

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6801077号  
(P6801077)

(45) 発行日 令和2年12月16日 (2020. 12. 16)

(24) 登録日 令和2年11月27日 (2020. 11. 27)

(51) Int. Cl.	F I
<b>C O 8 L 83/14 (2006. 01)</b>	C O 8 L 83/14
<b>C O 9 K 11/02 (2006. 01)</b>	C O 9 K 11/02 Z
<b>C O 8 K 9/06 (2006. 01)</b>	C O 8 K 9/06
<b>C O 9 K 3/10 (2006. 01)</b>	C O 9 K 3/10 G
<b>H O 1 L 33/50 (2010. 01)</b>	H O 1 L 33/50

請求項の数 16 (全 41 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2019-502204 (P2019-502204)	(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2019-524931 (P2019-524931A)		ト、ベシュレンクテル、ハフツング
(43) 公表日	令和1年9月5日 (2019. 9. 5)		Merck Patent GmbH
(86) 国際出願番号	PCT/EP2017/067809		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	W02018/015284		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10日 (2020. 7. 10)		弁理士 永井 浩之
(31) 優先権主張番号	62/363, 502	(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
早期審査対象出願		(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  $U^1$  および第2の繰返し単位  $U^2$  を含んでなるポリマー（ここで、第1の繰返し単位  $U^1$  は式 (I) によって表され、かつ第2の繰返し単位  $U^2$  は式 (II) によって表され

【化 1】



10

（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基からなる群から選択され、かつ  $a$  は 1 ~ 60 の整数である）、

ここで、前記ポリマーが、式 (I) で表される少なくとも1つのさらなる繰返し単位  $U^1$  を含んでなる（ここで、前記少なくとも1つのさらなる繰返し単位  $U^1$  は、前記第1の繰返し単位  $U^1$  とは異なる）；および

表面修飾されたナノ粒子（ここで、表面修飾されたナノ粒子は二酸化ジルコニウムを含まない）

を含んでなる、配合物。

20

## 【請求項 2】

表面修飾されたナノ粒子が、 $M^2O$ 、 $M^3_2O_3$ 、 $M^{4a}O_2$ 、 $M^2M^{4b}O_3$ 、 $M^2S$ 、 $M^2SO_3$ 、 $M^2SO_4$ 、 $M^2_2SiO_4$ 、 $M^3N$ 、 $M^{4b}C$ 、 $M^{4b}SiO_4$ 、およびダイヤモンド（ここで、 $M^2$ は二価の金属元素であり、 $M^3$ は三価の金属元素であり、 $M^{4a}$ はZrを除く四価の金属元素であり、かつ $M^{4b}$ は四価の金属元素である）から選択される1以上の無機ナノ粒子を含む、表面修飾されたナノ粒子である、請求項1に記載の配合物。

## 【請求項 3】

$M^2$ が、Mg、Ca、Sr、Ba、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Cd、Hg、Sn、およびPbからなるリストから選択される二価の金属元素であり；

$M^3$ が、Sc、Y、Lu、Cr、Mn、Fe、B、Al、およびGaからなるリストから選択される、三価の金属元素であり；

$M^{4a}$ が、Ti、Hf、Si、Ge、およびSnからなるリストから選択される、Zrを除く四価の金属元素であり；かつ

$M^{4b}$ が、Ti、Zr、Hf、Si、Ge、およびSnからなるリストから選択される、四価の金属元素である、請求項2に記載の配合物。

## 【請求項 4】

ナノ粒子の表面が、アルキル - アルコキシシラン、アルケニル - アルコキシシラン、またはアリール - アルコキシシランから選択される表面修飾剤によって修飾されている、請求項1～3のいずれか一項に記載の配合物。

## 【請求項 5】

$R^1$ 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1～4のいずれか一項に記載の配合物。

## 【請求項 6】

$R^3$ 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1～5のいずれか一項に記載の配合物。

## 【請求項 7】

$R^5$ 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1～6のいずれか一項に記載の配合物。

## 【請求項 8】

前記配合物が、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、芳香族溶媒からなる群から選択される1以上の溶媒を含んでなり、溶媒中の1以上の水素原子が所望により塩素またはフッ素原子によって置換されていてもよい、請求項1～7のいずれか一項に記載の配合物。

## 【請求項 9】

第1の繰り返し単位 $U^1$ および第2の繰り返し単位 $U^2$ を含むポリマーが、表面修飾されたナノ粒子（ここで、表面修飾されたナノ粒子は二酸化ジルコニウムを含まない）の分散体と混合される、請求項1～8のいずれか一項に記載の配合物の調製方法。

## 【請求項 10】

(a) 請求項1～8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。

## 【請求項 11】

請求項10に記載の封止材料を含んでなるLED。

## 【請求項 12】

封止材料が、コンバーター層に含まれる、請求項11に記載のLED。

## 【請求項 13】

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11に記載のLED。

## 【請求項 14】

10

20

30

40

50

工程：

(a) 請求項 1 ～ 8 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 15】

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形成する、請求項 14 に記載の L E D の製造方法。

【請求項 16】

配合物が、工程 (a) で、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、スピンコーティング、またはインクジェット印刷によって適用される、請求項 14 または 15 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】

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必要がある。

【0003】

L E D 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、L E D パッケージは、熱および／または放射線 (紫外 (U V) および／または可視 (V I S) 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、L E D 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、L E D 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、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、L E D 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 L E D を作るために、蛍光体と混合されうる。シリ

10

20

30

40

50

コーンは、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。

#### 【0004】

シリコー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。シリコーンは、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。他のシリコーンの不利な点は、高いCTE(320ppm/、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。

10

#### 【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。

20

#### 【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、表面の全反射によって限定される。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ー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粒子とシリコーンとを混合し、安定な分散状態に調製することは、シリコーンと多くの他の材料が不適合でナノ粒子の凝集させてしまい、困難である。

30

#### 【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。

40

#### 【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、L

50

ＥＤのための材料組成に関するものである。無機コアは、窒化アルミニウム、酸化アルミニウム、テルル化カドミウム、チタン酸バリウム、二酸化チタニウム、二酸化ジルコニウム、硫化亜鉛、またはそれらの組み合わせから形成されていてもよい。ポリマーシェルは、アクリルポリマー、ポリスチレン、スチレンコポリマー、ポリシロキサン、ポリエチレン、ポリプロピレン、またはそれらの組み合わせから形成されていてもよい。

#### 【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。

10

#### 【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】

20

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。

30

#### 【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】

40

本発明によるポリマー配合物は、特に、ＬＥＤ、特にＬＥＤ、高屈折率の転換層を有する、蛍光体変換ＬＥＤ（ｐｃ－ＬＥＤ）、のための封止材料の調製に特に好適である。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、

50

第 1 の繰返し単位  $U^1$  および第 2 の繰返し単位  $U^2$  を含んでなるポリマー  
(ここで、第 1 の繰返し単位  $U^1$  は式 (I) によって表され、かつ第 2 の繰返し単位  
 $U^2$  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) 10  
; および

表面修飾されたナノ粒子 (ここで、表面修飾されたナノ粒子は二酸化ジルコニウムを含  
まない)

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。

【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 20  
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 の繰返し単位  $U^1$  および第 2 の繰返し単位  $U^2$  を含むポリマーが表面  
修飾されたナノ粒子 (ここで、表面修飾されたナノ粒子は二酸化ジルコニウムを含まない  
) 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。

【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 30

(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】

【図 1】図 1 は、PGMEA に 40 重量 % で分散された分散体 1 の表面修飾されたナノ粒  
子の吸収スペクトルを示す。

【図 2】図 2 は、PGMEA に 1 重量 % で分散された分散体 1 の表面修飾されたナノ粒子  
の粒子サイズ分布を示す。動的光散乱装置で測定された。

【図 3】図 3 は、温度の関数として、屈折率を示す。 40

## 【化 2】

- 分散体 1 : ポリマー 1 = 80 : 20
- 分散体 1 : ポリマー 1 = 50 : 50
- ◆ ポリマー 2
- メチルシリコーン
- ..... 直線適合 (Linear fit) (■, ○, および ◆)
- 直線適合 (Linear fit) (□)

10

【図 4】図 4 は、25 における温度の関数として、屈折率の相対変化を示す。

## 【化 3】

- 分散体 1 : ポリマー 1 = 80 : 20
- 分散体 1 : ポリマー 1 = 50 : 50
- ◆ ポリマー 2
- メチルシリコーン
- ..... 直線適合 (Linear fit) (■, ○, および ◆)
- 直点適合 (Linear fit) (□)

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【0026】

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  $\mu\text{m}$  ~ 1  $\text{cm}$ 、より好ましくは 10  $\mu\text{m}$  ~ 1  $\text{mm}$  の膜厚を有する。

30

40

## 【0027】

外部環境影響は、例えば、湿気、化学物質 (例えば、酸、塩基、酸素他)、温度、または機械的衝撃もしくはストレスのような、化学的または物理的なものであってよい。封止剤は、- 55 ~ + 260 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。

