

(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
2010 年 7 月 29 日(29.07.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/084698 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/56 (2006.01) C09K 11/08 (2006.01)
C09K 11/02 (2006.01) C09K 11/84 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/071799
- (22) 国際出願日: 2009 年 12 月 28 日(28.12.2009)
- (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 2009-011767 2009 年 1 月 22 日(22.01.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社神戸製鋼所 (KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO) [JP/JP]; 〒6518585 兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目 10 番 26 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): 水野 雅夫 (MIZUNO Masao).
- (74) 代理人: 小栗 昌平, 外(OGURI Shohei et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 13 号 栄光特許事務所 Tokyo (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, 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, LS, MW, 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 (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))

(54) Title: MIXED PHOSPHOR AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 混合蛍光体及びその製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a phosphor wherein the color of emitted light can be controlled without performing a high-temperature heat treatment. Specifically disclosed is a thin film phosphor wherein fine particles of a sulfide are finely dispersed in an amorphous oxide. The sulfide is composed of Zn, Ce and S, and the oxide is composed of Si and O. When the total number of Zn, Ce and S atoms constituting the sulfide is taken as 100, it is preferable that the sulfide contains not less than 5.0 but not more than 55.0 of Zn, not less than 0.5 but not more than 55.0 of Ce, and not less than 40.0 but not more than 60.0 of Zn and Ce in total. When the total number of Zn, Ce and S atoms constituting the sulfide is taken as 100, it is preferable that the oxide contains not less than 5.0 but not more than 100.0 of Si and not less than 8.0 but not more than 120.0 of O.

(57) 要約: 本発明は、高温の熱処理を行うことなく、発光色の制御が可能な蛍光体を提供する。本発明は、硫化物の微粒子がアモルファス酸化物中に微細分散した薄膜蛍光体である。前記硫化物は Zn、Ce 及び S で形成され、前記酸化物は Si 及び O で形成される。前記硫化物に含まれる Zn、Ce 及び S は、前記硫化物を形成する Zn、Ce、S の原子数の合計を 100 とした場合に、Zn が 5.0 以上 55.0 以下であり、Ce が 0.5 以上 55.0 以下であり、かつ Zn と Ce の合計が 40.0 以上 60.0 以下であることが好ましい。前記酸化物に含まれる Si 及び O は、前記硫化物を形成する Zn、Ce、S の原子数の合計を 100 とした場合に、Si が 5.0 以上 100.0 以下であり、O が 8.0 以上 120.0 以下であることが好ましい。

WO 2010/084698 A1

明 細 書

発明の名称： 混合蛍光体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、薄膜形態の蛍光体として特に好適な、酸化物及び硫化物からなる混合蛍光体に関する。

背景技術

[0002] 蛍光体は、古くから蛍光灯やブラウン管などにおいて工業的に利用されており、またプラズマディスプレイ、フィールドエミッションディスプレイ、エレクトロルミネッセンス（EL）、白色LED用変換材料などの新しいデバイスにおいても使用されつつある。蛍光体は、紫外線、電子線、X線あるいは電場によって励起されて発光するものである。蛍光体材料は、無機物や有機物の様々な材質により開発されている。無機物蛍光体としては、 Y_2O_3 、 CaF_2 や ZnS などの酸化物、硫化物、フッ化物にEuなどの希土類イオンなどが添加されたものが代表的である。

[0003] 無機物蛍光体（以下、単に「蛍光体」という。）の多くは、粉末形態（かかる形態の蛍光体を「粉末蛍光体」という。）、薄膜形態（かかる形態の蛍光体を「薄膜蛍光体」という。）で使用される。近年、化合物半導体蛍光体において、数nm～数十nm程度の超微粒子としたナノ蛍光体も研究開発されつつある。

[0004] 前記粉末蛍光体においては、例えば分散型エレクトロルミネッセンス（EL）のように、予め準備した蛍光体粉末と樹脂や酸化物粉末とを混合したペーストを膜状に塗布したものが、発光層として利用される場合が多い。粉末蛍光体は、 $ZnS:Cu$ など、輝度が高く多様な材料が実現されているが、粉末の粒径が数 μm 以上と大きいために高精度なデバイスでは使い難く、また発光層も百 μm 以上と厚いために透明性が失われる。また、特性が劣化し易いために蛍光体に表面処理を施すことが不可欠であるという問題がある。なお、「 $ZnS:Cu$ 」などの「化合物：特定元素」の表記において、コロ

ン（：）の左側の化合物は母体結晶を意味し、コロンの右側の特定元素は母体結晶の構造に添加された発光元素を意味する。

[0005] 一方、ナノ蛍光体は、量子効果により、粒径が小さいときは短波長の青色蛍光を示し、粒径が大きいときは長波長の赤色を示すようになるため、発光色の制御が可能である。具体的には、ⅡⅠ－ⅤⅠ化合物半導体であるCdTeやCdSeは、直径2nmから40nmの範囲まで微細化すると蛍光発色が変化することが知られている。ⅡⅠ－ⅤⅠ化合物半導体としてはこの他にZnO、ZnS、ZnSeが知られており、これらについても一般にLED発光素子を目指した研究開発が行われている。LED発光用の蛍光材料開発では、単結晶基板に薄膜をエピタキシャルに（epitaxially）成長させる手法が用いられる。CdTeやCdSe以外のこれらの蛍光体においても、粒子をナノ化することにより量子効果による発色制御や発光輝度の向上が期待される。しかし、ナノ粒子の製造プロセスは生産性が悪く、またナノ粒子は凝集し易く表面積が飛躍的に大きくなるために劣化が生じ易く、基材に安定的に固定することが難しいという問題がある。

[0006] 上記粉末蛍光体、ナノ蛍光体の性能を向上させる取り組みは、種々行われている。分散型EL向け蛍光粉末については、既存のZnS粉末蛍光体の特性劣化を防止するために、例えば特許文献1では、分散型EL素子用のZnS蛍光体の粒子表面に、溶液成長法によって二酸化ケイ素などの酸化物皮膜を被覆することが提案されている。また、特許文献2では、ZnSなどの蛍光体粉末表面に金属アルコキシドオリゴマーを用いて金属酸化物を被覆する方法が提案されている。また、特許文献3では、ZnSなどの蛍光体表面に、逆ミセル法（reverse micelle method）により強誘電体成分からなる薄膜を被覆することが提案されている。このような蛍光体の表面処理は、EL素子だけでなく多くの蛍光体分野で検討されている。

