



Development of Highly Reliable Plasma Discharge Devices with (Mg,Ca)O Protective Layers

Takeda, Eiji

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2019-09-25

(Date of Publication)

2020-09-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第7602号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1007602>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



論文内容の要旨

氏 名 武田 英治

専 攻 電気電子工学専攻

論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

Development of Highly Reliable Plasma Discharge Devices with (Mg,Ca)O Protective Layers
((Mg,Ca)O 保護膜を用いたプラズマ放電デバイスの信頼性向上に関する研究)

指導教員 藤井 稔 教授

(注) 2, 000 字～4, 000 字でまとめること。

2013 年に「水銀に関する水俣条約」が締結され、2020 年までに水銀を含む製品の製造・輸出入が世界的に規制されるため、代替となる水銀フリーの製品開発が急務となっている。希ガスによるプラズマ放電デバイスは水銀フリーの紫外線発生源として注目されており、プラズマディスプレイや面発光照明、大面積の洗浄・殺菌装置など、フラットパネルを用いたアプリケーションにも展開しやすいことが特徴である。放電ガスにネオン(Ne)とキセノン(Xe)の混合ガスを用いた場合、放電ガス中の Xe 濃度を増加させることで紫外線の生成効率を向上できる一方で、同時に放電電圧が上昇するという弊害が生じる。面放電での放電電圧は、放電によるスパッタリングから電極や誘電体層を保護するために使用される保護膜材料のイオン誘起二次電子放出利得(γ)に大きく依存する。現在、保護膜材料として、安定した γ 特性が得られる酸化マグネシウム(MgO)が主に使用されている。プラズマ放電デバイスの高効率化と低電圧化を両立させるために、MgO よりも高い γ 特性を持つ、新保護膜材料の開発が求められている。

現行の MgO よりも高い γ 特性を持つ材料としては、酸化ストロンチウム(SrO)や酸化カルシウム(CaO)、これらの混晶材料((Sr,Ca)O)などが報告されている。しかし、これらの材料は MgO に比べ、大気中の水分や二酸化炭素などとの反応性が高く、化学的に不安定であることが問題となっている。そのため、大型サイズでの量産性やパネル特性の安定性などを確保することに課題があり、いまだ実用化には至っていない。近年、MgO よりも高い γ 特性を持つ材料として、MgO と CaO の混晶材料((Mg,Ca)O)が有望視されている。(Mg,Ca)O は前述の(Sr,Ca)O などとは違い、現行の MgO をベースとしているため、量産性やパネル特性の安定性などを向上させることが比較的容易で、42 インチ以上の大型パネルにおいても、安定した低電圧特性が得られることが報告されている。しかし、(Mg,Ca)O を保護膜として用いたプラズマ放電デバイスの劣化特性に関しては報告例が少なく、劣化発生メカニズムの十分な解析が行われていないのが現状である。

本論文は、(Mg,Ca)O を保護膜として用いたプラズマ放電フラットパネルデバイスにおいて、長時間のエイジングを実施した際のデバイス特性の挙動を評価し、その劣化特性や劣化発生メカニズムを明らかにすることを目的としている。また、想定される劣化発生メカニズムをもとにデバイス構造や作成プロセスの最適化を行い、(Mg,Ca)O 保護膜を用いたプラズマ放電デバイスの劣化特性を制御することを試みている。本論文は以下の 6 章から成る。

第1章では序論として、Xe ガスを用いたプラズマ放電デバイスの最近の研究動向、高 γ 保護膜の必要性とこれまでの研究開発経緯、高 γ 材料として近年最も有望視されている(Mg,Ca)O 保護膜の研究動向などに関して詳説している。

