



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201345868 A

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：102106583

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 02 月 25 日

(51)Int. Cl. : **C04B35/58 (2006.01)**

C23C16/40 (2006.01)

H01C7/04 (2006.01)

(30)優先權：2012/02/28 日本

2012-041967

(71)申請人：三菱綜合材料股份有限公司 (日本) MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION
(JP)

日本

(72)發明人：藤田利晃 FUJITA, TOSHIAKI (JP)；田中寬 TANAKA, HIROSHI (JP)；稻場均
INABA, HITOSHI (JP)；藤原和崇 FUJIWARA, KAZUTAKA (JP)；長友憲昭
NAGATOMO, NORIAKI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：13 共 38 頁

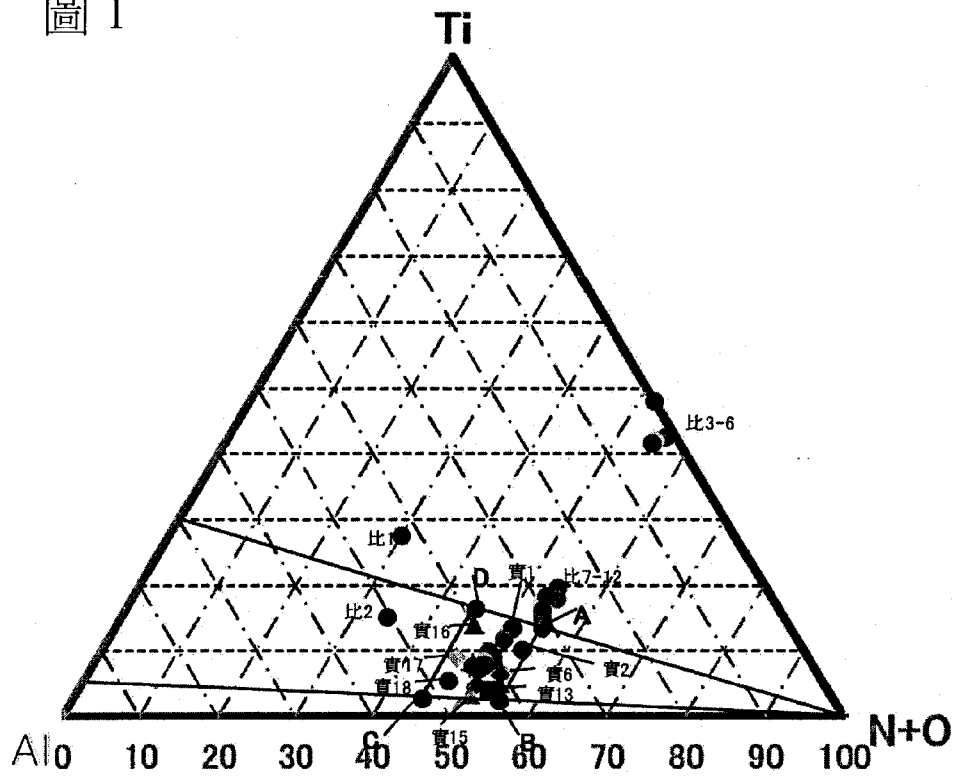
(54)名稱

熱敏電阻用金屬氮化物材料及其製造方法、以及薄膜型熱敏電阻感測器

(57)摘要

本發明提供可在非焙燒下直接成膜為薄膜等，具有高耐熱性的可靠性高之熱敏電阻用金屬氮化物材料及其製造方法以及薄膜型熱敏電阻感測器。其係使用於熱敏電阻之金屬氮化物材料，由通式： $Ti_xAl_y(N_{1-w}O_w)_z$ ($0.70 \leq y/(x+y) \leq 0.95$, $0.45 \leq z \leq 0.55$, $0 < w \leq 0.35$, $x+y+z=1$) 表示的金屬氮化物所構成，其結晶構造為六方晶系的纖鋅礦型之單相。

圖 1





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201345868 A

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：102106583

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 02 月 25 日

(51)Int. Cl.：

C04B35/58 (2006.01)

C23C16/40 (2006.01)

H01C7/04 (2006.01)

(30)優先權：2012/02/28

日本

2012-041967

(71)申請人：三菱綜合材料股份有限公司 (日本) MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION
(JP)

日本

(72)發明人：藤田利晃 FUJITA, TOSHIAKI (JP)；田中寬 TANAKA, HIROSHI (JP)；稻場均
INABA, HITOSHI (JP)；藤原和崇 FUJIWARA, KAZUTAKA (JP)；長友憲昭
NAGATOMO, NORIAKI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：13 共 38 頁

(54)名稱

熱敏電阻用金屬氮化物材料及其製造方法、以及薄膜型熱敏電阻感測器

(57)摘要

本發明提供可在非焙燒下直接成膜為薄膜等，具有高耐熱性的可靠性高之熱敏電阻用金屬氮化物材料及其製造方法以及薄膜型熱敏電阻感測器。其係使用於熱敏電阻之金屬氮化物材料，由通式： $Ti_xAl_y(N_{1-w}O_w)_z$ ($0.70 \leq y/(x+y) \leq 0.95$, $0.45 \leq z \leq 0.55$, $0 < w \leq 0.35$, $x+y+z=1$) 表示的金屬氮化物所構成，其結晶構造為六方晶系的纖鋅礦型之單相。

發明摘要

※申請案號：102106583

※申請日：102年02月25日

※IPC分類：

C04B 35/58 (2005.01)

C23C 16/42 (2005.01)

H01C 7/04 (2005.01)

【發明名稱】(中文/英文)

熱敏電阻用金屬氮化物材料及其製造方法、以及薄膜型熱敏電阻感測器

【中文】

本發明提供可在非焙燒下直接成膜為薄膜等，具有高耐熱性的可靠性高之熱敏電阻用金屬氮化物材料及其製造方法以及薄膜型熱敏電阻感測器。其係使用於熱敏電阻之金屬氮化物材料，由通式：

$Ti_xAl_y(N_{1-w}O_w)_z$ ($0.70 \leq y/(x+y) \leq 0.95$, $0.45 \leq z \leq 0.55$, $0 < w \leq 0.35$, $x+y+z=1$) 表示的金屬氮化物所構成，其結晶構造為六方晶系的纖鋅礦型之單相。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

熱敏電阻用金屬氮化物材料及其製造方法、以及薄膜型熱敏電阻感測器

【技術領域】

本發明關於可在非焙燒下直接成膜為薄膜等之熱敏電阻用金屬氮化物材料及其製造方法以及薄膜型熱敏電阻感測器。

【先前技術】

溫度感測器等所使用的熱敏電阻材料係為了高精度、高感度，而要求高的 B 常數。以往，於如此的熱敏電阻材料中，一般為 Mn、Co、Fe 等之過渡金屬氧化物(參照專利文獻 1 及 2)。又，於此等的熱敏電阻材料中，為了得到安定的熱敏電阻特性，必須 600℃以上之焙燒。

又，除了由如上述的金屬氧化物所成之熱敏電阻材料，還有例如在專利文獻 3 中，提案由通式： $M_xA_yN_z$ (惟，M 表示 Ta、Nb、Cr、Ti 及 Zr 的至少 1 種，A 表示 Al、Si 及 B 中的至少 1 種； $0.1 \leq x \leq 0.8$ 、 $0 < y \leq 0.6$ 、 $0.1 \leq z \leq 0.8$ 、 $x+y+z=1$)所示之氮化物所構成之熱敏電阻用材料。又，於此專利文獻 3 中，僅記載 Ta-Al-N 系材料之 $0.5 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.2 \leq z \leq 0.7$ 、

$x+y+z=1$ 者作為實施例。於此 Ta-Al-N 系材料中，使用含有上述元素的材料作為靶，在含有氮氣的環境中進行濺鍍而製作。另外，按照需要，對所得之薄膜，以 $350\sim 600^{\circ}\text{C}$ 進行熱處理。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1] 特開 2003-226573 號公報

[專利文獻 2] 特開 2006-324520 號公報

[專利文獻 3] 特開 2004-319737 號公報

【發明內容】

於上述以往的技術中，殘留以下之問題。

近幾年，檢討在樹脂薄膜上形成有熱敏電阻材料的薄膜型熱敏電阻感測器之開發，希望可直接成膜為薄膜的熱敏電阻材料之開發。即，藉由使用薄膜，期待得到可撓性熱敏電阻感測器。再者，希望開發出具有 0.1mm 左右之厚度的非常薄之熱敏電阻感測器，但以往常常使用採用氧化鋁等陶瓷材料之基板材料，例如若到厚度 0.1mm 之薄，則有非常脆弱容易破碎等之問題，期待藉由使用薄膜而得到非常薄的熱敏電阻感測器。

然而，由樹脂材料所構成的薄膜一般耐熱溫度為 150°C 以下之低，即使為耐熱溫度比較高的材料之已知的聚醯亞胺，由於也只有 200°C 左右的耐熱性，故在熱敏電阻材料之形成步驟中施加熱處理，適用係困難。於上述以

往的氧化物熱敏電阻材料中，爲了實現所欲的熱敏電阻特性，必須 600°C 以上之焙燒，有無法實現可直接成膜爲薄膜的薄膜型熱敏電阻感測器之問題點。因此，希望開發出在非焙燒下可直接成膜之熱敏電阻材料，但即使上述專利文獻 3 中記載之熱敏電阻材料，爲了得到所欲的熱敏電阻特性，亦必須按照需要將薄膜在 $350\sim 600^{\circ}\text{C}$ 熱處理。又，此熱敏電阻材料，在 Ta-Al-N 系材料之實施例中，雖然得到 B 常數： $500\sim 3000\text{K}$ 左右之材料，但沒有關於耐熱性之記述，氮化物系材料的可靠性係不明。

