

(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
2012年5月18日(18.05.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/063908 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 33/60 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/075952
- (22) 国際出願日: 2011年11月10日(10.11.2011)
- (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 2010-254268 2010年11月12日(12.11.2010) JP
特願 2011-037805 2011年2月24日(24.02.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三菱マテリアル株式会社(MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区大手町一丁目3番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてののみ): 馬渡 芙弓(MAWATARI Fuyumi) [JP/JP]; 〒3110102 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP). 近藤 洋二(KONDOU Youji) [JP/JP]; 〒3110102 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP). 泉 礼子(IZUMI Reiko) [JP/JP]; 〒3110102 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP). 林 芳昌(HAYASHI Yoshimasa) [JP/JP]; 〒3110102 茨城県那

珂市向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP). 山崎 和彦(YAMASAKI Kazuhiko) [JP/JP]; 〒3110102 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP).

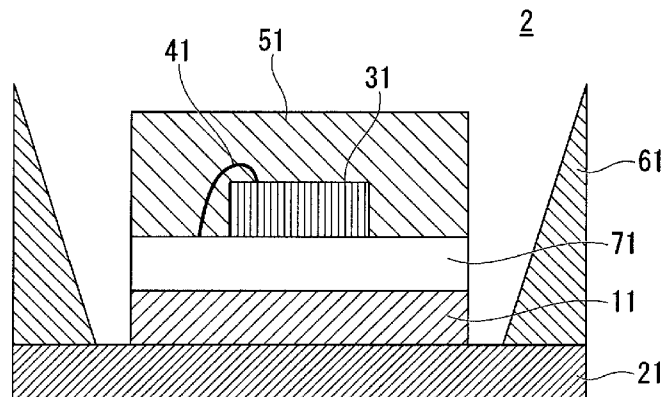
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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), ユーロシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: REFLECTIVE FILM COMPOSITION FOR LIGHT-EMITTING ELEMENT, LIGHT-EMITTING ELEMENT, AND METHOD FOR PRODUCING LIGHT-EMITTING ELEMENT

(54) 発明の名称: 発光素子向け反射膜用組成物、発光素子、および発光素子の製造方法

[図2]



(57) Abstract: A light-emitting element provided, in the following order, with a light-emitting layer, a conductive reflective film for reflecting the light emitted from the light-emitting layer, and a base material, wherein the conductive reflective film contains metal nanoparticles.

(57) 要約: 発光層と、発光層からの発光を反射する導電性反射膜と、基材とを、この順に備える発光素子であって、導電性反射膜が、金属ナノ粒子を含む発光素子。



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

発光素子向け反射膜用組成物、発光素子、および発光素子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、発光素子向け反射膜用組成物、発光素子、および発光素子の製造方法に関する。より詳しくは、発光層からの発光を効率よく反射する導電性反射膜を備える発光素子向け反射膜用組成物、発光素子、およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、発光素子、中でもＬＥＤ光源は高輝度化等に伴い、様々な分野に利用されている。特に、白色ＬＥＤ光源が実現可能となったことにより、照明器具や液晶ディスプレイのバックライト等の用途に使用されている。

[0003] ＬＥＤ光源の輝度等をより高くするために、発光層であるＬＥＤ素子からの発光を効率よく利用することが検討されている。特許文献１は、基板と、支持基板上に搭載されたＬＥＤ素子と、蛍光剤を含む封止剤を備え、基板とＬＥＤ素子の間に、ＬＥＤ素子の発光を反射するＡｇめっき電極膜を備え、Ａｇめっき電極膜上にチタン薄膜を有するＬＥＤ光源が開示している。

[0004] このＬＥＤ光源は、基板とＬＥＤ素子の間に、導電性反射膜層を設けることにより、発光体からの光を効率的に反射させて発光強度を増加させている。ここで、Ａｇ薄膜とチタン薄膜は、めっき法や真空成膜法により形成されている。

[0005] 一般に、めっき法は、煩雑な工程や廃液の発生が予想され、真空成膜法は、大型の真空成膜装置を維持・運転するため多大なコストを必要とする。上記ＬＥＤ光源は、Ａｇめっき電極膜のみでは、熱劣化や光劣化が発生するため、チタン薄膜を必要とし、めっき法と真空成膜法の併用が、必要となっている。

[0006] また、特許文献２は、基材上にＬＥＤ素子を搭載し、ワイヤーボンディン

グした後、 SiO_2 コーティング膜を形成するLEDデバイスの製造方法を開示している。

[0007] しかしながら、このLEDデバイスの製造法においても、銀めっき膜を使用している。また、LED素子を搭載した後、 SiO_2 コーティング膜を形成するため、 SiO_2 コーティング溶液の塗布時に、LED素子が汚染され、歩留まりが低下するおそれがある。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2009-231568号公報

特許文献1：特開2009-224536号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、発光素子から放出された光を反射し、かつ電極の役割を持つ導電性反射膜の薄膜形成法を改善することで、導電性反射膜の熱と環境による劣化を抑制し、かつ製造工程を簡便にし、ランニングコストの大幅な改善を行うことができる発光素子、およびその製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、以下に示す構成によって上記課題を解決した発光素子、および発光素子が備える導電性反射膜用組成物に関する。

本発明の第1の態様は、発光層と、発光層からの発光を反射する導電性反射膜と、基材とを、この順に備える発光素子向け導電性反射膜用組成物であって、導電性反射膜組成物が、金属ナノ粒子を含むことを特徴とする、発光素子向け導電性反射膜用組成物である。

本発明の第2の態様は、上記第1の態様にかかる発光素子向け導電性反射膜用組成物であって、さらに、添加物を含む、発光素子向け導電性反射膜用組成物である。

本発明の第3の態様は、発光層と、発光層からの発光を反射する導電性反射膜と、基材とを、この順に備える発光素子向け導電性反射膜用オーバーコート用組成物であって、オーバーコート用組成物が、透光性バインダーを含む、発光素子向け導電性反射膜用オーバーコート組成物である。

[0011] 本発明の第4の態様は、発光層と、発光層からの発光を反射する導電性反射膜と、基材とを、この順に備える発光素子であって、導電性反射膜が、金属ナノ粒子焼結体を含むことを特徴とする、発光素子である。

本発明の第5の態様は、上記第4の態様にかかる発光素子であって、前記導電性反射膜の空孔および／または前記導電性反射膜と前記基材との界面に、透光性バインダーが存在する発光素子である。

本発明の第6の態様は、上記第4または第5いずれかの態様にかかる発光素子であって、発光層と、導電性反射膜との間に、さらに、透光性バインダーを含む透明導電膜を備える発光素子である。

本発明の第7の態様は、上記第6の態様にかかる発光素子であって、前記透明導電膜が、さらに、透明導電性粒子を含む、発光素子である。

本発明の第8の態様は、上記第6または第7の態様にかかる発光素子であって、前記透明導電膜が2層からなり、前記導電性反射膜側の透明導電膜（透明導電膜層）の屈折率が、前記発光層側の透明導電膜（透明導電膜層）の屈折率より高い、発光素子である。

本発明の第9の態様は、上記第4から第8いずれかの態様にかかる発光素子であって、前記導電性反射膜と、前記基材との間に、さらに、密着層を備える、発光素子である。

[0012] 本発明の第10の態様は、上記第6から第9いずれかの態様にかかる発光素子であって、導電性反射膜および透明導電膜が、湿式塗工法で製造される、発光素子である。

本発明の第11の態様は、上記第4から第10いずれかの態様にかかる発光素子であって、前記導電性反射膜の厚さが、 $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ である、発光素子である。

本発明の第１２の態様は、上記第４から第１１いずれかの態様にかかる発光素子であって、前記導電性反射膜が、さらに、添加物を含む光素子である。

本発明の第１３の態様は、上記第１２の態様にかかる発光素子であって、前記添加物が、有機高分子、金属酸化物、金属水酸化物、有機金属化合物、およびシリコンオイルからなる群より選ばれる少なくとも１種を含む、発光素子である。

本発明の第１４の態様は、上記第１３の態様にかかる発光素子であって、前記有機高分子が、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドンの共重合体、および水溶性セルロースからなる群より選ばれる少なくとも１種である、発光素子である。

[0013] 本発明の第１５の態様は、上記第１３の態様にかかる発光素子であって、前記金属酸化物が、アルミニウム、シリコン、チタン、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銀、銅、亜鉛、モリブデン、錫、インジウム、およびアンチモンからなる群より選ばれる少なくとも１種を含む酸化物または複合酸化物である、発光素子である。

本発明の第１６の態様は、上記第１３の態様にかかる発光素子であって、前記金属水酸化物が、アルミニウム、シリコン、チタン、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銀、銅、亜鉛、モリブデン、錫、インジウム、およびアンチモンからなる群より選ばれる少なくとも１種を含む水酸化物である、発光素子である。

本発明の第１７の態様は、上記第１３の態様にかかる発光素子であって、前記有機金属化合物が、シリコン、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銀、銅、亜鉛、モリブデン、および錫からなる群より選ばれる少なくとも１種の金属石鹸、金属錯体、金属アルコキシドまたは金属アルコキシドの加水分解物である、発光素子である。

[0014] また、本発明は、以下の発光素子の製造方法に関する。

本発明の第１８の態様は、基材上に、金属ナノ粒子と添加物を含む導電性

反射膜用組成物を、湿式塗工法により塗布した後、焼成または硬化することにより導電性反射膜を形成し、導電性反射膜上に発光層を搭載することを特徴とする、発光素子の製造方法である。

本発明の第19の態様は、上記第18の態様にかかる発光素子の製造方法であって、前記導電性反射膜を形成した後、前記発光層を搭載する前に、さらに、前記導電性反射膜上に、透光性バインダーを含むオーバーコート組成物を、湿式塗工法により塗布した後、焼成または硬化することにより透明導電膜を形成する、発光素子の製造方法である。

[0015] 上記第1の態様によれば、高出力の発光素子であっても、発光層から発生する熱や環境による劣化が抑制された導電性反射膜を容易に得ることができ、この導電性反射膜を備える高寿命の発光素子を容易に製造することができる。

