

令和 5 年 5 月 31 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18805

研究課題名（和文）半導体-金属相転移を利用したゼロ温度係数高抵抗薄膜の創成

研究課題名（英文）Development of zero TCR film using semiconductor-metal transition

研究代表者

須藤 祐司（Sutou, Yuji）

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：80375196

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：様々な電子デバイスの高性能化、安全性の向上、省エネルギー化の達成には、それらを駆動し制御する根幹を支える抵抗器の高精度化が不可欠である。本研究では、材料の相制御及び相界面制御を通して、材料が元来持っている温度変化に伴って生じる電気抵抗の変化（温度係数：TCR）という性質を示さない常識を打ち破る材料創成を試みた。その結果、相変化型カルコゲナイド薄膜の半導体結晶と金属結晶の分率を制御することで極めて低いTCRを実現できることが分かった。更に、Fe-Cr-Al-Co合金において、不規則A2+規則B2二相分離組織により高比抵抗かつ低TCRを達成可能であることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

半導体相変化型薄膜や高比抵抗合金といった様々な材料の相および相界面の制御により、材料自身の抵抗の温度依存性を極限まで低減するための組織設計指針を示した本成果の学術的及び工業的な意義は高い。本研究において得られた、高比抵抗かつ極めて小さなTCRを示す実現する相変化型カルコゲナイド薄膜やFe-Cr-Al-Co系合金は、様々な抵抗器の更なる信頼性向上の実現を期待させるものであり、本研究で得られた成果は社会的にも意義深いと考えられる。

研究成果の概要（英文）：In order to enhance the performance, safety, and energy efficiency of various electronic devices, it is essential to improve the precision of resistors that support to operate and control the devices. In this study, through phase control and phase interface control of materials, we attempted to realize unique materials that does not exhibit the change in electrical resistance depending on temperature (i.e., temperature coefficient in resistance: TCR). As a result, it was found that an extremely low TCR can be achieved by controlling the fractions of semiconductor-like crystalline-phase and metallic crystalline-phase in the phase-change chalcogenide thin film. Furthermore, in Fe-Cr-Al-Co alloys, it was found that a disordered A2 + ordered B2 two-phase separation microstructure can achieve high resistivity and low TCR.

研究分野：材料工学

キーワード：抵抗の温度係数 相制御 比抵抗 カルコゲナイド薄膜 高比抵抗合金

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

来る Society 5.0 や次世代 IoT 社会に向け、自動車から産業機器、また、センサーやポータブルデバイス、更にはそれらを動作させるためのバッテリーに至るまで、様々な製品の革新、即ち、高機能化、省エネルギー化、安全性向上が期待されている。通常、多くの製品は電圧、電流により制御されるため、その内部電気回路には必ず“抵抗器”が使われている。抵抗器は電気の量を調節するものであり、各回路へ適切に電圧を分圧したり、大小様々な電流の精密測定など、製品の色々な駆動制御やパワーマネジメント機能制御には必要不可欠な部品である。即ち、IoT 機器・デバイスの更なる革新には、それを可能とする抵抗器の実現が必須である。抵抗材に最も重要な特性は、温度変化によって抵抗値が変化しない“小さな温度係数(TCR)”である。広く実用されている抵抗材の殆どが小さな TCR ($< \pm 80 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$) を有する“合金”(金属)である。一般に、抵抗値は抵抗材自体の厚さを薄くする事で高抵抗化が可能であり、板厚、膜厚制御により大小様々な抵抗値を有する抵抗器が開発されているが、一方で、その薄肉、薄膜化は限界に近づいている。即ち、将来に向けて、特に高抵抗材に関する新材料技術の登場が待ち望まれており、更には、100 以上といった高温環境下においても超精密制御可能な“ゼロ TCR”の実現が期待されている。

