

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-201744

(P2014-201744A)

(43) 公開日 平成26年10月27日(2014. 10. 27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09K 11/08 (2006.01)	C09K 11/08 A	4H001
C09K 11/54 (2006.01)	C09K 11/54 CPC	5F142
H01L 33/50 (2010.01)	H01L 33/00 410	
F21V 9/16 (2006.01)	F21V 9/16 100	
F21Y 101/02 (2006.01)	F21Y 101:02	

審査請求 有 請求項の数 28 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2014-68747 (P2014-68747)	(71) 出願人	502140558
(22) 出願日	平成26年3月28日 (2014. 3. 28)		國立台灣大學
(31) 優先権主張番号	102112135		台灣台北市大安區羅斯福路4段1號
(32) 優先日	平成25年4月3日 (2013. 4. 3)	(74) 代理人	100082418
(33) 優先権主張国	台灣 (TW)		弁理士 山口 朔生
		(72) 発明者	林清富
			台灣台北市大安區羅斯福路4段1號
		(72) 発明者	沈品均
			台灣台北市大安區羅斯福路4段1號
		Fターム(参考)	4H001 CA04 XA16 XA30 YA25 YA26 YA27 YA29 5F142 AA23 AA25 AA26 AA42 AA82 AA84 DA02 DA03 DA46 DA63 FA24 FA26 FA28 GA21

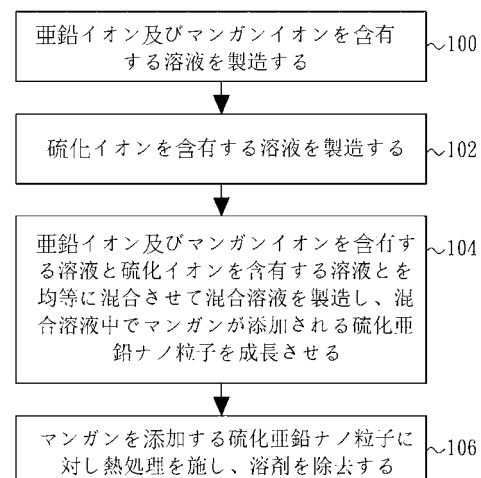
(54) 【発明の名称】 金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子の製造方法及び光ルミネセンスによる温白光を応用する方法

(57) 【要約】

【課題】 金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子の製造方法及び光ルミネセンスによる温白光を応用する方法を提供する。

【解決手段】 光に刺激されて600から650ナノメートル (nm) の波長の赤色光を発光させるマンガンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子の製造方法、及びマンガンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子により温白光蛍光膜を製造し光ルミネセンスによる温白光を応用する方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

亜鉛イオン及び赤色光の発光中心となる金属イオンを含有する溶液を製造する工程 1 と

、
硫化イオンを含有する溶液を製造する工程 2 と、

前記亜鉛イオン及び金属イオンを含有する溶液と前記硫化イオンを含有する溶液とを均等に混合し混合溶液を製造し、前記混合溶液中で金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子を成長させる工程 3 と、

前記金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子に対し熱処理を施し溶剤を除去する工程 4 を具備することを特徴とする、

金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子の製造方法。

【請求項 2】

前記工程 1 は、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛、塩化亜鉛、或いは溶解により亜鉛イオンを電離させる化学薬品が溶剤に溶解され、前記亜鉛イオン及び金属イオンを含有する溶液の亜鉛イオン源となることを特徴とする、請求項 1 に記載の金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子の製造方法。

【請求項 3】

前記金属イオンは、マンガンイオン、鉄イオン、コバルトイオン、或いは銅イオンのいずれかの一つであることを特徴とする、請求項 2 に記載の金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子の製造方法。

【請求項 4】

前記工程 1 は、硝酸マンガン、醋酸マンガン、塩化マンガン、或いは溶解によりマンガンイオンを電離させる化学薬品が前記溶剤に溶解され、前記亜鉛イオン及び金属イオンを含有する溶液のマンガンイオン源となることを特徴とする、請求項 3 に記載の金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子の製造方法。

【請求項 5】

前記工程 2 は、硫化ナトリウム、硫化尿素、ジメチルスルホキシド、或いは溶解により硫化イオンを電離させる化学薬品が前記溶剤に溶解され、前記硫化イオンを含有する溶液の硫化イオン源となることを特徴とする、請求項 1 に記載の金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子の製造方法。

【請求項 6】

前記工程 3 は、15℃から200℃の温度で20分から48時間成長させることを特徴とする、請求項 1 に記載の金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子の製造方法。

【請求項 7】

前記工程 4 は、100℃から500℃の温度で前記金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子に対し30分から3時間熱処理を施すことを特徴とする、請求項 1 に記載の金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子の製造方法。

【請求項 8】

前記亜鉛イオン及び金属イオンを含有する溶液中の前記金属イオンと前記亜鉛イオンのモル数の比率は0.01%から30%であることを特徴とする、請求項 1 に記載の金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子の製造方法。

【請求項 9】

基板を提供する工程 1 と、

有機材料溶液を製造する工程 2 と、

酸化亜鉛ナノ粒子を前記有機材料溶液に添加する工程 3 と、

金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子を前記有機材料溶液に添加する工程 4 と、

前記有機材料溶液を前記基板に塗布する工程 5 と、

前記有機材料溶液が塗布された前記基板に対しアニールを施し、前記基板に有機／無機ハイブリッド薄膜を形成させ、温白光蛍光膜とする工程 6 を含むことを特徴とする、

光ルミネセンスによる温白光を応用する方法。

10

20

30

40

50

【請求項 10】

前記工程 2 は青色光有機材料を有機溶剤に溶解して前記有機材料溶液を製造し、前記青色光有機材料はポリフルオレン (poly (fluorene))、Alq 2、ピリミジン (pyrimidine) の芳香族オリゴマー (Aromatic oligomer)、フルオレンオリゴマー (Fluorene Oligomers)、フラン含有芳香族オリゴマー (Aromatic oligomer)、ジステアリルアリーレン (DSA)、スチルベン誘導体 (stilbenes)、或いはクマリン (coumarins) であることを特徴とする、請求項 9 に記載の光ルミネセンスによる温白光を応用する方法。

