

## Investigation of Correlation between Electronic Structure and Discharge Characteristic in Magnesium Oxide Thin Film on Various Temperature by using Hard X-ray Photoemission Spectroscopy

<sup>a</sup>Young-Gil Park, <sup>b</sup>Jung-Jin Kim, <sup>c</sup>Daisuke Nomoto, <sup>b</sup>Masatake Machida, <sup>c</sup>Hideki Yoshikawa, <sup>c</sup>Shigenori Ueda, <sup>b</sup>Eiji Ikenaga, and <sup>b,c</sup>Keisuke Kobayashi

<sup>a</sup>Samsung SDI R&D Center, <sup>b</sup>JASRI/SPring-8, <sup>c</sup>NIMS/SPring-8

The correlation between electronic structure and discharge characteristic of MgO thin films with various temperatures was investigated using the hard x-ray photoelectron spectroscopy (HXPES). The change of electronic structure accompanying temperature change was not seen due to contamination, which exists on the surface of MgO thin film having very high surface reactivity. However, the difference in charge effect reflecting the wall charge characteristic of MgO thin film was obtained. The result demonstrated that the HXPES was effective technique to analyze the wall charge characteristic of MgO thin film.

### 背景と研究目的

現在、フラットディスプレイ産業分野では高画質で明るくかつ消費電力の少ないディスプレイの開発に向け激しい競争を行っている。フラットディスプレイ・デバイスの一種であるプラズマディスプレイ・パネル (PDP) は、CRT ディスプレイのように奥行きを必要とせず、また液晶ディスプレイよりも構造が単純で、大画面化が容易なことから、次世代の大型壁掛けディスプレイとして注目されているディスプレイ・デバイスのひとつである。高効率の次世代プラズマディスプレイの実用化にむけて様々な研究、例え放電セル改良、新回路設計または新たな材料探索が盛んである。

現在の一般的な PDP は AC 型 PDP なので、電極の上に、誘電体膜が存在する。PDP で使われている酸化マグネシウム薄膜 (MgO) は、

誘電体膜をプラズマ発光によるイオンスパッタから保護する上、2次電子放出係数が高い、放電開始電圧・放電維持電圧を低くする、透過性が高い、壁電荷によるメモリ機能といった優れた物性を持っている材料として古くから知られており、保護膜材料として幅広く用いられている<sup>1)</sup>。AC 型 PDP での MgO 薄膜は、プラズマディスプレイの発光効率、消費電力および寿命に関わる重要な役割をしている。現在では放電特性を更に向上させるため、保護膜の材料開発が精力的に行われている<sup>2-5)</sup>。PDP の放電特性に深く関連しているのは、MgO 薄膜の物性の中で、2次電子放出係数であり、これは電子構造、特に二次電子放出に関連するフェルミレベル近傍の電子構造との関連性が高いと予想できる。従って、MgO 薄膜の放電特性と電子構造の相関が明らかになればディスプレイ産業分野での波及

効果は大きいと考えられる。

我々は異なるソース (Single crystal と Polycrystalline ソース) を用いて酸化マグネシウム薄膜を成膜し、その薄膜が成膜条件によって異なる放電特性 (放電待機時間、Discharge delay time) を持ち、各々の放電待機時間特性が温度によっても大きく変化されることが分かった (図 1)。プラズマディスプレイの発光効率、消費電力および寿命に関わる重要な役割をしている MgO 薄膜を電子構造の観点からその放電待機時間特性を理解することを望み、本研究では、成膜条件が異なる酸化マグネシウム薄膜について、硬 X 線光電子分光法を用い化学結合状態および電子状態に関する知見を得、成膜条件によって異なる放電待機時間特性と電子構造との相関、およびそれらの温度依存性の起源を明らかにすることを目的とする。

## 実験

図 1 から分かるように、放電特性が大きく異なる単結晶 MgO ソース (S-MgO) と多結晶 MgO ソース (P-MgO) で成膜した MgO 薄膜を用い、光電子分光法によりそれらの電子構造を調べた。酸化マグネシウム薄膜は反応性が

