

平成 14 年度

修士論文

酸化モリブデン膜の作製と基本的特性の評価

Preparation and characterization of fundamental properties of molybdenum oxide films

指導教員

河東田 隆 教授

電子・光エレクトロニクスコース

学籍番号 1055081

上條 富士太

平成 15 年 1 月 27 日 提出

目次

第1章 序論

1-1 背景と目的-----	3
1-2 モリブデンと酸化モリブデン-----	3

第2章 酸化装置

2-1 はじめに-----	6
2-2 酸化装置設計の指針-----	6
2-3 酸化装置の作製	
2-3-1 酸化装置の設計-----	7
2-3-2 酸化装置の作製-----	12
2-3-3 酸化装置の試験-----	14
2-4 まとめ-----	16

第3章 酸化モリブデン膜の作製

3-1 はじめに-----	17
3-2 基板の前処理-----	17
3-3 酸化-----	20
3-4 酸化条件-----	20
3-5 まとめ-----	21

第4章 酸化条件と酸化速度

4-1 はじめに-----	22
4-2 膜厚測定	
4-2-1 膜厚測定装置-----	22
4-2-2 酸化モリブデン薄膜の処理-----	22
4-2-3 測定結果-----	23
4-3 酸化速度についての考察-----	24
4-4 まとめ-----	24

第 5 章 酸化モリブデン膜の評価

5-1 はじめに-----	25
5-2 走査型電子顕微鏡	
5-2-1 走査型電子顕微鏡の原理-----	25
5-2-2 走査型電子顕微鏡装置-----	26
5-2-3 測定結果-----	26
5-3 ラマン分光法	
5-3-1 ラマン分光法-----	28
5-3-2 ラマン分光法測定装置-----	30
5-3-3 測定結果-----	31
5-4 X 線回折法	
5-4-1 X 線回折法-----	34
5-4-2 X 線回折法測定装置-----	35
5-4-3 測定結果-----	36
5-5 測定結果の考察-----	38
5-6 まとめ-----	39

第 6 章 本論文の結論

参考文献

謝辞

第 1 章 序論

1-1 本研究の目的と背景

酸化物材料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、電子材料としての研究はほとんど行われていないのが現状である。特に電子材料として利用するには、良質な酸化モリブデン薄膜を作製し、薄膜の組成、結晶構造、成長速度など基礎的な性質を明らかにする必要がある。そこで、酸化モリブデン薄膜を作製するための酸化装置を作製し、酸化条件を変えて作製した酸化モリブデン薄膜の評価を行うこととした。

1-2 モリブデンと酸化モリブデン

(1) モリブデン

i 性質

モリブデン(molybdenum)は銀白色で延性があり、板ガラスより柔らかい金属である。金属結合半径 1.36Å、融点 2620°C、沸点 4660°C、体心立方構造($a=3.147\text{\AA}$)をしており、極低温から高温に至るまで構造的に極めて強い。製法は酸化モリブデン(VI)を熱しながら(900~1000°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°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°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を生じ、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。

ii 用途

モリブデンは高融点金属の仲間であり、高い融点を持つため高温強度に優れ、蒸気圧も低いことから耐熱材料として期待されている材料である。また、鉄鋼材料の強化、耐食性の向上のための合金添加元素としても重要である。電気伝導・熱伝導性が良好、熱膨張率が純金属中ではタングステンについて小さい、比較的加工性が良い、熔融アルカリ金属を含む多くの媒質に対する耐食性が良好である等の物理的、機械的、化学的性質の総合的評価で他の高融点金属に比べ優れている。そのためモリブデンは高融点金属の中では地殻における存在度(重量比)が最も低いにもかかわらず、現在高融点金属中最大の生産量を誇る極めて重要な金属である。モリブデンは 1893 年ドイツの化学者らによって初めて単体(元素)として分離され、その高い融点とこれに伴う高温強度、低蒸気圧という特徴を生かし、ランプ用光源およびその周辺材料、加熱炉の発熱体、反射板、支持板や焼成用ルツボ、ボート等の耐熱構造部材。鉄鋼材料などの強度、硬さ、靱性、耐摩耗性、耐食性の向上のための合金添加元素や、触媒材料、潤滑材、顔料等の化学的用途。さらに、集積回路の配線材料、ヒートシンク、ドットピン、CT 電極等の半導体、OA 機器、医療機器材料としての幅広い用途で使用されている。

(3) 酸化モリブデン

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 6 価以外の酸化モリブデンを空気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_2O_3 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_2 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 $a=5.610\text{\AA}$ $b=4.843\text{\AA}$ $c=5.526\text{\AA}$ $\beta=119.62^\circ$ 。電気の良い導体で比抵抗は $8.8\times 10^{-5}\Omega\text{cm}(500^\circ\text{C})$ 。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、硝酸銀とは反応し酸化モリブデン(VI)となる。
- iv. 酸化モリブデン(V) Mo_2O_5 は暗紫色、水に不溶。硫酸、塩酸に難溶。常温で伝導率が大きい。

- v. 酸化モリブデン(VI) MoO_3 は無色の斜方晶系結晶。融点は 795°C 、沸点は 1155°C 。格子定数 $a=3.92\text{\AA}$ $b=13.94\text{\AA}$ $c=3.66\text{\AA}$ 。空気中できわめて安定だが昇華しやすい。空気中でのシヤク熱最終生成物は常にこの物になる。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_2 と MoO_3 の中間の組成、 $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$ の形で表せる $\text{Mo}_3\text{O}_8, \text{Mo}_8\text{O}_{23}, \text{Mo}_9\text{O}_{26}, \text{Mo}_4\text{O}_{11}, \text{Mo}_{17}\text{O}_{47}, \text{Mo}_5\text{O}_{14}, \text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$ などが知られ、多くは青から色に強く呈色している。

第 2 章 酸化装置

2-1 はじめに

良質な酸化モリブデン薄膜の作製のために酸化装置の作製を行った。酸化装置作製の指針を決め、それに基づき作製を行った。

2-2 酸化装置設計の指針

酸化モリブデン薄膜の作製で重要となる条件は、酸化温度、酸化時間、酸素流量である。酸化装置は少なくともこの 3 つの条件をそれぞれ制御できることが求められる。下記に 3 つの条件を制御するための達成すべき内容と理由を記す。

- i **10×10mm** 程度のモリブデン基板を一度に酸化できること。
作製、測定のしやすさから **10×10mm** としている。酸化モリブデン薄膜の評価に X 線回折法、ラマン分光法、膜厚測定と電気測定を入れた場合、2 枚以上の試料が必要になるため、数枚同時に酸化できることが望ましいからである。
- ii **800°C** 程度の加熱ができること。
酸化モリブデン(MoO_3)の融点が **795°C** であることから、**800°C** 程度までの加熱が必要になるからである。
- iii **800°C** まで **60** 分以内で到達すること。
酸化温度まで到達する時間が長ければ、時間と酸素、窒素を無駄にするからである。
- iv 速応性・安定性よく酸化炉の温度を制御できること。
酸化温度が不安定では、酸化モリブデン薄膜の成長に影響が出ると考えられるからである。
- v 均熱性が広いこと。
均熱が狭い場合、一枚のモリブデン基板上で温度むらが生じ、不均一な薄膜成長になると考えられるからである。
- vi 窒素と酸素が流せ、それぞれ流量調節ができること。
900°C 程度でもモリブデンとほとんど反応しないといわれている窒素を流し、酸化開始前に酸化が起きないようにするためである。また、酸素流量は酸化モリブデン薄膜作製の条件の一つであるため、流量調節ができなければならない。

- vii 真空に引くことができること。
モリブデン基板の挿入などで、作業部分に入った気体や水分など酸化に必要な不純物を排気できるようにするためである。
- viii 漏れを少なく抑えること。
漏れが大きい場合、酸化中作業部内に不純物が入り込み、酸化に影響を及ぼすと考えられるからである。

2-3 酸化装置の作製

2-3-1 設計

酸化装置設計の指針で決めた内容を満たすように、酸化装置の各部分ごとに設計を行った。

(1) 酸化炉に関して

i 到達最高温度

酸化モリブデンの昇華温度は700°C程度であるが、作業部分の焼きだしを行うためさらに高い温度まで加熱させる必要がある。良質な酸化を行うため作業部内を酸化モリブデン薄膜作製で想定される酸化温度以上で過熱し、酸化中に作業部内壁から不純物が放出されないよう焼きだしを行う。焼きだし温度は酸化温度より100°C程度の温度で十分とし、800°Cとした。また、加熱時間が長ければ多くの酸化モリブデン薄膜を作製できないため、800°Cまで60分以内に到達する。

ii 作業部分の材質

モリブデン基板を入れ酸化を行う作業部分は高温になる。焼きだしの温度は800°Cとなるため、作業部分の材質は高温耐えるガラス材料となる。化学実験等で使用されるガラスの材質にはホウケイ酸ガラス(硬質ガラス 商品名:パイレックス)、石英ガラスなどがあるが、パイレックスは450°C以下の使用に限定され、それ以外の材質はパイレックス以下の使用温度となる。石英ガラス1000°Cは程度までの使用可能なため、作業部分の材質は石英ガラスとする。

iii 酸化炉の形と大きさ

モリブデン基板を温度むらなく加熱できるように、酸化炉の形は一般的な形である円柱とし、酸化炉中心の同心円上に石英管を通せる形とする。その石英管にモリブデン基板を置き、酸素を流すようする。モリブデン基板を作業部分(石英管)内に挿入するさい、出し入れがしやすいように台に乗せるようにする。台は厚さ2.5mmの石英を張り合わせ、25×22×5mm大きさとし、10×10mmのモリブデン基板を2枚乗せることができる台とする。この台を挿入できるよう石英管の内径は約28mmとする。

さらに、酸化モリブデン薄膜を一回に多量に作製することを想定し、石英管の縦方向に4枚並べて酸化できるようにするため、温度の安定した領域は

40mm 以上確保する必要がある。温度の安定した領域は酸化炉の型ごとに違うが、酸化炉の全長が 300mm 程度あれば 50mm 以上の安定した領域を得ることができるとし、酸化炉が長さは 300mm 程度とする。石英管は酸化炉の 2 倍の長さ 600mm とし、厚さ 1mm の直径 30mm とする。

iv 使用電源

酸化炉の電源は、指示調節計やマスフローコントローラの電源と共通化し、特別な設備を必要としない一般家庭向けの 100V 60Hz とする。

(2) 配管系に関して

i 酸化時間と酸素流量の制御方法

酸化時間を制御するには、酸化温度に到達するまで石英管内に酸素が無ければよい。そこで、酸化温度に達するまで窒素を流し続け、酸化温度で酸素を流し酸化時間終了時に、酸素を止め窒素で押し出すようにする。酸素、窒素の流れはバルブの開閉により行うことができる。さらに、窒素と酸素の流すラインにマスフローコントローラを取り付けることにより、酸素と窒素の流量調節が可能となる。

ii 配管

配管の材質にはアルミニウム合金やステンレス鉄鋼などがあるが、アルミニウム合金は高価であるためステンレス鉄鋼を使用する。配管の大きさは加工のしやすさと適度な硬さから 1/4in とする。

配管と配管との接続に用いる主な継ぎ手には CAJON 社の VCR と Crawford Fitting 社の Swagelok がある。VCR では配管の長さを厳密に決めなければ、配管を接続できず、溶接の加工が必要となる。しかし、Swagelok では配管が数ミリ短い場合でも問題なく接続でき溶接は必要ない。作製する酸化装置は超高真空系ではないため、継ぎ手は Swagelok で十分である。

