

1. 実施課題番号：2006A0242（※）
2. 実施課題名：FED用蛍光体における電子線励起発光劣化機構の解明
3. 実施責任者所属機関及び氏名：双葉電子工業(株) 商品開発センター 伊藤茂生
4. 使用ビームライン：BL39XU
5. 実験結果：

概要

フィールドエミッションディスプレイ(FED)は、今、最も有望なフラットパネルディスプレイの1つであり、真の陰極線管(CRT)の画質を超えることが出来るディスプレイとして注目されている。FEDは、他のディスプレイでは実現できない、優れた特長をいくつか持つ。例えば、パネル厚さは約数mmであり、自発光で、そのサイズに関係無く原理上画面歪みを生じず、上下左右約170度以上の広視野角を持つなどの特長をもつ。また低消費電力ディスプレイとして期待されており、今後のエネルギー問題においても、次世代ディスプレイとして重要なデバイスとなる。当社では5年前から、モノカラーFEDを量産し、実使用製品の中で、FEDの信頼性、輝度の均一性や定電圧駆動1万時間以上の寿命をもつことを初めて立証した。更にこれまでの低電圧FED技術をベースに、フルカラーFEDの開発に取り組んでいる。FED用カラー蛍光体は、従来のCRTや蛍光表示管(VFD)とは異なり、1 kVから10 kVでの電圧範囲で、実用上十分な輝度を得るために、その励起条件はCRTに比べて負荷が大きくなっている。そのような条件で使用される可能性の高い蛍光体の低電圧・大電流の電子線照射によるカソードルミネッセンス(CL)劣化機構を明確にすることは、その蛍光体の更なる特性改善を行い、FEDを改良するためには避けられないステップである。

一般的に蛍光体の発光特性は、その発光中心となる添加元素の価数と局所構造に依存している。そこで予備的実験として、現在フルカラーFED用として有望な蛍光体において発光中心となる添加元素の価数と局所構造の解明を目的とし、高輝度放射光を用いたXAFSによる局所構造解析を実施した。その結果、電子線照射による劣化前後の蛍光体において発光中心の価数及び局所構造に変化は見られず、蛍光体の電子線照射による劣化は、発光中心ではなく母体の側の変化に原因があることが推測された。しかし一方で、電子線照射による蛍光体劣化は蛍光体の極表面でのみ起こっているためにXAFSで検出できなかったという推論もなりたつため、検証のためにより表面敏感な分析手法を用いて劣化前後の蛍光体の状態を比較する必要があった。

そこで今回は、高輝度放射光を用いたXPS分析で、電子線劣化前後の蛍光体表面における元素の結合状態の変化を調査した。その結果、蛍光体の電子線劣化が、発光中心であるCeの価数変化によるものではなく、母体 Y_2SiO_5 の変化によるものである可能性が高いことがわかった。

測定試料

- ① $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 蛍光体粉末の未劣化品 1 種類、劣化程度の異なるもの 2 種類
※各試料の XPS ワイドスペクトルを図 1 に示す。
- ② 標準サンプル： $\text{Ce}_2\text{S}_3(\text{Ce}^{3+}$ の標準試料), $\text{CeO}_2(\text{Ce}^{4+}$ の標準試料)

実験結果

1) Ce の価数の評価

Ce_2S_3 及び CeO_2 をそれぞれ 3 価と 4 価の標準試料とし、 $\text{Ce}3s$ のピークを測定した(図 2 参照)。標準試料は、試料粉末をカーボンテープへ付着させ、これを基板へ貼り付けて測定を行った。また、電子線劣化試料は、ITO 薄膜付きのガラス基板へ塗布したものを使用した。

測定の結果、標準試料の $\text{Ce}3s$ のピークは、3 価と 4 価の間で約 15 eV の差があるのに対し、劣化前後において蛍光体 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ の Ce ピークは 3 価の位置から変位していないことが分かった。以上より、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ の劣化は発光中心 Ce の価数変化によるものではないと考えられる。

