

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年10月11日 (11.10.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/114143 A1

- (51) 国際特許分類:
H01C 7/02 (2006.01) C23C 14/34 (2006.01)
C23C 14/14 (2006.01) H01L 37/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/056589
- (22) 国際出願日: 2007年3月28日 (28.03.2007)
- (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2006-088415 2006年3月28日 (28.03.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井金属鉱業株式会社 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目1番1号 Tokyo (JP). 国立大学法人東北大学 (TOHOKU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 Miyagi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 池田 真 (IKEDA, Makoto) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原

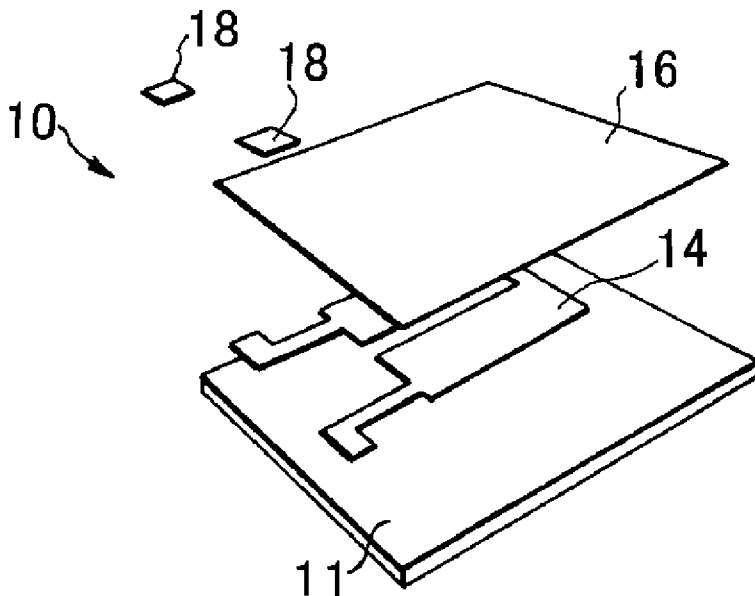
市1333-2 三井金属鉱業株式会社 総合研究所内 Saitama (JP). 和田 充弘 (WADA, Mitsuhiro) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社 総合研究所内 Saitama (JP). 井上 眞一 (INOUE, Shinichi) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社 総合研究所内 Saitama (JP). 一色 実 (ISSHIKI, Minoru) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 林 載元 (LIM, Jae-Won) [KR/KR]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). ▲裴▼俊佑 (BAE, Joon Woon) [KR/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).

- (74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR FABRICATING THIN FILM SENSOR, THIN FILM SENSOR AND THIN FILM SENSOR MODULE

(54) 発明の名称: 薄膜センサの製造方法、薄膜センサおよび薄膜センサモジュール



(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide a method for fabricating a thin film sensor in which variation of electric characteristics is suppressed among products by achieving strong orientation of crystal not through a step which is disadvantageous in cost such as a heat treatment step. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] A method for fabricating a thin film sensor consisting of an insulating substrate, and an electric resistor composed of a metal arranged on the insulating substrate comprises a step for forming the electric resistor on the insulating substrate by sputtering the metal while applying a negative DC voltage to the insulating substrate.

(57) 要約: [課題] 熱処理などのコスト的に不利な工程を経ずに結晶を強配向化し、製品ごとの電気特性のばらつきが少ない薄膜センサの製造方法を提供すること。

[解決手段] 絶縁基板と、該絶縁

基板上に積層された金属からなる電気抵抗体とを有する薄膜センサの製造方法であって、前記絶縁基板に、負の直流電圧を印加しながら、前記金属をスパッタリングして、前記電気抵抗体を形成する工程を有することを特徴とする薄膜センサの製造方法。

WO 2007/114143 A1



HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

薄膜センサの製造方法、薄膜センサおよび薄膜センサモジュール

技術分野

[0001] 本発明は、薄膜センサの製造方法、薄膜センサおよび薄膜センサモジュールに関する。

背景技術

[0002] 従来から、各種物体又は流体の温度、流量、比熱、熱伝導性、濃度、液種、歪、応力、湿度などを測定する温度センサ、流量センサ、比熱センサ、熱伝導性センサ、濃度センサ、液種識別センサ、歪センサ、応力センサ、湿度センサなどの機能の発揮のために用いられている薄膜センサモジュールとしては、熱量、流量、比熱、熱伝導性、濃度、液種、歪、応力、湿度等の変化を電気信号に変換して温度を検出する電気抵抗体を利用したものが広く使用されている。なかでも、感度の点で、抵抗温度係数の絶対値が大きい白金族元素を利用した薄膜センサモジュールが広く用いられているが、さらなる高感度化が求められているのが現状である。

[0003] 一般に、抵抗体の抵抗温度係数は、抵抗体を構成する結晶の存在形態により、影響を受けることが知られている(非特許文献1)。例えば、特許文献1及び非特許文献2には、成膜後の積層体を熱処理するなどして、抵抗体を構成する結晶の粒径を大型化することにより、高感度化を図る技術が開示されている。

[0004] 電気抵抗体を構成する結晶の粒径を大型化する方法としては、まず、基板上に白金などの感温抵抗物質をメッキや蒸着等の積層技術によりパターンを形成させて堆積させ、その後、数百～千℃程度で熱処理して結晶を成長させる方法などが挙げられる。

[0005] しかしながら、感度を増大させることを目的として、過酷な熱処理条件により結晶を成長させることは可能であるが、この場合、多量の熱量を必要とする。また、これに付随して、この熱量に耐え得る設備が必要となり、コスト的にも不利であった。また、熱の負荷を考慮した材料や設計の選択が制限される。さらに、熱負荷により、表面粗さが増大し、製品ごとのばらつきが大きくなり、生産安定性が低下するという問題が生じ

