

2006A0208 / 2006A0123

XAFS、XPS による PDP 用新規開発蛍光体の解析

住友化学(株)筑波研究所 梅田 鉄、濱松 浩

徳島文理大学工学部 國本 崇

鳥取大学工学部 山根 明、折田 真也、中島 康裕

高輝度光科学研究センター 本間 徹生

大型フラットパネルディスプレイの本命として市場が拡大しているプラズマディスプレイパネル(PDP)は、Xe 放電による真空紫外線(147nm 共鳴線、172nm エキシマバンド)を励起源として蛍光体を発光させ RGB3原色を得ている。したがって、蛍光体としては、これらの高エネルギーの光を吸収し効率よく発光中心へと伝達する母体と発光中心の組み合わせが必要である。青色蛍光体は $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ に 2 価 Eu を添加した材料(通称 BAM)が用いられているが、この蛍光体は結晶構造に起因して製造時・駆動時での熱・紫外線などの負荷により輝度が低下するという問題がある。この劣化に関して XAFS による局所構造解析から Eu の価数変化がその原因であるということが最近明らかになった。また、緑色蛍光体には、 Zn_2SiO_4 に 2 価 Mn を添加した材料が用いられているが、この蛍光体は Xe プラズマ下でのイオン衝撃により母体結晶の表面層が劣化しこれも輝度劣化を生じる。こうした輝度低下は蛍光体母体に依存した本質的な問題であるため、高輝度で信頼性の高い新規蛍光体の開発が強く要望されている。

我々の研究グループでは、新しい母体材料による真空紫外線励起用蛍光体の探索を行っており、その一つの例として、劣化が極めて少ない新しい蛍光体として Eu を添加した $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 蛍光体(通称 CMS)を開発した。本蛍光体は非常に安定である反面(別添図 2 参照)、現行 BAM に比べて輝度が十分でないこと、Xe エキシマバンド励起での輝度が現行 BAM に比べて低いという課題がある。この問題を解決すべく、CMS 蛍光体とその派生物をもとに設計した新規ケイ酸塩蛍光体の開発を進めている。これにあたり放射光 X 線を用いた解析も進めており、発光中心となる希土類イオンの価数状態、配位環境を明らかにしてきている[1-3]。今回はこれに加えて、高エネルギー XPS により、PDP 蛍光体の発光領域と言われる表面から深さ数十 nm 程度に渡って各元素の結合状態等を調べることを試みた。以下に結果を報告する。

I. XAFS測定による新規PDP用ケイ酸塩蛍光体の発光中心周辺構造解析

はじめに

現在PDP用緑色蛍光体として用いられている $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ は、 Mn^{2+} によるブロードな色純度の良い緑色発光を示すが、 Mn のd-d遷移を利用しているため、蛍光寿命が長く、最近開発された短残光化タイプでも1/10残光時間が13 msと依然として長い。このため、PDPの階調表示法では、高階調時に輝度がパルス数に対して徐々に比例しなくなり輝度が飽和してしまう。現在の短残光化品は、 Mn 濃度を増やしたものであり、輝度と残光時間のトレードオフからほぼ限界に近い。また最近では、PDPの発光効率向上を目的として、 Xe 分圧を高めて、自己吸収のない Xe_2 分子線を積極的に利用することがトレンドになっており、 Xe 放電を行う際の電圧が高まる傾向にある。 Zn_2SiO_4 は電荷が蓄積されにくく、PDPを駆動させる際のアドレス(データ書き込み)電圧が他の蛍光体に比べて高く、 Xe_2 分子線を用いる際には問題になる。

これらの問題を共に解決するには、パリティ禁制遷移であってもd-d遷移よりは蛍光寿命の短いf-f遷移をもつ希土類発光中心であるTbを用いた Zn_2SiO_4 以外の母体を持つ蛍光体を用いることが一つの手段である。 $\text{MLn}_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ (M:アルカリ土類, Ln:希土類)を母体材料として、高輝度蛍光体の探索を行っている。すでに、M=Ca, Ln=La, Gdについては、Tb周辺の配位環境に関する結果を報告しており、今回は、発光特性に改善が見られたアルカリ土類サイトの置換(M=Ca, Sr)について、前回と同様に局所構造と発光特性との相関を調べるため、Tb, La, Gd-K端吸収のXAFS測定を行った。

