

(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 6 月 19 日(19.06.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/091855 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 33/26 (2006.01) *C08K 9/04* (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01) *C09K 11/62* (2006.01)
C08K 3/28 (2006.01) *H01L 33/50* (2010.01)
C08K 3/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/080510
- (22) 国際出願日: 2013 年 11 月 12 日(12.11.2013)
- (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 2012-269134 2012 年 12 月 10 日(10.12.2012) JP
- (71) 出願人: シャープ株式会社(SHARP KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 両輪 達也(RYOHWA, Tatsuya).
- (74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所(FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島二丁目 2 番 7 号 中之島セントラルタワー Osaka (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: RESIN COMPOSITION AND LIGHT-EMITTING DEVICE USING SAID RESIN COMPOSITION IN WAVELENGTH CONVERSION UNIT

(54) 発明の名称: 樹脂組成物および該樹脂組成物を波長変換部に用いた発光装置

(57) Abstract: A resin composition having excellent light-emitting efficiency when used in a wavelength conversion unit of a light-emitting device, and a light-emitting device using said resin composition in a wavelength conversion unit are provided. This resin composition contains group 13 nitride nanoparticles, a silica gel and a polyacrylamide resin, wherein the polyacrylamide resin bonds to the aforementioned group 13 nitride nanoparticles and silica gel.

(57) 要約: 発光装置の波長変換部に用いた場合に優れた発光効率を示す樹脂組成物、および該樹脂組成物を波長変換部に用いた発光装置を提供する。本発明の樹脂組成物は、13 族窒化物ナノ粒子、シリカゲルおよびポリアクリルアミド系樹脂を含む樹脂組成物であって、ポリアクリルアミド系樹脂が、前記 13 族窒化物ナノ粒子および前記シリカゲルに結合している。



WO 2014/091855 A1

明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物および該樹脂組成物を波長変換部に用いた発光装置

技術分野

[0001] 本発明は樹脂組成物および該樹脂組成物を波長変換部に用いた発光装置に関する。

背景技術

[0002] 半導体からなるナノ粒子を励起子ボーア半径程度に小さくすると、量子サイズ効果を示すことが知られている。量子サイズ効果とは物質の大きさが小さくなると該物質の中の電子は自由に運動できなくなり、該電子のエネルギーは任意ではなく特定の値しか取り得なくなることである。また、電子を閉じ込めているナノ粒子のサイズが変化することで電子のエネルギー状態も変化し、ナノ粒子から発生する光の波長は寸法が小さくなるほど短波長になることが知られている。このような量子サイズ効果を示すナノ粒子は、蛍光体としての用途が着目され、研究が進められている。

[0003] 量子サイズ効果を示すナノ粒子は、粒径が小さいために比表面積が大きい。このため、ナノ粒子の表面欠陥が、蛍光体の発光強度に大きな影響を与える。ナノ粒子からなる蛍光体の発光強度を上げるために、たとえば、ナノ粒子の表面に修飾有機分子を結合させることにより、表面欠陥を減少させることが行われている。

[0004] 一方、ナノ粒子からなる蛍光体を、たとえば発光装置の波長変換部に用いる場合は、通常、樹脂などの固体層に分散させる必要がある。しかし、修飾有機分子を有するナノ粒子が樹脂と接触すると、ナノ粒子の表面状態が変化し、凝集が生じてしまう。このため、ナノ粒子からなる蛍光体の発光効率が低下するという問題があった。

[0005] 特許文献1（特開2007-126685号公報）には、超微粒子の2次凝集を抑制するために、超微粒子を高分子マトリックス中に分散させた架橋

樹脂組成物が開示されている。しかし、該架橋樹脂組成物は酸素や水分の透過性が高いため、ナノ粒子の発光効率が、ナノ粒子を溶液状態で用いた場合より低下するという問題がある。さらに、架橋樹脂組成物は酸素や水分を透過させるため、使用に伴う劣化も問題である。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2007-126685号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、発光装置の波長変換部に用いた場合に優れた発光効率を示す樹脂組成物、および該樹脂組成物を波長変換部に用いた発光装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、13族窒化物ナノ粒子、シリカゲルおよびポリアクリルアミド系樹脂を含む樹脂組成物であって、ポリアクリルアミド系樹脂が、前記13族窒化物ナノ粒子および前記シリカゲルに結合している、樹脂組成物である。

[0009] 本発明の樹脂組成物において好ましくは、ポリアクリルアミド系樹脂がポリ(N, N-ジメチルアクリルアミド)である。

[0010] 本発明の樹脂組成物において好ましくは、13族窒化物ナノ粒子に表面修飾分子が結合している。

[0011] 本発明の樹脂組成物において好ましくは、表面修飾分子がアミンを含む。
本発明は、樹脂組成物を波長変換部に用いた発光装置である。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、発光装置の波長変換部に用いた場合に優れた発光効率を示す樹脂組成物、および該樹脂組成物を波長変換部に用いた発光装置を得ることができる。

図面の簡単な説明

- [0013] [図1]シリカゲル中に分散したポリ（N，N－ポリジメチルアクリルアミド）を示す図である。
- [図2]ポリ（N，N－ポリジメチルアクリルアミド）とナノ粒子との結合状態を示す図である。
- [図3]樹脂組成物の製造工程の一例を示すフローチャートである。
- [図4]本発明の一実施の形態における発光装置を示す図である。
- [図5]本発明の一実施の形態における発光装置を示す図である。
- [図6]実施例1の評価結果を示す図である。
- [図7]実施例2の評価結果を示す図である。

発明を実施するための形態

- [0014] 以下、本願の図面において、同一の符号は、同一部分または相当部分を表わすものとする。また、図面における長さ、大きさ、幅などの寸法関係は、図面の明瞭化と簡略化のために適宜に変更されており、実際の寸法を表わしてはいない。

[樹脂組成物]

本発明の一実施の形態において、樹脂組成物は13族窒化物ナノ粒子、シリカゲルおよびポリアクリルアミド系樹脂を含み、ポリアクリルアミド系樹脂が、13族窒化物ナノ粒子およびシリカゲルに結合している。

- [0015] 図1に示すように、シリカゲルにポリアクリルアミド系樹脂を混合すると、シリカゲルとポリアクリルアミド系樹脂とは、水素結合を介して結合する。したがって、ポリアクリルアミド系樹脂はシリカゲル中に均一に分散することができる。

- [0016] ここで、図2に示すように、ポリアクリルアミド系樹脂21に13族窒化物ナノ粒子22をあらかじめ結合させておき、該ポリアクリルアミド系樹脂とシリカゲルとを混合すると、13族窒化物ナノ粒子はポリアクリルアミド系樹脂を介してシリカゲル中に均一に分散することができる。なお、ポリアクリルアミド系樹脂21と13族窒化物ナノ粒子22との結合には、ポリア

クリルアミド系樹脂に含まれる窒素元素と13族窒化ナノ粒子の13族元素との配位結合と、物理吸着による結合の双方が寄与すると考えられる。また、該結合により、13族窒化物ナノ粒子の表面の13族元素の未結合手（ダングリングボンド）による欠陥をキャッピングでき、13族窒化物ナノ粒子の発光効率が向上すると考えられる。

（13族窒化物ナノ粒子）

13族窒化物ナノ粒子は、半導体の微粒子であり、13族元素（B、Al、Ga、In、Tl）の少なくとも1種以上を有し、該13族元素と窒素元素との結合を有する化合物の微粒子である。13族窒化物ナノ粒子は、蛍光体微粒子として用いることができ、発光波長のピーク波長より短波長のピーク波長を有する光で励起され、190nm～1800nmのピーク波長の光を発光する物質である。具体的に13族窒化物ナノ粒子は、バンドギャップの観点から、窒化ガリウム（GaN）、窒化インジウム（InN）、窒化アルミニウム（AlN）、窒化インジウム・ガリウム（InGaN）、窒化インジウムアルミニウム（InAlN）、窒化ガリウムアルミニウム（GaAlN）または窒化インジウムアルミニウムガリウム（InAlGaN）であることが好ましい。

[0017] また、13族窒化物ナノ粒子は意図しない不純物を含んでいてもよく、また低濃度であれば、ドーパントとして2族元素（Be、Mg、Ca、Sr、Ba）、ZnあるいはSiの少なくともいずれかを意図的に添加していてもよい。ドーパントの濃度範囲は $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ の間が特に好ましく、また好ましく用いられるドーパントは、Mg、Zn、Siである。

[0018] 13族窒化物ナノ粒子には表面修飾分子が結合することができる。13族窒化物ナノ粒子表面には多数の13族元素の未結合手（ダングリングボンド）による欠陥が存在する。表面修飾分子は13族窒化物ナノ粒子表面の13族元素の未結合手に結合するため、ダングリングボンドによる欠陥をキャッピングすることができる。したがって、13族窒化物ナノ粒子に表面修飾分

子が結合すると、発光効率が向上する。

[0019] 表面修飾分子としては、同一分子中に親水基と疎水基とを有する化合物を用いることができる。中でも、疎水基としての非極性の炭化水素鎖と、親水基としてのアミノ基とを有する化合物であるアミンを用いることが好ましい。たとえば、ブチルアミン、*t*-ブチルアミン、イソブチルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリエチルアミン、ジエチルアミン、ヘキシルアミン、ジメチルアミン、ラウリルアミン、オクチルアミン、テトラデシルアミン、ヘキサデシルアミン、トリオクチルアミンなどを用いることができる。

