

Cr-O薄膜を用いた高温動作型圧力センサの開発

*Development of Cr-O Thin Film Pressure Sensors
Operating at High Temperature*

日下 忠興* 野坂 俊紀* 岡本 昭夫*
Tadaoki Kusaka Toshikazu Nosaka Akio Okamoto

笥 芳治* 松永 崇* 井上 幸二**
Yoshiharu Kakehi Takashi Matsunaga Kouji Inoue

田中 恒久** 吉竹 正明*** 竹中 宏****
Tsunehisa Tanaka Masaaki Yoshitake Hiroshi Takenaka

沢村 幹雄****
Mikio Sawamura

(2003年8月8日 受理)

キーワード：センサ，圧力，ダイヤフラム式，高温動作，薄膜，酸化クロム，パッシベーション膜，窒化膜，DLC

1. はじめに

高圧用の圧力検出器としてはブルドン管に代表される機械式から電気式の圧力センサまで多種存在する。なかでも，電気信号で出力が得られる圧力センサが広く多用されている。しかし，高温雰囲気で使用できる耐熱性に優れた安価で感度特性の良い圧力センサはまだ市場にない。一般に高圧用の圧力センサとしては，半導体式圧力センサと金属歪みゲージがよく使用されている。半導体式圧力センサは，感度の指標であるゲージファクタが100~150と高感度でかつ小型であり処理回路もセンサと同一チップ上に集積化できる特徴がある。しかし，抵抗の温度係数が大きいため温度変化による出力誤差が大きく温度補償を入れる必要があること，圧力検出部分や集積化した回路の動作温度に制限があること，などにより120℃付近が上限とされており，通常は80℃付近までで使用されている。この

ため，直接高温雰囲気での圧力を測定することは困難で，オイル等を利用した冷却用導圧管を使って測定可能雰囲気まで圧力を伝達するなど工夫が必要となる。このことは，間接的に圧力を測定しなければならないことやオイル等の汚れを嫌う食品産業などへの適用に対して克服課題を抱えることになる。一方，金属歪みゲージは温度係数が小さく温度変化による出力への影響は半導体式圧力センサに比べて遙かに少ないが，感度が小さい(ゲージファクタが2前後)という欠点がある。また，使用の際には接着剤等により測定箇所へ固定させる必要があり，接着剤の耐熱性や剥がれ，接着剤を介することによる出力特性への影響など接着部分での問題点が存在する。

我々はこれまでに，金属の中でもゲージファクタが比較的大きいと言われているCr¹⁾に着目し，センサの抵抗体として金属よりも取り扱いやすい高抵抗で高感度な材料としてCr-O薄膜の開発を行い圧力センサへの応用を行ってきた²⁾。本研究では，高温雰囲気でも使用が可能という高性能化により汎用性や市場性の拡大を行うために，高温で動作が可能な安価で特性の良い圧力センサの開発を行った。ここでは，150℃~250℃の高温でも安定した圧力検出特性を示すCr-O

* 材料技術部 薄膜材料グループ
 ** 材料技術部 電子デバイスグループ
 *** 材料技術部
 **** 日本リニアックス(株)

薄膜の作製やセンサを高温から保護するための耐酸化性パッシベーション膜について検討し、高温動作型圧力センサとしての開発を行った結果について報告する。

2. 開発した高温動作型圧力センサの構造

図1に本研究で開発した高温動作型圧力センサの構造を示す。圧力を感知する検出部であるCr-O薄膜は、ステンレス(SUS630)で作製された薄いダイヤフラムの上へ形成されている。図1に示すように、下から圧力を受けるとダイヤフラムが変形しCr-O薄膜に歪が

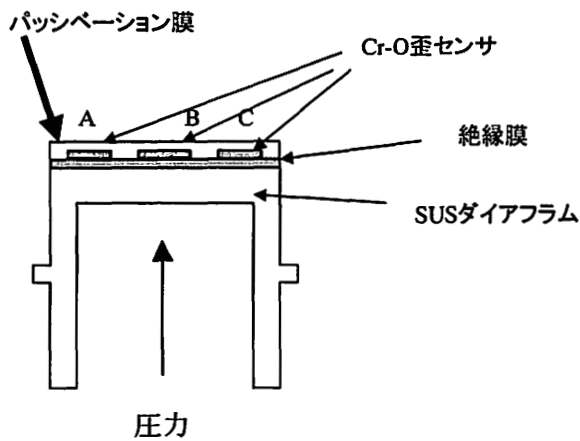


図1 高温動作型圧力センサの構造

かかる。このときに発生するCr-O薄膜の電気抵抗の変化から圧力を検出する。Cr-O薄膜はダイヤフラム上の4カ所に作製され、図2に示すブリッジ回路により電圧として出力を得る。ダイヤフラムの表面に作用する応力は、ダイヤフラムの中心部と周辺部では応力の向きが反転する。そこで、Cr-O薄膜をダイヤフラムの中心部と周辺部に2個ずつ配置してブリッジ回路を形成し高感度な出力を得るようにしている。Cr-O薄膜とステンレスダイヤフラムの間には、電気的絶縁のためSi酸化膜による絶縁層の形成を行った。また、最表面には高温での使用による劣化を防止するためにパッシベーション膜のコーティングを行っている。

