

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年12月31日 (31.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/000971 A1

- (51) 国際特許分類: C09K 11/06, H05B 33/14, H01L 33/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/005648
- (22) 国際出願日: 2003年5月6日 (06.05.2003)
- (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2002-178449 2002年6月19日 (19.06.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒100-8921 東京都千代田区霞が関一丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 村瀬 至生 (MURASE, Norio) [JP/JP]; 〒563-8577 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所 関西センター内 Osaka (JP). 安藤 昌儀 (ANDO, Masanori) [JP/JP]; 〒563-8577 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所 関西センター内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 三枝 英二, 外 (SAEGUSA, Eiji et al.); 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜 T N K ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SEMICONDUCTOR SUPERFINE PARTICLE PHOSPHOR AND LIGHT EMITTING DEVICE

(54) 発明の名称: 半導体超微粒子蛍光体および発光デバイス

(57) Abstract: A novel phosphor material that exhibits a brightness superior to that of conventional rare earth ion dispersion phosphor and is excellent in light resistance, aging stability, etc.; and a light emitting device of high brightness including the phosphor material and an excited ultraviolet light source corresponding to the properties thereof. In particular, a phosphor comprising a silicic solid matrix and, dispersed therein in a concentration of  $5 \times 10^{-4}$  to  $1 \times 10^{-2}$  mol/lit., semiconductor superfine particles of 1.5 to 5 nm diameter exhibiting a luminous efficiency of fluorescence of 3% or higher; and a light emitting device including the phosphor and a light source having an excited light of 3 to 800 W/cm<sup>2</sup> intensity.

(57) 要約: 本発明は、従来の希土類イオン分散蛍光体に優る輝度を有し、しかも耐光性、経時安定性などに優れた新規な蛍光体材料、およびこのような蛍光体材料とその特性に応じた励起紫外光源を用いて、高輝度の発光デバイスを提供する。ケイ素を含む固体マトリックス中に蛍光発光効率3%以上、直径1.5~5ナノメートルの半導体超微粒子を $5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル/リットルの濃度で分散させてなる蛍光体、並びに該蛍光体及び強度3~800ワット/平方センチメートルの励起光を有する光源を含む発光デバイス等に関する。



WO 2004/000971 A1

## 明 細 書

## 半導体超微粒子蛍光体および発光デバイス

5

技術分野

本発明は、蛍光（フォトルミネッセンス）発光半導体超微粒子をマトリックス中に分散させた蛍光体と、これを使用するディスプレイパネルなどの発光デバイスに関する。

10

背景技術

現在進行中の情報技術革命において、表示素子とその集合体であるディスプレイなどの光デバイスは、各種の機器類と人間とを仲立ちする重要な役割を果たしている。この様な表示素子の高輝度化、高精細化に対する要求は止まるところを知らず、しかもできるだけ薄く、軽く、消費エネルギーが少ないことが要求されている。この様な要求に応えるためには、発光効率が高く、高輝度の蛍光体が不可欠である。

15

これまで、蛍光体としては主として希土類イオンや遷移金属イオンを分散させた無機マトリックスが用いられてきた。その研究は膨大な量にのぼり、今日においてもたえず改良されてきている。これは、希土類イオンや遷移金属イオンが、有機色素に比べて光照射による劣化や経時変化が少ないという特徴を備えているためである。しかしながら、希土類イオンや遷移金属イオンの遷移は、多くの場合禁制遷移の性格を有し、このため発光寿命は、1 ミリ秒程度である。従って、輝度を上げようとして強い励起光を照射しても、それを素早く必要な光に変換することができず、輝度飽和という現象が起きる。この現象は、希土類イオンや遷移金属イオンを使用する場合の輝度上昇の大きな障害となっている。この様な状況を打破するために、これまでの延長線上にはない新たな蛍光材料が強く求められている。

20

25

一方、近年、表面処理を施した半導体超微粒子が高効率の発光を示すことが見出され、注目されている。この半導体超微粒子は、II-VI 族化合物が代表的なも

のであり、直径は数ナノメートル程度である。これらは、いわゆる量子サイズ効果を示し、粒子が小さいほどバンドギャップが広がるという性質がある。このため、同じ波長の紫外線を照射しても粒径によって発光色が変わり、粒子が小さいほど短波長の発光を示す。例えば、テルル化カドミウムの場合には、直径5ナノメートル程度の粒子では、黄色と赤色との混じった発光を示し、直径3ナノメートル程度の粒子では、緑色の発光を示す。これらの半導体超微粒子の発光では、発光寿命はおよそ10ナノ秒程度である。このため、前記の希土類イオンや遷移金属イオン系の蛍光体と比較すると、励起光を5桁も素早く必要な光に変換し、再び光を吸収、放出できるので、著しく輝度を高くできる。さらに、励起光のON、OFFに素早く追随するという利点もある。

但し、このような半導体超微粒子は、粒径が小さいために比表面積が大きく、このため表面処理により表面欠陥を減らし無輻射失活を抑えることが、発光効率を上げるために重要である。この表面処理法には、硫黄を含む化合物が好適に用いられている。例えば、チオールなどの有機界面活性剤や硫化亜鉛などが代表的なものである。これらの化合物を用いて表面を良好に被覆された半導体超微粒子は、非常に明るいために、最近の研究では、粒子1個毎からの発光を別々に検出して分光できることが示されている。これは、希土類や遷移金属蛍光体では達成できない、優れた特性であるといえる。さらに、半導体超微粒子は、バンドギャップより波長の短い、即ちエネルギーの高い1つの波長の光を照射すれば、粒径に応じて様々な発光色を示すという大きな利点がある。つまりこの蛍光体は、励起波長を自由に選択でき、同じ材料でも粒径を変えることで必要な波長の発光が得られると言う利点がある。

この様な半導体超微粒子は、現在コロイド法によって作製されており、水溶液中で作製されるものと非水溶媒中で作製されるものの2種類がある。

水溶液中で作製されるものとしては、蛍光発光効率数%のテルル化カドミウムが代表的なものとして知られている(ガオら、ジャーナル オブ フィジカル ケミストリー、ビー、102巻、8360ページ(1998年))。ここでの発光効率の値は、モル吸光係数と発光効率とが既知の色素分子と比較することにより、既報の方法(ドーソンら、ジャーナル オブ フィジカル ケミストリー、72巻、3251ページ)

ジ(1968年))により算出した値である。

しかしながら、この方法で作製した半導体超微粒子は、水溶液中で界面活性剤により安定化されて分散しており、本質的に界面活性剤なしに水に単分散し得ないために、分散の濃度を上げることが困難である。

- 5 非水溶媒中での作製方法として、有機金属の熱分解を用いて超微粒子を作製する方法が知られている(バベンディーら、ジャーナル オブ フィジカル ケミストリー、ピー、101 巻、9463 ページ(1997年))。この方法では、例えば、セレン化カドミウム超微粒子では 20%を超える発光効率が得られるという利点があり、しかも得られた超微粒子自体は水に不溶であるが、表面をイオン性の有機分子に置換することで水に単分散し、先に説明した水溶液から得られるテルル化カドミウムと同様に扱うことができる。しかしながら、この方法では高価で複雑な実験装置を必要とする。しかもこのようにして作製された超微粒子は、水の中ではたいていの場合、数時間程度しか安定ではいられないという欠点があり、これが、非水溶媒中で得られた粒子の実用化を妨げている大きな要因となっている。
- 10
- 15 以上の通り、溶液中の表面被覆半導体超微粒子は、非常に明るく発光するが、不安定である。例えば水溶液法で作られたテルル化カドミウム超微粒子でもそのままの形態では、大気中、室温で通常 2 週間程度で凝集し、沈殿してしまう。そのため、発光性能を長期間維持することができず、工学材料としての実用性に欠けるものであった。
- 20 このため、上記の表面被覆半導体微粒子を固体マトリックス中に担持し、安定化する方法が幾つか試みられてきた。例えば、有機物からなるポリマー中に固定する方法が報告されている(バベンディーら、アドバンスト マテリアル、12 巻、1103 ページ(2000))。しかしながら、マトリックスとして用いるポリマーは、ケイ素を含むガラス材料に比べて、耐光性、耐熱性などに劣り、しかも水や酸素を
- 25 少しずつ透過させるので、固定化された超微粒子は、徐々に劣化するという問題点がある。また、無機材料である超微粒子と有機材料であるポリマーとの混合状態では、超微粒子の分散濃度を上げると凝集を生じやすく、発光材料としての特性が低下する傾向がある。

