

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

宮崎 憲一

2016年 8月

筑波大学大学院博士課程
数理物質科学研究科博士論文
博士（工学）

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

宮崎 憲一

電子・物理工学専攻

目次

序文

1 序論

1.1	赤外線とは	2
1.2	赤外線技術の歴史的背景	3
1.3	量子型と熱型検知器の比較	10
1.4	熱型赤外線検知器の動作原理	13
1.5	熱型赤外線検知器の方式選定	15
	1.5.1 熱電対	15
	1.5.2 焦電型	17
	1.5.3 ボロメータ式	19
	1.5.4 熱型赤外線検知器の選定と課題	22
1.6	ボロメータ材料の選定	24
	1.6.1 ボロメータ材料の抵抗温度係数 (TCR) とノイズ	24
	1.6.2 強相関材料と TCR	25
	1.6.3 二酸化バナジウム (VO ₂) の物性と課題	26
1.7	本論文の目的及び概要	31
	参考論文	33

2 マルチガス検知センサ

2.1	マルチガス検知センサの方式	37
	2.1.1 マルチガスセンサの要求仕様	37
	2.1.2 半導体式ガスセンサ	38
	2.1.3 化学式ガスセンサ	40
	2.1.4 光学式ガスセンサ	42
	2.1.5 マルチガス検知センサの方式選定と課題	44
2.2	センサシステムと赤外線検知器	45
	2.2.1 マルチガス検知センサのコンセプト	45
2.3	研究課題と目標設定	50
	2.3.1 熱型赤外線検知器の目標設定	50
	2.3.2 高感度熱型赤外線検知器とアプリケーション	53
2.4	小括	54
	参考論文	55

3 試料作製及び評価方法

3.1	試料作製	56
-----	------	----

3.1.1	Pulsed laser deposition (PLD)法	56
3.1.2	PLD 用ターゲット作製	59
3.2	評価方法	61
3.2.1	X線回折法 (XRD)	61
3.2.2	段差測定器	62
3.2.3	物理特性評価装置 (PPMS)	63
3.2.4	ラマン分光	64
3.2.5	走査電子顕微鏡 (SEM)	65
3.2.6	透過電子顕微鏡 (TEM)	65
	参考文献	56

4 VO₂への元素ドーピングによるヒステリシス幅と金属絶縁体転移の相関

4.1	VO ₂ ヒステリシス抑制の背景	68
4.1.1	VO ₂ のヒステリシス抑制に関する先行研究	68
4.1.2	1次相転移とヒステリシス	69
4.1.3	VO ₂ の元素ドーピングによるヒステリシス抑制	71
4.1.4	金属イオンドーピングによる TCR 低下とヒステリシス抑制メカニズム	72
4.2	試料作製と評価方法	73
4.2.1	試料作製	73
4.2.2	評価方法	73
4.3	実験結果および考察	74
4.3.1	実験結果	74
4.3.2	金属イオンドーピングによる TCR 低下とヒステリシス抑制の考察	77
4.3.3	実験結果まとめ	81
4.4	小括	82
	参考文献	83

5 VO₂への元素コドーピングによる高 TCR とヒステリシス抑制

5.1	VO ₂ への元素コドーピングの背景	86
5.1.1	VO ₂ への元素コドーピングの先行研究	86
5.1.2	VO ₂ への元素コドーピングによる高 TCR とヒステリシス抑制	87
5.2	試料作製と評価方法	88
5.2.1	試料作製	88
5.2.2	評価方法	88
5.3	実験結果および考察	89
5.3.1	実験結果	89
5.3.2	VO ₂ の TCR とヒステリシスに関する Cr-Nb 相図	92
5.3.3	VO ₂ へのコドーピング効果の考察	93
5.3.4	Si 基板上 VO ₂ へのコドーピング効果	94
5.4	小括	95
	参考文献	96

6 TiO₂バッファ層による SiO₂/Si(100)基板上への高 TCR VO₂ 薄膜の形成

6.1	Si 基板上 VO ₂ 薄膜形成の背景	97
-----	--------------------------------	----

6.1.1	Si 基板上 VO ₂ 低温製膜の課題	97
6.2	試料作製と評価方法	98
6.2.1	試料作製	98
6.2.2	評価方法	98
6.3	実験結果および考察	99
6.3.1	実験結果	99
6.3.2	TiO ₂ バッファ層による MIT 特性改善の考察	101
6.3.3	TiO ₂ バッファ層による VO ₂ 表面形態の変化	103
6.4	小括	104
	参考文献	105

7 高感度熱型赤外線検知器の設計

7.1	熱型赤外線検知器の構成	106
7.2	熱型赤外線検知器の設計要素	107
7.2.1	赤外吸収膜	107
7.2.2	熱コンダクタンス	108
7.2.3	検知器感度と真空度	110
7.3	熱型赤外線検知器の設計と作製方法	111
7.3.1	赤外線検知器の構造検討	112
7.3.2	作製工程	114
7.3.3	熱型赤外線検知器の評価方法	115
7.4	小括	117
	参考文献	118

8 総括

謝辞

業績リスト

第1章 序論

数十年前まで赤外線技術は主に夜間撮影等の軍事用途で使用され、アプリケーションが限定されていた。最近、我々の身の回りに赤外線技術を用いたアプリケーション、例えばモーションセンサ、火気検知センサ、耳式体温計、トースタ内の焼け具合監視センサや、非接触で物体の温度や温度イメージングを行う温度センサ等用途が広がってきた[1]。さらに赤外線センサ技術を応用した医療診断や、建物やインフラなどの非破壊評価、環境モニタリング、ガスセンサ、リモートセンシング等へ技術が展開され[2]、さらなる市場拡大が期待される。

赤外線のアプリケーションの広がりには下記 2 点の物理法則に基づく特徴を赤外線が持つためである。

- ・ 室温環境において黒体放射による物体からの放射スペクトルは、物体の温度に応じて赤外線帯域である波長 $10 \mu\text{m}$ 辺りにピークを持つため、 $10 \mu\text{m}$ 周辺の赤外線帯域を観測することで物体検知や温度、形状等の特徴を昼夜関係なくパッシブで検知することができる。
- ・ 無機物や有機物の分子における原子間結合の共鳴周波数は、一般的に赤外線帯域にあることが多い。そのため、物体もしくは混合物の反射や吸収、透過の赤外スペクトルを調べることで、物体の原子や分子構造特有のいわゆる”指紋”から物体を同定することができる。

赤外線技術が世の中に広がった背景にはいくつかの要因が挙げられる。主な要因はムーアの法則に代表される半導体微細加工技術の進展によるセンサ特性の向上である。それにより赤外線検知器の検知方式がナローバンドギャップを利用する量子型から赤外線吸収による温度変化を利用した熱型へ変化し、低コスト化と小型化が進んだためである。量子型の特徴を最大限発揮するためには、熱ノイズ抑制のために液体窒素等による冷却が必須である。一方、熱型はそのような冷却機構が不要で非冷却（室温）で使用できるため、赤外線センサの低コスト化や小型化に大きく貢献した。しかし熱型のセンサ感度は量子型に劣る。そのため赤外線センサ市場をさらに拡大するためには、熱型検知器の高感度化が必須となる。

本論文では、赤外線による物体識別性を利用した赤外線マルチガス検知センサへの応用を想定し、非冷却熱型赤外線検知器の高感度化を目的として材料の観点から研究を行った。我々は熱型赤外線検知器の方式としてボロメータ方式を採用した。ボロメータ方式は赤外線吸収による温度変化によって変化する抵抗を利用して赤外線を検知する方式であるため、ボロメータ材料の抵抗温度係数（Temperature coefficient of resistivity: TCR）がセンサの感度となる。TCR は $|(1/\rho)(d\rho/dT)|$ で定義される。ここで ρ はボロメータ材料の抵抗率もしくは抵抗値を示し、 T はボロメータ材料の温度である。

本研究では、高感度化を実現する材料として酸化バナジウム(VO_2) 材料を用いた。 VO_2 は強相関酸化物として知られており、室温付近で数桁の抵抗率変化を伴う温度起因の金属絶縁体転移(Metal-Insulator transition: MIT)を示すため非常に TCR が高い。そのため MIT を持つ VO_2 は検知器の高感度化を実現するための非常に有望な材料である。

しかし赤外線センサとして VO_2 を使用するためには、実効感度を大幅に低下させる MIT 時のヒステリシスを抑制することが必要不可欠であった。我々はヒステリシス抑制のために、 VO_2 の MIT 発生メカニズムを相転移理論と材料物性の観点から検討し課題解決を行った。

本論文の成果は熱型検知器の高感度化実現による赤外線センサ市場の拡大に貢献するだけでなく、物性物理学の観点からも非常に興味深い結果が含まれている。

1.1 赤外線とは

赤外線(Infrared Ray: IR)は高周波の電磁波である。電磁波が直進性を持って真空や大気、ガラス、シリコン中を伝搬するためには、周波数 ν は一定で、波長 λ が伝搬する物体中の光速度 c に応じて変化する。

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{c_0}{n\nu} \quad (1.1.1)$$

赤外線の波長帯は可視光($\lambda = 380\text{-}780\text{ nm}$) とマイクロ波($\lambda = 1\text{ mm-}1\text{ m}$) の間に位置する。

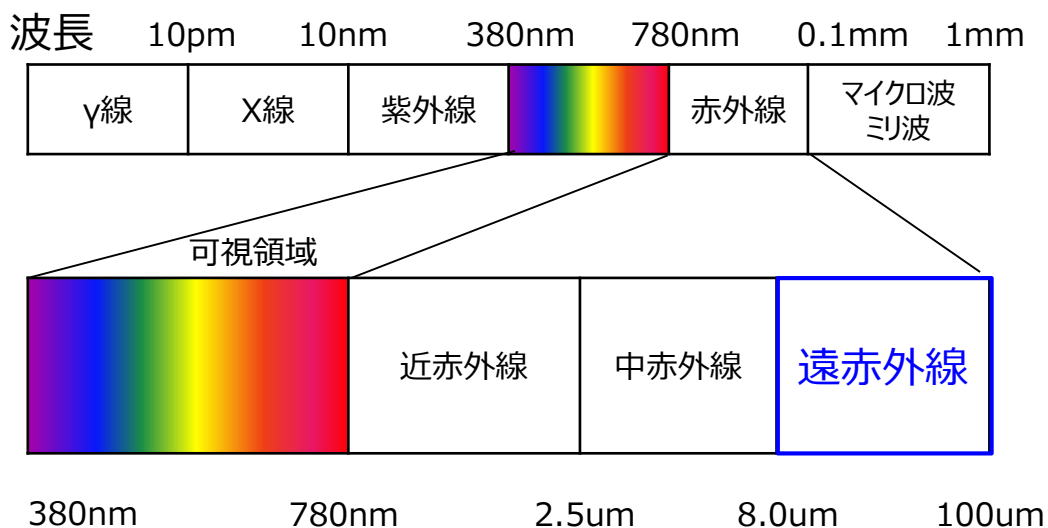


図 1.1.1 波長帯域と帯域ごとの名称

図 1.1.1 に波長帯域と帯域ごとの名称を示す。可視領域とマイクロ波の間でも波長によって名称が異なる。波長が短い方から近赤外線、中赤外線、遠赤外線、マイクロ波、ミリ波（テラヘルツ）と呼ばれる。本論文で扱う帯域は、中赤外線から遠赤外線（ $\sim 10\ \mu\text{m}$ ）までの帯域である。

1.2 赤外線技術の歴史的背景[3]

この節では過去に行われた赤外線技術開発について述べる。赤外線を計測する技術は、1821年の熱電効果の発見により、温度変化を利用する熱型赤外線検知器の開発が当初行われた。しかし、感度の問題や2次元イメージング（Focal Plane Array: FPA）の取得の容易さから、熱型ではなく熱ノイズを抑制するために液体窒素等での冷却の必要があるバンドギャップを利用した量子型の赤外線検知器の開発が進んだ。熱型が再度注目を集めるようになったのは、半導体技術の進展で微細電子機械システム（Micro Electro Mechanical System: MEMS）技術が高度化し、低コストで高度な真空断熱構造が実現できるようになった1990年代になってからである。1992年にHoneywell社が熱型赤外線検知器でボロメータ式を用いたFPAを発表し、それより熱型検知器の開発が加速した。以下では、赤外線検知器開発における検知方式の遷移を年代順に記載した。

赤外線は1800年イギリスのW. Herschelによって発見された。これはHerschelが実験で太陽光にプリズムをつかって分光させていたところ、赤色よりも長い波長領域で可視光以上の温度上昇が観測されたことがきっかけであった[4]。

その後、19世紀前半の熱電効果の発見により、赤外線を計測するための技術として当初は下記に示す熱型赤外線検知器の開発が進んだ[5,6]。

- 1821年、T. J. Seebeckにより熱電効果が発見され、世界初となる熱電対の実証が行われた
- 1829年、L. Nobiliにより複数の熱電対を直列に接続したthermopileが組み立てられた
- 1833年、M. Melloniが熱電対の材料を改良し、BiとSbを用いた熱電対を作製した

1880年にS. P. Langleyにより初めて温度上昇による抵抗変化を利用するボロメータ方式が発表された[6]。Langleyが用いた構造は、2つの薄いPtのリボンを、Wheatstone bridgeを構成する4つの抵抗の内の2つの抵抗に用いて形成されたものであった。Langleyはその後20年にわたってボロメータの改良を繰り返し、最終的に当初作製したボロメータの感度に比べて400倍の感度が得られるようになった。改良したボロメータを利用することで、4分の1マイルほど離れた場所にいる牛の体温を計測できたとのことである。

赤外線の強度で抵抗値が変化することを利用して赤外線を計測する光伝導効果は、1873年にW. Smithにより海底ケーブルの絶縁材料としてSeを利用した実験を行っている時に発見された[8]。この発見はその後何十年に渡り、大半が疑わしい結果だったが、光伝導効果が精力的に研究されることにつながった。

1927年までにSeの光伝導効果に関する記事は1500本を超え、100件の特許が申請されたとの記録が残っている[9]。1904年には、J. C. Boseが赤外線の光起電力がSや方鉛鉱等の材料で自然に起こることを発表した[10]。しかしながらこの効果はその後何十年にもわたって注目されることなく、その間、光伝導効果を利用した赤外検知器が開発されることはなかった。

光伝導効果を利用した赤外線検知器は20世紀になって初めて開発された。初めて開発された光伝導型赤外線検知器は、1917年にT. W. CaseがTIとSで構成された材料が光伝導効果を示すことを発見した成果を利用し開発された[11]。その後Caseは、検知器材料に酸素を添加することが赤外検知器の感度を大幅に向上させることを発見した[12]。しかし初期の光導電型赤外線検知器には、光の入射や電圧印加動作時における露光時間の長さや、高ノイズ、低フレームレート、抵抗値の再現性の乏しさ等の欠点

があった。そのため、光伝導効果を利用した赤外線検知器は利便性において固有の課題があるとみなされていた。

1930年頃の赤外線技術開発は主に外部光電効果を利用した方式の開発が行われた。これは1930年に安定した特性を持つCs-O-Agの光電管が開発されたためである。光電管の開発により光伝導効果を用いたデバイス開発が1940年頃まで停滞した。但しこの時期にドイツでは、光伝導効果を利用した検知器の性能向上に向けた開発が始まっていた[13,14]。1933年にベルリン大学のE. W. Kutzscherはサルデーニャ地方の自然方鉛鉱に含まれたPbSが3 μm波長で光伝導効果を示すことを発見した。この発見は戦争のために長らく秘密にされ、ヨーロッパでの戦争終結後の1945年まで世間に広く知られることはなかった。ちなみにPbSは、戦争中に最も多用途で使用された赤外線検知器である。

一方1941年にR. J. Cushmanが、Tl₂Sを用いた赤外線検知器を改良し生産に成功した[15]。CushmanはTl₂Sの開発に成功した後、PbSの開発に精力を傾けPbSと似た構造をもつPbSeやPbTe等の半導体が赤外線検知器として有力であることを第二次世界大戦後に発見した[15]。PbSを用いた光伝導型検知器は、1943年にドイツで製造が開始された[16]。

赤外線検知器の開発では、検知材料として様々な材料が調査された。それらのなかで、材料の温度上昇を利用する方式では、熱電効果（熱電対）、電気伝導の変化を利用（ボロメータ式）、ガス膨張を利用（ゴーレイセル）、焦電効果（パイロメータ）、相転移を利用したもの等がある。また光電効果を利用する方式では、フォトンドラッグ、ジョセフソン効果（Superconducting QUantum Interference Devices: SQUIDs）、熱電子放出（PtSiショットキーバリア）、赤外線吸収（バンドギャップ）、不純物吸収（不純物準位）、低次元系（超格子）、量子井戸（Quantum Well: QW）、量子ドット（Quantum Dot: QD）等、多岐にわたる。図1.2.1に赤外線検知器の開発の年表を示す。黄色の箇所には書かれた材料は、赤外線検知器の性能等で大きな進展となった発明である。

上述の記述から、最近の赤外線技術の基本原理は第二次世界大戦以前に起源を持つことが分かる。過去60年間に行われた高性能化（特にイメージング）に向けた赤外線検知器の開発により、現在の赤外線検知器が存在する。

光伝導型に代表される光電効果を利用した量子型赤外線検知器は、集積回路技術に大きく貢献したフォトリソグラフィ技術等の半導体技術の進歩を取り込むことにより、冷戦期における軍用赤外線検知器として短期間で性能向上を実現した[17]。

1950年代の赤外線検知器は、検知材料として鉛塩材料系を利用した単画素素子が開発された。これはノイズが非常に大きく冷却が必須で、対空ミサイル用検知器として使われた。検知器に使用された鉛塩材料系は多結晶膜である。真空蒸着法や溶液からの化学成長法を用いて製膜され、ポストアニール処理により結晶化させていた[16]。当時、光伝導効果を利用した検知器の検知材料として使われていた鉛塩材料系の結晶成長プロセスのメカニズムはよくわかっておらず、何度も試行錯誤を重ねることで得られたレシピを用いて製造を行っていた。初めてバンドギャップ遷移を利用した量子型検知器はトランジスタが発見された後の1950年に報告された[19]。これは、製膜方法や材料の改善が進み検知器に使用する結晶の純度が大幅に向上した結果、検知器の性能が上がったためである。さらに製造技術の向上は、Geへの不純物添加量の精密コントロールを可能とし、Geを使用した初めての高性能量子型検知器が開発された。Geへの不純物材料として、亜鉛や銅、金を用いることで、8-14 μm帯域（Long Wavelength Infrared Ray: LWIR）や14-30 μm帯域（Very Long Wavelength Infrared Ray: VLWIR）を検知することが可能となった。光伝導効果を利用した検知器の中で10 μm以上の帯域では主に不純物準位を利用した方式が利用されており、10 μm以下の波長帯域ではバンドギャップ遷移を利用した方式が利用されている。この理由は2つある。1つは不純物準位を利用する方式は10 μm以下の波長で利用する場合、バンドギャップ遷移を利用する方式と比べて同じ特性を得るためにはより低い温度までの冷却が必要であること。もう

1 つはコストと検知器性能のトレードオフである。不純物準位を利用する方式で十分な量子効率を得るためには検知器を厚膜化する必要がある。但しこれは加工性や生産性が悪くなる。しかし検知器を薄膜化すると量子効率が悪化し、十分な特性が得られない。

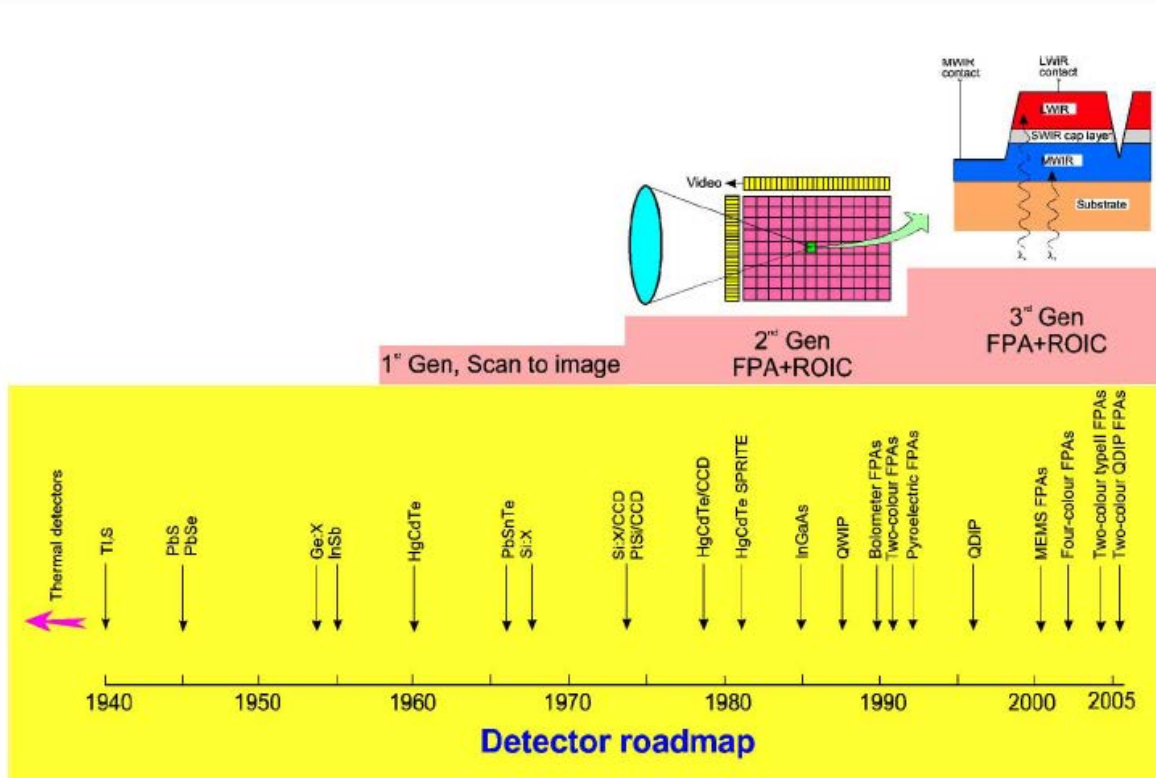


図 1.2.1 赤外線検知器開発の歴史。開発は単画素からイメージャへと進化しており軍用、民生用含めて3世代に分類することができる。第1世代は、機械式スキャンシステム。第2世代は電子式スキャンシステム、第3世代は分光システムやオンチップ上への検知器形成に分類される[18]。

1967年に R. A. Sorefにより Si をベースに用いた赤外線検知器が報告された[20]。Si は Ge に比べて幾つか利点がある。例えば低い比誘電率による低容量、高濃度の不純物添加が可能となる高固溶限界、量子効率向上につながる高光電離率、表面反射率低下につながる低い屈折率等がある。しかし、Si ベースの検知器の特性は Ge を置き換えるほどの高性能検知器の実現には至らなかった。それから10年間の休眠期を経て、W. S. Boyle と G. E. Smith による Charge Coupled Device (CCD) の発明後[21]、Si ベースの検知器は見直されるようになった。これは1973年に E. Shepherd と A. Yang により、金属-シリサイド/Si を利用したショットキーバリア検知器の提案によって[22]、初めて検知器と読み取り回路が同じ基板上で実現できるようになり、デバイスの小型化と高性能化が可能となったためである。

同じ頃、ナローバンドギャップ半導体を利用したバンドギャップ遷移の検知器の開発が急速に進んだ。これは後に帯域の拡張性と感度の改善効果から、非常に有益であることが証明された技術である。最初に開発された材料は InSb で、この時期に新しく発見された III-V 族化合物半導体の1つである。InSb の特徴は、ナローバンドギャップを持つということだけではなく、既存の製膜方法を用いることで単結晶を比較的容易に作製できる点であった。1950年の終わり頃から1960年の前半にかけてナローバンドギャップ化合物半導体の開発が進み、III-V 族 ($\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$) や IV-VI 族 ($\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$)、II-VI 族 ($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$) の材料開発が進んだ。

これらの化合物半導体は組み合わせによりバンドギャップのコントロールが可能となるため、検知器の検知帯域調整が可能となった。1959年に W. D. Lawson らは、組成の調整が可能な HgCdTe 化合物半導体を用いた赤外線検知器を初めて提案した[23]。この報告は HgCdTe 化合物半導体を用いた場合、12 μm までの波長帯であれば光伝導と光起電力のどちらかの方式を利用すれば検知可能となる、という内容であった。発表が行われるとすぐに、アメリカ空軍は P. W. Kruse 率いる Honeywell 社の研究部門と、8-12 μm 帯域の検知を可能とする最大 77 K で動作する HgCdTe 化合物半導体を利用した赤外検知器の共同開発を開始した。開発を急いだ理由は、8-12 μm の帯域は室温付近 (300 K) の物体が持つ黒体スペクトルのピーク波長の帯域と一致しているため、パッシブで夜間に使用可能となる高感度暗視カメラが実現できるからである。P. W. Kruse らは Bridgman method を用いて HgCdTe 化合物半導体の結晶成長を行い、HgCdTe 化合物半導体の光伝導と光起電力を用いたそれぞれの方式において、8-12 μm 帯域の検知が可能となることを実証した[24]。

ナローバンドギャップ化合物半導体は、基本特性として高い吸収係数、高電子移動度、低い欠陥密度を持ち、組成の組み合わせによりバンドギャップの調整が可能で赤外検知器の検知帯域を変えることができるため、赤外線領域の検知材料として理想的な材料とみなされている。但し 8-12 μm の帯域に検知波長を持つ HgCdTe 化合物の結晶成長は、Hg の蒸気圧が非常に高いため非常に難易度が高い。そのため過去 40 年以上にわたって代替材料の開発が行われてきた。代替材料の 1 つが PbSnTe であり、1960 年代から 1970 年代前半にかけて HgCdTe 化合物の開発と並行し、開発が進められてきた[25-27]。PbSnTe は比較的製膜が容易という特徴があり、LWIR の赤外線検知器として良い特性を示していた。しかしながら、1970 年代の終わり頃になって、2 つの理由から PbSnTe の開発が終了した。理由の 1 つは、高い誘電率である。1970 年代の IR スキャンシステムはスキャンしたイメージが不鮮明になることを避けるため、比較的早いレスポンス時間を必要としていた。今日のアレイセンサであればそれほど重要な問題ではないが、メカニカルスキャンによる撮像を行っていた当時は非常に重要な問題であり、レスポンスの遅さは大きな問題であった。2 つ目の理由は、大きな熱膨張係数を持つことによる Si とのミスマッチである。PbSnTe 検知器と Si 上に形成した読み取り回路 (Read Out Integrated Circuit: ROIC) との接続を行うため、In バンプによるハイブリッド構造を採用していたが、待機時の室温と計測時の 77 K (液体窒素冷却温度) の温度の繰り返しにより In バンプがはずれ接続不良が発生した。これによりデバイスの信頼性確保が困難となった。

赤外線検知器の材料開発は、主に軍事用途のデバイス開発を目的に進められた。アメリカではベトナム戦争がきっかけとなり、赤外線検知器の開発を軍が先導的に進めた。これは赤外線検知器を用いて、熱画像として地形やビルや人のイメージを取得することを目的としていた。1960 年代になってフォトリソグラフィ技術が利用可能となると、赤外検知器のアレイ化が進められた。リニアアレイ技術は、当初 PbS や PbSe、InSb を利用した検知器に適用された。1960 年代最初の Hg ドープ Ge の発見は[28]、リニアアレイを利用した LWIR での focal linear infrared ray (FLIR) システムの動作を実現した。Hg ドープ Ge を利用した検知器の検知メカニズムは不純物準位励起を利用するため、赤外検知器は冷却のために 2 つのクーラシステムを利用し、25K までの冷却を行う必要があった。バンドギャップ間励起を利用する半導体検知器の要求冷却温度は不純物準位励起を利用する方式と比較してより高く、原理限界ノイズ (Background Limited Performance : BLIP) を下げるために、3-5 μm 帯域の検知器では 200 K 以下の動作温度、8-14 μm 帯域の検知器では液体窒素冷却レベル(77 K)が必要となる。1960 年代後半から 1970 年代の前半にかけては、冷却システムをセンサに外付けを行った第 1 世代の HgCdTe を利用したリニアアレイセンサが開発された。開発されたセンサは 1 つの冷却システムのみで動作するため、従来と比べてコンパクト、軽量、低消費電力を実現したセンサとなった。

HgCdTe を用いたリニアアレイセンサは、その後の検知器デバイス開発に大きく影響を与えている。第 1 世代である光伝導を利用した FLIR は大量に生産され、今日まで使用されている。第 2 世代である光起電力を利用した FPA は現在も大量に生産され続けている。現在開発中の第 3 世代 FPA は画素数が

100 万画素で集積回路上に形成され、電氣的スキャンが可能である。FPA 上に形成されたフォトダイオードは、In バンプによって ROIC に電氣的に接続されたハイブリッド構造をとっている。このハイブリッド構造は、しばしばセンサチップアセンブリ (Sensor Chip Assembly: SCA) と呼ばれる。ここで定義される第 3 世代のデバイスはかなり異色で、2 波長検知デバイスやマルチ波長を検知するハイパースペクトルアレイの機能を有し、実証実験が開始されている (図 1.2.1)。

第 2 世代の FPA は 2 つの方式を候補として開発が進められた。1 つが PtSi ショットキー障壁や、InSb、HgCdTe で構成されたフォトダイオード方式と、もう 1 つが高いインピーダンスを利用する PbSe や PbS、もしくは不純物準位を利用した Si 検知器等を用いる方式である。どちらの方式もマルチピクセルを出力するために必要な、電界効果型トランジスタ (Field Effect Transistor: FET) とインピーダンスがマッチする方式であるため検討が行われた。光伝導を利用する HgCdTe 検知器はインピーダンスが低く、FPA の消費電力が大きいという課題があった。しかし、イギリスで Signal Process-. Ing In The Element (SPRITE) 検知器の発明により [29,30]、従来の光伝導型 HgCdTe 検知器の低インピーダンスの課題を解決した。これは HgCdTe 検知器間でのシグナル時間遅延積分 (Time Delay Integration: TDI) を取り入れたものである。この技術によってシリアル処理による検知器の列処理と外部の増幅器及び時間遅延回路が SPRITE 検知器に置き換わった。但しジュール発熱が多いため約 10 個程度の検知器の小アレイしか実現できないが、数千個が生産された。

1970 年代後半から 1980 年代前半にかけて、HgCdTe 検知器は光起電力を利用する方式の開発が進んだ。これは低消費電力の要求と、大規模アレイにした場合に ROIC との接続のために高インピーダンスが必要であったためである。この開発は最終的に HgCdTe 検知器を利用した第 2 世代赤外線検知器システムの実現につながった。このシステムは大規模 FPA に TDI 回路を盛り込んだ電子スキャンイメージャで長方形の四角い形を実現した。最近では 1024×1024 の画素を持つハイブリッド型の HgCdTe を利用した 2D アレイセンサが実現されている。しかしながら、1 チップ上での HgCdTe 検知器 2D アレイのさらなる高画素化は、チップサイズが大きくなるためコストの観点から難しい。そのため、現在では代替手段として、QW を用いた赤外線検知器 (Quantum Well Infrared Photodetector: QWIP) やタイプ II 型の超格子検知器の開発が行われている。

画素数増加のトレンドはまだまだ続くと予想される。この画素数増加は、チップサイズの増大ではなく、複数の SCAs を組み合わせ接合することで実現する。レイセオン社は 2k×2K の画素数を持つ HgCdTe FPA を 4×4 の SCAs を組み合わせることで実現した。この FPA は南半球全体における 4 帯域分の赤外線と同時に監視するためのマルチスペクトルセンサとして使用されている [31]。このセンサの画素数は 67 百万画素あり、現在の開発されている FPA の中で最大である。さらなる高画素数化として 100 万画素以上の FPA 実現の技術的難しさはなく、基本的にはコストの問題となる。

HgCdTe 検知器はバンドギャップによる検知帯域の調整が可能な赤外線検知器として、現在でも最も広く使われている。何年もの間、Si 検知器や PbTe を用いた赤外線検知器が HgCdTe 検知器の特性を越えようと技術的挑戦を続けているが、未だ HgCdTe 検知器の置き換えは進んでいない。それ以外の代替候補材料としては、Si や SiGe を利用したショットキー障壁型デバイスや、AlGaAs を用いた QWs、GaInSb の歪み超格子、高温超電導、焦電型や Si を利用した熱型デバイス等がある。しかし、それらの競合デバイスの特性も、現状では HgCdTe 検知器を超えるものがない。競合デバイスの有利な点は、HgCdTe 検知器と比べてコストで優位な立場であるが、HgCdTe 検知器と同等の特性を実現することができていない。物理的な観点からは、GaInSb を用いたタイプ II 型の超格子が最も魅力的な特性を備えている。

赤外線検知器の開発は今まで述べてきたように 1930 年以来、不純物やバンドギャップ遷移を利用した量子型の開発が進んできた。しかし量子型は、温度によるノイズを抑えるために液体窒素等による冷却が必要な温度レベルまで冷却する必要である。現状、非冷却 (室温) で量子型検知器を利用すると、熱ノイズと光によって発生するキャリアの競合するため、量子型検知器の非冷却デバイスは非常にノイ

ズが高く性能が低い。冷却型赤外カメラは一般的にはスターリングクーラを備え付けており、これは赤外カメラを非常に高価なものにしている原因の1つである。またクーラの寿命は約1万時間程度であるため、クーラ装備は冷却型赤外カメラの普及を阻む障害となっており、結果としてサイズが大きく、重く、高価で使いづらいものとなっている。

熱型赤外線検知器の開発は何十年ものあいだ研究開発が行われてきたが、量子型の赤外線検知器と比べて熱型赤外線検知器は民生用でも軍事用でも開発に力が入れられていなかった。この量子型と熱型の開発姿勢の違いは、熱型検知器は一般的に量子型に比べて応答速度が遅く感度もかなり低いと考えられてきたからである。結果として熱型検知器の開発は量子型と比べ、世界的に開発体制がかなり小さくなっていた。

しかし熱型検知器の開発規模が世界的に小さいことが重要な発見や開発につながらなかったわけではない。例えば、1947年にM. J. E. Golayが空気圧を利用した赤外線検知器を開発した[32]。この気体を利用した気体温度計は、分光計として利用された。ベル研究所で開発されたサーミスタ式ボロメータは、低温源からの放射を検出する目的で広く利用された[33,34]。また超電導効果の転移点（エッジ）を利用したボロメータは、天文学用途の超高感度ボロメータとして利用された。

熱型検知器は赤外線イメージングとしても一部利用された。エバポグラフや吸収端イメージコンバータは初めて開発された非スキャン型赤外線イメージャの一種である[35,36]。エバポグラフの原理は、オイル薄膜を用いた黒色のメンブレンへ赤外線の放射を吸収させ、放射強度にオイルの蒸発速度が比例することを利用する方式であった。エバポグラフの赤外線イメージングは、可視光をオイルの膜に照射すると赤外イメージに対応したイメージが現れてくることを利用する。吸収端イメージコンバータは、半導体の吸収端の波長が温度に依存することを利用した方式である。エバポグラフも吸収端イメージコンバータの両方とも撮像時間が非常に長くかかり空間分解能も非常に悪いため、特性は非常に悪かった。熱型検知器は、非冷却（室温）動作と低コストの実現に向けて多大な研究が行われたが、FPAの分野では冷却型に比べて限定的な用途でのみ使用された。例外として、焦電型ビジコン（PyroElectric Vidicon: PEV）がある[37]。PEVは消防活動や救急サービスで広く利用された。PEVの構造はアナログ型テレビに似ており、アナログ型テレビの光伝導ターゲットが焦電型検知器とゲルマニウムの面板に置き換えられた構造である。小型で頑丈なPEVイメージャは軍事用途としての利用を期待されたが、PEVに使用されたチューブ寿命の短さと壊れやすさの問題、及び空間分解能も悪かったため軍事用途には用いられなかった。

空間分解が高く非冷却で動作し、商用利用も視野に入れたコストが安いFPAの登場が強く望まれていたため、米軍ナイトビジョン研究所はそのようなFPA実現のためにTexas Instruments社に委託開発を行った[38]。FPAの開発目標は、BSTを用いた焦電型の原理を利用した非冷却FPAの開発であった。1980年代から1990年代の前半にかけて、たくさんの企業が非冷却FPAの開発を様々な赤外線検知原理を用いて行った。

赤外線イメージングの第2の革命は、20世紀が終わる頃にやってきた。Honeywell社より室温動作する熱型赤外線イメージャが卓越した技術を用いて実現されたことが発表された。この赤外イメージャは、米軍の委託研究に基づいて行われたため一般に公表されたのは1992年になってからである。この赤外イメージャの性能は世界中のIR関係者を驚かせた[39]。それまでの熱型赤外線イメージャはスキャン型であり、その動作の遅さから軍事、民生においてほとんど使われていなかった。当時のIR関係者の暗黙の了解として、8-12 μm 帯域にピーク波長をもつ室温付近の赤外線イメージングは十分な感度を持つ冷却型赤外イメージャのみが実用可能である、と考えられてきた。しかし発表された非冷却の熱型赤外イメージャはROIC上に形成されたFPAを持ち、低い帯域で一般的なカメラと変わらない30 Hzのフレームレート動作が可能かつ温度分解能も高いため、非常に驚きを持って迎えられた[40-45]。

この発表以後の研究ではハイブリッド型もしくはモノリシック型の非冷却熱型アレイセンサの開発

が主に行われ、ボロメータ式、焦電式の両方の方式に関して比検出能の大幅な改善が見られた。Honeywell社は、ボロメータ式 FPA に関する技術のライセンス契約を行っており、民生用及び軍事用に非冷却の FPA の研究及び生産が複数の会社によって行われている。現在では米国内で小型の 640×480 (Video Graphics Array: VGA)のマイクロボロメータを利用した非冷却カメラの生産がレイセオン社、ボーイング社、ロッキード・マーティン社によって行われている。アメリカ政府は生産者に対して他国への販売を許可しているが、製造方法に関しては他国への許諾は許されていない。最近では英国、フランス、日本、韓国を含む複数の国々で、自国開発の非冷却イメージャの開発が行われている。結果として、現在米国が非冷却イメージャの研究では最先端であるものの、米国企業以外から低価格の非冷却赤外イメージャが技術的優位性を持って現れてくる可能性が十分にある。特に三菱電機が開発しているシリコンの pn 接合を直列に接続したマイクロボロメータ式非冷却赤外イメージャは、すべて Si プロセスで形成することができるため、非常にユニークである。しかしながら、熱型赤外線センサの感度は冷却型と比べてまだ低いため高感度化に向けた取り組みが行われている。

1.3 量子型と熱型の赤外線検知器の比較

この節では、まず赤外線検知器の性能指標の定義について述べる。その後、1.2 で述べた量子型と熱型の赤外線検知器の特徴を示す。最後に、それぞれの検知器のメリットとデメリットを比較することで本研究の課題を明確化する。

赤外線検知器の感度を $R_V(V/W)$ とすると、下記のように表される。

$$R_V = \frac{V_s}{P_o} \quad (1.3.1)$$

ここで、 $V_s(V)$ は赤外線検知器が赤外線を検知した時の信号出力、 P_o は赤外線検知器に入射した赤外線パワ (W) である。出力が電流の場合は、感度 R_V の単位は A/W となる。

検知器のノイズレベルは雑音等価電力(Noise Equivalent Power: NEP) で定義され、次式になる。

$$NEP = \frac{V_N}{R_V} \quad (1.3.2)$$

V_N はノイズ出力(V)である。"ホワイトノイズ"と呼ばれる周波数依存性の無いノイズ成分であり、一般的には、信号対ノイズ比率 (Signal to Noise: S/N) が 1 となる時の入射光量で表される。検知器の性能は比検出能 D^* (ディースター; $cm/\sqrt{Hz/W}$) で表され、 $1W$ の入射光量があった場合の検知器の S/N 値で示される。

$$D^* = \frac{(A_D B)^{1/2} R_V}{V_N} = \frac{(A_D B)^{1/2}}{NEP} \quad (1.3.3)$$

ここで $A_D (cm^2)$ は、検知器のサイズ、 B は雑音帯域幅(Hz)である。

赤外線検知器には 2 種類の検知方式があり、量子型と熱型に分類される。図 1.3.1 は量子型と熱型の感度指標となる比検出能 D^* ($cm/\sqrt{Hz/W}$) の波長依存性を示している。図より量子型は D^* が高く、感度の波長依存性が強い。一方、熱型は量子型と比べて D^* は全般的に低い。しかし D^* の波長依存性はなく広帯域にわたって一定の D^* を保っている。

量子型の赤外線検知器の原理は、入射した赤外線のエネルギーが検知材料のバンドギャップより大きいと、電子-ホール対が発生し、発生した電子を取り出すことで赤外線を検知する。しかし赤外線の場合、光子のエネルギーが小さく室温では熱ノイズが勝ってしまうため、熱雑音を抑えるために液体窒素等で冷却する必要がある。これは高コスト化やセンササイズの大型化につながる。そのため冷却機能を持ったデバイスを民生用途に展開することは困難である。また量子型検知器の感度は、バンドギャップ間遷移を利用するため、感度の波長依存性をもつ。そのため原理上、広帯域に感度を持つことが難しく、マルチスペクトル検知に適さない。

一方、熱型検知器は赤外線を吸収することによる温度変化を利用した方式で、量子型のように冷却する必要がなく室温 (非冷却) 動作が可能である。これは量子型が温度に対して指数関数的にノイズが増加するのに対して熱型のノイズは温度に比例するため、比検出能 D^* への温度の影響が少なく、冷却効果が量子型とくらべて少ないためである。熱型センサの感度波長帯域は、広帯域で一定である。熱型センサの感度波長帯域を決定する要素は検知器材料ではなく、検知膜に積層させる赤外線吸収膜の吸収特性で決まる。吸収膜の吸収特性は方式により異なるが、一般的に量子型と比べて広帯域でかつ一定の吸収特性を得ることが可能なため、広帯域に感度が必要なマルチスペクトル検知の場合、量子型と比べて有利となる。しかし検知器の最大感度は熱型と比べて量子型の方が高い。

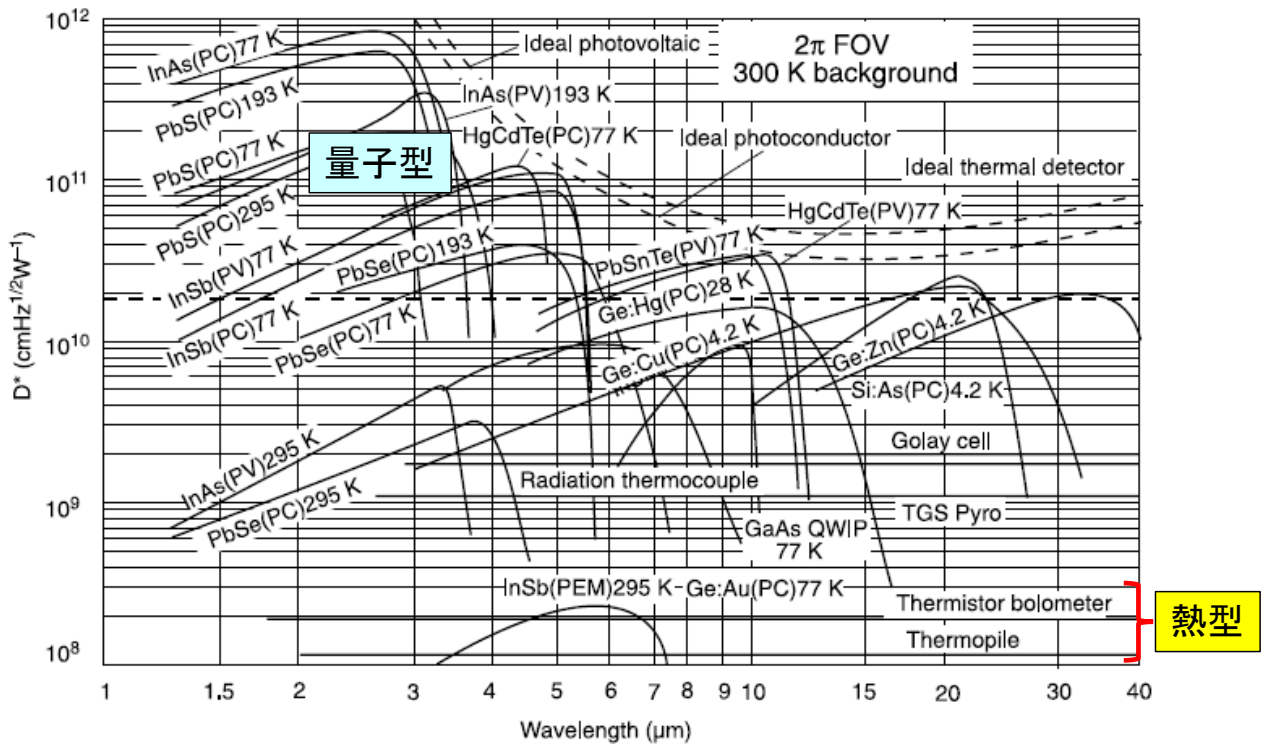


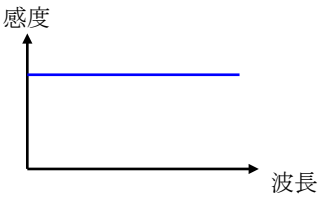
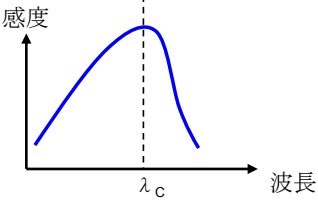
図 1.3.1 様々な赤外線検知器の比検出能 D^* の波長依存性を比較。熱型検知器の温度はすべて 300 K での D^* を使用している[46]。

