

ディスプレイ材料の評価と放射光

広島大学大学院 先端物質科学研究科 梶山博司

ディスプレイ材料の評価と放射光

広島大学大学院 先端物質科学研究科 梶山博司 kajiya@hiroshima-u.ac.jp

概要

プラズマディスプレイパネル (PDP) に使用されている電子放出材料、蛍光体の機能を概説し、放射光を用いたナノレベルでの材料計測の現状と将来展開について述べる。

1. 電子放出材料の放射光計測

PDPでは、ネオン(Ne)とキセノン(Xe)の混合ガスのプラズマが発生する真空紫外線が蛍光体によって赤、青、緑の3色に変換されて、最終的に画像として表示されている。プラズマの放電開始電圧を決めているのが、保護膜と呼ばれる金属酸化物の結晶薄膜である。酸化物結晶にNeイオンが照射されると、オージェ中和遷移によって二次電子が放出される。二次電子放出係数(γ)が大きいことから、保護膜には酸化マグネシウム(MgO)結晶が使用されている。現在の量産パネルでは、紫外線発光効率向上のために、混合ガス中のXe分圧が増加する傾向にある。MgO結晶はXeイオン照射による二次電子放出が少ないので、Xe分圧増加にともなう放電電圧上昇が避けられず、回路コストの上昇原因となっている。このため、Xeイオンによる二次電子放出が可能な次世代電子放出材料の開発が急務である。

保護膜の結晶構造および電子状態解析、特に、結晶欠陥、不純物によるエネルギー準位形成とその状態密度は二次電子放出過程に強く影響する。放射光の波長連続性、パルス特性を利用することで、①酸素欠陥準位(F型センター)、不純物準位などのミッドギャップ準位のポテンシャルエネルギー計測、②ミッドギャップ準位からの二次電子放出の運動エネルギー計測、③二次電子放出の時間依存性の計測が可能である。これらの知見をもとに、二次電子の放出機構と次世代材料の開発指針が明確になることを期待したい。

2. 蛍光体の放射光計測

蛍光体はXeの共鳴線(147nm)、分子線(173nm)を赤、青、緑の3色に変換する。色ごとに異なる蛍光体が使用されている。蛍光体は高熱での熱処理工程を経てパネル内面に塗布されている。PDP駆動時には蛍光体は常にプラズマに曝されている。青色蛍光体にはEu賦活のBaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺(BAM:Eu²⁺)が使用されている。BAM:Eu²⁺蛍光体は赤、緑の蛍光体に比べて、熱、プラズマによる輝度低下が激しいので、パネル寿命、色純度の観点から、外的環境に耐えうる次世代青色蛍光体の開発が求められている。

広島大学では、PDPのプラズマと同等の電子温度、電子密度のプラズマを多量のBAM:Eu²⁺蛍光体に照射できるプロセス装置を開発している。さらに、放電ガスを選択することで、BAM:Eu²⁺蛍光体の寿命を制御できることも実証している。

BAM:Eu²⁺蛍光体では、結晶のスピネルブロックに挟まれた伝導層におけるBa、Euのサイト位置と電子構造、酸素欠損状態が発光輝度および寿命の支配因子と推定されている。寿命の異なるBAM:Eu²⁺蛍光体の結晶構造、電子構造を計測することで、真空紫外線吸収過程、結晶内でのエネルギー伝達機構、発光機構に関する議論が進展すると期待したい。

