

研究種目：基盤研究(B)
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18350094
 研究課題名（和文） プラズマディスプレイの理論設計を実現するマルチフィジックス量子分子動力学法の開発
 研究課題名（英文） Development of Multi-Physics Quantum Chemical Molecular Dynamics Method for the Theoretical Design of Plasma Display
 研究代表者
 久保 百司 (KUBO MOMOJI)
 東北大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号：90241538

研究成果の概要：

研究代表者らが開発済みの SCF-Tight-Binding 量子分子動力学法に基づき、MgO 保護膜の破壊現象、2 次電子放出能、結晶成長プロセスを解明可能な量子分子動力学シミュレータを開発した。さらに、開発シミュレータを活用し、高耐久性、高 2 次電子放出能を有する MgO 保護膜の理論設計に成功した。また実験的には、大気暴露することなく 2 次電子放出能の測定が可能な 2 次電子測定装置を開発した。最終的には、計算科学と実験の共同により、高耐久性、高 2 次電子放出能を有する MgO 保護膜の提言と開発に成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	5,500,000	1,650,000	7,150,000
2007 年度	4,900,000	1,470,000	6,370,000
2008 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
年度			
総計	12,400,000	3,720,000	16,120,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学 機能材料・デバイス

キーワード：プラズマディスプレイ、量子分子動力学法、マルチフィジックス、構造破壊、2 次電子放出、結晶成長

1. 研究開始当初の背景

プラズマディスプレイは、高輝度、高精細の画質を大画面・薄型で実現するディスプレイとして、熾烈な開発競争が続けられている。プラズマディスプレイは、日本発の産業技術であることから、従来、日本が圧倒的な技術力を誇ってきたが、最近では韓国などの海外企業が、豊富な資金力を背景に日本企業を猛烈に追い上げている。特に、プラズマディスプレイは企業発の技術であるため、日本においては大学での基礎研究がほとんど行われ

ておらず、今後の技術発展が危ぶまれている。

現在のプラズマディスプレイの最大の開発課題はその長寿命化にあり、現状でプラズマディスプレイの寿命は、液晶ディスプレイの約 2～3 分の 1 しかない。このプラズマディスプレイにおける劣化の最大の原因は、MgO 保護膜のプラズマ状態下における構造破壊であり、高耐久性 MgO 保護膜の理論的設計と開発が強く求められている。また、プラズマディスプレイの低消費電力化を実現するために、MgO 保護膜には低電力でプラズマ場

を形成するための高い2次電子放出能が要求される。そのため、高耐久性に加えて、高い2次電子放出能を有するMgO保護膜の理論設計と開発も強く求められている。

2. 研究の目的

本研究では、プラズマディスプレイの長寿命化を実現するために、研究代表者らが開発済みのSCF-Tight-Binding量子分子動力学法に基づき、プラズマディスプレイ用MgO保護膜の破壊現象ダイナミクスを解明可能なマルチフィジックス量子分子動力学シミュレータを開発することを目的とした。また、MgO保護膜の2次電子放出能を評価可能なマルチフィジックス量子分子動力学シミュレータを開発することを第2の目的、MgO保護膜の結晶成長プロセスを解明可能なマルチフィジックス量子分子動力学シミュレータの開発を第3の目的とした。さらに、開発したマルチフィジックス量子分子動力学シミュレータ群を活用し、高耐久性・高2次電子放出能を有するプラズマディスプレイ用MgO保護膜の理論設計を実現することを目的とした。また、実験的には、大気暴露することなく2次電子放出能を正確に計測することが強く求められており、そのための装置開発を行うことを目的とした。さらにこれらの装置を活用し、MgO保護膜の作製と2次電子放出能の定量的評価を行うことを目的とした。そして最終的には、計算科学と実験の共同により、高耐久性・高2次電子放出能を有するMgO保護膜の提言と開発を行うことを目標とした。

