

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6957594号
(P6957594)

(45) 発行日 令和3年11月2日 (2021.11.2)

(24) 登録日 令和3年10月8日 (2021.10.8)

(51) Int. Cl. F I
CO8L 83/14 (2006.01) CO8L 83/14
CO8K 3/22 (2006.01) CO8K 3/22
CO8G 77/54 (2006.01) CO8G 77/54
B82Y 30/00 (2011.01) B82Y 30/00
HO1L 33/56 (2010.01) HO1L 33/56

請求項の数 20 (全 38 頁)

(21) 出願番号	特願2019-502192 (P2019-502192)	(73) 特許権者	506427679
(86) (22) 出願日	平成29年7月14日 (2017.7.14)		メルク、パテント、ゲゼルシャフト、ミッ
(65) 公表番号	特表2019-523318 (P2019-523318A)		ト、ベシュレンクテル、ハフツング
(43) 公表日	令和1年8月22日 (2019.8.22)		Merck Patent GmbH
(86) 国際出願番号	PCT/EP2017/067804		ドイツ連邦共和国ダルムシュタット、フラ
(87) 国際公開番号	W02018/015283		ンクフルター、シュトラッセ、250
(87) 国際公開日	平成30年1月25日 (2018.1.25)	(74) 代理人	100091982
審査請求日	令和2年7月13日 (2020.7.13)		弁理士 永井 浩之
(31) 優先権主張番号	62/363,578	(74) 代理人	100091487
(32) 優先日	平成28年7月18日 (2016.7.18)		弁理士 中村 行孝
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)	(74) 代理人	100105153
			弁理士 朝倉 悟
		(74) 代理人	100187159
			弁理士 前川 英明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 LED封止材料のための配合物

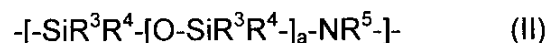
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1の繰返し単位M¹および第2の繰返し単位M²を含んでなるポリマー、およびシリコンキャッピング剤によって少なくとも部分的にキャップされている表面修飾された二酸化ジルコニウムナノ結晶を含んでなり、

第1の繰返し単位M¹は式(I)によって表され、かつ第2の繰返し単位M²は式(II)によって表される、配合物。

【化1】



(式中、R¹、R²、R³、R⁴、およびR⁵は、出現毎に互いに独立に、水素、オルガニルおよびオルガノヘテリル基からなる群から選択され、かつaは1～60の整数である)

【請求項2】

ポリマーが、式(I)で表される少なくとも1つのさらなる繰返し単位M¹を含んで

なる（ここで、少なくとも1つのさらなる繰り返し単位 M^1 は、第1の繰り返し単位 M^1 とは異なる）、請求項1に記載の配合物。

【請求項3】

R^1 および R^2 が、出現毎に互いに独立であり、水素、または1～20の炭素原子を有するアルキル、またはフェニルである、請求項1または2に記載の配合物。

【請求項4】

R^3 および R^4 が、出現毎に互いに独立であり、水素、または1～40の炭素原子を有するアルキル、またはフェニルである、請求項1～3のいずれか一項に記載の配合物。

【請求項5】

R^5 が、出現毎に互いに独立であり、水素、または1～20の炭素原子を有するアルキル、またはフェニルである、請求項1～4のいずれか一項に記載の配合物。

10

【請求項6】

表面修飾された二酸化ジルコニウムナノ結晶が、前記シリコーンキャッピング剤、およびビニルトリメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、1-ヘキセニルトリメトキシシラン、1-オクテニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、n-オクチルトリメトキシシラン、n-オクチルトリエトキシシラン、n-ドデシルトリメトキシシラン、n-ドデシルトリエトキシシラン、n-ヘキサデシルトリメトキシシラン、および／またはオクタデシルトリメトキシシランからなるリストから選択される第2のキャッピング剤によって、少なくとも部分的にキャップされている、請求項1～5のいずれか一項

20

【請求項7】

前記シリコーンキャッピング剤が、前記二酸化ジルコニウムナノ結晶に共有結合された頭部基および尾部基を含んでなり、前記尾部基は少なくともシリコーン鎖を含んでなる、請求項1～6のいずれか一項に記載の配合物。

【請求項8】

前記配合物が溶媒A)およびB)の2つのグループの溶媒系を含んでなり、グループA)が沸点<90℃である1つの溶媒または2以上の溶媒の混合物であり、かつグループB)が沸点>90℃である1つの溶媒または2以上の溶媒の混合物である、請求項1～7のいずれか一項に記載の配合物。

30

【請求項9】

グループA)がエステル、エーテル、およびケトンからなるリストから選択され、かつグループB)がエステル、エーテル、アルカン、および芳香族溶媒からなるリストから選択される、請求項8に記載の配合物。

【請求項10】

第1の繰り返し単位 M^1 および第2の繰り返し単位 M^2 を含むポリマーが、表面修飾された二酸化ジルコニウムナノ結晶の分散体と混合される、請求項1～9のいずれか一項に記載の配合物の調製方法。

【請求項11】

(a) 請求項1～9のいずれか一項に記載の配合物を提供すること；および
(b) 70～300℃の温度で、1～24時間の間、前記配合物をキュアすること
によって得られる、LEDのための封止材料。

40

【請求項12】

請求項11に記載の封止材料を含んでなるLED。

【請求項13】

封止材料が、コンバーター層に含まれる、請求項12に記載のLED。

【請求項14】

封止材料が、蛍光体および／または量子材料から選択される1以上のコンバーターを含んでなるコンバーター層に含まれる、請求項12または13に記載のLED。

【請求項15】

50

工程：

(a) 請求項 1～9 のいずれか一項に記載の配合物を L E D 前駆体に適用すること；および

(b) 70～300℃の温度で、1～24時間の間、配合物をキュアすること
を含んでなる、L E D の製造方法。

【請求項 16】

工程 (a) で L E D 前駆体に適用された配合物が、コンバーター層の部分を形成する、請求項 15 に記載の L E D の製造方法。

【請求項 17】

工程 (a) で L E D 前駆体に適用された配合物が、蛍光体および／または量子材料から選択される 1 以上のコンバーターを含んでなるコンバーター層の部分を形成する、請求項 15 または 16 に記載の L E D の製造方法。

【請求項 18】

配合物が工程 (a) でスプレーコーティングによって適用される、請求項 15～17 のいずれか一項に記載の L E D の製造方法。

【請求項 19】

配合物が溶媒 A) および B) の 2 つのグループの溶媒系を含んでなり、グループ A) が沸点<90℃である 1 つの溶媒または 2 以上の溶媒の混合物であり、かつグループ B) が沸点>90℃である 1 つの溶媒または 2 以上の溶媒の混合物である、請求項 18 に記載の L E D の製造方法。

【請求項 20】

グループ A) がエステル、エーテル、およびケトンからなるリストから選択され、かつグループ B) がエステル、エーテル、アルカン、および芳香族溶媒からなるリストから選択される、請求項 19 に記載の L E D の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

技術分野

本発明は、発光デバイス (L E D) のための、高屈折封止材料に好適な配合物、前記配合物から得られる高屈折率を有する、L E D のための封止材料、および前記高屈折封止材料を含んでなる L E D に関するものである。さらに、本発明は、L E D のための高屈折封止材料の調製に好適な配合物の調製方法に関するものである。本発明は、さらに、前記配合物を使用することによる L E D の製造方法に関するものである。本発明による配合物は、L E D、特に高屈折率のコンバーター層を有する蛍光体変換 L E D (p c-L E D)、のための封止材料の調製に特に好適である。さらに、配合物は、より早いキュア速度により、より効率的な加工性を可能にする。本発明による封止材料は、高屈折率を提供するものであって、高屈折率は低い温度依存を示し、それによって、光出力の増加およびカラーポイント耐性の増加を示す、高性能の L E D の調製が可能になる。さらに、封止材料は、水蒸気に対して、改良されたバリア特性を示す。

【0002】

背景および背景技術の説明

L E D 産業において、L E D のための好適な封止材料を求める高い需要がある。このような材料はいくつかの困難に直面する：

i. 封止材料は、機械的および光学的特性を劣化させることなく、高温に耐えなければならない。

i i. 封止材料は、光学的透明性および高温への耐性に加えて、高屈折率の有利な特性を有する必要がある。

i i i. 封止材料は、高強度の放射線に対して高い耐性を有することが必要である。

i v. 封止材料は、非常に柔らかいゲル材料から硬いプラスチック材料までの広位範囲の弾性率を変化させることができることが必要である。

【0003】

LEDは、高い熱流束および高い光流速を発生させることができる。封止材料と同様、LEDパッケージは、熱および／または放射線（紫外（UV）および／または可視（VIS）放射線）にさらされた場合に、安定的に機能する必要がある。光封止材料は、LEDのパフォーマンスを改良する点で重要や役割を果たす。今までのところ、多くの封止材料は、とりわけ、LEDの使用の寿命までの間の透過率の減少を受ける。以降において、主要な封止材料の有利な点と以前残る不利な点を示す。シリコン由来の材料は、光学的、機械的、および経時劣化特性において有利であるから、現時点でマーケットシェアの多くを占める。シリコンリフレクターは、輝度特性を改良し、従来の材料と比較すると、より優れた熱耐性および光熱耐性を示す。シリコン由来のリフレクターがあると、LEDの光強度のわずかな低下がある；それらは98%より高い高効率で光を反射する。チップの保護膜としてのシリコンは高熱耐性を示す。シリコンは白色LEDを作るために、蛍光体と混合されうる。シリコンは、ディスペンスされるか、または容易に成形されうる。主な用途は、LEDのような一般的な照明製品および液晶ディスプレイ（LCD）におけるバックライト製品である。

10

【0004】

シリコンの不利な点のうちの1つは、それらが透過性が高く、ガス透過が可能な点である。昇温時、回路基板からガス放出される揮発性有機物質（VOC）のような化学混入物質は、変色、特に経時の黄変、の原因となる。VOCは、LEDの劣化を加速させるか、LEDのパフォーマンスを損なうことがある。化学的な不適合性の影響は、青色および白色LEDには見られたが、赤色または緑色LEDには見られなかった。シリコンもまた光や熱により黄変する。シリコンは、湿気も透過させ、これによって、LEDパフォーマンスの劣化が早まり、低下する。他のシリコンの不利な点は、高いCTE（320 ppm/°C、Electronic PackagingおよびInterconnection Handbook）である。屈折率もより高くあるべきである。

20

【0005】

ガラスの有利な点は、より優れた光学特性および耐久性である。これは、高性能用途においては魅力的である。しかし、ガラスの明確に不利な点は、標準的なLED製造プロセスに適合しない点である。

【0006】

エポキシドは、優れた密着性、化学および熱耐性、良好ないし優れた機械特性、および非常に良好な電気絶縁特性で知られる。しかし、エポキシドは、経時特性に劣る。それらは、高い水吸収により、耐水性が劣り、かつ短波長の光の低透過性により、光耐性が特に劣る。

30

【0007】

好適な封止材料の選択は、その加工性と同様、UVおよび高熱に対する経時耐性に大きく影響される。封止材料および対応するポリマー配合物（配合物から、封止材料はLEDの製造のために調製される）は、いくつかの要求を満たす必要がある。水蒸気に対する最適なバリア特性ならびに機械的および光学的耐性の他に、高屈折率が必要である。典型的なガリウムナイトライドLEDチップの屈折率は、約2.4である。LEDチップから出てより低い屈折率を有する封止材料に入る光は、表面の全内部反射によって限定される。同様に、封止材料に埋め込まれた蛍光体との屈折率不整合がある。封止材料のより高い屈折率はこの効果を低減し、よって、LEDの輝度を増加させる。今までのところ、1.54までの屈折率のフェニルシリコンが高屈折封止材料として使用される。このような材料の欠点は、熱的および光学的耐性を制限する芳香族基の存在である。さらに、高屈折率を有するナノ結晶とシリコンとを混合し、安定な分散状態に調製することは、シリコンと多くの他の材料が不適合でナノ結晶を凝集させてしまい、困難である。

40

【0008】

したがって、安定であり、温度依存が低く、高屈折率であり、かつ光出力の増加およびカラーポイント耐性の増加および水蒸気に対するバリア特性を有する、高性能LEDの調

50

製が可能になる、新規な封止材料への強い要求がある。さらに、上記の新規な封止材料の効率的な調製を可能にする新規な配合物への強い要求がある。

【0009】

いままでのところ、高屈折率および高透過率を有し、空気中の150°より高い熱経時によって黄変への耐性を有する、LED封止材料は報告されていない(Kim et al.、2010、Chemistry of Materials)。

【0010】

WO2012/067766は、ポリシラザン結合層を含んでなるLEDが開示される。結合層は、典型的には、(メタ)アクリレートモノマーをさらに含んでなる。

【0011】

WO2014/062871A1は、マトリックスと少なくとも1つのフィラーを含み、マトリックスが無機コアおよびポリマーシェルを含むコア-シェル粒子集合である、LEDのための材料組成に関するものである。

【0012】

WO2015/007778A1は、特定のオルガノポリシラザンに由来する、LEDのための新規封止材料を開示する。US2015/0188006A1に、封止剤としてのポリシラザン/ポリシロキサンコポリマーを開示する。ポリシラザン/ポリシロキサンブロックコポリマーも、WO2002/068535A1に開示される。

【0013】

EP2733117A2は、無機微粒子散乱フィルムおよびその製造方法に関するものである。LED接触面または透過基板に、光散乱効果によって高光抽出効果を達成するために孔を含んでなる無機微粒子層が形成され、かつ高い平坦性を示し、強度を高くするために平坦化層が無機微粒子層上に形成される。

【0014】

US2009/0272996A1は、蛍光体変換LEDに関するものである。光抽出効果と色温度分布の均一性が、ナノ粒子と光源に近い光散乱粒子の両方の導入によって改良される。

【0015】

しかしながら、従来技術から知られるLED封止材料は、特に改良された効率および改良されたカラーポイント安定性のよりよいLED特性に関して、改良の余地がある。

【0016】

技術課題および本発明の目的

LED用途の封止材料の調製のためのさまざまなポリマー配合物が提案されてきた。しかしながら、光出力の増加による効率の増加、特に経時後の、改良されたカラーポイントの安定性、および水蒸気に対するバリア特性が強化されたコンバーター層を有するLEDの効率的な製造を可能にするような、これらのポリマー配合物および得られる封止材料の改良への継続的な要望がある。さらに、温度依存性が最小限である高屈折率を有する新規な封止材料への強い要望がある。

【0017】

それゆえ、本発明の目的は従来技術の不利な点を克服することであり、改良された光出力および改良されたカラーポイント安定性を有するLEDのための高屈折封止材料を調製するために好適な新規なポリマー配合物を提供することである。本発明のさらなる目的は、LEDのための高屈折率封止材料を調製するのに好適なポリマー配合物の調製方法を提供することである。さらに、本発明の目的は、前記高屈折封止材料を含んでなり、水蒸気に対する強化されたバリア特性を有する、LEDを提供することである。さらに、本発明の目的は、前記ポリマー配合物を効率的な方法で用いることによるLEDの製造方法を提供することである。

【0018】

本発明によるポリマー配合物は、特に、LED、特にLED、高屈折率を有する、蛍光体変換LED (pc-LED) のコンバーター層、のための封止材料の調製に特に好適で

10

20

30

40

50

ある。さらに、ポリマー配合物は、従来のポリマー配合物と比較してより早いキュア速度を示し、より効率的な加工性を可能にする。本発明の封止材料は、温度依存が低く、高屈折率であるものを提供するものであって、それによって、光出力の増加およびカラーポイント耐性の増加、および水蒸気に対する強化されたバリア特性を有する、高性能のLEDの製造が可能になる。

【0019】

発明の概要

本発明者らは、驚くべきことに、上記の目的が、

第1の繰り返し単位 M^1 および第2の繰り返し単位 M^2 を含んでなるポリマー、および表面修飾された二酸化ジルコニウムナノ結晶を含んでなる配合物によって、個々にまたは任意の組み合わせで解決されうることを見出した。

