

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 22 日現在

機関番号：14301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2020

課題番号：19K23573

研究課題名(和文)酸化モリブデン薄膜上における液体インジウムの完全濡れ現象の機構解明

研究課題名(英文)Elucidating mechanism of perfect wetting behavior of liquid indium on molybdenum oxide films

研究代表者

勝部 涼司(Katsube, Ryoji)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：10839947

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：液体金属は一般的に表面張力が大きく液滴化しやすいことが知られているが、液体インジウム(In)は酸化モリブデン(MoO<sub>x</sub>)薄膜上で完全濡れ状態となる。本研究の目的は、この特異な系における濡れのメカニズムを解明することである。  
酸素量 $x$ を制御したMoO<sub>x</sub>薄膜上における液体Inの濡れ性を評価した結果、 $x$ が3に近い場合に完全濡れとなり、このときの界面には(111)配向した酸化インジウム(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)が生成していることを見出した。さらに、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が非晶質の場合には液体Inが脱濡れすることも明らかとなり、(111)配向In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の生成がIn/MoO<sub>x</sub>系における完全濡れ発現の鍵であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属の濡れ現象は、凝固・鋳造や化合物半導体の製膜等の材料工学における幅広いプロセスにおいて重要である。液体金属が酸化物の表面を完全に濡らす液体In/MoO<sub>x</sub>系は稀有な例に過ぎなかったが、本研究によってそのメカニズムが明らかとなり、Inだけでなく様々な金属が完全濡れ状態となるような固体表面の探索指針が得られた。従って本研究の成果は、着想の端緒となった光・電子材料りん化インジウム(InP)の任意基板上製膜のように、完全濡れ状態にある液体金属を利用した次世代のデバイス・材料設計へと発展し得る。

研究成果の概要(英文)：Liquid indium (In) shows perfect wetting behavior on molybdenum oxide (MoO<sub>x</sub>) films despite of the fact that liquid metals generally tend to form droplets because of large surface tension. This study aims to reveal the wetting mechanism of this unique liquid-metal/oxide system.

We investigated the wetting behaviors of liquid In on the MoO<sub>x</sub> films with various oxygen content,  $x$ . As a result, we revealed that perfect wetting occurs when  $x$  is close to 3. We also detected the formation of (111)-oriented indium oxide (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) at the interface between In and MoO<sub>x</sub> in the case where MoO<sub>x</sub> is perfectly wetted by liquid In. Furthermore, we found that liquid In shows dewetting on amorphous In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films. According to the above results, we conclude that the key factor of the perfect wetting phenomenon in In/MoO<sub>x</sub> system is the formation of (111)-oriented In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> through chemical reaction at the interface.

研究分野：材料工学

キーワード：界面反応 濡れ性 化学熱力学 化合物半導体 薄膜太陽電池 液体金属

## 1. 研究開始当初の背景

液体/固体界面の濡れ性は、液体・固体バルクの物性や界面の化学状態等が絡み合う現象であり、古くから学術研究の対象となってきた。特に液体が金属の場合、硫化やリン化等の機能性化合物作製プロセスと密接に関係しており、濡れ性の理解と制御は応用面でも重要である。液体金属は水等の分子性液体と比較して表面張力が大きく、固体基板上で容易に脱濡れを起こす。従って液体金属を用いた機能性化合物作製では、これを利用したナノ構造体の作製が多く報告されてきた [S. Lee et al., *J. Mater. Res.*, (2015) 等]。

一方研究代表者らは、液体インジウム (In) が酸化モリブデン ( $\text{MoO}_x$ ) 薄膜上で全く脱濡れせず、完全濡れ状態となりうることを見出した [Katsube et al., *ACS Appl. Electron. Mater.* (2019).]。しかし、その再現性は問題があり、同じ製膜条件でも脱濡れや剥離が起こる場合があった。この問題について、研究開始当初は In/ $\text{MoO}_x$  界面において反応が起こるか否かが濡れ性に影響することが分かりつつあった。さらに、 $x = 3$  の酸化モリブデン  $\text{MoO}_3$  は貴な金属である銅をも酸化可能で、融点が高々  $900^\circ\text{C}$  の金属のうち酸化不可能なのは水銀のみであることを考えると、この発見を起点として広く液体金属の完全濡れを実現する酸化物基板の学理へと展開できるのではないかと考え、本研究課題を提案した。