3. 研究の方法

研究代表者らは、オリジナルに考案したSCF-Tight-Binding近似に基づくことで、従来の第一原理分子動力学法に比較し5000倍以上の高速計算を実現した量子分子動力学法の開発に成功している。Siなどの共有結合性材料しか計算できなかった従来のTight-Binding近似を、酸化物、窒化物など全材料を扱えるように定式化したことが特徴であり、数百原子以上の大規模計算を実現した。本研究では、上記のSCF-Tight-Binding量子分子動力学法を基礎に、MgO保護膜の破壊現象、MgO保護膜の2次電子放出能、MgO保護膜の結晶成長プロセスを解明可能なマルチフィジックス量子分子動力学法の開発を行った。

一方、MgOは大気中では $Mg(OH)_2$ 、 $MgCO_3$ に変質する。このため、保護膜の2次電子放出能を精密に測定するためには、電子ビーム法で作製した保護膜試料を大気暴露することなく2次電子測定装置に搬入することが必須である。そこで本研究では、MgO保護膜作製装置と2次電子測定装置を新たに作製し、双方を真空チェンバで接続することで、MgO保

護膜を大気暴露することなく2次電子測定装置に搬入することを可能とした。本装置には、カソードルミネッセンス(CL)をはじめとする各種分光測定用チェンバも接続した。また、保護膜作製装置では、MgO以外にも種々の金属酸化物薄膜を作製可能である。そこで、本研究では上記装置を用いて、MgO、CaO、SrO、SrCaOの酸化物薄膜を作製し、2次電子放出能とCLスペクトルを計測した。

4. 研究成果

(1) MgO保護膜の構造破壊プロセスを解明可能なマルチフィジックス量子分子動力学シミュレータの開発と応用

研究代表者が開発済みのSCF-Tight-Binding量子分子動力学法を基礎に、MgO保護膜に対する希ガスの衝突プロセスを計算可能なように改良を加えることで、MgO保護膜の構造破壊プロセスを解明可能なマルチフィジックス量子分子動力学シミュレータを開発することに成功した。

図1には、開発した量子分子動力学シミュレータを用いて、MgO(001)面にNeを衝突させた時の分子軌道を示す。図より、Ne原子とMgO(001)面の間に反結合性軌道が生成し、さらにMgO結晶内にも反結合性軌道の生成が誘発されていることが理解される。この結果は、Ne原子の衝突により、反結合性軌道が生成し、それによって、構造破壊が進むことを示している。さらに、大規模系での構造破壊過程をシミュレーションするために、分子動力学法を用いた計算を行った。図2には、MgO保護膜の表面汚染物質として知られる H_2O 分子をMgO保護膜上に配置し、Xeによる構造破壊シミュレーションを行った結果を示す。図より、Xe原子の衝突により、MgO保護膜は破壊された後、速やかに再結晶化が起こることが明らかにされた。しかし、再結晶化が完全に進みMgO(001)面が完全に復活した部分と、アモルファス化が起こった部分の2種類が存在することが明らかにされた。さらに、アモルファス化した部分について詳細な検討を行ったところ、Xe原子の衝突により水分子の一部が

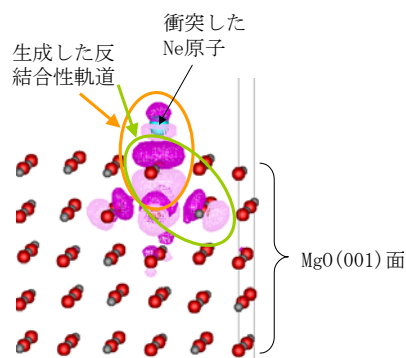


図1 MgO(001)面へのNe原子の衝突により生成した反結合性軌道

解離し、その解離した水素原子が MgO 保護膜内部に入り込み、MgO 保護膜の再結晶化を阻害することが明らかにされた。以上の結果より、水分子が MgO 保護膜を劣化させる原因は、再結晶化の阻害であることが提言された。

さらに、水分子による劣化現象に対して MgO 保護膜の面方位が与える影響を検討するために、MgO(011)面、MgO(111)面に対して同様のシミュレーションを行った。その結果、MgO(001)面の場合に最も水素原子が表面近傍に侵入し、劣化が激しいことが明らかとなった。その結果、MgO(011)面、MgO(111)面の方が、MgO(001)面に比較して、水による劣化に対し強いことが提言された。

