

(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2017-207757

(P2017-207757A)

(43) 公開日 平成29年11月24日(2017.11.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G02B 5/20 (2006.01)	G02B 5/20	2H148
C09D 183/14 (2006.01)	C09D 183/14	4D075
C09D 7/12 (2006.01)	C09D 7/12	4F100
B05D 3/02 (2006.01)	B05D 3/02 Z	4J038
B05D 3/06 (2006.01)	B05D 3/06 Z	
審査請求 有 請求項の数 13 O L (全 27 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2017-108668 (P2017-108668)	(71) 出願人	304039548
(22) 出願日	平成29年5月31日 (2017. 5. 31)		コリア・インスティテュート・オブ・サイ
(62) 分割の表示	特願2014-116937 (P2014-116937)		エンス・アンド・テクノロジー
原出願日	平成26年6月5日 (2014. 6. 5)		大韓民国, ソウル 136-791, ソン
(31) 優先権主張番号	10-2014-0019723	(74) 代理人	110000338
(32) 優先日	平成26年2月20日 (2014. 2. 20)		特許業務法人HARAKENZO WOR
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		LD PATENT & TRADEMA
			RK
		(72) 発明者	ソヘ, チョ
			大韓民国, 130-856 ソウル, トン
			デムング, チョンノンードン, レミアン
			クレシティ アpartment, 204-
			1704
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ポリシラザン及び波長変換剤を含むコーティング組成物、及びこれを利用して製造された波長変換シート

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】可視光透過度及び光発光特性に優れたコーティング組成物及びこれを利用して製造された波長変換薄膜の提供。

【解決手段】エーテル溶媒、ポリシラザン及びランタン系化合物、遷移金属化合物、有機物発光体、無機物ナノ蛍光体粉末から選択される少なくとも1つ以上の波長変換剤を含み、可視光透過度が水溶液に対して50%以上であるコーティング組成物。本発明によれば、可視光透過度及び光発光特性に優れた波長変換薄膜を製造することができる。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

溶媒、ポリシラザン、及び、波長変換剤を含み、可視光透過度が水溶液に対して 96% 以上であることを特徴とするコーティング組成物であって、

前記溶媒はエーテルであり、

前記波長変換剤は、ランタン系化合物及び遷移金属化合物のうち少なくとも 1 つ以上、有機物発光体、粒子サイズが 2 ~ 40 nm である半導体ナノ結晶、又は、粒子サイズが 100 nm 以下の無機物ナノ蛍光体粉末を含み、

前記遷移金属化合物は、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、及び Zn からなる群から選択される少なくとも一つ以上を含み、

10

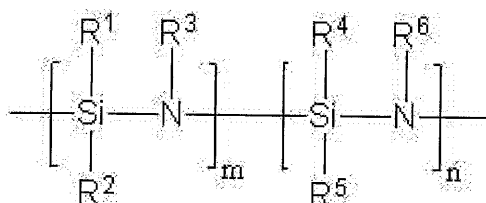
前記無機物ナノ蛍光体粉末は、酸化系、ハロゲン系、窒素系、及びシリケート系粉末からなる群から選択される少なくとも一つ以上を含むことを特徴とするコーティング組成物。

【請求項 2】

上記ポリシラザンは、化学式 1 で表現されることを特徴とする請求項 1 に記載のコーティング組成物：

【化 1】

[化学式 1]



20

上記式中、m 及び n は、1 ~ 500 の整数であり、R¹、R²、R⁴ 及び R⁵ は、それぞれ水素、メチル、ビニル、またはフェニルであり、互いに同一であるか、または異なり、R³ 及び R⁶ は、それぞれ水素、トリメチルシリル、またはアルコキシシリルプロピルであり、互いに同一であるか、または異なる。

30

【請求項 3】

上記ポリシラザンの含量は、全体組成物に対して 1 ~ 99 体積%であることを特徴とする請求項 1 に記載のコーティング組成物。

【請求項 4】

上記ランタン系化合物及び遷移金属化合物は、硝酸系、炭酸系、ハロゲン系、硫酸系、酸化系、リン酸系、アセテート、アセトアセチル、あるいは背位結合された有機化合物系を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のコーティング組成物。

【請求項 5】

上記有機物発光体は、芳香族、脂環族、エーテル、ハロゲン化された炭化水素またはテルペン作用基を含む有機単量体及びその重合体よりなるグループから選択された 1 種以上を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のコーティング組成物。

40

【請求項 6】

上記半導体ナノ結晶は、CdTe / CdSe、CdS (Se) / CdTe、CdS (Se) / ZnTe、CuInS (Se) / ZnS (Se)、Cu (GaIn) S (Se) / ZnS (Se)、ZnTe / CdS (Se)、GaSb / GaAs、GaAs / GaSb、Ge / Si、Si / Ge、PbSe / PbTe、PbTe / PbSe、CdTe、CdSe、ZnTe、CuInS、CuGaS、Cu (Ga、In) S、CuGaSnS (Se)、CuGaS (Se)、CuSnS (Se)、ZnS、CuInSe、CuGaSe、ZnSe、ZnTe、GaSb、GaAs、Ge、Si、PbSe、PbTe、PbTe 及び PbSe よりなるグループから選択された 1 種以上を含むことを特徴とする請求項

50

1 に記載のコーティング組成物。

【請求項 7】

上記波長変換剤の含量は、上記ポリシラザン重量に対して 0.0001 ~ 50 重量%であることを特徴とする請求項 1 に記載のコーティング組成物。

【請求項 8】

硬化触媒、結合剤及び金属粒子をさらに含み、前記硬化触媒、結合剤及び金属粒子の全体含量は、全体コーティング組成物に対して 0.0001 ~ 10 重量%であることを特徴とする請求項 1 に記載のコーティング組成物。

【請求項 9】

請求項 1 に記載のコーティング組成物を基材上に塗布して硬化させたことを特徴とする薄膜。

10

【請求項 10】

上記基材は、プラスチック、ステンレス、ガラス、クォーツ、太陽電池、LEDチップ及び繊維のうちいずれか 1 つを含むことを特徴とする請求項 9 に記載の薄膜。

【請求項 11】

可視光透過度が空気に対して 50 % 以上であることを特徴とする請求項 9 に記載の薄膜。

【請求項 12】

ポリシラザン保護層をさらに有することを特徴とする請求項 9 に記載の薄膜。

【請求項 13】

20

請求項 1 に記載のコーティング組成物を基材上に塗布して硬化させることを特徴とする薄膜の製造方法であって、

前記硬化は、加熱、光照射、常温配置、水分注入及び触媒注入のうち 1 つ以上の方法を利用して行われることを特徴とする、薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は可視光透過度及び光発光特性に優れたコーティング組成物、及びこれを利用して製造された波長変換シートに関する。

【背景技術】

30

【0002】

ポリシラザンは、シリコンと窒素が規則的に配列された高分子を総称するものであって、 $[-R_1R_2Si-NR_3-]_n$ の構造を有する。作用基 R_1 、 R_2 及び R_3 は、水素または有機物であることができる。すべての作用基が水素の場合、ペルヒドロポリシラザン (perhydropolysilazane) と言い、作用基が炭化水素の場合、有機ポリシラザン (organopolysilazane) と言う。ポリシラザンは、200 以下で水分と反応し、シリカ系 $[-R_1R_2Si-O-]_n$ 物質に転換される特徴を有する。変換される過程で体積変化がほとんどないので、緻密なシリカ薄膜を得るための用途に主に使用され、タッチスクリーン、強化ガラス、OLED、太陽電池、保護フィルムなどでパッシベーション (passivation) 及び絶縁膜、透明保護膜に応用される。このような薄膜は、硬度 8H 以上の高強度特性を示すだけでなく、耐熱、耐火、耐磨耗性、耐酸化性などに優れている (日本国特許公開第 2013-214427 号公報、米国特許登録 US 8563129 B2 公報)。また、硬化後にペルヒドロポリシラザンは、親水性を、有機ポリシラザンは、疎水性の表面特性を示すので、各用途に合わせて多様に使用されることができる。従来シリコン系高分子 (例: PDMS、SOG (Spin-on Glass)、polysilsesquioxane) と比較して、ポリシラザンは、シリカ (SiO_2) 含量が高いので、ポリシラザンを利用して製造された薄膜は、表面硬度、耐化学性、可視光線透過度及び接着性にさらに優れている。

40

【0003】

有機物または無機物を表面に固定するために、ポリシラザンを有機物または無機物と混

50

合して使用することがあり、混合溶液を基材に塗布し、200 に加熱するか、触媒を使用して常温～100 以下の低温で硬化させて、シリカ母体に離型物質が分散している薄膜を生成することができる。この場合、基材に使用されるプラスチック、金属、セラミック表面と生成されたシリカ薄膜の接着力が強くて、表面硬度が高いという長所がある。特に可視光線領域の波長で高い透過度が要求される場合、例えば、耐スクラッチコーティング、耐酸化コーティング、耐腐食コーティング、シルバー抗菌コーティング、太陽電池、照明あるいはディスプレイ保護膜などに高い活用度を示す。

【0004】

波長変換シートにおいて、光のうち一部の波長領域のみを吸収して波長変換し、残りの波長領域は、90%以上の高い透過を示すようにするために、紫外線、可視光及び赤外線領域で高い透過度を有するマトリックス素材が要求される。一般的に波長変換用途に使用されるマトリックス素材としては、エポキシ(epoxy、-C-O-C-)系やシリコン(silicone、-C-O-Si-C-)系などの透明樹脂があり、その他、アクリル系、ビニル系、及びカーボネート系透明高分子がある。これらの樹脂及び高分子でコーティング液を形成するために波長変換剤と混合し、溶媒で希釈して使用する(韓国特許登録10-0682928;韓国特許登録10-1034473号)。

【0005】

上記波長変換剤を含む樹脂及び高分子コーティング液を使用して波長変換シートを形成する場合、長時間光源に露出時に黄変現象が発生し、次第に光透過度が低下する短所がある。また、上記樹脂及び高分子は、耐熱性が低くて、大気中のガス及び水分に対して浸透を遮断しないので、長時間露出時に含有された波長変換剤の光劣化(photo bleaching)を誘発し、発光性能低下をもたらし、波長変換効率が次第に劣化する。

【0006】

このような問題を解決するために、波長変換シート素材としてガラス(glass)、シリカ(SiO₂)などの無機物マトリックス使用が提案されている(J. Non-Crystall. Sol. 357, 2011, 2435~2439)。一方、このような無機物は、700 以上の高温焼結が要求され、また、焼結過程で基板が変形するか、波長変換剤が変形するか、または波長変換薄膜のクラックが発生するなどの問題が発生することができる。

【0007】

上記無機物薄膜の高温焼結時の問題点を解決するために、ゾルゲルシリカ(sol-gel silica)が使用されることがあるが(J. Luminescence, 2013, 135, 15~19)、この場合、ゾル(sol)前駆体がゲル化(gelation)する過程で相当な体積収縮(50%以上)が伴われ、クラック及び部分欠陥が発生するので、欠陥がない透明薄膜を製作するためには、加圧焼結などの特別な操作が要求される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】日本国特許公開第2013-214427号公報

【特許文献2】米国特許登録第8,563,129号明細書

【特許文献3】韓国特許登録第10-0682928号公報

【特許文献4】韓国特許登録第10-1034473号公報

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】Journal of Non-Crystalline Solids, 357, 2011, 2435~2439