ていた。

[0006] また、特許文献2には、白金薄膜抵抗体の製造の際に、白金薄膜と基板との密着性を向上させるための層(たとえば)チタン層を両者の間に介在させることが記載されている。

[0007] さらに、特許文献1には、白金薄膜抵抗体の製造方法において、白金薄膜と基板との間にチタン層を介在させることで基板に対する白金薄膜の密着性の向上を図りながら、白金薄膜またはチタン層の形成のためのスパッタリングガス中に酸素を混入しておくことで、高温アニールによる白金薄膜の抵抗温度係数の十分な向上が可能となることが記載されている。

[0008] しかしながら、白金薄膜と基板との密着性には、さらなる改善の余地があった。

特許文献1:特開2001-291607号公報

特許文献2:特開平11-354302号公報

非特許文献1:「薄膜・微粒子の構造と物性」、丸善、139~156頁(1974)

非特許文献2:「高TCR白金薄膜の開発」、IEEE Trans. SM.、124巻、7号、242~247頁(2004)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、上述の問題に鑑みてなされたものであって、熱処理などのコスト的に不利な工程を経ずとも結晶を強配向化し、製品ごとの電気特性のばらつきが少ない薄膜センサの製造方法を提供することを目的とする。

[0010] また本発明は、高感度であり、かつ電気抵抗体が剥がれ難い薄膜センサの製造方法、ならびに該方法で製造される薄膜センサおよび該薄膜センサを有する薄膜センサモジュールを提供することをさらなる目的としている。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明の薄膜センサの製造方法は、

絶縁基板と、該絶縁基板上に積層された金属からなる電気抵抗体とを有する薄膜センサの製造方法であって、

前記絶縁基板に、負の直流電圧を印加しながら、前記金属をスパッタリングして、

前記電気抵抗体を形成する工程を有することを特徴としている。

- [0012] 前記負の直流電圧の絶対値は、好ましくは25V以上150V以下である。
- [0013] 前記薄膜センサの製造方法は、前記電気抵抗体を熱処理する工程を有さなくてもよい。
- [0014] 前記金属としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム及び白金からなる群から選択された少なくとも1つの金属を主成分とする金属が挙げられる。
- [0015] 前記電気抵抗体を構成する金属の結晶粒径は0.2 μ m以上であり、前記電気抵抗体の表面粗さRaは10nm以下であることが好ましい。
- [0016] 前記薄膜センサは、前記絶縁基板上と前記電気抵抗体との間に、遷移金属を主成分とする材料からなる密着層をさらに有することが好ましい。
- [0017] 前記薄膜センサは、前記絶縁基板上と前記密着層との間に、ケイ素と炭素、窒素、フッ素および酸素からなる群から選ばれる元素との化合物からなるケイ素化合物層をさらに有することが好ましい。
- [0018] 前記薄膜センサとしては、温度センサ、流量センサ、比熱センサ、熱伝導性センサ、濃度センサ、液種識別センサ、歪センサ、応力センサ、湿度センサからなる群から選択されたセンサが挙げられる。
- [0019] 本発明の薄膜センサは、前記薄膜センサの製造方法で製造された薄膜センサであることを特徴とする。
- [0020] 本発明の薄膜センサモジュールは、前記薄膜センサを有することを特徴としている。

発明の効果

- [0021] 本発明によれば、電気特性を保持しつつ、コスト的にも有利で、製品ごとの電気特性のばらつきが少ない薄膜センサが得られる。
- [0022] また本発明の一態様によれば、高感度であり、電気抵抗体が剥がれ難い薄膜センサの製造方法、ならびに該方法で製造される薄膜センサおよび該薄膜センサを有する薄膜センサモジュールが提供される。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]薄膜センサ(薄膜チップ)の一態様の概略図である。

[図2]薄膜センサ(薄膜チップ)の一態様の概略図である。

[図3]本発明の薄膜センサモジュール例示した概略図である。

[図4]本発明の薄膜センサモジュールを例示した概略断面図であって、(a)は、平面縦断面図であり、(b)は、側方縦断面図である。

符号の説明

- [0024]
- 10 薄膜センサ(薄膜チップ)
 - 11 絶縁基板
 - 12 ケイ素化合物層
 - 13 密着層
 - 14 電気抵抗体
 - 16 保護膜
 - 18 ボンディングパッド
 - 20 薄膜センサモジュール
 - 22ハウジング
 - 24 フィンプレート
 - 26 出力端子
 - 32 ボンディングワイヤ
 - 34 第1大径部
 - 36 第2大径部
 - 38 切欠部

発明を実施するための最良の形態

[0025] <薄膜センサ>

図1は、本発明の薄膜センサ(薄膜チップ)の概略図である。薄膜センサ10は、電氣的に絶縁性を有する絶縁基板11と、電気抵抗体14とを少なくとも有する。

[0026] 薄膜センサ10は、図2に示すように、絶縁基板11と電気抵抗体14との密着性を向上させることを目的として、絶縁基板11と電気抵抗体14との間に密着層13を有してもよく、さらに絶縁基板11と密着層13との間にケイ素化合物層12を有してもよい。薄

膜センサ10は、薄膜センサの物理的な損傷の防止を目的として、薄膜センサ10の表面に保護膜16を有してもよい。薄膜センサ10は、薄膜センサ10と外部の部材とを電氣的に接続するボンディングパッド18を有してもよい。

[0027] なお、本発明においては、絶縁基板から電気抵抗体に向かう方向を、便宜上「上」と称することがある。

[0028] 絶縁基板11の材料としては、絶縁性を有する材料であれば、特に制約はなく、例えば、シリコン、アルミナ等が挙げられる。絶縁基板11の形状は、種々の形状とすることができ、例えば、図1に示すように矩形であってもよく、楕円形、円形であってもよい。また、絶縁基板11の膜厚は、300～1,000 μm 程度であってもよい。