表 1.3.1 は、量子型と熱型の特性をまとめたものである。表の項目は本研究の対象である車載用途を想定したマルチガス検知ガスセンサの要求仕様に基づく赤外線検知器の仕様（詳細は第 2 章）であり、センサ性能を示す比検出能 D^* 、車載用途のための高温動作温度、センサ感度を有する帯域である。

研究対象のマルチガス検知ガスセンサは、対象ガス（エタノール、 CO_2 、水）が赤外線領域に固有の吸収スペクトルを持つことを利用し、ガスの識別、ガス濃度の定量を行うセンサである。対象ガスを識別するためには、赤外線検知器が 3-10 μm の帯域に感度を持つことが必要である。また車載用途を想定しているため、信頼性やサイズ、コストの観点から冷却機能を持つことが困難である。以上の要求仕様の観点から赤外線検知器の方式を選定すると、量子型では感度は十分高いが、感度波長の帯域、仕様温度が要求仕様を満たさない。感度波長の広帯域化、仕様温度の改善は感度のトレードオフを伴うため、原理的に困難である。

一方、熱型は帯域、仕様温度は要求仕様を満たすが、感度が仕様を満たさない。そのため、本研究の課題はマルチガス成分検知ガスセンサに使用する赤外線検知器の高感度化である。必要な感度を導出する計算式は第 2 章で論ずる。

表 1.3.1 熱型と量子型の特性比較

方式		熱型	量子型
感度		 <p>感度</p> <p>波長</p>	 <p>感度</p> <p>波長</p> <p>λ_c</p>
比検出能D* (cmVHz/W)		<p>△</p> <p>波長依存性なし 温度に比例 量子型に比べて低い ($\sim 1 \times 10^8$)</p>	<p>○</p> <p>波長依存有 カットオフ波長あり 温度の指数に依存 感度が高い ($> 1 \times 10^{10}$)</p>
動作温度	>85°C	○	× 液体窒素冷却
帯域	3-10μm	○ 波長依存性なし	× バンドギャップに依存し狭い マルチガス検知困難
判定		(○) 但し、感度が課題	× 動作温度、帯域

1.4 熱型赤外線検知器の動作原理

熱型赤外線検知器の検知原理は、赤外線を吸収することによる温度変化を検知し、温度変化の大きさを電気信号として出力する（図 1.4.1）。そのため、赤外線検知器は放射温度検知器と呼ばれることもある。熱型赤外線の検知原理の方式は多くの異なる物理法則に基づく方式があるが、基本的な熱型検知器の構成は同一である（図 1.4.2）。検知した温度を電気信号に変換する方法は検知器の方式に依存する。本研究では、熱電効果等を利用してエネルギーを直接電気信号に変換する方式（図 1.4.2(a)）と、温度変化による電気抵抗や応力の変化等の変換を利用して電気信号に変換するパラメータ変換方式を区別する（図 1.4.2(b)） [46]。

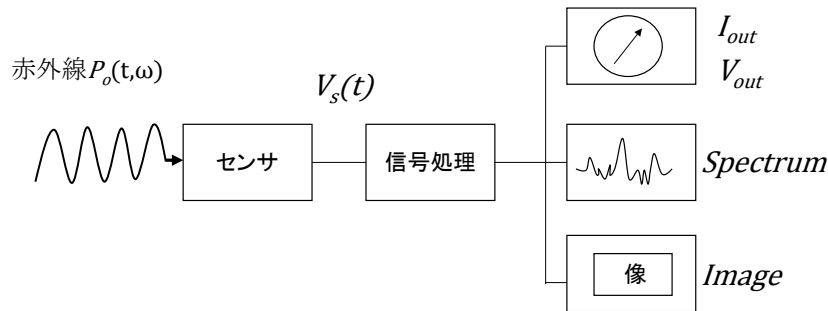


図 1.4.1 赤外放射測定の流れ

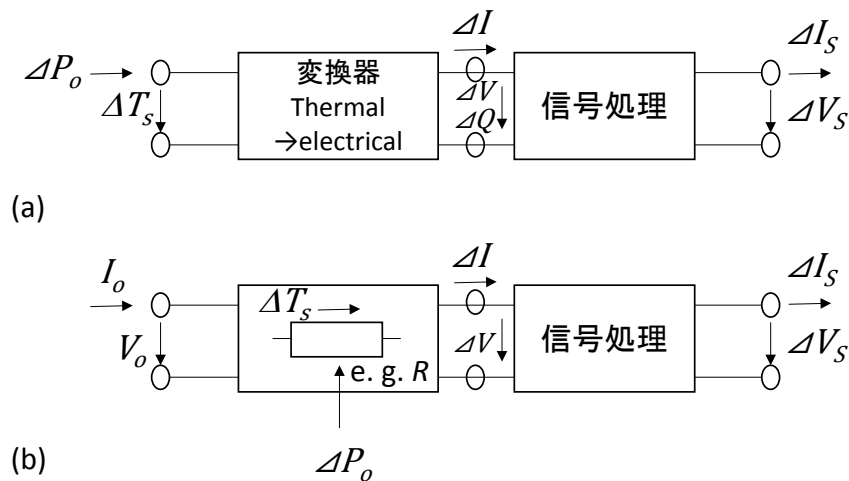


図 1.4.2 熱型赤外検知器の動作方式 (a)熱電効果による変換方式 (b)電気信号調整によるパラメータ変換方式

エネルギー変換を利用して動作する熱型検知器は、次の物理法則を使用し出力信号を得る。

- ゼーベック効果：熱電対、サーモパイル
- 焦電効果：焦電型センサ

パラメータ変換型の熱型検知器は、供給する電気信号と温度変化による電気信号の変化から電気信号出力を得る方式である。そのため常に電源からの供給が必要となる。パラメータ変換型の熱型検知器は次の効果を利用する。

- 電気抵抗の温度依存性を利用する方式：抵抗ボロメータ式
- 密閉された空間圧力の温度依存性を利用する方式：ゴレーセル
- 機械的ストレスの温度依存性を利用する方式：メカニカル方式

・ダイオードの順方向電圧の温度依存性を利用する方式：ダイオード方式

熱型検知器は検知器の温度変化を利用するため、検知器の配線や大気への輻射等による熱コンダクタンス G_{th} の設計が重要となる。以下では単純な熱型検知器の熱モデルを利用し、性能に影響するパラメータを説明する。図 3.1(a)に熱型赤外線検知器の原理図を示す。仮定として、入射してきた赤外線 P_o はすべて吸収され (吸収係数 $\alpha=1$) , 検知器は均一に温度上昇するものとする。赤外線検知器は、入射赤外線 P_o による熱エネルギー Q により、熱容量 C_{th} に依存して熱せられる。同時に、熱エネルギーは周辺環境へ様々な熱伝導により消失していく。周辺環境への熱の移動は、熱抵抗 R_{th} もしくは熱コンダクタンス $G_{th}=1/R_{th}$ で表される。熱エネルギーの収支バランスは、

$$P_o(t) = P_C(t) + P_G(t) \tag{1.4.1}$$

と表すことができ、検知器の熱容量で決まる熱フロー P_C と熱抵抗を通してヒートシンクへ流れる P_G の和となる。熱フロー $P_C=dQ_c/dt$ とすると、(1.4.1)は次のように時間変化を入れた形で書き直すことができ、次のようになる。

$$P_o(t) = C_{th} \frac{|\Delta T_S(t)|}{dt} + G_{th} \Delta T_S(t) \tag{1.4.2}$$

時間依存性を持つ検知器への入射赤外線 $P_o(t)$ の強度は、原理的に任意である。入射赤外線 P_o が一定の場合は、 $P_o(t)=const.$ と置くことができ、(1.4.2)は検知器の上昇温度 ΔT_S を用いて書き直すと

$$\Delta T_S = \frac{P_o}{G_{th}} \tag{1.4.3}$$

となる。(1.4.3)から、検知器が入射赤外線を検知できるために十分に温度上昇するかは熱コンダクタンス G_{th} の値で決まるため、 G_{th} 値の設計は熱型検知器の設計において非常に重要となる。赤外線検知器の進展は、半導体微細加工技術の発展に伴う MEMS 技術の進化によって熱型検知器で高い断熱構造を実現できるようになり、 G_{th} 値を大幅に低減できるようになったことがきっかけである。

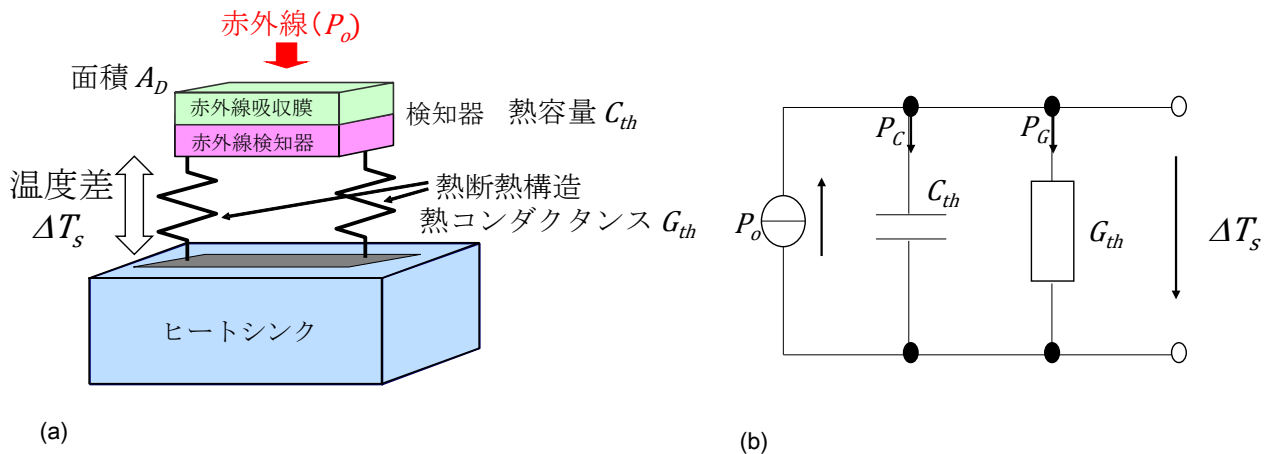


図 1.4.3 赤外線検知器の単純モデル (a)原理 (b) サーマルネットワークモデル

本研究では熱型赤外線検知器の方式選定を、成分センサの実装が可能な方式として汎用性の高い zeebeck 効果と焦電効果、及び電気抵抗の温度依存性を利用するボロメータ式の中から行う。詳細は、次節より述べる。

1.5 熱型赤外線検知器の方式選定

この節では、熱型検知器方式として熱電対、焦電型、ボロメータ式の各原理と性能パラメータを説明し、最も高感度化が可能な方式を選定する。選定を行うための指標として(1.3.3)で示した赤外線センサの性能指標 D^* を基準に各方式を比較し選定を行う。

1.5.1 熱電対

熱電効果を利用したセンサは、高い温度 T_1 を持つ測定ポイントと導電体を介して繋がるリファレンスポイントの温度 T_2 によって発生する温度差 $\Delta T_S = T_2 - T_1$ から発生する熱起電力 V_{th} を利用することで検知を行うセンサである(図 1.5.1)。熱起電力は、導電体内部のキャリアの熱拡散(熱拡散電流)によって発生する。熱電効果は、zeebeck 効果とも呼ばれる。熱起電力 V_{th} は、2 点間の温度差 ΔT_S に比例し、下記のように記述される。

$$V_{th} = \alpha_S(T_1 - T_2) = \alpha_S \Delta T_S \quad (1.5.1)$$

熱起電力は温度差にのみ比例し、温度の空間的な分布には依存しない。(3.2.1)式の比例係数は zeebeck 係数もしくは熱電能とも呼ばれ、単位は V/K である。熱電係数 α_S は材料によって決まる値である。

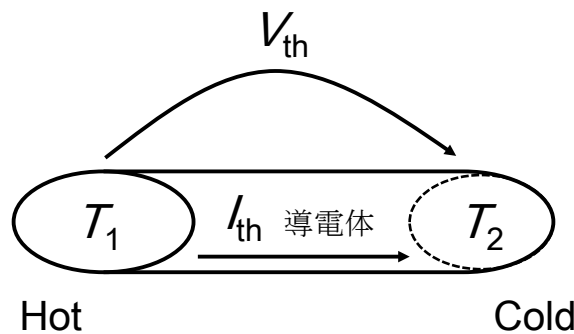


図 1.5.1 熱電効果の説明図

技術的には、熱電センサは、図 1.5.2 のような構造をもつ熱電対として作製される。温設定 T_1 の温度を計算するためには、いわゆる冷接点温度 T_2 を知る必要がある。

熱電対は 2 つの異なる熱電材料 A と B で構成され、その特性は 2 種の金属の組み合わせにより決定されるため、材料を選定が高感度化のためには重要となる。

2 つの異なる化学ポテンシャルエネルギー μ_A と μ_B をもつ材料 A と B で熱電対を構成すると、A と B のコンタクトに発生するコンタクト電圧は、下記のように記述される。

$$V_K = V_{K1} = V_{K2} = \frac{\mu_A - \mu_B}{q} \quad (1.5.2)$$

q は電荷である。

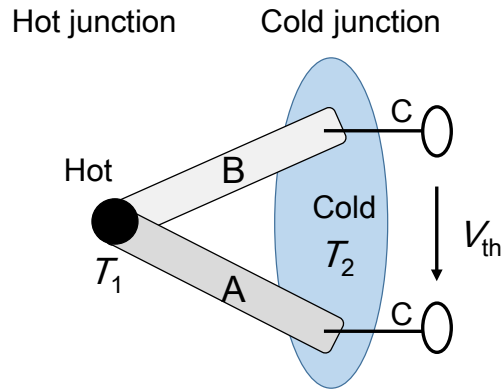


図 1.5.2 熱電対の原理と共通実装技術 (C=A or B)

熱電対感度は、(1.3.1)、(1.4.3)と(1.5.1)式を変形し、次のように表すことができる。

$$R_V = \frac{\alpha_{AB}}{G_{th}} \quad (1.5.3)$$

ここでは、 $P_o(t)=\text{const.}$ かつ吸収係数を1と仮定している。一般的には2つの異なる材料間 A,B で熱電対を構成することが多いため (1.5.1) の zeebeck 係数は $\alpha_{S,A,B}$ として以下では表示する。

熱電対の主なノイズ成分は、熱電対抵抗の熱ノイズであるため、次のように記述できる。

$$\tilde{v}_{Rn}^2 = 4k_B T R_{AB} \quad (1.5.4)$$

k_B は boltzman 定数、 T はセンサ温度、 R_{AB} は、熱電対を形成する熱電材料 A、B へ配線する脚 I_A, I_B の抵抗の和である。

熱電対の NEP_{TE} は(1.3.2)から次のように記述できる。

$$NEP_{TE} = \frac{\sqrt{4k_B T R_{AB}}}{\alpha_{S,AB}} G_{th} \quad (1.5.5)$$

また、熱電対の比検出能 D^*_{TE} は(1.3.3)に(1.5.3)と(1.5.5)を代入し、次のように記述できる。

$$D^*_{TE} = \frac{\alpha_{S,AB}}{G_{th}} \sqrt{\frac{A_S B}{4k_B T_S R_{AB}}} \quad (1.5.6)$$

1.5.2 焦電型

焦電型センサは、絶縁材料の持つ自発分極の温度依存性を利用するセンサである。そのような温度依存性を持つ材料を焦電材料と呼ぶ。表 1.5.1 は誘電体の分類一覧である。焦電材料は外部電場がない状態でダイポールモーメントを持つ圧電材料の一部である。

表 1.5.1 結晶性誘電体の分類

材料の分類		例
誘電体	圧電材料	Ta ₂ O ₅
		SiO ₂
	焦電材料	LiTaO ₃
	強誘電体	PZT (PbZr _x Ti _{1-x} O ₃)

焦電効果を用いた検知方式は、熱型赤外検知器の中では比較的最近になって用いられた検知方式である。A. G. Chynoweth によって 1956 年に提案され[48]、その後 J. Cooper [49]、E. H. Putley [50]らによってセンサ開発が進められた。

焦電効果を用いたセンサの検知原理は、自発分極の変化を焦電材料両面に設置された電極から電圧変化として読み出す。一定の温度下において焦電材料内部の分極は、移動する電荷がないため中和され、電圧変化はゼロとして計測されない。センサの温度が変化すれば、内部分極が変化し電圧変化が観測されるが、表面電荷の分布が再び変化し元の中和された状態に戻る。こういった検知原理のため、誘電体をベースとした焦電型センサ単体では、原理的に（直流）DC 信号を出さないため、対象物の評価を行う場合には変調を行う必要がある。そのため、一般的な焦電型センサでは変調を行うためチョッパーをつけたり、センサの前の対象物を常に動作させるビジコンを備え付けたりする。

焦電型材料のような容量型材料では、熱ノイズは損失抵抗と関連する。一般的な熱ノイズとは異なり、焦電型材料の熱ノイズは、損失抵抗と容量成分があるため周波数に依存する。熱ノイズ電圧の平均値は、損失抵抗と関連付けられ、すべての周波数領域で積分し $\overline{V_{N,LR}}$ と表すと

$$\overline{V_{N,LR}^2} = \frac{k_B T_S}{\omega C_E \tan \delta} \quad (1.5.7)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数である。

ノイズ成分は、熱ノイズ以外にも温度ノイズ、背景ノイズを考慮する必要がある。ノイズ成分 V_N は、ノイズ各成分の二乗和の平方根を取る必要がある。しかし焦電型センサの場合、熱ノイズは主であるためそれ以外のノイズは無視する。

焦電型センサの入力抵抗は一般的にリーク抵抗に比べて桁違いに小さい値を選ぶため、 $R_p \approx R_A$ とできる。そのため、焦電型センサの感度と熱抵抗は次の様に近似することができる。ここで τ_E は応答時間である。

$$R_V \approx \frac{p A_D R_A}{\sqrt{2} G_{th} \tau_E} \quad (1.5.8)$$

$$V_N \approx (4 k_B T_S R_A B)^{1/2} \quad (1.5.9)$$

(1.3.2)に(1.5.8)と(1.5.9)を代入し、焦電型センサの NEP_{PY} を計算すると、

$$NEP_{PY} = \frac{\sqrt{8k_B T_S R_{AB}}}{p A_D R_A} \tau_E G_{th} \quad (1.5.10)$$

(1.5.10)を(1.3.3)に代入して D^* を計算すると

$$D^*_{PY} = \frac{p A_D^{3/2}}{\tau_E G_{th}} \sqrt{\frac{R_A}{8k_B T_S}} \quad (1.5.11)$$

となる。

1.5.3 ボロメータ方式

ボロメータは、温度に敏感に反応する電氣的レジスタである。ボロメータ方式の基本動作は、入射赤外線 ΔP_o のエネルギーを吸収することでボロメータの温度が ΔT 上昇することを利用する。温度変化によって変化する電気抵抗 R_B を外部回路で計測することで、赤外線を検知する。図 1.5.3 は 2 つの基本的なボロメータ方抵抗を計測する回路を示す。ボロメータ抵抗 R_B に流れる ΔI_B もしくは定電流源 I_B を利用し、電圧変化 ΔV_B を計測することで赤外線を検知する。

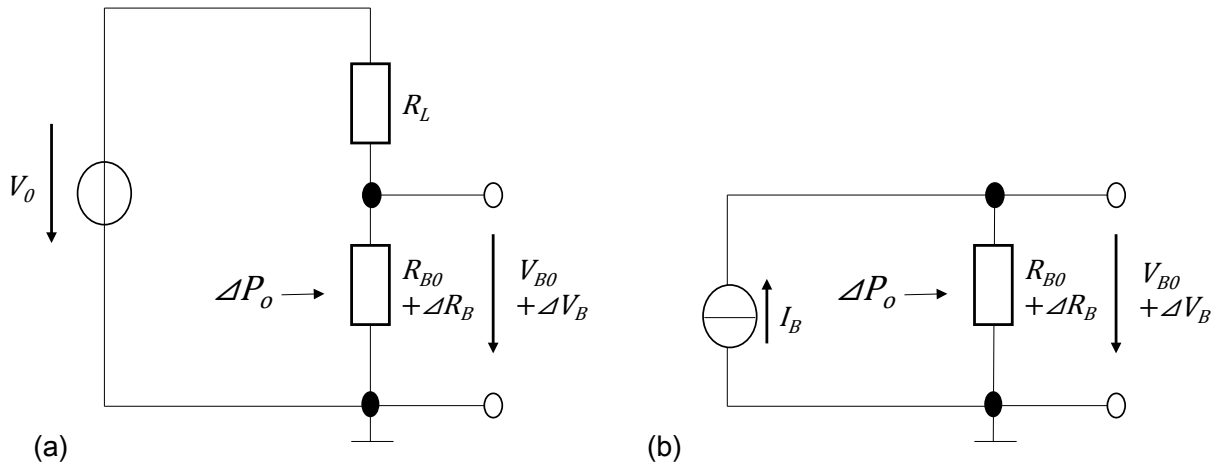


図 1.5.3 ボロメータ方式の基本回路 (a)負荷抵抗 R_L と定電圧 V_0 での動作、(b)定電流源 I_B での動作

温度変化による抵抗変化の大きさ ΔR_B は、一般的に温度係数 α_B もしくは抵抗温度係数(TCR)として定義される。

$$\alpha_B \equiv TCR \equiv \frac{1}{R_B} \frac{dR_B}{dT_S} \quad (1.5.12)$$

ボロメータ抵抗の温度依存性は、ボロメータに用いられる材料が金属か半導体かにより区別される。金属の場合、温度が上昇すると金属内の格子振動が増加し、自由電子の平均自由行程が低下する。その結果、伝導度が低下し抵抗値は増加する。そのため、金属の TCR は正の値を持つ。環境温度付近の金属の抵抗は次の様に記述できる。

$$R_B(T) = R_B(1 + \alpha_B \Delta T_S) \quad (1.5.13)$$

ここで、参照抵抗は

$$R_{B0} = R_B(T_0) \quad (1.5.14)$$

である。ボロメータ動作温度 T_0 は温度変化を次の様に定義する。

$$\Delta T_S = T_S - T_0 \quad (1.5.15)$$

ここで、 T_S は、センサの温度である。

一方、半導体の電気伝導度は、伝導帯の占有率に依存する。真性半導体は、絶対零度では伝導帯中に電子は存在せず、半導体は絶縁体として振る舞う。温度が上昇すると、価電子帯にある電子は伝導帯へと励起される。その結果、伝導帯の自由電子が増加し伝導度は上昇する。そのため、温度が上昇すると半導体の抵抗は低下するため、半導体の TCR は負の値を持つ。環境温度付近の半導体の抵抗は次式で記述される。

$$R_B(T) = R_0 e^{\frac{E_a}{k_B T}} \quad (1.5.16)$$

ここで、 E_a は活性化エネルギーでバンドギャップの半分の値に等しい。 R_0 はリファレンス抵抗である。(1.5.12)のTCRの定義を用いて、半導体のTCRを表すと

$$\alpha_B = \frac{1}{R_B} \frac{dR_B(T_S)}{dT_S} = -\frac{E_a}{k_B T_S^2} \quad (1.5.17)$$

となる。

温度変化による抵抗変化は、電圧 V_B を測定することで検知できる(図1.5.3(b))。金属ボロメータの電圧変化は

$$\Delta V_B = I_B R_{B0} \alpha_B \Delta T_S \quad (1.5.18)$$

と記述できる。この電圧変化を基に温度変化 ΔT_S した場合のセンサ感度を計算すると

$$R_{\Delta T} = \frac{d(\Delta V_B)}{d(\Delta T_S)} = I_B R_{B0} \alpha_B \quad (1.5.19)$$

となる。(1.3.1)と(1.4.3)から、電圧感度は

$$R_V = \frac{R_{\Delta T}}{G_{th}} = \frac{\alpha_B I_B R_{B0}}{G_{th}} \quad (1.5.20)$$

となる。

半導体ボロメータの場合は、

$$V_B = I_B R_0 R_0 e^{\frac{E_a}{k_B T}} = I_B R_0(T_S) \quad (1.5.21)$$

となる。半導体ボロメータの感度は、(1.5.21)式の V_B - T_S で図示された x - y 座標軸の傾きとなるため、(1.5.12)から

$$R_{\Delta T} = \frac{dV_B}{dT_S} = I_B R_B(T_S) \alpha_B \quad (1.5.22)$$

となる。半導体式ボロメータの電圧感度は次のように表すことができる。

$$R_V = \frac{R_{\Delta T}}{G_{th}} = \frac{\alpha_B I_B R_B}{G_{th}} \quad (1.5.23)$$

この結果は、金属式も半導体式もボロメータの電圧感度は同じ形で記述できることを表している。一般的に、ボロメータの電圧感度は(1.5.20)、(1.5.21)式からバイアスカレント I_B に比例する。

上述から導いた電圧感度は、定電圧で抵抗に電流が流れることで発生するジュール熱を伴わないと仮定し計算している。実際のボロメータはジュール熱の効果を考慮する必要があるが、それを考慮すると、熱型赤外検知器の選定に必要な前提知識という観点からは式が非常に複雑になるため詳細は専門書に譲る[49]。

ボロメータの支配的なノイズ源は、 $1/f$ ノイズ、熱ノイズ、温度ノイズである。

$1/f$ ノイズは詳細なメカニズムがわかっておらず、経験式として次式で記述される。

$$\overline{V^2}_{N,1/f} = V_B^2 \frac{n}{f} \quad (1.5.24)$$

ここで、 n は材料で決まる係数、 f は周波数である。また、熱ノイズは抵抗値で決まるため、

$$\overline{V^2}_{N,R} = 4k_B T_S R_B B \quad (1.5.25)$$

と記述できる。温度ノイズはエネルギーのゆらぎによって発生し、放射ノイズとセンサからの熱伝導から発生するノイズの2種類に分類することができる。まずエネルギーゆらぎを式で表すと

$$\overline{\Phi_{R,T}^2} = 16\varepsilon k_B \sigma T_S^5 A_D + 4k_B G_{th,leg} T_S^2 \quad (1.5.26)$$

ここで、 ε は放射率、 σ はシュテファン・ボルツマン定数である。右辺の第一項は放射ゆらぎ、右辺の第二項は熱伝導ゆらぎである。温度ノイズは、ボロメータの電圧感度により増幅されるため、

$$\overline{V_{N,T}^2} = \overline{\Phi_{R,T}} R_V \quad (1.5.27)$$

と記述できる。よって、ボロメータの全ノイズ成分は、各ノイズ成分の二乗和の平方根となるため

$$\overline{V_N} = \sqrt{((\overline{V_{N,f}^2} + \overline{V_{N,R}^2} + \overline{V_{N,T}^2})B)} \quad (1.5.28)$$

となる。

(1.3.2)に(1.5.23)と(1.5.28)を代入し、ボロメータ式センサの NEP_B を計算すると、

$$NEP_B = \frac{\overline{V_N}}{\alpha_B I_B R_B} G_{th} \quad (1.5.29)$$

となる。(1.5.29)を(1.3.3)に代入して D^* を計算すると

$$D^*_B = \frac{\alpha_B I_B R_B \sqrt{A_D B}}{G_{th} \overline{V_N}} \quad (1.5.30)$$

となる。

1.5.4 熱型検知器の方式選定

1.5.1-1.5.3 で熱型検知器の方式として説明した熱電対、焦電型、ボロメータ式の動作原理及び性能等の比較表を表 1.5.2 に示す。

表 1.5.2 熱型検知器方式の比較

方式	熱電対	焦電型	ボロメータ
検知原理	熱電効果	焦電効果	抵抗変化
比検出能 D^* ($\text{cm}\sqrt{\text{Hz/W}}$)	$\frac{\alpha_{S,AB}}{G_{th}} \sqrt{\frac{A_S BN}{4k_B T_S R_{AB}}}$	$\frac{pA_D^{3/2}}{\tau_E G_{th}} \sqrt{\frac{R_A}{8k_B T_S}}$	$\frac{\alpha_B I_B R_B \sqrt{A_D B}}{G_{th} \sqrt{V_N}}$
高感度化の進め方	熱電材料変更 配線数増加	焦電材料変更	材料変更
特徴	配線数増加と低抵抗 化のトレードオフ	チョッパが必要	通電が必要
判定	× 高感度化困難	× 体積増加	○ 材料変更で 対応が可能

本研究では高感度化を目指す方式として、最も有望と考えられるボロメータ式を選定した。以下に理由を説明する。

赤外線検知器の方式選定の基準として、目標感度の実現可能性、従来のサイズを変更することなくセンサの置き換えが可能となる、コスト実現性の観点からセンサ作製プロセスで特殊な工程等の必要有無、マルチ成分検知ガスセンサとしての成立性等から各方式の検討を行った。

熱電対方式は原理的に熱電効果を利用するため通電の必要がなく、回路構成が単純であるためセンサとして使いやすい。熱電対の感度を上げるための方法は主に2つあり、高いゼーベック係数を持つ熱電材料への変更と、熱電対を直列に接続し配線数(N)を増やす方法がある。しかし、熱電効果の大きい材料は一般的な半導体工程で使用しない特殊な材料(SbやTe等)を用いる。1.4で述べたように、熱型赤外線検知器が半導体工程を用いる理由は、MEMS技術による高断熱構造を実現することで熱コンダクタンスを大幅に低減し、高感度化を実現するためである。半導体工程を用いないとそもそも赤外線検知器の高感度化が困難となる。一般的な半導体工程は複数製品との共通工程を使用しているため、特殊材料を用いる場合は他の製品へ悪影響を及ぼすコンタミネーションを懸念し、高コスト化の要因となる専用工程を作る必要がある。そのため、熱電対の材料変更による高感度化は困難と判断した。また熱電対の高感度化のために熱電対を直列接続し配線数を増やすと、抵抗が増加する。抵抗の増加は熱ノイズの増加につながり、配線数と高抵抗のトレードオフが発生するため、配線数と抵抗のバランスで感度が決定される。そのため、熱電対の高感度化は設計要素が強く、またトレードオフを解消することは困難なため、従来比10倍以上となる比検出能 $D^* > 1 \times 10^9 \text{cm}\sqrt{\text{Hz/W}}$ の達成は困難と判断した。

焦電型は材料の変更で高感度化が実現可能である。但しこちらも、PZT等の特殊材料を使用するという課題がある。また焦電型の原理的課題として、1.2で述べたように、焦電型は対象物もしくは、センサ自体に動きがないと電圧を発生しない特性がある。そのためモニタリングを行うためには変調を行う必要があり、チョッパ等が必要となる。チョッパを用いるとセンサ体積が大きくなるそのため焦電型赤外線検知器は、我々のコンセプトである小型のマルチ成分ガスセンサには不向きであると判断した。

またチョッパーはモータ等での機械駆動となるため、長期信頼性等で新たな設計や信頼性確保のための対策が必要となる。そのため車載用途ということを考えると信頼性の観点から、チョッパーのような機械式駆動部ができるだけ無いほうが良いことから、我々のコンセプトには不向きと判断した。

ボロメータ方式の高感度化は材料の TCR の大小で決まるため、従来の検知器構造をそのまま使用しながら、検知材料の置き換えのみで高感度化が可能である。そのため従来の構造で検知器のサイズをそのままに従来品の赤外線検知器の置換えのみで対応することが可能なため、最も実現性が高いと判断した。

そのため、ボロメータ方式で高感度化を実現するため、高感度化を実現するための材料選定の方法及び課題解決方法に関して以下より議論する。

1.6 ボロメータ材料の選定

本研究では、ボロメータ方式を用いて高感度化を行う。高感度化を実現する手法として、ボロメータ材料変更による高 TCR 実現を選択した。本節では、従来提案されていたボロメータ材料の比較を行い、課題を明確化した。

表 1.6.1 は環境温度（室温）での各ボロメータ材料と TCR の一覧である[52-55,57]。

表 1.6.1 環境温度（室温）におけるボロメータ材料の TCR 一覧

金属		半導体	
材料	TCR(%/K)	材料	TCR(%/K)
Ag	0.38	VO _x	-2.7
Al	0.39	Ni-Co-Mn-oxid	-4.0
Au	0.34	YBaCuO	-3.5
Cu	0.39	GaAs	-9
Ni	0.60	a-Si	-3.0
Ni-Fe	0.23	a-Ge	-2.1
Pt	0.18	Poly-Si:Ge	-1.4

一般的に金属の TCR は 1 %/K 以下と小さく、半導体の TCR は 1 %/K よりも大きい値である。

ボロメータ材料として一般的に使用されているのは酸化バナジウム(VO_x)である。これはスパッタ製膜で層間膜 Si₃N₄ 上に色々な結晶構造を持つバナジウム酸化物の混合された状態で作製されており、Honeywell 社によって非冷却赤外線イメージャ用として開発された[40]。VO_xは製膜条件を変更することで、表 1.6.1 で表示した TCR 値よりも大きな TCR を得ることも可能である。しかし、高 TCR とのトレードオフが 2 つある。1 つはプロセスの問題で、TCR が高くなると TCR 値のプロセス再現性が低くなるばらつきの問題がある。これは、面内の膜厚や組成ばらつきが大きくなるとに起因する [45]。2 つ目は高抵抗の問題である。VO_xの TCR が高くなると VO_xの抵抗率も比例して上昇し、高抵抗化(>1 Ωcm)する。高抵抗化の問題はより本質的な問題で、高抵抗化により熱ノイズが増加する。またジュール熱 i^2R による発熱の効果が大きくなり、検知器として無視できなくなるレベルになる[40]。そのため VO_xの高 TCR 化は困難と見られていた。他にボロメータ材料として a-Si が実用化されているが、VO_xに比べて元々 1 桁以上抵抗率が高い。また VO_xと同様に高 TCR 化すると a-Si の抵抗率も比例して増加する[43]。また、と VO_xに比べて 1/f ノイズが高いという課題がある[45,56]。また高 TCR 材料として GaAs の超格子を用いた方式が提案されている[57]。式(1.5.17)から半導体材料の TCR は半導体材料のもつバンドギャップで決まる。ただし材料を超格子に積層させ直列接続させることで、実効的な TCR を大きくすることが可能となる。しかしこの方式は、TCR が高くなると比例して抵抗が高くなるため熱ノイズが増加する課題があり実用上課題がある。

1.6.1 ボロメータ材料の抵抗温度係数 (TCR) とノイズ

図 1.6.1 は既存のボロメータ材料をノイズ電圧と TCR でプロットしたものである。ここでノイズ電圧は比較するため規格化（規格化の条件は図 1.6.1 の右上を参照）を行った。この図から明らかなように、従来のボロメータ材料では高 TCR と低ノイズがトレードオフの関係となる。そのため開発目標である

高 TCR(>10%/K)と低ノイズ(<10 nV/√Hz)を両立して実現することが困難であった。この原因は 1.6 で述べたように TCR 値が高くなると比例して抵抗が大きくなることに関係しており、抵抗増加によって熱ノイズが増加することが主な原因である。またボロメータ材料によっては、a-Si と同様、抵抗増加と共に 1/f ノイズも増加している場合もある。

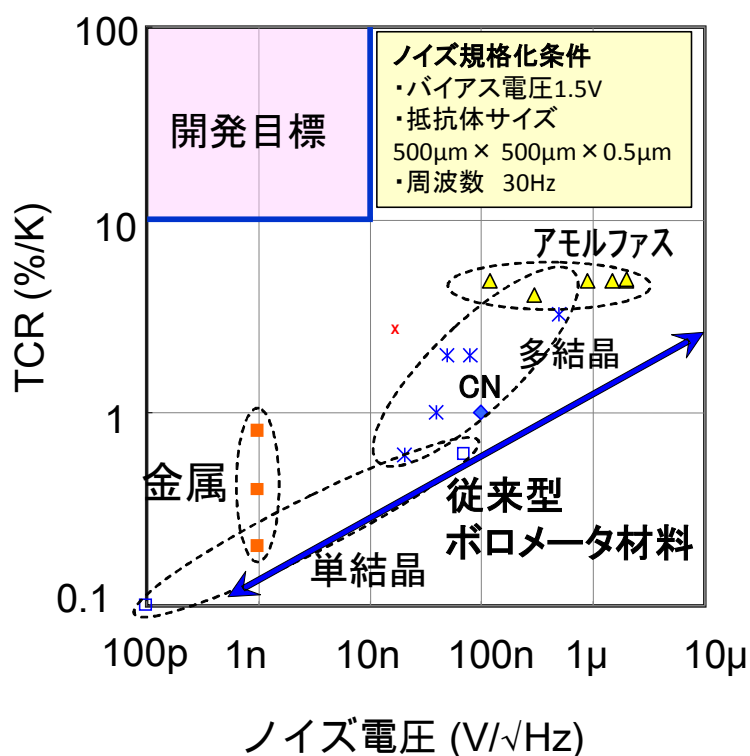


図 1.6.1 ボロメータ材料のノイズ電圧と TCR の関係

そのため既存のボロメータ材料の改良で開発目標を実現することは、高 TCR と低ノイズのトレードオフが存在するため困難であった。開発目標から、ボロメータ材料に求める仕様は TCR>10%/K かつ抵抗率<1Ωcm (熱ノイズの影響を低減するため) が必要である。

本研究では従来のボロメータ材料では困難であった高 TCR と低ノイズのトレードオフを解決するために、新たに MIT と呼ばれる相転移が発現する強相関材料に着目し研究を行った。

1.6.2 強相関材料と TCR

MIT は数桁以上にも及ぶ抵抗率変化を伴う相転移である[58]。MIT は d 電子、もしくは f 電子が関連した電子間の強い相互作用 (電子相関) により発生する。このような強い電子間の相互作用を持つ材料を強相関材料と呼ぶ。d 電子が関連する材料は遷移金属の酸化物が多く、強相関酸化物と呼ばれる。本研究では、温度 (熱) で MIT が発現する強相関酸化物に着目し材料探索を行った。

ボロメータ材料の感度を示す TCR は、(1.5.12)から抵抗の温度変化が大きいほど高感度となるため、温度が駆動力となる MIT を利用することで高感度化を実現できる。本研究では、マルチガス検知センサの要求仕様の観点から TCR>10%/K かつ高温での使用が可能となるために、転移温度 85 °C 以上となる強相関材料を調査した。

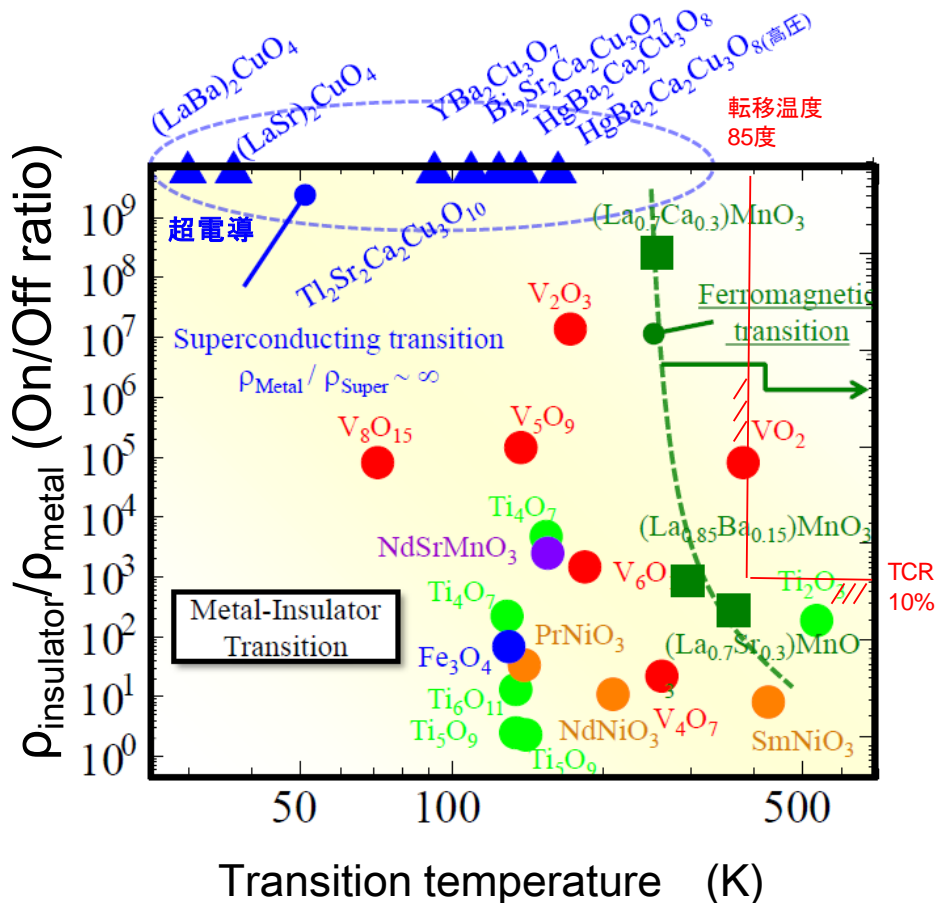


図 1.6.2 強相関材料の金属/絶縁体抵抗率比と相転移温度

図 1.6.2 は強相関酸化物の金属時の抵抗率と絶縁体時の抵抗率の比率を縦軸、MIT 温度を横軸にプロットした図である。極低温では超電導材料(YBCO 等)など非常に抵抗率比が大きい材料がある。しかし転移温度が上昇するにつれて抵抗率比が徐々に低下していき、我々の要求仕様である転移温度 85 °C 以上かつ TCR>10%/K を満たす材料は無い。そのため、最も我々の要求仕様に近い特性を持つ二酸化バナジウム(VO_2)を、本研究での高 TCR を実現するためのポロメータ材料に選定した。

1.6.3 二酸化バナジウム(VO_2)の物性と課題

選定した二酸化バナジウム(VO_2)は、温度を駆動力として 340 K 付近で MIT を示す強相関酸化物である。 VO_2 の MIT は構造転移を伴い、高温側で金属状態である tetragonal(rutile)相(R)から低温側で絶縁体相である monoclinic 相(M1)へ変化する(図 1.6.3(a),(b)) [59,60]。tetragonal 相から monoclinic 相への構造転移時にバナジウム原子は 8 面体上から離れた後互いにペアを作る。形成された V-V ペアは tetragonal 構造の 8 面体に沿って傾斜して配置する。また VO_2 の MI 転移に伴う構造転移は、バンドギャップの変化もあわせて発生する(図 1.6.3(c))。金属相から絶縁相に変化する際、 VO_2 のバンドギャップは $3d_{||}$ バンドが 2 つのバンドに分裂することで発生する。分裂したバンドにおいて、エネルギーの低いバンドは電子が埋まっている $3d_{||}$ バンドであり、エネルギーの高いバンドは反結合 $3d_{||}^*$ と反結合 $3d_{\perp}^*$ である。その結果、金属相から絶縁相に変化すると、 VO_2 はエネルギーギャップ $E_g \sim 0.6 \sim 0.7 \text{eV}$ を持つ絶縁相となる。

図 1.6.4 に VO_2 の抵抗率-温度特性を示す。右上の図は TCR-温度特性である。図からわかるように VO_2 の MI 転移は数桁の抵抗率の変化を示す。また同時に赤外線透過率も変化するため、この現象を利用

した電子デバイスの研究が進められており、スイッチや光スイッチ、センサ、スマートウインドや熱メモリー等の実現を目的とした応用研究が進められている[62-65]。それらの電子デバイス研究の中で、非冷却 IR ボロメータ応用を目的とした研究が過去 10 年以上にわたって積極的に行われていた[66-69]。これは、VO₂ の MI 転移に伴う抵抗変化が TCR 換算で 70 %/K 以上となり[69]、既存のボロメータ材料である Si や Ge の TCR と比較して 10 倍以上大きいためである[69-72]。図 1.6.4 に VO₂ の抵抗率-温度特性を示す。右上の図は TCR-温度特性である。この図からもわかるように、VO₂ は TCR が非常に高いにも関わらず (TCR>10 %/K)、抵抗率は<1 Ωcm となるため、1.6.1 で述べたように、従来のボロメータ材料の課題であった高 TCR と低抵抗率の両立が可能となった。