【非特許文献2】Journal of Luminescence, 2013, 135, 15~19

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、可視光透過度及び光発光特性に優れたコーティング組成物及びこれを利用して製造された波長変換シートを提供する。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の一態様は、溶媒、ポリシラザン及び波長変換剤を含み、可視光透過度が水溶液に対して50%以上であることを特徴とするコーティング組成物であることができる。

【0012】

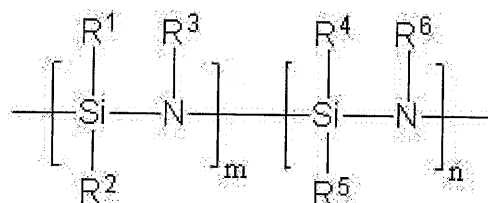
上記ポリシラザンは、化学式1で表現されることできる：

10

【0013】

【化1】

[化学式1]



20

【0014】

上記式中、m及びnは、1～500の整数であり、R¹、R²、R⁴及びR⁵は、それぞれ水素、メチル、ビニル、またはフェニルであり、互いに同一であるかまたは異なり、R³及びR⁶は、それぞれ水素、トリメチルシリル、またはアルコキシシリルプロピルであり、互いに同一であるか、または異なることできる。

【0015】

ポリシラザンの含量は、全体組成物に対して1～99体積%であることができ、波長変換剤の含量は、ポリシラザン重量に対して0.0001～50重量%であることできる。

【0016】

30

波長変換剤としては、芳香族、脂環族、エーテル、ハロゲン化された炭化水素またはテルペン作用基を含む有機単量体及びその重合体よりなるグループから選択された1種以上の有機物発光体を使用することができ、また、硝酸系、炭酸系、ハロゲン系、硫酸系、酸化系、リン酸系、アセテート、アセトアセチルまたは配位結合された有機化合物系のランタン系化合物及び遷移金属化合物のうち少なくとも1つ以上を使用することができ、また、粒子サイズが2～40nmのCdTe/CdSe、CdS(Se)/CdTe、CdS(Se)/ZnTe、CuInS(Se)/ZnS(Se)、Cu(GaIn)S(Se)/ZnS(Se)、ZnTe/CdS(Se)、GaSb/GaAs、GaAs/GaSb、Ge/Si、Si/Ge、PbSe/PbTe、PbTe/PbSe、CdTe、CdSe、ZnTe、CuInS、CuGaS、Cu(Ga、In)S、CuGaSnS(Se)、CuGaS(Se)、CuSnS(Se)、ZnS、CuInSe、CuGaSe、ZnSe、ZnTe、GaSb、GaAs、Ge、Si、PbSe、PbTe、PbTe及びPbSeよりなるグループから選択された1種以上を半導体ナノ結晶(量子点)を使用することができ、また、粒子サイズが100nm以下の酸化系、硫化系、アルミニウム系、ハロゲン系、窒素系、シリケート系の無機物ナノ蛍光体粉末を使用することができ、

40

【0017】

本発明の他の態様は、上記コーティング組成物を基材上に塗布して硬化させたことを特徴とするシートであることができ、可視光透過度が空気に対して50%以上であることできる。また、ポリシラザン保護層をさらに有することができる。上記基材としては、プ

50

ラスチック、ステンレス、ガラス、クォーツ、太陽電池、LEDチップ及び繊維のうちいずれか1つを使用することができるが、これに制限されるものではない。上記硬化は、加熱、光照射、常温配置、水分注入及び触媒注入のうち1以上の方法を利用して行うことができる。

【発明の効果】

【0018】

本発明によるコーティング組成物は、高い可視光透過度を示し、基材物質の表面に塗布することが容易である。

【0019】

また、本発明によるコーティング組成物を塗布した後、水分、高温、触媒作用、光などの外部刺激を加えて硬化することによって、密度が高くて、透明な硬化体（薄膜、シートまたは封止材）を形成することができる。

【0020】

また、本発明では、ポリシラザンを採用したので、耐磨耗性、耐熱性、耐化学性、耐酸化性などに優れた透明薄膜を具現することができる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】図1は、本発明によるコーティング液及びシートの製造工程を示す概略図である。

【図2】図2は、実施例3で使用したクマリン重合体の化学構造式である。

【図3a】図3aは、 Y_2O_3 ：Tb、Ybに対する走査電子顕微鏡写真である。

【図3b】図3bは、 ZnO に対する透過電子顕微鏡写真である。

【図4a】図4aは、実施例23のコーティング液で製造した薄膜に対する可視光線下での写真である。

【図4b】図4bは、実施例23のコーティング液で製造した薄膜に対する365nm波長の紫外線下での写真である。

【図5】図5は、実施例23のコーティング液で製造した薄膜の断面に対する走査電子顕微鏡写真である。

【図6a】図6aは、実施例10のコーティング液に対する水素核磁気共鳴スペクトル分析結果を示すグラフである。

【図6b】図6bは、実施例12のコーティング液に対する水素核磁気共鳴スペクトル分析結果を示すグラフである。

【図6c】図6cは、実施例14のコーティング液に対する水素核磁気共鳴スペクトル分析結果を示すグラフである。

【図6d】図6dは、実施例15のコーティング液に対する水素核磁気共鳴スペクトル分析結果を示すグラフである。

【図6e】図6eは、実施例16のコーティング液に対する水素核磁気共鳴スペクトル分析結果を示すグラフである。

【図6f】図6fは、実施例17のコーティング液に対する水素核磁気共鳴スペクトル分析結果を示すグラフである。

【図6g】図6gは、実施例18のコーティング液に対する水素核磁気共鳴スペクトル分析結果を示すグラフである。

【図6h】図6hは、実施例19のコーティング液に対する水素核磁気共鳴スペクトル分析結果を示すグラフである。

【図6i】図6iは、実施例21のコーティング液に対する水素核磁気共鳴スペクトル分析結果を示すグラフである。

【図6j】図6jは、実施例22のコーティング液に対する水素核磁気共鳴スペクトル分析結果を示すグラフである。

【図7a】図7aは、実施例1のコーティング液に対する光発光スペクトル分析結果を示すグラフである。

10

20

30

40

50

【図 7 b】図 7 b は、実施例 2 のコーティング液に対する光発光スペクトル分析結果を示すグラフである。

【図 7 c】図 7 c は、実施例 3 のコーティング液に対する光発光スペクトル分析結果を示すグラフである。

【図 7 d】図 7 d は、実施例 4 のコーティング液に対する光発光スペクトル分析結果を示すグラフである。

【図 7 e】図 7 e は、実施例 5 のコーティング液に対する光発光スペクトル分析結果を示すグラフである。

【図 7 f】図 7 f は、実施例 6 のコーティング液に対する光発光スペクトル分析結果を示すグラフである。

10

【図 7 g】図 7 g は、実施例 7 のコーティング液に対する光発光スペクトル分析結果を示すグラフである。

【図 7 h】図 7 h は、実施例 8 のコーティング液に対する光発光スペクトル分析結果を示すグラフである。

【図 7 i】図 7 i は、実施例 9 のコーティング液に対する光発光スペクトル分析結果を示すグラフである。

【図 7 j】図 7 j は、実施例 10 のコーティング液に対する光発光スペクトル分析結果を示すグラフである。

【図 7 k】図 7 k は、実施例 11 のコーティング液に対する光発光スペクトル分析結果を示すグラフである。

20

【図 7 l】図 7 l は、実施例 12 のコーティング液に対する光発光スペクトル分析結果を示すグラフである。

【図 7 m】図 7 m は、実施例 13 のコーティング液に対する光発光スペクトル分析結果を示すグラフである。

【図 7 n】図 7 n は、実施例 17 のコーティング液に対する光発光スペクトル分析結果を示すグラフである。

【図 7 o】図 7 o は、実施例 24 のコーティング液に対する光発光スペクトル分析結果を示すグラフである。

【図 8 a】図 8 a は、実施例 1 のコーティング液に対する光透過度の測定結果である。

【図 8 b】図 8 b は、実施例 1 のコーティング液に対する光発光特性の測定結果である。

30

【図 9 a】図 9 a は、実施例 10 及び実施例 12 のコーティング液に対する可視光線下での光発光特性を示す写真であり、左側写真は、実施例 10 のコーティング液、右側写真は、実施例 12 のコーティング液である。

【図 9 b】図 9 b は、実施例 10 及び実施例 12 のコーティング液に対する 254 nm 紫外線下での光発光特性を示す写真であり、左側写真は、実施例 10 のコーティング液、右側写真は、実施例 12 のコーティング液である。

【図 9 c】図 9 c は、実施例 10 及び実施例 12 のコーティング液に対する 365 nm 紫外線下での光発光特性を示す写真であり、左側写真は、実施例 10 のコーティング液、右側写真は、実施例 12 のコーティング液である。

【図 10 a】図 10 a は、比較例 1 ~ 3 のコーティング液に対する光発光特性の測定結果を示すグラフである。

40

【図 10 b】図 10 b は、比較例 1 ~ 3 のコーティング液に対する光透過度の測定結果を示すグラフである。

【図 11】図 11 は、実施例 1、比較例 1 ~ 3 による薄膜の透過度測定結果である。

【図 12 a】図 12 a は、実施例 1 の薄膜に対する写真である。

【図 12 b】図 12 b は、比較例 2 の薄膜に対する写真である。

【図 13】図 13 は、実施例 1、比較例 1、比較例 2 の薄膜に対する光発光特性を示すグラフである。

【図 14】図 14 は、実施例 1 及び比較例 2 の薄膜に対する光劣化特性分析結果である。

【発明を実施するための形態】

50

【 0 0 2 2 】

以下、添付の図面を参照して本発明の好ましい実施形態を説明する。本発明の実施形態は、様々な他の形態に変形されることができ、本発明の範囲が以下に説明する実施形態に限定されるものではない。

【 0 0 2 3 】

本発明は、上記問題を解決するために光透過度が高く、低温焼結が可能であり、硬化時に体積収縮がほとんどないポリシラザン溶液を含む透明波長変換コーティング組成物を提供する。

【 0 0 2 4 】

図 1 には、本発明によるコーティング組成物及び薄膜の製造工程を概略的に示す。図 1 を参照すれば、溶媒、ポリシラザン、波長変換剤、触媒及び / または結合剤、金属粒子を混合した後、これを超音波処理し、コーティング組成物（コーティング液）を製造することができる。このように製造されたコーティング組成物を基材上に塗布した後、硬化させて薄膜を形成することができる。

10

【 0 0 2 5 】

本発明の一側面は、溶媒、ポリシラザン、及び波長変換剤を含むコーティング組成物であることができる。すなわち、本側面の組成物は、ポリシラザンとともに波長変換剤を含むという点を特徴とする。

【 0 0 2 6 】

溶媒としては、石油溶媒、芳香族、脂環族溶媒、エーテル、ハロゲン化された炭化水素、テルペン混合物を使用することができ、これらを組み合わせて使用することもできる。コーティング組成物全体に対して 1 ~ 99 重量 % の溶媒を配合して使用することができる。溶媒の含量は、形成しようとする薄膜の厚さ及びコーティング方法によって適切に調節することができ、溶媒の含量が 1 重量 % 未満の場合、コーティング液が水分に露出時に水分との激しい反応により火災の危険があり、99.9 重量 % 超過の場合、形成される薄膜の厚さがあまり薄くて、効率的な波長変換効果が発生しないことがある。

