

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 3 日現在

機関番号：34316

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22560014

研究課題名（和文） 不純物を添加した高 2 次電子放出金属酸化物薄膜に関する研究

研究課題名（英文） Photoelectron emission of MgO Thin Films with Co Nanoparticles Deposited Using Arc Plasma Gun

研究代表者

山本 伸一 (YAMAMOTO SHIN-ICHI)

龍谷大学・理工学部・教授

研究者番号：70399260

研究成果の概要（和文）：アークプラズマガン（APG）を用いて Co 微粒子を基板上に島状に成膜した。その後、大気中での成膜が可能な有機金属塗布熱分解（MOD）法を用いて MgO 薄膜を作製することで 2 層構造とした。その結果、APG の放電パルス数 500 pulses において作製した Co 微粒子上 MgO 薄膜の結晶性が向上し、光電子放出量が 3 倍以上となった。また、基板表面に Co 微粒子のみを 500 パルス成膜した試料の透過率が 30% 以下であったが、MgO 薄膜を堆積後、熱処理 900 度にて Co 微粒子を MgO 薄膜内に拡散させることで、透過率が 90% を超える高透明膜に変化することも確認した。

研究成果の概要（英文）：Co nanoparticles were deposited on a substrate in an island pattern using an arc plasma gun (APG). Then, a MgO thin film was formed on this substrate by metal organic decomposition (MOD), which enables the formation of films in atmosphere, thus yielding a double-layer structure. The MgO thin film on Co nanoparticles deposited using the APG with 500 pulses of arc discharge exhibited improved crystallinity and a photoelectron emission that was at least threefold higher than that of the MgO thin film without Co nanoparticles. Although the transmittance of the specimen, formed by depositing Co nanoparticles on a Si substrate with 500 pulses of arc discharge, was 30% or lower, it increased to higher than 90% after the formation of a MgO thin film on the substrate and the dispersion of the Co nanoparticles within the MgO thin film during heat treatment at 900 °C. Thus, a highly transparent film was obtained.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2011 年度	800,000	240,000	1,040,000
2012 年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：薄膜工学、ナノテクノロジー

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物性・結晶工学

キーワード：MgO 薄膜, APG, MOD, 透過率, 光電子放出, Co 微粒子

1. 研究開始当初の背景

(1) 金属酸化物は、絶縁体や超電導体、強誘電体、強磁性体など幅広い特性を備えている。

特にエレクトロニクス分野においては、ディスプレイや太陽電池、メモリなど数多くの分野で応用されており、今後さらなる発展が見

込まれる。また、金属酸化物の成膜方法には、気相成長法と液相成長法がある。さらに気相成長法は、大きくわけて二つ存在する。1つは、薄膜原料を蒸発によって気化した後に基板上に堆積させて薄膜を形成する物理的気相成長 (PVD) 法である。2つ目は、薄膜原料となるガスの分解、化学反応、解離などの基板表面付近での化学反応を通じて基板上に堆積させて薄膜を形成する化学的気相成長 (CVD) 法である。これらの方法による薄膜形成は一般的で、膜質の点で優れているが、製造コストが高い点や、成膜時間が長いという大きな課題が残る。一方、液相成長法には、めっき法や塗布法 (スピンコート法、スプレー法、ディップコート法)、ゾルゲル法などが挙げられる。これらの方法は、一般的に真空装置を用いないため膜質が良くないなどの点で課題は残るが、製造コストが安く、プロセスが単純であり、かつ成膜時間が比較的早いなどの点で優れており、注目されている成膜方法である。また薄膜のハイブリッド化も容易である。近年、薄膜の大型化や大量生産化が進んでいるため、特に液相成長法の積極的な活用が急務である。

(2) 金属酸化物の1つである酸化マグネシウム (MgO) は、高2次電子放出性、透過性、絶縁性、耐スパッタ性など数多くの点で優れている。これらの性質を活かして、現在、プラズマディスプレイパネル (PDP) の誘電体保護膜に用いられている。しかし、PDPには製造コストや消費電力など改善すべき点が残されており、不純物の添加や代替材料の検討などによる消費電力の低下が考えられている。また、MgO は、エレクトロニクス技術開発において、トンネル磁気抵抗 (TMR) 素子のトンネル障壁や、ダイヤモンド結晶基板などに用いられている。その上、MgO の材料源であるマグネシウム (Mg) のクラーク数は、地球上で8番目に高く (1.93%)、資源が豊富な材料である。MgO は様々な分野での応用が期待される材料であるといえる。