SAGA-LSナノテクセミナー
「ナノテクノロジーと放射光利用」

ディスプレイ材料の評価と放射光

広島大学大学院 先端物質科学研究科
梶山博司
kajiya@hiroshima-u.ac.jp

2007.12.17

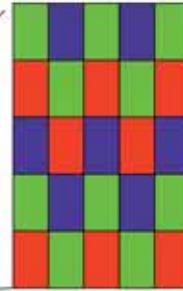


HIROSHIMA UNIVERSITY

Advanced Display Laboratory

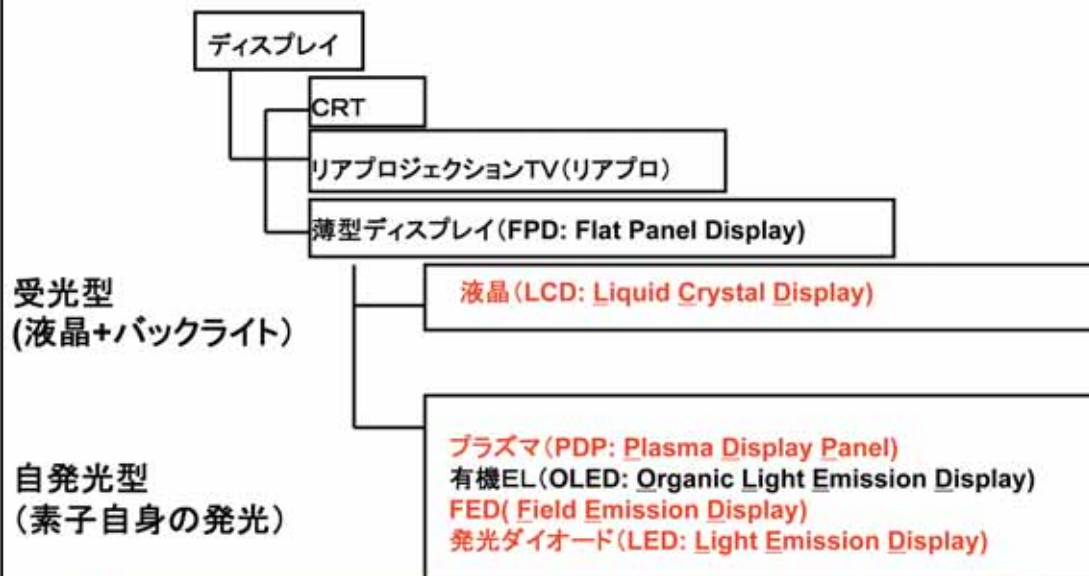
ディスプレイの概略

(情報)ディスプレイとは



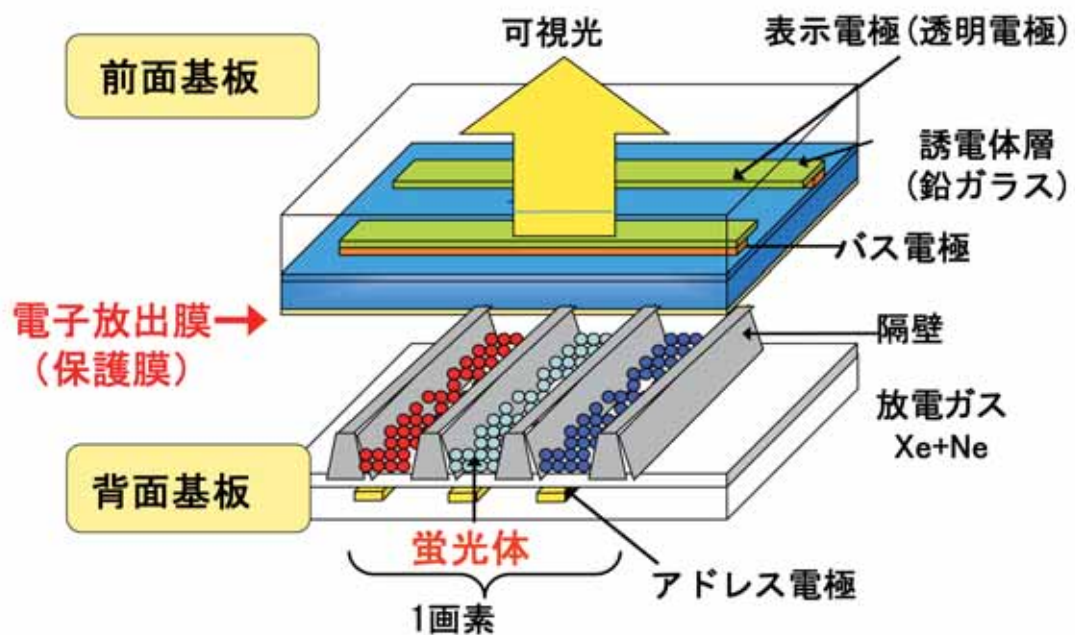
赤、青、緑の光の画素で映像表現

3原色の表示原理に基づくディスプレイの分類



電子放出材料(保護膜)と放射光

プラズマディスプレイパネル(PDP)の構造

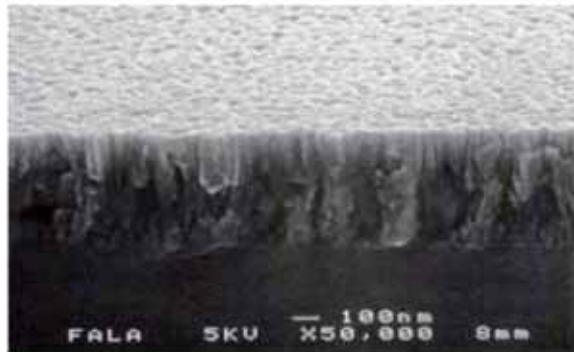


保護膜の役割と作製プロセス

二次電子放出



放電電圧
放電形成遅れ



電子ビーム法、スパッタ法
基板温度: 550K
導入ガス: 酸素ガス

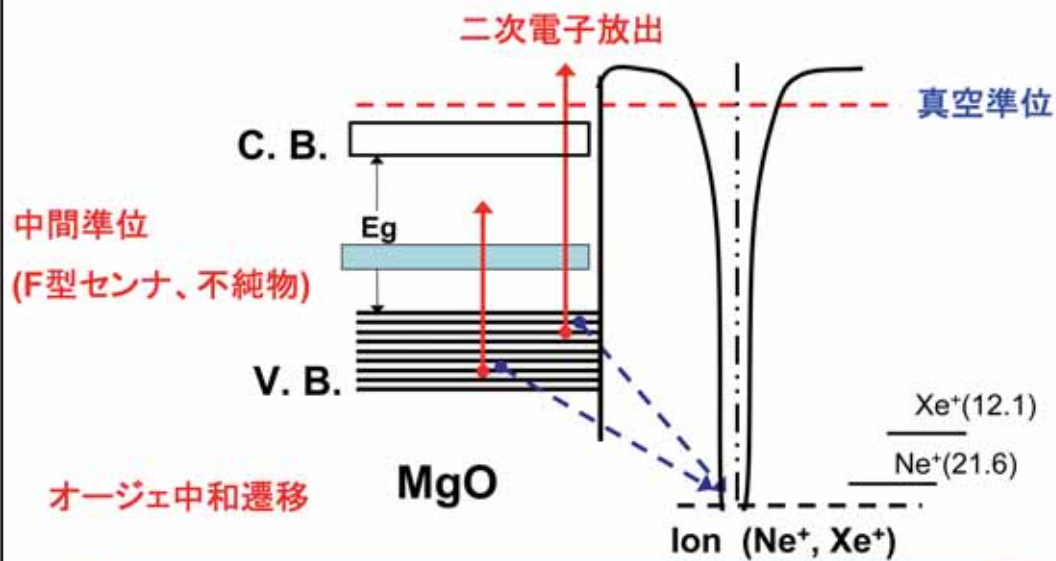
MgO断面 SEM写真
