

高耐熱性ウルツ鉱型(AI,Ti)N サーミスタの開発

鈴木 峻平 藤田 利晃

Development of a Wurtzite (Al,Ti)N Thermistor with High Heat Resistance

Shunpei SUZUKI Toshiaki FUJITA

Abstract

We developed a thin-film nitride thermistor with high heat resistance. Focusing on the interface between the Polyimide resin substrate and the (Al,Ti)N film, we found that the thermal degradation of nitride thermistors is caused by the amorphous oxynitride layer on the resin substrate that forms during the initial stage of sputtering. Therefore, we introduced an inorganic insulating underlayer at the interface between (Al,Ti)N and the resin substrate to prevent the formation of the oxynitride phase. As a result, highly crystalline (Al,Ti)N was grown directly on an inorganic insulating underlayer and high heat resistance was achieved. This study will provide the design guidelines for functional ceramic thin films on resin substrates.

キーワード:サーミスタ、フレキシブル、反応性スパッタリング、(Al,Ti)N、高耐熱性

1. はじめに

サーミスタは、温度変化に伴い電気抵抗値が変化する ことを利用して温度を検出する電子部品である。特に、 電気抵抗値Rがアレニウス型の温度(T)変化を示し、温 度上昇に伴い抵抗値が指数関数的に急減する電気特性を 示す NTC (negative temperature coefficient) サーミスタ材 料が幅広い用途で使用されている。

$$R = R_0 \exp\left\{B\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right\} \tag{\mathbb{T}} 1)$$

ここで, T_0 は基準温度, R_0 は基準温度 (25℃) におけ る抵抗値を示す。活性化エネルギーに相当する物性値は B定数と定義され, NTC サーミスタの温度検出感度の指 標として用いられる。B定数は異なる温度の電気抵抗値 を計測することで評価される。近年, 他の電子部品同様 に, サーミスタも小型化・薄型化や高速応答化などの ニーズが高まっている。我々は樹脂フィルム上へ機能性 セラミック薄膜が形成された業界初の薄膜サーミスタセ ンサを開発し, 世界最速の熱応答性を達成している。最 近では, 薄膜で高速応答を達成したサーミスタを用いて, 生物細胞1個の比熱と熱伝導率を精密に測定できる技術 が報告されており¹⁾, 我々の技術も展開できる可能性が ある。

従来,サーミスタ材料には遷移金属元素を主成分とす るスピネル型酸化物や,ペロブスカイト型酸化物が広く 用いられるが²⁻⁴⁾,これら酸化物からなる薄膜の形成に は、600℃以上の高温焼成が必要であり、さらに曲げに対 して脆い性質をもつので、フィルム基板への適用が容易 ではない。我々は、低温成膜が可能⁵⁾、かつ強靭な薄膜 形成可能な、AIN 系窒化物薄膜に着目した。AIN は圧電 材料等様々な用途の電子材料として用いられているが⁶⁾、 バンドギャップが 6.2 eV 程度と非常に大きく⁷⁾、高い絶 縁性を有している。そのため、AI 元素を種々の遷移金属 元素で部分置換し、導電性キャリアを注入することで、 AIN 系窒化物において NTC サーミスタ特性を発現させ た^{8,9)}。我々が開発したウルツ鉱型(AI,Ti)N サーミスタ薄 膜は、反応性スパッタリング法により、ポリイミドフィ ルム(以下 PI と記す)上に直接形成されている。保護膜 を含めて 0.1 mm 以下の極薄であることによる高速熱応 答性という特徴に加え、業界初の素子部を曲げることが 可能な温度センサとなっている。

薄膜サーミスタの重要な特性として,高温耐熱信頼性 がある。本研究では,特に(Al,Ti)N初期結晶成長に着目 した解析を実施し,高耐熱化に必要な要素技術を抽出し た。その結果,無機材料からなる絶縁下地層の導入が有 効と判断し,積層構造からなるサーミスタ薄膜の研究に 精力的に取り組むことにより^{10,11)},樹脂基板を用いた薄 膜サーミスタにおいても高耐熱化を達成し,実用化可能 な高耐熱性薄膜センサの基盤技術を確立したので報告す る。

