

(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2012-246470

(P2012-246470A)

(43) 公開日 平成24年12月13日(2012. 12. 13)

|                              |               |             |
|------------------------------|---------------|-------------|
| (51) Int.Cl.                 | F I           | テーマコード (参考) |
| <b>C09K 11/62 (2006.01)</b>  | C09K 11/62    | 4H001       |
| <b>C09K 11/08 (2006.01)</b>  | C09K 11/08 B  | 5F053       |
| <b>H01L 21/208 (2006.01)</b> | C09K 11/08 H  |             |
|                              | C09K 11/08 J  |             |
|                              | H01L 21/208 Z |             |
| 審査請求 有 請求項の数 13 O L (全 21 頁) |               |             |

|           |                              |          |                      |
|-----------|------------------------------|----------|----------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2011-121970 (P2011-121970) | (71) 出願人 | 000005049            |
| (22) 出願日  | 平成23年5月31日 (2011. 5. 31)     |          | シャープ株式会社             |
|           |                              |          | 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号  |
|           |                              | (74) 代理人 | 110001195            |
|           |                              |          | 特許業務法人深見特許事務所        |
|           |                              | (72) 発明者 | 両輪 達也                |
|           |                              |          | 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号  |
|           |                              |          | シャープ株式会社内            |
|           |                              | Fターム(参考) | 4H001 XA07 XA31 XA49 |
|           |                              |          | 5F053 DD20 GG10 LL01 |

(54) 【発明の名称】 半導体ナノ粒子の製造方法、半導体ナノ粒子、ならびにこれを用いた蛍光体

(57) 【要約】

【課題】 高い発光強度を有するコアシェル構造の半導体ナノ粒子を製造する方法を提供する。

【解決手段】 本発明の半導体ナノ粒子の製造方法は、13族元素含有脂肪酸塩と、13族元素含有ハロゲン化物と、アルカリ金属アミドとを含む第1溶液を加熱して13族元素含有窒化物からなるナノ粒子コアを得るコア形成工程と、ナノ粒子コアと、13族元素含有脂肪酸塩と、アルカリ金属アミドとを含む第2溶液を加熱してナノ粒子コアが13族元素含有窒化物からなるシェル層により被覆された半導体ナノ粒子を得るシェル形成工程と、を備える。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

1 3 族元素含有脂肪酸塩と、1 3 族元素含有ハロゲン化物と、アルカリ金属アミドとを含む第 1 溶液を加熱して 1 3 族元素含有窒化物からなるナノ粒子コアを得るコア形成工程と、

前記ナノ粒子コアと、1 3 族元素含有脂肪酸塩と、アルカリ金属アミドとを含む第 2 溶液を加熱して前記ナノ粒子コアが 1 3 族元素含有窒化物からなるシェル層により被覆された半導体ナノ粒子を得るシェル形成工程と、を備える半導体ナノ粒子の製造方法。

## 【請求項 2】

1 3 族元素含有ハロゲン化物と、脂肪酸とを反応させて前記 1 3 族元素含有脂肪酸塩を得る脂肪酸塩合成工程をさらに備える請求項 1 に記載の半導体ナノ粒子の製造方法。

## 【請求項 3】

前記第 1 溶液は修飾有機化合物をさらに含む、請求項 1 または 2 に記載の半導体ナノ粒子の製造方法。

## 【請求項 4】

前記修飾有機化合物がチオール化合物である、請求項 3 に記載の半導体ナノ粒子の製造方法。

## 【請求項 5】

前記チオール化合物がヘキサデカンチオールである、請求項 4 に記載の半導体ナノ粒子の製造方法。

## 【請求項 6】

前記 1 3 族元素含有ハロゲン化物が、ヨウ化ガリウムおよび／またはヨウ化インジウムである、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の半導体ナノ粒子の製造方法。

## 【請求項 7】

前記アルカリ金属アミドがナトリウムアミドである、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の半導体ナノ粒子の製造方法。

## 【請求項 8】

前記脂肪酸塩は、炭素数 8 以上の鎖状炭化水素基を有する、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の半導体ナノ粒子の製造方法。

## 【請求項 9】

前記第 1 溶液に含まれる前記脂肪酸塩と、前記第 2 溶液に含まれる前記脂肪酸塩とが異なる化合物である、請求項 8 に記載の半導体ナノ粒子の製造方法。

## 【請求項 10】

前記第 2 溶液に含まれる前記脂肪酸塩は、前記第 1 溶液に含まれる前記脂肪酸塩より少ない炭素数の鎖状炭化水素基を有する、請求項 9 に記載の半導体ナノ粒子の製造方法。

## 【請求項 11】

1 3 族原子と窒素原子との結合を含む結晶粒子と、1 3 族元素含有脂肪酸塩とを含み、前記結晶粒子の前記窒素原子と、前記 1 3 族元素含有脂肪酸塩の 1 3 族原子とが化学結合している、半導体ナノ粒子。

## 【請求項 12】

チオール化合物をさらに含み、

前記結晶粒子の前記 1 3 族原子と、前記チオール化合物とが化学結合している、請求項 11 に記載の半導体ナノ粒子。

## 【請求項 13】

請求項 11 または 12 に記載の半導体ナノ粒子を用いた蛍光体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、半導体ナノ粒子の製造方法、半導体ナノ粒子、ならびにこれを用いた蛍光体に関し、詳細には、半導体ナノ粒子は 1 3 族元素含有窒化物からなる。

10

20

30

40

50

## 【背景技術】

## 【0002】

半導体結晶粒子（以下「結晶粒子」という。）を励起子ボーア半径程度に小さくすると、量子サイズ効果を示すことが知られている。量子サイズ効果とは物質の大きさが小さくなるとその中の電子は自由に運動できなくなり、このような状態では電子のエネルギーは任意ではなく特定の値しか取り得なくなることである。たとえば、励起子ボーア半径程度の結晶粒子から発生する光の波長は寸法が小さくなるほど短波長になる（C. B. Murrayら、(Journal of the American Chemical Society)、1993年、115、p. 8706-8715（非特許文献1）参照）。

10

## 【0003】

また、特表2008-544013（特許文献1）には、半導体ナノ粒子はバンドギャップエネルギーがより大きい化合物で被覆されることにより半導体ナノ粒子表面のエネルギー状態が安定化し、発光効率が向上するコアシェル構造の13族15族半導体ナノ粒子蛍光材料について開示されている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献1】特表2008-544013号公報

## 【非特許文献】

20

## 【0005】

【非特許文献1】C. B. Murrayら、(Journal of the American Chemical Society)、1993年、115、p. 8706-8715

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

しかしながら、コアシェル構造の半導体ナノ粒子においては、コアやシェルの表面に凹凸が発生したり、コアシェル界面での格子不整合に欠陥が発生したり、またコア表面をシェルが一部被覆していない状態により、蛍光材料の発光効率が低下する場合があった。

30

## 【0007】

本発明は、高い発光強度を有するコアシェル構造の半導体ナノ粒子を製造する方法、また高い発光強度を有する半導体ナノ粒子、ならびに当該半導体ナノ粒子を用いた蛍光体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】

## 【0008】

本発明は、13族元素含有脂肪酸塩と、13族元素含有ハロゲン化物と、アルカリ金属アミドとを含む第1溶液を加熱して13族元素含有窒化物からなるナノ粒子コアを得るコア形成工程と、ナノ粒子コアと、13族元素含有脂肪酸塩と、アルカリ金属アミドとを含む第2溶液を加熱してナノ粒子コアが13族元素含有窒化物からなるシェル層により被覆された半導体ナノ粒子を得るシェル形成工程と、を備える半導体ナノ粒子の製造方法に関する。

40

## 【0009】

本発明の半導体ナノ粒子の製造方法において、たとえば、13族元素含有ハロゲン化物と、脂肪酸とを反応させて、コア形成工程および／またはシェル形成工程で用いる脂肪酸塩を得る脂肪酸塩合成工程をさらに備えてもよい。

## 【0010】

本発明の半導体ナノ粒子の製造方法において、上記第1溶液は、好ましくは修飾有機化合物をさらに含む。当該修飾有機化合物は、好ましくはチオール化合物であり、さらに好ましくはヘキサデカンチオールである。

50

## 【0011】

本発明の半導体ナノ粒子の製造方法において、上記コア形成工程で用いられる上記13族元素含有ハロゲン化合物は、好ましくは、ヨウ化ガリウムおよび／またはヨウ化インジウムである。

