

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 1 月 13 日(13.01.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/004601 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/64 (2006.01) *C30B 29/38* (2006.01)
C23C 14/06 (2006.01) *H01J 63/04* (2006.01)
C23C 14/34 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/004445
- (22) 国際出願日: 2010 年 7 月 7 日(07.07.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-161277 2009 年 7 月 7 日(07.07.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社ユメックス(YUMEX INC.) [JP/JP]; 〒6712114 兵庫県姫路市夢前町糸田 4 0 0 Hyogo (JP). 国立大学法人神戸大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KOBE UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6578501 兵庫県神戸市灘区六甲台町 1 番 1 号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 喜多隆(KITA, Takashi) [JP/JP]; 〒6578501 兵庫県神戸市灘区六甲台町 1 番 1 号 国立大学法人神戸大

学内 Hyogo (JP). 千木慶隆(CHIGI, Yoshitaka) [JP/JP]; 〒6712114 兵庫県姫路市夢前町糸田 4 0 0 株式会社ユメックス内 Hyogo (JP). 小林幹弘(KOBAYASHI, Mikihiro) [JP/JP]; 〒6712114 兵庫県姫路市夢前町糸田 4 0 0 株式会社ユメックス内 Hyogo (JP).

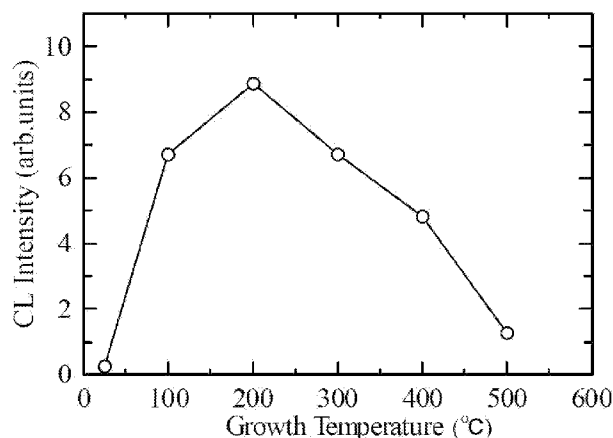
- (74) 代理人: 特許業務法人グローバル知財(THE PATENT CORPORATE BODY GLOBAL INTELLECTUAL PROPERTY); 〒6500024 兵庫県神戸市中央区海岸通 4 番地 新明海ビル 3 F Hyogo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

(54) Title: PHOSPHOR CRYSTAL FILM AND PROCESS FOR MAKING SAME

(54) 発明の名称: 蛍光体結晶薄膜とその作製方法

【図6】



(57) Abstract: Provided is a phosphor crystal film having high brightness, which is obtained by enhancing the crystallinity of a film that consists of aluminum nitride doped with rare earth metal ions at a high content level, and protecting the luminescence intensity thereof from deterioration caused by concentration quenching. More specifically, the phosphor crystal film can be obtained by a process which comprises sputtering aluminum and a rare earth metal in a nitrogen atmosphere to grow a phosphor crystal doped with rare earth metal ions, said process including: preparing such a metal target that the content of a rare earth metal in aluminum nitride can fall within the range of 0.1 to 6% by mole; and conducting the sputtering while controlling the substrate temperature at a prescribed low temperature and while removing water from the residual gas in the vacuum chamber used in the sputtering. Phosphor crystal films have been made at temperatures falling within the range of 100°C or higher but below 300°C. As a result, it has been found that the lower the substrate temperature is, the higher the luminescence intensity is.

(57) 要約:

[続葉有]



MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF,

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

窒化アルミニウム中に高含有量の希土類金属イオンをドーブさせた薄膜の結晶性をより高め、また濃度消光による発光強度の低下を回避して、高輝度な蛍光体結晶薄膜を提供する。具体的には、窒素雰囲気下でアルミニウムと希土類金属をスパッタリングする際に、窒化アルミニウム中の希土類金属の含有量が 0.1~6mol% となるように金属ターゲットを用意し、基板温度を所定温度に低温制御してスパッタリングを行い、またスパッタリングに用いる真空槽内部の残留ガス中の水成分を除去して、希土類金属イオンドーブの蛍光体結晶を成長させる。100℃以上300℃未満の温度範囲で蛍光体結晶薄膜を作製した結果、結晶薄膜の成長基板が低温なほど発光強度が高くなる。

明 細 書

発明の名称： 蛍光体結晶薄膜とその作製方法

技術分野

[0001] 本発明は、窒化アルミニウム中に希土類金属イオンをドーピングさせた蛍光体結晶薄膜に関するもので、特に、窒化アルミニウム中に高含有量のガドリニウムイオンをドーピングさせて、高輝度な深紫外蛍光体結晶薄膜を提供する技術である。

背景技術

[0002] 最近、水銀ランプに変わる水銀フリー光源として窒化物半導体の発光ダイオードが積極的に研究されている。しかし、窒化ガリウムのバンドギャップで決まる365nmより短波長では高輝度発光は実現できていないのが実情である。これは、発光ダイオードは発光の活性層材料よりも大きなバンドギャップ材料でサンドイッチした構造を作らねばならないが、深紫外域で発光を得るためには最大のバンドギャップをもつ窒化アルミニウムでサンドイッチしてもキャリアの閉じ込めは不十分であり、発光効率は極端に落ちてしまうという要因から実現が困難となっている。

また、窒化アルミニウム結晶を半導体として用いた発光ダイオードで、波長210nmと短波長での紫外光の発光が報告されているが（非特許文献1）、発光出力や外部量子効率が小さく実用化が困難な状況である。

[0003] かかる状況下、本発明者は、実用化を目指した高輝度な深紫外光源デバイスを提供すべく、窒化アルミニウムをホスト材料として希土類金属イオンであるガドリニウム（Gd）を添加した紫外蛍光体結晶薄膜を有するアノード基板を備えた深紫外光源デバイスを提案している（特許文献1を参照）。高輝度な深紫外光源とするためには、窒化アルミニウム薄膜中に希土類金属イオンをドーピングさせた薄膜の結晶性をより高める必要がある。

また、窒化アルミニウム薄膜中に高含有量の希土類金属イオンをドーピングさせる方法も考えられる。しかしながら、発光中心となる希土類金属イオンが

高含有率になると濃度消光によって発光強度が低下することが知られている。

かかる状況下、窒化アルミニウム中に高含有量のガドリニウムイオンをドーピングさせた薄膜の結晶性をより高め、また濃度消光による発光強度の低下を回避して、高輝度な深紫外光源の要素となる蛍光体結晶薄膜を得るべく、本発明者らは継続的に研究を行ってきた。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開公報WO／2009／031584

非特許文献

[0005] 非特許文献1：波長210nmの紫外LED「絶縁体」のAlNで実現（日経エレクトロニクス（2006年6月19日号）P.30,31）、Nature 441, 325（2006）.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上述したように、本発明は、窒化アルミニウム中に高含有量の希土類金属イオンをドーピングさせた薄膜の結晶性をより高め、また濃度消光による発光強度の低下を回避して、高輝度な蛍光体結晶薄膜を提供することを目的とする。

特に、3価の希土類金属イオンの Gd^{3+} イオンの内核電子遷移（4f軌道電子遷移）が効率よく約310nmのナローバンド紫外発光をすることの知見から、薄膜の結晶性をより高めて、濃度消光による発光強度の低下を回避し、窒化アルミニウム中に高含有量のガドリニウムイオンをドーピングさせて、高輝度な深紫外蛍光体結晶薄膜を提供する。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、継続的に研究を重ねる中で、蛍光体結晶薄膜の発光強度に関して、結晶薄膜の成膜時のドーピングされる希土類金属の濃度依存性、成膜基

板の温度依存性、バッファ層の膜厚依存性があるという知見を得た。かかる知見は、結晶薄膜の成膜時のスパッタ温度が低温であればあるほど、蛍光体結晶薄膜の発光強度が増加するというものである。蛍光体結晶薄膜の発光強度は、結晶薄膜の結晶性、ドーパされる発光中心の希土類金属イオンの含有量、バッファ層の厚さに左右されるのである。

[0008] 本発明者らは、窒素雰囲気下でアルミニウムと希土類金属をスパッタリングする際に、基板温度を所定温度に低温制御してスパッタリングを行うことにより、結晶薄膜の結晶性の向上、濃度消光を抑制して高含有率の希土類金属イオンドーパの蛍光体結晶を成長させることに成功したのである。また、バッファ層の膜厚を制御して薄膜結晶の高輝度化を図ったのである。

[0009] すなわち、前述の目的を達成するため、本発明の第1の観点の蛍光体結晶薄膜は、窒素雰囲気下でアルミニウムと希土類金属をスパッタリングすることにより作製された希土類金属イオンドーパ窒化アルミニウム薄膜であって、窒化アルミニウム中の希土類金属の含有率が0.1～6mol%になるように金属ターゲットを用意し、基板温度を100℃以上300℃未満の範囲内に低温制御してスパッタリングを行うことにより、希土類金属の配位対称性を向上させて、高輝度の希土類金属イオンドーパの蛍光体結晶薄膜を成膜するものである。

[0010] 第1の観点の蛍光体結晶薄膜によれば、基板温度を低温制御することで、希土類金属の配位対称性を向上させて、高輝度の蛍光体結晶薄膜を作製することが可能となる。

ここで、基板温度を100℃以上300℃未満の範囲内に低温制御してスパッタリングを行う理由は以下の通りである。

300℃以上でスパッタリングを行うと、AlN結晶は良く成長するもののGdが凝集しやすく、濃度消光を起こしやすくなり、高輝度化とならないからである。また、100度未満でスパッタリングを行うと、結晶成長中の熱エネルギー不足で母体材料のAlN結晶（AlN結晶はウルツ鉱型構造を成す）そのものが形成されにくくなる。これらのトレードオフによって、希

