

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 1 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560038

研究課題名(和文)フッ化物蛍光体を用いた真空紫外発光素子開発

研究課題名(英文)VUV Light Emitting Device based on Fluorides Thin Films

研究代表者

小野 晋吾 (ONO, SHINGO)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：40370126

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：発光素子の蛍光体開発のため、パルスレーザー堆積法により、複合フッ化物の薄膜化を行った。これらの薄膜からは、雰囲気制御を行わない真空中での堆積でも十分な発光が得られた。特にNd³⁺:LuF₃薄膜については、作製条件を最適化し微粒子を堆積させることで、相変化による応力の影響を低減させることで薄膜作製に成功した。さらに、これらの薄膜を蛍光体とし、グラフェン基板上に作製したカーボンナノファイバーの電界電子放出素子を冷陰極として用いた紫外発光素子を試作した。KMgF₃およびNd³⁺:LuF₃薄膜を蛍光体として用いた素子から、真空紫外領域での発光を確認した。

研究成果の概要(英文)：Nd³⁺:LuF₃, Nd³⁺:LuF₃ and KMgF₃ thin films were successfully grown on MgF₂(001) substrates by pulsed laser deposition method. Photoluminescence and Cathodoluminescence spectra of thin films revealed dominant peaks, which are similar to the results obtained from crystals. Ultraviolet light emitting devices were demonstrated by employing complex fluoride thin film as phosphor and carbon nanofibers field electron emitter. The heating-free device was realized by utilizing carbon nanofibers field electron emitter, which was grown by sputtering grassy carbon surface at room temperature. The devices using KMgF₃ and Nd³⁺:LuF₃ thin films shows the spectra in vacuum ultraviolet region. The output power of the devices using KMgF₃ thin film reached to 2 uW at an extraction voltage of 800 V and acceleration voltage of 1800 V, and it operated at wavelengths 140-220 nm, which is the shortest wavelength reported for solid-state phosphor devices.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用光学・量子光工学

キーワード：光学素子 発光素子 真空紫外 フッ化物 薄膜

1. 研究開始当初の背景

(1) 【真空紫外光源の応用分野】真空紫外光は、その光子エネルギーの大きさから、化学結合の切断が可能である。そのため、有害物質の分解や非熱加工、表面改質等に用いられることが多い。また最近では、理化学応用はもちろん、生体計測技術、環境計測、製品検査への利用等、その応用分野はますます拡大しており、重水素ランプの市場も、10億円を超える規模に成長している。

(2) 【真空紫外光源の現状】実用化されている真空紫外光源は、重水素ランプとバリア放電ランプのガス光源のみである。図1に示す通り、このガス光源は紫外領域で広域にわたって発光し、その出力も高いが、消費電力が大きく、大型で、寿命も短く、また高価なことが問題点としてあげられる。さらにランプであることから高温を発生し、照射物に熱影響が出ることも改善すべき点の一つである。一方で、固体の蛍光材料を用いた発光素子の短波長化研究も盛んに行われており、窒化アルミニウムガリウム (AlGaIn) を用いた LED や窒化ボロン (BN) を蛍光体とした電界放出型発光素子の研究が進んでいる。しかしこの材料を用いる限り、200nm 以下の波長領域 (真空紫外領域) で動作させることは理論上極めて難しい。

(3) 【真空紫外領域における固体蛍光材料】上述のとおり、発光素子の短波長化に向けた研究開発が窒化物を中心に進められているが、この材料では真空紫外領域での発光を得ることは難しく、他の系統の材料に目を向ける必要がある。図1に示したネオジウムイオンを添加したフッ化ランタン (Nd:LaF₃) は、現在報告されているの中では、最も短波長でレーザー発振の確認されている材料であり、真空紫外領域での発光が可能である。申請者は、この材料のシンチレータとしての応用の可能性を調べるため、時間分解分光実験を行い、その光学特性に関する詳細な報告を行っている。また、この材料と同様に発光中心として Nd を添加した Nd:LiLuF₄ についても光学特性評価を行っており、電子線励起発光に関しては、Nd:LaF₃ よりも一桁高い発光強度を

