

# 卒業研究報告

題 目

モリブデン酸化装置の作成と薄膜形成

---

指 導 教 員

河東田 隆 教授

---

報 告 者

上條 富士太

---

平成 12 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 本研究の背景と目的-----     | 2 |
| 1.2 モリブデンの性質と用途-----   | 2 |
| 1.3 酸化モリブデンの種類と性質----- | 3 |

### 第2章 酸化装置の設計と作製

|                |    |
|----------------|----|
| 2.1 はじめに-----  | 4  |
| 2.2 配管系-----   | 5  |
| 2.3 炉と電力系----- | 9  |
| 2.4 まとめ-----   | 13 |

### 第3章 モリブデン薄膜の作製

|                 |    |
|-----------------|----|
| 3.1 はじめに-----   | 14 |
| 3.2 基板の前処理----- | 14 |
| 3.3 酸化-----     | 15 |
| 3.31 酸化条件-----  | 16 |
| 3.4 まとめ-----    | 16 |

### 第4章 モリブデン酸化膜の評価

|                       |    |
|-----------------------|----|
| 4.1 はじめに-----         | 17 |
| 4.2 光学顕微鏡による表面観察----- | 17 |
| 4.3 X線回折による評価-----    | 22 |
| 4.4 ラマン分光法による評価-----  | 27 |
| 4.5 まとめ-----          | 31 |

### 第5章 結論

参考文献

謝辞

## 第 1 章

### 序論

#### 1.1 本研究の目的と背景

酸化物半導体は古くから多くの物質、例えば酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化カドミウム、酸化ニッケル、酸化スズ、酸化チタン、酸化バナジウム、酸化インジウム、チタン酸ストロンチウムなどが研究されてきた。その一つに酸化モリブデンがあるが十分に研究されていない。現在までに半導体になる性質、成長制御が難しい、などが知られている。そこで、金属モリブデンを酸化することにより、酸化モリブデンの薄膜を作製し、酸化膜がどのような電気的性質を持っているかについて研究を行った。電気的性質を測定するには、均一の表面を持った酸化膜を作製しなければならない。そこで、酸化膜の成長を制御して薄膜を製作するための酸化装置を製作し、均一な表面を持った酸化膜を作製することを目標とした。

#### 1.2 モリブデンの性質と用途

モリブデン(molybdenum)は銀白色で延性があり、ガラスより柔らかい。体心立方構造( $a=3.147 \text{ \AA}$ )で、金属結合半径  $1.36 \text{ \AA}$  である。融点  $2620^{\circ}\text{C}$ 、沸点  $4660^{\circ}\text{C}$  で、極低温から高温に至るまで機能的に極めて強い。製法は酸化モリブデン(VI)を熱しながら( $900\sim 1000^{\circ}\text{C}$ )水素で還元する方法が一般的に用いられる。常温では空気、酸素とは反応しないが、フッ素と反応し塩素とは徐々に反応する。 $500^{\circ}\text{C}$  以上では酸化され酸化モリブデン(VI)になる。臭素、硫黄、炭素、珪素、ホウ素とは高温で反応する。窒素とは  $900^{\circ}\text{C}$  以上でもほとんど反応しない。水蒸気と反応し、冷時にはモリブデンブルー、熱時には酸化モリブデン(IV)を生じる。多くの非金属と反応するが、しばしば組成のわからない生成物が生じる。モリブデンは塩酸、希硫酸、フッ化水素酸には煮沸しても反応しないが、濃硝酸、熱濃硫酸、王水、リン酸では反応して酸化モリブデン(VI)となる。モリブデンの化合物は 2,3,4,5,6 価が知られている。ひとつの化合物の中に 2 つ以上の原子価が共存することがあり、化学式はきわめて複雑である。

モリブデンは生産量の大部分が製鋼業で用いられ、硬度、靱性、低温成形性、溶接用を向上させるために合金鋼に添加させる。工具鋼においては高温耐久性を与え、軟化と熱履歴に対する抵抗を向上させている。モリブデンは融点が炭素、タングステン、ロジウム、タンタルに次いで高く耐熱材料として電球、電子管、ヒーター、高温用熱電対の金属材料に使用される。電子工業においては接点材料、電極などに用いられる。

### 1.3 酸化モリブデンの種類と性質

酸化数 4,5,6 価のモリブデン化合物が知られているが、このほかに不確実な化合物として 2,3 価の化合物、およびモリブデンブルーのような組成の明確でない化合物が知られている。もっとも安定な化合物は 6 価の化合物で、モリブデンまたは酸化モリブデンを空气中で熱すると常にこのものが最終生成物となる。

- i. 酸化モリブデン(II)MoO の存在はきわめて不確実であり、純粋な物は分離されていない。
- ii. 酸化モリブデン(III)Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は存在するとされているが、確実ではない。
- iii. 酸化モリブデン(IV)MoO<sub>2</sub> は灰褐色から黒色の単斜晶系結晶ですこしゆがんだルチル構造をとっている。格子定数  $a=5.610\text{ \AA}$   $b=4.843\text{ \AA}$   $c=5.526\text{ \AA}$   $\beta=119.62^\circ$ 。電気の良導体で比抵抗は  $8.8 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}(500^\circ\text{C})$ 。500°C 以上では水素と反応して金属となる。塩化水素、酸、アルカリとは反応せず硫酸にわずかに溶ける。硝酸、硝酸銀では酸化モリブデン(VI)となる。
- iv. 酸化モリブデン(V)Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は暗紫色、水に不溶。硫酸、塩酸に難溶。常温で伝導率が大い。
- v. 酸化モリブデン(VI)MoO<sub>3</sub> は無色の斜方晶系結晶。融点 795°C、沸点 1155°C。格子定数  $a=3.92\text{ \AA}$   $b=13.94\text{ \AA}$   $c=3.66\text{ \AA}$ 。空气中できわめて安定だが昇華しやすい。空气中でのシヤク熱最終生成物は常にこの物になる。水素と熱すると 300~470°C で MoO<sub>2</sub> になり、500°C 以上で金属となる。普通の酸に不溶で、フッ化水素酸、濃硫酸に可溶。アルカリ、アンモニア水、炭酸アルカリに溶け、水にはいくらか溶ける。

上記の生成物のほかに化合物 MoO<sub>2</sub> と MoO<sub>3</sub> の中間の組成、Mo<sub>n</sub>O<sub>3n-1</sub> の形で表せる Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, Mo<sub>8</sub>O<sub>23</sub>, Mo<sub>9</sub>O<sub>26</sub>, Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, Mo<sub>17</sub>O<sub>47</sub>, Mo<sub>5</sub>O<sub>14</sub>, Mo<sub>18</sub>O<sub>52</sub> などが知られ、多くは青から紫色に強く呈色している。

#### ルチル構造

化学式 AX<sub>2</sub> で示される化合物に見られる図 2.1 で示す結晶構造。正方晶系に属する。

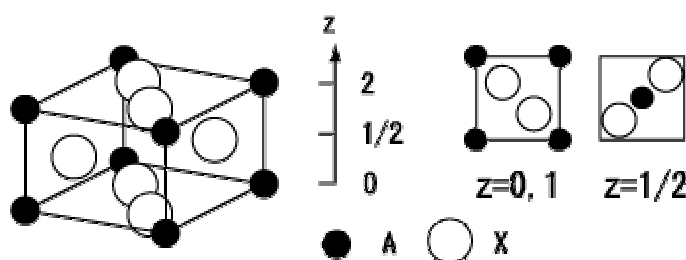


図 1.1 ルチル構造

## 第 2 章 酸化装置の設計と作製

### 2.1 はじめに

モリブデンを酸化させ膜厚を制御するための条件は、酸化温度、酸化時間、酸素ガスの流量である。そこで、酸化装置はこれら条件をそれぞれ制御できるよう設計、製作を行った。

一般的な酸化炉の温度制御には酸化炉へ供給する電力を制御させるサイリスタ、酸化炉内部の温度を測定する熱電対、熱電対からの信号に基づきサイリスタへ供給する電力を決定するデジタル指示調整計の組み合わせが用いられている。酸化炉の温度制御はこの組み合わせで行うことにした。モリブデンは 500℃ 台から酸化が始まり、酸化によって生成された酸化モリブデン(VI)の融点は 800℃ 近辺のため、少なくとも 800℃ 以上まで加熱でき、なんらかの事故により酸化炉の温度が上昇してしまうことを想定し、+30%の余裕を持たせた 1100℃ まで耐える酸化炉が必要である。また、酸化炉内部に直径 28mm 程度の石英管が入れられること、さらに炉の中央付近に熱電対の挿入口があることを条件とし酸化炉を選定し、上記の条件を全て満たす 800W、100V、8A、Max 1100℃ の仕様の酸化炉を使用した。酸化炉内部の温度測定には酸化炉の最高温度 1100℃ を越える 1400℃ 近まで測定できる白金・白金ロジウム熱電対を使用するのが望ましいが、高価であるゆえマイナス数十℃ から 1000℃ 付近まで測定のできるクロメル・アルメル熱電対を使用することにした。酸化炉の仕様により 8A 以下で運用しなければならないため、最大電流 8A 以下のサイリスタが理想であるが入手できず最大電流 15A のサイリスタ(株式会社 シマデン PAC-31Z 15A 型)を使用した。サイリスタの電力量調整にはデジタル指示調節計(大倉電気株式会社 EC5500B)を使用した。モリブデンは高温で安定であるが、不必要に高温下に曝されないよう 30 分で 500℃ まで加熱できることを目標とした。

酸化時間の制御は、目標の酸化温度に達した時に酸素を流し酸化を開始し、酸化時間が終了時に酸素を止め酸化を止める方法を取った。この時、酸化を素早く止めるため、窒素を流し酸素を追い出した。窒素は 99.9995%、酸素は 99.9% の高純度ガスを使用した。

ガス流量の制御はフロート方式より流量制御が極めて容易、かつ高精度なマスフローコントローラ(コフロック株式会社 MODEL3650)を使用した。ガス流量調節可能なラインは窒素、酸素、その他のガス用の 3 ライン設けた。

また、大気の影響を防ぎ、バックグラウンドを下げた酸化を行うために真空ポンプを取り付けた。

## 2.2 配管系

配管に使用するチューブは曲げ、切断の加工が比較的容易、かつ丈夫である 1/4in ステンレスチューブを使用した。1/4in ステンレスチューブはチューブベンダーと呼ばれる工具を使用しなければ、曲げることが困難である。チューブ同士の接続には取り外しの容易にできるユニオンと呼ばれる継ぎ手を使用した。ガスボンベとマスフローコントローラ間には、ガスボンベ内の圧力(最高 150MPa)をマスフローコントローラの使用圧力範囲(49～294KPa)に抑え、酸化を行う時、1 気圧(101.3kPa)程度の出圧になるように、ガスボンベにレギュレーターを接続してある。レギュレーターで調節した。ガスボンベ交換時にボンベの位置を元の位置と同じにすることは容易ではない。そこで、1/8in、1m のステンレスチューブを螺旋状に加工し、レギュレーターと酸化炉本体からの 1/4in チューブ間に取り付け、位置のずれを吸収させた。チューブをレギュレーター、バルブ、マスフローコントローラ、ユニオンへの接続は、あらかじめユニオンに接続したチューブを使用した。マスフローコントローラなど締め付け時のトルクに弱い機器、部品の破損を防ぎ、ガス漏れが無く確実に接続できるようにするためである。石英管との接続にはゲージポートを改造した大型のツールを使用した。ツールは試料の出し入れ時に石英管から取り外すため、ツールとチューブ間にはフレキシブルチューブを使用した。ツールに石英管を挿入した状態は図 3.1 である。Oリングは内側で石英管を、下部で本体のテーパ部をシールしており、金属製のリングを介して袋ナットがOリングを押さえつける構造になっている。そのため、石英管内の圧力が0.015～0.02Mpaを越えるとOリングが石英管を支えきれずツールが外れる。石英管内の圧力は 0.01Mpa 以下にしなければならない。石英管内の圧力は石英管より下流側に接続した圧力計で知ることができる。圧力計は真空ポンプで空気をひき、リークチェックを行う時にも使用する。

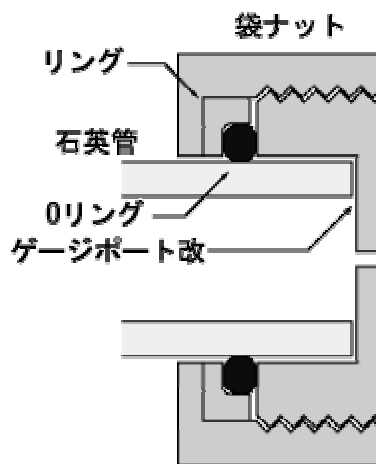


図 3.1 石英管とツールとの接続

初期の設計において、真空ポンプは直接 1/4in チューブと接続し、なおかつ酸化装置内部に設置していた。そのため、真空ポンプを作動させた時の振動により、チューブの各接続部分のナットが緩みガス漏れを起こす原因となった。真空ポンプとチューブ間にフレキシブルチューブを使い、真空ポンプを酸化装置に接触しないように配置しなおすことでナットのゆるみを抑えガス漏れを防止している。

