

# 修士論文

題 目

## 酸化モリブデンの評価

Characterization of molybdenum oxide

---

指 導 教 員

河東田 隆 教授

---

高知工科大学大学院  
工学研究科 基盤工学専攻  
電子・光エレクトロニクスコース  
1055076 赤木敏和

提出日 平成 15 年 1 月 27 日

# 目次

## 第1章 序論

1-1 研究背景.....	1
1-2 研究目的.....	3
1-3 本論文の構成.....	3

## 第2章 酸化装置と評価方法

2-1 はじめに.....	4
2-2 熱酸化装置.....	4
2-3 X線回折法.....	9
2-4 走査型電子顕微鏡.....	11
2-5 真空蒸着法.....	13
2-6 まとめ.....	14

## 第3章 酸化モリブデンの作製

3-1 はじめに.....	15
3-2 酸化方法.....	15
3-3 基板の前処理.....	15
3-4 酸化モリブデンの作製.....	17
3-5 まとめ.....	19

## 第4章 酸化モリブデンの構造的評価

4-1 はじめに.....	20
4-2 X線回折法による構造的評価.....	20
4-2-1 結晶構造の酸化温度依存性.....	20
4-2-2 結晶構造の酸化時間依存性.....	21
4-2-3 結晶構造の流量依存性.....	22

4-3	走査型電子顕微鏡による表面観察.....	35	
4-4	まとめ.....	39	
<b>第5章 酸化モリブデンの電気的特性</b>			
5-1	はじめに.....	40	
5-2	電気的特性の測定法.....	40	
5-3	電極材質の決定.....	41	
5-4	酸化モリブデンの電気的特性評価.....	44	
5-5	まとめ.....	47	
<b>第6章 モリブデン避雷器への応用</b>			
6-1	はじめに.....	48	
6-2	モリブデン避雷器の基本的構造.....	48	
6-3	AC 放電開始電圧試験方法 .....	50	
6-4	AC 放電開始電圧試験結果 .....	51	
6-5	まとめ.....	53	
<b>第7章 結論 .....</b>			54
<b>参考文献 .....</b>			55
<b>謝辞 .....</b>			56

# 第 1 章

## 序論

### 1-1 研究背景

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、タンゲ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、 $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$  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  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ ,  $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$  等が知られている。

また、酸化モリブデン膜はモリブデン避雷器として実用化されている。今日、我々の生活にとって重要な存在となっている電力は、遠隔地の発電所から、送

電線、変電所及び配電線などを経て工場や家庭に送られてくる。このようにして送られてくる電力は、需要規模が拡大するとともに大都市への集中化が進んでいる。そして、遠隔地の発電所と需要地間は多数の電線によって接続されているために、雷、風雨、氷雪等の自然の災害を受けやすく、電気事故統計（資源エネルギー庁公益事業部）からも特に雷による被害が多くを占めており、電力系統が雷の脅威にさらされていることは明らかである。

このような電力の大都市への集中化は、雷による被害を受けたとき都市機能や産業を麻痺させ経済活動に多大な影響を及ぼし、その被害を被る範囲や設備の損害の大きさははかりしれないものがある。このために、各電力会社や関係機関は送配電系統における雷現象の解明と具体的な防護対策について長年にわたって地道な努力を積み重ね着実に成果をあげている。しかし、低電圧系統の雷防護を含めた諸現象は、一部通信システムを除いてほとんど解明されているのが現状である。

一方、高集積化、低電圧の IC や CPU は、半導体技術の進歩により性能が飛躍的に向上し、低価格で提供できるようになった。そして多くの電子機器はこれら IC や CPU を搭載することで小型となり高機能化され、またシステム化されてきた。最近では家電製品にまで使用されるほど普及してきている。しかし、これらの製品にも雷による被害は絶えない。そこで必要なのが避雷器であり、従来の避雷器よりも高性能なものとして考えられたのが、モリブデン避雷器である。

モリブデン避雷器は、従来の避雷器よりも高性能であると言われている。モリブデン避雷器は、静電容量が小さく、応答速度が速いという高性能なアレスタである。従来のアレスタは、雷エネルギーを放出するのに時間がかかるが、モリブデン避雷器は高速で雷エネルギーを放出することができる。さらに、モリブデン酸化膜には自己修復機能があるので、雷を受けて酸化膜が溶けても、自己修復するという便利な機能を持っている。そういうことから金属モリブデンは、避雷器にはなくてはならない材料である。

## 1-2 研究目的

酸化モリブデンは、他の材料に混合して使用されることは多いが、酸化モリブデン単体ではあまり用いられず、研究報告もあまりされていない。そのため、酸化モリブデンの基本的な性質などはあまり確認されていない。そこで本研究では、良質な酸化モリブデン膜を作製するために熱酸化装置を作製することから始め、金属モリブデンを酸化させ、その構造や表面状態、電気的特性などの基本的な性質を調べることを目的とする。

また、金属モリブデンはモリブデン避雷器として用いられている。これは、従来の避雷器よりも高性能であることが確認されて作製されたものである。しかし、そのモリブデン避雷器は特性の再現性が悪いとされている。そのことから、本研究ではそのモリブデン避雷器を試作し、特性の再現性を検証し、その特性を考察することを目的とする。

## 1-3 本論文の構成

本論文は、以下に述べる全 7 章により構成されている。第 1 章の序論では、本研究の背景と目的、構成について述べる。第 2 章では、本研究で作製した熱酸化装置、またはその熱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 線回折装置、走査型電子顕微鏡、そして酸化モリブデン膜の上に電極を蒸着するための真空蒸着装置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、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、酸化モリブデンの電気的评价について説明する。第 6 章は、モリブデン避雷器への応用として、モリブデン避雷器の基本的構造を示し、モリブデン避雷器を試作して行った AC 放電開始電圧試験の測定方法と、測定結果を説明する。第 7 章は、本研究のまとめとする。

## 第 2 章

### 熱酸化装置と評価装置

#### 2-1 はじめに

ここでは、熱酸化装置の作製や使用方法などについて説明する。また、その熱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、走査型電子顕微鏡、真空蒸着装置)の原理についての説明をする。

#### 2-2 熱酸化装置

熱酸化装置は、主に酸化炉、温度計、サイリスタ、マスフロコントローラー、ガスポンペ、配管等で構成されている。この熱酸化装置の一部である酸化炉の概略図を図 2-1 に示す。また、その熱酸化装置の概略図を図 2-2 に示す。

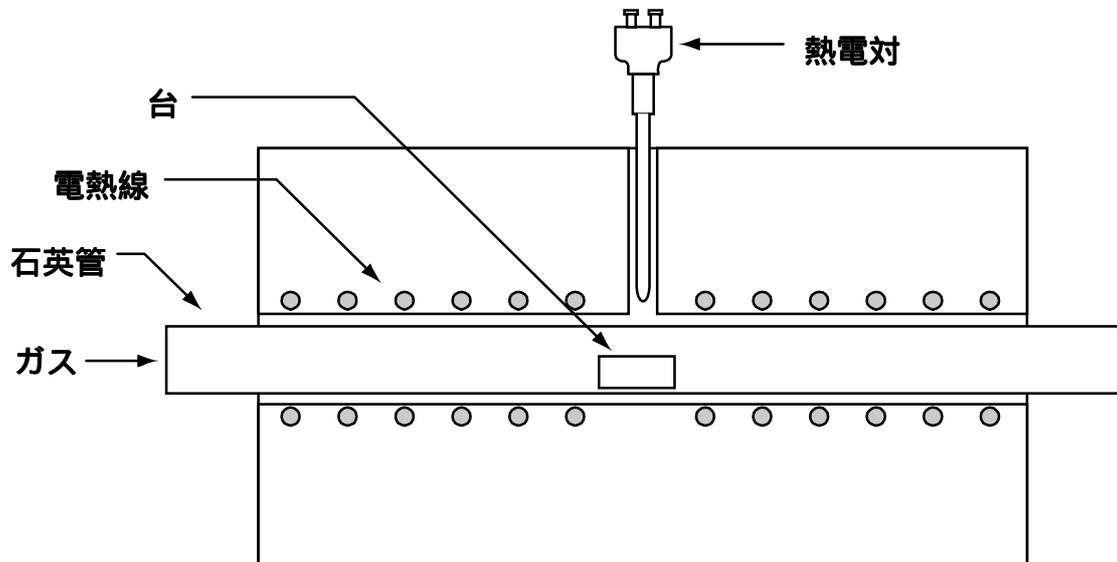


図 2-1 熱酸化炉の概略図

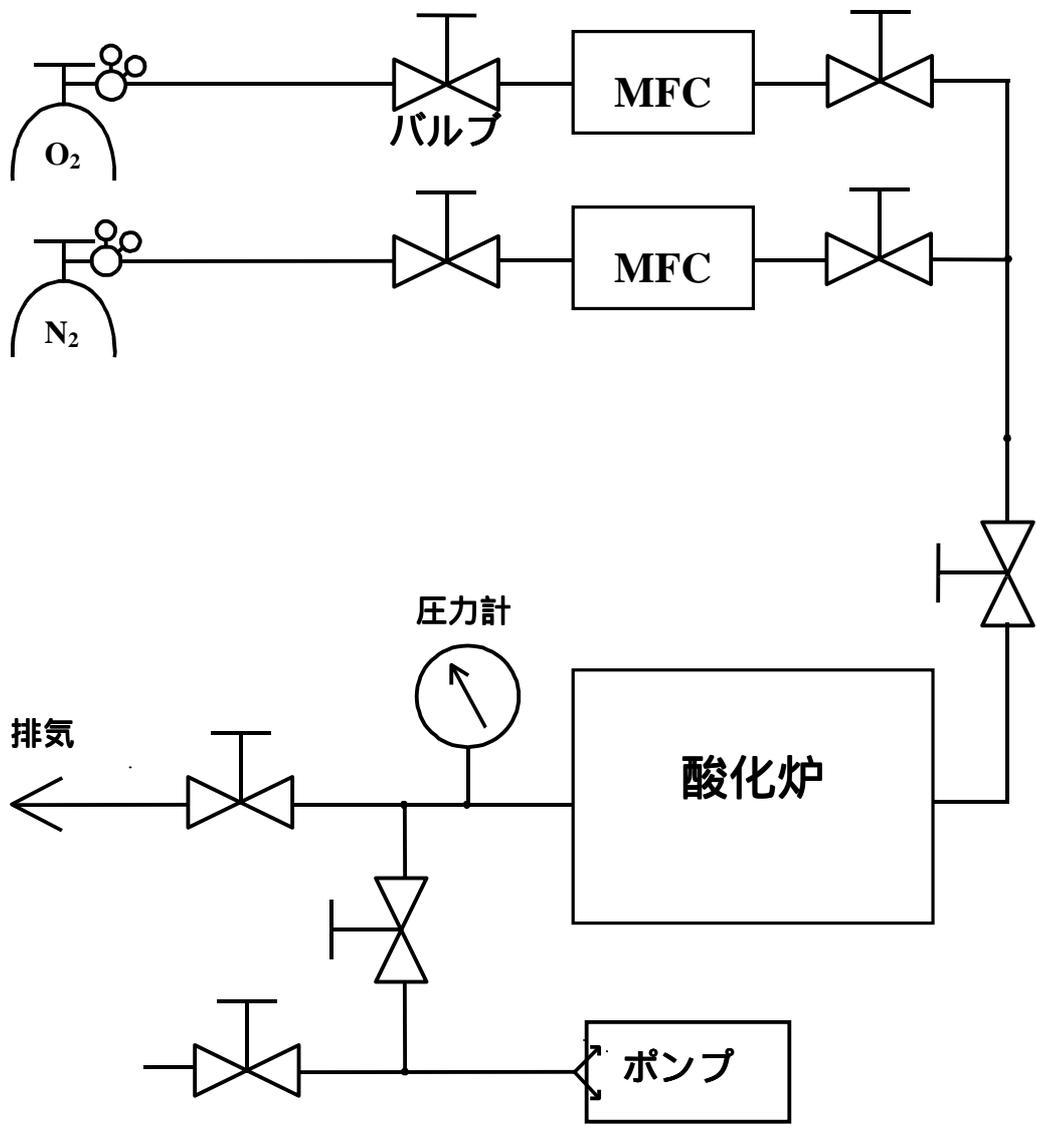


図 2-2 熱酸化装置の概略図

図 2-1 に示した熱酸化炉の温度は、温度計に酸化の温度値を設定しても、その熱酸化炉の位置によって異なる。熱酸化炉の温度は、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、モリブデンを熱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、熱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 O<sub>2</sub> 250 sccm のガスを流しながら温度分布をとったものである。

