

XAFS による Eu^{2+} 添加真空紫外線励起用蛍光体の劣化解析 Analysis for the deterioration of VUV-excited phosphors doped with Eu^{2+} by XAFS measurements

國本 崇^a, 本間徹生^b
Takashi Kunimoto^a, Tetsuo Honma^b

^a徳島文理大学, ^b財高輝度光科学研究センター
^aTokushima Bunri University, ^bJASRI.

プラズマディスプレイ用 Eu 付活青色蛍光体について、放射光 X 線を用いた劣化解析を行った。添加した発光中心である Eu イオンの価数を、表面近傍については表面敏感である転換電子収量法で、バルク内部については蛍光法でそれぞれ調べた。表面近傍では、青色発光に寄与しない 3 価の Eu イオンが、2 価イオンの量を上回っていることを見いだした。プラズマ暴露により価数を変える Eu はバルクでは 1%程度しかないのに対し、表面近傍では数%以上の Eu が価数変化をおこなっていることがわかった。プラズマ暴露での紫外線照射による Eu の価数変化に伴う深い欠陥準位の形成が輝度劣化の原因であると考えられる。

キーワード： 蛍光体、XAFS、転換電子収量法

背景と研究目的：

大型フラットパネルディスプレイの本命であ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。真空紫外線が励起光であるため、母体の表面近傍での光吸収後に発光中心へのエネルギー伝達が起こることで可視発光が得られる。従って真空紫外線励起蛍光体の発光効率は表面近くでの構造の乱れに敏感であると考えられている。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[1-3]。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りつつある[4,5]。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 (〜10nm) が劣化しこれも輝度劣化を生じる。また他のケイ酸塩母体を持つ蛍光体として、青色蛍光体である $(\text{Sr},\text{Ba})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ も提案されているが、この蛍光体は、プラズマ照射に対して照射初期に輝度劣化が起こることが知られている[6]。一方で筆者が開発した Eu を添加した $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 蛍光体 (通称 CMS) は長時間のプラズマ照射に対しても輝度を保ち続け非常に安定であることがわかっている[7]。このように母体結晶の違いにより発光中心である Eu^{2+} の安定性が異なっているが、メカニズムは諸説あり原因は必ずしも明確にはなっていない。BAM についてはバルク領域を含む Eu の局所構造の変化と結晶構造や発光特性との関係は比較的明らかになってきているが、最も重要であると考えられる表面近傍については切り分けた情報が得られていない。これは安定な CMS 蛍光体、不安定な $(\text{Sr},\text{Ba})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ についても同様である。

通常よく用いられる XAFS 測定法として透過法と蛍光法があるが、これらはバルクの平均情報が得られる。一方で、表面近傍（数十～数百 nm）に敏感な XAFS 分析が可能な手法として転換電子収量法がある。これらの測定手法を組み合わせることによって、バルクと表面付近を切り分けた発光中心イオンの分析を行うことが可能になる。今回は、種々の条件でプラズマ照射された BAM 蛍光体に対して、蛍光法によりバルクでの発光中心の価数状態と配位環境と母体を構成する元素の配位環境を、また表面近傍の情報は転換電子収量法により調べた。それらの結果と、発光強度、発光色との相関を見だし、プラズマディスプレイ用蛍光体の劣化メカニズムを明らかにしていくことが本研究の目的である。

実験：

測定用の青色蛍光体試料は、5 種類を用意した。市販の BAM 蛍光体粉末をエチルセルロースと混練してペースト化し、これを ITO 付きガラス基板上に塗布したもの（raw）と、それを 480°C30 分電気炉で加熱し、エチルセルロースを焼き飛ばしたもの（baked）と、さらにそれを Ar プラズマ（65 W, 20 Torr, 1.5 SLM）中に 60 分（plasma60）、90 分（plasma90）、120 分（plasma120）と暴露したものをを用いた。すべて厚膜試料となっており、厚さはおよそ 10 μ m 程度である。この本試料に対して事前のキャラクタリゼーションとして、真空紫外線励起（Kr₂ 146nm）によるフォトルミネッセンス（PL）測定と、PL 励起スペクトル測定を行っている。

