

(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2015-63679

(P2015-63679A)

(43) 公開日 平成27年4月9日(2015.4.9)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)
C09K 11/08	(2006.01)	C09K 11/08		Z NMA	4H001
C09K 11/59	(2006.01)	C09K 11/59			

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2014-175855 (P2014-175855)	(71) 出願人	800000068
(22) 出願日	平成26年8月29日 (2014. 8. 29)		学校法人東京電機大学
(31) 優先権主張番号	特願2013-180315 (P2013-180315)		東京都足立区千住旭町5番
(32) 優先日	平成25年8月30日 (2013. 8. 30)	(74) 代理人	100089118
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 酒井 宏明
		(72) 発明者	平栗 健二
			東京都足立区千住旭町5番 東京電機大学内
		(72) 発明者	佐藤 慶介
			東京都足立区千住旭町5番 東京電機大学内
		(72) 発明者	北澤 駿
			東京都足立区千住旭町5番 東京電機大学内
		Fターム(参考)	4H001 CA02 XA14

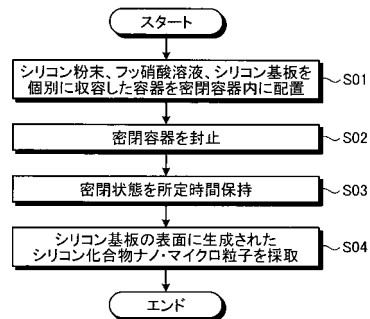
(54) 【発明の名称】 発光材料の製造方法

(57) 【要約】

【課題】比較的安価かつ簡易に高品質な発光材料を大量合成することが可能な発光材料の製造方法を提供する。

【解決手段】可視領域で蛍光発光するシリコン化合物ナノ・マイクロ粒子（発光材料）の製造方法であって、シリコン粉末1と、フッ硝酸溶液2と、シリコン基板3とを、密閉容器7内に区分して配置する配置ステップ（S01）と、配置ステップにおいてシリコン粉末1、フッ硝酸溶液2、シリコン基板3を内部に配置した密閉容器7を密閉する密閉ステップ（S02）と、密閉ステップにおいて密閉された密閉容器7の密閉状態を所定時間保持する保持ステップ（S03）と、保持ステップの後に密閉容器7内のシリコン基板3上に生成されたシリコン化合物ナノ・マイクロ粒子を採取する採取ステップ（S04）と、を含む。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

可視領域で蛍光発光する発光材料の製造方法であって、
シリコン原料と、シリコンを溶解可能なエッチング媒体と、前記シリコンを含む材料により形成される基板とを、密閉空間内に区分して収容する収容ステップと、
前記収容ステップにおいて前記シリコン原料、前記エッチング媒体及び前記基板が収容された前記密閉空間の密閉状態を所定時間保持する保持ステップと、
前記保持ステップの後に前記密閉空間内の前記基板上に生成された前記発光材料を採取する採取ステップと、
を含むことを特徴とする発光材料の製造方法。

10

【請求項 2】

前記収容ステップが、
前記シリコン原料、前記エッチング媒体、及び前記基板を、容器内に区分して配置する配置ステップと、
前記配置ステップにおいて前記シリコン原料、前記エッチング媒体及び前記基板を内部に配置した前記容器を密閉して前記密閉空間を形成する密閉ステップと、
を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の発光材料の製造方法。

【請求項 3】

前記シリコン原料がシリコン粉末であり、前記エッチング媒体がフッ硝酸溶液であり、前記基板がシリコン基板である、請求項 1 または 2 に記載の発光材料の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、発光材料の製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、例えば環境材料の 1 つであるシリコンナノ粒子 (Si-NPs) など、可視領域で蛍光発光する発光材料が注目されており、医療、工業、太陽電池分野などでの応用が期待されている。このような発光材料の製造方法としては、ドライプロセスによる製造方法や、ウェットプロセスによる製造方法が知られている (例えば特許文献 1)。

30

【先行技術文献】**【特許文献】****【0003】**

【特許文献 1】特開 2006-70089 号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

しかしながら、従来のドライプロセスやウェットプロセスによる製造方法により製造される発光材料 (シリコンナノ粒子) は、発光波長の精度が低い点、溶媒内での粒子分散性が悪い点、発光輝度が低い点、発光輝度の劣化が早く寿命が短い (数時間程度) 点などの品質上の理由により、実用的な応用性が低く、製品開発や応用展開の障害になっていた。また、上記の品質上の問題を解決しうる高品質な発光材料を製造できるだけでなく、このような高品質な材料を、比較的安価かつ簡易な手法で大量合成できることが望ましい。

40

【0005】

本発明は、上記に鑑みてなされたものであって、比較的安価かつ簡易に高品質な発光材料を大量合成することが可能な発光材料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】**【0006】**

上記課題を解決するために、本発明に係る発光材料の製造方法は、可視領域で蛍光発光

50

する発光材料の製造方法であって、シリコン原料と、シリコンを溶解可能なエッチング媒体と、前記シリコンを含む材料により形成される基板とを、密閉空間内に区分して収容する収容ステップと、前記収容ステップにおいて前記シリコン原料、前記エッチング媒体及び前記基板が収容された前記密閉空間の密閉状態を所定時間保持する保持ステップと、前記保持ステップの後に前記密閉空間内の前記基板上に生成された前記発光材料を採取する採取ステップと、を含むことを特徴とする。

【0007】

また、上記の発光材料の製造方法において、前記収容ステップが、前記シリコン原料、前記エッチング媒体、及び前記基板を、容器内に区分して配置する配置ステップと、前記配置ステップにおいて前記シリコン原料、前記エッチング媒体及び前記基板を内部に配置した前記容器を密閉して前記密閉空間を形成する密閉ステップと、を含むことが好ましい。

10

【0008】

また、上記の発光材料の製造方法において、前記シリコン原料がシリコン粉末であり、前記エッチング媒体がフッ硝酸溶液であり、前記基板がシリコン基板であることが好ましい。

【発明の効果】

【0009】

本発明に係る発光材料の製造方法は、原料、エッチング媒体及び基板を密閉空間内に区分して密閉状態を保持するだけで、高品質な発光材料を生成でき、また、従来技術のように特別な装置を用いる必要もないので、比較的安価かつ簡易に高品質な発光材料を大量合成することができるという効果を奏する。

