

エレクトロニクスの進化を支える抵抗材料

Resistance Materials Supporting the Evolution of Electronics

川田 紳悟*
Shingo Kawata

〈概要〉

Cu-Mn-Ni抵抗材料は、近年のエレクトロニクスの進化やエネルギー管理を支える重要な金属材料である。本研究では、Cu-Mn-Ni合金におけるMn及びNiの添加量、また金属のミクロ組織が比抵抗とその温度変化に及ぼす効果を調査した。比抵抗は、Mn濃度と強い正の相関があり、0℃から150℃までの比抵抗の温度変化をより小さくしたい場合には、Mn量を減らす、Ni量を増やす、さらに、結晶粒径を粗大にすることが有効であることを確認した。このように元素やミクロ組織が最適化された抵抗材料が、今後のエレクトロニクスの進化に一層の貢献を果たすと考える。

1. はじめに

Mnを12.0mass% (13.6mol%)、Niを2.0mass% (2.1mol%)含有するCu合金は、1889年にWestonによって発明され、常温付近における電気抵抗の温度依存性が非常に小さい特徴から、発明から130年以上経過した今もなお、抵抗材料として実用に供されている。近年では、エレクトロニクスの進化やエネルギー管理を支える材料として重要性が高まっており、抵抗材料を用いた抵抗器は、スマートフォン等の電子機器や自動車の電流制御、バッテリーセンサー等に不可欠な部品である。抵抗材料の使用例として、**図1**にプリント基板に実装されたチップ抵抗器、**図2**に自動車の鉛バッテリー状態検知センサBSS[®]に用いられるバスバー型シャント抵抗器を示す。これらの用途では、大電流化や使用環境の高温化、エネルギー管理の高精度化が進み、抵抗材料は150℃の高温環境下においても室温との抵抗値変化が小さい安定した抵抗温度特性(抵抗温度係数TCR: temperature coefficient of resistance)が要求されている。

Cu-Mn-Ni合金の電気抵抗の温度依存性が常温付近で小さくなる理由は、その付近で比抵抗が極大になる¹⁾ためである。比抵抗が極大となる温度はMn濃度に依存することが知られ、Cu-Mn二元系合金では、0℃から100℃までの比抵抗の温度変化の組成依存性²⁾が報告されている。一方、Cu-Mn-Ni三元系合金では、平山によって抵抗温度特性の組成依存性³⁾が報告されているものの、その温度範囲は5℃から45℃と狭い。それゆえ、より広い温度域でMnやNiの添加量が抵抗温度特性にどのような影響を及ぼすかは明らかではない。また、加工や焼鈍温

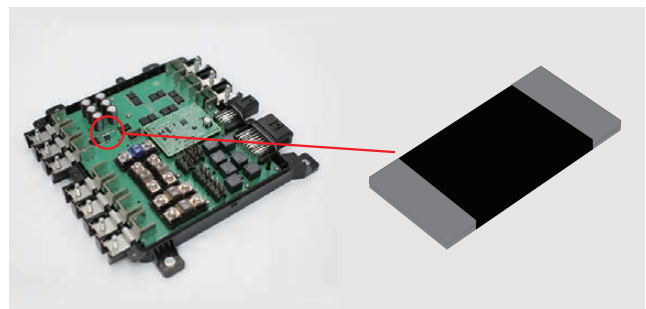


図1 チップ抵抗器の使用例
Example of a chip resistor application.

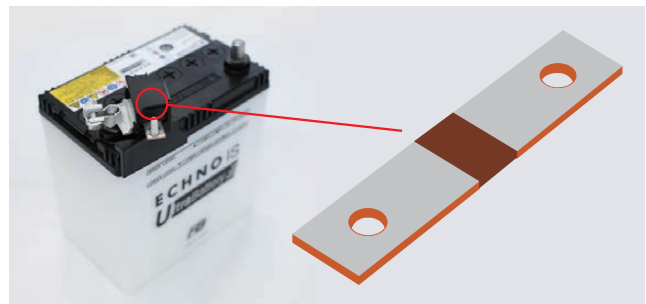


図2 バスバー型シャント抵抗器の使用例
Example of a bus-bar type shunt resistor application.