土類金属の配位対称性を向上させて高輝度の希土類金属イオンドープの蛍光体結晶薄膜を成膜する最適温度は、 100°C 以上 300°C 未満になる。

[0011] 後述する実施例で示すように、基板温度が 100°C 未満の室温付近で作製した試料のカソードルミネッセンス強度は低くなっているが、これはスパッタリングによるAlN結晶成長が不十分であることを示唆したものである。また、基板温度が 300°C 以上で作製した試料で、X線吸収微細構造(XAFS)測定より得られるGd-L₃吸収端の動径構造関数は、第2近接原子のピーク強度が低くなっているが、これはGdの局所構造の配位対称性が低下したことを示唆したものである。

[0012] また、本発明の第2の観点の蛍光体結晶薄膜は、窒素雰囲気下でアルミニウムと希土類金属をスパッタリングすることにより作製された希土類金属イオンドープ窒化アルミニウム薄膜であって、窒化アルミニウム中の希土類金属の含有率が $0.1 \sim 1 \text{ mol}\%$ になるように金属ターゲットを用意し、基板温度を $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲内に低温制御してスパッタリングを行うことにより、希土類金属の配位対称性を向上させて、高輝度の希土類金属イオンドープの蛍光体結晶薄膜を成膜するものである。

[0013] 第2の観点の蛍光体結晶薄膜によれば、より狭い範囲で、窒化アルミニウム中の希土類金属の含有率や基板温度を低温制御することで、希土類金属の配位対称性をより向上させて、より高輝度の蛍光体結晶薄膜を作製することが可能となる。

窒化アルミニウム中の希土類金属の含有率が $0.1 \sim 1 \text{ mol}\%$ になるようにし、かつ、基板温度を $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲内に低温制御してスパッタリングを行うことで、希土類金属の配位対称性をより向上させて、より高輝度の蛍光体結晶薄膜を作製できる。

[0014] また、本発明の第3の観点の蛍光体結晶薄膜は、窒素雰囲気下でアルミニウムと希土類金属をスパッタリングすることにより作製された希土類金属イオンドープ窒化アルミニウム薄膜であって、窒化アルミニウム中の希土類金属の含有率が $5 \text{ mol}\%$ 以上の高含有率となるように金属ターゲットを用意

し、基板温度を100～200℃の範囲内に低温制御してスパッタリングを行うことにより、希土類金属の配位対称性を向上させて、濃度消光を抑制し、高輝度の希土類金属イオンドープの蛍光体結晶薄膜を成膜するものである。

第3の観点の蛍光体結晶薄膜によれば、希土類金属の配位対称性を向上させて、濃度消光を抑制し、高輝度の結晶薄膜を作製することが可能となる。

[0015] 次に、本発明の第4の観点の蛍光体結晶薄膜は、上記の第1の観点～第3の観点の蛍光体結晶薄膜において、基板上に生成させた所定の厚さ以上の窒化アルミニウムのバッファ層の上に、上述の低温制御のスパッタリングを行うことにより、所定の厚さ未満のバッファ層の上にスパッタリングを行い成膜した結晶薄膜よりも、希土類金属の配位対称性を向上させて、高輝度の希土類金属イオンドープの蛍光体結晶薄膜を成膜することが好ましい。

所定の厚さ以上のバッファ層上に、低温制御のスパッタリングを行うことにより、希土類金属の配位対称性をより向上することができ、より高輝度の結晶薄膜を作製することが可能となる。

[0016] ここで、上記のバッファ層の所定の厚さは、具体的には、希土類金属としてガドリニウムを用いたX線吸収微細構造(XAFS)測定より得られるGd-L₃吸収端の動径構造関数の第1近接原子のピーク強度より第2近接原子のピーク強度が大きくなる厚さである。バッファ層の所定の厚さを変化させたところ、吸収端の動径構造関数の第1近接原子のピーク強度の変化はみられないものの、吸収端の動径構造関数の第2近接原子のピーク強度がバッファ層の厚さに応じて増大するといった知見を得た。吸収端の動径構造関数の第1近接原子のピーク強度より第2近接原子のピーク強度が大きくなる厚さで、希土類金属の配位対称性が優れた、より高輝度の結晶薄膜が生成できるのである。

[0017] また、上記のバッファ層の所定の厚さは、具体的には、200～1400nmであることが好ましい態様である。従来、バッファ層は、希土類金属イオンドープ窒化アルミニウム薄膜をガラス基板上に安定的に成長させる

ために用いられており、バッファ層を設けた方が結晶薄膜の結晶性を向上できることは知られていたが、この場合のバッファ層は存在すればよいとの認識で、0～200 nm程度の厚さであった。

[0018] 今回、実験を重ねた結果、バッファ層の厚さを、200～1400 nmにすることにより、希土類金属の配位対称性が優れた、より高輝度の結晶薄膜が生成できることの知見を得たものである。ここで、バッファ層の厚さは厚い方がより高輝度の結晶薄膜が生成できている。但し、バッファ層自体、あまりに厚くすると結晶薄膜の発光中心からの発光を阻害する要因となるため、厚さの上限（ここでは1400 nm）を設けたものである。

[0019] 次に、上記の第1の観点～第4の観点の蛍光体結晶薄膜において、基板温度を所定温度で低温制御してスパッタリングを行うと共に、スパッタリングに用いる真空槽内部の残留ガス中の水成分を所定圧力以下に除去することがより好ましい。

スパッタリングに用いる真空槽内部の残留ガス中の水成分を所定圧力以下に除去しながら行うことにより、蛍光体結晶薄膜の結晶性を向上することができ、発光のピーク強度がより大きく、高輝度な蛍光体結晶薄膜を得ることが可能となる。また、かかる条件で、安価で高品質な大面積の蛍光体結晶薄膜の作製が可能となる。

[0020] ここで、スパッタリングに用いる真空槽内部の残留ガス中の水成分は、好ましくは、 10^{-5} Pa以下となる条件とする。かかる真空槽内部の残留ガス中の水成分除去のための具体的な方法としては、スパッタリング装置に液体窒素トラップ若しくはクライオポンプを配設することである。ここで、液体窒素トラップは、例えば、コールドフィンガーを用いて、スパッタリング装置の排気回路部に設けるか、ターゲット基板の近傍に設けるものである。

[0021] また、上記の蛍光体結晶薄膜に添加される希土類金属イオンとしては、ガドリニウム（Gd）、ユウロピウム（Eu）、ジプシロシウム（Dy）、ランタン（La）、セリウム（Ce）、サマリウム（Sm）、イットリウム（Y）、ネオジウム（Nd）、テルビウム（Tb）、プラセオジウム（Pr）、

エルビウム (E r)、ツリウム (T m)、イッテルビウム (Y b)、スカンジウム (S c)、プロメチウム (P m)、ホルミウム (H o)、およびルテチウム (L u) 等のイオンが例示される。希土類元素のイオンは、4 f 禁制遷移による発光、又は 4 f - 5 d 許容遷移による発光を示す。4 f 禁制遷移による発光中心元素としては、G d³⁺ (深紫外色)、T m³⁺ (青色)、T b³⁺ (緑色)、S m³⁺ (赤色) 等がある。許容遷移による発光中心元素としては、C e³⁺、E u²⁺等がある。

[0022] 希土類金属イオンは、特に限定されるものではないが、紫外領域の発光中心となるガドリニウム (G d) 又は G d 化合物が選ばれることが好ましい。ガドリニウム (G d) を発光中心とすることで、滅菌・殺菌能力に優れた近紫外光源デバイスを得ることが可能となる。すなわち、G d³⁺ イオンの発光ピーク波長は約 315 nm 付近であり、毒性の強いテトラクロロダイオキシン類の光分解、DNA 分解を利用した殺菌応用や、光触媒応用などに極めて有望な元素である。

[0023] 次に、本発明の蛍光体結晶薄膜の作製方法は、窒素雰囲気下でアルミニウムと希土類金属をスパッタリングする希土類金属イオンドーピング窒化アルミニウム薄膜の作製方法であって、

- 1-1) スパッタリングに用いる真空槽内部の残留ガス中の水成分を 10^{-5} Pa 以下に除去する工程と、
- 1-2) 基板上に所定の厚さの窒化アルミニウムのバッファ層を生成するバッファ層生成工程と、
- 1-3) 窒化アルミニウム中の希土類金属の含有率が 0.1 ~ 6 mol % の含有率となるように金属ターゲットを用意し、基板温度を 100 °C 以上 300 °C 未満の範囲内に低温制御するスパッタリング工程と、

を備え、希土類金属の配位対称性を向上させて、高輝度の希土類金属イオンドーピングの蛍光体結晶薄膜を前記バッファ層上に成膜することを特徴とする方法である。

かかる方法によれば、従来方法に比べて、高含有率の希土類金属イオンド

ープの結晶薄膜を作製することが可能で、高輝度の蛍光体結晶薄膜を得ることができる。

[0024] 次に、本発明の電子励起型発光デバイスは、アノード電極と、熱フィラメントや冷陰極材料など電子放出材料からなるカソード電極と、アノード電極とカソード電極とを対向して配設させ、基板間の空隙を高真空雰囲気に保持させるスペーサと、アノード電極とカソード電極の間に電界を印加させる電圧回路とを少なくとも有し、アノード電極とカソード電極の間の空隙を真空チャネル領域として、電極間に電界を印加することにより電子放出材料からの電子を蛍光体結晶薄膜に注入させて発光させる構成とされ、アノード電極が第1の観点～第4の観点のいずれかの蛍光体結晶薄膜から成り、蛍光体結晶薄膜が100nm～100μmの膜厚で形成されることを特徴とするものである。