本發明係鑒於前述問題而完成者，目的在於提供可在非焙燒下直接成膜爲薄膜等，具有高耐熱性的可靠性高之熱敏電阻用金屬氮化物材料及其製造方法以及薄膜型熱敏電阻感測器。

[解決問題的手段]

本發明者們著眼於氮化物材料中的 AlN 系，進行專心致力的研究，發現由於絕緣體之 AlN 難以得到最合適的熱敏電阻特性(B 常數： $1000\sim 6000\text{K}$ 左右)，藉由以使導電提高的特定金屬元素來取代 Al 部位，同時成爲特定的結晶構造，而在非焙燒下得到良好的 B 常數與耐熱性。

因此，本發明係根據上述知識而得者，爲了解決前述問題，採用以下之構成。

即，第 1 發明之熱敏電阻用金屬氮化物材料係使用於熱敏電阻之金屬氮化物材料，其特徵爲：由通式：

$\text{Ti}_x\text{Al}_y(\text{N}_{1-w}\text{O}_w)_z (0.70 \leq y/(x+y) \leq 0.95, 0.45 \leq z \leq 0.55, 0 < w \leq 0.35, x+y+z=1)$ 表示的金屬氮化物所構成，其結晶構造為六方晶系的纖鋅礦型之單相。

此熱敏電阻用金屬氮化物材料，係由通式：
 $\text{Ti}_x\text{Al}_y(\text{N}_{1-w}\text{O}_w)_z (0.70 \leq y/(x+y) \leq 0.95, 0.45 \leq z \leq 0.55, 0 < w \leq 0.35, x+y+z=1)$ 表示的金屬氮化物所構成，故在非焙燒下得到良好的 B 常數，同時具有高的耐熱性。特別地，藉由含有氧(O)，而氧掩埋結晶內的氮缺陷，或者藉由導入晶格間氧等之效果，而進一步提高耐熱性。

再者，上述「 $y/(x+y)$ 」(即 $\text{Al}/(\text{Ti}+\text{Al})$)若未達 0.70，則得不到纖鋅礦型之單相，會成為與 NaCl 型相的共存相或僅 NaCl 型的結晶相，得不到充分的高電阻與高 B 常數。

又，上述「 $y/(x+y)$ 」(即 $\text{Al}/(\text{Ti}+\text{Al})$)若超過 0.95，則電阻率非常高，由於顯示極高的絕緣性，無法適用作為熱敏電阻材料。

另外，上述「 z 」(即 $(\text{N}+\text{O})/(\text{Ti}+\text{Al}+\text{N}+\text{O})$)若未達 0.45，則由於氮化量少，而得不到纖鋅礦型之單相，得不到充分的高電阻與高 B 常數。

還有，上述「 z 」(即 $(\text{N}+\text{O})/(\text{Ti}+\text{Al}+\text{N}+\text{O})$)若超過 0.55，則無法得到纖鋅礦型之單相。此係起因於在纖鋅礦型之單相中氮部位沒有缺陷時之正確化學計算量比為 $\text{N}/(\text{Ti}+\text{Al}+\text{N})=0.5$ ，及氧完全彌補氮部位的缺陷時之正確化學計算量比為 $(\text{N}+\text{O})/(\text{Ti}+\text{Al}+\text{N}+\text{O})=0.5$ ，超過 0.5 的 z

量係起因於晶格間氧被導入，及 XPS 分析中的輕元素(氮、氧)之定量精度。

又，於本研究中，無法得到上述「w」(即 $O/(N+O)$)超過 0.35 的纖鋅礦型之單相。此若考慮於 $w=1$ 且 $y/(x+y)=0$ 中，為金紅石型 TiO_2 相，於 $w=1$ 且 $y/(x+y)=1$ 中，為鋼玉型 Al_2O_3 相，則可理解。可知若 w 值增加，相對於氮量的氧量增加，則難以得到纖鋅礦型單相，於本研究中，發現於 $O/(N+O)=0.35$ 之前，得到纖鋅礦型單相。

第 2 發明之熱敏電阻用金屬氮化物材料之特徵為於第 1 發明中，其係形成膜狀，為在對於前述膜的表面呈垂直方向中延伸存在的柱狀結晶。

即，於此熱敏電阻用金屬氮化物材料中，由於是在對於膜的表面呈垂直方向中延伸存在的柱狀結晶，而膜之結晶性高，得到高的耐熱性。

第 3 發明之熱敏電阻用金屬氮化物材料之特徵為於第 1 或第 2 發明中，其係形成膜狀，在對於前述膜的表面呈垂直方向中，c 軸比 a 軸強地配向。

即，於此熱敏電阻用金屬氮化物材料中，由於在對於膜的表面呈垂直方向中 c 軸比 a 軸強地配向，故與 a 軸配向強之情況相比，得到高的 B 常數，更且對耐熱性的可靠性亦優異。

第 4 發明之薄膜型熱敏電阻感測器之特徵為具備：絕緣性薄膜，與在該絕緣性薄膜上以第 1 至第 3 中任一發明之熱敏電阻用金屬氮化物材料形成之薄膜熱敏電阻部，與

在至少前述薄膜熱敏電阻部之上或下形成之一對圖型電極。

即，於此薄膜型熱敏電阻感測器中，由於在絕緣性薄膜上以第 1 至第 3 中任一發明之熱敏電阻用金屬氮化物材料形成薄膜熱敏電阻部，因在非焙燒下形成之高 B 常數且耐熱性高之薄膜熱敏電阻部，可使用樹脂薄膜等的耐熱性低之絕緣性薄膜，同時得到具有良好的熱敏電阻特性之薄型且可撓性的熱敏電阻感測器。

又，以往常常使用採用氧化鋁等陶瓷的基板材料，例如若到厚度 0.1mm 之薄，則有非常脆弱容易破碎等之問題，但於本發明中由於可使用薄膜，故例如可得到厚度 0.1mm 之非常薄的薄膜型熱敏電阻感測器。

第 5 發明之熱敏電阻用金屬氮化物材料之製造方法係製造第 1 至第 3 中任一發明之熱敏電阻用金屬氮化物材料之方法，其特徵為具有使用 Ti-Al 合金濺鍍靶，於含氮及氧的環境中進行反應性濺鍍而成膜之成膜步驟。

即，於此熱敏電阻用金屬氮化物材料之製造方法中，由於使用 Ti-Al 合金濺鍍靶，於含氮及氧的環境中進行反應性濺鍍而成膜，故可在非焙燒下將由上述 $Ti_xAl_y(N, O)_z$ 所成之本發明的熱敏電阻用金屬氮化物材料予以成膜。

第 6 發明之熱敏電阻用金屬氮化物材料之製造方法之特徵為於第 5 發明中，將前述反應性濺鍍的濺鍍氣壓設定在未達 0.67Pa。

即，於此熱敏電阻用金屬氮化物材料之製造方法中，

由於將反應性濺鍍的濺鍍氣壓設定在未達 0.67Pa ，故可形成在對於膜的表面呈垂直方向中， c 軸比 a 軸強地配向之第 3 發明的熱敏電阻用金屬氮化物材料之膜。

[發明的效果]

若依照本發明，則達成以下之效果。

即，依照本發明的熱敏電阻用金屬氮化物材料，由於由通式： $\text{Ti}_x\text{Al}_y(\text{N}_{1-w}\text{O}_w)_z$ ($0.70 \leq y/(x+y) \leq 0.95$ ， $0.45 \leq z \leq 0.55$ ， $0 < w \leq 0.35$ ， $x+y+z=1$) 表示的金屬氮化物所構成，其結晶構造為六方晶系的纖鋅礦型之單相，故在非焙燒下得到良好的 B 常數，同時具有高的耐熱性。又，依照本發明的熱敏電阻用金屬氮化物材料之製造方法，由於使用 Ti-Al 合金濺鍍靶，於含氮及氧的環境中進行反應性濺鍍而成膜，故可在非焙燒下將由上述 $\text{Ti}_x\text{Al}_y(\text{N}, \text{O})_z$ 所成之本發明的熱敏電阻用金屬氮化物材料予以成膜。再者，依照本發明的薄膜型熱敏電阻感測器，由於在絕緣性薄膜上以本發明的熱敏電阻用金屬氮化物材料形成薄膜熱敏電阻部，故使用樹脂薄膜等耐熱性低之絕緣性薄膜得到具有良好的熱敏電阻特性之薄型且可撓性的熱敏電阻感測器。再者，基板材料由於不是若薄則為非常脆弱容易破碎之陶瓷材料，而是樹脂薄膜，故得到厚度 0.1mm 之非常薄的薄膜型熱敏電阻感測器。

【圖式簡單說明】

圖 1 係於本發明之熱敏電阻用金屬氮化物材料及其製造方法以及薄膜型熱敏電阻感測器的一實施形態中，顯示熱敏電阻用金屬氮化物材料之組成範圍的 Ti-Al-(N+O)系 3 元系相圖。

