

プラズマディスプレイパネル保護膜用の
金属酸化物添加 MgO 新材料の開発と膜評価

2009 年

田中義和

目 次

第1章	序論	
1.1	研究背景	1
1.2	研究の目的	5
	参考文献	8
第2章	薄膜の作製	
2.1	序論	11
2.2	気相成膜法について	11
2.3	電子ビーム蒸着法	12
2.4	蒸着装置の概略	14
2.5	蒸着条件	17
2.6	結言	21
	参考文献	22
第3章	薄膜の評価法	
3.1	膜厚測定	24
3.1.1	目的	24
3.1.2	測定原理	24
3.1.3	測定方法	25
3.2	薄膜の組成分析	25
3.2.1	目的	25
3.2.2	ラザフォード後方散乱法 (RBS) の原理	26
3.2.3	測定方法	28
3.3	表面観察	29
3.3.1	目的	29
3.3.2.1	原子間力顕微鏡 (AFM) の原理	30
3.3.2.2	測定方法	31
3.3.3.1	走査電子顕微鏡 (SEM) の原理	33
3.3.3.2	測定方法	34
3.4	結晶性分析	34
3.4.1	目的	34
3.4.2	X線回折法 (XRD) の原理	35
3.4.3	測定方法	36

3.5	薄膜の欠陥準位・不純物準位の測定	37
3.5.1	目的	37
3.5.2	カソードルミネッセンス (CL) の原理	38
3.5.3	測定方法	39
3.6	結言	41
	参考文献	42
第4章	二次電子放出測定	43
4.1	研究背景	43
4.2	イオン衝突二次電子放出の測定	43
4.2.1	イオン衝突二次電子放出の原理	43
4.2.2.	イオン衝突二次電子放出測定装置の開発	46
4.2.3	測定原理	47
4.2.4	測定方法	52
4.3	放電開始電圧の測定	52
4.3.1	放電開始電圧の測定原理	52
4.3.2	放電開始電圧測定装置の開発	56
4.3.3	測定方法	60
4.4	測定結果	61
4.5	結言	62
	参考文献	63
第5章	蒸着材料の作製	65
5.1	序論	65
5.2	焼結品蒸着材料の作製	66
5.3	MgO 蒸着材料の検討—熔融品と焼結品の比較	69
5.3.1	研究背景	69
5.3.2	実験・結果	69
5.4	MgO 複合材料の検討	74
5.4.1	研究背景	74
5.4.2	実験・結果	75
5.5	結言	82
	参考文献	83

第6章	MgO 複合材料を用いた薄膜の作製と評価	85
6.1	薄膜の評価	85
6.1.1	薄膜の組成分析	85
6.1.1.1	ZnO 添加 MgO 蒸着材料の説明と膜中の組成分析結果	85
6.1.1.2	Eu ₂ O ₃ 添加 MgO 蒸着材料の説明と膜中の組成分析結果	85
6.1.2	薄膜の結晶性	87
6.1.3	表面観察	91
6.1.4	二次電子放出特性	96
6.1.5	カソードルミネッセンス測定	100
6.2	結言	104
	参考文献	105
第7章	総括	107
	謝辞	108
	研究発表一覧	109

第 1 章 序論

1.1 研究背景

平面・薄型表示装置の総称であるフラットパネルディスプレイ (Flat Panel Display: FPD) は、ノート型コンピュータ用のディスプレイに用いられたことから始まり、現在では携帯電話などの携帯端末から大型テレビに至るまで、ブラウン管 (Cathode Ray Tube: CRT) に代わる新たな表示装置として様々な分野で使用されている。従来、FPD は CRT を補完する形で商品化が進んできた。その代表的な例が液晶ディスプレイ (Liquid Crystal Display: LCD) によるノート PC や携帯電話用ディスプレイ、プラズマディスプレイパネル (Plasma Display Panel: PDP) による大型表示装置である。しかしながら、FPD は従来 CRT が用いられてきた 25 型サイズ以下のディスプレイでも CRT を凌駕するようになった。これは、FPD の寿命、色再現性、動画応答性が CRT と比べ遜色なく、省スペースであるという消費者のニーズに合致したためである。

国内ではテレビの FPD 化が海外に比べ早く進行し、2005 年に初めて CRT を抜き販売台数で過半数を占めた。2007 年 7 月では LCD テレビが販売台数の 80% 以上を占め、これに PDP の販売台数を加えると全体の 93% が FPD で占められている^{1.1)}。一方で海外においても地域によってバラツキがあるものの、先進諸国及び東アジア地域に於いて急速に CRT に置き換わりつつある^{1.2)}。

FPD には数種類の表示方法がある。LCD 及び PDP は 1970 年代より商品化が進み認知度が高いが、その他に商品化されているものとして、北米市場で人気の高い背面投射型ディスプレイ (Rear Projection Display) や、携帯電話等に利用されており 2007 年 11 月に 11 インチのサイズのテレビが発売された、有機 EL ディスプレイ (Organic Light Emitting Diodes: OLED) などがある^{1.3)}。また開発中のものとしては、CRT に発光機構が似ているため映像が CRT に最も近いとされる電界放出ディスプレイ (Field Emission Display: FED) などがある。各ディスプレイは発光機構、画像制御方式の違いなどからさらに細かく分類される場合もある。

LCD はテレビ、コンピュータ用ディスプレイ、携帯電話など中型 (32 型サイズ以下) から小型の表示装置に使用されてきた。当初、LCD の大型化は困難であったこともあり、大型画面を得意とする PDP とサイズによる棲み分けを行ってきた。しかし、LCD の大型化に関する技術革新は著しく、2007 年 1 月には 108V 型 (横 2,386 mm、縦 1,344 mm) テレビが発表されるに至った^{1.4)}。市場においては、一昨年度より 37 型を超えるサイズのテレビの販売を開始し、07 年 7 月には台数ベースでシェア 65% を占めるようになっている^{1.5)}。これに対し、PDP は 1980 年代後半に携帯型コンピュータの表示装置に用いられたがカラー化が遅れ、その後は対角 32 型サイズ以上の掲示装置やテレビとして使用されて

きた^{1.6)}。

PDPの開発は1927年Bell System社がガス放電を利用した50×50画素の表示装置を使用して動画を表示したことに端を発する^{1.7,8)}。この装置はガス放電を利用して表示をしており、PDPの先駆的な技術といえる^{1.8,9)}。その後、1964年にD. L. BitzerとH. G. SlottowによってPDPの基本動作に基き発光するセルが組み立てられ、1966年にはPDPの試作に関する論文が発表された^{1.10)}。現在のPDPの原型とされるこの装置の画素数はわずか16×16であった^{1.11)}。

ここで、PDPの構造を説明する。従来の標準的な交流型プラズマディスプレイパネル(Alternating Current Plasma Display Panel: ACPDP)は、富士通が開発した3電極面放電構造を採用している。この方式では、蛍光体は背面板に塗布され、発光は前面板を通して見られる。また放電は前面板パネル近くで起こるため蛍光体に対するガスイオンのスパッタリングが少なく、蛍光体の寿命を延ばしている^{1.12)}。Figure 1.1に、市販されているACPDPの模式図を2種類示した。a、bは代表的なリブ形状を模式しており、パネルの構造はリブの形を除いて同じである。パネルは大きく分けると前面板と背面板に分けられる。前面板は外部側から基板であるガラス、透明電極およびバス電極が配置されそれを被う誘電体層、保護膜が配置される。前面パネルに使用されるガラスは、以前は普通のソーダガラスが使用されていたが、ソーダガラスは軟化点が低く製造工程に含まれる加熱処理の際に歪が発生することから、現在では高歪点ガラスが使用されている^{1.13)}。

透明電極は幅が数100 μmの導電性酸化物でインジウムスズ酸化物(Indium Tin Oxide: ITO)や酸化錫が使用されており、電極の抵抗を下げる目的でバス電極と呼ばれる金属の電極を透明電極の端に作製する^{1.11)}。バス電極にはCrやCuが用いられる。電極の間隔はパネルの大きさや画素数によって変わるが、42型で走査線数768本のXGA(Extended Graphics Array)で約100 μmである。誘電体層は厚さ20 μm~40 μmの酸化膜で、保護膜表面に荷電を蓄積させ放電を制限させる効果を持ち低融点ガラスが使用される^{1.11,14)}。保護膜の役割は、①ガスイオンによるスパッタからの電極の保護、②壁荷電の蓄積(メモリー効果)、③イオン衝撃による二次電子の放出と多岐にわたり、保護膜には、高い耐スパッタ性、高い絶縁性、高いイオン衝撃二次電子放出比 γ_i 、さらに前面パネルにあることより高い可視光透過率が求められる^{1.15-17)}。保護膜にはMgOが用いられている。背面板は基板の上にAg、Cr/Cu/Crまたはアルミを使いアドレス電極を作成後、(誘電体兼光反射層)、リブと呼ばれる隔壁、蛍光体の順に作製されている。蛍光体は赤・緑・青の三色で一組として使用されるため、例えば高精細規格(High Definition: HD)の場合、1列に1920×3=5760のセルが存在する。aはセルの構造が単純なトレンチ形状のストライプリブである。この構造はアドレス電極に対し平行な方向にのみリブがあり、放電は維持電極間の幅或いは駆動パターンで制御される。この方式は構造が単純で作製しやすい一方で、放電セルの境界辺りでの輝度効率の低下、誤放電の発生が問題とされる。bは放電

空間の一つ一つがリブで囲まれた半閉鎖型のセルで形は四角形、六角形などがある^{1.19)}。この形状は開口率の低下、リブ作製やパネル作成時の張り合わせ、脱ガス工程やガスの封入等、技術的に困難を伴う一方で、蛍光体の塗布面積が増える、誤放電が防げるなど画質・発光効率の改善が見込まれ、閉鎖型にすることによって輝度効率を2倍にした報告がされている^{1.20)}。パネルの作製技術の向上と共に、現在はbの型が主流となって来ている。前面板と背面板は図のような方向で張り合わされ、封着・封止を行った後、排気を行い放電ガスが導入される。放電ガスにはイオン化エネルギーの大きな希ガスが用いられ、Neに数%のXeガスを混ぜた混合ガスを、約 6.5×10^4 Pa (500Torr)の圧力で封印する^{1.11)}。

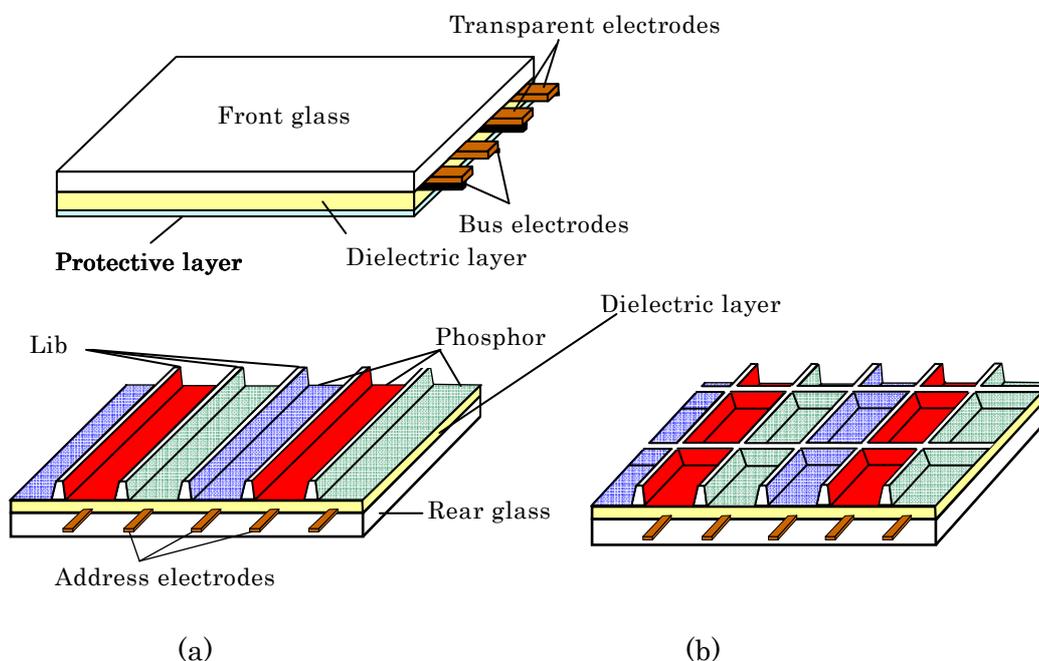


Figure 1.1: Schematic drawings of the ac-Plasma Display Panel (ac-PDP).

a: A trench type rear panel.

b: A closed cell type rear panel.

PDPの特徴は、応答速度が速くパネルの大型化が比較的容易であり、自発光であるため視野角（画面を斜め方向から見た際に映像が正常に見える最大の角度）が広いことである^{1.11)}。欠点として、消費電力が高い、輝度を保ったままでの高精細化が難しいといった点が挙げられ改善が望まれているが、これらの問題は主としてPDPの発光効率が低いことに起因している^{1.11,21,22)}。

蛍光灯と比較される PDP の発光過程は、他のディスプレイに比較すると複雑であるかもしれない。その過程は大きく分けて

- ① 電力の投入
- ② ガス放電
- ③ 放電によって励起された Xe ガスからの紫外線の発生
- ④ 紫外線による蛍光体の発光
- ⑤ 可視光の取り出し

となる。

各過程の効率を Table 1.1 に示す^{1.23)}。

Table 1.1: Efficiency of Plasma display panel.

Item	Percentage (%)
Discharge	4
Utilization of UV	60
Utilization of phosphor	20
Utilization of visible light	80
Total efficiency to the input power	0.4

最終的な発光効率は、表の 0.4 % のとき 1 lm/W である。しかし、現在では若干向上し市販品での発光効率は 2 lm/W 台である。試作品では次世代 PDP 開発センター (ADCP) が発光効率 5.7 lm/W を持つ 11 インチのパネル開発に成功し、現在 10 lm/W をめざし開発が進められている^{1.24,25)}。10 lm/W の性能を持つ 42 型 HDPDP の消費電力はおよそ 70W であるとされる^{1.25)}。

PDP と同様の発光原理を持つ蛍光灯の発光効率がおよそ 100lm/W であるのに対し、商品化された PDP の発光効率がその 1/50 である理由は、PDP では蛍光灯に比べ放電空間が狭いため、放電ガスをイオン化するのに必要なエネルギーを得るまで電子を加速することが困難であり、その結果放電効率が極端に悪いためである^{1.26)}。しかし、放電効率を改善すれば発光効率は飛躍的に向上する。放電には、セル構造 (電極間距離、形状)、ガス (種・圧・分圧)、駆動パターン、保護膜が関係しており、従来はセル構造や駆動パターンを改良することで効率を改良してきた^{1.11,23)}。

保護膜に関しても多くの研究がなされ、MgO 薄膜の二次電子放出が結晶方向や表面形状、

表面組成に依存することや、絶縁物の膜のバンドギャップが二次電子放出特性に影響を与えることが報告されている^{1.22,23,27-35)}。また新素材等の研究報告もなされているが、他の分野に比較して改良が遅れている。理由の一つとして絶縁物の二次電子発生過程に不明な点が多い点が挙げられる。測定中に試料表面において起こる帯電と吸着により測定が非常に複雑になることから、絶縁物のイオン衝撃二次電子放出比 γ_i を正確に測定することは困難をともない、報告された数値は広い値を持つ^{1.36)}。また、絶縁物からの二次電子放出を研究するのに適した汎用的な測定装置も市販されておらず、各研究グループは各自に装置を作成し測定に当たってきたことも測定値がばらつく一因と考えられる。

1.2 研究の目的

本研究の目的は、二次電子放出に関して従来の保護膜よりも優れた特性を持つ保護膜を開発し実用に供することである。薄膜の二次電子放出特性を調べるため、イオン衝撃二次電子測定装置、放電開始測定装置を研究室のメンバーと共同で作製し、保護膜評価に用いた。

保護膜の開発方法として以下の3方法が考えられる。

- ① MgO を使用し蒸着条件・蒸着後の処理による膜質改善^{1.37,39)}
- ② MgO 以外の SrO+CaO など新たな材料開発^{1.40)}
- ③ MgO をベースに、例えば金属酸化物を添加した複合材料の開発^{1.41-43)}

この内、①に関しては以前より盛んに研究が行われているが大幅な性能向上が望めない。②に関しては、SrO+CaO 以外にも $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ エレクトライドなどが研究されているが生産設備の点で問題が多く実現にはもう少し時間がかかると見られる^{1.44)}。本研究では③の複合材の開発を主目的とした。③であれば MgO に性状に近い蒸着材料を作製することで、既存の製造装置を活用することが出来るためである。また成膜に際し①の研究成果を利用できるという点も考慮した。複合材料を使用すると、単一の材料に比べ放電開始電圧が低下することが1970年代に報告されており、近年では MgO を主とした複合材料を用いて発光効率を26%~27%程度向上させたとの報告がある^{1.45)}。複合材料を用いると二次電子放出比が改善される理由として、禁制帯中での準位の形成、表面の構造と状態密度の変化や薄膜の内部応力の変化が挙げられている^{1.42,43,45)}。複合材料の使用で問題となるのは、蒸着材料と薄膜との組成の差異である。従来の研究ではこの点について十分な考慮がされておらず、結果として蒸着材料と成膜した薄膜との間で組成に差が見られる。物理蒸着の中では複合材料の成膜方法としてはスパッタリング法が向いているが、保護膜の成膜法には電子ビーム蒸着 (Electron Beam Gun Evaporation: EB 蒸着) 法が使用されている。本研究では、現在の成膜法を考慮し EB 蒸着法にて成膜を行うこととしたが、EB 蒸着法では蒸着材料の組成を膜に再現することが難しいとされていることから、蒸着

材料の組成を膜中に再現できるよう添加物、添加濃度、ペレットの諸元に考慮し作製を行った

まず、従来の研究をみると添加物の濃度が高くなるに従い蒸着材料と薄膜とで組成の差が大きくなる傾向が見られたため、本研究では添加物濃度を金属元素割合 (Metal Ratio: MR) で 2 at.%未満とし 10 種類の酸化物で蒸着材料を作製し予備試験を行った。その結果、添加物が昇華型の酸化物では材料中の添加物濃度と膜中の添加物濃度は正比例関係にあることが判明し、その中で比較的組成の変化が少なかった ZnO 、 NiO を候補とした。また、熔融後蒸発するタイプの添加物では、種類によって殆ど膜中に存在しない元素もあったが、 TiO_2 及び Eu_2O_3 は $MR=1$ at.%を超えたあたりまで蒸着材料と薄膜の間に比較的良い再現性が見られた。以上の結果より、 ZnO と Eu_2O_3 を添加物として選択した。そして蒸着材料の焼成方法を検討した結果、 ZnO に関しては概ね蒸着材料と同じ MR を持つ薄膜が作製可能になり、 Eu_2O_3 に関しても MR が 2 倍以内の蒸着材料を作製することが可能になった。これらの蒸着材料を用いて作製した薄膜の γ_i の測定を行った結果、両添加物ともに、膜中 MR の 0.2 at.%から 0.6 at.%の範囲において、 γ_i は MgO 単体に比べ最高で 10%程度高く、この濃度範囲を超えて膜中に添加物が存在すると γ_i が小さくなった。放電開始電圧の測定でも同濃度では他の濃度に比べ開始電圧の低下が確認され、二次電子放出比が高いことが確認できた。また組成、結晶性、表面形状、格子欠陥を測定し、 γ_i 及び放電電圧の測定結果と比較検討を行った。電子顕微鏡および原子間力顕微鏡で表面形状を測定した結果、この濃度範囲では MR がより高い薄膜に比べ、結晶粒径が大きくかつ二乗平均粗さの数値が大きいことが判明した。また、薄膜の結晶性を X 線回折測定装置で調べると MgO 結晶(111)面に対する(200)面の割合が大きいといった特徴が見られた。さらにカソードルミネッセンス測定の結果でも F Center、 F^+ Center の量が多い傾向を示し、禁制帯中に存在する準位が二次電子放出に影響している可能性を示した。

本研究では 2 種類の評価方法で二次電子放出を測定した。一つは、試料にイオンビームを照射し、イオン衝撃によって放出された二次電子を捕集測定しイオン衝撃二次電子放出比 (γ_i) と呼ばれる数値を求める方法である。イオン衝撃二次電子放出比 (γ_i) とは、一つのイオンが固体表面に衝突した際に、固体表面より何個の二次電子が放出されるかを表したものである。単位時間内に、イオン J_i 個が固体表面に衝突し、それに起因して J_e 個の二次電子が放出されたとすると、二次電子放出比 γ_i は次式で計算される。

$$\gamma = \frac{J_e}{J_i} \quad (1.1)$$

固体表面より放出される二次電子の発生過程には、低エネルギーイオンの衝突において優位とされるポテンシャル (Potential) 型と、高エネルギーイオンの衝突において優位となるカイネティック (Kinetic) 型の 2 種類がある^{1.46)}。両過程のどちらが優位になるかの閾値は物質により異なるが MgO では $Ne+Xe(4\%)$ 混合ガスをイオン化して照射した場合は 250

eV 程度との報告がされている^{1.46)}。PDP セル内ではイオンのエネルギーは数十 eV と小さく、ポテンシャル型電子放出が優性である^{1.47)}。そこで、幾つかの測定器を試作した後、研究室で放電時に発生するイオンを利用した低エネルギーイオン発生器を作製し測定に用いた。

もう一つは、PDP の放電セル内の状態を模擬的に再現した空間で放電させ、放電開始電圧を測定しそこから間接的に γ を算出する方法である^{1.35,36)}。この方法で求められた γ は実装機で得られる値に近いものであるとされる。本研究では成膜面を対向させた Si 基板に交流電圧を印加し、放電が始まる際の電圧を測定する方法を採用した。この方法は単純であるがリブの壁荷電などの要因を考慮する必要がないという利点がある。

最後に本論文の構成を示す。1 章は序論であり、研究背景として FPD 市場の現状、PDP の歴史・構造及び解決すべき課題と取り組みを述べた後、本研究の目的、目的達成の為の手段、得られた結果について示した。2 章では一般的な薄膜の作製方法と本研究で用いた電子ビーム蒸着に関して述べた後、本研究で行った蒸着試験に関して成膜条件や試料の取り扱いなどの説明を行う。3 章では本研究で行った薄膜分析について、目的、測定原理、測定法を説明する。4 章では本研究過程において独自に開発、作製したイオン衝撃二次電子放出比測定装置及び放電開始電圧測定装置の原理、測定方法、性能について説明する。5 章では焼結品蒸着材料の作製方法について説明を行った後、焼結品 MgO と従来の国内パネルメーカーで広く使われている熔融破砕品 MgO との比較検討結果を報告し、複合蒸着材料作製ため行った添加材及び添加濃度の選択について述べる。6 章では 5 章で開発した MgO 複合材料を用いて作製した薄膜の評価分析に関する結果と考察を述べる。最後に 7 章において、研究の総括を行う。

参考文献

- 1.1 <http://www.itmedia.co.jp/news/articles/0708/27/news065.html>.
- 1.2 <http://www.displaysearch-japan.com/release/2007/05/r25.html>.
- 1.3 日本経済新聞 Nov, 22, 2007.
- 1.4 <http://www.sharp.co.jp/corporate/info/history/chronology/p15.html>.
- 1.5 <http://www.itmedia.co.jp/news/articles/0707/24/news084.html>.
- 1.6 <http://www.displaysearch-japan.com/release.2007/01/r16.html>.
- 1.7 日債銀総合研究所編 和泉志伸, “プラズマディスプレイビジネス最前線”, 工業調査会 pp.62-63(1997).
- 1.8 内池平樹, 御子柴茂生, “プラズマディスプレイのすべて”, 工業調査会, pp.16-17 (1997).
- 1.9 <http://www.tvhistory.tv/1930-ATT-BELL.htm>.
- 1.10 D. L. Bitzer, H. G. Slottow, AFIPS Conference Proc. vol.**29**, pp.541 (1966).
- 1.11 J. P. Boeuf, Journal of Physics D, Applied Physics, **36**, pp.R53-79 (2003).
- 1.12 河村正行, ”よくわかるプラズマテレビ PDP”, 電波新聞社, pp.60-61 (2002).
- 1.13 岩井善弘, 越石健司, ”ディスプレイ部品・部材最前線”, 工業調査会, p.156 (2002).
- 1.14 内田龍男, 内池平樹他, ”フラットパネルディスプレイ大辞典”, pp.584-595 (2001).
- 1.15 T. Urade, T. Iemori, M. Osawa, N. Nakayama, and I. Morita, IEEE. Transactions Electron Devices, Vol.**ED-23**, pp.313-318 (1976).
- 1.16 S. J. Rho, S. M. Jeong, H. K. Baik, and K. M. Song, Thin Solid Films, **355-356**, pp.55-59 (1999).
- 1.17 H. Uchiike, K. Murata, N. Nakayama, T. Shinoda, and Y. Fukushima, IEEE. Transactions Electron Devices Vol.**ED-23**, pp.1211-1217 (1976).
- 1.18 内田龍男, 内池平樹他, ”フラットパネルディスプレイ大辞典”, p.732 (2001).
- 1.19 河村正行, ”よくわかるプラズマテレビ PDP”, 電波新聞社, p.119 (2002).
- 1.20 <http://www.labs.fujituu.com.jp/gijutsu/pdpdelta.html>.
- 1.21 K. Yoshida, H. Uchiike, and M. Sawa, IEICE T. Electron., **E82-C**, pp.1798-1803 (1999).
- 1.22 E. H. Choi, H. J. Oh, Y. G. Kim, J. J. KO, J. Y. Lim, J. G. Kim, D. I. Kim, G. Cho, and S. O. Kang, Japanese Journal of Applied Physics Vol.**37**, pp.7015-7018 (1998).
- 1.23 特許庁技術調査課技術動向班, “次世代フラットパネルディスプレイに関する技術動向調査”, p.11 (2001).
- 1.24 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構研究評価委員会, “省エネ型次世代 PDP プロジェクト事後評価報告書”, pp.1-2 (2007).
- 1.25 <http://www.advanced-pdp.jp/apdc/greet/index.html>.

- 1.26 河村正行, “よくわかるプラズマテレビ PDP”, 電波新聞社, p.53 (2002).
- 1.27 H. D. Hugstrum, *Physical Review*, Vol.**96**, pp.336-365 (1954).
- 1.28 H. D. Hugstrum, *Physical Review*, Vol.**122**, pp.83-113 (1961).
- 1.29 K. S. Moon, J. W. Lee, and K. W. Whang, *Journal of Applied Physics*, Vol.**86**, pp.4049-4051 (1999).
- 1.30 Y. Motoyama, H. Matuzaki, and H. Murakami, *IEEE. Transactions Electron Devices* Vol.**48**, pp.1568-1574 (2001).
- 1.31 N. Yasui, H. Nomura. A. Ide-Ektessabi, *Thin Solid Film*, **447-448**, pp.377-382 (2004).
- 1.32 R. Kim, Y. Kim, and J. W. Park, *Thin Solid Films*, **376**, pp.183-187 (2000).
- 1.33 H. S. Jung, J. K. Lee, K. S. Hong, and H. J. Youn, *Journal of Applied Physics*, Vol. **92**, pp.2855-2860 (2002).
- 1.34 S. Y. Park, M. J. Lee, H. J. Kim, S. H. Moon, S. G. Kim, and J. K. Kim, *Journal of Vacuum Science Technology*, **A23**, pp.1162-1165 (2005).
- 1.35 Y. H. Chang, H. Kupfer, F. Richter, H. Giegengack, and W. Hoyer, *Journal of Applied Physics*, Vol.**93**, pp.1422-1427 (2003).
- 1.36 Y. Motoyama, and F. Sato, *IEEE Transaction on Plasma Science*, Vol.**34**, No. 2, pp.336-342 (2006).
- 1.37 K. Uetani, H. Kajiyama, A. Kato, A. Takagi, T. Hori, I. Tokomoto, Y. Koizumi, K. Nose, Y. Ihara, K. -I. Onisawa, and T. Minemura, *Material Tansactions*, Vol.**42**, NO. 9, pp.1870-1873 (2001).
- 1.38 K. -H. Park, and Y. -S. Kim, *Society for Information Display 2006 International Symposium Digest*, pp.1395-1398 (2006).
- 1.39 H. Lee, B. J. Rhee, M. H. Joo, J. Kang, J. S. Chung, and M. -H. Park, *Surface and Coatings Technology*, **171**, pp.247-251 (2003).
- 1.40 Y. Motoyama, Y. Murakami, M. Seki, T. Kurauchi, and N. Kikuchi, *IEEE. Transactions Electron Devices* Vol.**54**, No.6, pp.1308-11314 (2007).
- 1.41 B. Guo, C. Liu, Z. Song, Y. Fan, and X. Xia, *J. Appl. Phys.***98**, pp.043304-1-043304-7 (2005).
- 1.42 Y. Kim, R. Kim H. J. Kim, H. Jeon, and J. -W. Park, *Mat. Res. Soc. Symp.* Vol.**621**, pp.Q5.6.1-Q5.6.6 (2000).
- 1.43 E. Y. Jung, S. G. Lee, S. H. Sohn, D. K. Lee, H. K. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, pp.153503-1-153503-3 (2005).

- 1.44 S. Webster, M. O.-Kuwahara, S. Ito, K. Tutumi, G. Uchida, H. Kajiyama, and T. Shimnoda, Proceeding of International Display Workshop 2006, pp.345-346 (2006).
- 1.45 D. -K. Lee, C. -H. Park, H. J. Lee, J. -Y. Choi, D. -H. Kim, and H. -J. Lee, Phys. Plasmas, **14**, pp.103505-1-103505-6 (2007).
- 1.46 石本学, 日高総一郎, 別井圭一, 篠田傳, “信学技報”, EID**98-107**, pp.159-163 (1999) .
- 1.47 M. S. Moon, J. Lee, and K. -W. Whang, J. Appl. Phys. Vol.**86**, No.7, pp.4049-4051 (1999).

第2章 薄膜の作製

2.1 序論

一般に薄膜の作製工程では、原子・分子レベルに分解された物質が再結合して形成されるため、その性状は成膜方法や、成膜条件に左右される^{2.1-3)}。本研究のテーマであるプラズマディスプレイパネル（PDP）の保護膜では、

- ① イオン化した放電ガスのスパッタより電極を保護する。
- ② 放電空間に電子を供給し放電電圧を低減させる。

という2つの主要な機能が求められている。

保護膜という名称が示すように、従来は電極の保護が主たる目的であったように思われる。しかしながら、パネルの寿命がブラウン管（CRT）のそれを越えたことから家電製品における消費電力低減の流れを受け、二次電子放出機能が重視されるようになった。MgO 薄膜の二次電子放出比 (γ) 特性は、薄膜の結晶性や表面形状などに影響されると共に、大気中の水分や二酸化炭素とも容易に反応し変質するため、成膜条件のみならず成膜後の取り扱いも γ に影響を与えることが多数報告されている^{2.4-6)}。

それ故、成膜法、成膜条件、後処理は慎重に選択しなければならない。本章ではまず気相法の概略について説明した後、本研究で採用した成膜法、成膜装置についてのべる。

2.2 気相成膜法について

気相成膜法は物理気相成長法（Physical Vapor Deposition: PVD）と化学気相成長法（Chemical Vapor Deposition: CVD）に大別される。PVD は物理（的）蒸着法とも呼ばれ、真空中で固体物質にエネルギーを与えて、原子、分子、或いはイオンとして蒸発・昇華させて基板表面に堆積させる成膜方法で、電子分野や光学分野の薄膜作製において古くから使用されてきた^{2.7)}。PVD は熱蒸着法、スパッタリング蒸着法、イオンビームスパッタリング法の三つに大別される^{2.8)}。また、イオンビームスパッタリング法に替えイオンプレーティング蒸着法を加える場合もあるが、イオンプレーティング法は材料の蒸発方法としては熱蒸着法に分類され、蒸発した原子、分子をイオン化し、電界で加速して基板への付着強度を向上させる手法であるため、表面改良の手段と捉える向きもある^{2.9)}。

各蒸着法はさらに細分化される。熱蒸着法では抵抗加熱蒸着法と電子ビーム蒸着法が広く使われる。抵抗加熱法は酸素バリア用のアルミの蒸着など比較的融点の低い物質に対して用いられる。これに対し、電子ビーム蒸着法（EB 蒸着法）は光学ガラスへの反射防止膜用の酸化物など融点の高い物質や高純度が要求される成膜に用いられることが多い。スパッタリング蒸着法では、導電材料には直流スパッタリング蒸着法（Direct Current Sputtering

Deposition: DC スパッタリング蒸着法) が、絶縁材料には高周波スパッタリング蒸着法 (Radio Frequency Sputtering Deposition: RF スパッタリング蒸着法) が用いられる。また、磁力を用い電子の封じ込めを行うことによって、スパッタガスのイオン化を促進するマグネトロンスパッタリングの手法が、これらのスパッタリング法と組み合わせて用いられる。スパッタリング法は蒸着材成分の薄膜への転移が簡単である、低蒸気圧の元素や化合物に適用できるなどの利点がある^{2.10,11)}。また、液晶ディスプレイ (LCD) 等のフラットパネルディスプレイ (FPD) の透明電極などに使用されるインジウムスズ酸化物 (ITO) の成膜にもスパッタリングが使用される^{2.12)}。

PDP 保護膜の研究で用いられている MgO 薄膜及び MgO 結晶の作製方法の例として以下のようなものが挙げられる。

物理蒸着法 (PVD 法)

熱蒸着法

- ① 電子ビーム蒸着法^{2.13-15)}
- ② イオンビームアシスト法^{2.16-18)}
- ③ イオンプレーティング法^{2.19)}
- ④ パルスレーザー蒸着法^{2.20)}

スパッタリング蒸着法

- ① 反応性スパッタリング法^{2.21,22)}
- ② RF スパッタリング法^{2.23)}

化学蒸着法 (CVD 法)

- ① MOCVD (Metal-Organic CVD)^{2.24)}

銀煙法^{2.25)}

一方、PDP パネルメーカーにおいて MgO 保護膜は、電子ビーム蒸着法によって成膜されることが多い。これは、保護膜の膜厚が 700 nm~1 μm と厚く、また MgO の融点が高いため、高融点酸化物を早く蒸着できる電子ビーム蒸着法が向いているからである。そのため本研究では成膜法として電子ビーム蒸着法を用いることとした。

2.3 電子ビーム蒸着法

電子ビーム蒸着法とは、熱蒸着法の一つで、物質を蒸発させるための加熱方法として電子ビームを用いる成膜法であり、1930 年代に開発されて以来広く使用されている。

電子ビーム蒸着法を用いるメリットは、

1. 蒸着装置の構造が簡単で比較的低コストでの薄膜の生産が可能である。
2. 薄膜の生成速度が速い。
3. 高純度の膜が得られる。
4. 成膜過程において制御が容易である。
5. 多くの物質を簡単に成膜できる。
6. 大面積に一様に成膜できる。
7. イオン、プラズマプロセスを付加することにより、薄膜の性質を容易に変化させることが可能である。

などが挙げられる (2.26,27)。

電子ビーム蒸着法は、ガス導入、イオンアシストなどのためにイオン導入する場合を除き、 1.0×10^{-2} Pa もしくはそれ以下の圧力に排気された真空槽内で蒸着物質に電子ビームを照射して加熱・蒸発させ、その蒸気を基板に付着させて成膜する。

物理蒸着法において、真空排気のプロセスが必要な理由としては以下のことが挙げられる。

1. チャンバー内の残留気体と蒸発源とが高温で反応して化合物が生成され、蒸着源が劣化するのを防ぐ。
2. 蒸着源の蒸発分子が基板へ移動中に残留気体と衝突することで、運動エネルギーを減らす或いは化合物を生成することを防ぎ、また、蒸発分子同士衝突して基板に到達する前に凝縮したりするのを防ぐ。
3. 基板に形成される薄膜中に、チャンバー内の残留気体分子が不純物として混入したり、あるいは薄膜中で化合物を形成したりするのを防ぐ。

熱蒸着法では、蒸着源と基板との距離は平均自由行程以下であることが重要である。気体の平均自由行程 L は次式 2.1 で求められる。

$$L = \frac{kT}{\pi\sqrt{2}D^2P} \quad (2.1)$$

ここで

k : ステファンボルツマン定数

T : 絶対温度

D : 分子の直径

P : 気体圧力

今、チャンバー内の残留気体が空気であり室温 (300K) であるとする、 L は次式 2.2 で求

められる。

$$L \approx \frac{6.6 \times 10^{-1}}{P} \quad \text{単位 : cm} \quad (2.2)$$

通常、蒸着源から基板までの距離は数 10 cm あるので真空チャンバー内は 1.0×10^{-2} Pa 程度以下の真空度が必要となることがわかる^{2,26,28)}。

2.4 装置の概略

次に、本研究の薄膜試料作製に用いた電子ビーム蒸着装置について説明する。蒸着装置はコントロールボックス、蒸着チャンバー、真空ポンプ、ECR イオン源より構成されている。蒸着装置の全体の写真を Figure 2.1 に、概略図を Figure 2.2 に、蒸着チャンバー内の写真およびサンプルホルダーに固定した基板の説明を Figures 2.3 及び 2.4 に示す。

本機では偏向式電子銃を使用しており、電子銃上部に蒸着材料を入れるるつぼが設置してある。電子は蒸着材料の下方に設置されたフィラメントを加熱し発生させ、磁力により 270° 曲げて材料に照射されるようになっている。偏向式電子銃の偏向の角度は 180° 及び 270° があるが、いずれも蒸発流による汚染からフィラメントを守るために、蒸発物質よりも下方にフィラメントが設置されている。(Figure 2.5 参照) 180° 偏向型の電子銃では、蒸発物質のスプラッシュによるフィラメントの切断、蒸発したフィラメント物質による薄膜の汚染が起り、これを避けるため 270° 偏向型が用いられることが多いとされる^{2,29)}。加熱された蒸着材料は蒸発或いは昇華し、上方に向かって吹き上げ、上方にセットされた基板に蒸着される。本機では蒸着物質と基板の距離は約 600 mm である。成膜中、基板は蒸発物質が均質に堆積するよう回転させ、成膜速度・膜厚は水晶振動子式膜厚計（株式会社アルバック製、CRTM-5000）により監視する。また、成膜中の加熱はハロゲンランプを用いて行い、温度は基板近くに設置した K 型熱電対と温調計（株式会社シマデン製、DSS CONTROL UNIT）により管理した。蒸着中は絶えず真空排気がなされ一定圧力以下に保たれている。本機の排気系には粗引き及び後背排気用にオイルロータリーポンプ（株式会社アルバック製、D-950 DK）が、高真空引き用にオイルディフュージョンポンプ（株式会社アルバック製、ULK-10A）が用いられている。酸化物を電子ビーム蒸着で成膜する場合、薄膜中に酸素欠損を防ぐ目的で成膜中に真空チャンバーに酸素ガス或いは酸素イオンを導入し、酸素雰囲気下で蒸着を行うことが多い。本機ではイオンの導入は装置に向かって右側下方 45° 方向から行い、導入口より基板までの距離はおおよそ 23 cm である。ガスの導入もこの取り入れ口より行う。Ion Beam Assist Deposition（IBAD）を行う場合、電子サイクロトン共鳴（Electron Cyclotron Resonance: ECR）法にてイオンを発生させる。本機はマイク

ロ波発振セットとして IDX 東京電子株式会社製 IMG-2501S を備えている。

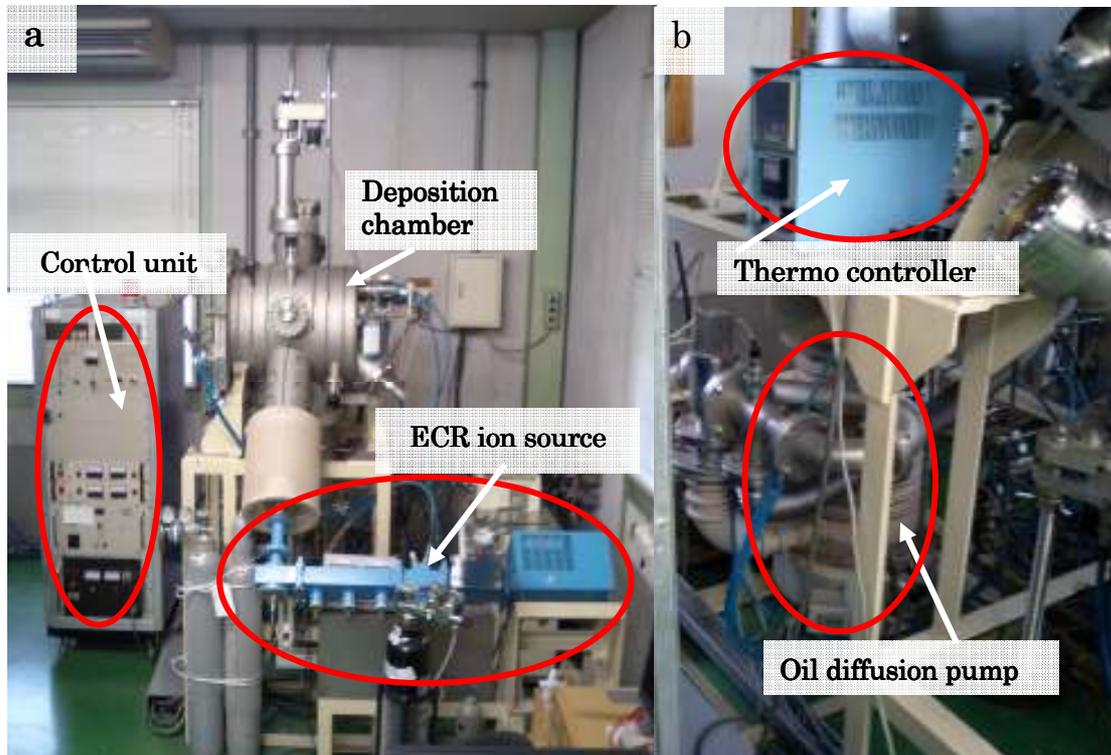


Figure 2.1: Photograph of the overview of the deposition system.

a: The control unit is circled in red on the left. The ECR ion source system is circled in red at the bottom right. The blue tube with the three small cylinders in the mid bottom is the waveguide.

b: Photograph of the oil diffusion pump. The thermo-controller, which controls the heater, is by the chamber.

