

(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
2014 年 12 月 31 日(31.12.2014)



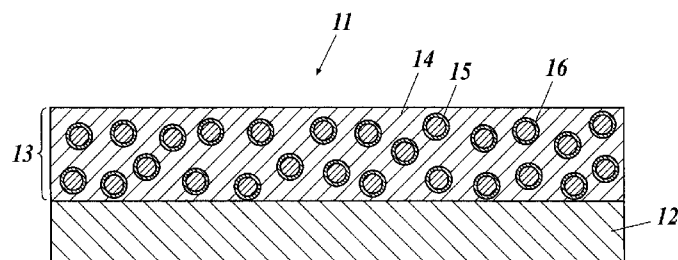
(10) 国際公開番号
WO 2014/208356 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/20 (2006.01) *B32B 27/18* (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) *B82Y 20/00* (2011.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/065688
- (22) 国際出願日: 2014 年 6 月 13 日(13.06.2014)
- (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 2013-132481 2013 年 6 月 25 日(25.06.2013) JP
- (71) 出願人: コニカミノルタ株式会社(KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 高木 宏司(TAKAGI, Hiroshi); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人光陽国際特許事務所(KOYO INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 3 号 東京宝塚ビル 1 7 階 Tokyo (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: OPTICAL FILM AND LIGHT EMITTING DEVICE

(54) 発明の名称: 光学フィルム及び発光デバイス

FIG.1



(57) Abstract: The objective of the present invention is to provide: an optical film which has excellent transparency and is provided with durability that enables suppression of deterioration of semiconductor nanoparticles for a long period of time, said deterioration being caused by oxygen or the like; and a light emitting device which is provided with this optical film. An optical film according to the present invention comprises a base and a semiconductor nanoparticle layer that is provided on the base. This optical film is characterized in that the semiconductor nanoparticle layer contains semiconductor nanoparticles, each of which is covered with a resin, and a polysilazane or modified polysilazane, in which the semiconductor nanoparticles are dispersed and held.

(57) 要約: 本発明の課題は、酸素等による半導体ナノ粒子の劣化を長期にわたって抑制できる耐久性を備え、透明性に優れた光学フィルム及び当該光学フィルムを備えた発光デバイスを提供することである。本発明の光学フィルムは、基材と、当該基材上に設けられた半導体ナノ粒子層とを有する光学フィルムであって、前記半導体ナノ粒子層が、樹脂で被覆された半導体ナノ粒子と、前記半導体ナノ粒子を分散保持するポリシラザン又はポリシラザン改質体を含有することを特徴とする。



WO 2014/208356 A1

明 細 書

発明の名称：光学フィルム及び発光デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、光学フィルム及び発光デバイスに関する。特に、酸素等による半導体ナノ粒子の劣化を長期にわたって抑制できる耐久性を備え、透明性に優れた光学フィルム及び当該光学フィルムを具備した発光デバイスに関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体ナノ粒子は、そのサイズ可変な電子特性から商業的関心が持たれている。半導体ナノ粒子は、例えば、生体標識、太陽光発電、触媒作用、生体撮像、発光ダイオード（Light Emitting Diode、以下、LEDと略記する。）、一般的な空間照明、及び電子発光ディスプレイ等、非常に多岐の分野での利用が期待されている。

[0003] 例えば、半導体ナノ粒子を利用した発光デバイスとしては、LED光を半導体ナノ粒子に照射して発光させることで、液晶表示装置（Liquid Crystal Display、以下、LCDと略記する。）に入射する光の光量を増大させ、当該LCDの輝度を向上させる技術が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。

[0004] ここで、半導体ナノ粒子は酸素に接触すると劣化することが知られており、半導体ナノ粒子が酸素に接触することを防止する手段が種々採用されている。そのような手段としては、例えば、半導体ナノ粒子をバリアー性フィルムや封止材で封止する方法が挙げられるが、このような方法では、酸素遮断性能は確保できるものの、窒素ガス雰囲気下で封止作業を行う必要がある等、製造設備が高価で、かつ高度なものになり、汎用性に劣る。

[0005] これに対し、半導体ナノ粒子自体をシリカやガラスで被覆することによって、半導体ナノ粒子が酸素に接触することを防止する方法が提案されている（例えば、特許文献2及び特許文献3参照。）。

[0006] また、半導体ナノ粒子を無機マトリックス中に分散して、半導体ナノ粒子層を形成する方法が提案されている（例えば、特許文献4参照。）。

[0007] しかしながら、上記従来の技術である半導体ナノ粒子表面をシリカやガラスで覆う方法、又は無機マトリックス中に分散する方法では、酸素遮断性能を得ることはできるが、半導体ナノ粒子のシリカ凝集体が形成されることにより粒径が大きくなることで、層中における分散性が低下し、透明性が低下すること、あるいは外部環境の影響による酸素遮断性能の低下に伴い、輝度が劣化する等、透明性及び耐久性の点で不十分であった。

[0008] 一方、特許文献5では、半導体ナノ粒子を透明樹脂層に分散保持させる方法が提案されている。しかしながら、ここで提案されている方法では、外部環境の影響により酸素遮断性能が低下することにより、輝度が劣化したりする等、耐久性の点で不十分であった。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開2011-202148号公報
特許文献2：国際公開第2007/034877号
特許文献3：特表2013-505347号公報
特許文献4：特開2009-263621号公報
特許文献5：国際公開第2012/132239号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、酸素等による半導体ナノ粒子の劣化を長期にわたって防止することができる耐久性を備え、かつ透明性に優れた光学フィルムと、当該光学フィルムを具備した発光デバイスを提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者は、上記課題に鑑み鋭意検討を進めた結果、半導体ナノ粒子層と

して、ポリシラザン及びポリシラザン改質体から選ばれる少なくとも一種の化合物と、樹脂で被覆された半導体ナノ粒子とを含有させて構成することにより、酸素等による半導体ナノ粒子の劣化を長期間にわたって防止することができる優れた耐久性を備え、更に透明性に優れた光学フィルムが得られることを見出し、本発明に至った。

[0012] すなわち、本発明の上記課題は、下記的手段により解決される。

[0013] 1. 基材と、当該基材上に設けられた半導体ナノ粒子層とを有する光学フィルムであって、

前記半導体ナノ粒子層が、樹脂で被覆された半導体ナノ粒子と、前記半導体ナノ粒子を分散保持するポリシラザン及びポリシラザン改質体から選ばれる少なくとも一種を含有することを特徴とする光学フィルム。

[0014] 2. 前記半導体ナノ粒子層は前記ポリシラザン改質体を含有し、当該ポリシラザン改質体が、前記ポリシラザンに真空紫外線を照射して形成される、酸化ケイ素、窒化ケイ素及び酸窒化ケイ素から選ばれる少なくとも一種を含む化合物であることを特徴とする第1項に記載の光学フィルム。

[0015] 3. 前記半導体ナノ粒子が、コア・シェル構造を有することを特徴とする第1項又は第2項に記載の光学フィルム。

[0016] 4. 前記樹脂が、紫外線硬化樹脂であることを特徴とする第1項から第3項までのいずれか一項に記載の光学フィルム。

[0017] 5. 前記樹脂が、水溶性樹脂であることを特徴とする第1項から第3項までのいずれか一項に記載の光学フィルム。

[0018] 6. 前記半導体ナノ粒子層を2層以上有し、2層以上の当該半導体ナノ粒子層が、それぞれ互いに異なる発光波長を有する半導体ナノ粒子を含有していることを特徴とする第1項から第5項までのいずれか一項に記載の光学フィルム。

[0019] 7. 第1項から第6項までのいずれか一項に記載の光学フィルムを具備していることを特徴とする発光デバイス。

発明の効果

- [0020] 本発明の上記手段により、発光効率に優れ、かつ酸素等による半導体ナノ粒子の劣化を長期にわたって抑制することができる優れた耐久性を備え、かつ透明性に優れた光学フィルム及び当該光学フィルムを具備した発光デバイスを提供することができる。
- [0021] 本発明で規定する構成において、本発明の構成要件であるポリシラザンやポリシラザン改質体は、酸素遮断性だけでなく、酸素吸収性能も有するため、半導体ナノ粒子に接触する酸素を効果的に低減でき、その結果、十分な耐久性（耐酸化性）が確保できているものと推察している。また、ポリシラザンやポリシラザン改質体は、真空紫外線照射等の光照射によって酸素遮断性を更に向上させることができる。
- [0022] 本発明においては、上記のような特性を備えたポリシラザン又はポリシラザン改質体中に、樹脂で被覆された半導体ナノ粒子を含有させることにより、当該半導体ナノ粒子のポリシラザン又はポリシラザン改質体中での分散性が飛躍的に向上し、透明性、発光効率及び耐久性に優れた光学フィルム及び発光デバイスを得ることができたものと推定している。

図面の簡単な説明

- [0023] [図1]本発明の光学フィルムの構成の一例を示す概略断面図
[図2]本発明の半導体ナノ粒子を含有する光学フィルムを具備した発光デバイスの構成の一例を示す概略断面図

発明を実施するための形態

- [0024] 本発明の光学フィルムは、基材と、当該基材上に設けられた半導体ナノ粒子層とを有する光学フィルムであって、前記半導体ナノ粒子層が、樹脂で被覆された半導体ナノ粒子と、前記半導体ナノ粒子（以下、「量子ドット」ともいう。）を分散保持するためのバインダーとして、ポリシラザン及びポリシラザン改質体から選ばれる少なくとも一種の化合物を含有することを特徴とする。この特徴は、請求項 1 から請求項 7 に係る発明に共通する技術的特徴である。
- [0025] 本発明の実施態様としては、本発明の目的とする効果をより発現できる観

点から、前記半導体ナノ粒子層は前記ポリシラザン改質体を含有し、前記ポリシラザン改質体が、前記ポリシラザンに真空紫外線を照射して形成される、酸化ケイ素、窒化ケイ素及び酸窒化ケイ素から選ばれる少なくとも一種を含む化合物であることが、半導体ナノ粒子に対し、より高次の酸素遮断性を得ることができる観点から好ましい。

[0026] また、前記半導体ナノ粒子が、コア・シェル構造を有することが、半導体ナノ粒子の凝集を抑制して、より一層分散性を高めることができ、また、輝度効率を向上させることができる観点からこのましい。

[0027] また、前記樹脂が紫外線硬化樹脂であることが、光学フィルムの製造を容易にすることができる観点から好ましい。

[0028] 前記樹脂が、水溶性樹脂であることが、簡易な製造設備で光学フィルムを容易に製造することができる観点から好ましい。

[0029] また、前記半導体ナノ粒子層が2層以上設けられ、2層以上の当該半導体ナノ粒子層には、それぞれ互いに異なる発光波長を有する半導体ナノ粒子を含有することが、光学フィルムとして、多様の発光を得ることができる観点から好ましい。

[0030] 以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。なお、以下の説明において示す「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

[0031] 《光学フィルムの構成》

本発明の光学フィルムは、基材と、当該基材上に、バインダーとしてポリシラザン及びポリシラザン改質体から選ばれる少なくとも一種の化合物と、粒子表面が樹脂で被覆されている半導体ナノ粒子を当該バインダー中に分散して含有する半導体ナノ粒子層を有する構成であることを特徴としている。

[0032] 図1は、本発明の光学フィルムの構成の一例を示す概略断面図である。

[0033] 図1において、本発明の光学フィルム11は、基材12上に、半導体ナノ粒子層13を積層した構成である。本発明に係る半導体ナノ粒子層13は、バインダーであるポリシラザン又はポリシラザン改質体14中に、表面を樹

脂 1 6 で被覆された半導体ナノ粒子 1 5 が分散された状態で存在している構成である。

[0034] 以下、本発明の光学フィルムを構成する各構成要素の詳細について説明する。

[0035] 《基材》

本発明の光学フィルムに適用可能な基材は、光透過性を備えているものであれば、ガラス、プラスチック等、特に限定はなく用いることができる。透光性を備えた基材として好ましく用いられる材料は、例えば、ガラス、石英、樹脂フィルム等を挙げることができる。特に好ましくは、光学フィルムにフレキシブル性を付与することができる観点から、樹脂フィルムである。

[0036] 本発明でいう基材の光透過性とは、可視光の透過率が 6 0 % 以上であることであり、好ましくは 8 0 % 以上、より好ましくは 9 0 % 以上である。

[0037] 基材の厚さとしては、特に制限されるものではないが、おおむね 1 5 ~ 3 0 0 μm の範囲内であり、好ましくは 1 5 ~ 2 0 0 μm の範囲内であり、さらに好ましくは、1 8 ~ 1 5 0 μm の範囲内である。

[0038] 樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル類、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート（TAC）、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）、セルロースアセテートフタレート、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類又はそれらの誘導体、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン類、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリルあるいはポリアリレート類、アートン（商品名 JSR 社製）あるいはアペル（商品名三井化学社製）といったシ

