As₂Se₃ 多孔質膜の光反射特性

株式会社 日立製作所中央研究所 笹野 晃・芦川 幹雄
小沢 和男

As₂Se₃ をアルゴン雰囲気中の種々の条件でガラス基板上に蒸着し、多孔質の蒸着膜を製作した。製作条件の設定は、アルゴン圧力、蒸着電流、蒸発量を変えることによる。それらの膜の光に対する拡散反射、整反射を測定し、さらに、密度、分光透過率の測定および顕微鏡での観察を行なった結果、膜の製作条件とそれらのデータの間に相関があることが判明した。

1. ま え が き

As₂Se₃ 蒸着膜をターゲットとする光導電形撮像管では、容量性の残像を除くために、アルゴン雰囲気中で蒸着した多孔質の膜が使用されている¹⁾²⁾。この多孔質膜は、真空中で蒸着した膜の外観がなめらかなガラス状であるのに比較して、表面は粗く、海綿状である。

As₂Se₃ の真空蒸着膜については、必ずしも充分とはいえないが、すでにいろいろの物性的検討が行なわれている。しかし、As₂Se₃ に限らず Sb₂S₃ などの不活性ガス中蒸着膜については、これらが、多くのビジコンでターゲットの一構成要素として広く実用化されているわりには、データの発表がなく、わずかに金属に関するものがあるだけである³⁾。

不活性ガス中蒸着膜の性質があまり調べられていない原因は、膜の多孔性にあると考える。たとえば、多孔質膜の上に蒸着した金属は凹凸状になり、ときには導電性を示さなくなるので、サンドイッチ形の測定セルの製作がきわめて困難である。また、機械的にも非常に弱いので、圧着などで電気的接触をとることもむずかしい。さらに、粗表面のために、干渉顕微鏡などの光学的方法で非破壊的に膜厚を測定することができず、重量測定も、実効密度が小さいため精度が悪い。

このように、測定上やっかいな問題が多すぎるため、これまでガス中蒸着膜についての実験がほとんど行なわれていなかったことも納得できる。

われわれは、このようなガス中蒸着膜の性質を調べる

ために、多孔性を物理的に表現するひとつのパラメータとして、光に対する反射率の測定を試みた。その結果膜の製作条件と反射特性の間に定性的な関係を見出すことができたので、ここにその測定結果を報告する。

2. 試 料 の 作 製

試料の作製に用いた蒸着装置の概略を図1に示す。アルゴン雰囲気中での蒸着に際して問題になるのは、蒸発粒子と気体分子間の衝突である。そのため、蒸発源と基板との距離、周囲のシールドの有無、あるいはその形状によって、同一のアルゴン圧力下で蒸着しても、必ずしも同じ性質の膜ができるとは限らない。

このような周囲条件の影響をさけるために、蒸発源と基板間の距離を 5cm 一定にし、シールドも使用しないことにした。また、図1で示した基板の支持円板も、蒸

図1 実験に使用した蒸着装置
Diagram of vacuum chamber.

"Optical Reflection Characteristics of As₂Se₃ Porous Layers" by Akira Sasano, Mikio Ashikawa and Kazuo Ozawa (Central Research Laboratory, Hitachi Ltd., Tokyo)
テレビジョン学会電子装置研究委員会発表 (昭 43.11)

図2 ヒーターの形状
Diagram of evaporator.

着中はその回転をとめている。蒸発源としては、図2に示したようなタングスタムの薄板から作った直熱式のヒーターを用い、基板には1インチビジコンのガラス面板を利用した。ネサは塗布していない。また、As₂Se₃としては、自家合成の不純物濃度 0.001% 以下のものを用いた。

以上のように周囲条件を固定した場合、蒸着膜の多孔性を決定する要因として、蒸着時のアルゴン圧力、As₂Se₃の蒸発速度および膜厚があげられる。

しかし、実験の技術的問題として、蒸発速度および膜厚をアルゴン圧力に対して完全に独立なパラメーターとして取扱うことは容易ではない。そこで実験条件としては、蒸発量および蒸着電流一定でアルゴン圧力を変えた場合、蒸発量およびアルゴン圧力一定で蒸着電流を変えた場合、さらに蒸着電流およびアルゴン圧力一定で蒸発量を変えた場合の3種類を設定した。

各試料の製作条件を表1に示す。なお、表に示した蒸

表1 試料の製作条件
Evaporation condition of specimens.