20

【 0 0 2 7 】

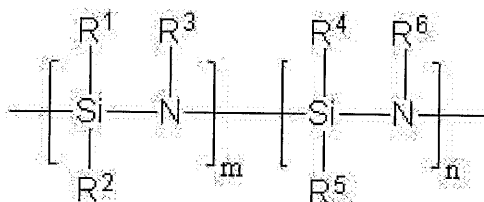
ポリシラザンは、化学式 1 で表現されることができる。

【 0 0 2 8 】

【 化 2 】

30

[化学式 1]



【 0 0 2 9 】

上記式中、m 及び n は、1 ~ 500 の整数であり、R¹、R²、R⁴ 及び R⁵ は、それぞれ水素、メチル、ビニル、またはフェニルであり、互いに同一であるか、異なることができ、R³ 及び R⁶ は、それぞれ水素、トリメチルシリル、またはアルコキシシリルプロピルであり、互いに同一であるか、異なることができる。

40

【 0 0 3 0 】

ポリシラザンの含量は、全体コーティング組成物に対して 1 ~ 99 重量 % が好ましい。

【 0 0 3 1 】

ポリシラザンは、窒素とシリコンよりなる高分子化合物（[- Si R₂ - N R -]_n）である。ポリシラザンは、200 以下の低温で加熱、水分、触媒作用、光などの外部可視光によって酸化され、その酸化過程で窒素が酸素に部分的にまたは全部置換され、シリカ系 [- Si R₂ - X -]_n（X = 酸素または酸素と窒素混合物）物質に変形される。硬

50

化物であるシリカ系無機物は、透過度に優れていて、硬化過程で体積収縮が少ないので、基板変形やクラック発生がほとんどないことが特徴である。一次硬化した物質は、高温塑性、触媒添加、水分あるいは酸素注入などの方法で完全酸化され、純粋シリカに変形可能である。

【0032】

本態様において、波長変換シートまたは薄膜を製造するためにポリシラザンを含むコーティング組成物を使用する理由は、次の通りである。なぜなら、ポリシラザンから形成された波長変換シートは、光透過度が高く、耐熱性、耐化学性に優れていて、水分及び酸素透過度が低く、黄変現象がないので、長時間太陽光及び照明など光源に露出しても、光劣化 (photobleach) 現象が少なく、また、発光効率の低下が小さいからである。特に、ポリシラザン溶液は、可視光透過度が80%以上と非常に高く、有機化合物、ランタン系及び遷移金属化合物、半導体ナノ結晶、無機物ナノ蛍光体などの物質に対して溶解度または分散度が高いので、このような物質と混合しても、高い透明度を維持することができ、ひいては、この混合物を基材に塗布し、薄膜を製造するか、またはシートを製造する場合その薄膜またはシートは、高い透明度を維持することができるからである。

10

【0033】

波長変換剤は、下向き変換剤と上向き変換剤があり、下向き変換剤は、高いエネルギーの光を低いエネルギーの光に変換し、反対に、上向き変換剤は、低いエネルギーの光を高いエネルギーの光に変換することができる。このような波長変換剤としては、有機物発光体、ランタン系及び遷移金属化合物、半導体ナノ結晶、無機物ナノ蛍光体粉末を使用することができる。

20

【0034】

有機物発光体としては、芳香族炭化水素、脂環族炭化水素、エーテル、ハロゲン化された炭化水素またはテルペン作用基を含む有機単量体を使用することができ、その重合体を使用することができる。また、これらを組み合わせて使用することもできる。具体的に、このような有機物発光体としては、クマリン (coumarine)、ロダミン (rhodamine)、ポルフィリン (porphyrin)、フルオレセイン (fluorescein)、ルモゲン (lumogen)、シアノメチレン (cyanomethylene) などがあり、これらのうち1種以上を使用することができる。

30

【0035】

ランタン系元素としては、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybのうち1種以上を使用することができ、遷移金属元素としては、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Znのうち1種以上を使用することができる。このようなランタン系及び遷移金属元素イオンの供給源としては、硝酸系、炭酸系、ハロゲン系、硫酸系、酸化系、リン酸系、アセテート、アセトアセチル、あるいは背位結合された有機化合物系化合物を使用することができる。

【0036】

半導体ナノ結晶としては、CdTe / CdSe、CdS (Se) / CdTe (ここで、CdS (Se) は、CdSにおいてSの一部がSeに置換されたものであって、S + Seの和は、1当量になるという意味である)、CdS (Se) / ZnTe、CuInS (Se) / ZnS (Se)、Cu (GaIn) S (Se) / ZnS (Se)、ZnTe / CdS (Se)、GaSb / GaAs、GaAs / GaSb、Ge / Si、Si / Ge、PbSe / PbTeまたはPbTe / PbSeなどのコア / シェル構造の半導体ナノ結晶を使用することができ (ここで、CdTe / CdSeは、コアにCdTe、シェルにCdSeが存在することを意味する)、また、CdTe、CdSe、ZnTe、CuInS、CuGaS、Cu (Ga、In) S、CuGaSnS (Se)、CuGaS (Se)、CuSnS (Se)、ZnS、CuInSe、CuGaSe、ZnSe、ZnTe、GaSb、GaAs、Ge、Si、PbSe、PbTe、PbTe、PbSeを含む半導体ナノ結晶を使用することができる。また、これらを組み合わせて使用することができる。半導体ナ

40

50

ノ結晶のサイズは、2 ~ 40 nmが好ましい。

【0037】

無機物ナノ蛍光体粉末としては、粒子サイズが100 nm以下の酸化系、硫化系、アルミニウム系、ハロゲン系、窒素系、シリケート系粉末を使用することができる。このような無機物ナノ蛍光体粉末の素材としては、例えば、 $(AE)Ga_2S_4:Eu^{2+}$ 、 $(AE)S:Eu^{2+}$ 、 $(AE)M_2O_4:Eu^{2+}$ (AE は、アルカリ土類金属であって、 Ba 、 Ca 、 Sr のうち少なくとも1つであり、 M は、 Si 、 Ge のうち少なくとも1つである)、 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (以下、 YAG)、 $LaPO_4:Eu$ 、 $LaVO_4:Eu$ 、 $NaYF_4:Er$ 、 Yb 、 ZnO 、 $Y_2O_3:Eu$ (及び/または Tb)、 $CaSiAlN_3$ 、 $SrSN_2$ などがあり、これらのうち1種以上を使用することができる。

10

【0038】

これら波長変換剤は、コーティング組成物全体に対して0.0001 ~ 50重量%を配合して使用することができる。波長変換剤が0.0001重量%より少ない場合、波長変換の効率が劣化するので、波長変換シートに適用しにくいし、50重量%より多い場合、良質の硬化膜を得にくくて、光透過度が低下することができる。

【0039】

本態様によるコーティング液は、透明であることを特徴とする。透明なコーティング液を利用して透明な薄膜を形成することができ、これを利用する場合、光変換効率を向上させることができる。コーティング液の透過度は、混入された波長変換剤の粒子サイズ及び溶解度によって決定されることができる。例えば、ランタン系化合物、遷移金属化合物、有機物発光体は、溶解度以下の濃度で溶解することによって、透明なコーティング液を用意することができ、半導体ナノ結晶と無機物ナノ蛍光体粉末は、100 nm以下の小さいサイズの粒子を使用することによって、透明なコーティング液を用意することができる。半導体ナノ結晶と無機物ナノ蛍光体粉末のように、溶解されない粒子が溶媒に分散している場合、粒子サイズの4倍以下のサイズの波長領域に対して光を透過することなく、反射する性質があるので、粒子が大きい場合、コーティング液は不透明に見える。例えば、100 nmサイズの粒子の場合は、そのサイズの4倍に該当する400 nm波長を境界としてその波長以下の光は反射し、その波長以上の光は透過する。したがって、可視光と赤外線波長領域で高い透過度を有するコーティング液を製造するために分散している粒子は、そのサイズが100 nm以下の小さい粒子でなければならない。

20

30

【0040】

本態様によるコーティング液の透過度は、好ましくは、水溶液に対して50%以上であることができ、さらに好ましくは、60%以上であることができ、より好ましくは、70%以上、さらにより好ましくは、80%以上であることができる。

【0041】

本態様のコーティング組成物には、添加剤がさらに含有されることができる。添加剤としては、硬化触媒、結合剤、金属粒子またはこれらを組み合わせて使用することができる。

【0042】

硬化触媒は、200 以下の温度でコーティング組成物の硬化を促進させてポリシラザンがシリカに転換される硬化過程を助ける役目をし、このような硬化触媒には、代表的に有機塩基触媒及び金属触媒がある。

40

【0043】

有機塩基触媒としては、 N 、 N' -トリメチレンビス(1-メチルピペリジン)、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、 N 、 N' -ジメチルピペラジン、4-(ジメチルアミノ)ピリジン、 N 、 N' -ジメチルシクロヘキシルアミン、 N 、 N -ジメチルベンジルアミン、 N 、 N 、 N' 、 N' 、 N'' -ペンタメチルジエチレントリアミン、 N 、 N -ジメチルセチルアミン、トリヘキシルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミンなどのアミン類を使用することができる。これらを単独でまたは組み合わせて使用することが

50

できる。コーティング組成物全体に対して 0.1 ~ 5 重量%の有機塩基触媒を配合して使用することができる。0.1 重量%未満の場合、触媒活性が低下することができ、5 重量%超過の場合、波長変換層の透過度低下をもたらすことができる。

【0044】

金属触媒としては、パラジウム、プラチナム、ロジウム、ニッケル、イリジウム、ルテニウム、オスミウム、コバルトなど金属を含む有機酸錯物、無機酸錯物または有機金属化合物を使用することができる。また、金属触媒として金属微粒子または金属微粒子を形成することができる前駆体を使用することができる。コーティング組成物全体に対して 0.01 ~ 1 重量%の金属触媒を配合して使用することができ、金属触媒の含量が 0.01 重量%未満の場合、触媒活性が低下することができ、1 重量%超過の場合、波長変換層の光透過度が低下することができる。

10

【0045】

結合剤によって基材と硬化体との間の接着力が向上することができ、このような結合剤としては、3-アミノプロピル(トリエトキシシラン)、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(3-エトキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾル、3-アミノプロピル(メチルジエトキシシラン)、ビニルトリエトキシシラン、トリフルオルプロピルトリメトキシシラン、シアノエチルトリメトキシシラン、メタアクリロイルプロピルトリエトキシシラン、(3-アクリロイルプロピル)トリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、またはこれらを組み合わせて使用することができる。結合剤は、コーティング組成物全体に対して 0.1 ~ 5 重量%配合して使用することが好ましく、結合剤が 0.1 重量%より少なければ、基材と硬化体との間の接着力が向上せず、結合剤が 5 重量%より多ければ、波長変換層の透過度が低下するか、または良質の薄膜形成が難しいことがある。

20

【0046】

金属粒子は、波長変換剤とともに使用し、波長変換剤の波長変換効率を増進させる役目をし、これは、金属粒子がその表面で表面プラスモン共鳴(surface plasmon resonance、SPR)現象によって近接した波長変換剤の発光を増幅させる現象によるものである。このような金属粒子としては、金、銀、白金、銅粒子などがあり、これらの表面で表面プラスモン共鳴が起きるように模様とサイズが制御されることができる。

