

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

理工学研究科後期課程第 21 期

電子情報工学系専攻・エレクトロニクス工学教育研究分野

ヴァン・ニュー・ハイ

令和 6 年 3 月

目次

第1章 序論

| | |
|-----------|---|
| 1.1 研究背景 | 1 |
| 1.2 研究目的 | 5 |
| 1.3 論文の構成 | 5 |

第2章 VTO 薄膜の作製

| | |
|---|----|
| 2.1 序言 | 7 |
| 2.2 MOD 法 | 7 |
| 2.3 炭素熱還元ための $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ プリカーサ薄膜の作製 | 10 |
| 2.4 VTO 薄膜の作製および特性評価 | 19 |
| 2.5 結言 | 26 |

第3章 VO_x プリカーサ/ TiO_2 薄膜の相互拡散により作製した VTO 薄膜の特性評価

| | |
|---|----|
| 3.1 序言 | 27 |
| 3.2 ルチル TiO_2 薄膜の作製と特性評価 | 28 |
| 3.3 VO_2/TiO_2 薄膜の作製と特性評価 | 35 |
| 3.4 本焼成温度を変化させて作製した VTO 薄膜の特性評価 | 41 |
| 3.5 本焼成時間を変化させて作製した VTO 薄膜の特性評価 | 51 |
| 3.6 VO_x プリカーサ塗布回数を変化させて作製した VTO 薄膜の特性評価 | 54 |
| 3.7 結言 | 60 |

第4章 メンブレン上への VTO マイクロボロメータの製作

| | |
|--|----|
| 4.1 序言 | 61 |
| 4.2 抵抗ボロメータの原理 | 62 |
| 4.3 マイクロボロメータの製作プロセス | 64 |
| 4.4 VTO マイクロボロメータの特性評価 | 67 |
| 4.5 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ メンブレン構造 | 73 |
| 4.6 メンブレン上に VTO マイクロボロメータの製作および特性評価 | 76 |
| 4.7 結言 | 80 |

| | |
|---------------|----|
| 第 5 章 結論..... | 81 |
| 参考文献..... | 84 |
| 謝辞 | 96 |
| 発表実績..... | 97 |

第1章 序論

1.1 研究背景

電波と光波の間に位置し、0.1 ~ 10 THz の周波数領域で定義されるテラヘルツ波は、人体への影響が少なく、物質への透過性が大きいなどの特徴をもつ^{1,2}。そのため、セキュリティ分野におけるボディスキャナーや危険物検査、産業分野における筐体塗装面や半導体チップの非破壊検査、情報通信分野における次世代超高速無線通信 (Beyond 5G や 6G)、さらには、医療分野における癌診断や医薬品の成分分析など幅広い応用が期待されている³⁻¹⁶。

これらの分野の多くで必要とされ、特にテラヘルツイメージング^{17,18}に利用可能な非冷却型検出器について考える¹⁹。この検出器の代表的なものに、電磁波直接検波型であるショットキーバリアダイオード (SBD)²⁰⁻²²、熱型検出器であるサーモパイル^{23,24}、焦電素子^{25,26}、ボロメータ^{27,28}がある。SBD は、その電流-電圧 ($I-V$) 特性の非線形性を利用して電磁波を検出する素子であり、高い検出感度と応答速度を有する。しかし、その応答周波数は現状では数 THz が上限であり²⁹、応答周波数を向上するには金属-半導体の接触面積の減少が必要となるが微細加工の点で限度がある。一方、サーモパイルは、二つの異種金属を接触させ、電磁波照射による温度差に比例したゼーベック起電力を信号として検出する素子、焦電素子は、電磁波の吸収による極性結晶がもつ自発分極の温度変化を利用している。また、ボロメータは、電磁波吸収による抵抗の温度変化を読み取る素子である。これらの熱型検出器は、SBD と比べてより高い赤外線領域までの広帯域動作が可能であるが、感度が低く、応答速度が遅い問題がある。とはいえ熱型検出器でもボロメータは、数十からサブ ms の比較的早い応答時間を持ち、デバイス構造が簡単で製作しやすく、アレー化も容易であるため、赤外からテラヘルツ帯のイメージングに用いられている代表的な検出素子である。これらの理由により本研究ではボロメータ材料に注目した。

従来のボロメータ材料では、主に室温動作 (非冷却型) として Ti³⁰, Bi^{31,32}, Te³³ などの金属あるいは半金属、低温動作 (冷却型) として Si^{34,35}, Ge³⁶, InSb³⁷ などの半導体がいわれている。ボロメータの感度を検討する際に抵抗温度係数 (Temperature Coefficient of Resistance - TCR)が重要な指標となる。TCR は、材料の温度が 1 K 変化した際の抵抗変化の割合で定義され、検出感度に比例した量である。上述の Ti, Bi, Te の TCR は-0.2 ~ -0.5 %/K である。一方、Si, Ge, InSb は、これらよりも TCR が高い反面、応答速度が非常に低く、

また、4.2 K 以下の冷却が必要となる。これらに対して室温で半導体のバンド構造をもつ二酸化バナジウム(VO_2) は、比較的高い活性化エネルギーをもつため、室温においても約-3 %/K の高い TCR をもつ^{38,39}。そのため、 VO_2 を含む酸化バナジウムは、赤外線サーモグラフィカメラなどの撮像を担うマイクロボロメータとして用いられている材料である。本研究では VO_2 は赤外のみならずテラヘルツ帯においてもマイクロボロメータの材料として十分機能すると考えた。

次に、 VO_2 の物性について述べる。 VO_2 は約 67 °C で単斜晶-正方晶の構造相転移とともに一次の金属-絶縁体相転移(Metal Insulator Transition - MIT)を示す⁴⁰⁻⁴²。MIT に伴い、赤外透過率は数十%、抵抗率は 3 ~ 5 桁も変化する⁴³⁻⁴⁵。これらの性質を利用してスマートウィンドウやスイッチ素子、変調器などが考案されている^{46,47}。しかし、 VO_2 のボロメータへの応用を考える場合、MIT に伴う抵抗率の急激な変化はデメリットとなる。特に近年、地球温暖化により砂漠地帯のみならずどの地域においても容易に 50 °C 以上の高温の状況が容易に生じるといえる。例えば、ベトナムの 6 から 9 月では、屋外の気温は容易に 50 °C 以上になる。そのような環境で VO_2 のボロメータを利用するには常に転移温度以下に冷却したり、あるいは大幅な抵抗変化に対応できる読み出し回路を付加したりしなければならない。さらに VO_2 は潜熱により 50 ~ 70 °C の温度の増減に対して抵抗率にヒステリシスを示すため、温度制御や読み出し回路は複雑化せざるを得ない。しかしながら、このような外部の複雑な制御等を行わなくとも、高い TCR を維持したまま MIT に伴う急激な抵抗変化とヒステリシスを抑制できれば VO_2 をより高温でボロメータとして用いることができる。本研究ではこのような抑制を VO_2 の材料的な改質により試みることにした。これまで W, Cr, Ti などの遷移金属を VO_2 にドーピング、あるいは V サイトの一部が遷移金属で置換された化合物として作製することにより相転移温度 (T_c) が変化することが知られている⁴⁸⁻⁵¹。W での置換は T_c を低下させ、Cr での置換は T_c を上昇させることが報告されている⁵²。一方、Ti での置換では、高温相の抵抗が高くなることが報告されている^{53,54}。本研究では、比較的低温で V と置換され、急激な抵抗変化およびヒステリシスの抑制効果が顕著と予想される Ti と V の酸化物である $\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ (VTO) に注目した。

次に、ボロメータ、特にアレー化に向けてマイクロボロメータとして微細加工するにはボロメータ材料は薄膜である必要がある。VTO 薄膜の作製法は、化学溶液堆積 (CSD) 法として Polymer-assisted Deposition (PAD)⁵⁵、ゾル-ゲル法⁵⁶⁻⁵⁸、有機金属分解 (Metal Organic decomposition; MOD) 法^{59,60} などがあり、気相成長法として Pulsed Laser Deposition (PLD)

⁶¹⁻⁶³ やスパッタ法などがある。CSD 法においては、出発原料として V と Ti のそれぞれが含まれる溶液を用意し、プリカーサや本焼成の段階で VTO として堆積する場合と初めからそれらの混合溶液を用いて堆積する場合がある。また、気相成長法においても出発原料として VTO 組成のターゲットを用いる場合と酸化バナジウムと酸化チタンのマルチターゲットを用いる場合がある。ゾル-ゲル法やスパッタ法により作製された VTO 薄膜の *R-T* 特性において急激な抵抗変化やヒステリシスが抑制されたことが報告されたが、Ti の置換量が増加するにつれてグレインサイズが 130 nm から 30 nm へ減少する傾向が見られた。

一方、MOD 法による VTO 薄膜の報告例は少ないが、V と Ti のそれぞれの有機金属の原料比を任意に変えられ、また、溶液の塗布回数、焼成時間、焼成温度のパラメータを変えることでグレインサイズを変化させられるといった利点があるため、本研究は MOD 法により VTO 薄膜を作製することとした。なお、MOD 法により酸化バナジウムを作製しようとする、V の主要な価数は 5 価で V_2O_5 となりやすいため VO_2 への還元が必要である。筆者らは、MOD 溶液中に含まれる炭素成分をプリカーサの段階で敢えて残存させて本焼成中に炭素熱還元させる方法^{64,65} (Carbothermal reduction-MOD; CTR-MOD) 法を提案し、これまで VO_2 , VTO, $V_{1-x}Cr_xO_2$ 薄膜を作製してきた。本研究では、上述した出発原料が違う場合に対して MOD 溶液により VTO 薄膜を作製することとした。具体的には①V および Ti カルボン酸塩の混合 MOD 溶液 (Ti のモル比 $x_m = 5 \sim 25\%$) を用いて VTO 薄膜を作製する場合、② V および Ti のそれぞれのカルボン酸塩の MOD 溶液により VO_x プリカーサ/ TiO_2 薄膜を作製し、本焼成で VTO 薄膜を作製する場合である。特に②については、焼成時 VO_2 は高温相であるルチル構造であり、下層に比較的格子定数の近いルチル TiO_2 薄膜があれば、グレインサイズの増加や V と Ti の相互拡散の促進が期待される^{66,67}。

次に、VTO 薄膜のマイクロボロメータへの適用性について検討する。VTO 薄膜のグレインサイズが小さい場合、VTO 薄膜からボロメータを製作したとしてもボロメトリックな動作が期待できない。その原因として結晶粒界に生じる 2 重ショットキー障壁があげられる⁶⁸。マイクロボロメータ中の電流パスに粒界があると、これらの障壁により抵抗変化が生じる。特に低い入射電力の領域でこの非ボロメトリックな動作が顕著になるのに対して高い入射電力の領域では通常のボロメトリックな動作となる。そのため、グレインサイズが小さい VTO 薄膜では、入射電力に対して一定の検出感度を示さないことになり、ボロメータとしての利用が難しくなる。上述の①の作製法では VTO 薄膜の V と Ti の組成比を制御しやすい反面、グレインサイズの増加はあまり期待できない。これに対して②の作製法

では、V と Ti の組成比は相互拡散によるため均一性に問題が生じるかもしれないが、グレインサイズの増加が期待できる。本研究では①と②の作製法に対してボロメトリックな動作領域について議論する。

次に、マイクロボロメータの感度向上について検討する。ボロメータの感度は TCR に比例し、熱コンダクタンスに反比例する⁶⁹。TCR は VTO 薄膜を用いることで広い温度範囲で高い値を維持できることが期待できる。また、熱コンダクタンスを低下させるためには、通常、マイクロボロメータを熱コンダクタンスの高い基板から浮かせたエアブリッジ構造あるいはマイクロボロメータ直下の基板を排除したメンブレン構造を導入することが通常行われている。本研究では、将来マイクロボロメータを薄膜アンテナと結合させることを念頭にしているため^{70,71}、エアブリッジ構造よりも大きな中空構造にできるメンブレン構造を採用した^{72,73}。感度特性に比例する DC 感度（入射電力に対する規格化抵抗の変化で定義）に注目して、メンブレン構造を導入すると、表 1.1 に示すように、VO_xマイクロボロメータの DC 感度は、基板がある場合と比べて約 1 桁以上向上できると報告されている^{72,73}。そこで本研究では、1000 (1/W)以上の DC 感度をもつ VTO マイクロボロメータを目指す。

表 1.1 基板およびメンブレン上に作製した VO_xマイクロボロメータの DC 感度の比較

| VO _x /基板の DC 感度 (1/W) | VO _x /メンブレンの DC 感度(1/W) | 文献番号 |
|----------------------------------|------------------------------------|------|
| 150 | 2310 | 72 |
| 470 | 6130 | 73 |

いずれも基板材料は Si₃N₄/SiO₂/Si, メンブレン材料は Si₃N₄/SiO₂

メンブレン構造の導入によりマイクロボロメータと薄膜アンテナをほとんど空中に置かれた場合と同様に設計や解析を行うことが可能になる。現在様々な大きさの Si₃N₄/SiO₂ メンブレンが形成された Si 基板が現在市販されている。しかしながら、VTO 薄膜の作製は 700 °C 以上の高温で行われるため、メンブレンと基板との熱膨張の違い等により破損するケースが多い。そのため、本研究では Si₃N₄/SiO₂/Si 基板上に VTO 薄膜を作製した後に Si₃N₄/SiO₂ メンブレンを形成させて、最後にマイクロボロメータを製作することを試みることにした。

以上のように、高温環境下でも使用可能なテラヘルツイメージングデバイスの実現に向けて VTO 薄膜の作製法や作製条件の検討を行い、そのマイクロボロメータへの適用性や感度向上を検討することは意義深い。

1.2 研究目的

本研究の目的は、テラヘルツイメージングへの応用のため、広い温度範囲で安定に動作する高感度なマイクロボロメータを実現することである。そのため、次の項目に分けて検討を行うこととした。

(1) VTO 薄膜の作製法と作製条件を検討する。その際、結晶配向性、組成制御性、表面モルフォロジーを評価する。さらに VO₂ 本来の高い TCR を維持しつつ、急激な抵抗変化とヒステリシスが抑制された特性をもつことを確認する。VTO 薄膜はすべて CTR-MOD 法により作製するが、① V と Ti の混合 MOD 溶液により直接焼成する方法、② VO_x プリカーサ / TiO₂ 薄膜の作製および V と Ti の相互拡散による方法について検討する。

(2) (1) で得られた VTO 薄膜を用いてマイクロボロメータを製作し、入射電力に対する検出感度を測定し、その適用性を検討する。さらに Si₃N₄/SiO₂ メンブレン上の VTO マイクロボロメータを作製し、感度向上を確認する。

1.3 論文の構成

本論文は、1 章の序論、第 2 章から 4 章までの本論、第 5 章の結論から構成されている。本章に続き、第 2 章では、最初に VO₂ 薄膜の作製法について説明する。その後、本研究で用いた CTR-MOD 法により V と Ti の混合 MOD 溶液により直接焼成を行った結果を述べる。具体的には、まず炭素熱還元が十分に行われるようにプリカーサ薄膜内に残存する炭素量を調べる。Ti のモル比を 5 ~ 25 % に変化させたときの VTO 薄膜の組成比、結晶配向性、表面モルフォロジー、抵抗-温度特性を評価する。

第 3 章では、まず、TiO₂ 用 MOD 溶液を用いて ルチル型 TiO₂ 薄膜を作製する条件を検討する。次にルチル型 TiO₂ 薄膜上に、VO_x 用 MOD 溶液を用いて VO_x プリカーサ薄膜を作製し、この 2 層構造中の V と Ti の相互拡散により VTO 薄膜の作製を試みる。この相互拡散に影響を与える焼成温度、焼成時間、TiO₂ 膜厚、VO_x プリカーサ薄膜の塗布回数を変えながら VTO 薄膜を作製する。得られた薄膜の結晶配向性、表面モルフォロジーを評価し、特に薄膜の表面から基板に向けての深さ方向の組成分布、すなわち V-rich 層から Ti-rich 層へ変化状態を検討する。

第 4 章では、第 3 章で得られた VTO 薄膜を用いて、フォトリソグラフィ、金蒸着、リフトオフ、イオンミリングにより VTO マイクロボロメータを製作し、DC 感度を評価する。研究背景で述べた VTO 薄膜における結晶粒界での 2 重ショットキー障壁の問題を解決

するための対策について検討する。さらに $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基板の裏面のウェットエッチングにより $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ メンブレン構造を製作し、メンブレン上の VTO マイクロボロメータを実現し、感度向上を定量的に確認する。

最後に、第 5 章において本研究を総括し、テラヘルツイメージングへの応用に向けた VTO マイクロボロメータの課題と展望とともに結論を述べた。

第2章 VTO 薄膜の作製

2.1 序言

第1章で述べたように、本研究では VO_2 の金属-絶縁体転移 (MIT) に伴う急激な抵抗変化とヒステリシスを抑制し、広い温度範囲で TCR の変化が少ない特性を得ることを目指し、 $\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ (VTO) 薄膜を作製する。特に、本章では、Ti および V の混合 MOD 溶液を用い、 $\text{TiO}_2\text{-VO}_x$ プリカーサ薄膜を (V_2O_5 相を経ず) 直接熱還元して VTO 薄膜の作製を試みる。本研究で行う熱還元方法として、従来の減圧下での熱処理ではなく、より簡便に大気圧で還元焼成が可能な炭素熱還元法を導入しているのが特徴である。まず、2.2 節では、VTO 薄膜の作製法として MOD 法を選択した理由、ならびに $\text{TiO}_2\text{-VO}_x$ 用 MOD 溶液の合成法について簡単に説明する。2.3 節では、炭素熱還元焼成を行う前段階のプリカーサ薄膜において熱還元に必要な炭素の結合状態を X 線光電子分光 (XPS) により評価し、 VO_2 まで還元できる焼成温度、焼成雰囲気などについて検討する。続いて、2.4 節では、2.3 節のプリカーサ薄膜を本焼成して得られる VTO 薄膜について、X 線回折 (XRD) により結晶の相同定、配向性、格子面間隔等を、走査型電子顕微鏡 (SEM) により表面モフォロジーを、 R - T 測定により T_c やヒステリシスを評価する。最後に、2.5 節で結言を述べる。

2.2 MOD 法

薄膜の作製法は、一般的には気体化した物質を利用する気相法と液体化した物質を利用する液相法に大きく分けられる。さらに、気相法はレーザ光や電子あるいはイオンビームなどを用いて直接的に堆積させる物理堆積法と様々な化学反応を用いる化学堆積法に分けられる。この中で VO_2 薄膜の作製法に注目すると、物理堆積法に分類されるパルスレーザ一堆積 (pulsed laser deposition: PLD) 法やスパッタ (sputter) 法⁷⁴ などが多く用いられている。一般に PLD 法は、組成の制御性や均一性が優れているものの大面積での薄膜成長が困難であり、ドロップレット状の粒子が混在する問題点がある。スパッタ法は、均一性を保ちつつ大面積化が可能であるが、高エネルギー粒子が薄膜中に打ち込まれるため結晶欠陥などが問題となる。またこれらの装置は、総じて装置が大掛かりであり高真空装置、高輝度な紫外レーザ発振器等が必要となるため薄膜成長コストが高い。

一方、最近では溶剤に溶解させた金属塩を用いる液相法の一つである化学溶液堆積(CSD)法による VO₂ 薄膜の作製も精力的に行われており、その代表的なものにゾル-ゲル(Sol-Gel)法がある。ゾル-ゲル法は、一般に金属アルコキシド溶液を加水分解および縮重合させ、溶液を酸化物高分子が分散したゾル(sol)と呼ばれるコロイド溶液に変え、さらに反応を促進し流動性のないゲル(gel)とし、このゲルを加熱して酸化物を得る方法である。それに対し、本研究で用いた MOD 法はゾル-ゲル法と同じ CSD 法に属するが、有機金属化合物を熱分解し、加熱処理することにより酸化物を得る特徴を有している。これらの方法は、真空装置を含む大型な装置を必要としないため低コストであり、大面積での薄膜作製が可能である。しかし、ゾル-ゲル法では複雑な化学反応を制御する必要があり、薄膜を作製する都度に溶液を合成する必要がある。それに対し、MOD 法では溶液の保存が可能であるため、比較的長期にわたり同じ溶液を用いても再現性良く薄膜を作製できる利点がある。このような理由により、本研究では VTO 薄膜の作製法として MOD 法を選択した。

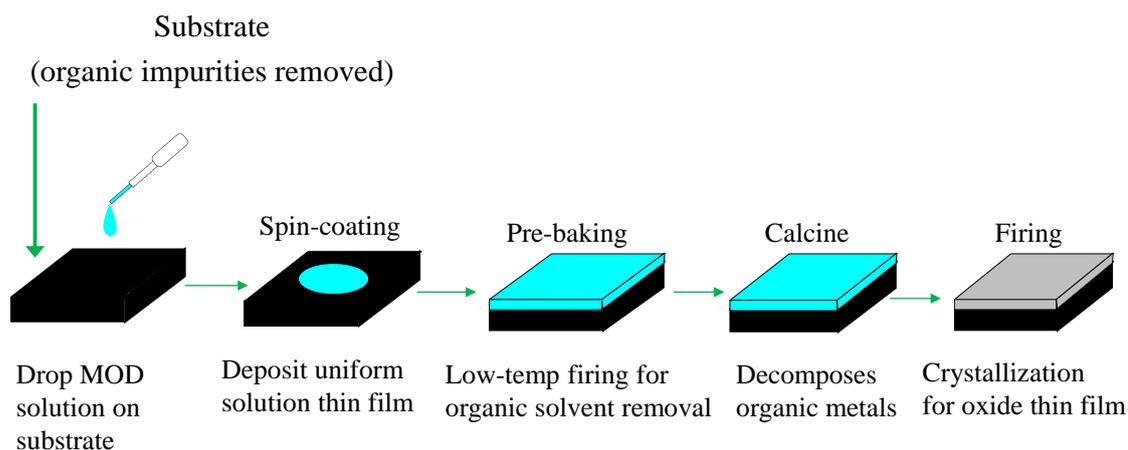


図 2.1 MOD 法による薄膜作製プロセスの概要

MOD 法による薄膜作製プロセスの概要を図 2.1 に示す。まず、有機洗浄した基板上にスポイドなどにより MOD 溶液を垂らし、スピナーコーティングにより溶液を基板上へ均一に塗布する。スピナーコーティング後、プリベーキングを行い、有機金属を溶かし込んでいる酢酸ブチル等の有機溶媒を除去する。次に、仮焼成により有機金属を分解し、理想的にはアモルファス状の金属化合物であるプリカーサ薄膜を作製する。最後に、高温での本焼成により結晶化し、酸化物薄膜、つまり VTO 薄膜が完成する。このように MOD 法は、大きく仮焼成と本焼成からなり、基本的に熱プロセスのみで容易に酸化物薄膜が作製できる方法である。

本研究では、高純度化学研究所で合成した MOD 溶液を用いた。TiO₂-VO_x 用 MOD 溶液の合成方法を図 2.2 に示す。まず、バナジルアルコキシドとカルボン酸を加熱反応させバナジウム (V) カルボン酸塩溶液を作製する。この際、副生成物としてアルコールが生成される。次に、同様の手法でチタン (Ti) カルボン酸塩溶液を作製し、この溶液を V+Ti に対する Ti のモル比 (Ti/V+Ti) が仕込み量 x_m (0~25%の 5%間隔) となるように V カルボン酸塩溶液に添加する。最後に、添加した溶液の酸化物濃度が 2.0 wt %になるように濃度調整しながら酢酸ブチル有機溶媒に溶かし込み MOD 溶液を合成した。

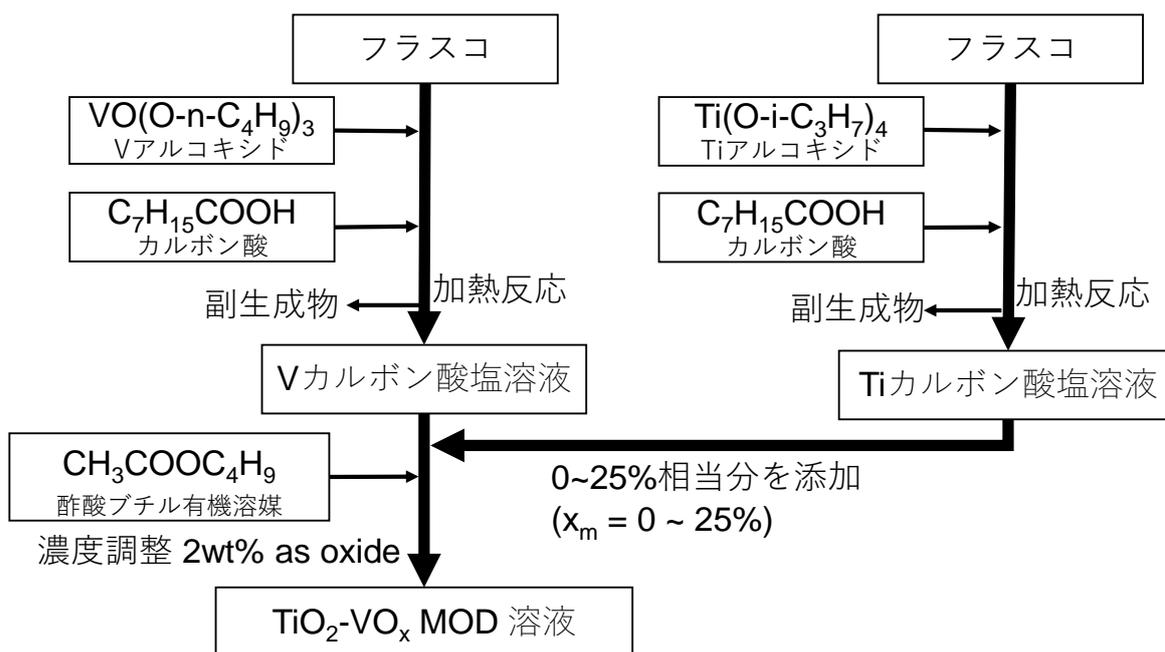


図 2.2 本研究で用いた MOD 溶液の合成方法

2.3 炭素熱還元のための $\text{TiO}_2\text{-VO}_x$ プリカーサ薄膜の作製

VO_x (V_2O_5) から VO_2 へ還元する方法として、研究室では、これまで、減圧下で熱還元する方法を用いた。これに対し、大気圧で簡便に還元できる方法の1つとして炭素熱還元法が考えられる。この炭素熱還元法は、金属酸化物と炭素を混合して加熱することにより、金属酸化物から酸素を取り去り炭化水素として気化することで、金属を還元する方法である。本研究では、MOD 溶液として V カルボン酸塩および Ti カルボン酸塩が用いられる。本来は、このような有機金属を仮焼成する際に十分に熱分解し、理想的には炭素などの不純物を含まないアモルファス状の金属酸化物を形成し、これをプリカーサ薄膜としている。しかし、本実験では炭素熱還元を行うため、プリカーサ薄膜を作製する際に意図的に仮焼成温度を低くし、窒素などの不活性な雰囲気により、アモルファス状の TiO_2 , VO_x に加えて炭素を含むプリカーサ薄膜を作製する。そして、本焼成する際にプリカーサ薄膜中に残存する炭素を利用して熱還元し、最終的に VTO 薄膜を得ることを目標としている。

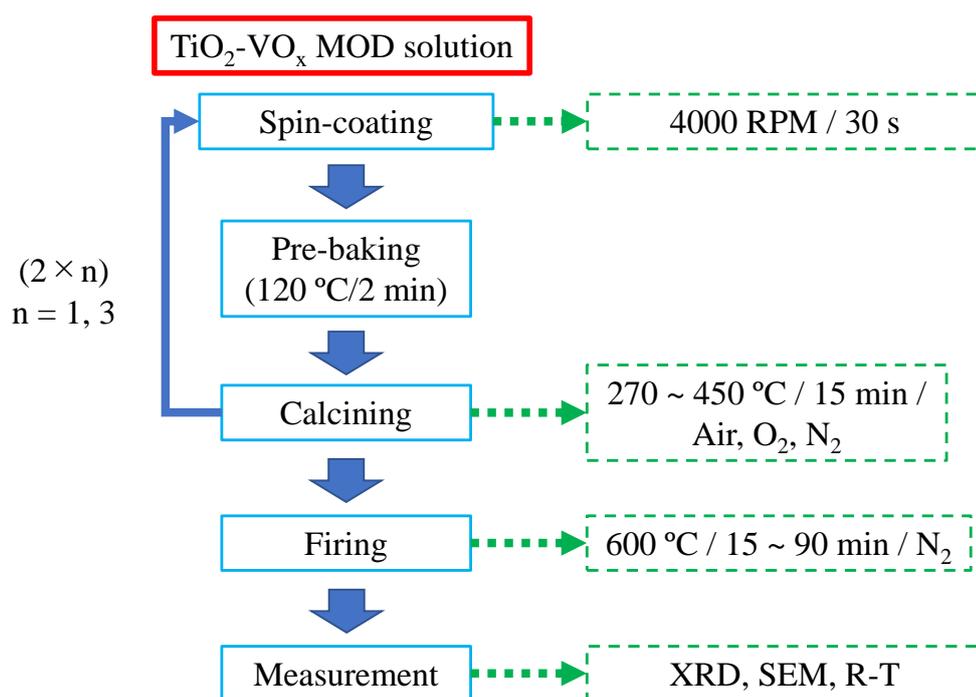


図 2.3 混合 MOD 溶液を用いた VTO 薄膜の作製プロセス

本研究では、第 4 章で述べる $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ メンブレン構造を導入した VTO マイクロポロメータを作製することを念頭に入れ、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基板を用いることとした。各層の厚さは $\text{Si}_3\text{N}_4(300 \text{ nm})/\text{SiO}_2(300 \text{ nm})/\text{Si}(340 \mu\text{m})$ である。図 2.3 に混合 MOD 溶液を用いた VTO 薄膜の作製プロセスを示す。 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基板は予めトリクロロエチレン、アセトン、エタノー

ルによりそれぞれ 10 min, 5 min, 5 min 間の超音波洗浄を行った。この $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基板上に、スポイトにより Ti 仕込み量 x_m の MOD 溶液を垂らしてから回転速度 4000 RPM, 30 s スピンコーティング, 120 °C で 2 min プリベーキングし, この操作を計 2 回繰り返した, プリベーキングは空気中で行った。その後, 図 2.4 に示す仮焼成の温度プロファイルに従い, それぞれ酸素, 空気, 窒素 1 気圧の 3 種類の雰囲気のもと, 20 °C / min のレートで昇温し, 焼成温度 $T_p = 270 \sim 450$ °C で焼成時間 $t_p = 15$ min 仮焼成し, 20 °C / min のレートで室温まで降温した。本論文では, これにより作製した薄膜を(2×1)プリカーサ薄膜, これまでの操作を計 3 回繰り返して, 計 6 回溶液を塗布して作製した薄膜を(2×3)プリカーサ薄膜と呼ぶ。焼成にはアドバンス理工株式会社製の赤外線ランプ加熱装置 (MILA-700AR) を用いた。焼成直前, 基板を炉内に挿入し, 使った雰囲気のガスを 90 s 流すことにより炉内の雰囲気を空気から焼成雰囲気へ置換した。なお, 本節ではプリカーサ中の炭素量を調べるにあたり, Ti 仕込み量 x_m を 10 %に固定した。

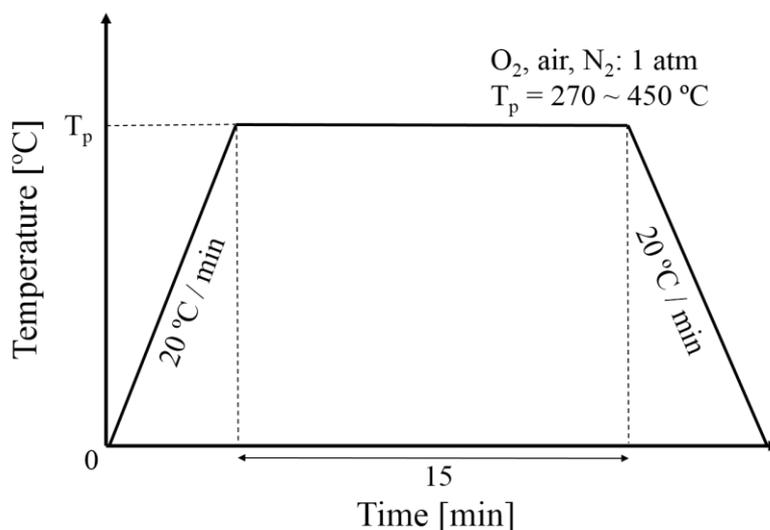


図 2.4 仮焼成の温度プロファイル

まず, T_p を 270 ~ 450 °C まで変化させて酸素 1 気圧の雰囲気中で(2×1)プリカーサ薄膜を作製し, 薄膜中に残存する炭素の結合状態ならびに相対的な炭素量を調べるため XPS による C 1s 結合エネルギースペクトルを測定した。なお, 測定前に膜表面に付着している炭素不純物をイオンミリングで除去してから測定を行った。一例として, $T_p = 270$ °C で作製したプリカーサ薄膜の C 1s 結合エネルギースペクトルを図 2.5 に示す。また, 図にはガウス関数によるスペクトルのピーク分離により得られた 3 種類の曲線も示している。スペクトル分離により薄膜中には, 主に①で示す 288.5 eV 付近のカルボキシル基による O-C=O 結

合，②で示す 285.5 eV 付近のカルボン酸の熱脱離による C-O-C 結合，③で示す 284.5 eV 付近の炭素のみによる C-C 結合が存在することがわかった⁷⁵。炭素熱還元には炭素，すなわち C-C 結合が必要であると考え⁷⁶，そのスペクトル強度に注目した。図 2.6 に，XPS による C 1s 結合エネルギーのスペクトル分離により得られた C-C 結合による光電子ピークの強度の焼成温度 (T_p) 依存性を示す。 T_p が高くなるにつれて有機金属の熱分解が促進されて C-C 結合による光電子ピーク強度は減少した。 $T_p = 270, 300$ °C では強い光電子ピーク強度が得られ，薄膜中に炭素が多く残存しているのに対して， $T_p = 400, 450$ °C では，一般的に知られているように有機金属が十分に分解され，炭素量が大きく減少していることがわかった。

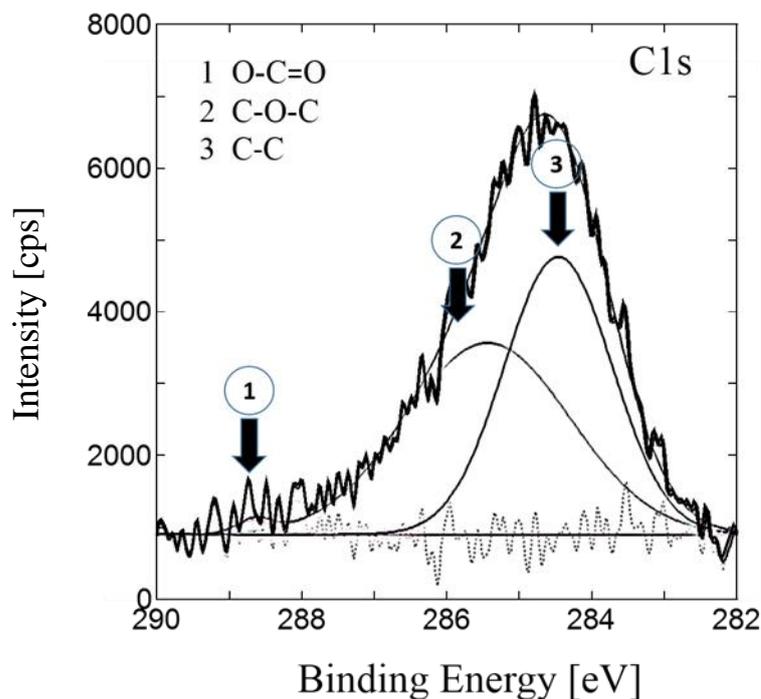


図 2.5 プリカーサ薄膜 ($T_p = 270$ °C) における C 1s 結合エネルギースペクトル

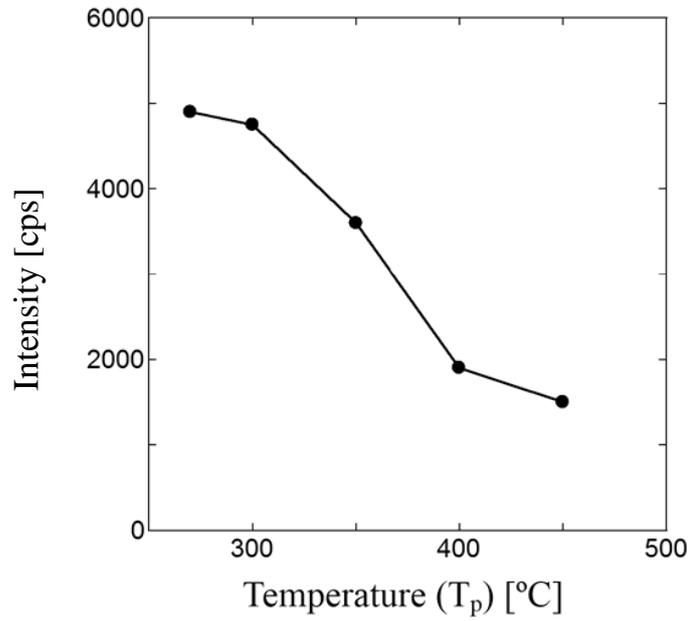


図 2.6 C-C 結合光電子ピーク強度の焼成温度依存性 (雰囲気は酸素 1 気圧)