[0016] 上記第4の態様によれば、高出力の発光素子であっても、耐熱性や耐食性を高くすることができ、発光層から発生する熱や環境による導電性反射膜の劣化が抑制された高寿命の発光素子を提供することができる。また、この導電性反射膜は、湿式塗工法で作製可能であるので、製造工程を簡便にし、低コストで製造することができ、上記第5の態様によれば、添加物により、より耐熱性や耐食性が高い発光素子を提供することができる。また、上記第7の態様によれば、導電性反射膜による反射光を増加させることが可能になる。

[0017] 上記第18の態様によれば、耐熱性や耐食性を高い発光素子を、簡便に、低コストで得られる。また、発光層の搭載前に導電性反射膜を形成するため、導電性反射膜用組成物により発光層が汚染されるおそれがない。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の発光素子の一例を示す断面図である。

[図2]本発明の発光素子の好ましい一例を示す断面図である。

[図3]本発明の発光素子のより好ましい一例を示す断面図である。

[図4]本発明の発光素子の好ましい一例を示す断面図である。

[図5]導電性反射膜等が形成された基材の断面の走査電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明を実施形態に基づいて具体的に説明する。なお、%は特に示さない限り、また数値固有の場合を除いて質量%である。

[0020] [発光素子向け導電性反射膜用組成物]

本発明の導電性反射膜用組成物は、発光層と、発光層からの発光を反射する導電性反射膜と、基材とを、この順に備える発光素子向け導電性反射膜用組成物（以下、導電性反射膜用組成物という）であって、導電性反射膜組成物が、金属ナノ粒子を含むことを特徴とする。導電性反射膜用組成物は、焼成または硬化することにより、導電性反射膜を形成する。発光層と、発光層からの発光を反射する導電性反射膜と、基材とを、この順に備える発光素子については、後述する。

[0021] 金属ナノ粒子は、焼成または硬化した導電性反射膜用組成物、すなわち導電性反射膜に、発光層から放出された光の反射性と、導電性とを付与する。金属ナノ粒子としては、銀、金、白金、パラジウム、ルテニウム、ニッケル、銅、錫、インジウム、亜鉛、鉄、クロムおよびマンガンからなる群より選ばれる1種、または2種以上の混合組成又は合金組成が挙げられ、銀、金が、反射性、導電性の観点から好ましい。金属ナノ粒子の平均粒径は、10～50nmであると好ましい。ここで、平均粒径は、QUANTACHROME AUTOSORB-1による比表面測定によるBET法を用いて測定する。金属ナノ粒子の形状は、球状、板状であると、分散性、反射性の観点から好ましい。

[0022] 導電性反射膜用組成物は、密着性、反射性、の観点から、添加物を含むと好ましい。添加物としては、有機高分子、金属酸化物、金属水酸化物、有機金属化合物、およびシリコンオイルからなる群より選ばれる少なくとも1種を含むと、反射性、密着性の観点から、より好ましい。

[0023] 添加物として使用する有機高分子としては、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドンの共重合体、および水溶性セルロースからなる群より選ば

れる少なくとも1種であると、反射性の観点から好ましい。ポリビニルピロリドンの共重合体としては、PVP-メタクリレート共重合体、PVP-スチレン共重合体、PVP-酢酸ビニル共重合体等が挙げられる。また水溶性セルロースとしては、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース等のセルロースエーテルが挙げられる。

[0024] 添加物として使用する金属酸化物としては、アルミニウム、シリコン、チタン、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銀、銅、亜鉛、モリブデン、錫、インジウム、およびアンチモンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む酸化物または複合酸化物が好適である。複合酸化物とは具体的には、上述したITO、ATO、IZO、AZO等が挙げられる。

[0025] 添加物として使用する金属水酸化物としては、アルミニウム、シリコン、チタン、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銀、銅、亜鉛、モリブデン、錫、インジウム、およびアンチモンからなる群より選ばれた少なくとも1種を含む水酸化物が好適である。

[0026] 添加物として使用する有機金属化合物としては、シリコン、チタン、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銀、銅、亜鉛、モリブデン、および錫からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む金属石鹸、金属錯体、金属アルコキシドまたは金属アルコキシドの加水分解物が好適である。例えば、金属石鹸は、酢酸クロム、ギ酸マンガン、クエン酸鉄、ギ酸コバルト、酢酸ニッケル、クエン酸銀、酢酸銅、クエン酸銅、酢酸錫、酢酸亜鉛、シュウ酸亜鉛、酢酸モリブデン等が挙げられる。また金属錯体はアセチルアセトン亜鉛錯体、アセチルアセトンクロム錯体、アセチルアセトンニッケル錯体等が挙げられる。また金属アルコキシドはチタニウムイソプロポキシド、メチルシリケート、イソアナトプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0027] 添加物として使用するシリコーンオイルとしては、ストレートシリコーン

オイルと変性シリコンオイルの双方を用いることができる。変性シリコンオイルは、さらにポリシロキサンの側鎖の一部に有機基を導入したもの（側鎖型）、ポリシロキサンの両末端に有機基を導入したもの（両末端型）、ポリシロキサンの両末端のうちのどちらか一方に有機基を導入したもの（片末端型）、およびポリシロキサンの側鎖の一部と両末端に有機基を導入したもの（側鎖両末端型）を用いることができる。変性シリコンオイルには反応性シリコンオイルと非反応性シリコンオイルとがあるが、その双方の種類ともに本発明の添加物として使用することができる。なお、反応性シリコンオイルとは、アミノ変性、エポキシ変性、カルボキシ変性、カルビノール変性、メルカプト変性、および異種官能基変性（エポキシ基、アミノ基、ポリエーテル基）を示し、非反応性シリコンオイルとは、ポリエーテル変性、メチルスチリル基変性、アルキル変性、高級脂肪酸エステル変性、フッ素変性、および親水特殊変性を示す。

[0028] また、導電性反射膜用組成物は分散媒を含み、分散媒は、全ての分散媒 100 質量%に対して、1 質量%以上、好ましくは 2 質量%以上の水と、2 質量%以上、好ましくは 3 質量%以上の水と相溶する溶剤、例えば、アルコール類とを含有することが好適である。例えば、分散媒が水及びアルコール類のみからなる場合、水を 2 質量%含有するときはアルコール類を 98 質量%含有し、アルコール類を 2 質量%含有するときは水を 98 質量%含有する。さらに、分散媒、即ち金属ナノ粒子表面に化学修飾している保護分子は、水酸基（ $-OH$ ）又はカルボニル基（ $-C=O$ ）のいずれか一方又は双方を含有する。水の含有量を全ての分散媒 100 質量%に対して 1 質量%以上の範囲が好適である。これは、水の含有量が 2 質量%未満では、導電性反射膜用組成物を湿式塗工法により塗工して得られた膜を低温で焼結し難くなるためである。さらに、焼成後の導電性反射膜の導電性と反射率が低下してしまうからである。なお、水酸基（ $-OH$ ）が銀ナノ粒子等の金属ナノ粒子を化学修飾する保護剤に含有されると、導電性反射膜用組成物の分散安定性に優れ、塗膜の低温焼結にも効果的な作用がある。また、カルボニル基（ $-C=O$

）が銀ナノ粒子等の金属ナノ粒子を化学修飾する保護剤に含有されると、上記と同様に導電性反射膜用組成物の分散安定性に優れ、塗膜の低温焼結にも効果的な作用がある。分散媒に用いる水と相溶する溶剤としては、アルコール類が好ましい。このうち、上記アルコール類としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセロール、イソボニルヘキサノール及びエリトリトールからなる群より選ばれた１種又は２種以上を用いることが特に好ましい。

[0029] また、使用する成分に応じて、低抵抗化剤や水溶性セルロース誘導体を加えることが、好ましい。低抵抗化剤としては、コバルト、鉄、インジウム、ニッケル、鉛、錫、チタン及び亜鉛の鉱酸塩及び有機酸塩からなる群より選ばれた１種又は２種以上が、より好ましい。例えば、酢酸ニッケルと塩化第二鉄の混合物、ナフテン酸亜鉛、オクチル酸錫と塩化アンチモンの混合物、硝酸インジウムと酢酸鉛の混合物、アセチル酢酸チタンとオクチル酸コバルトの混合物等が挙げられる。低抵抗化剤は、導電性反射膜用組成物：１００質量部に対して、０．２～１５質量部が好ましい。水溶性セルロース誘導体は、非イオン化界面活性剤であり、他の界面活性剤に比べて少量の添加でも金属ナノ粒子を分散させる能力が極めて高く、また、水溶性セルロース誘導体の添加により、形成される導電性反射膜の反射率も向上する。水溶性セルロース誘導体としては、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等が挙げられる。水溶性セルロース誘導体は、透明導電膜用組成物：１００質量部に対して、０．２～５質量部が好ましい。

[0030] 導電性反射膜用組成物は、本発明の本発明の目的を損なわない範囲で、さらに必要に応じ、酸化防止剤、レベリング剤、揺変剤、フィラー、応力緩和剤、その他の添加剤等を配合することができる。

[0031] 金属ナノ粒子は、分散媒を除く導電性反射膜用組成物：１００質量部に対して、７５質量部以上であると、反射性、導電性の観点から好ましく、８０質量部以上であると、より好ましい。また、９５質量部以下であると、導電

性反射膜の密着性の観点から好ましく、80質量部以上であると、より好ましい。

[0032] 添加物の含有割合は、分散媒を除く導電性反射膜用組成物：100質量部に対して、0.1～25質量部であると好ましく、0.2～10質量部であると、より好ましい。0.1質量部以上であれば、基材と接着力が良好であり、25質量部以下であると成膜時の膜ムラが生じにくい。

[0033] [発光素子向け導電性反射膜用オーバーコート組成物]