クロオレフィン系樹脂等が挙げられる。

[0039] また、上記樹脂フィルムの表面には、無機物若しくは有機物、又はその両者からなるガスバリアー膜が形成されていても良い。そのようなガスバリアー膜としては、例えば、J I S K 7 1 2 9 - 1 9 9 2 に準拠した方法で測定される、水蒸気透過度 ($25 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 (90 ± 2) %RH) が $0.01 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下のガスバリアー性膜であることが好ましく、更には、J I S K 7 1 2 6 - 1 9 8 7 に準拠した方法で測定された酸素透過度が、 $1 \times 10^{-3} \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下、水蒸気透過度が、 $1 \times 10^{-5} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下の高ガスバリアー性膜であることがより好ましい。

[0040] ガスバリアー膜を形成する材料としては、水分や酸素等の半導体ナノ粒子に劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を備えた材料であれば良く、例えば、酸化ケイ素、二酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸窒化ケイ素等を用いることができる。更に、ガスバリアー膜の脆弱性を改良する観点から、これら無機層と有機材料からなる有機層との積層構造を持たせることがより好ましい。無機層と有機層の積層順については特に制限はないが、両者を交互に複数層積層させる構成が好ましい。

[0041] ガスバリアー膜の形成方法については、特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法等を用いることができるが、特開2004-68143号公報に記載されているような大気圧プラズマ重合法によるものが好ましい。

[0042] 《半導体ナノ粒子層》

本発明に係る半導体ナノ粒子層は、ポリシラザン及びポリシラザン改質体から選ばれる少なくとも一種の化合物と、樹脂で被覆された半導体ナノ粒子とを含有して構成されている。本発明の光学フィルムでは、本発明に係る半導体ナノ粒子層を少なくとも1層有していることを特徴とするが、当該半導

体ナノ粒子層は、2層以上設けられている構成であっても良い。2層以上の半導体ナノ粒子層を有する場合には、各々の半導体ナノ粒子層には、それぞれ異なる発光波長を有する半導体ナノ粒子が含有されていることが好ましい態様である。

[0043] 半導体ナノ粒子層の形成方法の一つとしては、基材上に、ポリシラザン改質体及び樹脂で被覆された半導体ナノ粒子を含有する半導体ナノ粒子層形成用塗布液を塗布した後、乾燥処理することにより形成する方法を挙げることができる。

[0044] 塗布方法としては、特に制限はなく、従来公知の湿式塗布方式を適宜選択して適用することができる。具体的な湿式方法としては、例えば、スピコート法、ローラーコート法、フローコート法、インクジェット法、スプレーコート法、プリント法、ディップコート法、流延成膜法、バーコート法、グラビア印刷法等が挙げられる。

[0045] また、半導体ナノ粒子層形成用塗布液を調製する際に用いることのできる溶媒としては、例えば、トルエン等、半導体ナノ粒子、ポリシラザン、ポリシラザン改質体等と反応しないものであればいずれの溶媒であっても使用することができる。

[0046] また、半導体ナノ粒子層の他の形成方法としては、基材上に、ポリシラザン及び樹脂で被覆された半導体ナノ粒子を含有する半導体ナノ粒子層形成用塗布液を塗布した後、後述する方法、例えば、エキシマ光の照射等により、ポリシラザンの一部又は全部をポリシラザン改質体とする改質処理を行うことにより、半導体ナノ粒子層を形成する方法を用いることもできる。

[0047] また、半導体ナノ粒子層には、更に樹脂材料が含有されていることが好ましく、特に、紫外線硬化性樹脂、あるいは水溶性樹脂が含有されていることがより好ましい。半導体ナノ粒子層に紫外線硬化性樹脂が含有されている場合、すなわち、半導体ナノ粒子層形成用塗布液に紫外線硬化性樹脂が含有されている場合には、半導体ナノ粒子層形成用塗布液を塗布して形成した塗布層に対し、紫外線照射処理を行う。なお、当該紫外線照射処理は、上記した

ポリシラザンを改質する改質処理を兼ねていても良い。紫外線硬化性樹脂及び水溶性樹脂の詳細については、後述する。

[0048] 半導体ナノ粒子層の層厚としては、特に限定されるものではないが、およそ20～300 μmの範囲内であり、好ましくは50～200 μmの範囲内であり、さらに好ましくは80～140 μmの範囲内である。

[0049] 《半導体ナノ粒子》

本発明の光学フィルムを構成する半導体ナノ粒子層には、その表面が樹脂により被覆されている半導体ナノ粒子が含有されていることが特徴の一つである。すなわち、半導体ナノ粒子は、半導体ナノ粒子層形成用塗布液に含有されているものである。

[0050] 本発明に係る半導体ナノ粒子とは、半導体材料の結晶で構成され、量子閉じ込め効果を有する所定の大きさの粒子をいい、その粒子径が数nm～数十nmの範囲内にある微粒子であり、下記に示す量子ドット効果が得られるものをいう。

[0051] 本発明に係る半導体ナノ粒子の粒子径としては、具体的には1～20 nmの範囲内であることが好ましく、更に好ましくは1～10 nmの範囲内である。

[0052] このような半導体ナノ粒子のエネルギー準位Eは、一般に、プランク定数を「h」、電子の有効質量を「m」、半導体ナノ粒子の半径を「R」としたとき、下式(1)で表される。

[0053] 式(1)

$$E \propto h^2 / m R^2$$

式(1)で示されるように、半導体ナノ粒子のエネルギー準位E(以下、バンドギャップともいう。)は、半導体ナノ粒子の半径「R⁻²」に比例して大きくなり、いわゆる、量子ドット効果が得られる。このように、半導体ナノ粒子の粒子径を制御及び規定することによって、半導体ナノ粒子のバンドギャップ値を制御することができる。すなわち、半導体ナノ粒子の粒子径を制御及び規定することにより、通常の原子にはない多様性を付与させること

ができる。そのため、光によって励起させたり、光を所望の波長の光に変換して出射させたりすることができる。本発明では、このような発光性の半導体ナノ粒子材料を、「半導体ナノ粒子」又は量子ドットと定義する。

[0054] 半導体ナノ粒子の平均粒子径は、上述したように、数 nm～数十 nm の範囲内であるが、それぞれ目的とする発光色に対応する平均粒子径に設定する。例えば、赤色発光を得たい場合には、半導体ナノ粒子の平均粒子径としては 3.0～20 nm の範囲内に設定することが好ましく、緑色発光を得たい場合には、半導体ナノ粒子の平均粒子径を 1.5～10 nm の範囲内に設定することが好ましく、青色発光を得たい場合には、半導体ナノ粒子の平均粒子径を 1.0～3.0 nm の範囲内に設定することが好ましい。

[0055] 本発明に係る半導体ナノ粒子の平均粒子径の測定方法としては、公知の方法を用いることができる。例えば、透過型電子顕微鏡（TEM）により半導体ナノ粒子の粒子観察を行い、そこから粒子径分布の数平均粒子径として求める方法や、原子間力顕微鏡（AFM）を用いて平均粒子径を求める方法、動的光散乱法による粒径測定装置、例えば、マルバーン社製、「ゼータサイザーナノシリーズ ゼータサイザーナノ ZS」を用いて測定する方法等を挙げることができる。その他にも、X線小角散乱法により得られたスペクトルから半導体ナノ粒子の粒子径分布シミュレーション計算を用いて粒子径分布を導出する方法などが挙げられるが、本発明においては、原子間力顕微鏡（AFM）を用いて平均粒子径を求める方法が好ましい。

[0056] また、本発明に係る半導体ナノ粒子においては、平均アスペクト比（長軸径／短軸径）の値が、1.0～2.0 の範囲内であることが好ましく、より好ましくは 1.0～1.7 の範囲内である。本発明に係る半導体ナノ粒子に係る平均アスペクト比（長軸径／短軸径）は、例えば、原子間力顕微鏡（AFM）を用いて、長軸径及び短軸径を測定して求めることができる。なお、測定する粒子個数としては 300 個以上とし、その平均値を算出して求める。

[0057] 半導体ナノ粒子の添加量は、半導体ナノ粒子層の全構成物質を 100 質量

部％としたとき、0.01～50質量％の範囲内であることが好ましく、0.5～30質量％の範囲内であることがより好ましく、2.0～25質量％の範囲内であることが最も好ましい。添加量が0.01質量％以上であれば、十分な輝度効率を得ることができ、50質量％以下であれば、適度な半導体ナノ粒子の粒子間距離を維持でき、量子サイズ効果を十分に発現させることができる。

[0058] (1) 半導体ナノ粒子の調製

〈1. 1：半導体ナノ粒子の構成材料〉

本発明に係る半導体ナノ粒子の構成材料としては、例えば、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ等の周期表第14族元素の単体、リン（黒リン）等の周期表第15族元素の単体、セレン、テルル等の周期表第16族元素の単体が挙げられる。

[0059] また、炭化ケイ素（SiC）等の複数の周期表第14族元素からなる化合物、例えば、酸化スズ（IV）（ SnO_2 ）、硫化スズ（II、IV）（ Sn(II)Sn(IV)S_3 ）、硫化スズ（IV）（ SnS_2 ）、硫化スズ（II）（ SnS ）、セレン化スズ（II）（ SnSe ）、テルル化スズ（II）（ SnTe ）、硫化鉛（II）（ PbS ）、セレン化鉛（II）（ PbSe ）、テルル化鉛（II）（ PbTe ）等の周期表第14族元素と周期表第16族元素との化合物、窒化ホウ素（BN）、リン化ホウ素（BP）、ヒ化ホウ素（BAs）、窒化アルミニウム（AlN）、リン化アルミニウム（AlP）、ヒ化アルミニウム（AlAs）、アンチモン化アルミニウム（AlSb）、窒化ガリウム（GaN）、リン化ガリウム（GaP）、ヒ化ガリウム（GaAs）、アンチモン化ガリウム（GaSb）、窒化インジウム（InN）、リン化インジウム（InP）、ヒ化インジウム（InAs）、アンチモン化インジウム（InSb）等の周期表第13族元素と周期表第15族元素との化合物（あるいはII-V族化合物半導体）、硫化アルミニウム（ Al_2S_3 ）、セレン化アルミニウム（ Al_2Se_3 ）、硫化ガリウム（ Ga_2S_3 ）、セレン化ガリウム（ Ga_2Se_3 ）、テルル化ガリウム（ Ga_2Te_3 ）、酸化インジウム（ In_2O_3 ）

)、硫化インジウム (In_2S_3)、セレン化インジウム (In_2Se_3)、テルル化インジウム (In_2Te_3) 等の周期表第 13 族元素と周期表第 16 族元素との化合物、塩化タリウム (I) (TlCl)、臭化タリウム (I) (TlBr)、ヨウ化タリウム (I) (TlI) 等の周期表第 13 族元素と周期表第 17 族元素との化合物等が挙げられる。

[0060] 更に、酸化亜鉛 (ZnO)、硫化亜鉛 (ZnS)、セレン化亜鉛 (ZnSe)、テルル化亜鉛 (ZnTe)、酸化カドミウム (CdO)、硫化カドミウム (CdS)、セレン化カドミウム (CdSe)、テルル化カドミウム (CdTe)、硫化水銀 (HgS)、セレン化水銀 (HgSe)、テルル化水銀 (HgTe) 等の周期表第 12 族元素と周期表第 16 族元素との化合物 (あるいは II-VI 族化合物半導体)、硫化ヒ素 (III) (As_2S_3)、セレン化ヒ素 (III) (As_2Se_3)、テルル化ヒ素 (III) (As_2Te_3)、硫化アンチモン (III) (Sb_2S_3)、セレン化アンチモン (III) (Sb_2Se_3)、テルル化アンチモン (III) (Sb_2Te_3)、硫化ビスマス (III) (Bi_2S_3)、セレン化ビスマス (III) (Bi_2Se_3)、テルル化ビスマス (III) (Bi_2Te_3) 等の周期表第 15 族元素と周期表第 16 族元素との化合物、酸化銅 (I) (Cu_2O)、セレン化銅 (I) (Cu_2Se) 等の周期表第 11 族元素と周期表第 16 族元素との化合物が挙げられる。

[0061] 更に、塩化銅 (I) (CuCl)、臭化銅 (I) (CuBr)、ヨウ化銅 (I) (CuI)、塩化銀 (AgCl)、臭化銀 (AgBr) 等の周期表第 11 族元素と周期表第 17 族元素との化合物、酸化ニッケル (II) (NiO) 等の周期表第 10 族元素と周期表第 16 族元素との化合物、酸化コバルト (II) (CoO)、硫化コバルト (II) (CoS) 等の周期表第 9 族元素と周期表第 16 族元素との化合物、四酸化三鉄 (Fe_3O_4)、硫化鉄 (II) (FeS) 等の周期表第 8 族元素と周期表第 16 族元素との化合物、酸化マンガン (II) (MnO) 等の周期表第 7 族元素と周期表第 16 族元素との化合物、硫化モリブデン (IV) (MoS_2)、酸化タングステン (IV) (WO_2) 等の周期表第 6 族元素と周期表第 16 族元素との化合物、酸化バナジウム (I

