DC 形 PDP の陰極材料に関する研究

—六ほう化ガドリニウム陰極—

Study on Cathode Materials of DC PDP—Gadolinium Hexa-boride Cathode—

正会員 渡辺 聡[†], 正会員 金田 輝男^{††}

Satoshi Watanabe[†] and Teruo Kaneda^{††}

Abstract In color DC plasma display panels, Xe is expected to be used as the discharge gas. However, this gas is absorbed by the cathode material, LaB₆. Therefore, it is necessary to analyze Xe's absorption mechanisms into the cathode material and to develop new cathode materials which do not absorb Xe. In this study, we tested the absorption of Xe and Kr gases into cathode materials such as GdB₆ and MoB. We found that these gases were absorbed less by the GdB₆ cathode than by the LaB₆ one and not at all by MoB. The absorption mechanism was investigated by spectral spectrum analysis of the discharge light and analysis of the degradation of illumination intensity for tests for running several hundred hours. The presence of absorbed gases in the cathode was also analyzed by XMA after the tests. We found that the absorbed Xe distribution in the cathode coincided with the distributions of these cathode materials: Gd, Mo, Ba, and Al.

キーワード: DC PDP, GdB₆, 陰極材料, XMA, 発光スペクトル

1. ま え が き

筆者らは、新しい陰極を用いた単色 DC 形 PDP を実用化した¹⁾。この DC 形 PDP では、陰極材料として六ほう化ランタン(LaB₆)とアルミン酸バリウム(BaAl₂O₄)を用い、この材料を微粒子にしてプラズマ溶射技術を用いた被着させ陰極とした。また封入ガスとして、寒冷地など低温では陰極を保護する効果の少ない水銀を使用しないで、希ガスのみによって高い輝度が得られた。この新しい DC 形 PDP は、ネオンオレンジ色を有し、実用 PDP として 25,000 時間以上の長寿命を持った²⁾。

筆者らは、この新しい陰極を用いて PDP のカラー化への応用を試みた。一般にカラー PDP では、放電セルから放射される紫外線によって 3 原色を発光する蛍光体を励起し、カラーを得るため、紫外線を多量に放出するキセノンガスが使用されている。そこで、この新しい陰極をキセノンガスを用いたカラーパネルに使用してみたところ、陰極材料中の六ほう化ランタン(LaB₆)がキセノン(Xe)を吸着し³⁾⁴⁾ カラーパネルの寿命が著しく短くなり、実用化には非常に困難であることが判明した。そのため DC 形 PDP

のカラー化には、他の陰極材料を開発する必要があることがわかった。

前報⁴⁾では、このような陰極材料がガス分子を吸着するメカニズムを考察すると共に、希土類元素の他の六ほう化物を中心に予備的に試験選別して、カラー DC 形 PDP の陰極に使用可能な材料を選択した。選択の結果、六ほう化ガドリニウム(GdB₆)と、ほう化モリブデン(MoB)にそれぞれアルミン酸バリウム(BaAl₂O₄)を混合した材料が、陰極材料に適した諸特性を有していることがわかった。そこで本報では、これらの材料の諸特性について報告する。

試験に用いたカラーパネルは、券売機パネルと同じ形のものを使用し、放電ガスとしてヘリウム(He)、ネオン(Ne)、アルゴン(Ar)、クリプトン(Kr)、キセノン(Xe)の 5 種の混合ガスを使用した。カラーパネルの発光色の時間的変化を目視で確認すると共に、発光スペクトルの経時変化を測定した。最後に試験パネルを破壊し、X 線マイクロアナライザ(XMA)によって陰極面の吸蔵ガスの種類、量の分析を行った。その結果、六ほう化ガドリニウム(GdB₆)にアルミン酸バリウム(BaAl₂O₄)を混合した材料が、カラー DC 形 PDP の長寿命化にとって有望であることが判明した。DC 形 PDP の寿命は陰極の劣化が決定的ポイントであることが判明している⁵⁾。したがって、陰極材料の研究は将来の DC 形 PDP の開発にとって避けて通れない重要課題である。その意味で今回開発した新しい DC 形カラー PDP 用陰極材料の諸特性に関する報告は、陰極材料に関する新しい知見を与えるだけでなく、貴重な

[†] 岡谷電機産業株式会社 開発本部

(〒361-0005 行田市斉条 1003 番地, TEL 0485-57-1706)

^{††} 東京電機大学 電子工学科

(〒101-8457 東京都千代田区神田錦町 2-2, TEL 03-5280-3356)

[†] Okaya Electric Industries Co., Ltd.

