

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 19 日現在

機関番号：34406

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25390033

研究課題名(和文)酸化モリブデン薄膜の結晶成長と耐環境デバイス応用

研究課題名(英文)Crystal growth of molybdenum oxide films and its application in environmentally-resistant devices

研究代表者

小池 一步 (Koike, Kazuto)

大阪工業大学・工学部・教授

研究者番号：40351457

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：三酸化モリブデン(MoO<sub>3</sub>)は抵抗可変型メモリー、エレクトロクロミックディスプレイ、マイクロバッテリーなどの応用に期待されている材料である。これまで、アモルファスや多結晶のMoO<sub>3</sub>薄膜の成長と評価が精力的に行われているが、単結晶薄膜の成長に関する報告はほとんど無い。我々は、分子線エピタキシー法でサファイアやLSAT基板上にMoO<sub>3</sub>薄膜を成膜したところ、高品質なorthorhombic構造のMoO<sub>3</sub>薄膜をエピタキシャル成長させることに成功した(詳細は次頁を参考にいただきたい)。本研究成果は、MoO<sub>3</sub>薄膜を次世代の機能性デバイスへ応用する上で有用な知見を与えるものである。

研究成果の概要(英文)：Molybdenum trioxide (MoO<sub>3</sub>) has attracted much attention for such application fields as resistive random access memories, electrochromic displays and microbatteries. Therefore, growth and characterization of amorphous/polycrystalline MoO<sub>3</sub> films have been studied extensively, however, there are few reports on single-crystalline MoO<sub>3</sub> films. In this work, we studied molecular beam epitaxial (MBE) growth of MoO<sub>3</sub> films on sapphire and LSAT substrates and reported that high-quality orthorhombic-phase MoO<sub>3</sub> films were successfully grown on these substrates (Details are described in the next section). Our experimental results may be useful for the application of MoO<sub>3</sub> films to novel functional devices in the next generation.

研究分野：結晶成長，物性探索，新規デバイス応用

キーワード：酸化モリブデン 分子線エピタキシー 結晶構造解析 熱処理効果 高エネルギー粒子線耐性

## 1. 研究開始当初の背景

三酸化モリブデン ( $\text{MoO}_3$ ) は、古くから触媒やガスセンサーの候補材料として知られている遷移金属酸化物半導体である。これまで、蒸着や Mo 金属の熱酸化等で得たアモルファスもしくは多結晶の  $\text{MoO}_3$  薄膜を対象とした研究がほとんどであったが、ワイドギャップ半導体の特徴を活かした新機能デバイスへの応用に関する研究が増えてきている。

我々は、先行研究で  $\text{MoO}_3$  薄膜を *c* 面サファイア基板上に分子線エピタキシー (MBE) 法で成膜したところ、基板温度  $350^\circ\text{C}$  以上で *b* 軸配向した orthorhombic (Pbnm:  $a = 0.397 \text{ nm}$ ,  $b = 1.388 \text{ nm}$ ,  $c = 0.370 \text{ nm}$ ) の  $\text{MoO}_3$  薄膜が成長することや直接遷移型半導体として見積もった光学バンドギャップが約  $4 \text{ eV}$  と大きいことを明らかにしている。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、 $\text{MoO}_3$  薄膜の結晶成長技術を開発し、材料物性を調べることで、パワーデバイスや超薄膜トランジスター等の新規デバイスへの応用の可能性を示すことである。

## 3. 研究の方法

平成 25 年度～平成 28 年度に実施した研究内容を以下に示す。

実験 1) *c* 面サファイア基板上に  $150^\circ\text{C}$ ～ $400^\circ\text{C}$  の範囲で  $\text{MoO}_3$  を MBE 成長し、得られた薄膜の結晶性を X 線回折 (XRD) 測定で調べた。また、得られた薄膜に対して高温で熱処理を施し、結晶性や物性の変化を調べた。

実験 2)  $\text{MoO}_3$  薄膜を MBE 成長する際、面内で回転ドメインの発生を抑制するため、面内異方性を有する *r* 面サファイア基板を採用し、その効果を調べた。