2. 研究の目的

今後の産業の発展のためには、製造コストの削減を実施するためにも非真空プロセスの導入が不可欠であると考えられる。そこで本研究では、液相成長法の一つである有機金属塗布熱分解法を用いて MgO 薄膜を堆積させた。さらに結晶成長を促進させるために、膜質の優れた Co 微粒子を極薄膜として、真空成膜で短時間に成膜することで種結晶を作製することとした。種結晶には、MgO (格子定数: a 軸 4.2126Å) と格子整合のマッチングが良い Co 微粒子 (格子定数は: a 軸 4.95566 Å) を基板上に島状に堆積させた。コストの面で優れている液相成長法を主のプロセスに

用いて、Co 微粒子につられて MgO 薄膜を作製することで、高性能かつ低コストである MgO 薄膜の作製を目指した。さらに製膜された MgO 薄膜を高温で熱処理し、Co 微粒子を MgO 薄膜内に拡散させることで、イオン注入を必要としないボトムアップの工程を確立した。また MgO 薄膜内に金属が拡散することで、MgO 材料の光電子放出量を高くすることを目指した。

3. 研究の方法

はじめに、気相成長法の1つであるアークプラズマガン (APG) を用いてコバルト (Co) 微粒子を基板上にごく短時間堆積させた。APG とは、アーク放電によりプラズマを発生させ、イオン化された金属微粒子を基板上に堆積させて成膜する方法である。APG は成膜時のガスが不要である特徴があり、スパッタリング法と比べて高真空中での成膜が可能となる。つまり基板と膜の緻密性が高い試料の作製が可能である利点を持つ。また、1パルス/秒毎に成膜が可能であるため、ナノメートルレベルでの成膜レートの制御が容易であり、島状に金属微粒子を堆積させることが可能な装置である。次に、APG を用いて成膜した Co 微粒子上に、液相成長法の1つである大気中成膜が可能な有機金属塗布熱分解 (MOD) 法を用いて MgO 薄膜の作製を行った。MOD 法とは、金属の有機酸塩が溶媒中に溶けている溶液を基板上に塗布した後に、熱処理を行うことで結晶化させる方法である。MOD 法の塗布工程にスピンコート法を用い、熱処理は仮焼成 (300° C 10min.) と本焼成 (900° C 1hr.) の2段階焼成を用いた。仮焼成を行うことで溶液を乾燥させ、本焼成を行うことで結晶化させた。以上の2段階による焼成工程で MgO 薄膜を成膜すると同時に、Co 微粒子が種結晶とすることで MgO 薄膜をより結晶成長させるものである。さらに、熱処理工程を経ることで、下地の Co 微粒子を MgO 薄膜内に拡散させた。

4. 研究成果

(1) APG により基板上に成膜した Co 微粒子 (放電パルス数: 0 ~ 500 pulses) の評価を行った。原子間力顕微鏡 (AFM) により APG で成膜した各放電パルス数における Co 微粒子の形状像を観察した。結果を図 1 に示す。図 1(a) に使用した Si 基板表面の topography (10 μm 角) を示す。また、その拡大図 (1 μm 角) を図 1(b) に示す。表面の凹凸が限りなく小さく、特に不純物等は何も存在していないことがわかる。図 1(c) は、放電パルス数が 50 パルスの時の表面の topography を示す。また図 1(d) の拡大図から、基板表面にアイランド状に Co 微粒子が一面に均一に形成されていることが分かった。放電パルス

数を 10 倍の 500 パルスに増加させた時の topography を図 1(e), (f) に示す。島状の部分が成長することで直径が増し、不連続な薄膜(厳密には薄膜では無い)が形成されていることが確認できた。放電パルス数が上昇するにつれ、僅かに Ra の上昇が見られたが、放電パルス数 500 での Co 微粒子も Ra が ~ 2 nm 程度であることが確認できた。以上より、APG を用いることで、Co 微粒子が島状に堆積させることが可能であることが明らかとなった。