3. センサ材料の検討

Cr-O薄膜は、我々がこれまでに圧力センサの歪み材料として開発してきた材料であり、室温で動作させる圧力センサへの応用に成功している²⁾。しかし、圧力センサを高温で動作させようとすると、高温での安定したセンサ特性が求められ、新たな技術開発が必要となる。そこで、高温に対して特性の良い圧力検出のための歪みゲージを作製するために、新たにCr-O薄膜の作製条件の検討を行い、Cr-O薄膜の基本的な特性について検討した。

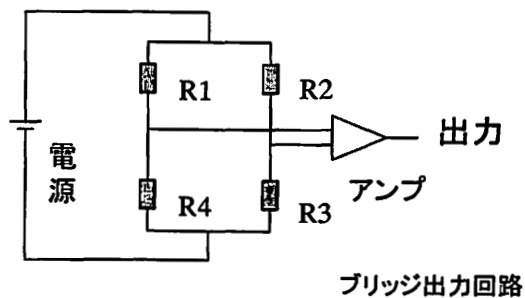
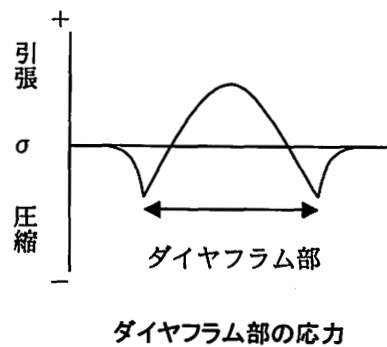
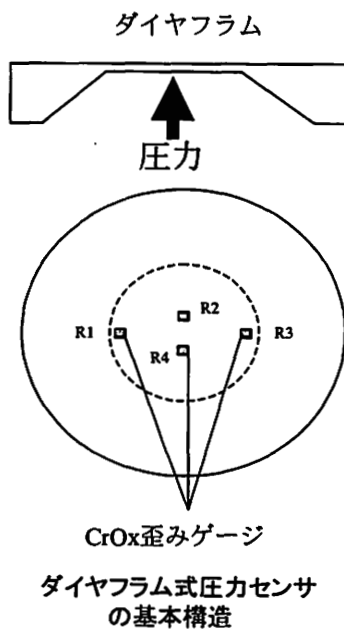


図2 圧力センサの測定回路

表1 Cr-O薄膜の作製条件

スパッタ方式	: DCマグネトロンスパッタ
ターゲット	: 金属Cr (100mmφ, 5mmt)
基板	: コーニング7059ガラス
到達真空度	: 7×10^{-5} Pa
スパッタガス圧	: 1.5×10^{-1} Pa
O ₂ 流量	: 0~4 sccm
Ar流量	: 6~2 sccm
(ArとO ₂ の流量の和を6sccm一定にした)	
基板温度	: 350 °C
膜厚	: 200~300 nm

(1) Cr-O薄膜の作製

圧力センサとして高温でも安定に動作するためには、Cr-O薄膜の作製温度をセンサの動作温度より十分に高温にして作製し、動作温度でのCr-O薄膜の構造や特性の安定性が維持できるようにする必要がある。しかし、センサ素子の生産性を考慮すると作製温度をあまり高温にすることは得策ではない。本研究では、150°C~250°Cで動作可能なセンサを目指しているので、作製基板温度を350°Cに固定し、反応性ガスである酸素の流量を変化させて作製条件の最適化を図った。

Cr-O薄膜の作製条件を表1に示す。製膜方法は、製膜速度がはやいDCマグネトロンスパッタ法を用いた。ターゲットには金属Crを用い、基板にはコーニング7059ガラスを用いた。薄膜の作製は、製膜チャンパー内を 10^{-5} Pa程度に真空排気したあと基板加熱(350°C)を行った。基板温度が安定してから、スパッタガス(Ar)と反応性ガス(O₂)を導入し、反応性スパッタを行った。ArガスとO₂ガスのトータル流量を6sccmとし、それぞれマスフローコントローラにより所定の流量にコントロールした。Cr-O薄膜は、メタルマスクを用いて基板上へ薄膜パターンを形成し、種々の測定に用いた。

