

酸化マグネシウムへの添加材料の配位と電子状態に関する研究 The study on the local structure of the additive material into MgO films

西谷 幹彦^a, 森田 幸弘^a, 寺内 正治^a, 中西 康次^b, 太田 俊明^b
Mikihiko Nishitani^a, Yukihiro Morita^a, Masaharu Terauchi, Koji Nakanishi^b, Toshiaki Ohta^b

^a大阪大学大学院工学研究科, ^b立命館大学 SR センター

^aGraduate School of Engineering, Osaka University, ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

プラズマディスプレイの保護膜として実用化されている MgO 薄膜の Ne/Xe 系放電ガス中での 2 次電子放出係数が Si 添加によって向上することを実験的に確認している。本研究では、Si の K 吸収端の測定により MgO 中の Si の局所構造に関する情報を得て、2 次電子放出係数の向上のメカニズムを解明することを目的とした。その結果得られた XANES から Si 4 配位とは異なる吸収が観測され、比較のために測定した Si2p 軌道の XPS 結果と定性的に対比した。MgO 中の Si は、一部 6 配位をとって Mg サイトに置換して存在していると推察される。

The MgO thin film has been put to practical use as a protection film of the plasma display and it is experimentally confirmed that the secondary electron emission coefficient of the MgO thin film improves by the Si addition in the Ne/Xe system electrical discharge gas. In the present study, it aimed to obtain information on the local order of Si in MgO by measuring Si at the K absorption edge, and to clarify the mechanism of the improvement of the secondary electron emission coefficient. Absorption different from the Si 4-Co-ordination was observed from obtained XANES, and it corresponded to the XPS result in the Si2p orbit measured for the comparison qualitatively. It was guessed that Si in MgO was taken partially 6-Co-ordination, was substituted for the Mg site, and existed.

Keywords: MgO, Plasma Display, secondary electron emission, XANES, Si , XPS

背景と研究目的: プラズマディスプレイパネル (PDP) の高性能化のための手段として保護膜の開発が行われている。現在 PDP の保護膜として用いられている MgO 以外の材料に関する研究も数多く行われているが、安定性の高い MgO をベースとして、MgO に不純物を添加することで保護膜の 2 次電子放出係数を向上させる研究が盛んに行われている。なかでも Si を添加した MgO 膜の研究に関しては、Si 濃度と放電特性に関して詳しい報告があり、Si 添加量 0.01 atomic% 近辺に最適値がある [1,2]。

われわれの実験においても同様な結果が得られているが、成膜直後大気に暴露しないで評価した放電特性では、Si 添加量として 1 atomic% 程度まで放電特性 (2 次電子放出係数) が向上する結果を得ている。

また、Wien-2K シミュレーターを用いた第一原理計算では、MgO 中に Si 添加すると MgO の禁制帯中に電子を占有した電子状態が生成される。そのオリジンは、MgO (NaCl 構造) の Mg サイトに Si が置換した状態によって実現される。

実際の系では、成膜時にもともと存在する欠陥やプラズマ放電の際にイオンから受けるダメージによって生成する欠陥などが存在するが、本研究での焦点は、MgO 中の Si が、NaCl 構造の Mg サイトに Si が置換しているかどうかであり、そのために MgO 薄膜中の Si の局所構造を XAFS によって評価・解析を行った。

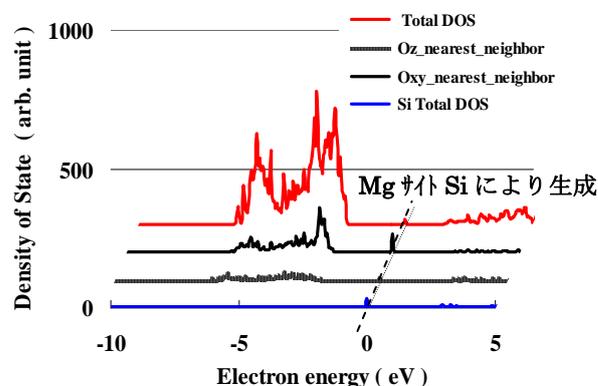


図 1 MgO 中 Si の第一原理計算結果 ④
実験: 測定サンプルは、測定に影響を与えないために Ni シート状に MgO:Si (約 1 atomic%)

薄膜をAr/O₂ (10%)、Ar/N₂ (10%) ガス中スパッタリングによって約400 nmの厚さで堆積したものである。

XAFS測定は、立命館大学SRセンターBL-10にて、SiのK吸収端XANES測定、EXAFS測定を行った。用いた分光結晶は、InSb(111)であり、測定モードは蛍光強度(PFY)及び試料電流による全電子収量(TEY)にて行った。