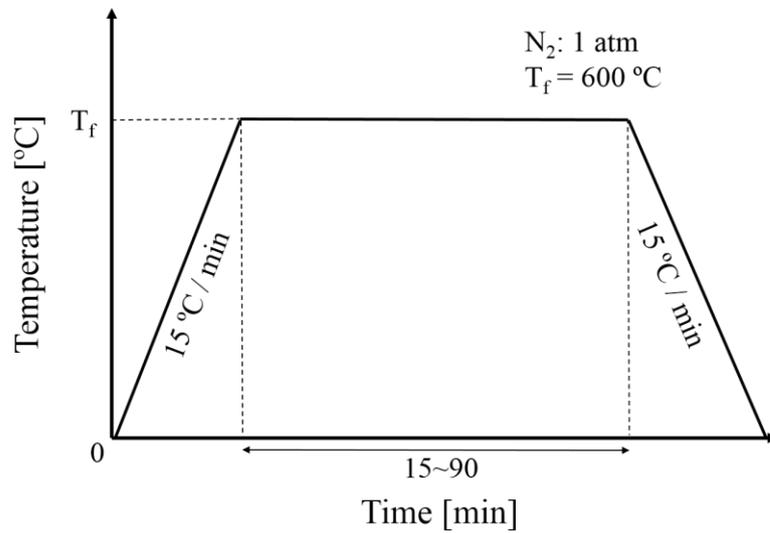


図 2.7 $TiO_2-V_2O_5$ プリカーサ薄膜の本焼成温度プロファイル

そこで次に、 $T_p = 270 \sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $t_p = 15 \text{ min}$ で作製したプリカーサを本焼成し、炭素熱還元の効果を検証した。図 2.7 に本焼成温度プロファイルを示す。プリカーサ薄膜を $15 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ のレートで昇温し、温度 $T_f = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ で $t_f = 15 \sim 90 \text{ min}$ 本焼成を行い、その後、 $15 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ のレートで室温まで降温した。焼成雰囲気に関しては、これまで研究室では、熱のみによる還元を行う場合、より酸素が脱離しやすいように減圧下 ($\sim 1.0 \text{ Pa}$) で焼成を行ってきたが⁷⁷、本実験では炭素による熱還元を行うためより酸素が脱離しやすくなると考え、焼成雰囲気を窒素 1 気圧に固定した。焼成する前に、試料を炉内に挿入し、窒素ガスを 90 s 流すことにより炉内雰囲気を空気から窒素雰囲気へ置換した。

まず、酸素 1 気圧の雰囲気で仮焼成温度 T_p を変化させて作製した (2×1) プリカーサ薄膜を窒素 1 気圧の雰囲気、 $T_f = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ で本焼成して得られた薄膜の XRD 特性を図 2.8 に示す。横軸は回折角、縦軸に回折強度を示している。 $T_p = 270 \sim 350 \text{ }^\circ\text{C}$ では、●で示す $\text{V}_2\text{O}_5(00l)$ およびそれより還元が進んだ○で示す $\text{V}_3\text{O}_7(l\ell 0)$ あるいは $\text{V}_6\text{O}_{13}(l00)$ による回折が得られた⁷³。酸素 1 気圧の雰囲気で $T_p = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ で作製したプリカーサ薄膜の場合、図 2.6 で示したように多くの炭素量が残存している。そのため、プリカーサ薄膜内で生じた V_2O_5 は、この炭素による熱還元により本焼成後に V_3O_7 あるいは V_6O_{13} まで一部還元されたと考えられる。一方、 $T_p = 400, 450 \text{ }^\circ\text{C}$ では、図 2.6 で示したように炭素量が少ないため V_2O_5 から還元が進まず、 $\text{V}_2\text{O}_5(00l)$ による回折のみが得られた。しかし、本実験では V_3O_7 あるいは V_6O_{13} まで還元された薄膜しか得られておらず、目指す VO_2 まで還元されなかった。

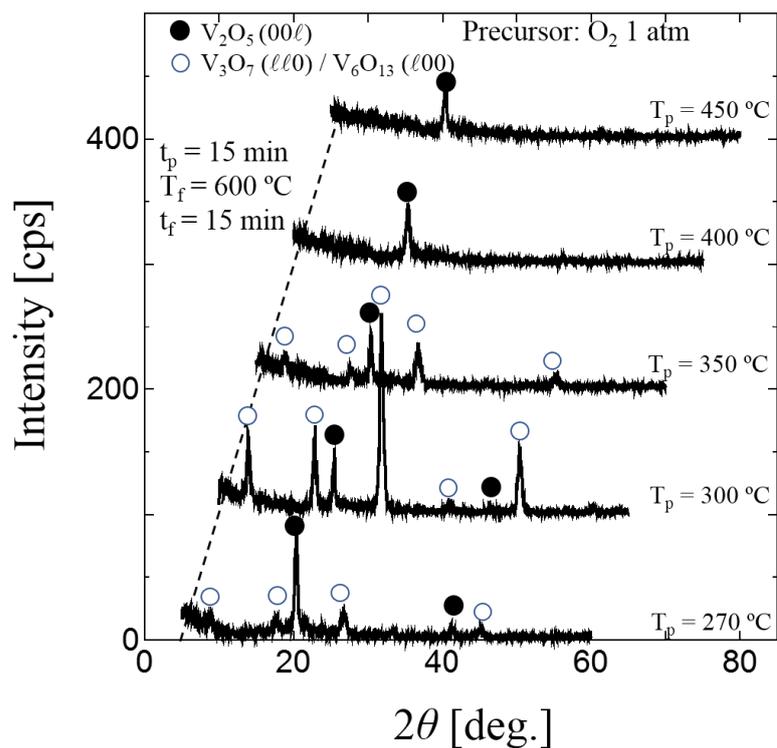


図 2.8 仮焼成温度を変化させたときの XRD による $2\theta/\theta$ 特性

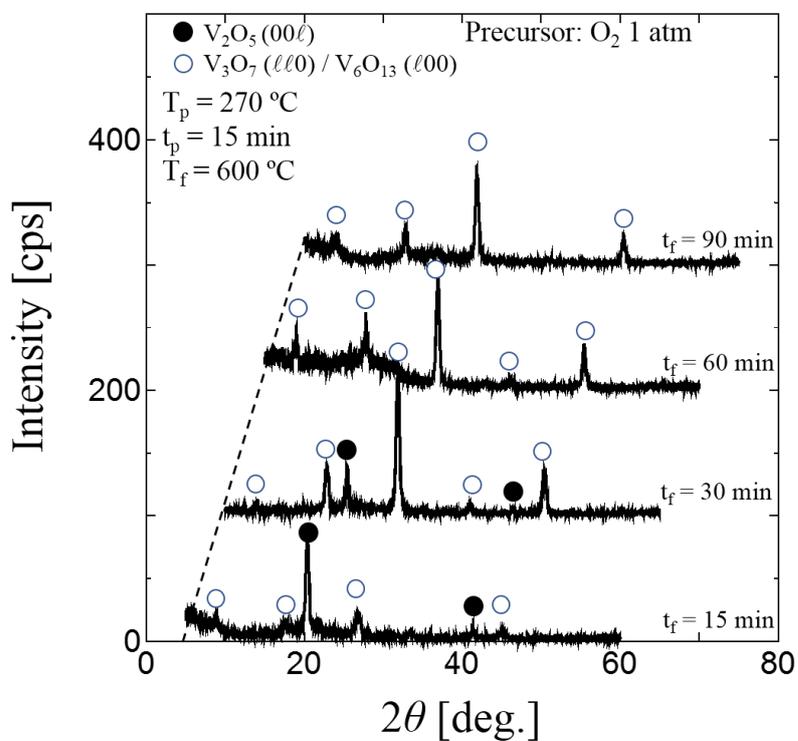


図 2.9 本焼成時間を変化させたときの XRD による $2\theta/\theta$ 特性

そこで、次に本焼成時間を増やすことによりどこまで還元が進むかを検討した。 T_p が $300\text{ }^\circ\text{C}$ と $270\text{ }^\circ\text{C}$ では、プリカーサ薄膜中の炭素量がほとんど変わらないため本実験では、酸素 1 気圧の雰囲気中で $T_p = 270\text{ }^\circ\text{C}$, $t_p = 15\text{ min}$ で作製した(2×1)プリカーサ薄膜を $T_f = 600\text{ }^\circ\text{C}$ に固定し、焼成時間 t_f を $15\sim 90\text{ min}$ まで変化させて本焼成した。得られた薄膜の XRD 特性を図 2.9 に示す。 $t_f = 15, 30\text{ min}$ 焼成した薄膜では $\text{V}_2\text{O}_5(00\ell)$ による回折が見られるものの、本焼成時間を 90 min まで増やしても $\text{V}_3\text{O}_7(\ell\ell 0)$ あるいは $\text{V}_6\text{O}_{13}(\ell 00)$ による回折しか得られなかった。このことから、本焼成時間を増やしても V_3O_7 あるいは V_6O_{13} 以上の還元は進めず、酸素 1 気圧の雰囲気中で $T_p = 270, 300\text{ }^\circ\text{C}$ で仮焼成した薄膜中の炭素量では VO_2 まで還元することが難しいことがわかった。

この結果を受けて $T_p = 300\text{ }^\circ\text{C}$, $t_p = 15\text{ min}$ に固定し、雰囲気を酸素、空気および窒素それぞれ 1 気圧の 3 種類の雰囲気中で(2×1)プリカーサ薄膜を作製した。作製したプリカーサ薄膜の $\text{C}1s$ 結合エネルギースペクトルを図 2.10 に示す。スペクトル分離により得られた矢印で示す C-C 結合に注目すると、そのスペクトル強度は酸素と比べ空気雰囲気ではわずかに増加し、さらに酸素を含まない窒素雰囲気ではその強度は大きく増加している。改めて 3 種類の雰囲気に対するプリカーサ薄膜中の C-C 結合のピーク強度を示した図 2.11 を見ると、窒素雰囲気ではその強度が急激に増加している様子が示され、酸素雰囲気と比べて約 2 倍の値を示した。有機金属を十分に分解するには酸素を含む雰囲気での仮焼成が必要と考えていたが、後に炭素熱還元を行うという観点から、酸素を含まない窒素雰囲気での仮焼成して多くの炭素を含むプリカーサ薄膜を得ることのほうが重要であると思われる。

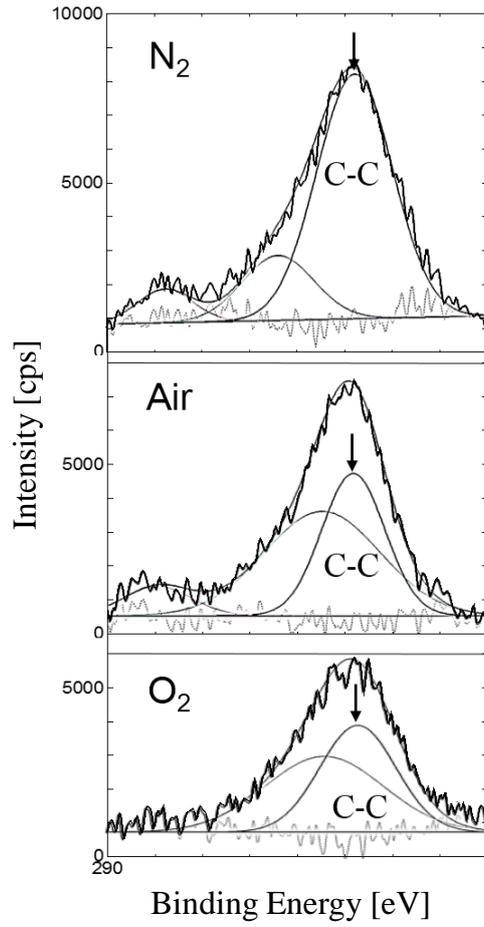


図 2.10 異なる焼成雰囲気で作製したプリカーサ薄膜の C1s 結合エネルギー

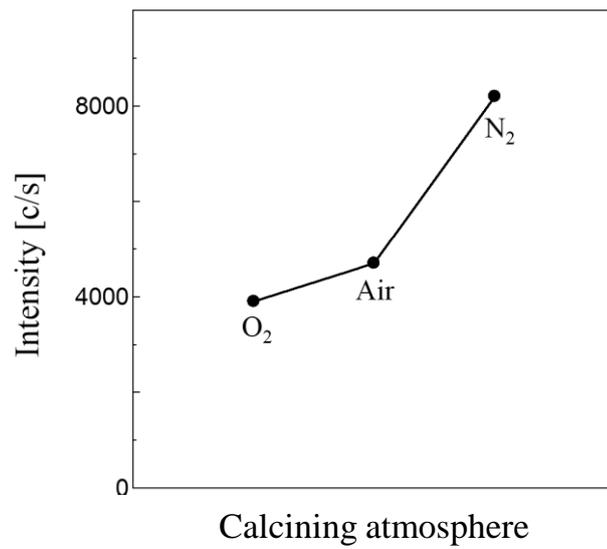


図 2.11 異なる焼成雰囲気での C-C 結合スペクトル強度

そこで、本節の最後にこれら 3 種類の雰囲気で作製したプリカーサを、窒素 1 気圧の雰囲気、 $T_f = 600\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $t_f = 15\text{ min}$ で本焼成した。得られた薄膜の XRD による回折パターンを図 2.12 に示す。酸素雰囲気で作製した薄膜を焼成した場合、図 2.8 で示したように本焼成後は、●で示す $\text{V}_2\text{O}_5(00l)$ と ○で示す $\text{V}_3\text{O}_7(l\bar{l}0)$ あるいは $\text{V}_6\text{O}_{13}(l\bar{l}0)$ による回折が混在した。空気雰囲気の場合、C-C 結合量が少し増えた分だけ還元が進み、 $\text{V}_2\text{O}_5(00l)$ による回折が無くなり、○で示す $\text{V}_3\text{O}_7(l\bar{l}0)$ あるいは $\text{V}_6\text{O}_{13}(l\bar{l}0)$ による回折のみが観測された。しかし、より多くの C-C 結合を含む窒素雰囲気の場合、さらに炭素熱還元が進み、本研究で目指す ▲で示す単斜晶(Monoclinic; これ以降 M 相)の $\text{VO}_2(\text{M})(011)$ による回折のみが得られた。

以上のように、Ti 仕込み量 $x_m = 10\%$ の MOD 溶液を用いて検討を行ったところ、窒素 1 気圧の雰囲気では $T_p = 300\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $t_p = 15\text{ min}$ の条件で仮焼成を行うことにより本焼成後 $\text{VO}_2(\text{M})$ 相が支配的な薄膜が得られることがわかった。

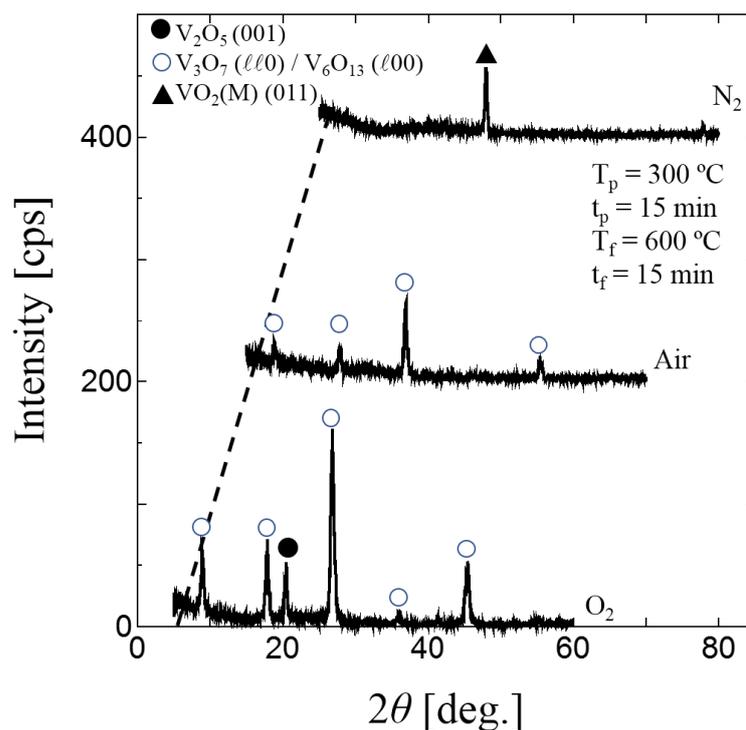


図 2.12 焼成雰囲気を变化させたときの XRD による $2\theta/\theta$ 特性

2.4 VTO 薄膜の作製および特性評価

前節で炭素熱還元により V_2O_5 を $VO_2(M)$ 相まで還元できる $TiO_2-V_2O_5$ プリカーサ薄膜の作製条件が明らかになった。そこで、本節では仕込み量 $x_m = 0 \sim 25 \%$ の MOD 溶液を用いて VTO 薄膜を作製し、得られた薄膜の特性を評価する。前節ではプリカーサ薄膜の作製条件を把握するため膜厚の薄い(2×1)プリカーサ薄膜を作製した。しかし、最終的にはマイクロボロメータへの応用を目指しているため、 $R-T$ 特性を測定し電気特性を評価することは重要であり、ここでは約 60 nm 膜厚が得られる(2×3)プリカーサ薄膜を用いた。

まず、前節で検討した $VO_2(M)$ 相までの炭素熱還元が可能となる窒素雰囲気、 $T_p = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $t_p = 15 \text{ min}$ の条件で(2×3)プリカーサ薄膜を作製し、その後、前節で述べた窒素雰囲気、 $T_f = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $t_f = 15 \text{ min}$ の条件で本焼成を行い、薄膜を作製した。得られた薄膜の XRD による回折パターンを図 2.13 に示す。 $x_m = 0 \sim 25 \%$ で作製した全て試料において、 $VO_2(M)(011)$ による回折が得られた。しかし、本焼成の温度は $x_m = 0 \%$ の場合のみ $T_f = 580 \text{ }^\circ\text{C}$ と温度を低くして焼成した。これは、図 2.14 の XRD による回折パターンに示すように、 $x_m = 0 \%$ の場合、 $T_f = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ で本焼成すると▲で示す VO_2 より還元が進んだ $V_2O_3(104)$ による強い回折が得られた。この理由は、現時点では明確ではないが、Ti を含まない MOD 溶液では Ti を含む場合と比べて炭素熱還元が起りやすい結果が得られた。しかし、 T_f を $580 \text{ }^\circ\text{C}$ にすると、図 2.13 からわかるように、僅かに 33° 付近に $V_2O_3(104)$ による回折が見られるものの○による $VO_2(M)(011)$ による回折が支配的に得られた。さらに温度が低い $T_f = 560 \text{ }^\circ\text{C}$ の場合は、還元が進まず、図 2.14 の●で示す $V_3O_7(\ell\ell 0)$ あるいは $V_6O_{13}(\ell\ell 0)$ による回折が得られた。このため $x_m = 0 \%$ の場合のみ本焼成温度を $T_f = 580 \text{ }^\circ\text{C}$ とした。改めて図 2.13 の $VO_2(M)(011)$ による回折ピークを見ると、 x_m が増加するにつれて少しずつ低角度側にピークがシフトしていることがわかる。具体的なピーク角の値は、 $x_m = 0 \%$ の場合 28.02° 、 $x_m = 25 \%$ の場合 27.79° である。

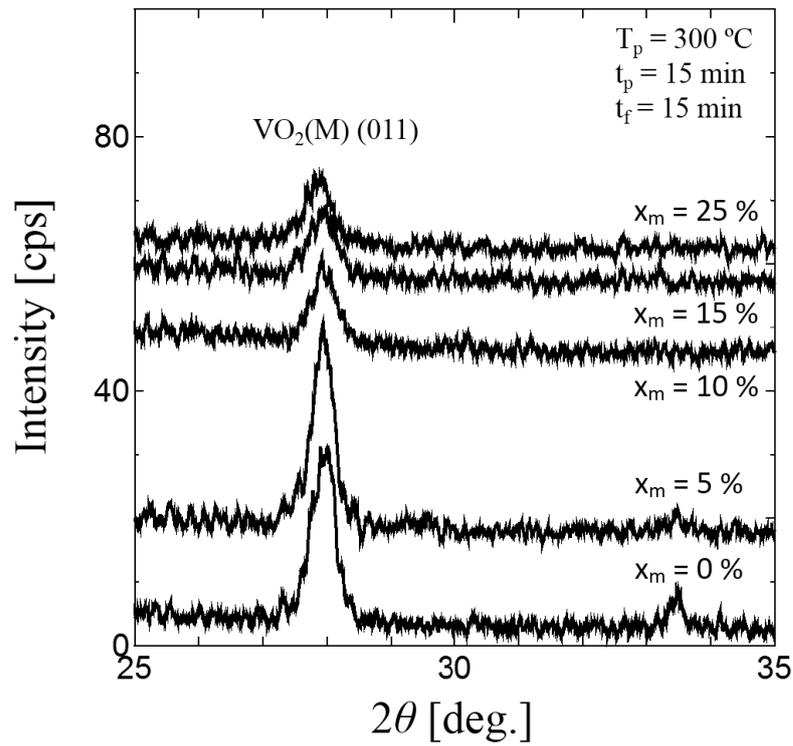


図 2.13 異なる Ti 仕込み量の MOD 溶液で作製した薄膜の XRD による $2\theta/\theta$ 特性

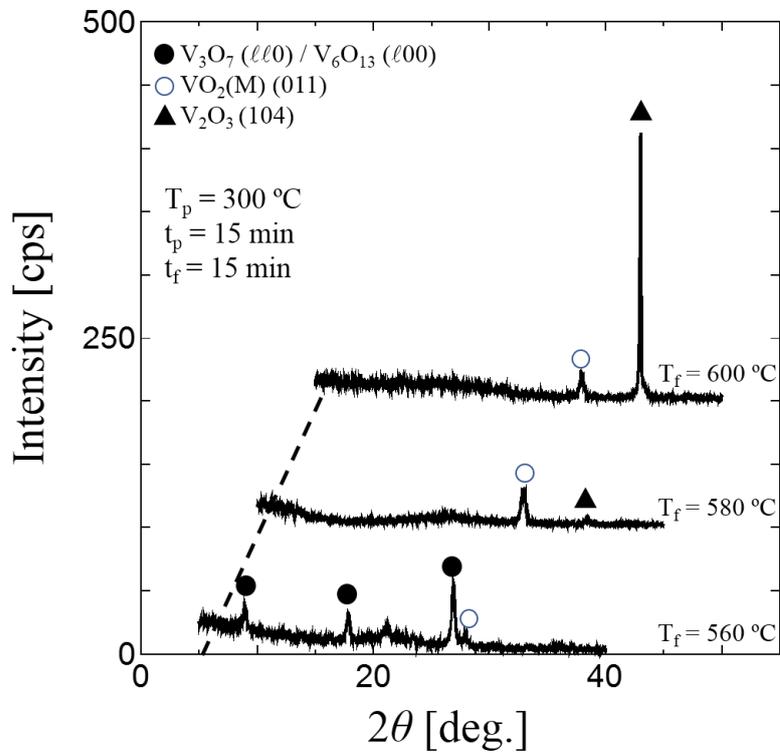


図 2.14 $x_m = 0\%$ の場合の本焼成後に得られた薄膜の XRD による $2\theta/\theta$ 特性

そこで、これらのピーク角の変化から $\text{VO}_2(\text{M})(011)$ の面間隔 d_{011} を評価した。 d_{011} と x_m の関係を図 2.15 に示す。図から面間隔 d_{011} は、 x_m にほぼ比例して広がっていることがわかる。これは、 VO_2 薄膜の V (V^{4+}) サイトの一部が、イオン半径の大きい Ti (Ti^{4+}) に置換され格子定数が大きくなり^{78,79}、この傾向が x_m の増加とともに顕著になるため、面間隔が広がったと考えられる。したがって、混合 MOD 溶液による $\text{TiO}_2\text{-VO}_x$ プリカーサ薄膜を炭素熱還元により作製した薄膜は Ti で置換された VO_2 薄膜、すなわちその組成が $\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ であり、Ti 仕込み量 $x_m = 0 \sim 25\%$ に対して Ti 置換量が同じ割合の $x = 0 \sim 0.25$ に対応していると考えられる⁸⁰。

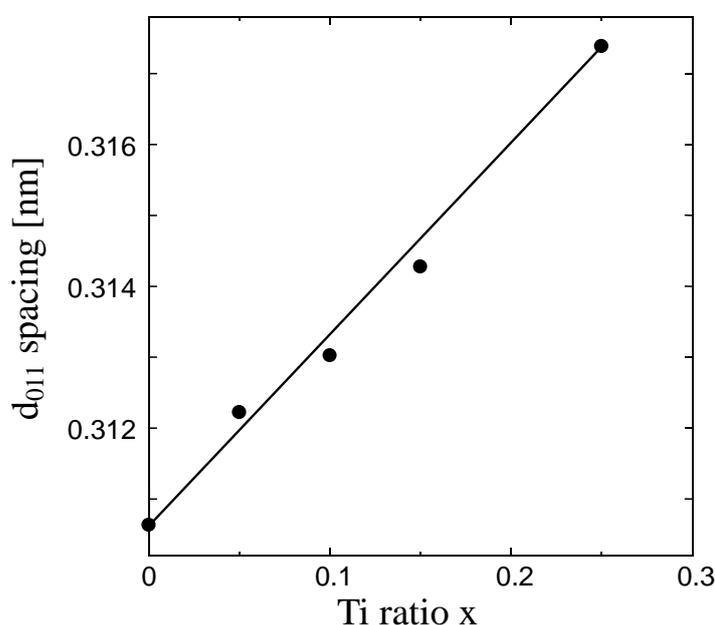


図 2.15 仕込み量 x_m と作製した薄膜の (011) 面間隔との関係

次に $\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ 薄膜の表面モフォロジーを評価するため、それらの薄膜の SEM 写真を図 2.16 に示す。減圧焼成により作製された VO_2 薄膜ではマイクログレインの中にナノグレインが含まれるような形態であったが、炭素熱還元で作製された薄膜は、同図が示すように、より小さな 100 nm 以下のグレインで構成されていることが分かる。また、 $x=0$ では (2×3) 薄膜にも関わらずグレインの周囲に隙間が観測された。また、 x が増加するにつれてグレインサイズは小さくなる傾向が示された。 V_2O_5 と TiCl_4 を出発原料とした PAD (Polymer-Assisted Deposition) 法により作製した VTO 薄膜においても同様の傾向が得られている⁵⁶。この Ti 置換量の増加に伴うグレインサイズの減少の原因として、不純物原子である Ti が VO_2 の結晶成長を阻害していることが考えられる。

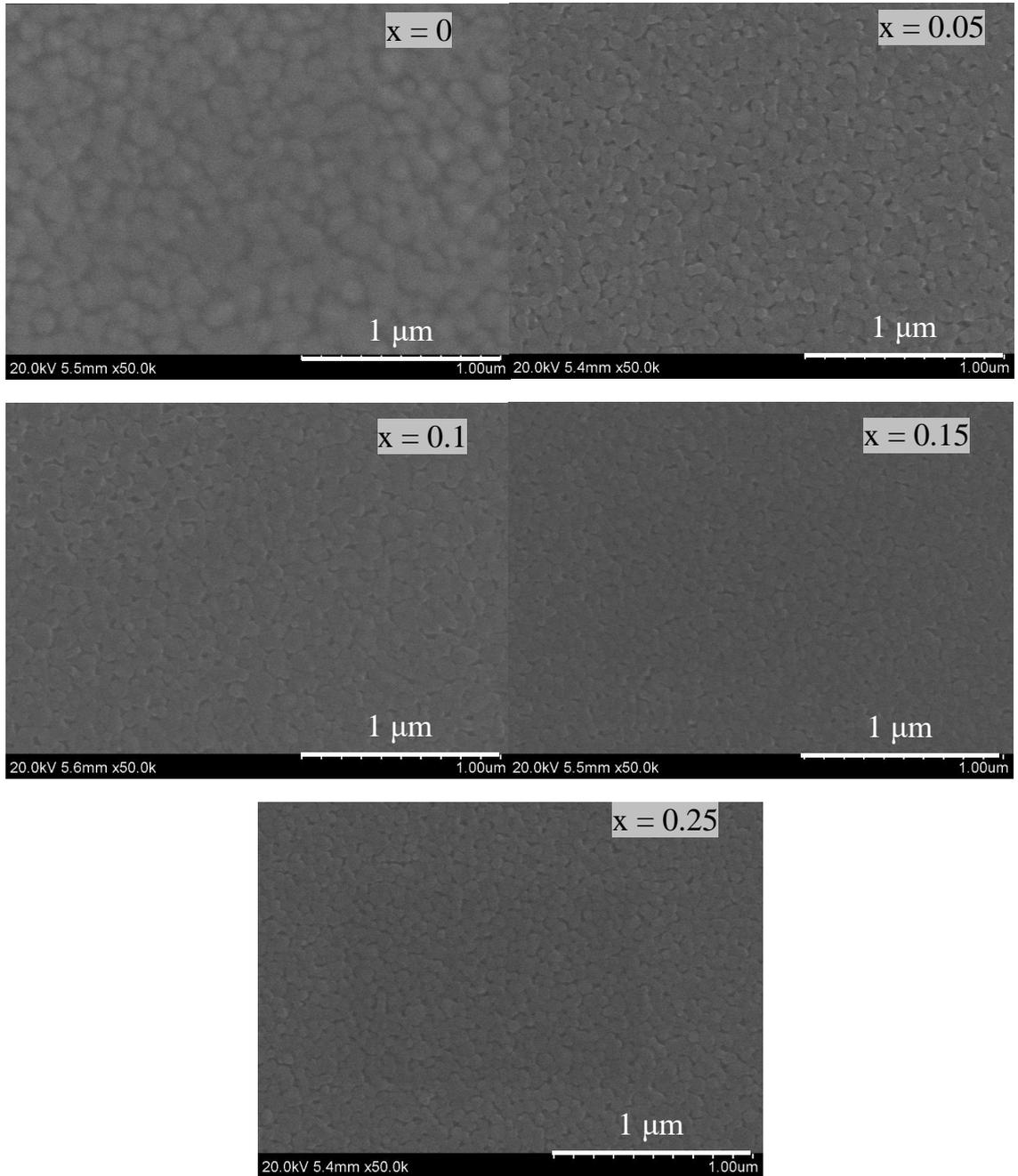


図 2.16 $V_{1-x}Ti_xO_2$ 薄膜の SEM 写真

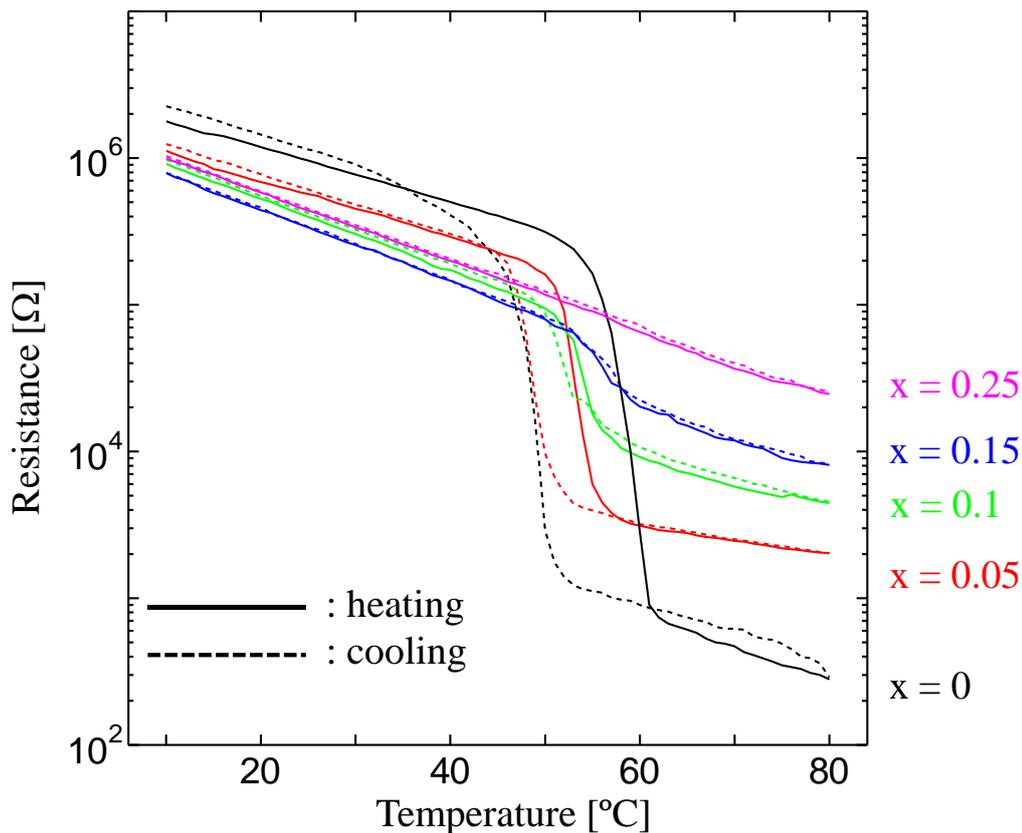


図 2.17 x の異なる $V_{1-x}Ti_xO_2$ 薄膜の R - T 特性

次に、 $V_{1-x}Ti_xO_2$ 薄膜の R - T 特性を図 2.17 に示す。測定は 4 端子法で行い、薄膜上に一列配置した 4 短針の外側 2 つに $1 \mu A$ の直流電流を流し、ペルチェ素子により基板の温度を $10 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ 変化させながら抵抗を測定した。それぞれの x に対し、実線は昇温時、点線は降温時の特性を示している。 $x=0$ では、MIT 前後において約 3 桁にわたる急激な抵抗変化を示し、ヒステリシス温度幅 ΔT_{MI} は約 $10 \text{ }^\circ\text{C}$ であった。 x を $0 \sim 0.15$ まで増加させると ΔT_{MI} は徐々に小さくなり、 $x = 0.15$ でヒステリシスはほとんど観測されなくなった。また、 $x = 0$ における約 3 桁の急激な抵抗変化は、 x の増加とともに徐々にゆるやかになり（ブロード化）、 $x = 0.25$ では、 $10 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ の範囲で直線的（縦軸が対数軸のため実際は指数関数的）になった。以下、これらの R - T 特性の変化の原因について考える。まず、 x の増加に伴う ΔT_{MI} の減少の理由として、不純物原子である Ti による点欠陥等がトリガーとなり、Ti 置換量の増加とともに構造相転移が起きやすくなったことが考えられる⁵⁶。また、遷移領域での抵抗変化のブロード化の原因として、Ti によりグレイン毎に様々な内部ひずみが生じ、相転移温度 T_c の空間的なばらつきが起ったことが考えられる⁵²。また、低温側の絶縁

相での抵抗に着目すると、 $x = 0$ を除いて x の値によらずほぼ同じ値を示した ($x = 0$ での高い抵抗の原因は、図 2.16 の SEM 写真に示すように、グレイン間の隙間が原因している)。これに対して高温側の金属相の抵抗は、 x の増加とともに高くなっている。ほぼ同様の結果がゾル-ゲル法や Excimer-Laser-Assisted MOD (ELAMOD) 法により作製された薄膜においても報告されている。この原因として、Ti 置換量の増加とともに点欠陥等が増加し、電子の非局在化、すなわち伝導電子の生成を妨げるためであると考えられる^{80,81}。以上が R - T 特性の変化についての解釈であるが、最終的に $x = 0.25$ において本研究の目的の一つである急激な抵抗変化とヒステリシスが抑制された R - T 特性を得ることができた。

得られた薄膜をボロメータとして用いる際に重要となる TCR を評価した。TCR は下記の式 (1.1) で表され、温度 1°C あたりの抵抗の変化量で定義される。

$$TCR = \frac{1}{R} \times \frac{dR}{dT} \quad [\%/K] \quad (2.1)$$

ただし、測定温度の誤差を考慮して 2°C の温度範囲での抵抗変化の平均から TCR を求めた。図 2.17 の R - T 特性から求めた室温 27°C (300 K) での TCR は、 $x = 0, 0.5, 0.10, 0.15, 0.25$ に対してそれぞれ $-4.1, -4.6, -5.2, -5.5, -5.0\ \%/K$ であり、本実験では x の値にかかわらず、 $-4\%/K$ 以上の高い値が得られた。これらの値は、ボロメータ材料として良く用いられている Bi や Ti などと比べて 1 桁以上高い値であり、減圧焼成で作製した VO_2 薄膜と比べて 2 倍高くなる⁷⁸。次に、 $x = 0$ と $x = 0.25$ の場合の TCR の温度依存性を図 2.18 に示す。本研究で問題点として挙げた $x = 0$ 、すなわち純粋な VO_2 の TCR は、相転移に伴う急激な抵抗変化のため相転移前後で TCR が大きく変化している。具体的には、抵抗変化の大きい $45 \sim 65^\circ\text{C}$ での TCR は $-4.3 \sim -45.6\ \%/K$ と 1 桁以上変化している。それに対し $x = 0.25$ の場合は、 $45 \sim 65^\circ\text{C}$ での TCR は $-4.3 \sim -7.0\ \%/K$ であり、相転移に伴う TCR の変化が大幅に抑制されており、 $10 \sim 80^\circ\text{C}$ の温度範囲で変化の少ない TCR を実現できた。

