サーミスタ部と酸化物を含有した第2電極層との間に挿入されていることで、窒化物からなる薄膜サーミスタ部における電極層との界面の酸化を抑制することができるので、例えば、耐熱試験前後のB定数の電気特性変化の抑制など、高い信頼性をもつ薄膜サーミスタ素子が得られる。

[0009] 第2の発明に係る温度センサは、第1の発明において、前記絶縁性基板が透明基板であり、前記第2電極層が、透明電極材料で形成され、前記薄膜サーミスタ部が、一般式： $Ti_xAl_yN_z$  ( $0.70 \leq y/(x+y) \leq 0.95$ 、 $0.4 \leq z \leq 0.5$ 、 $x+y+z=1$ ) で示される金属窒化物からなり、その結晶構造が、六方晶系のウルツ鉱型の単相であり、前記第1電極層が、Crよりも可視光域の光透過率が高い金属又はCrよりも可視光域の光透過率が高い金属酸化物で形成されていることを特徴とする。

すなわち、この温度センサでは、薄膜サーミスタ部が、一般式： $Ti_xAl_yN_z$  ( $0.70 \leq y/(x+y) \leq 0.95$ 、 $0.4 \leq z \leq 0.5$ 、 $x+y+z=1$ ) で示される金属窒化物からなり、その結晶構造が、六方晶系のウルツ鉱型の単相であり、第1電極層が、Crよりも可視光域の光透過率が高い金属又はCrよりも可視光域の光透過率が高い金属酸化物で形成されているので、可視光透過率の高い薄膜サーミスタ部と透明電極の第2電極層とCrよりも透明性が高い第1電極層とが透明基板に形成されていることで、全体として高い可視光透過率を得られる。

なお、本明細中での可視光透過率とは、可視光の波長範囲 ( $\lambda = 400 \sim 830 \text{ nm}$ ) において、波長2nmごとに測定した透過率の積分値をいう。

[0010] 第3の発明に係る温度センサは、第2の発明において、前記第1電極層が、Tiで形成されていることを特徴とする。

すなわち、この温度センサでは、第1電極層が、Tiで形成されているの

で、第1電極層がCrに比べて高い可視光透過率（厚さ5nmで64.5%）を有していると共に、同じTiを含有する薄膜サーミスタ部に対して高い密着性も有している。

[0011] 第4の発明に係る温度センサは、第3の発明において、前記第1電極層が、厚さ2.5nm以下のTiで形成されていることを特徴とする。

すなわち、この温度センサでは、第1電極層が、厚さ2.5nm以下のTiで形成されているので、第1電極層の可視光透過率が90%以上となり、より高い可視光透過率を得ることができる。

[0012] 第5の発明に係る温度センサは、第1又は第2の発明において、前記第1電極層が、少なくともTiO<sub>x</sub>層を備え、前記第2電極層が、前記TiO<sub>x</sub>層上に積層されたITO層であることを特徴とする。

すなわち、この温度センサでは、第1電極層が、少なくともTiO<sub>x</sub>層を備え、第2電極層が、TiO<sub>x</sub>層上に積層されたITO層であるので、Tiよりも可視光透過率が高いTiO<sub>x</sub>層と透明電極層であるITO層により、さらに全体として高い可視光透過率を得ることができる。

[0013] 第6の発明に係る温度センサは、第1から第5の発明のいずれかにおいて、前記薄膜サーミスタ部が、前記サーミスタ材料で形成されたサーミスタ層と、前記サーミスタ層上に形成された前記サーミスタ材料の酸化層とを備えていることを特徴とする。

すなわち、この温度センサでは、薄膜サーミスタ部が、サーミスタ材料で形成されたサーミスタ層と、サーミスタ層上に形成されたサーミスタ材料の酸化層とを備えているので、酸化層も酸素バリア層として機能することで、サーミスタ層への酸素侵入をより抑制することができる。

[0014] 第7の発明に係る温度センサの製造方法は、第1から第6の発明のいずれかの温度センサの製造方法であって、絶縁性基板の上に金属窒化物のサーミスタ材料で形成された薄膜サーミスタ部を形成するサーミスタ形成工程と、前記薄膜サーミスタ部の上に互いに対向した一对の対向電極を形成する対向電極形成工程とを有し、前記対向電極形成工程が、前記薄膜サーミスタ部上

に第1電極層を形成する第1電極層形成工程と、前記第1電極層上に酸化物を含有した第2電極層を形成する第2電極層形成工程とを有し、前記第1電極層形成工程で、前記第1電極層を、前記第2電極層を形成する材料よりも酸素透過性が低い金属又は前記第2電極層を形成する材料よりも酸素透過性が低い金属酸化物で形成し、前記第2電極層形成工程で、前記第2電極層を酸素含有雰囲気中で形成することを特徴とする。

すなわち、この温度センサの製造方法では、第1電極層形成工程で、第1電極層を、第2電極層を形成する材料よりも酸素透過性が低い金属又は第2電極層を形成する材料よりも酸素透過性が低い金属酸化物で形成し、第2電極層形成工程で、第2電極層を酸素含有雰囲気中で形成するので、第2電極層形成前に薄膜サーミスタ部上に第1電極層が形成されていることで第2電極層形成時に雰囲気中の酸素の侵入を防ぎ、薄膜サーミスタ部の酸化を抑制することができる。

[0015] 第8の発明に係る温度センサの製造方法は、第7の発明において、前記サーミスタ形成工程が、前記サーミスタ材料で形成されたサーミスタ層を形成するサーミスタ層工程と、前記サーミスタ層の上面を酸化させて前記サーミスタ層上に酸化層を形成する酸化層形成工程とを有していることを特徴とする。