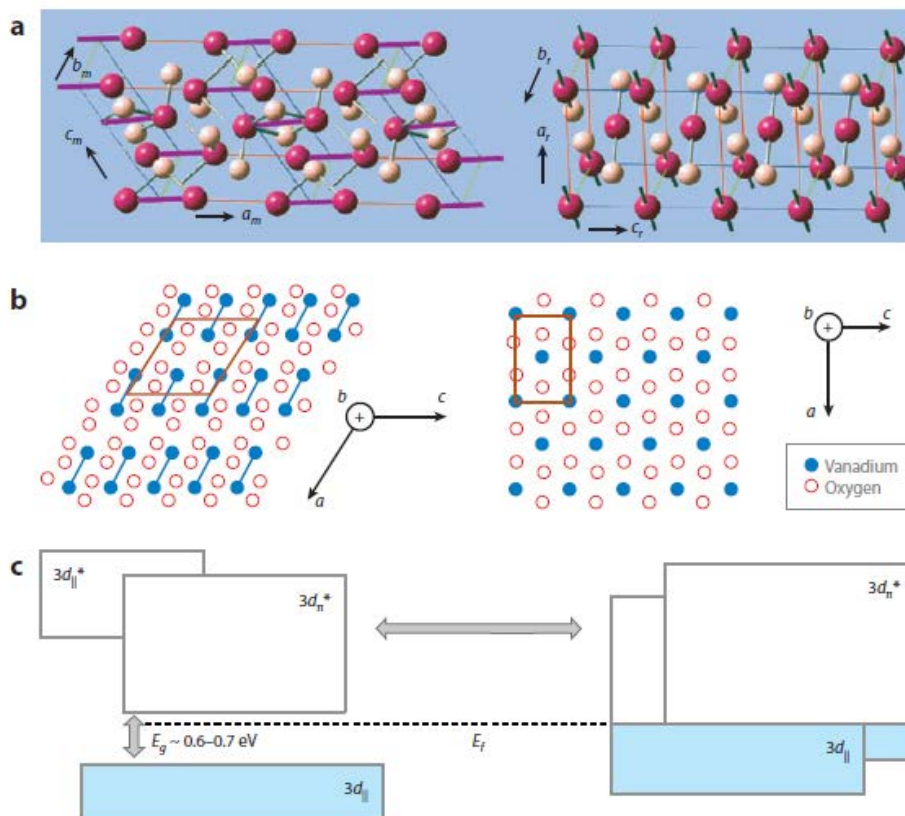


図 1.6.3 VO₂ の構造とバンドダイアグラム。(a,b)MIT 時における monoclinic 絶縁相(M1)から tetragonal rutile 金属相(R)への VO₂ の構造変化における (a)3 次元図、(b)断面構造、(c)MI 転移時のバンドダイアグラムの変化。左図が低温相の絶縁体相、右図が高温相の金属相を示している。340K 近辺で絶縁性↔金属相に変化し構造転移を伴う[61]

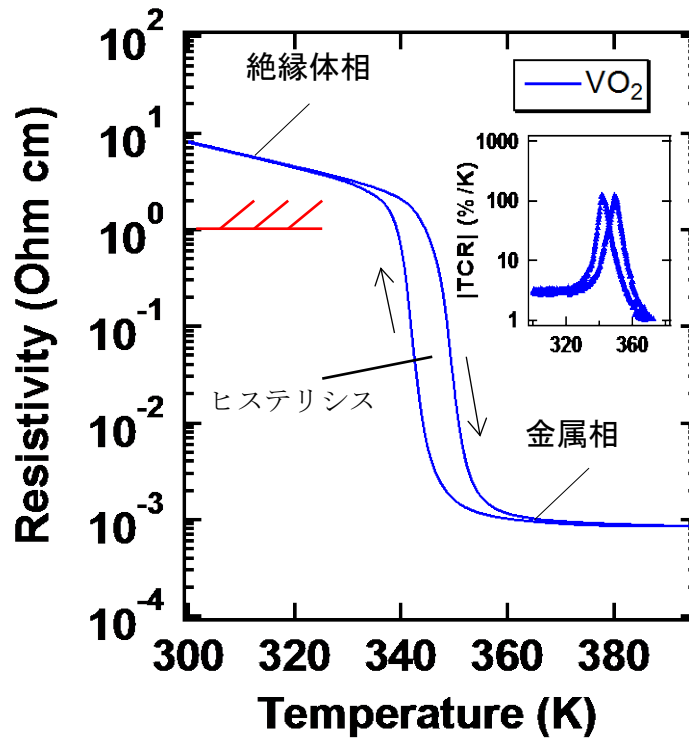


図 1.6.4 強相関酸化膜 VO₂ の抵抗—温度特性。右上の図は温度-TCR 特性

しかし VO₂ の MIT は、構造変化を伴った 1 次相転移であるため、ヒステリシスが発生する (図 1.6.4)。このヒステリシスは検知器の実効感度を低下させ、さらに検知器としての使用が困難となる。そのため、VO₂ を赤外検知器のボロメータ材料として使用するためには、ヒステリシスの抑制が必要不可欠であった。

VO₂ のヒステリシス抑制手法として、Nishikawa らは TiO₂ 基板上 VO₂ へ金属イオンである Ti 元素と Nb 元素をそれぞれドーピングすることで、ヒステリシス幅 (ΔT) を 1K 以下にできることを報告した [75]。しかし、金属イオン元素のドーピングは、ヒステリシス抑制と同時に TCR も低下する [75,76]。この結果は、ノンドープ VO₂ の高い TCR 値 (>70%/K) を保ったまま、元素ドーピングによってヒステリシスを抑制することが困難であることを示している。同様に他のグループの報告でも VO₂ への元素ドーピングを行うと、ヒステリシス抑制量に応じて TCR も減少することが報告されている [77-81]。これらの結果では元素ドーピングを用いてヒステリシス抑制を行うと得られる TCR 値が数%/K となることが報告されており、我々の目標である TCR > 10%/K の実現が困難であった。そのため、VO₂ をボロメータ材料として利用するためには、高い TCR > 10%/K を保ちつつヒステリシスを抑制する手法を開発することが課題であった。

上記で述べた高 TCR とヒステリシス抑制のトレードオフの課題以外に、VO₂ 製膜についても課題がある。VO₂ を構成する遷移金属の V イオンは様々な価数をとることができるため、V/O 比に応じて様々な酸化物を形成し、例えば、magneli 構造 (V_nO_{2n-1}) や Wadsley 構造 (V_{2n}O_{5n-2}) 等を形成する。図 1.6.5(a) はバナジウム酸化物の相図である。V/O 比の違いにより様々な酸化物をとることがわかる。そのため VO₂ 膜を狙い通りの組成で製膜するためには、製膜時の化学量論比のコントロールが重要となる。図 1.6.5(b) は、金属 V ターゲットを使用してスパッタ製膜した VO₂ 膜の酸素流量と抵抗温度特性である。この図から化学量論比の VO₂ が形成できれば、抵抗値が大きく変化する MIT が観測されることがわかる。しかし製膜時の酸素分圧のわずかな違いにより十分な MIT が観測されない [61]。これは酸素分圧のわずかな違いにより、欠陥や組成が変化するためと考えられる。図 1.6.5(c) は VO₂ の製膜温度と抵抗温度特性

を示している。図から VO₂ 製膜温度が 500 °C 以上ないと数桁の抵抗変化を伴う MIT は十分に示されず、VO₂ の特徴である高 TCR が失われ、TCR が低下することがわかる。

赤外検知器サイズ小型化及び低コスト化のため、集積回路上に VO₂ 膜を形成できることが望ましい。集積回路の配線形成工程 (Back End of Line: BEOL) では、配線材料として使用する Al を使用する。Al 融点の制限により、Al 配線形成後の集積回路制限温度は 400 °C 以下となる。そのため、VO₂ を集積回路上に形成するためには、VO₂ 膜の MI 特性を 400 °C 以下で実現することが必要不可欠であった。

上述の議論から VO₂ を赤外検知器のボロメータ材料として使用するためには 2 つの大きな課題があり、ヒステリシスの抑制と製膜温度 400 °C 以下で TCR > 10 %/K を実現することが課題であった。

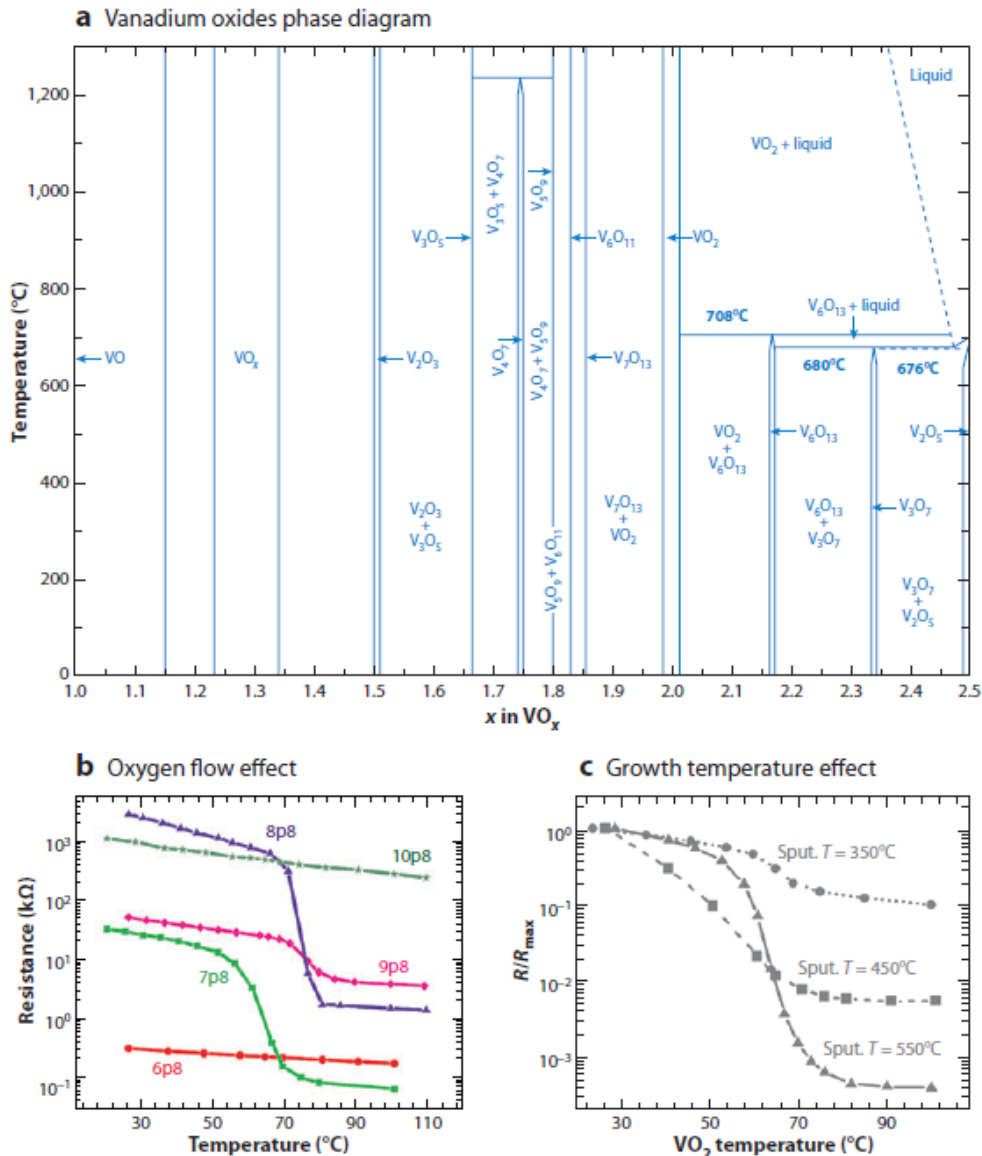


図 1.6.5 VO₂ の最適化 (a)VO_x の相図、(b)VO₂ 製膜時の酸素分圧と抵抗温度特性、(c) VO₂ の製膜温度と抵抗温度特性[61]

本研究ではマルチガス検知センサ用赤外線検知器の高感度化を目的として熱型ボロメータ方式を選定し、高感度化を実現するボロメータ材料として VO₂ 膜を選定した。これまでの議論から、本研究の目的を実現するための課題として下記の 2 つに設定した。

1. VO₂膜で高いTCR (> 10%/K)とヒステリシス抑制の両立を実現する
2. Si基板上において、トータル製膜温度 400 °C 以下で 1.の特性を実現する

本研究ではこの2つの課題を解決するために次のアプローチを行い、課題解決を行った。

1.7 本論文の目的及び概要

本研究では、2020年以降の自動運転社会を見据えた車室内の快適・利便性向上につながるマルチガス検知センサの応用先の一つとして、車載インターロック用アルコール検知センサ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 VO_2 をベースに研究開発を行った。熱型赤外線検知器の高感度化を実現する手法として、材料による高感度化が可能な抵抗変化を利用したボロメータ式を採用した。

第2章では、マルチガス検知センサの方式選定と赤外検知器に求められる目標値の設定を行った。マルチガス成分の検知方式は、半導体式、化学式、光学式といくつか提案されている。本研究では車載仕様の観点から①車載可能な超小型サイズ、②非冷却（高温動作）、③マルチガス検知、④連続測定を満たす検知方式として、光学式を選定した。しかしながら、従来の光学式では赤外分光器が大型化し、小型化を実現することができない。本研究では、超小型サイズとマルチガス検知を実現する差別化技術として小型赤外分光器である干渉を利用したファブリーペロー共振器（FPS）に着目し、マルチガス検出のための広帯域駆動と小型化の両立を実現するマルチガス成分検知センサのコンセプトを提案した。また、FPSを含めたセンサシステムから、赤外検知器に必要な目標値の設定を行った。

本研究では、強相関酸化物 VO_2 を持つ MIT を利用した数桁に及ぶ抵抗変化に着目し、従来 2~3%/K であったボロメータ式の性能指数である TCR（抵抗温度係数）を 10%/K 以上に改善する手法に関して検討を行った。 VO_2 膜は MIT により $\text{TCR} > 70\%/K$ が得られるが、同時に構造転移に起因したヒステリシスが発生するため高 TCR を赤外検知器として利用することが困難であった。赤外線検知器として利用するためにはヒステリシスの抑制が必要となるが、従来の手法ではヒステリシス抑制と同時に TCR も低下し、 VO_2 のもつ高 TCR を保つことが困難であった。本研究では、ヒステリシスの抑制と TCR 低下のメカニズムが異なるメカニズムに基づいて低下していると考え、研究を行った。そのため、本研究では 1.6 で述べたように以下の2つの課題を設定し、その問題解決を試みた。

1. VO_2 膜で高い TCR ($> 10\%/K$) とヒステリシス抑制の両立を実現する
2. Si 基板上において、トータル製膜温度 400 °C 以下で 1. の特性を実現する

第3章では、本研究で用いた実験方法及び試料の作製方法及び評価方法を示した。

第4章では、 VO_2 膜のヒステリシス抑制と TCR の低下に関して、ドーピングする元素の価数とイオン半径に着目して系統的に VO_2 膜へ元素ドーピング実験を行い、相転移の理論に基づいてヒステリシス抑制のメカニズムの理論構築及び TCR 低下のメカニズムの構築を行った。 VO_2 膜製膜実験はパルスレーザー堆積（Pulsed laser deposition: PLD）法を用いて $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板上に行い、 VO_2 膜がエピタキシャル製膜となる条件で実験を行った。

第5章では、第4章で得られた結果に基づき、高 TCR とヒステリシス抑制が両立する元素ドーピング条件の提案を行い、それを実証することを目指した。我々は元素ドーピングの価数とイオン半径が TCR 低下とヒステリシス抑制に大きな影響を与えていると考え、V(4+) と価数の異なる Cr(3+) と Nb(5+) による元素ドーピングの相図を作成し、価数と元素半径が異なる元素の組み合わせによる Cr と Nb 元素のコードーピングにより高 TCR とヒステリシス抑制が両立することを示した。

第6章では、TCR 値と相関関係にある VO_2 膜のパラメータを考察した。得られた考察結果を基に低温 (<400 度) で Si 基板上に高い TCR が得られる製膜条件が、 VO_2 膜の粒径を大きくすることで得られることを提案し、 TiO_2 バッファ層を VO_2 膜の下地膜として利用することで低温製膜でも VO_2 膜の粒径を大きくすることを示すことで高 TCR が得られることを実証した。また5章で得られた Cr と Nb によるコードーピングによる高 TCR とヒステリシス抑制が実現できる組み合わせ条件を、 TiO_2 バッファ層を用

いた VO₂ 膜に適用し、Si 基板上でも高 TCR (>10%/K) とヒステリシス抑制が実現可能で集積回路上への適用も可能であることを明らかにした。

第 7 章では、得られた結果を基にマルチガス検知センサ及び赤外検知器のアセンブリについての検討を行い、マルチガス検知センサの実現について示した。

参考文献

- 1) H. Budzier, and G. Gerlach, thermal infrared sensors, WILEY (2011).
- 2) M. Vollmer, and K. -P. Mollmann, Infrared Thermal Imaging, WILEY-VCH (2010).
- 3) A. Rogalski, "Infrared Detectors, Second Edition", CRC Press, Tayler & Francis Group (2011).
- 4) W. Herschel, Transactions of the Royal Society of London, 90, 284 (1800).
- 5) E. S. Barr, American journal of Physics, 28, 42-54 (1960).
- 6) E. S. Barr, Infrared Physics, 2, 67-73 (1962).
- 7) E. S. Barr, Infrared Physics, 3, 195-206 (1963).
- 8) W. Smith, Nature, 7, 303 (1873).
- 9) M. F. Doty, "Selenium List of References, 1917-1925", New York Public Library, New York (1927).
- 10) J. C. Bose, U. S. Patent 755840 (1904).
- 11) T. W. Case, Physical Review, 9, 305 (1917).
- 12) T. W. Case, Physical Review, 15, 289 (1920).
- 13) R. D. Hudson, and J. W. Hudson, "Infrared Detectors", Dowden, Hutchinson & Ross, Stroudsburg. PA (1975).
- 14) E. W. Kutzscher, Electro-Optical System Design, 5, 30, June (1973).
- 15) D. J. Lovell, American Journal of Physics, 37, 467 (1969).
- 16) R. J. Cushman, Proceedings of IRE, 47, 1471 (1959).
- 17) A. Rogalski "Infrared Detectors", Gordon and Breach Publishers, Amsterdam (2000).
- 18) A. Rogalski, and K. Chrzanowski, Optro-Electron. Rev. 10, 2 (2002).
- 19) E. Burstein, G. Pines, and N. Sclar, "Optical and Photoconductive Properties of Silicon and Germanium", in Photoconductivity Conference at Atlantic City, eds. R. Breckenbridge, B. Russell, and E. Hahn, 353, Wiley, New York (1956).
- 20) R. A. Soref, Journal of Applied Physics, 38, 5201 (1967).
- 21) W. S. Boyle, and G. E. Smith, Bell Systems Technical Journal, 49, 587 (1970).
- 22) E. Shepherd, and A. Yang, IEDM Technical Digest, 310 (1973).
- 23) W. D. Lawson, S. Nielson, E. H. Putley, and A. S. Young, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 9, 325 (1959).
- 24) P. W. Kruse, M. D. Blue, J. H. Garfunkel, and W. D. Saur, Infrared Physics, 2, 53 (1962).
- 25) J. Melngailis, and T. C. Harman, "Single-Crystal Lead-Tin Chalcogenides", in Semiconductors and Semimetals, Vol 5, eds. R. K. Willardson and A. C. Beer, 117, Academic Press, New York (1970).
- 26) T. C. Harman, and J. Melngailis, "Narrow Gap Semiconductors", in Applied Solid State Science, Vol.4 ed. R. Wolfe, 1, Academic Press, New York (1974).
- 27) A. Rogalski, and J. Piotrowski, "Intrinsic Infrared Detectors", Progress in Quantum Electronics, 12, 87 (1988).
- 28) S. Borrello, and H. Levinstein, Journal of Applied Physics, 33, 2947 (1962).
- 29) C. T. Elliott, D. Day, and B. J. Wilson, Infrared Physics, 22, 31 (1982).
- 30) A. Blackburn, M. V. Blackman, D. E. Charlton, W. A. E. Dunn, M. D. Jenner, K. J. Oliver, and J. T. M. Wotherspoon, Infrared Physics, 22, 57 (1982).
- 31) A. Hoffman, Laser Focus World, 81, February (2006).
- 32) M. J. E. Golay, Review of Scientific Instruments, 18, 357 (1947).
- 33) E. M. Wormser, Journal of the Optical Society of America, 43, 15 (1953).
- 34) R. W. Astheimer, Proceedings of SPIE, 443, 95 (1983).
- 35) G. W. McDaniel, and D. Z. Robinson, Applied Optics, 1, 311 (1962).
- 36) C. Hilsum, and W. R. Harding, Infrared Physics, 1, 67 ((1961).

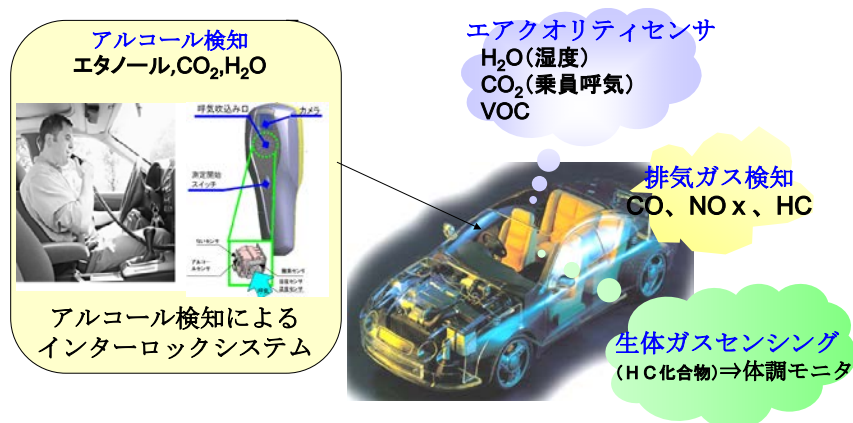
- 37) A. J. Goss, *Proceedings of SPIE*, 807, 25 (1987).
- 38) L. M. Biberman, ed., "Electro-Optical Imaging: System Performance and Modeling", SPIE Press, Bellingham, WA (2000).
- 39) R. A. Wood, and N. A. Foss, *Laser Focus World*, 101, June (1993).
- 40) R. A. Wood, "Monolithic Silicon Microbolometer Arrays", in *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 47, eds. P. W. Kruse and D. D. Skatrud, 45, Academic Press, San Diego, CA (1997).
- 41) C. M. Hanson, "Hybrid Pyroelectric-Ferroelectric Bolometer Arrays", in *Semiconductors and Semimetals*, Vol.47, eds. P. W. Kruse and D. D. Skatrud, 123, Academic Press, San Diego, CA (1997).
- 42) P. W. Kruse, "Uncooled IR Focal Plane Array", *Opto-Electronics Review*, 7, 253 (1999).
- 43) R. A. Wood, "Uncooled Microbolometer Infrared Sensor Arrays", in *Infrared Detectors and Emitters: Materials and Devices*, eds. P. Capper and C. T. Elliott, 99, Kluwer Academic Publishers, Boston, MA (2000).
- 44) R. W. Whatmore, and R. Watton, "Pyroelectric Materials and Devices", in *Infrared Detectors and Emitters: Materials and Devices*, eds. P. Capper and C. T. Elliott, 99, Kluwer Academic Publishers, Boston, MA (2000).
- 45) P. W. Kruse, "Uncooled Thermal Imaging. Arrays, Systems, and Applications", SPIE Press, Bellingham, WA (2001).
- 46) A. Rogalski, and K. Chrzanowski, *Opto-Electron. Rev.*, 10, 111 (2002).
- 47) G. Gerlach, and W. Dotzel, *Introduction to Microsystem Technology*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester (2007).
- 48) A. G. Chynoweth, *J. Appl. Phys.* 27, 78 (1956)
- 49) J. Cooper, *Rev. Sci. Instr.* 33, 92 (1962)
- 50) E. H. Putley, "The pyroelectric detector", in *Semiconductors and Semimetals V, Infrared Detectors*, R. K. Willardson and A. C. Beer, eds, Academic Press, New York (1970)
- 51) P. W. Kruse, *Uncooled thermal imaging, arrays, systems, and applications*, Vol. TT51, SPIE PRESS (2002).
- 52) H. Budzier, and G. Gerlach, *thermal infrared sensors*, WILEY (2011).
- 53) S. Sedky, P. Fiorini, M. Caymax, A. Verbist, and C. Baert, *Sens. Actuators A* 66, 193 (1998).
- 54) S. Eminoglu, D. S. Tezcan, M. Y. Tanrikulu, and T. Akin, *Sens. Actuators A* 109, 102 (2003).
- 55) M. Moreno, A. Kosarev, A. Torres, and R. Ambrosio, *Thin Solid Films* 515, 7607 (2007).
- 56) K. C. Linddiard et al., *Progress of Swedish-Australian research collaboration on uncooled smart IR sensors*, *Proc. SPIE Vol. 3436, Infrared Detectors and Focal Plane Arrays III* (1994).
- 57) P.K.D.D.P. Pitigala, P.V.V. Jayaweera, S.G. Matsik, A.G.U. Perera, *Sens. Act. A* 167, 245 (2011).
- 58) M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* 70, 1039 (1998).
- 59) F. J. Morin, *Phys. Rev. Lett.* 3, 34 (1959).
- 60) J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* 3, 490 (1971).
- 61) Z. Yang, C. Ko, and S. Ramanathan, *Annu. Rev. Mater. Res.* 41, 337 (2011).
- 62) M. Soltani, M. Chaker, E. Haddad, R. Kruzelecky, and J. Margot, *J. Vac. Sci. Technol. A* 25, 971 (2007).
- 63) S. Bonora, U. Bortolozzo, S. Residori, R. Balu, and P. V. Ashrit, *Opt. Lett.* 35, 103 (2010).
- 64) Y. Gao, H. Luo, Z. Zhang, L. Kang, Z. Chen, J. Du, M. Kanehira, and C. Cao, *Nano Energy* 1, 221 (2012).
- 65) R. Xie, C. T. Bui, B. Varghese, Q. Zhang, C. H. Sow, B. Li, and J. T. L. Thong, *Adv. Funct. Mater.* 21, 1602 (2011).
- 66) C. Chen, X. Yi, X. Zhao, and B. Xiong, *Sens. Actuators A* 90, 212 (2001).
- 67) L. A. L. de Almeida, G. S. Deep, A. M. Lima, I. A. Khrebtov, V. G. Malyarov, and H. Neff, *Appl. Phys. Lett.* 85, 3605 (2004).
- 68) B. Wang, J. Lai, H. Li, H. Hu, and S. Chen, *Infrared Phys. Technol.* 57, 8 (2013).
- 69) M. Gurvitch, S. Luryi, A. Polyakov, and A. Shabalov, *J. Appl. Phys.* 106, 104504 (2009).

- 70) H. Takami, K. Kawatani, T. Kanki, and H. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 50, 055804 (2011).
- 71) S. Sedky, P. Fiorini, M. Caymax, A. Verbist, and C. Baert, *Sens. Actuators A* 66, 193 (1998).
- 72) S. Eminoglu, D. S. Tezcan, M. Y. Tanrikulu, and T. Akin, *Sens. Actuators A* 109, 102 (2003).
- 73) M. Moreno, A. Kosarev, A. Torres, and R. Ambrosio, *Thin Solid Films* 515, 7607 (2007).
- 74) K. Miyazaki, K. Shibuya, M. Suzuki, H. Wado, and A. Sawa, *Jpn. J. App. Phys., Part 1* 53, 071102 (2014).
- 75) M. Nishikawa, T. Nakajima, T. Kumagai, T. Okutani, and T. Tsuchiya, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 119, 577 (2011).
- 76) I. Takahashi, M. Hibino, and T. Kudo, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, 1391 (2001).
- 77) J. B. Goodenough and H. Y.-P. Hong, *Phys. Rev. B* 8, 1323 (1973).
- 78) J. P. Pouget and H. Launois, *J. Phys. Colloq.* 37, C4-49 (1976).
- 79) G. Villeneuve, A. Bordet, A. Casalot, J. P. Puoget, H. Launois, and P. Lederer, *J. Phys. Chem. Solids* 33, 1953 (1972).
- 80) M. Pan, H. M. Zhong, S. W. Wang, J. Liu, Z. F. Li, X. S. Chen, and W. Lu, *J. Cryst. Growth* 265, 121 (2004).
- 81) T. D. Manning, I. P. Parkin, C. Blackman, and U. Qureshi, *J. Mater. Chem.* 15, 4560 (2005).

第2章 マルチガス検知センサ

2020年以降、段階的に自動運転車の市場投入が予定され、運転時における車室内での過ごし方が大きく変わることが予想される[1]。このため自動車に求められる機能は安全に関わる基本性能だけではなく、ユーザーエクスペリエンス向上のための快適性・利便性が求められる。快適・利便に関わる製品・機能の進化は、カーエアコンやカーナビゲーション等、乗員の不快感・不安感を解消するものがまず搭載され、その後、カーオーディオ、ヘッドアップディスプレイ、カーWiFiなど個人の嗜好に合わせるものへと進化している。快適・利便性を向上させるデバイスの一つとして、車室内の空気質を評価するマルチガス成分検知センサがある。これはいわゆる”ニオイ”の成分をリアルタイム分析することで、乗員の状態や不快感を検知し、空調コントロールや脱臭等のフィードバックを行うことを可能とするセンサである。このセンサを実現するキーとなる要素技術が、①車載可能な超小型サイズ、②非冷却（高温動作）、③マルチ成分ガス検出、④連続測定のパフォーマンスである。このような超小型マルチガス検知センサは飲酒運転防止機能に用いるアルコール検知器に活用できる他、健康管理・疾病予防のための呼気ガスセンサや排気ガス検知センサ、燃費向上を実現するためのガスセンサなど多様な用途に応用可能である(図2.1.1)。

車室内外におけるガスセンシングのニーズの高まり



複数のガスを1つのセンサで計測するマルチガスセンシング
車載環境における高信頼性

図 2.1.1 車室内外におけるガスセンシングニーズ。アルコールインターロックシステムはACS社「ALCOLOCK™ V3」を参考図として掲載[2]

本研究では、車載用のアルコール検知をターゲットとして、超小型マルチガス検知センサを作製するために、光学式のガス検知方式と非冷却の熱型赤外線検知器を採用した。本章ではマルチガス検知センサの選定に対する考え方と要求仕様、それを実現するための方式とその課題について述べる。

2.1 マルチガス検知センサの方式

ガス検知の方式は主に3種類あり、半導体式センサ、電気化学式センサ、光学式センサがある。本節では、マルチガス成分センサの要求仕様から必要なセンサ方式を選定する。それぞれのセンサ方式の原理を説明した後、要求仕様を実現するために必要な選定の考え方、及び要求仕様を実現するセンサ方式を提示する。

2.1.1 マルチガス検知センサの要求仕様

マルチガス検知センサは車載環境での使用となるため、民生品と比べて体格や信頼性に対する要求仕様が大きい。これは自動車の特徴としてその行動の自由度が高いことや、人による使い方が広範囲に及ぶことから自動車を取り巻く環境も多彩であり、その結果として、民生品と比べて様々な観点から耐性を評価する必要がある。自動車を取り巻く環境から求められる仕様として、(1)温度環境 (-40℃～85℃)、(2)湿度環境 (大気湿度～100%RH)、(3)振動環境 (数Hz～200Hz)、(4)作動時間 (～10万時間) がある。

車載用途のセンサも設置場所にも依存し若干仕様は異なるが、上記の仕様を満足する必要がある。本研究では車載用途のアルコール検知を想定して要求仕様を設定した。表 2.1 はマルチガス検知センサの要求仕様である。要求仕様のガス種は、アルコール検知時に人判別を行うため、エタノール検知以外に人の呼気に含まれる水分と CO₂を検知目標に設定した。

本章では、この要求仕様の観点からマルチガス検知方式を選定及び課題を明確化する。

表 2.1 マルチガス検知センサの要求仕様リスト

項目	要求センサ仕様
超小型サイズ	<200cc
非冷却 (高温動作)	>85℃
マルチガス検出	検知ガス種>3種類 エタノール、CO ₂ 、H ₂ O
連続測定 (信頼性)	>10年
測定ガス精度	<1ppm (エタノール)

2.1.2 半導体式ガスセンサ

半導体式ガスセンサは、抵抗変化を利用してガス濃度を計測するセンサである。

半導体式センサは、1962年に酸化物半導体酸化亜鉛(ZnO)の表面にガスが吸脱着することで抵抗が変化することが実証されて以来[3]、酸化スズ(SnO₂)などの金属酸化物において精力的に開発が進められガス安全センサとして世界的に普及した。

半導体式ガスセンサは、ガス濃度で ppb レベルまで検知できるレベルのセンサ感度を持つ[4-7]。特に低濃度側で高感度が実現可能なことが特徴である。この理由は半導体式センサの表面積部分を大きくとることが可能な構造であることが挙げられる。これにより低濃度側では検知対象物質をすべて表面に吸着することができるため低濃度のガスが検知できる。反対に高濃度側では濃度が高くなるとすべてのガスが表面に吸着できなくなり、すべてのガスを検知することが困難となるため感度は低下する。

半導体式ガスセンサは、半導体微細加工技術の進歩によって以前の半導体式センサと比べ、感度と信頼性が向上した安価なセンサが作製可能となった[8]。そのため他のガスセンサと比較し、安価なことや、軽量、反応性の速さから、環境センシング等で利用されている。

半導体式ガスセンサの検知原理は、ガス吸脱着によるキャリアの発生による抵抗値の変化である。半導体式ガスセンサの材料として一般的な SnO₂ を例に以下で検知原理を説明する。検知を行うために SnO₂ がある一定温度 (100 °C 以上) まで保持した状態にする。検知対象のガスが無い清浄大気中では大気に含まれる酸素が SnO₂ 結晶表面に負荷電吸着する事によって結晶表面の電子が奪われ、抵抗値は高いレベルに保たれる。周囲に検知対象ガスが存在するとガスとセンサ表面の酸素との間で酸化還元反応が生じる (図 2.1.2a)。SnO₂ の抵抗はこの酸化還元反応の過程で生じる電子の移動と結晶表面の電位障壁の変化によって変化するため、抵抗値を測定することでガス濃度を測定すること可能となる。具体的には、一酸化酸素・メタン・水素などの還元性ガスの濃度上昇に伴って抵抗は減少する。一方、酸化窒素などの酸化性ガスの濃度上昇により抵抗は上昇する (図 2.1.2b)。

ガス感度は酸化還元反応を利用するため適度な速度で反応が起こる時に最大となり、反応が遅すぎても、速すぎても感度は低下してしまう。

ガス濃度 C と抵抗値 R_g の間には、次の対数則が成立することが経験的に知られている。

$$\log\left(\frac{R_a}{R_g}\right) = a + b \log C \quad (2.1.1)$$

ここで R_a は清浄空気中の素子抵抗値、 a, b は定数である。 b は通常、0.3 ないし 0.5 の値をとることが多い。 a は $C=1$ の時の電気抵抗比を与えるものであり、一種の感度に相当する。

半導体式ガスセンサ (例えば SnO₂) は、熱的、化学的安定性が高く 400 °C の温度で長期間 (5 年間以上) 使用してもセンサ特性を失わないのが特徴である。

しかし多くの因子 (ガスの種類、温度、湿度等) により、センサ特性が複雑に変化するがこの半導体式の特徴である。半導体式センサを構成する金属酸化物は湿度に弱く、抵抗値が湿度により変化してしまう [9]。この原理は、水分子が金属酸化物表面に OH⁻ 基を形成した際に、電子を金属酸化物に受け渡すことで抵抗値が増加するためである (半導体が n 型の場合、p 型の場合、抵抗値は減少となる)。水分子の OH⁻ 基と金属酸化物の反応後に残った H⁺ 原子も金属酸化物表面の酸素原子と反応し、金属酸化物に負のホールを形成するため、抵抗値が増加する。Korotcenkov らによると [10]、SnO₂ の湿度環境下における検知ガスとの反応を調べた結果、反応量の減少や反応時間の遅れが観測され、湿度環境下で半導体式センサの特性が劣化することが確認された。

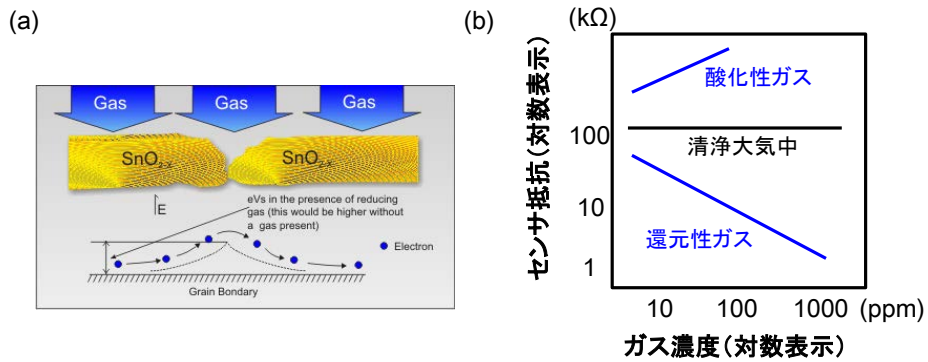


図 2.1.2 (a)金属酸化物 SnO₂ の抵抗変化メカニズム[11],(b)環境ガスとセンサ抵抗変化

半導体式ガスセンサは、また揮発性有機化合物(VOCs)の識別も難しいことがわかっている。Wang は [12]、金属酸化物を用いてメタン、エタン、イソプロピルアルコール、ブチルアルコールの識別性を調査し、それぞれのガスの識別が困難ということを確認した。また金属酸化物 ITO を半導体式ガスセンサとして用いて行った識別実験でも、メタノール、エタノール、ブタノール、アセトンの識別が困難であった[13]。

以上から金属酸化物を用いた半導体式ガスセンシングにおいて、ガス識別性とガス反応の制御が課題である。また原理的に1つのセンサで複数のガスを識別し検知することが困難であるため、マルチガスセンシングを行う場合には複数センサが必要となる。そのため、センササイズが大きくなり搭載性が課題となる。

2.1.2 電気化学式ガスセンサ

電気化学式ガスセンサは電流検出型と電位検出型に分類される。現在の主流は電流検出型であり、外部の電源から電極に一定の電圧を加える定電位電解式と電極を短絡させて電流を読み取るガルバニ電池式がある。一方、電位検出型は気体透過膜とイオン電極を組み合わせた構造であり、現在使用されているのはアンモニアセンサだけである。

各種イオンや溶存酸素などをガラス容器の中で電気分解して定量するというポーラログラフ法は、1927年頃には既に使われていた。これに連続的にガスを供給するシステムが提案された。これが、Clark が 1959 年に発表した気体透過膜と電極を組み合わせた隔膜ガルバニ電池式酸素センサである[14]。その後、多孔質で撥水性のある高分子膜が開発され、電解液は漏らさずに外部のガスを大量に取り込むことが可能となった。これにより、ppm レベルの毒性ガスの検知の可能性が出てきた。1974 年に Energetic Science 社の Blurton らが一酸化炭素を白金電極上で電気分解させる方式のセンサを発表し製品として販売が開始された[15]。

電気化学式センサに共通する特徴を下記にまとめる。

- ① 常温で動作するため、加熱に必要な電力が必要ない（電池駆動が可能）
- ② 検出回路が簡単である
- ③ ppm あるいは ppb レベルの低濃度領域までの測定が可能
- ④ 他のガスの影響が小さい

電気化学式の代表的なものとして、定電位電解式センサの原理を以下では説明する。このセンサは、一定の電位を参照電極と作用電極の間に与えて、ガスの電気分解を伴う電流を検出している。定電位電解式ガスセンサの構造を下記に示す。

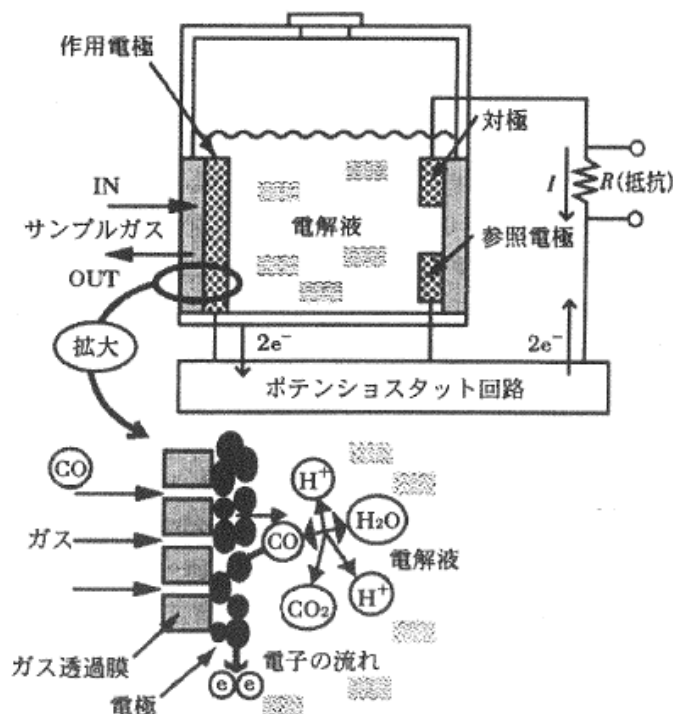
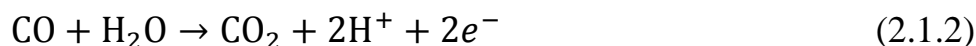


図 2.1.3 定電位電解式センサの概略図[16]

検知ガスとして CO を検知する原理を説明する。CO は多孔質ガス透過膜を通過して作用電極と電解液に到達する。作用電極はポテンシostatと呼ばれる回路によって、CO を電気化学的に酸化でき

る電位に保たれている。COは(2.1.2)式で示されるように作用極上で酸化され、ガス濃度に比例した電流が流れる。一方、対極では(2.13)式の酸素による還元反応が起こる。定電位電解式センサでは、電解液は主に硫酸水溶液が用いられる。作用電極の材料は白金黒微粒子が用いられる。



(2.1.2)で示される酸化電位は、酸化電極電位の基準($2\text{H}^+ + 2e^- \leftrightarrow \text{H}_2$)より低い値を示すため、この反応は外部からの電圧、温度他のエネルギーを消費することなく選択的に進行する。そのため、他のガス検知方式と比較して干渉性、再現性、省電力性に優れている。

定電位電解式センサの作用電極、参照電極、対極の三つの電極を制御するために、ポテンショスタットが使われている。センサの出力特性は、ガス濃度と比例関係にある。ここで、センサの電流発生メカニズムは物質の拡散過程に依存するもので、Fickの法則と呼ばれる。ガス透過膜を通過したガスが電極に到達することで発生する電流(I)とガス濃度(C)の関係は次の下式で表され、電流量はガス濃度に比例する。

$$I = \frac{nFADc}{\delta} \quad (2.1.4)$$

ここで $I(\text{A})$ は電流、 n : ガス 1 mol あたりの発生する電子の数、 F :ファラデー定数 (96500C/mol)、 A : ガス拡散面の大きさ(cm^2)、 D :拡散係数 (cm^2/s)、 δ : 拡散層の厚さ(cm)、 c :電解質溶液中で電解するガスの濃度(mol/ml)である。

化学式センサの弱点として検知原理として化学反応を利用しているため、寿命が短いという弱点がある。また拡散を利用した検知方式のため環境温度の変化に弱く、環境温度大きく変動する場所では十分に反応が進まず精度にばらつきがでる可能性がある。また化学式センサは、対象となるガス種に限られるため、複数ガスの検知が難しい。また複数ガス検知ができて、対象ガスごとに化学式センサを用意する必要があるため、センササイズが大きくなり搭載性が課題となる。

2.1.3 光学式ガスセンサ

光学式ガスセンサは、ガス種の赤外領域の光の吸収や発光を利用し赤外スペクトルを計測することで、ガスの同定や濃度を評価するセンサである。図 2.1.4 に光学式ガスセンサ構成の概略図を示す。光学式ガスセンサはガス同定のために赤外スペクトルを計測する必要があるため、特定ガス分析（例えば CO₂ センサ等）に特化したもの以外では、赤外分光器がセンサには必須となる。

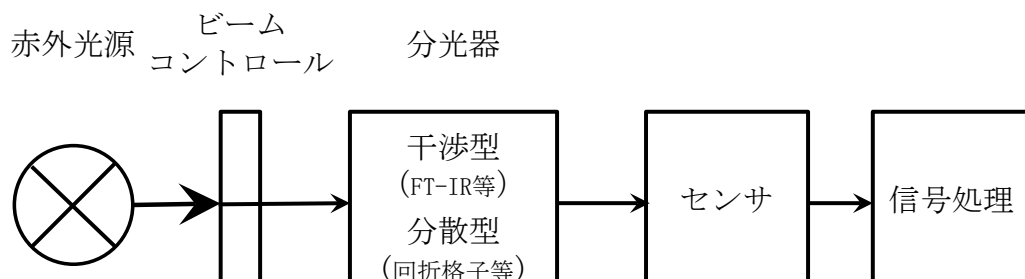


図 2.1.4 光学式ガスセンサ構成の概略図

赤外分光器は、日本では 1950 年代に本格的な導入が始まり、岩塩プリズムや回折格子を分光素子とした分散型分光器として出発した[17]。分光素子による分光過程が数学でのフーリエ変換と等価であることは古くから知られていたが、フーリエ変換(FT)分光が実用化されるようになるには、コンピュータの性能等の向上が必要であった。1980 年頃ようやく FT 型の赤外分光器が実用化し、FT-IR と呼ばれるようになった。コンピュータ技術の進展により価格は下落したが、測定原理は変わらないため、分光装置のサイズは当時と比べあまり変化していない。