(111)配向膜



HIROSHIMA UNIVERSITY

Advanced Display Laboratory

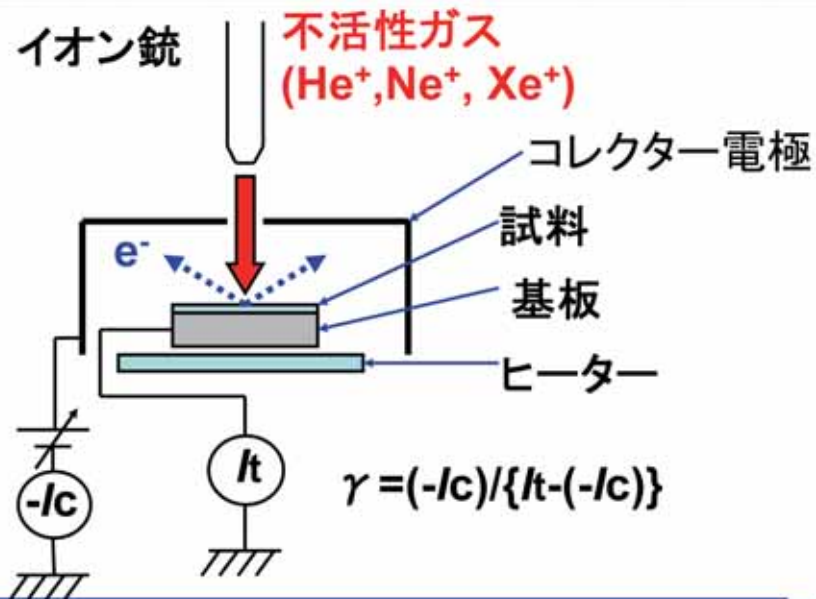
オージェ中和遷移による二次電子放出



HIROSHIMA UNIVERSITY

Advanced Display Laboratory

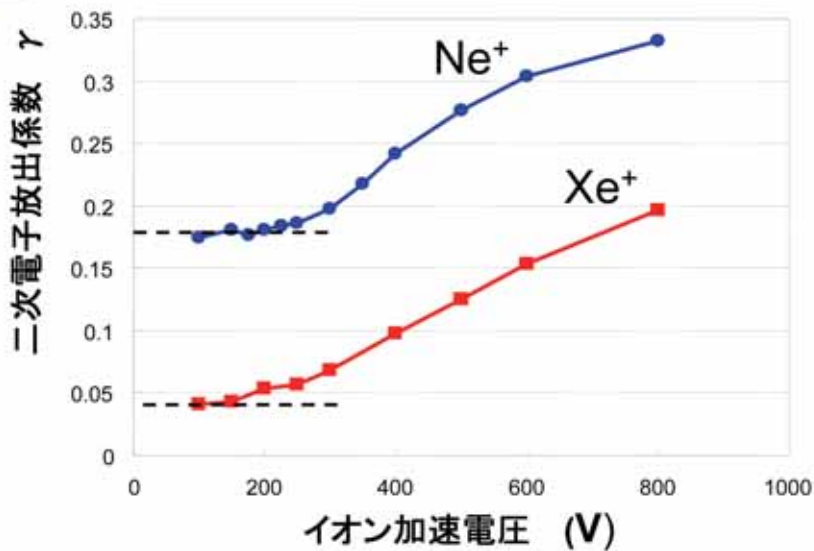
二次電子測定装置



HIROSHIMA UNIVERSITY

Advanced Display Laboratory

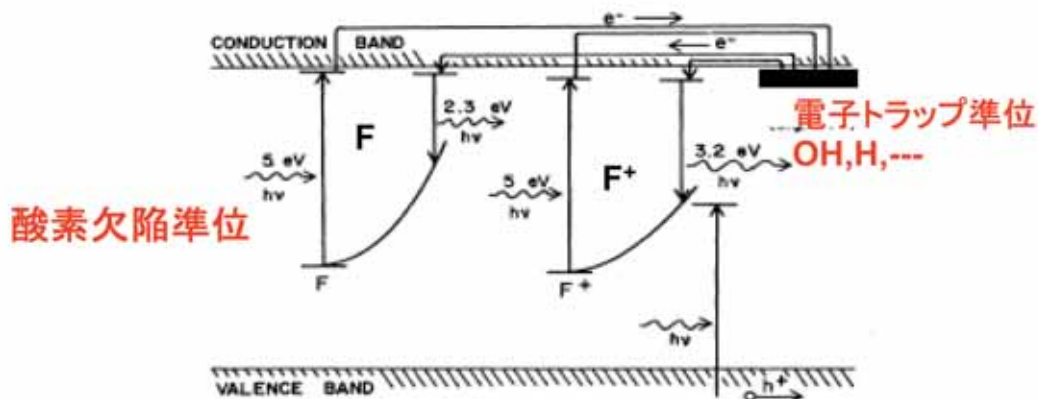
二次電子の測定例 (MgO 薄膜)



HIROSHIMA UNIVERSITY

Advanced Display Laboratory

(エキソ)電子放出準位(MgO)



G. H. Rosenblatt, M. W. Rowe, G. P. Williams, R. T. Williams, and Y. Chen,
Luminescence of F and F+ centers in magnesium oxide,
Phys. Rev. B39, (1989)10309-10318.