30

【0047】

本発明の他の態様は、前記態様のコーティング組成物を利用して製造された波長変換薄膜であることができる。

【0048】

波長変換薄膜の厚さは、好ましくは、10nm~10cmであり、さらに好ましくは、10nm~1cm、さらに好ましくは100nm~500μmであることができる。

【0049】

波長変換薄膜の透過度は、好ましくは、空気に対して50%以上であることができ、さらに好ましくは、60%以上であることができ、より好ましくは、70%以上であることができる。

40

【0050】

溶媒、ポリシラザン、波長変換剤、及び/または添加剤を混合した後、これを超音波処理し、コーティング組成物(コーティング液)を製造し、このように製造されたコーティング組成物を基材上に塗布した後、硬化させて薄膜を形成することができる。基材上にコーティング組成物を塗布する方法としては、これに制限されるものではないが、ドクターブレードコーティング法、スクリーンコーティング法、スピンコーティング法、スプレイコーティング法、ペイントコーティング法などの非真空型薄膜工程を利用することができる。基材としては、これに制限されるものではないが、プラスチック、ステンレススチール、ガラス、クォーツ、太陽電池、LEDチップ、繊維などを使用することができる。

【0051】

50

本態様の薄膜は、複数の層で構成されることができる。すなわち第 1 組成を有するコーティング液を利用して第 1 薄膜を形成し、第 1 組成と異なる第 2 組成を有するコーティング液を利用して第 1 薄膜の上に第 2 薄膜を形成することができる。

【 0 0 5 2 】

また、本態様の薄膜の上に波長変換剤を含まないポリシラザン溶液をコーティングし、保護膜を形成することができる。かくして、本態様による波長変換薄膜の寿命が向上することができる。

【実施例】

【 0 0 5 3 】

以下では、実施例及び比較例を通じて本発明についてさらに詳しく説明する。しかし、10
本発明がこれに限定されるものではない。

【 0 0 5 4 】

[実施例 1 ~ 2 4]

[コーティング組成物の製造]

ガラス容器にペルヒドロポリシラザン溶液 0 . 8 g、ジブチルエーテル 3 . 2 g を添加し、表 1 に示す組成によって波長変換剤及び添加剤を投入した後、密封し、均質溶液が得られるまで超音波水槽で超音波処理し、コーティング組成物を得た。

【 0 0 5 5 】

【表 1】

	コーティング液の組成			コーティング液の透過度(%)
	波長変換剤 1	波長変換剤 2	添加剤(g)	
実施例 1	クマリン 6, 0.0005 g	—	—	98.8
実施例 2	ロダミン 6G, 0.001 g	—	—	99.0
実施例 3	クマリン 高分子, 0.001 g	—	—	92.2
実施例 4	クマリン 6 0.0005 g	ロダミン B 0.001 g	—	99.0
実施例 5	CdSe 490nm 発光ナノ粒子 0.001 g	—	クロロホルム 0.1 g	99.8
実施例 6	CdSe 620nm 発光ナノ粒子 0.001 g	—	ヘキサン 0.1 g	99.7
実施例 7	Y ₂ O ₃ :Tb, Yb ナノ粒子 0.01 g	—	ヘキサン 0.1 g	91.2
実施例 8	ZnO ナノ粒子 0.01 g	—	ヘキサン 0.1 g	92.8
実施例 9	Y ₂ O ₃ :Tb, Yb ナノ粒子 0.01 g	ZnO ナノ粒子 0.01 g	ヘキサン 0.2 g	92.1
実施例 10	Tb(thd) ₃ 0.05 g	—	—	98.9
実施例 11	クマリン 6, 0.0005 g	CdSe 490nm 発光ナノ粒子 0.001 g	クロロホルム 0.1 g	99.0
実施例 12	Eu(thd) ₃ 0.05g	—	—	97.9
実施例 13	Tb(thd) ₃ 0.01g	Eu(thd) ₃ 0.01g	—	98.7
実施例 14	Y(OiPr) ₃ 0.150g	—	トルエン 0.600g	99.4
実施例 15	Ce(acac) ₃ 0.01g	—	—	99.9
実施例 16	Ce(acac) ₃ 0.01g	Tb(thd) ₃ 0.010g	—	99.5
実施例 17	Cr(acac) ₃ 0.01g	—	—	99.4
実施例 18	Ti(OBu) ₄ 0.20g	—	—	97.3
実施例 19	Zn(OAc) ₂ 0.01g	—	—	98.9
実施例 20	Tb(thd) ₃ 0.01g	—	トルエン 0.600g	99.3
実施例 21	Tb(thd) ₃ 0.05g	—	TMBP 0.0980g	98.7
実施例 22	Tb(thd) ₃ 0.05g	—	APTES 0.200g	98.5
実施例 23	Tb(thd) ₃ 0.20g	—	—	97.4
実施例 24	Tb(thd) ₃ 0.20g	—	金ナノ粒子 (10nm), 0.01 g	96.0

【 0 0 5 6 】

実施例で使用された各物質は、次の通りである。

ポリシラザン溶液としては、6, 000 ~ 8, 000 の分子量を有するペルヒドロポリシラザンがジブチルエーテルに 20 重量% 溶解されているペルヒドロポリシラザン高分子溶液（ジエンエフ、製品番号：DNFMJ11）を使用した。

【 0 0 5 7 】

10

20

30

40

50

有機物発光体としては、クマリン6 (coumarin 6) (Aldrich、製品番号：442631) とロダミン6G (rhodamine 6G) (Aldrich、製品番号：83697) を購入して使用したし、クマリン高分子 (poly coumarin) としては、図2のような化学構造を有する高分子を直接製造して使用した。

【0058】

半導体ナノ結晶 (あるいは量子点) としては、CdSeナノ粒子 (nanosquare社) を購入して使用した。

【0059】

無機物ナノ蛍光体粉末としては、 $Y_2O_3:Tb$ 、 Yb ナノ粉末 (平均粒径70nm) と ZnO ナノ粉末 (平均粒径10nm) を直接製造した後、これをヘキサンに分散して使用した ($Y_2O_3:Tb$ 、 Yb は、 Y_2O_3 に Tb 及び Yb がドーピングされていることを意味する)。それぞれの粉末に対する走査電子顕微鏡と透過電子顕微鏡写真を図3aと図3bに示す。

10

【0060】

テルビウムイオン (Tb^{3+}) の供給源としては、テルビウム (III) トリス (2、2、6、6-テトラメチル-3、5-ヘプタンジオナート) (Aldrich、製品番号434051、以下、「 $Tb(thd)_3$ 」という) 及び硝酸化テルビウム (III) 水和物 (Alfa Aesar、製品番号74103) を使用した。ユロピウムイオン (Eu^{3+}) の供給源としては、トリス (2、2、6、6-テトラメチル-3、5-ヘプタンジオナート) ユロピウム (III) (TCI、製品番号T1265、以下、「 $Eu(thd)_3$ 」という) を使用した。イットリウムイオン (Y^{3+}) の供給源としては、イットリウム (III) トリス (イソプロポキシド) ($Y^i(OPr)_3$) (Aldrich) を使用した。セリウムイオン (Ce^{3+}) の供給源としては、セリウム (III) トリス (アセチルアセトネート) 水和物 ($Ce(C_5H_7O_2)_3 \cdot xH_2O$ 、 $Ce(acac)_3 \cdot xH_2O$) (Aldrich) を使用した。クロムイオン (Cr^{3+}) の供給源としては、クロミウム (III) トリス (アセチルアセトネート) ($Cr(C_5H_7O_2)_3$ 、 $Cr(acac)_3$) (Aldrich) を使用した。チタンイオン (Ti^{4+}) の供給源としては、チタン (IV) ブトキシド ($Ti(OC_4H_9)_4$ 、 $Ti(OBu)_4$) (Aldrich) を使用した。亜鉛イオン (Zn^{2+}) の供給源としては、アセチル亜鉛 ($Zn(COOCH_3)_2$ 、 $Zn(OAc)_2$) (Aldrich) を使用した。

20

30

【0061】

ヘキサン、ジブチルエーテル、クロロホルム、トルエンは、大井化金 (株) の製品であって、純度99%以上のものを使用した。

【0062】

添加剤としては、N、N'-トリメチレンビス (1-メチルピペリジン) (TMBP) と3-アミノプロピル (トリエトキシシラン) (APTES) を使用した。

【0063】

金属粒子添加剤としては、10nm粒径の金ナノ粒子コロイド溶液 (Sigma、製品番号：G1527) を購入し、溶媒をヘキサンに置換して使用した。

【0064】

40

[波長変換薄膜の製造]

1cm×1cmサイズのガラス基板 (Knittel Glaser製品、1.0mm厚さ) の端部にスコッチテープ (3M、Cat 122A) を貼付し、表1のコーティング液のうち実施例1のクマリン6 (coumarin 6) を含むコーティング液200μLを落とした後、ブレード (Dorco社) を使用して均一に塗布した。製造された透明薄膜を95°オーブンで2時間熱処理し、1次硬化が完了した透明薄膜を製造した。この際、硬化を促進するためにオーブン内に蒸留水ディッシュを一緒に入れて、相対湿度を90%以上維持した。1次硬化が完了した透明薄膜は、150°オーブンで2時間熱処理を行い、2次硬化した透明薄膜を製造した。硬化過程で、上記のように95°低温の硬化と150°高温の硬化を順次に進行することができ、低温の硬化を長時間進行し、完全硬

50

化を誘導することができるが、硬化をはじめから150 以上高温で処理する場合、ポリシラザンの早い変形に起因して薄膜のクラックが発生することができる。

【0065】

製造した薄膜は、いずれも透明を示し、そのうち代表的な例として、実施例23のコーティング液で製造した薄膜の可視光線及び紫外線(UV lamp(Vilber Lourmat社)、365nm)下での写真を図4に示す(図4a:可視光線下、図4b:365nm波長の紫外線下)。

【0066】

また、同一の薄膜の断面に対して走査電子顕微鏡(SEM、FEI社、モデル名XL-30EFG)で観察し、その結果を図5に示す。

10

【0067】

[比較例1]

[波長変換剤を含むシリカ(TEOS)コーティング液製造]

クマリン6(coumarin 6)0.0005gを蓋付き乾燥したガラス容器に収納し、エタノール溶液3.0gとTEOS原液(tetraethyl orthosilicate)(Aldrich、製品番号:131903)0.8gを混合し、均質溶液を形成した後、蒸留水0.2gを添加した。混合液を80 水槽で3時間攪拌し、シリカ系コーティング液を製造した。

【0068】

[シリカ薄膜の製造]

1cm×1cm×1.0mmサイズのガラス基板(Knittel Glaser製品)の端部にスコッチテープ(3M、Cat.No.122A)を貼付した後、上記TEOSコーティング液200μLを落とし、ブレード(Dorco社)を使用して均一に塗布した。製造された透明薄膜を95 オープンで24時間熱処理し、硬化したシリカ薄膜を製造した。

20

【0069】

[比較例2]

[波長変換剤を含むシリコン系高分子(PDMS)コーティング液製造]