[0020] アミンは、窒素原子と炭素原子との間で電氣的極性が生じ、表面修飾分子に含まれる窒素元素が13族窒化物ナノ粒子の13族元素に配位結合することにより、ナノ粒子表面に強固に結合すると考えられる。また、該結合により、13族窒化物ナノ粒子の表面の13族元素の未結合手（ダングリングボンド）による欠陥をキャッピングできると考えられる。

[0021] また、表面修飾分子としては、金属系修飾分子および有機系修飾分子を用いることができる。

[0022] 金属系修飾分子の金属は、13族窒化物ナノ粒子の窒素元素に強固に結合することができる。したがって、13族窒化物ナノ粒子の表面のダングリングボンド（未結合手）が金属系修飾分子によってキャッピングされ、13族窒化物ナノ粒子と金属系修飾分子とが強固に結合することができる。このように金属系修飾分子が13族窒化物ナノ粒子の表面をキャッピングすることにより、13族窒化物ナノ粒子の表面欠陥が保護されるため、13族窒化物ナノ粒子の発光効率を向上させることができる。

[0023] 金属系修飾分子としては、13族元素含有脂肪酸塩を用いることができる。13族元素含有脂肪酸塩は、13族元素含有ハロゲン化物と、脂肪族基を有する脂肪酸とを反応させて得られた化合物が例示される。