2. 実験方法

2.1 窒化物薄膜サーミスタ素子の作製方法

まず,厚さ 50 μ m の PI を,乾燥機にて 150 C,30 min 絶乾処理することで,表面水分が除去された樹脂基板を 用意し,次の高真空度のスパッタリング工程に移る。現 行の (Al,Ti)N 薄膜は,反応性スパッタリング法により成 膜されている。Ar+N₂混合ガス雰囲気下にて,PI上に (Al_{0.85}Ti_{0.15})N薄膜を 100 nm 成膜した。成膜時に基板加熱 は実施していない。

新たに開発した素子では、まず、PI上に無機絶縁層 50 nm を成膜した。無機絶縁下地層は、結晶性 AlN、非晶質 AlO_x、非晶質 SiN_x を選択し、それぞれの材料からなる ターゲットを用いて、反応性スパッタ法により成膜した。 更に、実用化可能な構造を検討するため、無機絶縁下地 層として、(Al,Ti)N と自然酸化層の組合せを検討した。 まず、上層のサーミスタ材料と同一組成の(Al_{0.85}Ti_{0.15})N 薄膜を 3~10 nm 成膜した。次に、スパッタ装置を大気 開放して一度試料を取り出し、最表面に 1~2 nm の自然 酸化層を形成させた。その後、再度スパッタ装置にて、 上層の(Al_{0.85}Ti_{0.15})N 薄膜を 90~97 nm 成膜し、積層構造 とした。この際、下地層と上層の合計膜厚が 100 nm と なるよう調整した。以下、現行品、開発品はともに同様 のプロセスをとる。

フォトレジストを形成後、ウェットエッチングにて (Al,Ti)Nのパターニングを行った。次に、電極として、 スパッタリングにより Cr20 nm と Au200 nm を成膜し、 ウェットエッチングにより電極パターニングを行い、 (Al,Ti)N 層上に櫛形電極を形成した。図1に現行品及び 開発品の断面模式図を示す。なお、本試験では絶縁性保 護膜を形成していないが、保護膜は耐熱性への影響度が 小さいことを確認している。

2.2 窒化物薄膜サーミスタ素子の評価方法

種々の機器分析を実施し, 化学状態・結晶構造解析を



図 1 薄膜サーミスタの構造 (a):現行品 (b):開発品 Schematic view of thin film thermistor sensor (a): Conventional element. (b): Developed element

実施した。

視射角入射 X 線回折を, Cu 管球,入射角 1 度の条件 下で実施し,($Al_{1,x}Ti_{x}$)Nの結晶相を同定した結果, $x \le 0.3$ ではウルツ鉱型構造(空間群 $P6_{3}mc$)の単一相であり, x > 0.3 では NaCl型構造(空間群 Fm-3m)の単一相であっ た。本研究における基本組成とする($Al_{0.85}Ti_{0.15}$)N 薄膜は, 成膜条件が最適化され,ウルツ鉱型結晶構造の単一相で あり,基板に対して c 軸配向性が極めて高い結晶膜であ ることを確認している。PI だけでなく,熱酸化膜付き Si, ガラス,金属箔等,様々な基板においても同様な結果が 得られていることを確認している。なお,NaCl型構造の 場合は導電性が高く,B定数が小さくなるため,NTC サーミスタとしての応用は困難となる^{8,9,12)}。

電子顕微鏡による断面組織観察を実施した。集光イオ ンビーム(FIB)加工法により加工した分析サンプルを 用いて,TEM/STEMによる断面観察とEDX組成分析を 実施した。なお、電子線回折法においても、上記同様 (Al,Ti)Nは基板に対して *c*軸配向性が高いことを確認し ている。

260℃大気中で耐熱信頼性試験を実施した。サーミスタ 素子を電気炉の中で高温保持し,試験前後の25℃電気抵 抗値の変化率 ΔR_{25} を評価した。25℃の抵抗値測定は,恒 温水槽を用いて高い温度精度にて実施した。目標値は 2000時間の試験後における ΔR_{25} が±5%以内とした。

3. 実験結果

3.1 PI/(AI,Ti)N の界面解析

図2に現行のサーミスタ素子の断面 TEM 像を示す。PI 上に (Al,Ti)N の柱状結晶が形成されており, (Al,Ti)N上 に Cr/Au 電極が形成されている。**図3**に PI/(Al,Ti)N 界 面近傍の断面 TEM 像を示す。PI/(Al,Ti)N 界面観察の結 果, PI 直上に 3 nm 程度の AITiNO 酸窒化物層が形成され ていることがわかった。電子線回折の結果, この AITiNO 層からは格子縞が観測されず, 非晶質である。この非晶







