

(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
2015年3月5日(05.03.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/029915 A1

- (51) 国際特許分類:
H01C 7/04 (2006.01) H01C 17/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/072077
- (22) 国際出願日: 2014年8月15日(15.08.2014)
- (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 2013-180303 2013年8月30日(30.08.2013) JP
- (71) 出願人: 三菱マテリアル株式会社 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区大手町1丁目3番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 藤田 利晃 (FUJITA, Toshiaki); 〒3110102 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP). 田中 寛 (TANAKA, Hiroshi); 〒3110102 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP). 長友 憲昭 (NAGATOMO, Noriaki); 〒3110102 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP).

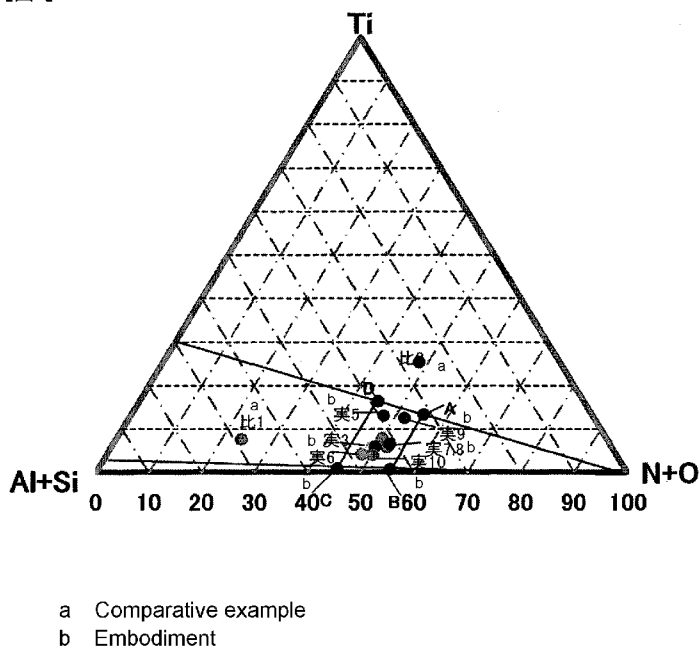
- (74) 代理人: 高岡 亮一 (TAKAOKA, Ryoichi); 〒1710021 東京都豊島区西池袋5-4-7 池袋トーセイビル5階 高岡IP特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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).

[続葉有]

(54) Title: METAL NITRIDE MATERIAL FOR THERMISTOR, MANUFACTURING METHOD FOR SAME, AND FILM-TYPE THERMISTOR SENSOR

(54) 発明の名称: サーミスタ用金属窒化物材料及びその製造方法並びにフィルム型サーミスタセンサ

[図1]



(57) Abstract: The present invention is a metal nitride material used for a thermistor, comprising a metal nitride represented by the general formula: $M_x(Al_{1-v}Si_v)_y(N_{1-w}O_w)_z$ (wherein M represents at least one of Ti, V, Cr, Mn, Fe, and Co; $0.0 < v < 0.3$; $0.70 \leq y/(x+y) \leq 0.98$; $0.45 \leq z \leq 0.55$; $0 < w \leq 0.35$; and $x+y+z=1$), such that the crystal structure of the same is a single phase of hexagonal wurtzite-type. A manufacturing method for this metal nitride material for a thermistor comprises a deposition step which forms a film by performing reactive sputtering within a nitrogen- and oxygen-containing atmosphere using a M-Al-Si alloy sputtering target (wherein M represents at least one of Ti, V, Cr, Mn, Fe, and Co).

(57) 要約: サーミスタに用いられる金属窒化物材料であって、一般式: $M_x(Al_{1-v}Si_v)_y(N_{1-w}O_w)_z$ (但し、MはTi, V, Cr, Mn, Fe及びCoの少なくとも1種を示す。 $0.0 < v < 0.3$ 、 $0.70 \leq y/(x+y) \leq 0.98$ 、 $0.45 \leq z \leq 0.55$ 、 $0 < w \leq 0.35$ 、 $x+y+z=1$) 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。このサーミスタ用金属窒化物材料の製造方法は、M-Al-Si合金スパッタリングターゲット(但し、M

はTi, V, Cr, Mn, Fe及びCoの少なくとも1種を示す。)を用いて窒素及び酸素含有雰囲気中で反応性スパッタを行って成膜する成膜工程を有している。

WO 2015/029915 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

サーミスタ用金属窒化物材料及びその製造方法並びにフィルム型サーミスタセンサ

技術分野

[0001] 本発明は、フィルム等に非焼成で直接成膜可能なサーミスタ用金属窒化物材料及びその製造方法並びにフィルム型サーミスタセンサに関する。

背景技術

[0002] 温度センサ等に使用されるサーミスタ材料は、高精度、高感度のために、高いB定数が求められている。従来、このようなサーミスタ材料には、Mn、Co、Fe等の遷移金属酸化物が一般的である（特許文献1～3参照）。また、これらのサーミスタ材料では、安定なサーミスタ特性を得るために、550℃以上の焼成等の熱処理が必要である。

[0003] また、上記のような金属酸化物からなるサーミスタ材料の他に、例えば特許文献4では、一般式： $M_xA_yN_z$ （但し、MはTa、Nb、Cr、Ti及びZrの少なくとも1種、AはAl、Si及びBの少なくとも1種を示す。 $0.1 \leq x \leq 0.8$ 、 $0 < y \leq 0.6$ 、 $0.1 \leq z \leq 0.8$ 、 $x + y + z = 1$ ）で示される窒化物からなるサーミスタ用材料が提案されている。また、この特許文献4では、Ta-Al-N系材料で、 $0.5 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.2 \leq z \leq 0.7$ 、 $x + y + z = 1$ としたものだけが実施例として記載されている。このTa-Al-N系材料では、上記元素を含む材料をターゲットとして用い、窒素ガス含有雰囲気中でスパッタリングを行って作製されている。また、必要に応じて、得られた薄膜を350～600℃で熱処理を行っている。

[0004] また、サーミスタ材料とは異なる例として、例えば特許文献5では、一般式： $Cr_{100-x-y}N_xM_y$ （但し、MはTi、V、Nb、Ta、Ni、Zr、Hf、Si、Ge、C、O、P、Se、Te、Zn、Cu、Bi、Fe、M

o、W、As、Sn、Sb、Pb、B、Ga、In、Tl、Ru、Rh、Re、Os、Ir、Pt、Pd、Ag、Au、Co、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Mn、Alおよび希土類元素から選択される1種または2種以上の元素であり、結晶構造が主としてbcc構造または主としてbcc構造とA15型構造との混合組織である。 $0.0001 \leq x \leq 30$ 、 $0 \leq y \leq 30$ 、 $0.0001 \leq x + y \leq 50$ で示される窒化物からなる歪センサ用抵抗膜材料が提案されている。この歪センサ用抵抗膜材料は、窒素量x、副成分元素M量yをともに30原子%以下の組成において、Cr-N基歪抵抗膜のセンサの抵抗変化から、歪や応力の計測ならびに変換に用いられる。また、このCr-N-M系材料では、上記元素を含む材料等のターゲットとして用い、上記副成分ガスを含む成膜雰囲気中で反応性スパッタリングを行って作製されている。また、必要に応じて、得られた薄膜を200～1000℃で熱処理を行っている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2000-068110号公報

特許文献2：特開2000-348903号公報

特許文献3：特開2006-324520号公報

特許文献4：特開2004-319737号公報

特許文献5：特開平10-270201号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記従来技術には、以下の課題が残されている。

近年、樹脂フィルム上にサーミスタ材料を形成したフィルム型サーミスタセンサの開発が検討されており、フィルムに直接成膜できるサーミスタ材料の開発が望まれている。すなわち、フィルムを用いることで、フレキシブルなサーミスタセンサが得られることが期待される。さらに、0.1mm程度

の厚さを持つ非常に薄いサーミスタセンサの開発が望まれているが、従来はアルミナ等のセラミックスを用いた基板材料がしばしば用いられ、例えば、厚さ0.1mmへと薄くすると非常に脆く壊れやすい等の問題があったが、フィルムを用いることで非常に薄いサーミスタセンサが得られることが期待される。

しかしながら、樹脂材料で構成されるフィルムは、一般的に耐熱温度が150℃以下と低く、比較的耐熱温度の高い材料として知られるポリイミドでも200℃程度の耐熱性しかないため、サーミスタ材料の形成工程において熱処理が加わる場合は、適用が困難であった。上記従来の酸化物サーミスタ材料では、所望のサーミスタ特性を実現するために550℃以上の焼成が必要であり、フィルムに直接成膜したフィルム型サーミスタセンサを実現できないという問題点があった。そのため、非焼成で直接成膜できるサーミスタ材料の開発が望まれているが、上記特許文献4に記載のサーミスタ材料でも、所望のサーミスタ特性を得るために、必要に応じて、得られた薄膜を350～600℃で熱処理する必要がある。また、このサーミスタ材料では、Ta-Al-N系材料の実施例において、B定数：500～3000K程度の材料が得られているが、耐熱性に関する記述がなく、窒化物系材料の熱的信頼性が不明であった。

また、特許文献5のCr-N-M系材料は、B定数が500以下と小さい材料であり、また、200℃以上1000℃以下の熱処理を実施しないと、200℃以内の耐熱性が確保できないことから、フィルムに直接成膜したフィルム型サーミスタセンサが実現できないという問題点があった。そのため、非焼成で直接成膜できるサーミスタ材料の開発が望まれている。

[0007] 本発明は、前述の課題に鑑みてなされたもので、フィルム等に非焼成で直接成膜することができ、高い耐熱性を有して信頼性が高いサーミスタ用金属窒化物材料及びその製造方法並びにフィルム型サーミスタセンサ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

[0008] 本発明者らは、窒化物材料の中でもAlを含む窒化物系に着目し、鋭意、研究を進めた。絶縁体であるAlNもしくは、AlサイトにSiが部分置換された(Al, Si)Nは、最適なサーミスタ特性(B定数: 1000~6000K程度)を得ることが難しいが、Alサイト、もしくは、(Al, Si)サイトを電気伝導を向上させる特定の金属元素で置換すると共に、特定の結晶構造とすることで、非焼成で良好なB定数と耐熱性とが得られることを見出した。

