(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
2021年7月29日(29.07.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/149497 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 33/60 (2010.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/000293

(22) 国際出願日： 2021年1月7日(07.01.2021)

(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 2020-007148 2020年1月20日(20.01.2020) JP

(71) 出願人：岡本硝子株式会社(**OKAMOTO GLASS CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒2770872 千葉県柏市十余二３８０番地 Chiba (JP).

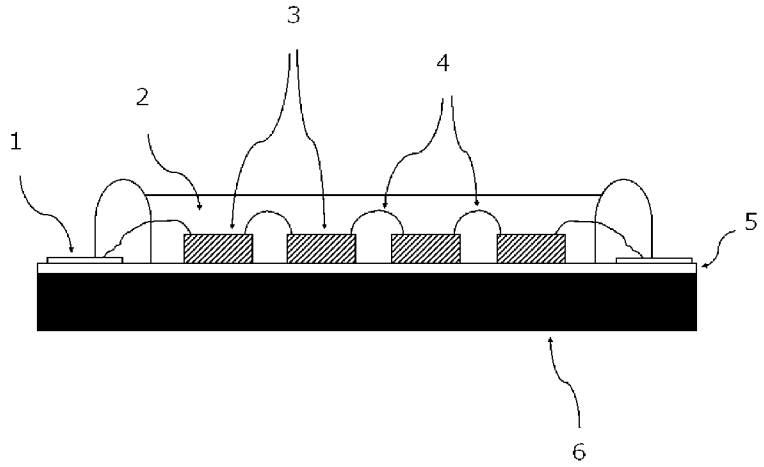
(72) 発明者：武島 延仁 (**TAKESHIMA Nobuhito**); 〒2770872 千葉県柏市十余二３８０番地 岡本硝子株式会社内 Chiba (JP). 山田 件二(**YAMADA Kenji**); 〒2770872 千葉県柏市十余二３８０番地 岡本硝子株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人：中井 日出海 (**NAKAI Hidemi**); 〒3000816 茨城県土浦市永国東町３１－６ 日の出特許＆技術コンサルティング事務所 Ibaraki (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) **Title:** RESIST INK

(54) 発明の名称： レジストインク



(57) **Abstract:** Deep ultraviolet LED which is used for purification of water or air is strongly required to be improved in terms of the efficiency and the resistance to deep ultraviolet light. The present invention provides, as a solution, a resist ink which is able to be used as a protective film for a substrate of COB packages, said protective film being highly reflective to deep ultraviolet light, while being suppressed in deterioration due to deep ultraviolet light, and which contains, as essential components, a silicone and from 32 wt% to 50 wt% of a zirconium oxide powder that has an average particle diameter (D50) of 1 μm or less. If this resist ink is applied to a base material so as to have a film thickness of 30 μm or more, and is subsequently crosslinked and cured, the diffuse reflectance thereof within a wavelength range of from 250 nm to 280 nm is 85% or more.

WO 2021/149497 A1

［続葉有］

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約:水や空気の浄化のために用いられる深紫外線ＬＥＤは、その効率向上と深紫外線耐性の向上が強く要求されている。解決手段として、深紫外線による劣化が小さく、且つ深紫外線に対して高反射なＣＯＢパッケージ用基板の保護膜として用いることのできるレジストインクであって、必須成分としてシリコーンと、平均粒子径(Ｄ５０)が１μｍ以下の酸化ジルコニウム粉末を３２ｗｔ％以上５０ｗｔ％以下含有し、基材上に３０μｍ以上の膜厚で塗布され架橋硬化されたときに、２５０～２８０ｎｍの波長領域における拡散反射率が８５％以上となるレジストインクを提供する。

明　細　書

発明の名称 ： レジストインク

技術分野

[0001] 本発明は深紫外線ＬＥＤ用基板の保護膜（高反射絶縁膜）として用いられるレジストインクに関し、深紫外線を効率よく拡散反射するレジストインクに関する。

背景技術

[0002] 波長３２０ｎｍ～４００ｎｍの、いわゆるＵＶＡ光や、波長２８０ｎｍ～３２０ｎｍの、いわゆるＵＶＢ光と比べて、波長２５０ｎｍ～２８０ｎｍ以下の深紫外線はエネルギーが非常に高く、大腸菌、ファージ菌、緑膿菌などの菌やウイルスの殺菌による水や空気の浄化が可能な光として大いに期待されている（非特許文献１）。特に、２６５ｎｍの深紫外光の殺菌応力が高いことが先の研究で明らかとなっている（非特許文献２）。

[0003] 深紫外線の光源としては、水銀ランプやハロゲンランプ等が使用されているが、これらは大型なうえに消費電力が高く、民生品への適用が拡大しない原因となっている。そのため、小型で消費電力の少ないＬＥＤ光源への転換が求められている。

[0004] 水や空気の浄化に使用される深紫外線ＬＥＤは、大面積を一度に照射する必要があることから、基板上に多数個の深紫外線ＬＥＤチップを配置する、いわゆるＣＯＢ（Ｃｈｉｐ　ｏｎ　Ｂｏａｒｄ）パッケージが使用される。ここで、深紫外線ＬＥＤチップは可視光ＬＥＤと比べて発光効率が低く、発熱性が高い。そのため、ＣＯＢパッケージ用の基板としては放熱性の高い材料が必要となる。