## 【0012】

本発明の半導体ナノ粒子の製造方法において、上記アルカリ金属アミドは、好ましくは、ナトリウムアミドである。

## 【0013】

本発明の半導体ナノ粒子の製造方法において、上記脂肪酸塩は、好ましくは、炭素数8以上の鎖状炭化水素基を有する。また、上記第1溶液に含まれる上記脂肪酸塩と、上記第2溶液に含まれる上記脂肪酸塩とが異なる化合物であることが好ましい。さらに、上記第2溶液に含まれる上記脂肪酸塩は、上記第1溶液に含まれる上記脂肪酸塩より少ない炭素数の脂肪酸基を有することが好ましい。

## 【0014】

また本発明は、13族原子と窒素原子との結合を含む結晶粒子と、13族元素含有脂肪酸塩とを含み、結晶粒子の窒素原子と、13族元素含有脂肪酸塩の13族原子とが化学結合している、半導体ナノ粒子に関する。

## 【0015】

本発明の半導体ナノ粒子は、好ましくは、上記結晶粒子の上記13族元素に化学結合しているチオール化合物をさらに含有する。

## 【0016】

さらに本発明は、上記半導体ナノ粒子を用いた蛍光体に関する。

## 【発明の効果】

## 【0017】

本発明の半導体ナノ粒子の製造方法は、ナノ粒子コアと、これを被覆するシェル層とを備える半導体ナノ粒子の製造方法であり、コア形成工程およびシェル形成工程を13族元素含有脂肪酸塩の存在下で行なうため、高い発光強度を有する半導体ナノ粒子を製造することができる。また、本発明は、高い発光強度を有する半導体ナノ粒子を提供することができる。さらに、本発明の半導体ナノ粒子を用いて、発光効率が高く信頼性に優れた蛍光体を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0018】

【図1】本発明の製造方法により製造された半導体ナノ粒子の基本構造の一例を模式的に示す図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0019】

## 〔半導体ナノ粒子の製造方法〕

本発明の半導体ナノ粒子の製造方法は、13族元素含有脂肪酸塩と、13族元素含有ハロゲン化合物と、アルカリ金属アミドとを含む第1溶液を加熱して13族元素含有窒化物からなるナノ粒子コアを得るコア形成工程〔2〕と、上記ナノ粒子コアと、13族元素含有脂肪酸塩と、アルカリ金属アミドとを含む第2溶液を加熱して上記ナノ粒子コアが13族元素含有窒化物からなるシェル層により被覆された半導体ナノ粒子を得るシェル形成工程〔3〕と、を備える。第1溶液は修飾有機化合物をさらに含むことが好ましい。

## 【0020】

第1溶液および第2溶液に含まれる13族元素含有脂肪酸塩は、13族元素含有ハロゲン化合物と、脂肪酸とを反応させて脂肪酸塩を得る脂肪酸塩合成工程〔1〕により合成された化合物が例示される。本発明は、コア形成工程〔2〕前に脂肪酸塩合成工程〔1〕を行なうものであってもよい。以下、各工程について詳述する。

## 【0021】

## 〔1〕脂肪酸塩合成工程

脂肪酸塩合成工程では、脂肪族基を有する脂肪酸と、13族元素含有ハロゲン化物とを反応させて13族元素含有脂肪酸塩を形成する。脂肪族基は、好ましくは鎖状炭化水素基である。

#### 【0022】

脂肪酸としては、特に制限されるものではなく、たとえば、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ドデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、ヘキサデカン酸、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸、ノナデカン酸、エイコサン酸などを挙げることができる。中でも、後述するコア形成工程〔2〕およびシェル形成工程〔3〕において、溶解性が良く、収率が最も高いことから、炭素数8以上の鎖状炭化水素基を有する脂肪酸を用いることが好ましい。すなわち、鎖状炭化水素基の炭素数がドデカン酸以上である脂肪酸を用いることが好ましい。鎖状炭化水素基は、直鎖状であっても分子鎖状であってもよく、また飽和、不飽和のいずれであってもよい。

10

#### 【0023】

13族元素含有ハロゲン化物としては、特に制限されるものではなく、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{GaF}_3$ 、 $\text{GaF}$ 、 $\text{InF}_3$ 、 $\text{InF}$ 、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{TlF}_3$ 、 $\text{TlF}$ 、 $\text{BCl}_3$ 、 $\text{GaCl}_3$ 、 $\text{GaCl}$ 、 $\text{InCl}_3$ 、 $\text{InCl}$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{TlCl}_3$ 、 $\text{TlCl}$ 、 $\text{BBr}_3$ 、 $\text{GaBr}_3$ 、 $\text{GaBr}$ 、 $\text{InBr}_3$ 、 $\text{InBr}$ 、 $\text{AlBr}_3$ 、 $\text{TlBr}_3$ 、 $\text{TlBr}$ 、 $\text{BI}_3$ 、 $\text{GaI}_3$ 、 $\text{GaI}$ 、 $\text{InI}_3$ 、 $\text{InI}$ 、 $\text{AlI}_3$ 、 $\text{TlI}_3$ 、 $\text{TlI}$ などを用いることができる。中でも、残存酸素、水分との反応性を抑制する観点から、比較的安定である13族元素含有ヨウ化物を用いるのが好ましく、たとえばヨウ化ガリウム、ヨウ化インジウムを用いることができる。

20

#### 【0024】

修飾有機化合物としては、窒素含有官能基、硫黄含有官能基、酸性基、アミド基、ホスフィン基、ホスフィンオキシド基、水酸基などを含む有機化合物が挙げられる。特に、硫黄含有官能基であるチオール基を含有する修飾有機化合物が、半導体ナノ粒子への結合が強く、表面保護効果が高いことから好ましい。チオール基を含有する修飾有機化合物としては、具体的には、ヘキサデカンチオール、ドデカンチオール、オクタンチオール等が例示される。

#### 【0025】

当該工程は、13族元素含有ハロゲン化物：脂肪酸が、好ましくは1：1～1：6（物質質量比）で存在する環境下で反応させる。脂肪酸の存在量が13族元素含有ハロゲン化物に対して6倍を超えると、脂肪酸が過剰となり、酸の存在により、反応が阻害されやすい傾向にある。また、脂肪酸の存在量が13族元素含有ハロゲン化物に対して1倍未満であると、ハロゲン化物が過剰となり、溶媒に溶解せず反応に寄与しない13族元素含有ハロゲン化物が存在し、コストの観点から好ましくない。

30

#### 【0026】

当該脂肪酸塩合成工程における反応条件は、用いる材料の組み合わせ、原料の総量、用いる反応容器の大きさや材質などによって適宜設定できるが、好ましくは50～200℃、より好ましくは100～150℃の温度範囲で反応を行なう。温度が50℃未満であると、反応が進みにくい傾向にあり、また温度が200℃を超えると、反応が過剰に進み、脂肪酸の鎖状炭化水素基が破壊されやすい傾向にあり好ましくない。また反応時間は、通常、1～5時間程度である。

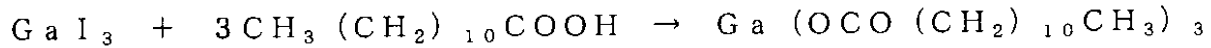
40

#### 【0027】

当該工程で得られた13族元素含有脂肪酸塩は、いずれも13族原子と鎖状炭化水素基との結合を有する。以下に、13族元素含有ハロゲン化物としてヨウ化ガリウムを、脂肪酸としてドデカン酸を用いて反応させた場合の反応スキームを例示する。

#### 【0028】

## 【化 1】



## 【0029】

## 〔2〕コア形成工程

コア形成工程では、13族元素含有脂肪酸塩と、13族元素含有ハロゲン化物と、アルカリ金属アミドとを含む第1溶液を加熱して13族元素含有窒化物からなるナノ粒子コアを得る。13族元素含有脂肪酸塩は、上記した脂肪酸塩合成工程〔1〕で得られたものを用いることができる。

10

## 【0030】

当該工程における第1溶液の加熱は、100～400℃の温度範囲内で行なうのが好ましく、150～300℃の温度範囲内で行なうのがより好ましい。加熱温度が100℃未満であると、結晶化が十分に促進されない傾向にあり、また加熱温度が400℃を超える場合には、13族元素含有脂肪酸塩の鎖状炭化水素基が破壊しやすくなり、所望の化学反応が促進しない傾向にあるためである。第1溶液の加熱はオートクレーブなどを用いて加圧状態で行ってもよい。反応時間は、通常、0.5～10時間である。