(2) Cr-O薄膜の結晶構造

O₂ガス流量を変化させて作製したCr-O薄膜のX線回折パターンを図3に示す。図から、O₂ガスを導入しないでArガスのみで作製した膜はCr(210)及びCr(310)からの回折ピークが明瞭に現れ、O₂ガスを導入するに従い回折ピーク強度が減少し結晶構造が崩れてアモルファス構造に変化していくことがわかる。圧力センサとしてCr-O薄膜を作製する場合は、後述の理由によりO₂ガス流量が2.3sccm近傍と比較的流量の少ない領域を採用しており、センサに用いるCr-O薄膜は部分的に酸化クロムあるいは酸素を含んだCr膜であると考えられる。

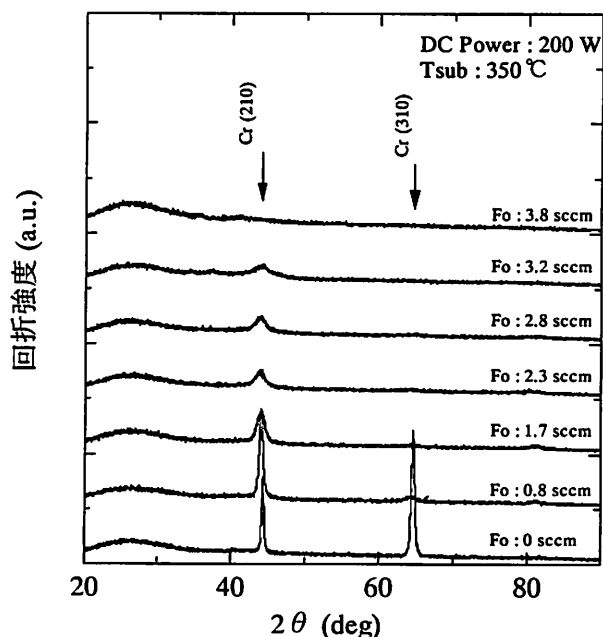


図3 Cr-O薄膜のX線回折パターン

(3) Cr-O薄膜の電気的特性

図4は、O₂ガス流量を変化させて作製したCr-O薄膜の0°Cにおける比抵抗の変化を示す。比抵抗は、O₂ガス流量が増加するに従い少しずつ増加するが広範囲なO₂ガス流量領域で $10^4 \mu\Omega\text{cm}$ 以下の値を示し、センサの抵抗体に適した膜の作製が容易に行えることがわかる。

図5は、作製したCr-O薄膜の0°Cにおける温度係数(TCR)のO₂ガス流量依存性を示す。図から、TCRはArガスのみ(O₂ガス流量0sccm)で作製した場合の約2300ppm/°C付近からO₂ガス流量の増加に伴い減少していくことがわかる。特に、1.0~3.0sccmの広い範囲ではTCRが0をはさむ数百ppm/°C程度の小さい値を示している。TCRが大きいと、少しの温度変化で抵抗が大きく変化する。このためTCRの大きな材料を圧力センサに適用すれば、圧力が一定でも温度が変化するだけで出力が大きく変化する事になり、圧力センサ材料として不適である。これに対して、図5の結果は、O₂ガス流量1.0~3.0sccmにおいて作製した膜は温度変化による抵抗値の変化が小さい抵抗体であることを示しており、圧力センサに適した材料であることがわかる。