蓋付き乾燥したガラス容器にPDMSコーティング液原液(polydimethylsiloxane)(Dow Corning社のSylgard 184)と硬化液を10:1重量比で混合して添加し、テトラヒドロフラン溶媒を添加し、20重量%の溶液で希釈した。混合溶液4.0gにクマリン6(coumarin 6)0.0005gを添加し、溶解されるまで超音波水槽で超音波処理し、クマリン6(coumarin 6)を含有するシリコン系高分子コーティング液を製造した。

30

【0070】

[高分子(PDMS)薄膜製造]

1cm×1cmサイズのガラス基板(Knittel Glaser製品、1.0mm厚さ)の端部にスコッチテープ(3M、Cat.122A)を貼付し、上記PDMSコーティング液200μLを落とした後、ブレード(Dorco社)を使用して均一に塗布した。製造された透明薄膜を95 オープンで24時間熱処理し、硬化した高分子波長変換薄膜を製造した。

40

【0071】

[比較例3]

[YAG黄色蛍光体を含むポリシラザンコーティング液製造]

上記実施例1で使用したペルヒドロポリシラザン高分子溶液にYAG:Ce黄色蛍光体((株)大洲電子材料、製品番号:DLP-1217WY)を添加し、下記のようにコーティング液を製造した。ガラス容器にペルヒドロポリシラザン溶液0.8g、ジブチルエーテル3.2gを添加し、YAG:Ce黄色蛍光体粉末0.01gを添加した。混合溶液を超音波水槽で超音波処理し、コーティング液を製造した。

【0072】

50

[Y A G ポリシラザン 薄膜 製造]

1 c m × 1 c m サイズのガラス基板 (K n i t t e l G l a s e r 製品、1 . 0 m m 厚さ) の端部にスコッチテープ (3 M、C a t 1 2 2 A) を貼付し、上記 Y A G : C e コーティング液 2 0 0 μ L を落とした後、ブレード (D o r c o 社) を使用して均一に塗布した。製造された薄膜は、上記実施例 1 のように、1 次硬化と 2 次硬化を通じて硬化した薄膜で製造した。

【 0 0 7 3 】

[コーティング液の特性評価]

コーティング液の水素核磁気共鳴 (H - N M R) スペクトル

コーティング液の混合物特性を把握するために C D C l ₃ (9 9 . 8 0 % D) N M R 溶媒 (0 . 4 m l、E u r i s o t o p) にコーティング液 (5 0 μ L) を混合し、3 0 0 M H z B r u k e r N M R 装置を利用して水素核磁気共鳴 (H - N M R) スペクトル分析を実施した。実施例 1 0、1 2、1 4、1 5、1 6、1 7、1 8、1 9、2 1 及び 2 2 のコーティング液に対する分析結果を図 6 に順に示した (図 6 a ~ 図 6 j)。図 6 を参照すれば、0 . 5 p p m ~ 5 . 0 p p m にペルヒドロポリシラザンに該当する水素スペクトルと各波長変換剤に該当する水素スペクトルが重なって見えることを確認することができる。

10

【 0 0 7 4 】

コーティング液の光発光 (p h o t o l u m i n e s c e n c e) スペクトル

コーティング液の光発光特性を確認するために、コーティング液を 1 0 m m × 1 0 m m クォーツセル (q u a r t z c e l l) に入れ、光発光分光器 (P e r k i n E l m e r 社、モデル L S 5 0 B) を利用して光発光スペクトル分析を実施した。実施例 1 ~ 1 3 及び 1 7、2 4 のコーティング液に対する分析結果を図 7 に順に示した (図 7 a ~ 図 7 o)。この際、光源としては、3 5 0 ~ 4 8 0 n m 領域の励起光源を使用した。このような結果から含有された波長変換剤の発光特性によって異なる発光スペクトルが得られることを確認することができる。

20

【 0 0 7 5 】

コーティング液の透過度

コーティング液の透過度を分析するために、コーティング液を 1 0 m m × 1 0 m m クォーツセル (q u a r t z c e l l) に入れ、U V - V i s 分光器 (V a r i a n 社、モデル C a r y 1 0 0) を利用して、5 0 0 ~ 7 0 0 n m 領域で透過スペクトル分析を実施した。コーティング液の光透過度結果を表 1 に示す。透過率は、水溶液 (1 0 0 % 透過率) を基準として相対的な値で示す。表 1 を参照すれば、本発明の実施例によるすべてのコーティング液は、5 0 0 ~ 7 0 0 n m 可視光線領域では 9 0 % 以上の透過度を有していることを確認することができる。

30

【 0 0 7 6 】

代表的に、実施例 1 のコーティング液に対する光発光特性及び光透過度測定結果を図 8 に示す (図 8 a : 光透過度、図 8 b : 光発光)。

【 0 0 7 7 】

代表的に、実施例 1 0 と実施例 1 2 のコーティング液に対する光発光特性を示す可視光線及び紫外線下の写真を図 9 に示す (図 9 a : 可視光線下、図 9 b : 2 5 4 n m 紫外線下、図 9 c : 3 6 5 n m 紫外線下)。各写真で左側試験片は、実施例 1 0 のコーティング液、右側試験片は、実施例 1 2 のコーティング液に対するものである。

40

【 0 0 7 8 】

比較例 1 ~ 3 のコーティング液に対する光発光特性及び光透過度測定結果を図 1 0 に示した (図 1 0 a : 光発光特性、図 1 0 b : 光透過度)。比較例 1 及び 2 のコーティング液は、高い光透過度を示したが、比較例 3 のコーティング液は、不透明であり、光透過度が 1 0 % 以下と測定された。

【 0 0 7 9 】

[薄膜の特性評価]

50

薄膜の透過度

実施例 1、比較例 1～3 による薄膜の透過度を UV-Vis 分光器 (Varian 社のモデル Cary 100) を利用して測定し、その結果を図 11 に比較して図示した。図 11 を参照すれば、実施例 1 の薄膜は、空気に対して約 90 % 以上の透過度を示し、比較例 1 のシリカ系薄膜は、約 46 % の透過度を示し、比較例 2 の高分子 (PDMS) 薄膜は、約 70 % の透過度を、比較例 3 の YAG : Ce 薄膜は、0 % の透過度を示す。

【0080】

図 12 には、実施例 1 の薄膜と比較例 2 の薄膜に対する写真を示す (実施例 1 : 図 12 (A)、比較例 2 : 図 12 (B))。図 12 を参照すれば、比較例 2 のシリカ系薄膜の場合、塗布された薄膜が硬化する過程で 50 % 以上の体積収縮に起因して激しいクラックと剥離が発生し、これにより、透過度が低くなったことを確認することができる。

10

【0081】

薄膜の光発光 (photoluminescence) 特性

図 13 には、実施例 1 による薄膜と比較例 1 及び 2 による薄膜の発光特性を一緒に図示した。図 13 を参照すれば、実施例 1 の薄膜の場合、発光特性が比較例 1 に比べて約 6 倍、比較例 2 に比べて約 50 倍優れているという点を確認することができる。

【0082】

薄膜の光劣化 (photobleach) 特性

実施例 1 の薄膜と比較例 2 の薄膜を可視光に露出させた後、光発光スペクトルの変異を観察し、光劣化特性を評価した (比較例 1 の薄膜は、図 12 のようにクラックと剥離現象が深刻で、光劣化特性を評価することが難しい)。それぞれの波長変換薄膜をメタル-ハロゲンランプ (380～700 nm 波長) 付き反応器に位置させ、可視光に露出させた。各薄膜は、ランプの 20 cm の下に位置させ、反応器の温度は、35℃ に維持した。時間経過によって λ_{max} に該当する 493 nm での発光強さを測定し、その結果を図 14 に示した。図 14 を参照すれば、実施例 1 の薄膜は、光劣化がほとんど発生しなかったが、比較例 2 の場合、時間の経過によって持続的に光劣化が発生し、約 100 時間以後には、ほとんど発光現象が現われないことを確認することができる。比較例 1 の場合には、薄膜にクラックが生じ、光劣化が測定不可能であった。

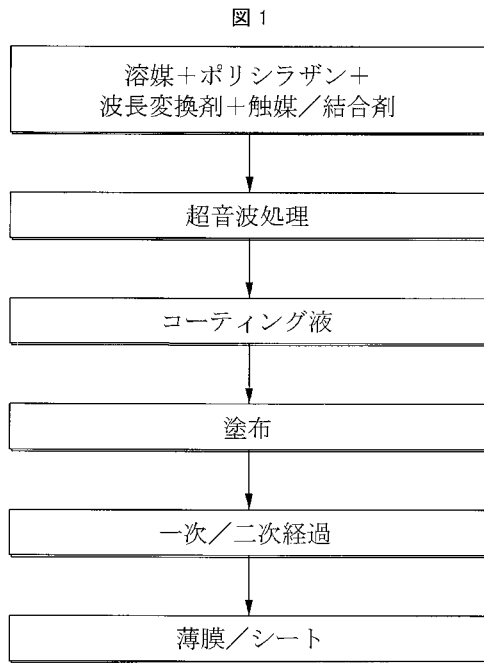
20

【0083】

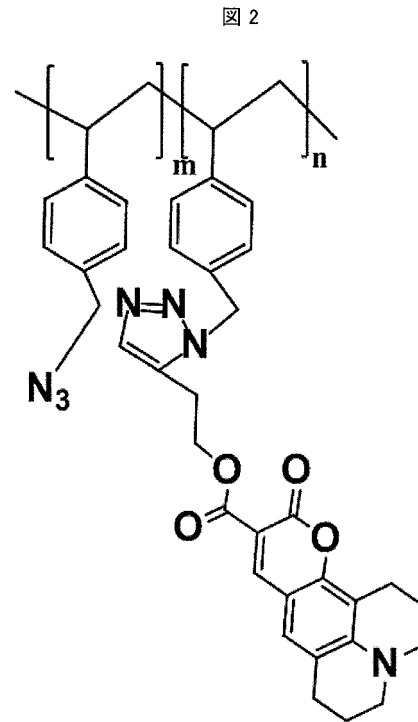
本発明で使用した用語は、特定の実施例を説明するためのものであって、本発明を限定しようとするものではない。単数の表現は、文脈上明白ではない限り、複数の意味を含むと解すべきである。「含む」または「有する」などの用語は、明細書上に記載した特徴、数字、段階、動作、構成要素またはこれらを組み合わせたものが存在することを意味するものであって、これを排除するためのものではない。本発明は、前述した実施形態及び添付の図面によって限定されるものではなく、添付の請求範囲によって限定しようとする。したがって、請求範囲に記載した本発明の技術的思想を逸脱しない範囲内で当該技術分野における通常の知識を有する者によって多様な形態の置換、変形及び変更が可能であり、これも、本発明の範囲に属するものと言える。