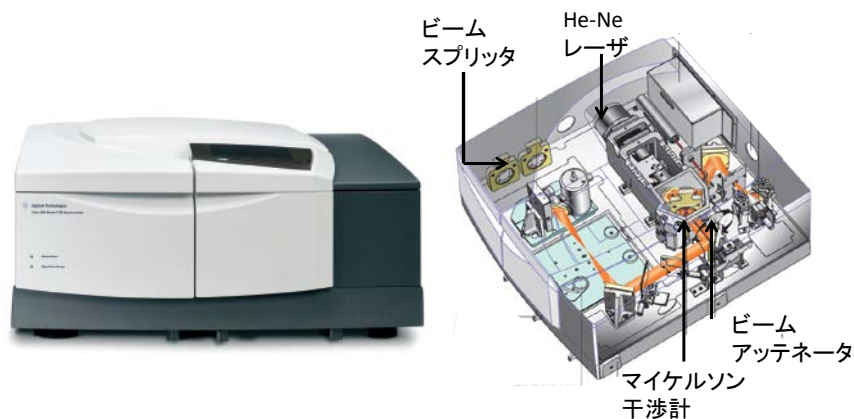


図 2.1.5 FT-IR 分光計 (バリアン社 AC600) の概略図[17]

図 2.1.5 に FT-IR の概略図を示した。分光計は、アパーチャ、干渉計、ヘリウムネオン(He-Ne)レーザ、試料室、検出器などから構成され、FT やスペクトル計算などを行うコンピュータが付属する。フーリエ変換の詳細については、本論文の内容から外れるため、専門書を参考文献として記載する[18]。

光学式のガス検知の原理は、各ガス種の分子構造の違いにより、分子振動や回転等のエネルギー準位が異なることで赤外線共鳴波長が異なることを利用する。図 2.1.6 に GRAMS ver. 7.1 のデータベースを参考に代表的なガス種の吸収スペクトルを示す[19]。またここで示したガスの吸収スペクトルは、アルコール検知にあたって干渉ガスとなるガスの吸収スペクトルを示した。干渉ガスの定義は、欧州電気標

準化委員会（CENELIC）における飲酒検知における妨害ガス仕様による[20]。この図からガス種によってピーク波長が異なるため、赤外スペクトルを計測することでガスの同定が可能となる。また赤外線の強度変化を測定することで、ガスの定量化が可能となる。

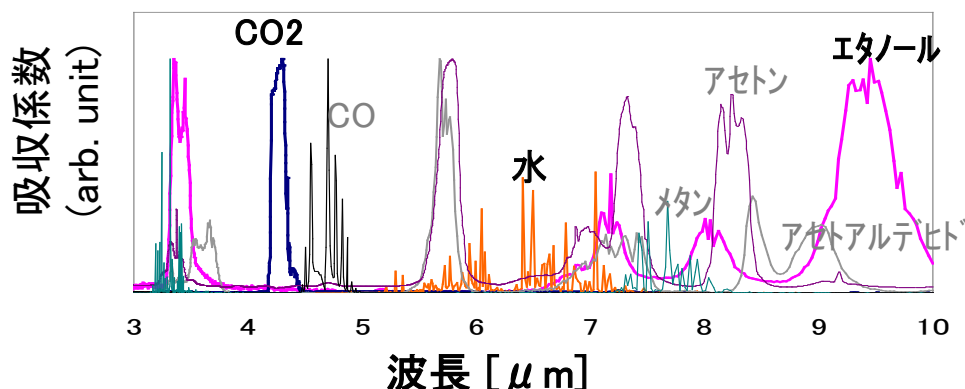


図 2.1.6 赤外領域に吸収をもつ各ガス種の赤外吸収スペクトル例[19,20]

ガスの定量化について詳細を述べる。物質に赤外光が入射したとき、その赤外光のエネルギーが物質に吸収され、光の強度が減衰する。有る波長 λ で、強度 $I_0(\lambda)$ の赤外光を試料に入射して、透過した赤外光の強度が $I(\lambda)$ であったとする。このとき、透過率 $T(\lambda)$ は、以下の式で定義される。

$$T(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (2.1.5)$$

また、吸光度 $A(\lambda)$ は、以下の式で定義される。

$$A(\lambda) = -\log T(\lambda) = \log \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \quad (2.1.6)$$

透過率と吸光度は、入射する赤外光の波数により変化する。赤外光の波数に対して吸光度をプロットしたグラフを赤外吸収スペクトルと呼ぶ。

希薄溶液では、モル濃度を $C(\text{mol/L})$ 、試料の厚さを $l(\text{cm})$ 、モル吸光係数を $\epsilon(\lambda) (\text{L/mol/cm})$ とすると、

$$A(\lambda) = \epsilon(\lambda)Cl \quad (2.1.7)$$

が成り立つ。この関係は Lambert-Beer's law と呼ばれており、定量分析の基礎となっている。

光学式の場合、他の方式に比べてガスの選択性に優れており、装置のサイズが許せば定量性も非常に高い。しかし、赤外スペクトル計測のために、FT-IR の機能をセンサに持たせることは搭載性等を考慮すると現実的ではない。そのため、FT-IR と同等の機能を持つ小型コンポーネントの開発が重要となる。

2.1.4 マルチガス検知センサの方式選定と課題

表 2.1.1 は上記で述べてきた各方式に関して、マルチガス成分検知センサの要求仕様の観点から実現可否を比較したものである。測定ガス精度は、最も仕様が厳しいエタノールの検知濃度を測定ガスの要求精度として設定した。

ガス検知方式として半導体式は測定ガス精度の観点では、優れているものの、マルチガス検知を行う場合に複数のセンサが必要となり搭載性に課題がある。また、湿度や環境ガスによる影響を受けやすいため、長期信頼性の確保が困難である。以上から半導体式はマルチガス検知センサの方式には適さないと判断した。

表 2.1.1 各検知方式を要求仕様で比較（黄色の箇所は技術的課題を示す）

検知方式		半導体式	化学式	光学式
原理		抵抗変化	化学反応	強度変化
超小型サイズ	<200cc	× 複数センサ	× 複数センサ	△ 分光器の小型化
非冷却 (高温動作)	>85°C	○	×	○
マルチガス検出	>3種類	○	○	○
連続測定 (信頼性)	>10年	× 抵抗ドリフト	× 化学反応	○
測定ガス精度	<1ppm	○	○	△ サイズ、検知器
判定		× 搭載性 長期信頼性	× 搭載性 長期信頼性	(○) 分光器小型化 高感度化

化学式センサもガス精度は優れているが、マルチガス検知を行う場合に複数センサが必要となる点は半導体式と同じであり、搭載性が課題となる。化学式センサは電解質内の拡散を利用した検知方式のため、原理的に環境温度の変化にあまり強くなく、センサ寿命も 10 年以上の長期信頼性は困難であるため、マルチガス成分検知センサの方式には適さないと判断した。

光学式は原理的にガス識別性や定量性に優れており、マルチガス成分検知センサに適している。しかし、要求仕様を満たすためには赤外分光器の小型化、及び小型化に起因するセンサ精度の悪化を補うための赤外線検知器の高感度化の技術的課題解決が必要となる。他の方式は原理的に要求仕様を達成することは非常に困難であるが、光学式は技術的課題となる。

本研究では、マルチガス検知センサの方式として光学式を採用し、その技術的課題の達成を本研究の目的とした。

以降の節で、各技術課題の定量的な目標値を導出し提示する。

2.2 センサシステムと赤外線検知器

前節でマルチガス検知センサの方式として、光学式を選定した。最初に光学式を実現するために必要な仕様を提示する。その後、本研究で作製するマルチガス検知センサの構成を提示し、各エレメントの機能について説明を行う。最後に、マルチガス検知センサ実現する上で課題となる、赤外分光器の小型化及び赤外検知器の高感度化についての課題の詳細を説明し、課題解決を行うための手法を提案する。

2.2.1 マルチガス検知センサのコンセプト

2.1.3 で述べたように、光学式のガス検知のガス識別の原理は、各ガス種の分子構造等の違いにより、分子振動や回転等のエネルギー準位が異なるため赤外線共鳴波長が異なり、赤外吸収スペクトルにガスの指紋“が現れることを利用してガスの同定を行う。そのため、検体対象ガスの赤外吸収スペクトルから、光学式で必要な仕様が決定する。

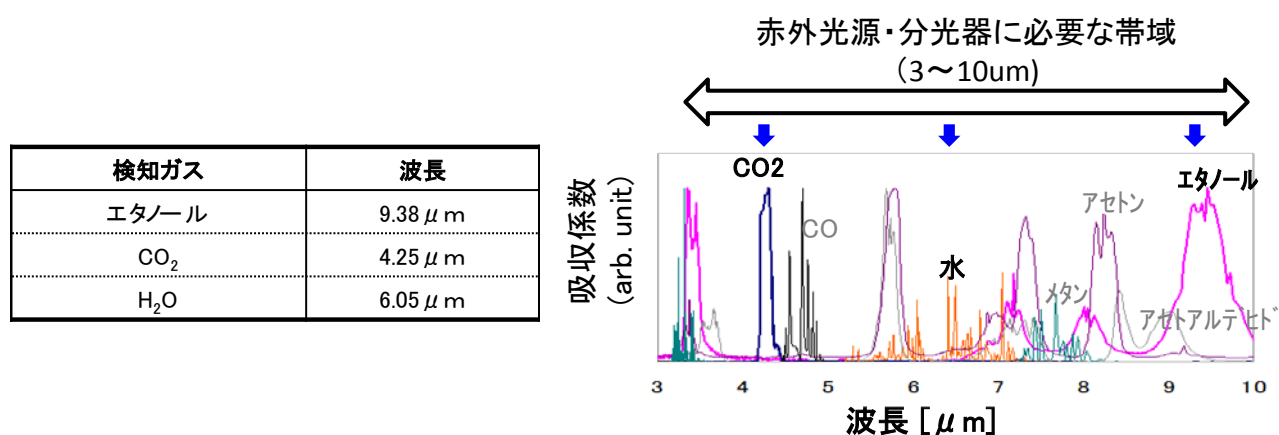


図 2.2.1(左表)アルコール検知に必要なガス種と検知波長、(右図)アルコール検知に必要なガスの赤外スペクトルと必要帯域及びその帯域に存在する妨害ガス[19,20]

図 2.2.1 はアルコール検知時に人の呼気判別に必要となるガス種とその赤外スペクトル及び、ガス検知を行う波長を示しており、マルチガス検知センサの検知帯域は 3~10 μm が必要となる。

光学式のガス検知の原理から、波長を区別するための分光器（フィルター）があれば光学式センサは 1 つでよいため、小型化に適している。そのため、光学式マルチ検知ガスセンサの小型化は、測定領域にスペクトルを分光するコンポーネントを小型化することで実現可能である。

表 2.2.1 に分光器の比較を示す。分光方法は、干渉型と回折型に分類できる。表の項目は、光学式でマルチガス検知センサの分光器に求められる仕様である。帯域幅は、上述したようにアルコール、CO₂、水を検知するために必要な 3-10 μm である。波長分解能の値は、最もガス識別が難しいアルコール検知の時に必要な分解能である[21]。分光効率は、赤外線検知器の感度とのバランスで決まるため、暫定として 50% と設定した。分光効率が低いほど、検知器に要求される感度は下がるので、できるだけ高いほうが望ましい。他の項目は、半導体プロセスとの相性、及び分光器小型化の実現性である。

表 2.2.1 各種赤外分光器の比較

方式		干渉型				分散型				
		ファブリーペロー		マイケルソン		可動型回折格子		回折格子(プリズム)		
原理		2枚の向かい合った高反射ミラーの距離を変化させ距離に対応した波長を取り出す		固定ミラーと可変ミラーからの反射光を干渉させ、強度スペクトルを得る		格子が可動し、1つの固定された検出器に異なる波長を導入する		回折により空間的に分離された波長を多数の検出器を用いて取り出す		
性能・測定仕様	帯域	3~10 μ m	3~10 μ m	○	3~10 μ m	○	3~10 μ m	○	3~10 μ m	○
	分解能	<200nm	130nm@m=1,65nm@m=2 ($\lambda=10\mu$ m, R=98%)	○	200nm (ミラー変位250 μ m)	○	200nm (格子数2700本) (検出角度3°、距離9.5mm)	○	200nm (検出距離36mm)	○
	分光効率	>50%	100% (ミラーの光吸収無)	○	100% (ミラーの光吸収無)	○	2% (ブレース型)	×	<2% (ブレース型)	×
半導体プロセス(MEMS)適合性		良		○	難(変位250 μ m)	×	難(2700格子独立駆動)	△	良(可動部無し)	○
回路・受光素子との一体化		可能		○	不可能	×	不可能	×	不可能	×
センササイズ	全体	小:受光部積層可		○	大:受光部積層不可		×	大:受光部積層不可		×
	分光デバイス	~□3 × t 0.5mm			□50 × t0.5mm(UCDavis) 4 × 8 × 0.6 mm(Stanford)			9.5 × 1.0 × 0.5 mm		
備考		DENSO開発品			入射光の集光必要			回路の集積化が必要		
採用事例		計測器(ハイテ)			環境モニタ、分析(文献)			検出器数 35個 光通信、分析		

現在までに提案されている赤外分光器は、原理的に帯域及び分解能を実現することが可能であるため、分光器の選定基準はそれ以外の要素となる。分散型は、赤外スペクトルを計測するために機械的スキャンを全帯域に対して実施する必要があるため、計測時間がかかる。また光学系のセッティングも含めて大型になるため、小型化が原理的に困難であった。一方、干渉型は分光器で帯域のスキャンができるため、小型化の点で有利である。また、計測時間も短くすることが可能である。但し、2.1.3 項で述べたように FI-IR は、構造上小型化することが困難である。もしくは小型化した場合、可動範囲が制限され帯域が狭くなるので[22]、広帯域と小型化を両立することが困難であった。

以上から、マルチガス検知センサの分光器として、小型化と帯域の両立が可能となる干渉型分光器としてファブリーペロー方式を選定した。本研究で用いるファブリーペロー方式については、あとから詳細を述べる。

図 2.2.2 は我々が検討している小型マルチ検知ガスセンサの構造である。センサは、赤外光源、筐体、ガス吸収エリア、ファブリーペロー分光器(Fabry-Perrot Spectroscopy: FPS)、赤外検知器で構成されている。赤外光源は、マルチガスを検知するために 3-10 μ m の帯域にブロードなスペクトル放射する必要がある。そのため赤外光源は、Si や SiC で形成された微小構造を 700~800 °C 程度に加熱することでブロードな赤外線スペクトルを放射する。この放射スペクトルは Plank の黒体放射の理論に基づき、物体の温度によって決まるスペクトルである。ガス吸収エリアは、光学式の原理からガスの吸収量の差で定量及びガスの識別を行うため、赤外光源から放射された赤外線が、ガス中をある程度の距離を進みガスによる吸収を起こさせる必要がある。本研究でのガス吸収エリアは、長さを約 5 cm に設定した。

小型化の重要技術の一つが FPS である。FPS の構成と原理を図 2.2.3 に記載する。FPS は 2 つの薄い層が空気層を介して構成されており、空気層の幅 d を電圧駆動で変化させることで、共鳴波長を変化させ透過波長 λ をコントロールすることができる。

FPS は微小電子機械システム (MEMS) 技術で作製されており、従来の分光器、例えばマイケルソン

干渉計と比較し大幅な小型化を実現し、また従来の MEMS で作られた FPS とくらべても広帯域化を実現した[21]。MEMS とは半導体プロセス技術によって半導体ウエハに作られたマイクロ構造体で、マイクロサイズの範囲に機械、光学、液体等制御の要素技術やセンサ、アクチュエータ等が集積された部品である。ムーアの法則による半導体微細加工技術の発展により FPS の小型化が実現できるようになった。

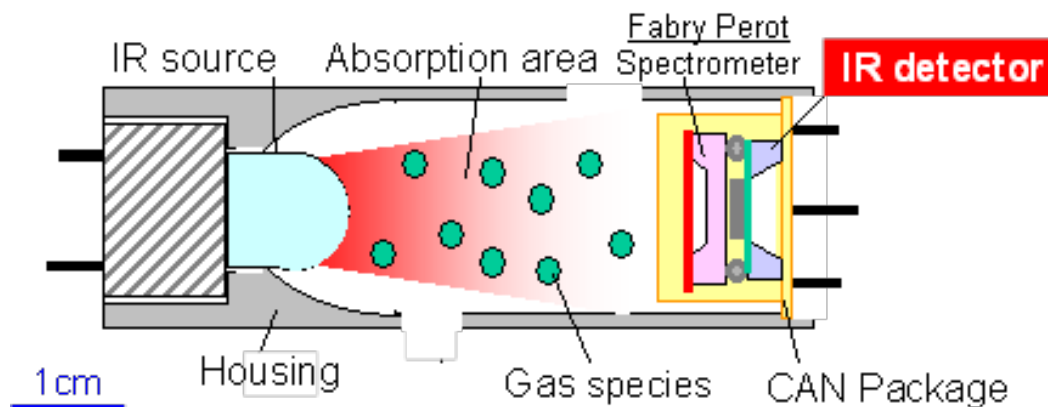


図 2.2.2 小型マルチガス検知センサの構造概略図[21]

■ Fabry-Perot Spectrometer (FPS) with MEMS technology

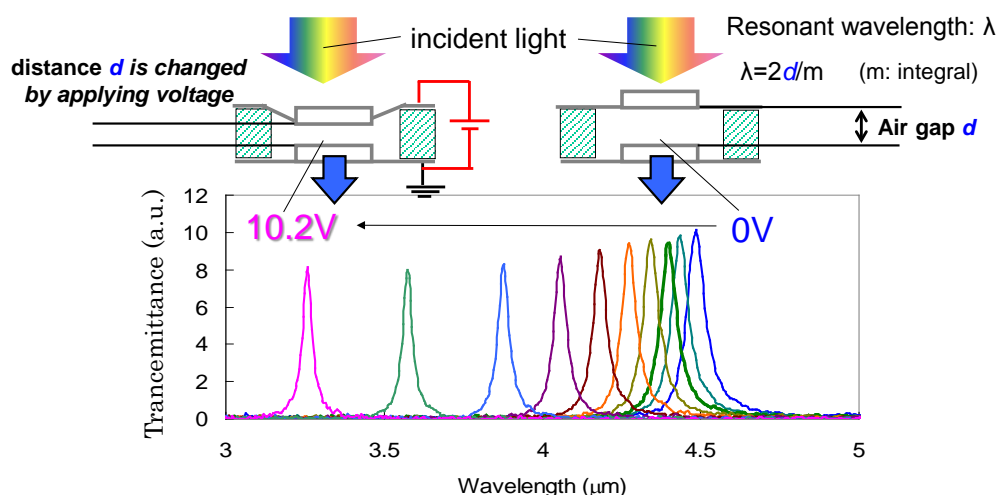


図 2.2.3 FPS を用いた赤外分光方法[21]

以上より、本研究ではアルコール検知を目的としたマルチガス検知成分センサの小型化を実現できる技術として、広帯域(3-10 μm)駆動が可能な FPS を採用した[21]。FPS を利用することにより、アルコール検知に必要な人の呼気に含まれるエタノール、 CO_2 、水、それぞれの赤外吸収スペクトルに調整することが、可能となり大幅なマルチガス検知センサの小型化が実現できるようになった。

次節では、FPS で分光した赤外線を検知する赤外線検知の選定を行う。

2.2.2 量子型と熱型の赤外線検知器の比較

赤外線検知器は、搭載性と小型化の観点から熱型検知器を選定した。赤外検知器には2種類の検知方式があり、量子型と熱型に分類される。図 2.2.4 は量子型と熱型の感度指標となる比検出能 D^* の波長依存性を示している。図より量子型は、 D^* が高く、その波長依存性も強い。一方、熱型は量子型と比べて D^* は全般的に低い、 D^* の波長依存性はなく広帯域にわたって一定の D^* を保っている。

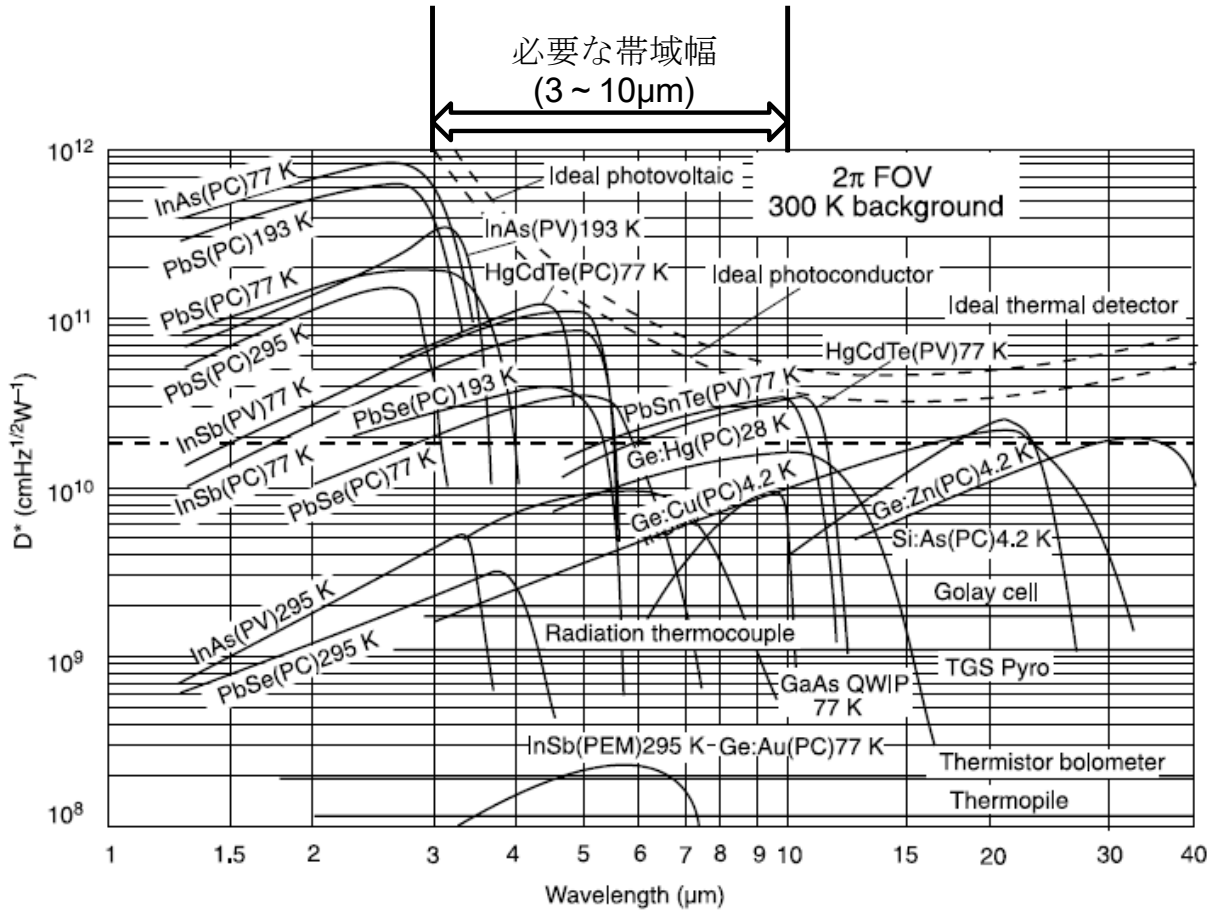


図 2.2.4 様々な赤外線検知器の比検出能 D^* の波長依存性を比較。熱型検知器の温度はすべて 300K での D^* を使用している[23]。

表 2.2.2 は、量子型と熱型の特性をまとめたものである。表の項目はマルチガス成分検知ガスセンサの要求仕様に基づく赤外検知器の仕様であり、検知器感度の指標である比検出能 D^* 、動作温度、帯域である。

量子型の赤外線検知器の原理は、入射した赤外線のエネルギーが検知材料のバンドギャップより大きいと、電子-ホール対が発生し、発生した電子を取り出すことで赤外線を検知する。しかし赤外線の場合、光子のエネルギーが小さく室温では熱ノイズが勝ってしまうため、熱雑音を抑えるために液体窒素で冷却する必要がある。これは高コスト化やセンササイズの大型化につながるため、本研究のコンセプトである小型のマルチガス検知センサに適さない。また、量子型の検知方式では、感度が波長依存性をもつため、この点でもマルチガス検知に適用するために必要な帯域に対する感度を得ることができない。

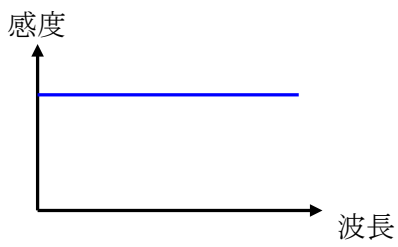
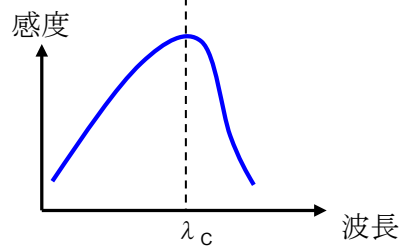
一方、熱型センサは、赤外線を吸収することによる温度変化を利用した方式で、量子型のように冷却する必要がない。これは量子型が温度に対して指数関数的にノイズが増加するのに対して、熱型のノイズは温度に比例するため比検出能 D^* に温度の影響が少なく、冷却の効果が量子型とくらべて少ない

めである。

上述の議論から、熱型検知器は、動作温度、帯域に対する要求仕様を満足するが、比検出能が量子型とくらべて低いことが課題となる。しかし、量子型では動作温度の向上や帯域幅の向上は原理的に困難である。よって、本研究では、マルチガス成分検知センサの赤外線検知器として、熱型検知器を採用した。よって、本研究では、熱型検知器の感度向上が課題となる。

次節で、熱型検知器の目標値の設定を行う。

表 2.2.2 熱型と量子型の特性比較

方式		熱型	量子型
感度		 <p>感度</p> <p>波長</p>	 <p>感度</p> <p>波長</p> <p>λ_c</p>
比検出能D* (cmVHz/W)		<p>△</p> <p>波長依存性なし 温度に比例 量子型に比べて低い ($\sim 1 \times 10^8$)</p>	<p>○</p> <p>波長依存有 カットオフ波長あり 温度の指数に依存 感度が高い ($> 1 \times 10^{10}$)</p>
動作温度	>85°C	○	× 液体窒素冷却
帯域	3-10μm	○ 波長依存性なし	× バンドギャップに依存し狭い マルチガス検知困難
判定		(○) 但し、感度が課題	× 動作温度、帯域

2.3 研究課題と目標設定

本節ではマルチガス検知センサとして、エタノール 1 ppm を検知するための熱型赤外検知器の目標値を設定する。

まず成分センサの構造と動作原理を説明し、必要な目標値計算の計算方法を示し、現状の熱型センサとくらべてどの程度の比検出能の改善が必要かを議論する。また比検出能の改善が今回のマルチガス検知センサ以外にどのような応用につながるのか議論する。

図 2.3.1 にマルチガス検知センサの構造とガス検知時の動作方法を示す。赤外光源から放射された赤外線を FPS でリファレンス波長と計測対象ガスの波長に分光し、その差分を計算することで計測対象ガスの定量化を行う。ガスの識別は、それぞれのガスで吸収波長が異なるため、その波長での吸収有無で判断する。他のガスと吸収波長が重なる場合には、ガス特定のために複数波長の吸収を確認する場合もある。赤外線検知器に求められる比検出能算出の方法の詳細は次節で示す。

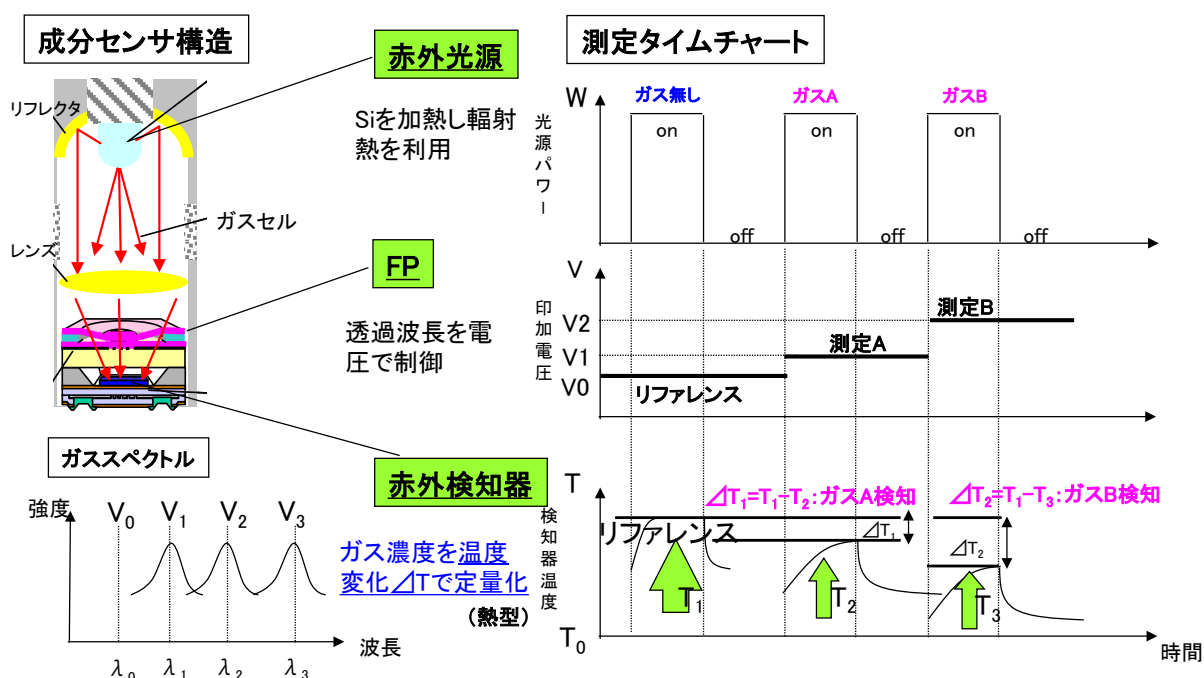


図 2.3.1 マルチガス検知センサの構造と動作原理。FP の透過波長を電圧で切替え、リファレンス波長とガス波長の温度差 ΔT からガスの定量化を行う。実際は温度差 ΔT を電圧出力 ΔV に変換している

2.3.1 熱型赤外線検知器の目標値設定

ここでは、熱型赤外線検知器の比検出能の目標値を設定する。比検出能の目標値は、検出レベルが最も必要となるエタノール 1 ppm 検知時の検知器出力が検知器ノイズに比べて S (出力) / N (ノイズ) 比 >10 となる値を設定する。ここでの S は、検知器に入射する赤外線強度 (W) である。 $S/N=1$ の時に出力とノイズが等価となるが、他の考慮していないノイズの影響等でぎりぎりの設計だと検知できない可能性が高いため、設計の余裕度をみて S/N 比 >10 を検知器の目標値とする。 $S/N=1$ の時の値をノイズ等価電力 (noise Equivalent Power: NEP) 呼び、単位は W となる。 NEP は D^* を用いると次のように記述できる。

$$NEP = \frac{(A_D B)^{1/2}}{D^*} \quad (2.3.1)$$

ここで、 A_D は検知器面積 (cm^2)、 B は帯域幅 (Hz) である。

まず、エタノール 1 ppm の入射エネルギー ΔI_E を求める。 ΔI_E =赤外線強度 I_0 (エタノール無し) - I 赤外線強度 (エタノール 1 ppm) である。表 2.3.1 にマルチガス検知センサで、今回の試算に用いるために必要なパラメータリストを示す。ここでは単純化のため、赤外光源から放射された赤外線がすべて検知器に届くものとし、表に記載されていないもの(例えばレンズ、筐体端面での反射等)はすべて透過率、反射率が 1 と仮定する。

表 2.3.1 マルチガス検知センサを構成するコンポーネントのパラメータ値リスト

項目	パラメータ	値
光源	光源温度	800K
筐体	光路長	6cm
FPS	透過率	0.72
	波長分解能@9.32um	200nm
エタノール	検知波長	9.38 μ m
	光吸収係数	2.98 $\times 10^{-4}$ (1/m/ppm)
赤外線検知器	検知器受光面積	500 μ m ²

センサで使用する光源からの赤外線強度 M は、光源自体が熱源であるため、Planck の法則から赤外線強度を求めることができる。 M は次式で表される。

$$M = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \epsilon_{\lambda} \frac{c_1}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1} d\lambda \quad (2.3.2)$$

ここで、 c_1, c_2 は係数である。 ϵ_{λ} は、各波長の放射率である。エタノールの検知波長は 9.32 μ m で、分解能は 200 nm であるため、 $\lambda_1=9.22 \mu$ m、 $\lambda_2=9.42 \mu$ m を代入すればエタノール検知波長での赤外線強度を求めることができる。赤外光源の温度 T は 800 K である。

また、FPS の透過を A とすると、赤外線検知器に入射する赤外線強度 I_0 は

$$I_0 = AM \quad (2.3.3)$$

ここで、 $A=0.72$ である。

次に、エタノールでの赤外線吸収を考慮した場合の赤外線強度を求める。
(2.1.5)-(2.1.7)より、赤外線検知器に入射するガス内を透過後の赤外線強度 I は

$$I(\lambda) = I_0 \exp\{-\epsilon(\lambda)Cl\} \quad (2.3.4)$$

と、記述できる。

よって、エタノール 1 ppm の入射エネルギー ΔI_E は

$$\Delta I_E = I_0 - I = I_0(1 - \exp\{-\epsilon(\lambda)Cl\}) \quad (2.3.5)$$

となる。表 2.3.1 のパラメータ値を(2.3.5)に入れて計算すると、 $\Delta I_E=635$ pW となる。

一方、検知器の NEP を計算する。図 2.2.4 からサーモパイルの比検出能 $D^*=1 \times 10^8$ cm $\sqrt{\text{Hz/W}}$ を、(2.3.1)

に代入する。ここで、検知器サイズは $500 \mu\text{m}^2$ とする。単純化のため、 $B=1$ とする。

$$NEP = \frac{(A_{DB})^{1/2}}{D^*} = \frac{(500 \times 10^{-4} \times 1)^{1/2}}{1 \times 10^8} = 500 \text{ (pW)}$$

以上の試算結果から S/N を見積もると

$$\frac{S}{N} = \frac{\Delta I_E}{NEP} = \frac{635 \text{ pW}}{500 \text{ pW}} \sim 1.27 \quad (2.3.6)$$

となり、目標赤外線検知器性能 $S/N > 10$ に大きく届かない。よって、赤外線検知器の比検出能 D^* の目標値は、 $S/N > 10$ となる $D^* = 1 \times 10^9 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$ を目標値として設定した。表 2.3.2 に従来品と目標値をリスト化したものを記載する。

表 2.3.2 熱型赤外線検知器の従来品と目標値の D^* と S/N 比

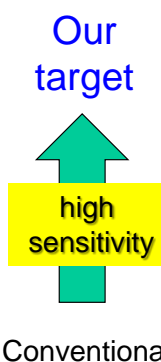
項目	$D^*(\text{cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W})$	S/N比
従来赤外線検知器 (バイサラ社製)	1×10^8	1.27
本研究の赤外線検知器 目標値	$> 1 \times 10^9$	12.7

目標値を実現するための課題に関してはすでに第 1 章で述べた。第 3 章以降で課題解決に対するアプローチ及びその実験結果に関して述べる。

2.3.2 高感度赤外線検知器とアプリケーション

表 2.3.3 は検知器の性能で実現できるガスの測定精度とアプリケーションである。従来の非冷却の熱型赤外線検知器の性能では、我々のマルチガス検知センサの構造を用いた場合、ガス濃度を%オーダーでしか検出することができず、アルコールセンサとしての利用が困難である。そのため、我々は高感度化の第1ステップとして、従来の熱型検出器の比検出能($D^*=1 \times 10^8 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz}/\text{W}}$) > 10 倍の特性を実現することを目標に設定した。また、検知器の高感度化が進めば、アルコール検知センサだけではなく、健康管理・疾病予防を目的とした呼気ガスセンサで、がんや糖尿病等の診断も実現できる可能性があり、さらなる高感度化が望まれている。

表 2.3.3 赤外線検知器の比検出能 D^* で実現可能な測定精度とアプリケーション



Concentration resolution	Detectivity D^* ($\text{cmHz}^{1/2}\text{W}^{-1}$)	application	technology
ppt	1×10^{10} Limited by fundamental limit	vital sensor for diagnosis <ul style="list-style-type: none"> • Cancer • Diabetes • asthma 	High sensitive detector
ppb			Long optical path condensation
ppm	1×10^9	<ul style="list-style-type: none"> • Alcohol sensor • Air quality 	High sensitive detector
Conventional %	1×10^8	<ul style="list-style-type: none"> • Fuel sensor • Utility gas sensor • Exhaust gas sensor 	Thermopile thermocouple

2.4 小括

本章では、アルコール検知用途を目的としたマルチガス検知センサの方式を選定し、課題の明確化と目標値を設定した。

センサ方式として、半導体式、化学式、光学式の中から、小型化が可能となる干渉型のFPSの搭載を特徴とした搭載性、長期安定性に優れる光学式を選定した。赤外線検知器として、量子型と熱型から、小型化と検知帯域に優れる熱型を選定した。しかし、熱型は量子型と比べ比検出能が低いため、本研究で構想している超小型センサ構造では、目標であるエタノール 1 ppm 検知が可能とする困難である。

以上から、本研究の課題はエタノール 1 ppm 検知を行うために赤外検知器の比検出能を向上させることである。

目標値の設定は、エタノール 1 ppm 検知を S/N 比 > 10 で実現できる比検出能として、 $D^* > 1 \times 10^9 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$ を目標値として設定した。

参考文献

- 1) M. Maurer, J. C. Gerdes, B. Lemz, and H. Winner, "Autonomous Driving", Springer Open (2016).
- 2) ACS 社 HP ; <http://alcolockjapan.jp/products/alcohol-interlocks/alcolock-v3/>
- 3) I. Elmi, S. Zampolli, E. Cozzani, F. Mancarella, and G. C. Cardinali, *Sens. Actuat. B-Chem.* 135, 342 (2008).
- 4) Y. Guo, X. W. Zhang, and G. R. Han, *Mat. Sci. Eng. B*, 135, 83 (2006).
- 5) A. Gurlo, N. Bârsan, M. Ivanovskaya, U. Weimar, and W. Göpel, *Sens. Actuat. B-Chem.* 47, 92 (1998).
- 6) T. Kida, A. Nishiyama, M. Yuasa, K. Shimano, and N. Yamazoe, *Sens. Actuat. B-Chem.* 135, 568 (2009).
- 7) D. E. Williams, *Sens. Actuat. B-Chem.* 57, 1 (1999).
- 8) R. Martin, "Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods", Cambridge University Press, Cambridge, UK (2004).
- 9) N. G. Patel, P. D. Patel, and V. S. Vaishnav, *Sens. Actuat. B-Chem.* 96, 180 (2003).
- 10) G. Korotcenkov, I. Blinov, V. Brinzari, and J. R. Stetter, *Sens. Actuat. B-Chem.* 122, 519 (2007).
- 11) Versaperm 社 HP ; http://www.versaperm.com/semiconductor_gas_sensors.php
- 12) Z. Wang, and X. Hu, *Thin Solid Films*, 352, 62 (1999).
- 13) V. S. Vaishnav, P. D. Patel, and N. G. Patel, *Mater. Manufact. Proces.* 21, 257 (2006).
- 14) L.C.Clark Jr. "Electrochemical Device for Chemical Analysis", U.S.Pat., 2,913,386 (1959).
- 15) F.Blurton and J.M.Sedlak, *J. Electrochem. Soc.*, 121, 1315 (1974).
- 16) 荒川剛ら, "電気化学", 50, 24 (1982).
- 17) Agilent CARY 600 シリーズ FTIR カタログ
- 18) 日本分光学会, "赤外・ラマン分光法", 講談社 (2009).
- 19) ThermoSCIENTIFIC 社ソフト「GRAMS ver. 7.1」データベース
- 20) 欧州電気標準化委員会 (CENELIC) の飲酒検知における妨害ガス仕様 ; CENELEC Standards; EN 50436-1~-6.
- 21) 榎本 哲也, 鈴木 愛美, 岩城 隆雄, 和戸 弘幸, 竹内 幸裕, *IEEJ, Trans.* 131, 7 (2011).
- 22) 浜松ホトニクス株式会社 News リリース ;
https://www.hamamatsu.com/resources/pdf/news/2013_01_29.pdf
- 23) A. Rogalski, and K. Chrzanowski, *Opto-Electron. Rev.*, 10, 111 (2002).