XAFS 測定は、産業利用ビームライン BL14B2 にて行った。バルクの測定は、19 素子 SSD による蛍光法で、また表面近傍の測定は、He ガスによる転換電子収量法で、それぞれ行った。転換電子収量法では、試料背面の ITO に導電性テープをつけ試料と電極とのコンタクトをとった。（図 1）吸収端は、付活イオンの Eu の L₃ 端と、Eu の置換サイトである Ba の L₃ 端を用いた。Eu-L₃ 端では、XANES にて Eu イオンの価数を、Ba-L₃ 端では、EXAFS にて周辺局所構造をそれぞれ調べた。

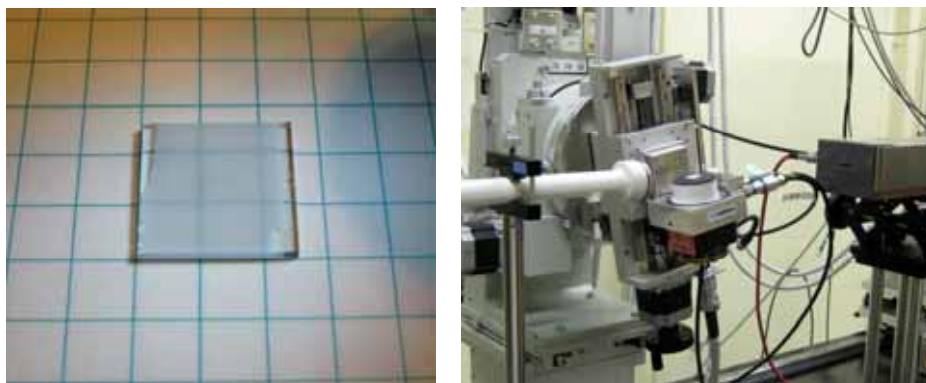


図 1. 実験に用いた厚膜試料（左）と転換電子収量 XAFS 測定ユニット（右）

結果および考察：

1. PL 測定

XAFS 測定を行った試料について、真空紫外線励起に対して輝度は単調に減少していった。図 2 に真空紫外分光器で測定した PL 励起スペクトルと、Kr₂ ランプ照射下で測定した PL ピーク強度の推移を示す。”raw”から”baked”では、およそ 5%程度発光強度が低下した。さらにプラズマを照

射していくと、母体励起の場合、発光強度の低下は処理時間に対して単調減少であるが、発光中心である Eu^{2+} の 4f-5d 励起帯を直接励起する 245nm では、PL 励起強度が、バーク後のプラズマ処理により一度回復し、その後再び減少していく様子が見られた。このような振る舞いが、XANES 測定で Eu の価数変化に現れるかどうか調べた。