図 3 PI/(AI,Ti)N 界面近傍の断面 TEM 像 (a): HAADF 像(b): EDX による酸素マッピング像 Cross sectional TEM image of interface of PI/(AI,Ti)N (a): HAADF image. (b): EDX oxygen mapping image

質層は初期成長においてのみ形成されており,その後, 非晶質層上には(Al,Ti)N結晶核が生成し,微粒状の結晶 組織を形成後,徐々に柱状結晶へと推移した。初期成長 時にPIに含まれる酸素を取り込んだことが非晶質層形成 に影響していると推定され,さらに,この非晶質層形成 がサーミスタ素子の耐熱性に大きく寄与していると考え た。

3.2 無機絶縁下地層の導入

初期成長時の非晶質層形成を回避するため、PI上に無 機絶縁下地膜を予め成膜し、その下地層上に(Al,Ti)N層 を成膜する対策を実施した。サーミスタ特性を維持する ためには、下地層はサーミスタ材料よりも高い絶縁性が 必要である。本研究では、下地層として結晶性 AlN、非 晶質 AlO_x、非晶質 SiN_x を検討した。

図4に無機絶縁下地層として結晶性AIN 形成した素子のAIN/(AI,Ti)Nの界面断面構造を示す。(AI,Ti)N初期成長において,酸窒化物の非晶質層を形成することなく緻密な柱状結晶が得られている。AINと(AI,Ti)Nは,同一結晶構造及び同一結晶配向性を有しており,局所エピタキシャル成長も確認されている。

さらに、下地層が非晶質であっても、下地層と(Al,Ti) Nの界面近傍において、(Al,Ti)Nは非晶質層を介さず結 晶成長し、柱状結晶へと推移していくことが確認された。 このことから、導入する下地層について、無機絶縁材料 であれば、結晶性・非晶質問わず、AlTiNO酸窒化物の 非晶質層形成が抑制されることが明らかとなった。無機 絶縁下地層を有することで、(Al,Ti)N初期成長の際、PI からの酸素取り込みが阻害され、酸窒化物形成が抑制さ れたことが、初期からの(Al,Ti)N結晶成長へつながった と考えられる。



図 4 PI 基板/結晶性 AIN/結晶性(AI,Ti)N の断面 TEM 像 (a): PI/AIN/(AI,Ti)N (b): AIN と(AI,Ti)N の界面 近傍

Cross sectional TEM image

(a) : PI/AlN/(Al,Ti)N. (b) : Interface between crystal AlN and (Al,Ti)N



図 5 結晶性 AIN 下地層を形成した(AI,Ti)N サーミスタ素 子の 260°C 耐熱試験結果

Change in electrical resistance ΔR_{25} after heat resistance tests at 260°C in thermistor elements with and without crystalline AlN underlayer

3.3 無機絶縁下地層導入による耐熱性向上

無機絶縁下地層を有した開発品の耐熱試験結果を示す。 図5に現行品 (PI/(Al,Ti)N)及び,開発品 (PI/AlN/(Al,Ti)N)の260℃耐熱試験結果を示す。現行品の2000時間後の抵抗値変化率 ΔR_{25} が6.6%であったのに対し, AlN下地を用いた開発品は2000時間後の ΔR_{25} が3.0%ま で低下し,目標値の $\Delta R_{25} < \pm 5\%$ をクリアした。このように,樹脂基板を用いているにも関わらず,AlN 無機絶 縁下地層の導入により高耐熱信頼性を確保した。

同様に,非晶質の無機絶縁下地層を有した素子の耐熱 試験結果についても,現行素子に比べ ΔR_{25} が抑制され た。なお,この ΔR_{25} はAINを下地とする素子の結果と 同等である。以上の結果より,導入する下地層について, 無機絶縁材料であれば,結晶・非晶質問わず,耐熱信頼 性は向上することが明らかとなった。この結果は,耐熱 劣化の要因として,(Al,Ti)N初期成長時に形成される酸 窒化物非晶質層が大きく寄与しているという仮説を支持 するものであり,高耐熱化を達成するためには,成膜初 期から(Al,Ti)N結晶が成長することが重要であることを 示している。