度、結晶粒径によって抵抗温度特性が変化する³⁾ことが報告されているが、同様に広い温度域での抵抗温度特性への影響は不明である。

そこで、本研究は、Cu-Mn-Ni合金において、0℃から150℃に至る広い温度域での抵抗温度特性に対する組成とミクロ組織の影響を明らかにし、より広い温度域で安定した抵抗温度特性を有する抵抗材料の設計指針を得ることを目的とした。

本稿は、日本銅学会発行の銅と銅合金(2021年60巻1号)に掲載された論文を再構成したものです。

* 研究開発本部 自動車・エレクトロニクス研究所

2. 実験方法

表1に示す組成を大気炉で溶解、鑄造し、幅25 mm、厚さ25 mm、長さ300 mmのインゴットを作製した。得られたインゴットを900℃で 3.6×10^3 s、均質化熱処理をした後、同温度で厚さ約10 mmまで熱間圧延し、水冷した。厚さ1 mmまで冷間圧延し、次いで、Ar雰囲気中で600℃、60 s熱処理し、再結晶させた後、最終的に厚さ0.3 mmまで冷間圧延を施した。組成の影響は、Ar雰囲気中で600℃で30 s熱処理した試料、組織の影響は、厚さ0.3 mmの冷間圧延材を600℃のAr雰囲気中で30、 3.6×10^3 、 2.6×10^5 sで熱処理した試料を調査した。また、600℃にて30 s熱処理した試料に対し、厚さ0.2 mmまで冷間加工し、加工組織を調査した。

表1 供試材の合金組成
Chemical compositions of the specimens.

	Composition (mol%)		
	Mn	Ni	Cu
Alloy-1	12.5	2.6	Bal.
Alloy-2	12.8	3.8	Bal.
Alloy-3	12.0	3.8	Bal.
Alloy-4	12.9	1.6	Bal.

試料の20℃における比抵抗は、四端子測定法にて測定した。さらに、比抵抗の温度変化は大気中で150～0℃まで 8.3×10^{-3} ℃/sで降温させて評価した。ミクロ観察は圧延方向に平行な断面を、機械研磨後、酸エッチングを行い、金属顕微鏡で観察した。なお、平均結晶粒径は各組織写真から、切断法によって求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 抵抗温度特性に及ぼす組成の影響

600℃で30 s焼鈍されたAlloy-1～4は、いずれも結晶粒径が同等であり、その代表例として、図3にAlloy-1の金属のミクロ組織を示す。平均結晶粒径は4 μmであり、状態図⁴⁾からいずれの組成も600℃では単相と考えられる。図4に、Alloy-1～4の比抵抗の温度変化を示す。20℃におけるそれぞれの比抵抗は、Alloy-1が42.4 μΩ・cm、Alloy-2が44.1 μΩ・cm、Alloy-3が41.6 μΩ・cm、Alloy-4が44.0 μΩ・cmとなった。図5(a)に、Alloy-2、3の比較からCu-xMn-3.8NiのMn量と比抵抗の関係、図5(b)に、Alloy-2、4の比較からCu-12.8Mn-yNiにおけるNi量と比抵抗の関係、及びリンデ則⁵⁾による計算値をそれぞれ示す。それぞれ2点間の傾きから、比抵抗への影響は $3.1 \mu\Omega \cdot \text{cm} / \text{mol\%Mn}$ 、 $0.05 \mu\Omega \cdot \text{cm} / \text{mol\%Ni}$ と見積もられた。Mnの効果はリンデ則⁵⁾による報告と一致するが、Niの効果はそれと比較して著しく小さい。このことから、本合金系におけるNi添加量はリンデの法則に従わない。Cu-Mn系では伝導電子とスピンの間に生じるs-d相互作用の影響が大きく、比抵抗が磁性の影響を受ける⁶⁾ことから、Niの添加量と比抵抗の間にある通常の相関が見られなくなった可能性が示唆される。また、図4より、いずれの合金も約40℃を極大として比抵抗が変化して