[0029] 電気抵抗体14は、温度、流量等の本発明における薄膜センサの測定対象となる指標の変化に反応して、抵抗値が変化する材料で製造されたものであれば、特に制約はなく、電気抵抗体14の材料としては、例えば、白金族、鉄、ニッケルコバルト、銅などの遷移金属が挙げられる。薄膜センサを温度センサとして用いる場合であれば、電気抵抗体14の材料は、白金族元素(ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金)のうち少なくとも一種類以上の元素を主成分とする金属又はこれら金属の合金が用いられる。特に、製膜の容易さ、特性の安定性、コストの面から、白金がより好ましい。電気抵抗体14は、このような材料を用いて、所望の膜厚や、所望のパターンに成形されればよく、例えば、膜厚は0.1～1 μm 程度であってもよい。

[0030] 密着層13の材料は、絶縁基板11の温度－抵抗特性に影響を与えない材料及び範囲において種々選択すればよく、その例として、遷移金属を主成分とする材料が挙げられ、この材料の中には、金属として、遷移金属以外の金属が含まれていてもよい。この遷移金属を主成分とする材料としては、具体的にはチタン(Ti)、クロム(Cr)、 TiO_2 、 TiBaO などが挙げられ、中でも密着性の観点からチタンおよびクロムが好ましい。遷移金属を主成分とする材料の中には、遷移金属が通常10～100重量%、好ましくは60～100重量%含まれる。密着層の厚みは、例えば、0.002～0.1 μm であることが好ましく、0.005～0.05 μm であることがより好ましい。

[0031] ケイ素化合物層12は、ケイ素と、炭素、窒素、フッ素および酸素からなる群から選ばれる元素との化合物からなる。このような化合物としては、 SiO_2 、 SiN 、 SiON 、 SiC

- 、SiOC、SiOFなどが挙げられ、中でも成膜の容易さの観点からSiO₂が好ましい。
- [0032] ケイ素化合物層12の厚さは、好ましくは50～5,000nm、さらに好ましくは100～1,000nmである。
- [0033] 電気抵抗体14は、密着層13と、さらにこのケイ素化合物層12とを介して絶縁基板11に積層されると、絶縁基板11に強固に密着し、剥がれ難い。
- [0034] 保護膜16の材料としては、上述の目的を達成し得る材料であれば特に制約はなく、例えば、樹脂やガラス等が挙げられる。また、保護膜16の膜厚は、約1μm程度であつてもよい。
- [0035] ボンディングパッド18の材料としては、良好な導電性を有するものであれば特に制約はなく、例えば、金(Au)、白金などが挙げられる。また、ボンディングパッド18は、適用される形態に応じて種々の形状であつてもよく、例えば、縦横0.2×0.15mm、厚み0.1μm程度の形状であつてもよい。
- [0036] なお、本発明の薄膜センサは、電気抵抗体の抵抗値に影響を与える指標を測定する装置に用いることが可能であつて、その例としては、温度センサ、流量センサ、比熱センサ、熱伝導性センサ、濃度センサ、液種識別センサ、歪センサ、応力センサ、湿度センサ等が挙げられる。
- [0037] <本発明における電気抵抗体の結晶の存在形態>
- 本発明の薄膜センサにおいて、電気抵抗体を構成する結晶は、特定の配向を有する形態で存在する。本発明では、この配向の状態を、下述する「配向性」で規定する。本発明において、「配向性」とは、電気抵抗体の層の面垂直方向(ND方向)から10°以内に配向している結晶(すなわち、電気抵抗体を構成する結晶)の(111)面の割合をいう。本発明の薄膜センサにおいては、この割合が90%以上であることが好ましい。なお、この「配向性」の値は、後述する実施例の欄に記載の方法により求められる値である。
- [0038] 一般的に、電気抵抗体の結晶状態は、電気抵抗体における温度上昇に伴う抵抗値の変化に影響を及ぼすことが知られている。結晶状態、特に結晶の粒径が大型化することにより、抵抗温度係数の勾配が上昇することが知られ、粒径の大型化は、薄膜センサの感度を上昇させる手法の一つとして汎用されている。

- [0039] 一方、本発明においては、電気抵抗体を構成する結晶の存在形態に着目した。つまり、本発明者らは、結晶の存在形態、特に結晶の配向性を制御することで、電気抵抗体の抵抗温度係数が向上することを見出した。本発明のように配向性を制御することにより抵抗温度係数が向上する機構は定かではないが、結晶方位が特定の方向に揃うことにより、結晶の電気的特性が向上されることが考えられる。
- [0040] また、電気抵抗体を構成する結晶は、繊維状配向組織を有し、該繊維状配向組織において、該結晶の(111)面が該電気抵抗体の層の面垂直方向を回転軸としていくことが好ましい。このような組織を有することにより、より一層電気的特性が向上される。なお、この繊維状配向組織の観察には、組織観察に用いる種々の手法を用いて観察すればよく、例えば、下述のEBSD評価装置を用いて観察してもよい。
- [0041] なお、本発明において、結晶の配向性の評価は、EBSD(後方散乱電子回折パターン; Electron Backscatter Diffraction Pattern)法を用いて行った。無機材料の結晶配構成の評価としては、X線回折装置(XRD)が一般的に用いられているが、この装置では、結晶構造全体の平均的な情報しか得ることが出来ず、結晶構造を構成する個々の結晶粒の存在形態を評価することは出来ない。一方、個々の結晶粒の配向を評価するには、従来、透過型電子顕微鏡(TEM)が一般的に用いられているが、結晶構造に含まれる結晶粒について統計的な評価を行うのは、現実的に不可能である。
- [0042] 一方、EBSD評価装置を用いれば、個々の結晶粒の存在形態に係る評価を迅速に行うことができ、結晶粒径や粒度分布、結晶の配向性や歪計算などの評価が可能である。
- [0043] 本発明の薄膜センサにおいて、電気抵抗体の表面粗さ(Ra)は、好ましくは10nm以下、さらに好ましくは5nm以下であり、その下限値は、特に制限はされないが、通常1nm程度である。また、表面粗さ(Rz)は、好ましくは1.0 μ m以下、さらに好ましくは0.5 μ m以下であり、その下限値は、特に制限はされないが、通常0.1 μ m程度である。これらの範囲から外れると、パターン成型の際に、一定した電気特性が得られず、生産性が低下してしまうことにもなる。
- [0044] また、電気抵抗体を構成する結晶の粒径は、好ましくは0.2 μ m以上、さらに好ま