継ぎ手

VCR はガスケットでシールする構造をしており、袋ナットでグランドと呼ばれる丸みを帯びたエッジ部を締め付ける構造になっている。全て金属製であるために高温のベーキングが可能であり、また、シール性も良いため、超高真空系へのガス導入配管用継ぎ手として用いることができる。Swagelok のシールはフロントフェルールと呼ばれる穴の開いた円錐形のさやの先端を、挿入した管の外面と密に接触させ、かつ、フロントフェールの円錐面をボディ内面に密に接触させている。挿入する配管の材質をあまり選ばないという利点がありますが、シール性能はVCRに較べると劣るため、使用可能なのは高真空系までである。

iii ゲージポート

石英管との接続には、石英管に合わせたステンレス鋼削りだしのゲージポートを使用し、配管と接続させるための Swagelok を溶接させる。ゲージポートを直接配管に接続すると石英管からの取り外しができなくなるため、ゲージポートと配管の間に自由に曲げることのできるフレキシブルチューブを入れ、取り外しを容易にする。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、内圧によりゲージポートが外れるが、圧力計を取り付け内圧が高くならないよう調節することで解決できる。

ゲージポートに使用する O リングは、使用温度が 270°C 程度と耐熱性に優れたパーフロエラストマー(商品名: カルレッツ)が望ましいが、消耗品かつ高価であるため使用温度が 150°C 程度のフッ素ゴム(商品名: バイトン)とした。そのため、酸化炉の熱で O リングが溶ける恐れがあるが、長い石英管を使い、ゲージポートを酸化炉より離せば問題ない。

iv 流量制御

気体の流量制御には、差圧流量計、面積流量計、渦流量計、熱式質量流量計を使ったものがある。酸化モリブデン薄膜作製に必要な酸素流量はわからないため、流量は広い範囲 50~1000sccm 流すこととする。差圧流量計では最大最小流量比が 3:1 程度までなので使用できない。また、面積流量計は垂直に取り付けなければならない、取り付け位置に制限が出る。渦流量計では低流量で信号が消えるためシステムの設計が複雑になる。熱式質量流量計(マスフローコントローラ)では、そのような問題がなく操作も容易なことから、流量制御には熱式質量流量計を使用することにする。ただし、汚れに弱いため扱いに注意が必要になる。

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。

v 真空

モリブデン基板の出し入れを行うことにより、石英管内部は酸化に用いる酸素と窒素以外の気体や水分が含まれた空気と接触する。特に、水分は酸化速度を促進する働きがあり、この水分は意図的に制御できないため酸化モリブデン作製に影響を与えられられる。バックグラウンドを下げた状態で酸化を行うため、酸化装置の下流側に真空ポンプを取り付け、石英管内部から空気を排気できるようにする。真空度は低真空の 100Pa 程度とする。石英管内を真空にする場合、真空ポンプとの間の配管、バルブ、継ぎ手などにより、気体の流れやすさ(コンダクタンス)が変化する。コンダクタンスにより、石英管出口では真空ポンプの排気速度より遅い排気速度になり、これを実質排気速度という。コンダクタンスを上げるためには配管を短くし、真空ポンプの排気速度は大きくすればよい。作業部分から真空ポンプまで配管長を 300mm 程度に抑えると 60l/min の排気速度を持つ真空ポンプで十分である。

酸化は大気圧で行うため、真空にした配管系を大気圧に戻す手順が必要となる。空気の逆流を防ぐため配管系に窒素を流し大気圧以上にしてから排気を行う。そのため負と正の圧力が測れる連成計が必要となる。連成計は正確な圧力測定は必要ないと思われるため測定範囲は-0.1~0.1MPa 程度とする。

連成計

連成計は正および負のゲージ圧を測定できる圧力計の一種である。絶対真空をゼロ基準として現した圧力を絶対圧といい、大気圧または周囲の圧力をゼロ基準として現した圧力をゲージ圧という。ゲージ圧と絶対圧には、絶対圧=大気圧+ゲージ圧の関係がある。特殊な場合を除き工業的には、ゲージ圧を圧力としている。

真空到達度

連成計では 100kPa 以下の測定はほぼ不可能なため、石英管内の実際の圧力がどの位かは測定できない。そこで、計算によりおおまかな真空度とその真空に達するまでの時間を見積もった。

石英管から真空ポンプの間には、継ぎ手、バルブ、フレキシブルチューブ、真空チューブが接続され、それぞれの部品に気体の流れやすさであるコンダクタンスが存在する。長さ l 、直径 D のチューブに 20°C の空気を流した場合のコンダクタンス F は

$$F = 1355 \left(\frac{D^4}{l} \right) \bar{P}$$

ただし、 $\bar{P} = \frac{P_1 + P_2}{2}$ である。 P_1 は石英管での圧力。 P_2 は真空ポンプの到達圧力となる。

真空ポンプの排気速度 S はチューブなどのコンダクタンスにより、石英管入り口では遅くなるため、実質的な排気速度である実行排気速度 S_c は

$$S_c = S \frac{F}{F + S}$$

となる。

石英管周りに一定の漏れ L があり、実行排気速度 S_c をもつ真空ポンプによって排気する場合、

$$2.3 \log \left(\frac{P - P_\infty}{P_0 - P_\infty} \right) = - \frac{S_c t}{C}$$

となる。 P_0 は初期圧力で、 P は排気開始後の時間 t における圧力、また

$$P_\infty = \frac{L}{S_c}$$

である。

継ぎ手、バルブ、フレキシブルチューブ、真空チューブのコンダクタンスは 1/4in チューブと同じとし、石英管から真空ポンプの間の長さ l は約 3m と仮定する。1/4in チューブの直径は約 4mm で、石英管の体積は 0.37ℓ である。使用している真空ポンプの排気速度 S は 60[l/min]、到達圧力は 0.1Pa とし、漏れない理想状態と仮定し計算を行うと、100Pa までは約 3 分となる。長さ l を 3m 以下に抑えれば十分な排気速度が得られる。しかし、実際の使用では、一定の漏れが発生するため目的の圧力までの到達時間は長くなる。

vi ガスシリンダーと圧力調節器

モリブデン基板の酸化において酸素は酸化時間だけ流せばよいが、窒素は酸化炉の加熱を始めてからモリブデン基板取り出しまで流し続けなければならない。総流量一定、酸化までの加熱時間を 30 分、酸化時間を 60 分、試料を取り出すまでの時間を 360 分とすれば、窒素は酸素の 14 倍必要となる。ガスシリンダーに圧縮されたガスの純度は時間とともに徐々に悪くなるため長期間にわたっての使用はできない。純度を保つため、消費量の多い窒素は 46.7ℓ、少ない酸素は 10ℓ のガスシリンダーを使用することにする。

圧力調節器は汎用の小型圧力調節器とする。ただし、付属の圧力計ではガスシリンダー交換時に圧力調節器までの配管内を真空に引く作業を行うため壊れる恐れがある。そのため、2 次側の圧力計は連成計とする。ただし、圧力調節器用の圧力計は脱脂処理したものを使用する。

vii バルブ

酸素、窒素の流量はマスフローコントローラが行うため、流量調節の能力は要らず開閉のみのダイヤフラム・バルブとする。

(3) 電力系に関して

i 温度制御の方法

一般的な温度制御では、酸化炉内部の温度から指示調節計とパワーデバイスの組み合わせが用いられている。この組み合わせは一般的で、入手が容易である。

ii 指示調節計

再現性よく酸化モリブデン薄膜を作製するために、指示調節計は温度上昇時のオーバシュート、ハンテイング、定常偏差、さらに外的要因による過渡状態を抑えることができる PID 方式とする。指示調節計が酸化炉内の温度を測定するための熱電対には、使用範囲が 0~1000°C 付近までのクロメル・アルメル熱電対を使用する。

iii パワーデバイス

交流を高速スイッチングで制御する必要が無いため、パワーデバイスはサイリスタ(商品名)とした。サイリスタにはゼロ電圧スイッチング方式と位相制御方式がある。ゼロ電圧スイッチング方式はノイズが少ないのが特徴だが、酸化炉装置には必要なく位相制御方式とする。

2-3-2 作製

酸化炉は設計で決めた内容を満たす既存品を流用した。酸化炉の長さ 336mm で直径 30mm の石英管を挿入でき酸化炉の中心付近に熱伝対の差込口のある構造になっている。仕様は 100V 8A 0.8kW 1100°C である。指示調節計は既存品の EC5500B(大倉電気株式会社)、サイリスタは PAC-31Z 15A(株式会社シマデン)を使用した。しかし、サイリスタは酸化炉に合わせた 100V 動作のものが入手できず 200V となっている。そのため、100V と 200V の 2 種類の電圧が必要となった。

酸化温度とは石英管内部のモリブデン基板を置く位置の温度であるが、熱電対はその位置に取り付けることは物理的に不可能であり、酸化炉の中心から少し離れた位置に取り付けることになるため、熱電対の測定した温度とモリブデン基板の温度には差が生じることとなる。指示調節計に入力する値を変化させ、熱電対の温度とモリブデン基板を置く位置の温度を同時に測定し、実際の酸化で指示調節計入力する温度を測定した。モリブデンの酸化は 500°C 程度から始まると言われ、焼きだし温度が 800°C であるから、温度の測定範囲は 50°C 刻みで 500~800°C の範囲で行った。温度測定は、下流側のゲージポートを外して熱電対を 16cm 挿入し、モリブデン基板を置く位置の温度を測定した。石英管内は気体の流量により温度が変化するため、酸化条件の1つである酸素流量は、窒素も流す場合を考え総流量 500sccm と決めた。窒素を 500sccm 流した状態でモリブデン基板を置く位置の温度と熱電対の温度を測定した。また、この作業と平行し指示温度計の PID 値をオートチューニングにより決定していった。

表 2-1 窒素500sccm時の指示調節計入力値

到達温度	500℃	550℃	600℃	650℃	700℃	800℃
温度計	453℃	495℃	550℃	589℃	650℃	745℃
P	0.8	0.7	0.7	0.6	0.6	0.6
I	2.04	2.23	1.73	1.69	1.59	1.35
D	0.51	0.55	0.43	0.42	0.38	0.33

図 2-1 は完成した酸化装置の配管図の概略図である。気体の逆流などによる汚染被害を最小限にするため、各部分はバルブで仕切る構造にしてある。No.9 バルブは、真空ポンプ停止時に発生するガスミストの逆流を防ぐために取り付けられている。