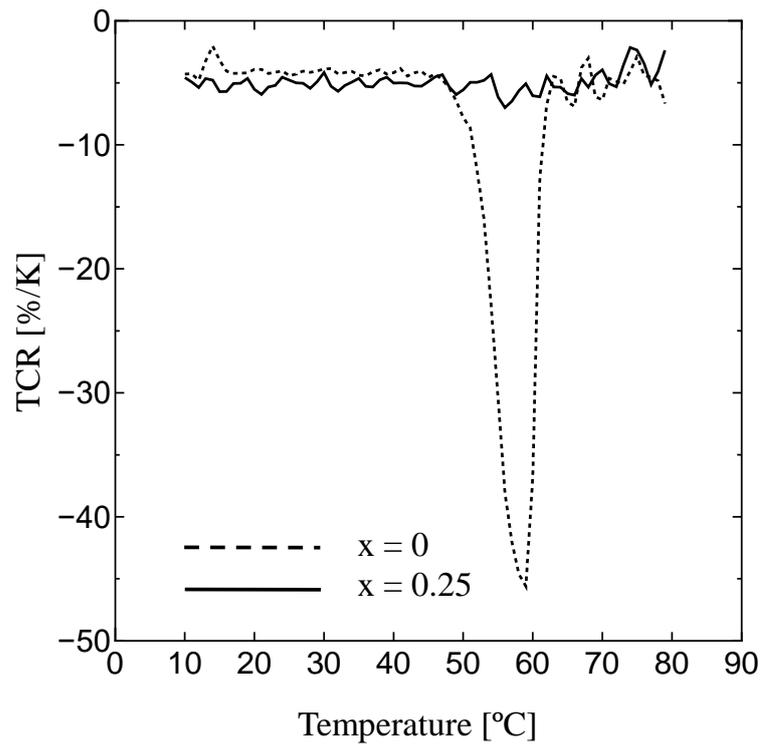


図 2.18 $x = 0$ と $x = 0.25$ の場合の TCR の温度依存性

2.5 結言

本章では、Ti および V の混合 MOD 溶液による作製法と炭素熱還元を用いて $\text{TiO}_2\text{-VO}_x$ プリカーサ薄膜を直接還元することにより VTO 薄膜を作製した。

Ti 仕込み量 $x_m = 10\%$ の MOD 溶液を用いて酸素雰囲気では焼成温度 T_p を変化させながらプリカーサ薄膜内に残存する炭素量 (C-C 結合) を評価した。その結果、 $T_p = 270 \sim 300^\circ\text{C}$ で作製することによりプリカーサ薄膜中に多くの炭素が残存することがわかった。そこで、酸素雰囲気、 $T_p = 300^\circ\text{C}$ 、 $t_p = 15\text{ min}$ の条件で作製したプリカーサ薄膜を本焼成したところ、 V_2O_5 から V_3O_7 あるいは V_6O_{13} まで還元されることがわかった。さらに、プリカーサ薄膜の作製雰囲気を酸素から窒素に変えることにより、プリカーサ薄膜中に残存する炭素量が増え、本焼成すると VO_2 まで還元された。これより、炭素熱還元を用いた、本焼成後 VO_2 まで還元できるプリカーサの作製条件として窒素雰囲気、 $T_p = 300^\circ\text{C}$ 、 $t_p = 15\text{ min}$ を得た。次に、この条件で $x_m = 0 \sim 25\%$ の MOD 溶液を用いてプリカーサ薄膜を作製し、本焼成した薄膜の XRD 測定から $\text{VO}_2(\text{M})(011)$ の面間隔 d_{011} は、 x_m にほぼ比例して広くなることから、Ti 置換された VO_2 薄膜 ($\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ 薄膜) が得られたことがわかった。また、 R - T 特性において x の増加に伴って、 ΔT_{MI} が減少し、遷移領域での抵抗変化のブロード化が起こり、高温側の金属相における抵抗が増加する傾向を示した。そして $x = 0.25$ において本研究で目指す急激な抵抗変化とヒステリシスがほとんど抑制された R - T 特性を得ることができた。本章の最後に TCR を評価したところ、室温における TCR は、 $x = 0 \sim 0.25$ の VTO 薄膜に対して $-4.8 \pm 0.7\%/K$ の高い値が得られた。また、 $x = 0.25$ の VTO 薄膜では純粋な VO_2 薄膜と比べて $10 \sim 80^\circ\text{C}$ の温度範囲で変動の少ない TCR を実現できた。しかしながら、SEM 観察によると $x = 0.25$ の VTO 薄膜のグレインサイズは 100 nm 以下と非常に小さく、このことがボロメータの感度に影響を与える恐れがある。

第3章 VO_xプリカーサ/TiO₂薄膜の相互拡散により作製した VTO 薄膜の特性評価

3.1 序言

第2章で述べたように、Ti および V の混合 MOD 溶液 (Ti 仕込み量 $x_m=0\sim 25\%$) を用い、TiO₂-VO_x プリカーサ薄膜を直接熱還元して、仕込み量と同様の組成比の V_{1-x}Ti_xO₂ 薄膜を作製した。特に $x=0.25$ である V_{0.75}Ti_{0.25}O₂ 薄膜では *R-T* 特性における急激な抵抗変化とヒステリシスがほぼ消滅し、本研究で目指す広い温度範囲 (20~80°C) でほぼ一定の TCR を得ることができた。しかしながら、 x_m の増加とともにグレインサイズが小さくなる傾向を示したことからボロメータとして用いた場合、検出感度が入射電力に対して一定にならないことが予想される。

本章では、この問題を解決するため、Ti の置換量 x が高い場合でもグレインサイズが小さくならない VTO 薄膜の作製法を提案する。具体的には TiO₂ および VO_x 用 MOD 溶液を用いて VO_x プリカーサ/TiO₂ 薄膜の 2 層構造を作製し、その間の相互拡散による VTO 薄膜を得る方法である。この方法は、当初グレインサイズの大きなルチル型 TiO₂ 薄膜をバッファ層として、その上に VTO 薄膜 (本焼成時はルチル型) を作製することでグレインサイズの増加を見込んでいた⁸²。しかしながら、ルチル型 TiO₂ 薄膜上に VO₂ 薄膜を作製した際、本焼成温度で VO_x プリカーサと TiO₂ 薄膜の界面で Ti と V の相互拡散が顕著に生じることが分かり、それを積極的に利用しようということが、この作製法提案の発端となっている。

まず、3.2 節では、MOD 法による TiO₂ 薄膜を作製し、XRD による結晶の相同定と配向性ならびに SEM による表面モフォロジー、AFM による表面粗さを評価し、ルチル型 TiO₂ 薄膜を得る条件を検討する。3.3 節では、3.2 節で得られた TiO₂ 薄膜上に VO_x 用 MOD 溶液を用いて VO_x プリカーサ/TiO₂ 薄膜を作製し、本焼成して得られた薄膜の特性をする。薄膜の評価として、表面 SEM 像および断面 SEM 像、XRD による相同定ならびに格子面間隔、XPS による結合エネルギーを評価する。3.4 節および 3.5 節では、相互拡散により VTO 薄膜を得るために本焼成温度、本焼成時間を変化させて上述の特性評価を行うとともに *R-T* 特性の測定および原子定量分析^{83,84}を行う。これらの特性について 3.6 節では VO_x プリカーサの塗布回数依存性を検討する。最後に、3.7 節で結言を述べる。

3.2 ルチル TiO₂ 薄膜の作製と特性評価

二酸化チタン(TiO₂)の結晶構造にはアナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型がある⁸⁵。本研究では、本焼成温度で同じルチル構造を取り、格子定数も比較的近いVO₂の成長に際して、エピタキシャル成長と相互拡散が期待できるルチル型 TiO₂ 薄膜を作製する。なお、TiO₂ 薄膜の目標膜厚は、約 60 nm とした。これは、次章で作製するマイクロボロメータに用いる VTO 薄膜が約 120 nm 必要であり、そのためには VTO 薄膜の本焼成前に VO_x プリカーサ(60 nm)/TiO₂(60 nm)薄膜を作製しなければならないからである。

MOD 法による TiO₂ 薄膜の作製プロセスを図 3.1 に示す。まず、メンブレン作製を念頭に Si₃N₄/SiO₂/Si 基板を用い、この基板の上にスポイトにより TiO₂ 用 MOD 溶液を滴下して、1 min スピンコーティングし、120 °C で 2 min プリベーキングした。この試料を大気圧の空気雰囲気中、20 °C / min のレートで昇温し、焼成温度 T_p = 250 ~ 550 °C, t_p = 15 min 仮焼成した後、20 °C / min のレートで室温まで降温してプリカーサ薄膜を作製した。その後、プリカーサ薄膜を同じく空気雰囲気中、15 °C / min のレートで昇温し、焼成温度 T_f = 550 ~ 850 °C, t_f = 30 min 本焼成して 15 °C / min のレートで室温まで降温した。

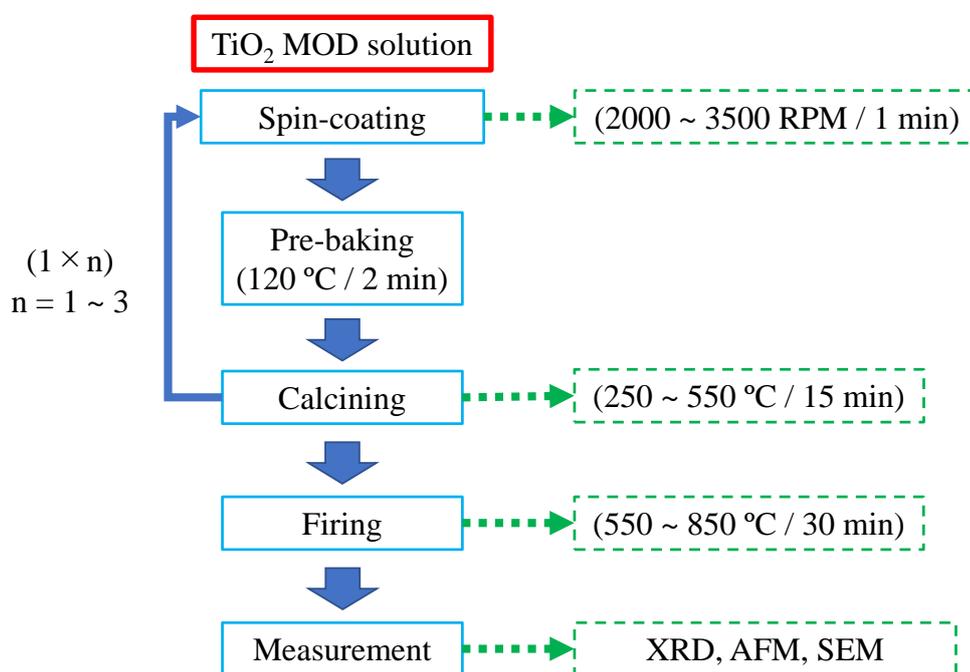


図 3.1 MOD 法による TiO₂ 薄膜作製プロセスの概要

まず、スピコート回転速度 2000 RPM, 仮焼成温度 $T_p = 450\text{ }^\circ\text{C}$ で作製した(1×3)プリカーサ薄膜を本焼成温度 $T_f = 550 \sim 850\text{ }^\circ\text{C}$ で TiO_2 薄膜を作製した。作製した TiO_2 薄膜の XRD パターンを図 3.2 に示す。 $T_f = 550\text{ }^\circ\text{C}$ では 25.3° 付近○で示すアナターゼ型 $\text{TiO}_2(101)$ が観測され、 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 以上に本焼成温度を上げると、 27.5° 付近の●で示す本研究で目指しているルチル型 $\text{TiO}_2(110)$ が支配的な回折が得られた⁸⁶。本焼成温度の上昇とともに回折ピークが高くなり、結晶化が促進されていることがわかる。 TiO_2 のアナターゼ型は比較低温で安定な相であり、 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以上の高温でブルッカイト型またはルチル型になるが、前者は $820 \sim 1040\text{ }^\circ\text{C}$ で安定、それ以外の温度では後者が安定であることが知られている⁸⁷。

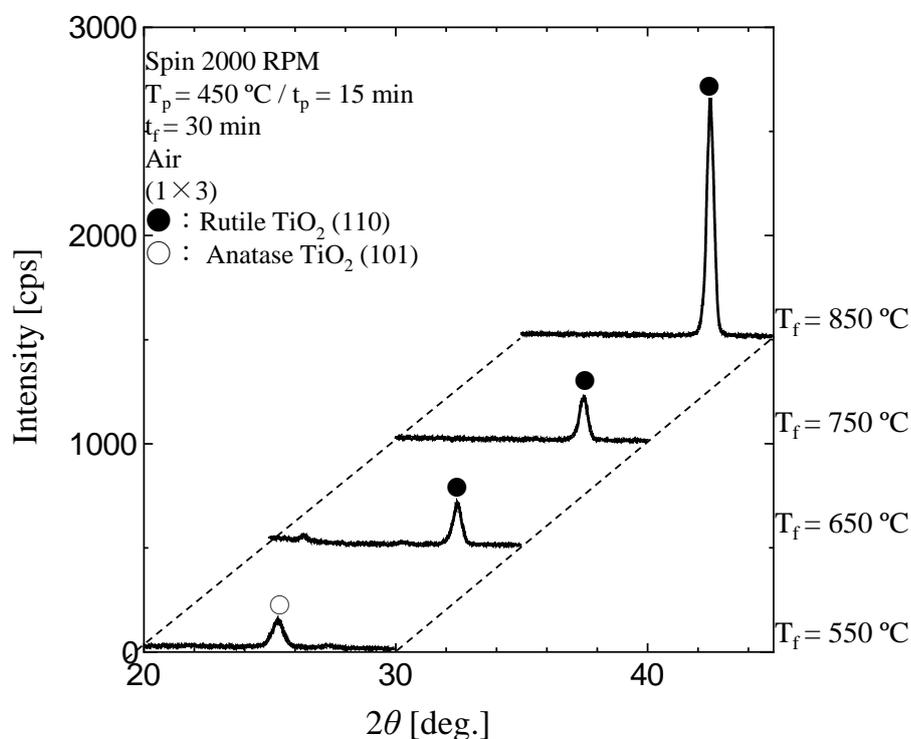


図 3.2 本焼成温度を変化させたときの TiO_2 薄膜の $2\theta/\theta$ 特性

次にこれらの TiO_2 薄膜の表面 SEM 像を図 3.3 に示す。すべての薄膜でグレインと結晶粒界が明瞭に観測された。本焼成温度 $T_f = 550\text{ }^\circ\text{C}$ では、グレインサイズは $10 \sim 20\text{ nm}$ 、 $T_f = 650\text{ }^\circ\text{C}$ になるとグレインサイズは約 10 倍大きくなった。 $T_f = 850\text{ }^\circ\text{C}$ にすると、グレインサイズが約 500 nm まで大きく成長した。同様のグレインサイズと成長温度の関係が、ゾル-ゲル法により作製した TiO_2 薄膜においても報告されている⁸⁶。

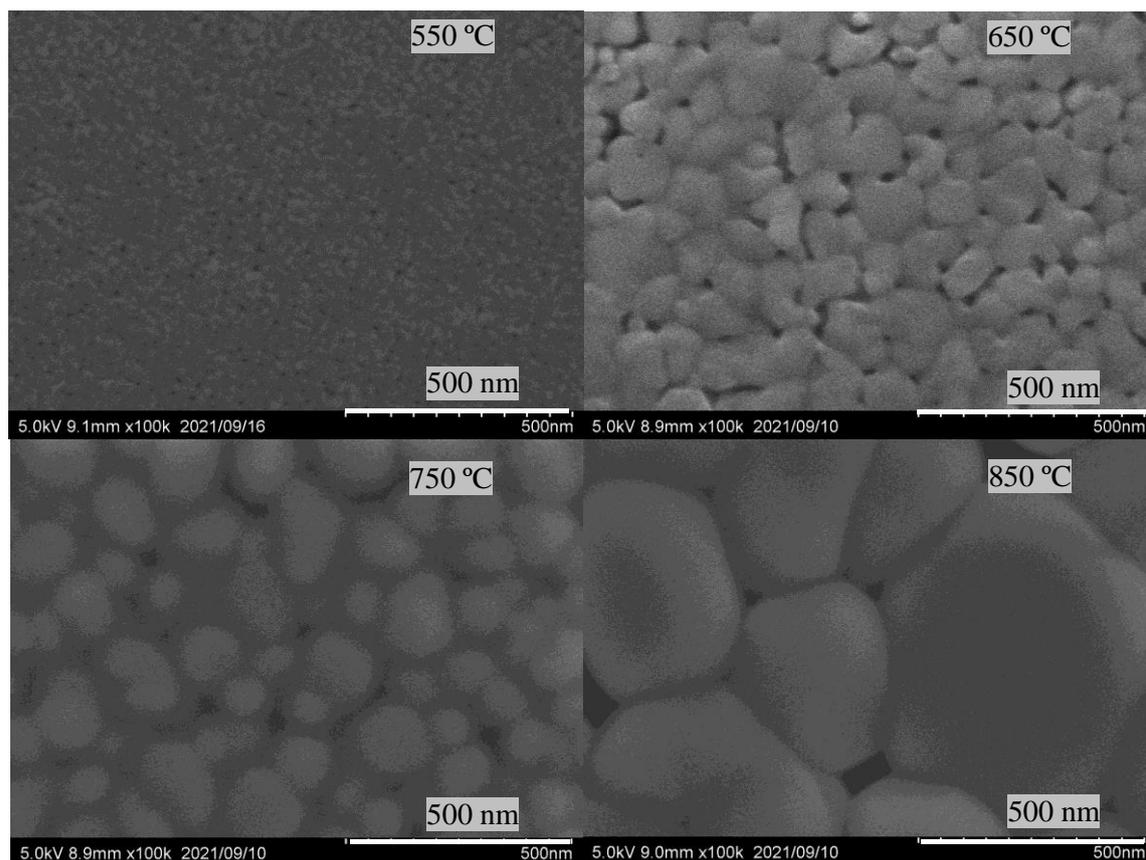


図 3.3 本焼成温度を変化させたときの TiO_2 薄膜の SEM 像

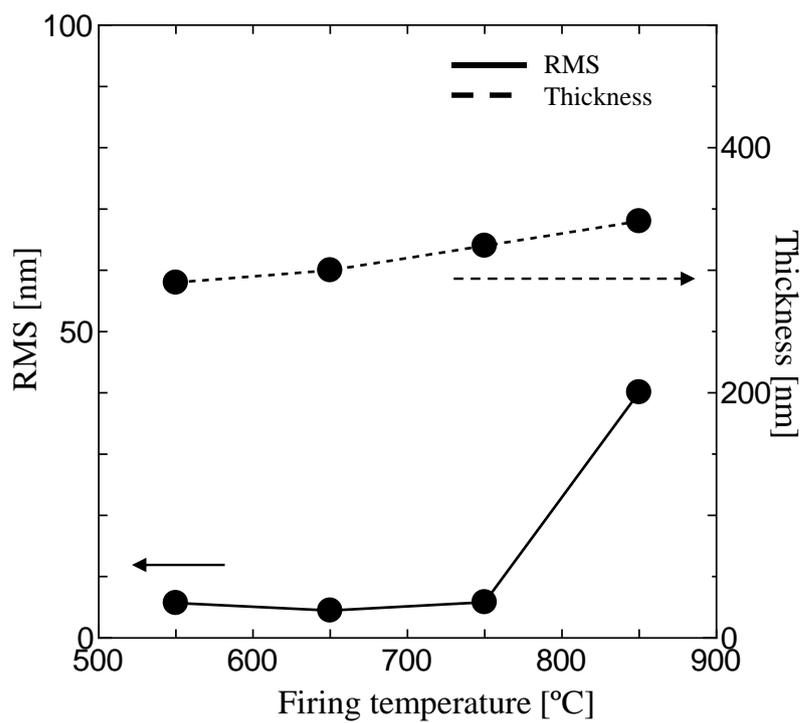


図 3.4 本焼成温度を変化させたときの
薄膜の表面粗さ（左縦軸）および膜厚（右縦軸）

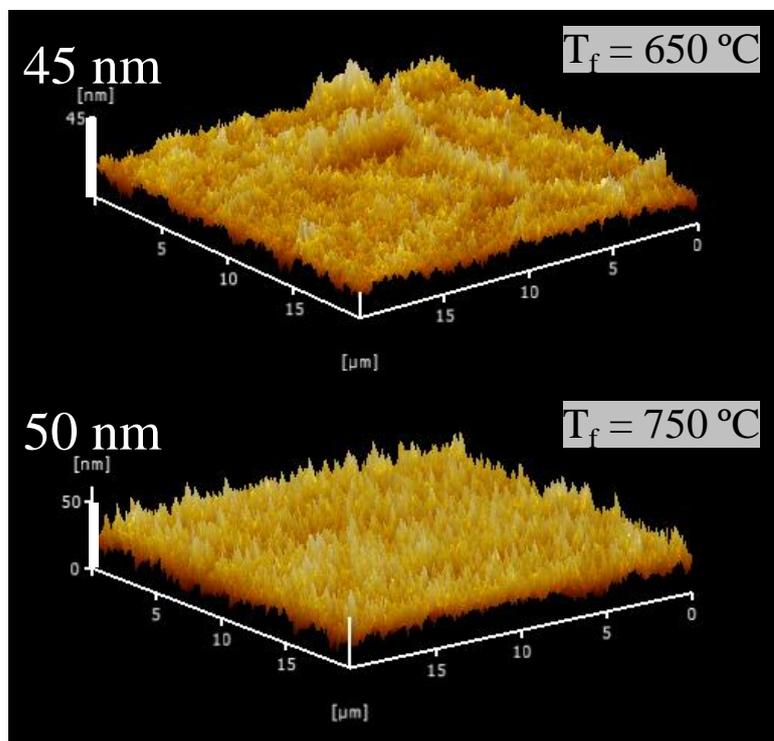


図 3.5 AFM による 3 次元像（20×20 μm 面積）

図 3.4 に TiO_2 薄膜の膜厚（点線，右軸）と表面粗さ（実線，左軸）の本焼成温度依存性に示す。まず，膜厚については， T_f の増加とともに 300 ~ 350 nm の間で増加する傾向を示した。次に AFM により評価された表面粗さの二乗平均（Root Mean Square; RMS）は，図 3.4 の実線で示すように， $T_f = 850^\circ$ までは 5 nm 程度であるのに対して $T_f = 850^\circ\text{C}$ で約 40 nm と急増した。これ以降の VTO 薄膜の作製およびマイクロボロメータの製作を踏まえると，下地となる TiO_2 薄膜は極力平坦である必要である。次に $T_f = 650^\circ\text{C}$ と $T_f = 750^\circ\text{C}$ で TiO_2 薄膜の平坦性を比較するため，それぞれの AFM 像の 3D 表示を図 3.5 に示す。走査範囲は $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ である。同程度の RMS 値であっても $T_f = 650^\circ\text{C}$ の場合，部分的なムラがあるのに対して， $T_f = 750^\circ\text{C}$ の場合，そのようなムラが無く，良好な平坦性を示すことがわかった。

次に，最適な仮焼成温度を検討する。なお，上述の TiO_2 の (1×3) 薄膜の膜厚は約 300 nm 強と，目標とする 60 nm の 5 倍となったので，これ以降は，より薄い (1×1) 薄膜を作製することとした。MOD 法における TiO_2 プリカーサに求められることは，前章で述べた炭素熱還元のための炭素の残存ではなく，本来プリカーサで必要とされる有機金属の分解ならびに理想的にはアモルファスであることである。そのためには仮焼成温度の検討が必要とな

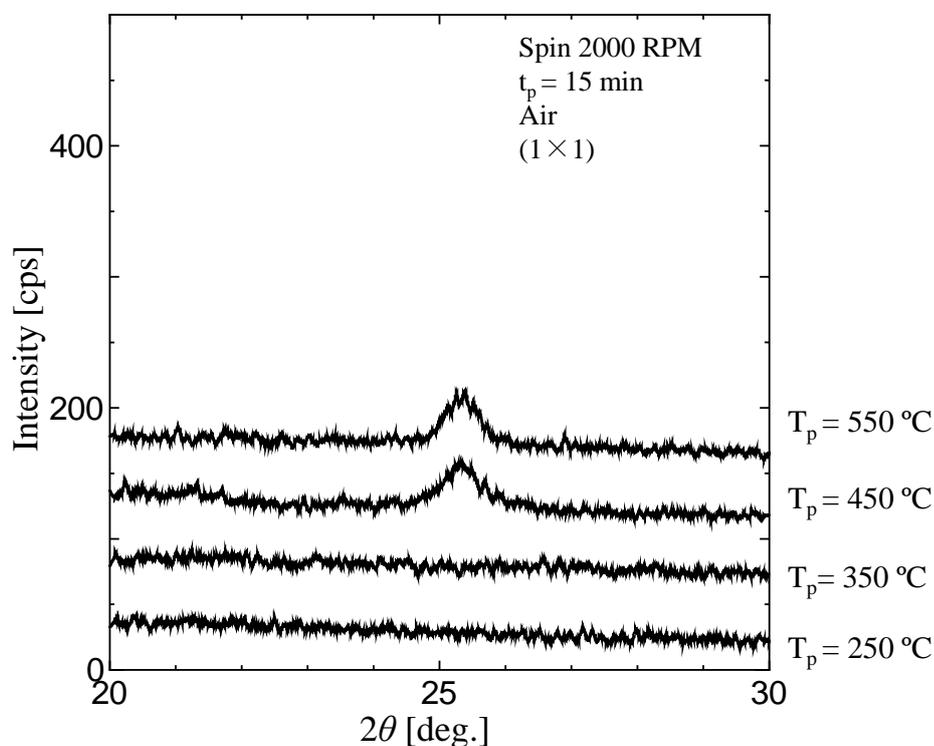


図 3.6 仮焼成温度を変化させたときのプリカーサ薄膜の $2\theta/\theta$ 特性

る。仮焼成温度を $T_p = 350 \sim 550 \text{ }^\circ\text{C}$ に変化させて作製した TiO_2 プリカーサ薄膜の XRD パターンを図 3.6 に示す。 $T_p = 450, 550 \text{ }^\circ\text{C}$ では、 25.3° 付近においてアナターゼ型 $\text{TiO}_2(101)$ の回折ピークが観測された。一方、 $T_p = 250, 350 \text{ }^\circ\text{C}$ ではピークは観測されず、アモルファス状のプリカーサが得られた。アモルファスでなおかつ炭素が残存しないようにできるだけ高温である $T_p = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ を仮焼成温度に定めた。

次にスピコート回転速度を $2000 \sim 3500 \text{ RPM}$ に変化させて薄膜を作製した。その他の条件は仮焼成温度 $T_p = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ 、仮焼成時間 $t_p = 15 \text{ min}$ 、本焼成温度 $T_f = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ 、本焼成時間 $t_f = 30 \text{ min}$ とした。作製した薄膜の XRD パターンを図 3.7 に示す。すべて薄膜において、ルチル型 $\text{TiO}_2(110)$ のみの回折ピークが観測された。図 3.8 に、 TiO_2 薄膜の膜厚（点線、右軸）および表面粗さ（実線、左軸）のスピコート速度依存性を示す。表面粗さは $2 \sim 4 \text{ nm}$ の範囲にあり、 3000 RPM のときに最も高くなった。一方、膜厚は、スピコート回転速度の増加に従って膜厚が薄くなる傾向が示し、 3500 RPM のときに約 60 nm が得られた。 3500 RPM で作製した TiO_2 薄膜の SEM による表面モフォロジーと断面プロファイルをそれぞれ図 3.9(a)と(b)に示す。同図(a)より $50 \sim 150 \text{ nm}$ のグレイン、結晶粒界のほか、グレインの間に黒（コントラストが最も低い）で示される隙間が観測されたが、同図 (b) の断面像が示すように、完全に基板まで達しているような隙間ではないと見られる。

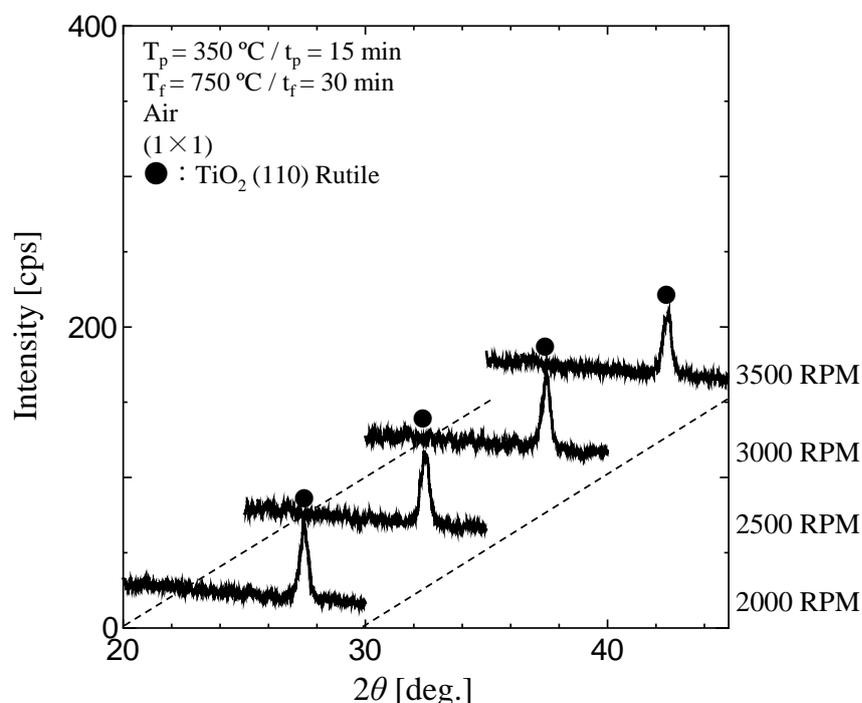


図 3.7 スピコート回転速度を変化させたときの XRD による $2\theta/\theta$ 特性

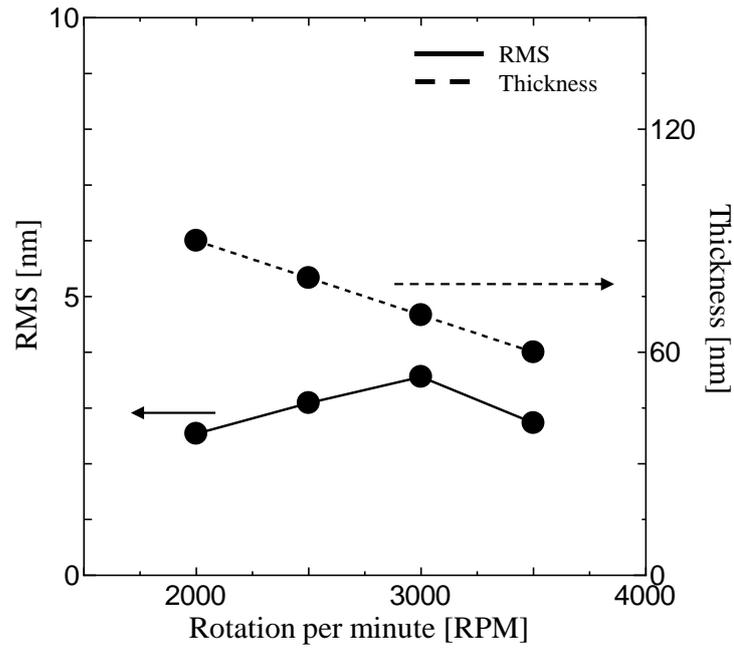


図 3.8 スピコート回転速度を変化させたときの表面粗さ（左縦軸）および薄膜厚み（右縦軸）

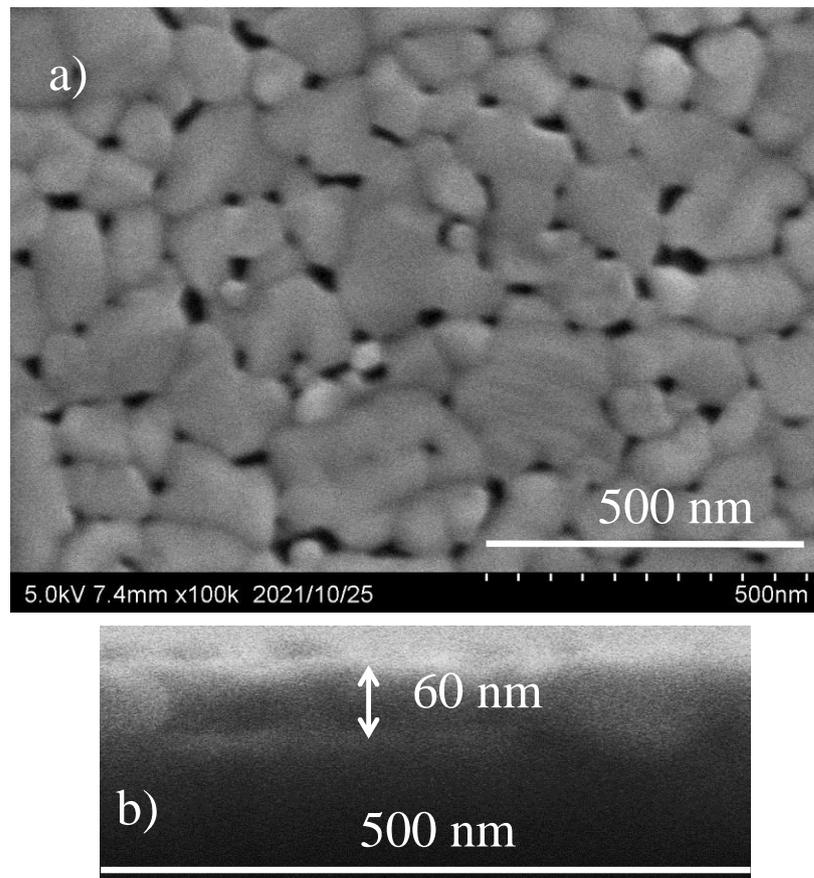


図 3.9 3500 RPM で作製した TiO_2 薄膜の表面 SEM 像(a)および断面 SEM 像(b)

3.3 VO₂/TiO₂ 薄膜の作製と特性評価

本章の目的は、VO_x プリカーサ/TiO₂ 薄膜を焼成時の相互拡散により VTO 薄膜を目指すことであるが、本焼成温度によって相互拡散の度合いが異なるため作製した薄膜は、低い本焼成温度から (VO₂/TiO₂) 薄膜 → (VO₂/V_{1-x}Ti_xO₂/TiO₂) 薄膜 → (V_{1-x}Ti_xO₂) 薄膜となるが、便宜上しばらくは VO₂/TiO₂ 薄膜と記述する。このときの作製プロセスに図 3.10 に示す。まず 3.2 節で作製された 60 nm 厚のルチル型 TiO₂ 薄膜上に VO_x 用 MOD 溶液を垂らし、4000 RPM で 30s スピンコーティング、120 °C で 2 min プリバークし、この操作を 2 回繰り返した後、試料を窒素雰囲気中 20 °C / min のレートで昇温し、T_p = 300 °C, t_p = 15 min 仮焼成し、20 °C / min のレートで室温まで降温した。これらの操作を 3 回繰り返す、(2 × 3) VO_x プリカーサ/TiO₂ 薄膜を作製した。次に本焼成プロセスとして窒素雰囲気中 15 °C / min のレートで昇温し、T_f = 450 °C, t_f = 15 min で本焼成を行い、15 °C / min のレートで室温まで降温した。プリカーサ薄膜および VO₂/TiO₂ 薄膜の XRD による 2θ/θ 特性、表面 SEM 像および断面 SEM 像、XPS による結合エネルギーを評価した。

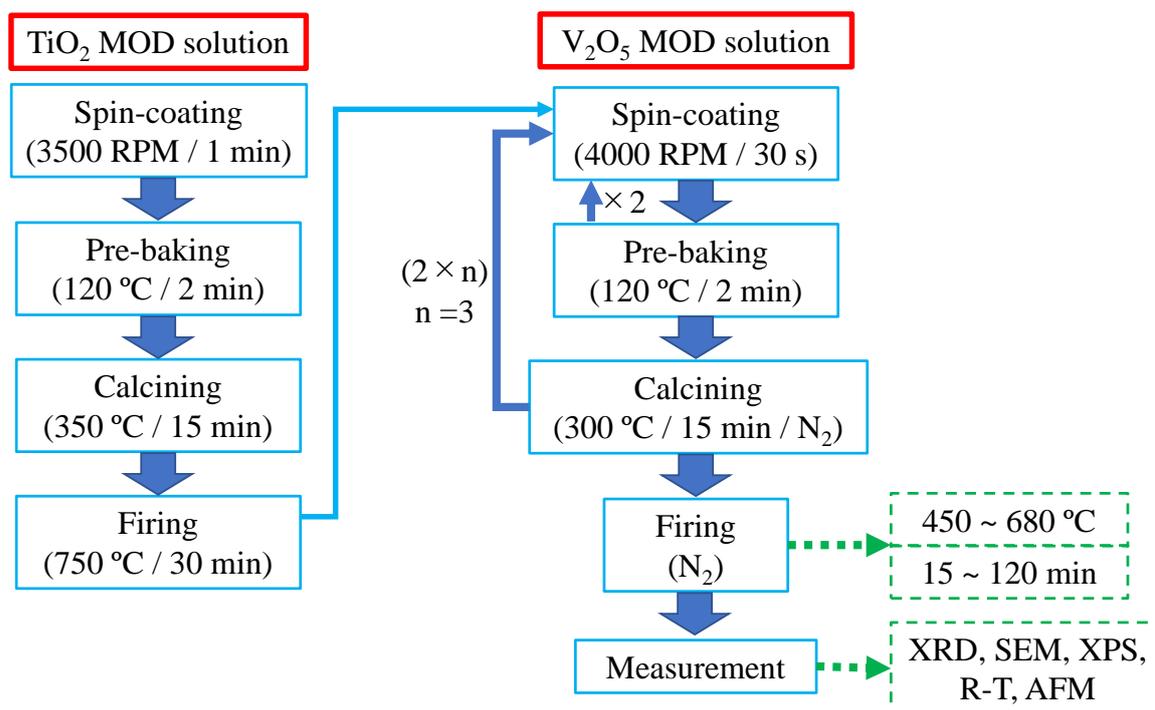


図 3.10 VO₂/TiO₂ 薄膜の作製プロセス

図 3.11 に TiO_2 薄膜, VO_x プリカーサ/ TiO_2 薄膜, $T_f=450^\circ\text{C}$ で本焼成した薄膜の XRD パターンを示す。 TiO_2 薄膜と VO_x プリカーサ/ TiO_2 薄膜では 27.5° 付近の $\text{TiO}_2(110)$ 回折ピークのみが観測された。后者では, 仮焼成温度 $T_p=300^\circ\text{C}$ と低いため VO_x プリカーサはアモルファスとなって VO_2 の回折ピークが観測されず, TiO_2 薄膜と同様の XRD パターンとなっているといえる。一方, $T_f=450^\circ\text{C}$ で本焼成した VO_2/TiO_2 薄膜の XRD パターンは 27.5° と 28° 付近の 2 つの回折ピークが観測されたが, この解析については後述する。