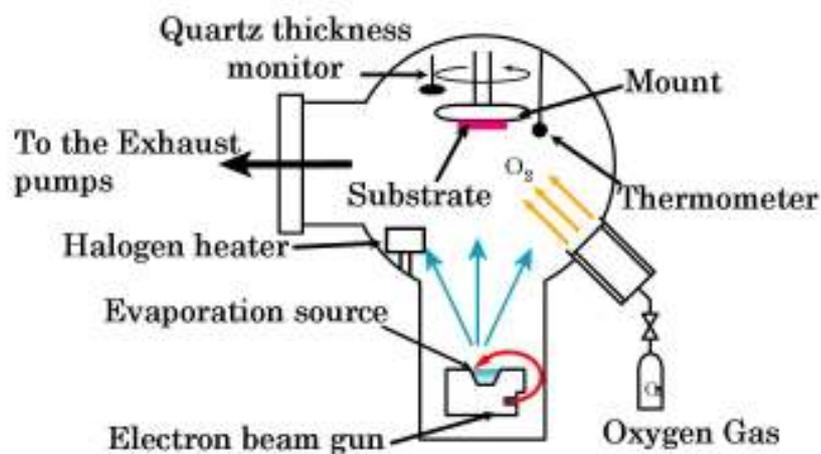


Figure 2.2: Schematic drawing of the deposition system.

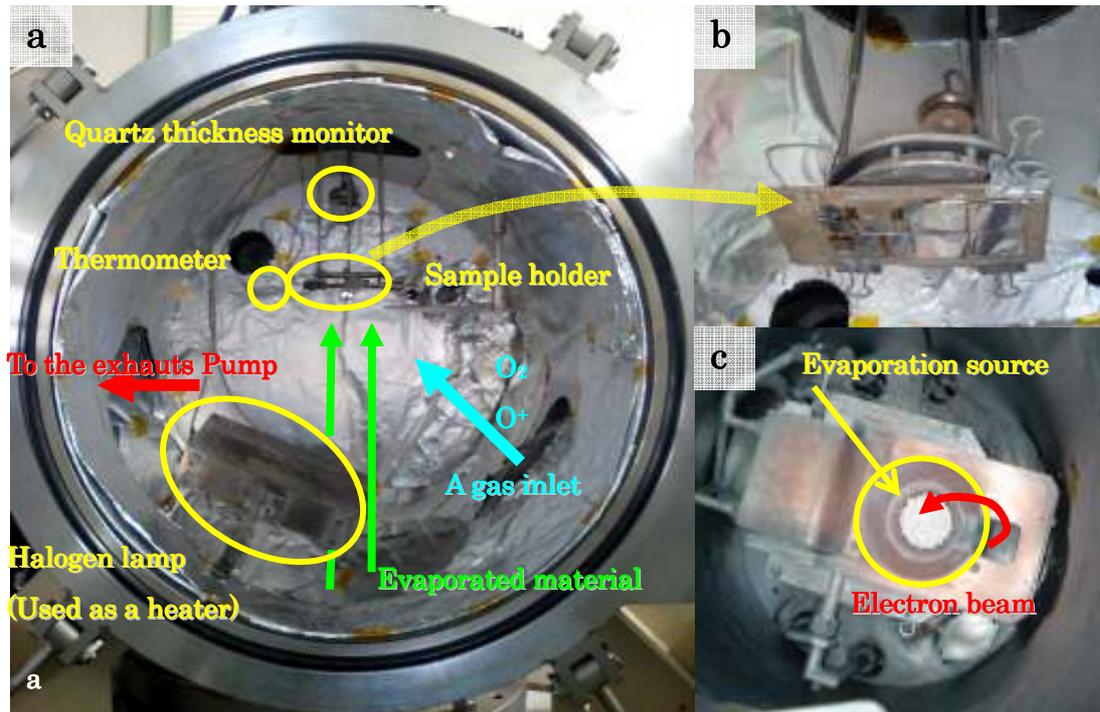


Figure 2.3: Photographs of the evaporation system.
a: Photograph of the inside of the deposition chamber.
b: Close-up photograph of the sample holder.
c: Photograph of the electron beam gun system from above.

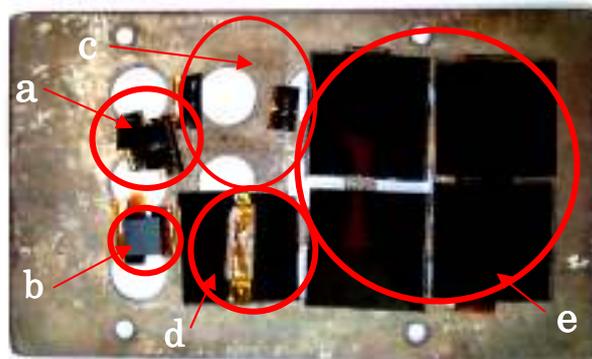


Figure 2.4: Photograph of the examination substrates on a base board.
a: 5 mm x 5mm Si wafers for AFM and SEM observation and CL measurement.
b: Carbon substrate for RBS measurement.
c: Glass substrate for transparent measurement.
d: A Si wafer with a metal mask for film thickness measurement.
e: 20 mm x 20mm Si wafers for XRD measurement, ion induced secondary electron emission measurement, and breakdown voltage measurement.

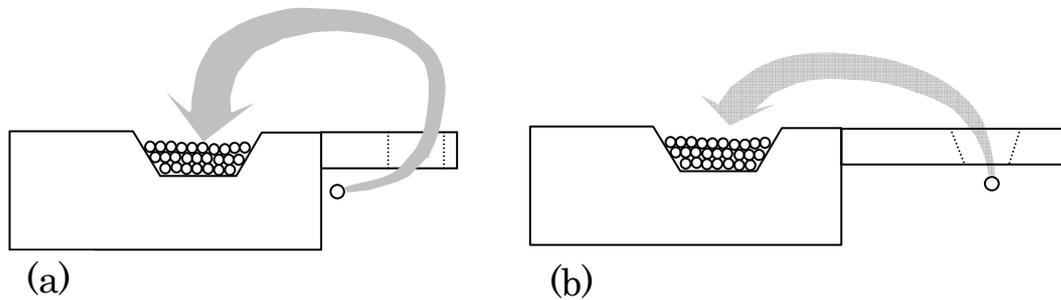


Figure 2.5: Schematic drawings of the electron beam gun system. In the system, transverse magnetic field is applied. This field serves to deflect the electron beam at 270 degree or at 180 degree circular.
 a: 270 degree deflection.
 b: 180 degree deflection.

2.5 成膜条件

本節では研究で使用した成膜条件とその条件を採用した根拠について述べた後、実際に幾つかの成膜条件で作製した薄膜の分析を行い、成膜条件が薄膜へ与える影響を確認し、文献との比較を試みた。

ビーム条件：電子ビームの条件は成膜に影響を及ぼし、大きすぎる加速電圧は薄膜を傷つける^{2.26)}。本研究では蒸気圧の低い物質、例えば Eu_2O_3 、 Ta_2O_5 、などを添加物として使用している。蒸気圧の低い添加物を使用した場合、 MgO 単体の蒸着材料と同様の成膜速度を得るためには加速電圧またはエミッション電流を上げる必要がある。予備実験で蒸着速度を 1 nm/sec で安定して蒸着できるよう条件を探したところ、加速電圧を 9 kV とした場合にほぼ安定した蒸着速度を得たため、本研究では 9 kV で成膜を行った。蒸着速度を制御するために電子ビームのエミッション電流およびスイープ幅を適宜調節した。

成膜速度：成膜速度は密度に与える影響が大きく、成膜速度が速くなるに従って密度・透過度は下がることが知られている。一方、成膜速度が速くなればタクトタイムは短くなり生産性が向上する。パネルメーカーでの成膜速度は $2 \text{ nm/sec} \sim 10 \text{ nm/sec}$ とされている^{2.30)}。本研究で MgO に添加する物質の中には、蒸気圧が低く蒸発しにくい物質があり成膜速度が遅くなることがあるため、余裕を持たせ成膜速度を 1.0 nm/sec とした。

膜厚：目的に応じて数種類の膜厚を用いた。イオン衝撃二次電子放出比の測定には 100 nm の膜厚の試料を用いた。本研究で使用した EB 銃は深く掘れ込む傾向があり、また MgO は昇華性の物質であるため、蒸着に容量 40 cm³ の坩堝を使用した場合、膜中の添加物濃度が安定した状態で成膜できるのは、膜厚を 300 nm～400 nm としたときであった。そこで、放電開始電圧の測定には膜厚 300 nm～380 nm、X 線回折法 (X-ray Diffraction: XRD) の測定には膜厚 250 nm～380 nm、カソードルミネッセンス法(Cathode Luminescence: CL)の測定には膜厚 300 nm～350 nm の試料を用いた。

基板温度：膜質改善の方法として成膜中に基板を加熱することが広く行われている。PDP パネルの生産においては 220 °C～250 °Cに加熱される^{2.30)}。本研究では 250 °Cで加熱を行った。加熱にはハロゲンヒータを用い、チャンバー内全体を加熱した。K 型熱電対を基板ホルダー横に置き、基板周辺の温度が 250 °Cになるようにした。

アニール：薄膜作製後、適切な加熱処理 (アニール) を行うことにより膜質が改善されることが知られている^{2.16)}。MgO 保護膜作製においても、薄膜表面に存在する各種ガス成分・水酸化物・炭酸化物を取り除き、また薄膜を活性化させるため真空雰囲気アニールを行うことが行われている。アニールの温度は、水酸化マグネシウムが 350 °Cで酸化物に変わるので、350 °C～400 °Cで行われる。本研究では成膜後 400 °C2 時間の大気焼成を行った^{2.32)}。

酸素分圧：電子ビーム蒸着法で成膜した場合、成膜中に酸素導入をしなくても蒸着材料に近い組成を持つ膜を得ることが出来る^{2.1)}。しかしながら、酸素導入を行わないと酸素欠損が多く起こり透過度が下がる。MgO 薄膜の配向は高真空中で成膜を行うと(200)面が優勢であり、酸素濃度が高くなるほど(111)面が優勢な薄膜が形成されるが、酸素導入量が多くなるほど薄膜の屈折率が低くなるので密度が低くなる事が分かる^{2.3)}。MgO 結晶或いは薄膜において、(111)面は耐スパッタ性、二次電子放出が他の方向に比べ優れていると考えられており、それ故 PDP の保護膜は(111)面に配向した膜を作るため $1.0 \times 10^{-2} \text{ Pa} \sim 1.0 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ 程度の酸素分圧下で成膜される^{2.30)}。本研究において添加する金属酸化物の中には、酸素導入なしに電子ビーム蒸着法で蒸着すると酸素過少の状態になることが知られている物質もあるため、成膜時の酸素分圧を $3.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ とした。

以上に述べた成膜は成膜装置により微妙に異なるため、本研究で使用した成膜装置を用いて酸素導入の有無及び成膜中の加熱の有無を組み合わせた成膜試験を行った後、作製したサンプルをラザフォード後方散乱法(Rutherford Backscattering Spectroscopy: RBS)、XRD、CL 法により、それぞれ組成、結晶方位、酸素欠陥濃度の測定を行った。

まず組成分析の結果であるが、MgO など比較的軽い元素の酸化物の組成分析において、

RBS による酸素量の分析精度は±5%程度とされる^{2.33)}。各条件で作製した薄膜の分析結果を見ると、酸素の含有量は50%~54%であり、おおむね蒸着材料の組成が再現されていると言える。次にXRDにより θ - 2θ 法を用いて結晶の配向を確認した。酸素導入量が0 ccmの場合は(200)面が優勢であった。酸素導入をして酸素分圧 3.0×10^{-2} Paで行った成膜では、非加熱で(111)面が優勢であり加熱やIBADによる酸素導入を行った結果では(111)面のピークが小さくなり、(200)面のピークが現れた。CL測定では、相対的な強度ではあるが波長226 nm、228 nmの2点の強度平均値を測定結果毎に求め、これらを基にスペクトルを補正してデータの比較を行った結果、ピーク強度で3倍程度の酸素欠陥があることが判明した。これらは傾向として報告と一致しており、蒸着装置が研究に供試するに耐える性能であると考えられる。(Figure 2.6, 2.7, 2.8 参照) 尚、各分析法に関しては3章において説明する。

今回作製した全薄膜試料に共通の蒸着中の条件について下記にまとめる。

ベースプレッシャー	: 2.0×10^{-3} Pa
ワーキングプレッシャー	: 3.0×10^{-2} Pa
ビームの状態	: 9 kV 50 mA~120 mA
蒸着速度	: 1.0 nm/sec~1.2 nm/sec
チャンバー内温度	: 250 °C
膜厚	: 80 nm~380 nm
アニール	: 400 °C 2 hr 大気雰囲気

本研究では、#3000の砥石で表面を研磨したカーボン板を組成分析用試料の基板、ボロン添加Si(100)ウエハーをその他の分析用基板として使用した。

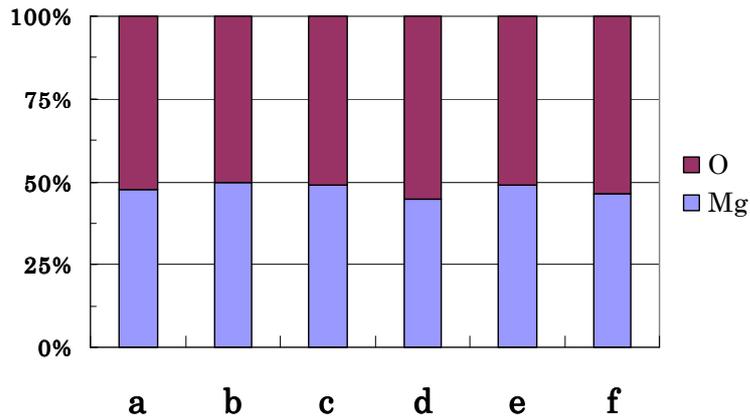


Figure 2.6: Influence of the evaporation condition on the film composition.

- a: Without heat treatment and O_2 supply.
- b: Heated at $230\text{ }^\circ\text{C}$ without O_2 supply.
- c: Heated at $230\text{ }^\circ\text{C}$ with O_2 supply (the partial pressure is 3.0×10^{-2} Pa).
- d: Without heat treatment and with O_2 supply (the partial pressure is 3.0×10^{-2} Pa).
- e: Heated at $230\text{ }^\circ\text{C}$ using IBAD (the partial pressure is 3.0×10^{-2} Pa ,500eV).
- f: Without heat treatment, using IBAD (the partial pressure is 3.0×10^{-2} Pa ,500eV).

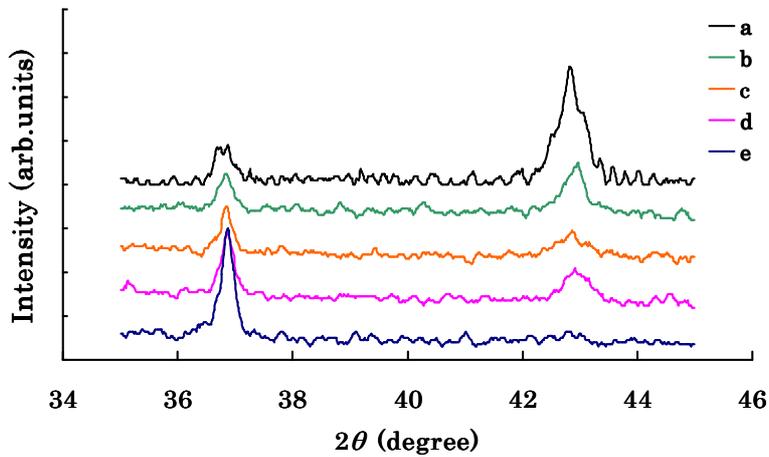


Figure 2.7: Influence of the evaporation condition on the crystal orientation.

- a: Without heat treatment and without O_2 supply.
- b: Heated at $230\text{ }^\circ\text{C}$ using IBAD (the partial pressure is 3.0×10^{-2} Pa ,500eV).
- c: Without heat treatment, using IBAD (the partial pressure is 3.0×10^{-2} Pa ,500eV).
- d: Heated at $230\text{ }^\circ\text{C}$ with O_2 supply (the partial pressure is 3.0×10^{-2} Pa).
- e: Without heat treatment and with O_2 supply (the partial pressure is 3.0×10^{-2} Pa).

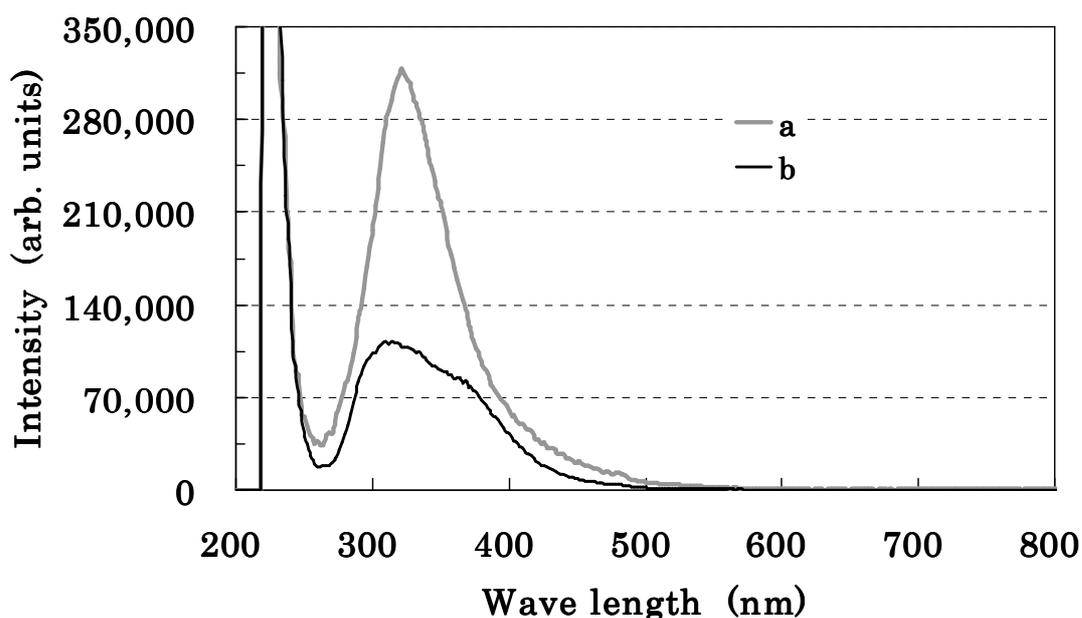


Figure 2.8: Influence of the evaporation condition on the default in and on the film.

a: Heated at 250 °C without O₂ supply.

b: Heated at 250 °C with O₂ supply (the partial pressure is 3.0×10^{-2} Pa).

2.6 結言

本章では成膜法に関する説明を行った。成膜は本研究の目的の一つである蒸着材料の開発と、もう一つの薄膜の評価を結ぶ重要な作業であり、成膜法、成膜条件を変えると結果が変わりうる。本章では一般的な成膜法、研究で電子ビーム蒸着を使用する理由及び電子ビーム蒸着に関する説明を行った。また、研究で使用する成膜装置についても解説し、最も重要な MgO の成膜条件について、書籍・文献を基に実験で用いた条件の根拠についての説明を試みた。また、蒸着装置を使用して MgO の成膜を行い、同装置による成膜結果が一般的な傾向と同様であることを確認した。

参考文献

- 2.1 金原粲, 藤原英夫, “応用物理学選書 3 薄膜”, 裳華房, p.14 (1979).
- 2.2 金原粲監修, “薄膜工学”, 丸善株式会社, p.3 (2003).
- 2.3 内田龍男, 内池平樹他, “フラットパネルディスプレイ大辞典”, pp.741-743 (2001).
- 2.4 E.-H. Choi, H.-J. Oh, Y.-G. Kim, J.-J. Ko, J.-Y. Lim, J.-G. Kim, D.-I. Kim, G. Choi, and S.-O. Kang, Jpn. J. Appl. Phys Vol.**37**, pp.7015-7018 (1998).
- 2.5 H. Kupfer, R. Keinhe, F. Richter, C. peters, U. Krause, T. Kopte, and Y. Cheng, J. Vac. Sci. Technol. **A24 (1)**, pp.106-113 (2006).
- 2.6 N. Yasui, H. Nomura, and A. Ide-Ektessabi, Thin Solid Films **447-448**, pp.377-382 (2004).
- 2.7 金原粲 編集委員長, “薄膜”, 日本規格協会, p.27 (1991).
- 2.8 李正中 (株) アルバック 訳, “光学薄膜と成膜技術”, アグネ技術センター, p.278 (2002).
- 2.9 伊藤昭夫 編著, “薄膜材料入門”, 裳華房, p.173 (1998).
- 2.10 麻蒔立男 著, “薄膜作製の基礎 3rd edition”, 日刊工業新聞社, p.134 (2000).
- 2.11 金原粲, “薄膜の基本技術 第2版”, 東京大学出版会, p.57 (2002).
- 2.12 内池平樹, 御子柴茂生, “プラズマディスプレイのすべて”, 工業調査会, p.86 (1997).
- 2.13 J. H. Lee, J. H. Eun, S. G. Kim, S. Y. Park, M. J. Lee, and H. J. Kim, Journal of Materials Research, Vol.**18** No.12, pp.2895-2903 (2003).
- 2.14 M. J. Lee, S. Y. Park, S. G. Kim, H. J. Kim, S. K. Moon, and J. K. Kim, Journal of Vacuum Science Technology, **A23(4)**, pp.1192-1196 (2005).
- 2.15 E. -H. Choi, H. -J. Oh, Y.-G. Kim, J. -J. Ko, J. -Y. Lim, J. -G. Kim, D. -I. Kim, G. Cho, and S. -O. Kang, Jpn. J. Appl. Phys, Vol.**37**, pp.7015-7018 (1998).
- 2.16 A. Ide-Ektessabi, H. Nomura, N. Yasui, and Y. Tsukuda, Surface and Coatings Technology, **163-164**, pp.728-733 (2003).
- 2.17 N. Yasui, H. Nomura, A. Ide-Ektessabi Thin Solid Films, **447-448**, pp.377-382 (2004).
- 2.18 Y. Morimoto, Y. Tanaka, A. Ide-Ektessabi, Nuclear Instrument and Methods in Physics Research Section B, 249 Issues 1-2 August, pp.440-443 (2006).
- 2.19 K. Oumi H. Matumoto, K. Kshiwagi, Y. Murayama, Surface and Coatings Tecnology, **169-170**, pp.562-565 (2003).
- 2.20 T. J. Zhu, L. Lu, X. B. Zhao, Materials Science and Engineering B **129**, pp.96-99 (2006).
- 2.21 K. H. Nam, J. G. Han, Surface and Coatings Technology, **171**, pp.51-58 (2003).
- 2.22 Y. H. Cheng, H. Kupfer, F. Richter, H. Giegengack, and W. Hoyer, Journal of Applied Physics, Vol.**93**, No.3, pp.1422-1427 (2003).

- 2.23 Y. Matsuda, K. Otomo, H. Fujiyama, *Thin solid Films*, **390**, pp.59-63 (2001).
- 2.24 L. Wang, Y. Yang, J. Ni, C. L. Stern, and T. J. Marks, *Chemical mater.*, **17**, pp.5697-5704 (2007).
- 2.25 M. -S. Ko, D. -H. Kang, J. -S. Choi and Y. -S. Kim, *Proceeding of International Display Work Shop 06*, pp.1153-1156 (2006).
- 2.26 李正中 (株) アルバック 訳, “光学薄膜と成膜技術”, アグネ技術センター, pp.278-284 (2002).
- 2.27 麻蒔立男 著, “薄膜作製の基礎 3rd edition”, 日刊工業新聞社, p.166 (2000).
- 2.28 金原粲, 藤原英夫, “応用物理学選書 3 薄膜”, 裳華房, pp.1-2 (1979).
- 2.29 伊藤昭夫 編著, “薄膜材料入門”, 裳華房, p.40 (1998).
- 2.30 内田一也, *セラミックス*, **40**, No.2, pp.97-100 (2005).
- 2.31 A. Ide-Ektessabi, H. Nomura, N. Yasui, Y. Tsukuda *Surface and Coatings Technology*, **163-164**, pp.728-733 (2003).
- 2.32 H. R. Han, Y. J. Lee, and G. Y. Yeom, *J. Vac. Sci. Technol.* **A19**(4), pp.1099-1104 (2001).
- 2.33 森田直威, 今中佳彦, *セラミックス*, **37**, No.2, pp.90-94 (2002).

第3章 薄膜の評価方法について

本研究の目的は高い二次電子放出比を持つ薄膜の作製とその蒸着材料の開発である。試作した薄膜に関して、4章で説明する二次電子放出測定装置及び放電開始電圧測定装置を使い二次電子放出についての測定を行うが、二次電子放出現象には膜の結晶性や組成、表面形状など薄膜の様々な物性が影響を及ぼしているとされる。本章では成膜した薄膜の物性評価のために使用した測定方法及び測定機器についての説明を行う。

3.1 膜厚測定

3.1.1 目的

成膜時の膜厚の管理は水晶振動子を用いて行ったが、ここで得られた膜厚の値は水晶振動の減衰量と入力した密度とから算出するもので実測値ではない。また成膜時に行う加熱は水晶の振動数を変化させることもあり、表示された膜厚データは信頼性が低い。そこで成膜後に膜厚の測定を行った^{3.1)}。

膜厚の測定には幾つかの方法があり、実測的なものとしては膜厚計或いは粗さ計による測定がある。これらは接触式とレーザーによる非接触式に分けられる。その他、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope: AFM) 等の走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope: SPM) による測定、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM) 等による画像解析がある。シミュレーションより求める方法としては分光エリプソメトリ、或いはラザフォード後方散乱法 (RBS) が知られている。

本研究では接触式粗さ計を用いた。

3.1.2 測定原理

先端にダイヤモンドを装着した針を用いて、一定の力を垂直方向に加えながら、一定速度で試料片の表面を移動し、移動距離及び高さ方向の変化を記録する。(Figure 3.1 参照)

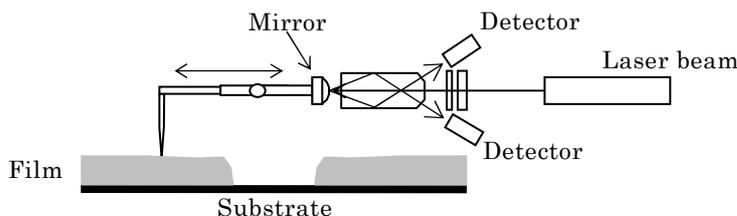


Figure 3.1: Schematic drawing of the roughness meter.

3.1.3 測定方法

本研究において膜厚測定は、Surface Profilometer (Taylor Hobson 社製, Form Talysurf S6) を用いて行った。

測定は、シリコン基板の一部を金属片でマスクした基板を作製し、他の基板とともに成膜を行った後、マスクを取り蒸着部とマスクされていた非蒸着部の段差を測定して膜厚とした。(Figure 3.2 参照)

測定長さは段差をはさみ 2 mm~3 mm とし、必要に応じ測定長を長くした。測定は各サンプル 4~6 箇所で行い、その平均値を膜厚とした。

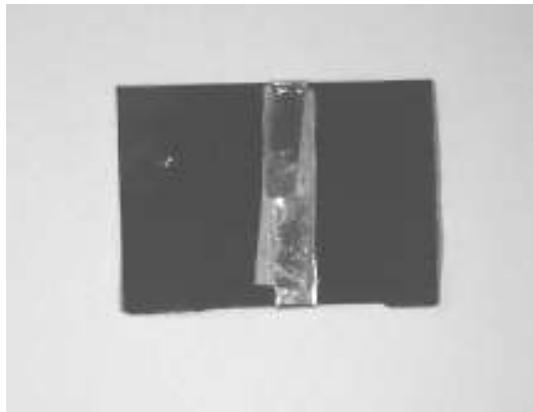


Figure 3.2: Photograph of the metal mask on the substrate for thickness measurement.

The mask is fixed on the substrate with kapton[®] tape.

3.2 薄膜の組成分析

3.2.1 目的

混合材料を蒸着材料とした熱蒸発蒸着法においては、蒸着材料に含まれる物質の諸物性値、例えば物質の融点・昇華点、蒸気圧等の違いによって、蒸着材料と蒸着された薄膜に含まれる元素の割合が異なることが多い。そのため、作製された薄膜がどのような組成を持つかを調べる必要がある。また、薄膜の組成を調べることで、蒸着材料もしくは蒸着条件と薄膜の組成の相関関係がわかり、適切な蒸着材料の作製および蒸着条件の設定のための資料にもなる。

薄膜の組成分析には、X線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)、オーグエ電子分光法 (Auger Electron Spectroscopy: AES)、エネルギー分散型分光法

(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: EDX)などが使用される^{3.2)}。本研究では薄膜の組成分析にラザフォード後方散乱法(Rutherford Backscattering Spectroscopy: RBS)を用いた。RBS分析は、古典力学的に非常によく理解されており、定量性に優れ、非破壊的であるという特徴を有し、膜表面のチャージアップが無い^{3.3,4)}ため選択した。

3.2.2 ラザフォード後方散乱法(Rutherford Backscattering Spectroscopy: RBS)の原理

Figure 3.3にRBSの原理を図示する。RBSで用いられる入射イオンの質量 (M_1) は、ターゲット原子の質量 (M_2) に比べて小さく、 $M_1 < M_2$ の関係にあり、入射イオンは高速で入射するので、深さ方向のエネルギー損失はターゲット原子の原子核による散乱ではなく、主にターゲット試料内の電子との非弾性衝突によって起こる。そのため、入射イオンはターゲット試料内をほぼ直進すると考えることができる。そして、入射イオンのうちほんの一部がターゲット原子と弾性散乱 (ラザフォード散乱) を起こして大きな角度で散乱される。ラザフォード散乱における弾性衝突では、衝突前後で運動エネルギーと運動量が保存される。ターゲット最表面での衝突を考えると、以下の関係がなりたつ。

$$E_0 = \frac{1}{2}M_1v_0^2 = \frac{1}{2}M_1v_1^2 + \frac{1}{2}M_2v_2^2 = E_1 + E_2 \quad (3.1)$$

$$M_1v_0 = M_1v_1 \cos \phi_1 + M_2v_2 \cos \phi_2 \quad (3.2)$$

$$M_1v_1 \sin \phi_1 = M_2v_2 \sin \phi_2 \quad (3.3)$$

ここで、 E_0 、 v_0 、は入射粒子 (質量 M_1) の入射エネルギーと速度、 E_1 、 v_1 は衝突後の入射粒子のエネルギーと速度、 ϕ_1 は散乱角であり、 E_2 、 v_2 、 ϕ_2 、はそれぞれ衝突を受け反跳されたターゲット原子 (質量 M_2) のエネルギー、速度、反跳角である^{3.5)}。

これらの式から E_2 、 v_2 、 ϕ_2 を消去すると次の関係式が得られる。

$$E_1 = KE_0 \quad (3.4)$$

$$K = \left\{ \frac{M_1 \cos \phi_1 + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \phi_1}}{M_1 + M_2} \right\}^2 \quad (3.5)$$

ここで K は運動学因子 (Kinematic factor) と呼ばれる。RBSにおいては入射イオンの質量 (M_1) とエネルギー (E_0)、検出器の角度が既知であるので、散乱イオンのエネルギー

(E_1)を測定することでターゲット原子の質量 (M_2) がわかりターゲット試料に含まれる原子の種類を知ることができる。

次に RBS で得られたスペクトルを用いて、ターゲット試料構成元素の組成比を求める方法について述べる。RBS のスペクトルの高さは、散乱された粒子の個数に関する。ターゲット内のある深さで散乱される粒子の個数は、その位置におけるターゲット原子の原子密度と散乱断面積 σ に比例するため、試料内の各元素の組成比を求めるにはそれぞれの元素のピーク高さ、もしくは、ピークを描くスペクトルの面積を比較すればよい。ピークの高さを用いて元素の組成を求めると、深さ別に元素の組成を求めることができ、面積を用いて元素組成を求めると、試料全体における平均的な元素組成が求まる。ラザフォード散乱における散乱断面積は次式で表される。

$$\sigma(E, \theta) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4 \left\{ \left(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta \right)^{1/2} + M_2 \cos \theta \right\}^2}{M_2 \sin^4 \theta \left(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta \right)^{1/2}} \quad (3.6)$$

ここで、 E は散乱発生寸前の入射粒子のエネルギー、 θ は散乱角、 M_1 、 Z_1 、 M_2 、 Z_2 はそれぞれ入射粒子の質量、原子番号、ターゲット原子の質量、原子番号である。また e は電荷素量である。薄膜分析では E の値として入射エネルギー E_0 を用いてよい^{3.5)}。

上式より散乱断面積がターゲット原子の原子番号の 2 乗に比例することがわかる。散乱断面積に対する補正項などを無視すると、次の近似式が導かれる。

$$\frac{N_B}{N_A} \cong \frac{H_B \sigma_A}{H_A \sigma_B} \cong \frac{H_B}{H_A} \left(\frac{Z_A}{Z_B} \right)^2 \quad (3.7)$$

ここで、 N_i 、 σ_i 、 H_i 、 Z_i はそれぞれ薄膜の構成元素の原子密度、散乱断面積、RBS スペクトルのピーク高さ(もしくは面積)、原子番号である。この式を用いて、組成比を求めることができる。

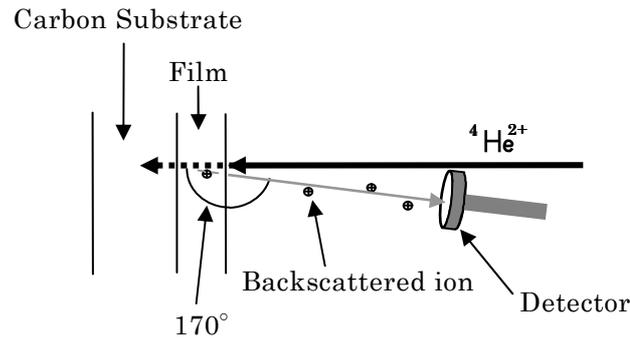


Figure 3.3: Schematic drawing of the principle of RBS.