## 【0031】

当該工程で用いる13族元素含有ハロゲン化物は、脂肪酸塩合成工程〔1〕で例示した13族元素含有ハロゲン化物を適用できるが、中でも、反応の安定性、原材料のコストおよび最終的に得られる半導体粒子の工業的有用性の観点から、 $\text{GaCl}_3$ 、 $\text{InCl}_3$ 、 $\text{GaI}_3$ 、 $\text{InI}_3$ を用いるのが好ましい。

20

## 【0032】

当該工程で用いるアルカリ金属アミドとしては、特に限定されることはなく、ナトリウムアミド( $\text{NaNH}_2$ )、カリウムアミド( $\text{KNH}_2$ )、リチウムアミド( $\text{LiNH}_2$ )、リチウムジエチルアミド( $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NLi}$ )等が例示される。中でも、13族元素含有脂肪酸塩および13族元素含有ハロゲン化物と効率よく反応することから、ナトリウムアミドが好ましく用いられる。

## 【0033】

当該工程で用いる第1溶液は、13族元素含有脂肪酸塩：13族元素含有ハロゲン化物：アルカリ金属アミドが、好ましくは1：1：5～2：1：30（物質質量比）、すなわち13族元素含有ハロゲン化物1に対して13族元素含有脂肪酸塩が1～2かつアルカリ金属アミドが5～30（物質質量比）、より好ましくは、1：1：10～2：1：25（物質質量比）、すなわち13族元素含有ハロゲン化物1に対して13族元素含有脂肪酸塩が1～2かつアルカリ金属アミドが10～25（物質質量比）となるように調製する。アルカリ金属アミドの配合量が13族元素含有ハロゲン化物の5倍未満であると、アルカリ金属アミドが十分ではなく、反応が阻害されやすい傾向にある。また、アルカリ金属アミドの配合量が13族元素含有ハロゲン化物の30倍を超え、13族元素含有脂肪酸塩の配合量が13族元素含有ハロゲン化物の2倍を超えると、13族元素含有脂肪酸塩、アルカリ金属アミドが過剰となり、反応が阻害されやすい傾向にある。

30

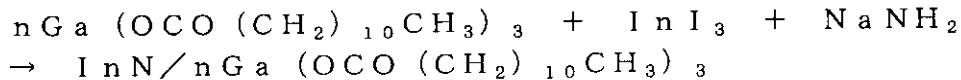
40

## 【0034】

13族元素含有脂肪酸塩と、13族元素含有ハロゲン化物およびアルカリ金属アミドを反応させることで、13族元素含有窒化物を含むナノ粒子コアが形成される。以下、13族元素含有脂肪酸塩としてドデカン酸ガリウムを、13族元素含有ハロゲン化物としてヨウ化インジウムを、アルカリ金属アミドとしてナトリウムアミドを反応させた場合の反応スキームを示す。

## 【0035】

## 【化 2】



## 【0036】

以下、本明細書において、「A/B」と表記した場合に示す意味は、Bで被覆されたAとし、「A/B、C」と表記した場合に示す意味は、BおよびCで被覆されたAとする。

## 【0037】

当該工程では、13族元素含有脂肪酸塩の存在下で、13族元素含有ハロゲン化物とアルカリ金属アミドを加熱処理することにより、13族原子と窒素原子との結合が生じ、13族元素含有窒化物からなる微粒子（本明細書では、「ナノ粒子コア」ともいう）が析出する。ここで、13族元素含有脂肪酸塩はナノ粒子コアの核形成と同時に修飾分子として存在しているため、効率よくナノ粒子コアの表面に結合することができる。また、13族元素含有脂肪酸塩はナノ粒子コア表面の窒素原子に規則正しく結合しているため、後述するシェル形成工程〔3〕において、シェル膜を均一に形成できる。

## 【0038】

## 〔3〕シェル形成工程

シェル形成工程では、コア形成工程〔2〕で得られたナノ粒子コアと、13族元素含有脂肪酸塩と、アルカリ金属アミドとを含む第2溶液を加熱することにより、ナノ粒子コアが13族元素含有窒化物からなるシェル層により被覆された半導体ナノ粒子を得る。ナノ粒子コアは、コア形成工程〔2〕で述べた通り、その表面に13族元素含有脂肪酸塩が結合している。このナノ粒子コアとともに、新たな13族元素含有脂肪酸塩とアルカリ金属アミドとを含む第2溶液を加熱し、ナノ粒子コアの表面で、新たな13族元素含有脂肪酸塩とアルカリ金属アミドを反応させる。

## 【0039】

当該工程で用いる新たな13族元素含有脂肪酸塩と、アルカリ金属アミドとして、コア形成工程〔2〕で例示した13族元素含有脂肪酸塩、アルカリ金属アミドを用いることができるが、コア形成工程〔2〕およびシェル形成工程〔3〕において用いる13族元素含有脂肪酸塩およびアルカリ金属アミドは、同一化合物であっても、異なる化合物であってもよい。13族元素含有脂肪酸塩については、好ましくは、鎖状炭化水素基の炭素数が、コア形成工程〔2〕で用いる13族元素含有脂肪酸塩よりもシェル形成工程〔3〕で用いる13族元素含有脂肪酸塩が少ないものとする。このような13族元素含有脂肪酸塩を用いることにより、シェル形成がより促進され、より均一なシェル層が形成される。これは、シェル形成工程において、シェル形成工程〔3〕で新たに加えた13族元素含有脂肪酸塩とアルカリ金属アミドの反応がナノ粒子コア表面で優先的に進むためであると考えられる。

## 【0040】

当該工程における加熱処理は、100～400℃の温度範囲内で行なうのが好ましく、150～300℃の温度範囲内で行なうのがより好ましい。加熱温度が100℃未満であると、結晶化が十分に促進されない傾向にあり、また加熱温度が400℃を超える場合には、13族元素含有脂肪酸塩の鎖状炭化水素基が破壊されやすくなり、所望の化学反応が促進しない傾向にあるためである。加熱処理はオートクレーブなどを用いて加圧状態で行ってもよい。反応時間は、通常、3～72時間である。

## 【0041】

当該シェル形成工程では、ナノ粒子コアに対して、更に加える13族元素含有脂肪酸塩とアルカリ金属アミドは複数の段階に分けて加えてもよい。これによりシェル層を厚膜化して形成することができる。当該工程では、その反応の総量において、ナノ粒子コア：13族元素含有脂肪酸塩：アルカリ金属アミドを、好ましくは1：1：5～1：3：50（物質質量比）、すなわちナノ粒子コア1に対して13族元素含有脂肪酸塩が1～3（物質質量

10

20

30

40

50

比)かつアルカリ金属アミドが5~50(物質量比)、より好ましくは1:1:10~1:2:30(物質量比)、すなわちナノ粒子コア1に対して13族元素含有脂肪酸塩が1~2(物質量比)かつアルカリ金属アミドが10~30(物質量比)となるように反応させるのが好ましい。ナノ粒子コア1に対して13族元素含有脂肪酸塩が1未満かつアルカリ金属アミドが5未満であると、アルカリ金属アミドが十分に供給されず、反応が阻害されやすい傾向にあるためであり、またナノ粒子コア1に対して13族元素含有脂肪酸塩が3、かつアルカリ金属アミドが50を超えると、13族元素含有脂肪酸塩、アルカリ金属アミドが過剰となり、反応が阻害されやすく、シェル層の厚みに不均一が生じやすい傾向にあるためである。

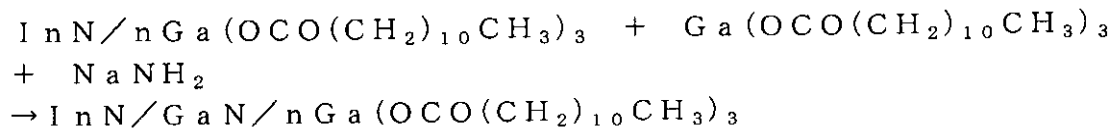
#### 【0042】

10

ナノ粒子コアに、更に13族元素含有脂肪酸塩およびアルカリ金属アミドを反応させることで、コアシェル構造の13族元素含有窒化物からなるナノ粒子が形成される。以下、ドデカン酸ガリウムが表面に結合したナノ粒子コアに、13族元素含有脂肪酸塩であるドデカン酸ガリウムとアルカリ金属であるナトリウムアミドを反応させた場合の反応スキームを示す。