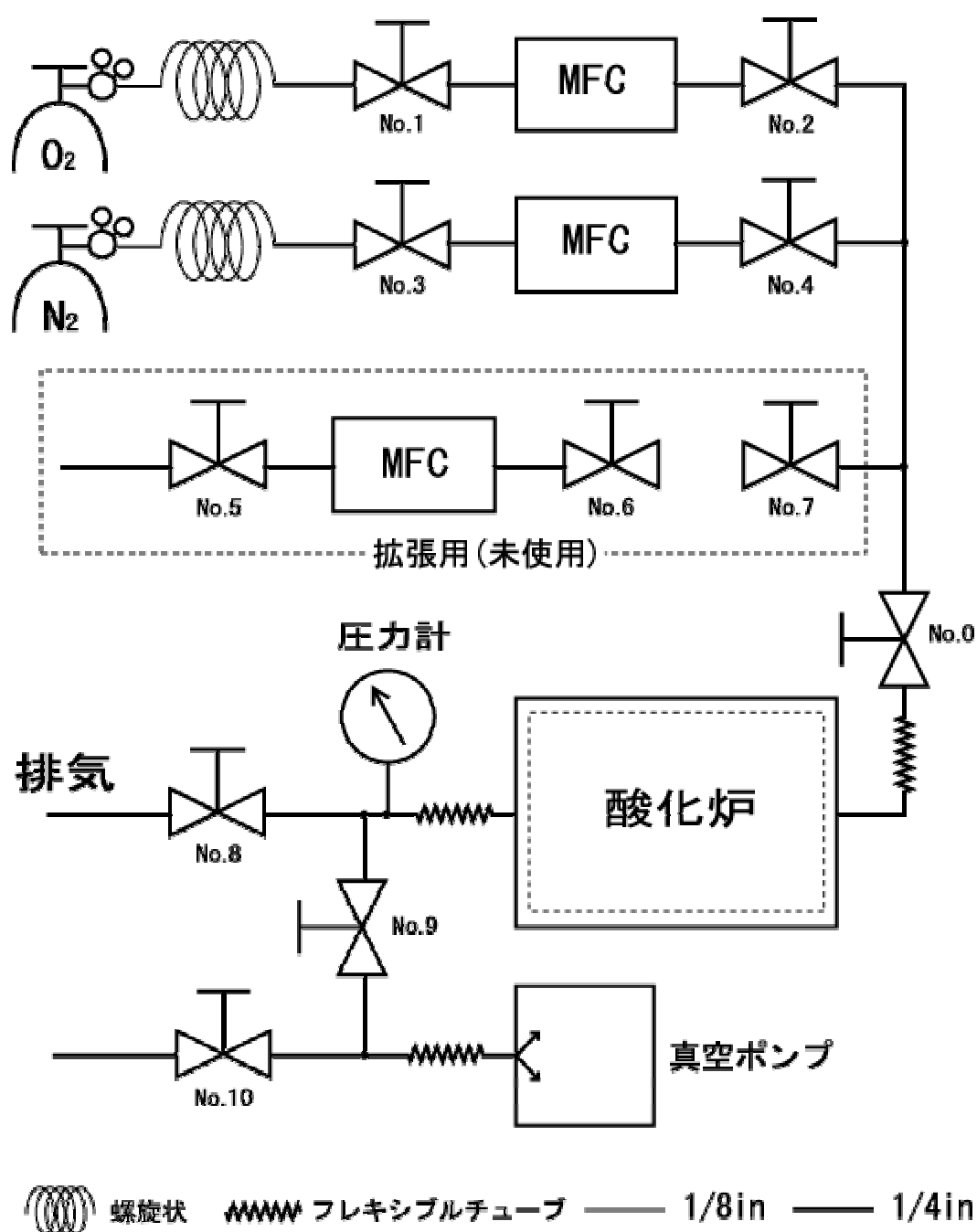


図 2.2 配管図

酸化装置に使われているすべてのバルブは、流量調節用としてではなくストップバルブとして使用している。流量調節はすべてマスフローコントローラ(MFC)を使用した。真空ポンプはオイルを使用したロータリーポンプを使用しているため、酸化炉内を真空に引いた状態で真空ポンプを停止させると、真空ポンプの吸入口側からチューブ内に気化したオイルの拡散が起こる。気化したオイルがマスフローコントローラに付着すると、ガスがスムーズに流れなくなり流量が正しくコントロールできなくなる。最悪の場合、マスフローコントローラ内のソレノイドバルブに付着したオイルが固まり、バルブが開かなくなる危険がある。No.9 バルブを取り付け、チューブ内を真空に引き真空ポンプを停止させる前に、No.9 バルブを閉め配管系に気化したオイルの拡散を防いでいる。しかし、これではオイルの拡散を防ぐには不十分である。No.9 バルブを閉めてから真空ポンプを停止させた場合、No.9 バルブと真空ポンプ間が真空であるために、気化したオイルがNo.9 バルブと真空ポンプ間に拡散しNo.9 バルブが汚染され、No.9 バルブに続く配管系がNo.9 バルブの開閉により汚染される可能性がある。そこで、No.10 バルブを取り付け、チューブ内を真空に引き真空ポンプを停止させる時、No.9 バルブを閉じた後 No.10 バルブを開き真空ポンプを停止させ、真空ポンプの吸入口側を大気圧にもどせるようにした。オイルの気化を最小限に抑えオイルの拡散を減らすことができる。

#### マスフローコントローラ

マスフローコントローラは正式名称をサーマルマスフローコントローラと言い、マスフローメーターに流量コントロールバルブ付加した構造を持った電子式の質量流量制御器である。マスフローメーターの流量検出センサーは、細管の外側に発熱感温抵抗線が 2 個所で巻かれていて、この細管にガスが流れると、上流側の発熱感温抵抗線からは熱が奪われ、下流の発熱感温抵抗線には上流からの熱が伝わり、上流側と下流側の発熱感温抵抗線に温度差が生まれる。この温度差はガスの流量に比例するので、温度差から流量を計算し電気信号にすることができる。広範囲の流量域で使用できるために、流量検出センサーに流れるガスをバイパスさせ流量を制限するバイパスキャピラリーを取り付けてある。流量設定器により設定された流量信号とセンサーからの流量信号が比較され、この比較からソレノイドにかかる電流を制御する。これにより、流量設定器とセンサーからの流量信号が等しくなるようにバルブの開度が調整され、設定した質量流量が自動的に得られるようになっている。



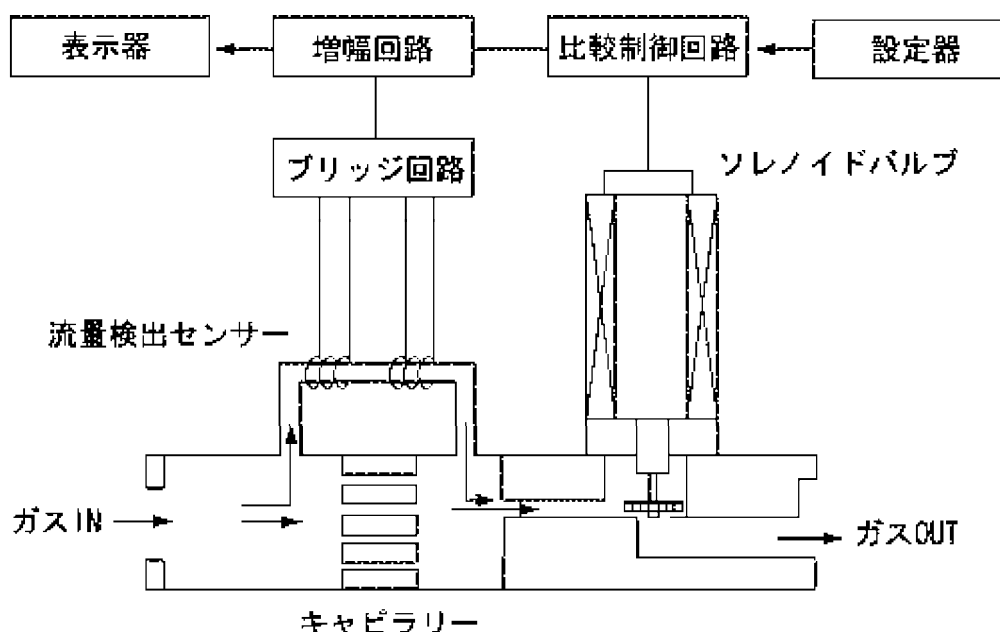


図 2.3 マスフローコントローラ

図 3.2 の点線で囲まれた拡張用のラインは、将来その他のガスが流せるようになっている。このラインは水蒸気発生装置を No.5 と No.6 間に付けることができるようになっている。

レギュレーターとガスボンベ間のリークチェックには、レギュレーターとガスボンベの接続部分に石鹼水を付け調べる方法を取った。レギュレーターとガスボンベ間に圧力をかけ、気泡の発生の有無により漏れを確認できる。気泡の発生が無い場合、レギュレーターとガスボンベ間に圧力をかけ、ガスボンベのバルブを閉めた状態で 17 時間以上放置し、レギュレーター一次側の圧力計の変化を調べた。圧力計を使ったリークチェックは圧力計が目視で判断できない変化であれば漏れが無いとした。レギュレーターから No.0 バルブ間のリークチェックには、No.1,2,3,4,7 バルブは開き No.0 バルブを閉じ 0.01Mpa 程度の圧力をかけ、レギュレーターを閉めた状態で 17 時間以上放置し、レギュレーター二次側の圧力計の変化を調べた。レギュレーターから No.0 バルブ間に漏れがあった場合、接続されているチューブを外しチューブの長さを確認し、各接続部分のナットを締め直すことで漏れを防ぐことができる。しかし、それでも漏れが防げなかった場合、新しいチューブを接続しなおすこととなる。すべてのバルブを閉め、上流側の方からバルブを一つずつ開き、その都度リークチェックを行い漏れている部分を特定する。No.0,8,9 バルブで囲まれた部分のリークチェックには、真空ポンプで空気を引き石英管の下流に取り付けてある圧力計が 20 分間で変化(0.001MPa 以上)するかどうかで行った。No.8,10 バルブより下流の部分は漏れがあっても酸化膜の作製に支障が無いいためリークチェックはおこなっていない。

### 3.3 炉と電力系

酸化炉に流せる最大電流は 8A ため、15A まで流せるサイリスタ(PAC-31Z 15A 型)の出力を抑えて使用しなければならない。最大電流を制限する方法は、サイリスタの出力電流を直接制限する外部パワー調整器を使用する方法と、デジタル指示調節計からサイリスタへの制御信号を制限する方法がある。デジタル指示調節計で電流を制限した場合、何らかの原因でデジタル指示調節計のシステムがリセットされ、それに気づかず使用してしまい酸化炉の電熱線が断線してしまう可能性がある。外部パワー調整器で電流を制限する方法を取った。さらに、不測の事態に備え 7A のヒューズを取り付けてある。サイリスタはゼロ電圧スイッチング方式で、15A の電流が 2 秒間断続的に流れる方式である。外部パワー調整器の値を徐々に上げヒューズが切れる値の -2% である 22% 程度を外部パワー調整器の値とした。酸化炉内部の温度は 30 分で 470℃ 以上になり、目標の 30 分で 500℃ をほぼ達成している。しかし、累計 100 分程度使用するとヒューズが切れ、酸化中にヒューズが切れてしまった。ゼロ電圧スイッチング方式では 70 分以上の実験ができないことがわかり、位相制御方式のサイリスタに交換した。位相制御方式のサイリスタ(PAC15P)にした結果、酸化炉へ 7A の電流を連続して流せるようになり、炉内部の温度を 30 分で 480℃ 以上にすることができた。さらに、酸化炉の温度が 500℃ を越えた辺りからゼロ電圧スイッチング方式より温度上昇を大幅に早めることができた。

