MOD 法による TiO_2-V_2O_5 プリカーサ薄膜の窒素雰囲気における還元焼成

N_2-atmosphere reduction firing of TiO_2-V_2O_5 precursor films fabricated by MOD

防衛大　電気電子 [1]，高純度化学研究所 [2]

○ヴァン・ニュ・ハイ [1]，河原正美 [2]，佐村剛 [2]，立木隆 [1]，内田貴司 [1]

National Defense Academy[1], Kojundo Chemical Lab[2]

○Van Nhu Hai[1], Masami Kawahara[2], Tsuyoshi Samura[2], Takashi Tachiki[1], Takashi Uchida[1]

E-mail: hailua_93@yahoo.com.vn

はじめに　二酸化バナジウム (VO_2) は，室温近傍にて高い抵抗温度係数 (TCR) をもつため，高感度な温度センサーなどへの応用が期待されている。しかし，その抵抗−温度 (R-T) 特性において，おおよそ 50−70 ℃の範囲で相転移に伴う数桁に渡る急激な抵抗変化ならびにヒステリシス性を示す。そのため，広い温度範囲で安定な動作を得るには高い TCR を維持しつつ，相転移特性が緩和された R-T 特性が望まれる。これまで，有機金属分解 (MOD) 法による TiO_2-V_2O_5 プリカーサ薄膜を用いて作製した TiO_2 分散型の VO_2 薄膜において，TiO_2 ナノ粒子によるピンニング効果によりある程度相転移が緩和された R-T 特性が得られた。しかし，大きな急激な抵抗変化ならびにヒステリシス性を消失させるには至っていない[1]。

本研究では，この十分に緩和された R-T 特性を得ることを目指し，これまでとは異なり MOD 法による TiO_2-V_2O_5 プリカーサ薄膜を窒素雰囲気中で還元焼成する[2]ことにより VO_x 薄膜を作製することを目的とした。

実験および結果　カルボン酸金属塩を用い，V に対する Ti のモル比 (x_m) を変化させて混合した MOD 溶液を Si_3N_4/SiO_2/Si 基板上に塗布した。その後，酸素雰囲気で，T_p = 300 ºC で 15 分間仮焼成し，これらの操作を 3 回繰り返すことにより TiO_2-V_2O_5 プリカーサ薄膜を作製した。続いて，窒素雰囲気で T_f = 600-700 ºC，15 分間還元焼成することにより VO_x 薄膜を作製した。Fig. 1 に x_m = 10 %の溶液を用いて作製した薄膜の X 線回折 (XRD) による $2\theta/\theta$ 特性を示す。T_f = 600 ºC では，プリカーサ組成と同じ V_2O_5(001)による回折が僅かながら観測された。また，SEM によるモフォロジー観察においてもグレインはほとんど形成されていなかった。しかし，T_f = 650 ºC の場合は，V_3O_7($\ell\ell$0) あるいは V_6O_{13}(ℓ00)による明瞭な回折パターンが得られ，還元が促進されていることがわかった。また，T_f = 650 ºC では多結晶性の明瞭なグレイン形状が得られた。さらに，T_f = 700 ºC にすると還元はより促進され，V_3O_7($\ell\ell$0)/V_6O_{13}(ℓ00)の回折に加えて明瞭な VO_2(M)(011)による回折が得られた。本実験では VO_2(M)のみによる回折は得られていないが，得られた薄膜において TiO_2 分散型の VO_x 薄膜で見られた TiO_2 によるナノ粒子状の析出物が見られないこと，X 線光電子分光 (XPS) 測定において TiO_2 による結合エネルギーより低エネルギーのスペクトルが得られていることなどから Ti がドープされた VO_2(M)薄膜が得られている可能性が考えられる。

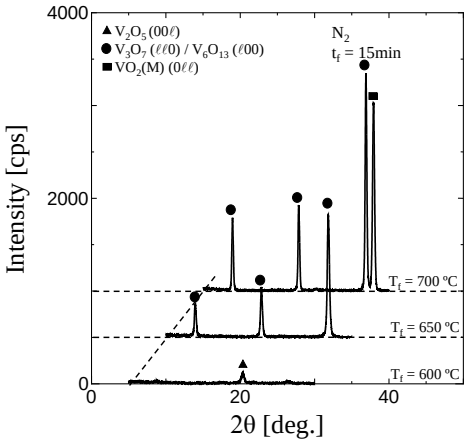

Fig. 1 XRD patterns of VO_x thin films (x_m = 10 %).

【参考文献】[1] ヴァン・ニュ・ハイ 他，第 65 回応用物理学会春季講演会(2018.3) 17p-P2-4.
[2] M. Nishikawa *et.al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 50 (2011) 01BE04.