## 【0028】

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。

【0029】

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。

【0030】

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。

【0031】

「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。

【0032】

「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、半導体ナノ粒子である。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」挙動をもたらす、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ナノ粒子の放出を、 $\sim 6.5$  nmの直径の粒子について660 nmから、 $\sim 2$  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粒子として調整された場合に、達成されうる。ナノ粒子の形状変化は、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)。

#### 【0033】

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

#### 【0034】

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。

#### 【0035】

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。

#### 【0036】

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。

#### 【0037】

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。

#### 【0038】

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。

#### 【0039】

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。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 0 】

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。

## 【 0 0 4 1 】

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。

## 【 0 0 4 2 】

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。

10

## 【 0 0 4 3 】

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。

## 【 0 0 4 4 】

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。

## 【 0 0 4 5 】

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、アルコシカルボニル、アルキルカルボニルオキシ、およびアルコ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。

20

## 【 0 0 4 6 】

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。

30

40

## 【 0 0 4 7 】

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

50

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、 $-CN$ 、 $-NC$ 、 $-NCO$ 、 $-NCS$ 、 $-OCN$ 、 $-SCN$ 、 $-C(=O)NR^0R^{00}$ 、 $-C(=O)X^0$ 、 $-C(=O)R^0$ 、 $-NH_2$ 、 $-NR^0R^{00}$ 、 $-SH$ 、 $-SR^0$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_2R^0$ 、 $-OH$ 、 $-NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-SF_5$ 、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。

#### 【0048】

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。

#### 【0049】

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-もしくは多-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-もしくは多-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。

#### 【0050】

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 $-O-$ 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択されることができる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 1 】

1 以上の  $\text{CH}_2$  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 - 1 - エニルもしくはプロパ - 2 - エニル、ブタ - 1 - エニル、ブタ - 2 - エニルもしくはブタ - 3 - エニル、ペンタ - 1 - エニル、ペンタ - 2 - エニル、ペンタ - 3 - エニルもしくはペンタ - 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 - 1 - エニル、ヘプタ - 2 - エニル、ヘプタ - 3 - エニル、ヘプタ - 4 - エニル、ヘプタ - 5 - エニルもしくはヘプタ - 6 - エニル、オクタ - 1 - エニル、オクタ - 2 - エニル、オクタ - 3 - エニル、オクタ - 4 - エニル、オクタ - 5 - エニル、オクタ - 6 - エニルもしくはオクタ - 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

## 【 0 0 5 2 】

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、 $\text{C}_5 - \text{C}_7 - 4$  - アルケニル、 $\text{C}_6 - \text{C}_7 - 5$  - アルケニルおよび  $\text{C}_7 - 6$  - 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  $\text{C}_5 - \text{C}_7 - 4$  - 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 - プロベニル、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

## 【 0 0 5 3 】

オキサアルキル（すなわち、そこでは1の  $\text{CH}_2$  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  $\text{CH}_2$  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

## 【 0 0 5 4 】

$\text{CH}_2$  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、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロボキシカルボニル、ブトキシカルボニル、ペントキシ

40

50

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。

#### 【0055】

2以上の $\text{CH}_2$ 基が-O-および/または-C(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。

#### 【0056】

チオアルキル基(つまり、そこでは1個の $\text{CH}_2$ 基が-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、 $\text{sp}^2$ 混成ビニル炭素原子に隣接する $\text{CH}_2$ 基が置き換えられている。

#### 【0057】

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、 $\text{CF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}$ 、 $\text{C}_7\text{F}_{15}$ 、または $\text{C}_8\text{F}_{17}$ 、非常に好ましくは $\text{C}_6\text{F}_{13}$ 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。

#### 【0058】

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。

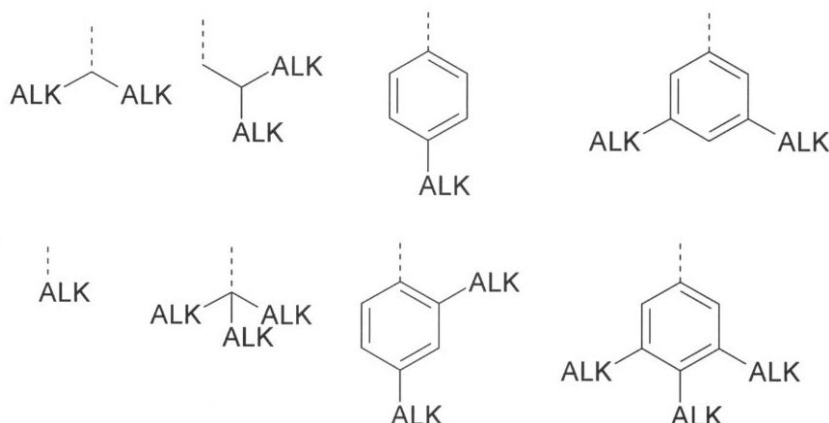
【0059】

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。

【0060】

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、アリーール、アリーールオキシ、ヘテロアリーールもしくはヘテロアリー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、「ALK」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ALKが同一のものである。

【0061】

-CY<sup>1</sup> = CY<sup>2</sup> - は、好ましくは、-CH = CH -、-CF = CF - または -CH = C(CN) - である。

【0062】

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。

【0063】

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<sup>S</sup>で置き換えられていることを示すために使用される。

【0064】

R<sup>S</sup>は、出現毎に独立に、ここで定義される任意の基R<sup>T</sup>；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<sup>T</sup>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。

【0065】

$R^S$  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

【0066】

$R^T$  は、出現毎に独立に、F、Br、Cl、-CN、-NC、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(O)NR<sup>0</sup>R<sup>00</sup>、-C(O)X<sup>0</sup>、-C(O)R<sup>0</sup>、-NH<sub>2</sub>、-NR<sup>0</sup>R<sup>00</sup>、-SH、-SR<sup>0</sup>、-SO<sub>3</sub>H、-SO<sub>2</sub>R<sup>0</sup>、-OH、-OR<sup>0</sup>、-NO<sub>2</sub>、-SF<sub>5</sub>、および-SiR<sup>0</sup>R<sup>00</sup>R<sup>000</sup> 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<sup>0</sup>R<sup>00</sup>、-C(O)X<sup>0</sup>、-C(O)R<sup>0</sup>、-NH<sub>2</sub>、-NR<sup>0</sup>R<sup>00</sup>、-SH、-SR<sup>0</sup>、-OH、-OR<sup>0</sup> および-SiR<sup>0</sup>R<sup>00</sup>R<sup>000</sup> からなる群から選択される。

20

【0067】

$R^0$ 、 $R^{00}$  および  $R^{000}$  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、 $R^0$ 、 $R^{00}$  および  $R^{000}$  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、 $R^0$ 、 $R^{00}$  および  $R^{000}$  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

【0068】

例えば、 $R^0$ 、 $R^{00}$  および  $R^{000}$  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<sub>20</sub>H<sub>41</sub>）からなる群から選択される。

40

【0069】

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

【0070】

本発明は、第 1 の繰り返し単位 U<sup>1</sup> および第 2 の繰り返し単位 U<sup>2</sup> を含んでなるポリマー；および表面修飾されたナノ粒子（ここで、表面修飾されたナノ粒子は二酸化ジルコニウムを含まない）を含んでなる配合物に関するものである。

【0071】

好ましい形態において、ポリマーは、少なくとも 1 つのさらなる繰り返し単位 U<sup>1</sup>（こ

50

れは、第 1 の繰返し単位  $U^1$  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  $U^1$  を含んでなる場合、このようなさらなる繰返し単位  $U^1$  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  $U^1$  (これは、第 1 の繰返し単位  $U^1$  とは異なり、互いに、相互に異なる)を含んでなる。

【0072】

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  $U^2$  (これは、第 2 の繰返し単位  $U^2$  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  $U^2$  を含んでなる場合、このようなさらなる繰返し単位  $U^2$  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  $U^1$  (これは、第 2 の繰返し単位  $U^2$  とは異なり、互いに、相互に異なる)を含んでなる。

10

【0073】

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  $U^1$  および少なくとも 1 つのさらなる繰返し単位  $U^2$  を含んでなる。

【0074】

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

【0075】

前記第 1 の繰返し単位  $U^1$  は、式 (I) で表される。

【化 5】

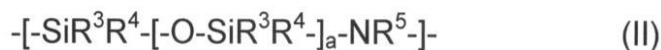


式中、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^5$  は、本明細書で定義されたとおりである。

【0076】

前記第 2 の繰返し単位  $U^2$  は、式 (II) で表される。

【化 6】



30

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。

【0077】

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

【0078】

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

【0079】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  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基からなる群から選択される。

【0080】

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。

【0081】

50



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。

【0082】

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。

【0083】

なおさら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。

【0084】

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。

【0085】

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。

【0086】

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。

【0087】

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。

【0088】

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。

【0089】

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。

【0090】

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。

【0091】

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いてもよいが、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もよい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 9 2 】