[0007] また、ナノ蛍光体については、ナノ粒子の劣化や凝集の問題を改善するため、例えば特許文献4では、ゾルゲル法（sol-gel method）によってCdTeナノ粒子系を安定に分散させた蛍光体超微粒子分散ガラスを作製する方法

が提案されている。また特許文献5では、CdTe、またはCdS、ZnSe、CdSe、ZnTe、CdTeなどの化合物半導体ナノ粒子分散蛍光性ガラス粒子を、界面活性剤を加えた逆ミセル溶液で分散して作製する方法が提案されている。

- [0008] 一方、薄膜蛍光体としては、特許文献6に記載されたZnS系の薄膜蛍光体、特許文献7に記載されたBaAl₂S₄:EuとZnSが積層された薄膜蛍光体、特許文献8に記載されたY₂O₃系の薄膜蛍光体などが知られている。これらの薄膜蛍光体は、上記のような問題がなく、スパッタリングなどの物理的蒸着法によって容易に作製することができるため大量生産性に優れる。しかも、これらの薄膜蛍光体は面内に均一な発光層を形成することができるため、膜厚を薄くすることができるため、透明性が高いという利点を有する。このため、これらの薄膜蛍光体は、高精細な表示を行う、例えばELディスプレイや光変換材料に適している。具体的には、薄膜型ELは、スパッタ法などの物理蒸着法によって蛍光体材料を厚さ数nm~1μm程度に成膜した蛍光体を、発光層として利用している。薄膜型ELなどには、輝度の高い薄膜蛍光体として、ZnS:Mn（橙色）、ZnS:Tb（緑色）、またはBaAl₂S₄:Eu（青色）などが使用されている。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：日本国特開平1-239795号公報
特許文献2：日本国特開平9-263753号公報
特許文献3：日本国特開2005-232398号公報
特許文献4：日本国特開2002-211935号公報
特許文献5：日本国特開2005-281019号公報
特許文献6：日本国特開昭49-48834号公報
特許文献7：日本国特許第3501742号公報
特許文献8：日本国特許第4042895号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、通常、物理蒸着法で作製した直後の蛍光体薄膜は、蛍光を示さないか、または蛍光が弱いために、薄膜形成後に、薄膜の結晶性を向上させるとともに蛍光活性化の目的で高温の熱処理を行う必要がある。例えば、 $\text{ZnS}:\text{Mn}$ の場合は 400°C 程度以上の温度に加熱する熱処理が行われ、 $\text{BaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ の場合は 1000°C 程度の熱処理が行われる。かかる熱処理を行う必要があるため、低融点ガラスや樹脂などの汎用性のある基材を、薄膜を担持する基材として用いることができない。また、薄膜蛍光体として、橙色の $\text{ZnS}:\text{Mn}$ 、緑色の $\text{ZnS}:\text{Tb}$ 、青色の $\text{BaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ が実用化されているが、いずれも発色が限定され、発光色を制御することができないという問題がある。

[0011] 本発明はかかる問題に鑑みなされたものであり、高温の熱処理を行うことなく、発光色の制御が可能な蛍光体及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者は、上記の課題を解決するため鋭意研究を進めた結果、 $\text{Ce}-\text{Zn}-\text{S}-\text{Si}-\text{O}$ からなる蛍光体は物理蒸着によって容易に製造することができ、成膜後に熱処理を施すことなく紫外線照射により蛍光発光が可能であり、さらに組成制御によって発光色の制御も可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0013] すなわち、本発明は、硫化物が酸化物中に微細分散した混合蛍光体であって、前記硫化物は Zn 、 Ce 及び S によって形成され、かつ微結晶で形成された微粒子を有し、前記酸化物は Si 及び O によって形成され、かつアモルファス酸化物を有し、前記硫化物の微粒子が前記アモルファス酸化物中に分散したものである。

[0014] 前記硫化物の組成は、硫化物を形成する Zn 、 Ce 及び S の原子数の合計を100とした場合に、 Zn が5.0以上55.0以下の比率であり、 Ce が0.5以上55.0以下の比率であり、かつ Zn と Ce の合計が40.0

以上 60.0 以下の比率とすることが好ましい。前記酸化物の組成は、前記硫化物を形成する Zn、Ce、S の原子数の合計を 100 とした場合に、Si が 5.0 以上 100.0 以下の比率であり、O が 8.0 以上 120.0 以下の比率とすることが好ましい。また、前記硫化物の微粒子のサイズは、平均粒径で 0.5 nm 以上、100 nm 以下とすることが好ましい。

[0015] 前記混合蛍光体は、物理蒸着により基板の表面に蒸着源から Zn、Ce、S、Si 及び O の粒子を供給して堆積させることによって、薄膜形態のものが容易に得られる。前記物理蒸着に際しては、硫化亜鉛粉末及び酸化ケイ素粉末と、酸化セリウム、硫化セリウム、セリウムの粉末のうち 1 種以上を含む混合粉末と、が焼結された粉末焼結体を、スパッタリングターゲット材や蒸着用タレット材などの物理蒸着用蒸着源として用いることができる。

発明の効果

[0016] 本発明に係る混合蛍光体によれば、Zn、Ce 及び S で形成された硫化物の微粒子が Si 及び O で形成されたアモルファス酸化物中に分散した組織を有するので、結晶化のための高温熱処理を施すことなく、波長が可視光領域全体に広がった蛍光発光が可能になる。また成分を調整することにより、簡単に発光色を制御することができる。本発明はこれらの特徴により、無機 EL ディスプレイやバックライト、照明用の蛍光体として好適に用いることができる。また、本発明は LED 用変換材料などの光変換材料として、またエキシマレーザーや超高圧水銀灯などの紫外線光源の光軸調整や焦点調整用材料として用いることができる。さらに、本発明は紫外線有効利用による太陽電池の高効率化、あるいは紫外可視変換イメージセンサーなどにも適用することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]実施例の試料No. 1（発明例）の波長分光分析結果を示すグラフである。

。

[図2]実施例の試料No. 2（発明例）の波長分光分析結果を示すグラフである。

。

[図3]実施例の試料No. 3（発明例）の波長分光分析結果を示すグラフである。

[図4]実施例の試料No. 1（発明例）のX線回折分析結果を示すグラフである。

[図5]実施例の試料No. 4（比較例）のX線回折分析結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明の実施形態に係る混合蛍光体は、スパッタ、熱蒸着、イオンビーム蒸着などの物理蒸着によって薄膜状に形成された薄膜蛍光体であり、Zn、Ce及びSから形成された硫化物の微粒子が、Si及びOからなるアモルファス酸化物中に分散した組織構造を有している。前記硫化物の微粒子は、微結晶で形成されており、その粒径は0.5～100nm程度である。微粒子の粒径は、本発明においては、微粒子の外周縁上の2点を結ぶ長さのうちの最大長さ、すなわち微粒子の外接円の直径を意味する。

