

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4952051号
(P4952051)

(45) 発行日 平成24年6月13日(2012.6.13)

(24) 登録日 平成24年3月23日(2012.3.23)

(51) Int.Cl.

C O 1 G 23/00 (2006.01)

F 1

C O 1 G 23/00

C

請求項の数 13 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2006-131671 (P2006-131671)
 (22) 出願日 平成18年5月10日 (2006.5.10)
 (65) 公開番号 特開2007-302501 (P2007-302501A)
 (43) 公開日 平成19年11月22日 (2007.11.22)
 審査請求日 平成21年4月30日 (2009.4.30)

(73) 特許権者 000002185
 ソニー株式会社
 東京都港区港南1丁目7番1号
 (74) 代理人 100094363
 弁理士 山本 孝久
 (72) 発明者 水野 幹久
 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ
 ニー株式会社内
 (72) 発明者 佐々木 勇一
 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ
 ニー株式会社内
 (72) 発明者 季 成吉
 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ
 ニー株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】金属酸化物ナノ粒子及びその製造方法、並びに、発光素子組立体及び光学材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 第1の金属から構成された第1の金属アルコキシド、第1の金属とは異なる第2の金属から構成された第2の金属アルコキシド、及び、界面活性剤を、不活性雰囲気下、混合して反応溶液を調製した後、

(B) 触媒と溶媒との混合によって調製された反応開始剤、及び、反応溶液を混合し、次いで、不活性雰囲気下、反応開始剤と反応溶液との混合物を加熱し、界面活性剤の存在下、第1の金属アルコキシド及び第2の金属アルコキシドを同時に加水分解及び脱水縮合することで、表面が界面活性剤で被覆され、第1の金属原子、第2の金属原子及び酸素原子に基づくルチル型の結晶構造を有する金属酸化物ナノ粒子を得る、
工程を具備し、

第1の金属アルコキシドを構成する第1の金属はチタンであり、

第2の金属アルコキシドを構成する第2の金属はスズであることを特徴とする金属酸化物ナノ粒子の製造方法。

【請求項 2】

前記工程 (B) に引き続き、得られた金属酸化物ナノ粒子を分離、洗浄する工程を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の金属酸化物ナノ粒子の製造方法。

【請求項 3】

第1の金属アルコキシド及び第2の金属アルコキシドは、炭素数1乃至18の直鎖あるいは分岐したアルキル鎖を含むアルコキシ基を少なくとも1種類含むことを特徴とする請

求項 1 に記載の金属酸化物ナノ粒子の製造方法。

【請求項 4】

界面活性剤は、カルボン酸、ホスフィン酸、ホスホン酸、スルフィン酸、スルホン酸、チオール、及び、アミンから成る群から選択された化合物であり、且つ、選択された該化合物は、炭素数 6 乃至 30 の直鎖あるいは分岐したアルキル鎖、アリール基、アリールオキシ基又はオレフィン鎖を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の金属酸化物ナノ粒子の製造方法。

【請求項 5】

触媒は、塩基触媒又は酸触媒であることを特徴とする請求項 1 に記載の金属酸化物ナノ粒子の製造方法。

10

【請求項 6】

前記工程 (A) において、更に、錯化剤を混合して反応溶液を調製することを特徴とする請求項 1 に記載の金属酸化物ナノ粒子の製造方法。

【請求項 7】

錯化剤は - ジケトン類であることを特徴とする請求項 6 に記載の金属酸化物ナノ粒子の製造方法。

【請求項 8】

金属酸化物ナノ粒子において、第 1 の金属原子が占めるサイトの 10 % 以上が第 2 の金属原子によって置き換わっていることを特徴とする請求項 1 に記載の金属酸化物ナノ粒子の製造方法。

20

【請求項 9】

(A) 第 1 の金属から構成された第 1 の金属アルコキシド、第 1 の金属とは異なる第 2 の金属から構成された第 2 の金属アルコキシド、及び、界面活性剤を、不活性雰囲気下、混合して反応溶液を調製し、

(B) 触媒と溶媒との混合によって調製された反応開始剤、及び、反応溶液を混合し、次いで、不活性雰囲気下、反応開始剤と反応溶液との混合物を加熱し、界面活性剤の存在下、第 1 の金属アルコキシド及び第 2 の金属アルコキシドを同時に加水分解及び脱水縮合することで、第 1 の金属原子、第 2 の金属原子及び酸素原子に基づくルチル型の結晶構造を有する金属酸化物ナノ粒子を得た後、

