

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3582010号
(P3582010)

(45) 発行日 平成16年10月27日(2004.10.27)

(24) 登録日 平成16年8月6日(2004.8.6)

(51) Int.Cl.⁷

F I

C O 9 K 11/00

C O 9 K 11/00

A

C O 9 K 11/67

C O 9 K 11/67

C P Q

請求項の数 8 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2001-190272 (P2001-190272)	(73) 特許権者	503360115
(22) 出願日	平成13年6月22日(2001.6.22)		独立行政法人 科学技術振興機構
(65) 公開番号	特開2003-3160 (P2003-3160A)		埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(43) 公開日	平成15年1月8日(2003.1.8)	(74) 代理人	100082876
審査請求日	平成13年6月22日(2001.6.22)		弁理士 平山 一幸
		(73) 特許権者	390019976
			化成オプトニクス株式会社
			神奈川県小田原市成田1060番地
		(73) 特許権者	000005968
			三菱化学株式会社
			東京都港区芝五丁目33番8号
		(74) 代理人	100082876
			弁理士 平山 一幸
		(74) 代理人	100069958
			弁理士 海津 保三

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超格子蛍光体薄膜及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

単結晶基板と、単結晶基板上に種類の異なる蛍光体を超格子構造に積層した蛍光体薄膜と
からなり、

上記超格子構造の格子間隔は、上記蛍光体の発光原子間のエネルギー相互作用距離が最
適になる間隔であることを特徴とする、超格子蛍光体薄膜。

【請求項2】

前記単結晶基板は SrTiO_3 であり、前記種類の異なる蛍光体は、 $\text{SrHfO}_3 : \text{Tm}^{+3}$ 蛍光体と $\text{CaHfO}_3 : \text{Tm}^{+3}$ 蛍光体であることを特徴とする、請求項1に記載の超格
子蛍光体薄膜。

【請求項3】

前記単結晶基板は SrTiO_3 であり、前記種類の異なる蛍光体は、 $\text{SrHfO}_3 : \text{Tm}^{+3}$ 蛍光体と $\text{BaHfO}_3 : \text{Tm}^{+3}$ 蛍光体であることを特徴とする、請求項1に記載の超格
子蛍光体薄膜。

【請求項4】

前記単結晶基板は SrTiO_3 であり、前記種類の異なる蛍光体は、 $\text{CaHfO}_3 : \text{Tm}^{+3}$ 蛍光体と $\text{BaHfO}_3 : \text{Tm}^{+3}$ 蛍光体であることを特徴とする、請求項1に記載の超格
子蛍光体薄膜。

【請求項5】

前記超格子蛍光体の超格子間隔は、20分子層以下であることを特徴とする、請求項2～

4の何れかに記載の超格子蛍光体薄膜。

【請求項6】

酸素雰囲気中で、所定の温度に加熱された基板上にエピタキシャル成長する製造方法において、

成分組成 $MHfO_3 : Tm^{+3}$ (ただし、Mはアルカリ土類金属元素) で表されるMの異なる2つのターゲットのうちの一方のターゲットをレーザー光でアブレーションして所定の層数の分子層を積層する工程と、この積層された分子層上に他方のターゲットをレーザー光でアブレーションして所定の層数の分子層を積層する工程とを有し、上記2つの工程を繰り返して形成することを特徴とする、超格子蛍光体薄膜の製造方法。

【請求項7】

10

前記Mの異なる2つのターゲットは、

$SrHfO_3 : Tm^{+3}$ と $CaHfO_3 : Tm^{+3}$ 、

$SrHfO_3 : Tm^{+3}$ と $BaHfO_3 : Tm^{+3}$ 、または、

$CaHfO_3 : Tm^{+3}$ と $BaHfO_3 : Tm^{+3}$ 、であることを特徴とする、請求項6に記載の超格子蛍光体薄膜の製造方法。

【請求項8】

前記基板温度は800、前記酸素雰囲気の圧力は 10^{-6} Torr、前記レーザー光はKrFレーザー光であることを特徴とする、請求項6に記載の超格子蛍光体薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

20

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、超格子蛍光体薄膜及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来のディスプレイ装置は、ブラウン管、プラズマディスプレイまたは液晶ディスプレイといったものが主流である。

しかしながら、撮像管がCCDなどの固体撮像素子に置き換わったようにディスプレイ装置においても、完全固体ディスプレイに置き換えることが求められている。

完全固体ディスプレイは様々な方式が提案されており、例えば、紫外線発光ダイオード上に非線形光学素子を配列して紫外線透過光強度を制御し、非線形光学素子上に積層した蛍光体を発光させるといった方式が提案されている。