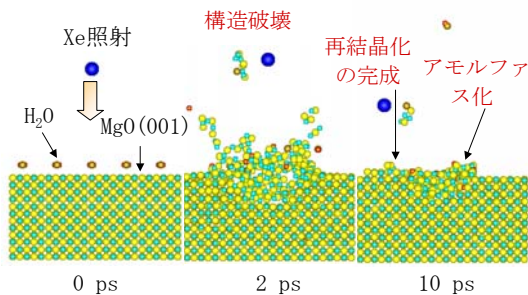


図2 水分子が吸着した MgO(001)面の Xe による構造破壊プロセス

(2)MgO 保護膜の 2 次電子放出能を予測可能なマルチフィジクス量子分子動力学シミュレータの開発と応用

研究代表者が開発済みの SCF-Tight-Binding 量子分子動力学法を基礎に、希ガスの衝突プロセスにおける MgO 保護膜の電子状態を求め、その電子状態から 2 次電子放出係数を評価可能なマルチフィジクス量子分子動力学シミュレータを開発することに成功した。開発シミュレータでは、希ガスの種類、希ガスの加速電圧の違いにより、MgO 保護膜の 2 次電子放出係数がどのように変化するかを解明することが可能となっている。

図3に MgO 保護膜の 2 次電子放出係数評価に用いた計算モデルを示す。MgO(001)面の上方から Ne 原子を 50~600V の加速電圧で衝突させ、その衝突による MgO(001)面の電子状態変化から 2 次電子放出係数 γ を算出した。図4には、加速電圧と、Ne の衝突位置を変化させた時に得られた 2 次電子放出係数 γ を示す。図より、計算結果は研究分担者である梶山の実験結果と非常によく一致していることが理解された。また加速電圧の増加により、2 次電子放出係数が増加することが理論的に初めて明らかにされた。これは、量子分子動力学法の採用によって初めて可能となった結果である。また、計算結果より、酸素サイトに Ne が衝突した方が高い 2 次電子放出係

数を示すことが示された。これは、MgO 表面で O 原子の割合が多い MgO(111)面の方が高い 2 次電子放出能を有することを示している。

さらに、MgO 以外の保護膜材料の設計を目的に、CaO、SrO の 2 次電子放出係数の理論的評価を行った。その結果、これら全てが MgO よりも高い 2 次電子放出係数を有し、また、その中でも SrO が最も高い 2 次電子放出係数を有することを理論的に提言した。

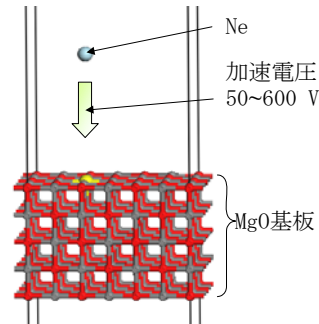


図3 MgO 保護膜の 2 次電子放出係数評価の計算モデル

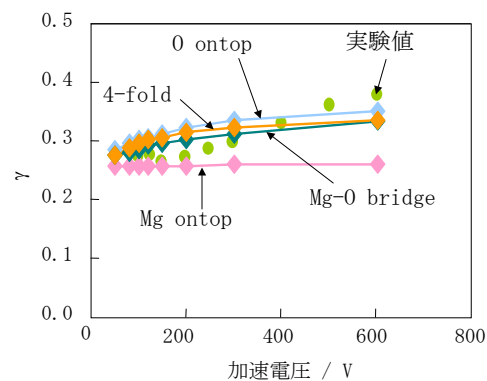


図4 MgO 保護膜の 2 次電子放出係数のシミュレーション結果

(3)MgO 保護膜の結晶成長プロセスを解明可能なマルチフィジクス量子分子動力学シミュレータの開発と応用

研究代表者が開発済みの SCF-Tight-Binding 量子分子動力学法を基礎に、Mg、O₂、MgO 分子の析出プロセスを解明可能なマルチフィジクス量子分子動力学シミュレータの開発に成功した。