【請求項 11】

前記酸化亜鉛ナノ粒子は、酸化亜鉛ナノ粒子、酸化亜鉛ナノアイランド、酸化亜鉛ナノピラー、酸化亜鉛ナノワイヤ、酸化亜鉛ナノチューブ、或いは酸化亜鉛ナノ多孔構造のいずれかの一つであることを特徴とする、請求項 9 に記載の光ルミネセンスによる温白光を応用する方法。

【請求項 12】

前記酸化亜鉛ナノ粒子の大きさは 1 ナノメートル (nm) から 2000 ナノメートル (nm) であることを特徴とする、請求項 9 に記載の光ルミネセンスによる温白光を応用する方法。

【請求項 13】

前記金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子の大きさは 1 ナノメートル (nm) から 3000 ナノメートル (nm) であることを特徴とする、請求項 9 に記載の光ルミネセンスによる温白光を応用する方法。

【請求項 14】

前記金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子の製造方法は、
亜鉛イオン及び赤色光の発光中心となる金属イオンを含有する溶液を製造する工程 a と、
硫化イオンを含有する溶液を製造する工程 b と、
前記亜鉛イオン及び金属イオンを含有する溶液と前記硫化イオンを含有する溶液とを均等に混合し混合溶液を製造し、前記混合溶液中で金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子を成長させる工程 c と、
前記金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子に対し熱処理を施し溶剤を除去する工程 d を具備することを特徴とする、請求項 9 に記載の光ルミネセンスによる温白光を応用する方法。

【請求項 15】

前記工程 c は、15℃から 200℃の温度で 20 分から 48 時間成長させることを特徴とする、請求項 14 に記載の光ルミネセンスによる温白光を応用する方法。

【請求項 16】

前記工程 d は、100℃から 500℃の温度で前記金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子に対し 30 分から 3 時間熱処理を施すことを特徴とする、請求項 14 に記載の光ルミネセンスによる温白光を応用する方法。

【請求項 17】

前記亜鉛イオン及び金属イオンを含有する溶液中の前記金属イオンと前記前記亜鉛イオンのモル数の比率は 0.01% から 30% であることを特徴とする、請求項 14 に記載の光ルミネセンスによる温白光を応用する方法。

【請求項 18】

前記金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子中の金属イオンは、赤色光の発光中心となる金属イオンであることを特徴とする、請求項 9 に記載の光ルミネセンスによる温白光を応用する方法。

【請求項 19】

前記金属イオンは、マンガンイオン、鉄イオン、コバルトイオン、或いは銅イオンのい

10

20

30

40

50

ずれかの一つであることを特徴とする、請求項 18 に記載の光ルミネセンスによる温白光を応用する方法。

【請求項 20】

前記金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子は、水熱合成 (hydrothermal)、固相反応法 (solid-state reaction)、回転塗布法 (spin coating)、浸漬コーティング (dip coating)、電気化学法、液相沈殿法 (Precipitation in Liquid Phase)、熱蒸着法 (thermal evaporation)、化学気相成長 (chemical vapor deposition)、分子束磊晶法 (molecular beam epitaxy)、有機金属気相成長法 (MOCVD)、或いはパルスレーザー堆積法 (Pulsed Laser Deposition (PLD)) のいずれかの一つにより製造されることを特徴とする、請求項 18 に記載の光ルミネセンスによる温白光を応用する方法。

10

【請求項 21】

前記工程 5 の前記金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子の前記有機材料溶液中での重量濃度は 1 % から 90 % であることを特徴とする、請求項 9 に記載の光ルミネセンスによる温白光を応用する方法。

【請求項 22】

前記工程 5 の前記有機材料の前記有機材料溶液中での重量濃度は 0.01 % から 10 % であることを特徴とする、請求項 9 に記載の光ルミネセンスによる温白光を応用する方法。

20

【請求項 23】

前記工程 5 の前記酸化亜鉛ナノ粒子の前記有機材料溶液中での重量濃度は 0.1 % から 20 % であることを特徴とする、請求項 9 に記載の光ルミネセンスによる温白光を応用する方法。

【請求項 24】

前記工程 5 の前記有機材料溶液は、回転塗布法 (spin coating)、浸漬コーティング (dip coating)、インクジェット印刷 (ink printing)、熱蒸着法 (Thermal evaporation)、スパッタリング (Sputtering)、スプレー塗装 (spray coating)、或いはロールツーロール (Roll-to-Roll) のいずれかにより前記基板に塗布されることを特徴とする、請求項 9 に記載の光ルミネセンスによる温白光を応用する方法。

30

【請求項 25】

前記工程 6 の 70 °C から 300 °C で前記有機材料溶液が塗布された前記基板に対し 30 分から 3 時間アニールを施すことを特徴とする、請求項 9 に記載の光ルミネセンスによる温白光を応用する方法。

【請求項 26】

前記温白光蛍光膜の厚さは 10 ナノメートル (nm) から 200 マイクロメートル (μm) であることを特徴とする、請求項 9 に記載の光ルミネセンスによる温白光を応用する方法。

40

【請求項 27】

紫外線を前記温白光蛍光膜に照射し、前記温白光蛍光膜を刺激し温白光を発光させる紫外線光源を提供する工程を更に含むことを特徴とする、請求項 9 に記載の光ルミネセンスによる温白光を応用する方法。