30

また、Si基板上に量子サイズ効果を有する層、例えばポーラスSi層を積層して電子線源とし、量子サイズ効果層上に積層した蛍光体を光らせるといった方式も提案されている。

【0003】

ところで、従来の蛍光材料は、蛍光体の焼結体粉末をディスプレイ面に塗布するといった使い方がされている。例えば、電子線投写型CRT (Cathode Ray Tube) においては、青色蛍光体材料である、ZnSにAgとClをドーブした蛍光体焼結粉末をディスプレイ面に塗布して使用する。

40

しかしながら、上記のような完全固体ディスプレイの製造方法は半導体プレーナプロセスを使用して形成されており、従来の粉体を塗布すると言った工程は半導体プロセスに整合しない。

すなわち、今後の完全固体ディスプレイに対応するためには蛍光体の薄膜化技術が必要不可欠である。しかしながら、従来の蛍光体を単純に薄膜化した場合には、焼結粉体とは全く異なった特性を示す場合が多く、例えば、焼結粉体では発光しても薄膜化すると発光しなくなるといった現象もある。

しかしながら、従来、蛍光体の薄膜に関する研究はほとんどなされていないのが実情である。

【0004】

50

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記課題に鑑み、 $MHfO_3 : Tm^{+3}$ ($M = \text{アルカリ土類金属元素}$) 蛍光体薄膜において、蛍光体薄膜を原子レベルで制御して形成することにより、より輝度の高い、かつ、低コストの蛍光体薄膜と、その製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、 $MHfO_3 : Tm^{+3}$ ($M = \text{アルカリ土類金属元素}$) 蛍光体薄膜において、単相では輝度が小さい、または、 M の異なる2種類の蛍光体からなる混合相にしても輝度が小さい、または全く発光しないといった蛍光物質であっても、 M の異なる2種類の蛍光体を超格子構造に積層することによって、高輝度に発光することを見だし、本発明

10

上記課題を解決するために、本発明の超格子蛍光体薄膜は、単結晶基板と単結晶基板上に種類の異なる蛍光体を超格子構造に積層したことを特徴とする。

この構成によれば、発光原子の空間位置が原子レベルで適切に制御されるから、極めて高輝度に発光する。

【0006】

また、本発明の超格子蛍光体薄膜は、 $SrTiO_3$ 単結晶基板と、基板上に $SrHfO_3 : Tm^{+3}$ 蛍光体と $CaHfO_3 : Tm^{+3}$ 蛍光体とを m 分子層毎に、交互に積層した超格子層とからなることを特徴としている。ここで、 m は 20 以下とする。

この構成によれば、 $SrHfO_3 : Tm^{+3}$ 蛍光体と $CaHfO_3 : Tm^{+3}$ 蛍光体の均一混合相に比べ、著しく大きな発光強度が得られる。

20

【0007】

また、本発明の超格子蛍光体薄膜は、 $SrTiO_3$ 単結晶基板と、基板上に $SrHfO_3 : Tm^{+3}$ 蛍光体と $BaHfO_3 : Tm^{+3}$ 蛍光体とを m 分子層毎、交互に積層した超格子層とからなることを特徴としている。ここで、 m は 20 以下とする。

この構成によれば、 $SrHfO_3 : Tm^{+3}$ 蛍光体と $BaHfO_3 : Tm^{+3}$ 蛍光体の均一混合相に比べ、著しく大きな発光強度が得られる。

【0008】

また、本発明の超格子蛍光体薄膜は、 $SrTiO_3$ 単結晶基板と、基板上に $CaHfO_3 : Tm^{+3}$ 蛍光体と $BaHfO_3 : Tm^{+3}$ 蛍光体とを m 分子層毎、交互に積層した超格子層とからなることを特徴としている。ここで、 m は 20 以下とする。

30

この構成によれば、 $CaHfO_3 : Tm^{+3}$ 蛍光体と $BaHfO_3 : Tm^{+3}$ 蛍光体の均一混合相と同等の発光強度が得られる。

【0009】

また本発明の超格子蛍光体薄膜の製造方法は、酸素雰囲気中で、成分組成、 $MHfO_3 : Tm^{+3}$ (ただし、 M はアルカリ土類金属元素) で表される M の異なる 2 つのターゲットを交互にレーザー光でアブレーションして、所定の温度に加熱された基板上で、交互に m 相づつ積層することを特徴とする。