I) (VO)、酸化バナジウム(IV) (VO₂)、酸化タンタル(V) (Ta₂O₅)等の周期表第5族元素と周期表第16族元素との化合物、酸化チタン(TiO₂、Ti₂O₅、Ti₂O₃、Ti₅O₉等)等の周期表第4族元素と周期表第16族元素との化合物、硫化マグネシウム(MgS)、セレン化マグネシウム(MgSe)等の周期表第2族元素と周期表第16族元素との化合物、酸化カドミウム(II)クロム(III) (CdCr₂O₄)、セレン化カドミウム(II)クロム(III) (CdCr₂Se₄)、硫化銅(II)クロム(III) (CuCr₂S₄)、セレン化水銀(II)クロム(III) (HgCr₂Se₄)等のカルコゲンスピネル類、バリウムチタネート(BaTiO₃)等が挙げられる。

[0062] 本発明においては、SnS₂、SnS、SnSe、SnTe、PbS、PbSe、PbTe等の周期表第14族元素と周期表第16族元素との化合物、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、InSb等のIII-V族化合物半導体、Ga₂O₃、Ga₂S₃、Ga₂Se₃、Ga₂Te₃、In₂O₃、In₂S₃、In₂Se₃、In₂Te₃等の周期表第13族元素と周期表第16族元素との化合物、ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdO、CdS、CdSe、CdTe、HgO、HgS、HgSe、HgTe等のII-VI族化合物半導体、As₂O₃、As₂S₃、As₂Se₃、As₂Te₃、Sb₂O₃、Sb₂S₃、Sb₂Se₃、Sb₂Te₃、Bi₂O₃、Bi₂S₃、Bi₂Se₃、Bi₂Te₃等の周期表第15族元素と周期表第16族元素との化合物、MgS、MgSe等の周期表第2族元素と周期表第16族元素との化合物が好ましく、中でも、Si、Ge、GaN、GaP、InN、InP、Ga₂O₃、Ga₂S₃、In₂O₃、In₂S₃、ZnO、ZnS、CdO、CdSがより好ましい。

[0063] これらの物質は、毒性の高い陰性元素を含まないので、耐環境汚染性や生物への安全性に優れており、また、可視光領域で純粋なスペクトルを安定して得ることができるので、発光デバイスの形成に有利である。これらの材料のうちでも、特に、CdSe、ZnSe、CdSは、発光の安定性の点で好

ましい。一方、発光効率、高屈折率、安全性、経済性の観点からは、ZnO、ZnSの半導体ナノ粒子が好ましい。また、上記の材料は、1種で用いるものであっても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

[0064] なお、上述した各半導体ナノ粒子には、必要に応じて微量の各種元素を不純物としてドーピングすることができる。このようなドーピング物質を添加することにより、発光特性を大きく向上させることができる。

[0065] 本発明でいう発光波長(バンドギャップ)とは、無機物である半導体ナノ粒子の場合は、価電子帯と伝導帯とのエネルギー差が、半導体ナノ粒子におけるバンドギャップ(eV)であり、発光波長(nm) = 1240 / バンドギャップ(eV) で表される。

[0066] 半導体ナノ粒子のバンドギャップ(eV)は、Taucプロットを用いて測定することができる。

[0067] バンドギャップ(eV)の光科学的測定方法の一つであるTaucプロットについて説明する。

[0068] 以下に、Taucプロットを用いたバンドギャップ(E_0)の測定原理を示す。

[0069] 半導体材料の長波長側の光学吸収端近傍で、比較的吸収の大きい領域において、光吸収係数 α と光エネルギー $h\nu$ （ただし、 h はプランク常数、 ν は振動数）、及びバンドギャップエネルギー E_0 の間には、下式(A)で示す関係が成り立つと考えられている。ただし、 B は定数を表す。

[0070] 式(A)

$$\alpha h\nu = B (h\nu - E_0)^2$$

したがって、吸収スペクトルを測定し、そこから $(\alpha h\nu)$ の0.5乗に対して $h\nu$ をプロット、いわゆる、Taucプロットし、直線区間を外挿した $\alpha = 0$ における $h\nu$ の値が、求めようとする半導体ナノ粒子のバンドギャップエネルギー E_0 となる。

[0071] なお、半導体ナノ粒子の場合は、吸収と発光のスペクトルの差異(ストークスシフト)が小さく、また波形もシャープであるため、簡便には発光スペ

クトルの極大波長をバンドギャップの指標として用いることもできる。

[0072] また、他の方法として、これら有機機能材料及び無機機能材料のエネルギー準位を見積もる方法としては、走査型トンネル分光法、紫外線光電子分光法、X線光電子分光法、オージェ電子分光法により求められるエネルギー準位から求める方法及び光学的にバンドギャップを見積もる方法が挙げられる。

[0073] 半導体ナノ粒子の表面は、無機物の被覆層又は有機配位子で構成された被膜で被覆されたものであるのが好ましい。すなわち、半導体ナノ粒子の表面は、半導体ナノ粒子材料で構成されたコア領域と、無機物の被覆層又は有機配位子で構成されたシェル領域とを有するコア・シェル構造を有するものであるのが好ましい。

[0074] このコア・シェル構造は、少なくとも2種類の化合物で形成されていることが好ましく、2種類以上の化合物でグラジエント構造（傾斜構造）を形成していても良い。これにより、塗布液中における半導体ナノ粒子の凝集を効果的に防止することができ、半導体ナノ粒子の分散性を向上させることができるとともに、輝度効率が向上し、本発明の光学フィルムを用いた発光デバイスを連続駆動させた場合に、色ズレの発生を抑制することができる。また、被覆層（シェル領域）の存在により、安定した発光特性を得ることができる。

[0075] また、半導体ナノ粒子の表面が被膜層（シェル領域）で被覆されていることにより、後述するような表面修飾剤を半導体ナノ粒子の表面近傍に確実に担持させることができる。

[0076] 被膜層（シェル領域）の厚さは、特に限定されないが、0.1～10 nmの範囲内であることが好ましく、0.1～5 nmの範囲内であることがより好ましい。

[0077] 一般に、半導体ナノ粒子は、その平均粒子径により発光色を制御することができ、被膜層の厚さが上記範囲内の値であれば、被膜の厚さが原子数個分に相当する厚さから半導体ナノ粒子1個に満たない厚さであり、半導体ナノ

粒子を高密度で充填することができ、十分な発光量が得られる。また、被膜の存在により、お互いのコア粒子の粒子表面に存在する欠陥、ダングリングボンドへの電子トラップによる非発光の電子エネルギーの転移を抑制でき、量子効率の低下を抑えることができる。

[0078] 〈1. 2：半導体ナノ粒子の製造方法〉

半導体ナノ粒子の製造方法としては、従来行われている公知の任意の方法を用いることができる。また、また、Aldrich社、Crystalplex社、NNーラボズ社等から市販品として購入することもできる。

[0079] 例えば、高真空環境下での製造方法としては、分子ビームエピタキシー法、CVD法等が挙げられ、液相製造方法としては、原料水溶液を、例えば、nーヘプタン、nーオクタン、イソオクタン等のアルカン類、又はベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等の非極性有機溶媒中の逆ミセルとして存在させ、この逆ミセル相中にて結晶成長させる逆ミセル法、熱分解性原料を高温の液相有機媒体に注入して結晶成長させるホットソープ法、更に、ホットソープ法と同様に、酸塩基反応を駆動力として比較的低い温度で結晶成長を伴う溶液反応法等が挙げられる。これらの製造方法から任意の方法を適用することができるが、中でも、液相製造方法が好ましい。

[0080] なお、液相製造方法による半導体ナノ粒子の合成において、表面に存在する有機表面修飾剤を、初期表面修飾剤という。例えば、ホットソープ法における初期表面修飾剤の例としては、トリアルキルホスフィン類、トリアルキルホスフィンオキシド類、アルキルアミン類、ジアルキルスルホキシド類、アルカンホスホン酸等が挙げられる。これらの初期表面修飾剤は、交換反応により下記の機能性の表面修飾剤に交換することが好ましい。

[0081] 具体的には、例えば、前述したホットソープ法により得られるトリオクチルホスフィンオキシド等の初期表面修飾剤は、機能性の表面修飾剤を含有する液相中で行う交換反応により、下記の（2）で示す機能性の表面修飾剤と交換することが可能である。

[0082] （2）機能性の表面修飾剤

本発明に係る半導体ナノ粒子においては、その表面が樹脂により被覆されていることを特徴とするが、樹脂で被覆する前に、半導体ナノ粒子に表面修飾剤を付与してもよい。

[0083] 半導体ナノ粒子の表面近傍に、表面修飾剤を付着させることにより、半導体ナノ粒子層形成用塗布液中における半導体ナノ粒子の分散安定性を優れたものとすることができる。また、半導体ナノ粒子の製造時において、半導体ナノ粒子表面に表面修飾剤を付着させることにより、形成される半導体ナノ粒子の形状が真球度の高いものとなり、また、半導体ナノ粒子の粒子径分布を狭く抑えられるため、特に優れたものとすることができる。

[0084] 本発明で適用可能な機能性の表面修飾剤としては、半導体ナノ粒子の表面に直接付着したものであっても良いし、シェルを介して付着したもの、すなわち、表面修飾剤が直接付着するのはシェルで、半導体ナノ粒子のコア部には接触していないものであっても良い。

[0085] 機能性の表面修飾剤の具体例としては、

1) ポリオキシエチレンアルキルエーテル類：例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等、

2) トリアルキルホスフィン類：例えば、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリヘキシルホスフィン、トリオクチルホスフィン等、

3) ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類：例えば、ポリオキシエチレン n -オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン n -ノニルフェニルエーテル等、

4) 第3級アミン類：例えば、トリ (n -ヘキシル) アミン、トリ (n -オクチル) アミン、トリ (n -デシル) アミン等、

5) 有機リン化合物：例えば、トリプロピルホスフィンオキシド、トリブチルホスフィンオキシド、トリヘキシルホスフィンオキシド、トリオクチルホスフィンオキシド、トリデシルホスフィンオキシド等、

6) ポリエチレングリコールジエステル類：例えば、ポリエチレングリコ

ールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等、

7) 有機窒素化合物：例えば、ピリジン、ルチジン、コリジン、キノリン類の含窒素芳香族化合物等、

8) アミノアルカン類：例えば、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、テトラデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン等、

9) ジアルキルスルフィド類：例えば、ジブチルスルフィド等、

10) ジアルキルスルホキシド類：例えば、ジメチルスルホキシドやジブチルスルホキシド等、

11) 有機硫黄化合物：例えば、チオフェン等の含硫黄芳香族化合物等、

12) 高級脂肪酸：例えば、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸等、

13) その他；アルコール類、ソルビタン脂肪酸エステル類、脂肪酸変性ポリエステル類、3級アミン変性ポリウレタン類、ポリエチレンイミン類等、

が挙げられるが、半導体ナノ粒子が後述するような方法で調製されるものである場合、表面修飾剤としては、高温液相において半導体ナノ粒子の微粒子に配位して、安定化する物質であるのが好ましく、具体的には、上記2) トリアルキルホスフィン類、4) 第3級アミン類、5) 有機リン化合物、7) 有機窒素化合物、8) アミノアルカン類、9) ジアルキルスルフィド類、10) ジアルキルスルホキシド類、11) 有機硫黄化合物、12) 高級脂肪酸、アルコール類が好ましい。このような表面修飾剤を用いることにより、塗布液中における半導体ナノ粒子の分散性を特に優れたものとすることができる。また、半導体ナノ粒子の製造時において形成される半導体ナノ粒子の形状をより真球度の高いものとし、半導体ナノ粒子の粒度分布をよりシャープなものとすることができる。

[0086] また、本発明においては、後述するポリシラザンを表面修飾剤として用いることもできる。

[0087] 本発明においては、半導体ナノ粒子のサイズ（平均粒子径）としては、1～20 nmの範囲内であることが好ましい。本発明でいう半導体ナノ粒子のサイズとは、半導体ナノ粒子材料で構成されたコア領域と、不活性な無機物の被覆層又は有機配位子で構成されたシェル領域及び表面修飾剤で構成されるトータルのサイズを表す。表面修飾剤やシェルが含まれない場合は、それを含まないサイズを表す。

[0088] （3）半導体ナノ粒子の被覆に用いる樹脂成分

本発明に係る半導体ナノ粒子においては、その表面が樹脂により被覆されていることを特徴とし、更には、樹脂が透明樹脂であることが好ましい態様である。本発明に係る樹脂で被覆する半導体ナノ粒子としては、その表面に前記表面修飾剤を有している状態でも、全く有していない状態のいずれであっても良い。