次に、開発シミュレータを用いて、MgO(001)面上と MgO(111)面上の結晶成長プロセスの比較を行った。図5(a)には MgO(001)面、図5(b)には MgO(111)面上に Mg 原子を照射した時の反結合性軌道と結合性軌道を示す。その結果、MgO(111)面の方が結合性軌道の広がりが大きく、反結合性軌道の広がり小さいことから、結晶成長プロセスにおいて、Mg 原子は MgO(111)面と相互作用しやすいことが示された。また、エネルギー的にも MgO(111)面の方が MgO(001)面に比較して、Mg

と強い相互作用を持つことが明らかにされた。この結果は、MgO 保護膜の成長過程において、(111)配向で成長する方が優位であることを示すものである。さらに、大規模モデルでの検討を行うために、分子動力学法を用いてSiO₂表面上でのMgO保護膜の結晶成長シミュレーションを行った。その結果を図6に示す。図6から、実験条件と同じSiO₂基板上

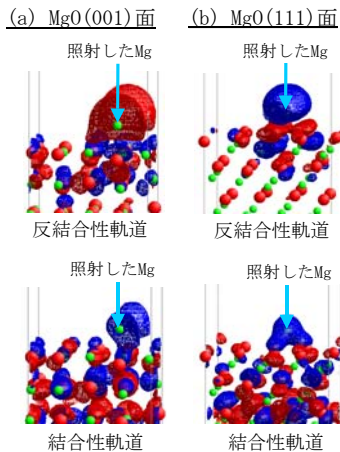


図5 (a)MgO(001)面、(b)MgO(111)面上へのMgの析出過程における反結合性軌道と結合性軌道

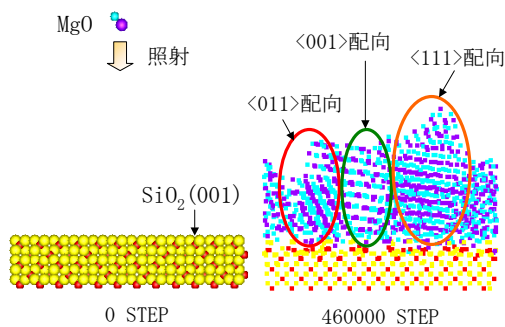


図6 SiO₂(001)面上でのMgO保護膜の初期成長過程ダイナミクス

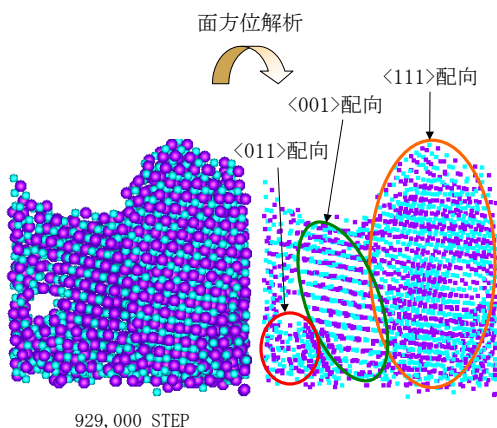


図7 SiO₂(001)面上に成長したMgO保護膜の構造解析

での結晶成長では、初期段階では(001)配向、(011)配向、(111)配向などの様々なMgO保護膜が形成され、多結晶状態となることが示された。この結果は、研究分担者である梶山の実験結果とよく一致する。さらに、結晶成長シミュレーションを続けた結果を図7に示した。その結果、(001)配向、(011)配向の結晶成長は止まり、(111)配向膜が優先的に成長する様子が明らかにされた。この計算結果も研究分担者の梶山の実験結果と一致する。