すなわち、この温度センサの製造方法では、サーミスタ形成工程が、サーミスタ材料で形成されたサーミスタ層を形成するサーミスタ層工程と、サーミスタ層の上面を酸化させてサーミスタ層上に酸化層を形成する酸化層形成工程とを有しているので、酸化層も酸素バリア層として機能し、第2電極層形成時にサーミスタ層に対して雰囲気中の酸素の侵入をさらに抑制することができる。

## 発明の効果

[0016] 本発明によれば、以下の効果を奏する。

すなわち、本発明に係る温度センサ及びその製造方法によれば、対向電極が、薄膜サーミスタ部上に第2電極層を形成する材料よりも酸素透過性が低

い金属又は第2電極層を形成する材料よりも酸素透過性が低い金属酸化物で形成された第1電極層と、第1電極層上に形成され酸化物を含有した第2電極層とを備えているので、ITO等の酸化物電極を第2電極層に採用しても酸素透過性の低い第1電極層が窒化物サーミスタである薄膜サーミスタ部への酸素の拡散を防ぐことで、薄膜サーミスタ部の酸化を抑制することができる。したがって、電気特性として、耐熱試験前後のB定数の変化が抑制され、高い信頼性をもつ薄膜サーミスタ素子が得られる。

特に、可視光透過率の高い薄膜サーミスタ部と透明電極の第2電極層とCrよりも透明性が高い第1電極層とが透明基板に形成されていることで、全体として高い可視光透過率が得られ、上述した採光が必要な用途において設置によって光を遮らずに高い可視光透過率で透過させることができる。

### 図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明に係る温度センサの第1実施形態を示す断面図（図2のA-A線断面図）である。

[図2]本実施形態において、温度センサを示す平面図である。

[図3]本発明に係る温度センサの第2実施形態を示す断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明に係る温度センサにおける第1実施形態を、図1及び図2を参照しながら説明する。なお、以下の説明に用いる図面の一部では、各部を認識可能又は認識容易な大きさとするために必要に応じて縮尺を適宜変更している。

[0019] 本実施形態の温度センサ1は、図1及び図2に示すように、絶縁性基板2と、絶縁性基板2の上に金属窒化物のサーミスタ材料で形成された薄膜サーミスタ部3と、薄膜サーミスタ部3の上及び下の少なくとも一方に互いに対向して形成された一对の対向電極4とを備えている。

なお、本実施形態では、一对の対向電極4が、薄膜サーミスタ部3の上に形成されている。

上記対向電極4は、互いに積層された第1電極層4a及び第2電極層4b

を備えている。

上記第2電極層4bは、酸化物を含有し、第1電極層4aは、第2電極層4bを形成する材料よりも酸素透過性が低い金属又は第2電極層4bを形成する材料よりも酸素透過性が低い金属酸化物で形成されていると共に第2電極層4bと薄膜サーミスタ部3との間に積層されている。

[0020] 上記絶縁性基板2は、透明基板であり、本実施形態ではガラス基板を採用している。他の透明基板としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン等の透明樹脂も採用可能である。また、透明基材の厚みは、必要な剛性が担保できる範囲で薄いほどよく、現実的には $25\mu\text{m}$ 以上 $3000\mu\text{m}$ 以下が望ましい。

また、上記第2電極層4bは、透明電極材料で形成され、本実施形態では、厚さ $200\text{nm}$ のITO（スズがドーパされた酸化インジウム）が採用される。

[0021] なお、透明電極材料としては、他にIGZO（インジウム（In）、ガリウム（Ga）、亜鉛（Zn）を含む酸化物 $\text{In-Ga-ZnO}_4$ ）、AZO（Alがドーパされた酸化亜鉛）又はGZO（Gaがドーパされた酸化亜鉛）等が採用可能である。また、上記第2電極層4bの厚みは、抵抗を小さくするために $50\text{nm}$ 以上が望ましく、 $100\text{nm}$ 以上がより好ましい。また、光透過率向上のために $500\text{nm}$ 以下が望ましく、 $300\text{nm}$ 以下がより好ましい。

また、上記透明基板及び透明電極の材料は、いずれも可視光域（波長 $\lambda = 400 \sim 830\text{nm}$ ）において少なくとも、それぞれ50%以上の透過率が得られる透明な材料で形成されたものである。透過率の上限に特に制限はないが、通常99%以下である。

[0022] 上記薄膜サーミスタ部3は、一般式： $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{N}_z$ （ $0.70 \leq y / (x + y) \leq 0.95$ 、 $0.4 \leq z \leq 0.5$ 、 $x + y + z = 1$ ）で示される金属窒化物からなり、その結晶構造が、六方晶系のウルツ鉱型（空間群 $P6_3mc$ （No. 186））の単相であり、基板面に対して垂直方向にa軸よりc軸

が強く配向している。a軸よりもc軸が強く配向している場合は、薄膜サーミスタ部3の温度変化に対するB定数の変化量を抑制できる。一方、c軸よりもa軸が強く配向している場合は、薄膜サーミスタ部の光透過率が高くなる。

また、この薄膜サーミスタ部3は、例えば膜厚50～1000nmの膜状に形成され、基板面に対して垂直方向に延在している柱状結晶である。本実施形態では、薄膜サーミスタ部3として厚さ100nmの上記 $Ti_xAl_yN_z$ を採用している。