したがって、本発明は、上記知見から得られたものであり、前記課題を解決するために以下の構成を採用した。

[0009] すなわち、第1の発明に係るサーミスタ用金属窒化物材料は、サーミスタに用いられる金属窒化物材料であって、一般式： $M_x (Al_{1-v} Si_v)_y (N_{1-w} O_w)_z$ (但し、MはTi, V, Cr, Mn, Fe及びCoの少なくとも1種を示す。 $0.0 < v < 0.3$ 、 $0.70 \leq y / (x + y) \leq 0.98$ 、 $0.45 \leq z \leq 0.55$ 、 $0 < w \leq 0.35$ 、 $x + y + z = 1$) 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ことを特徴とする。

このサーミスタ用金属窒化物材料では、一般式： $M_x (Al_{1-v} Si_v)_y (N_{1-w} O_w)_z$ (但し、MはTi, V, Cr, Mn, Fe及びCoの少なくとも1種を示す。 $0.0 < v < 0.3$ 、 $0.70 \leq y / (x + y) \leq 0.98$ 、 $0.45 \leq z \leq 0.55$ 、 $0 < w \leq 0.35$ 、 $x + y + z = 1$) 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ので、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。特に、酸素(O)が含まれることで、結晶内の窒素欠陥を酸素が埋める、もしくは、格子間酸素が導入される等の効果によって耐熱性がより向上する。

[0010] なお、上記「 $y / (x + y)$ 」(すなわち、 $(Al + Si) / (M + Al + Si)$) が0.70未満であると、ウルツ鉱型の単相が得られず、NaCl型相との共存相又はNaCl型のみの結晶相となってしまう、十分な高抵抗と高B定数とが得られない。

また、上記「 $y/(x+y)$ 」(すなわち、 $(Al+Si)/(M+Al+Si)$)が0.98を超えると、抵抗率が非常に高く、きわめて高い絶縁性を示すため、サーミスタ材料として適用できない。

また、上記「 z 」(すなわち、 $(N+O)/(M+Al+Si+N+O)$)が0.45未満であると、窒化量が少ないため、ウルツ鉱型の単相が得られず、十分な高抵抗と高B定数とが得られない。

さらに、上記「 z 」(すなわち、 $(N+O)/(M+Al+Si+N+O)$)が0.55を超えると、ウルツ鉱型の単相を得ることができない。このことは、ウルツ鉱型の単相において、窒素サイトにおける欠陥がない場合の化学量論比が0.5(すなわち、 $N/(M+Al+Si+N)=0.5$)であることと、窒素サイトにおける欠陥を酸素が全て補った場合の化学量論比が0.5(すなわち、 $(N+O)/(M+Al+Si+N+O)=0.5$)であることとに起因する。0.5を超える z 量については、格子間酸素が導入されたことと、XPS分析における軽元素(窒素、酸素)の定量精度とに起因するものである。

また、本研究において、上記「 w 」(すなわち、 $O/(N+O)$)が0.35を超えたウルツ鉱型の単相を得ることができなかった。このことは、 $w=1$ 、かつ、 $y/(x+y)=0$ では、ルチル型 $(M1)O_2$ 相、コランダム型 $(M2)_2O_3$ 相、スピネル型 $(M3)_3O_4$ 相(但し、 $M1=Ti$ 、 $M2=V$ 、 Cr 、 Fe 、 $M3=Mn$ 、 Co を示す。)であり、 $w=1$ 、かつ、 $y/(x+y)=1$ 、かつ、 $V=0$ では、コランダム型 Al_2O_3 相であり、 $w=1$ 、かつ、 $y/(x+y)=1$ 、かつ、 $V=1$ では、ルチル型 SiO_2 相であることを考慮すると理解できる。 w 値が増え、窒素量に対し酸素量が増えると、ウルツ鉱型単相が得ることが困難であることがわかり、本研究では、 $O/(N+O)=0.35$ まで、ウルツ鉱型単相が得られることを見出している。

さらに、上記「 v 」(すなわち、 $Si/(Al+Si)$)が0.3以上であると、ウルツ鉱型単相の結晶性の優れた膜を得ることができなかった。こ

のことは、 $v=1$ 、かつ、 $y/(x+y)=1$ 、かつ、 $w=1$ では、フェナ
ス石 (Be_2SiO_4) 型構造をもつ Si_3N_4 相であり、 $v=1$ 、かつ、 $y/(x+y)=1$ 、かつ、 $w=0$ では、クリストバル石型、トリジマイト型、
石英型の SiO_2 相であることを考慮すると理解できる。

[0011] 第2の発明に係るサーミスタ用金属窒化物材料は、第1の発明において、
膜状に形成され、前記膜の表面に対して垂直方向に延在している柱状結晶で
あることを特徴とする。

すなわち、このサーミスタ用金属窒化物材料では、膜の表面に対して垂直
方向に延在している柱状結晶であるので、膜の結晶性が高く、高い耐熱性が
得られる。

[0012] 第3の発明に係るサーミスタ用金属窒化物材料は、第1又は第2の発明に
おいて、膜状に形成され、前記膜の表面に対して垂直方向に a 軸より c 軸が
強く配向していることを特徴とする。

すなわち、このサーミスタ用金属窒化物材料では、膜の表面に対して垂直
方向に a 軸より c 軸が強く配向しているので、 a 軸配向が強い場合に比べて
高い B 定数が得られ、さらに耐熱性に対する信頼性も優れている。

[0013] 第4の発明に係るフィルム型サーミスタセンサは、絶縁性フィルムと、該
絶縁性フィルム上に第1から第3のいずれかの発明のサーミスタ用金属窒化
物材料で形成された薄膜サーミスタ部と、少なくとも前記薄膜サーミスタ部
の上又は下に形成された一対のパターン電極とを備えていることを特徴とす
る。

すなわち、このフィルム型サーミスタセンサでは、絶縁性フィルム上に第
1から第3のいずれかの発明のサーミスタ用金属窒化物材料で薄膜サーミス
タ部が形成されているので、非焼成で形成され高 B 定数で耐熱性の高い薄膜
サーミスタ部により、樹脂フィルム等の耐熱性の低い絶縁性フィルムを用い
ることができると共に、良好なサーミスタ特性を有した薄型でフレキシブル
なサーミスタセンサが得られる。

また、従来、アルミナ等のセラミックスを用いた基板材料がしばしば用い

られ、例えば、厚さ0.1mmへと薄くすると非常に脆く壊れやすい等の問題があったが、本発明においてはフィルムを用いることができるので、例えば、厚さ0.1mmの非常に薄いフィルム型サーミスタセンサを得ることができる。

[0014] 第5の発明に係るサーミスタ用金属窒化物材料の製造方法は、第1から第3のいずれかの発明のサーミスタ用金属窒化物材料を製造する方法であって、 $M-AI-Si$ 合金スパッタリングターゲット（但し、 M は Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 及び Co の少なくとも1種を示す。）を用いて窒素及び酸素含有雰囲気中でスパッタ（反応性スパッタ）を行って成膜する成膜工程を有していることを特徴とする。

すなわち、このサーミスタ用金属窒化物材料の製造方法では、 $M-AI-Si$ 合金スパッタリングターゲットを用いて窒素及び酸素含有雰囲気中で反応性スパッタを行って成膜するので、上記 $M_x(AI_{1-v}Si_v)_y(N_{1-w}O_w)_z$ からなる本発明のサーミスタ用金属窒化物材料を非焼成で成膜することができる。

[0015] 第6の発明に係るサーミスタ用金属窒化物材料の製造方法は、第5の発明において、前記反応性スパッタにおけるスパッタガス圧を、0.67Pa未満に設定することを特徴とする。

すなわち、このサーミスタ用金属窒化物材料の製造方法では、反応性スパッタにおけるスパッタガス圧を、0.67Pa未満に設定するので、膜の表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第3の発明に係るサーミスタ用金属窒化物材料の膜を形成することができる。

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、本発明に係るサーミスタ用金属窒化物材料によれば、一般式： $M_x(AI_{1-v}Si_v)_y(N_{1-w}O_w)_z$ （但し、 M は Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 及び Co の少なくとも1種を示す。 $0.0 < v < 0.3$ 、 $0.70 \leq y / (x + y) \leq 0.98$ 、 $0.45 \leq z \leq 0.55$ 、 $0 < w \leq 0.35$ 、 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ので、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。また、本発明に係るサーミスタ用金属窒化物材料の製造方法によれば、M-AI-Si合金スパッタリングターゲット（但し、MはTi, V, Cr, Mn, Fe及びCoの少なくとも1種を示す。）を用いて窒素及び酸素含有雰囲気中で反応性スパッタを行って成膜するので、上記 $M_x (Al, Si)_y (N, O)_z$ からなる本発明のサーミスタ用金属窒化物材料を非焼成で成膜することができる。さらに、本発明に係るフィルム型サーミスタセンサによれば、絶縁性フィルム上に本発明のサーミスタ用金属窒化物材料で薄膜サーミスタ部が形成されているので、樹脂フィルム等の耐熱性の低い絶縁性フィルムを用いて良好なサーミスタ特性を有した薄型でフレキシブルなサーミスタセンサが得られる。さらに、基板材料が、薄くすると非常に脆く壊れやすいセラミックスでなく、樹脂フィルムであることから、厚さ0.1mmの非常に薄いフィルム型サーミスタセンサが得られる。

図面の簡単な説明

- [0017] [図1]本発明に係るサーミスタ用金属窒化物材料及びその製造方法並びにフィルム型サーミスタセンサの一実施形態において、サーミスタ用金属窒化物材料の組成範囲を示すTi-(Al+Si)-(N+O)系3元系相図である。
- [図2]本実施形態において、フィルム型サーミスタセンサを示す斜視図である。
- [図3]本実施形態において、フィルム型サーミスタセンサの製造方法を工程順に示す斜視図である。
- [図4]本発明に係るサーミスタ用金属窒化物材料及びその製造方法並びにフィルム型サーミスタセンサの実施例において、サーミスタ用金属窒化物材料の膜評価用素子を示す正面図及び平面図である。
- [図5]本発明に係る実施例及び比較例において、25℃抵抗率とB定数との関係を示すグラフである。

[図6]本発明に係る実施例及び比較例において、 $(Al + Si) / (Ti + Al + Si)$ 比とB定数との関係を示すグラフである。

[図7]本発明に係る実施例において、 $O / (O + N)$ 比と $N / (Ti + Al + Si + N)$ 比との関係を示すグラフである。

[図8]本発明に係る実施例において、 $(Al + Si) / (Ti + Al + Si) = 0.88$ としたc軸配向が強い場合におけるX線回折(XRD)の結果を示すグラフである。