この様なポリマーマトリックスの欠点を克服するために、テトラアルコキシシ

ランを用いたゾル-ゲル法により、ガラスマトリックス中に超微粒子を分散させることも試みられている（セルバンら、アドバンスド マテリアル、13 巻、985 ページ(2001)）。しかしながら、この方法は、超微粒子が水溶性ではないために、用いるゾル-ゲル法の手段が限られることとなり、しかもゲル状のものしか得られない。さらに、ガラスマトリックス中の超微粒子の分散濃度も、上限が 0.1 体積% 程度（粒子径を 3 ナノメートルとした場合、 $1 \times 10^{-4}$  モル/リットル程度）と低く、現在使われている希土類や遷移金属蛍光体よりも強い発光強度を得るためには十分な濃度ではない。

## 10 発明の開示

本発明は、従来の希土類イオン分散蛍光体に優る輝度を有し、しかも耐光性、経時安定性などに優れた新規な蛍光体材料を提供することを主な目的とする。

さらに、本発明は、この様な蛍光体材料を用いて、高輝度などの優れた特性を發揮する、ディスプレイパネルなどの発光デバイスを提供することをも目的とする。

本発明者は、前述の従来技術の問題点を考慮しつつ、鋭意検討を重ねた結果、ゾル-ゲル法を利用して、ケイ素を含むマトリックス中に蛍光発光性半導体超微粒子を特定範囲の高濃度で担持させることにより、公知の蛍光体を上回る輝度特性を有する新規な蛍光体を得ること成功した。

20 本発明者は、さらに、この様な蛍光体に対して、適切な強さの紫外光を照射することにより、高性能の発光デバイスを作製することにも成功した。

すなわち、本発明は、下記の半導体超微粒子蛍光体、発光デバイス等を提供する。

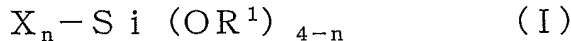
25 項 1 ケイ素を含む固体マトリックス中に、蛍光発光効率 3% 以上、直径 1.5~5 ナノメートルの半導体超微粒子が  $5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}$  モル/リットルの濃度で分散してなる蛍光体。

項 2 ケイ素を含む固体マトリックスが、ゾル-ゲル法により形成されたガラスマトリックスである項 1 に記載の蛍光体。

項 3 ケイ素を含む固体マトリックスが、有機アルコキシシランを用いたゾル-

ゲル法により形成されたガラスマトリックスである項2に記載の蛍光体。

項4 有機アルコキシシランが、式：



- (式中、Xは $CH_2=CH-$ で示される基、オキシランを含む基、 $H_2NC_mH_{2m}$   
5  $-$ で示される基、 $CH_2=C(CH_3)COOC_pH_{2p}-$ で示される基、 $HSC_q$   
 $H_{2q}-$ で示される基、又はフェニル基、 $R^1$ は低級アルキル基、nは1、2又は  
3、mは1～6の整数、pは1～5の整数、qは1～10の整数を示す)

で表される化合物である項3に記載の蛍光体。

- 項5 ケイ素を含む固体マトリックス中に、半導体超微粒子が実質的に単分散し  
10 てなる項1～4のいずれかに記載の蛍光体。

項6 半導体超微粒子が、テルル化カドミウム超微粒子、テルル化亜鉛超微粒子、  
セレン化亜鉛超微粒子、セレン化カドミウム超微粒子、硫化カドミウム超微粒子、  
ヒ化インジウム超微粒子、リン化インジウム超微粒子からなる群から選ばれる少  
なくとも1つである項5に記載の蛍光体。

- 15 項7 半導体超微粒子がテルル化カドミウム超微粒子であり、該超微粒子が過塩  
素酸カドミウム水溶液に界面活性剤を加え、さらにテルル化水素又はテルル化水  
素ナトリウムを加え還流して得られたものである項6に記載の蛍光体。

項8 ケイ素を含む固体マトリックス中の半導体超微粒子の濃度が $1 \times 10^{-3} \sim 8 \times$   
 $10^{-3}$ モル/リットルである項1に記載の蛍光体。

- 20 項9 項1に記載の蛍光体と強度3～800ワット/平方センチメートルの励起光を  
発する光源とを含む発光デバイス。

項10 項1に記載の蛍光体と、水銀ランプ、半導体発光ダイオード、半導体レ  
ーザー及び固体レーザーからなる群から選ばれる光源を含む発光デバイス。

- 項11 光源が半導体発光ダイオード、半導体レーザー又は固体レーザーである  
25 項10に記載の発光デバイス。

項12 光源が、励起波長200ナノメートル以上400ナノメートル未満の紫  
外半導体発光ダイオード、又は励起波長200ナノメートル以上400ナノメ  
ートル未満の紫外半導体レーザーである項9～11のいずれかに記載の発光デバイ  
ス。

- 項 1 3 光源が、間欠的にパルス発振する光源である項 9～1 2 のいずれかに記載の発光デバイス。
- 項 1 4 項 1 に記載の蛍光体の励起波長での光学濃度 (optical density:OD) が、 $0.7 < OD < 5$  である項 9～1 3 のいずれかに記載の発光デバイス。
- 5 項 1 5 発光デバイスが、ディスプレイパネル又は照明である項 9～1 4 のいずれかに記載の発光デバイス。
- 項 1 6 項 1 に記載の蛍光体の粉砕物、水溶性感光性樹脂、及び水を含むスラリーを基体上に塗布し、光照射により樹脂を硬化させることを特徴とするディスプレイパネルの製造方法。
- 10 項 1 7 項 1 に記載の蛍光体からなる薄膜。
- 項 1 8 膜厚が 10 ミクロン以下である項 1 7 に記載の薄膜。
- 項 1 9 有機アルコキシシランを用いたゾルーゲル法を用いる、項 1 に記載の蛍光体からなる薄膜の形成方法。
- 項 2 0 有機アルコキシシランを用いたゾルーゲル法により、基体上に項 1 に記載の蛍光体からなる薄膜を形成する方法。
- 15 項 2 1 ケイ素を含むマトリックス中に半導体超微粒子を固定した後に、還元性ガスに晒すことを特徴とする項 1 に記載の蛍光体の製造方法。
- 項 2 2 有機アルコキシシランを用いたゾルーゲル法により、半導体超微粒子をケイ素を含むマトリックス中に固定した後、水素ガスまたは硫化水素ガスに晒すことを特徴とする項 2 1 に記載の蛍光体の製造方法。
- 20 項 2 3 項 2 1 又は 2 2 に記載の製造方法により製造される蛍光体。
- 項 2 4 項 2 3 に記載の蛍光体及び強度 3～800 ワット/平方センチメートルの励起光を発する光源とを含む発光デバイス。

25

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、半導体超微粒子を分散したケイ素を含む固体マトリックスの作製反応を示す模式図である。図中の R は、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ を示す。

図 2 は、ケイ素を含む固体マトリックス中にテルル化カドミウム超微粒子を分散させた本発明の蛍光体に対し紫外光を照射した場合の、照射時間と発光強度増

大との関係を示すグラフである。

図3は、ケイ素を含む固体マトリックスの原料となるメルカプトプロピルトリメトキシシラン (MPS) の構造式を示す図面である。

5

#### 発明の詳細な説明

本発明による蛍光体は、ケイ素などを含むマトリックス中に半導体超微粒子を分散させた形態を有する。

また、本発明による発光デバイスは、この蛍光体と適切な励起光強度を有する光源と光学系とからなる。

10 以下、半導体超微粒子、マトリックス、励起光源および発光デバイスについて、順次説明する。

#### 1. 半導体超微粒子

半導体超微粒子としては、直接遷移を示す II-VI 族半導体であって、可視領域  
15 で発光するもの、例えば、硫化カドミウム、セレン化亜鉛、セレン化カドミウム、テルル化亜鉛、テルル化カドミウムなどが挙げられる。また、III-V 族のヒ化インジウム (InAs)、リン化インジウム (InP) などが挙げられる。