(1003, Saijyo, Gyoda-shi, Saitama 361-0005, Japan)

^{††} Tokyo Denki University

(2-2, Kandanishiki-cho, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8457, Japan)

資料となる重要な報告であると考えらる。

2. 試験パネルの構造

2.1 パネル構造と駆動法

試験パネルはできるだけ現実の PDP に近いパネルを使用した。それぞれの諸条件は表 1 に示す。パネルの構造や陰極材料の被着方法の詳細はすでに報告した²⁾⁴⁾ 内容と同じであるので、ここでは簡単に記述する。放電セルを構成する背面ガラス上に、導電性セラミックスの GdB_6 等と 2 次電子放出材料の BaAl_2O_4 を混合した微粒子をプラズマ溶射法で溶射し陰極に被着した。ここで BaAl_2O_4 は 1.7 eV という低い仕事関数であり⁸⁾、結果として高い 2 次電子放出率が期待でき、かつ高融点で、イオンのスパッタに対しても極めて強い性質のため、陰極材料の一部として使用した。これが筆者らの試験パネルの最大の特徴である。

パネルの内容積つまり封入ガスが充満している放電空間の総容積は、排気管部を含めて約 2.6 cc である。放電セルの構造図を図 1 に示す。陰極面積は 0.16 mm^2 、陰極の面積は 0.073 mm^2 である。背面ガラスと前面ガラスのバリヤの高さは $0.12 \sim 0.15 \text{ mm}$ である。この高さは陽極と陰極間の距離に相当する。

試験時の印加電圧は試験パラメータである陰極材料に対応して 200 V と 250 V の 2 種に固定した。デューティサイ

クルは 1/168、リフレッシュサイクルは 60 Hz、放電セルに加えられるパルス幅は、各放電セル間のクロストークを防止するため、少し休止時間を設けて $85 \mu\text{s}$ と一定にした。

2.2 エミッタ材料とプラズマ溶射法

この試験パネルに使用するエミッタ材料は、ほう化物導電セラミックスの GdB_6 や MoB 等と 2 次電子放出材料の BaAl_2O_4 を容積比で 2:1 で混合したものである。これらの材料をプラズマ溶射法で陰極に被着した。この方法ではアルゴン、水素ガスなどの放電アークのプラズマジェット中にエミッタ材料となる微粒子を均一のスピードで流し込むと、エミッタ材料はプラズマジェット中で溶融し、細かい固まりとなって被着面に衝突し付着する。被着膜の断面形状は階層状に重なり、細かい隙間が存在し活性面となっている⁶⁾。試験パネルに被着させた陰極表面の顕微鏡写真を図 2 に示す。この図から、放電セルの実際の仕上がり寸法、陰極面積、形状などが実測できる。

2.3 放電のパラメータと試験項目

陰極材料の種類を試験パラメータとした。ここでは、ほう化物として GdB_6 と MoB をパラメータに選んだ。予備的に比較試験を実施した陰極材料については他にも LaB_6 、六ほう化ネオジウム (NdB_6) および、ほう化タングステン (WB) を実施した。これらの材料を選んだ理由については、すでに報告している⁴⁾ ので、ここでは省略する。

最初に試験パネルの工夫について説明する。詳細は参考文献 4) を参照されたい。

- (1) 封入するガスとして、陰極材料と不活性ガスとの相関を知る目的で、He, Ne, Ar, Kr, Xe を混合したガスを使用した。本来、DC 形 PDP 用の不活性ガスは He と Xe の混合ガスが主流である。この混合ガスの発光色は可視光スペクトルの強度が小さく、グロー色が見えづらい。そこで、目視によって容易に放電状態を観察できるようにするため、可視光を多量に発光する Ne ガスを混合した。すなわち、時間の経過と共に、混合ガス中の Xe が陰極へ吸着して減少すれば、放電セル内では Xe に対する

表 1 試験パネルの構成条件
The specification of test panel.