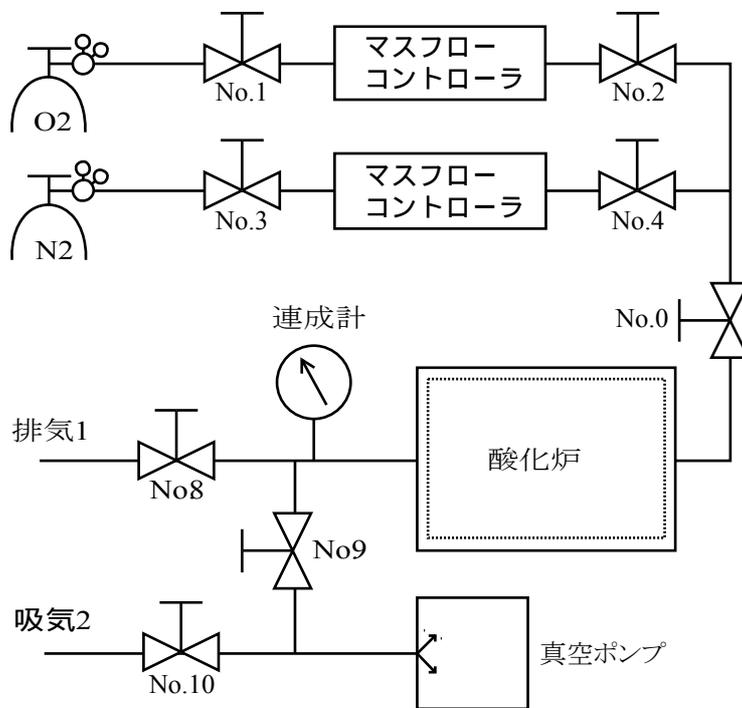


図 2-1 酸化装置の配管系の概略図

配管、継ぎ手や石英管は油脂や埃、特に配管はバリ取りで発生した屑によって汚れているため洗浄を行う必要がある。配管と継ぎ手はアセトン、メタノール、純水で超音波洗浄し、窒素ブローとドライヤーによる加熱で部品に残った水分を取り除いた。ガスシリンダーから酸化装置までの配管の引き回しでは、振動により継ぎ手が緩むことがあるので、ガスシリンダーから酸化装置までの配管の長い部分は、配管固定用に骨組みを組み、固定をした。

2-3-3 試験

作製した酸化装置は、酸化炉の均熱性、加熱時間、到達最高温度、配管の漏れ、耐圧の試験を行った。

i 酸化炉の均熱性

図 2-2 は温度と酸化炉下流側からの距離である。酸化炉の下流側から 15~20cm の 5cm 間で温度勾配がほぼ無くなっており、設計どおりの範囲を得ることができている。

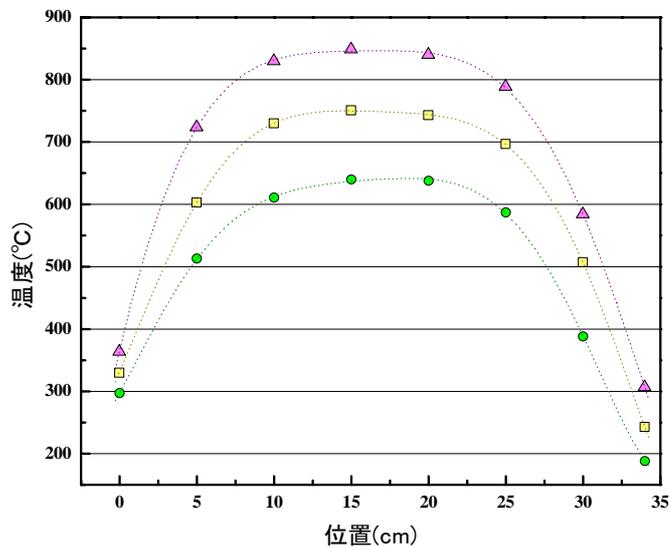


図 2-2 酸化炉の温度分布

ii 到達最高温度と加熱時間

図 2-3 は温度と加熱時間の関係である。定格 800W の運転では、設計で決めた 60 分で 800°C を達成できないため、出力は 200V 6A との 150% 過負荷になっている。10 時間の試験運転を数回繰り返し問題は起きず、火災の危険は無い。過負荷運転ではあるが、60 分で 800°C 以上と十分な温度上昇速度が得られている。

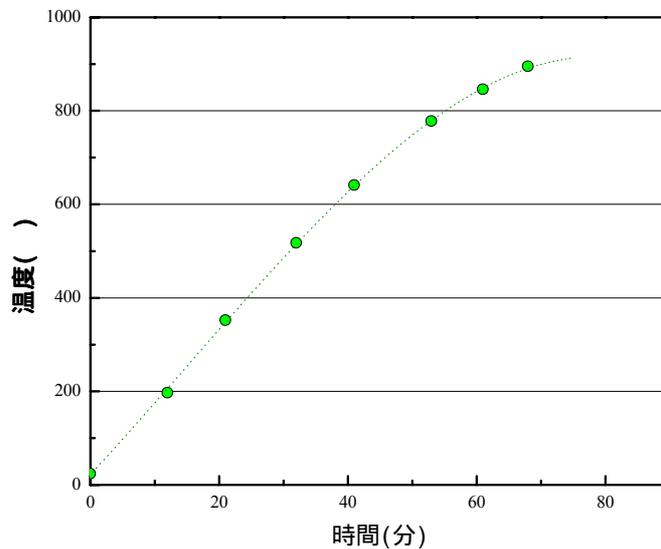


図 2-3 酸化炉の温度上昇

iii 配管の漏れ

漏れ(リーク)テストは圧力調節器から石英管手前のバルブ(No.0)までの上流側、酸化を行う石英管から真空ポンプ手前のバルブ(No.9)の下流側までと分けて測定を行った。上流側は加圧することができるため、リーク箇所を特定できる発泡法とし、下流側は加圧するとゲージポートが石英管から外れるため真空放置法とした。

上流側

No.0,7 バルブを閉じ No.1,2,3,4 を開いた状態で、窒素と酸素ラインに窒素を 2.5MPa をかけ、継ぎ手部分に石鹼水を付けて気泡が発生するか調べた。その結果、気泡は認められなかった。気泡が認められなかったことから大きなリークは無いと判断してよい。

下流側

No.0,8,9,10 バルブを閉じた状態で、真空ポンプを作動させる。No.9 バルブを開き窒素を流す。連成計の値が-0.5MPa 程度にする。そのまま放置し、30 分で 1kPa の圧力上昇が見られた。一日放置しても大気圧には戻らないことから、酸化には十分であると考えられる。

iv 耐圧

排気側のバルブを閉じた状態で窒素を流し、配管系の圧力を上げていった。その結果、10kPa 程度でゲージポートが石英管から外れた。10kPa という圧力

は、使用した連成計では判読限界に近く操作慣れが必要ではある。

2-4 まとめ

設計指針で決めた内容をすべて満足できる装置となった。しかし、過負荷運転は好ましいものではなく今後の課題である。

第 3 章 酸化モリブデン薄膜の作製

3-1 はじめに

酸化モリブデン薄膜の作製工程は、大きく分けて前処理と酸化の 2 工程となる。前処理では、モリブデン板からモリブデン基板を切り分け、有機溶剤による洗浄、自然に発生した酸化モリブデン膜の除去を行う。酸化では、酸化炉の真空引き、酸化温度までの加熱、モリブデン基板の酸化、冷却、取り出しとなる。

モリブデン基板の酸化条件は、酸素流量一定とし、酸化温度と酸化時間を変化させさせている。

3-2 基板の前処理

i モリブデン基板の切り分け

モリブデン基板は、 $0.10 \times 500 \times 500\text{mm}$ のモリブデン板(株式会社ニコラ)を金切りばさみを使い $10 \times 10\text{mm}$ の大きさに切り分けて使用した。モリブデン基板の反りは酸化後の膜厚測定に影響がでるため、反りが少なくなるように切断する必要がある。カッターで切ることができればモリブデン基板の反りは少なくできるが、モリブデンは硬く延性があるため切り分ける事はできなかった。本研究ではモリブデン基板の反りを少なく切断する方法が無く金切りばさみを使い切断を行った。

ii 有機溶剤による洗浄

購入直後のモリブデン基板であっても表面は油脂、埃などで汚染され自然に生じた酸化モリブデンの膜に覆われている。長時間大気中に曝すと表面に油脂と埃が付着し、金属の銀白色から黒く変色してしまう。このような、油脂や酸化膜のある状態では、再現性よく酸化膜を成長させることは困難であると考えられる。そこで、油脂や酸化膜を取り除く前処理が必要になる。油脂の除去には、数多くの種類の油脂や樹脂を溶解するメタノールを使用した。メタノールのみによる洗浄では、メタノール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ためメタノールでの洗浄後、メタノールとよく混ざる純水による洗浄を行った。水分の付いたモリブデン基板を濃硫酸に入れると危険であるため、モリブデン基板に残った純水は窒素ガスを使い強制的に乾燥させた。効率的な洗浄を行うため、アセトン、メタノールそして、純水による洗浄は超音波洗浄装置を使用し、洗浄時間は 5 分間にした。

iii 酸化モリブデン膜の除去

モリブデン基板表面の酸化膜は、酸化モリブデン(MoO_2)と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(MoO_3)を溶かすと言われている濃硫酸を使うことにした。濃硫酸はモリブデンとほとんど反応しないが、モリブデン基板表面が不必要に荒れないようモリブデン基板を処理する時間は 3 分間と

した。モリブデン基板に付いた濃硫酸は 150ml 以上の純水で濯いだ。モリブデン基板が水で酸化する可能性も考えられるため、濯ぐ時間は 30 秒以内に抑え、窒素で乾燥をさせた。モリブデン基板を純水に浸けておくと、表面にモリブデンプルーと呼ばれる酸化モリブデンの一種が一面に現れることがある。

前処理の工程

アセトンで5分間の超音波洗浄
メタノールで5分間の超音波洗浄
純水で5分間の超音波洗浄
窒素で乾燥
濃硫酸に3分間浸す
150ml以上の純水で濯ぐ
窒素で乾燥

有機溶剤

メタノール(CH₃OH)

分子量	32.0
比重	液体0.793
融点	-97.78℃
沸点	64.65℃

最も簡単な化学構造のアルコールで、多くの種類の油脂や樹脂を溶解する無色の可燃性液体。溶解した汚れがメタノールの滴周辺で凝集する場合がある。

酸

硫酸(H₂SO₄)

分子量	98.1
比重	94%以上 1.84
融点	88.7% 247℃
沸点	88.7% -7.2℃

濃硫酸はきわめて強い脱水作用とそれにとまなう腐食作用がある。無色の液体で、粘性が大きい。不揮発性のもので、水には無限に溶ける。水に溶ける時、著しく発熱する。

3-2-1 前処理の洗浄効果

メタノールとメタノール同様な数多くの種類の油脂や樹脂を溶解するアセトンとの洗浄効果について比較を行った。図 3-1 は、未洗浄、アセトン洗浄後、メタノール洗浄後のラマンスペクトルである。ラマン分光法の原理等は第 5 章で述べる。未洗浄のモリブデンでは波数 746, 859, 955 cm^{-1} 付近にピークが現れる。アセトン洗浄後もこのピークに変化は見られない。メタノール洗浄後には、金属特有のピークの無いブロードなグラフとなった。未洗浄とアセトン洗浄後の表面は灰色をしているが、メタノール洗浄後には銀白色への変化が確認できる。有機物質と考えられる汚れの原因物質の同定には至っていないが、未洗浄そしてアセトン洗浄後のモリブデン基板には、アセトンに溶解せず、メタノールに溶解する有機物質が付着していると考えられる。よって、モリブデン基板の有機溶剤による洗浄はメタノールが効果的ということがわかる。

濃硫酸による効果はラマン分光法、X 線回折法により測定したが違いは測定できなかった。モリブデン基板表面を覆う自然に生じた酸化モリブデン薄膜が非常に薄いので測定できなかったと考えられる。