(C) 得られた金属酸化物ナノ粒子を分離、洗浄する、
工程に基づき製造されて成り、

30

表面が界面活性剤で被覆されており、

第 1 の金属アルコキシドを構成する第 1 の金属はチタンであり、

第 2 の金属アルコキシドを構成する第 2 の金属はスズであることを特徴とする金属酸化物ナノ粒子。

【請求項 10】

粒径が $1 \times 10^{-8} \text{ m}$ 以下であることを特徴とする請求項 9 に記載の金属酸化物ナノ粒子。

【請求項 11】

(a) 発光素子、
(b) 該発光素子を封止する封止部材、及び、
(c) 該発光素子と該封止部材との間に存在する隙間に充填された充填材料、
を具備し、

40

該充填材料は、請求項 9 又は請求項 10 に記載の金属酸化物ナノ粒子がポリマー中に分散されたナノ粒子 - 樹脂複合材料から成ることを特徴とする発光素子組立体。

【請求項 12】

(a) 発光素子、及び、
(b) 該発光素子を封止する封止部材、
を具備し、

該封止部材は、請求項 9 又は請求項 10 に記載の金属酸化物ナノ粒子がポリマー中に分

50

散されたナノ粒子 - 樹脂複合材料から成ることを特徴とする発光素子組立体。

【請求項 1 3】

請求項 9 又は請求項 1 0に記載の金属酸化物ナノ粒子がポリマー中に分散されて成ることを特徴とする光学材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、金属酸化物ナノ粒子及びその製造方法、並びに、係る金属酸化物ナノ粒子を用いた発光素子組立体及び光学材料に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

酸化チタン等の金属酸化物ナノ粒子をポリマーに添加することによって作製されたナノ粒子 - 樹脂複合材料にあっては、その屈折率を、ポリマー単独の屈折率 n_m よりも高くすることができる。従って、このような、ポリマーへの添加材としての金属酸化物ナノ粒子は、様々な光学材料の設計及び製造に有用である。例えば、高屈折率化が有効な光学製品として、光学レンズ、調光フィルム、フレネルレンズ、反射防止コーティング、光ディスク、拡散フィルム、ホログラフィ基板等を挙げることができる。

【0 0 0 3】

また、このような用途に用いられる金属酸化物ナノ粒子に対しては、ポリマーとの複合化によって得られたナノ粒子 - 樹脂複合材料の透明性や他の光学特性を損なわないことが要求される。金属酸化物ナノ粒子の屈折率 n_p とポリマーの屈折率 n_m が異なる場合、光路長が例えばミリメートルのオーダーであるナノ粒子 - 樹脂複合材料の透明性は、金属酸化物ナノ粒子の粒径、及び、ポリマー中における金属酸化物ナノ粒子の分散性に大きく依存する。金属酸化物ナノ粒子の粒径が大きい場合、金属酸化物ナノ粒子が光を散乱するため、ナノ粒子 - 樹脂複合材料の透明性は低下する。また、金属酸化物ナノ粒子の分散性が悪い場合、金属酸化物ナノ粒子が凝集してしまい、凝集した金属酸化物ナノ粒子が光を強く散乱あるいは反射するため、ナノ粒子 - 樹脂複合材料の透明性は著しく低下する。

【0 0 0 4】

表面を界面活性剤で被覆された酸化チタン・ナノ粒子の合成方法が、例えば、P. D. Cozzoli, A. Kornowski, H. Weller ; J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 14539 (以下、文献 1 と呼ぶ) に報告されている。ここで、表面の界面活性剤は、溶媒中における酸化チタン・ナノ粒子の分散を安定化し、凝集を防ぐ。そのため、ポリマー中における分散安定化にも有効であると考えられる。

【0 0 0 5】

ところで、酸化チタンには、代表的な結晶構造としてルチル型とアナターゼ型とが存在する。ルチル型の酸化チタンはアナターゼ型の酸化チタンと比較して高屈折率であり、耐光性に優れている。従って、ナノ粒子 - 樹脂複合材料に用いる酸化チタン・ナノ粒子は、高屈折率といった観点からは、ルチル型であることが好ましい。常温、常圧下、バルク状の酸化チタンの熱力学的安定相はルチル型である。しかしながら、粒子サイズが 10 nm 以下になると、比表面積が著しく大きくなり、アナターゼ型が安定相となる (文献 2 : H. Zhang, J. F. Banfield ; J. Mater. Chem. 1998, 8, 2073 参照)。