3.2.3 測定方法

装置は京都大学大学院工学研究科附属量子理工学研究実験センター（Quantum Science and Engineering Center : QSEC）のタンデム型イオン加速器を用いた。この装置の概略を Figure 3.4 に示す。実験に用いたイオンは、デュオプラズマトロンイオン源を用いて発生させた。

測定ではデュオプラズマトロンイオン源を使い発生させた ${}^4\text{He}^{2+}$ を一次イオンとして用いて 2 MeV に加速し薄膜試料へ照射した。一次イオンの入射角度は 0 度、散乱イオン検出角度は 170 ° であり、各薄膜試料へのイオン照射量は 10 μC としたが、添加物の量が少ない試料に関しては照射量を 20 μC ~ 50 μC とした。RBS 測定用の基板にはカーボンを用いた。これは、RBS から得られるスペクトルのピークにおいて、カーボンのピークは薄膜中の酸素のピークよりも低エネルギー側にあるため、ピークの重なりが少なく分析するのに都合が良いからである。

測定では、(100)Si 基板に蒸着した Au 薄膜と薄膜をつけていない Si 基板を標準試料として SSD のチャンネルを調節した。薄膜の組成分析はピークの高さではなくピーク面積を比較して行った。Figure 3.5 に試料台に固定した試料の写真を示す。

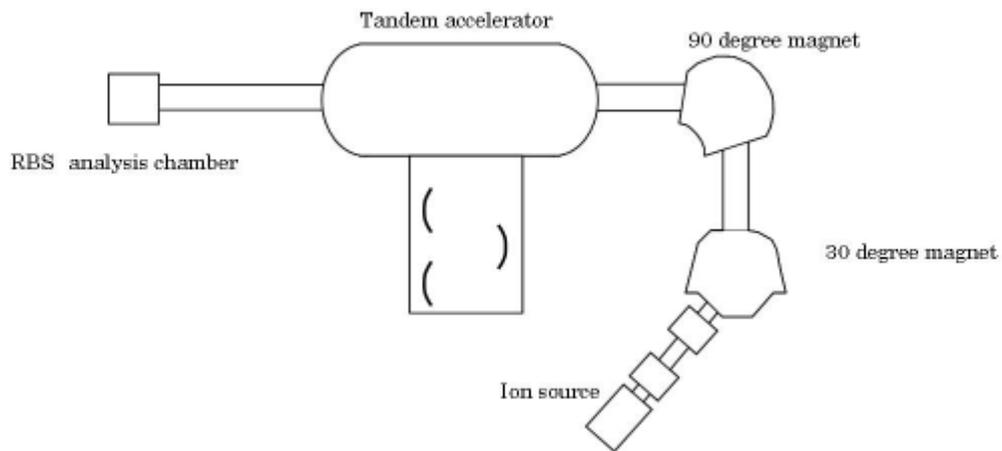


Figure 3.4: Schematic overview of the RBS line with the accelerator.



Figure 3.5: Photograph of the samples on the holder.
The green or purple color square samples are MgO or MgO composite thin films, deposited on the carbon substrates.

3.3 表面観察

3.3.1. 目的

表面形状は薄膜の物性に大きく影響を与える。固体（バルク）内では原子の配置に周期性が見られていたものが、表面ではその周期性が破れることによりバルクと違った電子状態を持つ^{3,7)}。この電子状態は表面の化学結合状態（固体内原子との結合だけでなく不純物

との結合も) や帯電 (静電ポテンシャル) といった影響を直接的に受ける^{3.8,9)}。ここでは表面粗さ、表面結晶の大きさ・形状に注目し薄膜の評価を行う。MgO が絶縁体であることから、表面形状を評価する手段として原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope: AFM) 及び走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM) 用いて観察を行った。

3.3.2.1 原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope: AFM) の原理

AFM は、走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope: SPM) の一種である。

AFM では、カンチレバーの先端に探針と呼ばれる微小な針があり、その先端部が試料表面の原子に接触或いは近接した場合にそれらの間に作用する力を測定して形状を評価する^{3.10)}。AFM の測定方法は大きく分けて 3 種類ある。コンタクトモード (Contact mode) はカンチレバーの変位を直接測定する方法で、試料表面を走査する際、探針に加わる力を測定し、力を一定に保つためにカンチレバーを変位させることで試料表面の形状を測定する。探針が試料表面と接触する力はナニュートン単位であるが壊れやすい試料では損傷を与える可能性がある。ノンコンタクトモード (non-contact mode)、タッピングモード (Tapping mode) はカンチレバーを探針の共振周波数付近で振動させ振動特性の変化を測定する方法である。探針と試料表面が十分に離れた状態はある一定の振幅で振動するが、探針を試料の表面に近づけると、探針と試料との相互作用によって振幅に変化が起こる。

(Figure 3.6 参照) 振幅の変化量はカンチレバーにレーザー光を照射することによって検知し、試料台をフィードバック制御することにより変化量を一定に保持する。 z 方向の変位を測定しながら、 x 、 y 方向へ試料面全体に走査すると、力学量に基づく表面の 3 次元像が得られる。(Figure 3.7 参照) ノンコンタクトモードの場合、探針は試料に触れないので試料の損傷はない。タッピングモードでは、探針は試料に触れるが荷重はコンタクトモードに比べると小さい。

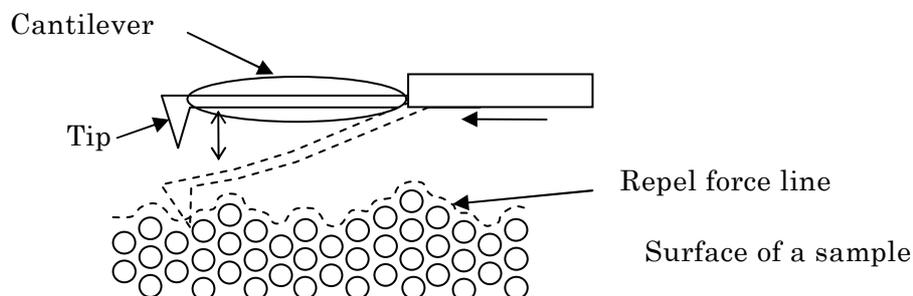


Figure 3.6: Schematic drawing of a tip movement of the tapping mode.

There is a tip on one end of the cantilever. When the tip moves into the repelled area, the tip is deflected by the repel force.

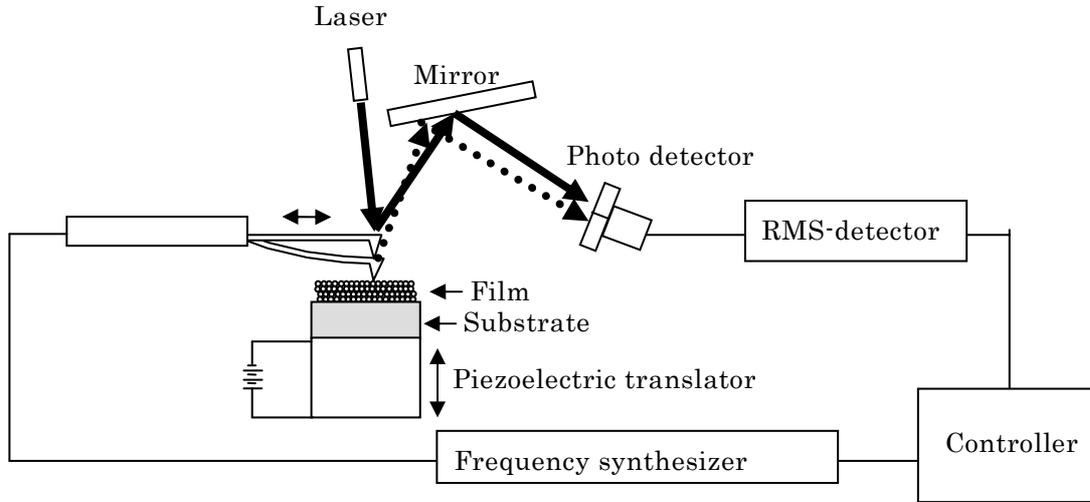


Figure 3.7: Schematic drawing of a dynamic mode AFM.

3.3.2.2 測定方法

本研究では京都大学工学部所有の Digital Instruments 社の Nano Scope III を使用し、タッピングモードを用いて試料を測定した。タッピングモードでの測定は同機のコンタクトモードの測定に比べて試料表面への触圧が 1/50 程度であるため、試料表面を傷つける度合いが少なく、探針先端部の損傷も少ない^{3.9)}。試験片には、一辺 5 mm 程度の四角形の Si(100) ウエハーに成膜したものをを用いた。測定範囲は $500 \times 500 \text{ nm}^2$ 、ピクセル数は 512×512 とし、1 試料当り複数箇所測定を行った。探針には Nano World 社製シリコン単結晶プローブ NCH-10T を使用した。未使用時の探針先端部は 15 nm 以下である。探針先端の先鋭度合いは探針によってバラツキがあり、また測定に用いることで磨耗する。AFM によって得られるイメージは探針の先端の形状に大きく影響されることより、一定の鋭さを持った探針を用いて測定を行うのが望ましい^{3.11)}。そこで、実験に供試する探針は、膜厚 100 nm の MgO 膜を標準片としてスキャンをして二乗平均粗さ (Root Mean Square Roughness: RMS 粗さ) を求め、一定以上の粗さを示した針のみ使用した。また、使用中も必要に応じて標準片を測定し、RMS 粗さの数値が小さくなると使用を止めることとした。

測定によって得られた高さ情報を基に、式 3.8 を用いて算出した。

$$W_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (h(x_i) - \bar{h})^2} \quad (3.8)$$

ここで n は測点の数、 $h(x_i)$ は i 番目の測点における高さである。 \bar{h} は式 3.9 によって求められる高さの平均値である。

$$\bar{h} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n h(x_i) \quad (3.9)$$

RMS 粗さの定義の模式図を Figure 3.8 に示す。

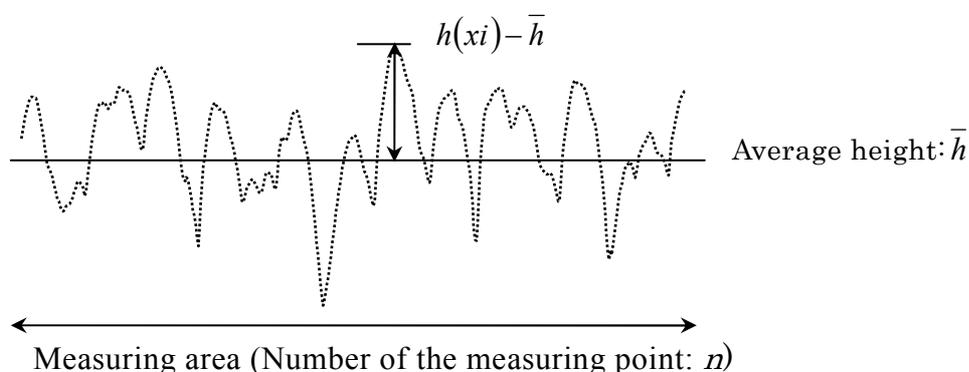


Figure 3.8: An image of an average height of a surface.

RMS 粗さは、AFM 測定でよく使用される表面形状の指標であるが、式 3.8 に示されるようにその評価は垂直方向に関してのみであり、水平方向の情報は反映されない。そのため、例えば薄膜表面に現れている結晶粒子の大きさの分布、或いは格子構造に起因するテラス、表面のうねりなどの 3 次元の形状の評価は出来ない。そこで、本研究では RMS 粗さに加えて 2D Power Spectral Density (2D-PSD) の手法を用いて表面形状を評価した。2-PSD は空間の連続した 2D フーリエ変換の 2 乗の係数であると定義される。2D-PDS は次式により計算される^{3.11)}。

$$F(k_x, k_y) = \left(\frac{L}{N}\right)^2 \sum_{x=0}^{N-1} \sum_{y=0}^{N-1} z(x, y) \cdot \left\{ \cos \left[2\pi \left(\frac{k_x x}{N} + \frac{k_y y}{N} \right) \right] + i \cdot \sin \left[2\pi \left(\frac{k_x x}{N} + \frac{k_y y}{N} \right) \right] \right\} \quad (3.10)$$

$$k_\theta^2 = k_x^2 + k_y^2 \quad (3.11)$$

$$PSD(k_\theta) = \frac{1}{L^3} \sum_{n=0}^N |F(k_x, k_y)|^2 \quad (3.12)$$

ここに、 $F(k_x, k_y)$ は断面の高さ $z(x, y)$ の 2D 高速フーリエ変換(Fast Fourier Transform: FFT)、 L は AFM イメージのスキャンサイズ、 N は 1 ライン当りのピクセル数である。PSD と RMS 粗さの間には

$$PDS = RMS^2$$

の関係がある

3.3.3.1 走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM) の原理

SEM は、真空中で電子銃から出た電子ビームを、コンデンサレンズで細く絞った後、CRT テレビのように試料表面を走査させ、照射により試料から出てくる二次電子を二次電子検出器でとらえ、その量を明るさに変換しディスプレイ上で表面の状態を再現し観察する装置である。

二次電子は、一次電子を試料に照射した際に試料を構成している原子より放出される電子であり、一次電子のエネルギーが変化してもそのエネルギーは 50 eV 以上のエネルギーを持つものは少なく、従って試料表面付近より発生したものしか真空中に放出されず表面観察に使用される^{3.12,13)}。

電子顕微鏡での倍率は、プローブの走査距離とモニター画面の幅との比である。解像度は短波長になるほど高くなるため、加速電圧を上げて波長を短くするなどの方法が取られる。しかし、加速電圧が高くなると一次電子の試料への進入が深くなり、試料の最表面からの信号が受け取り難くなることから、表面を解像度良く低加速度で観察するには電界放出型走査電子顕微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscope: FE-SEM) を使用する^{3.12)}。

SEM の電子の発生方法は下記の 2 種類がある。

- 熱電子放出型：フィラメントに細いタングステンの針金を使用して熱電子を発生させる。汎用 SEM に用いられる。
- 冷陰極電界放出型：タングステンのエミッタを使用し、電界放出により電子を引き出す。高分解能 SEM に使用される。

その他に、電界放出現象を利用し、金属のエミッタに ZrO を塗って仕事関数を落とした上、加熱し電子を放出させるショットキー欠陥型(加熱電界放出型とも呼ばれる)もある^{3.14)}。

Figure 3.9 に SEM の模式図を示す。

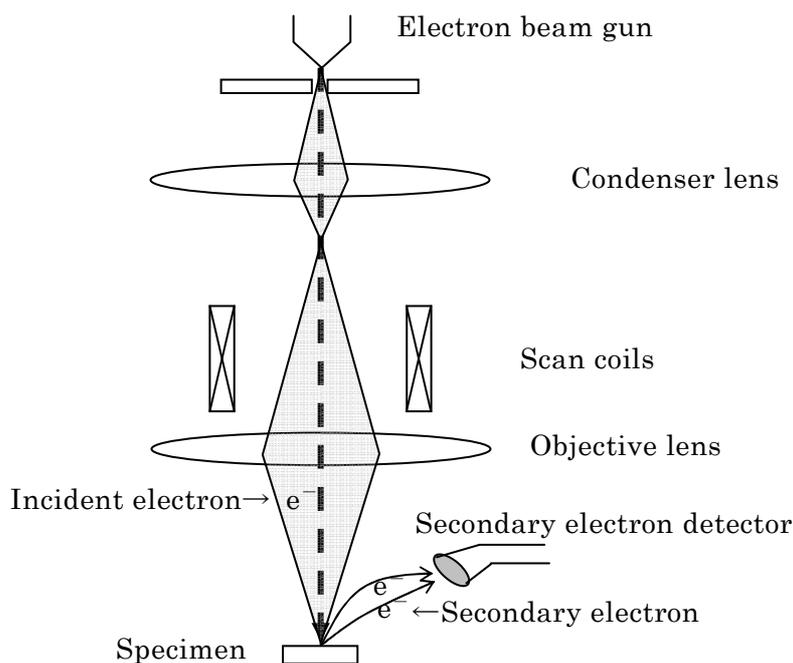


Figure 3.9: Schematic drawing of an SEM.

3.3.3.2 測定方法

本研究では、観察に二種類の SEM を使用した。一つは三和研磨工業株式会社所有の株式会社日立製作所の汎用 SEM S2400S であり、主として蒸着材料の観察に用いた。もう一つは京都大学工学部所有の株式会社日立製作所日立 S4300 で汎用 FE-SEM であり、薄膜の観察に用いた。蒸着材料観察では、材料が絶縁物のために金コートを行い、表面に導電性を付加した後、400～6000 倍程度の倍率で焼結の度合いや結晶の形等を観察した。薄膜の観察は、Si(100)基板に蒸着した薄膜を試料として倍率 20 万倍で行った。膜表面の微細な凹凸が隠れてしまうため、試料への金コートは行わなかった。

3.4 結晶性分析

3.4.1 目的

多くの研究により、薄膜の結晶性は二次電子放出現象に影響を及ぼすことが報告されており、薄膜の結晶性は温度、成膜速度、成膜条件に影響されることが知られている^{3.15,16,17}。さらに、本研究で行ったように MgO に他の物質を添加した蒸着材料を使用して成膜を行った場合もまた、濃度によって結晶性が変化することが知られている。X 線回折法 (XRD) は、物質に X 線を照射して回折方向や回折線の強度を測定することにより結晶構造や結晶

濃度を評価する方法であり、結晶性を評価する最も簡便な方法として使われている^{3.18)}。本研究でも、作製した薄膜の結晶性を評価する手段として XRD 法を利用する。

3.4.2 X線回折法(X-ray Diffraction : XRD) の原理

Figure 3.10 に結晶中での各原子の規則的な配列を表す。これらの原子を通るような面（格子面）を考えたとき、結晶はこれらの面が等間隔で無数に並んでできたものと見なすことができる。回折現象は格子面から反射した X 線が相互に干渉した結果起される。今、格子面間隔を d 、X 線の波長を λ 、 n を整数、X 線の入射角を θ とすると、光路差 $2d\sin\theta$ が波長の整数倍 n に等しい場合、X 線同士の干渉が起こり、強度が強められる^{3.18)}。このときの条件をブラッグの条件と呼び、

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (3.13)$$

で示される。X 線回折計では既知の λ を用い、 θ を変化させたときの強度変化を測定して格子面の間隔 d を求める。(Figure 3.11 参照)

以上より、XRD 法を用いるとそれぞれの格子面間隔について強度測定を行うことができる。結晶物質において、原子の配列や原子・分子間の距離は固有であり物質が異なれば回折パターンも異なる。そのため、回折パターンより試料に含まれている結晶成分を同定することが可能となる。

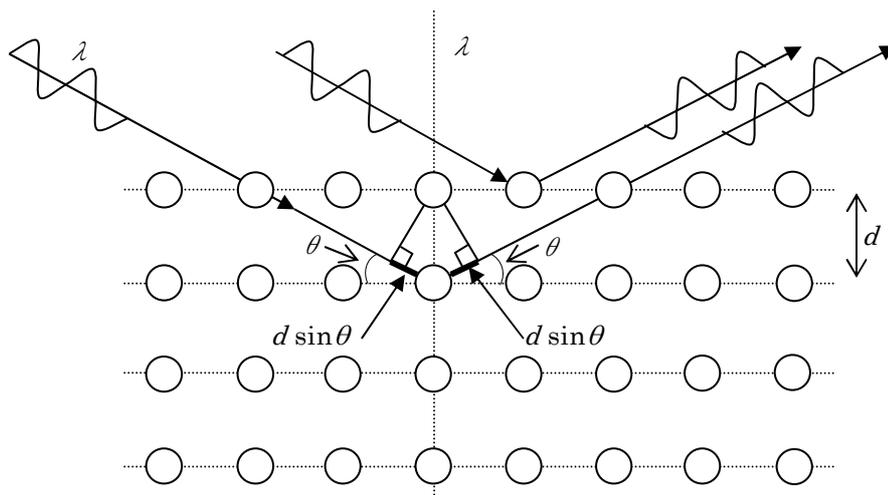


Figure 3.10: Reflection of X-ray from the atoms in lattice planes.

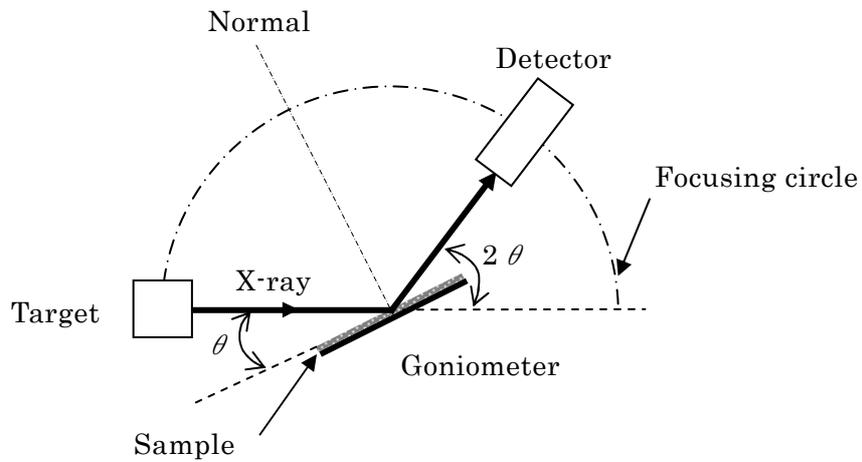


Figure 3.11: Schematic drawing of the X-ray diffraction equipment.

3.4.3 測定方法

本研究では、 θ - 2θ 法にて解析を行い、入射 X 線には $\text{CuK}\alpha$ 線を、薄膜の基板には $\text{Si}(100)$ を用いた。測定装置に関しては複数の装置を用いて測定を行ったため、装置及び電流・電圧等の測定条件に関して後述する。膜厚は $240\text{ nm}\sim 380\text{ nm}$ とした。測定用サンプルホルダーにセットした基板写真の一例を Figure 3.12 に示す。これは京都市産業技術支援センター所有の mac-science 社製 MAX3 に使用されている基板ホルダーである。

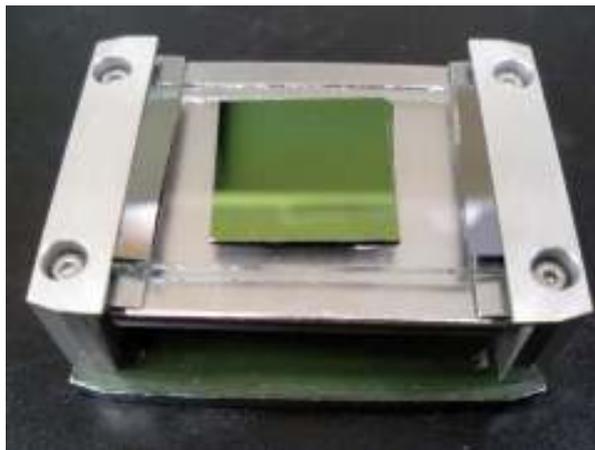


Figure 3.12: Photograph of a sample fixed on a glass substrate, for XRD measurement. The glass substrate is fastened with springs in the sample holder.

3.5 薄膜の欠陥準位・不純物準位の測定

3.5.1 目的

近年、低エネルギーのイオン衝撃による MgO 薄膜からの二次電子放出現象に関して、従来説明されてきたオージェ型二次電子放出のほかに、エキソ型と呼ばれる二次電子放出機構が重要な働きをしているという考えが出てきている。現在のところ、エキソ型二次電子放出とはオージェ型以外の電子放出を指す。例えば、物質中の欠陥準位や不純物準位より、本来その物質が持っているバンドギャップよりも少ないエネルギーで放出される二次電子放出もこの中に含まれている。SEM の観察によると、MgO 保護膜は柱状結晶の集まりであることが分かる。(Figure 3.13 参照) 結晶中には Figure 3.14 で模式したような酸素やマグネシウムの欠陥による欠陥準位があり、結晶粒界にも欠陥が多数存在することが知られている。さらに結晶では添加物による不純物準位が形成されていると考えられる。これらの準位の形成により、電子は本来存在し得ない禁制帯中に一時的に存在出来ることから薄膜の二次電子放出に影響を与え得ると考えられている。

本研究で行った MgO への酸化物の添加は、不純物準位の形成や原子半径の違いによる格子歪を起すことを期待するものである。膜中の添加物濃度の変化に伴う、準位やその量の変化を調べるため、本研究ではカソードルミネッセンス(CL)による測定を試みた。

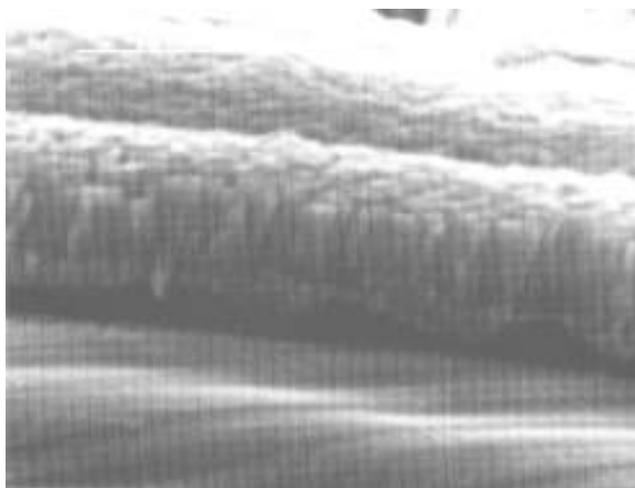


Figure 3.13: SEM image of MgO film which is deposited on metal substrate by EB deposition method. (Magnification: 30,000)

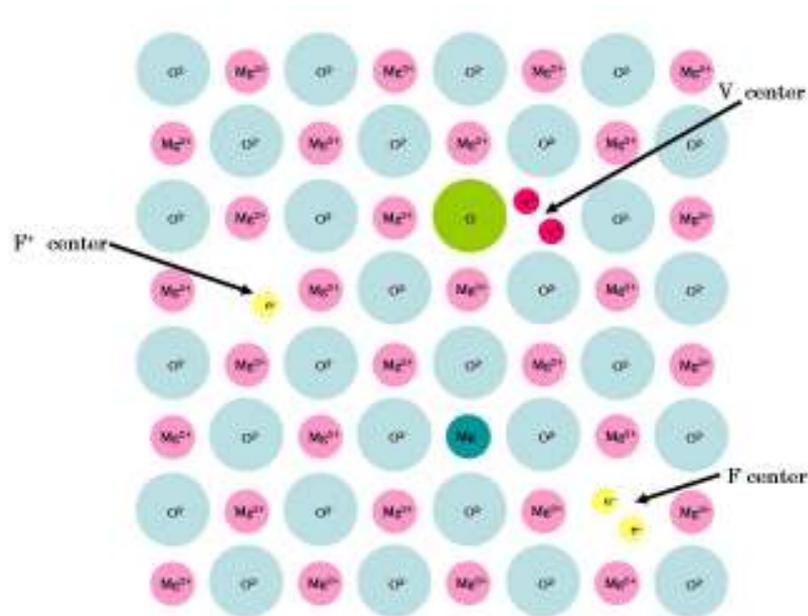


Figure 3.14: Schematic drawing of oxygen and magnesium vacancies in MgO crystal.

3.5.2 カソードルミネッセンス(Cathode Luminescence: CL)の原理

電磁波を物質に照射すると、直接遷移を行う物質では発光 (Luminescence) が起こる。これらの発光現象は、物質内の電子準位間の遷移によって起こり、蛍光やりん光と呼ばれる。この発光の波長や強度を分析することでバンドギャップや各種欠陥のエネルギー準位、転位・歪などの情報を得ることが出来る^{3.19)}。

電子線を照射することで生ずる発光をカソードルミネッセンス (Cathode luminescence: CL) と呼び、この現象を利用した微小領域の材料評価法を CL 法と呼んでいる^{3.19,20)}。CL を測定する為には電子源と発光を測定する分光器からなる装置が必要であり、通常測定は SEM に分光器を取り付けた形で行う^{3.20)}。(Figure 3-15 参照) CL の特徴は、真空中で測定できること、電子の加速エネルギーが大きいことよりバンドギャップの大きい酸化物でもバンドギャップが容易に測定できること、空間分解能が μm 程度で SEM 像と比較でき、結晶中の欠陥や転移がある場所を特定できることである。しかしながら、間接遷移型の物質では発光が弱く感度が悪い^{3.19)}。

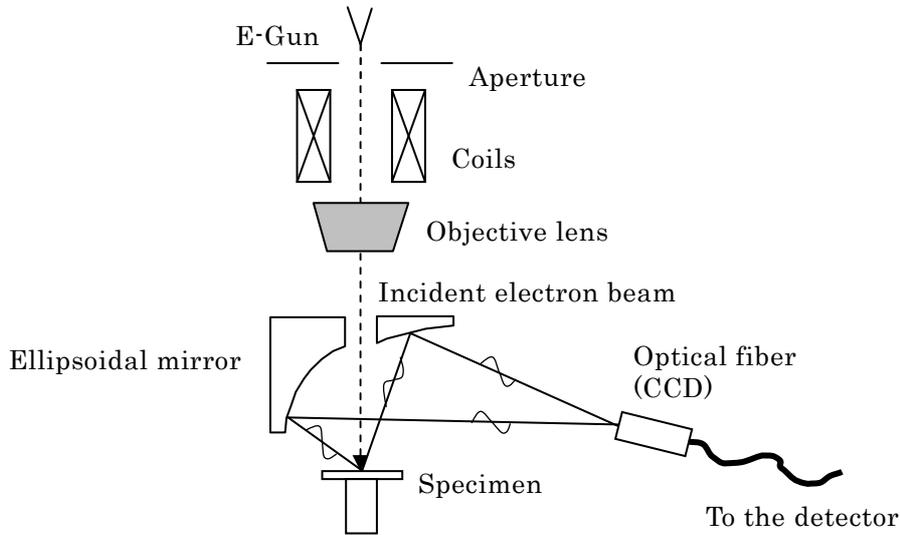


Figure 3.15: Schematic drawing of the position of the ellipsoidal mirror and optical fiber.

3.5.3 測定方法

測定は京都大学工学研究科電子工学専攻所有の、日本電子株式会社の SEM JSM6500F に Gatan Inc. の CL 測定装置 MonoCL3 を組み合わせた装置を使用して行った。測定条件を以下に示す。

Scanning wave length (nm)	:	200~860
Acceleration voltage (eV)	:	5.0
Ampere (μ A)	:	70
Step size (nm)	:	2.0
Slit (mm)	:	4.0
Dwelling time (Sec)	:	2.0
Grating (1/mm)	:	1800
Magnification	:	10,000

測定にはシリコン(100)基板の上に MgO 或いは MgO 複合材を膜厚 300 nm~350 nm に成膜した小片 (5 mm×5 mm) 試料を用いた。(Figure 3.16 参照)

CL 測定における入射電子の進入範囲 Re の大きさは、経験的に次式で求められている。

$$Re = (2.76 \times 10^{-2} A / \rho Z) E^{1.76} [\mu m] \quad (3.14)$$

ここに、 ρ は物質の密度 [$g \cdot cm^{-3}$]、 E は入射電子のエネルギー [keV]、 A は質量数 [$g \cdot cm^{-3}$]、 Z は原子番号である^{3,20)}。測定物質を MgO 、加速エネルギーを $5 keV$ とした場合、 Re は約 $300 nm$ となる。小数キャリアの広がりには最大で Re の約 2 倍であるので発光域は約 $600 nm$ となり、膜厚を超えて基板に達してしまう。基板の材質である Si は、間接遷移型の物質であるために発光が弱く、従って測定結果への影響は少ないと考えられるが、基板に使用している Si ウエハの CL 測定を行い影響の程度を確認した。測定で得られた発光強度は相対強度ではあるが 1000 未満であった。後述するが、 MgO 及び MgO 複合材料膜の測定では殆どが数万カウントの強度を持っており、それらの比較においてはわずかな影響しか及ぼさないと判断した。(Figure 3.17 参照) CL 測定は光軸の合わせ方により同一試料でもピークの強弱が出来るためサンプル間の強度の比較が難しい。そこで薄膜からの発光ではないと考えられる波長 $226 nm$ 、 $228 nm$ の 2 点の強度の平均値を測定結果毎に求め、これらを基にスペクトルを補正しデータの比較を行った。

次に、各スペクトルの中にどのようなピークがあるかを明らかにするため、Gaussian 分布の式(3.15)を使用してピーク分離を行った。

$$y = \frac{a_0}{\sqrt{2\pi}a_2} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-a_1}{a_2}\right)^2\right] \quad (3.15)$$

ここで a_0 =amplitude

a_1 =center

a_2 =width (std. dev)



Figure 3.16: Photograph of the specimens for cathode luminescence measurement.
The five samples are fixed on the carbon tape on the stage.

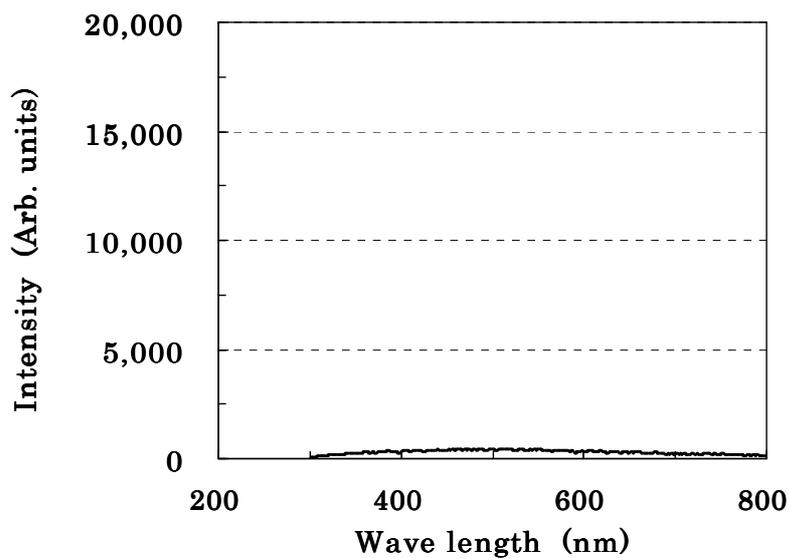


Figure 3.17: CL spectra of Si wafer used as a substrate.

3.6 結言

本研究では膜厚測定には粗さ計を、組成分析では RBS を、表面観察には SEM と AFM を、結晶性の測定には XRD を、そして結晶の欠陥に関しては CL を用いた。本章では研究で用いたこれらの機械及び薄膜の分析法の説明を行った。これらの装置による測定結果および考察に関しては 5 章及び 6 章において述べるものとする。

参考文献

- 3.1 金原粲, 藤原英夫, “応用物理学選書 薄膜”, 裳華房, p.37 (1979).
- 3.2 李正中 (株)アルバック訳, “光学薄膜と成膜技術”, アグネ技術センター, p.404 (2002).
- 3.3 L. C. Feldman, J. W. Mayer (栗本一男, 他訳), “表面と薄膜技術の基礎”, 海文堂, p.13 (1989).
- 3.4 R. Kim, Y. Kim, Y-U. Lee, H-J. Kim, J-W. Park, Surface and coatings Technology, **161**, pp.52-57 (2002).
- 3.5 J. R. Tesmer, *et.al*, “Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis”, materials research society, p.37 (1996).
- 3.6 本田健一 他編集, “表面・界面工学体系・上巻基礎編”, (株)フジ・テクノシステム, p.557 (2005).
- 3.7 A. Zangwill, (平木昭夫他訳), “表面の物理学”, 日刊工業新聞社, p.64 (1991).
- 3.8 C.Kittel (宇野良清ほか訳), “固体物理学入門 (下巻) 第7版”, 丸善株式会社, p.44 (2002).
- 3.9 G. Binning, C. F. Quate, and C. Gerber, Phys. Rev. Lett., **56**, pp.930-933 (1986).
- 3.10 日本表面科学学会編, “ナノテクノロジーのための走査プローブ顕微鏡”, 丸善株式会社, p.44 (2002).
- 3.11 S. J. Fang, S. Haplepete, W. Chen, C. R. Helms, and H. Edwards, J. Appl. Phys. **82**, pp.5891-5898 (1997).
- 3.12 本田健一 他編集, “表面・界面工学体系・上巻基礎編”, (株)フジ・テクノシステム, p.747 (2005).
- 3.13 高木俊宣, “電子・イオンビーム工学”, 電気学会, p.30 (1995).
- 3.14 本田健一 他編集, “表面・界面工学体系・上巻基礎編”, (株)フジ・テクノシステム, p.751 (2005).
- 3.15 E. -H. Choi, H. -J. Oh, Y. -G. Kim, J. -J. Ko, J. -Y. Lim, J. -G. Kim, D. -I. Kim, G. Cho, and S. -O. Kang, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.**37**, pp.7015-7018 (1998).
- 3.16 Y. Kaneko, N. Mikoshiba, and T. Yamasita, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.**30**, No.5 pp.1091-1092 (1991).
- 3.17 A. Ide-Ektessabi, H. Nomura, N. Yasui, Y. Tsukuda, Surface and Coating Technology **163-164**, pp.728-733 (2005).
- 3.18 B. D. Cullity (松村源太郎訳), “X線回折要論”, (株)アグネ, p.387 (1980).
- 3.19 関口隆史, 山本直記, 電子顕微鏡, Vol.**33**, pp.186-190 (1998).
- 3.20 平尾一元監修, “ナノマテリアル工学体系 第一巻ニューセラミックス・ガラス”, (株)フジテクノシステムズ, pp.511-517 (2005).