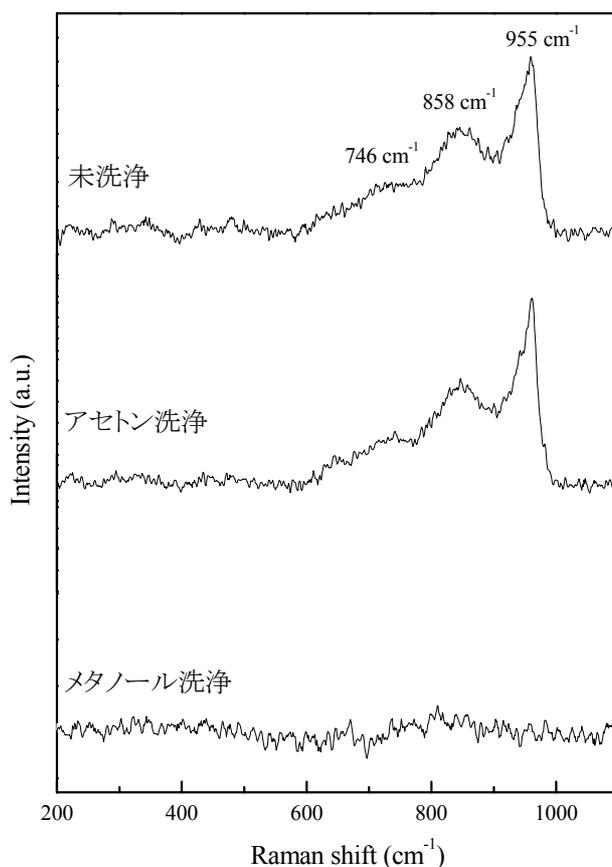


図 3-1 洗浄過程におけるラマンスペクトル変化

3-3 酸化

ii 真空引き

加熱を始める前に、真空ポンプで酸化炉内部を 20 分程度引き 50Pa 以下の真空にする。バックグラウンドを下げた状態で酸化が行えるようにする。モリブデン基板の出し入れのとき、酸化炉内部は空気と接触してしまう。空気には酸化に用いる酸素と窒素以外の気体や水分が含まれている。特に水分がある状態で酸化を行うと、酸化速度が速まり膜質が悪化する恐れがある。また、水分は酸化を行う環境により変わるので、膜質のばらつきの原因になると考えられる。

iii 加熱

酸化炉に電流を流し加熱を開始する。このとき、酸化内を真空にしたら真空ポンプを止め、窒素を流し酸化炉内を大気圧にもどす。酸化温度に達するまでは、窒素を流し続けてモリブデン基板の酸化が起こらないようにしておく。流量は酸化条件で決めた酸素と窒素を合わせた量にする。

iv 酸化

酸化温度に達したら、酸素を流し酸化を開始する。流量の変化によりモリブデン基板の温度が変化することを防ぐため、総流量は変化させないように窒素の流量を調節する。酸化の終了は、酸化炉への電流を切るほか、酸素の流れを止め窒素だけにする。このときも、気体の総流量は変化させないようにする。窒素で酸素は酸化炉内から押し出されモリブデン基板の酸化が停止する。

v 冷却

モリブデンの酸化が始まる温度が 500°C 程度といわれているが、それ以下でも酸化していると考えられるため、酸化炉内部が 100°C 程度に冷めてから、モリブデン基板を取り出す。取り出したモリブデン基板は、各種測定までアクリル製のサンプルケースに入れて保存する。

3-4 酸化条件

酸化膜の成長は酸化温度、ガス流量、酸化時間の 3 つの条件が重要となる。本研究ではガス流量の条件は一定とし、酸化温度と酸化時間のみを変化させ酸化を行った。酸化温度の下限は余裕を持たせモリブデンの酸化温度といわれている 500°C より低い 50°C 低い 450°C からとした。酸化モリブデン(MoO_3)の融点は 795°C だが、膜質が悪くなると考えられるので融点より 100°C 低くした。各酸化温度は 450~700°C までを 50°C 毎とし、酸化時間は 30, 60, 120, 240 分とした。酸素は窒素と 1 対 1 の混合ガスとして、総流量 500sccm とした。

各酸化条件で作製したモリブデンのうち、酸化温度が 700°C のものは原型を留めないほど溶けた状態になっていた。よって、酸化モリブデン薄膜の作製は 700°C 未満で行うこととした。

表 3-1 モリブデンの酸化条件

温度(°C)	時間(min.)
450	30
500	30
550	30
600	30
650	30
550	60
550	120
550	180

3-5 まとめ

前処理でアセトン、メタノール、純水、濃硫酸による各種洗浄の過程をラマン分光法で測定した。その結果、モリブデン基板の汚染物質除去に十分な効果があることがわかった。

良質の酸化モリブデン薄膜は 700°C 付近以上の高温では作製できないことがわかり、酸化温度は 650°C 以下と決定した。

第4章 酸化条件と酸化速度

4-1 はじめに

膜厚の再現性、制御、酸化速度を明らかにするため、作製した酸化モリブデン薄膜は、エッチング処理後、触針式表面形状測定器により薄膜の測定を行った。

4-2 膜厚測定

4-2-1 測定装置

酸化モリブデン薄膜の厚さは、触針式表面形状測定器(商品名:Dektak)を使用して測定を行った。Dektak はダイヤモンド触針を試料表面に接触させ、触針に加わる圧力を一定に保ちながらトレースする。そのときに生じる触針の上下の動きを記録することで、試料表面の形状、膜厚段差、表面あらさ、うねりを測定する装置である。触針式であるため試料がやわらかい場合、表面に傷を付けてしまう欠点があるが、原子間力顕微鏡など他の試料表面を測定する装置に比べ、垂直分解能力を維持したまま測定長さ大きくとることができる。Dektak の垂直分解能力は高く、0.5nm 程度である。一般的な原子間力顕微鏡の場合、測定長さは1 μ mほどしかないが、Dektak では30mm以上測定ができる。

4-2-2 酸化モリブデン薄膜の処理

膜厚を測定するには表面の一部をエッチングし酸化モリブデン薄膜とモリブデン基板の境を明確にする処理が必要になる。エッチング液には、水酸化ナトリウム水溶液を使用した。水酸化ナトリウム水溶液以外の塩酸、硝酸、濃硫酸、王水では数分間浸けても酸化モリブデンに変化は見られなかった。王水ではモリブデン基板が溶けてしまった。エッチング用のマスク材料は宗電子工業株式会社のエレクトロソックスを使用した。エレクトロソックスを器に入れ150 $^{\circ}$ C程度に加熱し溶かす。エレクトロソックス温度が低い場合、酸化モリブデン薄膜となじみにくくマスクが必要以上に厚くなる。溶かしたエレクトロソックスに酸化モリブデン薄膜を対角線までゆっくり漬けゆっくり引き上げエレクトロソックスが固まるまで冷やす。約0.2molの水酸化ナトリウム水溶液に浸し酸化モリブデン薄膜表面に変化が見られなくなるまでエッチングを行う。エッチングの終わった酸化モリブデン薄膜は純水で洗浄させる。超音波洗浄器を用いると酸化モリブデン薄膜が剥がれる場合があるため濯ぐだけに留める。窒素で乾燥させてから沸騰させたアセトンに入れエレクトロソックスの除去を行う。エレクトロソックスはアセトンに対する溶解度が低く、350mlのアセトンで酸化モリブデン薄膜十数個程度の処理しかできない。

4-2-3 測定結果

膜厚にはばらつきがあるため、酸化モリブデン薄膜を各酸化条件で 2~7 個作製し測定を行っている。図 4-1 は温度依存による膜厚の変化である。グラフの四角の点

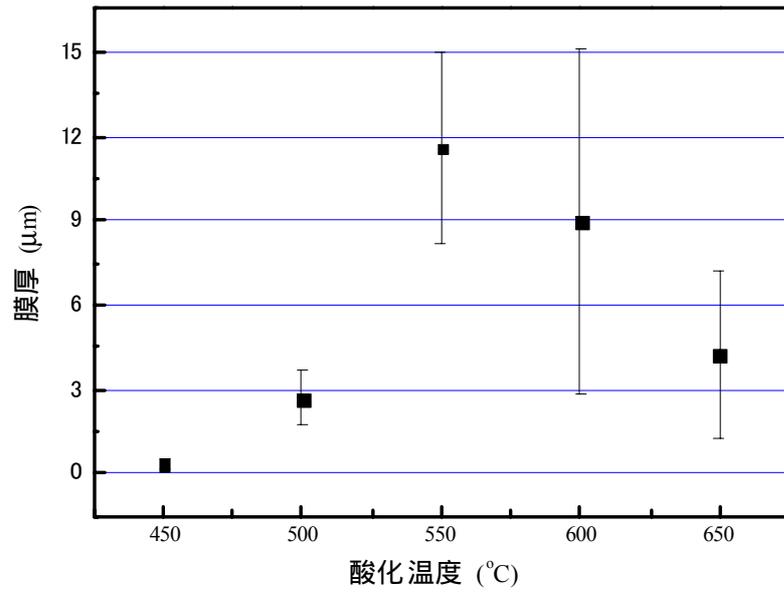


図 4-1 膜厚の温度依存性

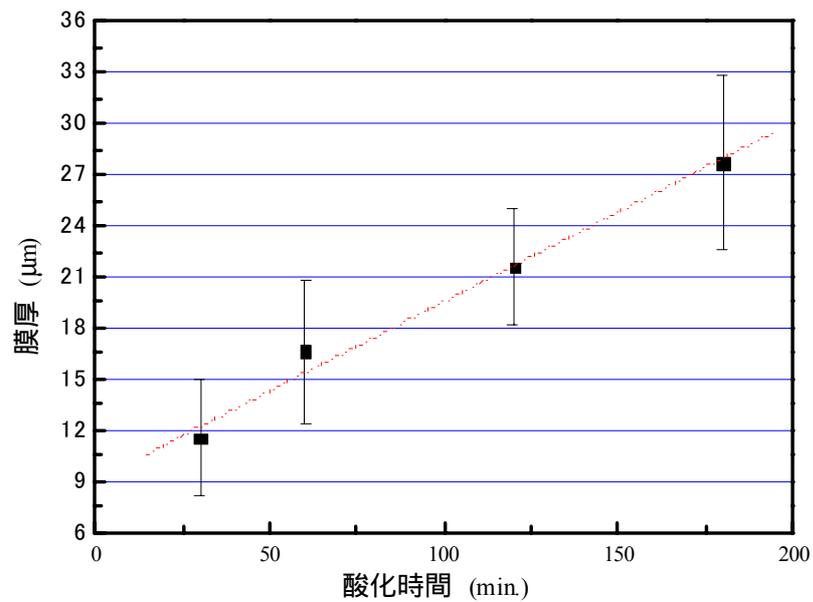


図 4-2 膜厚の時間依存性

はその条件での平均値、エラーバーの範囲は標準偏差である。酸化温度が上昇するにしたがい、薄膜の膜厚は厚くなり、膜厚のばらつきが大きくなっていく。550°Cを超えた辺りからは薄膜の膜厚は薄くなる。ばらつきの大きさは 600°Cを最大にして小さくなっていく。

