卒業研究報告

題 目

酸化モリブデンの作製と評価

指導教員

河東田 隆 教授

報告者

赤木 敏和

平成 13年 2月 9日

高知工科大学 電子・光システム工学科

目次

第1章 序論

1-1	研究背景と目的	1
1-2	本論文の構成	2

第2章 酸化装置と評価方法

2-1	はじめに	3
2-2	酸化装置	3
2-3	X線回折法	8
2-4	顕微ラマン分光法	9
2-5	走查型電子顕微鏡	10
2-6	まとめ	12

第3章 酸化モリブデンの作製

3-1	はじめに	13
3-2	酸化方法	13
3-3	基板の前処理	13
3-4	酸化モリブデンの作製	14
3-5	まとめ	16

第4章 酸化モリブデンの評価

4-1	はじめに	17
4-2	X線回折法による評価	17
4-3	顕微ラマン分光法による評価	18
4-4	走査型電子顕微鏡による表面観察	19
4-5	まとめ	19

第5章 結論

参考文献	32
謝辞	33

第1章

序論

1-1 研究背景と目的

現在、酸化物半導体としてすでに実用化されているのは、ZnO, CdO 等がある。本研 究で用いるモリブデンは、酸化することにより酸化物半導体になる可能性がある。

モリブデンは、クロム族に属する遷移元素の一つで原子番号 42、原子量 95.94 であ る。銀白色の固体金属であり、植物の窒素同化に必要であるほか、いくつかの酸化還元 酵素の触媒作用に必要であるなど、生体にとって重要である。1778 年スウェーデンの C. W. Scheel が輝水鉛鋼を硝酸で分解し、白色の酸化物を得て名づけられた。現在では、 高融点で耐酸性が強いので,特殊鋼製造に用いられる。

1782 年 P.J. Hjelm はその酸化物を炭素で還元し、金属を得た。そして長い歴史に培わ れ、今世紀には主に照明素材として、人々の暮らしを照らしてきた。近年では、その優 れた基本特性が脚光を浴び OA 機器から原子力プラントに至る、あらゆる分野でハイテ クを支える先端素材として活用されている。このことについては、タングステンもモリ ブデンと同様に活用されている。

モリブデンは、世界中に広く存在しているが、その量は比較的多くない。重要な鉱物 は輝水鉛鋼であり、モリブデンはその輝水鉛鋼から抽出するか、銅精錬の副産物として 得られる。また、ステンレス鋼のような特殊鋼の製造には、酸化物のまま利用できる。 さらに純粋なモリブデン金属を精製するには、アンモニア水に溶かしてモリブデン酸ア ンモニウムとして再結晶させ、それを水素還元することによって得られる。

酸化モリブデンの中でよく知られているのは、MoO₂, MoO₃である。この二つの酸化 モリブデンの中間の組成をもつものには Mo₄O₁₁, Mo₅O₁₄, Mo₁₇O₄₇等が知られている。こ れらの酸化モリブデンのすべてが酸化物半導体になるわけではなく、二酸化モリブデン (MoO₂)が酸化物半導体になるといわれている。この酸化モリブデンは、水素により 還元し加熱することによってつくられる。金属モリブデンまたは硫化物などのモリブデ ン化合物は常温では空気及び、酸素とは反応しないが酸素中で高温加熱することによっ て MoO₃が得られる。多くの非金属と高温で反応するが、しばしば組成の定まらない生 成物を生じる。

以上のことより本研究では、酸化装置を作製し、モリブデンを酸化させ、酸化モリブ デンの作製、及び評価を目的とする。

1-2 本論文の構成

本論文は、以下に述べる全5章により構成されている。

第1章序論では、本研究の背景と目的、構成について述べる。

第2章では、本研究で作製した酸化装置、またはその酸化装置を使用して作製した酸 化モリブデンを評価するために用いた X 線回測定、顕微ラマン分光法、走査型電子顕 微鏡の原理についての説明をする。