本発明の発光素子向け導電性反射膜用オーバーコート組成物（以下、オーバーコート組成物という）は、発光層と、発光層からの発光を反射する導電性反射膜と、基材とを、この順に備える発光素子向け導電性反射膜用オーバーコート用組成物であって、オーバーコート用組成物が、透光性バインダーを含む。オーバーコート組成物は、（1）導電性反射膜上に湿式塗工される時、導電性反射膜に空孔がある場合には、導電性反射膜に浸透し、導電性反射膜の空孔および／または導電性反射膜と基材との界面に、透光性バインダーを含有させることができ、また、（2）発光層と、導電性反射膜との間に、さらに、透光性バインダーを含む透明導電膜を形成することができる。さらに、（2）の場合には、オーバーコート組成物を、高屈折率用オーバーコート組成物と、低屈折率用オーバーコート組成物の2種類を作製することにより、2層からなる透明導電膜であって、導電性反射膜側の透明導電膜の屈折率が、発光層側の透明導電膜の屈折率より高い透明導電膜を製造することが可能となる。発光層と、発光層からの発光を反射する導電性反射膜と、基材とを、この順に備える発光素子については、後述する。

[0034] 透光性バインダーは、加熱により硬化するポリマー型バインダーおよび／またはノンポリマー型バインダーを含むと、塗布後の硬化が容易であり、密着性の観点から好ましい。ポリマー型バインダーとしては、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリエステル、アルキッド樹脂、ポリウレタン、アクリルウレタン、ポリスチレン、ポリアセタール、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、セルロース、およびシロキサンポリマ等が挙げら

れる。また、ポリマー型バインダーは、アルミニウム、シリコン、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銀、銅、亜鉛、モリブデンおよび錫の金属石鹸、金属錯体、金属アルコキシドおよび金属アルコキシドの加水分解体からなる群より選択される少なくとも1種を含むと好ましい。

[0035] ノンポリマー型バインダーとしては、金属石鹸、金属錯体、金属アルコキシド、金属アルコキシドの加水分解物、アルコキシシラン、ハロシラン類、2-アルコキシエタノール、 β -ジケトン、およびアルキルアセテートなどが挙げられる。また、金属石鹸、金属錯体、または金属アルコキシドに含まれる金属は、アルミニウム、シリコン、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銀、銅、亜鉛、モリブデン、錫、インジウムまたはアンチモンであると好ましく、シリコン、チタンのアルコキシド（例えば、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、ブトキシランが、より好ましい。ハロシラン類としては、トリクロロシランが挙げられる。これらポリマー型バインダー、ノンポリマー型バインダーが、加熱により硬化することで、高い密着性を有する透明導電膜の形成を可能とする。

[0036] 金属アルコキシドを硬化させるときには、加水分解反応を開始させるための水分とともに、触媒として塩酸、硝酸、リン酸 (H_3PO_4)、硫酸等の酸、または、アンモニア水、水酸化ナトリウム等のアルカリを含有させると好ましく、加熱硬化後に、触媒が揮発し易く、残存しにくい、ハロゲンが残留しない、耐水性に弱いP等が残存しない、硬化後の密着性等の観点から、硝酸がより好ましい。

[0037] 透明導電性粒子は、透明導電膜の導電性を向上し、導電性反射膜の熱と光による劣化を抑制し得るので、好ましい。透明導電性粒子は、透光性、安定性、耐候性の観点から、酸化物微粒子であると好ましい。透明導電性の酸化物粒子としては、ITO (Indium Tin Oxide: インジウム錫酸化物)、ATO (Antimony Tin Oxide: アンチモンドープ酸化錫) の酸化錫粉末やAl、Co、Fe、In、Sn、およびTiからなる群より選ばれる少なくとも種の金属を含有する酸化亜鉛粉末等が好

ましく、このうち、ITO、ATO、AZO (Aluminum Zinc Oxide : アルミドープ酸化亜鉛)、IZO (Indium Zinc Oxide : インジウムドープ酸化亜鉛)、TZO (Tin Zinc Oxide : スズドープ酸化亜鉛) が、より好ましい。また、透明導電性粒子の平均粒径は、分散媒中で安定性を保つため、10~100nmの範囲内であることが好ましく、このうち、20~60nmの範囲内であると、より好ましい。ここで、平均粒径は、QUANTACHROME AUTOSORB-1 による比表面測定によるBET法または堀場製作所製LB-550 による動的光散乱法で測定する。特に記載がない場合にはQUANTACHROME AUTOSORB-1 による比表面測定によるBET法を用いて測定する。透明導電性粒子の形状は、球状、針状であると、分散性、導電性の観点から好ましい。

[0038] また、透光性バインダーは、使用する他の成分に応じてカップリング剤を加えるのが好ましい。透明導電膜と透明導電膜の密着性、および透明導電膜と封止材料膜の密着性を向上し、さらに、透明導電性粒子と透光性バインダーの密着性も向上するためである。カップリング剤としては、シランカップリング剤、アルミカップリング剤及びチタンカップリング剤などが挙げられる。

[0039] 透光性バインダーの含有割合は、分散媒を除く、透明導電膜：100質量部に対して、10~90質量部であると好ましく、30~80質量部であると、より好ましい。10質量部以上であれば、導電性反射膜と接着力が良好であり、90質量部以下であると成膜時の膜ムラが生じにくい。また、バインダーとして、金属アルコキシドを、触媒として硝酸を用いる場合には、金属アルコキシド：100質量部に対して、硝酸が1~10質量部であると、バインダーの硬化速度、硝酸の残存量の観点から好ましい。

[0040] オーバーコート組成物は、成膜を良好にするために、分散媒を含むと好ましい。使用する分散媒については、導電性反射膜用組成物と同様である。

[0041] 透明導電性粒子は、分散媒を除くオーバーコート組成物：100質量部に

対して、10～90質量部であると好ましく、20～70質量部であると、より好ましい。10質量部以上であれば、透明導電膜からの戻り光を導電性反射膜側へ返す効果が期待できる、90質量部以下であると、透明導電膜自体の強度、および透明導電膜や封止材との接着力を維持する。

[0042] カップリング剤を使用する場合には、分散媒を除くオーバーコート組成物：100質量部に対して、0.01～5質量部であると好ましく、0.1～2質量部であると、より好ましい。0.01質量部以上であれば、導電性反射膜や封止材との接着力向上や、著しい粒子分散性の向上効果が見られ、5質量部より多いと、膜ムラが生じやすい。

[0043] また、オーバーコート組成物は、使用する成分に応じて、低抵抗化剤や水溶性セルロース誘導体を加えることが好ましい。低抵抗化剤、水溶性セルロース誘導体についても、導電性反射膜用組成物と同様である。

[0044] オーバーコート組成物は、本発明の本発明の目的を損なわない範囲で、さらに必要に応じ、酸化防止剤、レベリング剤、揺変剤、フィラー、応力緩和剤、その他の添加剤等を配合することができる。

[0045] 《高屈折率用オーバーコート組成物》

高屈折率用オーバーコート組成物には、上述のオーバーコート組成物を使用することができるが、以下、より高屈折率のオーバーコート組成物の製造方法を説明する。

[0046] 高屈折率用オーバーコート組成物は、上記の透光性バインダー、透明導電性粒子を含み、さらに、 SiO_2 （屈折率：1.54）、 TiO_2 （屈折率：2.7）、 ZrO_2 （屈折率：2）およびダイヤモンド（屈折率：2.4）からなる群より選ばれる少なくとも1種の透明粒子を含むと好ましい。なお、透明導電性粒子の屈折率は、ITO、ATO、およびAl、Co、Fe、In、Sn、およびTiからなる群より選ばれる少なくとも種の金属を含有する酸化亜鉛のいずれも約2であり、透光性バインダーの屈折率は、約1.3～1.6である。

[0047] 透明導電性粒子は、分散媒を除く高屈折率用オーバーコート組成物：10

0質量部に対して、10～90質量部であると好ましく、20～70質量部であると、より好ましい。10質量部以上であれば、透明導電膜からの戻り光を透明導電膜側へ返す効果が期待できる、90質量部以下であると、透明導電膜自体の強度、および透明導電膜組成物が透明導電膜や封止材料膜との接着力を維持する。

[0048] 透明粒子は、屈折率調整の観点から、分散媒を除く透明導電膜用組成物：100質量部に対して、屈折率調整の観点から、10～50質量部であると好ましい。

[0049] 透光性バインダーの含有割合は、分散媒を除く透明導電膜用組成物：100質量部に対して、10～90質量部であると好ましく、30～80質量部であると、より好ましい。10質量部以上であれば、透明導電膜と接着力が良好であり、90質量部以下であると成膜時の膜ムラが生じにくい。

[0050] 《低屈折率用オーバーコート組成物》

低屈折率用オーバーコート組成物は、上記の透光性バインダー、透明導電性粒子を含み、さらに、シルセスキオキサン粒子（屈折率：1.15～1.45）、およびフッ化マグネシウム粒子（屈折率：1.18～1.38）からなる群より選ばれる少なくとも1種の低屈折透明粒子を含むと好ましい。低屈折透明粒子の平均粒径は、1～50nmが好ましい。

[0051] 低屈折率用オーバーコート組成物は、導電性酸化物粒子と低屈折透明粒子の合計100質量部に対して、導電性酸化物粒子を98～65質量部含み、好ましくは、95～70質量部含む。上限値を越えると密着性が低下し、下限値未満では導電性が低下するからである。

[0052] 導電性酸化物粒子と低屈折透明粒子の合計100質量部に対して、低屈折透明粒子を2～35質量部含み、好ましくは5～30質量部含む。下限値以下では、硬化後の透明導電膜の屈折率を十分低くすることができず、上限値以上では、導電性が低下するからである。

[0053] 透光性バインダーの含有割合は、分散媒を除く低屈折率用オーバーコート組成物：100質量部に対して、5～50質量部であると好ましく、10～

30質量部であると、より好ましい。

[0054] [密着層用組成物]