第3章

本章では、本研究の研究対象である非冷却熱型赤外検知器用ボロメータ材料の強相関酸化物 VO_2 薄膜サンプルの作製方法、実験に使用した装置、作製したサンプルの評価方法に関して原理も含めて述べる。

3.1 試料作製

薄膜を堆積するためには、原料となる物質を効率よく基板上に供給する必要がある。薄膜成分以外の物質が基板上に供給された場合、不純物の形で薄膜中に取り込まれたり異相の形で析出したりと、エピタキシャル成長の阻害要因や機能低下の原因となる。薄膜堆積法が原料物質の供給方法によって個装成長法、液相成長法、気相成長法に大別できるが、このうち薄膜の構造を最も人為的に制御できる方法が気相成長法であり、3つの堆積法のうち最も非平衡に薄膜を成長する方法となっている。気相成長法のうち、原料となる物質を物理的な方法によって基板上に供給する方法が物理的気相堆積 (Physical Vapor Deposition: PVD) 法であり、代表的な方法として真空蒸着法、スパッタリング法、パルスレーザ堆積 (Pulsed Laser Deposition: PLD) 法の3つが挙げられる。本研究では、対象とする強相関酸化物 VO_2 薄膜成長に最も適しており、組成制御も容易な PLD 法を用いて実験を行った。以下では PLD 法について述べた後、PLD で使用するターゲットの作製方法について述べる。

3.1.1 Pulsed laser deposition (PLD)法

パルスレーザを薄膜成長に適用するという考え方は、1960年代にレーザが発見されたことを契機に始まった[1,2]。しかし1960年代に初めて薄膜成長に用いられてから1980年代までは、パルスレーザと連続レーザ (CW) 両方を併用し限定された用途にのみ使われていた。1980年代後半になり PLD 法は高温超伝導酸化物薄膜の結晶成長に適用されるようになったため、一般的な製膜方法として認知されるようになった。これは、PLD 法が *in situ* で結晶成長をモニタリングしながら酸化物のエピタキシャル成長を速かつ再現性良くできるからである[3]。狙いの高温超伝導酸化物組成を実現するためには、酸化物を構成する元素を精度よく組成を転写させる必要がある。同時に酸化物であるため、蒸着は酸素雰囲気で行う必要がある。PLD 法は他の薄膜成長法と比べて、そのような複雑な組成を持つ酸化物の製膜が簡便に行えるため、1980年代後半から1990年代にかけて飛躍的に進展した[4-6]。

図 3.1.1 に本研究で用いた PLD 装置の概略図を示す。PLD 装置はパスカル社製のモバイルコンビレーザ MBE 装置である。エキシマレーザを用いる PLD 法の場合の蒸着モデルは、レーザを物質に照射して局所加熱を行い蒸発させるという描像ではなく、紫外光エネルギーによって物質の化学結合を分断し、分解気化によってアブレーションを行う描像だと考えられている。PLD 装置外部から原料ターゲット上にエネルギーを注入するため、MBE 等のようにフィラメントなどの原料加熱部を装置内部に必要とせず、酸素圧に依存しない安定な薄膜成長が可能である。本研究で用いた PLD 装置は基板加熱機構も赤外レーザを用いているため、酸素雰囲気化でもフィラメントの酸化による断線等を懸念することなく非常に高温(>1000°C)にすることが可能である。

PLD 装置の製膜方法は原料ターゲットの組成を薄膜に転写することができるため薄膜の組成制御が容易であり、アブレーションを行うレーザのエネルギー密度やアブレーション周期を調整することによって、高品質の酸化物薄膜を製膜することができる。レーザ光を集光してターゲットの一部のみをアブレーションするため、るつぼ材料を必要とせず汚染が少ないという利点も持つ。

本研究では、紫外パルスレーザ光源として、KrF (248 nm) のエキシマレーザ源を使用する。ちなみに最近では小型大出力の固体レーザの進歩に伴い、YAG レーザの3倍波(355 nm)、4倍波 (266 nm) を用

いた PLD も試みられている。

PLD 法では原料ターゲットにレーザー光を照射してアブレーションを起こさせるが、その際、光励起された原料物質と雰囲気ガス（酸化物では通常酸素）との相互作用によりプラームと呼ばれる発光柱が観測される。このプラームの状態が酸化物薄膜を PLD 法で再現性良く作製する上での最重要因子となっている。プラームの状態は原料ターゲットの組成、レーザー光のパワー密度、酸素圧によって変化する[7.8]。プラーム中の活性酸素を有効に活用すると同時に薄膜組成と堆積速度が最適な位置となるように、レーザーパワーと酸素圧の調整によってプラームの大きさを制御する。通常の場合、プラームのピーク位置で基板とプラームが接するようにプラームの大きさを制御する[7]。

PLD 法では、レーザー光を吸収しない材料をアブレーションに使用することは困難である。そのためバンドギャップの大きな絶縁性酸化物をアブレーションする場合には、吸収端以上の大きなエネルギーを持つ短波長レーザーを用いる必要がある。

PLD 法で作成した薄膜表面上にはしばしばミクロンあるいはそれ以下のサイズのパーティクルが観測される。表面上のパーティクルは、接合界面の形成に大きな問題を生じる。パーティクルの発生原因として、ターゲットに吸収された光エネルギーの一部が熱エネルギーに変換されて急激な熱蒸発が起こる結果、溶融物の液滴が基板上に飛来しパーティクルが生じるとする説や、アブレーションの際にターゲット上に突起物の構造が形成・放出されてパーティクルになるとする説、ターゲット由来ではなく膜の最適組成からのずれた成分が偏析するとする説等が報告されている[9]。そのためパーティクルを除去するために、閾値に近い低いエネルギー密度でレーザーアブレーションを行ったり、アブレーションを行うたびにターゲット表面を機械的に磨いて突起状の構造物を取り除いたりすることが行われている[9]。

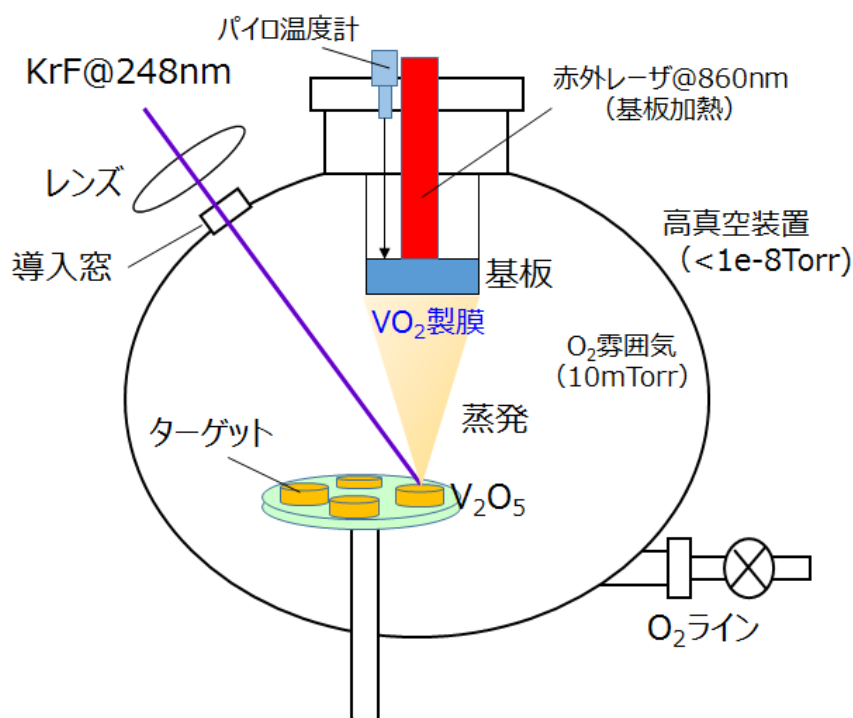


図 3.1.1 PLD 装置の概略図 (モバイルコンビレーザ MBE 装置@パスカ社製)

一般に PLD 法は、高堆積速度で高品質薄膜を作製できる長所を持つが、大面積化の点で他の堆積法に劣ると言われている。この大面積化を目的として様々な工夫が試みられている[10,11]。

表 3.1.1 に本研究で用いた PLD の製膜条件リストを示す。実験内容により製膜時の基板温度や基板は異なる。真空度、製膜圧力、製膜レートは全て同じ条件で製膜を行った。上述した PLD の一般論では、

PLD 法の特徴としてターゲット組成を転写することができるとの記載があるが、本研究では狙い組成と異なる組成のターゲット(V_2O_5)を使用した。本研究で対象とする強相関酸化物 VO_2 薄膜のバナジウム(V)は、1 章でも述べたように製膜条件により様々な価数をとるため、それに応じた様々な結晶構造が形成される。そのため狙い組成となるよう製膜条件（酸素圧力）を調整することで狙いの VO_2 薄膜を得られる。また次の節で述べるように、 VO_2 ターゲットは安定組成でなくターゲット作製が困難という問題もある。

本研究では装置の酸素圧力を 10 mTorr に調整し、この条件を VO_2 薄膜が得られる条件として使用した。但しこの値は本研究で使用した PLD に設置した真空計の値を基にしている。圧力の値は真空計の設置場所やチャンバサイズにより値が変化するため、酸素圧力値は装置に依存する参考値として考えていただきたい。 VO_2 薄膜が形成されたかどうかの確認は、最終的に XRD 等の評価で確認した。製膜レートは、KrF レーザ導入窓前にパワーメータを製膜前に設置し KrF レーザのパワーを確認後に製膜することで製膜レートを保証した。あわせて製膜レートは後に述べるように段差測定器で製膜レートを確認した。

表 3.1.1 本研究で使用した PLD 製膜条件リスト

項目	製膜条件	補足
基板温度	任意	実験内容により変化
基板	$Al_2O_3(0001)$ or $Si(100)$	実験内容により変化
真空度	$<1e-8$ Torr	酸素導入前に確認
酸素圧力	10mTorr	VO_2 薄膜を形成する条件
製膜レート	PLDパワー90mJ@ 導入窓前	パワーメータで計測した値

3.1.2 PLD 用ターゲット作製

PLD で使用する原料は、その要求される機能・性能を満足する酸化物が天然には希少あるいは存在していないことが多いため、人工的に原料を作製する技術が重要となる。作製方法は、一般的に固相反応法、液相からの合成（共沈法、ゾルゲル法、凍結乾燥法）、焼結法がある[9]。本研究では焼結法を用いて PLD 用のターゲット作製を行った。以下では焼結法について述べる。その他の作成方法の詳細に関しては専門書を参照頂きたい[9]。

焼結とは酸化物にかぎらず、セラミックス全般にわたってバルクの製品を作る最も一般的な方法で、粉体原料を成型し、適当な雰囲気（酸素圧）下に高温に加熱する熱力学支配の反応である。粉体をその融点以下の温度で焼成するとき、粉体粒子間に結合が生じて強固な結合体へと焼き固まる現象を利用するので、焼結体は一般にポア（空孔）を含む多結晶体である。焼結の駆動力が粒子の持つ表面エネルギーの放出であること、及び焼結は表面及び体積の拡散による物質移動現象であることはコンセンサスを得られているが、焼結過程の理論化には未だ成功していない。これは物質ごとに焼結挙動が異なるために具体的に焼結の進行を調べる以外、現在は方法がないからである。

焼結について経験的に知られていることは①原料の粒形が小さいほど焼結は進行しやすい。②小さな粒子径の試料は焼結しやすいが、表面積が大きいので気体を吸着しやすく、焼結時に気体が閉じ込められて空孔が発生し、場合によっては焼結体の破損を招くことがある。③粒度分布が小さいと焼結しやすい。④二次粒子（一次粒子の凝集体）を作ると二次粒子の焼結が優先して起こり、均一な焼結体となれない。⑤急激な昇温、必要以上の高温における加熱は気孔を残したまま焼結するので緻密な焼結体を得られない[12]。以上の経験的知見を基に透光性アルミナや高密度の固体電解質の作製プロセスが検討・確立されている。

表 3.1.2 は本研究で用いた PLD 用ターゲットの作製手順を示す。VO₂ 薄膜を形成するために V₂O₅ 粉末ターゲットの焼結体を使用した。使用した粉末材料及び純度等の表 3.1.3 のリストに記載した。1 章で説明したようにバナジウム(V)は製膜条件により様々な価数を取る。そのため、本研究ではターゲット組成をそのまま基板に転写させるのではなく製膜条件（酸素雰囲気圧力）の調整により VO₂ 薄膜形成を行った。これはバナジウム酸化物の安定状態が V₂O₅ であるため、ターゲットを作製しやすいというメリットもある。

本研究では VO₂ 薄膜に元素ドーピングを行うことで、VO₂ 薄膜の熱ヒステリシスや TCR への効果を調査することを目的とした。そのため元素ドーピング用のターゲット組成は、V₂O₅ 粉末ターゲットに含まれるバナジウムと Cr₂O₃ 粉末や Nb₂O₅ 粉末に含まれるアニオンのモル量の比率から狙いの組成に応じた粉末を調合することで目的の組成ターゲットを作製した。焼結の温度は V₂O₅ の融点である 690 °C よりも低い 680 °C で 12 時間焼結を行った。作製したターゲットのサイズは Φ10mm で高さが 5~6 mm である。

表 3.1.2 PLD 用ターゲット作製の手順

項目	内容	目的	写真
粉末調合	狙い組成となるように配合した粉末を調合する	粉末の粒径サイズを小さくし焼結しやすくする	
ターゲット形成	狙い組成に調合した粉末を焼結前に成型する	ターゲットの形状を作製する	
ターゲット焼結	V ₂ O ₅ の融点以下の580℃で12時間焼結	焼結	
ターゲット完成	ターゲット焼結完了	焼結に問題ないか確認	

表 3.1.3 PLD ターゲット作製に使用した粉末材料リスト。粒径サイズは<150 μm 以下。

ターゲット	純度	メーカー
V ₂ O ₅	3N	株式会社 高純度化学研究所
Cr ₂ O ₃	3N	
Nb ₂ O ₅	3N	
TiO ₂	4N	

3.2 評価方法

この節では、本研究で行った VO₂ 薄膜の評価方法について述べる。使用した評価方法は、X 線回折 (XRD) 法、段差測定器、物理特性評価装置 (PPMS)、ラマン分光、走査電子顕微鏡 (SEM)、透過電子顕微鏡 (TEM) である。

3.2.1 X 線回折 (XRD) 法

X 線回折法 (X-ray Diffraction: XRD) は、X 線を物質に照射すると物質に特有の回折パターンが得られることを利用して構造解析する方法である。回折パターンはデータベース化されており、結晶構造を同定することができる。この方法は多くの分野で多用されているが、ここでは特に薄膜を対象とした XRD 法について記述する[13]。

金属に電子線を照射すると、金属に特有なエネルギー (波長) を持った電磁波が発生する。これが X 線である。多くの金属から発生する X 線の波長は結晶の格子間隔程度であるために X 線は個体により回折される。

原子が規則的に並んだ結晶は、辺の長さ a, b, c とそのなす角、 α, β, γ で代表される平行六面体で表すことができ、その各頂点を格子点という。立方晶の場合は $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ である。結晶の場合、格子点も規則的に並ぶ。格子点を通る面を考えると、この面には同一の規則性を持って格子点が存在する場合がある。これを格子面といい、格子面の間隔を格子間隔という。例えば、立方晶の場合の格子間隔 (d) は、 $1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2) / a^2$ である。ここで h, k, l はミラー指数といい、格子の原点が一番近い格子面が単位格子の各辺を $a/h, b/k, c/l$ で切るとき、その面の指数を (hkl) と表す。同じ指数を持つ格子面は原子が同一の規則性を持って並んでいるために、格子間隔と同程度の波長の X 線を照射すると回折された X 線同士が干渉を起こす。すなわち、回折された X 線のうち、Bragg の条件 ($2d\sin\theta = n\lambda$) を満たす回折書く (θ) 方向に散乱された X 線が強め合う。ここで n は整数である。回折角は試料の格子間隔によって決まるため、回折角を測定すれば試料同定ができる。すなわち、回折 X 線のピーク位置 (2θ) から Bragg の条件にもとづいて求めた格子間隔と、その回折角におけるピーク強度を求める。

薄膜を試料としたときには、試料が薄いため、通常の XRD のように十分な回折強度が得られず、また、基板の情報が混在してしまう。そのためには低角度に X 線を入射 (GIXRD) させ、入射角 θ を固定したまま検出器の 2θ 角度だけを走査させればよい。低角度に X 線を入射させれば、X 線が薄膜内を走る行路が $1/\sin\theta$ 倍長くなり、回折強度を稼ぐことができるためである。

本研究では、PANalytical 社製の X'Pert を用いて VO₂ 薄膜の XRD 評価を行った。また、多結晶薄膜の場合は、Rigaku 社製の smartLab を用いて VO₂ 薄膜の GIXRD 評価を行った。

3.2.2 段差計測器

作製したサンプルの膜厚を評価するために段差測定器を用いて膜厚評価を行った。

図 3.2.1 に段差測定器システムのブロック図を示す。段差測定器の原理は、ダイヤモンド触針の下で精密な基準表面上を、サンプルステージを直線的に移動させることにより試料表面の段差、うねり、粗さなどの表面形状を高精度に測定する。サンプル表面の形状変化は触針の垂直方向の動きとして差動トランスにより検出され、その信号は積算型の A-D コンバータによってアナログからデジタルに変換される。デジタル化された信号は、コンピュータのメモリに保存され、水平調整・拡大等のデータ処理を行った後、表面形状のプロファイル、表面粗さなどの解析パラメータとして表示することが可能となる。

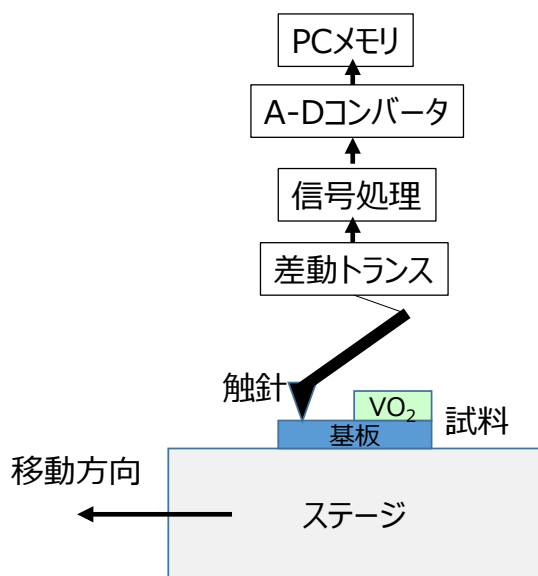


図 3.2.1 段差測定器システムのブロック図

本研究では、段差測定器を用いて VO₂ 薄膜の膜厚評価を行った。

3.2.3 物理計測評価装置(PPMS)

物理計測評価装置（Physical Property Measurement System: PPMS）は、カンタムデザイン社が販売している装置であり、低温・高磁場での物性を評価するために開発された装置である（図 3.2.2）。PPMS は、最低 1.9 K、最高 400 K の温度制御、最大 16 T の磁場印加が可能のため、精密な温度や磁場の制御を必要とする様々な実験を行うことが可能である。

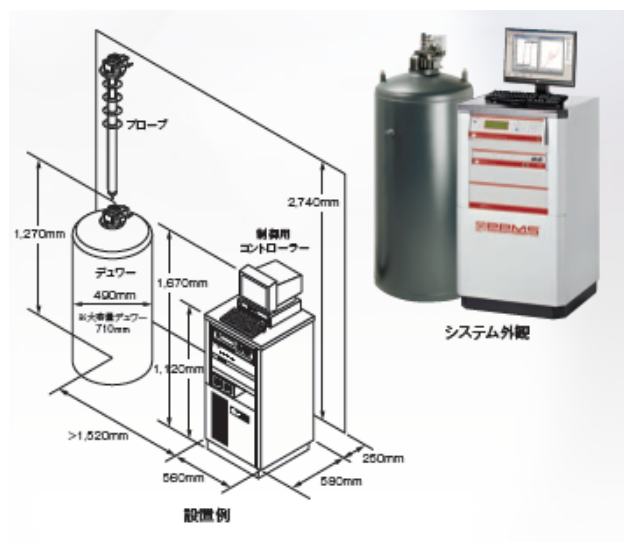


図 3.2.2 PPMS の外観と設置例[14]

本研究では、PPMS を用いて VO_2 薄膜の温度抵抗評価を実施した。抵抗評価方法は 4 端子法で評価した（図 3.2.3）。電極は Ti (5 nm)/Au (50 nm) を EB 蒸着で形成した。電極間の距離は $500 \mu\text{m}$ である。その後 PPMS 用のサンプルホルダに評価サンプルを図 3.2.3b の用のセットし、ワイヤーボンディングで配線を行った。配線材料は Au である。その後、サンプルホルダを図 3.2.2 のデューワー内にセットし温度抵抗評価を実施した。測定温度範囲は 250-400 K の範囲で、昇温過程と冷却過程を温度変化レート 0.3 K/min で実施した。

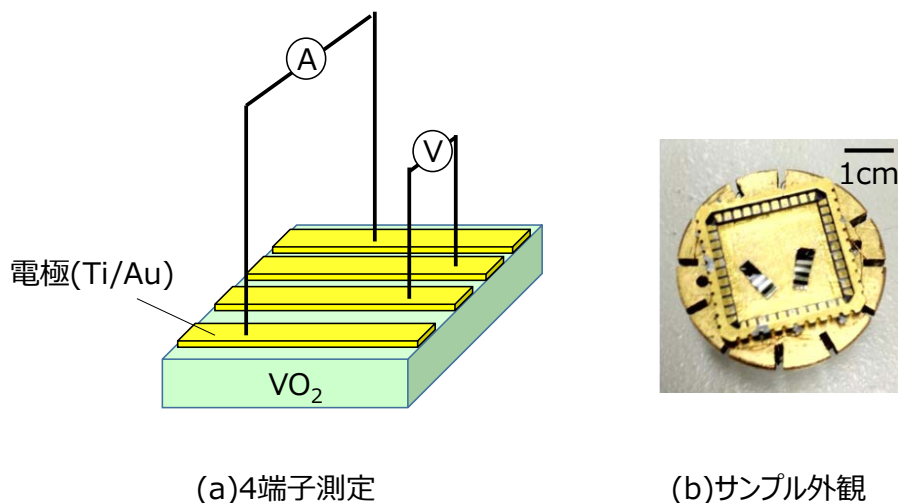


図 3.2.3 PPMS での抵抗評価方法 (a) 4 端子評価, 実際に評価を行った (b) サンプル外観

3.2.4 ラマン分光

ラマン分光法は、半導体の組成や結晶構造的性質をはじめ、ひずみや電気的性質、不純物の振舞いなど、非常に多くの性質を評価することができる。また、レーザー光をプローブとして用いるので原則として非破壊であり、さらにレーザー光は $1\ \mu\text{m}$ 径程度まで絞ることができるので、微細領域の評価も可能となる。

図 3.2.4 はラマン効果の原理の概略的に示す図である。半導体のような試料にレーザー光が照射されると、その光は半導体中のフォノンによって変調される。別の表現をすれば非弾性散乱を受ける。散乱された光の中には様々な波数成分が含まれる。入射レーザー光と同じ波数を保つ成分はレーリー散乱光と呼ばれ、フォノンのエネルギー分だけ入射光から波数のずれた光をラマン散乱光という。ラマン散乱には2つの種類があり、ストークス散乱とアンチストークス散乱がある。この2つの違いは散乱光がフォノンのエネルギー分吸収するか放出するかの違いであり、それぞれの波数は中心波数に対しほぼ対象となる。

ラマン散乱光の中にはフォノン1個のエネルギー分だけずれた一次のラマン散乱光と呼ばれる成分から、フォノン2個分だけずれた二次のラマン散乱光、さらにそれ以上の波数のずれた高次のラマン散乱光が含まれる。高次になるにつれ散乱光は弱くなるから、通常半導体の評価に用いられるのは、一次または二次のラマン散乱光である。入射レーザー光を散乱するものは、工学フォノン及び音響フォノンのほかプラズモンやマグノンなどがある。一般的に一次のラマン散乱光でもその強度は入射レーザーの $1/10^5$ 程度と非常に微弱である[16]

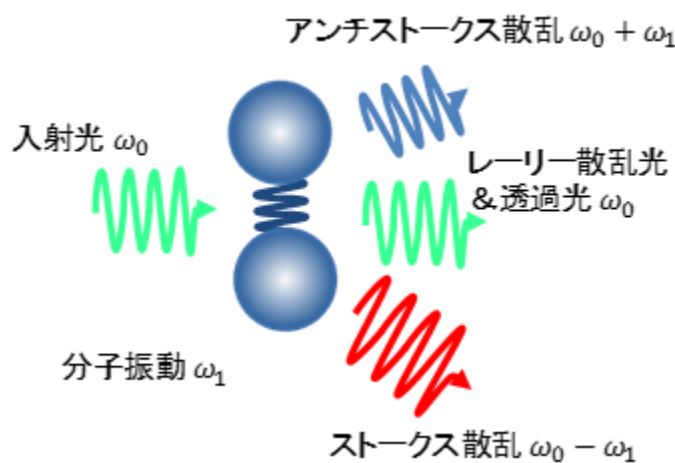


図 3.2.4 ラマン散乱のイメージ[15]

本研究では、Si 基板上に製膜した VO_2 薄膜及び TiO_2 薄膜の結晶構造同定のために使用した。

3.2.5 走査電子顕微鏡 (SEM)

走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) は電子工学的に細く絞った電子ビームで試料表面を走査し、試料表面から発生する二次電子 (ここでは、反射電子以外の電子を二次電子と総称する)、反射電子、及び吸収電流を検出することによって、試料表面の拡大像を得る方法である。二次電子のエネルギーは数十 eV 程度以下と小さく脱出深さは数 nm 程度となるため、試料表面の携帯観察ができる。試料表面から放出される二次電子量や反射電子量は対応する点の傾斜角に依存するため、走査電子顕微鏡で得られる像 (SEM 像) は試料表面の微細な凹凸を映し出すことができる。原理の詳細な説明は、専門書を参照いただきたい[13]。

本研究では、VO₂ 薄膜及び TiO₂ 薄膜の粒径確認のために使用した。

3.2.6 透過電子顕微鏡 (TEM)

透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope : TEM) は物質の形態や内部構造を、薄膜上の試験片中に高速の電子線を透過させることにより観察する装置である。最近では TEM の高性能化により原子のレベルで観察できるようなものがありこれは特に高分解能電子顕微鏡 (High Resolution Transmission Electron Microscope : HRTEM) と呼ばれ、結晶内の原子配列を直視するだけの分解能 (0.1~0.2 nm) を有している。原理の詳細な説明は、専門書を参照いただきたい[13]。

本研究では、断面 TEM により VO₂ 薄膜及び TiO₂ 薄膜の粒径や膜厚確認のために使用した。

参考文献

- 1) G. Hass, and J. B. Ramsey, Appl. Opt. 8, 1115 (1969).
- 2) H. M. Smith, and A. F. Turner, Appl. Opt. 4, 147 (1965).
- 3) A. Inam, M. S. Hegde, X. D. Wu, T. Venkatesan, P. England, P. F. Miceli, E. W. Chase, C. C. Chang, J. M. Tarascon, and J. B. Wachtman, App. Phys. Lett. 53, 908 (1988).
- 4) 鯉沼秀臣, 前田辰郎, "薄膜作製応用ハンドブック", p364, 権田俊一監修, エヌ・ティー・エス (1995).
- 5) 川合知二, 田畑仁, 柴田佳彦, 応用物理, 62, 1244 (1993).
- 6) 森下忠隆, 応用物理, 61, 516 (1992).
- 7) T. Venkatesan, X. D. Wu, R. Muenchausen, and A. Pique, MRS Bulletin IVII, 54 (1992).
- 8) T. Venkatesan, X. D. Wu, A. Inam, and J. B. Wachtman, Appl. Phys. Lett. 52, 1193 (1988).
- 9) 鯉沼秀臣編書, "酸化物エレクトロニクス", 培風館, (2001).
- 10) M. Lorenz, H. Hochmuth, D. Natusch, H. Börner, G. Lippold, K. Kreher, and W. Schmitz, App. Phys. Lett. 68, 3332 (1996).
- 11) T. Nagaishi, and H. Itozaki, J. Vac. Sci. Technol. A 14, 1995 (1996).
- 12) 田川博章, "固体酸化物燃料電池と地球環境", アグネ承風社 (1998).
- 13) 吉原一紘著, "材料学シリーズ 入門表面分析 固体表面を理解するための", 内田老鶴圃 (2003).
- 14) 日本カンタムデザイン社 HP より : <http://www.qd-japan.com/products/material/275/>
- 15) 堀場製作所 HP より : <http://www.horiba.com/jp/scientific/products-jp/raman-spectroscopy/about-raman/1/>
- 16) 河東田隆編著, "半導体評価技術", 産業図書, p.281 (1989).

第4章 VO₂への元素ドーピングによるヒステリシスと金属絶縁体転移の相関

本研究では車載インターロック用アルコール検知センサへの応用を目的として、従来比 10 倍以上となる比検出能 $D^* > 1 \times 10^9 \text{ cm}^2/\text{Hz}/\text{W}$ をもつ非冷却・高感度赤外線検知器を開発することを目標とした。目標を実現する熱型赤外線検知器の方式として、MEMS 技術を適用した断熱構造による高感度化が可能な抵抗変化を利用するボロメータ式を採用した。検知器の高感度化を実現する手段として、室温以上で数桁にわたる抵抗変化を伴う MIT を示し、従来のボロメータ材料と比べて 1 桁以上の TCR を持つ強相関酸化物 VO₂ に着目し、ボロメータ材料開発を行った。ここで TCR はセンサ感度に相当する。VO₂ の MIT は構造転移に起因するヒステリシスを持つ。ヒステリシスは実効センサ感度の低下を招くため、VO₂ のセンサとして実用化が困難であった。ヒステリシス抑制のために VO₂ へ元素ドーピングを行う方法が提案されている。しかし、ヒステリシス抑制と同時に TCR も低下するため、VO₂ の特徴である高 TCR を保つことが困難であった。

本章では元素の価数とイオン半径に着目として系統的に VO₂ への元素ドーピングを行い、ヒステリシス抑制と TCR 低下のメカニズムを解明することを目的とした。実験として元素ドーピングの価数とイオン半径に着目し、VO₂ で 4 価の価数をもつ V に対して 3 価の価数をもつ Cr と 5 価の価数をもつ Nb をそれぞれドーピングし、それぞれの価数及びイオン半径がヒステリシス抑制と TCR 低下に与える効果について系統的に調査した。

本章のポイントは以下の 2 点である。

- VO₂ への元素ドーピング効果によるヒステリシス抑制と TCR 低下のメカニズムを明確化
- 得られた結果を基に、高 TCR (>10%/K) とヒステリシス抑制の両立に向けた提言

4.1 VO₂ ヒステリシス抑制の背景

VO₂は温度を駆動力として 340 K 付近で金属絶縁体転移 (Metal Insulator Transition: MIT) を示し、その MIT には構造相転移を伴う。構造相転移は高温相の tetragonal 構造から低温相の monoclinic 構造へ変化する[1,2]。また、VO₂の MIT は数桁に及ぶ鋭い抵抗変化を伴い、同時に赤外線(Infrared Ray: IR)の透過率も大きく変化する。この MIT に伴う非常に興味深い物理特性変化は、光スイッチやセンサ、スマートウインド、熱メモリなどの電子デバイスへの応用が検討されてきた[3-6]。それらの応用の中で、熱に敏感に反応して抵抗が大きく変化する VO₂は非冷却 IR 用のボロメータ材料として、過去 10 年ほど精力的に研究されてきた[7-10]。

ボロメータの感度は TCR に依存し、TCR は $|(1/\rho)(d\rho/dT)|$ で定義される。ここで ρ はボロメータ材料の抵抗率もしくは抵抗値を示し、 T はボロメータ材料の温度である。TCR の定義から、VO₂は MIT 温度 (MIT Temperature: T_M)付近での TCR の最大値が 70%/K を超える[11]。この VO₂の TCR 値は従来のボロメータ材料である Si や Ge などの TCR 値と比べて 10 倍以上高い[12-14]。そのため VO₂は非冷却用ボロメータ材料として最も適切な材料候補の 1 つである。しかし、VO₂をボロメータ材料として使用するためには、1 次相転移に起因する ρ - T における大きな熱ヒステリシスが存在する[1]ということが課題となる。この熱ヒステリシスはボロメータ動作における温度の昇降のループを繰り返すと抵抗値の再現性を保証することができなくなりボロメータとして使用することが困難となる。そのため VO₂をボロメータ材料として使用するためにはこの 1 次相転移に起因する熱ヒステリシスを抑制することが必要であった。

この節では VO₂のヒステリシス抑制に関する先行研究について述べた。また相転移とヒステリシスの関係について相転移理論から VO₂膜のヒステリシス抑制と TCR 低下のメカニズムについて検討を行い、本研究での実験目的を明確にした。

4.1.1 VO₂ のヒステリシス抑制に関する先行研究

最近、Nishikawa らは TiO₂基板上に製膜した VO₂膜の MIT におけるヒステリシス幅 (ΔT_M) を Ti もしくは Nb をドーピングすることにより 1 K 以下にすることができることを実証した[15]。しかしながら、Ti や Nb のような金属イオンを VO₂膜にドーピングすると同時に TCR 低下も引き起こすため、ボロメータ材料として魅力的な特性ではなくなってしまう[15-17]。図 4.1.1 は VO₂膜に W をドーピングした結果である[17]。この結果からも同様に金属イオンをドーピングするとヒステリシスが抑制されると同時に TCR が低下することがわかる。これらの結果は、金属イオンをドーピングすることでヒステリシスを抑制すると同時にノンドーブの VO₂膜の TCR 値のように大きな TCR を維持することは困難であることを示している。

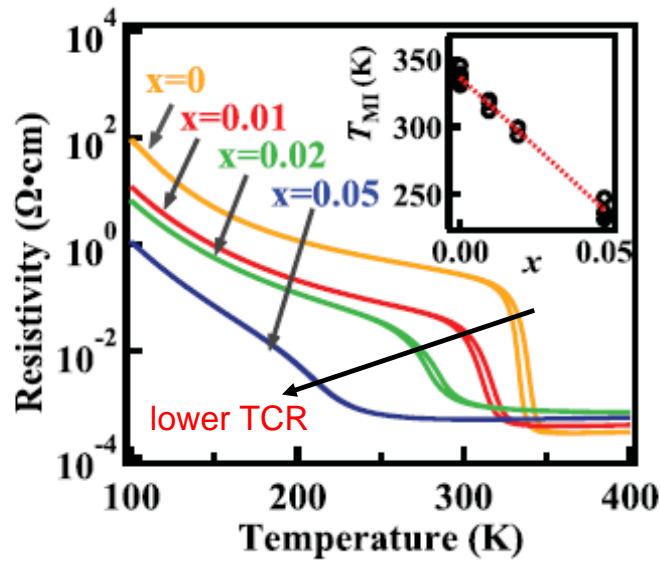


図 4.1.1 Al_2O_3 (0001) 基板上 $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ 薄膜の抵抗温度特性への影響。図の x は W のドーピング量を示す。右上図は W ドーピング量に対する MIT 温度 (T_{MI}) の変化を示す[17]

4.1.2 1 次相転移とヒステリシス

オランダの物理学者 Ehrenfest は、ギブスの自由エネルギー $G(T,p)$ の n 次微分が不連続になるものを n 次相転移と定義した。ここで、 T は温度、 p は圧力である。ギブスの自由エネルギー $G(T,p)$ は次のように記述できる。

$$G = H - TS = U + pV - TS \quad (4.1.1)$$

ここで、 H はエンタルピー、 S はエントロピー、 U は内部エネルギー、 V は体積である。(4.1.1) を微分すると、次のようになる。

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (4.1.2)$$

dU に熱力学第一法則として

$$dU = TdS - pdV \quad (4.1.3)$$

を、(4.1.2) に代入すると

$$dG = Vdp - SdT \quad (4.1.4)$$

となり、(4.1.4) を温度 T と圧力 p に関する 1 次微分をとると

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (4.1.5)$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad (4.1.6)$$

となる。1 次相転移ではエントロピーと体積 V に不連続な飛びが生じる。一方、2 次相転移以上では連続変化となる。

2 次相転移説明のために定圧熱容量を用いると、定圧熱容量 C_p は次のように記述できる。

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (4.1.7)$$

$$dH = TdS + Vdp \quad (4.1.8)$$

(4.1.8)を(4.1.7)に代入すると

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = -T \left(\frac{\partial G^2}{\partial T^2} \right)_p \quad (4.1.9)$$

となり、2次相転移では、定圧熱容量に飛びを生じる。

この様子を G, S, C_p について T の関数として模式的に示したものが図 3.4.1 である。

熱力学の観点から考えると、ある相が平衡状態を保つということはその相が熱力学的ポテンシャルエネルギー（ギブスの自由エネルギー）が極小値でかつ絶対的な最小点であることを示す。但し、ここでは巨視的な熱力学で検討を行う。ある熱力学変数が変化し臨界点を超えると、ギブスの自由エネルギーの極小値は変化し絶対的な最小点が変わる。ここで熱力学変数を温度とし臨界温度を T_c とすると、 T_c を境界として相の平衡状態が変化する[18]。

1つの極小点から別の極小点へ平衡状態が映ることは1次相転移を意味する。そのため1次相転移で互いに移り変われる2つの状態は区別できるものであり、熱力学的配位空間の異なった領域にある。

一方、臨界温度 T_c において2つの平衡状態の極小点が等価である場合、 T_c が変化すると2つの平衡状態は2つの対象的な平衡状態に連続的に変化する。このような相転移は2次相転移である。2次相転移で互いに移り変われる状態は、熱力学配位空間の中で隣り合った状態である[18]。

上述の議論から1次相転移は準安定状態から安定状態への相転移であり、状態間にエネルギー障壁 (g_B) が存在すると考えることができる。そのため、 VO_2 の MIT に伴う構造転移でヒステリシスが発生する現象は相転移する構造間に g_B があるからと考えることができる。一方、2次相転移は相転移の臨界温度 T_c 前後で2つの構造が連続的に変化するため g_B が無いと考えることができる。先ほどの議論からヒステリシスは g_B により発生しているので、2次相転移の場合には原理的にヒステリシスは発生しない。

以上の議論からヒステリシスを抑制するためには、1次相転移を2次相転移にする手段があれば、原理的にヒステリシスの抑制が可能である。

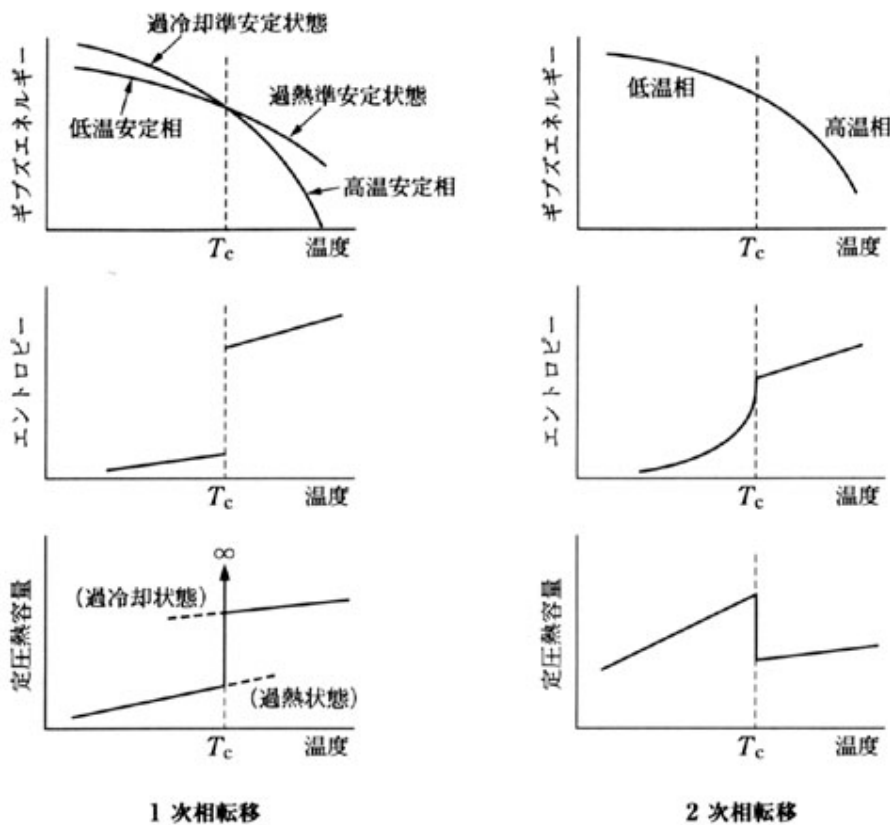


図 4.1.2 1次および2次相転移におけるギブス自由エネルギー G 、エントロピー S 、定圧熱容量 C_p の温度依存性[18]

4.1.3 VO₂の元素ドーピングによるヒステリシス抑制

VO₂膜のヒステリシスの発生は、相転移温度で絶縁相と金属相が共存する1次相転移の特徴に起因する。4.1.2の議論から低温の絶縁相 monoclinic 構造と高温の金属相 tetragonal 構造の間に g_B があるため、ヒステリシスが発生すると考えることができる。そのため相転移理論の類推から構造転移間の g_B を低減することで、2次相転移の特徴である連続的な変化によりヒステリシスを抑制することが可能と考えられる。

具体的にはVO₂膜の絶縁相と金属相の2相間で相転移時に体積変化が約1%程度発生する[2]。MIT時の相転移でVO₂膜は体積変化の“とび”が発生するため1次相転移となりヒステリシスが発生する。そのためヒステリシスを抑制するためには、この相転移時の体積変化の“とび”を抑制することが、2次相転移にVO₂膜が変化しヒステリシスが抑制されることにつながると考えられる。

以上から先行研究の金属イオンドーピングによるVO₂膜のヒステリシス抑制に関する解釈は、金属イオンドーピングによってVO₂膜のVイオンが異なるイオン半径を有する金属イオンで置換されることで、1次相転移の現象である構造相転移時の体積変化の“とび”が抑制され、2次相転移のような連続的な体積変化になったと考えられる。実際、MoやWをドーピングすることで g_B が減少することが報告されている[19,20]。

4.1.4 金属イオンドーピングによる TCR 低下とヒステリシス抑制メカニズム

しかし 4.1.3 での議論では VO₂ 膜への元素ドーピングによる g_B の減少でヒステリシスの抑制は説明することができるが、TCR の低下は説明することはできない。本研究では元素ドーピングによるヒステリシスの抑制と TCR 低下が別々のメカニズムに基づくのではないかと考え、実験を行った。

我々は金属イオンドーピングでヒステリシスの抑制と高 TCR (>10%/K) の実現可能性について検討のために、3 価の Cr と 5 価の Nb をドーピング元素として採用し、TCR と ΔT_{MI} の相関関係について詳細に調査した。Cr と Nb を採用した理由は、金属イオンドーピングにより VO₂ 膜の結晶構造である rutile 構造を分解せずに元素置換がどうかを検討した結果、図 4.1.3 に示した ABX₄ 型結晶構造図[21]において実験で行う範囲で問題ないためである。これはヒステリシス抑制の検討において結晶構造の違いを考慮しないためである。ここで 3 価の Cr と 5 価の Nb それぞれのイオン半径は Shannon によって提案されたイオン半径を基にしている[22]。

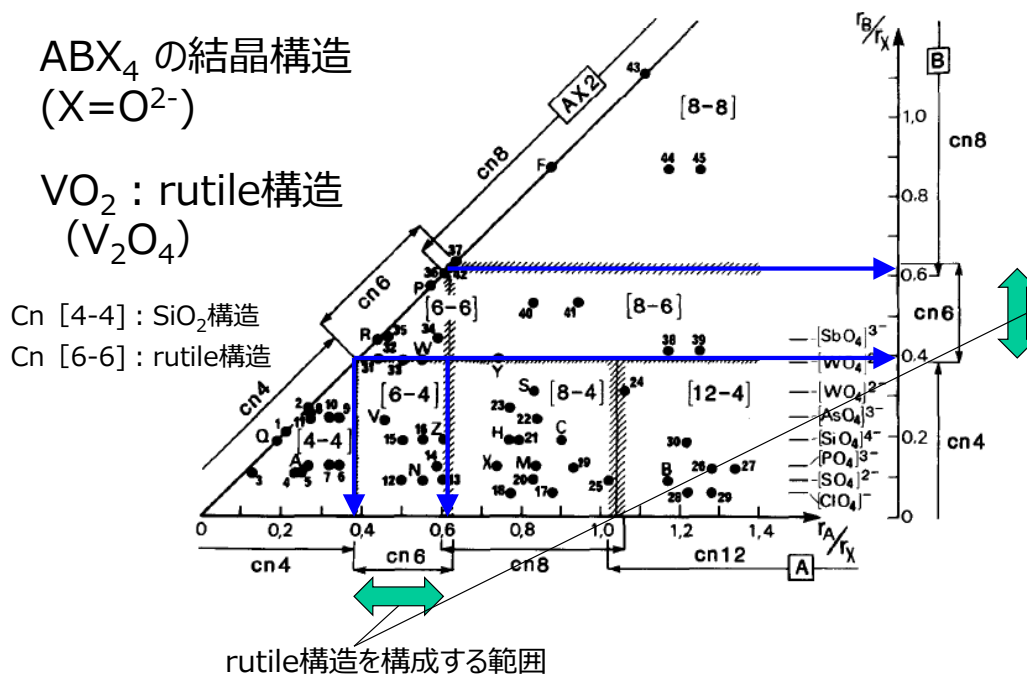


図 4.1.3 ABX₄ 型結晶構造の A サイトイオン、B サイトイオンの晶系[21]。

先行研究により[23-27]、VO₂ 膜への Cr イオンドーピングでは T_{MI} がドーピング量に応じて上昇するのに対して、Nb イオンドーピングでは T_{MI} がドーピング量に応じて低下するという反対の傾向が現れる。一方、Cr ドーピングと Nb ドーピングの両方でドーピング量が増加するにしたがって、TCR と ΔT_{MI} が現象する傾向が観察される。我々は、詳細に Cr と Nb それぞれのイオンドーピング結果を調べた結果、ドーピング元素の種類に関係なく、最大 TCR と ΔT_{MI} に明確な相関関係があることを確認した。

4.2 試料作製と評価方法

4.2.1 試料作製

実験で使用した基板は α - $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 単結晶基板である。VO₂ 及び $\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$, $\text{V}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_2$, $\text{V}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Nb}_y\text{O}_2$ 薄膜の製膜には、Pulsed laser deposition (PLD) 法を用いた。PLD で用いたレーザーは KrF エキシマレーザーで 248 nm の波長を持つ。VO₂ を製膜するために使用したターゲットは、V₂O₅、Cr₂O₃、Nb₂O₅ 粉末を焼結したものである。Cr と Nb の組成変化範囲はそれぞれ $x = 0-0.20$, $y = 0-0.09$ の範囲で組成を変化させた。製膜温度は、500 °C で酸素圧力は 10mTorr である。膜厚は 70-110 nm の範囲であり、段差測定器で計測を行った。70-110 nm の膜厚範囲では電気特性や薄膜の結晶性に影響は与えない。

4.2.2 評価方法

作製した試料は X 線回折 (XRD) 法で、配向と結晶性を室温測定で確認した。同様の評価を XRD での試料温度依存性評価時にも行った。抵抗率の温度評価には 4 端子法を用いて物理特性評価装置 (PPMS ; Quantum Design 社製) を利用し、電極として良好なオーミック特性が得られる Ti(5 nm)/Au(50 nm) を使用した。抵抗温度評価での昇降レートは 0.3K/min である。

4.3 実験結果および考察

4.3.1 実験結果

図 4.3.1(a)は VO_2 、 $\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($x=0.20$)、 $\text{V}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_2$ ($y=0.07$) の XRD パターンである。XRD パターンは、それぞれ実験で用いた最大ドーピング量で評価した。 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板のピークとノンドーピング VO_2 薄膜、Cr、Nb ドーピング VO_2 薄膜の両方で $\text{VO}_2(010)$ 由来のピークを確認した。不純物ピークは見当たらない。図 4.3.1(b)は Cr、Nb ドーピング VO_2 薄膜の(020)ピーク位置から見積もった各ドーピング量に対する b 軸の格子定数である。 $\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ の絶縁体相における結晶構造は、 $\text{M1}(P2_1/c)$ から、 $\text{M4}(P4/m)$ へ $\text{M2}(C2/m)$ を経由して変化することが知られている[23]。しかし、我々が使用している XRD ではそれらを区別することは困難である。そのため、単に $\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ 膜と $\text{V}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_2$ 膜の絶縁体相は M1 相として扱う。図 4.3.1(b)はそれぞれドーピング量に対して線形に変化しているため、固溶体を形成できていると判断した。V イオン、Cr イオン、Nb イオンはそれぞれ価数が+4 価、+3 価、+5 価であり、Shannon の定義にしたがって[22]、イオン半径は 0.058、0.062、0.064 nm である。