#### 【0043】

##### 【化3】



20

#### 【0044】

当該シェル形成工程では、13族元素含有脂肪酸塩は結晶の核形成と同時に修飾分子としてコア粒子の表面に存在しているため、効率よく表面に結合することができるという利点がある。また、13族元素含有脂肪酸塩がナノ粒子コアの表面に規則正しく結合しているため、ナノ粒子コアの表面にシェル膜を形成する際に、シェル膜を均一に形成できるという利点もある。

#### 【0045】

##### [半導体ナノ粒子]

30

本発明の半導体ナノ粒子は、13族元素と窒素原子との結合を含む結晶粒子と、結晶粒子に結合している13族元素含有脂肪酸塩とを含有し、13族元素含有脂肪酸塩は修飾分子であり結晶粒子の窒素原子に化学結合している。このような本発明の半導体ナノ粒子は、上述した本発明の半導体ナノ粒子の製造方法によって製造されたものであっても、それ以外の方法によって製造されたものであってもよいが、上述した本発明の半導体ナノ粒子の製造方法によって製造されたものであるのが好ましい。

#### 【0046】

本発明の半導体ナノ粒子は、B、Al、Ga、In、Tlから選ばれる少なくとも1種である13族原子と、窒素原子との結合を含む。当該13族原子と窒素原子との結合は、たとえば赤外吸収(IR、FTIR法)により当該化学結合の振動エネルギーを測定する、X線マイクロアナライザ法(EPMA)あるいはX線光電子分光法(XPS)などによりケミカルシフトを測定する、というようにして確認することができる。

40

#### 【0047】

また本発明の半導体ナノ粒子は、さらに上述の修飾有機化合物を含み、修飾有機化合物が結晶粒子の13族原子に化学結合していることが好ましい。修飾有機化合物としては、チオール化合物が特に好ましい。本発明の半導体ナノ粒子は、上記修飾有機化合物が結晶粒子に化学結合、すなわち固着しているので、有機溶媒(たとえば、ペンタン、ノルマルヘキサン、トルエン、キシレン、ベンゼン、クロロホルム、ジクロロメタン、エチレングリコール、ヘキサメチレングリコール)や樹脂(たとえば、エポキシ、アクリル、シリコン、フェノール、ポリカーボネート、ポリプロピレン、メラミン、ポリイミド、ポリアミ

50

ド)などの有機媒体に対し高い親和性を示す。また、本発明の半導体ナノ粒子は、上記修飾有機化合物が固着してなることで、上述した有機溶媒や樹脂への高い分散性を有する。また、上記修飾有機化合物が固着してなることで、半導体ナノ粒子が凝集するのが防止されるため、当該半導体ナノ粒子をフィラーとして用いる場合には、フィラーの均一性が向上する。

#### 【0048】

図1は、上述の本発明の製造方法により製造された半導体ナノ粒子の基本構造の一例を模式的に示す図である。図1に示すように、半導体ナノ粒子10は、ナノ粒子コア11とその表面に被覆されたシェル層12と、シェル層12の表面に結合した13族元素含有脂肪酸塩13と、修飾有機化合物14とからなる。図1に示すナノ粒子コア11とシェル層12により、本発明の半導体ナノ粒子の結晶粒子を構成する。13族元素含有脂肪酸塩13は、13族原子13aと鎖状炭化水素基13aから構成される。13族元素含有脂肪酸塩13は、13族原子13aがシェル層12の窒素原子に結合することにより結晶粒子に固定される。

10

#### 【0049】

本発明の半導体ナノ粒子は、意図しない不純物を含んでいてもよく、また低濃度であれば、ドーパントとして2族元素(Be、Mg、Ca、Sr、Ba)、Zn、Siなどを意図的に添加していてもよい。濃度範囲は、価電子による電気特性や光物性を制御できる点から、 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ が好ましく、 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ がより好ましい。また、特に好適なドーパントとしては、13族元素含有窒化物中で適度な不純物準位エネルギーを形成するドナーあるいはアクセプタとなりやすいことから、Mg、Zn、Siが挙げられる。

20

#### 【0050】

本発明の半導体ナノ粒子のうち、13族元素と窒素元素から構成される結晶粒子部分は、単一の13族元素と窒素元素とからなる単一組成粒子(たとえば、GaN、AlN、InN)であってもよいし、複数の13族元素と窒素元素とからなる混晶粒子(たとえば、 $\text{In}_x \text{Ga}_{1-x} \text{N}$ 、 $\text{Al}_x \text{Ga}_{1-x} \text{N}$ 、 $\text{Al}_x \text{In}_y \text{IGa}_z \text{N}$ (ここで、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $x + y + z = 1$ ))であってもよい。また、本発明の半導体ナノ粒子の製造方法により製造されたナノ粒子コアとシェル層とを有する半導体ナノ粒子である場合のナノ粒子コアおよび/またはシェル層についても、単一の13族元素と窒素元素とからなる単一組成の結晶であってもよいし、複数の13族元素と窒素元素とからなる混晶であってもよい。

30

#### 【0051】

##### [蛍光体]

本発明の蛍光体は、上述した本発明の半導体ナノ粒子を用いた蛍光体である。本発明の半導体ナノ粒子は、13族元素と窒素原子との結合を含む結晶粒子と、結晶粒子に結合した13族元素含有脂肪酸塩、さらには修飾有機化合物とを含むため、上述した分散性や親和性の向上という効果以外にも、粒子表面の結晶欠陥を被覆するという効果も発揮される。

#### 【0052】

本発明の蛍光体を構成する半導体ナノ粒子は上述したようにコアシェル構造を形成している。シェルは、2層以上形成されていてもよく、この場合は、内殻側から第1シェル、第2シェル、・・・と呼称される。この場合、最内の結晶粒子部分をコアとし、修飾分子も含めたそれ以外の部分を外側に向かうにつれて順に各シェルとして機能させることができる。

40

#### 【0053】

当該蛍光体のナノ粒子コアのバンドギャップは、1.8～2.8 eVの範囲になることが好ましく、赤色蛍光体として用いる場合には1.85～2.5 eV、緑色蛍光体として用いる場合には2.3～2.5 eV、青色蛍光体として用いる場合には2.65～2.8 eVの範囲が特に好ましい。シェルのバンドギャップは、コアよりも大きいことが好まし

50

い。なお、上記バンドギャップは、たとえばナノ粒子コアを、複数の13族元素で構成される混晶粒子とし、13族元素の組成比を変えることで、それぞれ上記範囲内に調整することができる。また上記バンドギャップは、当該ナノ粒子を用いた蛍光体が発する発光スペクトルのピーク波長をエネルギーに換算することで算出された値を指す。

#### 【0054】

本発明の蛍光体を構成する半導体ナノ粒子のナノ粒子コアの粒径は、0.1nm～10μmの範囲であることが好ましく、0.5nm～1μmの範囲が特に好ましく、1～20nmの範囲がさらに好ましい。ナノ粒子コアの粒径が0.1nm未満であると、バンドギャップが可視発光に相当するエネルギーより大きくなり、かつ制御が困難となる傾向にあるためであり、また、ナノ粒子コアの粒径が10μmを超えると、当該蛍光体表面での光散乱が大きくなり、発光効率などの特性の劣化が生じやすい傾向にあるためである。また、本発明の蛍光体において、ナノ粒子コアの粒径がボーア半径の2倍以下となると量子サイズ効果により光学的バンドギャップが広がるが、その場合でも上述のバンドギャップ範囲にあることが好ましい。勿論、上記2つの制御手段を共に用いて調整してもよい。

#### 【実施例】

#### 【0055】

以下、実施例および比較例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0056】

##### 〔実施例1〕

0.5mmolのヨウ化ガリウムと1.5mmolのドデカン酸とを、20mlの1-オクタデセン溶液中で120℃で加熱反応させることにより、0.5mmolのドデカン酸ガリウム溶液を得た（脂肪酸塩合成工程〔1〕）。

#### 【0057】

次に、上記のドデカン酸ガリウム溶液に、0.5mmolのヘキサデカンチオール（HDT）を加えて、0.5mmolのヨウ化インジウムと、10mmolのナトリウムアミドとを加熱反応させることにより、InN（ナノ粒子コア）／ドデカン酸ガリウム（修飾13族元素含有脂肪酸塩）、HDT（修飾有機化合物）という構成の粒子を製造した（コア形成工程〔2〕）。以下、「A／B」と表記した場合はBで被覆されたAを意味し、「A／B、C」と表記した場合は、BおよびCで被覆されたAを意味する。