[図9]本発明に係る実施例において、 $(Al + Si) / (Ti + Al + Si) = 0.87$ としたa軸配向が強い場合におけるX線回折(XRD)の結果を示すグラフである。

[図10]本発明に係る実施例において、c軸配向が強い実施例を示す断面SEM写真である。

[図11]本発明に係る実施例において、a軸配向が強い実施例を示す断面SEM写真である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明に係るサーミスタ用金属窒化物材料及びその製造方法並びにフィルム型サーミスタセンサにおける一実施形態を、図1から図3を参照しながら説明する。なお、以下の説明に用いる図面では、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] 本実施形態のサーミスタ用金属窒化物材料は、サーミスタに用いられる金属窒化物材料であって、一般式： $M_x (Al_{1-v} Si_v)_y (N_{1-w} O_w)_z$ (但し、MはTi, V, Cr, Mn, Fe及びCoの少なくとも1種を示す。 $0 < v < 0.3$ 、 $0.70 \leq y / (x + y) \leq 0.98$ 、 $0.45 \leq z \leq 0.55$ 、 $0 < w \leq 0.35$ 、 $x + y + z = 1$)

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))の単相である。

[0020] 例えば、 $M = Ti$ の場合、本実施形態のサーミスタ用金属窒化物材料は、一般式： $Ti_x (Al_{1-v} Si_v)_y (N_{1-w} O_w)_z$ ($0.0 < v < 0.3$ 、 0

、 $70 \leq y / (x + y) \leq 98$ 、 $0.45 \leq z \leq 0.55$ 、 $0 < w \leq 0.35$ 、 $x + y + z = 1$) 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。すなわち、このサーミスタ用金属窒化物材料は、図1に示すように、 $Ti - (Al + Si) - (N + O)$ 系三元系相図における点A、B、C、Dで囲まれる領域内の組成を有し、結晶相がウルツ鉱型である金属窒化物である。

なお、上記点A、B、C、Dの各組成比(x、y、z)(atm%)は、A(x、y、z=13.5、31.5、55.0)、B(x、y、z=0.9、44.1、55.0)、C(x、y、z=1.1、53.9、45.0)、D(x、y、z=16.5、38.5、45.0)である。

[0021] 上述したように、ウルツ鉱型の結晶構造は、六方晶系の空間群 $P6_3mc$ (No. 186)であり、TiとAlとSiとは同じ原子サイトに属し、いわゆる固溶状態にある(例えば、 $Ti_{0.1}Al_{0.88}Si_{0.02}N$ の場合、同じ原子サイトにTiとAlとSiとが10%、88%、2%の確率で存在している。)。ウルツ鉱型は、(Ti, Al, Si)N四面体の頂点連結構造をとり、(Ti, Al, Si)サイトの最近接サイトがN(窒素)であり、(Ti, Al, Si)は窒素4配位をとる。

なお、Ti以外に、V(バナジウム)、Cr(クロム)、Mn(マンガン)、Fe(鉄)、Co(コバルト)が同様に上記結晶構造においてTiと同じ原子サイトに存在することができ、Mの元素となり得る。有効イオン半径は、原子間の距離を把握することによく使われる物性値であり、特によく知られているShannonのイオン半径の文献値を用いると、論理的にもウルツ鉱型のV(Al, Si)N, Cr(Al, Si)N, Mn(Al, Si)N, Fe(Al, Si)N, Co(Al, Si)Nが得られると推測できる。

以下の表1にSi, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Coの各イオン種における有効イオン半径を示す(参照論文 R.D.Shannon, Acta Crystallogr., Sect.A, 32, 751(1976))。

[0022] [表1]

4配位		6配位(参考)	
イオン種	イオン半径	イオン種	イオン半径
Si ⁴⁺	0.026	Si ⁴⁺	0.040
Al ³⁺	0.039	Al ³⁺	0.0535
Ti ⁴⁺	0.042	Ti ³⁺	0.067
V ⁵⁺	0.0355	V ³⁺	0.064
Cr ⁴⁺	0.041	Cr ³⁺	0.0615
Cr ⁵⁺	0.0345		
Mn ²⁺	0.066	Mn ³⁺ (HS)	0.0645
Mn ⁴⁺	0.039		
Mn ⁵⁺	0.033	Mn ³⁺ (LS)	0.058
Fe ²⁺	0.063	Fe ³⁺ (HS)	0.0645
Fe ³⁺	0.049	Fe ³⁺ (LS)	0.055
Co ²⁺	0.058	Co ³⁺ (HS)	0.061
Co ⁴⁺	0.04	Co ³⁺ (LS)	0.0545

単位: nm

[0023] ウルツ鉱型は4配位であり、Mに関して4配位の有効イオン半径を見ると、2価の場合、 $Co < Fe < Mn$ であり、3価の場合、 $Al < Fe$ であり、4価の場合、 $Si < Co$ 、 $Mn < Cr < Ti$ であり、5価の場合、 $Cr < V$ となっている。これらの結果より、 $(Al, Si, Co) < Fe < Mn < Cr < (V, Ti)$ 、かつ、 $Si < Co$ 、であると考えられる。(Ti及びV、もしくは、Co及びAl、もしくは、Si及びAlのイオン半径の大小関係は判別できない。)ただし、4配位のデータは価数がそれぞれ異なっているので、厳密な比較とはならないため、参考で3価イオンに固定したときの6配位(MN_6 八面体)のデータを見ると、イオン半径が、 $Al < Co < Fe < Mn < Cr < V < Ti$ となっていることがわかる。(表1中のHSは高スピン状態、LSは低スピン状態を示す。)以上の結果より、イオン半径は、 $(Al, Si) < Co < Fe < Mn < Cr < V < Ti$ 、となっていることがわかる。

本発明は、絶縁体のウルツ鉱型(Al, Si)Nの(Al, Si)サイト

をTi等に置き換えることにより、キャリアドーピングし、電気伝導が増加することで、サーミスタ特性が得られるものがあるが、例えば(AI, Si)サイトをTiに置き換えた場合は、(AI, Si)よりTiの方が有効イオン半径が大きいので、その結果、(AI, Si)とTiとの平均イオン半径は増加する。その結果、原子間距離が増加し、格子定数が増加すると推測できる。

[0024] (AI, Si) NのAIサイトをTi等に置き換えることによる格子定数の増加は、X線データより確認されている。例えば、M=Tiとした場合の後述するX線回折データ(図7)は、AINのピークよりも(Ti, AI, Si) Nのピークの方が低角側にシフトしており、その結果より、AINよりも格子定数大きいことがわかる。また、M=Crとした場合でも、X線回折データより、AINのピークよりも(Cr, AI, Si) Nのピークの方が低角側にシフトしており、その結果より、AINよりも格子定数大きいことを確認している。また、AINに相当するX線回折ピークが分裂しているわけではないので、その結果とあわせて、AIサイトにTiとSiとが固溶している、もしくは、AIサイトにCrとSiとが固溶していることがわかる。本試験で、格子定数が増加した主な理由は、Ti等のMのイオン半径がAIのイオン半径よりも大きいため、 $(M+AI)/(M+AI+AI)$ 比の増加により平均イオン半径が増加したためと考えられる(価数は異なるものの、表1より、SiよりもAIが、イオン半径が大きいことは考えにくく、本試験で格子定数が増加した要因は、Ti等のM量増加による効果が主要因と考えられる。)。

なお、ウルツ鉱型を維持するため、(AI, Si) サイトへのTi等Mの置換量には固溶限界があり、 $Ti/(Ti+AI+Si)$ が0.3程度よりも大きくなると(すなわち、 $(AI+Si)/(Ti+AI+Si)$ が0.7より小さくなると)、ウルツ鉱型よりもNaCl型の方が生成されやすくなる。

[0025] また、V, Cr, Mn, Fe, Coのイオン半径は、(AI, Si) とT

i との間の値をとるため、ウルツ鉱型の格子定数の観点から、(Al, Si) サイトをTiで置き換えるよりも、V, Cr, Mn, Fe, Coで置き換えた方が、同じ置換量に対して格子定数の増加が少ないので、ウルツ鉱型結晶構造を維持しやすくなると考えられる。Ti同様、V, Cr, Mn, Fe, Coも3d電子、4s電子をもっており、(Al, Si) サイトにキャリアドーピングすることが可能である。なお、実施例において、M=Crの場合に、ウルツ鉱型結晶構造が生成されていることを確認している。

[0026] 本実施形態のサーミスタ用金属窒化物材料は、膜状に形成され、前記膜の表面に対して垂直方向に延在している柱状結晶である。さらに、膜の表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ことが好ましい。

なお、膜の表面に対して垂直方向（膜厚方向）にa軸配向（100）が強いのかc軸配向（002）が強いかの判断は、X線回折（XRD）を用いて結晶軸の配向性を調べ、（100）（a軸配向を示すh k l 指数）と（002）（c軸配向を示すh k l 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未満である場合、c軸配向が強いものとする。

[0027] 次に、本実施形態のサーミスタ用金属窒化物材料を用いたフィルム型サーミスタセンサについて説明する。このフィルム型サーミスタセンサ1は、図2に示すように、絶縁性フィルム2と、該絶縁性フィルム2上に上記サーミスタ用金属窒化物材料で形成された薄膜サーミスタ部3と、少なくとも薄膜サーミスタ部3上に形成された一対のパターン電極4とを備えている。

[0028] 上記絶縁性フィルム2は、例えばポリイミド樹脂シートで帯状に形成されている。なお、絶縁性フィルム2としては、他にPET：ポリエチレンテレフタレート，PEN：ポリエチレンナフタレート等でも構わない。

上記一対のパターン電極4は、例えばCr膜とAu膜との積層金属膜でパターン形成され、薄膜サーミスタ部3上で互いに対向状態に配した楕円形パターンの一対の楕円形電極部4aと、これら楕円形電極部4aに先端部が接続され基端部が絶縁性フィルム2の端部に配されて延在した一対の直線延在部4b

とを有している。

[0029] また、一对の直線延在部4 b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4 cが形成されている。このめっき部4 cには、リード線の一端が半田材等で接合される。さらに、めっき部4 cを含む絶縁性フィルム2の端部を除いて該絶縁性フィルム2上にポリイミドカバーレイフィルム5が加圧接着されている。なお、ポリイミドカバーレイフィルム5の代わりに、ポリイミドやエポキシ系の樹脂材料層を印刷で絶縁性フィルム2上に形成しても構わない。