[0089] 本発明でいう透明樹脂は、光透過性を有する樹脂を意味し、より具体的には、可視光の透過率が60%以上であることであり、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上である。従って、本発明でいう透明樹脂とは、可視光領域において上記透過率を有する樹脂であり、本発明に係る半導体ナノ粒子表面を被覆する透明樹脂としては、上記条件を満たすものであれば制限はないが、特に、紫外線硬化性樹脂、又は水溶性樹脂であることが好ましい。

[0090] 以下、本発明に係る樹脂として好適な紫外線硬化性樹脂及び水溶性樹脂の詳細について説明する。

[0091] 〈3. 1：紫外線硬化性樹脂〉

本発明において、半導体ナノ粒子表面が紫外線硬化性樹脂により被覆されていることが好ましい態様の一つである。

[0092] 本発明に適用可能な紫外線硬化性樹脂としては、例えば、紫外線硬化型ウレタンアクリレート系樹脂、紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂、紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂、紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂等のラジカル重合性樹脂、又は紫外線硬化型エポキシ樹脂等

のカチオン重合性樹脂が好ましく用いられる。中でもラジカル重合性樹脂である紫外線硬化型アクリレート系樹脂が好ましい。

[0093] 紫外線硬化型ウレタンアクリレート系樹脂は、一般にポリエステルポリオールにイソシアネートモノマー、又はプレポリマーを反応させて得られた生成物に、さらに2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（以下、アクリレートにはメタクリレートを包含するものとしてアクリレートのみを表示する）、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等のヒドロキシ基を有するアクリレート系のモノマーを反応させることによって容易に得ることができる。例えば、特開昭59-151110号公報に記載のものを用いることができる。具体的には、ユニディック17-806（DIC株式会社製）100部とコロネートL（日本ポリウレタン株式会社製）1部との混合物等が好ましく用いられる。

[0094] 紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂としては、一般にポリエステルポリオールに2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシアクリレート系のモノマーを反応させると容易に形成されるものを挙げることができる。例えば、特開昭59-151112号公報に記載のものを用いることができる。

[0095] 紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂の具体例としては、エポキシアクリレートをオリゴマーとし、これに反応性希釈剤、光重合開始剤を添加し、反応させて生成するものを挙げることができる。例えば、特開平1-105738号公報に記載のものを用いることができる。

[0096] 紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂の具体例としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等を挙げることができる。

[0097] なお、本発明においては、メチルメタクリレート又はラウリルメタクリレートを、紫外線を用いて重合したポリメチルメタクリレート、ポリラウリル

メタクリレートも、本発明に係る紫外線硬化型樹脂として分類する。

[0098] これら紫外線硬化性樹脂の形成に用いる光重合開始剤としては、具体的には、ベンゾイン及びその誘導体、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、 α -アミロキシムエステル、チオキサントン等及びこれらの誘導体を挙げることができる。光増感剤と共に使用しても良い。上記光重合開始剤も光増感剤として使用できる。また、エポキシアクリレート系の光重合開始剤を使用する際、*n*-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリー*n*-ブチルホスフィン等の増感剤を用いることができる。紫外線硬化樹脂組成物に用いられる光重合開始剤また光増感剤は、該組成物100質量部あたり0.1～15質量部の範囲内であり、好ましくは1～10質量部の範囲内である。

[0099] 本発明において、本発明に係る半導体ナノ粒子表面に樹脂を被覆させる際の樹脂の被覆率としては、特に制限はないが、樹脂で被覆された半導体ナノ粒子の全質量を100質量%としたとき、被覆する樹脂の比率としては、5～50質量%の範囲内であることが好ましく、より好ましくは10～35質量%の範囲内であり、さらに好ましくは、15～30質量%の範囲内である。

[0100] また、本発明に係る半導体ナノ粒子表面に、紫外線硬化性樹脂等の樹脂を被覆させる方法としては、半導体ナノ粒子を含有する溶液中に紫外線硬化性樹脂を添加しながら、半導体ナノ粒子表面に紫外線硬化性樹脂を被覆させ、次いで、紫外線硬化性樹脂を被覆した半導体ナノ粒子に紫外線照射によるUV硬化処理を施して、半導体ナノ粒子表面に樹脂を形成する方法、あるいは半導体ナノ粒子表面に、紫外線硬化性樹脂をスプレーコーター等の噴霧方式の湿式塗布装置を用いて付与した後、UV照射処理を施す方法、あるいは半導体ナノ粒子が存在する溶液中で、溶液重合法により粒子表面に紫外線硬化性樹脂を被覆させた後、UV硬化処理を施して樹脂で被覆した半導体ナノ粒子を調製する方法等を挙げることができる。

[0101] 本発明において、本発明に係る半導体ナノ粒子表面に樹脂が被覆されてい

るか否かの確認方法としては、調製した樹脂を被覆した半導体ナノ粒子を、例えば、日立ハイテクノロジーズ製 集束イオンビーム（F B－2 0 0 0 A）により断面加工を行い、粒子中心付近を通る面を切り出す。次いで、露出させた中心線切断面を電子顕微鏡により観察することにより、被覆樹脂の有無、被覆されている樹脂層の厚さ、粒子全体に対する被覆した樹脂の比率を求めることができる。

[0102] また、他の方法としては、同じく、日立ハイテクノロジーズ製 集束イオンビーム（F B－2 0 0 0 A）により断面加工を行い、粒子中心付近を通る面を切り出す。そして、切断面より、日立ハイテクノロジーズ製 S T E M－E D X（H D－2 0 0 0）を使用して元素分析を行い、樹脂成分と半導体ナノ粒子の成分との組成分布を測定することによっても求めることができる。

[0103] U V硬化処理に適用する光源としては、紫外線を発生する光源であれば制限なく使用できる。例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等を用いることができる。照射条件はそれぞれの照射光源によって異なるが、紫外線の照射量は、通常 $5 \sim 500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の範囲内であり、好ましくは $5 \sim 150 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の範囲内である。

[0104] 〈3. 2：水溶性樹脂〉

本発明においては、半導体ナノ粒子を被覆する樹脂として水溶性樹脂を用いることも好ましい態様である。

[0105] 本発明に適用可能な水溶性樹脂としては、特に制限されないが、ポリビニルアルコール系樹脂、ゼラチン、セルロース類、増粘多糖類、及び反応性官能基を有する樹脂を用いることができる。これらのうち、ポリビニルアルコール系樹脂を用いることが好ましい。なお、本発明でいう水溶性とは、水媒体に対し、1質量%以上、好ましくは3質量%以上が溶解する化合物を意味する。

[0106] 本発明で好ましく用いられるポリビニルアルコール系樹脂としては、例え

ば、ポリ酢酸ビニルを加水分解して得られる通常のポリビニルアルコール（未変性ポリビニルアルコール）の他に、末端をカチオン変性したカチオン変性ポリビニルアルコール、アニオン性基を有するアニオン変性ポリビニルアルコール、アクリル等で変性した変性ポリビニルアルコール、反応型ポリビニルアルコール（例えば、日本合成社製「ゴーセファイマーZ」）、酢酸ビニル系樹脂（例えば、（株）クラレ製「エクセバール」）も含まれる。これらのポリビニルアルコール系樹脂は、重合度や変性の種類などが異なる2種類以上を併用することもできる。また、シラノール基を有するシラノール変性ポリビニルアルコール（例えば、（株）クラレ製「R-1130」）等を併用することもできる。

[0107] カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開昭61-10483号公報に記載されているような、第一級～第三級アミノ基や第四級アンモニウム基を上記ポリビニルアルコールの主鎖又は側鎖中に有するポリビニルアルコールであり、カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体と酢酸ビニルとの共重合体をケン化することにより得られる。

[0108] アニオン変性ポリビニルアルコールは、例えば、特開平1-206088号公報に記載されているようなアニオン性基を有するポリビニルアルコール、特開昭61-237681号公報及び同63-307979号公報に記載されているような、ビニルアルコールと水溶性基を有するビニル化合物との共重合体及び特開平7-285265号公報に記載されているような水溶性基を有する変性ポリビニルアルコールが挙げられる。

[0109] また、ノニオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開平7-9758号公報に記載されているようなポリアルキレンオキサイド基をビニルアルコールの一部に付加したポリビニルアルコール誘導体、特開平8-25795号公報に記載されている疎水性基を有するビニル化合物とビニルアルコールとのブロック共重合体等が挙げられる。ポリビニルアルコールは、重合度や変性の種類などが異なる2種類以上を併用することもできる。

[0110] また、酢酸ビニル系樹脂として、エクセバール（商品名：（株）クラレ製

）やニチゴーGポリマー（商品名：日本合成化学工業（株）製）などが挙げられる。

[0111] 上記ポリビニアルアルコール系樹脂の重合度は、1500～7000の範囲内であることが好ましく、2000～5000の範囲内であることがより好ましい。重合度が1500以上であると、屈折率層の形成時における塗布膜のひび割れ耐性が良くなることから好ましい。一方、重合度が7000以下であると、屈折率層の形成時における塗布液が安定することから好ましい。

[0112] 本発明に係る半導体ナノ粒子表面に、水溶性樹脂等の樹脂を被覆させる方法としては、半導体ナノ粒子を、水溶性樹脂を含む溶液中に、真空下で一定時間浸漬させることにより、形成することができる。

[0113] 〈3. 3：その他の樹脂〉

なお、半導体ナノ粒子を被覆する樹脂としては、その他には、例えば、ポリメタクリル酸メチル樹脂（PMMA；Poly（methyl methacrylate））等の熱可塑性樹脂であっても良いし、アクリルポリオールとイソシアネートプレポリマーとからなる熱硬化性ウレタン樹脂、フェノール樹脂、尿素メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂等の熱硬化性樹脂であっても良い。

[0114] 《ポリシラザン及びポリシラザン改質体》

本発明の光学フィルムにおいては、構成する半導体ナノ粒子層が、ポリシラザン及びポリシラザン改質体のうち少なくとも一種の化合物を含有していることを特徴とする。

[0115] ポリシラザン改質体は、ポリシラザンに対し改質処理を施すことによって生成され、酸化ケイ素、窒化ケイ素及び酸窒化ケイ素から選ばれる少なくとも一種を含む化合物であることが好ましい。

[0116] ここで、ポリシラザンは、半導体ナノ粒子層形成用塗布液中に半導体ナノ粒子とともに分散されていても良いし、あらかじめ半導体ナノ粒子をポリシラザンで被覆し、当該粒子が半導体ナノ粒子層形成用塗布液中に分散されて

いても良い。なお、本発明において、被覆とは、半導体ナノ粒子の表面を覆っていることをいうが、半導体ナノ粒子の表面のうち、全部を覆っているものでなくとも良く、一部を覆っているものであっても良い。この条件を満たしているか否かは、樹脂を被覆した半導体ナノ粒子の構造を前記の確認方法により分析することにより判定することができる。

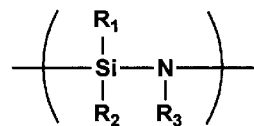
半導体ナノ粒子層中に、ポリシラザン及びポリシラザン改質体のうち少なくとも一種の化合物が含有されていることにより、半導体ナノ粒子が酸素等に接触することを長期に亘って抑制できる耐久性を付与することができ、更に、透明性の高い層とすることができる。

[0117] (1) ポリシラザンの構成材料

本発明でいう「ポリシラザン」とは、ケイ素－窒素結合を持つポリマーで、 $\text{Si}-\text{N}$ 、 $\text{Si}-\text{H}$ 、 $\text{N}-\text{H}$ 等からなる SiO_2 、 Si_3N_4 及び両方の中間固溶体 SiO_xN_y 等のセラミック前駆体無機ポリマーである。ポリシラザン及びポリシラザン誘導体は、下記一般式(1)で表される構造を有する化合物である。

[0118] [化1]

一般式(I)



[0119] 基材の平面性を損なわないように塗布するためには、特開平8-112879号公報に記載されているように比較的低温でセラミック化してシリカに変性するものが良い。

[0120] 一般式(1)中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基又はアルコキシ基等を表す。

[0121] 得られる層の緻密性の観点からは、 R_1 、 R_2 及び R_3 の全てが水素原子であるパーヒドロポリシラザン(PHPS)が特に好ましい。

[0122] 一方、そのSiと結合する水素部分の一部がアルキル基等で置換されたオルガノポリシラザンは、メチル基等のアルキル基を有することにより下地基材との接着性が改善され、かつ硬くてもろいポリシラザンによるセラミック膜に靱性を持たせることができ、より（平均）膜厚を厚くした場合でもクラックの発生が抑えられる利点がある。用途に応じて適宜、これらパーヒドロポリシラザンとオルガノポリシラザンを選択して良く、混合して使用することもできる。