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。

## 【 0 0 9 3 】

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。

## 【 0 0 9 4 】

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、ベンズ[ 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C H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C H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

## 【 0 0 9 5 】

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。

## 【 0 0 9 6 】

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

## 【 0 0 9 7 】

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。

## 【 0 0 9 8 】

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。

## 【 0 0 9 9 】

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。

## 【 0 1 0 0 】

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。

30

## 【 0 1 0 1 】

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。

## 【 0 1 0 2 】

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

## 【 0 1 0 3 】

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。

## 【 0 1 0 4 】

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ゼン）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って特徴づけられる。

50

## 【0105】

表面修飾されたナノ粒子（これは、二酸化ジルコニウムを含まない）は、二酸化ジルコニウムを全く含まない表面修飾されたナノ粒子である。

## 【0106】

好ましくは、表面修飾されたナノ粒子（これは、二酸化ジルコニウムを含まない）は、表面修飾剤によってそれらの表面が修飾された無機粒子である。

## 【0107】

好ましい形態において、表面修飾されたナノ粒子（これは、二酸化ジルコニウムを含まない）は、 $M^2O$ 、 $M^3_2O_3$ 、 $M^{4a}O_2$ 、 $M^2M^{4b}O_3$ 、 $M^2S$ 、 $M^2SO_3$ 、 $M^2SO_4$ 、 $M^2_2SiO_4$ 、 $M^3N$ 、 $M^{4b}C$ 、 $M^{4b}SiO_4$ 、およびダイヤモンド（ここで、 $M^2$  は二価の金属元素であり、 $M^3$  は三価の金属元素であり、 $M^{4a}$  はZrを除く四価の金属元素であり、かつ $M^{4b}$  は四価の金属元素である）から選択される1以上の無機ナノ粒子を含む、表面修飾されたナノ粒子である。

10

## 【0108】

好ましくは、 $M^2$  が、Mg、Ca、Sr、Ba、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Cd、Hg、Sn、およびPbからなるリストから選択される二価の金属元素であり； $M^3$  が、Sc、Y、Lu、Cr、Mn、Fe、B、Al、およびGaからなるリストから選択される、三価の金属元素であり； $M^{4a}$  が、Ti、Hf、Si、Ge、およびSnからなるリストから選択されるZrを除く四価の金属元素であり；かつ $M^{4b}$  が、Ti、Zr、Hf、Si、Ge、およびSnからなるリストから選択される四価の金属元素である。

20

## 【0109】

より好ましくは、 $M^2$  が、Mg、Ca、Sr、Ba、Fe、ZnおよびPbからなるリストから選択される二価の金属元素であり； $M^3$  が、Fe、B、AlおよびGaからなるリストから選択される、三価の金属元素であり； $M^{4a}$  が、Ti、HfおよびSiからなるリストから選択されるZrを除く四価の金属元素であり；かつ $M^{4b}$  が、Ti、Zr、HfおよびSiからなるリストから選択される四価の金属元素である。

## 【0110】

最も好ましくは、 $M^2$  が、ZnおよびPbからなるリストから選択される二価の金属元素であり； $M^3$  が、FeおよびAlからなるリストから選択される、三価の金属元素であり； $M^{4a}$  が、TiおよびSiからなるリストから選択されるZrを除く四価の金属元素であり；かつ $M^{4b}$  が、Ti、Zr、およびSiからなるリストから選択される四価の金属元素である。

30

## 【0111】

本発明による配合物において使用される表面修飾されたナノ粒子の調製のための特に好ましい無機な粒子材料は、以下の表1に示される。表1に示される例は、例示の目的のみであり、限定として解釈されるべきではない。好適なナノ粒子材料は、例えば、窒化物、チタン酸塩、ダイヤモンド、酸化物、硫化物、亜硫酸塩、硫酸塩、ケイ酸塩、およびカーバイドである。

## 【表 1】

表 1:表面修飾されたナノ粒子の調製のための特に好ましい無機ナノ粒子材料、およびそれらの屈折率(RI).

無機ナノ粒子材料	屈折率 (RI)
窒化アルミニウム[AlN]	2.2
チタン酸バリウム[BaTiO <sub>3</sub> ]	2.4
ダイヤモンド[C]	2.4
酸化鉄[Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	2.9
硫化鉛[PbS]	3.9
シリコンカーバイド[SiC]	2.6
二酸化チタン(アナターゼ) [TiO <sub>2</sub> ]	2.5
二酸化チタン(ルチル) [TiO <sub>2</sub> ]	2.9

10

20

## 【0112】

一般に、均質な材料の屈折率 (RI) は、ベース材料よりも高い RI を有するナノ粒子の添加によって増加する。表面修飾されたナノ粒子が十分に小さく、ベース材料に均一に分散されている場合、ハイブリッド材料の RI は、両方の RI の平均となる。表 1 に示された無機ナノ粒子材料は、高屈折率を有し、ナノ粒子として使用可能であることが十分に知られている。

## 【0113】

30

ここで使用される無機ナノ粒子は、直径が < 100 nm、好ましくは 95 nm、より好ましくは 90 nm、さらにより好ましくは 85 nm、さらにより好ましくは 80 nm、さらにより好ましくは 75 nm、さらにより好ましくは 70 nm、さらにより好ましくは 65 nm、さらにより好ましくは 60 nm、さらにより好ましくは 55 nm、さらにより好ましくは 50 nm、さらにより好ましくは 45 nm、さらにより好ましくは 40 nm、さらにより好ましくは 35 nm、さらにより好ましくは 30 nm、さらにより好ましくは 25 nm、および最も好ましくは 20 nm である粒子である。

## 【0114】

40

ナノ粒子の直径が > 100 nm である場合、配合物是不透明になるか、または濁る。よって、表 1 の無機ナノ粒子材料の直径は、それから調製された表面修飾されたナノ粒子の直径が < 100 nm、好ましくは 95 nm、より好ましくは 90 nm、さらにより好ましくは 85 nm、さらにより好ましくは 80 nm、さらにより好ましくは 75 nm、さらにより好ましくは 70 nm、さらにより好ましくは 65 nm、さらにより好ましくは 60 nm、さらにより好ましくは 55 nm、さらにより好ましくは 50 nm、さらにより好ましくは 45 nm、さらにより好ましくは 40 nm、さらにより好ましくは 35 nm、さらにより好ましくは 30 nm、さらにより好ましくは 25 nm、および最も好ましくは 20 nm になることが好ましい。

## 【0115】

好ましくは、表面修飾されたナノ粒子の調製のために使用される無機な粒子の RI が

50

2である。

【0116】

好ましくは、本発明による配合物に使用される表面修飾されたナノ粒子が、表面修飾剤、より好ましくは有機表面修飾剤によって、その表面が修飾される。このような表面修飾剤は、無機ナノ粒子材料の表面を覆う、表面コーティング、好ましくは有機表面コーティングを提供する。このような表面修飾されたナノ粒子は、シロキサザンポリマー配合物において、均質な分散調製を可能にする。表面修飾は、凝集または析出することなく、シロキサザンポリマーとの反応または凝集を避け、有機溶媒中で安定にナノ粒子を分散させるために必要である。

【0117】

好ましくは、ナノ粒子の表面は、アルキル-アルコキシシラン、アルケニル-アルコキシシラン、またはアリール-アルコキシシランから選択される表面修飾剤で修飾される。このようなアルキル-アルコキシシラン、アルケニル-アルコキシシラン、またはアリール-アルコキシシランは、無機ナノ粒子材料の表面の結合サイトと反応し、無機ナノ粒子材料の表面の結合サイトに共有結合を形成する。

【0118】

特に好ましくは、アルキル-アルコキシシラン、アルケニル-アルコキシシランおよびアリール-アルコキシシランは、 $R Si(OR')_3$ 、 $R_2 Si(OR')_2$ または $R_3 Si(OR')_1$ で表され、ここで、RおよびR'は、出現毎に同一または異なっているもよく、水素、1~20の炭素原子を有する直鎖アルキル基、2~20の炭素原子を有する直鎖アルケニル基、3~20の炭素原子を有する、分岐の、アルキルもしくはアルケニル基、3~20の炭素原子を有する、環状の、アルキルもしくはアルケニル基、および4~6の炭素原子を有する、アリールもしくはヘテロアリール基(ここで、1以上の水素原子は所望によりFによって置き換えられていてもよい)からなる群から独立に選択される。