(2) 次に Co 微粒子の各放電パルス数における透過率測定を行った。結果を図 2 に示す。図 2 より、用いた石英ガラス基板(SiO_2)の透過率が 90%以上であるのに対して、放電パルス数が 50 pulses では、透過率が可視域で 80%以上を示した。一方、500 pulses においては、30%前後と低い透過率となったことから基板のほぼ全面を Co 微粒子が覆っていることがわかる。これらのことから、放電パルス数が増加するにともなって、Co が連続膜に限りなく近くなることで、透過率が低下することが分かった。

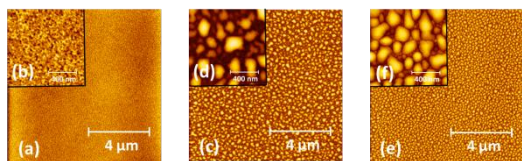


図 1 APG で成膜した各放電パルス数における Co 微粒子の形状像

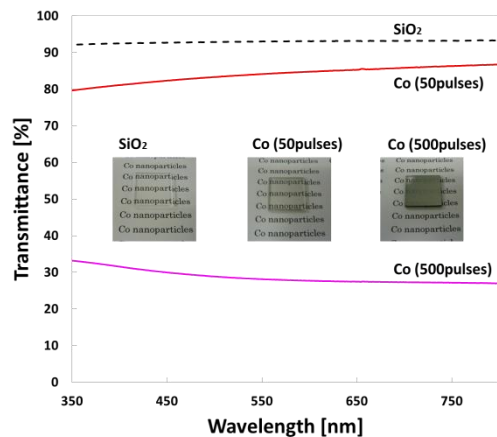


図 2 Co 微粒子の各放電パルス数における透過率測定

(3) APG により基板上に成膜した Co 微粒子 500 パルスのナノメートルレベルの表面電位顕微鏡 (KFM) 評価を行った。図 3 より、Co 微粒子の凝集している部分の方が、露出している Si 基板表面よりも電位が約 30mV 高くなっていることが確認できた。Co 微粒子が存在している面積が支配的であることから透過率

が低下する理由がわかった。

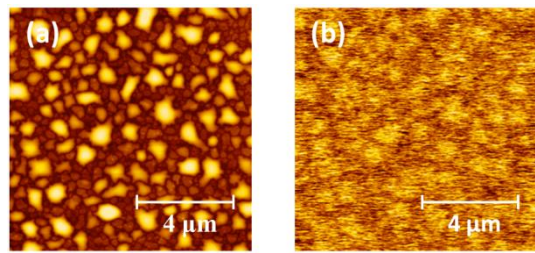


図 3 基板上に成膜した Co 微粒子 500 パルスのナノメートルレベルの表面電位顕微鏡 (KFM) 評価

(4) APG により成膜した Co 微粒子上に、MOD 法を用いて MgO 薄膜を成膜した MgO/Co 微粒子薄膜 (放電パルス数: 0 ~ 500 pulses) の評価を行った。まず、MgO/Co 微粒子薄膜の結晶性の評価を X 線回折装置 (XRD) を用いて行った。結果を図 4 に示す。XRD 測定結果より、MgO 特有のピーク (200)、(220) が見られた。ここで、特に顕著に現れていた MgO (200) 面に着目し、半値幅、積分面積に着目しながら、放電パルス数との比較を行った。MgO/Co (50 pulses) 微粒子薄膜では大きな変化は見られなかったものの、MgO/Co (500 pulses) 微粒子薄膜において MgO (200) 面の半値幅が最も狭くなり、積分面積が MgO 単膜と比べて約 2.5 倍に大きくなっていることが分かった。よって、MgO/Co (500 pulses) 微粒子薄膜において結晶性が向上していると考えられる。また、Si 基板と反応した CoSi のピークが見られたため、Co 微粒子の添加量が多いことに起因すると考えられる。