2) $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ の化学シフト測定

母体 Y_2SiO_5 中の各元素に対して、XPS スペクトルを測定した。ここで、全ての試料に ITO 基板中の O のピークが現れていることから、この O1s ピークが動かないと仮定して、ピークのチャージアップの補正を行った。その結果、Si1s ピークが劣化度にほぼ比例して、結合エネルギーの大きくなる方向へシフトすることが分かった(図 3 参照)。このシフト量は、劣化条件：5 kV, 5 mA/cm², 1625 h のもの(以下、劣化度中)において約 120 meV であり、劣化条件：5 kV, 10 mA/cm², 1625 h のもの(以下、劣化度大)において約 300 meV であった。

同様に、O1s, Y3p_{1/2}, Y3p_{3/2} のピークを測定した(図 4, 5 参照)。その結果、劣化に伴って XPS ピークのシフトが確認できたが、Si1s の場合と異なり、シフト量が劣化度に比例するという傾向は得られなかった。O、Y のいずれの元素においても、「劣化度中」と「劣化度大」の試料のシフト量はほぼ一致しており、未劣化試料から約 300 meV 結合エネルギーの大きい方向へシフトしていた。

以上の結果から、電子線照射によって母体構成元素の結合状態が変化しており、それが $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ の劣化に関わっているものと推測される。

今後の予定

今回の実験により、蛍光体の電子線劣化の分析に、XPS による表面分析が有効であることが確認できた。今後、試料の劣化度をさらに振って、電子線照射による母体変化の傾向がどのように変化するか精査する必要がある。また、Ce に関しても可能な限り Ce 濃度を高くした試料を使うなどして S/N 比の高いデータを取り、本当に Ce が劣化と無関係なのか確認したい。