F+センターの光吸収とルミネッセンス過程

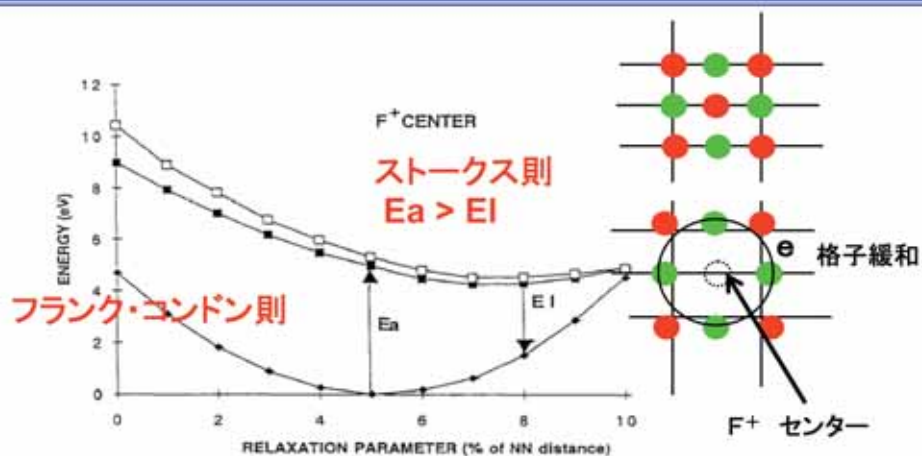


Fig. 1. A_{1g} configuration coordinate curves for F+ center in MgO (only the effect of the symmetric relaxation of NN atoms is shown): \blacklozenge the ground state; \blacksquare the excited state; \square bottom of the conduction band. E_a , E_l are the absorption and luminescence energies, respectively.

R. I. Eglitis et al., Semi-empirical simulation of electron centers in MgO
Computational Material Science 5 (1996)298-306.