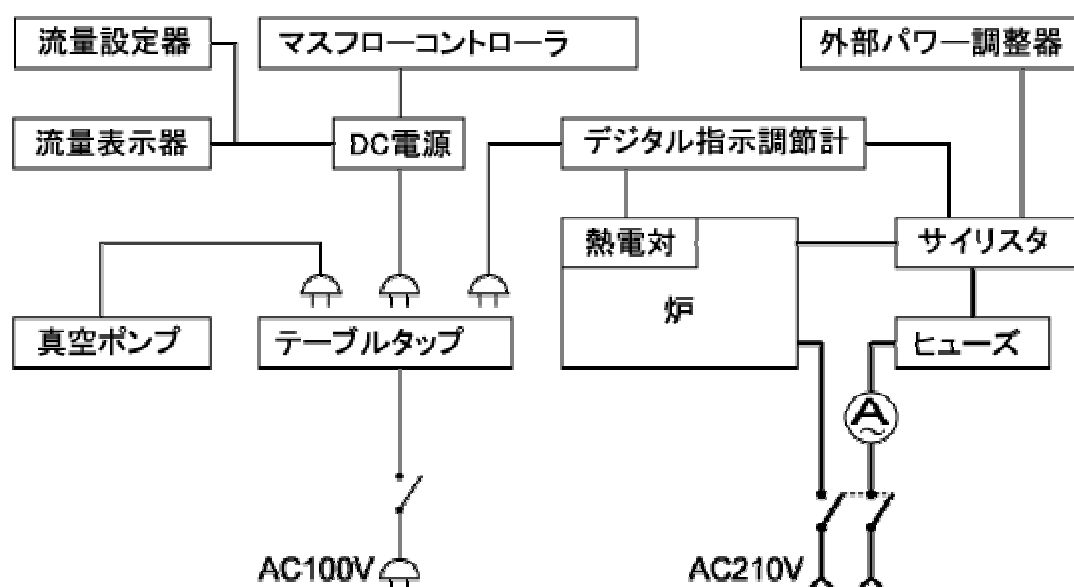


図 2.41 電力系

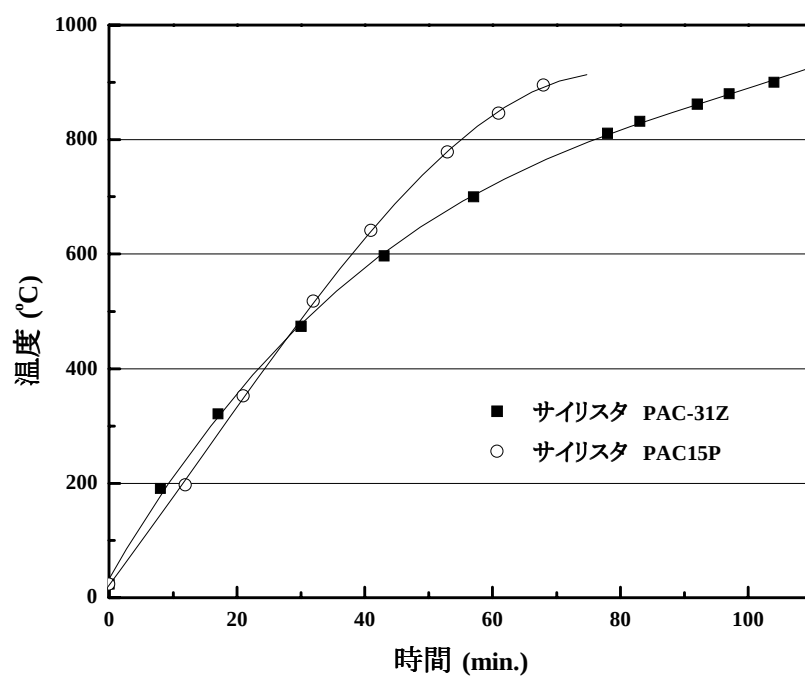


図 2.42 酸化炉の温度上昇

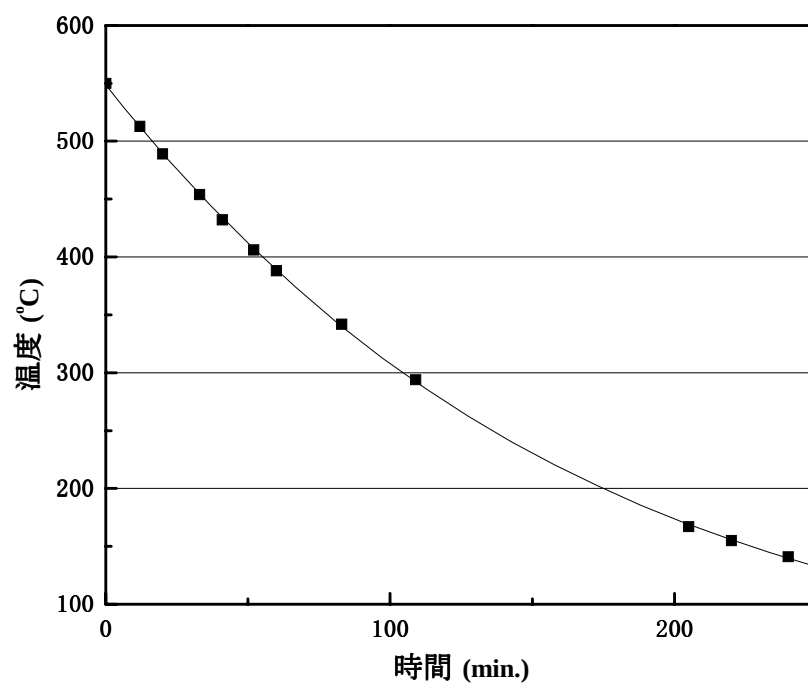


図 2.43 酸化炉の温度降下

## ゼロ電圧スイッチング方式の原理

ゼロ電圧スイッチング方式は制御信号とトリガ信号があった位置でのみ出力し、出力電力量が制御入力信号に比例するようになっている。そのため出力は on(100%)-off(0%)の 2 値だけになり、位相制御方式よりノイズが少ない。ゼロ電圧スイッチング方式と位相制御方式の出力波形の違いを図 2.5 に示す。

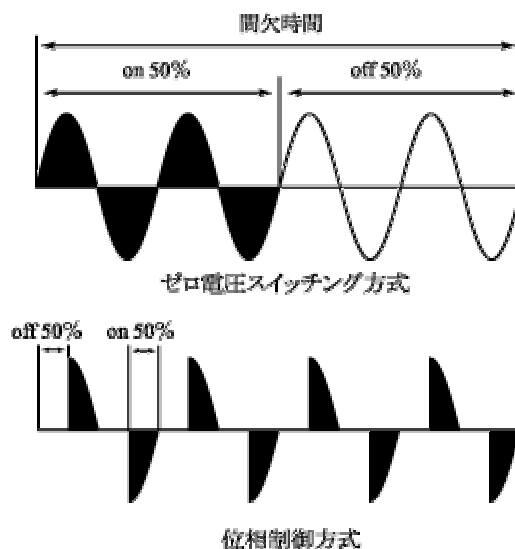


図 2.5 出力50%時の出力波形

酸化炉の入り口付近は常温のガスが入るため内部の温度が低下するが、出口付近では熱せられたガスが出るため温度が低下しにくい。酸化炉内は上流側の温度が低く、中心部分の高く、下流側で低くなる温度勾配が生まれる。試料は水平にして酸化炉に入れるため、試料に対しても温度勾配が生まれ、むらのある酸化になる。試料は可能な限り温度勾配の小さな位置に入れる必要がある。位置を特定するために、下流側のトールを外し窒素 250sccm 流し、酸化炉内部の下流側から熱電対を挿入し、温度分布を上流側から 5cm 間隔で測定をした。その結果を図 2.62 に示す。上流側から 15~20cm 付近の温度勾配が一定になっていることがわかり、試料は図 2.61 の位置に置くこととした。

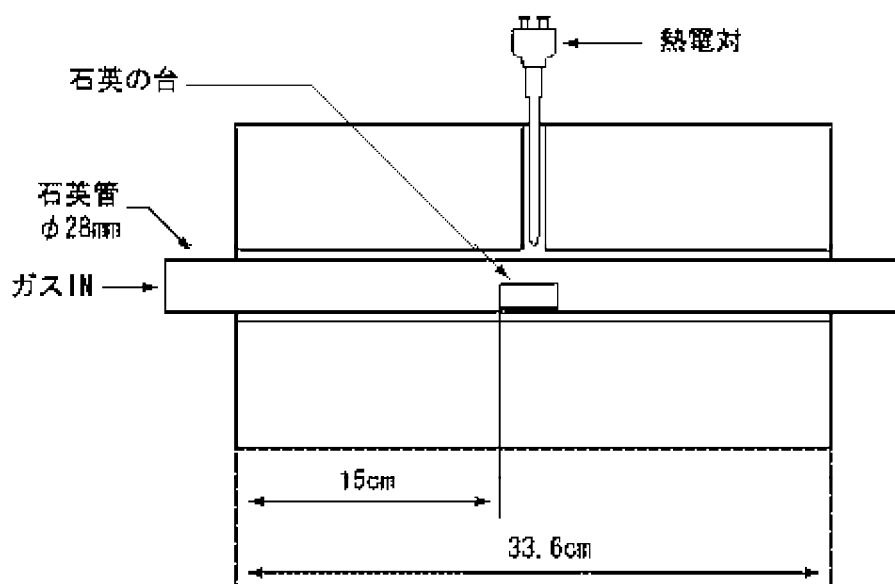


図 2.61 サンプルの位置

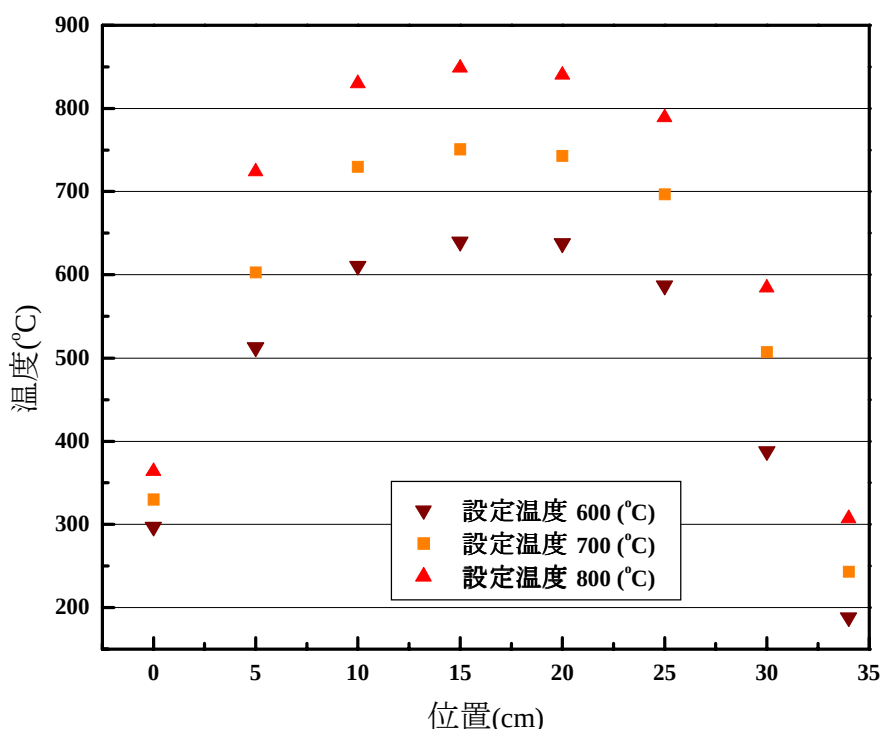


図 2.62 酸化炉の温度分布

酸化温度は酸化炉内部の試料が置かれる位置の温度であるが、熱電対が測定した温度は酸化炉の中心から少し離れた位置(図 2.61)なので、試料の温度と測定した温度に差が生じる。そこで、温度差を測定しデジタル指示温度計に入力する値を決める必要がある。モリブデンを酸化させるであろう温度(500,550,575,600,625,650,675,700℃)をあらかじめ決定し、デジタル指示温度計にその値を入力して石英管の下流側のトールを外し、窒素を 250sccm 流した状態で加熱をした。試料が置かれる上流側から 15cm 位、試料の置かれる位置に熱電対を石英管の下流側から挿入し、その位置の温度が酸化させるであろう温度になるようデジタル指示温度計の入力する値を調整した。その結果、デジタル指示温度計で設定した温度は、実際の温度より 50℃程度高くなった。また、デジタル指示温度計に同じ温度を入力し、再度測定をすると 0～20℃程度ずれることから、酸化炉のデジタル指示温度計に入力する値と実際の温度との誤差は、少なくとも±20℃であった。測定後、石英管は挿入した石英管によって汚染されるため、洗浄している。

デジタル指示温度計に入力する値が決まった後、デジタル指示温度計の PID 値をオートチューニングにより決定していった。各温度に対して適切な PID 値を決めることで、オーバシュート、ハンティング、定常偏差を抑え、速応性・安定性良く決められた温度に持っていくことができ、外的要因による過渡状態(ハンティング)を速やかに定常状態にすることができるようになる。

表 2.1窒素250sccm時のPID値

| 到達温度 | 500℃ | 550℃ | 575℃ | 600℃ | 625℃ | 650℃ | 675℃ | 700℃ | 800℃ |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 温度計  | 453℃ | 495℃ | 523℃ | 550℃ | 574℃ | 589℃ | 618℃ | 650℃ | 745℃ |
| P    | 0.8  | 0.7  | 0.7  | 0.7  | 0.6  | 0.6  | 0.6  | 0.6  | 0.6  |
| I    | 2.04 | 2.23 | 1.95 | 1.73 | 1.7  | 1.69 | 1.56 | 1.59 | 1.35 |
| D    | 0.51 | 0.55 | 0.48 | 0.43 | 0.42 | 0.42 | 0.39 | 0.38 | 0.33 |