また、 M の異なる 2 つのターゲットの成分組成は、

$SrHfO_3 : Tm^{+3}$ と $CaHfO_3 : Tm^{+3}$ 、

40

$SrHfO_3 : Tm^{+3}$ と $BaHfO_3 : Tm^{+3}$ 、または、

$CaHfO_3 : Tm^{+3}$ と $BaHfO_3 : Tm^{+3}$ 、であることを特徴とする。

また、基板温度は 800 、酸素圧力は 10^{-6} Torr、レーザー光は KrF レーザー光であることを特徴とする。

これらの構成によれば、超格子構造式、

$\{ (SrHfO_3 : Tm)_m , (CaHfO_3 : Tm)_m \}_n$ 、

$\{ (SrHfO_3 : Tm)_m , (BaHfO_3 : Tm)_m \}_n$ 、及び

$\{ (CaHfO_3 : Tm)_m , (BaHfO_3 : Tm)_m \}_n$ 、で表される輝度の高い超格子蛍光体薄膜が得られる。

【0010】

50

本発明によれば、発光原子の空間位置が原子レベルで制御されているから、発光原子間のエネルギー相互作用距離が最適に制御され、単相、または均一組成の蛍光体では得られない著しく発光輝度の高い超格子蛍光体薄膜が得られる。

本発明の超格子蛍光体薄膜は、超寿命、高輝度、色純度が高く、高電流密度下でも輝度が飽和しない、かつ低コストの優れた青色蛍光体薄膜である。

従って、本発明の超格子蛍光体薄膜を、完全固体ディスプレイ装置または表示装置に適用すれば極めて有用である。

【 0 0 1 1 】

【 発明の実施の形態 】

以下、図面にに基づき本発明の実施の形態を詳細に説明する。

10

はじめに、本発明の超格子蛍光体薄膜の母体結晶である $MHfO_3$ について説明する。
Mはアルカリ土類金属元素であり、例えばSr（ストロンチウム）、Ca（カルシウム）、Ba（バリウム）であり、Hf（ハフニウム）は遷移金属元素である。

図1は $MHfO_3$ の結晶構造を示す図である。

$MHfO_3$ の結晶構造はペロブスカイト型結晶構造を有しており、図1に示すように、2価の金属Mと酸素OからなるAサイト（例えばCaO、BaO、SrO）層と、4価の金属Hfと酸素OからなるBサイト（ HfO_2 ）層とが交互に積層した構造を有している。

【 0 0 1 2 】

Tm（トリウム）は希土類元素であり、母体結晶 $MHfO_3$ の格子間に存在すると推定されている。

20

$MHfO_3 : Tm^{+3}$ 蛍光体の発光メカニズムは、母体結晶 $MHfO_3$ のバンドギャップエネルギー以上のエネルギーで励起された電子のエネルギーが、電荷移動準位を介してTmの発光準位にあたえられ、発光すると考えられている（Journal of Luminescence 87 - 89（2000）1079 - 1082 参照）。

従来のカラーブラウン管等に使用されている $ZnS : Ag$ 、 $CaCl$ 青色蛍光体は電子線照射に弱く、分解しやすいため、導電性の酸化物を硫化物蛍光体にコーティングすることで分解防止を行っている。このため、分解防止のコーティング膜の影響で発光効率が低下してしまうこと及び投射電子線密度が高い領域で発光効率が低下する、すなわち励起電子線強度と発光強度との直線関係が悪くなるという課題がある。

30

一方、本発明に用いる $MHfO_3 : Tm^{+3}$ 系蛍光体は、電子線照射に対して最も安定である酸化物結晶を母体材料として、希土類元素イオン Tm^{+3} をドープした蛍光体であり、高輝度、高寿命、色純度が高く、かつ、高電流密度下でも輝度が飽和しない次世代の青色蛍光体材料である。

【 0 0 1 3 】

図2は、 $Sr_x Ba_{1-x} HfO_3 : Tm$ 、 $Ca_x Ba_{1-x} HfO_3 : Tm^{+3}$ 、及び $Ca_x Sr_{1-x} HfO_3 : Tm^{+3}$ のそれぞれについて、均一組成比xを変化させて $SrTiO_3$ 基板上にエピタキシャル成長したエピタキシャル蛍光体薄膜のCL（Cathode Luminescence）発光強度を測定した図である。なお、均一組成比xを有するエピタキシャル蛍光体薄膜とは、各分子層が組成比xを有しているエピタキシャル蛍光体薄膜である。