#### 【0058】

次に、上記のナノ粒子コア溶液に、上述の脂肪酸塩合成工程〔1〕と同様の方法で得られた0.5mmolのドデカン酸ガリウムと10mmolのナトリウムアミドとを加えて加熱反応させることにより、InN（ナノ粒子コア）／GaN（シェル層）／ドデカン酸ガリウム（修飾13族元素含有脂肪酸塩）、HDT（修飾有機化合物）という構成のコアシェル構造の半導体ナノ粒子を製造した。

#### 【0059】

すなわち本実施例で製造された半導体ナノ粒子は、図1に示されるように、InN（ナノ粒子コア11）／GaN（シェル層12）／ドデカン酸ガリウム（13族元素含有脂肪酸塩13）、HDT（修飾有機化合物14）との構成を有する半導体ナノ粒子10である。

#### 【0060】

得られた半導体ナノ粒子10をX線回折で測定した結果、スペクトル半値幅より算出されたナノ粒子コアの平均粒子径（直径）は、5nmであった。なお、ナノ粒子コアの平均粒子径の算出には、以下のScherrerの式（数式（2））：

$$B = \lambda / \cos \theta \cdot R \cdots \text{数式 (2)}$$

を用いた。

#### 【0061】

ここで、数式（2）の各記号はそれぞれ、B：X線半値幅 [deg]、λ：X線の波長 [nm]、θ：Bragg角 [deg]、R：粒子径 [nm] を示す。

## 【0062】

得られた半導体ナノ粒子は、励起光源を吸収し、励起された光エネルギーは、伝導帯の基底準位と価電子帯の基底準位との間で遷移し、そのエネルギーに相当する波長の光を発光する蛍光体として用いることができる。すなわち、13族元素含有窒化物からなる青色発光素子を励起光源として用いることができ、特に外部量子効率の高い405nmの発光を効率よく吸収できた。また、ナノ粒子コアを構成するInN結晶は、発光波長が620nmとなるように粒子径が調整されているため、赤色発光を示すことができた。

## 【0063】

実施例1の半導体ナノ粒子からなる蛍光体に対し、蛍光分光光度計（（製品名：フルオロマックス3（堀場製作所株式会社製、ジョバンイボン社製））を用いて620nmの波長の光の発光強度を測定したところ、80a.u.（arbitrary unit）という高い発光強度が測定された。

## 【0064】

このことから、実施例1の製造方法により作製された半導体ナノ粒子は、量子サイズ効果を示し、高い発光強度を有していることがわかった。これは、ナノ粒子コアの形成時に13族元素含有脂肪酸塩を用いて形成することで、シェル原料である、またはシェル原料である13族元素含有脂肪酸塩と効率よく置換される13族元素含有脂肪酸塩をコア表面に結合させることができたため、シェル形成時に均一なシェル膜が形成できたことによるものと考えられる。また、チオール化合物を用いて被覆したことにより、半導体ナノ粒子の表面欠陥が安定にキャッピングされたことによるものと考えられる。さらに、実施例1の半導体ナノ粒子同士は、凝集せず、均一な大きさであり、さらに分散性も高いことがわかった。これは、13族元素含有脂肪酸塩および修飾有機化合物が半導体結晶粒子の表面を均一に被覆することによって、各々の半導体ナノ粒子に結合している13族元素含有脂肪酸塩および修飾有機化合物間に生じた反発力と、13族元素含有脂肪酸塩および修飾有機化合物による半導体ナノ粒子の粒子径の制御によるものと考えられる。

## 【0065】

## 〔実施例2〕

0.5mmolのヨウ化インジウムと1.5mmolのドデカン酸とを、20mlの1-オクタデセン溶液中で120℃で加熱反応させることにより、0.5mmolのドデカン酸インジウム溶液を得た（脂肪酸塩合成工程〔1〕）。

## 【0066】

次に、上記のドデカン酸インジウム溶液に、0.5mmolのドデカンチオール（DDT）を加えて、0.5mmolのヨウ化インジウムと、10mmolのナトリウムアミドとを加熱反応させることにより、InN（ナノ粒子コア）／ドデカン酸インジウム（修飾13族元素含有脂肪酸塩）、DDT（修飾有機化合物）という構成の粒子を製造した（コア形成工程〔2〕）。

## 【0067】

次に、上記のナノ粒子コア溶液に、上記の脂肪酸塩合成工程〔1〕と同様の方法で得られた0.5mmolのドデカン酸ガリウムと10mmolのナトリウムアミドとを加えて加熱反応させることにより、InN（ナノ粒子コア）／GaN（シェル層）／ドデカン酸インジウムおよびドデカン酸ガリウム（修飾13族元素含有脂肪酸塩）、DDT（修飾有機化合物）という構成のコアシェル構造の半導体ナノ粒子を製造した（シェル形成工程〔3〕）。

## 【0068】

得られた半導体ナノ粒子からなる蛍光体をX線回折で測定した結果、スペクトル半値幅より算出されたナノ粒子コアの平均粒子径（直径）は、4nmであった。なお、ナノ粒子径コアの平均粒子径の算出には、Scherrerの式（数式（2））を用いた。

## 【0069】

得られた半導体ナノ粒子は、励起光源を吸収し、励起された光エネルギーは、伝導帯の基底準位と価電子帯の基底準位との間で遷移し、そのエネルギーに相当する波長の光を発

光する蛍光体として用いることができる。すなわち、13族元素含有窒化物からなる青色発光素子を励起光源として用いることができ、特に外部量子効率の高い405nmの発光を効率よく吸収できた。また、ナノ粒子コアを構成するInN結晶は、発光波長が520nmとなるように粒子径が調整されているため、緑色発光を示すことができた。

#### 【0070】

実施例2の半導体ナノ粒子からなる蛍光体に対し、蛍光分光光度計（（製品名：フルオロマックス3（堀場製作所株式会社製、ジョバンイボン社製））を用いて520nmの波長の光の発光強度を測定したところ、70a.u.（arbitrary unit）という高い発光強度が測定された。

#### 【0071】

このことから、実施例2の製造方法により作製された半導体ナノ粒子は、量子サイズ効果を示し、高い発光強度を有していることがわかった。これは、ナノ粒子コアの合成の段階で、13族元素含有脂肪酸塩を用いて合成することで、ドデカン酸インジウムをコア表面に結合させることができたため、シェル形成時に効率よくドデカン酸ガリウムと置換することができ、均一なGaNシェル膜が形成できたことによるものと考えられる。また、ドデカンチオールを用いて被覆したことにより、半導体ナノ粒子の表面欠陥が安定にキャッピングされたことによるものと考えられる。また、実施例2の半導体ナノ粒子同士は、凝集せず、均一な大きさであり、さらに分散性も高いことがわかった。これは、13族元素含有脂肪酸塩および修飾有機化合物が半導体結晶の表面を均一に被覆することによって、各々の半導体結晶子に結合している13族元素含有脂肪酸塩および修飾有機化合物間に生じた反発力と、修飾13族元素含有脂肪酸塩および修飾有機化合物による半導体ナノ粒子の粒子径の制御によるものと考えられる。

#### 【0072】

##### 〔実施例3〕

0.5mmolのヨウ化ガリウムと1.5mmolのオクタデカン酸とを、20mlの1-オクタデセン溶液中で120℃で加熱反応させることにより、0.5mmolのオクタデカン酸ガリウム溶液を得た（脂肪酸塩合成工程〔1〕）。

#### 【0073】

次に、上記のオクタデカン酸ガリウム溶液に、0.5mmolのHDTを加えて、0.5mmolのヨウ化インジウムと、10mmolのナトリウムアミドとを加熱反応させることにより、InN（ナノ粒子コア）／オクタデカン酸ガリウム（修飾13族元素含有脂肪酸塩）、HDT（修飾有機化合物）という構成の粒子を製造した（コア形成工程〔2〕）。

#### 【0074】

次に、上記のナノ粒子コア溶液に、上記の脂肪酸塩合成工程〔1〕と同様の方法で得られた0.5mmolのドデカン酸ガリウムと10mmolのナトリウムアミドとを加えて加熱反応させることにより、InN（ナノ粒子コア）／GaN（シェル層）／オクタデカン酸ガリウムおよびドデカン酸ガリウム（修飾13族元素含有脂肪酸塩）、HDT（修飾有機化合物）という構成のコアシェル構造の半導体ナノ粒子を製造した（シェル形成工程〔3〕）。