[0024] 13族元素含有ハロゲン化物としては、特に制限されるものではなく、 BF_3 、 GaF_3 、 GaF 、 InF_3 、 InF 、 AlF_3 、 TlF_3 、 TlF 、 BCl_3 、 BCl 、 SbF_3 、 SbF 、 BiF_3 、 BiF 、 AsF_3 、 AsF 、 SbCl_3 、 SbCl 、 BiCl_3 、 BiCl 、 AsCl_3 、 AsCl 、 SbBr_3 、 SbBr 、 BiBr_3 、 BiBr 、 AsBr_3 、 AsBr 、 SbI_3 、 SbI 、 BiI_3 、 BiI 、 AsI_3 、 AsI 、 SbF_5 、 SbF_4 、 BiF_5 、 BiF_4 、 AsF_5 、 AsF_4 、 SbCl_5 、 SbCl_4 、 BiCl_5 、 BiCl_4 、 AsCl_5 、 AsCl_4 、 SbBr_5 、 SbBr_4 、 BiBr_5 、 BiBr_4 、 AsBr_5 、 AsBr_4 、 SbI_5 、 SbI_4 、 BiI_5 、 BiI_4 、 AsI_5 、 AsI_4 、 SbF_6 、 SbF_5 、 BiF_6 、 BiF_5 、 AsF_6 、 AsF_5 、 SbCl_6 、 SbCl_5 、 BiCl_6 、 BiCl_5 、 AsCl_6 、 AsCl_5 、 SbBr_6 、 SbBr_5 、 BiBr_6 、 BiBr_5 、 AsBr_6 、 AsBr_5 、 SbI_6 、 SbI_5 、 BiI_6 、 BiI_5 、 AsI_6 、 AsI_5 、 SbF_7 、 SbF_6 、 BiF_7 、 BiF_6 、 AsF_7 、 AsF_6 、 SbCl_7 、 SbCl_6 、 BiCl_7 、 BiCl_6 、 AsCl_7 、 AsCl_6 、 SbBr_7 、 SbBr_6 、 BiBr_7 、 BiBr_6 、 AsBr_7 、 AsBr_6 、 SbI_7 、 SbI_6 、 BiI_7 、 BiI_6 、 AsI_7 、 AsI_6 、 SbF_8 、 SbF_7 、 BiF_8 、 BiF_7 、 AsF_8 、 AsF_7 、 SbCl_8 、 SbCl_7 、 BiCl_8 、 BiCl_7 、 AsCl_8 、 AsCl_7 、 SbBr_8 、 SbBr_7 、 BiBr_8 、 BiBr_7 、 AsBr_8 、 AsBr_7 、 SbI_8 、 SbI_7 、 BiI_8 、 BiI_7 、 AsI_8 、 AsI_7 、 SbF_9 、 SbF_8 、 BiF_9 、 BiF_8 、 AsF_9 、 AsF_8 、 SbCl_9 、 SbCl_8 、 BiCl_9 、 BiCl_8 、 AsCl_9 、 AsCl_8 、 SbBr_9 、 SbBr_8 、 BiBr_9 、 BiBr_8 、 AsBr_9 、 AsBr_8 、 SbI_9 、 SbI_8 、 BiI_9 、 BiI_8 、 AsI_9 、 AsI_8 、 SbF_{10} 、 SbF_9 、 BiF_{10} 、 BiF_9 、 AsF_{10} 、 AsF_9 、 SbCl_{10} 、 SbCl_9 、 BiCl_{10} 、 BiCl_9 、 AsCl_{10} 、 AsCl_9 、 SbBr_{10} 、 SbBr_9 、 BiBr_{10} 、 BiBr_9 、 AsBr_{10} 、 AsBr_9 、 SbI_{10} 、 SbI_9 、 BiI_{10} 、 BiI_9 、 AsI_{10} 、 AsI_9 、 SbF_{11} 、 SbF_{10} 、 BiF_{11} 、 BiF_{10} 、 AsF_{11} 、 AsF_{10} 、 SbCl_{11} 、 SbCl_{10} 、 BiCl_{11} 、 BiCl_{10} 、 AsCl_{11} 、 AsCl_{10} 、 SbBr_{11} 、 SbBr_{10} 、 BiBr_{11} 、 BiBr_{10} 、 AsBr_{11} 、 AsBr_{10} 、 SbI_{11} 、 SbI_{10} 、 BiI_{11} 、 BiI_{10} 、 AsI_{11} 、 AsI_{10} 、 SbF_{12} 、 SbF_{11} 、 BiF_{12} 、 BiF_{11} 、 AsF_{12} 、 AsF_{11} 、 SbCl_{12} 、 SbCl_{11} 、 BiCl_{12} 、 BiCl_{11} 、 AsCl_{12} 、 AsCl_{11} 、 SbBr_{12} 、 SbBr_{11} 、 BiBr_{12} 、 BiBr_{11} 、 AsBr_{12} 、 AsBr_{11} 、 SbI_{12} 、 SbI_{11} 、 BiI_{12} 、 BiI_{11} 、 AsI_{12} 、 AsI_{11} 、 SbF_{13} 、 SbF_{12} 、 BiF_{13} 、 BiF_{12} 、 AsF_{13} 、 AsF_{12} 、 SbCl_{13} 、 SbCl_{12} 、 BiCl_{13} 、 BiCl_{12} 、 AsCl_{13} 、 AsCl_{12} 、 SbBr_{13} 、 SbBr_{12} 、 BiBr_{13} 、 BiBr_{12} 、 AsBr_{13} 、 AsBr_{12} 、 SbI_{13} 、 SbI_{12} 、 BiI_{13} 、 BiI_{12} 、 AsI_{13} 、 AsI_{12} 、 SbF_{14} 、 SbF_{13} 、 BiF_{14} 、 BiF_{13} 、 AsF_{14} 、 AsF_{13} 、 SbCl_{14} 、 SbCl_{13} 、 BiCl_{14} 、 BiCl_{13} 、 AsCl_{14} 、 AsCl_{13} 、 SbBr_{14} 、 SbBr_{13} 、 BiBr_{14} 、 BiBr_{13} 、 AsBr_{14} 、 AsBr_{13} 、 SbI_{14} 、 SbI_{13} 、 BiI_{14} 、 BiI_{13} 、 AsI_{14} 、 AsI_{13} 、 SbF_{15} 、 SbF_{14} 、 BiF_{15} 、 BiF_{14} 、 AsF_{15} 、 AsF_{14} 、 SbCl_{15} 、 SbCl_{14} 、 BiCl_{15} 、 BiCl_{14} 、 AsCl_{15} 、 AsCl_{14} 、 SbBr_{15} 、 SbBr_{14} 、 BiBr_{15} 、 BiBr_{14} 、 AsBr_{15} 、 AsBr_{14} 、 SbI_{15} 、 SbI_{14} 、 BiI_{15} 、 BiI_{14} 、 AsI_{15} 、 AsI_{14} 、 SbF_{16} 、 SbF_{15} 、 BiF_{16} 、 BiF_{15} 、 AsF_{16} 、 AsF_{15} 、 SbCl_{16} 、 SbCl_{15} 、 BiCl_{16} 、 BiCl_{15} 、 AsCl_{16} 、 AsCl_{15} 、 SbBr_{16} 、 SbBr_{15} 、 BiBr_{16} 、 BiBr_{15} 、 AsBr_{16} 、 AsBr_{15} 、 SbI_{16} 、 SbI_{15} 、 BiI_{16} 、 BiI_{15} 、 AsI_{16} 、 AsI_{15} 、 SbF_{17} 、 SbF_{16} 、 BiF_{17} 、 BiF_{16} 、 AsF_{17} 、 AsF_{16} 、 SbCl_{17} 、 SbCl_{16} 、 BiCl_{17} 、 BiCl_{16} 、 AsCl_{17} 、 AsCl_{16} 、 SbBr_{17} 、 SbBr_{16} 、 BiBr_{17} 、 BiBr_{16} 、 AsBr_{17} 、 AsBr_{16} 、 SbI_{17} 、 SbI_{16} 、 BiI_{17} 、 BiI_{16} 、 AsI_{17} 、 AsI_{16} 、 SbF_{18} 、 SbF_{17} 、 BiF_{18} 、 BiF_{17} 、 AsF_{18} 、 AsF_{17} 、 SbCl_{18} 、 SbCl_{17} 、 BiCl_{18} 、 BiCl_{17} 、 AsCl_{18} 、 AsCl_{17} 、 SbBr_{18} 、 SbBr_{17} 、 BiBr_{18} 、 BiBr_{17} 、 AsBr_{18} 、 AsBr_{17} 、 SbI_{18} 、 SbI_{17} 、 BiI_{18} 、 BiI_{17} 、 AsI_{18} 、 AsI_{17} 、 SbF_{19} 、 SbF_{18} 、 BiF_{19} 、 BiF_{18} 、 AsF_{19} 、 AsF_{18} 、 SbCl_{19} 、 SbCl_{18} 、 BiCl_{19} 、 BiCl_{18} 、 AsCl_{19} 、 AsCl_{18} 、 SbBr_{19} 、 SbBr_{18} 、 BiBr_{19} 、 BiBr_{18} 、 AsBr_{19} 、 AsBr_{18} 、 SbI_{19} 、 SbI_{18} 、 BiI_{19} 、 BiI_{18} 、 AsI_{19} 、 AsI_{18} 、 SbF_{20} 、 SbF_{19} 、 BiF_{20} 、 BiF_{19} 、 AsF_{20} 、 AsF_{19} 、 SbCl_{20} 、 SbCl_{19} 、 BiCl_{20} 、 BiCl_{19} 、 AsCl_{20} 、 AsCl_{19} 、 SbBr_{20} 、 SbBr_{19} 、 BiBr_{20} 、 BiBr_{19} 、 AsBr_{20} 、 AsBr_{19} 、 SbI_{20} 、 SbI_{19} 、 BiI_{20} 、 BiI_{19} 、 AsI_{20} 、 AsI_{19} 、 SbF_{21} 、 SbF_{20} 、 BiF_{21} 、 BiF_{20} 、 AsF_{21} 、 AsF_{20} 、 SbCl_{21} 、 SbCl_{20} 、 BiCl_{21} 、 BiCl_{20} 、 AsCl_{21} 、 AsCl_{20} 、 SbBr_{21} 、 SbBr_{20} 、 BiBr_{21} 、 BiBr_{20} 、 AsBr_{21} 、 AsBr_{20} 、 SbI_{21} 、 SbI_{20} 、 BiI_{21} 、 BiI_{20} 、 AsI_{21} 、 AsI_{20} 、 SbF_{22} 、 SbF_{21} 、 BiF_{22} 、 BiF_{21} 、 AsF_{22} 、 AsF_{21} 、 SbCl_{22} 、 SbCl_{21} 、 BiCl_{22} 、 BiCl_{21} 、 AsCl_{22} 、 AsCl_{21} 、 SbBr_{22} 、 SbBr_{21} 、 BiBr_{22} 、 BiBr_{21} 、 AsBr_{22} 、 AsBr_{21} 、 SbI_{22} 、 SbI_{21} 、 BiI_{22} 、 BiI_{21} 、 AsI_{22} 、 AsI_{21} 、 SbF_{23} 、 SbF_{22} 、 BiF_{23} 、 BiF_{22} 、 AsF_{23} 、 AsF_{22} 、 SbCl_{23} 、 SbCl_{22} 、 BiCl_{23} 、 BiCl_{22} 、 AsCl_{23} 、 AsCl_{22} 、 SbBr_{23} 、 SbBr_{22} 、 BiBr_{23} 、 BiBr_{22} 、 AsBr_{23} 、 AsBr_{22} 、 SbI_{23} 、 SbI_{22} 、 BiI_{23} 、 BiI_{22} 、 AsI_{23} 、 AsI_{22} 、 SbF_{24} 、 SbF_{23} 、 BiF_{24} 、 BiF_{23} 、 AsF_{24} 、 AsF_{23} 、 SbCl_{24} 、 SbCl_{23} 、 BiCl_{24} 、 BiCl_{23} 、 AsCl_{24} 、 AsCl_{23} 、 SbBr_{24} 、 SbBr_{23} 、 BiBr_{24} 、 BiBr_{23} 、 AsBr_{24} 、 AsBr_{23} 、 SbI_{24} 、 SbI_{23} 、 BiI_{24} 、 BiI_{23} 、 AsI_{24} 、 AsI_{23} 、 SbF_{25} 、 SbF_{24} 、 BiF_{25} 、 BiF_{24} 、 AsF_{25} 、 AsF_{24} 、 SbCl_{25} 、 SbCl_{24} 、 BiCl_{25} 、 BiCl_{24} 、 AsCl_{25} 、 AsCl_{24} 、 SbBr_{25} 、 SbBr_{24} 、 BiBr_{25} 、 BiBr_{24} 、 AsBr_{25} 、 AsBr_{24} 、 SbI_{25} 、 SbI_{24} 、 BiI_{25} 、 BiI_{24} 、 AsI_{25} 、 AsI_{24} 、 SbF_{26} 、 SbF_{25} 、 BiF_{26} 、 BiF_{25} 、 AsF_{26} 、 AsF_{25} 、 SbCl_{26} 、 SbCl_{25} 、 BiCl_{26} 、 BiCl_{25} 、 AsCl_{26} 、 AsCl_{25} 、 SbBr_{26} 、 SbBr_{25} 、 BiBr_{26} 、 BiBr_{25} 、 AsBr_{26} 、 AsBr_{25} 、 SbI_{26} 、 SbI_{25} 、 BiI_{26} 、 BiI_{25} 、 AsI_{26} 、 AsI_{25} 、 SbF_{27} 、 SbF_{26} 、 BiF_{27} 、 BiF_{26} 、 AsF_{27} 、 AsF_{26} 、 SbCl_{27} 、 SbCl_{26} 、 BiCl_{27} 、 BiCl_{26} 、 AsCl_{27} 、 AsCl_{26} 、 SbBr_{27} 、 SbBr_{26} 、 BiBr_{27} 、 BiBr_{26} 、 AsBr_{27} 、 AsBr_{26} 、 SbI_{27} 、 SbI_{26} 、 BiI_{27} 、 BiI_{26} 、 AsI_{27} 、 AsI_{26} 、 SbF_{28} 、 SbF_{27} 、 BiF_{28} 、 BiF_{27} 、 AsF_{28} 、 AsF_{27} 、 SbCl_{28} 、 SbCl_{27} 、 BiCl_{28} 、 BiCl_{27} 、 AsCl_{28} 、 AsCl_{27} 、 SbBr_{28} 、 SbBr_{27} 、 BiBr_{28} 、 BiBr_{27} 、 AsBr_{28} 、 AsBr_{27} 、 SbI_{28} 、 SbI_{27} 、 BiI_{28} 、 BiI_{27} 、 AsI_{28} 、 AsI_{27} 、 SbF_{29} 、 SbF_{28} 、 BiF_{29} 、 BiF_{28} 、 AsF_{29} 、 AsF_{28} 、 SbCl_{29} 、 SbCl_{28} 、 BiCl_{29} 、 BiCl_{28} 、 AsCl_{29} 、 AsCl_{28} 、 SbBr_{29} 、 SbBr_{28} 、 BiBr_{29} 、 BiBr_{28} 、 AsBr_{29} 、 AsBr_{28} 、 SbI_{29} 、 SbI_{28} 、 BiI_{29} 、 BiI_{28} 、 AsI_{29} 、 AsI_{28} 、 SbF_{30} 、 SbF_{29} 、 BiF_{30} 、 BiF_{29} 、 AsF_{30} 、 AsF_{29} 、 SbCl_{30} 、 SbCl_{29} 、 BiCl_{30} 、 BiCl_{29} 、 AsCl_{30} 、 AsCl_{29} 、 SbBr_{30} 、 SbBr_{29} 、 BiBr_{30} 、 BiBr_{29} 、 AsBr_{30} 、 AsBr_{29} 、 SbI_{30} 、 SbI_{29} 、 BiI_{30} 、 BiI_{29} 、 AsI_{30} 、 AsI_{29} 、 SbF_{31} 、 SbF_{30} 、 BiF_{31} 、 BiF_{30} 、 AsF_{31} 、 AsF_{30} 、 SbCl_{31} 、 SbCl_{30} 、 BiCl_{31} 、 BiCl_{30} 、 AsCl_{31} 、 AsCl_{30} 、 SbBr_{31} 、 SbBr_{30} 、 BiBr_{31} 、 BiBr_{30} 、 AsBr_{31} 、 AsBr_{30} 、 SbI_{31} 、 SbI_{30} 、 BiI_{31} 、 BiI_{30} 、 AsI_{31} 、 AsI_{30} 、 SbF_{32} 、 SbF_{31} 、 BiF_{32} 、 BiF_{31} 、 AsF_{32} 、 AsF_{31} 、 SbCl_{32} 、 SbCl_{31} 、 BiCl_{32} 、 BiCl_{31} 、 AsCl_{32} 、 AsCl_{31} 、 SbBr_{32} 、 SbBr_{31} 、 BiBr_{32} 、 BiBr_{31} 、 AsBr_{32} 、 AsBr_{31} 、 SbI_{32} 、 SbI_{31} 、 BiI_{32} 、 BiI_{31} 、 AsI_{32} 、 AsI_{31} 、 SbF_{33} 、 SbF_{32} 、 BiF_{33} 、 BiF_{32} 、 AsF_{33} 、 AsF_{32} 、 SbCl_{33} 、 SbCl_{32} 、 BiCl_{33} 、 BiCl_{32} 、 AsCl_{33} 、 AsCl_{32} 、 SbBr_{33} 、 SbBr_{32} 、 BiBr_{33} 、 BiBr_{32} 、 AsBr_{33} 、 AsBr_{32} 、 SbI_{33} 、 SbI_{32} 、 BiI_{33} 、 BiI_{32} 、 AsI_{33} 、 AsI_{32} 、 SbF_{34} 、 SbF_{33} 、 BiF_{34} 、 BiF_{33} 、 AsF_{34} 、 AsF_{33} 、 SbCl_{34} 、 SbCl_{33} 、 BiCl_{34} 、 BiCl_{33} 、 AsCl_{34} 、 AsCl_{33} 、 SbBr_{34} 、 SbBr_{33} 、 BiBr_{34} 、 BiBr_{33} 、 AsBr_{34} 、 AsBr_{33} 、 SbI_{34} 、 SbI_{33} 、 BiI_{34} 、 BiI_{33} 、 AsI_{34} 、 AsI_{33} 、 SbF_{35} 、 SbF_{34} 、 BiF_{35} 、 BiF_{34} 、 AsF_{35} 、 AsF_{34} 、 SbCl_{35} 、 SbCl_{34} 、 BiCl_{35} 、 BiCl_{34} 、 AsCl_{35} 、 AsCl_{34} 、 SbBr_{35} 、 SbBr_{34} 、 BiBr_{35} 、 BiBr_{34} 、 AsBr_{35} 、 AsBr_{34} 、 SbI_{35} 、 SbI_{34} 、 BiI_{35} 、 BiI_{34} 、 AsI_{35} 、 AsI_{34} 、 SbF_{36} 、 SbF_{35} 、 BiF_{36} 、 BiF_{35} 、 AsF_{36} 、 AsF_{35} 、 SbCl_{36} 、 SbCl_{35} 、 BiCl_{36} 、 BiCl_{35} 、 AsCl_{36} 、 AsCl_{35} 、 SbBr_{36} 、 SbBr_{35} 、 BiBr_{36} 、 BiBr_{35} 、 AsBr_{36} 、 AsBr_{35} 、 SbI_{36} 、 SbI_{35} 、 BiI_{36} 、 BiI_{35} 、 AsI_{36} 、 AsI_{35} 、 SbF_{37} 、 SbF_{36} 、 BiF_{37} 、 BiF_{36} 、 AsF_{37} 、 AsF_{36} 、 SbCl_{37} 、 SbCl_{36} 、 BiCl_{37} 、 BiCl_{36} 、 AsCl_{37} 、 AsCl_{36} 、 SbBr_{37} 、