この様な半導体超微粒子としては、水に単分散し、かつ発光効率が 3%以上のものを用いることが好ましい。この様な超微粒子を用いることにより、水を使用  
20 する通常のゾル-ゲル法を用いて適切な条件下にマトリックスを作製するに際し、凝集を生じることなく、超微粒子を固体マトリックス中に単分散させることができる。半導体超微粒子の発光効率は、100%に近い程好適であるが、現実には数%程度であることが多い。発光効率が低すぎる場合には、発光強度が十分に得られないので、実用上の観点からは、3%以上であることが望ましい。

25 この水に単分散する半導体超微粒子は、ガオら、ジャーナル オブ フィジカル ケミストリー、ビー、102 巻、8360 ページ(1998)に記載されている水溶液法によって作製できる。この方法では、例えば、pH を 11-12 程度に調整した過塩素酸カドミウム水溶液に界面活性剤としてチオグリコリック酸を加え、不活性雰囲気下でテルル化水素又はテルル化水素ナトリウムを導入した後、還流することに

より、テルル化カドミウム超微粒子を作製することができる。さらに、セレン化亜鉛、セレン化カドミウム、テルル化亜鉛、テルル化カドミウムなどの半導体超微粒子も、超微粒子の組成に対応する材料を使用して、以下に示すように類似の方法により作製できる。

- 5       すなわちこれらの化学的組成の異なる半導体を使用する場合には、化学的組成に応じて他の界面活性剤を使用することにより、発光効率を向上させることができる。例えば、セレン化亜鉛半導体超微粒子の調製に際しては、チオグリコリック酸に代えて、チオグリセロールを使用することが好ましい。これら作製法の詳細については、発明者らの最近の文献(村瀬ら、インターナショナル ジャーナル  
10 オブ モダン フィジクス ビー、15巻、3881 ページ (2001年))に詳しい記述がある。

- 水に単分散する半導体超微粒子のもう一つの作製法として、有機溶媒中で II 族金属原子を含む有機金属化合物を熱分解した後、表面改質する方法がある。この方法は、国際公開 WO 00/17655 号公報および WO 00/17656 号公報に詳述されている。この方法では、まず有機金属法によって超微粒子を作製する。即ち、有機リン化合物(具体的には、トリオクチルリン酸、トリオクチルリン酸オキサイドなどのアルキル基とリンとが直接化学結合している物質)に有機金属化合物(ジメチルカドミウムなどアルキル基と金属とが直接化学結合している物質)を 300℃  
15 程度の高温下で注入して、半導体超微粒子を得る。さらに、必要に応じて、その表面を硫化亜鉛など別の半導体で覆う。次いで、例えばチオールなどの疎水性基とカルボキシル基などの親水性基とを併せて有する分子を表面に結合させることにより、水に単分散する半導体超微粒子を作製することができる。

- このような分子としては、一般式： $H_y X^1 ((CH_2)_t COOH)_z$  (式中、 $X^1$ はN又はS、 $t$ は5～20の整数、 $y$ と $z$ は $X^1$ の価数に対する要請を満たすように選ばれる整数を示す)で表される化合物又はその塩が例示される。具体的には、 $HS (CH_2)_t COOH$ 、 $H_2N (CH_2)_t COOH$ 、 $HN ((CH_2)_t COOH)_2$ 又はこれらの塩が挙げられる。塩としては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩があげられる。 $t$ が6～15の整数のものが好ましく、より好ましくは $t$ が7～13の整数である。このうち、 $X^1$ がSであるチオールが好  
25

ましく、より好ましくは、メルカプトウンデカノイック酸 ( $\text{HS}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ ) が挙げられる。

このようにして作製した超微粒子は、前述の水溶液から作製したものと同等の特性を有し、同様に取り扱いすることができる。ただし、長期にわたる安定性は、水溶液法で作った前記テルル化カドミウムの方が好ましい。

これらの半導体超微粒子の粒径は、通常数ナノメートルである。その発光色は、化合物の種類と粒径によって決まり、粒径が小さいほど短波長の発光を示す。例えば、セレン化カドミウムの場合、表面被覆の状態にもよるが、およそ粒径：2～3 ナノメートルの場合は青色発光、粒径：3～4 ナノメートルの場合は緑色発光、および粒径：4～5 ナノメートルの場合は赤色発光を示す。半導体超微粒子の粒径が小さすぎる場合には、比表面積が非常に大きくなり、表面欠陥を十分に除去できなくなる。これに対し、粒径が大きすぎる場合には、粒子間隔が狭くなりすぎて、固体マトリックス中に半導体超微粒子を高濃度分散させることが困難となる。本発明においては、これらの点を総合的に考慮すると、半導体超微粒子の粒径（粒直径）を 1.5～5 ナノメートルの範囲内とするのが好適である。

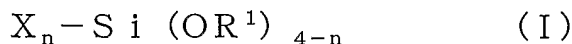
半導体超微粒子の粒径は、還流時間によって制御することができる。単色で発光する超微粒子を得るためには、還流時間を一定に制御し、その粒径分布の分散の標準偏差が、粒径の平均値に対して 20% 以下となる様に調整すればよい。粒径分布の分散の標準偏差が 20% を超える場合には、各種の発光が混ざり合っ、表示材料で求められる色調を得難くなるので、好ましくない。

## 2. マトリックス

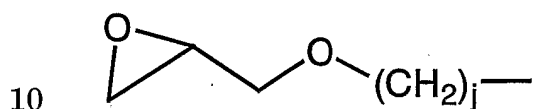
発明者らは、ケイ素を含む固体マトリックス中に半導体超微粒子を分散させるために、ゾル-ゲル法として、逆ミセルを利用したもの、ストーバー法によるものなどを試みてきた。しかしながら、蛍光発光効率を保ちながら、半導体超微粒子の濃度を十分に高めるには、必ずしも好ましいものではなかった。

そこで、マトリックス形成材料の探索を鋭意行った結果、有機アルコキシシランと総称される一群の化合物を、マトリックス形成のための少なくとも一部の材料として用いるのが好適であることを見出した。この有機アルコキシシランとは、

ケイ素を含む骨格構造をもち、そのケイ素が有する4つの結合手の少なくとも1つが、アルコキシドではなく炭素原子である化合物群である。いわゆる、シランカップリング剤と称される化合物群である。具体的には、一般式 (I) :



- 5 (式中、Xは $CH_2=CH-$ で示される基、オキシランを含む基、 $H_2NC_mH_{2m}-$ で示される基、 $CH_2=C(CH_3)COOC_pH_{2p}-$ で示される基、 $HSC_qH_{2q}-$ で示される基、又はフェニル基、 $R^1$ は低級アルキル基、nは1、2又は3、mは1~6の整数、pは1~5の整数、qは1~10の整数を示す)で表される化合物を意味する。ここで、オキシランを含む基とは、例えば、式:



(式中、jは2~6の整数を示す)

- で示される基を表す。 $R^1$ で示される低級アルキル基としては、炭素数1~6の直鎖又は分岐鎖のアルキル基が挙げられる。好ましくは、炭素数1~4の直鎖又は分岐鎖のアルキル基であり、より好ましくは、メチル基、エチル基、n-プロ
- 15 ピル基、イソプロピル基であり、特にメチル基、エチル基が好ましい。

- この一般式 (I) で表される有機化合物中でも、nが1、mが2~4の整数、pが2~4の整数、qが2~4の整数であるものが好適に用いられる。特に、nが1、mが3、pが3、qが3のものが好適である。また、Xについては、 $H_2N(CH_2)_m-$  (mが2~4の整数) で示される基、 $HS(CH_2)_q-$  (qが2
- 20 ~4の整数) で示される基が好適である。具体的には、3-アミノプロピルトリメトキシシラン (APS)、メルカプトプロピルトリメトキシシラン (MPS) が好適に用いられる。

- 本発明のケイ素を含む固体マトリックスは、有機アルコキシシラン (I) を用いたゾルーゲル法により好適に形成される。そして、本発明の蛍光体は、上記の
- 25 半導体超微粒子を有機アルコキシシラン (I) に単分散させ、ゾルーゲル法により固化させることにより好適に製造される。また、本発明の蛍光体は、マトリックス中に単分散させる半導体超微粒子の粒径を変えることで、様々な色の蛍光体を作り分けることができる。例えば、セレン化カドミウムの場合、青色発光 (粒