[0030] このサーミスタ用金属窒化物材料の製造方法及びこれを用いたフィルム型サーミスタセンサ1の製造方法について、図3を参照して以下に説明する。

[0031] まず、本実施形態のサーミスタ用金属窒化物材料の製造方法は、M-AI-Si合金スパッタリングターゲット（但し、MはTi, V, Cr, Mn, Fe及びCoの少なくとも1種を示す。）を用いて窒素及び酸素含有雰囲気中で反応性スパッタを行って成膜する成膜工程を有している。

また、上記反応性スパッタにおけるスパッタガス圧を、0.67Pa未満に設定することが好ましい。

さらに、上記成膜工程後に、形成された膜に窒素プラズマを照射することが好ましい。

[0032] より具体的には、例えば図3の(a)に示す厚さ50μmのポリイミドフィルムの絶縁性フィルム2上に、図3の(b)に示すように、反応性スパッタ法にて上記本実施形態のサーミスタ用金属窒化物材料で形成された薄膜サーミスタ部3を200nm成膜する。

M=Tiとした場合、その時のスパッタ条件は、例えば到達真空度： 5×10^{-6} Pa、スパッタガス圧：0.4Pa、ターゲット投入電力（出力）：300Wで、Arガス+窒素ガス+酸素ガスの混合ガス雰囲気下において窒素ガス分圧：19.8%、酸素ガス分圧：0.2%とする。また、メタルマスクを用いて所望のサイズにサーミスタ用金属窒化物材料を成膜して薄膜サーミスタ部3を形成する。なお、形成された薄膜サーミスタ部3に窒素プラ

ズマを照射することが望ましい。例えば、真空度：6.7 Pa、出力：200 W及びN₂ガス雰囲気下で、窒素プラズマを薄膜サーミスタ部3に照射させる。

[0033] 次に、スパッタ法にて、例えばCr膜を20 nm形成し、さらにAu膜を200 nm形成する。さらに、その上にレジスト液をバーコーターで塗布した後、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、150℃で5分のポストベークにてパターンニングを行う。その後、不要な電極部分を市販のAuエッチャント及びCrエッチャントによりウェットエッチングを行い、図3の(c)に示すように、レジスト剥離にて所望の楕形電極部4aを有したパターン電極4を形成する。なお、絶縁性フィルム2上に先にパターン電極4を形成しておき、その楕形電極部4a上に薄膜サーミスタ部3を成膜しても構わない。この場合、薄膜サーミスタ部3の下にパターン電極4の楕形電極部4aが形成されている。

[0034] 次に、図3の(d)に示すように、例えば厚さ50 μmの接着剤付きのポリイミドカバーレイフィルム5を絶縁性フィルム2上に載せ、プレス機にて150℃、2 MPaで10分間加圧し接着させる。さらに、図3の(e)に示すように、直線延在部4bの端部を、例えばAuめっき液によりAu薄膜を2 μm形成してめっき部4cを形成する。

[0035] なお、複数のフィルム型サーミスタセンサ1を同時に作製する場合、絶縁性フィルム2の大判シートに複数の薄膜サーミスタ部3及びパターン電極4を上述のように形成した後に、大判シートから各フィルム型サーミスタセンサ1に切断する。

このようにして、例えばサイズを25×3.6 mmとし、厚さを0.1 mmとした薄いフィルム型サーミスタセンサ1が得られる。

[0036] このように本実施形態のサーミスタ用金属窒化物材料では、一般式： $M_x (Al_{1-v}Si_v)_y (N_{1-w}O_w)_z$ (但し、MはTi, V, Cr, Mn, Fe及びCoの少なくとも1種を示す。 $0.0 < v < 0.3$ 、 $0.70 \leq y / (x + y) \leq 0.98$ 、 $0.45 \leq z \leq 0.55$ 、 $0 < w \leq 0.35$ 、 $x + y +$

$z = 1$) 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)）の単相であるので、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。特に、酸素 (O) が含まれることで、結晶内の窒素欠陥を酸素が埋める等の効果によって耐熱性がより向上する。

また、このサーミスタ用金属窒化物材料では、膜の表面に対して垂直方向に延在している柱状結晶であるので、膜の結晶性が高く、高い耐熱性が得られる。

さらに、このサーミスタ用金属窒化物材料では、膜の表面に対して垂直方向に a 軸より c 軸を強く配向させることで、a 軸配向が強い場合に比べて高い B 定数が得られる。

[0037] 本実施形態のサーミスタ用金属窒化物材料の製造方法では、 $M-AI-Si$ 合金スパッタリングターゲット（但し、M は Ti , V , Cr , Mn , Fe 及び Co の少なくとも 1 種を示す。）を用いて窒素及び酸素含有雰囲気中で反応性スパッタを行って成膜するので、上記 $M_x(AI, Si)_y(N, O)_z$ からなる上記サーミスタ用金属窒化物材料を非焼成で成膜することができる。

[0038] したがって、本実施形態のサーミスタ用金属窒化物材料を用いたフィルム型サーミスタセンサ 1 では、絶縁性フィルム 2 上に上記サーミスタ用金属窒化物材料で薄膜サーミスタ部 3 が形成されているので、非焼成で形成され高 B 定数で耐熱性の高い薄膜サーミスタ部 3 により、樹脂フィルム等の耐熱性の低い絶縁性フィルム 2 を用いることができると共に、良好なサーミスタ特性を有した薄型でフレキシブルなサーミスタセンサが得られる。

また、従来、アルミナ等のセラミックスを用いた基板材料がしばしば用いられ、例えば、厚さ 0.1 mm へと薄くすると非常に脆く壊れやすい等の問題があったが、本実施形態においてはフィルムを用いることができるので、例えば、厚さ 0.1 mm の非常に薄いフィルム型サーミスタセンサを得ることができる。

実施例

[0039] 次に、本発明に係るサーミスタ用金属窒化物材料及びその製造方法並びにフィルム型サーミスタセンサについて、上記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、図4から図11を参照して具体的に説明する。

[0040] <膜評価用素子の作製>

本発明の実施例及び比較例として、図4に示す膜評価用素子121を次のように作製した。なお、以下の本発明の各実施例では、 $M = Ti$ とし、 $Ti_x (Al, Si)_y (N, O)_z$ であるサーミスタ用金属窒化物を用いたものと、 $M = Cr$ とし、 $Cr_x (Al, Si)_y (N, O)_z$ であるサーミスタ用金属窒化物を用いたものとを作製した。

まず、反応性スパッタ法にて、様々な組成比の $Ti-Al-Si$ 合金ターゲット、 $Cr-Al-Si$ 合金ターゲットを用いて、 Si 基板Sとなる熱酸化膜付き Si ウエハ上に、厚さ500nmの表2に示す様々な組成比で形成されたサーミスタ用金属窒化物材料の薄膜サーミスタ部3を形成した。その時のスパッタ条件は、到達真空度： $5 \times 10^{-6} Pa$ 、スパッタガス圧：0.1～1Pa、ターゲット投入電力（出力）：100～500Wで、 Ar ガス+窒素ガス+酸素ガスの混合ガス雰囲気下において、窒素ガス分圧を10～100%、酸素ガス分圧を0～3%と変えて作製した。

[0041] 次に、上記薄膜サーミスタ部3の上に、スパッタ法で Cr 膜を20nm形成し、さらに Au 膜を200nm形成した。さらに、その上にレジスト液をスピンドクターで塗布した後、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、150℃で5分のポストベークにてパターンニングを行った。その後、不要な電極部分を市販の Au エッチャント及び Cr エッチャントによりウェットエッチングを行い、レジスト剥離にて所望の楕形電極部124aを有するパターン電極124を形成した。そして、これをチップ状にダイシングして、B定数評価及び耐熱性試験用の膜評価用素子121とした。

なお、比較として $Ti_x (Al, Si)_y (N, O)_z$ の組成比が本発明の範

囲外であって結晶系が異なる比較例についても同様に作製して評価を行った。

[0042] <膜の評価>

(1) 組成分析

反応性スパッタ法にて得られた薄膜サーミスタ部3について、X線光電子分光法(XPS)にて元素分析を行った。このXPSでは、Arスパッタにより、最表面から深さ20nmのスパッタ面において、定量分析を実施した。その結果を表2に示す。なお、以下の表中の組成比は「原子%」で示している。一部のサンプルに対して、最表面から深さ100nmのスパッタ面における定量分析を実施し、深さ20nmのスパッタ面と定量精度の範囲内で同じ組成であることを確認している。

[0043] なお、上記X線光電子分光法(XPS)は、X線源をMgK α (350W)とし、パスエネルギー:58.5eV、測定間隔:0.125eV、試料面に対する光電子取り出し角:45deg、分析エリアを約800 μ m ϕ の条件下で定量分析を実施した。なお、定量精度について、N/(M+Al+Si+N+O)、O/(M+Al+Si+N+O)の定量精度は $\pm 2\%$ 、(Al+Si)/(M+Al+Si)の定量精度は $\pm 1\%$ ある(但し、MはTi, V, Cr, Mn, Fe及びCoの少なくとも1種を示す。)

[0044] (2) 比抵抗測定

反応性スパッタ法にて得られた薄膜サーミスタ部3について、4端子法にて25 $^{\circ}$ Cでの比抵抗を測定した。その結果を表2及び表3に示す。

(3) B定数測定

膜評価用素子121の25 $^{\circ}$ C及び50 $^{\circ}$ Cの抵抗値を恒温槽内で測定し、25 $^{\circ}$ Cと50 $^{\circ}$ Cとの抵抗値よりB定数を算出した。その結果を表2及び表3に示す。また、25 $^{\circ}$ Cと50 $^{\circ}$ Cとの抵抗値より負の温度特性をもつサーミスタであることを確認している。

[0045] 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 $^{\circ}$ Cと50 $^{\circ}$ 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℃における抵抗値