【請求項 28】

前記工程 5 の前記金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子の前記有機材料溶液中での濃度を改変させるか、或いは前記工程 6 のアニール温度を改変させ、前記温白光の色温度及び色度座標を制御させることを特徴とする、請求項 27 に記載の光ルミネセンスによる温白光を応用する方法。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、光に刺激されて600から650ナノメートル（nm）の波長の赤色光を発光させるマンガンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子の製造方法、及びマンガンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子により温白光蛍光膜を製造し、光ルミネセンスによる温白光を応用する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

現在市販される白色光発光ダイオードは主に以下の2つの方法で製造される。

（1）青色光LED結晶粒により青色光を発光させ、一部の青色光はエポキシ樹脂に塗布されるYAG（Y3Al5O2）等の黄色蛍光粉末を刺激し黄色光を発光させ、残りの青色光及び黄色光が混合されて白色光を発光させる。

（2）赤色光発光ダイオードチップ、緑色光発光ダイオードチップ、及び青色光発光ダイオードチップで構成されるマルチチップLED、或いはフルカラーLEDにより、これらLEDチップが発光させる赤色光、緑色光、及び青色光を混合させて白色光を発光させる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら、前述した2種類の従来の技術にはそれぞれ欠点がある。以下に詳述する。

上述の方法（1）により製造される白色光発光ダイオードが発光させる白色光は、青色光の割合を高めて黄色蛍光粉末を刺激し黄色光を発光させた後、残りの青色光は黄色蛍光粉末が発光させる黄色光と混合されて白色光を発光させるため、発光された白色光は青色の色温度が高い昼白色光となる。高い色温度の昼白色光は赤色光の波長が欠乏するため演色性が低いほか、長時間高い色温度の光源に曝されると夜間に人体のメラトニンの分泌が抑制されてしまい、不眠症や癌に罹る確率が高まる等の問題がある。このため、常用する照明としては相応しくない。

上述の方法（2）により製造されるフルカラーLEDは異なるLEDチップで構成されるため、異なる駆動回路が必要であり、製造工程が複雑になり製造が困難である。また、マルチチップ構造は放熱性に乏しく、各光源の発光効率及び熱の安定性に差異があるため、発光される白色光が不均一である。このように、製造工程の複雑さ、放熱問題、及び発光される白色光の不均一といった欠点が存在する。

【0004】

このほかに、上述の2つの方法はどちらも蛍光粉末が必要であるが、蛍光粉末の原料は大部分が希土類元素であり、希土類元素の生産量は非常に少なく採掘も難しいため価格が高騰し続けており、コストが高くなる。また、希土類元素の採掘には地表面の植物を大量に伐採する必要がある、重大な環境破壊に繋がる。さらに、蛍光粉末の製造方法の多くは固相焼結法（solid-state sintering）を採用し、1000℃以上の高温で長時間焼結するため製造コストが増加する。このため、上述の方法には希土類元素及び固相焼結法を使用するためのコスト上昇及び環境破壊の欠点がある。

【0005】

そこで、本発明者は上記の欠点が改善可能と考え、鋭意検討を重ねた結果、合理的設計で上記の課題を効果的に改善する本発明の提案に到った。

即ち、安価で取得し易く、環境保護にも繋がる材料を希土類元素の代替として光ルミネセンスによる発光を発生させ、照明に適する演色性の高い低い色温度の温白光を発光させる。

【0006】

本発明は、このような従来の問題に鑑みてなされたものである。上記課題解決のため、本発明は、金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子の製造方法を提供することを主目的と

10

20

30

40

50

する。

換言すれば、安価で取得し易く、環境保護に適した材料を採用し、製造工程も難易度が低下し、コストが低くなる、光に刺激されて赤色光を発光させる金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子を製造することで、希土類元素を原料とする高コストで製造に時間がかかり且つ高温が必要な従来の固相焼結法により製造される赤色蛍光粉末に代替し、赤色光蛍光粉末の製造コストを減少させ、製造工程も簡略化させる。また、前述の金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子を採用して、光に刺激されて温白光を発する温白光蛍光膜を製造することで、温白光蛍光膜の製造コストを減少させて製造工程をも簡略化させる。

【0007】

本発明は、温白光蛍光膜の製造方法を提供することを他の目的とする。

10

つまり、青色光有機材料、酸化亜鉛ナノ粒子、及び金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子を採用し、製造の難易度が低く、低コストな方法により有機／無機ハイブリッド薄膜を製造することで、高価で取得が難しく、環境保護にも適しない希土類元素の材料が不要になる。前記有機／無機ハイブリッド薄膜が紫外線に刺激されると、青色光、緑色光、及び赤色光を同時に発光させて混合させ、照明に適し且つ演色性の優れた低い色温度の温白光を発光させる温白光蛍光膜とし、また白色光の色温度及び色度座標を制御させる。このほか、前記温白光蛍光膜を用い光ルミネセンスを更に発生させ、照明に適し且つ演色性の優れた低い色温度の温白光を発光させ、人体に発光傷害を与えない。

【0008】

本発明は、光ルミネセンスによる温白光の発光方法を提供することを他の目的とする。

20

つまり、青色光有機材料、酸化亜鉛ナノ粒子、及び金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子を採用するため、製造の難易度が低く、低コストの方法により有機／無機ハイブリッド薄膜を製造して温白光蛍光膜とし、高価で取得が難しく、環境保護にも適さない希土類元素材料が不要になる。有機／無機ハイブリッド薄膜に紫外線を照射して刺激し、青色光、緑色光、及び赤色光を同時に発光させて照明に適し且つ演色性の優れた低い色温度の温白光を混合させ、人体に発光傷害をもたらさず、白色光の色温度及び色度座標を制御させる。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明に係る金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子の製造方法の特徴の一によれば、光に刺激されて600から650ナノメートル（nm）の波長の赤色光を発光させるマンガンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子を製造する方法である。