10

ここで、第1の繰り返し単位 M^1 は式(I)によって表され、かつ第2の繰り返し単位 M^2 は式(II)によって表される。

【化1】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、および R^5 は、出現毎に互いに独立に、水素、オルガニルおよびオルガノヘテリルからなる群から選択され、かつ a は1～60の整数である)

20

【0020】

さらに、LEDのための封止材料が提供され、ここで、封止材料は、

(a) 本発明による配合物を提供すること；および

(b) 70～300℃の温度で、1～24時間の間、前記配合物をキュアすることによって得られる。

【0021】

さらに、本発明の封止材料を含んでなるLEDが提供される。

【0022】

さらに、第1の繰り返し単位 M^1 および第2の繰り返し単位 M^2 を含むポリマーが表面修飾されたナノ結晶の分散体と混合される、本発明による配合物の調製方法が提供される。

30

【0023】

最後に、本発明は、以下の工程を含んでなるLEDの製造方法が提供される：

(a) 本発明による配合物をLED前駆体に適用すること；および

(b) 70～300℃の温度で、1～24時間の間、配合物をキュアすること。

【0024】

好ましいさらなる形態が、以下の従属項に開示される。

【図面の簡単な説明】

【0025】

40

【図1】図1には、頭部基がアルコキシシランであり、尾部基がシリコーンポリマー（シリコーン鎖）を含んでなる、尾部基を頭部基に接続するために、リンカーが使用されている、シリコーンキャッピング剤が示される。

【0026】

【図2】図2は、キシレン中に分散された表面修飾されたシリコーンキャップされた ZrO_2 のUV-Visスペクトルを示す。

【図3】図3は、表面修飾されたシリコーンキャップされた ZrO_2 のTGAスペクトルを示す。

【0027】

【図4】図4は、動的光散乱装置により測定された表面修飾されたシリコーンキャップさ

50

れた ZrO_2 の粒度分布を示す。

【0028】

【図5】図5は、それぞれ計算曲線と比較された、測定された屈折率を示す。

【化2】

- ポリマー1 + 表面修飾された ZrO_2 ナノ結晶, 測定値
- ポリマー1 + 表面修飾された ZrO_2 ナノ結晶, 計算曲線
- ポリマー3 + 表面修飾された ZrO_2 ナノ結晶, 測定値
- ポリマー3 + 表面修飾された ZrO_2 ナノ結晶, 計算曲線

10

【0029】

【図6】図6は、温度の関数としての、屈折率を示す。

【化3】

- ポリマー3 + 表面修飾された ZrO_2 ナノ結晶,
 Δ 屈折率 (25 $\rightarrow$ 150°C) = -1.33%
- フェニルシリコーン, Δ 屈折率 (25 $\rightarrow$ 150°C) = -1.94%
- ▲ ポリマー3, Δ 屈折率 (25 $\rightarrow$ 150°C) = -1.07%
- ◆ メチルシリコーン, Δ 屈折率 (25 $\rightarrow$ 150°C) = -2.08%

20

【発明の詳細な説明】

【0030】

ここで用いられる用語「封止材料 (encapsulation material または encapsulant)」は、コンバーターを覆う、または封入する材料を意味する。好ましくは、封止材料は、1以上のコンバーターを含む、コンバーター層の部分である。コンバーター層は、それぞれの用途に応じて、半導体光源 (LEDチップ) に直接的に配置されているか、代わりにそれから離れて配置されていてもよい。コンバーター層は、異なる膜厚を有するか、または均一な膜厚を有するフィルムとして存在していてもよい。封止材料はLEDデバイスの外部環境に対するバリアを形成し、それによって、コンバーターおよび/またはLEDチップを保護する。封止材料は、好ましくはコンバーターおよび/またはLEDチップと直接的に接触する。通常、封止材料は、LEDチップおよび/またはリードフレームおよび/または金線、および/またははんだ (フリップチップ)、フィリング材料、コンバーター、ならびに第1のおよび第2の光学系を含んでなるLEDパッケージの部分である。封止材料は、LEDチップおよび/またはリードフレームおよび/または金線を覆っていてもよく、かつコンバーターを含んでいてもよい。封止材料は、外部環境の影響に対して、表面保護材料の機能を有し、かつ経時安定性を意味する長期信頼性を保証する。好ましくは、封止材料を含むコンバーター層は、1 μm ~ 1 cm、より好ましくは 10 μm ~ 1 mm の膜厚を有する。

30

40

【0031】

外部環境影響 (封止材料はLEDをそれから保護する必要がある) は、例えば、湿気、酸、塩基、酸素他のような化学的、温度、または機械的衝撃もしくはストレスのような、物理的なものであってよい。封止剤は、-55°C ~ +260°C の温度耐性を示す。本発明の封止材料は、蛍光体粉末または量子材料 (例えば、量子ドット) のようなコンバーターのためのバインダーとして機能することもできる。封止剤は、第1の光学機能 (レンズ) を提供するために、形成されることも可能である。

【0032】

用語「層 (layer および layers)」は、用途を通じて入れ替えて使用される

50

ことに留意すべきである。当業者であれば、材料の単一の層（layer）が実際に材料のいくつかの個々の層を含んでいてもよいことを理解するであろう。同様に、材料のいくつかの「層（layers）」は、単一の層として機能すると考えられていてもよい。つまり、用語「層（layer）」は、材料の均質な層を示すわけではない。単一の層（layer）は、副層に局在する、さまざまな材料濃度および組成を含んでいてもよい。これらの副層は、単一の形成工程または複数の工程で形成されていてもよい。他に特に言及しない限り、請求項において材料の「層」を含んでなる要素の開示によって、本発明の範囲を制限することは意図しない。

【0033】

ここで使用される用語「LED」は、1以上の半導体光源（LEDチップ）、リードフレーム、配線、はんだ（フリップチップ）、コンバーター、フィリング材料、封止材料、第1の光学系および／または第2の光学系を含んでなるLEDデバイスを意味する。LEDは、半導体光源（LEDチップ）および／またはリードフレームおよび／または金線および／またははんだ（フリップチップ）を含むLED前駆体から調製されていてもよい。LED前駆体において、LEDチップもコンバーターも封止材料によって封入されていない。通常、封止材料およびコンバーターは、コンバーター層の部分を形成する。このようなコンバーター層は、それぞれの用途に応じて、LEDチップの上に直接的に配置されていてもよいし、または代わりにそれから離れて配置されていてもよい。

【0034】

ここで使用される用語「コンバーター」は、第1の波長の光から、第2の波長の光に変換、する（ここで、第2の波長は第1の波長とは異なる）材料を意味する。コンバーターは、蛍光体または量子材料である。

【0035】

「蛍光体（phosphor）」は、1以上の発光中心を含む無機蛍光材料である。発光中心は、例えば、希土類金属元素の（例えばLa、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLu）原子もしくはイオン、および／または遷移金属元素（例えば、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、AuおよびZn）の原子もしくはイオン、および／または主族金属元素（例えば、Na、Tl、Sn、Pb、SbおよびBi）の原子もしくはイオンのような活性元素によって形成される。好適な蛍光体の例は、ガーネット、ケイ酸塩、オルトケイ酸塩、チオガリウム酸塩、硫化物、窒化物、シリコン系酸窒化物、ニトリドシリケート、ニトリドアルミニウムシリケート、オキシニトリドシリケート、オキシニトリドアルミニウムシリケートおよび希土類をドーブしたサイアロンをベースとする蛍光体を含む。本発明の意味における蛍光体は、特定の波長範囲の電磁放射線、好ましくは青および／または紫外線（UV）電磁放射線、を吸収し、かつ吸収された電磁放射線を異なる波長範囲を有する電磁放射線、好ましくは例えば、紫、青、緑、黄色、オレンジ、または赤色光の、可視（VIS）光に変換する。

【0036】

「量子材料」は、粒子サイズ、組成、および形を制御することによって、幅広く調整可能な物理特性を有するナノ材料のクラスを形成する、半導体ナノ結晶である。特に、このクラスの材料の最も明確なサイズ依存特性は、調整可能な蛍光発光である。調整可能性は、量子閉じ込め効果に基づいており、減少した粒子サイズは、「箱中の粒子」挙動をもたらし、その結果、バンドギャップエネルギーの青色変化およびしたがって発光がもたらされる。したがって、例えばCdSeナノ結晶の放出を、 ~ 6.5 nmの直径の粒子について660 nmから、 ~ 2 nmの直径の粒子について500 nmに調整することができる。同様の挙動は、他の半導体が、SUV（例えばZnSe、CdSの使用時）から、可視（例えばCdSe、InPの使用時）を介して、近IR（例えばInAs使用時）に至る幅広いスペクトル範囲が可能になるナノ結晶として調整された場合に、達成されうる。ナノ結晶の形状変化は、特にロッド形状が重要であるいくつかの半導体システムで実証された。ナノロッドは、球状粒子とは異なる特性を示す。例えば、それらは、ロッドの長手方

10

20

30

40

50

向軸に沿って偏光した光を示し、一方、球状粒子は偏光のない光を示す。さらに、我々は、ナノロッドが光利得において有利な特性を有することを、それらのレーザー材料としての使用ポテンシャルを提示し、示した (Banin et al. Adv. Mater (2002) 14, 317)。1つのナノロッドについて、発光を可逆的にスイッチオンおよびスイッチオフすることが可能であり、外部電場において独特の挙動を示すこともまた示された (Banin et al. Nano Letters (2005) 5, 1581)。

【0037】

ここで使用される「ナノ結晶 (Nanocrystal)」は、直径が、 $< 100\text{ nm}$ 、好ましくは $\leq 95\text{ nm}$ 、より好ましくは $\leq 90\text{ nm}$ 、さらにより好ましくは $\leq 85\text{ nm}$ 、さらにより好ましくは $\leq 80\text{ nm}$ 、さらにより好ましくは $\leq 75\text{ nm}$ 、さらにより好ましくは $\leq 70\text{ nm}$ 、さらにより好ましくは $\leq 65\text{ nm}$ 、さらにより好ましくは $\leq 60\text{ nm}$ 、さらにより好ましくは $\leq 55\text{ nm}$ 、さらにより好ましくは $\leq 50\text{ nm}$ 、さらにより好ましくは $\leq 45\text{ nm}$ 、さらにより好ましくは $\leq 40\text{ nm}$ 、さらにより好ましくは $\leq 35\text{ nm}$ 、さらにより好ましくは $\leq 30\text{ nm}$ 、さらにより好ましくは $\leq 25\text{ nm}$ 、さらにより好ましくは $\leq 20\text{ nm}$ 、さらにより好ましくは $\leq 15\text{ nm}$ 最も好ましくは、最も好ましくは $\leq 10\text{ nm}$ である、結晶状粒子である。

【0038】

用語「ポリマー」は、限定されないが、ホモポリマー、コポリマー（例えば、ブロック、ランダム、および相互コポリマー）、ターポリマー、クォーターポリマー等、およびブレンドならびにそれらの変形が挙げられる。さらに、別途特に限定されない限り、用語「ポリマー」は、材料のあらゆる可能な立体異性体を含む。これらの立体には、イソタクチック、シンジオタクチック、およびアタクチック対照が挙げられるが、これに限定されない。ポリマーは、比較的高い分子量の分子であり、この構造は、実際的にまたは概念的に、比較的低い分子量の分子（つまり、モノマー）に由来する、本質的に複数の繰り返しの単位（つまり、繰り返し単位）を含んでなる。

【0039】

ここで使用される用語「モノマー」は、重合化されうる分子であって、それによってポリマーの重要な構造の構成単位（繰り返し単位）を与えるものに関する。

【0040】

ここで使用される用語「ホモポリマー」は、一種の（現実の、潜在的、または仮説的）モノマーに由来するポリマーを意味する。

【0041】

ここで使用される用語「コポリマー」は、一般に、1より多いモノマーに由来する任意のポリマーを意味し、ポリマーは対応する繰り返し単位を1より多く含む。1つの形態において、コポリマーは2種以上のモノマーの反応生成物であり、よって2以上の対応する繰り返し単位を含んでなる。好ましくは、コポリマーは、2、3、4、5、または6種の繰り返し単位を含んでなる。3モノマー種の共重合によってえられたコポリマーは、ターポリマーということもできる。4モノマー種の共重合によってえられたコポリマーは、クォーターポリマーということもできる。コポリマーは、ブロック、ランダム、および/または相互コポリマーとして存在していてもよい。

【0042】

ここで使用される用語「ブロックコポリマー」は、隣接するブロックが構造的に異なる、つまり隣接するブロックが、異なる種類のモノマー、または異なる組成もしくは繰り返し単位の連鎖分布である同一の種類のモノマーに由来する繰り返し単位を含んでなる、コポリマーを意味する。

【0043】

さらに、ここで使用される用語「ランダムコポリマー」は、巨大分子 (macromolecule) から形成されるポリマーであって、鎖中に所定の繰り返し単位を所定の位置で見つける確率が、隣接する繰り返し単位の性質に独立であるものに関する。通常、ラ

10

20

30

40

50

ンダムコポリマーにおいて、繰り返し単位の連鎖分布は、ベルヌーイ統計に従う。

【0044】

ここで使用される用語「交互ポリマー」は、2種の繰り返し単位を含んでなる巨大分子が交互に構成されるコポリマーを意味する。

【0045】

本出願の目的のために、用語「オルガニル」は、官能性の種類とは関係なく、炭素原子に1つの自由原子価(free valence)を有する、任意の有機置換基を示すために使用される。

【0046】

本出願の目的のために、用語「オルガノヘテリル」は、炭素を含み、従って、有機ではあるが、ヘテロ原子である炭素以外の原子に自由原子価を有する、任意の1価の基を示すために使用される。

【0047】

ここで使用されるように、用語「ヘテロ原子」は、H—もしくはC—原子ではない、有機化合物中の原子を意味するものと理解され、そして、好ましくはN、O、S、P、Si、Se、As、TeまたはGeを意味するものと理解される。

【0048】

3以上のC原子の鎖を含んでなる、オルガニルまたはオルガノヘテリル基は、直鎖、分枝および／または環状であってもよく、スピロおよび／または縮合環を含む。

【0049】

好ましいオルガニルおよびオルガノヘテリル基は、アルキル、アルコキシ、アルキルカルボニル、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニルオキシ、およびアルコキシカルボニルオキシ（これらのそれぞれは、所望により置換されており、かつ1～40、好ましくは1～25、非常に好ましくは1～18のC原子を有する）、さらに、アリールもしくはアリールオキシ（所望により置換されており、かつ6～40、好ましくは7～40のC原子を有する）、さらに、アルキルアリールオキシ、アリールカルボニル、アリールオキシカルボニル、アリールカルボニルオキシおよびアリールオキシカルボニルオキシ（これらのそれぞれは、必要に応じて置換されており、6～40、好ましくは7～40のC原子を有する）であり、これらの基の全ては、好ましくはN、O、S、P、Si、Se、As、TeおよびGeから選択される、1以上のヘテロ原子を任意で含む。

【0050】

オルガニルまたはオルガノヘテリル基は、飽和もしくは不飽和の、非環式基、または飽和もしくは不飽和の、環式基であってもよい。不飽和の、非環式もしくは環式基は、特にアリール、アルケニルおよびアルキニル基（特に、エチニル）が好ましい。ここで、 C_1-C_{40} オルガニルもしくはオルガノヘテリル基は、非環式であり、この基は、直鎖状もしくは分枝状であってもよい。 C_1-C_{40} オルガニルもしくはオルガノヘテリル基としては、例えば： C_1-C_{40} アルキル基、 C_1-C_{40} フルオロアルキル基、 C_1-C_{40} アルコキシもしくはオキサアルキル基、 C_2-C_{40} アルケニル基、 C_2-C_{40} アルキニル基、 C_3-C_{40} アリル基、 C_4-C_{40} アルキルジエニル基、 C_4-C_{40} ポリエニル基、 C_2-C_{40} ケトン基、 C_2-C_{40} エステル基、 C_6-C_{18} アリール基、 C_6-C_{40} アルキルアリール基、 C_6-C_{40} アリールアルキル基、 C_4-C_{40} シクロアルキル基、 C_4-C_{40} シクロアルケニル基等が挙げられる。前述の基のうち、好ましいのは、それぞれ、 C_1-C_{20} アルキル基、 C_1-C_{20} フルオロアルキル基、 C_2-C_{20} アルケニル基、 C_2-C_{20} アルキニル基、 C_3-C_{20} アリル基、 C_4-C_{20} アルキルジエニル基、 C_2-C_{20} ケトン基、 C_2-C_{20} エステル基、 C_6-C_{12} アリール基、および C_4-C_{20} ポリエニル基である。また、例えば、シリル基、好ましくはトリアルキルシリル基で置換されている、アルキニル基、好ましくはエチニル基のような、炭素原子を有する基とヘテロ原子を有する基の組み合わせが含まれる。

