

令和 2 年 6 月 15 日現在

機関番号：84431

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06811

研究課題名（和文）温度補正機能付き高感度高温オイルレス圧力センサの開発

研究課題名（英文）Development of high sensitivity high-temperature oilless pressure sensor with temperature compensation function

研究代表者

寛 芳治（KAKEHI, Yoshiharu）

地方独立行政法人大阪産業技術研究所・和泉センター・主任研究員

研究者番号：90359406

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究の目的は、2層型ひずみ抵抗薄膜TiCxOy/SiCと補正用薄膜抵抗を用いて、室温～400℃の温度範囲で、センサ単体で出力電圧の温度補正が可能な高感度高温オイルレス圧力センサを開発する事である。本研究の成果としては、TiCxOy薄膜の特性に及ぼす酸素添加の効果、さらにMgO(100)バッファ膜によりTiCxOy薄膜のTCRに影響を与えずGFを改善できる事を明らかにした。また、有限要素法により見出したより大きい変形量を有する金属ダイヤフラム上にMgO(100)バッファ膜を製膜して作製した圧力センサは、室温、印加圧力1 MPaにおける出力電圧が約6 mVから約16 mVまで大きく増加した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の学術的成果は、TiCxOy薄膜作製時の酸素流量がひずみ抵抗薄膜の特性に及ぼす影響、さらにMgO(100)バッファ膜により、TiCxOy薄膜のTCRに影響を与えずGFのみ改善できることを解明した事である。本研究の成果により、大気中、室温～400℃の温度範囲で使用可能な高感度高温オイルレス圧力センサを作製することに成功した。この事は、エネルギーや食糧などの資源の利用効率化社会の実現に貢献するものであり、社会的意義も大きい。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this research is to develop high-temperature oilless pressure sensors using TiCxOy/SiC strain sensitive films and temperature correcting thin film resistors, which are sensitive and capable of temperature compensation of the output voltage in the sensor itself within a temperature range between room temperature and 400℃. As a result of this research, it became clear that the effect of the oxygen gas flow rate during deposition on the properties of TiCxOy strain sensitive films and that the MgO(100) buffer films deposited on quartz substrates can improve GF without affecting TCR of TiCxOy strain sensitive films. In addition, the metal diaphragms with a larger amount of deformation were also found by the finite element method. From these results, the output voltage of the pressure sensors fabricated by depositing MgO(100) buffer films on the new metal diaphragms increased significantly from about 6 mV to about 16 mV at room temperature and applied pressure of 1 MPa.

研究分野：無機材料、物性

キーワード：酸炭化物薄膜 高温圧力センサ オイルレス ひずみ抵抗薄膜

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化防止のために自動車・船舶等のエンジンに圧力センサを直接取り付け、燃焼圧の最適制御による燃費の改善及びCO₂排出量の抑制が期待されている。また、食品産業・医療分野においても、高温・高圧水を用いた殺菌・滅菌方法が広く使用されている。さらに、半導体産業においては、創エネ及び省エネに必要な化合物半導体材料(GaN、GaAs、SiC等)の高品質結晶薄膜の量産化が求められている。そのために、大面積かつ量産性に優れた有機金属化学気相成長法による高品質結晶薄膜の作製技術の開発が強く期待され、作製プロセスや品質に多大な影響を与える高温有機金属ガスの精密流量制御が可能な圧力調整式流量制御器の開発が行われている。

これらの実現には、安全性の面から圧力伝達媒体に油を使用しない事が絶対条件となり、室温～400℃の温度範囲で高感度なオイルレス圧力センサを作製する事が重要である。特に、感歪材料としてひずみ抵抗薄膜を使用する場合、高いゲージ率(GF)とゼロに近い電気抵抗の温度微分係数(TCR)を同時に実現できる事が必須である。さらに、圧力センサの出力電圧(Vspan)の温度依存性が正を示す場合、金属のような正のTCRを有する温度補正用薄膜抵抗を、ひずみ検出回路に直列接続するようにダイヤモンド上に作製する事で、ひずみ検出回路に印加される電圧の制御が可能となり、センサ単体でVspanの温度補正が期待できる。