これらの結果から、今回の開発では適度な抵抗値を持ちTCRの小さいセンサ膜を作製するためにO₂ガス流量として2.3sccmを採用することにした。

(4) Cr-O薄膜の出力-圧力特性

上記結果より、基板温度350°C、O₂ガス流量2.3sccm、Arガス流量3.7sccmの条件によりステンレス

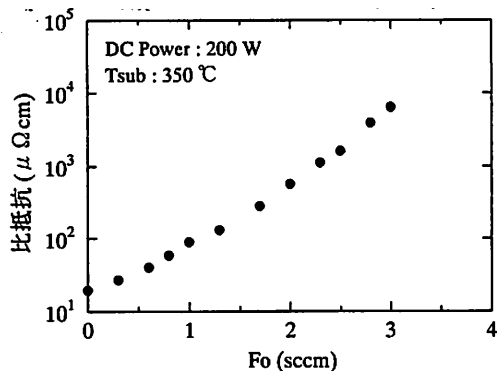


図4 Cr-O 薄膜の比抵抗と O₂ ガス流量の関係

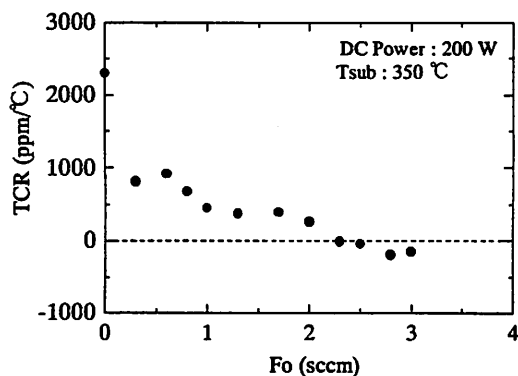


図5 Cr-O 薄膜の TCR と O₂ ガス流量の関係

ダイヤモンド上へCr-O 薄膜を作製し、微細加工によるパターン形成をして圧力センサの作製を行い、図2 示すようなブリッジ回路により電圧として出力特性の測定を行った。表2 に測定までの作製プロセスを示す。最表面のパッシベーション膜には、室温動作型圧力センサでも使用したSiO₂膜をコーティングした。出力特性は室温から200℃までの各雰囲気温度に放置して圧力を印加し、出力電圧と圧力との関係を測定した。圧力は、窒素ガスにより所定の圧力を図1 に示すようにステンレスダイヤモンドの下部から印加した。

図6 に200℃にて測定した出力-圧力特性を示す。図から出力電圧は圧力の変化に対して直線的に変化し、リニアリティが非常に良いことがわかる。また、表3 に200℃での測定値を示すが、圧力を増加させて測定した値と圧力を減少させて測定した値にほとんど差が無く、ヒステリシスが非常に小さいこともわかった。室温および150℃の温度において測定した結果も200℃にて測定した結果と同様の特性を示した。

これらの結果から、作製したCr-O 薄膜は高温動作型圧力センサの圧力検出材料として良好な特性を保有し、十分使用出来ることがわかった。

表2 素子作製プロセス

- ①基板洗浄
メタルクリーナー、水洗、ソックスレー洗浄
- ②SiO₂絶縁膜作製
RFスパッタ 2μm
- ③Cr-O 薄膜作製
マグネトロンスパッタ
- ④パターンニング
- ⑤Ni 電極膜作製
- ⑥パターンニング
- ⑦パッシベーション膜作製
メタルマスクパターン
- ⑧リード線取り出し
- ⑨測定

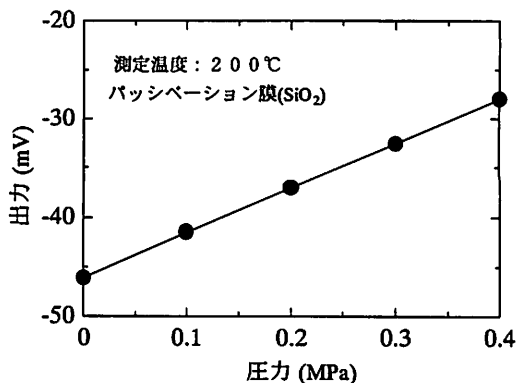


図6 Cr-O 薄膜の200℃における出力-圧力特性

表3 200℃での圧力の増加、減少時の出力電圧 (オフセット電圧調整無し)

圧力 (MPa)	圧力増加時の出力 (mV)	圧力減少時の出力 (mV)
0	-46.04	-46.08
0.1	-41.45	-41.48
0.2	-36.95	-36.99
0.3	-32.49	-32.5
0.4	-27.98	↑

4. パッシベーション膜の検討

高温下で使用される圧力センサは過酷な環境に曝されることになり、センサ素子を保護するパッシベーション膜は不可欠である。特に、高温の大気中でセンサを動作させるとき、酸化によるセンサの劣化が懸念さ

れ耐酸化性に優れたパッシベーション膜が必要である。そこで、耐酸化性を考えて種々の非酸化物材料の薄膜化とその耐酸化性について検討した。今回検討した材料は、AlN、Si₃N₄、Zr-Al-N、ダイヤモンドライクカーボン(DLC)の4種類である。

(1) 耐酸化性の評価方法と試料作製

酸化性を測定する方法として、固体の金属材料では、高温で熱処理を行ったときの酸化による重量の増加を測定する方法がある。しかし、この方法を薄膜に適用すると薄膜自身の重量が非常に小さいため、酸化による重量増加を測定することは極めて困難である。このため、薄膜の酸化性を評価するためには別の評価手段を用いなければならない。