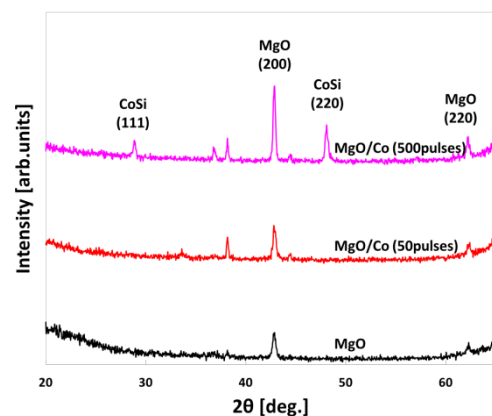


図 4 MgO/Co 微粒子薄膜の結晶性の評価

(5) 図 5 に MgO/Co 微粒子薄膜表面の AFM 観察結果と、各々の MgO 薄膜表面の粒子径の比較を示す。図 5 より、MgO 薄膜単体と MgO/Co (50 pulses) 微粒子薄膜の MgO 薄膜表面の粒子径には、特に変化は見られなかった。しかし MgO/Co (500 pulses) 微粒子薄膜では、粒子径が特に増大し、MgO 薄膜単体の粒子径の約

2 倍の大きさに結晶成長することが確認できた。よって、Co 微粒子を島状に基板の上に堆積させることで MgO の粒子径が大きく増大することが明らかとなった。

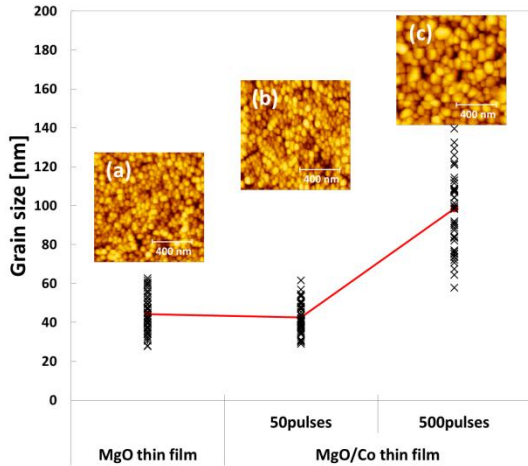


図 5 MgO/Co 微粒子薄膜表面の AFM 観察結果

(6) Co 微粒子が基板の上に製膜されていることを確認するために、XPS 測定を行った。結果を図 6 に示す。基板表面に Ar イオンを照射することで、3nm ほど表面を削ったあとに最表面の測定を行った。図 6(a) は、Co 微粒子の存在していない Si 基板上での測定結果である。図 2(a) から明らかなように、Co 成分が存在していないことがわかる。一方、50 パルス数で製膜した Co 微粒子においては、Co 微粒子の存在を確認した。

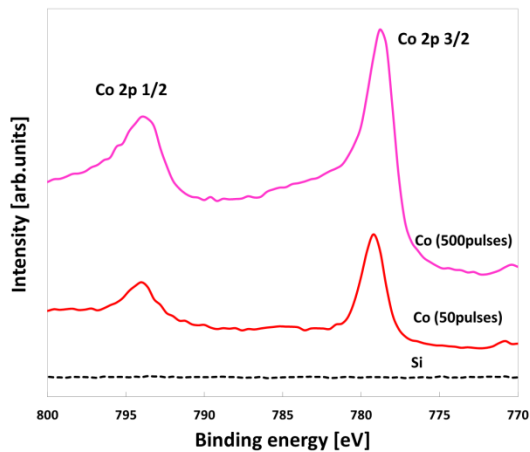


図 6 XPS 測定結果

(7) MgO は透過性が良いという特徴を備えているが、多量の Co 微粒子上に MgO 薄膜を成膜しているため透過率が低下した。そこで、Co 微粒子を堆積させたことによる透過率への影響を調べるために、MgO/Co 微粒子薄膜の透過率の測定を行った。結果を図 7 に示す。