しくは $0.4\mu\text{m}$ 以上であり、その上限値は、特に制限されないが、通常 $5.0\mu\text{m}$ 程度である。なお、この「結晶粒径」の値は、後述する実施例の欄に記載の方法により求められる値である。

[0045] 本発明の薄膜センサの抵抗温度係数は、好ましくは $3,000\text{ppm}/\text{K}$ 以上、さらに好ましくは $3,300\text{ppm}/\text{K}$ 以上であり、その上限値は $3,900\text{ppm}/\text{K}$ 程度である。

[0046] <薄膜センサの製造方法>

本発明の薄膜センサの製造方法においては、絶縁基板上にスパッタリング法により、電気抵抗体を積層する。

[0047] このスパッタリングは、絶縁基板に、負の直流のバイアス電圧を印加しながら行う。この電圧の絶対値は、好ましくは 25V 以上 150V 以下、さらに好ましくは 50V よりも大きく 150V 未満、特に好ましくは 75V 以上 125V 以下である。この範囲を外れると、製造される薄膜センサの成膜性やTCRなどの電気特性が実用的でなくなる。

[0048] この負の直流のバイアス電圧を変化させることにより電気抵抗体のTCRを変化させることができるが、この理由としては、必ずしも定かではないが、たとえば以下のような理由が考えられる。

(1)すなわち、バイアス電圧を大きくするとスパッタ粒子のエネルギーが高められるため、基板に到達した粒子がエネルギー的に安定なサイトまで移動でき、その結果、緻密で結晶粒径が大きく、かつ配向性の高い膜(電気抵抗体)が形成される。

(2)(1)の結果として、不純物(特に密着層の成分であるTiなど)の拡散が抑制され、電気抵抗体のTCRが高められる。

[0049] スパッタリングを行う際の真空度、圧力等の条件には、特に制限はない。

[0050] スパッタリングの際、導入ガスのアルゴンなどの不活性ガスには、酸素ガスを混合してもよい。不活性ガスへの酸素の混合量は、例えば標準状態で $0.5\sim 30$ 体積%の範囲内とすることができ、好ましくは $2\sim 20$ 体積%の範囲内である。 0.5 体積%未満であると、密着層を構成する金属原子の一部が電気抵抗体の内部に拡散し、その抵抗温度係数(TCR)を低下させる。 30 体積%以上であると、電気抵抗体を構成する結晶の内部に酸素が固溶するため、その抵抗温度係数(TCR)が低下する。

[0051] 電気抵抗体として白金薄膜を形成する場合であれば、たとえば、以下のような条件

で蒸着を行うことができる。

[0052] 装置:RFスパッタリング装置

電極間距離:20~60mm

到達真空度: 3.0×10^{-4} Pa以下

成膜圧力:4~12Pa

成膜電力:180~250W

成膜温度:室温~80℃。

[0053] さらに、電気抵抗体を構成する結晶の内部に酸素が固溶したり、不純物として取り込まれ、電気抵抗体の抵抗温度係数(TCR)が低下することを防止するために、スパッタリングの際には、大気、酸素又は水分等に触れることなく電気抵抗体を連続成膜することが好ましい。

[0054] 本発明の積層体および該積層体からなる薄膜センサに密着層を設ける場合には、電気抵抗体の積層の前に、絶縁基板上にスパッタリングなどの積層技術を用いて密着層を積層し、その後、電気抵抗体を上述の通りに積層すればよい。密着層の積層後は、大気、酸素又は水分等に触れることなくその後の工程を行うことが好ましい。密着層の積層条件としては、特に制約はなく、後に行う電気抵抗体の積層条件に合わせて、適宜選択すればよい。密着層としてチタン(Ti)層を形成する場合であれば、たとえば、以下のような条件で蒸着を行うことができる。

[0055] 蒸着手段:スパッタリング法

装置:マグネトロンスパッタリング装置

到達真空度: 6.0×10^{-5} Pa以下

成膜圧力:0.1~2Pa

ガス流量:10~180SCCM

成膜電力:400~1,400W

成膜温度:室温~250℃。

[0056] 薄膜センサにケイ素化合物層を設ける場合には、密着層の積層の前に、絶縁基板の一表面にケイ素化合物層を積層する。

[0057] ケイ素化合物層は、ゾルゲル法、スピコート法、CVD法、スパッタリング法、など

の手段により形成することができ、具体的には、たとえば以下のような条件で製造することができる。

[0058] 積層手段:スピコート法

装置:スピコーター

原料:塗布型SiO₂系被膜形成材料(SOG)

回転数:1,000~6,000rpm

温度:450~1,000°C。

[0059] 次に、得られた積層体(すなわち、絶縁基板および電気抵抗体、ならびに任意の密着層、および任意のケイ素化合物層を含む積層体)に対して、例えば900°C~1100°Cの範囲内でアニーリングを行うことで、薄膜センサが得られる。

