

| | |
|-------------|---|
| Title | プラズマディスプレイパネル用電極材料の二次電子放出利得改善に関する研究(Dissertation_全文) |
| Author(s) | 本山, 靖 |
| Citation | Kyoto University (京都大学) |
| Issue Date | 2008-01-23 |
| URL | http://dx.doi.org/10.14989/doctor.r12159 |
| Right | |
| Type | Thesis or Dissertation |
| Textversion | author |

プラズマディスプレイパネル用電極材料の
二次電子放出利得改善に関する研究

本山 靖

目次

| | |
|---|----|
| 第1章 序論 | 1 |
| 1. 1 研究の背景 | 1 |
| 1. 1. 1 PDP 研究開発の歴史の概略 | 1 |
| 1. 1. 2 PDP の省電力化に向けた研究課題 | 3 |
| 1. 2 本研究の位置づけ | 6 |
| 1. 3 本論文の構成と概要 | 8 |
| 第1章の参考文献 | 10 |
| 第2章 Auger 過程に基づく絶縁体からの二次電子放出機構 | 15 |
| 2. 1 緒言 | 15 |
| 2. 2 イオンによる二次電子放出利得と放電電圧との関係 | 15 |
| 2. 3 イオンによる二次電子放出利得の導出 | 17 |
| 2. 3. 1 電子が放出されるための条件 | 17 |
| 2. 3. 2 Auger 中和に基づく二次電子放出利得 | 20 |
| 2. 3. 3 Auger 脱励起に基づく二次電子放出利得 | 23 |
| 2. 4 絶縁体における Auger 過程に基づく二次電子放出利得の決定要因 | 24 |
| 2. 5 結言 | 30 |
| 第2章の参考文献 | 31 |
| 第3章 MgO の二次電子放出利得 | 33 |
| 3. 1 緒言 | 33 |
| 3. 2 MgO における希ガスイオン及び準安定粒子による 二次電子放出利得 (計算値) | 33 |
| 3. 3 報告されている測定値との比較 | 36 |
| 3. 4 結言 | 38 |
| 第3章の参考文献 | 39 |

| | |
|----------------------------------|-----|
| 第4章 欠陥準位の在る MgO の二次電子放出利得 | 4 3 |
| 4. 1 緒言 | 4 3 |
| 4. 2 MgO 保護膜の製作条件と放電電圧 | 4 3 |
| 4. 3 CL 測定による MgO 膜の評価 | 4 7 |
| 4. 4 欠陥準位の在る MgO の二次電子放出機構 | 5 2 |
| 4. 5 結言 | 6 2 |
| 第4章の参考文献 | 6 4 |
| 第5章 各種絶縁体材料の二次電子放出利得 | 6 7 |
| 5. 1 緒言 | 6 7 |
| 5. 2 希ガスにおける各種絶縁体材料の二次電子放出利得の計算 | 6 7 |
| 5. 3 希ガスにおける各種絶縁体材料の放電電圧の測定 | 7 4 |
| 5. 4 結言 | 7 5 |
| 第5章の参考文献 | 7 7 |
| 第6章 低電圧 SrCaO 電極保護膜による PDP の省電力化 | 8 1 |
| 6. 1 緒言 | 8 1 |
| 6. 2 SrCaO 電極保護膜の製作とパネル封着条件 | 8 2 |
| 6. 3 実験パネルと測定条件 | 8 4 |
| 6. 4 SrCaO 電極保護膜を用いたパネルの放電電圧 | 8 6 |
| 6. 5 SrCaO 電極保護膜を用いたパネルの省電力化 | 8 7 |
| 6. 5. 1 従来のガス組成における省電力化 | 8 7 |
| 6. 5. 2 高 Xe 分圧化における省電力化 | 9 0 |
| 6. 6 SrCaO 電極保護膜の耐スパッタ性 | 9 2 |
| 6. 7 SrCaO 電極保護膜の放電電圧に関する考察 | 9 3 |
| 6. 8 結言 | 9 6 |
| 第6章の参考文献 | 9 8 |

| | |
|---|-----|
| 第7章 結論 | 101 |
| 謝辞 | 105 |
| 本研究に関わる発表論文 | 107 |
| 付録 A Auger 変換 $T[\varepsilon]$ を用いた(2.3)、(2.9)、(2.10)式の導出 | 111 |

第1章 序論

1. 1 研究の背景

プラズマディスプレイパネル (PDP: Plasma Display Panel) や液晶ディスプレイ (LCD: Liquid Crystal Display) などのフラットパネルディスプレイ (FPD: Flat Panel Display) の年間出荷台数は 2005 年から CRT を超えている。特に最近は、ハイビジョン (Hi-Vision) (HDTV: High Definition TV の日本での愛称) を見るための家庭用テレビとしての需要が高まる中で、大画面化と高精細化が進み、FPD の消費電力は増大する方向にあるため、環境問題の観点からこれらの FPD の省電力化は重要な課題となっている。本研究は PDP の省電力化に向け、電極保護膜と呼ばれる陰極電極に相当する部分の性能改善を理論および実験から進めたものである。ここではその研究の背景について述べる。

1. 1. 1 PDP 研究開発の歴史の概略

まず初めに、本論文の研究対象である PDP の研究開発の歴史の概略を述べる[1]。1964 年、イリノイ大学の Bitzer と Slottow らは、電極を誘電体で覆った AC 型の表示装置を発明し[2]、1966 年には、これをマトリックス表示し PDP と命名した[3]–[6]。さらに、1967 年、同じイリノイ大学の Stredde が、放電による Xe ガスからの紫外線により、赤と緑の蛍光体を励起し発光させるカラー-PDP を初めて発表した[7]。このようにして、今日の AC 型 PDP の原型が、当時のイリノイ大学において誕生した。その後の AC 型 PDP における大きな進展として、まず、1971 年に、電極を覆う誘電体の表面に MgO 薄膜を用いる技術が開発された。これにより、PDP の駆動電圧が低減されるとともに、長期に渡って安定した放電電圧が得られるようになった。この MgO 薄膜は電極保護膜と呼ばれている。この技術は、IBM、富士通と広島大[8]、Owens-Illinois 社[9]の 3 者によってそれぞれ独自に開発され、同時期に発表された。MgO 電極保護膜は現在もすべての PDP に用いられている。次の大きな進展は、富士通の篠田らによる面放電型 PDP の開発が上げられる。背面板に放電を維持させるための電極を並べて、前面の蛍光体から遠ざけることで、放電で生じるスパッタによる蛍光体の劣化を防ぐことが可能となり、輝度の劣化を大幅に改善できた[10], [11]。回路による省電力化の

成果としては、1987年にイリノイ大学から発表された電力回収回路があげられる[12]。これにより、パネルの容量に起因する電力損失の80%以上が回収できるようになり、この技術は現在のPDPにおいても利用されている。前述した面放電型PDPはさらに、図1. 1に示すように、前面に放電を維持するための表示電極を平行に並べて、背面に蛍光体を設ける構造に改善され、これによって、輝度と発光効率を改善することができた[13]。この構造は今日のPDPの基本的な構造となっている。

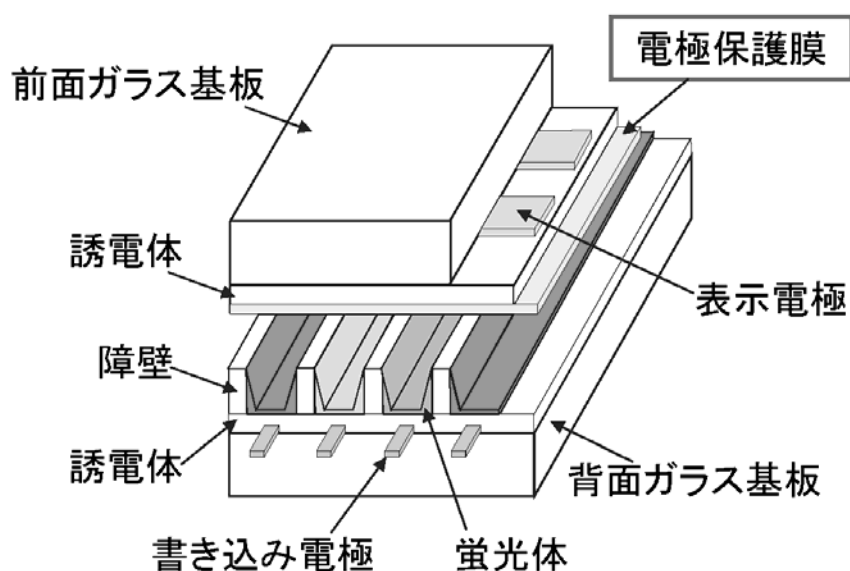


図1. 1 PDPのパネル構造（1画素の拡大図）

次にNHKにおけるPDP研究開発の歴史について概略をのべる[14]。NHK放送技術研究所では、現在のハイビジョンを一般家庭に普及させるには、CRTに代わる薄型で大画面の“壁掛けテレビ”が必要と考え、PDPをその最有力候補として1970年代から研究を始め、70年代には3原色蛍光体や封入ガス、80年代前半には、高輝度化のためのパルスメモリー駆動法や、スクリーン印刷による製作技術などについて研究開発をおこなった。そして80年代後半に入り、20インチ、33インチ、40インチ[15]と順次大型化を進め、1998年にDC型で42インチのハイビジョンPDPを開発し[16]、その間PDP業界発展の一翼を担った。その後は、ポストハイビジョンとしての大画面・超高精細ディスプレイの実現に向けた次世代PDPの研究へと移行し、発光効率や駆動の容易さなどの見地から、現在主流となっているAC型PDPの抜本的な性能改善の研

究を進めている。

1. 1. 2 PDP の省電力化に向けた研究課題

図 1. 2 に示す PDP の発光原理について簡単に説明する。誘電体とその表面を覆う電極保護膜に被覆された表示電極間の放電により、封入ガスが励起され紫外線を放出する。この紫外線がセルの内側に塗布された蛍光体を励起して発光する。封入ガスは主に Ne と Xe の混合ガスなどが使用され、放電時に Xe から放射される紫外線を利用する。各セルには R (赤)、G (緑)、B (青) に発光するいずれかの蛍光体が塗布されており、各原色の発光を制御してカラー画像を表示する。

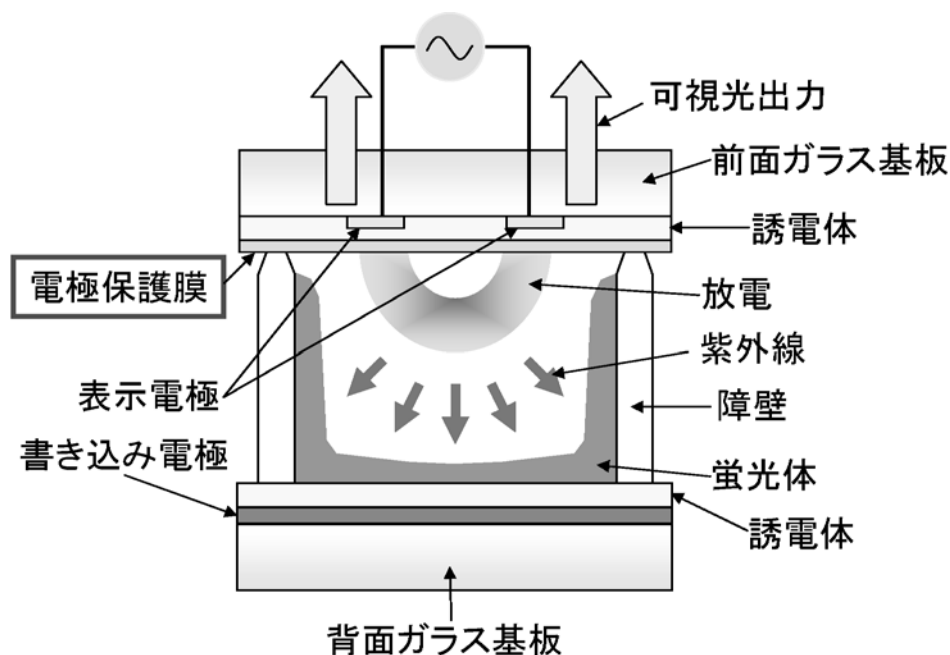


図 1. 2 PDP の発光原理 (1 画素の拡大図)

近年 FPD において大画面化、高精細化が進み、消費電力が増大する方向にある。PDP の家庭への普及が増加するなか、環境問題の観点からも、さらなる省電力化は重要な課題となっている。ここで PDP の入力電力における各過程の効率分析を図 1. 3 に示す[14], [17]。ここでまず、入力した電力のうち半分弱が、回路の損失で失われてしまう。パネル部に投入された放電電力から表示出力光へのエネルギー変換効率は 0.7% 程度で、発光効率にすると、約 2 lm/W となる。このエネルギー変換効率は、同じ放電

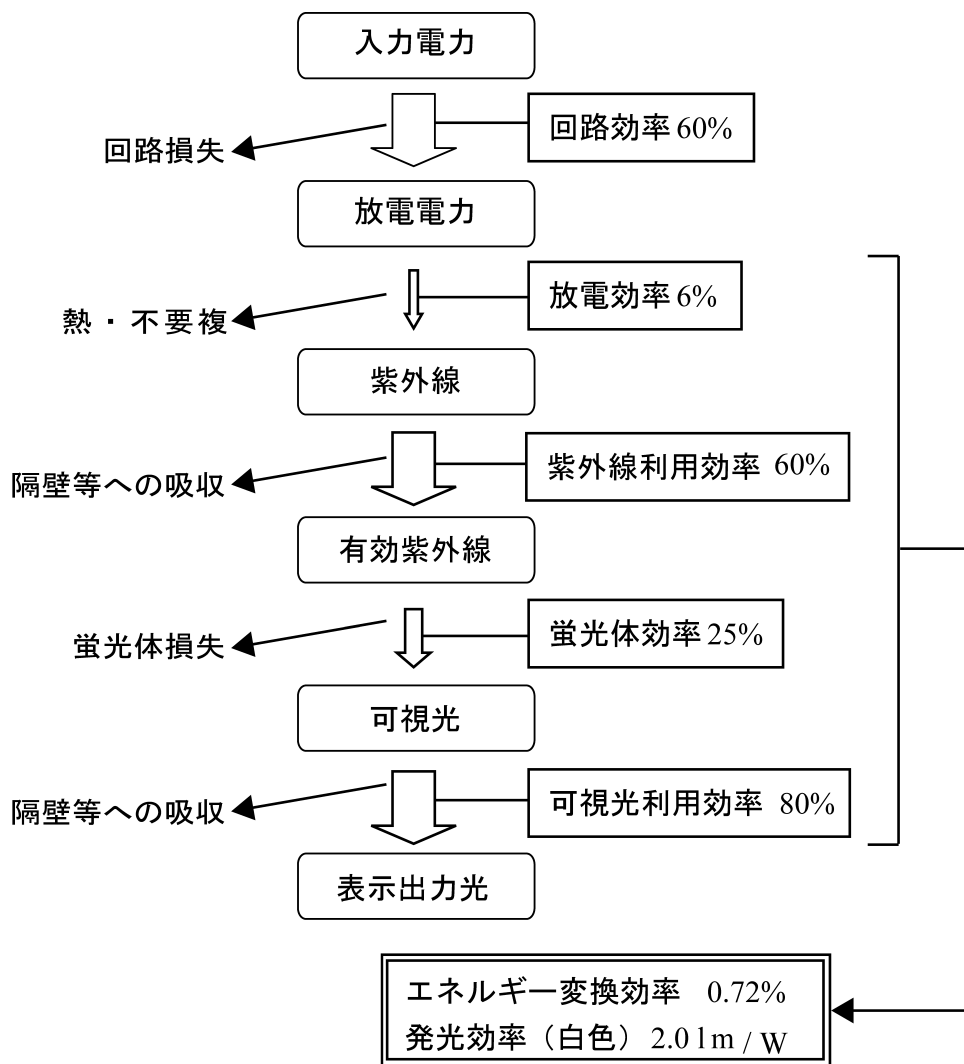


図 1. 3 PDP の効率分析

現象を利用する蛍光灯の 27% に比べると極端に低い。PDP の省電力化において、発光効率の改善は重要な研究課題となっているが、図 1. 3 で示されるように、放電から紫外線へ変換する放電効率が極端に低いことから、発光効率を大幅に改善するには、放電効率の改善が最も重要と考えられる。

この放電効率を改善するための主要な技術として、Xe 分圧を増やす方法がある [18], [19]。これにより、Xe の準安定原子 $\text{Xe}^*(1s_5)$ の 3 体衝突過程は促進され、173 nm 分子線を放出する励起分子 (エキシマー) Xe_2^* の生成が増加する [20]。前述したように現在の PDP の発光効率は 2.0 lm/W 程度であるが、数年以上前では 1.4 lm/W 程度であ

り、ここ数年間で発光効率は40%程度上昇している。その間にPDPにおけるXe分圧は、5%から10%以上にまで引き上げられており、これが発光効率の改善に寄与していると考えられる。当所における実験でも図1. 4に示すように、Xe分圧を増加させていくと発光効率は高くなっていく。ここで問題となるのは、一般に、Xe分圧を増加させていくと、発光効率だけでなく放電開始電圧や放電維持電圧も高くなっていくことである。放電を維持させるのに必要な最小の電圧値（最小放電維持電圧）が、Xe分圧を増加させていくにつれ、高くなっていく様子が図1. 4においても見られる。

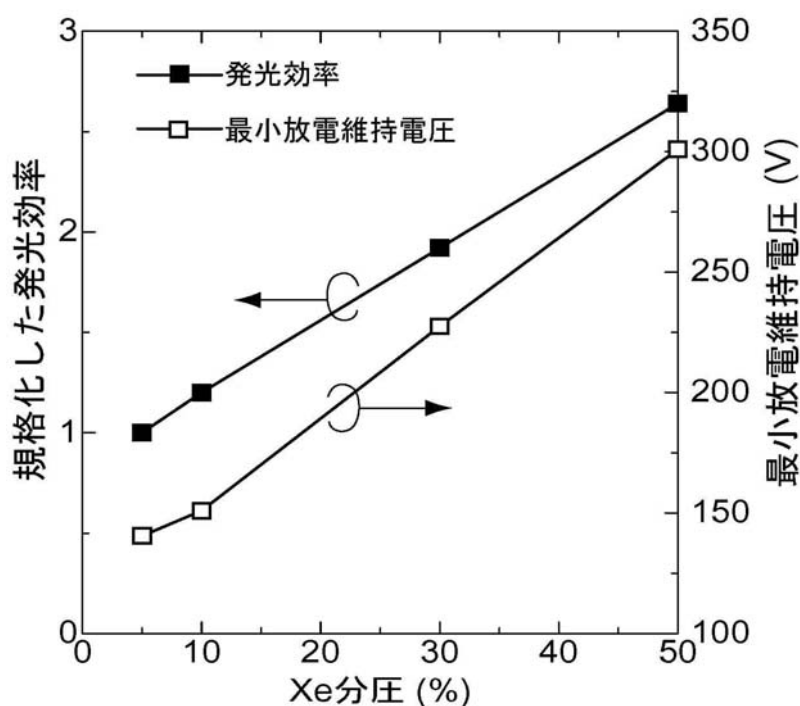


図1. 4 発光効率、最小放電維持電圧とXe分圧
(66 kPa Ne + Xe、MgO 電極保護膜)

放電開始電圧や放電維持電圧が高くなると、PDPを駆動する書き込みパルスや維持放電パルスなどの駆動電圧が高くなる。PDPでは、駆動電圧が高くなるにつれて、パネルの容量に起因する電力損失が著しく増加していく。それはこの電力損失が、 f を駆動周波数、 c をパネル容量、 V を駆動電圧とした場合に、 fcV^2 に比例するためである。このように、電力損失は駆動電圧の二乗に比例するため、駆動電圧に対する依存度が

大きい。例えば、駆動電圧が 30% 下がれば、電力損失は約半分になる。実際にはこの電力損失の多くは、前述した電力回収回路[12]により回収されるが、それでも回収しきれない部分が残る。この電力損失は、図 1. 3 に示す入力電力に対する回路損失の主要な要素になっている。この図では回路損失は 40% としているが、Xe 分圧をあまり高くすると、放電電力における発光効率は改善できても、駆動電圧の上昇により回路損失が増大してしまい、結果として省電力化において発光効率の改善分が相殺されてしまう事態も考えられる。また、駆動電圧が高すぎると、駆動回路の高耐圧化によるコストや回路面積の増大といったことも問題になってくる。

ここまで、Xe 分圧の増加に伴う駆動電圧の上昇による電力損失について述べてきたが、最近の PDP における高精細化・多画素化による線間容量 c の増大や駆動周波数 f の増大もパネルの容量に起因する電力損失 fcV^2 を増加させ、図 1. 3 に示す入力電力に対する回路損失の比率をさらに高める傾向にある。この傾向は、走査線 2000 本級、さらに NHK で研究開発を進めている走査線 4000 本級のスーパーハイビジョン[21]を PDP で実現しようとする場合、さらに顕著になると考えられる。先に述べたように、この電力損失を減らすには、駆動電圧を低減することが有効であり、その要求が最近頃に高まっている。2007 年度からの NEDO 技術開発機構の事業として、「次世代大型低消費電力プラズマディスプレイの基盤技術開発プロジェクト」が始まっているが、ここで焦点となっているのも「パネル駆動電圧の低電圧化技術」であり、放電電圧を低減するための高い二次電子放出利得を有する材料技術、その材料のためのパネル製作・プロセス技術およびパネル設計・駆動技術が開発項目としてあげられている[22]。

1. 2 本研究の位置づけ

前節で述べたように、PDP の省電力化に向けて、パネル駆動電圧の低電圧化が求められている。本研究は、PDP における電極保護膜の性能改善によりこれを達成しようとするものである。電極保護膜は図 1. 2 に示したように、放電にさらされる絶縁体の表面部分を覆い、陰極電極として働き、放電電圧などの放電特性に強く影響するため、PDP の研究において重要な研究テーマの一つとなっている。前述したように、この電極保護膜の材料として MgO が用いられたことにより、PDP の駆動電圧が低減され

るとともに、長期に渡って安定した放電電圧が得られるようになり、PDPは実用に向けて大きく前進した[8], [9]。放電において、電極保護膜に入射するイオン粒子1個に対して、電極保護膜から放出される二次電子の数はイオンによる二次電子放出利得(γ_i)と定義されている。この値が大きいほど、放電電圧が低くなるため、各固体に対する γ_i は、放電電圧の低い電極保護膜材料を探索するための重要な指針となる。そのため、唯一実用化されている電極保護膜材料であるMgOについても、その性能改善に向けて γ_i を実験により測定した結果が報告されている[23]–[28]。しかし、MgOの γ_i の理論的な検討に関しては、限られたガスの組合せに対する1件の報告に留まっていた[29]。そこで、本研究においては、MgO電極保護膜の性能改善をより効果的に行うため、MgOにおける γ_i の理論的な検討を詳細に行い、その理論値を求めた。

駆動電圧の低電圧化を実現するための方策として、先に述べたMgO電極保護膜の性能改善の他に、MgOより高い γ_i を持つ電極保護膜材料を探索することもある。MgO以外の電極保護膜については、PDP開発初期に、SrCaOを電極保護膜に用いたパネルの放電電圧がMgOを用いた場合より低くなることが報告されていた[30]。しかし、当時のPDPは、今日のカラーPDPのように、放電による紫外線で蛍光体を発光させるのではなく、放電におけるNeガスのオレンジ単色発光を利用しており、そのガス組成も現在とは大きく異なっていた(Xe濃度にして1/20以下)。また単色の表示用パネルのため、発光効率などは測定されていなかった。その報告以来、現在までの約30年間、このSrCaO電極保護膜の再検討をはじめ、さまざまな材料の電極保護膜がカラーPDPにおいて検討されてきた[31], [32]。しかし、MgO電極保護膜より低い放電電圧となった実験報告はされていない。そこで、本研究においては、高 γ_i 電極保護膜材料を探索するため、イオンによる二次電子放出利得 γ_i の決定要因を理論的に明らかにし、さらに各種絶縁材料の γ_i を理論的に求めることによって、従来のMgO電極保護膜を用いたカラーPDPより低い放電電圧を実現できる電極保護膜材料の探索を進めるとともに、実験によってその検証も行った。

1. 3 本論文の構成と概要

前節で述べたように、本研究はPDPの省電力化に向けて、パネル駆動電圧の低電圧化を電極保護膜の性能改善により達成しようとするものであり、NHKのPDP研究がポストハイビジョンとしての次世代の大画面・超高精細PDPの研究へと移行した1999年から約8年間の研究成果をまとめたものであり、7章より構成されている。図1.5に本論文の構成を示す。

第1章では、研究の背景と課題、本研究の意義について述べる。

第2章では、不純物準位が無い場合の絶縁体一般における γ の値を容易に求め得る計算式をAuger過程に基づく理論より導出する。これにより、 γ と電極保護膜固体のバンドパラメータと入射イオンのポテンシャル（内部）エネルギーの関係を明示して、イオンによる二次電子放出利得 γ_i の決定要因を明らかにし、高 γ_i 電極保護膜材料を探索するための指針を得る。さらに、これまで報告されたことのない絶縁体における準安定原子による二次電子放出利得(γ_m)の理論値についても報告する。

第3章では、第2章で導出した、不純物準位が無い場合の絶縁体・半導体一般に適用できる近似的理論式を用いて、欠陥準位の無いMgOにおける希ガスイオン及び準安定粒子（分子のイオンや準安定原子のエキシマも含む）による γ を計算する。さらに、計算結果の妥当性を検討するために、これまで報告されてきた希ガスイオンによる γ の測定結果と今回の計算値との比較を行う。

第4章では、カソードルミネッセンス(CL)測定によりMgOのバンドギャップ中に生じるエネルギー準位を検討し、確認された欠陥準位と放電電圧の関係を実験から明らかにする。さらに、この欠陥準位に捕獲されている電子を、Auger過程による二次電子放出機構に組み入れ、第1章で導出した、近似的理論式に適用して、希ガス原子・分子のイオン及び準安定原子・エキシマによるMgOの二次電子放出利得の理論値を求める。

第5章では、放電電圧の抜本的な低減を目指して、MgOに代わる高い γ 値を有する電極保護膜材料を探索するために、幾つかの欠陥準位の無い絶縁材料について、 γ 値の理論計算と放電実験を行った。その結果、MgOよりも高い γ 値を有する電極保護膜材料を、理論的に示すことができたので報告する。

第6章では、第5章から得られた知見を基に、SrCaO 電極保護膜を用いたパネルを、その材料が本来持っている低電圧特性を損なわないように独自の方法で製作した。その結果、現在のカラーPDPの標準的な仕様を持つパネルにおいて、最も低い放電電圧が得られたので報告する。さらに、この SrCaO 電極保護膜を用いたパネルの輝度や発光効率を測定し、低い電圧での放電を可能とする電極保護膜を用いた場合の PDP の省電力化に関する実験結果についても報告する。また、実験に用いた SrCaO 保護膜の耐久性（耐スパッタ性）についても報告する。

第7章では、本研究により得られた成果を総括すると共に、残された課題と今後の展望を述べる。

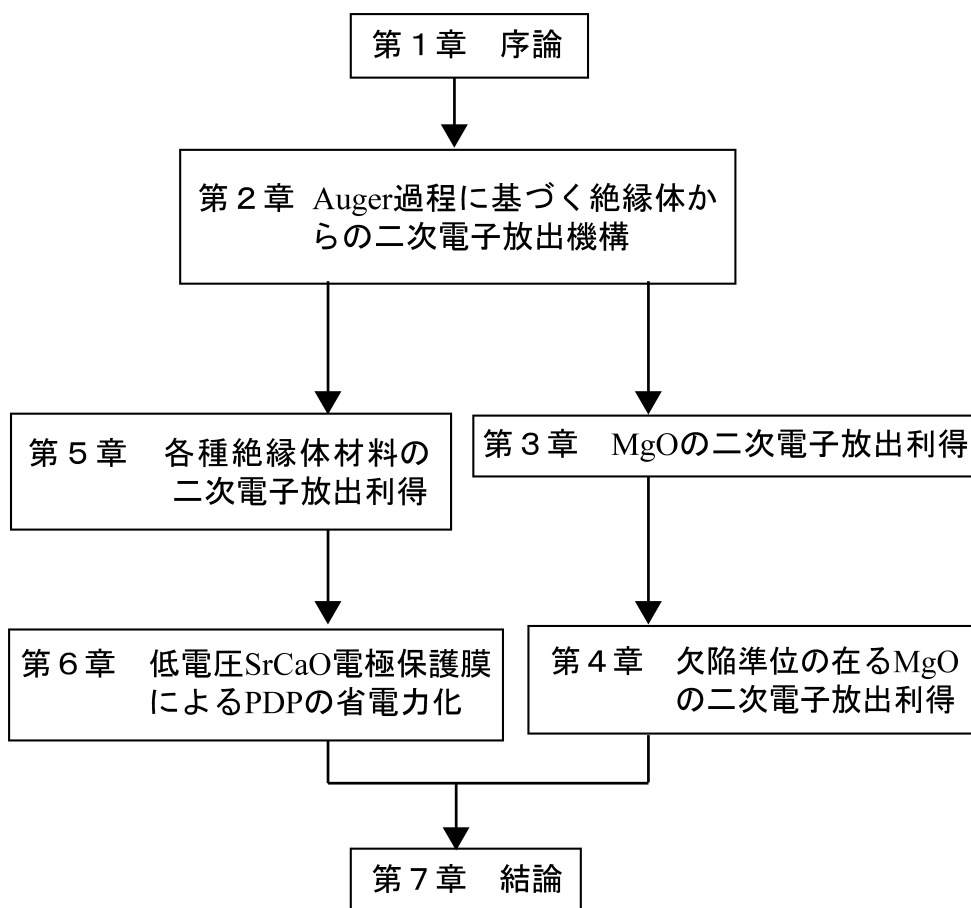


図1. 5 本論文の構成

第 1 章の参考文献

- [1] Larry F. Weber, “History of the plasma display panel,” *IEEE Trans. Plasma Science*, vol. 34, no. 2, pp. 268–278, 2006.
- [2] D. L. Bitzer, “Inventing the ac plasma panel,” *J. Soc. Inf. Display*, vol. 15, pp. 22–27, Feb. 1999.
- [3] R. H. Wilson, “A capacitively coupled bistable gas discharge cell for computer controlled display,” Univ. Illinois, Urbana-Champaign, Coordinated Sci. Lab. Rep. R-303, Jun. 1966.
- [4] D. L. Bitzer and H. G. Slottow, “The plasma display panel – a digitally addressable display with inherent memory,” in *Proc. Fall Joint Comput. Conf.*, vol. 29, AFIPS Conf. Proc., Washington, DC., 1966, pp. 541–547.
- [5] B. M. Arora, D. L. Bitzer, H. G. Slottow, and R. H. Wilson, “The plasma display panel – a new device for information display and storage,” in *Proc. SID Int. Symp.*, pp. 1–8, May 1967.
- [6] B. M. Arora, “The influence of gas composition and of signal waveform on properties of the plasma display,” Univ. Illinois, Urbana-Champaign, Coordinated Sci. Lab. Rep. R-377, May 1968.
- [7] E. Stredde, “The development of a multicolor plasma display panel,” Coordinated Sci. Lab. Rep. R-370, Nov. 1967.
- [8] H. Uchiike, N. Nakayama, and M. Ohsawa, “Secondary electron emission characteristics of materials in plasma display panels,” in *Proc. Int. Electron Devices Meeting*, Washington D. C., pp. 191–194, 1973.
- [9] R. E. Ernsthausen and B. W. Byrum, “Gas discharge display and memory panel with magnesium oxide coatings,” U. S. Patent 3 863 089, Jan. 28, 1975.
- [10] T. Shinoda, Y. Miyashita, Y. Sugimoto, and K. Yoshikawa, “Characteristics of surface –

- discharge color ac – plasma display panels,” in *Proc. SID Int. Symp.*, New York, pp. 164–165, 1981.
- [11] T. Shinoda, K. Yoshikawa, and S. Umeda, “Character – istics of surface – discharge color ac – plasma display panels,” *Fujitsu Sci. Tech. J.*, in *Proc. SID Int. Symp.*, vol. 19, pp. 163–176, Jun. 1983.
- [12] L. F. Weber and M. B. Wood, “Energy recovery sustain circuit for the ac plasma display,” in *Proc. SID Int. Symp.*, New Orleans, LA, pp. 92–95, 1987.
- [13] T. Shinoda, M. Wakitani, T. Nanto, T. Kurita, N. Awaji, and M. Suzuki, “Improvement of luminance and luminous efficiency of surface discharge color ac PDP,” in *Proc. SID Int. Symp.*, Anaheim, CA, pp. 724–731, 1991.
- [14] 高野善道, “NHKにおけるPDP研究,” *NHK技研R&D*, no. 61, pp. 12–17, 2000.
- [15] T. Yamamoto, T. Kuriyama, M. Seki, T. Katoh, T. Takei, T. Kawai, H. Murakami, and K. Shimoda, “A 40 - inch - diagonal HDTV DC Plasma Display,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. ED-42, no. 5, pp. 847–855, 1995.
- [16] 関昌彦, 高野善道, 加藤俊宏, 山本敏裕, 河井貴志, 小浦壽三, 上田智志, 武井達哉, 田島利文, 栗山孝夫, 小池純朗, 村上宏, 高橋一夫, 笹岡康彦, 笠原光弘, “42型ハイビジョンDC – PDPの開発,” *映情学誌*, vol. 52, no. 2, pp. 301–309, 2000.
- [17] 村井隆一, “PDPの高効率化、高画質化の研究動向,” *情報ディスプレイ技術研究委員会*, 第130回定例会資料, Jul. 2000.
- [18] J. Meunier, Ph. Belenquer, and J.-P. Boeuf, “Numerical model of an ac plasma display panel cell in neon-xenon mixtures,” *J. Appl. Phys.*, Vol. 78, pp.731–745, 1995.
- [19] G. Oversluizen, S. de Zwart, S. van Heusden, and T. Dekker, “Dependency of PDP efficacy on gas pressure,” *J. Soc. Inf. Display*, Vol. 9, pp. 267–272, 2001.
- [20] 橘邦英, “PDP用新電極構造と放電プラズマの特性,” *月間ディスプレイ*, pp. 16–22, Jun. 2000.
- [21] 岡野文雄, “走査線4000本級超高精細映像システムの研究,” *NHK技研R&D*, no. 86,

pp. 30–43, 2004.