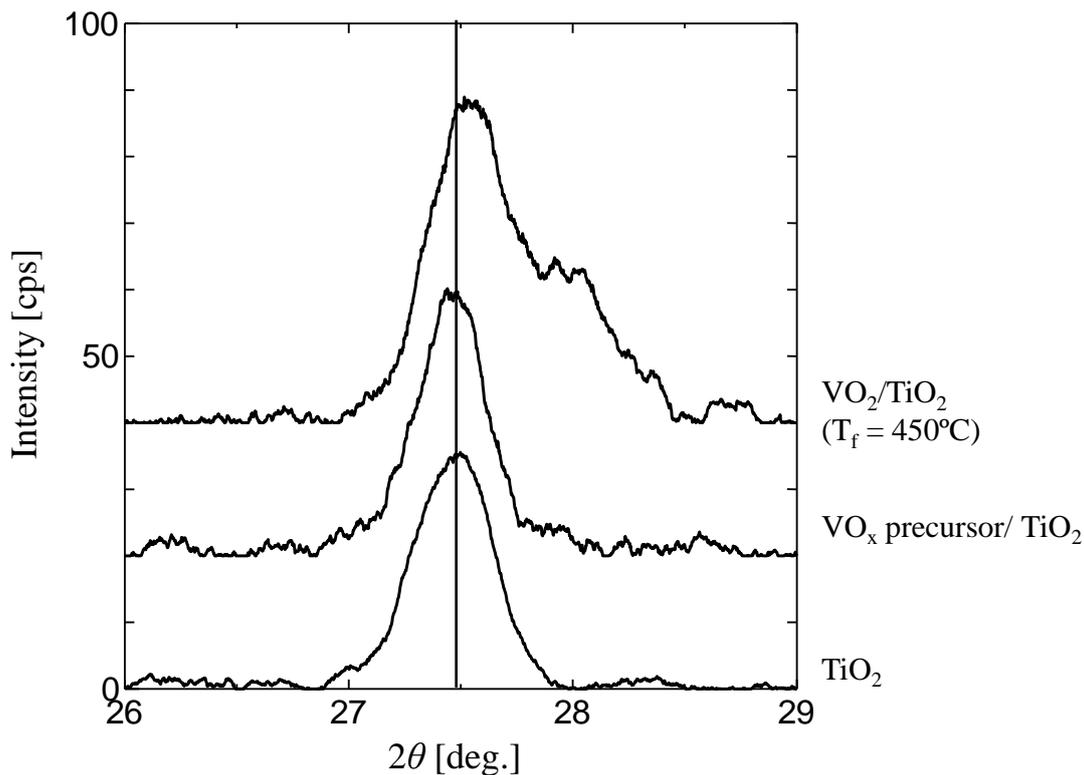


図 3.11 XRD による $2\theta/\theta$ 特性

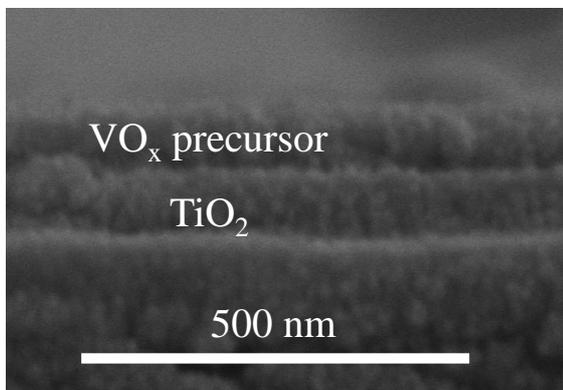


図 3.12 VO_x プリカーサ/ TiO_2 薄膜の断面 SEM 像

次に、VO_xプリカーサ/TiO₂薄膜の断面 SEM 像を図 3.12 に示す。同図は、観察時の電子線によるチャージアップを避けるため薄膜断面に数 nm 厚の金薄膜でコーティングされて、断面上の細かな粒子は金の粒子である。同図より、VO_xプリカーサと TiO₂ 薄膜の境界が明瞭に観測され、VO_xプリカーサ/TiO₂ 薄膜の膜厚が約 130 nm であることが示された。

次に、VO_xプリカーサ/TiO₂ 薄膜における XPS による V 2p および Ti 2p 結合エネルギー スペクトルを測定した。まず、測定前に、500 eV の Ar⁺イオンを 10 s 間照射することにより表面の汚染物質を除去した。次に、薄膜内の Ti を確認するため、加速電圧 20 keV、Ar⁺イオンのクラスターにより 1 mm×1 mm の範囲をエッチングし、直径 110 μm の円領域で XPS スペクトルを測定した。このエッチングと測定の操作を Si 2p スペクトルで

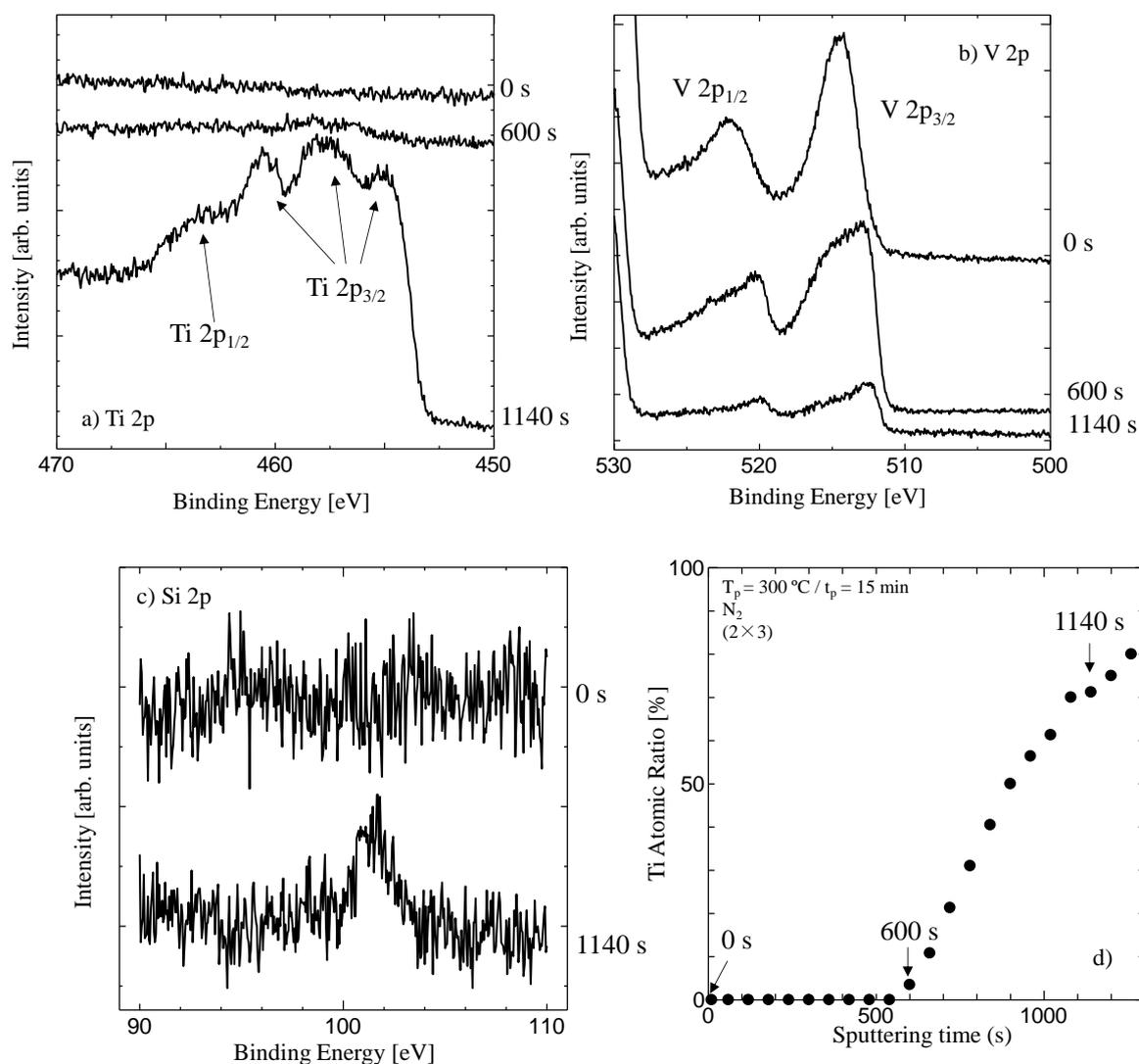


図 3.13 t₁, t₂, t₃ 秒間エッチングした試料の a) Ti 2p, b) V 2p, c) Si 2p の XPS スペクトル, d) エッチング時間と Ti 組成比の関係

Si₃N₄/SiO₂/Si 基板内の Si が観測されるまでに繰り返した。観測された Ti 2p, V 2p および Si 2p のスペクトルをそれぞれ図 3.13 a), b), c)に示す。なお, それぞれの図では, 汚染除去直後からのエッチング時間 $t_s = 0$ s, 600 s, 1140 s のときのスペクトルが示されている。 $t_s = 0$ s の薄膜表面では, Ti 2p のピークは現れず, V 2p のピークが明瞭に観測されたため, もちろん Ti が薄膜表面に存在しないことを示している。 $t_s = 600$ s のとき, わずかながら Ti 2p のピークが観測始められるとともに, V 2p のピークの積分強度が約 10 %減少した。さらにエッチング時間が増加して膜中のより深い部分を測定すると, Ti 2p のスペクトル強度が増加し, V 2p のスペクトル強度が減少する傾向がみられた。そして $t_s = 1140$ s のとき, Si 2p スペクトルで基板からのピークが観測された。また, V 2p および Ti 2p スペクトルで観測されたそれぞれのピークの積分強度から求められた Ti+V に対する Ti の組成比とエッチング時間の関係を図 3.13 d)に示す。 $t_s = 0$ s から 600 s までは, Ti の組成は見られず, $t_s = 600$ s から 1260 s まで Ti の組成比が徐々に 3.6 ~ 80 %まで増加した。これらの結果から考えられる VO_x プリカーサ/TiO₂ 薄膜の断面構造の模式図を図 3.14 に示す。VO_x プリカーサの表面から TiO₂ 薄膜のグレイン表面に達するまで Ti 組成比は 0 であり (図 3.13 d)の $t_s = 0 \sim 600$ s), Ti 組成比が徐々に増加するのは ($t_s = 600 \sim 1260$ s), 図 3.14 に示すように TiO₂ 薄膜のグレイン間の隙間に VO_x プリカーサが侵入しているためであると考えられる。なお, 図 3.13a), b)の $t_s = 1140$ s において Ti や V のピークが観測されているときに Si が観測され始めた理由は, 不均一なエッチングにより早く基板が露出した箇所で Si を検出したためであると考えられる。図 3.15 に示すエッチング時間 1260 s のときの AFM による断面プロファイル中の凹凸がこの考えを支持している。また, 図 3.13 b)の V 2p_{3/2} と V 2p_{1/2} のピークは, エッチング時間の増加とともに低エネルギー側へシフトしているが, これは Ar⁺ イオンの衝突による V の価数の減少を示していると考えられる⁸⁸。

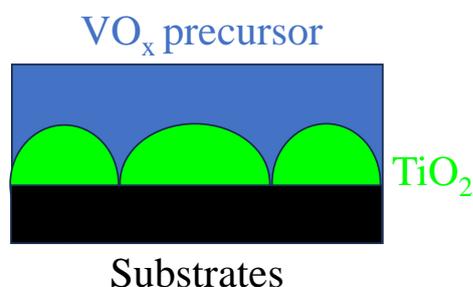


図 3.14 TiO₂ 薄膜上の VO_x プリカーサの断面構造の模式図

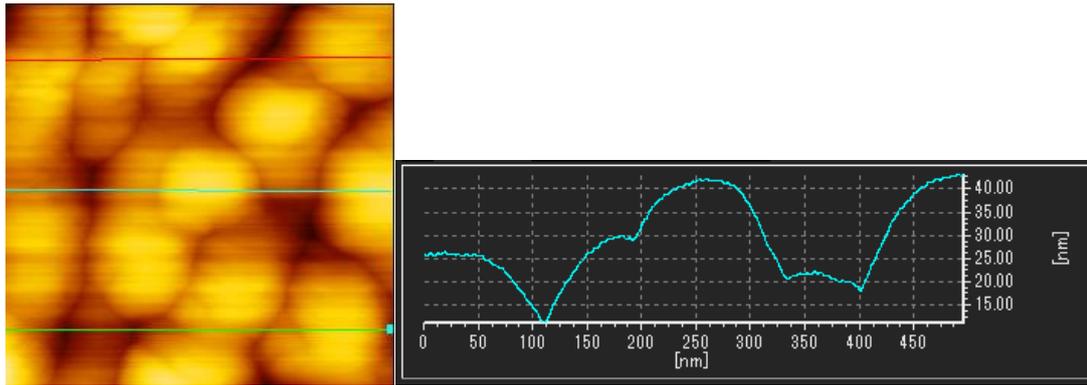


図 3.15 エッチング時間 1260 s のときの AFM および VO_x プリカーサ/TiO₂ 薄膜の断面
プロファイル (走査範囲は左図中の水色線に対応)

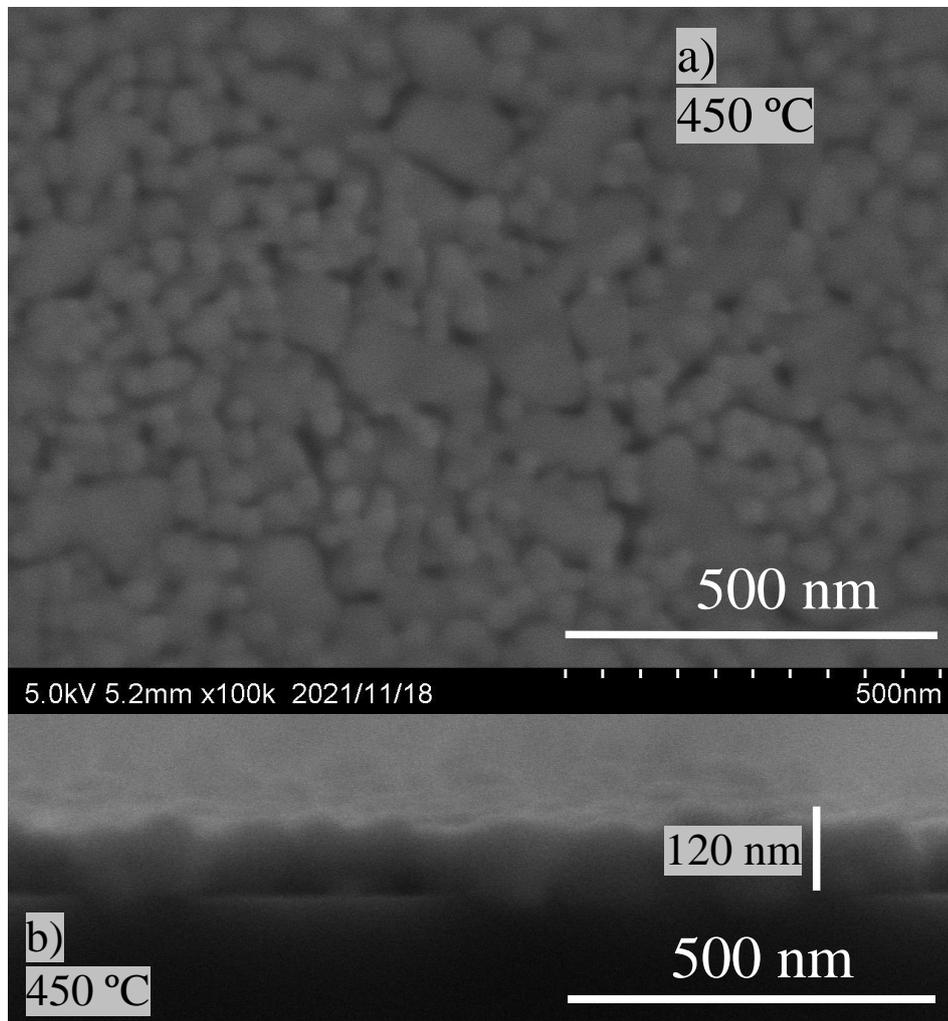


図 3.16 VO₂/TiO₂ 薄膜 ($T_f = 450\text{ }^\circ\text{C}$) の表面 SEM 像 (a)
および断面 SEM 像 (b)

次に先述の条件で作製した VO_x プリカーサ/ TiO_2 薄膜を $T_f = 450^\circ\text{C}$, $t_f = 15\text{ min}$ で本焼成し、 VO_2/TiO_2 薄膜を作製した。作製した薄膜の表面 SEM 像と断面 SEM 像を図 3.16 に示す。まず、(a)の表面 SEM 像に示すようにグレインサイズが 30 nm 程度の小さなグレインと 100~200 nm の大きなグレインに大まかに分けられるようなモフォロジーが観察された。これらの相違は、それぞれ VO_2 の核形成のメカニズムが違う可能性がある。また、図 3.9 に示す TiO_2 薄膜に比べ、 $T_f = 450^\circ\text{C}$ で本焼成した VO_2/TiO_2 薄膜のグレインサイズは小さいため、 TiO_2 薄膜の 1 つのグレイン上に、複数の VO_2 薄膜のグレインが形成されているといえる。次に図 3.16(b)の断面 SEM 像より図 3.12 に示す VO_x プリカーサ/ TiO_2 薄膜の明瞭な層境界とは対照的に VO_2 および TiO_2 の 2 層構造の境界が明瞭ではなくなった。なお、 $T_f = 450^\circ\text{C}$ で本焼成した VO_2/TiO_2 薄膜の膜厚は約 120 nm であった。

VO_2/TiO_2 薄膜の XRD パターンは図 3.11 の上部に示すように、2 つの回折ピークが観測されているため、ピーク分離を行った。具体的には、まず、単純移動平均によりデータを平滑化し、Sonneveld-Visser 法でバックグラウンドを除去した後、ガウス関数によるフィッティングを行うことによりピーク分離を行った。緑線で示す 27.5° および青線で示す 28° の回折ピークは、それぞれのルチル型 $\text{TiO}_2(110)$ および $\text{VO}_2(\text{M})(011)$ に対応している。このようにそれぞれの薄膜のピークを示していることから $T_f = 450^\circ\text{C}$ では VO_2/TiO_2 薄膜の層境界での相互拡散はほとんど促進されていないと考えられる。

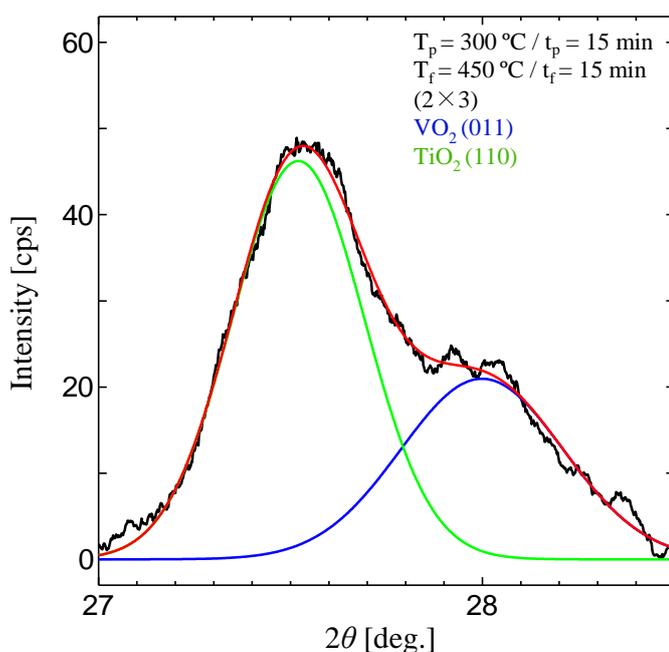


図 3.17 VTO 薄膜 ($T_f = 450^\circ\text{C}$) の $2\theta/\theta$ 特性とそのピーク分離

3.4 本焼成温度を変化させて作製した VTO 薄膜の特性評価

まず、3.1 節で述べた固体内の相互拡散について説明する。異種材料が接触した状態で加熱されたとき、それぞれの材料中の原子やイオン等が互いに拡散する。本研究では、この現象を相互拡散とよぶ。拡散の度合いを示す指標として拡散係数 D (m^2/s) は、拡散する原子等の濃度勾配に対する流束の比で表される。また、本研究で作製している薄膜のような多結晶体における拡散は、主に表面拡散、グレイン間の粒界拡散^{89,90}、結晶欠陥による転位拡散、グレイン内の格子拡散に分けられ、表面拡散、粒界拡散あるいは転移拡散、格子拡散の順に早い (D が大きい) 現象となる。これらの実効的な D は、温度や境界条件に依存し、アレニウスの式 $D \propto e^{-U/(k_B T)}$ (U : 活性化エネルギー, k_B : ボルツマン定数) で表される。以上より VO_x プリカーサと TiO_2 薄膜の Ti と V の相互拡散は、本焼成温度、本焼成時間、グレイン同士の接触面積に依存すると考えられる⁹¹。

本節では、本焼成時間 $t_f = 15 \text{ min}$ に固定し、本焼成温度 $T_f = 450 \sim 680 \text{ }^\circ\text{C}$ を変化させて作製した薄膜の特性評価を行う。まず、これらの薄膜の XRD パターンを図 3.18 に示す。これらのパターンは、本焼成温度の低い方から高い方へベースラインを上方にずらして表示している。 $T_f = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ の場合は図 3.2 と同じで 27.5° 付近のルチル型 $\text{TiO}_2(110)$ および 28° 付近の $\text{VO}_2(\text{M})(011)$ の回折ピークが示されている。その後、 T_f の増加とともに前者は高角度側、後者は低角度側へシフトされ、 $T_f = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上では、 27.7° 付近のシングルピークとなっている。次に前節で用いたピーク分離の手法で得られたそれぞれのピーク角度から $\text{TiO}_2(110)$ および $\text{VO}_2(\text{M})(011)$ の面間隔を計算し、それらと T_f の関係を図 3.19 に示す。赤色は $\text{TiO}_2(110)$ 、緑色は $\text{VO}_2(\text{M})(011)$ の面間隔を表している。これより T_f の増加とともに $\text{TiO}_2(110)$ の面間隔は減少するのに対して $\text{VO}_2(\text{M})(011)$ の面間隔は増加し、 $T_f = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上でそれらの値はともに 0.322 nm となった。これらの変化は、第 2 章に述べたように、 VO_2 薄膜中では V (V^{4+}) サイトにイオン半径が大きい Ti (Ti^{4+}) が置換され、逆に TiO_2 薄膜中では Ti (Ti^{4+}) サイトにイオン半径が小さい V (V^{4+}) が置換されたと考えることで解釈できる。

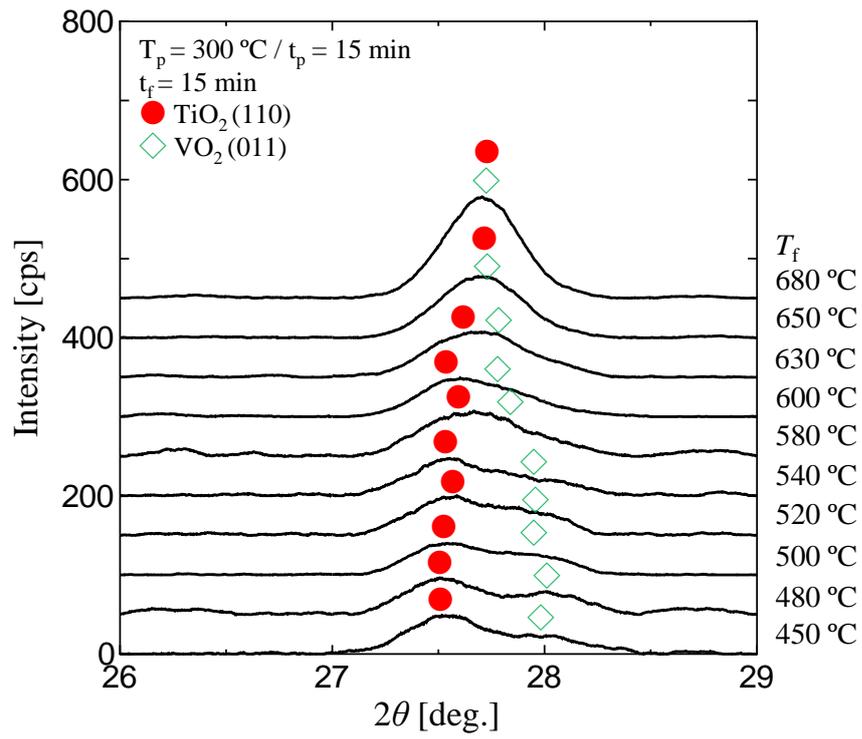


図 3.18 本焼成時間を変化させたときの XRD による $2\theta/\theta$ 特性

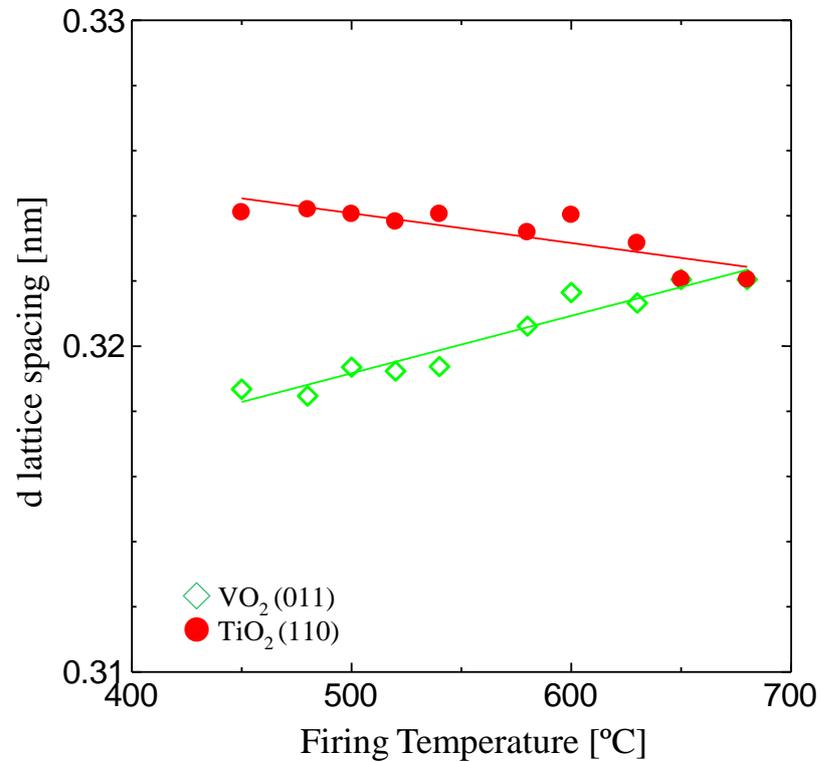


図 3.19 本焼成温度と面間隔の関係

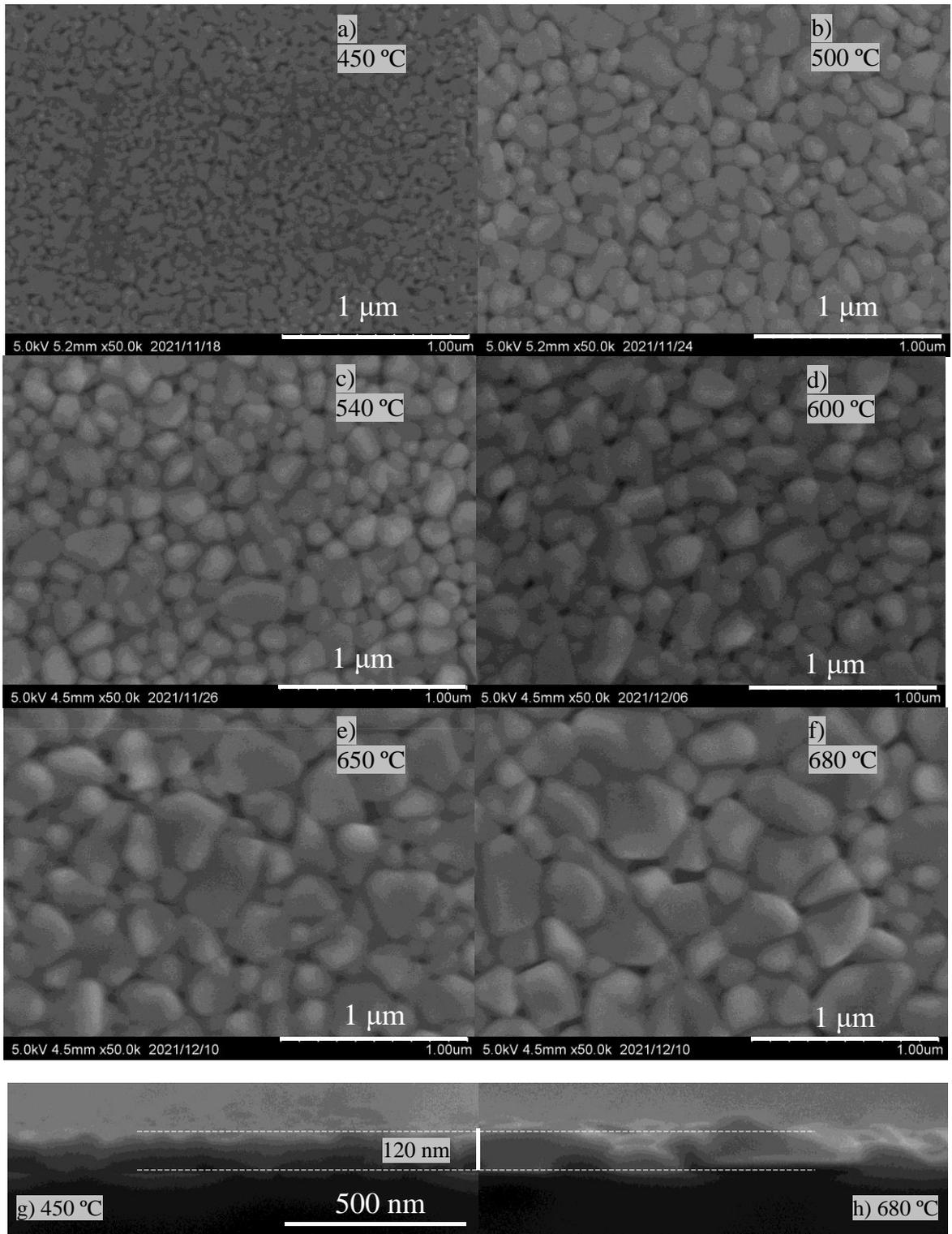


図 3.20 本焼成温度を変化したときの薄膜 SEM モフォロジーおよび断面モフォロジー

T_f を変化させて作製した薄膜の表面 SEM 像を図 3.20(a)~(f)に示す。 $T_f=450^\circ\text{C}$ の場合、約 10~100 nm 径のグレインが観測され、 $T_f=500^\circ\text{C}$ の場合、グレインは大きく成長し、約 100~200 nm 径のグレインとなった。 $T_f=650^\circ\text{C}$ 以上ではグレインはさらに大きく成長し、 $T_f=650^\circ\text{C}$ の場合、最大 500 nm 径のグレインが形成された。このように本焼成温度の増加とともに薄膜のグレインサイズは大きくなることがわかった。一方、図 3.20(g)と(h)に示す $T_f=450^\circ\text{C}$ と 680°C で作製した薄膜の断面 SEM 像が示すように、これらの膜厚は約 120 nm であった。膜厚とグレインサイズの変化を合わせて考えると、本焼成温度の増加は、薄膜の深さ方向の成長にはあまり関係せず、面内のグレイン成長を促進することがわかった。

次に T_f を変化させて作製した薄膜の表面の XPS スペクトルを図 3.21 に示す。なお、測定前に Ar+イオン照射による不純物除去を行っている。同図(a)の Ti 2p 結合エネルギー スペクトルでは、 $T_f=500^\circ\text{C}$ の場合、わずかながら Ti 2p_{1/2}と Ti 2p_{3/2}のピークが観測され、 $T_f=540^\circ\text{C}$ 以上でそれらのピークは明瞭となり、 T_f の上昇とともにピーク強度が増した。特に $T_f=650^\circ\text{C}$ では、 $T_f=540^\circ\text{C}$ の場合と比べ、その強度は 2 倍高くなった。一般に XPS による測定では表面から数 nm 深さの情報が得られていることを踏まえると、 $T_f=500^\circ\text{C}$ においても TiO₂ 薄膜の Ti が VO₂ 薄膜の表面まで拡散していることがわかった。さらに、 T_f に比例してピーク強度が増加していることから、 T_f の上昇とともに薄膜表面まで拡散した Ti の原子数が増加することがわかった。これに対して、図 3.21(b)に示す V 2p スペクトルでは、Vp_{1/2}と V 2p_{3/2}のピーク強度は T_f の上昇とともにわずかに減少する傾向が示され、薄膜表面にある V の原子数が減少していることが分かった。これらのピークの積分強度より求められた V+Ti に対する Ti の組成比と本焼成温度の関係を図 3.21(c)に示す。 $T_f=500\sim 680^\circ\text{C}$ に対して、膜表面における Ti の組成比がほぼ比例して 5.6 ~ 40.6 %に増加していることが定量的に示された。

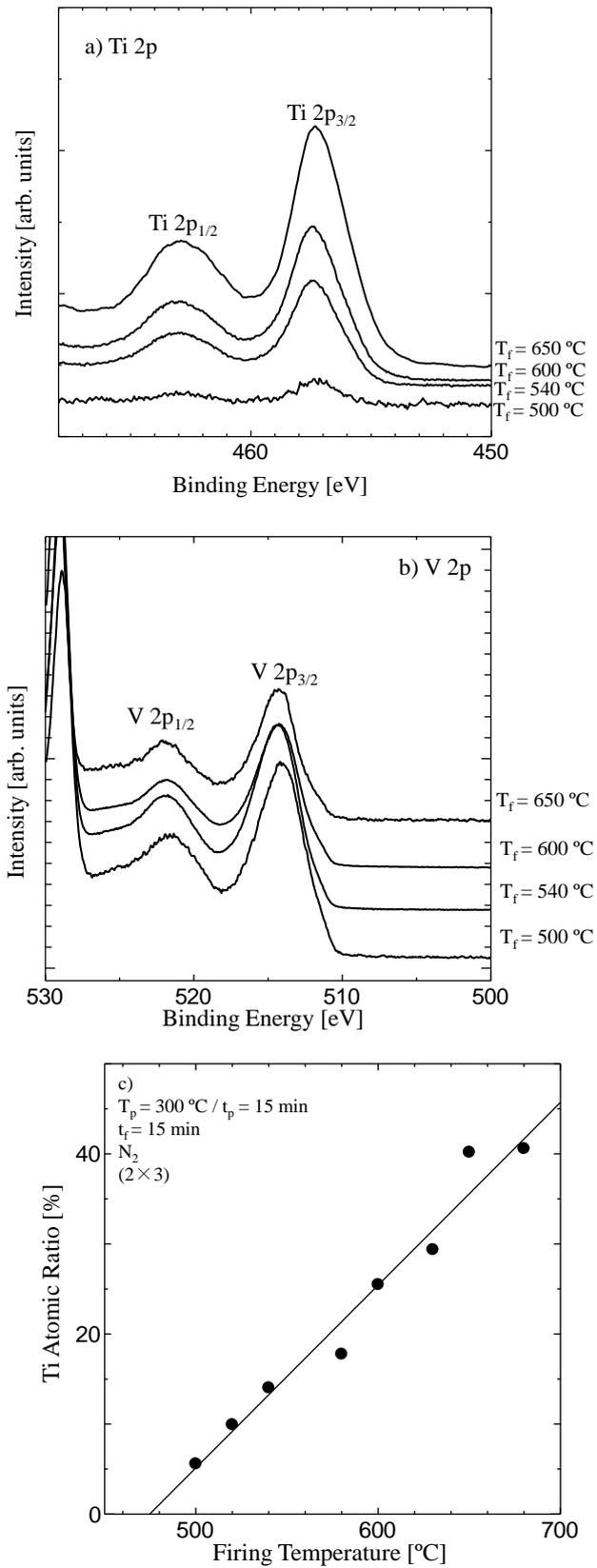


図 3.21 (a) Ti 2p, (b) V 2p の XPS スペクトルおよび(c) Ti の組成比と本焼成時間の関係

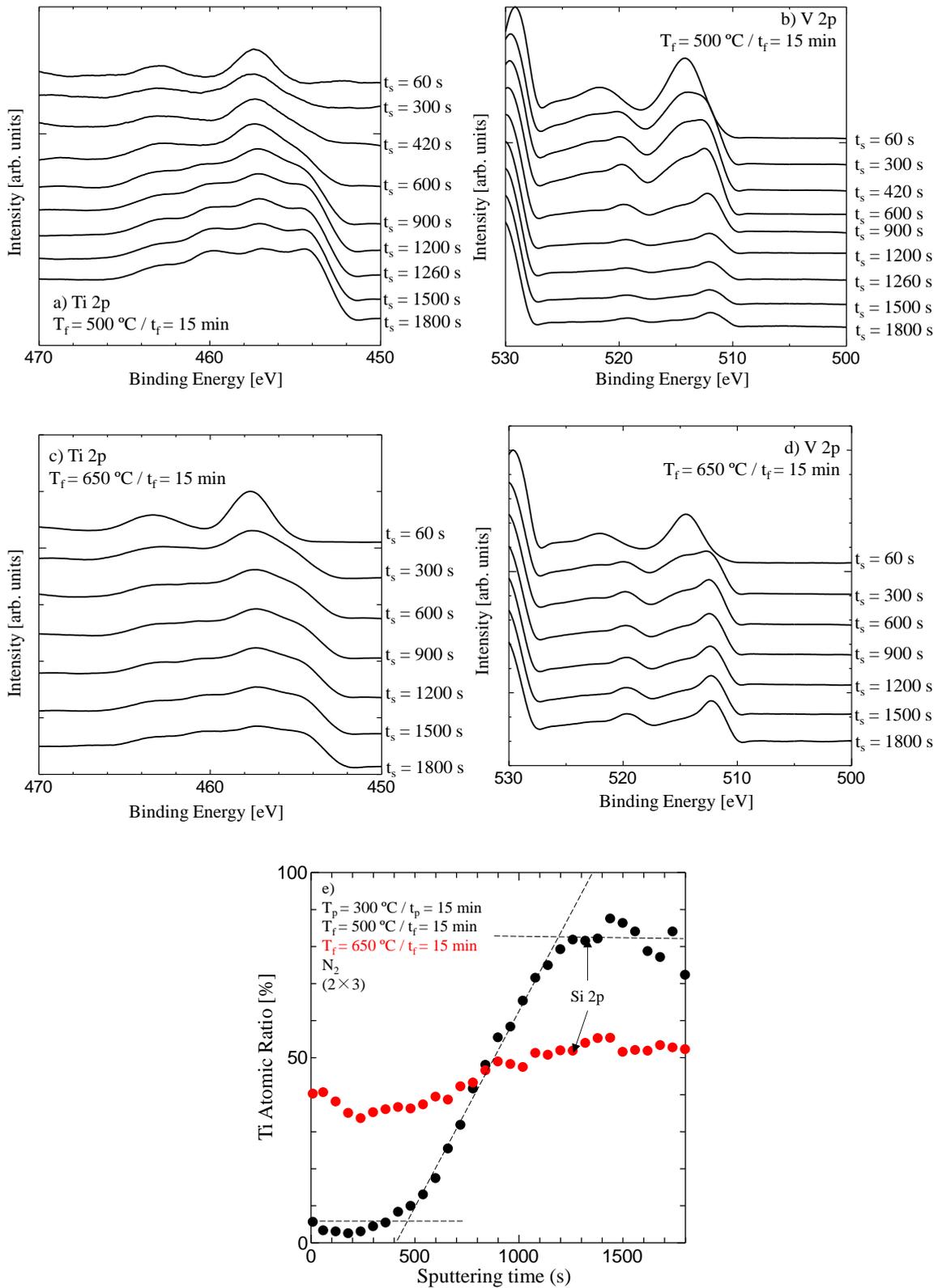


図 3.22 異なるエッチング時間毎の XPS スペクトル (a)~(d)および(e)Ti 組成比とエッチング時間の関係。 $T_f = 500\text{ °C}$ の場合の(a) Ti 2p と(b) V 2p および $T_f = 650\text{ °C}$ の場合の(c) Ti 2p と(d) V 2p 結合エネルギー