第4章 二次電子放出測定

4.1 研究背景

プラズマディスプレイパネル (PDP) において、放電ガスイオンの衝突によって保護膜より放出される二次電子は、放電開始電圧と維持電圧を低下させる役割を持っている。二次電子とは、電子、光子、イオン、中性粒子などが固体表面に衝突した際に固体表面より放出される電子のことで、PDP における二次電子の放出は、主として保護膜表面へのイオンの衝突によると考えられている^{4.1)}。

保護膜の研究で使用される二次電子放出の測定方法は大きく分けて 2 種類ある。1 つはファラデーカップの中に置かれた試料にイオンビームを照射し、イオンの衝突によって放出された二次電子を正に荷電されたコレクターと呼ばれる金属プレートに捕集して測定する方法である。この方法はイオンの衝突エネルギー、衝突イオンの量、真空度などを管理できるため、二次電子放出の機構を解明する上で都合が良い。この測定方法で求められた二次電子放出比をイオン衝突二次電子放出比(γ_i)と呼ぶ。しかしながら、実際のパネル中で起こっている二次電子放出現象では、固体へのイオン衝突の他に様々な要因が含まれるため、この方法で求められた γ_i は実装機での評価と必ずしも対応しない。

もう一つは、PDP の放電セル内の状態を模擬的に再現した空間で放電させ、放電開始電圧より γ を算出する方法であり、近年よく用いられる。この方法で求められた γ は、実装機で得られる値に近いものとされる。しかし、前述したように放電開始電圧より算出された γ にはいろいろな要素が含まれるため、得られた結果からイオン衝突による二次電子放出現象を考察するのは困難である。この様に両者とも長所短所があるため、研究者は必要に応じて測定方法を選択してきた。

誘電体の二次電子放出の定量的測定は、測定中に発生する誘電体表面の帯電や帯電に起因する固体内部の電気的変化などが原因で困難であり、また対象となる市場が限られていることより、いわゆる標準機となる測定装置は現在のところなく、各研究グループが装置を自作しているのが現状である^{4.2)}。

本研究では井手研究室において作製した、イオン衝撃二次電子放出測定装置および放電開始電圧測定装置を用いて二次電子放出を測定した。

4.2 イオン衝撃二次電子放出の測定

4.2.1 イオン衝撃二次電子放出の原理

イオン衝突二次電子放出の機構は、イオンが高速で試料に衝突するカイネティック

(Kinetic)型と低速で衝突するポテンシャル(Potential)型に大別される。

カインティック型では、試料にイオンが衝突する際、入射イオンが持つ運動エネルギーを試料中の電子が受け取ることにより、電子が表面に移動し放出される。そのため、放出される電子の数は入射されるイオンの運動エネルギーによって異なる。また放出には閾値以上の運動エネルギーを必要とし、この閾値は物質によって異なる^{4.3,4)}。

これに対し、ポテンシャル型の電子放出は、入射イオンが試料表面に十分近づいた際に起こるトンネル効果に起因するとされる。トンネル効果の発生は、入射イオンと試料表面の距離、入射イオンのポテンシャルエネルギー、さらに試料のバンドギャップや電子親和力によって異なる。そのためポテンシャル型の電子放出は、入射イオンの運動エネルギーとは関係なく、種類や試料の表面状態の影響を受けるとされている^{4.4)8)}。

ポテンシャル型電子放出はさらにオージェ中和 (Auger neutralization) と共鳴中和 (Resonance neutralization) + オージェ脱遷移 (Auger de-excitation) に分けられる。

1)オージェ中和 (Auger neutralization) (Figure 4.1 参照)

オージェ中和では、試料表面より入射イオンへ電子の移動が起こり移動により生じたエネルギーが試料内の他の電子に受け取られる。もしこのエネルギーがバンドギャップ+電子親和力より大きい場合は、その電子は真空中に放出されて二次電子となる。

2)共鳴中和(Resonance neutralization)+オージェ脱遷移(Auger de-excitation)

(Figure 4.2 参照)

共鳴中和では、試料表面の荷電子帯にある電子がトンネル効果により入射イオンの中で元の荷電子帯に近いエネルギー準位に移動し、入射イオンが準安定或いは励起状態の原子となる。このエネルギー的に不安定な原子が、この後以下の経路のどちらかをたどって安定化し、その際エネルギー的に条件を満たせば二次電子放出現象を伴う。

- ・準安定或いは励起状態の原子はエネルギーを放出して基底状態に戻り、その際に放出したエネルギーを試料表面の電子が受け取り、二次電子として放出する。
- ・試料表面の荷電子帯よりもう一つの電子が原子の基底状態に移動し、準安定状態の原子の中の電子を二次電子として放出する。

いずれの過程を経る場合も、二次電子が放出されるには次式 4.1 を満たす必要がある^{4.3)}。

$$E_i^i > 2(E_g + \chi) \quad (4.1)$$

絶縁体が MgO である場合、バンドギャップ(E_g)は 6 eV~7.3 eV、電子親和力(χ)は 0.85 eV~1.0 eV であるため、ポテンシャル型の電子放出が可能なる E_i^i は最低でも約 14 eV 必要となることが分かる^{4.9)}。

先に述べたカインティック型イオン放出の閾値は、MgO では Ne+Xe(4%)混合ガスをイオン化して照射した場合は 250 eV 程度と報告されており、入射イオンのエネルギーがそれ以下の場合ではポテンシャル型の電子放出のみが起こるとされている^{4.10)}。PDPセル内においてイオンのエネルギーは 2 eV~数 10 eV であるとされており、従ってポテンシャル型の電子放出が重要であるとされる^{4.11,12)}。

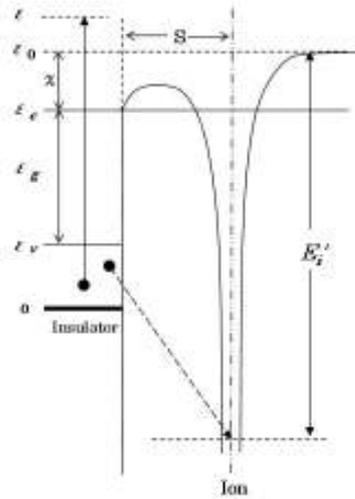


Figure 4.1: Schematic diagram of Auger neutralization of an ion^{4.8)}.

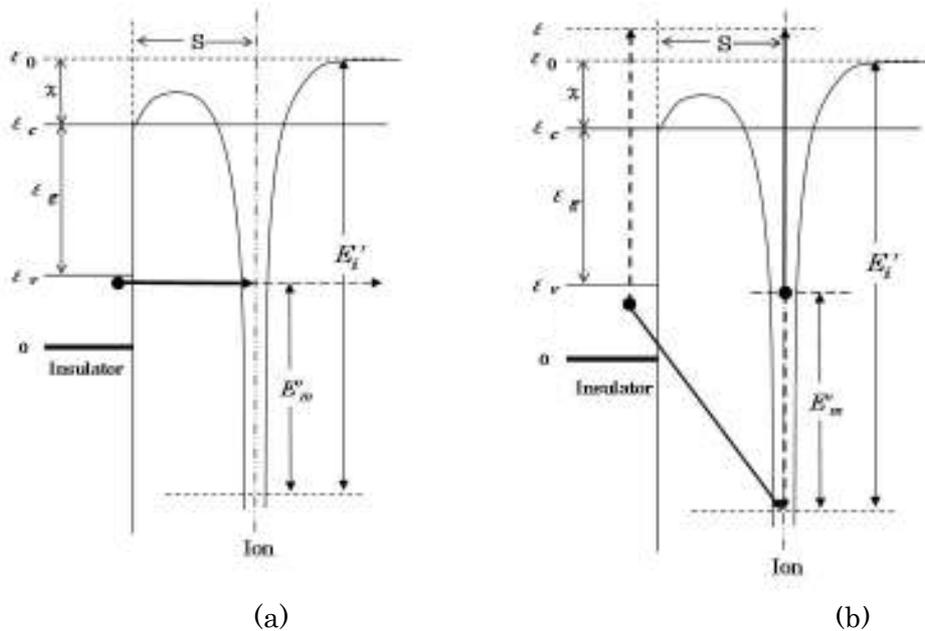


Figure 4.2: Schematic diagrams of Resonance neutralization of (a) an ion and (b) Auger de-excitation of an excited atom^{4.8)}.

Table 4.1: Definition of physical parameters.

ε	:Energy of an excited electron
ε_0	:Energy of vacuum level
ε_c	:Energy of the bottom of conduction band
ε_v	:Energy of the top of valence band
ε_g	:Band gap
χ	:Electron affinity
E'_i	:Ionization energy at a distance s from the solid surface
E'_m	:Excitation energy at a distance s from the solid surface

4.8)

4.2.2 イオン衝撃二次電子放出測定装置の開発

本実験では2種類の装置を使用した。(Figure 4.3, 4.4 参照) 主として測定に用いたのは放電型イオン源を持つ低エネルギー型測定装置 (Type-2, Figure 4.4) であり、もう一方の測定装置 (Type-1, Figure 4.3) は本研究の初期に使用したもので、熱電子型イオン銃をイオン源として用いた。Type-1 は測定時のイオン加速電圧が 500 eV~1000 eV であり、コレクターの形状、イオン源、イオン源と試料の距離が異なるなどの点を除いて、排气系、測定・コントロール系等は Type-2 とほぼ同じ仕様である^{4.13-15)}。それ故、本章では Type2 に関して説明を行い、Type-1 に関しては測定条件を示すにとどめる。

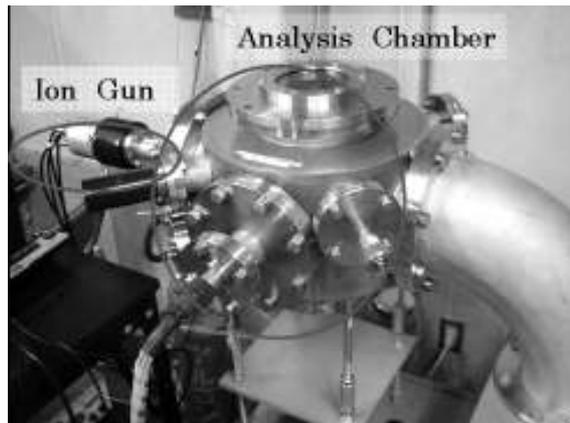


Figure 4.3: Overview of the secondary electron emission measurement equipment; Type-1

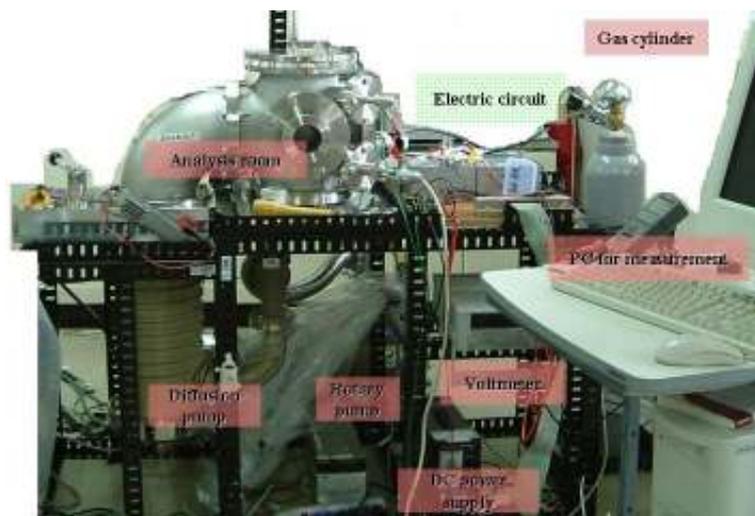


Figure 4.4: Overview of the secondary electron emission measurement equipment; Type-2

4.2.3 測定原理

装置は排気系、チャンバー、イオン源、コレクター及びそれらの電源、そしてコントロール部に分けられる。(Figure4.4 参照)

排気系には油拡散ポンプ（株式会社アルバック製、ULK-06A）を用い、粗引き用及び油拡散ポンプの後背ポンプ用としてオイルロータリーポンプ（株式会社アルバック製、D-650K）を使用した。真空度の測定は真空度に応じてピラニーゲージ（株式会社アルバック製、GP-S）、電離真空計（株式会社アルバック製、GI-M2）を使用した。真空系統図を Figure 4.5 示す。放電ガスには Ne を使用し、ガスの流量調整にはコフロック株式会社製 MASS FLOW CONTROLLER 3660 及び CR-300 を組み合わせて使用した。

Figure 4.6 はイオン源及びコレクターの模式図及びイオン源の写真である。このイオン源はシリンダー型の陽極と棒状の陰極からなり上部より放電ガスが導入される。

イオンの発生方法と加速について説明する。まず、ガスをシリンダー型陽極に導入し、シリンダー内部に置かれた棒状の陰極とシリンダー型陽極に電圧を印加すると、放電が起こりイオンと電子が発生する。この内、電子は陽極であるシリンダーに吸収され、イオンは導入されるガスの圧力でシリンダー底部にある直径 1 mm の穴から外部へと押し出される。シリンダーより取り出されたイオンはシリンダーに印加されている正の電圧により加速され、アインツェルレンズにより集束された後、測定部内部に取り入れられて試料表面に到達する。イオンの持つエネルギーはシリンダーに印加される電圧により異なる。Figure 4.7 にシリンダーへの印加電圧とイオンのエネルギーの関係を示す^{4.16)}。

測定部は電子を捕集するコレクター、試料および試料を固定するターゲットホルダーより成っている。試料表面に到達したイオンの量は試料を固定しているターゲットホルダーを通して電圧として測定され、電流に換算される（この電流をターゲット電流 (I_t) とする）。イオン源の陰極用電源には株式会社高砂製作所製直流安定化電源 TMK1.0-50、陽極用電源には菊水電子工業株式会社製 PMC500-0.1A を使用した。アインツェルレンズに印加する電圧は松定プレジジョン株式会社製の定電圧・定電流電源 PL-18-2 を用いて発生させた。

イオンが照射されると試料表面より二次電子が放出される。しかし、試料が誘電体の場合には、試料表面はイオン照射と二次電子放出の結果正に帯電しているため、二次電子は表面に引き戻されると考えられる^{4.17)}。試料表面に留まっている電子は、コレクターに正の電圧を印加していくに従い持っているエネルギーに応じてコレクターに捕集される。コレクターに印加する電圧は、松定プレジジョン株式会社製の定電圧・定電流電源 PL-650-0.1 を用いた。捕集に必要な電圧は試料により異なるが、本機のコレクターは-650V から+650V までの電圧を印加出来、本研究で用いた試料に関しては十分に対応出来る。今試料に照射されるイオンビームによる電流値を $eJ_{i0}(>0)$ 、試料表面より放出される二次電子による電流値 $eJ_{e,t}(>0)$ とするとターゲットに流れる電流値 (I_t) コレクターに流れる電流値 (I_c) は以下のように表せる。但し、 e は電子素量でありコレクターに印加される電圧は正である。尚、測定ではイオンや電子の数は電圧として測定した後、電流に換算した。

ターゲットの電流値 (I_t)

$$I_t = eJ_{i0} + eJ_{e,t} \quad (4.2)$$

コレクターの電流値 (I_c)

$$I_c = -eJ_{e,t} \quad (4.3)$$

二次電子放出比の算出は次式で行う。

$$\gamma = \frac{J_{e,t}}{J_{i0}} = \frac{-I_c}{I_t + I_c} \quad (4.4)$$

測定により得られたデータはパソコンによって記録した。データ記録のために必要な測定回路および制御プログラムは本研究室で開発した^{4.16,18-20)}。

コレクターへの印加電圧は三和電気計器株式会社製 PCI-2725A を用いて測定し、回路を通じてパソコンに読み込ませた。

ターゲット電流およびコレクター電流の測定には株式会社アドバンテスト製の R6441C を用いて抵抗にかかる電圧として測定し、電流量に換算した。 I_t 、 I_c の値はプログラム制

御より 1 秒に 1 回ずつ交互にパソコンに取り込まれる。リレー回路図、測定画面及び測定結果の一例を Figures 4.8, 4.9, 及び 4.10 に示すとともに、イオン衝突二次電子放出の測定条件を Table 4.2 に示す。

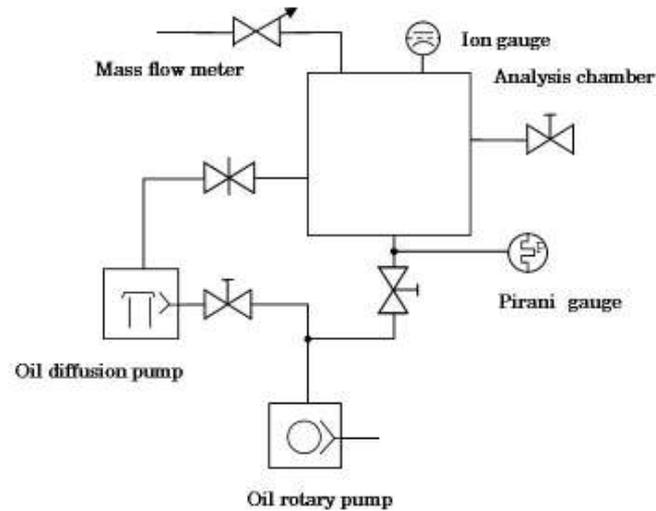


Fig. 4.5: Schematic drawing of the evacuation system for the discharge voltage measuring equipment.

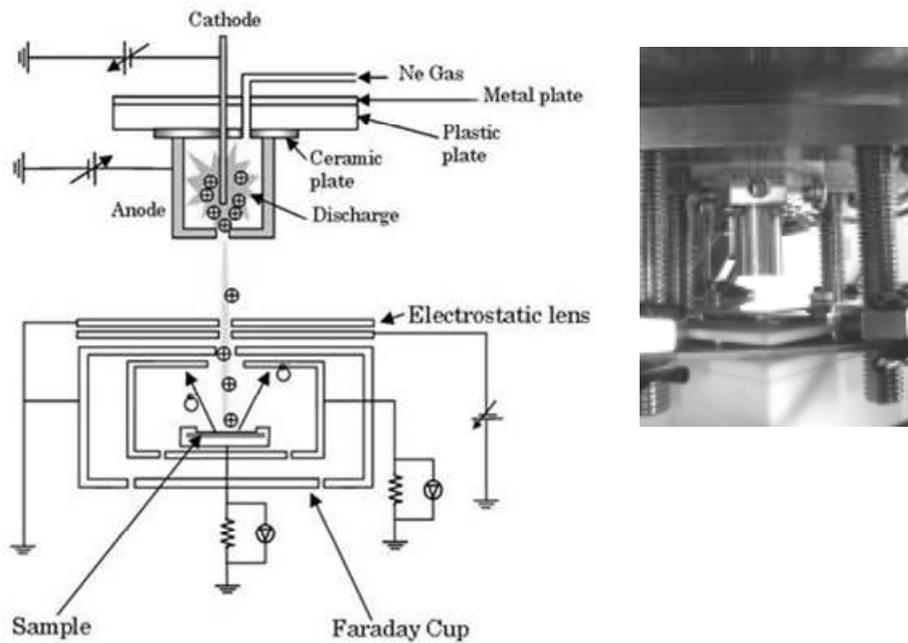


Figure 4.6: Schematic drawing of the pen-shaped low energy ion beam source and the sample holder in the Faraday cup. The photograph on the right shows the ion source, electrostatic lens and the top of the Faraday

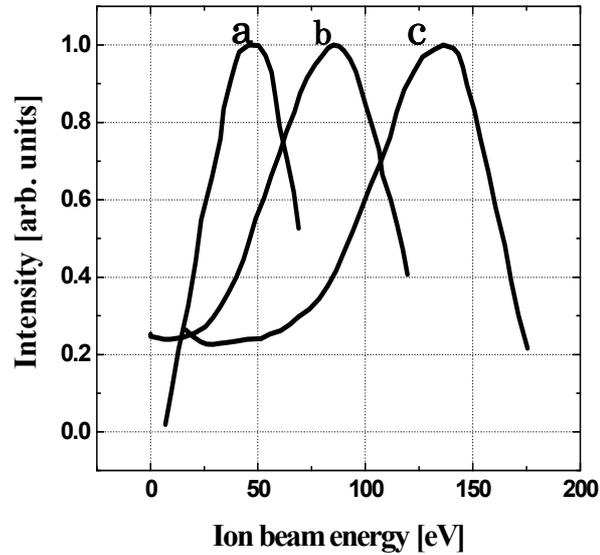


Figure 4.7: Ion beam energy distribution obtained by differentiating the measured beam current. Ne^+ ion beam was employed. The cathode voltage was kept to be -300 V. And the anode voltage was varied 100 V, 150 V, and 200 V. The maximum value of each profile is normalized to be one.

a: Anode voltage is 100V.

b: Anode voltage is 150V.

c: Anode voltage is 200V.

Measured by Y. Morimoto.

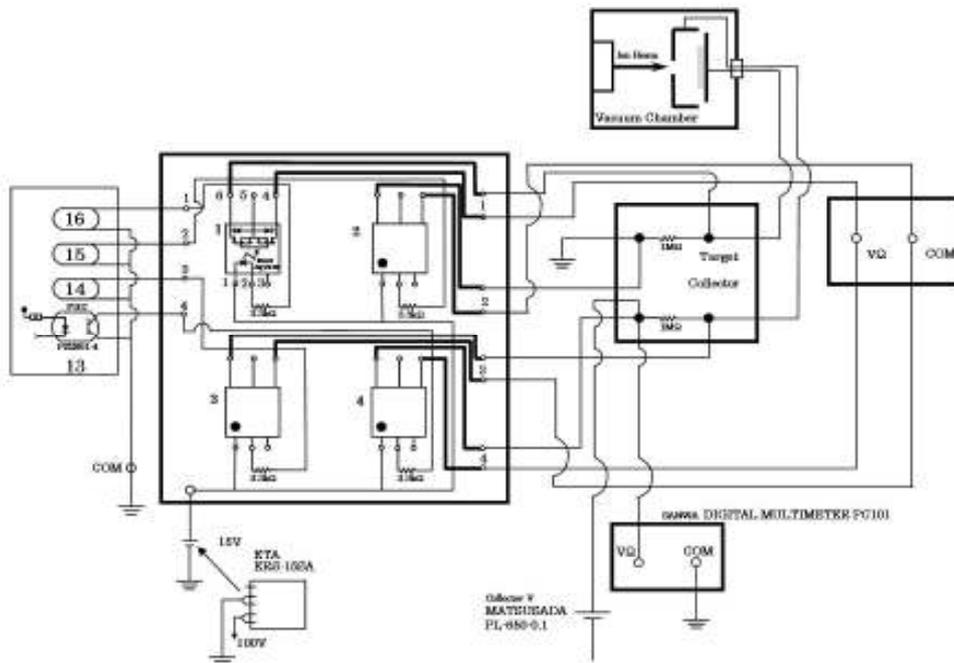


Figure 4.8: Circuit diagram for measuring the secondary electron emission coefficient.

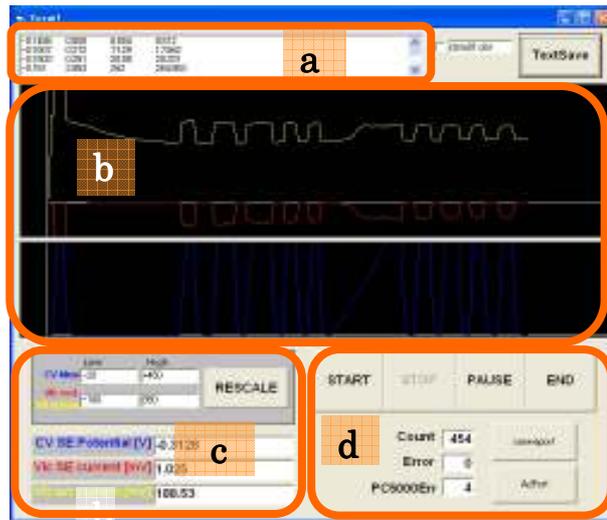


Figure 4.9: Picture of a window on a PC display. A sample of the secondary electron emission is being measured.

- a: The window which shows four kinds of values: Applied voltage to the collector (collector voltage : V_c), voltage to calculate the collector current (V_{I_c}), voltage to calculate the target current (V_{I_t}) and sum of V_{I_c} and V_{I_t} .
- b: The graph of V_c , V_{I_c} and V_{I_t} .
- c: The last measured value of V_c , V_{I_c} and V_{I_t} .
- d: The buttons for the operation.

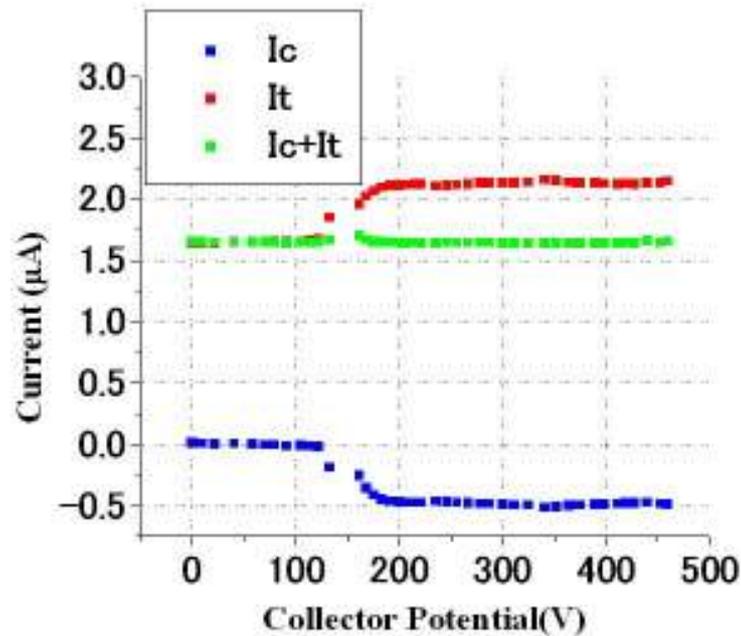


Figure 4.10: A typical graph of the data for secondary electron emission measurement of MgO thin film on Si substrate. Red dot, blue dot, and green dot show I_c , I_t , and I_c+I_t , respectively.

Table 4.2: Measurement condition on the secondary electron emission coefficient.

	Type-1	Type-2
Ion species	Ar ⁺	Ne ⁺
Base pressure	1.0×10 ⁻³ Pa~ 3.0×10 ⁻³ Pa	2.0×10 ⁻⁴ Pa
Working pressure	1.0×10 ⁻² Pa	1.0×10 ⁻¹ Pa
Accelerate voltage	500 eV / 1 keV	75 eV

4.2.4 測定方法

MgO 膜は大気中の水分や二酸化炭素と反応して容易に水酸化マグネシウムや炭酸マグネシウムに変質する。実験に使用する試料は、成膜後に大気にさらされて表面が清浄でないため、 γ 測定の前にイオンを 10 分程度照射し試料表面を清浄にしてから測定を行った。

測定値は始めのうちは不安定であるため、値が安定してから 7 回(サンプルによっては 6 回)の測定結果より最大値と最小値を除いた 5 回または 4 回の平均値を試料の γ_i とした。

各測定で測定開始時にコレクターに印加する電圧は、Type-I では 0 V とし、Type II では -30 V から始め、続いて 0 V から I_c が飽和するまで上昇させた。

4.3 放電開始電圧の測定

4.3.1 放電開始電圧の測定原理

放電は発生している空間の真空度、放電時に空間を流れる電流量によって形態が異なり、PDP で利用されるのはグロー放電である^{4.21)}。(Figure 4.11 参照) グロー放電に関して、絶縁体である気体がグロー放電に至る過程はタウンゼントの火花理論で説明される。この理論では放電は 3 つの段階を経て起こる^{4.4)}。

1: 種電子と呼ばれる電子が電界に沿って移動を始め、やがてガス原子に衝突する。この際、電子の持つ運動エネルギーがガス原子の第一電離エネルギーよりも大きい場合、ガス原子は電子を放出してイオンになる。放出された電子は加速され、新たなガス原子と衝突してイオン化するといった連鎖反応を起こし、イオン及び電子を増やしていく。この電子による電離増殖作用を α 作用と呼ぶ。

2: イオン化したガスが電界に沿って移動し陰極に衝突すると、陰極表面より二次電子が放出される。この作用を γ 作用という。

3: γ 作用によって生じた二次電子が、エネルギーを得てガス原子に衝突し電離させる。

このサイクルの繰り返しによりガスの電離が進み、その結果抵抗が下がり、ついには放電状態に至る。タウンゼントの火花理論では、放電は α 作用と γ 作用によって起こるため、その効率によって放電を開始する電圧が異なる。

いま、一組の平行平面電極を距離 d で対向させ、直流電圧を印加したとする。 α は衝突電離係数であり、電界に引き寄せられる電子が 1cm 移動する間に引き起こすガス原子の電離の回数とする。平行平面電極に平行な断面の単位面積あたり n 個の電子が陽極に向かっているとき、 dx だけ移動する間に増加する電子の数 dn は

$$dn = n\alpha dx \quad (4.5)$$

となる。陰極表面 ($x=0$) から放出される電子の数を単位面積あたり毎秒 n_0 とし、式(4.5)を $x=0$ 、 $n=n_0$ の条件で積分すると

$$n = n_0 \cdot \exp(\alpha x) \quad (4.6)$$

となる。

従って、 x を電極間距離 d 、陰極表面における単位面積あたりの電子の数を 1 個、陽極に達する全電子の数を n_1 とすると、 n_1 は

$$n_1 = \exp(\alpha d) \quad (4.7)$$

と表される。

また、電極間を移動している間に生じた正イオンの数は $(n_1 - 1)$ 個である。

ここで、 γ を正イオン 1 個が陰極に衝突した際に放出される電子数の平均確率とすると、電極間を移動している間に生じた正イオン数 $(n_1 - 1)$ 個が陰極に衝突して放出する二次電子の数は $\gamma(n_1 - 1)$ 個となり、これらの二次電子が陽極に達するまでに発生させる電子の数は

$$n_2 = \gamma(n_1 - 1) \exp(\alpha d) = \gamma(n_1 - 1) n_1 \quad (4.8)$$

このように増加を繰り返した結果、陽極に到達する電子の総数を Z とすると、

$$Z = \frac{n_1}{1 - \gamma(n_1 - 1)} = \frac{\exp(\alpha d)}{1 - \gamma[\exp(\alpha d) - 1]} \quad (4.9)$$

と表される。陰極から n_0 個／秒の電子が放出されている場合、陽極に到達する電子の総数は $n_0 Z$ となる。陽極の電流密度 I_0 を算出すると

$$I_0 = i_0 \frac{\exp(\alpha d)}{1 - \gamma[\exp(\alpha d) - 1]} \quad (4.10)$$

である。ただし、 i_0 は陰極表面における単位面積あたりの電子数に電子素量 e を掛けたものである。式 4.10 において $\gamma[\exp(\alpha d) - 1] > 1$ の場合、 I_0 は負となるので無視出来る。

ここで、 i_0 を 0 とおくと $I_0 = 0$ となり非自続放電を意味する。しかし分母が 0 となる場合は $i_0 = 0$ でも $I_0 = 0$ とはならない。従って、

$$\gamma[\exp(\alpha d) - 1] = 1 \quad (4.11)$$

$$\alpha d = \ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right) \quad (4.12)$$

が自続放電へ移る条件である。

気体の電離を起こすには、電子が気体原子の第一電離エネルギー以上のエネルギーを持ち、原子あるいは気体分子に衝突することが必要となる。電界の強さが一定であるならば、ガス原子の電離エネルギー以上の運動エネルギーを電子が得るため、一定以上の平均自由行程 λ が必要である。また電極間距離 d は、広いほうが電子の移動中にガス原子に衝突する回数が増えるため α 作用の効果が高い。しかしながら、 d が長くなると電界が弱くなるために電子がエネルギーを得るのに長い距離が必要になるため、 d にもやはり適切な数値があり、その数値は気体の圧力 p と関係している。電界 E と圧力 p とを比例させて p/E を一定にすると、 α と平均自由行程 λ も一定になる。 λ は p に反比例することより

$$\frac{\alpha}{p} = f\left(\frac{E}{p}\right) \quad (4.13)$$

と表すことが出来、この関数は

$$\frac{\alpha}{p} = A \cdot \exp\left(-\frac{B}{E/p}\right) \quad (4.14)$$

と表せる。

本実験で使用するような希ガスについては、以下の式の方が測定値により精度よく一致するとされる。

$$\frac{\alpha}{p} = C \cdot \exp\{-D(p/E)^{1/2}\} \quad (4.15)$$

ここで A 、 B 、 C 、 D は各気体について実験的に求められた定数である。

今、放電開始電圧を V_f とすると平等電界 E は $E = V_f/d$ となるので、式 4.15 を用いて式 4.11 を変形すると

$$V_f = D^2 \cdot pd \left\{ \ln \frac{C \cdot pd}{\ln(1 + 1/\gamma)} \right\}^{-2} \quad (4.16)$$

と変形することが出来る。この 4.16 式はパッシェンの法則(Paschen's Law)と呼ばれ、希ガス雰囲気での放電において放電開始電圧はガス種、気体圧力、電極間距離、および陰極の二次電子放出比によって決まることを示している。そして、電極間距離、イオン種を一定とすると放電開始電圧より二次電子放出比 γ が算出できる。また、陰極物質を一定にすると放電開始電圧は圧力 p と電極間距離 d の積で決まるため、 p を n 倍にしても d を $1/n$ にすれば $p \cdot d$ は一定に保て放電開始電圧には変化がないことが分かる (4.4.22)。

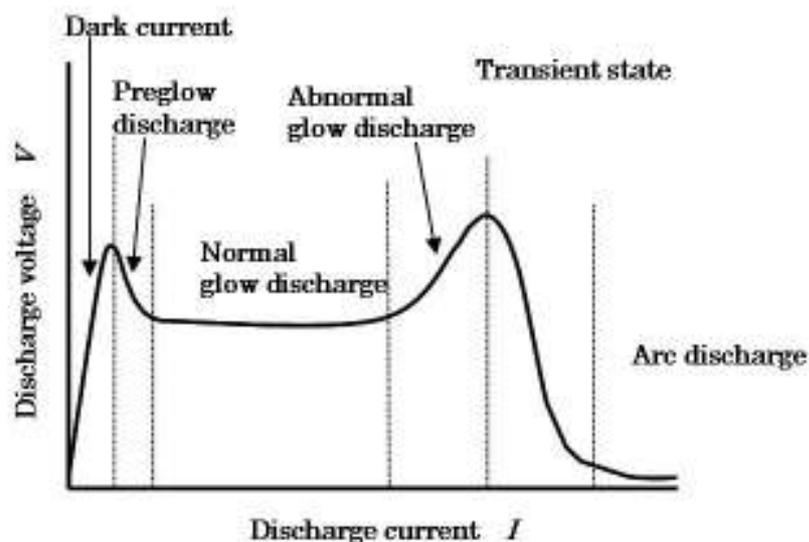


Figure 4.11: Schematic diagram of the relationship between discharge voltage and current.

4.3.2 放電開始電圧測定装置の開発

放電開始電圧の測定装置における電極の形状は、平行する 2 枚の板状の電極の間で放電を発生させるタイプから PDP セルに擬した電極と放電空間を持つものまで様々である。

本研究室で開発した装置では平行平板電極を使用した。装置の概観及び概略図を Figures 4.11 と 4.12 に示す。装置本体は測定チャンバー、排気系、真空計からなる。排気系にはターボ分子ポンプ(Turbo Molecular Pump: TMP) (三菱重工株式会社製、LTD PT-150、排気量 150 l/min) を用い、粗引き用及び TMP の後背ポンプ用としてオイルロータリーポンプ (株式会社アルバック製、GLD-100) を使用した^{4.20,23)}。

本装置で測定する真空度は 10^{-3} Pa \sim 5×10^4 Pa と範囲が広いため、真空度の測定は真空度に応じてピラニーゲージ (株式会社アルバック製、GP-S)、電離真空計 (株式会社アルバック製、GI-TL3RY)、デジタルマノメータ (柴田科学株式会社製、DM-2) を使用した。

電源について述べる。株式会社エヌエフ回路設計ブロック製信号発生器 DF1905 を用いて 0 \sim 10 V_{p-p}、50kHz の正弦波を発生させ、これを株式会社高砂製作所製のバイポーラ電源 BWA25-1 を用いて 3 \sim 10 倍に増幅させた。その後、高周波トランス (FDK 株式会社製、T1827) を使って 100 倍に昇圧した。発生させた電流は測定チャンバー向かって右側にある電流導入端子よりチャンバー内に導入され、サンプルホルダーの金属電極に接続される。チャンバーやサンプルホルダーの金属部、或いは導線間での放電を避けるため導線は、セラミックス管中を通してある。(Figure 4.14(a)参照) 電源と電極の間には、10 k Ω の抵抗をはさんだ。抵抗の設置の目的は、放電時に起こる電流の急激な増加を防ぎ、高周波トランスと放電電極を保護することである。

サンプルホルダーは一对の金属電極及びそれを保持する樹脂の躯体、ガラス製のスペーサーより構成されており、電極はそれぞれガラス繊維で被覆された導線が接続されている。この導線は先端にワニロクリップが付いており、電源から伸びた導線とはワニロクリップで結線される。(Figure 4.14(b)参照) 実験では、成膜した面を向かい合わせにしてスペーサーをはさんだ 1 組の測定サンプルを上下から金属電極で押さえて固定し放電させた。スペーサーには、15 mm \times 7 mm にくり抜かれた凹型を持つ厚さ 1mm のガラス製の板を 2 枚用い、凹型どうしを向かい合わせにしてガス抜きのため 1 \sim 2 mm の間隔を置いて配置した。(Figure 4.14(c),(d)参照)

電極に印加される電圧及び保護抵抗中を流れる電流の測定はオシロスコープ (IWATU DS-8812) を用いて行った。放電開始電圧の確認は放電による電流波形の乱れから判断した。(Figure 4.15 参照) 同時にチャンバー内を目視し放電が電極でのみ起こっていることを確認した。(Figure 4.16 参照)

次に、本実験で採用した pd の条件について述べる。本装置を使用し Si ウェハ、MgO 膜をサンプルとして、チャンバー内の圧力を変化させて放電開始電圧の変化を測定し、パッシェン曲線と比較した。対向した平行電極が最短距離 (即ち d) で放電するためには、パッシェン曲線で極小値を示す pd よりも測定時の pd が大きくなってはならない。そこで、

$pd=1.8\sim 9.2$ 変化させ放電開始電圧を測定した。その結果、Si ウェハーでは pd が 3.76～6.0 程度まで γ が 0.02 とした場合のパッシェン曲線と傾きがほぼ同じとなり、MgO 膜では pd が 2.6～4.1 の間で γ を 0.05 とした場合のパッシェン曲線と傾きがほぼ同じとなった^{4.23)}。MgO 膜では pd がそれ以上になると測定値をつないだ曲線の傾きは急になり、 $\gamma=0.05$ としたパッシェンの曲線から離れていく^{4.23)}。近年報告されている放電開始電圧測定に用いられている pd を文献より求めると 2～6 の範囲、特に 3～3.5 の範囲が多かった。以上のことより本研究では $p=5$ kPa(37.6 torr)とし $d=0.1$ cm であることより、 $pd=3.76$ とした^{4.24-28)}。(Figure 4.17 参照)

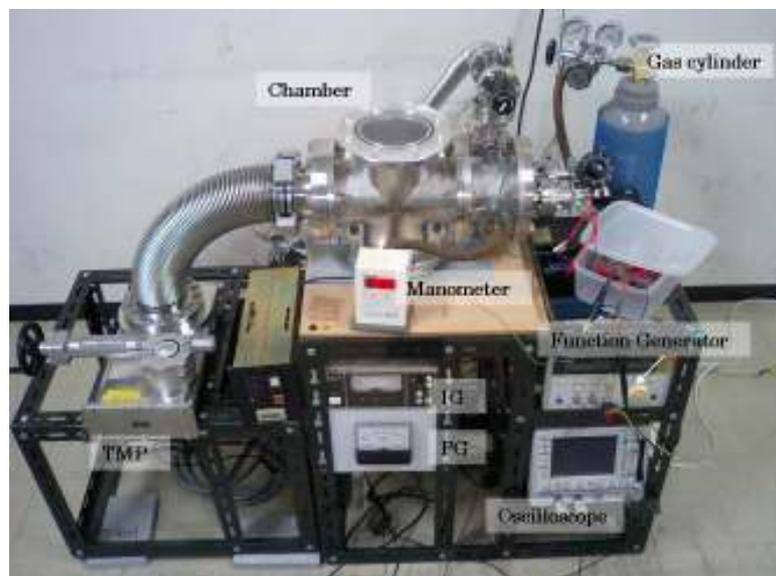


Figure 4.21: Overview of the breakdown voltage measurement equipment.