20

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】図1は、本発明の一実施形態に係るシリコン化合物ナノ・マイクロ粒子（発光材料）の製造方法において、シリコン化合物ナノ・マイクロ粒子の製造のための構成を示す模式図である。

【図2】図2は、本発明の一実施形態に係るシリコン化合物ナノ・マイクロ粒子（発光材料）の製造方法を示すフローチャートである。

【図3】図3は、実施例1及び比較例1について、生成された発光材料の1時間当たりの収量、作製時間、装置コスト、原料コスト、ランニングコストを示す図である。

30

【図4】図4は、実施例2について、作製された発光材料の発光スペクトルの経時変化を示す図である。

【図5】図5は、実施例3について、作製された発光材料の発光スペクトルの経時変化を示す図である。

【図6】図6は、実施例4、比較例2について、作製された発光材料の経時変化を示す図である。

【図7】図7は、実施例5、6について、作製された発光材料の発光スペクトルを示す図である。

【図8】図8は、実施例7について、原料シリコン粉末の分量に応じた発光材料の発光強度の変化を示す図である。

40

【図9】図9は、実施例8について、原料シリコン粉末の分量に応じた発光材料の発光強度の変化を示す図である。

【図10】図10は、実施例9について、エッチング溶液比率に応じた発光材料の発光強度の変化を示す図である。

【図11】図11は、実施例10について、容器容積に応じた発光材料の発光強度の変化を示す図である。

【図12】図12は、実施例11について、作製された発光材料の走査型電子顕微鏡写真を示す図である。

【図13】図13は、実施例11について、作製された発光材料を純水及びエタノール中

50

に分散させたときの粒子のサイズの分布を示す図である。

【図 1 4】図 1 4 は、実施例 1 1 について、作製された発光材料を純水中に分散させたときの粒子の表面電位分布を示す図である。

【図 1 5】図 1 5 は、実施例 1 1 について、作成された発光材料をエタノール中に分散させたときの粒子の表面電位分布を示す図である。

【図 1 6】図 1 6 は、実施例 1 2 及び比較例 3 について、密閉時間に応じた発光材料の回収量の変化を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下に、本発明に係る発光材料の製造方法の実施形態を図面に基づいて説明する。なお、以下の図面において、同一または相当する部分には同一の参照番号を付し、その説明は繰り返さない。

【0012】

本実施形態では、発光材料の製造方法の一例として、シリコン化合物ナノ・マイクロ粒子の製造方法を挙げて説明する。シリコン化合物ナノ・マイクロ粒子は、例えばシリコン、フッ素、窒素、水素を主な構成元素とし、ごく少量の酸素、炭素を含む化合物であり、可視領域で蛍光発光する。まず図 1 を参照して、本実施形態においてシリコン化合物ナノ・マイクロ粒子の製造のための構成について説明する。図 1 は、本発明の一実施形態に係るシリコン化合物ナノ・マイクロ粒子（発光材料）の製造方法において、シリコン化合物ナノ・マイクロ粒子の製造のための構成を示す模式図である。

【0013】

図 1 に示すように、シリコン化合物ナノ・マイクロ粒子を製造するための材料は、シリコン粉末 1（シリコン原料）、フッ硝酸溶液 2（エッチング媒体）、及びシリコン基板 3（基板）である。

【0014】

原料用容器 4、溶液用容器 5、及び基板用容器 6 は、例えば有底の開口容器であり、それぞれがシリコン粉末 1、フッ硝酸溶液 2、及びシリコン基板 3 を個別に収容する。

【0015】

密閉容器 7（容器）は、収容部 8 と蓋部 9 から成り、有底の開口容器である収容部 8 の開口部を蓋部 9 により封止することにより、内部を密閉することができる。密閉容器 7 は、例えばポリプロピレン（PP）製のタッパーを用いることができる。シリコン化合物ナノ・マイクロ粒子の製造時には、原料用容器 4、溶液用容器 5、及び基板用容器 6 がそれぞれシリコン粉末 1、フッ硝酸溶液 2、及びシリコン基板 3 を個別に収容した状態で密閉容器 7 の内部に収容される。

【0016】

なお、フッ硝酸溶液 2 は、シリコンを溶解可能なエッチング媒体であればよく、フッ硝酸溶液 2 以外の他の組成のエッチング媒体を用いても良い。ここで、「エッチング媒体」とは、エッチング溶液やエッチングガスなど、シリコン原料にエッチング作用を実現可能な液体及び気体の各形態を含むものとする。

【0017】

シリコン基板 3 は、シリコンを含む材料により形成される基板であればよく、シリコンに他の物質を混在した材料や、シリコンと他の元素を含む化合物を含む材料により形成された基板を用いても良い。

【0018】

シリコン粉末 1 は、フッ硝酸溶液 2 などのエッチング媒体によって反応すればよく、例えばシリコンオイルなどの液体など、固体以外の形態のシリコン原料を代わりに用いても良い。また、本実施形態ではシリコン粉末 1 を例示している、シリコン化合物ナノ・マイクロ粒子の原料としてのシリコン原料は、例えば粒状物のように、シリコン基板 3 と比較して原料全体の表面積を大きくでき、フッ硝酸溶液 2（エッチング媒体）と一度に反応できる物質を多くできる構造など、シリコン基板 3 と比べてフッ硝酸溶液 2（エッチング

10

20

30

40

50

媒体)との反応速度を高速にできる構造であることが好ましい。

【0019】

また、原料用容器4、溶液用容器5、及び基板用容器6は、シリコン粉末1、フッ硝酸溶液2、及びシリコン基板3を区分して密閉容器7内に収容できればよく、例えば別体ではなく、密閉容器7の収容部8内を区分する構成としてもよい。

【0020】

次に、図2を参照して、本実施形態におけるシリコン化合物ナノ・マイクロ粒子の製造方法を説明する。図2は、本発明の一実施形態に係るシリコン化合物ナノ・マイクロ粒子(発光材料)の製造方法を示すフローチャートである。