30

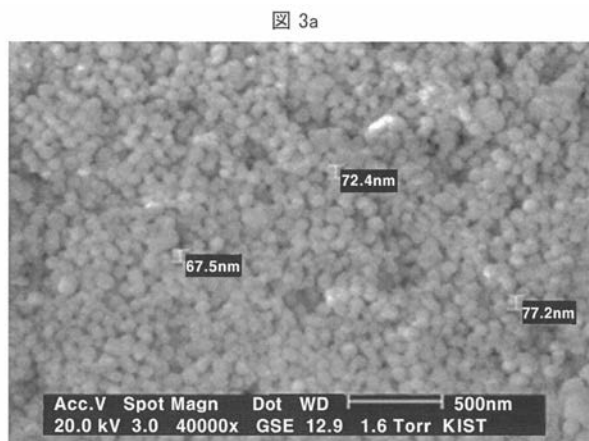
【 図 1 】



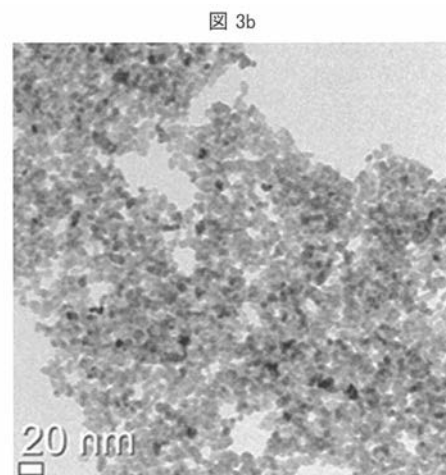
【 図 2 】



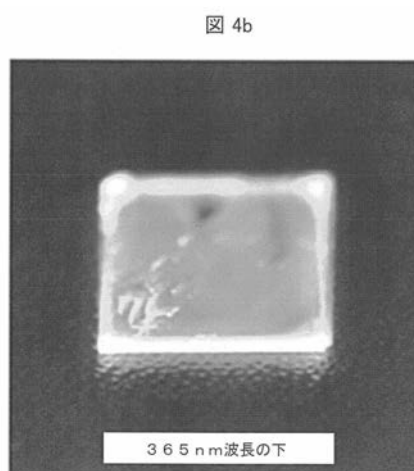
【 図 3 a 】



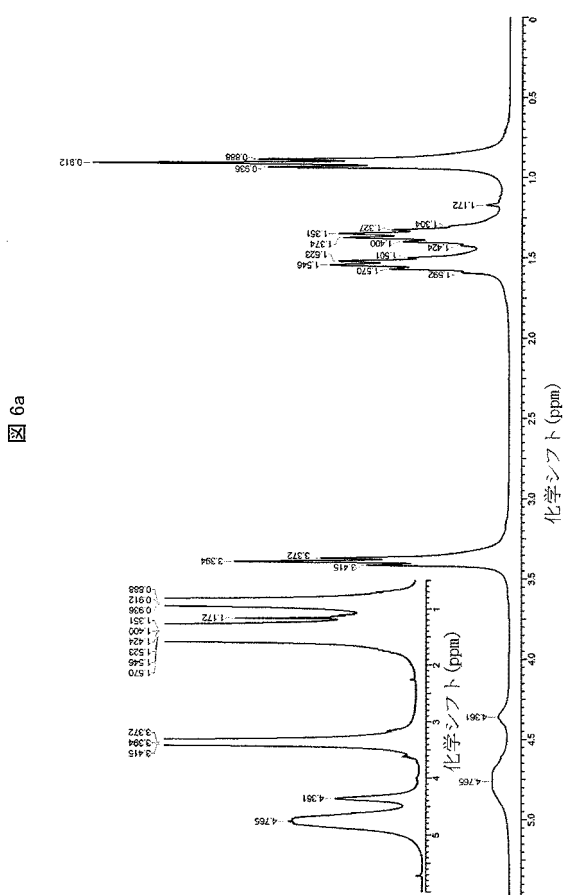
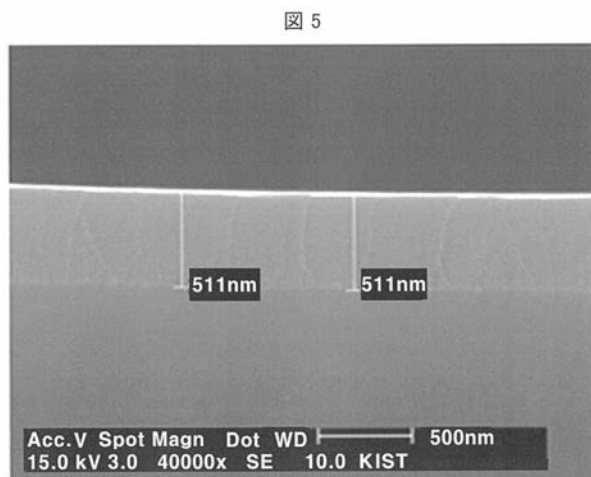
【 図 3 b 】



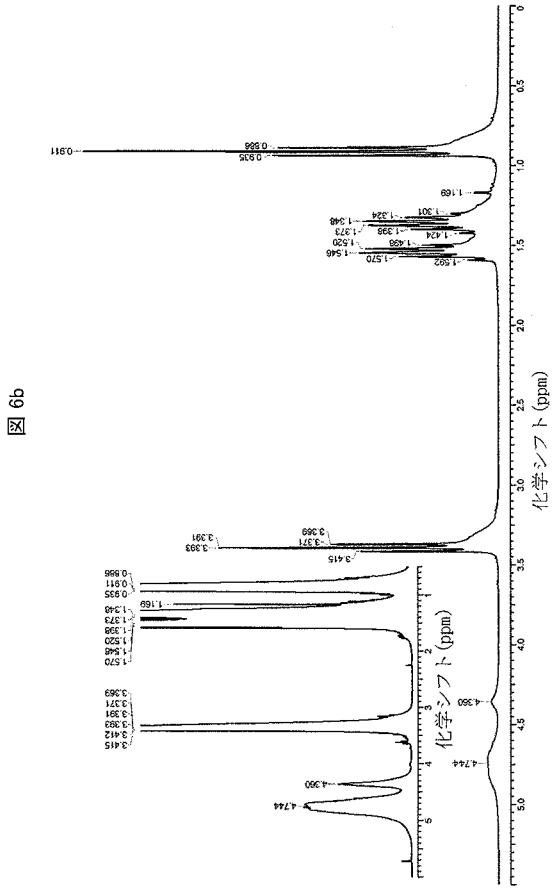
【 図 4 b 】

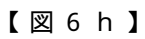


【 図 6 a 】

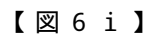
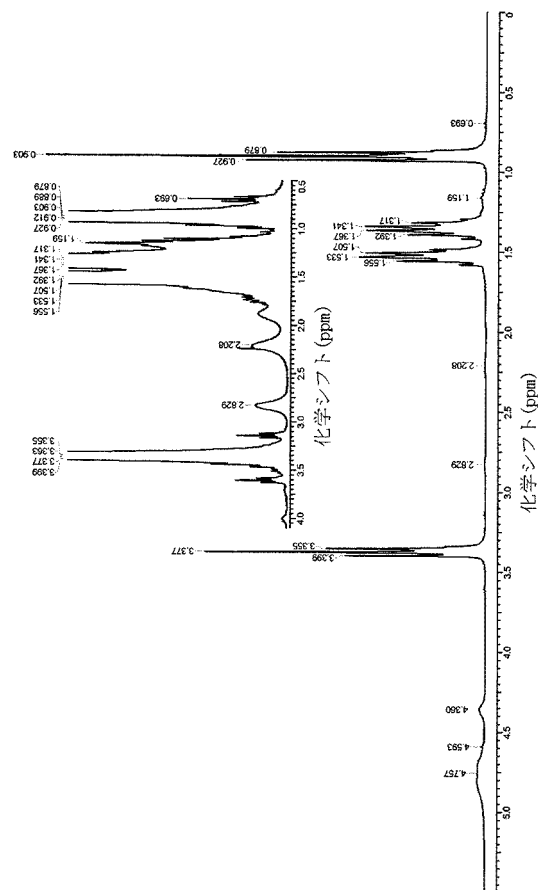