我々は、3層型ひずみ抵抗薄膜SiC/TiC_xO_y/SiCを用いた圧力センサを作製し、室温、印加圧力1MPaにおける出力電圧が約6mVで、大気中、室温～400℃の温度範囲で、出力電圧の温度依存性が正を示す事を見出していた。

2. 研究の目的

自動車等のエンジン燃焼室やプラント等における高温流体の圧力や流量測定において、安全性の高いオイルレスタイプの高感度高温圧力センサの開発が求められている。本研究では、スパッタ法により製膜した2層型ひずみ抵抗薄膜TiC_xO_y/SiCと温度補正用薄膜抵抗を用いて、大気中、室温～400℃の温度範囲で、高感度かつセンサ単体で出力電圧の温度補正が可能な高温オイルレス圧力センサを開発する事を目的とする。

3. 研究の方法

イオンビームスパッタ(IFS)装置を用いて、石英基板上へTiC_xO_yひずみ抵抗薄膜及び2層型ひずみ抵抗薄膜TiC_xO_y/SiCの製膜を行った。最初に、TiC_xO_yひずみ抵抗薄膜作製時の酸素流量を制御し、酸素添加によるTiC_xO_yひずみ抵抗薄膜中の結合状態の変化がGF及び電気特性等に与える影響を明らかにし、高いGF及びゼロに近いTCRを同時に実現できるTiC_xO_yひずみ抵抗薄膜を作製する。次に、TiCと類似の結晶構造かつ格子定数を有するMgOをバッファ膜として石英基板上に製膜し、MgOバッファ膜の配向性及び結晶性がTiC_xO_yひずみ抵抗薄膜のGF及び電気特性等に与える影響を明らかにし、ゼロに近いTCRを維持しながらGFの改善を行う。

また、圧力センサのVspanの向上を目指して、より大きい変形量が得られる金属ダイヤモンド構造を有限要素法(FEM)によって見出し、新たに作製した金属ダイヤモンド上にMgO(100)バッファ膜及び2層型ひずみ抵抗薄膜TiC_xO_y/SiCを製膜した圧力センサを作製し、その特性について評価する。さらに、温度補正用薄膜抵抗について、大気中、室温～400℃の温度範囲で電気特性の安定性に関する評価を行い、最後に圧力センサとの一体化を行う。

4. 研究成果

(1) TiC_xO_yひずみ抵抗薄膜の特性に与える酸素添加の効果

TiC薄膜に及ぼす酸素添加の影響については、色彩やトライボロジーへの用途が知られ、多数の研究がある。しかし、酸素添加がTiC_xO_yひずみ抵抗薄膜の特性に与える研究は皆無である。そこで、IFS法を用いて、製膜時の酸素流量を変化させてTiC_xO_yひずみ抵抗薄膜を作製し、X線光電子分光分析(XPS)による膜中の結合状態に加え、GF及びTCR等の電気特性に与える影響を調べた。

図1に、TiC_xO_yひずみ抵抗薄膜の室温における比抵抗(ρ)及びGF、TCRの酸素流量依存性の結果を示す。酸素流量の増加とともに、TiC_xO_yひずみ抵抗薄膜の室温における比抵抗及びGFは徐々に増加し、酸素流量が4.0sccmにおいて大きく増加した。一方、TCRは正の値から減少し始め、酸素流量が1.0sccmにおいてほぼゼロを示し、さらに酸素流量の増加によって大きく減少した。また、XPSによるTi_{2p}スペクトルから、酸素流量の増加とともにTiO₂中のTi-O結合を表すエネルギーのピーク強度の増加が見られた。一方、C_{1s}スペクトルから、Ti-C結合を表すエネルギーからのピーク強度の減少が観察された。これは、膜中のイオン結合の割合が増加している事を示唆している。従って、室温における比抵抗及びGF、TCRの酸素流量依存性は、膜中において半導体的な性質を示すイオン結合の割合が増加した事が主な原因である事がわかった。