本課題における検討項目

前回の結果から、LnサイトをLa, Gdおよびその混晶系にした際に見られる励起スペクトル構造の変化と発光強度の増加は、EXAFSによって得られる局所構造との比較から、主に Gd^{3+} の内殻遷移に起因していることを見いだしている。今回は同様の測定をM = Ca, Sr, Ln = La, Gdのマトリックスについて行い、Tb周辺の局所構造とCa→Srとしたときに発光強度が増加することに相関があるかどうか検討した。

実験

表1の蛍光体粉末について、Tb-K端、La-K端およびGd-K端でのEXAFS測定を行った。測定は全ての試料について透過法で行った。K端での測定には、モノクロメータにSi(311)を用いた。

全ての試料は、図1に示す通り、六方晶(No.176)によるピークのみを示しており、単相の試料が作製されている。

表1. 測定に用いた $MLn_4Si_3O_{13}:Tb$ 蛍光体

試料／仕込組成 (略称)	測定吸収端
$Ca(La_{0.9}Tb_{0.1})_4Si_3O_{13}$ (CLS:Tb)	Tb-K, La-K
$Ca(Gd_{0.9}Tb_{0.1})_4Si_3O_{13}$ (CGS:Tb)	Tb-K, Gd-K
$Sr(La_{0.9}Tb_{0.1})_4Si_3O_{13}$ (SLS:Tb)	Tb-K, La-K
$Sr(Gd_{0.9}Tb_{0.1})_4Si_3O_{13}$ (SGS:Tb)	Tb-K, Gd-K