【0021】

まず、シリコン粉末1、フッ硝酸溶液2、及びシリコン基板3を個別に収容した原料用容器4、溶液用容器5、及び基板用容器6が密閉容器7の収容部8内に配置され(ステップS01:配置ステップ)、シリコン粉末1、フッ硝酸溶液2、及びシリコン基板3が密閉容器7の収容部8内に区分して配置される。そして、蓋部9によって密閉容器7が封止され(ステップS02:密閉ステップ)、シリコン粉末1、フッ硝酸溶液2、及びシリコン基板3を内部に配置した密閉容器7が密閉される。ステップS01、S02によって、シリコン粉末1、フッ硝酸溶液2、及びシリコン基板3が、密閉容器7内に形成された密閉空間に区分して収容される。

【0022】

ステップS02において密閉された密閉容器7の密閉状態が所定時間保持される(ステップS03:保持ステップ)。このようにシリコン粉末1、フッ硝酸溶液2、及びシリコン基板3が密閉容器7内に密閉された状態が保持される所定時間(以下では「エッチング時間」とも表記する)では、フッ硝酸溶液2が気化し、その雰囲気中でシリコン粉末1が反応する。そして、シリコン粉末1の反応が過飽和状態となると、シリコン基板3の表面に凝集する。なお、フッ硝酸溶液2が気化した雰囲気中では、シリコン粉末1と共にシリコン基板3もフッ硝酸溶液2と反応するが、シリコン粉末1の表面積がシリコン基板3に比べて非常に大きく、シリコン粉末1の反応速度がシリコン基板3より速いため、シリコン粉末1によるシリコン化合物がシリコン基板3上に堆積される。これにより、シリコン化合物ナノ・マイクロ粒子がシリコン基板3の表面に生成される。

【0023】

そして、所定時間経過後に、シリコン基板3の表面に生成されたシリコン化合物ナノ・マイクロ粒子が採取される(ステップS04:採取ステップ)。

【0024】

次に、本実施形態におけるシリコン化合物ナノ・マイクロ粒子の製造方法の効果を説明する。このように、本実施形態のシリコン化合物ナノ・マイクロ粒子の製造方法によれば、シリコン粉末1、フッ硝酸溶液2、及びシリコン基板3の各材料を密閉容器7内に区分して密閉する状態を所定時間保持するだけで、密封雰囲気中で気相、固相反応を用いて、発光性のシリコン化合物ナノ・マイクロ粒子を製造することができる。つまり、従来のドライプロセスにおける高周波スパッタリング装置や高周波プラズマCVD装置や、ウェットプロセスにおける超音波洗浄器などのように、特別な装置を用いる必要がなく、また、使用する材料や薬品量も低減できるので、比較的安価かつ簡易にシリコン化合物ナノ・マイクロ粒子を大量合成することができる。

【0025】

また、本実施形態の製造方法により製造されたシリコン化合物ナノ・マイクロ粒子は、発光強度の経時劣化を低減して、寿命を格段に長くすることができる。また、シリコン粉末1の分量、フッ硝酸溶液2の組成比率、エッチング時間、密閉容器7の容積など、比較的調整が容易な制御パラメータを適切に制御することで、作製される粒子の粒径を好適に制御することができるので、製造されるシリコン化合物ナノ・マイクロ粒子の発光波長(発光色)を簡便かつ高精度に調整することができる。さらに、上記の制御パラメータを適切に調整することで、発光輝度を向上できる。また、孤立粒子の生成にも有効である。ま

10

20

30

40

50

た、本実施形態の製造方法により製造されたシリコン化合物ナノ・マイクロ粒子は、粒子分散性を向上できる。粒子分散性向上によって、このシリコン化合物ナノ・マイクロ粒子を例えばバイオ分野に適用する場合には、生体内での粒子凝集による体内蓄積を抑制できる点、塗装・コーティング分野に適用する場合には、素材上に均一に塗布することが可能となる点、発光デバイス・太陽電池分野に適用する場合には、活性層を均一に形成できる点など、さまざまな分野において利点がある。このように、本実施形態の製造方法は、高品質なシリコン化合物ナノ・マイクロ粒子を製造することができる。この結果、本実施形態のシリコン化合物ナノ・マイクロ粒子の製造方法は、比較的安価かつ簡易に高品質なシリコン化合物ナノ・マイクロ粒子を大量合成することが可能となる。

【0026】

シリコン化合物ナノ・マイクロ粒子は、資源の豊富さ、無毒性等の特徴から幅広い分野での応用が期待される。本実施形態の製造方法で高品質なシリコン化合物ナノ・マイクロ粒子を安価かつ簡易に大量合成することによって、産業界への供給量を向上でき、価格の低減効果も大きい。また、工業、医学、衣装、化粧、装飾等莫大な応用化及び経済効果が期待される。さらに、無毒性の特徴から、地球環境の問題も解決できるので、社会的な波及効果も高い。

【0027】

以上、本発明の実施形態を説明したが、上記実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。上記実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行なうことができる。上記実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれると同様に、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれるものである。

【0028】

上記実施形態では、シリコン粉末1、フッ硝酸溶液2、及びシリコン基板3を個別に収容した原料用容器4、溶液用容器5、及び基板用容器6を密閉容器7の収容部8内に配置して、蓋部9により密閉容器7を封止することで密閉空間を形成する構成を例示したが、シリコン粉末1、フッ硝酸溶液2、及びシリコン基板3を密閉空間に区分して収容する（収容ステップ）ことができればよく、例えば真空チャンバーやグローブボックスなど密閉空間の形成が可能な他の構成を適用してもよい。

【0029】

上記実施形態では、発光材料の製造方法の一例として、シリコン原料にシリコン粉末1、エッチング溶液にフッ硝酸溶液2、基板にシリコン基板3を適用し、生成される発光材料としてシリコン化合物ナノ・マイクロ粒子を挙げて説明したが、生成される発光材料が、シリコン化合物ナノ・マイクロ粒子と同様に可視領域で蛍光発光する特性を有するものであればよく、シリコン原料、エッチング溶液、基板は適宜変更してもよい。上記実施形態と同様の製造方法によって生成できる発光材料としては、例えば、ケイフッ化アンモニウム($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$)を含むことができる。