径：およそ2～3ナノメートル)、緑色発光(粒径：およそ3～4ナノメートル)および赤色発光(粒径：4～5ナノメートル)の蛍光体を作り分けることができる。

マトリックス形成材料として、このような有機アルコキシシラン(I)に加え、  
5 本発明の効果に悪影響を与えない範囲で、通常の4官能のアルコキシド(式(I)で $n=0$ の化合物)や高分子を加えてもよい。これにより、超微粒子の分散性や蛍光体の機械特性を向上させることができる場合もある。例えば、有機アルコキシシラン(I)と4官能アルコキシドをマトリックス形成材料として用いた場合、有機アルコキシシラン(I)と4官能アルコキシドのモル比は、100：0～  
10 0：80程度であればよい。

これらの有機アルコキシシラン(I)は、通常の4官能のアルコキシドにおけるゾル-ゲル反応(加水分解および脱水縮重合)と同様の反応により、ガラス網目構造( $(-O-Si-)_k$ ： $k>1$ )が生成するとともに、上記Xで示した官能基部分が半導体超微粒子表面と相互作用して安定化すると考えられる。このため、超微粒子は、凝集することなく、また表面状態が変わることなく、マトリックス中に実質的に単分散した状態で固定されるという利点がある。その結果、マトリックス中の半導体超微粒子の分散濃度を、 $5\times 10^{-4}$ ～ $1\times 10^{-2}$ モル/リットルという好適な濃度範囲まで高めることができる。なお、単分散しない場合は凝集が起こり、実質的に粒径が大きくなったのと同じになり発光スペクトルのピーク波長が長波長  
15 側に移動する。濃度が高くなっても、該ピーク波長の長波長側へのシフトが10ナノメートル以下であれば、実質的に単分散していると見なされる。

しかしながら、この分散濃度が $1\times 10^{-2}$ モル/リットルを超えると、蛍光の輝度の上昇が頭打ちになってくる。これは、すでに希土類蛍光体や遷移金属蛍光体においても濃度消光として知られている現象で、超微粒子に吸収されたエネルギーが蛍光として放出される前に隣接する超微粒子に次々に移動し、発光に使われなくなるためである。  
25

蛍光体からの発光強度は、蛍光体が輝度飽和を起さない程度に励起光が十分に弱い場合には、発光効率が大きく変わらないという条件で、蛍光体濃度×励起光強度で見積もられる。現在使われている希土類蛍光体や遷移金属蛍光体では、蛍

光体濃度は1モル/リットル程度であり、励起光強度はおよそ0.03ワット/平方センチメートル程度である。この1モル/リットルという蛍光体濃度は、濃度消光を起さない濃度の上限であり、また励起光強度は輝度飽和を起さないように設定されている。

- 5 一方、本発明が対象とする半導体超微粒子の濃度の上限は、 $1 \times 10^{-2}$ モル/リットル程度である。これは、希土類イオンに比べて、半導体超微粒子の双極子モーメントが大きいので、吸収されたエネルギーが隣接粒子に移動しやすいためである。このため、本発明においては、希土類イオン蛍光体や遷移金属蛍光体に比べ
- 10 蛍光体濃度が1/100であることに対応して、100倍の励起光強度が必要であり、現在使用されている希土類蛍光体と同等以上の発光強度を得るためには、3ワット/平方センチメートル以上の励起光強度が必要となる。

- 半導体超微粒子は、励起状態の寿命が短いために、励起光強度およそ800ワット/平方センチメートル程度までは輝度飽和を起こさない。これはこの蛍光体の優れた特性で、このため本明細書の従来技術の項で述べた粒子1個毎からの発光の検出時には、これと同等の強度の光を照射する。例えば、既報の文献（バベンディーら、
- 15 ネーチャー、383巻、802ページ（1996年））では、励起光強度として700ワット/平方センチが使われている。

- 一方で、現実の問題として得やすい励起光強度は、60ワット/平方センチメートル程度と見積られる。このとき、現行の希土類蛍光体や遷移金属蛍光体と同等以上の発光強度を得るためには、 $5 \times 10^{-4}$ モル/リットル以上の分散濃度が必要
- 20 である。従って、既存の蛍光体と同等以上の発光強度を得るためには、本発明においては、半導体超微粒子の濃度を $5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル/リットルとする必要がある。さらに、本発明の蛍光体において、蛍光体の無駄をなくしつつ十分に強い発光を得るためには、半導体超微粒子の濃度を $1 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^{-3}$ モル/リットルの
- 25 範囲とすることがより好ましい。特に好ましくは、 $2 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル/リットルの範囲である。

### 3. 励起光源

前述のとおり、本発明で輝度の高い発光を得るためには、紫外励起光強度を上

昇させる必要がある。これは、半導体超微粒子が基底状態に戻ってからすぐに再度励起されるためには、励起光子密度が高いことが必要であるからである。これを別の観点から見るならば、エネルギー保存の法則により、強い発光を得るためには、投入エネルギーを増大させなければならないからである。

- 5       ここで、紫外光とは、波長 200 ナノメートル以上 400 ナノメートル未満の光を意味する。このような紫外光源として実用的なものは、水銀ランプ、半導体発光ダイオード (LED)、半導体レーザーおよび固体レーザーである。これらの光源のうち、半導体 LED、半導体レーザー又は固体レーザーが好ましい。より好ましくは、励起波長 200 ナノメートル以上 400 ナノメートル未満の紫外半導体発光
- 10       ダイオード、励起波長 200 ナノメートル以上 400 ナノメートル未満の紫外半導体レーザー等が挙げられる。

- 固体レーザーとはレーザー媒質が固体のレーザーと言う意味で、ネオジウムヤグやネオジウムバナデートを用いて近赤外光を出し、さらにその第三高調波を出力するレーザーが挙げられる。固体レーザーを除くこれらの光源で得られる励起
- 15       光強度は、数十ワット/平方センチが上限である。それ以上の出力を得ようとする、極端に大きな電源とランプが必要になったり、あるいは気体レーザーが必要になる。一方で固体レーザーに限っては、下記に述べるパルス発振ができるために、1000 ワット/平方センチの出力も比較的容易に得ることができる。従って、本発明の実施にあたっては、希土類蛍光体等の現状の蛍光体と同等以上の発光強
- 20       度を得、また、輝度飽和を抑えるために、前述の通り、紫外光励起光強度として 3~800 ワット/平方センチメートルとする必要がある。実用的にはその中でも 3~60 ワット/平方センチが望ましく、さらに、十分に強い発光を得つつ、消費電力を抑えるためには、強度 6~30 ワット/平方センチメートルとすることがより好ましい。

- 25       ここで、励起光が、間欠的にパルス発振する光源からのパルス光である場合には、次の関係式 (II) :

$$P = A / (t \cdot N) \quad (II)$$

に従って計算される P を本発明における励起光強度と定義する。但し、式中、P は励起光強度 (ワット/平方センチ)、t はパルス光持続時間 (秒)、N は 1 秒あた

りのパルスの繰り返し数（ヘルツまたは1/秒）、Aは1秒あたりの平均の出力（ワット/平方センチ）である。別の言い方をすれば、Pはパルス光が持続している間t（秒）の間のみでの平均出力である。式(II)で、 $t \cdot N$ は、1秒間にレーザーが発振している時間の割合であり、その逆数はデューティと呼ばれることがある。 $t \cdot N$ が1のときは、連続光となり、 $P=A$ となって1秒あたりの平均出力Aと本特許で言う励起光強度Pは一致する。例えば、パルス持続時間tが10ミリ秒、パルス繰り返し数Nが10ヘルツ、1秒あたりの平均出力Aが1ワット/平方センチであった場合には、式(II)より1パルスあたりの励起光強度Pは、10ワット/平方センチとなる。

10

#### 4. 発光デバイス

本発明の発光デバイスとしては、ディスプレイパネルが例示される。例えば、ディスプレイパネルは次のような構成を有している。基板上に本発明による蛍光体からなる赤、緑および青に発光する微小スポットが形成され、この微小スポットに対し情報信号に従って光の強度を変調して照射できるように、紫外域で発光する水銀ランプ、半導体LED、半導体レーザー、固体レーザー等の光源が配置されている。