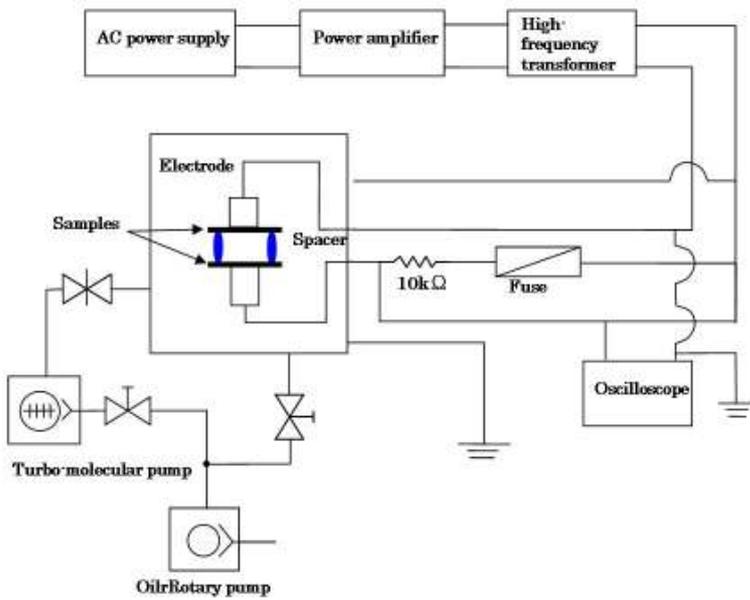


Figure 4.13: Schematic drawing of the vacuum system and the electrical circuit of the breakdown voltage measurement equipment.

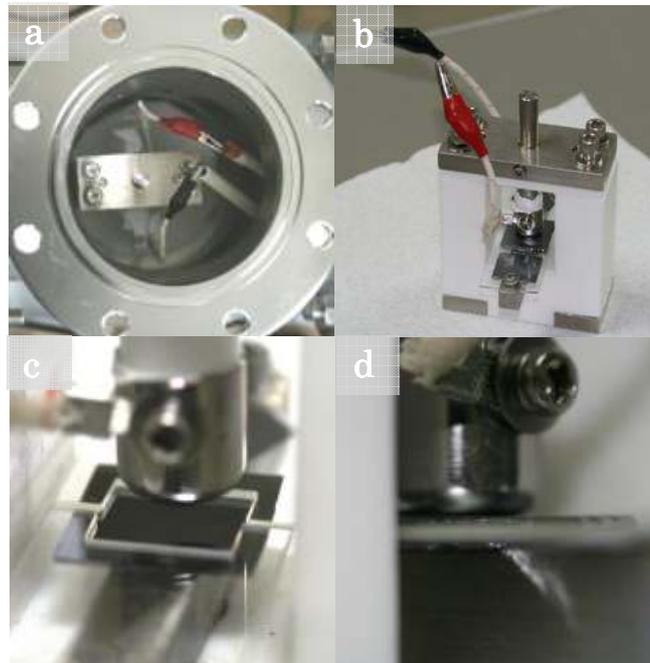
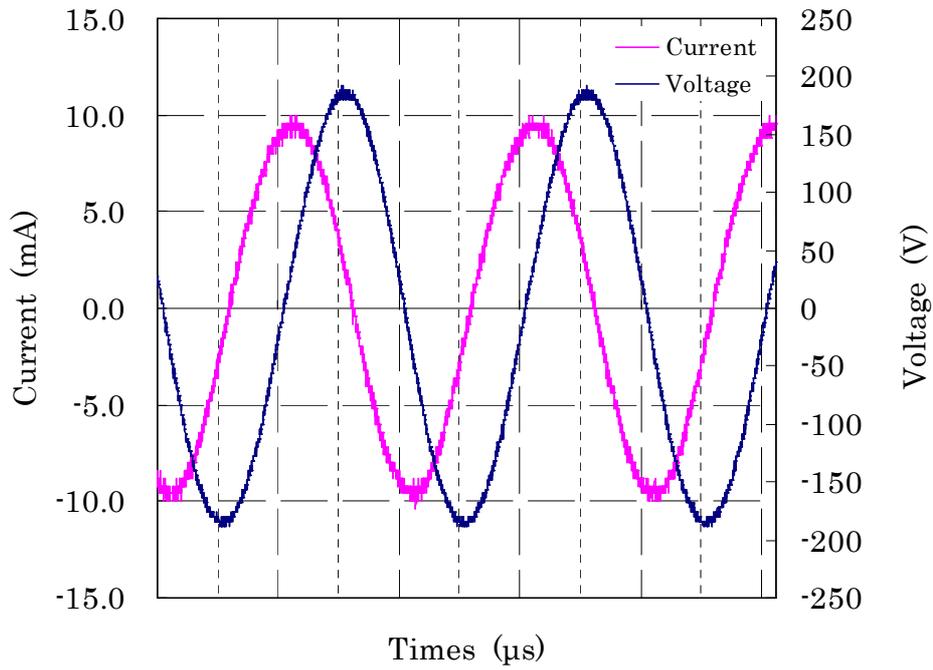
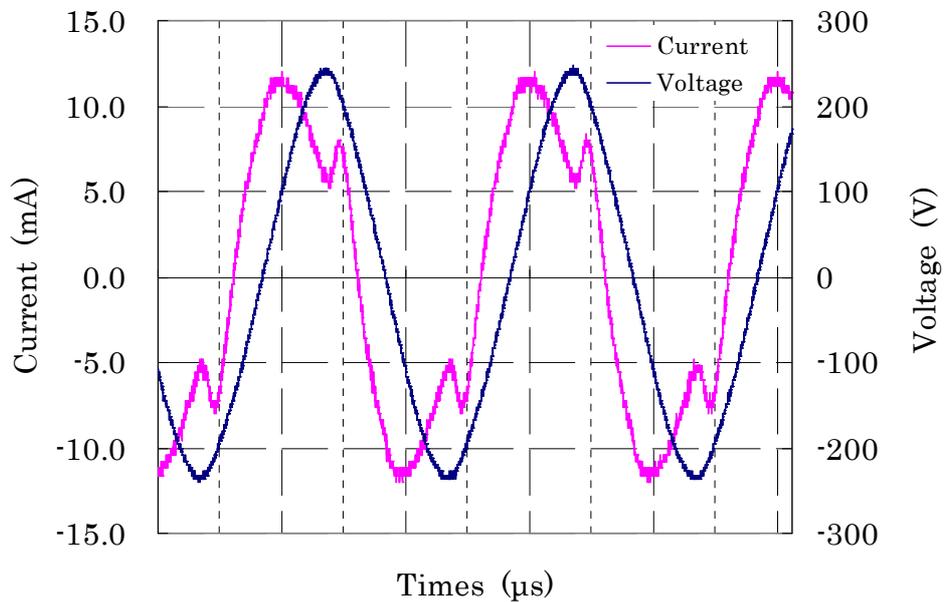


Figure 4.14: Photographs of the discharge device.

- a: The device setting in the chamber.
- b: Overview of the device.
- c: Close-up photograph of the discharge space and the electrodes.
- d: Side view of the spacer. The glass spacer is put between the samples.



(a)



(b)

Figure 4.15: Electric wave forms of the voltage and current measured with oscilloscope. Vertical axis on the left indicates current and on the right shows voltage.

a: Before discharge.

b: During discharge.



Figure 4.16: Viewing of the light by the discharge. Since the gas is discharged in the discharge space, light is strong at the edge of the spacer.

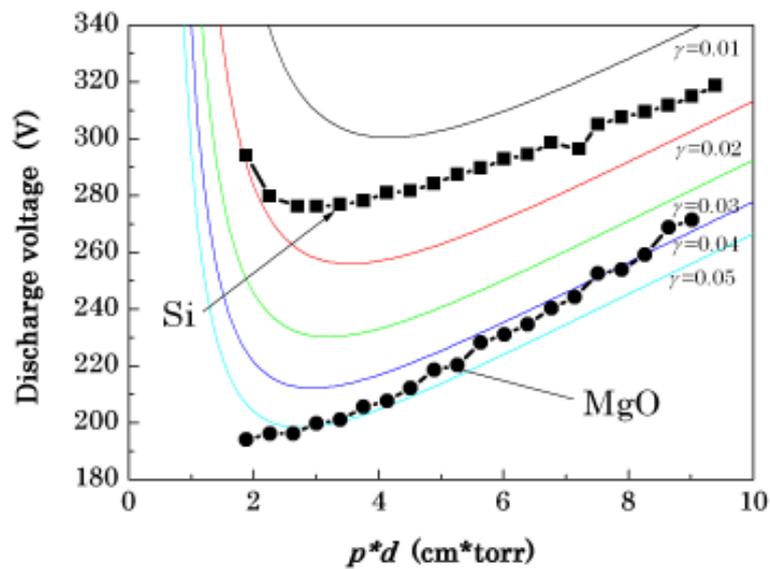


Figure 4.17: Paschen curve of MgO electrodes with Ne discharge gas. Measured by N. Nakao.

4.3.3 測定方法

最初の試料の測定を行う前に、機械の暖機を兼ねて、Si基板を使い放電を計1時間程度行った。この放電の間に波形が乱れたり放電が止まったりした場合は、再度、真空を引きNeガス充填の行ったのち放電を行なった。試料の測定を行う際は、約1時間程度TMPで

真空を引いて到達真空度を 2×10^{-3} Pa 以下としてから Ne ガスを 5 kPa 導入し、膜表面のクリーニングのために 1 時間放電を行った。試料より二酸化炭素や水分が放出されるためと考えられるが、クリーニングの間にも放電波形が乱れたり停止したりすることがあった。この場合、試料への電圧の印加をやめ、真空引き及びガスの再充填を行ったのち放電を開始した。クリーニング後、放電開始電圧及び維持電圧の測定を開始したが、放電開始電圧が安定するまでに複数の測定を要した。(Figure 4.17 参照) 本研究では、放電開始電圧が 15 V の範囲で 5 回以上連続するまで測定を行い、それら 5 回のデータの平均をとって放電開始電圧とした。測定終了から次の測定開始までの間隔は、放電により試料表面に起こる荷電の影響を少なくするため 7 分とした。そしてこの 7 分間を利用し、TMP を用いて 5 分から 6 分間真空を引き、その後にガスの再充填を行った。

尚、初期に行った実験では真空引きをオイルロータリーポンプのみで行い、スペーサーには厚さ 1mm のテフロン樹脂を使用した。そして、測定は真空を 5 Pa まで引いたのち Ne ガスを 10 kPa 入れ、さらにもう一度 5×10^{-1} Pa まで真空を引いた上で Ne ガスを 5 kPa 入れて行った。測定と次の測定との間隔は 5 分~7 分とした。この方法で測定した放電開始電圧は TMP を使用した実験での放電開始電圧に比べ 20 V~40 V 高い。これは残留気体の影響と考えられる。

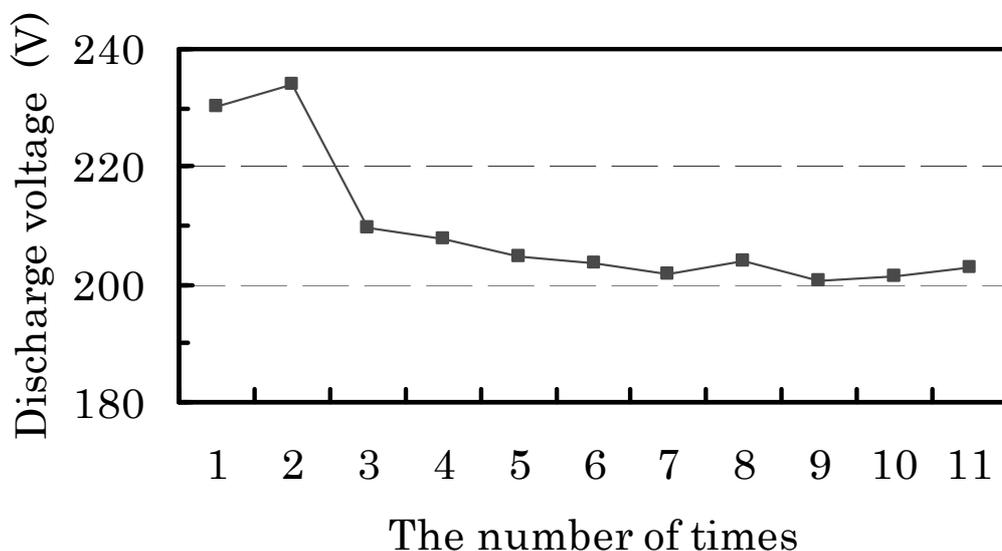


Figure 4.17: Typical result of the breakdown voltage measurement. The initial discharge voltage is high then after several measurements, the voltage decreases.

4.4 測定結果

作製した装置を用いてそれぞれ Si 基板及び MgO 薄膜を測定した。結果を Table 4.3 に示す。また、他の研究グループより報告された値を Table 4.4 に示す。先に述べたよう

に、 γ の値は研究グループによって異なるが両者を比較すると概ね一致することから、測定機として実験に用いることとした (4.16,24,25,29-31)

Table 4.3: Measured values of the secondary electron emission coefficient of silicon (100) wafer and MgO films prepared by the developed equipments.

Equipment	Gas species	Acceleration voltage	Breakdown voltage	Samples	gamma
Type-1	Ar	500 eV	-	Si(100)	0.030
				MgO film	0.113
Type-2	Ne	75 eV	-	Si(100)	0.043
				MgO film	0.199
Breakdown voltage measurement	Ne	-	278 V	Si(100)	0.014
			205 V	MgO film	0.048

Table 4.4: Measured values of the secondary electron emission coefficient of silicon (100) wafer and MgO film from the literature.

Measurements	Gas species	Acceleration voltage	Sample	gamma
Ion induced secondary electron emission	Ar	100-1000 eV	Si(100)	0.024-0.039
		500	MgO(111) bulk	0.10-0.14
	Ne	100 eV	Si(100)	0.131
		50-90 eV	MgO film	0.08-0.22
		-	MgO film	0.16-0.25
Breakdown voltage	Ne	-	MgO film	0.02-0.07

4.5 結言

本章では、本研究室で二次電子放出を測定するために開発したイオン衝撃二次電子放出比測定装置と、放電開始電圧測定装置についての説明を行い、次にこれらの装置による測定値と、他の研究グループより発表された測定値とを比較した。測定値は各研究グループが理論を基に組み立てているために測定値にバラツキがあるが、開発した装置を用いて得られた測定結果は、公表されている測定値と概ね一致したことより、これらの装置は使用出来ると判断した。

参考文献

- 4.1 H. Uchiike, K. Murata, N. Nakayama, T. Shinoda, and Y. Fukushima, IEEE. Transactions Electron Devices, Vol.**ED-23**, pp.1211-1217 (1976).
- 4.2 Y. Motoyama, and F. Sato, IEEE Transaction on Plasma Science, Vol.**34**, No. 2, pp.336-342 (2006).
- 4.3 J. P. Boeuf, Journal of Physics D, Applied Physics, **36**, pp.R53-79, (2003).
- 4.4 内田龍男, 内池平樹他, “フラットパネルディスプレイ大辞典”, pp.504-509 (2001).
- 4.5 H. D. Hugstrum, Physical Review, Vol.**122**, pp.83-113 (1961).
- 4.6 H. D. Hugstrum, Physical Review, Vol.**96**, pp.336-365 (1954).
- 4.7 H. D. Hugstrum, Y. Takeishi, and D. D. Pretzer, Physical Review, Vol.**139 (2A)**, pp.A526-A538 (1965).
- 4.8 Y. Motoyama, H. Matuzaki, and H. Murakami, IEEE. Transactions Electron Devices Vol.**48**, pp.1568-1574 (2001).
- 4.9 S. J. Yoon, I. Lee, J. -W. Lee, and B. Oh, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.**40**, pp.809-812 (2001).
- 4.10 石本学, 日高総一郎, 別井圭一, 篠田傳, “信学技報”, EID**98-107**, pp.159-163 (1999).
- 4.11 K. S. Moon, J. Lee, and K. -W. Whang, J. Appl. Phys., Vol.**86**, No.7, pp.4049-4051 (1999).
- 4.12 菅井秀郎編著, “プラズマエレクトロニクス”, オーム社, p.143 (2000).
- 4.13 N. Yasui, H. Nomura, and A. Ide-Ektessabi, Thin Solid Films, **447-448**, pp.377-382 (2004).
- 4.14 H. Nomura, S. Murakami, A. Ide-Ektessabi, Y. Tanaka, and Y. Tsukuda, Appl. Surf. Sci., **238**, pp.113-116 (2004).
- 4.15 Y. Morimoto, Y. Tanaka, A. Ide-Ektessabi, Nucl. Instr. and. Meth. in Phys. Res. B, **249**, pp.440-443 (2006).
- 4.16 H. Choi, H. J. Oh, Y. G. Kim, J. J. Ko, J. Y. Lim, J. G. Kim, D. I. Kim, G. Cho, and S. O. Kang, Jpn. J. Appl. Phys., **37**, pp.7015 -7018 (1998).
- 4.17 安井啓人, 工学研究科修士論文, 京都大学 (2003).
- 4.18 野村洋志, 工学研究科修士論文, 京都大学 (2004).
- 4.19 村上茂, 工学研究科修士論文, 京都大学 (2005).
- 4.20 森本康彦, 工学研究科修士論文, 京都大学 (2006).
- 4.21 河村正行, “よくわかるプラズマテレビ PDP”, 電波新聞社, p.49 (2002).
- 4.22 Y. P. Raizer, “Gas Discharge Physics 2nd edition”, Springer, pp.52-57(1997).
- 4.23 中尾章宏, 工学研究科修士論文, 京都大学 (2007).
- 4.24 K. -H. Park, and Y. -S. Kim, SID 06 DIGEST, pp.1395-1398 (2006).

- 4.25 D. -K. Lee, C. -H. Park, H. J. Lee, J. -Y. Choi, D. -H. Kim, and H. -J. Lee, *Phys. Plasmas*, **14**, pp.103505-1-103505-6 (2007).
- 4.26 S. I. Ahn, S. H. Ryu, S. E. Lee, S. H. Moon, and K. C. Choi, *Jpn J. Appl. Phys.*, Vol.**46**, No.6A, pp.3579-3582 (2007)
- 4.27 Y. Motoyama, Y. Murakami, M. Seki, T. Kurauchi, and N. Kikuchi, *IEEE Transaction on electron devices*, Vol.**54**, No. 6, pp.1308-1314 (2007).
- 4.28 E. Y. Jung, S. G. Lee, H. Sohn, D. K. Lee, H. K. Kim, *Appl. Phys. Lett.* Vol.**86**, pp.153503-1-153503-3 (2005)
- 4.29 P. Riccardi, M. Ishimoto, *Surface Science*, Vol.**571**, pp.L305-L310 (2004) .
- 4.30 Y. T. Matulevich, M. -S. Lee, J. -H. Kim, J. -S. Choi, S. -K. Kim, S. -S. Suh, D. -S. Zang, J. Aarik, A. Aidla, M. Aints, J. Raud, and M. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. **88**, pp.211504-1-2100504-3 (2006).
- 4.31 H. D. Hagstrum, *Phys Rev.*, Vol.**119**, No. 3, pp.940-946 (1960)

第5章 蒸着材料の作製

5.1 序論

保護膜にイオン衝撃二次電子放出の多い物質を使用すると、放電が発生する過程で必要な電子の供給が容易になり、放電ガスのイオン化が促進されることで放電電圧が低下し、放電への反応が早くなることが1976～77年にかけて相次いで発表された^{5.1-3)}。また酸化マグネシウム(MgO)が二次電子放出に優れており、さらに優れた絶縁性を持つことより保護膜に適しているとも言及された。絶縁性が高いと、放電中に壁電荷が蓄積され易く放電の継続を抑制するとともに、電極が反転した際には電極にかかる電圧への上積みの効果を持ち、次の放電が容易になる。また壁荷電の蓄積には放電開始電圧と放電維持電圧の電圧差を発生させ、特定の放電セルでの放電制御を容易にさせる利点がある。その他膜質に関してMgOは薄膜の耐スパッタ性が高い、可視光域において透過度が高いといった特徴がある。製造面に関して述べると、電子ビーム蒸着法が利用でき蒸着速度が速く、成膜後の組成の再現性が高い、元素の供給に不安が無くかつ比較的毒性が低いなどの利点がある。欠点として、水酸化あるいは炭酸化しやすいといった問題はあるが、二次電子放出比(γ)が高い他のアルカリ土類金属に比べると変質の速度も遅く取り扱い易い原料である。

保護膜の成膜に使用されるMgO蒸着材料には大別して熔融品と焼結品の2種類がある。PDP開発当初より使用されているのは、海水起源の比較的低純度のMgOを熔融・結晶化して純度を上げた熔融品である。このタイプには単結晶品と多結晶品がある。熔融品は、AC-PDP開発当初より使用されており、保護膜用蒸着材料として信頼度が高い。欠点としては、形状の不揃い、組織構造、密度、形状等の変更が困難、結晶中にCaが固溶するので純度が一定以上高くないなどが挙げられる。このうちCaの固溶は、海水中のカルシウム塩がその原因である。金属マグネシウムを起源とする高純度MgOを原料とした熔融品ではCa固溶の問題はないが、高純度MgOは価格が高く保護膜用の熔融MgOには使用されない。焼結品は高純度のMgO粉末を出発原料とし、成形—焼成の工程を経て作製される。利点としては、組織構造、密度、形状等の変更が容易なこと、高純度の蒸着材料が作成可能なことなどがある。焼結品は近年では国内使用量の過半をしめている^{5.4)}。MgO等に金属酸化物を添加した複合酸化物の研究は、高い二次電子放出比(γ)を持つ保護膜の開発の一手段としてAC-PDP開発当初の1970年代に行われた^{5.5)}。その後、1990年代に国内においてMgO保護膜中に数十～数百ppmレベルのSiO₂或いはAl₂O₃など3価以上の元素を添加することにより、保護膜の放電特性の改善をはかるという特許が申請され認可された^{5.6)}。MgOに添加する物質に関しては学会発表や日本国内特許において様々な元素が検討されている。

例えば、Rakhwan KimらはTiO₂、ZrO₂、CaO、Al₂O₃、SrO、Y₂O₃、ZnOなどに関し

て添加濃度を変えた薄膜を作製して放電開始電圧、イオン衝撃二次電子放出比(γ_i)およびそれらの結晶構造などを調べて発表している^{5.7)}。Cs に関しては S. J. Rho が報告を行っている^{5.8)}。しかし、これらの研究で用いられた蒸着材料中の添加物濃度の多くは数 at.%～数 10 at.%であり、また薄膜に関する研究が目的であるためか、蒸着材料中の添加物濃度と薄膜中の添加物の組成の異なっている点についてはほとんど考慮されていない。

本研究では γ_i の高い薄膜の開発と共に、薄膜を作製するための蒸着材料の開発を目的としている。本章では研究に用いる蒸着材料について説明を行うことを目的とし、蒸着材料の作成方法を 5.2 節で述べる。続いて 5.3 節で自作した焼結品 MgO と市販の熔融多結晶品 MgO を用いて作製した薄膜の放電開始電圧ならびに薄膜の性状の比較を行う。5.4 節では添加物の選定、および薄膜中に蒸着材料での添加物割合を再現するための蒸着材料の改良について述べる。

5.2 焼結品蒸着材料の作製

蒸着材の作製は以下の手順で行った。必要に応じて仮焼成等の処理を工程に加えた。尚、MgO および添加物には純度 99.9%以上のものを使用した。

MgO に添加物を加える場合、添加物の濃度は金属元素ベースで考え、金属濃度として次式より求めた。

$$\text{金属濃度 (Metal Ratio : } MR) \quad MR = \left(\frac{M}{(Mg + M)} \times 100 \right) \quad (5.1)$$

ここに、 M は添加する金属元素の物質質量(mol)、 Mg はマグネシウムの物質質量(mol)であり、 MR の単位は at.%である

添加物の計算を金属ベースで行う理由は

1. ラザフォード後方散乱法 (RBS) による分析の結果が元素単位で行われることから表記の統一を目指す。
2. 酸化物 1 mol 中に金属元素を 2 mol 以上含む物質の表記上の混乱を防ぐ。

の 2 点である。

例えば、アルミナ (酸化アルミニウム) の化学式は Al_2O_3 であるので、アルミナ 1 mol にはアルミニウム原子が 2 mol 含まれている。そのためアルミナ 1 mol%を添加した MgO 混合物には、酸化亜鉛 (ZnO) を 1 mol%添加した混合物中の Zn 原子に対して 2 倍の Al 原子が存在するのである。

1) 粉砕・混合

本研究ではボールミルを使用し粉砕と混合を同時に行った。ボールミルによる粉砕は、ポットと呼ばれるセラミック製またはプラスチック製の円筒形の容器に、粉砕する原料と粉砕用のセラミック製或いはプラスチック製ボールを入れ、回転させながらボールの落下による衝撃やボール同士のこすれによる摩砕によって原料を粉砕する方法で、重力落下エネルギーを利用する。

ボールミル回転数は理論的には次式で求められる。

$$\text{最適回転速度} : N(\text{opt}) = \frac{k}{\sqrt{(D-d)}} \quad (5.1)$$

ここで、 $k=23\cdot38$ 、 D =ミル内径(m)、 d =ボールの直径(m)である。

しかし、最適な回転数が必ずしもこの範囲にあるとはかぎらず、最適回転数は現状では実験的に決めなければならない^{5.9)}。

ボールミルによる粉砕・混合には、純水・アルコール等の液体を加える湿式と液体を加えない乾式の2種類の方法があるが、湿式方法がより均質な混合物が得られることより本研究では湿式方法を用いた。

Figure 5.1 に粉砕・混合途中のミル内部の写真を示す。

2) 造粒

出来上がった泥しょうを乾燥後、粉砕造粒を行った。また、試料の一部を用いて酸化物の割合を調べた。酸化物の重量割合は、あらかじめ重量を測定したスラリー乾燥物を1000℃以上で加熱して有機成分等を燃焼させた後、再度重量を測定して元の重量との比で求めた。

3) 成形

成形にはロータリープレス機を用いた。ロータリープレス機は打錠機ともよばれ、トローチや錠剤等比較的小さな成形体を大量に成形するのに向く一軸圧縮の成形機である。(Figure 5.2 参照) 成形は成形密度をおおよそ 1.7 g/cm^3 、焼成後重量を $0.16 \text{ g} \sim 0.17 \text{ g}$ になるよう行った。

4) 焼成

保護膜作製に使用されている MgO 溶融品の密度は、ほぼ相対密度 100 % であり市販の焼結体 MgO の密度は相対密度で 90 % 以上であると考えられる。一般にセラミックスの焼成は、その物質の融点に対して一定の温度までは焼成温度が高いほど結晶化が進んで密

度が高くなる^{5.10)}。MgOは高融点酸化物であるため、密度を上げるためには焼成は高温で行うのが望ましい。しかし、混合蒸着材料の場合は、単に密度を上げるだけではなく、添加物の物性や薄膜中での組成再現性を考慮しなければならない。例えばMgOより低い昇華点を持つ物質を添加物として使用する場合は焼成温度を下げる必要がある。そこで、焼成後のペレットの成分を確認しながら、相対密度が85%~95%の間になるよう焼成温度を設定した。

ここで相対密度とは理論密度に対する相対値である。焼成物の密度はペレットの外寸をノギスで、重量を感量1mgの電子上皿天秤でそれぞれ測定し、計算して求めた。

混合物の理論密度には、MgOおよび添加物それぞれの密度と混合比(mol比)より加重平均を算出して使用した。実際の焼結体では、MgOと添加物が固溶体を形成したり、或いはMgと添加金属元素が置換したりしていることが予想される。この場合は計算で求めた理論密度と実際の理論密度とが異なると考えられるが、実験では添加物の割合が最大でも4mol%程度であるため、両者の差は大きくないと判断し、計算で求めた密度を理論密度として使用した。作製したペレットの焼成前、および焼成後の一例をFigure 5.3、5.4に示す。



Figure 5.1: Photograph of the inside of the ball mill. The oxides is mixed and grind down with the media in the mill.



Figure 5.2: Photograph of a part of the rotary pressing machine.

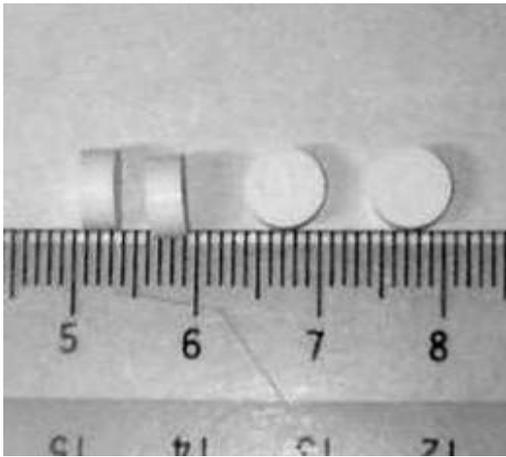


Figure 5.3: Photograph of green MgO pellets.

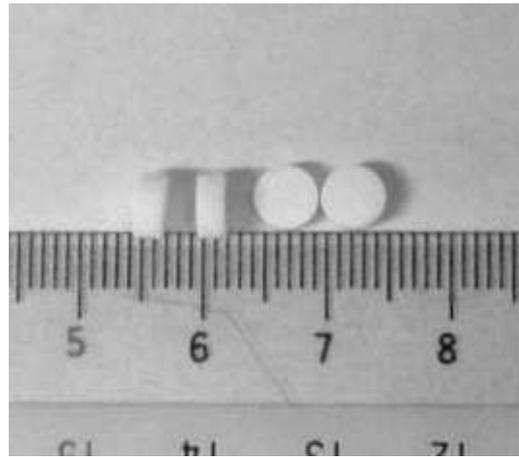


Figure 5.4: Photograph of sintered MgO pellets.

5.3 MgO 蒸着材の検討—熔融品と焼結品との比較

5.3.1 研究背景

蒸着材料により保護膜の性能が異なるという主張がいくつかの研究結果よりなされている^{5.11-13}。B. D. Goh らは焼結品 MgO と熔融品 MgO を用い比較実験を行った結果、焼結 MgO は熔融結晶 MgO よりもイオン衝撃二次電子放出(γ_i)が大きいとした。一方 S. Y. Park らは熔融単結晶 MgO、熔融多結晶 MgO および、焼結品 MgO を比較して熔融多結晶 MgO が γ に関して優れているとした^{5.14}。本研究では焼結 MgO を蒸着材料として使用するが、熔融多結晶 MgO との比較を行い、研究に使用する MgO がどのような性状を持つのかを調べてみた。

5.3.2 実験・結果

焼結 MgO は、顆粒 1 種類 (サイズ 2 mm~5 mm 不定形 : Sintered-1)、ペレット形状で密度違いの焼結 MgO 材料 2 種 (ϕ 5 mm、t2 mm : Sintered-2,3) の 3 種類を作製し、対照品として熔融多結晶顆粒 (サイズ 2 mm~5 mm 不定形 : Melted) を高純度化学株式会社より購入し、計 4 種類の MgO 蒸着材料を用いて行った。このうち Sintered-2 は以降の実験で MgO 蒸着材料として使用するものである。蒸着材料の外観を Figure 5.5 に示す。成膜条件に関しては第 2 章で記述したので、本節では述べない。膜厚は分析の種類に応じて変え、X 線回折法 (XRD) では 320 nm~385 nm、分光エリプソメーターでは 355 nm~413 nm、RBS、原子間力顕微鏡 (AFM)、走査電子顕微鏡 (SEM) 及び放電開始電圧測定では 106 nm~115 nm とした。

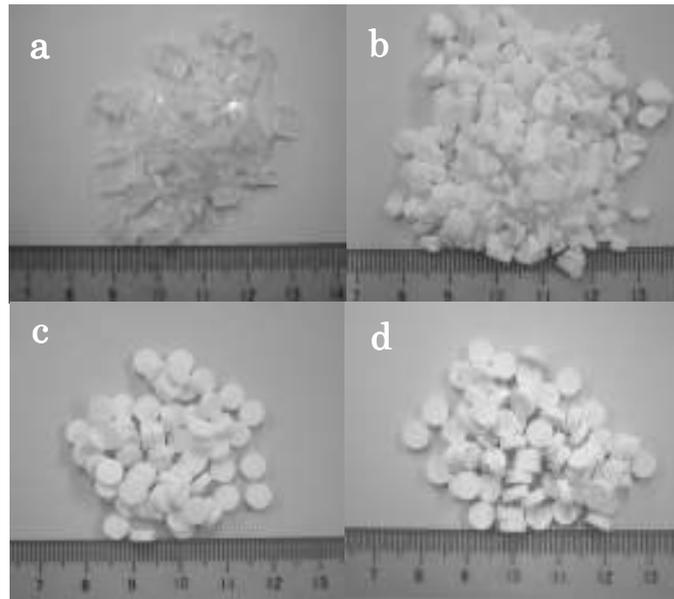


Figure 5.5: Photographs of MgO solid for evaporation source.
a: Melted, b: Sintered-1, c: Sintered-2, d: Sintered-3.

XRD による結晶性の評価は京都大学に設置された京都高度技術研究所所有の株式会社リガク社製 X-ray Diffractometer : ATX-G を用いて θ - 2θ 法で測定を行った。測定は 2θ で 30° から 90° まで、走査速度を $2^\circ/\text{分}$ 、ステップ数を 0.02° として行った。また、加速電圧及び電流はそれぞれ 50 keV 、 300 mA とした。得られたスペクトルを Figure 5.6 に示す。4 種類の薄膜すべてにおいて、 2θ が 36.9° 、 42.9° 、 62.2° 、 78.6° にピークが確認出来る。JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standards) と照合した結果、各ピークはそれぞれ MgO 結晶の格子面(111)、(200)、(220)、(222)に対応することが判明した。各薄膜ともピーク位置にずれが見られないため、薄膜に何らかの格子歪みはないものと考えられる。次に、SEM を用いて膜表面の構造を観察した。得られたイメージによると、いずれの薄膜の表面も三角錐の形状をしており形状に大きな変化はみられなかった。Figure 5.7 に SEM イメージを示す。また AFM を用いて薄膜表面の二乗平均粗さ (RMS 粗さ) を求めたが、薄膜間に大きな差は無かった。Figure 5.8 に典型的な AFM 画像を示す。RBS による組成分析の結果、Mg と O の割合は Mg が $48\sim 49\%$ 、O が $52\sim 51\%$ と殆ど差が無く同等であった。RBS スペクトルの一例を Figure 5.9 に示す。分光エリプソメーターの測定より得られた波長 633 nm における薄膜の屈折率を比較すると、熔融多結晶 MgO を蒸着材料とした薄膜は、焼結品 MgO を用いた薄膜よりも屈折率が低い。このことは熔融多結晶 MgO で作製した薄膜の密度が他の薄膜に比べて低いことを示している。蒸着材料の諸元、AFM、組成比、屈折率を Table 5.1 に示す。

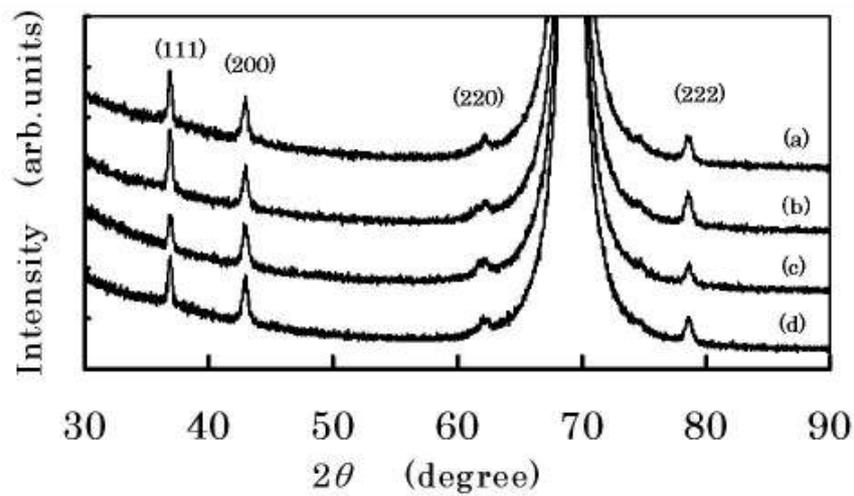


Figure 5.6: XRD spectra of MgO thin film as functions of 2θ for different evaporation sources. Four peaks at 2θ of 36.9° , 42.9° , 62.2° and 78.6° , which correspond respectively to the (111), (200), (220) and (222) plane of the cubic MgO crystal, are observed at each spectrum.

a: Melted, b: Sintered-1, c: Sintered-2, d: Sintered-3.

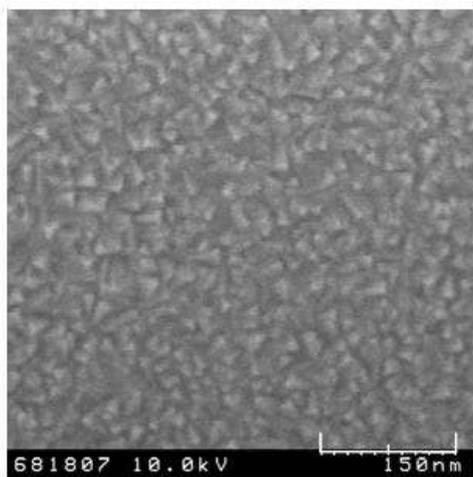


Figure 5.7: A SEM image of MgO thin film.