[0123] パーヒドロポリシラザンは直鎖構造と6及び8員環を中心とする環構造が存在した構造と推定されている。その分子量は数平均分子量（ M_n ）で約600～2000程度（ポリスチレン換算）であり、液体又は固体の物質であり、分子量により異なる。これらは有機溶媒に溶解した溶液状態で市販されており、市販品をそのままポリシラザン含有液として使用することができる。

[0124] 低温でセラミック化するポリシラザンの別の例としては、上記一般式（I）で示されるポリシラザンにケイ素アルコキシドを反応させて得られるケイ素アルコキシド付加ポリシラザン（例えば、特開平5-238827号公報参照）、グリシドールを反応させて得られるグリシドール付加ポリシラザン（例えば、特開平6-122852号公報参照）、アルコールを反応させて得られるアルコール付加ポリシラザン（例えば、特開平6-240208号公報参照）、金属カルボン酸塩を反応させて得られる金属カルボン酸塩付加ポリシラザン（例えば、特開平6-299118号公報参照）、金属を含むアセチルアセトナート錯体を反応させて得られるアセチルアセトナート錯体付加ポリシラザン（例えば、特開平6-306329号公報参照）、金属微粒子を添加して得られる金属微粒子添加ポリシラザン（例えば、特開平7-196986号公報参照）等が挙げられる。

[0125] また、半導体ナノ粒子層には、ポリシラザンの酸化ケイ素化合物への転化を促進するために、アミン類や金属の触媒を添加することもできる。具体的には、AZエレクトロニックマテリアルズ（株）製のアクアミカ NAX1

20-20、NN110、NN310、NN320、NL110A、NL120A、NL150A、NP110、NP140、SP140等が挙げられる。

[0126] (2) 改質処理

改質処理は、半導体ナノ粒子層に含有されるポリシラザンに対して行われることが好ましく、これにより、半導体ナノ粒子層中に含有されるポリシラザンの一部又は全部がポリシラザン改質体となる。

[0127] ポリシラザンが半導体ナノ粒子層形成用塗布液中に半導体ナノ粒子とともに分散されている場合には、改質処理は、当該半導体ナノ粒子層形成用塗布液を塗布してなる塗布層に対して行われる。

[0128] また、あらかじめ半導体ナノ粒子をポリシラザンで被覆している場合には、改質処理は、当該ポリシラザンで被覆された半導体ナノ粒子に対してあらかじめ行われるものであっても良いし、当該ポリシラザンで被覆された半導体ナノ粒子を塗布してなる塗布層に対して行われるものであっても良いし、その両方で行われるものであっても良い。

[0129] 具体的には、改質処理は、ポリシラザンの転化反応に基づく公知の方法を選ぶことができる。シラザン化合物の置換反応による酸化ケイ素膜又は酸窒化ケイ素膜の作製には、450℃以上の加熱処理が必要であり、プラスチック等のフレキシブル基板においては適用が難しい。プラスチック基板へ適用するためには、低温で転化反応を進行させることが可能なプラズマ処理やオゾン処理、紫外線照射処理等の方法を用いることが好ましい。

[0130] なお、ポリシラザンを含有する塗布層に対して改質処理を行う場合には、当該改質処理の前に、水分が除去されていることが好ましい。

[0131] 本発明において、改質処理としては、紫外線照射、真空紫外線照射（エキシマ照射）、プラズマ照射が望ましく、特にポリシラザンの改質効果の点で真空紫外線照射（VUVともいう。）が好ましい。

[0132] (2-1) 紫外線照射処理

改質処理の方法としては、紫外線照射による処理も好ましい。紫外線（紫

外光と同義) によって生成されるオゾンや活性酸素原子は高い酸化能力を有しており、低温でポリシラザンを改質し、高い緻密性と絶縁性を有する酸化ケイ素又は酸窒化ケイ素を作製することが可能である。

[0133] 本発明では、常用されているいずれの紫外線発生装置も使用することが可能である。

[0134] なお、本例において、「紫外線」とは、一般には、10～400nmの範囲内の波長を有する電磁波をいうが、後述する真空紫外線(10～200nm)処理と区別するため、紫外線照射処理の場合は、好ましくは210～350nmの範囲内の紫外線を用いる。

[0135] 紫外線の照射は、照射される塗布膜を担持している基材がダメージを受けない範囲で、照射強度や照射時間を設定する。

[0136] 上記改質に用いる紫外線の発生方法としては、例えば、メタルハライドランプ、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、キセノンアークランプ、カーボンアークランプ、エキシマランプ(172nm、222nm、308nmの単一波長、例えば、ウシオ電機(株)製)、UV光レーザー等が挙げられ、特に限定されるものではない。また、発生させた紫外線を、塗布層に照射する際には、均一な照射を達成して効率を向上させるため、発生源からの紫外線を反射板で反射させてから塗布層に当てる方法が望ましい。

[0137] 紫外線照射は、バッチ処理でも、連続処理でも適合可能であり、被塗布基材の形状によって適宜選定することができる。

[0138] (2-2) 真空紫外線照射処理；エキシマ照射処理

本発明において、更に好ましい改質処理方法として、真空紫外線照射による処理が挙げられる。真空紫外線照射による処理は、シラザン化合物内の原子間結合力より大きい100～200nmの範囲内の光エネルギーを用い、好ましくは100～180nmの範囲内の波長の光のエネルギーを用い、原子の結合を光量子プロセスと呼ばれる光子のみによる作用により、直接切断しながら活性酸素やオゾンによる酸化反応を進行させることで、比較的低温で、酸化シリコン膜の形成を行う方法である。

[0139] これに必要な真空紫外光源としては、希ガスエキシマランプが好ましく用いられる。

[0140] なお、真空紫外線照射処理（エキシマ照射処理）の詳細な内容及び具体的な条件としては、特に制限はないが、例えば、特開 2011-031610 号公報の段落番号〔0079〕～同〔0091〕に記載されている内容、あるいは特開 2012-016854 号公報の段落番号〔0086〕～同〔0098〕に記載されている内容を参照することができる。

[0141] 《発光デバイス》

本発明の発光デバイスでは、上記説明した本発明の半導体ナノ粒子を含有する光学フィルムを具備していることを特徴とする。

[0142] 図 2 は、本発明の半導体ナノ粒子を含有する光学フィルムを具備した発光デバイスの構成の一例を示す概略断面図である。

[0143] 図 2 において、発光デバイス 1 は、青色又は紫外光の光源 3（一次光源ともいう）と、該光源 3 からの光路中に配置された画像表示パネル 2 とを含んでいる。画像表示パネル 2 は、例えば、液晶層などのような画像表示層 7 を具備している。

[0144] 画像表示層 7 を支持するための基板、画像表示層を駆動するための電極及び駆動回路、液晶画像表示層の場合に、液晶層を配向させるための配向膜などのような構成要素は、図 2 では省略している。

[0145] 図 2 に示す発光デバイス 1 においては、画像表示層 7 は、画素化された画像表示層であり、該画像表示層 7 においては、画像表示層の個々の領域（「画素」）を他の領域と独立して駆動することができる。

[0146] 本発明の発光デバイス 1 は、カラー表示を提供するように意図されており、それゆえ、画像表示パネル 2 にはカラーフィルターユニット 6 が設けられている。フルカラーの赤色、緑色、青色（RGB）ディスプレイの場合には、画像表示パネル 2 は、図中に示すように、赤色のカラーフィルター 6 R、青色のカラーフィルター 6 B 及び緑色のカラーフィルター 6 G から構成されるフィルターセットユニット 6 を複数個有している。個々のカラーフィルタ

ーは各々の画像表示層 7 の画素またはサブ画素のそれぞれに位置合わせされて設置している。

[0147] 発光デバイス 1 において、上記光源 3 としては、1 つ以上の発光ダイオード（LED）を含む構成とすることができ、好ましくは青色発光又は紫外光の光源である。

[0148] 発光デバイス 1 は、画像表示パネル 2 が光源 3 からの光によって実質的に均一に照らすことを可能とする光学系として、導光体 5 を有している。図 2 において、上記光学系は、画像表示パネル 2 と実質的に同一の広がりを持つ光放出面 5 a を有する導光体 5 を含んでいる。光源 3 からの光は、光入射面 5 b に沿って導光体 8 に入射し、全内部反射の原理に従って導光体 5 内で反射され、最終的には上記導光体の光放出面 5 a から放射される。このような構成からなる導光体は公知であり、ここでは導光体 5 の詳細については省略する。本発明の光学フィルム 4 は、導光体 5 の放出面 5 a 上に設けられる。

[0149] 本発明の半導体ナノ粒子を含有する光学フィルム 4 は、一次光源 3 からの光によって照らされたときに、互いに異なり、かつ一次光源 3 の放射の波長範囲と異なる複数の波長範囲の光を放射する 2 つ以上の異なる材料から構成されていることが好ましい。一次光源 3 としては、可視スペクトル領域外の光（例えば、紫外（UV）領域の光）あるいは青色光を放射することが好ましい。

[0150] さらに、図 2 に示したカラーフィルターユニット 6 は、狭透過帯域を有するカラーフィルターを含んでいる。上記狭透過帯域フィルタは、好ましくは透過率の半値全幅（FWHM）が 100 nm 以下であり、特に好ましくは FWHM が 80 nm 以下である。

[0151] また、図 2 においては、本発明の半導体ナノ粒子を含有する光学フィルム 4 が、導光体 5 の放出面 5 a 上に設けられる例について説明したが、本発明の発光デバイス 1 においては、光学フィルム 4 が導光体 5 本体の内部に設けられる構成であっても良い。例えば、本発明に係る半導体ナノ粒子を、適切な透明マトリックス中に、例えば、上記導光体 5 の所望の形状となるように

成形された後に湾曲させられた樹脂などの中に、配置して構成した光学フィルム4とすることができる。

実施例

[0152] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量%」を表す。

[0153] 実施例1

《半導体ナノ粒子の合成》

〔半導体ナノ粒子Aの合成：コア・シェル構造のInP/ZnS半導体ナノ粒子A〕

ミリスチン酸インジウム0.1mmol、ステアリン酸0.1mmol、トリメチルシリルホスフィン0.1mmol、ドデカンチオール0.1mmol、ウンデシレン酸亜鉛0.1mmolを、オクタデセン8mlとともに三口フラスコに入れ、窒素雰囲気下で還流を行いながら300℃で1時間加熱し、InP/ZnS（半導体ナノ粒子）を含むオクタデセン溶液を得た。その後、真空下で乾燥してInP/ZnS半導体ナノ粒子A粉末を得た。なお、本発明においては、コア・シェル構造を有する半導体ナノ粒子Aの表記方法としては、コアがInP、シェルがZnSであり、InP/ZnSと表記する。

[0154] 半導体ナノ粒子Aを透過型電子顕微鏡により直接観察して、InPコア部の表面をZnSシェル被覆されたコア・シェル構造のInP/ZnS半導体ナノ粒子であることを確認することができた。また、当該観察により、本合成方法で合成したInP/ZnS半導体ナノ粒子Aは、コア部の粒子径が2.1～3.8nmの範囲内であり、コア部の粒子径分布が6～40%であることを確認した。ここで、当該観察には、日本電子株式会社製の透過型電子顕微鏡JEM-2100を用いた。

[0155] また、上記半導体ナノ粒子Aを含むオクタデセン溶液を用いて、InP/ZnS半導体ナノ粒子Aの光学特性を測定した。発光ピーク波長は、430

～720 nmの範囲内であり、発光半値幅は、35～90 nmの範囲内であることを確認した。発光効率、最大で70.9%に達した。ここで、InP/ZnS半導体ナノ粒子Aの発光特性の測定には、JOBIN YVON社製の蛍光分光光度計FluoroMax-4を使用し、吸収スペクトル測定には、株式会社日立ハイテクノロジーズ社製の分光光度計U-4100を用いた。

[0156] [半導体ナノ粒子Bの合成：コア・シェル構造のCdSe/ZnS半導体ナノ粒子B]

Se粉末0.7896 gを、トリオクチルホスフィン（略称：TOP）7.4 gへ添加し、混合物を150℃まで加熱し、窒素気流下で、TOP-Seストック溶液を調製した。別途、酸化カドミウム（CdO）0.450 g及びステアリン酸8 gをアルゴン雰囲気下、三口フラスコ中で150℃まで加熱した。CdOが溶解した後、このCdO溶液を室温まで冷却した。このCdO溶液に、トリオクチルホスフィンオキサイド（略称：TOPO）8 g及び1-ヘプタデシル-オクタデシルアミン（略称：HDA）12 gを添加し、混合物を再び150℃まで加熱し、ここで、TOP-Seストック溶液を素早く添加した。

[0157] その後、チャンバーの温度を220℃まで加熱し、さらに一定の速度で120分かけて250℃まで上昇させた（0.25℃/分）。その後、温度を100℃まで下げ、酢酸亜鉛二水和物を添加攪拌して溶解させた後、ヘキサメチルジシリルチアンのトリオクチルホスフィン溶液を滴下し、数時間攪拌を続けて反応を終了させ、CdSe/ZnS（半導体ナノ粒子）を得た。その後、真空下で乾燥してCdSe/ZnS半導体ナノ粒子B粉末を得た。