[0019] 前記薄膜蛍光体の好ましい組成は、硫化物を構成するZn、Ce、Sの原子数の合計を100とした場合に、Znが5.0以上55.0以下で、Ceが0.5以上55.0以下で、かつZnとCeの合計が40.0以上60.0以下の成分比率である。また、前記薄膜蛍光体の好ましい組成は、前記硫化物を形成するZn、Ce、Sの原子数の合計を100とした場合に、前記酸化物を形成するSiが5.0以上100.0以下で、Oが8.0以上120.0以下の成分比率である。

[0020] 前記薄膜蛍光体の組織構造は、前記薄膜蛍光体をX線回折分析することによって明らかにされた。すなわち、上記成分比率の薄膜蛍光体をX線回折分析して得られた、発光強度と発光波長との関係を表したグラフには、アモルファス及び微結晶を示すブロードなピークが現れる。一般に、ZnSだけからなる薄膜の場合は、ZnSが結晶であることを示す半値幅の狭い急峻なピークが観察される。さらに、ZnSにCeを添加した場合でも、多結晶を示す半値幅の狭いピークが現れる。このような膜の場合、薄膜からの強い蛍光

は観察されない。一方、ZnS膜にSiO₂を質量比で5%以上混合すると、急激に膜構造が変化し、X線回折分析では半値幅の広いブロードなピークが現れる。ブロードなピークの存在は、SiO₂がアモルファスとして存在していることを意味する。この膜でも肉眼で観察可能な強い蛍光は観察されない。しかしながら、この膜にCeを添加すると、室温で成膜した膜からでも明瞭な蛍光を肉眼で観察することができるようになる。

- [0021] 一方、上記薄膜蛍光体をTEM (Transmission Electron Microscope) で観察すると、膜中に粒径100nm程度以下の微粒子が多数観察される。微粒子サイズ(粒径)は膜組成によって異なるが、小さいものでは0.5nm程度であり、大きなものは100nm程度に及ぶが、多くは2nm程度から50nm程度である。前記微粒子は不定形をしており、その粒径は、上記のとおり微粒子の外接円の直径で表される。また、TEMでの観察時に得られる電子線回折パターンからは微結晶であることを示す回折パターンが得られ、パターン解析からは微結晶はZnS結晶の面間隔を有するものであることが見出された。
- [0022] これらの観察結果から、本実施形態に係る薄膜蛍光体は、ZnSを主体とし、粒径0.5nm以上100nm以下の微結晶粒子からなる硫化物を有し、硫化物の周りをSiとOからなるアモルファス酸化物が取り囲んだ組織構造を備えていると推定される。言い換えると、前記組織構造は、分散母材であるSiO₂のアモルファス酸化物のマトリックス中に、ナノ粒子の硫化物が分散されたものといえることができる。前記硫化物はZnSを主体とするものであるが、正確には、ZnSと、ZnSのZnの一部がCeに置き換わったZnS-CeS硫化物である。
- [0023] 前記薄膜蛍光体の発光色の波長は、可視光領域である400nmから800nmの範囲に広がっている。また、最も発光強度の強い波長に対応した発光色は、肉眼により明瞭に観察することができる。すなわち、波長が450nmの発光が強い場合には青色が、波長が550nmの発光が強い場合には緑色が、波長が600nmの発光が強い場合には赤色が、肉眼で観察される

。強度が最も強い発色波長は、成分によって調整することができる。膜中の S i 量が同じ場合で比較すると、膜中の C e 量が少なく、従って Z n 量が多い場合には青色発光を示す一方、C e が多くなって Z n が少なくなるに従い、緑色、黄色、橙色、赤色と変化する。また、膜中の Z n 量が同じ場合、S i 量によっても発光色は変化する、S i 量が多くなるほど発光色は赤色にシフトする。

[0024] 発色の変化については、以下のように考えられる。一般に、蛍光体粒子の粒径が小さくなって量子効果が現れるようになると、バンドギャップが拡大し、発色が短波長、すなわち青色にシフトする。このような現象は、C d T e ナノ粒子などについて報告されている。本発明では、Z n S を主体とする粒子に含まれる C e 系硫化物が発光に寄与していると考えられ、C e 量が多い場合には C e 系硫化物粒子の粒径も大きくなり、C e 系硫化物の本来の発色である赤色を示すと考えられる。C e が少なくなると粒径も小さくなり、バンドギャップシフトによって青色になると考えられる。このため、成分を調整することにより発光色の制御が可能になる。

[0025] 膜中に Z n または C e が無い場合には、肉眼で確認できる程度の蛍光は観察されない。また、S i O₂ が無い場合または微粒子の硫化物の周りにアモルファスの S i O₂ が無い場合も、蛍光は観察されない。微粒子状の硫化物が埋設されるマトリックスが結晶化した S i O₂ の場合に発光が観察されない理由は必ずしも明らかでないが、以下のように推察される。硫化物の微粒子の周りが結晶である場合、結晶相の粒界が重大な欠陥として作用し、硫化物の内部において紫外線等によって励起された電子は周囲の結晶粒界に流れてしまうため発光が生じない。他方、周囲がアモルファスである場合、結晶粒界のような局所的に集中した欠陥がないため、硫化物の内部において励起された電子が周囲のアモルファスに流れず、硫化物の内部で発光できる。もっとも、アモルファスにも多数の欠陥が存在するが、これらの欠陥は結晶粒界ほどには電子を強力にトラップすることができないと考えられる。

[0026] 上記のとおり、前記薄膜蛍光体は、アモルファスの S i O₂ 酸化物中に微粒

子の硫化物が分散された組織（以下、「発光組織」という。）を有することが重要である。全組織に占める発光組織の面積割合が大きいほど強い発光が得られるが、発光組織が25面積%程度以上、好ましくは30面積%程度以上あれば、肉眼で観察可能な強力な発光を得ることができる。

