Te 薄膜の酸化過程*

末原 茂**・畑野 東一**・貫井 昭彦**

(受付1991年12月2日, 掲載決定1992年2月8日)

Oxidation Process of Te Film

Shigeru SUEHARA, Touichi HATANO, Akihiko NUKUI

(National Institute for Research in Inorganic Materials, Tsukuba, Ibaraki)

(Received December 2, 1991, Accepted February 8, 1992)

1. はじめに

近年, Te を主成分とした光記録材料が注目されている。Te 膜は波長800 nm 付近の光を吸収し, 融点が450°Cと低く, 熱伝導率が低い等の性質を持つので, レーザー光をTe膜に照射することにより微小部分を溶解し穴を形成することが比較的容易にできる。このため記録特性が優れた材料として光ディスクや光メモリーへ応用されつつある。しかしながら, Te膜は高湿度の大気中で酸化され, 記録材料としての寿命に問題がある。Te膜の酸化を防ぎ寿命を延長するためにSe, Asとの合金化やC, CS₂等との重合化などの工夫は報告されているが, Te膜の酸化条件や酸化機構についての研究報告は比較的少ない¹⁾。そこでTe膜の酸化過程を調査することは酸化機構の解明のみならず, 実用的な光記録素子を作製する上でも重要な意味を持つものと考えられる。酸化過程を検知するには種々の方法が考えられるが, XPSやSIMS等の方法では一定時間酸化させた後, 一度酸化を止めた上で測定しなければならず, その場観察には不向きである。Teは大気中で安定な表面酸化物層(TeO₂)を形成すること, 酸化物層の成長は均一に進むことが知られている²⁾。また, Teが比較的導電率の高い半導体でありTeO₂が絶縁体であることから, Te膜の電気抵抗を測定することによって酸化過程を観測する

ことが可能であると考えられる。そこで今回, 我々は温度, 湿度を制御した雰囲気中で, Te膜の酸化の様子を電気抵抗測定法によって観測した。本報告ではTe膜の酸化に及ぼす水蒸気圧の影響について述べる。

2. 実験方法

あらかじめ電極として金を蒸着したガラス基板上に, Teを抵抗加熱によって真空蒸着し測定用の試料とした。蒸着速度は約6 nm/minであり, 蒸着時の真空度は 1.0×10^{-6} Torrであった。電極間隔 l 及び膜の幅 w は7 mmとした。Fig. 1(a)に試料作製の概念図を示す。一般的に薄膜の導電率はバルクとは異なる可能性があるので, Te膜の導電率の膜厚依存性と温度依存性を測定し, 抵抗測定に適したTe膜の膜厚を決定した³⁾。膜厚は水晶振動子膜厚計で測定した。

Te膜の抵抗の経時変化は温度, 湿度が一定となるように制御された槽内で酸化を行いながら測定した。実験装置の概略図をFig. 1(b)に示す。水蒸気圧はバブラーの温度を制御することで行った。バブラーを通った後の気流中の水蒸気が配管内で結露しないように, 気流の経路をバブラーよりも高い温度に保持した。今回は試料の温度を65°Cとし, 水蒸気圧を変えて測定を行った。

3. 実験結果及び考察

Fig. 2に導電率の膜厚依存性を示す。膜厚20 nm以下では導電率が非常に小さく不連続になっていることからTe膜が不連続膜であることがわかる。膜厚20 nm以上

* 平成3年10月30日第32回真空に関する連合講演会において講演 (Bp-10)

** 無機材質研究所 (茨城県つくば市並木1-1)

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental procedure.

- (a) Preparation of Te films.
(b) Measuring the resistance change.

Fig. 2 Conductivity of a Te film as a function of film thickness.

Fig. 3 Temperature dependence of the d.c. conductivity for a 100-nm-thick Te film.

では導電率が膜厚に対して連続的に変化しているため連続膜になっていると考えてよい。さらに、膜厚が増大するにつれて導電率が増加する傾向が見られるが、膜厚約40 nm以上ではほぼ一定値になっている。このことからTe膜は膜厚約40 nm以下ではバルク的な扱いはできず、膜厚に依存した導電率を示し、膜厚が約40 nm以上では膜厚に依存しないバルク的な導電率を示すと考えてよい。そこでTe膜がある程度酸化されても導電率が変化しないように、試料の膜厚を約100 nmとした。

Fig. 3に膜厚約100 nmのTe膜について、その導電率の対数を絶対温度 T の逆数の関数として示した。最小自乗法によってグラフから求めた導電率 σ の式は、 $\log \sigma = -881/T + 5.29$ であった。Te膜の室温の導電率は約 $215 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ であり報告値 $229 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ とほぼ一致している。さらにグラフの傾きから求めたバンドギャップは約0.34 eVであり、この値も報告値0.33 eVとほぼ一致している^{4,5)}。以上のことから、測定に用いた膜厚約100 nmのTe膜は電気的にバルクと同様の性質を有し、薄膜としての特異性を議論する必要はないと考えられる。

前述のとおり、Te膜の酸化においては安定な TeO_2

Fig. 4 Schematic diagram of an oxidized Te film.