電子放出材料の研究課題

1. 高 γ 材料の開発
(成分、組成、ドーピング)
2. 酸素欠陥・不純物準位計測
3. 二次電子の放出時間計測
4. 二次電子の運動エネルギー計測

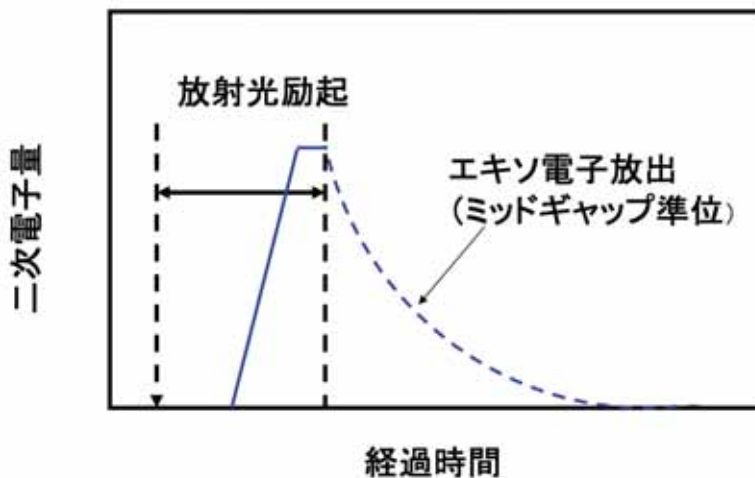


HIROSHIMA UNIVERSITY

Advanced Display Laboratory

二次電子放出量の時間依存性

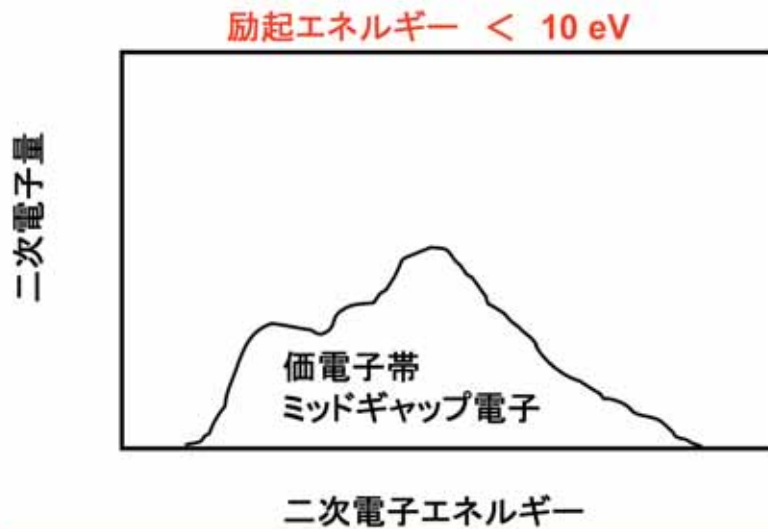
励起エネルギー < 10 eV



HIROSHIMA UNIVERSITY

Advanced Display Laboratory

二次電子エネルギー計測



HIROSHIMA UNIVERSITY

Advanced Display Laboratory

ドーパされた金属酸化物結晶の構造解析

高 γ 材料を求めて、多様な元素がドーパされている
ドーパントの局所構造、電子構造は不明

EXAFS, XANES測定によるドーパントの作用解明

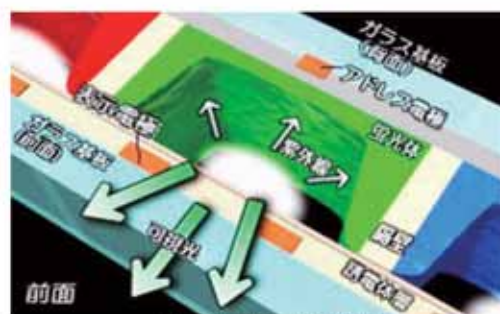


HIROSHIMA UNIVERSITY

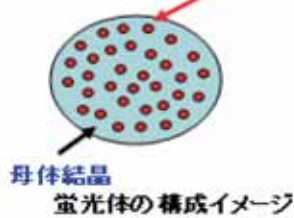
Advanced Display Laboratory

蛍光体と放射光

PDP用蛍光体



PDPの構造と発光原理
発光センター



Ne + Xeプラズマ



紫外線発生
(146, 173nm)



蛍光体励起



蛍光体の発光

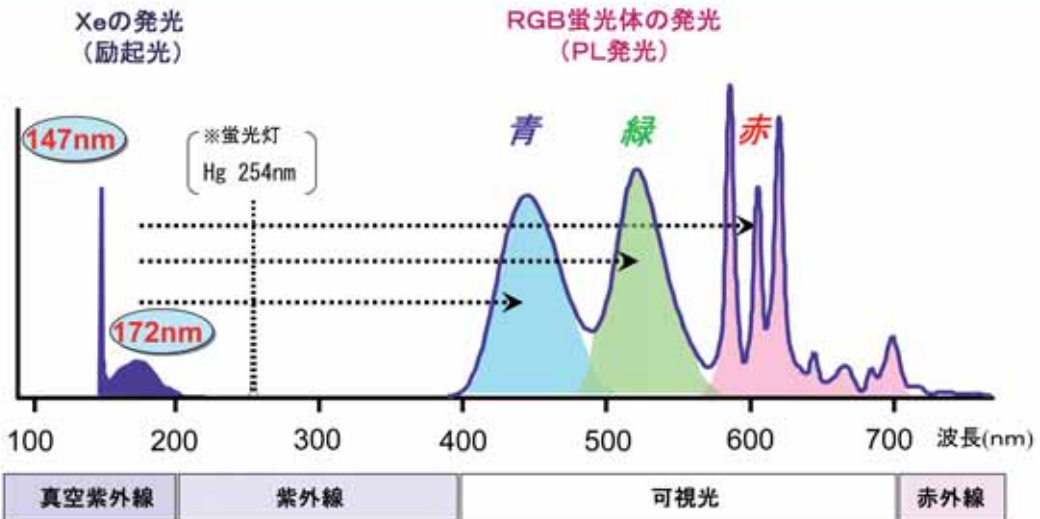
PDP用蛍光体材料

Red: $(Y, Gd)BO_3:Eu^{2+}$

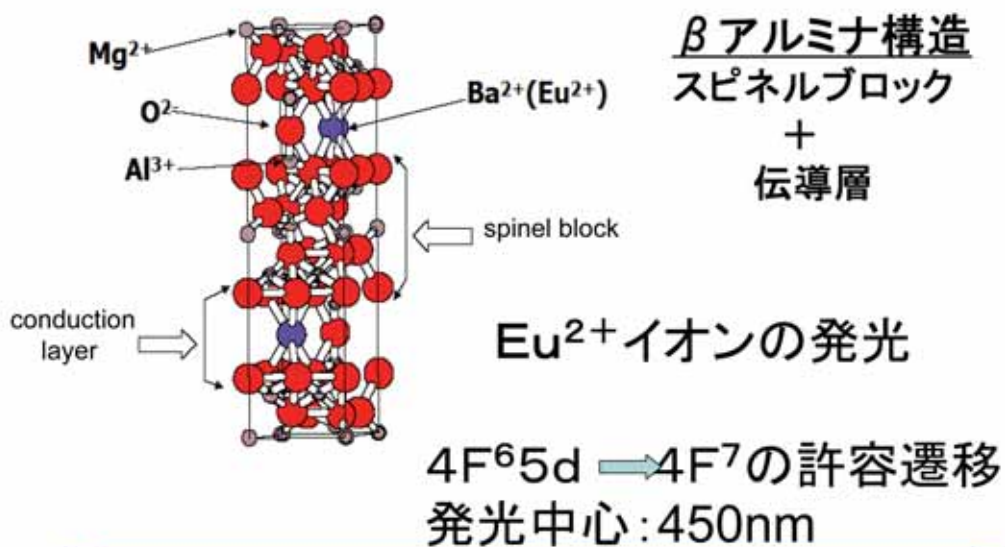
Green: $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$