[0027] また、前記薄膜蛍光体が肉眼観察可能な発光をするには、Si、Zn、Ce、O、Sが所定量共存することも重要である。ここで、実施形態に係る薄膜蛍光体の好ましい組成における、各元素の成分比率について説明する。前記薄膜蛍光体の膜中のZnとCeの合計の原子数とSの原子数はほぼ同程度であることから、成分比を簡便に記載するために、Zn、Ce、Sから構成される成分と、SiとOから構成される成分とを分けて表現する。なお、上記した5元素以外に、Fe、Pb、Na、La、Ca、Nd、Prなどの不純物元素が不可避免的に含まれることがある。これらの不純物は全量で100ppm程度以下に抑え、また各不純物についても10～20ppm程度以下に抑えることが好ましい。

[0028] (Zn、Ce、Sの成分比率)

蛍光体を形成するZn、Ce、S、Si、Oの成分のうち、Zn、Ce、Sの原子数の合計（3成分合計）を100とする。このとき、ZnとCeの原子数の合計の、3成分合計に対する比率は、40.0以上、60.0以下である。ZnとCeの合計が40.0未満の場合は、膜中のS量が多すぎるため、膜を作製することが困難になる。同様に、ZnとCeの合計が60超の場合も、膜中のZnとCeの合計量が多すぎるため、蛍光膜を形成することが困難になる。また、前記3成分合計に対するZnの原子数の比率は5.0以上、55.0以下であり、前記3成分合計に対するCeの原子数の比率は0.5以上、55.0以下である。Znの比率が5未満の場合も、55超の場合も、蛍光膜が得られ難くなる。上記のとおり、Ce比を調整することにより、発光色を制御することができるが、Ceの原子数の比率が0.5未満の場合も、55超の場合も蛍光膜が得られ難くなる。より好ましい範囲は、ZnとCeの合計が42以上53以下であり、Znが10以上50以下、

Ceが10以上50以下である。

[0029] (Si、Oの成分比率)

蛍光体を形成するZn、Ce、S、Si、Oの成分のうち、Zn、Ce、S成分の原子数の合計(3成分合計)を100とする。このとき、3成分合計に対するSiの原子数の比率は5.0以上100.0以下、3成分合計に対するOの原子数の比率は8.0以上120.0以下である。Siの比率が5.0より小さい場合や、100.0より大きい場合は、蛍光膜になり難い。同様に、Oの比率が8.0より少ない場合や、120.0より大きい場合は、蛍光膜になり難い。

[0030] 上記薄膜蛍光体は、スパッタ、熱蒸着、イオンビーム蒸着などの物理蒸着法により容易に製作することができる。ここでは、生産性に優れたスパッタを例に挙げて説明する。なお、スパッタとしては種々の実施形態があるが、マグネトロンスパッタが好ましい。マグネトロンスパッタは、高周波(RF(Radio Frequency))放電を用いたスパッタリングによって大面積の薄膜を高い成膜速度で容易に形成することができ、工業的生産性に優れる。

[0031] まず、スパッタリングに際し、蒸着成分を供給する蒸着源であるスパッタリングターゲットを準備する。前記ターゲットとしては、所定量のZnSとSiO₂とCeの各粉末を焼結したZnS-SiO₂-Ceターゲットや、ZnSとSiO₂とCe₂S₃の各粉末またはZnSとSiO₂とCeO₂の各粉末を焼結した、ZnS-SiO₂-Ce₂S₃ターゲットまたはZnS-SiO₂-CeO₂ターゲットを用いることができる。前記ZnS-SiO₂-Ceターゲットとしては、簡便には所定量のZnSとSiO₂の粉末の焼結体に金属Ceのチップを貼り付けたものを用いることができる。

[0032] スパッタリングターゲットとして、前記ZnS-SiO₂-Ce₂S₃を用いた場合、ターゲット組成と薄膜組成はおおよそ同じになるが、膜成分のうち、蒸気圧の高いZnとSが分解蒸発するため、膜中の組成はターゲット組成と比べてZnとSがやや少なくなる。一方、ZnS-SiO₂-Ceターゲットを用いた場合、膜形成過程でCeがSと結合し、結合相手を失ったZnが

蒸発するため、膜中のZn量はターゲット組成に比べて減少する。また、Zn-SiO₂-CeO₂ターゲットを用いた場合、酸素量の多い膜が形成される。

- [0033] いずれのターゲットを用いても、薄膜蛍光体の成分比率が所定の範囲内であれば、蛍光発光が可能である。スパッタリングにより製作された薄膜は、やや黄色の透明膜である。この薄膜蛍光体に対して波長340nmの長波長紫外線を照射すると、可視光の蛍光を発光する。この蛍光は、薄膜を熱処理することなく室温成膜で得られた薄膜から、明確に肉眼観察することができる。雰囲気温度300℃で加熱しながら成膜した場合、あるいは室温成膜後に300℃の熱処理をした場合でも同じ様な蛍光発光が観察される。
- [0034] スパッタリングにおける蒸着過程で、硫化物は自己組織化でナノ粒子化し、かつ、ナノ粒子を取り囲むようにアモルファスSiO₂酸化物が膜中で自己組織化する。これによって、蛍光発光が可能で、かつナノ蛍光体に対する表面被覆と同等以上の耐久性を備えた薄膜蛍光体を得られる。また、この薄膜蛍光体によれば、高温の熱処理なしで蛍光発光が得られ、しかも蒸着源の組成制御または蒸着プロセス制御によって発光色制御が可能になる。前記薄膜蛍光体の膜厚は特に限定されないが、一般的には30nmから20μm程度とされる。通常、紫外線により励起する薄膜蛍光体の場合は厚めの膜厚に設定され、電界により励起するタイプの薄膜蛍光体の場合はやや薄めの膜厚に設定される。
- [0035] 以上のように、本実施形態に係る薄膜蛍光体は、スパッタなどの物理蒸着によって容易に製造することができる。また、本実施形態に係る薄膜蛍光体は、加熱成膜や成膜後熱処理を必要とすることなく、肉眼で観察可能な明るい蛍光を発光させることができ、しかも成分調整によって発色を可視光領域全体にわたって制御することができる。
- [0036] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はかかる実施例により限定的に解釈されるものではない。