導電性反射膜用組成物を、基材上に湿式塗工、焼成して導電性反射膜を形成する前に、基材に対して密着層を形成することで、基材との密着性に優れ、かつ電氣的接合性に優れた導電性反射膜を形成することができる。密着層処理は、以下のような密着層用組成物を基材上に塗布することにより形成される。密着層用組成物は、金属酸化物、樹脂類、金属アルコキシド、金属石鹼およびカップリング剤からなる群より選択される少なくとも1種を含むと好ましい。金属酸化物としては、 Ag_2O 、 CuO 、 PdO 、 ZnO 、 NiO 、 MoO_2 、 Cr_2O_3 、 MnO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO 、 TiO_2 、 In_2O_3 、 SiO_2 等が挙げられる。樹脂類としてはアクリル、酢酸ビニル、エポキシ、ポリエステル、ポリウレタン、セルロース、ポリビニルピロリドン、これらの変性樹脂、これらを構造単位として含むコポリマー等が挙げられる。金属アルコキシドとしてはテトラエトキシシラン、テトラブトキシチタン、チタンイソプロポキシド、ジルコニウムブトキシド等が挙げられる。金属石鹼としては、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、2-エチルヘキサン酸錫等が挙げられる。カップリング剤としては3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、トリエタノールアミンチタネート等が挙げられる。

[0055] [発光素子]

本発明の発光素子は、発光層と、発光層からの発光を反射する導電性反射膜と、基材とを、この順に備える発光素子であって、導電性反射膜が、金属ナノ粒子焼結体を含むことを特徴とする。

[0056] 図1に、発光素子の一例の断面図を示す。発光素子1は、基材（基板）20上に、順に、導電性反射膜10、発光層30を備える。通常、発光層30は、ワイヤーボンディング40で配線された後、封止材50で封止される。また、発光層から放出された光を効率よく利用するために、発光層30の周囲を、反射枠60で覆っている。

[0057] 図2に、発光素子の好ましい一例を示す断面図を示す。発光素子2は、基材21上に、順に、導電性反射膜11、透明導電膜71、発光層31を備える。発光層31は、図1に示した例と同様、ワイヤーボンディング41で配線された後、封止材51で封止される。また、発光層31の周囲を、反射枠61で覆っている。このように、導電性反射膜11と発光層31の間に、透明導電膜71を備えると、発光素子2の耐熱性や耐食性を高くすることができ、好ましい。なお、透明導電膜は、透光性バインダーを含むと湿式塗工法で製造することができるので、より好ましいが、真空成膜法等で製造しても発光素子2の耐熱性や耐食性を向上させることが可能である。図2に、発光素子2の一例の断面図を示す。

[0058] 図3に、発光素子のより好ましい一例を示す断面図を示す。発光素子3は、基材22上に、順に、導電性反射膜12、透明導電膜72、発光層32を備える。発光層32は、ワイヤーボンディング42で配線された後、封止材52で封止される。また、発光層32の周囲を、反射枠62で覆っている。導電性反射膜12と発光層31の間に備える透明導電膜72は2層からなり、導電性反射膜12側に高屈折率透明導電膜721、発光層側に低屈折率透明導電膜722を備える。透明導電膜72を2層構造の複合膜とすることにより、導電性反射膜12による反射光を増加させることができる。なお、透明導電膜72を、導電性反射膜12側から、高屈折率透明導電膜、低屈折率透明導電膜、高屈折率透明導電膜、低屈折率透明導電膜、・・・の順で、多層化することにより、導電性反射膜12による反射光を、より増加させることができる。すなわち、高屈折率透明導電膜と低屈折率透明導電膜の2層からなる複合膜を複数積層し、透明導電膜71を形成してもよい。その場合、透明導電膜71は高屈折率透明導電膜と低屈折率透明導電膜の交互積層構造を有し、発光層に最も近い層は低屈折率透明導電膜、導電性反射膜に最も近い層は高屈折率透明導電膜となる。

[0059] 図4に、発光素子の好ましい一例を示す断面図を示す。図4に示す発光素子4は、導電性反射膜13と、基材23との間に、密着層83を備える。発

光素子 4 は、基材 2 3 上に、順に、密着層 8 3、導電性反射膜 1 3、透明導電膜 7 3、発光層 3 3 を備える。発光層 3 3 は、ワイヤーボンディング 4 3 で配線された後、封止材 5 3 で封止される。また、発光層 3 3 の周囲を、反射枠 6 3 で覆っている。密着層 8 3 は、導電性反射膜 1 3 と基材 2 3 の間の密着性を向上させ、発光素子の高信頼性を図ることができる。なお、図 4 に示す例は、透明導電膜 7 3 を備えている例であるが、透明導電膜 7 3 が形成されない場合であっても、密着層 8 3 を備えると、好ましい。

[0060] 以下、導電性反射膜、透明導電膜、密着層の順に説明する。

[0061] [導電性反射膜]

導電性反射膜は、金属ナノ粒子を含み、また、導電性反射膜は、密着性、反射性、の観点から、好ましくは添加物を含む。金属ナノ粒子、添加物は、上述のとおりである。

[0062] 導電性反射膜の厚さは、反射性、導電性の観点から好ましく、 $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であると好ましく、 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であると、より好ましい。

[0063] 導電性反射膜の基材側の面に存在する気孔が、平均直径が 100 nm 以下で、平均深さが 100 nm 以下で、数密度が $30 \text{ 個}/\mu\text{m}^2$ であると、波長： $380 \sim 780 \text{ nm}$ の範囲において、理論反射率の 80% 以上の高い拡散反射率を達成でき、好ましい。一般に、反射スペクトルは長波長側で反射率が高く、短波長側で低い項目を示す。気孔の平均直径が 100 nm を越えると、反射率が低下しはじめる変曲点が、より長波長側へシフトし、良好な反射率が得られなくなるため、平均直径は 100 nm 以下であると好ましい。また、気孔の平均深さが 100 nm を越えると、反射スペクトルの勾配（傾き）が大きくなり、良好な反射率が得られないため、気孔の平均深さは、 100 nm 以下であると好ましい。気孔の数密度が $30 \text{ 個}/\mu\text{m}^2$ を越えると、長波長側の反射率が低下し、良好な反射率が得られないため、気孔の数密度は $30 \text{ 個}/\mu\text{m}^2$ 以下であると好ましい。

[0064] また、導電性反射膜が空孔を有する場合には、導電性反射膜の空孔および

／または導電性反射膜と基材との界面に、透光性バインダーが存在すると、導電性反射膜の耐熱性、耐食性がより向上し、導電性反射膜と基材との密着性が向上するので、好ましい。なお、導電性反射膜の空孔および／または導電性反射膜と基材との界面の透光性バインダーは、空孔を有する導電性反射膜上に、オーバーコート組成物を湿式塗工し、焼成することにより、形成することができる。

[0065] 図5に、導電性反射膜等が形成された基材の断面の走査電子顕微鏡写真を示す。図5では、基材120上に導電性反射膜110が形成されており、導電性反射膜の空孔の透光性バインダー111と、導電性反射膜と基材との界面の透光性バインダー112が観察される。また、導電性反射膜110上に、透明導電膜170が形成されている。

[0066] [透明導電膜]

透明導電膜が、発光層と、導電性反射膜との間に形成されると、導電性反射膜の熱と光による劣化を抑制することができ、好ましい。透明導電膜中の透光性バインダーは、上述のとおりであり、好ましくは、透明導電性粒子、カップリング剤等を含む。

[0067] 透明導電膜は、本発明の本発明の目的を損なわない範囲で、さらに必要に応じ、フィラー、応力緩和剤、その他の添加剤等を配合することができる。

[0068] 透明導電膜の厚さは、0.01～0.5 μm であると、密着性の観点から好ましく、0.02～0.1 μm であるとより好ましい。透明導電膜の厚さが0.01 μm 未満、又は0.5 μm を越えると、密着効果が十分に得られないからである。

[0069] また、透明導電膜が2層からなり、導電性反射膜側の透明導電膜（高屈折率透明導電膜）の屈折率が、発光層側の透明導電膜（低屈折率透明導電膜）の屈折率より高いと、導電性反射膜による反射光を増加させることは、上述のとおりである。

[0070] [密着層]

密着層は、導電性反射膜と基材の間の密着性を向上させる。密着層の厚さ

は、 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であると好ましい。密着層の厚さが、 $0.01 \mu\text{m}$ 以上であれば、密着力が十分であり、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下であれば、経時変化が少ないためである。

[0071] 〔発光素子の製造方法〕

本発明の発光素子の製造方法は、基材上に、金属ナノ粒子と添加剤を含む導電性反射膜用組成物を、湿式塗工法により塗布した後、焼成または硬化することにより導電性反射膜を形成し、導電性反射膜上に発光層を搭載することを特徴とする。

[0072] まず、基材上に、金属ナノ粒子と添加剤を含む導電性反射膜用組成物を、湿式塗工法により塗布する。ここでの塗布は、焼成後の厚さが、好ましくは $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、より好ましくは、 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ となるようにする。続いて、この塗膜を、温度 $120 \sim 350^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150 \sim 250^\circ\text{C}$ で、 $5 \sim 60$ 分間、好ましくは $15 \sim 40$ 分間乾燥する。このようにして導電性反射膜を形成する。

[0073] 基材は、発光層を搭載できるものであれば、特に限定されないが、例えば、シリコン、セラミックス、高分子材料、Cu、Al等が挙げられる。

[0074] 導電性反射膜用組成物は、所望の成分を、常法により、ペイントシェーカー、ボールミル、サンドミル、セントリミル、三本ロール等によって混合し、透光性バインダー、場合により透明導電性粒子等を分散させ、作製することができる。無論、通常の攪拌操作によって製造こともできる。なお、金属ナノ粒子を除く成分を混合した後、別途予め分散させた金属ナノ粒子を含む分散媒と混合すると、均質な導電性反射膜用組成物を得やすい観点から好ましい。

[0075] 湿式塗工法は、スプレーコーティング法、ディスペンサーコーティング法、スピンドコーティング法、ナイフコーティング法、スリットコーティング法、インクジェットコーティング法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法、またはダイコーティング法のいずれかであることが好ましいが、これに限られるものではなく、あらゆる方法を利用できる。