[0023] なお、上記金属窒化物の結晶配向度について、基板面に対して垂直方向（膜厚方向）にa軸配向度が強いのかc軸配向度が強いのかの判断は、X線回折（XRD）を用いて結晶軸の配向性を調べることで、（100）（a軸配向を示すミラー指数）と（002）（c軸配向を示すミラー指数）とのピーク強度比から、「（100）のピーク強度」／「（002）のピーク強度」が1未満であることで、c軸配向が強いものとする。

[0024] この薄膜サーミスタ部3は、特に可視光域（波長 $\lambda=400\sim830\text{nm}$ ）において膜単体において可視光透過率が50%以上であると共に、1500K以上のB定数（25～50℃）が得られる材料である。

[0025] 上記第1電極層4aは、金属又は金属酸化物で形成されているため、酸素透過性が低い。すなわち、第2電極層4bよりも酸素透過性が低い第1電極層4aが薄膜サーミスタ部3と第2電極層4bとの間に挿入されているので、酸化物を含有する第2電極層4bを成膜しても、薄膜サーミスタ部3の酸化を抑制することができる。また、高温熱処理等を実施しても、酸素拡散性の低い第1電極層4aが第2電極層4bから薄膜サーミスタ部3への酸素拡散を抑制する効果をもつので、薄膜サーミスタ部3における電極との界面の酸化を防ぎ、例えば、耐熱試験前後のB定数の電気特性変化の抑制など、高い信頼性をもつ薄膜サーミスタ素子が得られる。

[0026] 特に、上記第1電極層4aは、酸素の拡散防止という観点からは、不動態膜を形成する遷移金属元素で形成されていることが望ましい。

また、上記第1電極層4aは、Crよりも可視光域の光透過率が高い金属又はCrよりも可視光域の光透過率が高い金属酸化物で形成されている。本実施形態では、第1電極層4aが、同じ厚みの金属薄膜と比較した際に、Crよりも可視光域（波長 $\lambda = 400 \sim 830 \text{ nm}$ ）での光透過率が高いTiで形成されている。

[0027] Tiの第1電極層4aは、酸素バリア層として機能する厚さとして少なくとも0.5nm以上の厚さに設定されるが、光の透明性を確保するため、できるだけ薄く設定され、厚さ5nm以下のTiで形成されていることが好ましい。

なお、絶縁性基板2、薄膜サーミスタ部3及び対向電極4（第1電極層4a、第2電極層4b）全体で合わせて可視光域の光透過率50%以上となるように設定することが好ましく、70%以上となるように設定することがより好ましい。なお、透過率の上限に特に制限はないが、通常99%以下である。

[0028] 対向電極4のうち第2電極層4bのみが絶縁性基板2まで延在しており、第1電極層4aは第2電極層4bの直下であって薄膜サーミスタ部3の直上及び側面のみ形成されている。このように、第1電極層4aが、薄膜サーミスタ部3以外の部分に形成されていないため、薄膜サーミスタ部3以外の部分の透明性を第1電極層4aが下げることがない。

上記対向電極4は、互いに対向状態に配した楕円パターン的一对の楕部4cと、これら楕部4cに先端部が接続され基端部が絶縁性基板2の端部に配されて延在した一对の直線延在部4dとを有している。直線延在部4dは、第2電極層4bが延在した部分であり、第2電極層4bと同じ材料（ITO）で形成されている。

[0029] また、一对の直線延在部4dの基端部上には、リード線の引き出し部としてAuめっき等のめっき部4eが形成されている。このめっき部4eには、リード線の一端が半田材等で接合される。

なお、めっき部4eを含む絶縁性基板2の端部を除いて該絶縁性基板2上

に透明な樹脂の絶縁保護膜を加圧接着又は印刷しても構わない。 $\text{SiO}_2$ などの透明な絶縁酸化物を保護膜として採用し、スパッタリング法等を用いて、所定箇所に保護膜を成膜しても構わない。

[0030] 本実施形態の温度センサ１の製造方法について以下に説明する。

[0031] 本実施形態の温度センサ１の製造方法は、絶縁性基板２の上に金属窒化物のサーミスタ材料で形成された薄膜サーミスタ部３を形成するサーミスタ形成工程と、薄膜サーミスタ部３の上に互いに対向した一対の対向電極４を形成する対向電極形成工程とを有し、対向電極形成工程が、薄膜サーミスタ部３上に第１電極層４ａを形成する第１電極層形成工程と、第１電極層４ａ上に酸化物を含有した第２電極層４ｂを形成する第２電極層形成工程とを有し、第１電極層形成工程で、第１電極層４ａを、第２電極層４ｂを形成する材料よりも酸素透過性が低い金属又は第２電極層４ｂを形成する材料よりも酸素透過性が低い金属酸化物で形成し、第２電極層形成工程で、第２電極層４ｂを酸素含有雰囲気中で形成する。

[0032] 上記サーミスタ形成工程では、透明なガラス基板の絶縁性基板２上に、 $\text{Ti}-\text{Al}$ 合金スパッタリングターゲット及びメタルマスクを用いて、窒素含有雰囲気中で反応性スパッタ法にて、 $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{N}_z$ （例えば $x=7$ 、 $y=43$ 、 $z=50$ （ $\text{atm}\%$ ））のサーミスタ膜を膜厚 $100\text{nm}$ で形成する。その時のスパッタ条件は、到達真空度 $3.8 \times 10^{-5}\text{Pa}$ 、スパッタガス圧 $0.67\text{Pa}$ 、ターゲット投入電力（出力） $200 \sim 300\text{W}$ で、 $\text{Ar}$ ガス＋窒素ガスの混合ガス雰囲気下において、窒素ガス分率を $20\%$ で作製する。