実施例

- [0037] 表 1 に示す種々の組成のターゲットを準備し、RF マグネトロンスパッタ法によってガラス基板（コーニング社製、# 1 7 3 7）及びポリカーボネート基板に、厚さ $1 \mu\text{m}$ の薄膜蛍光体を試料として成膜した。スパッタに際しては、スパッタリングガスとして Ar を使用し、 3mTorr のガス圧、室温で、 $1 \text{W}/\text{cm}^2$ の電力を印加して成膜した。この際、予備実験として、予めガラス基板に薄膜蛍光体を成膜して膜厚を触針式膜厚計で測定し、成膜速度を算出した。
- [0038] 表 1 のターゲット組成について、 $\text{ZnS}-\text{SiO}_2-\text{Ce}$ と記載されているものは、 $\text{ZnS}-\text{SiO}_2$ の粉末焼結体に Ce チップを貼り付けたものである。また、 $\text{ZnS}-\text{SiO}_2-\text{CeO}_2-\text{Si}$ （試料 No. 1 4）と記載されているものは、 $\text{ZnS}-\text{SiO}_2-\text{CeO}_2$ の粉末焼結体に Si チップを貼り付けたものである。また、 $\text{ZnS}-\text{SiO}_2-\text{Ce}-\text{ZnO}$ （試料 No. 1 8）と記載されているものは、 $\text{ZnS}-\text{SiO}_2$ の粉末焼結体に Ce チップ、ZnO タブレットを貼り付けたものである。また、 $\text{ZnS}-\text{SiO}_2-\text{CeO}_2-\text{ZnO}$ （試料 No. 1 9）と記載されているものは、 $\text{ZnS}-\text{SiO}_2-\text{CeO}_2$ の粉末焼結体に ZnO タブレットを貼り付けたものである。なお、チップとは金属の小片を、タブレットとは粉末の粒状焼結体を意味する。
- [0039] ポリカーボネート基板に成膜した各試料の薄膜蛍光体（蛍光膜）について、成分分析を行った。Ce、Zn、S、Si については ICP 発光分析法で分析した。O については、EPMA によって Si と O の分析を行い、Si と O の成分比を算出した。これらを組み合わせて、Ce、Zn、S、Si、O の成分比率を求めた。その結果を表 1 に併せて示す。表中の成分比率は、Zn と Ce と S の原子数の合計を 100 としたときの、各元素の原子数の比率を示す。
- [0040] また、ガラス基板に成膜した蛍光膜に対して、市販のブラックライト（最大強度波長 352nm ）を照射し、蛍光の有無、発光色を肉眼で観察した。観察結果を表 1 に併せて示す。なお、真空中 400°C で蛍光膜を 30 分加熱保持する熱処理を施した後、ブラックライトを照射する蛍光観察も行ったが

、熱処理前と同等の蛍光が観察されるのみであった。

[0041] 表1より、Zn、Ce、S、Si、Oの成分比率が適正な発明例に係る試料では全て蛍光発光が肉眼で観察され、またCeの組成比率が高いほど赤色を呈することが確認された。例えば、発明例の試料No. 1～3、8及び9を、Ceの組成比率が低いものから順に並べると、No. 9, 2, 1, 3, 8であり、これらは順に黄色、青色、緑色、橙色、赤色を呈している。他方、組成比率が適正でない比較例では、蛍光は肉眼で観察されなかった。

[0042] [表1]

試料 No.	ターゲット 組成	Zn原子数+Ce原子数+S原子数=100とした場合の成分比率						発光色	備考
		S	Zn	Ce	Zn+Ce	Si	O		
1	ZnS-SiO ₂ -Ce	50.1	41.2	8.6	49.9	17.1	39.4	緑	発明例
2	ZnS-SiO ₂ -Ce	45.6	49.3	5.2	54.4	6.5	28.7	青	発明例
3	ZnS-SiO ₂ -Ce	49.4	35.7	15.0	50.6	6.2	18.0	橙	発明例
4	ZnS-Ce	51.1	43.4	5.5	48.9	0.0	0.0	発光なし	比較例
5	ZnS-SiO ₂ -Ce	44.1	55.6	0.3	55.9	15.7	31.3	発光なし	比較例
6	ZnS-SiO ₂ -Ce	49.3	48.8	1.9	50.7	6.2	35.3	緑	発明例
7	ZnS-SiO ₂ -Ce	48.1	28.0	23.8	51.9	7.4	14.3	橙	発明例
8	ZnS-SiO ₂ -Ce	46.0	5.0	49.0	54.0	7.0	13.6	赤	発明例
9	ZnS-SiO ₂ -CeO ₂	44.6	50.5	5.0	55.4	11.1	53.1	黄	発明例
10	ZnS-SiO ₂ -Ce	50.0	3.0	47.0	50.0	15.0	31.0	発光なし	比較例
11	ZnS-SiO ₂ -Ce	55.5	15.2	29.3	44.5	34.6	59.2	橙	発明例
12	ZnS-SiO ₂ -Ce	52.0	30.0	18.0	48.0	3.5	7.0	発光なし	比較例
13	ZnS-SiO ₂ -CeO ₂	49.0	42.0	9.0	51.0	55.0	110.0	青	発明例
14	ZnS-SiO ₂ -CeO ₂ -Si	53.0	32.0	15.0	47.0	105.0	80.0	発光なし	比較例
15	ZnS-SiO ₂ -CeO ₂	44.0	31.2	24.8	56.0	12.9	109.0	橙	発明例
16	ZnS-SiO ₂ -CeO ₂	40.5	35.0	24.5	59.5	50.0	130.0	発光なし	比較例
17	ZnS-SiO ₂ -Ce	42.0	2.0	56.0	58.0	17.0	95.0	発光なし	比較例
18	ZnS-SiO ₂ -Ce-ZnO	41.0	57.0	2.0	59.0	10.0	65.0	発光なし	比較例
19	ZnS-SiO ₂ -CeO ₂ -ZnO	35.0	40.0	25.0	65.0	6.0	16.0	発光なし	比較例
20	ZnS-SiO ₂ -Ce ₂ S ₃	52.7	26.3	21.0	47.3	39.1	65.4	黄	発明例
21	ZnS-SiO ₂ -Ce ₂ S ₃	51.0	37.3	11.7	49.0	32.4	63.6	緑	発明例
22	ZnS-SiO ₂ -Ce ₂ S ₃	47.8	46.5	5.8	52.2	31.2	52.5	黄緑	発明例
23	ZnS-SiO ₂ -Ce ₂ S ₃	52.8	44.7	2.5	47.2	28.8	65.2	黄緑	発明例
24	ZnS-SiO ₂ -Ce ₂ S ₃	45.6	42.1	12.3	54.4	8.0	25.7	橙	発明例
25	ZnS-SiO ₂ -Ce ₂ S ₃	51.4	30.2	18.5	48.6	19.2	38.1	橙	発明例
26	ZnS-SiO ₂ -Ce ₂ S ₃	53.3	32.1	14.6	46.7	17.8	38.2	緑	発明例
27	ZnS-SiO ₂ -Ce ₂ S ₃	49.6	45.4	5.0	50.4	16.8	36.2	緑	発明例
28	ZnS-SiO ₂ -Ce ₂ S ₃	50.6	26.6	22.9	49.4	24.2	38.5	橙	発明例
29	ZnS-SiO ₂ -Ce ₂ S ₃	47.5	39.6	12.9	52.5	21.5	43.4	黄緑	発明例
30	ZnS-SiO ₂ -Ce ₂ S ₃	49.2	43.0	7.8	50.8	14.7	48.2	黄	発明例