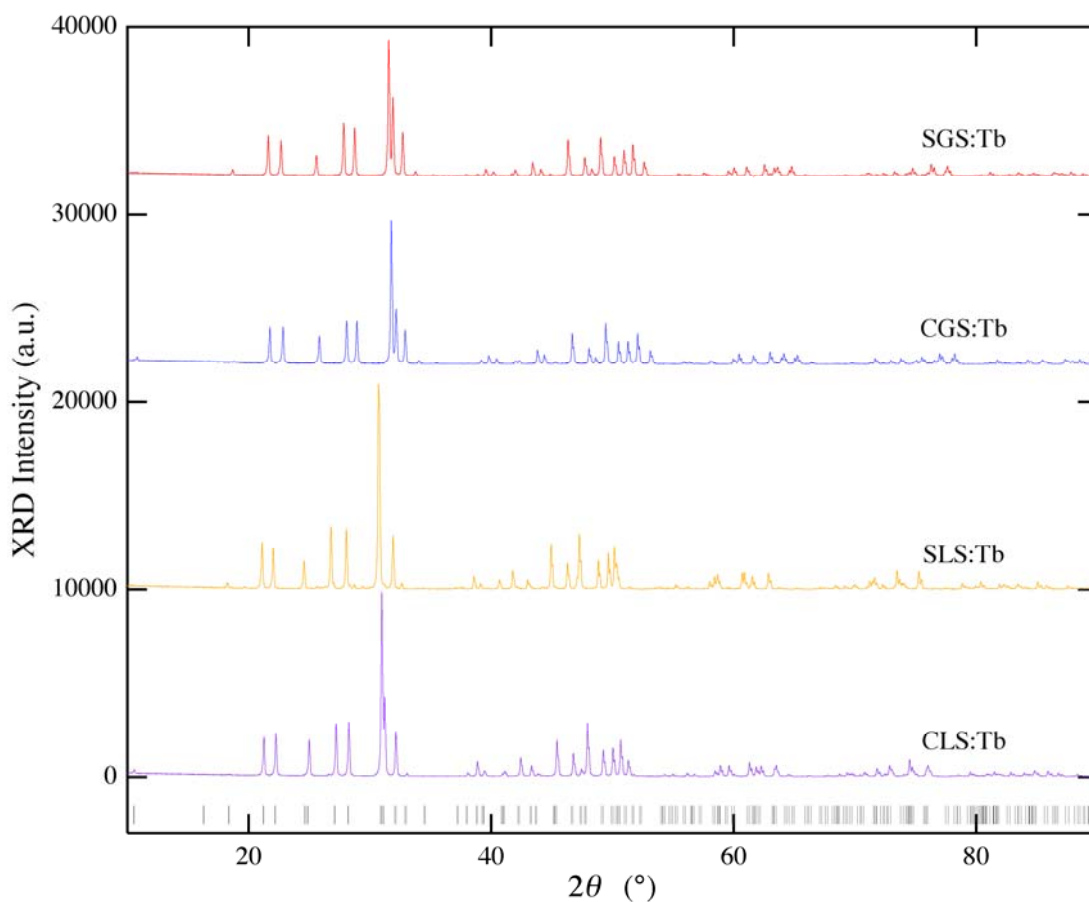


図1. 測定した試料の X 線回折プロファイル

実験結果と考察

図2にLa-K端、Gd-K端で測定した、各試料の動径構造関数を示す。図1のX線回折プロファイルに示した通り、構造は同一であるが各々Ca/Sr、La/Gdのイオン半径の違いに応じて、格子定数がそれぞれ異なっている。特にLaとGdの違いが大きい。一方、動径構造関数を見ると、La-K端、Gd-K端で全体の形が明確に異なってきている。いずれについても概ね3つの配位圏（第一配位圏:2Å付近(酸

素)、第二配位圏:3 Å 付近(ケイ素、酸素、アルカリ土類)、第三配位圏:4Å 付近(希土類))に対応するピークが観測されており、ピーク位置についてはそれほど差がない。特に第一配位圏のピークについては、ほとんどシフトが見られない。第二、第三配位圏のピークについては、La-K 端ではいずれも明確に観測されているが、Gd-K 端では、第二配位圏のピークが明瞭には観測されておらず、第三配位圏のピーク高さが相対的に増加している。また若干配位距離も近づいている。