第3章では、主に酸化モリブデンの作製について説明する。また、モリブデンの酸化 方法や、基板の前処理についても説明する。

第4章では、作製した酸化モリブデンをX線回折測定や顕微ラマン分光法、走査型 電子顕微鏡で評価したことについて説明する。

第5章は、本研究のまとめとする。

第2章

酸化装置と評価装置

2-1 はじめに

ここでは、酸化装置の作製や使用方法などについて説明する。また、その酸化装置に よってできた酸化モリブデンの評価に用いた装置(X線回折装置、顕微ラマン分光器、 走査型電子顕微鏡)の原理についての説明もする。

2-2 酸化装置

モリブデンを酸化させるために、まず酸化装置を作製した。この酸化装置は、主に酸化炉、温度計、サイリスタ、マスフロコントローラー、ガスボンベ、配管等で構成されている。この酸化装置の一部分である酸化炉の概略図を図 2-1 に示す。また、その酸化装置の概略図を図 2-2 に示す。



図 2-1 酸化炉の概略図



図 2-2 酸化装置の概略図

図 2-1 に示した酸化炉の温度は、温度計に酸化の温度値を設定しても、その酸化炉の 位置によって異なる。酸化炉の温度は、中心が最高温度になり、端に寄るほど温度は低 くなる。すると酸化を行う場合、モリブデンを酸化炉のどの位置に配置するかが問題に なってくる。そこで、酸化炉の温度分布を取り、モリブデンを配置する位置を決定した。 その温度分布を図 2-3 に示す。また、この図は O₂, 250 SCCM のガスを流しながら温度 分布をとったものである。



図 2-3 酸化炉の温度分布

この温度分布の図を見て、グラフがほぼ平行になっている場所にモリブデンを設置し、 酸化を行う。また、多少の温度のずれは必ず出る。

次に、酸化炉の温度の上昇時間と下降時間を図 2-4, 2-5 に示す。図 2-4 の上昇時間は 2 種類のサイリスタを用いて計測した。その結果、上昇時間が早かったサイリスタ PAC15P を使用することにした。



図 2-5 酸化炉の温度降下

温度を上昇させる時に、PID 値のデータをとっておく。これは次に温度を上昇させる 時に、PID 値を入れておくと、設定した温度に到達すると自動的に停止し、一定の温度 を保てる。それぞれの温度の場合の PID 値を表 2-1 に示す。

到達温度	500°C	550°C	575°C	600°C	625°C	650°C
温度計	453°C	495°C	523°C	550°C	574°C	589°C
Р	0.8	0.7	0.7	0.7	0.6	0.6
Ι	2.04	2.23	1.95	1.73	1.7	1.69
D	0.51	0.55	0.48	0.43	0.42	0.42

表 2-1 PID 值表

到達温度	675°C	700°C	800°C
温度計	618°C	650°C	745°C
Р	0.6	0.6	0.6
Ι	1.56	1.59	1.35
D	0.39	0.38	0.33

また、この表 2-1 の PID 値は N₂ 250 SCCM のガスを流した状態で計測したデータである。

これで酸化ができる条件が揃ったので、酸化させるものを酸化炉に入れ、酸化炉を真空にする。次に設定温度の PID 値を入れる。温度を上昇させている間は、常に窒素をある程度流し続ける。設定温度に到達したら、窒素と酸素を酸化条件に合わせて流す。

これらの酸化手順により、酸化させるものを熱しながら酸素により酸化され、酸化物 が形成される。

2-2 X 線回折法

X線回折法(XRD:X-Ray Diffraction)とは、スリットにより平行にした X線を試料に入 射し、試料からの X線の反射を観測して回折条件を満足した角度位置を求め、結晶の 面方位を測定する方法である。

試料からの X 線の回折現象は、ブラッグの
回折条件を満足する限られた角度に非常に強い回折光が現れる。ブラッグの回折条件とは、
図 2-6 に示すように、原子が平行に並んでいる
原子網面の間隔を d()、網面に対する入射角と反射角とする。光路差 2d sin が波長の正数倍nのとき、隣接する原子網面からの散乱
波の位相がそろい回折現象を生じることであり



 $2d \sin = n$ (n は整数)