[0043] 次に、発明例の試料No. 1～3の蛍光膜に対して、フォトルミネッセンス評価を行うため、入射波長325nmの紫外線を照射し、蛍光の波長分光測定

を行った。図1～3はこれらの結果を示す。図1はNo. 1に対する波長分光分析結果を示すグラフであり、図2はNo. 2に、図3はNo. 3に対する同様のグラフである。試料No. 1では、波長360nm～750nmの範囲で蛍光発光が認められ、530nmの発光が最も強かった。このため、目視での蛍光は緑色を呈した。また、試料No. 2では、波長360nm～700nmの範囲で蛍光発光が認められ、450nmの発光が最も強かった。このため、目視での蛍光は青色を呈した。また、試料No. 3では、波長360nm～700nm以上の範囲で蛍光発光が認められ、600nmの発光が最も強かった。このため、目視での蛍光は橙色を呈した。

[0044] 次に、発明例の試料No. 1と、比較例の試料No. 4の蛍光膜に対してX線回折分析を行った。その結果得られたX線回折分析結果を示すグラフを、図4（No. 1）及び図5（No. 4）に示す。試料No. 1の発明例では、28度付近に半値幅が10度程度の、ZnS起因のブロードなピークが現れた。一方、試料No. 4の比較例では、28度付近に立方晶のZnS起因の鋭いピークが現れたほか、27度付近にウルツ型ZnSに対応する小さなピークが表れ、この薄膜中の硫化物は多結晶のZnSであることが確認された。

[0045] 次に、発明例の各試料の蛍光膜についてTEMで観察（倍率175万倍）を行ったところ、格子状の模様を示す微結晶からなる微粒子が無模様のアモルファスのマトリックス中に分散した組織が確認された。観察画像を画像解析して前記微粒子の粒径を調べたところ、2nm～10nm程度であった。また、発明例の各試料の蛍光膜に対し、ランダムに選んだ3箇所の観察画像（倍率175万倍）をそれぞれ画像解析し、各視野における発光組織の面積率を測定してその平均値を求めたところ、発明例の試料では発光組織は25～65面積%であった。

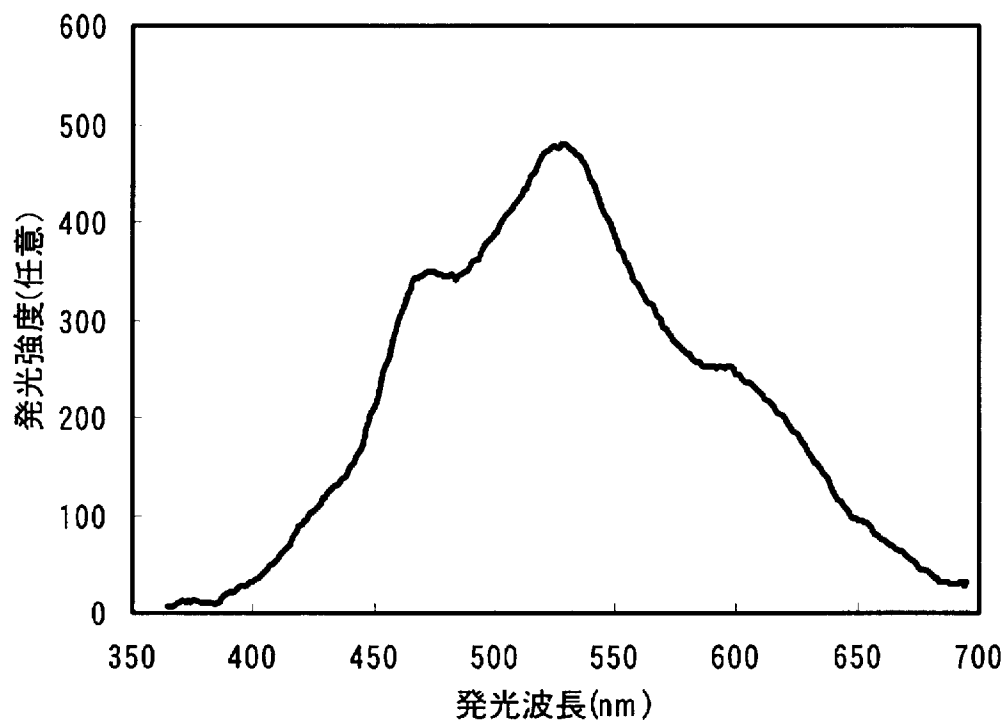
[0046] 以上のとおり、本発明を詳細に、また特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は2009年1月22日出願の日本特許出願（特願2009-011767）に基づくものであり