[0005] 放熱性の高い材料としては、アルミニウムや銅などの金属基板や窒化アルミニウムなどのセラミック基板があげられる。ただし、金属基板は導電性であることから、深紫外線ＬＥＤチップを実装するには表面に絶縁膜を塗布する必要がある。一方、窒化アルミニウム基板は、絶縁性に優れており絶縁膜を

塗布することなく深紫外線ＬＥＤチップを実装する事ができるが、深紫外線による劣化が生じやすい。そのため、金属、セラミックどちらの基板においても、深紫外線により劣化しないＣＯＢパッケージ用の基板として、表面に保護膜の形成が必要となる。そしてこの保護膜は絶縁性と深紫外線の高反射性を兼ね備えた、高反射絶縁膜であることが求められる。

[0006] このような保護膜用材料としては、深紫外線の照射において劣化し難いシリコーンをベースとして、無機フィラーを含有させたレジストインクが知られている（特許文献１、特許文献２）。しかしながら、ここで開示されたレジストインクは深紫外線波長域における拡散反射率が非常に低く、深紫外線ＬＥＤの発光効率の向上には寄与しない。また、特許文献３にはガラスセラミックを使用した深紫外線用基板が公開されている。この基板は、放熱ビアによる放熱性も備えているが、２８０ｎｍにおける反射率が７５％程度であって、可視光ＬＥＤに使用される基板（特許文献４、特許文献５）と比べても十分な反射率を有しているとはいえない。

[0007] 特許文献６は、ＬＥＤモジュールを開示したものであって、基板の少なくとも一部を被覆する反射層として、バインダーマトリクスとバインダーマトリクス内に分散されている無機粒子とを含む構成が開示され、この無機粒子として、酸化アルミニウム、酸化ジルコニア、酸化チタン及び酸化バリウムからなる群より選択される少なくとも１種を含む例が開示され、さらにこの無機粒子の平均粒径が、０．１μｍ以上５０μｍ以下である構成が開示されている。しかしながら、特許文献６には、波長３６０ｎｍ以上の反射率が記載されているだけであって、２５０ｎｍ～２８０ｎｍの波長領域における反射率や、深紫外線耐性があるかどうかなどについては記載も示唆もない。

[0008] 特許文献６についてさらに詳しく評価すると、出願人は、無機粒子の平均粒径として、０．０１μｍ以上５０μ以下という非常に広い範囲を請求項に記載しているものの、明細書中では無機粒子であるZrO_2の平均粒径が２．０μｍで、ZrO_2粒子の含有量として６４体積％のときの３６０ｎｍ～７４０ｎｍの反射率を示しているだけであって、他は表面粗さＲａの調整に使用し

たものと考えられる。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開２０１２－２２７２９２号公報

特許文献2：ＷＯ２０１１／１１８１０８号公報

特許文献3：特開２０１７－１１７９８２号公報

特許文献4：特開２０１１－２４６３２９号公報

特許文献5：特開２０１４－１８７１５８号公報

特許文献6：特開２０１９－１２５６８３号公報

非特許文献

[0010] 非特許文献1：https://www.ultraviolet-led.com/media/japanese/a21

非特許文献2：Ｗａｔｅｒ　Ｒｅｓｅａｒｃｈ　１３０（２０１８）３１－３７

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 今後、水や空気の浄化による安全性向上への要求が高くなるに伴って、殺菌作用に優れた２６５ｎｍ、２５４ｎｍ、２７０ｎｍ及び２８０ｎｍの各波長の深紫外線ＬＥＤの効率向上が強く要求される。そのため、深紫外線による劣化が小さく、且つこれら各波長に対して高反射なＣＯＢパッケージ用基板の保護膜として用いることのできるレジストインクが求められる。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明は、深紫外線による劣化が小さく、且つ殺菌作用の高い２５０ｎｍ～２８０ｎｍの波長領域で反射率の高いレジストインク、特にＣＯＢパッケージ用基板の保護膜に適したレジストインクを提供する。

[0013] 上記課題を解決するために、本発明に係るレジストインクは、シリコーンと酸化ジルコニウム粉末を必須成分として含有する。

[0014] シリコーンは特に限定されるものではないが、酸化ジルコニウム粉末を分散

させるための作業温度（常温）での粘度は１０Ｐａ・ｓ以下であることが望ましい。１０Ｐａ・ｓを超えると酸化ジルコニウム粉末との混合中に粘度が増大してしまう可能性がある。混合中に粘度が増大すると、酸化ジルコニウム粉末が良好に分散せず、深紫外線反射率が低下する恐れがある。

[0015] また、シリコーンは、ＣＯＢパッケージ用基板などへの塗布・硬化工程中に発生するシロキサンガスを低減させるため、精製されたシリコーンを使用する事が好ましい。精製されていないシリコーンを用いるとシロキサンガスが発生し、ＬＥＤ素子の接点に付着すると、その分解成分である二酸化ケイ素（ＳｉＯ２）が電気絶縁物として作用し接点不良を誘発するという問題を生じる。