【0051】

ここで使用される用語「アリール」および「ヘテロアリール」は、好ましくは、縮合環

10

20

30

40

50

を含んでもよく、また1以上の基Lで所望により置換された、4～30の環C原子を有する、単環式、二環式もしくは三環式の、芳香族、またはヘテロ芳香族基を意味し、ここで、Lは、ハロゲン、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NC}$ 、 $-\text{NCO}$ 、 $-\text{NCS}$ 、 $-\text{OCN}$ 、 $-\text{SCN}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^0\text{R}^{00}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{X}^0$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}^0$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NR}^0\text{R}^{00}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{SR}^0$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^0$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{SF}_5$ 、所望により置換されたシリル、または所望により置換され、かつ所望により1以上のヘテロ原子を含んでなる、1～40のC原子を有する、オルガニルまたはオルガノヘテリルから選択され、そして、好ましくは、所望によりフッ素化された、1～20のC原子を有する、アルキル、アルコキシ、チアアルキル、アルキルカルボニル、アルコキシカルボニル、またはアルコキシカルボニルオキシであり、そして、 R^0 、 R^{00} 、 X^0 は、上記および下記の意味を有する。

10

【0052】

非常に好ましい置換基Lは、ハロゲン、最も好ましくはF、または1～12のC原子を有する、アルキル、アルコキシ、オキサアルキル、チオアルキル、フルオロアルキルおよびフルオロアルコキシ、または2～12のC原子を有する、アルキニルおよびアルケニルから選択される。

【0053】

特に好ましいアリールおよびヘテロアリール基は、フェニル、1以上のCH基がNにより置き換えられたフェニル、ナフタレン、チオフエン、セレノフェン、チエノチオフエン、ジチエノチオフエン、フルオレンおよびオキサゾールであり、これらの全ては、非置換であるか、上記で定義されたLにより、モノーもしくは多一置換されていることができる。非常に好ましい環は、ピロール、好ましくは、N-ピロール、フラン、ピリジン、好ましくは2-もしくは3-ピリジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、トリアゾール、テトラゾール、ピラゾール、イミダゾール、イソチアゾール、チアゾール、チアジアゾール、イソオキサゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、チオフエン、好ましくは2-チオフエン、セレノフェン、好ましくは2-セレノフェン、チエノ[3, 2-b]チオフエン、チエノ[2, 3-b]チオフエン、フロ[3, 2-b]フラン、フロ[2, 3-b]フラン、セレノ[3, 2-b]セレノフェン、セレノ[2, 3-b]セレノフェン、チエノ[3, 2-b]セレノフェン、チエノ[3, 2-b]フラン、インドール、イソインドール、ベンゾ[b]フラン、ベンゾ[b]チオフエン、ベンゾ[1, 2-b; 4, 5-b']チオフエン、ベンゾ[2, 1-b; 3, 4-b']ジチオフエン、キノール、2-メチルキノール、イソキノール、キノキサリン、キナゾリン、ベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾイソチアゾール、ベンゾイソオキサゾール、ベンゾオキサジアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアジアゾールから選択され、これらの全ては、非置換であるか、上記で定義されたLにより、モノーもしくは多一置換されていることができる。アリールおよびヘテロアリール基のさらなる例は、以下に示す基から選択されるものである。

20

30

【0054】

アルキルもしくはアルコキシラジカル（つまり、そこでは末端 CH_2 基が $-\text{O}-$ で置き換えられている）は、直鎖状または分岐状であることができる。それは、好ましくは、直鎖状（または線形）である。そのようなアルキルおよびアルコキシラジカルの好適な例は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、ヘキソキシ、ヘプトキシ、オクトキシ、ノノキシ、デコキシ、ウンデコキシ、ドデコキシ、トリデコキシまたはテトラデコキシである。好ましいアルキルおよびアルコキシラジカルは、1、2、3、4、5、6、7、8、9または10の炭素原子を有する。このような好ましいアルキルおよびアルコキシラジカルの好適な例は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、ヘキソキシ、ヘプトキシ、オクトキシ、ノノキシおよびデコキシからなる群から選

40

50

扱われることができる。

【0055】

1以上の CH_2 基が $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置き換えられているアルケニル基は、直鎖状または分枝状であることができる。この基は、好ましくは、直鎖状で、2～10のC原子を有しており、従って、好ましくは、ビニル、プロパー1-エニルもしくはプロパー2-エニル、ブター1-エニル、ブター2-エニルもしくはブター3-エニル、ペンター1-エニル、ペンター2-エニル、ペンター3-エニルもしくはペンター4-エニル、ヘキサ1-エニル、ヘキサ2-エニル、ヘキサ3-エニル、ヘキサ4-エニルもしくはヘキサ5-エニル、ヘプター1-エニル、ヘプター2-エニル、ヘプター3-エニル、ヘプター4-エニル、ヘプター5-エニルもしくはヘプター6-エニル、オクター1-エニル、オクター2-エニル、オクター3-エニル、オクター4-エニル、オクター5-エニル、オクター6-エニルもしくはオクター7-エニル、ノナ1-エニル、ノナ2-エニル、ノナ3-エニル、ノナ4-エニル、ノナ5-エニル、ノナ6-エニル、ノナ7-エニルもしくはノナ8-エニル、デカ1-エニル、デカ2-エニル、デカ3-エニル、デカ4-エニル、デカ5-エニル、デカ6-エニル、デカ7-エニル、デカ8-エニルもしくはデカ9-エニルである。

10

【0056】

特に好ましいアルケニル基は、 $\text{C}_2-\text{C}_7-1\text{E}$ -アルケニル、 $\text{C}_4-\text{C}_7-3\text{E}$ -アルケニル、 C_5-C_7-4 -アルケニル、 C_6-C_7-5 -アルケニルおよび C_7-6 -アルケニル、特に $\text{C}_2-\text{C}_7-1\text{E}$ -アルケニル、 $\text{C}_4-\text{C}_7-3\text{E}$ -アルケニルおよび C_5-C_7-4 -アルケニルである。特に好ましいアルケニル基の例は、ビニル、1E-プロペニル、1E-ブテニル、1E-ペンテニル、1E-ヘキセニル、1E-ヘプテニル、3-ブテニル、3E-ペンテニル、3E-ヘキセニル、3E-ヘプテニル、4-ペンテニル、4Z-ヘキセニル、4E-ヘキセニル、4Z-ヘプテニル、5-ヘキセニル、6-ヘプテニル等である。5までのC原子を有するアルケニル基が一般に好ましい。

20

【0057】

オキサアルキル（すなわち、そこでは1の CH_2 基が $-\text{O}-$ で置き換えられている）基は、好ましくは、例えば、直鎖状の、2-オキサプロピル（＝メトキシメチル）、2-（エトキシメチル）もしくは3-オキサブチル（＝2-メトキシエチル）、2-、3-もしくは4-オキサペンチル、2-、3-、4-もしくは5-オキサヘキシル、2-、3-、4-、5-もしくは6-オキサヘプチル、2-、3-、4-、5-、6-もしくは7-オキサオクチル、2-、3-、4-、5-、6-、7-もしくは8-オキサノニル、または2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-もしくは9-オキサデシルである。オキサアルキル（すなわち、そこでは1つの CH_2 基が $-\text{O}-$ で置き換えられている）は好ましくは、例えば、直鎖状の、2-オキサプロピル（＝メトキシメチル）、2-（＝エトキシメチル）もしくは3-オキサブチル（＝2-メトキシエチル）、2-、3-もしくは4-オキサペンチル、2-、3-、4-もしくは5-オキサヘキシル、2-、3-、4-、5-もしくは6-オキサヘプチル、2-、3-、4-、5-、6-もしくは7-オキサオクチル、2-、3-、4-、5-、6-、7-もしくは8-オキサノニル、または2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-もしくは9-オキサデシルである。

30

40

【0058】

CH_2 基の1個が $-\text{O}-$ により、そして1個が $-\text{C}(\text{O})-$ で置き換えられているアルキル基において、これらのラジカルは、好ましくは隣接している。従って、これらの基は一緒になってカルボニルオキシ基 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 、またはオキシカルボニル基 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ を形成する。好ましくは、この基は、直鎖状であり、かつ2～6のC原子を有する。それは、従って、好ましくは、アセチルオキシ、プロピオニルオキシ、ブチリルオキシ、ペンタノイルオキシ、ヘキサノイルオキシ、アセチルオキシメチル、プロピオニルオキシメチル、ブチリルオキシメチル、ペンタノイルオキシメチル、2-アセチルオキシエチル、2-プロピオニルオキシエチル、2-ブチリルオキシエチル、3-アセチルオキシプロピル、3-プロピオニルオキシプロピル、4-アセチルオキシブチル、メトキシカル

50

ボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、ペントキシカルボニル、メトキシカルボニルメチル、エトキシカルボニルメチル、プロポキシカルボニルメチル、ブトキシカルボニルメチル、2-（メトキシカルボニル）エチル、2-（エトキシカルボニル）エチル、2-（プロポキシカルボニル）エチル、3-（メトキシカルボニル）プロピル、3-（エトキシカルボニル）プロピルおよび4-（メトキシカルボニル）ブチルからなる群から選択される。

【0059】

2以上の CH_2 基が $-\text{O}-$ および／または $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ で置き換えられているアルキル基は、直鎖状または分枝状であることができる。好ましくは、この基は、直鎖状であり、そして3～12のC原子を有する。この基は、従って、好ましくは、ビスカルボキシメチル、2, 2-ビスカルボキシエチル、3, 3-ビスカルボキシプロピル、4, 4-ビスカルボキシブチル、5, 5-ビスカルボキシペンチル、6, 6-ビスカルボキシヘキシル、7, 7-ビスカルボキシヘプチル、8, 8-ビスカルボキシオクチル、9, 9-ビスカルボキシノニル、10, 10-ビスカルボキシデシル、ビス（メトキシカルボニル）-メチル、2, 2-ビス（メトキシカルボニル）エチル、3, 3-ビス（メトキシカルボニル）プロピル、4, 4-ビス（メトキシカルボニル）ブチル、5, 5-ビス（メトキシカルボニル）ペンチル、6, 6-ビス（メトキシカルボニル）-ヘキシル、7, 7-ビス（メトキシカルボニル）ヘプチル、8, 8-ビス（メトキシカルボニル）オクチル、ビス（エトキシカルボニル）メチル、2, 2-ビス（エトキシカルボニル）エチル、3, 3-ビス（エトキシカルボニル）プロピル、4, 4-ビス（エトキシカルボニル）ブチルおよび5, 5-ビス（エトキシカルボニル）ヘキシルからなる群から選択される。

【0060】

チオアルキル基（つまり、そこでは1個の CH_2 基が $-\text{S}-$ で置き換えられている）は、好ましくは、直鎖状の、チオメチル（ $-\text{SCH}_3$ ）、1-チオエチル（ $-\text{SCH}_2\text{CH}_3$ ）、1-チオプロピル（ $=-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ）、1-（チオブチル）、1-（チオペンチル）、1-（チオヘキシル）、1-（チオヘプチル）、1-（チオオクチル）、1-（チオノニル）、1-（チオデシル）、1-（チオウンデシル）または1-（チオデシル）であり、これらにおいて、好ましくは、 sp^2 混成ビニル炭素原子に隣接する CH_2 基が置き換えられている。

【0061】

フルオロアルキル基は、好ましくはパーフルオロアルキル、 $\text{C}_i\text{F}_{2i+1}$ （ここで、 i は1～15の整数である）、特に、 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 C_5F_{11} 、 C_6F_{13} 、 C_7F_{15} 、または C_8F_{17} 、非常に好ましくは C_6F_{13} であるか、または部分的にフッ素化されたアルキル、特に、1, 1-ジフルオロアルキルであり、これらのすべては直鎖状もしくは分枝状である。

【0062】

アルキル、アルコキシ、アルケニル、オキサアルキル、チオアルキル、カルボニル、およびカルボニル基は、アキラルもしくはキラル基であることができる。特に好ましいキラル基は、例えば、2-ブチル（ $=$ 1-メチルプロピル）、2-メチルブチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、2-エチルヘキシル、2-プロピルペンチル、特に、2-メチルブチル、2-メチルブトキシ、2-メチルペントキシ、3-メチルペントキシ、2-エチルヘキソキシ、1-メチルヘキソキシ、2-オクチルオキシ、2-オキサ-3-メチルブチル、3-オキサ-4-メチルペンチル、4-メチルヘキシル、2-ヘキシル、2-オクチル、2-ノニル、2-デシル、2-ドデシル、6-メタ-オキシオクトキシ、6-メチルオクトキシ、6-メチルオクタノイルオキシ、5-メチルヘプチルオキシカルボニル、2-メチルブチリルオキシ、3-メチルバレロイルオキシ、4-メチルヘキサノイルオキシ、2-クロロプロピオニルオキシ、2-クロロ-3-メチルブチリルオキシ、2-クロロ-4-メチルバレリルオキシ、2-クロロ-3-メチルレリルオキシ、2-メチル-3-オキサペンチル、2-メチル-3-オキサヘキシル、1-メトキシプロピル-2-オキシ、1-エトキシプロピル-2-オキシ、1-プロポキシプロピル-2-オキシ

、1-ブトキシプロピル-2-オキシ、2-フルオロオクチルオキシ、2-フルオロデシルオキシ、1, 1, 1-トリフルオロ-2-オクチルオキシ、1, 1, 1-トリフルオロ-2-オクチル、2-フルオロメチルオクチルオキシである。非常に好ましいのは、2-ヘキシル、2-オクチル、2-オクチルオキシ、1, 1, 1-トリフルオロ-2-ヘキシル、1, 1, 1-トリフルオロ-2-オクチルおよび1, 1, 1-トリフルオロ-2-オクチルオキシである。

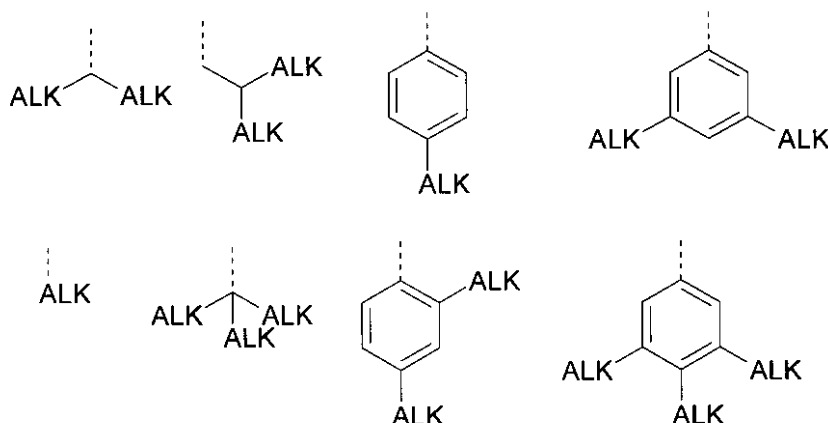
【0063】

好ましいアキラルな分枝状の基は、イソプロピル、イソブチル (=メチルプロピル)、イソペンチル (=3-メチルブチル)、tert-ブチル、イソプロポキシ、2-メチルプロポキシ、および3-メチルブトキシである。