- [22] NEDO技術開発機構, <http://www.nedo.go.jp/index.html>
- [23] N. J. Chou, “Ion-induced secondary-electron emission from MgO films,” *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 14, pp. 307–311, 1977.
- [24] S. Ho, M. Saji, S. Ihara, M. Shiiki, K. Suzuki, A. Yuhara, A. Yokoyama, M. Ishigaki, R. Sato, N. Kouchi, and Y. Hatano, “Numerical analysis of discharge voltage and light emission efficiency in ac-PDPs,” in *Proc. Int. Display Workshops '98*, pp. 479–482, Dec. 1998.
- [25] K. S. Moon, J. Lee, and K.-W. Whang, “Electron ejection from MgO thin films by low energy noble gas ions: Energy dependence and initial instability of the secondary electron emission coefficient,” *J. Appl. Phys.*, vol. 86, no. 7, pp. 4049–4051, 1999.
- [26] G. Auday, P. Guillot, and J. Galy, “Secondary emission of dielectrics used in plasma display panels,” *J. Appl. Phys.*, vol. 88, no. 8, pp. 4871–4874, 2000.
- [27] V. V. Elsbergen, P. K. Bachmann, and T. Juestel, “Ion-induced secondary electron emission: A comparative Study,” in *SID Int. Symp. Dig. Tech. Papers*, pp. 220–223, 2000.
- [28] J. Y. Lim, J. S. Oh, B. D. Ko, J. W. Cho, S. O. Kang, G. Cho, H. S. Uhm, and E. H. Choi, “Work function of MgO single crystals from ion-induced secondary electron emission coefficient,” *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 1, pp. 764–769, 2003.
- [29] M. O. Aboelfotoh and J. A. Lorenzen, “Influence of secondary-electron emission from MgO surfaces on voltage-breakdown curves in Penning mixtures for insulated-electrode discharge,” *J. Appl. Phys.*, Vol. 48, No. 11, pp. 4754–4759, 1977.
- [30] T. Shinoda, H. Uchiike, and S. Andoh, “Low-voltage operated ac plasma-display panels,” *IEEE Trans. Electron Devices*, Vol. ED-26, pp. 1163–1167, 1979.
- [31] H. Uchiike, K. Sekiya, T. Hashimoto, T. Shinoda, and Y. Fukushima, “Optimum composition of CaO, SrO dielectric materials in ac plasma display panels,” *IEEE Trans.*

Electron Devices, vol. ED-30, pp. 1735–1742, 1983.

- [32] M. Tokura and H. Uchiike, “Calculation of the secondary electron yield γ of insulator for PDP cathode,” *IEICE Tech. Rep.*, EID93-113, pp. 7–12, 1994, in Japanese.

第2章 Auger 過程に基づく絶縁体からの二次電子放出機構

2. 1 緒言

プラズマディスプレイパネル (PDP) においては、より一層の低消費電力化が求められている。これには発光効率の改善、駆動電力の削減が肝要であり、そのためには放電電圧の低減などが有効と考えられる。陰極における二次電子放出利得 γ は、陰極に入射する粒子 1 個あたり陰極から放出される二次電子の数を表し、この値を大きくすると放電電圧の低減につながるため、 γ に関する研究が各所で行われている。ここで、 γ の理論的な検討に関しては、金属についてはその探索指針となるような一般的な計算がなされている[1]。一方絶縁体に関しては、それが AC 型 PDP の電極保護膜 [2]–[5] に使用されているにも拘わらず、絶縁体一般の探索指針となるような計算はなされていなかった。そこで今回は、不純物準位が無い場合の絶縁体一般における γ の値を容易に求め得る計算式を Hagstrum の理論 [6], [7] より導出した。これにより、 γ と電極保護膜固体のバンドパラメータと入射イオンのポテンシャル (内部) エネルギーの関係を明示して、イオンによる二次電子放出利得 (γ_i) の決定要因を明らかにし、高 γ_i 電極保護膜材料を探索するための指針を得る。さらに、これまで報告されたことのない絶縁体における準安定原子による二次電子放出利得 (γ_m) の理論値についても報告する [8]–[11]。

2. 2 イオンによる二次電子放出利得と放電電圧との関係

前章においてイオンによる二次電子放出利得 γ_i の増大が、放電電圧の低減につながる事実に言及したが、その具体的な計算例を以下に示す。希ガスの場合、放電開始電圧の最小値 (パッシェン最小) V_m とそのときの換算電界強度 E_m/p は次式で表されることが知られている [12]。一例として、He、Ne、および Xe ガスにおける V_m の γ_i 依存性をこの式より求めた結果を図 2. 1 に示す。

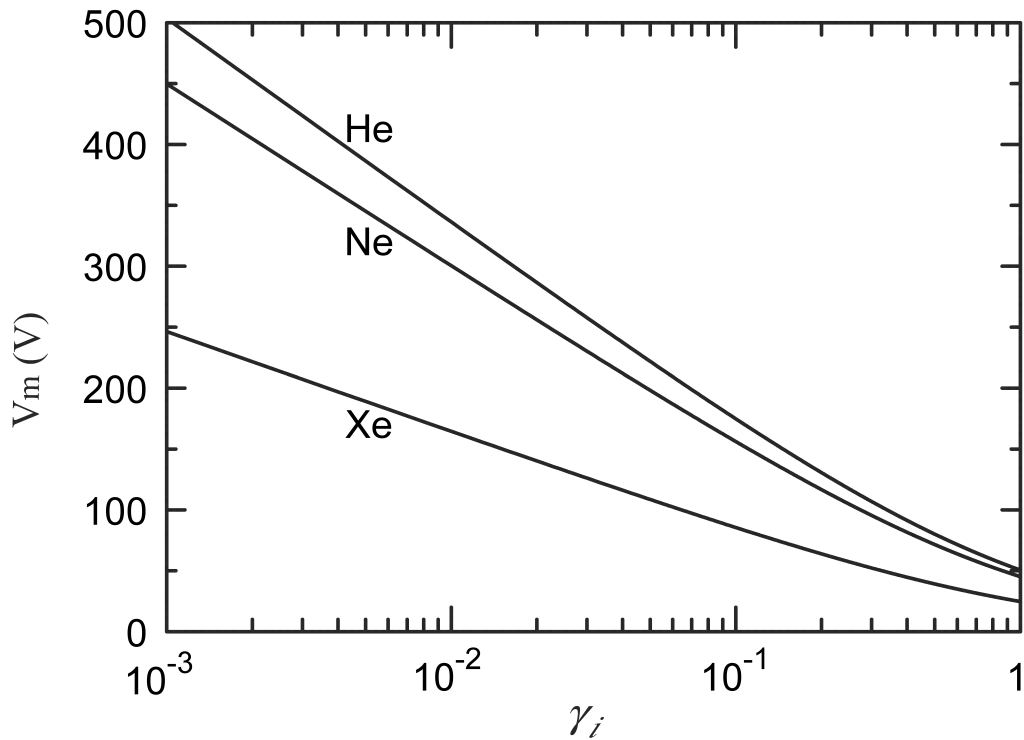


図2. 1 He、Ne、およびXeガスにおける二次電子放出利得 γ_i と最小放電開始電圧 (パッシェン最小) V_m との関係

$$V_m = (e^2/4)(B^2/A) \ln(1+1/\gamma_i) \quad (2.1a)$$

$$E_m/p = (1/4)B^2 \quad (2.1b)$$

$$\alpha/p = A \exp[-B(p/E)^{1/2}] \quad (2.2)$$

ただし、 e は自然対数の底、 p はガス圧、 E は電界であり、 A および B は換算電離係数 α/p を (2.2) 式のように近似したときの定数を表す。図2. 1 からわかるように、 γ_i が大きくなるにつれて、 V_m は急速に低下することが見て取れる。

放電における二次電子放出には今述べたイオンの外に、励起原子の発光によるものと準安定原子によるものがあるが、本論文においては、このうちイオンと準安定原子の二次電子放出利得を研究対象としている。

2. 3 イオンによる二次電子放出利得の導出

2. 3. 1 電子が放出されるための条件

Hagstrum らの研究によれば、イオンによる二次電子の放出は、通常の放電現象などで見られるような低速イオンの場合、その運動エネルギーにはあまり依存せず、もっぱらポテンシャル（内部）エネルギーによって引き起こされる。但し条件により、このときの二次電子放出利得が極めて小さい場合には、イオンの運動エネルギーの影響も考慮する必要が生じると考えられるが、ここでは定量的な議論の手始めとして、ポテンシャルエネルギーのみを扱う。ポテンシャルエネルギーによる二次電子の放出の機構としては、次の2種類が主要なものと考えられている[6], [7]。

(i) Auger 中和（1段過程）

(ii) 共鳴中和 + Auger 脱励起（2段過程）

ここに、絶縁体におけるAuger中和、共鳴中和、およびAuger脱励起の各遷移は図2. 2、図2. 3 (a)、および(b)にそれぞれ示されるが、後二者は原子の励起準位、特に準安定準位が関与したものである。表2. 1に一括定義したように、固体の電子親和力を χ 、禁制帯幅を ε_g ($\xi \equiv \chi + \varepsilon_g$)、価電子帯の底から測った真空準位のエネルギーを ε_0 ($\equiv \chi + \varepsilon_c$) とする。また、イオン（原子）と固体表面との距離が s のときのイオンの電離エネルギーを E_i' 、同じく原子の励起準位のエネルギーを E_m' とし、不純物準位が無い場合を仮定すると (i) が起こるための必要条件は $E_i' \geq \xi + \varepsilon_g$ 、(ii) が起こるためのそれは $\varepsilon_0 \geq E_i' - E_m' \geq \xi$ で与えられる[7]。従って、固体とガスの組合せの種類によっては (i) または (ii) のみが起こる場合と、(i) と (ii) の両方が起こる、あるいは起こらない場合があり得る。さらに、上記機構により実際に電子が放出されるための必要条件は、(i) の場合が $E_i' > 2\xi$ 、(ii) の場合が $E_m' \geq \xi$ となる。以上、イオン(原子)と固体間に起こる諸遷移について、電子が放出されない場合も含めて一括して図2. 4に示す。この図において、イオンと固体表面との距離が s のときのAuger中和に基づく二次電子放出利得を γ^M 、原子と固体表面との距離が s のときのAuger脱励起に基づく二次電子放出利得を γ^D とそれぞれ定義する。

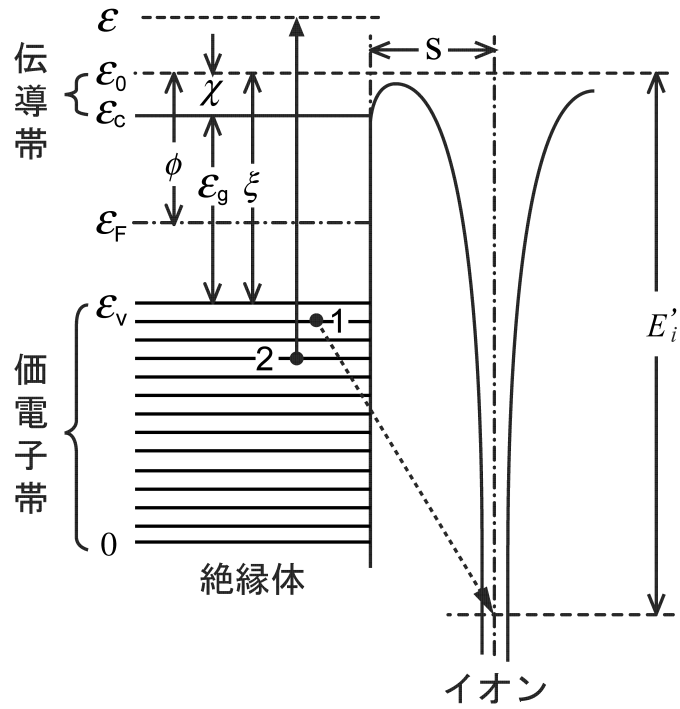
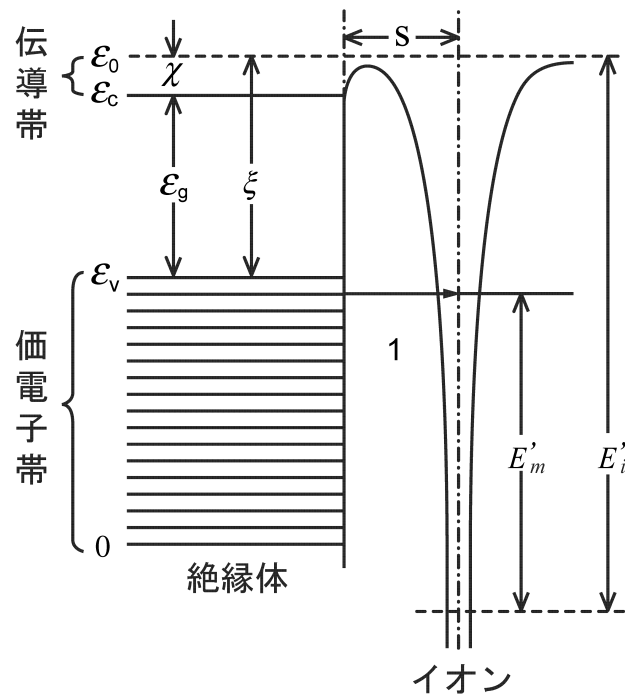


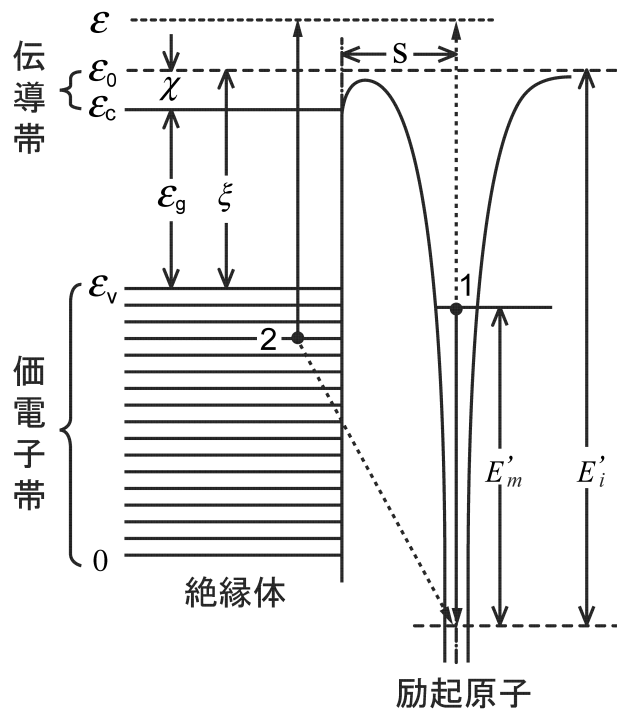
図2. 2 絶縁体における Auger 中和による遷移過程

表2. 1 固体のバンドパラメータの定義

| | |
|--|-----------------|
| ε | : 二次電子のエネルギー |
| ε_0 | : 真空準位のエネルギー |
| ε_c | : 伝導帯の底のエネルギー |
| ε_v | : 価電子帯の頂上のエネルギー |
| ε_F | : フェルミエネルギー |
| $\varepsilon_g \equiv \varepsilon_c - \varepsilon_v$ | : 禁制帯幅 |
| $\chi \equiv \varepsilon_0 - \varepsilon_c$ | : 電子親和力 |
| $\phi \equiv \varepsilon_0 - \varepsilon_F$ | : 仕事関数 |
| $\xi \equiv \chi + \varepsilon_g \equiv \varepsilon_0 - \varepsilon_v$ | |



(a) 共鳴中和



(b) Auger 脱励起

図2. 3 絶縁体における共鳴中和および Auger 脱励起による遷移過程

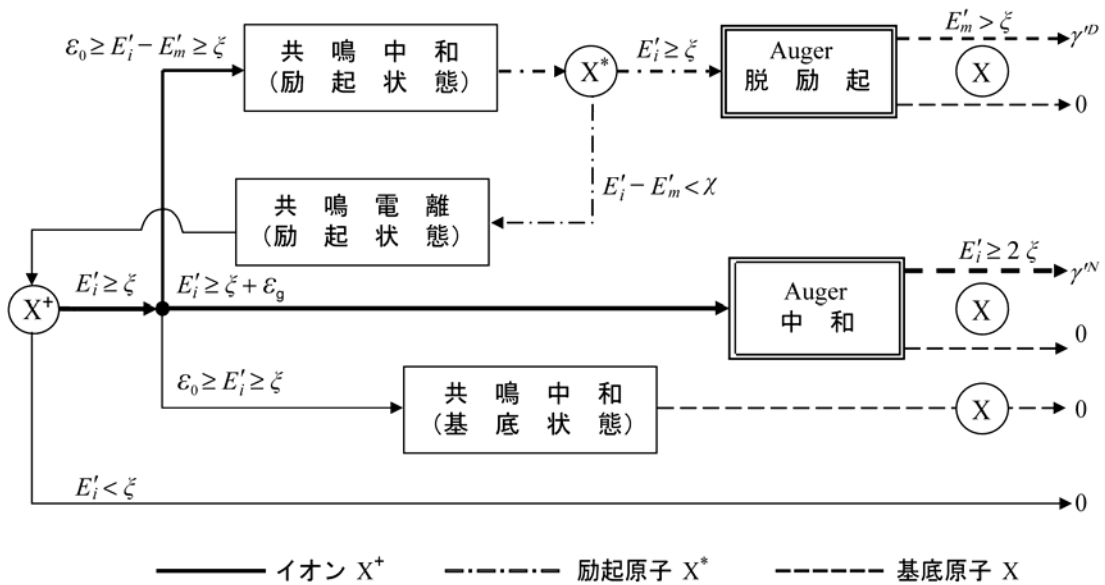


図2. 4 絶縁体における二次電子放出にかかわる諸遷移の関係

2. 3. 2 Auger 中和に基づく二次電子放出利得

図2. 2は絶縁体におけるAuger中和による遷移過程を模式的に示したものである。この遷移確率はイオンと固体表面の距離 s によって大きく変化するが、比較的緩慢にイオンが接近する場合にはいずれかの距離においてほぼ100%遷移が起こることが実験的に確認されている。従ってAuger中和に基づく二次電子放出利得(γ^N)の導出にあたっては遷移確率を直接計算する必要はなく、遷移は必ず起こるものと考えて、そのうちの何%が外部に放出されるかという比率を求めれば十分である。

絶縁体中における価電子帯の電子のエネルギー分布関数 $n(\epsilon)$ は、状態密度 $\rho(\epsilon)$ とフェルミ・ディラック分布関数 $f(\epsilon)$ の積で与えられるが、後者は常温においては $\epsilon \leq \epsilon_v$ のときに $f(\epsilon) = 1$ 、 $\epsilon > \epsilon_v$ のときに $f(\epsilon) = 0$ と見なして良い。さて、図2. 2のように電子1が原子の基底状態に移り、電子2が同時に励起される場合、遷移の行列要素が、関与する電子のエネルギーにあまり依存しないと考えると、励起電子のエネルギー分布 $N_i'(\epsilon)$ は、次式で定義されるAuger変換 $T[\epsilon]$ を用いて以下のように与えら

れる (付録A)。

$$N'_i(\varepsilon) \propto \rho_0(\varepsilon) \int_0^{\varepsilon} \int_0^{\varepsilon} n(\varepsilon_1)n(\varepsilon_2) \times \delta(\varepsilon - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \varepsilon_0 - E'_i) d\varepsilon_1 d\varepsilon_2 \equiv \rho_0(\varepsilon) T \left[\frac{\varepsilon + \varepsilon_0 - E'_i}{2} \right] \quad (2.3)$$

ここに、 $\delta(\varepsilon)$ はディラックのデルタ関数でエネルギーの保存則を示す。また、 $\rho_0(\varepsilon)$ は励起電子に対する状態密度であり、 $\rho_0(\varepsilon) \propto (\varepsilon - \varepsilon_c)^{1/2}$ と考えてよい。次に、このように励起された電子が外部に脱出するためには $\varepsilon > \varepsilon_0$ であることが必要であるが、この脱出確率を $P_e(\varepsilon)$ とすると、固体表面からの距離 s におけるイオンのAuger中和に基づく二次電子放出利得 γ'^N は次式で与えられることが明らかである。

$$\gamma'^N = \int_{\max\{E'_i - \varepsilon_0, \varepsilon_0\}}^{E'_i - 2\xi + \varepsilon_0} P_e(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon - \varepsilon_c} T \left[\frac{\varepsilon + \varepsilon_0 - E'_i}{2} \right] d\varepsilon \Big/ \int_{\max\{E'_i - \varepsilon_0, \varepsilon_c\}}^{E'_i - 2\xi + \varepsilon_0} \sqrt{\varepsilon - \varepsilon_c} T \left[\frac{\varepsilon + \varepsilon_0 - E'_i}{2} \right] d\varepsilon \quad (2.4)$$

ここに $P_e(\varepsilon)$ は、Auger中和による励起電子では等方的と考えられず、これを考慮した式として、パラメータ α および β を導入した次のような式が与えられている[7]。

$$P_e(\varepsilon) = \frac{1}{2} [1 - (\varepsilon_0/\varepsilon)^\beta]^\alpha, \quad \varepsilon > \varepsilon_0 \quad (2.5)$$

HagstrumはGeにおける実験結果との比較から $\alpha=0.248$ 、 $\beta=1.0$ と決定したが、今回の計算ではこの結果を踏襲して同じ数値を採用することにした。現実には、イオンは遠方より固体表面に到達する過程で遷移を起こすことから、 γ^N は γ'^N を、 s に関して平均したものとなる。しかし、実際にはある距離 $s=s_m$ において集中的に遷移が行われることが知られている[6]。従って、 E'_i の値としては、 $s=s_m$ における電離エネルギーを代入すれば、良い近似で γ^N が求められることになる。

実際の計算を行うには、 $n(\varepsilon)$ に含まれる状態密度 $\rho(\varepsilon)$ を与えなければならない。しかし、これは絶縁体の種類によって千差万別であるので、ここでは簡単のため(2.6)式と(2.7)式に示すような $\rho(\varepsilon)$ が一定の場合と放物形の場合を想定して、両者につい

て計算を行った。

[$\rho(\varepsilon)$ が一定の場合]

$$n(\varepsilon) = c_1 \quad (0 < \varepsilon < \varepsilon_v) \quad (2.6)$$

[$\rho(\varepsilon)$ が放物型の場合]

$$n(\varepsilon) = \begin{cases} c_2 \varepsilon^{\frac{1}{2}} & (0 < \varepsilon \leq \frac{\varepsilon_v}{2}) \\ c_2 (\varepsilon_v - \varepsilon)^{\frac{1}{2}} & (\frac{\varepsilon_v}{2} < \varepsilon < \varepsilon_v) \end{cases} \quad (2.7)$$

実際の計算に便利なように、 $x \equiv \varepsilon / \varepsilon_0$ 、 $\sigma \equiv \varepsilon_c / \varepsilon_0$ と変換して諸量を規格化すると、(2.4)式は次式のように書き直される。

$$\gamma^{*N} = \frac{\int_{\max\{\alpha_i, 1\}}^{\beta_i} P_e^*(x) \sqrt{x - \sigma T^*(x)} dx}{\int_{\max\{\alpha_i, \sigma\}}^{\beta_i} \sqrt{x - \sigma T^*(x)} dx} \quad (2.8)$$

ここに、 $\alpha_i \equiv E_i' / \varepsilon_0 - 1$ 、 $\beta_i \equiv (E_i' - 2\xi) / \varepsilon_0 + 1$ 、 $P_e^*(\varepsilon) \equiv 1/2(1 - x^{-1})^{0.248}$ であり、 $T^*(x)$ は $\alpha_i < \xi < \beta_i$ でのみ有限な関数で、 $\rho(\varepsilon)$ の仮定の仕方に応じて、それぞれ次式のように与えられる (付録A)。

[$\rho(\varepsilon)$ が一定の場合]

$$\begin{aligned} T^*(x) &= x - \alpha_i, & \alpha_i < x \leq (\alpha_i + \beta_i)/2 \\ T^*(x) &= \beta_i - x, & (\alpha_i + \beta_i)/2 < x < \beta_i \end{aligned} \quad (2.9)$$

[$\rho(\varepsilon)$ が放物型の場合]

$$\begin{aligned} T^*(x) &= (x - \alpha_i)^2, & \alpha_i < x \leq (\alpha_i + \beta_i)/2 \\ T^*(x) &= (\beta_i - x)^2, & (\alpha_i + \beta_i)/2 < x < \beta_i \end{aligned} \quad (2.10)$$

2. 3. 3 Auger 脱励起に基づく二次電子放出利得

図 2. 3 (a)、および (b) は絶縁体における共鳴中和 (この逆過程は共鳴電離である) ならびに Auger 脱励起による遷移過程をそれぞれ模式的に示したものである。まず、イオンが固体表面に接近して共鳴中和が起こった場合、励起原子が生成される。その後、さらに s が小さくなり、 $E'_i - E'_m < \chi$ が満たされて共鳴電離が起こる (図 2. 4) ようなことがない限り、この励起原子は Auger 脱励起により基底準位に戻るものと考えられる。従って、 γ_i の成分としては先に求めた γ^N の他に、以下に求める Auger 脱励起に基づく二次電子放出利得 (γ^D) を考えれば十分である。具体的には Auger 中和と共鳴中和の遷移の分配比を $g:(1-g)$ とした場合、 $\gamma_i = g\gamma^N + (1-g)\gamma^D$ で与えられる。また、安定原子による二次電子放出利得 γ_m においては、この γ^D が主要な成分を占めていると考えてよく、 $\gamma_m = \gamma^D$ となる。ここで、Auger 脱励起として図 2. 3 (b) の実線の場合のみが起こると仮定すれば、 γ^N を求めた場合と同様の手順に基づいて、励起電子のエネルギー分布 $N'_i(\varepsilon)$ を次式のように求めることができる。

$$\begin{aligned} N'_i(\varepsilon) &\propto \rho_0 \int_0^{\varepsilon_v} n(\varepsilon_2) \delta(\varepsilon_2 + E'_m - \varepsilon) d\varepsilon_2 \\ &= \rho_0(\varepsilon) n(\varepsilon - E'_m). \end{aligned} \quad (2.11)$$

次に、Auger 脱励起の場合も Auger 中和の場合と同じ脱出確率 $P_e(\varepsilon)$ を用いることにし、 E'_m として $s = s_m$ における値を用いることにする。このとき固体表面からの距離 s における準安定原子の Auger 脱励起に基づく二次電子放出利得 γ'^D は次式のように与えられる。

$$\begin{aligned} \gamma'^D &= \int_{\max\{E'_m, \varepsilon_c\}}^{E'_m - \xi + \varepsilon_0} P_e(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon - \varepsilon_c} n(\varepsilon - E'_m) d\varepsilon \\ &\quad / \int_{\max\{E'_m, \varepsilon_c\}}^{E'_m - \xi + \varepsilon_0} \sqrt{\varepsilon - \varepsilon_c} n(\varepsilon - E'_m) d\varepsilon. \end{aligned} \quad (2.12)$$

ここでも、Auger 中和の場合と同じように、 $n(\varepsilon)$ に含まれる状態密度 $\rho(\varepsilon)$ は、一定の場合と放物形の場合を想定し、実際の計算に便利なように、 $x \equiv \varepsilon / \varepsilon_0$ 、 $\sigma \equiv \varepsilon_c / \varepsilon_0$ と変換して諸量を規格化すると、(2.12) 式は次式のように書き直される。

$$\gamma'^D = \frac{\int_{\max\{\alpha_m, 1\}}^{\beta_m} P_e^*(x) \sqrt{x - \sigma n^*(x)} dx}{\int_{\max\{\alpha_m, \sigma\}}^{\beta_m} \sqrt{x - \sigma n^*(x)} dx} \quad (2.13)$$

ここに、 $\alpha_m \equiv E_m' / \varepsilon_0$ 、 $\beta_m \equiv (E_m' - \xi) / \varepsilon_0 + 1$ 、 $P_e^*(\varepsilon) \equiv 1/2(1 - x^{-1})^{0.248}$ であり、 $n^*(x)$ は $\alpha_m < \xi < \beta_m$ でのみ有限な関数で、 $\rho(\varepsilon)$ の仮定の仕方に応じて、それぞれ次式のよ
うに与えられる。

[$\rho(\varepsilon)$ が一定の場合]

$$n^*(x) = 1, \quad \alpha_m < x < \beta_m \quad (2.14)$$

[$\rho(\varepsilon)$ が放物型の場合]

$$\begin{aligned} n^*(x) &= (x - \alpha_m)^{1/2}, & \alpha_m < x \leq (\alpha_m + \beta_m)/2 \\ n^*(x) &= (\beta_m - x)^{1/2}, & (\alpha_m + \beta_m)/2 < x < \beta_m \end{aligned} \quad (2.15)$$

2. 4 絶縁体における Auger 過程に基づく二次電子放出利得の決定要因

(2. 4)式と(2. 12)式から、 γ'^N または γ'^D は、固体の禁制帯幅 ε_g 、電子親和力 χ 、価電子帯幅 ε_v と入射原子の電離エネルギー E_i' または励起エネルギー E_m' を与えると、それぞれほぼ決まる。

γ'^N に関しては、(2. 8)式から、 $\gamma'^N > 0$ であるためには $\beta_i > 1$ が必要なことがわかるが、これは $E_i' > 2\xi$ であることを意味し、エネルギー保存の観点から見て当然の結果である。そこで、新しく $b_i \equiv 2(\beta_i - 1) / (2 - \beta_i + \alpha_i) = (E_i' / \xi) - 2$ 、 $a \equiv (\beta_i - \alpha_i) / 2 = \varepsilon_v / \varepsilon_0$ なる量を定義して、前者 b_i を変数に、後者 a および σ をパラメータとして、 γ'^N を、 $\rho(\varepsilon)$ が一定の場合は(2. 8)式と(2. 9)式から、 $\rho(\varepsilon)$ が放物型の場合は(2. 8)式と(2. 10)式から計算した結果を図2. 5 (a)、および(b)にそれぞれ示す。これらの図から以下のことが明らかとなった。

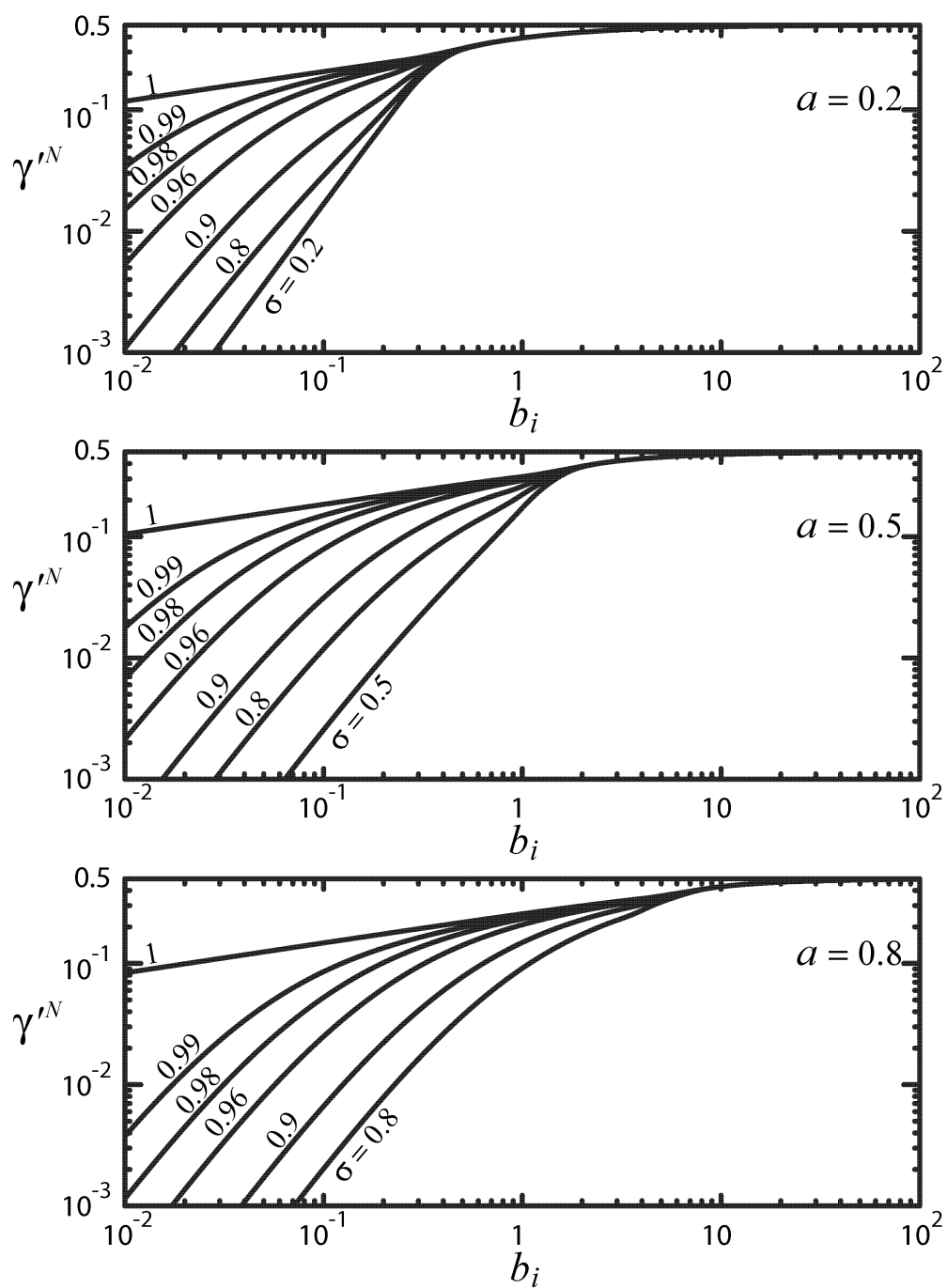
- (1) γ'^N は0.5 以上にはなり得ない。
- (2) γ'^N は b_i の減少に対してほぼ単調に減少する。 b_i が減少するにつれて、つまり E_i' と 2ξ の差が小さくなるにつれて、放出可能な電子は、価電子帯の最高準位