#### 【0075】

得られた半導体ナノ粒子をX線回折で測定した結果、スペクトル半値幅より算出されたナノ粒子コアの平均粒子径（直径）は、3nmであった。なお、ナノ粒子コアの平均粒子径の算出には、Scherrerの式（数式（2））を用いた。

#### 【0076】

得られた半導体ナノ粒子は、励起光源を吸収し、励起された光エネルギーは、伝導帯の基底準位と価電子帯の基底準位との間で遷移し、そのエネルギーに相当する波長の光を発光する蛍光体として用いることができる。すなわち、13族元素含有窒化物からなる青色発光素子を励起光源として用いることができ、特に外部量子効率の高い405nmの発光を効率よく吸収できた。また、ナノ粒子コアを構成するInN結晶は、発光波長が470

nmとなるように粒子径が調整されているため、青色発光を示すことができた。

#### 【0077】

実施例3の半導体ナノ粒子からなる蛍光体に対し、蛍光分光光度計（（製品名：フルオロマックス3（堀場製作所株式会社製、ジョバンイボン社製））を用いて520nmの波長の光の発光強度を測定したところ、95 a. u.（arbitrary unit）という高い発光強度が測定された。

#### 【0078】

このことから、実施例3の製造方法により作製された半導体ナノ粒子は、量子サイズ効果を示し、高い発光強度を有していることがわかった。これは、ナノ粒子コアの合成の段階で、13族元素含有脂肪酸塩を用いて合成することで、オクタデカン酸ガリウムをコア表面に結合させることができたため、また、シェル形成時において鎖状炭化水素基の短いドデカン酸ガリウムと効率よくと置換することができ、均一なGaNシェル膜が形成できたことによるものと考えられる。また、HDTを用いて被覆したことにより、半導体ナノ粒子の表面欠陥が安定にキャッピングされたことによるものと考えられる。

#### 【0079】

また、実施例3の半導体ナノ粒子同士は、凝集せず、均一な大きさであり、さらに分散性も高いことがわかった。これは、修飾13族元素含有脂肪酸塩および修飾有機化合物が半導体結晶粒子の表面を均一に被覆することによって、各々の半導体ナノ粒子に結合している13族元素含有脂肪酸塩および修飾有機化合物間に生じた反発力と、13族元素含有脂肪酸塩および修飾有機化合物による半導体ナノ粒子の粒子径の制御によるものと考えられる。

#### 【0080】

##### 〔実施例4〕

0.5mmolのヨウ化ガリウムと1.5mmolのテトラデカン酸とを、20mlの1-オクタデセン溶液中で120℃で加熱反応させることにより、0.5mmolのテトラデカン酸ガリウム溶液を得た（脂肪酸塩合成工程〔1〕）。

#### 【0081】

次に、上記のテトラデカン酸ガリウム溶液に、0.5mmolのオクタンチオール（OT）を加えて、0.15mmolのヨウ化インジウム、0.35mmolのヨウ化ガリウムと、10mmolのナトリウムアミドとを加熱反応させることにより、 $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ （ナノ粒子コア）／テトラデカン酸ガリウム（修飾13族元素含有脂肪酸塩）、OT（修飾有機化合物）という構成の粒子を製造した（コア形成工程〔2〕）。

#### 【0082】

次に、上記のナノ粒子コア溶液に、上記の脂肪酸塩合成工程〔1〕と同様の方法で得られた0.5mmolのオクタデカン酸ガリウムと10mmolのナトリウムアミドとを加えて加熱反応させることにより、 $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ （ナノ粒子コア）／GaN（シェル層）／テトラデカン酸ガリウムおよびオクタデカン酸ガリウム（修飾13族元素含有脂肪酸塩）、OT（修飾有機化合物）という構成のコアシェル構造の半導体ナノ粒子を製造した（シェル形成工程〔3〕）。

#### 【0083】

得られた半導体ナノ粒子からなる蛍光体をX線回折で測定した結果、スペクトル半値幅より算出されたナノ粒子コアの平均粒子径（直径）は、5nmであった。なお、半導体ナノ粒子の平均粒子径の算出には、Scherrerの式（数式（2））を用いた。

#### 【0084】

得られた半導体ナノ粒子は、励起光源を吸収し、励起された光エネルギーは、伝導帯の基底準位と価電子帯の基底準位との間で遷移し、そのエネルギーに相当する波長の光を発光する蛍光体として用いることができる。すなわち、13族元素含有窒化物からなる青色発光素子を励起光源として用いることができ、特に外部量子効率の高い405nmの発光を効率よく吸収できた。また、ナノ粒子コアを構成する $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 結晶は、発光波長が480nmとなるように13族混晶組成比および粒子径が調整されているため

、青色発光を示すことができた。

#### 【0085】

実施例4の半導体ナノ粒子からなる蛍光体に対し、蛍光分光光度計（（製品名：フルオロマックス3（堀場製作所株式会社製、ジョバンイボン社製））を用いて480nmの波長の光の発光強度を測定したところ、75 a. u.（arbitrary unit）という高い発光強度が測定された。

#### 【0086】

このことから、実施例4の製造方法により作製された半導体ナノ粒子は、量子サイズ効果を示し、高い発光強度を有していることがわかった。これは、ナノ粒子コアの合成の段階で、13族元素含有脂肪酸塩を用いて合成することで、テトラデカン酸ガリウムをコア表面に結合させることができたため、また、シェル形成時において鎖状炭化水素基の長いオクタデカン酸ガリウムとも効率の低下を抑制して置換することができ、均一なGaNシェル膜が形成できたことによるものと考えられる。また、オクタンチオールを用いて被覆したことにより、半導体ナノ粒子の表面欠陥が安定にキャッピングされたことによるものと考えられる。

#### 【0087】

また、実施例4の半導体ナノ粒子同士は、凝集せず、均一な大きさであり、さらに分散性も高いことがわかった。これは、13族元素含有脂肪酸塩および修飾有機化合物が半導体結晶粒子の表面を均一に被覆することによって、各々の半導体ナノ粒子に結合している13族元素含有脂肪酸塩および修飾有機化合物間に生じた反発力と、13族元素含有脂肪酸塩および修飾有機化合物による半導体ナノ粒子蛍光体の粒子径の制御によるものと考えられる。

#### 【0088】

##### 〔実施例5〕

0.5mmolのヨウ化ガリウムと1.5mmolのヘキサデカン酸とを、20mlの1-オクタデセン溶液中で120℃で加熱反応させることにより、0.5mmolのヘキサデカン酸ガリウム溶液を得た（脂肪酸塩合成工程〔1〕）。

#### 【0089】

次に、上記のヘキサデカン酸ガリウム溶液に、0.5mmolのDDTを加えて、0.2mmolのヨウ化インジウム、0.3mmolのヨウ化ガリウムと、10mmolのナトリウムアミドとを加熱反応させることにより、 $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$ （半導体ナノ粒子）／ヘキサデカン酸ガリウム（修飾13族元素含有脂肪酸塩）、DDT（修飾有機化合物）という構成の粒子を製造した（コア形成工程〔2〕）。

#### 【0090】

次に、上記のナノ粒子コア溶液に、上記の脂肪酸塩合成工程〔1〕と同様の方法で得られた0.5mmolのテトラデカン酸ガリウムと10mmolのナトリウムアミドとを加えて加熱反応させることにより、 $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ （ナノ粒子コア）／GaN（シェル層）／ヘキサデカン酸ガリウムおよびテトラデカン酸ガリウム（修飾13族元素含有脂肪酸塩）、DDT（修飾有機化合物）という構成のコアシェル構造の半導体ナノ粒子を製造した（シェル形成工程〔3〕）。

#### 【0091】

得られた半導体ナノ粒子からなる蛍光体をX線回折で測定した結果、スペクトル半値幅より算出されたナノ粒子コアの平均粒子径（直径）は、5nmであった。なお、ナノ粒子コアの平均粒子径の算出には、Scherrerの式（数式（2））を用いた。

#### 【0092】

得られた半導体ナノ粒子は、励起光源を吸収し、励起された光エネルギーは、伝導帯の基底準位と価電子帯の基底準位との間で遷移し、そのエネルギーに相当する波長の光を発光する蛍光体として用いることができる。すなわち、13族元素含有窒化物からなる青色発光素子を励起光源として用いることができ、特に外部量子効率の高い405nmの発光を効率よく吸収できた。また、ナノ粒子コアを構成する $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$ 結晶は、