いたが、その変化は非常に小さく、抵抗材料として優れていることが分かる。

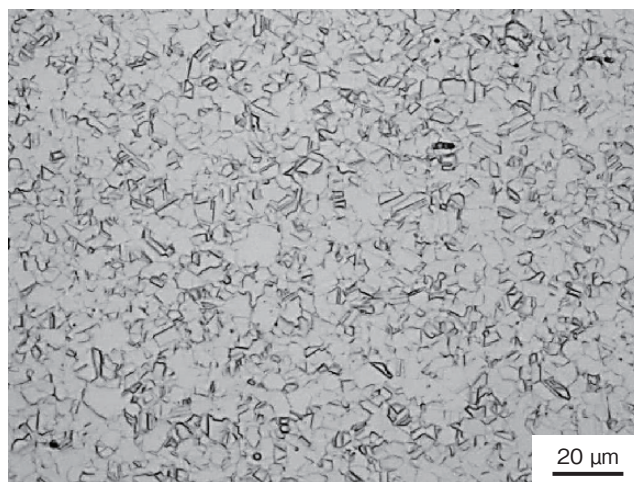


図3 Alloy-1における30 s焼鈍材の金属組織
Microstructure of Alloy-1 annealed for 30 s.

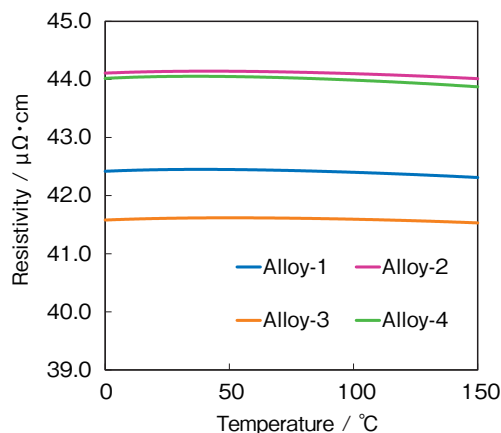


図4 各合金における比抵抗の温度変化
Relationship between the resistivity and the temperature of each alloy.

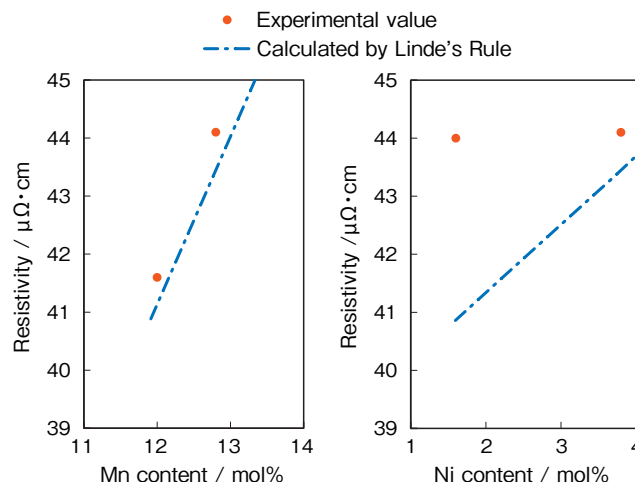


図5 比抵抗と組成の関係
(a) Cu-xMn-3.8Ni合金、(b) Cu-12.8Mn-yNi合金
Relationship between the resistivity and (a) Mn content in Cu-xMn-3.8Ni alloy, (b) Ni content in Cu-12.8Mn-yNi alloy.

各合金間の抵抗温度特性を詳細に比較するため、図6には、図4の0℃の比抵抗で各温度の比抵抗を規格化した値を示す。いずれの合金も比抵抗の温度変化は放物線であり、100℃以上150℃まで比抵抗は単調に減少している。それぞれ比抵抗が極大となる温度は、正確にAlloy-4が36℃、Alloy-1が39℃、Alloy-2が42℃、Alloy-3が50℃であった。そして、比抵抗が極大となる温度が高温になるほど、150℃における比抵抗の変化率は1に漸近した。これは、比抵抗が極大となる温度が高温になるほど、0℃と150℃の2点間の温度変化が小さく、抵抗温度特性に優れることを意味する。

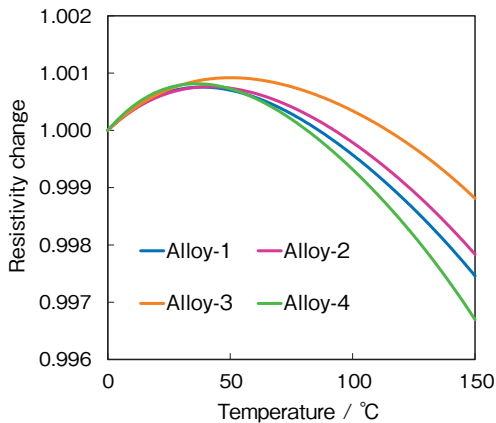


図6 各合金における抵抗変化率の温度変化 Relationship between the resistivity change and the temperature in each alloy.