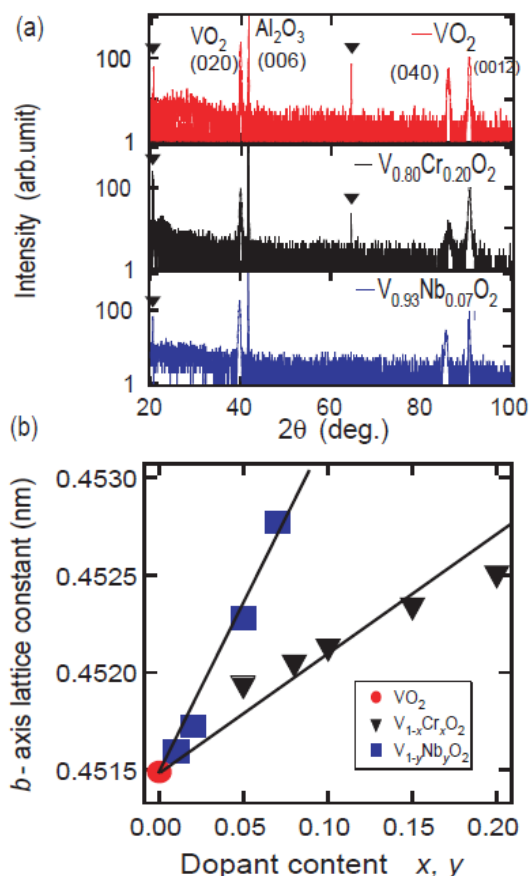


図 4.3.1 (a) VO_2 と VO_2 に Cr と Nb をそれぞれ元素ドーピングした最大量の際における $\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($x=0.20$)、 $\text{V}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_2$ ($y=0.07$) の XRD パターン、(b) $\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ と $\text{V}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_2$ の元素ドーピング量(x, y)を関数として b 軸の格子定数でプロットした図[28]。

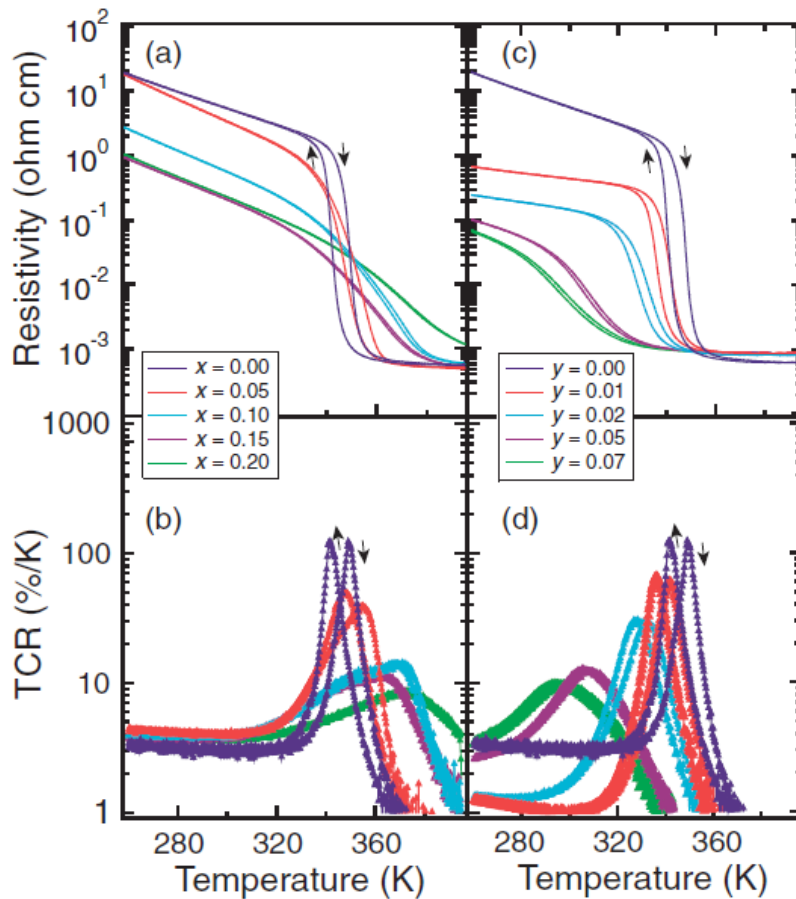


図 4.3.2 (a)(b) $V_{1-x}Cr_xO_2$ 膜と(c),(d) $V_{1-y}Nb_yO_2$ 膜の抵抗率温度依存性と TCR 温度依存性[28]

図 4.3.2 はそれぞれ $V_{1-x}Cr_xO_2$ 膜と $V_{1-y}Nb_yO_2$ 膜の抵抗率温度依存性と TCR 温度依存性である。昇温時と降温時にそれぞれ TCR のピークを確認できる。ここで T_{MI} は、TCR の 2 つのピーク値の中間値と定義する。

図 4.3.3(a)~(c)は、図 4.3.2 から求めた MIT 温度 (T_{MI})、最大 TCR 値、 ΔT_{MI} の Cr、Nb の各金属イオンドーピング量の依存性を示す。図 4.3.3(a)からノンドープ VO_2 薄膜の T_{MI} は 345.8 K である。3 価 Cr のドーピングでは T_{MI} は $1.4 \text{ K}/x$ のレートで上昇した。 $V_{1-x}Cr_xO_2$ ($x=0.20$) で T_{MI} は 372.7 K である。一方、5 価 Nb ドーピングでは T_{MI} は減少し $-7.8 \text{ K}/y$ のレートで減少する。 $V_{1-y}Nb_yO_2$ 膜 ($y=0.07$) で、 T_{MI} は 292.4 K である。これらの結果は、 V^{4+} に比べて小さい価数をドーピングするホールドーピングの場合、例えば Cr^{3+} や Al^{3+} をドーピングする場合 T_{MI} は増加し、 V^{4+} に比べて大きい価数をドーピングするエレクトロンドーピングの場合、例えば Nb^{5+} や W^{6+} をドーピングする場合 T_{MI} は減少するという過去に報告された結果と定量的に一致する[15-17,19,23-27,29-34]。

元素ドーピングは T_{MI} への影響に加えて、TCR やヒステリシスにもそれぞれ影響する。図 4.3.3(b),(c)は各元素ドーピングにおける最大 TCR と ΔT_{MI} の依存性を示す。ここで最大 TCR は昇温時と冷却時における TCR のピーク値の平均値とする。 ΔT_{MI} は昇温時と冷却時における抵抗率 (ρ_{MI}) が一致する温度間の温度差と定義する。本研究では、 ρ_{MI} は昇温時の TCR が最大値を取る時の温度での抵抗率とし、その抵抗率から ΔT_{MI} を求める。ノンドープ VO_2 薄膜の TCR 最大値は $121.3 \text{ \%}/K$ を示し ΔT_{MI} は 6.9 K である。ドーピングを行った VO_2 薄膜の TCR 最大値および ΔT_{MI} は、Cr または Nb のドーピング量が増加するに従って単調減少した。その中でも Nb ドーピング効果は、Cr ドーピングに比べてより大きく TCR 最大値および ΔT_{MI} に影響した。実際、Cr と Nb が同じドーピング量である $x = y = 0.05$ の場合で比べてみると、Cr ドーピング VO_2 薄膜の TCR 最大値および ΔT_{MI} はそれぞれ $47.0 \text{ \%}/K$ と 5.1 K である。一方、Nb

ドーピング VO_2 薄膜の TCR 最大値および ΔT_{MI} はそれぞれ 13.5 %/K と 1.8 K である。図 4.3.2(a) から、Cr ドーピング VO_2 薄膜がドーピング量の最大値である $x = 0.20$ の時の TCR 最大値および ΔT_{MI} は 300 K を超える温度においてそれぞれ 8.6 %/K でかつほとんどヒステリシスがない ($\Delta T_{\text{MI}} \leq 0.6 \text{ K}$) であった。一方、Nb ドーピング VO_2 薄膜がドーピング量の最大値である $y = 0.07$ の時の TCR 最大値および ΔT_{MI} は 300 K 以下の温度においてそれぞれ 10.0 %/K で $\Delta T_{\text{MI}} \sim 1.1 \text{ K}$ であった。非冷却ポロメータとして使用する場合には、 T_{MI} は 300 K 以上であることが望ましい。また先述したように、高い TCR と小さな ΔT_{MI} (理想的には $\Delta T_{\text{MI}} = 0$) が、ポロメータ材料として適している。これらの観点から考えると、3 価の Cr をドーピングし 4 価の V を置換した $\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ は、TCR は下がるものの室温以上でヒステリシスが抑制された MIT 特性を示すため、ポロメータ材料として適していると考えられる。

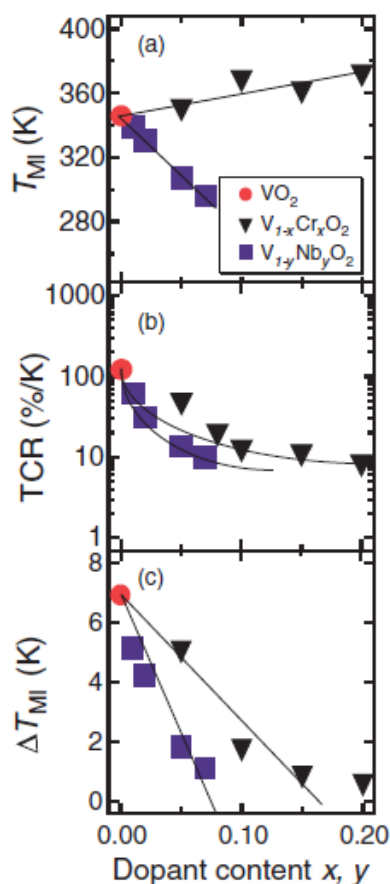


図 4.3.3 $\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ 膜と $\text{V}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_2$ 膜におけるそれぞれの元素ドーピング量の (a) T_{MI} (b) 最大 TCR 値 (c) ΔT_{MI} 依存性を示す。それぞれの線はガイドラインである [28]

4.3.2 金属イオンドーピングによる TCR 低下とヒステリシス抑制の考察

ここで我々は金属イオンドーピングによる TCR と ΔT_{MI} の減少にメカニズムについて考察する。相転移理論の観点からは 4.1.3, 4.1.4 で検討したように、 ΔT_{MI} の減少は VO_2 の金属相と絶縁相間のポテンシャル障壁 (g_B) が減少したためと考えられる (図 4.3.4(a)に模式図を示す)。一方、4.3.4(b)に示すように TCR の低下は MIT のブロードニングによって空間的に VO_2 の T_{MI} が分布したことにより引き起こされたものと考えられる[35,36]。ここで強調すべきことは、空間的な VO_2 の T_{MI} 分布単独では、 ΔT_{MI} の減少は説明できないということである。

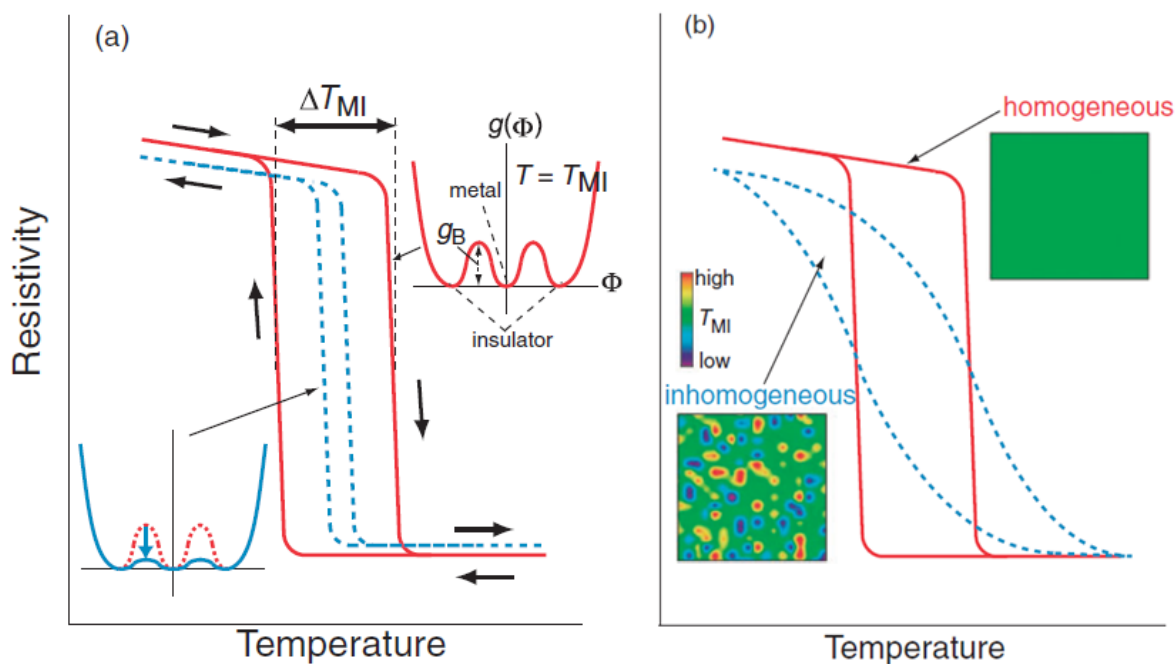


図 4.3.4 (a)金属層と絶縁層間のポテンシャル障壁(g_B)の減少による MIT の抑制の模式図、(b)不均一性や欠陥により引き起こされる MIT 温度の空間的な分布がもたらす MIT のブロードニング。 $g(\Phi)$ は、自由エンタルピーであり、 Φ は、秩序パラメータである[28]。

T_{MI} の空間分布が ΔT_{MI} に与える影響を調べるために、我々は異なる相転移温度を有する VO_2 のマルチドメインの直列回路と並列回路を仮定して温度-抵抗曲線の計算を行った。図 4.3.5(a)に示すように、我々は異なる 9 つの T_{MI} をもつドメインを仮定し、それらのドメインを図 4.3.5(b)に示すように直列と並列に接続させ温度-抵抗曲線のシミュレーションを行った。その結果、温度-抵抗曲線で MIT のブロードニングが再現された。しかしヒステリシス幅 (ΔT_{MI}) は転移の前後で、ブロードニングにより僅かな ΔT_{MI} の減少が見られるが、中間領域では ΔT_{MI} の減少は見られず、中間領域におけるドメイン集合体の ΔT_{MI} は構成しているドメインの温度-抵抗曲線の ΔT_{MI} と同程度になる (*直列と並列が混在した回路でも状況は同じ)。これはマルチドメインが抵抗のブロードニング (TCR の低下) に寄与している一方で ΔT_{MI} の減少には寄与していないことを示した。

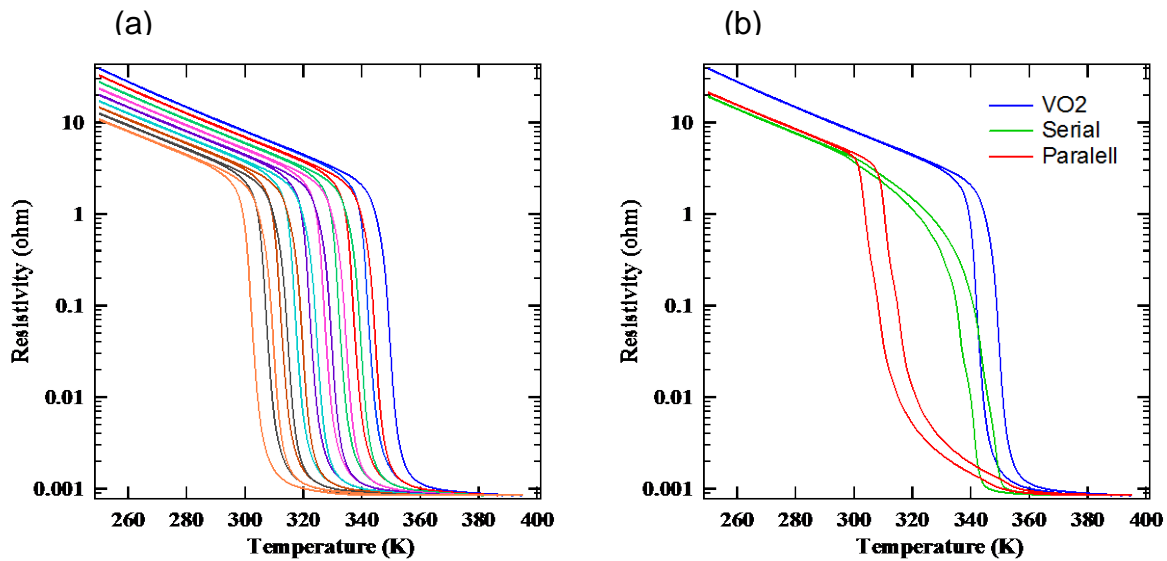


図 4.3.5 (a) 5 K 間隔で相転移温度が異なる 9 個のドメインの抵抗 (率) - 温度曲線。ヒステリシス幅 (ΔT_{MI}) は約 7.5 K。(b) 左図に示したドメインの抵抗 (率) - 温度曲線を基に計算した直列回路 (Serial: 緑線) と並列回路 (Para: 赤線) のドメイン集合体の抵抗 (率) - 温度曲線。比較のため、単一ドメインの抵抗 (率) - 温度曲線 (VO₂: 青線) もプロットした。直列回路では転移の低温側、並列回路では高温側で抵抗 - 温度曲線のブロードニングが起き、ブロードニングした領域では ΔT_{MI} が僅かに減少する。しかし、転移の中間領域の ΔT_{MI} は、単一ドメインの ΔT_{MI} と同程度である。

金属イオンドーピングは、VO₂ 薄膜の特性を構造的および電氣的に変化させる。つまり金属イオンドーピングにより引き起こされた構造的もしくは電気特性は TCR の低下や ΔT_{MI} の低下につながる。どちらが TCR の低下や ΔT_{MI} の低下に支配的に影響しているのかを調べるため、我々は得られたドーピング VO₂ 薄膜の最大 TCR と ΔT_{MI} を 300 K 時 (絶縁相) の *b* 軸の格子定数で再プロットを行った。図 4.3.6(a) と図 4.3.6(b) が示すように、最大 TCR と ΔT_{MI} はドーピング元素によらず、*b* 軸の格子定数と相関関係が確認された。これらのドーピング元素によらない相関関係は、TCR の低下や ΔT_{MI} の低下に関して、金属イオンドーピングによる電気特性の変化が関係しているのではなく格子の歪みによって引き起こされたと考えることができる。

先述したように、 T_{MI} の空間的な分布は TCR の低下を引き起こす(図 4.3.4(b))。そのため最大 TCR と格子定数におけるドーピング元素によらない相関関係は、格子定数の歪みが T_{MI} の空間的な分布を引き起こすと考えることができる。一つの可能性として、ドーピング元素の配置位置近辺において局所的な格子定数の歪みや欠陥が形成されていることも考えられる。実際に、X 線吸収構造解析において、ドーピング元素近辺において局所的な歪が入っていることが報告されている[20,37,38]。格子歪みもしくは欠陥によって誘発されたドーピング VO₂ 薄膜の局所応力は、 T_{MI} の空間的な分布を引き起こす可能性がある。実際、TiO₂ 等の酸化物単結晶基板上に作製した VO₂ エピタキシャル薄膜において、基板からのエピタキシャル歪により、 T_{MI} が変化することが報告されている。[39,40]。

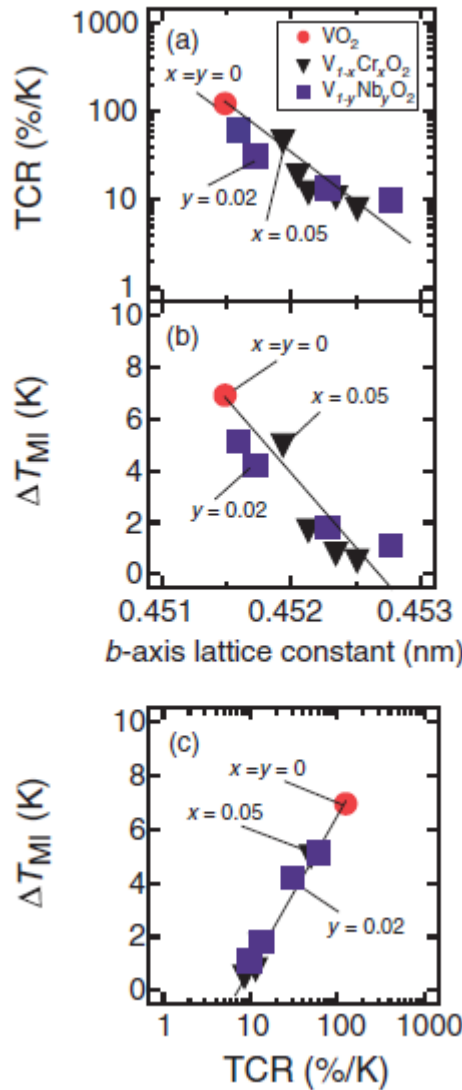


図 4.3.6 $V_{1-x}Cr_xO_2$ 膜と $V_{1-y}Nb_yO_2$ 膜における(a)最大 TCR と b 軸格子定数、(b) ΔT_{MI} と b 軸格子定数、(c) 最大 TCR と ΔT_{MI} 。(a)と(b)のそれぞれの b 軸格子定数から(c)のユニバーサルな関係が得られ、この結果はドーピング元素によらない結果である。図に挿入された線がガイドラインである[28]。

ΔT_{MI} の低下は図 4.3.4(a)で示したように g_B が減少すると考えると、ドーピング元素によらない ΔT_{MI} と b 軸格子定数の相関関係は b 軸格子定数が増加すると g_B の減少することを示唆している。MIT の格子変化におけるドーピング効果を明確化するために、我々はノンドーブ VO_2 膜と $V_{1-x}Cr_xO_2$ 膜の XRD 評価を 300K と 450K で行った。これは 300 K と 450 K がそれぞれ絶縁相と金属相に対応するためである。図 4.3.7 は、それぞれ 300 K と 450 K で XRD 評価を行ったノンドーブ VO_2 膜 (上図) と $V_{1-x}Cr_xO_2$ 膜 ($x = 0.05$) (下図) の評価結果である。それぞれ(020)_Tと(020)_Mの下付き文字は、それぞれ絶縁相の”M”onoclinic 構造と金属相の”T”etragonal 構造を示す。ノンドーブ VO_2 膜と $V_{1-x}Cr_xO_2$ 膜の両方共 450 K で tetragonal 構造を形成することがバルクサンプルの評価結果で示されている[23]。金属相ではノンドーブ VO_2 膜の b 軸格子定数は絶縁相と比べて増加しており、これは低温の monoclinic 構造から高温の tetragonal 構造に変化する場合に構造転移が発生していることを示している。一方、 $V_{1-x}Cr_xO_2$ 膜 ($x = 0.05$)では(020)_Tと(020)_Mで XRD パターンにほとんど変化が見られなかった。この結果は、 $V_{1-x}Cr_xO_2$ 膜 ($x = 0.05$)において MIT 時の格子変化が抑制されたことを示している。一般的にノンドーブ VO_2 膜の ρ - T 特性で発生する熱ヒステリシスは構造転移に起因する 1 次相転移の結

果である。そのため、我々は $V_{1-x}Cr_xO_2$ 膜における MIT 時の格子変化の抑制は、 g_B を減少させ ΔT_{MI} の低下をもたらしたと考えた。実際 4.1.3 でも述べたように、Mo や W をドーピングすることで g_B が減少することが報告されている[19,20]。また Cr ドーピングにおいても金属相と絶縁相間のエントロピー差が低下し g_B が減少することが報告されている[41]。金属イオンドーピングによる VO_2 膜の ΔT_{MI} への効果についてより深い理解を得るためには、ドーピングされた VO_2 膜の構造に関する詳細な解析がさらに必要である。

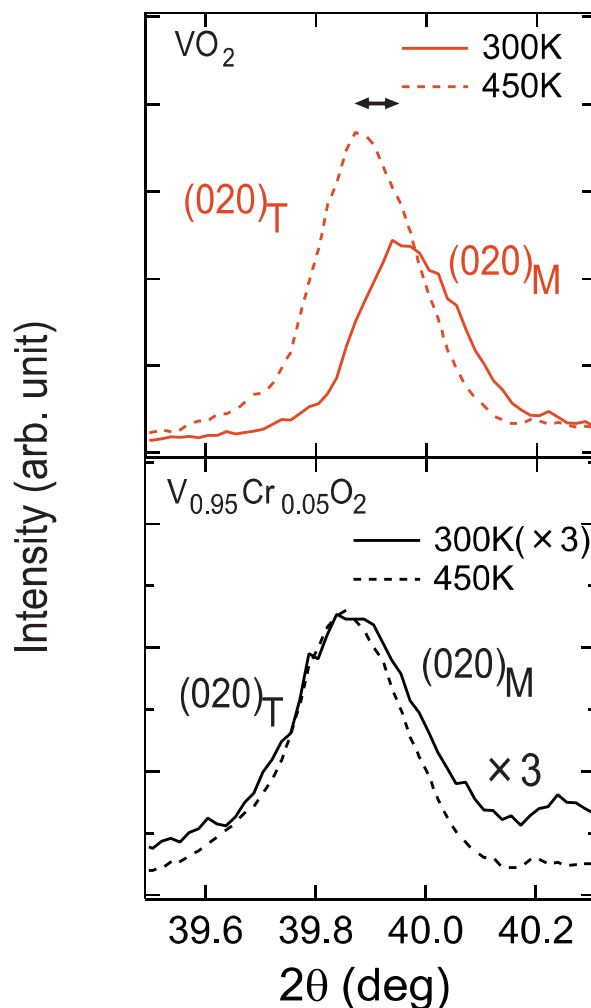


図 4.3.7 VO_2 (上)と $V_{1-x}Cr_xO_2$ (下)の 300K (絶縁相) と 400K (金属相) 時の(020)ピーク付近の XRD パターン.配向の下付き文字はそれぞれ tetragonal 構造と monoclinic 構造を示す[28]。

4.3.3 実験結果まとめ

最後に、我々は最大 TCR と ΔT_{MI} の相関関係について検討を行った。最大 TCR と ΔT_{MI} がそれぞれ b 軸格子定数とユニバーサルな相関関係があったため、図 4.3.6©で示したように最大 TCR と ΔT_{MI} においてドーピング元素に依存しないユニバーサルな相関関係が得られた。このドーピング元素に依存しない相関関係は、今回用いた Cr^{3+} や Nb^{5+} 以外のドーピング元素を用いても単元素ドーピングでは当初目的にしていた高 TCR とヒステリシスの抑制の両立を得ることが困難であることを示している。そのため、高 TCR とヒステリシスの両立を達成するためには、新たな手法の開発する必要がある。TCR 値を改善する方法としては、 T_{MI} は 300K 以下に低下してしまうものの、 TiO_2 単結晶基板を用いることで、構造的緩和が発生してしまう Al_2O_3 単結晶基板と比較して、基板の応力によりシャープな MIT が得られることが報告されている[39]。また同様に TiO_2 単結晶基板上で Ti や Nb をドーピングすることで、 $\text{TCR} > 20\%/K$ とヒステリシスの抑制を実現することが可能であることが示されている[15]。そのため金属イオンドーピングと下地基板による応力を組み合わせることで、高 TCR とヒステリシスの抑制を両立させることが可能である。しかし、その手法では酸化物単結晶基板を使用する必要があり、本研究の目的である Si 基板上への高 TCR とヒステリシス抑制の両立を実現することは不可能である。

4.4 小括

$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板上 VO_2 薄膜に Cr および Nb をドーピングすることによる最大 TCR と ΔT_{MI} への効果を詳細に調査した。最大 TCR と ΔT_{MI} は Cr と Nb をそれぞれドーピングすると低下することが確認された。 $\text{V}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_2$ 膜において MIT 温度が室温以上で最大 TCR 値 8.6%/K とヒステリシス抑制が実現できる結果が得られた。この結果は非冷却ボロメータへの応用において有益な結果である。

我々はドーピング VO_2 薄膜における最大 TCR と ΔT_{MI} はそれぞれ b 軸格子定数と、ドーピング元素の種類、価数、イオン半径に関係なくユニバーサルな関係があることを見出した。これらの結果は、金属イオンドーピングによって引き起こされた格子歪みや欠陥によって T_{MI} の空間的分布や金属相と絶縁相間のポテンシャル障壁(g_{B})の低下が発生したためと考えられる。我々はまた最大 TCR と ΔT_{MI} の間にもドーピング元素によらないユニバーサルな関係が存在することを見出した。この結果は単元素の金属イオンドーピングを行ってもヒステリシス抑制とノンドープの VO_2 薄膜の持つ高い TCR を維持することは困難であることを示す結果である。そのため、本研究の結果は高 TCR とヒステリシス抑制を両立させるためには、別の手段が必要であることを示している。

参考文献

- 1) F. J. Morin, *Phys. Rev. Lett.* 3, 34 (1959).
- 2) J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* 3, 490 (1971).
- 3) M. Soltani, M. Chaker, E. Haddad, R. Kruzelecky, and J. Margot, *J. Vac. Sci. Technol. A* 25, 971 (2007).
- 4) S. Bonora, U. Bortolozzo, S. Residori, R. Balu, and P. V. Ashrit, *Opt. Lett.* 35, 103 (2010).
- 5) Y. Gao, H. Luo, Z. Zhang, L. Kang, Z. Chen, J. Du, M. Kanehira, and C. Cao, *Nano Energy* 1, 221 (2012).
- 6) C. Chen, X. Yi, X. Zhao, and B. Xiong, *Sens. Actuators A* 90, 212 (2001).
- 7) R. Xie, C. T. Bui, B. Varghese, Q. Zhang, C. H. Sow, B. Li, and J. T. L. Thong, *Adv. Funct. Mater.* 21, 1602 (2011).
- 8) L. A. L. de Almeida, G. S. Deep, A. M. Lima, I. A. Khrebtov, V. G. Malyarov, and H. Neff, *Appl. Phys. Lett.* 85, 3605 (2004).
- 9) B. Wang, J. Lai, H. Li, H. Hu, and S. Chen, *Infrared Phys. Technol.* 57, 8 (2013).
- 10) M. Gurvitch, S. Luryi, A. Polyakov, and A. Shabalov, *J. Appl. Phys.* 106, 104504 (2009).
- 11) H. Takami, K. Kawatani, T. Kanki, and H. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 50, 055804 (2011).
- 12) S. Sedky, P. Fiorini, M. Caymax, A. Verbist, and C. Baert, *Sens. Actuators A* 66, 193 (1998).
- 13) S. Eminoglu, D. S. Tezcan, M. Y. Tanrikulu, and T. Akin, *Sens. Actuators A* 109, 102 (2003).
- 14) M. Moreno, A. Kosarev, A. Torres, and R. Ambrosio, *Thin Solid Films* 515, 7607 (2007).
- 15) M. Nishikawa, T. Nakajima, T. Kumagai, T. Okutani, and T. Tsuchiya, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 119, 577 (2011).
- 16) I. Takahashi, M. Hibino, and T. Kudo, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, 1391 (2001).
- 17) H. Takami, T. Kanki, S. Ueda, K. Kobayashi, and H. Tanaka, *Phys. Rev. B* 85, 205111 (2012).
- 18) H. B. キャレン, “熱力学および統計物理入門 (下) 第2版”, 吉岡書店 (1999).
- 19) X. Tan, T. Yao, R. Long, Z. Sun, Y. Feng, H. Cheng, X. Yuan, W. Zhang, Q. Liu, C. Wu, Y. Xie, and S. Wei, *Sci. Rep.* 2, 466 (2012).
- 20) C. J. Patridge, L. Whittaker, B. Ravel, and S. Banerjee, *J. Phys. Chem. C* 116, 3728 (2012).
- 21) J. P. Bastide, *J. Solid State Chem.* 71, 115 (1987)
- 22) R. D. Shannon et al. *Acta Cryst. B* 25, 155 (1952).
- 23) J. B. Goodenough and H. Y.-P. Hong, *Phys. Rev. B* 8, 1323 (1973).
- 24) J. P. Pouget and H. Launois, *J. Phys. Colloq.* 37, C4-49 (1976).
- 25) G. Villeneuve, A. Bordet, A. Casalot, J. P. Pouget, H. Launois, and P. Lederer, *J. Phys. Chem. Solids* 33, 1953 (1972).
- 26) M. Pan, H. M. Zhong, S. W. Wang, J. Liu, Z. F. Li, X. S. Chen, and W. Lu, *J. Cryst. Growth* 265, 121 (2004).
- 27) T. D. Manning, I. P. Parkin, C. Blackman, and U. Qureshi, *J. Mater. Chem.* 15, 4560 (2005).
- 28) K. Miyazaki, K. Shibuya, M. Suzuki, H. Wado, and A. Sawa, *Jpn. J. App. Phys., Part 1* 53, 071102 (2014).
- 29) E. Strelcov, A. Tselev, I. Ivanov, J. D. Budai, J. Zhang, J. Z. Tischler, I. Kravchenko, S. V. Kalinin, and A. Kolmakov, *Nano Lett.* 12, 6198 (2012).
- 30) T. Hörlin, T. Niklewski, and M. Nygren, *Mater. Res. Bull.* 7, 1515 (1972).
- 31) J. M. Reyes, M. Sayer, and R. Chen, *Can. J. Phys.* 54, 408 (1976).
- 32) P. Jin and S. Tanemura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34, 2459 (1995).
- 33) A. Romanyuk, R. Steiner, L. Marot, and P. Oelhafen, *Sol. Energy Mater.* 91, 1831 (2007).
- 34) J. Nag and R. F. Haglund, Jr., *J. Phys.: Condens. Matter* 20, 264016 (2008).
- 35) A. Sharoni, J. G. Ramírez, and I. K. Schuller, *Phys. Rev. Lett.* 101, 026404 (2008).
- 36) H. Takami, T. Kanki, and H. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* 104, 023104 (2014).
- 37) C. Si, W. Xu, H. Wang, J. Zhou, A. Ablat, L. Zhang, J. Cheng, Z. Pan, L. Fan, C. Zou, and Z. Wu, *Phys.*

Chem. Chem. Phys. 14, 15021 (2012).

38) J. M. Booth and P. S. Casey, Phys. Rev. Lett. 103, 086402 (2009).

39) T. Muraoka and Z. Hiroi, Appl. Phys. Lett. 80, 583 (2002).

40) K. Shibuya, J. Tsutsumi, T. Hasegawa, and A. Sawa, Appl. Phys. Lett. 103, 021604 (2013).

41) J. P. Pouget, H. Launois, T. M. Rice, P. Dernier, A. Gossard, G. Villeneuve, and P. Hagemuller, Phys. Rev. B 10, 1801 (1974).

第5章 VO₂への元素コドーピングによる高TCRとヒステリシス抑制

本章では、第4章で検討したVO₂への金属イオンドーピングによるヒステリシス抑制とTCR低下の機構を基に、ヒステリシス抑制と高TCRを同時に実現する新たな2種元素ドーピングを行う元素コドーピング手法の提案とその効果について議論を行った。

具体的な手法として、大きなヒステリシス抑制効果を得るためV⁴⁺よりもイオン半径が大きい4d、5d軌道を有する遷移金属イオンをドーピングし構造相転移時の体積変化を抑制した。しかし5価以上の遷移金属イオンをドーピングすると、格子歪みや欠陥以外に過剰電子(電子ドーピング効果)が発生するため、空間的な転移温度の分布の影響と過剰電子の影響による抵抗率の低下によりTCRが大幅に低下した。この電子ドーピングによるTCR低下を抑制するため、電子ドーピングを相殺するカウンター元素(3価以下の遷移金属)を同時にドーピングした。3価と5価の元素を同時にドーピングすることで、キャリア量変化の抑制だけでなく電荷中性効果により酸素欠陥、金属元素欠陥の発生が抑制され、その結果、単元素ドーピングの場合に比べて高いTCR(16.2%/K)とヒステリシス抑制の両立を実現することができた。

本章のポイントは次の2点である

- ・元素コドーピングによるTCR低下とヒステリシス低下に与える効果の明確化
- ・元素コドーピングによる高TCR(>10%/K)とヒステリシス抑制の両立の実証

5.1 VO₂ への元素コドーピングの背景

5.1.1 VO₂ への元素コドーピングの先行研究

VO₂ への金属イオンドーピングは熱ヒステリシスを抑制する手段としてよく利用される[1,2]。しかし、同時に VO₂ への金属イオンドーピングは TCR の低下も引き起こす。以前に我々は Cr と Nb を VO₂ へのドーピング元素として用いて、系統的に TCR と熱ヒステリシスについて研究を行い TCR と熱ヒステリシスにドーピング元素に依存しない相関関係があることを見出した[3]。この結果は、単元素を VO₂ へドーピングを行っても高 TCR と熱ヒステリシスの抑制を両立することは困難であることを示している。Soltani らは VO₂ へ Ti と W のコドーピングを行い W 元素ドーピング単独と比べて効果的に熱ヒステリシスが抑制できることを報告している[4]。彼らは V_{0.866}W_{0.014}Ti_{0.12}O₂ 薄膜においてヒステリシスの抑制と最大 TCR 5.12 %/K を室温で確認した。彼らの得られた TCR 値は従来のボロメータ材料の TCR 値と比べると高い。しかし、ヒステリシス抑制と同時に高感度非冷却ボロメータ材料に求められている 10 %/K 以上の TCR を得ることは、まだ非常に難しいことを示している。

5.1.2 VO₂ への元素コドーピングによる高 TCR とヒステリシス抑制

本研究では高 TCR とヒステリシス抑制の両立実現の可能性を調査することを目的として、VO₂ への金属イオンである Cr と Nb のコドーピングを行った。ここで V、Cr、Nb イオンはそれぞれ価数が 4 価、3 価、5 価であり、それぞれのイオン半径は 0.058nm、0.062nm、0.064nm である。第 4 章で我々は、VO₂ への Nb ドーピングが効果的に VO₂ の熱ヒステリシスを抑制できることを報告した[3]。しかし、Nb ドーピングは同時に TCR も劇的に低下させてしまう。反対に Cr ドーピングは TCR の低下が Nb ドーピングに比べて緩やかである。一方、Cr ドーピングは Nb ドーピングに比べて熱ヒステリシス抑制効果も緩やかとなる。これらの Cr と Nb で異なる TCR と熱ヒステリシスへの効果は、Cr と Nb で価数やイオン半径が異なるからである可能性がある[3]。そのため、Cr と Nb のコドーピングの組み合わせによる効果によって高 TCR と熱ヒステリシスの抑制の両立が実現できる可能性がある。

本章では、V_{1-x-y}Cr_xNb_yO₂ 薄膜の ρ - T 特性評価を基に TCR と熱ヒステリシス幅(ΔT_{MI})によるダイアグラムを作製することを試みた。このダイアグラムは $x \geq y$ かつ $x + y \geq 0.1$ の条件を満たすことで、高 TCR と熱ヒステリシスを抑制する Cr と Nb の組み合わせが存在することを示した。我々は 770K の VO₂ 製膜条件で Al₂O₃(0001)基板上に V_{0.90}Cr_{0.06}Nb_{0.04}O₂ 薄膜を形成することで、TCR 16.2 %/K と熱ヒステリシス抑制を実現した。また TiO₂ バッファ SiO₂/Si 基板を下地に V_{0.90}Cr_{0.06}Nb_{0.04}O₂ 薄膜をトータルプロセス 670K 以下の製膜条件で製膜することにより、TCR 11.9%/K と熱ヒステリシス抑制を実現した。

5.2 試料作製と評価方法

5.2.1 試料作製

実験で使用した基板は α -Al₂O₃(0001)単結晶基板と TiO₂/SiO₂/Si(100)基板である。VO₂ 及び V_{1-x}Cr_xO₂, V_{1-y}Nb_yO₂, V_{1-x-y}Cr_xNb_yO₂ 薄膜の製膜には、PLD 法を用いた。PLD で用いたレーザーは KrF エキシマレーザーで 248nm の波長を持つ。VO₂ を製膜するために使用したターゲットは、V₂O₅、Cr₂O₃、Nb₂O₅ 粉末をそれぞれ混合し焼結したものである。Cr と Nb の組成変化範囲はそれぞれ $x = 0-0.20$, $y = 0-0.09$ の範囲で組成を変化させた。 α -Al₂O₃(0001)単結晶基板上[3]および TiO₂/SiO₂/Si(100)基板上[5]の製膜条件の詳細はそれぞれの引用論文を参照頂きたい。膜厚は 70-110nm で、段差測定器で計測を行った。70-110nm の膜厚範囲においては、電気特性や薄膜の結晶性に影響は与えない。

5.2.2 評価方法

作製した試料は X 線回折 (XRD) 法で、配向と結晶性を室温測定で確認した。抵抗率の温度評価には 4 端子法を用いて物理特性評価装置 (PPMS ; Quantum Design 社製) を利用し、電極として良好なオーミック特性が得られる Ti (5 nm)/Au (50 nm) を使用した。抵抗温度評価での昇降レートは 0.3K/min である。

5.3 実験結果および考察

5.3.1 実験結果

図 5.3.1(a)と図 5.3.1(b)は、 Al_2O_3 基板上に $0 \leq x \leq 0.12$ 、 $0 \leq y \leq 0.08$ の範囲で $\text{V}_{0.95-x}\text{Cr}_x\text{Nb}_{0.05}\text{O}_2$ と $\text{V}_{0.95-y}\text{Cr}_{0.05}\text{Nb}_y\text{O}_2$ の抵抗率-温度 (ρ - T) 特性を示している。リファレンスとして図 5.3.1(b)にノンドープの VO_2 薄膜の ρ - T 特性を示した。ドーピング量に応じて系統的に T_{MI} が変化していることが確認できた。ここで T_{MI} は、昇温時と降温時にそれぞれ TCR のピークを確認できる 2 つのピーク値の中間値と定義する。ドーピング量に応じて T_{MI} が変化しているのに加えて、TCR やヒステリシス幅 (ΔT_{MI}) も変化していることが確認できた。コドープした薄膜の ρ - T 特性は、MIT がブロードニングしており MIT 前後における ρ の変化率もノンドープ薄膜の結果と比較し低下していた。これらの結果はコドープによっても TCR が低下することを示している。またコドープした薄膜の ΔT_{MI} もノンドープ薄膜と比較して低下することが示された。

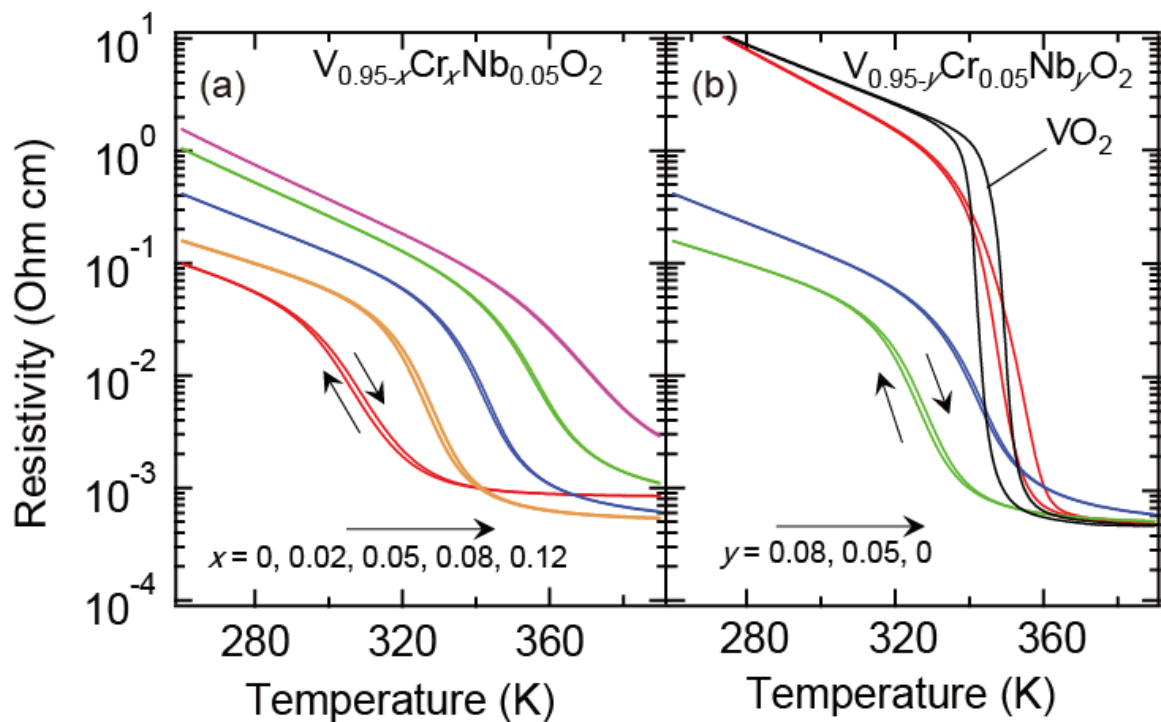


図 5.3.1 (a) $\text{V}_{0.95-x}\text{Cr}_x\text{Nb}_{0.05}\text{O}_2$ ~ (b) $\text{V}_{0.95-y}\text{Cr}_{0.05}\text{Nb}_y\text{O}_2$ の抵抗率—温度特性。参考として (b) にノンドープ VO_2 膜の抵抗率—温度特性をプロットしている [12]。