第2章では、(Mg,Ca)O 保護膜を用いたプラズマ放電デバイスの放電電圧劣化に関する研究成果をまとめている。(Mg,Ca)O を保護膜に用いた場合、デバイスの放電電圧は従来の MgO 保護膜の場合よりも非常に大きく変動することを示した。(Mg,Ca)O 保護膜の表面分析により、放電電圧の増加は CaO の炭酸化によるものであることを明らかにした。大気中の水分が CaO の炭酸化を促進するため、炭酸化の進行抑制には、通常の大気環境よりもドライエアー中での保管が望ましいことを示した。また、(Mg,Ca)O に吸着した炭酸種は、大気中でのアニーリングのみでは除去されないため、(Mg,Ca)O 保護膜の脱炭酸化とデバイス内の残留有機物の除去を両立させるためには、大気中でのアニーリング直後に真空中でのアニーリングを追加する必要があることを明らかにした。

第3章では、(Mg,Ca)O 保護膜を用いたプラズマ放電デバイスに対し、長時間エージングによる放電領域の変化について調べた。(Mg,Ca)O を保護膜に用いた場合、現行 MgO 保護膜の場合では見られなかった放電領域の収縮と、それに伴う放電強度の低下が長時間エージング後に現れることを見出した。(Mg,Ca)O 保護膜の表面分析から、放電によりスパッタされた箇所では MgO の選択スパッタリングにより CaO 濃度が局所的に増加していることを明らかにした。この CaO 濃度の増加は、セル内の局所的な γ 分布をもたらし、放電領域の収縮に至ったと考えられる。また、保護膜下の誘電体層の誘電率を調整することによって、放電領域を制御できることも実証した。誘電体層の誘電率を低下させることにより放電領域を拡大させ、長時間エージングによる放電強度の低下を抑制することで、プラズマ放電デバイスを長寿命化させることに成功した。

第4章では、(Mg,Ca)O 保護膜を用いたプラズマ放電デバイスにおける、蛍光体励起効率の低下メカニズムについて調査した。Xe ガスを用いたプラズマ放電デバイスでは、Xe プラズマによる共鳴線(波長 147nm)と分子線(波長 173nm)の真空紫外線(VUV)を蛍光体の励起源として利用している。サンプルが有機汚染されている場合、長時間の 147nm VUV 照射により、サンプルの蛍光強度は 147nm VUV 励起では大きく減少するが、173nm VUV 励起ではあまり減少しないことを明らかにした。これは、蛍光強度の減少が蛍光体自身の劣化ではなく、蛍光体上の残留有機物が 147nm VUV 照射により短波長 VUV

を吸収する物質に変換され、蛍光体励起効率が低下したことに起因することを示唆している。デバイス内の残留有機物は、放電電圧のみならず蛍光体の励起効率も悪化させることが示されたため、有機化合物の吸着特性が高い(Mg,Ca)O 保護膜の場合、パネルの十分なアニーリングによって、残留有機物を完全に除去すべきであることを示した。

第5章では、第4章に引き続き、(Mg,Ca)O 保護膜を用いたプラズマ放電デバイスにおける、蛍光体励起効率の低下メカニズムについて追加調査した。エージング中にスパッタされた(Mg,Ca)O は、エージング時間に比例してデバイス内部の蛍光体上に再堆積されることが明らかになった。この再堆積層は、短波長 VUV を吸収するため、蛍光体励起効率の低下要因となることを実証した。また、デバイスのさらなる長寿命化に向け、放電ガスと保護膜の最適な仕様に関して理論計算により検討した。その結果、保護膜の再堆積による蛍光体励起効率の低減抑制には、放電ガス中の Xe 含有量および(Mg,Ca)O 保護膜の CaO 濃度をさらに増加させることが有効であることを示した。これらの対策は、デバイスのエネルギー効率向上と同じアプローチであるため、両者を両立できると考えられる。

第6章では、本論文での結論をまとめ、総括を行った。

氏名	武田 英治		
論文題目	Development of Highly Reliable Plasma Discharge Devices with (Mg,Ca)O Protective Layers (Mg,Ca)O保護膜を用いたプラズマ放電デバイスの信頼性向上に関する研究		
審査委員	区分	職名	氏名
	主査	教授	藤井 稔
	副査	教授	喜多 隆
	副査	教授	北村 雅季
	副査		
副査			印