図6のAlloy-2, 3を比較すると、Mn量の増加に伴い極大値が低温側へシフトしている。すなわち、Mn添加は、比抵抗の変化を大きくする作用がある。なお、Mn量が多いほど、50℃以上で比抵抗が大きく減少することは、Cu-Mn二元系での報告²⁾と良く一致している。一方、Mn量が同等なAlloy-2, 4を比較すると、Ni量が多い程、極大値は高温へシフトし、0℃と150℃の2点間における変化が小さい。以上から、比抵抗の温度変化に対し、Niの添加はMnの添加とは反対の効果をもたらすことが分かった。

これらの結果から、Cu-Mn-Ni合金ではNiの添加により、比抵抗の絶対値への影響は無視できるものの、比抵抗の温度依存性は小さくなることが分かった。Niの添加は、近藤効果の抑制に影響する可能性²⁾が指摘されていたが、実験的に確認され、Cu-Mn合金の比抵抗の温度変化を制御するために、Niは好適な元素であると考えられる。また、最も比抵抗の温度変化が小さかったAlloy-3において、さらに比抵抗の温度変化を小さくするためには、Mn量を減じ、Ni量を増やすことが有効であることが示唆された。

3.2 抵抗温度特性に及ぼす結晶粒径の影響

図7にAlloy-1を600℃で 3.6×10^3 s及び 2.6×10^5 s熱処理後の試料の金属のマイクロ組織を示す。図3と比較すると熱処理時間の増加に伴い、結晶粒が成長し、平均結晶粒径は、 3.6×10^3 sでは18 μm 、 2.6×10^5 sでは49 μm である。600℃で30 s、 3.6×10^3 s及び 2.6×10^5 s熱処理後の抵抗特性について、図8に熱処理時間と20℃における比抵抗の関係を示す。熱処理時間と比抵抗

の間に明確な関係性は見られず、結晶粒径によらず比抵抗は一定である。図9には0℃の比抵抗で規格化した抵抗温度特性を示した。結晶粒径は比抵抗には影響を与えない一方、温度依存性には影響を与えることが分かった。30 s、 3.6×10^3 s及び 2.6×10^5 s熱処理後における、それぞれの比抵抗が極大となる温度は39℃、41℃、45℃になり、組成の影響と同様に、比抵抗の極大値が高温になるほど0℃と150℃の比抵抗変化は小さくなった。熱処理時間を長くすると結晶粒径は粗大化し、比抵抗の極大点は高温にシフトすることで、0℃と150℃の2点間における変化は小さくなることが分かった。また、結晶粒径が微細なほど比抵抗は高温で低下し、今回の実験結果は結晶粒の微細化が抵抗温度係数を低下させるとする先行例³⁾と一致した。

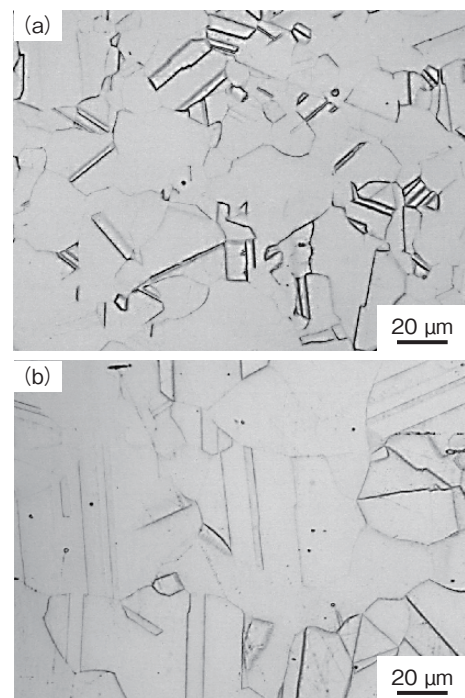


図7 Alloy-1の各焼鈍材の金属組織 (a) 3.6×10^3 s, (b) 2.6×10^5 s Microstructures of Alloy-1 annealed for (a) 3.6×10^3 s, (b) 2.6×10^5 s.