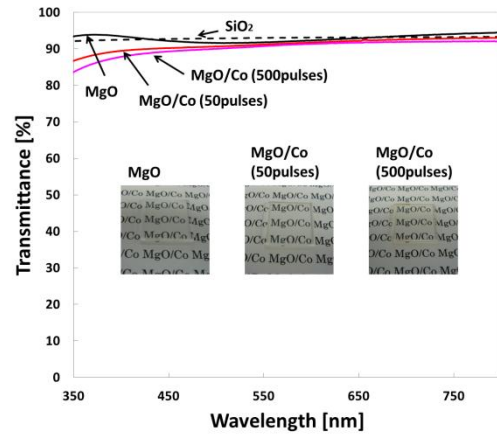


図 7 MgO/Co 微粒子薄膜の透過率の測定

MgO 薄膜単膜の透過率が可視域において約 90% となっているのに対して、MgO/Co 微粒子薄膜においても約 90% となっており、MgO 薄膜とほぼ変わらない透過率となることが分かった。このことは、放電パルス数 50, 500 pulses どちらの場合においても同様の結果を示した。Co 微粒子そのものの透過率では、放電パルス数 50 pulses で 80% 前後、また 500 pulses で 30% 前後であったそれぞれの透過率が、MgO/Co 微粒子薄膜において透過率が約 90% となった。その要因として、MgO を 900 度で焼成した際に Co 微粒子が MgO 薄膜内に拡散したことで、透過率が大幅に上昇したのではないかと考えている。

(8) MgO は光電子放出量が高いため、PDP ディスプレイの陰極材料として現在用いられている。そこで、光電子収量分光 (PYS) 装置により、MgO/Co 微粒子薄膜の光電子放出量の測定を行った。結果を図 8 に示す。図 8 の結果より、MOD 法で成膜した MgO 薄膜単体の電子放出量を基準とすると、Co 微粒子を堆積させることで光電子放出量が増大していることが分かる。特に MgO/Co (500 pulses) 微粒子薄膜においては、顕著な結果となっており、MgO 薄膜単膜と比較すると、光電子放出量が 3 倍以上となった。この要因として、Co 微粒子が MgO 薄膜内に拡散したことが考えられ、光電子放出量の増加に繋がったと示唆される。もともと金属は光電子放出量が高く、MgO 薄膜内に注入されることで MgO 表面以外の Co 成分からも光電子が放出するため、その量が増大したと考えられる。MgO/Co 微粒子薄膜は絶縁性であることから、MgO のイオン化ポテンシャルの低下にも繋がり、ディスプレイの陰極材料として使用した際の消費電力の低下が期待できる。

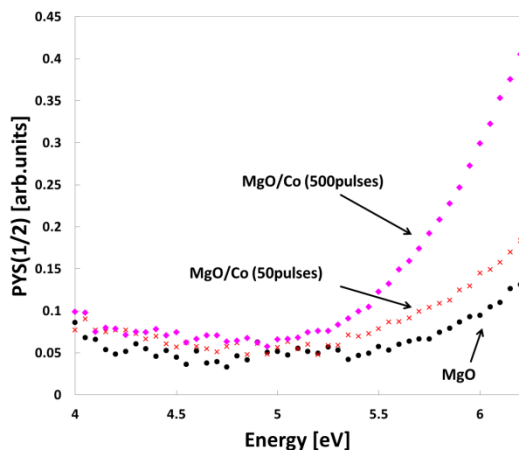


図8 微粒子薄膜の光電子放出量測定

(9) APGで基板の上にCo微粒子が島状に堆積する際、放電パルス数を増大させることでCo微粒子が不連続な薄膜を形成することが分かった。そのため、透過率が悪くなることがわかった。

Co微粒子上にMgOを成膜することでMgOが結晶成長し、Co微粒子の影響で様々な面において特性向上が見られた。特に放電パルス数500 pulsesにおいて顕著であり、MgOの粒子径が約2倍以上上昇し結晶性の向上が見られた。また、KPFMの測定結果から、露出した基板部分より電位が高くなったことから、凝集している部分にCo微粒子が多く存在することが確認できた。さらに光電子放出量においてもCo微粒子の添加の影響で、3倍以上の放出量となった。また、透過率もMgO薄膜をCo微粒子上に製膜した場合で約90%となり、Co微粒子を拡散させることでMgOの特性の一つである高透過性も維持することが確認できた。以上のことから、Co微粒子を堆積させることにより、MOD法で作製したMgOの特性向上に成功した。今後、放電パルス数や堆積させる材料の変更など行うことで更なる特性向上を目指す。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

[1] S.-I. Yamamoto, H. Yoshioka, Y. Nakajima and S. Hasegawa, "Surface Potential of Magnesium Oxide Thin Films Prepared by Metal Organic Decomposition MOD", Transactions of Materials Research Society of Japan, Vol.36 No.2, 2011. 【査読有】

[2] Kin-ya Tomizaki, Tatsuki Kotera, Hideki

Naito, Shota Wakizaka, and S.-I. Yamamoto, "Design Synthesis and Characterization of Self-assembled Peptide Nanostructures toward Peptide-directed Biomineralization", Chem. Lett. Vol.40, No.7, pp.699--701, (2011). 【査読有】