15

ディスプレイパネルは、例えば、次のようにして製造される。まず、上述のゾルゲル法により、半導体超微粒子の粒径に応じて、青色、緑色および赤色の蛍光体が作製される。作製した蛍光体を粉状に粉碎した後、水に混ぜてスラリーとする。これに水溶性感光性樹脂（ポリビニルアルコールに重クロム酸アンモニウムを添加したもの等）を混ぜて基板上に塗布し、水分を蒸発させ固体とする。この固体に高圧水銀灯の光を照射して、光が照射された部分の感光性樹脂のみを硬化させ水不溶性とする。その後、素早く基板を水洗すると、感光部の蛍光体のみが残り、所望のディスプレイパネルが得られる。

20

25

他の発光デバイスの例として照明があげられる。その中でも特に、白色発光する照明が応用上有用である。励起光として紫外線を用いる場合には、青、緑、赤に発光する3つの蛍光体を励起することで所望の発色が得られる。

本発明による蛍光体をこのような発光デバイスに用いる際には、蛍光体の光学

濃度 (optical density:OD) を最適な値に調節する必要がある。この光学濃度 ODは別名で吸光度とも呼ばれ、励起波長 $\lambda$ での蛍光体のモル吸光係数： $\epsilon_{\lambda}$ 、超微粒子の濃度： $c$ 、蛍光体の厚み： $L$ に対して、

$$OD = \epsilon_{\lambda} c L$$

5 と書かれる。これはランベルトーベールの法則として広く知られており、励起光は $10^{-OD}$ だけ蛍光体に吸収される。紫外光で励起する場合にはこのODとして、

$$0.7 < OD < 5$$

の範囲とするのが適当である。これよりもODの値が小さいと励起光が十分に吸収されず、人体に有害な紫外光が多く外に出て来てしまう場合がある。一方で、  
10 これより大きいと材料を無駄に使うことになり、また製作過程が複雑になる。本発明の蛍光体では、励起波長が短くなるほどモル吸光係数が大きくなる。このため、励起光波長が短いほど少ない濃度でより効率的に励起光を吸収することができる。また、このうちでも特に、 $0.8 < OD < 2$ とするのが好ましい。

一方で膜厚 $L$ が、 $10 \mu\text{m}$ 以下であると、各種基体上への接着が強固になり、  
15 応用上好ましい。このような薄膜は、上述のゾルーゲル法を用いて形成される。つまり、ゾル-ゲル液が適度な粘性を持った状態で、ゾル-ゲル液を基体ヘディップコートやスピコート、また塗布することにより作製される。このような薄膜は、一度に作製する替わりに数回に分けて作製したほうが、より強固な膜とできる。膜厚が $10 \mu\text{m}$ 以上になると、基体との熱膨張係数の違いなどから膜が剥  
20 がれやすくなる。ここで、基体としては、例えば、石英ガラス基板、ホウケイ酸ガラス基板、ソーダ石灰ガラス基板などのガラス基板、ポリカーボネート基板、ポリメチルメタクリレート基板などの高分子基板、さらに電球や蛍光灯の内面や外面、液晶プロジェクターなどに備えられた光の反射鏡面等が挙げられる。

本発明の固体マトリックスは、ゾル-ゲル法により作製されるので、多孔体の  
25 形態をとる場合が多い。このため、得られた蛍光体を水素、硫化水素、一酸化炭素などの還元性ガスに晒すと、そのガスが固体マトリックス中に拡散し、超微粒子の表面にまで容易に到達する。このとき、表面のダングリングボンドなどの欠陥と反応し、超微粒子を不活性化させて発光効率を上げることができる。これは固体マトリックスを反応場として好適に用いるもので、溶液中での反応と違って、

表面の状態変化のために超微粒子の凝集が起きたり、他の析出物が急激に成長したりしないので好都合である。この蛍光体の還元性ガス処理により、発光効率を、処理前の蛍光体に対し5～10%程度増大させることができる。また、この還元性ガス処理は、特に、上述の基体上に蛍光体薄膜を形成する場合に好適に用いられる。

このようにして形成される蛍光体は、全体として基本的にガラスの性質を示すものであり、機械的特性、耐熱性、化学的安定性などの諸特性に優れている。さらに、内包された半導体超微粒子は、外部雰囲気から遮断されているため、耐光性に優れ、経時安定性にも極めて優れている。また、ガラスは高分子に比べて励起の紫外線にも強いという大変、大きな利点がある。

さらに、本発明による半導体超微粒子含有蛍光体は、単一波長の紫外線の照射で、安定した様々な発光色を示す。また、分散濃度と励起光強度が最適化されているので、大型のレーザーなどを用いることなく、既存の蛍光体以上に強い発光強度を示す。このため、高輝度/高精細のディスプレイなどの発光デバイス用蛍光体として有用である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、実施例を用いて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

##### 20 実施例 1

ガオら、ジャーナル オブ フィジカル ケミストリー、102 巻、8360 ページ (1998) による方法に従って、以下の手法により、II-VI 族半導体であるテルル化カドミウム超微粒子を作製した。

即ち、アルゴンガス雰囲気下、界面活性剤としてのチオグリコリック酸 (H<sub>2</sub>OCCH<sub>2</sub>SH) の存在下で pH11.4 に調整した過塩素酸カドミウム水溶液 (濃度 25 0.013 モル/リットル) を激しく攪拌しながら、テルル化水素ナトリウム溶液を加えた。このとき、カドミウム、テルルおよびチオグリコリック酸のモル比は、最適値とされる 1:0.47:2.43 に設定し、反応の始まる前の水溶液の量は 60 ミリリットルとした。これにより、テルル化カドミウムのクラスターが生成し、この水溶

液を大気雰囲気中で10時間還流することにより、粒子を十分に成長させた。このとき、紫外光励起での発光波長は560ナノメートルで黄色の発光を示した。透過型電子顕微鏡での観察から、平均粒子径は4.1ナノメートル、粒径の分布の標準偏差は0.6ナノメートルであった。

- 5 この方法で作製したテルル化カドミウム超微粒子は、水に対して良好な単分散性を示すことが確認できた。すなわち、上記で得られた水溶液を蒸留し、水を除去して、テルル化カドミウムの粉末状超微粒子を分取した後、再び水に分散させることにより、当初と同様の単分散状態の水溶液を得ることができた。超微粒子の粒径は還流時間で決まり、10ナノメートル以下の粒径では、粒径が大きくなるほどいわゆる“量子サイズ効果”により、発光色は長波長側へシフトした。

- 10 反応液中のテルル化カドミウム超微粒子の濃度は、約 $3 \times 10^{-6}$ モル/リットルであった。発光効率については、本明細書の背景技術の項で説明したドーソンらの方法に従ってローダミン6Gやキニーネなど、他の標準蛍光色素溶液と比較することにより、約4%と見積もられた。より具体的には、励起波長での吸光度を0.1程度に揃え、発光スペクトルを波長で積分した値を比べることで算出する。ここで標準色素の種類を替えても、導かれる発光効率の値は変わらなかった。

このようにして作製した半導体超微粒子を用いて、以下の方法でゾル-ゲル法により、ケイ素を含むマトリックス中に分散させることができた。

- 20 まず、上記のテルル化カドミウムを含む反応液20ミリリットルにメタノール1ミリリットルを加えた後、アミノ基を官能基として持つ有機アルコキシシランの一種である3-アミノプロピルトリメトキシシラン(APS)0.1ミリリットルと十分に混合した。得られた溶液をシャーレに流し込んでドラフト中で6時間放置してゾル-ゲル反応を進ませると、溶液は固化し始めた。さらに5日間放置することにより、フィルム状の試料を得ることができた。

- 25 図1は、この反応を模式的に示している。このとき、アミノ基は、テルル化カドミウム超微粒子の表面にある界面活性剤のカルボキシル基と静電的に相互作用し、超微粒子相互の凝集を防いで、その分散性を改善する役割を果たす。

作製したフィルム状マトリックス中のテルル化カドミウム超微粒子の濃度は、約 $6 \times 10^{-4}$ モル/リットルであった。

このフィルム作製直後には、蛍光発光効率が 0.5%程度に減少した。しかしながら、紫外光(強度約 50 ミリワット/平方センチメートル)を照射することにより、徐々に強度が増加し、約 3 日後には発光効率は約 4%となって、安定状態になった。この紫外光照射下の時間経過による変化を図 2 に示す。但し、発光効率を調べる材料が今回のように固体である場合には、その固体と同じ厚みのセルを用意し、そこに適度な濃度の標準蛍光体色素を入れて蛍光強度を比較することで見積もった。