[0158] 上記半導体ナノ粒子Aと同様に、上記合成した半導体ナノ粒子Bを透過型電子顕微鏡により直接観察することで、CdSeコア部の表面をZnSシェルが覆ったコア・シェル構造のCdSe/ZnS半導体ナノ粒子であることを確認することができた。また、CdSe/ZnS半導体ナノ粒子Bは、コア部の粒子径が2.0～4.0 nmの範囲内で、コア部の粒子径分布が6～

40%の範囲内であることを確認した。光学特性は、発光ピーク波長が、410～700nmの範囲内であり、発光半値幅は、35～90nmの範囲内であることを確認した。発光効率は、最大で73.9%に達した。

[0159] [半導体ナノ粒子Cの合成：チオールモノマーで表面修飾したコア・シェル構造のInP/ZnS半導体ナノ粒子C]

1.0%のジビニルベンゼン（略称：DVB）と1.0%のチオールモノマーを有するポリスチレン微小球を、振とう及び超音波処理によってトルエン（1ml）中に懸濁させた。微小球を遠心分離（6000rpm、約1分）し、上澄みを排液した。トルエンによる洗浄を繰り返し、その後、微小球をトルエン（1ml）中に再懸濁させた。

[0160] 次いで、前記合成したコア・シェル構造のInP/ZnS半導体ナノ粒子Aを、クロロホルム0.5mlに分散させた後、不溶物を除去するため、濾過した。半導体ナノ粒子A-クロロホルム分散液に、上記調製したトルエン中に分散した微小球に添加し、十分に混合するためにシェーカープレート上で、室温で16時間振とうした。

[0161] 次いで、半導体ナノ粒子A-微小球を遠心分離して沈降させ、過剰な半導体ナノ粒子Aを含む上澄み液を排液した。沈殿物をトルエン2mlで、2回洗浄し、洗浄した沈殿物をトルエン（2ml）中に再懸濁させた後、ガラスサンプルバイエル管に移した。遠心管の内側にバイエル管を配置し、遠心分離し、過剰なトルエンを分離することによって、ガラスバイエル管の底部に沈降させた後分離して、チオールモノマーで表面修飾したコア・シェル構造のInP/ZnS半導体ナノ粒子Cの粉末を得た。

[0162] [半導体ナノ粒子Dの合成：チオールモノマーで表面修飾したコア・シェル構造のCdSe/ZnS半導体ナノ粒子D]

上記InP/ZnS半導体ナノ粒子Cの合成において、コア・シェル構造のInP/ZnS半導体ナノ粒子Aの代わりに、前記コア・シェル構造のCdSe/ZnS半導体ナノ粒子Bを用いた以外は同様にして、チオールモノマーで表面修飾したコア・シェル構造のCdSe/ZnS半導体ナノ粒子

Dの粉末を得た。

- [0163] 〔半導体ナノ粒子Eの合成：ポリビニルアルコールで被覆したコア・シェル構造のInP/ZnS半導体ナノ粒子E〕

100℃で、エチレングリコールの5mlに、ポリ（ビニルアルコール）（87～89%の加水分解物、MW=85000～124000の範囲内）の0.05gを100℃で溶解して、ストック溶液を調製した。次いで、窒素ガス雰囲気下で、ポリ（ビニルアルコール）／エチレングリコールの上記ストック溶液に、前記コア・シェル構造のInP/ZnS半導体ナノ粒子A粉末を加えて混合し、一晩高真空下で保存して、粒子表面をポリビニルアルコールで被覆したコア・シェル構造のInP/ZnS半導体ナノ粒子Eの粉末を得た。

- [0164] 〔半導体ナノ粒子Fの合成：ポリビニルアルコールで被覆したコア・シェル構造のCdSe/ZnS半導体ナノ粒子F〕

上記半導体ナノ粒子Eの合成において、コア・シェル構造のInP/ZnS半導体ナノ粒子Aの代わりに、前記コア・シェル構造のCdSe/ZnS半導体ナノ粒子Bを用いた以外は同様にして、粒子表面をポリビニルアルコールで被覆したコア・シェル構造のCdSe/ZnS半導体ナノ粒子Fの粉末を得た。

- [0165] 〔半導体ナノ粒子Gの合成：紫外線硬化樹脂1で被覆したコア・シェル構造のInP/ZnS半導体ナノ粒子G〕

前記チオールモノマーで表面修飾して調製したコア・シェル構造のInP/ZnS半導体ナノ粒子C粉末の25mgを、脱気したメチルメタクリレート（略称：MMA）中に分散させた。光開始剤としてフェニルビス（2，4，6-トリメチルベンゾイル）ホスフィンオキシドを、架橋剤としてトリメチロールプロパントリメタクリレート（略称：TMPTM）を加え、溶液を脱気しながら溶解させた。その後、架橋剤であるTMPTMをMMA及び半導体ナノ粒子Cの混合液に加え、モノマーと架橋剤の混合物をワールミキサーで攪拌した。調製したスラリーを注射器に移し、その後、注射器より、

このスラリーを脱気した5 m l の2 %ポリ酢酸ビニル（略称：P V A c）中に注入しながら、1 2 0 0 r p mで継続的に攪拌した。その後、懸濁液を、3 0分間かけて3 6 5 n mのU V光に曝した。混合物を一晩攪拌し、次の朝、洗浄及び遠心分離によって分取した。洗浄は2 0 m LのH₂Oで2回、2 0 m Lのエタノールで2回行い、遠心分離は、洗浄の間に2分間2 0 0 0 r p mで行った。最後に分離物を真空下で乾燥させ、窒素ガスでパージした。このようにしてポリメチルメタクリレート（略称：P M M A）で被覆したコア・シェル構造のI n P / Z n S半導体ナノ粒子Gの粉末を得た。

[0166] 〔半導体ナノ粒子Hの合成：紫外線硬化樹脂1で被覆したコア・シェル構造のC d S e / Z n S半導体ナノ粒子H〕

上記半導体ナノ粒子Gの合成において、チオールモノマーで表面修飾されたコア・シェル構造のI n P / Z n S半導体ナノ粒子Cの代わりに、チオールモノマーで表面修飾されたコア・シェル構造のC d S e / Z n S半導体ナノ粒子Dを用いた以外は同様にして、紫外線硬化樹脂（P M M A）で被覆されたコア・シェル構造のC d S e / Z n S半導体ナノ粒子Hの粉末を得た。

[0167] 〔半導体ナノ粒子Iの合成：紫外線硬化樹脂2で被覆されたコア・シェル構造のI n P / Z n S半導体ナノ粒子I〕

上記半導体ナノ粒子Gの合成において、メチルメタクリレート（M M A）の代わりに、ラウリルメタクリレート（L M A）を用いた以外は同様にして、紫外線硬化樹脂（P L M A）で被覆したコア・シェル構造のI n P / Z n S半導体ナノ粒子Iの粉末を得た。

[0168] 〔半導体ナノ粒子Jの合成：紫外線硬化樹脂2で被覆したコア・シェル構造のC d S e / Z n S半導体ナノ粒子J〕

上記半導体ナノ粒子Hの合成において、メチルメタクリレート（M M A）の代わりに、ラウリルメタクリレート（L M A）を用いた以外は同様にして、紫外線硬化樹脂（P L ま）で被覆したコア・シェル構造のC d S e / Z n S半導体ナノ粒子Jの粉末を得た。

[0169] [半導体ナノ粒子Kの合成：シリカで被覆したコア・シェル構造のInP／ZnS半導体ナノ粒子K]

前記調製したInP／ZnS半導体ナノ粒子Aの70mgに、0.1mlの3-（トリメトキシシリル）プロピルメタクリレート（略称：TMOPMA）と、0.5mlのオルトケイ酸トリエチル（略称：TEOS）を注入して、コア・シェル構造のInP／ZnS半導体ナノ粒子Aを分散し、分散液を調製した後、窒素雰囲気下で一晩のインキュベーションを行った。その後、この分散液を、50mlフラスコ中の10mlの逆マイクロエマルション（シクロヘキサン／CO-520（下記参照）＝18ml／1.35g）に、600rpmの攪拌下で注入し、混合物を15分間攪拌した後、0.1mlの4%NH₄OHを添加し、粒子表面への被覆層の形成反応を開始させた。次の日に遠心分離して反応を停止させ、固相（粒子）を分離した。得られた粒子を、20mlのシクロヘキサンで2度洗浄した後、真空下で乾燥させて、粒子表面にシリカを被覆したコア・シェル構造のInP／ZnS半導体ナノ粒子Kの粉末を得た。

[0170] CO-520：Igepal（登録商標） CO-520（ノニオン界面活性剤）、ポリオキシエチレン（5）ノニルフェニルエーテル〔4-（C₉H₁₉）C₆H₄O（CH₂CH₂O）₄CH₂CH₂OH〕

[半導体ナノ粒子Lの調製：紫外線硬化樹脂1で被覆したInP構造を有する半導体ナノ粒子Lの調製]

（InP構造を有する半導体ナノ粒子L₁の調製）

特表2013-505347号公報の段落番号（0105）に記載の内容に従い、InP構造を有する半導体ナノ粒子L₁を、下記の方法で調製した。

[0171] ジブチルエステル（100ml）及びミリスチン酸（10.0627g）を3つ口フラスコに入れ、真空下で1時間、70℃で脱気した。次いで、窒素ガスを導入し、温度を90℃に上げた。ZnS分子クラスター〔Et₃NH₄〕〔Zn₁₀S₄（SPh）₁₆〕（4.7076g）を加え、混合物を45分間攪拌した。それから、温度を100℃に上げた後に、In（MA）₃（1モ

ル/L、15 ml) に続いて (TMS)₃P (1 モル/L、15 ml) を滴下して加えた。反応混合物を攪拌しながら温度を140℃に上げた。140℃にて、In (MA)₃ (1 モル/L、35 ml) (5 分間攪拌したまま) 及び (TMS)₃P (1 モル/L、35 ml) を更に滴下して加えた。その後、温度をゆっくりと180℃に上げ、In (MA)₃ (1 モル/L、55 ml) に続いて (TMS)₃P (1 モル/L、40 ml) を更に滴下して加えた。上記のようにして前駆体を加えることによって、InP のナノ粒子が成長しながら、放射最大値が520 nm から最大700 nm にまで徐々に上がった。これによって、所望の放射最大値が得られたときに、反応を止めることができ、この温度で半時間攪拌したままにできる。この期間後、温度を160℃に下げ、反応混合物を(反応液の温度よりも20~40℃低い温度で)最大4日間アニールしたままにした。アニールを補助するために、この段階でUV 灯も使用した。

[0172] カニユーレ技術を介して、脱気した乾燥メタノール(約200 ml)を加えて、ナノ粒子を分離した。沈殿を静置した後、フィルタ棒の助けを借りて、カニユーレを介してメタノールを除去した。固形物を洗浄するために、脱気した乾燥クロロホルム(約10 ml)を加えた。固形物を1日真空下に置いて乾燥させた。これにより、5.60 g の InP 構造を有する半導体ナノ粒子L₁を調製した。

[0173] 上記のように調製した InP の半導体ナノ粒子L₁を、希フッ化水素(HF)酸で洗浄した。半導体ナノ粒子L₁を、脱気した無水クロロホルム(~270 ml)に溶解させた。部分的に50 mlを取り除き、プラスチック製のフラスコに入れ、窒素でフラッシュした。プラスチックシリンジを用いて、3 ml の60質量/質量% HF を水に加え、脱気したテトラヒドロフラン(THF)(17 ml)に加えて、HF 溶液を作った。HF を半導体ナノ粒子L₁に5時間かけて滴下して加えた。付加完了後、溶液を一晩攪拌したままにした。塩化カルシウム水溶液を通して抽出し、エッチングされた InP 半導体ナノ粒子L₁を乾燥することで、過剰なHFを除去した。

[0174] (チオールモノマーで表面修飾した InP 構造を有する半導体ナノ粒子 L_2 の調製)

上記 InP/ZnS 半導体ナノ粒子 C の合成において、コア・シェル構造の InP/ZnS 半導体ナノ粒子 A の代わりに、前記 InP 構造を有する半導体ナノ粒子 L_1 を用いた以外は同様にして、チオールモノマーで表面修飾した InP 構造を有する半導体ナノ粒子 L_2 の粉末を得た。

[0175] (紫外線硬化樹脂 1 で被覆した InP 構造を有する半導体ナノ粒子 L の調製)

上記半導体ナノ粒子 G の合成において、チオールモノマーで表面修飾されたコア・シェル構造の InP/ZnS 半導体ナノ粒子 C の代わりに、上記調製したチオールモノマーで表面修飾した InP 構造を有する半導体ナノ粒子 L_2 を用いた以外は同様にして、紫外線硬化樹脂 (PMMA) で被覆された InP 構造を有する半導体ナノ粒子 L の粉末を得た。