図 5.3.2 は、 Al_2O_3 基板上における $\text{V}_{0.95-x}\text{Cr}_x\text{Nb}_{0.05}\text{O}_2$ 薄膜と $\text{V}_{0.95-y}\text{Cr}_{0.05}\text{Nb}_y\text{O}_2$ 薄膜のそれぞれ T_{MI} 、TCR、 ΔT_{MI} のドーピング量依存性を示したものである。ここでドーピング量は $x+y$ としている。ガイドラインとして、図 4.3.3 で示した Cr と Nb の単元素ドーピングの結果を併記している[3]。よく知られているように、 V^{4+} に比べて小さい価数をドーピングするホールドーピングの場合、例えば Cr^{3+} や Al^{3+} をドーピングする場合は T_{MI} が増加し、 V^{4+} に比べて大きい価数をドーピングするエレクトロンドーピングの場合、例えば Nb^{5+} や W^{6+} をドーピングする場合は T_{MI} が減少する[3,6-8]。先行研究で報告されているような傾向は VO_2 へのコドーピングでも維持されていた。

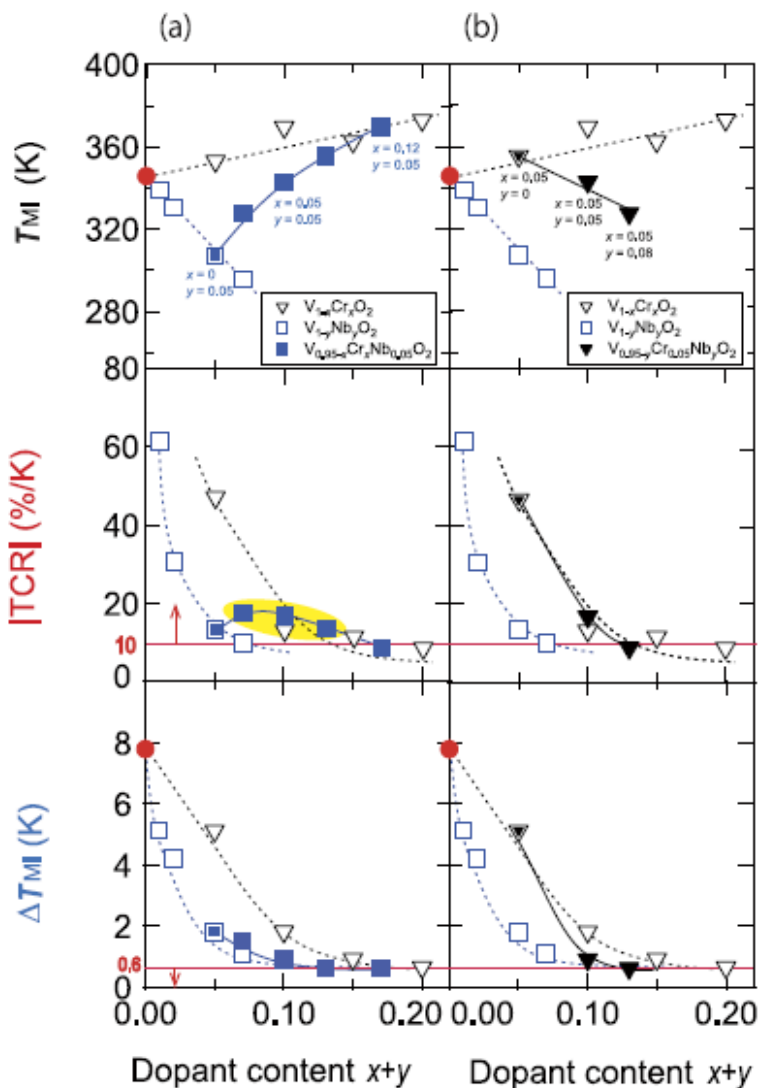


図 5.3.2 Cr (x) と Nb (y) を VO_2 へドーピングした場合の (a) 転移温度 T_{MI} 、(b) TCR、(c) ΔT_{MI} のドーピング量依存性。 $\text{V}_{0.95-x}\text{Cr}_x\text{Nb}_{0.05}\text{O}_2$ ($x = 0.02, 0.05, 0.08$) の区間は TCR が増加しており、黄色のハイライトをつけている[12]。

図 5.3.2 の上段の図を確認すると、 $\text{V}_{0.95-x}\text{Cr}_x\text{Nb}_{0.05}\text{O}_2$ 薄膜において Cr ドーピング量が増加すると T_{MI} が増加し、一方 $\text{V}_{0.95-x}\text{Cr}_x\text{Nb}_{0.05}\text{O}_2$ 薄膜において Nb ドーピング量が増加すると T_{MI} が減少する傾向が見られた。 $\text{V}_{0.90}\text{Cr}_{0.05}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_2$ 薄膜 ($x=y=0.05$) における T_{MI} の値はほぼノンドープの VO_2 薄膜の T_{MI} の値と一致していた。これらの結果は、ドーピングを行った場合のバナジウムイオンの価数 $A+$ の観点から説明することができる。ここで $A = 4 + x - y$ で定義される。つまりコドーピングにおける VO_2 薄膜の T_{MI} は、バナジウムイオンの価数によって決定される。

VO₂ 薄膜への金属イオンドーピングは ρ - T 特性における MIT のブロードニングを誘発し、結果として TCR を低下させる。この振舞はキャリア濃度の不均一性或格子歪みや欠陥に由来する空間的な T_{MI} の分布によるものと理解されている[9,10]。図 5.3.2 の中段の図を確認すると、Cr や Nb の単元素ドーピング結果はドーピング量が増加するに従って単調に減少しており、Cr に比べて Nb の方がより減少率が高い。単元素ドーピングの結果とは反対に、V_{0.95-x}Cr_xNb_{0.05}O₂ 薄膜におけるコドーピング効果は Cr のドーピング量が増加しても単調減少とは異なる振舞を示した。図 5.3.2 の中段の黄色で示したハイライト箇所のように、V_{0.95-x}Cr_xNb_{0.05}O₂ 薄膜で $x = 0.02, 0.05, 0.08$ の条件においては V_{0.95}Nb_{0.05}O₂ 薄膜 ($x = 0$) 時の TCR 値と比べて大きくなっていった。V_{0.95-x}Cr_xNb_{0.05}O₂ 薄膜における $x \geq 0.05$ ($= y$) の領域においては、ドーピング量 ($x + y$) に対する TCR 値の振舞はほぼ V_{1-x}Cr_xO₂ 薄膜の TCR の振舞と同じであった。このコドーピングにおける振舞は V_{0.95-y}Cr_{0.05}Nb_yO₂ 薄膜でも観測される (図 5.3.2(b)中段)。これらの結果は、V_{1-x-y}Cr_xNb_yO₂ 薄膜において Cr の存在と $x \geq y$ の関係が高 TCR を得るために必要不可欠であることを示している。

図 5.3.2 の下段は、Cr や Nb の単元素ドーピングの場合、 ΔT_{MI} もドーピング量増加すると単調に減少することを示しており、Cr に比べて Nb の方が効果的に ΔT_{MI} を減少させていた。ここで ΔT_{MI} は昇温時と冷却時における抵抗率 (ρ_{MI}) が一致する温度間の温度差と定義する。本研究では、 ρ_{MI} は昇温時の TCR が最大値を取る時の温度での抵抗率とし、その抵抗率から ΔT_{MI} を求める[3]。コドーピングにおける TCR 値の振舞とは反対に、V_{0.95-x}Cr_xNb_{0.05}O₂ 薄膜や V_{0.95-y}Cr_{0.05}Nb_yO₂ 薄膜における ΔT_{MI} のドーピング量 ($x + y$) 依存性は V_{1-y}Nb_yO₂ 薄膜の結果と同様であった。この結果は、Nb ドーピングの存在が、ドーピング量を最小にしながら ΔT_{MI} を抑制するために必要不可欠であることを示している。その上、熱ヒステリシスを抑制するためには (ここでは $\Delta T_{MI} \leq 0.6K$ を抑制されていると定義する)、 $x + y \geq 0.1$ であることが必要となる。

以上の結果から、我々は Cr と Nb による VO₂ へのコドーピングは高 TCR を維持しながらヒステリシスを抑制する手段として効果的であることを見出した。V_{1-x-y}Cr_xNb_yO₂ 薄膜において、 $x \geq y$ かつ $x + y \geq 0.1$ の条件を満たすことが 10%/K 以上の高 TCR 値とヒステリシスの抑制 ($\Delta T_{MI} \leq 0.6K$) を実現する上で必要不可欠である。図 5.3.2a から確認できるように、V_{0.90}Cr_{0.05}Nb_{0.05}O₂ 薄膜 ($x = y = 0.05$) において 16.7%/K の高い TCR と $\Delta T_{MI} \sim 0.9K$ が得られており、V_{0.87}Cr_{0.08}Nb_{0.05}O₂ 薄膜 ($x = 0.08, y = 0.05$) において 13.6%/K の高い TCR と $\Delta T_{MI} \sim 0.6K$ が得られた。

5.3.2 VO₂ の TCR とヒステリシスに関する Cr-Nb 相図

VO₂ への最適なドーピング条件を調べるために、我々は Al₂O₃ 基板上における V_{1-x-y}Cr_xNb_yO₂ 薄膜の TCR と ΔT_{MI} における Cr および Nb の依存性を調査し、図 5.3.3 に示すように V_{1-x-y}Cr_xNb_yO₂ 薄膜の TCR と ΔT_{MI} に関する相図を作成した。Cr と Nb のドーピング量が増加すると、TCR は単調に減少した。比較的高い TCR は $x=y$ のライン近傍で得られた。さらに図 5.3.3 に示した TCR 値の等高線は $x=y$ のラインに対して非対称であった。この非対称性は、先述したように V_{1-x-y}Cr_xNb_yO₂ 薄膜において高 TCR を得るためには $x \geq y$ のドーピング条件が適切であることを示している。TCR の傾向とは反対に ΔT_{MI} は、Cr や Nb に対して明確なトレンドは見られなかった。しかし相図より、熱ヒステリシスを抑制するためには V_{1-x-y}Cr_xNb_yO₂ 薄膜において $x+y \geq 0.1$ の条件を満たすことが必要であることを示している。そのため図 5.3.3 の実線で示した箇所のように、TCR の低下を抑制するためにできるかぎりドーピング量の総量を減らし、かつヒステリシスも抑制するため、ドーピング条件は $x+y=0.1$ の近傍でかつ $x \geq y$ を満たす箇所が最適値である。実際、最適値を求めたところヒステリシスが抑制された V_{0.90}Cr_{0.06}Nb_{0.04}O₂ 薄膜において TCR 16.2%/K の最大値が得られた。

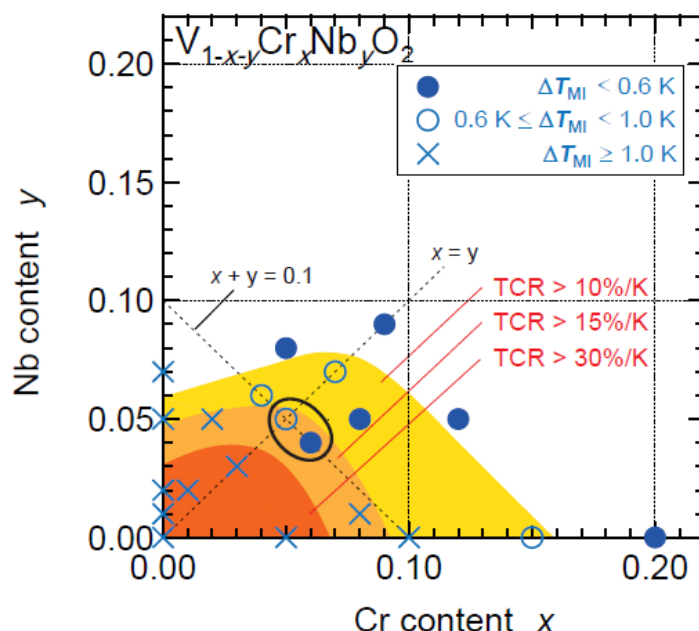


図 5.3.3 V_{1-x-y}Cr_xNb_yO₂ 薄膜の相図。それぞれの領域の色は TCR の大きさを示す。オレンジ色が TCR > 30%/K、黄土色が TCR > 15%/K、黄色が TCR > 10%/K。記号はヒステリシスの幅を示す。× : $\Delta T_{MI} \geq 1.0$ K、○ : $1.0 \text{ K} > \Delta T_{MI} > 0.6 \text{ K}$ 、● : $\Delta T_{MI} \leq 0.6 \text{ K}$ [12]。

5.3.3 VO₂ 薄膜へのコドーピング効果の考察

次に、我々は VO₂ 薄膜における Cr と Nb のコドーピングによる MIT への効果について考察する。Cr と Nb のコドーピングによる重要な効果の一つは電荷補償である。Cr と Nb のイオンの価数はそれぞれ 3 価と 5 価であるため、4 価のバナジウムイオンをもつ VO₂ 薄膜における Cr と Nb のコドーピングは単元素ドーピングと比べると電荷の影響が弱まる。つまり空間的な T_{MI} の分布を引き起こすキャリア濃度の不均一が、コドーピングにより抑制されたと考えられる。その結果、MIT のブロードニングが抑制されるためコドーピングによって TCR 値が改善する。しかしながら、V、Cr、Nb イオンはそれぞれ異なるイオン半径を持つため、Cr と Nb のコドーピングはまだ VO₂ 薄膜における格子歪みや欠陥を誘発させる。我々は以前に報告したように、Cr ドーピングは VO₂ における高温相の tetragonal 構造から低温相の monoclinic 相への構造相転移を抑制する[3]。ドーピングされた VO₂ 薄膜での格子変形の抑制により TCR や ΔT_{MI} が低下する可能性もある。なぜならドーピング元素の違いによって異なる VO₂ 薄膜の低温相 monoclinic 構造が誘発されるため[6,7,11]、コドーピングされた VO₂ 薄膜における MIT 近傍の格子変形に関しては単元素ドーピングにおける格子変形と比べてより複雑な現象が発生している可能性があるからである。コドーピングされた VO₂ 薄膜における TCR や ΔT_{MI} への効果の詳細な理解を得るためには、コドーピングされた VO₂ 薄膜の詳細な構造解析が必要であるため将来の検討事項とする。

5.3.4 Si 基板上 VO₂ へのコーディング結果

非冷却ボロメータ応用のためには VO₂ 薄膜を、配線工程 (BEOS) を経由した Si プラットフォーム上に形成する必要がある。第 6 章で詳細は述べるが、我々は TiO₂ バッファ層を用いて BEOS が形成可能な製膜温度である 670 K 以下において、ノンドーピング VO₂ 薄膜でシャープな MIT 特性を SiO₂/Si 基板上で実現した[5]。この TiO₂ バッファ層形成技術を用いて、我々は V_{1-x}Cr_xNb_yO₂ 薄膜を SiO₂/Si(001)上に製膜温度 670 K 以下で作製し、ヒステリシスを抑制した高 TCR 膜の実現を試みた。図 5.3.4 は Al₂O₃ 基板と TiO₂/SiO₂/Si 基板上に作製した V_{0.90}Cr_{0.06}Nb_{0.04}O₂ 薄膜の ρ - T カーブである。先述したように、Al₂O₃ 基板上の配向膜ではヒステリシスが抑制された状態で最大 TCR 16.2 %/K が得られ、Si 基板上の多結晶膜においてもヒステリシスが抑制された状態で最大 TCR 11.9 %/K が得られた。この結果は、コーディングと TiO₂ バッファ層技術の組み合わせにより、高 TCR とヒステリシスが抑制された VO₂ 膜を効果的に Si プラットフォーム上に形成する技術を提供する。

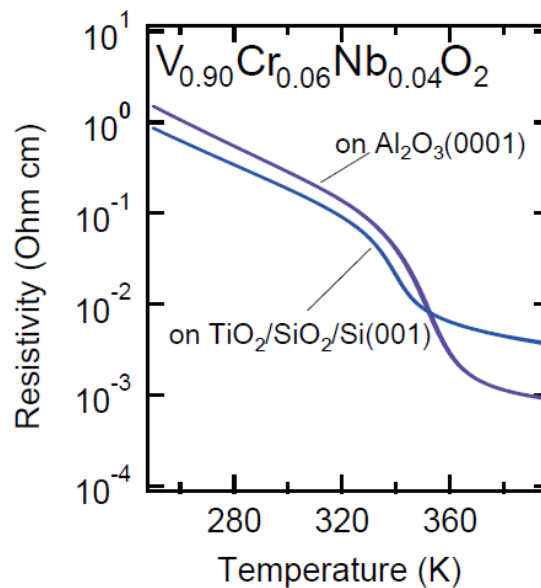


図 5.3.4 Al₂O₃(0001)基板及び TiO₂/SiO₂/Si(001)基板に作製した V_{0.90}Cr_{0.06}Nb_{0.04}O₂ 薄膜の抵抗率の温度依存性[24]。

5.4 小括

本研究では VO_2 薄膜に Cr と Nb のコドーピングを行い、TCR と ΔT_{MI} に与える効果について調査を行った。我々は Al_2O_3 基板上における $\text{V}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Nb}_y\text{O}_2$ 薄膜の TCR と ΔT_{MI} における Cr および Nb のダイアグラムを作成した。得られたダイアグラムから $x \geq y$ (Cr が僅かにリッチとなる条件) かつ $x + y \geq 0.1$ の条件が $\text{V}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Nb}_y\text{O}_2$ 薄膜において高 TCR とヒステリシス抑制を両立するために適切な条件であることを示した。コドーピングと TiO_2 バッファ層技術の組み合わせにより、我々は $\text{V}_{0.90}\text{Cr}_{0.06}\text{Nb}_{0.04}\text{O}_2$ 薄膜を、BEOL プロセスで起用可能な温度となる 670K 以下のプロセス温度で SiO_2/Si 基板上に製膜し、TCR11.9%/K とヒステリシスの抑制の両立を実現した。この技術の組み合わせは高感度をもつ VO_2 ベースの非冷却ボロメータの開発に対して非常に有益である。

参考文献

- 1) M. Nishikawa, T. Nakajima, T. Kumagai, T. Okutani, and T. Tsuchiya, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 119, 577 (2011).
- 2) I. Takahashi, M. Hibino, and T. Kudo, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* 40, 1391 (2004).
- 3) K. Miyazaki, K. Shibuya, M. Suzuki, H. Wado, and A. Sawa, *Jpn. J. App. Phys., Part 1* 53, 071102 (2014).
- 4) M. Soltani, M. Chaker, E. Haddad, R. V. Kruzelecky, and J. Margot, *Appl. Phys. Lett.* 85, 1958 (2004).
- 5) K. Miyazaki, K. Shibuya, M. Suzuki, H. Wado A. Sawa, *J. Appl. Phys.* 118, 055301 (2015).
- 6) J. P. Pouget and H. Launois, *J. Phys. Colloq.* 37, C4-49 (1976).
- 7) G. Villeneuve, A. Bordet, A. Casalot, J. P. Pouget, H. Launois, and P. Lederer, *J. Phys. Chem. Solids* 33, 1953 (1972).
- 8) M. Pan, H. M. Zhong, S. W. Wang, J. Liu, Z. F. Li, X. S. Chen, and W. Lu, *J. Cryst. Growth* 265, 121 (2004).
- 9) A. Sharoni, J. G. Ramírez, and I. K. Schuller, *Phys. Rev. Lett.* 101, 026404 (2008).
- 10) H. Takami, T. Kanki, and H. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* 104, 023104 (2014).
- 11) J. B. Goodenough and H. Y.-P. Hong, *Phys. Rev. B* 8, 1323 (1973).
- 12) K. Miyazaki, K. Shibuya, M. Suzuki, K. Sakai, J. Fujita, and A. Sawa, *AIP Advances* 6, 055012 (2016).

第 6 章 TiO₂ バッファ層による SiO₂/Si(100) 基板上への高 TCR VO₂ 薄膜の形成

本研究では、VO₂ 薄膜を実装する際の製膜温度の課題を解決することを目標にした。MEMS 技術を活用しセンサを小型化するためには、Si 基板上に形成された集積回路上へ VO₂ を製膜する必要がある。この配線形成工程 (BEOL) では、VO₂ の製膜温度は配線に使用する Al 配線の融点の問題から 670 K 以下に制限される。過去の報告では、高 TCR を示す VO₂ を製膜するためには 770 K (約 500°C) 以上の製膜温度が必要であり、Si 集積回路上へ製膜することが困難であった。パルスレーザ堆積 (PLD) 法でソーダライムガラス上に ZnO、SnO₂ や TiO₂ をバッファ層として形成し、その上に VO₂ を形成した先行研究では、670 K 以下の製膜温度で 2 桁の抵抗変化を示す高 TCR を達成したことが報告されていた。この先行研究を参考に我々は、SiO₂/Si 上でも同様にバッファ層を設けることで 670 K (約 400°C) 以下の製膜温度でも高 TCR を示す VO₂ 薄膜を形成できると考え、低温 TiO₂ バッファ層の導入による効果を検証した。

本章でのポイントは以下の 2 点である

- ・ 670 K (約 400°C) 以下の製膜温度でもシャープな金属絶縁体転移を示すバッファ層の開発
- ・ シャープな金属絶縁体転移を示すために必要な VO₂ 物性パラメータの明確化

6.1 Si 基板上 VO₂ 薄膜形成の背景

VO₂ は 340 K 付近で温度駆動による金属絶縁体転移 (MIT) 特性を示し、同時に数桁の抵抗率変化と赤外 (IR) 透過率の大幅な変化が観測される [1,2]。このような魅力的な特性を持つため、VO₂ は光スイッチ、センサ、非冷却ボロメータ、スマートウインド等の機能性デバイスとして検討されてきた [3-8]。それらの VO₂ ベースの機能性デバイスを Si デバイスと融合させるために、Si 基板や SiO₂/Si 基板上に VO₂ を形成し機能性デバイスの可能性を高めようとする努力が長年行われてきた [9-13]。例えばエピタキシャル VO₂ 薄膜はバルクと同様の鋭い MIT を示すために、Si 基板上に YSZ や NiO/YSZ のバッファ層を形成する試みが行われてきた [14-16]。

6.1.1 Si 基板上 VO₂ 低温製膜の課題

VO₂ 薄膜ベースの電子デバイスを BEOL 上に集積するため、バッファ層も含めて 670 K (約 400 °C) 以下で製膜を行う必要がある。しかし過去の先行研究では、Si 基板上に MI 転移をシャープにするために必要な VO₂ の製膜温度は 770 K (約 500 °C) 以上が必要であった [9-16]。Jim らは、スパッタ時の酸素流量を厳密にコントロールすることで、Si 基板もしくはパイレックスガラス上に多結晶 VO₂ 薄膜を 573 K で製膜したことを報告している [17]。作製した多結晶 VO₂ 薄膜の 2000 nm 波長での透過率の変化率は約 40% であった。しかし、Jim らの電気特定結果は報告されておらず、透過率変化からでは MIT 特性を正確に評価することは困難である。スマートウインドや光スイッチへの応用を目的として、VO₂ 薄膜を 670 K 以下で作製する技術として、バッファ層として ZnO、SnO₂ や TiO₂ を利用する方法が報告されている [18]。製膜方法として PLD を用いて、2 桁の抵抗変化を確認できている。この報告から、酸化物のバッファ層を用いることで、VO₂ 薄膜の製膜温度の低減と急峻な MIT が SiO₂/Si 基板上で実現できる可能性がある。

本研究では、我々は TiO₂ をバッファ層として用いて VO₂ の低温製膜時における特性改善を試みた。ソーダライムガラス上の VO₂ 膜であれば、ZnO や SnO₂ をバッファ層として用いることで TiO₂ バッファ層を用いるよりも良い MIT 特性を示すことが報告されている。しかし、Si プラットフォーム上に VO₂

膜を形成しデバイスと使用するためには、バッファ層は COMS プロセスに適用可能な材料の絶縁膜である必要がある。そのため、我々は COMS プロセスに用いられている Ti を構成元素とする TiO_2 をバッファ層として選択し、600 K 程度の基板温度で急峻な MIT 特性を得ることに成功した。

6.2 試料作製と評価方法

6.2.1 試料作製

実験で使用した基板は $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基板である。 SiO_2 は約 400 °C プラズマ CVD により 200 nm のアモルファス膜を製膜した。 SiO_2 製膜前 Si 表面に、自然酸化膜等の除去のため HF 洗浄を行っている。 TiO_2 と VO_2 薄膜の製膜には、Pulsed laser deposition (PLD) 法を用いて製膜を行った。PLD で用いたレーザーは KrF エキシマレーザーで 248 nm の波長を持つ。 VO_2 を製膜するために使用したターゲットは、 V_2O_5 、粉末を焼結したものである。 TiO_2 製膜用のターゲットは TiO_2 の単結晶を使用した。 VO_2 製膜温度は、300-500°C の範囲で酸素圧力は 10 mTorr である。 VO_2 膜作製前に TiO_2 膜を 670 K で作製した。コントロール実験のため、同じ条件で $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基板にも同じ膜を作製した。製膜した VO_2 膜厚は 40-50 nm で TiO_2 は 120-150 nm であり、段差測定器で計測した。今回の膜厚範囲は電気特性や薄膜の結晶性に影響は与えない。

6.2.2 評価方法

作製した試料は低角 X 線回折 (GIXRD) 法、マイクロラマン分光法、SEM 及び TEM により配向と結晶性を確認した。GIXRD の X 線入射角度は 0.3° である。マイクロラマン分光法は、532 nm のレーザーで励起を行った。ラマン分光法の波長分解能は 2 cm^{-1} である。測定前にリファレンス Si 基板を評価し、Si 基板のピーク 520 cm^{-1} でキャリブレーションを実施した。抵抗率の温度評価には 4 端子法を用いて物理特性評価装置 (PPMS ; Quantum Design 社製) を利用し、電極として良好なオーミック特性が得られる Ti (5nm) / Au (50 nm) を使用した。抵抗温度評価での昇降レートはノンドープ VO_2 膜で 2.0 K/min であり、元素ドーピングしている VO_2 膜は 0.3K / min で評価した。

6.3 実験結果および考察

6.3.1 実験結果

図 6.3.1(a)と図 6.3.1(b)は SiO_2/Si 基板上 $[\text{VO}_2(T_{\text{gr}})/\text{SiO}_2]$ と TiO_2 バッファ $\text{SiO}_2/\text{Si}[\text{VO}_2(T_{\text{gr}})/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2]$ 基板上に様々な温度で VO_2 薄膜させた典型的な抵抗率-温度(ρ - T)特性である。 $\text{VO}_2(550\text{ K})/\text{SiO}_2$ と $\text{VO}_2(600\text{ K})/\text{SiO}_2$ では、それぞれ MIT での抵抗率の飛びはほとんど観察されなかった。ここで T_{gr} は VO_2 の製膜温度を表す。 T_{gr} が 670K まで上がると、シャープな MIT が観察された。しかし T_{gr} が 770 K まで上がると、金属相での抵抗率が大幅に上昇し、結果として MIT 前後での抵抗率の変化が小さくなった。この特性の悪化に関しては、本研究の主題とは異なるため、将来の課題とする。

$\text{VO}_2(T_{\text{gr}})/\text{SiO}_2$ 構造とは反対に、 $\text{VO}_2(T_{\text{gr}})/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 構造では $T_{\text{gr}} \leq 600\text{ K}$ でも抵抗率のシャープな変化が観測され、熱ヒステリシスも見られた。図 6.3.1(b)で見られるように、 $\text{VO}_2(600\text{ K})/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 構造での MIT における抵抗率の変化は 2 桁以上であった。 $\text{VO}_2(670\text{ K})/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 構造でもまだ抵抗率の飛びが観察された。しかし、 T_{gr} が 770 K 以上に上がると $\text{VO}_2(770\text{ K})/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 構造は抵抗率の飛びが小さくなり、抵抗率も上昇した。同様の結果は TiO_2 単結晶基板上の高温製膜を行った VO_2 薄膜でも観察されており、Ti と V の相互拡散に起因していると報告されている[20,21]。実際、我々も SIMS 分析により 770 K における VO_2 薄膜内部に Ti が拡散していることを確認した。

図 6.3.1(c)と図 6.3.1(d)は SiO_2/Si 基板上 $[\text{VO}_2(T_{\text{gr}})/\text{SiO}_2]$ と TiO_2 バッファ $\text{SiO}_2/\text{Si}[\text{VO}_2(T_{\text{gr}})/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2]$ 基板上に様々な温度で VO_2 薄膜させた TCR-温度特性である($T_{\text{gr}}=600\text{ K}$ と 670 K)。TCR の値は図 6.3.1a と図 6.3.1(b)の結果から計算にて求めた。MIT における ρ - T 特性で熱ヒステリシスが観測され、TCR のそれぞれのピークは昇温過程と降温過程に対応する。MIT のブロードな特性を反映して、 $\text{VO}_2(600\text{ K})/\text{SiO}_2$ 構造の最大 TCR は MIT においても低い値で 4%/K であった。一方、 $\text{VO}_2(T_{\text{gr}})/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 構造では TCR- T のシャープなピークが観察されており、 $T_{\text{gr}}=600\text{ K}$ であってもシャープなピークが観察されていた。

図 6.3.2は MIT における $\text{VO}_2(T_{\text{gr}})/\text{SiO}_2$ と $\text{VO}_2(T_{\text{gr}})/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 構造の最大 TCR の T_{gr} 依存性の結果である。最大 TCR 値は $\text{VO}_2(T_{\text{gr}})/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 構造で、 $T_{\text{gr}}=550, 600, 670, 770\text{ K}$ に対して、それぞれ 44.5%/K、84.6%/K、82.2%/K、13.6%/K であった。 $\text{VO}_2(T_{\text{gr}})/\text{SiO}_2$ 構造の最大 TCR は $T_{\text{gr}}=550, 600, 670, 770\text{ K}$ に対して、それぞれ 2.7%/K、4.3%/K、62.7%/K、53.5%/K であった。 T_{gr} が 670 K 以下では、最大 TCR 値の値は $\text{VO}_2(T_{\text{gr}})/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 構造が $\text{VO}_2(T_{\text{gr}})/\text{SiO}_2$ 構造に比べて高い値を示していた。この結果は明らかに TiO_2 バッファ層の効果によるもので、 SiO_2/Si 基板上の低温成長させた VO_2 薄膜に比べて MIT 特性が明らかに改善していた。ここで値の最大値は、 $\text{VO}_2(600\text{ K})/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 構造の TCR の最大値は、酸化物単結晶基板上に作製した薄膜の TCR 値に比べると小さい。

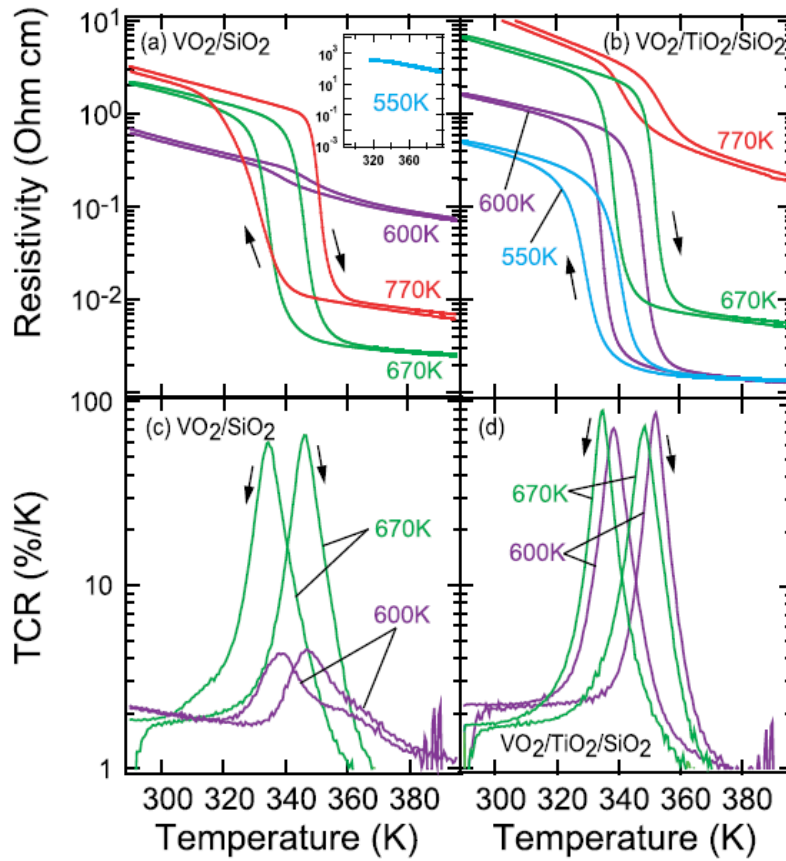


図 6.3.1 SiO₂/Si 基板上の(a)VO₂ 薄膜の抵抗率-温度特性と(c) TCR-温度特性。VO₂/TiO₂/ SiO₂ 構造の(b)VO₂ 薄膜の抵抗率-温度特性と(d) TCR-温度特性[23]。

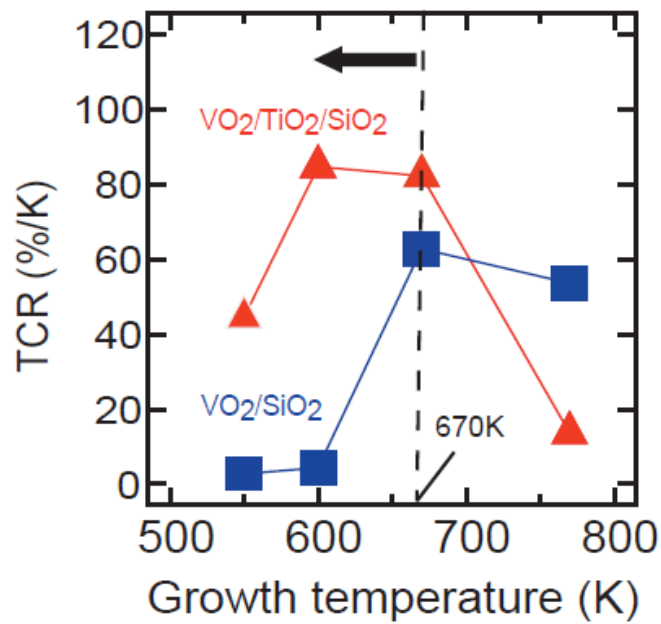


図 6.3.2 TiO₂ バッファ有無での VO₂ 薄膜の製膜温度と TCR の関係。TiO₂ バッファ層の製膜温度は 670K (約 400 °C) である[23]。

6.3.2 TiO₂バッファ層によるVO₂ MIT 特性改善の考察

TiO₂バッファ層によるVO₂膜のMIT特性改善の要因を明確化するために、我々はGIXRDによりVO₂膜とTiO₂膜の結晶構造を調べた。図6.3.3(a)はそれぞれVO₂(600 K)/SiO₂、VO₂(600 K)/TiO₂/SiO₂、TiO₂/SiO₂構造のGIXRDパターンである。VO₂(600 K)/SiO₂構造においては、GIXRDでピークパターンを確認することはできなかった。これは膜がアモルファス化している可能性があることを示している。しかし、図6.3.1(a)では340 K付近の ρ - T 特性において僅かな熱ヒステリシスを示しているため、GIXRDでは捉えられない極小サイズのVO₂膜が存在する可能性もある。

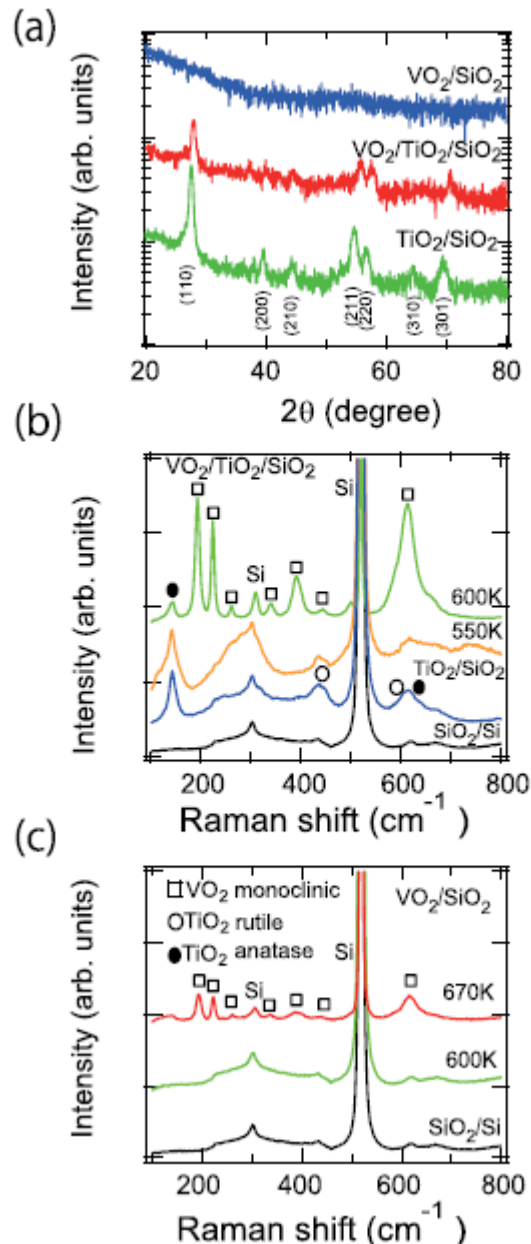


図6.3.3 (a)VO₂(600 K)/SiO₂、VO₂(600 K)/TiO₂/SiO₂、TiO₂/SiO₂構造のGIXRDパターン。GIXRDのTiO₂/SiO₂の回折パターンがTiO₂のルチル構造のパターンと一致する。(b),(c)ラマン分光のスペクトル[23]。

TiO₂/SiO₂ 構造における GIXRD は TiO₂ 構造が主にルチル構造であることを示した。VO₂(600 K)/TiO₂/SiO₂ 構造の GIXRD パターンでは、TiO₂ のルチル構造ピークの非常に近くにピークが観察された。室温付近では VO₂ と TiO₂ の格子定数の違いは結晶軸に依存して 0.8%-1.3%程度なので、ピークが VO₂ 由来か TiO₂ 由来かを判断することは非常に困難である。そのため、我々はラマン分光を利用して、VO₂(600 K)/TiO₂/SiO₂ 構造の結晶構造の評価を行った。図 6.3.3(b)からわかるように、VO₂(600 K)/TiO₂/SiO₂ 構造のラマンスペクトルは VO₂ の monoclinic 構造と一致した[22]。他の相のピークは観察されなかった。これらの結果から、我々はルチル構造をもつ TiO₂ バッファ層によって 600K 程度の低温でも VO₂ の結晶化が促進されたと考えた。しかし VO₂(550 K)/TiO₂/SiO₂ 構造ではラマン分光で monoclinic 構造のスペクトルはまったく確認されなかった。この結果から 550 K では VO₂ の結晶化が十分に促進されず、その結果、小さな TCR 値になったと考えられる(図 6.3.2)。ここでラマン分光評価にて TiO₂ バッファ層では、ルチル構造のピーク以外にごく少量のアナターゼ構造のピークも確認された。

我々は VO₂(T_{gr})/TiO₂/SiO₂ 構造に加えて、VO₂(T_{gr})/SiO₂ 構造のラマンスペクトルも評価した。図 6.3.3(c)より、VO₂(600 K)/SiO₂ 構造では VO₂ の monoclinic 構造のラマンスペクトルは観察されなかった。これは 600 K ではアモルファス層が形成されているためと考えられる。一方で、VO₂(670 K)/SiO₂ 構造では VO₂ の monoclinic 構造のラマンスペクトルが観察された。これらの結果から、TCR の T_{gr} 依存性は VO₂ 薄膜の結晶化に起因していると考えられる。

6.3.3 TiO₂ バッファ層による VO₂ 表面形態の変化

TiO₂ バッファ層による低温製膜時における VO₂ の表面形態への効果を調べるために、我々は VO₂(600 K)/SiO₂ 構造と VO₂(600 K)/TiO₂/SiO₂ 構造の TEM と SEM を実施した。図 6.3.4(a)と図 6.3.4(b)は VO₂(600 K)/SiO₂ 構造の断面 TEM と表面 SEM 像である。VO₂ 膜はスムーズな表面であり、TEM でも SEM でも結晶粒を確認することができなかった。これはアモルファス SiO₂ 上では、600 K において VO₂ 膜は結晶化しないことを示している。一方、図 6.3.4(c)の VO₂(670 K)/SiO₂ 構造ではグレイン構造が確認された。これは VO₂ 膜が結晶化していることを示している。これらの結果は図 6.3.3(c)のラマンスペクトルの結果とも一致する。図 6.3.4(d)は、VO₂(600 K)/TiO₂/SiO₂ 構造の TEM 結果であり柱状の数十 nm 程度の TiO₂ のグレインが SiO₂ 上で観察された。結果として、TiO₂ バッファ層上の VO₂ 膜は結晶化しており、それらのグレインサイズは下地の TiO₂ バッファ層のグレインのサイズとほぼ同じようであった(図 6.3.4(d)と図 6.3.4(e)。この結果は多結晶 VO₂ のグレインサイズが大きくなると、よりシャープな MIT が得られるという先行研究結果と一致する[9]。これは VO₂ のグレインサイズが大きくなると、MIT のブロードニングさせていた粒界でのキャリア散乱の領域が小さくなるためと考えられる。以上の結果から、柱状成長した TiO₂ バッファ層が低い基板温度（または成膜温度）においても VO₂ 薄膜の結晶化を促進し、それにより VO₂ 薄膜がグレイン成長する。その結果大きな TCR（シャープな MIT）が得られたと考えられる。

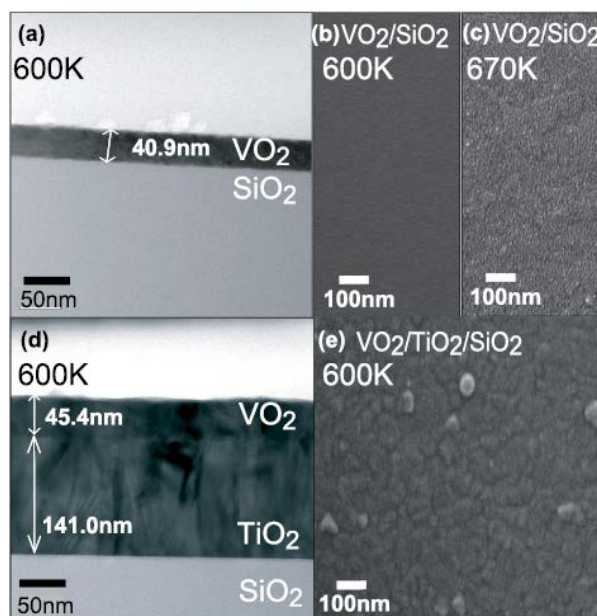


図 6.3.4 VO₂(600K)/SiO₂ の(a)断面 TEM、(b)表面 SEM 像と VO₂(670K)/SiO₂ の(c)表面 SEM 像。VO₂(600 K)/TiO₂/SiO₂ の(d)断面 TEM、(e)表面 SEM [23]。

6.4 小括

TiO₂バッファ層を用いることで、SiO₂/Si(100)基板上のVO₂膜において670 K以下でシャープなMIT特性を示すことに成功した。アモルファスSiO₂上に成膜温度670 Kでルチル構造のTiO₂膜が柱状成長し、そのTiO₂膜をバッファ層とすることで、600 Kよりも低い成膜温度においてもVO₂膜は結晶化し、グレイン成長が促進された。結果として、600 KでTiO₂バッファ層上に成長させたVO₂膜は2桁以上の抵抗変化を示し、MITの最大TCR値として80%/K程度が得られた。しかし、VO₂膜を直接SiO₂/Si(100)基板上に形成した場合は、600 K以下ではアモルファス膜となり340 K付近でもほとんど抵抗変化を示さなかった。

今回得られた結果は、Siプラットフォーム上におけるVO₂膜との融合を可能とし、新たな応用に繋がる可能性がある。

参考文献

- 1) F. J. Morin, *Phys. Rev. Lett.* 3, 34 (1959).
- 2) J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* 3, 490 (1971).
- 3) Z. Yang, C. Ko, and S. Ramanathan, *Annu. Rev. Mater. Res.* 41, 337 (2011).
- 4) M. Soltani, M. Chaker, E. Haddad, R. Kruzelecky, and J. Margot, *J. Vac. Sci. Technol., A* 25, 971 (2007).
- 5) S. Bonora, U. Bortolozzo, S. Residori, R. Balu, and P. V. Ashrit, *Opt. Lett.* 35, 103 (2010).
- 6) Y. Gao, H. Luo, Z. Zhang, L. Kang, Z. Chen, J. Du, M. Kanehira, and C. Cao, *Nano Energy* 1, 221 (2012).
- 7) R. Xie, C. T. Bui, B. Varghese, Q. Zhang, C. H. Sow, B. Li, and J. T. L. Thong, *Adv. Funct. Mater.* 21, 1602 (2011).
- 8) M. Nakano, K. Shibuya, D. Okuyama, T. Hatano, S. Ono, M. Kawasaki, Y. Iwasa, and Y. Tokura, *Nature* 487, 459 (2012).
- 9) D. Brassard, S. Fourmaux, M. Jean-Jacques, J. C. Kieffer, and M. A. El Khakani, *Appl. Phys. Lett.* 87, 051910 (2005).
- 10) D.-H. Youn, J.-W. Lee, B.-G. Chae, H.-T. Kim, S.-L. Maeng, and K.-Y. Kang, *J. Appl. Phys.* 95, 1407 (2004).
- 11) S. Lysenko, A. Rua, F. Fernandez, and H. Liu, *J. Appl. Phys.* 105, 043502 (2009).
- 12) T. Watanabe, K. Okimura, T. Hajiri, S. Kimura, and J. Sakai, *J. Appl. Phys.* 113, 163503 (2013).
- 13) H. Hofmann, P. Ehrhardt, H.-G. Gehrke, M. Brötzmann, U. Vetter, K. Zhang, J. Krauser, C. Trautmann, C. Ko, and S. Ramanathan, *AIP Adv.* 1, 032168 (2011).
- 14) A. Gupta, R. Aggarwal, P. Gupta, T. Dutta, Roger J. Narayan, and J. Narayan, *Appl. Phys. Lett.* 95, 111915 (2009).
- 15) R. Molaie, M. R. Bayati, and J. Narayan, *J. Mater. Res.* 27, 3103 (2012).
- 16) G. Gopalakrishnan and S. Ramanathan, *J. Mater. Sci.* 46, 5768 (2011).
- 17) P. Jin and S. Tanemura, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* 33, 1478 (1994).
- 18) H. Koo, L. Xu, K.-E. Ko, S. Ahn, S.-H. Chang, and C. Park, *J. Mater. Eng. Perform.* 22, 3967 (2013).
- 19) K. Miyazaki, K. Shibuya, M. Suzuki, H. Wado, and A. Sawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 53, 071102 (2014).
- 20) Y. Muraoka and Z. Hiroi, *Appl. Phys. Lett.* 80, 583 (2002).
- 21) Y. Muraoka, K. Saeki, R. Eguchi, T. Wakita, M. Hirai, T. Yokoya, and S. Shin, *J. Appl. Phys.* 109, 043702 (2011).
- 22) P. Schilbe, *Physica B* 316–317, 600 (2002).
- 23) K. Miyazaki, K. Shibuya, M. Suzuki, H. Wado, and A. Sawa, *J. Appl. Phys.* 118, 055301 (2015).