[0060] アニール温度が900°C未満であると、薄膜センサの抵抗温度係数が低下する傾向にある。また、1100°Cを越えると、薄膜センサの表面状態が劣化する傾向にある。アニール時間は、例えば4時間以上8時間未満とすることができる。とすることができる。アニール時間が4時間未満、すなわち短過ぎる場合には、電気抵抗体の抵抗値の経時変化率が大きくなる傾向にある。一方、アニール時間が8時間よりも長くなると、白金の結晶粒が粗大化しすぎ、表面粗さが増大し、基板材料内での均一性が低下する傾向がある。

[0061] 電気抵抗体は、エッチング等の手段により、種々のパターンに成形されてもよい。例えば、エッチング法などにより、電気抵抗体を、幅が例えば5~25 μmで、全長が例えば4~23cmの蛇行パターン形状に加工してもよい。

[0062] <薄膜センサモジュール>

次に、本発明の薄膜センサモジュールについて、説明する。本発明の薄膜センサモジュールは、測定対象となる物体や流体と熱的に接続される部材と、この部材と熱的に接続された上述の薄膜センサと、この薄膜センサと電氣的に接続された部材とを有する。この構成を図3及び図4に例示する。

[0063] 図3は、本発明の薄膜センサモジュール(たとえば、温度センサモジュール)を例示した概略図であり、図4は、本発明の薄膜センサモジュール(たとえば、温度センサモジュール)を例示した概略断面図であって、(a)は、平面縦断面図であり、(b)は、側

方縦断面図である。本発明の薄膜センサモジュール(たとえば、温度センサモジュール)20は、ハウジング22の内部に、フィンプレート24と出力端子26とが固着された薄膜センサ(たとえば、温度センサ)10を有する。

[0064] ハウジング22の材料としては、熱伝導性の低い材料であれば種々の材料を使用し得る。また、測定対象である物体や流体等に応じて、耐薬品性や耐油性を付与された材料も使用し得る。これらの特性を有する例としては、例えば、エポキシ樹脂やポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)等が挙げられる。また、薄膜センサモジュールの形状は、薄膜センサモジュールを適用する態様に応じて、種々の形態とすればよい。例えば、ハウジング22は、図3及び図4(B)のように、出力端子26が突出する第1大径部34と、第1大径部34と間隔を置いて下方に位置する第2大径部36とを有し、第1大径部34と第2大径部36との間には、断熱用の空隙を形成するための切欠部38を有していてもよい。なお、ハウジング22は、この形態に限定されるものではない。

[0065] フィンプレート24は、熱伝導性の良好な材料からなれば特に制約はなく、例えば、銅、アルミニウム、タングステン、ジュラルミン、銅-タングステン合金等からなる。また、フィンプレート24は、薄膜センサモジュールの適用に応じて、適宜種々の形状とすればよく、例えば、厚さ200 μ m程度の薄板であってもよい。なお、フィンプレート24と薄膜センサ10との固着用の材料としては、熱導電性を有する材料であればいかなる材料をも用いることができ、例えば、銀ペーストが挙げられる。

[0066] 出力端子26は、導電性を有する材料からなるものであれば特に制約はなく、この材料としては、銅、アルミニウム等が挙げられる。出力端子26は、ボンディングワイヤ32を介して薄膜センサ10と電氣的に接続される。出力端子26の形状は、図3では、樹脂ハウジング2の外部に、直線状に一系列に並置されて突出し、かつ、前記直線状の列の一端から他端に向かって、樹脂ハウジング2からの突出長さが漸増(漸減)しているように示されるが、適用される形態に応じて種々の形状に成形されたものであればよい。なお、図3の形状を有することにより、薄膜センサモジュール20を上から押えるセンサ押圧板や、出力端子26と接続されて回路を形成する流量検出回路基板の装着を、容易に行なうことができる。また、これらセンサ押圧板や流量検出回路基板

の装着の際に薄膜センサモジュール20を痛めるおそれも小さくなる。

[0067] [実施例]

以下、本発明について実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明は、係る実施例により何ら限定されるものではない。

[0068] (比較例1)

アルミナ基板(寸法:直径100mmの円盤、厚み:385 μ m)上に、以下の条件でスピコート法により膜厚300nmのSiO₂層を形成した。

[0069] 装置:スピコーター

原料:塗布型SiO₂系被膜形成材料

(東京応化工業(株)製、原料:OCD(商品名)、シロキサン系材料)

回転数:1,000rpm \times 5s \rightarrow 5,000rpm \times 30s

温度:695 $^{\circ}$ C。

[0070] 次に、このようにして形成されたSiO₂層上に、金属チタン(純度99.99%)をターゲットとして、以下の条件でスパッタリングを行い、膜厚30nmのチタン層を形成させた。

[0071] 装置:マグネトロンスパッタリング装置

到達真空度:6.0 \times 10⁻⁵Pa未満

成膜圧力:0.86Pa

ガス流量:180SCCM[Ar:O₂=10:0(標準状態での体積比)]

成膜電力:1,000W(DC)

成膜温度:250 $^{\circ}$ C。

[0072] 次に、このようにして形成されたチタン層上に、白金(純度99.9%)をターゲットとして、以下の条件でスパッタリングを行い、膜厚400nmの電気抵抗体を形成させた。

[0073] 装置:マグネトロンスパッタリング装置

到達真空度:6.0 \times 10⁻⁵Pa未満

成膜圧力:0.18Pa

ガス流量:10SCCM[Ar:O₂=9:1(標準状態での体積比)]

成膜電力:500W(RF)