I_3 、 GaCl_3 、 GaCl 、 InCl_3 、 InCl 、 AlCl_3 、 TlCl_3 、 TlCl 、 BBr_3 、 GaBr_3 、 GaBr 、 InBr_3 、 InBr 、 AlBr_3 、 TlBr_3 、 TlBr 、 BI_3 、 GaI_3 、 GaI 、 InI_3 、 InI 、 AlI_3 、 TlI_3 、 TII などを用いることができる。中でも、残存酸素、水分との反応性を抑制する観点から、比較的安定である13族元素含有ヨウ化物を用いるのが好ましく、たとえばヨウ化ガリウム、ヨウ化インジウムを用いることができる。

[0025] 脂肪酸としては、特に制限されるものではなく、たとえば、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ドデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、ヘキサデカン酸、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸、ノナデカン酸、エイコサン酸などを挙げることができる。中でも、溶解性が良く、収率が最も高いことから、炭素数8以上の鎖状炭化水素基を有する脂肪酸を用いることが好ましい。すなわち、鎖状炭化水素基の炭素数がドデカン酸以上である脂肪酸を用いることが好ましい。鎖状炭化水素基は、直鎖状であっても分子鎖状であってもよく、また飽和、不飽和のいずれであってもよい。

[0026] 13族元素含有脂肪酸塩は、たとえば、テトラデカン酸インジウム、ヘキサデカン酸インジウム、テトラデカン酸ガリウム、ヘキサデカン酸ガリウムが挙げられる。

[0027] 有機系修飾分子としては、アミンまたはチオールを用いることができる。

アミンとしては、たとえば、ヘキサデシルアミン、ブチルアミン、*t*-ブチルアミン、イソブチルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリエチルアミン、ジエチルアミン、ヘキシルアミン、ジメチルアミン、ラウリルアミン、オクチルアミン、テトラデシルアミン、ヘキサデシルアミン、トリオクチルアミンなどを用いることができる。

[0028] チオールとしては、たとえば、オクタデカンチオール、ヘキサデカンチオール、ドデカンチオール、オクタンチオールを用いることができる。硫黄含有官能基であるチオール基を含有するチオールは、半導体ナノ粒子への結合

が強く、表面保護効果が高い。

[0029] 13族窒化物ナノ粒子は、単一の材料のみからなる単一粒子構造であっても、異なる材料の1以上の半導体シェルによって包含された半導体コア／半導体シェル構造であってもよい。

[0030] 13族窒化物ナノ粒子が、半導体コア／半導体シェル構造であるときは、半導体コアは、バンドギャップの小さい組成の半導体、たとえばInNとすることが好ましい。また、半導体シェルのバンドギャップは、半導体コアよりも大きいことが好ましい。また、半導体シェルは、多層から形成されるものであってもよい。半導体シェルは半導体コアの内殻を全て包含している必要はなく、また被覆厚みに分布があってもよい。

[0031] 13族窒化物ナノ粒子が半導体コア／半導体シェル構造である場合には、TEM観察を行ない、高倍率での観察像により格子像を確認することで半導体コアの粒径および半導体シェルの厚さを確認できる。

[0032] 半導体コアの平均粒子径は、X線回析測定の結果スペクトル半値幅より通常5nm～6nmと見積もられ、これは励起子ボーア半径の2倍以下の微粒子である。また、半導体シェルの厚さは1nm～10nmの範囲に調整される。ここで半導体シェルの厚さが1nmより小さいと半導体コアの表面を十分に被覆できず均一な厚さの半導体シェルを形成しにくい。一方10nmより大きいと量子閉じ込めの効果が弱くなり、また半導体シェルを均一に作ることが難しくなり欠陥が増え原材料コストの面においても望ましくない。

[0033] 13族窒化物ナノ粒子を半導体コア／半導体シェル構造にした場合に、13族窒化物ナノ粒子が励起光を吸収すると、励起光のエネルギーは、外層の半導体シェルによって吸収され、ついで半導体コアに遷移する。ここで半導体コアの粒径は、量子サイズ効果を有する程度に小さいので、半導体コアは離散化した複数のエネルギー準位のみとり得るが、一つの準位になる場合もある。半導体コアに遷移した光エネルギーは、伝導帯の基底準位と価電子帯の基底準位との間で遷移し、そのエネルギーに相当する波長の光が発光する。

[0034] 13族窒化物ナノ粒子（13族窒化物微粒子結晶が半導体コア／半導体シェル構造の時は、半導体コア）のバンドギャップは、1.8～2.8 eVの範囲にあることが好ましく、赤色蛍光体として用いる場合には1.85～2.5 eV、緑色蛍光体として用いる場合には2.3～2.5 eV、青色蛍光体として用いる場合には2.65～2.8 eVの範囲が特に好ましい。なお、13族元素の混晶の割合を調整することで蛍光体の色を決定する。

[0035] 13族窒化物ナノ粒子の粒径は、0.1 nm～100 nmの範囲であることが好ましく、0.5 nm～50 nmの範囲が特に好ましく、1～20 nmの範囲が更に好ましい。

[0036] 該粒径が励起子ボーア半径の2倍以下では、発光強度が極端に向上する。ボーア半径とは、励起子の存在確率の広がりを示すもので、数式（1）で表わされる。たとえば、GaNの励起子ボーア半径は3 nm程度、InNの励起子ボーア半径は7 nm程度である。

[0037] $y = 4 \pi \varepsilon \hbar^2 \cdot m e^2$ 数式（1）

ここで

y：ボーア半径、

ε ：誘電率、

$\hbar$ ：プランク定数、

m：有効質量、

e：電荷素量

である。

[0038] なお、該粒径が励起子ボーア半径の2倍以下になると量子サイズ効果により光学的なバンドギャップが広がるが、その場合でも上述のバンドギャップ範囲にあることが好ましい。

（ポリアクリルアミド系樹脂）

ポリアクリルアミド系樹脂とは、ポリマー中に酸アミド基を含む樹脂である。酸アミド基の窒素元素は13族窒化物ナノ半導体表面に結合することができる。該結合には、窒素元素による配位結合と、物理吸着による結合の双

方が寄与すると考えられる。なお、これらの結合は、たとえば核磁気共鳴装置（Chemagetics社製）によって確認することができる。

[0039] ポリアクリルアミド系樹脂としては、たとえば、ポリ（N，N－ジメチルアクリルアミド）、ポリ（N，N－ジエチルアクリルアミド）、ポリ（N－イソプロピルアクリルアミド）、ポリ（N－ヒドロキシエチルアクリルアミド）などを用いることができる。