に近くなり、この部分の電子の状態密度が大きいフラットバンドの場合の γ^{N} が放物形バンドの場合の γ^{N} よりも大きくなる。逆に b_i が十分に大きい場合、 γ^{N} は $\rho(\varepsilon)$ の取り方によってそれほど大きくは変わらない。

(3) γ^{N} はパラメータ a が小さいほど大きくなる。これは、 ξ と電子親和力 χ が一定の場合、価電子帯の幅 ε_v が小さいほど γ^{N} の値が大きくなることを意味する。

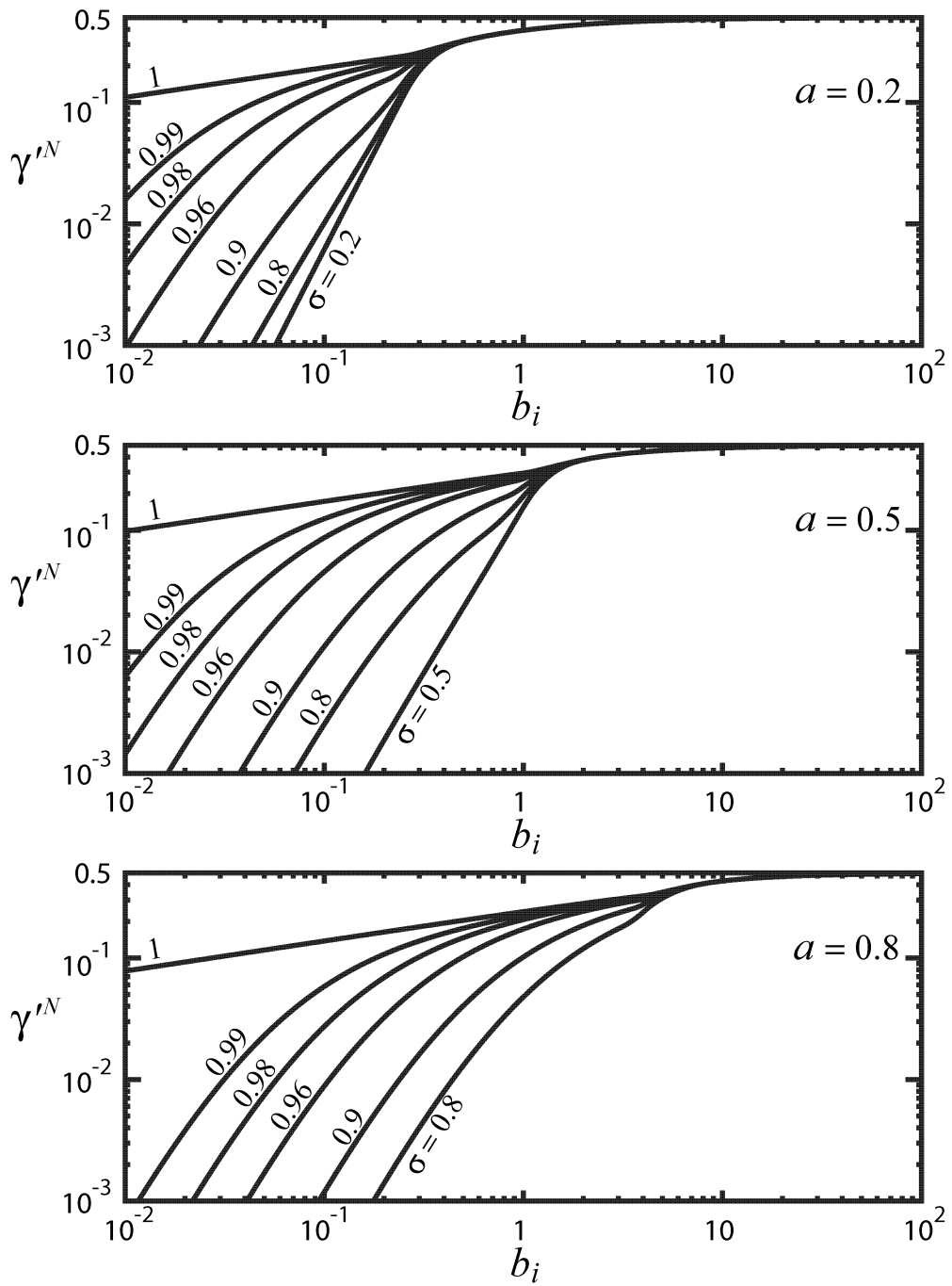
(4) γ^{N} はパラメータ σ が大きいほど大きくなる。これは、 ξ と価電子帯の幅 ε_v が一定の場合、電子親和力 χ が小さいほど γ^{N} の値が大きくなることを意味する。

一方、 γ^D に関しては、(2. 13)式から、 $\gamma^D > 0$ であるためには $\beta_m > 1$ が必要なことがわかるが、これは $E_m' > \xi$ であることを意味する。そこで、新しく $b_m \equiv (\beta_m - 1) / (1 - \beta_m + \alpha_m) = (E_m' / \xi) - 1$ 、 $a \equiv \beta_m - \alpha_m = \varepsilon_v / \varepsilon_0$ なる量を定義して、前者 b_m を変数に、後者 a および σ をパラメータとして、 γ^D を、 $\rho(\varepsilon)$ が一定の場合は(2. 13)式と(2. 14)式から、 $\rho(\varepsilon)$ が放物型の場合は(2. 13)式と(2. 15)式から計算した結果を図2. 6 (a)、および(b)にそれぞれ示す。図2. 6から、変数 b_m とパラメータ a および σ に対する γ^D の変化の様子は、変数 b_i とパラメータ a および σ に対する γ^{N} の変化の様子と類似している。



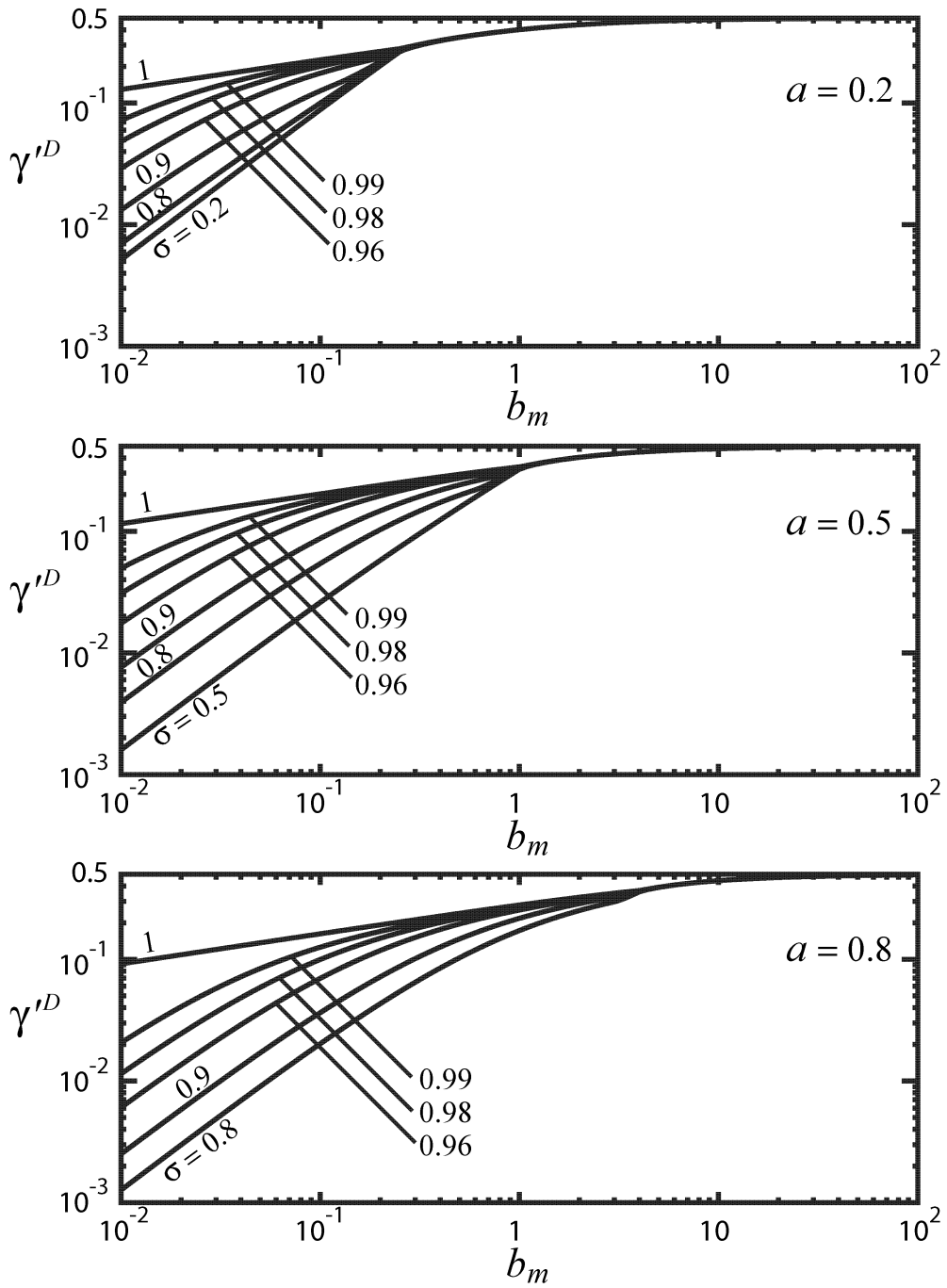
(a) $\rho(\varepsilon)$ が一定の場合

図2. 5 絶縁体におけるAuger中和に基づく二次電子放出利得 γ^{iN} の計算結果



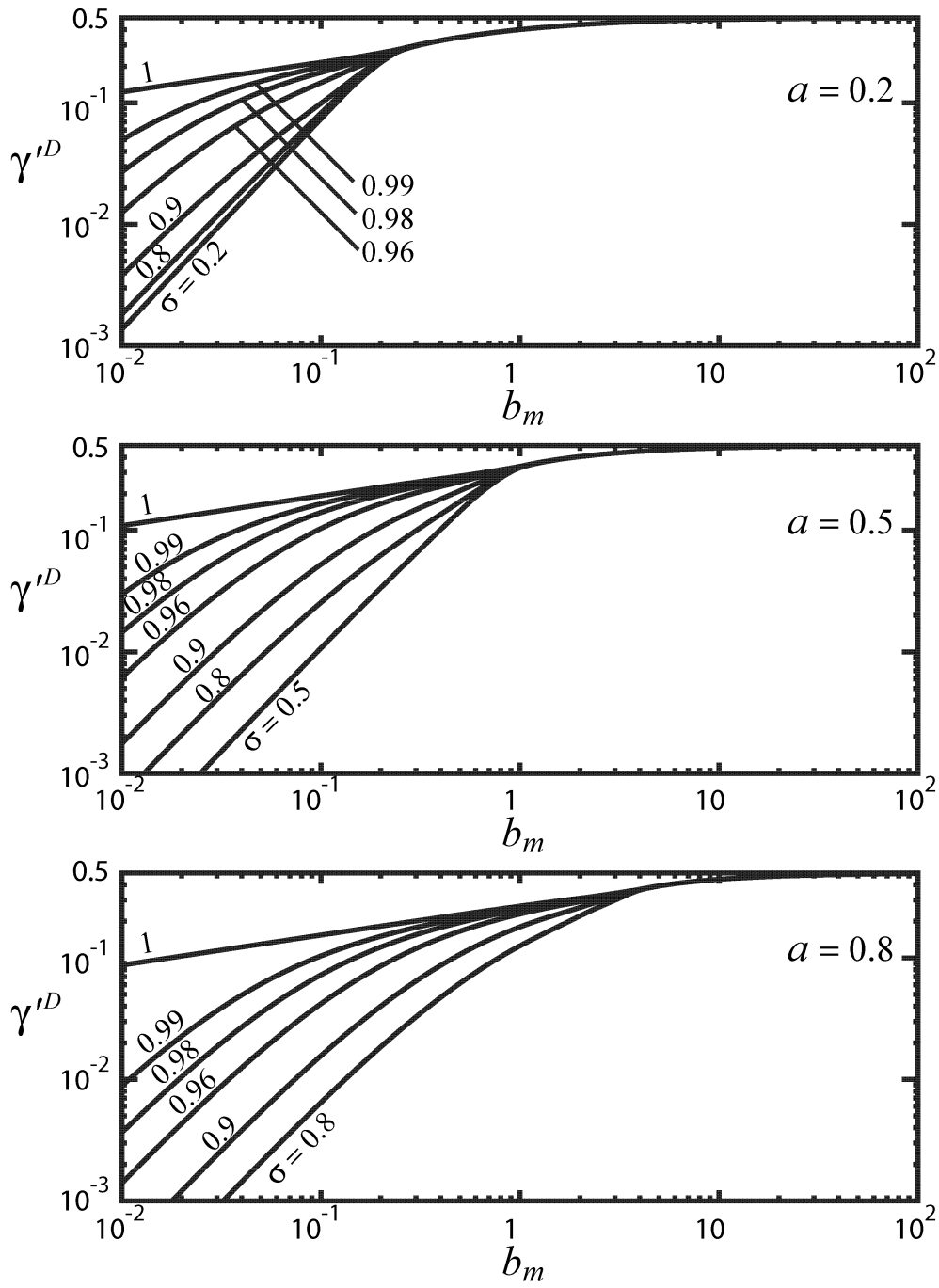
(b) $\rho(\varepsilon)$ が放物型の場合

図2. 5 絶縁体におけるAuger中和に基づく二次電子放出利得 γ'^N の計算結果



(a) $\rho(\varepsilon)$ が一定の場合

図2. 6 絶縁体におけるAuger脱励起に基づく二次電子放出利得 γ'^D の計算結果



(b) $\rho(\varepsilon)$ が放物型の場合

図2. 6 絶縁体におけるAuger脱励起に基づく二次電子放出利得 γ^{eD} の計算結果

2. 5 結言

本章での検討から絶縁体・半導体一般に適用できる近似的理論式が得られ、固体のバンドパラメータと入射粒子の E_i' または E_m' が与えられたときに γ^N または γ^D の値を容易に計算することが可能となった。特に、 γ^D についてはこれまで理論値が報告されたことがなかったが、この値を求める式も導いた。この式を用いて γ^N および γ^D と保護膜固体のバンドパラメータと入射粒子のポテンシャル（内部）エネルギーの関係を明示して、例えば、異なる 2 つの固体間で、禁制帯幅と電子親和力の和を表すと価電子帯の幅 ε_v が一定の場合は、電子親和力 χ が小さい固体ほど γ^N の値が大きくなることなど、イオンおよび準安定原子による二次電子放出利得の決定要因を明らかにした。これらの結果は、高い二次電子放出利得を有する保護膜材料を探索したり、保護膜の二次電子放出利得を改善したりする際に有効な指針を与えるものであり、定量的な議論の出発点となるものである。

第2章の参考文献

- [1] 2006.松崎 秀臣:「アルカリ金属冷陰極における放電特性と理論的検討」, 電学論, Vol.111-A, No.11, pp.971–978, 1991.
- [2] T. Urade, T. Iemori, M Osawa, N. Nakayama and Itsuo Morita, “A protecting layer for the dielectric in ac plasma panels”, *IEEE Trans. Electron Devices*, Vol. ED-23, No. 3, pp. 313–318, 1976.
- [3] H. Uchiike, K. Miura, N. Nakayama, T. Shinoda and Y. Fukushima, “Secondary electron emission characteristics of dielectric materials in ac-operated plasma display panels”, *IEEE Trans. Electron Devices*, Vol. ED-23, No. 11, pp. 1211–1217, 1976.
- [4] N. J. Chou, “Ion-induced secondary-electron emission from MgO films”, *J.Vac. Sci. Technol.*, Vol. 14, No. 1, pp. 307–311, 1977.
- [5] N. J. Chou and O. Sahni, Comments on “Secondary emission characteristics of dielectric materials in ac-operated plasma display panels”, *IEEE Trans. Electron Devices*, Vol. ED-25, No. 1, pp. 60–62, 1978.
- [6] H. D. Hagstrum, “Theory of Auger ejection of electrons from metals by ions”, *Phys. Rev.*, Vol. 96, No. 2, p. 336–365, 1954.
- [7] H. D. Hagstrum, “Theory of Auger neutralization of ions at the surface of a diamond-type semiconductor”, *Phys. Rev.*, Vol. 122, No. 1, pp. 83–113, 1961.
- [8] 本山 靖, 後沢 瑞芳, 松崎 秀臣:「PDP絶縁体陰極における二次電子利得 γ の計算」, 信学技報, Vol. EID 99-46, pp. 49–54, 1999.
- [9] Y. Motoyama, M. Ushirozawa, H. Matsuzaki, Y. Takano and M. Seki, “Study on the secondary electron yield γ of insulator for PDP cathode”, *Bull. Am. Phys. Soc. (52 Gas. Electron. Conf.)*, Vol. 44, No. 4, p. 52, 1999.
- [10] Y. Motoyama, H. Matsuzaki, Y. Takano, and H. Murakami, “Calculation of Secondary Electron Yield of Insulator,” *Proceedings of the 7th International Display Workshops*

[*IDW '00*], ITE, PDPp 5 - 3, 2000, pp. 799–802.

- [11] Y. Motoyama, H. Matsuzaki, and H. Murakami, “A study of the secondary electron yield of insulator cathodes for Plasma Display Panels,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. ED-48, No. 8, pp. 1568–1574, Aug. 2001.
- [12] 松崎 秀臣:「混合ガスにおける放電開始電圧の理論」, 電学論, Vol. 113-A, No. 4, pp. 345–346, 1993.

第3章 MgO の二次電子放出利得

3. 1 緒言

PDP の電極保護膜には、ガス放電に必要な電圧が低いことと、ガス粒子の衝突に対する耐性の良さから、Ne ガスのオレンジ単色発光を利用したモノクロパネルの時代から MgO が使用されている[1]–[3]。その間、MgO の放電電圧を検討するために、MgO の二次電子放出利得 γ を求める実験が行われてきた[4]–[9]。一方、MgO の γ の理論的検討については、近年 Xe ガスの紫外線放射を利用したカラーパネルの実用化と相俟って、各種希ガスに対応した MgO の γ を検討する必要性が高まっているにも拘わらず、Ne と Ar に対する個別の検討が報告されるに留まっていた[10]。そこで本章では、前章で Hagstrum の理論[11], [12]より導出した、不純物準位が無い場合の絶縁体・半導体一般に適用できる近似的理論式を用いて、欠陥準位の無い MgO における希ガスイオン及び準安定粒子（分子のイオンや準安定原子のエキシマーも含む）による γ を計算した。さらに、計算結果の妥当性を検討するために、これまで報告されてきた希ガスイオンによる γ の測定結果と今回の計算値との比較を行った[13]–[17]。

3. 2 MgO における希ガスイオン及び準安定粒子による二次電子放出利得（計算値）

前章で述べたように、Auger中和に基づく二次電子放出利得 γ^N またはAuger脱励起に基づく二次電子放出利得 γ^D は、固体のバンドパラメータである禁制帯幅 ε_g 、電子親和力 χ 、価電子帯幅 ε_v と入射粒子の固体表面との距離が s のときのイオンの電離エネルギー E_i' 、同じく準安定粒子の励起準位のエネルギー E_m' を与えると、それぞれほぼ決まる。

表3. 1 本章の計算に使用した MgO のバンドパラメータ

| エネルギー (eV) | ε_v | ε_c | ε_0 | $\chi \equiv \varepsilon_0 - \varepsilon_c$ | $\varepsilon_g \equiv \varepsilon_c - \varepsilon_v$ | $\xi \equiv \chi + \varepsilon_g$ |
|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|---|--|-----------------------------------|
| MgO 文献 [10] | 5.0 | 11.8 | 12.65 | 0.85 | 6.8 | 7.65 |

本章の計算に使用したMgOのバンドパラメータを表3. 1に示す。前章で述べたように、現実には、イオンまたは準安定粒子は遠方より固体表面に到達する過程で遷移を起こすことから、 γ^N は γ^N を、 γ^D は γ^D を、それぞれ固体表面からの距離 s に関して平均したものとなるが、実際にはある距離 $s = s_m$ において集中的に遷移が行われることが知られている[11]。従って、 E_i' 、 E_m' の値としては、 $s = s_m$ における電離エネルギーまたは励起エネルギーを代入すれば、それぞれ良い近似で γ^N 、 γ^D が求められることになる。しかし、この E_i' 、 E_m' の値は、入射粒子と固体表面との距離 s の関数で、入射粒子と結晶との相互作用によって変化し、この値を厳密に求めることは極めて難しい。He、Ne、Ar、Xeのイオンの場合については、 E_i' の報告例があるのでその値を用いる[18], [19]。これらの E_i' の値は $s = \infty$ における E_i に対して10%程度低い値となっており、これによる γ^N の計算誤差は通常の場合小さい。そこで、これら以外の希ガス原子や分子の E_i' および E_m' の値も同様の傾向を持つと仮定して、簡単のため、 E_i' および E_m' の値として $s = \infty$ における値 E_i および E_m をそれぞれ計算に用いた[20]–[22]。また、計算においては、価電子帯の電子のエネルギー分布関数 $n(\varepsilon)$ に含まれる状態密度 $\rho(\varepsilon)$ を与えなければならない。ここでは、 $\rho(\varepsilon)$ が一定の場合を想定して、前章の(2. 8)式と(2. 13)式を用いて計算を行った。その結果として、MgOにおける希ガス原子イオンの E_i' ならびに γ^N の理論計算値を表3. 2に、MgOにおける希ガス準安定原子の E_m' ならびに γ^D の理論計算値を表3. 3に、MgOにおける希ガス分子イオンの E_i' ならびに γ^N の理論計算値を表3. 4に、MgOにおける希ガスエキシマーの $E_m'^*$ 、 $E_m'^{**}$ ならびに γ^D の理論計算値を表3. 5にそれぞれ示す。

表3. 2 MgOにおける希ガス原子イオンの E_i' ならびに γ^N の理論計算値

| ガス | He ⁺ | Ne ⁺ | Ar ⁺ | Kr ⁺ | Xe ⁺ |
|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| E_i' (eV) | 23.27 | 20.36 | 14.80 | 14.00 | 11.33 |
| γ^N | 0.329 | 0.257 | 0 | 0 | 0 |

表 3. 3 MgOにおける希ガス準安定原子の E_m' ならびに γ^D の理論計算値

| ガス | He | Ne | Ar | Kr | Xe |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| E_m' (eV) | 19.81 | 16.61 | 11.55 | 9.91 | 8.31 |
| γ^D | 0.406 | 0.382 | 0.276 | 0.226 | 0.112 |

表 3. 4 MgOにおける希ガス分子イオンの E_i' ならびに γ^N の理論計算値

| ガス | He ₂ ⁺ | Ne ₂ ⁺ | Ar ₂ ⁺ | Kr ₂ ⁺ | Xe ₂ ⁺ |
|-------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| E_i' (eV) | 22.23 | 20.33 | 14.50 | 12.87 | 11.02 |
| γ^N | 0.307 | 0.256 | 0 | 0 | 0 |

表 3. 5 MgOにおける希ガスエキシマーの $E_m'^*$ 、 $E_m'^{**}$ ならびに γ^D の理論計算値

| ガス | He ₂ | Ne ₂ | Ar ₂ | Kr ₂ | Xe ₂ |
|------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------------|------------------------|
| 励起準位 | $E_m'^*$ | $E_m'^*$ | $E_m'^*$ | $E_m'^*$, $E_m'^{**}$ | $E_m'^*$, $E_m'^{**}$ |
| エネルギー (eV) | 17.79 | 16.07 | 10.86 | 8.49 9.34 | 7.17 8.16 |
| γ^D | 0.392 | 0.376 | 0.259 | 0.133 0.198 | 0 0.092 |

$E_m'^*$ 最低準位にある連続スペクトルの中心周波数のエネルギー

$E_m'^{**}$ 最低準位から 2 番目にある連続スペクトルの中心周波数のエネルギー

表 3. 5 については、MgOにおける希ガスエキシマーの励起準位のうち、最低準位にある連続スペクトルの中心周波数のエネルギーを $E_m'^*$ 、最低準位から 2 番目にある連続スペクトルの中心周波数のエネルギーを、 $E_m'^{**}$ として算値を行った。これらの計算結果から以下のことが明らかになった。

- ・今回のMgOと希ガスの組み合わせにおいては、共鳴中和が起こりうる条件 $\epsilon_0 \geq E_i' - E_m'$ を満たしている場合はなく、2段過程による電子放出は起こり得ない。そのため、イオンによる二次電子放出利得 γ_i の値としては γ^N をそのまま用いればよいことが明らかとなった。また、前章でも述べたように準安定粒子による二次電子放出利得 γ_m においては、この γ^D が主要な成分を占めていると考えてよく、

$\gamma_m = \gamma^D$ となる。

- ・今回のMgOにおける γ^N 、したがって γ_i は、Ar、KrおよびXeガスの原子ならびに分子のイオンについてその値が 0 になる。一方、 γ^D 、したがって γ_m は、準安定Xe原子のエキシマー（最低準位にある連続スペクトルの中心周波数のエネルギー）についてその値が 0 になる。
- ・今回のMgOにおける 分子のイオンや準安定原子のエキシマーの二次電子放出利得 γ_i 、 γ_m は、内部エネルギーの減少により、原子のイオンや準安定原子の値より、それぞれ少しずつ小さな値となった。

ここで得られた知見で特に重要なのは、MgOに欠陥準位が無い場合はXeイオンによる二次電子放出利得 γ_i が 0 になることである。これは、現在のPDPにおいて保護膜に入射する主たる粒子と考えられるXeイオンによる二次電子が出ないことを示している[13], [14], [15]。さらに、Xe準安定原子による二次電子放出利得 γ_m は 0 とならず、有限の値をとることも理論的に明らかにした。従ってXe準安定原子については、保護膜に入射した場合に二次電子が出るのが期待できる。

3. 3 報告されている測定値との比較

絶縁体におけるイオンによる γ_i の正確な測定は、帯電の影響などから容易ではないが、MgOにおける各種希ガス原子のイオンによる測定値がいくつか報告されているので、今回の計算結果との比較を行った。その結果を表 3. 6 に示す。ここでは、イオンの電離エネルギーとして、イオンと結晶との相互作用を考慮した E_i' ならびに孤立したイオンの E_i について、それぞれ価電子帯の電子のエネルギー分布関数 $n(\varepsilon)$ に含まれる状態密度 $\rho(\varepsilon)$ が一定の場合と放物型の場合を想定して γ_i の計算を行った。このうち、 E_i' と $\rho(\varepsilon)$ が一定の場合を組み合わせた条件が、先に示した表 3. 2 の条件に相当する。表 3. 6 における今回の計算結果から、 E_i' の場合は E_i と異なり、Ar イオンによる γ_i が 0 となった。これはArイオンの E_i' 、 E_i に関して、電子を放出するための閾値 $2\xi \equiv \chi + \varepsilon_g$ が、 $E_i' < 2\xi < E_i$ となっているためである。一方、He、Neイオンによる γ_i に関しては、 $\rho(\varepsilon)$ が等しい場合には、 E_i' と E_i の違いによる計算値の差は 20% 以下となった。また同表において、イオンの電離エネルギーが等しい場合は、He、Ne

イオンによる γ_i に関しては、 $\rho(\varepsilon)$ の違いによって生じる γ_i の計算値の差は、10%以下となっている。しかし、Ar イオンによる γ_i に関しては、 $\rho(\varepsilon)$ が一定の場合の値が、放物型の場合の約 2.7 倍になっている。これは、前章で述べたように、Ar イオンの場合は、イオンの電離エネルギーと 2ξ の差が小さいため、放出可能な電子は、価電子帯の最高準位に近くなり、この部分の電子の状態密度が大きいフラットバンドの場合の γ_i が放物形バンドの場合の γ_i よりも大きくなるためである。逆に He や Ne イオンの場合は、電離エネルギーと 2ξ の差が十分に大きくなり、 γ_i の値は $\rho(\varepsilon)$ の取り方によってそれほど大きくは違わなくなる。

表 3. 6 MgO における希ガス原子イオンの γ_i の計算値と測定値の比較

| ガス | | He | Ne | Ar | Kr | Xe |
|-----|-------------------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|
| 計算値 | E_i' | 23.27 | 20.36 | 14.80 | 14.00 | 11.33 |
| | $\rho(\varepsilon)$ 一定 | 0.329 | 0.257 | 0 | 0 | 0 |
| | $\rho(\varepsilon)$ 放物型 | 0.329 | 0.227 | 0 | 0 | 0 |
| | E_i | 24.58 | 21.56 | 15.76 | 14.00 | 12.13 |
| | $\rho(\varepsilon)$ 一定 | 0.353 | 0.291 | 0.032 | 0 | 0 |
| | $\rho(\varepsilon)$ 放物型 | 0.354 | 0.279 | 0.012 | 0 | 0 |
| 測定値 | 文献 [4] | – | 0.45 | 0.05 | – | – |
| | 文献 [5] | – | 0.25 | – | – | 0.035 |
| | 文献 [6] | 0.17 - 0.35 | 0.06 - 0.17 | ≤ 0.05 | ≤ 0.015 | ≤ 0.007 |
| | 文献 [7] | 0.13 | 0.3 | 0.009 | 0.009 | 0.002 |
| | 文献 [8] | – | 0.5 | 0.03 | – | 0.003 |
| | 文献 [9] | 0.14 | 0.12 | 0.06 | – | 0.04 |

これらの γ_i の計算値と、比較した表 3. 6 における γ_i の実験値の測定方法の内訳は、イオンのビーム実験より求めたものが三例[4], [6], [9]放電開始電圧から求めたものが三例であった[5], [7], [8]。各測定方法の間で、 γ_i の測定値にバラツキはあるものの、

これら測定値の希ガスの種類に対応した変化の推移は、本計算結果における希ガスの種類に対応した変化の推移と良く符合している。Arイオン以降の γ_i 値が極めて小さくなり、特にKrとXeの γ_i 値が極めて小さいことが本研究の妥当性を裏づけている。原子のイオン以外の計算値については、実験値が報告されていないので、直接比較を行うことはできないが、Xe準安定原子による二次電子放出利得 γ_m が0とならず、有限の値をとることから、Xeの準安定原子によるプライミング効果の有効性を理論的に示すことができた。

3. 4 結言

本章で計算された、MgOにおける希ガスイオン及び準安定粒子（分子のイオンや準安定原子のエキシマーも含む）による γ_i 、 γ_m の理論値は、NeおよびAr原子のイオンによる γ_i の値以外は、すべて初めて報告されたものとなった。ここで特に重要なのは、現在のPDPにおいて、保護膜に入射する主たる粒子と考えられるXeイオンによる γ_i が、MgOに欠陥準位が無い場合は0になること、つまり、MgOに欠陥準位が無い場合はXeイオンによる二次電子が出ないこと初めて理論的に明らかにしたことである。さらに、Xe準安定原子による γ_m は0とならず、有限の値をとるため、Xeの準安定原子によるプライミング効果の有効性を理論的に示すことができた。これらの知見は、PDPにおけるMgO保護膜材料の研究を行う際の有力な指標となる。

第3章の参考文献

- [1] T. Urade, T. Iemori, M. Osawa, N. Nakayama and Itsuo Morita, “A protecting layer for the dielectric in ac plasma panels”, *IEEE Trans. Electron Devices*, Vol.ED-23, No. 3, pp. 313–318, 1976.
- [2] H. Uchiike, K. Miura, N. Nakayama, T. Shinoda and Y. Fukushima, “Secondary electron emission characteristics of dielectric materials in ac-operated plasma display panels”, *IEEE Trans. Electron Devices*, Vol. ED-23, No. 11, pp. 1211–1217, 1976.
- [3] N. J. Chou and O. Sahni: Comments on “Secondary emission characteristics of dielectric materials in ac-operated plasma display panels”, *IEEE Trans. Electron Devices*, Vol. ED-25, No. 1, pp. 60–62, 1978.
- [4] N. J. Chou, “Ion-induced secondary-electron emission from MgO films,” *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 14, pp. 307–311, 1977.
- [5] S. Ho, M. Saji, S. Ihara, M. Shiiki, K. Suzuki, A. Yuhara, A. Yokoyama, M. Ishigaki, R. Sato, N. Kouchi, and Y. Hatano, “Numerical analysis of discharge voltage and light emission efficiency in ac-PDPs,” in *Proc. Int. Display Workshops '98*, pp. 479–482, Dec. 1998.
- [6] K. S. Moon, J. Lee, and K.-W. Whang, “Electron ejection from MgO thin films by low energy noble gas ions: Energy dependence and initial instability of the secondary electron emission coefficient,” *J. Appl. Phys.*, vol. 86, no. 7, pp. 4049–4051, 1999.
- [7] G. Auday, P. Guillot, and J. Galy, “Secondary emission of dielectrics used in plasma display panels,” *J. Appl. Phys.*, vol. 88, no. 8, pp. 4871–4874, 2000.
- [8] V. V. Elsbergen, P. K. Bachmann, and T. Juestel, “Ion-induced secondary electron emission: A comparative Study,” in *SID Int. Symp. Dig. Tech. Papers*, pp. 220–223, 2000.
- [9] J. Y. Lim, J. S. Oh, B. D. Ko, J. W. Cho, S. O. Kang, G. Cho, H. S. Uhm, and E. H. Choi,

- “Work function of MgO single crystals from ion-induced secondary electron emission coefficient,” *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 1, pp. 764–769, 2003.
- [10] M. O. Aboelfotoh and J. A. Lorenzen, “Influence of secondary-electron emission from MgO surfaces on voltage-breakdown curves in Penning mixtures for insulated-electrode discharge”, *J. Appl. Phys.*, Vol. 48, No. 11, pp. 4754–4759, 1977.
- [11] H. D. Hagstrum, “Theory of Auger ejection of electrons from metals by ions”, *Phys. Rev.*, Vol. 96, No. 2, p. 336–365, 1954.
- [12] H. D. Hagstrum, “Theory of Auger neutralization of ions at the surface of a diamond-type semiconductor”, *Phys. Rev.*, Vol. 122, No. 1, pp. 83–113, 1961.
- [13] 本山 靖, 後沢 瑞芳, 松崎 秀臣:「PDP絶縁体陰極における二次電子利得 γ の計算」, 信学技報, Vol. EID 99-46, pp. 49–54, 1999.
- [14] Y. Motoyama, M. Ushirozawa, H. Matsuzaki, Y. Takano and M. Seki, “Study on the secondary electron yield γ of insulator for PDP cathode”, *Bull. Am. Phys. Soc. (52 Gas. Electron. Conf.)*, Vol. 44, No. 4, p. 52, 1999.
- [15] Y. Motoyama, H. Matsuzaki, and H. Murakami, “A study of the secondary electron yield of insulator cathodes for Plasma Display Panels,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. ED-48, No. 8, pp. 1568–1574, Aug. 2001.
- [16] [16] Y. Motoyama and Y. Hirano, “Secondary Electron Yield of MgO for Ionized and Metastable Rare-Gas Molecules,” *Proceedings. Of the 2003 International Display Manufacturing Conference & FPD Expo (IDMC '03)*, pp. 683–686.
- [17] Y. Motoyama and F. Sato, “Calculation of Secondary Electron Emission Yield from MgO surface,” *IEEE Trans. Plasma Science*, vol. 34, no. 2, pp. 336–342, 2006 (Invited paper).
- [18] S. J. Yoon, I. Lee, J. -W. Lee, and B. Oh, “Intrinsic and effective secondary electron emission coefficients in AC Plasma Display Panel,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 2A, pp. 809–812, Feb. 2001.