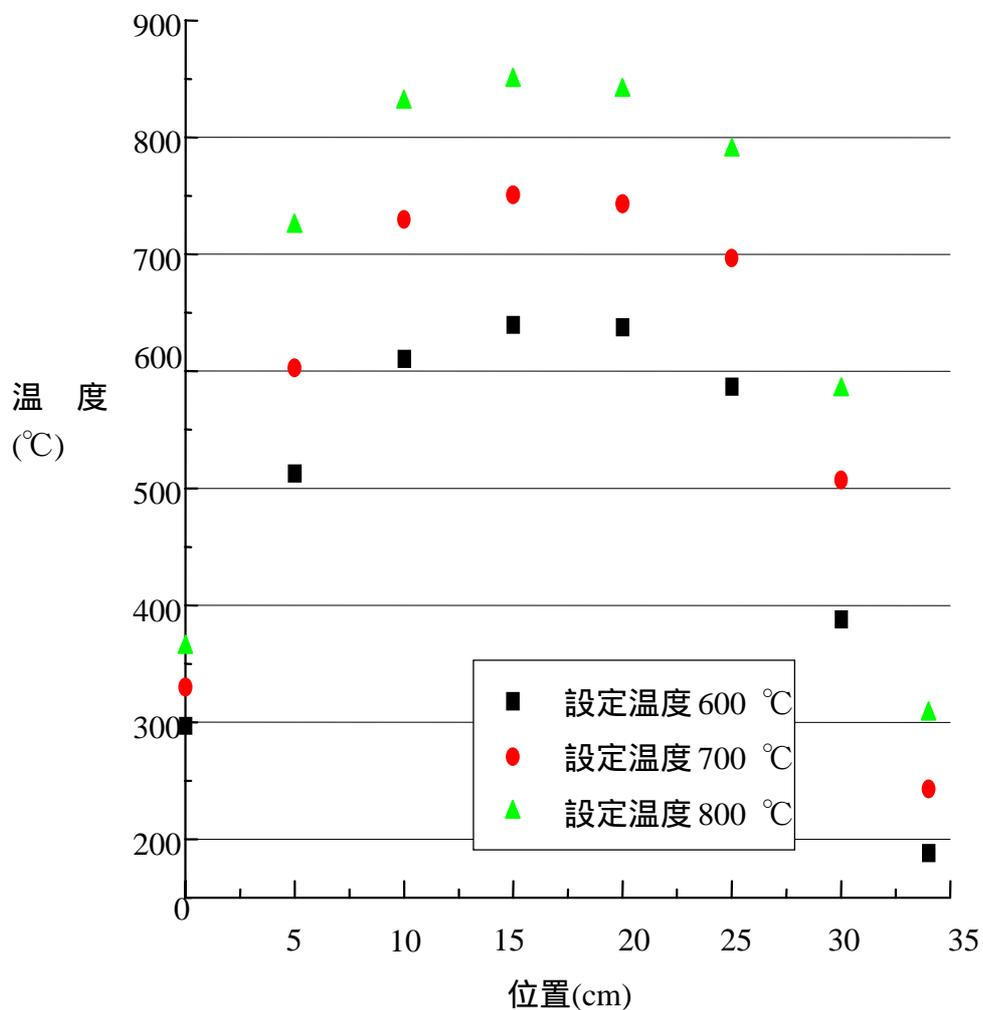


図 2-3 熱酸化炉の温度分布

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。

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。

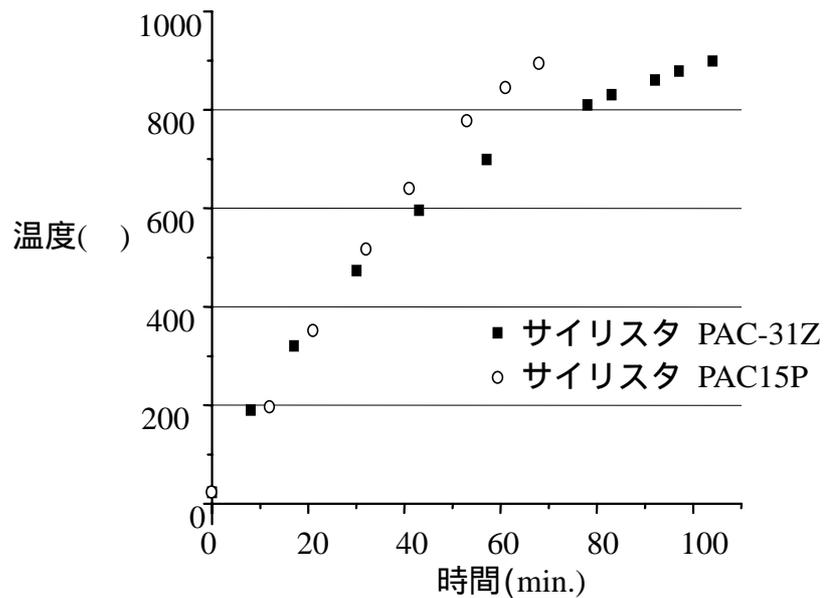


図 2-4 熱酸化炉の温度上昇

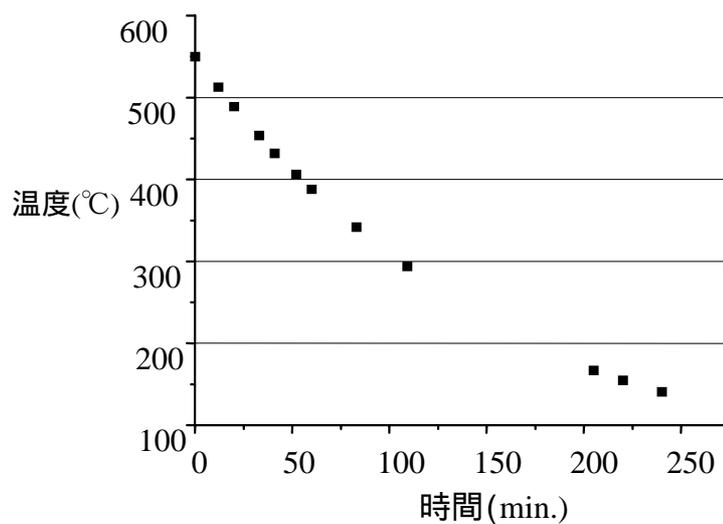


図 2-5 熱酸化炉の温度降下

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。

表 2-1 PID 値表

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
P	0.8	0.7	0.7	0.7	0.6	0.6
I	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

到達温度	675	700	800
温度計	618	650	745
P	0.6	0.6	0.6
I	1.56	1.59	1.35
D	0.39	0.38	0.33

また、この表 2-1 の PID 値は N<sub>2</sub> 250 sccm のガスを流した状態で計測したデータである。

## 2-3 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。

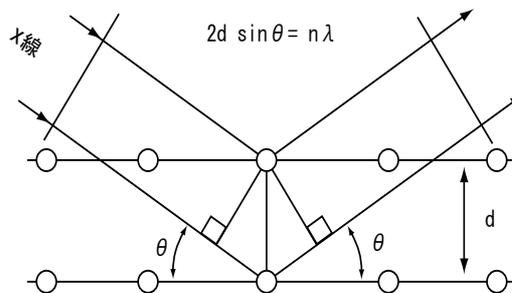


図 2-6 結晶における波の回折

光路差  $2d \sin \theta$  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

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (n \text{ は整数})$$

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。

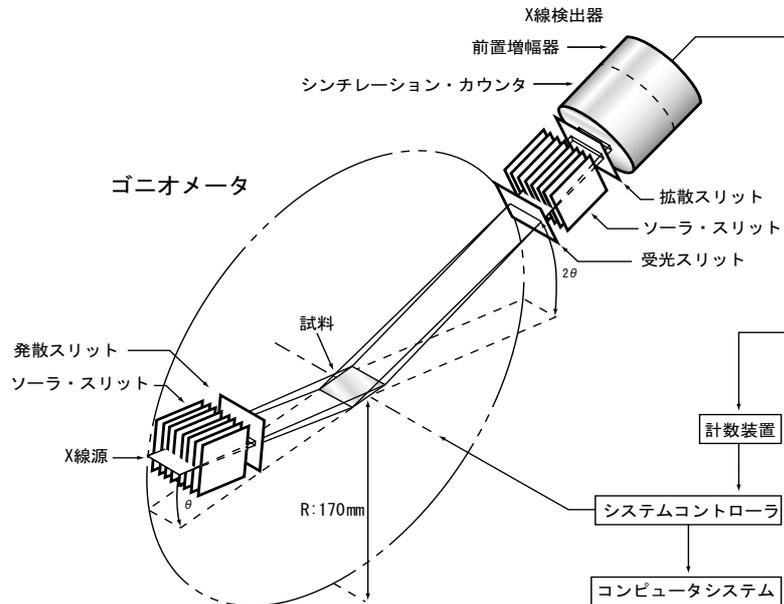


図 2-7 X 線回折装置の模式図

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  $\lambda = 1.5418 \text{ nm}$  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

光を発生する。蛍光を発生する物質は 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。この電圧パルスの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。

## 2-4 走査型電子顕微鏡

走査型電子顕微鏡(SEM : Scanning Electron Microscopy)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 2-8 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。

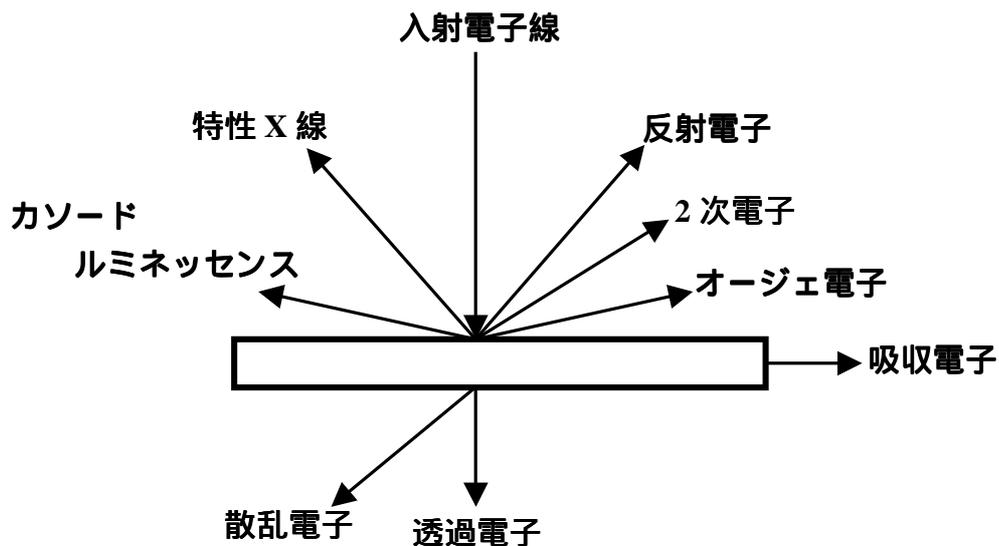


図 2-8 照射 (入射) 電子線と物質の相互作用

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2-9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。

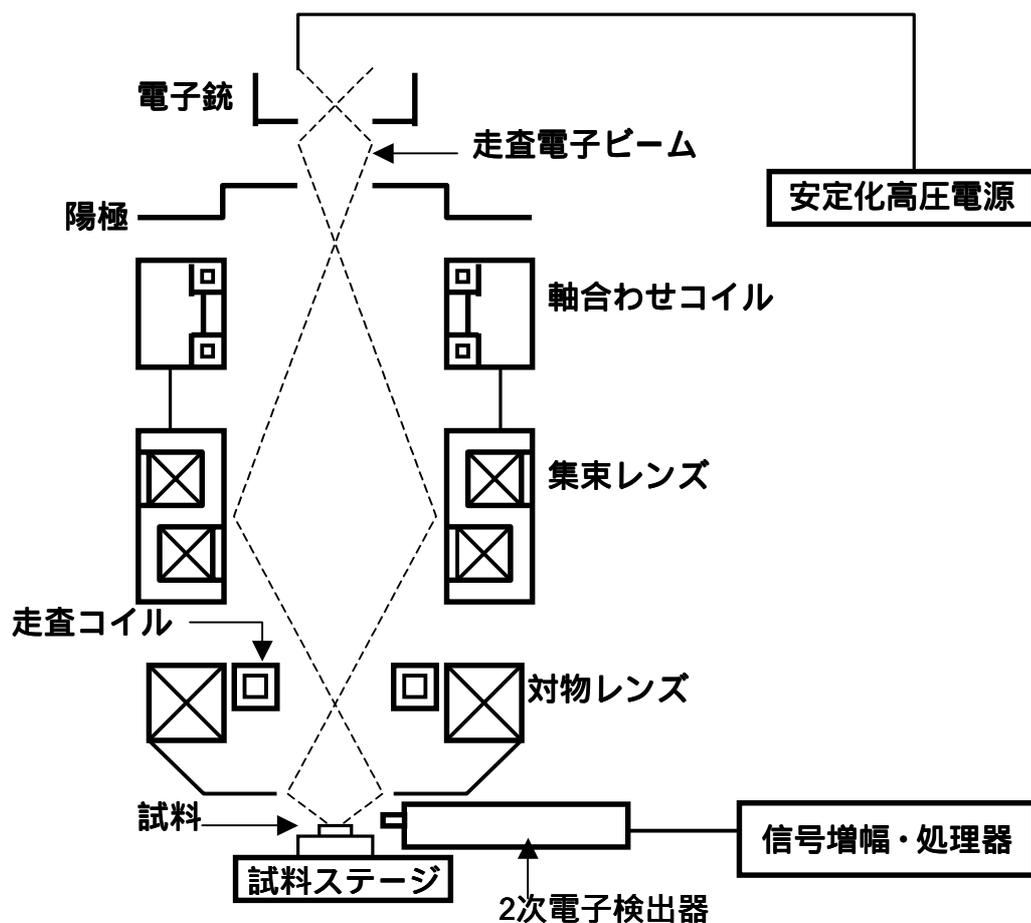


図 2-9 走査型電子顕微鏡 (SEM) の概略図

SEM の原理は、まず電子銃・電子レンズの電子光学系により、できるだけ細か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。

## 2-5 真空蒸着装置

真空蒸着とは、真空中において、固体を加熱蒸発させ、この蒸気を一定の温度に保持した基板の上に冷却凝縮(蒸着)させて成膜を行う方法である。蒸着法において真空環境を用いる第 1 の理由は、大気に含まれる酸素や水がヒータを損傷させたり不純物として膜への混入を防ぐためである。第 2 の理由は、蒸発原子・分子が基板への輸送過程において気相の分子による衝突を防ぐためである。

温度  $T(K)$ 、圧力  $P_e(Pa)$  で熱平衡状態にあるとき、単位時間に単位面積から蒸発する分子数  $J_e$  は気体分子運動論により

$$J_e = \frac{1}{4} \bar{v} n v$$

$$= \frac{2.6 \times 10^{24} \times P_e (Pa)}{\sqrt{M \times T (K)}} \quad (m^{-2} \cdot s^{-1})$$

$M$  : 分子の質量数    $T$  : 温度    $v$  : 平均速度    $n$  : 単位面積あたりの分子数  
: 蒸発係数( = 1)

で表す事ができる。したがって、蒸着速度はその物質の蒸気圧  $P_e$  に比例する。

このような真空蒸着法は、清浄な環境で薄膜を形成するため、高品質の薄膜を形成でき、ナノメートルオーダーの薄い薄膜でも容易に形成できるなどの利点があり、薄膜形成では不可欠の技術となっている。蒸着源の加熱方法には、抵抗加熱法、電子ビーム蒸着法、高周波誘導過熱法などがある。本研究では、抵抗材料に高融点材料であるタングステン(W)を用い、W ボートに電流を流し、

ジュール熱で加熱させる抵抗加熱法を使用した。蒸発用物質には、上部電極のため金を用いた。表 2-1 に金蒸着パラメーター、図 2-10 に抵抗加熱蒸着装置の概略図を示す。

表2-2 金の蒸着パラメーター

原子番号	79
原子量	197.20
密度	19.3
蒸発	1063
蒸発温度範囲	1200 ~ 1600
蒸発源	W、Mo

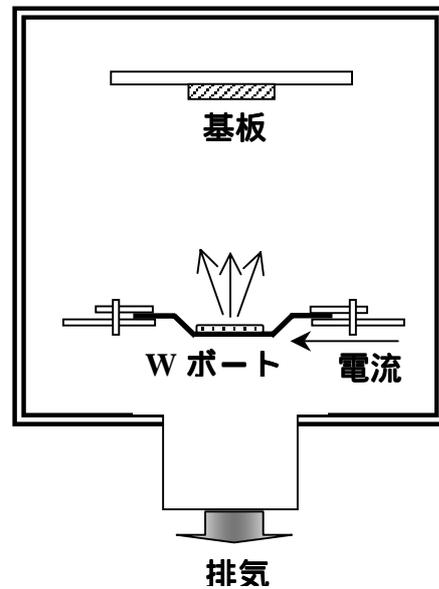


図 2-10 抵抗加熱蒸着装置の概略図

## 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

これまで酸化モリブデンは、単体ではあまり研究報告されていない。そこで本研究では酸化モリブデンの基本的な性質を調べるため、様々な酸化条件において金属モリブデンを酸化させ、酸化モリブデンの性質を解明することにした。

本章では、本研究での金属モリブデンの酸化方法や、酸化条件などを示す。

### 3-2 酸化方法

まず、酸化を行うために熱酸化装置（前章の図 2-1 参照）を作製した。酸化方法は、金属モリブデンを熱酸化炉に入れ、熱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 500 sccm 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。以上の酸化手順により、酸化モリブデンが形成される。

### 3-3 基板の前処理

基板の前処理として、金属モリブデンの有機物を落とすために、基板洗浄する。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5分間、超音波洗浄する。  
メタノールで5分間、超音波洗浄する。  
超純水で5分間、超音波洗浄する。  
窒素ガスでブローする。  
硫酸に3分間つけておく。  
超純水ですすぐ。  
窒素ガスでブローする。

---

アセトンは金属モリブデンに付着している有機物を落とすために、5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が青く変色した。また王水や塩酸も使用してみたが、表面状態は良くなかった。その結果、最も表面状態が良か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 40 ml となっている。この超純水に硫酸で濯いだ金属モリブデンを入れ、超純水を少し捨てる。そして超純水をまた加える。この作業を何度も繰り返して硫酸を落とす。超純水を少し捨てるのは、できるだけ洗浄した金属モリブデンを空气中に触れさせないためである。