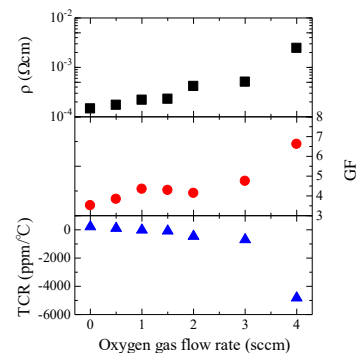


図1 TiC_xO_yひずみ抵抗薄膜の室温における比抵抗及びGF、TCRの酸素流量依存性

次に、ゼロに近いTCRが得られた酸素流量 1.0 sccm で作製した膜について、ホール効果及びゼーベック効果測定の結果を Fig. 2 に示す。ホール効果測定の結果から、200 K~290 K の温度範囲において、比抵抗、キャリア密度及びホール移動度の温度依存性は観察されなかった。また、ゼーベック係数の温度依存性は、測定時の温度差 (ΔT) に依らず温度の逆数に比例した。これは、この膜の電気伝導が縮退状態である事を示唆している。さらに、真空中、室温~400 °C の温度範囲でホール効果測定を行った結果においても、Fig. 3 に示すように、比抵抗、キャリア密度及びホール移動度の温度依存性は観察されなかった。従って、この薄膜は 400 °C の温度範囲まで縮退的な電気伝導を維持しており、GF の温度依存性が小さい事がわかった。

(2) MgO バッファ膜を用いた TiC_xO_y ひずみ抵抗薄膜の GF 改善

Fig. 1 に示すように、従来の方法 (TiC_xO_y ひずみ抵抗薄膜作製時の酸素流量制御) を用いると、GF と TCR 間のトレードオフの関係により、GF の増加に対して TCR は大きく減少してしまい、ひずみ抵抗薄膜として好ましくない。そこで、半導体材料の GF が結晶状態(アモルファス、多結晶、単結晶)に強く依存する事に注目し、TiC と類似の結晶構造及び格子定数を有する MgO バッファ膜を石英基板上に製膜し、MgO バッファ膜の配向性及び結晶性が TiC_xO_y ひずみ抵抗薄膜の GF 及び TCR に与える影響を調べた。

RF マグネトロンスパッタ装置を用いて、Ar ガス流量を制御し、石英基板上に MgO 無配向膜及び石英基板上に成長した TiC_xO_y ひずみ抵抗薄膜と同じ配向性を有する MgO(100) 配向膜を作製した。なお、膜厚は 100 nm 一定とした。さらに、MgO(100) バッファ膜について、結晶性を改善するために大気アニール処理 (500 °C × 10 hr) を実施した試料も作製した。

次に、石英基板、石英基板上の MgO 無配向膜及び大気アニール処理の有無による 2 種類の MgO(100) バッファ膜上に、 TiC_xO_y 薄膜を製膜した。XRD 測定の結果、MgO 無配向膜上では石英基板上に直接製膜した TiC_xO_y ひずみ抵抗薄膜と類似の回折パターンが得られ、GF の改善も見られなかった。一方、2 種類の MgO(100) バッファ膜を製膜した試料について、 TiC_xO_y 200 面からの回折強度が大きく増加した。さらに、Fig. 4 に示すように、石英基板上に直接製膜した TiC_xO_y ひずみ抵抗薄膜の GF と比較して、MgO(100) バッファ膜上に製膜した試料では約 4.8 から約 5.5 へ、さらに大気アニール処理を実施した MgO(100) バッファ膜上に製膜した試料では約 5.8 まで増加する事を確認した。一方、TCR はいずれの膜についても約 60 ppm/°C ~ 75 ppm/°C であった。この事より、従来の方法 (Fig. 1) とは異なり、TCR に影響を与えず GF だけを改善する事に成功した。

