

〈一般研究課題〉 マンガン窒化物を用いた
温度安定性の高い次世代抵抗素子の実現
助成研究者 名古屋大学 畑野 敬史



マンガン窒化物を用いた 温度安定性の高い次世代抵抗素子の実現

畑野 敬史
(名古屋大学)

Development of a next-generation temperature-stable resistor with manganese nitrides thin films

Takafumi Hatano
(Nagoya University)

Abstract :

Recent advancement and expanding applications of IoT/automotive sensors/aerospace technology is requiring the precise electronic measurements in extreme environments. demands a temperature-stable resistor elements, which does not show the temperature dependence of the resistance in the broad temperature range, is highly required. In this study, we selected the anti-perovskite manganese nitride Mn_3CuN . This The material shows a small variation of the resistance in a wide temperature range from 150 K to 400 K. Recently, we established a thin film growth technic of Mn_3CuN , and found that the resistance of our films decreases slightly monotonically with increasing temperature. Therefore, it is expected that appropriate mixture of Mn_3CuN and a material whose resistance shows the monotonic increase with increasing temperature would lead to a composite material with extremely small temperature change as a function of the temperature. Thus we studied the control of the temperature dependence of electrical resistance by increasing the Mn ratio of the Mn_3CuN thin film to compensate its native temperature dependence of resistance.

1. はじめに

今日においては、あらゆる分野で多岐にわたる測定/分析がなされている。このような測定/分析のほとんどは突き詰めれば電氣的計測であって、種々の測定機器内部において電圧/電流を精密測定することに帰

着する。これらの精度を決める重要な要素の一つに、測定機器に実装される抵抗素子の温度安定性があげられる。温度変化による抵抗素子の抵抗値のゆらぎは測定精度に影響を与えるため、精密な測定/分析用機器には、温度変化に対する電気抵抗変化が小さい抵抗素子である「精密抵抗素子」が用いられている。

物質の電気抵抗は一般的に温度に依存して変化する。金属であれば温度の上昇によって抵抗も上昇するし、半導体は逆の挙動を示す。このため「抵抗が温度変化しない」というのは、実は材料学的には困難な要求である。それゆえに精密抵抗の素材にはほとんど選択の余地がなく、現在のところ Manganin などの製品名で知られる Mn-Cu-Ni 系合金材料の一択といって過言でない。本材料群は、電気抵抗の温度依存性が室温付近に緩やかな極大値を有する伝導特性を持っており、この極大値近傍の温度において非常に優れた温度安定性を実現している[1]。加えて、抵抗値の経時変化耐性も良好であり、かつ電極や電線材料に多用される Cu に対する熱起電力も小さいことから、抵抗素子の好適材として広く用いられている。しかしながら、抵抗の温度変化の極大値を利用するがゆえに、素子温度が抵抗極大点から乖離した場合、電気抵抗が大きく変化してしまう。実際、抵抗の温度安定性の評価には、 $(1/R)(dR/dT)$ で定義される抵抗温度係数(temperature coefficient of resistivity: TCR)が指標として用いられるのだが、Manganin では 30°C 近辺の抵抗極大点の一点においては TCR ~ 0 ppm/°C が実現されるものの、素子温度が極大点から乖離するにつれ TCR の絶対値は徐々に大きくなり、0°C 付近では 50 ppm/°C を上回るほどになる。つまり高い温度安定性は室温付近に限定され、測定環境の恒温性が必須となってしまふ。実際、高い安定性が求められる場面において用いられる抵抗標準は、断熱機構を備えた構造を有している[2]。一方で昨今、IoT 技術の発展、自動車車載センシング技術の汎用化、航空宇宙産業の拡大などにより、低温から高温に至るあらゆる温度範囲で多彩かつ精密な電気測定が行われるようになっており、幅広い温度領域において低い TCR を示す抵抗素子が強く希求されている。このような時代の要求に応えるには、抵抗の極大値に依拠するこれまでの材料では用をなさない。抵抗極大値の利用から脱却し、広範な温度域において抵抗値がほとんど変化しない「温度無応答抵抗材料」を目指す必要がある。