3.4 (AI,Ti)N 積層構造化による耐熱性向上

検討した無機絶縁下地層 AlN, AlO_x, SiN_x はいずれも エッチングが困難であるという欠点があり、このままの 構造で製品化することは難しい。そこで、下地層にエッ チング可能な上層と同一の材料を用い、更に酸化層を組 合せ,曲げに対して強い構造で耐熱性向上の可否を調査 した。図6に現行品及び、6 nmの(Al,Ti)N下地層を形成 した開発品「(Al,Ti)N 6 nm/酸化層/(Al,Ti)N 94 nm」 の耐熱試験結果を示す。酸化層を形成していない場合, 下地層を導入しても耐熱性の向上は確認されなかった。 一方, (Al,Ti)N下地層と酸化層を組み合わせた積層構造 とすることで、2000時間後のΔR₂₅は2.7%まで低下した。 また、「(Al,Ti)N 10 nm/酸化層/(Al,Ti)N 90 nm」につ いても同程度の耐熱性向上が確認されたが、「(Al,Ti)N3 nm / 酸化層 / (Al,Ti)N 97 nm」では現行品と同程度の ΔR₂₅変化を示し,耐熱性向上は確認されなかった。下地 層の厚さは3nmより十分に厚くする必要があると考え られる。

3.5 分析結果に基づく高耐熱性機構の考察

XPSの深さ方向分析により,現行品のPI/(Al,Ti)N界面の非晶質層付近を測定すると,耐熱試験後に酸素濃度が増加していることが明らかとなった。これは非晶質層において,AlTiONがさらに酸素を取り込み,更に(Al,Ti)Nの酸化も進行するものと考えられ,この界面酸化が耐熱劣化に寄与している可能性が高い。

TiN と AlN の酸化反応について, (式 2) 及び(式 3) の平衡化学計算を実施したところ,室温から 260 Cまで の広い温度域で双方の材料の ΔG が – 450 kJ/mol 以下の



図 6 (AI,Ti)N 下地層及び酸化層を形成した(AI,Ti)N サー ミスタ素子の 260°C 耐熱試験結果

Change in electrical resistance ΔR_{25} after heat resistance tests at 260 °C in thermistor elements with (Al,Ti)N underlayer and oxidized layer

負の値を示し,耐熱試験で酸化が進行するという考えを 支持する結果となった。

$$\text{TiN} + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + 0.5\text{N}_2 \qquad (\vec{\mathfrak{T}} 2)$$

AlN +
$$0.75O_2 \rightarrow 0.5Al_2O_3 + 0.5N_2$$
 (式 3)

耐熱試験時における酸化のプロセスについて,通常は 大気中から膜表面から酸素原子が供給されるが,本開発 の場合,酸素(O)原子はPI基板からの供給も考えられ る。PIは吸湿性が高く,構造中にO原子を多く含有して いる。PI/(Al,Ti)N界面において,Ti原子あるいはAl原 子とPIのカルボニル基との結合が260℃の加熱によって 切断され,PI構造中に含まれるO原子を取り込んだと想 定している。実際,非晶質層付近のXPSのClsプロファ イルにおいて,高エネルギー側へのピークシフトや新た なピークの出現が確認され,これはPIの結合切断を示差 するものである。

図7に耐熱試験前後における酸素濃度のXPS 深さ方向 プロファイルを示す。分析用に作製した試料は「(Al,Ti) N6nm/酸化層/(Al,Ti)N94nm」であり,耐熱試験は 260℃-100時間とした。耐熱試験前において,非晶質層 と自然酸化層に対応したピークが確認された。耐熱試験 後に非晶質層において酸素濃度が増加することは現行品 と同様である。一方で,(Al,Ti)Nの層間の酸化層の酸素 濃度は耐熱試験後もほぼ変動しておらず,界面の劣化は 生じていないものと考えられる。

ここまでの結果から、下地層導入により耐熱性が向上 した要因として2点の効果が認められる。1点目として、 上層(Al,Ti)Nの高結晶化である。(Al,Ti)N膜の酸化反応 は粒界を通した酸素拡散が反応律速であり、非晶質層や 柱状晶に移行する前の微粒組織では粒界が多いため酸素 拡散が起きやすい。ここで、無機絶縁下地層上で成膜初 期から結晶性の高い(Al,Ti)Nが成長することで、酸素拡