【0 0 0 6】

一方、酸化チタンにスズをドープすることにより、粒径 10 nm 以下においても、ルチル型を得ることができることが知られている。例えば、特公平 4 - 27168 によると、チタン化合物とスズ化合物の混合ゲルを水熱処理することにより、粒径 10 nm 以下のルチル型の $Ti_xSn_{1-x}O_2$ ナノ粒子を製造することができるとされている。また、特許第 2783417 号には、水和酸化チタンを経由し、スズ化合物の存在下で加熱することにより、粒径 10 nm 以下のルチル型の $Ti_xSn_{1-x}O_2$ ナノ粒子を製造する方法が開示されている。特開 2005 - 132706 には、チタン化合物とスズ化合物を pH = -1 ~ 3 の範囲で反応させることにより、ルチル型の $Ti_xSn_{1-x}O_2$ ナノ粒子を製造する方法

10

20

30

40

50

が開示されている。

【0007】

【特許文献1】特公平4-27168

【特許文献2】特許第2783417号

【特許文献3】特開2005-132706

【非特許文献1】P. D. Cozzoli, A. Kornowski, H. Weller ; J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 14539

【非特許文献2】H. Zhang, J. F. Banfield ; J. Mater. Chem. 1998, 8, 2073

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0008】

しかしながら、文献1に開示された方法では、粒径10nm以下の酸化チタン・ナノ粒子を製造するためには、原料濃度を低く設定する必要があるし、反応に数日間を要するため、製造コストが高くなるという問題がある。また、文献1に開示された方法では、ルチル型ではなく、アナターゼ型の酸化チタン・ナノ粒子しか得られない。文献2には、粒径が10nm以下であり、表面を界面活性剤で被覆され、分散用の有機溶媒中に安定に分散するルチル型の酸化チタン・ナノ粒子の液相合成は何ら開示されていない。

【0009】

特公平4-27168に開示された製造方法においては、水熱処理にオートクレーブ装置を必要とするため、製造コストが高くなる。特許第2783417号に開示された技術にあっては、優れた粒子分散安定性を得るために、ケイ素化合物を更に共存させて加熱する必要があるが、ケイ素化合物の屈折率は高くないので、 $Ti_xSn_{1-x}O_2$ ナノ粒子全体としての屈折率が低下してしまうといった問題を有する。特開2005-132706に開示された技術にあっては、得られた一次粒子径は10nm以下であるが、一次粒子が凝集する結果、粒径が全体として10nmを越えてしまうといった問題がある。

20

【0010】

従って、本発明の目的は、分散用の有機溶媒中で安定に分散し得る、結晶構造がルチル型の金属酸化物ナノ粒子、及び、係る金属酸化物ナノ粒子を生産性良く製造できる液相合成法、更には、係る金属酸化物ナノ粒子を用いた発光素子組立体及び光学材料を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記の目的を達成するための本発明の金属酸化物ナノ粒子の製造方法は、

(A) 第1の金属から構成された第1の金属アルコキシド、第1の金属とは異なる第2の金属から構成された第2の金属アルコキシド、及び、界面活性剤を、不活性雰囲気下、混合して反応溶液を調製した後、

(B) 触媒と溶媒との混合によって調製された反応開始剤、及び、反応溶液を混合し、次いで、不活性雰囲気下、反応開始剤と反応溶液との混合物を加熱し、以て、表面が界面活性剤で被覆され、第1の金属原子、第2の金属原子及び酸素原子に基づくルチル型の結晶構造を有する金属酸化物ナノ粒子を得る、

40

工程を具備することを特徴とする。

【0012】

本発明の金属酸化物ナノ粒子の製造方法にあっては、前記工程(B)に引き続き、得られた金属酸化物ナノ粒子を分離、洗浄する工程を含むことが好ましい。

【0013】

上記の目的を達成するための本発明の第1の態様に係る金属酸化物ナノ粒子は、第1の金属原子、第1の金属原子とは異なる第2の金属原子、及び、酸素原子に基づくルチル型の結晶構造を有し、表面が界面活性剤で被覆されていることを特徴とする。

【0014】

また、上記の目的を達成するための本発明の第2の態様に係る金属酸化物ナノ粒子は、

50

(A) 第1の金属から構成された第1の金属アルコキシド、第1の金属とは異なる第2の金属から構成された第2の金属アルコキシド、及び、界面活性剤を、不活性雰囲気下、混合して反応溶液を調製し、