【0119】

より好ましくは、Rは、出現毎に独立に、水素、メチル、エチル、1-プロピル、2-プロピル、n-ブチル、イソ-ブチル、sec-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、3-メチルブタ-2-イル、2-メチルブタ-2-イル、2,2-ジメチルプロピル、n-ヘキシル、2-ヘキシル、3-ヘキシル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、2-メチルペンタ-2-イル、3-メチルペンタ-2-イル、2-メチルペンタ-3-イル、3-メチルペンタ-3-イル、2-エチルブチル、3-エチルブチル、2,3-ジメチルブチル、2,3-ジメチルブタ-2-イル、2,2-ジメチルブチル、n-ヘブチル、n-オクチル、イソ-オクチル、n-ノニル、およびn-デシル、n-ドデシル、n-ヘキサデシル、n-オクタデシル、ビニル、アリル、1-ブテニル、1-ペンテニル、1-ヘキセニル、1-ヘプテニル、1-オクテニル、およびフェニルからなる群から選択され；およびR'は、出現毎に独立に、メチルおよびエチルからなる群から選択される。

【0120】

特に好ましくは、アルキル-アルコキシシランは、例えば、メチル-トリメトキシシラン、メチル-トリエトキシシラン、トリメチル-メトキシシラン、トリメチル-エトキシシラン、エチル-トリメトキシシラン、エチル-トリエトキシシラン、トリエチル-メトキシシラン、トリエチル-エトキシシラン、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、トリプロピル-メトキシシラン、トリプロピル-エトキシシラン、n-ヘキシル-トリメトキシシランおよびn-ヘキシル-トリエトキシシランである。

【0121】

特に好ましくは、アルケニル-アルコキシシランは、例えば、ビニル-トリメトキシシラン、ビニル-トリエトキシシラン、トリビニル-メトキシシラン、トリビニル-エトキシシラン、アリル-トリメトキシシラン、アリル-トリエトキシシラン、トリアリル-メトキシシランおよびトリアリル-エトキシシランである。

## 【0122】

特に好ましくは、アリアル - アルコキシシランは、例えば、フェニル - トリメトキシシランおよびフェニル - トリエトキシシランである。

## 【0123】

アルキル - アルコキシシラン、アルケニル - アルコキシシランおよび / またはフェニル - アルコキシシランのナノ粒子の表面を修飾するための、よく知られた技術は、例えばUS 2008 / 0317794 A1、US 2005 / 0154124 A1およびJ. Mater. Chem.、2009、19、2884 - 2901に開示される。典型的には、短および長鎖のシランの混合物が、ナノ粒子の表面全体を覆うため、そして、長いアルキル鎖の相互反発による凝集を避けるために、使用される。

10

## 【0124】

有利なことに、ナノ粒子は、分散状態で直接使用される。ナノ粒子が固体としてのみ使用可能な場合に、それらは、まず、水またはその他の好適な溶媒（これは、非極性または非プロトン溶媒、好ましくは有機溶媒、であってよい）に分散させる必要がある。

## 【0125】

ナノ粒子分散のための好適な有機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（ここで、溶媒中の1以上の水素原子が所望により塩素またはフッ素原子によって置換されていてもよい）からなる群から選択されてもよい。

## 【0126】

20

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 - 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。

## 【0127】

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。

30

## 【0128】

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。

## 【0129】

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 - ブチロラクトンおよび - または - バレロラクトンのような環状エステルである。

40

## 【0130】

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。

## 【0131】

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

50

ット（例えば商品名Shellisol（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。

【0132】

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。

【0133】

上記のように、表面修飾されたナノ粒子は、水また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、その他の好適な溶媒中で、分散して使用されることが有利である。

10

【0134】

それゆえ、好ましくは、本発明の配合物は、1以上の好適な溶媒をさらに含む。表面修飾されたナノ粒子を含んでなる前記配合物に含まれた好適な溶媒は、前記配合物がそれらに十分な溶解性を有することに、特に限定されない。好ましくは、前記好適な溶媒は、非極性もしくは極性、好ましくは有機溶媒であってよい。

【0135】

配合物のための公的な有機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（ここで、溶媒中の1以上の水素原子は、所望により塩素またはフッ素原子によって置換されていてもよい）からなる群から選択されてよい。

20

【0136】

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-ペ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。

【0137】

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。

30

【0138】

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。

【0139】

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-ブチロラクトンおよび-または-バレロラクトンのような環状エステルである。

40

【0140】

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-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。

【0141】

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（

50

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。

【0142】

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。

【0143】

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。

10

【0144】

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ナノ粒子の総含有量は、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、5～99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、ステンシル印刷、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。

【0145】

例えば、ディスペンシングが使用される場合、ポリマーおよび表面修飾されたナノ粒子の総含有量は、70～99.9重量%、より好ましくは90～99.9重量%の範囲であることが好ましい。

20

【0146】

例えば、スクリーン印刷またはステンシル印刷が使用される場合に、ポリマーおよび表面修飾されたナノ粒子の総含有量は、50～99.9重量%、より好ましくは70～99.9重量%の範囲であることが好ましい。

【0147】

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ナノ粒子の総含有量は、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。

【0148】

例えば、スロット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ナノ粒子の総含有量は、50～99.9重量%、より好ましくは70～99重量%の範囲であることが好ましい。

30

【0149】

例えば、スピ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ナノ粒子の総含有量は、5～90重量%、より好ましくは20～80重量%の範囲であることが好ましい。

【0150】

例えば、インクジェット印刷が使用される場合に、ポリマーおよび表面修飾されたナノ粒子の総含有量は、5～99重量%、より好ましくは20～95重量%であることが好ましい。

40

【0151】

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である溶媒A)および沸点>90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。

【0152】

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U<sup>1</sup>および第2の繰り返し単位U<sup>2</sup>を含むポリマーが、表面修飾されたナノ粒子（ここで、表面修飾されたナノ粒子は二酸化ジルコニウムを含まない）の分散体と混合される。前記分散体にお

50



いて、表面修飾されたナノ粒子は、水または上記のその他の好適な溶媒である液体に分散されている。

【0153】

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、表面修飾されたナノ粒子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。

【0154】

ポリマーの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（ここで、溶媒中の1以上の水素原子が所望により塩素またはフッ素原子によって置換されていてもよい）からなる群から選択されてもよい。

10

【0155】

エーテルの好ましい例は、メチル - t e r t - 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 - 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。

20

【0156】

環状エーテルの好ましい例は、テトラヒドロフラン（T H F）、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。

【0157】

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。

【0158】

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、t e r t - 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 - ブチロラクトンおよび - または - バレロラクトンのような環状エステルである。

30

【0159】

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（P G M E A）、ブチルグリコ - 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。

【0160】

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S h e l l s o l（商標名）およびI s o p a r（商標名）として入手可能）として知られる）である。

40

【0161】

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。

【0162】

50

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、表面修飾されたナノ粒子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。

【0163】

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。

10

【0164】

好ましい形態において、表面修飾されたナノ粒子の分散体が、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、表面修飾されたナノ粒子の分散体に加えられ、そして混合されてもよい。

【0165】

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、昇温で調製されていてもよい。

【0166】

20

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。

【0167】

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。

【0168】

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。

【0169】

30

代替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。

【0170】

代替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。

【0171】

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。

40

【0172】

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。

【0173】

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

50

$i, 0 \leq j, 0 \leq k$ 、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。

【0174】

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。

【0175】

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。

【0176】

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。

【0177】

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。

【0178】

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。

【0179】

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。

【0180】

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、およびこれらのいずれかの任意の組み合わせからなる群から選択される、原子またはイオンである、いわゆる活性剤の使用によって形成されていてもよい。好適な希土類元素の例は、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb および Lu からなる群から選択されてもよい。好適な遷移金属元素の例は、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Au および Zn からなる群から選択されてもよい。好適な主族元素の例は、Na、Tl、Sn、Sb および Bi からなる群から選択されてもよい。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。

【0181】

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

10

20

30

40

50

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をドープした $(Gd, Y)_3(Al, Ga)_5O_{12}$ ;またはY、Gd、LaおよびLuからなる群から選択されるMをドープした、 $Th_{3-x}M_xO_{12}:Ce(TAG)$ ;または $Sr_{2-x-y}Ba_xCa_ySiO_4:Eu$ を含んでなるか、またはこれらをベースとしている。

#### 【0182】

緑色蛍光体の例は、 $SrGa_2S_4:Eu$ ;  $Sr_{2-y}Ba_ySiO_4:Eu$ および/または $SrSi_2O_2N_2:Eu$ からなる群から選択されてもよい。