## 2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ本研究では、液体 In/ $\text{MoO}_x$  界面における相互拡散反応に着目し、反応に伴う界面構造の変化と濡れ性との相関を解明することで、この系における完全濡れの鍵となる因子を特定することを目的とした。

## 3. 研究の方法

まず、DC スパッタリングによりソーダライムガラス (SLG) 基板上に Mo を製膜した。その後、一部の Mo/SLG 試料の上に  $\text{MoO}_x$  を製膜した。ここで蒸発源に  $\text{MoO}_2$  と  $\text{MoO}_3$  の市販試薬を用いることで、それぞれ酸素量  $x \approx 2$ ,  $x \approx 3$  の  $\text{MoO}_x$  薄膜が作製できることを、X 線光電子分光 (XPS) 法により確認している。以上で作製した Mo/SLG、 $\text{MoO}_x/\text{Mo/SLG}$  試料上に In を蒸着することで、図 1 の左側に示す種々の積層膜を作製した。次に、これらを石英アンプル中に真空封入し、電気炉中で  $500^\circ\text{C}$  まで加熱、30 min 保持した後に空冷することで、In を一度溶解、凝固させた試料を作製した。熱処理前後の各試料に対し、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて表面形態の変化を観察し、同時にエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) を用いて In の分布を評価した。加えて、X 線回折 (XRD)  $2\theta$  スキャンによって各試料中に存在する結晶相を同定し、その配向を評価した。

さらに、後述するが界面反応に伴う  $\text{In}_2\text{O}_3$  の生成と液体 In の濡れ性との相関が示唆されたため、結晶およびアモルファスの  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜上における液体 In の濡れ性も調査した。 $\text{In}_2\text{O}_3$  の製膜方法には、DC スパッタリングを採用した。基板は SLG とし、製膜時の Ar 圧力と印加電力を調整することで、(111) 配向した結晶およびアモルファスの  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜を作製した。なお、 $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜の構造と相の同定は XRD, SEM-EDS, および XPS により行った。これらの上に In を蒸着することで、In/ $\text{In}_2\text{O}_3$  ((111) 配向結晶 or アモルファス) 積層膜を作製した。濡れ性の評価は In/ $\text{MoO}_x$  と同様の方法で行った。EDS で評価した In の分布が不均一であった試料については、FE-SEM に搭載された軟 X 線分光 (SXES) 装置を用いることで、各領域の再表面が  $\text{In}_2\text{O}_3$  と In のどちらかであるかを判定した。

## 4. 研究成果

図 1 に熱処理後の各試料の SEM-EDS 分析結果を示す。ここで、いずれの試料も熱処理前には In が表面全体に均一に成膜されていたことを確認している。図 1(a), (b) から、Mo や  $\text{MoO}_x$  ( $x \approx 2$ ) 薄膜上の場合、熱処理後には In は島状に分布していることが分かる。熱処理温度の  $500^\circ\text{C}$  は In の融点 ( $157^\circ\text{C}$ ) よりも十分高いことから、これは熱処理中に溶解した In の脱濡れによって形成された表面形態と考えられる。また、Mo 薄膜上と  $\text{MoO}_x$  ( $x \approx 2$ ) 薄膜上の場合を比較すると、後者には比較的大きな島が存在することが分かる。一方、 $\text{MoO}_x$  ( $x \approx 3$ ) 薄膜上の場合、熱処理後も In は表面全体に分布しており、液体 In は完全濡れ状態にあったと考えられる。