我々の研究グループでは、様々な材料の相の変化に伴う材料物性変化に関する研究に取り組んできた。例えば、 Cu_2GeTe_3 は、半導体アモルファス相から結晶相へ相変化を生じる材料であるが、その結晶化温度($\sim 230^\circ\text{C}$)よりも十分に高温まで加熱された結晶相は“正の TCR”を示す金属的伝導を呈する一方で、結晶化直後は半導体的な“負の TCR”を呈することなどを見出してきた。即ち、相の分率制御により、材料の TCR を制御できると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、様々な材料の相の制御、例えば、 Cu_2GeTe_3 カルコゲナイドにおける半導体結晶相及び金属的結晶相の相制御による低 TCR 化、更には、比較的小さな TCR を持つことが知られている合金の相制御による更なる低 TCR 化を達成する学理を構築し、高い比抵抗かつ広温度範囲でのゼロ TCR を実現する材料を創出することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、相変化により大きな物性変化を示すことが知られている Cu_2GeTe_3 や MnTe といった相変化型カルコゲナイド薄膜、並びに、高い比抵抗かつ比較的小さな TCR を持つことが知られている Fe - Cr - Al - Co 系合金(高比抵抗合金)を対象として、相制御による TCR 制御を試みた。具体的には、カルコゲナイド薄膜はスパッタリング成膜法により、各種合金は高周波溶解炉により作製した。電気抵抗の温度特性(TCR)は、二端子及び四端子法を用いて、室温 $\sim 150^\circ\text{C}$ 程度の温度範囲で測定した。XRD 回折や透過電子顕微鏡を用いて、相分率や相(結晶構造)同定を行った。必要に応じて、ホール効果測定や振動試料型磁力計を用いて電気物性や磁気物性を評価した。

4. 研究成果

(1) 相変化型カルコゲナイド薄膜

Cu_2GeTe_3 薄膜

図 1 (a) に、 Cu_2GeTe_3 薄膜を所定温度まで加熱した後(熱処理)の比抵抗の温度依存性を示した。高温熱処理した試料ほど比抵抗は低く、TCR は負の傾きから正の傾きへと変化した。