- [19] D. V. McCaughan, R. A. Kushner, and W. T. Murphy, "Ion neutralization processes at insulator surfaces and consequent impurity migration effects in SiO₂ films," *Phys. Rev. Letters*, vol. 30, no. 13, pp. 614–617, 1973.
- [20] N. L. Ma, W-k. Li, and C. Y. Ng, "A Gaussian-2 ab initio study of van der Waals dimmers R₁R₂ and their cations R₁R₂⁺ (R₁, R₂=He, Ne, Ar, and Kr)," *J. Chem. Phys.*, vol. 99, no. 5, pp. 3617–3621, 1993.
- [21] 1] R. S. Mulliken, "Potential curves of diatomic rare-gas molecules and their ions, with particular reference to Xe₂," *J. Chem. Phys.*, vol. 52, pp. 5170–5180, 1970.
- [22] R. Sauerbrey, H. Eizenhofer, U. Schaller and H. Langhoff, "Photoexcitation of the rare-gas excimer molecules Ne₂^{*}, Ar₂^{*} and Kr₂^{*}," *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, vol. 19, pp. 2279–2289, 1986.

第4章 欠陥準位の在る MgO の二次電子放出利得

4. 1 緒言

3章では、欠陥準位の無いMgOにおける二次電子放出利得について述べてきたが、実際のMgO電極保護膜においては、バンドギャップ中に生じるエネルギー準位によって、放電電圧が影響を受ける可能性があることが報告されている[1], [2]。MgOのバンドギャップ中に生じるエネルギー準位を調べるためにはカソードルミネッセンス(CL)測定が有効であり、MgO成膜時の条件が、MgOのバンドギャップ中に生じるエネルギー準位に与える影響を調べるために、MgO成膜時の基板温度[3]や、酸素分圧[4]を変えたMgOのCL測定による検討が報告されている。しかし、いずれの報告においても、バンドギャップ中に生じるエネルギー準位と放電電圧や二次電子放出利得との関係は明らかにされていない。理論面に関しても、これまで欠陥準位のあるMgOの二次電子放出利得についての検討は、希ガス原子イオンによるものが報告されているが、それは任意のエネルギー位置に1つの欠陥準位のみを仮定したもので、実際のMgO薄膜の欠陥準位を考慮したものではなかった[5]。そこで本章では、CL測定によりMgOのバンドギャップ中に生じるエネルギー準位を検討し、確認された欠陥準位と放電電圧の関係を実験から明らかにする。さらに、この欠陥準位に捕獲されている電子を、オージェ過程による二次電子放出機構に組み入れ、2章で導出した、近似的理論式に適用して、希ガス原子・分子のイオン及び準安定原子・エキシマーによるMgOの二次電子放出利得の理論値を求めた[6], [7]。

4. 2 MgO 保護膜の製作条件と放電電圧

実験に用いたパネルは、実用されているPDPの前面板と基本構造を同じにしたもので、その一部分の概要を図4. 1に示す。この実験パネルは、発光部が対角約60mmの正方形で、ガラス基板の上に1対の電極を構成するX電極とY電極が64対形成され、それらの電極は約20 μ mの誘電体層で覆われている。放電に曝されるこの誘電体層の表面には、電子ビーム蒸着法によりMgO保護膜が形成されている。電子ビー

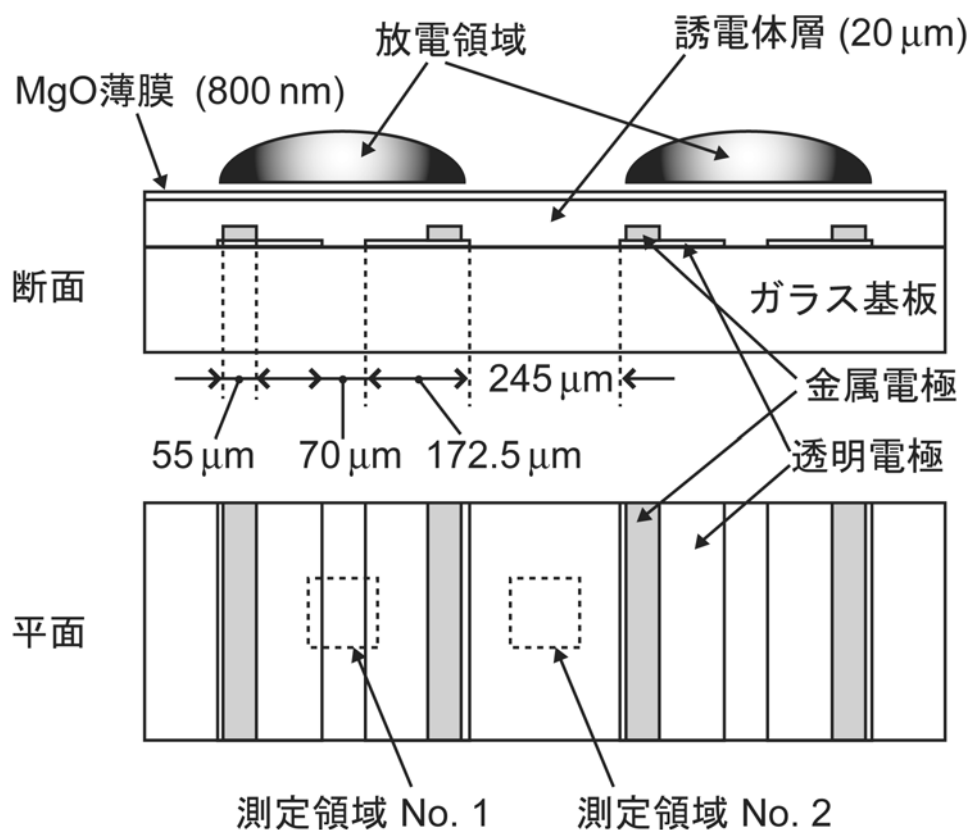


図4. 1 実験パネルの概要

ム蒸着法により MgO 保護膜を製作する際の重要な条件の1つに酸素分圧がある。今回、性質の異なる MgO 保護膜を得るために、成膜時の酸素分圧を 16.0 mPa、5.33 mPa、0 mPa と変えて成膜を行った。このときの各 MgO 保護膜のサンプル名をそれぞれ MgO #1、MgO #2、MgO #3 とする。いずれのサンプルについても、酸素分圧以外の成膜条件は同じで、基板温度 300 °C、成膜速度 0.8 nm/sec としている。

本実験では、この実験パネルをそのまま真空容器内に設置し、真空容器内にガスを導入して放電特性を測定する方法を用いた。この方法を用いることにより、実際にガスを封入したパネルを製作することなく、同じ実験パネルを用いて、ガス条件を変えることができるため、効率よく放電特性を測定することが可能となる。実際には、以下のようなアニール処理をした後に測定を行っている。初めに、 1×10^{-5} Pa以上の高い真空度において 400 °Cで1時間実験パネルを加熱した後、 1×10^{-6} Pa程度まで排気し、不純ガスを吸着するゲッタポンプ (SAES-AP 10N) を活性化させた後に、不純ガス

を吸着するフィルター（SAES – FT 400）を通して純度 99.995% のガスを導入して測定を行った。

放電電圧の測定に用いた維持放電パルスの駆動波形を図 4. 2 に示す。高電圧アンプ（Toyo HVA 500）を 2 台用いて、1 対の電極を構成する X 電極と Y 電極それぞれに、デューティ比 1/5 の方形の維持放電パルスを交互に加えた。本論文では、このうち、片方の電極に加えるパルスの周波数を、維持放電パルスの周波数と呼ぶ。また、この維持放電パルスの電圧を上昇させた場合にパネル内のある 1 セルの放電が開始する電圧を最小放電開始電圧 (V_f)、維持放電パルスの電圧を下降させた場合にパネル内のすべてのセルの放電が停止する電圧を最小維持放電電圧 ($V_{s\ min}$) と呼ぶこととする。測定を行う前に、各実験パネルに対し 60 kPa の Ne ガスにおいて電圧 1/2 ($V_f + V_{s\ min}$) 周波数 20 kHz の維持放電パルスにより 1 時間のエージングを行った。エージングを行うことにより、パネルを駆動する際の初期に生じる、保護膜の表面状態の変化などによる放電特性の大きな変動が収まり、安定した状態で測定することが可能となる。

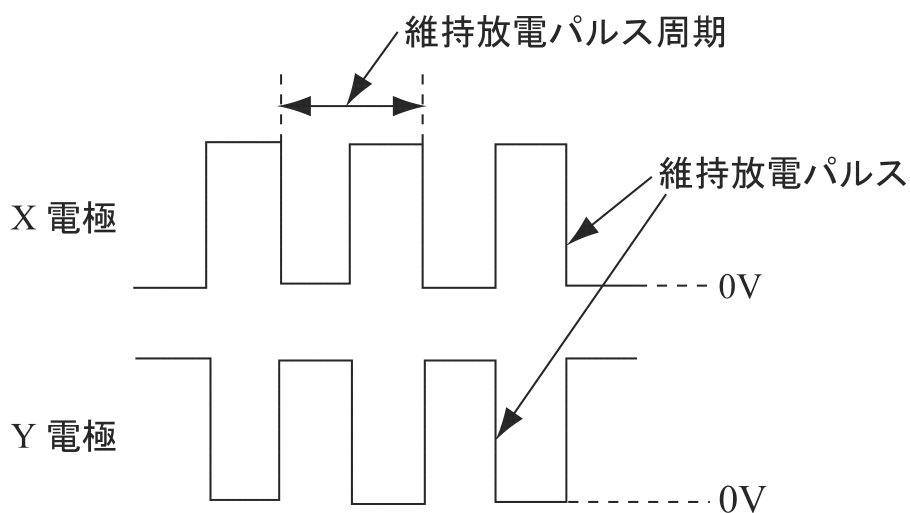


図 4. 2 維持放電パルスの駆動波形

MgO 保護膜のサンプル MgO #1、MgO #2、MgO #3 を用いた各実験パネルについて、Ne および Xe 単体ガスの圧力と V_f 、 $V_{s\ min}$ の関係を図 4. 3 に示す。図より、ガス圧が等しい場合の各保護膜のサンプルの V_f 、 $V_{s\ min}$ を比較してみると、Xe ガスについては、

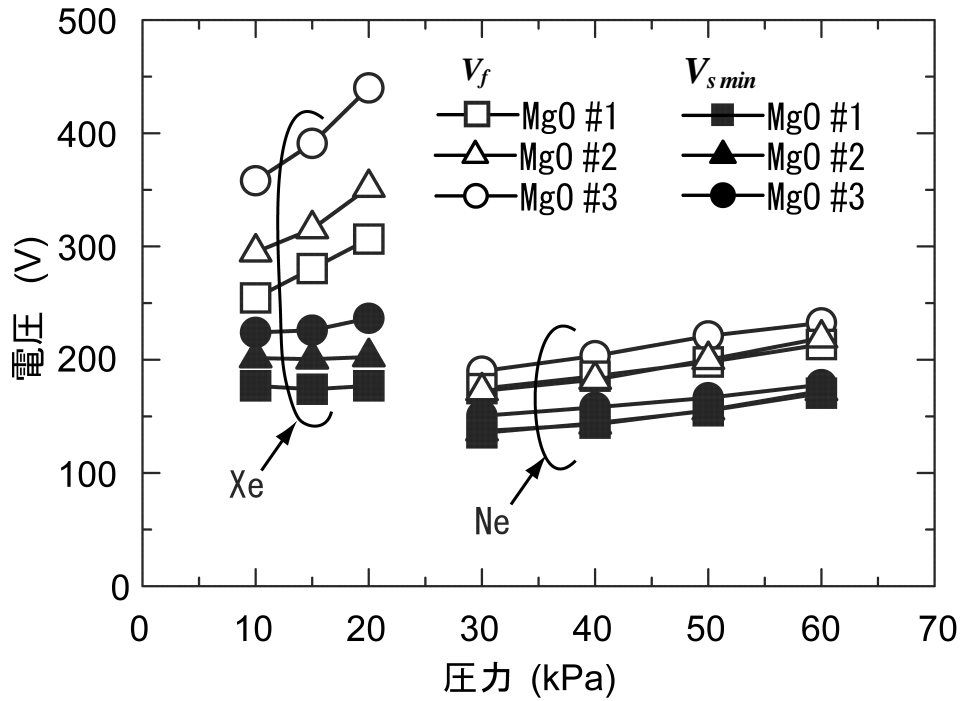


図4. 3 NeおよびXe単体ガスの圧力と V_f 、 V_{smin} の関係

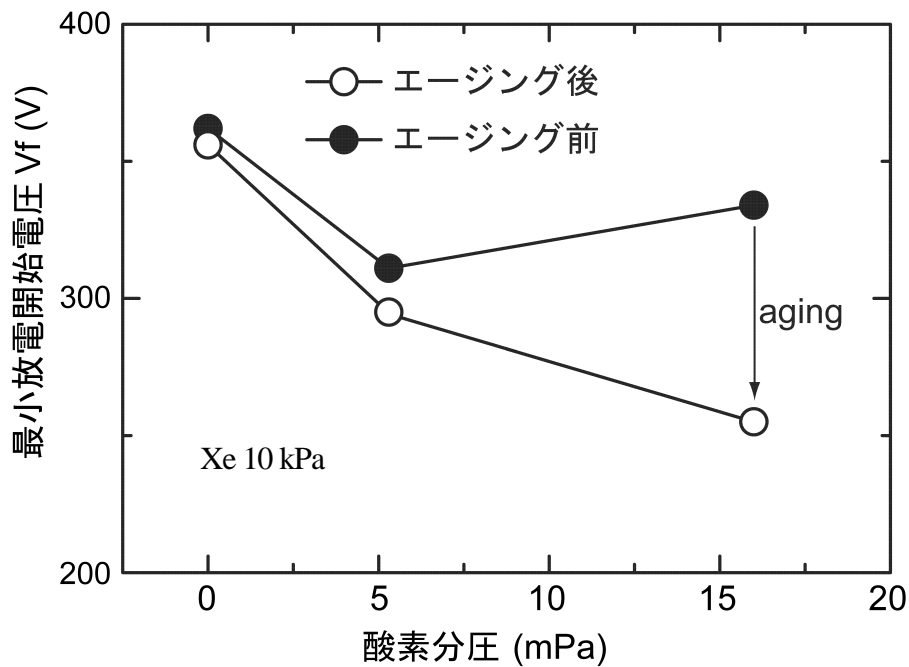


図4. 4 MgO 成膜時の各酸素分圧と最小放電開始電圧 V_f との関係
(放電によるエージングの影響)

[MgO #1 の V_f , $V_{s\ min}$] < [MgO #2 の V_f , $V_{s\ min}$] < [MgO #3 の V_f , $V_{s\ min}$]となり、Neガスについては、[MgO #1 の V_f , $V_{s\ min}$] \approx [MgO #2 の V_f , $V_{s\ min}$] < [MgO #3 の V_f , $V_{s\ min}$]となった。これは、今回の実験条件において、MgO成膜時の酸素分圧が低くなるほど、 V_f , $V_{s\ min}$ が高くなることを示している。また、各MgO保護膜サンプルにおいて、放電によるエージングで放電電圧値がどのように変化するか調べるために、エージング前後の V_f の値を比較したものを図4. 4に示す。この図から、MgO成膜時の酸素分圧が最も高かったサンプルMgO #1 について、エージング前後で V_f の値が大きく低下していることが明らかとなった。

4. 3 CL 測定による MgO 膜の評価

MgO 成膜時の条件が、MgO のバンドギャップ中に生じるエネルギー準位に与える影響を調べるために、CL 測定を行った。ここで CL 測定の原理について簡単に説明する。図4. 5に示すように、高速電子が試料に入射すると二次電子や種々の電磁波が励起されるが、エネルギーの一部は価電子帯やアクセプター準位にある電子をドナー準位や伝導帯に励起するのに使われ、電子正孔対が生成される。生成した電子や正孔は結晶中を拡散して行き、局所準位に捕獲されるとそこで再結合し、発光する。この発光スペクトルのピークの位置、形状や強度などから、その結晶における不純物や欠陥の種類、電子状態の様子を検討することができる。

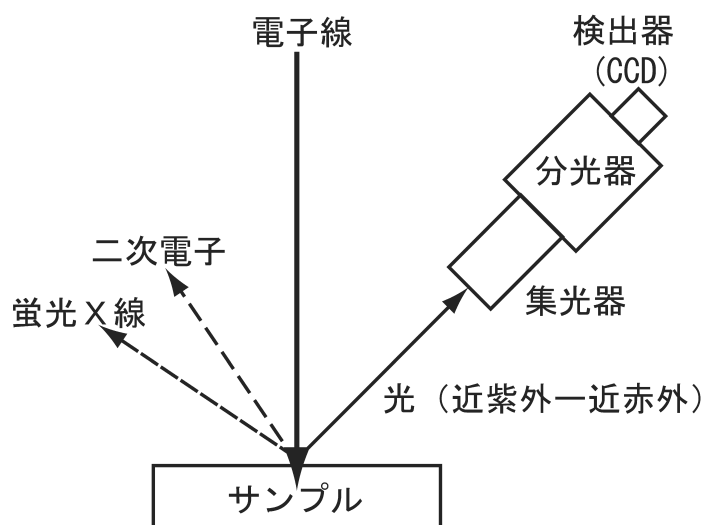


図4. 5 CL 測定の原理

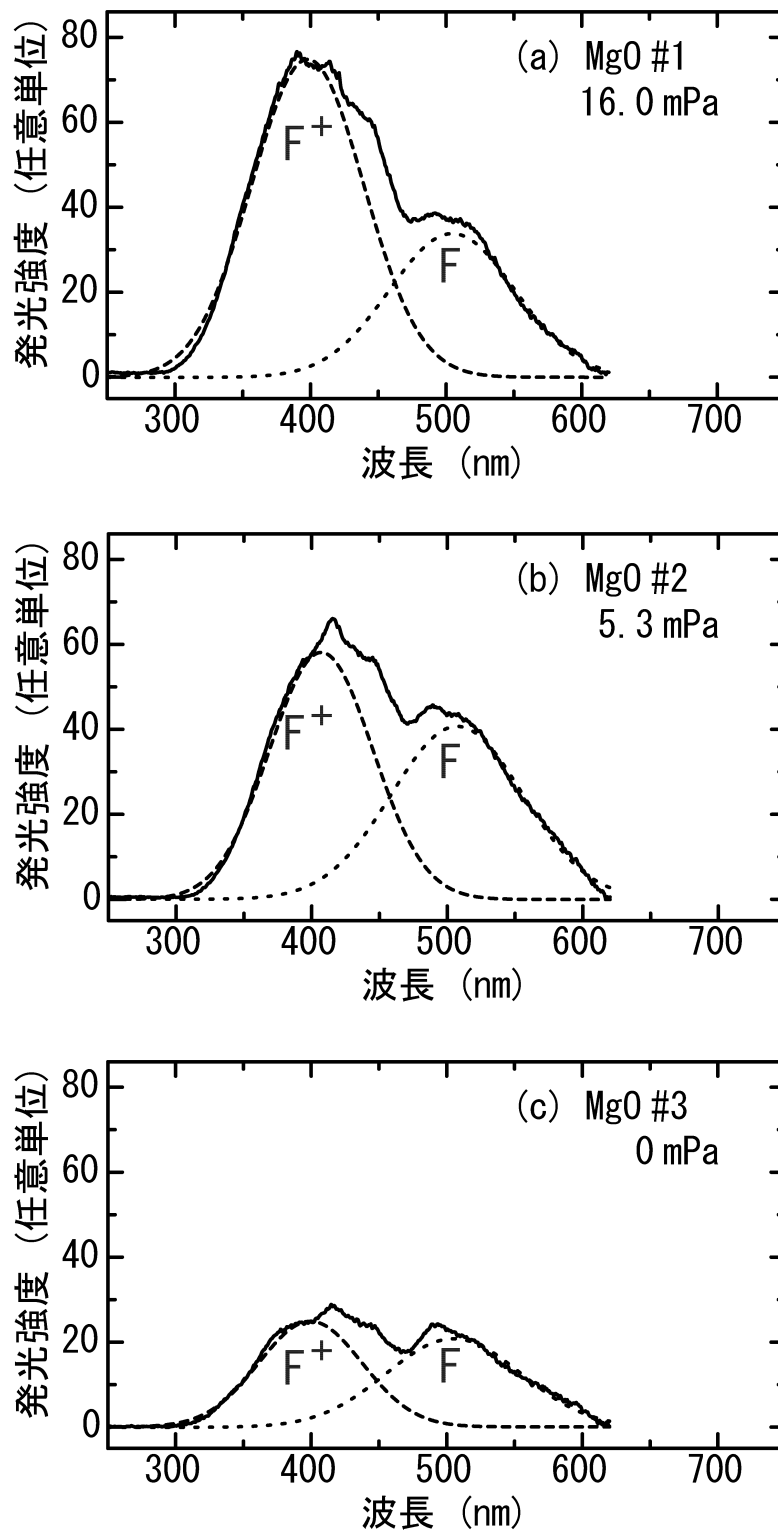


図4. 6 各 MgO サンプルの CL 測定結果

今回の実験では、CL測定の励起源として、走査型電子顕微鏡（日立製S-3500N）、分光器（Jobin Yvon製 HR-320）を用いた。電子線の加速電圧は3 kVとし、30 nm以下の焦点のビーム径で、各MgOサンプル表面の100 μm \times 100 μm 角の測定領域を走査した結果を比較した。各サンプル中での電子線の進入長は、報告されている計算式より、3 kVで126 nm程度と考えられる[8]。測定に際しては、再現性を見るために、各サンプルについて3点ずつ測定をおこなったところ、CLピーク強度とCLピーク波長は、ほぼ一致し、良い再現性が得られた。また、各サンプル間において、CLデータの絶対値を直接比較するために、すべての測定の開始と終了時に、比較用サンプルを用いてCLデータがほとんど変化しないことを確認した。実際の測定においては、チャージアップによる帯電の影響を除くために、各MgOサンプルの表面に、スパッタ法によりPtを約3.6 nm蒸着し、導電性を持たせた。ここで、図4. 1に示すような放電に曝されたMgO表面の測定領域No. 1における各MgOサンプルのCL測定結果を図4. 6に示す。いずれのサンプルについても、400 nm付近と510 nm付近にCLピークが観測される。MgOのバンドギャップは、6.8 eVで、波長に換算すると182 nmであり、可視光付近（200 nm – 1000 nm）で観測される発光は、欠陥や不純物の関与したものと考えられる。ここで、図4. 7に示すように、MgO結晶において、F⁺センター（酸素欠損に電

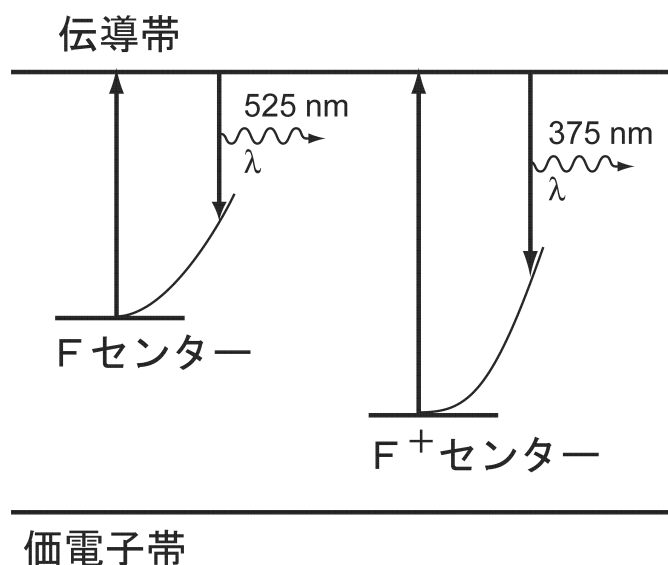


図4. 7 CL 測定で観測される MgO 結晶の酸素欠損に起因する発光

子が1個捕獲されたもの) およびFセンター (酸素欠損に電子が2個捕獲されたもの) に捕獲されている電子が伝導帯に励起された後、再結合する過程での発光が、それぞれ 375 nm、525 nmの波長になると報告されている[9], [10]。そこで、図4. 6における2つのCLピークは、このFセンターおよびF⁺センターと考えられ、各測定スペクトルに対し、ガウス関数を用いてフィッティングしたFセンターおよびF⁺センターをそれぞれ破線と点線で表した。図4. 6より、MgO成膜時の酸素分圧が高いほど、酸素の欠陥準位によるCL強度、特にF⁺が大きくなっていることを示している。一方、放電電圧に関しては、前節の図4. 3より、MgO成膜時の酸素分圧が高くなるほど V_f 、 V_{smin} が低くなっている。これらのことから、MgO膜における酸素の欠陥密度が高くなるほど、 V_f 、 V_{smin} が低くなっていることが明らかとなり、MgO膜における欠陥準位と放電電圧の関係を初めて示すことができた。この結果より、MgOの欠陥準位にある電子は、放電におけるAuger過程に基づく二次電子放出機構に、関与していると考えられる。一般に、電子ビーム蒸着法で形成した膜はバルク単結晶よりも酸素欠陥など化学量論組成からのずれが生じ易い。実際に図4. 6のCL測定を行う際に、MgOのバルク単結晶についても測定を行ったが、電子ビーム蒸着法によるMgOサンプルの測定に用いた電子線の加速電圧である3 kVにおいてはFセンターおよびF⁺センターに由来する発光は検出限界以下となった。

CL測定を用いて、放電によるエージングで V_f や V_{smin} などの放電電圧値が変化する原因を考えるために、図4. 1に示すような放電に曝されたMgO表面の測定領域No. 1と放電に曝されていない測定領域No. 2における各MgOサンプルのCL測定結果を行った。その結果、図4. 8に示すように、成膜時の酸素分圧を16.0 mPaと最も高くしたサンプルMgO #1の場合、エージング後に、FおよびF⁺センターが増加していることが明らかとなった。前節の図4. 4より、サンプルMgO #1について、エージング前後で V_f の値が大きく低下しているため、サンプルMgO #1については、放電によるエージングで、MgO膜中のFおよびF⁺センターが増加し、そのために V_f の値が低下したと考えられる。つまり、エージングによるイオンの衝突で、MgO表面の酸素欠陥が増加してMgOバンドギャップ中のFおよびF⁺センターが増加し、そのために V_f 、 V_{smin} が低下していると考えられ、これまで不明であったエージングによる電圧低下の機構を初め

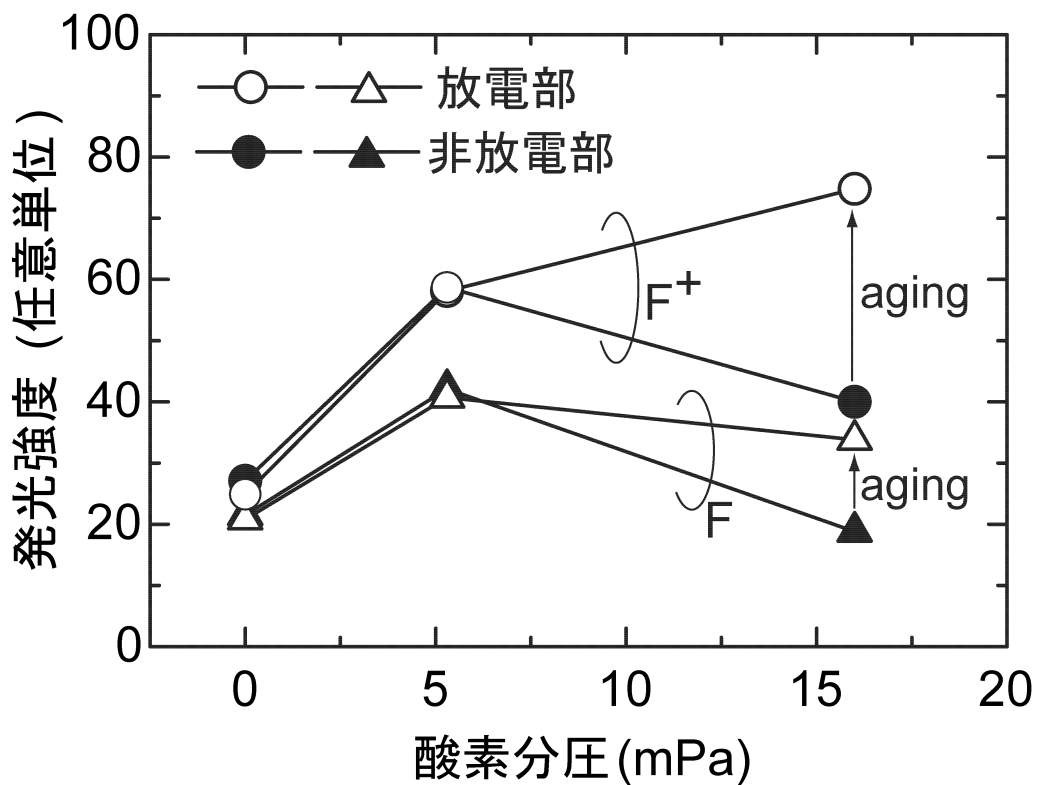


図4. 8 MgO成膜時の各酸素分圧とCL測定によるF⁺センターおよびFセンターの発光強度との関係（放電によるエージングの影響）

て明らかにすることができた。この結果においても、MgOの欠陥準位にある電子は、放電におけるAuger過程に基づく二次電子放出機構に、関与していると考えられる。

今回の結果は、低電圧化のためには、電子ビーム蒸着によるMgO成膜時の酸素分圧を高くすることが有効であることを示しているが、一般に酸化膜の場合、酸素分圧を高くしすぎると膜密度（屈折率）が減少し、膜の耐スパッタ性が低下する傾向がある。今回、酸素分圧が最も高いサンプルMgO#1において、エージングによるMgO表面の酸素欠陥が増加したのは、スパッタによるMgO保護膜表面の構造変化が、生じやすかったためと考えられる。MgOを実際のPDPに用いる場合には、放電電圧が低いことだけでなく、耐スパッタ性も考慮して最適化する必要がある。

4. 4 欠陥準位の在る MgO の二次電子放出機構

前節のCL測定より、MgO薄膜には、FおよびF⁺センターによる欠陥準位が存在することが確認されたので、この節では、それらの欠陥準位に捕獲されている電子を、オージェ過程による二次電子放出機構に組み入れ、希ガス原子・分子のイオン及び準安定原子・エキシマーによるMgOの二次電子放出利得の理論値を求めた。実際の計算においては、欠陥準位の無いMgOにおける二次電子放出利得を求めたのと同様に、第2章におけるHagstrumの理論より導出した計算式を用いた。Hagstrumの研究によれば、PDPにおけるような低速イオンの二次電子放出の機構としては次の2種類が主要なものと考えられる[11][12]。

- (i) Auger 中和 (1段過程)
- (ii) 共鳴中和 + Auger 脱励起 (2段過程)

ここに、欠陥準位の在る MgO における Auger 中和、共鳴中和、および Auger 脱励起の各遷移の一例を図4. 9、図4. 10 (a)、および (b) にそれぞれ示す。後二者は原子・分子の励起準位、特に準安定準位が関与したものである。