図 4-2 は膜厚の時間依存である。時間の経過とともに薄膜の膜厚は厚くなっている。どの酸化時間でもばらつきの大きさはほぼ一定になっている。

4-3 酸化速度についての考察

酸化炉内でモリブデン基板を熱すると、酸素分子が表面に衝突し酸化反応が起こり、酸化膜が形成される。この酸化モデルがシリコンと同様であると仮定するならば、酸化膜が薄い酸化の初期段階では、酸化膜の厚さは衝突した分子数とともに増加するため酸化時間に比例する。酸化膜が厚くなると、成長した酸化膜が酸素分子とモリブデンとの接触を妨げるようになる。この状態で酸化温度とガス量が一定とすれば、酸化膜の厚さは酸化時間の平方根に比例することになる。

しかし、酸化モリブデン薄膜は、酸化する毎のばらつきが大きく、プロットの数がないためシリコンの酸化モデルに当てはめた成長速度を求めることは難しい。そこで、図4-2に直線を引き直線の傾きから酸化膜のだいたいの成長速度を求めた。その結果、酸化温度 550°Cでの酸化モリブデン薄膜の成長速度は約 0.11 $\mu\text{m}/\text{min}$ ということが分かった。また、直線とプロットの関係から酸化温度 550°Cのときは、酸化時間 30min 以下が酸化の初期段階と考えられる。

550°Cで酸化させた酸化モリブデン薄膜を再び 550°Cで過熱させると、酸化膜が薄くなりモリブデン基板が現れる。このことから、酸化時間 30min のとき、酸化温度 550°C以上で膜厚が薄くなる原因は、酸化モリブデンの成長速度より酸化モリブデンの昇華速度が速くなり、膜厚が薄くなったためと考えられる。

4-4 まとめ

エッチング処理は、すべての酸化条件で作成した薄膜にに適応できた。

酸化モリブデン薄膜の成長速度は酸化温度 550°Cで約 0.11 $\mu\text{m}/\text{min}$ であることが分かった。

第5章 酸化モリブデン膜の評価

5-1 はじめに

作製した酸化モリブデン薄膜の基礎的な評価は、走査型電子顕微鏡、ラマン分光法、X線回折法によって行った。

5-2 走査型電子顕微鏡による評価

5-2-1 走査型電子顕微鏡の原理

試料に電子線を照射すると、図 5-1 に示すように試料の表面から、2次電子、反射電子、オージェ電子、X線、カソード・ルミネッセンスが発生する。走査型電子顕微鏡では、加速電圧 1k~40kV の電子線を細く絞り試料表面に照射し、2次元的に走査させる。発生する二次電子を検出、増幅、輝度変調し、走査に同期させたブラウン管上に画像として表示させる。

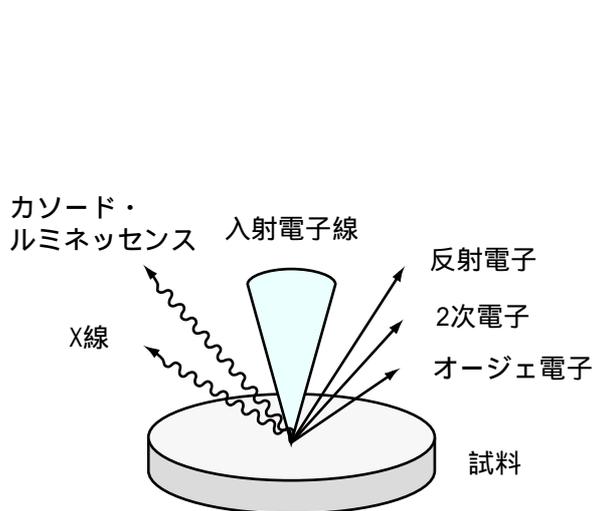


図 5-1 電子線照射により試料から発生する信号

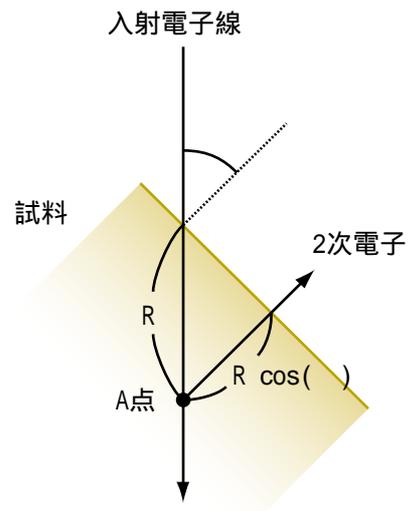


図 5-2 傾斜コントラストの成因

2次電子信号量はおもに試料表面の形状に依存し、試料の電位や磁気、結晶であれば配向に依存した像となる。2次電子はエネルギーが低いいため、試料表面近くで発生したものしか表面から飛ばず、表面の形状に敏感な像が得られる。また、発生した2次電子は試料表面と入射線のなす角度に依存した比率で検出器に達する。図 5-2 の A 点で発生した2次電子は、表面の距離に反比例した割合で表面から脱出でき、2次電子の放出効率はほぼ $1/\cos \theta$ に比例する。このような傾斜効果により表面の凹凸による局所的な θ の変化が像のコントラストとして現れる。

走査型電子顕微鏡は金属顕微鏡と比べ被写界深度深く、観測される視野の数十分の一に相当する深さまで焦点があった状態とみなせる。凹凸の激しい表面でも立体的に観測することが可能である。

5-2-2 走査型電子顕微鏡の装置

走査型電子顕微鏡は、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(図 5-3)は、1k~40kV 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。走査型電子顕微鏡の原理は、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。走査型電子顕微鏡の倍率は、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となる。

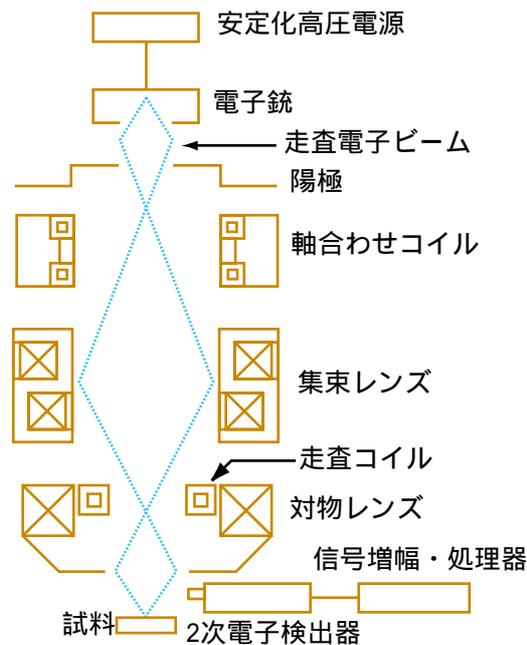


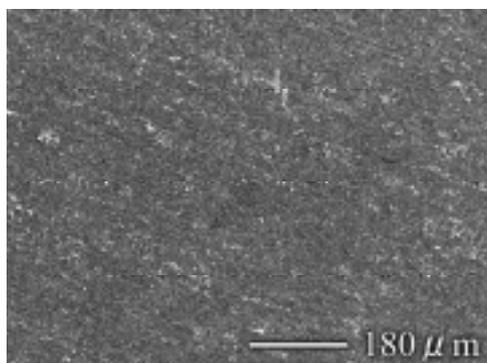
図 5-3 走査型電子顕微鏡の電子光学系

5-2-3 測定結果

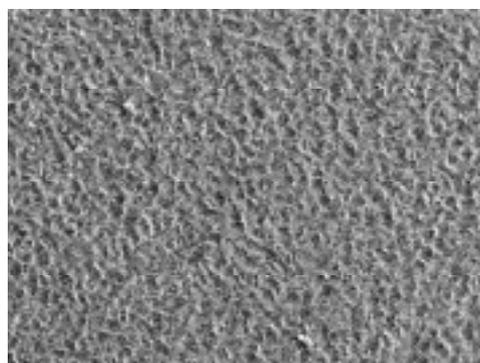
図 5-4 は酸化温度を変化させたとき、図 5-5 は酸化時間を変化させたときの酸化モリブデン薄膜表面の走査型電子顕微鏡写真である。すべての走査型電子顕微鏡写真の倍率は同じ 200 倍にしてある。

酸化温度の低い 450°C では、膜が薄くモリブデン基板の筋が見えている。500°C 550°C では、結晶が一様に成長している。しかし、600°C と 650°C ではグレインが現れている。

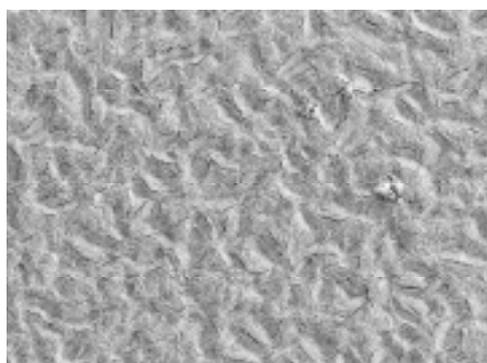
酸化時間が 30~120min では多くのクラックがあるが、180min ではほとんど見られない。



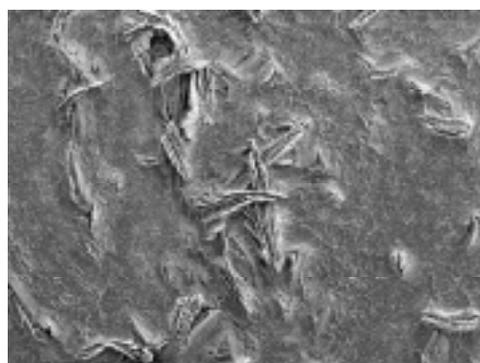
450



500



550



600



650

図 5-4 酸化温度450~650 までの酸化モリブデン薄膜表面の電子走査型顕微鏡による写真

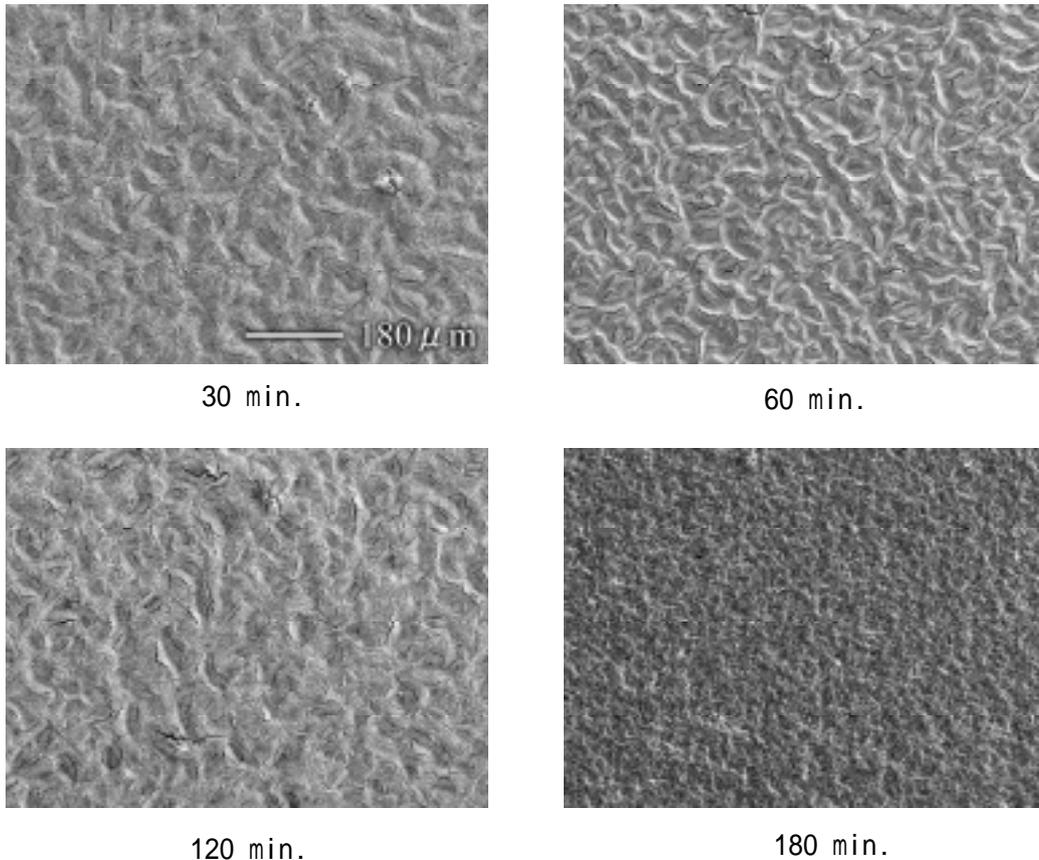


図 5-5 酸化時間30～180minまでの酸化モリブデン薄膜表面の電子走査型顕微鏡による写真

5-3 顕微ラマン分光法による評価

5-3-1 ラマン分光法の原理

試料に振動数 ν_0 のレーザ光を照射し散乱光を測定すると、 ν_0 以外に $\nu_0 \pm \nu_P$ の不連続な弱い散乱光を観測できる。これをラマン散乱という。