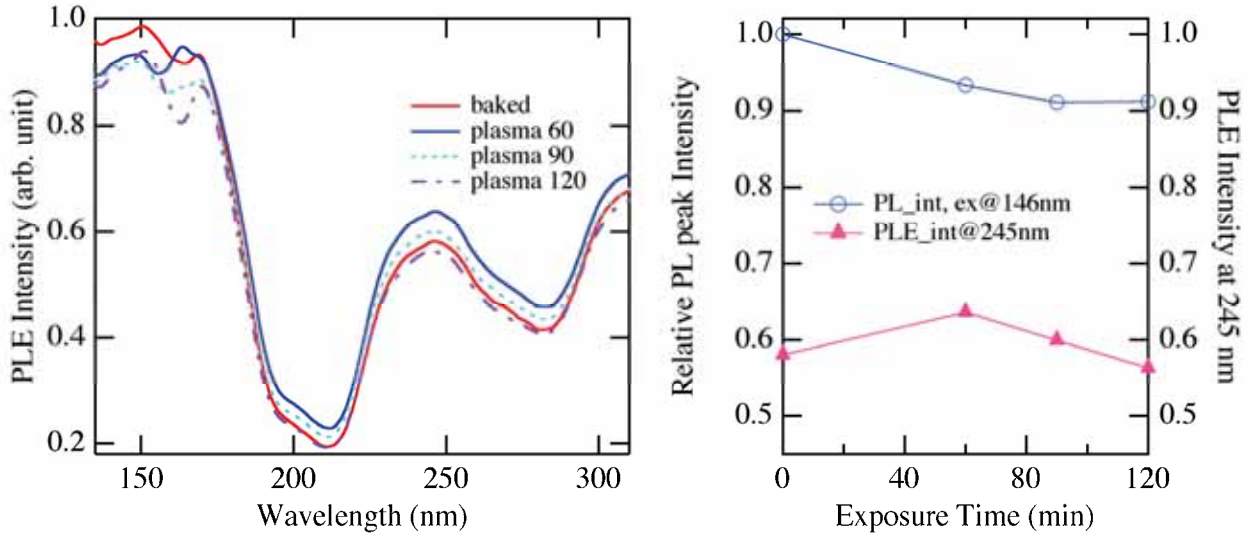


図 2. 各試料 (raw 以外) の真空紫外励起スペクトル (左) とプラズマ照射時間に対する PL 強度の推移 (右)

2. XAFS 測定

試料中の Eu イオンの初期価数状態を明らかにするために、"raw"試料に対して、蛍光法ならびに転換電子収量法で XANES スペクトルを測定した。図 3 に Eu-L₃ 端 XANES スペクトルを示す。蛍光法では過去に報告されたものとほぼ同様に、 Eu^{2+} の吸収 (6972eV) が優勢なスペクトルを示した[4]。一方、転換電子収量法では、 Eu^{2+} と Eu^{3+} の吸収がほぼ同等のスペクトルが得られた。表面近傍で、これほど Eu^{3+} が高い割合で存在しているという報告はこれまでになく、新たな情報が得られた。