[0025] カソード電極を構成する熱フィラメントや冷陰極材料などの電子放出材料に電圧が印加されると、電界放出により電子が発生し真空中に放たれる。この電子がアノード電極に引き寄せられて進み、アノード電極を構成する本発明の蛍光体結晶薄膜に衝突する。電子が衝突することにより蛍光体結晶薄膜は電子エネルギーを光エネルギーに変換して発光することとなる。かかる蛍光体結晶薄膜の膜厚を100nm～100μmに形成させることで、高輝度な電子励起型発光デバイスを得ることができる。

[0026] ここで、アノード電極は本発明の蛍光体結晶薄膜から成るもので、ガラス基板上に窒化アルミニウム（AlN）バッファ層を堆積させ、その上に希土類金属イオンドープ窒化アルミニウム薄膜を成長させたものである。さらに成長させた膜表面上に酸化防止用の保護膜を形成してもよい。かかる構成のアノード電極を用いることにより、高輝度の電子励起型発光デバイスを得ることができる。

発明の効果

[0027] 本発明よれば、窒化アルミニウム中に高含有量の希土類金属イオンをドープさせた薄膜の結晶性をより高め、また濃度消光による発光強度の低下を回

避して、高輝度な蛍光体結晶薄膜を作製できる。

図面の簡単な説明

[0028] [図1] 反応性RFマグネトロンスパッタリング装置の構造模式図

[図2] $\text{Al}_{0.94}\text{Gd}_{0.06}\text{N}$ の結晶薄膜のX線回折スペクトル

[図3] X線吸収微細構造解析での $\text{Al}_{0.94}\text{Gd}_{0.06}\text{N}$ の結晶薄膜と GdN の結晶薄膜の動径構造関数(RSF)

[図4] $\text{Al}_{0.94}\text{Gd}_{0.06}\text{N}$ の結晶薄膜における陰極線発光スペクトル(室温)

[図5] $\text{Al}_{0.94}\text{Gd}_{0.06}\text{N}$ の結晶薄膜における陰極線発光強度の温度依存性を示すグラフ

[図6] $\text{Al}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{N}$ の結晶薄膜における陰極線発光強度の温度依存性を示すグラフ

[図7] 電子励起型発光デバイスの構成図

[図8] 陰極線発光強度のGd濃度依存性を示すグラフ

[図9] $\text{Al}_{1-x}\text{Gd}_x\text{N}$ の結晶薄膜の動径構造関数(RSF)のGd濃度依存性を示すグラフ

[図10] $\text{Al}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{N}$ の結晶薄膜の動径構造関数(RSF)の成膜温度依存性を示すグラフ

[図11] $\text{Al}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{N}$ の結晶薄膜の動径構造関数(RSF)の第2近接原子のピーク強度における成膜温度依存性を示すグラフ

[図12] Gd 1 mol %試料($\text{Al}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{N}$)とGd 6 mol %試料($\text{Al}_{0.94}\text{Gd}_{0.06}\text{N}$)の結晶薄膜の動径構造関数(RSF)の第2近接原子のピーク強度におけるバッファ層の厚さの相関を示すグラフ

[図13] Gd 1 mol %試料($\text{Al}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{N}$)とGd 6 mol %試料($\text{Al}_{0.94}\text{Gd}_{0.06}\text{N}$)の結晶薄膜のバッファ層成膜時間と陰極線発光強度との相関を示すグラフ

[図14] バッファ層成膜時間(80分)における結晶薄膜の動径構造関数(RSF)のGd濃度依存性を示すグラフ

[図15] $Gd_{0.6}Mn_{0.4}$ 試料 ($Al_{0.94}Gd_{0.06}N$) の結晶薄膜のバッファ層成膜時間 (膜厚) と X 線回折測定結果の相関を示すグラフ

発明を実施するための最良の形態

[0029] 以下、本発明の実施形態の一例を、図面を参照しながら詳細に説明していく。

[0030] (蛍光体結晶薄膜の作製装置について)

先ず、蛍光体結晶薄膜の作製装置について説明する。図 1 は、蛍光体結晶薄膜の作製に用いる反応性 RF マグネトロンスパッタリング装置の構造模式図である。

以下、図 1 のスパッタリング装置を参照して、蛍光体結晶薄膜の作製方法について説明する。蛍光体結晶薄膜の作製に用いた反応性 RF マグネトロンスパッタリング装置 30 は、装置内の真空チャンバー上部にヒータ 32 を有し、真空チャンバー下部に高周波電源 32 (図示しない) を有する。真空チャンバー右部には、反応ガス 33 を導入できる流入口がある。真空チャンバー左部の流出口には、液体窒素トラップ 20 が備えられ、スパッタリング装置内の真空チャンバー内部の残留ガス中の水成分を積極的に除去している。そして、真空ポンプ 39 (図示しない) によって反応ガスを流出させる。

[0031] 反応ガス 33 は真空ポンプ 39 (図示しない) によって、入った方向の対角の方向に出て行くように設計されており、スパッタが起こるチャンバー中央部に供給されるようになっている。また、マグネット 40 近傍には水冷管 41 が設けられており、スパッタによりターゲットが加熱され、溶解することを防止している。チャンバー本体にも水冷管 42 を設けており、プラズマによるチャンバーの温度上昇によるプラズマ状態の変化を防いでいる。

また、ターゲット 36 と基板 34 の間にシャッターを配設して、シャッターの開閉により、得られる結晶薄膜の膜厚を制御している。

実施例 1

[0032] 実施例 1 では、窒化アルミニウム中に高含有量のガドリニウムイオンをドーピングさせ、 $100^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で蛍光体結晶薄膜を作製したもの

の発光特性を示す。

先ず、蛍光体結晶薄膜の作製方法について説明する。上述の反応性RFマグネトロンスパッタリング装置30の上部に、基板として深紫外域で透明な石英ガラス基板34を収め、石英ガラス基板34と対向して下部にAl/Gdターゲット35を載置する。Al/Gdターゲット35は、図1の右下に示すように、Alターゲット36の上に1.5mm角のGd金属チップ37を所定個数載置する。ターゲットはAlとGdの組成を制御した合金ターゲットでも良い。Gd濃度はチップの数やチップ面積を変えることで制御する。

[0033] 次に、ヒータ31を制御して、石英ガラス基板34の温度を100℃～500℃の温度範囲で制御した。チャンバー内にN₂とArガスの反応ガス33を流して、スパッタ電圧1.8kV、RFパワー150Wでスパッタリングを行った。チャンバーの背圧は約 6×10^{-6} Pa未満である。また、反応ガス22の全圧は、5Paで分圧比は1対1である。

そして、スパッタリングを行うことで、石英ガラス基板34上にガドリニウムが添加されたAlGdNの結晶薄膜を成長させた。AlN中のガドリニウムの含有率が6mol%となるように金属ターゲットを用意した。成長温度は100℃～500℃の範囲で変更した。

[0034] また、AlGdNの結晶薄膜を成長させる前処理として、石英ガラス基板34上にAlNバッファ層を100nm成長させた。そして、AlN中のガドリニウムの含有率が6mol%となるAl_{0.94}Gd_{0.06}Nの結晶薄膜を270nm積層させた。

[0035] 図2は、石英ガラス基板上に形成させたAlGdNの結晶薄膜のX線回折スペクトル(XRD)を示している。図2に示されるように、X線回折スペクトルは、成長温度100℃～500℃のすべてにおいて、(002)配向した結晶特性を有しており、高品質の結晶膜を作製できたことになる。

[0036] 次に、図3は、X線吸収微細構造(XAFS)解析でのガドリニウム薄膜とAl_{0.94}Gd_{0.06}N結晶薄膜の動径構造関数(RSF)を図示したもの

である。図3に示されるように、 $\text{Al}_{0.94}\text{Gd}_{0.06}\text{N}$ の構造関数は、 GdN の構造関数と異なっており、 GdN の 0.3 nm 付近での特性ピークは、 $\text{Al}_{0.94}\text{Gd}_{0.06}\text{N}$ で見られない。従って、 GdN クラスターは $\text{Al}_{0.94}\text{Gd}_{0.06}\text{N}$ で形成されていないことが判る。このことは、ガドリニウム(Gd)原子は、アルミニウム(Al)原子の位置を正確に占有しているといえる。

[0037] 次に、作製した $\text{Al}_{0.94}\text{Gd}_{0.06}\text{N}$ の室温での陰極線発光スペクトルを図4に示す。

加速電圧と注入電流はそれぞれ 3 kV と 0.5 mA である。陰極線発光スペクトルの線幅は注入電流に依存する。図4に示すように、発光スペクトルは 317 nm に鋭いピークを持つ。また発光スペクトルは、最低励起状態 $^6\text{P}_{7/2}$ と第二励起状態 $^6\text{P}_{5/2}$ から基底状態 $^8\text{S}_{7/2}$ へ戻るときに放出された2つの波長の光(312 nm と 317 nm)から成り立っている。線幅は約 1 nm であり、単色光分光器の分解能に制限されている。

[0038] 成長温度 $100^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ で作製した $\text{Al}_{0.94}\text{Gd}_{0.06}\text{N}$ の室温での陰極線発光強度の温度依存性を図5に示す。図5から、陰極線発光強度は温度低下とともに増加することが確認できる。成長温度が下がるに従って、薄膜結晶の成長過程で基板から供給される熱エネルギーが十分でなくなり、結晶性成長面では薄膜に取り込まれる Gd 原子の拡散が抑制され、その結果、 Gd が均質に薄膜中に取り込まれる。これにより、 Gd イオン間の平均距離が増加し、濃度消光が抑制されていると考えられる。さらに母結晶の AlN は結晶成長温度上昇とともに蒸気圧の高い窒素が取り込まれにくくなり、窒素欠陥を生じやすくなる。低温における成長ではこの窒素欠陥の生成を抑えることにも成功していると推察する。