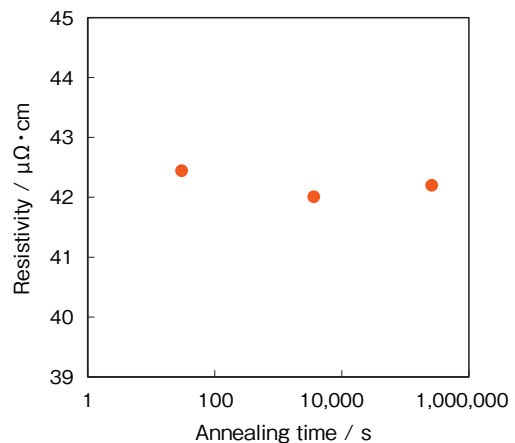


図8 Alloy-1における600℃での焼鈍時間と20℃での比抵抗の関係 Relationship between the resistivity at 20℃ and the annealing time at 600℃ in Alloy-1.

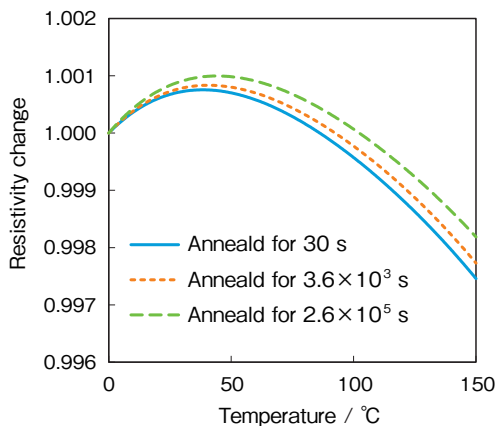


図9 Alloy-1の各種焼鈍条件における抵抗変化率の温度変化 Relationship between the resistivity change and the temperature in Alloy-1 annealed for each time.

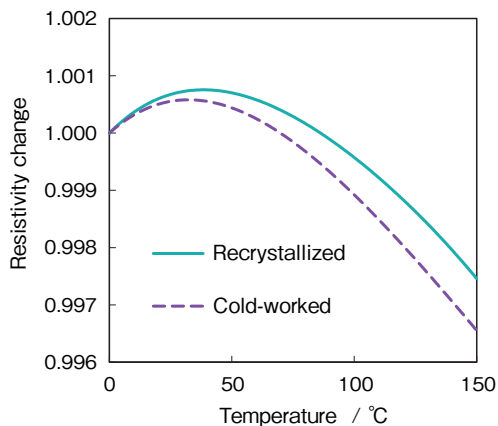


図11 Alloy-1における再結晶材と圧延材の抵抗変化率の温度変化 Relationship between the resistivity change and the temperature in the recrystallized and the cold-worked Alloy-1.

3.3 抵抗温度特性に及ぼす加工ひずみの影響

図10には、図3の試料(厚さ=0.3 mm)を更に厚さ0.2 mmまで冷間圧延した試料の金属のミクロ組織を示す。図3と比較すると、結晶粒が圧延方向に伸長し、ひずみが付与された加工組織であることが分かる。

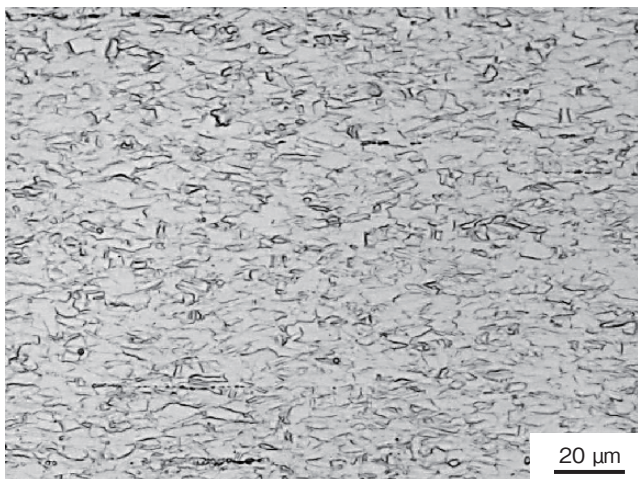


図10 Alloy-1の冷間加工材の金属組織 Microstructure of the cold-worked Alloy-1.