**表 3-2 前処理時の洗浄液の量**

---

アセトン	20 ml
メタノール	20 ml
超純水	20 ml
硫酸	10 ml
超純水	40 ml

---

### 3-4 酸化モリブデンの作製

酸化させる金属モリブデンの大きさは、10 mm × 10 mm で厚さは 0.1 mm である。この金属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。その酸化条件は酸化温度、ガス流量、酸化時間を変化させ、金属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。

表 3-3 温度を変化させた場合の酸化条件

O <sub>2</sub> の流量	250 sccm
N <sub>2</sub> の流量	250 sccm
酸化時間	30 min.
酸化温度	450, 500, 550, 600, 650

最初は、O<sub>2</sub> と N<sub>2</sub> の比は 1 : 1 にし、酸化時間は 30 min. とした。そして酸化温度を表 3-3 に示した通り、450, 500, 550, 600, 650 と変化させた。実際、最初に酸化を行った温度は 700 だが、この場合金属モリブデンが昇華して原型がなくなってしまったため、表 3-3 に示した酸化温度で酸化を行った。

次に、酸化時間を変化させて酸化を行った。その酸化条件を表 3-4 に示す。また O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 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。

表 3-4 時間を変化させた場合の酸化条件

O <sub>2</sub> の流量	250 sccm
N <sub>2</sub> の流量	250 sccm
酸化時間	30, 60, 120, 180 min.
酸化温度	550

**表 3-5-1 ガス流量を変化させた場合の酸化条件**

---

O <sub>2</sub> の流量	450 sccm
N <sub>2</sub> の流量	50 sccm
酸化時間	30 min.
酸化温度	550

---

**表 3-5-2 ガス流量を変化させた場合の酸化条件**

---

O <sub>2</sub> の流量	50 sccm
N <sub>2</sub> の流量	450 sccm
酸化時間	30 min.
酸化温度	550

---

表 3-4 において、酸化時間が 30 min. 以下の変化の場合は、あまり変化が見られなかった。そこで、30 min. 以上で酸化時間を変化させ、酸化を行うことにした。表 3-5-1, 3-5-2 においては、これまで O<sub>2</sub> と N<sub>2</sub> のガス流量を 250 sccm としていたので、総流量は 500 sccm のままで O<sub>2</sub> を増量した場合と、N<sub>2</sub> を増量した場合とで変化を観察することにした。

### 3-5 まとめ

本章では、金属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。

基板の前処理では多くの薬品によるエッチングを試みたが、硫酸によるエッチングが最良であることを明らかにした。

酸化モリブデンの酸化条件については、これまで酸化モリブデンがあまり研究されていないこともあったので、温度、時間、ガス流量を何通りか変化させて研究を行った。酸化温度を変化させるにあたって、700 以上では金属モリブデンが昇華して原型が無くなってしまいう事が明らかになった。また酸化時間においては、30 min.以下で変化させても、あまり変化がない事が明らかになった。

ここで作製した酸化モリブデンの考察は、第 4 章の酸化モリブデンの評価で説明する。

## 第 4 章

### 酸化モリブデンの構造的評価及び表面観察

#### 4-1 はじめに

本章では、前章で示した酸化条件により酸化を行った場合、形成される酸化モリブデンの結晶構造、結晶面などを X 線回折法により明らかにし、それぞれの酸化条件による酸化温度依存性、酸化時間依存性、ガス流量依存性を明らかにした。また走査型電子顕微鏡を用いて、表面観察をし、それぞれの依存性を明らかにした。

#### 4-2 X 線回折法による構造的評価

##### 4-2-1 結晶構造の酸化温度依存性

金属モリブデンを、表 3-3 に示した酸化条件により酸化させた XRD スペクトルを図 4-1 に示す。その図より、 $\text{MoO}_3$  のピーク強度が強く、支配的に現れている。したがって、これらの条件により形成された酸化モリブデン膜は、 $\text{MoO}_3$  であると考えられる。また、これらの酸化条件で形成された  $\text{MoO}_3$  は多結晶の斜方晶系である。そこで最も  $\text{MoO}_3$  が形成されている  $10^\circ \sim 40^\circ$  間を拡大した XRD スペクトルを図 4-2 に示す。

まずこの図を見ると、どの酸化温度に対しても(110), (081)が形成されていることがわかる。この(110), (081)における、強度変化を図 4-3 に示す。(081)は酸化温度が上昇すると、ピーク強度が強くなっている。また(110)も、酸化温度が上昇するにつれて、次第にピーク強度が強くなっていることがわかる。しかし、(110)は  $550^\circ\text{C}$  までであり、 $600^\circ\text{C}$  からは次第にピーク強度が弱くなっている。これは、 $550^\circ\text{C}$  から形成されている  $\text{MoO}_3$  (020), (040), (060)によることだと考えられる。 $600^\circ\text{C}$  からは、(020), (040), (060)のピーク強度が極端に

強くなっている。すなわち、(020), (040), (060)への配向度が強くなっているということより、(110)のピーク強度が弱くなっていると考えられる。また結晶性に関しては、450 ~ 650 で形成されている(110), (081)について述べる。(110), (081)の結晶性を調べるために、それぞれの半値幅による温度依存性を図 4-4 に示す。その図を見ると、酸化温度が上昇するにつれて半値幅が低下している。すなわち結晶性が、酸化温度の上昇とともに良くなっていることがわかる。

これらの結果から、形成される各面方位の  $\text{MoO}_3$  ピーク強度の変化と、(110), (081)における結晶性変化は、酸化温度に依存すると考えられる。

#### 4-2-2 結晶構造の酸化時間依存性

金属モリブデンを、表 3-4 に示した酸化条件により酸化させた XRD スペクトルを図 4-5 に示す。この図から、ピーク強度の変化をはっきりさせるために、 $10^\circ \sim 50^\circ$  間を拡大したものを図 4-6 に示す。ここでも支配的に形成された酸化モリブデンは  $\text{MoO}_3$  であり、これらの酸化条件で形成された  $\text{MoO}_3$  は多結晶の斜方晶系である。この図から大きな変化が見られるのは、 $\text{MoO}_3$ (110), (061)であることがわかる。最初にこの(110), (061)について考える。まずピーク強度について見ると、(110), (061)の両方とも、酸化時間が長くなるとともにピーク強度が強くなっている。その様子を図 4-7 に示す。その図を見ると(081)に関しては、酸化時間の上昇とともに、ピーク強度が弱くなっていることもわかる。このことより、Mo ピークの配向度の低下とともに、(110), (061)の配向度は増加し、(081)の配向度は減少することが明らかとなった。

次に、結晶性について述べる。(110), (061), (081)の半値幅の変化における様子を図 4-8 に示す。この図を見ると、これらの  $\text{MoO}_3$  は酸化時間の上昇とともに、半値幅が低下していることがわかる。これは酸化時間を長くすることによって、モリブデン酸化膜の結晶化が進み、結晶性が良くなっていくと考えられる。

### 4-2-3 結晶構造の流量依存性

金属モリブデンを、表 3-5-1、3-5-2 に示した酸化条件と、550 ℃、30 min.、 $O_2$ 、 $N_2$  のガス流量 250 sccm により酸化させた XRD スペクトルを図 4-9 に示す。ここでは、 $10^\circ \sim 40^\circ$  間に最も  $MoO_3$  が形成されているので、その部分を拡大した XRD スペクトルを図 4-10 に示す。この図よりガス流量を変化させた場合も、支配的に形成された酸化モリブデンは  $MoO_3$  であり、これらの酸化条件で形成された  $MoO_3$  は多結晶の斜方晶系である。また、この図より  $MoO_3$  (020), (110), (040), (021) のピークは、 $O_2$  のガス流量を増やすことによって、ピーク強度が低下していることがわかる。

しかし図 4-9 より、 $MoO_3$  (081) のピーク強度は  $O_2$  のガス流量増加とともに増加していることがわかる。つまり、Mo ピークと  $MoO_3$  (081) の強度が強くなるにしたがって、(020), (110), (040), (021), (081) のピークが減少している。このことについては、図 4-11 を見ると明らかである。その結果、Mo と  $MoO_3$  (081) の配向度が上がると、(020), (110), (040), (021), (081) の配向度が低下することが明らかになった。

次に結晶性について述べる。ここでも注目すべきピークは、図 4-12 より最も変化が観測された、(020), (110), (040), (021), (081) である。これらのガス流量に対する半値幅の変化を図 4-11 に示す。この図を見ると、ガス流量の増加とともに、(020), (110), (040), (021), (081) の半値幅が減少していることがわかる。よってガス流量が増加すると、次第に結晶性は良質なものになっていくと考えられる。

