プラズマディスプレイパネルの材料開発 真空成膜材料を中心として

望 月 昭 宏

(受理1998年1月8日, 掲載決定1998年4月4日)

Materials Research for Plasma Display Panels

Akihiro MOCHIZUKI

(Fujitsu Labs Ltd., Display Lab. 64 Nishiwaki, Ohkubo, Akashi 674-8555)

(Received January 8, 1998, Accepted April 4, 1998)

1. はじめに

フルカラー動画対応可能なプラズマディスプレイパネル (PDP) は, 同じフラットパネルディスプレイデバイスとして製品化が先行した液晶ディスプレイ (LCD) に対し, 対角40インチ以上の大面積表示が容易である点が最も大きな特長である. PDP のこの特長を裏付けているのが, その製造方法における厚膜プロセスの多用である. 厚膜プロセスとは, 一般にスクリーンマスクを用いた印刷プロセスを意味する. 基本的な製造方法が印刷プロセスであるため, 大面積ディスプレイでも比較的低コストで効率的な作製が可能となる.

しかし, 現在, 各社で製品化が進められている AC 型 PDP では, 真空を利用した成膜プロセスも, 厚膜プロセス同様, 極めて重要となる. 本稿では, AC 型 PDP における真空成膜プロセスの現状と課題, 真空成膜層の役割と物性の解説を行うことを目的に, AC 型 PDP の構成, PDP に特有な厚膜材料についても概説を行う.

2. AC 型 PDP の構成

AC 型 PDP の構造上の特徴は, 放電のための電極が誘電体に覆われていることにある. 図1に, 最も一般的な面放電方式 AC 型 PDP の構成を示す. 放電の原理に

ついては, 他章に譲るが, 図1に示す誘電体層が, 表示デバイスとしての PDP の特性に大きく関わる.

AC 型 PDP の構成は, 図1に示すとおり極めて単純で, 放電を維持するための電極, 誘電体, および誘電体を放電から守る保護層を備えた前面基板と, 赤, 青, 緑各色蛍光体の発光を区別するためのバリアリブ, および放電を誘起するための電極を備えた背面基板の組み合わせである. これらの前面基板, 背面基板の間にネオン等の不活性ガスが封入される. また, PDP 本体とは別に電磁ノイズ除去, およびコントラスト比向上用の前面フィルターが用いられる.

図1の構成中, 一般に真空プロセスにより成膜される部分は, 透明電極, バス電極, 保護層, および前面フィルター用透明導電層である. その他の誘電体層, バリアリブ層, 蛍光体層, および周辺シール層は, 一般にスクリーン印刷法により形成される.

3. AC 型 PDP の製造プロセス

AC 型 PDP の一般的な製造プロセスは, 図2, 図3に示すように, 前面基板と背面基板をそれぞれ別々に作製し, 組み合わせた後, 最終工程を経て完了する.

前面基板は, 基板を洗浄後, まず透明導電膜を成膜する. 透明導電膜には, LCD と同様の ITO, または NESA (SnO₂ 膜) が用いられる. 40インチを越える大型基板では, 基板両端間距離が1000 mm 近くなり, 一般の透明導電膜のみでは電気抵抗が大きくなり過ぎ, 電

* 株式会社 富士通研究所 ペリフェラルシステム研究所 ディスプレイ研究部 (〒674-8555 明石市大久保町西脇64)

図1 AC-PDPの構成

図3 背面パネルの一般的製造プロセス

図2 前面パネルの一般的製造プロセス

図4 サンドブラस्टィングによるバリアリブの作製

圧降下が問題となるため、図1, 2に示すバス電極が予備的に用いられる。バスには、その役割から金属が用いられる、最も一般的な構成が、図1に示す、Cr-Cu-Crの3層構造である。透明導電膜、バス電極のパターンニング終了後、放電で生じた電荷を維持するための誘電体層を形成する。誘電体層には印刷工程が可能な低融点ガラスペーストが用いられる。スクリーン印刷等で電極基板上面に塗布後、500℃程度に加熱し、バインダー成分を除去し、ガラス成分のみを成膜する。冷却後、誘電体層上に保護膜層が形成する。現行の保護膜層は、MgOの真空蒸着法が用いられる。前面基板の工程は、保護膜層の成膜で終了する。