で表され、ブラッグの回折条件式という。

図 2-7 に X線回折装置の模式図を示す。X線回折装置はX線発生部、ゴニオメータ、 X線検出器、計数装置、システムコントローラ、コンピュータシステムで構成されてい る。X線の発生源として、銅(Cu)のターゲットを用いている。このターゲットに高エネ ルギーの電子を衝突させることによって、X線を発生させている。銅から発生される X 線の波長は =1.5418nm である。このゴニオメータは独立に回転する軸を2つもち、試

料面への X 線の入射角と反 射角が等しくなるよう X 線 検出器が試料の 2 倍の速さ マントローラで制御されて いる。X 線から発生した X 線はソーラ・スリット、 発散スリットを通り、細い 平行ビームとなって試料に 入射した X 線は回折現象を起こす。 回折光(反射光)は受光スリ ット、ソーラ・スリット、 散乱スリットを通りシンチ レーション・カウンタで検



図 2-7 X線回折装置の模式図

出される。検出された X 線は計数装置、システムコントローラを経てコンピュータシ ステムに記録される。X 線源から X 線は完全な平行光ではなく分散と呼ばれる広がり を持っているため、各スリットを用いて分散を制限、制御し空間分解能を改善させてい る。発散スリットは水平方向の分散を制限し、散乱スリットは水平方向の分散を制御し ている。受光スリットは測定の空間分解能を決めている。ソーラ・スリットは回折面に 垂直な方向の分散を制限している。シンチレーション・カウンタは X 線が入射すると 蛍光を発する。蛍光を発する物質は NaI 単結晶が使われ、X 線量のエネルギーに比例し た光子数を発生させる。発生した光子は電気量に変えられ電圧パルスになる。この電圧 パルスをカウントすることによって回折強度がわかる。強度が強い、つまり電圧パルス のカウント数が多いときブラッグの回折条件式の条件を満たし、回折ピークとなり、結 晶の面方位がわかる。

2-3 顕微ラマン分光法

図 2-8 に本研究で使用したラマン分光装置の模式図を示す。光源には、アルゴンイオ ンレーザの 514.5 nm の輝線を用いた。分光器に導入されたレーザは、はじめにレーザ バンドパスフィルタによって、514.5 nm 以外の成分が除去される。そして 2 つの対物レ



図 2-8 顕微ラマン分光装置の模式図

ンズによって、平行なビームとなる。そして2つのミラーで、ノッチフィルタに到達し たビームは反射して、顕微鏡の光学系に導入される。ノッチフィルタはこの角度ではミ ラーとして働く。顕微鏡内に導入されたレーザは、ミラーにより下方に向きを変え、対 物レンズを通して試料に照射される。顕微鏡に取り付けられた CCD カメラによって、 レーザの焦点位置を確認したり、試料表面を見て任意の場所を測定することができる。 顕微鏡には対物レンズが 3 つあり、10 倍、50 倍、100 倍となっており、これを変える ことにより、ビーム径が変わり、分解能も変わる。対物レンズ 50 倍が標準設定となっ ており、このときのビーム径は数μmである。試料で反射したレーザは、同じ光路で分 光器に戻る。ここではじめにノッチフィルタに到達するが、ノッチフィルタとレーザが、 この角度であると反射せず、レーザは通過する。このとき、レーザの、波長である 514.5 nm の成分だけが除去される。つまり、レイリー光は、除去され、ラマン散乱光のみ残 る。そしてスリットにより光が絞られ、ラマン散乱光のみプリズムミラーに到達する。 プリズムミラーに到達したラマン散乱光は、向きを変え、グレーティングにより分光さ れる。グレーティングは2つあり、2400本/mmと1800本/mm である。グレーティング の溝数が多いと分解能が上がる(1.3 倍)が、固定モードで測定できる領域が小さく(0.75 (倍)なる。またグレーティングの位置を制御するモータにエンコーダ付きステッピング モーターを採用しているため、グレーティングの位置精度は通常のモーターより格段に 向上している。グレーティングにより分光されたラマン散乱光は、プリズムミラーで向 きを変え、CCD 検出器で光学的信号を検出される。検出器にはマルチチャンネル型デ ィテクターを採用することにより、最短 1/100 秒で S/N 比の高い測定が可能となってい る。検出された信号は、PCによって処理され、ラマンスペクトルとして表示される。