圖 2 係本實施形態中，顯示薄膜型熱敏電阻感測器之斜視圖。

圖 3 係本實施形態中，依步驟順序顯示薄膜型熱敏電阻感測器的製造方法之斜視圖。

圖 4 係於本發明之熱敏電阻用金屬氮化物材料及其製造方法以及薄膜型熱敏電阻感測器的實施例中，顯示熱敏電阻用金屬氮化物材料的膜評價用元件之正面圖及平面圖。

圖 5 係於本發明之實施例及比較例中，顯示 25℃ 電阻率與 B 常數的關係之圖。

圖 6 係於本發明之實施例及比較例中，顯示 Al/(Ti+Al)比與 B 常數的關係之圖。

圖 7 係於本發明之實施例中，顯示 Al/(Ti+Al)=0.84 的 c 軸配向強時之 X 射線繞射(XRD)的結果之圖。

圖 8 係於本發明之實施例中，顯示 Al/(Ti+Al)=0.83 的 a 軸配向強時之 X 射線繞射(XRD)的結果之圖。

圖 9 係於本發明之比較例中，顯示 Al/(Ti+Al)=0.60 時之 X 射線繞射(XRD)的結果之圖。

圖 10 係於本發明之比較例中，顯示將 a 軸配向強的實施例與 c 軸配向強的實施例比較之 Al/(Ti+Al)比與 B 常

數的關係之圖。

圖 11 係於本發明之比較例中，顯示將 a 軸配向強的實施例與 c 軸配向強的實施例比較之 $N/(Ti+Al+N)$ 比與 $O/(N+O)$ 比的關係之圖。

圖 12 係於本發明之比較例中，顯示 c 軸配向強的實施例之截面 SEM 照片。

圖 13 係於本發明之比較例中，顯示 a 軸配向強的實施例之截面 SEM 照片。

【實施方式】

[實施發明的形態]

以下，一邊參照圖 1 至圖 3，一邊說明本發明之熱敏電阻用金屬氮化物材料及其製造方法以及薄膜型熱敏電阻感測器的一實施形態。再者，於以下之說明所用的圖面中，為了成為可能辨識或容易辨識各部之大小，按照需要適宜變更縮尺。

本實施形態之熱敏電阻用金屬氮化物材料係使用於熱敏電阻之金屬氮化物材料，由通式：

$$Ti_xAl_y(N_{1-w}O_w)_z (0.70 \leq y/(x+y) \leq 0.95, 0.45 \leq z \leq 0.55,$$

$0 < w \leq 0.35, x+y+z=1)$ 表示的金屬氮化物所構成，其結晶構造為六方晶系的纖鋅礦型之單相。即，此熱敏電阻用金屬氮化物材料係如圖 1 中所示，具有 Ti-Al-(N+O) 系 3 元系相圖中的點 A、B、C、D 所包圍的區域內之組成，結晶相為纖鋅礦型之金屬氮化物。

再者，上述點 A、B、C、D 的各組成比(x、y、z)係
 $A(x, y, z=13.5、31.5、55)$ ， $B(x, y, z=2.25、42.75、55)$ ，
 $c(x, y, z=2.75、52.25、45)$ ， $D(x, y, z=16.5、38.5、45)$ 。

又，此熱敏電阻用金屬氮化物材料係形成膜狀，在對於前述膜的表面呈垂直方向中延伸存在的柱狀結晶。再者，較佳為在對於膜的表面呈垂直方向中，c 軸比 a 軸強地配向。

再者，對於膜的表面呈垂直方向(膜厚方向)中 a 軸配向(100)強或 c 軸配向(002)強之判斷，係藉由使用 X 射線繞射(XRD)來調查結晶軸的配向性，由(100)(表示 a 軸配向的 hkl 指數)與(002)(表示 c 軸配向的 hkl 指數)之波峰強度比，以「(100)的波峰強度」/「(002)的波峰強度」未達 1 者來決定。

其次，說明使用本實施形態之熱敏電阻用金屬氮化物材料的薄膜型熱敏電阻感測器。此薄膜型熱敏電阻感測器 1 係如圖 2 中所示，具備絕緣性薄膜 2，與在該絕緣性薄膜 2 上以上述熱敏電阻用金屬氮化物材料形成之薄膜熱敏電阻部 3，與在至少薄膜熱敏電阻部 3 上形成之一對圖型電極 4。

上述絕緣性薄膜 2 例如係以聚醯亞胺樹脂薄片形成帶狀。再者，作為絕緣性薄膜 2，另外亦可為 PET：聚對苯二甲酸乙二酯，PEN：聚萘二甲酸乙二酯等。

上述一對圖型電極 4 例如係以 Cr 膜與 Au 膜的層合金屬膜形成圖型，具備：互相相向狀態所配置的梳形圖型之

一對梳形電極部 4a，與前端部連接於此等梳形電極部 4a 之基端部係配置在絕緣性薄膜 2 之端部而延伸存在的一對直線延在部 4b。

又，於一對直線延在部 4b 的基端部上，作為引線之拉出部，形成鍍 Au 等的鍍敷部 4c。於此鍍敷部 4c，引線的一端係藉由焊材等接合。再者，於含有鍍敷部 4c 的絕緣性薄膜 2 之端部以外，將聚醯亞胺覆蓋薄膜 5 加壓黏著於在該絕緣性薄膜 2 上。尚且，代替聚醯亞胺覆蓋薄膜 5，亦可藉用印刷而在絕緣性薄膜 2 上形成聚醯亞胺或環氧系的樹脂材料。

關於此熱敏電阻用金屬氮化物材料之製造方法及使用其之薄膜型熱敏電阻感測器 1 之製造方法，參照圖 3，在以下說明。

首先，本實施形態之熱敏電阻用金屬氮化物材料之製造方法，具有使用 Ti-Al 合金濺鍍靶，在含氮及氧的環境中進行反應性濺鍍而成膜之成膜步驟。

又，較佳為將上述反應性濺鍍的濺鍍氣壓設定在未達 0.67Pa。

再者，於上述成膜步驟後中，較佳為對所形成的膜照射氮電漿。

更具體地，例如於圖 3 之(a)所示的厚度 50 μ m 之聚醯亞胺薄膜的絕緣性薄膜 2 上，如圖 3 之(b)所示，藉由反應性濺鍍法，將以上述本實施形態的熱敏電阻用金屬氮化物材料所形成的薄膜熱敏電阻部 3 予以成膜 200nm。該時

的濺鍍條件例如為到達真空度： $5 \times 10^{-6} \text{Pa}$ ，濺鍍氣壓： 0.4Pa ，靶投入電力(輸出)： 200W ，在 Ar 氣+氮氣+氧氣的混合氣體環境下，氮氣分壓： 19.8% ，氧氣分壓： 0.2% 。又，使用金屬遮罩，將熱敏電阻用金屬氮化物材料成膜為所欲的尺寸，而形成薄膜熱敏電阻部 3。再者，宜對所形成的薄膜熱敏電阻部 3，照射氮電漿。例如，於真空度： 6.7Pa 、輸出： 200W 及 N_2 氣的環境下，將氮電漿照射於薄膜熱敏電阻部 3。

其次，藉由濺鍍法，例如形成 20nm 的 Cr 膜，更且形成 200nm 的 Au 膜。再者，藉由桿塗機在其上塗佈抗蝕液後，在 110°C 進行 1 分鐘 30 秒預烘烤，用曝光裝置來感光後，以顯像液來去除不要部分，藉由 150°C 5 分鐘的後烘烤而進行圖型化。然後，對不要的電極部分，藉由市售的 Au 蝕刻劑及 Cr 蝕刻劑進行濕蝕刻，如圖 3 之(c)所示，藉由抗蝕劑剝離，形成具有所欲的梳形電極部 4a 之圖型電極 4。再者，亦可於絕緣性薄膜 2 上預先形成圖型電極 4，在該梳形電極部 4a 上將薄膜熱敏電阻部 3 成膜。此時，於薄膜熱敏電阻部 3 之下，形成有圖型電極 4 之梳形電極部 4a。

接著，如圖 3 之(d)所示，例如將厚度 $50 \mu\text{m}$ 之附有黏著劑的聚醯亞胺覆蓋薄膜 5 載置於絕緣性薄膜 2 上，藉由加壓機，在 150°C 以 2MPa 加壓 10min 而使黏著。再者，如圖 3 之(e)所示，在直線延在部 4b 之端部，例如藉由鍍 Au 液來形成 $2 \mu\text{m}$ 的 Au 薄膜，而形成鍍敷部 4c。

再者，同時製作複數的薄膜型熱敏電阻感測器 1 時，於絕緣性薄膜 2 的大張薄片上，如上述地形成複數的薄膜熱敏電阻部 3 及圖型電極 4 後，自大張薄片切出各薄膜型熱敏電阻感測器 1。

如此地，得到例如尺寸為 $25 \times 3.6 \text{ mm}$ 、厚度為 0.1 mm 的薄之薄膜型熱敏電阻感測器 1。

如此地，於本實施形態之熱敏電阻用金屬氮化物材料中，由於由通式： $\text{Ti}_x\text{Al}_y(\text{N}_{1-w}\text{O}_w)_z$ ($0.70 \leq y/(x+y) \leq 0.95$ ， $0.45 \leq z \leq 0.55$ ， $0 < w \leq 0.35$ ， $x+y+z=1$) 表示的金屬氮化物所構成，其結晶構造為六方晶系的纖鋅礦型之單相，故在非焙燒下得到良好的 B 常數，同時具有高的耐熱性。特別地，由於含有氧(O)，藉由氧掩埋結晶內的氮缺陷等之效果而進一步提高耐熱性。

又，於此熱敏電阻用金屬氮化物材料中，由於是在對於膜的表面呈垂直方向中延伸存在的柱狀結晶，而膜的結晶性高，得到高耐熱性。

再者，於此熱敏電阻用金屬氮化物材料中，在對於膜的表面呈垂直方向中，c 軸比 a 軸強地配向，與 a 軸配向強的情況相比，得到高的 B 常數。

於本實施形態之熱敏電阻用金屬氮化物材料之製造方法中，由於使用 Ti-Al 合金濺鍍靶，在含氮及氧的環境中進行反應性濺鍍而成膜，故可在非焙燒下將由上述 $\text{Ti}_x\text{Al}_y(\text{N}, \text{O})_z$ 所成之上述熱敏電阻用金屬氮化物材料予以成膜。