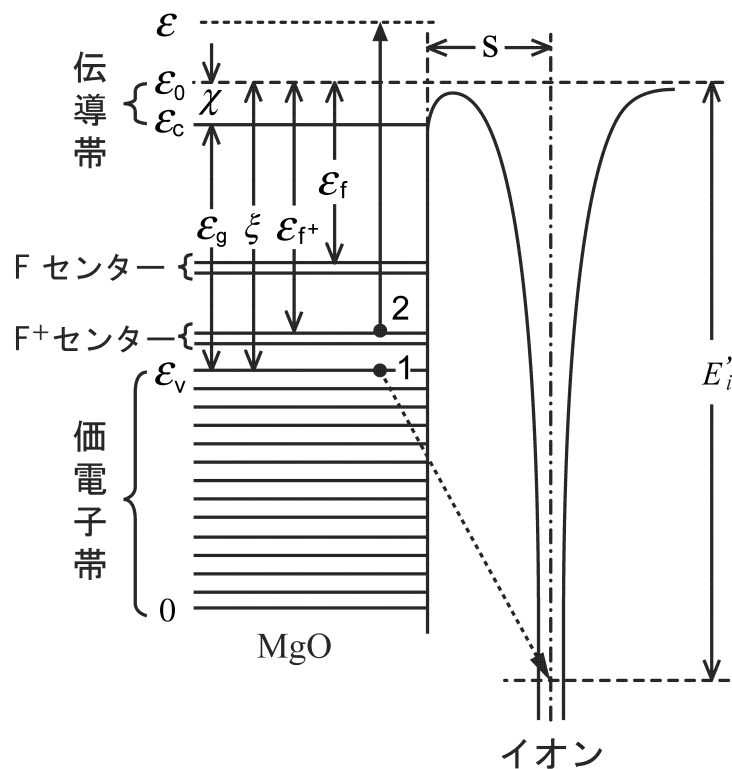
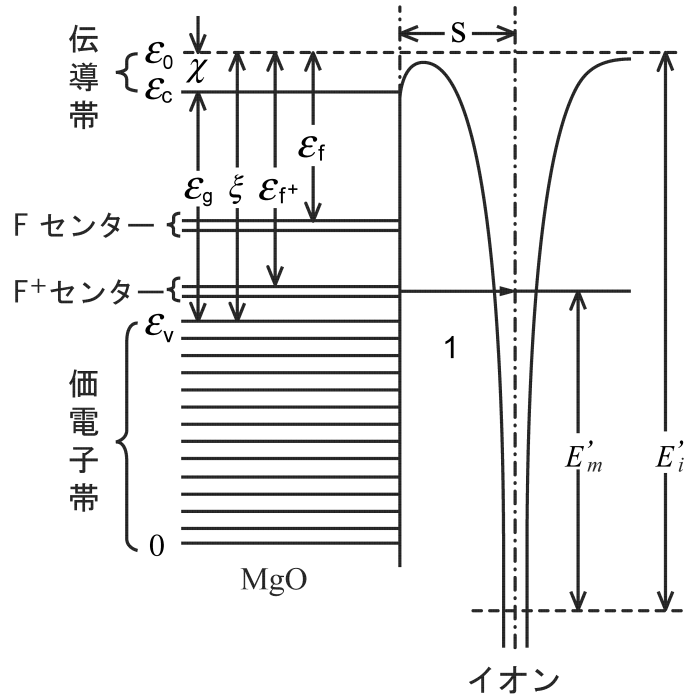
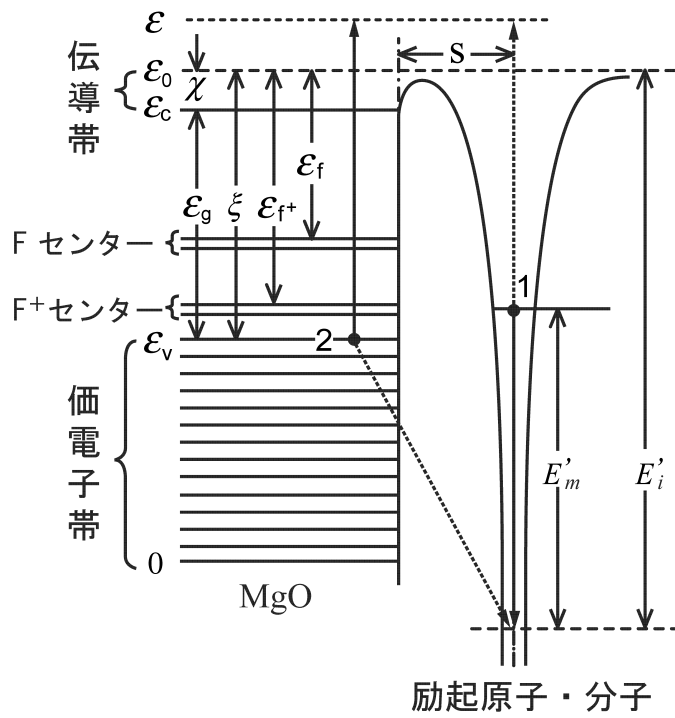


図4. 9 欠陥準位の在る MgO における Auger 中和による遷移過程



(a) 共鳴中和



(b) Auger 脱励起

図4. 10 欠陥準位の在る MgO における共鳴中和および Auger 脱励起による遷移過程

表4. 1 固体のバンドパラメータの定義

| |
|--|
| ε : 二次電子のエネルギー |
| ε_0 : 真空準位のエネルギー |
| ε_c : 伝導帯の底のエネルギー |
| ε_v : 価電子帯の頂上のエネルギー |
| ε_f : F センターバンドの頂上のエネルギー |
| ε_{f^+} : F ⁺ センターバンドの頂上のエネルギー |
| $\varepsilon_g \equiv \varepsilon_c - \varepsilon_v$: 禁制帯幅 |
| $\chi \equiv \varepsilon_0 - \varepsilon_c$: 電子親和力 |
| $\xi \equiv \chi + \varepsilon_g \equiv \varepsilon_0 - \varepsilon_v$ |
| E_i' : 固体表面との距離が s のときのイオン (原子・分子) の電離エネルギー |
| E_m' : 固体表面との距離が s のときの励起準位 (原子・分子) のエネルギー |

これらの図で使用されている物理パラメータを表4. 1に一括定義した。実際の計算においては、価電子帯の電子のエネルギー分布関数 $n(\varepsilon)$ に含まれる状態密度 $\rho(\varepsilon)$ を与えなければならない。ここでは、 $\rho(\varepsilon)$ が一定の場合を想定して、第2章の(2. 8)式と(2. 13)式を用いてAuger中和に基づく二次電子放出利得 γ^N と共鳴中和とAuger脱励起に基づく二次電子放出利得 γ^D をそれぞれ求めた。計算に使用した欠陥準位の在るMgOのバンドパラメータを表4. 2に示す。

表4. 2 計算に使用した欠陥準位の在る MgO のバンドパラメータ

| エネルギー (eV) | ε_v | $\varepsilon_g \equiv \varepsilon_c - \varepsilon_v$ | $\chi \equiv \varepsilon_0 - \varepsilon_c$ | ε_0 | ε_f | ε_{f^+} |
|------------|-----------------|--|---|-----------------|-----------------|---------------------|
| MgO 文献[13] | 5.0 | 6.8 | 0.85 | 12.65 | 3.8 | 5.3 |

一般に、 ε_f や ε_{f^+} の準位を求めるのは難しい、CL測定で観測されるFおよびF⁺センターと考えられる2つのCLピークは、励起状態から光を放出して基底状態に遷移する前に、周囲の原子との相互作用によってその励起エネルギーの一部を熱エネルギー

表4. 3 欠陥準位の在るMgOにおける価電子帯とFおよびF⁺センターバンドの電子と、入射希ガスイオン間の Auger 中和に基づく γ の計算値

| E_i' (eV) | γ_{ff} | γ_{ff^+} | γ_{f+f^+} | γ_{fv} | γ_{f+v} | γ_{vv} |
|------------------------------------|---------------|-----------------|------------------|---------------|----------------|---------------|
| He ⁺ 23.27 | 0.472 | 0.460 | 0.456 | 0.383 | 0.368 | 0.329 |
| He ₂ ⁺ 22.23 | 0.470 | 0.457 | 0.453 | 0.374 | 0.356 | 0.307 |
| Ne ⁺ 20.36 | 0.466 | 0.451 | 0.446 | 0.356 | 0.331 | 0.257 |
| Ne ₂ ⁺ 20.33 | 0.466 | 0.451 | 0.445 | 0.356 | 0.330 | 0.256 |
| Ar ⁺ 14.80 | 0.445 | 0.419 | 0.401 | 0.287 | 0.233 | 0 |
| Ar ₂ ⁺ 14.50 | 0.444 | 0.416 | 0.396 | 0.283 | 0.225 | 0 |
| Kr ⁺ 14.00 | 0.440 | 0.410 | 0.387 | 0.275 | 0.210 | 0 |
| Kr ₂ ⁺ 12.87 | 0.431 | 0.393 | 0.358 | 0.256 | 0 | 0 |
| Xe ⁺ 11.33 | 0.411 | 0.355 | 0.258 | 0 | 0 | 0 |
| Xe ₂ ⁺ 11.02 | 0.406 | 0.341 | 0.165 | 0 | 0 | 0 |

などの形で非放射的に失うことにより、実際の準位より低エネルギー側に現われる。表4. 2にある $\varepsilon_f = 3.8 \text{ eV}$ と $\varepsilon_{f^+} = 5.3 \text{ eV}$ は、熱電子放出による実験の結果[14]と密度汎関数理論に基づく埋め込みクラスター法による計算結果[15]を基に仮定した。これらの欠陥準位の在るMgOのバンドパラメータを用いて、価電子帯とFおよびF⁺センターバンドにある電子と、入射希ガスイオン間のAuger中和に基づく二次電子放出利得 γ をそれぞれ計算した結果を表4. 3に示す。表4. 3に示した入射原子及び分子のイオンの E_i' の値は、第3章で用いた値と同じものを使用し、FおよびF⁺センターバンドの幅は、それぞれ 0.3 eV と仮定して計算を行った。図4. 9に示したAuger中和の一例のように、価電子帯にある電子1が入射イオンの基底状態に遷移すると同時に、この準位間のエネルギー差に等しいエネルギーで、F⁺センターバンドにある電子2が励起される場合の二次利得は、表4. 3において γ_{f+v} と定義している。表4. 3に示す他の二次電子放出利得の記号についても、同様な手続きで表示している。これらの二

表 4. 4 欠陥準位の在るMgOにおける価電子帯とFおよびF⁺センターバンドの電子と、入射希ガス励起粒子間の Auger 脱励起に基づく γ の計算値

| | | (eV) | γ_f | γ_{f+} | γ_v |
|-----------------|-------------|-------|------------|---------------|------------|
| He | E_m' | 19.81 | 0.472 | 0.461 | 0.406 |
| He ₂ | $E_m'^*$ | 17.79 | 0.469 | 0.456 | 0.392 |
| Ne | E_m' | 16.61 | 0.466 | 0.452 | 0.382 |
| Ne ₂ | $E_m'^*$ | 16.07 | 0.465 | 0.450 | 0.376 |
| Ar | E_m' | 11.55 | 0.449 | 0.425 | 0.276 |
| Ar ₂ | $E_m'^*$ | 10.86 | 0.445 | 0.419 | 0.259 |
| Kr | E_m' | 9.91 | 0.439 | 0.409 | 0.226 |
| Kr ₂ | $E_m'^*$ | 8.49 | 0.426 | 0.386 | 0.133 |
| Kr ₂ | $E_m'^{**}$ | 9.34 | 0.435 | 0.401 | 0.198 |
| Xe | E_m' | 8.31 | 0.424 | 0.382 | 0.112 |
| Xe ₂ | $E_m'^*$ | 7.17 | 0.408 | 0.349 | 0 |
| Xe ₂ | $E_m'^{**}$ | 8.16 | 0.422 | 0.379 | 0.092 |

次電子放出利得の計算結果から、その値が0となる組み合わせについて考えると、 γ_{fv} の値については、入射粒子がXe₂⁺またはXe⁺の場合に0となる。これは、これらの入射イオンの E_i' が、電子を放出するための閾値以下、即ち $E_i' < \xi + \epsilon_f$ となっているためである。 γ_{fv} の値については、入射粒子がXe₂⁺、Xe⁺、Kr₂⁺の場合に0となる。これは、これらの入射イオンの E_i' が、電子を放出するための閾値以下、即ち $E_i' < \xi + \epsilon_{f+}$ となっているためである。 γ_w の値については、入射粒子がXe₂⁺、Xe⁺、Kr₂⁺、Kr⁺、Ar₂⁺、Ar⁺の場合に0となる。これは、これらの入射イオンの E_i' が、電子を放出するための閾値以下、即ち $E_i' < 2\xi$ となっているためである。次に、同じく欠陥準位の在るMgOの表4. 2に示すバンドパラメータを用いて、価電子帯とFおよびF⁺センターバンドにある電子と、入射希ガス励起粒子間のAuger脱励起に基づく二次電子放出利得 γ をそれぞれ計算した結果を表4. 4に示す。表4. 4に示した入射する準安定原子の E_m'

及び準安定エキシマー E_m^{**} 、 E_m^{***} の値は、第3章で用いた値と同じものを使用し、FおよびF⁺センターバンドの幅は、それぞれ0.3 eVと仮定して計算した。図4.10(b)に示したAuger脱励起の一例のように、励起状態にある入射粒子の電子1が基底状態に遷移すると同時に、この準位間のエネルギー差に等しいエネルギーで、価電子帯にある電子2が励起される場合の二次利得は、表4.4において γ_v と定義している。表4.4に示す他の二次電子放出利得の記号についても、同様な手続きで表示している。これらの二次電子放出利得の計算結果から、その値が0となる組み合わせについて考えると、最低準位にある連続スペクトルの中心周波数のエネルギー E_m^{**} を持つXe₂における γ_v の値のみが0となる。これは、この入射粒子の E_m^{**} が電子を放出するための閾値以下、即ち $E_m^{**} < \xi$ となっているためである。

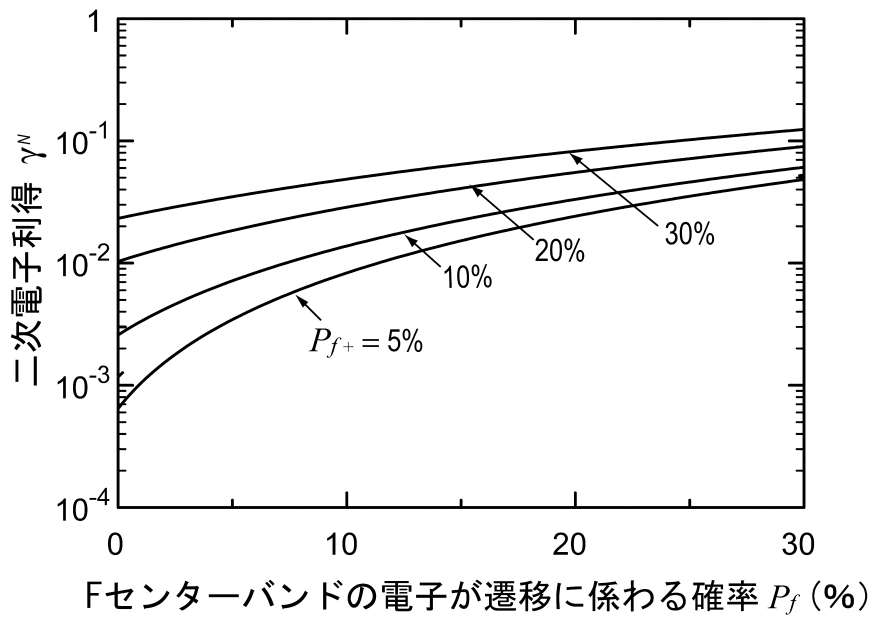
欠陥準位の在るMgOと入射希ガス粒子との間のAuger中和およびAuger脱励起において、価電子帯、FおよびF⁺センターバンドにある各電子が、それらの遷移に係わる確率をそれぞれ、 P_v 、 P_f 、および P_{f^+} と仮定し、その比率で、表4.3および表4.4で求めた各二次電子放出利得を重み付けすることにより、欠陥準位の在るMgOのAuger中和に基づく二次電子放出利得 γ^N とAuger脱励起に基づく二次電子放出利得 γ^D を求める式をそれぞれ(4.1)および(4.2)式のように定義した。

$$\begin{aligned} \gamma^N = & P_f^2 \gamma_{ff} + P_{f^+}^2 \gamma_{f^+f^+} + P_v^2 \gamma_{vv} \\ & + 2P_f P_{f^+} \gamma_{ff^+} + 2P_f P_v \gamma_{fv} + 2P_{f^+} P_v \gamma_{f^+v} \end{aligned} \quad (4.1)$$

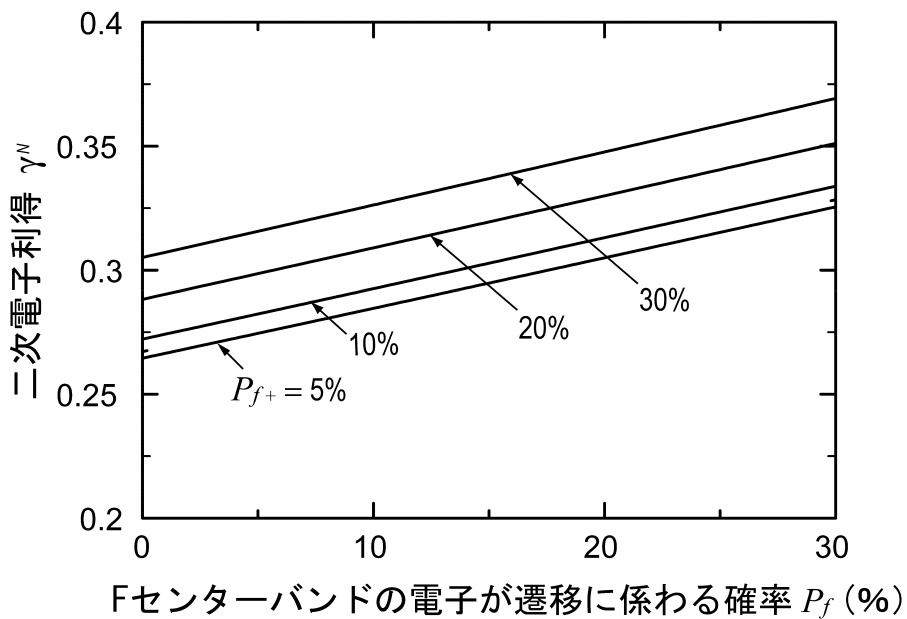
$$\gamma^D = P_f \gamma_f + P_{f^+} \gamma_{f^+} + P_v \gamma_v \quad (4.2)$$

ここで、 $P_f + P_{f^+} + P_v = 1$ となる。

P_f を変数に、 P_{f^+} をパラメータとして、欠陥準位の在るMgOにおける γ^N をXeイオンおよびNeイオンについて計算した結果を図4.11(a)、(b)にそれぞれ示す。



(a) Xe イオンが入射した場合



(b) Ne イオンが入射した場合

図4. 11 MgOにおける F^+ センターの電子が遷移に係わる確率 P_{f^+} をパラメータとして計算したAuger中和に基づく二次電子放出利得 γ^N と P_f の関係

この図において、 P_f および P_{f+} の値が増加するにつれて γ^N の値も増加し、特にXeイオンの場合は、Neイオンに比べ増加率が大きいことがわかる。実際には、 P_f および P_{f+} の値を測定することは難しい、そこで P_f および P_{f+} が図4. 6における各MgOサンプルのFおよびF⁺センターのCL強度にそれぞれ比例すると仮定すると、最もCL強度の高いMgO #1 の P_{f+} の場合を1として、

$$[\text{MgO \#1 の } P_{f+}] : [\text{MgO \#2 の } P_{f+}] : [\text{MgO \#3 の } P_{f+}] = 1 : 0.78 : 0.33、$$

$$[\text{MgO \#1 の } P_f] : [\text{MgO \#2 の } P_f] : [\text{MgO \#3 の } P_f] = 0.45 : 0.54 : 0.28 \text{ となる。}$$

ここで、MgO #1 におけるXeイオンに対する γ^N の値として、表3. 6のMgO薄膜における放電開始電圧の測定値から求めた0.003 [16] を選ぶと、(4. 1)および(4. 2)式より各MgOサンプルの各種希ガスに対する P_f 、 P_{f+} の値および γ^N 、 γ^D の値が求まる。その結果を表4. 5および表4. 6に示す。

表4. 5 欠陥準位の在るMgOのAuger中和起に基づく γ^N の計算値

(a) 原子イオンが入射した場合

| ガス | | He ⁺ | Ne ⁺ | Ar ⁺ | Kr ⁺ | Xe ⁺ |
|-------------|------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| E_i' (eV) | | 23.27 | 20.36 | 14.80 | 14.00 | 11.33 |
| | P_f (%) P_{f+} (%) | | | | | |
| MgO #1 | 3.03 6.74 | 0.338 | 0.273 | 0.0481 | 0.0444 | 0.00300 |
| MgO #2 | 3.64 5.26 | 0.337 | 0.272 | 0.0448 | 0.0416 | 0.00261 |
| MgO #3 | 1.89 2.22 | 0.333 | 0.264 | 0.0211 | 0.0196 | 0.000571 |

(b) 分子イオンが入射した場合

| ガス | | He ₂ ⁺ | Ne ₂ ⁺ | Ar ₂ ⁺ | Kr ₂ ⁺ | Xe ₂ ⁺ |
|-------------|------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| E_i' (eV) | | 22.23 | 20.33 | 14.50 | 12.87 | 11.02 |
| | P_f (%) P_{f+} (%) | | | | | |
| MgO #1 | 3.03 6.74 | 0.318 | 0.272 | 0.0467 | 0.00363 | 0.00252 |
| MgO #2 | 3.64 5.26 | 0.317 | 0.271 | 0.0436 | 0.00306 | 0.00230 |
| MgO #3 | 1.89 2.22 | 0.312 | 0.263 | 0.0205 | 0.000660 | 0.000512 |

表 4. 6 欠陥準位の在るMgOのAuger脱励起に基づく γ^D の計算値

(a) 準安定原子が入射した場合

| ガス | | He | Ne | Ar | Kr | Xe | |
|-------------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| E_m' (eV) | | 19.81 | 16.61 | 11.55 | 9.91 | 8.31 | |
| | P_f (%) | | | | | | |
| | P_{f+} (%) | | | | | | |
| MgO #1 | 3.03 | 6.74 | 0.412 | 0.389 | 0.291 | 0.245 | 0.140 |
| MgO #2 | 3.64 | 5.26 | 0.411 | 0.389 | 0.290 | 0.243 | 0.138 |
| MgO #3 | 1.89 | 2.22 | 0.408 | 0.385 | 0.283 | 0.234 | 0.124 |

(b) エキシマーが入射した場合

| ガス | | He ₂ ⁺ | Ne ₂ ⁺ | Ar ₂ ⁺ | Kr ₂ ⁺ | Xe ₂ ⁺ | |
|------------------|--------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|--------|
| E_m^{**} (eV) | | 17.79 | 16.07 | 10.86 | 8.49 | 7.17 | |
| E_m^{***} (eV) | | - | - | - | 9.34 | 8.16 | |
| | P_f (%) | | | | | | |
| | P_{f+} (%) | | | | | | |
| MgO #1 | 3.03 | 6.74 | 0.399 | 0.384 | 0.275 | 0.159 | 0.0359 |
| | | | - | - | - | 0.219 | 0.121 |
| MgO #2 | 3.64 | 5.26 | 0.398 | 0.383 | 0.274 | 0.157 | 0.0332 |
| | | | - | - | - | 0.217 | 0.119 |
| MgO #3 | 1.89 | 2.22 | 0.395 | 0.379 | 0.266 | 0.144 | 0.0155 |
| | | | - | - | - | 0.207 | 0.105 |

E_m^{**} 最低準位にある連続スペクトルの中心周波数のエネルギー

E_m^{***} 最低準位から2番目にある連続スペクトルの中心周波数のエネルギー

表 4. 3 および表 4. 4 から MgO と入射粒子の組み合わせのうち共鳴中和が起こるのは Kr イオンおよび Xe エキシマーの場合のみとなり、その条件はそれぞれ $\varepsilon_f + 0.3 \geq E_i' - E_m' \geq \varepsilon_f$ および $\varepsilon_f + 0.3 \geq E_i' - E_m^{**} \geq \varepsilon_f$ となる。そこで、表 4. 5 および表 4. 6 に示す Kr イオンおよび Xe エキシマー以外の入射粒子については、すべて γ_i の値とし

では γ^N をそのまま用いればよい。

放電をおこすのに必要な最小電圧が、電場が一様で温度が一定ならば、電極間距離 d と気体の圧力 p との積 pd の関数として定められるパッシェン (Paschen) 法則により描かれた Paschen 曲線は、ガスの電離係数と γ_i が決まれば計算できる[17], [18]。表 4. 5 に示す各 MgO の保護膜のサンプルにおける Ne および Xe イオンの γ_i の値から求めたパッシェン曲線の計算値を図 4. 1 2 に示す。

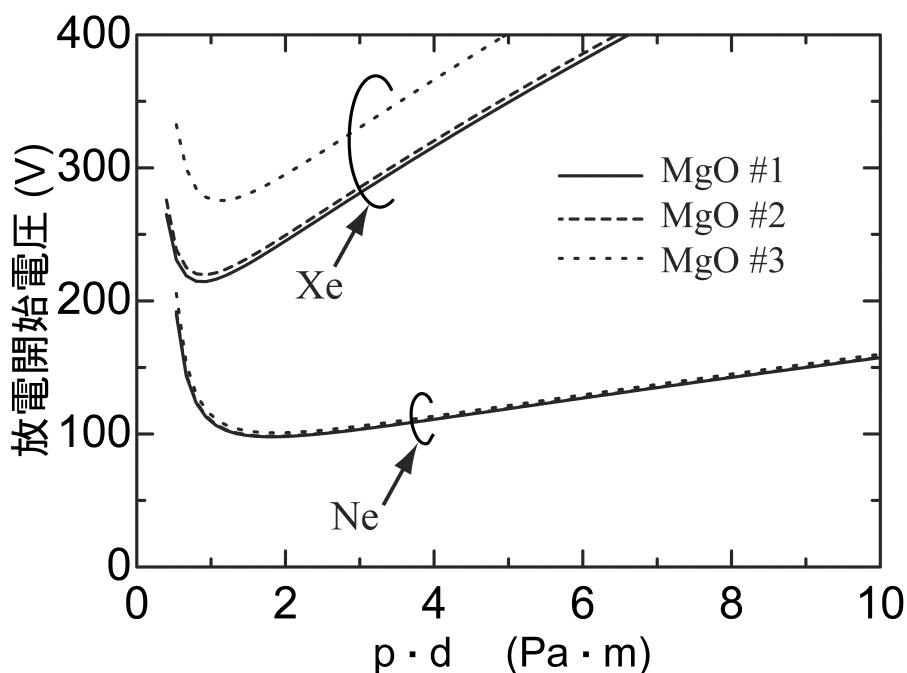


図 4. 1 2 各 MgO サンプルにおける Ne および Xe イオンの γ_i の値から求めたパッシェン曲線の計算値

パッシェン曲線の計算では電極が対向電極型であり、水平電極型で壁電荷も加わる実際の PDP における図 4. 3 の実験結果と絶対値を比較することはできないが、各 MgO の保護膜のサンプルにおける放電開始電圧 V_f の差が、Ne ガスの場合に比べ Xe ガスの場合は大きく、[MgO #1 の V_f] < [MgO #2 の V_f] < [MgO #3 の V_f] の順になっているなど、実験結果と計算結果の傾向は符合しており、F および F^+ センターバンドにある電子も Auger 過程に基づく二次電子放出に係わり、その確率が CL 強度に比例すると仮定した

ことの妥当性を示している。さらに、MgOサンプルMgO #1 における各希ガス原子イオンの γ_i の計算値を $\gamma_{i\text{def}}$ として報告されている測定値との比較を行った。ここで、Kr イオンについては、共鳴中和が起きる確率を $(1/2)P_f$ として γ_i の計算値を求めた。その結果を表 4. 7 に示す。

表 4. 7 MgOにおける希ガス原子イオンの γ_i の計算値と測定値の比較

| ガス | | He | Ne | Ar | Kr | Xe |
|-----|----------------------------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|
| 計算値 | E_i' | 23.27 | 20.36 | 14.80 | 14.00 | 11.33 |
| | 欠陥準位の無い場合 $\gamma_{i\text{min}}$ | 0.329 | 0.257 | 0 | 0 | 0 |
| | 欠陥準位の在る場合 $\gamma_{i\text{def}}$ | 0.338 | 0.273 | 0.0481 | 0.0474 | 0.00300 |
| 測定値 | 文献 [19] | – | 0.45 | 0.05 | – | – |
| | 文献 [20] | – | 0.25 | – | – | 0.035 |
| | 文献 [21] | 0.17 - 0.35 | 0.06 - 0.17 | ≤ 0.05 | ≤ 0.015 | ≤ 0.007 |
| | 文献 [22] | 0.13 | 0.3 | 0.009 | 0.009 | 0.002 |
| | 文献 [16] | – | 0.5 | 0.03 | – | 0.003 |
| | 文献 [23] | 0.14 | 0.12 | 0.06 | – | 0.04 |

ここでは、第 2 章で求めた欠陥準位の無い場合の MgO の γ_i の計算値も $\gamma_{i\text{min}}$ として示した。比較した表 4. 7 における γ_i の実験値の測定方法の内訳は、イオンのビーム実験より求めたものが三例[19], [21], [23]、放電開始電圧から求めたものが三例である[20], [22], [16]。Xe イオンによる $\gamma_{i\text{def}}$ の計算値は 0.003 と仮定したが、Xe イオン以外の各希ガスの γ_i についても、測定値にバラツキはあるものの、これら測定値と本計算値 $\gamma_{i\text{def}}$ とは、良く符合している。

4. 5 結言

本章では、欠陥準位の在る MgO 電極保護膜の放電特性と二次電子放出利得を実験と理論の両面から検討した。

まず、MgO電極保護膜のサンプルのCL測定を行い、酸素空孔によって生じるFセンターおよびF⁺センターのCLスペクトルのピークを確認した。MgO成膜時の酸素分圧が高いほど、酸素の欠陥準位によるCL強度、特にF⁺が大きくなり、放電電圧 V_f 、 $V_{s\min}$ が低くなっていることから、MgO膜における酸素の欠陥密度が高くなるほど、 V_f 、 $V_{s\min}$ が低くなっていることが明らかとなり、MgO膜における欠陥準位と放電電圧の関係を初めて実験で明示することができた。さらに、放電によるエージングで、MgO表面の酸素欠陥が増加してMgOバンドギャップ中のFおよびF⁺センターが増加し、そのために V_f 、 $V_{s\min}$ が低下していることを示す結果が得られ、これまで不明であったエージングによる電圧低下の機構を初めて明らかにすることができた。

さらに、FおよびF⁺センターバンドにある電子もAuger過程に基づく二次電子放出に係わり、その確率がCL強度に比例すると仮定し、欠陥準位の在るMgOのAuger中和に基づく二次電子放出利得 γ^N とAuger脱励起に基づく二次電子放出利得 γ^D を求める式をそれぞれ定義して計算を行った。MgOの酸素空孔による欠陥準位を考慮した各種希ガスに対する γ^N および γ^D の値は初めて報告されたものである[6], [7]。これらの結果から得られた各MgOの電極保護膜サンプルにおけるNeおよびXeイオンのパッシェン曲線の計算結果は、その傾向が実験結果と符合しており、FおよびF⁺センターバンドにある電子もAuger過程に基づく二次電子放出に係わり、その確率がCL強度に比例すると仮定したことの妥当性を示している。本章で得られた欠陥準位の在るMgOの放電特性と二次電子放出利得に関する知見は、PDPにおける電極保護膜材料の特性改善研究に寄与すると考える。

第4章の参考文献

- [1] M. O. Aboelfotoh and O. Sahni, "Aging characteristics of ac plasma display panels", *IEEE Trans. Electron Devices*, Vol.ED-28, No. 6, pp. 645 - 653, 1981.
- [2] M. O. Aboelfotoh, "On the stability of the operating voltage of ac plasma display panel", *IEEE Trans. Electron Devices*, Vol.ED-29, No. 2, pp. 247 - 254, 1982.
- [3] M. O. Aboelfotoh and J. N. Ramsey, "A study of electron-beam-evaporation MgO films using electron diffraction, optical absorption and cathodoluminescence", *Thin Solid Films*, Vol. 9, pp. 191 - 199, 1982.
- [4] T. Hirakawa and H. Uchiike, "A study of evaporated MgO thin film cathodoluminescence," *Proceedings of the 10th International Display Workshops [IDW '03]*, ITE, PDP5 - 1, 2003, pp. 873 - 876.
- [5] S. J. Yoon, I. Lee, J. -W. Lee, and B. Oh, "Intrinsic and effective secondary electron emission coefficients in AC Plasma Display Panel," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 2A, pp. 809 - 812, Feb. 2001.
- [6] Y. Motoyama, Y. Hirano, K. Ishii, Y. Murakami, and F. Sato, "Influence of defect states on the secondary electron emission yield from MgO surface," *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 12, pp. 8419 - 8424, 2004.
- [7] Y. Motoyama and F. Sato, "Calculation of Secondary Electron Emission Yield γ from MgO surface," *IEEE Trans. Plasma Science*, vol. 34, no. 2, pp. 336-342, 2006 (Invited paper).
- [8] K. Kanaya and S. Okayama, *J. Phys. D, Appl. Phys.* 5, 43 (1972)
- [9] G. H. Rosenblatt, M. W. Rowe, G. P. Williams, Jr., R. T. Williams, and Y. Chen, "Luminescence of F and F⁺ center in magnesium oxide," *Phys. Rev. B*, Vol. 39, no. 14, pp. 10309 - 10318, 1989.
- [10] M. M. Chaudhri and H. S. Sands, "Photoluminescence from indented MgO crystals using

- a near ultraviolet/visible Raman microscope,” *J. Appl. Phys.*, vol. 82, no. 2, pp. 785 - 791, 1997.
- [11] H. D. Hagstrum, “Theory of Auger ejection of electrons from metals by ions”, *Phys. Rev.*, Vol. 96, No. 2, pp. 336 - 365, 1954.
- [12] H. D. Hagstrum, “Theory of Auger neutralization of ions at the surface of a diamond-type semiconductor”, *Phys. Rev.*, Vol. 122, No. 1, pp. 83 - 113, 1961.
- [13] M. O. Aboelfotoh and J. A. Lorenzen, “Influence of secondary-electron emission from MgO surfaces on voltage-breakdown curves in Penning mixtures for insulated-electrode discharge”, *J. Appl. Phys.*, Vol. 48, No. 11, pp. 4754–4759, 1977.
- [14] J. R. Stevenson and E. B. Hensley, *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 2, p. 166, 1961.
- [15] P. V. Sushko, A. L. Shluger, and C. R. A. Catlow, “Relative energies of surface and defect states: ab initio calculations for the MgO (001) surface,” *Surface Science*, vol. 450, pp. 153 - 170, 2000.
- [16] V. V. Elsbergen, P. K. Bachmann, and T. Juestel, “Ion-induced secondary electron emission: A comparative Study,” in *SID Int. Symp. Dig. Tech. Papers*, pp. 220-223, 2000.
- [17] A. L. Ward, “Approximate calculation of cathode-fall characteristics,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. ED-10, p. 225, 1963.
- [18] V. V. Elsbergen, P. K. Bachmann, and T. Juestel, “Ion-induced secondary electron emission: A comparative study,” in *Proc. SID Int. Symp. Dig. Tech. Papers*, May 2000, pp. 220 - 223.
- [19] N. J. Chou, “Ion-induced secondary-electron emission from MgO films,” *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 14, pp. 307-311, 1977.
- [20] S. Ho, M. Saji, S. Ihara, M. Shiiki, K. Suzuki, A. Yuhara, A. Yokoyama, M. Ishigaki, R. Sato, N. Kouchi, and Y. Hatano, “Numerical analysis of discharge voltage and light emission efficiency in ac-PDPs,” in *Proc. Int. Display Workshops '98*, pp. 479-482, Dec. 1998.