背面基板は、基板を洗浄後、まずアドレス用電極を形成する。図1に示すAC型PDPでは、背面基板に塗布した蛍光体からの発光を利用する反射型発光構造であるため、背面基板上の電極は透明体である必要がない。そのため、Cr-Cu-Cr等の金属電極、銀ペーストを主体と

する導電ペースト等により構成される。アドレス用電極のパターンニング後、前面基板と同様、低融点ガラスペーストの印刷工程による誘電体層形成が行われる。さらに図3に示すとおり、バリアリブ形成用の低融点ガラスペースト層が設けられる。バリアリブの形成は、幾つかの方法が提案、実施されているが、現状で最も一般的な方法は、サンドブラस्टィング法である。この方法は、図4に示すように、一様に形成した低融点ガラスペースト層上に、所定のパターンでフォトリソ層を設け、パターンニング後、硬質の粒子を吹き付け、彫り進めて行く方法である。他の方法としては、印刷によりバリアリブを形成する方法があるが、一般に100μmを越える高さが必要なバリアリブ層の形成では、10回以上の重ね印刷が必要となり、位置合わせ精度の維持が課題となる。バリアリブのパターンニングが終了後、500℃程度に加熱し、バインダー成分を除去し、ガラス成分のみを

図5 前面、背面パネル貼合わせによる最終工程

成膜する。冷却後、図3に示すバリヤリブ層内部に、蛍光体を塗布する。蛍光体の塗布方法にも幾つかあるが、スクリーン印刷法が一般的に行われる。バインダと混合した蛍光体ペーストを各色毎に塗布した後、焼成し、蛍光体層を形成する。蛍光体層の形成により、背面基板工程は終了する。

最終工程として、前面基板と背面基板を貼り合わせる。プラズマ放電にさらされるパネル内部のガス環境を保つため、貼り合わせにも低融点ガラスペーストが用いられる。図5に示すとおり貼り合わせ後、パネル内部のMgO表面の活性化、蛍光体層等のガス出しを行い、放電ガスを封入して完成する。

4. 真空成膜の現状と課題

このように現状のAC型PDPの一般的な製造プロセスでは、前面基板、背面基板の電極形成、前面基板の保護膜成膜に真空成膜技術が用いられる。以下、それぞれの工程における技術的課題について述べる。

4.1 電極成膜

PDPでは、40インチを越える大画面が標準の基板面積となるため、現状では専らスパッタリングが用いられる。透明導電膜の技術的要求項目としては、高い透過率、低い電気抵抗、強い密着強度と、従来のLCDと同様であるが、PDPに特有な要求項目として、高い耐熱性がある。透明導電膜成膜後のプロセスにおける膜の電気抵抗上昇は、LCDでも課題となっているが、PDPでは、ガラスペーストの焼成工程で500°Cを越える温度が必要となること、および40インチを越える極めて長い電極が必要となることから、電気抵抗の温度変化低減は重要な課題である。

図6 イオン衝撃による二次電子の放出
入射エネルギーと放出係数の関係

一方、透明導電膜成膜後、低融点ガラスペーストを塗布し、焼成する過程で、技術的課題が残されている。一般に、金属酸化物である透明導電膜上に、金属酸化物の混合物で構成される低融点ガラスペーストを接触させ500°Cを越える高温にさらすと、金属酸化物間で固溶相が形成され、透明導電膜成分が変化してしまう現象が発生しやすい。この現象は、LCDで一般に用いられるITOを用いると顕著に発生する。NESA膜は、ITOに比べ、低融点ガラスペーストとの化学的反応性は低くなるものの本質的には、金属酸化物間での固溶相形成の問題を回避することは困難である。

根本的に固溶相形成の課題を克服するためには、低融点ガラスペーストの焼成温度を300°C以下にすることが効果的であるが、現行の工程では、全てのプロセスの低温化が必要となるため、今すぐ対処することは困難である。現実的に、課題を克服する方法としては、透明導電膜の膜質を改良し、低融点ガラスペーストと高温下で接触しても実質的に固溶相を形成させないようにすることが必要である。このための手法として、真空成膜時の成膜条件を徹底的に最適化することが考えられる。現状では、コスト等の要因から、スパッタリングが一般に用いられているが、表面の膜質を積極的に改良するための成膜法の研究開発に期待したい。