[0076] スプレーコーティング法は、導電性反射膜用組成物を圧縮エアにより霧状にして基材に塗布する、または分散体自体を加圧し霧状にして基材に塗布する方法であり、ディスペンサーコーティング法は、例えば、導電性反射膜用組成物を注射器に入れ、この注射器のピストンを押すことにより注射器先端の微細ノズルから分散体を吐出させて、基材に塗布する方法である。スピコーティング法は、導電性反射膜用組成物を回転している基材上に滴下し、この滴下した導電性反射膜用組成物を、その遠心力により基材周縁に拡げる方法であり、ナイフコーティング法は、ナイフの先端と所定の隙間をあけた基材を水平方向に移動可能に設け、このナイフより上流側の基材上に導電性反射膜用組成物を供給して、基材を下流側に向って水平移動させる方法である。スリットコーティング法は、導電性反射膜用組成物を狭いスリットから流出させて基材上に塗布する方法であり、インクジェットコーティング法は、市販のインクジェットプリンタのインクカートリッジに導電性反射膜用組成物を充填し、基材上にインクジェット印刷する方法である。スクリーン印刷法は、パターン指示材として紗を用い、その上に作られた版画像を通して導電性反射膜用組成物を基材に転移させる方法である。オフセット印刷法は、版に付けた導電性反射膜用組成物を、直接基材に付着させず、版から一度ゴムシートに転写させ、ゴムシートから改めて基材に転移させる、導電性反射膜用組成物の撥水性を利用した印刷方法である。ダイコーティング法は、ダイ内に供給された導電性反射膜用組成物を、マニホールドで分配させてスリットより薄膜上に押し出し、走行する基材の表面を塗工する方法である。ダイコーティング法には、スロットコート方式やスライドコート方式、カーテンコート方式がある。

[0077] 最後に、導電性反射塗膜を有する基材を、大気中または窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気中で、好ましくは130～250℃、より好ましくは180～220℃の温度で、5～60分間、好ましくは15～40分間保持して焼成する。なお、バインダーが加水分解等で反応する場合には、より低温で硬化させることができる。

- [0078] 塗膜を有する基材の焼成温度を130～250℃の範囲が好ましいのは、130℃未満では、導電性反射膜において、硬化不足の不具合が生じるからである。また、250℃を越えると、低温プロセスという生産上のメリットを生かせない、すなわち、製造コストが増大し、生産性が低下してしまう。また、発光層がLED素子である場合は、比較的熱に弱く、焼成工程によって発光効率が低下するからである。
- [0079] 塗膜を有する基材の焼成時間を5～60分間の範囲が好ましいのは、焼成時間が下限値未満では、導電性反射膜においてバインダー焼成が十分でない不具合が生じるからである。焼成時間が上限値を越えると、必要以上に製造コストが増大して生産性が低下してしまい、また、発光層の発光効率が低下する不具合を生じるためである。
- [0080] 形成した導電性反射膜上に、発光層を搭載する方法は、特に限定されず、発光層がLED素子である場合には、公知のダイボンディング等の方法でよい。
- [0081] 以上により、本発明の製造方法は、湿式塗工法を使用することにより、真空蒸着法やスパッタ法などの真空プロセスを可能な限り排除できるため、より安価に導電性反射膜を製造でき、本発明の耐熱性や耐食の高い発光素子を、簡便に低コストで製造することができる。
- [0082] また、導電性反射膜を形成した後、発光層を搭載する前に、さらに、導電性反射膜上に、透光性バインダーを含む透明導電膜用組成物を、湿式塗工法により塗布した後、焼成または硬化することにより透明導電膜を形成すると、発光素子の耐熱性や耐食性を、より高くすることができ、好ましい。ここで、透明導電膜を、高屈折率透明導電膜、低屈折率透明導電膜の2層以上で構成する場合には、導電性反射膜上に、高屈折率透明導電膜組成物、低屈折率透明導電膜組成物の順に塗布すればよい。
- [0083] 透明導電膜用組成物の作製方法、湿式塗工法、焼成または硬化方法については、導電性反射膜用組成物の場合とほぼ同様であるが、透明導電膜用組成物の場合には、焼成後の厚さが、好ましくは0.01～0.5 μm 、より好

ましくは0.02～0.08 μm となるようにする。

[0084] また、密着層を形成する場合は、導電性反射膜組成物を湿式塗工する前に、基材上に密着層組成物を塗布する。密着層用組成物の作製方法、湿式塗工法、焼成または硬化方法については、導電性反射膜用組成物の場合とほぼ同様であるが、密着層用組成物の場合には、焼成後の厚さが、好ましくは0.01～0.5 μm となるようにする。

[0085] 以上により、好ましい製造方法は、湿式塗工法を使用することにより、より安価に透明導電膜を製造でき、より耐熱性や耐食性の高い発光素子を、簡便で低コストで製造することができる。

実施例

[0086] 以下に、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0087] [実施例1]

まず、導電性反射膜用組成物を作製した。以下に、作製手順を示す。

《導電性反射膜用組成物の作製》

硝酸銀を脱イオン水に溶解して、金属塩水溶液を調製した。また、クエン酸ナトリウムを脱イオン水に溶解して、濃度が26質量%のクエン酸ナトリウム水溶液を調製した。このクエン酸ナトリウム水溶液に、35℃に保持された窒素ガス気流中で、粒状の硫酸第1鉄を直接加えて溶解させ、クエン酸イオンと第1鉄イオンを3：2のモル比で含有する還元剤水溶液を調製した。

[0088] 次に、上記窒素ガス気流を35℃に保持しながら、還元剤水溶液中に、マグネチックスターラーの攪拌子を入れ、攪拌子の回転速度：100rpmで攪拌しながら、この還元剤水溶液に、上記金属塩水溶液を滴下して、混合した。ここで、還元剤水溶液への金属塩水溶液の添加量は、還元剤水溶液の量の1/10以下になるように、各溶液の濃度を調整して、室温の金属塩水溶液を滴下しても反応温度が40℃に保持されるようにした。また、還元剤水溶液と金属塩水溶液との混合比は、金属塩水溶液中の金属イオンの総原子価

数に対する、還元剤水溶液のクエン酸イオンと第1鉄イオンとのモル比が、いずれも3倍モルとなるようにした。還元剤水溶液への金属塩水溶液の滴下を終了した後、さらに、混合液の攪拌を15分間続けることにより、混合液内部に銀ナノ粒子を生じさせ、銀ナノ粒子が分散した銀ナノ粒子分散液を得た。銀ナノ粒子分散液のpHは5.5であり、分散液中の銀ナノ粒子の化学量論的生成量は5g／リットルであった。

[0089] 得られた銀ナノ粒子分散液を、室温で放置することにより、分散液中の銀ナノ粒子を沈降させ、沈降した銀ナノ粒子の凝集物をデカンテーションにより分離した。分離した銀ナノ粒子凝集物に、脱イオン水を加えて分散体とし、限外濾過により脱塩処理した後、さらにメタノールで置換洗浄して、金属（銀）の含有量を50質量%にした。その後、遠心分離機を用い、この遠心分離機の遠心力を調整して、粒径が100nmを越える比較的大きな銀粒子を分離することにより、一次粒径10～50nmの範囲内の銀ナノ粒子を数平均で71%含有するように調整した。即ち、数平均で全ての銀ナノ粒子100%に対する一次粒径10～50nmの範囲内の銀ナノ粒子の占める割合が71%になるように調整し、銀ナノ粒子分散液を得た。得られた銀ナノ粒子は、クエン酸ナトリウムの保護剤が化学修飾されていた。

[0090] 次に、得られた金属ナノ粒子：10質量部を水、エタノール及びメタノールを含む混合溶液90質量部に添加混合することにより分散させ、導電性反射膜組成物を作製した。なお、導電性反射膜用組成物を構成する金属ナノ粒子は、75質量%以上の金属ナノ粒子を含有している。

[0091] 導電性反射膜用組成物について、ガラス基板に、スピンコーティングにより、導電性反射塗膜を成膜し、窒素雰囲気中で、200℃で20分焼成することにより、厚さ：200nmの導電性反射膜を得た。ここで、膜厚の測定は、日立ハイテクノロジーズ製走査型電子顕微鏡（SEM、装置名：S-4300、SU-8000）による断面観察により測定した。他の実施例、比較例においても、膜厚を同様に測定した。

[0092] [実施例2]

実施例 1 と同様に銀ナノ粒子分散液を作製後、得られた金属ナノ粒子：10 質量部を水、エタノール及びメタノールを含む混合溶液 90 質量部に添加混合することにより分散させ、この分散液に、ポリビニルピロリドン（PVP、分子量：360,000）、酢酸錫を、金属ナノ粒子：96 質量部、PVP：4 質量部の割合となるように加えて、導電性反射膜用組成物を作製した。なお、導電性反射膜用組成物を構成する金属ナノ粒子は、75 質量%以上の金属ナノ粒子を含有している。次に、実施例 1 と同様にして、厚さ：100 nm の導電性反射膜を得た。

[0093] [実施例 3]

まず、オーバーコート用組成物を作製した。以下に、作製手順を示す。

《オーバーコート用組成物の作製》

まず、バインダーとして用いる SiO₂ 結合剤は、500 cm³ のガラス製の 4 ッロフラスコを用い、140 g のテトラエトキシシランと、140 g のエチルアルコールを加え、攪拌しながら 1.7 g の 60% 硝酸を、120 g の純水に溶解して一度に加え、その後、50℃で 3 時間反応させることにより製造した。

[0094] ITO 粉末（平均粒径：25 nm）：100 質量部、SiO₂ 結合剤：30 質量部、IPA：72.3 質量部になるように、合計が 60 g で、100 cm³ のガラス瓶中に入れ、直径：0.3 mm のジルコニアビーズ（マイクロハイカ、昭和シェル石油製）：100 g を用いて、ペイントシェーカーで 6 時間分散することにより、オーバーコート用組成物を作製した。

[0095] 表 3 に示す組成にしたこと以外は、実施例 2 と同様にして作製した厚さ：200 nm の導電性反射膜上に、オーバーコート用組成物を、スピンコーティングにより、透明導電塗膜を成膜し、160℃で 30 分焼成することにより、厚さ：10 nm の透明導電膜を得た。