[0016] 本発明において、酸化ジルコニウム粉末は、平均粒子径（Ｄ５０）が１μｍ以下であって、その含有量は、３２ｗｔ％以上５０ｗｔ％以下である必要がある。そして、レジストインクの硬化後の膜厚を３０μｍ以上としたときに、殺菌作用の高い深紫外線である２５０～２８０ｎｍの波長領域において８５％以上という高反射率を達成できることが明らかとなった。

[0017] 本発明において、酸化ジルコニウム粉末の平均粒子径（Ｄ５０）が１μｍを超える場合、反射帯域の長波長シフトが発生し、２５０ｎｍの反射率が低下してしまうことが明らかとなった。平均粒子径（Ｄ５０）が１μｍ以下であって、かつシリコーン中に均一に分散できる（凝集しない）範囲の粒子径を選択する必要がある。経験上、平均粒子径が０．２μｍ以下になると凝集が起こりやすい。

[0018] 酸化ジルコニウム粉末の含有量は３２ｗｔ％以上である必要がある。３２ｗｔ％未満の場合には、深紫外線の反射率が低下してしまう。逆に、５０ｗｔ％を超えると、酸化ジルコニウム粉末の凝集が起こり始め、特に２５０ｎｍの深紫外線の反射率が低下してしまう。

[0019] 酸化ジルコニウム粉末中の粒子の形状は限定されるものではないが、一般的に不定形粒子に比べて球状に近い形状の粒子は比表面積を低減させ添加量を増大させることができるため好ましい。

[0020] 添加する無機粉末としては、酸化ジルコニウムを必須成分とするが他の無機粉末を適宜添加する事ができる。この時、酸化チタンのように紫外線を吸収する無機粉末は深紫外線の反射率低下を招いてしまう。そのため、紫外線に吸収領域を持たない無機粉末である必要がある。そのような無機粉末としては酸化アルミ（アルミナ）を挙げることができる。また、添加する無機粉末の粒子径は、酸化ジルコニウム粉末と同様に平均粒子径（Ｄ５０）が１μｍ以下であることが好ましい。２５０ｎｍ～２８０ｎｍの波長領域の反射率を低下させないためである。

[0021] 本発明のレジストインクをＣＯＢパッケージ用基板に塗布する方法としては、一般的に知られているスクリーン印刷やディスペンス法、スプレー印刷などを使用できる。印刷膜厚としては、前記したように２５０ｎｍ～２８０ｎｍの波長領域で高反射率を達成するため、３０μｍ以上とする必要がある。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、２５０～２８０ｎｍの深紫外線波長域において拡散反射率が８５％以上と高く、深紫外線が長期間照射されても、深紫外線反射率の低下や色調変化などの明らかな劣化が生じず、深紫外線耐性に優れたレジストインクが提供可能となる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]深紫外線ＬＥＤチップが実装されたＣＯＢパッケージを表す図である。

[図2]本発明のレジストインクで形成した深紫外線保護膜（深紫外線高反射絶縁膜）の模式図である。

[図3]本発明のレジストインクで形成したガラス基板上（サンプルＮｏ．２）及びアルミ基板上深紫外線保護膜について、紫外線領域から可視光線領域における反射スペクトルの一例である。

[図4]本発明のレジストインクで形成したガラス基板上深紫外線保護膜の紫外線領域における反射スペクトルの一例である（サンプルＮｏ．２）。

[図5]本発明のレジストインクで形成したガラス基板上深紫外線保護膜の紫外線領域の反射スペクトルの他の例である（サンプルＮｏ．１６及びＮｏ．１

７）。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、実施例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0025] シリコーンとして、縮合型ＰＤＭＳ（ポリジメチルシリケート）を使用した。シリコーンを硬化させる硬化剤としてはジオクチル錫（日東化成株式会社）を使用した。

[0026] 酸化ジルコニウムは、平均粒子径に応じて、第一希元素化学工業株式会社又は新日本電工株式会社から市販されている粉末を使用した。平均粒子径（Ｄ５０）が０．５μｍ、１μｍ、２μｍ、３μｍおよび１４μｍの製品を使用し、深紫外線反射率を対比した。

[0027] 酸化ジルコニウム粉末の平均粒子径（Ｄ５０）として０．５μｍまたは１μｍを使用したレジストインクは、６０ｗｔ％のＰＤＭＳと３５ｗｔ％の酸化ジルコニウム粉末および５ｗｔ％の溶剤を遠心分離式攪拌器（ＴＨＩＮＫＹ製ＡＲＥ－３１０）により混合し、その後、三本ロールミル（井上製作所製三本ロールミル機）で精密分散して作製した。三本ロールミルのギャップは１５μｍに設定し、精密分散を施した。なお、溶剤としてはテキサノールを使用した。

[0028] 酸化ジルコニウム粉末の平均粒子径（Ｄ５０）が２μｍ、３μｍまたは１４μｍを使用したレジストインクは、６２ｗｔ％のＰＤＭＳと３６ｗｔ％の酸化ジルコニウム粉末および２ｗｔ％の溶剤（テキサノール）を遠心分離式攪拌器により混合し、その後三本ロールミルで精密分散して作製した。三本ロールミルのギャップは１５μｍに設定した。