薄膜を酸化雰囲気中で熱処理を行うと、通常は表面から酸化が進行していく。このため、薄膜の表面から深さ方向の酸素分布について測定すると酸化の状態が直接評価出来ることになる。そこで、オージェ電子分光法(AES)を用いてパッシベーション膜の深さ方向の酸素元素分析を行い、耐酸化性について評価した。

パッシベーション膜の耐酸化性評価を行うための試料はセンサに類似させた構成にした。実際の圧力センサはCr-O薄膜であるが、ここではCr薄膜を用いた。まず、Si基板上へスパッタ法によりCr薄膜を作製し、その一部にパッシベーション膜を約100nm積層した。作製した試料の概略図を図7に示す。パッシベーション膜の製膜方法として、AlN薄膜は反応性DCマグネトロンスパッタ法、Si₃N₄薄膜とZr-Al-N薄膜は反応性RFマグネトロンスパッタ法、DLC薄膜はプラズマCVD法を用いた。作製した薄膜試料は、電気炉に入れて大気雰囲気中で熱処理を行った。熱処理温度は、200℃、400℃、500℃とし、それぞれ72時間行った。

(2) オージェ電子分光法による耐酸化性の評価

熱処理を行った耐酸化性評価用試料は、そのままオージェ電子分光分析装置の試料室に導入し約 9×10^{-8} Paの真空に保った後、試料表面をArイオンビームによるエッチングを繰り返しながら深さ方向の元素分析を行った。測定元素はパッシベーション膜の構成元素ならびにSi、Cr、O、Cである。

図8に、AlN薄膜をパッシベーション膜として熱処理をしない試料のAES分析結果を示す。横軸のエッチング時間は、薄膜の深さ方向に対応する。熱処理をしていない場合、AlN層、Cr層、Si基板がそれぞれ単独に存在し、酸素はAlN薄膜の表面とAlN/Crの境界面に若干存在するだけである。表面の酸素は大気中に曝したときの吸着酸素、AlN/Cr界面の酸素はCr膜作製後にいったん大気中に曝すために吸着した

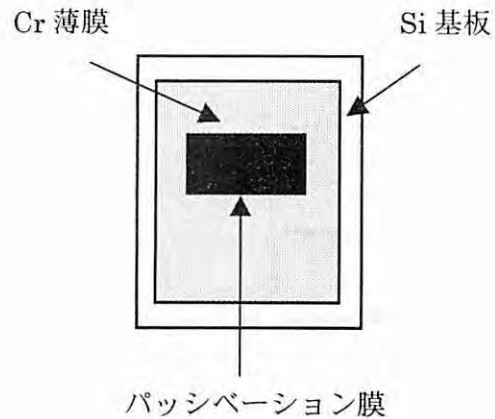


図7 耐酸化性評価用試料概略図

酸素であると考えられる。200℃で熱処理を行った試料の分析結果も、熱処理を行わない図8と同様であった。図9は、400℃で熱処理を行った試料の分析結果である。400℃で熱処理を行うと、Crと基板のSiが相互拡散してCr単独層が無くなるがAlN層は熱処理しない場合と同様に単独で存在していることがわかる。酸素は最表面から多少内部に拡散が見られるが問題となる深さではなく、AlN層内では熱処理しない場合と同様にノイズレベル程度の信号強度しか得られていない。この結果は500℃で熱処理を行っても同様であった。このことから、AlN薄膜は500℃の高温でも酸素の侵入を防ぐバリアーとして働き、耐酸化性パッシベーション膜として非常に有効であることがわかった。

他の3種類のパッシベーション膜の分析結果も、200℃の熱処理ではAlN膜の場合と同様で、積層している各構成層は単独に存在し、酸素は最表面近傍およびパッシベーション膜/Crの境界面にそれぞれ若干存在するだけである。しかし、400℃以上の熱処理ではそれぞれ異なった結果となっている。図10は400℃で熱処理を行ったSi₃N₄膜の分析結果である。図10からCrとSi基板の相互拡散が観測されるが、Si₃N₄層は単独で存在していることがわかる。膜中の酸素も最表面から多少内部に拡散しているが問題となる深さではなく表面層に限定されており、Si₃N₄層内ではほとんど観測されない。このことから、Si₃N₄膜は耐酸化性パッシベーション膜として400℃の高温でも有効であると考えられる。図11は400℃で熱処理を行ったDLC膜の分析結果である。図では、400℃の熱処理を行うとDLC層が無くなりSi基板と相互拡散しているCrが最表面に現れている。一般にDLC膜は350℃以上でCと酸素が反応すると言われており、400℃の熱処理中に大気中の酸素と反応しCO₂ガスとして大気中に放出されたと考えられる。Zr-Al-N膜について