成膜温度:250 $^{\circ}$ C。

[0074] このようにして得られた薄膜センサ1について、下述の抵抗温度係数(TCR)、結晶粒径、配向性、密着性ならびにRaおよびRzの測定を行った。結果を表1に示す。

[0075] (実施例1)

比較例1と同様の操作によりアルミナ基板上にSiO₂層およびチタン層を形成した後、該チタン層上に、白金(純度99.9%)をターゲットとして、以下の条件でスパッタリングを行い、膜厚400nmの電気抵抗体を形成することにより、薄膜センサ2を製造した。

[0076] 装置:RFスパッタリング装置

電極間距離:35mm

ターゲット直径:7.5mm

到達真空度: 3.0×10^{-5} Pa未満

成膜圧力:9Pa

基板に印加する直流電圧:-100V

成膜電力:220W(RF)

成膜温度:80℃。

[0077] このようにして得られた薄膜センサ2について、下述の抵抗温度係数(TCR)、結晶粒径、配向性、密着性ならびにRaおよびRzの測定を行った。結果を表1に示す。

[0078] (実施例2)

実施例1において、直流電圧を-50Vに変更した以外は、実施例1と同様に処理し、薄膜センサ3を得た。この薄膜センサ3について、下述の抵抗温度係数(TCR)、結晶粒径、配向性、密着性ならびにRaおよびRzの測定を行った。結果を表1に示す。

[0079] (比較例2)

比較例1で得た薄膜センサ1を、大気雰囲気下、1,000℃で4時間の熱処理し、薄膜センサ4を得た。この薄膜センサ4について、下述の抵抗温度係数(TCR)、結晶粒径、配向性、密着性ならびにRaおよびRzの測定を行った。結果を表1に示す。

[0080] <抵抗温度係数(TCR)の測定>

対象となる薄膜センサについて、比電気抵抗 $\rho - T$ 特性の測定から、抵抗温度係数(TCR)を測定した。

[0081] なお、本発明において、抵抗温度係数とは、以下の(式1)で示される値をいう。

[0082] (式1): $\alpha = (1/R) \times (dR/dT) \times 10^6$

α : 抵抗温度係数(ppm/°C)

T: 任意の絶対温度(K)

R: T(K)におけるゼロ負荷抵抗値(Ω)。

[0083] <結晶粒径>

上述のように製造された薄膜センサの縦断面を研磨及び集束イオンビーム(FIB)を用いて平滑にした。この平滑にされた縦断面について、EBSD評価装置(OIM Analysis、株式会社TSLソリューションズ社製)を搭載したFE銃型の走査型電子顕微鏡(JSM-6700F又はJSM-7000F、日本電子株式会社製)および付属のEBSD解析装置を用いて、EBSD法に準じて、結晶状態のパターンの画像データを得た。この画像データについて、EBSD解析プログラム(OIM Analysis、同上)の分析メニュー「Grain Size」を選択し、結晶回転角が5°以上の結晶粒を観察し、結晶粒径(μm)を算出した。なお、結晶粒径については、双晶粒界を示す $\Sigma 3$ 粒界を粒内欠陥と考慮して算出した。

[0084] <配向性>

上述のように製造された薄膜センサの縦断面を、研磨及び集束イオンビーム(FIB)を用いて平滑にした。EBSD評価装置(OIM Analysis、株式会社TSLソリューションズ社製)を搭載したFE銃型の走査型電子顕微鏡(JSM-6700F又はJSM-7000F、日本電子株式会社製)および付属のEBSD解析装置を用いて、この平滑にされた縦断面について、EBSD法に準じて、結晶状態のパターンの画像データを得た。この画像データを、EBSD解析プログラム(OIM Analysis、同上)の分析メニュー「Crystal Direction」を選択し、積層体又は薄膜センサの「ND方向」と、電気抵抗体の白金結晶の(111)面方位とのずれが10度以内にある結晶粒の全結晶粒に対する割合を算出する条件で解析し、この割合を、「配向性」とした。なお、粒回転角が5°以上にあるものを結晶粒界とし、5°以内である集合体をひとつの結晶粒として認定した。

[0085] <表面粗さRa及びRzの測定>

表面粗さRa及びRzは、上述の各薄膜センサを、光干渉式三次元構造解析顕微鏡 (New View5032、Zygo社製) にて測定した。測定には、白色光を用いて100倍ミラレンズを使用し、 $54 \times 72 \mu\text{m}$ の範囲を測定した。このようにして得た三次元測定面から、表面粗さRa及びRzを得た。

[0086] <密着性>

上述のように製造された薄膜センサのそれぞれについて、以下のワイヤープルテスト方法により、絶縁基板と電気抵抗体との密着性を評価した。

*ワイヤープルテスト方法

薄膜チップ(薄膜センサ)の金電極パッド(18)上に、金線($25 \mu\text{m} \phi$)を接合(ボンディング)させた。その後、室温にて、薄膜チップの垂直方向に10g重程度の力で金線を引っ張った。評価基準は以下のとおりである。

[0087] AA・・・金電極パッドおよび電気抵抗体は金線から剥離せず、金線が破断した。

[0088] CC・・・金電極パッドおよび電気抵抗体は金線から剥離した。

[0089] [表1]