[0029] 酸化ジルコニウム粉末の含有量の異なるレジストインクを次の条件で作製した。酸化ジルコニウムの平均粒子径（Ｄ５０）が０．５μｍの粉末を用い、（６０＋Ｘ）ｗｔ％のＰＤＭＳと（３５－Ｘ）ｗｔ％の酸化ジルコニウム粉末および５ｗｔ％の溶剤（テキサノール）を遠心分離式攪拌器により混合し、その後三本ロールミルで精密分散した。三本ロールミルのギャップは１５

μｍに設定した。この時、Ｘは０、３および５とした。

[0030] 酸化ジルコニウム粉末の含有量が３７％であるサンプルＮｏ．１６は、酸化ジルコニウムの平均粒子径（Ｄ５０）が０．５μｍの粉末を用い、５８ｗｔ％のＰＤＭＳと３７ｗｔ％の酸化ジルコニウム粉末および５ｗｔ％の溶剤（テキサノール）を遠心分離式攪拌器により混合し、その後三本ロールミルで精密分散して作製した。ここで、三本ロールミルのギャップは１５μｍに設定した。また、酸化ジルコニウム粉末の含有量が５０ｗｔ％であるサンプルＮｏ．１７は、酸化ジルコニウムの平均粒子径（Ｄ５０）が０．５μｍの粉末を用い、４３ｗｔ％のＰＤＭＳと５０ｗｔ％の酸化ジルコニウム粉末および７ｗｔ％の溶剤（テキサノール）を遠心分離式攪拌器により混合し、その後三本ロールミルで精密分散して作製した。ここで、三本ロールミルのギャップは１５μｍに設定した。

[0031] 次に、酸化ジルコニウム粉末と他の無機粉末を添加したレジストインクを次の条件で作製した。酸化ジルコニウムの平均粒子径（Ｄ５０）が０．５μｍの粉末を用い、３５ｗｔ％の酸化ジルコニウム粉末と（６０－Ｙ）ｗｔ％のＰＤＭＳとＹｗｔ％の無機粉末と５ｗｔ％の溶剤（テキサノール）を遠心分離式攪拌器により混合し、その後三本ロールミルで精密分散した。三本ロールミルのギャップは１０μｍに設定した。この時、Ｙは３０および２０とした。無機粉末として酸化チタン（ケマーズ製Ｔｉ－Ｐｕｒｅ　Ｒ－１０１）と酸化アルミニウム（住友化学製ＡＬ－Ｓ４３Ｂ又は昭和電工製ＡＬ－４５－Ａ）を使用した。

[0032] （基板への塗布）

レジストインクに硬化剤（ジオクチル錫（日東化成株式会社））を１ｗｔ％添加し、＃３２５のメッシュを使用してスクリーン印刷によりガラス基板へ印刷した。印刷層数を変化させることで膜厚を調整した。印刷後１８０℃で２時間硬化させてレジストインクを塗布した深紫外線高反射保護膜付きガラス基板を作製した。

[0033] （深紫外線耐性）

作製した深紫外線高反射保護膜付きガラス基板に、波長２６５ｎｍの紫外線を３７ｍW/ｃｍ２に調整し、１０００時間照射した。照射前後での波長２６５ｎｍにおける反射率変化を測定した。

[0034] （反射率測定）

作製した深紫外線反射基板および紫外線照射後の該基板について、分光光度計を用いて深紫外線反射率を測定した。ベースとしてスペクトラロン（Ｌａｂｓｐｈｅｒｅ製）を用い、積分球を用いて拡散反射率を測定した。

[0035] 異なる粒子径（Ｄ５０）の酸化ジルコニウム粉末（含有量はいずれの場合も３２ｗｔ％）を用いて作製したレジストインクを塗布し、架橋硬化して得られた高反射基板の反射率を表１に示す。また、粒子径０．５μｍの場合において、塗布膜厚を変化させた際の深紫外線反射率も示す。表1より、粒子径が１μｍ以下の酸化ジルコニウムを用いて作製したレジストインクを塗布し架橋硬化して得られた反射基板は、膜厚３０μｍ未満の場合（サンプルＮｏ．１）を除き、２５０～２８０ｎｍの波長領域において８５％以上の高反射率が得られていることがわかる。また、膜厚３０μｍで８５％以上の反射率が得られているが、さらに膜厚を厚くすると反射率が増大する事がわかった。１００μｍを塗布すると（サンプルＮｏ．４）、２５０ｎｍ～２８０ｎｍの波長領域で９０％以上の反射率を示す。一方、酸化ジルコニウム粉末の平均粒子径が１μｍを超えると、特に短波長側（２５０ｎｍ）の反射率が急激に低下することが判明した（サンプルＮｏ．６～サンプルＮｏ．１２）。

[0036]

[表1]

サンプルNo.	ZrO_2粒子径（μm）	膜厚（μm）	反射率　（%）			波長265nmの深紫外線を1000時間照射後の波長265nmの深紫外線の反射率の変化量
			250nm	265nm	280nm	
1	0.5	28	87	90	84	
2	0.5	30	87	91	88	-4.2%(86.8%)
3	0.5	50	90	94	89	
4	0.5	100	91	95	91	
5	1	30	85	90	89	-4.1%(85.9%)
6	2	30	75	87	90	-3.8%(83.2%)
7	2	70	76	90	93	
8	2	100	77	90	94	
9	3	30	56	86	89	-4%(82.0%)
10	3	70	68	91	93	
11	3	100	69	92	94	
12	14	30	68	84	83	+2.8%(86.8%)