[0040] ポリアクリルアミド系樹脂は、酸素および水分を透過させるため、使用に伴い劣化しやすい。本発明の樹脂組成物では、ポリアクリルアミド系樹脂はシリカゲルマトリックス中に分散している。シリカゲルマトリックスは酸素および水分を遮断するため、ポリアクリルアミド系樹脂の劣化を抑制することができる。

（シリカゲル）

シリカゲルは、ケイ素原子を中心とする正四面体構造が酸素原子を介して無数に連なる構造をしている共有結合結晶を有し、任意のSiまたはOが、たとえばCH₃等の置換基で置き換わったものである。

[0041] 樹脂組成物において、13族窒化物ナノ粒子とシリカゲルの体積比は、0.001：1以上10：1以下であることが好ましい。該体積比が、0.001：1以上10：1以下である場合には、13族窒化物ナノ粒子は凝集しにくく、シリカゲルマトリックス中に均一に分散しやすい。

〔樹脂組成物の製造方法〕

図3に記載した各工程に基づいて樹脂組成物の製造方法の一例を説明する。

[0042] なお、以下の製造方法において、13族窒化物ナノ粒子の表面に結合するポリアクリルアミド系樹脂とその材料とは、化学物質として同じである。また、表面修飾分子とこれらの材料とは、化学物質として同じである。

（混合溶液の作製）

ポリアクリルアミド系樹脂と、13族元素含有化合物と、窒素元素含有化合物とを混合した混合溶液、またはポリアクリルアミド系樹脂と、13族元

素窒素元素含有化合物とを混合した混合溶液の作製を行なう。

- [0043] ここで、13族元素含有化合物とは、少なくとも13族元素を含有する化合物を示し、窒素元素含有化合物とは、少なくとも窒素元素を含有する化合物を示す。また、13族元素窒素元素含有化合物とは、1つの分子中に少なくとも13族元素と窒素元素とを有する化合物を示す。13族元素含有化合物と、窒素元素含有化合物と、13族元素窒素元素含有化合物とは、13族窒化物ナノ粒子の「前駆体」として用いることができる。
- [0044] 13族元素窒素元素含有化合物としては、たとえば、ヘキサ（ジメチルアミノ）インジウム・ガリウム（ $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{In}-(\mu-\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2-\text{Ga}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$ ）（ $\mu-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ は、分子中InとGaとをつなぐ配位子を示す）、トリス（ジメチルアミノ）ガリウムダイマー（ $[\text{Ga}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3]_2$ ）、トリス（ジメチルアミノ）インジウムダイマー（ $[\text{In}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3]_2$ ）などを用いることができる。
- [0045] ポリアクリルアミド系樹脂を1～25質量%および表面修飾分子を1～50質量%含む炭化水素溶媒の溶液に、0.1～10質量%の濃度で13族窒化物ナノ粒子の前駆体を溶解させて混合溶液を準備する。なお、炭化水素溶媒とは炭素原子と水素原子とからなる化合物溶液を意味する。
- [0046] ここで、混合溶液中の表面修飾分子の混合量を減らすことにより、表面修飾力が弱くなり、13族窒化物ナノ粒子を大きくすることができ、逆に表面修飾分子の混合量を増やすことにより、13族窒化物ナノ粒子を小さくすることができる。これは表面修飾分子が、界面活性剤としての働きも有することに由来すると考えられる。つまり、炭化水素溶媒中での濃度が高くなるにしたがって、表面修飾分子は凝縮しやすくなり、これに伴って、13族窒化物ナノ粒子が製造過程で小さくなるものと考えられる。

（混合溶液の加熱）

攪拌した該混合溶液に対して、不活性ガス雰囲気中で、合成温度180～500℃、さらに望ましくは280～400℃で、6～72時間、さらに好ましくは12～48時間、攪拌しながら、加熱を行なう。該加熱により、化

学反応が起こり、13族窒化物ナノ粒子の形成と、ポリアクリルアミド系樹脂および表面修飾分子で被覆された13族窒化物ナノ粒子の形成が同時に進行する。

(混合溶液の冷却)

次に、任意的な混合溶液の冷却を経て、加熱後の混合溶液とメタノールとを混合したメタノール溶液を作製し、該メタノール溶液中にポリアクリルアミド系樹脂および表面修飾分子で被覆されている13族窒化物ナノ粒子を抽出する。

[0047] なお、13族窒化物ナノ粒子が半導体コア／半導体シェル構造である場合は、上述の化学反応後の混合溶液と、ポリアクリルアミド系樹脂を1～25質量%および表面修飾分子を1～50質量%含む炭化水素溶媒の溶液に、0.1～10質量%の濃度で13族窒化物ナノ粒子の前駆体を溶解させた混合溶液とを混合して第2混合溶液を得る。なお、該任意の比率を調整することで、半導体シェルの厚さを制御することができ、かつ、表面修飾分子の分子量を調整することで、半導体シェルの厚さを制御することができる。

[0048] そして、該第2混合溶液に対して、化学反応を行なう。該化学反応は、不活性ガス雰囲気中で行ない、180～500℃、さらに好ましくは280～400℃で、6～72時間、さらに好ましくは12～48時間、該混合溶液を攪拌しながら加熱を行なうことで完了する。該化学反応によって、半導体シェルが形成される。

[0049] 次に、任意的な第2混合溶液の冷却を経て、加熱後の第2混合溶液とメタノールとを混合したメタノール溶液を作製し、該メタノール溶液中にポリアクリルアミド系樹脂および表面修飾分子で被覆された半導体コア／半導体シェル構造の13族窒化物ナノ粒子を抽出する。

[0050] なお、半導体シェルの表面は、表面修飾分子およびポリアクリルアミド系樹脂で被覆されている状態である。

(シリカゲルマトリックスに分散)

次に、上述の方法により合成した13族窒化物ナノ粒子をシリカゲルマト

リックス中に分散させる工程について説明する。

[0051] シリカゲルマトリックスの調整には、公知の方法を適用できる。たとえば、アルコキシシランとジメチルフォルムアミドとからなるシリカゲル前駆体を作製し、該シリカゲル前駆体にアルコール、水、塩酸、硝酸およびアンモニア等の少量の触媒を滴下し、室温から150℃で加水分解、縮重合反応することによりシリカゲルマトリックスを形成させることができる。

[0052] 該シリカゲル前駆体を作製し、該シリカゲル前駆体に該触媒を滴下してから、さらに上述した13族窒化物ナノ粒子が分散したメタノール溶液を添加し、加水分解、縮重合反応することで、シリカゲルマトリックス中に13族窒化物ナノ粒子を均一に分散させた状態で固定化することができる。これは、ポリアクリルアミド系樹脂を介して、13族窒化物ナノ粒子とシリカゲルマトリックスとが強く結合することに由来する。以上より、樹脂組成物を得ることができる。

[0053] 13族窒化物ナノ粒子へのポリアクリルアミド系樹脂および表面修飾分子の結合は、TEM観察を行ない、高倍率での観察像により確認できる。

[発光装置]

図4に基づいて、樹脂組成物を波長変換部に用いた発光装置の一例について説明する。

[0054] 図4に示すように、発光装置40は、互いに離間して位置する一対の電極44と、当該一対の電極44が設けられた基板42と、一方の電極44上に配置されるとともに電極44に電氣的に接続された発光素子43と、発光素子43を囲むように基板42上に設けられた略円筒形の枠体45と、発光素子43および他方側の電極44を電氣的に接続するワイヤ46と、枠体45内を充填するように設けられた第1波長変換部47および第2波長変換部48とを備えている。

[0055] 発光素子43は、光源として用いられるものであり、一次光を出射する。発光素子43としては、たとえば450nmにピーク波長を有し青色光を出射するGa₂N系発光ダイオード、ZnO系発光ダイオード、ダイヤモンド系

発光ダイオード等を用いることができる。

[0056] 本発明の一実施の形態において、第1波長変換部47または第2波長変換部48の少なくともいずれかの波長変換部材として、本発明の樹脂組成物を用いることができる。

[0057] たとえば、発光素子43に青色光発光ダイオードを用いて、波長変換部には、赤色光発光13族窒化物ナノ粒子および緑色光発光13族窒化物ナノ粒子を含む樹脂組成物を用いると、白色光を発光する発光装置を得ることができる。

[0058] 波長変換部はポリアクリルアミド系樹脂を含むシリカゲルから構成されるため、さまざまな形に成形が可能である。たとえば、図5のように第1波長変換部57および第2波長変換部を58を半球形状に成形することもできる。

[0059] 電極44は、たとえば導体にて構成され、導電路としての機能を有する。電極44としては、たとえばW、Mo、Cu、またはAg等の金属粉末を含むメタライズ層を利用することができる。

[0060] 基板42は、熱伝導性が高くかつ全反射率の大きい部材にて構成されることが好ましい。そのため、基板42としては、たとえばアルミナ、窒化アルミニウム等のセラミックス材料や、金属酸化物微粒子を分散させた高分子樹脂材料等からなる部材を用いることができる。

[0061] 枠体45は、高い反射率を持ちつつ封止樹脂との密着性がよい部材にて構成されることが好ましい。そのため、枠体45としては、たとえばポリフタルアミドなどの樹脂材料からなる部材を用いることができる。