実験 3) *r* 面サファイア基板に MBE 成長した

$\text{MoO}_3$  薄膜に対して、高エネルギーのプロトンビームを照射し、損傷の程度を調べた。

実験 4) より高品質な薄膜を得るため、 $\text{MoO}_3$  と比較的格子定数が近接している LSAT ( $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3)_{0.7}$ ) 基板、 $a = b = c = 0.7736 \text{ nm}$ ) を用いて、 $\text{MoO}_3$  薄膜の MBE 成長を試みた。

## 4. 研究成果

以下に上記実験に対する結果と考察をまとめる。

実験 1) *c* 面サファイア基板上に基板温度を変えて  $\text{MoO}_3$  薄膜を成膜したところ、図 1 の XRD パターンで示すとおり、 $150^\circ\text{C}$  でアモルファス膜が、 $200^\circ\text{C}$  で多結晶の monoclinic ( $P2_1/c$ :  $a = 0.712 \text{ nm}$ ,  $b = 0.537 \text{ nm}$ ,  $c = 0.557 \text{ nm}$ ) 構造膜が、 $350^\circ\text{C}$  で *b* 軸に配向した orthorhombic 構造膜が成膜されていることが明らかになった。

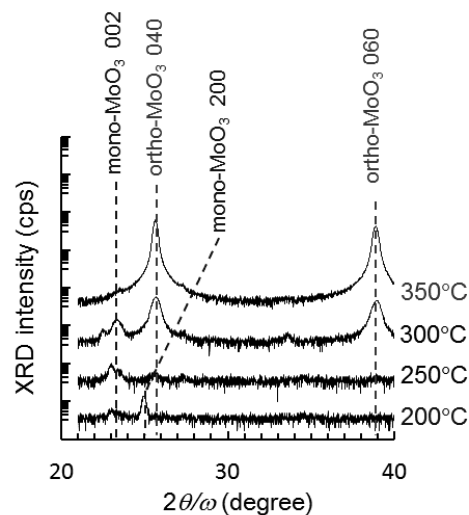


図 1 *c* 面サファイア基板に成膜した  $\text{MoO}_3$  薄膜の XRD パターン

これらの薄膜に対して、光透過スペクトルを調べ、 $T_{\text{auc}}$  プロットで光学バンドギャップを見積もったところ、アモルファス膜が  $3.5 \text{ eV}$ 、monoclinic 構造膜が  $3.7 \text{ eV}$ 、orthorhombic

構造膜が 4.1 eV であることが判った。さらに我々は、低温で得た monoclinic 構造膜と高温で得た orthorhombic 構造膜に対して、酸素雰囲気中で 300~600°C の範囲で熱処理を行い、結晶性を調べた。前者は熱処理温度が 500°C を超えると monoclinic から orthorhombic 構造へ変化し始め、600°C で完全に orthorhombic 構造になった。一方後者は、熱処理後も構造に大きな変化は見られなかった。低温で成膜した monoclinic 構造膜は熱処理によって、より安定性の高い orthorhombic 構造に変化したと考えられる。

実験 2) 前述の通り、*c* 面サファイア基板に高温で成膜した MoO<sub>3</sub> 薄膜は、*b* 軸にのみ配向しているが、インプレーンの XRD 測定を行うと、面内で回転ドメインを多く含むことが判った。そこで我々は、面内異方性を有する *r* 面サファイア基板を用いて MoO<sub>3</sub> 薄膜の MBE 成長を試みた。その結果、図 2 に示すとおり、面内で回転ドメインの発生がある程度抑えられた *b* 軸配向膜が得られることが判った。

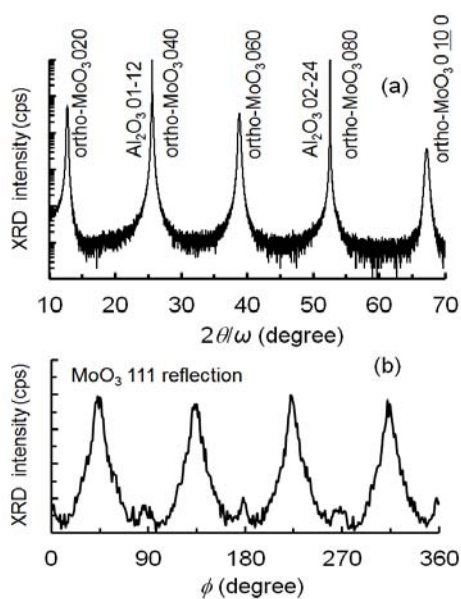


図 2 *r* 面サファイア基板に成膜した MoO<sub>3</sub> 薄膜の XRD パターン。(a)  $2\theta/\omega$  スキャン, (b) {111} 配置の  $\phi$  スキャン