2-4 走查型電子顕微鏡:SEM(Scanning Electron Microscopy)

SEM とは、細く絞った二次元的に走査する加速電圧数数十 kV の電子線を固体表面に 照射し、発生する電子線または光を検出、増幅、輝度変調し、走査に動機させたブラウン管上に画像として再生する顕微鏡である。同時に電子ビームの照射点から発生する特性 X 線を利用して、照射点近傍の元素分析を行うことも可能である。

加速された電子線を試料の表面に照射すると、図 2-9 のようにその試料の表面から、 二次電子(SE)、反射電子(後方散乱電子:BSE)、オージェ電子、X 線(特性・連続)、蛍光 が発生する。また、入射電子は試料電流となり,半導体材料ではキャリアを励起するの で、もし試料が薄ければ、他の一部は透過する。



図 2-9 照射(入射)電子線と物質の相互作用

SEM では、二次元的な画像を XY 軸の時系列的な映像信号によって構成され、二次 電子量の変化による画像のコントラストは、大部分は試料面の凹凸によって発生する。 また、反射電子量の変化や吸収電子量の差、キャリア電流、表面磁区/電位差によって 形像される事もある。

SEM は、図 2-10 に示すように、大きく分けると本体部と電気系部とから構成され ている。本体部は、電子光学系、試料ステージ、2 次電子検出器や電子光学系内部と試 料室を真空にするための排気系から成る。電子光学系は、数 keV から数十 keV のエネ ルギーをもった細い走査電子ビームをつくるためのもので、電子銃、コンデンサレンズ、 対物レンズから構成される。また、これにビームを走査するための走査コイル等が付属 している。電気系部は、電子銃に供給する安定化高圧電源、信号増幅・処理器等から成 る。



図 2-10 走査型電子顕微鏡 (SEM)の概略図

SEM の原理は、まず電子銃・電子レンズの電子光学系により、できるだけ細い電子 ビームを作り、試料面を偏向磁界により X-Y 軸走査させる。発生した二次電子は二次 電子検出器によって集められ、増幅されて表示ブラウン管の輝度信号となる。また、ブ ラウン管に写し出された画像はそのまま観察されるか、カメラにより写真登録される。 SEM の倍率は、試料上の走査幅とブラウン管の画面、あるいは記録写真画像の幅の比 である。

2-6 まとめ

本章では、本研究で作製した装置や、評価をするために用いた装置についての原理、 または説明をした。これらの装置を使用した結果は第3,4章に示す。

第3章

酸化モリブデンの作製

3-1 はじめに

これまで MoO₂の組成をもつ酸化モリブデンは、半導体であることが知られているが、 他の組成をもつものについては、あまり検討されていない。この MoO₂ は、灰褐色から 黒色の単結晶系結晶で、変形ルチル型構造である。そして、MoO₂ は一般的に酸化モリ ブデンあるいはモリブデン酸塩を水素とともに熱して形成される。また、500 以上で 水素と反応して金属モリブデンを与え、塩素と反応して二塩化二酸化モリブデンになる。 構造は、MoO₆の8面体の稜を共有した鎖状で、Moは中心からずれて二つの Mo が組に なっている。酸とアルカリには反応しないが、硫酸には少し溶け、硝酸では MoO₃ とな る。本章ではモリブデンの酸化方法や酸化条件等、酸化モリブデンの作製方法について 述べる。

3-2 酸化方法

まず、酸化方法についての説明を行う。通常、金属等を酸化させる場合、酸化炉に酸 化させる金属等を入れ、酸化炉を真空にする。次に設定温度の PID 値を入れる。温度を 上昇させている間は、常に窒素をある程度流し続ける。設定温度に到達したら、窒素と 酸素を酸化条件に合わせて流す。

また、モリブデンを酸化させるにあたって、温度の値、ガスの流量、酸化時間を変化 させて、研究を行った。

3-3 基板の前処理

モリブデンはそのままだと 自然酸化しているので、酸化 をする前に基板となるモリブ デンの前処理をする必要があ る。洗浄方法は表 3-1 に示す。 表 3-1 基板洗浄方法