、その内容はここに参照として取り込まれる。

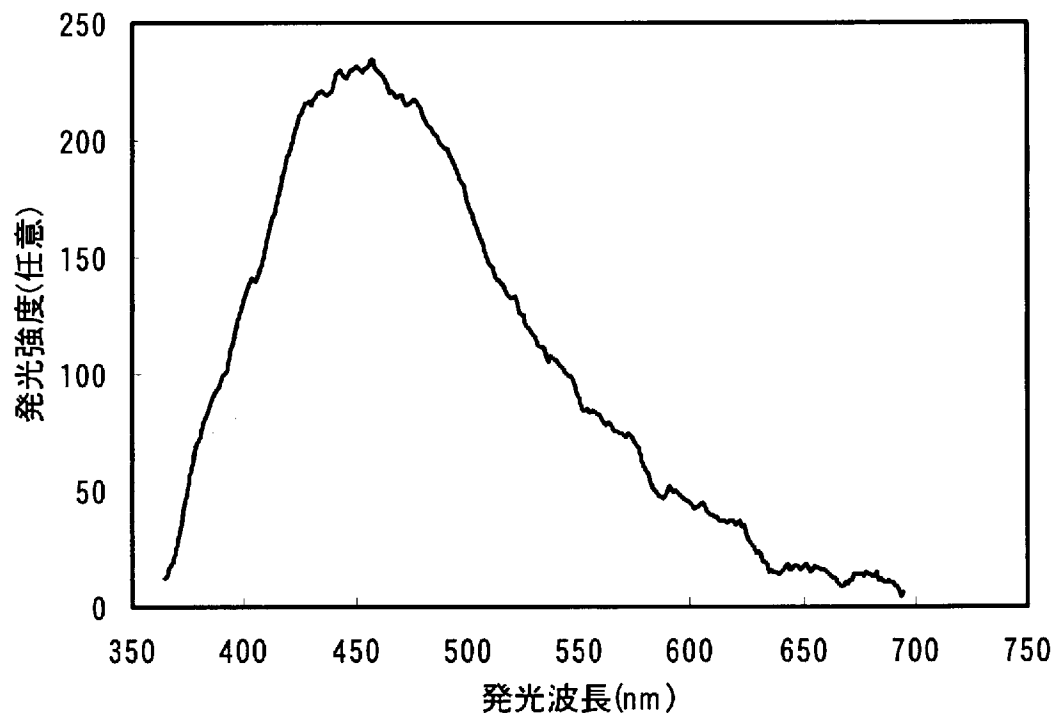
請求の範囲

- [請求項1] 硫化物が酸化物中に微細分散した混合蛍光体であって、
前記硫化物は、Zn、Ce及びSによって形成され、かつ微結晶で形成された微粒子を有し、
前記酸化物は、Si及びOによって形成され、かつアモルファス酸化物を有し、
前記硫化物の微粒子が前記アモルファス酸化物中に分散した混合蛍光体。
- [請求項2] 前記硫化物を形成するZn、Ce及びSは、前記硫化物を形成するZn、Ce、Sの原子数の合計を100とした場合に、Znが5.0以上55.0以下であり、Ceが0.5以上55.0以下であり、かつZnとCeの合計が40.0以上60.0以下であり、
前記酸化物を形成するSi及びOは、前記硫化物を形成するZn、Ce、Sの原子数の合計を100とした場合に、Siが5.0以上100.0以下であり、Oが8.0以上120.0以下である、請求項1に記載した混合蛍光体。
- [請求項3] 前記硫化物の微粒子は、平均粒径が0.5nm以上、100nm以下である、請求項1又は2に記載した混合蛍光体。
- [請求項4] 物理蒸着によって形成された、請求項1又は2に記載した混合蛍光体。
- [請求項5] 物理蒸着により基板の表面に蒸着源からZn、Ce、S、Si及びOの粒子を供給して堆積させることによって、薄膜形態の混合蛍光体を製造する、請求項1又は2に記載した混合蛍光体の製造方法。
- [請求項6] 硫化亜鉛粉末及び酸化ケイ素粉末と、酸化セリウム、硫化セリウム、セリウムの粉末のうち1種以上と、を含む混合粉末が焼結された粉末焼結体である、請求項4に記載された混合蛍光体を製造するための物理蒸着用蒸着源。

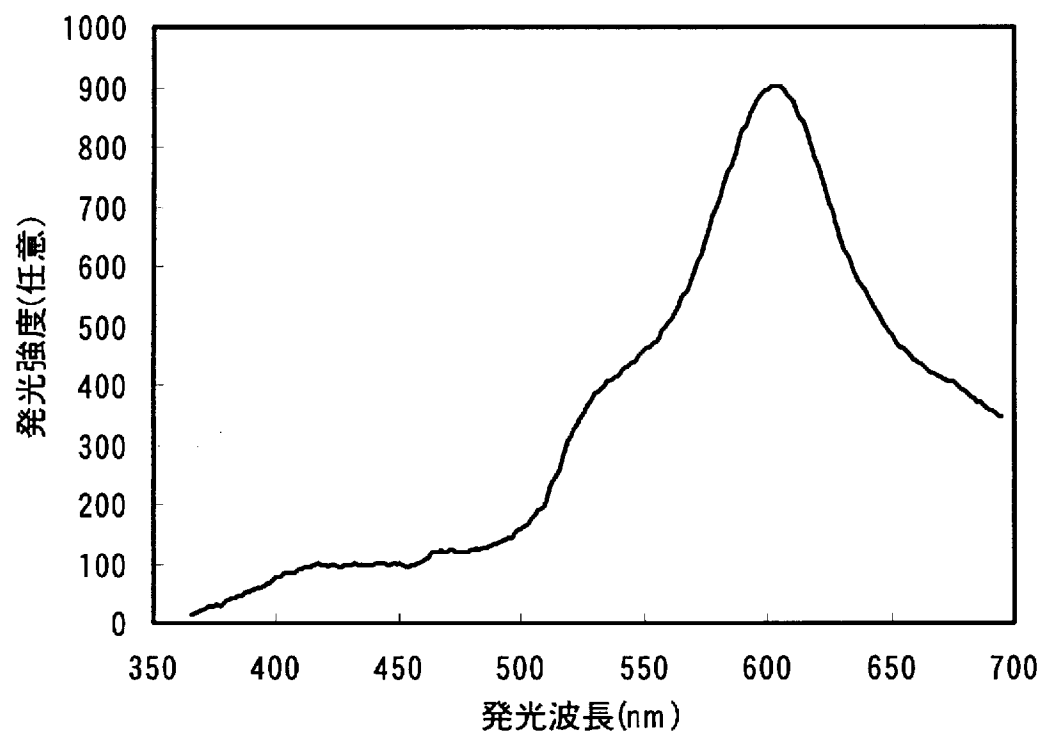
[図1]