【実施例】

【0030】

以下、実施例を挙げて本発明についてより具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0031】

まず、本発明が比較的安価で発光材料を大量合成できる点について実施例1、比較例1を挙げて説明する。

【0032】

(実施例1)

以下の条件でシリコン粉末、フッ硝酸溶液、及びシリコン基板を密閉容器内に密閉して発光材料をシリコン基板上に生成し、生成された発光材料の1時間当たりの収量(mg/h)、作製時間(h)、装置コスト(万円)、原料コスト(円)、ランニングコスト(円/h)を算出した。

10

20

30

40

50

- ・エッチング溶液総量：2 ml
- ・原料シリコン粉末：100 mg
- ・エッチング溶液比率 (HF : HNO₃) : 5 : 5
- ・容器容積：400 cm³
- ・エッチング時間：12 h (時間)

【0033】

(比較例1)

スパッタリング法とアニーリング法の併用による手法(ドライプロセス)で発光材料を生成した。スパッタリング条件は、使用ガス：Ar、電力：200 (W)、圧力：10 (Pa)、スパッタリング時間：2 (h)、アノード・カソード間隔：10 (cm)、スパッタターゲット材料：8 cm SiO₂ ディスク上に配置された36枚の5×5 (mm²) シリコンチップ、とした。アニール条件は、雰囲気ガス：Ar、アニール温度：1100 ()、アニール時間：60 (min)、昇温時間：30 (/min)、下降時間：15 (/min)、とした(条件や実験構成等の詳細については特許文献1を参照)。生成された発光材料の1時間当たりの収量 (mg/h)、作製時間 (h)、装置コスト (万円)、原料コスト (円)、ランニングコスト (円/h) を算出した。

10

【0034】

上記の実施例1、比較例1について、生成された発光材料の1時間当たりの収量 (mg/h)、作製時間 (h)、装置コスト (万円)、原料コスト (円)、ランニングコスト (円/h) を図3に示す。図3に示すように、実施例1は比較例1に比べて、装置コスト、原料コスト、及びランニングコストの全てを格段に安くすることができ、また、発光材料の収量を3倍程度に増加させることができる。このように、本発明によれば、比較的安価で発光材料を大量合成できることが確認された。

20

【0035】

次に、本発明により製造される発光材料の寿命を長くできる点、及び発光輝度を向上できる点について実施例2~4、比較例2を挙げて説明する。

【0036】

(実施例2)

以下の条件でシリコン粉末、フッ硝酸溶液、及びシリコン基板を密閉容器内に密閉して発光材料をシリコン基板上に堆積させ、作製直後の発光材料の発光スペクトルを計測した。さらに、シリコン基板上に堆積された発光材料を50日間大気中に保存した後の発光スペクトルを計測した。

30

- ・エッチング溶液総量：2 ml
- ・原料シリコン粉末：100 mg
- ・エッチング溶液比率 (HF : HNO₃) : 5 : 5
- ・容器容積：400 cm³
- ・エッチング時間：48 h

【0037】

上記の実施例2について、作製された発光材料の発光スペクトルの経時変化を図4に示す。図4では、横軸は発光波長 (nm) を表し、縦軸は発光強度 (任意単位) を表す。また、図4では、作製から50日後の発光スペクトルを実線で示し、作製直後の発光スペクトルを点線で示す。なお、実線で示す50日後の発光スペクトルのグラフは、点線で示す作製直後の発光スペクトルのグラフとのスペクトル波形の差異を判別しやすいように、上方にずらして図示されている。例えば、発光波長400 nmや900 nmのときの作製50日後の発光強度は、実際には作製直後のものと略同一の値である。図4に示すように、製造から50日経過後でも、発光のピーク位置及びスペクトル形状に変化が生じていないことから、約2ヶ月間大気中に保存しても蛍光の安定性が高いことがわかる。

40

【0038】

(実施例3)

実施例2と同一条件で発光材料を作製し、作製直後の発光材料の発光スペクトルを計測し

50

た。さらに、シリコン基板上に堆積された発光材料を、超音波洗浄器を用いてエタノール中に分散させた試料を50日間大気中に保存した後の発光スペクトルを計測した。

【0039】

上記の実施例3について、作製された発光材料の発光スペクトルの経時変化を図5に示す。図5の概要は図4と同様である。図5に示すように、図4の大気保存の場合と同様に、溶媒保存時でも、約2ヶ月間安定性の高い傾向が可能であることがわかる。

【0040】

(実施例4)

実施例2と同一条件で発光材料を作製し、作製直後から30日後までのPL発光強度を1日ごとに計測した。PL発光強度は、PL (Photo-Luminescence) 法
10
によって測定を行った。具体的には、励起光源としてキセノンランプ(朝日分光, LAX-100)に365nmの光学帯域通過フィルターを装着し、マルチチャンネル検出器(浜松ホトニクス, C8808-01)を用いて、室温下において、加算平均回数20回、繰り返し計測10回、露光時間19msの条件で、各日ごとに発光波長を測定し、発光ピーク波長における発光強度を当該日のPL発光強度とした。

【0041】

(比較例2)

化学エッチングを用いた手法(ウェットプロセス)で発光材料を作製した。ウェットプロセスの条件は、原料シリコン粉末粒径:50(nm)、シリコン粉末投入量:100(mg)、フッ化水素酸:1(mL)、硝酸:1(mL)、エッチング時間:5(分)とした
20
。作製した発光材料について、実施例4と同様にPL発光強度を計測した。

【0042】

上記の実施例4、比較例2について、作製された発光材料の経時変化を図6に示す。図6では、横軸は経過時間(日)を表し、縦軸はPL発光強度(任意単位)を表す。また、図6では、実施例4の各日のPL発光強度が、作製直後の値を基準として規格化されて、菱形でプロットされ、比較例2のPL発光強度が、作製直後の値を基準として規格化されて、四角形でプロットされ、それぞれの推移が結線されている。図6に示すように、比較例2で作製された発光材料は、時間経過に伴いPL発光強度の著しい低下がみられ、30日後において作製直後の半分以下に減衰した。一方、実施例4で作製された発光材料は、30日経過後でもPL発光強度の減衰は見られなかった。なお、実施例4の発光ピーク波長は635nmであり、比較例2の発光ピーク波長は685nmであり、図6の横軸に示した経過時間内において両者の変化は生じなかった。
30