[0096] [実施例 4]

SiO₂ 結合剤を、オーバーコート用組成物として使用し、実施例 3 と同様にして、厚さ：100 nm の透明導電膜を得た。

[0097] [実施例 5 ～ 2 3]

表 1、表 2 に記載した組成、膜厚になるようにしたこと以外は、導電性反射膜を実施例 2 と同様に、透明導電膜を実施例 3 と同様にして、作製した。

[0098] [実施例 2 4]

上記銀ナノ粒子と同様に、銅ナノ粒子分散液を作製した。銀ナノ粒子と銅粒子が、質量比で、92 : 4 となるように混合し、金属ナノ粒子分散液を得た。

[0099] 次に、得られた金属ナノ粒子：10 質量部を水、エタノール及びメタノールを含む混合溶液 90 質量部に添加混合することにより分散させ、この分散液に、ポリビニルピロリドン（PVP、分子量：360,000）、酢酸錫を、金属ナノ粒子：96 質量部、PVP：3 質量部、酢酸錫：1 質量部の割合となるように加えて、導電性反射膜用組成物を作製した。なお、導電性反射膜用組成物を構成する金属ナノ粒子は、75 質量%以上の金属ナノ粒子（銀ナノ粒子+銅ナノ粒子）を含有している。

[0100] 実施例 3 の導電性反射膜用組成物について、ガラス基板に、スピンコーティングにより、導電性反射塗膜を成膜し、窒素雰囲気中で、200℃で20分焼成することにより、厚さ：100nmの導電性反射膜を得た。

[0101] [実施例 2 5 ～ 3 1]

表 2 に記載した組成、膜厚になるようにしたこと以外は、導電性反射膜を実施例 2 4 と同様に、透明導電膜を実施例 3 と同様にして、作製した。ここで、Cuの原料としては硝酸第一銅を、Feとしては硫酸鉄を、Auの原料としては塩化金酸を、Mnの原料としては硫酸マンガン、Snの原料としては塩化錫を、Inの原料としては硝酸インジウムを使用した。

[0102] [比較例 1]

ガラス基板に、真空成膜法のスパッタ法により、厚さ：100nmの銀薄膜を形成した。

[0103] [比較例 2]

ガラス基板に、スパッタ法により、厚さ：100nmの銀薄膜を形成し、

さらにスパッタ法により、厚さ：30 nmのチタン薄膜を形成した。

[0104] [実施例32]

実施例5の導電性反射膜上に、スパッタ法により、厚さ：30 nmのチタン薄膜を形成した。

[0105] [実施例33]

ガラス基板上に密着層組成物をスピコーティングにより塗布し、窒素雰囲気中、120℃で30分焼成することで、厚さ50 nmの密着層を形成した。表2に記載した組成、膜厚にしたこと以外は実施例4と同様にして、密着層上に、厚さ100 nmの導電性反射膜を形成し、導電性反射膜上にオーバーコート組成物を塗布し、厚さ50 nmの透明導電膜を形成した。ここで、密着層用組成物には、シランカップリング剤（3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン）を使用した。

[0106] [実施例34]

密着層の膜厚を300 nmにし、透明導電膜を形成しなかったこと以外は、実施例33と同様にして、反射膜を形成した。

[0107] [実施例35]

まず、ガラス基板上に、密着層を形成し、次に、密着層上に、銀ナノ粒子含有反射膜組成物をスピコーティングにより塗布し、窒素雰囲気中、200℃で20分焼成することにより、反射膜を得た。さらに、SiO₂結合剤：60質量部と平均粒径：10 nmのシルセスキオキサン：40質量部を混合した低屈折率用オーバーコート組成物をスピコーティングにより塗布し、窒素雰囲気中、160℃で20分焼成することにより、厚さ：30 nm、屈折率1.20の低屈折率透明導電膜を得た。同様にして、SiO₂結合剤：70質量部と平均粒径：20 nmのTiO₂：30質量部を混合した高屈折率用オーバーコート組成物をスピコーティングにより塗布し、窒素雰囲気中、160℃で20分焼成し、厚さ：30 nm、屈折率1.45の高屈折率透明導電膜を形成した。ここで、シルセスキオキサン含有低屈折率用オーバーコート組成物（表3に、シルセスキオキサンと記載）は、シルセスキオキサン

球状粒子：5 g、 SiO_2 結合剤：10 g、エタノール：85 gを、 100 cm^3 のガラス瓶中に入れ、直径：0.3 mmのジルコニアビーズ（マイクロハイカ、昭和シェル石油製）：100 gを用いて、ペイントシェーカーで6時間分散することにより作製した。

[0108] [実施例36]

表3に示す組成、膜厚にしたこと以外は、実施例35と同様にして、反射膜、低屈折率透明導電膜を形成した。

[0109] [反射率の測定]

実施例1～36、比較例1～2の反射率の評価は、紫外可視分光光度計と積分球の組み合わせにより、波長450 nmにおける導電性反射膜の拡散反射率を測定した。また、熱処理試験を、200℃、1000時間で、耐食性試験としての硫化試験を、硫化水素：10 ppm、温度：25℃、相対湿度：75% RH、504時間行い、それぞれの試験後の反射率を測定した。表1、表2、表3に、これらの結果を示す。

[0110] [密着性評価]

密着性評価については、テープテスト（JIS K-5600）に準ずる方法で、反射率測定後の実施例2、33、34について、膜に対してテープを密着させ、剥がした際に、成膜した膜がはがれたり、めくれあがったりする状態の程度により、優・可・不可の3段階で評価した。テープ側に膜形成物が張り付かず、接着テープのみがはがれた場合を優とし、接着テープの剥がれと基材となる光電変換層2が露出した状態が混在した場合を可とし、接着テープの引き剥がしにより基材となる光電変換層2表面の全面が露出した場合を不可とした。実施例2は可、実施例33、34は優であった。

[0111]

[表1]

	導電性反射膜組成物		膜厚 [nm]		反射率 [%](450nm)		
	金属ナノ粒子	添加物	導電性反射膜	透明導電膜	初期	熱処理後	硫化試験後
実施例1	Ag 100質量%	—	200	—	85	75	29
実施例2	Ag 96質量%	PVP 4質量%	100	—	86	76	30
実施例3	Ag 95質量%	酢酸Zn 5質量%	200	10	82	79	74
実施例4	Ag 95質量%	酢酸Cu 5質量%	150	100	84	78	82
実施例5	Ag 99質量%	PVP 0.9質量% SiO ₂ 0.1質量%	100	50	86	85	84
実施例6	Ag 95質量%	PVP 4質量% ITO 1質量%	120	70	83	82	82
実施例7	Ag 95質量%	PVP 4質量% ATO 1質量%	260	200	85	83	77
実施例8	Ag 95質量%	PVP 4質量% TiO ₂ 1質量%	740	340	81	80	77
実施例9	Ag 95質量%	PVP 4質量% MnO ₂ 1質量%	620	160	83	81	80
実施例10	Ag 95質量%	PVP 4質量% Fe ₂ O ₃ 1質量%	70	100	85	82	80
実施例11	Ag 95質量%	PVP 4質量% MoO ₃ 1質量%	410	30	82	80	78
実施例12	Ag 90質量%	PVP 9質量% Al ₂ O ₃ 1質量%	90	160	84	83	79
実施例13	Ag 95質量%	PVP 4質量% Cu(OH) ₂ 1質量%	180	290	83	81	78
実施例14	Ag 95質量%	PVP 4質量% Zn(OH) ₂ 1質量%	580	190	82	80	76
実施例15	Ag 95質量%	PVP 4質量% Al(OH) ₃ 1質量%	370	310	82	81	80
実施例16	Ag 95質量%	PVP 4質量% Mn(OH) ₂ 1質量%	690	250	84	81	77
実施例17	Ag 95質量%	PVP 4質量% Fe(OH) ₂ 1質量%	460	360	82	80	79

[0112]

[表2]

	導電性反射膜組成物		膜厚 [nm]		反射率 [%](450nm)		
	金属ナノ粒子	添加物	導電性反射膜	透明導電膜	初期	熱処理後	硫化試験後
実施例18	Ag 95質量%	PVP 4質量% 酢酸Sn 1質量%	750	430	84	82	78
実施例19	Ag 95質量%	PVP 4質量% メチルシリケート 1質量%	350	200	86	84	79
実施例20	Ag 95質量%	PVP 4質量% チタニウムイソプロ ポキシド 1質量%	890	350	84	83	78
実施例21	Ag 95質量%	PVP 4質量% ギ酸Co 1質量%	310	140	85	82	80
実施例22	Ag 95.9質量%	PVP 4質量% ギ酸Mn 0.1質量%	910	460	83	81	78
実施例23	Ag 95.9質量%	PVP 4質量% クエン酸Fe 0.1質量%	270	80	81	80	75
実施例24	Ag 92質量% Cu 4質量%	PVP 3質量% 酢酸Sn 1質量%	170	100	86	84	82
実施例25	Ag 95.8質量% Fe 0.2質量%	メチルセルロース 4質量%	550	60	82	81	77
実施例26	Ag 89質量% Au 5質量%	メチルセルロース 5質量% 酢酸Mo 1質量%	150	500	84	82	79
実施例27	Ag 92質量% Cu 4質量%	PVP 3質量% クエン酸Ag 1質量%	700	20	81	79	77
実施例28	Ag 96.8質量% Mn 0.2質量%	PVP-ジメチルアミノ エチルメタクリレート 2質量% 酢酸Sn 1質量%	400	40	83	81	79
実施例29	Ag 95.8質量% Sn 0.2質量%	ヒドロキシプロピル メチルセルロース 3質量% ZnO 1質量%	1000	60	81	78	76
実施例30	Ag 96.8質量% In 0.2質量%	PVP 2質量% 酢酸Ni 1質量%	50	430	81	80	79
実施例31	Ag 96.8質量% Mn 0.2質量%	PVP 2質量% 酢酸Cu 1質量%	230	90	85	84	83
比較例1	—	—	100	—	87	66	14
比較例2	—	—	100	30	80	78	65
実施例32	Ag 99質量%	PVP 0.9質量% SiO ₂ 0.1質量%	100	50	79	77	75
実施例33	Ag 99質量%	PVP 1質量%	100	50	82	81	79
実施例34	Ag 99質量%	PVP 1質量%	100	0	82	76	30