[0037] 酸化ジルコニウム粉末の含有量の異なるレジストインクを塗布し架橋硬化して得られた深紫外線反射基板の反射率を表２に示す。酸化ジルコニウム粉末の含有量が３２ｗｔ％以上のとき２５０～２８０ｎｍの波長領域で８５％以上の高反射率が得られていることがわかる。

[0038]

[表2]

サンプルNo.	ZrO_2含有量 (wt%)	膜厚 (μm)	反射率 （%）		
			250nm	265nm	280nm
13	30	30	86	89	83
14	32	30	87	90	85
15	35	30	87	91	87
16	37	30	86	89	87
17	50	30	85	92	92

[0039] 酸化ジルコニウム粉末と他の無機粉末を混合して作製したレジストインクを塗布・架橋硬化して得られた高反射基板の反射率を表３に示す。酸化チタン粉末を含有させた試料は深紫外線反射率が大きく低下している。これは、酸化チタンが紫外線を吸収する事に起因している。酸化アルミニウム粉末を含有させた基板においては、平均粒子径（Ｄ５０）が０．８μｍの粉末を使用したときのみ２５０～２８０ｎｍの波長領域において８５％以上の高反射率が得られていることがわかる。

[0040] [表3]

サンプルNo.	ZrO_2含有量 (wt%)	無機粉末			膜厚 (μm)	反射率 （%）		
		種類	粒子径 (μm)	添加量 (wt%)		250nm	265nm	280nm
18	35	Al_2O_3	3.1	30	30	80	83	83
19	35	Al_2O_3	0.8	20	30	85	87	86
20	35	TiO_2	0.3	20	30	14	12	10

[0041] 深紫外線耐性を評価した結果を表１中に示している。深紫外線耐性は、波長２６５ｎｍの紫外線を３７ｍＷ/ｃｍ２に調整し、１０００時間照射し、照射前後での波長２６５ｎｍにおける反射率変化を測定したものである。酸化ジ

ルコニウム粉末として平均粒子径が１４μｍという大きな粒子を用いたサンプル（Ｎｏ．１２）では、反射率が増大したが、その理由は不明である。それ以外は、サンプルＮｏ．２、５、６及び１０のいずれのサンプルでも約４％前後の変化量であった。サンプルＮｏ．２及び５では、照射後の２６５ｎｍにおける反射率が８５％以上であった。

[0042] 上記の通り、２５０～２８０ｎｍの深紫外線波長域において拡散反射率が高く、深紫外線耐性に優れたレジストインクを塗布して、深紫外線領域で高反射となる保護膜付きガラス基板を作製できた。

[0043] 図１は深紫外線ＬＥＤチップ３が実装されたＣＯＢ基板を表したものである。深紫外線ＬＥＤチップ３は、金線４によって４個直列に配置され、広範囲に深紫外線を照射できる。後方に照射された深紫外線は、本発明のレジストインクを用いて形成された保護膜（高反射絶縁膜）５によって透過・吸収されることなく、前方に反射され、深紫外線の光量が増大する。

[0044] 図２は、本発明のレジストインクを用いて形成された保護膜（高反射絶縁膜）５の拡大図であって、シリコーンマトリックス７中に所定の粒子径の酸化ジルコニウム粉末８が所定の含有量で分散している。そして、高反射絶縁膜５の厚みは３０μｍ以上である。本保護膜は、ガラス基板上に形成された場合、可視光線の領域で（見た目には）、半透明であった。

[0045] 図３は、サンプルＮｏ．２の深紫外線領域から可視光線領域の広範囲における反射率を示したものである（実線）。可視光線領域では７０％から３０％程度の反射率であるのに対して、殺菌作用にとって最も重要な深紫外線領域である２５０ｎｍ～２８０ｎｍの波長領域で選択的に８５％以上という高い反射率を示していることがわかる。同じ保護膜をアルミ基板上に４７μｍの膜厚で形成した例を、図３中に破線で示した。アルミ基板上では、反射率に対して基板そのものからの反射率の寄与があるが、可視光線の領域で６０～８０％の反射率であるのに対して、２５０ｎｍ～２８０ｎｍの波長領域で選択的に９０％以上という高い反射率を示していることがわかる。図４は、サンプルＮｏ．２の深紫外線領域での反射スペクトルの拡大図であって、２５

０ｎｍ～２８０ｎｍの波長領域で８５％以上の高反射率となっていることが明らかである。

[0046] 図５は、サンプルＮｏ．１６及び１７の深紫外線領域での反射スペクトルであって、２５０ｎｍ～２８０ｎｍの波長領域で８５％以上の高反射率となっているが、酸化ジルコニウム粉末の含有量が増大すると凝集の影響が出てきて、長波長側の反射率は増大するものの、短波長側の反射率が減少する。酸化ジルコニウム粉末の含有量が５０ｗｔ％になると、２５０ｎｍでの反射率が８５％となる。