実施例 2

[0039] 実施例2は、本発明の蛍光体結晶薄膜を用いた電子励起型発光デバイスについて説明する。図7は、実施例2の電子励起型発光デバイスの構成図を示している。図7に示すように、実施例2の電子励起型発光デバイスは、上述

した実施例 1 で作製した蛍光体結晶薄膜 11 を石英ガラス基板 12 に成長させたアノード電極 13 と、シリコン基板 18 にシリコンドープ AlN 薄膜 17 を成長させたカソード電極 19 と、アノード電極 13 とカソード電極 19 とを対向して配設させ、基板間の空隙を高真空雰囲気保持させるスペーサ 15 と、アノード電極 13 とカソード電極 19 の間に電界を印加させる電圧回路 16 とから構成されるものである。

- [0040] アノード電極 13 とカソード電極 19 の間の空隙を真空チャネル領域として、電極間に電界を印加することにより電子放出材料であるシリコンドープ AlN 薄膜 17 からの電子を蛍光体結晶薄膜 11 に注入させて発光させる。この蛍光体結晶薄膜 11 の膜厚は、100 nm ~ 100 μ m の範囲で形成される。

実施例 3

- [0041] (陰極線発光強度の Gd 濃度依存性について)

実施例 1 と同様に、反応性 RF マグネトロンスパッタリング装置を用いて、AlN 中のガドリニウムの含有率が、0.1 mol %, 1 mol %, 4 mol %, 6 mol %, 11 mol % の蛍光体結晶薄膜を作製した。ここで、成膜時の基板温度は 200 °C に低温制御してスパッタリングを実施した。なお、実施例 1 と異なり、AlGdN の結晶薄膜を成長させる前処理となる AlN バッファ層は成長させなかった。

- [0042] 図 8 は、陰極線発光強度（カソードルミネッセンス強度）の Gd 濃度依存性を示すグラフである。図 8 のグラフから、0.1 ~ 6 mol % の範囲の Gd 含有率の場合、陰極線発光強度が優れたものとなっていることがわかる。特に、0.1 ~ 1 mol % の Gd 含有率の場合、陰極線発光強度が顕著に優れたものとなっている。なお、0.1 mol % 未満、例えば、0.01 mol % の Gd 含有率の場合であっても、発光中心として Gd が存在する限りにおいては高い強度の陰極線発光が観測されることが予想される。

- [0043] 図 9 は、 $\text{Al}_{1-x}\text{Gd}_x\text{N}$ の結晶薄膜について測定より得られた Gd-L₃ 吸収端の動径構造関数 (RSF) の Gd 濃度依存性 (1 mol %, 4 mol %

、6 mol %、11 mol %)を示すグラフである。図9のグラフから、動径構造関数(RSF)は、Gdの含有量が少なくなるにつれて、第2近接原子(図中の矢印の部分)のピーク強度が増大していることがわかる。ここで、X線吸収微細構造(XAFS)解析の結果から、動径構造関数(RSF)の第2近接原子のピーク強度と発光強度が大きく関係していることが知られている。

[0044] また、図10は、 $\text{Al}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{N}$ の結晶薄膜について測定より得られたGd-L₃吸収端の動径構造関数(RSF)の成膜温度依存性(100°C, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C)を示すグラフである。図11は、 $\text{Al}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{N}$ の結晶薄膜の動径構造関数(RSF)の成膜温度依存性(100°C, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C)を示すグラフである。図10と図11のグラフから、動径構造関数(RSF)は、成膜温度が低くなるにつれて、第2近接原子のピーク強度が増大していることがわかる。

[0045] また、成膜温度が100°C, 200°Cで作製した試料は、X線吸収微細構造(XAFS)測定より得られるGd-L₃吸収端の動径構造関数は、第1近接原子のピーク強度より第2近接原子のピーク強度が高くなっている。これはGdの局所構造の配位対称性が向上したことを示唆している。

[0046] 図6は、 $\text{Al}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{N}$ の結晶薄膜における陰極線発光強度の温度依存性を示している。図6の横軸は基板成膜温度を示しており、縦軸はカソードルミネッセンス強度を示している。基板成膜温度は、室温(25°C)、100°C, 200°C, 300°C, 400°C, 500°Cの6種類のデータを測定している。図6から室温(25°C)付近まで基板成膜温度が低下すると結晶薄膜のカソードルミネッセンス強度が著しく低下していることが確認できる。これは、基板温度が室温(25°C)付近まで低下することで、スパッタリングにより膜成長するために必要な熱エネルギーが不足し、AlN結晶成長が不十分となることに起因するものである。このことから、低温制御してスパッタリングを行う場合でも、室温(25°C)以上の温度が必要となるので

ある。

実施例 4

[0047] (バッファ層の厚さと結晶薄膜の発光強度との相関性について)

実施例 4 では、バッファ層の厚さと結晶薄膜の発光強度との相関性について説明する。

先ず図 12 は、Gd 1 mol % 試料 ($\text{Al}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{N}$) と Gd 6 mol % 試料 ($\text{Al}_{0.94}\text{Gd}_{0.06}\text{N}$) の結晶薄膜の動径構造関数 (RSF) の第 2 近接原子のピーク強度におけるバッファ層の厚さの相関を示すグラフである。図 12 (1) は、Gd 1 mol % 試料、すなわち、ガラス基板上に 200°C の基板温度で発光層を 60 分、バッファ層を 0 分、20 分、40 分、80 分スパッタ成長した Gd 濃度 1 モル % の Gd 添加 AlN 結晶薄膜である。また、図 12 (2) は、Gd 6 mol % 試料、すなわち、ガラス基板上に 200°C の基板温度で発光層を 60 分、バッファ層を 0 分、20 分、40 分、80 分スパッタ成長した Gd 濃度 6 モル % の Gd 添加 AlN 結晶薄膜である。

[0048] ここで、バッファ層は、その成膜時間が 0 分、20 分、40 分、80 分の条件で、各々のバッファ層の膜厚は 0 nm, 450 nm, 770 nm, 1170 nm であった。図 12 のグラフ中、0 分、20 分、40 分、80 分は、バッファ層の成膜時間を示している。

図 12 (1) から、Gd 1 mol % 試料の Gd-L₃ 吸収端の動径構造関数の場合、バッファ層の膜厚が増加するに従い、第 2 近接原子のピーク強度が増加していく傾向が観察される。また、図 12 (2) から、Gd 6 mol % 試料の Gd-L₃ 吸収端の動径構造関数も、Gd 1 mol % 試料の場合と同様に、バッファ層の膜厚が増加するに従い、第 2 近接原子のピーク強度が増加していく傾向が観察される。

第 2 近接原子のピーク強度が増加することは、Gd-Al 又は Gd-Gd の配位対称性が向上していることを示唆している。このことから、AlN のバッファ層の形成により、Gd 局所構造の配位対称性が向上し、発光層の

発光強度の増大化が図れることがわかる。

[0049] 図12(1)と図12(2)のGd-L₃吸収端の動径構造関数を比較すると、低濃度である1mol%の方が第2近接原子のピーク強度が大きいことが確認できる。これらの試料のカソードルミネッセンス強度を比較すると、Gd濃度1mol%の方がGd濃度6mol%に比べて発光強度が大きい結果となっていた。

[0050] 次に、図13のグラフでは、Gd1mol%試料(A_{10.99}Gd_{0.01}N)とGd6mol%試料(A_{10.94}Gd_{0.06}N)の結晶薄膜のバッファ層成膜時間と陰極線発光強度との相関を示している。

図13(1)は、Gd1mol%試料、すなわち、ガラス基板上に200℃の基板温度で発光層を60分、バッファ層を0分、20分、40分、80分スパッタ成長したGd濃度1mol%のGd添加AlN結晶薄膜である。また、図13(2)は、Gd6mol%試料、すなわち、ガラス基板上に200℃の基板温度で発光層を60分、バッファ層を0分、20分、40分、80分スパッタ成長したGd濃度6mol%のGd添加AlN結晶薄膜である。上述したように、バッファ層は、その成膜時間が0分、20分、40分、80分の条件で、各々のバッファ層の膜厚は0nm、450nm、770nm、1170nmであった。

[0051] 図13のグラフから、Gd1mol%試料とGd6mol%試料のいずれの場合も、バッファ層の成膜時間が長くなるほど、すなわち、バッファ層の膜厚が厚くなるほど、カソードルミネッセンス強度が大きくなる傾向が確認できる。図13(1)(2)のグラフ中の右上がりの線は、傾向を見やすくするための参考線である。

[0052] 図14は、A_{1-x}Gd_xNの結晶薄膜の動径構造関数(RSF)のGd濃度依存性を示すグラフである。Gd含有率が1mol%、4mol%、6mol%の場合の動径構造関数(RSF)を観察すると、Gd含有率が大きくなるほど、動径構造関数(RSF)の第1近接原子の1.7オングストローム付近のピークが長距離側にシフトしていくことが確認できる。これは、

Gd-N結合距離が伸びていることを示している。

[0053] 図15は、Gd6mol%試料 ($\text{Al}_{0.94}\text{Gd}_{0.06}\text{N}$) の結晶薄膜のバッファ層成膜時間 (膜厚) とX線回折測定結果の相関を示すグラフである。バッファ層成膜時間 (膜厚) は、0分、5分、20分、40分、80分 (0nm, 140nm, 450nm, 770nm, 1170nm) の5種類の試料に対して、それぞれのX線回折測定結果を示している。