[0033] 次に、サーミスタ形成工程で形成した薄膜サーミスタ部３及び絶縁性基板２上に、スパッタ法にて、第１電極層４ａとして $\text{Ti}$ 膜を $0.5 \sim 5\text{nm}$ 形成する。なお、厚さ $0.5 \sim 2.5\text{nm}$ の範囲で $\text{Ti}$ 膜を形成することがより好ましい。

なお、薄膜サーミスタ部３の表面に自然酸化膜等、酸化層が形成される場合があり、薄膜サーミスタ部３の表面を $\text{Ar}$ による逆スパッタリングを行い

、酸化層を除去した後、薄膜サーミスタ部 3 及び絶縁性基板 2 上に、第 1 電極層 4 a を形成してもよいが、耐熱試験前後のサーミスタ特性変化を抑制するには、薄膜サーミスタ部 3 の表面の酸化層を除去しないで、第 1 電極層 4 a を形成することが好ましい。

さらに、第 2 電極層 4 b として ITO 膜を酸素含有雰囲気中でスパッタ法にて、膜厚 200 nm 形成する。さらに、メタルマスクで必要な場所のみに Au 膜（めっき部 4 e）を膜厚 100 nm で形成する。

[0034] 次に、成膜した第 2 電極層 4 b の上にレジスト液をスピコートで塗布した後、110℃で1分30秒のプリベークを行い、露光装置で感光後、現像液で不要部分を除去し、ポストベークすることでパターンニングを行う。その後、不要な電極部分を市販の ITO エッチャント及び Ti エッチャントでウェットエッチングを行い、図 2 に示すように、レジスト剥離にて櫛部 4 c を有する所望の対向電極 4 を形成することで、温度センサ 1 が形成される。

[0035] なお、複数の温度センサ 1 を同時に作製する場合、絶縁性基板 2 となる大判の透明なガラス基板に複数の薄膜サーミスタ部 3 及び対向電極 4 を上述のように形成した後に、大判の透明なガラス基板から各温度センサ 1 に切断する。

[0036] このように本実施形態の温度センサ 1 では、対向電極 4 が、互いに積層された第 1 電極層 4 a 及び第 2 電極層 4 b を備え、第 2 電極層 4 b が、酸化物を含有し、第 1 電極層 4 a が、第 2 電極層 4 b を形成する材料よりも酸素透過性が低い金属又は第 2 電極層 4 b を形成する材料よりも酸素透過性が低い金属酸化物で形成されていると共に第 2 電極層 4 b と薄膜サーミスタ部 3 との間に積層されているので、ITO 等の酸化物電極を第 2 電極層 4 b に採用しても酸素透過性の低い第 1 電極層 4 a が、窒化物サーミスタである薄膜サーミスタ部 3 への侵入を防ぐ酸素バリア層として機能し、薄膜サーミスタ部 3 の酸化を抑制することができる。したがって、電気特性として、耐熱試験前後の B 定数の変化が抑制され、高い信頼性をもつ薄膜サーミスタ素子が得られる。

[0037] また、薄膜サーミスタ部3が、一般式： $Ti_xAl_yN_z$  ( $0.70 \leq y/(x+y) \leq 0.95$ 、 $0.4 \leq z \leq 0.5$ 、 $x+y+z=1$ ) で示される金属窒化物からなり、その結晶構造が、六方晶系のウルツ鉱型の単相であり、第1電極層4aが、Crよりも可視光域の光透過率が高い金属又はCrよりも可視光域の光透過率が高い金属酸化物で形成されているので、可視光透過率の高い薄膜サーミスタ部3と透明電極の第2電極層4bとCrよりも透明性が高い第1電極層4aとが透明基板に形成されていることで、全体として高い可視光透過率が得られる。

[0038] さらに、第1電極層4aが、Tiで形成されているので、第1電極層4aがCrに比べて高い可視光透過率を有していると共に、同じTiを含有する薄膜サーミスタ部3に対して高い密着性も有している。

また、第1電極層4aを、厚さ2.5nm以下のTiで形成することで、第1電極層4aの可視光透過率が90%以上となり、より高い可視光透過率を得ることができる。

[0039] また、本実施形態の温度センサの製造方法では、第1電極層形成工程で、第1電極層4aを、第2電極層4bを形成する材料よりも酸素透過性が低い金属又は第2電極層4bを形成する材料よりも酸素透過性が低い金属酸化物で形成し、第2電極層形成工程で、第2電極層4bを酸素含有雰囲気中で形成するので、第2電極層形成前に薄膜サーミスタ部3上に第1電極層4aが形成されていることで第2電極層形成時に雰囲気中の酸素の侵入を防ぎ、薄膜サーミスタ部3の酸化を抑制することができる。

[0040] 次に、本発明に係る温度センサ及びその製造方法の第2実施形態について、図3を参照して以下に説明する。なお、以下の実施形態の説明において、上記実施形態において説明した同一の構成要素には同一の符号を付し、その説明は省略する。

[0041] 第2実施形態と第1実施形態との異なる点は、第1実施形態では、第1電極層4aが、Tiだけで形成されているのに対し、第2実施形態の温度センサ21では、図3に示すように、第1電極層24aが、少なくとも $TiO_x$ 層

24dを備えている点である。この $TiO_x$ 層24dは導電性を有しており、薄膜サーミスタ部23と第2電極層4bとの間を電氣的に導通させる第1電極層24aとして機能する。

本実施形態では、第1電極層24aが、薄膜サーミスタ部23上に積層された $Ti$ 層24cと、 $Ti$ 層24c上に形成された $TiO_x$ 層24dとを備えている。すなわち、ITO層である第2電極層24bは、 $TiO_x$ 層24d上に積層されている。