【0064】

好ましい実施形態において、オルガニルおよびオルガノヘテリル基は、互いに独立に、第1級、第2級もしくは第3級の、1~30のC原子を有する、アルキルもしくはアルコキシ (その中で、1以上のH原子は、所望によりFで置き換えられている)、または、所望によりアルキル化またはアルコキシ化されていて、4~30の環原子を有する、アリール、アリールオキシ、ヘテロアリールもしくはヘテロアリールから選択される。このタイプの非常に好ましい基は、下記の式からなる群から選択される：

【化4】



式中、「AL K」は、所望によりフッ素化されていて、好ましくは直鎖の、1~20、好ましくは1~12 (第3級基の場合は、非常に好ましくは1~9) のC原子を有する、アルキルもしくはアルコキシを表わし、そして、破線は、これらの基が接続する環への連結を表わす。これらの基の中で特に好ましいのは、全ての下位基AL Kが同一のものである。

【0065】

$-CY^1=CY^2-$ は、好ましくは、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ または $-CH=C(CN)-$ である。

【0066】

ここで使用されるように、「ハロゲン」は、F、Cl、Br または I、好ましくは F、Cl または Br を含む。

【0067】

本発明の目的のために、用語「置換された (substituted)」は、存在する1以上の水素が、ここで定義される基 R^S で置き換えられていることを示すために使用される。

【0068】

R^S は、出現毎に独立に、ここで定義される任意の基 R^T ; 1~40の炭素原子を有するオルガニルまたはオルガノヘテリルであって、そのオルガニルまたはオルガノヘテリルが1以上の基 R^T でさらに置換されていてよいもの；および1~40の炭素原子を有し、N、O、S、P、Si、Se、As、TeもしくはGeからなる群から選択される1以

10

20

30

40

50

上のヘテロ原子（N、OおよびSが好ましいヘテロ原子である）を含んでなるオルガニルまたはオルガノヘテリル（オルガニルまたはオルガノヘテリルが1以上の基 R^T でさらに置換されていてもよい）からなる群から選択される。

【0069】

R^S として好適なオルガニルまたはオルガノヘテリルの好ましい例は、出現毎に独立に、フェニル、1以上の基 R^T で置換されたフェニル、アルキルおよび1以上の基 R^T で置換されたアルキル（ここで、アルキルは、少なくとも1、好ましくは少なくとも5、より好ましくは少なくとも10、そして最も好ましくは少なくとも15の炭素原子を有し、および／または、最大40、より好ましくは最大30、さらにより好ましくは最大25、そして最も好ましくは最大20の炭素原子を有する）から選択される。例えば、 R^S として好適なアルキルはまた、フッ素化アルキル（すなわち、1以上の水素がフッ素で置き換えられているアルキル）、および過フッ素化アルキル（すなわち、水素のすべてがフッ素で置き換えられているアルキル）を含むことが留意される。

10

【0070】

R^T は、出現毎に独立に、F、Br、Cl、 $-CN$ 、 $-NC$ 、 $-NCO$ 、 $-NCS$ 、 $-OCN$ 、 $-SCN$ 、 $-C(O)NR^0R^0$ 、 $-C(O)X^0$ 、 $-C(O)R^0$ 、 $-NH_2$ 、 $-NR^0R^0$ 、 $-SH$ 、 $-SR^0$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_2R^0$ 、 $-OH$ 、 $-OR^0$ 、 $-NO_2$ 、 $-SF_5$ 、および $-SiR^0R^0R^0R^0$ からなる群から選択される。好ましい R^T は、F、Br、Cl、 $-CN$ 、 $-NC$ 、 $-NCO$ 、 $-NCS$ 、 $-OCN$ 、 $-SCN$ 、 $-C(O)NR^0R^0$ 、 $-C(O)X^0$ 、 $-C(O)R^0$ 、 $-NH_2$ 、 $-NR^0R^0$ 、 $-SH$ 、 $-SR^0$ 、 $-OH$ 、 $-OR^0$ および $-SiR^0R^0R^0R^0$ からなる群から選択される。

20

【0071】

R^0 、 R^0R^0 および $R^0R^0R^0$ は、出現毎に互いに独立に、H、F、1～40の炭素原子を有するオルガニルまたはオルガノヘテリルからなる群より選択される。前記のオルガニルまたはオルガノヘテリルは、好ましくは、少なくとも5、より好ましくは少なくとも10、そして最も好ましくは少なくとも15の炭素原子を有する。前記のオルガニルまたはオルガノヘテリルは、好ましくは、最大30、さらにより好ましくは最大25、そして最も好ましくは最大20の炭素原子を有する。好ましくは、 R^0 、 R^0R^0 および $R^0R^0R^0$ は、出現毎に互いに独立に、H、F、アルキル、フッ素化アルキル、アルケニル、アルキニル、フェニルおよびフッ素化フェニルからなる群から選択される。より好ましくは、 R^0 、 R^0R^0 および $R^0R^0R^0$ は、出現毎に互いに独立に、H、F、アルキル、フッ素化された、好ましくは過フッ素化されたアルキル、フェニル、および、フッ素化された、好ましくは過フッ素化されたフェニルからなる群から選択される。

30

【0072】

例えば、 R^0 、 R^0R^0 および $R^0R^0R^0$ として好適なアルキルはまた、過フッ素化アルキル（つまり、そこでは全ての水素がフッ素で置き換えられている）を含むことが留意される。アルキルの例は、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル（または「t-ブチル」）、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシルおよびエイコシル（ $-C_{20}H_{41}$ ）からなる群から選択される。

40

【0073】

X^0 は、ハロゲンである。好ましくは、 X^0 は、F、ClおよびBrからなる群から選択される。

【0074】

本発明は、第1の繰り返し単位 M^1 および第2の繰り返し単位 M^2 を含んでなるポリマー、および表面修飾された二酸化ジルコニウムナノ結晶を含んでなる、配合物に関するものである。

【0075】

50

好ましい形態において、ポリマーは、少なくとも1つのさらなる繰返し単位 M^1 （これは、第1の繰返し単位 M^1 とは異なる）を含んでなる。ポリマーが1より多いさらなる繰返し単位 M^1 を含んでなる場合、このようなさらなる繰返し単位 M^1 は、互いに、相互に異なる。より好ましくは、ポリマーは、2、3、または4のさらなる繰返し単位 M^1 （これは、第1の繰返し単位 M^1 とは異なり、互いに、相互に異なる）を含んでなる。

【0076】

好ましい形態において、ポリマーは、少なくとも1つのさらなる繰返し単位 M^2 （これは、第2の繰返し単位 M^2 とは異なる）を含んでなる。ポリマーが1より多いさらなる繰返し単位 M^2 を含んでなる場合、このようなさらなる繰返し単位 M^2 は、互いに、相互に異なる。より好ましくは、ポリマーは、2、3、または4のさらなる繰返し単位 M^1 （これは、第2の繰返し単位 M^2 とは異なり、互いに、相互に異なる）を含んでなる。

10

【0077】

さらに好ましい形態において、ポリマーは、上記のように、少なくとも1つのさらなる繰返し単位 M^1 および少なくとも1つのさらなる繰返し単位 M^2 を含んでなる。

【0078】

好ましくは、ポリマーは、ランダムコポリマーまたはブロックコポリマーまたは少なくとも1つのランダム配列セクションおよび少なくとも1つのブロック配列セクションを含むコポリマーのような、コポリマーである。より好ましくは、ポリマーは、ランダムコポリマーまたはブロックコポリマーである。

20

【0079】

前記第1の繰返し単位 M^1 は、式（I）で表される。

【化5】

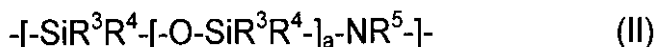


式中、 R^1 、 R^2 および R^5 は、本明細書で定義されたとおりである。

【0080】

前記第2の繰返し単位 M^2 は、式（II）で表される。

【化6】



式中、 R^3 、 R^4 および R^5 および添え字「a」は本明細書で定義されたとおりである。

【0081】

前記さらなる繰返し単位 M^1 は、式（I）で表され、さらなる繰返し単位 M^1 は、第1の繰返し単位 M^1 とは異なる。

【0082】

aは、1～60の整数、好ましくは1～50の整数である。より好ましくは、aは、40～50の整数（長鎖モノマー M^2 ）、さらにより好ましくは40、41、42、43、44、45、46、47、48、49および50からなる群の任意の1つであってよく、またはaは、1～4（短鎖モノマー M^2 ）の整数、さらにより好ましくは1、2、3および4からなる群の任意の1つであってよい。

40

【0083】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、出現毎に互いに独立に、水素、オルガニルおよびオルガノヘテリルからなる群から選択される。

【0084】

好ましいオルガニル基は、出現毎に独立に、アルキル、置換されたアルキル、シクロアルキル、置換されたシクロアルキル、アルケニル、置換されたアルケニル、アルカジエニル、置換されたアルカジエニル、アルキニル、置換されたアルキニル、アリールおよび置換されたアリールからなる群から選択することができる。

50

【0085】

より好ましいオルガニル基は、出現毎に独立に、アルキル、置換されたアルキル、シクロアルキル、置換されたシクロアルキル、アルケニル、置換されたアルケニル、アルカジエニルおよび置換されたアルカジエニルからなる群から選択されてもよい。

【0086】

さらにより好ましいオルガニル基は、出現毎に独立に、アルキル、置換されたアルキル、アルケニル、置換されたアルケニル、アルカジエニルおよび置換されたアルカジエニルからなる群から選択されてもよい。

【0087】

なおさらにより好ましいオルガニル基は、出現毎に独立に、アルキルおよび置換されたアルキルからなる群から選択されてもよい。

10

【0088】

最も好ましいオルガニル基は、出現毎に独立に、アルキルからなる群から選択されてもよい。

【0089】

好ましいアルキルは、少なくとも1の炭素原子、かつ最大40の炭素原子、好ましくは最大30または20の炭素原子、より好ましくは最大15の炭素原子、さらにより好ましくは最大10の炭素原子、そして最も好ましくは最大5の炭素原子を有するアルキルから選択されてもよい。

20

【0090】

少なくとも1の炭素原子、最大5の炭素原子を有するアルキルは、例えば、独立に、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、イソペンチル(2, 2-メチルブチル)およびネオペンチル(2, 2-ジメチルプロピル)からなる群から選択されてもよく；好ましくは、メチル、エチル、*n*-プロピルおよびイソプロピルからなる群から選択されてもよく；より好ましくは、メチルまたはエチルであり；そして、最も好ましくはメチルである。

【0091】

好ましいシクロアルキルは、少なくとも3、好ましくは少なくとも4、そして最も好ましくは少なくとも5の炭素原子を有するシクロアルキルから選択されてもよい。 R^1 および R^2 に関して、好ましいシクロアルキルは、最大30、好ましくは最大25、より好ましくは最大20、さらにより好ましくは最大15、そして最も好ましくは最大10の炭素原子を有するシクロアルキルから選択することができる。

30

【0092】

シクロアルキルの好ましい例は、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチルおよびシクロオクチルからなる群から選択されてもよい。

【0093】

好ましいアルケニルは、少なくとも2の炭素原子、かつ最大20、より好ましくは15、さらにより好ましくは最大10、そして最も好ましくは最大6の炭素原子を有するアルケニルから選択されてもよい。前記のアルケニルは、分子内の任意の位置にC=C二重結合を含んでいてもよく；例えば、そのC=C二重結合は、末端または非末端であってもよい。

40

【0094】

少なくとも2、最大10の炭素原子を有するアルケニルは、ビニルまたはアリル、好ましくはビニルであってもよい。

【0095】

好ましいアルカジエニルは、少なくとも4、かつ最大20、より好ましくは最大15、さらにより好ましくは最大10、そして最も好ましくは最大6の炭素原子を有するアルカジエニルから選択されてもよい。前記のアルケニルは、分子内の任意の位置に2つのC=C二重結合を含んでもよいが、ただし、その2つのC=C二重結合は互いに隣接していないことを条件とする；例えば、そのC=C二重結合は、末端または非末端であって

50

もよい。

【0096】

少なくとも4、最大6の炭素原子を有するアルカジエニルは、例えば、ブタジエンまたはヘキサジエンであってもよい。

【0097】

好ましいアリールは、少なくとも6の炭素原子、かつ最大30、好ましくは最大24の炭素原子を有するアリールから選択することができる。

【0098】

アリールの好ましい例は、フェニル、ナフチル、フェナントレニル、アントラセニル、テトラセニル、ベンゾ[a]アントラセニル、ペンタセニル、クリセニル、ベンゾ[a]ピレニル、アズレニル、ペリレニル、インデニル、フルオレニル、およびこれらの中で1以上（例えば、2、3または4）のCH基がNで置き換えられている任意のものからなる群から選択されてもよい。これらのフェニル、ナフチル、およびこれらの中で1以上（例えば、2、3または4）のCH基がNで置き換えられている任意のもの。フェニルが最も好ましい。

10

【0099】

好ましい形態において、 R^1 および R^2 は、出現毎に互いに独立に、水素、または1～20の炭素原子を有するアルキル、またはフェニルである。

【0100】

さらに好ましい形態において、 R^1 および R^2 は、出現毎に互いに独立に、水素またはメチルである。

20

【0101】

好ましい形態において、 R^3 および R^4 は、互いに独立に、水素、または1～40の炭素原子を有するアルキル、またはフェニルである。

【0102】

さらに好ましい形態において、 R^3 および R^4 は、互いに独立に、メチルまたはフェニルである。

【0103】

好ましい形態において、 R^5 は、出現毎に独立に、水素、または1～20の炭素原子を有するアルキル、またはフェニルである。

30

【0104】

さらに好ましい形態において、 R^5 は、出現毎に独立に、水素またはメチルである。

【0105】

当業者は、第1の繰り返し単位 U^1 および第2の繰り返し単位 U^2 を含んでなるポリマー中の置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 に関して、上記の好ましい形態およびより好ましい形態を、あらゆる望ましい方法で、自由に結びつけることが可能であると理解される。

【0106】

好ましくは、本発明において使用されるポリマーは、少なくとも1,000 g/mol、より好ましくは少なくとも2,000 g/mol、さらにより好ましくは少なくとも3,000 g/molの分子量 M_w （GPCで測定される）を有する。好ましくは、ポリマーの分子量 M_w は、100,000 g/molより低い。より好ましくは、ポリマーの分子量 M_w は、3,000～50,000 g/molの範囲にある。

40

【0107】

必要に応じて、ポリマーの分子量は、変更されてよく、好ましくはフッ化物触媒架橋によって、または塩基触媒架橋によって、増加する。これらの方法は、当業者にはよく知られている。

【0108】

本発明のポリマーは、現在使用される標準材料（例えば、フェニルシリコンまたはオルガノポリシラザン）と比較して、優れた温度耐性および／または長寿命であることによ

50

って特徴づけられる。

【0109】

本発明による配合物に使用される表面修飾された二酸化ジルコニウムナノ結晶は、シリコーンキャッピング剤によって表面修飾されていてもよい。

【0110】

ZrO₂ ナノ結晶を1種以上のキャッピング剤でキャッピングする例示の非限定的方法をここで開示する：合成されたままのZrO₂ ナノ結晶は、無極性または極性溶媒でリンスされる。その合成されたままのZrO₂ ナノ結晶は、0、1、2、または3回リンスされうる。リンス溶媒は、トルエンもしくはヘプタンなどの無極性溶媒、またはPGMEAもしくはTHFなどの極性溶媒であってよい。リンスされた合成されたままのZrO₂ ナノ結晶は、ZrO₂ ナノ結晶の1～5%、5%～10%、10%～15%、15～20%、20～25%、25～30%、30～35%、35～40%、40～45%、45～50%、50～55%、55～60%、60～65%、65～70%、70～75%、または75～80%重量%の非極性溶媒に懸濁される。ベンゼンおよびキシレンなどの他の非極性溶媒も使用できる。図1に示されるキャッピング剤の頭部基はアルコキシシランであり、これは、ZrO₂ ナノ結晶の表面に取り付けることができる。キャッピング剤の尾部基は、基R₁、R₂、R₃、およびR₄が独立にアルキル、アリアル、ポリアリアルまたはアルケニル基を含んでなる、シリコーンポリマー（シリコーン鎖）を含んでなる。基R₁、R₂、R₃、およびR₄は、相互、ランダム、またはブロックコポリマーを形成する配置であってよい。図1において、「m」および「n」の値は、0～60の範囲を有することができる。R₅は、Si(CH₃)₃、Si(CH₃)₂H、Si(CH₃)₂(CHCH₂)、またはSi(CH₃)₂(C₄H₉)などの末端基であってよい。リンカーは、尾部基を頭部基に接続するのに用いられ、アルキル基から構成される。図1において、「x」の値は、0～8の間の範囲であってよい。