#### 【0183】

LEDのコンバーター層中のコンバーターとして採用される蛍光体は、例えば： $Ba_2SiO_4:Eu^{2+}$ 、 $BaSi_2O_5:Pb^{2+}$ 、 $Ba_xSr_{1-x}F_2:Eu^{2+}$ 、 $BaSrMgSi_2O_7:Eu^{2+}$ 、 $BaTiP_2O_7$ 、 $(Ba, Ti)_2P_2O_7:Ti$ 、 $Ba_3WO_6:U$ 、 $BaY_2F_8:Er^{3+}$ 、 $Yb^{3+}$ 、 $Be_2SiO_4:Mn^{2+}$ 、 $Bi_4Ge_3O_{12}$ 、 $CaAl_2O_4:Ce^{3+}$ 、 $CaLa_4O_7:Ce^{3+}$ 、 $CaAl_2O_4:Eu^{2+}$ 、 $CaAl_2O_4:Mn^{2+}$ 、 $CaAl_4O_7:Pb^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $CaAl_2O_4:Tb^{3+}$ 、 $Ca_3Al_2Si_3O_{12}:Ce^{3+}$ 、 $Ca_3Al_2Si_3O_{12}:Eu^{2+}$ 、 $Ca_2B_5O_9Br:Eu^{2+}$ 、 $Ca_2B_5O_9Cl:Eu^{2+}$ 、 $Ca_2B_5O_9Cl:Pb^{2+}$ 、 $CaB_2O_4:Mn^{2+}$ 、 $Ca_2B_2O_5:Mn^{2+}$ 、 $CaB_2O_4:Pb^{2+}$ 、 $CaB_2P_2O_9:Eu^{2+}$ 、 $Ca_5B_2SiO_{10}:Eu^{3+}$ 、 $Ca_{0.5}Ba_{0.5}Al_{12}O_{19}:Ce^{3+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Ca_2Ba_3(PO_4)_3Cl:Eu^{2+}$ 、 $CaBr_2:Eu^{2+}$  in  $SiO_2$ 、 $CaCl_2:Eu^{2+}$  in  $SiO_2$ 、 $CaCl_2:Eu^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$  in  $SiO_2$ 、 $CaF_2:Ce^{3+}$ 、 $CaF_2:Ce^{3+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $CaF_2:Ce^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$ 、 $CaF_2:Eu^{2+}$ 、 $CaF_2:Mn^{2+}$ 、 $CaF_2:U$ 、 $CaGa_2O_4:Mn^{2+}$ 、 $CaGa_4O_7:Mn^{2+}$ 、 $CaGa_2S_4:Ce^{3+}$ 、 $CaGa_2S_4:Eu^{2+}$ 、 $CaGa_2S_4:Mn^{2+}$ 、 $CaGa_2S_4:Pb^{2+}$ 、 $CaGeO_3:Mn^{2+}$ 、 $CaI_2:Eu^{2+}$  in  $SiO_2$ 、 $CaI_2:Eu^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$  in  $SiO_2$ 、 $CaLaBO_4:Eu^{3+}$ 、 $CaLaB_3O_7:Ce^{3+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Ca_2La_2BO_{6.5}:Pb^{2+}$ 、 $Ca_2MgSi_2O_7$ 、 $Ca_2MgSi_2O_7:Ce^{3+}$ 、 $CaMgSi_2O_6:Eu^{2+}$ 、 $Ca_3MgSi_2O_8:Eu^{2+}$ 、 $Ca_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $CaMoO_4$ 、 $CaMoO_4:Eu^{3+}$ 、 $CaO:Bi^{3+}$ 、 $CaO:Cd^{2+}$ 、 $CaO:Cu^{+}$ 、 $CaO:Eu^{3+}$ 、 $CaO:Eu^{3+}$ 、 $Na^{+}$ 、 $CaO:Mn^{2+}$ 、 $CaO:Pb^{2+}$ 、 $CaO:Sb^{3+}$ 、 $CaO:Sm^{3+}$ 、 $CaO:Tb^{3+}$ 、 $CaO:Tl$ 、 $CaO:Zn^{2+}$ 、 $Ca_2P_2O_7:Ce^{3+}$ 、 $-Ca_3(PO_4)_2:Ce^{3+}$ 、 $-Ca_3(PO_4)_2:Ce^{3+}$ 、 $Ca_5(PO_4)_3Cl:Eu^{2+}$ 、 $Ca_5(PO_4)_3Cl:Mn^{2+}$ 、 $Ca_5(PO_4)_3Cl:Sb^{3+}$ 、 $Ca_5(PO_4)_3Cl:Sn^{2+}$ 、 $-Ca_3(PO_4)_2:Eu^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Ca_5(PO_4)_3F:Mn^{2+}$ 、 $Ca_5(PO_4)_3F:Sb^{3+}$ 、 $Ca_5(PO_4)_3F:Sn^{2+}$ 、 $-Ca_3(PO_4)_2:Eu^{2+}$ 、 $-Ca_3(PO_4)_2:Eu^{2+}$ 、 $Ca_2P_2O_7:Eu^{2+}$ 、 $Ca_2P_2O_7:Eu^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $CaP_2O_6:Mn^{2+}$ 、 $-Ca_3(PO_4)_2:Pb^{2+}$ 、 $-Ca_3(PO_4)_2:Sn^{2+}$ 、 $-Ca_3(PO_4)_2:Sn^{2+}$ 、 $-Ca_2P_2O_7:Sn$ 、 $Mn$ 、 $-Ca_3(PO_4)_2:Tr$ 、 $CaS:Bi^{3+}$ 、 $CaS:Bi^{3+}$ 、 $Na$ 、 $CaS:Ce^{3+}$ 、 $CaS:Eu^{2+}$ 、 $CaS:Cu^{+}$ 、 $Na^{+}$ 、 $CaS:La^{3+}$ 、 $CaS:Mn^{2+}$ 、 $CaSO_4:Bi$ 、 $CaSO_4:Ce^{3+}$ 、 $CaSO_4:Ce^{3+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $CaSO_4:Eu^{2+}$ 、 $CaSO_4:Eu^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $CaSO_4:Pb^{2+}$ 、 $CaS:Pb^{2+}$ 、 $CaS:Pb^{2+}$ 、 $Cl$ 、 $CaS:Pb^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $CaS:Pr^{3+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Cl$ 、 $CaS:Sb^{3+}$ 、 $CaS:Sb^{3+}$ 、 $Na$ 、 $CaS:Sm^{3+}$ 、 $CaS:Sn^{2+}$ 、 $CaS:Sn^{2+}$ 、 $F$ 、 $CaS:Tb^{3+}$ 、 $CaS:Tb^{3+}$ 、 $Cl$ 、 $CaS:Y^{3+}$ 、 $CaS:Yb^{2+}$ 、 $CaS:Yb^{2+}$ 、 $Cl$ 、 $C$