第7章 高感度熱型赤外線検知器の設計

本章では、第4-6章で得られた $TCR > 10\%/K$ のボロメータ材料である強相関酸化物 VO_2 膜を基に高感度赤外線検知器の構造設計を実施した。最初に赤外線検知器の構成及び動作方式を説明した。その後目標の比検出能 $D^* > 1 \times 10^9 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz/W}}$ を得るために必要な構造設計の要素技術を示した。最後に構造作製のプロセス案を立案後、設計した結果について考察を行った。

7.1 熱型赤外線検知器の構成

熱型赤外線検知器の性能決定要素は3つあり、入射した赤外線 P_0 の吸収係数 η 、検知器感度 R_V 、そして断熱構造（熱コンダクタンス G_{th} ）である。これは赤外線検知器の方式が変更しても変わらない。この3つのバランスによって、検知器の特性が決定する。

図 7.1.1 に示す赤外線検知器の構造は赤外線吸収層とそれに熱的に結合された検出器部が、基板上的支持脚（熱断熱構造）上に配置された構造となっている。支持脚は層間絶縁膜とその内側に電気配線が含まれる構造をしており検出器部と基板と熱的・電氣的に接続している。赤外線の検知する方法は、赤外線吸収層により赤外線が吸収されることで赤外線吸収層と検出器部の温度が変化し、この温度変化を検出部で電気信号に変換することで赤外線を検出する仕組みである。この様な動作方法のため、熱型赤外線検知器の性能を決める要因は、第1章でも説明したように入射した赤外線エネルギーを効率良く温度変化に変換することと、その温度変化を赤外線検知器がどれだけ大きな電気信号に変換できるかの2点である。赤外線を効率良く温度に変換するためには、吸収層の吸収係数 η と熱容量、および G_{th} が重要である。温度変化を効率よく電気信号に変換するためには、 R_V が重要である。

本論文では温度変化を効率的に電気信号へ変換するために R_V の向上を、ボロメータ方式を用いてボロメータ材料の高 TCR 化によって実現しよう試み、その結果 $TCR > 10\%/K$ を得ることができた。

本章では、得られた TCR を基に、入射した赤外線エネルギーを効率良く温度変化に変換するために必要な吸収膜の設計及び熱コンダクタンスの設計を行った。そして目標とする比検出能 $D^* > 1 \times 10^9 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz/W}}$ を得るために必要な熱コンダクタンス及び積層構造を決定した。

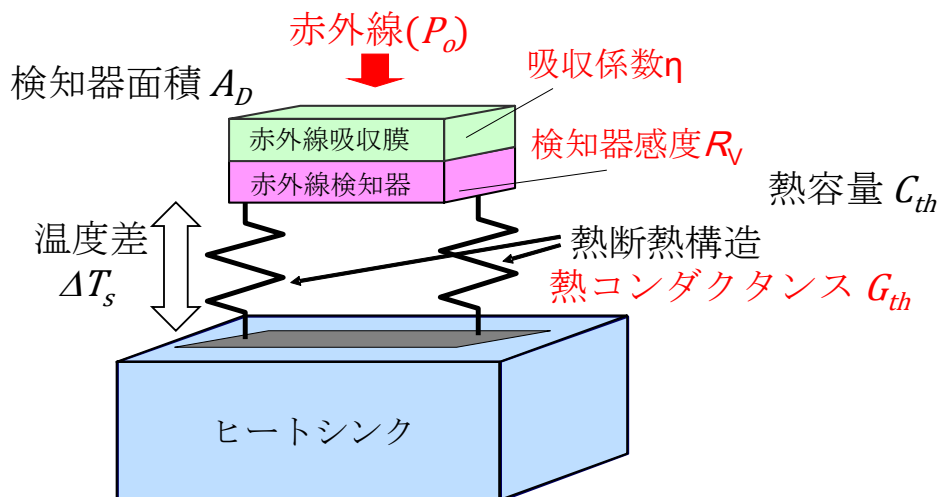


図 7.1.1 熱型赤外線検知器の性能決定要因。赤外線 P_0 の吸収係数 η 、検知器感度 R_V 、熱断熱構造（熱コンダクタンス G_{th} ）となる[立命館大学木股教授のご厚意により借用]。

は難しい。

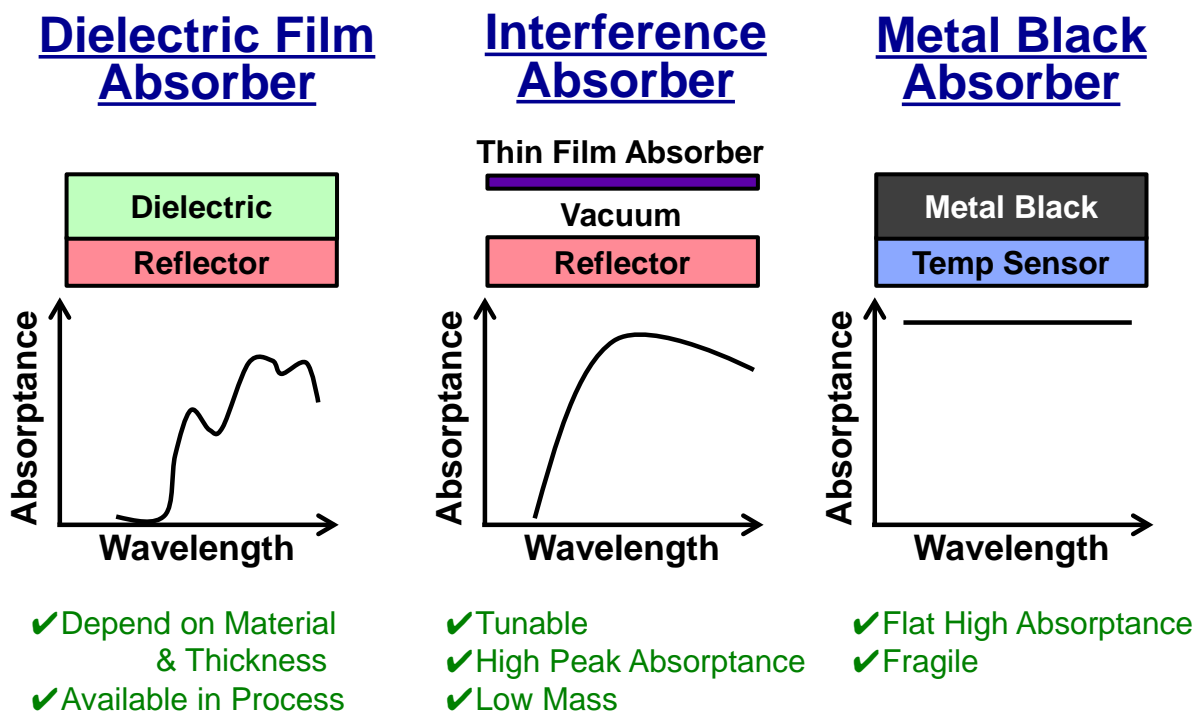


図 7.2.1 赤外線吸収構造 (a)誘電膜による吸収、(b)干渉による吸収、(c)メタルブラックによる吸収

7.2.1(c)は金属ブラックを赤外検知器上に積層させる吸収膜である。金ブラック等が使われており、波長依存性がなく広帯域で高い吸収係数を得ることができる。しかし吸収係数を上げるために、ポーラスにしたり粒径を小さくしたりして吸収膜の密度を下げているためもろいという特徴がある。そのため、検知器形成プロセスで劣化しないように注意して取り扱う必要がある。

本研究では 3-10 μm の広帯域にわたってガス検知を行うため、メタルブラックによる吸収膜を採用した。

7.2.2 熱コンダクタンス

熱コンダクタンスは、固体両側の温度差が 1°C のとき、一定面積、一定時間あたりに流れる熱量のことで、熱の伝わりやすさを表す。単位は W/K である。熱型赤外検知器の設計で最も重要な要素である。図 7.2.2 に赤外線検知器の熱流量バランスの概略図を示す。熱コンダクタンスの伝わり方は、伝導、輻射、対流の三つの形態をとる。伝導はフォノンや電子の輸送である。輻射は、輻射の形を経て行われる熱エネルギーの輸送である。対流は、流体(例えば空気)の流れに起因する。対流は温度の不均質により流体の密度が変化することで生じる流体の循環運動である。対流は空気の存在により生じる。しかし本研究で取り扱う非冷却熱型赤外線検知器の場合、対流が問題となる気圧の領域では空気を介した伝導による熱損失が対流による熱損失より圧倒的に大きい。そのため本研究では対流による熱損失は無視する。以下では、それぞれの熱コンダクタンスを説明する。

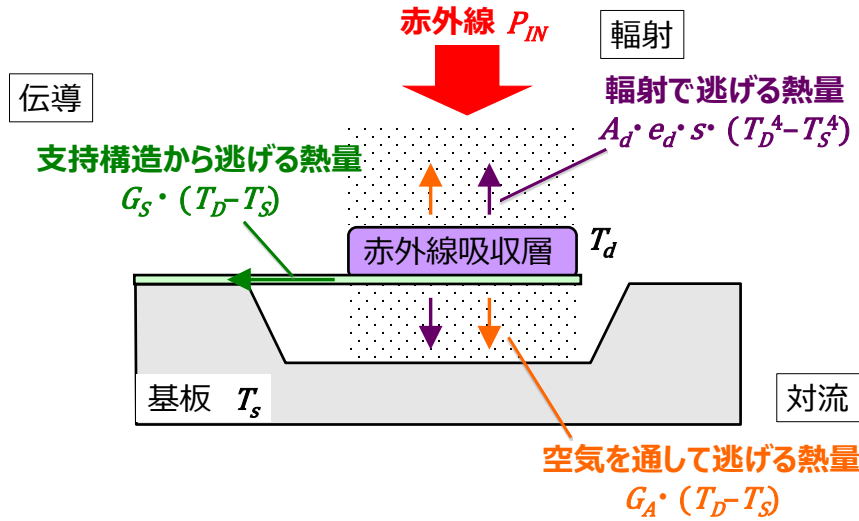


図 7.2.2 赤外線検知器における熱流量バランス。 T_D : 検知器温度、 T_s : 基板温度、 A_d : 検知器面積、 σ : ステファン・ボルツマン定数、 e_d : 検知器の輻射率、 G_s, G_A は、それぞれの熱コンダクタンス。対流の影響は空気の熱伝導の方がはるかに大きいため本研究では無視した

熱コンダクタンスを計算する上で重要な法則がフーリエの法則である。フーリエの法則とは、通過熱量（伝熱量）は温度勾配に比例するという法則である。フーリエの式は次のように記述される。

$$dQ = -\lambda \frac{dT}{dx} dA \quad (7.2.1)$$

ここで、 dQ は単位時間に微小面積 dA を通過する熱量、 λ は物体の熱伝導率、 dx は温度勾配である。

(7.2.1) を基に面積 A の平板内の熱コンダクタンス G_s は、長さ L とすると

$$G_s = \frac{dQ}{dT} = -\frac{\lambda A}{L} \quad (7.2.2)$$

となる。また、断面積 S 、長さ l の円管の熱コンダクタンス G_m は、

$$G_m = \frac{dQ}{dT} = -\frac{2\pi l S \lambda}{\ln \frac{r_2}{r_1}} \quad (7.2.3)$$

となる。 r_1 、 r_2 は内径、外径の長さをそれぞれ表す。 G_m は、本研究ではメンブレンから逃げる熱に相当する。

同様に、空気を介して逃げる熱コンダクタンス G_A も、面積 A の平板内から長さ h まで熱が逃げるとすると

$$G_A = \frac{dQ}{dT} = -\frac{\lambda A}{h} \quad (7.2.4)$$

となる。空気の熱コンダクタンス G_A を考える場合、赤外線検知器部の周り全ての空気を介して逃げる熱コンダクタンスを考慮する必要がある。実際には赤外線検知器と基板側及びパッケージ窓側への距離を考えた場合、検知器部との間隔が圧倒的に小さな基板側への熱伝導が支配的となる。そのため本論文では、空気へ逃げる熱量を基板側とパッケージ側の 2 つのみを考慮する。

放射による熱コンダクタンス G_m は、ステファン・ボルツマンの法則を用いて次式で表される。

$$G_{\text{rad}} = \frac{dQ}{dT} = -\frac{d(\varepsilon A \sigma T^4)}{dT} = 4\varepsilon A \sigma T^3 \quad (7.2.5)$$

ここで、 A は面積、 ε は放射率、 σ はステファン・ボルツマン定数である。

以上から、赤外検知器の全熱コンダクタンス G_{th} は、すべての熱コンダクタンスの和となるため、次式で記述できる。

$$G_{th} = G_S + G_m + G_A + G_{rad} \quad (7.2.6)$$

熱型赤外検知器の熱コンダクタンスは、上記の式を基に設計を行う[7]。

7.2.3 検知器感度と真空度

熱型の赤外線検知器の感度と真空度は相関関係がある。検知器内の真空度が低下すると検知器の感度は上昇する。7.2.2 で述べたように熱コンダクタンスは空気からの熱の逃げも含む。そのため圧力が低下すると熱コンダクタンスの空気の逃げ分の寄与がなくなり、一般的に熱コンダクタンスは低下する。そのためボロメータの比検出能 D^*_B は、熱コンダクタンスが低下すると増加する。一般論としたのは、赤外線検知器の構造の違いにより全熱コンダクタンスに対する空気の寄与度が全く異なるからである。熱電対等のメンブレン構造の場合、設計によっては真空度が変化しても、熱コンダクタンスがほとんど変化しない場合がある（例えば配線や基板からの熱輸送が支配的な場合等）。

図 7.1.2 に記載したようなメンブレン構造では空気の寄与は小さく、真空時の全熱コンダクタンスの変化は小さい。一方、梁構造は空気の寄与度がかなり高いため、感度がかなり改善する。そのため、梁構造を採用している非冷却赤外イメージャはほぼすべて真空パッケージを採用している。

図 7.2.3 は、熱電対感度の真空度依存性である。真空度を改善することで大気時の雰囲気ガスが空気の場合、感度が約 10 倍改善する（100 Torr \rightarrow < 0.01 Torr に変化した場合）。また空気の熱伝導を改善する目的で、熱伝導率の低い気体（Xe や Ar）で赤外線検知器を封止することも行われている。この場合、大気圧からの真空へ変化した場合の改善効果は小さくなる。これは真空封止をせずに大気圧での感度改善を目的としているためである。

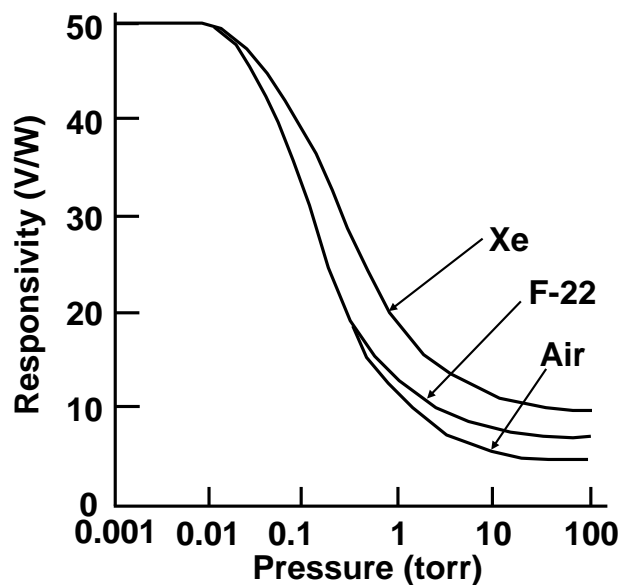


図 7.2.3 真空度と赤外線検知器の関係。真空度が低下すると感度が改善する[立命館大学木股教授のご厚意]

7.3 熱型赤外線検知器の設計と作製方法

まず、 $D^* > 1 \times 10^9 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$ を得るために必要な熱コンダクタンスの値を見積もった。その後、見積もった値の熱コンダクタンスを実現するための赤外線検知器の構造設計を行った。最後に設計した構造のプロセス検討を行った。

図 7.3.1 は(1.5.24)~(1.5.30)を基に算出した赤外線検知器面積 $500 \mu\text{m}$ 角、TCR10%/K での熱コンダクタンスと比検出能の関係である。計算に使用した先述した値以外の値は表 7.3.1 に示した。吸収係数は 1 とした。ボロメータの $1/f$ ノイズは $1/\sqrt{\text{体積}}$ に比例して小さくなると仮定した。熱コンダクタンス $< 1 \times 10^{-6} \text{ W/K}$ から比検出能の値が変化しないのは、熱型検知器の理論限界値のためである。理論限界値も表 7.3.1 の値を用いて算出した[7]

図 7.3.1 から、TCR10%/K で目標 $D^* > 1 \times 10^9 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$ を得るためには、熱コンダクタンス $< 1 \times 10^{-5} \text{ W/K}$ が必要であることがわかった。

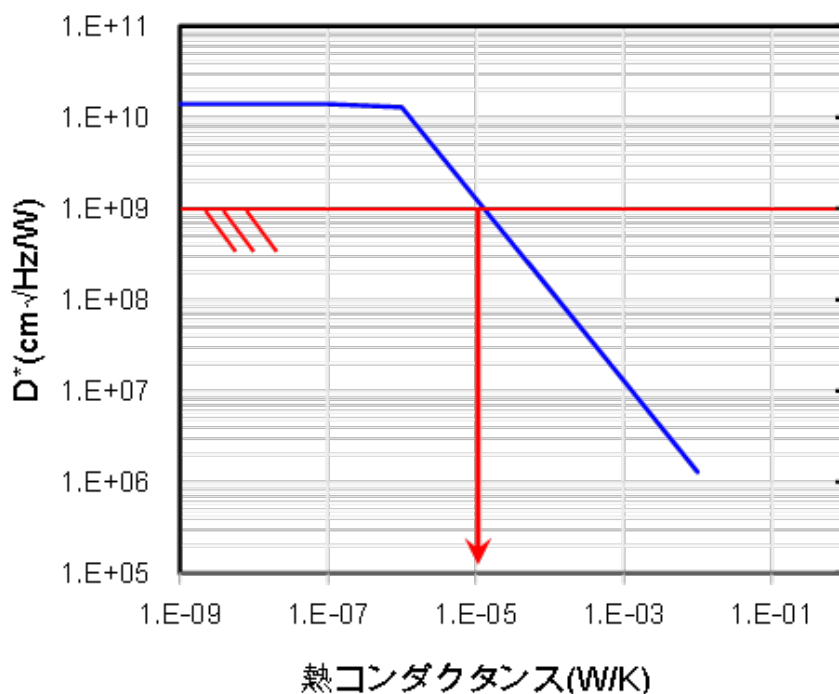


図 7.3.1 TCR10%/K 時の熱コンダクタンスと比検出能の関係。赤外線検知器の面積は $500 \mu\text{m}$ 角

熱コンダクタンス値の最適化は構造や材料の厚み等の設計要素が強い。本研究で提案した赤外線検知器の設計値の検証は、熱コンダクタンスの異なる構造を試作することを提案する。熱コンダクタンスと比検出能のトレンドを基に、試算通りの熱コンダクタンスを持った赤外線検知器が試作できているか出来栄え評価を行うことで設計値の確認が可能である。

表 7.3.1 赤外線検知器の特性試算用パラメータリスト

項目	パラメータ	値
赤外線検知器	検知器受光面積	500 μ m角
	TCR	0.10/K
	ボロメータ抵抗	20,000 Ω
	基板温度	340K
	ボロメータ膜厚	100nm
	印加電圧	2V
	ノイズパラメータ n	$1 \times 10^{-13} \times 1/\sqrt{V}$
	帯域B	30Hz

7.3.1 赤外線検知器の構造検討

狙い通りの比検出能が得られるか調べることを目的として、試作用赤外線検知器の構造設計を行った。図 7.3.2 に設計した赤外線検知器の構造を示した。VO₂ 膜の出来栄評価を目的とするため、追加実験が必要となる VO₂ 膜への層間膜の形成は行わないこととした。

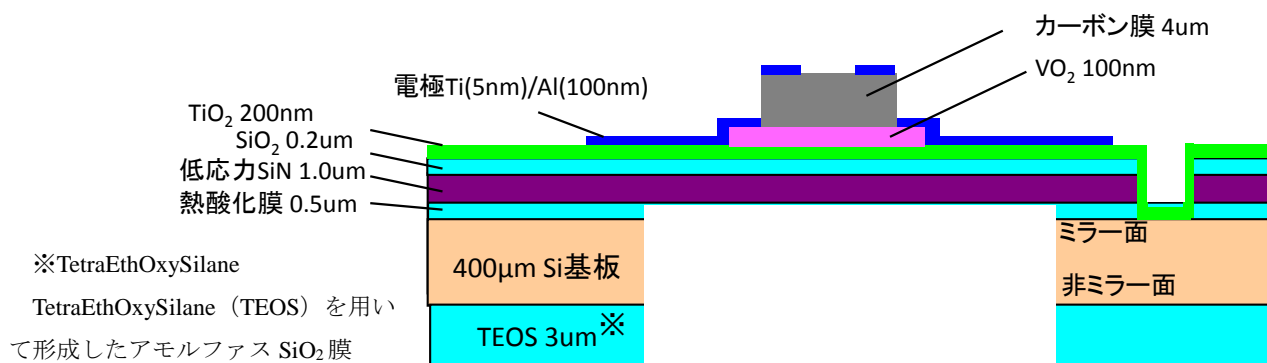


図 7.3.2 構造設計を行った赤外線検知器のメンブレン構造

メンブレンを設計する場合には、全体にかかる応力が引張になっている必要があるため、構造として成立するかどうかを見積もる。平均膜応力 P (Pa)は、次式で記述できる。

$$P = \frac{\sum P_i T_i}{\sum T_i} \quad (7.3.1)$$

ここで、 P_i は各層の応力、 T_i は各層の膜厚である。表 7.3.2 の値を基に平均応力 P を計算すると、 $P=239$ MPa が得られ十分に引っ張りとなっていることが確認できたため、構造設計は問題ないことを確認した。表の値の推定圧力は、実験室で得られた各単膜の膜応力を計測した結果である。推定の理由は、各単膜での応力の積算値から積層膜の応力を推定しているためである。材料のヤング率は、Si 180 GPa,アモルファス SiO₂ 70 GPa として、それぞれ計算した。

表 7.3.2 赤外線検知器の各層の膜厚と推定応力

膜	役割	膜厚	推定応力
SiN	ミラール	1 μ m	200MPa
p-SiO ₂	TiO ₂ 下地	0.2 μ m	-140MPa
TiO ₂	VO ₂ 下地	0.26 μ m	4371Mpa
VO ₂	ボロメータ	0.1 μ m	7.9MPa
Ti	VO ₂ とコンタクト	5nm	薄いので0
Al	配線	0.05 μ m	100Mpa
カーボン	光吸収膜	4 μ m	0.799MPa

構造設計に問題ないことを確認したので、設計した構造をもとに熱コンダクタンスを試算した。図 7.3.3 に表 7.3.3 の値を基に熱コンダクタンスを試算した結果を示す。熱コンダクタンスは大気(Air)と真空(<1 Pa)をそれぞれ計算した。比検出能 $D^* > 1 \times 10^9 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$ を得るためには、熱コンダクタンスの値が足りない。しかし、今回の目的は $D^* > 1 \times 10^9 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$ の実現可能性を見るためであるので、VO₂膜としての特性が確認できれば、熱コンダクタンスの設計で $D^* > 1 \times 10^9 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$ は確認できると考え、今回の構造で試作を実施した。

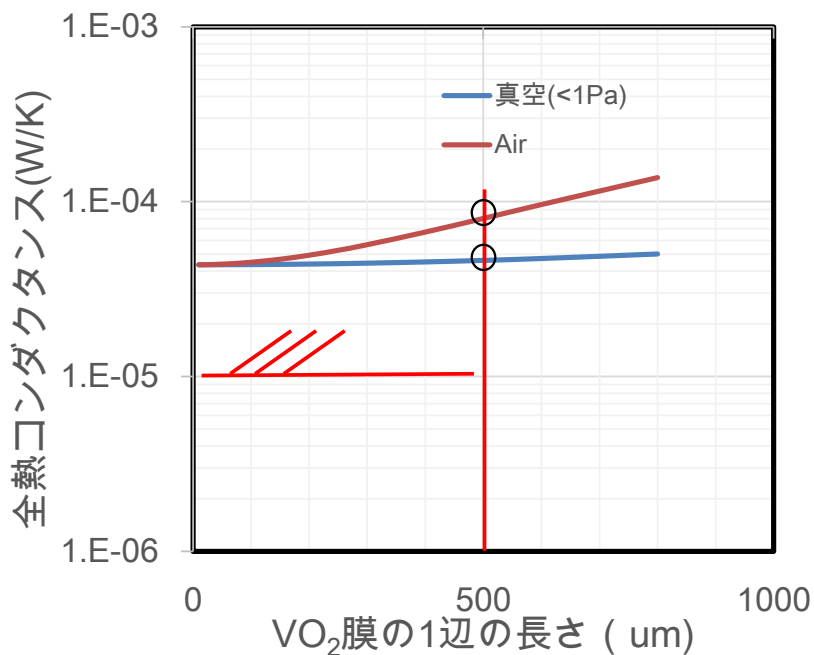


図 7.3.3 構造設計を行った赤外検知器のメンブレン構造の熱コンダクタンスの VO₂ サイズ依存

表 7.3.3 熱コンダクタンス計算用のパラメータ値

項目		値	単位	
熱伝導	空気の熱伝導	0.024	W/mK	
	SiO ₂	長さ	600	μm
		幅	45	μm
		厚み	200	nm
		熱伝導	1.0	W/mK
	SiN	長さ	600	μm
		幅	45	μm
		厚み	1	μm
		熱伝導	3.0	W/mK
	電極Al	長さ	500	μm
		幅	5	μm
		厚み	100	nm
		熱伝導	300	W/mK
	TiO ₂	長さ	600	μm
		幅	45	μm
厚み		200	nm	
熱伝導		8	W/mK	
輻射	デバイス高さh	500	μm	
	デバイス面積	500×500	μm ²	

7.3.2 作製工程

MEMS とは、マイクロサイズの機械要素部品やセンサ、アクチュエータ、電子回路を一つのシリコン上に集積したものをいう。主要部分の加工はリソグラフィ・エッチング等の一般的な半導体微細加工技術を用いて作製されるが、MEMS 特有の 3 次元立体構造を作製するために、犠牲層エッチングや Si の深掘りエッチングのような特殊工程が必要となる。

本研究で作製する赤外線検知器も上記の 3 次元構造を作製するため、Si の深掘りエッチングを Si 基板裏面より行い熱コンダクタンスの低いメンブレン構造を形成する。構造の応力計算には問題ないため、作製工程を次のように決定した。VO₂ 膜の形成は PLD の 10 mm 角で実施しているため、VO₂ 膜形成までは、6 インチで流動し、それ以降はダイシングで 9.9 mm 角にカットし、小片での流動を行うことにした。

図 7.3.4 にプロセスフローを示す。

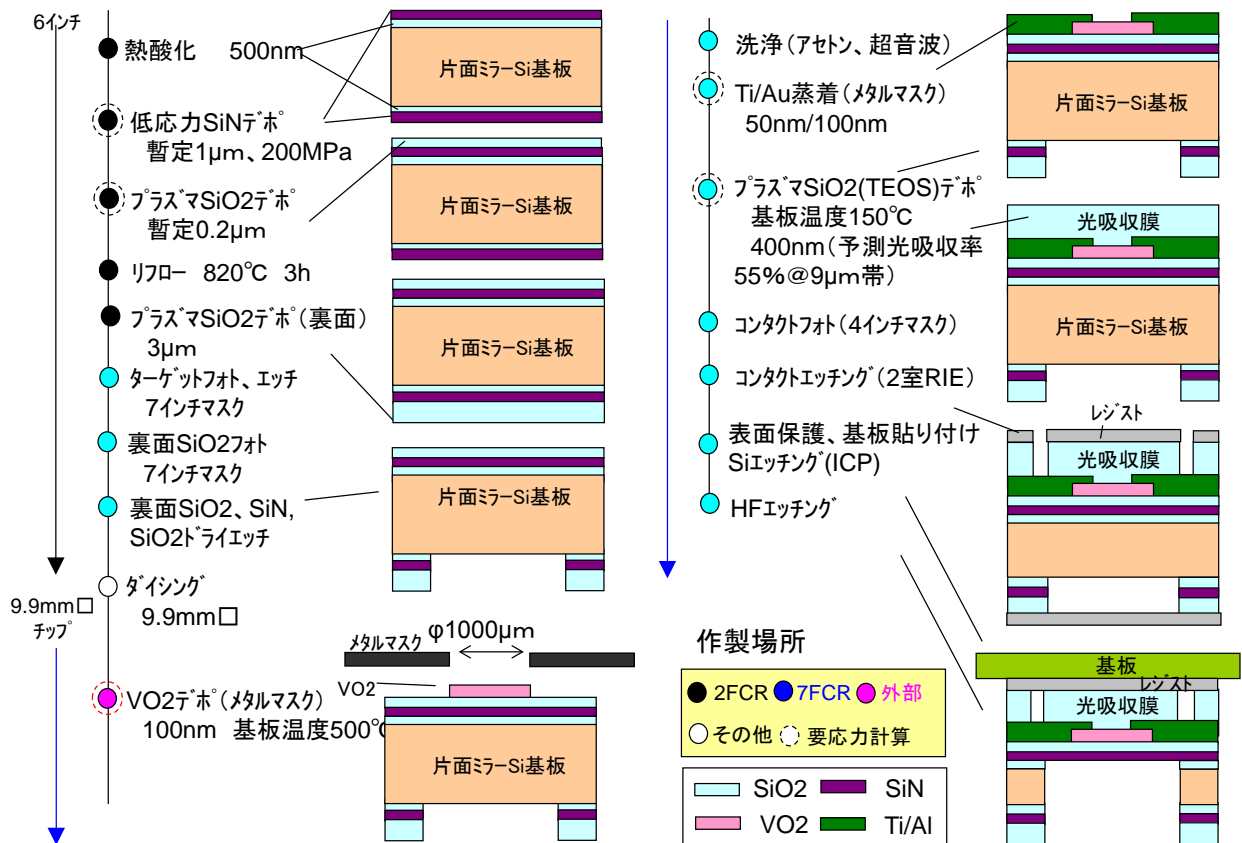


図 7.3.4 赤外検知器のメンブレン構造作製プロセス

7.3.4 熱型赤外線検知器の評価方法

D^* を直接評価することはできないため、(1.5.23)に記載したボロメータ感度 R_V (V/W)を実際には評価することで、 D^* の推定を行う。(1.5.23)と(1.5.30)から $D^* \propto R_V$ であるため、 R_V を正確に評価することができれば、 D^* を見積もることが可能となる。

ボロメータ感度 R_V は、入力赤外線光量の変化 $\Delta\Phi$ (W)に対して、電圧変化 ΔV の大きさとして定義されるため、次式となる。

$$R_V = \frac{\Delta V}{\Delta\Phi} \quad (7.3.2)$$

評価装置の概略図を図 7.3.5 に示す。センサ半径を r_s 、黒体炉の半径 r_{BB} とする。センサと黒体炉は d だけ離れている。測定は光量一定で測定する場合とチョッパーによる変調を行う場合がある。ここでは光量一定での計測方法について記述する。光量一定の場合、センサ出力も DC で出力されるため、簡便に感度を計測できる。黒体炉の面積がセンサの面積 A_D に比べて十分に大きいとすると、センサに到達する光量 Φ は、

$$\Phi = \frac{\varepsilon\sigma T^4}{4F^2+1} A_D \quad (7.3.3)$$

と記述できる。検知器感度を求めるためには、2つの温度 T_1, T_2 で測定しその時の電圧値 $V(T_1)$ 、 $V(T_2)$ を評価すれば良い。

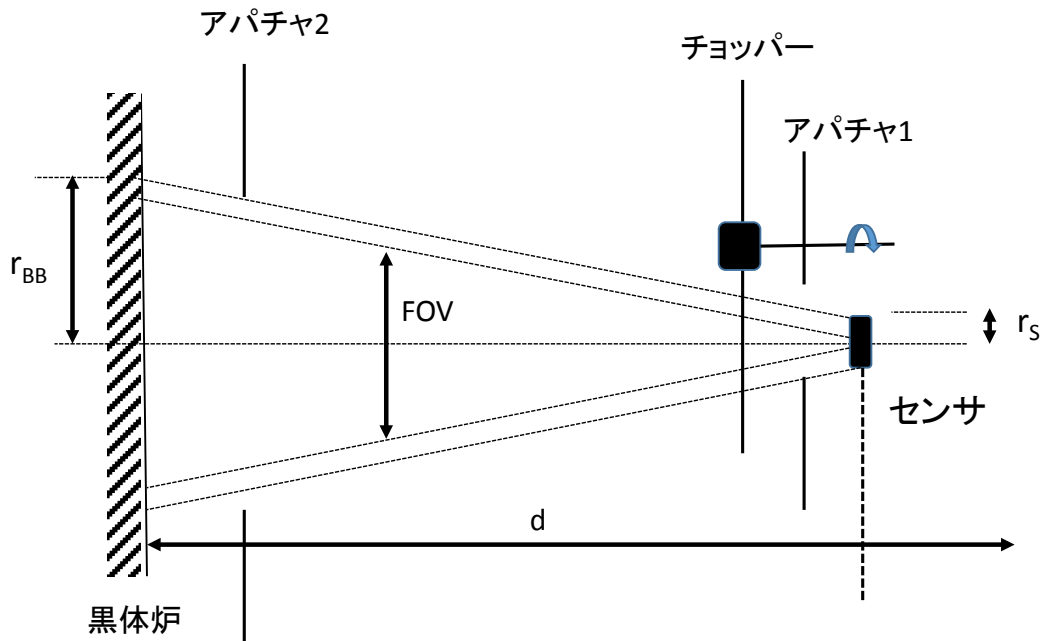


図 7.3.5 赤外検知器感度評価のための評価機構の概略図

上記の時にセンサに入射する光量の差分 $\Delta\Phi$ (W)は、次式で記述できる。

$$\Delta\Phi = \Phi(T_1) - \Phi(T_2) \quad (7.3.4)$$

(7.3.2)と(7.3.4)から

$$R_V = \frac{V(T_1) - V(T_2)}{\Phi(T_1) - \Phi(T_2)} \quad (7.3.5)$$

となり、赤外検知器の感度を評価することができる。

7.4 小括

TCR>10 %/K の VO₂ 膜を用いて、比検出能 $D^* > 1 \times 10^9 \text{ cm}^2\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$ を得るために必要な赤外線検知器の熱コンダクタンスを算出し、熱コンダクタンス $< 1 \times 10^{-5} \text{ W/K}$ が必要であることを示した。

赤外線検知器の構造設計を行い目標の熱コンダクタンスには満たないものの、赤外線検知器として評価するために必要なメンブレン構造を設計し、応力の成立性をシミュレーションで見積もった。設計したメンブレン構造を作製するためのプロセスを立案し、評価方法の提案を行った。

参考文献

- 1) D. Fujisawa et al. Proc. SPIE. 8353, 83531G-1 (2011).
- 2) S. H. Black et al. Proc. SPIE. 6940, 694022-1 (2008)
- 3) C. Li et al. Proc. SPIE. 7298, 72980S-1 (2009)
- 4) S.Thoyama, et al. Proc. SPIE. 8012, 8012M-1 (2011).
- 5) 浜松ホトニクス社発行資料「熱型検出素子」；
https://www.hamamatsu.com/resources/pdf/ssd/07_handbook.pdf
- 6) K. C. Liddiard, infrared Phys. 34, 379 (1993).
- 7) H. Budzier, and G. Gerlach, thermal infrared sensors, WILEY (2011).

第 8 章 総括

本研究では、マルチガス検知センサの応用の 1 つである車載インターロック用アルコール検知センサに用いる高感度熱式赤外検知器の開発を目的に、MIT を示す VO₂ をベースに研究を行った。以下に結果を示す。

第 2 章では、マルチガス検知センサのコンセプトを提示し、差別化技術として MEMS 技術を利用した小型ファブリペロー干渉型赤外分光器をガスセンサに適用することで、超小型、高信頼性、マルチガス検知、連続計測を行える目処が見ついた。センサの課題として、赤外検知器の感度であることを明確にし、目標のエタノール 1 ppm を検知するために、赤外検知器として比検出能 $D^* > 1 \times 10^9 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz/W}}$ の精度が必要であることを示した。

第 3 章では、本研究で行った実験および計測の方法について述べた。

第 4~6 章では、MIT を示す VO₂ をベースに、高感度化に不可欠な 10%/K 以上の TCR を有し、同時に実効感度を低下させる要因である ρ - T カーブに現れる温度ヒステリシスをほぼ消失させたポロメータ材料の研究開発を行った。以下に得られた結果を示す。

1. TCR とヒステリシスに影響する因子としてドーピング元素の価数と元素半径に着目し、VO₂ 膜へ Cr と Nb の共ドーピングを行い、単元素ドーピングでは実現不可能だった $\text{TCR} > 10\%/K$ かつ $\Delta T_{\text{MI}} \leq 0.6 \text{ K}$ を実現する Cr と Nb の組み合わせを見出した。
2. TiO₂ バッファ層を用いることで、VO₂ 低温製膜時の MIT 特性を大幅に改善し、従来困難であった Si 集積回路上へ高い TCR を持つ VO₂ 膜の製膜を可能にした。1. で得られた Cr と Nb の組み合わせを TiO₂ バッファ上の VO₂ 膜へ適用し、約 400 °C 以下の VO₂ 製膜温度で、Cr 6%、Nb 4% のドーピング時に TCR 11.9%/K でヒステリシス抑制を確認した。

以上の結果から、元素半径や価数が TCR やヒステリシス幅に影響する知見及び下地膜 TiO₂ のグレインサイズが VO₂ のグレイン成長に与える効果に関する知見を得ることができた。

第 7 章では、第 4~6 章で得られた VO₂ 膜をもとに赤外線検知器の設計を行い、目標感度 $D^* > 1 \times 10^9 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz/W}}$ を達成するための構造設計及びプロセスを立案した。これにより、目標感度を実現するための赤外検知器の設計が可能となった。

以上の結果は、アルコール検知センサ用高感度赤外検知器の実現に向けて重要な結果である、得られた知見を基に、アルコール検知センサだけではなく、自動車の快適・利便性の向上に繋がる新たなセンサ開発への適用を期待する。

謝辞

筑波大学数理物質系物理工学専攻教授 兼 応用理工学類学類長 藤田淳一先生には、本論文をまとめるあたりまして的確なご指導、激励のお言葉をいただきました。心から御礼を申し上げます。

国立研究法人産業技術総合研究所電子光技術研究部門副研究部門長 兼 強相関エレクトロニクスグループ研究グループ長 澤 彰仁先生には、本論文をまとめるにあたり温かいご支援及び熱心なご指導を与您いただき、誠に感謝しております。心から御礼を申し上げます。

国立研究法人産業技術総合研究所 渋谷圭介研究員には、バナジウム酸化物の研究にあたりまして PLD 装置の取り扱い、解析方法、論文作成に至るまで様々な面でご指導いただきました。心より感謝申し上げます。ありがとうございました。

筑波大学数理物質系教授 佐々木正洋先生、末益 崇先生、鈴木 義和先生には、博士論文の審査及びその博士論文作成過程での実験内容や結果に関して多くの助言、および議論の機会を与您いただきました。ありがとうございました。

国立研究法人産業技術総合研究所電子光技術研究部門強相関エレクトロニクスグループの方々には、多くのご支援、ご協力を頂きました。ありがとうございました。

株式会社デンソー 和戸弘幸室長、岩城隆雄室長、酒井賢一室長、鈴木愛美課長には仕事との兼務による筑波大学大学院社会人博士課程入学を認めていただき大変感謝しております。また博士論文作成過程において多くの助言、ご協力をいただきました。ありがとうございました。成果を今後仕事に成果につながられるよう引き続き頑張っていきたいと思っております。

株式会社デンソーには、社会人博士課程の入学の許可及び学費等の支援をいただきました。大変ありがとうございました。

最後に本研究を支えてくださったすべての方々に対し、ここに心より感謝いたします。

ありがとうございました。

業績リスト

投稿論文（第一著者）

- 1) K. Miyazaki, O. Matsushima, M. Moriwake, H. Takasu, S. Ishizuka, K. Sakurai, A. Yamada, S. Niki: High sensitivity and wide bandwidth image sensor using $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ thin films, *Thin Solid Films*, 517, 2392 (2009)
- 2) K. Miyazaki, K. Shibuya, M. Suzuki, H. Wado, and A. Sawa: Correlation between thermal hysteresis width and broadening of metal-insulator transition in Cr- and Nb-doped VO_2 films, *Jpn. J. App. Phys.* 53, 071102 (2014).
- 3) K. Miyazaki, K. Shibuya, M. Suzuki, H. Wado, and A. Sawa: High temperature coefficient of resistance of low-temperature-grown VO_2 films on TiO_2 -buffered SiO_2/Si (100) substrates, *J. App. Phys.* 118, 055301 (2015).
- 4) K. Miyazaki, K. Shibuya, M. Suzuki, K. Sakai, J. Fujita, and A. Sawa: Chromium-niobium co-doped vanadium dioxide films: Large temperature coefficient of resistance and practically no thermal hysteresis of the metal-insulator transition, *AIP Advances* 6, 055012 (2016)

投稿論文（第一著者以外）

- 1) O. Matsushima, K. Miyazaki, M. Takaoka, T. Maekawa, H. Sekiguchi, T. Fuchikami, M. Moriwake, H. Takasu, S. Ishizuka, K. Sakurai, A. Yamada, S. Niki: A high-sensitivity broadband image sensor using CuInGaSe_2 thin films, 2008 IEEE International Electron Devices Meeting (2008).
- 2) S. Minoura, K. Kodaera, T. Maekawa, K. Miyazaki, S. Niki, and H. Fujiwara: Dielectric function of $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ -based polycrystalline materials, *J. App. Phys.* 113, 063505 (2013).

査読付きプロシーディング

- 1) K. Miyazaki, K. Shibuya, M. Suzuki, T. Iwaki, J. Fujita, and A. Sawa: The Development of High-Sensitivity Uncooled Infrared Night-Vision Sensors for Use in Driver-Assistance Systems, FAST Zero'15 Symposium Proceedings, Gothenburg, Sweden.