次に、熱処理後の各試料の XRD 測定結果を図 2 に示す。 $\text{MoO}_x$  を成膜していない試料には In と Mo のみが観測された一方で、 $\text{MoO}_x$  を成膜した試料中にはいずれも  $\text{In}_2\text{O}_3$  が存在することが分かる。 $\text{In}_2\text{O}_3$  に帰属できる回折線は 111 系統反射のみが観測されたことから、 $\text{In}_2\text{O}_3$  は強い (111) 配向を持って界面に生成することが明らかになった。また、 $\text{MoO}_x$  を成膜した試料中では In も強く配向しており、In と  $\text{In}_2\text{O}_3$  との間には In(101)/ $\text{In}_2\text{O}_3$ (111) のエピタキシャル関係があることが示唆される。さらに、In 101 回折と  $\text{In}_2\text{O}_3$  222 回折の強度比から、 $\text{In}_2\text{O}_3$  の存在割合は In/ $\text{MoO}_x$  ( $x \approx 2$ ) 試料中の方が小さいことが分かる。従って、In/ $\text{MoO}_x$  ( $x \approx 2$ ) 試料中には、 $\text{In}_2\text{O}_3$  が存在して液体 In の濡れ性の良い領域と、そうでない領域が混在するため、図 1(b) のような表面形態が得られたと理解できる。以上の結果から、界面反応に伴う自己酸化膜  $\text{In}_2\text{O}_3$  が十分に形成されるこ

とが完全濡れ発現に必要なである。

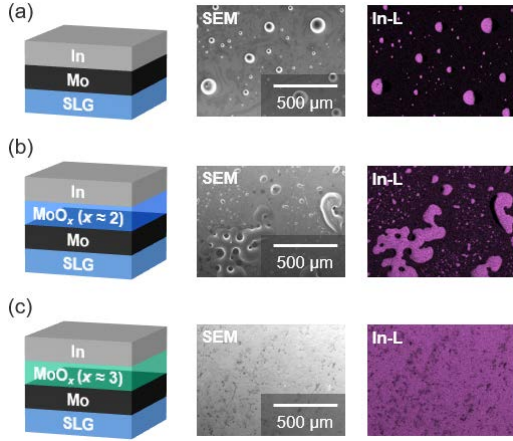


図 1. 試料構造の模式図, 熱処理後の SEM 像および EDS マッピング像. (a) In/Mo, (b) In/MoO<sub>x</sub> ( $x \approx 2$ ), (c) In/MoO<sub>x</sub> ( $x \approx 3$ ).

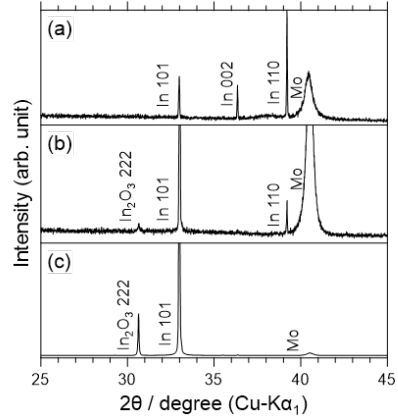


図 2. 熱処理後の各試料の XRD 2θ-θ 測定結果. (a) In/Mo, (b) In/MoO<sub>x</sub> ( $x \approx 2$ ), (c) In/MoO<sub>x</sub> ( $x \approx 3$ ).

次に, In/MoO<sub>x</sub> 界面に形成した In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が必ず (111) 配向していることに着目し, (111) 配向結晶, およびアモルファスの In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上における液体 In の濡れ性を調査した。図 3 に熱処理後の各試料の SEM-EDS 分析結果を示す。両試料ともに熱処理前は In の分布は一様であり, 表面全体に均一に In が成膜されていることが分かる。一方熱処理後の各試料を比較すると, (111) 配向 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶上では熱処理前同様に In は表面全体に分布している (完全濡れ) のに対し, アモルファス In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上では In が島状に分布しているという明瞭な違いが確認できる。後者の各領域を SEM-SXES によって分析したところ, 島状の領域では In は金属的, それ以外の領域では酸化物的であり, 島以外の部分では下地の In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が露出していることが分かった。熱処理温度の 500 °C は In の融点 (157 °C) よりも十分高いことも考えると, この表面形態は熱処理中に In が溶融し, 脱濡れた結果形成されたと考えられる。以上の結果から, 単に In/MoO<sub>x</sub> 界面における反応によって In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が生成するというだけでなく, 生成した In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が (111) 配向した結晶であることが, 液体 In の完全濡れ現象の発現要因であることが明らかになった。