又，藉由將反應性濺鍍的濺鍍氣壓設定在未達 0.67Pa ，可形成在對於膜的表面呈垂直方向中 c 軸比 a 軸強地配向之熱敏電阻用金屬氮化物材料的膜。

因此，於使用本實施形態之熱敏電阻用金屬氮化物材料的薄膜型熱敏電阻感測器 1 中，由於在絕緣性薄膜 2 上以上述熱敏電阻用金屬氮化物材料形成薄膜熱敏電阻部 3，因為在非焙燒下形成的高 B 常數且耐熱性高之薄膜熱敏電阻部 3，而可使用樹脂薄膜等耐熱性低之絕緣性薄膜 2，同時得到具有良好的熱敏電阻特性之薄型且可撓性的熱敏電阻感測器。

又，以往常常使用採用氧化鋁等陶瓷的基板材料，例如若到厚度 0.1mm 之薄，則有非常脆弱容易破碎等之問題，但於本實施形態中由於可使用薄膜，故例如可得到厚度 0.1mm 之非常薄的薄膜型熱敏電阻感測器。

[實施例]

其次，對於本發明之熱敏電阻用金屬氮化物材料及其製造方法以及薄膜型熱敏電阻感測器，參照圖 4 至圖 13，具體說明以上述實施形態為基礎所製作的實施例，進行評價之結果。

< 膜評價用元件之製作 >

作為本發明之實施例及比較例，如以下地製作圖 4 中所示的膜評價用元件 21。

首先，藉由反應性濺鍍法，使用各式各樣的組成比之 Ti-Al 合金靶，在成為 Si 基板 S 的附熱氧化膜之 Si 晶圓上，形成厚度 500nm 之以表 1 及表 2 中所示的各式各樣之組成比所形成的熱敏電阻用金屬氮化物材料之薄膜熱敏電阻部 3。當時的濺鍍條件係到達真空度： 5×10^{-6} Pa，濺鍍氣壓：0.1～1Pa、靶投入電力(輸出)：100～500W，於 Ar 氣+氮氣+氧氣的混合氣體環境下，改變 10～100%的氮氣分壓、0～3%的氧氣分壓而製作。

其次，於上述薄膜熱敏電阻部 3 之上，藉由濺鍍法形成 20nm 的 Cr 膜，更且形成 200nm 的 Au 膜。再者，藉由旋塗機在其上塗佈抗蝕液後，在 110℃進行 1 分鐘 30 秒預烘烤，用曝光裝置來感光後，以顯像液來去除不要部分，藉由 150℃ 5 分鐘的後烘烤而進行圖型化。然後，對不要的電極部分，藉由市售的 Au 蝕刻劑及 Cr 蝕刻劑進行濕蝕刻，藉由抗蝕劑剝離，形成具有所欲的梳形電極部 24a 之圖型電極 24。然後，將此切割成小片狀，作為 B 常數評價及耐熱性試驗用之膜評價用元件 21。

再者，作為比較，對於 $Ti_xAl_y(N, O)_z$ 之組成比為本發明之範圍外的結晶系不同之比較例，亦同樣地製作，進行評價。

< 膜之評價 >

(1)組成分析

對於經由反應性濺鍍法所得之薄膜熱敏電阻部 3，用

X 射線光電子分光法(XPS)進行元素分析。於此 XPS 中，藉由 Ar 濺鍍，在自最表面起深度 20nm 的濺鍍面中，實施定量分析。表 1 及表 2 中示顯示其結果。再者，以下之表中的組成比係以「原子%」表示。

再者，上述 X 射線光電子分光法(XPS)，係以 $MgK\alpha(350W)$ 作為 X 射線源，在通過能量：58.5eV，測定間隔：0.125eV，對試料面的光電子取出角：45 度，分析範圍約 $800\mu m\phi$ 之條件下，實施定量分析。再者，關於定量精度， $N/(Ti+Al+N+O)$ 、 $O/(Ti+Al+N+O)$ 的定量精度為 $\pm 2\%$ ， $Al/(Ti+Al)$ 的定量精度為 $\pm 1\%$ 。

(2)比電阻測定

對於經由反應性濺鍍法所得之薄膜熱敏電阻部 3，用 4 端子法測定 25℃ 的比電阻。表 1 及表 2 中顯示其結果。

(3)B 常數測定

於恆溫槽內測定膜評價用元件 21 之 25℃ 及 50℃ 的電阻值，由 25℃ 與 50℃ 的電阻值來算出 B 常數。表 1 及表 2 中顯示其結果。

再者，本發明中的 B 常數算出方法係如上述，自 25℃ 與 50℃ 各自的電阻值，藉由下式求得。

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

$R_{25}(\Omega)$ ：在 25℃ 的電阻值

$R_{50}(\Omega)$ ：在 50℃ 的電阻值

$T_{25}(K)$ ：298.15K 以絕對溫度表示 25℃

$T_{50}(K)$ ：323.15K 以絕對溫度表示 50℃

如由此等結果可知， $Ti_xAl_y(N, O)_z$ 之組成比於圖 1 所示的 3 元系之三角圖中，在點 A、B、C、D 所包圍的範圍內，即在「 $0.70 \leq y/(x+y) \leq 0.95$ 、 $0.45 \leq z \leq 0.55$ 、 $0 < w \leq 0.35$ 、 $x+y+z=1$ 」之範圍內的實施例全部，達成電阻率： $100\Omega\text{cm}$ 以上、B 常數： 1500K 以上之熱敏電阻特性。

根據上述結果，圖 5 中顯示表示在 25°C 的電阻率與 B 常數之關係的圖。又，圖 6 中顯示表示 $Al/(Ti+Al)$ 比與 B 常數的關係之圖。根據此等之圖， $Al/(Ti+Al)=0.7 \sim 0.95$ ，且在 $(N+O)/(Ti+Al+N+O)=0.45 \sim 0.55$ 之範圍中，結晶系為六方晶的纖鋅礦型之單一相者，係可實現在 25°C 的比電阻值為 $100\Omega\text{cm}$ 以上，B 常數為 1500K 以上之高電阻且高 B 常數之範圍。再者，於圖 6 的數據中，對於相同的 $Al/(Ti+Al)$ 比，B 常數變動者係因為結晶中的氮量與氧量相異。

表 2 中所示的比較例 3～12，係 $Al/(Ti+Al) < 0.7$ 之範圍，結晶系成為立方晶的 NaCl 型。又，於比較例 12 ($Al/(Ti+Al)=0.67$) 中，NaCl 型與纖鋅礦型係共存。如此地，於 $Al/(Ti+Al) < 0.7$ 之範圍中，在 25°C 的比電阻值係未達 $100\Omega\text{cm}$ ，B 常數係未達 1500K ，為低電阻且低 B 常數之範圍。

表 2 中所示的比較例 1、2，係 $(N+O)/(Al+Ti+N+O)$ 不滿 40% 之範圍，金屬成為氮化不足之結晶狀態。於此比較例 1、2 中，不是 NaCl 型或纖鋅礦型，而是結晶性非常差

之狀態。又，可知於此等比較例中，B 常數及電阻值皆非常小，接近金屬之行爲。

(4) 薄膜 X 射線繞射(結晶相之鑑定)

對經由反應性濺鍍法所得之薄膜熱敏電阻部 3，藉由視斜角入射 X 射線繞射 (Grazing Incidence X-ray Diffraction) 來鑑定結晶相。此薄膜 X 射線繞射係微小角 X 射線繞射實驗，管球爲 Cu，入射角爲 1 度，同時在 $2\theta=20 \sim 130$ 度之範圍測定。對於一部分的樣品，入射角爲 0 度，在 $2\theta=20 \sim 100$ 度之範圍測定。

其結果爲在 $Al/(Ti+Al) \geq 0.7$ 之範圍中，是纖鋅礦相(六方晶，與 AlN 同相)，在 $Al/(Ti+Al) < 0.65$ 之範圍中，是 NaCl 型相(立方晶，與 TiN 同相)。又，於 $0.65 < Al/(Ti+Al) < 0.7$ 中，是纖鋅礦型相與 NaCl 型相共存之相。

如此地，於 $Ti_xAl_y(N, O)_z$ 系中，高電阻且高 B 常數之範圍係存在於 $Al/(Ti+Al) \geq 0.7$ 之纖鋅礦型相。再者，於本發明之實施例中，沒有看到不純物相，而是纖鋅礦型之單一相。

再者，表 2 中所示的比較例 1、2 係如上述，結晶相不是纖鋅礦型相或 NaCl 型相，在本試驗中無法鑑定。又，此等的比較例，由於 XRD 的波峰寬度非常寬，而是結晶性非常差之材料。判斷此係因爲電特性接近金屬之行爲，而成爲氮化不足之金屬相。

[表1]