[0113] [表3]

	金属ナノ粒子	添加物	低屈折率	高屈折率	増反射膜	反射膜	補強膜	初期	熱処理後	硫化試験後
実施例35	Ag 99質量%	PVP 1質量%	シルセスキオキサン	SiO ₂ 結合剤 70質量部 TiO ₂ 粒子 30質量部	60	70	100	85	82	80
実施例36	Ag 99質量%	PVP 0.9質量% SiO ₂ 0.1質量%	シルセスキオキサン	SiO ₂ 結合剤	70	200	60	89	87	85

[0114] 表1から明らかなように、実施例1、2では、初期、熱処理後の反射率が高く、硫化試験後の反射率も約30%であった。これに対して、スパッタ法

で作製した比較例 1 は、初期の反射率が高いが、熱処理後の劣化が大きく、硫化試験後の反射率は 14 % と大きく低下した。また、実施例 3 ~ 31 は、初期、熱処理後、硫化試験後の反射率がいずれも非常に高く、耐熱性および耐食性が非常に高く、高出力の発光層による温度上昇に対しても劣化が少ない発光素子を作製可能であることがわかった。これに対して、スパッタ法で作製した比較例 2 は、硫化試験後の反射率が、65 % と低かった。実施例 5 の膜上にスパッタ法で Ti 薄膜を形成した実施例 32 は、導電性反射膜が同じ実施例 5 と比較して、初期、熱処理後、硫化試験後のすべてで劣る結果であった。また、密着層を形成した実施例 33、34 でも反射率が高かった。低屈折率透明導電膜と高屈折率透明導電膜を形成した実施例 35、36 は、初期で高い反射率が得られ、熱処理後、硫化試験後においても反射率の低下が小さかった。

- [0115] 本発明の発光素子は、基材と発光層の間に、金属ナノ粒子を含む導電性反射膜を備えることにより、高出力の発光素子であっても、耐熱性や耐食性を高くすることができ、発光層から発生する熱や環境による導電性反射膜の劣化が抑制することができる。この導電性反射膜は、湿式塗工法で作製可能であるので、製造工程を簡便にし、低コストにすることができる。また、発光層と導電性反射膜との間に、さらに透光性バインダーを含む透明導電膜を備えることにより、より耐熱性や耐光性を高くし、さらに、基材と発光層の密着性を向上させることができ、非常に有用である。

産業上の利用可能性

- [0116] 本発明の組成物を用いて発光素子の導電性反射膜を形成すれば、発光素子の出力が高い場合でも、発光層から発生する熱や環境による導電性反射膜の劣化を抑制し、発光素子の寿命を長くすることができる。また、本発明では耐熱性や耐食性が高い発光素子を簡便な工程で、低コストで製造することができる。

請求の範囲

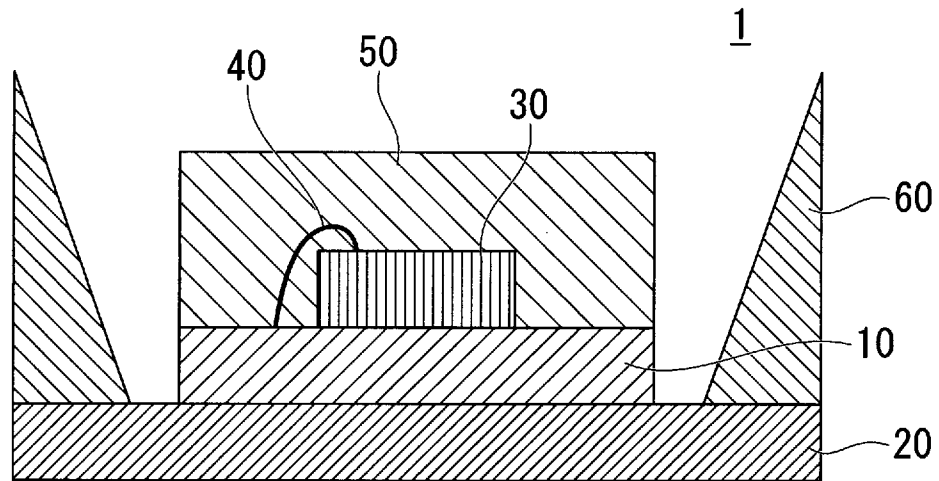
- [請求項1] 発光層と、発光層からの発光を反射する導電性反射膜と、基材とを、この順に備える発光素子向け導電性反射膜用組成物であって、導電性反射膜組成物が、金属ナノ粒子を含むことを特徴とする、発光素子向け導電性反射膜用組成物。
- [請求項2] さらに、添加物を含む、請求項1記載の発光素子向け導電性反射膜用組成物。
- [請求項3] 発光層と、発光層からの発光を反射する導電性反射膜と、基材とを、この順に備える発光素子向け導電性反射膜用オーバーコート用組成物であって、オーバーコート用組成物が、透光性バインダーを含む、発光素子向け導電性反射膜用オーバーコート組成物。
- [請求項4] 発光層と、発光層からの発光を反射する導電性反射膜と、基材とを、この順に備える発光素子であって、導電性反射膜が、金属ナノ粒子焼結体を含むことを特徴とする、発光素子。
- [請求項5] 前記導電性反射膜の空孔および／または前記導電性反射膜と前記基材との界面に、透光性バインダーが存在する、請求項4記載の発光素子。
- [請求項6] 前記発光層と、前記導電性反射膜との間に、さらに、透光性バインダーを含む透明導電膜を備える、請求項4または5記載の発光素子。
- [請求項7] 前記透明導電膜が、さらに、透明導電性粒子を含む、請求項6記載の発光素子。
- [請求項8] 前記透明導電膜が2層からなり、前記導電性反射膜側の透明導電膜の屈折率が、前記発光層側の透明導電膜の屈折率より高い、請求項6または7記載の発光素子。
- [請求項9] 前記導電性反射膜と、前記基材との間に、さらに、密着層を備える、請求項4～8のいずれか1項記載の発光素子。
- [請求項10] 前記導電性反射膜および前記透明導電膜が、湿式塗工法で製造される、請求項6～9のいずれか1項記載の記載の発光素子。

- [請求項11] 前記導電性反射膜の厚さが、 $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ である、請求項4～10のいずれか1項記載の発光素子。
- [請求項12] 前記導電性反射膜が、さらに、添加物を含む、請求項4～11のいずれか1項に記載の発光素子。
- [請求項13] 前記添加物が、有機高分子、金属酸化物、金属水酸化物、有機金属化合物、およびシリコンオイルからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む、請求項12記載の発光素子。
- [請求項14] 前記有機高分子が、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドンの共重合体、および水溶性セルロースからなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項13記載の発光素子。
- [請求項15] 前記金属酸化物が、アルミニウム、シリコン、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銀、銅、亜鉛、モリブデン、錫、インジウム、およびアンチモンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む酸化物または複合酸化物である、請求項13記載の発光素子。
- [請求項16] 前記金属水酸化物が、アルミニウム、シリコン、ジルコニウム、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銀、銅、亜鉛、モリブデン、錫、インジウム、およびアンチモンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む水酸化物である、請求項13記載の発光素子。
- [請求項17] 前記有機金属化合物が、シリコン、チタン、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銀、銅、亜鉛、モリブデン、および錫からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属石鹸、金属錯体、金属アルコキシドまたは金属アルコキシドの加水分解物である、請求項13記載の発光素子。
- [請求項18] 基材上に、金属ナノ粒子と添加物を含む導電性反射膜用組成物を、湿式塗工法により塗布した後、焼成または硬化することにより導電性反射膜を形成し、導電性反射膜上に発光層を搭載することを特徴とす

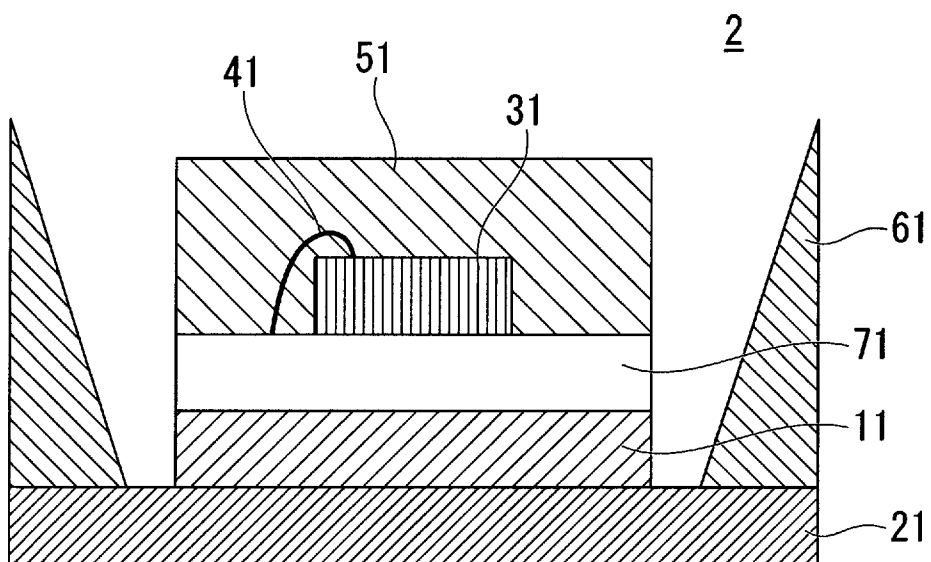
る、発光素子の製造方法。

[請求項19] 前記導電性反射膜を形成した後、前記発光層を搭載する前に、さらに、前記導電性反射膜上に、透光性バインダーを含むオーバーコート組成物を、湿式塗工法により塗布した後、焼成または硬化することにより透明導電膜を搭載する、請求項18記載の発光素子の製造方法。