実験 3) 次に、*r* 面サファイア基板上に MBE 成長した orthorhombic 構造の MoO<sub>3</sub> 薄膜に対して、高エネルギー粒子線を照射し、損傷の程度を調べた。具体的には、MoO<sub>3</sub> 薄膜を 5mm 角×3 枚に切り出して、タンデム加速器で 8 MeV に加速したプロトンを照射量  $1\times 10^{13}$ ,  $1\times 10^{14}$ ,  $1\times 10^{15}$  p/cm<sup>2</sup> で順次照射を行った。ちなみに、照射量  $1\times 10^{13}$  p/cm<sup>2</sup> は、シリコン (Si) に対して大きな損傷をもたらすレベルである。照射中は、冷却ステージを用いて試料温度を  $3\pm 0.5^\circ\text{C}$  に保ち、照射によるジュール熱の発生を抑えた。照射による損傷を詳しく調べるため、後方散乱配置でラマン分光測定を行った (50mW の Ar イオンレーザーを励起光源として使用)。図 3 に照射前後のラマンスペクトルを示す。約 578 cm<sup>-1</sup> と約 750 cm<sup>-1</sup> のピークはそれぞれ *r* 面サファイアの Eg と A1g の振動モードに由来する。また、約 670 cm<sup>-1</sup>, 約 820 cm<sup>-1</sup>, 約 995 cm<sup>-1</sup> のピークはそれぞれ orthorhombic 構造に基づく Mo<sub>3</sub>-O, Mo<sub>2</sub>-O, Mo=O の振動モードに由来する。これらのピーク強度が、照射量の増加に伴って僅かであるが減少する傾向がみられた。しかしながら、その程度は非常に低かったことから (最大照射量で約 13% 減少), この材料が高エネルギー粒子に対して極めて高い耐性を有することが明らかになった。

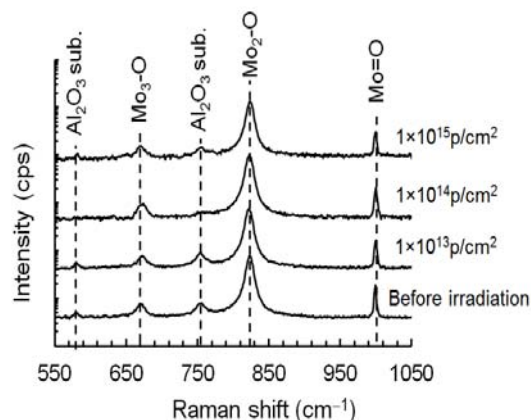


図 3 照射前後のラマンスペクトル

実験 4) MoO<sub>3</sub> と格子定数が比較的近い LSAT 基板を用いて、高品質な MoO<sub>3</sub> 薄膜の成長を試みた。基板温度 350°C で MoO<sub>3</sub> を成長したところ、図 4 に示すとおり、*b* 軸にのみ配向した orthorhombic 構造の MoO<sub>3</sub> 薄膜がエピタキシャル成長することが判った。*r* 面サファイア基板に成膜した場合と比較して、X 線回折ピークの半値幅は狭く、より高品質な薄膜が得られていることが伺える。現在調査中であるが、LSAT 基板に *c* 軸配向した monoclinic 構造の WO<sub>3</sub> 薄膜をテンプレート層とすることで、その上にミスオリエンテーションの少ない monoclinic 構造の MoO<sub>3</sub> 薄膜がエピタキシャル成長することも明らかになった。monoclinic 構造は A サイトを有するペロブスカイト構造で構成されているため、金属イオンのインターカレーションに好適である。そのため、イオンセンサーや二次電池など、様々なデバイスへ応用できる可能性がある。