10

20

30

40

50

$a\text{SiO}_3 : \text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2 : \text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{CaSiO}_3 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{CaSiO}_3 : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{CaSiO}_3 : \text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{CaSiO}_3 : \text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{CaSiO}_3 : \text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{CaSr}_2(\text{PO}_4)_2 : \text{Bi}^{3+}$ 、 $-(\text{Ca}, \text{Sr})_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Sn}^{2+}\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{Al}_0.1\text{O}_3 : \text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{CaTiO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{CaTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ 、 $\text{CaWO}_4$ 、 $\text{CaWO}_4 : \text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{CaWO}_4 : \text{W}$ 、 $\text{Ca}_3\text{WO}_6 : \text{U}$ 、 $\text{CaYAlO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{CaYBO}_4 : \text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{CaYBO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{CaYB}_0.8\text{O}_3.7 : \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{CaY}_2\text{ZrO}_6 : \text{Eu}^{3+}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Zn}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Sn}$ 、 $\text{CeF}_3$ 、 $(\text{Ce}, \text{Mg})\text{BaAl}_{11}\text{O}_{18} : \text{Ce}$ 、 $(\text{Ce}, \text{Mg})\text{SrAl}_{11}\text{O}_{18} : \text{Ce}$ 、 $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19} : \text{Ce} : \text{Tb}$ 、 $\text{Cd}_2\text{B}$   
 $\text{O}_{11} : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{CdS} : \text{Ag}^+$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{CdS} : \text{In}$ 、 $\text{CdS} : \text{In}$ 、 $\text{CdS} : \text{In}$ 、 $\text{Te}$ 、 $\text{CdS} : \text{Te}$ 、 $\text{CdWO}_4$ 、 $\text{CsF}$ 、 $\text{CsI}$ 、 $\text{CsI} : \text{Na}^+$ 、 $\text{CsI} : \text{Tl}$ 、 $(\text{ErCl}_3)_0.25(\text{BaCl}_2)_0.75$ 、 $\text{GaN} : \text{Zn}$ 、 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12} : \text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12} : \text{Cr}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{GdNbO}_4 : \text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{SPr}^{3+}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Pr}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{F}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Gd}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{KAl}_{11}\text{O}_{17} : \text{Tl}^+$ 、 $\text{KGa}_{11}\text{O}_{17} : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} : \text{Eu}$ 、 $\text{KMgF}_3 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{KMgF}_3 : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{K}_2\text{SiF}_6 : \text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{LaAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12} : \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{LaAlB}_2\text{O}_6 : \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{LaAlO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{LaAlO}_3 : \text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{LaAsO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{LaBr}_3 : \text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{LaBO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 、 $(\text{La}, \text{Ce}, \text{Tb})\text{PO}_4 : \text{Ce} : \text{Tb}$ 、 $\text{LaCl}_3 : \text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{LaOBr} : \text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{LaOBr} : \text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{LaOCl} : \text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{LaOCl} : \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{LaOF} : \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{LaPO}_4 : \text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{LaPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{LaSiO}_3\text{Cl} : \text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{LaSiO}_3\text{Cl} : \text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{LaVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12} : \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{LiAlF}_4 : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{LiAl}_5\text{O}_8 : \text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{LiAlO}_2 : \text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{LiAlO}_2 : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{LiAl}_5\text{O}_8 : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Li}_2\text{CaP}_2\text{O}_7 : \text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{LiCeBa}_4\text{Si}_4\text{O}_{14} : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{LiCeSrBa}_3\text{Si}_4\text{O}_{14} : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{LiInO}_2 : \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{LiInO}_2 : \text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{LiLaO}_2 : \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{LuAlO}_3 : \text{Ce}^{3+}$ 、 $(\text{Lu}, \text{Gd})_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Lu}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7 : \text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{LuTaO}_4 : \text{Nb}^{5+}$ 、 $\text{Lu}_{1-x}\text{Y}_x\text{AlO}_3 : \text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{MgSrAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Ce}$ 、 $\text{MgB}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{MgBa}_2(\text{PO}_4)_2 : \text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{MgBa}_2(\text{PO}_4)_2 : \text{U}$ 、 $\text{MgBaP}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{MgBaP}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{MgBa}_3\text{Si}_2\text{O}_8 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{MgBa}(\text{SO}_4)_2 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Mg}_3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_4 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{MgCaP}_2\text{O}_7 : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_3 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_3 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{MgCeAl}_{11}\text{O}_{19} : \text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Mg}_4(\text{F})\text{GeO}_6 : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}_4(\text{F})(\text{Ge}, \text{Sn})\text{O}_6 : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{MgF}_2 : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{MgGa}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}_8\text{Ge}_2\text{O}_{11}\text{F}_2 : \text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{MgS} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{MgSiO}_3 : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}_3\text{SiO}_3\text{F}_4 : \text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{MgSO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{MgSO}_4 : \text{Pb}^{2+}$ 、 $(\text{Mg}, \text{Sr})\text{Ba}_2\text{Si}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{MgSrP}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{MgSr}_5(\text{PO}_4)_4 : \text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{MgSr}_3\text{Si}_2\text{O}_8 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Sr}(\text{SO}_4)_3 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 : \text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{MgWO}_4$ 、 $\text{MgYBO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 : \text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{NaI} : \text{Tl}$ 、 $\text{Na}_{1.23}\text{K}_{0.42}\text{Eu}_{0.12}\text{TiSi}_5\text{O}_{13} \cdot x\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Na}_{1.29}\text{K}_{0.46}\text{Er}_{0.08}\text{TiSi}_4\text{O}_{11} : \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10} : \text{Tb}$ 、 $\text{Na}(\text{Mg}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2 : \text{Mn}$ 、 $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{NaYO}_2 : \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{P46}(70\%) + \text{P47}(30\%)$ 、 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} : \text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrAl}_4\text{O}_7 : \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$

$9 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrAl}_2\text{S}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrB}_4\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrB}_4\text{O}_7 : \text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{SrB}_4\text{O}_7 : \text{Pb}^{2+}$ 、  
 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{SrB}_8\text{O}_{13} : \text{Sm}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{Cl}_z\text{Al}_2\text{O}_4 - z/2 : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{SrBaSiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}(\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})_2 : \text{Eu}^{2+}$  in  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SrCl}_2 : \text{Eu}^{2+}$  in  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3 : \text{Eu}$ 、  
 $\text{Sr}_w\text{F}_x\text{B}_4\text{O}_6.5 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_w\text{F}_x\text{B}_y\text{O}_z : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sm}^{2+}$ 、 $\text{SrF}_2 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrGa}_1\text{O}_{19} : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4 : \text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4 : \text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{SrIn}_2\text{O}_4 : \text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、  
 $(\text{Sr}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Sn}$ 、 $\text{SrMgSi}_2\text{O}_6 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrMoO}_4 : \text{U}$ 、 $\text{SrO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{2+}$ 、  
 $\text{Cl}$ 、 $-\text{SrO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Pb}^{2+}$ 、 $-\text{SrO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $-\text{SrO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Sm}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_6\text{P}_5\text{BO}_{20} : \text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}^{2+}$ 、  
 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 、  
 $-\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} : \text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} : \text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} : \text{Sn}^{2+}$ 、  
 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Sn}^{2+}$ 、 $-\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Sn}^{2+}$ 、 $-\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}(\text{Al})$ 、 $\text{SrS} : \text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{SrS} : \text{Eu}^{2+}$ 、  
 $\text{SrS} : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{SrS} : \text{Cu}^+$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{SrSO}_4 : \text{Bi}$ 、 $\text{SrSO}_4 : \text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{SrSO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrSO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 、  
 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_5\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_6 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、  
 $\text{Sr}_3\text{WO}_6 : \text{U}$ 、 $\text{SrY}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{ThO}_2 : \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{ThO}_2 : \text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{ThO}_2 : \text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12} : \text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$ 、  
 $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12} : \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12} : \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、  
 $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12} : \text{Th}^{4+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{YAlO}_3 : \text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Cr}^{3+}$ 、  
 $\text{YAlO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9 : \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{YAlO}_3 : \text{Sm}^{3+}$ 、  
 $\text{YAlO}_3 : \text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{YAsO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{YBO}_3 : \text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{YBO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 、  
 $\text{YF}_3 : \text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{YF}_3 : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{YF}_3 : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Th}^{4+}$ 、 $\text{YF}_3 : \text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$ 、 $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3 : \text{Eu}$ 、  
 $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3 : \text{Tb}$ 、 $(\text{Y}, \text{Gd})_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Y}_1.34\text{Gd}_{0.60}\text{O}_3(\text{Eu}, \text{Pr})$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{YOBBr} : \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Ce}$ 、  
 $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}(\text{YOE})$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{YOCr} : \text{Ce}^{3+}$ 、  
 $\text{YOCr} : \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{YOF} : \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{YOF} : \text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Ho}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Tb}^{3+}$ 、  
 $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{YPO}_4 : \text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{YPO}_4 : \text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{YPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 、  
 $\text{YPO}_4 : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Th}^{4+}$ 、 $\text{YPO}_4 : \text{V}^{5+}$ 、 $\text{Y}(\text{P}, \text{V})\text{O}_4 : \text{Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{YTao}_4$ 、 $\text{YTao}_4 : \text{Nb}^{5+}$ 、 $\text{YVO}_4 : \text{Dy}^{3+}$ 、  
 $\text{YVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{ZnB}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{ZnBa}_2\text{S}_3 : \text{Mn}^{2+}$ 、  
 $(\text{Zn}, \text{Be})_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Zn}_{0.4}\text{Cd}_{0.6}\text{S} : \text{Ag}$ 、 $\text{Zn}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S} : \text{Ag}$ 、 $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S} : \text{Ag}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S} : \text{Cu}$ 、  
 $\text{ZnF}_2 : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ 、 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{ZnGa}_2\text{S}_4 : \text{Mn}^{2+}$ 、  
 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4 : \text{Mn}^{2+}$ 、 $(\text{Zn}, \text{Mg})\text{F}_2 : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{ZnMg}_2(\text{PO}_4)_2 : \text{Mn}^{2+}$ 、  
 $(\text{Zn}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{ZnO} : \text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$ 、 $\text{ZnO} : \text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{ZnO} : \text{Ga}^{3+}$ 、  
 $\text{ZnO} : \text{Ga}$ 、 $\text{ZnO} - \text{CdO} : \text{Ga}$ 、 $\text{ZnO} : \text{S}$ 、 $\text{ZnO} : \text{Se}$ 、 $\text{ZnO} : \text{Zn}$ 、 $\text{ZnS} : \text{Ag}^+$ 、  
 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{ZnS} : \text{Ag}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{ZnS} : \text{Ag}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{ZnS} : \text{Au}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{ZnS} - \text{CdS}(25 - 75)$ 、  
 $\text{ZnS} - \text{CdS}(50 - 50)$ 、 $\text{ZnS} - \text{CdS}(75 - 25)$ 、 $\text{Z}$

10

20

30

40

50

$\text{ZnS} - \text{CdS} : \text{Ag}, \text{Br}, \text{Ni}$ 、 $\text{ZnS} - \text{CdS} : \text{Ag}^+, \text{Cl}^-$ 、 $\text{ZnS} - \text{CdS} : \text{Cu}, \text{Br}$ 、 $\text{ZnS} - \text{CdS} : \text{Cu}, \text{I}$ 、 $\text{ZnS} : \text{Cl}^-$ 、 $\text{ZnS} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{ZnS} : \text{Cu}$ 、 $\text{ZnS} : \text{Cu}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{ZnS} : \text{Cu}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{ZnS} : \text{Cu}, \text{Sn}$ 、 $\text{ZnS} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{ZnS} : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{ZnS} : \text{Mn}, \text{Cu}$ 、 $\text{ZnS} : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Te}^{2+}$ 、 $\text{ZnS} : \text{P}$ 、 $\text{ZnS} : \text{P}^{3-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{ZnS} : \text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{ZnS} : \text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{ZnS} : \text{Pb}, \text{Cu}$ 、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{As}^{5+}$ 、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{ZnS} : \text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{ZnS} : \text{Sn}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{ZnS} : \text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{ZnS} : \text{Te}, \text{Mn}$ 、 $\text{ZnS} - \text{ZnTe} : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{ZnSe} : \text{Cu}^+$ 、 $\text{Cl}$  および / または  $\text{ZnWO}_4$  である。