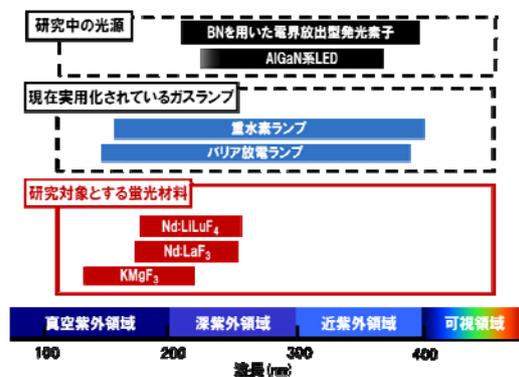


図1 現在実用化されている紫外光源と本申請において研究対象とするフッ化物蛍光体の発光領域

観測している。これ以外にも core-valence 発光により 130nm という極めて短波長で発光するフッ化カリウムマグネシウム (KMgF₃) についての評価・応用研究も行ってきた。

(4) 【電界放出素子】ディスプレイへの応用のため研究が進み、ある程度技術が確立されている電界放出素子技術を利用することで、薄型大面積で低消費電力の光源が期待できる。この電界放出素子に関しては、名古屋工業大学・種村教授がイオン照射法による室温での非常に簡易なグラファイトへのカーボンナノファイバ成長法を確立している。本研究では、この手法を用いた電界放出素子を作製し、発光素子開発を行う。以前にも申請者は、この素子を用いた電界放出型紫外光源の原理実証を行い、特許を申請している。

2. 研究の目的

本研究の目的は、「低消費電力、薄型大面積の安定で長寿命な真空紫外発光素子の開発」にあり、研究期間内にこのフッ化物発光素子の製作技術を確立する。そのために解決すべき問題点は、大きく分けて2つある。一つは、真空紫外蛍光材料の薄膜作製技術の問題であり、もう一つは電極の問題である。

【真空紫外蛍光材料の薄膜作製技術開発】申請者は、真空紫外領域におけるセンサ開発や光源開発のためフッ化物の薄膜形成についての研究を進めているが、真空紫外領域で透明度の高い高品質なフッ化物薄膜を作製することはきわめて難しく、100nm の膜厚の KMgF₃ 薄膜は、波長 140nm で 20% の透過率しか得られていない。これは、波長が短くなるにつれ、薄膜を形成する粒子による光の散乱の影響が大きくなるためであり、膜厚を大きくするにしたがって、より散乱が増え透過率は下がっていく。しかし、本研究の目標とするレベルの発光素子に用いるためには、電子の侵入深さの 300nm の厚みを持ちながら、透過率 80% 以上の薄膜が必要である。さらに、発光中心を添加する材料の場合には、薄膜化の過程において添加イオンが不活性になるという問題もあり、これも解決しなければならない問題である。

【電極の問題】発光素子開発に透明電極は欠かせないものであるが、本研究対象である真空紫外領域での透明な電極材料は、いまだ開発されていない。そのため、現在はスリット

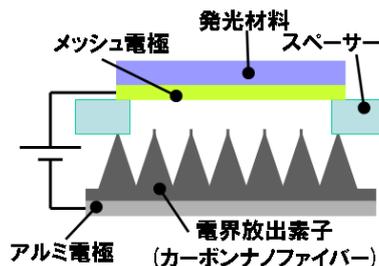


図2 フィールドエミッタを用いた紫外発光素子の模式図

やメッシュ状の金属電極を用い、図2に示すように電極の上部に発光材料を置く構成にしている。しかし、より発光効率を上げるためには、発光材料を電極の下部に配置し、透明電極を通して光を取り出す必要がある。そこで、カーボンナノチューブやフラーレンを用いた真空紫外領域で透明な電極を開発する。