【0111】

より具体的には、頭部基は、トリメトキシシリル基を含んでいてよく、かつ尾部基はジメチルシリコーン、メチルフェニルシリコーン、または両方の組み合わせを含んでいてもよい。キャッピング剤の例示は、(MeO)₃Si-(CH₂)_x-(Si(R₅, R₆)₂O)_m-Si(Me₂)C₄H₉を含んでいてもよく、ここでR₅およびR₆は、独立にメチルまたはフェニルである。キャッピング剤は、「m」の値が1～100、好ましくは2～15；x=0～8、好ましくは2～3の範囲で変化する、直鎖または分岐の構造であってよい。シリコーンキャッピング剤を含んでなるZrO₂ ナノ結晶は、ビニルトリメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、1-ヘキセニルヘキセニルトリメトキシシラン、1-オクテニルトリメトキシシランなどの官能性キャッピング剤、またはメチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、n-オクチルトリメトキシシラン、n-オクチルトリエトキシシラン、n-ドデシルトリメトキシシラン、n-ドデシルトリエトキシシラン、n-ヘキサデシルトリメトキシシランもしくはオクタデシルトリメトキシシランなどの非官能キャッピング剤で構成される1以上のキャッピング剤を所望により含んでいてもよい。官能性キャッピング剤は、ビニルおよびアリアル基などの反応性化学基を含んでなり、さらなる化学反応が行われうる、

【0112】

シリコーンキャッピング剤は、所望により、ZrO₂ ナノ結晶の1～5%、5～10%、10～15%、15～20%、20～25%、25～30%、30～35%、35～40%、40～45%、45～50%、50～55%、または55～60%の重量%で、懸濁液に加えられる。溶液は、60～70℃、70～80℃、80～90℃、90～100℃、100～110℃、または110～120℃で、1～10分間、10～20分間、20～30分間、30～40分間、40～50分間、または50～60分間、加熱される。この方法は、アルキル基を有する第2のタイプのキャッピング剤を反応混合物に添加することにより続く。第2のタイプのキャッピング剤の量は、所望によりZrO₂ ナノ結晶の

0～5%、5～10%、10～15%、15～20%、20～25%、25～30%、30～35%、35～40%、40～45%、45～50%、50～55%、または55～60%の重量で、懸濁液に加えられる。溶液は、60～70℃、70～80℃、80～90℃、90～100℃、100～110℃、または110～120℃で、1～10分間、10～20分間、20～30分間、30～40分間、40～50分間、または50～60分間加熱される。キャップされたZrO₂ナノ結晶は、キャップされたZrO₂ナノ結晶をエタノール、メタノールなどの極性溶媒を用いて析出させ、トルエン、ヘキサン、ヘプタンなどの非極性溶媒にナノ結晶を再分散させ、最後に溶媒を遠心分離し、除去することによって精製され、真空下で乾燥させる。乾燥した表面修飾されたシリコンキャップされたZrO₂ナノ結晶は、分散体を形成するために、溶媒中に分散させる。好ましくは、前記溶媒は、所望により、非極性溶媒または極性非プロトン溶媒、好ましくは有機溶媒で構成される1以上の溶媒を含んでなっている。好適な溶媒の好ましい例は、エーテル、環状エーテル、ケトン、エステル、混合エーテル／エステル溶媒、炭化水素、芳香族溶媒、および任意のこれらの任意の混合物からなる群から選択されてもよい。好ましいエーテルの例は、1-メトキシ-2-プロピルアセテートおよびジ-n-ブチルエーテル（DBE）である。好ましい環状エーテルの好ましい例は、テトラヒドロフラン（THF）である。好ましいエステルの例は、酢酸エチルおよびn-酢酸ブチルである。好ましい炭化水素の例は、ペンタン、フェキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、およびシクロヘキサンである。好ましい芳香族溶媒の例は、ベンゼン、トルエン、オルトキシレン、メタキシレン、パラキシレン、および任意のこれらの任意の混合物からなる群から選択されてもよい。表面修飾されたシリコンキャップされたZrO₂ナノ結晶は、溶媒中に、1～5%、5～10%、10～15%、15～20%、20～25%、25～30%、30～35%、35～40%、40～45%、45～50%、50～55%、55～60%、60～65%、65～70%、70～75%、75～80%、80～85%、85～90%、90～95%、または95～99%の重量%のZrO₂ナノ結晶で分散される。配合物中に使用される溶媒は、本発明の配合物をLEDに適用するのに用いられるそれぞれの用途に適合するように、選択または修飾される。図2は、表面修飾されたシリコンキャップされたZrO₂がキシレン中に70.62重量%の添加で分散されているUV-Visスペクトルを示す。図3で示されるように、表面修飾されたシリコンキャップされたZrO₂の有機含有量は、9.47%であり、これは、TGAデータで式1によって計算されている：

$$\text{有機含有量} = (1 - (\% \text{質量 at } 700^\circ\text{C} / \% \text{質量 at } 200^\circ\text{C})) * 100\%$$

式1

図4で示されるように、表面修飾されたシリコンキャップされたZrO₂の粒度分布は、動的光散乱装置Zetasizer（Nano-S-Zen 1600）で計測される。

【0113】

好ましい形態において、本発明の配合物は、さらに1以上の溶媒を含んでいてもよい。ポリマーおよび表面修飾された二酸化ジルコニウムナノ結晶を含んでなる配合剤に含まれる溶剤は、配合物の組成がそれに十分な溶解性を有する限り特に限定されない。好ましくは、前記溶剤は、非極性もしくは極性非プロトン溶媒、好ましくは有機溶媒であってよい。

【0114】

好適な溶媒の好ましい例は、エーテル、環状エーテル、ケトン、エステル、混合エーテル／エステル溶媒、炭化水素、芳香族溶媒、および任意のこれらの任意の混合物からなる群から選択されてもよい。

【0115】

エーテルの好ましい例は、メチル-tert-ブチルエーテル、ジエチルエーテル、メチル-イソブチルエーテル、メチル-イソプロピルエーテル、ジ-n-プロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチル-シクロペンチルエーテル、ジブチル-および

ジープンチルエーテルの全ての異性体、ならびにエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、およびジジプロピレングリコールジメチルエーテルのようなポリエーテルである。

【0116】

環状エーテルの好ましい例は、テトラヒドロフラン（THF）、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロピラン、および1,4-ジオキサンである。

【0117】

ケトンの好ましい例は、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-または3-、n-またはイソペンタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、n-またはイソ、2-または3-ヘキサノン、n-またはイソ、2-、3-または4-ヘプタノンである。

【0118】

エステルの好ましい例は、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、n-酢酸ブチル、イソ酢酸ブチル、tert-酢酸ブチル、アジピン酸ジメチルエステル、安息香酸メチル、コハク酸ジメチル、ならびにγ-ブチロラクトンおよびγ-またはε-バレロラクトンのような環状エステルである。

【0119】

混合エーテル／エステル溶媒の好ましい例は、2-メトキシプロピルアセテート（PGMEA）、ブチルグリコールアセテート、エチレングリコールメチルエーテルアセテートおよびエチレングリコールエチルエーテルアセテートである。

【0120】

炭化水素の好ましい例は、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンのような直鎖の炭化水素、および例えばイソオクタンのような分岐の異性体、およびシクロペンタノン、シクロヘキサンおよびデカリンのような環状炭化水素、および混合物（例えば慣用名ベンジン、ペトロールエーテル、ホワイトスピリットおよびミネラルスピリット（例えば商品名Shell sol（商標名）およびIsopar（商標名）として入手可能）として知られる）である。

【0121】

芳香族溶媒の好ましい例は、ベンゼン、トルエン、オルトキシレン、メタキシレン、パラキシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、アニソール、およびメチルアニソール、ならびにこれらのいずれかの任意の混合物からなる群から選択されてよい。

【0122】

配合物に使用される溶媒は、選択されるか、または本発明による配合物をLEDに適用するために使用されるそれぞれの方法に合うように修飾される。

【0123】

好ましくは、配合物におけるポリマーおよび表面修飾された二酸化ジルコニウムナノ結晶の総含有量は、本発明による配合物をLEDに適用するために用いられるそれぞれの用途に応じて、1～5%、5%～10%、10%～15%、15～20%、20～25%、25～30%、30～35%、35～40%、40～45%、45～50%、50～55%、55～60%、60～65%、65～70%、70～75%、75～80%、80～85%、85～90%、90～95%、または95～99.9%重量%の範囲である。本発明の配合物は、例えばディスペンシング、スクリーン印刷、ステンスル印刷、スプレーコーティング、スロットコーティングのような任意の知られた方法、ならびにスピンコーティングおよびインクジェット印刷のような他の方法によって適用されてもよい。

【0124】

例えば、スプレーコーティングが使用される場合に、ポリマーおよび表面修飾された二酸化ジルコニウムナノ結晶の総含有量は、5～30重量%、より好ましくは5～25重量%、および最も好ましくは5～20重量%の範囲であることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0125】

例えば、スプレーコーティングが使用される場合に、好ましい溶媒系は、沸点 $<90^{\circ}\text{C}$ である溶媒A) および沸点 $>90^{\circ}\text{C}$ である溶媒B) を含んでなる。低沸点溶媒A) は、好ましくはエステル、エーテルおよび／またはケトン溶媒であり、かつ高沸点溶媒B) は、好ましくはエステル、エーテル、アルカンおよび／または芳香族溶媒である。

【0126】

さらに、本発明の配合物の調製方法は、上記のように第1の繰り返し単位 M^1 および第2の繰り返し単位 M^2 を含むポリマーが、表面修飾された二酸化ジルコニウムナノ結晶の分散体と混合される。前記分散体において、表面修飾された二酸化ジルコニウムナノ結晶は、液体に分散される。好ましくは、表面修飾された二酸化ジルコニウムナノ結晶は、エーテル溶媒、エステル溶媒、芳香族溶媒、およびアルカン溶媒からなる群から選択される液体に分散される。好ましいエーテル溶媒は、ジブチルエーテル (DBE) およびテトラヒドロフラン (THF) である。好ましいエステル溶媒は、酢酸ブチル (BuAc) である。好ましい芳香族溶媒は、ベンゼン、トルエン、およびキシレンである。好ましいアルカン溶媒は、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、およびデカンである。さらに、ポリマーは溶液の形で提供されることが好ましい。ポリマーのための溶媒について、ポリマーを十分な量で溶解させることができる限り、特に制限されない。典型的には、ポリマーは、表面修飾された二酸化ジルコニウムナノ結晶が分散された液と同一または類似または少なくとも相溶性がある好適な溶媒に溶解される。

10

【0127】

好適な溶媒の好ましい例は、エーテル、環状エーテル、ケトン、エステル、混合エーテル／エステル溶媒、炭化水素、芳香族溶媒、および任意のこれらの任意の混合物からなる群から選択されてもよい。

20

【0128】

エーテルの好ましい例は、メチルーtert-ブチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルーイソブチルエーテル、メチルーイソプロピルエーテル、ジ-n-プロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチルーシクロペンチルエーテル、ジブチルーおよびジベンチルエーテルの全ての異性体、ならびにエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルおよびジプロピレングリコールジメチルエーテルなどのポリエーテルである。

30

【0129】

環状エーテルの好ましい例は、テトラヒドロフラン (THF)、2-メチルーテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロピランおよび1,4-ジオキサンである。

【0130】

ケトンの好ましい例は、アセトン、メチルエチルケトン、メチルーイソブチルケトン、2-または3-、n-またはイソペンタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、n-またはイソ、2-または3-ヘキサノン、n-またはイソ、2-、3-または4-ヘプタノンである。

40

【0131】

エステルの好ましい例は、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、n-酢酸ブチル、イソ酢酸ブチル、tert-酢酸ブチル、アジピン酸ジメチルエステル、安息香酸メチル、コハク酸ジメチル、ならびに γ -ブチロラクトンおよび γ -または ϵ -バレロラクトンのような環状エステルである。

【0132】

混合エーテル／エステル溶媒の好ましい例は、2-メトキシプロピルアセテート (PGMEA)、ブチルグリコールアセテート、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、およびエチレングリコールエチルエーテルアセテートである。

【0133】

50

炭化水素の好ましい例は、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンのような直鎖の炭化水素、および例えばイソオクタンのような分岐の異性体、およびシクロペンタノン、シクロヘキサンおよびデカリンのような環状炭化水素、および混合物（例えば慣用名ベンジン、ペトロールエーテル、ホワイトスピリットおよびミネラルスピリット（例えば商品名Shell sol（商標名）およびIsopar（商標名）として入手可能）として知られる）である。

【0134】

芳香族溶媒の好ましい例は、ベンゼン、トルエン、オルトキシレン、メタキシレン、パラキシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、アニソール、およびメチルアニソール、ならびにこれらのいずれかの任意の混合物からなる群から選択されてよい。

10

【0135】

配合物を調製するために使用される溶媒は、本発明の配合物がLED前駆体に適用されることに使用されるそれぞれの適用方法に適するように、選択または調整される。例えば、溶媒の蒸留および同時の膜形成の間、表面修飾された二酸化ジルコニウムナノ結晶の分散性は低下すべきではなく、かつ材料の凝集も起こるべきではない。これは、コーティングから可視光に対して透明であることを妨げる構造のようなパーティクルを形成するかもしれない。良好なコーティング結果および信頼性のあるデータは、エーテル、エステル、ケトン、炭化水素、および芳香族溶媒のような溶媒を用いることによって達成される。

【0136】

好ましくは、配合物は、コンバーター、粘度調整剤、界面活性剤、膜形成に影響を及ぼす添加剤、蒸発挙動に影響を及ぼす添加剤、および架橋剤からなる群から選択される1以上の添加剤を含んでいてもよい。最も好ましくは、前記配合物は、コンバーターをさらに含んでなる。

20

【0137】

好ましい形態において、表面修飾された二酸化ジルコニウムナノ結晶の分散体が、ポリマーの溶媒に加えられ、そして混合される。この好ましい形態の代わりに、ポリマーの溶液が、表面修飾された二酸化ジルコニウムナノ結晶の分散体に加えられ、そして混合されてもよい。

【0138】

本発明の配合物が室温、つまり25℃で調製されることが好ましいが、例えば25～50℃の昇温で調製されていてもよい。

30

【0139】

さらに、封止材料が、
(a) 本発明による配合物を提供すること；および
(b) 70～300℃の温度で、1～24時間の間、前記配合物をキュアすること
によって得られる、LEDのための封止材料が提供される。

【0140】

工程(b)のキュアは、ホットプレート上、炉中、または人工気候室中で行われる。

【0141】

好ましくは、工程(b)のキュアは、ホットプレート上で、100～280℃、より好ましくは120～270℃、最も好ましくは150～250℃の温度で、行われる。

40

【0142】

代わりの好ましい形態において、工程(b)のキュアは、炉中で、100～280℃、より好ましくは120～270℃、最も好ましくは150～250℃の温度で、行われる。

【0143】

代わりの好ましい形態において、工程(b)のキュアは、50～99%、より好ましくは60～95%、最も好ましくは80～90%の範囲の相対湿度を有する人工気候室中で、70～95℃、より好ましくは80～90℃の温度で行われる。