【0043】

図4~6に示すように、本発明によれば、製造される発光材料の発光強度の劣化を低減でき、寿命を格段に長くできることが確認された。また、実施例4の発光輝度は、比較例2のものよりも約6倍程度増大したので、本発明により製造される発光材料の発光輝度を向上できることが確認された。

【0044】

次に、本発明により製造される発光材料の発光波長(発光色)を簡便かつ高精度に調整できる点について実施例5,6を挙げて説明する。
40

【0045】

(実施例5)

以下の条件でシリコン粉末、フッ硝酸溶液、及びシリコン基板を密閉容器内に密閉して発光材料をシリコン基板上に堆積させ、作製した発光材料の発光スペクトルを計測した。

- ・エッチング溶液総量:2ml
- ・原料シリコン粉末:100mg
- ・エッチング溶液比率(HF:HNO₃):5:5
- ・容器容積:400cm³
- ・エッチング時間:12h

【0046】

10

20

30

40

50

(実施例6)

エッチング溶液比率(HF:HNO₃)を1:9とした点以外は実施例5と同様の条件で発光材料を作製し、作製した発光材料の発光スペクトルを計測した。

【0047】

上記の実施例5,6について、作製された発光材料の発光スペクトルを図7に示す。図7では、横軸は発光波長(nm)を表し、縦軸は発光強度(任意単位)を表す。また、図7では、実施例5(エッチング比率5:5)の発光スペクトルを実線で示し、実施例6(エッチング比率1:9)の発光スペクトルを点線で示す。なお、図10を参照して後述するとおり、エッチング溶液比率が変化すると発光強度のピーク値が実際には変化するが、図7では、エッチング溶液比率に対する発光波長特性を比較しやすいように、実施例5,6の発光スペクトルのピーク値を1として規格化して図示している。

10

【0048】

図7に示すように、実施例5で作製された発光材料は、発光波長が640nmの位置にピークを持つ橙色の発光となり、実施例6で作製された発光材料は、発光波長が720nmの位置にピークを持つ赤色の発光となる。このように、エッチング溶液の比率を変更することによって、発光材料の発光波長(発光色)を高精度に調整できる。また、エッチング溶液に用いるフッ酸水溶液(HF)と硝酸(HNO₃)の比率を変更することは簡便である。したがって、本発明によれば、製造される発光材料の発光波長(発光色)を簡便かつ高精度に調整できることが確認された。

【0049】

20

次に、シリコン原料の分量、エッチング溶液の組成比率、密閉容器の容積などの制御パラメータを適切に制御することで、本発明により製造される発光材料の発光輝度を向上できる点について説明する。

【0050】

(実施例7)

以下の条件でシリコン粉末、フッ硝酸溶液、及びシリコン基板を密閉容器内に密閉して発光材料をシリコン基板上に堆積させ、原料シリコン粉末の分量が異なる4種類の発光材料を作製した。作製した発光材料の発光強度を計測した。

- ・エッチング溶液総量: 2ml
- ・原料シリコン粉末: 10, 100, 500, 1000mg
- ・エッチング溶液比率(HF:HNO₃): 5:5
- ・容器容積: 400cm³
- ・エッチング時間: 6h

30

【0051】

上記の実施例7について、原料シリコン粉末の分量に応じた発光材料の発光強度の変化を図8に示す。図8では、横軸は原料シリコン粉末の分量(mg)を表し、縦軸は発光強度(任意単位)を表す。図8に示すように、原料シリコン粉末が100mgのとき最大発光強度を得ており、原料シリコン粉末の分量を調整することによって発光輝度を向上できることが確認された。

【0052】

40

(実施例8)

エッチング時間を12時間とした点以外は実施例7と同様の条件で発光材料を作製し、作製した発光材料の発光強度を計測した。

【0053】

上記の実施例8について、原料シリコン粉末の分量に応じた発光材料の発光強度の変化を図9に示す。図9の概要は図8と同様である。図9に示すように、原料シリコン粉末が10mgのとき最大発光強度を得ており、原料シリコン粉末の分量を調整することによって発光輝度を向上できることが確認された。また、実施例7と比較して2倍のエッチング時間を取ることで、発光強度を2.5~7倍程度に増大できることが確認された。

【0054】

50

(実施例 9)

以下の条件でシリコン粉末、フッ硝酸溶液、及びシリコン基板を密閉容器内に密閉して発光材料をシリコン基板上に堆積させ、エッチング溶液比率が異なる 5 種類の発光材料を作製した。作製した発光材料の発光強度を計測した。

- ・エッチング溶液総量：2 ml
- ・原料シリコン粉末：100 mg
- ・エッチング溶液比率 (HF : HNO₃) : 1 : 9 , 3 : 7 , 5 : 5 , 7 : 3 , 9 : 1
- ・容器容積：400 cm³
- ・エッチング時間：12 h

【0055】

上記の実施例 9 について、エッチング溶液比率に応じた発光材料の発光強度の変化を図 10 に示す。図 10 では、横軸はエッチング溶液比率を表し、縦軸は発光強度 (任意単位) を表す。図 10 に示すように、エッチング溶液比率が 7 : 3 のとき最大発光強度を得ており、エッチング溶液比率を調整することによって発光輝度を向上できることが確認された。

10

【0056】

(実施例 10)

以下の条件でシリコン粉末、フッ硝酸溶液、及びシリコン基板を密閉容器内に密閉して発光材料をシリコン基板上に堆積させ、容器容積が異なる 3 種類の発光材料を作製した。作製した発光材料の発光強度を計測した。

20

- ・エッチング溶液総量：2 ml
- ・原料シリコン粉末：100 mg
- ・エッチング溶液比率 (HF : HNO₃) : 5 : 5
- ・容器容積：400 , 800 , 1800 cm³
- ・エッチング時間：12 h