【表1】

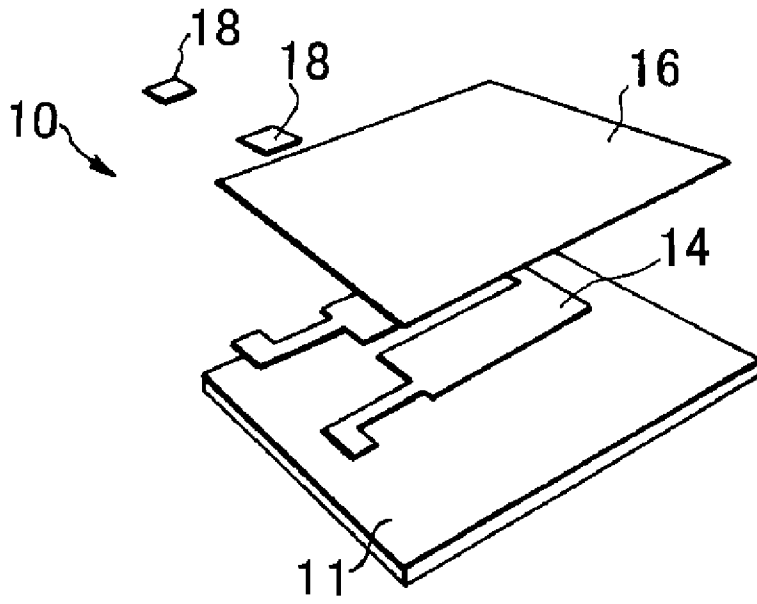
	TCR (ppm/K)	結晶粒径 (μm)	配向性	表面粗さ		密着性
				Ra (nm)	Rz (nm)	
比較例1	2,500	0.08	23	2.7	171.5	AA
実施例1	3,010	0.21	99	5.1	420.0	AA
実施例2	2,442	0.23	98	6.8	426.1	AA
比較例2	3,356	0.32	96	166.7	1,800.0	AA

[0090] 以上、本発明の好適な実施の形態により本発明を説明した。ここでは特定の具体例を示して本発明を説明したが、特許請求の範囲に定義された本発明の広範な趣旨および範囲から逸脱することなく、これら具体例に様々な修正および変更を加えることができることは明らかである。すなわち、具体例の詳細および添付の図面により本発明が限定されるものと解釈してはならない。

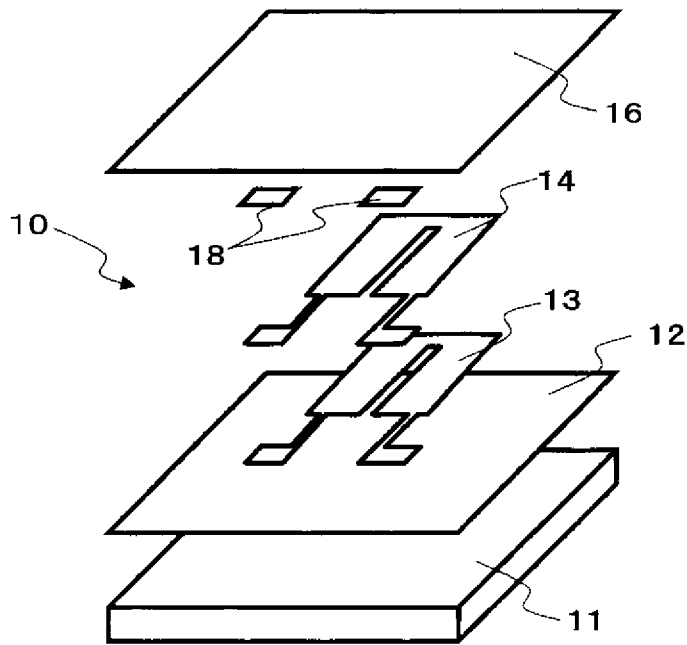
請求の範囲

- [1] 絶縁基板と、該絶縁基板上に積層された金属からなる電気抵抗体とを有する薄膜センサの製造方法であって、
前記絶縁基板に、負の直流電圧を印加しながら、前記金属をスパッタリングして、前記電気抵抗体を形成する工程を有することを特徴とする薄膜センサの製造方法。
- [2] 前記負の直流電圧の絶対値が25V以上150V以下であることを特徴とする請求項1に記載の薄膜センサの製造方法。
- [3] 前記電気抵抗体を熱処理する工程を有さないことを特徴とする請求項1または2に記載の薄膜センサの製造方法。
- [4] 前記金属が、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム及び白金からなる群から選択された少なくとも1つの金属を主成分とする金属であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の薄膜センサの製造方法。
- [5] 前記電気抵抗体を構成する金属の結晶粒径が $0.2\mu\text{m}$ 以上であり、前記電気抵抗体の表面粗さRaが10nm以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の薄膜センサの製造方法。
- [6] 前記薄膜センサが、前記絶縁基板上と前記電気抵抗体との間に、遷移金属を主成分とする材料からなる密着層をさらに有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の薄膜センサの製造方法。
- [7] 前記薄膜センサが、前記絶縁基板上と前記密着層との間に、ケイ素と炭素、窒素、フッ素および酸素からなる群から選ばれる元素との化合物からなるケイ素化合物層をさらに有することを特徴とする請求項6に記載の薄膜センサの製造方法。
- [8] 前記薄膜センサが、温度センサ、流量センサ、比熱センサ、熱伝導性センサ、濃度センサ、液種識別センサ、歪センサ、応力センサ、湿度センサからなる群から選択されたセンサであることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の薄膜センサの製造方法。
- [9] 請求項1～8のいずれかに記載の製造方法で製造された薄膜センサ。
- [10] 請求項9に記載の薄膜センサを有することを特徴とする薄膜センサモジュール。