このように、研究期間内にこの2つの問題を解決した紫外発光素子作製技術を確立し、変換効率、安定性、寿命(蛍光体の損傷評価)についての評価を行うとともに、蛍光材料の電子線照射時の損傷や光学特性を物理的見地から明らかにすることを旨とする。

3. 研究の方法

本研究の目的は、「低消費電力、薄型大面積の安定で長寿命な真空紫外発光素子」を実現することにある。この目的達成のためにはまずフッ化物薄膜及び電極の作製・評価が必要である。そのため、初年度はこの要素技術開発を重点的に行い、2年目からそれらを組み合わせた素子開発と平行して研究を進める。材料の薄膜化に関しては、パルスレーザー堆積法によって高品質薄膜作製を目指す。電極に関しては、メッシュやスリット電極の形状の最適化と、金属薄膜の電極開発を行う。素子作製は、蛍光体の膜厚と劣化閾値の観点から、電子の加速を最適化する構造設計を行う。

4. 研究成果

(1) フッ化物薄膜作製

① Nd³⁺:LaF₃

紫外発光素子の蛍光体に用いるため、パルスレーザー堆積法を用いてフッ化マグネシウム基板上にネオジウムイオンを添加したフッ化ランタン(Nd³⁺:LaF₃)薄膜を作製した。以前にNd³⁺:LaF₃薄膜化には成功していたが、基板温度を制御することにより、発光効率の改善に成功した。図3に示すように、これらの薄膜からは、真空紫外領域である173nmをピークとする発光スペクトルを観測した。基板温度は、400度までは高温にするほど発光効率は上昇し、600度では減衰が見られた。この最も効率のよい基板温度400度で成膜した薄膜からの蛍光寿命をF2レーザーと真空紫外ストリークカメラを用いて測定を行っ

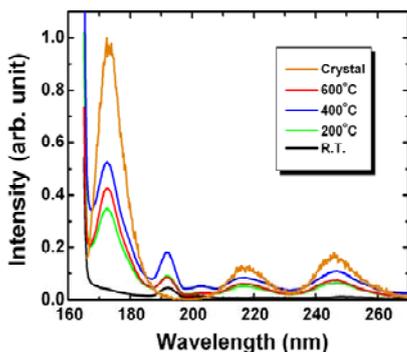


図3 パルスレーザー堆積法によって作製したNd:LaF₃薄膜からの発光スペクトル

た。その結果を図4に示す。蛍光寿命は7.8ナノ秒であり、これは、チョクラスキー法によって作製した単結晶材料から得られる蛍光寿命に極めて近い値である。そのため、高品質の薄膜が得られていると考えられる。

② KMgF₃

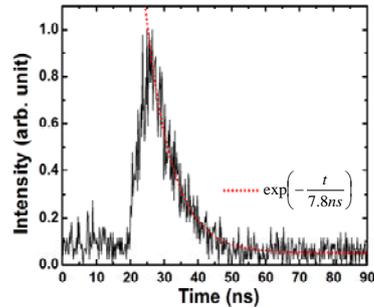


図4 パルスレーザー堆積法によって作製したNd:LaF₃薄膜の蛍光寿命

Nd³⁺:LaF₃と同様に真空紫外領域での発光材料であり、さらに発光強度の強いKMgF₃についてもパルスレーザー堆積法により薄膜化した。成膜用ターゲットにはKF:MgF₂=1:1で混合した粉末を坩堝内で熔融、凝固させたものを用い、Nd:YAGレーザーの第3高調波を照射することで、MgF₂単結晶基板上に基板温度400度で4時間成膜を行った。図5は励起用電子線の加速電圧を変えた場合のKMgF₃薄膜からの電子線励起発光スペクトルである。155nmと180nmでのcore-valence発光特有のピークを観測し、140~220nmでの発光を確認した。加速電圧10kVまでは発光強度は加速電圧の増加に比例して大きくなり、15kVでは減衰している。これは、薄膜への電子の侵入深度が膜厚(300nm)をこえたためであり、10kVの加速電圧の電子を用いる素子に対しては十分な膜厚である。