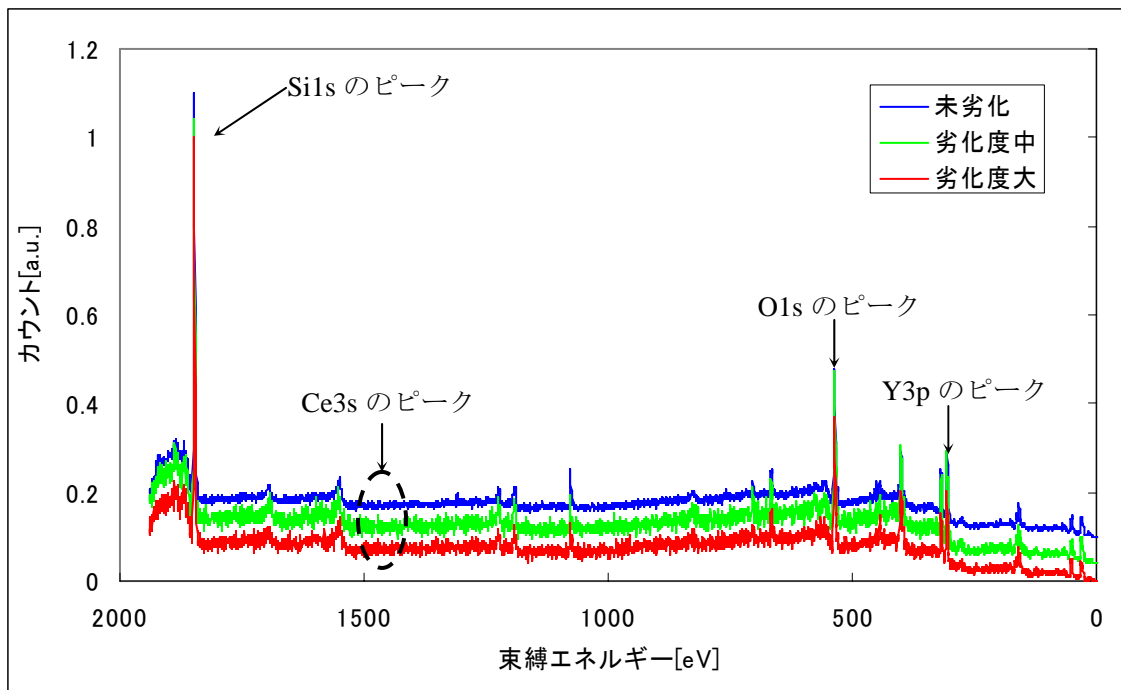


図 1. $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 蛍光体の XPS ワイドスペクトル

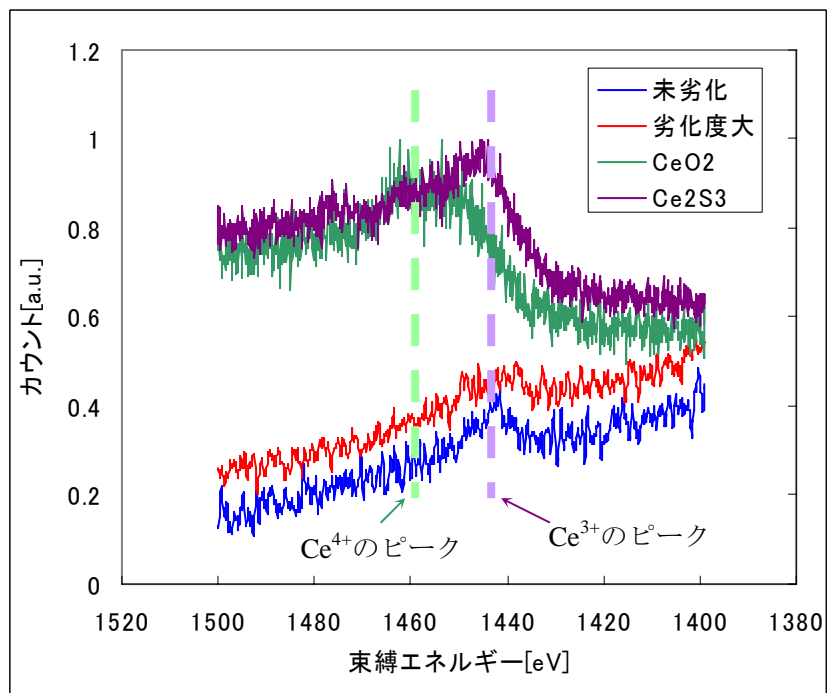


図 2. $\text{Ce}3s$ ピーク付近の XPS ナROWSPEクトル