#### 2.4 まとめ

製作したモリブデン酸化装置は純酸素とその他の酸化源を流すことができ、ガスの総流量を変化させずに酸化源の割合を変化させることができた。均熱の範囲が広くとれた。PID 制御により温度調節性が高い。真空ポンプを取り付けているため、酸化炉内部の雰囲気ガスを排気し酸化をすることができた。

### 第3章 モリブデン酸化膜の作製

#### 3.1 はじめに

酸化膜の作製に用いるモリブデン基板は、モリブデン板 0.10×50×50mm(株式会社ニコラ)を使用した。モリブデン板は石英管内から取り出しやすいように図 4.1 の石英製の台に乗せ酸化炉内に入れた。このモリブデン板を酸化炉に入れる台の上に2枚が並ぶ大きさ10×10mmに分けてある。モリブデンは硬く延性があるため、カッターによる切断、傷を付けてガラスのように割ることができない。そこで、モリブデン板にカッターで傷を付け、プレパラートの縁が傷と平行になるように上下から挟み、数回折り曲げて分ける方法を取った。折り曲げて分けるため、モリブデンの縁に反りができてしまう。

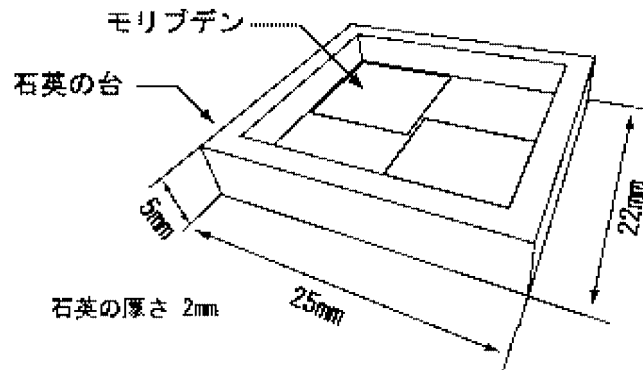


図 4.1 石英製の台

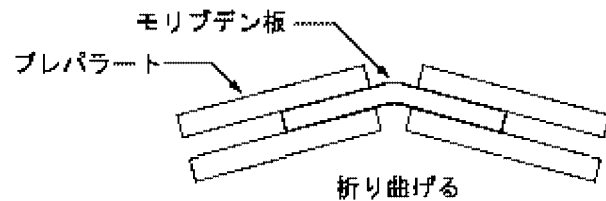


図 3.2 モリブデンの分け方

切り分けたモリブデンは、表面が油脂や酸化膜で汚染されているため、前処理として表面の洗浄を行い、酸化温度 500～700℃、酸素流量 50～450sccm、酸化時間 10～60 分の範囲で酸化を行った。

#### 3.2 基板の前処理

モリブデンの表面は油脂などで汚れ、自然に生じた酸化モリブデンの膜に覆われている。油脂や酸化膜がある状態で、均一な酸化膜を成長させることは難しいと考え、油脂や酸化膜をできるだけ取り除かなくてはならない。油脂の除去には、多くの種類の油脂や樹脂を溶解するアセトンを使用した。効率的な洗浄を行うために洗浄には超音波洗浄装置を使い、洗浄時間は3分間とした。モリブデンに付いたアセトンは純水のみによる洗浄では落ちにくいため、メタノールを使用しアセトン除去した。この時も超音波洗浄装置を使い3分間の洗浄とした。メタノールは揮発性が高いため、洗浄し終え自然乾燥をさせれば、アセトンに溶解した油脂がメタノールの滴の周辺で凝集する場合がある。メタノールによる洗浄後、超音波洗浄装置を使い3分間純水で洗浄し、メタノールを除去した。水の付いたモリブデンは酸化が急速に進むため、窒素ガスを使い強制的に乾燥させた。油脂は空気中に存在するため、洗浄後は素早く次の手順に進む必要が

ある。

酸化膜の除去には、酸化モリブデン(IV)とモリブデン表面に一番多く作られていると考えられるモリブデンの最終生成物である酸化モリブデン(VI)を溶かす濃硫酸を使用した。濃硫酸はモリブデンとほとんど反応をしないが、モリブデン表面が不必要に荒れないようにモリブデンを浸けておく時間は1分間とした。濃硫酸で酸化膜を除去した後、モリブデンに付いた濃硫酸を取り除くために純水で軽く濯いだ。酸化膜除去後のモリブデンは純水に数分程度接触させると反応してモリブデンプルーと呼ばれる酸化モリブデンの一種が生じてしまう。そのため、純水で濯ぐ時間は20秒以内に抑えた。また、モリブデンが純水に接している時間を短くするために、濯ぎ終わった直後に窒素ガスを使い強制的に乾燥させた。

前処理の終わったモリブデンの表面に油脂が付着したり、自然に生じる酸化膜が厚くならないように15分以内に酸化炉に入れるようにした。

#### 前処理の手順

アセトンで3分間の超音波洗浄

メタノールで3分間の超音波洗浄

純水で3分間の超音波洗浄

窒素で乾燥

濃硫酸に1分間浸す

純水で15秒程度濯ぐ

窒素で乾燥

### 3.3 酸化

前処理の終わったモリブデンを石英の台に載せ酸化炉に入れる。真空ポンプを作動させ酸化炉内部から酸素、窒素それぞれのレギュレータまでの範囲の空気を $-0.1\text{Mpa}$ (圧力計の値)以下になり、窒素と酸素のマスフローコントローラの流量が変化しなくなるまで引く。No.9 バルブを閉め圧力計とマスフローコントローラの流量に変化が起こらないことを確認する。変化があればトールの取り付けに問題があり漏れが起こっている可能性がある。No.5,6,7,8,9 バルブを閉めたまま窒素を流し、チューブ系内の圧力を $0.010\sim 0.011\text{Mpa}$ の範囲まで加圧してから排気用のNo.8バルブを開ける。加圧することで、No.8 バルブを開けた時に空気が逆流し酸化炉内部が汚れるのを防いでいる。デジタル指示調整計に酸化温度と、それに対応したPID値を入力する。酸化炉に電流を流し加熱を開始する。酸化炉内部が酸化温度に達したら、酸化に必要な量の酸素を流し酸化をはじめる。酸化時間終了後、すぐ酸素の流れを止め酸化炉への通電を停止する。酸化炉内部が $140^{\circ}\text{C}$ 程度まで自然に冷えるのを待ち石英の台を取り出す。



### 3.31 酸化条件

酸化膜の成長は酸化温度、酸化ガスの流量、酸化時間の3つのパラメーターが重要である。酸化温度はモリブデンの酸化が始まる 500℃から酸化モリブデンが融解する 700℃台まで、50℃刻みで 500℃,550℃,600℃,650℃, 700℃とした。ガスの流量は窒素、酸素とも 250sccm、総流量が 500sccm になるようにした。酸化時間は 30 分として酸化を行った。次に酸化温度とガスの流量を固定し酸化時間を変化させ酸化を行った。酸化温度は 700℃と 500℃の間を取り 600℃。ガスの流量は窒素、酸素とも 250sccm、酸化時間を 10 分と 60 分とした。さらに、酸化温度と酸化時間を固定し、ガスの流量をのみを変化させ酸化を行った。酸化温度は 600℃。酸化時間は 30 分。ガスの流量は全体で 500sccm になるよう窒素 450sccm 酸素 50sccm その逆、窒素 50sccm 酸素 450sccm とした。

表 3.1 モリブデンの酸化条件

| 窒素の流量(sccm) | 酸素の流量(sccm) | 温度(℃) | 時間(min.) |
|-------------|-------------|-------|----------|
| 250         | 250         | 500   | 30       |
| 250         | 250         | 550   | 30       |
| 250         | 250         | 600   | 30       |
| 250         | 250         | 650   | 30       |
| 250         | 250         | 700   | 30       |
| 250         | 250         | 600   | 10       |
| 250         | 250         | 600   | 60       |
| 50          | 450         | 600   | 30       |
| 450         | 50          | 600   | 30       |

### 3.4 まとめ

縁を曲げずモリブデン基板を分ける方法を新たに考える必要がある。モリブデンは水と比較的反応しやすいことがわかり、基板の前処理は素早く行わなければならない。酸化装置は設計どおりに機能し、予定していたすべての酸化条件で問題なく酸化が行えた。

## 第 4 章

### モリブデン酸化膜の評価

#### 4.1 はじめに

各酸化条件で酸化したモリブデンは光学顕微鏡による表面観察、X 線回折による評価、ラマン分光法による評価を行った。700℃で酸化させたモリブデンは原形をとどめないまでに形が変わり、大部分が消失していたために評価は行わなかった。酸化後、下流側の石英管内に酸化モリブデンと思われる結晶が成長していたことから、酸化された基板の酸化モリブデンが高温により融解、昇華したものと考えられる。

#### 4.2 光学顕微鏡による表面観察

光学顕微鏡による表面の観察は倍率 5 倍、10 倍、20 倍、50 倍で行った。特に表面の状態が分かりやすい倍率の 20 倍で撮影した写真を載せる。図 4.21 はモリブデン基板を洗浄後、自然に酸化膜が成長した時の写真である。工場でモリブデンを板状にする時に付いたと考えられる無数の平行な傷が付いている。図 4.22 は酸素流量 250sccm、酸化温度 500℃、酸化時間 30 分の時のモリブデンである。一面に結晶が成長しているが、モリブデン基板の傷を覆い隠すまでには至らない。図 4.23 は酸化時間 30 分、酸素流量 250sccm、酸化温度 550℃の時で、結晶が厚くなり、基板の傷を完全に覆い隠している。図 4.24 は酸化時間 30 分、酸素流量 250sccm、酸化温度 600℃の時で、グレインが発生し、不均一な表面状態になっている。図 4.25 は酸化時間 30 分、酸素流量 250sccm、酸化温度 650℃の時で、結晶と確認できるほど成長している。光学顕微鏡の焦点距離から酸化温度 500～650℃と比べ表面の凹凸が非常に大きいことがわかった。図 4.26 は酸化時間 10 分、酸素流量 250sccm、酸化温度 600℃の時で、表面の状態は図 4.24 の酸化時間 30 分、酸素流量 250sccm、酸化温度 600℃の時と、グレインが現れている点や、色がよく似ている。図 4.27 は酸化時間 60 分、酸素流量 250sccm、酸化温度 600℃の時で、酸化膜は厚く凸凹している。膜の厚さは、光学顕微鏡のピントのずれで判断している。図 4.28 は酸化時間 30 分、酸素流量 50sccm、酸化温度 600℃の時で、0.1mm に達するほど大きな結晶ができおり、表面の凹凸は激しい。図 4.29 は酸化時間 30 分、酸素流量 450sccm、酸化温度 600℃の時で、酸化膜は厚く、酸化時間 60 分、酸素流量 250sccm、酸化温度 600℃の時より表面の凹凸は小さい。これらの観察から酸化時間 30 分、酸素流量 250sccm、酸化温度 550℃の時の酸化膜が、最も均一であると判断した。