以上の背景を受け、本研究では Manganin を凌駕する次世代の抵抗素子の実現に取り組んだ。注目した材料は逆ペロブスカイト型構造を有する Mn 窒化物 Mn_3CuN である。本材料は、Mn サイトの強い磁気フラストレーションに起因する磁気散乱の影響により -120°C ~ 400°C におよぶ非常に広い温度範囲において、抵抗の温度変化が小さい[3,4]。申請者はマグネトロンスパッタリング法による成膜にポストアニール処理を組み合わせることで、 Mn_3CuN の良質な単結晶薄膜の作製技術を世界に先駆けて確立し、その基礎物性を調べてきた[5]。Fig. 1(a)に示すように、我々の薄膜試料

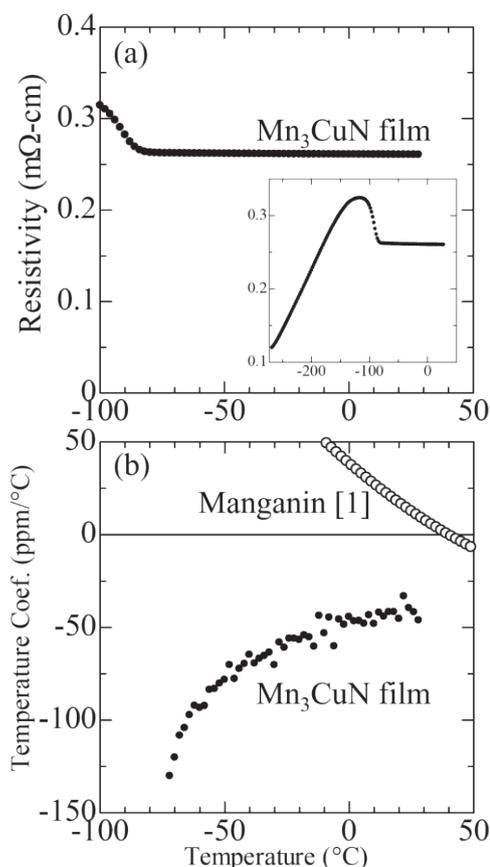


Fig. 1. Mn_3CuN 薄膜に対する(a)抵抗率温度依存性及び、(b)抵抗温度係数(TCR)の温度依存性。比較としてManganinのデータ[1]を○でプロットした。

の電気抵抗率もバルク体と同様に、 -100°C 付近に磁気転移点を有し、これより高温領域においては抵抗率は温度上昇に対して単調に減少することが分かる。実際、Fig. 1(b)に示した TCR の温度依存性に示す通り、 -90°C 以上における TCR は測定したいずれの温度においても負値を示している。ただし TCR の温度依存性が強いというえ、その絶対値は Manganin より大きく、 Mn_3CuN 単体では従来材料を超える温度安定性を実現することはできないであろう。しかしながら、 Mn_3CuN が広い温度範囲で負の TCR をとり続ける材料であることは、重要な特徴と考えられる。なぜならば、本材料に、温度上昇に対して単調増加(つまり $\text{TCR}>0$)するような、金属的伝導を示す物質を適度に混入させることができれば、元来の温度依存性を打ち消し、広い温度範囲で機能する精密抵抗素子を準備できる可能性があるためである。以上から、 Mn_3CuN 薄膜の Mn 組成を過剰にして金属的伝導特性をわずかに付与することで、電気抵抗の温度依存性を制御することを企図し、研究に取り組んだ。具体的数値目標として、本研究では -100°C から $+100^{\circ}\text{C}$ の 200°C に及ぶ広い温度領域において、抵抗温度係数が $10 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以内の非常に小さい値を持つ材料の実現を目指した。

2. 試料および実験方法

薄膜作製はマグネトロンスパッタ法で行った。成長基板は MgO 単結晶基板、 CaF_2 基板、 Al_2O_3 基板、 SiO_2 基板等を用いたが、以下では主に MgO 基板を用いた実験結果を報告する。ターゲットには Mn-Cu 合金を用い、 $\text{Ar}+\text{N}_2$ 雰囲気下にて成膜し $\text{Mn}_{3+x}\text{CuN}$ 単相薄膜を得た。Mn : Cu 組成は、ターゲットの Mn:Cu 組成比率で調整した。さらに、雰囲気制御可能な高温真空炉を準備し、成膜後に窒素雰囲気下高温アニール処理を行った。得られた試料は、x 線構造解析による結晶性確認とエネルギー分散型特性 x 線分光 (EDX)による組成分析を行った。本研究では抵抗の温度変化の割合である TCR を測定する必要があるため、He 冷凍機システムを用いて電気抵抗の温度依存性を極低温から 120°C まで測定した。TCR の定義は上述の定義に従う。一部の試料については走査型透過電子顕微鏡 (STEM)による断面組織観察と STEM-EDX による組成分析を行った。