[0042] なお、第1電極層24a全体が、 $TiO_x$ 層24dであっても構わないが、その場合、導電性を高めるために薄く形成する。

例えば、上記 $TiO_x$ 層24dは、厚さ5nm以下に設定される。なお、厚さ5nmの $TiO_x$ 層24dの可視光透過率は、80.1%である。

上記 $TiO_x$ 層24dは、 $TiO_2$ 等の $Ti$ 酸化層であり、低い電気抵抗率を有した導電層である（ $TiO_2$ の場合、 $1.2 \times 10^{-2} \Omega m$ ）。

[0043] さらに、第2実施形態では、薄膜サーミスタ部23が、サーミスタ材料で形成されたサーミスタ層23aと、サーミスタ層23a上に形成されたサーミスタ材料の酸化層23bとを備えている点でも第1実施形態と異なっている。

すなわち、サーミスタ層23aが、一般式： $Ti_xAl_yN_z$ （ $0.70 \leq y / (x + y) \leq 0.95$ 、 $0.4 \leq z \leq 0.5$ 、 $x + y + z = 1$ ）で示される金属窒化物からなり、その結晶構造が、六方晶系のウルツ鉱型の単相であるサーミスタ材料（ $TiAlN$ ）で形成されている。そのため、酸化層23bは、この $TiAlN$ のサーミスタ材料が酸化された層、すなわち $TiAlNO$ で形成されている。

なお、酸化層23bは、極薄い層であり、一定の導電性を有しており、絶縁層ではない。したがってサーミスタ層23aと電極部との間を電氣的に導通させることが可能である。

[0044] 第2実施形態における温度センサ21の製造方法では、サーミスタ形成工程が、サーミスタ材料で形成されたサーミスタ層23aを形成するサーミス

タ層工程と、サーミスタ層 23 a の上面を酸化させてサーミスタ層 23 a 上に酸化層 23 b を形成する酸化層形成工程とを有している。

上記酸化層形成工程は、サーミスタ層 23 a 形成後にサーミスタ層 23 a の表面を自然酸化、又は熱処理等によって酸化させることで酸化層 23 b を形成する。

また、第 1 電極層 24 a は、薄膜サーミスタ部 23 上に Ti 層 24 c を積層した後、熱処理等によって Ti 層 24 c の表面を酸化させることで  $TiO_x$  層 24 d を形成する。

[0045] このように第 2 実施形態の温度センサ 21 では、第 1 電極層 24 a が、少なくとも  $TiO_x$  層 24 d を備えているので、Ti よりも可視光透過率が高い  $TiO_x$  層 24 d と透明電極層である ITO 層により、さらに全体として高い可視光透過率を得ることができる。なお、 $TiO_x$  層 24 d は導電性を有し、5 nm 以下の薄い層とすることで、より高い導電性が得られる。

[0046] さらに、薄膜サーミスタ部 23 が、サーミスタ材料で形成されたサーミスタ層 23 a と、サーミスタ層 23 a 上に形成されたサーミスタ材料の酸化層 23 b とを備えているので、酸化層 23 b も酸素バリア層として機能することで、サーミスタ層 23 a への酸素侵入をより抑制することができる。したがって、電気特性として、耐熱試験前後の B 定数の変化が抑制され、高い信頼性をもつ薄膜サーミスタ素子が得られる。

[0047] また、第 2 実施形態における温度センサ 21 の製造方法では、サーミスタ形成工程が、サーミスタ材料で形成されたサーミスタ層 23 a を形成するサーミスタ層工程と、サーミスタ層 23 a の上面を酸化させてサーミスタ層 23 a 上に酸化層 23 b を形成する酸化層形成工程とを有しているので、酸化層 23 b も酸素バリア層として機能し、第 2 電極層形成時にサーミスタ層 23 a に対して雰囲気中の酸素の侵入をさらに抑制することができる。

## 実施例

[0048] 次に、本発明に係る温度センサについて、上記第 1 実施形態に基づいて作製した実施例により評価した結果を説明する。

[0049] 薄膜サーミスタ部には、金属窒化物のサーミスタ材料である  $Ti_xAl_yN_z$  を用いた。反応性スパッタ法にて、組成比  $Al / (Ti + Al) = 0.85$  とした  $Ti-Al$  合金ターゲットを用いて、透明ガラス基板上に  $Ti-Al-N$  膜 ( $Al_{0.85}Ti_{0.15}N$ ) を膜厚  $100\text{ nm}$  成膜した。

第1電極層には、 $Ti$  を用いた。スパッタ法にて、 $Ti$  ターゲットを用いて、薄膜サーミスタ膜上に  $Ti$  膜を膜厚  $5\text{ nm}$  成膜した。

なお、薄膜サーミスタ部と第1電極層とは、連続成膜で形成した。

第2電極層には、 $ITO$  を用いた。スパッタ法にて、 $ITO$  ターゲット (組成:  $90\text{ wt}\% In_2O_3 + 10\text{ wt}\% SnO_2$ ) を用いて、第1電極層に  $ITO$  膜を膜厚  $100\text{ nm}$  成膜した。

[0050]  $Ti$  の第1電極層を採用した対向電極を設けた本発明の実施例について、 $150^\circ\text{C}$   $100\text{ h}$  の耐熱試験前後の  $B$  定数を測定した。なお、比較例として、第1電極層を導入せず、第2電極層だけの対向電極を設けたものも同様に測定した。