【図 6 b】

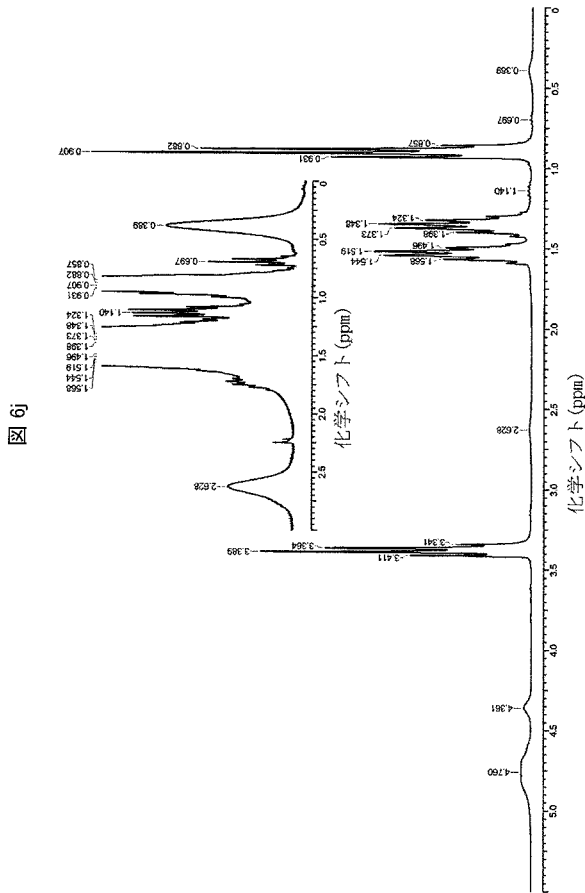


6f
☒

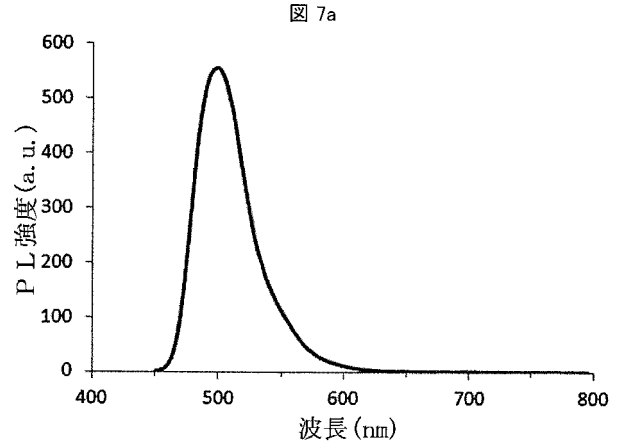
49 ❧

19
✕

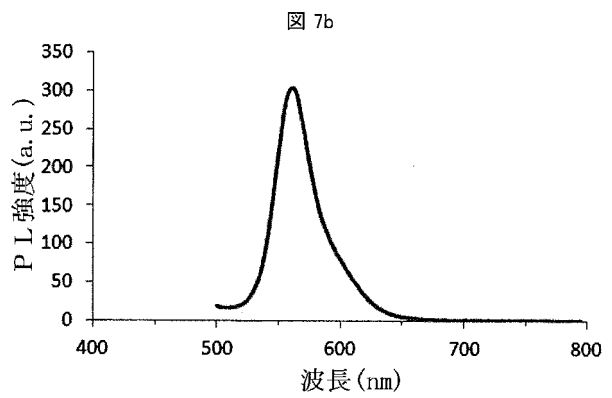
【図 6 j】



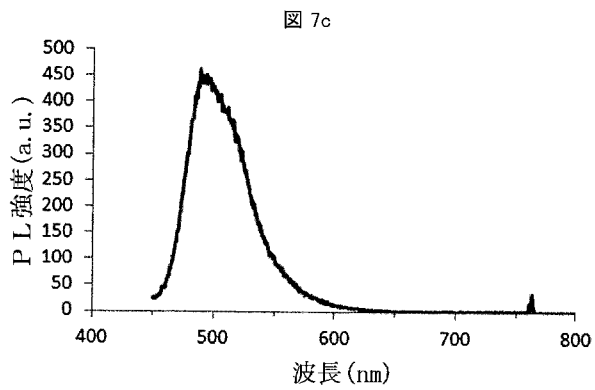
【図 7 a】



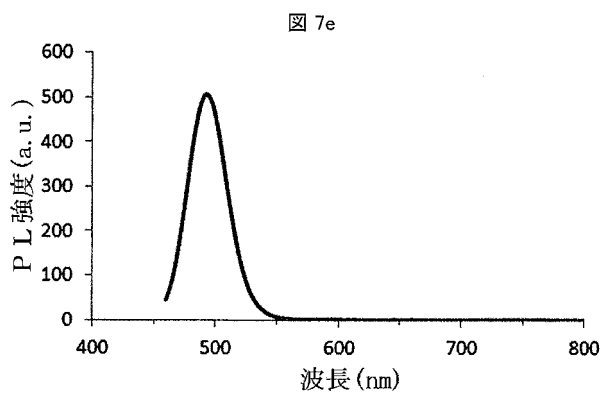
【図 7 b】



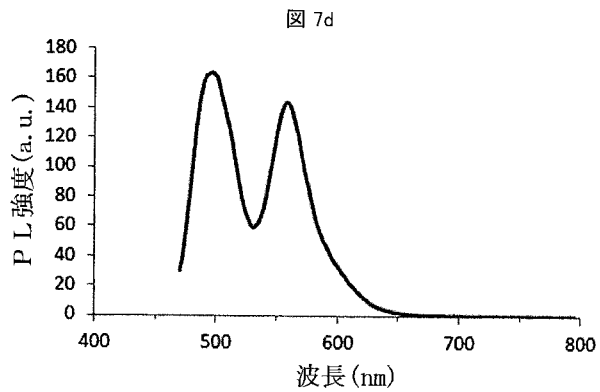
【図 7 c】



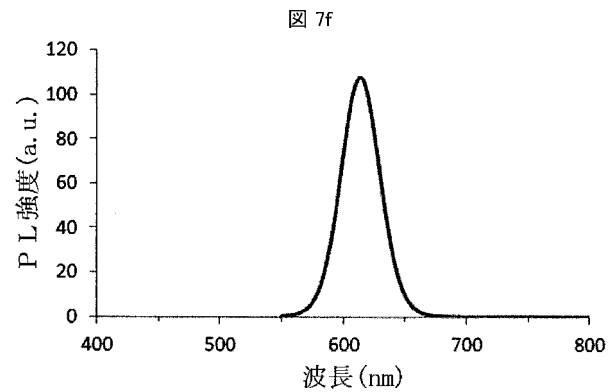
【図 7 e】



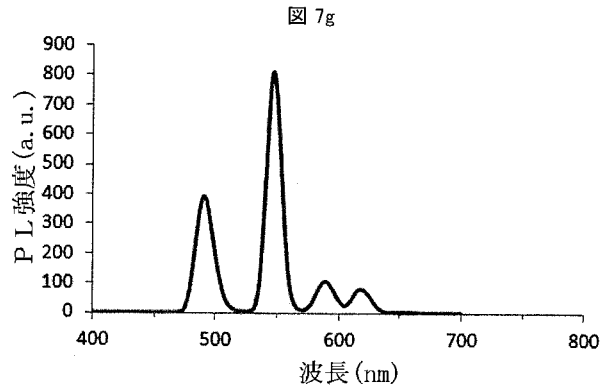
【図 7 d】



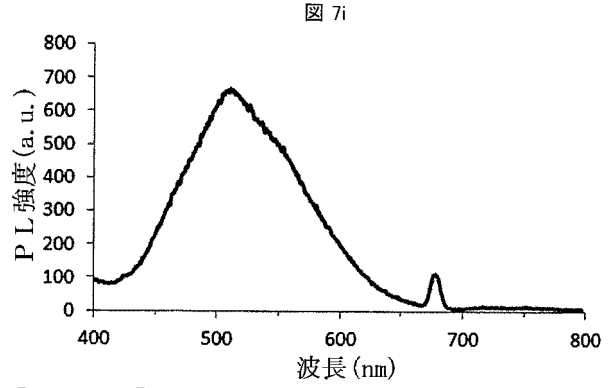
【図 7 f】



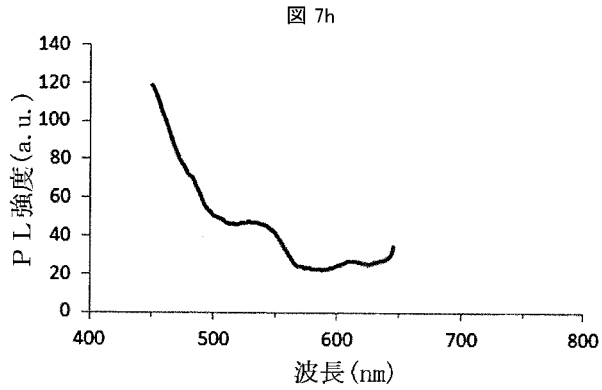
【 図 7 g 】



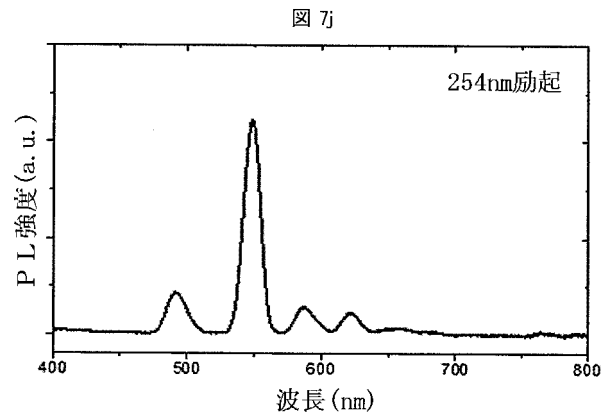
【 図 7 i 】



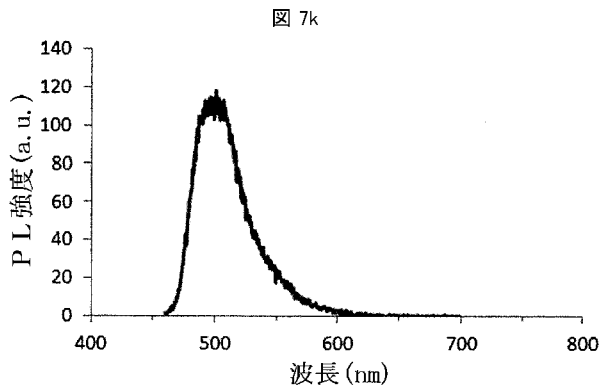
【 図 7 h 】



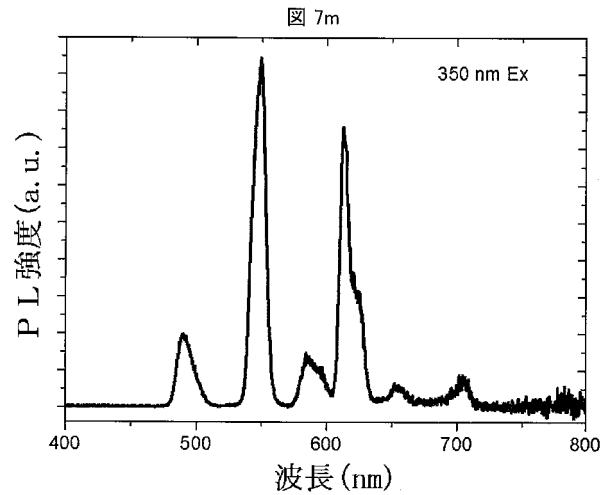
【 図 7 j 】



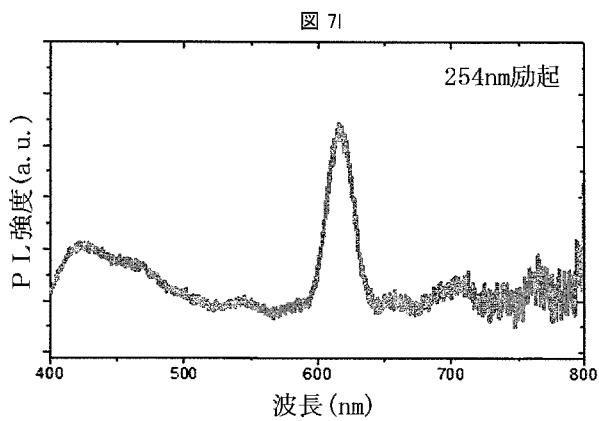
【 図 7 k 】



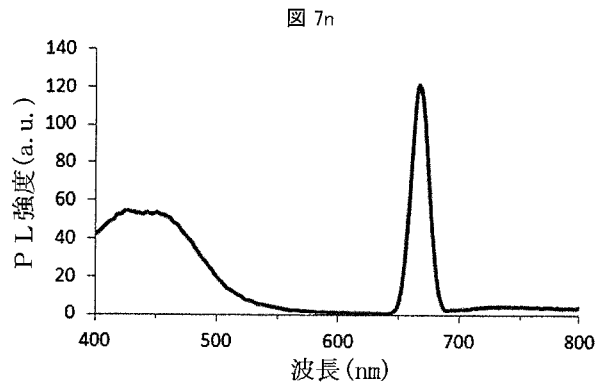
【 図 7 m 】



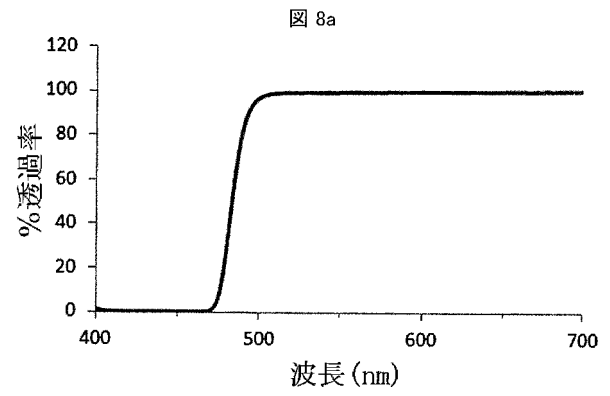
【 図 7 l 】



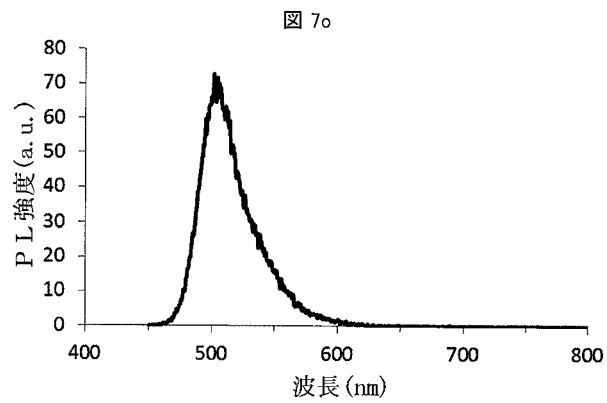
【図 7 n】



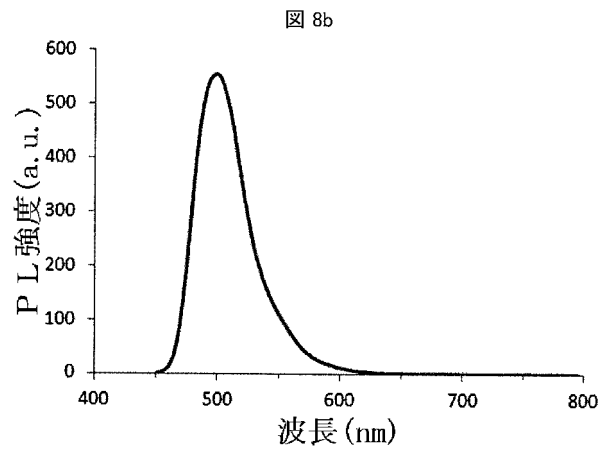
【図 8 a】



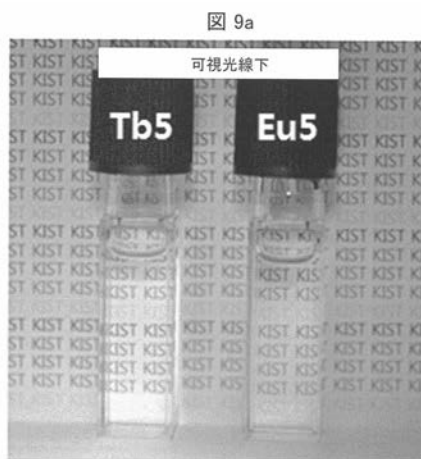
【図 7 o】



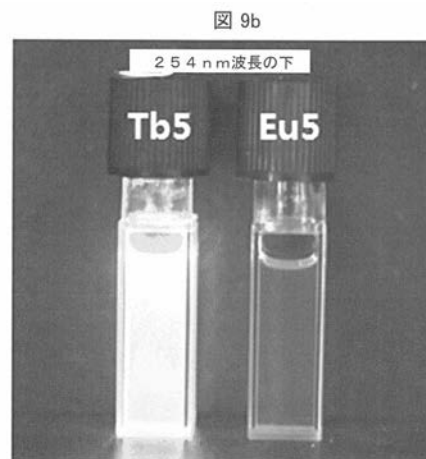
【図 8 b】



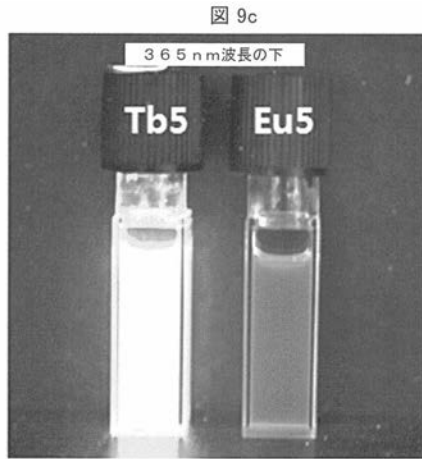
【図 9 a】



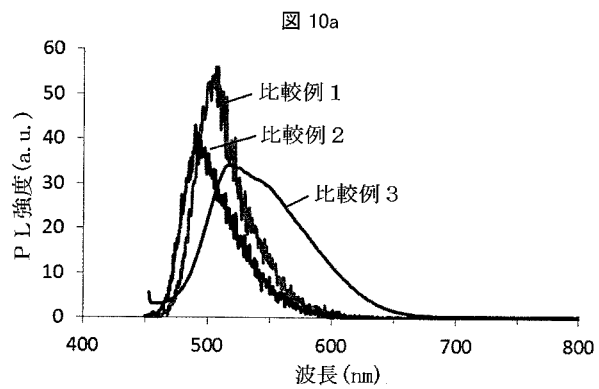
【図 9 b】



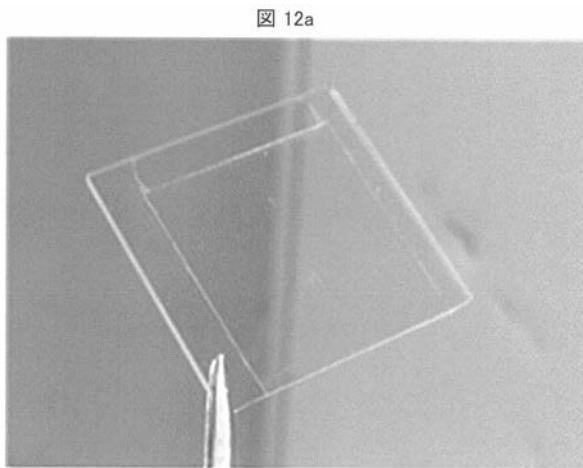
【図 9 c】



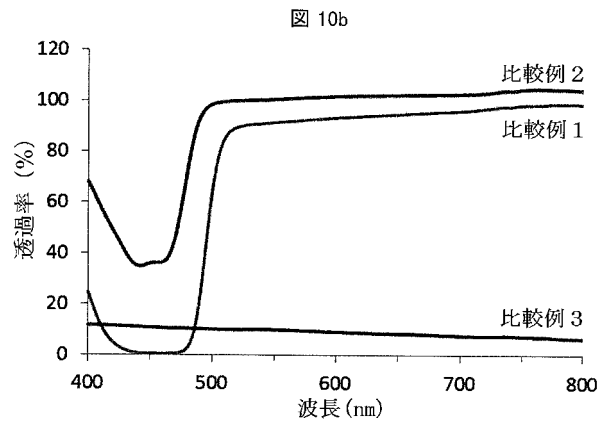
【図 10 a】



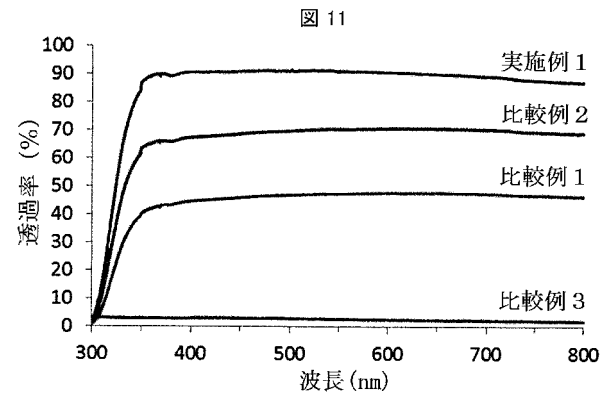
【図 12 a】



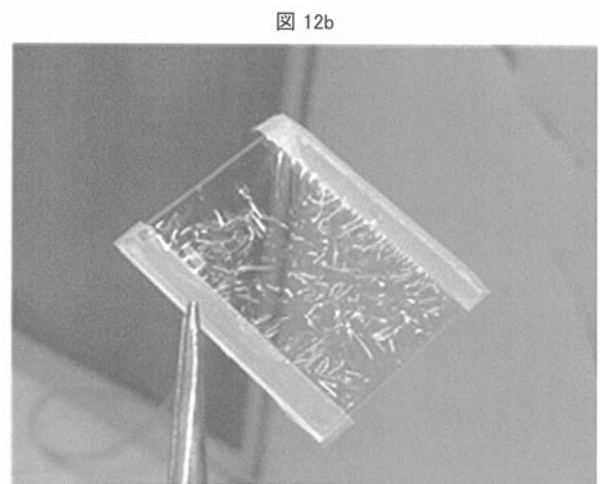