(3) 2 層型ひずみ抵抗薄膜 TiC_xO_y/SiC を用いた圧力センサの作製と特性評価

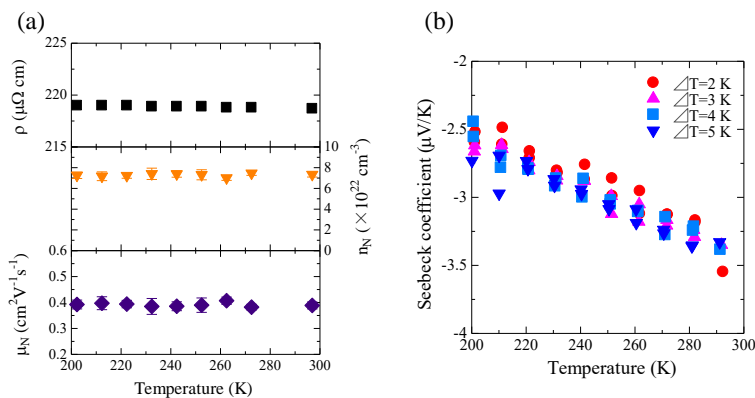


Fig. 2 酸素流量 1.0 sccm で作製した TiC_xO_y ひずみ抵抗薄膜の (a) ホール効果測定及び (b) ゼーベック効果測定の温度依存性

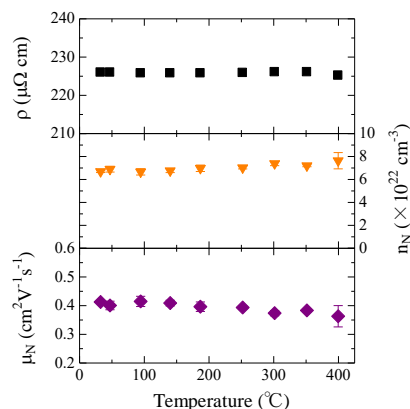


Fig. 3 酸素流量 1.0 sccm で作製した TiC_xO_y ひずみ抵抗薄膜の真空中、室温~400 °C の温度範囲におけるホール効果測定

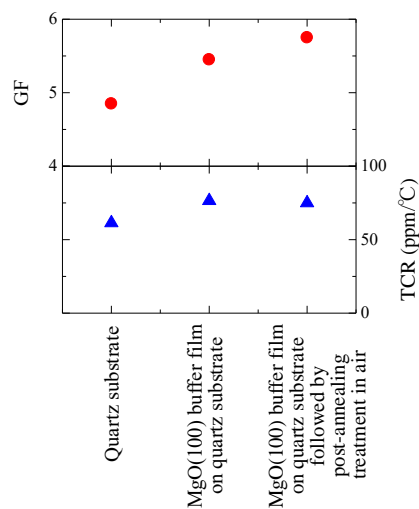


Fig. 4 MgO(100) バッファ膜及び大気アニール処理を実施した MgO(100) バッファ膜による TiC_xO_y ひずみ抵抗薄膜の GF 及び TCR への影響

FEMを用いて、より大きな変形量を有するダイヤフラム構造を検討し、ダイヤフラム部の直径が大きい新規金属ダイヤフラムを作製した。次に、RFマグネトロンスパッタ装置を用いて、膜厚 200 nm の MgO(100)バッファ膜を作製した。さらに、IBS装置を用いて、この金属ダイヤフラム上に Ti_xO_y 薄膜作製時の酸素流量を 1.0 sccm とした 2 層型ひずみ抵抗薄膜 Ti_xO_y/SiC を作製した。製膜後、フォトリソグラフィ及びドライエッチング装置 (ULVAC 製: NLD-800) を用いて、2 層型ひずみ抵抗薄膜 Ti_xO_y/SiC を所定のブリッジパターンに加工し、真空蒸着装置及びメタルマスクを用いて Ni/Au 電極を製膜した。図 5(a) に、センサチップの写真を示す。試作したセンサチップは、図 5(b) に示すように、測定用治具及び中継端子と溶接にて所定の配置に固定された。次に、センサの Ni/Au 電極部と中継端子間は超音波ボンダー装置による金ワイヤーにて、中継端子と Ni リード線間は溶接にて接続した。その後、大気中、室温～400 °C の温度範囲、0～1 MPa の印加圧力範囲において、Vspan 及び Voffset、さらに 400 °C における各々の経時変化を、恒温槽および圧力調整器を用いて測定した。なお、圧力センサへの印加電圧は 5 V 一定とした。その結果、室温～400 °C の温度範囲において、Vspan は印加圧力に対して比例関係が得られた。また、図 6 に示すように、すべての印加圧力において Vspan の温度依存性は正を示し、室温、印加圧力 1000 kPa (=1 MPa) 時の Vspan は約 16 mV が得られた。この結果から、従来使用していた絶縁膜付き金属ダイヤフラムを用いた圧力センサの Vspan (約 6 mV) と比較して大幅に改善できている事を確認した。さらに、400 °C における Vspan の経時変化も安定していた。しかし、Voffset は高温アニール処理を実施しても、温度変化及び 400 °C における経時変化とも不安定であった。これは、高温、大気中で、2 層型ひずみ抵抗薄膜 Ti_xO_y/SiC の側壁から Ti_xO_y 薄膜が酸化される事が主な原因であり、現在改善中である。