- [21] K. S. Moon, J. Lee, and K.-W. Whang, "Electron ejection from MgO thin films by low energy noble gas ions: Energy dependence and initial instability of the secondary electron emission coefficient," *J. Appl. Phys.*, vol. 86, no. 7, pp. 4049-4051, 1999.
- [22] G. Auda, P. Guillot, and J. Galy, "Secondary emission of dielectrics used in plasma display panels," *J. Appl. Phys.*, vol. 88, no. 8, pp. 4871-4874, 2000.
- [23] J. Y. Lim, J. S. Oh, B. D. Ko, J. W. Cho, S. O. Kang, G. Cho, H. S. Uhm, and E. H. Choi, "Work function of MgO single crystals from ion-induced secondary electron emission coefficient," *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 1, pp. 764-769, 2003.

第5章 各種絶縁体材料の二次電子放出利得

5. 1 緒言

PDP において、MgO 電極保護膜材料の特性改善を行う際の指針を得るため、3章では、欠陥準位の無い MgO について、4章では酸素空孔による欠陥準位を持つ MgO について、希ガスイオン及び準安定粒子（分子のイオンや準安定原子のエキシマーも含む）による二次電子放出利得 γ をそれぞれ計算し、MgO の物性と γ の関係を理論的に検討した[4]–[6]。一方、MgO 以外の絶縁体材料を用いた電極保護膜による放電特性の改善も試みられ、様々な絶縁体材料が実験により検討されてきた。しかし、今日のカラーPDP の標準的な仕様を持つパネルにおいて、MgO 電極保護膜より低い放電電圧を実現した実験報告はされていない。理論面に関しても、MgO 以外の絶縁体については、BaO についての γ 値の検討に留まっていた[7]。1章で述べたように、近年 PDP の更なる高精細化と高発光効率化のために、セルの微細化と高 Xe 分圧化が進み、駆動電圧が高くなりつつある。駆動電圧の上昇は、駆動回路におけるコストと電力損失の増加を招くため、その低減策として、低い電圧での放電を可能とする高い γ 値を有する電極保護膜への要求が高まっている。MgO については、温度に対する放電電圧の安定性 [8] や、放電の立ち上がり時間の短縮 [9] など、電極保護膜としての性能改善が、常に進められているが、放電電圧の低減に関しては、これ以上の抜本的な改善は容易ではない。そこで本章では、放電電圧の抜本的な低減を目指して、MgO に代わる高い γ 値を有する電極保護膜材料を探索するために、幾つかの欠陥準位の無い絶縁材料について、 γ 値の理論計算と放電実験を行った[10]–[12]。その結果、MgO よりも高い γ 値を有する電極保護膜材料を理論的に示すことができたので報告する。

5. 2 希ガスにおける各種絶縁体材料の二次電子放出利得の計算

2章で述べたように、Auger中和に基づく二次電子放出利得 γ^N またはAuger脱励起に基づく二次電子放出利得 γ^D は、固体のバンドパラメータである禁制帯幅 ε_g 、電子親和力 χ 、価電子帯幅 ε_v と入射粒子の固体表面との距離が s のときのイオンの電離エネルギー E_i' 、同じく準安定粒子の励起準位のエネルギー E_m' を与えると、それぞれ

表 5. 1 計算に使用した各種絶縁体材料のバンドパラメータ

| エネルギー (eV) | ε_v | ε_c | ε_0 | $\chi \equiv \varepsilon_0 - \varepsilon_c$ | $\varepsilon_g \equiv \varepsilon_c - \varepsilon_v$ | $\xi \equiv \chi + \varepsilon_g$ |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|---|--|-----------------------------------|
| MgO [13] | 5.0 | 11.8 | 12.65 | 0.85 | 6.8 | 7.65 |
| BaO [14] | 8.0 | 12.1 | 13.1 | 1.0 | 4.1 | 5.1 |
| SrO [15], [16] | 9.2 | 12.20 | 12.84 | 0.64 | 3.0 | 3.64 |
| CaO [16], [17] | 7.0 | 13.25 | 13.95 | 0.70 | 6.25 | 6.95 |
| Y ₂ O ₃ [18], [19] | 3.5 | 9.0 | 11.0 | 2.0 | 5.5 | 7.5 |
| ZrO ₂ [20], [21] | 6.0 | 11.8 | 14.3 | 2.5 | 5.8 | 8.3 |
| Al ₂ O ₃ [20], [22] | 7.39 | 16.19 | 17.19 | 1.0 | 8.8 | 9.8 |
| SiO ₂ [19], [20] | 3.15 | 12.15 | 13.05 | 0.9 | 9.0 | 9.9 |

ほぼ決まる。本章の計算に使用した各種絶縁体材料のバンドパラメータを表 5. 1 に示す。ここで、欠陥準位の無い MgO については、3 章で既に計算しているが、他の材料との比較のために載せている。2 章で述べたように、イオンまたは準安定粒子は遠方より固体表面に到達する過程で遷移を起こすことから、 γ^N は $\gamma^{N'}$ を、 γ^D は $\gamma^{D'}$ を、それぞれ固体表面からの距離 s に関して平均したものとなるが、実際にはある距離 $s = s_m$ において集中的に遷移が行われることが知られている[23]。従って、 E_i' 、 E_m' の値としては、 $s = s_m$ における電離エネルギーまたは励起エネルギーを代入すれば、それぞれ良い近似で γ^N 、 γ^D が求められることになる。しかし、この E_i' 、 E_m' の値は、入射粒子と固体表面との距離 s の関数で、入射粒子と結晶との相互作用によって変化し、この値を厳密に求めることは極めて難しい。そこで実際の計算においては E_i' 、 E_m' の値として、3 章と同様に He、Ne、Ar、Xe のイオンの場合については、 E_i' の報告例があるのでその値を用いる[24], [25]。これらの E_i' の値は $s = \infty$ における E_i に対して 10% 程度低い値となっており、これによる γ^N の計算誤差は通常の場合小さい。そこで、これら以外の希ガス原子や分子の E_i' および E_m' の値も同様の傾向を持つと仮定して、簡単のため、 E_i' および E_m' の値として $s = \infty$ における値 E_i および E_m をそれぞれ計算に用いた。また、計算においては、価電子帯の電子のエネルギー分布関数 $n(\varepsilon)$ に含まれる

状態密度 $\rho(\varepsilon)$ を与えなければならない。ここでは、 $\rho(\varepsilon)$ が一定の場合を想定して、2章の(2. 8)、(2. 13)式を用いて計算を行った。その結果として、各種絶縁体材料における希ガス原子イオンの E_i^j ならびに γ^N の理論計算値を表5. 2に、希ガス準安定原子の E_m^j ならびに γ^D の理論計算値を表5. 3に、希ガス分子イオンの E_i^j ならびに γ^N の理論計算値を表5. 4に、希ガスエキシマーの E_m^{**} 、 E_m^{***} ならびに γ^D の理論計算値を表5. 5にそれぞれ示す。表5. 5については、各種絶縁体材料における希ガスエキシマーの励起準位のうち、最低準位にある連続スペクトルの中心周波数のエネルギーを E_m^{**} 、最低準位から2番目にある連続スペクトルの中心周波数のエネルギーを、 E_m^{***} として計算を行った。

表5. 2 各種絶縁体材料における希ガス原子イオンによる γ^N の理論計算値

| ガス | He ⁺ | Ne ⁺ | Ar ⁺ | Kr ⁺ | Xe ⁺ |
|--------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| E_i^j (eV) | 23.27 | 20.36 | 14.80 | 14.00 | 11.33 |
| MgO | 0.329 | 0.257 | 0 | 0 | 0 |
| BaO | 0.362 | 0.326 | 0.232 | 0.211 | 0.0830 |
| SrO | 0.383 | 0.358 | 0.299 | 0.289 | 0.242 |
| CaO | 0.325 | 0.278 | 0.0856 | 0.00295 | 0 |
| Y ₂ O ₃ | 0.370 | 0.291 | 0 | 0 | 0 |
| ZrO ₂ | 0.237 | 0.133 | 0 | 0 | 0 |
| Al ₂ O ₃ | 0.195 | 0.0489 | 0 | 0 | 0 |
| SiO ₂ | 0.225 | 0.0391 | 0 | 0 | 0 |

表 5. 3 各種絶縁体材料における希ガス準安定原子の γ^D の理論計算値

| ガス | He | Ne | Ar | Kr | Xe |
|--------------------------------|-------|-------|-------|---------|----------|
| E_m' (eV) | 19.81 | 16.61 | 11.55 | 9.91 | 8.31 |
| MgO | 0.406 | 0.382 | 0.276 | 0.226 | 0.112 |
| BaO | 0.410 | 0.388 | 0.314 | 0.288 | 0.251 |
| SrO | 0.415 | 0.396 | 0.340 | 0.322 | 0.298 |
| CaO | 0.398 | 0.372 | 0.290 | 0.253 | 0.183 |
| Y ₂ O ₃ | 0.419 | 0.398 | 0.320 | 0.209 | 0.0838 |
| ZrO ₂ | 0.391 | 0.360 | 0.196 | 0.122 | 0.000395 |
| Al ₂ O ₃ | 0.360 | 0.306 | 0.180 | 0.0166 | 0 |
| SiO ₂ | 0.396 | 0.365 | 0.191 | 0.00111 | 0 |

表 5. 4 各種絶縁体材料における希ガス分子イオンの γ^N の理論計算値

| ガス | He ₂ ⁺ | Ne ₂ ⁺ | Ar ₂ ⁺ | Kr ₂ ⁺ | Xe ₂ ⁺ |
|--------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| E_i' (eV) | 22.23 | 20.33 | 14.50 | 12.87 | 11.02 |
| MgO | 0.307 | 0.256 | 0 | 0 | 0 |
| BaO | 0.351 | 0.326 | 0.224 | 0.172 | 0.0575 |
| SrO | 0.375 | 0.358 | 0.295 | 0.272 | 0.234 |
| CaO | 0.309 | 0.277 | 0.0548 | 0 | 0 |
| Y ₂ O ₃ | 0.353 | 0.290 | 0 | 0 | 0 |
| ZrO ₂ | 0.198 | 0.132 | 0 | 0 | 0 |
| Al ₂ O ₃ | 0.159 | 0.0465 | 0 | 0 | 0 |
| SiO ₂ | 0.169 | 0.0362 | 0 | 0 | 0 |

表 5. 5 各種絶縁体材料における希ガスエキシマーの γ^D の理論計算値

| ガス | He ₂ | Ne ₂ | Ar ₂ | Kr ₂ | | Xe ₂ | |
|--------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 励起準位 | $E_m'^*$ | $E_m''^*$ | $E_m'''^*$ | $E_m'^*$, $E_m''^{**}$ | $E_m'^*$, $E_m''^{**}$ | $E_m'^*$, $E_m''^{**}$ | $E_m'^*$, $E_m''^{**}$ |
| エネルギー (eV) | 17.79 | 16.07 | 10.86 | 8.49 | 9.34 | 7.17 | 8.16 |
| MgO | 0.392 | 0.376 | 0.259 | 0.133 | 0.198 | 0 | 0.0921 |
| BaO | 0.397 | 0.384 | 0.304 | 0.256 | 0.277 | 0.208 | 0.246 |
| SrO | 0.404 | 0.392 | 0.333 | 0.301 | 0.314 | 0.275 | 0.296 |
| CaO | 0.383 | 0.366 | 0.277 | 0.194 | 0.234 | 0.0484 | 0.172 |
| Y ₂ O ₃ | 0.407 | 0.394 | 0.286 | 0.0997 | 0.164 | 0 | 0.0694 |
| ZrO ₂ | 0.374 | 0.353 | 0.170 | 0.0143 | 0.0850 | 0 | 0 |
| Al ₂ O ₃ | 0.334 | 0.295 | 0.134 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| SiO ₂ | 0.379 | 0.358 | 0.140 | 0 | 0 | 0 | 0 |

$E_m'^*$ 最低準位にある連続スペクトルの中心周波数のエネルギー

$E_m''^{**}$ 最低準位から 2 番目にある連続スペクトルの中心周波数のエネルギー

これらの計算結果から以下のことが明らかになった。

- 今回の各種絶縁体材料と希ガスの組み合わせにおいては、共鳴中和が起こりうる条件 $\varepsilon_0 \geq E_i' - E_m' \geq \xi$ を満たしているのは、SrOにおけるNe、Krガスの原子ならびにHe、Ne、Ar、Kr、Xeガスの分子のイオンの場合となった。その他の絶縁体材料については、2段過程による電子放出は起こり得ないため、イオンによる二次電子放出利得 γ_i の値としては γ^N をそのまま用いればよいことが明らかとなった。また、2章で述べたように準安定粒子による二次電子放出利得 γ_m においては、この γ^D が主要な成分を占めていると考えてよく、 $\gamma_m = \gamma^D$ となる。
- 今回の各種絶縁体材料において、BaOとSrOの場合のみ、Xeガスの原子ならびに分子のイオンの γ^N の値が 0 とならず、有限な値となった。
- 今回の各種絶縁体材料における分子のイオンや準安定原子のエキシマーの二次電子放出利得 γ^N 、 γ^D は、内部エネルギーの減少により、原子のイオンや準安定原子の

値より、それぞれ少しずつ小さな値となった。

ここで、各種絶縁体材料における希ガス原子イオンによる二次電子放出利得 γ_i を求める。先に述べたように、表5. 2に示す各種絶縁体材料における希ガス原子イオンの γ^N の値のうち、SrOにおけるNe、Krガス原子のイオンの場合は、共鳴中和が起こりうるということが判明した。Auger中和と共鳴中和の遷移の分配比を $g:(1-g)$ とした場合、 γ_i の値は $g\gamma^N + (1-g)\gamma^D$ で与えられる。そこで今回は、 $g=0.5$ と仮定して γ_i の計算を行った。表5. 2より、Ne、Krどちらのガスとの組み合わせにおいてもSrOの γ^N と γ^D の値の差は約10%しかないため、 g の誤差による γ_i の誤差は最大でも約5%にしかない。その他の絶縁体材料については、2段過程による電子放出は起こり得ないため、イオンによる二次電子放出利得 γ_i の値としては γ^N をそのまま用いればよい。このようにして求めた各種絶縁体材料における希ガス原子イオンの γ_i の論計算値を表5. 6に示す。

表5. 6 各種絶縁体材料における希ガス原子イオンの γ_i の理論計算値

| ガス | He ⁺ | Ne ⁺ | Ar ⁺ | Kr ⁺ | Xe ⁺ |
|--------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| E_i' (eV) | 23.27 | 20.36 | 14.80 | 14.00 | 11.33 |
| MgO | 0.329 | 0.257 | 0 | 0 | 0 |
| BaO | 0.362 | 0.326 | 0.232 | 0.211 | 0.0830 |
| SrO | 0.383 | 0.377 | 0.299 | 0.305 | 0.242 |
| CaO | 0.325 | 0.278 | 0.0856 | 0.00295 | 0 |
| Y ₂ O ₃ | 0.370 | 0.291 | 0 | 0 | 0 |
| ZrO ₂ | 0.237 | 0.133 | 0 | 0 | 0 |
| Al ₂ O ₃ | 0.195 | 0.0489 | 0 | 0 | 0 |
| SiO ₂ | 0.225 | 0.0391 | 0 | 0 | 0 |

ここで、各種絶縁体材料によってどの程度放電開始電圧が変わるか調べるため、2章で示した希ガスにおける放電開始電圧の最小値(パッシェン最小) V_m を求める(2. 1a)、(2. 1b)、(2. 2)式[26]に、表5. 6に示す各種絶縁体材料の γ_i 値を用いて、希ガス

における各種絶縁体材料の V_m の値を計算した。図5. 1にNeガスおよびXeガスにおける各種絶縁材料の V_m の計算値を示す。低電圧な電極保護膜を探索する指針として、現在のPDPにおいて、保護膜に入射する主たる粒子と考えられるXeイオンによる γ_i が大きいことがあげられる。3章で述べたように γ_i が比較的大きい材料とされているMgOでさえも、Xeイオンに対しては、欠陥準位が無い場合の γ_i が0となってしまう。これに対し、今回の計算結果では、SrOやBaOのアルカリ土類金属では、Xeイオンによる二次電子放出利得が0とならず有限な値をとることから、これらの材料が低電圧保護膜材料として有望であると考えられる。

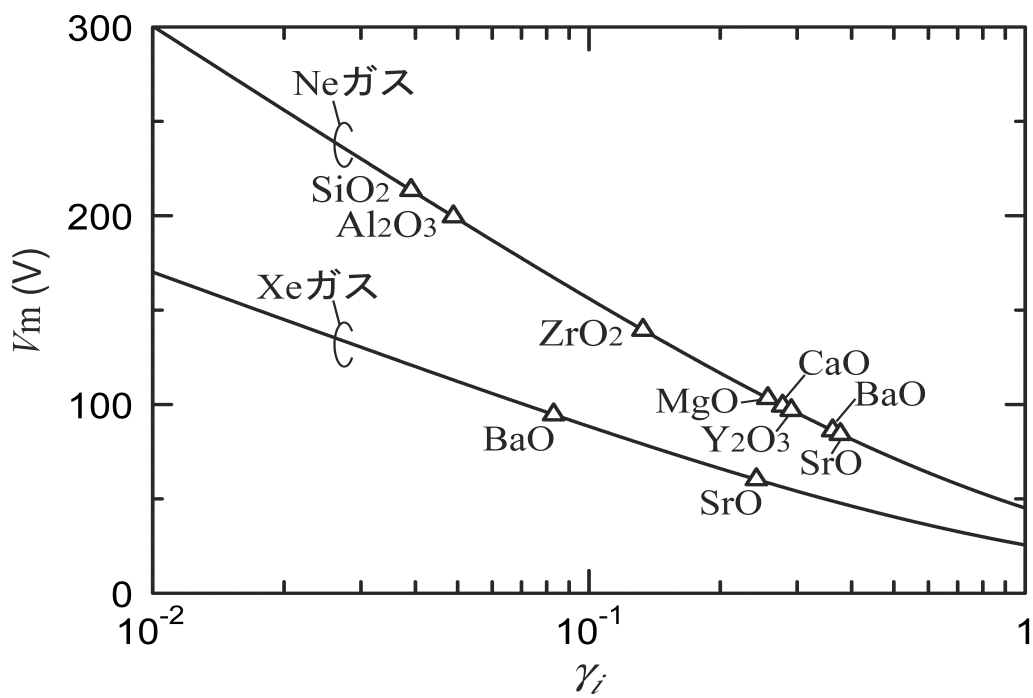


図5. 1 NeガスおよびXeガスにおける各種絶縁体材料の最小放電開始電圧 V_m

5. 3 希ガスにおける各種絶縁体材料の放電電圧の測定

前節に置いて γ_i と V_m の計算を行った MgO 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 を電極保護膜に持つ PDP の放電電圧の測定を行った。本実験に用いた実験パネルの仕様を表 5. 7 に示す。このパネルの基本的な構造は市販されている PDP に近いが、製作を容易とするため、ストライプ状の隔壁を用いるなど、より単純な構造とした。本実験に用いた維持放電パルスの駆動波形を図 5. 2 に示す。高電圧アンプを 2 台用いて、1 対の電極を構成

表 5. 7 実験パネルの仕様

| | |
|------------|----------------------|
| 垂直セル寸法 | 660 μm |
| 水平セル寸法 | 220 μm |
| セル数 | 水平 192 X 垂直 64 |
| 維持電極間距離 | 70 μm |
| 維持電極幅 | 170 μm |
| 誘電体の厚み | 30 μm |
| 保護膜の厚み | 700 nm |
| 隔壁の高さ | 100 μm |
| ガス圧力、Xe 分圧 | 66 kPa Ne + Xe、Xe 5% |

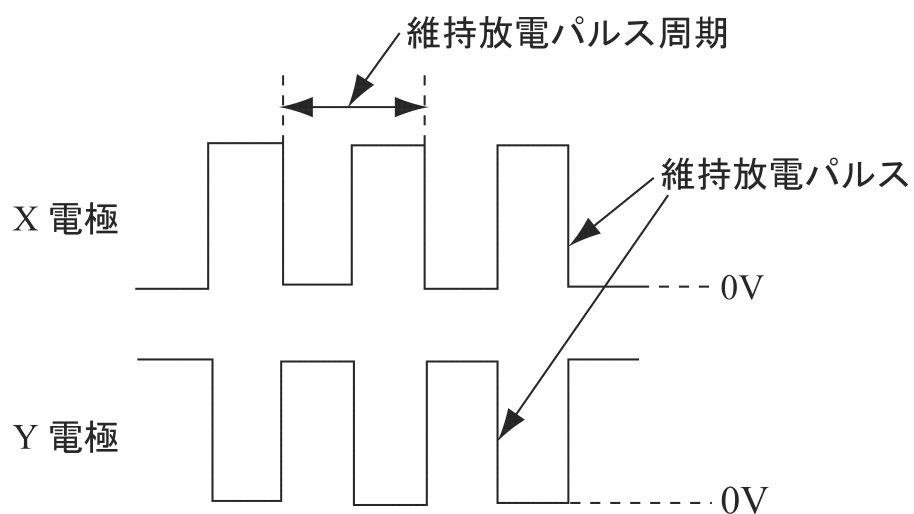


図 5. 2 維持放電パルスの駆動波形

するX電極とY電極それぞれに、デューティ比 1/2 の方形の維持放電パルスを交互に加えた。このうち、片方の電極に加えるパルスの周波数を、維持放電パルスの周波数と呼ぶ。また、この維持放電パルスの電圧を上昇させた場合にパネル内のある 1 セルの放電が開始する電圧を最小放電開始電圧 (V_f)、と呼ぶこととする。

測定を行う前には、すべての実験パネルに対し、30 kHz の維持放電パルスにより 10 時間のエージングを行った。エージングを行うことにより、パネルを駆動する際の初期に生じる、電極保護膜の表面状態の変化などによる放電特性の大きな変動が収まり、安定した状態で測定することが可能となる。表 5. 8 に、測定結果を示す。

表 5. 8 各種絶縁体電極保護膜を用いた実験パネルの最小放電開始電圧 V_f
(維持放電パルスの周波数 30kHz)

| | MgO | Y ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ |
|-----------|-----|-------------------------------|--------------------------------|------------------|
| V_f (V) | 234 | 229 | 358 | 389 |

この結果は、Ne-Xeの混合ガスにおけるパネルについてのもので、図 5. 1 の計算結果と絶対値を比較することはできないが、表 5. 8 において、Al₂O₃、SiO₂の放電開始電圧は、それぞれMgOの 1.5、1.7 倍になり、Y₂O₃の放電開始電圧は、MgOと同程度になるなど、各材料の放電開始電圧の相対的な関係は、図 5. 1 の計算結果のものと符合しており、本計算結果の妥当性が確認できた。

5. 4 結言

本章では、MgOに代わる高い γ 値を有する低電圧電極保護膜材料を探索するために、幾つかの欠陥準位の無い絶縁材料について γ 値の理論計算を行った。さらに、それらの絶縁体材料のうち、MgO、Y₂O₃、Al₂O₃、SiO₂を電極保護膜に持つPDPの放電電圧の測定を行ったところ、これら各材料の放電開始電圧の相対的な関係は、 γ の理論計算値から求めた放電開始電圧のものと符合しており、本計算結果の妥当性が確認できた。低電圧な電極保護膜を探索する指針として、現在のPDPにおいて、電極保護膜に入射する主たる粒子と考えられるXeイオンによる γ_i が大きいことがあげられる。今回の計

算結果では、SrOやBaOのアルカリ土類金属では、欠陥準位を考えなくても、Xeイオンによる γ_i が0とならず有限な値をとり、これらを電極保護膜として用いた場合には、Xeの単体ガス中においても低い放電開始電圧となることが理論計算結果から明らかとなった。しかし今回、SrOおよびBaOを電極保護膜に持つPDPの放電電圧の測定も行ったが、実際には、Al₂O₃やSiO₂の場合ほどではないが、MgOの場合よりも最小放電開始電圧は高くなってしまった。SrOやBaOは大気中の水や二酸化炭素と反応しやすく、より放電電圧の高い水酸化物やアルカリ土類金属炭酸塩に変化してしまう。今回のパネル製作プロセスにおいて、この反応が起こり、これらの材料が本来持っている低い放電電圧特性が失われたと考えられる。本章で述べたようにSrOやBaOは、理論的には低電圧化に有効な材料であることが明らかとなったので、これらの低い放電電圧特性が損なわれないようなパネル製作プロセスを開発することが重要と考える。なお今回は、欠陥準位の無い絶縁材料について γ 値の理論計算を行ったが、より詳細な検討には欠陥準位を考慮する必要がある。

第5章の参考文献

- [1] T. Urade, T. Iemori, M. Osawa, N. Nakayama and Itsuo Morita, “A protecting layer for the dielectric in ac plasma panels”, *IEEE Trans. Electron Devices*, Vol.ED-23, No. 3, pp. 313-318, 1976.
- [2] H. Uchiike, K. Miura, N. Nakayama, T. Shinoda and Y. Fukushima, “Secondary electron emission characteristics of dielectric materials in ac-operated plasma display panels”, *IEEE Trans. Electron Devices*, Vol. ED-23, No. 11, pp. 1211-1217, 1976.
- [3] N. J. Chou and O. Sahni: Comments on “Secondary emission characteristics of dielectric materials in ac-operated plasma display panels”, *IEEE Trans. Electron Devices*, Vol. ED-25, No. 1, pp. 60-62, 1978.
- [4] Y. Motoyama, H. Matsuzaki, and H. Murakami, “A study of the secondary electron yield of insulator cathodes for Plasma Display Panels,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. ED-48, No. 8, pp. 1568-1574, Aug. 2001.
- [5] Y. Motoyama, Y. Hirano, K. Ishii, Y. Murakami, and F. Sato, “Influence of defect states on the secondary electron emission yield from MgO surface,” *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 12, pp. 8419 - 8424, 2004.
- [6] Y. Motoyama and F. Sato, “Calculation of Secondary Electron Emission Yield γ from MgO surface,” *IEEE Trans. Plasma Science*, vol. 34, no. 2, pp. 336-342, 2006 (Invited paper).
- [7] Y. Takeishi, “Ejection of electrons from barium oxide by noble gas ions”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 17, No. 2, pp. 326-341, 1962.
- [8] M. S. Lee, Y. Matulevich, J. H. Kim, H. Y. Chu, S. S. Suh, S. K. Kim, J. S. Choi, and D. S. Zang, “New polycrystalline MgO for a thermally stable and fast delay time in AC PDP,” in *Proc. SID Int. Symp. Dig. Tech. Papers*, June 2006, pp. 1388-1391.
- [9] S. Jinno, M. Kitagawa, A. Fuse, C. Koshio, S. Iwaoka, K. Amemiya, “Development of

- 50-in. diagonal full HD (1920 x 1080) PDPs,” in *Proc. SID Int. Symp. Dig. Tech. Papers*, June 2006, pp. 147 -150.
- [10] 本山 靖, 後沢 瑞芳, 松崎 秀臣:「PDP絶縁体陰極における二次電子利得 γ の計算」, 信学技報, Vol. EID 99-46, pp. 49-54, 1999.
- [11] Y. Motoyama, H. Matsuzaki, Y. Takano, and H. Murakami, “Calculation of Secondary Electron Yield of Insulator,” *Proceedings of the 7th International Display Workshops [IDW '00]*, ITE, PDPp 5 - 3, 2000, pp. 799 - 802.
- [12] Y. Motoyama, H. Matsuzaki, and H. Murakami, “A study of the secondary electron yield of insulator cathodes for Plasma Display Panels,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. ED-48, No. 8, pp. 1568-1574, Aug. 2001.
- [13] M. O. Aboelfotoh and J. A. Lorenzen, “Influence of secondary-electron emission from MgO surfaces on voltage-breakdown curves in Penning mixtures for insulated-electrode discharge”, *J. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 11, pp. 4754-4759, 1977.
- [14] Y. Takeishi, “Ejection of electrons from barium oxide by noble gas ions”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 17, No. 2, pp. 326-341, 1962.
- [15] B. Ulrici, W. Ulrici, and N. N. Kovalev, “Optical absorption in SrO single crystals,” *Sov. Phys. Sol. St*, vol 17, pp. 2305-2307, 1976
- [16] K. Y. Tsou and E. B. Hensley, “Electron affinities of the alkaline earth chalcogenides,” *J. Appl. Phys.*, vol. 45, pp. 47-49, 1974.
- [17] G. Cappellini, F Finocchi, S. B. Russo, and C. Noguera, “Ground-state properties and excitation energies of cubic SrO and MgO,” *computational Materials Science*, vol. 20, pp. 401-406, 2001.
- [18] P. Odier and J. P. Loup, “An unusual technique for the study of nonstoichiometry: the thermal emission of electrons results for Y_2O_3 and TiO_2 ”, *J. Solid State Chem.*, vol. 34, pp. 107-119, 1980.
- [19] Y. N. Xu, Z. Gu, and W. Y. Ching, “Electronic, structural, and optical properties of

- crystalline yttria”, *Phys. Rev. B*, vol. 56, no. 23, pp. 14993 - 15000, 1997.
- [20] Robertson, *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 18, no. 3, p. 1785, 2000.
- [21] R. H. French, S. J. Glass, F. S. Ohuchi, Y. N. Xu, and W. Y. Ching, “Experimental and theoretical determination of the electronic structure and optical properties of three phases of ZrO_2 ”, *Phys. Rev. B*, vol. 49, no. 8, pp. 5133 - 5142, 1994.
- [22] Y. N. Xu and W. Y. Ching, “Self – consistent band structures, charge distributions, and optical-absorption spectra in MgO, α - Al_2O_3 , and $MgAl_2O_4$ ”, *Phys. Rev. B*, vol. 43, no. 5, pp. 4461 - 4472, 1991.
- [23] H. D. Hagstrum, “Theory of Auger ejection of electrons from metals by ions”, *Phys. Rev.*, Vol. 96, No. 2, p. 336 - 365, 1954.
- [24] S. J. Yoon, I. Lee, J. -W. Lee, and B. Oh, “Intrinsic and effective secondary electron emission coefficients in AC Plasma Display Panel,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 2A, pp. 809-812, Feb. 2001.
- [25] D. V. McCaughan, R. A. Kushner, and W. T. Murphy, “Ion neutralization processes at insulator surfaces and consequent impurity migration effects in SiO_2 films,” *Phys. Rev. Letters*, vol. 30, no. 13, pp. 614-617, 1973.
- [26] 松崎 秀臣:「混合ガスにおける放電開始電圧の理論」, 電学論, Vol. 113-A, No. 4, pp. 345-346, 1993.