【0144】

50

好ましくは、キュア時間は、膜厚、ポリマーのモノマー組成、およびキュア方法に応じて、2～20時間、より好ましくは3～18時間、最も好ましくは4～16時間である。

【0145】

本発明による封止材料を含んでなるLEDがさらに提供される。ここで、特に好ましくは、半導体光源(LEDチップ)および少なくとも1つのコンバーター(好ましくは蛍光体または量子材料)を含んでなるLEDである。LEDは、好ましくは白色発光、または特定のカラーポイント(カラーオンデマンド原理)である。カラーオンデマンドコンセプトは、1以上の蛍光体を用いたpc-LED(=蛍光体変換LED)を用いた特定のカラーポイントを有する光を製造することを意味するものとする。

【0146】

本発明によるLEDの好ましい形態において、半導体光源(LEDチップ)は、発光インジウムアルミニウムガリウムナイトライド、特に式 $\text{In}_i\text{Ga}_j\text{Al}_k\text{N}$ (式中、 $0 \leq i$ 、 $0 \leq j$ 、 $0 \leq k$ 、および $i + j + k = 1$)である。これらは、さまざまな構造の発光LEDチップである。

【0147】

本発明によるLEDのさらなる好ましい形態において、LEDは、ZnO、TCO(透明伝導酸化物)、ZnSeまたはSiCベースのルミネッセント配置である。

【0148】

本発明による光源のさらに好ましい形態において、LEDは、エレクトロルミネッセンスおよび/またはフォトルミネッセンスを示す光源である。

【0149】

本発明の封止材料はLEDのコンバーター層に含まれることが好ましい。好ましくは、コンバーター層は、封止材料およびコンバーター(より好ましくは蛍光体および/または量子材料)を含む。コンバーター層は、それぞれの用途に応じて、半導体光源(LEDチップ)に直接的に配置されているか、代わりにそれから離れて配置されていてもよい(後者の配置は、「遠隔蛍光体技術」も含む)。遠隔蛍光体技術は、当業者に知られており、例えば以下の文献に開示されている: Japanese J. of Appl. Phys., Vol. 44, No. 21 (2005)、L649-L651。

【0150】

半導体光源(LEDチップ)とコンバーター層の間の光結合は、光伝導配置によって達成されうる。これによって、半導体が、中心位置に組み込まれ、例えば光ファイバのような光伝導デバイスによって、コンバーター層に光学的に結合されることが可能になる。このようにして、単に、光スクリーンを形成するように配置することができる1または種々の蛍光体、および光源に結合される光導波路からなる、照明の希望に適合したランプを作ることが可能である。このようにして、強い光源を電氣的設置に好ましい位置に配置し、光導波路にさらなる電気ケーブルを設けることなく任意の位置で、代わりに光導波路を設けることのみによって結合される蛍光体を含んでなるランプを設置することが可能である。

【0151】

好ましくは、コンバーターは、蛍光体、すなわち発光特性を有する物質である。用語「発光(luminescent)」は、燐光ならびに蛍光の両方を含むことを意図している。

【0152】

本出願の目的のために、蛍光体の種類は特に限定されない。好適な蛍光体は、当業者に周知であり、容易に商業的供給源から得ることができる。本出願の目的のために、用語「蛍光体」は、電磁スペクトルの1つの波長で吸収し、かつ異なる波長で発光する物質を含むことを意図している。

【0153】

好適な蛍光体の例は、1以上の発光中心を含んでなる粒子状の無機蛍光材料である。そのような発光中心は、例えば、好ましくは、希土類元素、遷移金属元素、主族元素、およ

10

20

30

40

50

10

好適な黄色蛍光体は、例えば、市販の、セリウムをドーブしたイットリウムアルミニウムガーネット（しばしば、「Ce:YAG」もしくは「YAG:Ce」と略記される）等の、Ceをドーブした $(\text{Gd}, \text{Y})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}$ ；またはY、Gd、LaおよびLuからなる群から選択されるMをドーブした、 $\text{Th}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}(\text{TAG})$ ；または $\text{Sr}_{2-x-y}\text{Ba}_x\text{Ca}_y\text{SiO}_4:\text{Eu}$ を含んでなるか、またはこれらをベースとしている。

20

50

γ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: Sb^{3+} 、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$: Sn^{2+} 、 α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: Eu^{2+} 、 β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: Eu^{2+} 、 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} 、 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 CaP_2O_6 : Mn^{2+} 、 α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: Pb^{2+} 、 α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: Sn^{2+} 、 β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: Sn^{2+} 、 β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$: Sn 、 Mn 、 α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: Tr 、 CaS : Bi^{3+} 、 CaS : Bi^{3+} 、 Na 、 CaS : Ce^{3+} 、 CaS : Eu^{2+} 、 CaS : Cu^+ 、 Na^+ 、 CaS : La^{3+} 、 CaS : Mn^{2+} 、 CaSO_4 : Bi 、 CaSO_4 : Ce^{3+} 、 CaSO_4 : Ce^{3+} 、 Mn^{2+} 、 CaSO_4 : Eu^{2+} 、 CaSO_4 : Eu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 CaSO_4 : Pb^{2+} 、 CaS : Pb^{2+} 、 CaS : Pb^{2+} 、 Cl 、 CaS : Pb^{2+} 、 Mn^{2+} 、 CaS : Pr^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Cl 、 CaS : Sb^{3+} 、 CaS : Sb^{3+} 、 Na 、
 CaS : Sm^{3+} 、 CaS : Sn^{2+} 、 CaS : Sn^{2+} 、 F 、 CaS : Tb^{3+} 、 CaS : Tb^{3+} 、 Cl 、 CaS : Y^{3+} 、 CaS : Yb^{2+} 、 CaS : Yb^{2+} 、 Cl 、 CaSiO_3 : Ce^{3+} 、 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$: Eu^{2+} 、 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$: Pb^{2+} 、 CaSiO_3 : Eu^{2+} 、 CaSiO_3 : Mn^{2+} 、 Pb 、 CaSiO_3 : Pb^{2+} 、 CaSiO_3 : Pb^{2+} 、 Mn^{2+} 、 CaSiO_3 : Ti^{4+} 、 $\text{CaSr}_2(\text{PO}_4)_2$: Bi^{3+} 、 β -(Ca , Sr) $_3(\text{PO}_4)_2$: Sn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 CaTiO_3 : Bi^{3+} 、 CaTiO_3 : Eu^{3+} 、 CaTiO_3 : Pr^{3+} 、 $\text{Ca}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ 、 CaWO_4 、 CaWO_4 : Pb^{2+} 、 CaWO_4 : W 、 Ca_3WO_6 : U 、 CaYAlO_4 : Eu^{3+} 、 CaYBO_4 : Bi^{3+} 、 CaYBO_4 : Eu^{3+} 、 CaYBO_4 : Eu^{3+} 、 CaYBO_4 : Eu^{3+} 、 CaY_2ZrO_6 : Eu^{3+} 、(Ca , Zn , Mg) $_3(\text{PO}_4)_2$: Sn 、 CeF_3 、(Ce , Mg) $\text{BaAl}_{11}\text{O}_{18}$: Ce 、(Ce , Mg) $\text{SrAl}_{11}\text{O}_{18}$: Ce 、 $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$: Ce : Tb 、 $\text{Cd}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$: Mn^{2+} 、 CdS : Ag^+ 、 Cr 、 CdS : In 、 CdS : In 、 CdS : In 、 Te 、 CdS : Te 、 CdWO_4 、 CsF 、 CsI 、 CsI : Na^+ 、 CsI : Tl 、(ErCl_3) $_0$. $_25$ (BaCl_2) $_0$. $_75$ 、 GaN : Zn 、 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$: Cr^{3+} 、 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$: Cr 、 Ce 、 GdNbO_4 : Bi^{3+} 、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$: Eu^{3+} 、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{SPr}^{3+}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$: Pr 、 Ce 、 F 、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$: Tb^{3+} 、 Gd_2SiO_5 : Ce^{3+} 、 $\text{KAl}_{11}\text{O}_{17}$: Tl^+ 、 $\text{KGa}_{11}\text{O}_{17}$: Mn^{2+} 、 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$: Eu 、 KMgF_3 : Eu^{2+} 、 KMgF_3 : Mn^{2+} 、 K_2SiF_6 : Mn^{4+} 、 $\text{LaAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$: Eu^{3+} 、 LaAlB_2O_6 : Eu^{3+} 、 LaAlO_3 : Eu^{3+} 、 LaAlO_3 : Sm^{3+} 、 LaAsO_4 : Eu^{3+} 、 LaBr_3 : Ce^{3+} 、 LaBO_3 : Eu^{3+} 、(La , Ce , Tb) PO_4 : Ce : Tb 、 LaCl_3 : Ce^{3+} 、 La_2O_3 : Bi^{3+} 、 LaOBr : Tb^{3+} 、 LaOBr : Tm^{3+} 、 LaOCl : Bi^{3+} 、 LaOCl : Eu^{3+} 、 LaOF : Eu^{3+} 、 La_2O_3 : Eu^{3+} 、 La_2O_3 : Pr^{3+} 、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$: Tb^{3+} 、 LaPO_4 : Ce^{3+} 、 LaPO_4 : Eu^{3+} 、 LaSiO_3Cl : Ce^{3+} 、 LaSiO_3Cl : Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 、 LaVO_4 : Eu^{3+} 、 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$: Eu^{3+} 、 LiAlF_4 : Mn^{2+} 、 LiAl_5O_8 : Fe^{3+} 、 LiAlO_2 : Fe^{3+} 、 LiAlO_2 : Mn^{2+} 、 LiAl_5O_8 : Mn^{2+} 、 $\text{Li}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$: Ce^{3+} 、 Mn^{2+} 、 $\text{LiCeBa}_4\text{Si}_4\text{O}_{14}$: Mn^{2+} 、 $\text{LiCeSrBa}_3\text{Si}_4\text{O}_{14}$: Mn^{2+} 、 LiInO_2 : Eu^{3+} 、 LiInO_2 : Sm^{3+} 、 LiLaO_2 : Eu^{3+} 、 LuAlO_3 : Ce^{3+} 、(Lu , Gd) $_2\text{SiO}_5$: Ce^{3+} 、 Lu_2SiO_5 : Ce^{3+} 、 $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$: Ce^{3+} 、 LuTaO_4 : Nb^{5+} 、 $\text{Lu}_{1-x}\text{Y}_x\text{AlO}_3$: Ce^{3+} 、 MgAl_2O_4 : Mn^{2+} 、 $\text{MgSrAl}_{10}\text{O}_{17}$: Ce 、 MgB_2O_4 : Mn^{2+} 、 $\text{MgBa}_2(\text{PO}_4)_2$: Sn^{2+} 、 $\text{MgBa}_2(\text{PO}_4)_2$: U 、 MgBaP_2O_7 : Eu^{2+} 、 MgBaP_2O_7 : Eu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 $\text{MgBa}_3\text{Si}_2\text{O}_8$: Eu^{2+} 、 $\text{MgBa}(\text{SO}_4)_2$: Eu^{2+} 、 $\text{Mg}_3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_4$: Eu^{2+} 、 MgCaP_2O_7 : Mn^{2+} 、 $\text{Mg}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$: Eu^{2+} 、 $\text{Mg}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$: Eu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 $\text{MgCeAl}_{11}\text{O}_{19}$: Tb^{3+} 、 $\text{Mg}_4(\text{F})\text{GeO}_6$: Mn^{2+} 、 $\text{Mg}_4(\text{F})(\text{Ge}$, $\text{Sn})\text{O}_6$: Mn^{2+} 、 MgF_2 : Mn^{2+} 、 MgGa_2O_4 : Mn^{2+} 、 Mg

$8\text{Ge}_2\text{O}_{11}\text{F}_2$: Mn^{4+} 、 MgS : Eu^{2+} 、 MgSiO_3 : Mn^{2+} 、 Mg_2SiO_4 : Mn^{2+} 、 $\text{Mg}_3\text{SiO}_3\text{F}_4$: Ti^{4+} 、 MgSO_4 : Eu^{2+} 、 MgSO_4 : Pb^{2+} 、 $(\text{Mg}, \text{Sr})\text{Ba}_2\text{Si}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} 、 MgSrP_2O_7 : Eu^{2+} 、 $\text{MgSr}_5(\text{PO}_4)_4$: Sn^{2+} 、 $\text{MgSr}_3\text{Si}_2\text{O}_8$: Eu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 $\text{Mg}_2\text{Sr}(\text{SO}_4)_3$: Eu^{2+} 、 Mg_2TiO_4 : Mn^{4+} 、 MgWO_4 、 MgYBO_4 : Eu^{3+} 、 $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$: Tb^{3+} 、 NaI : Tl 、 $\text{Na}_{1.23}\text{K}_{0.42}\text{Eu}_{0.12}\text{TiSi}_5\text{O}_{13} \cdot x\text{H}_2\text{O}$: Eu^{3+} 、 $\text{Na}_{1.29}\text{K}_{0.46}\text{Er}_{0.08}\text{TiSi}_4\text{O}_{11}$: Eu^{3+} 、 $\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$: Tb 、 $\text{Na}(\text{Mg}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$: Mn 、 NaYF_4 : Er^{3+} 、 Yb^{3+} 、 NaYO_2 : Eu^{3+} 、 $\text{P46 (70\%)} + \text{P47 (30\%)}$ 、 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$: Ce^{3+} 、 Mn^{2+} 、 SrAl_2O_4 : Eu^{2+} 、 SrAl_4O_7 : Eu^{3+} 、 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$: Eu^{2+} 、 SrAl_2S_4 : Eu^{2+} 、 $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$: Eu^{2+} 、 SrB_4O_7 : Eu^{2+} (F , Cl , Br)、 SrB_4O_7 : Pb^{2+} 、 SrB_4O_7 : Pb^{2+} 、 Mn^{2+} 、 $\text{SrB}_8\text{O}_{13}$: Sm^{2+} 、 $\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{Cl}_z\text{Al}_2\text{O}_{4-z/2}$: Mn^{2+} 、 Ce^{3+} 、 SrBaSiO_4 : Eu^{2+} 、 $\text{Sr}(\text{Cl}$, Br , $\text{I})_2$: Eu^{2+} in SiO_2 、 SrCl_2 : Eu^{2+} in SiO_2 、 $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$: Eu 、 $\text{Sr}_w\text{F}_x\text{B}_4\text{O}_{6.5}$: Eu^{2+} 、 $\text{Sr}_w\text{F}_x\text{B}_y\text{O}_z$: Eu^{2+} 、 Sm^{2+} 、 SrF_2 : Eu^{2+} 、 $\text{SrGa}_{12}\text{O}_{19}$: Mn^{2+} 、 SrGa_2S_4 : Ce^{3+} 、 SrGa_2S_4 : Eu^{2+} 、 SrGa_2S_4 : Pb^{2+} 、 SrIn_2O_4 : Pr^{3+} 、 Al^{3+} 、 $(\text{Sr}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2$: Sn 、 $\text{SrMgSi}_2\text{O}_6$: Eu^{2+} 、 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} 、 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$: Eu^{2+} 、 SrMoO_4 : U 、 $\text{SrO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$: Eu^{2+} 、 Cl 、 $\beta\text{-SrO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$: Pb^{2+} 、 $\beta\text{-SrO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$: Pb^{2+} 、 Mn^{2+} 、 $\alpha\text{-SrO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$: Sm^{2+} 、 $\text{Sr}_6\text{P}_5\text{BO}_{20}$: Eu 、 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$: Eu^{2+} 、 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$: Eu^{2+} 、 Pr^{3+} 、 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$: Mn^{2+} 、 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$: Sb^{3+} 、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} 、 $\beta\text{-Sr}_3(\text{PO}_4)_2$: Eu^{2+} 、 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$: Mn^{2+} 、 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$: Sb^{3+} 、 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$: Sb^{3+} 、 Mn^{2+} 、 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$: Sn^{2+} 、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$: Sn^{2+} 、 $\beta\text{-Sr}_3(\text{PO}_4)_2$: Sn^{2+} 、 $\beta\text{-Sr}_3(\text{PO}_4)_2$: Sn^{2+} 、 Mn^{2+} (Al)、 SrS : Ce^{3+} 、 SrS : Eu^{2+} 、 SrS : Mn^{2+} 、 SrS : Cu^+ 、 Na 、 SrSO_4 : Bi 、 SrSO_4 : Ce^{3+} 、 SrSO_4 : Eu^{2+} 、 SrSO_4 : Eu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 $\text{Sr}_5\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_6$: Eu^{2+} 、 Sr_2SiO_4 : Eu^{2+} 、 SrTiO_3 : Pr^{3+} 、 SrTiO_3 : Pr^{3+} 、 Al^{3+} 、 Sr_3WO_6 : U 、 SrY_2O_3 : Eu^{3+} 、 ThO_2 : Eu^{3+} 、 ThO_2 : Pr^{3+} 、 ThO_2 : Tb^{3+} 、 $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$: Bi^{3+} 、 $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$: Ce^{3+} 、 $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$: Ce^{3+} 、 Mn 、 $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$: Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 、 $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$: Eu^{3+} 、 $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$: Eu^{3+} 、 Cr^{3+} 、 $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$: Th^{4+} 、 Ce^{3+} 、 Mn^{2+} 、 YAlO_3 : Ce^{3+} 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: Ce^{3+} 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: Cr^{3+} 、 YAlO_3 : Eu^{3+} 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: Eu^{3+} 、 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$: Eu^{3+} 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: Mn^{4+} 、 YAlO_3 : Sm^{3+} 、 YAlO_3 : Tb^{3+} 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: Tb^{3+} 、 YAsO_4 : Eu^{3+} 、 YBO_3 : Ce^{3+} 、 YBO_3 : Eu^{3+} 、 YF_3 : Er^{3+} 、 Yb^{3+} 、 YF_3 : Mn^{2+} 、 YF_3 : Mn^{2+} 、 Th^{4+} 、 YF_3 : Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 、 $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3$: Eu 、 $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3$: Tb 、 $(\text{Y}, \text{Gd})_2\text{O}_3$: Eu^{3+} 、 $\text{Y}_{1.34}\text{Gd}_{0.60}\text{O}_3$ (Eu , Pr)、 Y_2O_3 : Bi^{3+} 、 YOBBr : Eu^{3+} 、 Y_2O_3 : Ce 、 Y_2O_3 : Er^{3+} 、 Y_2O_3 : Eu^{3+} (YOE)、 Y_2O_3 : Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 、 YOCl : Ce^{3+} 、 YOCl : Eu^{3+} 、 YOF : Eu^{3+} 、 YOF : Tb^{3+} 、 Y_2O_3 : Ho^{3+} 、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$: Eu^{3+} 、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$: Pr^{3+} 、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$: Tb^{3+} 、 Y_2O_3 : Tb^{3+} 、 YPO_4 : Ce^{3+} 、 YPO_4 : Ce^{3+} 、 Tb^{3+}