要 旨

2013年に「水銀に関する水俣条約」が締結され、2020年までに水銀を含む製品の製造・輸出入が世界的に規制されるため、代替となる水銀フリーの製品開発が急務となっている。希ガスによるプラズマ放電デバイスは水銀フリーの紫外線発生源として注目されており、プラズマディスプレイや面発光照明、大面積の洗浄・殺菌装置など、フラットパネルを用いたアプリケーションにも展開しやすいことが特徴である。放電ガスにネオン(Ne)とキセノン(Xe)の混合ガスを用いる場合、放電ガス中のXe濃度を増加させると紫外線の生成効率が向上する。一方、Xe濃度の増加は、放電電圧の上昇という弊害をもたらす。面放電における放電電圧は、放電によるスパッタリングから電極や誘電体層を保護するために使用する保護膜材料のイオン誘起二次電子放出利得(γ)に大きく依存する。現在、保護膜材料として、安定した γ 特性が得られる酸化マグネシウム(MgO)が主に使用されている。プラズマ放電デバイスの高効率化と低電圧化を両立させるために、MgOよりも高い γ 特性を持つ新保護膜材料の開発が求められている。

現行のMgO材料よりも高い γ 特性を持つ材料として、酸化ストロンチウム(SrO)や酸化カルシウム(CaO)、これらの混晶材料((Sr,Ca)O)などが報告されている。しかし、これらの材料は、MgOに比べて大気中の水分や二酸化炭素などとの反応性が高く、化学的に不安定であることが問題となっている。そのため、大型パネルの量産性やパネル特性の安定性などを確保することに課題があり、いまだ実用化には至っていない。近年、MgOよりも高い γ 特性を持つ材料として、MgOとCaOの混晶材料((Mg,Ca)O)が有望視されている。(Mg,Ca)Oは前述の(Sr,Ca)Oなどとは異なり、現行のMgOをベースとしているため量産性やパネル特性の安定性などの向上が比較的容易で、42インチ以上の大型パネルにおいても、安定した低電圧特性が得られることが報告されている。しかし、(Mg,Ca)O材料を保護膜として用いたプラズマ放電デバイスの劣化特性に関しては報告例が少なく、劣化発生メカニズムの十分な解析が行われていないのが現状である。

本論文は、(Mg,Ca)O材料を保護膜として用いたプラズマ放電フラットパネルデバイスにおいて、長時間のエージングを実施した際のデバイス特性の挙動を評価し、その劣化特性や劣化発生メカニズムを明らかにすることを目的としている。また、想定される劣化発生メカニズムをもとにデバイス構造や作製プロセスの最適化を行い、(Mg,Ca)O保護膜を用いたプラズマ放電デバイスの劣化特性を制御することを試みている。本論文は以下の6章から成る。

第1章では序論として、Xeガスをを用いたプラズマ放電デバイスの最近の研究動向、高 γ 保護膜の必要性とこれまでの研究開発経緯、高 γ 材料として近年最も有望視されている(Mg,Ca)O保護膜の研究動向などに関して詳説している。

第2章では、(Mg,Ca)O保護膜を用いたプラズマ放電デバイスの放電電圧劣化に関する研究成果をまとめている。(Mg,Ca)Oを保護膜に用いた場合、デバイスの放電電圧は従来のMgO保護膜の場合よ

氏名	武田 英治		
論文題目	Development of Highly Reliable Plasma Discharge Devices with (Mg,Ca)O Protective Layers (Mg,Ca)O保護膜を用いたプラズマ放電デバイスの信頼性向上に関する研究		
審査委員	区分	職名	氏名
	主査	教授	藤井 稔
	副査	教授	喜多 隆
	副査	教授	北村 雅季
	副査		
副査			印

りも大きく変動することを見出した。(Mg,Ca)O保護膜の表面分析より、放電電圧の増加はCaOの炭酸化によるものであることを明らかにした。大気中の水分がCaOの炭酸化を促進するため、炭酸化の進行抑制には、通常の大気環境よりもドライエアー中での保管が望ましいことを示した。また、(Mg,Ca)Oに吸着した炭酸種は、大気中でのアニーリングのみでは除去されないため、(Mg,Ca)O保護膜の炭酸化とデバイス内の残留有機物の除去を両立させるためには、大気中でのアニーリング直後に真空中でのアニーリングを追加する必要があることを明らかにした。