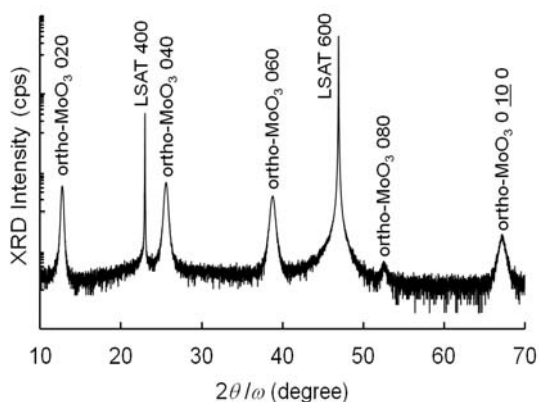


図 4 LSAT 基板に成膜した MoO<sub>3</sub> 薄膜の XRD パターン

これまで、MBE 法で結晶構造を制御して MoO<sub>3</sub> 薄膜をエピタキシャル成長した例はほとんど無く、本研究の成果は、新規デバイスへの応用に重要な知見を与えたと云える。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

1. M. Yano, K. Koike, M. Matsuo, T. Murayama, Y. Harada, K. Inaba, “Growth and crystallographic characterization of molecular beam epitaxial WO<sub>3</sub> and MoO<sub>3</sub>/WO<sub>3</sub> thin films on sapphire substrates”, Appl. Surf. Sci., 査読有, 381, 2016, pp. 32-35.  
DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.01.097
2. S. Yagi, M. Matsuo, K. Koike, Y. Harada, S. Sasa, M. Yano, “Postgrowth annealing effects on structural, optical, and electrical properties of β-MoO<sub>3</sub> films grown by molecular beam epitaxy”, IEEE Xplore, 査読有, 2014, 2pp.  
DOI: 10.1109/IMFEDK.2014.6867068
3. K. Koike, R. Wada, S. Yagi, Y. Harada, S. Sasa, M. Yano, “Characteristics of MoO<sub>3</sub> films grown by molecular beam epitaxy”, Jpn. J. Appl. Phys. 査読有, 53, 2014, 05FJ02-1 – 05FJ02-4.  
DOI: 10.7567/JJAP.53.05FJ02

[学会発表] (計 2 4 件)

1. M. Yano, K. Koike, M. Matsuo, T. Murayama, Y. Harada, K. Inaba, “Growth and crystallographic characterization of molecular beam epitaxial WO<sub>3</sub> and MoO<sub>3</sub>/WO<sub>3</sub> thin films on sapphire substrates”, European Materials Research Society, 2015. 9.15-18, Warsaw University of Technology, Poland.
2. K. Inaba, S. Kobayashi, S. Yagi, M. Matsuo, K. Koike, Y. Harada, S. Sasa, M. Yano, “X-ray reciprocal space mapping analysis of α-MoO<sub>3</sub> epitaxial thin film on *c*-sapphire substrate grown by molecular beam epitaxy”, 8th International Workshop on Zinc Oxide and Related Materials, 2014.9.7-11, Sheraton on the Falls Hotel Niagara Falls, Ontario, Canada.
3. 松尾昌幸, 八木信治, 小池一步, 原田義之, 佐々誠彦, 矢野満明, 石神龍哉, 久米恭, “三酸化モリブデン薄膜の分子線エピタキシャル成長と放射線耐性”, 日本材料学会半

導体エレクトロニクス部門, 平成 26 年度第  
1 回研究会, 2014 年 7 月 26 日, 大阪大学.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権] (計 0 件)

[その他]

ホームページ

<http://www.oit.ac.jp/elc/~koike/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小池 一步 ( KOIKE, KAZUTO )

大阪工業大学 工学部 教授

研究者番号 : 4 0 3 5 1 4 5 7

### (2) 研究分担者

原田 義之 ( YOSIYUKI, HARADA )

大阪工業大学 工学部 教授

研究者番号 : 2 0 2 8 8 7 5 7

矢野 満明 ( MITSUAKI, YANO )

大阪工業大学 工学部 教授

研究者番号 : 4 0 2 0 0 5 6 3