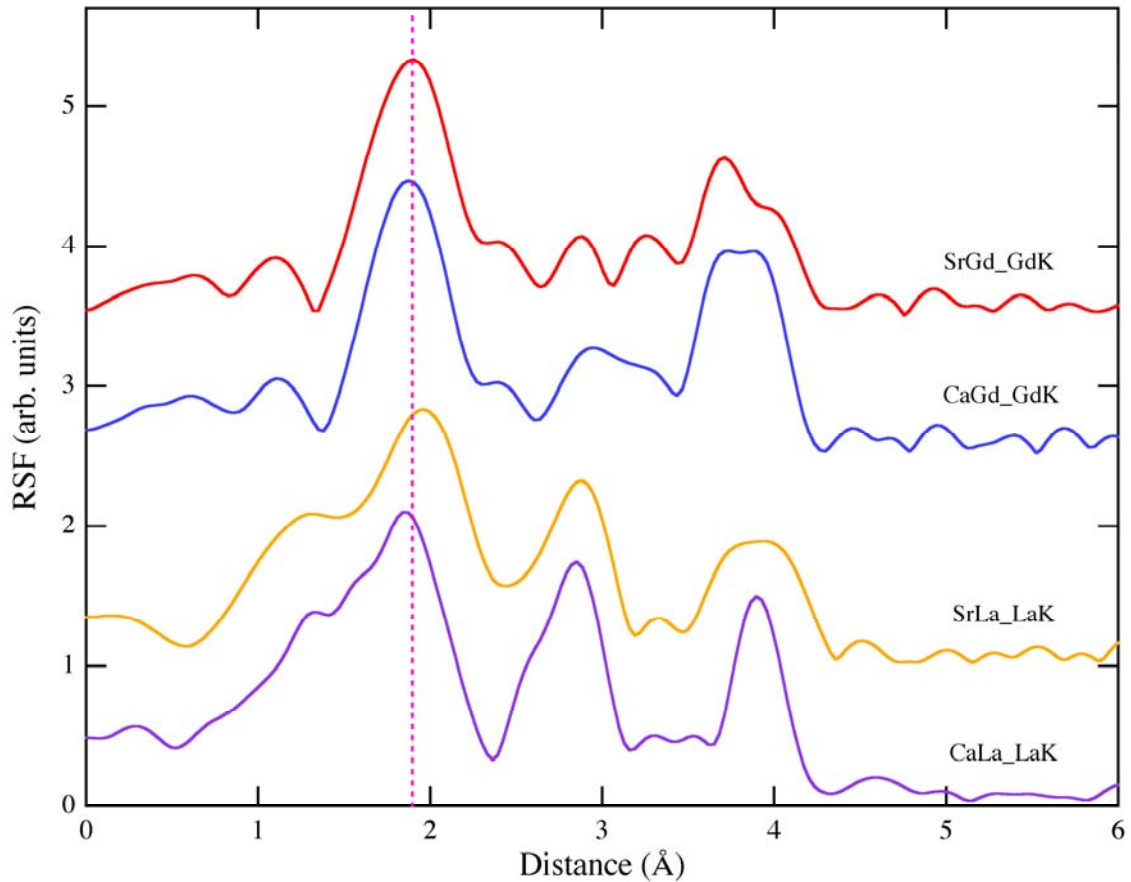


図 2. 各試料の動径構造関数 (La-K 端、Gd-K 端)

一方、Tb-K 端の動径構造関数は大きく様相が異なる。La 試料、Gd 試料ともに、2Å 付近に見られる第一配位圏のピークははっきりと観測され、ピーク位置も La-K 端、Gd-K 端の場合とほぼ一致している。しかしながら、La 試料では第二、第三配位圏のピークが極めて不明瞭になっている。Gd 試料では第三配位圏のピークは比較的大きく見えているが、第二配位圏については明確ではない。それぞれの構造関数の全体のプロファイルは、Tb-K、Gd-K 端では比較的良好に一致しているという結果となった。これは Tb³⁺と Gd³⁺のイオン半径は極めて近いが La³⁺についてはそれに比べて大きいいため、Tb を希土類サイト (Gd, La) に置換したときには、元の環境に引きずられているわけではなく、Tb³⁺にあわせて配位環境が形作られていることを示唆していると考えている。ただし Tb³⁺の電子状態、特に励起状態となる 4f⁷5d 状

態のエネルギー位置を支配する近接酸素の距離については、希土類サイトの置換ではほとんど変化がないことが明らかになった。これは図 4、図 5 の PL 励起スペクトルで Tb^{3+} 周辺の配位子場によりエネルギーが変わる 5d バンドの位置が Gd 置換の有無に関わらず変化していないことから裏付けられる。以前にも報告した通り Tb をドーブしていない試料の励起スペクトル構造から 200nm 以下の真空紫外域での PL 励起強度の増加が主に Gd の吸収に起因していることは確かである。

今回測定した動径構造関数の比較から、発光強度が低い La ホストの試料では第一配位圏以遠に静的な乱れが生じていることが示唆される。このことから真空紫外領域で La ホストと Gd ホストで PL 励起強度が異なるのは、Gd の内殻吸収のみならず、格子の乱れの度合いにより、吸収した光子エネルギーの伝達確率に差が生じているのではないかと考えられる。

現在、X 線回折プロファイルの詳細な解析とそれに基づく今回の EXAFS の解析を進めており、ホストのバンド構造の計算とあわせて、真空紫外領域での励起発光特性と構造との関係を明らかにしていく予定である。