以上の結果より、理論的にMgO保護膜が(111)配向優位で結晶成長が進むメカニズムが明らかにされた。

(4) 新型2次電子測定装置と新型MgO保護膜作製装置の開発と応用

前述のように、MgOは大気中ではMg(OH)₂、MgCO₃に変質する。そこで本研究では、保護膜の2次電子放出能を正確に測定するために、電子ビーム法で作製した保護膜試料を大気暴露することなく2次電子測定装置に搬入可能な新規MgO保護膜作製装置と2次電子測定装置を新たに開発することに成功した。

上記で開発したMgO保護膜作製装置と2次電子測定装置を活用し、MgO保護膜への添加金属の効果について検討を行った。図8には、MgO保護膜へのCe添加濃度が γ 値に与える影響について検討した結果を示す。図より、Ce添加量により γ 値が変化し、Ce濃度が0.4~0.6mol%の時に γ 値がMgOより大きくなることが明らかにされた。これは2次電子放出能の向上にCeの添加が有効であり、また添加量には最適値が存在することを示している。

次に、MgO以外の保護膜を新たに探索することを目的に、CaO、SrO、SrCaO薄膜を作成し、2次電子放出係数の測定を行った。ここで、MgOのバンドギャップ(E_g)値は7.8eVであることより、それよりも電子放出が容易であると想定されるMgOより小さなE_gを有する上記材料について検討を行った。図9に γ 値とE_gの関係を示す。これより、E_gが小さい材料を用いることで、 γ 値を大きくできる

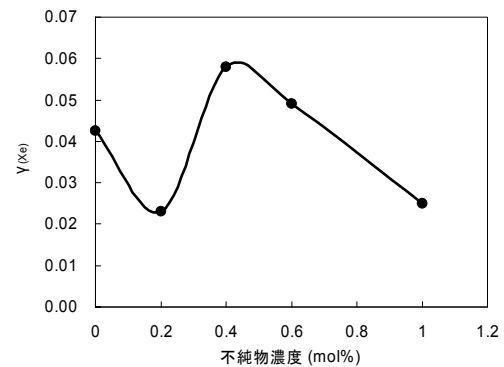


図8 MgO保護膜への不純物(Ce)の添加が2次電子放出係数 γ に与える影響(Xe⁺イオンの衝突による γ 値を測定)

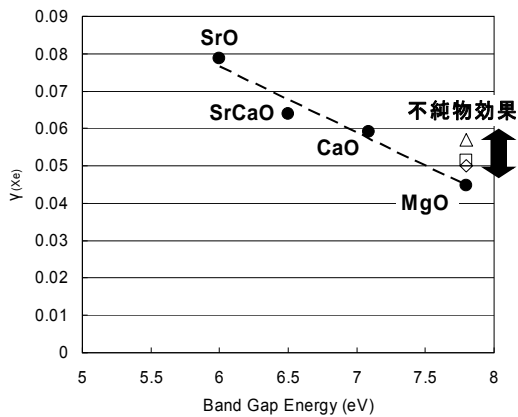


図9 各種金属酸化物の E_g と γ 値の関係

ことが明らかにされた。SrO が最も高い 2 次電子放出係数を有することは、本研究のシミュレーションから得られた予測と一致する。

(5) MgO 保護膜のカソードルミネッセンス (CL) スペクトル測定

MgO におけるキャリア電子の脱励起過程を調べるために、CL スペクトルの温度依存性について検討を行った。図 10 に、MgO 薄膜の 300K、100K における CL スペクトルを示す。300K では、450nm 付近にブロードな発光が観測されたが、これは酸素欠損による発光である。一方、240nm 付近にはほとんど発光ピークは認められない。これに対し、100K に冷却すると、450nm の酸素欠損ピークは減少したが、240nm に明確な発光ピークが出現した。MgO 結晶に電子ビームが照射されると、価電子帯からキャリア電子が励起され、価電子帯にはホールが生成する。MgO の場合、ホールは価電子帯の近傍にある Mg 欠損サイトに捕獲される。キャリア電子は結晶内を拡散する過程でホールと再結合すると、240nm の紫外線を発光する。従って、試料温度低下により電子の平均自由行程が長くなると、ホールと再結合できる確率が大きくなり、240nm の発光ピークが強くなったと考えられる。以上のように、MgO におけるキャリア電子の脱励起過程を明らかにす