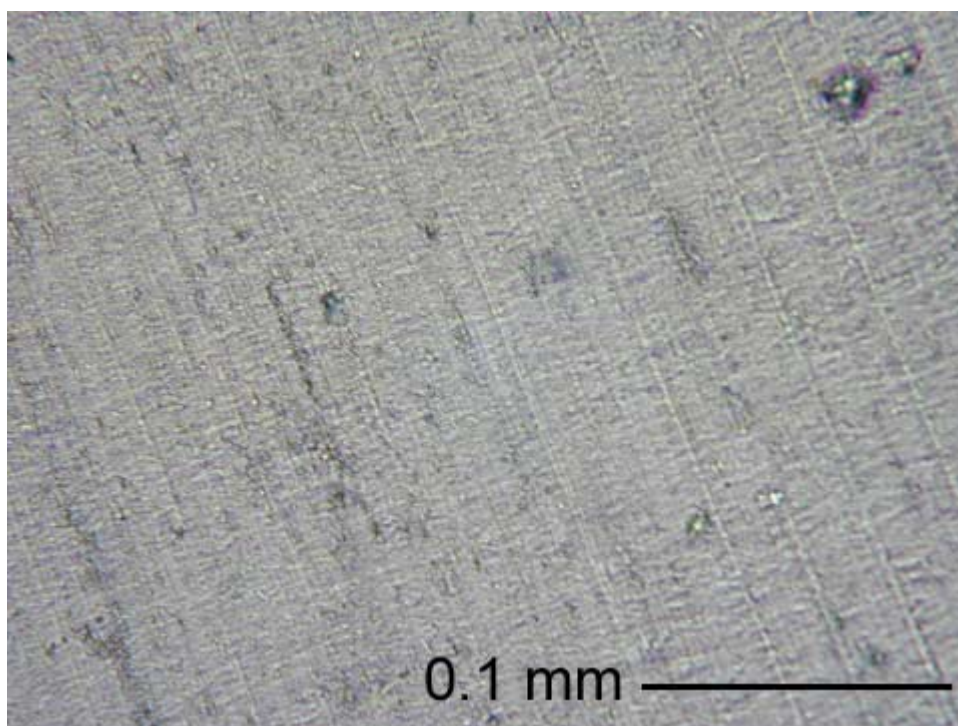


図 4.21 モリブデン基板

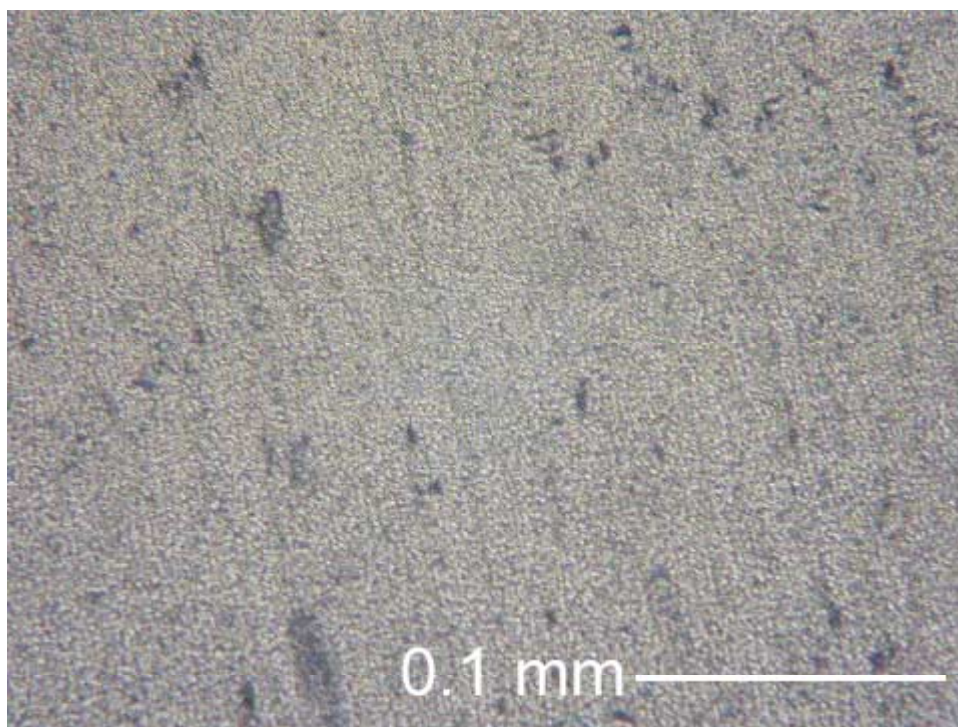


図 4.22 酸素流量 250sccm、酸化温度 500°C、酸化時間 30 分



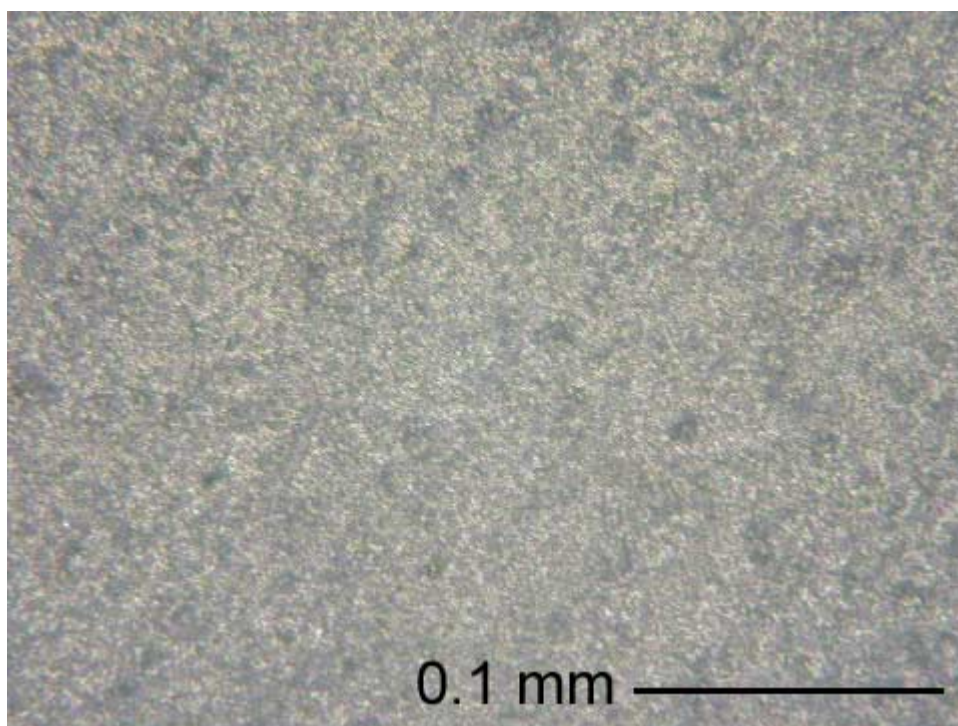


図 4.23 酸素流量 250sccm、酸化温度 550℃、酸化時間 30 分

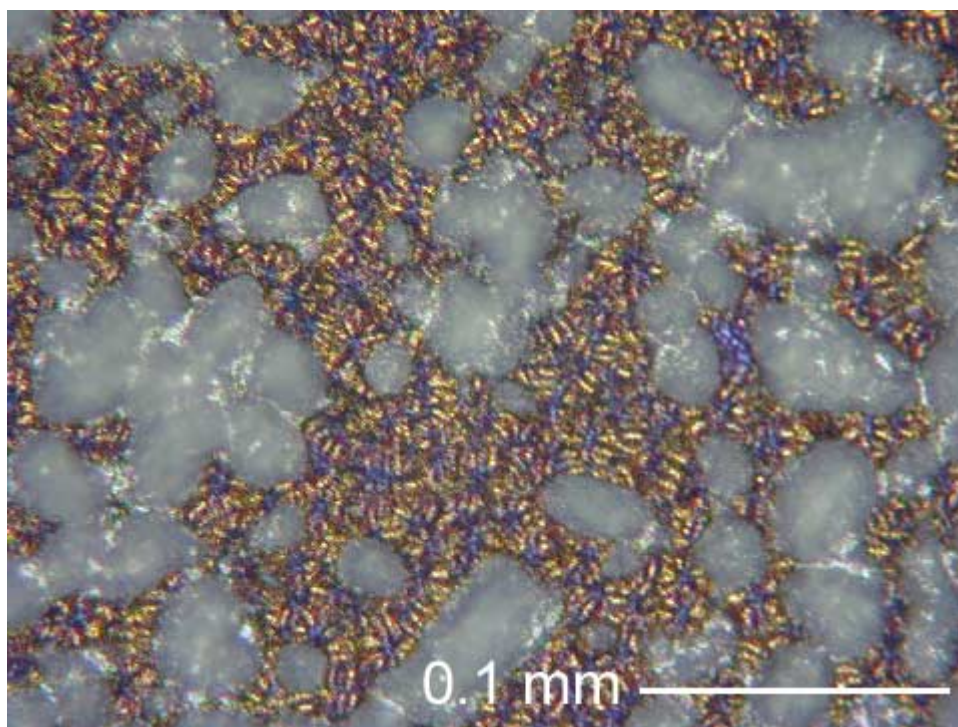


図 4.24 酸素流量 250sccm、酸化温度 600℃、酸化時間 30 分



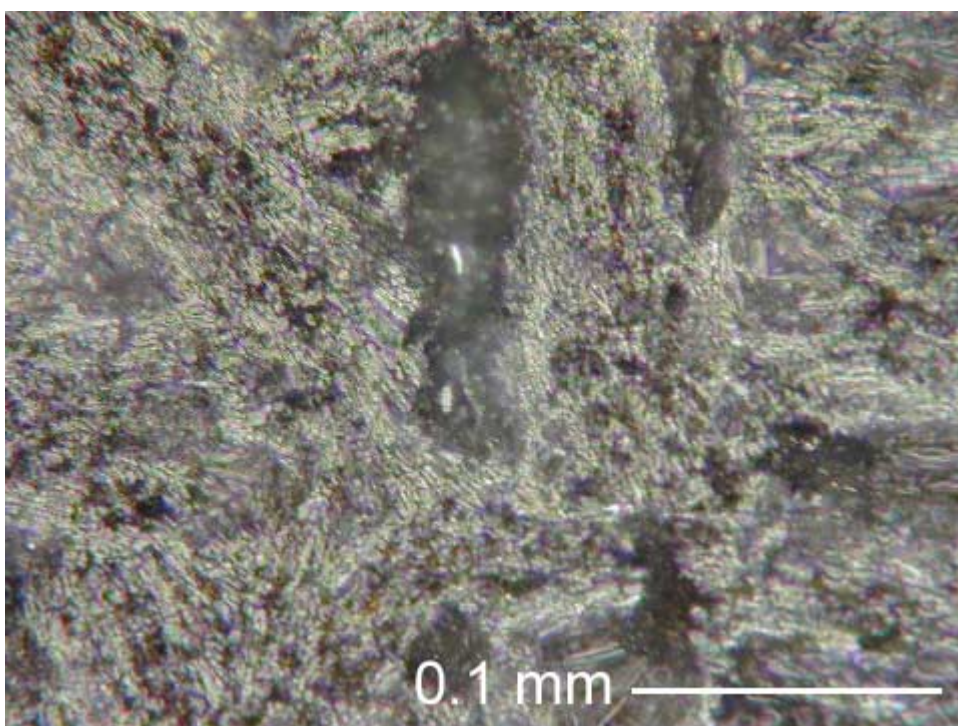


図 4.25 酸素流量 250sccm、酸化温度 650℃、酸化時間 30 分

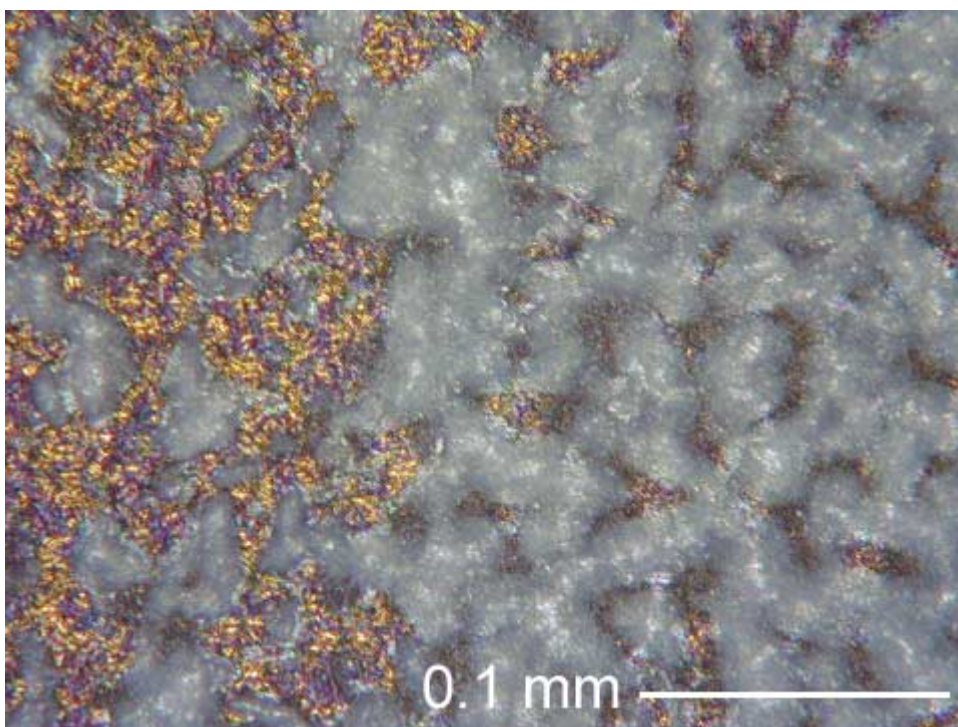


図 4.26 酸素流量 250sccm、酸化温度 600℃、酸化時間 10 分

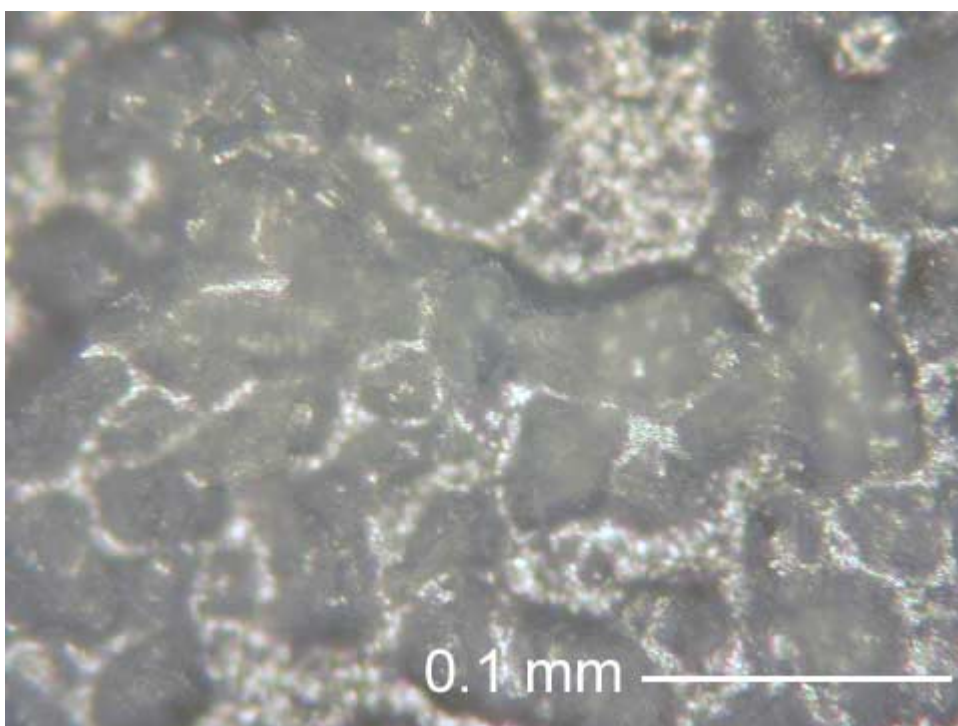


図 4.27 酸素流量 250sccm、酸化温度 600℃、酸化時間 60 分

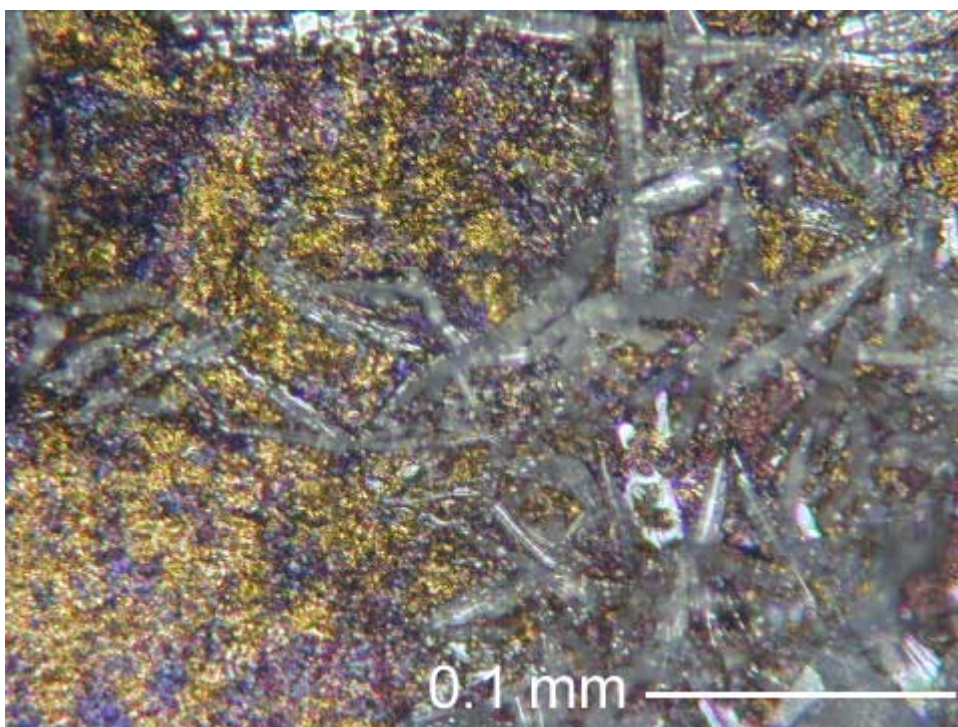


図 4.28 酸素流量 50sccm、酸化温度 600℃、酸化時間 30 分



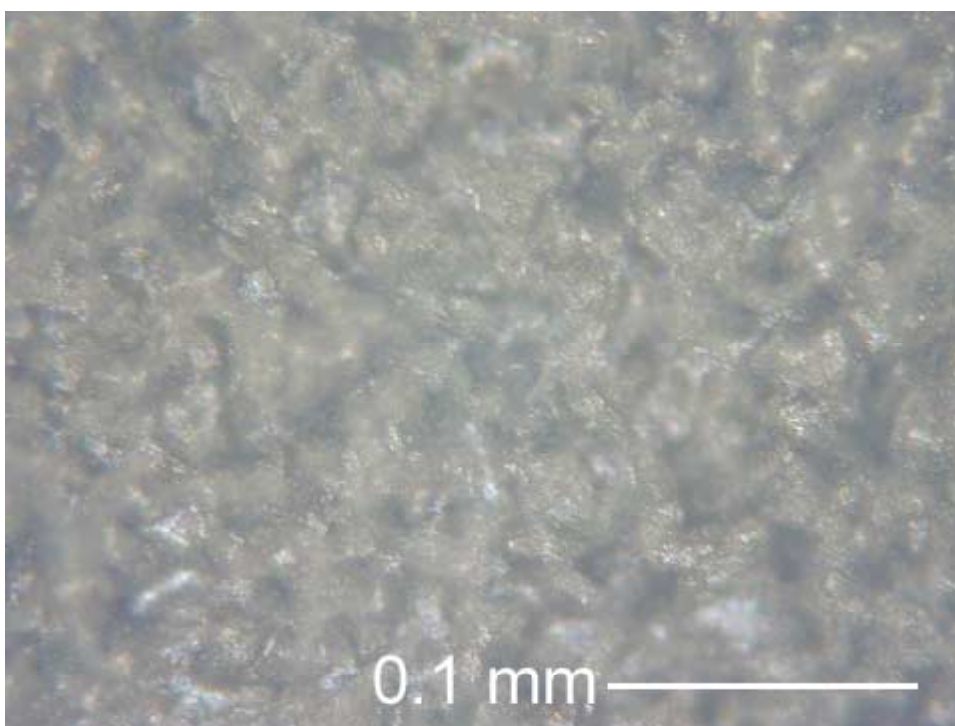


図 4.29 酸素流量 450sccm、酸化温度 600℃、酸化時間 30 分

#### 4.3 X 線回折による評価

##### X 線回折 (XRD: X-ray diffraction ) について

XRD 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。図 2-5 に XRD の概略図を示す。XRD 装置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 倍の速さで回転するようにシステムコントローラで制御されている。X 線源から発生した 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する。