30

【0010】

上述した課題を解決し、目的を達成するために、本発明に係る金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子の製造方法は、亜鉛イオン及び赤色光の発光中心となる金属イオンを含有する溶液を製造する工程1、硫化イオンを含有する溶液を製造する工程2、前記亜鉛イオン及び金属イオンを含有する溶液と前記硫化イオンを含有する溶液とを均等に混合し混合溶液を製造し、前記混合溶液中で金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子を成長させる工程3、及び前記金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子に対し熱処理を施し溶剤を除去する工程4を具備することを特徴とする。

40

【0011】

前記方法には安価で取得し易い、環境保護にも適した材料を採用し、製造の難易度が低く、低コストな方法により光に刺激されて赤色光を発光させる金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子を製造することで、希土類元素原料の高コストで、製造に時間がかかり高温が必要な従来の固相焼結法により製造される赤色蛍光粉末に代替し、赤色光蛍光粉末の製造コストを減少させ且つ製造工程を簡略化させる。

【0012】

また、本発明に係る温白光蛍光膜の製造方法の特徴の一によれば、基板を提供する工程1、有機材料溶液を製造する工程2、酸化亜鉛ナノ粒子を前記有機材料溶液に添加する工程3、金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子を前記有機材料溶液に添加する工程4、前

50

記有機材料溶液を前記基板に塗布する工程 5、及び前記有機材料溶液が塗布された前記基板に対しアニール（anneal）を施し、前記基板に有機／無機ハイブリッド薄膜を形成させ、温白光蛍光膜とする工程 6 を含むことを特徴とする。

【0013】

前記方法は、青色光有機材料、酸化亜鉛ナノ粒子、及び金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子を採用し、製造の難易度が低く、低コストの方法により有機／無機ハイブリッド薄膜を製造し温白光蛍光膜とすることで、高価で取得が難しく、環境保護に適さない希土類元素材料を必要としない。

【0014】

また、本発明に係る光ルミネセンスによる温白光の方法の特徴の一によれば、前記光ルミネセンスによる温白光の発光方法は、基板を提供する工程 1、有機材料溶液を製造する工程 2、酸化亜鉛ナノ粒子を前記有機材料溶液に添加する工程 3、金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子を前記有機材料溶液に添加する工程 4、前記有機材料溶液を前記基板に塗布する工程 5、及び前記有機材料溶液が塗布された前記基板に対しアニールを施し、前記基板に有機／無機ハイブリッド薄膜を形成させて温白光蛍光膜とし、温白光蛍光膜に紫外線を照射し刺激することで照明に適し且つ演色性の優れた低い色温度温の白色光を発光させ、人体に発光傷害をもたらさず、白色光の色温度及び色度座標を制御させる工程 6 を含むことを特徴とする。

【発明の効果】

【0015】

従って、本発明が提供される金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子の製造方法は、温白光蛍光膜の製造方法及び光ルミネセンスによる温白光の方法には全て、安価で取得の容易な環境保護に適する材料が採用され、製造の難易度が低く低コストな方法により、光に刺激されて赤色光を発光させる金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子を製造することで、希土類元素を原料とし、高コストで製造に時間がかかり且つ高温が必要な従来の固相焼結法により製造される赤色蛍光粉末に代替し、赤色光蛍光粉末の製造コストを減少させ、製造工程を簡略化させる。

さらに、金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子、青色光有機材料、及び酸化亜鉛ナノ粒子により有機／無機ハイブリッド薄膜を製造し温白光蛍光膜とし、温白光蛍光膜に紫外線を照射して刺激することで、青色光、緑色光、及び赤色光を同時に発光させ、照明に適し且つ演色性の優れた低い色温度の温白光を混合させ、人体に発光傷害をもたらさず、白色光の色温度及び色度座標を制御させる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図 1】本発明の一実施形態に係る金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子の製造方法を示すフローチャートである。

【図 2】本発明の一実施形態に係る温白光蛍光膜を製造する方法及び光ルミネセンスによる温白光の方法を示すフローチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明における好適な実施の形態について、添付図面を参照して説明する。

尚、以下に説明する実施の形態は、特許請求の範囲に記載された本発明の内容を限定するものではない。また、以下に説明される構成の全てが、本発明の必須要件であるとは限らない。さらに、この明細書では、各部材の異なる部分は実物のサイズに基き作成されているわけではなく、一つの尺度と関連する他の尺度との比較や、或いは誇張や簡略化が加えられており、より明確に描画することで本発明に対する理解を促すものである。

本発明に応用される従来の技術は、重点を引用するのみで、本発明の説明を補助する。

【0018】

図 1 は本発明の一実施形態に係る金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子の製造方法を示すフローチャートである。

10

20

30

40

50

図 1 によれば、まず、亜鉛を含有する化学薬品と赤色光の発光中心となる金属を含有する化学薬品とを溶剤に溶解し、亜鉛イオン及び赤色光の発光中心となる金属イオンを含有する溶液を製造する（工程 100）。

工程 100 では、亜鉛を含有する化学薬品は溶剤に溶解されて亜鉛イオンを電離させる化学薬品であり、例えば硝酸亜鉛、酢酸亜鉛、塩化亜鉛、或いは溶解により亜鉛イオンを電離させる他の化学薬品であり、亜鉛イオン及び赤色光の発光中心となる金属イオンを含有する溶液の亜鉛イオン源となる。

赤色光の発光中心となる金属を含有する化学薬品は溶剤に溶解され亜鉛イオンを電離させる化学薬品であり、例えば硝酸金属塩、醋酸金属塩、塩化金属塩、或いは溶解により赤色光の発光中心となる金属イオンを電離させる他の化学薬品であり、亜鉛イオン及び赤色光の発光中心となる金属イオンを含有する溶液の赤色光の発光中心となる金属イオン源となる。また、亜鉛イオン及び金属イオンを含有する溶液の金属イオンと亜鉛イオンのモル数の比率は 0.01% から 30% である。