3. 実験結果及び考察

はじめに、ターゲット組成、窒素ガス圧、基板温度など、諸々の成膜パラメータを変化させ、as-grown 薄膜において TCR が小さくなる条件を探索した。その一例として、Fig. 2 に得られた薄膜の電気抵抗温度特性のターゲット組成比依存性を示す。Mn:Cu=4:1 のターゲット (Target4)を用いた場合、Fig.2 (b)に示す通り、 30°C 付近において抵抗は極大値をとり、TCR は zero を横切

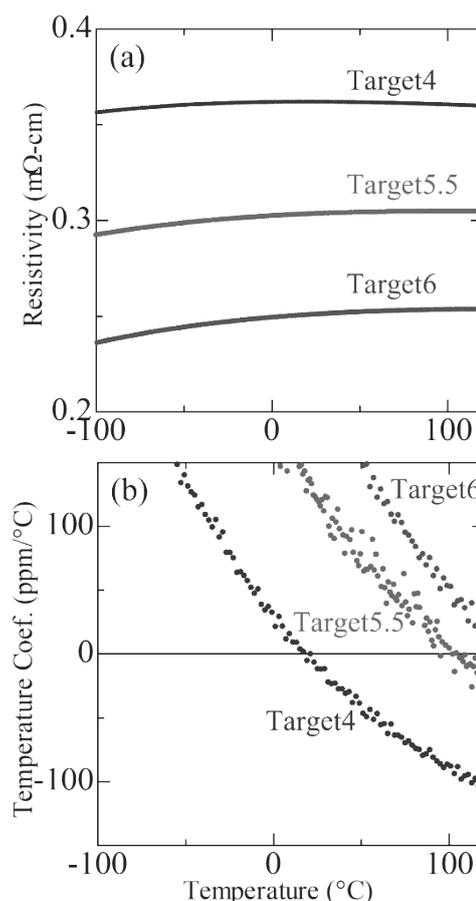


Fig. 2 Mn:Cu 組成比の異なるターゲットを用いて作製した $\text{Mn}_{3+x}\text{CuN}$ 薄膜に対する (a) 抵抗率温度依存性及び、(b) TCR の温度依存性。

る。すなわち Manganin 同様、室温付近に抵抗極大を有することが分かった。次に、Mn:Cu 組成比を Mn rich となるように 5.5:1(target5.5), 6:1(target6)とした場合、抵抗率が系統的に低下し(Fig. 2(a))、さらに TCR も正值へとシフトしている(Fig. 2(b))。過剰 Mn の増加により、金属的伝導が薄膜に付与されているものと考えられる。しかしながら、これらの薄膜では TCR に温度依存性が強く残存しており、広い温度範囲で機能する低TCR 材料とはなりえないことが分かった。

一方、申請者らの先行研究では、成膜後のアニール処理によってFig. 1 に示すようなTCR < 0 を示す薄膜を得ている。すなわち、ポストアニール条件の調整により TCR の正負を微調整できるものと考えられる。そこで、得られた薄膜のアニール条件を広範に探索し、TCR の変化を詳細に調べることにした。Fig.3 に、各ターゲットを用いて成膜した $Mn_{3+x}CuN$ 薄膜に対する TCR 温度特性のアニール条件依存性の一部をまとめた。いずれのターゲットを用いた場合においても、アニール温度を上昇させることにより、TCR = 0 を有する抵抗に極大値を有する温度特性から、TCR < 0 を示す温度特性(温度上昇に対して電気抵抗が単調減少)へと遷移することが分かった。ただし、Fig. 3(a), (c)に示すように、Target4 および Target6 を用いた成膜では、アニール条件調整では TCR を一定値に抑えることはできなかった。その一方、Target5.5 を用いた薄膜の場合、アニール温度 400°Cにおいて、-90°Cから120°Cという非常に広い温度範囲で抵抗温度係数を-10 ppm/°C以下に抑制することができた。TCR は電気抵抗の温度依存性の傾きに比例する。これが広い温度範囲にわたり zero に極めて近い一定値となっている。つまり、電気抵抗が温度に対しほとんど変化しない「温度無応答」が実現しているといえる。本薄膜は、抵抗の極大値に依拠するような従来型精密抵抗素子とは一線を画す低 TCR 材料であり、次世代の精密抵抗素子の最右翼材料となる可能性が高い。