4.2 保護層の役割

AC型PDPを素子構成材料の観点から考えた時、最も重要、かつ成膜条件依存性が顕著に現われるものが、保護層である。保護層は、図1、図2に構成を図示するとおり、低融点ガラスで構成される誘電体層と、放電ガスの間に形成される。他章の放電メカニズムの解説で明らかのように、保護層の役割は大きく2つに分類され

Physical Vapor Deposition

図7 各方式によるMgOの真空成膜

る。1つは、放電を開始するための2次電子放出機能、他は、プラズマ放電から誘電体層を保護する機能である。前者は、放電開始電圧の低減、要するにできるだけ低電圧でPDPを駆動するために必要な特性である。後者は、放電の安定性、すなわちPDPの寿命を決定する機能である。

AC型PDPは、励起されたガスがイオン化し、このイオンが保護層に衝突した際に、保護層から放出される2次電子がさらにガスを励起する結果、真空紫外光を発生し、この励起光が蛍光体を励起し、フォトルミネッセンスにより可視光を発生することで表示が行われる。したがって、保護層から放出される2次電子の数が多いほど、励起ガスからの真空紫外の発光が強いほど、また、蛍光体のフォトルミネッセンスの発光効率が高いほど、低電圧で、高輝度のPDPが得られることになる。特に保護層の2次電子放出係数は、放電開始電圧を低減し、高い発光効率を実現する上で最も重要な要因である。

保護層には、高い2次電子放出係数のほか、プラズマ放電にさらされても高い耐久性を持つこと、蛍光体からの可視光を十分透過する高い透過率を持つこと、効率良く成膜できること等が必要とされる。

前述のとおり、現状用いられている保護層は、MgOである。形成方法としては、電子ビーム蒸着が最も一般的である。MgOは、比較的高い2次電子放出係数を示し、高融点であるためプラズマ中でも比較的高い耐久性を示す。さらに、可視領域において90%以上の透過率を持つ。30年以上に及ぶPDPの歴史の中で保護層としてのMgOの出現は比較的に早いにも関わらず、現状でMgOを凌駕する保護層が実用化されていないことは、MgOの保護層としての資質が極めて高いとともに、今後、本格的に新規保護層の探索に乗り出す必要を提起している。

MgOからのイオン励起による2次電子放出機構につ

いては、Hagstrum^{1,2)}、内池ら³⁾、が詳しい検討を行っている。入射イオンのエネルギー (E_k) と、2次電子放出比 (γ_i) の間には一般に図6に示す関係があることが知られている。すなわち、2次電子放出比 (γ_i) が入射イオンのエネルギー (E_k) に依存しないPotential領域(A)、 E_k に依存するKinetic領域(B, C)の2つ、さらにKinetic領域は、中間エネルギー領域(B)と、高エネルギー領域(C)に分類される。Potential領域からの2次電子放出は、入射イオンと固体表面の相対的エネルギー準位により放出比が決まる。一方、Kinetic領域からの2次電子放出は、固体と入射イオンの非弾性衝突の結果として放出比が決定されるものである。Hagstrum^{1,2)}の検討結果では、MgOからの2次電子放出は、入射イオンのエネルギー (E_k) に依存しないPotential型放出であるが、より実際のPDPに近い系での内池ら³⁾の検討によれば、必ずしもPotential型放出と断言できないような場合も報告されている。いずれにしても、MgOからのイオン励起による2次電子放出係数の測定自体、Hagstrum、内池らの検討以外、未だ十分な報告例がなく、今後の実験的検討が待たれる状況にある。