次に、 $T_f = 500^\circ\text{C}$ と 650°C で作製した薄膜を Ar+イオンクラスターによりエッチングしながら、試料の深さ方向における V 2p および Ti 2p 結合エネルギーを測定した。これらの XPS スペクトルを図 3.22(a)~(d)に示す。まず、 $T_f = 500^\circ\text{C}$ の場合、同図(a)と(b)に示すようにエッチング時間 t_s の増加に伴い V 2p と Ti 2p のスペクトル上の各ピークは、ブロードになるとともに低エネルギー側にシフトすることが観測された。これは 3.2 節で述べたように Ar+イオンの衝突により薄膜中の一部の Ti と V の価数が減少したこと（4 価から 3 価あるいは 2 価へ）を示している^{92,93}。また、 t_s の増加に伴い、Ti 2p スペクトルにおいて複数のピークの強度が全体的に増加するのに対して、V 2p のピーク強度は減少した。次に各ピークの積分強度から求められた V+Ti に対する Ti の組成比とエッチング時間の関係を図 3.22(e)の●で示す。Ti の組成比は、 $t_s = 400$ s まで最初若干の減少は見られるものの 5 %前後となり、 $t_s = 400 \sim 1300$ s の間で 81 %まで増加し、 $t_s = 1300$ s 以降では 81 ± 6 %のほぼ一定値を示した。以上より $T_f = 500^\circ\text{C}$ で作製した薄膜は、表面から基板に向けて V-rich 層から Ti-rich 層へ連続的に変化している VTO 薄膜であることがわかった。

$T_f = 650^\circ\text{C}$ の場合、図 3.22(c)と(d)の XPS スペクトルが示すように、 t_s の増加に伴って各ピークはブロードになるとともに低エネルギー側へのシフトが見られるが、ピーク強度に明瞭な変化は見られなかった。これを反映して図 3.22(e)に●で示す $T_f = 650^\circ\text{C}$ の場合の Ti 組成比は、 t_s の増加に対して緩慢に増加し、33.6~55.2 %の値を示した。これより $T_f = 650^\circ\text{C}$ で作製した薄膜は、深さ方向における Ti 原子の分布は $T_f = 500^\circ\text{C}$ の薄膜に比べて均一であることがわかった。なお、図 3.22(e)の $T_f = 500^\circ\text{C}$ と 650°C の両方の場合で観測される $t_s = 0 \sim 200$ s 前後で観測される Ti 組成比の減少、すなわち最表面における Ti 組成比の増加は表面拡散に起因している可能性がある。

また、 $T_f = 500^\circ\text{C}$ と 650°C の場合でそれぞれ $t_s = 1320$ s と 1260 s 以降、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基板内に含まれる Si が Si 2p スペクトル上で検出された。それでもなお Ti 組成比が $T_f = 500^\circ\text{C}$ の場合に約 81 %、 650°C の場合に約 52 %で維持される理由について検討する。そのため、 $T_f = 650^\circ\text{C}$ で作製した薄膜の十分エッチングが施された $t_s = 1800$ s 後の表面 SEM 像、断面 SEM 像および AFM による断面プロファイルを図 3.23 に示す。同図(a)の表面 SEM 像より凹凸の激しい表面が観測され、同図(b)の断面 SEM 像よりエッチングされ切れていない VTO 薄膜と、一部削られたと思われる Si_3N_4 が確認された。また、VTO 薄膜に比べて Si_3N_4 層の Ar+によるエッチングレートは小さいため、VTO 薄膜がすべてエッチングされていれば平坦性が増すはずである。しかしながら、同図 c)の断面プロファイルより約 70 nm もの段差が

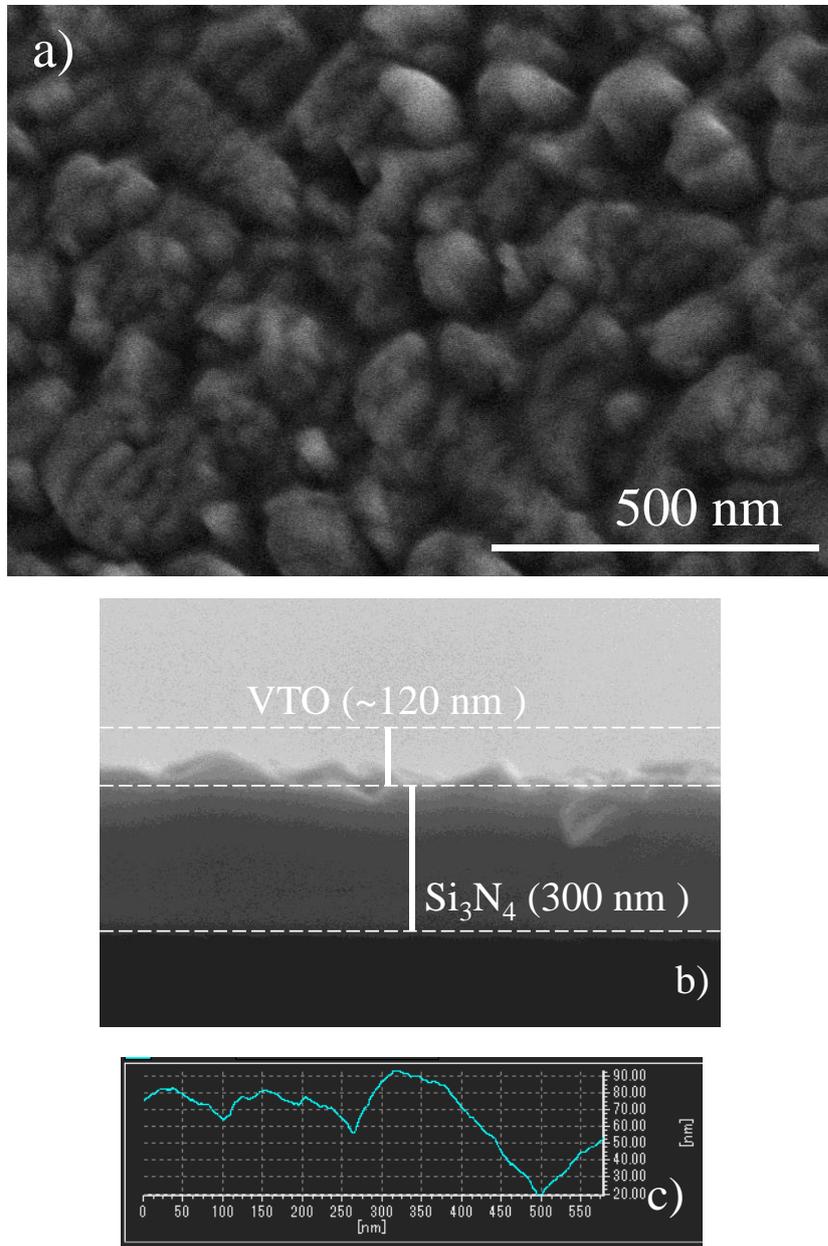


図 3.23 $T_f = 650\text{ }^\circ\text{C}$ で作製した薄膜を 1800 s エッチングした後の a)表面 SEM 像, b)断面 SEM 像および c)AFM による断面プロファイル

生じていることから VTO 薄膜のグレインが依然として残っていると思われる。そのため、 $t_s=1800$ s 後においても Ti 組成比が維持されていると言える。

次に、本焼成温度 T_f を変化させて作製した薄膜の $R-T$ 特性を図 3.24 に示す。測定では $1 \mu\text{A}$ の直流電流を印加してペルチェ素子により測定温度を 20 から 90 °C に変化させながら抵抗を 4 端子法で計測した。実線は昇温時、点線は降温時の特性を示している。相互拡散がほぼ観測されない黒線で示す $T_f = 450$ °C の場合、相転移前後において、約 2.6 桁にわたる急激な抵抗変化を示し、ヒステリシスの温度幅 ΔT_{MI} は約 15 °C であった。赤線で示す $T_f = 500$ °C の場合、 $\Delta T_{MI} = 7$ °C と温度幅が減少した。これは図 3.21(c) が示すように T_f の上昇に伴い Ti の組成比が増加し、2.4 節で述べたように不純物原子である Ti による点欠陥等がトリガーとなって構造相転移が起きやすくなったためであると考えられる。緑線で示す $T_f = 600$ °C の場合、ヒステリシスが見られなくなり、急激な抵抗変化はだいぶ抑制されているものの、 $60 \sim 70$ °C において抵抗の変化が高い遷移領域が残った。この領域での TCR は $-9.28\%/K$ となり、室温付近における $-4\%/K$ の 2 倍以上になる。青線で示す $T_f = 650$ °C になると、急激な抵抗変化が完全に抑制され、 $20 \sim 90$ °C のすべての温度範囲で $-4.2\%/K$ のほぼ一定な TCR が得られた。このような T_f を変化させて作製した薄膜の $R-T$ 特性の変化は、第 2 章で述べた Ti 仕込み量を変化させた混合 MOD 溶液を用いて作製した VTO 薄膜の $R-T$ 特性の変化と同様な傾向が示され、ともに VTO 薄膜中の Ti 組成比の変化を反映していることがわかる。しかしながら、混合 MOD 溶液を用いた場合に比べて VO_x プリカーサ/TiO₂ 薄膜の 2 層構造の相互拡散を利用した場合は、図 3.22(e) の Ti 組成比とエッチング時間の解釈で説明したように、薄膜中の深さ方向における Ti の濃度分布に勾配があるといった相違がある。そこで、この Ti の濃度勾配を減少させるために、本作製法における本焼成時間を増加させてより相互拡散を促進することを試みた。

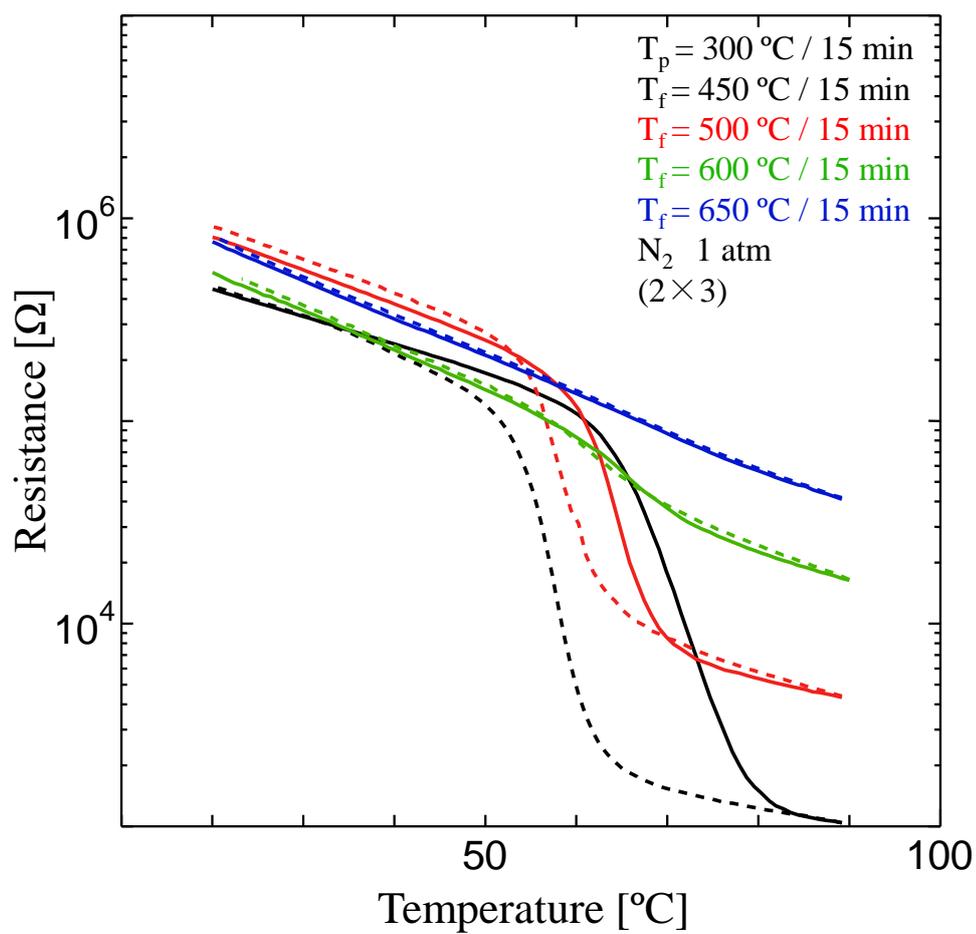


図 3.24 本焼成温度変化させて作製した薄膜の R - T 特性

3.5 本焼成時間を変化させて作製した VTO 薄膜の特性評価

本節では、本焼成時間 $t_f = 15, 30, 60, 120 \text{ min}$ としてそれぞれ薄膜を作製した。VO_x プリカーサ/TiO₂ 薄膜の作製条件は前節と同様である。まず、Ti の濃度勾配が高い $T_f = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ に固定し、上記の 4 つの t_f で作製した薄膜の表面 SEM 像を図 3.25 に示す。 $t_f = 15 \text{ min}$ の場合、20 ~ 200 nm 径のグレインが観察され、 t_f を長くするに従い、グレインサイズが徐々に大きくなり、 $t_f = 120 \text{ min}$ の場合には、最大 350 nm 径のグレインが見られた。なお、これらすべての薄膜において膜厚は約 120 nm であった。

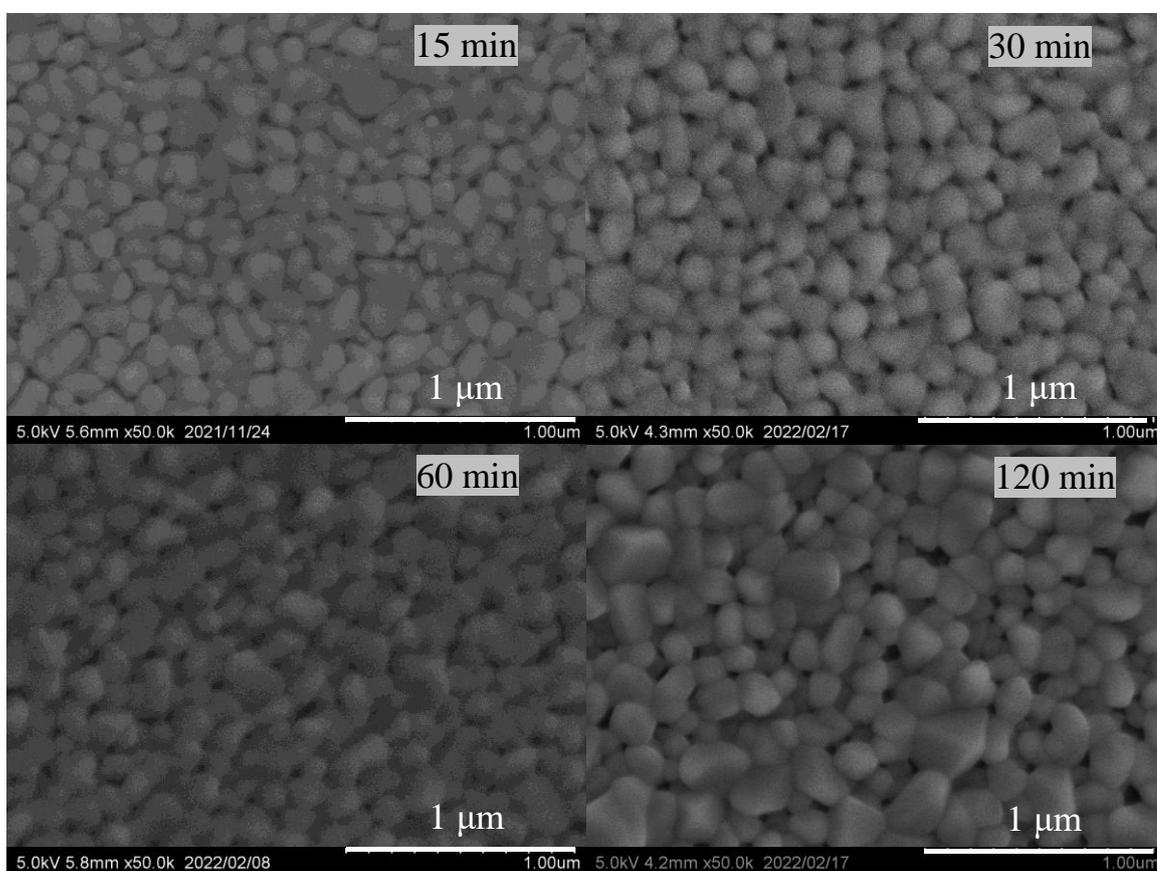


図 3.25 $T_f = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_f = 15 \sim 120 \text{ min}$ で作製した薄膜の表面 SEM 像

次にこれらの薄膜の R - T 特性を図 3.26 に示す。黒線で示す $t_f = 15$ min の場合、2.3 桁にわたる抵抗の抵抗変化を示し、ヒステリシスの温度幅 ΔT_{MI} は約 7°C であった。それぞれ赤線と緑線で示す $t_f = 30$ min と 60 min の場合、 ΔT_{MI} は約 3°C 前後、青線で示す $t_f = 120$ min の場合、 $\Delta T_{MI} \approx 1^\circ\text{C}$ となった。これらの t_f の増加に対して、低温側の絶縁体（半導体）相の抵抗はほとんど変化しないが、高温側の金属相の抵抗は徐々に増加した。金属相の抵抗の増加は、 t_f の増加に対して Ti の濃度勾配が減少し、薄膜表面にも Ti が V サイトを置換するようになり、前章で述べたようにそれによる点欠陥等が増加し、電子の非局在化（伝導電子の生成）が妨げられたためであると考えられる。しかしながら、 $T_f = 500^\circ\text{C}$ の場合、 $t_f = 120$ min としても急激な抵抗変化を完全に抑制するには至らなかった。

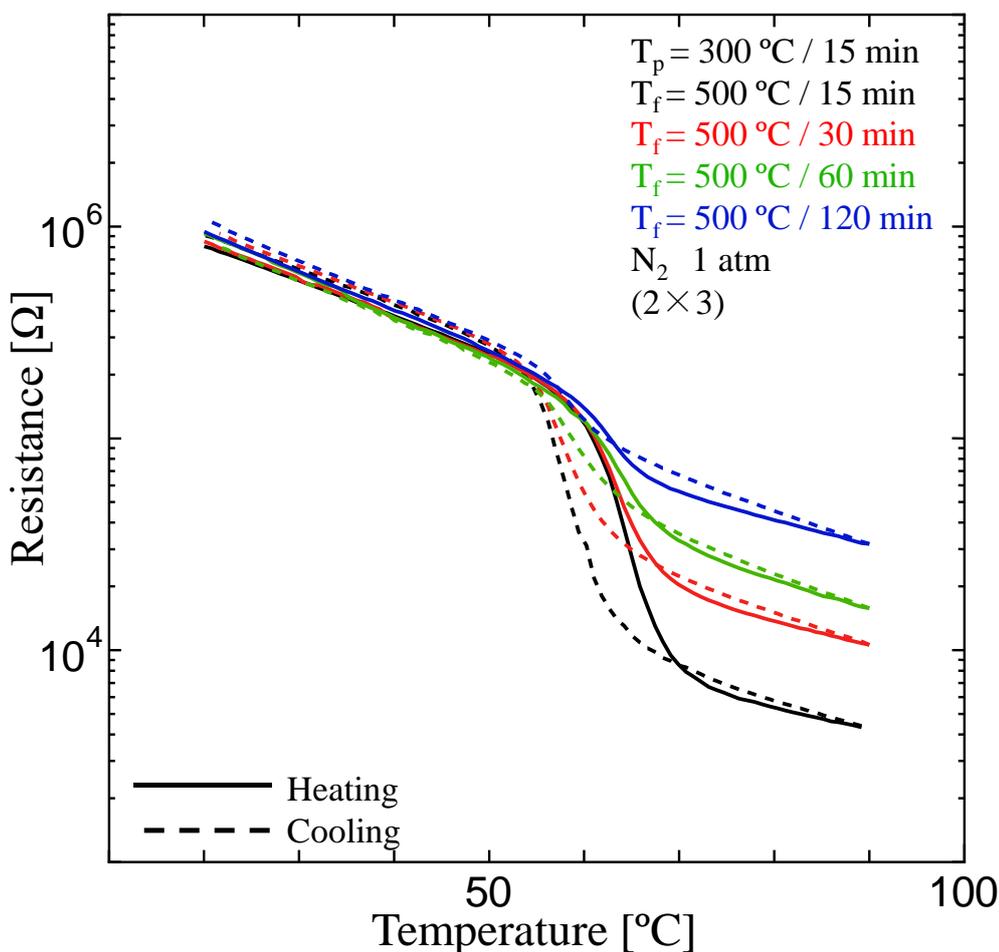


図 3.26 $T_f = 500^\circ\text{C}$, $t_f = 15 \sim 120$ min で作製した薄膜の R - T 特性

そこで、次に $T_f = 500, 600, 650\text{ }^\circ\text{C}$, $t_f = 15, 30, 60, 120\text{ min}$ に変化させて作製した薄膜に対して薄膜表面における Ti の組成比を XPS により評価した結果を図 3.27 に示す。●で示す $T_f = 500\text{ }^\circ\text{C}$ の場合、 t_f の増加とともに Ti の組成比は約 5~20.2% で増加した。また、●で示す $T_f = 600\text{ }^\circ\text{C}$ の場合、25.5~35.3% で増加した後、その後、横ばいの傾向を示した。一方、●で示す $T_f = 650\text{ }^\circ\text{C}$ の場合、Ti の組成比は $t_f = 15\text{ min}$ の時点で約 40% でほぼ一定となった。本実験では薄膜表面に到達した Ti の組成比を評価しており、上述の傾向から Ti がほぼ均一な分布と見なすには、 $T_f = 650\text{ }^\circ\text{C}$ の場合には $t_f = 15\text{ min}$ の時点で、 $T_f = 600\text{ }^\circ\text{C}$ の場合には $t_f = 120\text{ min}$ 付近で、また、 $T_f = 500\text{ }^\circ\text{C}$ の場合には $t_f = 120\text{ min}$ よりも長時間が必要であると考えられる。つまり、 $T_f = 650\text{ }^\circ\text{C}$, $t_f = 15\text{ min}$ ではこれ以上の拡散で均一な分布を得ることは期待されない。ただし、これまでは VO_x プリカーサは(2×3)薄膜、 TiO_2 薄膜は(1×1)薄膜に固定していたため、それらの条件を変えて薄膜を作製することとした。

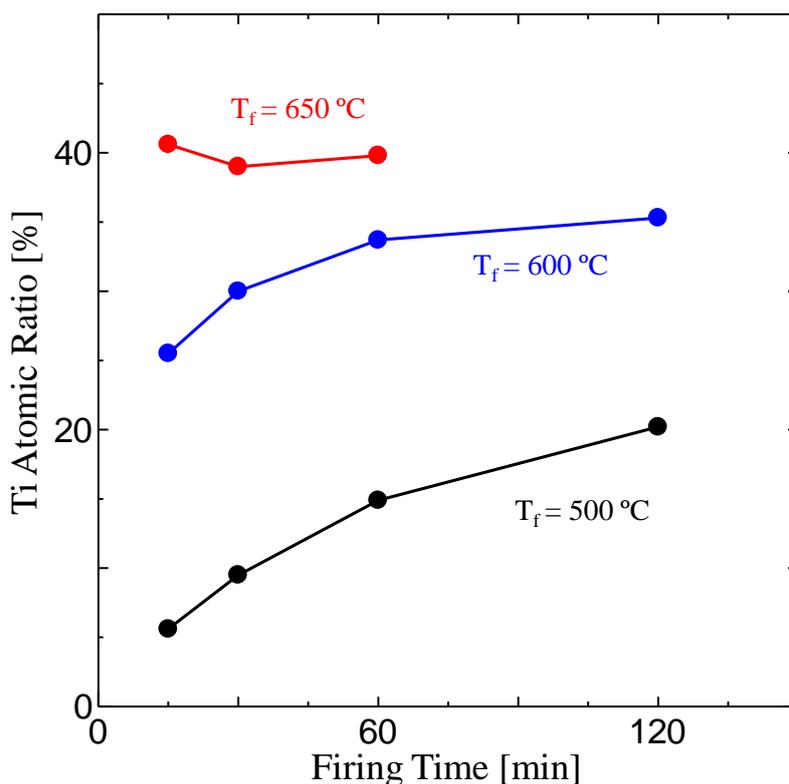


図 3.27 薄膜表面における Ti の組成比と本焼成時間の関係

3.6 VO_xプリカーサ塗布回数を変化させて作製した VTO 薄膜の特性評価

(2×3)VO_xプリカーサ/TiO₂薄膜を本焼成して作製した VTO 薄膜には、図 3.20 や図 3.25 に示すようにグレイン間に隙間が観測されていた。本節では、これらの隙間を極力なくし、グレイン間の接触面積を増加させることを目的に、VO_xの仮焼成を 2 回から 5 回に変えて (2×2)から(2×5)プリカーサを TiO₂ 薄膜上に作製した後、本焼成により VTO 薄膜を作製する。これにより VO_x用 MOD 溶液の塗布回数の合計は 4 回から 10 回になる。なお、本実験では、本焼成温度 $T_f=600\text{ }^\circ\text{C}$ 、本焼成時間 $t_f=15\text{ min}$ に固定した。ただし、(2×3)プリカー

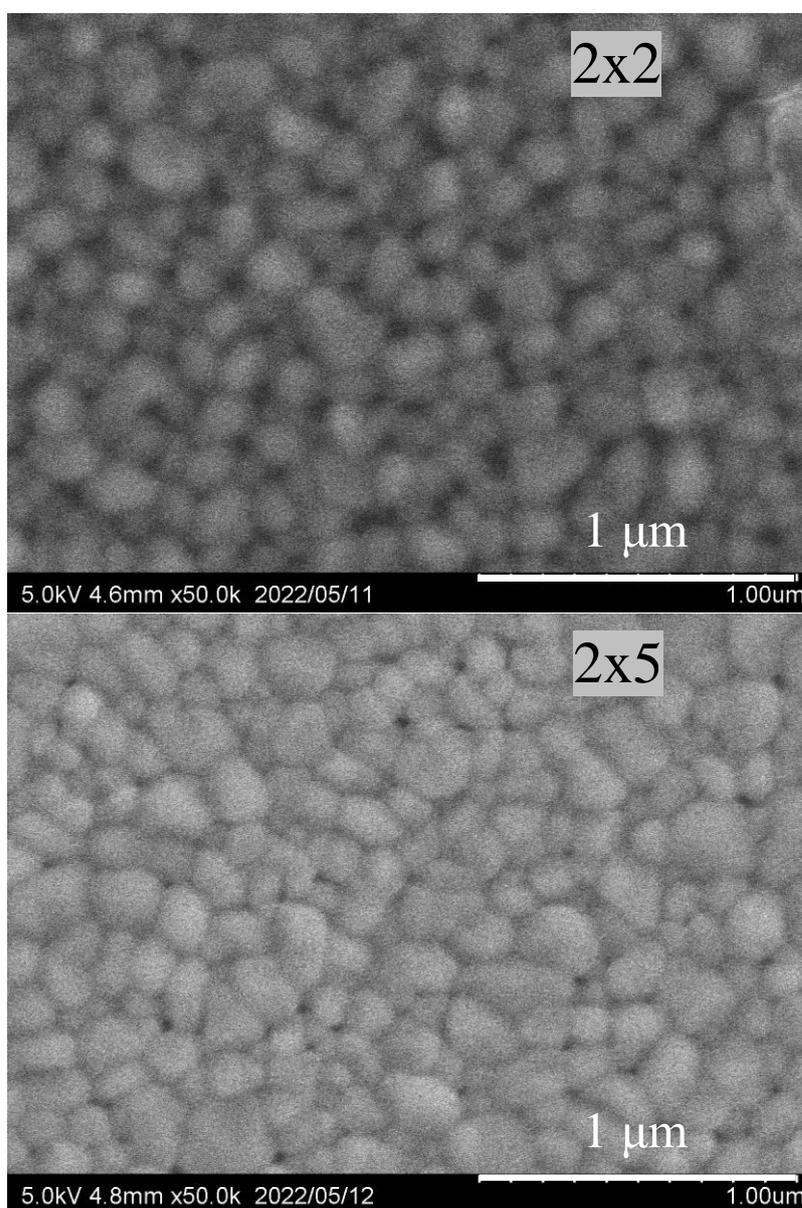


図 3.33 (2×2)および(2×5) VO_xプリカーサ/TiO₂薄膜から作製した VTO 薄膜の表面 SEM 像

サから作製した VTO 薄膜の場合，図 3.24 の $R-T$ 特性が示すように，急激な抵抗変化が完全に抑制されていない。図 3.33 に (2×2) と (2×5) プリカーサから作製した VTO 薄膜の表面 SEM 像および断面 SEM 像を示す。両者とも最大のグレインサイズはおおむね 300 nm 程度であるが， (2×2) の場合，図 3.20(c)に示す (2×3) の場合に比べてグレイン間に隙間が多く見られているのに対して， (2×5) の場合，グレインが密になり，隙間がほとんど観察されなかった。ただし，塗布回数の多い (2×5) の場合でも作製した VTO 薄膜の膜厚は，約 120 nm と (2×3) の場合と同程度であった。

次に，これらの薄膜の AFM 像および断面プロファイルを図 3.34 に示す。測定領域は薄膜の中心付近の $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ の範囲である。AFM 像は図 3.33 の表面 SEM 像と同様に， (2×2) の場合にはグレイン間の隙間が多く， (2×5) の場合，隙間が少ない。これは， (2×2) の場合に比べて (2×5) の場合には 200 ~ 300 nm 径の大きなグレイン同士の接触面積が増加していること，並びに 100 nm 以下の小さなグレインの成長も促進されていることから判断できる。

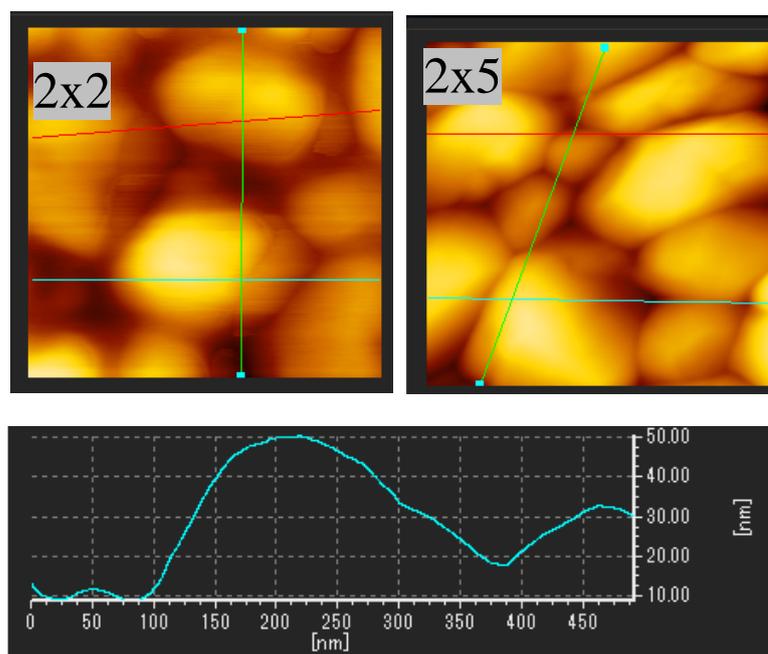


図 3.34 (2×2) ， (2×5) VTO 薄膜の AFM 像および (2×2) 薄膜の断面プロファイル
(走査範囲は左上図中の水色線に対応)

(2×2)から(2×5)VO_xプリカーサから作製した VTO 薄膜の XRD パターンを図 3.35 に示す。VO_x用 MOD 溶液の塗布回数少ない(2×2)の場合 VO₂(M)(011)からの回折は見られず、27.5° 付近の TiO₂(110)の回折ピークのみが現れた。(2×3)の場合、図 3.18 の XRD パターンと同様に両者のピークが観測された。塗布回数を増加させると高角側にピークがシフトして、(2×5)の場合には 27.7° 付近のシングルピークとなった。このシングルピークは図 3.18 の(2×3)の場合の T_f = 650 °C 以上で本焼成した薄膜の XRD パターンと酷似しているため、T_f = 600 °C であっても塗布回数を(2×5)とすることにより相互拡散が促進され、Ti の置換量が高い VTO 薄膜が得られていることを示唆している。

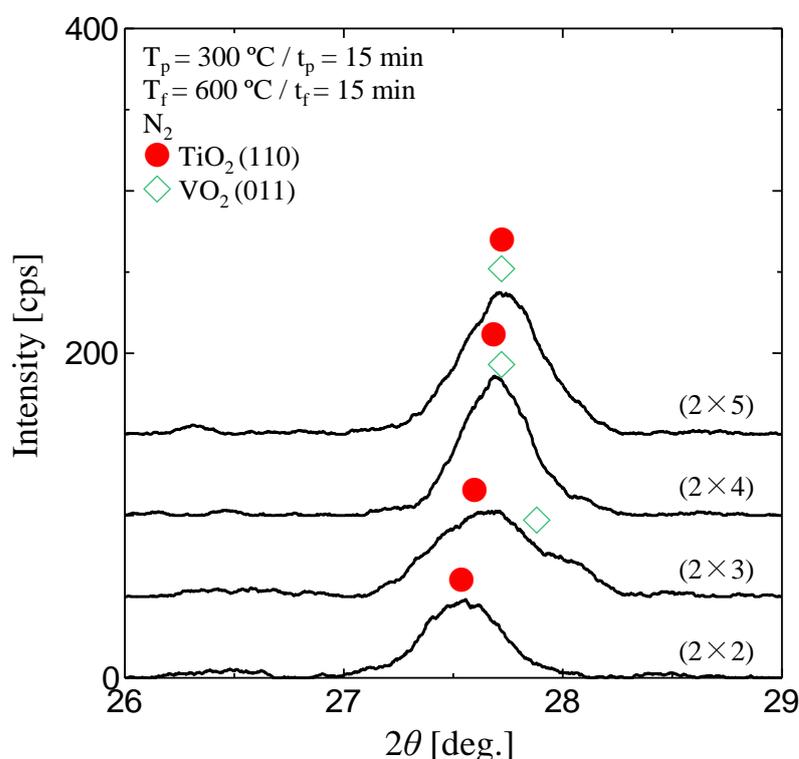


図 3.35 塗布回数を変化して作製した VTO 薄膜の $2\theta/\theta$ 特性

次に、このような相互拡散が促進されることを確かめるために(2×3)および(2×5)の場合について XPS による薄膜表面の結合エネルギーを測定した。図 3.36 にそれぞれの場合についての(a)プリカーサ薄膜の V 2p スペクトルおよび本焼成後の VTO 薄膜の(b)Ti 2p, (c)V 2p の XPS スペクトルを示す。まず、同図(a)のプリカーサ薄膜のスペクトルから(2×3)の場合よりも(2×5)の場合のほうが、ピーク強度が 2 倍近く大きい。これは、VO_x用 MOD 溶液の塗布回数が増えたためにプリカーサ表面での V の濃度が増加したからと考えられる。次に、これらから作製した VTO 薄膜では、同図(b)に示すように(2×3)の場合に比べて