上記のフィルム状マトリックスに励起紫外光を照射して、発光強度を調べた。すなわち、250 ワット紫外光照射ユニット(ウシオ電機(株)製)を用いた試験において、照射径 1 センチメートルで照射強度 5 ワット/平方センチメートルが容易に得られた。さらに、これをレンズで 10 倍強に集光することにより、強度は約 60 ワット/平方センチメートルとなった。この状態で作製した試料を照射し、発生した蛍光を UV-40 フィルター(旭テクノガラス(株)製)で励起紫外光を完全にカットした後、シリコンフォトディテクターに導き、光強度を測定した。その結果、現行の例えばマンガンドープ硫化亜鉛蛍光体を 0.03 ワット/平方センチメートルで励起した場合に比べて、約 2 倍の光強度が得られることがわかった。

## 実施例 2

実施例 1 と同様のテルル化カドミウム超微粒子を用い、マトリックス原料として APS に代えてメルカプトプロピルトリメトキシシラン(MPS、図 3 参照)を用いて、蛍光体を調製した。

まず MPS 0.1 グラムとメチルアルコール 1 グラムとを混合し、攪拌した。次いで、上記のテルル化カドミウム超微粒子を含む反応液を蒸留して約 10 倍に濃縮した液を 20 ミリリットル取り出し、素早く混合した後、シャーレに注ぎ込んでゾル-ゲル反応を起こさせ、固体マトリックスを形成した。MPS は、APS に比べて、テルル化カドミウム超微粒子の分散性が良いので、マトリックス中の濃度を十分に高くすることができた。またゾル-ゲル反応による発光効率の減少も見られなかった。

作製した試料中の超微粒子の濃度は約  $1 \times 10^{-2}$  モル/リットルであった。これに

対して、実施例 1 と同様の装置で 3 ワット/平方センチメートルの紫外光を照射し、発生する蛍光強度を測定したところ、現行の遷移金属イオン蛍光体の約 2 倍の強度が得られることがわかった。さらに強い紫外光を照射すると、5 倍以上の強度が得られた。

5

### 実施例 3

半導体超微粒子としてセレン化亜鉛を用いて、本発明による蛍光体を製造した。

まず、セレン化亜鉛超微粒子を単分散した水溶液を作製した。すなわち、水 60 ミリリットルに過塩素酸亜鉛を溶解し、さらに界面活性剤としてチオグリセロールを溶解した水溶液を調製した。次いで、アルミニウムセレナイドを硫酸に投入し、発生するセレン化水素を上記の水溶液に導いた。反応液中の亜鉛:セレン:チオグリセロールのモル比は、1:0.47:1.7 とした。反応液を攪拌しつつ還流すると、蛍光強度が増加した。これは、波長約 420 ナノメートルにピーク波長がある青色の発光を示し、蛍光量子収率として約 4 % と見積もられた。これらの方法は、  
10  
15 発明者らの既報の文献(村瀬ら、インターナショナル ジャーナル オブ モダン フィジクス ビー、15 巻、3881 ページ(2001 年))に記載された方法と同様の方法である。

合成したセレン化亜鉛超微粒子を用いて、実施例 2 と同様の MPS を用いるゾルゲル法により、蛍光体を作製した。作製した蛍光体は、紫外光照射により青色の  
20 発光を示し、発光効率は約 4 % と見積もられた。

### 実施例 4

実施例 1 から 3 に記載した方法により、青色、緑色および赤色の蛍光体が作製できる。この様にして作製した 3 種の半導体超微粒子分散蛍光体を用いて、ディ  
25 スプレイのプロトタイプを作製した。その際には、かつてブラウン管製造の際に使われた蛍光体塗布方法に類似の方法を用いた。

まず、作製した蛍光体を粉状に粉碎した後、水に混ぜてスラリー(ゆるい泥状物)とした。これに水溶性感光性樹脂(ポリビニルアルコールに重クロム酸アンモニウムを添加したもの)を混ぜて基板上に塗布し、水分を蒸発させた後、シャドウ

マスクを通して高圧水銀灯の光を照射した。これにより、光が照射された部分の感光性樹脂のみが硬化して、水不溶性となった。そのあと、素早く基板を水洗すると、感光部の蛍光体のみが残った。この様な操作を3種類の蛍光体について、繰り返した。

- 5       この様にして作製した多数の微小蛍光点を有する基板に対し、市販の波長 355 ナノメートルの固体パルスレーザー（コヒーレント社製、“コンパス アヴィア 355”）を用いて、レーザー光を空間的に走査して、ディスプレイ上の表示素子に照射した。励起光は、1秒あたりの平均出力Aが3ワット/平方センチメートル、持続時間tが40ナノ秒のパルス光で、繰り返し回数Nは、100キロヘルツであった。従って、発明の詳細な説明の（II）式にあてはめて、励起光強度Pは、750
- 10       ワット/平方センチとなった。また、このときのパルス光の直径はおよそ0.5ミリメートルであった。

- この場合、繰り返し回数が多いので、人間の目には連続光のように見える。従って、上記の平均出力については、人間の目の残像時間（約10ミリ秒）の間の時間平均として算出しても、3ワット/平方センチとなる。
- 15

      レーザーパルスの尖塔値が750ワット/平方センチと非常に高い値であるにも拘わらず、この蛍光体はほとんど輝度飽和の現象を見せることなく発光することがわかった。これは、現行の遷移金属イオンや希土類イオンを用いた蛍光体と大きく違う点で、この蛍光体の優れた点である。

- 20       このレーザーのパルス周波数を空間走査と同期させることにより、洩れ光をなくし、隣の微小蛍光点と同時に発光することを避けることができた。

- 光源の大きさを著しく小さくするという目的を達成するためには、紫外発光の窒化物半導体レーザー（波長390ナノメートル）を用いることも可能であった。この場合には、レーザーに注入する電流を調整することにより、容易にレーザー光
- 25       の強度変調が可能であった。

#### 実施例5

      セレン化カドミウムを用いて、半導体超微粒子分散蛍光体材料を製造した。

      即ち、有機金属法と呼ばれる方法により、セレン化カドミウム超微粒子を作製

した。これは、バベンディーら、ジャーナル オブ フィジカル ケミストリー、  
ビー、101 巻、9463 ページ(1997 年)に記載されている方法である。具体的には、  
トリオクチルフォスフィンセレンナイドとジメチルカドミウムとをトリオクチルフ  
5 オスフィンオキサイド中で熱分解した後、熱分解生成物の表面をチオールの一  
種で  $\text{HS}(\text{CH}_2)_r\text{COONa}$  ( $r>8$ ) で表される分子で置換して、水に単分散させた。セレン  
化カドミウム超微粒子の粒径は、約 3 ナノメートルで、発光の量子収率は 20%と  
大きかった。

このセレン化カドミウム超微粒子をローリルメタクリレートモノマーとトリオ  
クチルフォスフィンおよび MPS の混合物に 5 体積%となるように混合し、重合剤  
10 (エチレングリコールジメタクリレート)と開始剤(アゾビスイソブチロニトリル)  
を添加し、約 70°C に加熱して、固化させた。トリオクチルフォスフィンと MPS は、  
超微粒子の分散性を上げるために添加した。このとき、マトリックス中のセレン  
化カドミウム超微粒子の濃度は、約  $8 \times 10^{-3}$  モル/リットル、発光効率約 10%  
であった。

15 この蛍光体においても、3 ワット/平方センチメートルの強度の紫外光を照射す  
ることにより、今までの蛍光体よりも、強い発光を得ることができた。

#### 実施例 6

実施例 1 で作製した APS を出発物質とする蛍光体を用い、石英ガラス基板上に  
20 塗布し、ゾル-ゲル反応を進ませて薄膜を形成した。反応終了後、表面粗さ計で  
測定すると、この蛍光体の厚み  $L$  は  $9 \mu\text{m}$  であった。そのあと、この蛍光体に波  
長 375 ナノメートルの紫外発光ダイオードからの光を励起のために照射した。こ  
の波長での超微粒子のモル吸光係数はおよそ  $\varepsilon_{\lambda_1} = 18 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol cm})$ 、また、濃  
度  $c = 6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  であった。その結果、光学濃度 OD は、1.0 程度となり、  
25 励起紫外光の 90%程度が蛍光体に吸収されて可視光に変換された。このように  
超微粒子の濃度が適切な場合は、厚さ  $10 \mu\text{m}$  以下の膜でも蛍光体とできるため有  
用である。