10

【0019】

赤色光の発光中心となる金属イオンは、マンガンイオン、鉄イオン、コバルトイオン、銅イオン、或いは赤色光の発光中心となる他の金属イオンの何れか一つであり、特にマンガンイオンが好ましい。マンガンイオンを発光中心となる金属イオンとして採用する場合、赤色光の発光中心となる金属を含有する化学薬品はマンガン含有する化学薬品であり、溶剤に溶解されてマンガンイオンを電離させる硝酸マンガン、醋酸マンガン、塩化マンガン、或いは溶解によりマンガンイオンを電離させる他の化学薬品の何れか一つであり、亜鉛イオン及び赤色光の発光中心となる金属イオンを含有する溶液の赤色光の発光中心となるマンガンイオン源となる。

20

また、亜鉛イオン及びマンガンイオンを含有する溶液のマンガンイオンと亜鉛イオンのモル数の比率は 0.01% から 30% である。工程 100 で使用される溶剤は、水、脱イオン水、メチルアルコール、エタノール、2-メトキシエタノール（2-methoxyethanol）、或いは亜鉛を含有する化学薬品及び赤色光の発光中心となる金属を含有する化学薬品の他の溶剤でもよい。

【0020】

続いて、硫黄を含有する化学薬品は溶剤に溶解され、硫化イオンを含有する溶液を製造する（工程 102）。

30

工程 102 の硫黄を含む化学薬品は溶剤に溶解されて硫化イオンを電離させる化学薬品であり、硝硫化ナトリウム、硫化尿素、ジメチルスルホキシド、或いは溶解により硫化イオンを電離させる他の化学薬品の何れか一つであり、硫化イオンを含有する溶液の硫化イオン源となる。工程 102 で使用される溶剤は、水、脱イオン水、メチルアルコール、エタノール、2-メトキシエタノール（2-methoxyethanol）、或いは硫黄を含有する化学薬品が溶解される他の溶剤の何れか一つである。

【0021】

亜鉛イオン及び金属イオンを含有する溶液と硫化イオンを含有する溶液とを均等に混合させて混合溶液を製造し、前記混合溶液を 15℃ から 200℃ の温度で 20 分から 48 時間放置するか、或いは超音波振動器で 20 分から 48 時間振動させ、前記混合溶液中で（赤色光の発光中心となる）金属イオンが添加される硫化亜鉛ナノ粒子を成長させる（工程 104）。

40

工程 104 では、前記混合溶液（或いは成長溶液）は直接室温で 20 分から 48 時間放置されるか、或いは超音波振動器により 20 分から 48 時間振動され、混合溶液中で（赤色光の発光中心となる）金属イオンが添加される硫化亜鉛ナノ粒子を成長させる。

【0022】

また、成長した金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子を収集し、100℃ から 500℃ の温度で成長した金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子に対し 30 分から 3 時間熱処理を施し、溶剤を除去する（工程 106）。

その後、手動、ボールミル、或いは他の研磨装置により金属イオンを添加する硫化亜鉛

50

ナノ粒子の研磨を行い、金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子の粒径を均一にする。

【0023】

(赤色光の発光中心となる) 金属イオンが添加される硫化亜鉛ナノ粒子は、赤色光の発光中心となる金属イオンの電子跳躍が赤色光の発光中心となり、例えばマンガンイオン $4T1 \rightarrow 6A1$ の電子跳躍が赤色光の発光中心となり、赤色光を発光させる。

(赤色光の発光中心となる) 金属イオンが添加される硫化亜鉛ナノ粒子は安価で、溶液も取得し易い環境保護にも適する亜鉛を含有する化学薬品、赤色光の発光中心となる金属を含有する化学薬品、及び硫黄を含有する化学薬品であり、製造の難易度が低く(高温、高圧、真空等の製造条件が不要)、低コストの方法により紫外線に刺激されて赤色光を発光させる金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子を製造する。このため、(赤色光の発光中心となる) 金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子は従来の赤色蛍光粉末同様光に刺激されて赤色光を発光させるのみならず、高価で、取得が難しく、環境保護にも適さない希土類元素を原料とし、高コストで製造に時間がかかり且つ高温が必要な従来の固相焼結法により製造される赤色蛍光粉末が不要になり、製造コストを減少させて製造工程も簡略化させる。

10

【0024】

図2を参照しながら温白光蛍光膜の製造方法について説明する。まず、基板を提供する(工程200)。

基板は、ガラス基板、エポキシ樹脂基板、石英基板、ポリエチレンテレフタレート(PET)基板、或いは他の材質の基板の何れか一つである。続いて、脱イオン水、アセトン、イソプロピルアルコール及び超音波振動器によりそれぞれ基板に対し洗浄を行い、エアガンにより基板を乾燥させる。その後、洗浄後の基板の表面に対し紫外線-オゾン(UV Ozone)処理を施し改質させる。

20

【0025】

続いて、有機材料を有機溶剤に溶解し、有機材料溶液を製造する(工程202)。

有機材料は青色光有機材料、例えばポリフルオレン(poly(fluorene))、Alq2、ピリミジン(pyrimidine)の芳香族オリゴマー(Aromatic oligomer)、フルオレンオリゴマー(Fluorene Oligomers)、フラン含有芳香族オリゴマー(Aromatic oligomer)、ジステアリルアリーレン(DSA)、スチルベン誘導体(stilbenes)、或クマリン(coumarins)、或いは紫外線に刺激されて青色光を発光させる有機材料の何れか一つであり、有機溶剤はトルエン、クロロホルム、ジメチルベンゼン、或いは前述の有機材料が溶解される他の溶剤である。