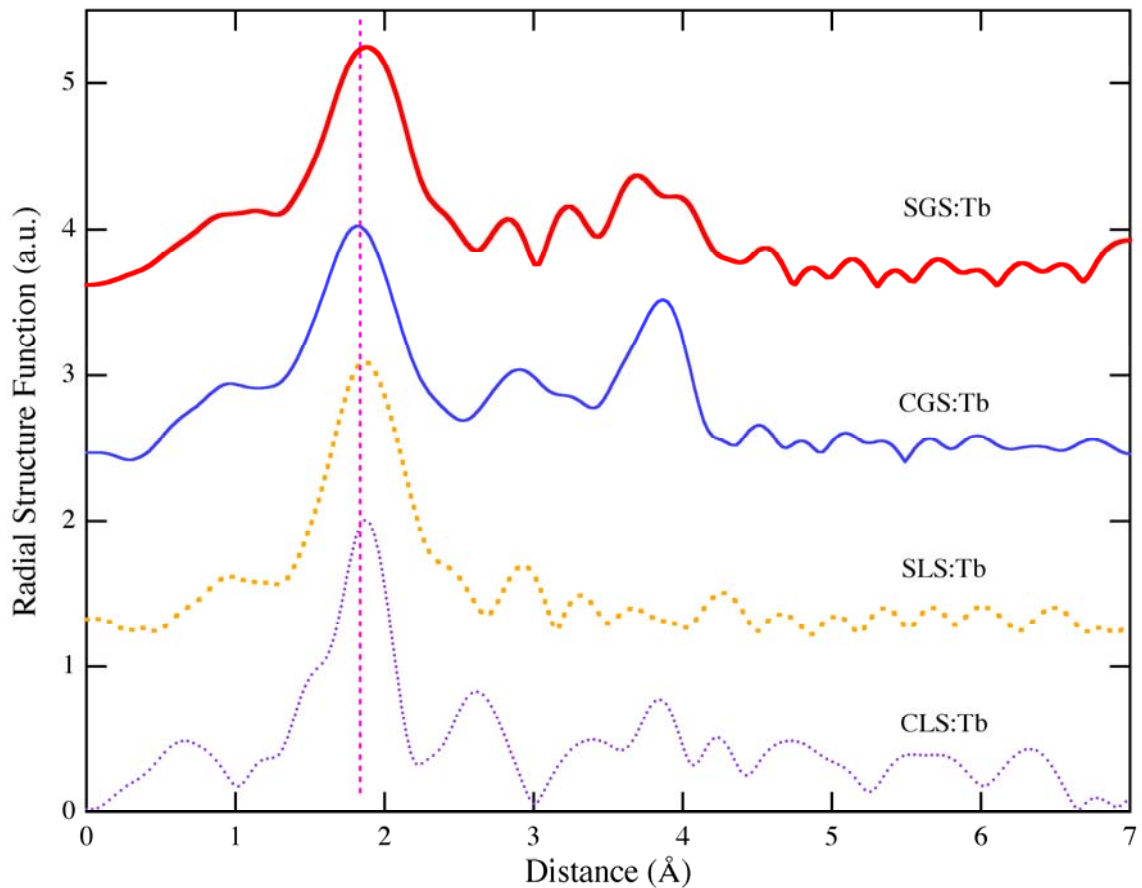


図 3. 各試料の動径構造関数 (Tb-K 端)