[0176] [半導体ナノ粒子 M の調製：紫外線硬化樹脂 1 で被覆した CdSe 構造を有する半導体ナノ粒子 M の調製]

(CdSe 構造を有する半導体ナノ粒子 M_1 の調製)

特表 2013-505347 号公報の段落番号 (0103) に記載されている方法に従い、 CdSe 構造を有する半導体ナノ粒子 M_1 を調製した。

[0177] HDA (500 g) を 3 つ口丸底フラスコに入れ、動的真空下で 1 時間以上 120°C に加熱することで、乾燥及び脱気した。その後、溶液を 60°C に冷却した。これに 0.718 g の $[\text{HNEt}_3]_4[\text{Cd}_{10}\text{Se}_4(\text{SPh})_{16}]$ (0.20 mmol) を加えた。総計で、42 mmol、22.0 ml の TOPSe 、及び 42 mmol (19.5 ml、2.15 M) の $\text{Me}_2\text{Cd} \cdot \text{TOP}$ を用いた。最初に、4 mmol の TOPSe 、及び 4 mmol の $\text{Me}_2\text{Cd} \cdot \text{TOP}$ を室温で反応液に加え、温度を 110°C に上げ、2 時間攪拌した。反応液は濃い黄色であり、等モル量の TOPSe 及び $\text{Me}_2\text{Cd} \cdot \text{TOP}$ を滴下して加えながら、温度を $\sim 1^\circ\text{C}/5\text{min}$ の速度で徐々に上げた。PL 放射最大値が $\sim 600\text{nm}$ に達すると、 60°C に冷却した後に

300 ml の乾燥エタノール又はアセトンを加えて、反応を止めた。これによって、深い赤色の粒子の沈殿が生成され、これを濾過によって更に分離した。生じたCdSe粒子を、トルエンに再溶解させた後に、セライトを通して濾過し、続いて暖かいエタノールから再沈殿させることで再結晶させて、存在するあらゆる余分なHDA、セレン又はカドミウムを除去した。これにより、HDAでキャッピングされた10.10 gのCdSeの半導体ナノ粒子M₁が生成された。

[0178] (チオールモノマーで表面修飾したCdSe構造を有する半導体ナノ粒子M₂の調製)

上記InP/ZnS半導体ナノ粒子Cの合成において、コア・シェル構造のInP/ZnS半導体ナノ粒子Aの代わりに、前記CdSe構造を有する半導体ナノ粒子M₁を用いた以外は同様にして、チオールモノマーで表面修飾したCdSe構造を有する半導体ナノ粒子M₂の粉末を得た。

[0179] (紫外線硬化樹脂1で被覆したCdSe構造を有する半導体ナノ粒子Mの調製)

上記半導体ナノ粒子Gの合成において、チオールモノマーで表面修飾されたコア・シェル構造のInP/ZnS半導体ナノ粒子Cの代わりに、チオールモノマーで表面修飾したCdSe構造を有する半導体ナノ粒子M₂を用いた以外は同様にして、紫外線硬化樹脂(PMMA)で被覆されたCdSe構造を有する半導体ナノ粒子Mの粉末を得た。

[0180] 《光学フィルムの作製》

以上のようにして調製した各半導体ナノ粒子C～Mを用いて、以下に示す方法で光学フィルム1～22を作製した。なお、塗布液の調製および塗布は、UV光を遮断した環境下で行った。

[0181] [光学フィルム1の作製]

半導体ナノ粒子Eの調製において、それぞれ赤色と緑色に発光するように粒径を調整して調製した赤色発光の半導体ナノ粒子E_Rの0.75 mg及び緑色発光の半導体ナノ粒子E_Gの4.12 mgを、トルエン溶媒に分散させ、更

にパーヒドロポリシラザン（略称：PHPS、アクアミカ NN120-10、無触媒タイプ、AZエレクトロニックマテリアルズ（株）製）を添加し、半導体ナノ粒子E_R及びE_Gの質量含有率が1.0%になる条件で半導体ナノ粒子層形成用塗布液1を調製した。

[0182] 上記半導体ナノ粒子層形成用塗布液1を、両面に易接着加工が施された厚さ125 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人デュポンフィルム株式会社製、KDL86WA、略称：PET）に乾燥膜厚が100 μm となる条件で塗布し、60℃で3分間乾燥した。次いで、下記エキシマ装置によりエキシマ照射を行い、本発明の光学フィルム1を作製した。

[0183] 〈エキシマ照射装置〉

装置：株式会社 エム・ディ・コム製エキシマ照射装置 MODEL：MECL-M-1-200

照射波長：172 nm

ランプ封入ガス：Xe

〈改質処理条件〉

稼働ステージ上に固定した半導体ナノ粒子層形成用塗布液1を塗布したフィルムに対し、以下の条件で改質処理を行った。

[0184] エキシマランプ光強度：130 mW/cm² (172 nm)

試料と光源の距離：1 mm

ステージ加熱温度：70℃

照射装置内の酸素濃度：0.01%

エキシマランプ照射時間：5秒。

[0185] [光学フィルム2～6の作製]

半導体ナノ粒子Eを表1に記載の各半導体ナノ粒子に変更した以外は光学フィルム1の作製と同様にして、本発明の光学フィルム2～6を作製した。

[0186] [光学フィルム7及び8の作製]

半導体ナノ粒子Eを表1に記載の各半導体ナノ粒子に変更し、エキシマ照射を行わなかった以外は光学フィルム1の作製と同様にして、本発明の光学

フィルム7及び8を作製した。

[0187] [光学フィルム9～11の作製]

半導体ナノ粒子Eを表1に記載の各半導体ナノ粒子に変更した以外は光学フィルム1の作製と同様にして、比較例の光学フィルム9～11を作製した。

[0188] [光学フィルム12の作製]

半導体ナノ粒子Eを赤色と緑色に発光するように粒径を調整して調製した赤色発光の半導体ナノ粒子E_Rの0.75mg及び緑色発光の半導体ナノ粒子E_Gの4.12mgを、トルエン溶媒に分散させ、更にDIC(株)製のUV硬化型樹脂ユニディックV-4025に、光重合開始剤イルガキュア184(BASFジャパン製)を、固形分比(質量%)で樹脂/開始剤:95/5になるように調整したUV硬化樹脂溶液を加え、半導体ナノ粒子の質量含有率が1.0%になる半導体ナノ粒子層形成用塗布液12を作製した。

[0189] 上記半導体ナノ粒子層形成用塗布液12を、両面に易接着加工された厚さ125μmのポリエチレンテレフタレートフィルム(帝人デュポンフィルム株式会社製、KDL86WA)に乾燥膜厚が100μmになるように塗布し、60℃で3分乾燥し、硬化条件;0.5J/cm²空気下、高圧水銀ランプ使用で硬化を行い、比較例の光学フィルム12を作製した。

[0190] [光学フィルム13～16の作製]

半導体ナノ粒子Eを表1に記載の各半導体ナノ粒子に変更した以外は光学フィルム12の作製と同様にして、比較例の光学フィルム13～16を作製した。

[0191] [光学フィルム17の作製]

基材を厚さ100μmのポリカーボネートフィルム(帝人化成株式会社製、ピュアエースWR-S5、略称:PC)に変更した以外は光学フィルム5の作製と同様にして、本発明の光学フィルム17を作製した。

[0192] [光学フィルム18の作製]

基材を厚さ100μmのトリアセチルセルロースフィルム(コニカミノル

タ社製、略称：TAC）に変更した以外は光学フィルム5の作製と同様にして、本発明の光学フィルム18を作製した。

[0193] 〔光学フィルム19の作製〕

基材を厚さ100 μ mのシクロオレフィンポリマーフィルム（日本ゼオン社製、略称：COP）に変更した以外は光学フィルム5の作製と同様にして、本発明の光学フィルム19を作製した。

[0194] 〔光学フィルム20の作製〕

半導体ナノ粒子Eを赤色と緑色に発光するように粒径を調整した。赤色発光の半導体ナノ粒子E_Rの0.75mgをトルエン溶媒に分散させ、更にパーヒドロポリシラザン（PHPS、アクアミカ NN120-10、無触媒タイプ、AZエレクトロニックマテリアルズ（株）製）を添加し、半導体ナノ粒子の質量含有率が1.0%である赤色の半導体ナノ粒子層形成用塗布液Rを調製した。

[0195] 次いで、緑色発光の半導体ナノ粒子E_Gの4.12mgをトルエン溶媒に分散させ、更にパーヒドロポリシラザン（PHPS、アクアミカ NN120-10、無触媒タイプ、AZエレクトロニックマテリアルズ（株）製）を添加し、半導体ナノ粒子の質量含有率が1.0%になる緑色の半導体ナノ粒子層形成用塗布液Gを調製した。

[0196] 次いで上記調製した赤色発光の半導体ナノ粒子層形成用塗布液Rを、両面に易接着加工された厚さ125 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人デュポンフィルム株式会社製、KDL86WA）に、乾燥膜厚が100 μ mになる条件で塗布し、60℃で3分乾燥した。次いで、下記エキシマ装置にてエキシマ照射を行った。

[0197] 次いで、赤色発光の半導体ナノ粒子層Rの上に、乾燥膜厚が100 μ mになる条件で上記緑色発光の半導体ナノ粒子層形成用塗布液Gを塗布し、60℃で3分乾燥した。次いで、下記エキシマ装置にてエキシマ照射を行い、赤色発光／緑色発光の2層構成の半導体ナノ粒子層を有する本発明の光学フィルム20を作製した。

[0198] 〔光学フィルム 21 の作製〕

半導体ナノ粒子 G を表 1 に記載の半導体ナノ粒子 L に変更した以外は光学フィルム 3 の作製と同様にして、光学フィルム 21 を作製した。

[0199] 〔光学フィルム 22 の作製〕

半導体ナノ粒子 H を表 1 に記載の半導体ナノ粒子 M に変更した以外は光学フィルム 4 の作製と同様にして、光学フィルム 22 を作製した。

[0200] なお、表 1 に記載した上記光学フィルム 1 ～ 22 の作製に用い、略称で記載した各構成材料の詳細は、以下の通りである。

[0201] （材料）

P E T : ポリエチレンテレフタレートフィルム

P C : ポリカーボネートフィルム

T A C : トリアセチルセルロースフィルム

C O P : シクロオレフィンポリマーフィルム

（半導体ナノ粒子の被覆材料）

P V A : ポリビニルアルコール（水溶性樹脂）

P M M A : ポリメチルメタクリレート（アクリル樹脂）

P L M A : ポリラウリルメタクリレート（アクリル樹脂）

（分散保持材料）

P H P S : パーヒドロポリシラザン

U V ポリマー : 紫外線硬化性樹脂

（塗布後の改質処理）

V U V : 真空紫外線照射（エキシマ照射）

U V : 紫外線照射（高圧水銀ランプ）

《光学フィルムの評価》

上記のようにして作製した光学フィルム 1 ～ 22 について下記の評価を行った。

[0202] 〔透明性の評価：ヘイズの測定〕

東京電色社製 ヘイズメーター N D H 5 0 0 0 を用いて、上記作製した

光学フィルム 1 ～ 2 2 のヘイズ値を測定し、下記基準に従って透明性を評価した。

[0203] 光学フィルムとしては、発光デバイスに用いる観点からは、1.5%未満(◎～○△)であることが好ましい。

[0204] ◎：ヘイズ値が、0.5%未満である

○：ヘイズ値が、0.5%以上、1.0%未満である

○△：ヘイズ値が、1.0%以上、1.5%未満である

△：ヘイズ値が、1.5%以上、3.0%未満である

×：ヘイズ値が、3.0%以上である

〔発光特性の評価〕

光学フィルム 1 ～ 2 2 を 405 nm の青紫光で励起したときに、色温度が 7000 K における白色発光の発光効率を測定した。測定には、大塚電子株式会社製の発光測定システム MCPD-7000 を用いた。得られた各結果に対し、比較例である光学フィルム 16 の発光効率を 100 とした時の相対発光効率を求め、下記の基準に従って、発光特性を評価した。

[0205] ◎：相対発光効率が、125 以上である

○：相対発光効率が、115 以上、125 未満である

○△：相対発光効率が、105 以上、115 未満である

△：相対発光効率が、95 以上、105 未満である

△×：相対発光効率が、85 以上、95 未満である

×：相対発光効率が、85 未満である

〔耐久性の評価〕

上記作製した各光学フィルムを、85℃、85%RH の環境下で 3000 時間の加速劣化処理を施した後、上記発光特性の評価と同様の方法で発光効率を測定し、加速劣化処理前の発光効率に対する加速劣化処理後の発光効率の比（加速劣化処理後の発光効率／加速劣化処理前の発光効率）の値を求め、下記の基準に従って耐久性を評価した。