[0062] 以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例 1

[0063] 本実施例では、本発明の樹脂組成物（実施例1）および13族窒化物ナノ粒子をアクリル樹脂に分散させた樹脂組成物（比較例1）の発光効率について調べた。なお、実施例中A/Bとは、BがAの表面に結合状態を、A/B

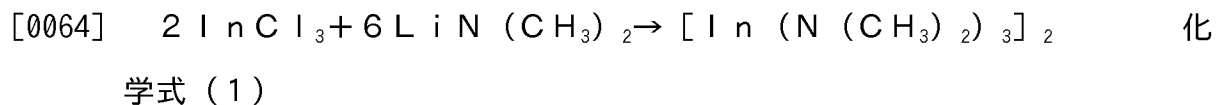
／CはBがAの表面に結合し、さらにBにCが結合した状態を意味する。

[実施例 1]

(樹脂組成物の作製)

<混合溶液の作製工程>

まず、トリス（ジメチルアミノ）インジウムダイマーを作製した。リチウムジメチルアミド 0.03 モルと三塩化インジウム 0.01 モルとを、*n*-ヘキサンの炭化水素溶媒に添加し、20℃で50時間、攪拌しながら化学反応を行なった。該化学反応が終了した後、副生成物である塩化リチウムを取り除き、トリス（ジメチルアミノ）インジウムダイマーを取り出した。この化学反応を化学式（1）で示す。



次に、トリス（ジメチルアミノ）インジウムダイマー 0.0025 モルと、アクリルアミド系樹脂としてのジメチルアクリルアミド 0.05 モルと、修飾有機分子としてのヘキサデシルアミン 0.006 モルとを、炭化水素溶媒としてのベンゼン 200 ml とに混合した混合溶液を作製した。

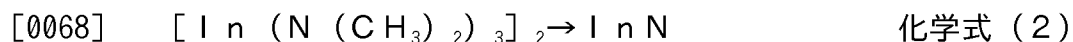
[0065] なお、三塩化インジウム、リチウムジメチルアミドならびに生成物のトリス（ジメチルアミノ）インジウムダイマーは反応性が高いので、上述した化学反応は全て不活性ガス雰囲気中で行なった。

[0066] <混合溶液の加熱>

上述の混合溶液について、窒素ガス雰囲気下で、合成温度 280℃、合成時間 12 時間で加熱を行ない、化学反応を行なった。該加熱中は、該混合溶液を攪拌子で攪拌しつづけた。

[0067] 該加熱により、アクリルアミド系樹脂および修飾有機分子で被覆された 13 族窒化物微粒子結晶の形成と、13 族窒化物微粒子結晶自体の形成とが同時に進行し、 $\text{InN}/n[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CON}(\text{CH}_3)_2)]$, $n\text{NH}_2(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_3$ で表わされるアクリルアミド系樹脂および修飾有機分子とがその表面に結合した 13 族窒化物微粒子結晶が形成された。この化学反応を化学式（2）

で示す。



《混合溶液の冷却》

加熱後の混合溶液を室温程度まで空冷し、該混合溶液とトルエン200mlとを混合したトルエン溶液を作製し、該トルエン溶液中に、アクリルアミド系樹脂および修飾有機分子が結合している13族窒化物微粒子結晶を抽出した。

[0069] <シリカゲル固体層のマトリックスに分散させる工程>

まず、テトラメトキシシラン0.5モルとジメチルホルムアミド0.5モルとを混合したシリカゲル前駆体を作製した。そして、さらに水5モル、メタノール1.1モルおよびアンモニア0.0002モルを該シリカゲル前駆体に滴下し、室温で1時間反応させた。このシリカゲル前駆体に、13族窒化物微粒子結晶が分散している上述のトルエン溶液1mlを混合することにより、 $InN/[CH_2CH(CON(CH_3)_2)]_nNH_2(C_{16}H_{33})_3/[SiO-SiOCH_n]$ （アクリルアミド系樹脂および修飾有機分子で被覆された13族窒化物微粒子結晶がシリカゲル固体層のマトリックス中に分散してなる13族窒化物蛍光体、 n は任意の整数）で表わされる樹脂組成物を形成した。

(性能評価)

得られた樹脂組成物に対して波長405nmの励起光を吸収させたとき発した蛍光（波長550nm）の発光強度を測定した。開始0分の発光強度を100%として、経過時間（h）に対する発光強度の変化を発光効率として算出した。結果を図6示す。

[比較例1]

(樹脂組成物の作製)

三塩化インジウム($InCl_3$)0.005モルと窒化リチウム0.01モルとを、トリオクチルホスフィン200mlに混合した混合溶液を作製した。該混合溶液を合成温度280℃で、3時間加熱することで反応を行ない、

I n Nからなる半導体結晶の合成を行なった。この加熱後の混合溶液を室温にまで冷却した。

[0070] 次に、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）10gをトルエン20mlに溶解させてトルエン溶液とし、このポリメタクリル酸メチルのトルエン溶液に上述のI n Nからなる半導体結晶を分散した溶液（比較例1における混合溶液）1mlを混合することにより、I n N（半導体結晶）がPMMA（アクリル樹脂）マトリックス中に分散してなる樹脂組成物を形成した。

（性能評価）

得られた樹脂組成物について、実施例1と同様の評価を行った。

<評価結果>

図6から、実施例1の樹脂組成物は、比較例1よりも、発光の効率の低下が抑制されていることが分かった。これは、実施例1では、ポリアクリルアミド系樹脂がシリカゲルマトリックスに分散され、酸素や水分による劣化が抑制されているためと考えられる。

実施例 2

[0071] 本実施例では、表面修飾分子を有する13族窒化物ナノ粒子の溶液およびそれを含む樹脂組成物（実施例2）、ならびに表面修飾分子を有しない13族窒化物ナノ粒子の溶液およびそれをアクリル樹脂に分散させた樹脂組成物（比較例2）の発光効率について調べた。

[実施例2]

（表面修飾分子を有する13族窒化物ナノ粒子の溶液の作製）

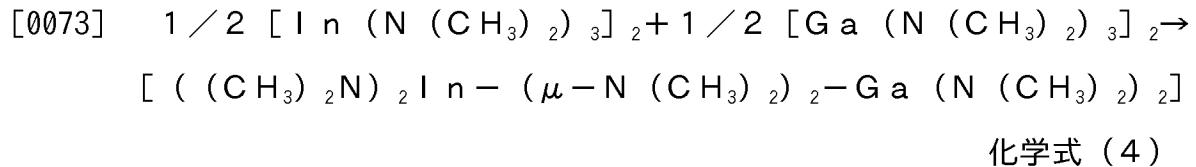
<混合溶液の作製工程>

まず、トリス（ジメチルアミノ）ガリウムダイマーを作製した。この化学反応を化学式（3）で示す。

[0072] $2GaCl_3 + 6LiN(CH_3)_2 \rightarrow [Ga(N(CH_3)_2)_3]_2$ 化学式
(3)

次に上述の方法により作製したトリス（ジメチルアミノ）インジウムダイマー0.0025モルとトリス（ジメチルアミノ）ガリウムダイマー0.0

0.25モルとを、炭化水素溶媒としてのn-ヘキサンに添加し、20℃で、50時間、攪拌しながら化学反応を行なった。該化学反応が終了した後、ヘキサ（ジメチルアミノ）インジウム・ガリウムを取り出した。この化学反応を化学式（4）で示す。



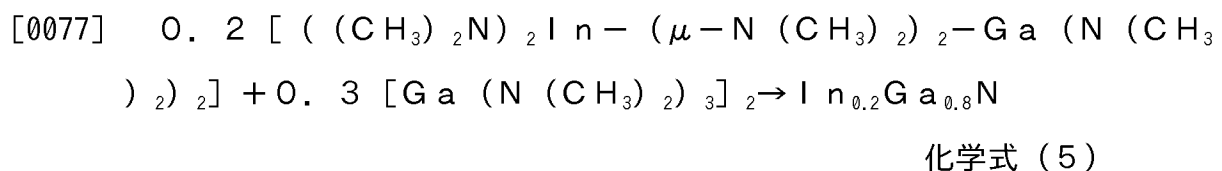
なお、化学式（4）の生成物中、 $\mu - N(CH_3)_2$ は、分子中InとGaとをつなぐ配位子であることを示す。

[0074] 次に、ヘキサ（ジメチルアミノ）インジウム・ガリウム0.001モルと、トリス（ジメチルアミノ）ガリウムダイマー0.0015モルと、アクリルアミド系樹脂としてのジメチルアクリルアミド0.05モルと、修飾有機分子としてのヘキサデシルアミン0.006モルと、13族元素含有脂肪酸塩としてのテトラデカン酸インジウム0.006モルを、炭化水素溶媒としてのベンゼン200mlとに混合した混合溶液を作製した。

[0075] 《混合溶液の加熱》

上述の混合溶液について、窒素ガス雰囲気下で、合成温度280℃、合成時間12時間で加熱を行ない、化学反応を行なった。該加熱中は、該混合溶液を攪拌子で攪拌しつづけた。

[0076] 該加熱により、アクリルアミド系樹脂および修飾有機分子で被覆された13族窒化物微粒子結晶の形成と、13族窒化物微粒子結晶自体の形成とが同時に進行し、 $In_{0.2}Ga_{0.8}N/n[CH_2CH(CON(CH_3)_2)]$, $nNH_2(C_{16}H_{33})_3$, $nIn(OCOC_{12}H_{25})_3$ で表わされるアクリルアミド系樹脂および修飾有機分子とがその表面に結合した13族窒化物微粒子結晶が形成された。この化学反応を化学式（5）で示す。