符号の説明

[0047] １・・・電極

２・・・封止樹脂

３・・・深紫外線ＬＥＤチップ

４・・・金線

５・・・保護膜（高反射絶縁膜）

６・・・金属基板

７・・・シリコーン

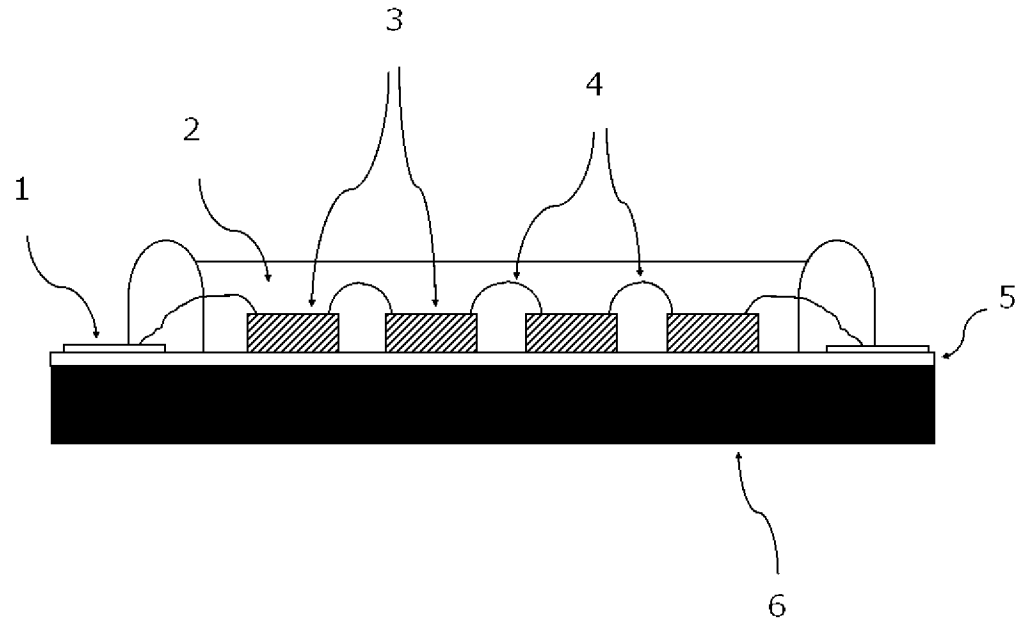
８・・・酸化ジルコニウム粉末

請求の範囲

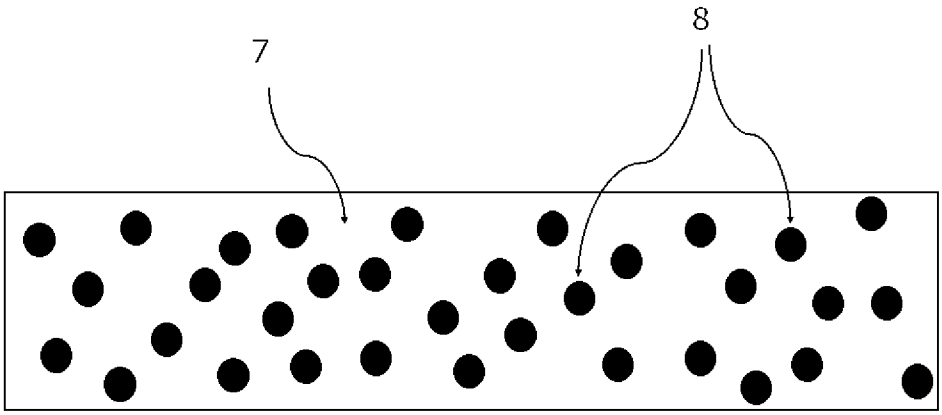
[請求項1] レジストインクであって、必須成分としてシリコーンと、平均粒子径（Ｄ５０）が１μｍ以下の酸化ジルコニウム粉末を３２ｗｔ％以上５０ｗｔ％以下含有し、基材上に３０μｍ以上の膜厚で塗布され架橋硬化されたときに、２５０～２８０ｎｍの波長領域における拡散反射率が８５％以上であることを特徴とするレジストインク。

[請求項2] 波長２６５ｎｍの深紫外線を１０００時間照射したあとの、波長２６５ｎｍにおける反射率低下が５％以下であることを特徴とする請求項１に記載のレジストインク。