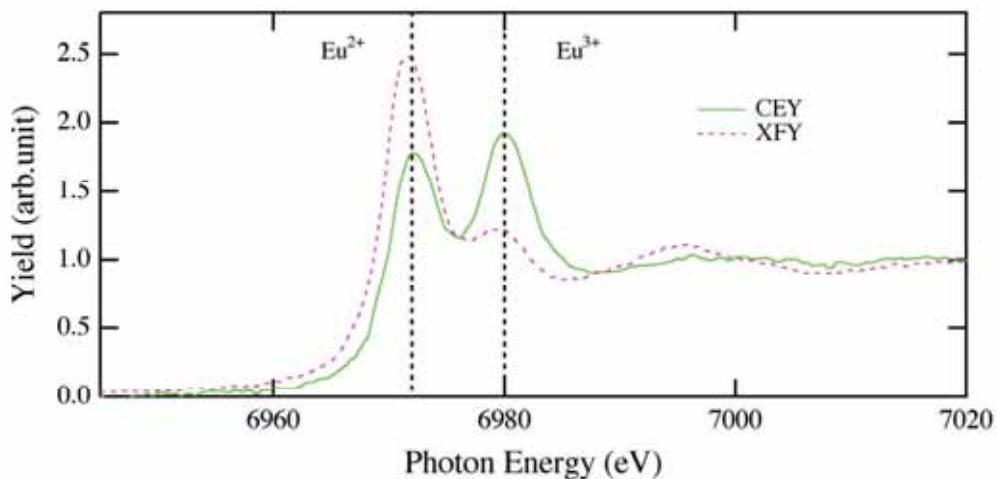


図 3. 蛍光法 (XFY) と転換電子収量法 (CEY) で測定した Raw 試料の Eu-L₃ 端 XANES スペクトル

次に、各プロセス（バーク、プラズマ）に対して、 Eu^{2+} と Eu^{3+} の割合がどのように変化するか調べた。 Eu^{2+} 、 Eu^{3+} の各ピークの面積強度は微分スペクトルから見積もった。バルクについては、各ピークにほとんど変化はなく、 Eu^{2+} が約 91%と多数を占め、プロセスに対する変化量は最大でも 1.5%程度と極めて少なかった。一方図 4 に示すように、表面近傍については、スペクトルに明確な変化が現れた。大気中でのエチルセルロースを焼却するバークに伴い Eu^{3+} の割合が相対的に一旦増加するが、90 分までのプラズマ処理により、 Eu^{3+} の割合は減少し、プラズマ処理を進めることで再度増加するという現象が見られた。 Eu^{2+} と Eu^{3+} の相対変化量としては最大 10%近くあり、表面近傍で見た場合、プロセスによる発光中心の価数変化を優位な差で追跡できることがわかった。また、バルクとの比較から、青色発光に寄与しない Eu^{3+} は表面近くに偏在し、プロセスに影響される青色発光中心 Eu^{2+} も表面近傍に存在することが明らかになった。

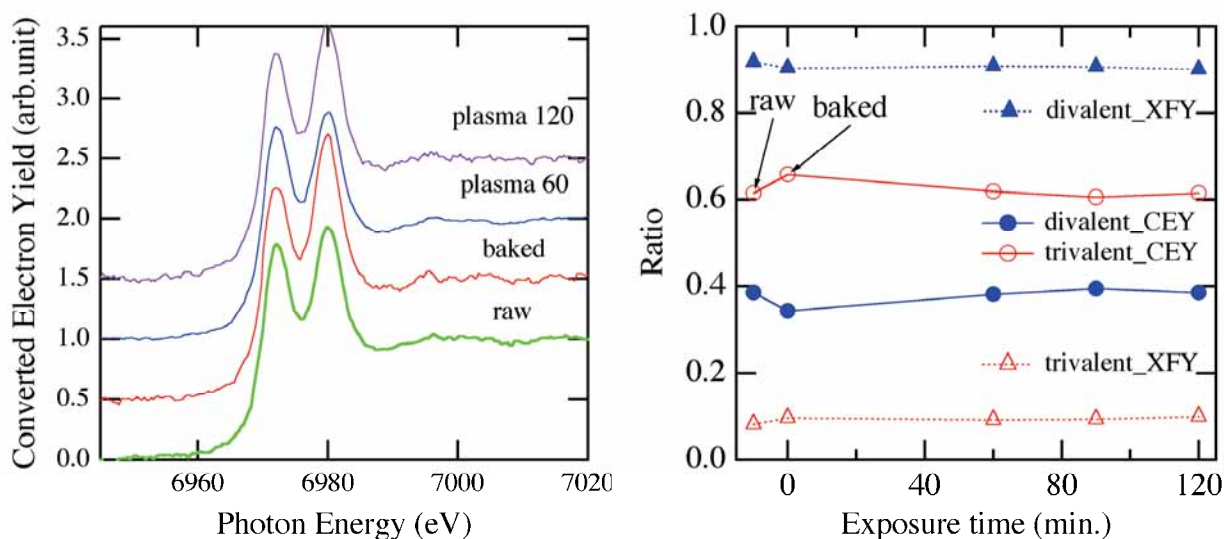


図 4. 各プロセスに対する CEY-XANES スペクトルの変化(左)とスペクトルから見積もった Eu^{2+} と Eu^{3+} の割合のプロセスに対する推移 (右)