$R_{50} (\Omega)$: 50℃における抵抗値

$T_{25} (K)$: 298.15 K 25℃を絶対温度表示

$T_{50} (K)$: 323.15 K 50℃を絶対温度表示

[0046] これらの結果からわかるように、例えば $M = Ti$ の場合、 $Ti_x (Al, Si)_y (N, O)_z$ の組成比が図1に示す3元系の三角図において、点A, B, C, Dで囲まれる領域内、すなわち、 $0.0 < v < 1.0$ 、 $0.70 \leq y / (x + y) \leq 0.98$ 、 $0.45 \leq z \leq 0.55$ 、 $0 < w \leq 0.35$ 、 $x + y + z = 1$ となる領域内の実施例全てで、抵抗率：100 $\Omega \cdot cm$ 以上、B定数：1500 K以上のサーミスタ特性が達成されている。

[0047] 上記結果から25℃での抵抗率とB定数との関係を示したグラフを、図5に示す。また、 $(Al + Si) / (Ti + Al + Si)$ 比とB定数との関係を示したグラフを、図6に示す。これらのグラフから、 $(Al + Si) / (Ti + Al + Si) = 0.7 \sim 0.98$ 、かつ、 $(N + O) / (Ti + Al + Si + N + O) = 0.45 \sim 0.55$ の領域で、結晶系が六方晶のウルツ鉱型の単一相であるものは、25℃における比抵抗値が100 $\Omega \cdot cm$ 以上、B定数が1500 K以上の高抵抗かつ高B定数の領域が実現できている。なお、図6のデータにおいて、同じ $(Al + Si) / (Ti + Al + Si)$ 比に対して、B定数がばらついているのは、結晶中の窒素量と酸素量とが異なる、もしくは窒素欠陥、酸素欠陥等の格子欠陥量が異なるためである。

[0048] 表2に示す比較例2は、 $(Al + Si) / (Ti + Al + Si) < 0.7$ の領域であり、結晶系は立方晶のNaCl型となっている。このように、 $(Al + Si) / (Ti + Al + Si) < 0.7$ の領域では、25℃における比抵抗値が100 $\Omega \cdot cm$ 未満、B定数が1500 K未満であり、低抵抗かつ低B定数の領域であった。

表2に示す比較例1は、 $(N + O) / (Ti + Al + Si + N + O)$ が40%に満たない領域であり、金属が窒化不足の結晶状態になっている。この

比較例 1 は、NaCl 型でも、ウルツ鉱型でもない、非常に結晶性の劣る状態であった。また、これら比較例では、B 定数及び抵抗値が共に非常に小さく、金属的振舞いに近いことがわかった。

なお、 $M=Cr$ の場合である表 3 に示す実施例でも、 $Al / (Cr + Al + Si) = 0.7 \sim 0.98$ 、 $(N + O) / (Cr + Al + Si + N + O) = 0.45 \sim 0.55$ とすることで、ウルツ鉱型六方晶が得られ、高抵抗かつ高 B 定数のサーミスタ特性が得られている。

[0049] (4) 薄膜 X 線回折 (結晶相の同定)

反応性スパッタ法にて得られた薄膜サーミスタ部 3 を、視斜角入射 X 線回折 (Grazing Incidence X-ray Diffraction) により、結晶相を同定した。この薄膜 X 線回折は、微小角 X 線回折実験であり、管球を Cu とし、入射角を 1 度とすると共に $2\theta = 20 \sim 130$ 度の範囲で測定した。一部のサンプルについては、入射角を 0 度とし、 $2\theta = 20 \sim 100$ 度の範囲で測定した。

[0050] その結果、 $(Al + Si) / (Ti + Al + Si) \geq 0.7$ の領域においては、ウルツ鉱型相 (六方晶、AlN と同じ相) であり、 $(Al + Si) / (Ti + Al + Si) \leq 0.66$ の領域においては、NaCl 型相 (立方晶、TiN と同じ相) であった。また、 $0.66 < (Al + Si) / (Ti + Al + Si) < 0.7$ においては、ウルツ鉱型相と NaCl 型相との共存する結晶相であると考えられる。

なお、 $M=Cr$ の場合においても、 $(Al + Si) / (Cr + Al + Si) \geq 0.7$ の領域においては、ウルツ鉱型相であることを確認した。

[0051] このように $Ti_x (Al, Si)_y (N, O)_z$ 系においては、高抵抗かつ高 B 定数の領域は、 $(Al + Si) / (Ti + Al + Si) \geq 0.7$ のウルツ鉱型相に存在している。なお、本発明の実施例では、不純物相は確認されず、ウルツ鉱型の単一相である。

なお、表 2 に示す比較例 1 は、上述したように結晶相がウルツ鉱型相でも NaCl 型相でもなく、本試験においては同定できなかった。また、これらの比較例は、XRD のピーク幅が非常に広いことから、非常に結晶性の劣る

材料であった。これは、電気特性により金属的振舞いに近いことから、窒化不足、かつ、酸化不足の金属相になっていると考えられる。

[0052] [表2]

	結晶系	結晶相がウルツ鉱型時 (100)/(002) XRDピーク強度比	結晶相がウルツ鉱型時、 基板面に垂直方向の配向度の強い結晶軸 (a軸 or c軸)	スパッタガス圧 (Pa)	組成比										電気特性結果				
					Ti/ (Ti+Al+S +N+O) (%)	Al/ (Ti+Al+S +N+O) (%)	Si/ (Ti+Al+S +N+O) (%)	N/ (Ti+Al+S +N+O) (%)	O/ (Ti+Al+S +N+O) (%)	(Al+Si)/ (Ti+Si+Al) (%)	Si/ (Al+Si) (%)	(N+O)/ (Ti+Cu+ Al+N+O) (%)	N/ (Ti+Al+S +N) (%)	O/ (N+O) (%)	B定数 (K)	25℃比抵抗値(Ω cm)			
比較例1	不明(窒化不足)	-	-	-	8	67	1.9	14	9	90	2.7	24	16	40	55	3E-01			
比較例2	NaCl型	-	-	-	26	25	0.9	43	5	51	3.6	48	46	10	281	8E+00			
実施例1	ウルツ鉱型	0.41	c軸	<0.67	6	41	1.4	45	7	87	3.2	52	48	13	2703	1E+03			
実施例2	ウルツ鉱型	0.06	c軸	<0.67	8	40	1.6	49	1	84	3.7	50	50	1	2480	8E+02			
実施例3	ウルツ鉱型	0.01	c軸	<0.67	6	45	0.4	48	1	88	1.0	49	48	3	2860	9E+03			
実施例4	ウルツ鉱型	0.01	c軸	<0.67	6	44	0.2	48	2	88	0.5	50	49	3	2835	7E+03			
実施例5	ウルツ鉱型	0.08	c軸	<0.67	13	39	0.4	47	1	75	1.1	48	47	1	2279	3E+02			
実施例6	ウルツ鉱型	0.27	c軸	<0.67	4	45	2.7	45	3	92	5.6	48	46	6	4864	2E+06			
実施例7	ウルツ鉱型	8.36	a軸	≥0.67	7	41	0.3	42	10	86	0.7	52	47	19	2637	3E+05			
実施例8	ウルツ鉱型	9.40	a軸	≥0.67	6	41	0.7	43	9	87	1.6	52	47	16	2593	3E+04			
実施例9	ウルツ鉱型	2.63	a軸	≥0.67	13	35	0.4	40	12	74	1.3	52	45	24	2045	3E+02			
実施例10	ウルツ鉱型	2.40	a軸	≥0.67	4	44	2.0	38	12	92	4.4	50	43	25	4291	2E+06			

[表3]

	結晶系	結晶相がウルツ鉱型時 (100)/〈002〉 XRDピーク強度比	結晶相がウルツ鉱型時、 基板上に垂直方向の配向度の強い結晶軸 (a軸 or c軸)	スパッタガス圧 (Pa)	組成比								電気特性結果			
					Cr/ Cr+Al+Si (+N+O) (%)	Al/ Cr+Al+Si (+N+O) (%)	Si/ Cr+Al+Si (+N+O) (%)	N/ Cr+Al+Si (+N+O) (%)	O/ Cr+Al+Si (+N+O) (%)	(Al+Si)/ (Cr+Si+A l) (%)	Si/ (Al+Si) (%)	(N+O)/ (Cr+Al+Si (+N+O) (%)	N/ (Cr+Al+Si (+N) (%)	O/ (N+O) (%)	B定数 (K)	25℃比抵抗 値(Ω cm)
実施例1	ウルツ鉱型	8.5	a軸	≥0.67	10	40	2.4	36	12	82	5.6	48	41	26	1990	5E+02
実施例2	ウルツ鉱型	12.9	a軸	≥0.67	10	35	3.3	36	16	80	8.7	52	43	31	2534	2E+03
実施例3	ウルツ鉱型	3.7	a軸	≥0.67	11	38	2.4	39	10	79	6.1	49	43	20	2438	7E+02

[0053] 次に、本発明の実施例は全てウルツ鉱型相の膜であり、配向性が強いこと

から、Si基板S上に垂直な方向（膜厚方向）の結晶軸においてa軸配向性とc軸配向性のどちらが強いのか、XRDを用いて調査した。この際、結晶軸の配向性を調べるために、(100)（a軸配向を示すhkl指数）と(002)（c軸配向を示すhkl指数）とのピーク強度比を測定した。

[0054] なお、同じ成膜条件でポリイミドフィルムに成膜しても、同様にウルツ鉱型の単一相が形成されていることを確認している。また、同じ成膜条件でポリイミドフィルムに成膜しても、配向性は変わらないことを確認している。

[0055] c軸配向が強い実施例のXRDプロファイルの一例を、図8に示す。この実施例は、 $(Al + Si) / (Ti + Al + Si) = 0.88$ （ウルツ鉱型六方晶）であり、入射角を1度として測定した。この結果からわかるように、この実施例では、(100)よりも(002)の強度が非常に強くなっている。

a軸配向が強い実施例のXRDプロファイルの一例を、図9に示す。この実施例は、 $(Al + Si) / (Ti + Al + Si) = 0.87$ （ウルツ鉱型六方晶）であり、入射角を1度として測定した。この結果からわかるように、この実施例では、(002)よりも(100)の強度が非常に強くなっている。

なお、グラフ中(*)は装置由来および熱酸化膜付きSi基板由来のピークであり、サンプル本体のピーク、もしくは、不純物相のピークではないことを確認している。また、入射角を0度として、対称測定を実施し、そのピークが消失していることを確認し、装置由来および熱酸化膜付きSi基板由来のピークであることを確認した。