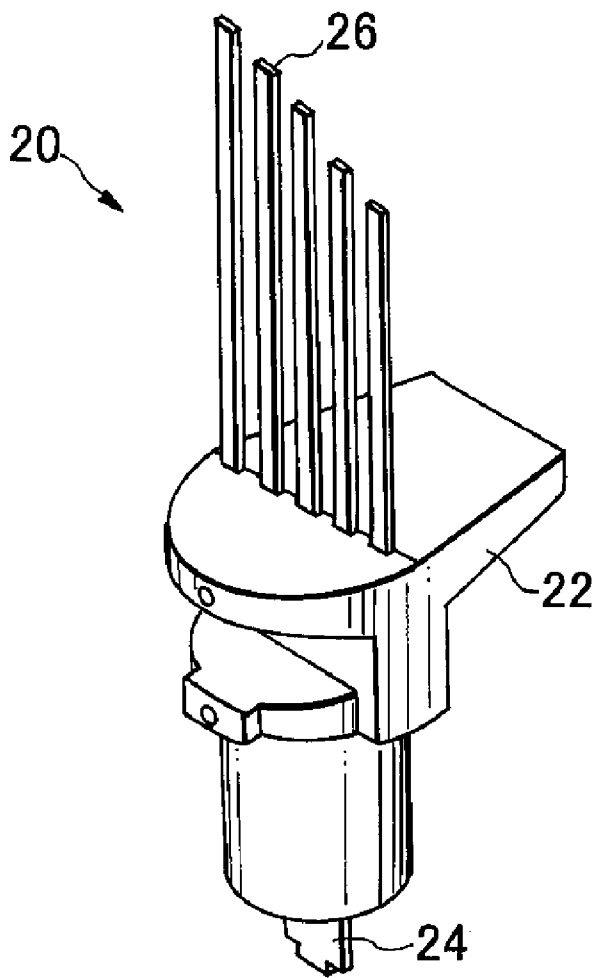
[図1]



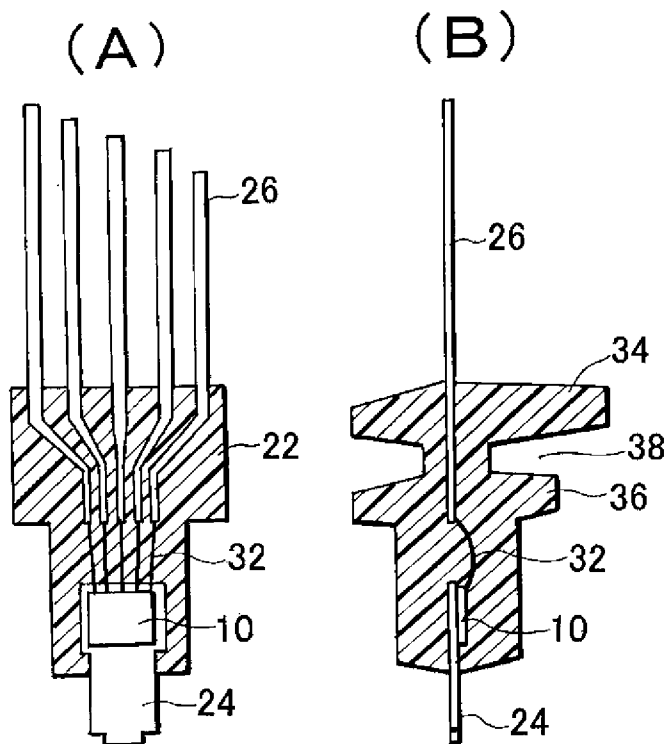
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/056589

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 H01C7/02(2006.01) i, C23C14/14(2006.01) i, C23C14/34(2006.01) i, H01L37/00 (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)
 H01C7/02, C23C14/14, C23C14/34, H01L37/00

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 JST7580 (JDream2), JSTPlus (JDream2)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-012982 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 19 January, 2001 (19.01.01), Full text; all drawings (Family: none)	1-10
Y	JP 02-226017 A (Honeywell Inc.), 07 September, 1990 (07.09.90), Full text; all drawings & US 4705713 A1 & DE 3603757 A	1-10
Y	J. Shi, D. Kojima, and M. Hashimoto, The interaction between platinum films and silicon substrates: Effects of substrate bias during sputtering deposition in: JOURNAL OF APPLIED PHYSICS VOLUME 88, NUMBER 3 P1679-1683, 2000. 08.01, ISSN:0021-8979	1-10

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 22 June, 2007 (22.06.07)	Date of mailing of the international search report 03 July, 2007 (03.07.07)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/056589

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 01-176316 A (NEC Corp.), 12 July, 1989 (12.07.89), Full text; all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 2001-091321 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 06 April, 2001 (06.04.01), Par. Nos. [0022] to [0025]; Figs. 3, 4 & WO 00/079221 A1 & US 6672154 B1 & EP 1193477 A1	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01C7/02(2006.01)i, C23C14/14(2006.01)i, C23C14/34(2006.01)i, H01L37/00(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 (IPC))
 Int.Cl. H01C7/02, C23C14/14, C23C14/34, H01L37/00

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 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2007年
 日本国実用新案登録公報 1996-2007年
 日本国登録実用新案公報 1994-2007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)
 JST7580(JDream2), JSTPlus(JDream2)

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 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-012982 A (三井金属鉱業株式会社) 2001.01.19, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 02-226017 A (ハネウエル・インコーポレーテッド) 1990.09.07, 全文、全図 &US 4705713 A1 &D E 3603757 A	1-10
Y	J. Shi, D. Kojima, and M. Hashimoto, The interaction between platinum films and silicon substrates: Effects of substrate bias	1-10

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 22.06.2007	国際調査報告の発送日 03.07.2007
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 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) 右田 勝則 電話番号 03-3581-1101 内線 3565	5R	9173
---	--	----	------

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 請求の範囲の番号
A	during sputtering deposition in:, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS VOLUME 88, NUMBER 3 P1679-1683, 2000.08.01, ISSN:0021-8979 JP 01-176316 A (日本電気株式会社) 1989.07.12, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2001-091321 A (三井金属鉱業株式会社) 2001. 04.06, 【0022】-【0025】、図3、図4 & WO 0 0/079221 A1 & US 6672154 B1 & EP 1193477 A1	1-10