Blue: $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$

PDPの放電ガス発光と蛍光体発光



青色蛍光体BAMの特徴



HIROSHIMA UNIVERSITY

Advanced Display Laboratory

PDP用蛍光体の安定性

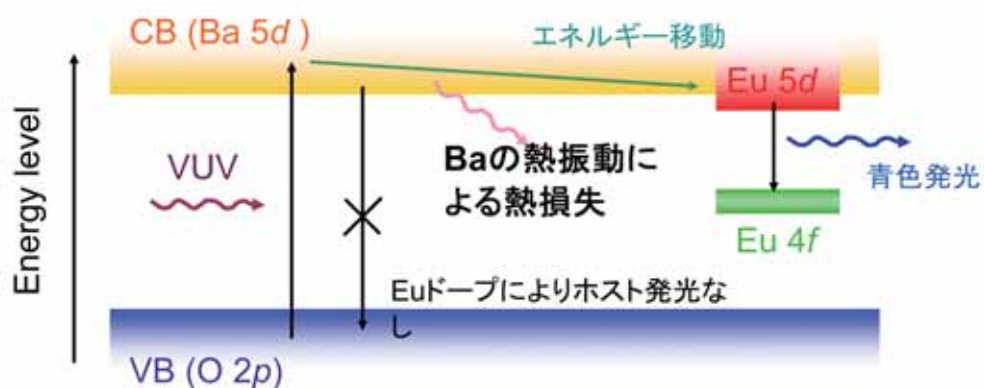
	化学組成	プラズマ照射	熱処理	劣化原因
赤	$(Y, Gd)BO_3: Eu^{3+}$	◎	◎	—
緑	$Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$	△	△	不明
青	$BaMgAl_{10}O_{17}: Eu^{2+}$	X	X	結晶損傷 Eu酸化



HIROSHIMA UNIVERSITY

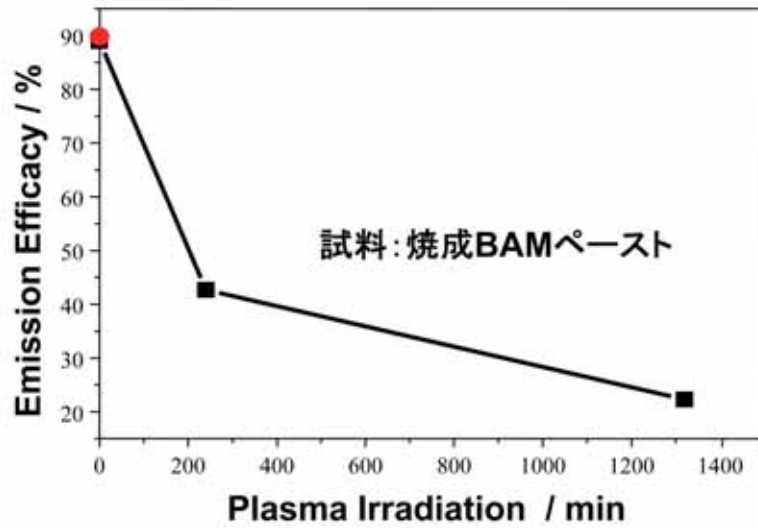
Advanced Display Laboratory

BAMの発光機構(提案)



Onuma et al., IDW2007 (東北大学、広島大学)

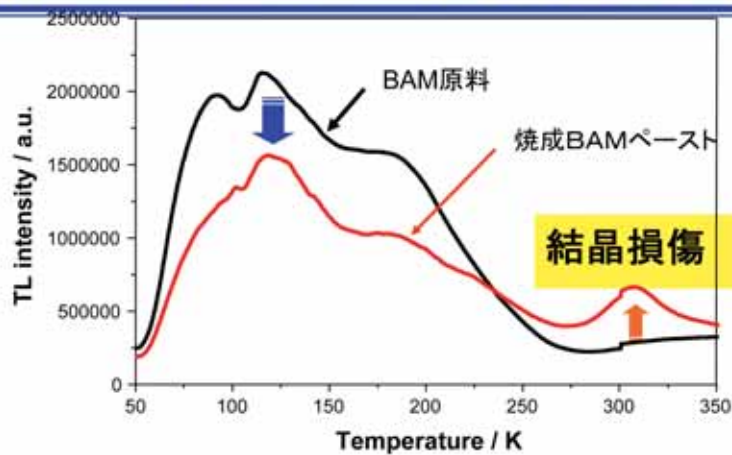
青色蛍光体BAM:Eu²⁺の寿命



HIROSHIMA UNIVERSITY

Advanced Display Laboratory

BAM: Eu²⁺ のエネルギー伝達過程 (TL測定)



- PL 強度低下⇒Eu²⁺の酸化
- TL 強度低下⇒酸素欠損密度の減少
- 電子トラップ準位形成⇒結晶欠陥形成



HIROSHIMA UNIVERSITY

Advanced Display Laboratory

BAMの寿命制御

プラズマ照射による輝度低下

結晶損傷、Euの酸化が原因



水素原子の結晶修復作用
プラズマ化による反応促進



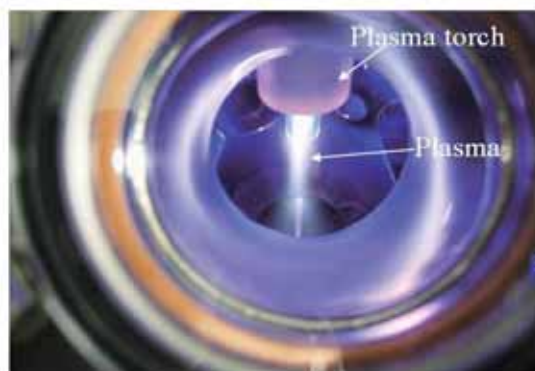
BAM結晶の安定化(ダメージ修復)
Euイオン還元($\text{Eu}^{3+} \Rightarrow \text{Eu}^{2+}$)