[3] S.-I. Yamamoto, T. Okada, Y. Uraoka, I. Yamashita and S. Hasegawa, "Static and Dynamic Observation of Supermolecular Protein, Ferritin, Using High-Speed Atomic Force Microscope", Journal of Applied Physics, vol 109, 034901-1~5(2011). 【査読有】

[4] S.-I. Yamamoto, K. Tomizaki, Y. Uraoka, I. Yamashita and S. Hasegawa, "Dynamic Evaluation of Processive Movement by Individual Supermolecular Ferritin using High-Speed AFM", Transactions of Materials Research Society of Japan, 35[4] 987-992, 2010. 【査読有】

[5] S.-I. Yamamoto, H. Yoshioka and S. Hasegawa, "Effect of Outgassing Characteristics of Magnesium Oxide Films by Metallo-Organic Decomposition-MOD with KPFM", Trans. MRS-Japan, vol.35 No.2(2010) pp.385-389. 【査読有】

[学会発表] (計 9 件)

[1] Surface Potential of MgO Thin Film after annealing in vacuum with KPFM, S.-I. Yamamoto, H. Yoshioka, Y. Nakajima and S. Hasegawa, 20th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, 2012年12月17日~19日 沖縄かりゆしアーバンリゾート・ナハ 第26回 特別研究会「走査型プローブ顕微鏡」

[2] Highly Insulative and Transparent MgO Thin Films Doped Co Nanoparticles Prepared by Arc Plasma Gun, Shin-ichi Yamamoto, Hiroki Kosuga, and Hideki Yoshioka, 20th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, 2012年12月17日~19日 沖縄かりゆしアーバンリゾート・ナハ 第26回 特別研究会「走査型プローブ顕微鏡」.

[3] H. Kosuga, H. Yoshioka*, S. Yamamoto (Ryukoku Univ., Japan, *Hyogo Pref. Inst. of Tech., Japan) Crystal Growth of MgO Thin Films with Co Nanoparticles Deposited Using Arc Plasma Gun, Kyoto, IDW/AD 2012.2012年12月4日~6日

[4] S.-I. Yamamoto, Y. Uraoka, and I.

Yamashita, “High Resolution Imaging of Supermolecular, Ferritin, by High-Speed Atomic Force Microscopy”, 2012 International Conference on Nanoscience and Nanotechnology (ICN+T2012) - July 23-27, 2012, Paris Sorbonne.

[5] Y. Ohashi, H. Yoshioka, T. Kiyokawa and S.-I. Yamamoto, “Epitaxial Growth of MgO Thin Films using Nanoparticles by MOD Method”, 21th MRS-J Academic Symposium, December 20-22, 2011, Yokohama, Japan.

[6] S.-I. Yamamoto, Y. Uraoka, I. Yamashita and S. Hasegawa, “Direct Observation of Supermolecular, Ferritin, Behavior on a Silicon Surface using High-Speed Atomic Force Microscopy”, European Conference on Surface Science, ECOS28, 28 August - 2 September 2011, Wroclaw, Polands.

[7] S.-I. Yamamoto, H. Yoshioka, Y. Nakajima and S. Hasegawa, “Surface Potential of Magnesium Oxide Thin Films prepared by Metal Organic Decomposition MOD”, 20th MRS-J Academic Symposium, December 20-22, 2010, Yokohama, Japan.

[8] S.-I. Yamamoto, T. Okada, Y. Uraoka and I. Yamashita, “Dynamic Evaluation of Supermolecular, Ferritin, using High-Speed AFM”, The 18 the International Colloquium on Scanning Tunneling Microscopy (ICSPM18) in 2010. December 9-11, 2010,静岡県

[9] S.-I. Yamamoto, H. Yoshioka, Y. Uraoka and I. Yamashita, “Dynamic Observation of Supermolecular Protein, Ferritin, Using Fast-Scanning Atomic Force Microscope”, European Conference on Surface Science, ECOS27, 29 August - 3 September 2010, Groningen, Netherlands.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 伸一 (YAMAMOTO SHIN-ICHI)

龍谷大学・理工学部・教授

研究者番号：70399260