(a) アルゴン圧力を変えた試料

アルゴン圧力 (Torr)	平均蒸発速度 (mg/min)	その他の条件
0	40	蒸着電流
0.3	37	35A 一定
0.6	33	蒸発量
1.0	30	200mg一定
1.5	25	

(b) 蒸着電流を変えた試料

蒸着電流 (A)	平均蒸発速度 (mg/min)	その他の条件
33	14	アルゴン圧力
34	19	1.0Torr一定
35	30	蒸発量
37	47	200mg一定
38	62	

(c) 蒸発量を変えた試料

蒸発量 (mg)	平均蒸発速度 (mg/min)	その他の条件
50	20	アルゴン圧力
100	25	1.0Torr一定
200	31	蒸着電流
500	40	35A一定

図3 ヒーター温度の時間変化

Time dependency of temperature of evaporating heater.

発速度は、蒸発量を蒸着時間で除したものである。蒸発量はヒーターに充填する As₂Se₃ の量をきめ、それを全量蒸発させることによって求めた。蒸着時間は、基板に As₂Se₃ が付着しはじめたときから、ヒーター中の As₂Se₃ がなくなるまでの時間を、肉眼で観察して求めたものである。

図3に、参考のために蒸着時のヒーターの温度変化を測定した結果を示す。温度測定はヒーターの内側、すなわち As₂Se₃ の入っている側にクロメル-アルメル熱電対を溶接して行なった。図の横軸には、ヒーターに規定電流を流しはじめたときからの時間をとってある。蒸発はすべての試料でほぼ 360°C 付近ではじまり、終了はヒーター温度曲線の急激な曲りの部分 (430~470°C) に対応している。なお、図中アルゴン圧力 0 と表示してあるのは、 1×10^{-5} Torr 以上の真空中で蒸着したことを意味している。

3. 実験結果

一般に、物体表面の粒状性によって、その光学的反射特性が変化することは知られている。前章で述べた条件で製作した試料について、その自由表面側から光を入射して拡散反射率、整反射率、および分光透過率を測定した。また、試料の実効的密度を測定し、あわせて反射光による試料表面の顕微鏡観察も行なった。以下その結果について報告する。

3.1 拡散反射率

一般に拡散反射率の測定には、標準反射面として酸化マグネシウムが用いられる。われわれもマグネシウムリボンを燃焼して標準反射面を作製した。分光器には日立EPU-2形を用い、付属のR-3 分積分球を利用した。測定は、各波長ごとに標準の酸化マグネシウム面の反射率と比較して行なった。なお、検出器には、広帯域の光電管を使用した。

以下に拡散反射率の測定データを記す。まず、その分光特性の一例を図4に示す。これはアルゴン圧力を変化させた場合のものであるが、ほぼ As_2Se_3 の吸収端に対

図4 拡散反射率の分光特性 (アルゴン圧力を変えた場合)
Spectral diffuse reflectance. (parameter: argon pressure)

図5 拡散反射率
Diffuse reflectance of As_2Se_3 porous layers.

応する波長、すなわち $600 \sim 700 \text{ m}\mu$ で急激に拡散反射率が增大している。これ以外の試料でも傾向はすべて同じである。

図5に全部の試料の蒸着条件と拡散反射率の対応を示す。このデータは、比較的反射率の変化が激しい波長、 $650 \text{ m}\mu$ での測定値である。

図から、アルゴン圧力、蒸着電流、蒸発量が増加すると、反射率が増加することがわかる。さらに興味ある事実は、製作条件を変えていくと (たとえば、アルゴン圧力を増加していくと)、いずれの場合も拡散反射率の変化が少なくなり、ほぼ同じ値に収束することである。波長 $650 \text{ m}\mu$ では、その値はほぼ 35% である。この現象は他の波長でも同様に観測され、 $600 \text{ m}\mu$ では 13%, $550 \text{ m}\mu$ では 8% であった。

以上の結果から、この3つの蒸着条件の変化が、膜の自由表面側の構造に対して、ほぼ同じ性質の効果を与えていることがわかる。

3.2 整反射率

この測定では、試料の表面から反射した光のうちで、整反射成分のみを取り出す必要がある。そこで、ゴニオメーターを改造し、光源にタングステン電球、受光器に光電子増倍管 (RCA-1P28) を使用した。望遠鏡の試料側とコリメーターの両側に、直径 5 mm の円形の遮光板をおいて周囲光の入射を除いた。装置の構成を図6に示す。

測定は干渉フィルターを用いて、波長 $430 \text{ m}\mu$ および $500 \text{ m}\mu$ の光で行なった。しかし、この両方で測定値にほとんど差が認められなかったので、ここでは $500 \text{ m}\mu$ のデータのみを報告する。

まず、入射角度による整反射率の変化の一例を図7に示す。これはアルゴン圧力を変えた試料について測定したものである。反射率の大きい試料と小さい試料では、

図6 整反射率測定配置図
Diagram of specular reflectance measurement system.