図 7 260°C 耐熱試験前後における(AI,Ti)N 膜中の酸素濃度 の XPS 深さ方向プロファイル

XPS depth profiles of oxygen concentration before and after heat resistance tests 散が抑制されたと考えられる。

2点目として、下地層が樹脂基板と窒化物膜間のバリ ア効果として機能した点である。下地層と酸化層を導入 した開発品では、酸化膜が基板から放出されるガス等に 対して犠牲層やバリア層の様な効果を発揮し、上層への 酸素拡散を抑制しているため、上層は酸化の影響を受け にくく、抵抗値の上昇が比較的小さく抑えられていると 考えられる。これらの知見は、樹脂基板上に機能性セラ ミックス薄膜を形成する上での重要な設計指針を与える ものである。

4. おわりに

樹脂フィルム上にウルツ鉱型(Al,Ti)N 窒化物薄膜が形成された薄膜サーミスタ素子の高耐熱化の課題に対し, フィルムと(Al,Ti)N 界面に着目して研究を進めた。

PI に(Al,Ti)N が直接成膜されたサーミスタ素子では, (Al,Ti)N 初期成長時に,耐熱劣化要因となる酸窒化物非 晶質層が形成されてしまうが,PIと(Al,Ti)Nの間に無機 絶縁下地層を導入することで,この非晶質層形成を回避 することができる。無機絶縁下地層として,結晶性AIN, 非晶質 AlO_x,SiN_xを有する開発素子は全て,従来よりも 260℃耐熱試験前後の電気抵抗率変化が大きく抑制され た。界面に着目した断面観察の結果,無機絶縁下地層と (Al,Ti)N層の界面近傍において,(Al,Ti)Nは非晶質層を 介さず,スパッタ成膜初期から結晶成長していることが 明らかとなり,このことが高耐熱化の主要因と考えてい る。

更に、(Al,Ti)N下地層/自然酸化層/(Al,Ti)N下地層 の積層構造とすることで、実用化可能な構造の高耐熱性 薄膜サーミスタが作製できている。そして、積層構造に よる耐熱性の向上は、酸素拡散が自然酸化層により抑制 されたことに起因することを見出した。

本研究で開発された高温用薄膜サーミスタ素子を用い ることで,高温環境における電子デバイスの温度検出の 高精度化及び高寿命化に大きく貢献できるものと期待さ れる。

文 献

 N. Inomata, T. Miyamoto, K. Okabe and T. Ono, Lab on a Chip, (2023). DOI : 10.1039/D2LC01185A, https://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2023/

LC/D2LC01185A

- A. Feteira, Journal of the American Society, 92, 967– 983 (2009).
- 3) T. Fujita, K. Fujiwara and T. Yamaguchi, *Key Engineering Materials*, **485**, 237–240 (2011).
- 4) 藤田利晃,藤原和崇,長友憲昭,樋口由浩, Journal of MMIJ, 129, 387-390 (2013).
- 6) 稲村 偉, 高橋昌男, 延谷宏治, 金丸文一, 宮本大 樹, 材料, 37, 83-86 (1998).
- K. Kano, K. Arakawa, Y. Takeuchi, M. Akiyama, N. Ueno and N. Kawahara, *Sensor. Actuat. A*, 130-131, 397-402 (2006).
- J. Li, K. B. Nam, M. L. Nakarmi, J. Y. Lin and H. X. Jiang, *Applied Physics Letters*, 83, 5163–5165 (2003).
- 8) T. Fujita, H. Tanaka, H. Inaba and N. Nagatomo, *Journal* of the Ceramic Society of Japan, **124**, 653–658 (2016).
- 9) 藤田利晃,田中 寛,稲場 均,長友憲昭,セラ ミックス,53,248-251 (2018).
- S. Suzuki, T. Fujita, Y. Hosokawa, K. Fujiwara and N. Nagatomo, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **129**, 355–358 (2021).
- 11) 鈴木峻平, セラミックス, 57, 477-478 (2022).
- M. Yoshikawa, D. Toyama, T. Fujita, N. Nagatomo and T. Makimoto, *Thin Solid Films*, 660, 711-714 (2018).



鈴木 峻平 Shunpei SUZUKI 成膜 · 表面領域 專任研究員



藤田 利晃 Toshiaki FUJITA 成膜・表面領域 主任研究員,博士(理学)