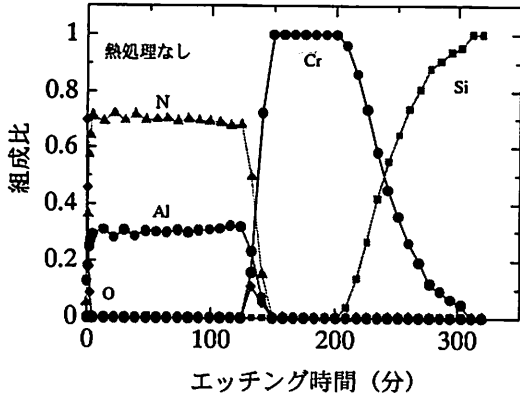


図8 AlN膜をパッシベーション膜にした時の各元素の深さ方向分布(熱処理なし)

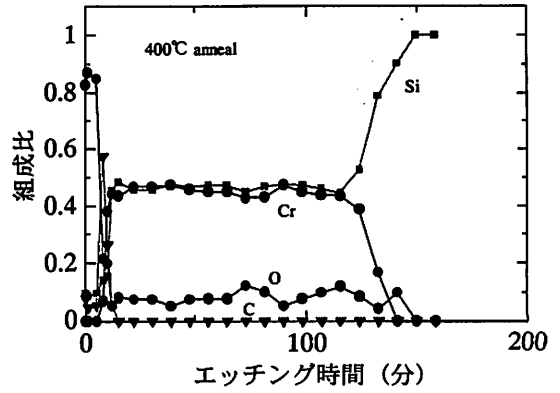


図11 DLC膜をパッシベーション膜にした時の各元素の深さ方向分布(熱処理温度400°C)

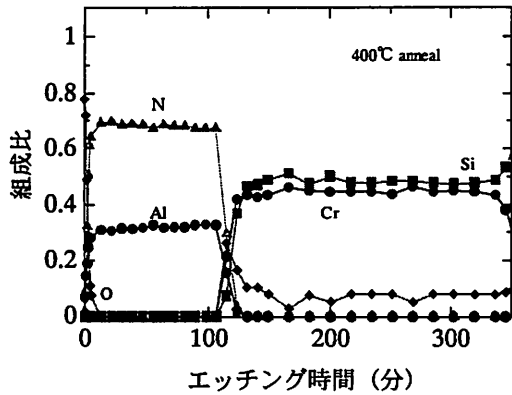


図9 AlN膜をパッシベーション膜にした時の各元素の深さ方向分布(熱処理温度400°C)

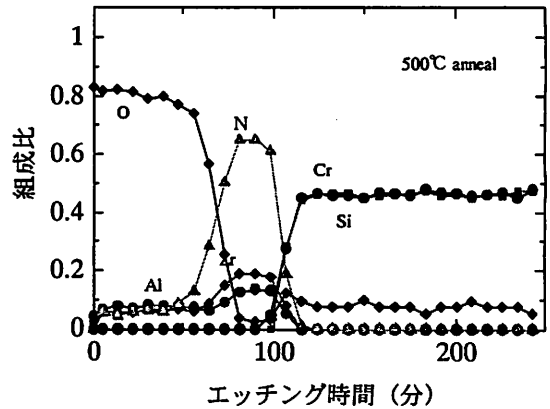


図12 Zr-Al-N膜をパッシベーション膜にした時の各元素の深さ方向分布(熱処理温度500°C)

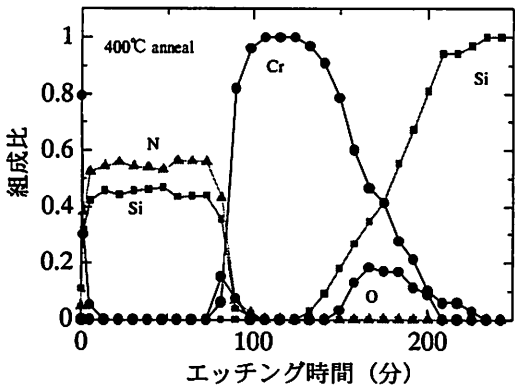


図10 Si₃N₄薄膜をパッシベーション膜にした時の各元素の深さ方向分布(熱処理温度400°C)