外径寸法	269×149 mm	表示エリア	192×100 mm ²
ドット数	320×168 ドット	ドットピッチ	0.6×0.6 mm
A-K 距離	0.15 mm	パネル容積	約 2.6 cc
K 面積	0.073 mm ²	A 面積	0.16 mm ²
試験パラメータ	陰極材料, 封入圧力		
印加電圧	200 V, 250 V	陰極電流制限抵抗	270 kΩ
駆動パルス幅	85 μs	デューティサイクル	1/168
放電色	薄紫(蛍光体無)	リフレッシュサイクル	60 Hz

図 1 放電セル構造図
The schematic diagram of discharge cell.

図 2 $\text{GdB}_6 + \text{BaAl}_2\text{O}_4$ 放電陰極面の顕微鏡写真 (SEM 像)
SEM photographs of $\text{GdB}_6 + \text{BaAl}_2\text{O}_4$ emitter cathode surface.

Ne の比率が相対的に上昇し、Ne 色が増加していくことが予想される。そこで Ne の発光色や、色合いが時間と共に変化することによって、Xe が陰極に吸着されていく様子を間接的に観察することができる。

- (2) パネル構造の工夫である。実際のカラー PDP では、カラー発光用の蛍光体が前面ガラスの内面に塗布されているが、蛍光体を塗布すると陰極面が蛍光体に遮られ、陰極面の経時変化が観察できない。そのため、蛍光体を塗布せずに試験パネルを作成した。
- (3) 一方、PDP として、市販の IC で駆動できる動作電圧まで放電電圧を下げる必要がある。その目的で、Ne-Ar のペニング効果を有効に活用し、Ne (99.5%) Ar (0.5%) の比率になるよう Ar を混合した。その結果、試験電圧は MoB の場合 250 V、GdB₆ の場合 200 V で点灯試験が実施できた。
- (4) 工夫(1)、(2)、(3)を考慮した試験ガスは、照度変化の測定における場合と発光スペクトルの変化を探る場合とは、それぞれの実験に適した混合比率に統一した。すなわち 2 つの試験はそれぞれに、同じガス混合比率、同じ封入圧力とし、実験したすべての陰極材料に対して寿命試験の加速係数が同じになるよう統一して決めた。
- (5) 試験電流は厳密には一定ではないが 0.29~0.37 mA の範囲にある。点灯表示内容は全面点灯である。

測定は、放電電圧、表示照度、発光スペクトルを試験項目にし、それらについて初期の状態から数百時間点灯後までの経時変化を観測した。色合いの変化が目視によって安定状態に達した時点で点灯試験を終了させ、試験パネルを破壊して陰極面の XMA による分析を行った。この分析によって Xe, Kr の陰極面への吸着状態、Gd, Mo, Ba, Al などの陰極エミッタ物質の分布状態を測定した。

図 3 陰極材料別を示した点灯時間に対する照度変化
Dependence of illumination vs. running time on cathode materials.

3. 試験結果

3.1 照度変化

試験パネルには種々の陰極材料を別々に被着させ、それぞれのパネルについて、同じ量の Xe を含む試験ガスを封入して連続点灯試験を実施した。図 3 には、そのときの相対照度の時間的変化の様子を示す。試験ガスとしては、He(60.85%), Ne(35%), Ar(0.15%), Xe(4%) の混合ガスをガス圧 40 kPa で封入した。被着陰極材料の種類によって照度が時間と共に上昇する傾向が異なっていることがわかる。これらのうち、特にほう化物として LaB₆を使用した場合、照度が時間の経過と共に急激に上昇していることがわかる。LaB₆の場合に比較して、ほう化物として GdB₆, NdB₆, MoB を使用した時の照度の変化が鈍いことがわかる。この照度変化は、放電を継続させて初めて観察される現象であり、Xe を吸着する結果であることもすでに報告した⁴⁾。この結果だけを考えれば NdB₆ と MoB が特に優れていると考えられるが、NdB₆ は動作電圧が高

(a) 初期の発光スペクトル

(b) 740 時間後の発光スペクトル

図 4 GdB₆+BaAl₂O₄ 陰極の Xe, Kr 吸着による発光スペクトルの変化

Degradation spectrum caused by Xe & Kr adsorption for GdB₆+BaAl₂O₄ cathode. (a) The initial spectrum, (b) The spectrum after 740 hours running.