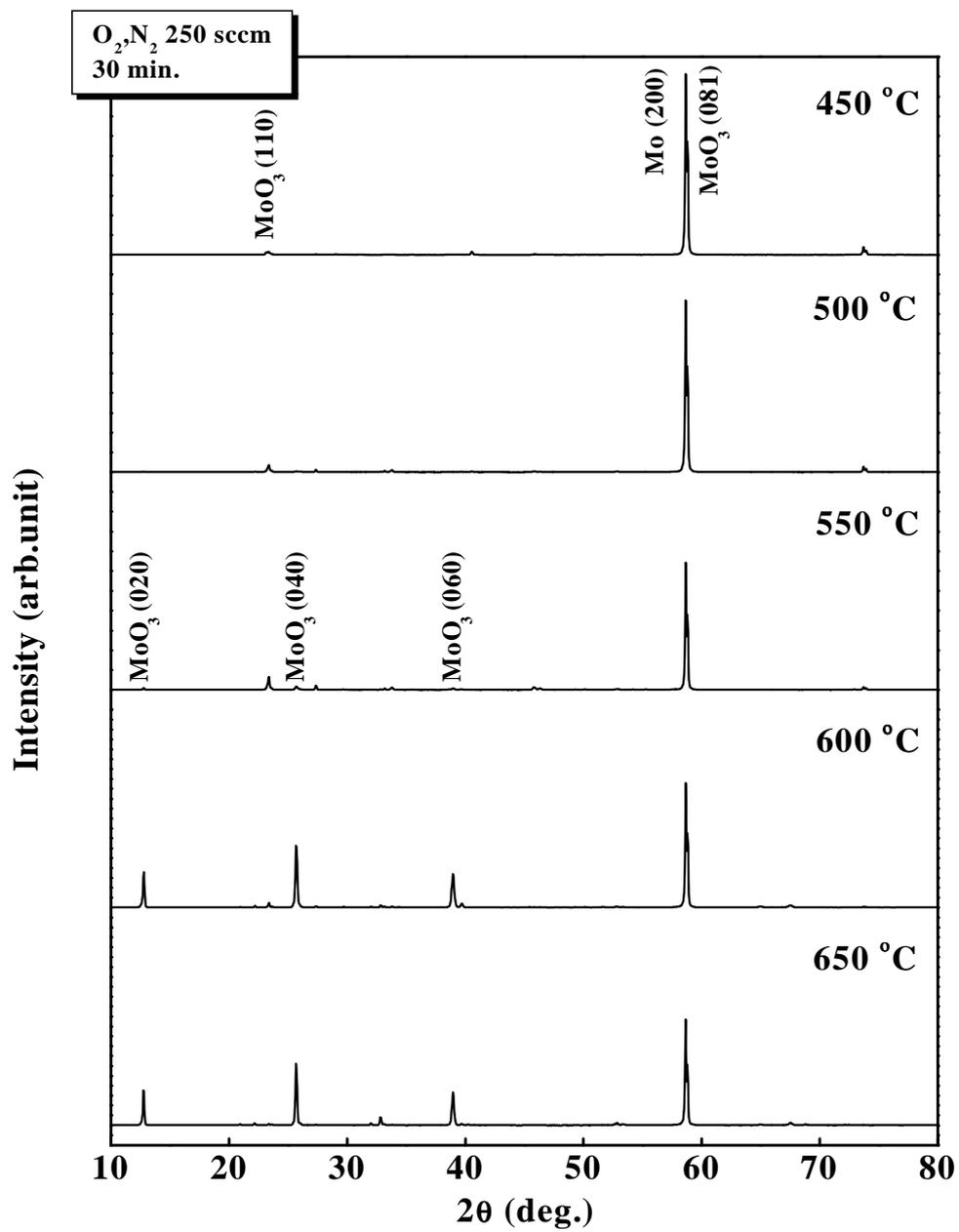


図 4-1 XRD スペクトルの酸化温度依存性

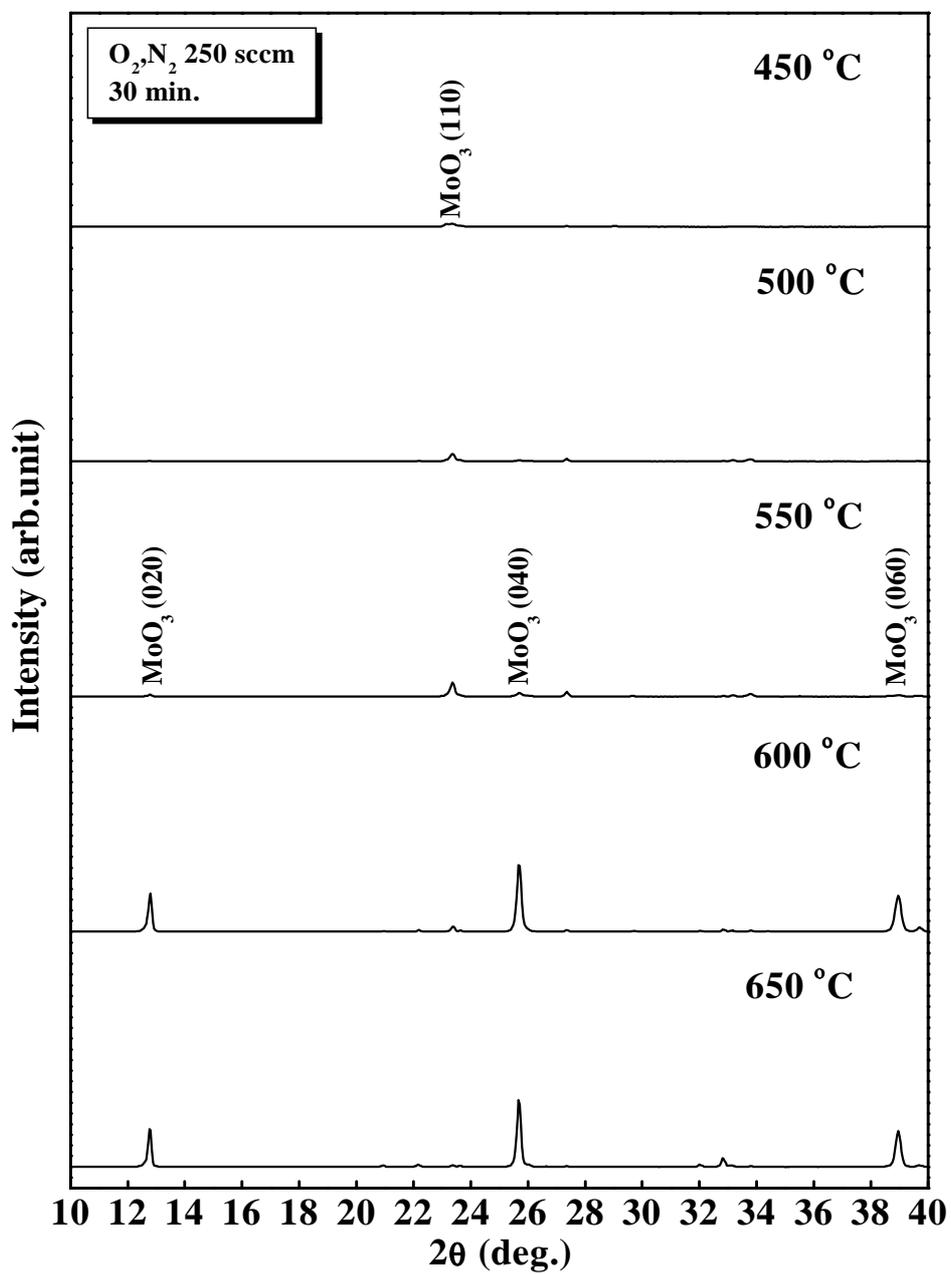


図4-2 XRDスペクトル(10° ~ 40°)の酸化温度依存性

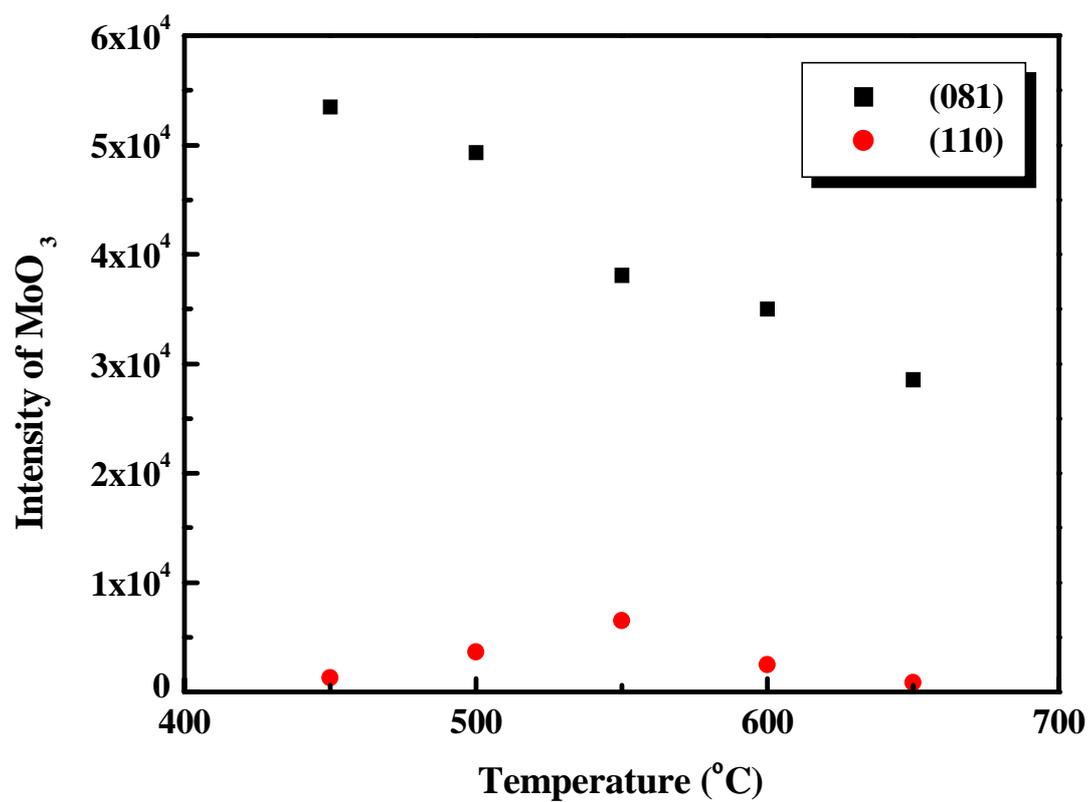


図 4-3 (110), (081)ピーク強度の酸化温度依存性

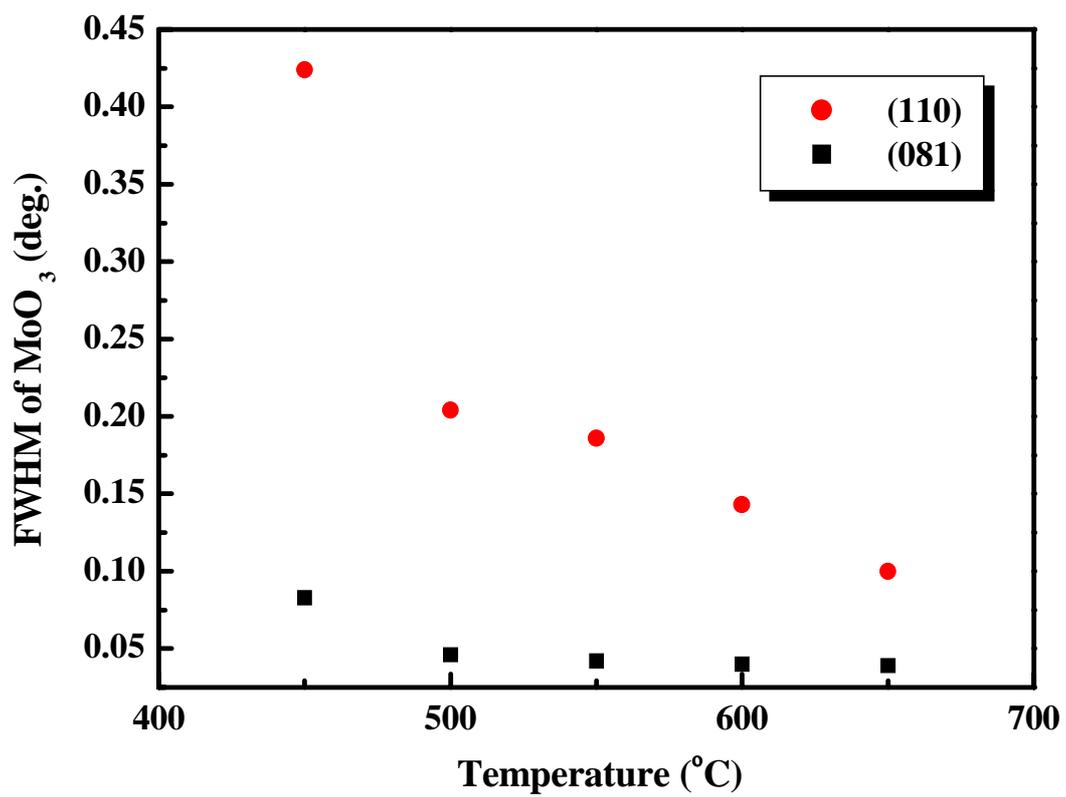


図 4-4 (110), (081)ピークの半値幅の酸化温度依存性

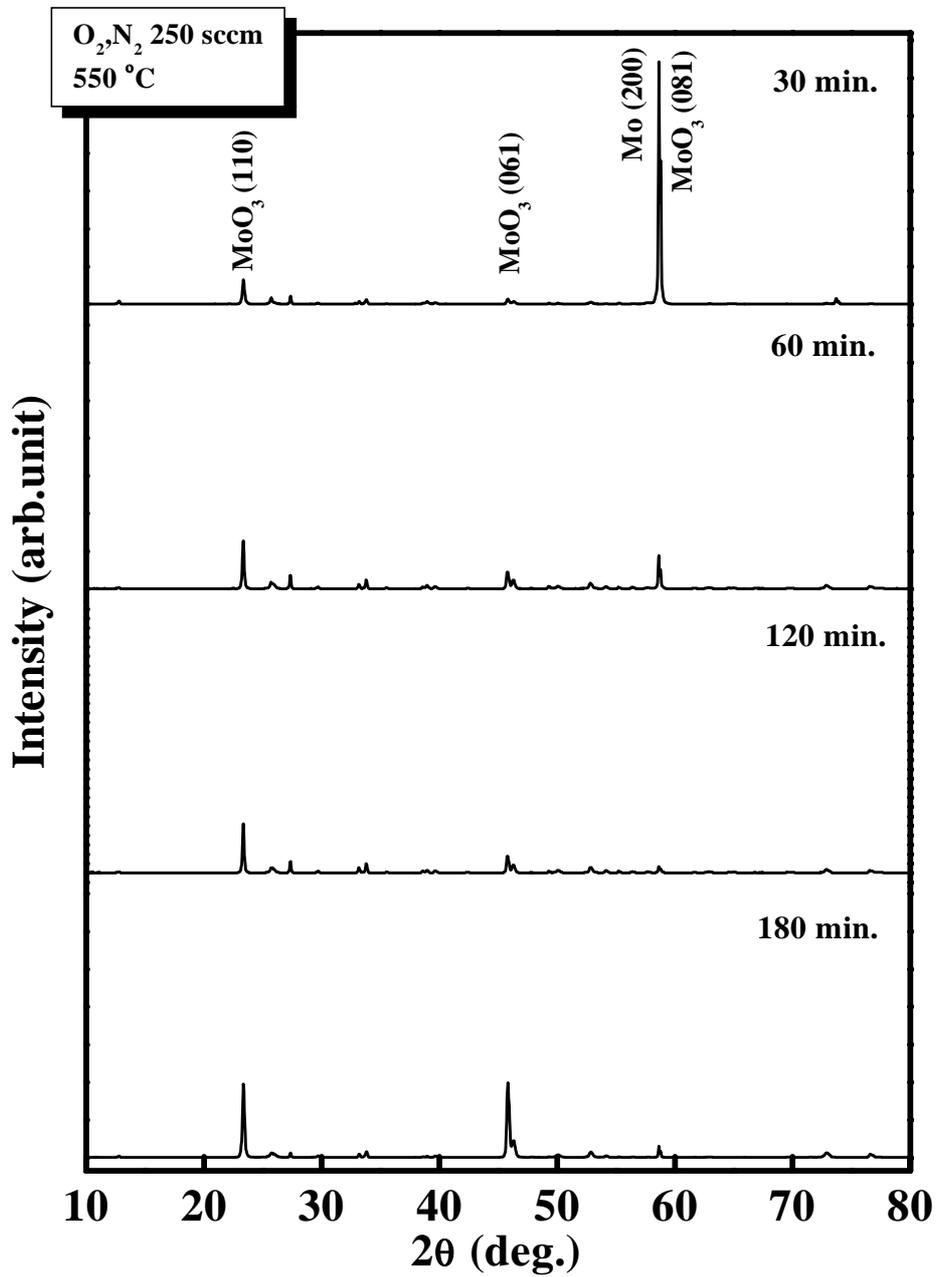


図 4-5 XRD スペクトルの酸化時間依存性

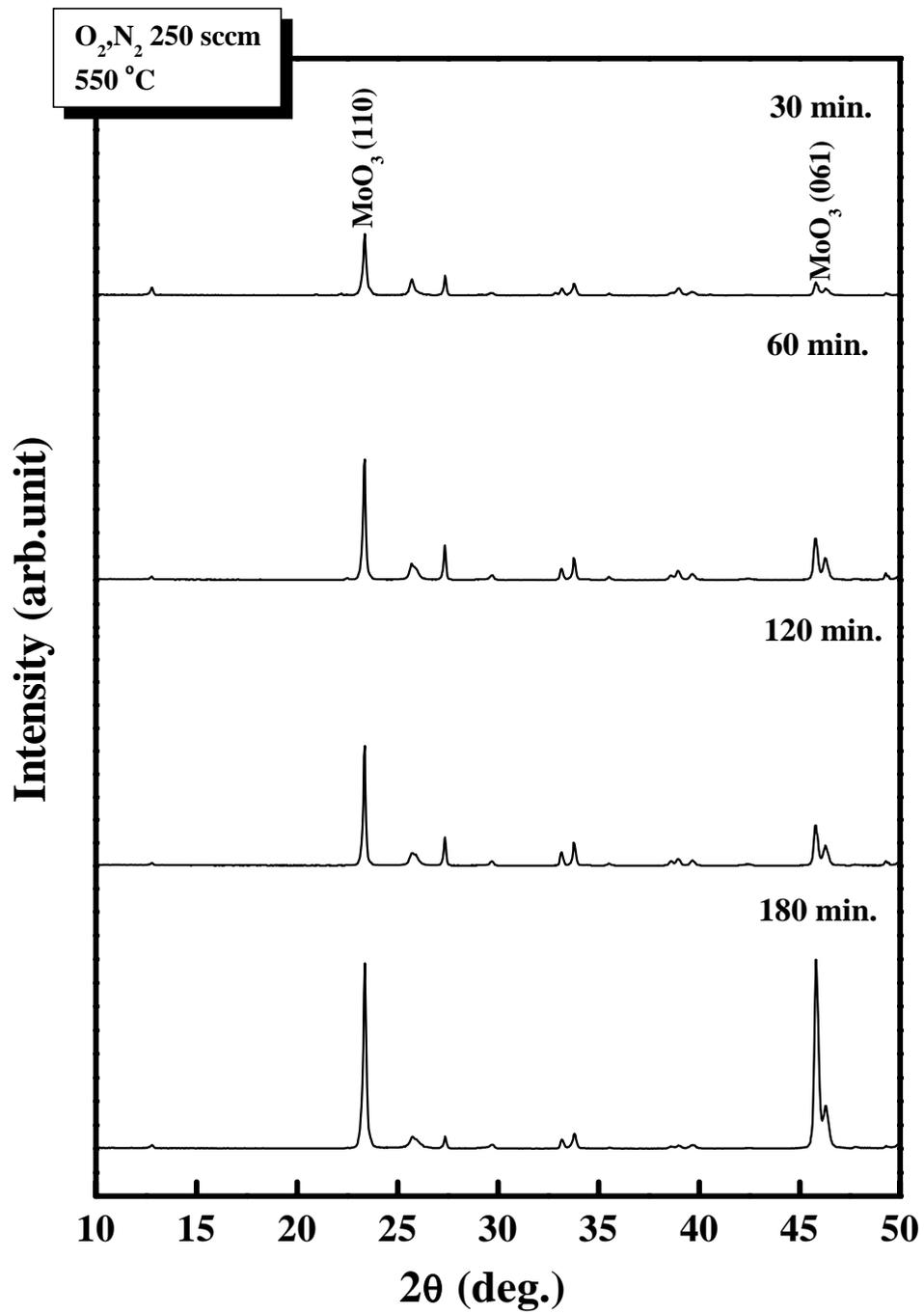


図 4-6 XRD スペクトル(10° ~ 50°)の 酸化時間依存性

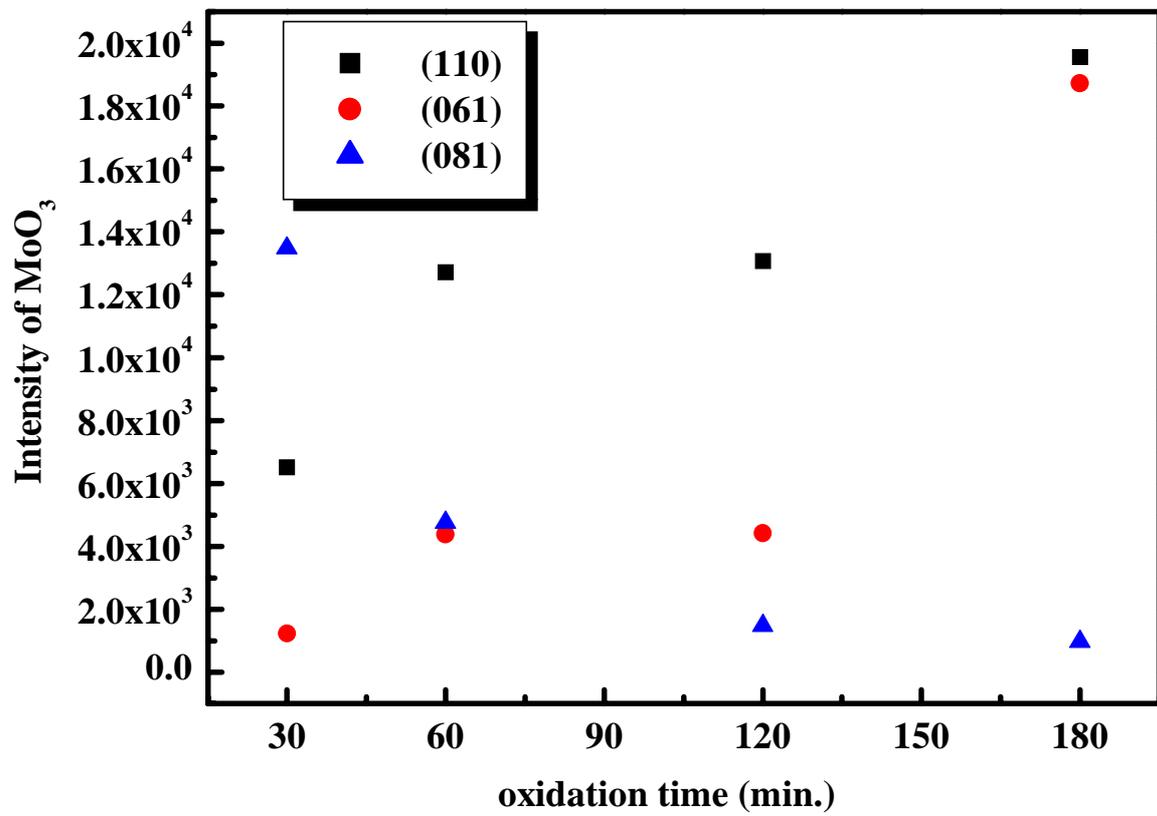


図 4-7 (110), (061), (081)におけるピーク強度変化

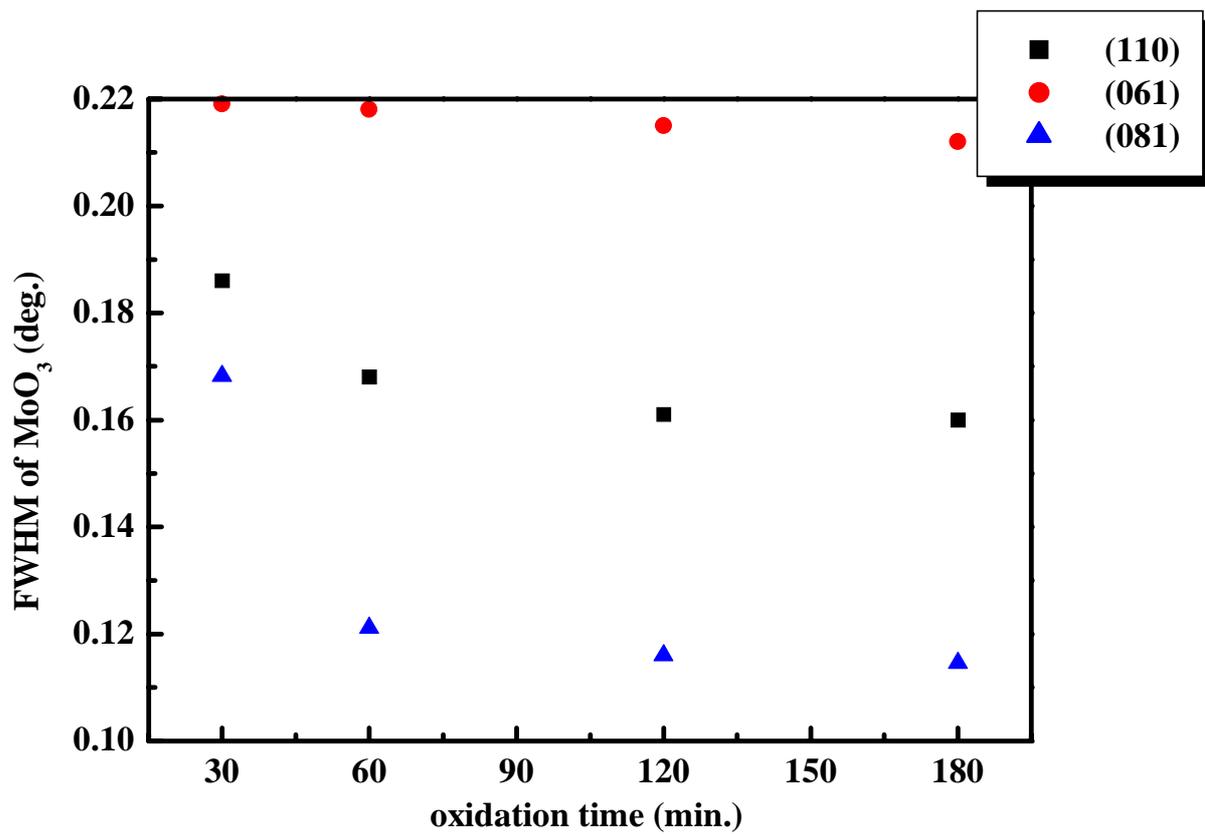


図 4-8 (110), (061), (081)ピークの半値幅の酸化温度依存性

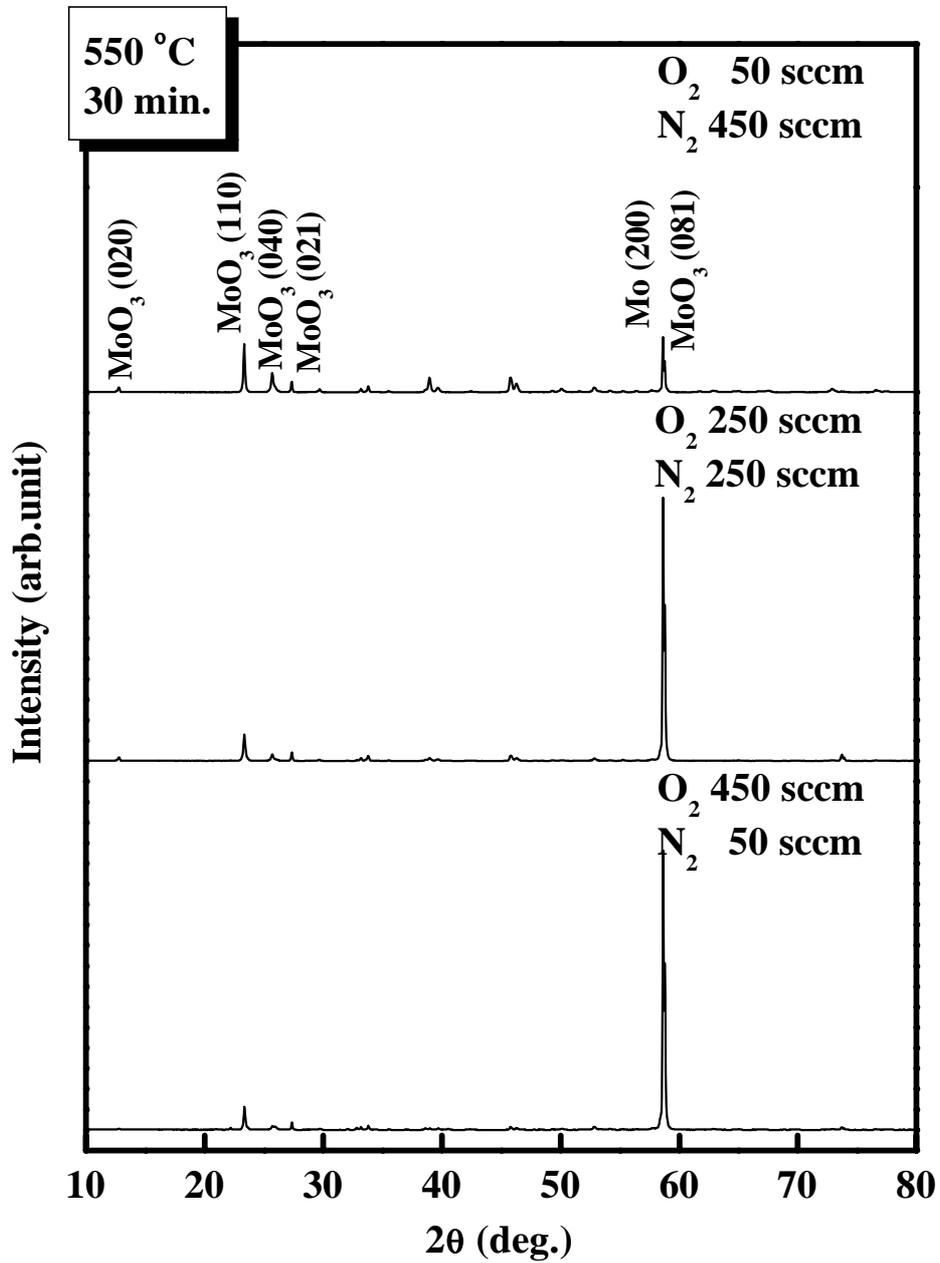


図 4-9 XRD スペクトルのガス流量依存性

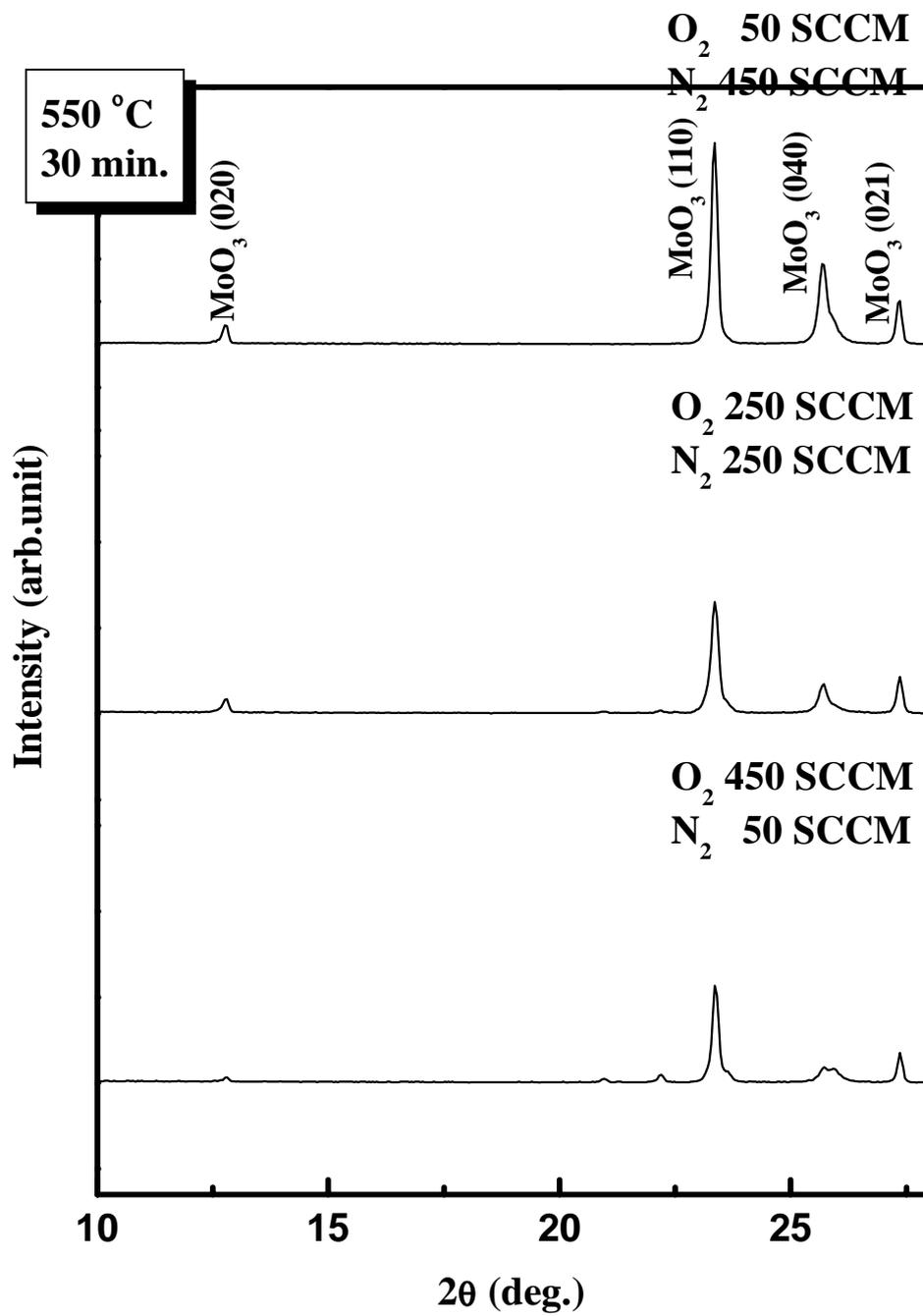


図 4-10 XRD スペクトル(10° ~ 30°)のガス流量依存性

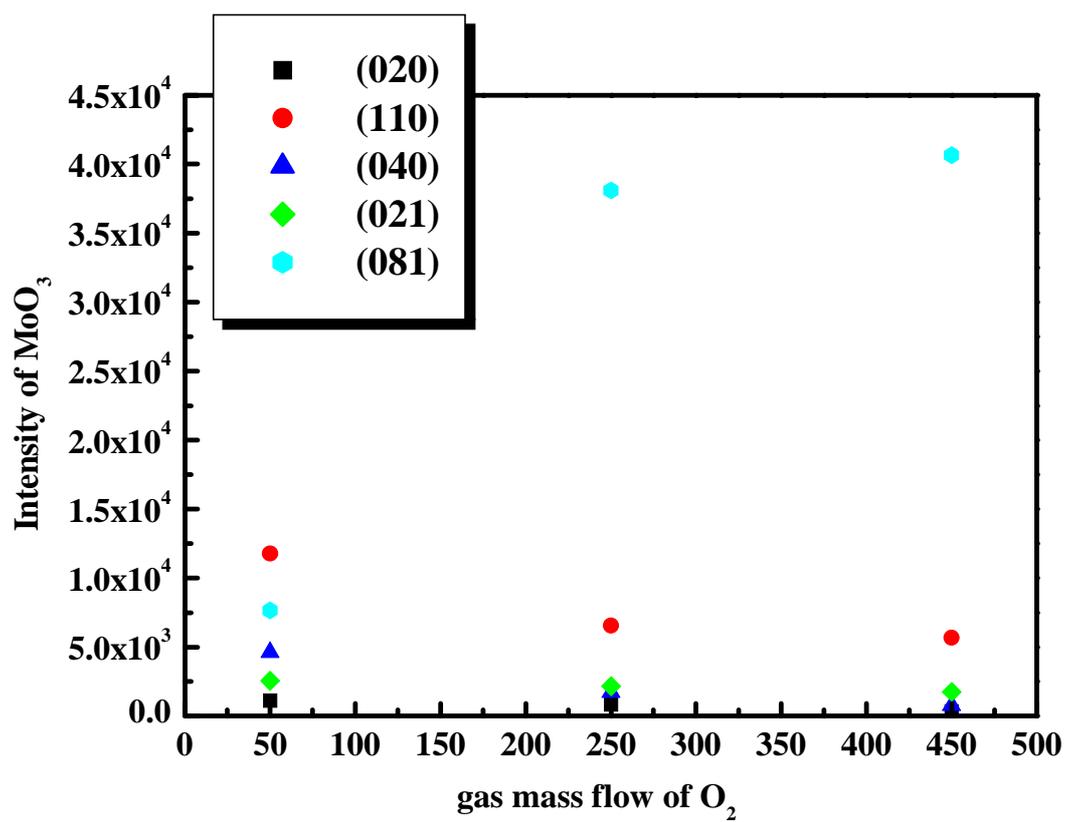


図 4-11 (020), (110), (040), (021), (081)ピーク強度の酸素流量依存性

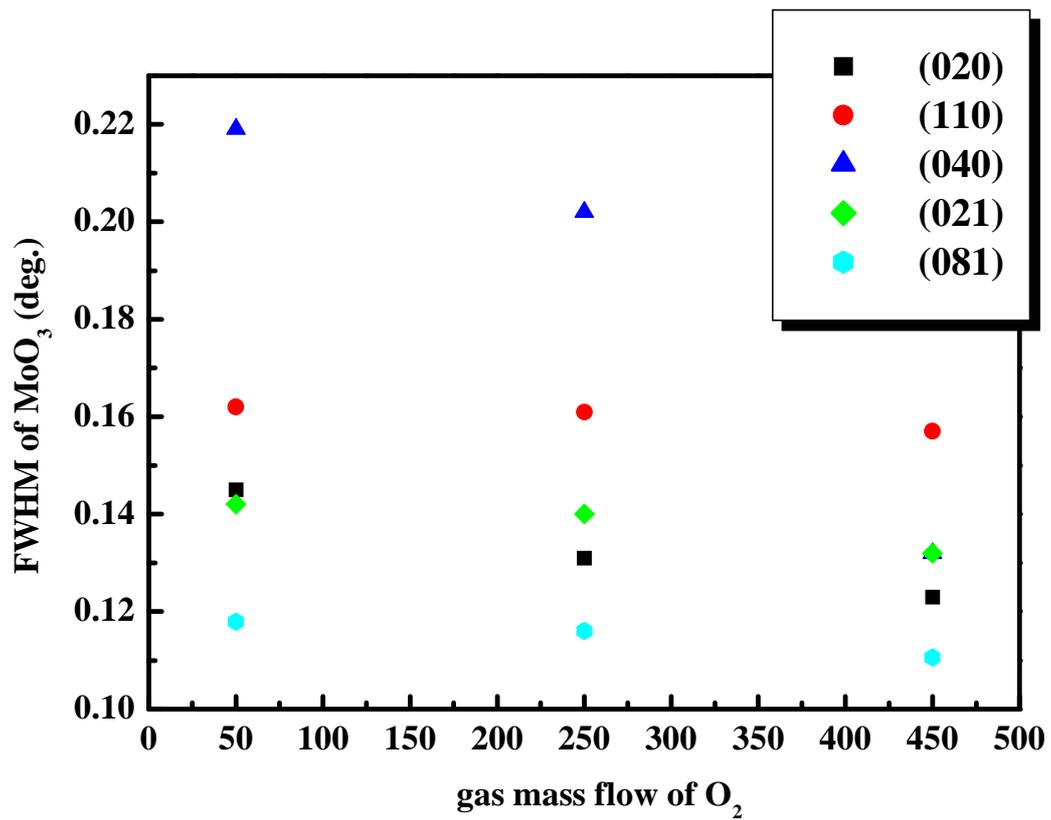


図 4-12 (020), (110), (040), (021), (081)ピークの半値幅の酸素流量依存性

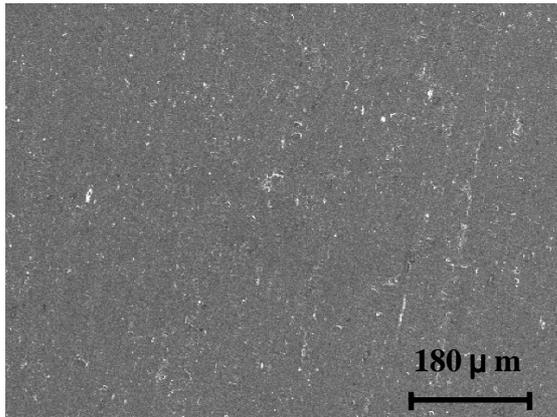