層が均一に成長していくので、試料はFig. 4に示すような状態になっているはずである。ここで TeO_2 層が絶縁体であることから測定される試料の電気抵抗はTe層の抵抗値に等しい。今回の実験では電極間隔 l は膜の幅 w に等しいので、 t 分間酸化させた後のTe層の厚さ $D(t)$ は抵抗測定値 $R(t)$ を用いて次のように表すことができる。

$$D(t) = 1/\{\sigma \cdot R(t)\}$$

ここで、 σ は温度 T における導電率である。

Fig. 5に、酸化初期におけるTe層の膜厚減少量 $\Delta D = D(0) - D(t)$ を示す。膜厚減少量 ΔD は酸化されて

Fig. 5 Thickness changes as a function of exposure time at 65°C at various water vapour pressures: (○) 170 Torr, (◇) 132 Torr, (△) 95 Torr, (□) 57 Torr.

TeO₂に変化したTe層の厚さを示す量である。どの水蒸気圧においても時間が経つにつれ ΔD が増加している。また同一の経過時間に対しては水蒸気圧が高いほど ΔD が大きい。これらのことからTe層の酸化はいずれの水蒸気圧下においても進行し、その酸化速度 $K=d\Delta D/dt$ は水蒸気圧が高いほど大きいことが解る。この実験結果から直ちに酸化機構を推定することはできないが酸化初期における平均の酸化速度 $\bar{K}$ は算出できる。そこで最小自乗法によって $\bar{K}$ を求め、その水蒸気圧依存性をFig. 6に示した。酸化速度 $\bar{K}$ は水蒸気圧に対してほぼ比例して大きくなっており、グラフの傾きから求めた比例数は約 $8.1 \times 10^{-13} \text{ m}/(\text{min} \cdot \text{Torr})$ であった。

Teの酸化が水蒸気と反応して起こるとすればH₂が発生するはずである。しかしながら水蒸気雰囲気中でTeの加熱を行ってもH₂は発生しないという報告がある⁶⁾。もしそうであるならばH₂Oは酸化反応には直接関与せず、Teは雰囲気中の酸素によって酸化されることになるがこのことと今回の実験結果とを考え合わせれば、水蒸気は何等かの形でTe膜の酸化反応に対して触媒的な役割を果たしていると考えられる。さらに、今回の実験条件では初期の酸化速度は水蒸気圧に比例して大きくなる結果が得られたが、水蒸気圧をより高くした場合には酸素分圧が減少するために逆に酸化速度が遅くなる可能性も考えられる。以上のことについて詳細に調査

Fig. 6 Thickness reduction rates of Te films.

するためには、さらに広範囲にわたった温度、湿度の条件下で同様な実験を行い、各温度における酸化速度の水蒸気分圧または酸素分圧依存性について考察を進めて行く必要がある。

4. ま と め

Te膜の導電率の膜厚依存性と温度依存性をあらかじめ測定しておけば、Te膜が表面から酸化されていく様子を電気抵抗測定法によって比較的簡便に測定し得ることが解った。

Te膜の酸化速度は水蒸気分圧に影響される。今回の実験結果からはTe膜の酸化反応において水蒸気が果たす具体的な役割については結論付けることはできないが、酸化初期の酸化速度が水蒸気圧にほぼ比例しており水蒸気圧が高いほど酸化速度が大きいことが解った。

〔文 献〕

- 堀籠信吉：セラミックス，24 (1989) 33
- Wen-Yaung Lee and R. H. Geiss: J. Appl. Phys., 54 (1983) 1351
- 金原榮：薄膜の基本技術 (東京大学出版会, 1987)
- 久保亮五, 長倉三郎, 井口洋夫, 江沢洋：理化学辞典 (岩波書店, 1989)
- 宇野良清, 津屋昇, 森田章, 山下次郎訳：キッテル固体物理学入門第6版 (丸善, 1988)
- Erich Pietsch ed.: Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie Tellur 11 (Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., 1940)