第3章では、(Mg,Ca)O保護膜を用いたプラズマ放電デバイスに対し、長時間エージングによる放電領域の変化について調べた。(Mg,Ca)Oを保護膜に用いた場合、現行MgO保護膜の場合では見られなかった放電領域の収縮と、それに伴う放電強度の低下が長時間エージング後に現れる事を見出した。(Mg,Ca)O保護膜の表面分析から、放電によりスパッタリングされた箇所ではMgOの選択スパッタリングによりCaO濃度が局所的に増加していることを明らかにした。このCaO濃度の増加が、セル内に局所的な γ の分布をもたらし、放電領域の収縮に至ったと考えられる。この対策として、保護膜下の誘電体層の誘電率を調整することにより、放電領域を制御できることを実証した。誘電体層の誘電率を低下させることにより放電領域を拡大させ、長時間エージングによる放電強度の低下を抑制することで、プラズマ放電デバイスを長寿命化させることに成功した。

第4章では、(Mg,Ca)O保護膜を用いたプラズマ放電デバイスにおける、蛍光体励起効率の低下メカニズムについて研究を行った。Xeガスをを用いたプラズマ放電デバイスでは、Xeプラズマによる共鳴線(波長147nm)と分子線(波長173nm)の真空紫外線(VUV)を蛍光体の励起源として利用している。サンプルが有機物で汚染されている場合、長時間の147nm VUV照射により、サンプルの蛍光強度は147nm VUV励起では大きく減少するが、173nm VUV励起ではあまり減少しないことを明らかにした。これは、蛍光強度の減少が蛍光体自身の劣化ではなく、蛍光体上の残留有機物が147nm VUV照射により短波長VUVを吸収する物質に変換され、蛍光体励起効率が低下したことに起因することを示唆している。デバイス内の残留有機物は、放電電圧のみならず蛍光体の励起効率も悪化させることが示されたため、有機化合物の吸着特性が高い(Mg,Ca)O保護膜の場合、パネルの十分なアニーリングによって残留有機物を完全に除去すべきであることが明らかになった。

第5章では、第4章に引き続き、(Mg,Ca)O保護膜を用いたプラズマ放電デバイスにおける、蛍光体励起効率の低下メカニズムについて研究を行った。エージング中にスパッタされた(Mg,Ca)Oは、エージング時間に比例してデバイス内部の蛍光体上に再堆積されることが明らかになった。この再堆積層は、短波長VUVを吸収するため、蛍光体励起効率の低下要因となることを実証した。また、デバイスのさらなる長寿命化に向け、放電ガスと保護膜の最適な仕様に関して理論計算により検討した。その結果、保護膜の再堆積による蛍光体励起効率の低減抑制には、放電ガス中のXe含有量および(Mg,Ca)O保護膜のCaO濃度をさらに増加させることが有効であることを示した。これらの対策は、デバイスのエネルギー効率向上と同じアプローチであるため、両者を両立できると考えられる。

第6章では、各章の結論をまとめ、総括を行った。

以上の様に、本研究では、プラズマ放電デバイスの高効率化と低電圧化の実現を目的に、(Mg,Ca)O保護膜を用いたプラズマ放電デバイスの機能劣化原因の解明とその抑制技術の開発を行った。本論文で得られた成果は、放電ガスに高いXe含有量を有するプラズマ放電デバイスにおいて、放電電圧低減、長寿命化、発光効率向上に大きく貢献するものである。また、得られた成果の多くは、(Mg,Ca)O保護膜に留まらず、(Mg,Sr)O、(Mg,Ca,Sr)O、(Mg,Ba)O、(Sr,Ca)Oなど他の高 γ 複合酸化物保護膜材料の開発にも適用できる基本的なものであり、価値が高い。提出された論文は工学研究科学位論文評価基準を満たしており、学位申請者の武田英治は、博士(工学)の学位を得る資格があると認める。