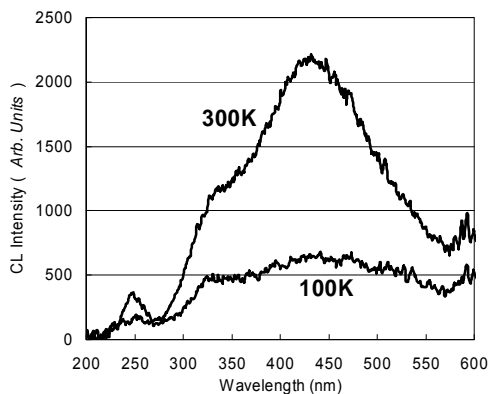


図 10 MgO 薄膜の CL の温度依存性

ることに成功した。

(6) プラズマディスプレイ用青色蛍光体の発光特性の解明

プラズマディスプレイの長寿命化実現のためには、青色蛍光体の発光特性の向上と劣化防止も重要な鍵である。そこで、当初の計画にはなかったが、青色蛍光体の発光特性についても検討を行った。具体的には、青色蛍光体の励起エネルギー伝達経路を明らかにすることは、蛍光体の発光特性を理解する上で重要である。そこで、蛍光体中の励起エネルギー伝達経路を解明可能な新たな量子化学計算プログラムの開発を行った。

図 11 には、青色蛍光体 BAM:Eu^{2+} と NA:Eu^{2+} に対する励起エネルギー移動シミュレーション結果を示す。図より、BAM では電子は伝導層に広がる $\text{Eu/Ba } 5d$ 軌道中を移動し Eu へ伝導するのに対し、NA ではスピネルブロックの $\text{Al } 3s$ 軌道中を移動し Eu へ伝導することが明らかになった。このように、開発した新たなプログラムにより、世界的にも初めて、青色蛍光体中の励起エネルギー伝達経路の解明に成功した。

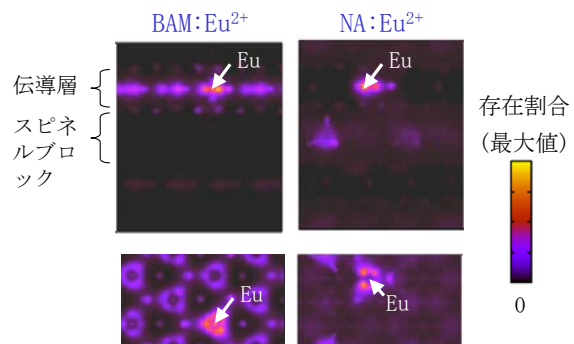


図 11 青色蛍光体 BAM:Eu^{2+} と NA:Eu^{2+} 中の励起エネルギー移動シミュレーション

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

- ① A. Endou, H. Onuma, H. Kikuchi, I. Yamashita, K. Serizawa, K. Inaba, R. Sato, M. Koyama, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, H. Takaba, C. A. Del Carpio, M. Kubo, H. Kajiyama, and A. Miyamoto, A Theoretical Study of Initial Deposition Processes of Mg on MgO: A Novel Quantum Chemical Molecular Dynamics Approach, Jpn. J. Appl. Phys., 48, 04C126 (2009) 査読有。
- ② K. Serizawa, H. Onuma, H. Kikuchi, M. Kitagaki, I. Yamashita, A. Suzuki, R. Sahnoun, M. Koyama, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, C. A. Del Carpio, M. Kubo, H. Kajiyama, and A. Miyamoto, Novel Method Based on Quantum Chemistry for Calculation of

Ion Induced Secondary Electron Emission Coefficient of MgO Surfaces, Jpn. J. Appl. Phys., 48, 04C145 (2009) 査読有.