ガラス基板上的にこの蛍光体を白金製の網籠に入れ、無機ドラフト内に置  
いた三角フラスコ中に吊るした。その後、ガラス管 2 本を立てたゴム栓でこのフ

ラスコを密栓し、硫化水素ガスをこのガラス管を通して導入、排気することで、三角フラスコ内を硫化水素で充満させた。この状態で5時間放置した後、ガラス基板を取り出した。

- 5 硫化水素に晒すことで、蛍光スペクトル強度は約10%増大した。これは、多孔質のガラスマトリックス中を硫化水素が拡散して超微粒子に達し、その表面に結合して欠陥を取り除いたためと考えられた。

#### 実施例7

- 10 波長375ナノメートルの紫外半導体LEDを10個用い、それらを同心円上に並べて、実施例6で作製したガラス蛍光体薄膜上の直径およそ1ミリメートルの同一箇所に光を集めたところ、平均の出力としておよそ3ミリワットが得られた。これは、単位面積あたりの出力Aに換算して0.38ワット/平方センチとなる。このときのパルスの繰り返し回数Nは2キロヘルツ、持続時間tは50マイクロ秒であった。従って、実施例4と同様の計算から、励起光強度Pは、3.8ワット/平方センチとなる。これは、実施例4より実用性が高い励起光強度であるといえる。
- 15

なお、本明細書に記載された公知文献は、参考として援用される。

## 請求の範囲

- 1 ケイ素を含む固体マトリックス中に、蛍光発光効率3%以上、直径1.5~5ナ  
ノメートルの半導体超微粒子が $5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル/リットルの濃度で分散して  
5 なる蛍光体。
- 2 ケイ素を含む固体マトリックスが、ゾル-ゲル法により形成されたガラスマト  
リックスである請求の範囲第1に記載の蛍光体。
- 3 ケイ素を含む固体マトリックスが、有機アルコキシシランを用いたゾル-ゲル  
法により形成されたガラスマトリックスである請求の範囲第2に記載の蛍光体。
- 10 4 有機アルコキシシランが、式：
- $$X_n - Si(OR^1)_{4-n} \quad (I)$$
- (式中、Xは $CH_2=CH-$ で示される基、オキシランを含む基、 $H_2NC_mH_{2m}$   
-で示される基、 $CH_2=C(CH_3)COOC_pH_{2p}$ -で示される基、 $HSC_q$   
 $H_{2q}$ -で示される基、又はフェニル基、 $R^1$ は低級アルキル基、nは1、2又は  
15 3、mは1~6の整数、pは1~5の整数、qは1~10の整数を示す)  
で表される化合物である請求の範囲第3に記載の蛍光体。
- 5 ケイ素を含む固体マトリックス中に、半導体超微粒子が実質的に単分散して  
なる請求の範囲第1~4のいずれかに記載の蛍光体。
- 6 半導体超微粒子が、テルル化カドミウム超微粒子、テルル化亜鉛超微粒子、  
20 セレン化亜鉛超微粒子、セレン化カドミウム超微粒子、硫化カドミウム超微粒子、  
ヒ化インジウム超微粒子、リン化インジウム超微粒子からなる群から選ばれる少  
なくとも1つである請求の範囲第5に記載の蛍光体。
- 7 半導体超微粒子がテルル化カドミウム超微粒子であり、該超微粒子が過塩素  
酸カドミウム水溶液に界面活性剤を加え、さらにテルル化水素又はテルル化水素  
25 ナトリウムを加え還流して得られたものである請求の範囲第6に記載の蛍光体。
- 8 ケイ素を含む固体マトリックス中の半導体超微粒子の濃度が $1 \times 10^{-3} \sim 8 \times$   
 $10^{-3}$ モル/リットルである請求の範囲第1に記載の蛍光体。
- 9 請求の範囲第1に記載の蛍光体と強度3~800ワット/平方センチメートルの  
励起光を発する光源とを含む発光デバイス。

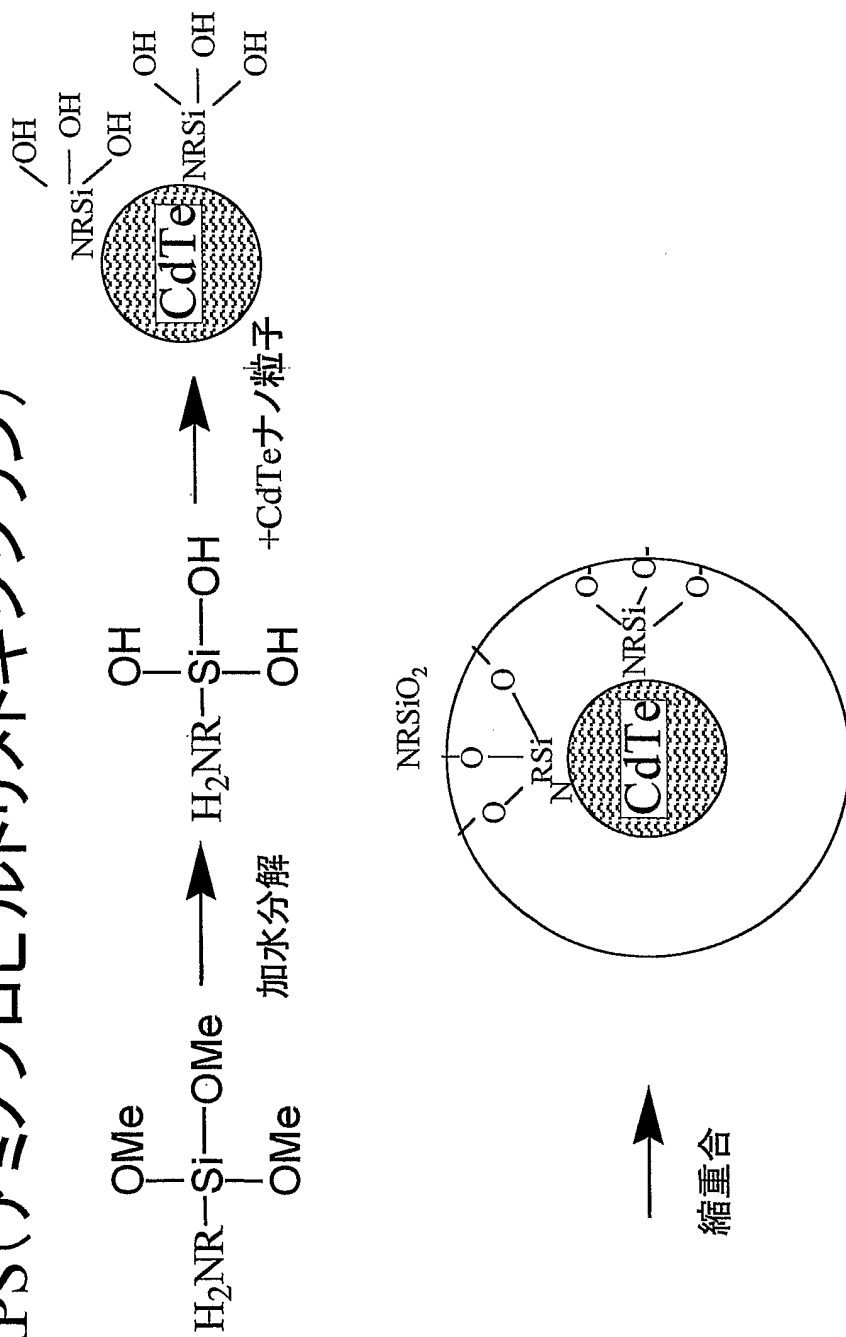
- 1 0 請求の範囲第 1 に記載の蛍光体と、水銀ランプ、半導体発光ダイオード、半導体レーザー及び固体レーザーからなる群から選ばれる光源を含む発光デバイス。
- 1 1 光源が半導体発光ダイオード、半導体レーザー又は固体レーザーである請求の範囲第 1 0 に記載の発光デバイス。
- 1 2 光源が、励起波長 2 0 0 ナノメートル以上 4 0 0 ナノメートル未満の紫外半導体発光ダイオード、又は励起波長 2 0 0 ナノメートル以上 4 0 0 ナノメートル未満の紫外半導体レーザーである請求の範囲第 9 ~ 1 1 のいずれかに記載の発光デバイス。
- 10 1 3 光源が、間欠的にパルス発振する光源である請求の範囲第 9 ~ 1 2 のいずれかに記載の発光デバイス。
- 1 4 請求の範囲第 1 に記載の蛍光体の励起波長での光学濃度 (optical density: OD) が、 $0.7 < OD < 5$  である請求の範囲第 9 ~ 1 3 のいずれかに記載の発光デバイス。
- 15 1 5 発光デバイスが、ディスプレイパネル又は照明である請求の範囲第 9 ~ 1 4 のいずれかに記載の発光デバイス。
- 1 6 請求の範囲第 1 に記載の蛍光体の粉砕物、水溶性感光性樹脂、及び水を含むスラリーを基体上に塗布し、光照射により樹脂を硬化させることを特徴とするディスプレイパネルの製造方法。
- 20 1 7 請求の範囲第 1 に記載の蛍光体からなる薄膜。
- 1 8 膜厚が 1 0 ミクロン以下である請求の範囲第 1 7 に記載の薄膜。
- 1 9 有機アルコキシシランを用いたゾルーゲル法を用いる、請求の範囲第 1 に記載の蛍光体からなる薄膜の形成方法。
- 2 0 有機アルコキシシランを用いたゾルーゲル法により、基体上に請求の範囲
- 25 第 1 に記載の蛍光体からなる薄膜を形成する方法。
- 2 1 ケイ素を含むマトリックス中に半導体超微粒子を固定した後に、還元性ガスに晒すことを特徴とする請求の範囲第 1 に記載の蛍光体の製造方法。
- 2 2 有機アルコキシシランを用いたゾルーゲル法により、半導体超微粒子をケイ素を含むマトリックス中に固定した後、水素ガスまたは硫化水素ガスに晒すこ