	結晶系	結晶相為 纖鋅礦時 (100)/(002) XRD波峰 強度比	結晶相為 纖鋅礦時， 對基板面 呈垂直方 向的配向 強度強之 結晶軸(a軸 或c軸)	機械 壓力 (Pa)	組成比							電特性結果		
					Ti/(Ti+Al+ N+O)(%)	Al/(Ti+Al+ N+O)(%)	N/(Ti+Al+ N+O)(%)	O/(Ti+Al+ N+O)(%)	Al/(Ti+Al) (%)	(N+O)/(Ti+ Al+N+O) (%)	N/(Ti+Al+ N)(%)	O/(N+O) (%)	B常數 (K)	25℃比 電阻值 (Ω cm)
實施例1	纖鋅礦型	0.06	c軸	<0.67	14	35	43	8	72	51	47	16	2033	6.E+02
實施例2	纖鋅礦型	0.09	c軸	<0.67	12	37	49	2	76	51	50	4	2811	6.E+04
實施例3	纖鋅礦型	0.40	c軸	<0.67	10	36	41	13	78	54	47	24	3470	2.E+05
實施例4	纖鋅礦型	<0.01	c軸	<0.67	10	40	48	2	80	50	49	5	2453	4.E+02
實施例5	纖鋅礦型	0.32	c軸	<0.67	9	41	47	3	83	50	48	7	2750	2.E+04
實施例6	纖鋅礦型	<0.01	c軸	<0.67	8	41	50	1	84	51	50	2	3064	2.E+05
實施例7	纖鋅礦型	0.05	c軸	<0.67	8	42	46	4	84	50	48	9	2694	4.E+03
實施例8	纖鋅礦型	0.06	c軸	<0.67	8	43	46	3	85	49	48	7	2550	2.E+03
實施例9	纖鋅礦型	<0.01	c軸	<0.67	7	43	46	4	86	50	47	8	2583	1.E+03
實施例10	纖鋅礦型	0.06	c軸	<0.67	7	44	44	5	86	49	46	10	2481	2.E+03
實施例11	纖鋅礦型	0.20	c軸	<0.67	6	41	38	15	88	53	45	28	3829	6.E+05
實施例12	纖鋅礦型	0.69	c軸	<0.67	4	44	41	11	91	52	46	21	2870	8.E+05
實施例13	纖鋅礦型	<0.01	c軸	<0.67	5	44	49	2	90	51	50	4	4462	3.E+06
實施例14	纖鋅礦型	0.33	c軸	<0.67	4	43	38	15	91	53	45	28	1719	2.E+02
實施例15	纖鋅礦型	0.10	c軸	<0.67	3	46	42	9	93	51	46	18	3499	9.E+05
實施例16	纖鋅礦型	3.52	a軸	≥0.67	14	40	39	7	74	46	42	15	1554	3.E+02
實施例17	纖鋅礦型	2.90	a軸	≥0.67	9	45	37	9	83	46	41	19	1854	4.E+02
實施例18	纖鋅礦型	1.10	a軸	≥0.67	6	48	38	8	90	47	42	17	2217	1.E+02
實施例19	纖鋅礦型	2.55	a軸	≥0.67	9	40	43	8	82	51	47	16	2627	7.E+03
實施例20	纖鋅礦型	8.10	a軸	≥0.67	8	43	43	6	84	49	46	12	2539	8.E+03
實施例21	纖鋅礦型	6.10	a軸	≥0.67	8	42	44	6	84	50	47	12	2448	9.E+03
實施例22	纖鋅礦型	2.00	a軸	≥0.67	7	40	39	14	86	53	46	26	2458	5.E+04
實施例23	纖鋅礦型	1.10	a軸	≥0.67	6	41	42	11	87	53	47	20	3389	3.E+06
實施例24	纖鋅礦型	2.90	a軸	≥0.67	5	41	35	19	89	54	43	35	2726	1.E+05

[表2]

	結晶系	結晶相爲 纖鋅礦時 (100)/(002) XRD波峰 強度比	結晶相爲 纖鋅礦時， 對基板面 呈垂直方 向的配向 強度強之 結晶軸(a軸 或c軸)	凝鍊 壓力 (Pa)	組成比							電特性結果		
					Ti/(Ti+Al+ N+O)(%)	Al/(Ti+Al+ N+O)(%)	N/(Ti+Al+ N+O)(%)	O/(Ti+Al+ N+O)(%)	Al/(Ti+Al)(%)	(N+O)/(Ti+ Al+N+O)(%)	N/(Ti+Al+ N)(%)	O/(N+O)(%)	B常數 (K)	25℃比 電阻值 (Ω·cm)
比較例1	不明 (氮化不足)	-	-	-	28	42	27	3	60	30	-	-	<0	3.E-04
比較例2	不明 (氮化不足)	-	-	-	15	51	28	6	77	34	-	-	33	5.E-04
比較例3	NaCl型	-	-	-	48	0	47	5	0	52	-	-	<0	3.E-05
比較例4	NaCl型	-	-	-	43	1	47	9	3	56	-	-	43	3.E-04
比較例5	NaCl型	-	-	-	42	3	38	17	6	55	-	-	271	3.E-03
比較例6	NaCl型	-	-	-	42	3	38	17	8	55	-	-	92	2.E-03
比較例7	NaCl型	-	-	-	20	26	41	13	57	54	-	-	639	4.E-01
比較例8	NaCl型	-	-	-	18	27	38	17	60	55	-	-	499	3.E-01
比較例9	NaCl型	-	-	-	18	29	43	10	61	53	-	-	738	6.E+00
比較例10	NaCl型	-	-	-	17	30	40	13	63	53	-	-	581	8.E-01
比較例11	NaCl型	-	-	-	16	30	41	13	65	54	-	-	419	8.E-02
比較例12	NaCl型+ 纖鋅礦型	-	-	-	15	31	38	16	67	54	-	-	687	3.E+00

其次，本發明的實施例皆為纖鋅礦型相之膜，由於配向性強，在與 Si 基板 S 上呈垂直的方向(膜厚方向)之結晶軸中，對於 a 軸配向性強或 C 軸配向性強，使用 XRD 來調查。此時，為了調查結晶軸的配向性，測定(100)(表示 a 軸配向的 hkl 指數)與(002)(表示 c 軸配向的 hkl 指數)之波峰強度比。

結果濺鍍氣壓未達 0.67Pa 所成膜的實施例，係(002)的強度比(100)還非常強，c 軸配向性比 a 軸配向性強之膜。另一方面，濺鍍氣壓為 0.67Pa 以上所成膜的實施例，係(100)的強度比(002)還非常強，a 軸配向比 c 軸配向強之材料。

再者，即使在相同成膜條件下成膜為聚醯亞胺薄膜，確認也同樣地形成纖鋅礦型之單一相，即使在相同成膜條件下成膜為聚醯亞胺薄膜，確認配向性也沒有改變。

圖 7 中顯示 c 軸配向強之實施例的 XRD 輪廓之一例。此實施例係 $Al/(Ti+Al)=0.84$ (纖鋅礦型，六方晶)，以入射角為 1 度而進行測定。如由此之結果可知，於此實施例中，(002)的強度比(100)還非常強。

又，圖 8 中顯示 a 軸配向強之實施例的 XRD 輪廓之一例。此實施例係 $Al/(Ti+Al)=0.83$ (纖鋅礦型，六方晶)，以入射角為 1 度而進行測定。如由此之結果可知，於此實施例中，(100)的強度比(002)還非常強。

再者，於此實施例中，以入射角為 0 度，實施對稱測定。圖中(*)係來自裝置的波峰，確認不是樣品本體的波

峰或不純物相之波峰(再者，於對稱測定中，由於該波峰消失，故可知是亦來自裝置之波峰)。

尚且，圖 9 中顯示比較例的 XRD 輪廓之一例。此比較例係 $Al/(Ti+Al)=0.6$ (NaCl 型，立方晶)，以入射角為 1 度進行測定。未檢測出作為纖鋅礦型(空間群 $P6_3mc$ (No.186))可附指數之波峰，確認爲 NaCl 型單獨相。

其次，關於纖鋅礦型材料的本發明之實施例，更詳細比較結晶構造與電特性之相互關係。

如表 3 及圖 10 中所示，對於 $Al/(Ti+Al)$ 比大約相同的比率者，有對基板面呈垂直方向的配向度強之結晶軸為 c 軸之材料(實施例 5、7、8、9)與 a 軸之材料(實施例 19、20、21)。

若比較此等兩者，可知當 $Al/(Ti+Al)$ 比相同時，c 軸配向強之材料的 B 常數係比 a 軸配向強之材料還大 100K 左右。又，若著眼於 N 量($N/(Ti+Al+N+O)$)，可知 c 軸配向強之材料的氮量係比 a 軸配向強之材料還大。

[表3]

	結晶系	結晶相爲纖鋅礦時 (100)/(002) XRD波峰 強度比	結晶相爲纖鋅礦時， 對基板面呈 垂直方向的 配向強度強 之結晶軸(a 軸或c軸)	澱鍍 壓力 (Pa)	組成比					電特性結果	
					Ti(%)	Al(%)	N(%)	O(%)	Al/(Ti+Al) (%)	B 常數 (K)	25℃ 比 電阻值 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
實施例5	纖鋅礦型	0.32	c軸	<0.67	9	41	47	3	83	2750	2.E+04
實施例7	纖鋅礦型	0.05	c軸	<0.67	8	42	46	4	84	2694	4.E+03
實施例8	纖鋅礦型	0.06	c軸	<0.67	8	43	46	3	85	2550	2.E+03
實施例9	纖鋅礦型	<0.01	c軸	<0.67	7	43	46	4	86	2583	1.E+03
實施例19	纖鋅礦型	2.55	a軸	≥ 0.67	9	40	43	8	82	2627	7.E+03
實施例20	纖鋅礦型	8.10	a軸	≥ 0.67	8	43	43	6	84	2539	8.E+03
實施例21	纖鋅礦型	6.10	a軸	≥ 0.67	8	42	44	6	84	2448	9.E+03