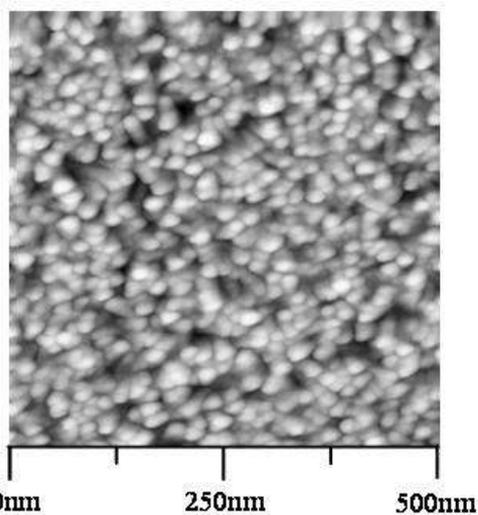


Figure 5.8: An AFM image of MgO thin film.

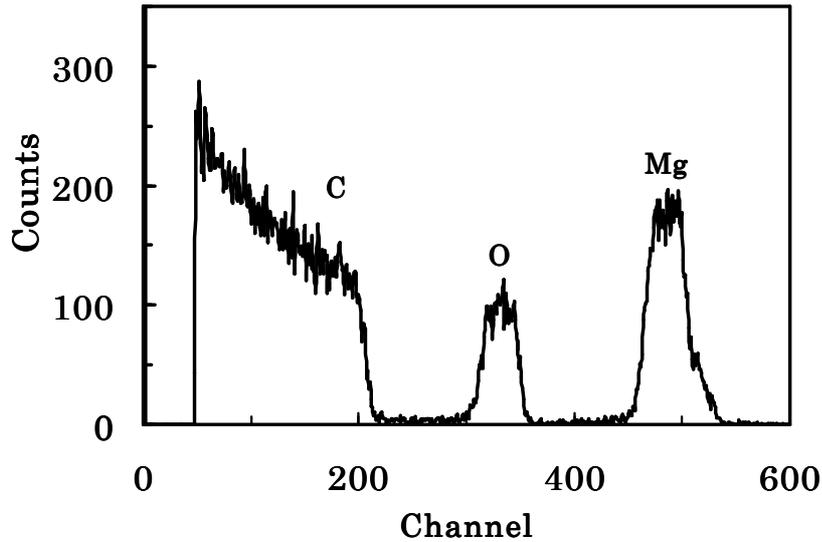


Figure 5.9: A typical RBS spectrum of MgO film on carbon substrate. The spectrum is obtained from the MgO film deposited with Sintered -1.

Table 5.1: Characteristics of the evaporation source and the deposited films.

Sample	Shape	Density (g/cm ³)	Tap Density (g/cm ³)	Composition		RMS-roughness (nm)	Refractive index (633nm)
				Mg(at.%)	O(at.%)		
Melted	Granule	3.58	1.75	47.6	52.4	2.983	1.672
Sintered-1	Granule	3.40	1.73	48.3	51.7	2.822	1.727
Sintered-2	Pellet	3.33	1.82	49.3	50.7	2.953	1.712
Sintered-3	Pellet	3.04	1.58	48.4	51.6	3.092	1.722

次に、放電開始電圧の測定結果について述べる。本実験で得られた V_F は 240 V ~ 260 V と 6 章で述べる放電開始電圧の測定値に比べ全体に高かった。放電開始電圧が高い理由として以下のことが考えられる。

1. 薄膜試料の膜厚が 100nm と薄いため MgO 膜の絶縁が十分でなく、放電電圧を下げる役割を果たす壁電荷の蓄積が不十分である。
2. この実験時の放電開始測定装置では、測定チャンバー内の排気をオイルロータリーポンプのみで行ったので残留ガス濃度が高かったこと、およびスペーサーにテフロン樹脂を使用したことで放電時に樹脂よりガスが発生した可能性があることから、チャンバー内で放電ガスである Ne ガスの純度低下が起っていた。

測定の結果、放電開始電圧 (V_f) は焼結品 Sintered-3 が一番低く、溶融多結晶品 MgO (Melted) が一番高いという結果を得た。(Figure 5.10 参照) ここで、本実験結果と異なる結果を得ている S. Y. Park らの実験と本研究との比較検討を行う。結果の差異は実験方法の違いに起因していると考えられる。Park らは電子ビームの加速電圧を 10 kV、成膜レートを 0.1 nm/sec と一定にしたため、焼結品 MgO 成膜時の放出電流 9 mA であるのに対して溶融多結晶品 MgO では放出電流が 17 mA~19 mA と大きく異なっている。Park らは放出電流が増加することで蒸着材料の温度が上昇し、さらに蒸着物質の動的エネルギーが増加して薄膜の密度が増加する結果、 V_f が低くなったと説明している。しかしながらこの実験では成膜時に基板が加熱されておらず、従って基板温度が異なっている可能性が大きい。彼らはまた 3 種類の蒸着材料に対し、電子ビームの加速電圧を 10 kV、放出電力を 19 mA にして作製した薄膜についても密度と V_f を測定しているが、この条件では 3 種の薄膜の密度及び V_f にはほとんど差が見られず、その V_f は先に説明した溶融多結晶 MgO の値に近い。Park らのビームの条件を一定にした実験では、焼結品 MgO は溶融品 MgO の凡そ 2 倍の成膜速度であったことが述べられている。一般に蒸着速度が速い場合、薄膜の密度は低くなる傾向がある。つまり焼結品 MgO は成膜に関して不利な条件にもかかわらず、出来上がった薄膜は溶融品 MgO のそれとほぼ同等の性能を示したといえる。これらのことより、Park らの実験でも成膜時にビーム出力の差による基板加熱のバラツキを無くして成膜速度を一定に保つと、溶融品 MgO 由来の薄膜よりも焼結品 MgO 由来の薄膜の方が V_f が低くなる可能性があり、本実験の結果と一致するのではないかと考えられる。

焼結品 MgO が溶融多結晶品 MgO よりも放電開始電圧が低いこと、そして焼結品 MgO 間の差が生じたことに関して本研究で行った分析では、焼結品は溶融品に比べて密度が高く、焼結品間でも Sintered-3 は密度が高かったことが分かった。密度の高い MgO 膜は低い膜に比べて二次電子放出が大きいとされている。放電開始電圧に差が現れたのは膜密度の違いによると考える。

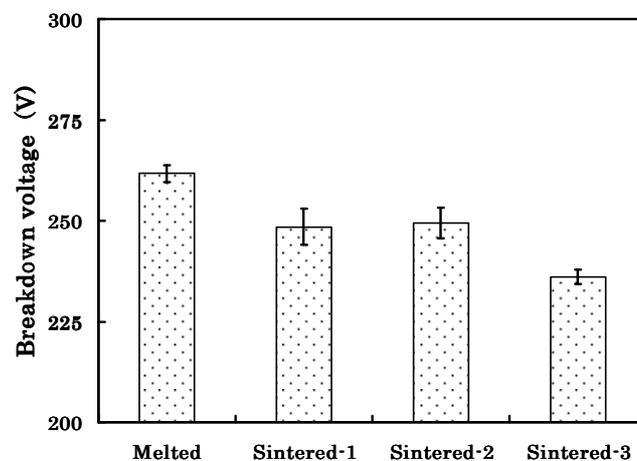


Figure 5.10: Breakdown voltages of the MgO films prepared on silicon substrates. Error bars show SD.

5.4 MgO 複合材料の検討

5.4.1 研究背景

MgO に添加物を加えたことによる二次電子放出比増加のメカニズムはよく分かっていない。これまでに報告されたところでは、欠陥順位の形成、薄膜の残留応力の変化、MgO 薄膜中の結晶配向の変化、表面形状の変化などが挙げられ、これらの要因の内、複数が合わさって変化が起こるものと考えられる^{5.15-17)}。そこで、添加する元素としては、酸化物のバンドギャップ・融点などを参考に、希土類より Eu および Yb、アルカリ土類金属より Ca、遷移元素より Ti、Ni、Zn、Ta、W、13 族より In、14 族より Sn を選定した。本実験で用いた酸化物の諸性質を Table 5.2 に示す^{5.18-30)}。

作製した蒸着材料は、添加物がどのような形で材料中に存在しているかを調べるため、SEM および EDX を用いて観察を行った。また、蒸着材料を用いて成膜を行い、蒸着材料中と薄膜中の添加物濃度の比較を行ったうえで添加物及び蒸着材料の密度などの検討を行った。

Table 5.2: Characteristics of MgO and other oxides used as additives.

	Atomic weight of metal (g/mol)	Molcure weihgt (g/mol)	Melting point (K)	Vapor pressure 10-2Pa (K)	Density (g/cm ³)	Band gap (eV)
MgO	24.305	40.304	3073	~1873	3.58	6~7.8
CaO	40.078	56.077	2853	~1973	3.25	6.9
Eu ₂ O ₃	151.964	351.926	2245~2603*	—	7.42	4.4
In ₂ O ₃	114.818	277.634	1838	~473	7.18	3.6
NiO	58.693	74.692	2263	1743	6.96	4.3
SnO ₂	118.710	150.709	1400	~873	6.95	3.6
Ta ₂ O ₅	180.948	441.893	2073	2193	8.2(7.3~)	4.2
TiO ₂	47.867	79.866	2123	~1273	4.3	3.2
WO ₃	183.840	231.838	1746	1733	7.16	3.7
Yb ₂ O ₃	173.040	394.078	2500*	—	5.03	4.9
ZnO	65.390	81.389	2248	—	5.67	3.27~3.4

5.18-30)

*: Written in Celsius.

5.4.2 実験・結果

SEM 観察の結果より、MgO 単体の焼結物は全体に四角い形をした結晶が集まった多結晶であるが、添加物により MgO 単体のペレットとは異なる結晶の外観を持つ事例が確認できた。(Figure 5.11 参照) また、添加物は必ずしも均質に薄材の中に存在するわけではなく、例えば球形で或いは粒界に局部的に固まって存在することが多いことが分かった。(Figure 5.12 - 16 参照)

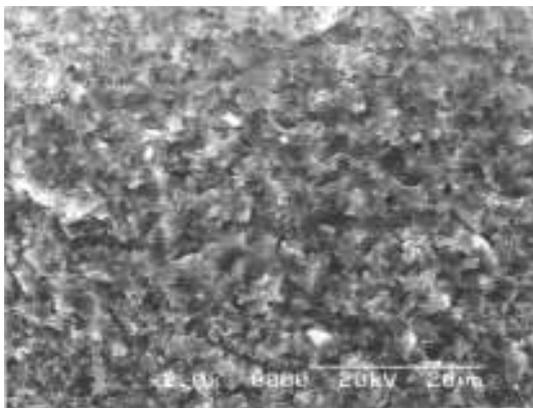


Figure 5.11: Cross-section of a MgO pellet. (Magnification: 2,000)

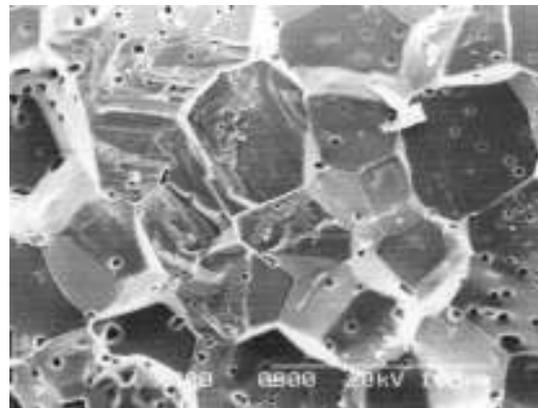


Fig.5.12: Cross-section of a 0.1at.% W-doped pellet. (Magnification: 2,000) Crystalline size is larger and the shape is different from the MgO pellet.

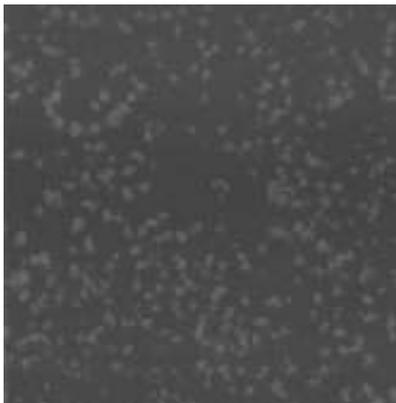


Figure 5.13: DBC analysis of In element on the surface of a 0.5 at.% In-doped pellet. (Magnification: 1,000) The white areas show In-rich areas.

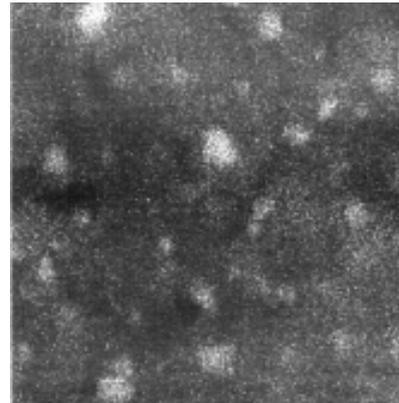
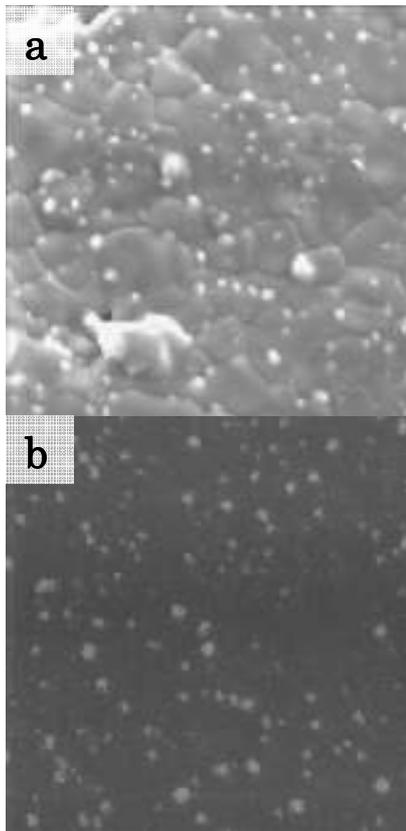


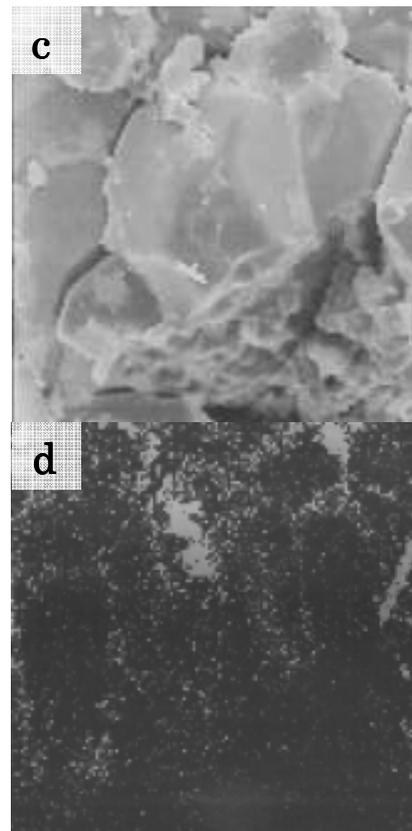
Figure 5.14: DBC analysis of Sn element in a cross-section of a 1.0 at.% Sn-doped pellet. (Magnification: 4,000) The white areas show Sn-rich areas.



x : 2000

Figure 5.15: The surface of a 0.1 at.% Ta-doped pellet.

a : An SEM image. b : A DBC image mapping of Ta. The white areas show Ta-rich areas. The white spherical areas in the SEM image correspond to that of Ta-rich areas in the DBC analysis.



x : 800

Figure 5.16: Cross-section of a 0.1 at.% W-doped pellet.

c : An SEM image of a cross section of a W-doped pellet. d : An image by DBC analysis on W element. The white areas show W-rich areas. W is distributed on crystal surface.

次に作製した薄膜の組成分析を行った。得られた膜中の添加物濃度と蒸着材料中の添加物濃度とを比較した結果、添加物によって組成の変化に差があった。 WO_3 、 In_2O_3 、 SnO_2 、 NiO を添加物とした場合、膜中には蒸着材料中よりも2倍以上、 ZnO 、 CaO 、 TiO_2 、 Eu_2O_3 では1～2倍程度、添加金属元素が多く検出された。一方、 Ta_2O_5 、 Yb_2O_3 を添加物とした場合は、膜中では添加金属元素はわずかし検出されなかった。(Figure 5.17 参照)

実験結果に見られる薄膜中の添加金属元素の濃度の違いは、Table 5.2 に示すように主として添加物の蒸気圧および融点の高低及び蒸発の方法によるものと考えられる。例えば、昇華型の添加物のうち、膜中で濃度変化の少ない CaO 、 NiO 、 ZnO の融点は $2200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上であり、濃度変化が大きかった WO_3 、 In_2O_3 、 SnO_2 と比べた場合に融点が $400\text{ }^\circ\text{C}$ 高い。Figure 5.18 は蒸着材料中の添加金属元素の濃度を 1 at.% とした場合の、添加物の融点と

膜中の添加金属元素の濃度の関係を示したものである。これらの添加物では融点が高いほど膜中の添加金属元素の濃度が高く、融点との関係が深いことが推察される。同時に、 SnO_2 を添加物とした場合、膜中の濃度は2.5倍から4倍程度と大きく差がある。後述するようにこれらの蒸着材料は焼成温度が異なっている。このことから、薄膜中での添加金属元素の濃度を決定するには蒸気圧、融点の他に何らかの要因が働いていることが考えられる。

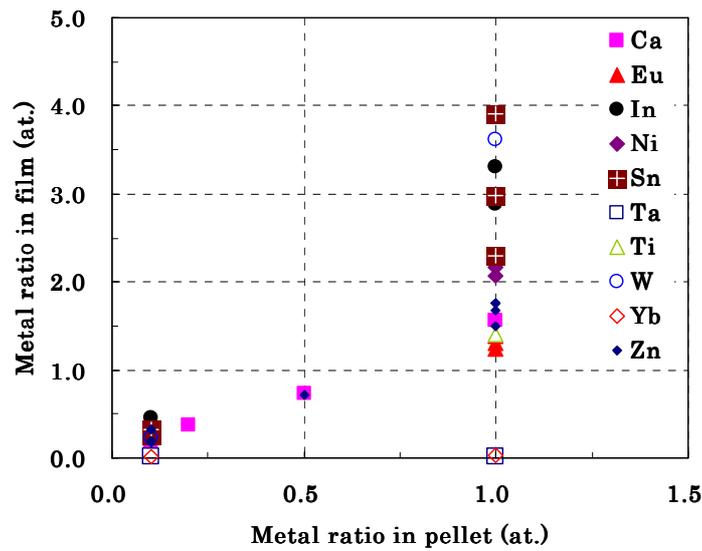


Figure 5.17: Correlation between the composition of the additive metal in the pellets and that in the film.

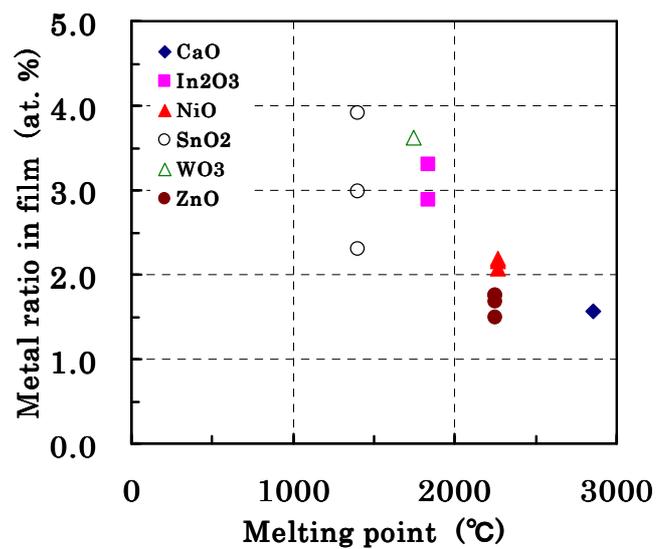


Figure 5.18: Correlation between Melting point of the additives and composition of the additive metals in the film. Metal ratio in evaporation source of all samples is 1.0at. %.

次に、添加物のペレット中の濃度と膜中の濃度とを比較しその変化を調べた。(Figure 5.19 参照) これによると、昇華型の酸化物 (In_2O_3 、 SnO_2) を添加したペレットでは蒸着材料中の添加物濃度が高くなるにつれ膜中の濃度が高くなり、その関係は直線的である。一方、加熱されると一度溶けてから蒸発する TiO_2 では添加物の濃度が高くなると、蒸着材料中の濃度と膜中の濃度とが比例しなくなる。 TiO_2 や Eu_2O_3 は MgO と比較すると蒸発しにくいことに加えて、一度溶融してから蒸発する溶融型の蒸着材料では、熱エネルギーはまず物質の溶融に使われ、その後沸点に達してから蒸発が起こる。ペレット内に溶融型の添加物が入っている場合を考えると、添加量が少ない場合、添加物質は MgO に取り囲まれているように存在しており、熱が加えられた場合はその場で溶融・蒸発がなされるが、ある濃度を超えると、隣接した添加物質が溶融を始めて接合することで熱エネルギーが溶融に使われるため、蒸発が妨げられるものと考えられる。この様に溶融型の添加物質を用いた場合、溶融にエネルギーがとられるために昇華型の MgO とは別個に蒸発していると考えられる。(Figure 5.20 参照)

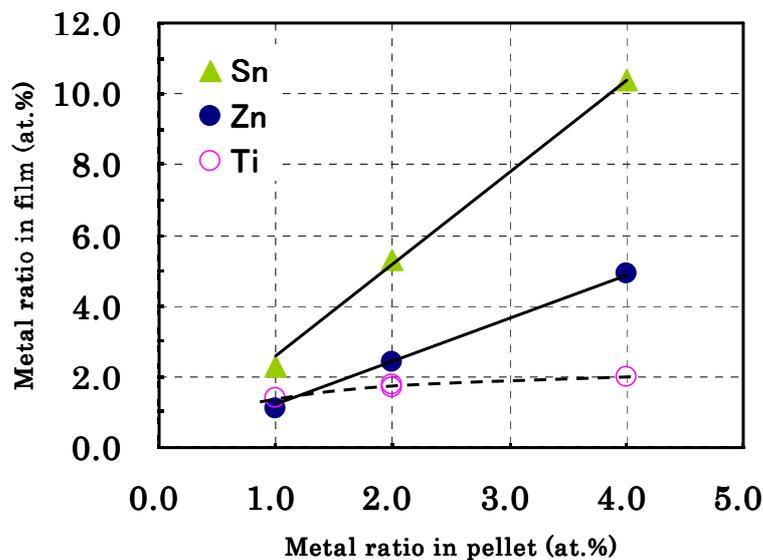


Figure 5.19: Graph of the correlation between the additive concentrations in the pellets and that in the films.

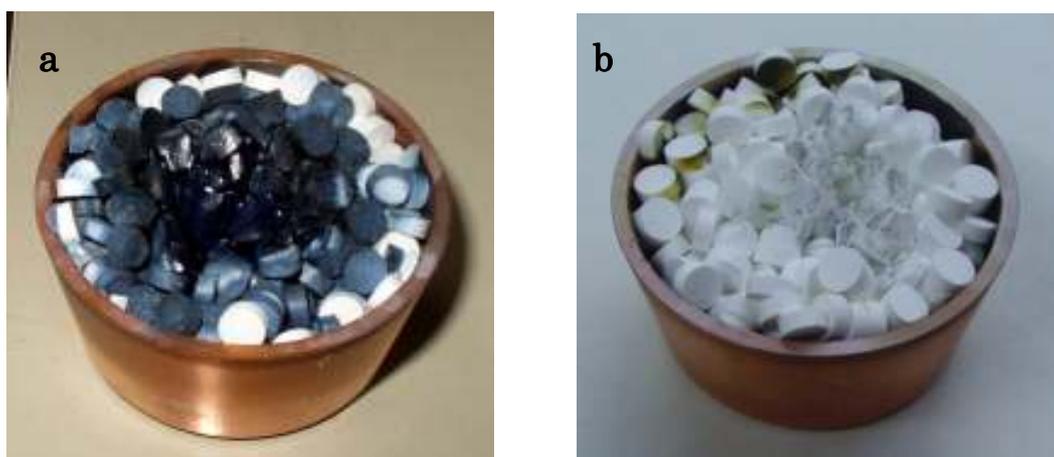


Figure 5.20: Photographs of the evaporation materials after the evaporation. The pellets in “a” look melted and their color turn dark because TiO_2 was changed into $\text{TiO}_x (X < 2)$ by electron beam heating. The pellets in “b” have no melting spot.

a: The additive TiO_2 , 1mol% in pellets.

b: The additive SnO_2 , 1mol% in pellets.

蒸着試験の結果から、濃度変化の少ない CaO 、 Eu_2O_3 、 NiO 、 TiO 、 ZnO のうちの研究事例の少ない Eu_2O_3 、 ZnO 、 NiO を添加物質として選定し、本研究ではそのうち Eu_2O_3 及び ZnO に関して実験を行った。添加物の濃度は、電子銃の投入電力、薄膜中の組成再現性を考え MR で最大 2 at.% とした。

Eu_2O_3 は 1 at.% までは、ほぼ 2 倍以内で再現でき、 ZnO を添加物質とした場合は膜中に 1.5 倍含まれる。これは蒸着材料の重量、形状、密度、焼成条件を変えることによって改良できると考えられる。Figure 5.21 に密度を変えた蒸着材料を用いた場合の膜中の添加物質濃度の測定結果を示す。

ここで、(H)は焼成温度 1650 °Cで焼かれた相対密度 90 %強の高密度品、(M)は 1400 °C程度で焼成した密度 85 %前後の中密度品、(L)は仮焼成の温度を高くして本焼成において収縮が起きないように工夫して焼成温度を 1550 °C程度とした低密度品である。この 3 種類の蒸着材料のうちでは、中密度品において一番再現性が良い。この理由は、中密度品の焼成温度である 1400 °Cでは MgO ペレットの密度が高くなり始める温度であり、この温度では結晶の成長は見られるものの温度が高くないため、添加物の偏析が少なく均質に分散しているものと考えられる。

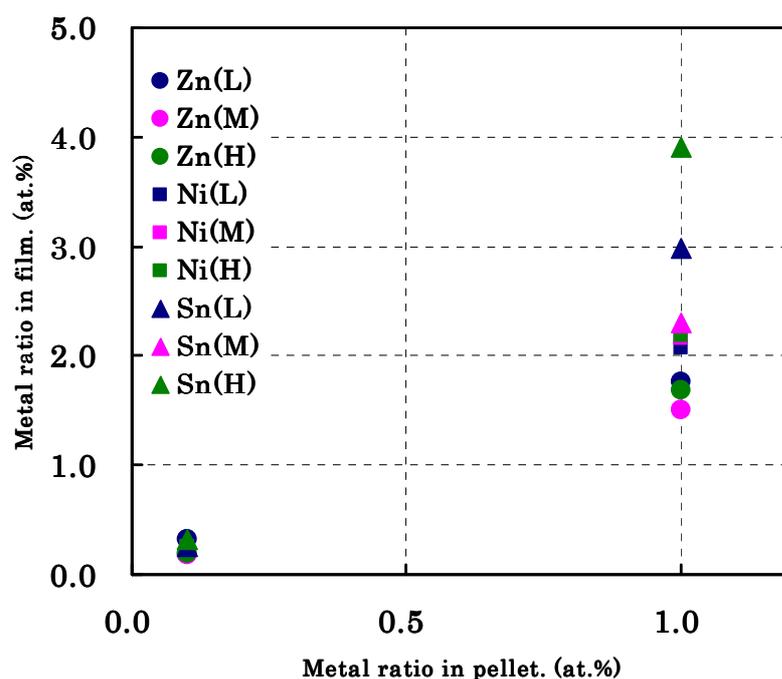


Figure 5.21: Correlation between the concentration of the additive metal in the pellets and that in the film.

H: Deposition with high density evaporation source, whose relative density is more than 90%.

M: Deposition with middle density evaporation source, whose relative density is about 85 %.

L: Deposition with low density evaporation source, whose relative density is less than 80 %.

そこで ZnO を添加物として、複数の濃度で焼成温度を 1400 °C~1500 °C 程度とした蒸着材料を作製し、成膜した際の組成の再現性を調べた。この蒸着材料の膜への組成の転写は使用初期には大変に良く、膜中に蒸着材料の *MR* を再現できる。しかし、同じ材料を複数回使用して成膜を行うと、徐々に膜中の Zn 濃度が落ちてくることが判明した。(Figure 5.22 参照) 新しい蒸着材料を全体の 5 %~10 % 追加することによってこの現象はほぼ防げ、試験品としては使えるが、パネルメーカーで実装するにはより組成変化の少ない蒸着材料の開発が必要である。また Eu₂O₃ 添加 MgO についても、同様に蒸着材料を作製しその再現性を調べた。(Figure 5.23) Eu₂O₃ 添加 MgO では濃度が曲線になり、1 at.% 未満ではかえって蒸着材料中よりも濃度が高い傾向にあった。特に *MR* が 0.3 at.% のペレットは他の濃度と別時期に作製したが、他の濃度よりも蒸着材料と薄膜とで *MR* の差が大きい。これはペレット作製中に何らかの原因で蒸着材料の組織が変わってしまったのではないかと考える。

Eu₂O₃ 添加蒸着材料に関しても使用毎に *MR* の変動が見られるが、ZnO のように決まった傾向があるのではなく、成膜時の例えばハース内の蒸着材料の均し方、材料の多寡、電子ビームによる掘れなどの影響が大きいと考えられる。このため、蒸着時の蒸着材料の設

置方法を厳密に管理することで、実験では膜中の MR の誤差を一定にすることが出来ると考えられる。しかし、この場合は例えば常に蒸着材料の 2 倍の MR で膜中に Eu が含まれているといった状態であり、実装機で用いるには組成のずれを減少させる必要を感じる。

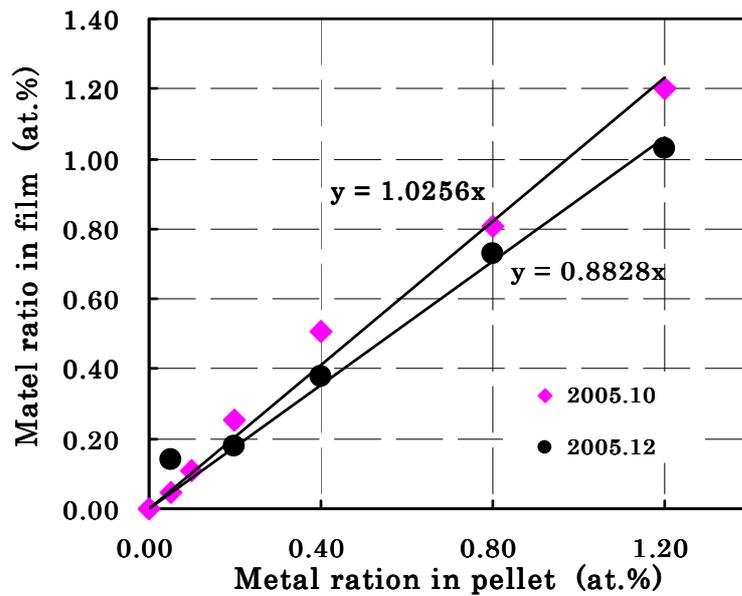


Figure 5.22: Correlation between the concentration of Zn in the pellets and that in the film.

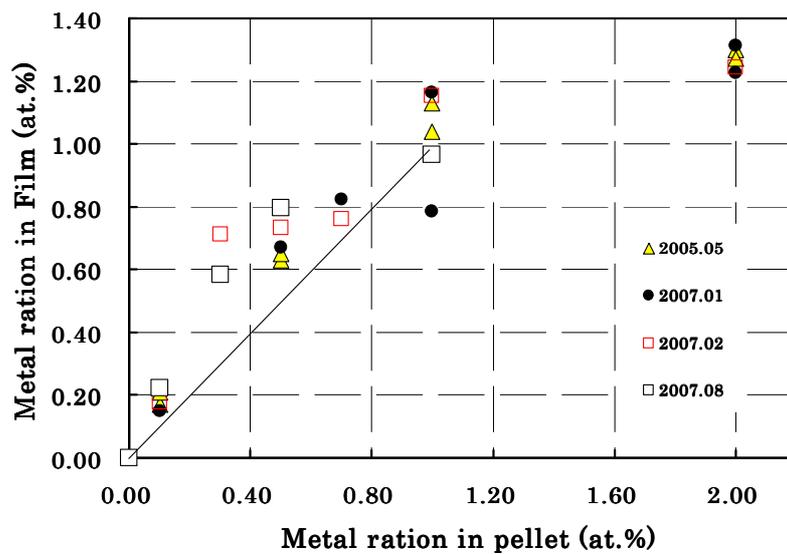


Figure 5.23: Correlation between the concentration of Eu in the pellets and that in the film.

5.5 結言

本章では本研究で用いた蒸着材料の作製方法を述べた。次に、市販されている熔融多結晶の MgO と作製した焼結品 MgO を蒸着材料として成膜を行ない得られた薄膜の比較を行った。そして、焼結タイプの MgO を蒸着材料とした薄膜は、熔融品の MgO を蒸着材料とした薄膜に比べて膜密度が高く放電開始電圧が低いという結果を得た。この結果より、本研究で使用する焼結品 MgO は、従来使用されている熔融品 MgO と蒸着材料として同等程度の性能を有していることが明らかになった。

MgO 複合材料の作製では 10 種類の金属酸化物を添加物質として実験を行い、膜中での成分の再現性が比較的良かった ZnO および Eu_2O_3 を添加物質として選択した。さらに添加量や蒸着材料の密度を変えることによって、 ZnO を添加物質とした場合、本実験の蒸着条件において、おおむね蒸着材料中と膜中で同じ MR になるような蒸着材料の作製に成功した。

Eu_2O_3 を添加物質とした場合は、 MR が蒸着材料と膜の間に最大で 2 倍程度の差が認められ、差は特に低濃度で大きく改善を要する。 ZnO 添加蒸着材料に関して、使用回数とともに膜中の Zn の含有量が減少してくる問題とあわせて今後改良していきたい。

参考文献

- 5.1 T. Urade, T. Iemori, M. Osawa, N. Nakayama, and I. Morita, IEEE. Transactions Electron Devices, Vol.**ED-23**, pp.313-318 (1976).
- 5.2 H. Uchiike, K. Murata, N. Nakayama, T. Shinoda, and Y. Fukushima, IEEE. Trans. Elec. Devices, Vol.**ED-23**, pp.1211-1217 (1976).
- 5.3 M. O. Aboelfotoh, and J. A. Lorenzen, J. Appl. Phys., Vol.**48**, pp.4754-4759 (1977).
- 5.4 日経ビジネス 3月31日号, 日経BP社, pp.6-9(2008.3.31).
- 5.5 T. Shinoda, H. Uchiike, and S. Andoh, IEEE Trans. Elec. Devices Vol.**ED-26**, pp.1163-1167 (1979).
- 5.6 日高総一郎, 中澤明, 特開 2001-110321(P2001-110321A).
- 5.7 R. Kim, Y. Kim, and J.-W. Park, Vacuum, **61**, pp.37-43 (2001).
- 5.8 S. J. Rho, S. M. Jeong, H. K. Baik, and K. M. Song, Thin Solid Films, **355-356**, pp.55-59 (1999).
- 5.9 素木洋一, “セラミックス製造プロセス I”, 技法堂出版株式会社, p.144 (1978).
- 5.10 素木洋一, “セラミックス製造プロセス I”, 技法堂出版株式会社, p.43 (1978).
- 5.11 B. D. Goh, J. M. Jeong, P. Y. Oh, and Choi, PDP Research Center Annual Report 2002, p.28 (2002).
- 5.12 S. Goto, T. Hirakawa, S. Zhang. and H. Uchiike, Proceeding Proceedings of International Display Work Shop 02, pp.1153-1156 (2002).
- 5.13 M.-S. Ko, D. -H. Kang, J. -S. Choi and Y. -S. Kim, Proceeding of International Display Work Shop 06, pp.1153-1156 (2006).
- 5.14 S. Y. Park, M. J. Lee, H. J. Kim, S. H. Moon, S. G. Kim, J. K. Kim,. Vac. Sci. Technol. A, **23** (4), pp.1162-1165 (2005).
- 5.15 R. Kim, Y. Kim, J. -W. Park, Materials Science and Engineering, **B83**, pp.55-60 (2001).
- 5.16 E. Y. Jung, S. G. Lee, S. H. Sohn, D. K. Lee, H. K. Kim, Appl. Phys. Lett., **86**, pp.153503-1-153503-3 (2005).
- 5.17 R. Kim, Y. Kim, and J. W. Park, Thin Solid Films, **376**, pp.183-187 (2000).
- 5.18 長倉三郎他 編集, “岩波理化学辞典 第5版”, 岩波書店, (1998).
- 5.19 日本真空技術株式会社編, “真空ハンドブック”, 株式会社オーム社, pp.271-274 (1992).
- 5.20 S. J. Yoon, I. Lee, J. -W. Lee, and B. Oh, Jpn. J. Appl. Phys, Vol.**40**, pp.809-812 (2001).
- 5.21 V. E. Henrich, “THE SURFACE SCIENCE OF METAL OXIDES”, Cambridge

- university Press, p.111 (1994).
- 5.22 M. P. Singh, K. Shalini, A. S. Shivashankar, and G. C. Deepak, *Material Chemistry and Physics*, **110**, pp.337-343 (2008).
- 5.23 P. P. George, and A. Gedanken, *Eur. J. Inorg. Chem.*, pp.919-924 (2008).
- 5.24 V. E. Henrich, *Rep. Prog. Phys.*, **48**, pp.1481-1541 (1985).
- 5.25 V. A. Shvets, V. Sh. Aliev, D. V. Gritsenko, S. S. Shaimeev, E. V. Fedosenko, S. V. Rykhlytski, V. V. Atuchin, V. A. Gritsenko, V. M. Tapilin, and H. Wong, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **354**, pp.3025-3033 (2008).
- 5.26 H. Wang, T. Deutsch, and J. A. Turner, *Journal of The Electrochemical Society* **155** (5), pp.F91_F96 (2008).
- 5.27 K. J. Lethy, D. Beena, V. B. Mahadevan Pillai, and V. Ganesan, *J. Appl. Phys.*, **104**, pp.033515-1-033515-12 (2008).
- 5.28 S. Ohmi, C. Kobayashi, I. Kashiwagi, C. Ohshima, H. Ishikawa, and H. Iwai, *Journal of the Electrochemical Society*, **150** (7), pp.F134-F140 (2003).
- 5.29 A. Tiwari, C. Jim, A. Kvit, D. Kumar, J. F. Muth. L. Narayan, *Solid State Communication*, **121**, pp.371-374 (2002).
- 5.30 F. D. Auret, S. A. Goodman, M. J. Legodi, W. E. Meyer, D. C. Look, *Appl. Phys. Lett.* Vol. **80**, No. 8, pp.1340-1342 (2002).