③ Nd³⁺:LuF₃

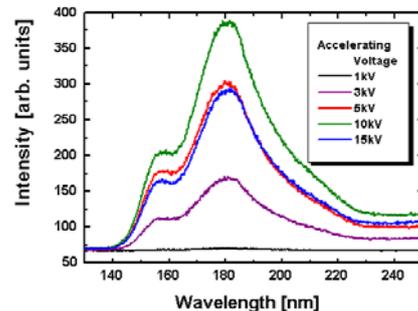


図5 パルスレーザー堆積法によって作製したKMgF₃薄膜からの電子線励起発光スペクトル

ターゲットには、LuF₃:NdF₃ = 9:1の割合で混合した粉末を圧縮したペレットを用いた。照射するレーザーには、これまでと同様にNd:YAGレーザーの第3高調波(355nm)を用い、基板温度を400度に設定して成膜を行った。図6に作製した薄膜のSEM像を示す。薄膜上にPLD特有のドロップレットが多数観測され、大きいものには亀裂が見られた。これは、Nd³⁺:LuF₃が融点より低い温度で構造相転

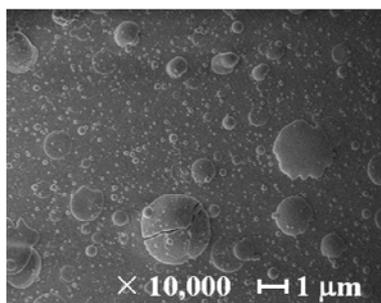


図 6 パルスレーザー堆積法によって作製した Nd:LuF₃ 薄膜の電子顕微鏡像

移を起こすことに起因し、冷却過程で発生する応力によって引き起こされる。しかし、薄膜を形成する粒子は小さいためか、亀裂は観測されず、XRD の結果を見ても良好な結晶性が観測された。

図 7 は、薄膜からの電子線励起発光スペクトルである。Nd³⁺イオンの 5d-4f 遷移に起因する 179 nm、223 nm、250 nm での発光が観測された。

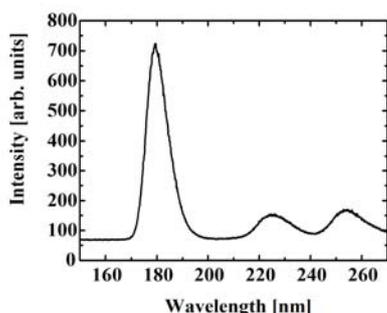


図 7 Nd:LuF₃ 薄膜の電子励起発光スペクトル

図 8 に時間分解分光の結果を示す。179nm の発光寿命は 7.6ns であり、単結晶と同程度であり、紫外発光材料として十分な品質が得られている。

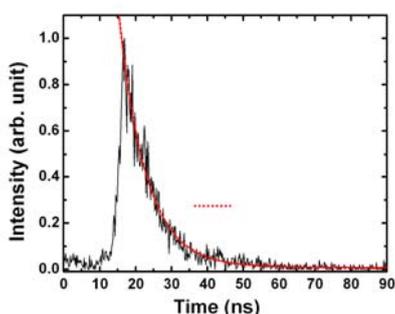


図 8 Nd:LuF₃ 薄膜の発光寿命

(2) 電界電子放出素子を用いた発光素子

図 9 に薄膜を蛍光体とし、アノード電極に銅のスリット電極を用い、カーボンナノファイバーを冷陰極電子源とした電界電子放出型紫外発光素子の模式図を示す。スリット電極とカーボンナノファイバー間に引出電圧を印加することにより電子源から放出した電子は、加速電圧により薄膜に向けて加速、衝突することで、電子線励起発光を起こす。薄膜から発生した紫外光は MgF₂ 基板を透過し