其次，關於本發明的實施例之纖鋅礦型材料，更調查氮量與氧量之相互關係。圖 11 中顯示調查 $N/(Ti+Al+N)$ 比與 $O/(N+O)$ 比之關係的結果。如由此之結果可知， $N/(Ti+Al+N)$ 愈少的樣品， $O/(N+O)$ 量愈多。又，c 軸配向材料者顯示氧量少就夠了。

< 結晶形態之評價 >

其次，作為顯示薄膜熱敏電阻部 3 的截面之結晶形態的一例，圖 12 中顯示於附熱氧化膜的 Si 基板 S 上所成膜的實施例 ($Al/(Ti+Al)=0.84$ 、纖鋅礦型、六方晶、c 軸配向性強)之薄膜熱敏電阻部 3 的截面 SEM 照片。又，圖 13 中顯示另一實施例 ($Al/(Ti+Al)=0.83$ 、纖鋅礦型、六方晶、a 軸配向性強)之薄膜熱敏電阻部 3 的截面 SEM 照片。

此等實施例之樣品係使用將 Si 基板 S 劈開斷裂者。又，為以 45° 之角度所傾斜觀察之照片。

如由此等照片可知，實施例皆以高密度的柱狀結晶形成。即，在 c 軸配向強之實施例及 a 軸配向強之實施例，皆觀測到在對基板面呈垂直的方向中柱狀結晶成長之樣子。再者，柱狀結晶的斷裂係在將 Si 基板 S 劈開斷裂時所發生者。

< 耐熱試驗評價 >

於表 4 所示的實施例及比較例中，評價在大氣中、

125℃、1000h 的耐熱試驗前後之電阻值及 B 常數。表 4 中顯示其結果。再者，作為比較，以往之 Ta-Al-N 系材料的比較例亦同樣地評價。又，作為參考，對在不含有氧氣的氮氣與 Ar 氣之混合氣體環境中進行反應性濺鍍，形成 Ti-Al-N 系材料的薄膜熱敏電阻部 3 之參考例 1(纖鋅礦型、六方晶系、c 軸配向強)，亦同樣地進行耐熱試驗，在表 4 中一併顯示結果。

如由此等結果可知，Al 濃度及氮濃度雖然不同，但在與 Ta-Al-N 系的比較例同樣的 B 常數下比較時，看看耐熱試驗前後的電特性變化時，耐熱性為 $Ti_xAl_y(N, O)_z$ 系者優異。再者，實施例 5、8 係 c 軸配向強之材料，實施例 21、24 係 a 軸配向強之材料。若比較兩者，則 c 軸配向強之實施例的耐熱性係比 a 軸配向強之實施例稍微提高。

又，不積極地含有氧之 Ti-Al-N 系材料的參考例 1 係耐熱性更優於比較例，與此參考例 1 相比，可知積極地含有氧之本發明的 Ti-Al-N-O 系材料之實施例係耐熱性更優異。

再者，於 Ta-Al-N 系材料中，由於與 Ti 或 Al 相比，Ta 的離子半徑係非常大，故無法以高濃度 Al 範圍來製作纖鋅礦型相。判斷由於 TaAlN 系不是纖鋅礦型相之緣故，纖鋅礦型的 Ti-Al-N 系或 Ti-Al-N-O 系者係耐熱性良好。

[表4]

	M 元素	M(%)	Al(%)	N(%)	O(%)	Al/(M+Al) (%)	B25-50 (K)	25°C 比電阻 (Ω cm)	125°C-1000h耐熱 後的25°C比電阻 上升率(%)	125°C-1000h耐熱 後的B常數上升 率(%)
比較例	Ta	59	2	35	5	3	2688	6.E+02	12	8
實施例5	Ti	9	41	47	3	83	2750	2.E+04	< 1	< 1
實施例8	Ti	8	43	46	3	85	2550	2.E+03	< 1	< 1
實施例21	Ti	8	42	44	6	84	2448	9.E+03	< 2	< 1
實施例24	Ti	5	41	35	19	89	2726	1.E+05	< 2	< 1
參考例1	Ti	8	44	48	-	85	2527	1.E+03	< 4	< 1

再者，本發明之技術範圍係不受上述實施形態及實施例所限定，在不脫離本發明的宗旨之範圍內，加以各種的變更係可能。

【符號說明】

- 1：薄膜型熱敏電阻感測器
- 2：絕緣性薄膜
- 3：薄膜熱敏電阻部
- 4、24：圖型電極

申請專利範圍

1.一種熱敏電阻用金屬氮化物材料，其係使用於熱敏電阻之金屬氮化物材料，其特徵為：

由通式： $Ti_xAl_y(N_{1-w}O_w)_z$ ($0.70 \leq y/(x+y) \leq 0.95$ ， $0.45 \leq z \leq 0.55$ ， $0 < w \leq 0.35$ ， $x+y+z=1$)表示的金屬氮化物所構成，