アセトンで3分間、超音波洗浄する。 メタノールで3分間、超音波洗浄する。 超純水で3分間、超音波洗浄する。 硫酸に1分間、モリブデンをつけておく。 窒素ガスでブローする。 超純水でゆすぐ。 アセトンはモリブデンに付着している有機物を落とすために、3分間超音波洗浄する。 また、メタノールはアセトンを落とすためであり、超純水はメタノールを落とすためで ある。最後にアセトンで落としきれない有機物を落とすために硫酸を使用したところ、 きれいなメタル色になった。

その他に硝酸も使用したところ、洗浄した時点でモリブデンの一部分が青く変色した。 その結果、有機物が落ちた感じになった硫酸での洗浄方法を選択した。

また、それぞれの液体の量は表 3-2 に

示す。最後の超純水は、硫酸の後の洗 浄なので少し多めの 40ml となっている。

表 3-2	前処理時の洗浄液の量		
	アセトン	20ml	
	メタノール	20ml	
	超純水	20ml	
	硫酸	10ml	
	超純水	40ml	

3-4 酸化モリブデンの作製

酸化させるモリブデンの大きさは、10mm×10mmで厚さは0.1mmである。このモリ ブデンを酸化するにあたってさまざまな条件を与えた。つまり、酸化温度、ガスの流量、 酸化時間を変化させ、モリブデンの酸化を行った。最初に、ガスの流量と酸化時間を一 定にし、温度を変化させた場合の酸化条件を表3-3に示す。

最初は、O₂ と N₂の比は1:1にし、 酸化時間はまず 30 分とした。酸化温度は 表 3-3 では 500~675 となっているが、 これは 500 から 25 おきに変えている。 実際最初に酸化を行った温度は 700 だが この場合、モリブデン 10mm × 10mm の形 がなくなり、酸化炉の排気側にモリブデン の結晶の様なものが付着していた。その ため表 3-3 に示したのような酸化温度で研 究を行った。

O ₂ の流量	250SCCM
N ₂ の流量	250SCCM
酸化時間	30分
酸化温度	500 ~ 675

表 3-3 温度をふった場合の酸化条件

その結果、どの酸化温度に対しても、表面はどれも同じ様に白色の膜が形成されていた。しかし、500 と 600 で酸化を行った場合は、他の酸化モリブデンとは少し異なっていた。

500 で酸化を行った場合、表面が一部分だけ酸化されており、あまり良い膜ではな

かった。それに対して 600 で酸化を行った場合は、表面は白色ではなかったが、薄い 膜が形成されている感じであった。

次に、酸化時間を変化させてみた。その酸化条件を表 3-4 に示す。

この酸化条件の場合は、10分で酸化 を行った場合、表面は一部分だけ膜が 形成されていた。60分で酸化を行った 場合は、表面全体的に白色の膜が形成 されていた。

表 3-4	時間をふった場合の酸化条件		
	O_2 の流量 N_2 の流量 酸化時間酸化温度	250SCCM 250SCCM 10 分, 60 分 600	

最後に、O₂, N₂のガス流量を変化させて酸化を行った。その場合の酸化条件を表 3-5-1, 3-5-2 に示す。

O_2 の流量	450SCCM
N_2 の流量	50SCCM
酸化時間	30分
酸化温度	600

表 3-5-1 ガス流量を変えた場合の酸化条件

表 3-5-2	ガス流量を変えた場合の酸化条件		
	O ₂ の流量	50SCCM	
	N ₂ の流量	450SCCM	
	酸化時間	30分	
	酸化温度	600	

このようにガス流量を変化させた酸化条件の場合、表 3-5-1 のように O₂ の流量を

450SCCM, N_2 の流量を 50SCCM にした時は、白色の膜が全体的に形成されていた。しかし、表 3-5-2 のように O_2 の流量を 50SCCM, N_2 の流量を 450SCCM にした時は、表面の一部分に光沢のある結晶のようなものが形成されていた。

3-5 まとめ

本章では、モリブデンの酸化方法や基板の前処理、酸化モリブデンの作製について述 べた。

基板の前処理では、洗浄方法のデータがなかったので、最初は硫酸と硝酸で試し、結 果的に硫酸によって洗浄することに決定した。しかし、もっと良い前処理の方法がある 可能性がある。そうすると、前処理の方法を変更し、現在の酸化モリブデンよりも良い 膜が形成されると考えられる。