《混合溶液の冷却》

加熱後の混合溶液を室温程度まで空冷し、該混合溶液とトルエン 200 ml とを混合したトルエン溶液を作製し、該トルエン溶液中に、アクリルアミド系樹脂および修飾有機分子が結合している 13 族窒化物微粒子結晶を抽出した。

(樹脂組成物の作製)

＜シリカゲル固体層のマトリックスに分散させる工程＞

まず、テトラメトキシシラン 0.5 モルとジメチルホルムアミド 0.5 モルとを混合したシリカゲル前駆体を作製した。そして、さらに水 5 モル、メタノール 1.1 モルおよびアンモニア 0.0002 モルを該シリカゲル前駆体に滴下し、室温で 1 時間、反応させた。このシリカゲル前駆体に、13 族窒化物微粒子結晶が分散している上述のトルエン溶液（実施例 2 における混合溶液）1 ml を混合することにより、 $In_{0.2}Ga_{0.8}N / - [CH_2CH(CON(CH_3)_2)] -$, $nNH_2(C_{16}H_{33})_3$, $nIn(OCOC_{12}H_{25})_3 / - SiO-SiOCH_n-$ （アクリルアミド系樹脂および修飾有機分子で被覆された 13 族窒化物微粒子結晶がシリカゲル固体層のマトリックス中に分散してなる 13 族窒化物蛍光体、 n は任意の整数）で表わされる樹脂組成物を形成した。

[比較例 2]

(表面修飾分子を有しない 13 族窒化物ナノ粒子の溶液の作製)

三塩化ガリウム ($GaCl_3$) 0.04 モルと三塩化インジウム ($InCl_3$) 0.01 モルと窒化リチウム 0.1 モルとを、ベンゼン 200 ml に混合した混合溶液を作製した。該混合溶液を合成温度 280℃ で、3 時間加熱することで反応を行ない、 $In_{0.2}Ga_{0.8}N$ からなる半導体結晶の合成を行なった。この加熱後の混合溶液を室温にまで冷却した。

(樹脂組成物の作製)

次に、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) 10 g をトルエン 20 ml に溶解させてトルエン溶液とし、このポリメタクリル酸メチルのトルエン溶液

に上述の $\text{In}_0.2\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ からなる半導体結晶を分散した溶液（比較例 2 における混合溶液）1 ml を混合することにより、 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}/\text{PMMA}$ （半導体結晶がアクリル樹脂マトリックス中に分散してなる蛍光体）を形成した。

<性能評価>

実施例 2 および比較例 2 の溶液および樹脂組成物それぞれについて、波長 405 nm の励起光を吸収させたとき発した蛍光（波長 460 nm）の発光強度を測定した。実施例 2 および比較例 2 のそれぞれの溶液の発光強度を 100% として、それぞれの樹脂組成物の発光強度の変化を発光効率として算出した。結果を図 7 に示す。

<評価結果>

図 7 から、実施例 2 では、樹脂組成物が溶液と同等の発光効率を示すことが分かった。これは、複数種の表面修飾剤で 13 族窒化物ナノ粒子表面が保護されており、さらにアクリルアミド系樹脂がシリカゲルマトリックス中に均一に分散することができるため、13 族窒化物ナノ粒子表面でのエネルギー失活を抑制できるためと考えられる。一方、比較例 2 では、樹脂組成物の発光効率は、溶液の発光効率よりも低下した。

実施例 3

[0078] 本実施例では、波長変換部に実施例 1 で作製した樹脂組成物を用いた発光装置について説明する。

（発光装置）

図 4 は、実施例 3 で作製した発光装置 40 の断面図である。発光装置 40 において、第 1 波長変換部 47 は空気層であり、第 2 波長変換部 48 は、実施例 1 で作製した黄色蛍光体（発光波長 550 nm）が混練されたアクリルアミド系樹脂含有のシリカゲルマトリックスよりなり、発光素子 43 には青色光発光ダイオード（発光波長 450 nm）を用いた。実施例 3 の発光装置は、白色光を発光することができた。

[0079] 今回開示された実施の形態および実施例は、全ての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明で

はなくて請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内での全ての変更が含まれることが意図される。

符号の説明

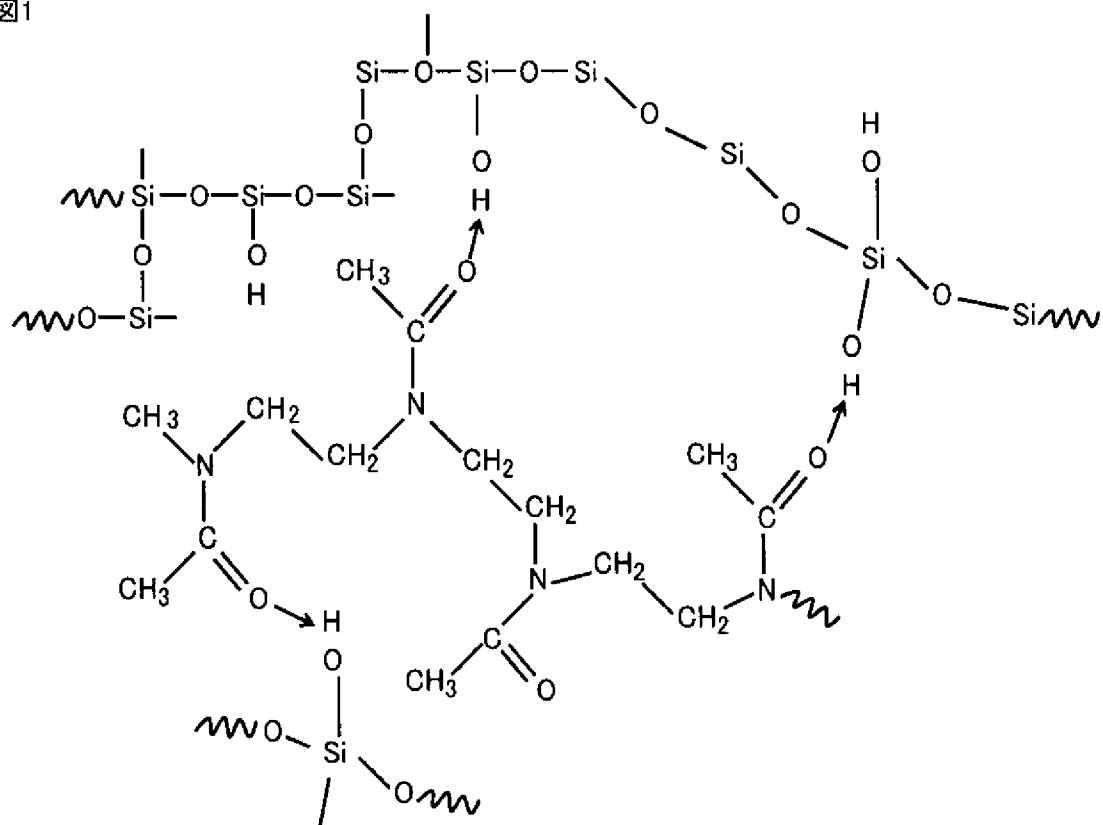
[0080] 40 発光装置、42 基板、43 発光素子、44 電極、45 枠体、46 ワイヤ、47 第1波長変換部、48 第2波長変換部。

請求の範囲

- [請求項1] 1 3 族窒化物ナノ粒子、シリカゲルおよびポリアクリルアミド系樹脂を含む樹脂組成物であって、
- 前記ポリアクリルアミド系樹脂が、前記 1 3 族窒化物ナノ粒子および前記シリカゲルに結合している、樹脂組成物。
- [請求項2] 前記ポリアクリルアミド系樹脂がポリ（N，N－ジメチルアクリルアミド）である、請求項 1 に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 前記 1 3 族窒化物ナノ粒子に表面修飾分子が結合している、請求項 1 または 2 に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] 前記表面修飾分子がアミンを含む、請求項 3 に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 前記樹脂組成物を波長変換部に用いた発光装置。

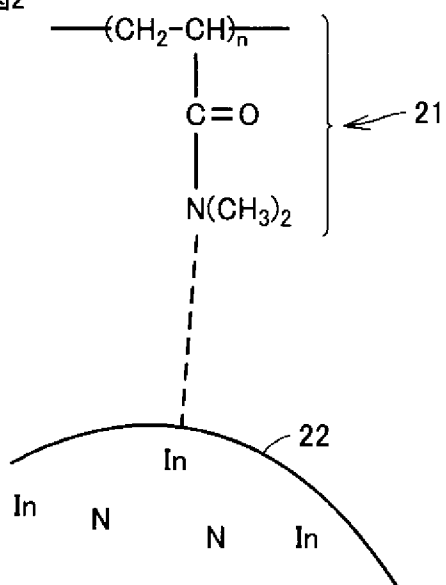
[図1]