30

【0026】

酸化亜鉛ナノ粒子、酸化亜鉛ナノワイヤ、酸化亜鉛ナノピラー、酸化亜鉛ナノチューブ、或いは酸化亜鉛ナノアイランド等の酸化亜鉛ナノ粒子を有機材料溶液に添加する(工程204)。

酸化亜鉛ナノ粒子の大きさは1ナノメートル(nm)から2000ナノメートル(nm)である。次に、酸化亜鉛ナノ粒子が有機材料溶液中で均一に分散された後、(赤色光の発光中心となる) 金属イオンが添加される硫化亜鉛ナノ粒子は前記有機材料溶液中(工程206)で攪拌或いは超音波振動器により振動されて有機溶液中の(青色光)有機材料、酸化亜鉛ナノ粒子、及び(赤色光の発光中心となる) 金属イオンが添加される硫化亜鉛ナノ粒子が均等に混合され、有機溶液中の有機物質((青色光)有機材料)と無機物質(酸化亜鉛ナノ粒子及び(赤色光の発光中心となる) 金属イオンが添加される硫化亜鉛ナノ粒子)とを均等に混合させる。(赤色光の発光中心となる) 金属イオンが添加される硫化亜鉛ナノ粒子の大きさは1ナノメートル(nm)から3000ナノメートル(nm)である。

40

(赤色光の発光中心となる) 金属イオンが添加される硫化亜鉛ナノ粒子中の金属イオンは、マンガンイオン、鉄イオン、コバルトイオン、銅イオン、或いは赤色光の発光中心となる他の金属イオンの何れか一つである。特にマンガンイオンが好ましく、亜鉛イオン及

50

び金属イオンを含有する溶液中の金属イオンと亜鉛イオンのモル数の比率は0.01%から30%である。

(赤色光の発光中心となる)金属イオンが添加される硫化亜鉛ナノ粒子は、本発明の図1の金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子の製造方法により製造され、これは既に前文で詳述しているため再述は省く。或いは、工程206では、水熱合成(hydrothermal)、固相反応法(solid-state reaction)、回転塗布法(spin coating)、浸漬コーティング(dip coating)、電気化学法、液相沈殿法(Precipitation in Liquid Phase)、熱蒸着法(thermal evaporation)、化学気相成長(chemical vapor deposition)、分子線エピタキシー法(molecular beam epitaxy)、有機金属気相成長法(MOCVD)、パルスレーザー堆積法(Pulsed Laser Deposition (PLD))等の方法を採用し(赤色光の発光中心となる)金属イオンが添加される硫化亜鉛ナノ粒子を製造する。

【0027】

工程206の完了後、有機材料溶液中で(青色光)有機材料、酸化亜鉛ナノ粒子、及び(赤色光の発光中心となる)金属イオンが添加される硫化亜鉛ナノ粒子が均等に混合され、金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子の有機材料溶液中での重量濃度は1%から90%であり、特に1%から30%が好ましく、計算方式は金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子の重量/溶剤重量 $\times 100\%$ である。

(青色光)有機材料の有機材料溶液中での重量濃度は0.01%から10%であり、計算方式は(青色光)有機材料の重量/溶剤重量 $\times 100\%$ である。酸化亜鉛ナノ粒子の有機材料溶液中での重量濃度は0.1%から20%であり、計算方式は酸化亜鉛ナノ粒子の重量/溶剤重量 $\times 100\%$ である。

【0028】

次に、(青色光)有機材料、酸化亜鉛ナノ粒子、及び(赤色光の発光中心となる)金属イオンが添加される硫化亜鉛ナノ粒子が均等に混合された有機材料溶液が基板に塗布される(工程208)。

工程208の有機材料溶液は、回転塗布法(spin coating)、浸漬コーティング(dip coating)、インクジェット印刷(ink printing)、熱蒸着法(Thermal evaporation)、スパッタリング(Sputtering)、スプレー塗装(spray coating)、或いはロールツーロール(Roll-to-Roll)等の方式で基板に塗布される。

【0029】

続いて、有機材料溶液が塗布された基板(或いは基板に塗布される有機材料溶液)に対しアニールを施し、基板に有機/無機ハイブリッド薄膜を形成させ、温白光蛍光膜とする(工程210)。

工程210では、前記有機材料溶液が塗布された基板(或いは基板に塗布される有機材料溶液)に対し70℃から300℃でアニールを30分から3時間施し、基板に温白光蛍光膜を形成させる。温白光蛍光膜の厚さは10ナノメートル(nm)から200マイクロメートル(μm)である。

【0030】

温白光蛍光膜は(青色光)有機材料、酸化亜鉛ナノ粒子、及び(赤色光の発光中心となる)金属イオンが添加される硫化亜鉛ナノ粒子が混合されて組成される有機/無機ハイブリッド薄膜であり、紫外線が照射されて刺激され、青色光、緑色光、及び赤色光を同時に発光させると共に混合させて白色光を発光させる。赤色光は主に(赤色光の発光中心となる)金属イオンが添加される硫化亜鉛ナノ粒子中の金属イオン(例えばマンガンイオン、鉄イオン、コバルトイオン、銅イオン、或いは赤色光の発光中心となる他の金属イオンの何れか一つ)が紫外線に刺激されて電子跳躍を発生させ赤色光を発光させる。

マンガンイオンが添加される硫化亜鉛ナノ粒子中の金属イオンは波高値620ナノメートル(nm)の波長の赤色光を発光させ、一般的な赤色蛍光粉末が発光させる波高値62

10

20

30

40

50

0 ナノメートル (nm) の波長の赤色光に比べてより赤色光に近く、赤色光材料としてより適している。緑色光は電子が (青色光) 有機材料と酸化亜鉛ナノ粒子とが形成させる結合欠陥箇所を再結合させることで形成され、欠陥のエネルギー準位が波高値 532 ナノメートル (nm) の波長の緑色光を発光させる。