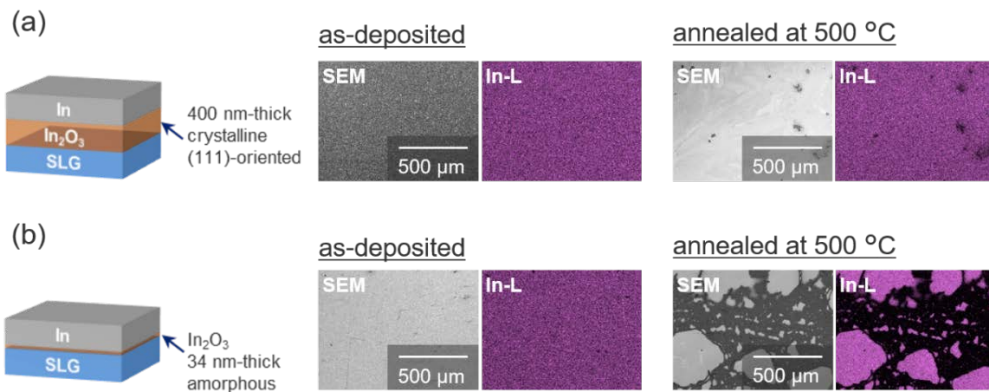


図 3. 500 °C, 1 h 熱処理前・後の (a) In/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ((111) 配向結晶)/SLG, (b) In/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (アモルファス)/SLG 試料の SEM 像と EDS マッピング。

最後に, 熱処理後の各試料の XRD 測定結果を図 4 に示す。アモルファス In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上の In は概ね無配向であるのに対し, (111) 配向 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶上の In は強く (101) 配向していることが分かる。つまり, 完全濡れが発現した試料では, 熱処理によって In が溶融した後, In(101)/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(111) のエピタキシャル関係をもって再凝固することが明らかになった。この関係は In/MoO<sub>x</sub> の場合に観測されたものと同様である。また, In(101) 面内と In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(111) 面内における In 原子の配列は類似しているため, このエピタキシャル関係は妥当である。以上の実験事実から, 再凝固の際にエピタキシャル成長の起こるような結晶構造と配向を有する反応生成物の形成が濡れ性に寄与すると推察され, 広く液体金属の完全濡れ条件探索に向けた指針が得られたと結論付けられる。

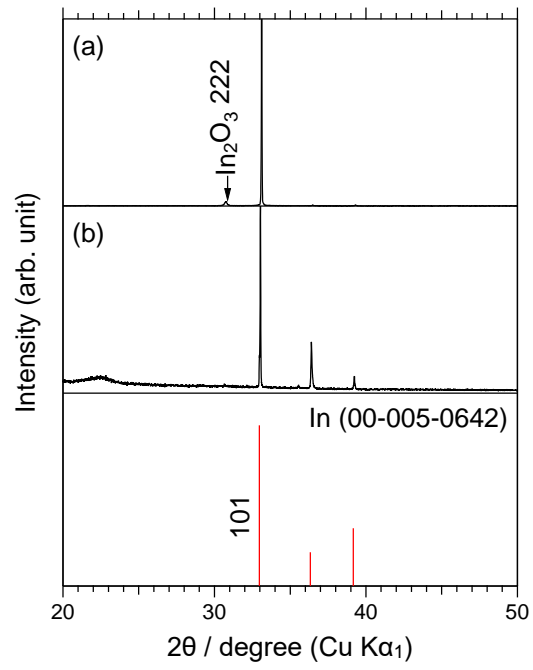


図 4. 500 °C, 1 h 熱処理後の (a) In/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ((111) 配向結晶) /SLG, (b) In/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (アモルファス) /SLG 試料の XRD 測定結果.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Ryoji Katsube, Yoshitaro Nose
2. 発表標題 Formation of binary phosphide films for photovoltaics via phosphidation of precisely-controlled metallic precursors
3. 学会等名 The 8th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 勝部 涼司, 辻 創太, 桑野 太郎, Yang Yuming, 野瀬 嘉太郎
2. 発表標題 酸化物薄膜上における液体Inの完全濡れの機構解明: 任意基板上III-V族化合物成膜に向けて
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	野瀬 嘉太郎  (Nose Yoshitaro)  (00375106)	京都大学・大学院工学研究科・准教授   (14301)	
研究協力者	辻 創太  (Tsuji Sota)	京都大学・大学院工学研究科・修士学生   (14301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------