[0056] 次に、ウルツ鉱型材料である本発明の実施例に関して、さらに結晶構造と電気特性との相関を詳細に比較した。

表2に示すように、 $(Al + Si) / (Ti + Al + Si)$ 比が近い比率のものに対し、基板面に垂直方向の配向度の強い結晶軸がc軸である実施例の材料とa軸である実施例の材料とがある。

これら両者を比較すると、 $(Al + Si) / (Ti + Al + Si)$ 比がほ

ば同じであると、a軸配向が強い材料よりもc軸配向が強い材料の方が、B定数が大きいことがわかる。

また、 $(Al + Si) / (Ti + Al + Si)$ 比と $Si / (Al + Si)$ 比との双方が近い比率のものに対し、基板面に垂直方向の配向度の強い結晶軸がc軸である実施例の材料とa軸である実施例の材料とがある。これら両者を比較した場合においても、 $Si / (Al + Si)$ 比が同じであると、a軸配向が強い材料よりもc軸配向が強い材料の方が、B定数が大きいことがわかる。

[0057] また、N量 ($N / (Ti + Al + Si + N + O)$) に着目すると、a軸配向が強い材料よりもc軸配向が強い材料の方が、窒素量がわずかに大きいことがわかる。さらに、O量 ($O / (N + O)$) に着目すると、c軸配向が強い材料よりもa軸配向が強い材料の方が、酸素量がわずかに大きいことがわかる。この結果からわかるように、 $N / (Ti + Al + Si + N + O)$ が少ないサンプルほど、 $O / (N + O)$ 量が多い。また、c軸配向材料の方が、酸素量が少なく済むことを示している。

[0058] <結晶形態の評価>

次に、薄膜サーミスタ部3の断面における結晶形態を示す一例として、熱酸化膜付きSi基板S上に520nm程度成膜された実施例 ($(Al + Si) / (Ti + Al + Si) = 0.88$, ウルツ鉱型六方晶、c軸配向性が強い) の薄膜サーミスタ部3における断面SEM写真を、図10に示す。また、別の実施例 ($(Al + Si) / (Ti + Al + Si) = 0.87$, ウルツ鉱型六方晶、a軸配向性が強い) の薄膜サーミスタ部3における断面SEM写真を、図11に示す。

これらの実施例のサンプルは、Si基板Sをへき開破断したものをを用いている。また、45°の角度で傾斜観察した写真である。

[0059] この写真からわかるように、本発明の実施例は緻密な柱状結晶で形成されている。すなわち、基板面に垂直な方向に柱状の結晶が成長している様子が観測されている。なお、熱酸化膜付きSi基板S上に200nm、500nm

m、1000 nmの厚さでそれぞれ成膜された場合にも、上記同様、緻密な柱状結晶で形成されていることを確認している。

なお、図中の柱状結晶サイズについて、図10のc軸配向が強い実施例は、粒径が10 nmφ (±5 nmφ)、長さ520 nm程度であった。また、図11のa軸配向が強い実施例は、粒径が10 nmφ (±5 nmφ)、長さ510 nm程度であった。なお、ここでの粒径は、基板面内における柱状結晶の直径であり、長さは、基板面に垂直な方向の柱状結晶の長さ（膜厚）である。

柱状結晶のアスペクト比を（長さ）÷（粒径）として定義すると、本実施例は10以上の大きいアスペクト比をもっている。柱状結晶の粒径が小さいことにより、膜が緻密となっていると考えられる。なお、熱酸化膜付きSi基板S上に200 nm、500 nm、1000 nmの厚さでそれぞれ成膜された場合にも、上記同様、緻密な柱状結晶で形成されていることを確認している。

[0060] <耐熱試験評価>

表2に示す実施例及び比較例の一部において、大気中、125℃、1000 hの耐熱試験前後における抵抗値及びB定数を評価した。その結果を表4に示す。なお、比較として従来のTa-Al-N系材料による比較例も同様に評価した。また、参考として、酸素ガスを含有しない窒素ガスとArガスとの混合ガス雰囲気中で反応性スパッタを行い、Ti-(Al+Si)-N系材料による薄膜サーミスタ部3を形成した参考例1（ウルツ鉱型六方晶、c軸配向が強い）についても同様に耐熱試験を行った結果を、表4に併せて示す。

[0061] これらの結果からわかるように、Al濃度及び窒素濃度は異なるものの、Ta-Al-N系である比較例と同程度量のB定数をもつ実施例で比較したとき、 $Ti_x(Al, Si)_y(N, O)_z$ 系の方が抵抗値上昇率、B定数上昇率がともに小さく、耐熱試験前後における電気特性変化でみたときの耐熱性は、 $Ti_x(Al, Si)_y(N, O)_z$ 系の方が優れている。なお、実施例3

、4はc軸配向が強い材料であり、実施例8はa軸配向が強い材料である。両者を比較すると、c軸配向が強い実施例の方がa軸配向が強い実施例に比べて、抵抗値上昇率が小さく、僅かに耐熱性が向上している。

また、酸素を積極的に含有させていないTi-(Al+Si)-N系材料による参考例1は、比較例よりも耐熱性に優れているが、この参考例1に比べて、酸素を積極的に含有させた本発明のTi-(Al+Si)-(N+O)系材料による実施例の方が、抵抗値上昇率が小さく、さらに耐熱性に優れていることがわかる。

[0062] なお、Ta-Al-N系材料では、Taのイオン半径がTiやAl、Siに比べて非常に大きいため、高濃度Al領域でウルツ鉱型相を作製することができない。TaAlN系がウルツ鉱型相でないがゆえ、ウルツ鉱型相のTi-(Al+Si)-N系やTi-(Al+Si)-(N+O)系の方が耐熱性が良好であると考えられる。

[0063] [表4]

	M元素	A元素	M(%)	A(%)	N(%)	O(%)	Al/(M+Al) (%)	B25-50 (K)	25°C比抵抗 (Ω cm)	125°C-1000h 耐熱後の25°C 比抵抗上昇率 (%)	125°C-1000h 耐熱後のB定 数上昇率(%)
比較例	Ta	Al	59	2	35	5	3	2688	6.E+02	12	6
実施例3	Ti	Al,Si	6	45.4	48	1	88	2860	9.E+03	<1.5	<1
実施例4	Ti	Al,Si	6	44.2	48	2	88	2835	7.E+03	<1.5	<1
実施例8	Ti	Al,Si	6	41.7	43	9	87	2593	3.E+04	<2	<1
参考例1	Ti	Al,Si	7	44.4	49	-	87	2834	9.E+03	<4	<1

[0064] 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、上記実施例では、M=Ti又はCrとしてM-(Al+Si)-(N+O)のサーミスタ用金属窒化物材料を作製したが、V、Mn、Fe、Coの少なくとも1種をTi又はCrの少なくとも一部に対して置換可能であり、同様の特性を得ることができる。

符号の説明

[0065] 1…フィルム型サーミスタセンサ、2…絶縁性フィルム、3…薄膜サーミスタ部、4, 124…パターン電極

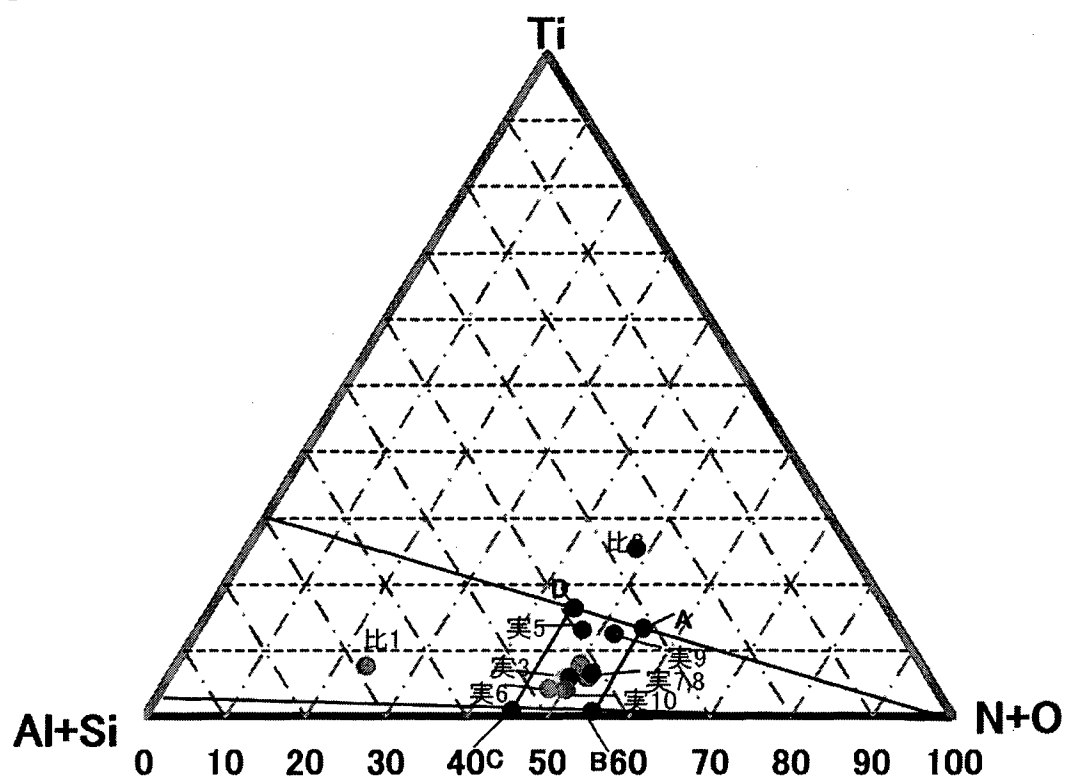
請求の範囲

- [請求項1] サーミスタに用いられる金属窒化物材料であって、
 一般式： $M_x (Al_{1-v}Si_v)_y (N_{1-w}O_w)_z$ （但し、MはTi、V、Cr、Mn、Fe及びCoの少なくとも1種を示す。 $0 < v < 0.3$ 、 $0.70 \leq y / (x + y) \leq 0.98$ 、 $0.45 \leq z \leq 0.55$ 、 $0 < w \leq 0.35$ 、 $x + y + z = 1$ ）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ことを特徴とするサーミスタ用金属窒化物材料。
- [請求項2] 請求項1に記載のサーミスタ用金属窒化物材料において、
 膜状に形成され、
 前記膜の表面に対して垂直方向に延在している柱状結晶であることを特徴とするサーミスタ用金属窒化物材料。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載のサーミスタ用金属窒化物材料において、
 膜状に形成され、
 前記膜の表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ことを特徴とするサーミスタ用金属窒化物材料。
- [請求項4] 絶縁性フィルムと、
 該絶縁性フィルム上に請求項1から3のいずれか一項に記載のサーミスタ用金属窒化物材料で形成された薄膜サーミスタ部と、
 少なくとも前記薄膜サーミスタ部の上又は下に形成された一対のパターン電極とを備えていることを特徴とするフィルム型サーミスタセンサ。
- [請求項5] 請求項1から3のいずれか一項に記載のサーミスタ用金属窒化物材料を製造する方法であって、
 M-Al-Si合金スパッタリングターゲット（但し、MはTi、V、Cr、Mn、Fe及びCoの少なくとも1種を示す。）を用いて窒素及び酸素含有雰囲気中で反応性スパッタを行って成膜する成膜工