次に、上述の手段により広い温度範囲で TCR を抑制できた起源を明らかにすべく、STEM による微細組織観察を行い、アニール前後での薄膜中の微細構造の変化を調べた。Fig. 4 にアニール後試料に対する暗視野での断面 STEM 像と、EDX 組成分析を示す。図中上側が MgO 単結晶基板であり、下側が薄膜表面である。STEM 像を拡大すると明瞭な原子配列が確認でき、単結晶薄膜が成長していることが示唆された。また、EDX による組成分析によると、膜中の Mn、Cu は一見すると一様に分布しているように見える。しかしながら、Fig. 5 に示す Mn:Cu 比率の定量評価によると、アニール後の薄膜では、基板から表面に向かって Cu に対する Mn 比率が徐々に減少して

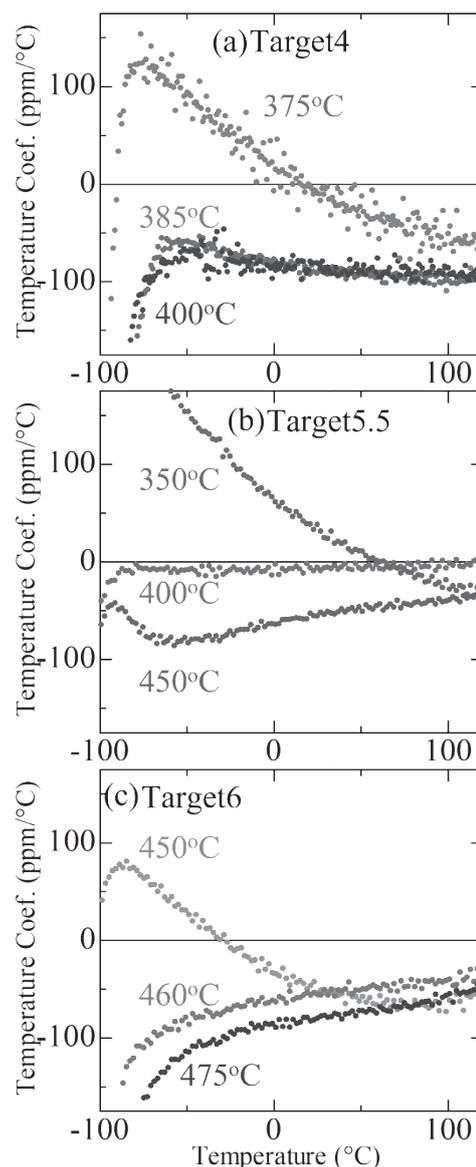


Fig. 3 Mn:Cu 組成の異なるターゲットを用いて作製した $Mn_{3+x}CuN$ 薄膜に対する TCR 温度依存性のポストアニール温度による変化。

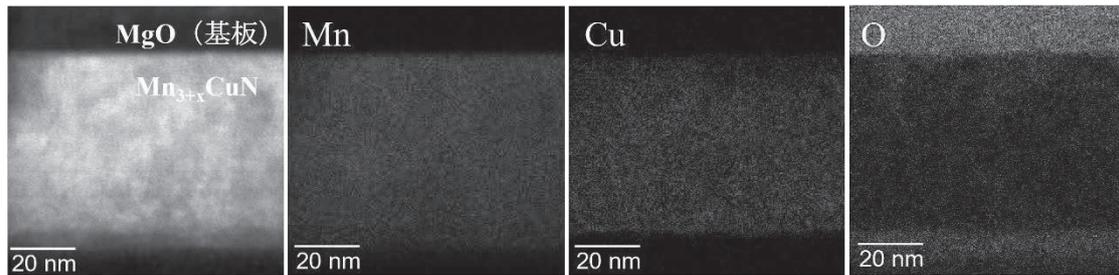


Fig. 4 Mn:Cu = 5.5:1 ターゲットを用いて作製し、400℃にてポストアニールした Mn_{3+x}CuN 薄膜に対する STEM による断面組織観察. 左図に STEM 暗視野像を示し、同一視野に対して実施した Mn, Cu, O に対する EDX 組成分析を並列して示した.