【0057】

上記の実施例 10 について、容器容積に応じた発光材料の発光強度の変化を図 11 に示す。図 11 では、横軸は容器容積 (cm³) を表し、縦軸は発光強度 (任意単位) を表す。図 11 に示すように、容器容積が 800 cm³ のとき最大発光強度を得ており、容器容積を調整することによって発光輝度を向上できることが確認された。

30

【0058】

図 8 ~ 11 に示すように、本発明によれば、シリコン粉末 (シリコン原料) の分量、フッ硝酸溶液 (エッチング溶液) の組成比率、密閉容器の容積など、比較的調整が容易な制御パラメータを適切に制御することで、製造される発光材料の発光輝度を向上できることが確認された。

【0059】

次に、本発明により製造される発光材料が粒子分散性を向上できる点について実施例 11 を挙げて説明する。

【0060】

(実施例 11)

以下の条件でシリコン粉末、フッ硝酸溶液、及びシリコン基板を密閉容器内に密閉して発光材料をシリコン基板上に堆積させ、作製した発光材料の粒子サイズ、その分布、表面電位分布を計測した。

40

- ・エッチング溶液総量：2 ml
- ・原料シリコン粉末：100 mg
- ・エッチング溶液比率 (HF : HNO₃) : 5 : 5
- ・容器容積：400 cm³
- ・エッチング時間：12 h

【0061】

上記の実施例 11 について、作製された発光材料の走査型電子顕微鏡写真を図 12 に示

50

す。図12の写真では、実施例11の発光材料の粒子が白色で表示されている。図12の右下には μm 単位のスケールが図示されており、このスケールに基づき、発光材料の粒子の平均サイズは約 $1\ \mu\text{m}$ であることがわかる。

【0062】

また、上記の実施例11について、作製された発光材料を純水及びエタノール中に分散させたときの粒子のサイズの分布を図13に示す。図13では、横軸は粒子のサイズ(nm)を表し、縦軸はサイズごとの粒子の個数を表す。また、図13では、発光材料を純水に分散したときの発光材料の粒子のサイズ分布を黒色の棒グラフで示し、発光材料をエタノールに分散したときの発光材料の粒子のサイズ分布を斜線の棒グラフで示す。図13に示すように、純水及びエタノールに分散させたときの発光材料の粒子のサイズは、共に $1000\ \text{nm}$ 近傍、すなわち $1\ \mu\text{m}$ 近傍にピーク値をもつ分布となっており、図12に示した走査型電子顕微鏡より得られた粒子のサイズと同等であることがわかる。この結果から、本発明により製造される発光材料は、有機溶媒、純水に対して、粒子の凝集を引き起こさないこと、すなわち粒子分散性が高いことが確認できた。なお、図12において、純水分散時とエタノール分散時の粒子サイズ分布の各ピークの位置が若干ずれているが、この要因は、発光材料の作製直後のサンプル形態の誤差に依存するものであり、純水とエタノールの分散溶液による影響は少ないものと考えられる。

10

【0063】

さらに、上記の実施例11について、作製された発光材料を純水中に分散させたときの粒子の表面電位分布を図14に示し、発光材料をエタノール中に分散させたときの粒子の表面電位分布を図15に示す。図14, 15では、横軸は粒子の表面電位に相当するゼータ電位(mV)を表し、縦軸はトータル散乱強度を表す。図14, 15に示すように、純水及びエタノールに分散させたときの発光材料の粒子の表面電位は、共にほぼ $0\ \text{mV}$ であり、粒子が中性であることがわかる。粒子の表面電位がプラスもしくはマイナスに帯電している場合、粒子が極性により引き寄せられ凝集が発生する。これに対して、本発明により製造される発光材料は、図14, 15に示すように粒子の表面電位が中性であるため、粒子同士の吸引を起こさず、粒子の凝集を抑制できる表面状態を有していること、すなわち粒子分散性を向上できることが確認できた。

20

【0064】

図12~15に示すように、本発明によれば、製造される発光材料が粒子分散性を向上できることが確認された。そして、以上に挙げた実施例2~11により、本発明によれば、高品質の発光材料を製造できることが確認された。

30

【0065】

次に、本発明が、シリコン粉末(シリコン原料)、フッ硝酸溶液(エッチング溶液)、及びシリコン基板(基板)の組み合わせによって発光材料を大量合成できる点について、実施例12及び比較例3を挙げて説明する。

【0066】

(実施例12)

以下の条件でシリコン粉末、フッ硝酸溶液、及びシリコン基板を密閉容器内に密閉して発光材料をシリコン基板上に堆積させ、シリコン基板上に堆積された発光材料の単位面積当たりの回収量(mg/cm^2)を計測した。

40

- ・エッチング溶液総量： $2\ \text{mL}$
- ・原料シリコン粉末： $100\ \text{mg}$
- ・エッチング溶液比率($\text{HF}:\text{HNO}_3$)： $5:5$
- ・容器容積： $400\ \text{cm}^3$
- ・エッチング時間： $2\ \text{h}$ 、 $4\ \text{h}$ 、 $6\ \text{h}$

【0067】

(比較例3)

実施例12の条件のうち、原料シリコン粉末を $0\ \text{mg}$ に変更し、すなわち、シリコン粉末を密閉容器内に配置せずに、フッ硝酸溶液及びシリコン基板を密閉容器内に密閉して発光

50

材料をシリコン基板上に堆積させ、シリコン基板上に堆積された発光材料の単位面積当たりの回収量 (mg/cm^2) を計測した。

【0068】

上記の実施例12、比較例3について、エッチング時間（密閉時間）に応じた発光材料の回収量の変化を図16に示す。図16では、横軸は密閉時間（h）を表し、縦軸は回収量 (mg/cm^2) を表す。また、図16では、実施例12の3種類の密閉時間（2h、4h、6h）の回収量が無地（白色）の棒グラフで図示され、比較例3の3種類の密閉時間（2h、4h、6h）の回収量が斜線模様の棒グラフで図示され、それぞれの推移が直線及び点線で結線されている。

【0069】

図16に示すように、比較例3では、密閉時間を所定値（図16では4h）まで増加させると、発光材料の回収量が飽和する傾向がみられた。一方、実施例12では、密閉時間の増加に応じて、発光材料の回収量も増加する傾向がみられ、飽和の傾向はみられなかった。