10

20

30

40

50

発光波長が520nmとなるように13族混晶組成比および粒子径が調整されているため、緑色発光を示すことができた。

#### 【0093】

実施例5の半導体ナノ粒子からなる蛍光体に対し、蛍光分光光度計（（製品名：フルオロマックス3（堀場製作所株式会社製、ジョバンイボン社製））を用いて520nmの波長の光の発光強度を測定したところ、90a.u.（arbitrary unit）という高い発光強度が測定された。

#### 【0094】

このことから、実施例5の製造方法により作製された半導体ナノ粒子は、量子サイズ効果を示し、高い発光強度を有していることがわかった。これは、ナノ粒子コアの合成の段階で、13族元素含有脂肪酸塩を用いて合成することで、ヘキサデカン酸ガリウムをコア表面に結合させることができたため、また、シェル形成時において鎖状炭化水素基の短いテトラデカン酸ガリウムと効率よく置換することができ、均一なGaNシェル膜が形成できたことによるものと考えられる。また、ドデカンチオールを用いて被覆したことにより、半導体ナノ粒子の表面欠陥が安定にキャッピングされたことによるものと考えられる。

#### 【0095】

また、実施例5の半導体ナノ粒子の蛍光体同士は、凝集せず、均一な大きさであり、さらに分散性も高いことがわかった。これは、13族元素含有脂肪酸塩および修飾有機化合物が半導体結晶粒子の表面を均一に被覆することによって、各々の半導体ナノ粒子に結合している13族元素含有脂肪酸塩および修飾有機化合物間に生じた反発力と、13族元素含有脂肪酸塩および修飾有機化合物による半導体ナノ粒子蛍光体の粒子径の制御によるものと考えられる。

#### 【0096】

〔実施例6〕

0.5mmolのヨウ化ガリウムと1.5mmolのオクタデカン酸とを、20mlの1-オクタデセン溶液中で120℃で加熱反応させることにより、0.5mmolのオクタデカン酸ガリウム溶液を得た（脂肪酸塩合成工程〔1〕）。

#### 【0097】

次に、上記のオクタデカン酸ガリウム溶液に、0.5mmolのヨウ化インジウム、10mmolのナトリウムアミドとを加熱反応させることにより、InN（ナノ粒子コア）／オクタデカン酸ガリウム（修飾13族元素含有脂肪酸塩）という構成の粒子を製造した（コア形成工程〔2〕）。

#### 【0098】

次に、上記のナノ粒子コア溶液に、上記の脂肪酸塩形成工程〔1〕と同様の方法で得られた0.5mmolのドデカン酸ガリウムと10mmolのナトリウムアミドとを加えて加熱反応させることにより、InN（ナノ粒子コア）／GaN（シェル層）／オクタデカン酸ガリウムおよびドデカン酸ガリウム（修飾13族元素含有脂肪酸塩）という構成のコアシェル構造の半導体ナノ粒子を製造した（シェル形成工程〔3〕）。

#### 【0099】

得られた半導体ナノ粒子蛍光体をX線回折で測定した結果、スペクトル半値幅より算出されたナノ粒子コアの平均粒子径（直径）は、5nmであった。なお、ナノ粒子コアの平均粒子径の算出には、Scherrerの式（数式（2））を用いた。

#### 【0100】

得られた半導体ナノ粒子は、励起光源を吸収し、励起された光エネルギーは、伝導帯の基底準位と価電子帯の基底準位との間で遷移し、そのエネルギーに相当する波長の光を発光する蛍光体として用いることができる。すなわち、13族元素含有窒化物からなる青色発光素子を励起光源として用いることができ、特に外部量子効率の高い405nmの発光を効率よく吸収できた。また、ナノ粒子コアを構成するInN結晶は、発光波長が620nmとなるように粒子径が調整されているため、赤色発光を示すことができた。

#### 【0101】

実施例 5 の半導体ナノ粒子からなる蛍光体に対し、蛍光分光光度計（（製品名：フルオロマックス 3（堀場製作所株式会社製、ジョバンイボン社製））を用いて 620 nm の波長の光の発光強度を測定したところ、70 a. u.（arbitrary unit）という高い発光強度が測定された。

#### 【0102】

このことから、実施例 6 の製造方法により作製された半導体ナノ粒子は、量子サイズ効果を示し、高い発光強度を有していることがわかった。これは、ナノ粒子コアの合成の段階で、13 族元素含有脂肪酸塩を用いて合成することで、オクタデカン酸ガリウムをコア表面に結合させることができたため、また、シェル形成時において鎖状炭化水素基の短いドデカン酸ガリウムと効率よく置換することができ、均一な GaN シェル膜が形成できたことによるものと考えられる。

10

#### 【0103】

また、実施例 6 の半導体ナノ粒子同士は、凝集せず、均一な大きさであり、さらに分散性も高いことがわかった。これは、13 族元素含有脂肪酸塩が半導体結晶粒子の表面を均一に被覆することによって、各々の半導体ナノ粒子に結合している 13 族元素含有脂肪酸塩間に生じた反発力と、半導体ナノ粒子蛍光体の粒子径の制御によるものと考えられる。

#### 【0104】

##### 〔実施例 7〕

0.5 mmol のヨウ化ガリウムと 1.5 mmol のオクタデカン酸とを、20 ml の 1-オクタデセン溶液中で 120 °C で加熱反応させることにより、0.5 mmol のオクタデカン酸ガリウム溶液を得た（脂肪酸塩形成工程〔1〕）。

20

#### 【0105】

次に、上記のオクタデカン酸ガリウム溶液に、0.5 mmol の HDT を加えて、0.5 mmol のヨウ化インジウム、10 mmol のナトリウムアミドとを加熱反応させることにより、InN（ナノ粒子コア）／オクタデカン酸ガリウム（修飾 13 族元素含有脂肪酸塩）、HDT（修飾有機化合物）という構成の粒子を製造した（コア形成工程〔2〕）。

#### 【0106】

次に、上記のナノ粒子コア溶液に、上記の脂肪酸塩形成工程〔1〕と同様の方法で得られた 0.5 mmol のドデカン酸ガリウムと 10 mmol のナトリウムアミドとを加えて加熱反応させることにより、InN（ナノ粒子コア）／GaN（シェル層）／オクタデカン酸ガリウムおよびドデカン酸ガリウム（修飾 13 族元素含有脂肪酸塩）、HDT（修飾有機化合物）という構成のコアシェル構造の半導体ナノ粒子を製造した（シェル形成工程〔3〕1 回目）。

30

#### 【0107】

さらに、上記のコアシェル構造の半導体ナノ粒子溶液に、上記の脂肪酸塩形成工程〔1〕と同様の方法で得られた 0.5 mmol のドデカン酸ガリウムと 10 mmol のナトリウムアミドとを追加で加えて加熱反応させることにより、GaN シェル層を厚膜化させた InN（ナノ粒子コア）／GaN（シェル層）／オクタデカン酸ガリウムおよびドデカン酸ガリウム（修飾 13 族元素含有脂肪酸塩）、HDT（修飾有機化合物）という構成のコアシェル構造の半導体ナノ粒子を製造した（シェル形成工程〔3〕2 回目）。

40

#### 【0108】

得られた半導体ナノ粒子からなる蛍光体を X 線回折で測定した結果、スペクトル半値幅より算出されたナノ粒子コアの平均粒子径（直径）は、5 nm であった。なお、半導体ナノ粒子の平均粒子径の算出には、Scherrer の式（数式（2））を用いた。

#### 【0109】

得られた半導体ナノ粒子は、励起光源を吸収し、励起された光エネルギーは、伝導帯の基底準位と価電子帯の基底準位との間で遷移し、そのエネルギーに相当する波長の光を発光する蛍光体として用いることができる。すなわち、13 族元素含有窒化物からなる青色発光素子を励起光源として用いることができ、特に外部量子効率の高い 405 nm の発光

50

を効率よく吸収できた。また、ナノ粒子コアを構成する  $\text{InN}$  結晶は、発光波長が  $620\text{ nm}$  となるように  $13$  族混晶組成比および粒子径が調整されているため、赤色発光を示すことができた。