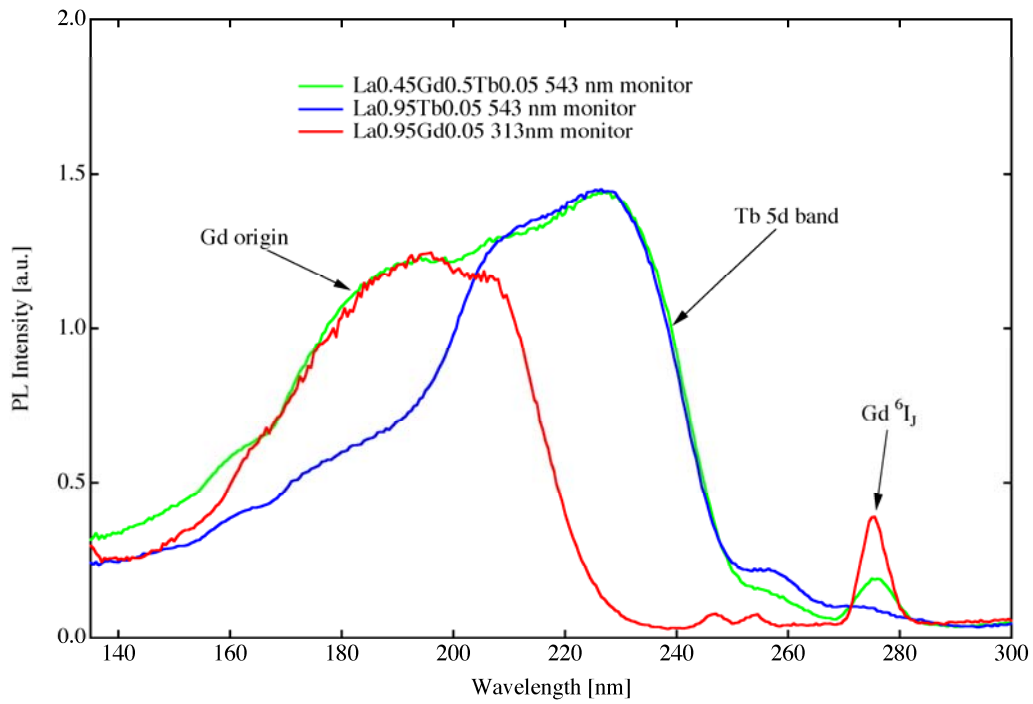


図 4. $\text{Ca}(\text{La,Gd})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}:\text{Tb}$ 蛍光体の PL 励起スペクトル

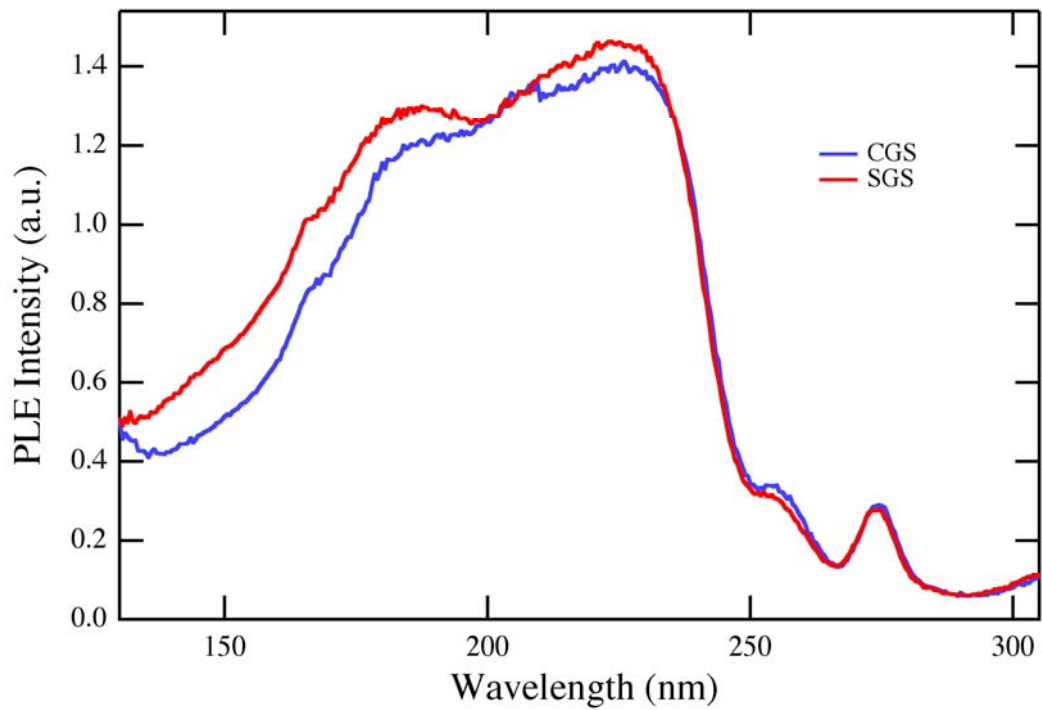


図 5. $\text{MGd}_4\text{Si}_3\text{O}_{13}:\text{Tb}$ 蛍光体 ($\text{M}=\text{Ca,Sr}$) の PL 励起スペクトル

II. 高エネルギーXPS測定によるBAMの解析

はじめに

現在PDP用青色蛍光体として用いられている $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (通称BAM)は結晶構造に起因して製造時・駆動時での熱・紫外線などの負荷により輝度が低下するという問題がある。PDPでは、Xe放電による真空紫外線(147nm共鳴線、172nmエキシマバンド)を励起源として蛍光体を発光させているが、真空紫外線の物質への侵入深さが浅いため、発光領域は数十nm程度と言われている。したがって、輝度の低下の原因を明らかにするためには、従来行われてきているXAFS測定等のバルクの解析や、実験室系のXPSによる極表面の解析だけでなく、発光領域に着目した解析を行う必要があると考えられる。