(B) 触媒と溶媒との混合によって調製された反応開始剤、及び、反応溶液を混合し、次いで、不活性雰囲気下、反応開始剤と反応溶液との混合物を加熱し、以て、表面が界面活性剤で被覆され、第1の金属原子、第2の金属原子及び酸素原子に基づくルチル型の結晶構造を有する金属酸化物ナノ粒子を得た後、

(C) 得られた金属酸化物ナノ粒子を分離、洗浄する、
工程に基づき製造されて成り、

表面が界面活性剤で被覆されていることを特徴とする。

10

【0015】

上記の目的を達成するための本発明の第1の態様に係る発光素子組立体は、

(a) 発光素子、

(b) 該発光素子を封止する封止部材、及び、

(c) 該発光素子と該封止部材との間に存在する隙間に充填された充填材料、
を具備し、

該充填材料は、本発明の第1の態様あるいは第2の態様に係る金属酸化物ナノ粒子がポリマー中に分散されたナノ粒子・樹脂複合材料から成ることを特徴とする。

【0016】

上記の目的を達成するための本発明の第2の態様に係る発光素子組立体は、

20

(a) 発光素子、及び、

(b) 該発光素子を封止する封止部材、

を具備し、

該封止部材は、本発明の第1の態様あるいは第2の態様に係る金属酸化物ナノ粒子がポリマー中に分散されたナノ粒子・樹脂複合材料から成ることを特徴とする。

【0017】

上記の目的を達成するための本発明の光学材料は、本発明の第1の態様あるいは第2の態様に係る金属酸化物ナノ粒子がポリマー中に分散されたナノ粒子・樹脂複合材料から成ることを特徴とする。

【0018】

30

上述した好ましい形態を含む本発明の金属酸化物ナノ粒子の製造方法、本発明の第1の態様あるいは第2の態様に係る金属酸化物ナノ粒子、本発明の第1の態様あるいは第2の態様に係る発光素子組立体、あるいは、本発明の光学材料（以下、これらを総称して、単に、本発明と呼ぶ場合がある）において、第1の金属アルコキシドを構成する第1の金属はチタン（Ti）であり、第2の金属アルコキシドを構成する第2の金属はスズ（Sn）である形態とすることができます。尚、金属酸化物ナノ粒子には、ジルコニウム（Zr）、ニオブ（Nb）、インジウム（In）、セリウム（Ce）、ハフニウム（Hf）、及び、タンタル（Ta）から成る群から選択された少なくとも1種類の金属原子が、更に含まれてもよく、この場合には、これらの金属を含む金属アルコキシド（ジルコニウム・アルコキシド、ニオブ・アルコキシド、インジウム・アルコキシド、セリウム・アルコキシド、ハフニウム・アルコキシド、タンタル・アルコキシド）を反応溶液に加えればよい。

40

【0019】

また、以上に説明した好ましい形態を含む本発明において、第1の金属アルコキシド及び第2の金属アルコキシドは、炭素数1乃至18の直鎖あるいは分岐したアルキル鎖を含むアルコキシ基を少なくとも1種類含むことことが好ましい。第1の金属アルコキシド及び第2の金属アルコキシドにおけるアルコキシ基の種類の選択によって、金属酸化物ナノ粒子の粒径を制御することができる。ここで、アルコキシ基として、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、n-ヘキシリオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、イソオクチルオキシ基、2-エチルヘキ

50

シリオキシ基、n-ノニルオキシ基、n-デシルオキシ基、n-ウンデシルオキシ基、n-ドデシルオキシ基、n-テトラデシルオキシ基、n-ヘキサデシルオキシ基、n-オクタデシルオキシ基を挙げることができる。