図11には、図3の再結晶材と図10の圧延材の抵抗温度特性を示す。なお、冷間加工のままでは、150°Cでの抵抗測定時に回復が生じ、比抵抗が変動するため、その抑制を目的に便宜上、抵抗測定前に300°Cで焼鈍を施した。再結晶材と圧延材の20°Cにおける比抵抗は、それぞれ42.4 μm・cmと42.5 μm・cmと同等である一方、極大点は圧延材では33°Cであり、再結晶材の39°Cと比較して低温にシフトし、これまでと同様に0°Cと150°Cの2点間での比抵抗の変化は大きくなった。この結果は平山の報告³⁾と一致している。

以上の結果から、結晶粒が微細になるほど、また、ひずみ付与によって、比抵抗が極大となる温度が低温にシフトし、比抵抗の変化は増大することが分かった。このことは、結晶粒界や転位等の格子欠陥によって、Mnを添加することと同様な効果を得られることを意味するが、この理由は明らかではない。工業的には、Cu-Mn-Ni合金中の格子欠陥を減らすことで、比抵抗を変化させること無く、0°Cから150°Cにおける比抵抗の温度変化を小さく制御することが可能であり、材料設計の上、有益な知見と考えられる。

表2に、Mn添加量とNi添加量および金属のミクロ組織の3者について、比抵抗とその温度変化に及ぼす効果をまとめた。これらの結果から、本合金組成の範囲では、0°Cから150°Cまでの比抵抗の温度変化をより小さくしたい場合、Mn量を減らす、Ni量を増やす、さらに、結晶粒径を粗大にすることが有効であることが分かった。元素の配合を見直すことやミクロ組織を制御することによって、抵抗温度特性がより安定な合金を設計することができ、今後のエレクトロニクスの進化に一層の貢献を果たす材料になり得ると考える。

表2 Cu-12.5mol%Mn-2.6mol%Ni合金におけるMn添加量とNi添加量および金属のミクロ組織が比抵抗とその温度変化に及ぼす効果 Effects of Mn and Ni additions and the microstructure on the change in resistivity with temperature respectively in Cu-12.5mol%Mn-2.6mol%Ni alloy.

	Resistivity	Resistivity change (from 0°C to 150°C)
Mn addition	increase	decrease
Ni addition	small effect	increase
Fine-grain structure	small effect	decrease

4. おわりに

Cu-12~12.9mol%Mn-1.6~3.8mol%Ni合金について、比抵抗及び0℃から150℃における抵抗温度特性に対する組成やミクロ組織の影響を調査した結果、以下の知見を得た。

- (1) 本合金の比抵抗に対し、Mn添加量はリンデ則に従うが、Ni添加量は従わないことが分かった。
- (2) 本合金では、0℃から150℃まで、比抵抗の温度変化は上に凸の放物線となり、比抵抗が極大となる温度が高温になるほど、比抵抗の変化は小さくなる。また、比抵抗の温度変化は、Mn添加によって大きくなる一方、Ni添加では小さくなることが分かった。
- (3) 本合金では、結晶粒が微細になるほど、また冷間圧延ひずみの付与により、比抵抗の極大点は低温にシフトし、比抵抗の温度変化は大きくなることが分かった。
- (4) 本研究により、本合金組成の範囲では、比抵抗の温度変化を小さくするために、Mn量を減らす、Ni量を増やす、さらに、結晶粒径を粗大にすることが有効であることが明らかになった。

参考文献

- 1) 中村彬：磁性希薄合金の電気抵抗，応用物理，39 (1970)，102-113.
- 2) 改訂版 銅および銅合金の基礎と工業技術，日本伸銅協会編，(1994).
- 3) 平山宏之：精密抵抗材料 (1)，計測，7 (1957)，37-45.
- 4) WeiHua Sun, HongHui Xu, Yong Du, et al.: Experimental investigation and thermodynamic modeling of the Cu-Mn-Ni system, CALPHAD, 33 (2009) 642-649.
- 5) J. O. Linde: An Experimental Study of the Resistivity-Concentration Dependence of Alloys, Helv. Phys. Acta, 41 (1968) 1007-1015.
- 6) K. Yoshida: Anomalous Electrical Resistivity and Magnetoresistance Due to an s-d Interaction in Cu-Mn Alloys, Phys. Rev. 107 (1957) 396-403.