第6章 複合材を使用した薄膜の作製と評価

本実験では添加物に ZnO および Eu₂O₃ を用いることとした。

ZnO は地球上に比較的多く存在し安定して入手でき、近年では透明電極や青色発光体などの材料として注目を浴びている。ZnO のバンドギャップは 3.3~3.4 eV と、MgO のバンドギャップ 6~7.8 eV の約 1/2 である^{6.1-3)}。MgO の価電子帯の上端から 3.3~3.4 eV のところに不純物準位が形成されると考えた場合、MgO のバンドギャップのほぼ中間に不純物準位が形成されることになる。ZnO は六方晶ウルツ型であり、MgO は岩塩構造をしており結晶構造が異なるものの、固溶するため ZnO のバンドギャップを広げる目的で MgO を添加する研究がなされている^{6.2,4)}。MgO へのドーピングの研究の中では何故か ZnO は余り研究対象には成らず、2 件の報告がされているのみである^{6.5,6)}。

一方、Eu₂O₃ は蛍光体のドーピング剤として使用されている物質で、希土類元素の一種ランタノイドに属する元素である。ユウロピウムの酸化物としては 2 価の EuO (バンドギャップ: 1.1~1.2 eV) と 3 価の Eu₂O₃ (バンドギャップ: 4.4 eV) とが知られている^{6.7-9)}。

本章では、作製した MgO 薄膜に対して行った各種の測定結果を 6.1 述べ考察を 6.2 で述べる。尚、XRD の使用機種・条件等特記事項は 6.2 に記述する。

6.1 薄膜の評価

6.1.1 薄膜の組成分析

6.1.1.1 ZnO 添加 MgO 蒸着材料の説明と薄膜中の組成分析結果

実験には純度 99.9% の ZnO 粉末を添加物として使用した。MgO への添加濃度は Metal Ratio (MR; $[Zn/(Zn+Mg) \times 100]$) で 0.05 at.%, 0.1 at.%, 0.2 at.%, 0.4 at.%, 0.8 at.% 及び 1.2 at.% とした。Table 6.1 に、二次電子放出測定及び原子間力顕微鏡 (AFM) 測定に使用した薄膜のラザフォード後方散乱法 (RBS) による組成分析の結果を記す。分析によると金属原子と酸素原子の比は凡そ 48:52 であり、Mg:Zn の比率は蒸着材中と薄膜中でほぼ等しい。

6.1.1.2 Eu₂O₃ 添加 MgO 蒸着材料の説明と薄膜中の組成分析結果

実験には純度 99.9% の Eu₂O₃ 粉末を添加物として使用した。MgO への添加濃度は実験当初は MR: $[Eu/(Mg+Eu) \times 100]$ で 0.1 at.%, 0.5 at.%, 1.0 at.% 及び 2.0 at.% であったが、後に 0.3 at.% および 0.7 at.% を加えた。Table 6.2 に、二次電子放出測定及び AFM 測定に使用した薄膜の RBS 組成分析の結果を記す。分析によると金属原子と酸素原子の比は凡そ 49:51 である。Mg:Eu の比率は蒸着材中と薄膜中では 1.0% ではほぼ等しいもの

の、0.1~0.5 %膜中の濃度が 1.2~2 倍程度高く、2.0 %添加では反対に膜中で 1.2 %と低くなっていた。

Table 6.1: Summary of the prepared evaporation source and the composition of the thin films for RMS-roughness and γ measurement. Metal ratio is calculated with the following equation: $[\text{Zn}/(\text{Mg}+\text{Zn})\times 100]$ (Additive: ZnO)

<i>MR</i> in the evaporation source (at.%)	Composition of elements (at.%)			Metal ratio in the thin films (at.%)
	Mg	Zn	O	
0	47.90	0.00	52.10	0.00
0.05	47.87	0.03	52.10	0.06
0.1	47.11	0.05	52.84	0.11
0.2	48.78	0.11	51.11	0.23
0.4	48.69	0.22	51.09	0.46
0.8	49.00	0.40	50.60	0.81
1.2	48.08	0.58	51.35	1.18

Table 6.2: Summary of the prepared evaporation source and the composition of the thin films for RMS-roughness and γ measurement. Metal ratio is calculated with the following equation: $[\text{Eu}/(\text{Mg}+\text{Eu})\times 100]$ (Additive: Eu_2O_3)

Metal ratio in the evaporation source (at.%)	Composition of elements (at.%)			Metal ratio in the thin films (at.%)
	Mg	Eu	O	
0	48.76	0.00	51.24	0.00
0.10	47.97	0.08	51.95	0.17
0.50	46.00	0.29	53.71	0.63
1.00	47.58	0.54	51.88	1.13
1.98	46.73	0.61	52.65	1.30

6.1.2 薄膜の結晶性

ZnO 添加薄膜の結晶性は京都大学に設置された京都高度技術研究所所有の株式会社リガク社製 X 線回折 (XRD) 装置 ATX-G を用い、 θ - 2θ 法で 2θ を 30° から 90° 、サンプリング間隔 0.02° 、走査速度 $2^\circ/\text{分}$ で測定した。X 線源には波長 0.15405 nm の CuK α 線を用い、加速電圧及び電流はそれぞれ 50 kV 、 300 mA とした。測定した XRD スペクトルを Figure 6.1 に示す。各スペクトルにおいて、ピークの強弱はあるものの、 2θ が 36.9° 、 42.9° 、 62.2° 、 78.6° にそれぞれ MgO 結晶の格子面(111)、(200)、(220)、(222)に対応するピークが確認できる。一方、添加物である ZnO の結晶ピークは、膜中の MR が $1\text{ at.}\%$ の薄膜でも確認出来なかった。このため、Zn 元素は ZnO として結晶しているのではなく、薄膜中に均一にあるいは微小に局在しながら全体に分散して存在していると考えられる。

Eu₂O₃ 添加薄膜の XRD による薄膜の結晶性の測定には京都市産業技術研究所所有の Mac Science 社製 MXP3 を用いた。測定は走査範囲を 2θ で 30° から 90° まで、ステップ間隔を 0.02° 、走査速度 $1^\circ/\text{分}$ で行った。X 線には CuK α 線を用い、加速電圧及び電流はそれぞれ 40 keV 、 20 mA とした。基板平面に対する薄膜の結晶軸のずれの影響を少なくするため、測定中は基板ホルダーを $2\theta=0^\circ$ に平行に 60 min^{-1} で回転させた。得られた結果を Figure 6.2 に示す。スペクトルからは、MgO 結晶の(111)面、(200)面、(220)面、(222)面に対応する 36.9° 、 42.9° 、 62.2° 、 78.6° にピークが確認できる。しかしながら(220)面のピークは(111)面、(200)面に比べると弱い。また、Eu₂O₃ 或いは EuO の結晶のピークは MR が $1.2\text{ at.}\%$ の薄膜でも確認出来なかった。このため、Zn 元素の場合と同様に Eu 元素は薄膜中に分散して存在していると考えられる。

R.Kim や J.Cho らは添加物によるピークの低角度側へのずれを報告しているが、本実験ではピークのずれは見られなかった^{6.6,10)}。これは添加濃度が低いためと考えられる。次に J.Cho らは MgO に CaO を添加した薄膜の XRD スペクトルをとって MgO の(111)面と(200)面のピークの面積の比 I_{200}/I_{111} を計算し、その値が膜中の添加物濃度によって変化し、Ca/(Mg+Ca)が 0.027 (2.7%) で極大値を取ることを報告した^{6.11)}。また、Jung らは ZnO を添加した MgO 薄膜の XDR スペクトルを論文中に図示している。図には Zn を 0% 、 0.5% 、 1% 含有した MgO 膜の XRD スペクトルが示され、(200)面は 0.5% の濃度において一番強いピークを示している。但し、(111)面のピークは出現していない^{6.5)}。他にも、MgO 薄膜中に他の金属酸化物が存在する場合、濃度により薄膜の(200)面が発達することが報告されている^{6.6,12,13)}。そこで本研究でも I_{200}/I_{111} を求めた。ピークの強度の評価は面積で行い、面積はベースライン法に従いバックグラウンドを除いて求めた。ZnO 添加 MgO 薄膜より得られた結果をサンプルの MR と共に Table 6.3 に示し、結果をグラフ化し Figure 6.3 に示す。これによると薄膜中の MR が $0.05\text{ at.}\%$ ~ $0.4\text{ at.}\%$ で MgO 薄膜より I_{200}/I_{111} が強くなっているように見えるが、その差は大きくなく、 $0.4\text{ at.}\%$ 以上になると I_{200}/I_{111} は小さく

なった。これは Jung らの結果と類似している。各濃度での(200)面のピーク強度を比較すると、MgO 膜が比較的強く、0.16 at.%、1.09 at.%で比較的弱いものの全体的に同じ程度のピークが発生している。これに対して Eu_2O_3 添加薄膜では、膜中の MR が 0.22 at.%にあるときに I_{200}/I_{111} は大きくなり、それ以上の高濃度になると比は小さくなる傾向が見られる。ピークの強さを見ると、(111)面では膜中の MR が高くなるに従ってわずかではあるが強くなっている。反対に(200)面では、 MR が 0 at.%、0.22 at.%に比べると、その他の濃度ではピークが面積比で半分以下となっており、膜全体としてみた場合に(200)面の結晶性が悪くなっている。Eu 添加薄膜の組成分析の結果と I_{200}/I_{111} の測定結果を Table 6.4 及び Figure 6.4 に示す。

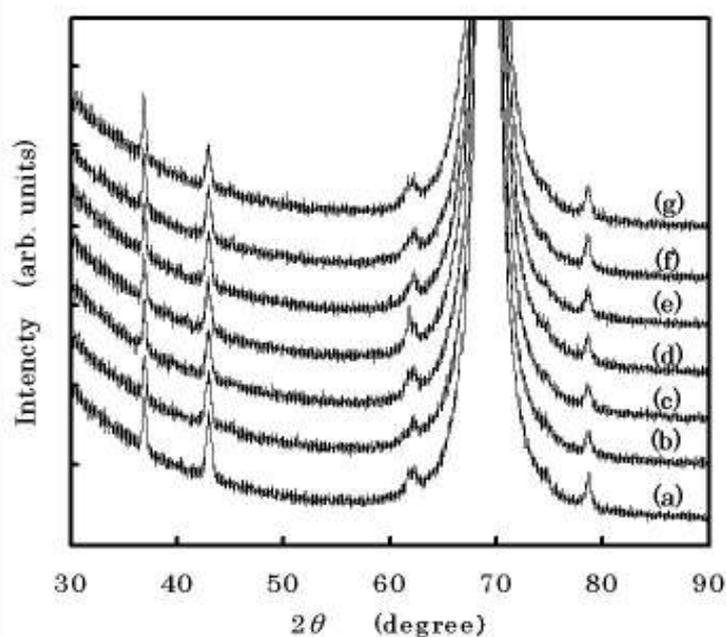


Figure 6.1: XRD spectra of the composite films. The peaks at 2θ of 36.9° , 42.9° , 62.2° , and 78.6° correspond to the (111), (200), (220) and (222) plane of the Cubic MgO crystal, which are observed at each spectrum. The voltage applied to the Cu anode was 50 keV, and the current was 300 mA. The sampling width and the scanning speed were 0.02 deg and $2.00 \text{ deg} \cdot \text{min}^{-1}$, respectively. MRs [$\text{Zn}/(\text{Zn}+\text{Mg}) \times 100$] of the films are following; a: 0, b: 0.06, c: 0.11, d: 0.23, e: 0.46, f: 0.81, g: 1.18.

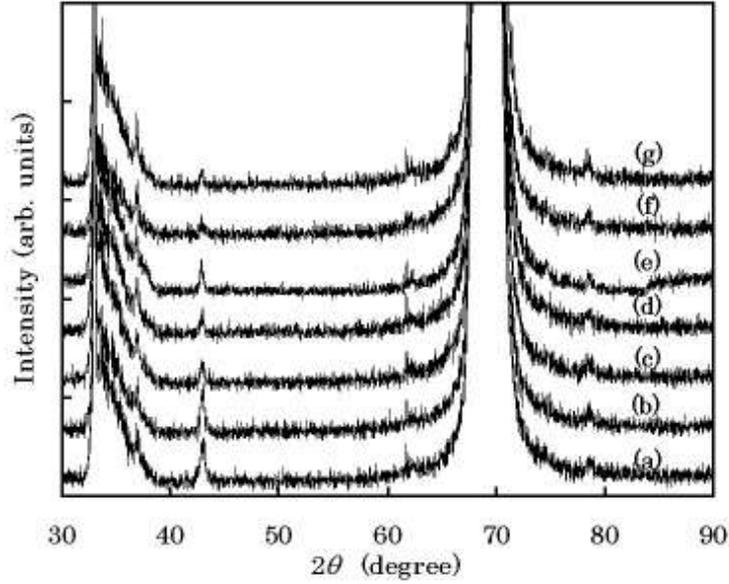


Figure 6.2: XRD spectra of the composite films. The peaks at 2θ of 36.9° , 42.9° , 62.2° , and 78.6° correspond to the (111), (200), (220) and (222) plane of the Cubic MgO crystal, which are observed at each spectrum. The voltage applied to the Cu anode was 40 kV, and the current was 20mA. The sampling width and the scanning speed were 0.02 deg and $2.00 \text{ deg} \cdot \text{min}^{-1}$, respectively. *MRs* [$\text{Eu}/(\text{Mg}+\text{Eu}) \times 100$] of the films are following; a: 0, b: 0.22, c: 0.60, d: 0.65, e: 0.78, f: 1.12, g: 1.20.

Table 6.3: Summary of the metal ratio of the prepared evaporation source and the thin films for XRD measurement, and the peak intensity ratio of I_{200}/I_{111} , which was calculated from XRD spectra.

Metal ratio of evaporation source (%)	Metal ratio of thin films (%)	Peak intensity ratio I_{200}/I_{111}
0	0.00	1.67
0.05	0.05	1.91
0.1	0.11	1.97
0.2	0.16	1.83
0.4	0.36	1.87
0.8	0.66	1.34
1.2	1.09	1.06

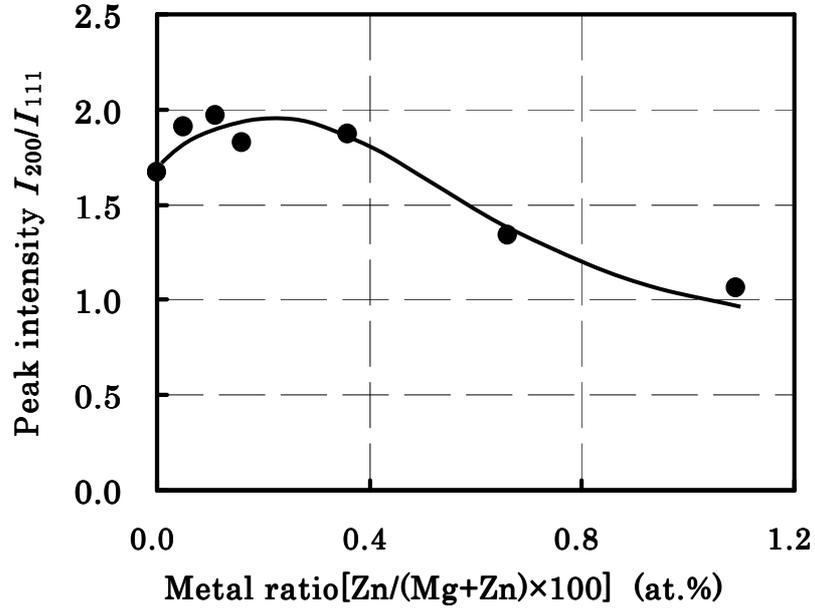


Figure 6.3: Correlation between the peak intensity ratio of the I_{200}/I_{111} and the metal ratio $[Zn/(Mg+Zn) \times 100]$.

Table 6.4: Summary of the metal ratio of the evaporation source prepared and the thin films for XRD measurement, and the peak intensity ratio of I_{200}/I_{111} , which was calculated from XRD spectra.

Metal ratio of evaporation source (%)	Metal ratio of thin films (%)	Peak intensity ratio I_{200}/I_{111}
0	0.00	3.07
0.01	0.22	5.22
0.30	0.60	1.20
0.50	0.65	0.95
0.70	0.78	1.72
1.00	1.12	0.66
1.98	1.20	0.61

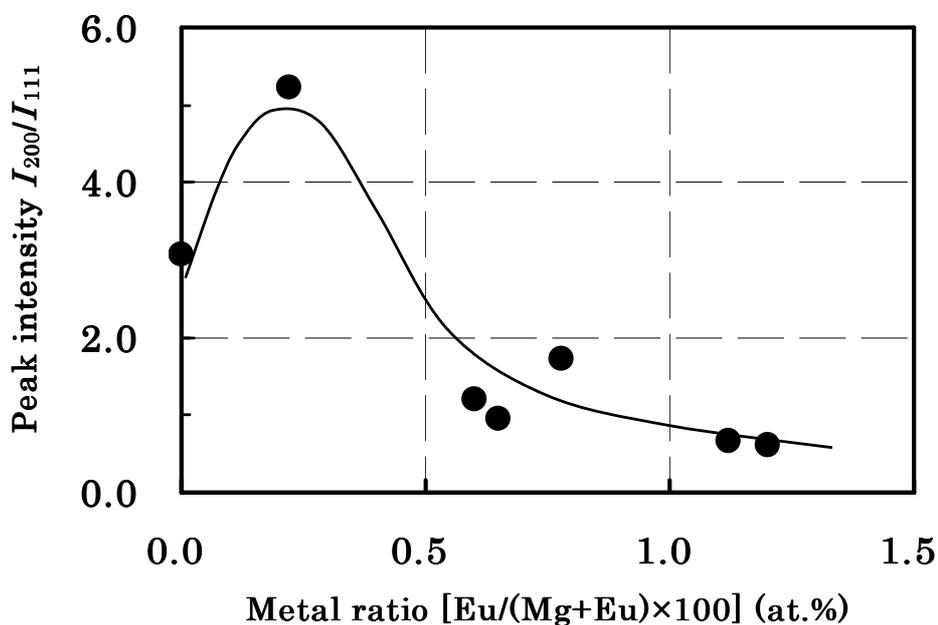


Figure 6.4: Correlation between the peak intensity ratio of the I_{200}/I_{111} peak and the metal ratio $[\text{Eu}/(\text{Mg}+\text{Eu})\times 100]$.

6.1.3 表面観察

原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた測定により求めた二乗平均粗さ (RMS 粗さ) を Tables 6.5 及び 6.6 並びに Figures 6.5 及び 6.6 に示す。ZnO 添加薄膜では、膜中の MR が 0.1 at.% から 0.46 at.% の範囲で RMS 粗さが大きくなった。この濃度範囲は先に行った I_{200}/I_{111} のピーク比が大きい濃度と概ね一致している。一方、 Eu_2O_3 添加薄膜では、MgO 薄膜の RMS 粗さが一番大きく、膜中の Eu_2O_3 濃度が高くなるに従って RMS 粗さの数値は小さくなっている。

Table 6.5: Composition of the thin films for RMS-roughness and γ measurement. The metal ratio is calculated with the following equation:

$$[\text{Zn}/(\text{Mg}+\text{Zn})\times 100] \text{ (Additive: ZnO)}$$

Metal ratio in the thin films (at.%)	RMS-roughness (nm)
0.00	3.130
0.06	3.120
0.11	3.330
0.23	3.400
0.46	3.420
0.81	3.010
1.18	2.830

Table 6.6: Composition of the thin films for RMS-roughness and γ measurement. The metal ratio is calculated with the following equation:

$$[\text{Eu}/(\text{Mg}+\text{Eu})\times 100] \text{ (Additive: Eu}_2\text{O}_3\text{)}$$

Metal ratio in the thin films (at.%)	RMS-roughness (nm)
0.00	3.430
0.17	3.254
0.63	3.139
1.13	2.312
1.38	2.189

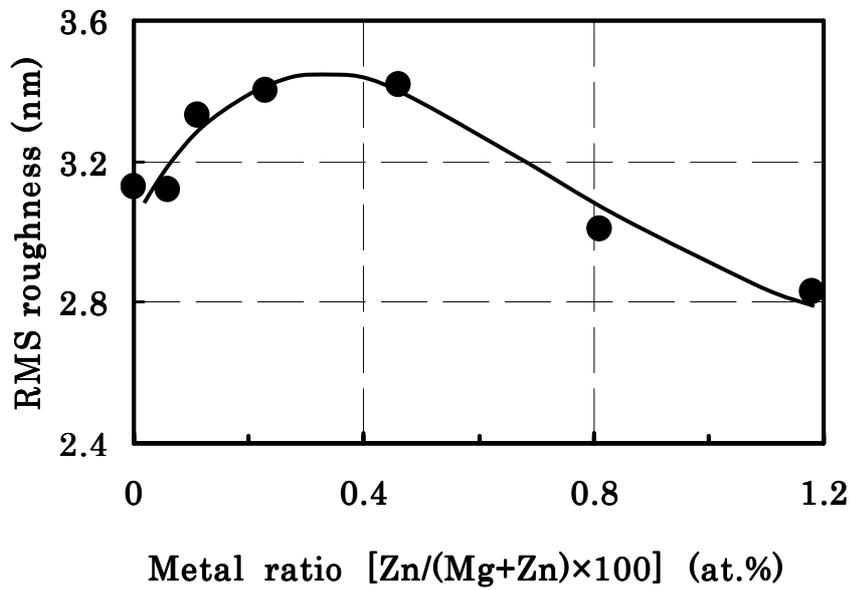


Figure 6.5: Correlation between the RMS-roughness and the metal ratio $[\text{Zn}/(\text{Zn}+\text{Mg})\times 100]$. The range of the metal ratio is from 0% to 0.46%, in which the RMS-roughness increases with the increase in the metal ratio.

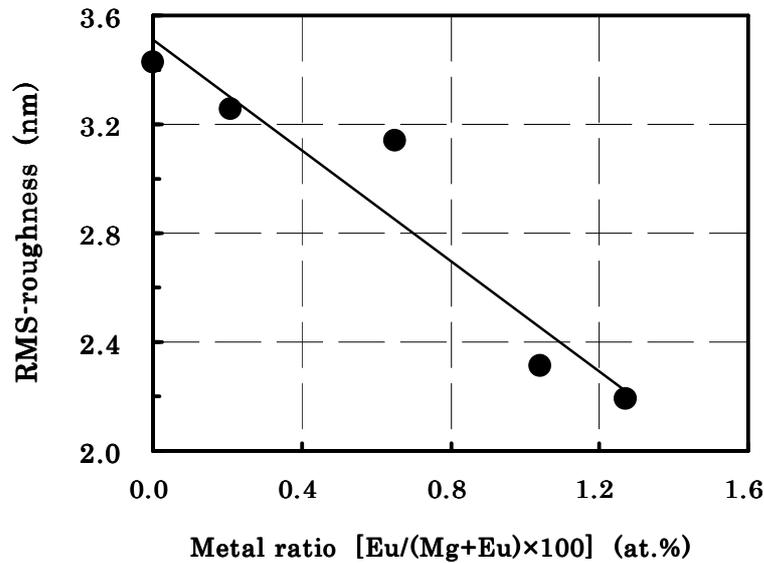


Figure 6.6: Correlation between the RMS-roughness and the metal ratio [Eu/(Eu+Mg)×100]. The RMS-roughness decreases with the increase in the metal ratio.

次に、走査電子顕微鏡 (SEM) を用いて薄膜の表面の形状を観察した。MgO 結晶は岩塩型構造をしており、MgO 薄膜の表面を SEM で観察すると表面の結晶は全体に角張った印象を持つ。これに対して複合材料を用いて作製した薄膜に関して報告されている SEM 写真を見ると、膜表面は半球状など角張った構造をしていないものが多い^{6.6,14)}。混合物試料で角張った結晶構造をしてないのは添加物の影響であることが考えられるので、作製した薄膜に関して SEM を用いて観察した。本研究で使用した薄膜表面は添加物を問わず、すべての濃度で結晶が三角錐であることを確認した。

さらに、結晶の大きさの関係を調べるために①MgO、②MR (0.23 at.%)、③MR (0.80 at.%)の SEM イメージを用い、それぞれの濃度で輪郭が明瞭な結晶を 100 選び同一方向の最大幅を計測してその平均を求めた。最大幅は②(22.4 nm) > ①(20.1 nm) = ③(20.5 nm) という結果となった。この結果から、MR が 0.2 at.% ~ 0.4 at.% 近辺で RMS の値が大きくなったのは結晶粒径が大きくなったためと考えられる。AFM 測定で得られたデータを用いて 2D Power Spectral Density (2D-PSD) 分析を行い、薄膜表面の周期構造を見た。表面の空間的な連続性を表す 2D-PSD 曲線の傾きは同じであり、表面のうねりのパターンには違いがないものと思われる。また、傾きが X 軸に水平になる X 座標と、水平になった際の Y 軸の値との間にも大きな差は見られず、2D-PDS 分析ではサンプル間に差は見られなかった。(Figure 6.7 参照)

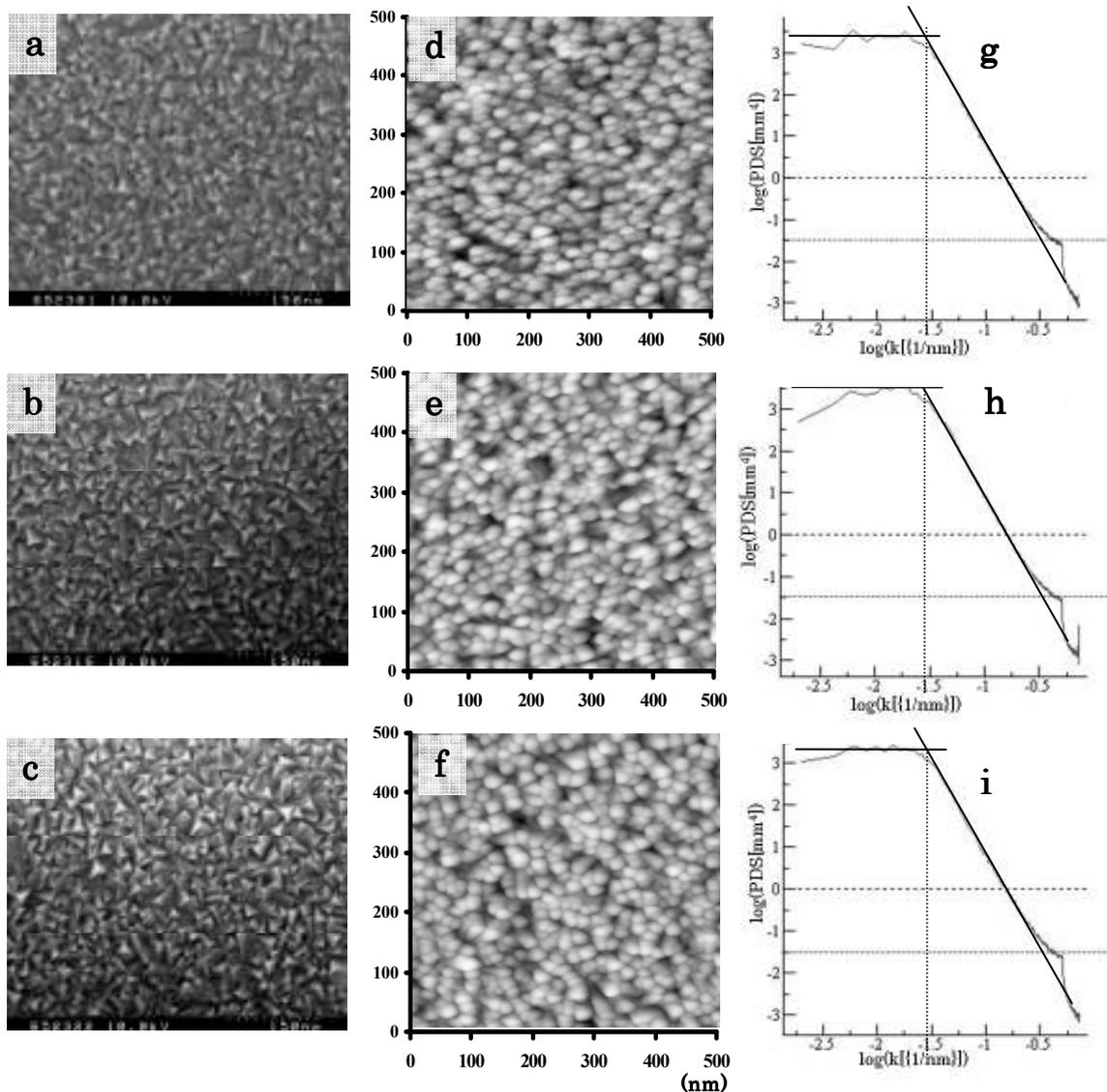


Figure 6.7: (a,b,c) SEM images, (d,e,f) AFM images and (g,h,i) 2D-PSD analysis results of the $Mg_{1-x}Zn_xO$ films. (a,d,g): $MR=0$, (b,e,h): $MR=0.23$, (c,f,i): $MR=0.81$

Eu_2O_3 添加薄膜の観察では、濃度間の比較を容易にするために膜厚を 600 nm としたサンプルを用いた。① MR : 0.15 at.%、② MR : 0.67 at.%、③ MR : 0.82、④ MR : 1.16 at.%の SEM イメージを用い、目視ではあるが確認したところ結晶の大きさは①=②>③=④という結果となった。続いて膜厚約 100 nm の試料を用いて PSD 分析を行い、薄膜表面の周期構造を見た。表面の空間的な連続性を表す 2D-PSD の傾きは、ZnO 添加 MgO 薄膜と同じく表面のうねりのパターンには違いがないものと思われる。しかし、傾きが X 軸に水平になる X 座標と水平になった際の Y 軸の値には差が見られ、 MR が小さい薄膜の方が結晶粒子が粗いと考えられる。これは SEM の観察と傾向が一致している。(Figure 6.7 参照)

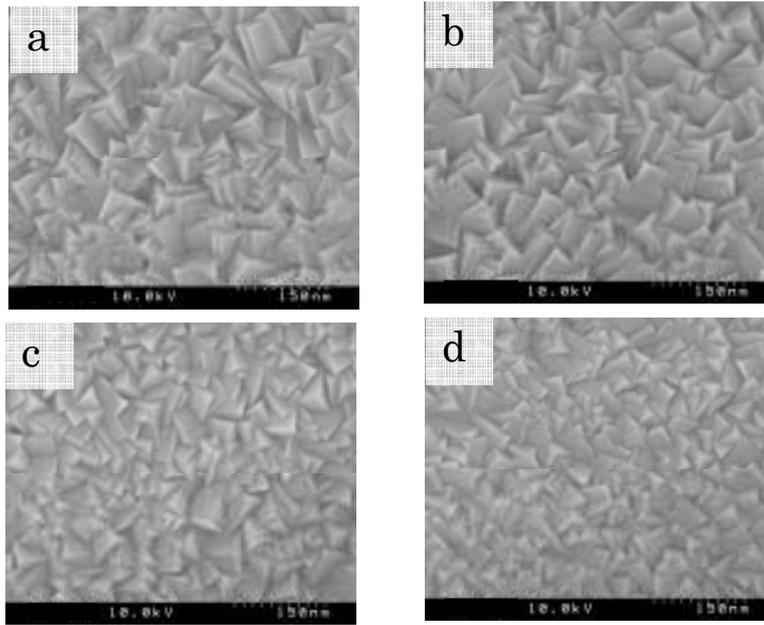


Figure 6.8: SEM images of the MgO-Eu₂O₃ composite films; a: $MR=0$, b: $MR=0.15$, c: $MR=0.83$ and d: $MR=1.16$. The thickness of the films is 600 nm. The sizes of crystalline on a and b are larger than those of c and d.

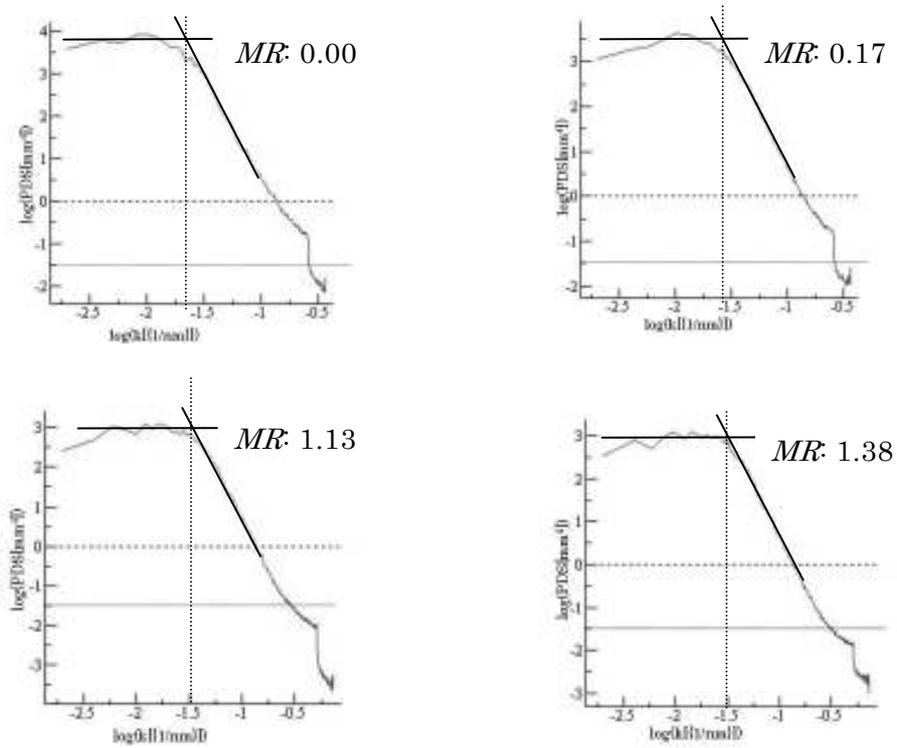


Figure 6.9: Graphs of the 2D-PSD spectra of the MgO-Eu₂O₃ composite films on silicon substrate. The film thickness is about 100 nm.

Guo らは、 I_{200}/I_{111} の添加物の濃度による変化は現象が MgO 中に拡散した添加元素が MgO 結晶面の自由エネルギーを変化させることにより起こるとしている。また彼らが作製した薄膜に関し、格子面(111)よりも格子面(200)は結晶が大きいと報告している^{6.15)}。以上のことより、ZnO 添加薄膜では濃度が $MR:0.2 \text{ at.}\% \sim 0.4 \text{ at.}\%$ の範囲において、MgO 結晶の自由エネルギーの変化のために薄膜表面に対して格子面(200)を持つ結晶が増える。その結果、結晶粒径が大きくなり表面粗さを増大したと考えられる。Eu₂O₃ 添加薄膜では $MR:0.22 \text{ at.}\%$ のときに I_{200}/I_{111} は極大値を取るが、 $MR:0.22 \text{ at.}\%$ の RMS 粗さは $MR:0$ の場合と変わらなかった。しかし MR が $0.6 \text{ at.}\%$ より大きくなると、RMS 粗さの数値が小さくなる。SEM イメージでも MR が $0.6 \text{ at.}\%$ 以上では結晶粒子が小さくなることより、RMS 粗さの変化は結晶が細かくなったことが原因だと考えられる。

しかしながら、なぜ一定濃度を超えると再び I_{200}/I_{111} や表面粗さが小さくなるのかは不明である。

6.1.4 二次電子放出特性

次に、添加物濃度 MR と γ_i に関して測定結果を述べる。 MR と γ_i の関係をグラフ化して Figure 6.10 に記した。 γ_i 測定にはイオン衝撃二次電子測定機 2 号を使用し、加速電圧 75V で Ne⁺ を薄膜に照射した。横軸に添加物の濃度、縦軸に γ_i をとると、Zn 濃度が $0.23 \text{ at.}\%$ のときに γ_i 極大を示す曲線を示した。放電開始電圧の測定に用いた薄膜試料の MR と測定結果を Table 6.7 と Figure 6.11 に示す。放電開始電圧の測定においても、膜中の MR が $0.23 \text{ at.}\%$ 程度のときに放電開始電圧 (V_f)、放電維持電圧 (V_s) が共に最も低い値を示した。このことは、この濃度で γ が最も高かったことを示しており、 γ_i 測定の結果を裏付けるものである。

放電開始電圧と維持電圧の差が大きければ、PDP を駆動させる場合に、放電すべきでないセルが放電するといった誤放電の可能性が少なくなるので、両者の差は大きいことが望まれる。篠田らは、放電開始電圧と放電維持電圧の差をメモリーマージンと定義づけ、その評価としてメモリー係数(Memory Coefficient: MC)を導入した。 MC は次式 6.1 により求められる^{6.16)}。

$$MC = (V_f - V_s) / (V_f / 2) \quad (6.1)$$

MC はディスプレイ中のセルの放電を制御する際の放電制御の容易さを示している。 MC は膜表面の壁電荷の蓄積が大きいかほど大きくなるため、絶縁性の高い膜ほど大きくなる傾向がある。混合物の放電開始電圧の測定において、 V_f が低い値を示す場合でも絶縁性が劣る膜では V_s は下がらず、従って MC が小さくなり保護膜として使用し難い薄膜となる事例が報告されている^{6.16)}。ZnO 添加薄膜では MR が $0.23 \text{ at.}\%$ 付近で MC も極大を示し

た。このことより、 MR が 0.23 at.%付近の ZnO 添加薄膜では絶縁性が保たれていると考
えて良い。

Eu_2O_3 添加薄膜に関して、 MR と γ_i との関係をグラフ化して Figure 6.12 に記した。 γ_i
測定にはイオン衝撃二次電子測定機 1 号を使用し、加速電圧 500 V で Ar^+ を薄膜に照射し
た。横軸に添加物の濃度、縦軸に γ_i をとると、Eu 濃度が 0.22 at.% のときに γ_i 極大を示す
曲線を示した。次に、放電開始電圧の測定に用いた薄膜試料の添加物濃度と測定結果を
Table 6.8 と Figure 6.13 に示す。 Eu_2O_3 添加薄膜は ZnO 添加薄膜と異なり、 V_f と V_s との
差は全濃度で小さい。膜中の Eu 濃度が 0.22 at.% のとき最も低い V_f を示し、 MC も 0.22
at.% 付近で極大となったが、 MC の値は ZnO 添加薄膜に比較すると小さく、全体的に ZnO
添加膜に比べ絶縁性が悪いと考えられる。

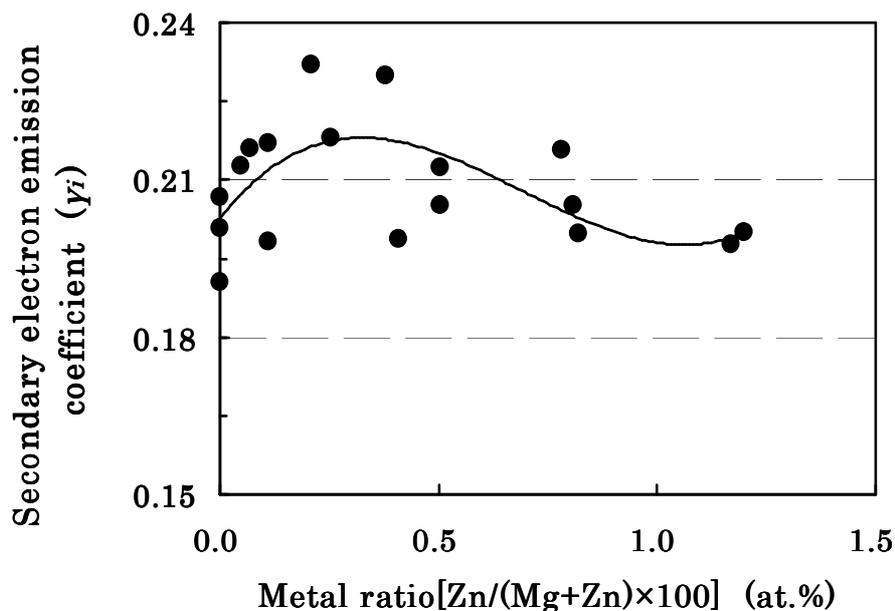


Figure 6.10: Correlation between the secondary electron emission coefficient and the metal ratio.