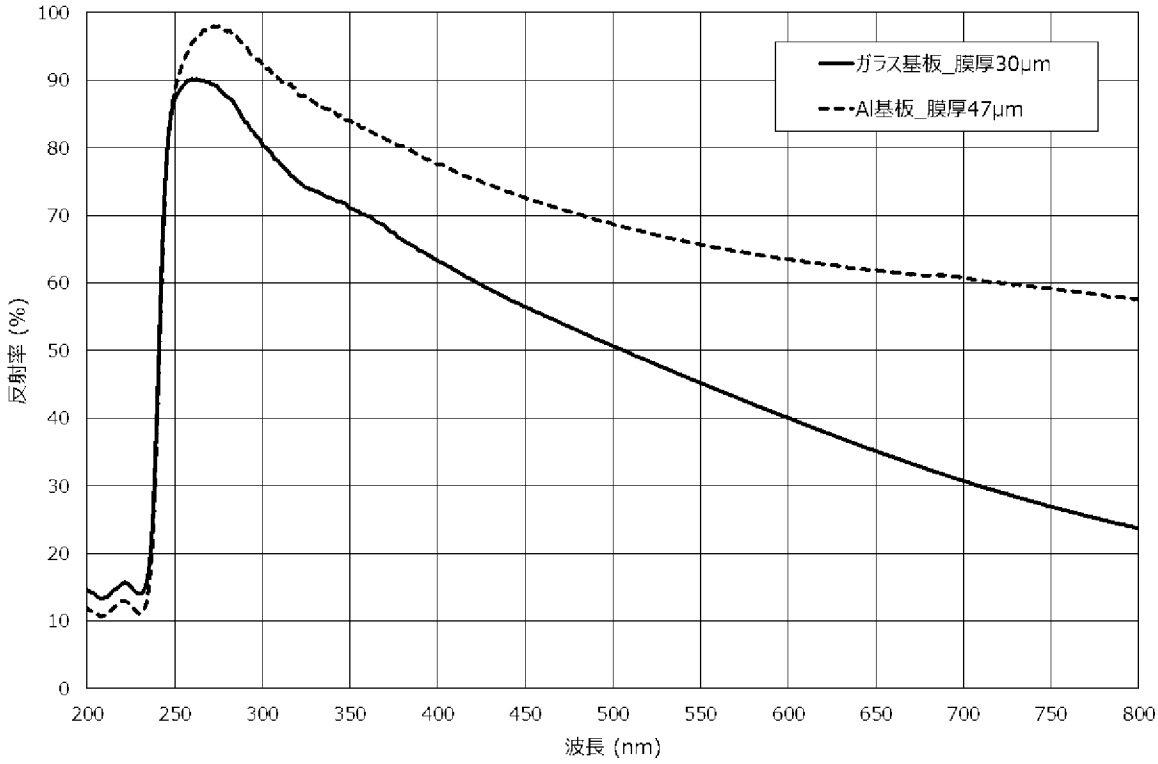
[図1]



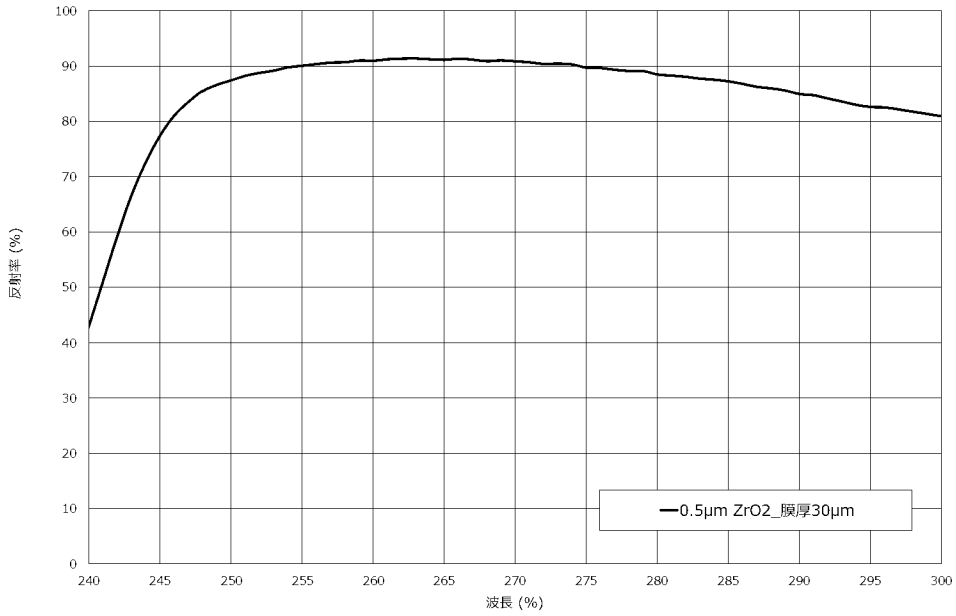
[図2]



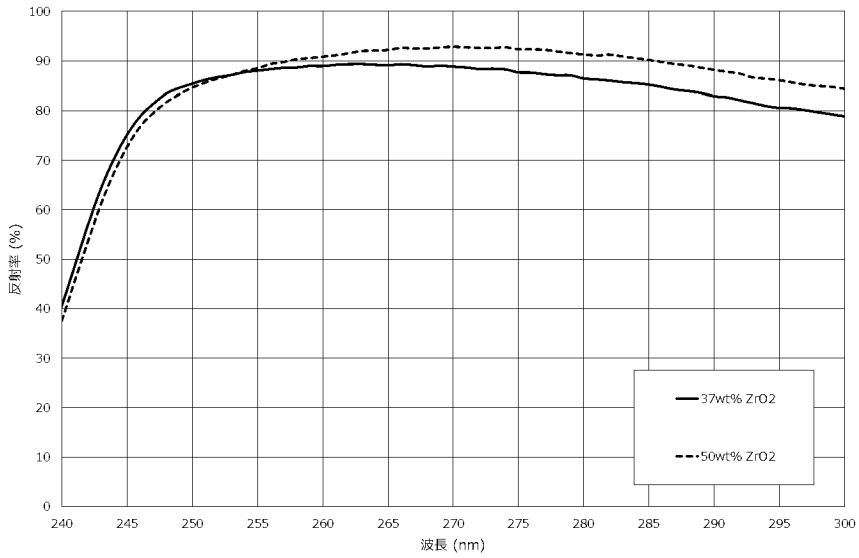
[図3]