高エネルギーXPSは、軟X線を用いたXPSと比較してバルク敏感な測定手法であり、バルクの電子状態や化学状態を分析できる手法として注目されている。この高エネルギーXPSでは、表面から数十nmの情報を得ることができるため、発光領域と対応した深さ領域におけるEuの価数等、化学状態の情報が得られることが期待される。

このような背景のもと、高エネルギーXPSを用いてBAM中のEuの解析を行った。

実験

測定は SPring-8 BL47XU で 7935 eV の X 線を用いて行った。検出器は R-4000 (GAMMADATA-SCIENTA 社製)を用い、中和電子銃を用いて帯電補正を行った。試料は、BAMをエタノール中に分散して作製したスラリーをガラス基板に塗布し、乾燥することで均一な BAM の塗膜を調製した。

実験結果と考察

ガラス基板に塗布された BAM は絶縁体であるため、測定時にチャージアップの問題が生じる。そこで、中和電子銃による帯電補正機構を用いて、BAM の高エネルギーXPS 測定を試みた。図 6 中に中和電子銃の調整を行った後の MCP 像を示した。中和電子銃を用いても、帯電補正を完全には行うことができず、試料の不均一な帯電によってピーク位置がずれているのが見て取れる。ピークの広幅化を防ぐために積算に用いる MCP の領域を制限して測定を行い、図 6 のような $\text{Al}1s$ スペクトルが得られることを確認し、XPS の測定を行った。図 7 に得られた BAM の高エネルギーXPS を示す。

次に、発光イオンである Eu の状態を調べるため、 $\text{Eu}3p_{3/2}$ の測定を行った。Eu は微量の添加元素のため、良好な S/N 比のスペクトルを得るためには長時間の積算が必要であったが、測定中の試料を CCD カメラで観察すると、X 線励起の蛍光が X 線照射に伴い発光強度が低下し、2 時間程度の測定の後ではほとんど発光しなくなった。X 線照射によって蛍光体が劣化したと考えられる。結果として、Eu に

については良好なスペクトルを得ることができなかった。

今後、高エネルギーXPSを用いたBAMの製造・駆動による劣化機構の解析のためには、帯電補正機構の改良と、試料に対するX線照射量の低減、積算時間の短縮化等の対策を行う必要があると考えられる。