酸化モリブデンの作製にあたっては、酸化温度、酸化時間、ガスの流量を変化させ、 モリブデンの酸化を行った。その結果、表面の感じは表 3-3 の条件で、酸化温度が 600 付近で酸化を行った場合が最良であると考えられる。表 3-4 の条件では、60 分で酸化を 行った場合、また表 3-5-1 の条件で酸化を行うと最良であると考えられる。これらのこ とより、酸化温度は 600 程度で酸化時間は 60 分で酸化を行うことが最適であると考 えられる。ガスの流量は O₂, N₂ の流量比を現在見当中だが、現段階で考えられることは、 N₂ に対して O₂ の流量が多い方が最適であると考えられる。

これらの考慮は、評価する前のことである。作製した酸化モリブデンの明確な結果の 詳細は、第4章の酸化モリブデンの評価で説明する。

第4章

酸化モリブデンの評価

4-1 はじめに

本章では、作製した酸化モリブデンの評価について説明する。その評価については X 線回折法、顕微ラマン分光法、走査型電子顕微鏡により行った。

X線回折法では、モリブデンを酸化することにより表面にあいまいな酸化モリブデン が形成されているかを観察し、ラマン分光法では、作製した酸化モリブデンのラマンス ペクトルを出し、ラマンモードを見つけ、構成された酸化モリブデンを明らかにした。 また走査型電子顕微鏡を用いて、酸化モリブデンの表面観察を行った。

4-2 X線回折法による評価

作製した酸化モリブデンを X 線回折法により評価した。また、表 3-3 の条件でモリブ デンを酸化した評価結果を図 4-1 に示す。

図 4-1 のピーク位置に形成された酸化モリブデンを示している。これは、過去の酸化 モリブデンのデータを見て、そのように示している。実際はその過去のデータの波長が、 研究室のX線回折装置の波長と異なっているので、そのデータから正しい波長により、 計算をしてピーク位置に形成された酸化モリブデンを見つけ出した。

計算方法は、まず作製した酸化モリブデンを X 線回折装置により測定する。次に、 研究室の X 線回折装置の波長 =1.5418nm 用いて過去の酸化モリブデンデータ全ての 2 を計算する。その計算は、下に示すブラッグの回折条件式を用いる。

$$2dsin = n$$
 (n=1)

この計算をすることによって、過去のデータに示される2 が波長 =1.5418nm の場合 の2 になる。計算により導き出した全ての2 の中から、測定の結果出てきたピーク の2 と一致または、近い値を見つけ出す。その2 が記載されている過去のデータか ら、図4-1 に示しているような形成された酸化モリブデンを明らかにした。

図 4-1 に示されている全てのピークを見ると、ある 2 の位置に全てモリブデンのピ ークが出ている。これは、モリブデンの酸化膜が薄いので X 線が透過してモリブデン (Mo)のピークが出ていると思われる。逆に酸化膜が厚いと、X 線が透過されずに回 折され、酸化モリブデンのピークが出てくると思われる。

また Mo のピークの横に斜方晶 (orthorhombic)の MoO₃のピークが出ているが、こ のピークは Mo のピークとほぼ一つのピークとなっている。よって、酸化モリブデンが その部分に形成されているとは考えにくい。しかし、Mo のピークに対して斜方晶の MoO₃のピークは半分以上なので、この MoO₃は形成されていると考えられる。また、 この Mo, MoO₃のピークは酸化温度に依存しないことが明らかになった。

図 4-1 を見るとわかるように、500 ,550 で酸化を行った場合は、あまりピークは 出ていないが、650 程度で酸化を行った場合はピークの数が増加しているようである。