HIROSHIMA UNIVERSITY

Advanced Display Laboratory

トーチプラズマ発生装置



$$D_e = 10^{13}/\text{cm}^3$$
$$T_e = 2-3 \text{ eV}$$

PDPと同じプラズマ状態

ガス圧力: <100Torr

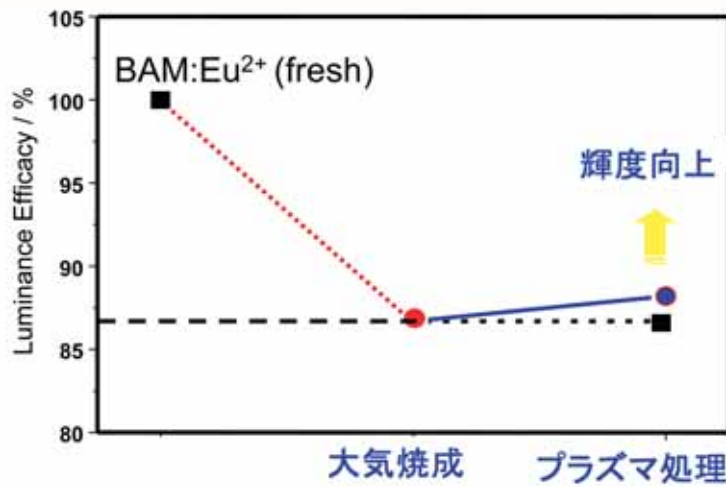
ガス種 : Ar, Ar + O₂, Ar + H₂ など



HIROSHIMA UNIVERSITY

Advanced Display Laboratory

プラズマ処理によるBAM:Eu²⁺の輝度向上



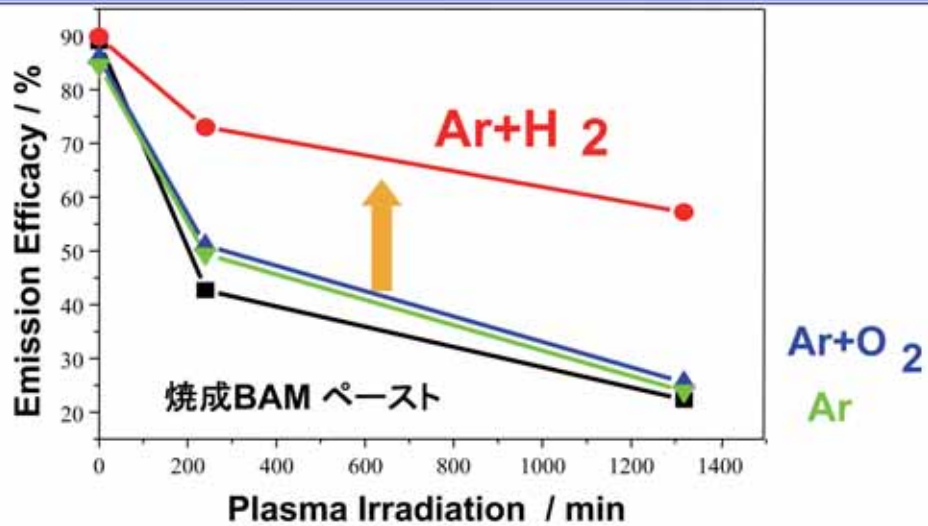
H₂ プラズマ ⇒ 輝度向上



HIROSHIMA UNIVERSITY

Advanced Display Laboratory

プラズマ処理によるBAM:Eu²⁺の寿命



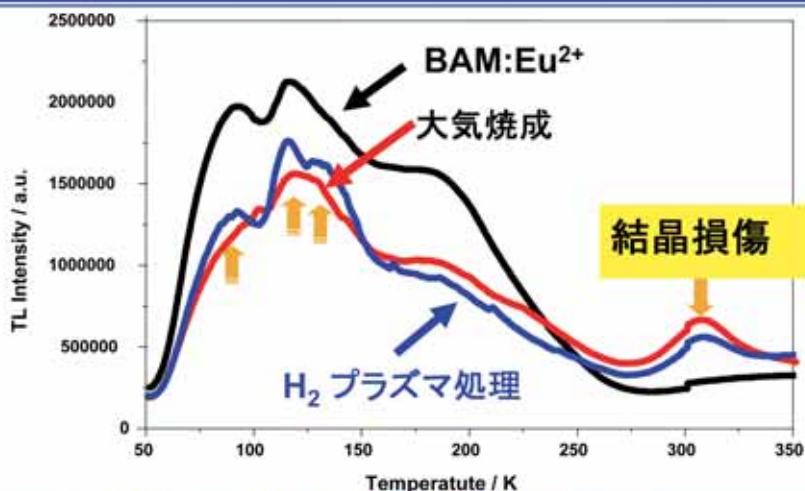
(Ar+H₂) プラズマ ⇒ 長寿命化



HIROSHIMA UNIVERSITY

Advanced Display Laboratory

BAM: Eu^{2+} のエネルギー伝達過程 (TL測定)