表4 パッシベーション膜の各温度に対する耐酸化性

	AlN	Si ₃ N ₄	DLC	Zr-Al-N
室温	○	○	○	○
200°C	○	○	○	○
400°C	○	○	×	—
500°C	○	—	—	×

○：良好 ×：不良 —：未測定

は500°Cで熱処理を行った場合の結果を図12に示すが、図から、酸素が表面からパッシベーション膜中に拡散して侵入していることがわかる。

以上の結果から、各パッシベーション膜の熱処理温度における耐酸化性についての評価をまとめると表4になる。表4に示すように、いずれのパッシベーション膜も200°Cでは十分に耐酸化性を持つことがわかっ

た。特に、AlNおよびSi₃N₄膜はかなり高温まで耐酸化性を示し、AlN膜では500°Cでも酸素のバリアーとして働く非常に優秀な耐酸化性を持つ膜であることがわかった。

図13は、AlN膜をパッシベーション膜に用いて圧力センサを作製し、250°Cにおいて出力-圧力特性を測定した結果である。図からわかるように非常に良い直線な特性が得られており、AlN膜が高温動作型圧力センサのパッシベーション膜として十分適用できることがわかった。

5. 製品化へ向けた技術開発

(1) 電極形成に関する検討

室温で動作させるセンサであれば、センサからのリード線の取り出しは、はんだ付け法が簡便でよく用いられる。しかし、今回開発した圧力センサは、150～250℃の高温で使用されるため、通常のはんだ付け法でリードの取り出しを行うとはんだが溶融して使用に耐えないことになる。このため、センサからのリードの取り出し方法も重要な技術要素であり、耐熱接合方法の検討が必要となる。そこで、250℃の高温でも溶融しない高温はんだ（融点291℃および310℃の2種類）によるはんだ付け法、抵抗溶接法の一つであるスポットウェルディング法や超音波ボンディング法などのワイヤーボンディング法による接合について検討した。その結果、いずれの手法でもリードの取り出しが可能であることがわかった。これらの手法の中でも、生産性を考えると超音波ボンディング法が最も有望な手法であると考えられるため、ここでは超音波ボンディング法についての検討結果について報告する。

表5は、超音波ボンディング法を用いて線径50 μ mのAl(Si1%含有)線をNi薄膜へボンディングするための条件を検討した結果である。Ni薄膜を用いたのは、センサ電極部がはんだ付けによるリード線取り出しを行うことも想定してNi薄膜で構成しているためである。ここで用いた超音波ボンディング法は、ウェッジボンディング法と称されている超音波ワイヤーボンディングである。超音波ボンディングを行うために検討すべき条件としては、超音波出力、加圧力、印加時間があるが、ここでは、加圧力を60gf、印加時間を0.32secにそれぞれ一定とし超音波出力を変化させて接合状態を検討した。その結果を表5に示す。表5から、最適超音波出力は0.035Wであることがわかる。この条件を用いて開発した圧力センサの電極部へAl線のボンディングを行い、大気中300℃、30minの耐熱試験を行ったが、接合部での断線も見られず、また接合部の引っ張り強度も耐熱試験の前後でほとんど差は無かった。このことから、センサ電極部とリード線の接合に超音波ボンディング法が十分適用できることがわかった。なお、超音波ボンディング法にはこの他

表5 超音波出力と接合状態の評価

0.01W	0.02W	0.03W	0.035W	0.05W	0.08W
×	×	△	○	△	×

○：良好 △：強度が弱い ×：不良

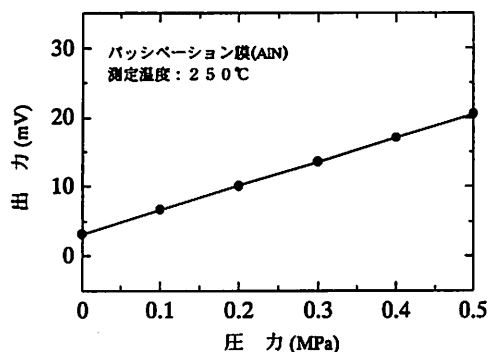


図13 AlNをパッシベーション膜にした圧力センサの250℃における出力-圧力特性

にAu細線を用いたボールボンディング法がある。この方法の適用についても今後検討を行う予定である。

(2) 信頼性に関する検討

開発したセンサを製品化し市場へ出すためには、センサの信頼性について十分な検討が必要である。このため、室温での繰り返し圧力試験、連続高温放置試験、動圧試験等を行い、製品としての実用化について検討した。図14は、150℃の高温における信頼性試験の一例として動圧試験結果を示している。この動圧試験の方法は次のとおりである。まず室温において0.5MPaを印加した時の出力を測定し、つぎに150℃で0.5MPaを印加した時の出力測定を行う。その後150℃において0-0.5MPaの圧力パルスを印加しサイクル試験を行う。規定のサイクルを印加後0.5MPaでの出力測定を行い、室温に戻して0.5MPaの出力測定を行う。つぎに再び150℃の雰囲気に戻して同様に圧力パルスを印加し、サイクル試験を続ける。この操作を繰り返し50万回、100万回、125万回、150万回、200万回、以後100万回ごとに500万回まで圧力パルスを印加し、その直後に150℃におけるセンサの出力測定を行った。図14からわかるように、いずれのセンサも繰り返し試験による出力変動は0.5%以下で非常に安定しており、製品として十分に信頼性があると考えられる。この他の信頼性試験においても150℃の高温に対して良好な信頼性が得られたことから、図15に示すよう