いることが明らかとなった。すなわち、基板付近においては成膜時に用いたターゲットの組成である Mn:Cu=5.5:1 に近い数値となっているのに対し、表面付近では Mn/Cu 値が 3 に近い組成にまで変化しているのである。アニール前試料についても同様の評価を行ったところ、こちらは膜厚全体にわたってターゲット組成に近い Mn/Cu ~ 5.5 が保たれていたため、組成傾斜はポストアニール処理中に生じたものと考えるのが妥当である。おそらく、アニール処理により膜中の Mn が徐々に表面へと拡散し、Mn 酸化物となって表層に析出したか、もしくは薄膜から再蒸発したものと考えられる。

以上の結果を鑑みると、アニールによって生じた Mn_{3+x}CuN 中の組成傾斜が、本薄膜における低 TCR の起源なのではないかと考えられる。まず表面付近では Fig. 1 に示すような Mn₃CuN に近い組成であるため、この領域の TCR は負値をとると期待される。一方、基板付近では Mn が過剰な組成であるため、Fig. 2 に示す Target5.5 試料のような伝導特性であろう。この場合、TCR は正值となる。以上のように符号の異なる小さい TCR 値を示す部位が同一膜中に両存し、並列回路を形成していることになる。この場合、適切な条件下においては、それぞれの温度依存性が打ち消され、結果として広い温度範囲にわたって TCR ~ 0 となるような伝導特性が実現

するものと考えられるのである。この仮説を伝導特性から確かめるべく、追加実験を行った。上述のように試料の膜厚方向に TCR が変化しているならば、薄膜の表面部分に存在する Mn/Cu ~ 3 に近い部位を除去していった場合、試料の TCR は zero 付近から正值へと徐々に変化するものと予想される。そこで、Ar イオンミリングを用いて薄膜表面を 2 回にわたって掘削し、その都度、x 線小角散乱による膜厚測定及び電気抵抗の温度依存性を調べ、TCR の膜厚依存性を評価した。その結果、Fig. 6 に示すように、膜厚が減少するにつれて TCR が徐々に増加していることから、膜中に正および負の TCR を持つ領域が両存している可能性が強く示唆された。

最後に、本成果の実用化に向けた 2 つの取り組みを行った。本材料を抵抗素子に応用するにあたり、TCR の経時変化や作製コストについても調査する必要がある。そこで、低 TCR を示す薄

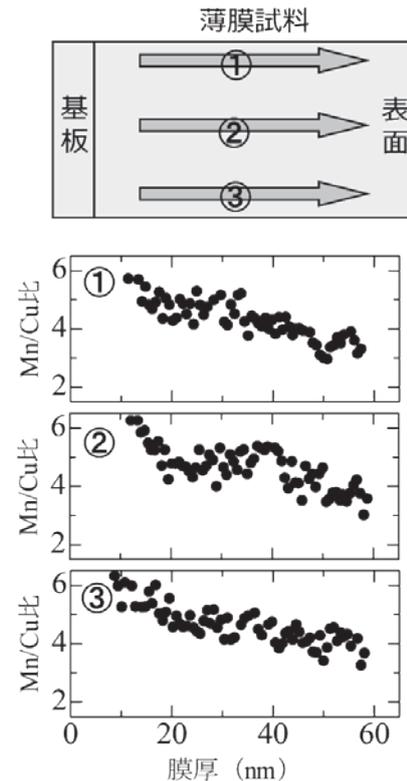


Fig. 5. Fig. 4 に示した STEM-EDX による Mn および Cu の組成分析より算出した、膜厚方向における Mn/Cu 比率分布. Fig. 4 暗視野像の薄膜部位を三分割して右から①~③とし、各セクションにおける Mn/Cu 比を膜厚方向に平均化し、膜厚方向の関数としてプロットものである。