$+、YPO_4:Eu^{3+}$ 、 $YPO_4:Mn^{2+}$ 、 Th^{4+} 、 $YPO_4:V^{5+}$ 、 $Y(P,V)O_4:Eu$ 、 $Y_2SiO_5:Ce^{3+}$ 、 $YTaO_4$ 、 $YTaO_4:Nb^{5+}$ 、 $YVO_4:Dy^{3+}$ 、 $YVO_4:Eu^{3+}$ 、 $ZnAl_2O_4:Mn^{2+}$ 、 $ZnB_2O_4:Mn^{2+}$ 、 $ZnBa_2S_3:Mn^{2+}$ 、 $(Zn,Be)_2SiO_4:Mn^{2+}$ 、 $Zn_{0.4}Cd_{0.6}S:Ag$ 、 $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S:Ag$ 、 $(Zn,Cd)S:Ag$ 、 Cl^- 、 $(Zn,Cd)S:Cu$ 、 $ZnF_2:Mn^{2+}$ 、 $ZnGa_2O_4$ 、 $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$ 、 $ZnGa_2S_4:Mn^{2+}$ 、 $Zn_2GeO_4:Mn^{2+}$ 、 $(Zn,Mg)F_2:Mn^{2+}$ 、 $ZnMg_2(PO_4)_2:Mn^{2+}$ 、 $(Zn,Mg)_3(PO_4)_2:Mn^{2+}$ 、 $ZnO:Al^{3+}$ 、 Ga^{3+} 、 $ZnO:Bi^{3+}$ 、 $ZnO:Ga^{3+}$ 、 $ZnO:Ga$ 、 $ZnO-CdO:Ga$ 、 $ZnO:S$ 、 $ZnO:Se$ 、 $ZnO:Zn$ 、 $ZnS:Ag^+$ 、 Cl^- 、 $ZnS:Ag$ 、 Cu 、 Cl^- 、 $ZnS:Ag$ 、 Ni 、 $ZnS:Au$ 、 In 、 $ZnS-CdS(25-75)$ 、 $ZnS-CdS(50-50)$ 、 $ZnS-CdS(75-25)$ 、 $ZnS-CdS:Ag$ 、 Br 、 Ni 、 $ZnS-CdS:Ag^+$ 、 Cl^- 、 $ZnS-CdS:Cu$ 、 Br 、 $ZnS-CdS:Cu$ 、 I 、 $ZnS:Cl^-$ 、 $ZnS:Eu^{2+}$ 、 $ZnS:Cu$ 、 $ZnS:Cu^+$ 、 Al^{3+} 、 $ZnS:Cu^+$ 、 Cl^- 、 $ZnS:Cu$ 、 Sn 、 $ZnS:Eu^{2+}$ 、 $ZnS:Mn^{2+}$ 、 $ZnS:Mn$ 、 Cu 、 $ZnS:Mn^{2+}$ 、 Te^{2+} 、 $ZnS:P$ 、 $ZnS:P^{3-}$ 、 Cl^- 、 $ZnS:Pb^{2+}$ 、 $ZnS:Pb^{2+}$ 、 Cl^- 、 $ZnS:Pb$ 、 Cu 、 $Zn_3(PO_4)_2:Mn^{2+}$ 、 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 、 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 、 As^{5+} 、 $Zn_2SiO_4:Mn$ 、 Sb_2O_2 、 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 、 P 、 $Zn_2SiO_4:Ti^{4+}$ 、 $ZnS:Sn^{2+}$ 、 $ZnS:Sn$ 、 Ag 、 $ZnS:Sn^{2+}$ 、 Li^+ 、 $ZnS:Te$ 、 Mn 、 $ZnS-ZnTe:Mn^{2+}$ 、 $ZnSe:Cu^+$ 、 Cl および／または $ZnWO_4$ である。

10

20

【0157】

最後に、本発明は、以下の工程を含んでなるLEDの製造方法を提供する。

(a) 本発明による配合物をLED前駆体に適用すること；および

(b) 70～300℃の温度で、1～24時間の間、配合物をキュアすること。

【0158】

好ましくは、LED前駆体は、半導体光源(LEDチップ)および／またはリードフレームおよび／または金線および／またははんだ(フリップチップ)を含む。LED前駆体は、さらに所望により、コンバーターおよび／または第1の光学系および／または第2の光学系を含む。

30

【0159】

コンバーター層は、それぞれの用途に応じて、半導体光源(LEDチップ)に直接的に配置されているか、代わりにそれから離れて配置されていてもよい。封止材料はLEDデバイスの外部環境に対するバリアを形成し、それによって、コンバーターおよび／またはLEDチップを保護する。封止材料は、好ましくはコンバーターおよび／またはLEDチップと直接的に接触する。封止材料は、LEDチップおよび／またはリードフレームおよび／または金線、および／またははんだ(フリップチップ)、フィリング材料、コンバーター、ならびに第1のおよび第2の光学系を含んでなるLEDパッケージの部分である。

40

【0160】

工程(a)でLED前駆体に適用される配合物が、コンバーター層の部分形成することとも好ましい。コンバーター層がLEDに直接接触するか、またはそれから離れて配置されることもさらに好ましい。

【0161】

好ましくは、コンバーター層は、上記した蛍光体および／または量子材料のようなコンバーターをさらに含んでなる。

【0162】

さらに好ましくは、配合物が、工程(a)の層として、膜厚1μm～1cm、より好ましくは10μm～1mmで、LEDに適用される。好ましい形態において、配合物は、1μm～200μm、より好ましくは5μm～150μm、最も好ましくは10μm～10

50

0 μm の膜厚を有する薄膜として適用される。代わりの好ましい形態において、配合物は、200 μm ～1 cm、より好ましくは200 μm ～5 mmおよび最も好ましくは200 μm ～1 mmの膜厚を有する厚膜として適用される。

【0163】

本発明の配合物は、例えば、ディスペンシング、スクリーン印刷、ステンシル印刷、スプレーコーティング、スロットコーティング、および他の方法のような任意の好適な適用方法によって適用される。代わりに、配合物は、スピンコーティングまたはインクジェット印刷のような他の好適な方法で適用されていてもよい。

【0164】

スプレーコーティングの場合、高希釈が必要とされ、典型的なスプレーコーティング配合物は、総溶媒含有率が70～95重量%である。スプレーコーティング配合物における溶媒含有量は非常に高いため、スプレーコーティング配合物は、溶媒の種類に非常に敏感である。スプレーコーティング配合物が、高および低沸点溶媒の混合物から作られることは一般的に知られている（例えば、Organic Coatings: Science および Technology、Z. W. Wicks et al.、page 482、3rd Edition (2007)、John Wiley & Sons、Inc.）。

【0165】

例えば、スプレーコーティングが用いられる場合、ポリマーおよび表面修飾された二酸化ジルコニウムナノ結晶およびコンバーターの総含有量は、5～30重量%、より好ましくは5～25重量%、最も好ましくは5～20重量%の範囲であることが好ましい。典型的なスプレーコーティングのための溶液は、2～5重量%ポリマー、4～12重量%表面修飾された二酸化ジルコニウムナノ結晶、6～20重量%コンバーター、70～90重量%の溶媒、および<1重量%他の添加剤を含み、スプレーコーティング配合物のそれぞれの組成の重量パーセントの和は100重量%である。溶媒は、上記のように、純溶媒またはいくつかの溶媒の混合物である。

【0166】

好適な配合物の粘度は、好ましくは少なくとも1 mPa・s、最大100,000 mPa・sであり、試験方法に記載された方法で測定される。配合物の用途によって、配合物の粘度は、所望により、例えば、組成が被覆される温度を10℃と60℃の間で変化させることによって調整されてもよい。通常、低粘度は、1～100 mPa・sの範囲であり、通常、高粘度は100 mPa・sより大きい。

【0167】

好ましいスプレーコーティング用途の溶媒系は、溶媒A)およびB)の2つのグループから形成される。A)は、沸点が<90℃であることを特徴とする、1種の溶媒、または2種の溶媒の混合物である。グループA)の好ましい溶媒は、酢酸メチルまたは酢酸エチルのようなエステル、THFのようなエーテル、メチルエチルケトンのようなケトンである。B)は、沸点が>90℃であることを特徴とする、1種の溶媒、または2種の溶媒の混合物である。グループB)の好ましい溶媒は、酢酸ブチルのようなエステル、ジブチルエーテルのようなエーテル、およびヘプタン、オクタン、ノナン、またはデカンのようなアルカン、およびベンゼン、トルエン、またはキシレンのような芳香族溶媒である。

【0168】

工程(a)でLED前駆体に適用された後、配合物は、工程(b)で、70～300℃の温度で、1～24時間の間、キュアされる。

【0169】

好ましくは、工程(b)のキュアは、ホットプレート上、炉中、または人工気候室中で行われる。

【0170】

好ましくは、工程(b)のキュアは、ホットプレート上で、100～280℃、より好ましくは120～270℃、最も好ましくは150～250℃の温度で、行われる。

【0171】

代わりの好ましい形態において、工程（b）のキュアは、炉中で、100～280℃、より好ましくは120～270℃、最も好ましくは150～250℃の温度で、行われる。

【0172】

代わりの好ましい形態において、工程（b）のキュアは、50～99%、より好ましくは60～95%、最も好ましくは80～90%の範囲の相対湿度を有する人口気候室中で、70～95℃、より好ましくは80～90℃の温度で行われる。

【0173】

好ましくは、キュア時間は、膜厚、ポリマーのモノマー組成、およびキュア方法に応じて、2～20時間、より好ましくは3～18時間、最も好ましくは4～16時間である。

10

【0174】

本発明によるLEDは、例えば、少数の非限定的な例のみを挙げると、液晶（LC）ディスプレイのバックライト、交通信号灯、屋外ディスプレイ、ビルボード、一般照明に使用してもよい。

【0175】

本発明による典型的なLEDパッケージは、LEDチップ、および／またはリードフレームおよび／または金線および／またははんだ（フリップチップ）および／またはフィリング材料、コンバーター、本発明の封止材料、ならびに第1のおよび第2の光学系を含んでなる。封止材料は、外部環境の影響に対する表面保護材の機能を有し、そして長期信頼性、特に経時安定性を保証する。例えば、本発明に従い、発光ダイオードは、US6,274,924B1およびUS6,204,523B1に記載のものと同様に構成される。

20

【0176】

さらに、US2014/0369036A1に開示されるLEDフィラメントは、本発明の封止材料をパッケージ粘着層として用いて調製されてもよい。このようなLEDフィラメントは、基板、基板の少なくとも片側表面に固定された発光単位、および発光単位の周縁を囲むパッケージ粘着層を含む。基板は、伸縮されたバーを形成する形状が決められる。発光単位は、通常基板に分散され、続いて、順に互いに接続される、複数の青色発光チップおよび赤色発光チップを含む。パッケージ粘着層は、コンバーターを含む本発明による封止材料から形成される。

【0177】

本発明は、以下の例によりさらに説明するが、いかなる方法においても限定的であると見なすべきではない。当業者であれば、さまざまな調整、添加、および代替が、添付の請求項で示される本発明の精神および範囲から離れることなく、発明をなすであろう。

30

【0178】

ポリマーの分子量は、ポリスチレン標準に対するGPCにより測定した。溶離剤として、テトラヒドロフランおよび1.45重量%（溶離液の全重量に対して）のヘキサメチルジシラザンの混合物を使用した。カラムは、Shodex KS-804および2xKS-802およびKS-801であった。検出器は、Agilent 1260屈折率検出器であった。

【0179】

粘度は、ブルックフィールドコーン型スピンドルRC3-50-1を備えたブルックフィールドレオメーターR/Sプラスを用いて、回転速度3rpmおよび温度25℃で測定した。

40

【0180】

実施例

表1に示される4以下のモノマー単位からなるシロキサザンポリマーが、実施例で使用された：

【化7】



50

【表 1】

表 1: ポリマー1～7の組成

ポリマー	mol% a	mol% b	mol% c	mol% d	分子量 [g/mol]
ポリマー 1 ⁽¹⁾	50	50	0	0	5,500
ポリマー 2 ⁽¹⁾	25	25	50	0	7,700
ポリマー 3 ⁽²⁾	40	40	20	0	6,600
ポリマー 4 ⁽¹⁾	40	40	20	0	7,300
ポリマー 5 ⁽¹⁾	40	20	40	0	8,700
ポリマー 6 ⁽²⁾	20	40	40	0	10,100
ポリマー 7 ⁽¹⁾	30	20	30	20	8,300

⁽¹⁾ ランダムコポリマー ⁽²⁾ ブロックコポリマー

ポリマー 1 は、MERCK Performance Materials Germany GmbH から、商品名 Durazane で販売されている。

【0181】

ポリマー 2、4、5 および 7 の調製（ランダムコポリマー）

全ての出発物質は商業的供給源から得られた。例えば、ジクロロシランは Gelest Inc. USA から、ジクロロジメチルシランは Sigma-Aldrich から、 α 、 ω -ジクロロジメチルシリコーンは ABCR からである。

【0182】

一般的手順：4 L の圧力容器に、1500 g の液体アンモニアが、0℃で 3 bar～5 bar の圧力で、投入された。表 2 に示される 850 g のジクロロシランモノマーの混合物が 3 時間にわたりゆっくりと加えられた。得られた反応混合物をさらに 3 時間攪拌した後、攪拌をやめ、低相が分離され、溶解したアンモニアを除去するために、蒸留した。その後、無色の粘性の油が残った。