(2×5)の場合の Ti 2p スペクトル上のピーク強度は 2 倍大きい。一方, V 2p スペクトルは, 同図 a)のプリカーサの段階のピーク強度の差から一転して同図(c)では(2×3)と(2×5)の場合のピークは同程度の強度となった。以上より, 薄膜表面における Ti の濃度は(2×3)の場合よりも(2×5)の場合のほうが多いと言える。この理由は, 図 3.34 の AFM 像が示すように(2×3)の場合よりも(2×5)の場合の VTO 薄膜のグレインが密集しており, 特に大きなグレイン間の接触面積が広がったことにより, 粒界拡散さらには格子拡散が促進されたためであると考えられる。

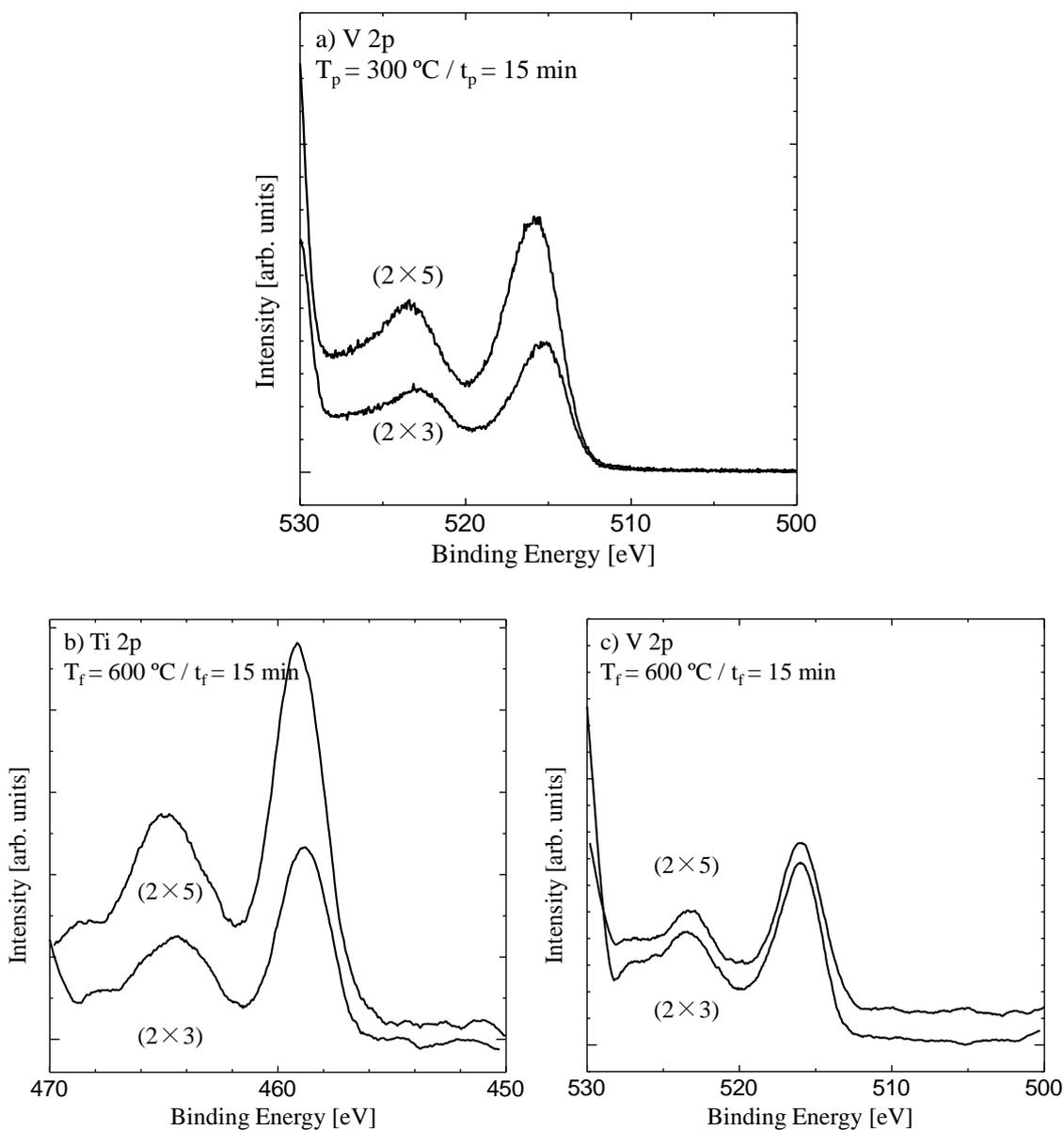


図 3.36 塗布回数を変化させた(a)プリカーサ試料,
(b), (c)VTO 試料の XPS スペクトル

(2×5)の場合の VTO 薄膜の XPS スペクトルから求められた Ti の組成比と Ar+照射によるエッチング時間の関係を図 3.37 に示す。Ti の組成比は約 33 ~ 48.9 %となっており、図 3.22 に示す(2×3), $T_f = 650\text{ }^\circ\text{C}$ の場合と同程度の値となっている。また、両者の膜厚はともに約 120 nm であるが、Si 2p スペクトルが観測されるまでのエッチング時間が(2×3), $T_f = 650\text{ }^\circ\text{C}$ の場合が 1000 s であるのに対して、(2×5), $T_f = 600\text{ }^\circ\text{C}$ の場合 2220 s と 2 倍近く要している。このように前者よりも後者の方がエッチングされにくいことは、グレインがより密集しているためであると考えられる。

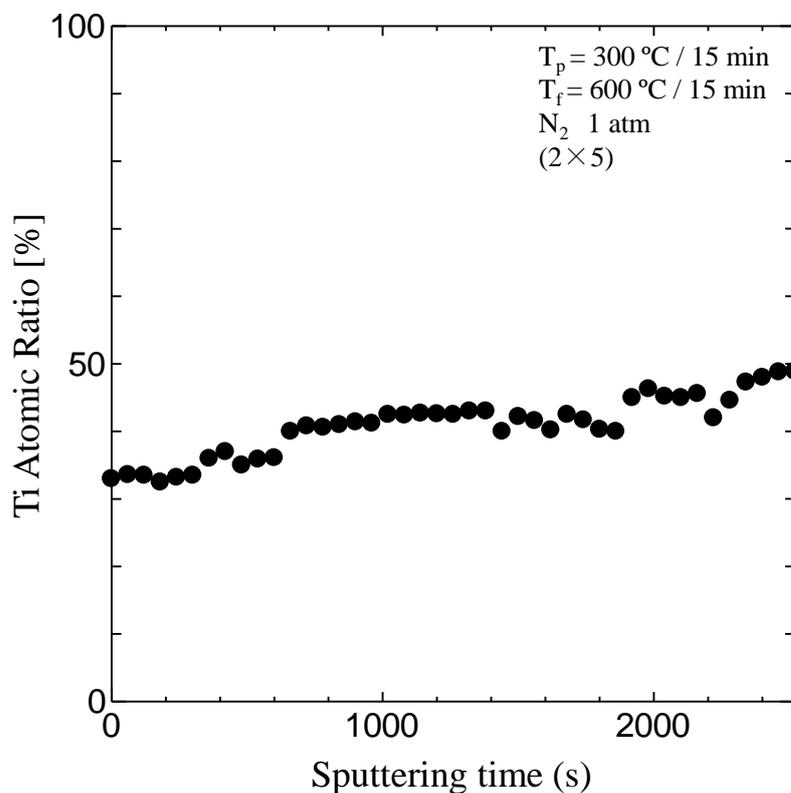


図 3.37 (2×5)薄膜の XPS によるデプスプロファイル

本章の最後に、(2×3)から(2×5)VO_xプリカーサから作製した VTO 薄膜の R-T 特性を図 3.38 に示す。(2×3)の場合には、図 3.24 に示したように、急激な抵抗変化が若干残っているが、図 3.86 の(2×4)および(2×5)の場合には、そのような変化は完全に抑制されている。(2×4)および(2×5)の場合の TCR は 20 ~ 90 °C の広い温度範囲でほぼ一定の約-4 %/K を示した。

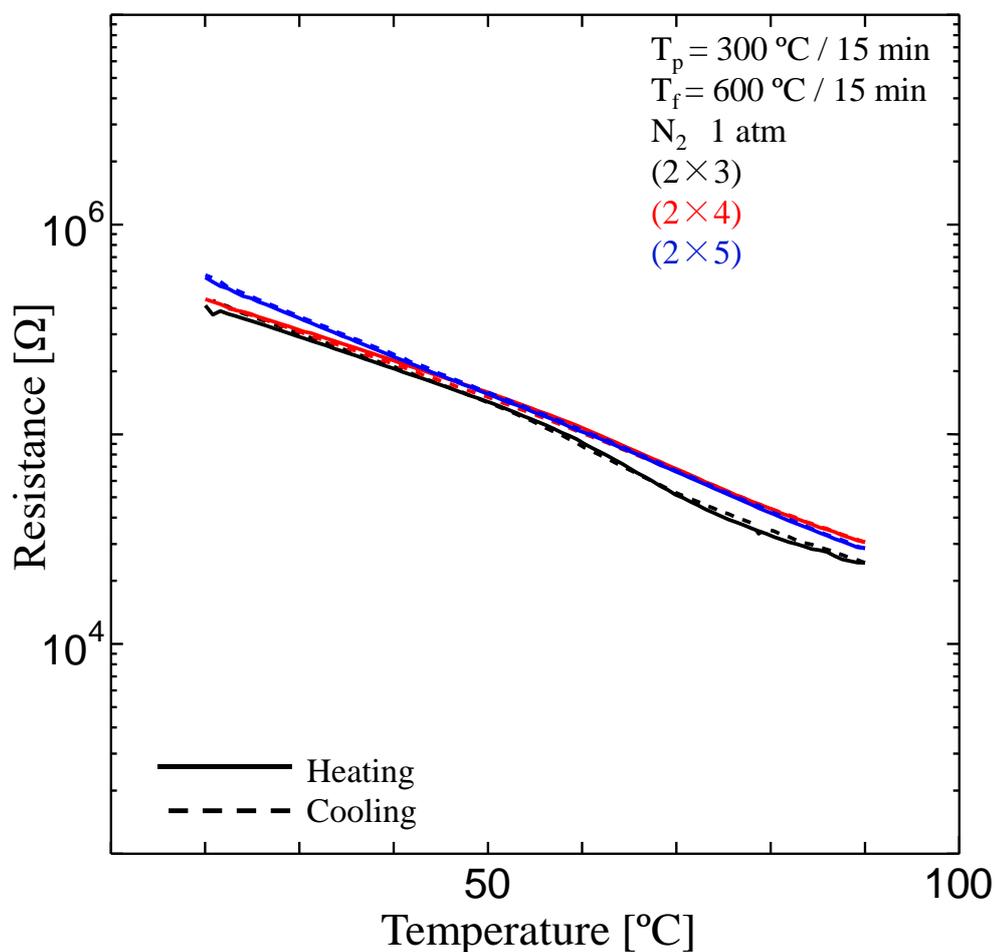


図 3.38 塗布回数を変化させた試料の R-T 特性

3.7 結言

VO_xプリカーサ/TiO₂薄膜の相互拡散による VTO 薄膜の作製に先立って、まず、ルチル型 TiO₂ 薄膜の作製条件を求めた。その結果、仮焼成温度 350 °C、仮焼成時間 15 min、本焼成温度 750 °C、本焼成時間 30 min で良好な平坦性をもつルチル型 TiO₂ 薄膜が作製できた。なお、スピコート回転速度を 3500 RPM で TiO₂ 用 MOD 溶液を塗布して作製した場合、後の VTO 薄膜作製に要する約 60 nm の膜厚が得られた。また、このときの TiO₂ 薄膜は若干の隙間がある 50 ~ 150 nm 径のグレインが敷き詰められた表面モフォロジーを示した。

上記のルチル型 TiO₂ 薄膜上に(2×3) VO_xプリカーサを作製し、T_f = 450 °C, t_f = 15 min で本焼成した薄膜は、XPS の深さプロファイル測定から VO₂ と TiO₂ が明確に分かれた 2 層構造であることが示された。一方、T_f = 500 °C, t_f = 15 min で本焼成した薄膜は、相互拡散により薄膜表面から基板に向けて V-rich 層と Ti-rich 層 (Ti の組成比が 2.5 ~ 87.5 %) と連続的に変化する VTO 薄膜であった。T_f および t_f を増加させると、相互拡散は促進され、T_f = 650 °C, t_f = 15 min で作製した薄膜は、Ti の組成比は 33.6 ~ 55.2 % となって、より均一薄膜になった。また、VO_xプリカーサの塗布回数を(2×3)から(2×5)へ増加させると、VTO グレイン間の接触面積が増加し、粒界拡散等が促進されるため、同じ T_f で作製した薄膜でも、より高い Ti 組成比を得ることができた。特に Ti の組成比が約 35 % 以上の VTO 薄膜の R-T 特性では、急激な変化ならびにヒステリシスが完全に抑制され、20 ~ 90 °C の広い温度範囲で高い TCR(約-4%/K)を得ることができた。

第4章 メンブレン上の VTO マイクロボロメータの製作および特性評価

4.1 序言

第2章および第3章では、20 °C から 90 °C の広い温度範囲で高い TCR を保ちつつ、急激な抵抗変化およびヒステリシスが完全に抑制された VTO 薄膜が得られた。しかしながら、第2章の V と Ti の混合 MOD 溶液を用いた作製法では Ti 置換量の増加とともにグレインサイズが低下し、ボロメータの感度に悪影響を与えることが懸念された。これに対して第3章の VO_x プリカーサ/TiO₂ 薄膜の相互拡散による作製法では、グレインサイズの低下を改善し、Ti 置換量が 33 % 以上においても 300 nm 以上のグレインサイズの VTO 薄膜を作製できるため、ボロメータへの応用が期待することができる。

本章では、第3章で作製された膜厚 120 nm の VTO 薄膜を用いてマイクロボロメータを製作し、感度特性を評価する。特にマイクロボロメータ内の電流パスに含まれる結晶粒界の影響に着目して感度の入射電力依存性について議論する。また、VTO マイクロボロメータの感度を向上するため、Si₃N₄/SiO₂ メンブレンを導入し、メンブレン構造がある場合とない場合について感度特性等を比較検討する。

まず、マイクロボロメータの製作および特性評価に先立って、4.2 節ではボロメータの原理、特に本研究で主に評価する DC 感度について説明する。次に、4.3 節ではマイクロボロメータの製作プロセスについて述べ、4.4 節では、製作した VTO マイクロボロメータの感度特性を評価し、DC 感度と VTO 薄膜のグレイン形状との関係について議論する。4.5 節では KOH 水溶液を用いたウェットエッチングによる Si₃N₄/SiO₂ メンブレンの製作プロセスについて述べ、4.6 節に、メンブレン上に製作した VTO マイクロボロメータの感度特性を評価し、4.4 節で調べた結果と比較するとともに感度向上を確認する。

4.2 ボロメータの原理

本節ではテラヘルツ帯を含む広い周波数帯で動作可能な検出素子であるボロメータの動作原理について述べる。ボロメータは、第1章で述べたように熱型検出素子であり、外部からの照射電磁波のエネルギーをフォノンとして吸収すると、ボロメータの温度が上昇し、それに伴って抵抗変化が生じる。この変化を測定することにより電磁波の電力を検出することができる。なお、薄膜アンテナ結合型のボロメータの場合、電磁波照射によりアンテナに誘起された高周波電流がボロメータに流れて発生したジュール熱によりボロメータの温度が上昇する。

ボロメータの動作原理の説明図を図4.1に示す。抵抗 R_b のボロメータに直流電流 I_b をバイアスした状態で、照射電磁波が OFF から ON になったときの電力変化が ΔP であったとする。これにより温度上昇 ΔT が生じて抵抗が ΔR_b だけ変化したとき、検出電圧 ΔV は

$$\Delta V = I_b \Delta R_b \approx I_b R_b \left(\frac{1}{R_b} \frac{dR_b}{dT} \right) \Delta T \approx I_b R_b \left(\frac{1}{R_b} \frac{dR_b}{dT} \right) R_{TH} \Delta P \quad [V] \quad (4.1)$$

となる。ここで α はボロメータ材料の TCR, R_{TH} は基板の熱抵抗であり、それぞれ以下の式で表される。

$$\alpha = \frac{1}{R_b} \frac{dR_b}{dT} \quad [1/K] \quad (4.2)$$

$$R_{TH} = \frac{dT}{dP} = \frac{1}{G_s} \quad [K/W] \quad (4.3)$$

G_s は熱コンダクタンスである。式 (4.1), (4.2), (4.3) から、ボロメータの検出感度 S は次式で表される。

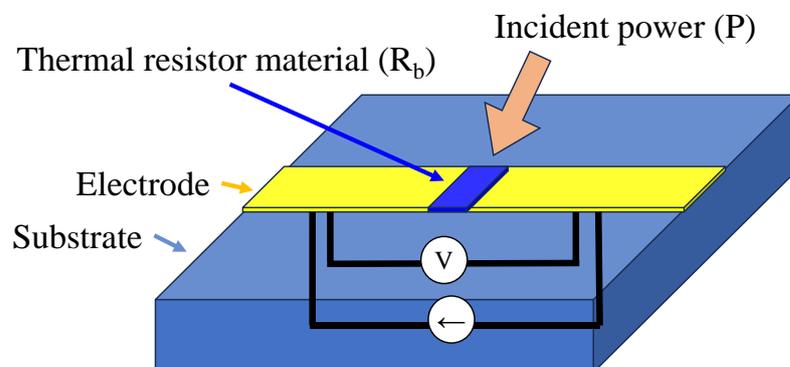


図 4.1 ボロメータの構造

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta P} \approx I_b R_b \alpha R_{TH} = I_b R_b \frac{\alpha}{G_s} = I_b R_b S_d \quad [\text{V/W}] \quad (4.4)$$

ここで S_d は DC 感度と呼ばれる。上式より高い検出感度 S を得るには、ボロメータ抵抗 R_b やバイアス電流 I_b を高くすればよいが、前者は薄膜アンテナとの結合を考えた場合、インピーダンス整合の観点からあまり高くすることはできない⁷⁰。また、後者は素子への雑音源になるため、結局 DC 感度 S_d を高くするほかない。DC 感度 S_d は次のような関係で表される。

$$S_d = \frac{\alpha}{G_s} = \frac{1}{R_b} \frac{dR_b}{dT} \frac{dT}{dP} = \frac{1}{R_b} \frac{dR_b}{dP} \quad [1/W] \quad (4.5)$$

ここで重要なことは、 S_d は TCR (α) に比例し、熱コンダクタンス G_s に反比例することである。第 2 章と第 3 章で作製した VTO 薄膜は、従来のボロメータ材料である Ti や Bi などよりも一桁高い約 4 %/K もの値を示すことを実証した。ここでは、基板の熱コンダクタンスを減少させることに着目する。熱拡散長よりも十分熱い数百 mm 厚の Si や石英などの基板に比べて厚さ 0.6 mm 程度の薄い $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 層が自立したメンブレン構造では非常に低い熱コンダクタンスを実現することができる⁹⁴。したがって $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ メンブレン上に VTO マイクロボロメータを製作できれば感度の向上を大いに期待することができる³²。

4.3 マイクロボロメータの製作プロセス

マイクロボロメータの製作プロセスを図 4.2 に示す。①VTO 薄膜にロームアンドハース製ポジレジスト S1818 を滴下し、②4000 RPM で 40 s スピンコートした後、115 °C で 1 min プリベークした。これによりレジスト厚は約 3 μm となる。③図 4.3 (左) に示すボロメータブリッジの電極スリット用フォトマスクを用いて光露光装置 SUSS MICROTREC 製 MJB4 により約 6 mW/cm^2 強度の紫外線 (g-h-i 線) で 15 s 照射した。④試料をロームアンドハース製現像液 MF319 に 2 min 浸し、電極スリットのレジストパターンを現像した。

⑤真空蒸着により約 40 nm の金薄膜を試料表面に蒸着した後 (⑥)、⑦アセトン (+超音波洗浄) 中のリフトオフにより、ボロメータブリッジの長さを決める電極スリット (長さ 5 μm , 幅 40 μm) を製作した。

次に⑧フォトリソグラフィによる電極パッドパターンの製作は① ~ ④と同様のプロセスで行った。ただし、⑨の Ar^+ イオンミリングによる素子へのダメージを避けるためポジレジスト S1818 を 2000 RPM で 30 s スピンコートして厚さを 3 μm から 5 μm に増加させた。115 °C で 1 min プリベークした後、図 4.3 (右) に示す電極パッド用フォトマスクを用いて、電極スリットの中心と電極パッドパターンの中心が合うように、光露光装置により約 6 mW/cm^2 強度の紫外線で 15 s 照射した。試料を現像液 MF319 に 4 min 浸し、電極パッドのレジストパターンを現像した。なお、図 4.2⑧以降は電極パッドパターンの中央部の拡大図を示している。

⑨ELIONIX 製 ECR イオンシャワー装置 EIS-200ER を用いて Ar^+ イオンミリングを行った。イオンミリング条件は Ar 圧力 1×10^{-3} Pa, 加速電圧 700 V, イオン電流密度 10 mA/cm^2 , マイクロ波電力 100 mW とした。また、実効的なミリング時間を 30 min としたが、レジストの過度な固化を防ぐためミリングの ON 時間 10 s / OFF 時間 30 s の周期でトータル 120 min のシーケンスで見リングすることによりフォトレジスト以外の領域の金および VTO が除去された (⑩)。

最後に、アセトンでレジストを除去してマイクロボロメータを完成した (⑪)。製作した VTO マイクロボロメータの SEM 写真を図 4.4 に示す。図 4.4 (左) は VTO マイクロボロメータの全体像であり、100 $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ の大きさの4つの電極パッドが製作され、図 4.4 (右) のマイクロボロメータ中心の拡大像が示すように、5 $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ のボロメータブリッジが作製できたことが確認された。

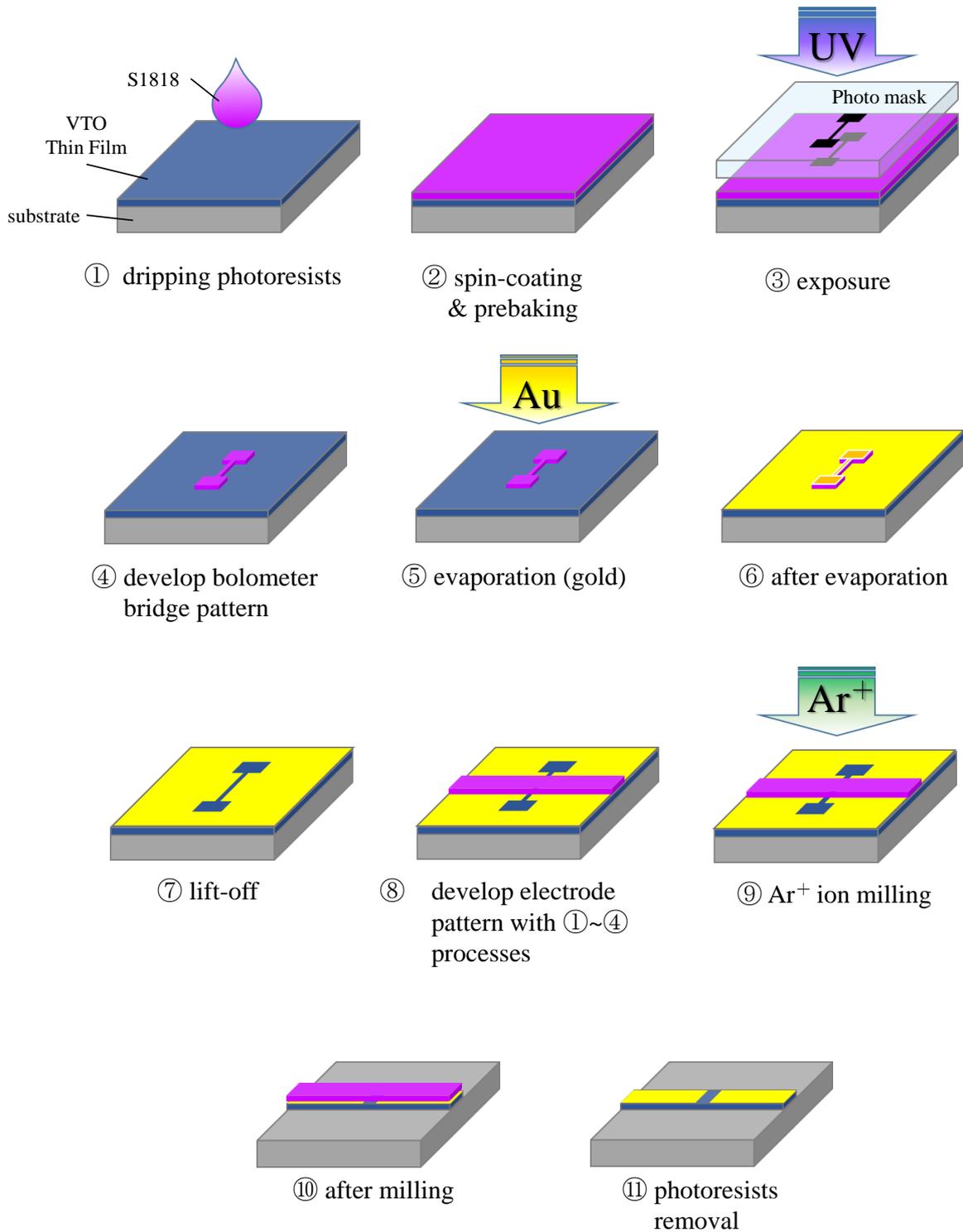


図 4.2 マイクロボロメータの製作プロセス

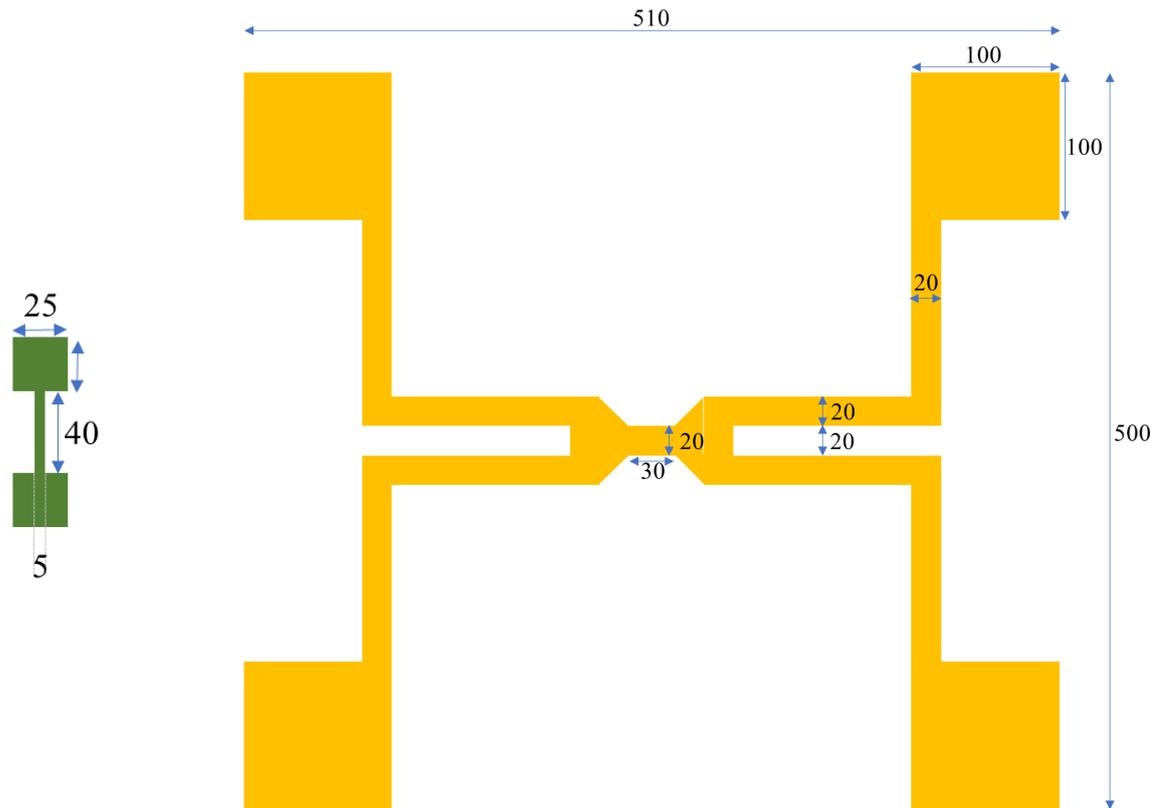


図 4.3 ポロメータブリッジの電極スリット (左) および電極パッド (右) のフォトマスクパターン

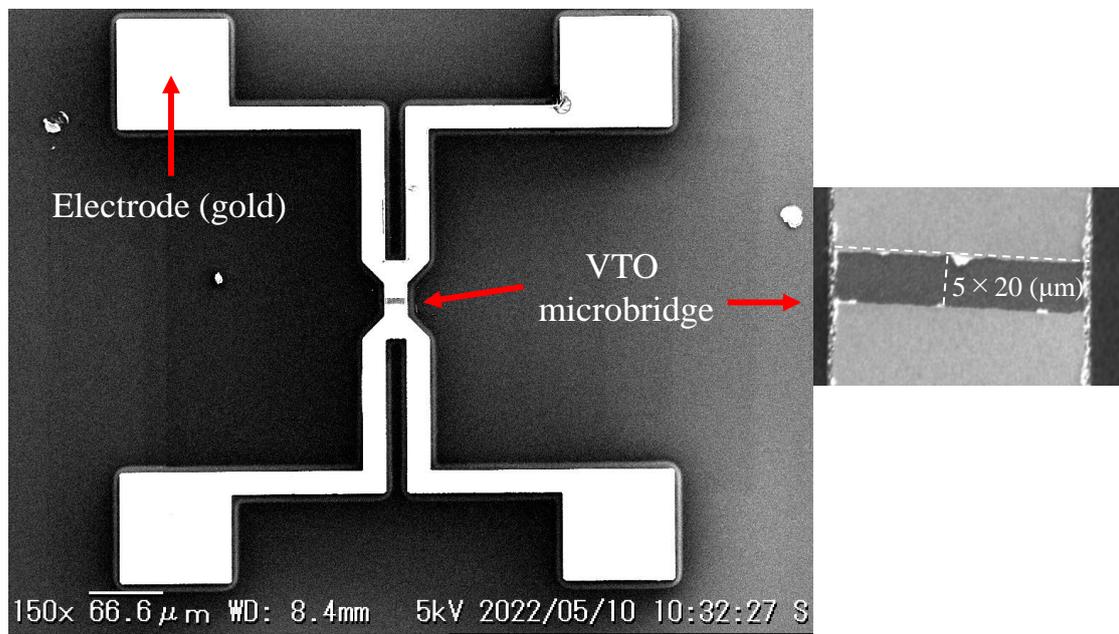


図 4.4 製作した VTO マイクロポロメータの SEM 写真

4.4 VTO マイクロボロメータの特性評価

第3章で作製した 120 nm の VTO 薄膜を用いて前節の製作プロセスによりマイクロボロメータを製作し、感度特性を評価した。DC 感度の測定系を図 4.5 に示す。直流電流源は XITRON TECHNOLOGIES 製 XITRON 2000, 電圧計は KEITHLEY 製 DIGITAL MULTIMETER 2000 を使用した。直流電流源から 2 つの電極へ直流電流を印加し、もう 2 つの電極に生じた電圧を測定した。印加電流および測定電圧からボロメータ抵抗および入射電力を計算した。本研究ではボロメータへの入力が入射電磁波の電力でも直流電源からの電力でも同様の応答を示すとの考えに従い、電磁波照射の代わりに直流電流印加により発生した（単位時間当たりの）ジュール熱を入射電力と表し、また、DC 電力に対する応答という意味で DC 感度と記述している。測定は室温で行われ、入射電力が 140 ~ 200 μW 前後になるまで印加電流を増加しながら、ボロメータ抵抗を測定した。

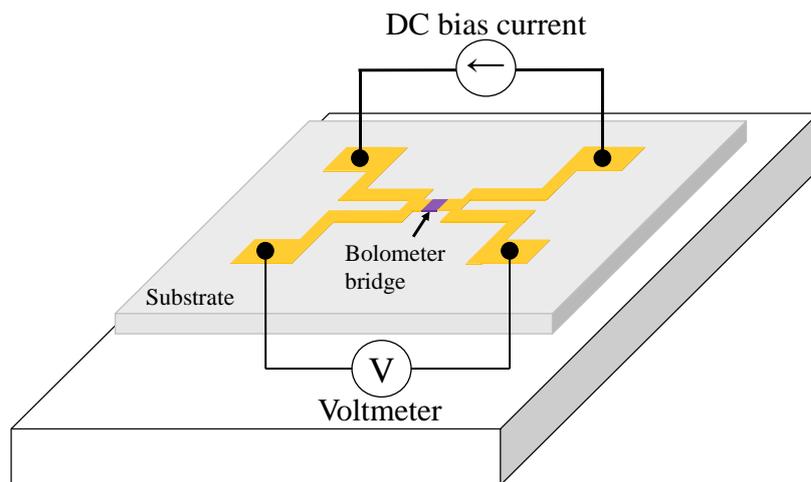


図 4.5 VTO マイクロボロメータの感度特性測定系

まず、第3章で本焼成温度 $T_f = 500, 600, 680$ $^{\circ}\text{C}$ で作製した VTO 薄膜を用いて製作したマイクロボロメータの抵抗と入射電力の関係を図 4.6 に示す。横軸はマイクロボロメータへの入射電力、縦軸は $1 \mu\text{A}$ の電流を印加したときの抵抗を基準とした規格化抵抗を表している。●, ●, ● はそれぞれ $T_f = 500, 600, 680$ $^{\circ}\text{C}$ の場合を示している。VTO 薄膜は第2章と第3章で示したように負の TCR を持っているため、入射電力を増加すると、発生したジュール熱による温度上昇によりボロメータ抵抗が減少する傾向を示す。ただし、入射電力に対する抵抗変化は、Bi マイクロボロメータや減圧焼成で作製した VO_2 薄膜を用いたマイクロボロメータが 0 ~ 約 200 μW の広い範囲で直線的に減少するのに対して、非直線的に減少している。同図に示される各曲線の傾きは式 (4.5) で定義される DC 感度に対応

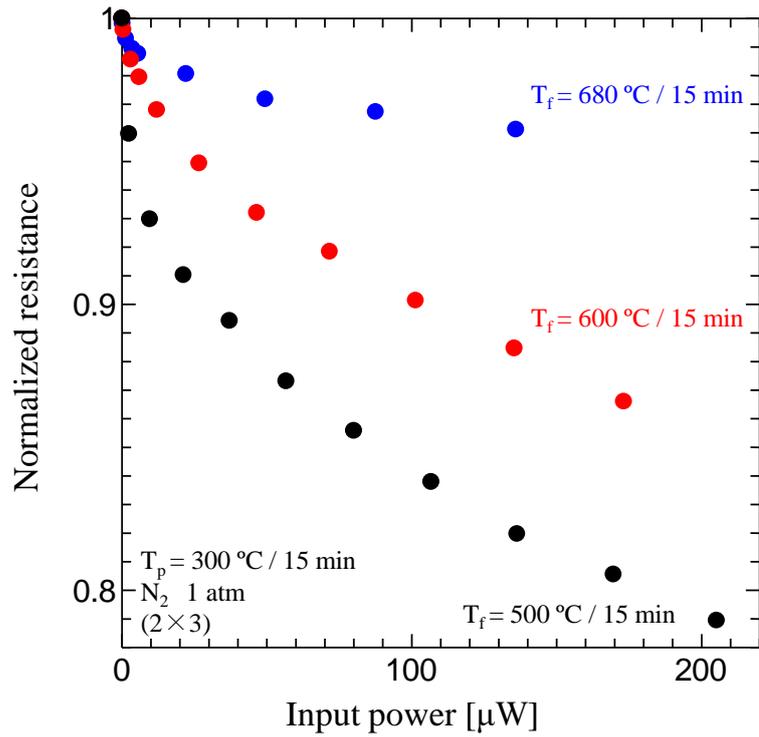


図 4.6 製作した VTO マイクロボロメータの規格化抵抗と入射電力の関係

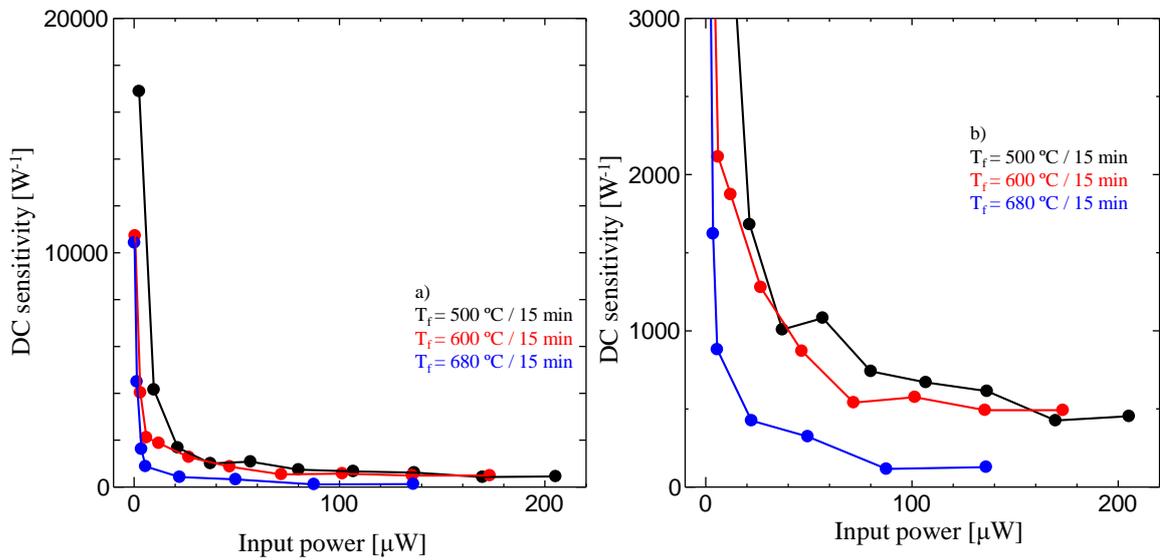


図 4.7 製作した VTO マイクロボロメータの DC 感度と入射電力の関係

(a) 全体, (b) 3000 W⁻¹ まで

する。抵抗の数値微分により計算した DC 感度 S_d と入射電力 P_{in} の関係を図 4.7 に示す。同図 (a) の縦軸方向を拡大した図を同図 (b) に示している。いずれの場合も、次の 2 つの領域、すなわち (1) 低電力側の S_d が急激に低下する領域および (2) 高電力側の S_d がほぼ一定の領域に大別できる。例えば $T_f = 680^\circ\text{C}$ の場合、(1) の領域の $P_{in} =$ 約 $2 \sim 22.2 \mu\text{W}$ にかけて S_d は 10430 W^{-1} から 425.5 W^{-1} まで急激に低下し、(2) の領域である $P_{in} = 87.6 \mu\text{W}$ 以上では、 S_d は概ね 120 W^{-1} になった。 $T_f = 500^\circ\text{C}$ と 600°C の場合も同様な傾向を示しているが、(2) の領域では、 $S_d = 450 \sim 500 \text{ W}^{-1}$ になった。低電力側では一見非常に高い S_d を示しているが、これはボロメトリックな応答ではなく、結晶粒界で生じた 2 重ショットキー障壁 (Double Schottky Barrier) による影響であると本研究では考えている^{95,96}。