(4) In/Pt 温度補正用薄膜抵抗の作製

作製した圧力センサの Vspan に対して温度補正を行うために、大気中、室温～400 °C の温度範囲で、比抵抗の温度依存性が正で安定性に優れた温度補正用薄膜抵抗として、TiN/SiC 薄膜、 $MoSi_2/SiC$ 薄膜を検討した。しかし、両薄膜とも良好な電気特性は得られるものの、高温における酸化反応のため、安定性に問題が生じた。そこで、大気中、高温で安定な Pt 薄膜に注目し、界面での密着性改善のために密着層を検討した。さらに、密着層を含む温度補正用薄膜抵抗材料が、電極材料として併用できれば作製プロセス数を削減できる。そこで、2 層型ひずみ抵抗薄膜 Ti_xO_y/SiC の SiC 薄膜と良好なオーミック性が得られ、かつ高温における Si 拡散防止も検討した結果、In 薄膜が良好な特性を示す事を見出した。ここで、Pt 薄膜の膜厚を 200 nm 一定とし、In 薄膜の膜厚を変化させたときの In/Pt 薄膜の室温における比抵抗及び比抵抗の温度係数 ($d\rho/dT$) の結果を図 7 に示す。In 薄膜の膜厚を制御する事で、室温における比抵抗及び ($d\rho/dT$) を制御できる事を明らかにした。また、In(50 nm)/Pt(200 nm) 薄膜の比抵抗は、大気中、室温～400 °C における温度サイクル及び 400 °C における経時変化ともに非常に安定である事を確認した。現在、図 8(a) に示すように、In(50 nm)/Pt(200 nm) 薄膜を温度補正用薄膜抵抗 (図 8(b)) 及び電極薄膜として使用した圧力センサを作製した。

以上のように、本研究により、大気中、室温～400 °C の温度範囲で、Vspan の温度依存性が正を示す高感度高温オイルレス圧力センサを作製でき、必要な基礎データを得る事ができた。また、新たな課題も見出す事ができ、本研究は今後の高温オイルレス圧力センサの開発の一助となるものである。

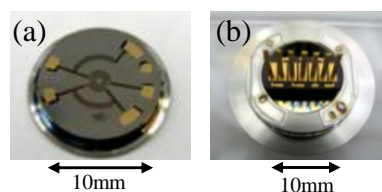


図 5 (a)センサチップ及び(b)溶接により測定用治具と中継端子と接続したセンサチップの写真

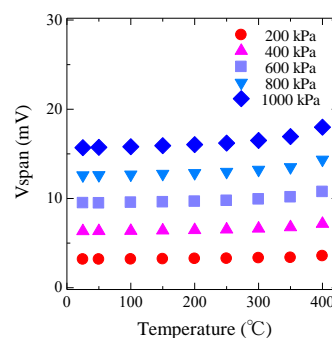


図 6 圧力センサの Vspan と温度の関係

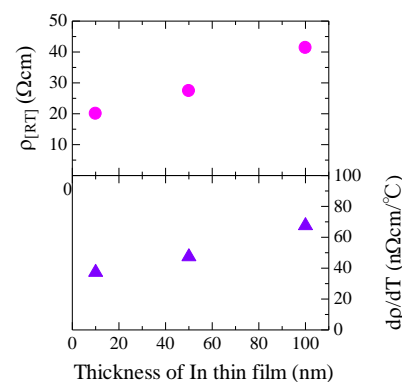


図 7 In/Pt 薄膜の比抵抗及び比抵抗の温度係数と In 薄膜の膜厚依存性 (Pt 薄膜の膜厚は 200 nm)