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。回折現象はブラッグの回折条件を満足するかぎられた方向に非常に強い回折光が現れる。回折光の現れた反射角  $2\theta$  を標準物質の回折データと照らし合わせることで、試料中に目的の結晶物質が含まれているか容易に確かめることができる。また、回折現象によって結晶構造や結晶方位なども調べることもできる。

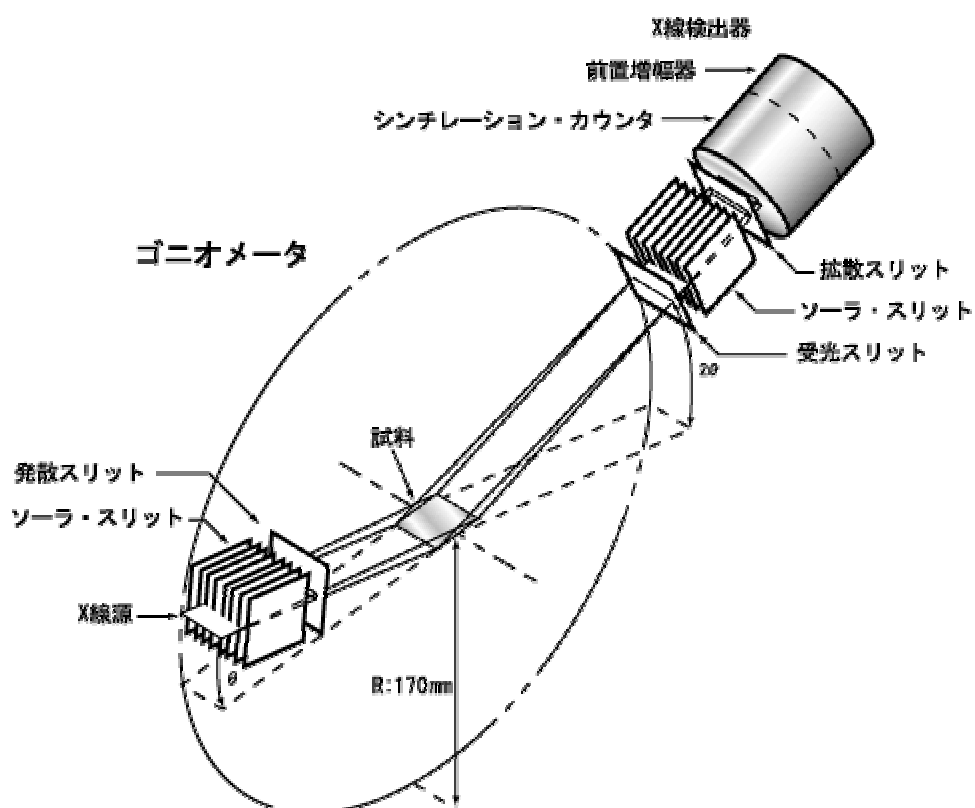


図 4.31 ゴニオメータ

ここで、ブラッグの回折条件とは、図 2-6 に示したものである。原子が平行に並んでいる原子網面の間隔を  $d(\text{\AA})$ 、網面に対する入射角と反射角  $\theta$  とすると、光路差  $2d \sin \theta$  が波長の正数倍  $n\lambda$  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る。つまり、式  $2d \sin \theta = n\lambda$  となるときである。

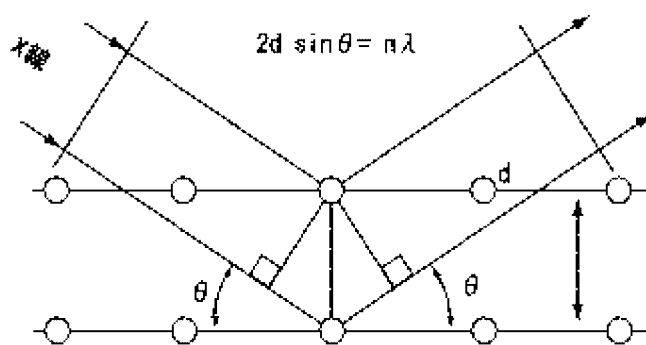


図 4.32 ブラッグの条件



## 測定結果

基板であるモリブデンのピークは酸化条件に関係なく決まった角度に現れるはずだが、最大で  $0.07^\circ$  ずれるていた。モリブデン基板を切り分ける時に縁が反り、歪んでしまったために角度にずれが生じてしまったと考えられる。そのため、既存のモリブデンと酸化モリブデンのデータと食い違いがでてきた。測定結果が既存のデータに存在しない場合は、 $0.07^\circ$  の範囲で酸化モリブデンの最終的な組成の酸化モリブデン(VI) $\text{MoO}_3$  を選ぶようにした。 $\text{MoO}_3$  が無い場合は測定結果と最も近い角度の酸化物を選んだ。また、 $\text{MoO}_3$  の回折面を選ぶ時には他の酸化条件で選んだ  $\text{MoO}_3$  の回折面との関係も考慮した。酸化温度が高いほど、酸素流量が多いほど、酸化時間が長いほど異なった面からの回折が多く現れ、Mo 以外の強い回折が現れていた。異なった面からの回折が多く現れている酸化条件の酸化膜は結晶性が悪いと考えられる。