なお、本発明における  $B$  定数算出方法は、上述したように  $25^\circ\text{C}$  と  $50^\circ\text{C}$  とのそれぞれの抵抗値から以下の式によって求めている。

$$B \text{ 定数 (K)} = \ln(R_{25}/R_{50}) / (1/T_{25} - 1/T_{50})$$

$R_{25} (\Omega)$  :  $25^\circ\text{C}$  における抵抗値

$R_{50} (\Omega)$  :  $50^\circ\text{C}$  における抵抗値

$T_{25} (K)$  :  $298.15\text{ K}$   $25^\circ\text{C}$  を絶対温度表示

$T_{50} (K)$  :  $323.15\text{ K}$   $50^\circ\text{C}$  を絶対温度表示

[0051] これらの結果、比較例では耐熱試験前後の  $B$  定数の変動が  $-5.5\%$  と大きかったのに対し、 $Ti$  層を  $5\text{ nm}$  導入した本発明の実施例では、 $B$  定数の変動が  $-0.7\%$  と小さくなり、変動率が抑制されていることがわかる。

[0052] 次に、第2実施形態の実施例として、薄膜サーミスタ部が、サーミスタ層上に酸化膜を備えたものを作製し、耐熱試験前後の  $B$  定数の変動を測定した。

なお、第1電極層は、厚さ  $5\text{ nm}$ ,  $2.5\text{ nm}$ ,  $1\text{ nm}$  の3種類の  $Ti$  層

とした。

また、第2実施形態の各実施例では、第1実施形態の実施例で行った薄膜サーミスタ部と第1電極層との連続成膜を行わずに、第1電極層成膜前にサーミスタ層の酸化膜形成を行った。

この結果、第1実施形態の上記実施例が、B定数の変動が $-0.7\%$ であったのに対し、第2実施形態の各実施例（第1電極層（Ti層）が厚さ5nm、2.5nm、1nmの3種類の実施例）では、それぞれB定数の変動が $-0.5\%$ とより小さくなり、変動率がさらに抑制されていることがわかる。さらに、上記3種類の実施例に対して、可視光透過率を測定したところ、第一電極層厚さ5nm、2.5nm、1nmの順に56%、69%、72%となり、第一電極層厚さ2.5nm以下において良好な可視光透過率を示している。

[0053] なお、本発明の技術範囲は上記実施形態及び実施例に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更を加えることが可能である。

例えば、上記実施形態では、一对の対向電極が、薄膜サーミスタ部の上に形成されているが、薄膜サーミスタ部の上下に対向電極を設けて一对の対向電極で薄膜サーミスタ部を上下で挟み込む構造としても構わない。

## 符号の説明

[0054] 1, 21…温度センサ、2…絶縁性基板、3, 23…薄膜サーミスタ部、23a…サーミスタ層、23b…酸化層、4…対向電極、4a, 24a…第1電極層、4b, 24b…第2電極層、24d… $TiO_x$ 層

## 請求の範囲

### [請求項1]

絶縁性基板と、

前記絶縁性基板の上に金属窒化物のサーミスタ材料で形成された薄膜サーミスタ部と、

前記薄膜サーミスタ部の上及び下の少なくとも一方に互いに対向して形成された一对の対向電極とを備え、

前記対向電極が、互いに積層された第1電極層及び第2電極層を備え、

前記第2電極層が、酸化物を含有し、

前記第1電極層が、前記第2電極層を形成する材料よりも酸素透過性が低い金属又は前記第2電極層を形成する材料よりも酸素透過性が低い金属酸化物で形成されていると共に前記第2電極層と前記薄膜サーミスタ部との間に積層されていることを特徴とする温度センサ。

### [請求項2]

請求項1に記載の温度センサにおいて、

前記絶縁性基板が透明基板であり、

前記第2電極層が、透明電極材料で形成され、

前記薄膜サーミスタ部が、一般式： $Ti_xAl_yN_z$  ( $0.70 \leq y / (x + y) \leq 0.95$ 、 $0.4 \leq z \leq 0.5$ 、 $x + y + z = 1$ ) で示される金属窒化物からなり、その結晶構造が、六方晶系のウルツ鉱型の単相であり、

前記第1電極層が、Crよりも可視光域の光透過率が高い金属又はCrよりも可視光域の光透過率が高い金属酸化物で形成されていることを特徴とする温度センサ。

### [請求項3]

請求項2に記載の温度センサにおいて、

前記第1電極層が、Tiで形成されていることを特徴とする温度センサ。

### [請求項4]

請求項3に記載の温度センサにおいて、

前記第1電極層が、厚さ2.5nm以下のTiで形成されているこ

とを特徴とする温度センサ。

[請求項5]

請求項1に記載の温度センサにおいて、

前記第1電極層が、少なくとも $TiO_x$ 層を備え、

前記第2電極層が、前記 $TiO_x$ 層上に積層されたITO層であることを特徴とする温度センサ。

[請求項6]

請求項1に記載の温度センサにおいて、

前記薄膜サーミスタ部が、前記サーミスタ材料で形成されたサーミスタ層と、

前記サーミスタ層上に形成された前記サーミスタ材料の酸化層とを備えていることを特徴とする温度センサ。

[請求項7]

請求項1に記載の温度センサの製造方法であって、

絶縁性基板の上に金属窒化物のサーミスタ材料で形成された薄膜サーミスタ部を形成するサーミスタ形成工程と、

前記薄膜サーミスタ部の上に互いに対向した一对の対向電極を形成する対向電極形成工程とを有し、

前記対向電極形成工程が、前記薄膜サーミスタ部上に第1電極層を形成する第1電極層形成工程と、

前記第1電極層上に酸化物を含有した第2電極層を形成する第2電極層形成工程とを有し、

前記第1電極層形成工程で、前記第1電極層を、前記第2電極層を形成する材料よりも酸素透過性が低い金属又は前記第2電極層を形成する材料よりも酸素透過性が低い金属酸化物で形成し、