次に、表 3-4 の酸化条件によりモリブデンの酸化を行った場合の評価結果を図 4-2 に 示す。これは酸化時間を 10 分と 60 分でモリブデンの酸化を行ったものだが、表 3-3, 3-5 の酸化条件で酸化を行ったものと比較してみると、全く異なっている。10 分で酸化を 行った場合は他の酸化条件で酸化を行った場合と同じだが、60 分で酸化を行った場合 の評価結果を見ると、全く異なっていることがわかる。MoO₃ は形成されていたが、 Mo₈O₂₃, Mo₅O₁₄, Mo₄O₁₁等の酸化モリブデンも形成されていた。また、Mo のピークが他 の酸化条件の場合と比較すると極端に弱いことがわかる。

図 4-3 に示す評価結果は、表 3-5 の酸化条件によりモリブデンの酸化を行った場合で ある。ガス流量の値を変えて酸化を行った結果、表面を観察したところ良くなかったが、 X 線回折による評価結果を見ると、Mo のピークだけが目立って出ている。また図 4-3 を見るとわかるように、窒素よりも酸素のガス流量を多くし、酸化を行った場合が良い 結果が出ている。したがって、これらの評価結果からは、どの酸化条件に対しても、主 成分は MoO₃ であることが明らかである。

4-3 顕微ラマン分光法による評価

ここでは、作製した酸化モリブデンをラマン分光法により評価した結果を示す。また、 表 3-3 の酸化条件でモリブデンの酸化を行った評価結果を図 4-4 に示す。

酸化モリブデン MoO₃は、998cm⁻¹, 811cm⁻¹の位置に A_g ラマンモードのピークがある。 そこでこの図を見ると、どれを見ても約 998cm⁻¹, 811cm⁻¹のところにピークが出ている。 したがって、この二つのピークは MoO₃の A_g ラマンモードの位置に近いので、MoO₃が 構成されていると考えられる。また、この図の酸化温度が 650 の場合を見ると、約 906cm⁻¹, 452cm⁻¹, 428cm⁻¹の位置にピークが出ている。このピークは、他の三つのラマン スペクトルには出ていない。したがって、その位置には組成比の異なる酸化モリブデン が形成されていると考えられる。

図 4-5 は酸化時間を変化させたラマンスペクトルである。X 線回折測定結果では大き な変化がみられたが、このラマンスペクトルではピークがシャープで、ほぼ変化がない ように見える。

図 4-6 はガス流量を変化させたラマンスペクトルである。両方とも A_gラマンモード のピークは出ている。しかし O₂50SCCM, N₂450SCCM で酸化させた場合のラマンスペク トルは、O₂450SCCM, N₂50SCCM で酸化させた場合のラマンスペクトルと比較すると乱 れている。これは表面が荒れていたので、それが原因であると考えられる。

4-4 走査型電子顕微鏡による評価

ここでは、本研究で作製した酸化モリブデンの表面を、走査型電子顕微鏡において観察した結果を示す。図4-7 は Mo の SEM 像である。この図4-7 を見れば図4-8~図4-15 までを見ると、酸化モリブデンが形成されていることがわかる。また、それぞれの酸化 条件に対して、表面がすべて異なることもわかる。しかし、どれを見ても表面に凹凸が あり荒れていることが明らかになった。また、図4-15 は結晶のようなものが形成され ていた。これらの図において、酸化モリブデンは形成されているようだが、均一な酸化 膜は形成されていないことが明らかになった。

4-5 まとめ

本章では作製した酸化モリブデンをX線回折測定、顕微ラマン分光法、走査型電子顕 微鏡において評価した結果を述べた。その結果、酸化させたモリブデンは確実に酸化モ リブデンとなっていた。また、作製された酸化モリブデンの主成分が MoO₃ であること が明らかになった。

このことは、X線回折測定結果において出たピークがほぼMoO₃のピークであること から明らかであり、また顕微ラマン分光法においては、確実に約 998cm⁻¹, 811cm⁻¹のピ ーク位置に MoO₃の A_gラマンモードが出ていることから明らかになった。また走査型 電子顕微鏡において表面観察した結果、これらの酸化条件では均一な酸化膜は形成され ず、表面には凹凸がある荒れた酸化モリブデンが形成されることが明らかになった。