其結晶構造為六方晶系的纖鋅礦型之單相。

2.如請求項 1 之熱敏電阻用金屬氮化物材料，其係形成膜狀，

為在對於前述膜的表面呈垂直方向中延伸存在的柱狀結晶。

3.如請求項 1 之熱敏電阻用金屬氮化物材料，其係形成膜狀，

在對於前述膜的表面呈垂直方向中，c 軸比 a 軸強地配向。

4.一種薄膜型熱敏電阻感測器，其特徵為具備：
絕緣性薄膜，與

在該絕緣性薄膜上以如請求項 1 之熱敏電阻用金屬氮化物材料形成之薄膜熱敏電阻部，與

在至少前述薄膜熱敏電阻部之上或下形成之一對圖型電極。

5.一種熱敏電阻用金屬氮化物材料之製造方法，其係製造如請求項 1 之熱敏電阻用金屬氮化物材料之方法，其特徵具有使用 Ti-Al 合金濺鍍靶，於含氮及氧的環境中進

行反應性濺鍍而成膜之成膜步驟。

6.如請求項 5 之熱敏電阻用金屬氮化物材料之製造方法，其中將前述反應性濺鍍的濺鍍氣壓設定在未達 0.67Pa。

圖式

圖 1

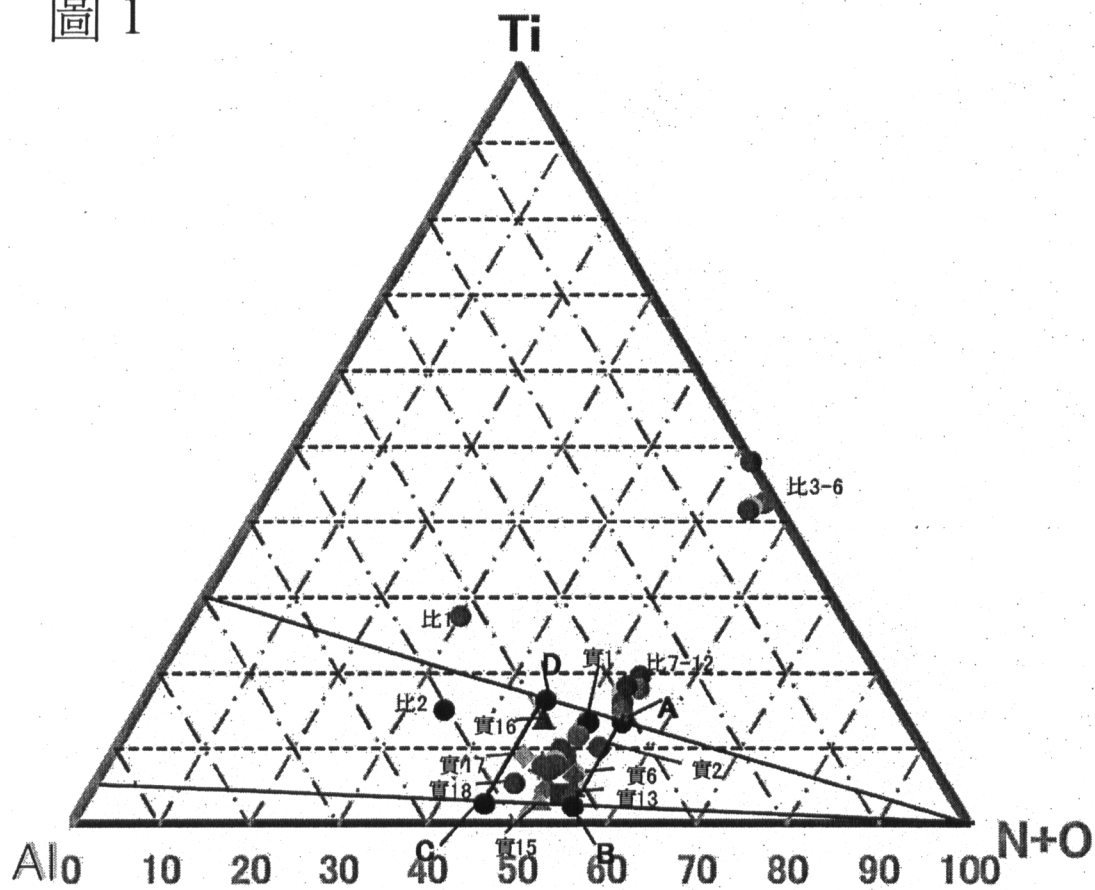


圖 2

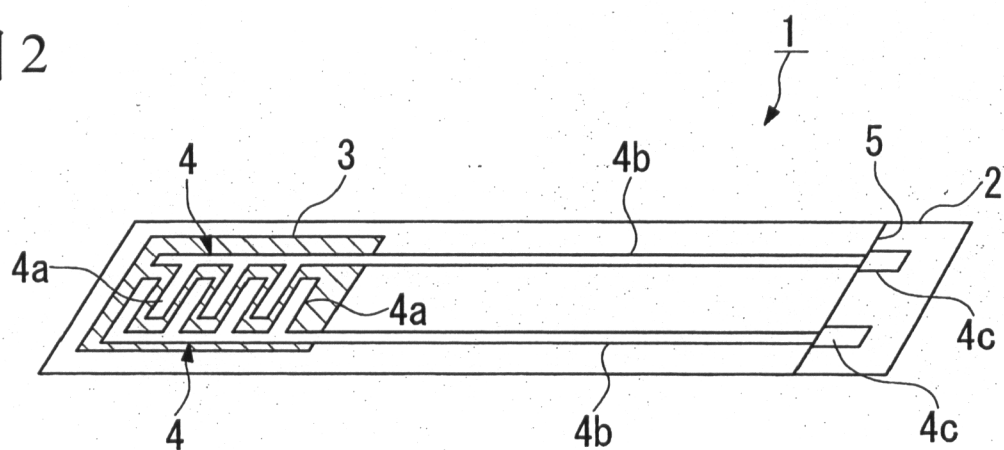


圖 3

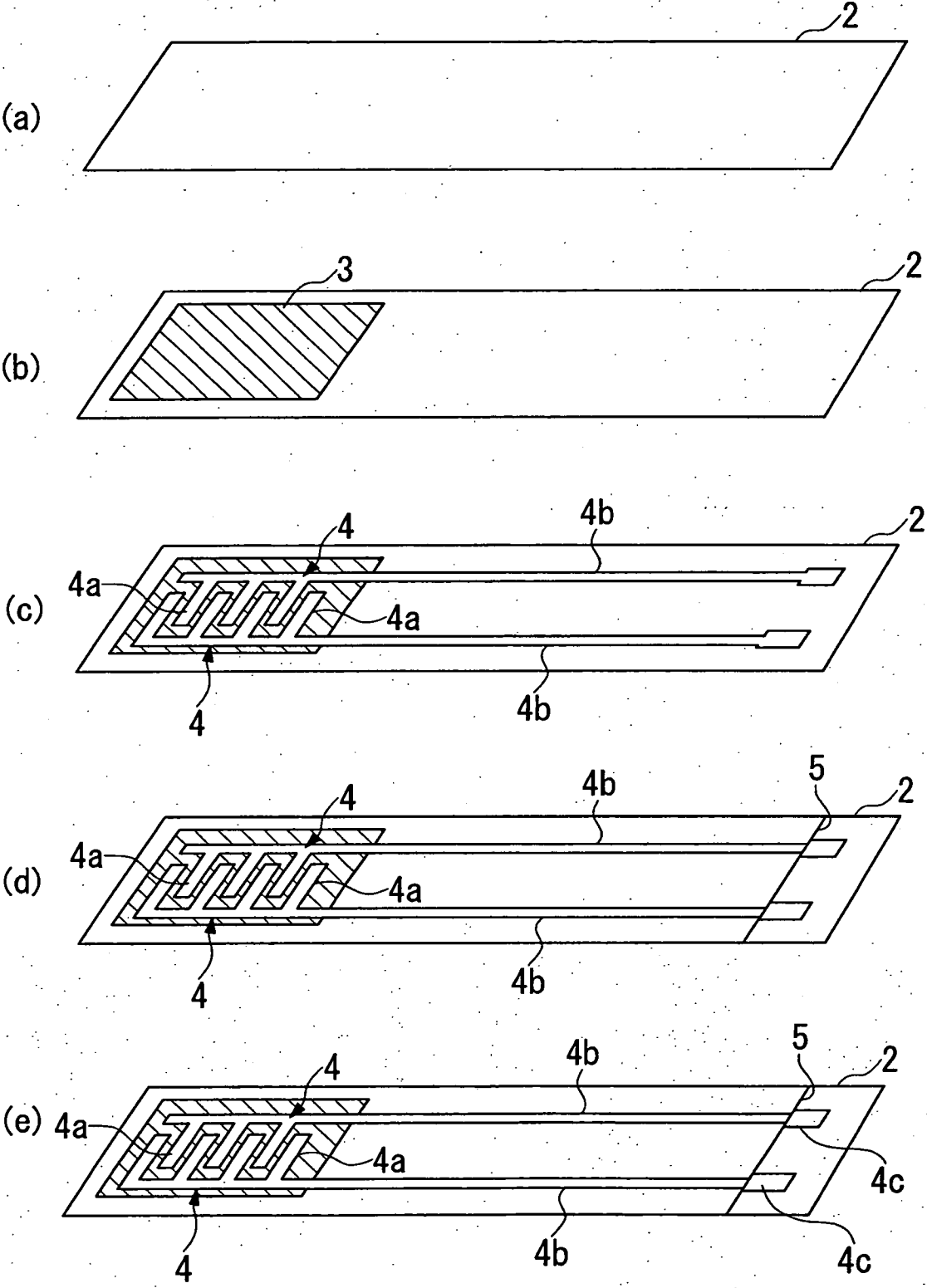