40

図において横軸は、波長457nmのCL発光強度を示し、縦軸はそれぞれの母体結晶のSr、Ca及びCaの成分比（モル%）を示す。電子線励起電圧は5kVである。

【 0 0 1 4 】

図から明らかなように、これらのエピタキシャル蛍光体薄膜の発光輝度は、アルカリ土類金属間の成分比xによって変化し、 $Sr_x Ba_{1-x} HfO_3 : Tm$ 、及び $Ca_x Ba_{1-x} HfO_3 : Tm^{+3}$ の場合には、成分比xが約50%ではほとんど発光しない、または、輝度が小さいことがわかる。

【 0 0 1 5 】

本発明者らは、 $SrHfO_3 : Tm^{+3}$ 、 $CaHfO_3 : Tm^{+3}$ 、 $BaHfO_3$

50

: Tm^{+3} の蛍光体のうちの任意の二つの蛍光体からなる超格子構造によって、発光強度が増大することを見いだした。以下、実施例に基づいて説明する。

コンビナトリアルレーザー MBE 装置を用いて試料を作製した。基板には $SrTiO_3$ (100) 基板を使用し、レーザーは KrF エキシマレーザー (波長 = 248 nm) を用いた。ターゲットは、 $SrHfO_3 : Tm^{+3}$ 、 $CaHfO_3 : Tm^{+3}$ 、 $BaHfO_3 : Tm^{+3}$ 組成の三種類の焼結体ターゲットを用いて、装置のマスク動作、レーザー照射、ターゲット選択を同期させることによって、超格子構造式、すなわち、

$\{ (SrHfO_3 : Tm)_m, (CaHfO_3 : Tm)_m \}_n$ 、
 $\{ (SrHfO_3 : Tm)_m, (BaHfO_3 : Tm)_m \}_n$ 、及び
 $\{ (CaHfO_3 : Tm)_m, (BaHfO_3 : Tm)_m \}_n$ 、

10

で表される三種類の超格子蛍光体薄膜を作製した。なお、三種類の超格子蛍光体毎に層数 m を変えた ($m = 2 \sim 20$) 超格子蛍光体薄膜を 1 枚の基板上に作製した。

上式で、 m は連続して積層する単相の分子層数を表し、また n は超格子の周期数を表す。例えば $\{ (SrHfO_3 : Tm)_m, (CaHfO_3 : Tm)_m \}_n$ の場合には、 $SrHfO_3 : Tm$ からなる分子層を連続して m 層積層し、この上に $CaHfO_3 : Tm$ からなる分子層を連続して m 層積層し、これらの層を 1 周期として n 周期積層することを示す。

また、本実施例では、二つの蛍光体の連続して積層する層数 m が等しいので、均一組成比に換算すれば 50% である。

なお、 Tm のモル濃度は 0.5% である。酸素圧力は 1×10^{-6} Torr であり、基板温度は約 800 である。

20

【0016】

図 3 は上記方法で作製した本発明の超格子蛍光体薄膜の結晶構造の測定結果を示す図である。

図 3 では、 $\{ (SrHfO_3 : Tm)_m, (BaHfO_3 : Tm)_m \}_n$ の場合を示している。

図 3 の (a) 及び (b) は一括 XRD (X-RAY Diffraction measurement) による測定結果であり、横軸は回折角 2θ を示し、縦軸は基板位置に対応し、図の上方から下方に向かって層数 m が増大する。

図中の左側の線は超格子蛍光体薄膜の C 軸方向に垂直な (001) 面に基づく回折線であり、右側の垂直な線は $SrTiO_3$ (001) 基板面に基づく回折線である。

30

図 3 の (a) 及び (b) から明らかなように、超格子の 1 周期中の層数 m によらずに一定の格子定数を有していることがわかり、本発明の超格子蛍光体薄膜の結晶構造は、層数 m の全範囲に亘って単結晶成長していることがわかる。

図 3 において、(a1) 及び (b1) は、超格子蛍光体薄膜の粉末 XRD による測定結果を示す図であり、横軸は回折角 2θ を示し、縦軸は回折強度を示している。図中のかっこ内の数値は層数 m を示している。

図 3 の (a1) 及び (b1) において、一番右のピークは基板 $SrTiO_3$ からの回折ピークであり、その左側のピークは超格子蛍光体薄膜の回折ピークである。