とを特徴とする請求の範囲第 2 1 に記載の蛍光体の製造方法。

2 3 請求の範囲第 2 1 又は 2 2 に記載の製造方法により製造される蛍光体。

2 4 請求の範囲第 2 3 に記載の蛍光体及び強度 3~800 ワット/平方センチメートルの励起光を発する光源とを含む発光デバイス。

図1 APS(アミノプロピルトリメトキシシラン)



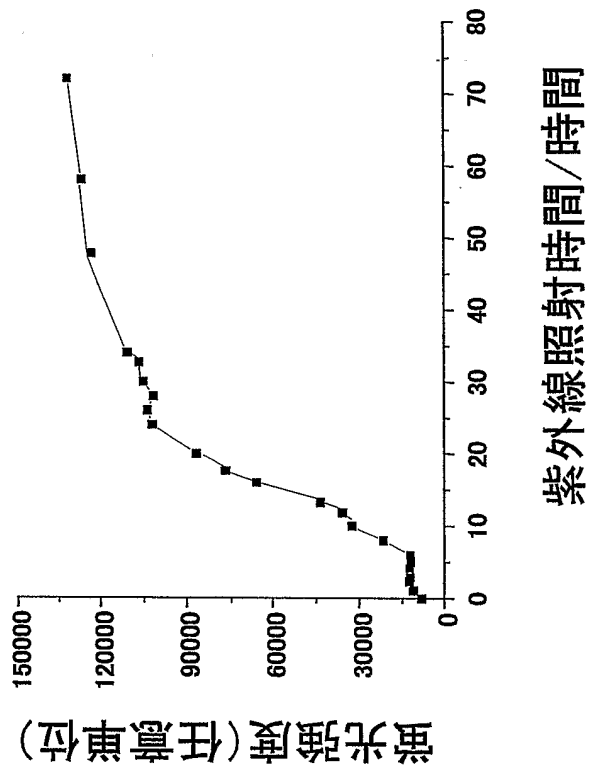
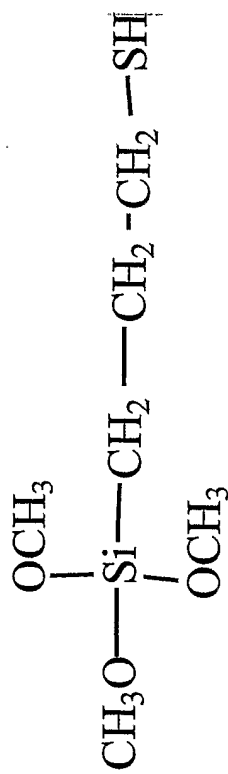


図 2

図 3

MPS(メルカプトプロピルトリメトキシシラン)



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/05648

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C09K11/06, H05B33/14, H01L33/00

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)  
Int.Cl<sup>7</sup> C09K11/06, H05B33/14, H01L33/00

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

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y<br>A    | WO 95/18196 A1 (British Newclear Fuels PLC),<br>06 July, 1995 (06.07.95),<br>& JP 9-500927 A & DE 69403895 C<br>& US 5705748 A1                                       | 1-20<br>21-24         |
| Y         | S. TAMIL SELVAN et al., "Synthesis of Tunable,<br>Highly Luminescent QD-Glasses Through Sol-Gel<br>Processing", ADVANCED MATERIALS, 2001, Vol.13,<br>pages 985 to 988 | 1-20                  |
| Y         | WO 00/17655 A1 (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF<br>TECHNOLOGY),<br>30 March, 2000 (30.03.00),<br>& JP 2002-525394 A & EP 1116036 A1  | 1-20                  |

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

|   |  |
|---|--|
| * Special categories of cited documents:  | "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  |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  | "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   |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date  | "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 |
| "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) | "&" document member of the same patent family  |
| "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  |  |

Date of the actual completion of the international search  
22 July, 2003 (22.07.03)

Date of mailing of the international search report  
05 August, 2003 (05.08.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/05648

| C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |  |                       |
|---|--|-----------------------|
| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
| Y   | WO 00/17656 A (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY),<br>30 March, 2000 (30.03.00),<br>& JP 2002-52539 A & US 6426513 B1          | 1-20                  |
| Y   | JP 9-227861 A (Ginya ADACHI),<br>02 September, 1997 (02.09.97),<br>Claim 1; Par. No. [0001]<br>(Family: none)                      | 1-20                  |
| Y   | WO 99/21934 A1 (The University of Melbourne),<br>06 May, 1999 (06.05.99),<br>& JP 2001-520937 A & EP 1034234 A1<br>& US 6548168 B1 | 1-20                  |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09K11/06, H05B33/14, H01L33/00

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 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09K11/06, H05B33/14, H01L33/00

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

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)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| Y<br>A          | WO 95/18196 A1 (British Newclear Fuels PLC) 1995. 07. 06&JP 9-5<br>00927 A & DE 69403895 C & US 5705748 A1  | 1-20<br>21-24    |
| Y               | S. TAMIL SELVAN et. al, "Synthesis of Tunable, Highly Luminescent QD-Glasses Through Sol-Gel Processing", ADVANCED MATERIALS, 2001, Vol. 13, P. 985-988 | 1-20             |
| Y               | WO 00/17655 A1 (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 2000. 0<br>3. 30&JP 2002-525394 A&EP 1116036 A1  | 1-20             |

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 22. 07. 03

国際調査報告の発送日 05.08.03

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号 100-8915  
 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)  
 渡辺 陽子 印  
 4V 9279  
 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |   |                  |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求の範囲の番号 |
| Y                     | WO 00/17656 A(MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY)2000.03.30&JP 2002-52539 A& US 6426513 B1           | 1-20             |
| Y                     | JP 9-227861 A(足立 吟也)1997.09.02、請求項1, 【0001】<br>(ファミリーなし)  | 1-20             |
| Y                     | WO 99/21934 A1(The University of Melbourne)1999.05.06& JP 2001-520937 A & EP 1034234 A1 & US 6548168 B1 | 1-20             |