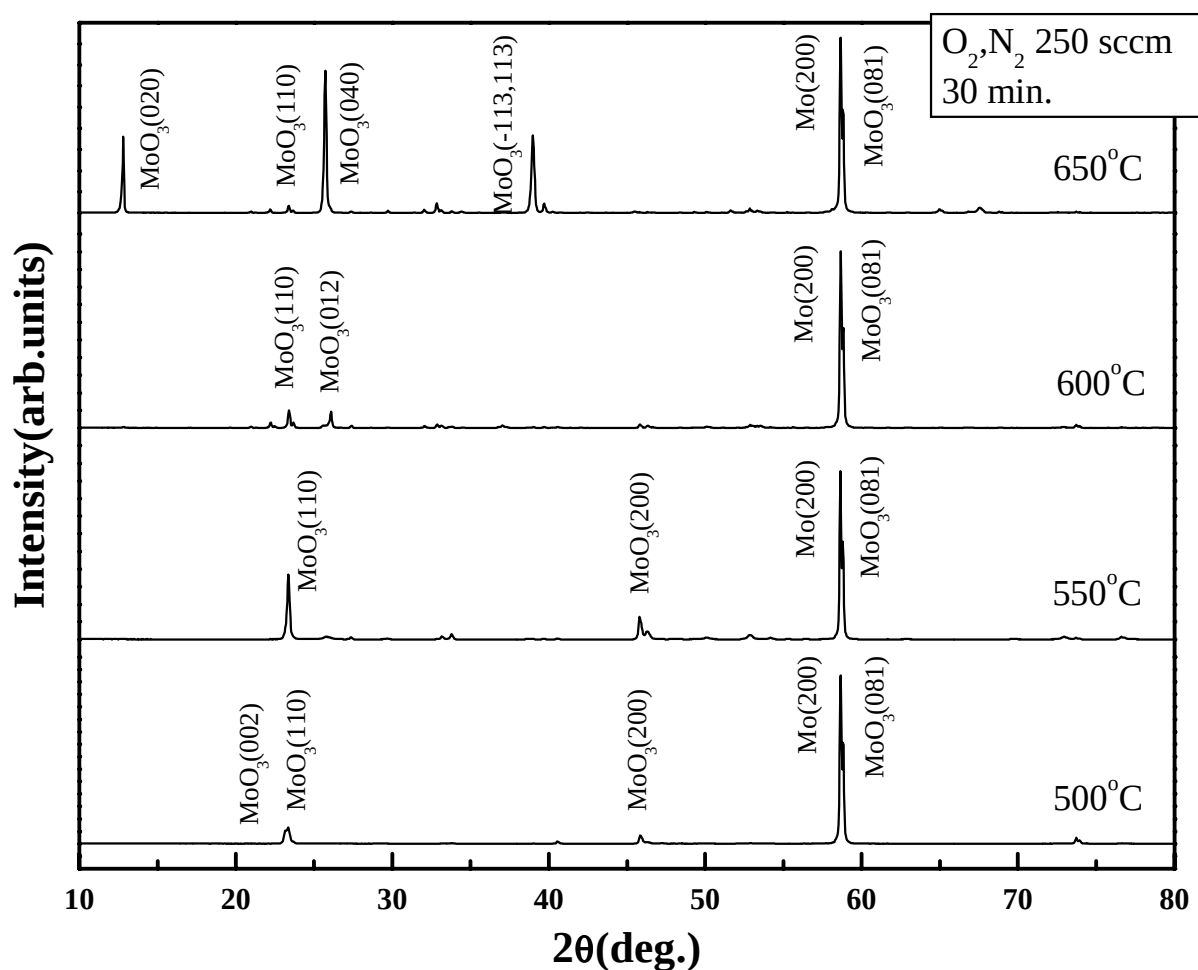


図 4.33 温度条件を変えた時

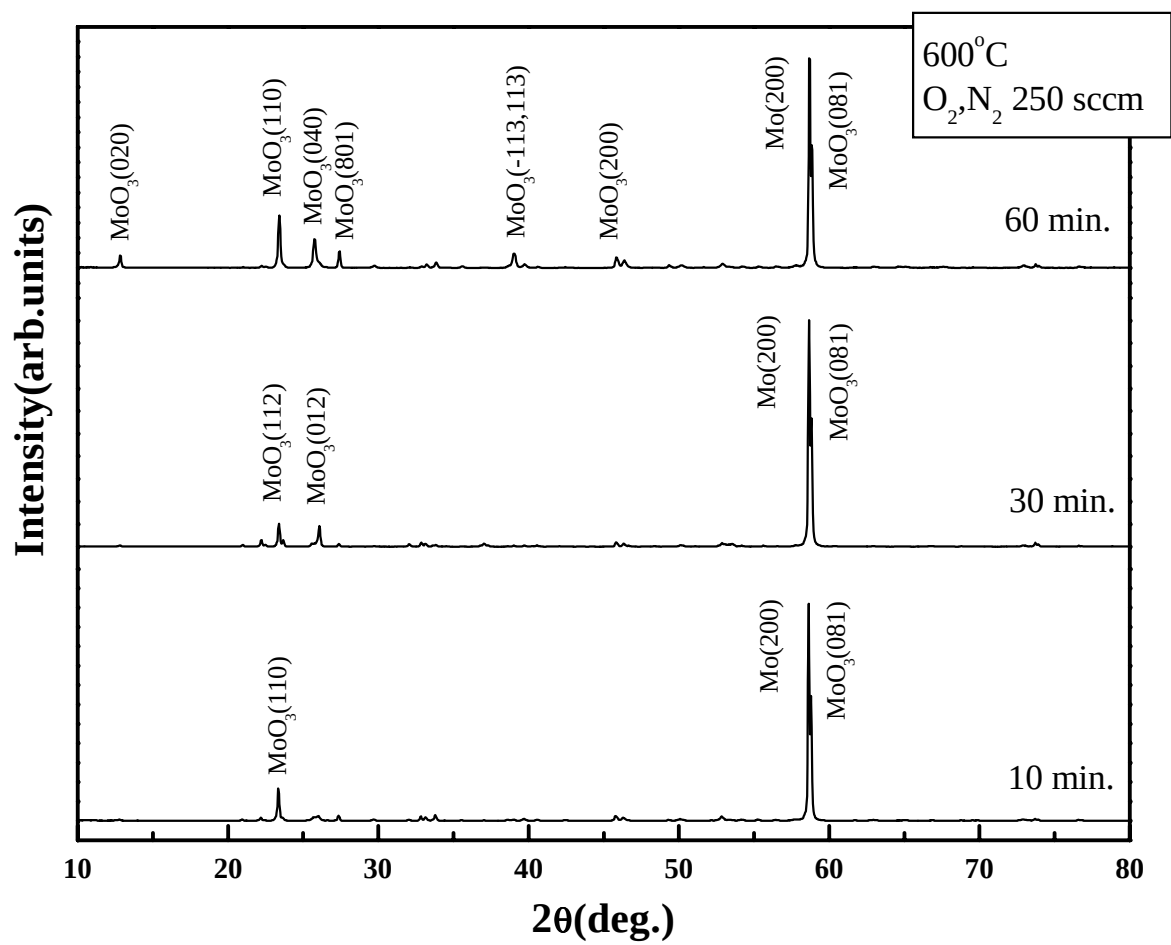


図 4.34 酸化時間の条件を変えた時

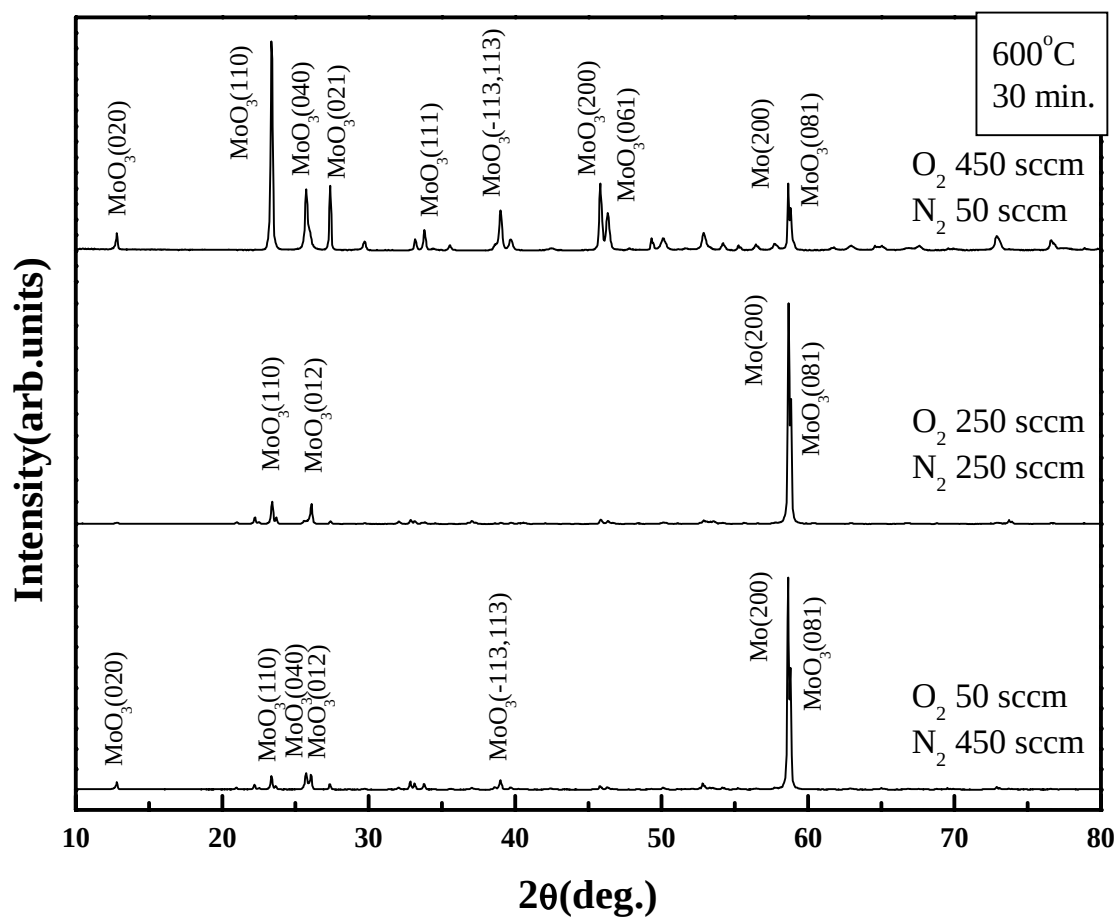


図 4.35 酸素流量の条件を変えた時

#### 4.4 ラマン分光法による評価

##### 顕微ラマン分光法

図 4.1 に顕微ラマン分光装置の概略図を示す。光源には、アルゴンイオンレーザーの 514.5 nm の輝線を用いている。分光器に導入されたレーザーは、はじめにレーザー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ーは、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、レーザーの焦点位置を確認でき、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  $\mu\text{m}$  である。試料で反射したレーザーは、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ーが、この角度であると反射せず、レーザーは通過する。このとき、レーザーの、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。

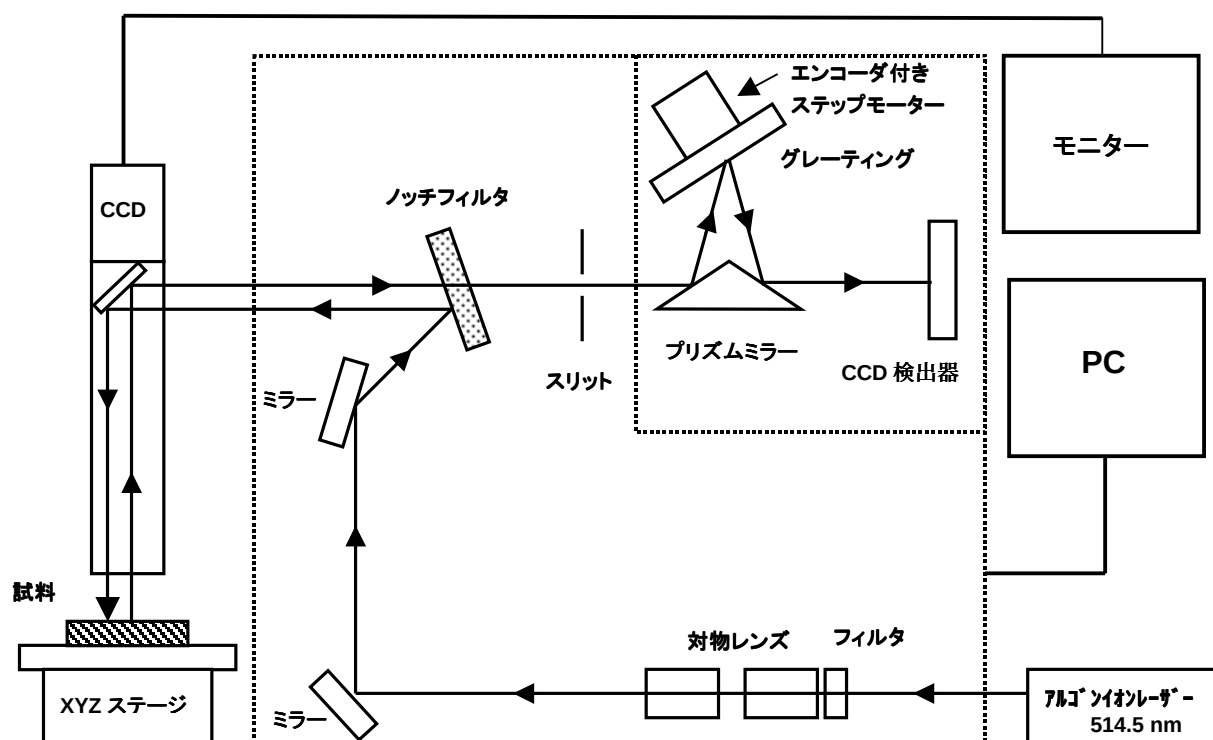


図 4.41 顕微ラマン分光装置の模式図

#### 測定結果

酸化モリブデンの結晶について評価を行うために、図 4.24 酸素流量 250sccm、酸化温度 600℃、酸化時間 30 分の条件のように、島のようにグレインが現れている場合はグレインにビームを収束させ測定を行った。また、図 4.28 酸素流量 50sccm、酸化温度 600℃、酸化時間 30 分のように結晶が大きいものでは結晶にビームを収束させ測定を行った。すべての条件で酸化モリブデン(VI)Ag モードのピークが観測された。酸化条件のうち唯一大きく成長した結晶のある図 4.28 酸素流量 50sccm、酸化温度 600℃、酸化時間 30 分の時には、 $900\text{cm}^{-1}$  付近に強いピークが現れた。