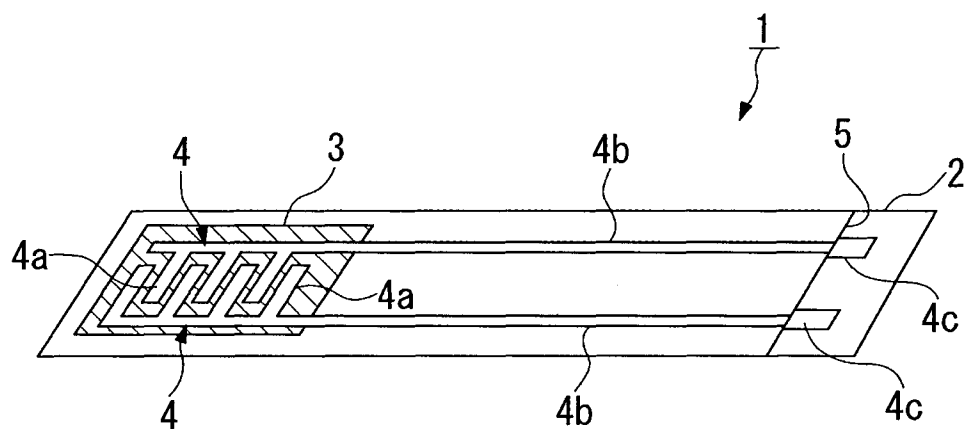
程を有していることを特徴とするサーミスタ用金属窒化物材料の製造方法。

- [請求項6] 請求項5に記載のサーミスタ用金属窒化物材料の製造方法において、
- 前記反応性スパッタにおけるスパッタガス圧を、 0.67 Pa 未満に設定することを特徴とするサーミスタ用金属窒化物材料の製造方法。
- 。

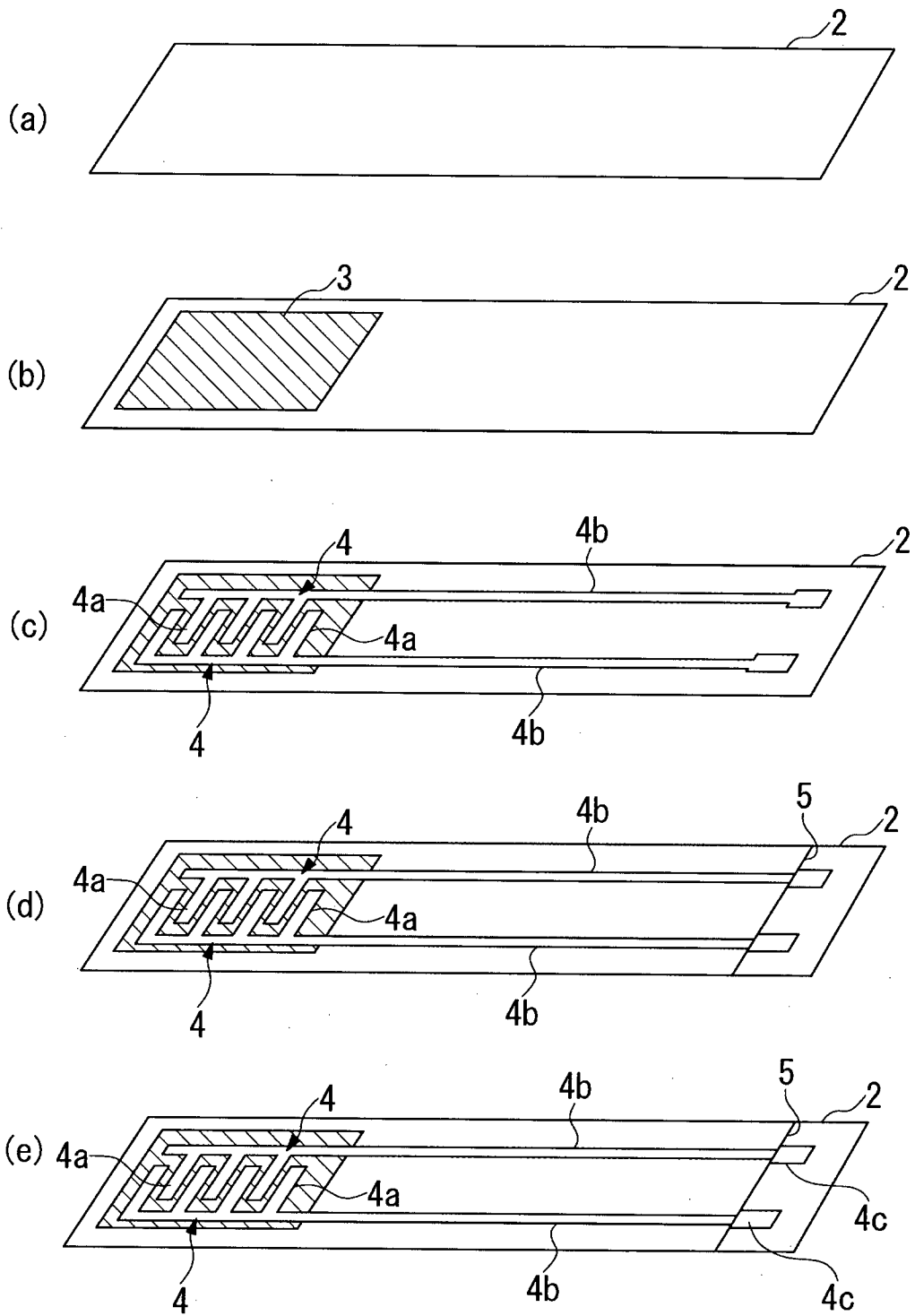
[圖1]



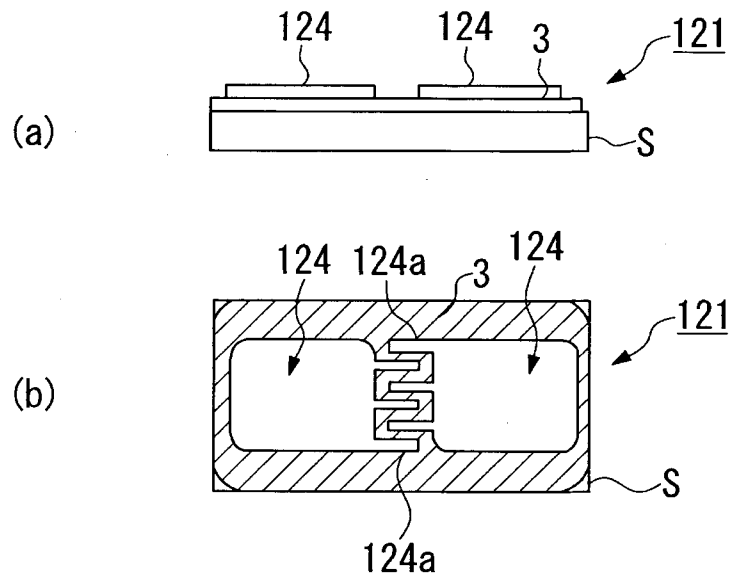
[図2]



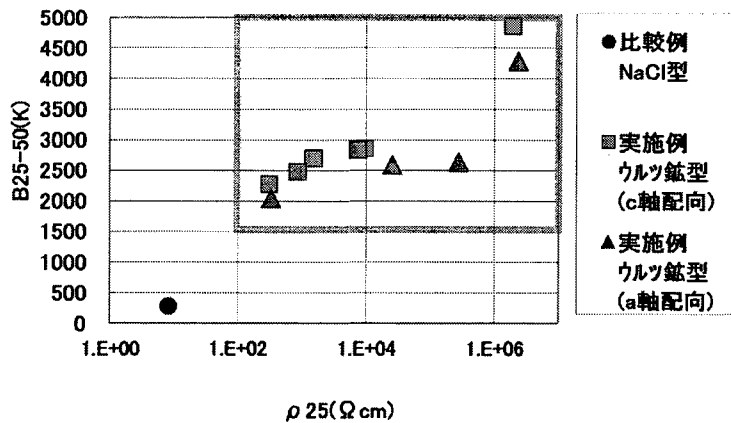
[図3]



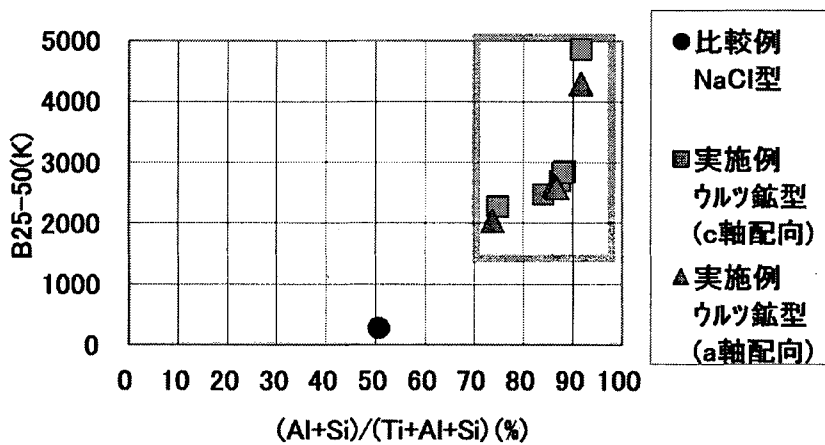
[図4]