図15から、バッファ層成膜時間 (膜厚) が大きくなるほど、X線回折ピークが鋭く現れており、結晶性が向上していることが確認できる。

産業上の利用可能性

[0054] 本発明に係る蛍光体結晶薄膜は、水銀レス化が急がれる現在の工業用装置や分析装置類への利用可能性がある。また、環境・医療現場における殺菌・滅菌装置、色素による細胞選別、表面分析、蛍光分析や、環境汚染物質の分解・除去装置、水質管理システム等の極めて広範囲の応用分野広範囲な利用が期待できる。

符号の説明

- [0055] 20 液体窒素トラップ
- 30 反応性RFマグネトロンスパッタリング装置
- 31 ヒータ
- 32 高周波電源
- 33 反応ガス (N_2 とArガス)
- 34 石英ガラス基板
- 35 Al/Gdターゲット
- 36 Alターゲット
- 37 Gdチップ
- 38 マッチングボックス
- 39 真空ポンプ
- 40 マグネット
- 41 水冷管 (マグネット近傍)

4 2 水冷管（チャンバー本体）

請求の範囲

- [請求項1] 窒素雰囲気下でアルミニウムと希土類金属をスパッタリングすることにより作製された希土類金属イオンドープ窒化アルミニウム薄膜であって、
- 窒化アルミニウム中の希土類金属の含有率が0.1～6mol%となるように金属ターゲットを用意し、基板温度を100℃以上300℃未満の範囲内に低温制御してスパッタリングを行うことにより、希土類金属の配位対称性を向上させて、高輝度の希土類金属イオンドープの蛍光体結晶薄膜を成膜することを特徴とする蛍光体結晶薄膜。
- [請求項2] 窒素雰囲気下でアルミニウムと希土類金属をスパッタリングすることにより作製された希土類金属イオンドープ窒化アルミニウム薄膜であって、
- 窒化アルミニウム中の希土類金属の含有率が0.1～1mol%となるように金属ターゲットを用意し、基板温度を100～200℃の範囲内に低温制御してスパッタリングを行うことにより、希土類金属の配位対称性を向上させて、高輝度の希土類金属イオンドープの蛍光体結晶薄膜を成膜することを特徴とする蛍光体結晶薄膜。
- [請求項3] 窒素雰囲気下でアルミニウムと希土類金属をスパッタリングすることにより作製された希土類金属イオンドープ窒化アルミニウム薄膜であって、
- 窒化アルミニウム中の希土類金属の含有率が5mol%以上の高含有率となるように金属ターゲットを用意し、基板温度を100～200℃の範囲内に低温制御してスパッタリングを行うことにより、希土類金属の配位対称性を向上させて、濃度消光を抑制し、高輝度の希土類金属イオンドープの蛍光体結晶薄膜を成膜することを特徴とする蛍光体結晶薄膜。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれかの蛍光体結晶薄膜において、基板上に生成させた所定の厚さ以上の窒化アルミニウムのバッファ層の上に前記

スパッタリングを行うことにより、所定の厚さ未満の前記バッファ層の上に前記スパッタリングを行い成膜した結晶薄膜よりも、希土類金属の配位対称性を向上させて、高輝度の希土類金属イオンドープの蛍光体結晶薄膜を成膜することを特徴とする蛍光体結晶薄膜。

[請求項5] 前記バッファ層の所定の厚さは、希土類金属としてガドリニウムを用いたX線吸収微細構造(XAFS)測定より得られるGd-L₃吸収端の動径構造関数の第1近接原子のピーク強度より第2近接原子のピーク強度が大きくなる厚さであることを特徴とする請求項4に記載の蛍光体結晶薄膜。

[請求項6] 前記バッファ層の所定の厚さは、200～1400nmであることを特徴とする請求項4に記載の蛍光体結晶薄膜。

[請求項7] 請求項1～4のいずれかの蛍光体結晶薄膜において、基板温度を所定温度で低温制御してスパッタリングを行うと共に、スパッタリングに用いる真空槽内部の残留ガス中の水成分を所定圧力以下に除去することを特徴とする蛍光体結晶薄膜。

[請求項8] 請求項1～4のいずれかの蛍光体結晶薄膜において、基板温度を所定温度で低温制御してスパッタリングを行うと共に、スパッタリングに用いる真空槽内部の残留ガス中の水成分を 10^{-5} Pa以下に除去することを特徴とする蛍光体結晶薄膜。

[請求項9] 前記希土類金属が、Gd、Eu、Dy、La、Ce、Sm、Y、Nd、Tb、Pr、Er、Tm、Yb、Sc、Pm、Ho、およびLuからなる群より選択される、少なくとも1種の金属であることを特徴とする請求項1～4のいずれかの蛍光体結晶薄膜。

[請求項10] 前記蛍光体結晶薄膜の発光中心としてGd又はGd化合物が選ばれることを特徴とする請求項1～4のいずれかの蛍光体結晶薄膜。

[請求項11] 窒素雰囲気下でアルミニウムと希土類金属をスパッタリングする希土類金属イオンドープ窒化アルミニウム薄膜の作製方法であって、
スパッタリングに用いる真空槽内部の残留ガス中の水成分を 10^{-5}

P a 以下に除去する工程と、

基板上に所定の厚さの窒化アルミニウムのバッファ層を生成する
バッファ層生成工程と、

窒化アルミニウム中の希土類金属の含有率が0.1～6mol%の
含有率となるように金属ターゲットを用意し、基板温度を100℃以
上300℃未満の範囲内に低温制御するスパッタリング工程と、

を備え、希土類金属の配位対称性を向上させて、高輝度の希土類金
属イオンドープの蛍光体結晶薄膜を前記バッファ層上に成膜するこ
とを特徴とする蛍光体結晶薄膜の作製方法。

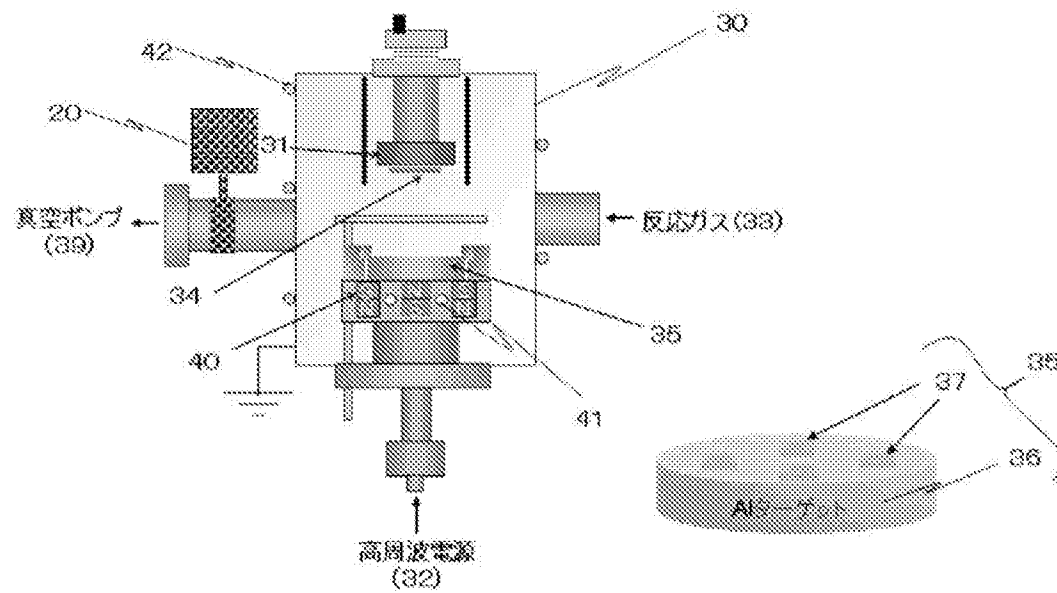
[請求項12]

アノード電極と、熱フィラメントや冷陰極材料など電子放出材料か
らなるカソード電極と、前記アノード電極と前記カソード電極とを対
向して配設させ、基板間の空隙を高真空雰囲気保持させるスペーサ
と、前記アノード電極と前記カソード電極の間に電界を印加させる電
圧回路とを少なくとも有し、前記アノード電極と前記カソード電極の
間の空隙を真空チャネル領域として、電極間に電界を印加すること
により前記電子放出材料からの電子を前記蛍光体結晶薄膜に注入させて
発光させる構成の電子励起型発光デバイスにおいて、