Table 6.7: Summary of the metal ratio of the thin films which were used for breakdown voltage measurement, and the result. (Additive : ZnO)

Metal ratio of thin films (%)	Firing Voltage ; V_f (V)	Sustain Voltage ; V_s (V)	MC	gamma
0.00	202.9	188.3	0.14	0.05
0.07	188.7	164.5	0.26	0.07
0.12	178.4	158.3	0.23	0.08
0.23	177.8	153.6	0.27	0.08
0.24	179.2	152.4	0.30	0.08
0.32	191.7	171.5	0.21	0.06
0.43	200.3	181.3	0.19	0.05
0.85	207.5	187.3	0.20	0.05
0.96	208.8	186.1	0.22	0.05
1.28	206.2	199.3	0.07	0.05

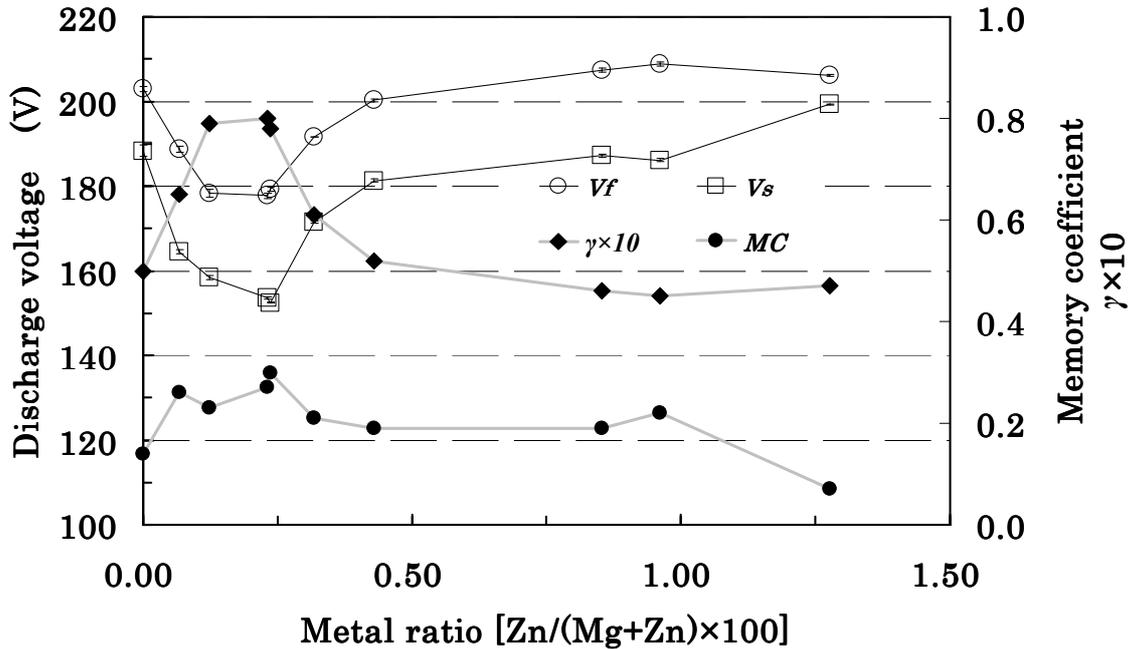


Figure 6.11: Discharge voltage, γ and the memory coefficient of MgO-ZnO composite film. Compared with the pure MgO, the firing voltage and sustain voltage are lower and MC is higher when the metal ratio is 0.10-0.25%. The error bar shows SD.

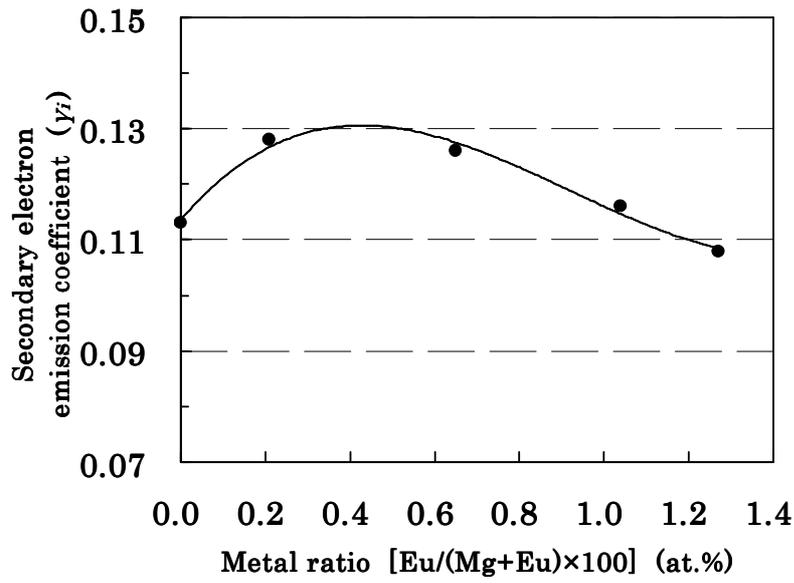


Figure 6.12: Correlation between the secondary electron emission coefficient and the metal ratio

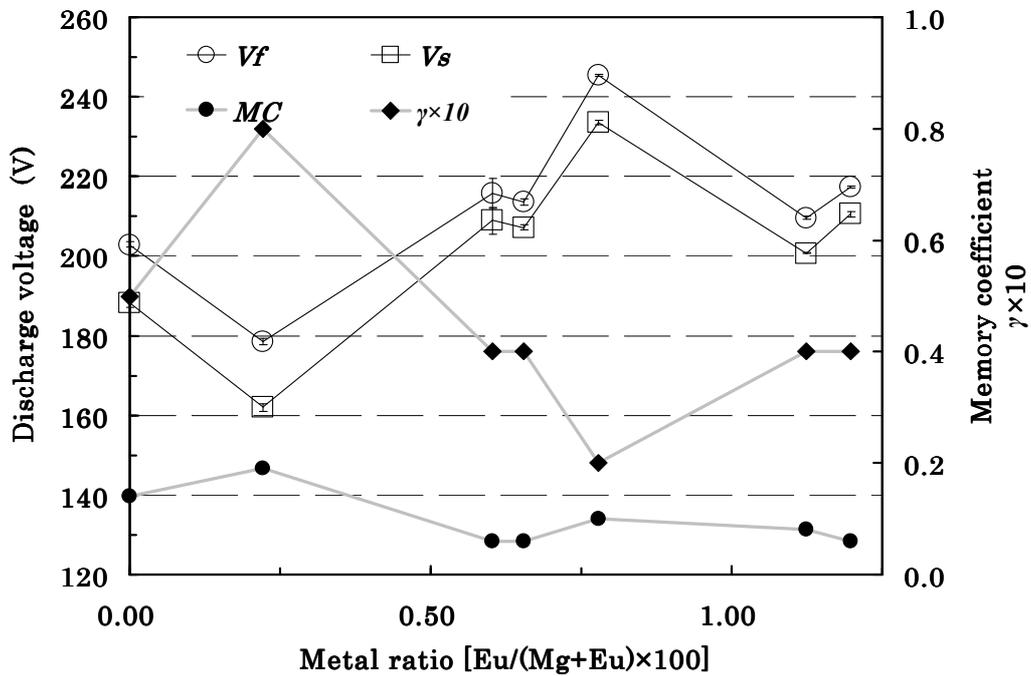


Figure 6.13: Discharge voltage, γ and the memory coefficient of the MgO-Eu₂O₃ composite film. Compared with the pure MgO, the firing voltage and sustain voltage are the lowest at 0.22 at.% of the metal ratio. The error bar shows SD.

Table 6.8: Summary of the metal ratio of the thin films which were used for the breakdown voltage measurement, and the result. (Additive: Eu_2O_3)

Metal ratio of thin films (%)	Firing Voltage ; V_f (V)	Sustain Voltage ; V_s (V)	MC	gamma
0.00	202.9	188.3	0.14	0.05
0.22	178.6	162.0	0.19	0.08
0.60	215.7	209.0	0.06	0.04
0.65	213.6	207.2	0.06	0.04
0.78	245.4	233.6	0.10	0.02
1.12	209.7	200.8	0.08	0.04
1.20	217.4	210.5	0.06	0.04

6.1.5 カソードルミネッセンス測定

次に Zn 添加薄膜の CL 測定を行い、薄膜中の欠陥、不純物準位を計測した。CL 測定では光軸の合わせ方によりピークの強弱が出来る。そのため、薄膜からの発光ではないと考えられる波長 226 nm、228 nm の 2 点の強度の平均値を各サンプルで求め、これを基に補正係数を算出して 2 種類のデータの比較を行った。Table 6.9 に 2 点の平均強度を示し、補正後のスペクトルを Figure 6.14 に示す。Figure 6.14 を見ると、300 nm~500 nm に大きなピークが見られる。そしてそのピークは MR が 0.07 at.%~0.2 at.% のとき大きく、 MR がそれ以上に高くなると減少し MgO 単体のスペクトルよりも弱くなる。しかしながら、それでもはっきりとしたピークとして存在している。得られたスペクトルを基にピークの分離を試みた。F center、 F^+ center の発光に関する文献を基に 3 つのガウシアン分布をするピークを想定し、想定したピークの中心波長を出来るだけ移動させないようにしながらフィッティングを行った。一例を Figure 6.15 に示す。 MR が 0.12 at.%、1.28 at.% のスペクトルでは波長 370 nm~380 nm 付近に強い発光ピークがある。この付近の発光は MgO 膜であれば通常 F^+ center に起因する発光と考えられるが、添加物である ZnO の発光も 377 nm であることから、他の濃度に比べ強く出ているのは ZnO の発光に起因しているのではないかと考える^{6.17)}。

Table 6.9: Correction factor of the CL spectral intensity of the MgO-ZnO composite.

MR(at.%)	0	0.07	0.12	0.23	0.24	0.32	0.85	0.96	1.28
Average of intensity	628377	401905	230324	1412656	666974	929563	830618	973544	528109
Correction Factor	1.000	0.640	0.367	2.248	2.398	1.479	1.322	1.549	0.84

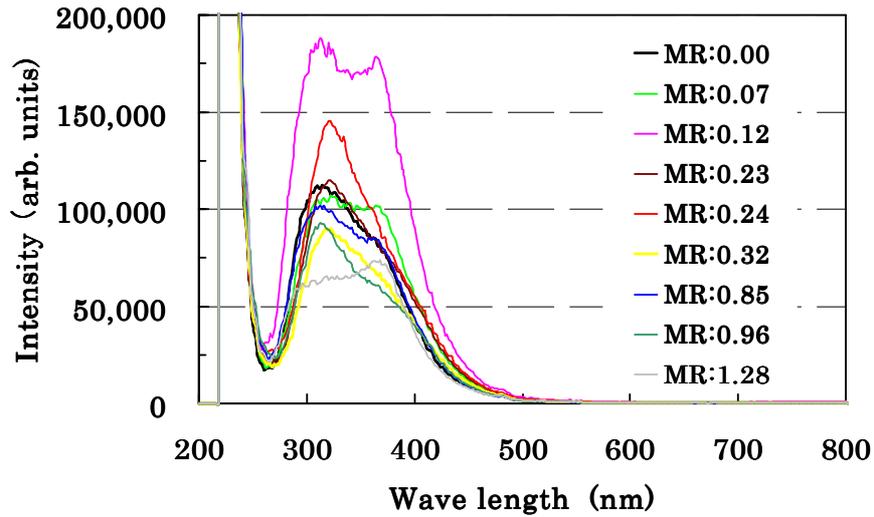


Figure 6.14: CL spectra of the MgO-ZnO composite thin film. The film thickness is 300 nm to 350 nm.

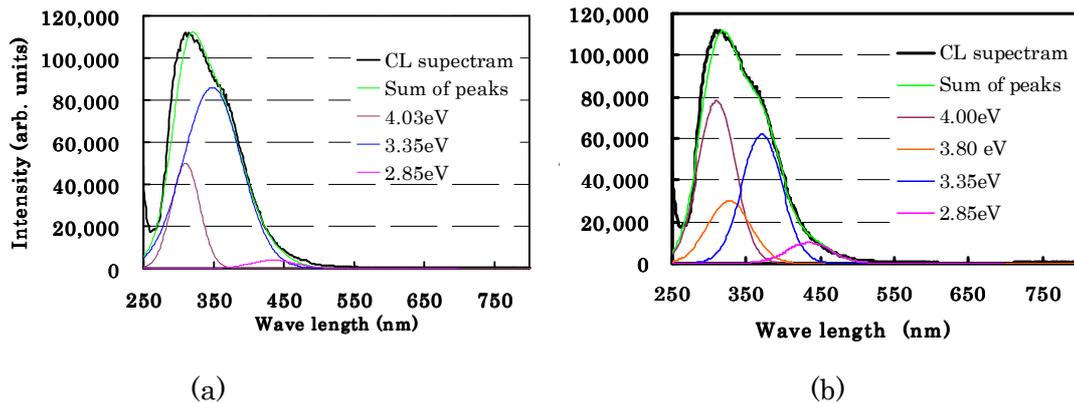


Figure 6.15: Peak analyses of the CL spectrum of the MgO thin film on the Si (100) wafer. The spectrum is divided into (a) three peaks and (b) four peaks.

次に、同様に強度を補正した Eu_2O_3 添加薄膜の CL の測定結果を Figure 6.16 に示す。

Eu₂O₃ 添加薄膜では ZnO 添加薄膜で見られなかった波長 600 nm~650 nm の辺りに発光のピークが確認される。このピークは Eu³⁺の d 軌道から f 軌道への遷移によって起こる (6.18,19)。

F center あるいは F⁺ center によると思われる発光は MgO 膜で一番強度が強く、次いで MR が 0.22 at.% の場合である。MR が 0.65 at.% 以上では、ほとんど発光が確認できないほど強度が弱くなっている。これは何らかの原因で F⁺ center、F center が消滅したと考えられる。MR が高くなると 320 nm~400 nm の発光強度が弱くなる現象は ZnO 添加でも見られたが、Eu₂O₃ ほど極端に発光強度が減少していない。このような発光の極端な減少は、他にも NiO を添加物質とした場合でも報告されている (6.20)。

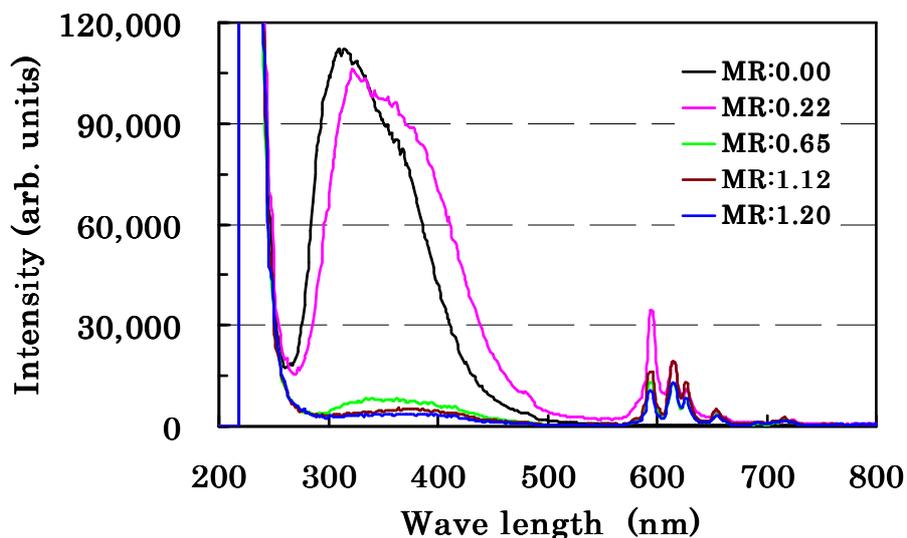


Figure 6.16: CL spectra of the MgO-Eu₂O₃ composite thin film. The film thickness is 300 nm to 350 nm.

MgO 薄膜の酸素欠陥について、G.H.Rosenblatt らは 530 nm の発光 は F center 由来、390nm は F⁺ center 由来としている (6.21)。Min-Soo Ko らは 348nm、388nm、442nm の発光は F タイプ欠陥によるとしている (6.22)。しかし、行ったピーク分離の結果を見ると、今回の測定で得られた発光の短波長側のピークの中心は 300 nm~310 nm 間にあり、F⁺センター由来とするには離れすぎている。しかしながら、本実験の予備実験として先行して行った実験でもやはり 315 nm に中心を持つピークの存在が認められる。(Figure 6.17 参照) 一方、R. Hacquart らは、スモーク法により作製した MgO 結晶 (100) 面に関して、励起したエッジサイトより発生する発光・遷移エネルギーをフォトルミネッセンス測定で分析

した結果、4C（配位）起源の発光の最もエネルギーの高いものは 3.82 eV～3.86 eV であり、3C の酸素欠陥による発光ピークは 3.6 eV にある。3C(配位)起源の発光分布は 2.7 eV ～3.2 eV にもあり、3.2 eV のピークは 4C から 3C への遷移による発光もある。同様の発光を CL でも観測できるとすれば、今回の実験で得た発光ピーク 1 及び 2 は 4C よりのものであると考えられる。また 3.0eV、2.65eV は OH 基の吸着によるものとしており、2.8 eV 付近にピークを中心を持つ発光は OH 基が吸着した 3C 起源の可能性も否定できない^{6.23)}。結晶中の配位数の模式図を Figure 6.18 に示す。

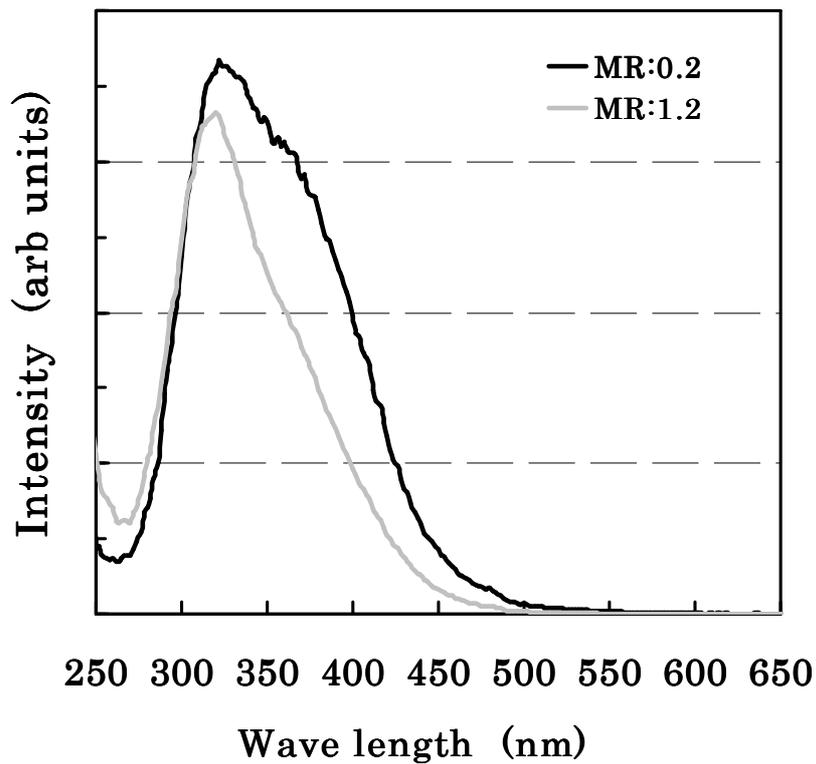


Figure 6.17: CL spectra of the MgO-ZnO composite thin film. The film thickness is 320 nm - 350 nm.

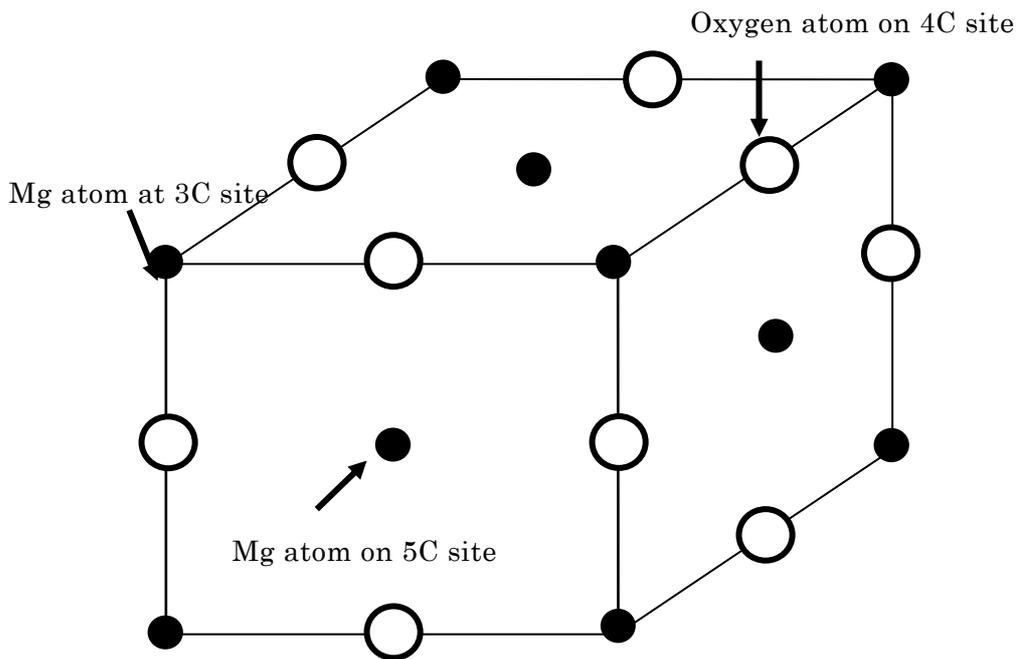


Figure 6.18: Schematic drawing of coordinates in crystalline structure.

6.2 結言

本章では、作製した薄膜を使用して各種の測定を行った。二次電子放出特性を見るために行ったイオン衝撃二次電子放出測定と放電開始電圧測定のいずれの場合も、添加材を含有した薄膜のうち一部の濃度の薄膜は MgO 単一の膜よりも二次電子放出比が高いという結果を得た。これらの膜では(111)面に対して(200)面が優勢であり、表面粗さも大きい傾向が見られた。しかしながら、結晶面に関しては(111)面が最も良いという報告が多数あり、また表面粗さに関しても滑らかな方が良いとする報告があり、二次電子放出比が向上した原因を特定できなかった。そこで薄膜の結晶中の欠陥順位あるいは不純物順位を調べるため、カソードルミネッセンス法を用いて測定をしたところ、二次電子放出比が高い低濃度添加膜の発光スペクトルは、放出比の小さい高濃度添加膜に比べ相対的に大きいことが確認できた。しかしながら、得られた発光スペクトルに対してピーク分離を試みたところ、通常酸素欠陥による発光よりも高エネルギー側にピークがあり、現状では4配位からの発光であると推測しているが更なる究明が必要であると考えられる。

参考文献

- 6.1 F. D. Auret, S. A. Goodman, M. J. Legodi, W. E. Meyer, D. C. Look, *Appl. Phys. Lett.*, Vol.**80**, No. 8, pp.1340-1342 (2002).
- 6.2 A. Tiwari, C. Jim, A. Kvit, D. Kumar, J. F. Muth. L. Narayan, *Solid State Communication*, **121**, pp.371-374 (2002).
- 6.3 S. J. Yoon, I. Lee, J. -W. Lee, and B. Oh, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.**40**, pp.809-812 (2001).
- 6.4 O. Yamamoto, J. Sawai, T. Sasamoto, *International Journal of Inorganic Materials*, **2**, pp.451-454 (2000).
- 6.5 E. Y. Jung, S. G. Lee, S. H. Sohn, D. K. Lee, H. K. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, pp.153503-1-153503-3 (2005).
- 6.6 R. Kim, Y. Kim, and J.-W. Park, *Vacuum*, **61**, pp.37-43 (2001).
- 6.7 T. S. Santos, and J. S. Moodera, *Phys. Rev. B*, **69**, pp.241203-1-241203-4 (2004).
- 6.8 P. G. Steeneken, L. H. Tjeng, I. Elfimov, G. A. Sawatzky, G. Ghiringhelli, N. B. Brookes, and D. J. Huang, *Phys. Rev. Lett.* Vol.**88**, No.4, pp.047201-1-047201-4 (2002).
- 6.9 M. P. Singh, K. Shalini, A. S. Shivashankar, and G. C. Deepak, *Material Chemistry and Physics*, **110**, pp.337-343 (2008).
- 6.10 J. Cho, R. Kim, K. -W. Lee, G. -Y. Yeom, J. -Y. Kim, and J. -W. Park, *Thin Solid Film*, **350**, pp.173-177 (1999).
- 6.11 J. Cho, and J. -W. Park, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **18(2)**, pp.329-333 (2000).
- 6.12 D. -K. Lee, C. -H. Park, H. J. Lee, J. -Y. Choi, D. -H. Kim, and H. -J. Lee, *Phys. Plasmas*, **14**, pp.103505-1-103505-6 (2007).
- 6.13 野村洋志, 工学研究科修士論文, 京都大学 (2004).
- 6.14 R. Kim, Y. Kim, and J.-W. Park, *Thin Solid Film*, **376**, pp.183-187 (2000).
- 6.15 B. Guo, C. Liu, Z. Song, Y. Fan, and X. Xia, *J. Appl. Phys.*, **98**, pp.043304-1-043304-7 (2005).
- 6.16 T. Shinoda, H. Uchiike, and S. Andoh, *IEEE. Transactions Electron Devices*, Vol.**ED-26**, pp.1163-1167 (1979).
- 6.17 T. Maemoto, N. Ichiba, S. sasa, and M. Inoue, *Thind Solid Films*, **486**, pp.174-177 (2005).
- 6.18 小林洋志, “現代人の物理 発光の物理”, 朝倉書店, pp.57-59 (2000).
- 6.19 D. Lapraz, H. Prevost, A. Baumer, P. Iacconi, M. Benabdesselam, and P. Blanc, *phys. stat. Sol.*, (a)**181**, pp.515-527 (2000).

- 6.20 中尾章宏, 工学研究科修士論文, 京都大学 (2008).
- 6.21 G. H. Rosenblatt, M. W. Rowe, G. P. Williams, Jr., and R. T. Williams., Physical Review B, Vol.**39**, No.14,pp.10309-10318 (1989)
- 6.22 Min-Soo Ko, Dong-Hyun Kang, Jong-Seo Choi and Yong-Seog Kim, Proceeding of International Display Work Shop 06, pp.1153-1156 (2006).
- 6.23 R. Hacquart, J. -M. Krafft, G. Costentin, J. Jupille, Surface Science, **595**, pp.172-182 (2005).

第7章 総括

本研究では、消費電力低減が重要な課題となっているプラズマディスプレイパネル (PDP)の部材のうち、キーマテリアルとされながら改良の進まない保護膜と呼ばれる酸化膜に使用する新材料の開発、及び材料の放電特性を評価する装置作製をテーマとした。本研究で得られた成果を以下に記述する。

1：評価装置の作製

本研究では①イオン衝撃二次電子放出測定及び②放電開始電圧測定装置の2種類の測定装置を作製した。装置の評価は金属酸化物薄膜を用いて行い、他の研究グループの報告結果とおおむね近い数値を得ることが出来た。これらの評価装置は、本研究のみならず本研究室で行われている保護膜の研究にも使用でき有意義である。

2：電子ビーム蒸着に向く金属酸化物添加 MgO 混合材料の作製

保護膜の成膜に使用されている電子ビーム蒸着法 (EB 蒸着法) は蒸着材料の組成を薄膜に再現することが難しいとされている。本研究では、添加物濃度を金属元素割合 (MR) で 2 at.%未満とし、10種類の酸化物で蒸着材料を作製し、EB 蒸着法により成膜試験を行った。そして薄膜中での組成の再現性の良い ZnO 、 Eu_2O_3 を MgO への添加物として選び、焼成方法を検討した。 ZnO 添加では概ね薄膜内の MR が蒸着材料中 MR と同じ蒸着材料を、 Eu_2O_3 添加では最大2倍以内の蒸着材料を作製することが可能になった。

3：薄膜の二次電子放出特性の評価

開発した蒸着材料を用いて薄膜を作製し、そのイオン衝撃二次電子放出比と放電開始電圧を作製した評価装置で評価した。その結果、膜中の MR が 0.2 at.%から 0.6 at%の範囲でイオン衝撃二次電子放出比(γ_e)は MgO 単体に比べて最高で 10%程度高く、この濃度範囲を超えて膜中に添加物が存在すると二次電子放出比が小さくなるという結果を得た。放電開始電圧の測定においても、上記濃度では他の濃度に比べて放電開始電圧が最高で 10 %程度低下することが確認された。放電開始電圧が低いことは二次電子放出比が高いことを意味するので、イオン衝撃二次電子放出比測定の結果と一致する。二次電子放出比が高い膜の特徴は、RMS 粗さが粗い、X線回折法 (XRD) による θ - 2θ 法で得られた(200)面と(111)面のピーク比 (I_{200}/I_{111}) が大きい、またカソードルミネッセンス (CL) 測定では 300 nm ~ 400 nm に強い発光が認められる点である。これらの特徴は添加物の影響によるものと考えられるが、中でも CL 測定によって確認された結晶中の不純物準位あるいは欠陥準位が二次電子放出にかかわっていると思われる。

本研究で使用した2種の添加材のうちでは、安価で組成の再現性が良く、メモリーマージン (MC) が大きい ZnO が優れていると考える。

謝辞

本研究を行うに当たり、実験や学会発表、論文執筆に至るまで、親切で丁寧なご指導をいただきました井手亜里教授に深く感謝いたします。また、本研究を纏めるにあたり、有益なご指導とご助言をいただきました京都大学工学研究科木村健二教授、藤田静雄教授に心からお礼申し上げます。

実験を行うにあたり多方面より有益なご指導を賜りました。RBS 測定実験に関しましては、京都大学量子理工学研究実験センターの伊藤秋男教授、土田秀次助教、退官された吉田紘二氏に大変お世話になりました。XRD 測定実験に関しましては、京都大学工学研究科桑島修一郎助手、野田啓助教、京都市産業技術研究所の佐藤昌利氏、高石大吾氏に大変お世話になりました。CL 測定実験におきましては、京都大学工学研究科の須田淳准教授、大島孝仁氏に大変お世話になりました。AFM 測定および SEM 測定につきましては、京都大学工学研究科木下定技官に大変お世話になりました。一足先に学位を取得された蕭士修氏には、論文の校正、実験結果についてのディスカッションをはじめ、海外の学会参加の時には案内役をしていただくなど公私にわたるサポートを頂きましたことを大変感謝いたします。二次電子放出を研究テーマにしていた研究室 OB の安井啓人氏、野村洋志氏、村上茂人氏、森本康彦氏、中尾彰宏氏には装置の開発・測定法及び結果に対するディスカッションで多大な指導と援助を頂きましたことを感謝いたします。Jay Arre Toque 氏、二次電子放出を研究テーマにしている研究室の井川貴詞氏、陳良宇氏には実験の支援や論文の校正をしていただき有難うございました。本研究を進めるにあたり、実験のサポートや測定結果の解析でお世話になりました研究室 OB の小早川智志氏、山口哲郎氏、小林直樹氏にお礼申し上げます。研究室の久保田一史氏、酒徳祐爾氏、村田雄一氏、新木邦生氏、所哲哉氏、小森正輝氏、Julia Anders 女史、秘書の湯浅友絵女史、星合千津女史には、日頃の研究活動全般にお力添えをいただきましたことをお礼申し上げます。研究室にお世話になった期間が 6 年と長い為、すべての方のお名前を挙げることはできませんが、研究室の方々には PC 操作のテクニック教授など手助けいただきましたことを感謝いたします。また、大学での研究機会を与えていただきました三和研磨工業株式会社の竹ノ内壮太郎社長に感謝いたします。京都薄膜材料研究所の佃裕司氏、吉岡敏樹氏、増田千絵子女史及び職場の同僚各位には実験及び論文執筆中に様々な配慮を頂きましたことを感謝いたします。

本研究は、文部科学省先端研究施設供用イノベーション創出事業【ナノテクノロジー・ネットワーク】京都・先端ナノテク総合支援ネットワーク、京都大学 21 世紀 COE プログラム、新エネルギー・産業技術総合開発機構プロジェクトの支援を受けました事を感謝致します。

2009 年

田中義和

研究発表一覧

学術誌

1. Y. Morimoto, **Y. Tanaka**, and A. Ide-Ektessabi, “Low energy ion induced secondary electron emission coefficient of magnesium oxide films”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B 249, 440-443 (2006).
2. S. Kobayakawa, **Y. Tanaka**, and A. Ide-Ektessabi, “Characteristics of Al doped zinc oxide (ZAO) thin films deposited by RF magnetron sputtering”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B 249, 536-539 (2006).
3. T. Yamaguchi, **Y. Tanaka**, and A. Ide-Ektessabi, “Fabrication of hydroxyapatite thin films for biomedical applications using RF magnetron sputtering”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B 249, 723-725 (2006).
4. **Y. Tanaka**, S. H. Hsiao, Y. Morimoto, A. Nakao, and A. Ide-Ektessabi, “The Influence of the Properties of Evaporation source on the Discharge Characteristics of MgO Film ”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B 261,209-212 (2007).

論文集（査読付）

1. Y. Morimoto, **Y. Tanaka**, and A. Ide-Ektessabi, “Investigation of effects of ion beam irradiation on properties of magnesium oxide films”, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 908E, OO14, 03.1 (2006).
2. S. H. Hsiao, T. Yamaguchi, **Y. Tanaka**, and A. Ide-Ektessabi, “Simultaneous Deposition of ITO Film on ion Beam Treated Polymers”, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 908E, OO14, 06.1 (2006).
3. T. Yamaguchi, S. H. Hsiao, **Y. Tanaka**, and A. Ide-Ektessabi, “Ion Beam Modification of Polyimide with Linear Ion Source”, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 908E, OO14, 07.1 (2006).
4. S. H. Hsiao, **Y. Tanaka**, and A. Ide-Ektessabi, “Adhesion Property of ITO Film on Polymer Treated by Linear Ion Source”, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 936, L05, 27 (2006).
5. S. H. Hsiao, **Y. Tanaka**, and A. Ide-Ektessabi, “Properties of Transparent Conductive Oxide Film on Flexible Substrates” *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 977, FF04, 20 (2007).
6. S. H. Hsiao, **Y. Tanaka**, and A. Ide-Ektessabi, “Properties of Zinc Oxide Doped Indium, Magnesium and Aluminum Oxide Films used on Flexible Substrates”,

Materials Research Society Symposium Proceedings, 1035, L05, 03 (2008).

国際会議発表

1. **Y. Tanaka**, A. Nakao, and A. Ide-Ektessabi, “MgO Composite Materials for AC Type Plasma Display Panels”, International Conference on Metallurgical Coating and Thin Films 2006, May1-5 San Diego, USA (2006).
2. **Y. Tanaka**, S. H. Hsiao, Y. Morimoto, A. Nakao, and A. Ide-Ektessabi, “The Influence of the Properties of Evaporation source on the Discharge Characteristics of MgO Film ” International Conference on the Application of Accelerators in Research and Industry, Fort Worth USA (2006).

国内発表

1. **田中義和**, 村上茂人, 井手亜里, 森本康彦, “PDP 保護膜材料開発に関する研究”, 日本機械学会関西支部 80 期定期総会 (2005) (2005 年 3 月 19 日, 京都).
2. **田中義和**, 森本康彦, 井手亜里, “希土類酸化物添加 MgO 薄膜の評価”, 第 66 回応用物理学会学術講演会(2005)10p-D-10 (2005 年 9 月 10 日, 徳島).
3. **田中義和**, “金属酸化物添加 MgO 保護膜材料”, 第 3 回 PDP フォーラム: 駒場「PDP 工学領域研究会」(2006) (2006 年 5 月 19 日, 東京).
4. **田中義和**, 中尾彰宏, 井川貴詞, “MgO 複合材料およびその二次電子放出”, 日本化学学会 87 春季年会(2007) (2C1-42) (2007 年 3 月 26 日, 大阪).
5. **田中義和**, “金属酸化物添加 MgO 材料の開発”, 第 48 回プラズマディスプレイ技術討論会 (2008) (2008 年 2 月 29 日, 大阪).