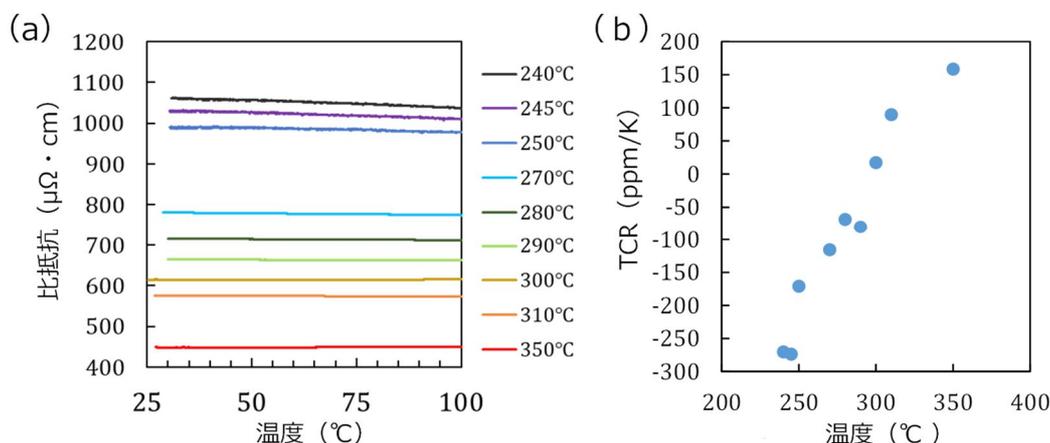


図 1 (a) Cu_2GeTe_3 薄膜の各温度まで加熱後(熱処理)の抵抗の温度依存性。(b) TCR と熱処理温度の関係。

た。図1(b)に、薄膜を熱処理した温度とその薄膜のTCR(30 ~ 100)の関係を示した。熱処理温度の上昇に伴い、TCRは負(半導体的)から正(金属的)へと変化した。即ち、ある所定の熱処理温度でほぼゼロTCRとなることが分かった。電気伝導のパーコレーションモデルを用いて、ある温度で熱処理した薄膜における金属的結晶の体積分率を各熱処理薄膜の比抵抗から算出した結果、金属結晶相の増加に伴いTCRが正から負に変化することが確認できた。その結果、半導体結晶相中に約70%程度の金属結晶相が形成することでほぼゼロTCR化が可能であることが分かった。また、このモデルを拡張して、薄膜のTCRが半導体結晶相および金属結晶相の体積分率のみに依存すると仮定した場合のTCRを計算したところ、計算値と実験値には差があり(図2)、その差は、金属結晶相の体積分率が大きくなると小さくなることが分かった。即ち、半導体結晶相および金属結晶相の体積分率の他に、半導体結晶相/金属結晶相界面に生じる接触抵抗がTCRに影響を及ぼす可能性が示唆された。

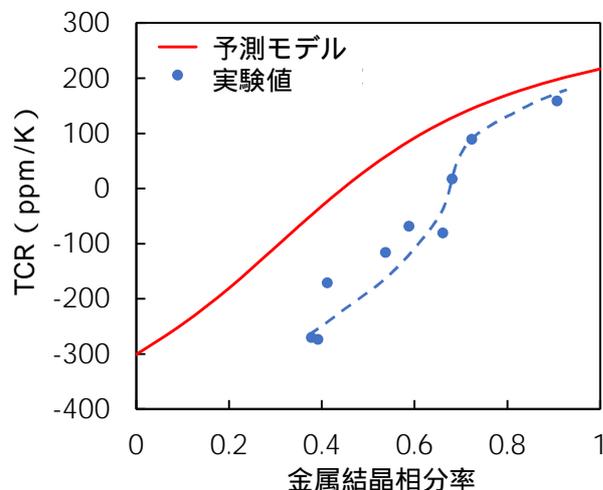


図2 Cu₂GeTe₃薄膜の金属結晶相分率とTCRの関係。赤実線は予測モデル、青マークは実験値。

金属結晶相の体積分率が大きくなると小さくなることが分かった。即ち、半導体結晶相および金属結晶相の体積分率の他に、半導体結晶相/金属結晶相界面に生じる接触抵抗がTCRに影響を及ぼす可能性が示唆された。

MnTe薄膜

本研究では、MnTe系相変化カルコゲナイド薄膜についても調査を行った。MnTeではMn/Te比に依存して、スパッタリング成膜まま状態において、アモルファス相あるいはウルツ鉱型構造(相)を呈する。この相は高温の安定相であるが、スパッタリング条件によっては、室温に凍結できることが明らかとなった。この相の伝導機構を調査したところ、ホッピング伝導を示し、非常に高い比抵抗を有することが分かった。この室温にて準安定な-MnTeは、熱処理により低抵抗な-MnTeへと相変化する。高抵抗相と低抵抗相の分率制御により抵抗の制御は可能であるが、相及び相共に半導体的性質を示すため、低TCR化には不利であった。