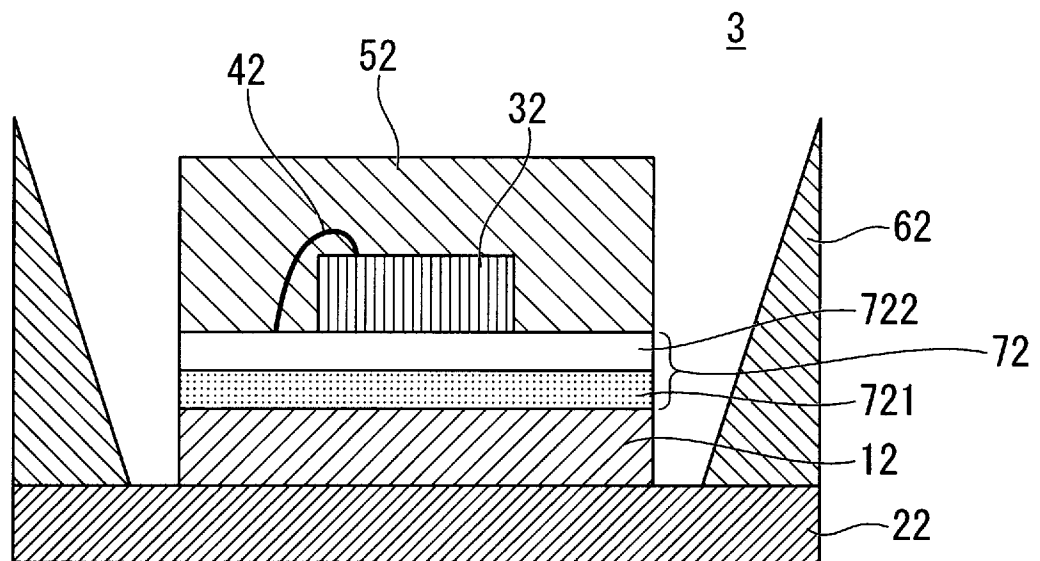
[図1]



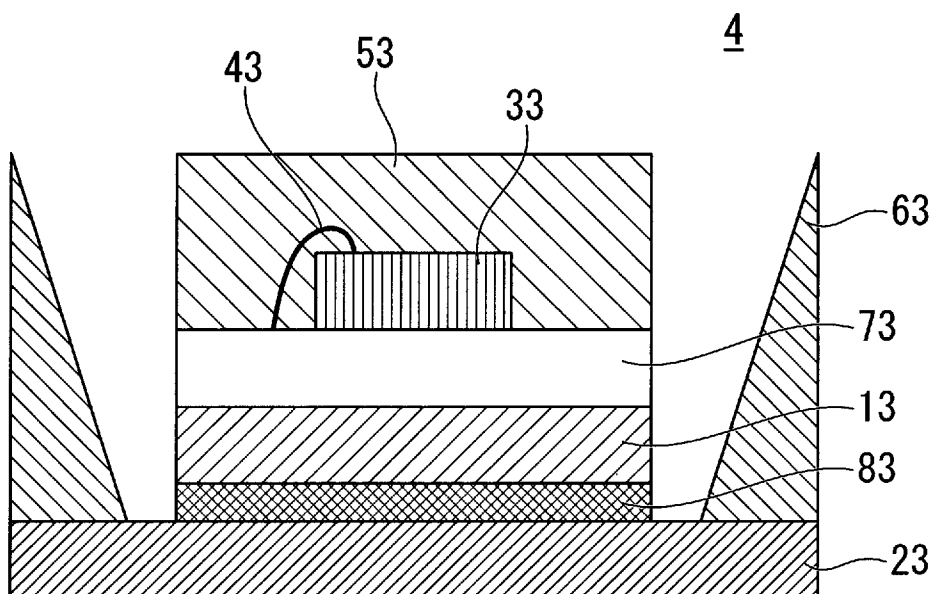
[図2]



[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/075952

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L33/60 (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)

H01L31/04-31/042, 31/052, 31/06, 33/00-33/64, 51/42, 51/50,
H05B33/00-33/28

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2010-170916 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 05 August 2010 (05.08.2010), paragraphs [0030] to [0066]; fig. 1, 2 (Family: none)	1, 2, 4, 12 11, 13-17
X Y	JP 2010-198935 A (DOWA Electronics Materials Co., Ltd.), 09 September 2010 (09.09.2010), paragraphs [0023] to [0069]; fig. 1 (Family: none)	1, 4, 5, 10, 18 11, 13-17
X Y	JP 2007-180059 A (Toshiba Corp.), 12 July 2007 (12.07.2007), paragraphs [0012] to [0020]; fig. 2 (Family: none)	1 11, 13-17

☒ 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
02 February, 2012 (02.02.12)

Date of mailing of the international search report
14 February, 2012 (14.02.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/075952

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2009-65219 A (Panasonic Electric Works Co., Ltd.), 26 March 2009 (26.03.2009), paragraphs [0025] to [0050]; fig. 1 to 8 (Family: none)	1 11,13-17
Y	WO 2010/113708 A1 (Mitsubishi Materials Corp.), 07 October 2010 (07.10.2010), paragraphs [0017] to [0075] (Family: none)	11,13-17
Y	WO 2008/130031 A1 (Mitsubishi Materials Corp.), 30 October 2008 (30.10.2008), paragraphs [0016] to [0048] & US 2010/0126582 A1 & EP 2139044 A1 & CN 101657908 A	11,13-17
A	WO 2008/059857 A1 (Kaneka Corp.), 22 May 2008 (22.05.2008), paragraph [0021]; fig. 1 (Family: none)	1,2,4,5, 10-18
A	JP 2008-135417 A (Mitsubishi Materials Corp.), 12 June 2008 (12.06.2008), paragraph [0010] & US 2009/0250106 A1 & DE 112007001507 T & KR 10-2009-0034823 A & CN 101506994 A	1,2,4,5, 10-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/075952

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Document 1: JP 2010-170916 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.) 05 August 2010 (05.08.2010)

Document 2: JP 2010-198935 A (DOWA Electronics Materials Co., Ltd.) 09 September 2010 (09.09.2010)

Document 3: JP 2007-180059 A (Toshiba Corp.) 12 July 2007 (12.07.2007)

Document 4: JP 2009-65219 A (Panasonic Electric Works Co., Ltd.) 26 March 2009 (26.03.2009)

Documents 1-4 disclose a composition for electrically conductive reflective films for use in light-emitting elements, which contains metal nanoparticles.
(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1, 2, 4, 5, 10-18

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/075952

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

The invention described in claim 1 is not novel over the inventions disclosed in documents 1-4, the invention described in claim 4 is not novel over the inventions disclosed in documents 1 and 2, and these inventions described in these claims have no special technical feature.

Thus, claims include three groups of inventions in which the individual inventions have a special technical feature as stated below.

(Invention 1) The inventions described in claims 1, 2, 4, 5 and 10-18: "a composition for electrically conductive reflective films, which contains metal nanoparticles".

(Invention 2) The inventions described in claims 3, 6-8 and 19: "an overcoat composition for electrically conductive reflective films".

(Invention 3) The invention described in claim 9: "a technique for providing a closely adhesive layer for an electrically conductive reflective film".

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L33/60(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. H01L31/04-31/042, 31/052, 31/06, 33/00-33/64, 51/42, 51/50
H05B33/00-33/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2010-170916 A (日亜化学工業株式会社) 2010.08.05, 【0030】 - 【0066】欄、図1, 2 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 12 11, 13-17
X Y	JP 2010-198935 A (DOWAエレクトロニクス株式会社) 2010.09.09, 【0023】 - 【0069】欄、図1 (ファミリーなし)	1, 4, 5, 10, 18 11, 13-17
X Y	JP 2007-180059 A (株式会社東芝) 2007.07.12, 【0012】 - 【0020】欄、図2 (ファミリーなし)	1 11, 13-17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 2 . 0 2 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 2 . 2 0 1 2

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)

土屋 知久

2 K

8 8 2 6

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

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
X Y	JP 2009-65219 A (パナソニック電工株式会社) 2009.03.26, 【0025】－【0050】欄、図1－8 (ファミリーなし)	1 11, 13-17
Y	WO 2010/113708 A1 (三菱マテリアル株式会社) 2010.10.07, [0017]－[0075] 欄 (ファミリーなし)	11, 13-17
Y	WO 2008/130031 A1 (三菱マテリアル株式会社) 2008.10.30, [0016]－[0048] 欄 & US 2010/0126582 A1 & EP 2139044 A1 & CN 101657908 A	11, 13-17
A	WO 2008/059857 A1 (株式会社カネカ) 2008.05.22, [0021] 欄、図1 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5, 10-18
A	JP 2008-135417 A (三菱マテリアル株式会社) 2008.06.12, 【0010】欄 & US 2009/0250106 A1 & DE 112007001507 T & KR 10-2009-0034823 A & CN 101506994 A	1, 2, 4, 5, 10-18

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

文献1：JP 2010-170916 A（日亜化学工業株式会社）2010.08.05

文献2：JP 2010-198935 A（DOWAエレクトロニクス株式会社）2010.09.09

文献3：JP 2007-180059 A（株式会社東芝）2007.07.12

文献4：JP 2009-65219 A（パナソニック電工株式会社）2009.03.26

上記文献1-4には、金属ナノ粒子を含む発光素子向け導電性反射膜用組成物が記載されており、請求項1に係る発明は、文献1-4に記載された発明に対して、請求項4に係る発明は、文献1、2に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しない。

そして、請求の範囲には、以下の特別な技術的特徴を有する3の発明が含まれる。

（発明1）請求項1、2、4、5、10-18に係る発明〔金属ナノ粒子を含む導電性反射膜用組成物〕

（発明2）請求項3、6-8、19に係る発明〔導電性反射膜用オーバーコート組成物〕

（発明3）請求項9に係る発明〔導電性反射膜の密着層を設ける技術〕

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

請求項1、2、4、5、10-18

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☒ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。