### 4-3 走査型電子顕微鏡による評価

ここでは、走査型電子顕微鏡による酸化モリブデンの表面観察の結果を述べる。

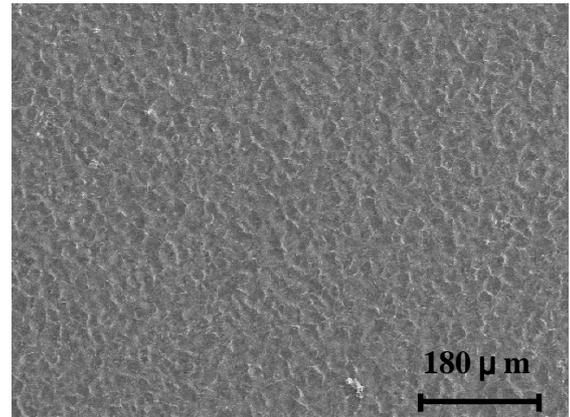
まず、酸化温度依存性による表面状態を図 4-13 に示す。この図を見ると、450 の酸化では、非常に薄いモリブデン酸化膜が形成されていることがわかる。550 から次第に、モリブデン酸化膜が厚く形成されていることがわかる。しかし 600 になると、表面に変化が見られ、650 の酸化ではかなりの凹凸がみられる。このことから酸化温度を高くすると、モリブデン酸化膜に凹凸が観測されることを明らかにした。また、酸化温度が高くなると、モリブデン酸化膜が昇華することも明らかにした。

次に、酸化時間依存性による表面状態を図 4-14 に示す。この図を見ると、モリブデン酸化膜に凹凸は観測されない。しかし図 4-5 より、酸化時間が上昇していくと、モリブデン基板のピーク強度が次第に弱くなっている。これらのことから酸化時間を上げていくと、モリブデン酸化膜の表面には凹凸は観測されないが、膜圧が次第に厚くなっていると考えられる。

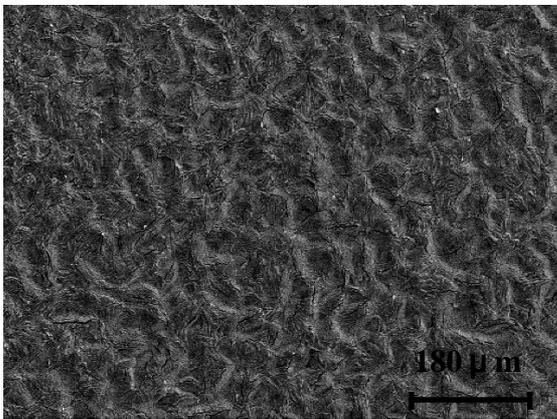
次に、ガス流量依存性による表面状態を図 4-15 に示す。この図から、酸素の流量が多すぎても、少なすぎてもモリブデン酸化膜の表面状態は凹凸が観測され、良質な酸化膜が形成されていないことがわかる。このことから、ガス流量は  $O_2 : N_2 = 1 : 1$  が最良であると考えられる。



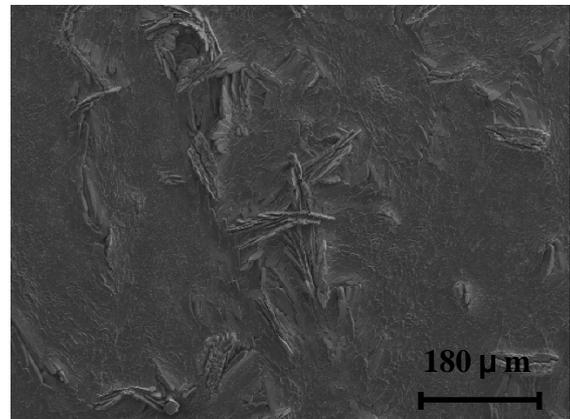
450



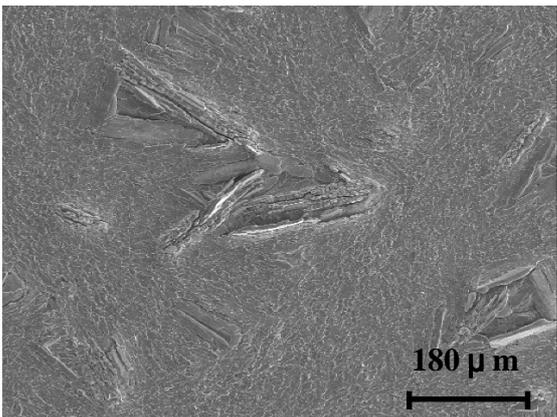
500



550

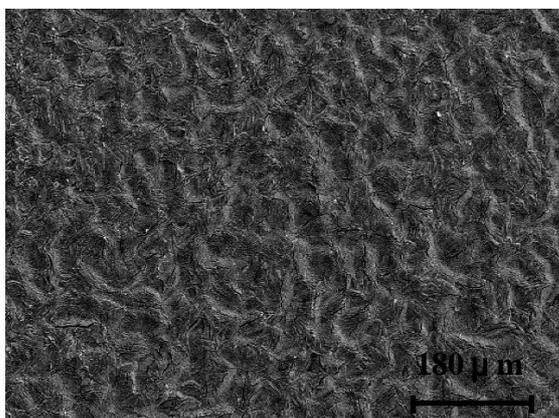


600

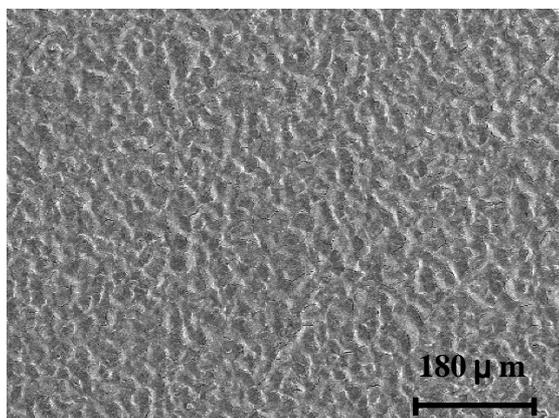


650

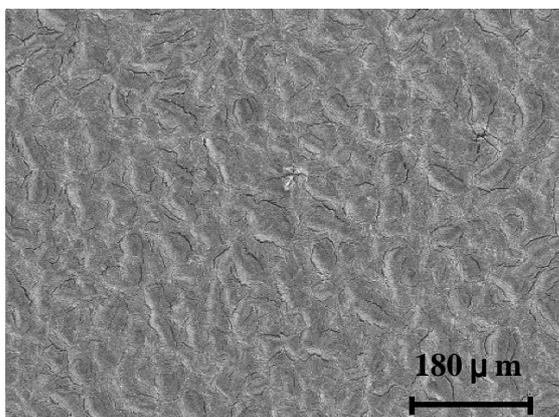
図 4-13 SEM 像の酸化温度依存性



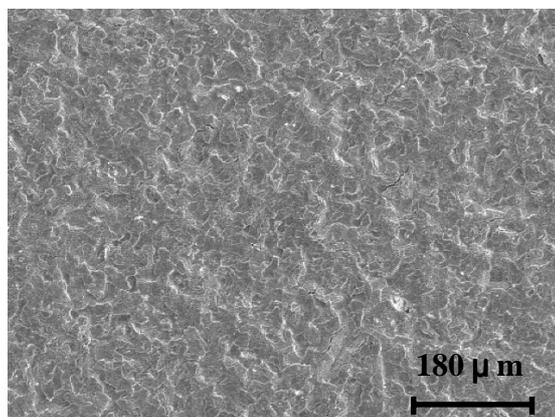
30 min.



60 min.