【表 2】

表 2: ポリマー 2, 4, 5 および 7 の調製のために使用されるモノマー

ポリマー	モノマー
ポリマー 2	250g $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{H})\text{CH}_3$, 600g $\text{Cl}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{Cl}$
ポリマー 4	347g $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{H})\text{CH}_3$, 194g $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, 307g $\text{Cl}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{Cl}$
ポリマー 5	88g $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{H})\text{CH}_3$, 662g $\text{Cl}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{Cl}$
ポリマー 7	163g Cl_2SiH_2 , 185g $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{H})\text{CH}_3$, 498g $\text{Cl}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{Cl}$

【0183】

ポリマー 3 および 6 の調製（ブロックコポリマー）

出発物質は商業的供給源から得られた。例えば、ジクロロシランおよびジクロロジメチルシランは Sigma-Aldrich から、 α 、 ω -ジクロロジメチルシリコーンは

A B C Rからである。

【0184】

一般的手順：2 Lのフラスコに、窒素雰囲気下、1 0 0 0 gのn-ヘプタンならびにジクロロシランモノマーおよびシラノール末端ポリジメチルシロキサン（表3に示される）の混合物が投入された。温度0℃で、この溶液を通して、アンモニアを6時間ゆっくりとバブリングした。塩化アンモニウムの析出が観察された。固体の塩化アンモニウムをろ過により除去し、透明なる液を得、それから溶媒を減圧下で蒸発させて除去した。無色の低粘性液体を得た。

【表3】

表3:ポリマー3および6の調製のために使用されるモノマー

ポリマー	モノマー
ポリマー3	20.6g Cl ₂ Si(H)CH ₃ , 24.9g Cl ₂ Si(CH ₃) ₂ , 5.8g HO-[Si(CH ₃) ₂ -O] ₅ -H
ポリマー6	26.2g Cl ₂ Si(H)CH ₃ , 15.4g Cl ₂ Si(CH ₃) ₂ , 16.8g HO-[Si(CH ₃) ₂ -O] ₄₅ -H

【0185】

分子量は以下のGPC条件のものを用いて分析された：溶離液は、THFおよび1.45重量%ヘキサメチルジシラザンの混合物であり、カラムは、Shodex KS-804および2 x KS-802およびKS-801であり、検出器は、Agilent 1260屈折率検出器であった。キャリブレーションは、ポリスチレン標準によって行われた。

【0186】

50～70重量%表面修飾されたシリコンキャップされたZrO₂ナノ結晶分散体、酢酸ブチルまたはキシレン中のPCSM23が使用され、これはPixel Intelligent Technologies, USAから入手可能である。

【0187】

封止材料の屈折率は、キシレン中のポリマーおよびキシレン中の表面修飾されたシリコンキャップされたZrO₂ナノ結晶を含む配合物を3インチSiウェハに1μmの厚さでスピンコーティングし、ホットプレート上で150℃で4時間その膜をキュアすることによって測定された。測定器機は、594nm、25℃の、Metricon社のPrism Coupler Model 2010/Mであった。表4および5は、ポリマーおよび表面修飾されたZrO₂ナノ結晶のそれぞれの重量比を示す。

【表4】

表4:ポリマー1および表面修飾されたZrO₂ナノ結晶の重量比

重量比 ポリマー1：表面修飾されたZrO ₂	屈折率 at 594 nm and 25°C
100 : 0	1.50
50 : 50	1.58
30 : 70	1.64
20 : 80	1.69

【表 5】

表 5: ポリマー 3 および表面修飾された ZrO_2 ナノ結晶の重量比

重量比 ポリマー 3 : 表面修飾された ZrO_2	屈折率 at 594 nm at 25°C
100 : 0	1.47
50 : 50	1.55
30 : 70	1.61
20 : 80	1.65

10

【0188】

これらの例は、ハイブリッド材料の屈折率の ZrO_2 ナノ結晶の添加による効果を示す。屈折率を 1.7 まで上げることが可能である。測定された屈折率は、図 5 に示されるように、理論的に計算された数値と非常に近い。

【0189】

任意の材料の屈折率は、ある程度までは、常に温度依存する。LED 用途において、封止材料／バインダーの屈折率の変化は、光学条件を変化する。よって、LED デバイスのカラーおよび輝度は、温度依存する。それにより、屈折率の温度依存が低い封止材料／バインダーが好ましい。屈折率は通常温度変化に伴い下がる。図 6 に示されるように、シロキサザン由来の材料は、メチルおよびフェニルシリコーンの加熱時と比較すると、明確に低い屈折率の低下を示す。

20

【0190】

LED デバイスへの有用性を示すために、酢酸ブチル中のポリマーおよび酢酸ブチル中の表面修飾されたシリコーンでキャップされたナノ粒子が、蛍光体光コンバーター粒子 (isiphor (商標名) YYG545 200、MERCK KGaA から入手可能) と、重量比範囲 1 : 2 ~ 1 : 4 で混合され、そして混合物は LED パッケージ (Excelitas から入手可能) に設置された LED チップの上に $40\text{ }\mu\text{m}$ ~ $80\text{ }\mu\text{m}$ 厚層がスプレーコートされた。ポリマーをキュアするために、LED は、 150°C で 8 時間ホットプレート上に置かれた。

30

【0191】

LED チップ上の蛍光体の量は、CIE 定義による $x = 0.350$ および $y = 0.330$ のカラーポイントになるよう調整された。LED は、大気中で 1.5 A の電流で 1000 時間作動させ、カラーコーディネートの変化を測定した。1000 時間後の一般的なカラーコーディネートの許容されるズレは、 $\pm 1\%$ である。比較材料としては、メチルシリコーン (OE-6370、Dow Corning、屈折率 = 1.41) およびフェニルシリコーン (OE-6550 Dow Corning、屈折率 = 1.54) が用いられた。測定されたカラーポイントのズレは表 6 に示される。

40

【表 6】

表 6: カラーポイントのずれ

配合物 (重量比)	$\Delta x/\Delta y$ 1,000 h ⁽¹⁾ 後
フェニルシリコーン: 蛍光体 = 1 : 3	+ 0.008 / + 0.010
メチルシリコーン: 蛍光体 = 1 : 3	+ 0.003 / + 0.002
ポリマー 4: 蛍光体 = 1 : 3	+ 0.002 / + 0.003
ポリマー 6: 蛍光体 = 1 : 3	+ 0.003 / + 0.003
ポリマー 4: ZrO ₂ : 蛍光体 = 1 : 1 : 3.5	+ 0.003 / + 0.002
ポリマー 5: ZrO ₂ : 蛍光体 = 1 : 2 : 4	+ 0.003 / + 0.003
ポリマー 6: ZrO ₂ : 蛍光体 = 1 : 2 : 4	+ 0.004 / + 0.004

⁽¹⁾ 測定誤差 = +/- 0.001

【0192】

これらの例は、LEDのもとでの封止材料の耐性を実証している。メチルシリコーンは優れた耐性を有するが、わずか1.41の低屈折率であることが知られている。フェニルシリコーンは、1.54の範囲の屈折率を有するが、これらの耐性はさらに低い。その結果、カラーコーディネートにおける顕著なシフトが観察される。シロキサザン-キャップされたZrO₂の封止材料は、メチルシリコーンに比べて耐性を示し、そして1.45～1.70の範囲のより広い屈折率の範囲をカバーできる。

【0193】

純粋なシロキサザン配合物と、表面修飾されたシリコーンキャップされたZrO₂ナノ結晶を有するシロキサザン配合物のキュア特性は、異なる混合比の、純粋なシロキサザン配合物とシロキサザン-キャップされたZrO₂配合物とを、平坦なガラスボウルに注ぎ、真空下で空気を排除して全ての溶媒を蒸発させることによって、0.5mmの溶媒フリー材料の膜厚を得て、比較された。そして、ガラスボウルは、ホットプレート上で、150℃で大気中で4時間置かれ、膜の粘性が検査された（表7）。

【表 7】

表 7: キュアおよび膜特性

材料	4 h @ 150°C 後の膜
ポリマー 6 (純粋なシロキサザン)	粘着性
ポリマー 6 : ZrO ₂ = 1:1 (w/w)	わずかに粘着性
ポリマー 6 : ZrO ₂ = 1:2 (w/w)	乾燥

【0194】

表面修飾されたZrO₂ナノ結晶の添加は、シロキサザンポリマーのキュアを加速させ、ハイスループットの効率的なLED製造プロセスへと導く。

【0195】

さらに、水蒸気に対するバリア特性は、 $0.2\ \mu\text{m}$ の孔サイズのPTFEフィルターディスクに配合物を塗布し、材料を4時間、 150°C （メチルシリコーン）で、または16時間、 85°C かつ85%相対湿度の人工気候室（純粋なシロキサゼンおよびシロキサゼン-キャップされた ZrO_2 の配合物）、キュアすることにより分析された。水蒸気透過率（WVTR）の測定は、 38°C の温度で相対湿度90%でMOCON Permatron-W1/50によって行われた。材料は、 $0.2\ \mu\text{m}$ の孔サイズのPTFEフィルターディスクにキャリアとして、膜厚 $100\sim 150\ \mu\text{m}$ で塗布された。メチルシリコーンの数は、100%に標準化された（表8）。

【表8】

表 8: 水蒸気透過率

材料	WVTR [%、メチルシリコーン 100%に対する]
メチルシリコーン ⁽¹⁾	100
フェニルシリコーン ⁽²⁾	27
純粋なシロキサゼン ⁽³⁾	16
ポリマー 3: $\text{ZrO}_2 = 1:1$ (w/w)	11

⁽¹⁾ メチルシリコーン = Dow Corning OE 6370

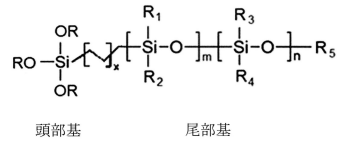
⁽²⁾ フェニルシリコーン = Dow Corning OE 6550

⁽³⁾ ポリマー6

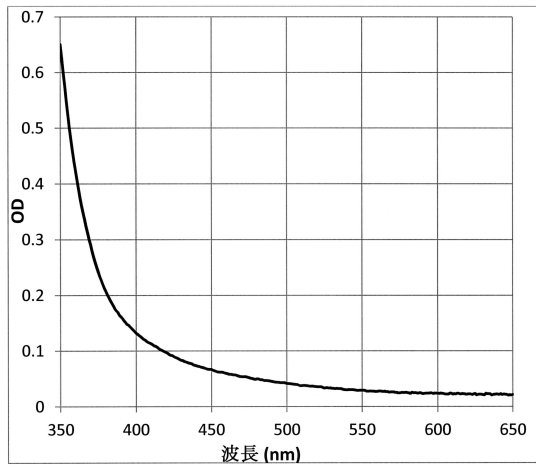
【0196】

表8に示されるように、シロキサゼン- ZrO_2 の配合物は、純粋なシロキサゼンまたはメチルシリコーン配合物と比較すると、水蒸気に対してより保護する。よって、本発明による配合物は、光変換粒子をより保護することができ、湿気によるコンバーター材料の起こりうる劣化（これにより、通常、劣化した蛍光体の変換効率が減少し、色変化を招く）を防止する。

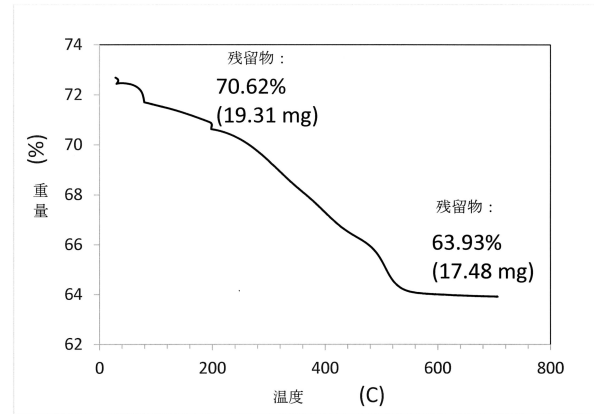
【図 1】



【図 2】

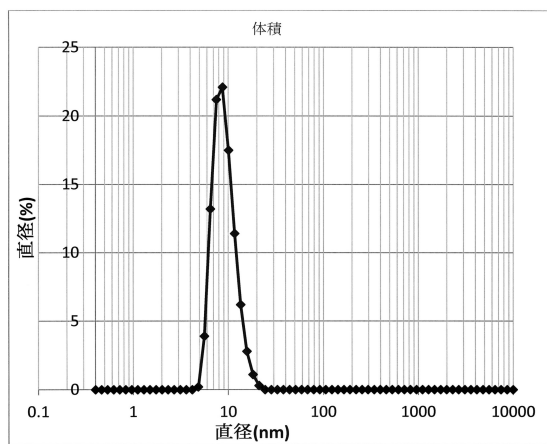


【図 3】

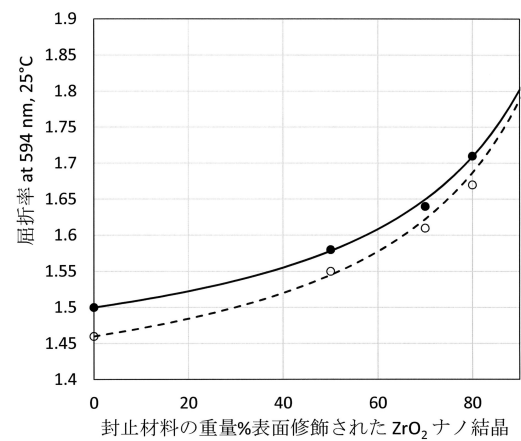


% 質量 at 200 C	% 質量 at 700 C	% 有機物 (%@200C-%@700C)/%@200C
70.62%	63.93%	9.47%

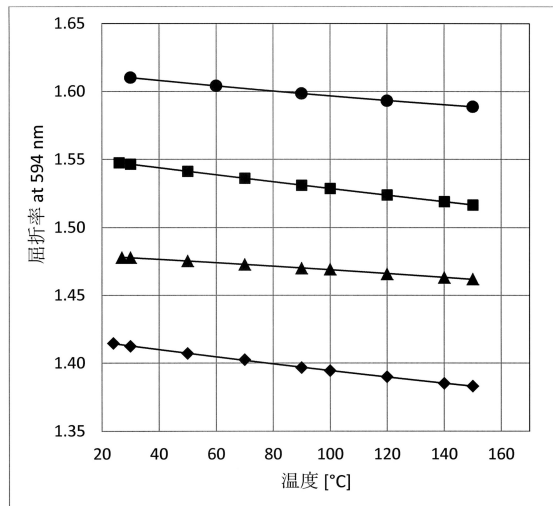
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

- (74)代理人 100206265
弁理士 遠藤 逸子
- (72)発明者 ラルフ、グロッテンミュラー
ドイツ連邦共和国ビースバーデン、シェーンベルクシュトラッセ、35
- (72)発明者 アブラハム、カサス、ガルシアーミングイラン
ドイツ連邦共和国ビースバーデン、シュバルバッハー、シュトラッセ、44
- (72)発明者 北 文雄
ドイツ連邦共和国ビースバーデン、ラインシュトラッセ、105
- (72)発明者 ディーター、ワーグナー
ドイツ連邦共和国ビースバーデン、ハッケンバウム、1
- (72)発明者 ロバート、ジェイ．ウィアセック
アメリカ合衆国メリーランド州、ボルチモア、ホラバード、ビジネス、パーク、ベックリー、ストリート、6411、ケアオブ、ピクセリジェント
- (72)発明者 ダニエル、ピー．ラッセル
アメリカ合衆国メリーランド州、ボルチモア、ホラバード、ビジネス、パーク、ベックリー、ストリート、6411、ケアオブ、ピクセリジェント
- (72)発明者 ゼーラ、サーピル、ゴネン、ウィリアムズ
アメリカ合衆国メリーランド州、ボルチモア、ホラバード、ビジネス、パーク、ベックリー、ストリート、6411、ケアオブ、ピクセリジェント

審査官 西山 義之

- (56)参考文献 米国特許出願公開第2015/0188006 (US, A1)
国際公開第2015/069384 (WO, A2)
特開2014-077117 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 1/00-101/14
C08K 3/00-13/08
H01L 33/56