図7 整反射率の角度依存性 (アルゴン圧力を変えた場合)
Angular dependency of specular reflectance. (parameter: argon pressure)

図8 垂直反射率
Specular reflectance of As₂Se₃ porous layers at normal incidence.

ともに角度依存性はほとんどなく、中間の試料にだけ角度依存性がみられる。他の条件の試料は、後に示すように、いずれも整反射率が小さく、したがって角度依存性は非常に少なかった。図7から、それぞれの曲線を0°まで内挿することによって、垂直入射光の整反射率、すなわち垂直反射率を知ることができる⁴⁾。

図8に、製作条件を横軸にとった図を示す。縦軸は垂直反射率であるが、アルゴン圧力を変えた場合とそれ以外の製作条件では、反射率の変化に差がありすぎるため前者は図の右側に対数で目盛ってある。この図から、拡散反射率の場合とは逆に、アルゴン圧力、蒸着電流、蒸着量がそれぞれ増すにつれて、垂直反射率が減少しているのがわかる。拡散反射成分が増大すれば整反射成分が

図9 分光透過率 (アルゴン圧力を変えた場合)
Spectral transmittance. (parameter: argon pressure)

図10 透過率
Transmittance of As₂Se₃ porous layers at wave length 1400 mμ.

減少するのは当然であろう。

また、縦軸が異なっているためわかりにくいだが、このデータも拡散反射のデータと同様に、製作条件を変化させていくと、いずれもほぼ同じ値に収束している。その値はほぼ0.002%付近である。

3.3 透過率

各試料について、日立 EPS-2 形の自記分光光度計を用いて、分光透過特性の測定を行なった。図9に分光透過曲線の代表例を示す。これもアルゴン圧力を変えた試料での結果である。この図のうち、真空中で蒸着した膜では、透過率曲線に細い干渉による凹凸が現われていたが図ではそれをならして平均的に表示した。これ以外では蒸着量 50 mg の試料で、ゆるやかな凹凸を観測した程度で、その他には干渉による影響はみられなかった。

図10に製作条件を変えた場合の透過率を示す。波長は吸収端よりも長い 1400 mμ をとってある。これ以外の波長でもその傾向は同じである。この図から、アルゴン圧力および蒸着量が増すと透過率は減少し、蒸着電流が増すと透過率が增大することがわかる。すなわち、透過率と製作条件の対応は、反射率と製作条件のそれとは異なっている。

なお、図9の真空蒸着膜 (アルゴン圧力 0) の曲線から、800 mμ 以上の波長に対しては As₂Se₃ 固有の吸収は

写真 1 顕微鏡写真 ($\times 400$)
Photomicrograph of As_2Se_3 porous layers.

ないと考えてよく、その他の試料で観測された透過率の減少は、 As_2Se_3 蒸着膜が多孔質であるための光の散乱によるものと考えられる。

3.4 顕微鏡による観察

写真 1 は、反射光で撮影した試料表面の顕微鏡写真である。顕微鏡の倍率は 400 倍を使用している。写真から明らかなように、アルゴン圧力、蒸着電流、蒸発量が増すにつれて表面が粗くなっている。これは拡散・整反射率の測定結果と同じ傾向を示すものである。また、膜表面は写真では不明瞭であるが、球形に近い粒子で構成されているようである。

3.5 密度

ガス中蒸着膜の多孔性を表現するひとつの物理量は密度であろう。非晶質の As_2Se_3 の密度は 4.68 g/cm^3 であるが⁹⁾、蒸着膜での密度の測定は、膜の重量が基板にく