10

## 【0184】

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。

## 【0185】

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。

## 【0186】

20

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。

## 【0187】

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。

30

## 【0188】

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。

## 【0189】

さらに好ましくは、配合物が、工程(a)の層として、膜厚1 $\mu\text{m}$ ～1cm、より好ましくは10 $\mu\text{m}$ ～1mmで、LEDに適用される。好ましい形態において、配合物は、1 $\mu\text{m}$ ～200 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは5 $\mu\text{m}$ ～150 $\mu\text{m}$ 、最も好ましくは10 $\mu\text{m}$ ～100 $\mu\text{m}$ の膜厚を有する薄膜として適用される。代替の好ましい形態において、配合物は、200 $\mu\text{m}$ ～1cm、より好ましくは200 $\mu\text{m}$ ～5mmおよび最も好ましくは200 $\mu\text{m}$ ～1mmの膜厚を有する厚膜として適用される。

40

## 【0190】

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。

## 【0191】

ディスペンシングの場合、高含有率のポリマーおよび表面修飾されたナノ粒子の配合物が使用される。スクリーン印刷の場合、ある程度高粘度の配合物が必要である。粘度は、ポリマーの分子量を制御することによって、または少量の溶媒を加えることによって、調

50

整されうる。

【0192】

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、3<sup>rd</sup> Edition (2007)、John Wiley & Sons、Inc.）。

【0193】

例えば、ディスペンスが用いられる場合、ポリマー、表面修飾されたナノ粒子およびコンバーターの総含有量は、70 ~ 99.9重量%、より好ましくは90 ~ 99.9重量%の範囲であることが好ましい。典型的なディスペンシングのための溶液は、10 ~ 35重量%ポリマー、25 ~ 40重量%表面修飾されたナノ粒子、30 ~ 50重量%コンバーター、< 1重量%溶媒および< 1重量%他の添加剤を含み、ディスペンシ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。

【0194】

例えば、スクリーン印刷またはステンシル印刷が使用される場合、ポリマー、表面修飾されたナノ粒子およびコンバーターの総含有量が、50 ~ 99.9重量%、より好ましくは70 ~ 99.9重量%の範囲であることが好ましい。典型的なスクリーン印刷またはステンシル印刷のための溶液は、10 ~ 15重量%ポリマー、20 ~ 30重量%表面修飾されたナノ粒子、40 ~ 60重量%コンバーター、10 ~ 15重量%溶媒および< 1重量%他の添加剤を含み、スクリーン印刷またはステンシル印刷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。

【0195】

例えば、スプレーコーティングが使用される場合、ポリマー、表面修飾されたナノ粒子およびコンバーターの総含有量が、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。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%表面修飾されたナノ粒子、6 ~ 20重量%コンバーター、70 ~ 90重量%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。

【0196】

例えば、スロットコーティングが使用される場合、ポリマー、表面修飾されたナノ粒子およびコンバーターの総含有量が、50 ~ 99.9重量%、より好ましくは70 ~ 99重量%の範囲にあることが好ましい。典型的なスロットコーティングのための溶液は、10 ~ 15重量%ポリマー、20 ~ 30重量%表面修飾されたナノ粒子、40 ~ 60重量%コンバーター、5 ~ 15重量%溶媒および< 1重量%他の添加剤を含み、スロットコーティング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。

【0197】

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。

【0198】

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

10

20

30

40

50



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。

【0199】

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。

10

【0200】

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。

【0201】

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。

【0202】

代替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。

20

【0203】

代替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。

【0204】

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。

【0205】

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。

30

【0206】

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。

【0207】

さらに、US2014/036903A1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。

40

【0208】

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。

50

## 【0209】

## 試験方法

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2×KS-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。

## 【0210】

粘度は、ブルックフィールドコン型スピンドル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。

10

## 【0211】

## 実施例

表2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】



## 【表2】

表2: ポリマー1～7の組成

20

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

<sup>(1)</sup> ランダムコポリマー    <sup>(2)</sup> ブロックコポリマー

30

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。

40

## 【0212】

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、ジクロロ-ジメチルシリコーンはABC Rからである。

## 【0213】

一般的手順：4Lの圧力容器に、1500gの液体アンモニアが、0で3bar～5barの圧力で、投入された。表3に示される850g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

50

、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。ろ過後、無色の粘性の油分が残った。

【表 3】

表 3: 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	250 g $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{H})\text{CH}_3$ , 600 g $\text{Cl}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{Cl}$
ポリマー 4	347 g $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{H})\text{CH}_3$ , 194 g $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ , 307 g $\text{Cl}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{Cl}$
ポリマー 5	88 g $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{H})\text{CH}_3$ , 662 g $\text{Cl}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{Cl}$
ポリマー 7	163 g $\text{Cl}_2\text{SiH}_2$ , 185 g $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{H})\text{CH}_3$ , 498 g $\text{Cl}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{Cl}$

10

【0214】

ポリマー 3 および 6 の調製（ブロックコポリマー）

20

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、 - ジクロロ - ジメチルシリコーンは ABCR からである。

【0215】

一般的手順：2 L のフラスコに、窒素雰囲気下、1000 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 4 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。塩化アンモニウムが析出が観察された。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。

30

【表 4】

表 4: 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	20.6 g $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{H})\text{CH}_3$ , 24.9 g $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ , 5.8 g $\text{HO}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_5-\text{H}$
ポリマー 6	26.2 g $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{H})\text{CH}_3$ , 15.4 g $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ , 16.8 g $\text{HO}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{45}-\text{H}$

40

【0216】

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 . 4 5 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。

【0217】

有機溶媒中の表面修飾されたナノ粒子の分散体は、以下の一般的手順を用いて調製され

50

た。

【0218】

以下の原料が使用された：水ベースの20重量%  $\text{TiO}_2$  分散体はSigma-Aldrichから入手可能、固体  $\text{BaTiO}_3$  ナノ粒子はUS Research Nanomaterials Inc. から入手可能、および固体  $\text{AlN}$  ナノ粒子はSkySpring Nanomaterials Inc. から入手可能。

【0219】

ナノ粒子が固体として入手可能である場合、それらは、5重量%の濃度で、1：3水/イソプロパノール混合物に、超音波処理によって分散された。ナノ粒子が水ベースの分散体として入手可能である場合、溶媒はイソプロパノール：水の比が $>75:25$ となるように、蒸留によって、イソプロパノールに部分的に変更される。ナノ粒子がアルコールベースで入手可能である場合、材料はそのまま用いられた。ナノ粒子分散体の固形分比は希釈または溶媒の一部を蒸留することによって、20重量%に調整された。100gの20重量%に、7gの水が加えられ、温度は60℃に上げられた。60℃で、1.5gトリメチル-メトキシシランおよび3.0gのn-ヘキシル-トリメトキシシランの混合物が、継続的に、4時間にあたり加えられた。混合物は、さらに4時間60℃で攪拌された。そして、50gのPGMEAが加えられ、分散体は50℃、圧力 $<40\text{ mbar}$ で、蒸留によって100gに濃縮された。さらに150gのPGMEAが加えられ、分散体は50℃、圧力 $<40\text{ mbar}$ で、蒸留によって再度100gに濃縮された。最後に、PGMEA中の、100gの約23%濃縮された表面被覆されたナノ粒子分散体を得られた。分散体の外観は、粒子サイズによって、透明～乳白色である。

【0220】

分散体1：PGMEA中、20重量%  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子分散体

分散体2：PGMEA中、20重量%  $\text{BaTiO}_3$  ナノ粒子分散体

分散体3：PGMEA中、20重量%  $\text{AlN}$  ナノ粒子分散体

【0221】

以下において、封止材料のための配合物が、シロキサザンポリマーと、表面修飾されたナノ粒子分散体を混合させることによって調製された。封止材料の屈折率は、配合物を3インチSiウェハに1 $\mu\text{m}$ の膜厚でスピンコーティングし、ホットプレート上でその膜を150℃で4時間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5は、ポリマーおよび表面修飾されたナノ粒子のそれぞれの重量比を示す。

【表5】

表5:封止材料の配合物および屈折率。

配合物	屈折率 at 25°C および 594 nm
A: ポリマー1 + 分散体1 重量比 1:1.5	1.62
B: ポリマー1 + 分散体2 重量比 1:1.5	1.61
C: ポリマー1 + 分散体3 重量比 1:1.5	1.60

