

SPring-8 戦略活用プログラム課題・戦略活用プログラム課題利用報告書

1. 実施課題番号：2005B0901
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：BL19B2
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出来ない、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持つ。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4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持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VFDとは異なり、1kVから10kV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(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、本課題は、現在フルカラーFED用として有望な蛍光体における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てXAFSによる局所構造解析を実施した。現在、発光特性改善を目的とした蛍光体の試作を行っているため、それらの発光特性と発光中心の価数と局所構造との相関についても検討を行った。

今回、SPring-8での高輝度放射光を用いたXAFS測定は、当社では初めての経験であり、測定結果については、今後の最適利用方法を検討するための予備的実験結果に留まった。また、ビームライン側のトラブル(多素子半導体検出器の故障)と入射のトラブル等で、実測定時間が短縮されたため、測定することが出来た試料は、以下の蛍光体のみとなった。

測定試料

- ① $Y_2SiO_5:Ce$ 蛍光体粉末(YSO)の基準品(ST)、試作品(TR)及び電子線劣化品(EB)の3種類
- ② 標準サンプル： Ce_2S_3 , CeO_2
- ③ $SrTiO_3:Pr$ 蛍光体粉末の調整品2種類

実験結果

- 1) $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 蛍光体粉末については、 Ce_2O_3 及び CeO_2 をそれぞれ Ce 3 価と 4 価の標準サンプルとして、Ce の価数について検討を行った。Ce-L₃ 吸収端における XAFS 測定を行った結果、良好なスペクトルが得られた。測定は実使用条件と同様にガラス基板上に $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 蛍光体粉末を塗布したもの (plate 試料) と粉末をペレットに成型したもの (pellet 試料) を使用した。図 1 に $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 蛍光体粉末の plate と pellet と標準サンプルの Ce-L₃ 吸収端 XANES スペクトルを示す。発光中心の Ce の価数は 3 価であることがわかった。また、スペクトル形状に plate と pellet で差異は観測されなかった。図 2 に $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 蛍光体粉末の基準品 (ST) と試作品 (TR) の pellet 試料と標準サンプルの XANES スペクトルを示す。基準品と試作品では、発光に寄与すると考えられる Ce^{3+} の存在量が異なり、発光効率が低いもの (試作品) は、 Ce^{3+} の存在量が少ないことがわかった。これにより、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 蛍光体の発光効率に Ce^{3+} の存在量が寄与していることが確認された。図 3 に $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 蛍光体粉末の基準品 (ST) と電子線劣化品 (EB) と標準サンプルの XANES スペクトルを示す。電子線劣化品において基準品との差異は観測されなかった。高輝度光を用いた XAFS 測定は、このような微量不純物の価数決定には極めて強力な道具であることが確認された。ただ、今回持ち込んだ電子線劣化品では、その差が検出出来なかったことから、電子線での劣化が蛍光体の極表面領域にのみ関係している可能性が高く、ESCA などの表面分析手法も含めた更なる解析が必要であることがわかった。
- 2) $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$ 蛍光体粉末については、Pr の局所構造を検討するため Pr-K 吸収端における EXAFS 測定を行った。測定には、この蛍光体に Al を 20mol% 共添加した試料 ($\text{SrTiO}_3:\text{Pr}, \text{Al}$) と添加していない試料 ($\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$) を使用した。これらの試料の発光特性として Al を共添加することによって発光強度が約 200 倍と劇的に増大することがわかっている。図 4 にこれらの試料の動径構造関数を示す。0.3nm 付近のピークを比較すると Al を共添加した試料ではピーク強度が減少しブロードになっている。この結果は、Al の共添加によって Pr サイトの局所構造が変化することを示唆している。発光特性と構造との相関を明らかにするためには、シュミレーションによる解析と Al の局所構造を実験的に明らかにする必要がある。

今後の予定

今回、初めて高輝度電子源を用いた分析を行ったが、今まで予想した仮説の上で検討していたことが、はっきりとした科学的裏付けが得られるデータとしてとれることが確認された。今後更に表面分析法なども駆使することにより、今まで単に仮説的な蛍光体における現象が、明確に理論的裏付けをされることが期待できる。

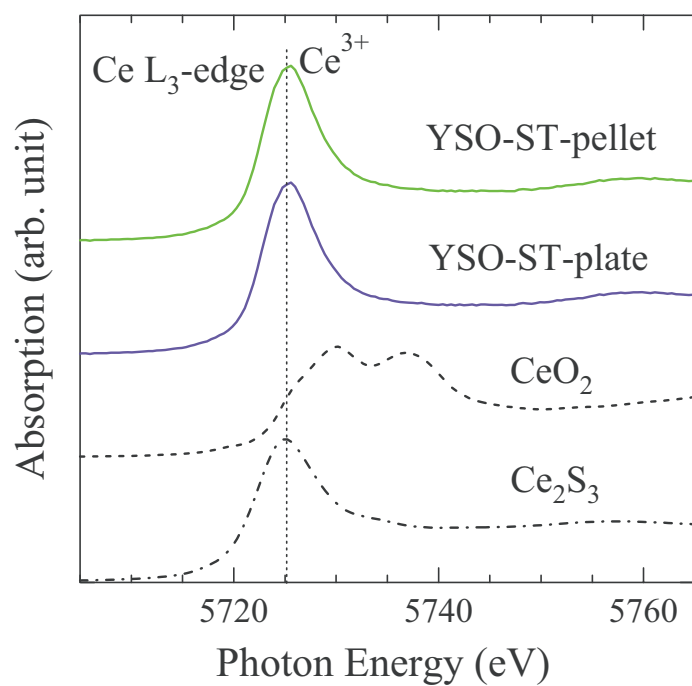


図 1. $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 粉末蛍光体基準品の plate と pellet と標準試料の Ce-L₃ 吸収端 XANES スペクトル

