

(論文内容の要旨)

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。イオン衝撃二次電子測定装置は試料にイオンビームを照射し、イオン衝突によって放出された二次電子を捕集し測定する装置である。膜表面の荷電などの影響の少ない γ の測定が可能になる。一方、放電開始測定装置は PDP の放電セル内の状態を模倣的に再現した空間で放電させ、放電開始電圧を測定する装置である。 γ は放電開始電圧から計算により求められる。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であるとされる。特性の異なる 2 種の測定を行うことで、薄膜からの二次電子放出の特性を多面的に評価することを試みた。

次に、保護膜の開発に関して述べる。保護膜の開発方法としては以下の 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
- ② MgO 以外の Ca+SrO など新たな材料開発
- 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

この内、①に関しては以前より盛んに研究が行なわれているが大幅な性能向上が望めない。②に関しては、CaO+SrO 以外にも例えば ZnO、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。本研究では③の複合材の開発を主目的とした。MgO に性状が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でき、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放電開始電圧を約数%程度低下させたと報告されている。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、不純物準位や格子欠陥の形成、バンドギャップの変化や薄膜の内部応力の変化が挙げられている。複合材料の使用で問題となるのは、保護膜作成の主たる蒸着方法が電子ビーム蒸着法 (EB 蒸着法) であり、EB 蒸着法では蒸着材料の組成を膜に転写することが難しいとされている点である。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てでき上がった薄膜の組成の間に差が見られる。本研究では、現有の生産設備での使用を可能にするため、蒸着材料の開発に当たり添加物の種類、添加濃度、蒸着材料の密度や焼成方法に関して考慮した。

氏名	田中義和
----	------

まず、これまで報告されている研究では添加物の濃度が高くなるに従い蒸着材料と薄膜で組成の差が大きくなる傾向が見られるため、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なった。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、溶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、TiO₂及び Eu₂O₃ は MR が 1 at.%を超えたあたりまで蒸着材料と薄膜の間に相関が見られた。

以上の結果より、ZnO と Eu₂O₃ 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 を持つ薄膜が作成可能になり、Eu₂O₃ 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成した薄膜のイオン衝撃二次電子放出比の測定を行なった結果、両添加物ともに、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二次電子放出比が小さくなった。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、イオン衝撃二次電子放出比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、結晶粒径が大きい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た。

次に、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、各章の概略説明を行いながら示した。2 章では一般的な薄膜の作成方法と本研究で用いた電子ビーム蒸着に関し述べた後、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なった。第 3 章では本研究で行なった薄膜分析について、目的、測定原理、測定法を説明した。4 章では本研究過程で独自に開発、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について原理、測定方法、性能について説明した。5 章では焼結品蒸着材料の作成方法について説明を行なった後、焼結品 MgO と従来国内のパネルメーカーで広く使われている溶融破砕品 MgO との比較検討結果を報告し、次に、複合蒸着材料作製ために行なった添加材の及び添加濃度の選択について述べた。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、7 章において、研究の総括を述べた。

(論文審査の結果の要旨)

本論文はフラットパネルディスプレイ (Flat Panel Display: FPD)、特にプラズマディスプレイの機能およびエネルギー消費に直接的に関係する材料開発と、材料の特性評価に関する諸特性の改善を提案するものである。保護膜の役割は、①パネルの劣化阻止、すなわちガスイオンによる電極のスputタリングからの保護、②放電特性制御、すなわち壁荷電の蓄積 (メモリー効果)、および③ディスプレイの省エネルギー化、すなわちイオン衝突による二次電子の放出向上である。さらに保護膜の性質として、前面パネルにあることにより高い可視光透過率が求められる。

材料開発を考える上で、使用される製造装置・工程の特徴は重要である。保護膜の作製には電子ビーム蒸着法が用いられており、この成膜法で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、蒸着材料の組み合わせを制限する。また、工程に於いて保護膜が成膜されたパネルが大気にさらされることから、変質の起こりやすい物質の使用を制限し、これらが素材の選択を狭めている。

また、保護膜の改良が遅れている理由として、絶縁物の二次電子発生過程における物理的諸現象に不明な点が多いことが挙げられる。測定中に絶縁物表面で帯電が起こると、測定が非常に複雑になるため、絶縁物のイオン衝撃二次電子放出比 γ を正確に測定することは困難である。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極めて少なく、研究者は高い測定機能を持つ装置を開発しなければならない。

本研究は上記の諸問題を解決するのを目的として研究を行い、以下の成果を得た。

- (1) 保護膜の基本材料である MgO の製造法、特に添加物を含む新材料開発 (焼結法) をいち早く提案しその諸特性を評価し、実用化に適した材料を開発した。
- (2) 二次電子放出比を測定するための装置を独自に設計開発し、実用化した。二次電子放出比を測定することにより、開発した微量酸化物を添加した材料は MgO 単体より高い電子放出特性を示すことを立証した。
- (3) 放電特性を直接的に測定するため、微小空間放電特性を測定する装置を設計開発し、マイクロプラズマ空間の特性を直接的に測定し、開発した材料の優位性を立証した。
- (4) ラザフォード後方散乱分析 (RBS)、カソードルミネセンス (CL)、原子間力顕微鏡 (AFM)、走査電子顕微鏡 (SEM)、X 線回折装置 (XRD) 等分析法を用いて、作成した薄膜の諸特性を詳細に分析し、薄膜の特性と機能の相関を定性的、定量的に評価した。

以上、本論文は本研究過程で独自に設計、開発した装置を用いて、微量添加物を含む MgO の特性を理論的に、実験的に分析したものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文の内容は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと判断でき、合格と認めた。