- ③ H. Onuma, H. Tsuboi, M. Koyama, A. Endou, H. Takaba, M. Kubo, C. A. Del Carpio, P. Selvam, and A. Miyamoto, Large-Scale Electronic Structure Calculation on Blue Phosphor BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ Using Tight-Binding Quantum Chemistry Method Implemented for Rare-Earth Elements, Jpn. J. Appl. Phys., 46, 2534-2541 (2007) 査読有.
- ④ A. Miyamoto, H. Kikuchi, H. Onuma, H. Tsuboi, M. Koyama, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, M. Kubo, and C. A. Del Carpio, Electronic Structure and Electrical Conductivity of MgO Protecting Layer in Plasma-Display Panels: A Tight-Binding Quantum Chemical Study, J. Soc. Inf. Display, 15, 307-313 (2007) 査読有.

[学会発表] (計6件)

- ① Hiroshi Kajiyama, Role of High γ Protective Layer in Luminous Efficacy in PDPs, The 28th International Display Research Conference, Florida, USA, November 3-6, 2008 (招待講演).
- ② Hiroshi Kajiyama, PDP Researches at Hiroshima University, The 8th International Meeting on Information Display, International Display Manufacturing Conference, and Asia Display, Ilsan, Korea, October 13-17, 2008 (招待講演).
- ③ Momiji Kubo, Molecular Dynamics and Quantum Chemical Molecular Dynamics Simulations for the Design of MgO Protecting Layer in Plasma Display Panel, The 8th International Meeting on Information Display, International Display Manufacturing Conference, and Asia Display, Ilsan, Korea, October 13-17, 2008 (招待講演).
- ④ 久保百司, 材料物性シミュレーション、第3回次世代ディスプレイシンポジウム、東京大学生産技術研究所、東京、2006年11月8日(招待講演).
- ⑤ 久保百司, PDP用MgO保護膜における劣化メカニズムの解析および耐久性・二次電子放出能向上、技術情報協会講習会、北トピア、東京、2006年10月24日(招待講演).
- ⑥ Momiji Kubo, Quantum Chemical Molecular Dynamics and Kinetic Monte Carlo Approach to the Design of MgO Protecting Layer in Plasma Display

Panel, The 6th International Meeting on Information Display and the 5th International Display Manufacturing Conference, Daegu, Korea, August 22-25, 2006 (招待講演).

[図書] (計3件)

- ① 遠藤 明、芹澤和実、大沼宏彰、菊地宏美、鈴木 愛、古山通久、坪井秀行、畠山 望、高羽洋充、Carlos A. Del Carpio、久保百司、梶山博司、篠田 傅、宮本 明、9章 PDP用保護膜、蛍光体に関するシミュレーション、ラボレベル：研究初期で必要となる発光素子・発光デバイス開発のための基礎技術・装置・測定、評価法、情報機構、201-221 (2008).
- ② 遠藤 明、芹澤和実、大沼宏彰、坪井秀行、古山通久、高羽洋充、久保百司、梶山博司、篠田 傅、宮本 明、量子論に基づくMgO保護膜の電子放出特性・二次電子放出係数の予測シミュレータの開発、月刊ディスプレイ、14、19-23 (2008).
- ③ 遠藤 明、大沼宏彰、菊地宏美、坪井秀行、古山通久、畠山 望、高羽洋充、久保百司、Carlos Del Carpio、梶山博司、篠田 傅、宮本 明、2.2節 PDP材料に関するシミュレーション、プラズマディスプレイ材料技術の最前線、シーエムシー出版、78-88 (2007).

[その他]

<http://www.kubo.rift.mech.tohoku.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

久保 百司 (KUBO MOMOJI)
東北大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：90241538

(2) 研究分担者

梶山 博司 (KAJIYAMA HIROSHI)
広島大学・大学院先端物質科学研究科・客員教授
研究者番号：80422434

(3) 連携研究者

遠藤 明 (ENDOU AKIRA)
東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：90344704
古山 通久 (KOYAMA MICHIHISA)
九州大学・稲盛フロンティア研究センター・特任教授
研究者番号：60372306
坪井秀行 (TSUBOI HIDEYUKI)
東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：20375182
篠田 傅 (SHINODA TSUTAE)
広島大学・大学院先端物質科学研究科・客員教授
研究者番号：70422433