(2) 高比抵抗合金

本研究では、カルコゲナイド化合物薄膜のみならず、190 μ²・cm以上の非常に高い比抵抗を有するFe-Cr-Al-Co合金についても、そのTCRに及ぼす相(組織)の影響を調査した。一般的に、比抵抗の増加に伴いTCRは小さくなるが、ある比抵抗値(100 ~ 150 μ²・cm程度)以上では負のTCRを呈する事が知られている。これをMooij相関と呼ぶ。Fe-Cr-Al-Co合金のみならず、Fe-Al系合金(Fe-Al-Mn-NiやFe-Cr-Al系合金)などの様々な組成合金の比抵抗およびTCRを測定した結果、Fe-Al系合金はMooij相関に従う傾向を示した。その一方で、Fe-Cr-Al-Co合金では、組成によっては、Mooij相関に反して150 μ²・cm以上の比抵抗を有しながら正のTCRを示すことが分かった(図3)。具体的には、ほぼ等比(at.%)の濃度を持つ合金において、191 μ²・cmの高比抵抗と10 ppm/という極めて小さなTCRを実現可能であることが分かった。Fe-Cr-Al-Co合金(各元素の濃度が25 at.%)は、ホイスラー合金であることが知られており、その規則構造に依存してハーフメタル性を有することも報告されており、低いTCRの要因として磁気特性が関連していることが示唆された。本研究では、その要因を明らかにするために詳細な透過電子顕微鏡観察を行った結果、本合金はナノサイズレベルでFe, Cr-richな不規則bcc(A2)相とAl, Co-richな規則bcc(B2)相の二相分離組織を形成していることが分かった。ほぼA2単相を示すFe-Cr-Al-Co合金との比較から、高比抵抗かつ低TCRを満たすためには、A2+B2二相分離組織が重要であることが分かった。更に、Fe-Cr-Al-Co合金

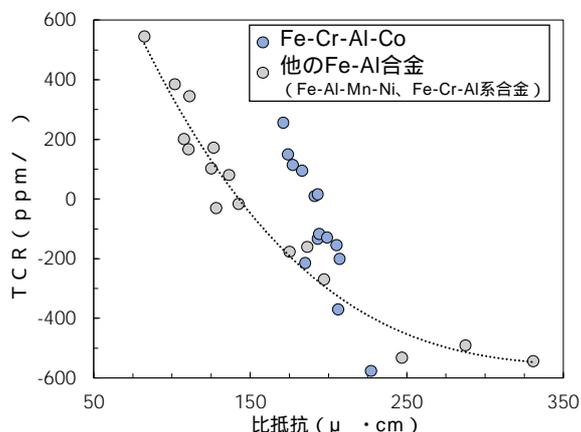


図3 Fe-Cr-Al-Co合金およびFe-Al系合金の比抵抗とTCRの関係。尚、TCRは30 ~ 100の温度範囲にて決定した。

の磁気特性に着目したところ、本合金は上記の二相分離組織に起因して2つのキュリー温度を示すことが分かった。組成分配傾向から低温側のキュリー温度はB 2相および高温側のキュリー温度はA 2相に起因していることが示唆された。また、比抵抗の温度変化挙動と熱磁化曲線を比較した結果、A 2相のキュリー温度近傍では明確な抵抗変化挙動は観察されなかった一方で、B 2相のキュリー温度近傍でTCRが正から負に変化することが確認された。以上の結果からB 2強磁性がTCRに正の寄与を及ぼし、低TCR化を実現していることが示唆された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Mihyeon Kim, Shunsuke Mori, Yi Shuang, Shogo Hatayama, Daisuke Ando, Yuji Sutou	4. 巻 16
2. 論文標題 Electrical Conduction Mechanism of δ -MnTe Thin Film with Wurtzite-Type Structure Using Radiofrequency Magnetron Sputtering	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 physica status solidi (RRL); Rapid Research Letters	6. 最初と最後の頁 2100641-1-8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/pssr.202100641	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 森竣祐、須藤祐司
2. 発表標題 リフトオフプロセスによる δ -MnTeフレーク試料の作製と熱量測定
3. 学会等名 日本金属学会2023年春季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 皆瀬陽平、双逸、安藤大輔、須藤祐司
2. 発表標題 Cu ₂ GeTe ₃ の半導体/金属相変化を利用した比抵抗の低温度係数化
3. 学会等名 令和3年度日本材料科学会北海道・東北支部 第4回 材料科学コロキウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 監物幸翼、安藤大輔、石田清仁、須藤祐司
2. 発表標題 高抵抗Fe-Cr-Al-Co合金の抵抗温度係数に及ぼす組成および熱処理条件の影響
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋季第169回講演大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 高比抵抗合金	発明者 須藤祐司、監物幸 翼、安藤大輔、石田 清仁	権利者 東北大学
産業財産権の種類、番号 特許、2022-029507	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------