く IC 駆動に支障があり, MoB は後述するようにスパッタリングに弱い. このようなことから筆者らのカラーパネルは, 動作電圧が低く, スパッタリングに強く, かつ Xe の吸着が少ないなどの陰極寿命に要求される条件を総合的に考慮して GdB₆ を採用した.

3.2 発光スペクトルの変化

図 4 には, GdB₆+BaAl₂O₄ 陰極の場合について, 試験ガスとして, He(73.11%), Ne(21%), Ar(0.89%), Kr(2.6%), Xe(2.4%) の 5 種の混合ガスをガス圧 40 kPa 封入したときの試験初期の発光スペクトルと数 100 時間点灯経過した後の発光スペクトルの比較を示す. 試験パネルの前面ガラスは厚さ 2 mm のソーダライムガラスのため, 300 nm 以下の紫外線は透過しない. したがって, パネルの外から紫外線のスペクトルは測定できない. 幸い Xe や Kr は赤外線にも強い発光スペクトルを持っており, このスペクトルの変化をみて吸着状態の変化を観測できる.

図 4 で示すように, GdB₆+BaAl₂O₄ 陰極を用いた場合, 試験初期に Xe のスペクトルが顕著であり, 740 時間

後においても Xe スペクトルの減衰が見られるものの, その程度は後述の LaB₆+BaAl₂O₄ 陰極の場合に比較して小さいことがわかる. また, Ne と Ar のスペクトルも 740 時間後においても相対的に強く成長していないことがわかる.

図 5 には比較のために, LaB₆+BaAl₂O₄ 陰極を用いた場合のスペクトルの変化についての測定結果を示した. この図で示すように, 740 時間後には Ne と Ar のスペクトルが強く成長すると共に, Xe のスペクトルは減衰していることがわかる⁹⁾. 内容積 2.6 cc とアボガドロ数から算出したパネル内に存在する Xe の分子数は 6.6×10^{17} 個である. この場合, Xe のスペクトルが減衰する高さの比率から, 740 時間後にスペクトル強度は 78% 減衰したと判断すれば, LaB₆ を含む陰極が 5.2×10^{17} 個の Xe 分子を吸着したと推定できる. Kr のスペクトルも 10% 程減衰しており, LaB₆ を含む陰極は Kr ガスもわずかであるが吸着していることが推定される.

(a) 初期の発光スペクトル

(b) 740 時間後の発光スペクトル

図 5 LaB₆+BaAl₂O₄ 陰極の Xe, Kr 吸着による発光スペクトルの変化

Degradation spectrum caused by Xe & Kr adsorption for LaB₆+BaAl₂O₄ cathode. (a) The initial spectrum, (b) The spectrum after 740 hours running.

図 6 Xe ガス試験による GdB₆+BaAl₂O₄ 陰極面の SEM 像と Xe, Ar, Gd, Al そして Ba の特性 X 線像
SEM photograph and characteristics X-ray images of Xe, Ar, Gd, Al and Ba of cathode surface composed of GdB₆+BaAl₂O₄ cathode on Xe gas test.

同様な方法によって、 GdB_6 の場合について考察すると、Xe の発光スペクトルの変化は前述の如く小さく、Ne, Ar のスペクトルも相対的に強くなっていない。したがって、 GdB_6 を含む陰極は Xe ガスをそれほど吸着して

いないことがわかる。

3.3 XMA による観測

試験パネルを数 100 時間点灯後、破壊して放電セル内部の陰極面の XMA 分析を行った。XMA 分析では、まず放電の痕跡状態と、分析した陰極の部分の SEM 像が示され、その同じ位置における各含有成分の分布状態が元素ごとに示される。また XMA 分析では、陰極面からの深さ数 μm までの含有成分の分布状態が示される。図 6 には $\text{GdB}_6 + \text{BaAl}_2\text{O}_4$ 陰極の分析結果を示す。試験パネルは図 3 の照度変化の測定に用いた試験パネルと同じであり、Xe をガス圧で 2.9 kPa 封入し、Kr を含まない 4 種ガスである。図に示すように、Gd と Xe の分布パターンが一致し、Ba と Al とは共に裏返しのパターンが Xe とほぼ一致している。この図で示すように、Xe の存在レベルは低いものの、Gd の部分に選択的に Xe が分布していることがわかる。