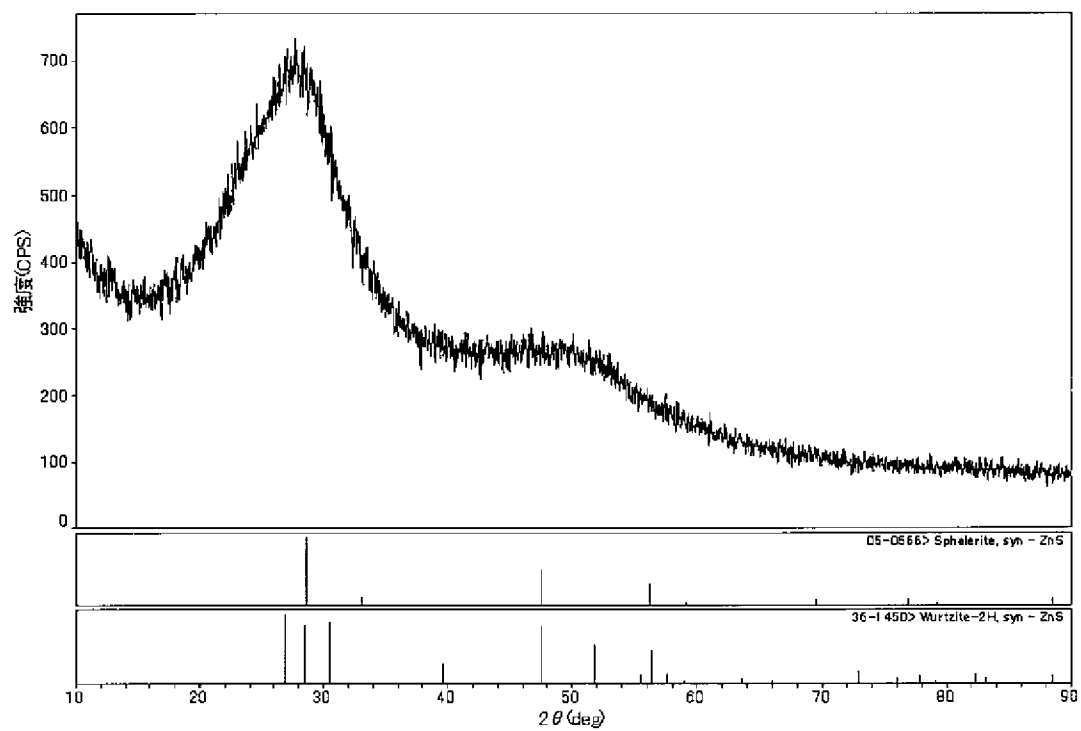
[図2]



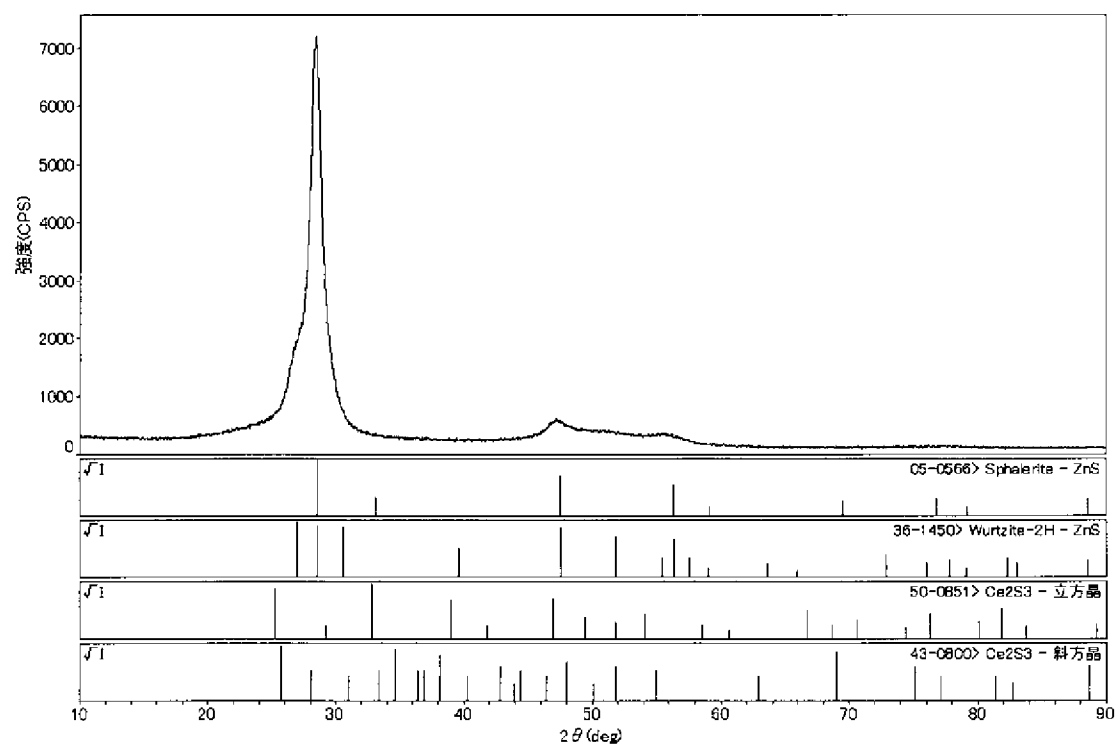
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/071799

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/56(2006.01)i, C09K11/02(2006.01)i, C09K11/08(2006.01)i, C09K11/84(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, H05B33/14

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.
A	JP 2007-063378 A (Tokyo Denki University), 15 March 2007 (15.03.2007), claims (Family: none)	1-6
A	JP 5-062778 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 12 March 1993 (12.03.1993), claims; examples (Family: none)	1-6
A	JP 2005-063813 A (TDK Corp.), 10 March 2005 (10.03.2005), claims; examples (Family: none)	1-6

☒ 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
14 January, 2010 (14.01.10)

Date of mailing of the international search report
09 February, 2010 (09.02.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/071799

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 1-239795 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 25 September 1989 (25.09.1989), claims; examples (Family: none)	1-6
A	JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 2004, vol.96, No.11, p.6700-6705	1-6
A	NANOTECHNOLOGY, 2008, vol.19, No.14, p.145702/1- 145702/5	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09K11/56(2006.01)i, C09K11/02(2006.01)i, C09K11/08(2006.01)i, C09K11/84(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, H05B33/14

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
A	JP 2007-063378 A（学校法人東京電機大学）2007.03.15, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1 - 6
A	JP 5-062778 A（旭化成工業株式会社）1993.03.12, 特許請求の範囲，実施例（ファミリーなし）	1 - 6
A	JP 2005-063813 A（TDK株式会社）2005.03.10, 特許請求の範囲，実施例（ファミリーなし）	1 - 6

☒ 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

1 4 . 0 1 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 9 . 0 2 . 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）

藤原 浩子

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

4 V

9 1 5 5

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	JP 1-239795 A (日立マクセル株式会社) 1989. 09. 25, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1 - 6
A	JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 2004, vol. 96, No. 11, p. 6700-6705	1 - 6
A	NANOTECHNOLOGY, 2008, vol. 19, No. 14, p. 145702/1-145702/5	1 - 6