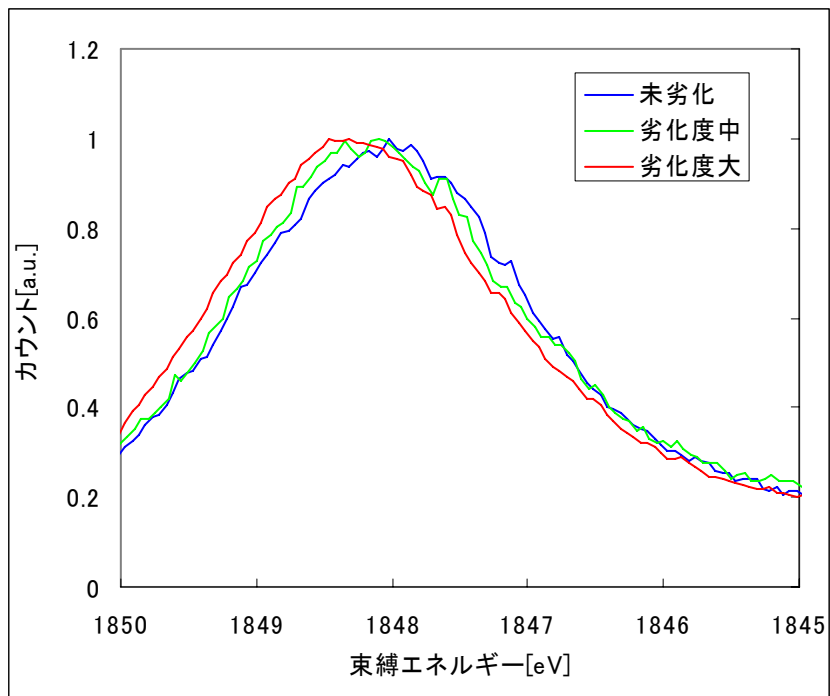


図 3. Si1s ピーク付近の XPS ナROWSPEクトル

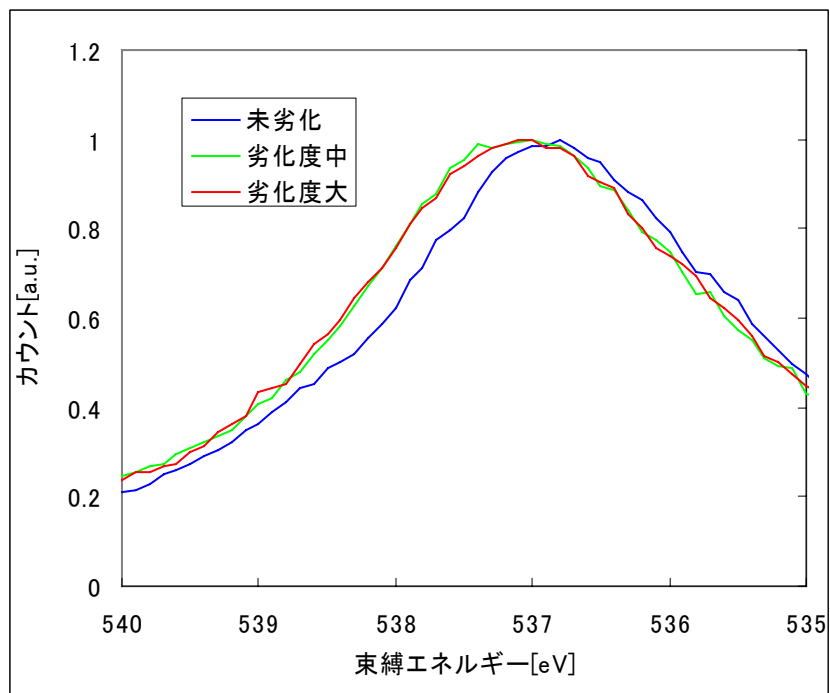


図 4. O1s ピーク付近の XPS ナROWSPEクトル

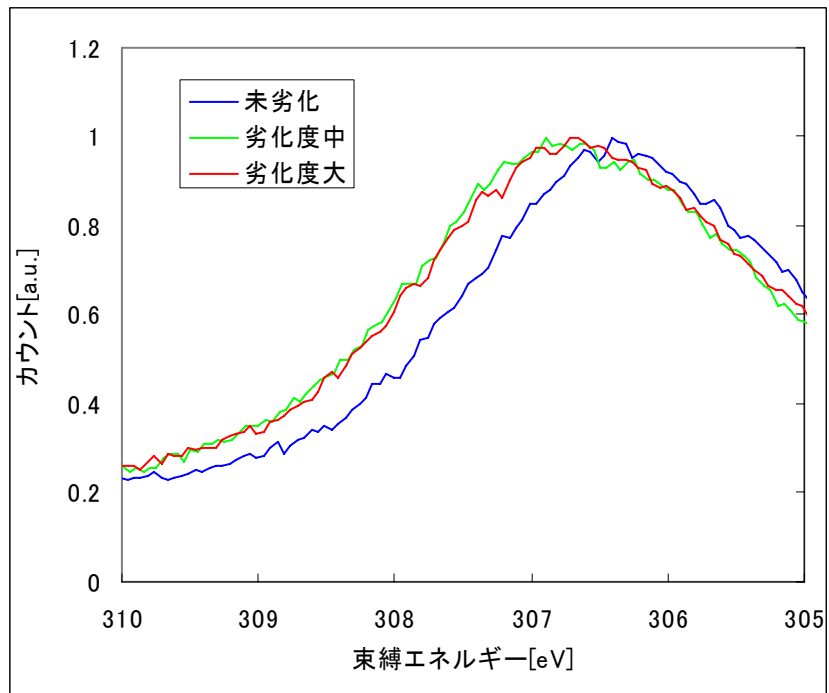


図 5. Y3p ピーク付近の XPS ナローズペクトル