図 7 は $\text{MoB} + \text{BaAl}_2\text{O}_4$ の陰極面 SEM 像写真、図 8 は XAM による分析結果を示す。Xe の分布パターンは見られない。一方、この材料の場合には、 GdB_6 の陰極面(図 2)に比較して、放電セルに汚れとへこみが観測され、イオン衝撃による損傷が大きいことが推定される。図 9 は放電セルにおいて陰極側に対向する陽極側バリヤ上の Mo の存在を確認したものである。Mo が激しく被着し絶縁を劣化させていることがわかる。すなわち、MoB は GdB_6 や LaB_6 に比較して、Xe の被着は全くないものの、スパッタリングに弱く、Mo の飛散により陰極の寿命を著しく低下させ、かつ飛散した Mo が放電セルを汚すため、カラー用 PDP の陰極としては実用的でない。

4. 考 察

4.1 陰極の被着方法の評価

表 2 は XMA の結果、各元素の分布から成分比率をまとめたものである。この表の説明はすでに報告したが⁴⁾、他の陰極材料との比較のため再度掲載した。検体の点灯時

図 7 絶縁劣化を起こした $\text{MoB} + \text{BaAl}_2\text{O}_4$ 放電陰極面表面の顕微鏡写真 (SEM 像)
SEM photograph of $\text{MoB} + \text{BaAl}_2\text{O}_4$ emitter cathode and discharge cell after insulation resistance trouble.

図 8 $\text{MoB} + \text{BaAl}_2\text{O}_4$ 陰極面の SEM 像と Xe, Mo, Al, B そして Ba の特性 X 線像
SEM photograph and characteristics X-ray images of Xe, Mo, Al, B and of cathode surface composed of $\text{GdB}_6 + \text{BaAl}_2\text{O}_4$ cathode on Xe gas test.

図 9 スパッタリングによりフロントバリヤ (SEM 像) に付着した Mo の特性 X 線像
SEM photograph of front side cell barrier and characteristics X-ray images of Mo of the barrier surface by sputtering for $\text{MoB} + \text{BaAl}_2\text{O}_4$ cathode.

表 2 放電点灯後に分析した陰極表面の Xe, Kr 量と
陰極構成元素との比率

The element ratio for cathode materials and Xe, Kr adsorption quantity on cathode surface, by XMA past test running time.

陰極材	元素	La	Gd	W	Mo	B	Ba	Al	Ar	Kr	Xe	検体数
LaB ₆ +BaAl ₂ O ₄		186	—	—	—	20	94	208	1	—	22	4
LaB ₆ +BaAl ₂ O ₄		141	—	—	—	13	56	203	1	8	—	3
GdB ₆ +BaAl ₂ O ₄		—	200	—	—	5	53	266	0	—	15	2
WB+BaAl ₂ O ₄		—	—	30	—	1	83	229	2	—	14	1
MoB+BaAl ₂ O ₄		—	—	—	52	13	79	106	1	—	11	1

間は 400 時間から 1400 時間の間にある。検出された Ba と Al の比率は 1:2~5 と、化学式 BaAl₂O₄ から予測される比率 1:2 に近い値となっている。また、Gd や La と Al の比率も 1:1 に近い。したがって陰極の被着法として、プラズマ溶射法で目標通りに陰極材料が被着していると判断できる。

BaAl₂O₄ と LaB₆ をプラズマ溶射した陰極面について、XMA による陰極面の分析結果によれば、Ba や Al の分布面には La が検出されておらず、同様に BaAl₂O₄ と GdB₆ についても Ba, Al の分布面に Gd が分布していないことがわかる。これらのことから、陰極面では BaAl₂O₄ と LaB₆ や GdB₆ がそれぞれ混在した状態で被着しており、互いに化学結合しているわけではないことがわかる。

一方、MoB や WB では Mo, W の検出量が少なく、プラズマ溶射による高温下で飛散などにより混合比が変化している疑いがある。

4.2 Xe 被着の実証

吸着されている Xe の分布は La や Gd の分布と一致しているが、Mo 上では観測されていない。このことは Xe が La や Gd によって選択的に吸着されることを示している。そして、Xe が Gd に吸着される量は、Xe が La に吸着される量に比べて少ないことがわかる。