【0070】

実施例12では、図2を参照して上述したとおり、密閉空間において、フッ硝酸溶液2が気化した雰囲気中でシリコン粉末1が反応して、シリコン粉末1の反応が過飽和状態になると、シリコン基板3の表面に発光材料が凝集される。つまり、実施例12では、理想的には、シリコン粉末1がすべて反応し終わるまでは、密閉時間の増加に応じて（例えば比例して）発光材料の回収量も増加すると考えられる。

【0071】

一方、比較例3では、密閉空間内にシリコン粉末1が無いので、フッ硝酸溶液2が気化した雰囲気中ではシリコン基板3の表面のみが反応し、また、生成された発光材料もシリコン基板3の表面に凝集される。このため、比較例3では、シリコン基板3が密閉空間内に露出する部分の表面のシリコンが反応し終わると、密閉時間を増大させても発光材料の回収量は増大しなくなると考えられる。つまり、シリコン粉末が密閉容器内に配置されない比較例3では、発光材料の回収量の最大値は、シリコン基板3の表面積に依存すると考えられる。これに対して、本発明による製造方法では、密閉空間内に配置するシリコン粉末1やフッ硝酸溶液2を増やすか、または、エッチング時間（密閉時間）を増やすことで、シリコン基板3の表面積に依存することなく、発光材料の回収量を任意に増やすことができるので、発光材料を大量合成することが可能である。

【0072】

図16に示すように、本発明によれば、シリコン粉末（シリコン原料）、フッ硝酸溶液（エッチング溶液）、及びシリコン基板（基板）の組み合わせを密閉空間内に密閉することによって、発光材料を大量合成できることが確認された。

【符号の説明】

【0073】

- 1 シリコン粉末（シリコン原料）
- 2 フッ硝酸溶液（エッチング媒体）
- 3 シリコン基板（基板）
- 4 原料用容器
- 5 溶液用容器
- 6 基板用容器
- 7 密閉容器（容器）
- 8 収容部
- 9 蓋部
- S01 配置ステップ（収容ステップ）
- S02 密閉ステップ（収容ステップ）
- S03 保持ステップ
- S04 採取ステップ

10

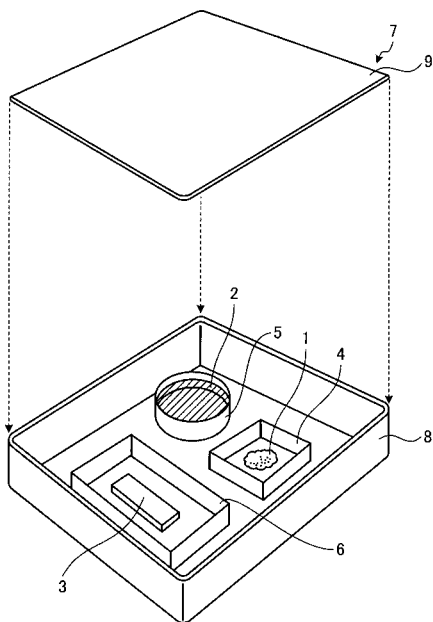
20

30

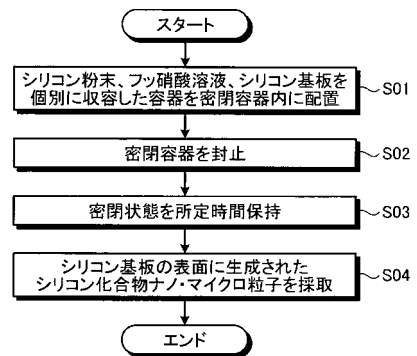
40

50

【 図 1 】



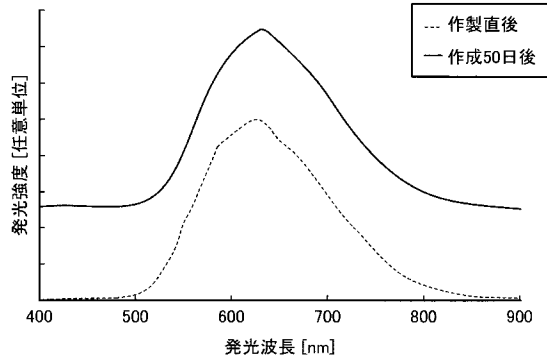
【 図 2 】



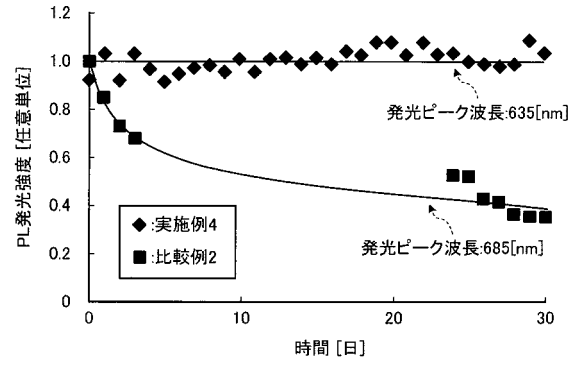
【 図 3 】

	比較例1	実施例1
収量 [mg/h]	1.0	3.0
作製時間 [h]	10	1~12
装置コスト [万円]	5,200	150
原料コスト [¥]	12,000	3,000
ランニングコスト [¥/h]	5,200,000	125,000