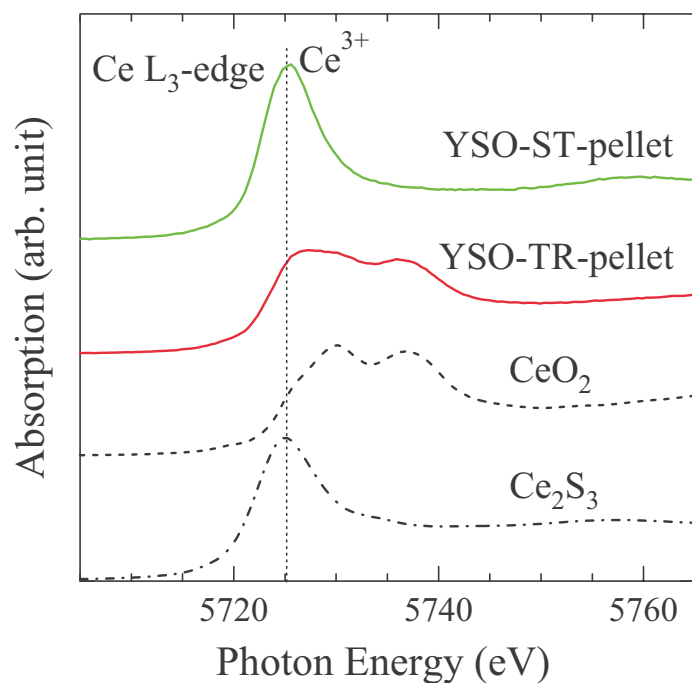


図 2. $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 粉末蛍光体基準品 (pellet) と試作品 (pellet) と標準試料の Ce-L₃ 吸収端 XANES スペクトル

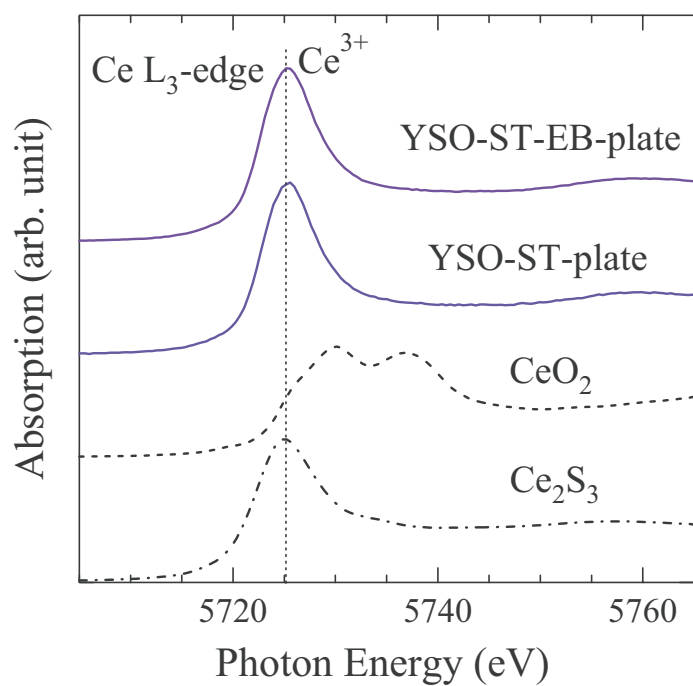


図 3. $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 粉末蛍光体基準品 (plate) と電子線劣化品 (pellet) と標準試料の Ce-L_3 吸収端 XANES スペクトル

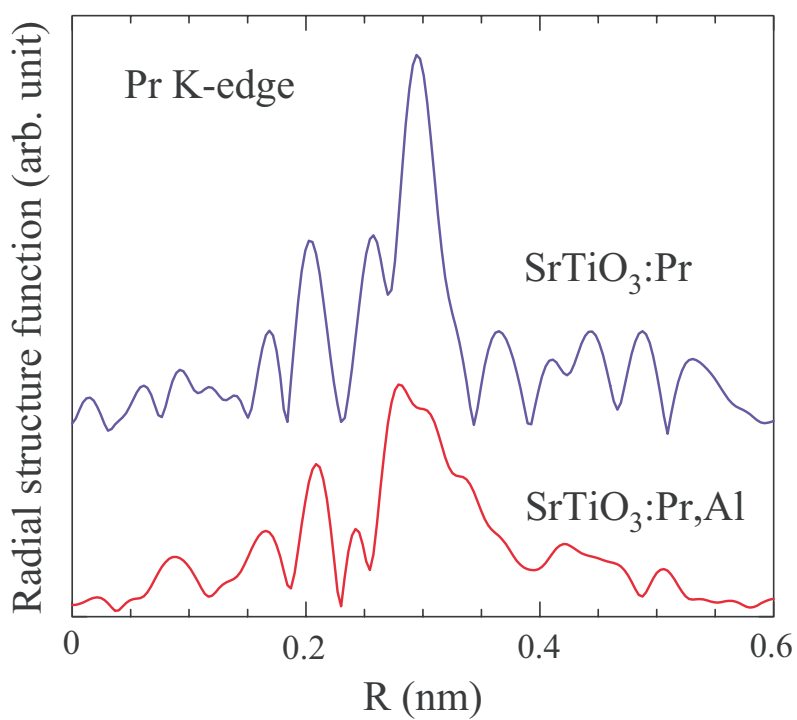


図 4. $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$ 蛍光体粉末の Pr K 吸収端における動径構造関数