【0020】

更には、以上に説明した好ましい形態を含む本発明において、界面活性剤（分散剤とも呼ばれる）として、カルボン酸、ホスフィン酸、ホスホン酸、スルフィン酸、スルホン酸、チオール、及び、アミンから成る群から選択された化合物であり、且つ、選択された該化合物は、炭素数6乃至30の直鎖あるいは分岐したアルキル鎖、アリール基、アリールオキシ基又はオレフィン鎖を含む形態を挙げることができる。尚、オレフィン鎖とは、二重結合を1つ以上含む炭化水素基を意味する。反応溶液中で、第1の金属アルコキシド及び第2の金属アルコキシドのアルコキシ基は、界面活性剤によって修飾される。そして、工程（B）において、界面活性剤の存在下、第1の金属アルコキシド及び第2の金属アルコキシドは、同時に、最適な速度で加水分解及び脱水縮合され、表面が界面活性剤で被覆された金属酸化物ナノ粒子を得ることができる。界面活性剤を適切に選択することによって、アルコキシ基の加水分解性を制御することができ、工程（B）における反応時間を短縮することが可能となる。更には、金属酸化物ナノ粒子の成長過程を制御することができ、最終的に得られる金属酸化物ナノ粒子の粒径の微細化を達成することが可能となる。界面活性剤として、より具体的には、例えば、ヘキサン酸、オクタン酸、デカン酸、ドデカン酸、ヘキサデカン酸、オクタデカン酸（ステアリン酸）、オレイン酸、リノール酸、安息香酸、アセチル安息香酸、ジフェニル-4-安息香酸、フェニル酢酸、ジフェニル酢酸、メチル安息香酸、ブチル安息香酸、フェノキシ酢酸、フェノキシ安息香酸、フェニルブタン酸（フェニル酪酸）、ジフェニルホスフィン酸、フェニルホスホン酸、ベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、デカンチオール、ドデカンチオール、オクタデカンチオールから構成することができる。尚、これら有機化合物は、使用するポリマーに応じて複数を任意の比率で配合して用いることができる。尚、上述した界面活性剤の内、カルボン酸、ホスフィン酸、ホスホン酸、スルフィン酸、及び、スルホン酸は、金属酸化物ナノ粒子表面とイオン結合し、チオールは、金属酸化物ナノ粒子表面と共有結合する。あるいは又、界面活性剤として、金属酸化物ナノ粒子表面と共有結合あるいはイオン結合を形成する官能基、若しくは、金属酸化物ナノ粒子表面と配位結合あるいは水素結合を形成する官能基を有し、且つ、ポリマーと親和性を示す有機基を有し、分子量は 1×10^3 以下である有機化合物を選択することが好ましい。界面活性剤の分子量が 1×10^3 を超えると、ポリマーを含めた有機物の割合が相対的に多くなるため、ナノ粒子-樹脂複合材料における金属酸化物ナノ粒子の体積充填率を十分に高くすることができず、その結果、ナノ粒子-樹脂複合材料の屈折率を所望の値とすることができなくなる虞がある。ここで、界面活性剤の分子量とは、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）を用いて測定した、ポリスチレン換算による相対値を分子量を意味する。

【0021】

以上に説明した好ましい形態を含む本発明において、触媒は、炭素数1乃至18の直鎖あるいは分岐したアルキル鎖を含むアミン又はアミンオキサイドから成る塩基触媒とすることができるし、あるいは又、塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、シュウ酸、リン酸から成る群から選択された少なくとも1種類の酸触媒とすることができます。ここで、[触媒/第1の金属アルコキシド及び第2の金属アルコキシドの合計]のモル比は、 1×10^{-2} 以下、好ましくは 1×10^{-1} 乃至 5×10^{-1} 、より好ましくは 1×10^{-1} 乃至 1×10^{-1} であることが望ましい。また、反応開始剤を構成する溶媒（触媒と混合すべき溶媒）として水を挙げることができるし、水の代わりに、アルコール類を用いてもよい。即ち、反応開始剤を構成する溶媒は、水酸基を有していることが必要とされる。アルコール類として、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等が好ましい。[反応開始剤を構成する溶媒/第1の金属アルコキシド及び第2の金属アルコキシドの合計]のモル比は、 5×10^{-1} 乃至 5×10^{-2} 、好ましくは 1×10^{-1} 乃至 3×10^{-2} 、より好ましくは

10

20

30

40

50

2×10^1 乃至 1×10^2 であることが望ましい。[反応開始剤を構成する溶媒 / 第1の金属アルコキシド及び第2の金属アルコキシドの合計]のモル比が 5×10^0 乃至 5×10^2 の範囲を外れる場合、収率が低くなり、生産性が悪くなる虞が生じる。

【0022】

また、反応溶液における[第1の金属アルコキシド及び第2の金属アルコキシドの合計 / 界面活性剤]のモル比は、 1×10^{-2} 乃至 1×10^2 、好ましくは 1×10^{-4} 乃至 1×10^1 、より好ましくは 1×10^{-3} 乃至 1×10^0 であることが望ましい。反応溶液における[第1の金属アルコキシド及び第2の金属アルコキシドの合計 / 界面活性剤]のモル比がこの範囲から逸脱すると、最終的に得られる金属酸化物ナノ粒子の粒径が $1 \times 10^{-8} m$ を越え、あるいは又、分散性が悪くなる虞が生じる。