以下、この 2 重ショットキー障壁について説明する。半導体の多結晶体において、結晶粒界に絶縁体層が存在するあるいは多数のトラップ準位があるとみなせることにより粒界付近の電荷分布は図 4.8 の模式図のようになると考えられる。同図に示す粒界の両側に空間電荷層 (Space Charge Layer) が生じることにより 2 重ショットキー障壁が形成される^{68,97,98}。本研究で作製した VTO 薄膜中の結晶粒界付近も 2 重ショットキー障壁が形成されていると考えた。この仮定に従えば、低電力側 (領域 (1)) では、障壁を乗り越えられるキャリアはバイアスの増加とともに指数関数的な増加し、それにより抵抗の減少が支配されるため、非ボロメトリックな動作であるのに対して、高電力側 (領域 (2)) では大部分のキャリアは障壁を乗り越えられるため 4.2 節で述べたボロメトリックな動作となると考

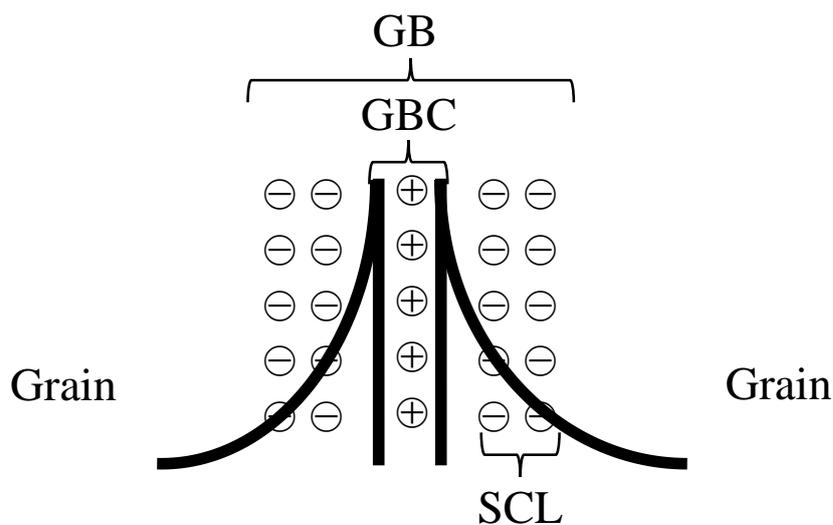


図 4.8 結晶粒界付近の電荷分布 (GB : 結晶粒界, GBC : 粒界コア, SCL : 空間電荷層)

えられる⁹⁹。 $T_f = 680\text{ }^\circ\text{C}$ の場合、図 3.20 (f) で示したように他のものよりもグレインサイズが大きいため、ボロメータブリッジに含まれるグレインの数も粒界（障壁）の数も少ないため上述の領域（1）が狭い。これとは逆に $T_f = 500, 600\text{ }^\circ\text{C}$ の場合、領域（1）が広くなり、その影響が領域（2）においても残っているため、 $T_f = 680\text{ }^\circ\text{C}$ の場合よりも高い $S_d = 450 \sim 500\text{ W}^{-1}$ を示したと考えられる。

上述のような結晶粒界付近に形成される 2 重ショットキー障壁は粒界の性質に依存すると考えられ、ここではグレイン間の接触面積を検討する。第 3 章 6 節で VO_x 用 MOD 溶液の塗布回数(2×3)から(2×5)に増加させたときグレイン間の接触面積が増加することが AFM 測定で示した。このことについてもう一度触れるが、 $T_f = 600\text{ }^\circ\text{C}$ で作製した(2×3)と(2×6)VTO 薄膜の AFM 像を図 4.9 に示す。(2×3)薄膜の場合、白点線で示すグレインの上には一回り小さな赤点線で示すグレインがあり、後者は周囲のグレインとは接しておらず前者のみが周囲と接触しているため、接触面積は小さい。これは塗布回数が少ない場合、先に塗布されて作製したプリカーサよりも後に形成されたプリカーサの方が本焼成時に成長する VTO のグレインが小さいことを意味している。このことは同図の断面プロファイルからもわかる。これに対して VO_x プリカーサの作製回数を 2 倍に増加した(2×6)薄膜では、(2×3)薄膜のような厚さ方向に大きさの異なるグレインが形成されることはなく、グレイン同士は非常に密になり、接触面積が広がっている。そこで VTO グレインの接触面積の

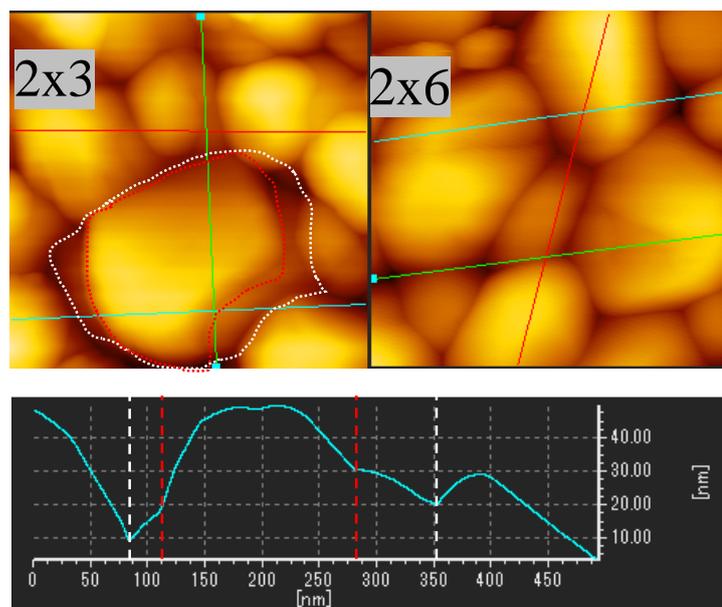


図 4.9 (2×3)と(2×6)の VTO 薄膜の AFM 像の比較および(2×3)薄膜の断面プロファイル（走査範囲は左上図中の水色線に対応）

増加によりマイクロボロメータの DC 感度の入射電力依存性が改善できるか調べた。

図 4.10 は (2×4) ~ (2×6) VTO 薄膜を用いて製作したマイクロボロメータの抵抗と入射電力の関係を示す。(2×4)の場合、依然として低電力側で急激な抵抗変化する領域が観測されているが、その領域が数 μW までに低下し、さらに(2×6)の場合になると 0.5 μW まで低減されることが分かった。これは塗布回数が増えることで VTO グレイン間の接触面積が大きくなることにより 2 重ショットキー障壁の幅あるいは高さが減少し、低電力側の領域が狭くなったと考えられる。同図 (d) の(2×6) VTO 薄膜から作製した VTO マイクロボロメータの DC 感度の入射電力依存性が示すように、図 4.7 に示す(2×3)の場合にくらべてポ

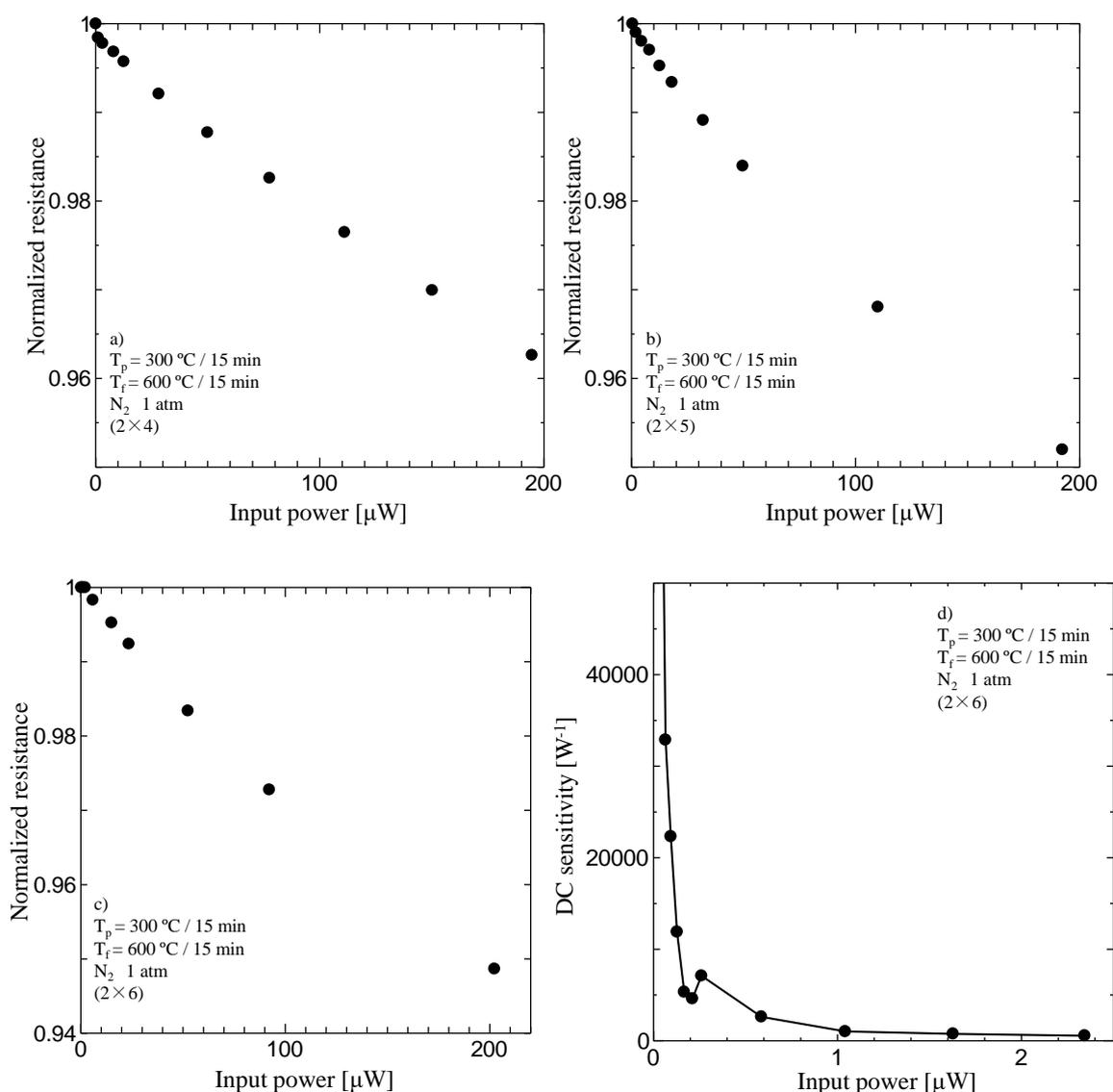


図 4.10 (2×4) ~ (2×6) VTO 薄膜を用いたマイクロボロメータの抵抗と入射電力の関係および DC 感度 ((2×6) の場合) と入射電力の関係

ロメトリックな応答を示す範囲は大幅に広くなり、 285 W^{-1} の DC 感度が得られた。

(2×6)VTO 薄膜を用いたマイクロボロメータの TCR の温度依存性を図 4.11 に示す。これより $20 \sim 90 \text{ }^\circ\text{C}$ の範囲でほぼ一定の TCR 値 $\alpha = -3.33 \sim -4.82 \text{ \%}/\text{K}$ が得られた。これと式 (4.5) より、先に挙げた $S_d = 285 \text{ W}^{-1}$ がこの温度範囲で維持されているといえる。この値は、Bi, Ti 等の金属ボロメータ材料よりも一桁高く、なおかつ広い温度範囲、入射電力範囲で安定に動作するマイクロボロメータを、 $T_f = 600 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_f = 15 \text{ min}$ の本焼成条件で作製した(2×6)VTO 薄膜を用いて実現することができた。

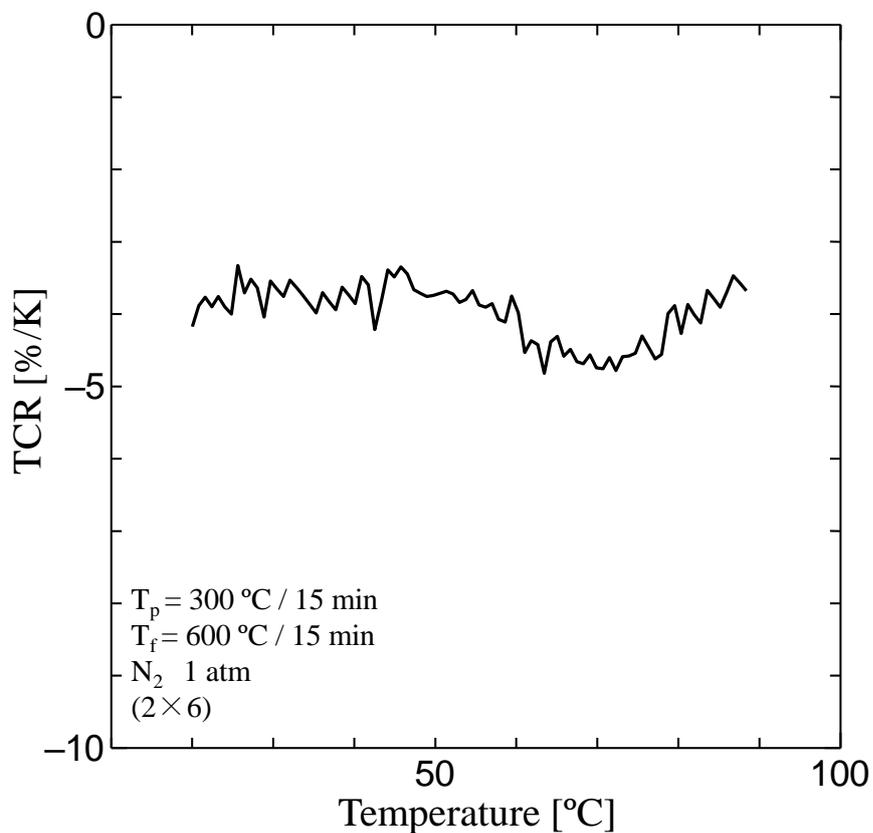
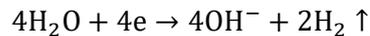
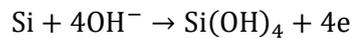


図 4.11 (2×6)VTO 薄膜を用いたマイクロボロメータの TCR の温度依存性

4.5 Si₃N₄/SiO₂ メンブレン構造および製作プロセス

本節では、前節で $S_d=285 \text{ W}^{-1}$ を実現できた VTO マイクロボロメータの感度をさらに向上させるため、Si₃N₄/SiO₂ メンブレン構造上に VTO マイクロボロメータを製作することを旨とする。図 4.12 は Si₃N₄/SiO₂ メンブレン構造である。Si₃N₄/SiO₂/Si 基板の各層の厚さはそれぞれ 300 nm/300 nm/340 μm であり、一部の Si 基板のみ除去すると、メンブレンが得られる。この Si 基板の除去には、Deep-RIE および XeF₂ 気相エッチングなどのドライエッチングによる方法および KOH 水溶液などを用いたウェットエッチングによる方法の 2 種類に大別できる。本研究では Deep-RIE 等の大型装置を必要としない後者の方法を採用した。この KOH 水溶液等のアルカリ水溶液の水酸基と Si が次式で示す化学反応により、Si(OH)₄ となって溶液中に溶け出す。



これらの反応の前後で K⁺ イオン等のカチオンと水酸化物イオンの濃度は変化せず、水が分解されて水素が発生する¹⁰⁰。

Si₃N₄/SiO₂ メンブレンの製作プロセスは大まかに言うと、エッチングマスクの製作およびメンブレンの製作の 2 段階に分けられる。本研究で用いる 30%wt の KOH 水溶液はエッチング温度 80 °C で Si(100)、SiO₂ に対するエッチングレートがそれぞれ 1100 nm/min、6.7 nm/min であり、Si₃N₄ とほとんど反応しない¹⁰¹。そのため、両面に Si₃N₄/SiO₂ が堆積された基板を使用して、まずエッチングマスクを基板裏側の Si₃N₄/SiO₂ 中に製作した。このエッチングマスクを製作するには、ドライエッチング（反応性イオンエッチング RIE）を使用した¹⁰²。

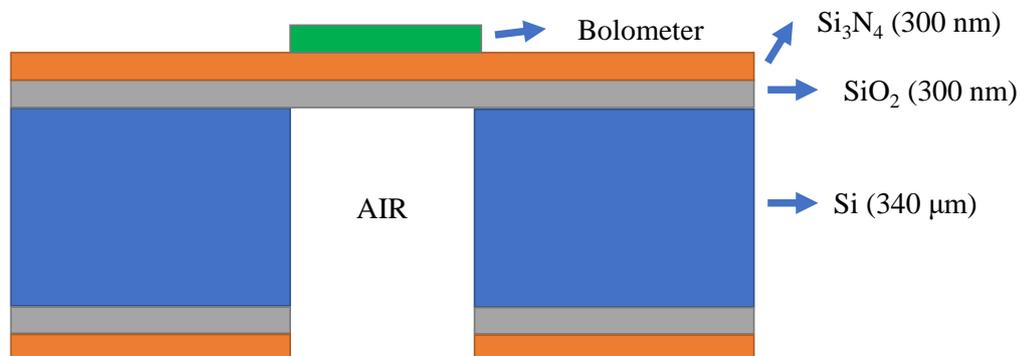


図 4.12 Si₃N₄/SiO₂ メンブレン構造

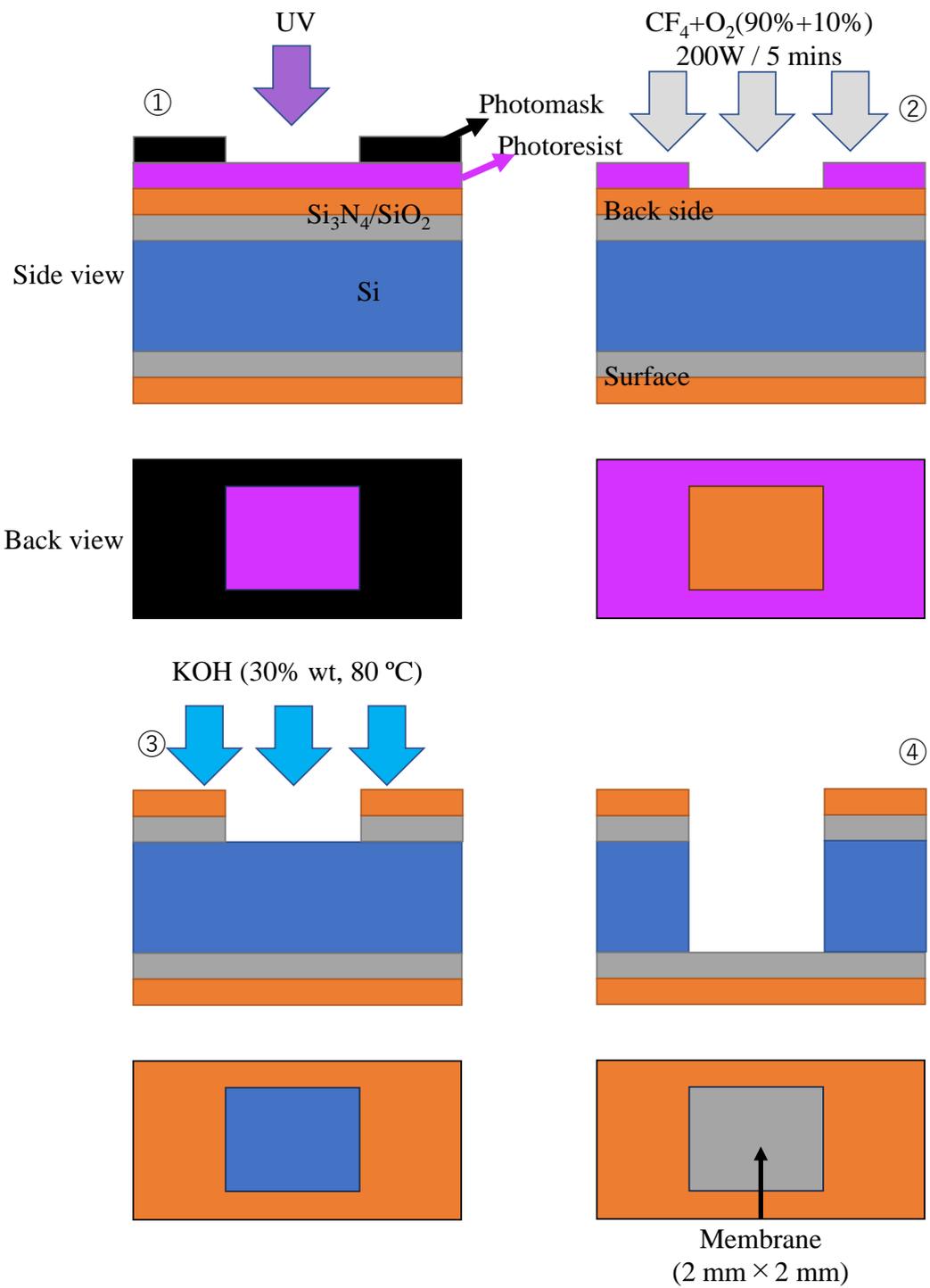


図 4.13 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ メンブレンの製作プロセス

図 4.13 はメンブレンの製作プロセスである。①および②はエッチングマスク製作，③および④はウェットエッチングの工程である。①フォトリソグラフィによりエッチングマスクのパターンを製作した。具体的には，基板裏面に S1818 フォトレジストを 2000 RPM で 30 s スピンコートして 115 °C でプリベークした後，2 mm×2 mm の窓状のフォトマスクを用いて紫外線を照射し，MF-319 現像液で現像し，エッチングマスクのパターンを製作した。②CF₄+O₂(90%+10%)混合ガスを用いた RIE を，入射 RF 電力 200 W，エッチング時間 5 min の条件で行い，アセトンによるフォトレジスト除去を経てウェットエッチングマスク (Si₃N₄/SiO₂ マスク) を得た。

次にウェットエッチングによりメンブレンを製作する。③20 %wt の KOH 水溶液を用いてエッチング温度 60 °C で基板裏面の窓状のエッチングマスクを介して Si をエッチングした。なお，実験当初エッチング温度 80 °C，KOH 水溶液 30 %wt としたが，水分の蒸発が早く KOH 濃度が高くなり，オーバーエッチングになった。そのため，エッチング温度 60 °C，KOH 水溶液 20 %wt に変更し，また，KOH 水溶液は濃度が変化しないように定期的に交換した。SiO₂ は Si に比べて KOH 水溶液によるエッチングレートが 100 倍以上低いため，基板表面の SiO₂ 層はエッチングストッパーの役目を果たしている。最後に④純水，アルコールでエッチング溶液をリンスして 2 mm×2 mm の Si₃N₄/SiO₂ メンブレン構造を完成させた。

4.6 メンブレン上に VTO マイクロボロメータの製作および特性評価

前節では、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ メンブレンの製作プロセスを述べた。本節では、メンブレン上に VTO マイクロボロメータを製作して感度特性を評価し、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基板上の VTO マイクロボロメータの特性と比較する。 Si_3N_4 と SiO_2 の 2 層の厚みは 600 nm しかないため、Si と $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ の熱膨張の違い等に起因して 600 °C 以上の焼成等によるメンブレンが破損する可能性が高い。また、スピコート等の機械的な動作によってもメンブレンが破損する恐れがある。そのため図 4.13③, ④のウェットエッチングによる $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ メンブレンの製作は、VTO 薄膜の作製とマイクロボロメータの加工の後を行うこととした。ただし、図 4.13 ①, ②は、反応性イオンエッチングによる VTO 薄膜にダメージを与えないように、VTO 薄膜の作製前に行った。 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ メンブレン上の VTO マイクロボロメータの製作手順は図 4.14 に示す。まず①RIE による基板裏面にエッチングマスクを製作した(図 4.13①, ②)。次に②第 3 章の作製法により(2×6)VTO 薄膜 ($T_f=600\text{ }^\circ\text{C}/t_f=15\text{ min}$) を作製した後、VTO マイクロボロメータを製作した(図 4.2)。最後に③KOH 水溶液を用いたウェットエッチングによる $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ メンブレンを製作し素子を完成させた。

$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ メンブレン上に製作した VTO マイクロボロメータの光学顕微鏡像を図 4.15 に示す。同図は基板裏面から光を $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ メンブレンに照射した透過照明により撮影した。510 $\mu\text{m}\times 500\text{ }\mu\text{m}$ の素子全体の領域が 2 mm×2 mm のメンブレン内に含まれていることが確認できる。

最後に、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ メンブレン上に製作した VTO マイクロボロメータの DC 感度を測定した。図 4.16 は、基板上 (●) とメンブレン上 (●) の VTO マイクロボロメータの規格化抵抗と入射電力の関係を示す。同図よりメンブレン上の VTO マイクロボロメータは 1~20 μW の入射電力に対して 8670 W^{-1} の DC 感度を示した。この値より、同図に示された $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基板上の VTO マイクロボロメータの DC 感度に比べて約 30 倍向上することがメンブレン構造の導入により実現することができた。

表 4.1 に Si 基板上に異なる材料で製作したマイクロボロメータの DC 感度および検出感度の関係を示す⁷⁾。これらと同様のバイアス電圧であると仮定すると、本研究で得られた 8670 W^{-1} の DC 感度をもつマイクロボロメータは、おおよそ 2000 V/W の検出感度を示すことになる。この検出感度は Si 基板上の Bi マイクロボロメータよりも 2 桁、 VO_x マイクロボロメータよりも 1 桁高い。しかも、広い温度範囲で使用できるため、高感度な電磁波センサーのみならず熱センサーへの応用が期待できる。

表 4.1 Si 基板上の各種マイクロボロメータの DC 感度および検出感度の関係

| | DC 感度 (1/W) | 検出感度 (V/W) |
|---------------------------|-------------|------------|
| Bi マイクロボロメータ | 49 | 11 |
| VO _x マイクロボロメータ | 540 | 124 |

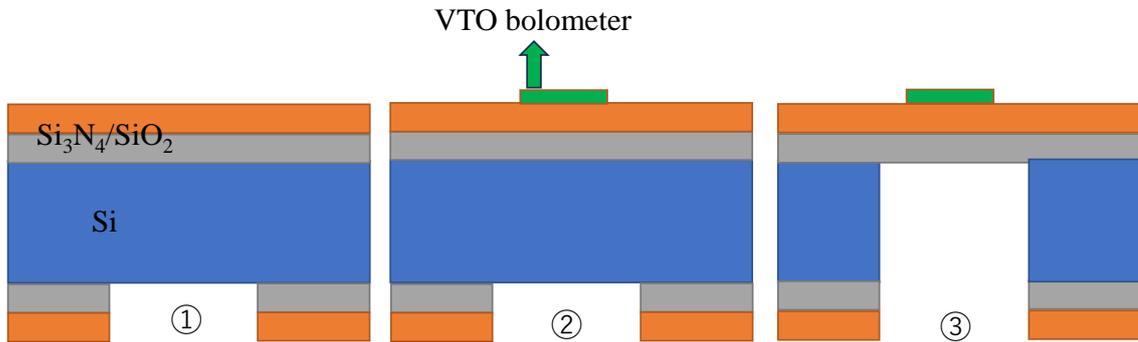


図 4.14 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ メンブレン上の VTO マイクロボロメータの製作手順

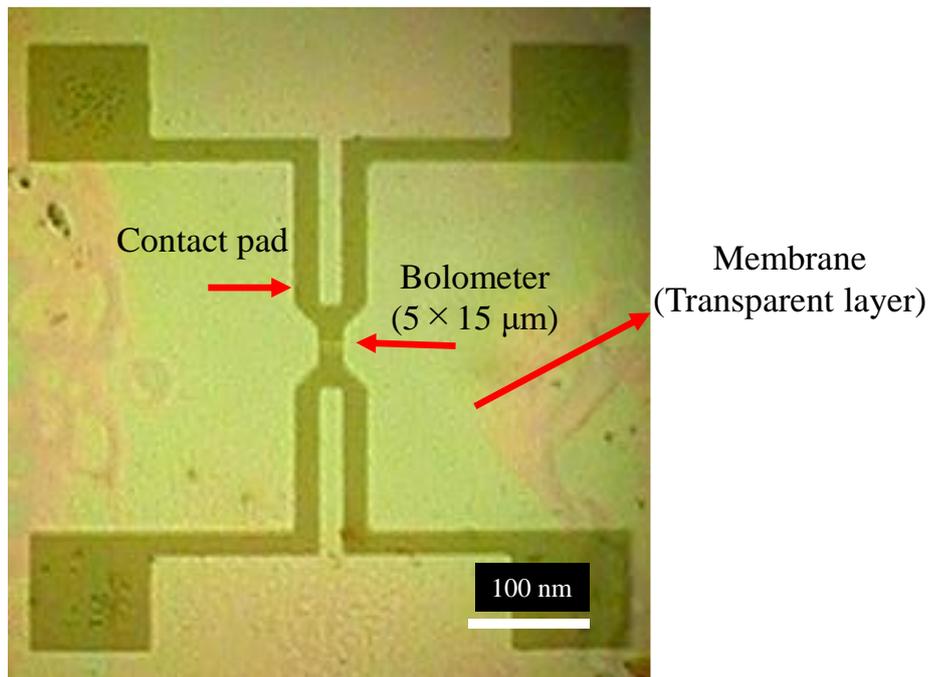


図 4.15 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ メンブレン上に製作した VTO マイクロボロメータの光学顕微鏡像

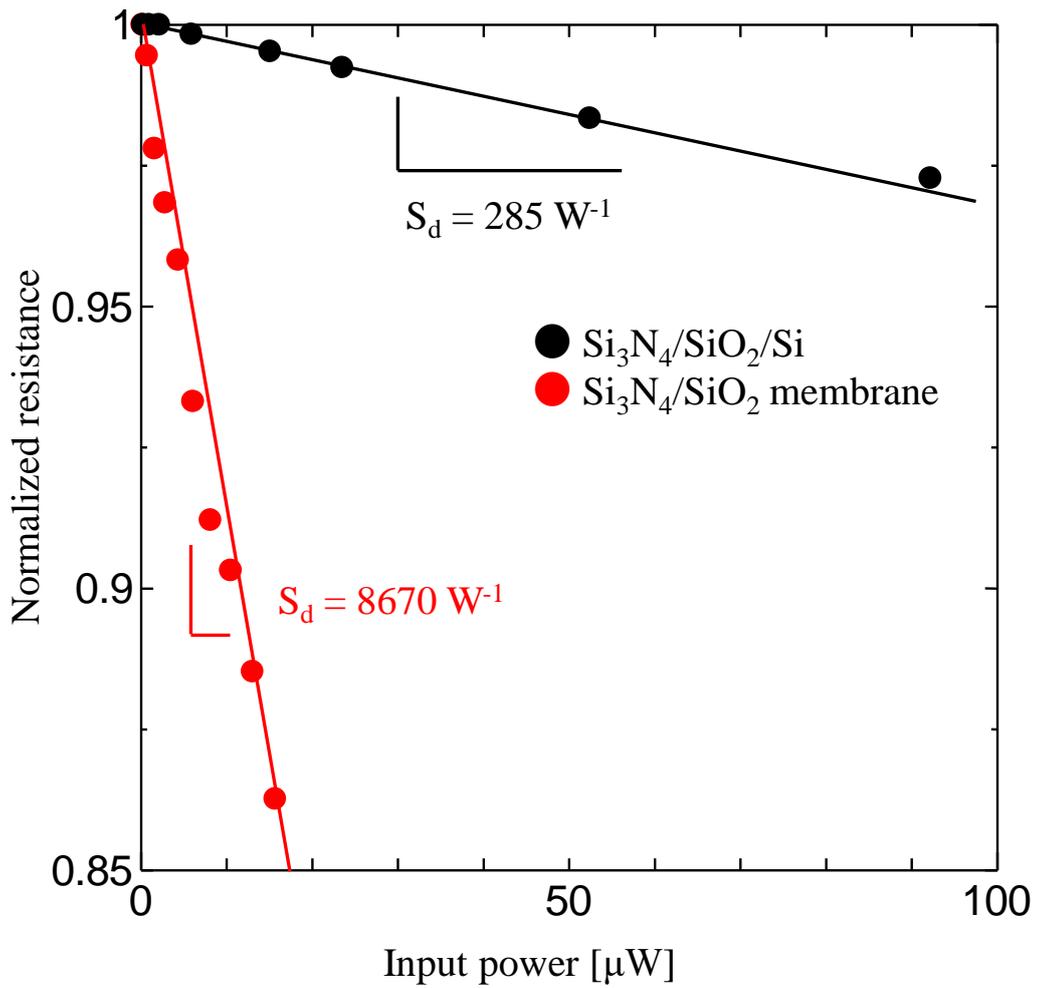


図 4.16 メンブレン構造製作前後の VTO マイクロボロメータの DC 感度特性

4.7 結言

本章では、まず、第 3 章で検討した作製法により $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基板上に作製した (2×3)VTO 薄膜を用いて (電流方向の) 長さ 5 μm , 幅 20 μm のマイクロボロメータを製作し、DC 感度を評価した。本焼成温度 $T_f=500, 600, 680^\circ\text{C}$ のいずれの VTO 薄膜においても約 100 μW までの低入射電力側においてボロメトリックな応答というよりも、むしろ結晶粒界に形成される 2 重ショットキー障壁に起因した非ボロメトリックと思われる応答が観測された。それを避けるために VO_x プリカーサのための塗布回数を増加させて作製した VTO 薄膜を用いてマイクロボロメータを製作すると、非ボロメトリックな低電力側の領域が狭まりボロメトリックな応答を示す入射電力範囲が広がることが分かった。これは、塗布回数の増加に伴い VTO グレイン間の接触面積が増加し、2 重ショットキー障壁の影響が低減されたことによるものと考えられる。とりわけ (2×6)VTO 薄膜を用いて作製したマイクロボロメータは、広い入射電力範囲と動作温度範囲で従来のボロメータよりも一桁高い約 300 W^{-1} の DC 感度を示した。

次に、60 $^\circ\text{C}$, 20 %wt の KOH 水溶液を用いたウェットエッチングによる $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ メンブレンの作製プロセスを取り入れて、VTO マイクロボロメータをメンブレン上に製作し、その DC 感度が上述の $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基板上の場合の約 30 倍となる 8670 W^{-1} になることが示された。

第 5 章 結論

本研究では、広い温度範囲で安定に動作する高感度なマイクロボロメータの実現を目的として、まず、炭素熱還元を利用した有機金属分解(CTR-MOD)法、特に以下の 2 つのアプローチにより $V_{1-x}Ti_xO_2$ (VTO) 薄膜を作製した。

(1) Ti および V の混合 MOD 溶液による作製法

(2) VO_x プリカーサ/ TiO_2 薄膜の相互拡散による作製法

次に、得られた VTO 薄膜を用いてマイクロボロメータを作製し、検出感度を評価するとともにメンブレン構造の導入による感度向上を検討した。以下にそれぞれの成果をまとめる。