レーザ光の電場に置かれた金属以外の分子は、その電子雲が変化し双極子モーメント(μ)が誘起される。その大きさは電場(E)に比例し、比例係数(α)を分極率という。

$$\mu = \alpha E$$

電子の運動は分子振動より非常に早く、原子核の振動に常に追従しているため、分極率は分子振動の影響を受けることになる。分極率を分子振動と無関係な部分(α_0)と分子振動によって変化する部分の和として表す。QP は各原子の変異を表す座標である。さらに P 番目の分子振動の振動数を ν_P 、振幅 Q_P^0 とすると、振動する分子の分極率は、

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_p \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_p} \right)_0 Q_p^0 \cos 2\pi\nu_p t_p$$

となる。振動数 ν_0 のレーザ光の電場(E)は

$$E = E^0 \cos 2\pi\nu_0 t$$

となる。よってレーザ光により誘起された双極子モーメントは、

$$\mu = \alpha_0 E^0 \cos 2\pi\nu_0 t + \sum_p \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_p} \right)_0 \left(\frac{Q_p^0 E^0}{2} \right) [\cos 2\pi(\nu_0 - \nu_p)t + \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_p)t]$$

となる。第 1 項目がレーザ光と同じ振動数のレイリー散乱、第 2 項目の振動数 $\nu_0 - \nu_p$ を Stokes 散乱、第 3 項目の振動数 $\nu_0 + \nu_p$ をアンチ Stokes 散乱という。Stokes 散乱の強度(I_S)、アンチ Stokes 散乱の強度(I_{AS})とすると

$$I_{AS} = I_S \exp(-h\nu_p / kT)$$

の関係があり、強度の強い Stokes 散乱を主に測定する。

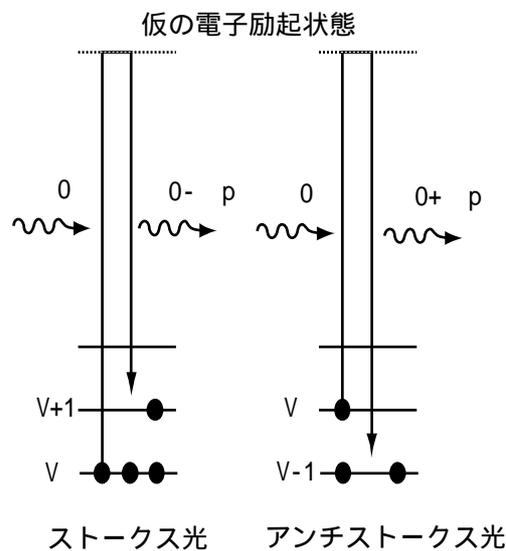


図 5-6 ラマン散乱

5-3-2 顕微ラマン分光装置

図 5-7 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、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ビデオカメラによって、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 μm 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も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 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。

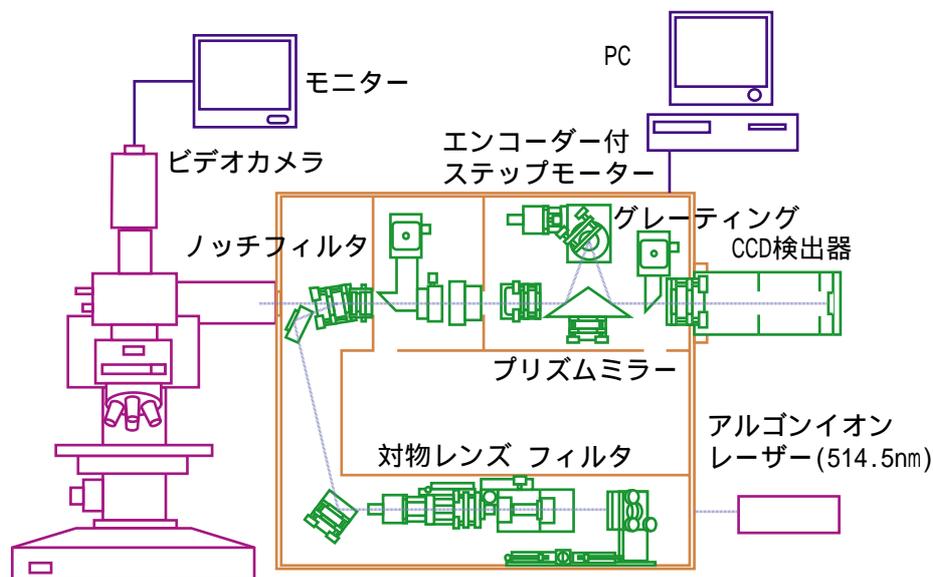


図 5-7 顕微ラマン分光装置概略図

5-3-3 測定結果

測定したデータは、ローレンツ関数でフィッティングし波数を求めている。図 5-8 と図 5-9 は酸化温度を変化させたときのラマンスペクトルである。図 5-8 は波数 $100\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ まで、図 5-9 は波数 $100\sim 400\text{ cm}^{-1}$ までの範囲としてある。図 5-10 と図 5-11 は酸化時間を変化させたときのラマンスペクトルであり、図 5-10 は波数 $100\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ まで、図 5-11 は波数 $100\sim 400\text{ cm}^{-1}$ までの範囲である。酸化温度、酸化時間すべての条件において波数 995, 819, 666, 473, 379, 365, 337, 291, 283, 246, 217, 198, 158, 129, 116 cm^{-1} 付近にピークが現れている。

図 5-12 は酸化時間の変化によって波数 995, 819, 666 cm^{-1} のピークのシフト量を示したものである。シフト量は酸化モリブデンの粉末を基準とし、そこからの差としている。基準となる酸化時間が長くなるにしたがって低波数側にシフトしている。波数 337 291 283 158 129 116 cm^{-1} 付近のピークについても同様の傾向が見られた。