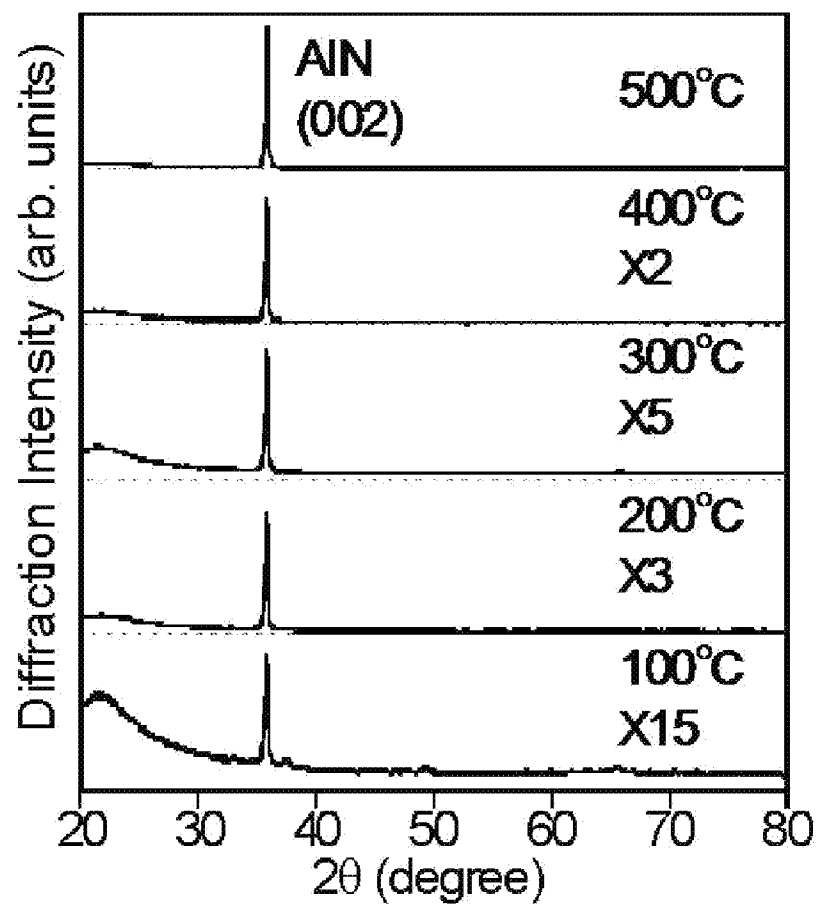
前記アノード電極が請求項1～4のいずれかの蛍光体結晶薄膜から
成り、

前記蛍光体結晶薄膜が、100nm～100μmの膜厚で形成され
ていることを特徴とする電子励起型発光デバイス。

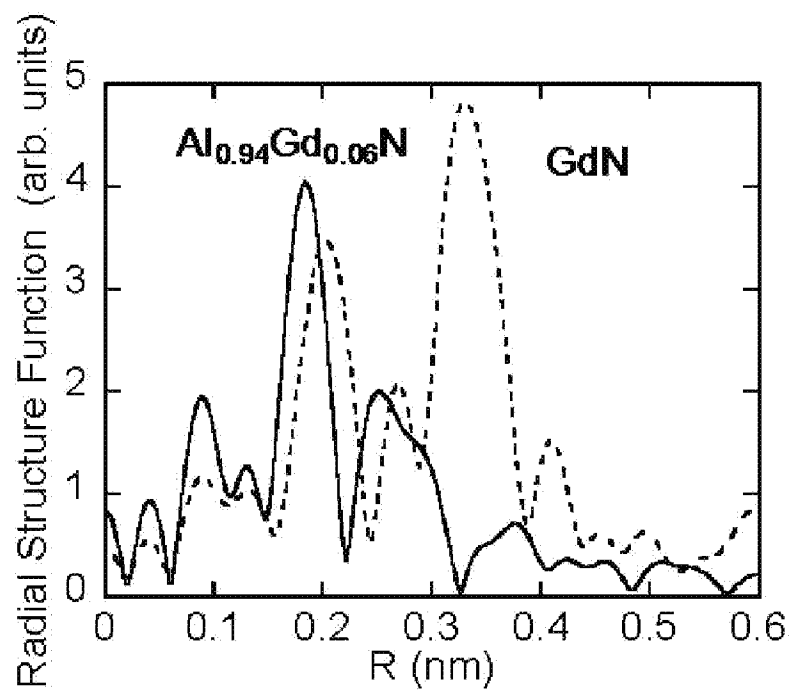
[図1]



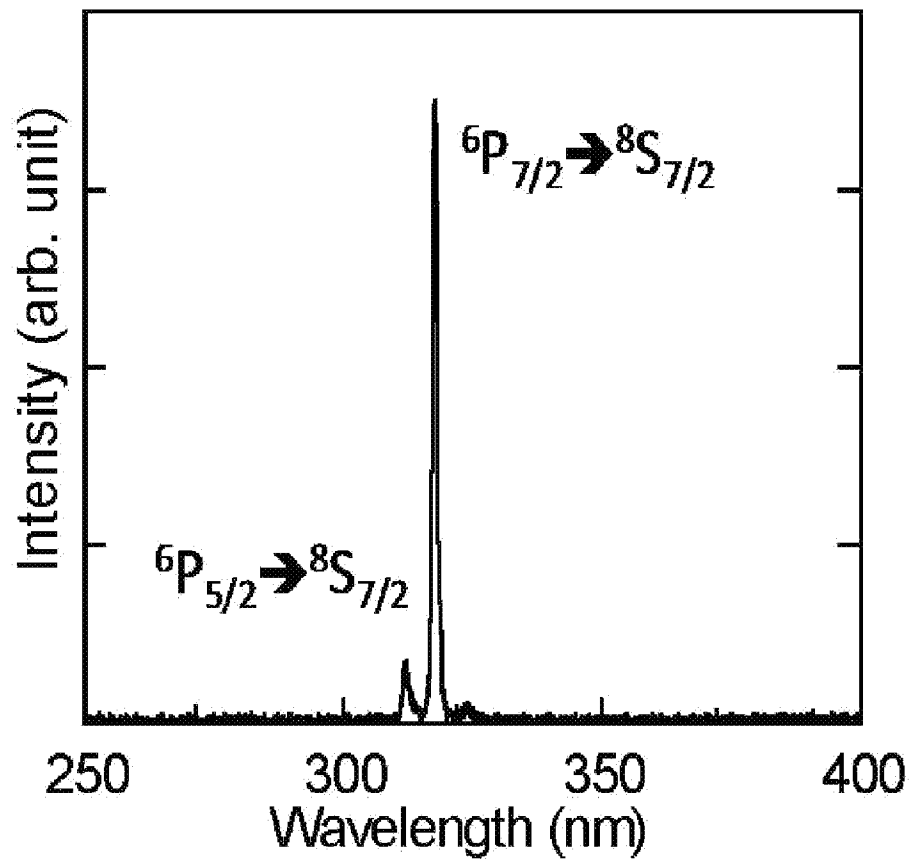
[図2]



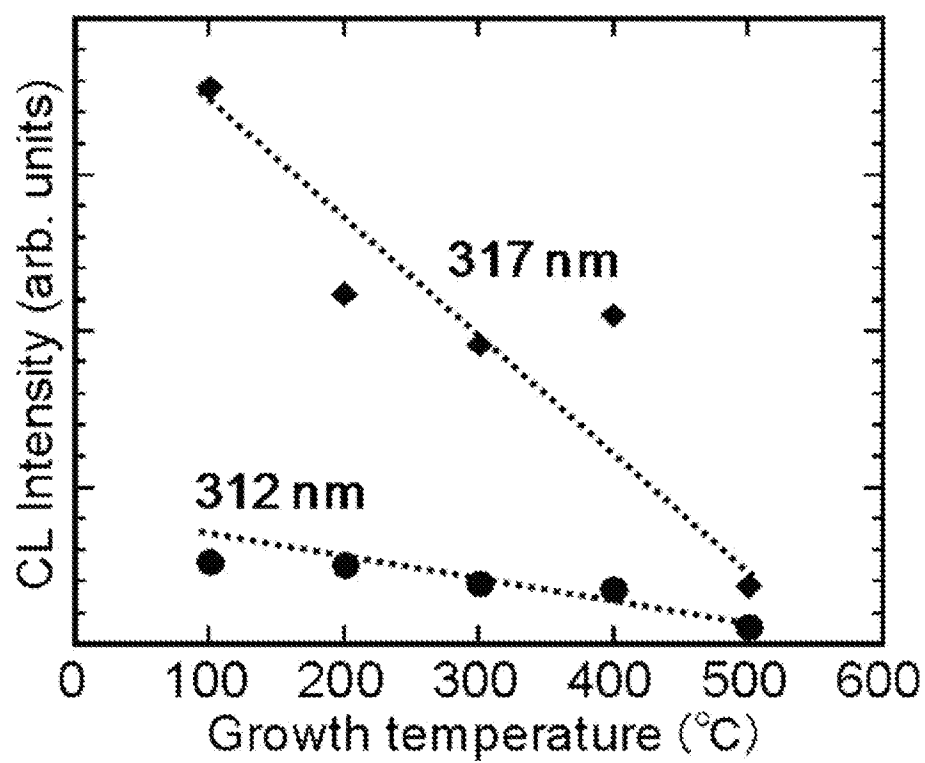
[図3]



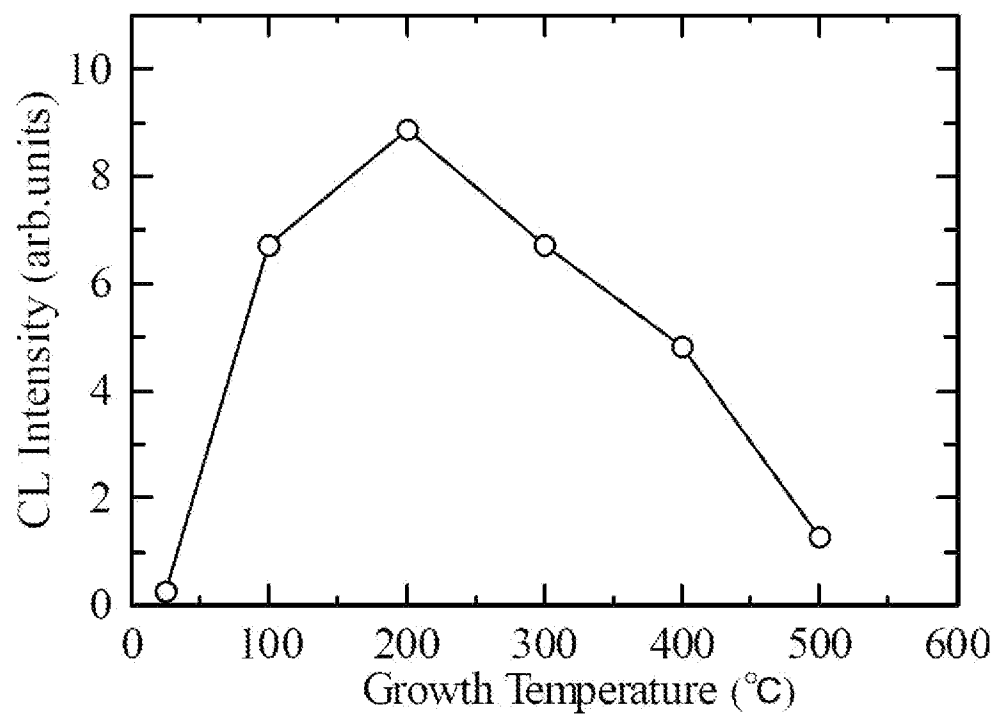
[図4]