青色光は (青色光) 有機材料が紫外線に刺激されることで発光される。温白光蛍光膜が発光させる白色光は、青色光、緑色光、及び赤色光が混合されることで組成され、高い演色性及び低い色温度という特性を有し、照明に適しており、人体に発光傷害をもたらさず、高い演色性及つ低い色温度の温白光である。

【0031】

温白光蛍光膜が発光させる白色光は、青色光、緑色光、及び赤色光が混合されたものであり、青色光、緑色光、及び赤色光は (青色光) 有機材料及び酸化亜鉛ナノ粒子によりそれぞれ形成された結合欠陥、及び (赤色光の発光中心となる) 金属イオンが添加される酸化亜鉛ナノ粒子中の金属イオンにより形成される。このため、温白光蛍光膜中の (青色光) 有機材料、酸化亜鉛ナノ粒子、及び (赤色光の発光中心となる) 金属イオンが添加される酸化亜鉛ナノ粒子の比率を調整させることで白色光中の各光色の比率を調整させ、白色光の色温度及び色度座標の調整及び制御を行う。換言すれば、工程 208 の (青色光) 有機材料、酸化亜鉛ナノ粒子、及び (赤色光の発光中心となる) 金属イオンが添加される酸化亜鉛ナノ粒子の有機材料溶液中での濃度比率を調整ないしは制御させることで、白色光中の各光色の比率を調整でき、白色光の色温度及び色度座標の制御及び調整を行う。

このほか、アニールの温度は (青色光) 有機材料及び酸化亜鉛ナノ粒子により形成される結合欠陥の数量に影響を与え、緑色光の強度を改変させる。つまりは、アニールの温度を改変させることで緑色光の強度を制御させ、白色光中の緑色光の強度を更に制御させて改変させ、白色光の色温度及び色度座標の制御及び調整を行う。換言すれば、工程 210 のアニールの温度を制御することで、(青色光) 有機材料及び酸化亜鉛ナノ粒子により形成される結合欠陥の数量を調整ないしは制御でき、白色光中の緑色光の強度を制御させることで白色光の色温度及び色度座標を更に制御及び調整させる。

【0032】

従って、本発明が提供される金属イオンを添加する酸化亜鉛ナノ粒子の製造方法、温白光蛍光膜の製造方法及び光ルミネセンスによる温白光の方法は、全て青色光有機材料、酸化亜鉛ナノ粒子、及び金属イオンを添加する酸化亜鉛ナノ粒子等の安価で取得の容易な、環境保護にも適する材料を原料とし、製造の難易度が低く低コストな方法により有機/無機ハイブリッド薄膜を製造することで、高価で取得が難しく、環境保護にも適さない希土類元素の材料が不要になり、温白光蛍光膜の製造工程を簡略化させて温白光蛍光膜の製造コストをも減少させる。

有機/無機ハイブリッド薄膜は紫外線に刺激されて青色光、緑色光、及び赤色光を同時に発光させ、照明に適し且つ演色性の優れた低い色温度の温白光を混合させるため、これを温白光蛍光膜とする。温白光蛍光膜の各成分の比率或いはアニールの温度を改変させることで、白色光の色温度及び色度座標の制御及び調整を行う。

【0033】

また、本発明は光ルミネセンスによる温白光の方法をさらに提供する。そして、図 2 は光ルミネセンスによる温白光の方法のフローチャートを示す。

まず、図 2 の工程 200 から工程 210 では、(青色光) 有機材料、酸化亜鉛ナノ粒子、及び (赤色光の発光中心となる) 金属イオンが添加される酸化亜鉛ナノ粒子が混合される有機無機薄膜を製造し、温白光蛍光膜とする。これらの工程は前文で詳細に説明しているため、再述は省略する。

続いて、紫光発光ダイオードや他の紫外線を発光させる装置または部材を紫外線光源とし、温白光蛍光膜に紫外線を照射させて温白光蛍光膜を刺激し、青色光、緑色光、及び赤色光を同時に発光させ、照明に適し且つ演色性の優れた低い色温度の温白光を混合させる。

【0034】

前述の図 2 の温白光蛍光膜の製造方法では、温白光蛍光膜の製造には安価で取得が容易な、環境保護に適した材料を原料とし、製造の難易度が低く低コストな方法により製造されるため、本発明の光ルミネセンスによる温白光の発光方法には前記温白光蛍光膜が使用されて光ルミネセンスによる発光を発生させる。

本発明の光ルミネセンスによる温白光の発光方法は、簡単且つ安価で環境保護にも適するのみならず、紫外線に刺激されて発光される白色光は、青色光、緑色光、及び赤色光の混合であり、照明に適し且つ演色性の優れた低い色温度の温白光である。

【0035】

また、本発明の光ルミネセンスによる温白光の発光方法は、温白光蛍光膜の各成分の比率ないしはアニールの温度を改変させることで、白色光の色温度及び色度座標の制御及び調整を行う。換言すれば、本発明の光ルミネセンスによる温白光の発光方法は、工程 208 の（青色光）有機材料、酸化亜鉛ナノ粒子、及び（赤色光の発光中心となる）金属イオンが添加される硫化亜鉛ナノ粒子の有機材料溶液中での濃度比率を調整ないしは制御させるか、或いは工程 210 のアニールの温度を制御させることで、本発明の光ルミネセンスによる温白光の発光方法により発光される白色光の色温度及び色度座標の制御及び調整を実行する。

【0036】

この問題に対し、例えば温白光蛍光膜の（赤色光の発光中心となる）金属イオンが添加される硫化亜鉛ナノ粒子の比率、或いは（赤色光の発光中心となる）金属イオンが添加される硫化亜鉛ナノ粒子の有機材料溶液中での濃度比率を増加させることで、温白光蛍光膜が発光させる白色光の緑色光及び赤色光の強度を増強させ、緑色光及び赤色光を主とした温白光を発光させる。その比率或いは濃度比率が高いほど、温白光の色度座標は赤色領域に偏向し、色温度もより低くなる。