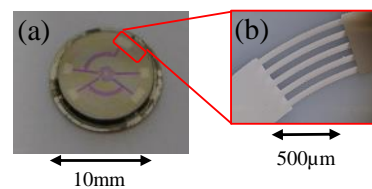


図 8 (a) In(50 nm)/Pt(200 nm) 薄膜を使用したセンサチップ及び (b) 温度補正用薄膜抵抗の写真

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 寛 芳治
2. 発表標題 高温オイルレス圧力センサ
3. 学会等名 センサ/IoT技術展2017
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 寛 芳治
2. 発表標題 積層型歪抵抗薄膜を用いた高温オイルレス圧力センサ
3. 学会等名 センサエキスポジャパン2017
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yoshiharu Kakehi, Yoshiharu Yamada, Yusuke Kondo, Taizo Oguri, Kazuo Satoh
2. 発表標題 Effect of oxygen addition on the electromechanical property of TiC thin films
3. 学会等名 ISPIasma2018/IC-PLANTS2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 寛 芳治、佐藤 和郎、小栗 泰造、近藤 裕佑、山田 義春
2. 発表標題 TiC薄膜を用いたストレインゲージ特性に及ぼす酸素添加の効果
3. 学会等名 日本セラミックス協会2018年年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤 和郎, 寛 芳治, 金岡 祐介, 小栗 泰造, 近藤 裕佑, 山田 義春
2. 発表標題 磁気中性線放電プラズマによるオイルレス圧力センサ用ストレインゲージ薄膜のドライエッチング
3. 学会等名 2018年 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 寛 芳治
2. 発表標題 積層型歪抵抗薄膜を用いた高温オイルレス圧力センサ
3. 学会等名 センサエキスポジャパン2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yoshiharu Kakehi, Yoshiharu Yamada, Yusuke Kondo, Taizo Oguri, Kazuo Satoh
2. 発表標題 Effect of MgO Buffer Layers on Electromechanical Property of TiCxOy Thin Films for High-temperature Strain Gauges
3. 学会等名 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures(ACSIN-14) & 26th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM26) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 寛 芳治, 佐藤 和郎, 小栗 泰造, 山田 義春, 近藤 裕佑
2. 発表標題 MgO バッファ膜が高温オイルレス圧力センサ用ひずみ抵抗薄膜TiCxOy の特性に与える影響
3. 学会等名 2018年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 寛 芳治, 佐藤 和郎, 小栗 泰造, 山田 義春, 近藤 裕佑
2. 発表標題 MgOバッファ膜を用いたTiCxOy高温ひずみ抵抗薄膜の特性改善
3. 学会等名 日本セラミックス協会2019年年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村上 修一, 寛 芳治, 田中 恒久, 山田 義春
2. 発表標題 高温オイルレス圧力センサ
3. 学会等名 電子機器2019 トータルソリューション展
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 寛 芳治, 佐藤 和郎, 小栗 泰造
2. 発表標題 ひずみ抵抗薄膜を用いた高温圧力センサ
3. 学会等名 産業技術支援フェア in KANSAI
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 寛 芳治, 佐藤 和郎, 小栗 泰造, 山田 義春, 近藤 裕佑
2. 発表標題 2層型ひずみ抵抗薄膜を用いた直圧式高温圧力センサの開発
3. 学会等名 2019年第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoshiharu Kakehi, Yoshiharu Yamada, Yusuke Kondo, Tomoatsu Ozaki, Taizo Oguri, Kazuo Satoh
2. 発表標題 Development of high-temperature oilless pressure sensors using TiCxOy piezoresistive films
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 寛 芳治, 佐藤 和郎, 小栗 泰造, 近藤 裕佑, 山田 義春
2. 発表標題 2 層型ひずみ抵抗薄膜 (TiCxOy/SiCxOy) を用いた高温オイルレス圧力センサの開発
3. 学会等名 日本セラミックス協会2020年年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	佐藤 和郎 (SATO H Kazuo) (30315163)	地方独立行政法人大阪府立産業技術総合研究所・その他部局等・主幹研究員 (84415)	
研究分担者	小栗 泰造 (OGURI Taizo) (80359413)	地方独立行政法人大阪府立産業技術総合研究所・その他部局等・主幹研究員 (84415)	