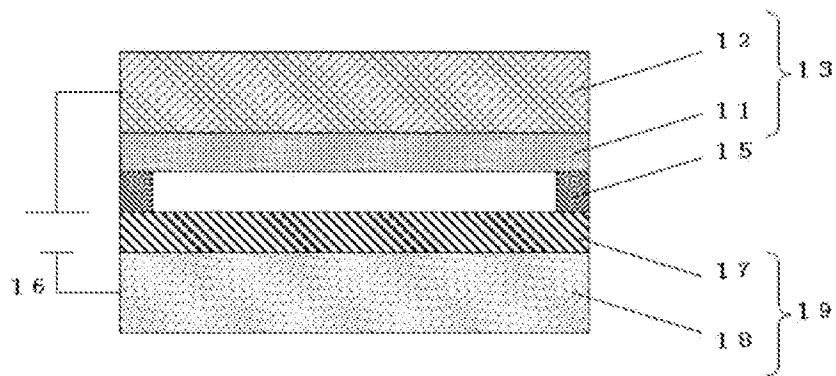
[図5]



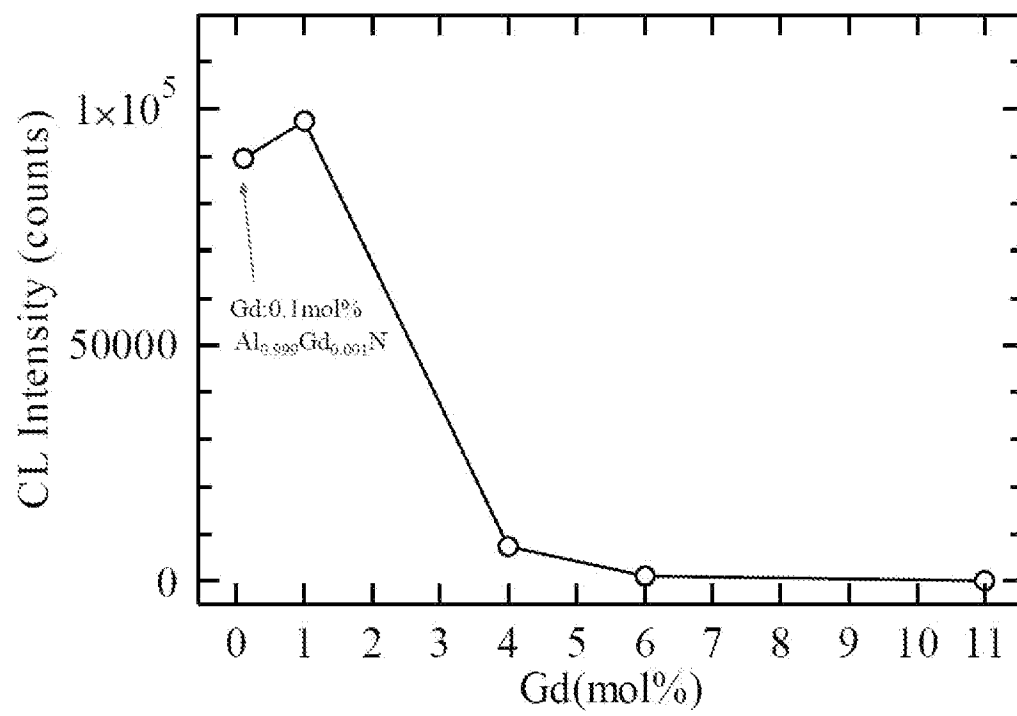
[図6]



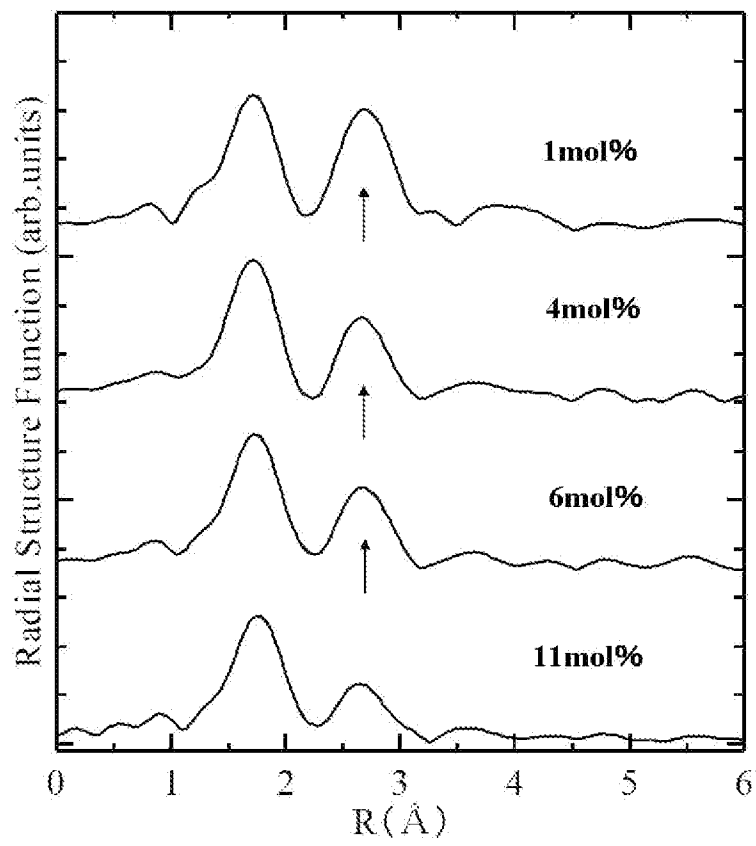
[図7]



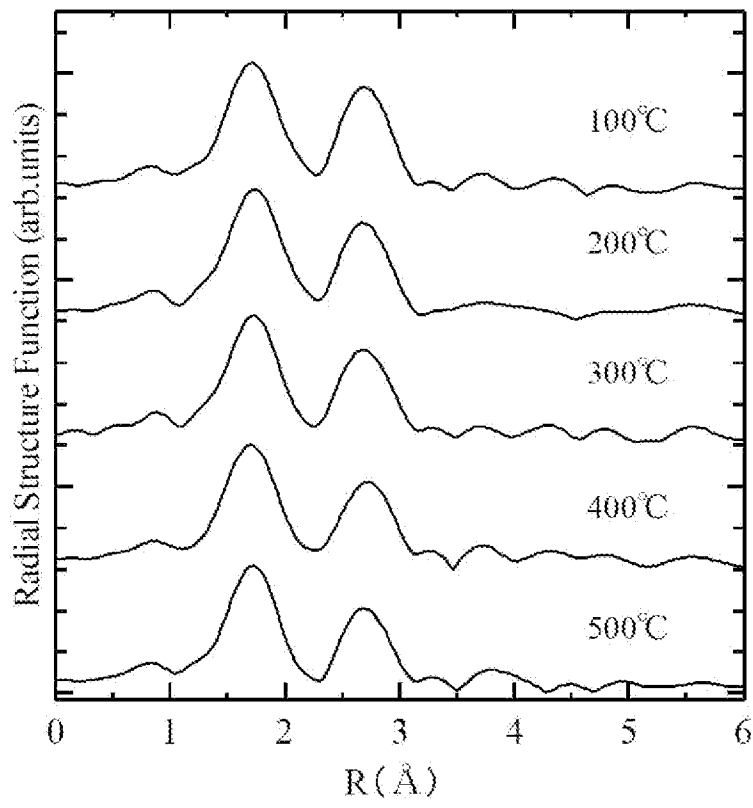
[図8]



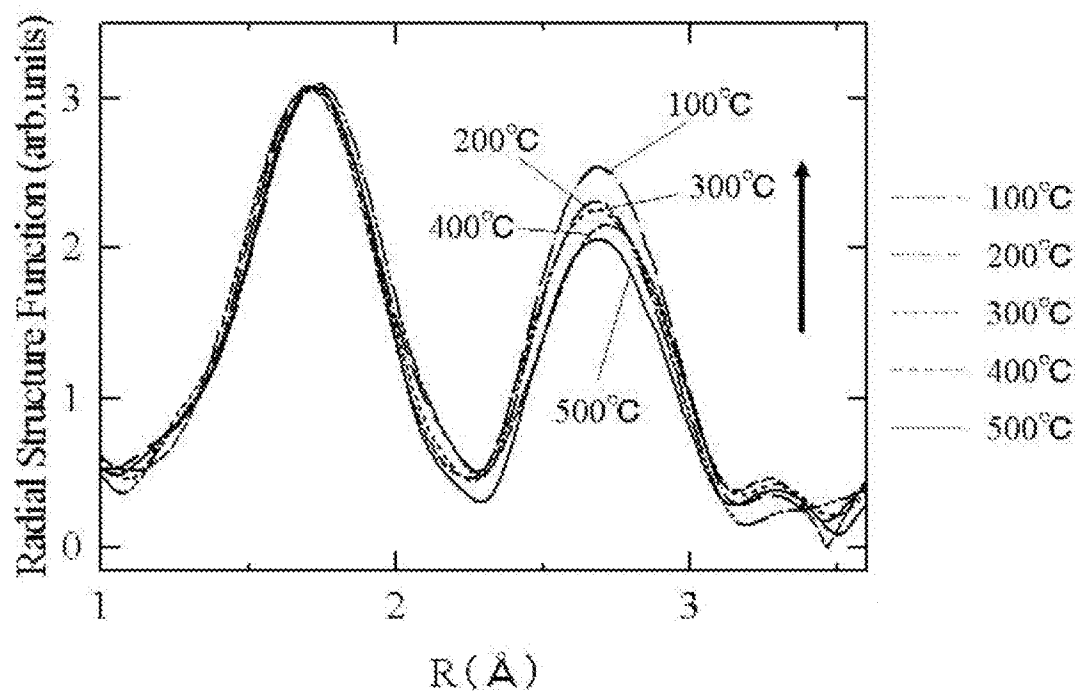
[図9]