て外部に取り出す。カーボンナノファイバー作製にはグラファイト基板に Ar+イオンビームを照射する簡便な手法を用いており、室温で作製可能である。

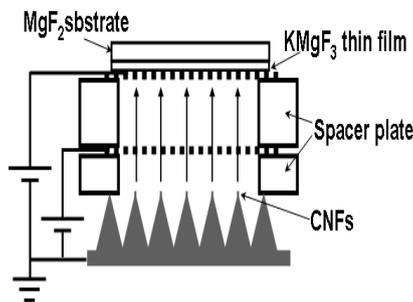


図 9 フッ化物薄膜を蛍光体としたフィールドエミッション型発光素子

図 10 は KMgF₃ 薄膜を蛍光体として用いた素子からの発光スペクトルであり、155、180nm 付近に 2 つのピークを持つ 140 から 210 nm に及ぶ真空紫外領域での幅広い発光を確認した⁷⁾。また、1000V から 2500V までの加速電圧を印加し、素子からの発光量が加速電圧の 3 乗に近い値での依存を示しながら非線形に応答することを見出した。これは、薄膜への電子の侵入堆積の加速電圧への依存に関係していると考えられる。

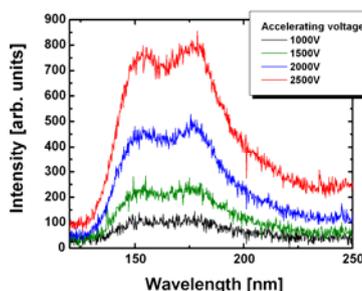


図 10 KMgF₃ 薄膜を用いた素子からの発光スペクトル

図 11 は Nd³⁺:LuF₃ 薄膜を蛍光体として用いた素子からの発光スペクトルである。Nd³⁺:LuF₃ 薄膜を蛍光体とした場合、薄膜の電子線励起発光と同じ 179 nm、223 nm、250 nm での発光が得られた。

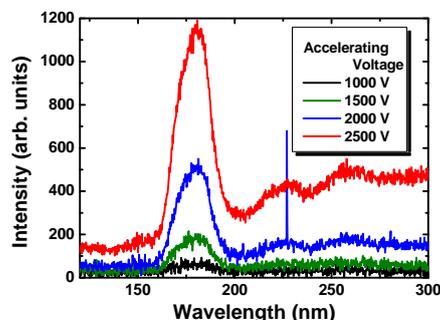


図 11 Nd³⁺:LuF₃ 薄膜を蛍光体として用いた素子からの発光スペクトル

このような電界放出型素子は冷陰極を用いているため熱を発生せず、ディスプレイにも応用されるように大面積化が可能であるな

どの利点が挙げられる。この技術に加えて、固体材料である複合フッ化物材料を蛍光体として用いた本研究により、我々は真空紫外領域で動作可能で、安定で長寿命な光源を期待できるようになった。このような光源は、水銀ランプのように環境負荷の大きい材料を用いていないという点からも幅広い分野への応用が期待できる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① "Optical characteristic improvement of neodymium-doped lanthanum fluoride thin films grown by pulsed laser deposition for vacuum ultraviolet application," M. Ieda, T. Ishimaru, S. Ono, K. Yamanoi, M. Cadatal, T. Shimizu, N. Sarukura, K. Fukuda, T. Suyama, Y. Yokota, T. Yanagida, A. Yoshikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 51, 022603-022603-3 (2012). 査読有り
- ② "Filterless Ultraviolet Detector Based on Cerium Fluoride Thin Film Grown by Pulsed Laser Deposition," M. Ieda, T. Ishimaru, S. Ono, N. Kawaguchi, K. Fukuda, T. Suyama, Y. Yokota, T. Yanagida, and A. Yoshikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 51, 062202-062202-3 (2012). 査読有り
- ③ "Vacuum Ultraviolet Photoconductive Detector Based on Pulse Laser Deposition-Grown Neodymium Fluoride Thin Film", T. Ishimaru, M. Ieda, S. Ono, Y. Yokota, T. Yanagida, A. Yoshikawa, *Thin Solid Films*, 534, 12-14(2013). 査読有り
- ④ "Structural and optical properties of neodymium-doped lutetium fluoride thin films grown by pulsed laser deposition", M. Ieda, T. Ishimaru, S. Ono, K. Yamanoi, M. Cadatal, T. Shimizu, N. Sarukura, Y. Yokota, T. Yanagida, A. Yoshikawa, *Opt. Mater.*, 35, 2329-2331(2013). 査読有り
- ⑤ "Vacuum ultraviolet field emission lamp utilizing KMgF₃ thin film phosphor", M. Yanagihara, Z. Yusop, M. Tanemura, S. Ono, T. Nagami, K. Fukuda, T. Suyama, Y. Yokota, T. Yanagida, A. Yoshikawa, *APL Mater.*, 2, 046110(2014). 査読有り