【0222】

封止材料の屈折率は、シロキサザンポリマー～表面修飾されたナノ粒子に対する、シロキサザンポリマーの比を変えることによって調整されうる。ポリマー１およびポリマー２は、分散体１および分散体２と、異なる比率で混合され、それぞれ表６および７に示される。

【表６】

表 6:ポリマー 1 の重量比および 分散体 1

重量比 ポリマー 1 : 分散体 1	屈折率 at 594 nm および 25°C
100 : 0	1.50
50 : 50	1.57
30 : 70	1.67
20 : 80	1.72

10

【表 7】

表 7:ポリマー 2 および分散体 2 の重量比

重量比 ポリマー 2 : 分散体 2	屈折率 at 594 nm at 25°C
100 : 0	1.48
50 : 50	1.57
30 : 70	1.63
20 : 80	1.69

20

30

【 0 2 2 3 】

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４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、顕著に低い屈折率（RI）の低下を示す。

40

【 0 2 2 4 】

LEDデバイスへの有用性を示すために、PGMEA中のポリマーおよびPGMEA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、酢酸エチルで希釈され、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40μm～80μm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℃で8時間ホットプレート上に置かれた。

【 0 2 2 5 】

LEDチップ上の蛍光体の量は、CIE定義による $x = 0.350$ および $y = 0.33$

50

0のカラーポイントになるよう調整された。LEDは、大気中で1.5A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、±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8に示される。

【表8】

表8: カラーポイントのズレ。

配合物 (重量比)	$\Delta x/\Delta y$ 1,000 時間後 <sup>(1)</sup>
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
フェニルシリコーン：分散体 1：蛍光体 = 1 : 1 : 3.5	— <sup>(2)</sup>
メチルシリコーン：分散体 1：蛍光体 = 1 : 1 : 3.5	— <sup>(2)</sup>
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：分散体 1：蛍光体 = 1 : 1 : 3.5	+ 0.003 / + 0.002
ポリマー 5：分散体 2：蛍光体 = 1 : 2 : 4	+ 0.003 / + 0.003
ポリマー 6：分散体 3：蛍光体 = 1 : 2 : 4	+ 0.004 / + 0.004

<sup>(1)</sup> 測定誤差= +/- 0.001

<sup>(2)</sup> メチルまたはフェニルシリコーンは、分散体 1, 2 および 3 を含んだ表面修飾されたナノ粒子と混合しない。混合後または乾燥後に凝集がおこり、かつ白色析出物が形成される。

## 【0226】

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 - 表面修飾されたナノ粒子の封止材料は、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。

## 【0227】

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ナノ粒子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 - 表面修飾されたナノ粒子配合物とを、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、0.5 mm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 °Cで大気中で4時間置かれ、膜の粘性が検査された(表9)。

## 【表 9】

表 9: キュアおよび膜特性

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

10

## 【0228】

表面修飾されたナノ粒子の添加は、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。

## 【0229】

さらに、水蒸気に対するバリア特性は、0.2 μm 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 (メチルシリコーン) で、または 16 時間、85 かつ 85 % 相対湿度の人工気候室 (純粋なシロキサザンおよびシロキサザン - 表面修飾されたナノ粒子の配合物)、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 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 μm 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 ~ 150 μm 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 10)。

20

## 【表 10】

表 10: 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 <sup>(1)</sup>	100
フェニルシリコーン <sup>(2)</sup>	27
純粋なシロキサザン <sup>(3)</sup>	15
ポリマー 3 : 分散体 1 = 1:1 (w/w)	12

30

<sup>(1)</sup> メチルシリコーン = Dow Corning OE 6370

<sup>(2)</sup> フェニルシリコーン = Dow Corning OE 6550

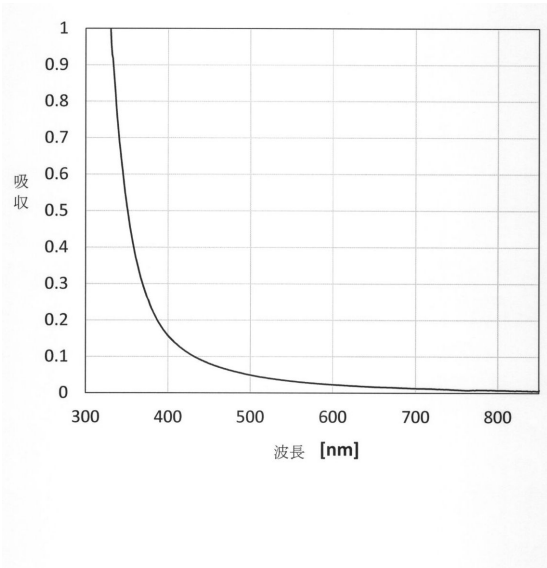
<sup>(3)</sup> ポリマー 3

40

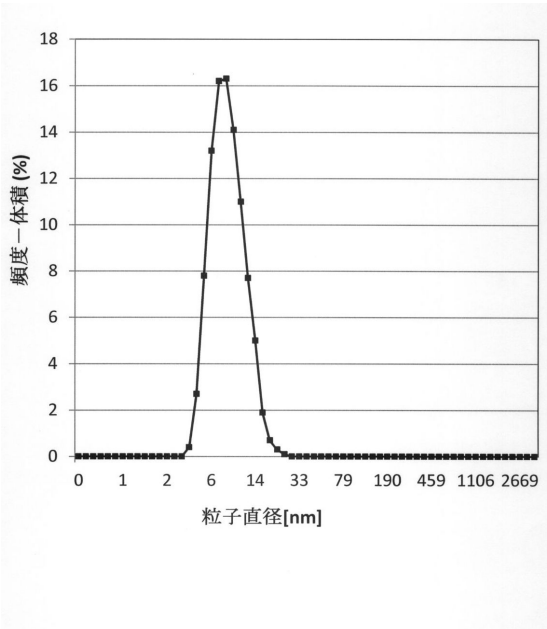
## 【0230】

表 10 に示されるように、シロキサザン - 表面修飾されたナノ粒子の配合物は、純粋なシロキサザ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。

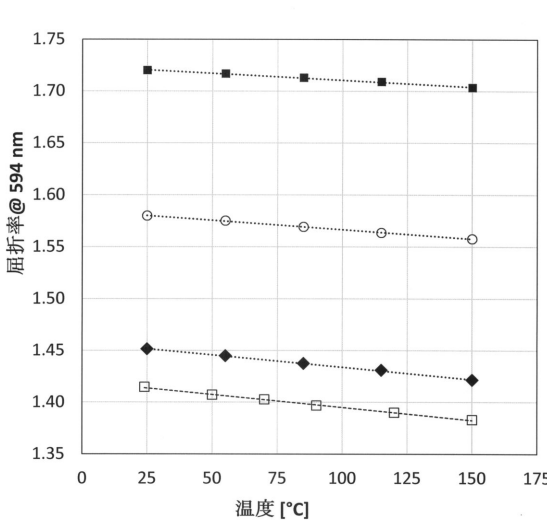
【 図 1 】



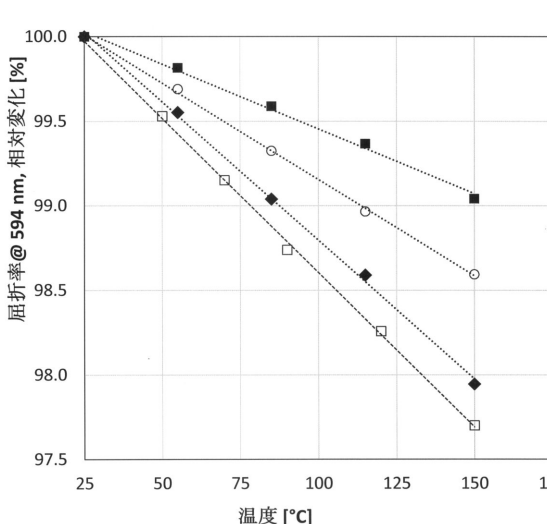
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】





## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 L 33/56 (2010.01) H 0 1 L 33/56

(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

ドイツ連邦共和国ピースバーデン、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 - ミングイラン

ドイツ連邦共和国ピースバーデン、シュバルバッハー、シュトラッセ、44

(72)発明者 北 文雄

ドイツ連邦共和国ピースバーデン、ラインシュトラッセ、105

(72)発明者 ディーター、ワーグナー

ドイツ連邦共和国ピースバーデン、ハッケンバウム、1

審査官 小森 勇

(56)参考文献 米国特許出願公開第2015/0188006(US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 8 3 / 1 4

C 0 8 K 9 / 0 6

C 0 9 K 3 / 1 0

C 0 9 K 1 1 / 0 2

H 0 1 L 3 3 / 5 0

H 0 1 L 3 3 / 5 6