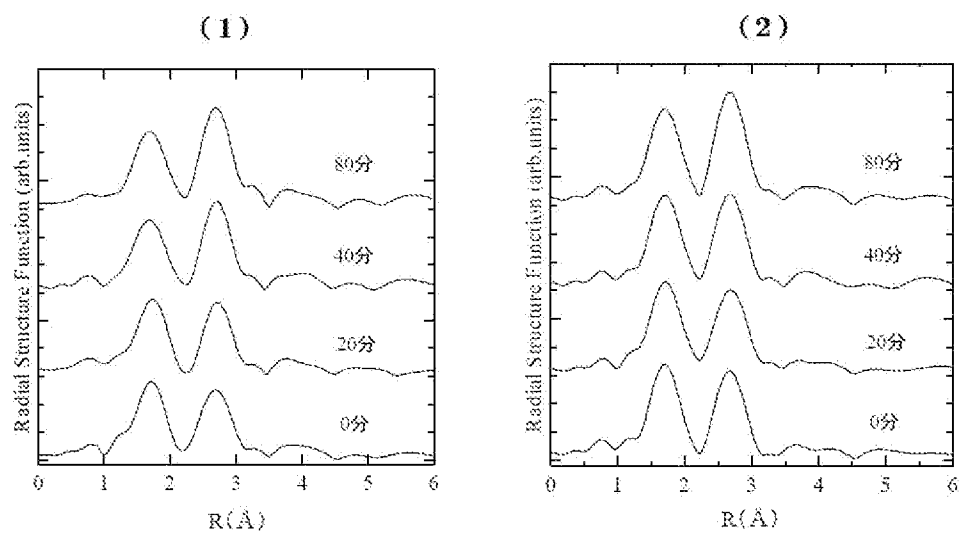
[図10]



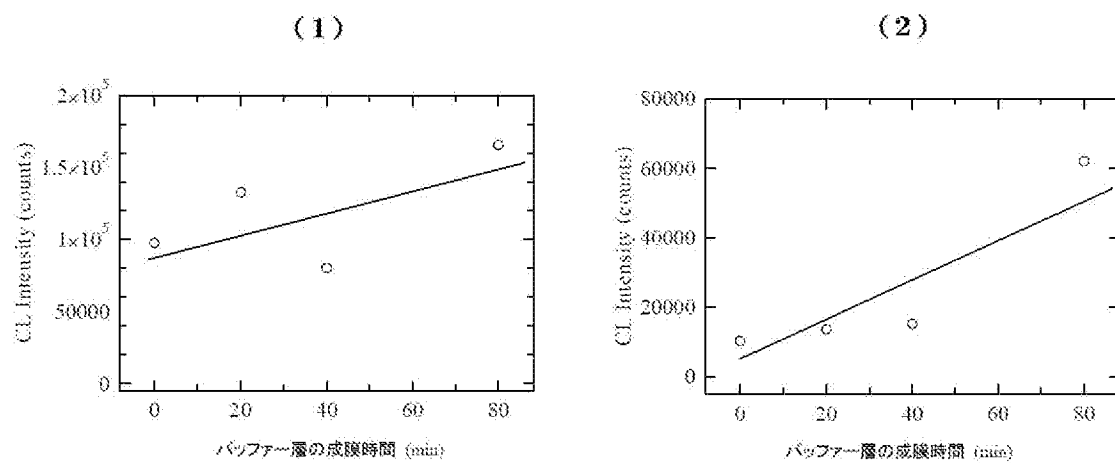
[図11]



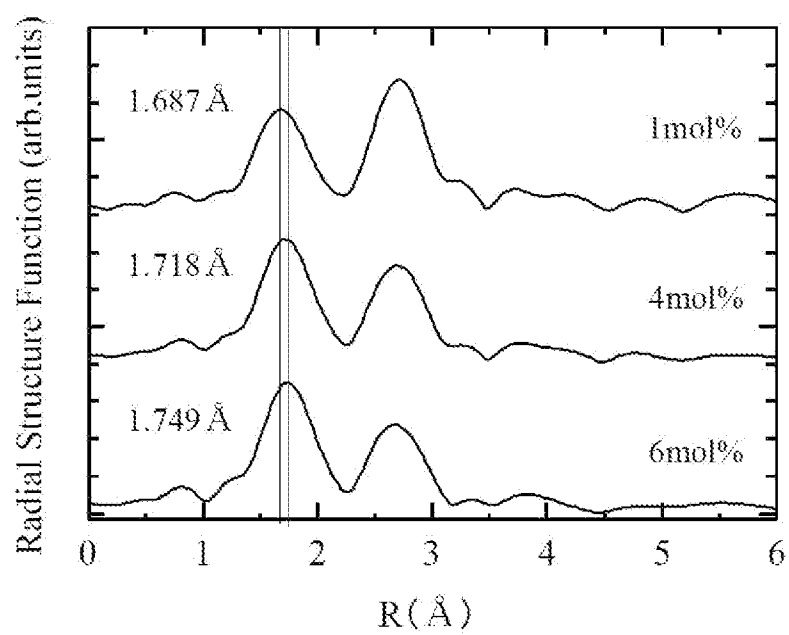
[図12]



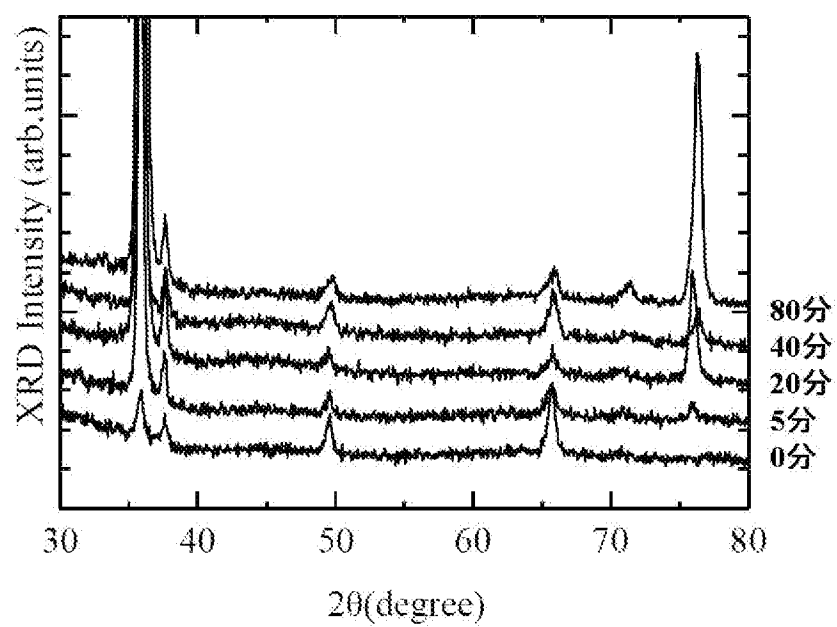
[図13]



[図14]



[図15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/004445

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/64(2006.01)i, C23C14/06(2006.01)i, C23C14/34(2006.01)i, C30B29/38(2006.01)i, H01J63/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K11/00-11/89, C23C14/00-14/58

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	A. R. ZANATTA, Optoelectronic and structural characteristics of Er-doped amorphous AlN films,	1-4, 7-9, 11-12
Y	Journal of Applied Physics, 2005.11.01, vol.98,	10
A	p.093514-1 - 093514-8	5, 6
Y	U. Vetter, Intense ultraviolet cathodoluminescence at 318 nm from Gd ³⁺ -doped AlN, Applied Physics Letters, 2003.09.15, vol.83, no.11, p.2145 - 2147	10
A	V. I. DIMITROVA, Photo-, cathodo-, and electroluminescence studies of sputter deposited AlN:Er thin films, Applied Surface Science, 2001, vol.175 - 176, p.480 - 483	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 July, 2010 (29.07.10)

Date of mailing of the international search report
10 August, 2010 (10.08.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/004445

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	F. LU, Luminescence of erbium-implanted dielectric films, Thin Solid Films, 2003, vol.425, p.171 - 174	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09K11/64(2006.01)i, C23C14/06(2006.01)i, C23C14/34(2006.01)i, C30B29/38(2006.01)i, H01J63/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09K11/00-11/89, C23C14/00-14/58

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	A. R. ZANATTA, Optoelectronic and structural characteristics of Er-doped amorphous AlN films, Journal of Applied Physics, 2005.11.01, vol.98, p.093514-1 - 093514-8	1-4, 7-9, 11-12
Y		10
A		5, 6
Y	U. Vetter, Intense ultraviolet cathodoluminescence at 318 nm from Gd ³⁺ -doped AlN, Applied Physics Letters, 2003.09.15, vol.83, no.11, p.2145 - 2147	10

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 9 . 0 7 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 8 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

柿崎 美陶

4 H

3 3 4 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	V. I. DIMITROVA, Photo-, cathodo-, and electroluminescence studies of sputter deposited AlN:Er thin films, Applied Surface Science, 2001, vol.175 - 176, p.480 - 483	1-12
A	F. LU, Luminescence of erbium-implanted dielectric films, Thin Solid Films, 2003, vol.425, p.171 - 174	1-12