#### 【0110】

実施例7の半導体ナノ粒子蛍光体に対し、蛍光分光光度計（（製品名：フルオロマックス3（堀場製作所株式会社製、ジョバンイボン社製））を用いて  $520\text{ nm}$  の波長の光の発光強度を測定したところ、 $100\text{ a.u.}$ （ $\text{arbitrary unit}$ ）という高い発光強度が測定された。このことから、実施例7の製造方法により作製された半導体ナノ粒子は、量子サイズ効果を示し、高い発光強度を有していることがわかった。これは、ナノ粒子コアの合成の段階で、 $13$  族元素含有脂肪酸塩を用いて合成することで、オクタデカン酸ガリウムをコア表面に結合させることができたため、また、シェル形成時において鎖状炭化水素基の短いドデカン酸ガリウムと効率よく置換することができ、また、均一で厚膜の  $\text{GaN}$  シェル膜が形成できたことによるものと考えられる。また、ヘキサデカンチオールを用いて被覆したことにより、半導体ナノ粒子の表面欠陥が安定にキャッピングされたことによるものと考えられる。

10

#### 【0111】

また、実施例7の半導体ナノ粒子同士は、凝集せず、均一な大きさであり、さらに分散性も高いことがわかった。これは、 $13$  族元素含有脂肪酸塩および修飾有機化合物が半導体結晶粒子の表面を均一に被覆することによって、各々の半導体ナノ粒子に結合している  $13$  族元素含有脂肪酸塩および修飾有機化合物間に生じた反発力と、 $13$  族元素含有脂肪酸塩および修飾有機化合物による半導体ナノ粒子蛍光体の粒子径の制御によるものと考えられる。

20

#### 【0112】

##### 〔比較例1〕

$0.5\text{ mmol}$  の塩化インジウムと  $0.5\text{ mmol}$  の窒化リチウムとを、 $0.5\text{ mmol}$  のトリオクチルアミン（ $\text{TOA}$ ）を加えた  $20\text{ ml}$  の1-オクタデセン溶液中で加熱反応させることにより、 $\text{InN}$ （ナノ粒子コア）／ $\text{TOA}$ （修飾有機化合物）という構成の粒子を製造した。

#### 【0113】

次に、上記のナノ粒子コア溶液に、 $0.5\text{ mmol}$  の塩化ガリウムと  $0.5\text{ mmol}$  の窒化リチウムとを加えて加熱反応させることにより、 $\text{InN}$ （ナノ粒子コア）／ $\text{GaN}$ （シェル層）／ $\text{TOA}$ （修飾有機化合物）という構成のコアシェル構造の半導体ナノ粒子を製造した。

30

#### 【0114】

得られた半導体ナノ粒子からなる蛍光体をX線回折で測定した結果、スペクトル半値幅より算出されたナノ粒子コアの平均粒子径（直径）は、 $5\text{ nm}$ であった。なお、ナノ粒子コアの平均粒子径の算出には、以下の  $\text{Scherrer}$  の式（数式（2））を用いた。

#### 【0115】

得られた半導体ナノ粒子は、励起光源を吸収し、励起された光エネルギーは、伝導帯の基底準位と価電子帯の基底準位との間で遷移し、そのエネルギーに相当する波長の光を発光する蛍光体として用いることができる。すなわち、 $13$  族元素含有窒化物からなる青色発光素子を励起光源として用いることができ、特に外部量子効率の高い  $405\text{ nm}$  の発光を効率よく吸収できた。また、ナノ粒子コアを構成する  $\text{InN}$  結晶は、発光波長が  $620\text{ nm}$  となるように粒子径が調整されているため、赤色発光を示すことができた。

40

#### 【0116】

比較例1の半導体ナノ粒子からなる蛍光体に対し、蛍光分光光度計（（製品名：フルオロマックス3（堀場製作所株式会社製、ジョバンイボン社製））を用いて  $620\text{ nm}$  の波長の光の発光強度を測定したところ、 $20\text{ a.u.}$ （ $\text{arbitrary unit}$ ）という発光強度が測定された。このことから、比較例1の製造方法により作製された半導体ナノ粒子は、量子サイズ効果を示すが、ナノ粒子コアの合成時に  $13$  族元素含有脂肪酸塩

50

を用いて合成していないため、13族元素含有脂肪酸塩がコア表面に結合させることができていないため、シェル形成時に均一なシェル膜が形成できなかったことで発光強度が低下していると考えられる。

【0117】

表1は、実施例1～7および比較例1の製造方法により製造された半導体ナノ粒子に関する上述の測定結果をまとめたものである。

【0118】

【表 1】

|      | ナノ粒子コア                                | シェル層    | 13族元素含有脂肪酸塩<br>(コア形成工程) | 13族元素含有脂肪酸塩<br>(シェル形成工程) | 修飾有機化合物    | ナノ粒子コア<br>粒子径<br>(nm) | 発光波長<br>(nm) | 発光強度<br>(a.u.) |
|------|---------------------------------------|---------|-------------------------|--------------------------|------------|-----------------------|--------------|----------------|
| 実施例1 | InN                                   | GaN     | ドデカン酸カリウム               | ドデカン酸カリウム                | ヘキサデカンチオール | 5                     | 620          | 80             |
| 実施例2 | InN                                   | GaN     | ドデカン酸インジウム              | ドデカン酸カリウム                | ドデカンチオール   | 4                     | 520          | 70             |
| 実施例3 | InN                                   | GaN     | オクタデカン酸カリウム             | ドデカン酸カリウム                | ヘキサデカンチオール | 3                     | 470          | 95             |
| 実施例4 | In <sub>0.3</sub> Ga <sub>0.7</sub> N | GaN     | テトラデカン酸カリウム             | オクタデカン酸カリウム              | オクタデカンチオール | 5                     | 480          | 75             |
| 実施例5 | In <sub>0.4</sub> Ga <sub>0.6</sub> N | GaN     | ヘキサデカン酸カリウム             | ドデカン酸カリウム                | ドデカンチオール   | 5                     | 520          | 90             |
| 実施例6 | InN                                   | GaN     | オクタデカン酸カリウム             | ドデカン酸カリウム                |            | 5                     | 620          | 70             |
| 実施例7 | InN                                   | GaN(厚膜) | オクタデカン酸カリウム             | ドデカン酸カリウム                | ヘキサデカンチオール | 5                     | 620          | 100            |
| 比較例1 | InN                                   | GaN     |                         |                          | トリオクチルアミン  | 5                     | 620          | 20             |

【0119】

今回開示された実施の形態および実施例は、全ての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内での全ての変更が含まれること

10

20

30

40

50

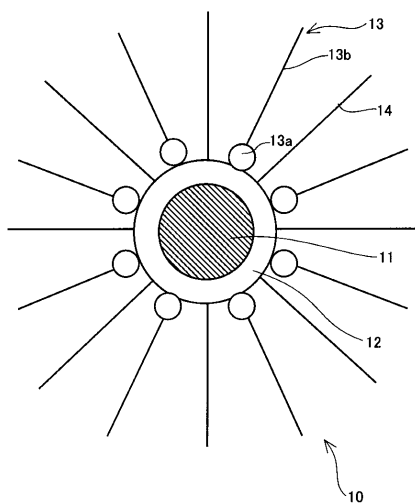
が意図される。

【符号の説明】

【0120】

10 半導体ナノ粒子、11 ナノ粒子コア、12 シェル層、13 13族元素含有脂肪酸塩、13a 13族元素、13b 鎖状炭化水素基、14 修飾有機化合物。

【図1】



## 【手続補正書】

【提出日】平成24年5月11日(2012.5.11)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0048】

図1は、上述の本発明の製造方法により製造された半導体ナノ粒子の基本構造の一例を模式的に示す図である。図1に示すように、半導体ナノ粒子10は、ナノ粒子コア11とその表面に被覆されたシェル層12と、シェル層12の表面に結合した13族元素含有脂肪酸塩13と、修飾有機化合物14とからなる。図1に示すナノ粒子コア11とシェル層12により、本発明の半導体ナノ粒子の結晶粒子を構成する。13族元素含有脂肪酸塩13は、13族原子13aと鎖状炭化水素基13bから構成される。13族元素含有脂肪酸塩13は、13族原子13aがシェル層12の窒素原子に結合することにより結晶粒子に固定される。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0090

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0090】

次に、上記のナノ粒子コア溶液に、上記の脂肪酸塩合成工程〔1〕と同様の方法で得られた0.5mmolのテトラデカン酸ガリウムと10mmolのナトリウムアミドとを加えて加熱反応させることにより、 $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$ （ナノ粒子コア）／GaN（シェル層）／ヘキサデカン酸ガリウムおよびテトラデカン酸ガリウム（修飾13族元素含有脂肪酸塩）、DDT（修飾有機化合物）という構成のコアシェル構造の半導体ナノ粒子を製造した（シェル形成工程〔3〕）。