【図 10 b】



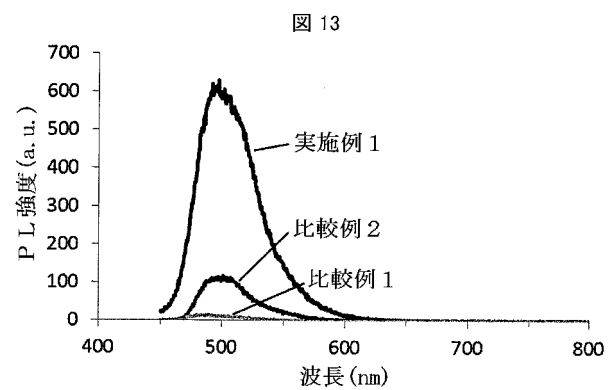
【図 11】



【図 12 b】

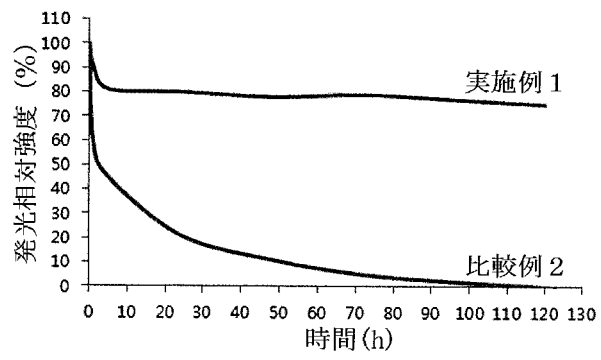


【図 13】



【 図 1 4 】

図 14



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I			テーマコード (参考)		
B 0 5 D 7/24 (2006.01)	B 0 5 D	7/24	3 0 2 Y			
B 3 2 B 9/00 (2006.01)	B 0 5 D	7/24	3 0 3 B			
B 3 2 B 7/02 (2006.01)	B 0 5 D	7/24	3 0 3 E			
	B 3 2 B	9/00	A			
	B 3 2 B	7/02	1 0 3			

(72)発明者 チュン ス, ハン
大韓民国, 4 6 3 - 8 2 5 キョンギ - ド, ソンナム - シ, プンダン - グ, スネ - ドン, 2 1 - 2
パンテオン, 2 6 1 2

(72)発明者 スン ヨン, イ
大韓民国, 4 2 7 - 1 0 0 キョンギ - ド, クァチョン - シ, カリョン - ドン, 4 1 6 - 2

(72)発明者 チョン グ, パク
大韓民国, 4 7 2 - 1 2 0 キョンギ - ド, ナミヤンジュ - シ, ホピョン - ドン, 3 7 1, ライン
グリーン アpartment, 1 0 4 - 1 5 0 1

(72)発明者 トン ウィ, チョン
大韓民国, 1 3 6 - 7 8 4 ソウル, ソンブク - ク, サンウォルゴク - トン, トンア エコヴィル
アpartment, 1 1 1 - 6 0 1

(72)発明者 ボン リョル, ユ
大韓民国, 1 3 5 - 9 7 0 ソウル, カンナム - グ, テチ 2 - ドン, ウンマ アpartment,
3 1 - 6 0 6

F ターム(参考) 2H148 AA05 AA07 AA09 AA25 AA27 AA28
4D075 BB26Z BB42Z BB79Z CA47 CA48 CB06 CB08 DA06 DB04 DB13
DB20 DB31 DC24 EA23 EB42 EB56 EC01 EC02 EC03 EC07
EC10 EC21 EC30 EC37 EC53 EC54
4F100 AA20A AA20B AA20C AB02B AB02H AB04A AB12B AB12H AB13B AB13H
AB14B AB14H AB15B AB15H AB16B AB16H AB17B AB17H AG00A AT00A
BA02 BA03 BA07 BA10B CA02 DE01B DG01A EH46B GB41 JG01B
JL10B JN01B JN28B
4J038 DL161 KA06 KA12 MA06 MA09 NA17 PB08 PC02 PC03 PC08