らべてはるかに少ないため、簡単ではない。また、膜の体積を決定するためには、厚さの測定が必要であるが、本実験の試料では、表面が粗であるため、そのまま干渉顕微鏡で測定することはできなかった。そのため、試料表面にニトロセルロースの薄膜をはりつけ、その薄膜上の干渉縞を観測することによって膜厚を決定した。この方法では、ニトロセルロース膜上の干渉縞が As_2Se_3 の粗表面に対応して乱れているため、測定精度は悪く、信頼できる数値はたかだか μ の桁までである。

重量測定には精密天秤を使用した。これも試料の重量が数 mg であるため、2 桁目の信頼性は少ない。

図 11 に各試料の膜厚、重量および密度の測定結果を示す。アルゴン圧力、蒸着電流、蒸発量が増すにつれて膜厚は増加し、密度は減少する。重量は蒸着電流にはほとんど無関係で、アルゴン圧力が減少し、蒸発量が増す

図 11 密度、重量、膜厚
Density, weight and thickness of As₂Se₃ porous layers.

につれて増加している。

このデータのうち、膜の多孔性に直接関係するのは密度であるが、その製作条件との関係は、反射率のデータと同じ傾向を示している。ただし、蒸発粒子が蒸発源から基板に到達する過程に関係していると思われる重量の変化は単純ではない。この問題については後に検討する。

表 2 As₂Se₃ 蒸着膜の製作条件と性質の傾向
Evaporation condition and characteristics of porous layer.

製作条件	アルゴン圧力が 増す	蒸着電流が増す	蒸発量が増す
性質			
拡散反射率	増	増	増
整反射率	減	減	減
透過率	減	増	減
密度	減	減	減
粒子径	大	大	大

4. 結果の検討

各測定データの定性的傾向を表 2 にまとめて記す。以下この表に基づいて実験結果を検討する。

一般に、拡散反射率の増加および整反射率の減少が、蒸着膜表面の粒状性の増大を意味していることは確かであろう。このことは、写真 1 の顕微鏡観察の結果および図 11 の密度のデータからも裏づけられる。すなわち、アルゴン圧力、蒸着電流、蒸発量の増加にしたがって、表面の粒状性も膜内部の多孔度も増加している。

アルゴン圧力の増加による多孔度の増大は、図 3 (a) に示した蒸着の初期において、アルゴン圧力が増すと蒸着ヒーターの温度が低下し（蒸着終了時の温度はほぼ一

定であるが）、As₂Se₃ の蒸気圧が低下する二次的な要因を含んでいるが、アルゴン分子数の増加により蒸発粒子との衝突回数が増し、それによって蒸発粒子どうしの衝突も増し、蒸発粒子の複合体が空間中で生じて、径の大きい粒子が基板に付着する結果として定性的に説明できよう。

なお、蒸発初期のヒーター温度の低下は、蒸発速度の実験結果（蒸着電流を減らす）から類推すると、膜の多孔度を減少させる方向に作用するはずである。

蒸着電流の増加は、ヒーターの温度を上昇させ（図 3 (b)）、蒸発空間内での蒸発粒子の密度を増加させる。このため、上と同様に粒子間の衝突回数が増すので、やはり多孔度が増す結果になる。

As₂Se₃ のヒーターへの充填量（蒸発量）が増すと、蒸着初期のヒーターの温度は低下するが、終了時の温度は逆に高くなっている（図 3 (c)）。そのため、蒸発速度が増して、膜の多孔度が増大するとも考えられるが、多孔性蒸着膜での粒子の付着および成長過程についての知識が不足しているので、蒸発量（膜厚）の増加による多孔度の増加の現象を説明することは、現状では困難である。

これらの現象は、図 11 に示した膜の重量の変化とも対応するはずである。すなわち、アルゴン圧力を増した場合には、蒸発粒子がその相互間およびアルゴン分子との衝突により、蒸発源を出るときにもっていた方向性を失い、蒸発空間内で拡散して広がるので、基板に付着する As₂Se₃ の重量が減少する傾向がみられる（図 11 (a)）。

一方、蒸着電流を変えても重量が変化しないこと（図 11 (b)）は、単純には当然の結果とも考えられる。しかし、密度および反射率の測定結果からみると、蒸着電流

の増加により膜の多孔度が増している。これは径の大きい粒子が基板に付着していること、すなわち蒸発粒子の相互衝突の回数が増加していることを意味する。したがって、上に述べたアルゴン圧力を増加させた場合と同様に、蒸着電流の増加により膜の重量が減少することが予期される。しかし、実際にはこの傾向は観察されなかった。