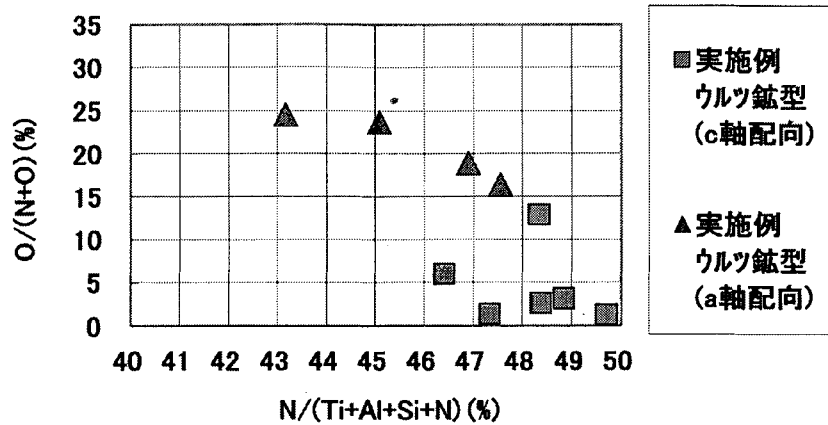
[図5]



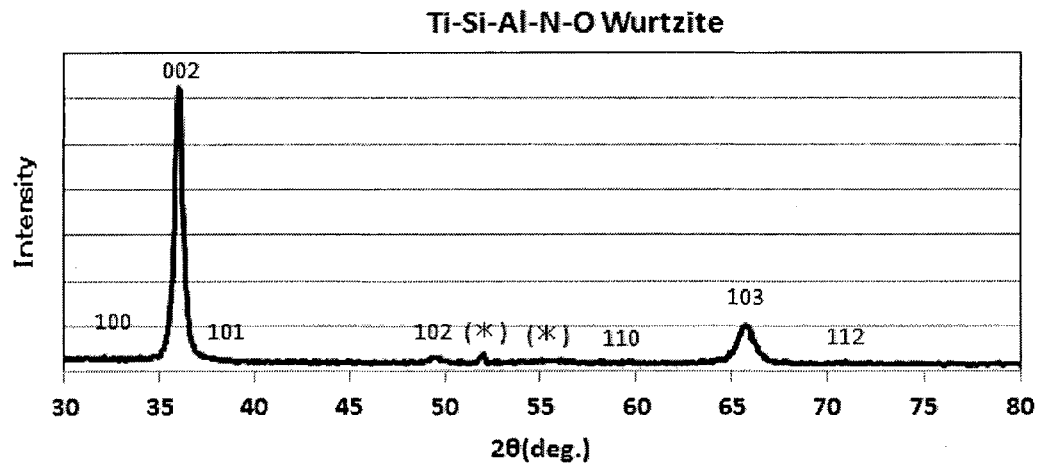
[図6]



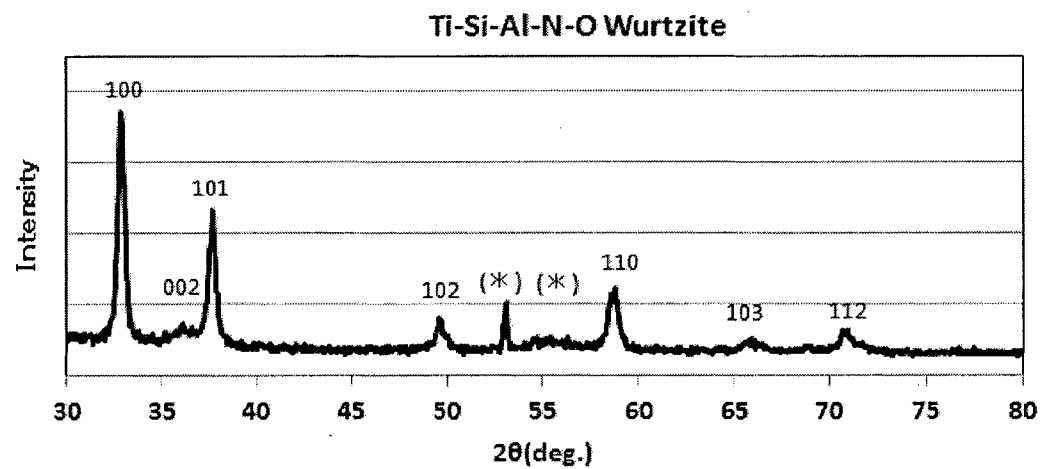
[図7]



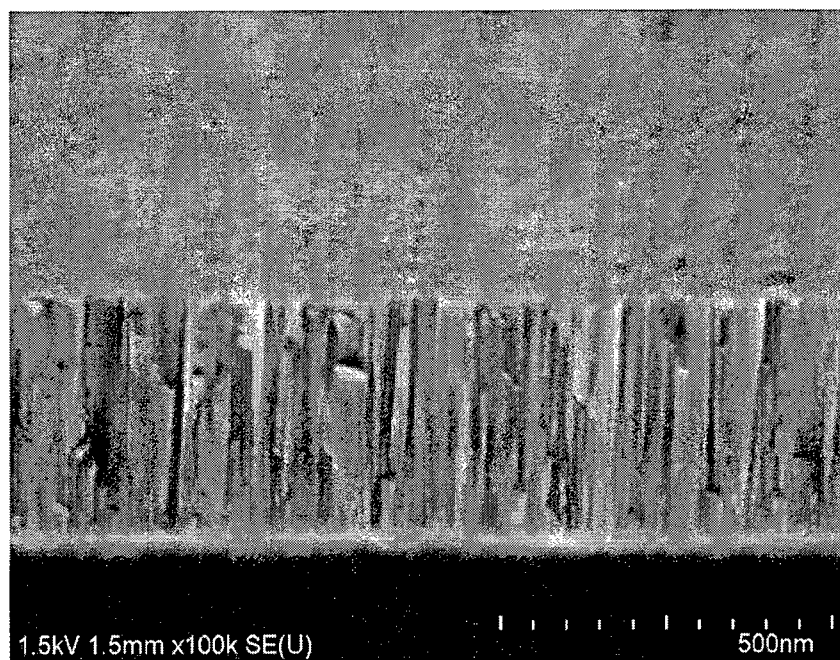
[図8]



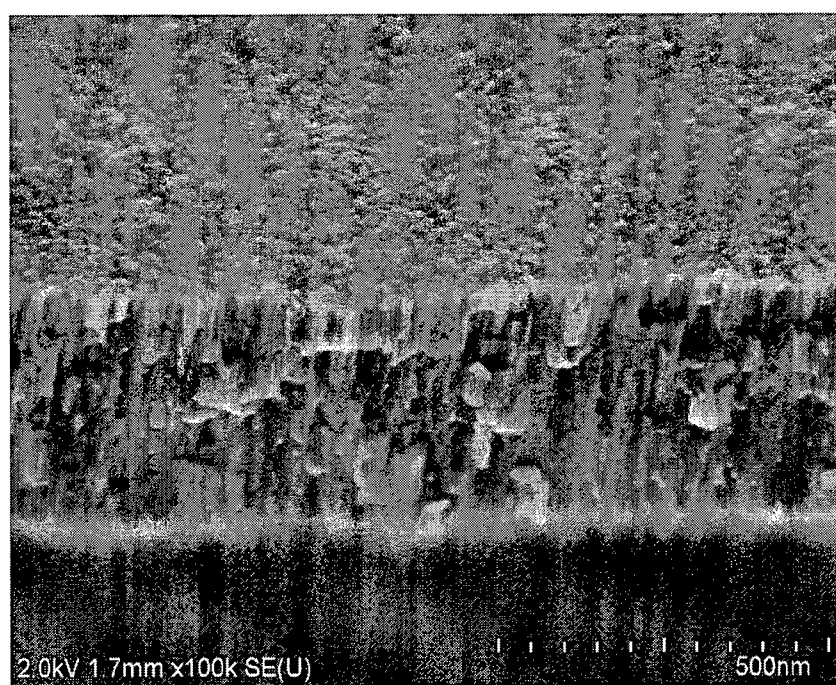
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/072077

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01C7/04(2006.01)i, H01C17/12(2006.01)i

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)

H01C7/04, H01C17/12

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 2004-319737 A (Kabushiki Kaisha Okano Seisakusho), 11 November 2004 (11.11.2004), paragraph [0023] (Family: none)	1-6
A	JP 4-53202 A (Oki Electric Industry Co., Ltd.), 20 February 1992 (20.02.1992), entire text; all drawings (Family: none)	1-6
A	JP 2009-259911 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 05 November 2009 (05.11.2009), paragraphs [0016] to [0019] & US 2011/0042627 A1 & WO 2009/128403 A1 & CA 2721186 A	1-6

☒ 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 September, 2014 (24.09.14)

Date of mailing of the international search report
07 October, 2014 (07.10.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/072077

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-303804 A (Susumu Co., Ltd.), 28 October 2004 (28.10.2004), paragraphs [0007] to [0012]; fig. 1 (Family: none)	1-6
A	JP 2012-61539 A (Mitsubishi Materials Corp.), 29 March 2012 (29.03.2012), paragraphs [0001], [0008] & CN 102699363 A	1-6
A	JP 2012-36506 A (Tungaloy Corp.), 23 February 2012 (23.02.2012), paragraphs [0020] to [0023] (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01C7/04(2006.01)i, H01C17/12(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. H01C7/04, H01C17/12

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 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 請求項の番号
A	JP 2004-319737 A（株式会社岡野製作所） 2004.11.11, 段落【0023】 （ファミリーなし）	1 - 6
A	JP 4-53202 A（沖電気工業株式会社） 1992.02.20, 全文、全図 （ファミリーなし）	1 - 6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ 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

「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

「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

「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）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「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

「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「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

「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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 4 . 0 9 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 7 . 1 0 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

柴垣 俊男

5 D

4 0 6 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 5 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の 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 請求項の番号
A	JP 2009-259911 A (株式会社豊田中央研究所) 2009.11.05, 段落【0016】－【0019】 & US 2011/0042627 A1 & WO 2009/128403 A1 & CA 2721186 A	1－6
A	JP 2004-303804 A (進工業株式会社) 2004.10.28, 段落【0007】－【0012】、【図1】 (ファミリーなし)	1－6
A	JP 2012-61539 A (三菱マテリアル株式会社) 2012.03.29, 段落【0001】、【0008】 & CN 102699363 A	1－6
A	JP 2012-36506 A (株式会社タンガロイ) 2012.02.23, 段落【0020】－【0023】 (ファミリーなし)	1－6