表 2 の Xe の検出量については、La や Gd の数値に対して Xe の数値がバックグラウンドに近い小さい数値ではある。しかし、吸着の実証となっており、比較的正しい値であると思われる。Kr も LaB₆ や GdB₆ にわずかに吸着されることが、同様の分析で検出された。分析できる限界値で数値としては誤差の範囲内であるが、わずかな Kr の分布パターンが La や Gd のパターンと一致しており、Kr も吸着されていると考えている。

4.3 陰極材料の選定

Xe を吸着しない材料の指標として表 2 の数値が低くある必要がある。同時に Xe, Kr などの吸着を実証している、Xe や Kr の分布パターンと陰極材料の分布パターンとの整合度合などを見る必要がある。

スパッタリングの強度や陰極の強度については SEM 像

で観測し、放電時に有効であった陰極部分の形状の変形度合が少ないことが必要である。

陰極面のむらはプラズマ溶射の時の被着精度に起因して、その評価は、表 2 の Ba や Al と Gd のように、導電性セラミックスの主元素の検出量が目標通りの比率であるか否かが重要な判断条件となる。このような観点から総合的に見て、GdB₆ が陰極材料として優れていると判断できる。

5. む す び

DC 形 PDP において Xe や Kr を封入しカラー発光させる場合、使用する陰極材料は現在のところ GdB₆+BaAl₂O₄ が最適であることを示した。この陰極材料はわずかに Xe を吸着するが、Kr の吸着量は実用的に無視できる程度である。カラー PDP の寿命対策という考え方すれば、Xe ガスを増量するだけでは不充分であると前報文献⁴⁾に報告した。そのため Gd, Mo などのほう化物を陰極材料として示し、これら新しい陰極材料を DC 形 PDP に応用する研究が重要であることを主張させて戴いた。

この一連の研究にあたり、長期にわたる試験を実施して戴いた同僚の中島文男氏、分析に協力戴いた埼玉県鋳物工業試験所の飽津彰氏、各種の実験材料を提供戴いたプラズマ技研工業(株)平良進氏、分析および結果の判断に協力戴いた小寺嘉秀博士に感謝致します。また、この報告書は放送文化基金、ならびに東京電機大学総合研究所の御助成にもとづき研究がなされたものであります。

〔文 献〕

- 1) 渡辺, 亀ヶ谷: “直流形ガス放電表示パネルの低電圧化”, 電気学会第 19 回電子放出材料調査専門委員会 (1982)
- 2) 渡辺, 中島, 金田: “DC 形 PDP の寿命特性に関する研究—ネオンオレンジタイプ—”, テレビ誌, **50**, 1, pp. 87-94 (1996)
- 3) 寺尾, 小岩, 澤井: “DC 形プラズマディスプレイパネルの封入ガスの経時変化に対する陰極材料の影響”, テレビ誌, **48**, 3, pp. 295-300 (1994)
- 4) 渡辺, 中島, 金田: “DC 形 PDP の陰極材料に関する研究—LaB₆ 陰極の Xe 吸着—”, 映像学誌, **51**, 3, pp. 376-384 (1997)
- 5) F. Weber, 内池: “プラズマディスプレイの研究開発動向”, 照学誌, **72**, 11, pp. 642-651 (1988)
- 6) H. Fukunuma: “An Analysis of the Porosity Producing Mechanism”, Proceedings of the International Thermal Spray Conference & Exposition, pp. 767-772, USA, 28 May-5 June (1992)
- 7) “ほう化ランタンに関する研究”, 科学技術庁, 無機材質研究所研究報告書, 第 17 号 (1978)
- 8) 渡部, 斉藤: “電子放射物質としてのセラミックス”, セラミックス, **15**, 5 (1980)

わたなべ かつし
渡辺 聡 1966 年, 中央大学電子工学科卒業。同年, 岡谷電機産業(株)に入社。以来, 放電を利用した電子部品の研究開発に従事。現在, カラー PDP, 光触媒と焼却灰の利用技術などの研究開発に従事。同社取締役開発本部長。正会員。

かねだ てるお
金田 輝男 1969 年, 東京電機大学大学院博士課程修了。同大学講師, 助教授を経て, 現在, 同大学電子工学科および大学院電子工学専攻教授。低ガス圧放電現象とその応用の研究に従事。東京電機大学短期大学学長。工学博士。正会員。