その理由としては、一応、本実験の重量測定精度が不足していることが考えられるが、まだよく理解できない面があり、上記の推論を確かめるためには、今後の検討が必要になるよう。

次に透過率について述べる。われわれの透過率測定では、測定波長が吸収端よりはるかに長波長であるため、光の吸収は無視してよいはずである。したがって、この透過率のデータは、蒸着膜における粒子の幾何学的な状態だけできまる。ところで、今回の実験で多孔度との関係で定性的に矛盾する傾向を示したのは、表2から明らかなように、このデータだけである。アルゴン圧力、および蒸発量を増すと、透過率は減少するのに、蒸着電流については逆の傾向が出ている。これは、他の測定では検出が困難である蒸着の初期にガラス基板に付着する膜の構造が、透過率の値にのみ大きな影響を与えているとも考えられるが、蒸着膜における粒子の状態は、単に粒子径だけではなく、粒子間の界面の状態（個々の粒子が単に物理的に接触しているだけなのか、化学的に結合しているのか）も含んでいるため、データの解釈は困難である。

最後に、先にもふれたが、蒸着膜の製作条件とその性質を対応させてみると、製作条件の変化の大きさに比較して、膜の性質が、それほど変化していないことに気づく。

透過率を除く他のすべての測定データに共通して、アルゴン圧力では $0.3 \sim 0.6$ Torr, 蒸着電流では $33 \sim 35$ A, 蒸発量では $50 \sim 100$ mg と、比較的膜の状態が緻密な条件での変化が最も大きく、それ以後の変化は非常に小さい。また、変化が少なくなっている領域での測定値は、それぞれ拡散反射率 35% (測定波長 $650 \text{ m}\mu$)、整反射率 0.002%, 密度 0.3 g/cm^3 (充填率 6%) である。

5. む す び

As_2Se_3 アルゴンガス中蒸着膜の反射特性および密度などを調べた結果、製作条件との間に相関を見出すことができた。すなわち、アルゴン圧力が増大し、蒸着電流が増し、蒸発量が増すにつれて、密度は減少し、拡散反射率は増大し、垂直反射率は減少した。

さらに、これらの特性は製作条件に対して直線的な変化をせず、ある程度以上の多孔度 (密度 0.3 g/cm^3 以下) では、ほとんど変化しなくなることがわかった。

この事実は、 As_2Se_3 アルゴンガス中蒸着膜がこれ以下の密度になりにくいことを意味しているとも考えられる。しかしながら、われわれの実験はまだ製作条件の一部を変えたにすぎない。すなわち、蒸着膜の多孔度は、蒸発源から基板に到達するまでの間に蒸発粒子が気体分子と衝突する回数で決定されると考えられるが、それならば、蒸発源・基板間の距離によっても変化するであろう。また、実験手段として、蒸発源の温度を一定にするという方法をとらなかったため、膜の蒸着条件が蒸着の初めと終りではずいぶん異なったものになった。そのため、作製された試料の状態が、ガラス基板側と自由表面側で異なり、測定データの説明をむずかしいものにした。

このような、いくつかの問題があるため、この実験結果から、一般的かつ定量的な結論を導き出すことは困難であるが、本実験が今後多孔質膜の性質の理解を深めるうえでの一礎石となれば幸いと思う。

終りに、本研究遂行中、種々ご指導をいただいた、静岡大学 西田教授、NHK 技研 吉永、二宮、高橋、後藤の各氏ほかの関係者の方々、日立茂原工場ビジコン関係者の方々および、元当研究所 武井第3部長に厚い感謝の意を表する。

(昭和44年2月17日受付)

【参 考 文 献】

- 1) 後藤ほか: As_2Se_3 を用いた光導電形撮像管, テレビ誌, 21, 1 (1967) 21
- 2) 後藤, 及川ほか: 三セレン化砒素光導電形撮像管の諸特性, 第3回テレビ学会全大予, 47 (1967)
- 3) L. Harris, et al: The Infrared Properties of Gold Smoke Deposits, JOSA, 42, 2 (1952) 134
- 4) 田中ほか: Al 斜方向蒸着膜の光学異方性, 応物, 32, 3 (1963) 173
- 5) S. A. Dembovskii, et al: Properties of As_2Se_3 Crystals, Soviet Phys.-Solid State, 6, 6 (1964) 1388