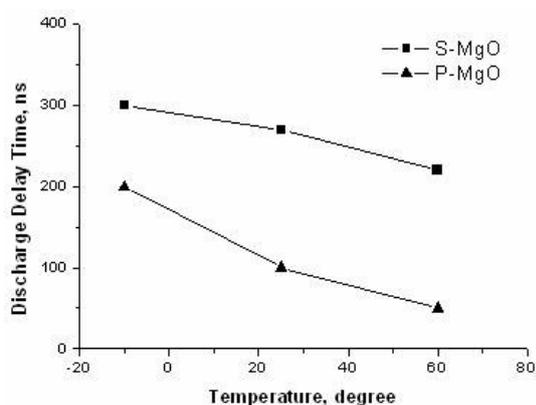


Fig. 1 Discharge delay time of single crystal MgO (■) and polycrystalline MgO (▲) on various temperature.

大きく、大気中に露出されると試料表面にコンタミが付き易くて清潔な試料表面を作るのが厳しい材料であるため、光電子分光測定を行う前に熱処理を施し、表面でのコンタミを除去すべきである。また、電子構造を調べるためには検出深さが 5nm-10nm 以上になるバルクに敏感な硬 X 線光電子分光法が望ましいと思われる。硬 X 線を光源とした高エネルギー光電子分光の実験では、イオン化断面積が極めて小さくなることから、世界最大の高輝度放射光が利用できる SPring-8 の利用が不可欠である。電子構造の温度依存性を調べるため、温度可変の実験が可能な硬 X 線光電子分光装置を配置した実験ステーション (BL15XU) で S-MgO と P-MgO の薄膜について内殻電子と価電子帯スペクトルの温度依存性測定を行った。測定温度は 250 K, 300 K, 330 K にした。高エネルギー光電子分光の実験は、BL15XU において 5.9keV の励起エネルギーを用い Mg1s, O1s, C1s および Valence について行った。

## 結果、および、考察

MgO 薄膜が大気中にさらされると大気中の炭酸ガスや、水分と反応し、それぞれ、炭酸マグネシウムや、水酸化マグネシウムが形成される<sup>6)</sup>。水分によるコンタミは約 373 K、炭酸の場合は 573 K 付近で分解されると知られている。そこで、光電子分光測定する前、真空中での 573 K で熱処理を行い、O1s や C1s ピークの強度からコンタミの除去様子を調べた。熱処理前後の試料を比較し、O1s や C1s のピーク強度が明らかに減っているのが確認されたが、残念ながら完全には除去できてないようである。熱処理した S-MgO や

P-MgO について、それぞれ温度を変えながら、Mg1s, O1s, C1s, Valence を調べたが、温度変化に対する統計的な変化はあまり見られなかった。

S-MgO と P-MgO の放電特性 (図 1) が最も違っている室温で測定された価電子帯スペクトルを図 2 に示す。MgO 薄膜は、直径数十ナノのピラミッド状のコラム構造であり、表面粗さが数百ナノとなっている (図 3)。

MgO 薄膜の形状の問題で、表面にコンタミが完全に除去されてない、今回の実験の場合では、光電子が放出される面積が非常に小さくなるため、両試料の放電特性の違いに相当する価電子帯スペクトルの違いは、図 2 から分かるように、見られてないかと推測する。

今回の実験では、表面のコンタミによる影

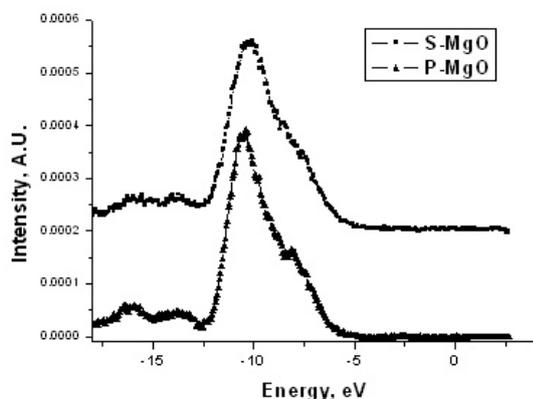


Fig. 2 Valence band photoemission spectra of S-MgO (■) and P-MgO(▲) measured at 300 K.