ガラス基板_膜厚30μm
Al基板_膜厚47μm
反射率 (%)
波長 (nm)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
200
250
300
350
400
450
500
550
600
650
700
750
800

[図4]


0.5μm ZrO2_膜厚30μm
反射率 (%)
波長 (%)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
240
245
250
255
260
265
270
275
280
285
290
295
300

[図5]


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
反射率 (%)
240
245
250
255
260
265
270
275
280
285
290
295
300
波長 (nm)
37wt% ZrO2
50wt% ZrO2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/000293

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L 33/60(2010.01)i
FI: H01L33/60

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)
H01L27/32, 33/00, 33/48-33/64, 51/50, G02B5/00-5/136, H05B33/00-33/28

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6089144 B1 (NIPPON TUNGSTEN CO., LTD.) 01 March 2017 (2017-03-01) paragraphs [0013], [0017], [0021], [0030], fig. 6	1-2
Y	WO 2006/104061 A1 (KYOCERA CORP.) 05 October 2006 (2006-10-05) paragraphs [0070], [0072], [0075], fig. 3	1-2
A	JP 2014-135400 A (KONICA MINOLTA, INC.) 24 July 2014 (2014-07-24) entire text, all drawings	1-2
A	WO 2012/144492 A1 (IBIDEN CO., LTD.) 26 October 2012 (2012-10-26) entire text, all drawings	1-2
A	WO 2013/154133 A1 (SHARP CORP.) 17 October 2013 (2013-10-17) entire text, all drawings	1-2
A	JP 2011-258611 A (SHARP CORP.) 22 December 2011 (2011-12-22) entire text, all drawings	1-2

☒ 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	Date of mailing of the international search report
15 March 2021 (15.03.2021)	06 April 2021 (06.04.2021)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/000293

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2019/0044033 A1 (OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH) 07 February 2019 (2019-02-07) entire text, all drawings	1-2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/000293

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 6089144 B1	01 Mar. 2017	TW 201806755 A CN 108698375 A KR 10-2018-0126458 A	
WO 2006/104061 A1	05 Oct. 2006	US 2009/0213591 A1 paragraphs [0093], [0095], [0098], fig. 3 EP 1873563 A1 CN 101180557 A KR 10-2007-0112411 A TW 200643340 A	
JP 2014-135400 A	24 Jul. 2014	(Family: none)	
WO 2012/144492 A1	26 Oct. 2012	JP 2012-227294 A	
WO 2013/154133 A1	17 Oct. 2013	US 2015/0077966 A1	
JP 2011-258611 A	22 Dec. 2011	US 2011/0299268 A1 CN 102270631 A	
US 2019/0044033 A1	07 Feb. 2019	DE 102018118697 A1	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/000293

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01L 33/60(2010.01)i
FI: H01L33/60

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01L27/32, 33/00, 33/48-33/64, 51/50, G02B5/00-5/136, H05B33/00-33/28

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１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）

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
Y	JP 6089144 B1 (日本タングステン株式会社) 01.03.2017 (2017-03-01) 段落0013, 0017, 0021, 0030, 図6	1-2
Y	WO 2006/104061 A1 (京セラ株式会社) 05.10.2006 (2006-10-05) 段落0070, 0072, 0075, 図3	1-2
A	JP 2014-135400 A (コニカミノルタ株式会社) 24.07.2014 (2014-07-24) 全文, 全図	1-2
A	WO 2012/144492 A1 (イビデン株式会社) 26.10.2012 (2012-10-26) 全文, 全図	1-2
A	WO 2013/154133 A1 (シャープ株式会社) 17.10.2013 (2013-10-17) 全文, 全図	1-2
A	JP 2011-258611 A (シャープ株式会社) 22.12.2011 (2011-12-22) 全文, 全図	1-2
A	US 2019/0044033 A1 (OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH) 07.02.2019 (2019-02-07) 全文, 全図	1-2

☐ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
15.03.2021	06.04.2021

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
高椋　健司 2K 3715
電話番号 03-3581-1101 内線 3255

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/000293

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 6089144 B1	01.03.2017	TW 201806755 A	
		CN 108698375 A	
		KR 10-2018-0126458 A	
WO 2006/104061 A1	05.10.2006	US 2009/0213591 A1 段落0093, 0095, 0098, 図3	
		EP 1873563 A1	
		CN 101180557 A	
		KR 10-2007-0112411 A	
		TW 200643340 A	
JP 2014-135400 A	24.07.2014	（ファミリーなし）	
WO 2012/144492 A1	26.10.2012	JP 2012-227294 A	
WO 2013/154133 A1	17.10.2013	US 2015/0077966 A1	
JP 2011-258611 A	22.12.2011	US 2011/0299268 A1	
		CN 102270631 A	
US 2019/0044033 A1	07.02.2019	DE 102018118697 A1	