図 4-1 酸化温度を変化させた X 線回折測定結果



図 4-2 酸化時間を変化させた X 線回折測定結果



図 4-3 ガス流量を変化させた X 線回折測定結果



図 4-4 酸化温度を変化させたラマン分光法結果



図 4-5 酸化時間を変化させたラマン分光法結果



図 4-6 ガス流量を変化させたラマン分光法結果







図 4-8 500 , 30min, O₂N₂250SCCM で酸化させた SEM 像



図 4-9 550 , 30min, O₂N₂250SCCM で酸化させた SEM 像



図 4-10 600 , 30min, O₂N₂250SCCM で酸化させた SEM 像



図 4-11 650 , 30min, O₂N₂250SCCM で酸化させた SEM 像



図 4-12 600 , 60min, O₂N₂250SCCM で酸化させた SEM 像



図 4-13 600 , 10min, O₂N₂250SCCM で酸化させた SEM 像



図 4-14 600 , 30min, O₂450SCCM, N₂50SCCM で酸化させた SEM 像



図 4-15 600 , 30min, O₂50SCCM, N₂450SCCM で酸化させた SEM 像

第5章

結論

モリブデンが酸化物半導体になる可能性があるということから本研究では、まず酸化 装置の作製から始め、さまざまな酸化条件を与え、板状のモリブデンを酸化させた。 結果、酸化モリブデンは確実に形成されていた。

X 線回折測定結果においては、酸化温度に依存しない Mo と MoO₃が発見された。またこの Mo と MoO₃は 59°付近にあり、常に一定のところにピークが出ることが明らかになった。

顕微ラマン分光法においては、どのラマンスペクトルにも 998cm⁻¹, 811cm⁻¹のところ に Ag ラマンモードのピークが必ず出ることが明らかになった。

走査型電子顕微鏡においては、Moと酸化させたモリブデンの表面を比較し、酸化物 と考えられるものが形成されていることが明らかになった。

これらの X 線回折測定結果、顕微ラマン分光法、走査型電子顕微鏡において酸化モ リブデンは形成されており、その主成分が MoO₃ であることが明らかになった。

参考文献

- 【1】 高橋 清·新居 和嘉 監修 「半導体·金属材料用語辞典」 工業調査会(1999)
- 【2】 堀内 繁雄 「電子顕微鏡 Q&A」 アグネ承風社 (1996)
- 【3】 吉田 貞史著 「応用物理工学選書3 薄膜」 培風館(1990)
- 【4】 河東田隆 「レーザラマン分光法による半導体の評価」 東京大学出版会 (1988)
- 【5】 合志陽一 佐藤公隆 「X線分析最前線」 アグネ技術センター(1998)
- [6] Hirata, Ishioka, and Kitajima Appl. Phys. Lett., Vol. 68, No. 4, 22 January 1996
- [7] Y. Iriyama et al. / Solid State Ionics 135 (2000) 95-100
- [8] H. C. Zeng / Journal of Crystal Growth 203 (1999) 547-553
- 【9】 高柳 邦夫 「半導体計測評価事典」 株式会社サイエンスフォーラム
- 【10】 加藤 誠軌 「セラミックス基礎講座3 X線回折分析」

株式会社内田老鶴圃

【11】 馬淵 久夫 「元素の事典」 株式会社朝倉書店

謝辞

本研究は、高知工科大学工学部電子・光システム工学科河東田隆教授の指導の下で行われたものである。河東田教授には卒業研究を進めるにあたり、研究の方針、姿勢など 数多くのことを教わりました。河東田教授の実験一般にわたる丁寧なご指導に深く感謝 いたします。

西田謙助手には、卒業研究の当初から実験方法や装置の作製方法等についてご指導い ただきました。氏のご指導のおかげで、本研究を行うことができました。誠にありがと うございました。

当研究室の先輩である森沢桐彦氏には、評価装置の操作方法や評価方法、基板の洗浄 方法等、多くのことについてご指導いただきました。深く感謝いたします。

本研究の共同研究者である上條富士太氏とは、共に研究を行えたことに心から感謝いたします。

当研究室の卒論生であった方々に深く感謝いたします。多くの有意義な議論、意見は 何事にも代え難いものでした。

最後に、本研究を進めるにあたり、様々なご協力をいただきました教授の方々に深く 感謝すると共にお礼を申し上げます。誠にありがとうございました。