[学会発表] (計 件)

- ① "Ultraviolet Field emission lamp using non-doped, Ce-doped and Pr-doped CaF₂ Thin Films," T. Ishimaru, M. Ieda, Z. Yusop, M. Tanemura, S. Ono, T. Nagami, N. Kawaguchi, S. Ishizu, K. Fukuda, T. Suyama, Y. Yokota, T. Yanagida, A. Yoshikawa, International Union of Materials Research Societies-International Conference in

Asia (IUMRS-ICA), Korea, August 26-31, 2012, paper MoP089.

- ② "Evaluation of Nd³⁺:LuLiF₄ Single Crystal by Measurement of Two Photon Absorption Coefficient," N. Yoshida, S. Ono, M. Ota, K. Fukuda, T. Suyama, Y. Yokota, T. Yanagida, A. Yoshikawa, International Union of Materials Research Societies-International Conference in Asia (IUMRS-ICA), Korea, August 26-31, 2012, paper MoP652.
- ③ "Luminescence and Lifetime Properties of Nd³⁺:LaF₃ Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition for Vacuum Ultraviolet Application," M. Ieda, T. Ishimaru, S. Ono, K. Yamanoi, M. Cadatal-Raduban, T. Shimizu, N. Sarukura, K. Fukuda, T. Suyama, Y. Yokota, T. Yanagida, A. Yoshikawa, International Union of Materials Research Societies-International Conference in Asia (IUMRS-ICA), Korea, August 26-31, 2012, paper MoP676.
- ④ "Photoconductive Properties of CeF₃ and YbF₃ Thin Films as UV Sensor," N. Yoshida, M. Ieda, T. Ishimaru, S. Ono, N. Kawaguchi, K. Fukuda, T. Suyama, Y. Yokota, T. Yanagida, A. Yoshikawa, International Union of Materials Research Societies-International Conference in Asia (IUMRS-ICA), Korea, August 26-31, 2012, paper TuP082.
- ⑤ "Filterless Vacuum Ultraviolet Photoconductive Detector Fabricated on NdF₃ Thin Film," M. Ieda, T. Ishimaru, S. Ono, Y. Yokota, T. Yanagida, A. Yoshikawa, The Institute of Electrical and Electronics Engineers Photonics Conference (IPC), California, September 23-27, 2012, paper TuT3.
- ⑥ "Control of microstructures by two interfered femtosecond laser pulses using biprism," O. Konda, T. Sato, F. Itoigawa, S. Ono, M. Ota, The Conference on Laser and Electro-Optics Pacific Rim (CLEO PR), Kyoto, June 30-July 4, 2013, paper WPE-10.
- ⑦ "Luminescence and Lifetime Properties of Nd³⁺:LaF₃ Thin Film Grown by Pulsed Laser Deposition," Naoki Yoshida, Mirai Ieda, Shingo Ono, Kohei Yamanoi, Toshiko Shimizu, Nobuhiko Sakura, Yuui Yokota, Takayuki Yanagida, Akira Yoshikawa, The Conference on Laser and Electro-Optics Pacific Rim (CLEO PR), Kyoto, June 30-July 4, 2013, paper WPE-13.
- ⑧ "Optical Properties of Ce³⁺:LiCaAlF₆ Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition," Masahiro Yanagihara,