結果、および、考察： 図2に本研究で得られたMgO薄膜中のSi K-edgeのXANESスペクトルを示した。比較のために本研究で測定したSi 4配位の局所構造を有するquartzのXANESスペクトルとSi 6配位の局所構造をもつstishoviteの文献[3]から引用したスペクトルを同時に示した。Si系酸化物のSi 4配位の吸収ピークは1847 eVであり、6配位の吸収ピークはそれより数eV高エネルギー側に存在している。

一方、MgO薄膜中のSiのK-edge吸収には2つの吸収ピークが観測された。それは、成膜条件(Ar/O₂中、Ar/N₂中スパッタ)によらず、PFY、TEYとも定性的には同様な結果であった。Si酸化物の4配位、6配位の局所構造が反映されたXANESスペクトルから推測するとMgO薄膜中には4配位と6配位の局所構造をもったSiが存在していることを示唆しているように思われる。ただ、本研究で得られたEXAFSの解析結果からは、明確にその両者が存在していると結論付けるほど決定的なデータにはならなかった。

別の観点からMgO中のSiの構造を議論するためにXPSでSi2pスペクトルを評価した。得られた結果を図3に示している。比較のために示したSiO₂のスペクトルを参照するとMgO中のSi2pのスペクトルはブロードでピーク位置も異なる。

以上のことから、MgO中のSiはすべて4配位では存在しないことが推察され結果としてMgサイトにSiが置換している可能性があると思われる。このことは、実際の放電実験や第一原理計算から得られた結果から推察されることと対応している。

文 献

- [1] Don-Kyu Lee et al., Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 191501.
- [2] Sanjay K. Ram et al., Thin Solid Films 517 (2009) 6252.
- [3] J. Finster, SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS, 12, 309

(1988).

論文・学会等発表

- [4] M.Nishitani, M.Fukada, Y.Morita, M.Terauchi, T.Kurashiki, Y.Yamauchi, 2011MRS Fall Meeting (2011).

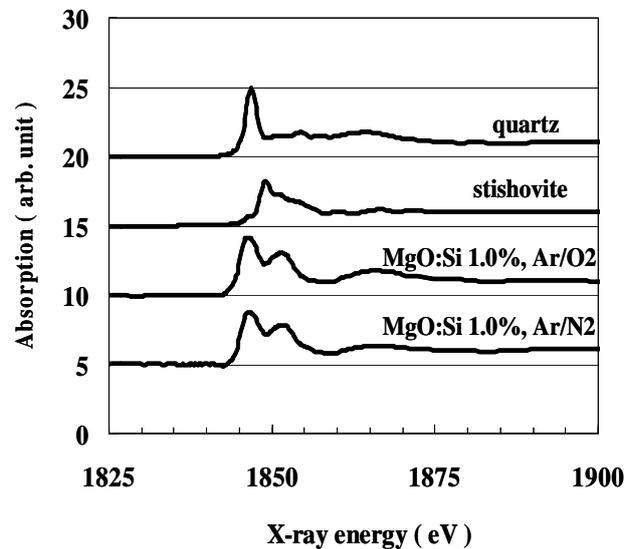


図2 Si K-edge XANES スペクトル

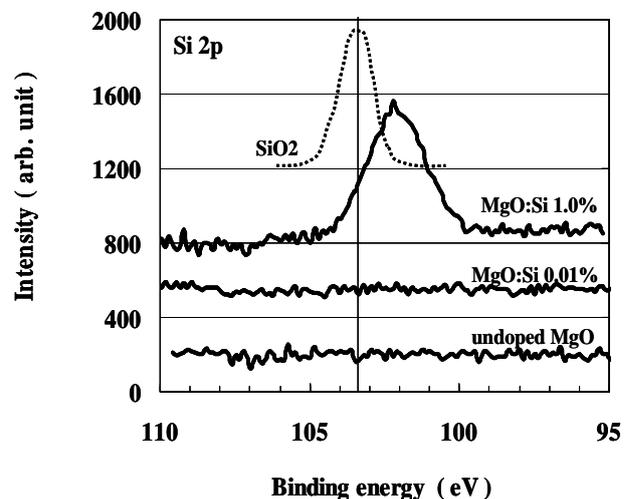


図3 MgO:Si 薄膜の Si2p XPS スペクトル