前記第2電極層形成工程で、前記第2電極層を酸素含有雰囲気中で形成することを特徴とする温度センサの製造方法。

[請求項8]

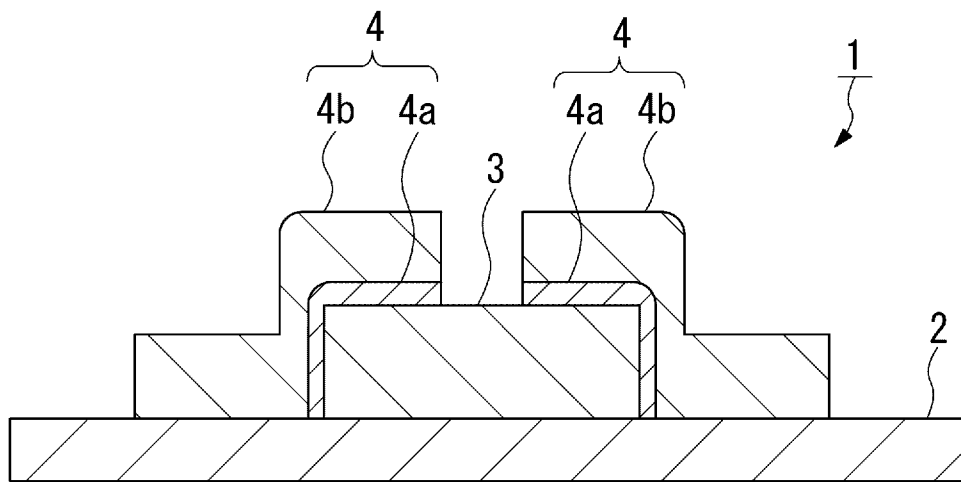
請求項7に記載の温度センサの製造方法において、

前記サーミスタ形成工程が、前記サーミスタ材料で形成されたサーミスタ層を形成するサーミスタ層工程と、

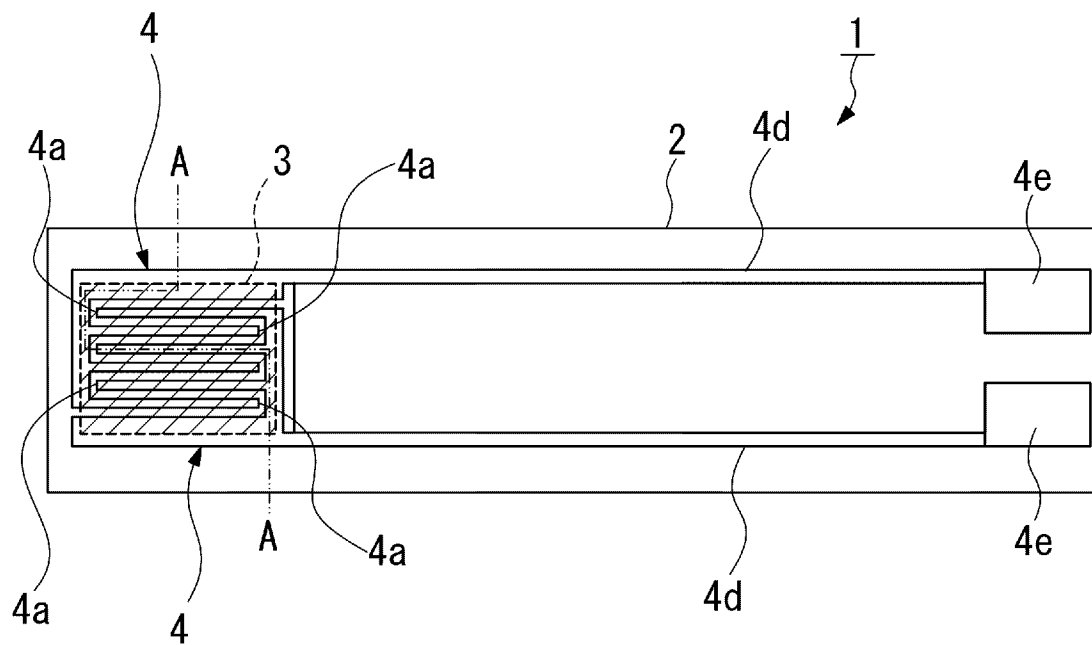
前記サーミスタ層の上面を酸化させて前記サーミスタ層上に酸化層

を形成する酸化層形成工程とを有していることを特徴とする温度センサの製造方法。

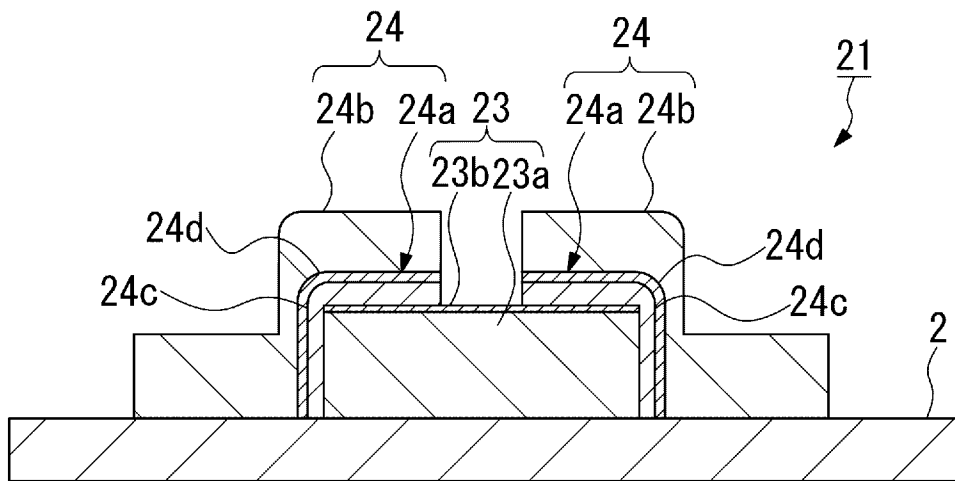
[図1]