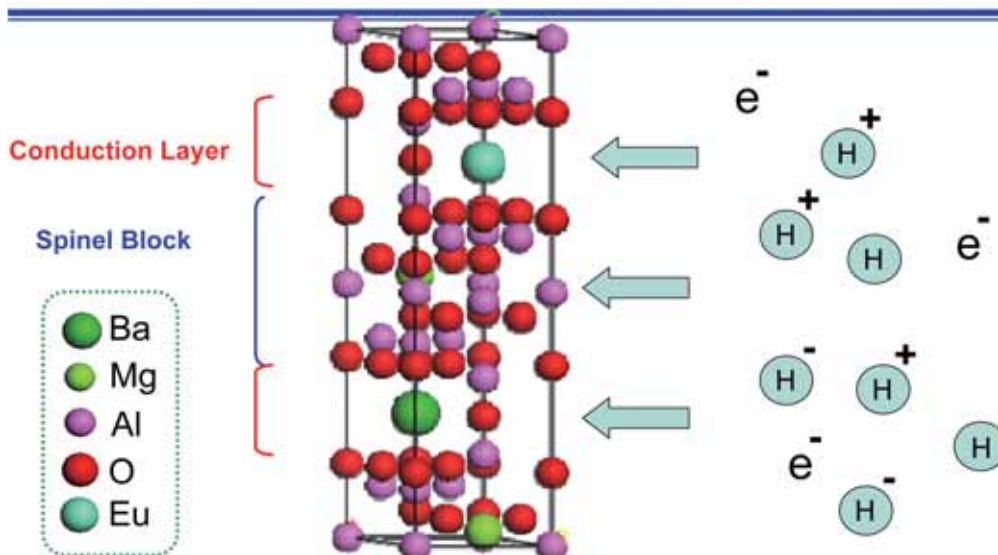
H₂ プラズマ ⇒ Eu^{3+} の還元 (⇒ Eu^{2+})
⇒ 結晶損傷の修復



HIROSHIMA UNIVERSITY

Advanced Display Laboratory

水素プラズマのBAM結晶への微視的作用



HIROSHIMA UNIVERSITY

Advanced Display Laboratory

BAM 劣化因子の推定

熱処理 ⇒低温側に電子トラップ準位減少
⇒高温側に電子トラップ準位形成
⇒Eu²⁺の酸化

プラズマ照射 ⇒結晶損傷 ⇒ホスト発光低下



HIROSHIMA UNIVERSITY

Advanced Display Laboratory

青色蛍光体BAMの研究課題

1. 真空紫外線吸収機構
2. 発光機構・エネルギー伝達経路
3. 発光輝度劣化機構

結晶構造、電子構造の知見が不足



HIROSHIMA UNIVERSITY

Advanced Display Laboratory

青色蛍光体BAMの放射光計測

結晶構造、電子構造の情報が不足

Eu原子

サイト位置

局所的な結合状態 (EXAFS, XANES)

価数変動 ($\text{Eu}^{2+} \longleftrightarrow \text{Eu}^{3+}$)

熱処理、プラズマ照射によるEuの結合状態変化

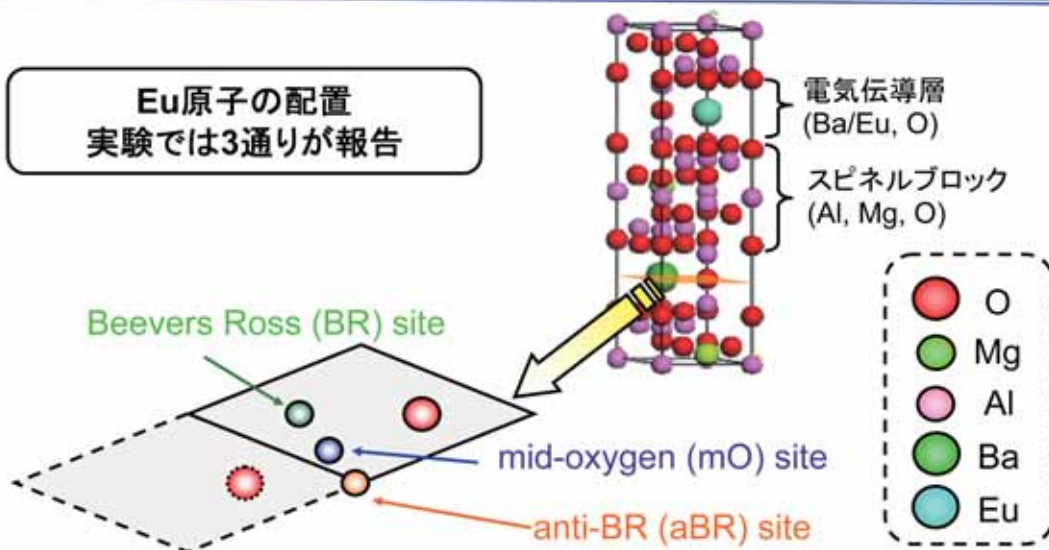


HIROSHIMA UNIVERSITY

Advanced Display Laboratory

BAM: Eu^{2+} のEu原子の位置

Eu原子の配置
実験では3通りが報告



Hirosawa et al., J. SID 13/8, 2005.(JASRI)

Onuma et al., IDW2007 (東北大学、広島大学)

まとめ

プラズマディスプレイパネル(PDP)に用いられている電子放出材料、蛍光体について、その概要と放射光計測の重要性について述べた。

今後、放射光による電子放出機構、発光機構の解明が進展すると期待する。



HIROSHIMA UNIVERSITY

Advanced Display Laboratory