【0037】

なお、温白光蛍光膜の酸化亜鉛ナノ粒子の比率、或いは酸化亜鉛ナノ粒子の有機材料溶液中での濃度比率を増加させ、温白光蛍光膜が発光させる白色光の緑色光及び赤色光の強度を同様に増強させることで、緑色光及び赤色光を主とした温白光を発光させる。この比率或いは濃度比率が高いほど、温白光の色度座標は赤色領域に偏向し、色温度もより低くなる。

反対に、温白光蛍光膜の（青色光）有機材料の比率、或いは（青色光）有機材料の有機材料溶液中での濃度比率を増加させることで、温白光蛍光膜が発光させる白色光の青色光の強度を増強させ、青色光を主とした昼白色光を発光させる。この比率或いは濃度比率が高いほど、昼白色光の色度座標が青色領域に偏向し、色温度もより高くなる。

【0038】

アニールの温度を上昇させ、温白光蛍光膜の（青色光）有機材料及び酸化亜鉛ナノ粒子により形成される結合欠落の数量を増加させることで、白色光蛍光膜が発光させる白色光の緑色光の強度を増強させ、緑色光及び赤色光を主とした温白光を発光させる。この比率或いは濃度比率が高いほど、温白光の色度座標は赤色領域に偏向し、色温度もより低くなる。

【0039】

上述の実施形態に鑑みて、本発明が提供される金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子の製造方法、温白光蛍光膜の製造方法及び光ルミネセンスによる温白光の方法は、全て安価で取得の容易な環境保護にも適する材料を採用し、製造の難易度が低く低コストな方法により光に刺激されて赤色光を発光させる金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子を製造することで、希土類元素を原料とし、高コストで製造に時間がかかり且つ高温が必要な従来の固相焼結法により製造される赤色蛍光粉末に代替し、赤色光蛍光粉末の製造コストを減少させて製造工程を簡略化させる。

さらに、金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子、青色光有機材料、及び酸化亜鉛ナノ粒子により製造される有機／無機ハイブリッド薄膜を温白光蛍光膜とし、温白光蛍光膜に紫外線を照射して刺激し、青色光、緑色光、及び赤色光を同時に発光させ、照明に適し且

10

20

30

40

50

つ演色性の優れた低い色温度の温白光を混合させ、人体に発光傷害をもたらさず、白色光の色温度及び色度座標を制御させる。

【0040】

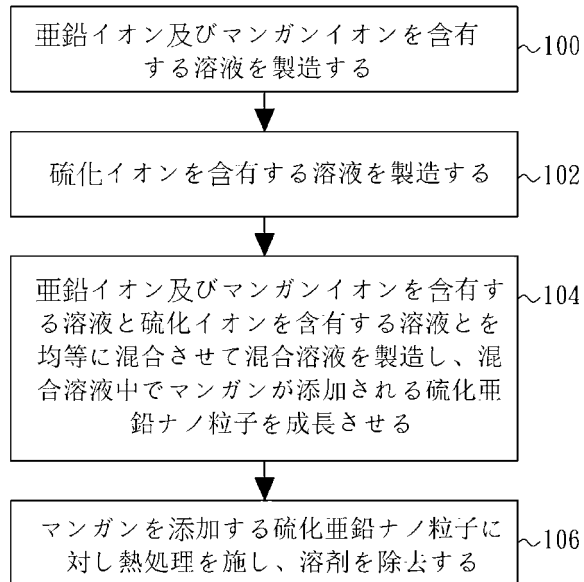
以上、本発明の実施形態について図面を参照して詳述したが、具体的な構成はこの実施形態に限られるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲の設計変更等も含まれる。

【符号の説明】

【0041】

- | | | |
|-----|--|----|
| 100 | 本発明の金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子の製造方法における工程。 | |
| 101 | 本発明の金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子の製造方法における工程。 | |
| 102 | 本発明の金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子の製造方法における工程。 | 10 |
| 103 | 本発明の金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子の製造方法における工程。 | |
| 104 | 本発明の金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子の製造方法における工程。 | |
| 105 | 本発明の金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子の製造方法における工程。 | |
| 106 | 本発明の金属イオンを添加する硫化亜鉛ナノ粒子の製造方法における工程。 | |
| 100 | 本発明の温白光蛍光膜の製造方法及び光ルミネセンスによる温白光の方法における工程。 | |
| 201 | 本発明の温白光蛍光膜の製造方法及び光ルミネセンスによる温白光の方法における工程。 | |
| 202 | 本発明の温白光蛍光膜の製造方法及び光ルミネセンスによる温白光の方法における工程。 | 20 |
| 203 | 本発明の温白光蛍光膜の製造方法及び光ルミネセンスによる温白光の方法における工程。 | |
| 204 | 本発明の温白光蛍光膜の製造方法及び光ルミネセンスによる温白光の方法における工程。 | |
| 205 | 本発明の温白光蛍光膜の製造方法及び光ルミネセンスによる温白光の方法における工程。 | |
| 206 | 本発明の温白光蛍光膜の製造方法及び光ルミネセンスによる温白光の方法における工程。 | |
| 207 | 本発明の温白光蛍光膜の製造方法及び光ルミネセンスによる温白光の方法における工程。 | 30 |
| 208 | 本発明の温白光蛍光膜の製造方法及び光ルミネセンスによる温白光の方法における工程。 | |
| 209 | 本発明の温白光蛍光膜の製造方法及び光ルミネセンスによる温白光の方法における工程。 | |
| 210 | 本発明の温白光蛍光膜の製造方法及び光ルミネセンスによる温白光の方法における工程。 | |

【図 1】



【図 2】