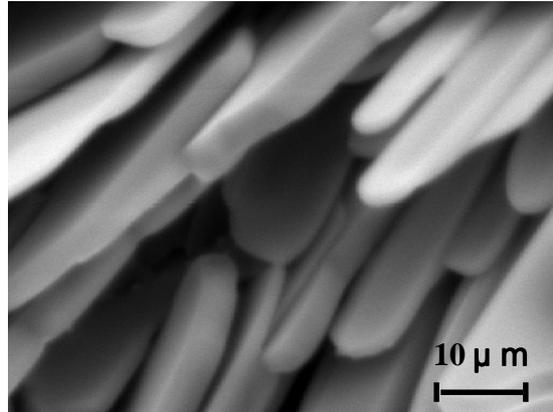


120 min.

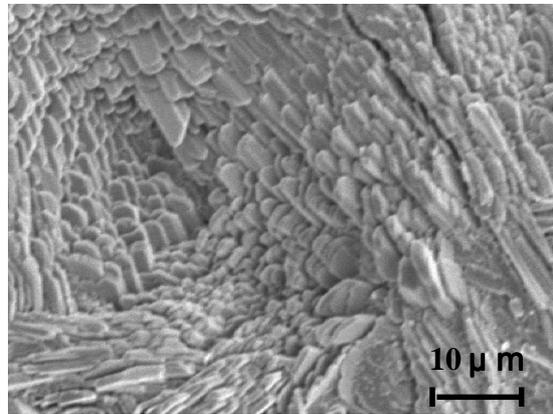


180 min.

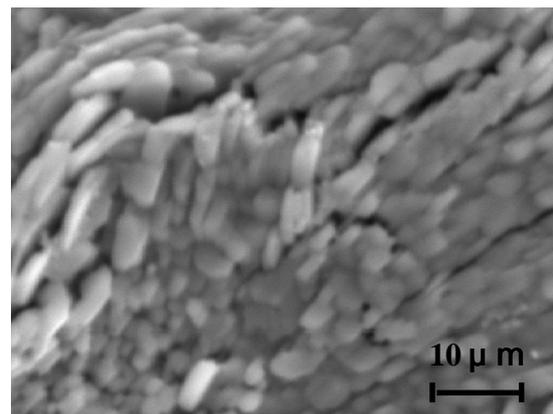
図 4-14 SEM 像の酸化時間依存性



O<sub>2</sub> 50 sccm, N<sub>2</sub> 450 sccm



O<sub>2</sub> 50 sccm, N<sub>2</sub> 450 sccm



O<sub>2</sub> 450 sccm, N<sub>2</sub> 50 sccm

図 4-15 SEM 像のガス流量依存性

#### 4-4 まとめ

本章では、X 線回折法、走査型電子顕微鏡により酸化モリブデンの構造的評価、表面観察の結果を述べた。

X 線回折法による構造的評価からは、本研究で作製した酸化モリブデンは、 $\text{MoO}_3$ であることが明らかになった。また、その結晶構造は多結晶の斜方晶系であり、形成された  $\text{MoO}_3$  の結晶面の現れ方に変化が見られた。

酸化温度を変化させた場合、形成される各面方位の  $\text{MoO}_3$  ピーク強度の変化と、(110), (081)における結晶性変化は、酸化温度に依存すると考えられる。

酸化時間を変化させた場合、Mo ピークの配向度の低下とともに、(110), (061)の配向度は増加し、(081)の配向度は減少することが明らかとなった。また、酸化時間を長くすることによって、モリブデン酸化膜の結晶化が進み、結晶性が良くなっていくと考えられる。

ガス流量を変化させた場合、Mo と  $\text{MoO}_3$  (081)の配向度が上がると、 $\text{MoO}_3$  (020), (110), (040), (021), (081)の配向度が低下することが明らかになった。また、ガス流量が増加すると、次第に結晶性は良質なものになっていくと考えられる。

走査型電子顕微鏡による表面観察の結果を合わせて考慮すると、酸化温度は 550 ℃、 $\text{O}_2 : \text{N}_2 = 1 : 1$  で酸化時間は用途に応じて変化させることが、現段階における最適条件である。