- Shingo Ono, Toshihiko Shimizu, Nobuhiko Sarukura, Yuui Yokota, Takayuki Yanagida, Akira Yoshikawa, The Conference on Laser and Electro-Optics Pacific Rim (CLEO PR), Kyoto, June 30-July 4, 2013, paper WPE-16.
- ⑨ “Vacuum Ultraviolet Light Emitting Device Consisting of Nd³⁺:LuF₃ Thin Film as Phosphor,” Takayuki Tsuji, Mirai Ieda, Shingo Ono, Yuui Yokota, Takayuki Yanagida, Akira Yoshikawa, The Conference on Laser and Electro-Optics Pacific Rim (CLEO PR), Kyoto, June 30-July 4, 2013, paper TuPK-2.
- ⑩ “Basic luminescence and radiation response properties of Ce:LiCaAlF₆ crystalline films” Y. Fujimoto, T. Yanagida, M. Yanagihara, S. Ono, K. Fukuda, 12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-12), Tsukuba, November 4-8, 2013, paper 5PN-32.
- ⑪ “Shape control of periodic microstructures by two interfered laser pluses,” Osamu Konda, Takumi Sato, Fumihiro Itoigawa, Shingo Ono, Michiharu Ota, The International Congress on Laser Advanced Materials Processing (LAMP), Niigata, July 23-26, 2013, paper We2-0L-9.
- ⑫ “Growth of Nd³⁺-ion doped fluoride thin films by pulsed laser deposition,” Naoki Yoshida, Mirai Ieda, Shingo Ono, Kohei Yamanoi, Toshihiko Shimizu, Nobuhiko Sarukura, Yuui Yokota, Takayuki Yanagida, Akira Yoshikawa, The International Congress on Laser Advanced Materials Processing (LAMP), Niigata, July 23-26, 2013, paper We3-0L-5.
- ⑬ “The growth of NdF₃ and YbF₃ thin films by pulsed laser deposition for VUV detectors,” Takayuki Tsuji, Tatsuya Ishimaru, Shingo Ono, Yuui Yokota, Takayuki Yanagida, Akira Yoshikawa, The International Congress on Laser Advanced Materials Processing (LAMP), Niigata, July 23-26, 2013, paper P-29.
- ⑭ “Evaluation of Ce³⁺:LiCaAlF₆ Single Crystal by Using Femtosecond Laser Pulses” N. Yoshida, K. Toyama, S. Ono, T. Hayashi, M. Ota, T. Yanagida, Y. Yokota, and A. Yoshikawa, International Union of Materials Research Societies-International Conference in Asia (IUMRS-ICA), Bangalore, India, December 16-20, 2013, paper 06-Oral-7.
- ⑮ “Optical properties of Nd³⁺:LuF₃ Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition

for Vacuum-Ultraviolet Light Source” N. Yoshida, T. Tsuji, S. Ono, Y. Yokota, T. Yanagida, and A. Yoshikawa, International Union of Materials Research Societies-International Conference in Asia (IUMRS-ICA), Bangalore, India, December 16-20, 2013, paper 06-Poster-17.

〔図書〕 (計 1 件)

- ① 「先端個体レーザー」第2章 固体レーザーの基礎, 社団法人レーザー学会編, オーム社, 平成23年12月25日発行.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称: レーザ加工方法
 発明者: 太田道春、高橋秀知、榊原伸哉、糸魚川文広、小野晋吾
 権利者: アイシン精機
 種類: 特許
 番号: 2014-028268
 出願年月日: 2014/2/18
 国内外の別: 国内

○取得状況 (計 1 件)

名称: 殺菌用光源
 発明者: 小野晋吾、須山敏尚
 権利者: 国立大学法人名古屋工業大学、株式会社トクヤマ
 種類: 特許
 番号: 特許第5188480号
 取得年月日: 平成25年2月1日
 国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等
<http://ono-lab.web.nitech.ac.jp/pages/books.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小野 晋吾 (ONO, Shingo)
 名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号: 40370126