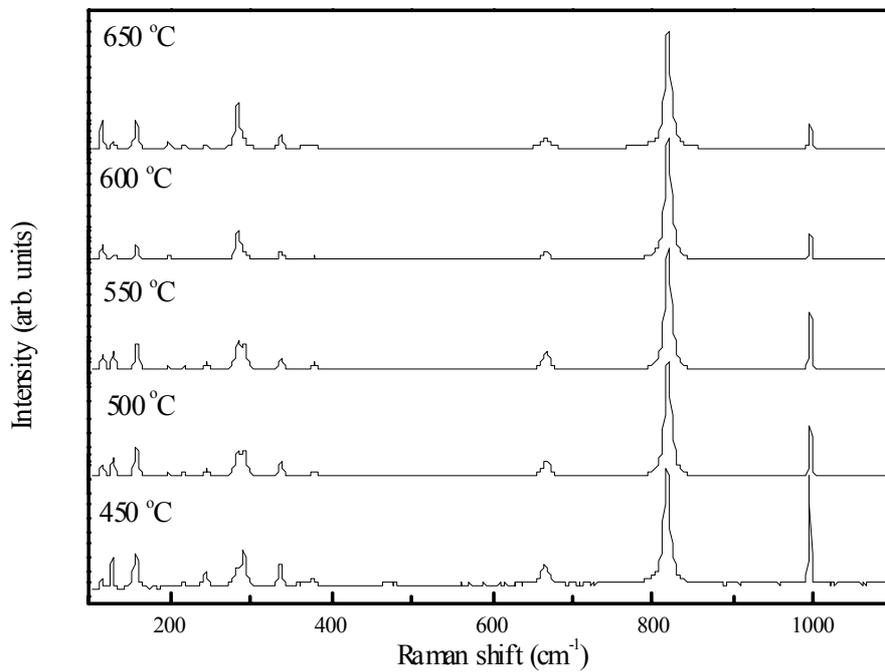


図 5-8 酸化温度を変えたときのラマンスペクトル

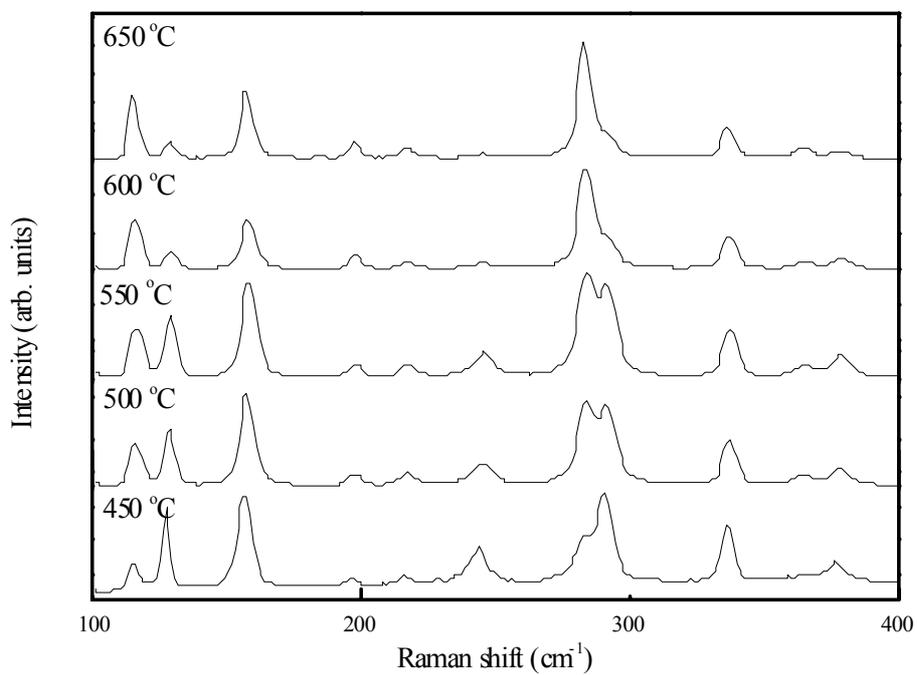


図 5-9 酸化温度を変えたときのラマンスペクトル

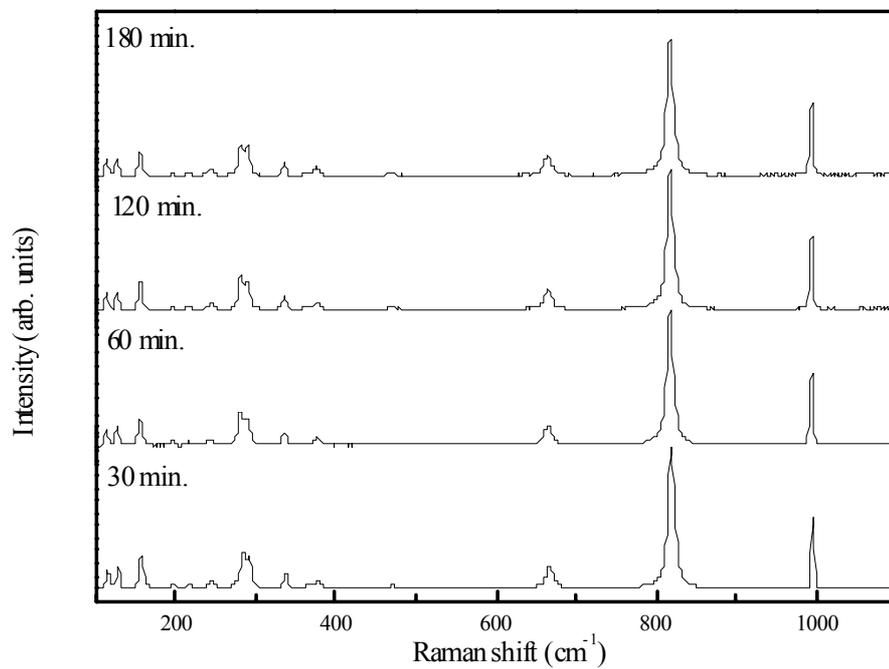


図 5-10 酸化時間を変えたときのラマンスペクトル

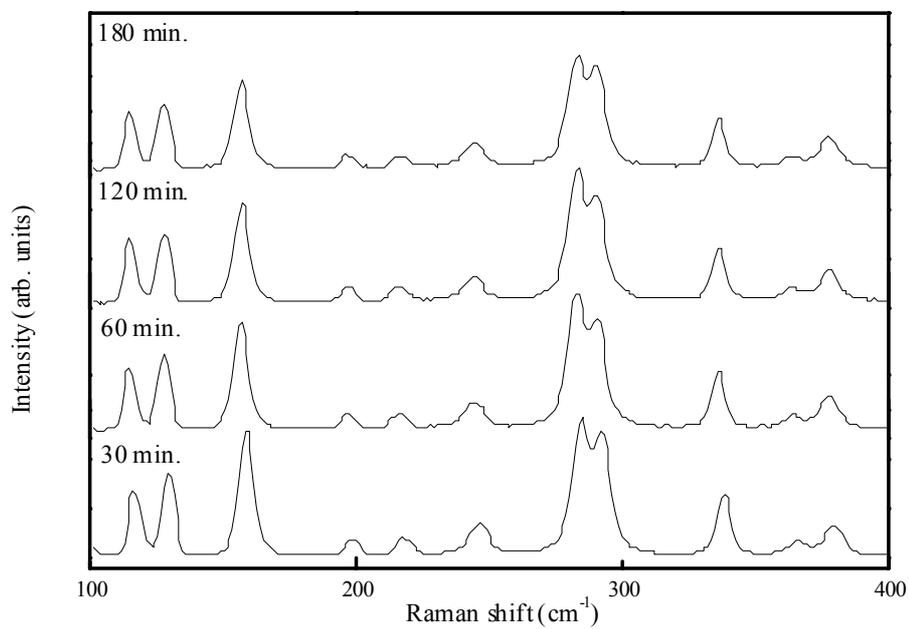


図 5-11 酸化時間を変えた時のラマンスペクトル

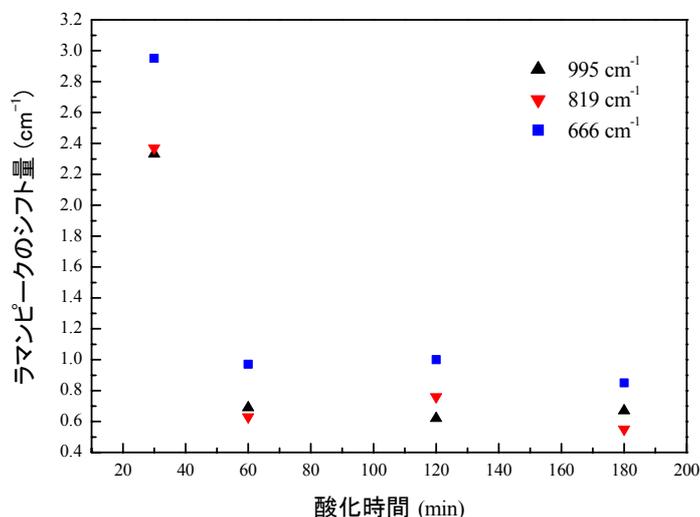


図 5-12 時間変化によるラマンピークのシフト量

5-4 X 線回折法による評価

5-4-1 X 線回折の原理

X 線回折測定は結晶のなどの原子配列に関する情報を測定する分析手法である。そのため、試料に含まれている元素の種類や量を知ることはできない。

X 線が結晶に照射されると、結晶格子面で回折、干渉が起きブラッグの回折条件を満たす方向の回折線の強度が強まり、その他は打ち消しあい観測されない。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 θ 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。つまり、式 $2d \sin \theta = n\lambda$ となるときである。多結晶では $n=1$ として面間隔 d を求める。面間隔 d は一般に物質固有の値であるため、一つの物質から数個の d とそれに対応する X 線回折の相対強度が測定できれば、その物質を同定することができる。

あらかじめサンプルの物質が予想できる場合は、既知物質の X 線回折データと比較することで同定することができ、結晶性が良好であれば 2 種類以上の混合サンプルでもそれぞれを同定することができる。また、同じ化学組成を持ちながら構造の異なるサンプルであってもそれぞれを同定することができる。

X線回折法は資料中の原子の規則性を測定しているため、同じ結晶構造を持つ物質でもその結晶化の程度よりX線回折強度は変化する。結晶性の良い物質の回折強度は強く鋭いが、悪い物質は弱くブロードになる。

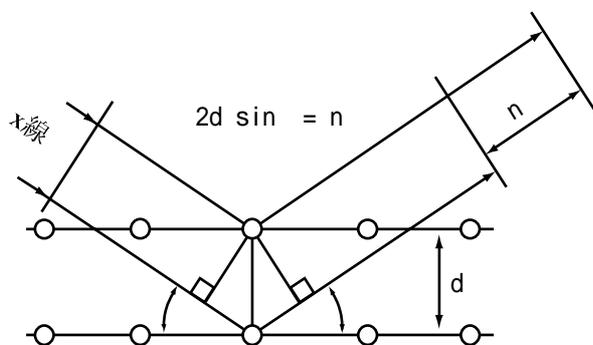


図 5-13 ブラッグの条件

5-4-2 X線回折測定装置

X線回折測定装置は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線回折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 2θ 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。

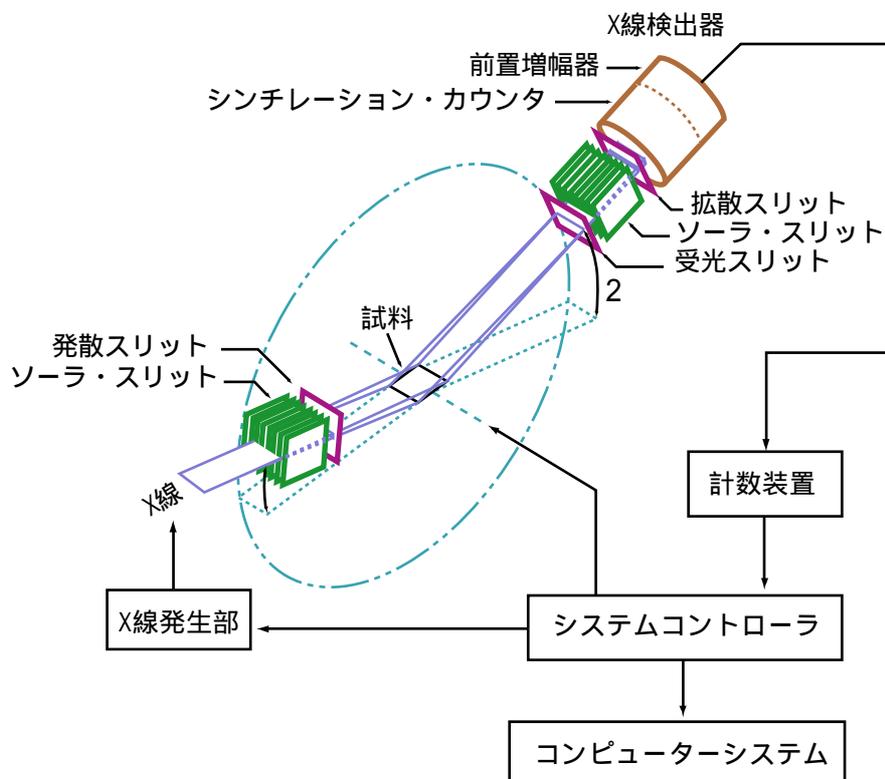


図 5-14 X線回折装置の概略

5-4-3 測定結果

2θ が 50° 以降の高角度になるに従い物質の同定や指数付けの困難なピークが多数表れた。そのため、ピークの変化が端的にわかる 2θ が $10^\circ \sim 50^\circ$ 程度の範囲で測定を行っている。測定したデータは、ガウス関数でフィッティングし JCPDS ファイルを参照することで生成物の同定、指数付けを行った。その結果、ピークのほとんどは MoO_3 であった。

図 5-15 は、酸化温度を変化させたときの X 線回折測定結果である。酸化温度が低い 450°C では、 40.5° に基板であるモリブデンの $\text{Mo}(110)$ のピークと 23.3° に $\text{MoO}_3(110)$ の強いピークが現れている。温度が上昇するに従いそれらのピーク強度は弱くなり、 $\text{Mo}(110)$ のピークは 550°C 、 $\text{MoO}_3(110)$ のピークは 600°C ではほとんど観測できなくなる。それらのピークに代わって 12.8° の $\text{MoO}_3(020)$ 、 25.7° の $\text{MoO}_3(040)$ 、 39.0° の $\text{MoO}_3(060)$ の 3 つのピークが支配的になっていく。

図 5-16 は、酸化時間を変化させたときの X 線回折測定の結果である。酸化時間 30 分では強度の強い $\text{MoO}_3(110)$ 以外に多くのピークが現れているが、酸化時間が長くなると 45.8° の $\text{MoO}_3(200)$ の強度が強くなり、 $\text{MoO}_3(110)$ と $\text{MoO}_3(200)$ の 2 つの面に収まっていく。

図 5-17 は X 線回折測定の結果から、酸化温度を変化させた時と酸化時間を変

化させた時の主なピークの半値幅をプロットしたものである。酸化温度が高くなるにしたがい、半値幅は減少し結晶性の向上が見られる。酸化時間を変化させた場合、120minの半値幅が狭く、結晶性が良い。