## 第 5 章

### 酸化モリブデンの電気的特性

#### 5-1 はじめに

これまで酸化モリブデン単体の電気的特性などについては、あまり報告されていない。そこで本研究では、作製した酸化モリブデンの電気的評価を行った。そこでまず、電気的特性の測定方法、電極材質を決定し、電気的評価を行い、その特性を明らかにした。

#### 5-2 電気的特性の測定方法

ここでは、酸化モリブデンの電気的評価により抵抗率を求めるため、その測定方法を考えた。その測定をするための回路を図 5-1 に示す。

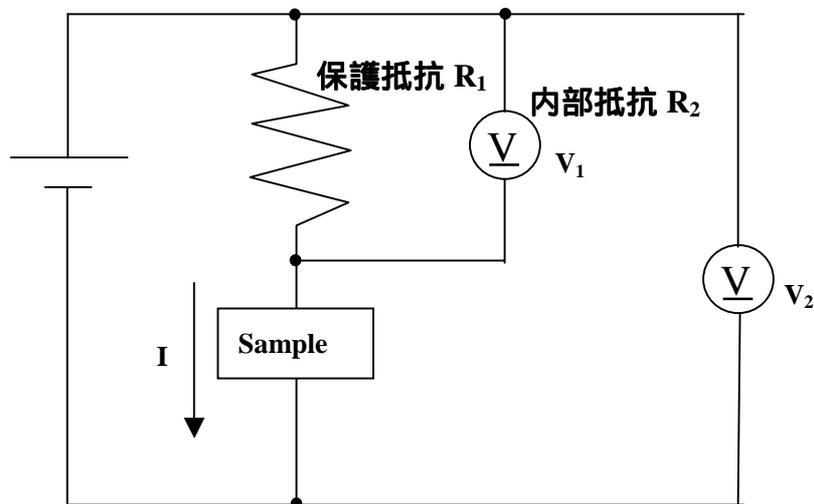


図 5-1 酸化モリブデンの電気的測定回路図

次に、この回路を用いた測定方法を述べる。まず保護抵抗  $R_1 = 4.02 \text{ k}$ 、 $V_1$  の内部抵抗は  $R_2 = 1000 \text{ M}$  である。そこで  $R_1$  と、 $R_1$  にかかる電圧より電流  $I$  を求める。次に、 $V_2 - V_1$  よりサンプルにかかる電圧を求める。そのサンプル

にかかる電圧と、電流  $I$  よりサンプルの抵抗値を求める。その抵抗値から、サンプルの抵抗率を求める。

### 5-3 電極材質の決定

ここでは、電極材質を決定するまでの過程を述べる。

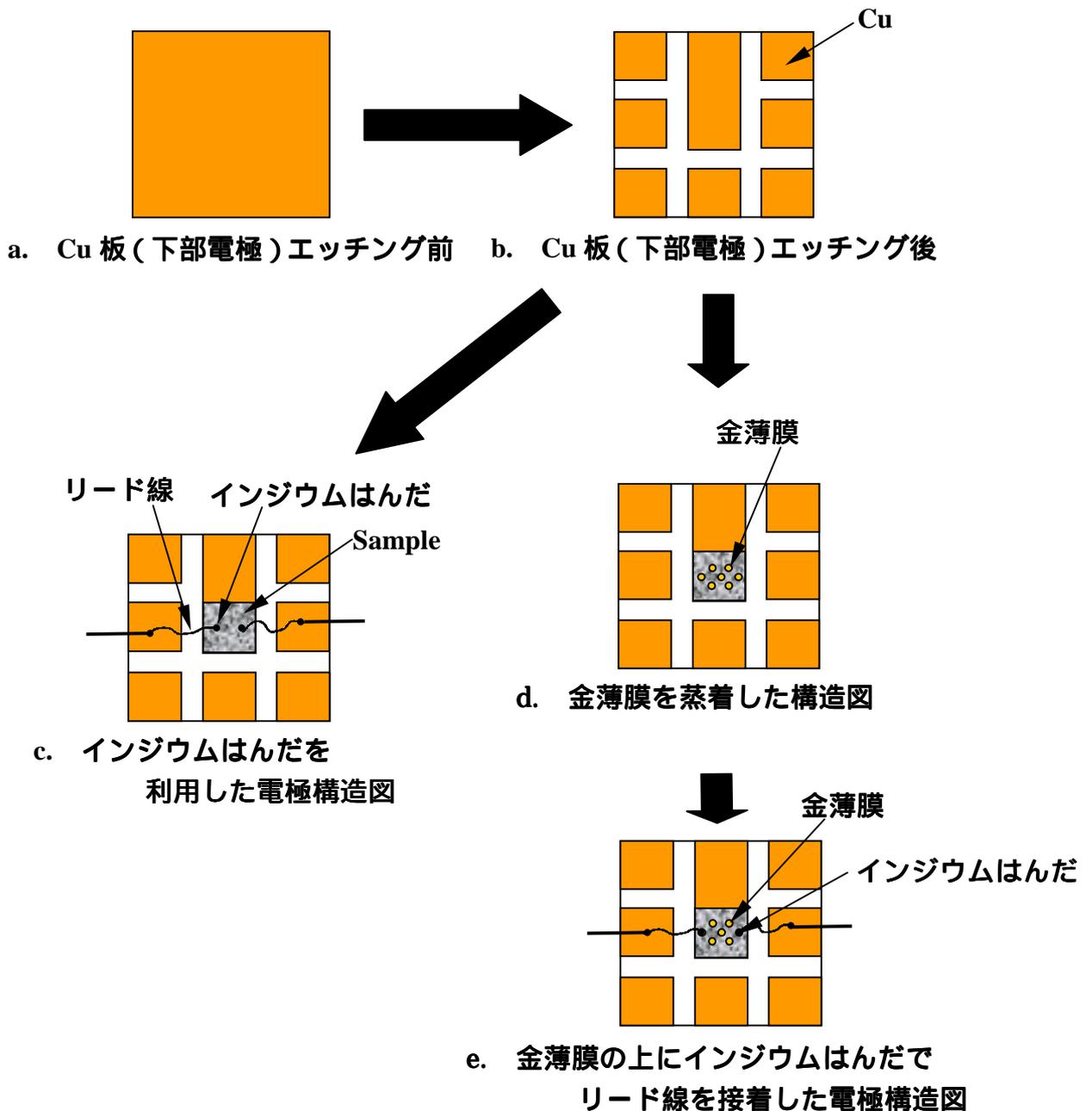


図 5-2 電極の作製図

まず、図 5-2 に電極の作製図を示す。最初に下部電極に用いる Cu 基板を図 5-2. a に示す。その Cu 基板を図 5-2. b のようにエッチングする。そして図 5-2. c のように、エッチングした Cu 基板の中心部に酸化モリブデンのサンプルを接着する。ここでリード線を接着するため、電氣的に低抵抗、機械的に強固でさらに経済的なリード線の取り出し方法を考慮した結果、インジウムはんだに決定した。そこでその作業内容と、結果について述べる。

まず図 5-2. c のように、モリブデン酸化膜の上に直接インジウムはんだを付けた結果、インジウムはんだのぬれが悪く、不安定であった。これはモリブデン酸化膜が、多結晶で原子的にはフラットではないからだと考えられる。そこで、図 5-2. d のようにモリブデン酸化膜の上に、金薄膜を真空蒸着した。そして、図 5-2. e のように金薄膜の上にインジウムはんだで接着を行った。そうすると、インジウムはんだのぬれが全体的に行き渡り、安定的であった。また、その時の電流-電圧測定を行った結果を図 5-3 に示す。この図を見ると、オーミックの特性としてはあまり良好なものではないが、電極として使用できたことからオーミック電極に近いものと考えられる。その結果、モリブデン酸化膜の上に金を真空蒸着した後に、インジウムはんだで形成すると接着性が良いことが明らかとなった。

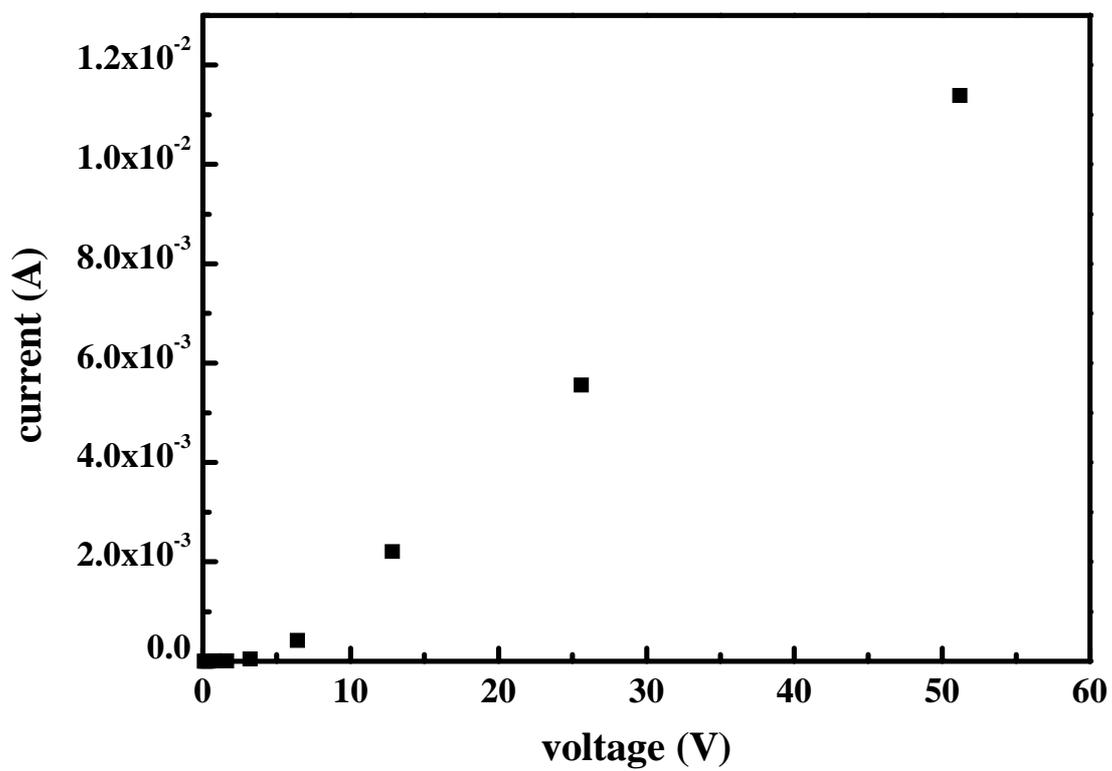


図 5-3 金薄膜の上にインジウムはんだを利用して電極作製した場合の電流-電圧特性

## 5-4 酸化モリブデンの電気的評価

ここでは、酸化モリブデンの電気的評価の結果を述べる。酸化モリブデンの抵抗率を測定したが、測定をすることができた酸化モリブデンは酸化温度 550℃、酸化時間 180 min.、O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 250 sccm の酸化条件のサンプルだけである。第 3 章に示した酸化条件の中で、その酸化条件だけでしか測定できなかった原因として考えられることは、膜圧と表面状態であると考えられる。

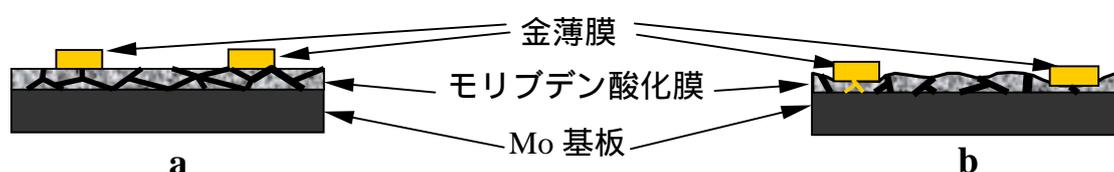


図 5-4 膜厚、表面状態に対する金薄膜蒸着後のモデル図

金薄膜をモリブデン酸化膜の上に真空蒸着した後の膜厚、表面状態におけるモデル図を図 5-4 に示す。まず、モリブデン酸化膜の膜圧が薄い場合は、図 5-4. a のようになる。そうすると電圧をかけた場合、モリブデン酸化膜が多結晶なので上部電極から結晶粒界を電流が流れる可能性があると考えられる。そう考えると、酸化温度が低い場合や、酸化時間が短い場合は抵抗率が測定できないことになる。またモリブデン酸化膜の表面状態が粗いときは、図 5-4. b のようになる。これは、酸化温度が高い場合や、ガス流量が 1 : 1 でない時である。そうすると、多結晶である酸化モリブデン膜の結晶粒の間に金が入る可能性がある。そのため、金薄膜から直接モリブデン基板に電流が流れてしまい、電気測定が行えなかったと考えられる。

これらのことより、酸化温度が低すぎる、または高すぎる場合、酸化時間が短い場合、ガス流量が 1 : 1 でない場合の酸化モリブデンは、電気的評価には不都合であることが明らかとなった。

そこで実際、電気的評価における抵抗率の測定ができた酸化モリブデンの結果を示す。第 3 章の表 3-4 に示した酸化時間 180 min.により作製した酸化モリブ

デンの抵抗率が測定できた。常温でその酸化モリブデンの抵抗値を測定した結果、14.80 M であった。そこから抵抗率を計算した結果、 $1.46 \times 10^7 \cdot \text{cm}$  であった。また、この酸化モリブデンの抵抗率による温度特性を測定した結果を図 5-5 に示す。この測定結果から、この酸化モリブデンの温度が上昇すると、抵抗率は減少することが明らかとなった。その理由としては、キャリアが発生した可能性があると考えられるが、確認はできていない。

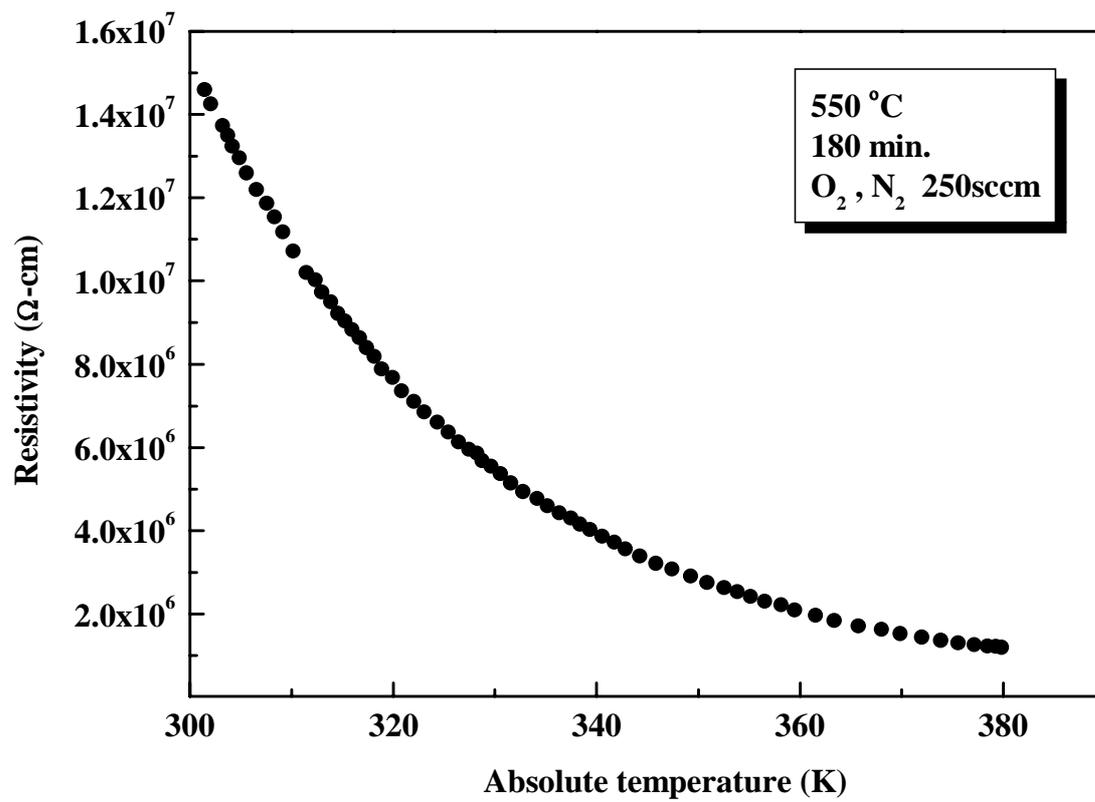


図 5-5 酸化モリブデンの抵抗率の温度特性

## 5-5 まとめ

この章では、酸化モリブデンの電気的評価の測定法、電極材質の決定、電気的特性を述べた。電極材質には、金薄膜を形成した後、インジウムはんだで形成すると接着性が良いことが明らかとなった。電気的評価においては、酸化温度が低すぎる、または高すぎる場合、酸化時間が短い場合、ガス流量が1:1でない場合の酸化モリブデンは、電気的評価には不都合であることが明らかとなった。また、酸化モリブデンの電気的特性としては、温度が上昇すると抵抗率が減少することが明らかとなった。