第6章 低電圧 SrCaO 電極保護膜による PDP の省電力化

6. 1 緒言

PDPにおいて、電極保護膜にはガス放電に必要な電圧が低いことと、ガス粒子の衝突に対する耐性の良さから、MgOがPDP開発段階から今日まで使用されてきた[1]–[3]。近年PDPの更なる高精細化と、高発光効率化のために、セルの微細化と高Xe分圧化が進み、駆動電圧が高くなったため、その低減策として、低い電圧での放電を可能とする高い γ 値を有する電極保護膜への要求が高まっている。MgO以外の電極保護膜についてはPDP開発初期に、酸化物陰極として古くから研究されていたSrOとCaOの複合酸化物であるSrCaO[4]を電極保護膜に用いたパネルの放電電圧がMgOを用いた場合より低くなることが報告されていた[5]。しかし、当時のPDPは、今日のカラーPDPのように、放電による紫外線で蛍光体を発光させるのではなく、放電におけるNeガスのオレンジ単色発光を利用しており、そのガス組成も現在とは大きく異なっていた（Xe濃度にして 1/20 以下）。また単色の表示用パネルのため、発光効率などは測定されていなかった。その報告以来、現在までの約 30 年間、このSrCaO電極保護膜の再検討をはじめ、SrOやBaOなどさまざまな材料の電極保護膜がカラーPDPにおいて検討されてきた[6], [7]。しかし、MgO電極保護膜より低い放電電圧となった実験報告はされていない。前章では、MgOに代わる高い γ 値を有する電極保護膜材料を探索するために、幾つかの欠陥準位の無い絶縁材料について γ 値の理論計算を行った結果、SrOやBaOのアルカリ土類金属酸化物では、Xeイオンによる γ_i が0とならず有限な値をとり、これらを電極保護膜として用いた場合には、Xeの単体ガス中においても低い放電開始電圧となることを理論計算から明らかにした。それにもかかわらず低い放電電圧が実現できないのは、SrOやBaOおよびSrCaOなどアルカリ土類金属は、大気中の水や二酸化炭素と反応しやすく、より放電電圧の高い水酸化物や炭酸塩に変化してしまうためと考えられる。特に、カラーPDPにおいては、蛍光体からの水や二酸化炭素などもパネル製作において電極保護膜に影響し、これらの電極保護膜材料が本来持っている低い放電電圧特性が失われ易いと考えられる。そこで今回は、SrCaO電極保護膜を用いたパネルを、その電極保護膜が本来持っている特性を損なわないように独自の方法で製作し

た。その結果、現在のカラーPDPの標準的な仕様を持つパネルにおいて、最も低い放電電圧が得られたので報告する[8]–[11]。さらに、このSrCaO電極保護膜を用いたパネルの輝度や発光効率を測定し、低い電圧で放電を可能とする電極保護膜を用いた場合のPDPの省電力化に関する実験結果についても報告する[9], [11]。また、実験に用いたSrCaO保護膜の耐久性（耐スパッタ性）についても報告する[11]。

6. 2 SrCaO 電極保護膜の製作とパネル封着条件

SrCaO 電極保護膜は、SrO と CaO がそれぞれ 50 mol% となる組成比の蒸着材料を用いて、前面ガラス基板上の維持放電電極を覆う透明絶縁体の表面に電子ビーム蒸着によって形成した。X 線回折装置により、実験に用いた SrCaO 電極保護膜を測定した X 線回折スペクトル結果を図 6. 1 に示す。ここでは SrO と CaO それぞれの結晶面の面指数 (111) のピークが現れるべき角度の間に 1 本のピークしか現れていないことから、SrCaO 電極保護膜が、SrO と CaO が互いに溶解し、互いの固有位置を置換した置換

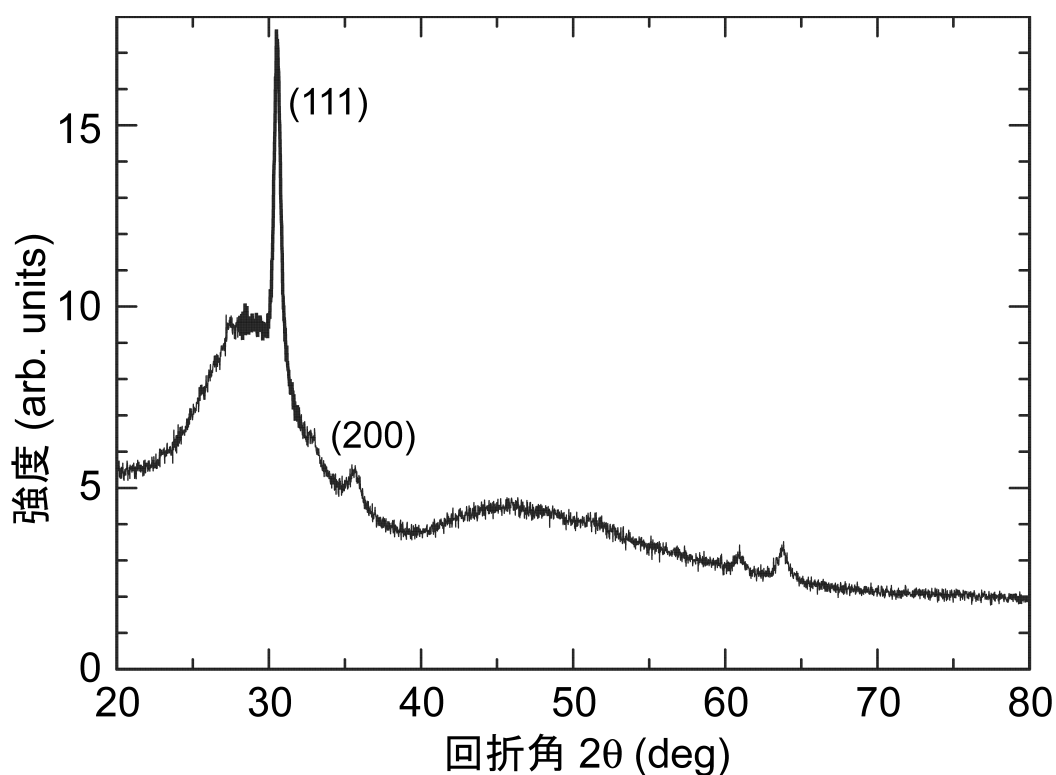


図 6. 1 SrCaO 電極保護膜の X 線回折スペクトル

型の固溶体として形成されていると考えられる。図6. 1より、SrCaO電極保護膜は(111)に強く配向しており、そのピーク位置から格子定数が算出でき、固溶体の格子定数はその組成に比例するというベガード (Vegard) 則を用いて組成比を求めると、

$$\text{Sr}_x\text{Ca}_{(1-x)}\text{O} \quad x=0.62 \text{ となった。}$$

すなわち、実際に成膜された電極保護膜の組成は、

$$\text{Sr}_{0.62}\text{Ca}_{0.38}\text{O} \text{ となっている。}$$

緒言で述べたように、SrOやCaOは大気中の水や二酸化炭素と以下のように反応し、より放電電圧の高い水酸化物やアルカリ金属炭酸塩に変化してしまう。



この反応が、SrCaO電極保護膜において起こると、本来の低い放電電圧特性が失われてしまうと考えられる。実際に、パネルの前面板と背面板を、高温で溶かしたシール材によって接合する封着と呼ばれる工程を、大気中で行う従来の方法で製作したパネルにおいては、SrCaO電極保護膜を用いても低い放電電圧特性が得られず、むしろ従来のMgO電極保護膜を用いたパネルの放電電圧よりも高くなってしまった [9]。この解決策として、反応によって生成されたSrCO₃やCaCO₃の炭酸塩を加熱により再びSrOやCaOにそれぞれ戻す方法が考えられるが、それにはガラスの融点より高い温度 (1300°C以上) が必要で、現在のPDP製作工程には導入できない。そこで、水や二酸化炭素の影響を除くために、高温の窒素雰囲気中で蛍光体などのパネル部材の脱ガスおよび封着を行った。なお、SrOと同様に、理論的にXeイオンによる二次電子放出利得 γ_i が0とならず、低い放電電圧が期待できるBaOを極保護膜を用いたパネルについても実験を行ったが、BaOはより反応性が高く、今回の製作方法においても低い放電電圧を得ることはできず、MgOの場合より電圧は高くなった。

6. 3 実験パネルと測定条件

本実験に用いたパネルの仕様を表 6. 1 に示す。このパネルの基本的な構造は市販されている PDP に近いが、製作を容易とするため、ストライプ状の隔壁を用いるなど、より単純な構造とした。

表 6. 1 実験パネルの仕様

| | |
|---------|-------------------|
| 垂直セル寸法 | 660 μm |
| 水平セル寸法 | 220 μm |
| セル数 | 水平 192 X 垂直 64 |
| 維持電極間距離 | 70 μm |
| 維持電極幅 | 170 μm |
| 誘電体の厚み | 30 μm |
| 保護膜の厚み | 700 nm |
| 隔壁の高さ | 100 μm |
| ガス圧力 | 66 kPa |

本実験に用いた維持放電パルス V_s の駆動波形を図 6. 2 に示す。高電圧アンプを 2 台用いて、1 対の電極を構成する X 電極と Y 電極それぞれに、デューティ比 1/2 の方形の維持放電パルスを交互に加えた。このうち、片方の電極に加えるパルスの周波数を、維持放電パルスの周波数と呼ぶ。また、この維持放電パルスの電圧を上昇させた場合にパネル内のある 1 セルの放電が開始する電圧を最小放電開始電圧 (V_f)、維持放電パルスの電圧を下降させた場合にパネル内のあるすべてのセルの放電が停止する電圧を最小放電維持電圧 (V_{smin}) と呼ぶ。測定を行う前に、すべての実験パネルに対し、30 kHz の維持放電パルスにより 10 時間から 20 時間のエージングを行った。エージングを行うことにより、パネルを駆動する際の初期に生じる、保護膜の表面状態の変化などによる放電特性の大きな変動が収まり、安定した状態で測定することが可能となる。

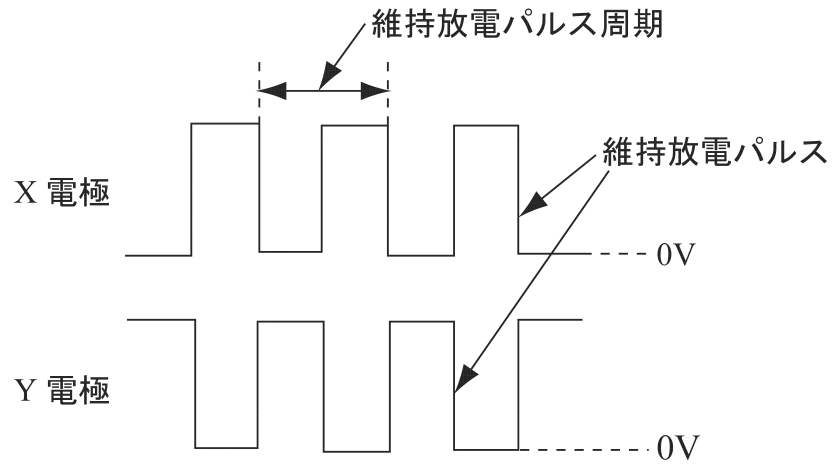


図6. 2 維持放電パルス V_s の駆動波形

本論文では、パネルの前面板と背面板を封着せず、そのまま真空容器中に設置し、真空容器内にガスを導入して放電特性を測定する方法も用いている。この真空容器を用いた方法は、保護膜が水や二酸化炭素の影響を受けやすい通常の封着行程を経ず、高真空中での保護膜の加熱処理が可能となるため、高温の窒素雰囲気中で封着したパネルと同等の低い放電電圧が得られることが期待できる。この方法を用いることにより、封着プロセスを行わずにガス条件も変えることができるため、効率よく放電特性を測定することが可能となる。実際には、 1×10^{-5} Pa以上の高い真空度において 330°C 以上に基板を加熱したのち、 1×10^{-6} Pa程度まで排気し、その後、ガスを導入して測定を行った。その様子を図6. 3に示す。

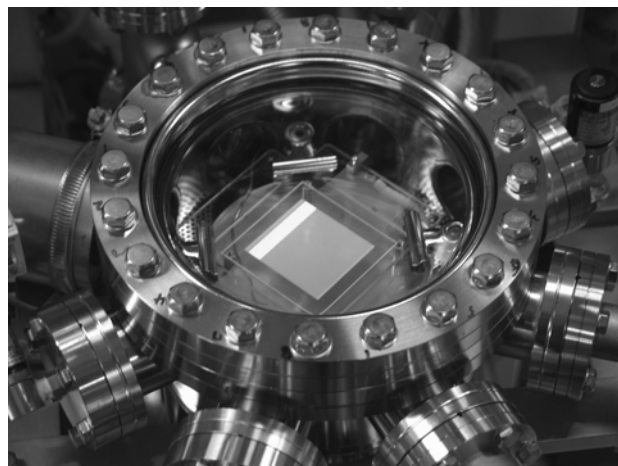


図6. 3 真空容器による SrCaO 電極保護膜を用いたパネル実験

6. 4 SrCaO 電極保護膜を用いたパネルの放電電圧

SrCaO保護膜における、 V_f および $V_{s\ min}$ とXeガスの圧力がパネル全体の圧力に占める比率（分圧）の関係を、高温の窒素雰囲気中で封着したパネルについて測定した結果を図6. 4に、真空容器を用いた方法で測定した結果を図6. 5にそれぞれ示す。比較のために、双方の方法で行った従来のMgO保護膜についての測定結果も示している。その結果、それぞれの方法で測定した V_f および $V_{s\ min}$ とXeガスの分圧の関係は、ほぼ同じ結果となり、真空容器を用いた場合でも高温の窒素雰囲気中で封着したパネルと同等の結果が得られることが確認できた。一般に、Xe分圧が増加すると、駆動電圧も上昇してしまう。図6. 4および図6. 5で重要なことは、Xe分圧5% から30%のNe-Xe混合ガスにおいて、SrCaO保護膜を用いたパネルの V_f および $V_{s\ min}$ は、従来のMgO保護膜を用いたものに比べて、20%から40%も低いことである[9], [11]。

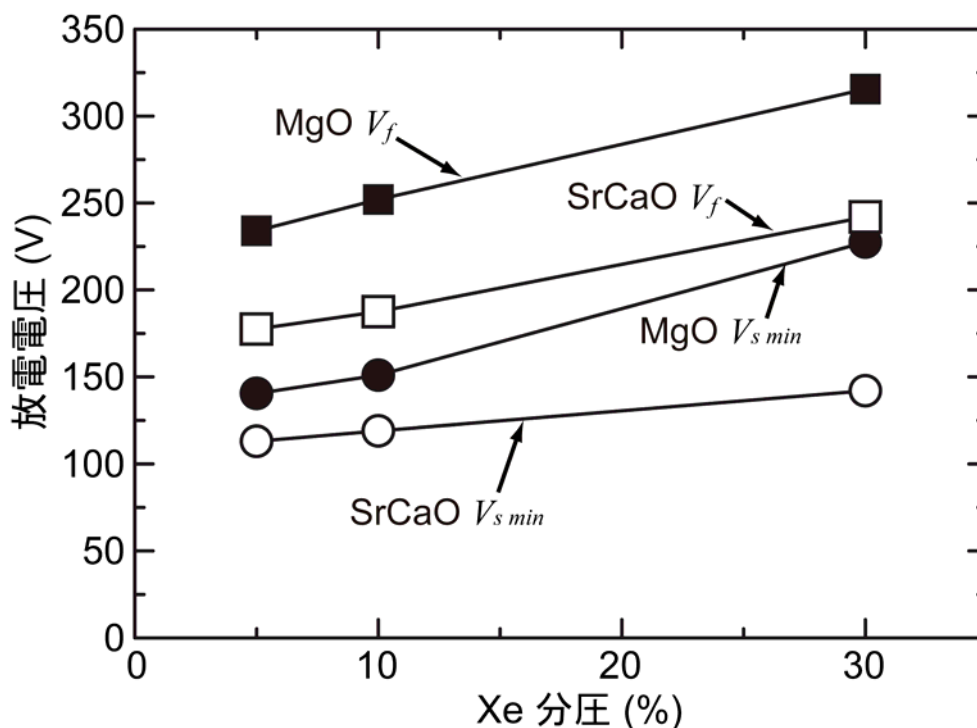


図6. 4 SrCaOおよびMgO電極保護膜における、 V_f および $V_{s\ min}$ とXe分圧
(66 kPa Ne + Xe、維持放電パルス周波数 10 kHz、緑色蛍光体)

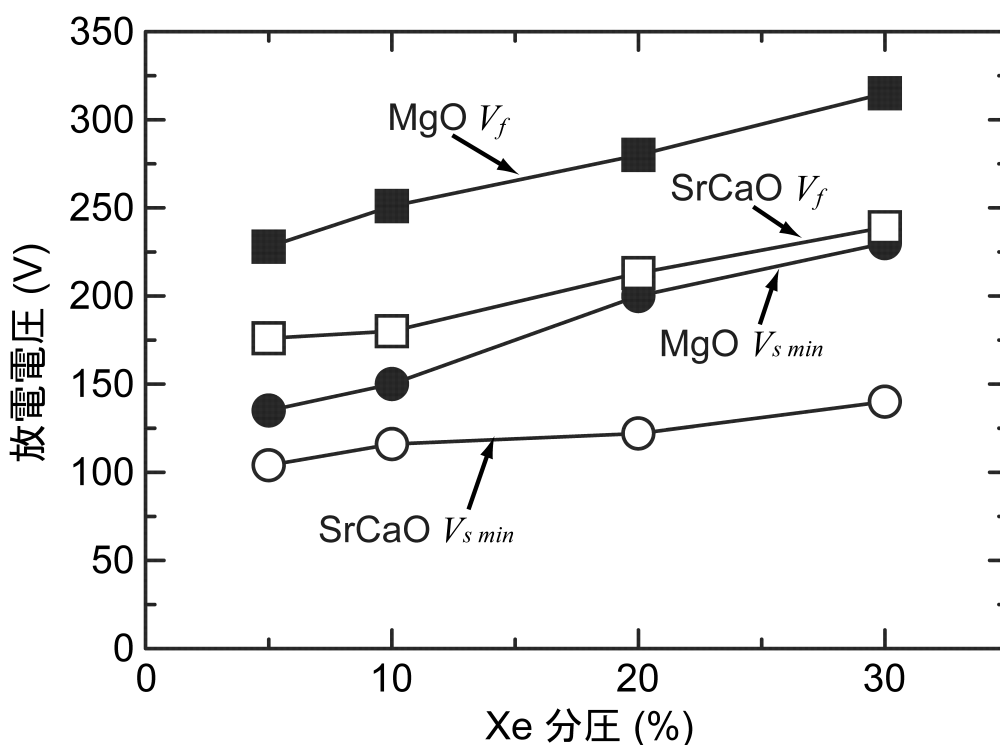


図6. 5 SrCaOおよびMgO電極保護膜における、 V_f および $V_{s\ min}$ とXe分圧
(66 kPa Ne + Xe、維持放電パルス周波数 40 kHz、青色蛍光体、真空容器による測定)

6. 5 SrCaO 電極保護膜を用いたパネルの省電力化

SrCaO 電極保護膜を用いたパネル (Ne-Xe 66 kPa Xe 分圧 10%および30%, 緑色蛍光体) について、輝度および発光効率の測定・評価を行った。比較のために、MgO 電極保護膜を用いたパネルについても同じ条件で輝度および発光効率の測定・評価を行った。これらのパネルの発光効率と維持放電パルス電圧の関係を図6. 6に、輝度と維持放電パルス電圧の関係を図6. 7にそれぞれ示す。

6. 5. 1 従来のガス組成における省電力化

図6. 6より、いずれのパネルにおいても維持放電パルス電圧が、そのパネルを駆動できる最小値に近づくにつれて、発光効率が高くなっている。同じXe分圧のパネルを、同じ維持放電パルス電圧で駆動した場合は、SrCaOとMgO電極保護膜材料の発光効率の差は小さい。SrCaO電極保護膜のパネル方がより低い維持放電パルス電圧で駆動できるため、同じXe分圧のMgO電極保護膜のパネルより高い発光効率を得る

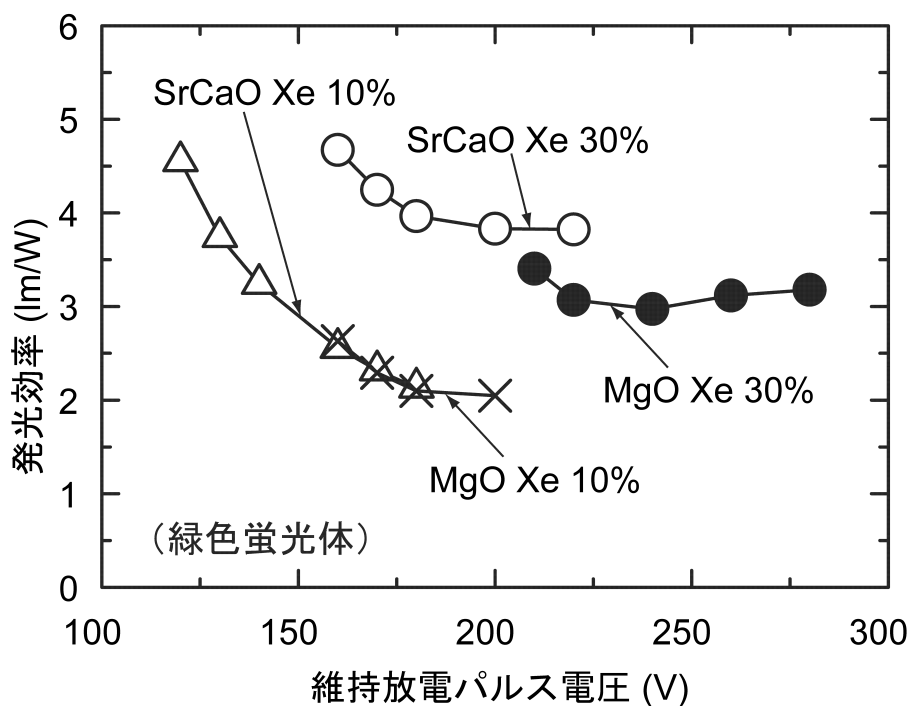


図6. 6 SrCaO および MgO 電極保護膜における、発光効率と維持放電パルス電圧
(66 kPa Ne + Xe、維持電圧パルス周波数 20 kHz、緑色蛍光体)

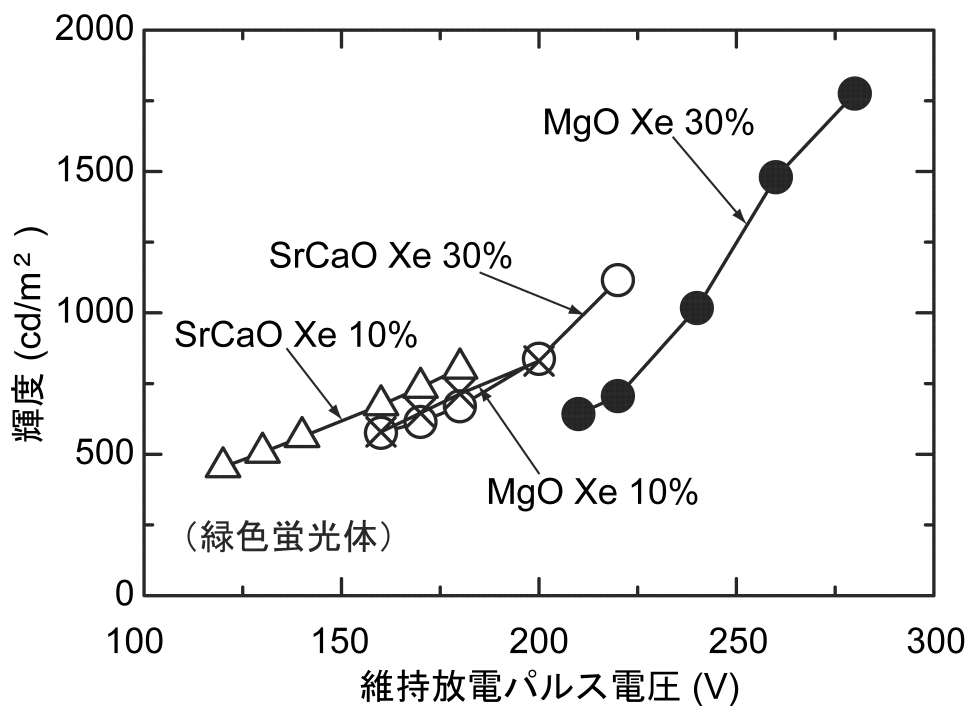


図6. 7 SrCaO および MgO 電極保護膜における、輝度と維持放電パルス電圧
(66 kPa Ne + Xe、維持電圧パルス周波数 20 kHz、緑色蛍光体)

ことができた。一方、図6. 7に示すように、いずれのパネルにおいても、輝度は維持放電パルス電圧が下降するにつれて低くなっていく。そのため、SrCaO電極保護膜を用いたパネルにおいて、高い発光効率を得るため低い駆動電圧領域を利用する場合は、輝度の低下についても考慮する必要がある。現在のPDPにおいて、10%前後のXe分圧が用いられているので、このときのSrCaOとMgO電極保護膜材料を用いたパネルで発光効率を比較する。実際にSrCaOとMgO電極保護膜材料を用いたパネルで画像表示をした場合、その駆動マージンが最大となる維持放電パルス電圧はそれぞれ140Vと180Vになった。このときの各パネルの発光効率、輝度などを比較した結果を表6. 2に示す。

表6. 2 SrCaOとMgO電極保護膜材料を用いたパネルの比較

| | MgO | Sr _{0.62} Ca _{0.38} O |
|-------------------------------------|---------------------|---|
| Ne + Xe | 圧力 66 kPa、Xe 分圧 10% | |
| 維持放電パルス電圧 V_S (V) | 180 | 140 (77.7%) |
| 輝度 (cd/m ²) | 710 | 565 (80.0%) |
| 発光効率 (lm/W) | 2.09 | 3.24 (155%) |
| V_S による電力損失 $\propto V_S^2$ (相対値) | 100 | 60 |

この表より、SrCaO電極保護膜材料を用いたパネルにおいては、MgOの場合と比べて、維持放電パルス電圧 V_S の低下にともない、輝度は20%低下するが、発光効率は55%増加し、パネルの容量 c に起因する維持放電パルスにおける電力損失（パルスの周波数を f とすると、 fcV_S^2 に比例する）は40%低減できる。駆動周波数を高くして輝度をそろえた場合は、発光効率は55%増で変わらず、電力損失は約25%の低減となる。

6. 5. 2 高Xe分圧化における省電力化

現在、PDPの発光効率を改善するための有力な方法の一つとして、蛍光体を励起するための紫外線を放射するXeガスの分圧を高くすることが知られている[12]–[14]。しかし、この方法には、Xe分圧が上昇するにつれて、発光効率だけでなく、パネルを駆動するための電圧も高くなってしまいう問題がある。実際に、図6. 6において、Xe分圧を10%から30%にした場合、SrCaO、MgOいずれの電極保護膜についても、発光効率は高くなるが、維持放電パルス電圧の駆動範囲も高くなっている。特に、MgO電極保護膜においてXe分圧が30%の場合は、維持放電パルス電圧の最小値が200Vを超えてしまう。現在のMgO電極保護膜を用いたPDPにおいては、維持放電パルス電圧を、駆動電力の省電力化や回路コストの削減などのため、高くとも200V程度にまで抑えて使用するのが一般的であり、Xe分圧としては、10%前後の値が用いられている。一方、SrCaO電極保護膜を用いた場合には、Xe分圧が30%の場合でも、現在のMgO電極保護膜を用いたパネルと同等の維持放電パルス電圧値（160Vから200Vまで）が利用できる。この維持放電パルス電圧値の範囲で、SrCaO電極保護膜を用いた

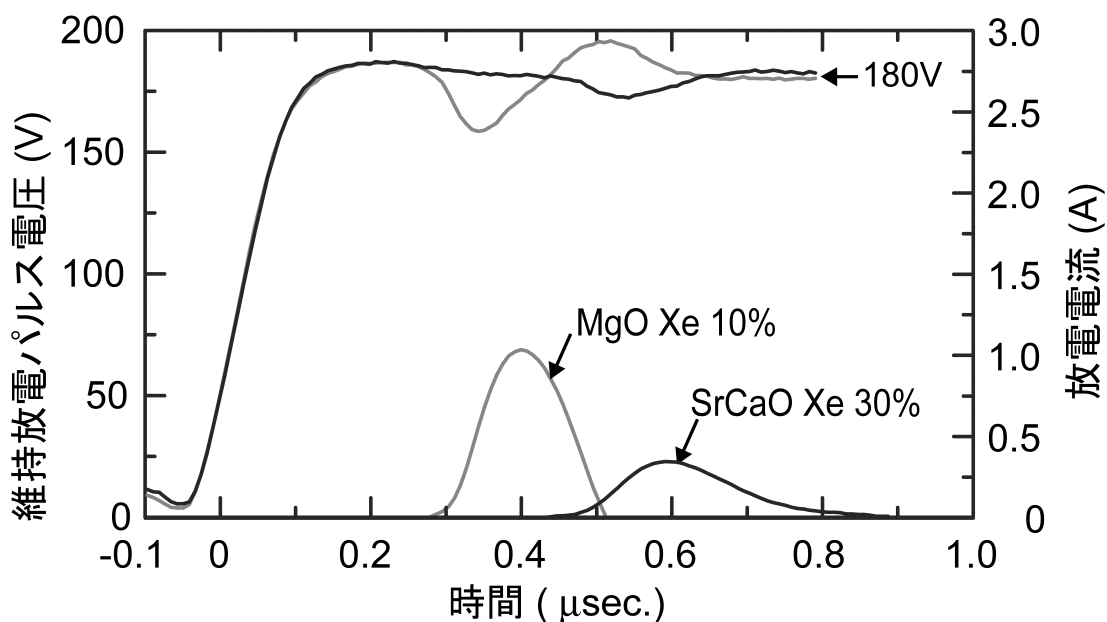


図6. 8 等しい維持放電パルス（180 V、20 kHz）を印加した場合の SrCaO Xe 30% および MgO Xe 10% の条件における、放電電流波形（66 kPa Ne + Xe、水平 192 X 垂直 32 の合計電流）

Xe 分圧が 30% のパネルにおいては、現在の MgO 電極保護膜を用いた Xe 分圧が 10% のパネルに比べて、i) 発光効率が、1.8 から 1.9 倍 (図 6. 6 より)、ii) 輝度が、ほぼ等倍 (図 6. 7 より)、iii) 放電電流が、1/1.8 から 1/1.9 倍 (図 6. 8 より) となった。すなわち、SrCaO 電極保護膜と高い Xe 分圧とを組み合わせることによって、従来の PDP と等しい輝度と維持放電パルス電圧値のまま、発光効率を約 2 倍に改善できたことになる。この具体例として、維持放電パルス電圧値が 180 V のときの各パネルの発光効率、輝度などを比較した結果を表 6. 3 に示す。

表 6. 3 SrCaO と MgO 電極保護膜材料を用いたパネルの比較

| | MgO | SrCaO |
|-------------------------------------|-----------|---------------|
| Ne + Xe 圧力 | 圧力 66 kPa | |
| Xe 分圧 (%) | 10 | 30 |
| 維持放電パルス電圧 V_S (V) | 180 | |
| 輝度 (cd/m^2) | 713 | 679 (95.2%) |
| 発光効率 (lm/W) | 2.10 | 3.97 (1.89 倍) |
| V_S による電力損失 $\propto V_S^2$ (相対値) | 100 : 100 | |

ここでは、維持放電パルス電圧 V_S が等しいために、パネルの容量に起因する維持放電パルスにおける電力損失については変わらない。SrCaO 電極保護膜を用いた Xe 分圧が 30% のパネルを、維持放電パルス電圧値 (160 V) で駆動している様子を図 6. 9 に示す。

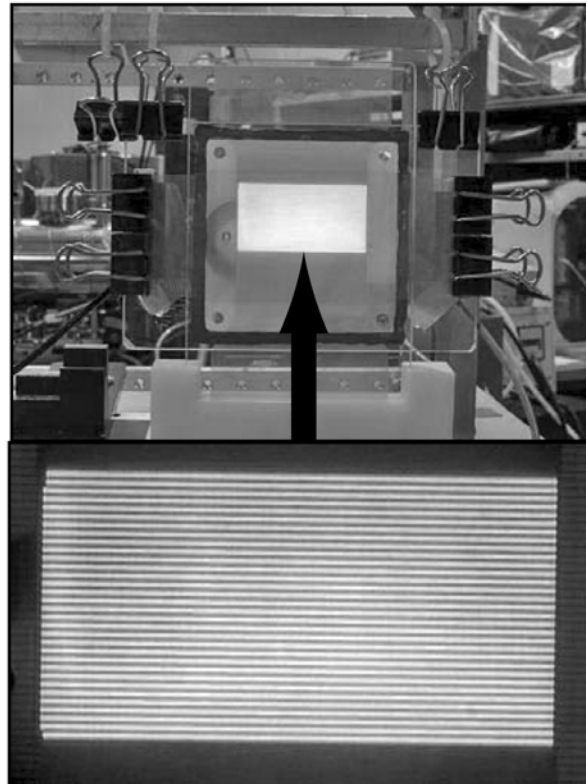


図 6. 9 SrCaO 電極保護膜を用いた実験パネル

(66 kPa Ne + Xe、Xe 分圧 30%、維持放電パルス 160 V 20 kHz、緑色蛍光体)

6. 6 SrCaO 電極保護膜の耐スパッタ性

SrCaO電極保護膜について、その低い放電電圧と、それを利用した省電力化に関する実験結果について述べてきたが、実際に電極保護膜として使用するには、耐久性も要求される。特にPDPの電極保護膜においては、放電によって電離したイオンの衝突により、表面が削られてしまうことに対する耐久性（耐スパッタ性）が重要となる。今回は、従来のMgO膜に対する $\text{Sr}_{0.62}\text{Ca}_{0.38}\text{O}$ 膜やSrO膜の耐スパッタ性の相対評価を行った。実験では高周波スパッタ装置を用いて、Arイオン（圧力 1.0 Pa）を試料表面（資料を貼り付けた電極面積 2376 cm^2 ）に照射し、表面の原子をはじき出して表面を食刻するスパッタエッチング（RF電力 100 W）を約 50 時間行い、減少した膜厚からエッチング速度（削れた膜の厚み/エッチング時間）を比較した。その結果を 6. 4 表に示す。

表 6. 4 各種電極保護膜材料のエッチング速度の比較

| 電極保護膜材料 | MgO | SrO | Sr _{0.62} Ca _{0.38} O |
|---------|------|------|---|
| エッチング速度 | 0.79 | 4.55 | 1.00 |

この結果から、Sr_{0.62}Ca_{0.38}O膜の耐スパッタ寿命はSrO膜の約 4.5 倍となり、従来のMgO膜の約 80%に達した。前節で述べたように、実際の駆動に際してSrCaO電極保護膜を用いた場合には、電圧や電流はMgOの場合に比べて、小さくなると考えられる。PDPにおいてスパッタによるエッチング速度は、例えば電流密度の 3 乗に比例する[15]。そこで、同じガス条件における実用上のスパッタに関する寿命は、従来のMgOのものと同等以上であると考えられる。

6. 7 SrCaO 電極保護膜の放電電圧に関する考察

今回SrCaO保護膜を用いることによって、低い電圧での放電を達成できた理由について考察を行う。そのためには、SrCaOの二次電子放出利得 γ の理論値を求めることが有効であるが、SrCaOのバンド構造が不明であるため、第一段階として、バンドギャップ中に欠陥準位の無いCaOとSrOの各種希ガス原子イオンによる γ_i の値を利用し、MgOの場合と比較する。4章の表 4. 7に示した欠陥準位の有無によるMgOにおける希ガスイオン原子の γ_i の計算値と、5章の表 5. 6に示したCaO、SrO絶縁体材料における希ガス原子イオンの γ_i の計算値を、表 6. 5に示す。

表 6. 5 各種絶縁体材料における希ガス原子イオンの γ_i の理論計算値

| ガス | He ⁺ | Ne ⁺ | Ar ⁺ | Kr ⁺ | Xe ⁺ |
|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 欠陥準位の無い MgO | 0.329 | 0.257 | 0 | 0 | 0 |
| 欠陥準位の在る MgO | 0.338 | 0.273 | 0.0481 | 0.0474 | 0.003000 |
| CaO | 0.325 | 0.278 | 0.0856 | 0.00295 | 0 |
| SrO | 0.383 | 0.377 | 0.299 | 0.305 | 0.242 |

この表からMgO、CaO、SrO各絶縁体材料について、欠陥準位の無い場合の γ_i の値を比較してみると、一部Heイオンの場合を除き、 $[\text{MgOの}\gamma_i] < [\text{CaOの}\gamma_i] < [\text{SrOの}\gamma_i]$ となり、CaOもMgOに比べると、その放電電圧は低いと考えられるが、最も電圧が低いと考えられるのはSrOとなる。さらに、MgOの場合には、Ar、Kr、Xeイオンについて、CaOの場合には、Xeイオンについてそれぞれ、 $\gamma_i = 0$ となり、この組み合わせでは理論的に価電子帯からの電子放出が不可能と考えられ、実際の放電電圧も高いと予想される。一方、SrOについては、すべての希ガスに対して $\gamma_i \neq 0$ となり、現在のPDPにおいて、電極保護膜に入射する主たるイオンと考えられるXeイオンに対しても、価電子帯からの電子放出が可能と考えられ、PDPの放電電圧に関して、低減効果が大きいと予想できる。放電をおこすのに必要な最小電圧が、電場が一様で温度が一定ならば、電極間距離 d と気体の圧力 p との積 pd の関数として定められるパッシェン (Paschen) 法則により描かれたPaschen曲線は、ガスの電離係数と γ_i が決まれば計算できる[16], [17]。