[0206] ○：加速劣化処理前後での発光効率の比の値が、0.95 以上である

○△：加速劣化処理前後での発光効率の比の値が、0.90以上、0.95未満である

△：加速劣化処理前後での発光効率の比の値が、0.80以上、0.90未満である

△×：加速劣化処理前後での発光効率の比の値が、0.50以上、0.80未満である

×：加速劣化処理前後での発光効率の比の値が、0.50未満である
以上により得られた評価結果を、表1に示す。

[0207]

[表1]

光学 フィルム 番号	基材	半導体ナノ粒子			分散保持 材料	塗布後の 改質処理	層構成	各評価結果			備考
		ナノ粒子 番号	コア/シェル	被覆材料				透明性	発光特性	耐久性	
1	PET	E	InP/ZnS	PVA	PHPS	VUV	1層	○	○	○△	本発明
2	PET	F	CdSe/ZnS	PVA	PHPS	VUV	1層	○	○	○△	本発明
3	PET	G	InP/ZnS	PMMA	PHPS	VUV	1層	○	○	○	本発明
4	PET	H	CdSe/ZnS	PMMA	PHPS	VUV	1層	○	○	○	本発明
5	PET	I	InP/ZnS	PLMA	PHPS	VUV	1層	○	○	○	本発明
6	PET	J	CdSe/ZnS	PLMA	PHPS	VUV	1層	○	○	○	本発明
7	PET	I	InP/ZnS	PLMA	PHPS	—	1層	○	○	○△	本発明
8	PET	J	CdSe/ZnS	PLMA	PHPS	—	1層	○	○	○△	本発明
9	PET	C	InP/ZnS	—	PHPS	VUV	1層	×	×	△	比較例
10	PET	D	CdSe/ZnS	—	PHPS	VUV	1層	×	×	△	比較例
11	PET	K	InP/ZnS	シリカ	PHPS	VUV	1層	△	△×	△	比較例
12	PET	E	InP/ZnS	PVA	UVポリマー	UV	1層	○	○	×	比較例
13	PET	G	InP/ZnS	PMMA	UVポリマー	UV	1層	○	○	△×	比較例
14	PET	I	InP/ZnS	PLMA	UVポリマー	UV	1層	○	○	△×	比較例
15	PET	C	InP/ZnS	—	UVポリマー	UV	1層	×	×	×	比較例
16	PET	K	InP/ZnS	シリカ	UVポリマー	UV	1層	△	△	×	比較例
17	PC	I	InP/ZnS	PLMA	PHPS	VUV	1層	○	○	○	本発明
18	TAC	I	InP/ZnS	PLMA	PHPS	VUV	1層	○	○	○	本発明
19	GOP	I	InP/ZnS	PLMA	PHPS	VUV	1層	○	○	○	本発明
20	PET	I	InP/ZnS	PLMA	PHPS	VUV	2層	◎	◎	○	本発明
21	PET	L	InP	PMMA	PHPS	VUV	1層	○	△	○△	本発明
22	PET	M	CdSe	PMMA	PHPS	VUV	1層	○	△	○△	本発明

[0208] 表1に記載の結果より明らかなように、本発明の光学フィルムは、比較例

に対し、透明性が高く、発光効率及び耐久性に優れていることが分かる。

[0209] 実施例 2

《発光デバイスの作製》

実施例 1 で作製した光学フィルム 1 ～ 2 2 を、図 2 に記載の発光デバイスに具備して、発光デバイス 1 ～ 2 2 を作製した。

[0210] 具体的には、図 2 に示すように、導光体 5 の光放射面 5 a の上部に、各光学フィルム 4 を貼り付けた。

[0211] 《発光デバイスの評価》

上記作製した各発光デバイスを、85℃、85%RHの環境下で、3000時間放置した後、発光効率を測定した結果、本発明の発光デバイスは、比較例に対し、発光初期に対する発光効率の変化率が小さく、耐久性に優れていることを確認することができた。

産業上の利用可能性

[0212] 本発明の光学フィルムは、発光効率に優れ、かつ酸素等による半導体ナノ粒子の劣化を長期にわたって抑制することができる優れた耐久性と、高い透明性を備え、発光ダイオード（LED）、一般的な空間照明、及び電子発光ディスプレイ等の各種発光デバイス用の光学フィルムとして好適に利用できる。

符号の説明

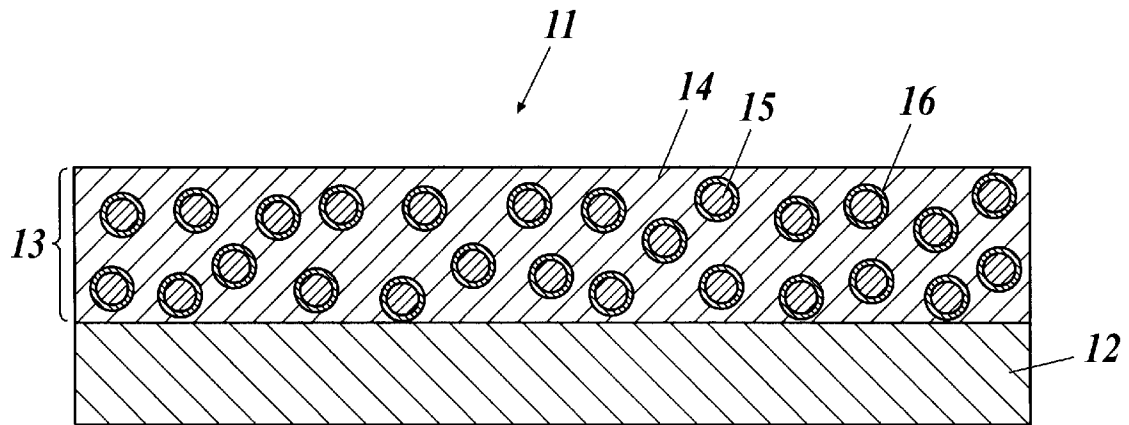
- [0213]
- 1 発光デバイス
 - 2 画像表示パネル
 - 3 光源（一次光源）
 - 4 光学フィルム
 - 5 導光体
 - 5 a 光放出面
 - 5 b 光入射面
 - 6 カラーフィルターユニット
 - 6 B、6 G、6 R カラーフィルター

7 画像表示層

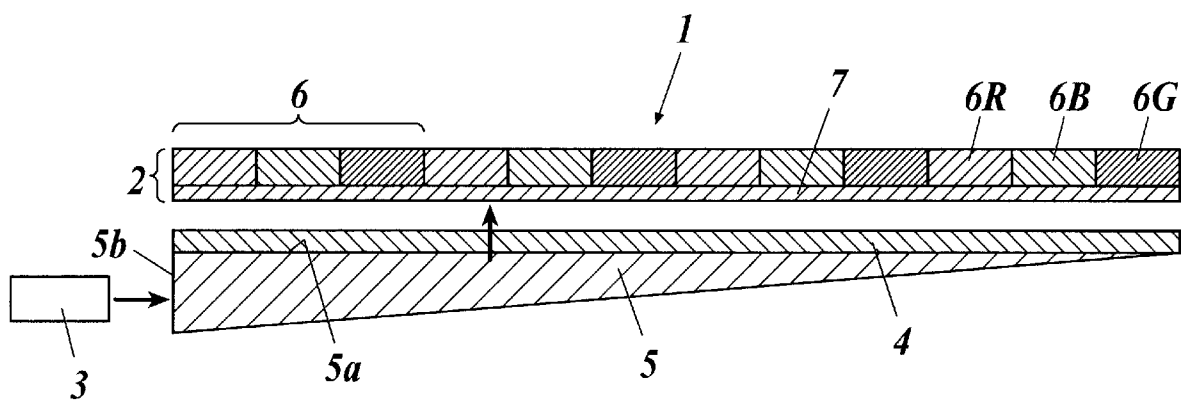
請求の範囲

- [請求項1] 基材と、当該基材上に設けられた半導体ナノ粒子層とを有する光学フィルムであって、
- 前記半導体ナノ粒子層が、樹脂で被覆された半導体ナノ粒子と、前記半導体ナノ粒子を分散保持するポリシラザン及びポリシラザン改質体から選ばれる少なくとも一種を含有することを特徴とする光学フィルム。
- [請求項2] 前記半導体ナノ粒子層は前記ポリシラザン改質体を含有し、当該ポリシラザン改質体が、前記ポリシラザンに真空紫外線を照射して形成される、酸化ケイ素、窒化ケイ素及び酸窒化ケイ素から選ばれる少なくとも一種を含む化合物であることを特徴とする請求項1に記載の光学フィルム。
- [請求項3] 前記半導体ナノ粒子が、コア・シェル構造を有することを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の光学フィルム。
- [請求項4] 前記樹脂が、紫外線硬化樹脂であることを特徴とする請求項1から請求項3までのいずれか一項に記載の光学フィルム。
- [請求項5] 前記樹脂が、水溶性樹脂であることを特徴とする請求項1から請求項3までのいずれか一項に記載の光学フィルム。
- [請求項6] 前記半導体ナノ粒子層を2層以上有し、2層以上の当該半導体ナノ粒子層が、それぞれ互いに異なる発光波長を有する半導体ナノ粒子を含有していることを特徴とする請求項1から請求項5までのいずれか一項に記載の光学フィルム。
- [請求項7] 請求項1から請求項6までのいずれか一項に記載の光学フィルムを具備していることを特徴とする発光デバイス。

[図1]

FIG.1

[図2]

FIG.2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/065688

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/20(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, B82Y20/00(2011.01)i

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)

G02B5/20, B32B27/00, B32B27/18, B82Y20/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
X Y	WO 2011/155614 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 15 December 2011 (15.12.2011), claims; paragraphs [0124] to [0133], [0174] to [0175], [0181] to [0182], [0190] & US 2013/0098438 A1 & EP 2581943 A1 & CN 102939663 A & TW 201216481 A	1, 3, 6 2, 4-5, 7
Y	JP 2013-069728 A (Konica Minolta Advanced Layers, Inc.), 18 April 2013 (18.04.2013), paragraphs [0120] to [0123] (Family: none)	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
04 September, 2014 (04.09.14)

Date of mailing of the international search report
16 September, 2014 (16.09.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/065688

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2012/026362 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 01 March 2012 (01.03.2012), paragraphs [0071] to [0084] & US 2013/0146860 A1 & EP 2610013 A1	2
Y	JP 2002-525394 A (Massachusetts Institute of Technology), 13 August 2002 (13.08.2002), paragraphs [0078] to [0086], [0101] & US 6326144 B1 & GB 2342651 A & EP 990903 A1 & WO 2000/017103 A2	4-5
Y	US 5525377 A (U.S. Philips Corp.), 11 June 1996 (11.06.1996), column 4, lines 37 to 42; fig. 1 & EP 622439 A1 & JP 6-349579 A	4-5
Y	JP 2011-202148 A (Sharp Corp.), 13 October 2011 (13.10.2011), claims; paragraphs [0001] to [0004] & US 2012/0320607 A1 & EP 2544253 A1 & WO 2011/108449 A1	7
A	JP 2003-261869 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 19 September 2003 (19.09.2003), claims (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B5/20(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, B82Y20/00(2011.01)i

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（I P C））

Int.Cl. G02B5/20, B32B27/00, B32B27/18, B82Y20/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
X Y	WO 2011/155614 A1（旭硝子株式会社）2011.12.15, 請求の範囲, 段落[0124]-[0133], [0174]-[0175], [0181]-[0182], [0190] & US 2013/0098438 A1 & EP 2581943 A1 & CN 102939663 A & TW 201216481 A	1, 3, 6 2, 4-5, 7
Y	JP 2013-069728 A （コニカミノルタアドバンストレイヤー株式会社）2013.04.18, 段落[0120]-[0123]	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矛盾するものではなく、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

0 4 . 0 9 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 9 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

横川 美穂

2 0

4 7 4 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1

C (続き) . 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
	(ファミリーなし)	
Y	WO 2012/026362 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2012. 03. 01, 段落[0071]-[0084] & US 2013/0146860 A1 & EP 2610013 A1	2
Y	JP 2002-525394 A (マサチューセッツ インスティテュート オブ テクノロジー) 2002. 08. 13, 段落[0078]-[0086], [0101] & US 6326144 B1 & GB 2342651 A & EP 990903 A1 & WO 2000/017103 A2	4-5
Y	US 5525377 A (U.S. Philips Corp.) 1996. 06. 11, col. 4, lines. 37-42, Fig. 1 & EP 622439 A1 & JP 6-349579 A	4-5
Y	JP 2011-202148 A (シャープ株式会社) 2011. 10. 13, [特許請求の範囲], 段落[0001]-[0004] & US 2012/0320607 A1 & EP 2544253 A1 & WO 2011/108449 A1	7
A	JP 2003-261869 A (昭和電工株式会社) 2003. 09. 19, [特許請求の範囲] (ファミリーなし)	1-7