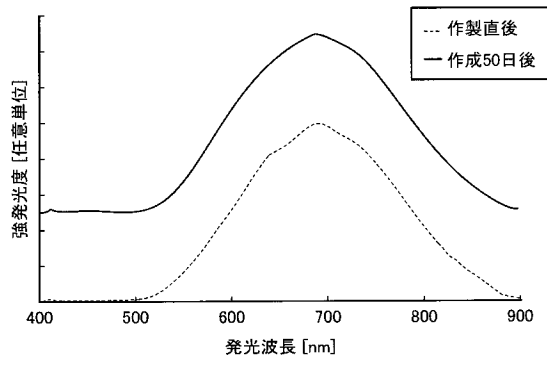
【 図 4 】



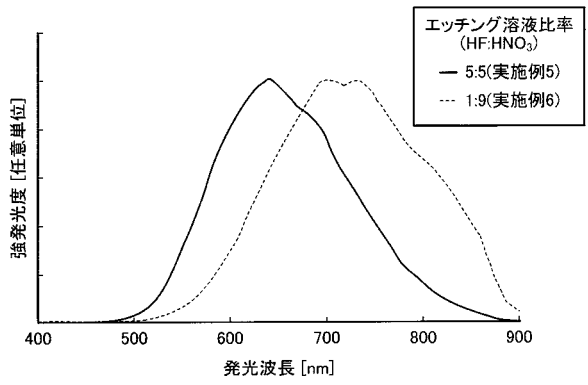
【 図 6 】



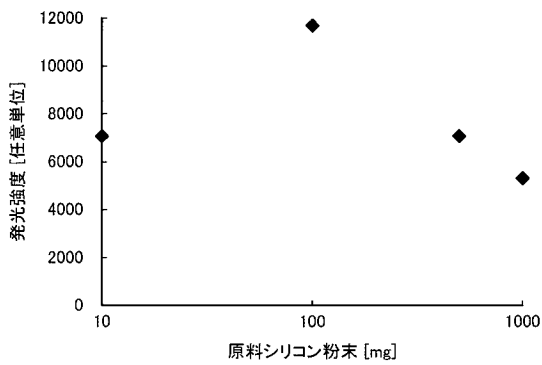
【 図 5 】



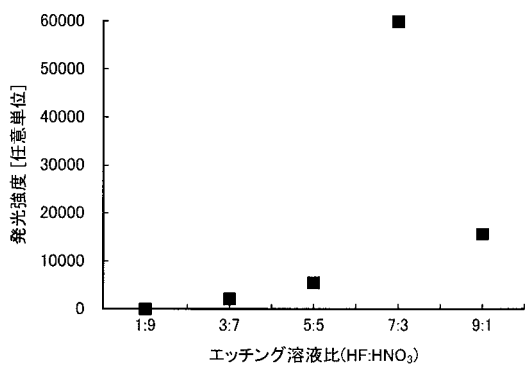
【 図 7 】



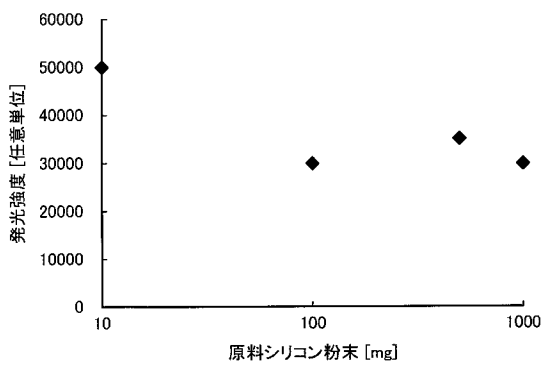
【 図 8 】



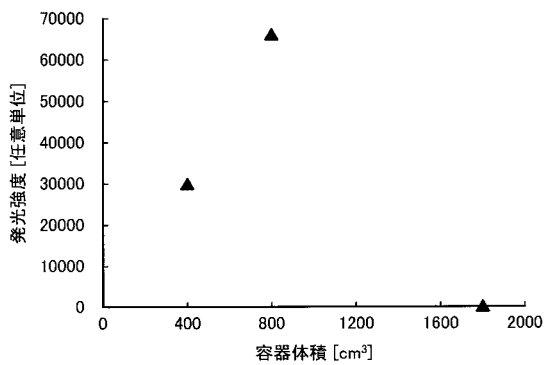
【 図 10 】



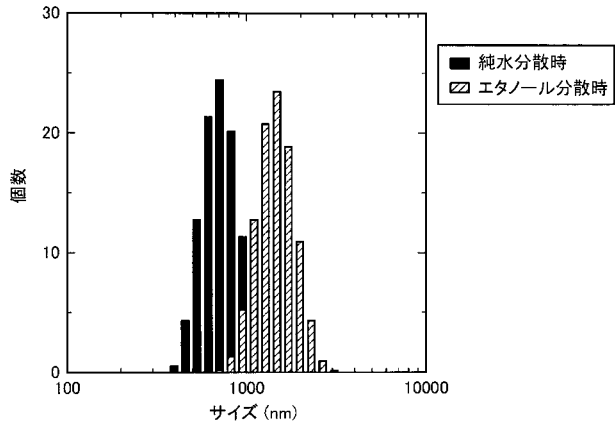
【 図 9 】



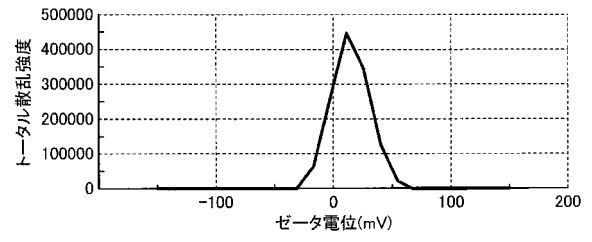
【 図 11 】



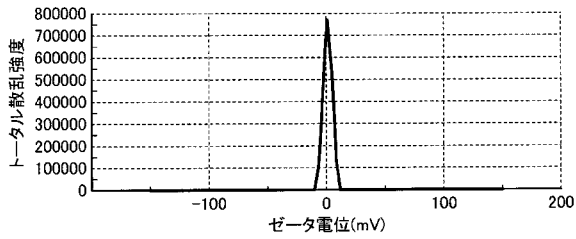
【 図 1 3 】



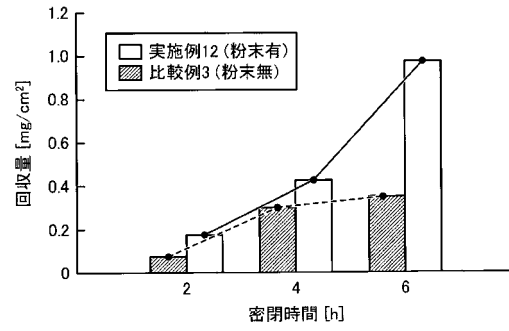
【 図 1 5 】



【 図 1 4 】



【 図 1 6 】



【 図 1 2 】