4.3 MgO成膜方法と技術的課題

現行のMgO成膜法は、主として電子ビーム蒸着であるが、近年のPDPの製品化に呼応する形で新たな成膜法が次々に提案されている。その幾つかについて、図7にまとめた。

MgOの物性解明については、前述のとおり、未だ検討が不十分であるが、工業の見地からもう一つの重要な改善項目としての、高速成膜に関しては、かなり具体的、かつ効果的な手法が提案されている。このような成膜方法として既に大型PDP用途として適用可能なものにHollow Cathode Discharge (HCD-ARC)を用いた方法⁴⁾、Mgをターゲットとする反応性スパッタリング法⁵⁾およびプラズマガンを用いたイオンプレATING法⁶⁾を上げることができる。これらの方法はいずれも、高速成膜を実現するために金属Mgをターゲットとして用い、酸素雰囲気下、強力な蒸発源でMgOを成膜しようとするものである。40インチを越える大型基板への真空成膜を、高い量産性を維持して処理することが課題であるため、これらの高速成膜法のさらなる技術的発展を期待したい。特に、今後大型PDPの量産が本格的になるにつれて、真空成膜装置が巨大化すると、この装置を設置するためのクリーンルームのスペースが広大なものとなり、ランニングコストも膨大となる。この点からも、装置の設置面積当たりの処理能力に優れた真空成膜装置が必要となる。

しかし、これらの高速成膜法の開発においては、MgOの膜質管理を徹底的に行うことも忘れてはならない。前述のAC型PDPに求められるMgOの物性は、一般論としてはかなり明確になってきているものの、成膜条件と膜物性の相関については、最も実績のある電子ビーム蒸着でも十分な理解は行われていない状態である。

さらに、真空成膜で得たMgO膜は、大気中の酸素、水分と容易に化学反応し、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgCO_3 となることが指摘されている。図2、図3に示す現行の製造プロセスでは、MgO成膜後、大気中にさらされる機会が発生するため、単に成膜時の条件設定だけで、PDPに好ましい物性を維持することは極めて困難と言わざるを得ない。大気中に置かれたMgOの表面、および加熱して表面を活性状態にしたMgO表面のAFMによる観察結果が、Kingら⁷⁾により報告されている。Kingらによると、(100)配向面を有するMgOは、アニールにより固相-固相モデルに従って表面を修復し平坦にしていくことが示唆されている。

5. ま と め

大型PDPの製造においては、ITO等の透明電極の成膜および保護膜用MgOの成膜で真空成膜が必要となる。現行プロセスでは、500°Cを超える高温が必要となるため、ITO電気抵抗の温度依存性の低減が大きな課題である。また、低融点ガラスと接触することに伴う化学反応を抑制するためのITO表面状態の解析が必要である。一方、保護膜用MgOには、二次電子放出係数を高く、かつプラズマ放電に耐える物性を付与できる成膜

法が求められる。また、大型PDPの量産においては、装置の設置面積当たりの処理能力に優れた真空成膜装置が不可欠である。

〔文 献〕

- 1) Homer D. Hagstrum: "Theory of Auger Ejection of Electrons from Metals by Ions" *Physical Review*, **96**, No. 2, pp. 336-365 (1954).
- 2) Homer D. Hagstrum: "Effect of Monolayer Adsorption on the Ejection of Electrons from Metals by Ions" *Physical Review*, **104**, No. 6, pp. 1516-1527 (1956).
- 3) 林 海, 原野雄一, 内池平樹: 「プラズマディスプレイ用保護層材料のイオン衝撃による二次電子放出特性」 *テレビジョン学会技術報告 ITE Technical Report*, **19**, No. 66, pp. 49-54 (1995).
- 4) M. Hakomori, Y. Hibino, K. Matsuzaki, T. Kurauchi, M. Matsuura and H. Yamakawa: "High Rate Deposition of MgO Film for AC-PDPs by Activated Reactive Evaporation Using Hollow Cathode Discharge (HCD-ARC)" *Proceedings of the fourth International Display Workshops*, pp. 551-554, in Nagoya (1997).
- 5) C. Daube, H. Frankenberger and J. Stollenwerk: "High Rate MgO Sputter Source for PDP Applications" *Proceedings of the fourth International Display Workshops*, pp. 555-558, in Nagoya (1997).
- 6) 栗井 清: 「新イオンプレーティング法によるITO, MgO成膜について」 *第15回プラズマディスプレイ技術討論会資料*, 講演番号4, 名古屋, 1月17日 (1997).
- 7) Simon L. King, Mark R. Wilby and Ian W. Boyd: "Evolution of the Morphology of Annealed, Bulk MgO (100) Substrate Surface" *J. of Mat. Sci. & Eng. (B)*, Paper Presented at EMRS 1995, Strasburg, France (Symposium G) May 1995.