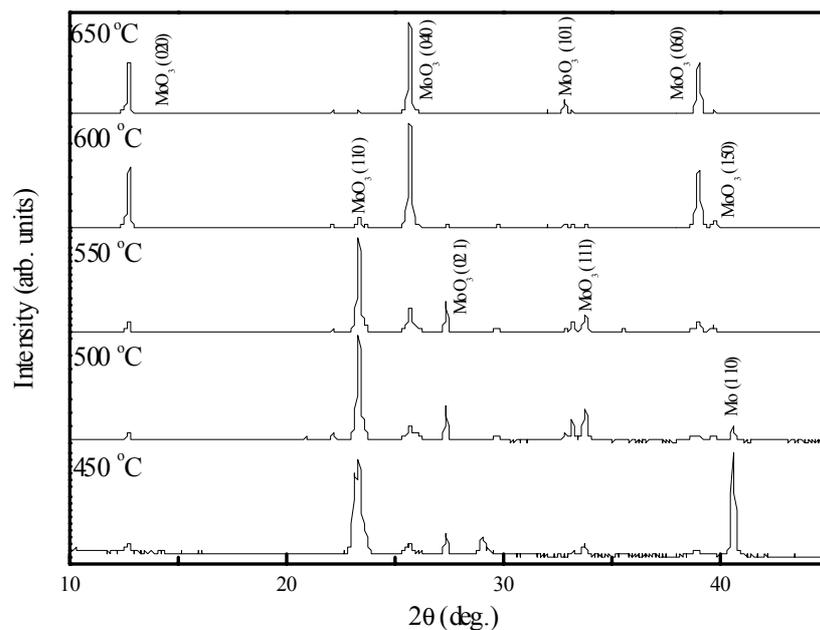


図 5-15 酸化温度を変えたときのX線回折パターン

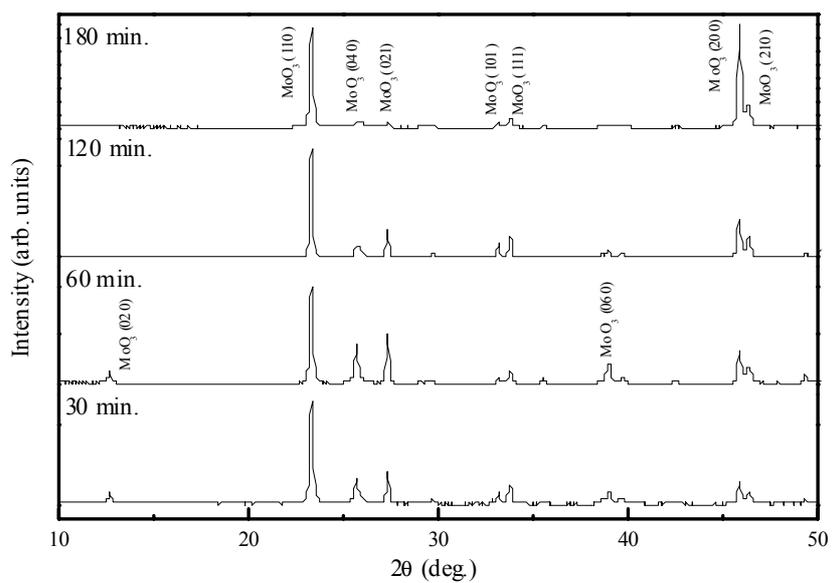


図 5-15 酸化時間を変えたときのX線回折パターン

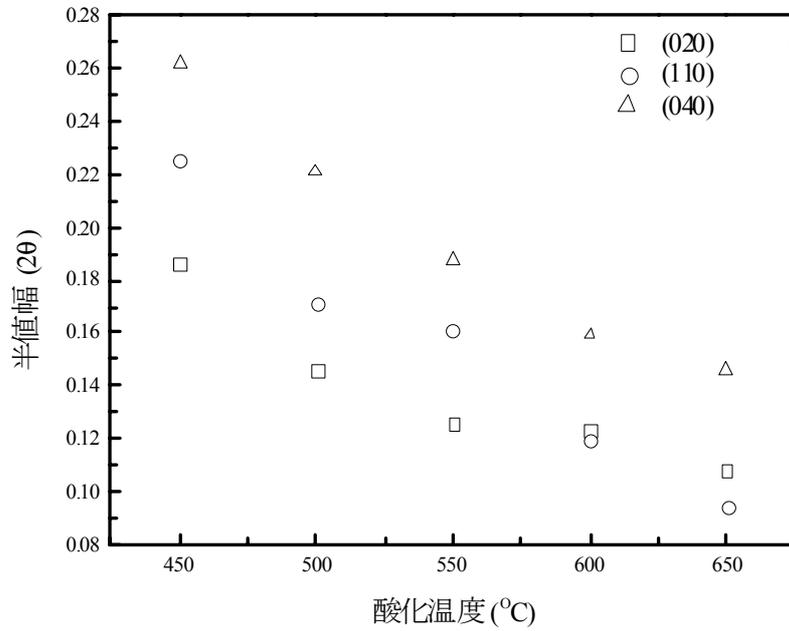


図 5-16 酸化温度を変えた時のX線回折測定 of 半値幅

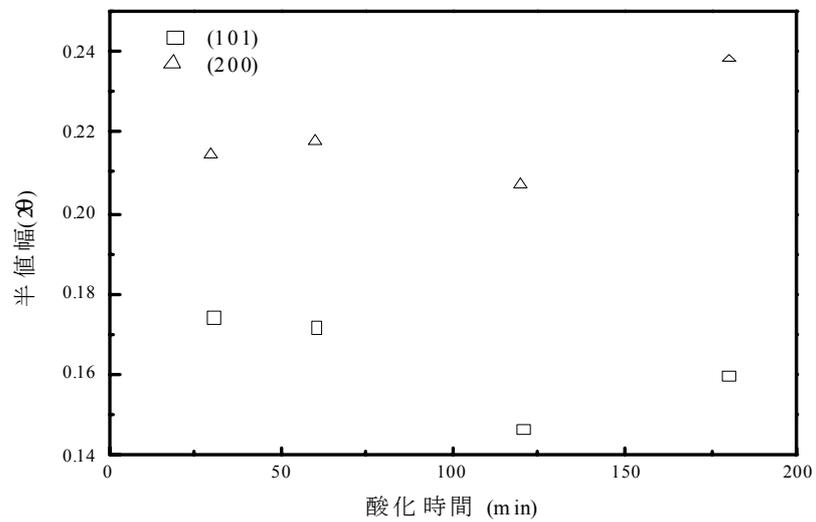


図 5-17 酸化時間を変えた時のX線回折測定 of 半値幅

5-5 測定結果の考察

X線回折測定では、多くの条件で数多くのピークが存在することが確認できる。酸化温度が低い場合、(110), (021), (110)など異なる結晶方向からの回折が多数測定されることと、走査型電子顕微鏡写真から表面の凹凸が存在することから多結晶であると考えられる。

酸化温度が 500°C と 600°C を境に、結晶面が変わり(020), (040), (060)と同じ結晶方向からの回折が測定される。走査型電子顕微鏡で観察すると、550°C から 600°C になると表面の均一性が悪くなり、200 μm 程度の成長したグレインを確認できる。また、酸化時間が長くなるにしたがい(200)の回折の強度は増加し、走査型電子顕微鏡で観察すると、表面の均一性の向上が見られる。そのことから、X線回折測定は酸化モリブデン薄膜の表面形状に大きく影響を受けており、測定結果から表面形状をある程度推測することができると考えられる。

X線回折測定の指数付けにより酸化モリブデン薄膜の主な組成を MoO_3 と決定したが、確認のためにラマン分光法による測定も行った。図 5-8~11 参照。観測された波数 995, 819, 666, 473, 379, 365, 337, 291, 283, 246, 217, 198, 158, 129, 116 cm^{-1} 付近のピークは、M.A.PY と K.Maschke の報告の中に書かれた MoO_3 のピーク位置と一致した。よって、酸化モリブデン薄膜の組成は MoO_3 でほぼ間違いないと考えられる。

ラマン分光法による測定から酸化時間を変化させたときの各ラマンピークのシフト量(図 5-12)を求めたところ、酸化時間 30min のとき一番大きく、時間ともに小さくなった。このラマンピークのシフト量は応力と関係があり、一般的に引張応力が作用すると原子間隔が広がって結合力が弱まり振動数が小さくなる。したがってラマンピークは低波数側にシフトすることになる。圧縮応力が作用する場合は、この関係は逆になる。酸化モリブデンが一般論に従うと仮定すると、酸化時間 30min のとき最も強い圧縮応力が働いていることになる。走査型電子顕微鏡で酸化時間 30min の表面を観察するとクラックが発生しており、結晶の重なりからクラックの発生している部分は、周りより高くなっていることから、圧縮応力により発生したのと考えて差し支えないと思われる。酸化モリブデン薄膜に生じるクラックは圧縮応力によると考えられる。

5-6 まとめ

作製した酸化モリブデン薄膜は、X線回折法から多結晶の MoO_3 であることがわかった。組成はラマン分光法により確認できた。X線回折と走査型電子顕微鏡写真から、酸化モリブデン薄膜の表面形状には相関関係があることがわかった。ラマン分光法と走査型電子顕微鏡による観察から、酸化モリブデン薄膜に生じたクラックは圧縮応力によることがわかった。

第6章 本論文の結論

あまり研究が行われていない酸化モリブデンの基礎的な性質を明らかにするため、酸化装置を製作し、酸化を行った。

熱酸化で作製した酸化モリブデン薄膜は、主に MoO_3 から構成された多結晶であり、酸化温度 550°C で約 $0.11\mu\text{m}/\text{min}$ の成長速度を持つことがわかった。

さらに酸化条件を変え実験を行うことで、より多くの基礎的な性質を得ることができると考えている。

参考文献

- [1] 塩川二郎: 機器分析の手引き (株化学同人)
- [2] 浜口宏夫 平川暁子: 日本分光学会測定法シリーズ 17 ラマン分光法 株式会社学会出版センター
- [3] 根元邦治 岩木龍一 大山英典: 半導体デバイス入門 森北出版株式会社
- [4] 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
- [5] Martin Lerch: In Situ Resonance Raman Studies of Molybdenum Oxide Based Selective Oxidation Catalysts
- [6] 日本真空協会関西支部: わかりやすい真空技術-第2版- 日刊工業新聞社
- [7] 石川和雄: 真空技術入門 共立出版株式会社
- [8] M. A. Py and K. Maschke, *Physica B* 105, p. 376 (1981)

謝辞

本研究は、高知工科大学電子・光エレクトロニクス工学科において河東田教授の御指導の下に行われたものである。研究に際し、終始適切な御指導、御鞭撻を賜りました。河東田教授には深甚なる感謝の意を表します。

本研究の遂行に当たり、終始熱心な御指導、適切な御助言を賜りました西田助手に深甚なる感謝の意を表します。

本研究の遂行にあたり、多大な協力をして頂いただき、終始有益な御討論をして頂いた酸化物グループの赤木敏和氏に甚大なる感謝の意を表します。

研究推進、学生生活を送る際に多大な協力をして頂いた、河東田研究室の修士 2 年の安部智規氏、熊谷耕一氏、白川宰氏、松岡学氏、河野巧氏、寺西正臣氏に感謝いたします。

最後に、本研究の遂行に当たり様々な形で御協力をして頂いた河東田研究室の修士 1 年の白方健氏、杉野友紀氏に感謝いたします。