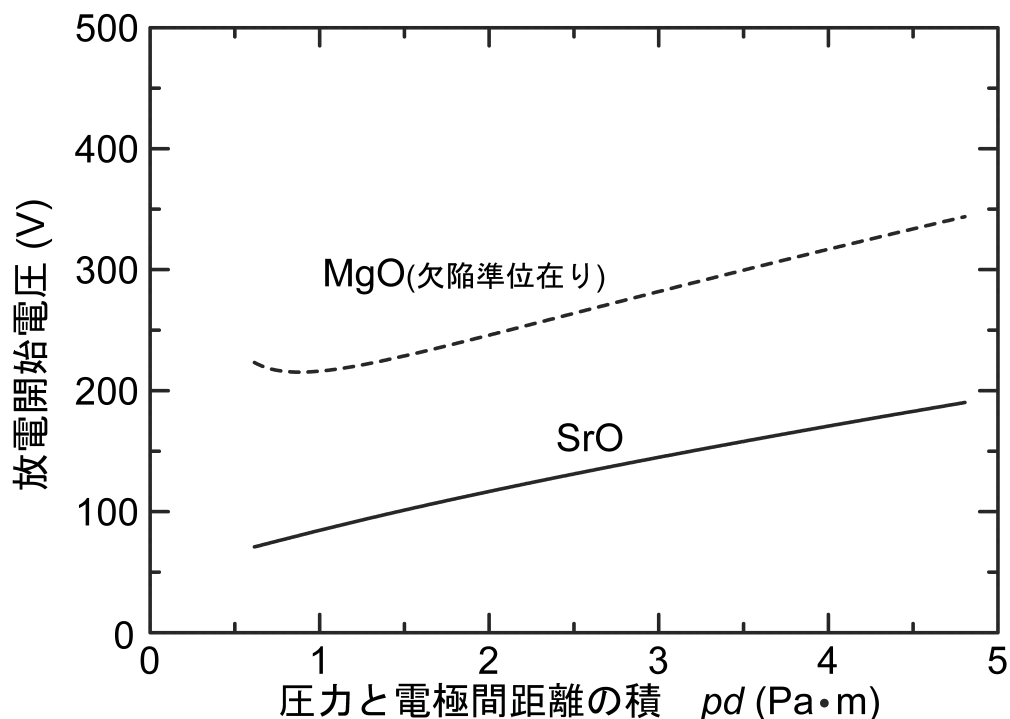


図6. 10 Xe ガスを用いた場合の SrO および MgO 電極保護膜における
パッシェン曲線 (計算値)

今回、欠陥準位が在る場合のMgOの γ_i と、欠陥準位の無い場合のSrOの γ_i とを用いて、各電極保護膜におけるXeガスのパッシェン曲線の計算値を比較したものを図6.10に示す。この図より、PDPの電極構造はパッシェンの法則のものとは異なるが、SrO電極保護膜を用いることによって、従来のMgO保護膜の放電開始電圧を大幅に低減できることが予想できた。実際に今回、66 kPaでXe分圧30%のNe-Xe混合ガスにおいて、MgO、SrOおよびSr_{0.62}Ca_{0.38}O保護膜(各700 nm)を用いたパネルの放電電圧を、前述した真空容器を用いて測定したところ、その V_f および $V_{s\ min}$ は表6.6のようになり、予想通りSrO電極保護膜のパネルの放電電圧は、MgO電極保護膜のものに比べて低くなった。

表6.6 MgO、SrO及びSr_{0.62}Ca_{0.38}O電極保護膜を用いた実験パネルの放電電圧
(66 kPa Ne + Xe、Xe 分圧 30%、維持放電パルス周波数 20 kHz)

| MgO | | SrO | | SrCaO | |
|-----------|------------------|-----------|------------------|-----------|------------------|
| V_f (V) | $V_{s\ min}$ (V) | V_f (V) | $V_{s\ min}$ (V) | V_f (V) | $V_{s\ min}$ (V) |
| 315 | 230 | 234 | 139 | 239 | 140 |

ここで重要なのは、Sr_{0.62}Ca_{0.38}O電極保護膜のパネルの放電電圧がSrOのものと同程度等しくなったことである。SrOにCaOを膜の組成比で40 mol%程度加えてSrCaOとしても、SrO電極保護膜の低い放電電圧をそのまま維持できることが明らかとなった。

6. 8 結言

Ne-Xe (Xe分圧 5% – 30%) の混合ガスにおいて、SrCaO電極保護膜（置換型の固溶体で、その組成は、 $\text{Sr}_{0.62}\text{Ca}_{0.38}\text{O}$ ）を用いたパネルの V_f および $V_{s\ min}$ は従来のMgO電極保護膜を用いたものに比べて、20%から 40%低くなった。この値は、現在のカラーPDPの標準的な仕様を持つパネルにおいて、最も低い放電電圧となっている。この効果により、SrCaO保護膜を用いた場合には以下のようなPDPの省電力化が実現できた。

1) 従来のガス組成の場合

SrCaO と MgO 電極保護膜において、そのパネルの駆動マージンが最大となる維持放電パルス電圧はそれぞれ 140 V と 180 V になった。このとき、SrCaO 電極保護膜材料を用いたパネルにおいては、MgO の場合と比べて、輝度が同じ場合に、発光効率は 55% 増加し、パネルの容量に起因する維持放電パルスにおける電力損失は約 25% 低減し、PDP の省電力化が達成できた。

2) 高 Xe 分圧化した場合

Xe 分圧が 30% の場合でも、現在の MgO 保護膜を用いた Xe 分圧が 10% のパネルと同等の維持放電パルス電圧値 (160 V から 200 V まで) が利用できた。この電圧値の範囲で、等しい電圧値でパネルを駆動した場合に、SrCaO 電極保護膜を用いた Xe 分圧が 30% のパネルにおいては、現在の MgO 保護膜を用いた Xe 分圧が 10% のパネルに比べて、i) 発光効率が、1.8 から 1.9 倍、ii) 輝度が、ほぼ等倍、iii) 放電電流が 1/1.8 から 1/1.9 倍となった。つまり、SrCaO 保護膜と高い Xe 分圧とを組み合わせることによって、従来の PDP と等しい輝度と維持放電パルス電圧値のまま、発光効率を約 2 倍に改善できたことになる。

パネルの駆動電圧の上昇は、駆動回路の高耐圧化によるコストの増加やパネルの容量に起因する駆動電力損失（電圧の二乗に比例）の増加などを引き起こす。1) および 2) で示した今回の省電力化技術で重要なことは、駆動電圧を従来なみあるいはそれ以下に抑えて、発光効率を改善できた点で、発光効率の改善と駆動系の電力削減が同時に達成できたことである。そのような意味で、今回の電極保護膜による省電力化の意義は大きいと考える。

膜の寿命については、高周波スパッタ装置を利用して、エッチング率を比較した。

その結果、 $\text{Sr}_{0.62}\text{Ca}_{0.38}\text{O}$ 膜の耐スパッタ寿命はSrO膜の約 4.5 倍となり、従来のMgO膜の約 80%に達した。同じガス条件における実用上のスパッタに関する寿命は、SrO膜の場合は、パネルを駆動する際の電流がMgOの場合より小さくなるため、従来のMgOの寿命と同等以上であると考えられる。

SrCaO電極保護膜によって従来よりも放電電圧が下がる理由を検討するために、希ガスについて、現在計算が可能なMgO、SrO、CaO固体の二次電子放出利得 γ_i を計算した。その値は $[\text{MgOの } \gamma_i] < [\text{CaOの } \gamma_i] < [\text{SrOの } \gamma_i]$ となり、 γ_i の値が大きいほど電圧が低くなると考えられる。実際に今回、66 kPaでXe分圧 30%のNe-Xe混合ガスにおいて、MgO、SrO及び $\text{Sr}_{0.62}\text{Ca}_{0.38}\text{O}$ 電極保護膜を用いたパネルの放電電圧を測定したところ、予想通りSrO電極保護膜のパネルの値はMgO電極保護膜のパネルものに比べて放電電圧が低くなった。また、 $\text{Sr}_{0.62}\text{Ca}_{0.38}\text{O}$ 電極保護膜のパネルの放電電圧はSrOのものと同程度等しくなったことから、SrOにCaOを膜の組成比で 40 mol%程度加えることにより、SrO電極保護膜の低い放電電圧を維持したまま、耐スパッタ寿命をそれより 4.5 倍程度長くできることが明らかとなった。

本章の結果から SrCaO は PDP の駆動電圧を抜本的に低減する新しい電極保護膜として期待される。今後は SrCaO 電極保護膜の、製作条件、膜組成、ガス組成、駆動条件などの最適化を行い、PDP の省電力化を実現したい。

第6章の参考文献

- [1] T. Urade, T. Iemori, M Osawa, N. Nakayama and Itsuo Morita, “A protecting layer for the dielectric in ac plasma panels”, *IEEE Trans. Electron Devices*, Vol.ED-23, No. 3, pp. 313-318, 1976.
- [2] H. Uchiike, K. Miura, N. Nakayama, T. Shinoda and Y. Fukushima, “Secondary electron emission characteristics of dielectric materials in ac-operated plasma display panels”, *IEEE Trans. Electron Devices*, Vol. ED-23, No. 11, pp. 1211-1217, 1976.
- [3] N. J. Chou and O. Sahni: Comments on “Secondary emission characteristics of dielectric materials in ac-operated plasma display panels”, *IEEE Trans. Electron Devices*, Vol. ED-25, No. 1, pp. 60-62, 1978.
- [4] P. S. Wagener, “The oxide-coated cathode,” vol 2, pp. 218 - 228, *Chapman & Hall LTD.*, London, 1951.
- [5] T. Shinoda, H. Uchiike, and S. Andoh, “Low-voltage operated ac plasma-display panels,” *IEEE Trans. Electron Devices*, Vol. ED-26, pp. 1163 - 1167, 1979.
- [6] H. Uchiike, K. Sekiya, T. Hashimoto, T. Shinoda, and Y. Fukushima, “Optimum composition of CaO, SrO dielectric materials in ac plasma display panels,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. ED-30, pp. 1735 - 1742, 1983.
- [7] M. Tokura and H. Uchiike, “Calculation of the secondary electron yield γ of insulator for PDP cathode,” *IEICE Tech. Rep.*, EID93-113, pp. 7 - 12, 1994, in Japanese.
- [8] Y. Motoyama and T. Kurauchi, “Protective layer for high-efficiency PDPs driven at low voltage,” *Proceedings of the 25th International Display Research Conference [EuroDisplay 2005]*, SID, 16.2, 2005, pp.205 – 208.
- [9] Y. Motoyama and T. Kurauchi, “Protective layer for high-efficiency PDPs driven at low voltage,” *J. Soc. Inf. Display*, vol. 14, pp. 487 - 492, 2006 (Selected paper).
- [10] Y. Motoyama and T. Kurauchi, “SrCaO protective layer for high-efficiency PDPs,” *in*

Proc. SID Int. Symp. Dig. Tech. Papers, June 2006, pp. 1384 - 1387 (Invited).

- [11] Y. Motoyama, Y. Murakami, M. Seki, T. Kurauchi and N. Kikuchi, "SrCaO protective layer for high-efficiency PDPs," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. ED-54, no. 6, pp. 1308 - 1314, Aug. 2007.
- [12] G. Oversluizen, S. de Zwart, S. van Heusden, and T. Dekker, "Dependency of PDP efficacy on gas pressure," *J. Soc. Inf. Display*, vol. 9, pp. 267-272, 2001.
- [13] G. Oversluizen, T. Dekker, M. F. Gillies, and S. T. de Zwart, "High-Xe-content high-efficacy PDPs," *J. Soc. Inf. Display*, vol. 12, pp. 51 - 55, 2004.
- [14] T. Minami, T. Shiga, S. Mikoshiba, and G. Oversluizen, "High-frequency drive of high-Xe-content PDPs for high efficiency and low-voltage performance," *J. Soc. Inf. Display*, vol. 12, pp. 191 - 197, 2004.
- [15] Y. Motoyama, M. Ushirozawa, and T. Sakai, "Improvement in lifetime of color dc PDP," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. ED-42, no. 5, pp. 1007 - 1008, May 1995.
- [16] A. L. Ward, "Approximate calculation of cathode-fall characteristics," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. ED-10, p. 225, 1963.
- [17] V. V. Elsbergen, P. K. Bachmann, and T. Juestel, "Ion-induced secondary electron emission: A comparative study," in *Proc. SID Int. Symp. Dig. Tech. Papers*, May 2000, pp. 220 - 223.

第7章 結論

大画面化と高精細化が進み、消費電力が増大しつつある PDP の省電力化に向けて、パネル駆動電圧の低減化が求められている。本論文は、PDP における電極保護膜の二次電子放出利得 γ を高めることにより、これを達成しようとするものであり、二つの大きな方針の下で研究を進めてきた。一つは唯一実用化されている MgO 電極保護膜の γ をさらに高めることであり、もう一つは、MgO より高い γ を持つ新しい電極保護膜材料を探索することである。これらの研究の過程で得られた成果をまとめると、以下のようになる。

第2章では、これまで遅れていた電極保護膜の γ についての理論検討を始めた。まず、不純物準位が無い場合の絶縁体一般における γ の値を容易に求め得る計算式を Hagstrum の理論より導出した。この式により、 γ と電極保護膜固体のバンドパラメータと入射イオンのポテンシャル（内部）エネルギーの関係を明示して、例えば、異なる2つの固体間で、禁制帯幅と電子親和力の和を表す ξ と価電子帯の幅 ϵ_v が一定の場合は、電子親和力 χ が小さい固体ほど γ の値が大きくなることなど、イオンによる γ の決定要因を明らかにし、高 γ 電極保護膜材料を探索するための指針を得た。さらに、これまで報告されたことのない絶縁体における準安定原子による γ の理論値についても報告した。ここで得られた結果は、高 γ 保護膜材料を探索したり、電極保護膜の γ を改善したりする際の定量的な議論の出発点となるものである。

第3章では、2章で導出した、不純物準位が無い場合の絶縁体・半導体一般に適用できる近似的理論式を用いて、欠陥準位の無い MgO における希ガスイオン及び準安定粒子（分子のイオンや準安定原子のエキシマーも含む）による γ を計算した。さらに、計算結果の妥当性を検討するために、これまで報告されてきた希ガスイオンによる γ の測定結果と今回の計算値との比較を行い良い一致を見た。本章で計算された、 γ の理論値は、Ne および Ar 原子のイオンによる値以外は、すべて初めて報告されたものとなった。ここで特に重要なのは、現在の PDP において、保護膜に入射する主たる粒子と考えられる Xe イオンによる二次電子放出利得 γ_i が、MgO に欠陥準位が無い場合は 0 になること、つまり、MgO に欠陥準位が無い場合は Xe イオンによる二次電子が出

ないことを初めて理論的に明らかにしたことである。さらに、Xe準安定原子による二次電子放出利得 γ_m は0とならず、有限の値をとるため、Xeの準安定原子によるプライミング効果の有効性を理論的に示すことができた。これらの知見は、MgO電極保護膜の特性改善研究を行う際に有効な指標となった。

第4章では、第3章のMgOの γ に関する研究を発展させ、欠陥準位の在るMgOの γ について検討した。まず、MgO電極保護膜のサンプルのカソードルミネッセンス(CL)測定を行い、MgO膜における酸素の欠陥密度が高くなるほど、放電電圧が低くなっていることが明らかとなり、MgO膜における欠陥準位と放電電圧の関係を初めて実験で明示することができた。さらに、放電によるエージングで、MgO表面の酸素欠陥が増加してMgOバンドギャップ中のFおよびF⁺センターが増加し、そのため放電電圧が低下していることを示す結果が得られ、これまで不明であったエージングによる放電電圧の低下の機構を初めて明らかにすることができた。さらに、FおよびF⁺センターバンドにある電子もAuger過程に基づく二次電子放出に係わり、その確率がCL強度に比例すると仮定し、MgOの酸素空孔による欠陥準位を考慮した各種希ガスに対する γ 値を初めて報告した。これらの結果から得られた各MgOの電極保護膜サンプルにおけるNeおよびXeイオンのパッシェン曲線の計算結果は、その傾向が実験結果と符合しており、FおよびF⁺センターバンドにある電子もAuger過程に基づく二次電子放出に係わり、その確率がCL強度に比例すると仮定したことの妥当性を示している。本章で得られた欠陥準位の在るMgOの放電特性と二次電子放出利得に関する知見も、MgO電極保護膜の特性改善研究を行う際の有力な指針となった。

第5章では、放電電圧の抜本的な低減を目指して、MgOに代わる高い γ 値を有する電極保護膜材料を探索するために、幾つかの欠陥準位の無い絶縁材料について、 γ 値の理論計算を行った。低電圧な電極保護膜を探索する指針として、現在のPDPにおいて、電極保護膜に入射する主たる粒子と考えられるXeイオンによる γ_i が大きいことがあげられる。今回の計算結果では、SrOやBaOのアルカリ土類金属では、欠陥準位を考えなくても、Xeイオンによる γ_i が0とならず有限な値をとり、これらを電極保護膜として用いた場合には、Xeの単体ガス中においても低い放電開始電圧となることが理論計算結果から明らかとなった。しかし今回、SrOおよびBaOを電極保護膜に持つPDP

の放電電圧の測定も行ったが、実際には、MgOの場合よりも最小放電開始電圧は高くなってしまった。SrOやBaOは大気中の水や二酸化炭素と反応しやすく、より放電電圧の高い水酸化物やアルカリ土類金属炭酸塩に変化してしまう。今回のパネル製作プロセスにおいて、この反応が起こり、これらの材料が本来持っている低い放電電圧特性が失われたと考えられる。本章で述べたようにSrOやBaOは、理論的には低電圧化に有効な材料であることが明らかとなったので、これらの低い放電電圧特性が損なわれないようなパネル製作プロセスを開発することの重要性が確認できた。

第6章では、5章で得られた知見を基に、SrCaO電極保護膜を用いたパネルを、その電極保護膜が本来持っている特性を損なわないように独自の方法で製作した。その結果、現在のカラーPDPの標準的な仕様を持つパネルにおいて、最も低い放電電圧が得られた。この低い放電電圧の効果により、SrCaO保護膜を用いた場合には以下のよ
うなPDPの省電力化が実現できた。

1) 従来のガス組成の場合

SrCaOとMgO電極保護膜において、そのパネルの駆動マージンが最大となる維持放電パルス電圧はそれぞれ140Vと180Vになった。このとき、SrCaO電極保護膜材料を用いたパネルにおいては、MgOの場合と比べて、輝度が同じ場合に、発光効率は55%増加し、パネルの容量に起因する維持放電パルスにおける電力損失は約25%低減し、PDPの省電力化が達成できた。

2) 高Xe分圧化した場合

Xe分圧が30%の場合でも、現在のMgO電極保護膜を用いたXe分圧が10%のパネルと同等の維持放電パルス電圧値(160Vから200Vまで)が利用できた。この電圧値の範囲で、等しい電圧値でパネルを駆動した場合に、SrCaO電極保護膜を用いたXe分圧が30%のパネルにおいては、現在のMgO電極保護膜を用いたXe分圧が10%のパネルに比べて、i) 発光効率が、1.8から1.9倍、ii) 輝度が、ほぼ等倍、iii) 放電電流が1/1.8から1/1.9倍となった。つまり、SrCaO電極保護膜と高いXe分圧とを組み合わせることによって、従来のPDPと等しい輝度と維持放電パルス電圧値のまま、発光効率を約2倍に改善できたことになる。

1) および2) で示した今回の省電力化技術で重要なことは、駆動電圧を従来以下

に抑えて発光効率を改善できた点で、発光効率の改善と駆動系の電力削減が同時に達成できたことである。そのような意味で、今回の電極保護膜による省電力化の意義は大きいと考える。

SrCaO膜の寿命については、高周波スパッタ装置を利用して、エッチング率を比較した。その結果、 $\text{Sr}_{0.62}\text{Ca}_{0.38}\text{O}$ 膜の耐スパッタ寿命はSrO膜の約 4.5 倍となり、従来のMgO膜の約 80%に達した。同じガス条件における実用上のスパッタに関する寿命は、SrO膜の場合は、パネルを駆動する際の電圧と電流がMgOの場合より小さくなるため、従来のMgOの寿命と同等以上であると考えられる。また、SrCaO電極保護膜によって従来よりも放電電圧が下がる理由を検討した結果、SrOにCaOを膜の組成比で 40 mol%程度加えることにより、SrO電極保護膜の低い放電電圧を維持したまま、耐スパッタ寿命をSrOのそれより 4.5 倍程度長くできることが明らかとなった。

SrCaO 電極保護膜により、PDP の駆動電圧を抜本的に低減することが可能となり、これまで両立が難しかった発光効率の改善と、回路損失の低減を同時に達成する可能性を実験により示すことができた。現時点では、SrCaO 電極保護膜を用いた PDP に関して、その製作条件、膜組成、ガス組成、駆動条件などの最適化はできていないため、今後はこれらを進めていく予定である。特に実用化に関しては、パネルの製作プロセスが従来のものより複雑化するため、製作コストの面からも、この材料を用いた場合の効率的なパネル製作プロセスの開発が求められる。

フラットパネルディスプレイの大画面化と高精細化が進むなかで、本研究が今後のPDPのさらなる性能向上に向けた電極材料研究の活性化に寄与することを期待したい。

謝辞

本論文の作成にあたっては、京都大学大学院工学研究科電子工学専攻・橘邦英教授に熱心なご指導を頂きました。また、京都大学大学院工学研究科電子工学専攻(兼)光・電子理工学教育研究センター長・石川順三教授、京都大学大学院工学研究科電子工学専攻・鈴木実教授からは、貴重なご助言ならびにご示唆を頂きました。ここに、心から感謝致します。

本論文は、著者が日本放送協会放送技術研究所において、1999年から2006年の間に行った研究をまとめたものです。本研究の機会を与えられた歴代所長の方々に深く感謝致します。この研究の発表を許可され、多大なるご支援を賜った放送技術研究所・谷岡健吉所長に深く感謝致します。

直接の上司として、ご指導とご配慮を頂いた村上宏元部長（現在、大日本印刷株式会社）、佐藤史郎元部長（現在、部局専門委員）、栗田泰市郎部長および坂井徹男元主任研究員にお礼を申し上げます。

本研究の遂行にあたり、熱心なご指導とご鞭撻を頂きました元研究員松崎秀臣博士に深く感謝致します。

実験の遂行に当たっては、表示デバイス研究グループの方々をはじめとする材料・デバイス研究グループの多くの方々のご理解、ご協力を頂きました。厚くお礼を申し上げます。

最後に、研究の遂行と本論文の執筆に際して様々な面で支えてくれた妻 知奈美に心から感謝します。

本研究に関わる発表論文

原著論文

- [1] Yasushi Motoyama, Hideomi Matsuzaki, and Hiroshi Murakami, "A study of the secondary electron yield γ of insulator cathodes for Plasma Display Panels," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. ED-48, no. 8, pp. 1568 - 1574, Aug. 2001.
- [2] Yasushi Motoyama, Yoshikuni Hirano, Keiji Ishii, Yukio. Murakami, and Fumio Sato, "Influence of defect states on the secondary electron emission yield γ from MgO surface," *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 12, pp. 8419 - 8424, 2004.
- [3] Yasushi Motoyama and Toshiharu Kurauchi, "Protective layer for high-efficiency PDPs driven at low voltage," *J. Soc. Inf. Display*, vol. 14, pp. 487 - 492, 2006 (Selected paper).
- [4] Yasushi Motoyama and Fumio Sato, "Calculation of Secondary Electron emission yield γ from MgO surface," *IEEE Trans. Plasma Science*, vol. 34, no. 2, pp. 336 - 342, 2006 (Invited paper).
- [5] Yasushi Motoyama, Yukio Murakami, Masahiko Seki, Toshiharu Kurauchi and Naoya Kikuchi, "SrCaO protective layer for high-efficiency PDPs," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. ED-54, no. 6, pp. 1308 - 1314, Jun. 2007.

国際会議

- [1] Y. Motoyama, M. Ushirozawa, H. Matsuzaki, Y. Takano and M. Seki, "Study on the secondary electron yield γ of insulator for PDP cathode," *2Bull. Am. Phys. Soc. (52 Gas. Electron. Conf.)*, vol.44, no.4, p.52, Oct. 1999.
- [2] Y. Motoyama, H. Matsuzaki, Y. Takano, and H. Murakami, "Calculation of Secondary Electron Yield of Insulator," *Proceedings of the 7th International Display Workshops [IDW '00]*, ITE, PDPp5-3, 2000, pp.799-802.
- [3] Y. Motoyama and Y. Hirano, "Secondary Electron Yield of MgO for Ionized and

Metastable Rare-Gas Molecules,” *Proceedings. Of the 2003 International Display Manufacturing Conference & FPD Expo (IDMC '03)*, pp.683-686.

[4] Y. Motoyama and T. Kurauchi, “Protective Layer for High-Efficiency PDPs Driven at Low Voltage,” *Proceedings of the 25th International Display Research Conference [EuroDisplay 2005]*, SID, 16.2, 2005, pp.205-208

[5] Y. Motoyama and T. Kurauchi, “SrCaO protective layer for high-efficiency PDPs,” in *Proc. SID Int. Symp. Dig. Tech. Papers*, June 2006, pp. 1384-1387 (Invited).

研究会

[1] Y. Motoyama, M. Ushirozawa, and H. Matsuzaki, “Calculation of the secondary electron yield γ of insulator for PDP cathode,” *IEICE Tech. Rep.*, EID99-46, pp. 49-54, Jul. 1999 [in Japanese].

国内講演会

[1] 本山靖, “PDP絶縁体陰極における二次電子利得,” *電気学会技術報告*, no.779, 2000, pp.44-47

[2] 本山靖, “絶縁体からの二次電子放出,” *コンビナトリアル計算化学研究会*, 25, Dec., 2004

[3] 本山靖, “オージェ過程による保護膜(陰極)からの電子放出,” *PDPフォーラム駒場*, 10 Jun., 2005

[4] 本山靖, “SrCaO 保護膜を用いたパネルの基礎特性,” *第44回プラズマディスプレイ技術討論会*, 8, Nov., 2007.

解説

[1] 本山靖, “PDP陰極材料における二次電子放出機構の検討,” *NHK技研R&D*, no .61, pp. 46 – 53, May 2000.

- [2] 本山靖, “プラズマディスプレイの省電力化技術,” NHK技研だより, no. 18, P. 3, Sep. 2006.
- [3] 本山靖, “低電圧SrCaO陰極 (保護膜) による効率改善,” NHK技研R&D, no. 103, pp. 32-41, May 2007.

付 録 A Auger 変換 $T[\varepsilon]$ を用いた (2. 3)、(2. 9)、(2. 10) 式の導出

$$\begin{aligned}
 N'_i(\varepsilon) &\propto \rho_0(\varepsilon) \int_0^{\varepsilon_v} \int_0^{\varepsilon_v} n(\varepsilon_1)n(\varepsilon_2)\delta(\varepsilon - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \varepsilon_0 - E'_i)d\varepsilon_1d\varepsilon_2 \\
 &= \rho_0(\varepsilon) \int_0^{\varepsilon_v} \int_0^{\varepsilon_v} n(\varepsilon_1)n(\varepsilon_2)\delta(-\varepsilon + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_0 + E'_i)d\varepsilon_1d\varepsilon_2 \quad (\text{A. 1})
 \end{aligned}$$

この積分には、一般の Auger 効果に用いられる次の Auger 変換 $T[\varepsilon]$ を用いる

$$\begin{aligned}
 T[\varepsilon] &\equiv \int_0^{\varepsilon} n(\varepsilon - \Delta)n(\varepsilon + \Delta)d\Delta \quad 0 < \varepsilon < \varepsilon_v/2 \\
 &\equiv \int_0^{\varepsilon_v - \varepsilon} n(\varepsilon - \Delta)n(\varepsilon + \Delta)d\Delta \quad \varepsilon_v/2 < \varepsilon < \varepsilon_v \\
 &\equiv 0 \quad \varepsilon < 0, \quad \varepsilon > \varepsilon_v \quad (\text{A. 2})
 \end{aligned}$$

(A. 1) において $\varepsilon_1 = \varepsilon_3 - \Delta$, $\varepsilon_2 = \varepsilon_3 + \Delta$ とすると、Auger 変換より、

$$\begin{aligned}
 N'_i(\varepsilon) &\propto \rho_0(\varepsilon) \int_0^{\varepsilon_v} \int_0^{\varepsilon_v} n(\varepsilon_1)n(\varepsilon_2)\delta(-\varepsilon + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_0 + E'_i)d\varepsilon_1d\varepsilon_2 \\
 &= \rho_0(\varepsilon) \int_0^{\frac{\varepsilon_v}{2}} \int_0^{\varepsilon} n(\varepsilon_3 - \Delta)n(\varepsilon_3 + \Delta)\delta\{-\varepsilon + (\varepsilon_3 - \Delta) + (\varepsilon_3 + \Delta) - \varepsilon_0 + E'_i\}d\Delta d\varepsilon \\
 &\quad + \rho_0(\varepsilon) \int_{\frac{\varepsilon_v}{2}}^{\varepsilon_v} \int_0^{\varepsilon_v - \varepsilon} n(\varepsilon_3 - \Delta)n(\varepsilon_3 + \Delta)\delta\{-\varepsilon + (\varepsilon_3 - \Delta) + (\varepsilon_3 + \Delta) - \varepsilon_0 + E'_i\}d\Delta d\varepsilon \\
 &= \rho_0(\varepsilon) \int_0^{\frac{\varepsilon_v}{2}} \int_0^{\varepsilon} n(\varepsilon_3 - \Delta)n(\varepsilon_3 + \Delta)\delta[2(\varepsilon_3 - \frac{\varepsilon + \varepsilon_0 - E'_i}{2})]d\Delta d\varepsilon \\
 &\quad + \rho_0(\varepsilon) \int_{\frac{\varepsilon_v}{2}}^{\varepsilon_v} \int_0^{\varepsilon_v - \varepsilon} n(\varepsilon_3 - \Delta)n(\varepsilon_3 + \Delta)\delta[2(\varepsilon_3 - \frac{\varepsilon + \varepsilon_0 - E'_i}{2})]d\Delta d\varepsilon \\
 &\equiv \frac{1}{2}\rho_0(\varepsilon) \int_0^{\frac{\varepsilon_v}{2}} T[\varepsilon_3]\delta(\varepsilon_3 - \frac{\varepsilon + \varepsilon_0 - E'_i}{2})d\varepsilon \\
 &\quad + \frac{1}{2}\rho_0(\varepsilon) \int_{\frac{\varepsilon_v}{2}}^{\varepsilon_v} T[\varepsilon_3]\delta(\varepsilon_3 - \frac{\varepsilon + \varepsilon_0 - E'_i}{2})d\varepsilon \\
 &= \rho_0(\varepsilon)T[\frac{\varepsilon + \varepsilon_0 - E'_i}{2}] \quad (\text{A. 3})
 \end{aligned}$$

となり、(2. 3)式が得られる。

フラットバンドの場合 (2. 9) 式の導出

$$n(\varepsilon) = c_1 \quad (0 < \varepsilon < \varepsilon_v)$$

(A. 2)式の Auger 変換より

$$T[\varepsilon] \equiv \begin{cases} \int_0^\varepsilon c_1^2 dx = c_1^2 [x]_0^\varepsilon = c_1^2 \varepsilon & (0 < \varepsilon < \frac{\varepsilon_v}{2}) \\ \int_0^{\varepsilon_v - \varepsilon} c_1^2 dx = c_1^2 [x]_0^{\varepsilon_v - \varepsilon} = c_1^2 (\varepsilon_v - \varepsilon) & (\frac{\varepsilon_v}{2} < \varepsilon < \varepsilon_v) \end{cases} \quad (\text{A. 4})$$

放物形バンドの場合 (2. 10) 式の導出

$$n(\varepsilon) = \begin{cases} c_2 \varepsilon^{\frac{1}{2}} & (0 < \varepsilon < \frac{\varepsilon_v}{2}) \\ c_2 (\varepsilon_v - \varepsilon)^{\frac{1}{2}} & (\frac{\varepsilon_v}{2} < \varepsilon < \varepsilon_v) \end{cases}$$

(A. 2)式の Auger 変換より

$$T[\varepsilon] \equiv \begin{cases} c_2^2 \int_0^\varepsilon \sqrt{\varepsilon - x} \sqrt{\varepsilon + x} dx = c_2^2 \int_0^\varepsilon \sqrt{\varepsilon^2 - x^2} dx \\ \quad = c_2^2 \varepsilon^2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 t dt & (x = \varepsilon \sin t \text{ とおく}) \\ \quad = c_2^2 \varepsilon^2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\cos 2t + 1}{2} dt \\ \quad = \frac{1}{2} c_2^2 \varepsilon^2 \left[\frac{1}{2} \sin 2t + t \right]_0^{\frac{\pi}{2}} \\ \quad = \frac{c_2^2 \pi}{4} \varepsilon^2 & (0 < \varepsilon < \frac{\varepsilon_v}{2}) \\ \\ c_2^2 \int_0^{\varepsilon_v - \varepsilon} \sqrt{\varepsilon_v - \varepsilon - x} \sqrt{\varepsilon_v - \varepsilon + x} dx = c_2^2 \int_0^{\varepsilon_v - \varepsilon} \sqrt{(\varepsilon_v - \varepsilon)^2 - x^2} dx \\ \quad = c_2^2 (\varepsilon_v - \varepsilon)^2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 t dt & (x = (\varepsilon_v - \varepsilon) \sin t \text{ とおく}) \\ \quad = c_2^2 (\varepsilon_v - \varepsilon)^2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\cos 2t + 1}{2} dt \\ \quad = \frac{1}{2} c_2^2 (\varepsilon_v - \varepsilon)^2 \left[\frac{1}{2} \sin 2t + t \right]_0^{\frac{\pi}{2}} \\ \quad = \frac{c_2^2 \pi}{4} (\varepsilon_v - \varepsilon)^2 & (\frac{\varepsilon_v}{2} < \varepsilon < \varepsilon_v) \end{cases} \quad (\text{A. 5})$$