

氏名	宮崎 憲一
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博甲第 7925 号
学位授与年月日	平成 28 年 9 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文	マルチガス検知センサ用高感度熱式赤外線検知器の開発

主査	筑波大学 数理物質系教授	博士(工学) 藤田 淳一
副査	筑波大学 数理物質系教授	博士(工学) 佐々木 正洋
副査	筑波大学 数理物質系教授	博士(工学) 末益 崇
副査	筑波大学 数理物質系准教授	博士(工学) 鈴木 義和
副査	産業技術総合研究所 副研究部門長	博士(工学) 澤 彰仁

## 論 文 の 要 旨

本論文は、車載インターロック用アルコール検知センサーに用いる高感度赤外検知器の開発を目的に、強相関酸化物  $\text{VO}_2$  をベースとしたマルチガス成分検知センサーの研究開発を行ったものである。熱型赤外線検知器の高感度化を実現する手法として、材料の抵抗変化を利用したボロメータ式が採用されている。ボロメータ方式では抵抗変化係数(TCR)がセンサー感度の指標となる。 $\text{VO}_2$  は室温付近で数桁の抵抗率変化を伴う金属絶縁体転移を示し、従来比 10 倍以上と非常に高い  $\text{TCR} > 70\%/K$  を持つ材料である。しかし金属絶縁体転移相転移では構造相転移に伴う熱ヒステリシスが発生するため、検知器としての利用が困難であった。このヒステリシス抑制手段として、従来  $\text{VO}_2$  へ金属イオンドーピングが試みられてきたが、ヒステリシス抑制と同時に TCR も大幅に低下してしまう。本研究ではドーピング元素の価数とイオン半径に着目した系統的な実験結果を実施し、ヒステリシス抑制と TCR 低下に関する系統的な知見を見いだすと同時に TCR 低下機構が解明されている。その結果、高 TCR 特性を得るためには、ヒステリシス抑制と高 TCR を同時に実現する 2 種元素同時共ドーピング手法が有効であることが実証されている。この新しい共ドーピング手法の導入により、 $\text{VO}_2$  系ボロメータのヒステリシス発生を効果的に抑制し、かつ従来比 10 倍以上となる高 TCR ( $> 10\%/K$ ) が示されている。さらに、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  基板上に  $\text{TiO}_2$  バッファ層を形成することで、 $\text{VO}_2$  のグレイン成長を促進させ従来困難であった  $400^\circ\text{C}$  以下の成膜温度で  $\text{VO}_2$  のシャープな金属絶縁体転移特性を示すことに成功し、トータルプロセス温度  $400^\circ\text{C}$  以下でヒステリシスを抑制しながら従来比 10 倍以上となる  $\text{TCR } 11.9\%/K$  の特性を有するボロメータセンサー素子の実現が報告されている。

## 審 査 の 要 旨

### 〔批評〕

ボロメータはその動作原理から、マイクロメカニクスと組み合わせることで、非常にコンパクトで高感度なセンサーの実現が期待されていた。特に VO<sub>2</sub>系強相関材料では、高い TCR 特性が得られるために高感度センサー材料の有力候補としての期待から精力的に研究が継続されていた。しかし、そのセンサー特性に現れるヒステリシスを抑制することが非常に困難であり、実用化の目途が立たなかった。宮崎氏は、強相関材料へのイオンドーピング効果に着目した研究を積み重ねた。各種イオンドーピングによる VO<sub>2</sub> 格子定数の変化とヒステリシス発現との関連に着目した研究から、ヒステリシスの発生起源を明らかにした。さらに、イオン半径の小さな Cr とイオン半径の大きな Nb とによる共ドーピングによって、ヒステリシスを効果的に抑制しながら、同時に高い TCR を得ることが可能であることを実証した。このヒステリシスの発生機構の解明をもとに、VO<sub>2</sub> 系材料に有効な共ドーピング物質の組み合わせを見出した点において、強相関材料物性に対する学術的貢献があったと認められる。さらに、TiO<sub>2</sub> バッファ層を用いることで、400℃の低温成膜でも VO<sub>2</sub> 膜のグレインサイズを十分に大きく成長させ、TCR 特性を大幅な改善とともに Si プロセスとの共存を可能とした。このようにして合成された Cr,Nb ドーピングの VO<sub>2</sub> 膜は、従来の VO<sub>2</sub> 膜では実現不可能であった TCR >10%/K かつ金属絶縁体転移特性 TMI ≤ 0.6 K を実現し、十分に車載用呼気センサーへの産業応用が可能であることを示した。このような強相関材料の物性明らかにし、具体的な高感度ボロメータセンサーへの産業応用を実証し得た点において、本論文は工学的にも価値があると認められる。

### 〔最終試験結果〕

平成 28 年 9 月 5 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

### 〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。