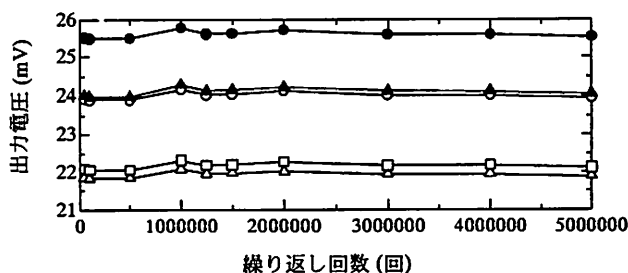


図14 150℃における圧力センサの動圧試験結果

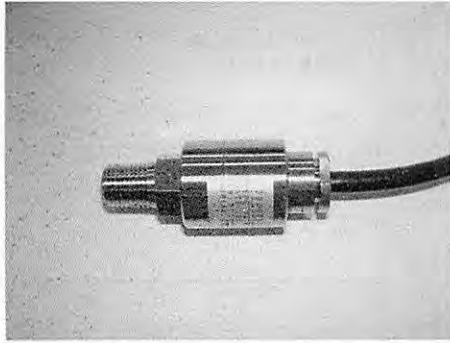


図15 製品化された150℃仕様の圧力センサ

な150℃仕様の高温動作型圧力センサの製品化を共同研究者の日本リニアックス(株)から行った。現在さらに、250℃仕様の製品化に向けて信頼性試験を実施中である。

6. まとめ

Cr-O 薄膜を用いて150℃～250℃の高温で動作が可能な高温動作型圧力センサの開発を行った。

開発した圧力センサは室温～250℃の雰囲気においてヒステリシスも無く直線性の良い出力特性を示し、圧力検出部であるCr-O 薄膜のTCRも非常に小さく良好な高温動作型圧力センサを開発することが出来た。また、大気中で高温動作させた時の酸化によるセンサの劣化を防止するために、AlN, Si₃N₄, Zr-Al-N, DLCの4種類の非酸化物薄膜の耐酸化性について検討した結果、いずれの膜も200℃の雰囲気において良好な耐酸化性を示すことがわかった。中でもAlN, Si₃N₄膜については高温における耐酸化性に優れ、特にAlN膜は500℃の雰囲気においても良好な耐酸化性を示し、高温動作型圧力センサのベース

ン膜として適していることがわかった。これらの膜は、産業プロセスに適したスパッタ法、プラズマCVD法などの薄膜作製技術により容易に作製することが出来、製品化に適した材料であると言える。

さらに、高温使用に耐える電極からのリード線取り出し方法として、高温はんだによるはんだ付け法、スポットウェルディング法、超音波ボンディング法について検討した結果、いずれもリード線の取り出しが可能であることがわかった。また、150℃における信頼性試験として、室温での繰り返し圧力試験、連続高温放置試験、動圧試験等の実用化に向けた信頼性試験を行った結果、十分に製品としての性能を維持していることが判明し、150℃仕様の高温動作型圧力センサの製品化を行うことが出来た。

本研究は、平成12年度から14年度にかけて地域活性化創造技術研究開発費等補助金(中小企業技術開発産学官連携促進事業)として5府県の公設研究機関が参画して行われた産官学共同研究の中で、大阪府立産業技術総合研究所が高温用圧力センサの開発として分担、実施したものである。本研究遂行に当たり、客員研究員として指導、助言を頂いた大阪大学大学院基礎工学研究科奥山雅則教授ならびに独立行政法人産業技術総合研究所関西センターダイヤモンド研究センター単結晶基板開発チーム堀野裕治チームリーダーに感謝いたします。

参考文献

- 1) Y. Iwasaki, T. Horiba, N. Terasawa and K. Sugimoto: Tech. Digest on 8th Sensor Symposium. 37 (1989)
- 2) 鈴木義彦, 竹中 宏, 野坂俊紀, 小川倉一: 大阪府立産業技術総合研究所報告, 7, 31 (1994)