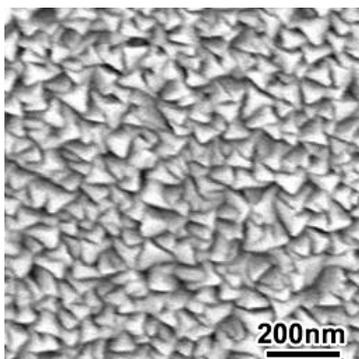


Fig. 3 Plan-view SEM image of MgO thin film.

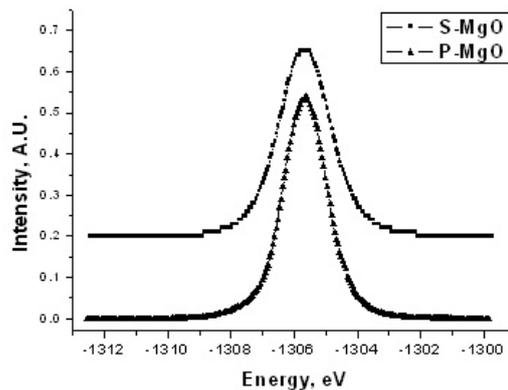


Fig. 4 Mg1s photoemission spectra of S-MgO (■) and P-MgO(▲) measured at 300 K.

響が大きく、予想していた結果は得られなかった。しかしながら、背景で述べたように、MgO 薄膜の物性中、壁電荷によるメモリ機能に関連されるチャージエフェクトの違いが見られた。その結果を図 4 に示す。S-MgO と P-MgO 試料から、室温で測定された Mg1s スペクトルであり、半値幅は約 0.5 eV 位、違っている。

両試料での Mg1s スペクトルにおける半値幅の違いは、それらのチャージエフェクトの違いから発生していることと判断できる。つまり、スペクトルを時間分解して追跡してみると MgO 薄膜の壁電荷によるメモリ機能のメカニズムが分かるであろうと思われる。

プラズマディスプレイの特性改良にとって、保護膜である MgO の基礎物性、特に放電特性と相関が深いと思われる電子構造を理解するのは大変重要であり、その観点からみると高エネルギー光電子分光法は役に立つと思われる。

#### 今後の課題

今回の実験から新たに分かったように、時間分解光電子分光法を用いれば、MgO 薄膜

の壁電荷特性が調べられる。今後の実験では、時間分解光電子分光法を用い、MgO 薄膜の壁電荷特性を調べたい。また、MgO 表面のコンタミ除去を完全に除去する方法を確立し、電子構造と放電特性の相関を明らかにしたい。

PDP の電圧特性に大きい役割をする。また、電極をプラズマ発光によるイオンスパッタから誘電体膜或いは電極を保護する保護膜のこと。

## 参考文献

- 1) T.Urade, T.Iemori, M.Osawa, N.Nakayama, and I.Morita, IEEE Tran.Elect.Devi. **23** (1976) 313
- 2) R.Kim, Y.Kim, J.W.Park, Thin Solid Film **376** (2000) 183
- 3) H.K.Hwang, C.H.Jeong, Y.J.Lee, Y.W.Ko, G. Y. Yeom, Surf. Coat. Tech. 177-178 (2004) 705
- 4) M.-S.Lee, Y. Matulevich, J.-K. Kim, J.-S. Choi, S.-K. Kim, S.-S. Suh, D.-S. Zang, J.-C. Ahn, E.-Y. Jung, K.Takada, Y.-G. Park, S.-C. Moon, J.-H. Lee Samsung Annual Symposium, (2005)
- 5) D.Zhu, C.Zheng, Y.Liu, D.Chen, Z.He, L.Wen, W.Y.Cheung, S.P.Wong, Surf. Coat. Tech. 201 (2007) 2387
- 6) H.R.Han, Y.J.Lee, and G.Y.Yeon J. Vac. Sci. Technol. A **19** (2001) 1099

## キーワード

・ プラズマディスプレイ・パネル

ディスプレイ装置の一種であり、液晶ディスプレイよりも構造が単純で、大画面化が容易なことから、次世代の大型壁掛けディスプレイとして注目されているディスプレイ・デバイスのひとつである。蛍光灯と同じで、放電により発生する紫外線で蛍光体を発光させ、可視光線を得、ディスプレイ表示するディスプレイのこと。

・ 酸化マグネシウム薄膜