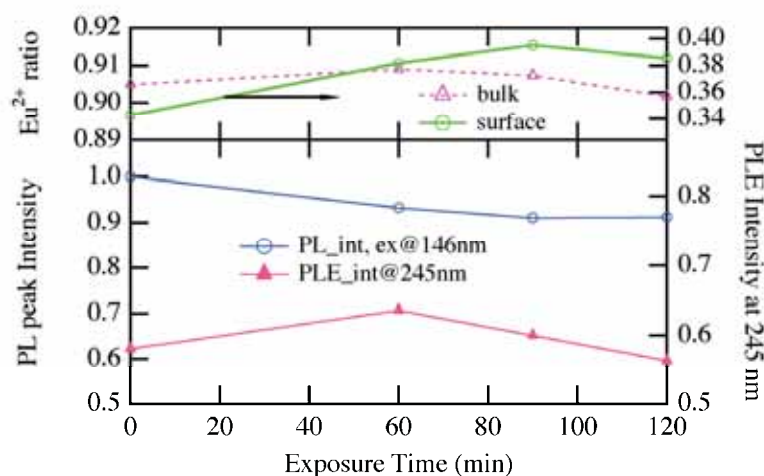


図 5. Eu^{2+} の割合と PL 強度のプラズマ照射時間依存性

図 5 に示すように表面近傍における Eu^{2+} の割合の変化と、母体励起での PL ピーク強度の変化は一致していない。誤差の範囲内にあると思われるバルクにおける Eu^{2+} の割合の変化についても同様である。一方、 Eu^{2+} の吸収にあたる直接励起帯の強度は、 Eu^{2+} の割合がプラズマ処理により一旦増え、再び減少しており、傾向は一致する。プラズマ処理時には、蛍光体表面でスパッタリングが起こっており、あくまで推測ではあるが表面近傍に偏在する Eu^{3+} を含有する箇所が剥がされていったことが示唆される。一方で、プラズマからの真空紫外線照射により、BAM 結晶中、特に真空紫外線の侵入長以内にある表面近傍の Eu^{2+} は Eu^{3+} へと価数変化すると考えられており[5]、今回もこの現象は真空紫外線照射に対して単調に起こったものと推測している。今回見られた表面近傍での Eu^{2+} と Eu^{3+} の割合のプラズマ照射に対する変化は、これらの現象の競合として起きたものと考えているが、推測の域を出ないため更なる検討が必要である。

母体励起での発光の単調減少は、表面近傍の Eu^{2+} が Eu^{3+} へと価数変化し Eu^{2+} 自体の数が減ることに加えて、深いトラップ準位を生じて輝度劣化を起こしたと考えられるが[8]、これとは別にプラズマ照射によるイオン衝撃で結晶格子、特に、母体から Eu^{2+} へとエネルギーを運ぶ励起子[9]を伝達する Ba-O 面がダメージを受け、 Eu^{2+} へエネルギーが伝達されなくなり輝度劣化を生じた可能性もある。これを調べるために、転換電子収量法で、Ba-L₃ 端の EXAFS 測定を行った。図 6 に、各試料の EXAFS 振動と、動径構造関数を示す。いずれの試料についても、優位な変化は見られない。少なくとも今回用いた試料については、Ba-O 面のダメージによる輝度劣化の可能性は低いと考えられる。