図から明らかなように、超格子蛍光体薄膜の回折ピークは、層数 m が大きくなるに従って副次ピーク数が増大している。このことから、超格子蛍光体薄膜は、層数 m の全範囲に亘って、超格子構造を有していることがわかる。

40

【0017】

図 4 は、上記の製造方法で作製した本発明の超格子蛍光体薄膜の CL 発光強度を測定した結果を示す図である。

図 4 の (a)、(b) 及び (c) はそれぞれ、

$\{ (SrHfO_3 : Tm)_m, (CaHfO_3 : Tm)_m \}_n$ 、
 $\{ (SrHfO_3 : Tm)_m, (BaHfO_3 : Tm)_m \}_n$ 、及び
 $\{ (CaHfO_3 : Tm)_m, (BaHfO_3 : Tm)_m \}_n$ 、の超格子蛍光体薄膜の CL 発光特性を示す図である。

50

図において横軸は超格子の1周期中の層数 m を示し、左側の縦軸は波長457nmのCL発光強度を示し、右側の縦軸はCL発光の半値全幅を示す。

【0018】

図から明らかなように、 $\{(\text{SrHfO}_3 : \text{Tm})_m, (\text{CaHfO}_3 : \text{Tm})_m\}_n$ 超格子蛍光体薄膜は、層数 m が約6層付近に発光強度の極大を有している。この結果は、組成比が50%であっても、超格子構造にすることによって発光輝度を大きくできることを示している。

また、 $\{(\text{SrHfO}_3 : \text{Tm})_m, (\text{BaHfO}_3 : \text{Tm})_m\}_n$ 超格子蛍光体薄膜は、層数 m が約8層付近から発光強度が急激に大きくなり、この結果は、図2に示した $\text{Sr}_x \text{Ba}_{1-x} \text{HfO}_3 : \text{Tm}$ エピタキシャル蛍光体薄膜において、均一組成比 x が約50%ではほとんど発光しない特性とは大きく異なる。

10

【0019】

このように、本発明の超格子蛍光体薄膜を用いれば、均一組成では発光しないかまたは発光強度が小さい蛍光体を、大きな発光強度で発光させることができ、例えば、完全固体ディスプレイ装置の蛍光体として使用することができる。

また、層数 m を変えることによって発光強度を変えることができるから、発光強度が微妙に変化した表示装置として使用することができる。

【0020】

この現象は以下のように考えられる。

$\{(\text{SrHfO}_3 : \text{Tm})_m, (\text{BaHfO}_3 : \text{Tm})_m\}_n$ を例にとって説明すると、図4からわかるように、超格子の層数 m が約10から急激に光り出し、一方、図2からわかるように、均一組成膜 $\text{Sr}_{0.5} \text{Ba}_{0.5} \text{HfO}_3 : \text{Tm}$ ではほとんど発光していない。超格子構造は、発光層 $(\text{SrHfO}_3 : \text{Tm})$ 層と非発光層 $(\text{BaHfO}_3 : \text{Tm})$ を所定の距離離すことに相当するから、発光原子間の距離に最適距離が存在することを示している。 $m=10$ は約40Å離れたことに相当し、この距離によって発光原子間のエネルギー相互作用距離が最適に制御されて、発光強度が高くなったと推定できる。

20

【0021】

【発明の効果】

上記説明から理解されるように、本発明の超格子構造式、

30

$\{(\text{SrHfO}_3 : \text{Tm})_m, (\text{CaHfO}_3 : \text{Tm})_m\}_n$ 、
 $\{(\text{SrHfO}_3 : \text{Tm})_m, (\text{BaHfO}_3 : \text{Tm})_m\}_n$ 、及び
 $\{(\text{CaHfO}_3 : \text{Tm})_m, (\text{BaHfO}_3 : \text{Tm})_m\}_n$ 、

で表される超格子蛍光体薄膜は、超寿命、高輝度、色純度が高く、高電流密度下でも輝度が飽和しない、かつ製造コストが廉価な優れた青色蛍光体である。

従って、本発明の超格子蛍光体薄膜を、今後発達が予測される種々の完全固体ディスプレイ装置または表示装置に適用すれば極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 MHfO_3 の結晶構造を示す図である。