圖 4

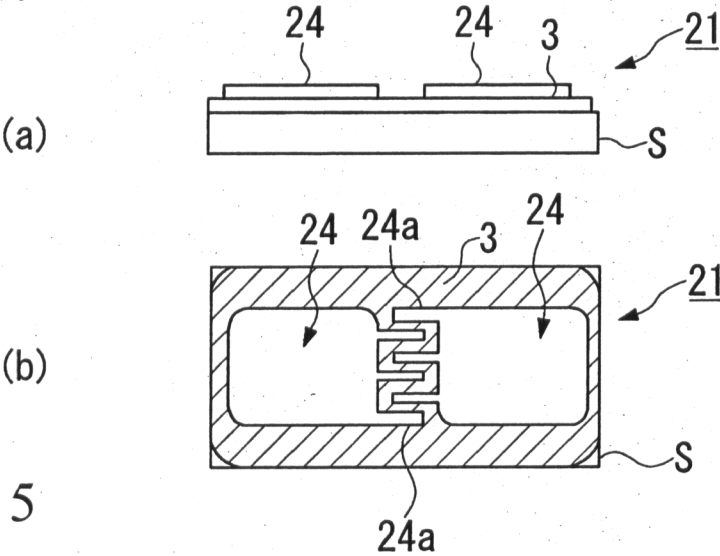


圖 5

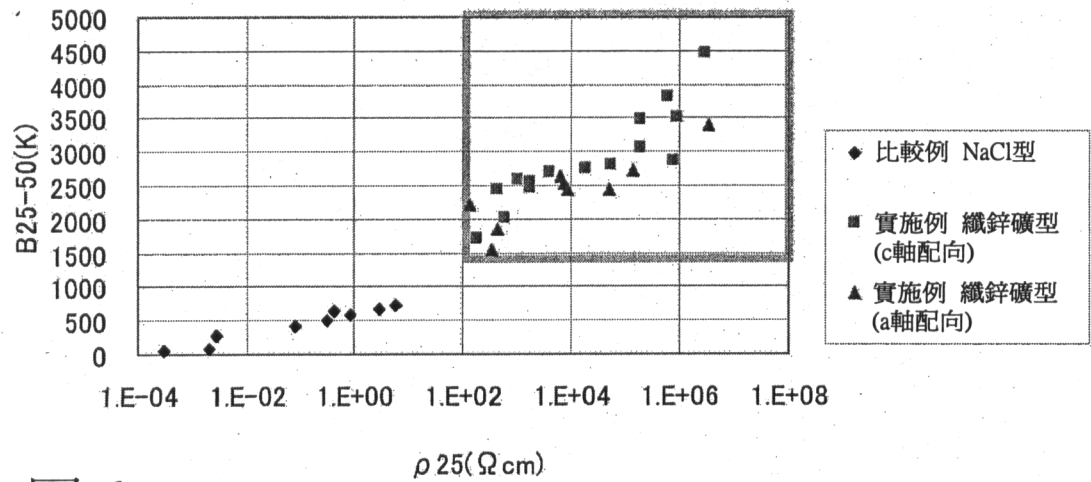


圖 6

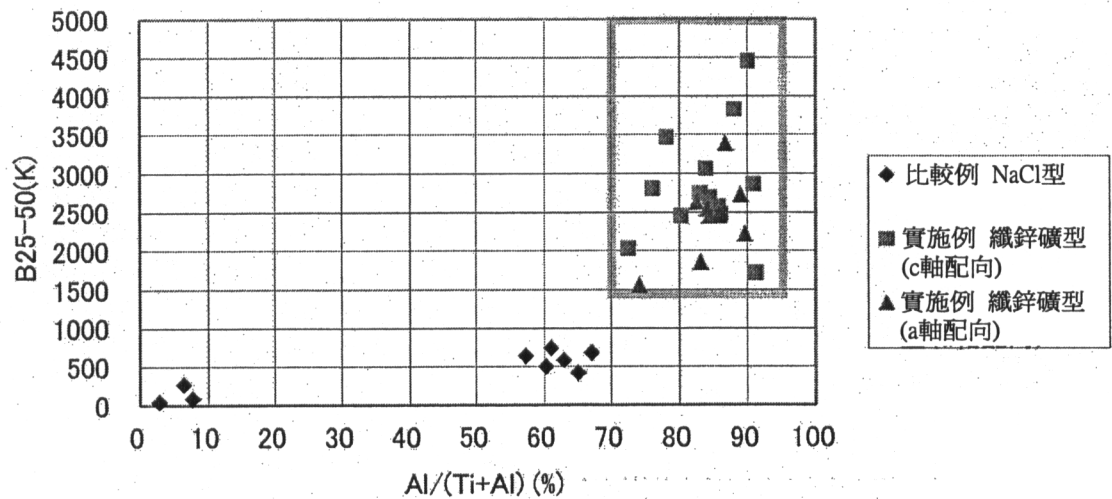


圖 7

入射角:1度

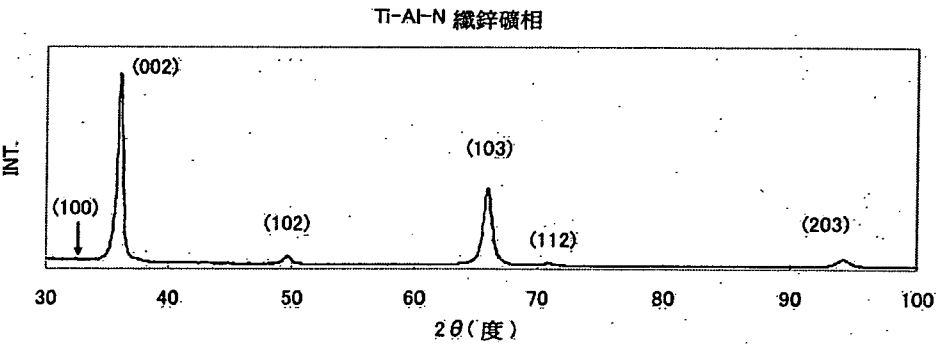
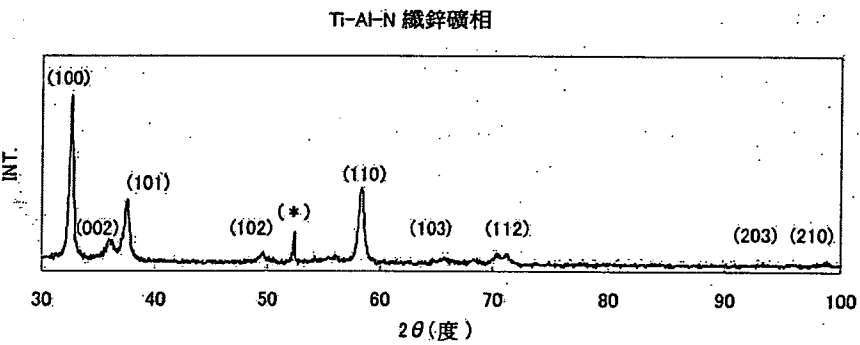


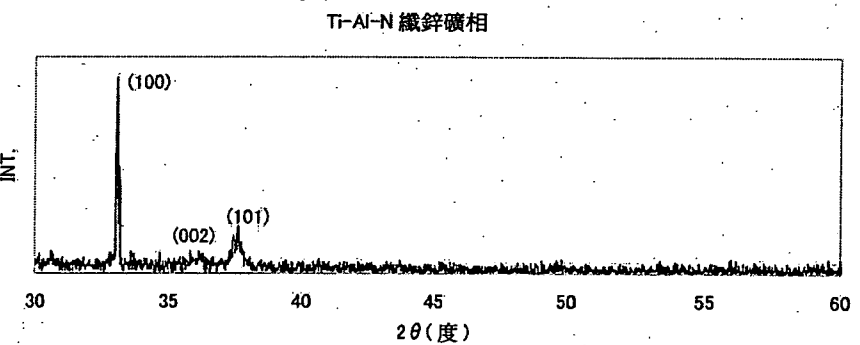
圖 8

入射角:1度



(a)

入射角:0度



(b)

圖 9

入射角:1度

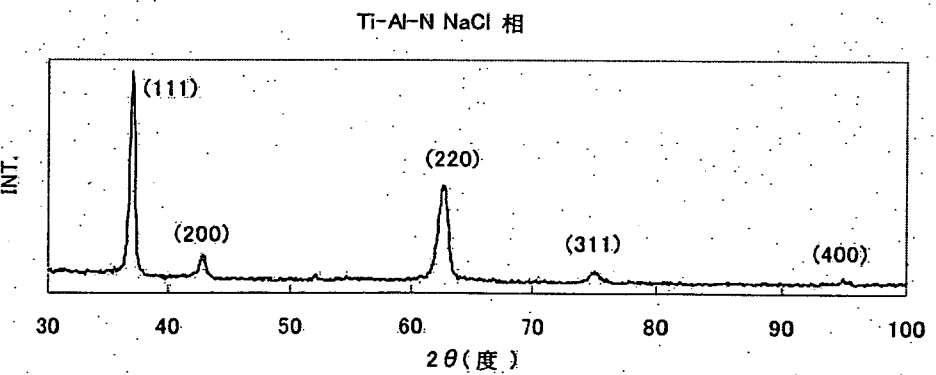


圖 10

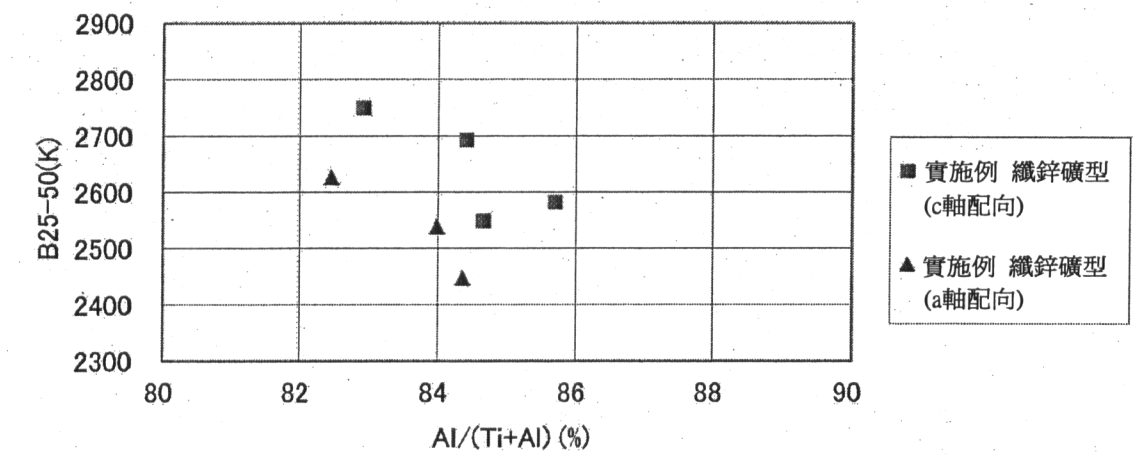


圖 11

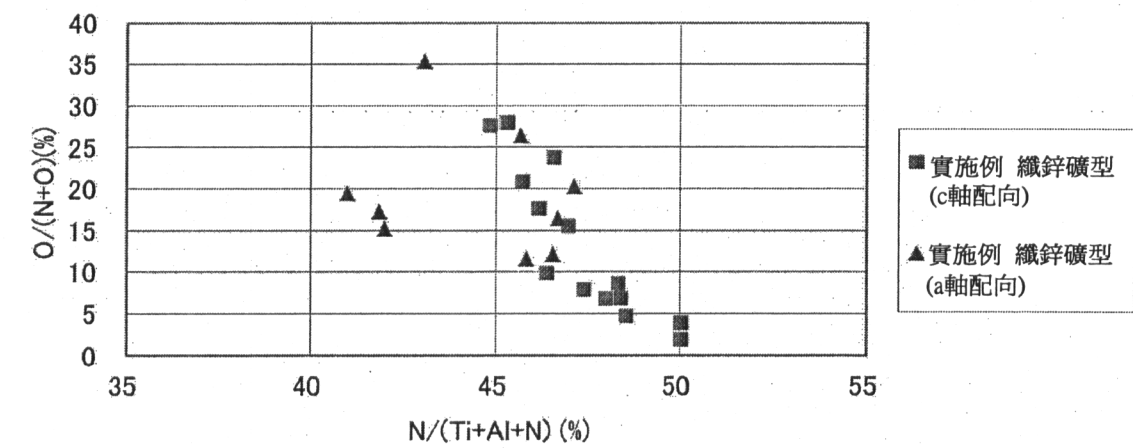


圖 12

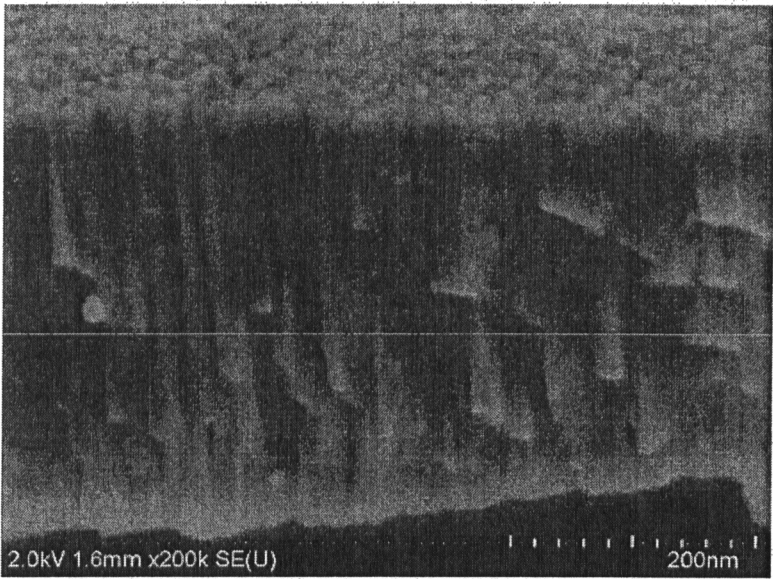


圖 13