1. Ti および V の混合 MOD 溶液による VTO 薄膜の作製と特性評価

まず、本作製法で CTR-MOD 法が適用できるか確かめるために、プリカーサ薄膜内に残存する炭素量(C-C 結合)を評価した。その結果、仮焼成温度 270 ~ 300 °C, 作製雰囲気酸素から窒素に変えることによりプリカーサ薄膜中に多くの炭素が残存し、本焼成により VO_2 単相の VTO 薄膜が得られた。次に窒素雰囲気、仮焼成温度 300 °C, 仮焼成時間 15 min の条件で Ti 仕込み量 $x_m = 0 \sim 25$ %の混合 MOD 溶液を用いてプリカーサ薄膜を作製し、本焼成温度 600 °C(ただし $x_m = 0$ %の場合のみ 580 °C), 本焼成時間 15 min で VTO 薄膜を作製した。それらの XRD パターンの面間隔と仕込み量との関係から V サイトの一部を Ti で置換した VO_2 薄膜($V_{1-x}Ti_xO_2$ 薄膜)が得られていること、さらに Ti 仕込み量 x_m と置換量 x が 1 対 1 に対応していることがわかった。作製した VTO 薄膜の $R-T$ 特性は、 x の増加に伴って、高温側の金属相における抵抗が増加し、 $x = 0.25$ のときに、急激な抵抗変化とヒステリシスがほとんど抑制された。また、 $x = 0.25$ の VTO 薄膜は 10 ~ 80 °C の温度範囲で変動の少なく、高い TCR (-4.8 %/K 前後)を実現できた。しかしながら、薄膜のグレインサイズは 100 nm 以下と非常に小さく、Ti 置換量が多いものはその傾向が顕著であるため、本方法で作製した VTO 薄膜をボロメータするには問題があると考えられる。

2. VO_x プリカーサ/ TiO_2 薄膜の相互拡散による VTO 薄膜の作製と特性評価

まず、良好な平坦性をもつルチル型 TiO_2 薄膜の作製条件として仮焼成温度 350 °C, 仮焼成時間 15 min, 本焼成温度 750 °C, 本焼成時間 30 min を得た。次にこの TiO_2 薄膜上に VO_x プリカーサを作製し、本焼成温度 500 ~ 680 °C で本焼成(時間 15 min)した薄膜は、V と Ti の相互拡散の度合いが異なり、以下のような薄膜となった。

- $T_f = 450\text{ }^\circ\text{C}$ の場合, VO_2 と TiO_2 が明確に分かれた 2 層構造
- $T_f = 500\text{ }^\circ\text{C}$ の場合, 厚み方向で V-rich 層と Ti-rich 層 (Ti の組成比が 2.5 ~ 87.5 %) 連続的に変化
- $T_f = 650\text{ }^\circ\text{C}$ の場合, Ti の組成比は 33.6 ~ 55.2 % のより均一な薄膜

さらに VO_x プリカーサの塗布回数を増加させると(同じ本焼成温度でも)本焼成した VTO 薄膜の Ti 組成比が高くなった。x = 0.35 以上の VTO 薄膜の R - T 特性は, 混合 MOD 溶液による作製法と同様, 20 ~ 90 $^\circ\text{C}$ の広い温度範囲で高い TCR(約-4 %/K)を得られたのみならず, グ레인サイズが 200 ~ 300 nm と大きいため, 本方法で作製した VTO 薄膜はボロメータへの適用性が高いといえる。

3. メンブレン上への VTO マイクロボロメータの製作

VO_x プリカーサ/ TiO_2 薄膜の相互拡散による作製法により作製した VTO 薄膜を用いて長さ 5 μm , 幅 20 μm のマイクロボロメータを製作し, DC 感度を評価した。(2 \times 3)薄膜から製作したマイクロボロメータでは, 薄膜の本焼成温度を変化させても, 約 100 μW までの低入射電力側において非ボロメトリックな応答が観測された。そこで(2 \times 4) ~ (2 \times 6)薄膜としてグレイン間の接触面積を増加させた VTO 薄膜から作製したマイクロボロメータでは, 非ボロメトリックな低電力側の領域が狭ま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。とりわけ(2 \times 6)VTO 薄膜から作製したマイクロボロメータは, 広い動作温度範囲で約 300 W^{-1} の DC 感度を示した。

KOH 水溶液を用いたウェットエッチングによる $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ メンブレン上に製作した VTO マイクロボロメータの DC 感度は, $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基板上的場合の約 30 倍となる 8670 W^{-1} になった。この値より約 2000 V/W の高い検出感度をもつ検出器ひいてはテラヘルツイメージングデバイスの実現が期待できる。

以上のことから, 本研究で検討した 2 種類の作製法のいずれも, 室温から 80 ~ 90 $^\circ\text{C}$ 付近までの広い温度範囲で高い TCR(-4 ~ -5 %/K)を示す VTO 薄膜が得られたが, 薄膜のグレインの大きさに相違があり, 相互拡散により作製した VTO 薄膜の方が, グレインが大きくボロメータの適用性が高い。この作製法で得られた VTO 薄膜とメンブレン構造を用いることにより広い温度範囲とダイナミックレンジで高感度なマイクロボロメータを実現することができた。

最後に, 今後の研究課題について考える。本研究では, 広い温度範囲で高感度なマイクロボロメータを実現できたが, 実用化に至るまでには, VTO 薄膜の成長プロセスの解明と薄膜作製の再

現性について検討する必要がある。以下に、具体的に述べる。

1. VO₂-TiO₂システムの相互拡散による方法についての指針

第3章でVO₂-TiO₂の間の相互拡散の焼成温度、時間、グレイン接触面積等の依存性について検討したが、深さ方向でTi組成がより均一なVTO薄膜を得るためには、この拡散系の物理的描像(モデリング)や具体的な拡散係数の値等について詳細に検討する必要がある。また、2つの作製法で急激な抵抗変化等が完全に抑制された薄膜のTi組成の違い(混合MOD溶液による作製法で $x = 0.25$ 、相互拡散による作製法で $x = 0.35$)があり、特に相互拡散による方法でなぜより多くのTi組成比が必要なのかを検討する必要がある。

2. VTO薄膜の大粒径化について

第4章で議論したように、VTO薄膜のグレイン間の接触面積を増加させることでボロメトリックな応答が得られる入射電力範囲を広げた。非ボロメトリック応答の原因として結晶粒界における2重ショットキー障壁のモデルについてより深く検討する必要がある。第3章で作製したVTO薄膜のグレインサイズは、通常よく用いられているPAD, ELA-MOD, スパッタ法等で製作されたものよりも大きく、TiO₂薄膜の作製条件の最適化によりさらに大きなグレインを有するVTO薄膜が期待できる。究極的には、マイクロブリッジの寸法よりも大きなグレインを形成した薄膜からデバイス製作ができれば、非ボロメトリック応答を完全に抑制することが期待される。

参考論文

1. B. Ferguson, X. Zhang, “Materials for terahertz science and technology”, *Nat. Mater.*, vol.1, no.1, pp.26-33 (2002).
2. P. H. Siegel, “Terahertz Technology”, *IEEE Trans. Microw. Theory Tech*, vol.50, no.3, pp.910-926 (2002).
3. S. Ariyoshi, C. Otani, A. Dobroiu, H. Sato, K. Kawase, H. M. Shimizu, T. Taino, H. Matsuo, “Terahertz imaging with a direct detector based on superconducting tunnel junctions”, *Appl. Phys. Lett.*, vol.88, no.203503, pp.119-121 (2006).
4. D. M. Mittleman, M. Gupta, R. Neelamani, R. G. Baraniuk, J. V. Rudd, M. Koch, “Recent advances in terahertz imaging”, *Appl. Phys. B*, vol.68, pp.1085-1094 (1999).
5. Y. Kawano, “Highly Sensitive Terahertz Detector: Application to Near-Field Imaging”, *Jpn. J. Opt.*, vol.38, no.2, pp.81-88 (2009).
6. 須川成利, 關柳功, 高橋秀和, 黒田理人, 池辺将之, 浜本隆之, 小室孝, 香川景一郎, 大竹浩, 赤井大輔, 鈴木秀征, “情報センシングの研究開発動向”, *映像情報メディア学会誌*, vol.67, no.11, pp.972-982 (2013).
7. K. Kawase, Y. Ogawa, Y. Watanabe, “Non-destructive terahertz imaging of illicit drugs using spectral fingerprints”, *Opt. Express*, vol.11, no.20, pp.2549-2554 (2003).
8. R. Appleby, R. N. Anderton, “Millimeter-Wave and Submillimeter-Wave imaging for Security and Surveillance”, *Proc. IEEE*, vol.95, no.8, pp.1683-1690 (2007).

9. 鈴木大地, 河野行雄, “テラヘルツ帯電磁波を活用した医薬品・有機膜の非破壊非接触品質分析”, 分析化学, vol.66, no.12, pp.893-899 (2017).
10. R. M. Woodward, V. P. Wallace, D. D. Arnone, E. H. Linfield, M. Pepper, “Terahertz Pulsed Imaging of Skin Cancer in the Time and Frequency Domain”, J. Biol. Phys., vol.29, pp.257-261 (2003).
11. 山崎 良, 加藤 三樹矢, 村手 宏輔, 今山 和樹, 川瀬 晃道, “テラヘルツ波による分光イメージング”, J. Jpn. Soc. Colour. Mater., vol.88, no.12, pp.428-433 (2015).
12. C. Wang, J. Wang, S. Hu, Z. Jiang, J. Tao, F. Yan, “Key Technologies in 6G Terahertz Wireless Communication Systems: A Survey”, IEEE Veh. Technol. Mag., vol.16, no.4, pp.27-37 (2021).
13. S. Rai, “5G Wireless Technology”, Int. J. Innov. Res. Technol., vol.2, no.6, pp.236-242 (2015).
14. W. Jiang, M. A. Habibi, B. Han, H. D. Schotten, “The Road Towards 6G: A Comprehensive Survey”, IEEE Com. Soc., vol.2, pp.334-366(2021).
15. C. Wang, J. Huang, H. Wang, X. Gao, X. You, Y. Hao, “6G Wireless Channel Measurements and Models: Trends and Challenges”, IEEE Veh. Technol. Mag., vol.15, no.4, pp.22-32 (2020).
16. Y. Xiaohu, C. Wang, J. Huang, X. Gao, “Towards 6G wireless communication networks: vision, enabling technologies, and new paradigm shifts”, Sci. China Inf. Sci., vol.64, no.110301, pp.1-74 (2021).
17. M. Tonouchi, “Cutting-edge terahertz technology”, Nat. Photonics., vol.1, pp.97-105 (2007).
18. 永妻忠夫, “テラヘルツ波を用いたイメージング技術の最近の進展”, 映像情報メディア学会誌, vol.67, No.3, pp.211-215 (2013).
19. R. A. Wood, “Uncooled thermal imaging with monolithic silicon focal planes”, Proc. SPIE, vol.2020, pp.322-329 (1993).
20. M. Higashiwaki, K. Sasaki, H. Murakami, Y. Kumagai, A. Kuramata, “Gallium Oxide Schottky Barrier Diodes”, IEEJ Trans. Electron. Inf. Syst., vol.136, no.4, pp.479-483 (2016).

21. D. Navarro, F. Herrera, H. Zenitani, M. M. Mattausch, N. Yorino, H. J. Mattausch, M. Takusagawa, J. Kobayashi, M. Hara, "Compact modeling of SiC Schottky barrier diode and its extension to junction barrier Schottky diode", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.57, no.4s, pp.04FR03/1-6 (2018).
22. J. H. Lee, J. K. Yoo, H. S. Kang, J. H. Lee, "840 V/6 A-AlGaIn/GaN Schottky Barrier Diode with Bonding Pad Over Active Structure Prepared on Sapphire Substrate" *IEEE Elec. Dev. Lett.*, vol.33, no.8, pp.1171-1173 (2012).
23. M. Kuki, H. Nakajima, N. Tsuchiya, J. Tanaka, Y. Hata, "Indoor Human Monitoring System by Thermopile Array Sensor", *IEICE Trans. Inf. Syst.*, vol.27, no.4, pp.149-159 (2014).
24. S. Muraoka, M. Yano, Y. Kita, K. Ichikawa, "A Fast-Response Thermopile Photodetector Fabricated by a Photolithography Technique Combined with Laser-Beam Machining", *J. Soc. Mater. Sci.*, vol.56, no.3, pp.272-277 (2007).
25. H. Yamada, M. Ando, "Influences of the Background and Body Surface Temperatures on Detection rates of Pyroelectric-sensor-type Trail Cameras", *J. Agric. Sci., Tokyo Univ. Agric.*, vol.60, no.1, pp.57-60 (2015).
26. 澤田和明, 川人祥二, 多田浩二, 田所嘉昭, 石田誠, "チョップパルス焦電型赤外線イメージセンサの検討", *映像情報メディア学会技術報告*, vol.24, no.53, pp.282-285 (2000).
27. A. W. M. Lee, Q. Hu, "Real-time, continuous-wave terahertz imaging by use of a microbolometer focal-plane array", *Opt. Lett.*, vol.30, no.19, pp.2563-2565 (2005).
28. T. Hwang, S. E. Schwarz, D. B. Rutledge, "Microbolometers for infrared detection", *Appl. Phys. Lett.*, vol.34, no.11, pp.773-776 (1979).

29. R. Yadav, F. Ludwig, F. R. Faridi, J. M. Klopf, H. G. Roskos, S. Preu, A. Penirschke, "State-of-the-art room temperature operable zero-bias Schottky diode-based terahertz detector up to 5.56 thz", *Sensors*, vol.23, no.7, pp.3469 (2023).
30. S. F. Gilmartin, K. Arshak, D. Collins, B. Lane, D. Bain, S. B. Newcomb, B. McCarthy, A. Arshak, "Titanium Hydride Formation in Current-Biased Titanium Microbolometer and Nanobolometer Devices", *Sens. Transducers J.*, vol.103, no.4, pp.83-95 (2009).
31. S. M. Wentworth, D. P. Neikirk, "Far-infra-red microbolometers made with tellurium and bismuth", *Electron. Lett.*, vol.25, no.23, pp.1558-1560 (1989).
32. T. Shimizu, H. Moritsu, Y. Yasuoka, K. Gamo, "Fabrication of Antenna-Coupled Microbolometer", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.34, no.12A, pp.6352-6357 (1995).
33. F. Bellini, M. Biassoni, C. Bucci, N. Casali, "Response of a TeO₂ bolometer to α particles", *J. Instrum.*, vol.5, no.12, pp.12005 (2010).
34. G. Eppeldauer, A. L. Migdall, C. L. Cromer, "Characterization of a High Sensitivity Composite Silicon Bolometer", *Metrologia*, vol.30, no.4, pp.317 (1993).
35. N. Kishi, H. Hitoshi, N. Kanbara, H. Yamagishi, H. Iwaoka, "Single-Crystal Silicon Microbolometer and Evaluation of CO₂ Measurement Results", *Sens. Mater.*, vol.12, no.6, pp.353-364 (2000).
36. C. Chen, J. Shie, "Fabrication of a Sensitive Germanium Microbolometer for Tympanic Thermometry", *Sens. Mater.*, vol.11, no.6, pp.369-382 (1999).
37. P. L. Richards, "Bolometers for infrared and millimeter waves", *J. Appl. Phys.*, vol.76, no.1, pp.1-24 (1994).

38. M. Gurvitch, S. Luryi, A. Polyakov, A. Shabalov, “Nonhysteretic behavior inside the hysteresis loop of VO₂ and its possible application in infrared imaging”, *J. Appl. Phys.*, vol.106, no.10, pp.1-15 (2008).
39. M. Nishikawa, T. Nakajima, T. Kumagai, T. Okutani, T. Tsuchiya, “Adjustment of thermal hysteresis in epitaxial VO₂ films by doping metal ions”, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol.119, no.7, pp.577-580 (2011).
40. W. Bruckner, W. Moldenhauer, H. Wich, E. Wolf, H. Oppermann, U. Gerlach, W. Reichelt, “The Range of Homogeneity of VO₂ and the Influence of the Composition on the Physical Properties”, *Phys. Status Solidi (a)*, vol.29, pp.63-70 (1975).
41. J. F. De Natale, P. J. Hood, A. B. Harker, “Formation and characterization of grain-oriented VO₂ thin films”, *J. Appl. Phys.*, vol.66, no.12, pp.5844-5850 (1989).
42. Z. Yang, C. Ko, S. Ramanathan, “Oxide Electronics Utilizing Ultrafast Metal-Insulator Transitions”, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol.41, pp.337-367 (2011).
43. X. Zhou, D. Gu, Y. Li, Z. Sun, Y. Jiang, Y. Long, “Abnormal dependence of microstructures and electrical properties of Y-doped VO₂ thin films on deposition temperature”, *Ceram. Intl.*, vol.46, no.11A, pp.18315-18321 (2020).
44. A. M. Makarevich, A. G. Sobol, I. I. Sadykov, D. I. Sharovarov, V. A. Amelichev, D. M. Tsymbarenko, O. V. Boytsova, A. R. Kaul, “Delicate tuning of epitaxial VO₂ films for ultra-sharp electrical and intense IR optical switching properties”, *J. Alloys Compd.*, vol.853, pp.157214/1-10 (2021).
45. T. Hajlaoui, N. Émond, C. Quirouette, B. L. Drogoff, J. Margot, M. Chaker, “Metal–insulator transition temperature of boron-doped VO₂ thin films grown by reactive pulsed laser deposition”, *Scr. Mater.*, vol.177, pp.32-37 (2020).

46. Y. Zhang, S. Ramanathan, “Analysis of “on” and “off” times for thermally driven VO₂ metal-insulator transition nanoscale switching devices”, *Solid-State Electron*, vol.62, no.1, pp.161-164 (2011).
47. P. B. Abdallah, “Thermal memristor and neuromorphic networks for manipulating heat flow”, *AIP Adv.*, vol.7, No.6, pp.065002/1-6(2017).
48. 落合 佑多, 河原 正美, 佐村 剛, 立木 隆, 内田 貴司, “MOD 法により作製した V_{1-x}Cr_xO₂ 薄膜の特性評価”, *電気学会論文誌A*, vol.143, no.3, pp.91-97 (2023).
49. I. Takahashi, M. Hibino, T. Kudo, “Thermochromic Properties of Double-Doped VO₂ Thin Films Prepared by a Wet Coating Method Using Polyvanadate-Based Sols Containing W and Mo or W and Ti”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.40, no.3A, pp.1391-1395 (2001).
50. H. Futaki, M. Aoki, “Effect of Various Doping Element on the Transition Temperature of Vanadium Oxide Semiconductors”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.8, no.8, pp.1008-1013 (1969).
51. K. Miyazaki, K. Shibuya, M. Suzuki, H. Wado, A. Sawa, “Correlation between thermal hysteresis width and broadening of metal-insulator transition in Cr- and Nb-doped VO₂ films”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.53, pp.071102/1-5 (2014).
52. P. Jin, S. Tanemura, “Relationship between Transition Temperature and x in V_{1-x}W_xO₂ Films Deposited by Dual-Target Magnetron Sputtering”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.34, no.5A, pp.2459-2460 (1995).
53. I. Balberg, B. Abeles, Y. Arie, “Phase transition in reactively co-sputtered films of VO₂-TiO₂”, *Thin Solid Films*, no.24, pp.304-310 (1974).

54. M. Nishikawa, T. Nakajima, T. Kumagai, T. Okutani, T. Tsuchiya, "Ti-Doped VO₂ Films Grown on Glass Substrates by Excimer-Laser-Assisted Metal Organic Deposition Process", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.50, no.1S2, pp.01BE04/1-5 (2011).
55. J. Du, Y. Gao, H. Luo, L. Kang, Z. Zhang, Z. Chen, C. Cao, "Significant changes in phase-transition hysteresis for Ti-doped VO₂ films prepared by polymer-assisted deposition", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol.95, no.2, pp.469-475 (2011).
56. B. G. Chae, H. T. Kim, S.J. Yun, B. J. Kim, Y. W. Lee, D. H. Youn, K. Y. Kang, "Highly Oriented VO₂ Thin Films Prepared by Sol-Gel Deposition", *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol.9, no.1, pp.c12-c14, (2006).
57. A. K. Burrell, T. M. McCleskey, Q. X. Jia, "Polymer assisted deposition", *ChemComm*, pp.1271-1277 (2008).
58. Y. Ningyi, L. Jinhua, L. Chenglu, "Valence reduction process from sol-gel V₂O₅ to VO₂ thin films", *Appl. Surf. Sci.*, vol.191, no.1, pp.176-180 (2002).
59. M. Nishikawa, T. Nakajima, T. Manabe, T. Okutani, T. Tsuchiya, "High temperature coefficients of resistance of VO₂ films grown by excimer-laser-assisted metal organic deposition process for bolometer application", *Mater. Lett.*, vol.64, no.17, pp.1921-1924 (2010).
60. M. Nishikawa, T. Nakajima, T. Kumagai, T. Okutani, T. Tsuchiya, "Non-hysteretic metal-insulator transition of VO₂ films grown by excimer-laser-assisted metal organic deposition process", *Appl. Surf. Sci.*, vol.257, no.7, pp.2643-2646 (2011).
61. D. H. Kim, H. S. Kwok, "Pulsed laser deposition of VO₂ thin films", *Appl. Phys. Lett.*, vol.65, no.25, pp.3188-3190 (1994).

62. M. Soltani, M. Chaker, E. Haddad, R. V. Kruzelecky, J. Margot, "Effects of Ti-W codoping on the optical and the electrical switching of vanadium dioxide thin films grown by a reactive pulsed laser deposition", *Appl. Phys. Lett.*, vol.85, no.11, pp.1958-1960 (2004).
63. M. Nakano, H. Kondo, A. Yamashita, T. Yanai, M. Itakura, H. Fukunaga, "Preparation of Nd-Fe-B/ α -Fe nano-composite thick-film magnets on various substrates using PLD with high laser energy density above 10J/cm²", *The 62nd MMM Conference Papers Magnetism and Magnetic Materials*, vol.8, no.5, pp.056223/1-6 (2018).
64. M. Wang, H. Zhao, Y. Liu, C. Kong, A. Yang, J. Li, "Removal of Fe from fly ash by carbon thermal reduction", *Microporous. Mesoporous. Mater.*, vol.245, pp.133-137 (2017).
65. A. Guo, M. Roso, P. Colombo, J. Liu, M. Modesti, "In situ carbon thermal reduction method for the production of electrospun metal/SiOC composite fibers", *J. Mater. Sci.*, vol.50, pp.2735-2746 (2015).
66. Z. Hiroi, H. Hayamizu, T. Yoshida, Y. Muraoka, Y. Okamoto, J. Yamaura, Y. Ueda, "Spinodal Decomposition in the TiO₂-VO₂ System", *Chem. Mater.*, vol.25, no.11, pp.2202-2010 (2013).
67. Z. Hiroi, T. Yoshida, J. Yamaura, Y. Okamoto, "Spinodally decomposed nanostructures in a TiO₂-VO₂ crystal", *APL Mater.*, vol.3, no.062508, pp.1-8 (2015).
68. B. Wang, Z. Lin, "A Schottky barrier based model for the grain size effect on oxygen ion conductivity of acceptor-doped ZrO₂ and CeO₂", *Int. J. Hydrog. Energy*, vol.39, no.26, pp.14334-14341 (2014).
69. J. Yan, M. H. Kim, J. A. Elle, A. B. Sushkov, G. S. Jenkins, H. M. Milchberg, M. S. Fuhrer, H. D. Drew, "Dual-gated bilayer graphene hot electron bolometer", *Nat. Nanotechnol.*, vol.7, no.7 (2012).

70. L. N. Son, T. Tachiki, T. Uchida, Y. Yasuoka, “Receiving Properties of Thin-Film Spiral Antenna Fabricated on Fused-Quartz Substrate Backed by Copper Plate Reflector”, *IEICE Trans. Elec.*, vol.E95-C, no.5, pp.936-941 (2012).
71. L. N. Son, T. Tachiki, T. Uchida, “Fabrication and Evaluation of Thin-Film Spiral-Antenna-Coupled VO_x Microbolometer by Metal-Organic Decomposition”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.52, no.4R, pp.046601 (2013).
72. 前田幸平, V. N. Hai, 西岡國生, 松谷晃宏, 立木隆, 内田貴司, “MOD 法により Si₃N₄/SiO₂ メンブレン上に製作した VO_x マイクロボロメータの特性評価”, *電気学会論文誌A*, vol.138, no.9, pp.471-477 (2018).
73. T. Uchida, A. Matsushita, T. Tachiki, “High DC sensitivity of VO_x bolometer thin films on Si₃N₄/SiO₂ membranes fabricated by metal–organic decomposition”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.53, no.6, pp.068009 (2014).
74. X. Yang, C. Cai, S. Zhou, H. Liu, W. Liu, “VO_x films prepared by DC magnetron sputtering”, *Chinese Opt. Lett.*, vol.8, pp.137-139 (2010).
75. S. Toshinari, K. Kato, S. Yoshioka, K. Chikuba, K. Nakagawa, H. Oda, “Surface Chemical properties of cup-stacked-type carbon nanotubes”, *Tanso*, no.242, pp.55-59 (2010).
76. C. Chuang, Y. Wang, Y. Shao, Y. Yeh, D. Wang, C. Chen, J. W. Chiou, S. C. Ray, W. F. Pong, L. Zhang, J. F. Zhu, J. H. Guo, “The Effect of Thermal Reduction on the Photoluminescence and Electronic Structures of Graphene Oxides”, *Sci. Rep.*, vol.4, no.4525, pp.1-7 (2014).
77. 内田 貴司, 笠井 博幸, 立木 隆, “MOD 法プリカーサ薄膜の減圧焼成で得た VO_x 薄膜の特性評価”, *電気学会論文誌A*, vol.135, no.8, pp.481-487 (2015).

78. D. Habel, J. B. Stelzer, E. Feike, C. Schroder, A. Hosch, C. Hess, A. K. Gericke, J. Caro, H. Schubert, "Phase development in the catalytic system V_2O_5/TiO_2 under oxidising condition", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol.26, pp.3287-3294 (2006).
79. D. C. Smith, "Sb-Rich Rutile in the Manganese Concentrations at St. Marcel-Praborna, Aosta Valley, Italy: Petrology and Crystal-Chemistry", *Mineral. Mag.*, vol.61, no.408, pp.655-659 (1997).
80. F. Beteille, R. Morineau, J. Livage, M. Nagano, "Switching Properties of $V_{1-x}Ti_xO_2$ Thin Films Deposited From Alkoxides", *Mater. Res. Bull.*, vol.32, no.8, pp.1109-1117 (1997).
81. T. Horlin, T. Niklewski, M. Nygren, "Magnetic, Electrical and Thermal Studies of $V_{1-x}Ti_xO_2$ ", *Acta Chem. Scandinavica A*, no.30, pp.619-624 (1976)
82. T. Zheng, J. Sang, Z. Hua, L. Xu, X. Xu, C. Wang and B. Wu, "A simple method for synthesizing VO_2 with almost coincident hysteresis loops on Si substrate containing TiO_2 buffer layer", *J. Alloy. Compd.*, vol.865, no.158755, pp.1-8 (2021).
83. M. Shima, "Introduction to XPS Analysis for Beginners", *J. Surf. Anal.*, vol.26, no.1, pp.41-48 (2019).
84. 名越正泰, "XPS スペクトルを解析する", *J. Surf. Analy.*, vol.7, no.1 (2000).
85. Y. Suyama, A. Kato, "Mechanism of Action of Additives on Anatase-Rutile Transition", *J. Soc. Mater. Sci.*, vol.27, no.298, pp.632-637 (1978).
86. D. A. H. Hanaor, C. C. Sorrell, "Review of the anatase to rutile phase transformation", *J. Mater. Sci.*, vol.46, pp.855-874 (2011).
87. A. S. Bakri, M. Z. Sahdan, F. Adriyanto, N. A. Raship, N. D. M. Said, S. A. Abdullah, M. S.

- Rahim, "Effect of annealing temperature of titanium dioxide thin films on structural and electrical properties", *API Conf. Proc.*, vol.1788, no.1, pp.030030 (2017).
88. G. Silversmit, D. Depla, H. Poelman, G. B. Marin, T. D. Gryse, "An XPS study on the surface reduction of $V_2O_5(001)$ induced by Ar^+ ion bombardment", *Surf. Sci.*, vol.600, no.17, pp.3512-3517 (2006).
89. H. Gao, L. Zhang, W. D. Nix, C. V. Thompson, E. Arzt, "Crack-like grain-boundary diffusion wedges in thin metal films", *Acta Mater.*, vol.47, no.10, pp.2865-2878 (1999).
90. L. Klinger, E. Rabkin, "The effect of stress on grain boundary interdiffusion in a semi-infinite bicrystal", *Acta Mater.*, vol.55, no.14, pp.4689-4698 (2007).
91. 平野 賢一, "アルミニウムおよびアルミニウム合金中の原子の拡散", *軽金属*, vol.31, no.3, pp.206-216 (1981).
92. P. Karmakar, "Nanostructures on Thin Films by keV Ion Beams", *Nanofabrication by ion-beam sputtering: Fundamentals and Applications*, chap.5 (2013).
93. S. Hashimoto, A. Tanaka, A. Murata, T. Sakurada, "Formulation for XPS spectral change of oxides by ion bombardment as a function of sputtering time", *Surf. Sci.*, vol.556, vol.1, pp.22-32 (2004).
94. G. A. Slack, "Thermal Conductivity of Pure and Impure Silicon, Silicon Carbide, and Diamond", *J. Appl. Phys.*, vol.35, no.12, pp.3460-3467 (1964).
95. M. Shirpour, R. Merkle, C. T. Lin, J. Maier, "Nonlinear electrical grain boundary properties in proton conducting $Y-BaZrO_3$ supporting the space charge depletion model", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol.14, no.2, pp.730-740 (2011).

96. N. Wakiya, H. Sumino, K. Shinozaki, N. Mizutani, "I-V Characteristics of Single Grain Boundary in ZnO Varistor", *J. Ceram. Soc. Jpn*, vol.99, no.9, pp.788-792 (1991).
97. Q. Wang, C. Lui, B. Ma, Y. Gao, M. Fitzpatrick, Y. Li, B. Liu, C. Gao, Y. Ma, "High pressure study of B₁₂As₂: Electrical transport behavior and the role of grain boundaries", *J. Appl. Phys.*, vol.117, no.4, pp.1-6 (2015).
98. K. Mukae, K. Tsuda, "Effects of Interface States on Applied Voltage Dependence of Double Schottky Barrier (Part 1)", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol.101, no.10, pp.1125-1130 (1993).
99. Z. Li, Z. Yang, B. Du, "Surface Charge Transport Characteristics of ZnO/Silicone Rubber Composites Under Impulse Superimposed on DC Voltage", *IEEE Acc.*, vol.7, pp.3008-3017 (2018).
100. H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger, H. Baumgartel, "Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions", *J. Electrochem. Soc.*, vol.137, no.11, pp.3626-3632 (1990).
101. K. R. Williams, K. Gupta, M. Wasilik, "Etch Rates for Micromachining Processing – Part II", *J. Microelectromech. Syst.*, vol.12, no.6, pp. 761-778 (2003).
102. H. K. Lee, K. S. Chung, J. S Yu, "Selective Etching of Thick Si₃N₄, SiO₂ and Si by Using CF₄/O₂ and C₂F₆ Gases with or without O₂ or Ar Addition", *J. Korean Phys. Soc.* Vol.54, no.5, pp.1816-1823 (2009).

謝辞

本研究は、平成 29 年度から平成 30 年度までの間、防衛大学校理工学研究科前期課程在学中に内田貴司教授の御指導、令和 3 年度から令和 5 年度までの間、後期課程在学中に立木隆教授の御指導のもとに行われたものです。

内田教授には、本科学生時を含め 3 年に渡り研究の直接のご指導を賜りました。研究を通じて、特に論理的思考、研究に対する心構え、熱意等をご指導賜りました。ここに心から感謝申し上げます。

立木教授には、研究科後期課程 3 年に渡り研究の直接のご指導を賜りました。実験装置の取扱い、学術的な論文作成、研究者とする博士の心構え等に関し御教示いただきましたことと、前期卒業してからさらに 2 年間帰国して日本語能力がかなり落ちる私に対して優しく詳しく教えてくださったことに深く感謝申し上げます。

また、本論文を作成するにあたり御指導いただきました大越昌幸教授、森武洋教授、北嶋武教授に深謝致します。

高純度化学研究所（株）の河原正美氏、佐村剛氏には本研究で使用した MOD 溶液を合成していただき、共同研究者として化学的な見地から多くの討論をしていただきました。ここに感謝致します。さらに、機能材料工学科の森本貴明准教授には XPS 測定ならびに解析方法を、宮崎尚講師には SEM/EDX の測定方法についてご指導を頂きました。ここに感謝致します。

最後に、研究室において、様々な課題に対して共に議論していただいた研究科後期課程学生の笹島氏（23 期生）、研究科前期課程学生の前田氏（55 期生）、江口氏（57 期生）、落合氏（59 期生）、グエン氏（60 期生）、平間氏、奥園氏（61 期生）、稲川氏（62 期生）、村瀬氏（62 期生）に感謝します。また、本研究を共に進めてきた本科学生の皆さんに感謝します。

令和 6 年 3 月 ヴァン・ニュー・ハイ

発表実績

論文

1. ヴァン・ニュー・ハイ, 河原正美, 佐村剛, 立木隆, 内田貴司, “MOD 法により TiO₂分散型 VO_x薄膜の特性評価”, 電気学会論文誌 A, vol.139, no.12, pp.708-714 (2019).
2. V. N. Hai, M. Kawahara, T. Samura, T. Tachiki, T. Uchida, “Fabrication of V_{1-x}Ti_xO₂ thin films by metal-organic decomposition using carbon thermal reduction”, Jpn. J. Appl. Phys., vol.58, no.075506 (2019).
3. V. N. Hai, M. Kawahara, T. Samura, T. Tachiki, “Fabrication of V_{1-x}Ti_xO₂ microbolometer on Si₃N₄/SiO₂ membranes”, accepted for publication in Jpn. J. Appl. Phys. (2023).
4. 前田幸平, ヴァン・ニュー・ハイ, 西岡國生, 松谷晃宏, 立木隆, 内田貴司, “MOD 法により Si₃N₄/SiO₂メンブレン上に製作した VO_xマイクロボロメータの特性評価”, 電気学会論文誌 A, vol.138, no.9, pp.471-477 (2018).

国際会議

1. K. Maeda, V. N. Hai, K. Nishioka, A. Matsutani, T. Tachiki, T. Uchida, “Characteristics of VO_x Microbolometer on Si₃N₄/SiO₂ Membrane Fabricated by Deep-RIE and XeF₂ Vaper Etching for THz-detector”, Proc. of the 43rd International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz2018), We-POS-20/1-2.
2. V. N. Hai, M. Kawahara, T. Tachiki, “Fabrication and characterization of Ti-doped Vanadium dioxide microbolometers”, abstract of The Third International Symposium on Frontiers in THz Technology (FTT 2022), ThuP-1.
3. V. N. Hai, M. Kawahara, T. Samura, T. Tachiki, “Fabrication of V_{1-x}Ti_xO₂ microbolometers on Si₃N₄/SiO₂membranes”, Proc. of The 9th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2023), PB-29.

国内会議等

1. ヴァン・ニューハイ, 前田幸平, 河原正美, 佐村剛, 立木隆, 内田貴司, “MOD 法による Ti ドープした V_2O_5 薄膜の作製”, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 5p-A401-3, Sep.2017.
2. 前田幸平, 西岡國生, ヴァン・ニューハイ, 松谷晃宏, 立木隆, 内田貴司, “Deep-RIE と XeF_2 気相エッチングによる $VO_x/Si_3N_4/SiO_2$ メンブレンの製作”, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 14p-317-3, Mar.2017.
3. ヴァン・ニューハイ, 前田幸平, 河原正美, 佐村剛, 立木隆, 内田貴司, “MOD 法により作製した Ti-doped V_2O_5 薄膜における Ti の固溶限界”, 第 27 回日本赤外線学会研究発表会, 2017-IR-31, Oct.2017.
4. 前田幸平, ヴァン・ニューハイ, 西岡國生, 松谷晃宏, 立木隆, 内田貴司, “Deep-RIE と XeF_2 気相エッチングによる Si_3N_4/SiO_2 メンブレン上への VO_x マイクロブリッジの製作”, 第 27 回日本赤外線学会研究発表会, 2017-IR-32, Oct.2017.
5. ヴァン・ニューハイ, 前田幸平, 河原正美, 佐村剛, 立木隆, 内田貴司, “MOD 法により作製した Ti-doped V_2O_5 薄膜の減圧焼成”, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 17p-p2-4, Mar.2018.
6. 前田幸平, ヴァン・ニューハイ, 西岡國生, 松谷晃宏, 立木隆, 内田貴司, “MOD 法により Si_3N_4/SiO_2 メンブレン上に製作した VO_x マイクロボロメータの DC 感度測定”, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 17p-p2-5, Mar.2018.
7. 内田貴司, 河原正美, ヴァン・ニューハイ, 前田幸平, 立木隆, “MOD 法により作製した Ti-doped V_2O_5 薄膜の減圧焼成”, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 18a-F202-4, Mar.2018.
8. ヴァン・ニューハイ, 河原正美, 佐村剛, 立木隆, 内田貴司, “MOD 法による $TiO_2-V_2O_5$ プリカーサ薄膜の窒素雰囲気における還元焼成”, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 19a-212B-4, Sep.2018.

9. ヴァン・ニューハイ, 前田幸平, 河原正美, 佐村剛, 立木隆, 内田貴司, “有機金属分解 (MOD) 法による TiO_2 分散型 VO_x 薄膜の作製”, 電子情報通信学会技術報告, CPM2018-37, pp. 1-6, Oct.2018.

10. ヴァン・ニューハイ, 河原正美, 佐村剛, 立木隆, 内田貴司, “炭素熱還元を用いた MOD 法による Ti-doped VO_2 薄膜の作製”, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 10a-S321-3, Sep.2019.

11. ヴァン・ニューハイ, 河原正美, 佐村剛, 立木隆, 内田貴司, “MOD 法による TiO_2 バッファ層の作製および特性評価”, 第 30 回日本赤外線学会研究発表会, 2021-IR-35, Oct.2021.

特許

1. 河原正美, 佐村剛, 内田貴司, ヴァン・ニューハイ, 立木隆, “二酸化バナジウム薄膜の製造方法”, 特許第 7301340 号, 令和 5 年 6 月 23 日.