膜の伝導特性を評価した後、約 6 ヶ月間保管し、TCR 評価を再度行った。その結果、Fig. 7 に示す通り、その値は測定した全温度領域にわたってほとんど変化しないことが分かった。低コスト化についての予察的研究も実施した。これまでの結果は MgO 単結晶基板上に成膜したものであるが、単結晶基板は高価である。産業応用を目指すためには、より安価なアモルファス基板の薄膜でも同等の性能を実現する必要がある。そこで MgO 基板に替え、合成石英基板に成膜した薄膜についても同様のプロセスを行った。その結果、MgO 上の薄膜に対する条件に調整を加えることにより、 $-100^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において TCR 絶対値が $50\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下の試料を作製することができた。

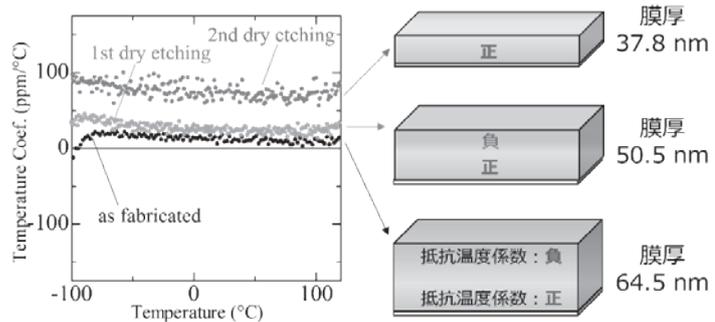


Fig. 6. 広い温度範囲で低TCRを示す $\text{Mn}_{3+x}\text{CuN}$ 薄膜に対するドライエッチングによる表面掘削後のTCR温度依存性評価。

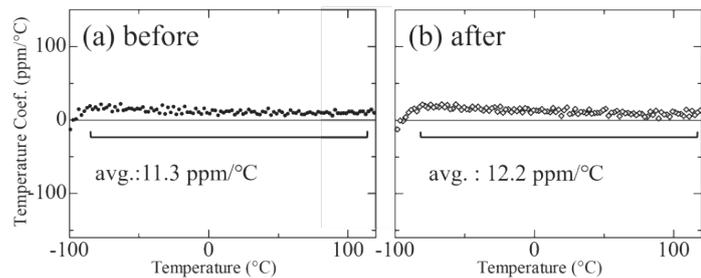


Fig. 7. 広い温度範囲で低TCRを示す $\text{Mn}_{3+x}\text{CuN}$ 薄膜に対するTCR温度依存性の経時変化。

4. 総括

電気抵抗の温度依存性における極大値に依拠せず、広い温度範囲にわたって電気抵抗が温度無応答である材料を開発し、次世代の抵抗素子を実現することを企図して研究に取り組んだ。元来抵抗の温度依存性が小さい Mn_3CuN 薄膜をベースとし、1) 膜中のMnを過剰にし、かつ2)適切なポストアニール処理により薄膜にMn/Cu組成傾斜を付与せしめることによって、 $-100^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ の温度範囲においてTCRが $\pm 10\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下という革新的な温度安定抵抗素子材料を見出すことができた。TCRの温度依存性から予想するに、本研究で調べた温度範囲よりさらに高温においても $\pm 10\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下のTCRが実現している可能性がある。加えて、本材料は経時変化も小さいことが期待され、また安価なアモルファス基板上でも低TCRを示す薄膜を実現可能であると分かった。

参考文献

- [1] IsabellenHeutte 社データシートより
- [2] e.g., Ohm-laboratories 社, <http://www.ohm-labs.com/resistance-standards/index.html>
- [3] E. Chi, W. Kim, N. Hur, *Solid State Commun.* **120**, 307 (2001).
- [4] K. Takenaka, A. Ozawa, T. Shibayama, N. Kaneko, T. Oe, C. Urano, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 022103 (2011).
- [5] T. Matsumoto, T. Hatano, T. Urata, K. Iida, H. Ikuta, *Phys. Rev. B* **96**, 205153 (2017).