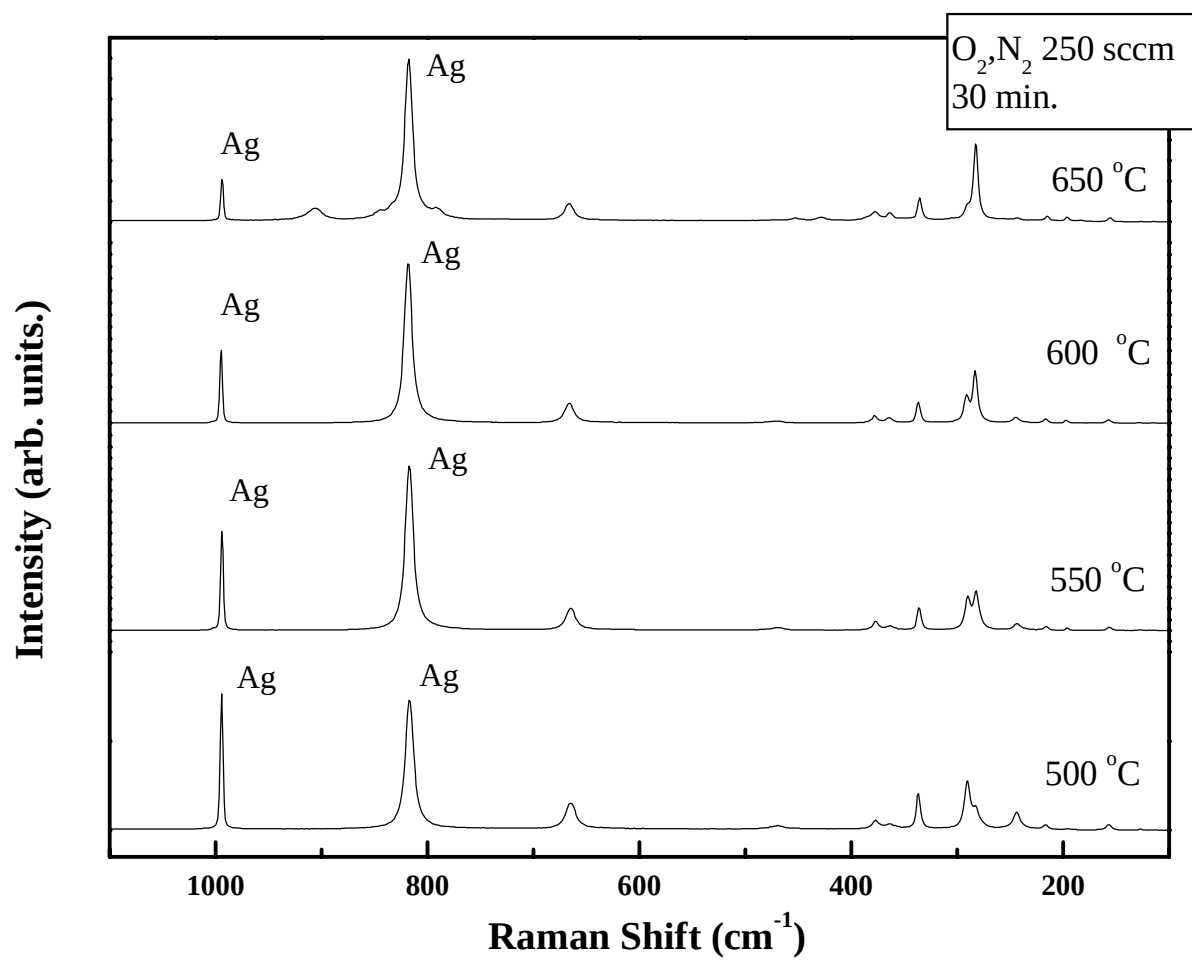


図 4.42 温度条件を変えた時

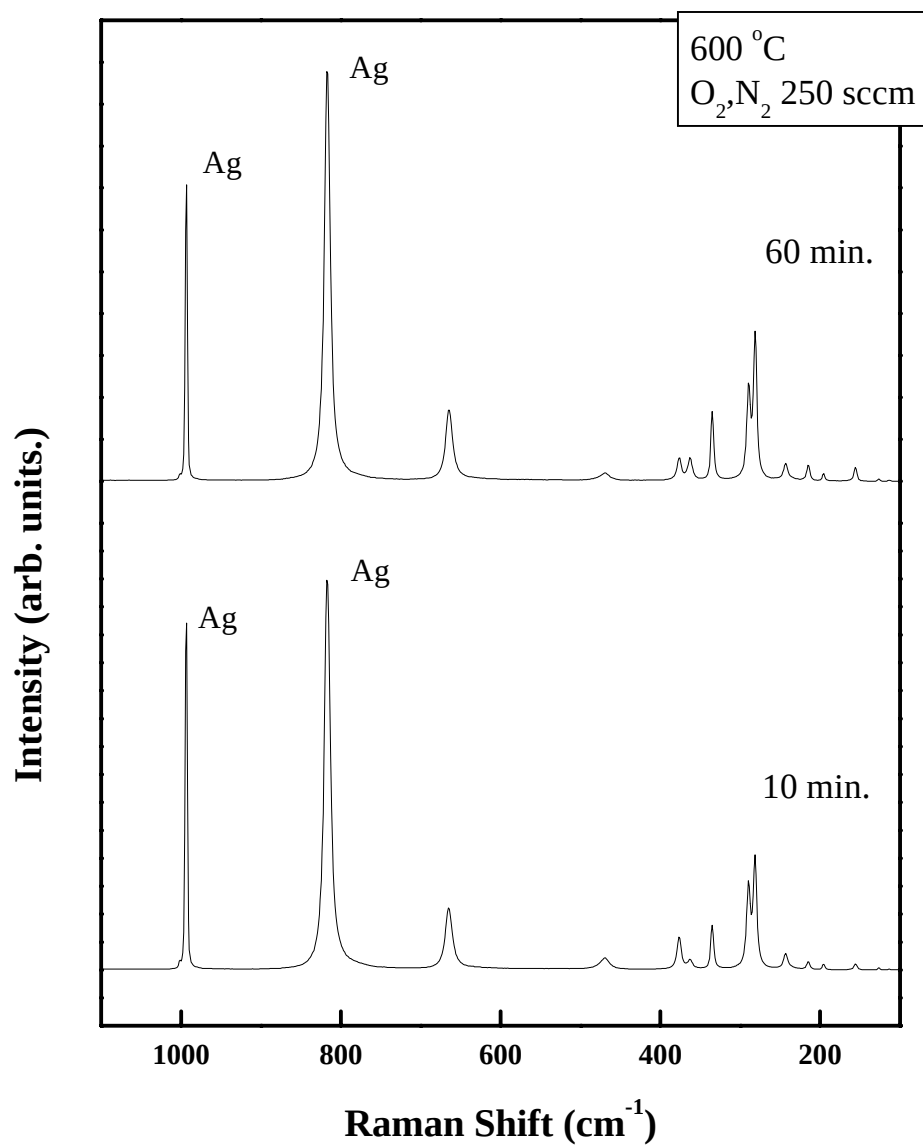


図 4.43 時間の条件を変えた時



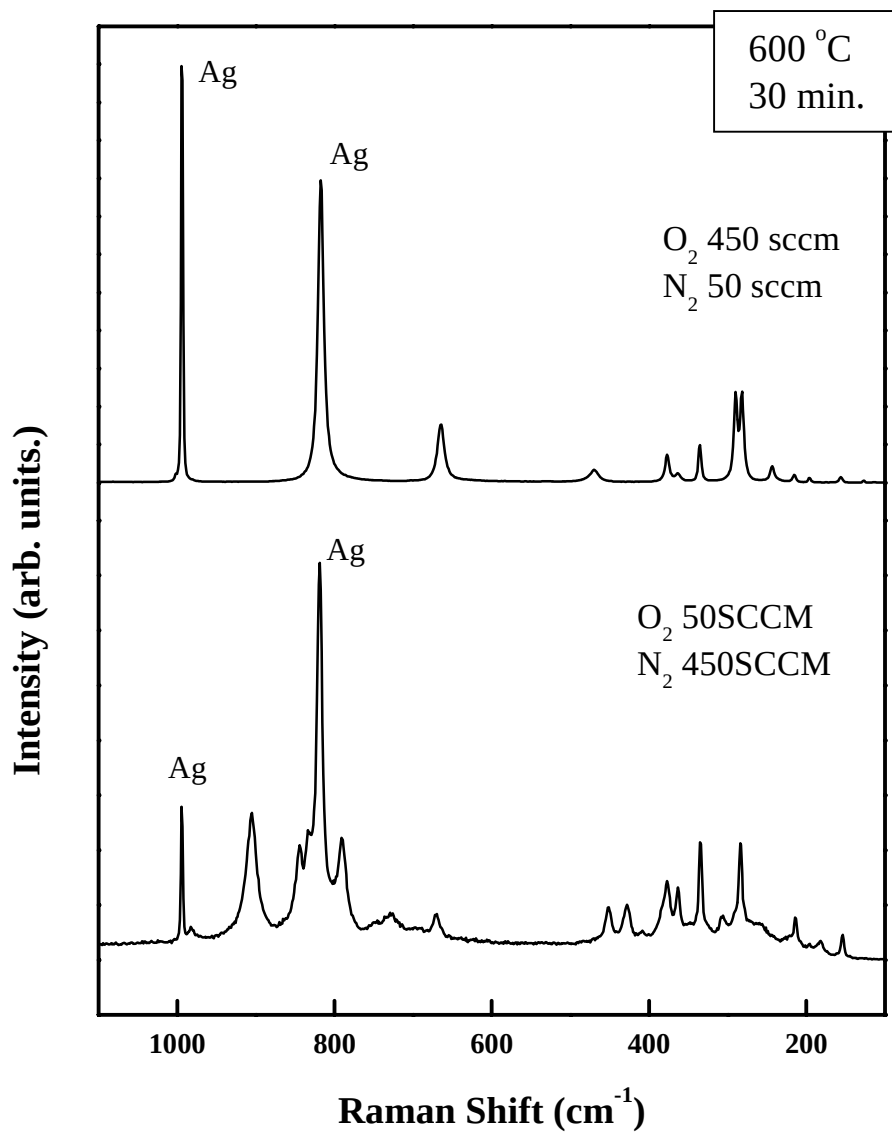


図 4.44 酸素流量の条件を変えた時

#### 4.5 まとめ

モリブデン基板が昇華して無くなるため、酸化温度は 700°C 以下にする必要がある。光学顕微鏡による表面観察から、酸化温度が高くなるほど、酸素流量が多くなるほど、酸化時間が長くなるほど酸化膜が厚く表面が凸凹している傾向が見られた。同様のことが X 線回折の測定からもわかった。X 線回折とラマン分光法による測定から、すべての酸化条件で MoO<sub>3</sub> が生成されていることがわかった。酸素流量 250sccm、酸化時間 30 分、酸化温度 550°C の時がもっとも均一な膜であった。

## 第 5 章

### 結論

酸化物半導体の一つである酸化モリブデン薄膜を作製するための酸化装置を製作し、酸化を行った。

1. 酸素と窒素を流せ、温度調節性がよく、均熱の範囲が広い酸化装置を制作することができた。
2. X 線回折とラマン分光法による評価から、全ての酸化条件で  $\text{MoO}_3$  が生成されていることがわかった。
3. 光学顕微鏡による表面観察から、最も均一な酸化膜は酸素流量 250sccm、酸化時間 30min.、酸化温度 550℃であることがわかった。

## 参考文献

- [1] 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
- [2] 科学大辞典編集委員会 “科学大辞典” 共立出版株式会社
- [3] 馬淵久夫 “元素の辞典” 株式会社朝倉書店
- [4] 日本真空技術株式会社 “真空ハンドブック” 株式会社オーム社

## 謝辞

最後に本研究の施行に際し貴重なご助言、適切にご指導を賜った高知工科大学工学部教授 河東田隆 博士に深甚な万謝をささげる次第であります。

また、本研究の酸化装置の作製にご協力いただいた高知工科大学工学部 西田謙 助手に深く感謝いたします。

そして熱心な協力をされた本学大学院生 森沢桐彦 さんに心よりお礼申し上げます。本研究の実験装置の作製、実験試料の評価に協力された共同研究者 赤木敏和 に感謝の意を表します。研究の実験材料の評価でお世話になった 野中英治、石田祐樹、松岡学、寺西正臣、白川宰、熊谷耕一 の諸君に謝意を表します。本研究に対して協力していただいた 安岡圭介、安部智規、前田裕子 の方々、成沢研究室、神戸研究室に感謝いたします。