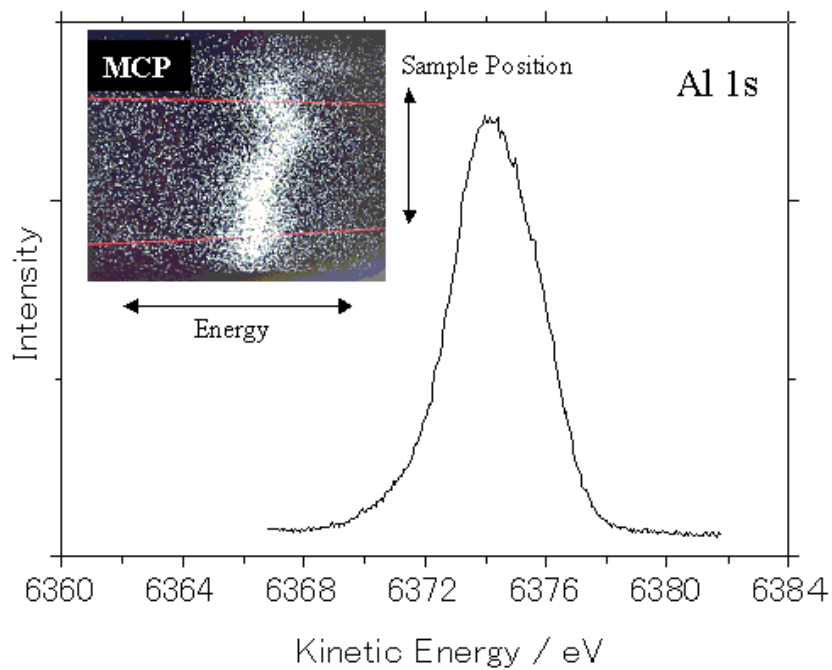


図 6 Al1s スペクトル。挿入図は MCP 像。

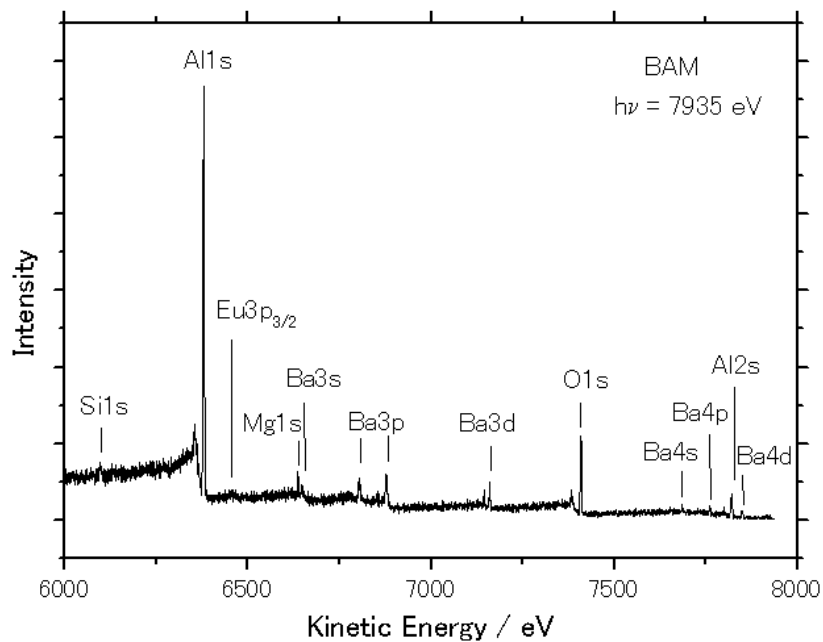


図 7 BAM の高エネルギーXPS

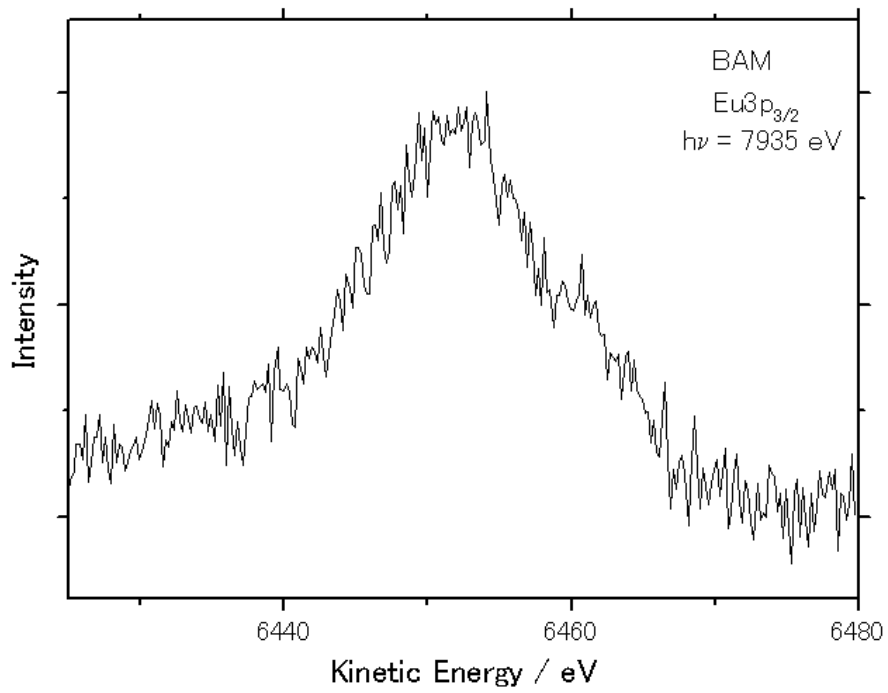


図 8 BAM の Eu₃p_{3/2} の高エネルギーXPS