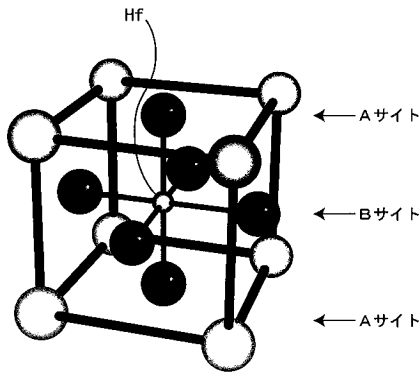
【図2】 $\text{Sr}_x \text{Ba}_{1-x} \text{HfO}_3 : \text{Tm}$ 、 $\text{Ca}_x \text{Ba}_{1-x} \text{HfO}_3 : \text{Tm}^{+3}$ 、 $\text{Ca}_x \text{Sr}_{1-x} \text{HfO}_3 : \text{Tm}^{+3}$ のそれぞれについて均一組成比 x を変化させて SrTiO_3 基板上にエピタキシャル成長したエピタキシャル蛍光体薄膜のCL(Cathode Luminescence)発光強度を測定した図である。

40

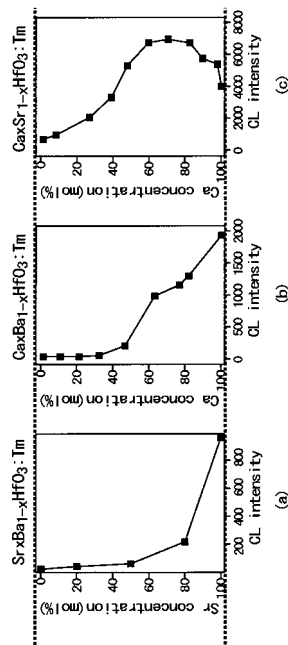
【図3】本発明の超格子蛍光体薄膜の結晶構造の測定結果を示す図である。

【図4】本発明の超格子蛍光体薄膜のCL発光強度を測定した結果を示す図である。

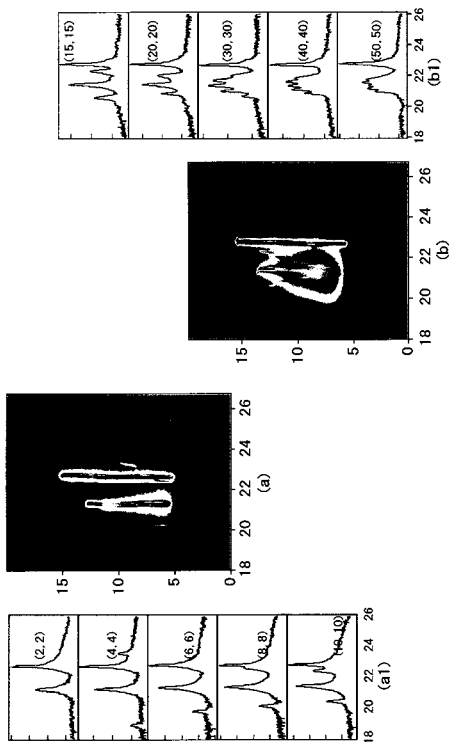
【 図 1 】



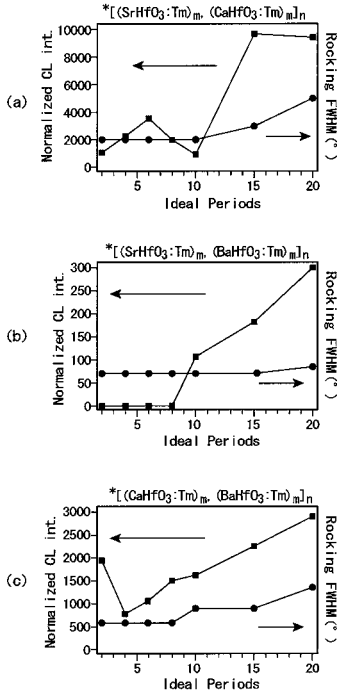
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

- (72)発明者 鯉沼 秀臣
東京都杉並区荻窪 3 - 4 7 - 8
- (72)発明者 松本 祐司
神奈川県横浜市青葉区青葉台 1 - 6 - 1 - 1 0 1
- (72)発明者 下村 康夫
神奈川県小田原市成田 1 0 6 0 番地 化成オプトニクス株式会社内
- (72)発明者 木島 直人
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地

審査官 藤原 浩子

- (56)参考文献 特開平 0 7 - 1 1 0 5 0 0 (J P , A)
特開平 0 7 - 2 2 8 8 6 6 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 0 0 7 4 0 1 (J P , A)
特開平 1 0 - 1 2 1 0 4 1 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 0 0 3 1 5 9 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)
- C09K 11/00- 11/89
H01L 33/00
CA(STN)
JICSTファイル(JOIS)