[図2]



[図3]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/029831

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01C 7/04**(2006.01)i; **G01K 7/22**(2006.01)i

FI: G01K7/22 N; G01K7/22 A; H01C7/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01C7/02-7/22; G01K7/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996  
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021  
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021  
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                               | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2019-138798 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 22 August 2019 (2019-08-22)<br>paragraphs [0014]-[0031], fig. 1-3                  | 1-8                   |
| A         | JP 2019-129186 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 01 August 2019 (2019-08-01)<br>paragraphs [0022]-[0049], fig. 1-3                  | 1-8                   |
| A         | JP 64-59901 A (TDK CORP.) 07 March 1989 (1989-03-07)<br>page 2, lower left column, line 2 to lower right column, line 13, fig. 1 | 1-8                   |
| A         | JP 62-43324 B2 (HITACHI, LTD.) 12 September 1987 (1987-09-12)<br>column 3, line 29 to column 12, line 7, fig. 2-4                | 1-8                   |
| A         | JP 2010-197163 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 09 September 2010 (2010-09-09)<br>paragraphs [0016]-[0039], fig. 1-7               | 1-8                   |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&amp;” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 October 2021

Date of mailing of the international search report

19 October 2021

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)  
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915  
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2021/029831**

| Patent document<br>cited in search report |             |    | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s)                                                             | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|-------------|----|--------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| JP                                        | 2019-138798 | A  | 22 August 2019                       | (Family: none)                                                                      |                                      |
| JP                                        | 2019-129186 | A  | 01 August 2019                       | (Family: none)                                                                      |                                      |
| JP                                        | 64-59901    | A  | 07 March 1989                        | (Family: none)                                                                      |                                      |
| JP                                        | 62-43324    | B2 | 12 September 1987                    | EP 62314 A2<br>page 5, line 2 to page 42, line<br>19, fig. 2-4<br>KR 1984/0001759 A |                                      |
| JP                                        | 2010-197163 | A  | 09 September 2010                    | (Family: none)                                                                      |                                      |

| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））<br>H01C 7/04(2006.01)i; G01K 7/22(2006.01)i<br>FI: G01K7/22 N; G01K7/22 A; H01C7/04                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                             |                                                                       |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| B. 調査を行った分野                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                             |                                                                       |
| 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））<br>H01C7/02-7/22; G01K7/22                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                             |                                                                       |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの<br>日本国実用新案公報 1922-1996年<br>日本国公開実用新案公報 1971-2021年<br>日本国実用新案登録公報 1996-2021年<br>日本国登録実用新案公報 1994-2021年                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                             |                                                                       |
| 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                             |                                                                       |
| C. 関連すると認められる文献                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                             |                                                                       |
| 引用文献の<br>カテゴリー*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                           | 関連する<br>請求項の番号                                                        |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | JP 2019-138798 A（三菱マテリアル株式会社）22.08.2019（2019-08-22）<br>[0014]-[0031], 図1-3  | 1-8                                                                   |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | JP 2019-129186 A（三菱マテリアル株式会社）01.08.2019（2019-08-01）<br>[0022]-[0049], 図1-3  | 1-8                                                                   |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | JP 64-59901 A（ティーディーケイ株式会社）07.03.1989（1989-03-07）<br>第2頁左下欄第2行-右下欄第13行, 第1図 | 1-8                                                                   |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | JP 62-43324 B2（株式会社日立製作所）12.09.1987（1987-09-12）<br>第3欄第29行-第12欄第7行, 第2-4図   | 1-8                                                                   |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | JP 2010-197163 A（三菱マテリアル株式会社）09.09.2010（2010-09-09）<br>[0016]-[0039], 図1-7  | 1-8                                                                   |
| <input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                             |                                                                       |
| * 引用文献のカテゴリー<br>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの<br>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの<br>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）<br>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献<br>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの<br>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの<br>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの<br>“&” 同一パテントファミリー文献 |                                                                             |                                                                       |
| 国際調査を完了した日<br>07.10.2021                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                             | 国際調査報告の発送日<br>19.10.2021                                              |
| 名称及びあて先<br>日本国特許庁(ISA/JP)<br>〒100-8915<br>日本国<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                             | 権限のある職員（特許庁審査官）<br><br>榮永 雅夫 2F 8706<br><br>電話番号 03-3581-1101 内線 3216 |

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/029831

| 引用文献 |             |    | 公表日        | パテントファミリー文献                                                   | 公表日 |
|------|-------------|----|------------|---------------------------------------------------------------|-----|
| JP   | 2019-138798 | A  | 22.08.2019 | (ファミリーなし)                                                     |     |
| JP   | 2019-129186 | A  | 01.08.2019 | (ファミリーなし)                                                     |     |
| JP   | 64-59901    | A  | 07.03.1989 | (ファミリーなし)                                                     |     |
| JP   | 62-43324    | B2 | 12.09.1987 | EP 62314 A2<br>第5頁第2行-第42頁第<br>19行, 図2-4<br>KR 1984/0001759 A |     |
| JP   | 2010-197163 | A  | 09.09.2010 | (ファミリーなし)                                                     |     |