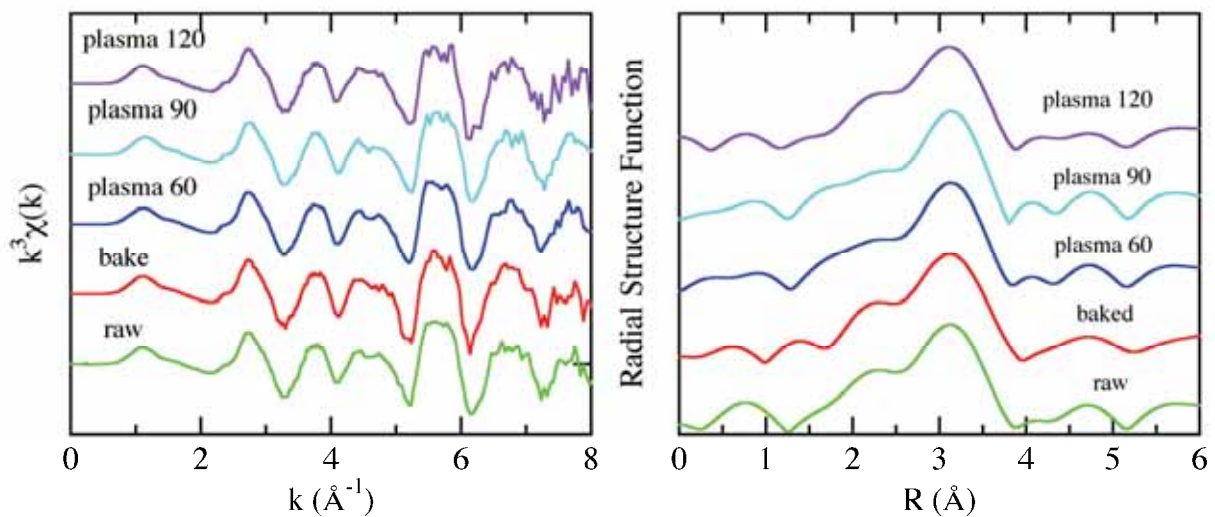


図 6. 各試料の EXAFS 振動（左）と動径構造関数（右）

今後の課題：

表面敏感な転換電子収量法によりプロセスにより発光中心の状態が変化する様子を市販の BAM 蛍光体について見るのが初めて出来た。しかしながら今回は製品プロセスに近い条件で劣化試験を行ったため輝度劣化の範囲が極めて狭く劣化の終点まで見通すような試料で Eu の価数変化やホストのダメージを追跡することができなかつた。より過酷な条件で劣化させた試料につ

いて同様の実験を行い、表面近傍での Eu の状態と劣化との相関を、フォトルミネッセンス、さらに欠陥についての情報を与える熱ルミネッセンスの結果と合わせて議論していく必要がある。

また表面近傍では添加した Eu^{2+} がかなりの割合で Eu^{3+} として残っていることが明らかになったが、この現象が他の Eu^{2+} 付活蛍光体についても普遍的に見られるのか、輝度を左右するという実用的な観点からも興味深い。市販ないしは合成した Eu^{2+} 付活蛍光体について同様の転換電子収量法 XAFS を今後進めていきたい。

参考文献：

- [1] S. Oshio, T. Matsuoka, S. Tanaka and H. Kobayashi, J. Electrochem. Soc. **145**, 3903, (1998).
- [2] S. Zhang, T. Kono, A. Ito, T. Yasaka and H. Uchiike, J. Lumin., **106**, 39 (2004).
- [3] S. Fukuta, T. Onimaru, T. Misawa, K. Sakita, S. Kasahara, K. Betsui, Proc. IDW'04, 1077 (2004).
- [4] I. Hirosawa, T. Honma, K. Kato, Y. Shimomura and N. Kijima., IEICE Trans. **E89-C** (2006) 1413.
- [5] I. Hirosawa, T. Honma, K. Kato, N. Kijima, and Y. Shimomura., J. Soc. Inf. Display. **13** (2005) 269., T. Honma, I. Hirosawa, Y. Shimomura, N. Kijima and H. Yamamoto., Proc. IDW'04 1167 (2004).
- [6] 岡本慎二、山元 明：2003 年秋季第 64 回応用物理学会学術講演会 1a-ZE-7.
- [7] T. Kunimoto, R. Yoshimatsu, K. Ohmi, S. Tanaka and H. Kobayashi, IEICE Trans., **E85-C**, 1888, (2002)., T. Kunimoto, H. Kobayashi, R. Yoshimatsu, S. Honda, E. Hata, S. Yamaguchi and K. Ohmi, J. Soc. Inf. Display. **13/11** (2005) 929.
- [8] T. Jüstel, H. Lade, W. Mayr, A. Meijerlink and D. U. Wiechert., J. Lumin. 101 (2003) 195.
- [9] B. Howe and A.L. Diaz, J. Lumin. **109** (2004) 51.