## 第 6 章

# モリブデン避雷器への応用

### 6-1 はじめに

我々の生活にとって重要な存在となっている電力は、遠隔地の発電所から、送電線、変電所及び配電線などを経て工場や家庭に送られてくる。その発電所と需要地間は、多数の電線によって接続されているために、自然災害を受けやすい。そして電気事故統計からも特に雷による被害が多くを占めており、雷による被害が絶えない。そこで、その雷による突発的に発生する高電圧あるいは大電流から、各種の電気機器を防御するための装置として考えられたのが、モリブデン避雷器である。モリブデン避雷器は、静電容量が低く、応答速度も半導体デバイス並に速いなどの特徴を持っており、従来の避雷器よりも高性能とされている。しかし、そのモリブデン避雷器は特性の再現性が悪いという欠点がある。このことから本研究では、そのモリブデン避雷器を試作し、特性の再現性について調べることにした。また、その原因も解明することにした。

### 6-2 モリブデン避雷器の基本的構造

ここでは、モリブデン避雷器の基本的構造を述べる。まず、その構造を図 6-1 に示す。これは、モリブデン避雷器の特性を活かせるように考えられた構造である。

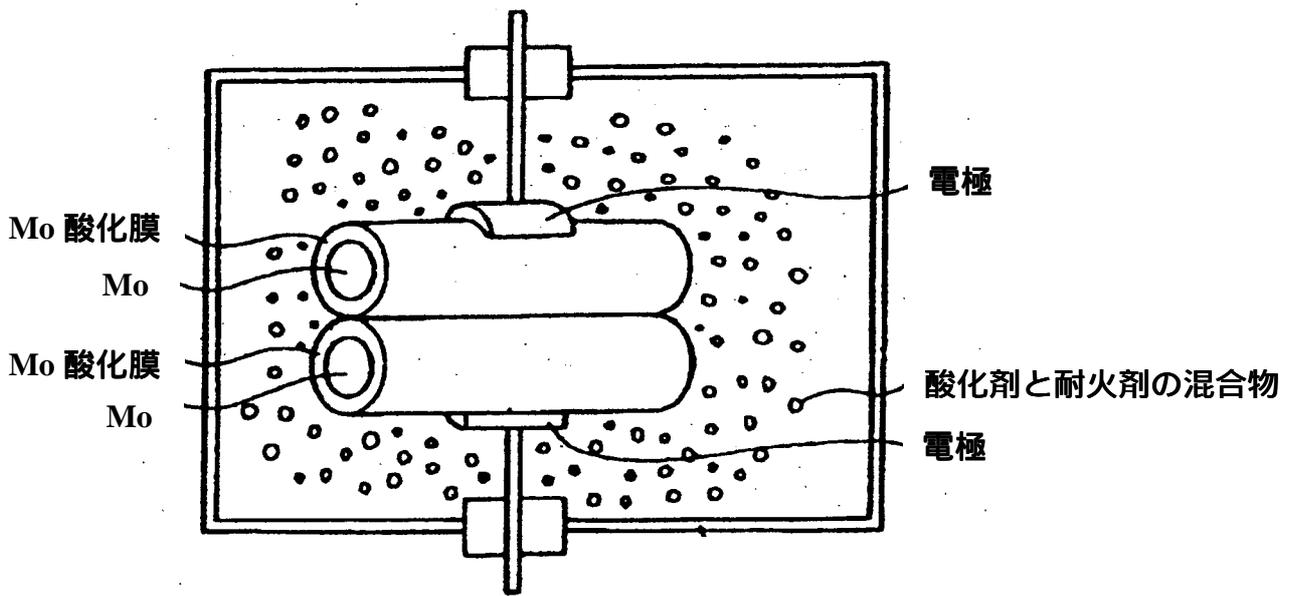


図 6-1 モリブデン避雷器の構造図

このモリブデン避雷器は、酸化モリブデンの絶縁破壊現象を利用したものである。表面にモリブデン酸化膜を有する金属モリブデンの周囲に、酸化剤、及び耐火剤の混合物を配置するようにする。これにより、大電力によって一旦破壊されたモリブデン酸化膜が極めて短時間で、自動的に再び形成されて速やかに絶縁性が回復する。この絶縁破壊については、図 6-2 を参照して述べる。

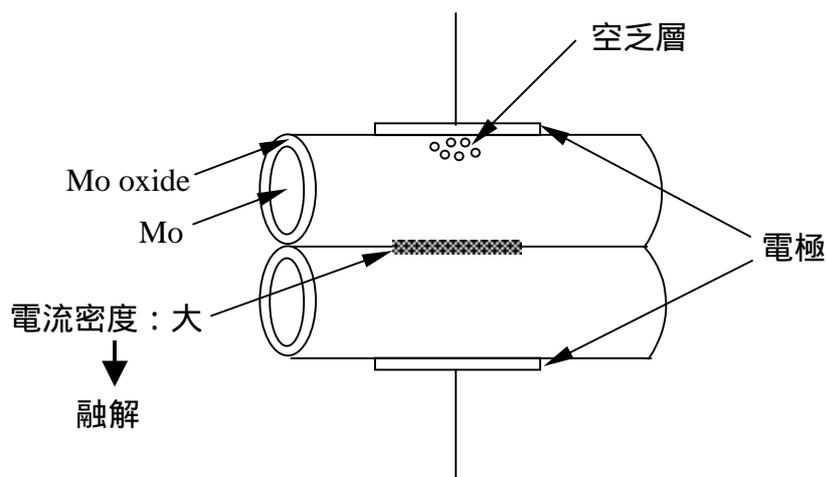


図 6-2 絶縁破壊現象の構造図

モリブデン酸化膜を利用した避雷器の動作機構は、十分解明されていないが、おおよそ次のように考えられる。モリブデン酸化膜は多結晶なので、図 6-2 に示したように空乏層がある。その空乏層が高電圧あるいは大電流が流れた際に、降伏現象 (breakdown) が起こる。その降伏現象による大電流で、電流密度が特に高くなる酸化モリブデンどうしの接触部でモリブデン酸化膜が融解してしまう。しかし、モリブデン酸化膜の特性により、大電流により溶けたモリブデン酸化膜が自動的に再生するということである。

### 6-3 AC 放電開始電圧試験方法

ここでは、試作したモリブデン避雷器の AC 放電開始電圧試験方法を述べる。まず、この試験で用いた回路を図 6-3 に示す。

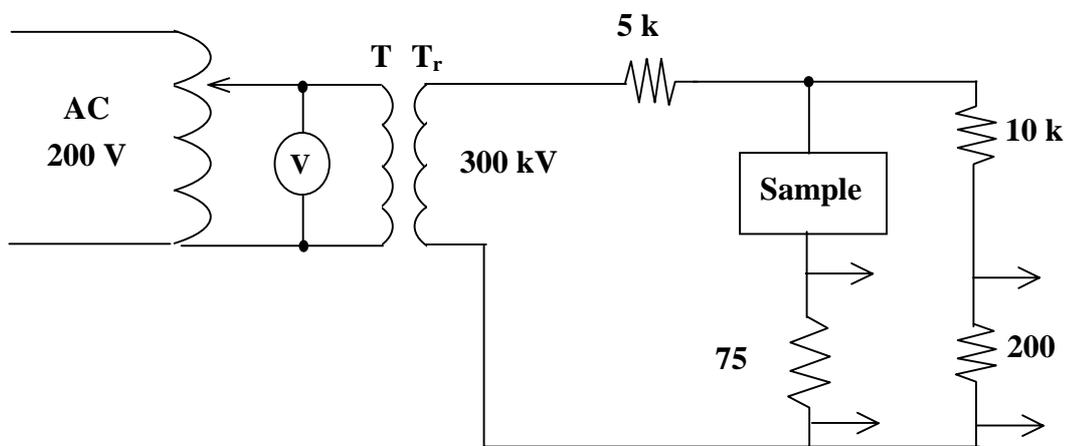


図 6-3 AC 放電開始電圧試験回路図

この AC 放電開始電圧試験に用いた酸化モリブデンの酸化条件は、酸化時間が長いと、膜厚も表面も良いことが第 5 章の電氣的評価により明らかとなったことから、まず酸化温度 550、 $O_2, N_2$  250 sccm で酸化時間を 4 時間、10 時間の酸化モリブデンを用いた。これは、それぞれ 3 セットずつ作製した。その結果は、次の AC 放電開始電圧試験結果で述べる。

## 6-4 AC 放電開始電圧試験結果

まず酸化温度 550、O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 250 sccm で酸化時間を 4 時間、10 時間で作製した酸化モリブデンの抵抗値を表 6-1 に示す。酸化時間 4 時間の酸化モリブデンは、それに付けた導線である金線が過電流 (0.1 mA 程度) で断線したため測定できなかった。

表 6-1 酸化モリブデンの抵抗値測定結果

酸化時間 10 時間

セット No.	電圧	電流	抵抗
No. 1	100 V	12 $\mu$ A	8.3 M
No. 2	100 V	12 $\mu$ A	8.3 M
No. 3	100 V	11 $\mu$ A	9.1 M

酸化時間 4 時間

セット No.	電圧	電流	抵抗
No. 1	-	-	-
No. 2	71.1 V	18 $\mu$ A	4.0 M
No. 3	71.1 V	14 $\mu$ A	5.6 M

この結果から抵抗値には問題が無いので、この酸化時間の領域で酸化時間 8 時間により AC 放電開始電圧試験を行った。

この酸化時間 8 時間の酸化モリブデンを 5 セット作製した。これらは、テスターによる導通試験の抵抗値はいずれも であり、良好である。次に、この 5 セットの酸化モリブデンを用いた避雷器で AC 放電開始電圧試験を行った結果を表 6-2 に示す。

表 6-2 AC 放電開始電圧試験結果

セット No.	AC 放電開始電圧
No. 1	3,870 V
No. 2	1,530 V
No. 3	600 V
No. 4	200 V
No. 5	560 V

この結果を見ると、AC 放電開始電圧のバラツキが非常に大きいことがわかる。また、これらの酸化モリブデンは 1 回放電すると、その放電後の導通抵抗は、テスターで測定すると数 10 Ω であり、不良であった。また、一定電流 1 mA が流れるように設定し、電圧を測定したところ、どの試料でも電圧の振動が観測された。これは酸化モリブデンどうしの接触部、又は酸化モリブデンと電極の間に空気間隙があるためと考えられる。

AC 放電開始電圧試験結果が不良であったため、その他の避雷器として具備すべき諸性能試験は実施しなかったが、モリブデン避雷器の特性の再現性が悪いことは確認することができた。また、AC 放電開始電圧のバラツキが大きいのは、図 6-1 の構造で酸化モリブデンどうし、及び電極と酸化モリブデンが単に機械的に接触しているだけで、それら界面には制御されない空気間隙があり、かなりの電界がその部分に加わっているためと考えられる。

## 6-5 まとめ

この章では、モリブデン避雷器の基本的構造を示した。また、モリブデン避雷器を試作し、AC放電開始電圧試験を行った結果を述べた。多くのサンプルにより試験をすることはできなかった。しかし、この試験によりモリブデン避雷器の抵抗値は良好であったが、モリブデン避雷器の特性の再現性が悪いことは確認できた。また、AC放電開始電圧のバラツキが大きいのは、図6-1の構造で酸化モリブデンどうし、及び電極と酸化モリブデンが単に機械的に接触しているだけで、それら界面には制御されない空気間隙があり、かなりの電界がその部分に加わっているためと考えられる。これらの界面に何らかの物質を充填し、空気間隙を無くすことがバラツキを無くす方法と考えられるが、絶縁破壊が起こったときに流れる大電流による熱を考えると、充填物質の選択には注意が必要である。

## 第7章

### 結論

本研究の結論として、良質な酸化モリブデン膜を作製するための熱酸化装置を作製することができ、良質な酸化膜を作製するための酸化条件も明らかにすることができた。

構造的評価からは、作製した酸化モリブデンは全て  $\text{MoO}_3$  であり、その結晶構造は多結晶の斜方晶系であることを明らかにした。また、結晶面の現れ方に変化が見られ、結晶性は酸化時間に依存して次第に良質なものになっていくことを明らかにした。

酸化モリブデンの電極材質には金薄膜を形成した後、インジウムはんだで形成すると良いことを明らかにした。また、酸化モリブデンの温度が上昇すると、抵抗率が減少することを明らかにした。

酸化モリブデンの応用として、モリブデン避雷器を試作し、AC 放電開始電圧試験した。その結果、モリブデン避雷器の特性はバラツキが多く、再現性が悪いことは確認できた。原因としては、酸化モリブデンどうし、及び電極と酸化モリブデンが単に機械的に接触しているだけで、それら界面には制御されない空気間隙があり、かなりの電界がその部分に加わっているためと考えられる。

## 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】 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)
- 【5】 Hirata, Ishioka, and Kitajima Appl. Phys. Lett., Vol. 68, No. 4, 22 January 1996
- 【6】 Y. Iriyama et al. / Solid State Ionics 135 (2000) 95-100
- 【7】 H. C. Zeng / Journal of Crystal Growth 203 (1999) 547-553
- 【8】 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
- 【9】 加藤 誠軌 「セラミックス基礎講座 3 X線回折分析」  
株式会社内田老鶴園
- 【10】 馬淵 久夫 「元素の事典」 株式会社朝倉書店
- 【11】 年野 治文 「電気学会大学講座 電気電子材料工学」  
株式会社 オーム社 (1999)
- 【12】 山本 格 「図解・薄膜技術」 株式会社 培風館 (1999)
- 【13】 社団法人 日本電子材料工業会 「バリスタの使い方 Part 1」 (1995)

## 謝辞

本研究は、高知工科大学大学院 工学研究科 電子・光エレクトロニクスコースにおいて河東田隆教授の御指導の下で行われたものである。河東田教授には本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。河東田教授の研究一般にわたる丁寧な御指導に深く感謝いたします。

西田謙助手には、本研究の当初から実験方法や装置の作製方法等について御指導いただきました。氏の御指導のおかげで、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。

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。

当研究室の松岡学氏、白川宰氏、熊谷耕一氏、安部智規、寺西正臣、河野巧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、様々な御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。