図1



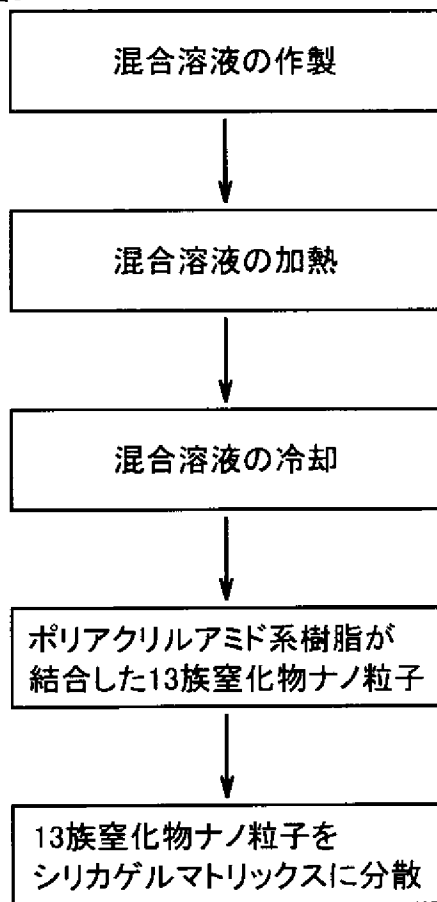
[図2]

図2



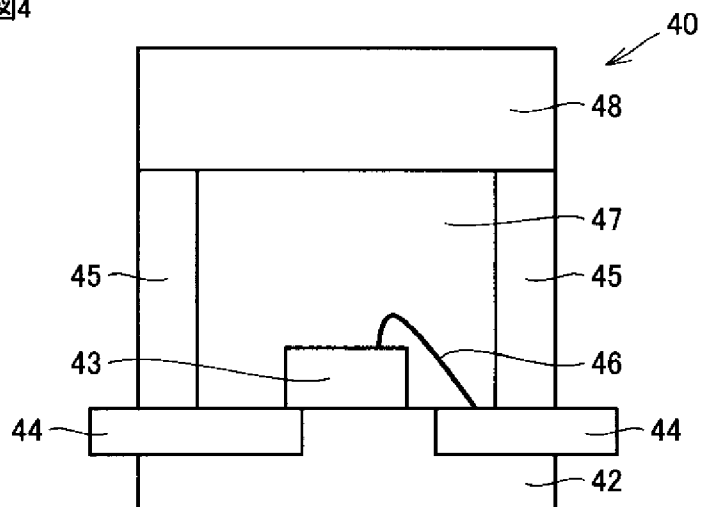
[図3]

図3



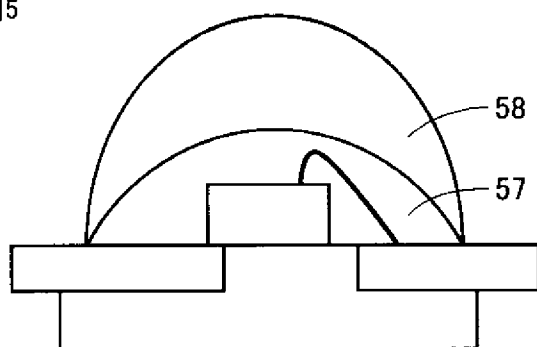
[図4]

図4



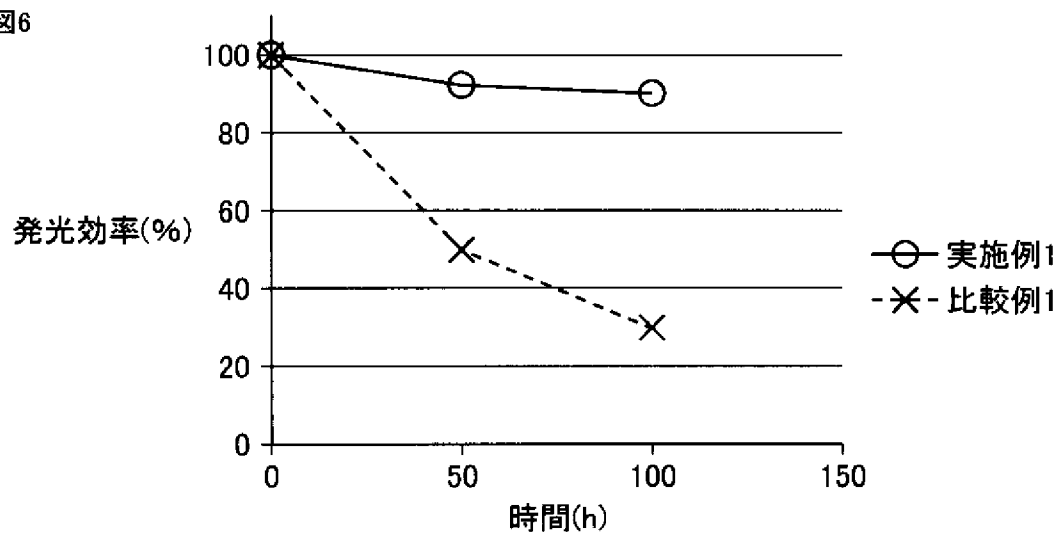
[図5]

図5



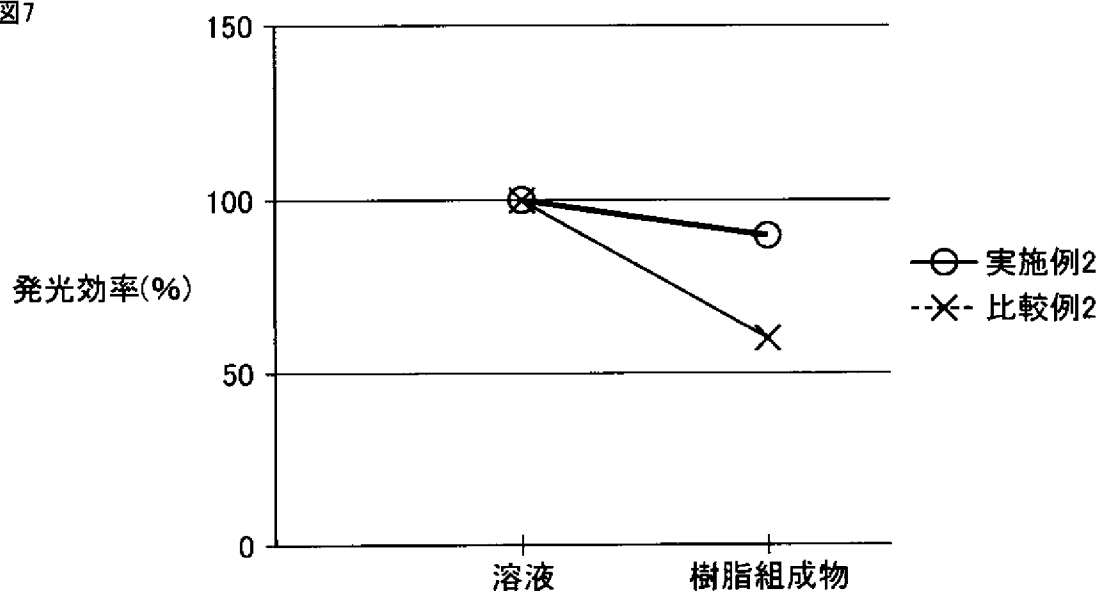
[図6]

図6



[図7]

図7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080510

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L33/26(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, C08K3/28(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K9/04(2006.01)i, C09K11/62(2006.01)i, H01L33/50(2010.01)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)

C08L33/26, B82Y30/00, C08K3/28, C08K3/36, C08K9/04, C09K11/62, H01L33/50

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
A	JP 2008-285510 A (Sharp Corp.), 27 November 2008 (27.11.2008), claims; paragraphs [0006] to [0008], [0014], [0017] to [0018], [0023], [0026] to [0028], [0052] to [0054], [0058] to [0073] & US 2008/0283801 A1 & CN 101307227 A & KR 10-2008-0101697 A	1-5
A	JP 2006-335873 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 14 December 2006 (14.12.2006), claims; paragraphs [0088] to [0099], [0103] to [0128] (Family: none)	1-5

☒ 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
10 December, 2013 (10.12.13)

Date of mailing of the international search report
24 December, 2013 (24.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080510

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-077246 A (Sharp Corp.), 29 March 2007 (29.03.2007), claims; paragraphs [0046] to [0059] (Family: none)	1-5
A	JP 2007-077245 A (Sharp Corp.), 29 March 2007 (29.03.2007), claims; paragraphs [0056] to [0076] (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L33/26(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, C08K3/28(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K9/04(2006.01)i, C09K11/62(2006.01)i, H01L33/50(2010.01)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. C08L33/26, B82Y30/00, C08K3/28, C08K3/36, C08K9/04, C09K11/62, H01L33/50

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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
A	JP 2008-285510 A（シャープ株式会社）2008.11.27, 【特許請求の範囲】、段落【0006】－【0008】、【0014】、【0017】－【0018】、【0023】、【0026】－【0028】、【0052】－【0054】、【0058】－【0073】 & US 2008/0283801 A1 & CN 101307227 A & KR 10-2008-0101697 A	1-5

☒ 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

1 0 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 4 . 1 2 . 2 0 1 3

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）

河野 隆一郎

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

3 7 0 8

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
A	JP 2006-335873 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2006. 12. 14, 【特許請求の範囲】, 段落【0088】－【0099】, 【0103】－【0128】 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2007-077246 A (シャープ株式会社) 2007. 3. 29, 【特許請求の範囲】, 段落【0046】－【0059】 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2007-077245 A (シャープ株式会社) 2007. 3. 29, 【特許請求の範囲】, 段落【0056】－【0076】 (ファミリーなし)	1-5