

## 論文の内容の要旨

### 1 申請者

防衛大学校 ヴァン ニュ ハイ

### 2 論文題目

MOD 法による  $V_{1-x}Ti_xO_2$  薄膜の作製とマイクロボロメータへの応用に関する研究

### 3 論文の内容の要旨 (博士:2,000 字程度)

近年、テラヘルツイメージングは筐体塗装面の非破壊検査や医薬品の分光イメージングなどに利用されつつある。その応用分野の拡大のため広い温度範囲で動作する高感度なボロメータ素子が必要である。二酸化バナジウム ( $VO_2$ ) は、室温付近において高い抵抗温度係数 (TCR) をもつため、高感度なボロメータ材料として実用化されているが、その抵抗-温度 (R-T) 特性上の  $68^\circ\text{C}$  付近で相転移に伴うヒステリシスならびに数桁に渡る急激な抵抗変化を示すことが動作温度の拡大の障害になっていた。一方、 $VO_2$  の V サイトを Cr, Nb, Ti, W 等の遷移金属で置換することにより相転移温度やヒステリシスの温度幅を増減できることが知られている。そこで本研究の目的として、まず、高い TCR を維持しつつヒステリシスおよび急激な抵抗変化が抑制されたボロメータ薄膜を得るために、炭素熱還元を取り入れた有機金属分解 (CTR-MOD) 法により  $V_{1-x}Ti_xO_2$  (VTO) 薄膜を作製し、特性評価を行う。次に、この VTO 薄膜を用いたマイクロボロメータを  $Si_3N_4/SiO_2/Si$  基板と  $Si_3N_4/SiO_2$  メンブレン上にそれぞれ製作し、それらの感度評価により、本研究で得られた VTO 薄膜のボロメータへの適用性を確認する。

CTR-MOD 法は、MOD 溶液を塗布したプリカーサ薄膜中に未分解の炭素を意図的に残存させ、この炭素により還元する方法である。本研究では、VTO 薄膜を作製するアプローチとして以下の 2 つの方法を試みた。具体的には (1) V と Ti の混合された MOD 溶液 (V に対する Ti のモル比  $x_m$  を  $0\sim 25\%$  まで変化) を用いて直接 VTO 薄膜を得る方法、(2)  $TiO_2$  および  $VO_x$  のそれぞれの MOD 溶液を用いて 2 層構造薄膜を作製し、その間の相互拡散により VTO 薄膜を得る方法である。まず、(1) の方法により  $x_m = 0\sim 25\%$  で作製された薄膜は、膜中の組成がほぼ仕込み量  $x_m$  と同じであり、なおかつ  $VO_2(011)$  の面間隔が  $x_m$  にほぼ比例して広がっていることから、Ti が V サイトに置換した VTO 薄膜であることがわかった。また、R-T 特性において、 $x_m$  が高くなるにつれてヒステリシスならびに急激な抵抗変化は抑制され、 $x_m = 25\%$  ではヒステリシスが完全に消滅した。さらに、室温付近の TCR は約  $-4.0\%$ /K と従来の Bi や Ti 等の金属ボロメータ材料よりも一桁高い値となった。しかしながら、 $x_m$  の増加とともにグレインサイズが  $100\text{ nm}$  から  $50\text{ nm}$  のオーダーへ小さくなる傾向が示され、ボロメータ動作に悪影響を与えることが危惧される。

次に、(2) では、①約 60 nm 膜厚のルチル型  $\text{TiO}_2$  薄膜を MOD 法により作製し、②その上に  $\text{VO}_x$  用 MOD 溶液を塗布して本焼成し、約 120 nm 厚みの薄膜を成長した。②の焼成時は  $\text{VO}_2$  の結晶構造もルチルとなり、その間に V と Ti が相互拡散しやすいことが知られている。ルチル  $\text{TiO}_2$  薄膜上に、 $\text{VO}_x$  プリカーサ薄膜を作製し、 $\text{VO}_2/\text{TiO}_2$  薄膜を作製した。本焼成温度  $T_f = 500$  °C で薄膜を作製した場合、XPS 測定により薄膜表面にわずかながら Ti が存在することが確認され、薄膜表面から基板の方向へ組成の分布が V-rich(Ti-poor) から Ti-rich(V-poor) へ連続して変化していることがわかった。一方、本焼成温度を  $T_f = 680$  °C まで上昇させると、組成の分布がほぼ均一になった。 $\text{VO}_2/\text{TiO}_2$  薄膜を作製することにより VTO 薄膜を得ることが出来た。VTO 薄膜表面にある Ti+V に対する Ti の原子比の平均値は  $T_f = 500$  °C から 680 °C の間で 5 % から 40 % の値を示した。(1) の方法と同様に、測定温度 20~90°C の範囲で約 -4 %/K の高い TCR をたもちながら、ヒステリシスと急激な抵抗変化が抑制する傾向が示され、 $T_f = 650$  °C では、完全に抑制した特性が得られた。ただし、(1) とは対照的に、(2) の方法ではグレインサイズは、約 100 - 500 nm と大きな値となった。

検出器への適用性を評価するため、(2) の方法で作製した VTO 薄膜からマイクロボロメータを製作し、感度特性を測定した。電流方向に 5  $\mu\text{m}$ 、それと直交方向に 20  $\mu\text{m}$  のマイクロボロメータと金電極をフォトリソグラフィ、リフトオフ、イオンミリングにより製作した。そして、入射電力に対する規格化抵抗 (最小電力時の抵抗値を基準) の変化で定義される DC 感度を評価した。製作されたマイクロボロメータでは 100  $\mu\text{W}$  程度までの低い入射電力領域に対しては急激な抵抗の減少が観測され、一見高い感度を示すように思われた。しかし、この時の抵抗の減少はボロメトリックな応答を示しているのではなく、結晶粒界で生じたショットキー障壁により影響であると考えられる。一方、入射電力 100  $\mu\text{W}$  以上の領域ではボロメトリックな応答となり、このときの DC 感度は約 400  $\text{W}^{-1}$  となった。この値は金属ボロメータ材料よりも一桁高い。さらに  $\text{VO}_x$  の塗布回数を増加することにより、ボロメトリックな応答を示す入射電力範囲が広がった。これは塗布回数の増加とともにグレイン間の接触面積が増加し、ショットキー障壁の高さや幅が小さくなってその影響が小さくなったためと考えられる。最後に、KOH 水溶液を用いたウェットエッチングにより製作した  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$  メンブレン上の VTO マイクロボロメータの DC 感度は、基板上のものよりも 25 倍となった。以上より、広い温度範囲で安定に動作する高感度な VTO マイクロボロメータを実現することができ、本研究の検討した作製法で得られた VTO 薄膜の適用性が確認された。

#### 4 キーワード (5 個程度)

「MOD」、 「炭素熱還元」、 「相互拡散」、 「マイクロボロメータ」、 「メンブレン」