10

【0023】

更には、以上に説明した好ましい形態を含む本発明においては、前記工程(A)において、更に、錯化剤を混合して反応溶液を調製してもよく、この場合、錯化剤を-ジケトン類とすることができます。ここで、-ジケトン類として、アセチルアセトン、エチルアセトアセテート、ベンゾイルアセトンを挙げることができる。錯化剤は第1の金属アルコキシド及び第2の金属アルコキシドのアルコキシ基を修飾するが、これによって、金属酸化物ナノ粒子の[長軸の長さ / 短軸の長さ]の値であるアスペクト比を大きくすることが可能となる。尚、[第1の金属アルコキシド及び第2の金属アルコキシドの合計 / 錯化剤]のモル比は、0.2以上、好ましくは0.2乃至100、より好ましくは0.2乃至10であることが望ましい。[第1の金属アルコキシド及び第2の金属アルコキシドの合計 / 錯化剤]のモル比が0.2未満の場合、第1の金属アルコキシド及び第2の金属アルコキシドの修飾されたアルコキシ基が充分に反応できず、収率が低くなり、生産性が悪くなる虞が生じる。

20

【0024】

工程(A)において、少なくとも、第1の金属アルコキシド、第2の金属アルコキシド、及び、界面活性剤を混合して、一様な反応溶液とするが、一様な反応溶液になり難い場合、反応溶液を加熱してもよい。また、界面活性剤(あるいは、後述する界面活性剤及び有機溶媒の混合物)は、脱気後(例えば、凍結乾燥による脱気や、減圧下での加熱乾燥による脱気を行った後)、使用することが望ましく、これによって、反応溶液中における第1の金属アルコキシド及び第2の金属アルコキシドの加水分解及び脱水縮合を防ぐことができる。工程(A)における混合の具体的な方法として、温度 $10^\circ C$ 乃至 $200^\circ C$ 、好ましくは温度 $20^\circ C$ 乃至 $120^\circ C$ での、マグネチックスターラーやメカニカルスターを用いた攪拌といった方法を例示することができるし、工程(A)における不活性雰囲気として、窒素ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気を挙げることができる。

30

【0025】

また、工程(B)においては、反応溶液と反応開始剤を混合した後、この混合溶液を攪拌しながら、加熱する。攪拌は、例えば、マグネチックスターラーやメカニカルスターを用いて行うことができる。加熱は、例えば、オイルバスやマントルヒーターを用いた加熱とができる。これによって、第1の金属アルコキシド及び第2の金属アルコキシドが、同時に、最適な速度で加水分解及び脱水縮合されて、金属酸化物ナノ粒子が生成される。加熱(反応温度)は $50^\circ C$ 以上 $200^\circ C$ 以下、望ましくは $70^\circ C$ 以上 $120^\circ C$ 以下であることが好ましい。加熱温度が $50^\circ C$ よりも低い場合、第1の金属アルコキシド及び第2の金属アルコキシドのアルコキシ基が充分に反応できず、収率が低くなり、生産性が悪くなる虞が生じる。この工程(B)における反応時間(金属酸化物ナノ粒子の生成に要する時間)は、界面活性剤の種類や原料濃度に依存するが、数十分~24時間程度である。この工程(B)の終了時には、加熱温度は $50^\circ C$ を下回っていてよい。工程(B)における不活性雰囲気として、窒素ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気を挙げができる。得られた金属酸化物ナノ粒子は、表面が界面活性剤で被覆されており、トルエンやヘキサン等の無極性溶媒に可溶となっている。

40

50

【0026】

工程(B)が完了した後、得られた金属酸化物ナノ粒子を分離、洗浄する工程[工程(C)]を行う場合、工程(B)の完了時の溶液に極性溶媒(例えば、エタノール)を加える。分離に要する時間を短縮するため、溶液を濃縮した後、極性溶媒を加えてよい。これによって、生成した金属酸化物ナノ粒子を、永久凝集を生じさせること無く析出させることができる。次いで、遠心分離や吸引濾過等により、析出した金属酸化物ナノ粒子を分離すればよい。更に、分離した金属酸化物ナノ粒子を、極性溶媒(例えば、エタノール)で複数回洗浄すればよい。あるいは、洗浄方法として、分離した金属酸化物ナノ粒子を無極性溶媒(例えば、トルエン)に溶解し、これに極性溶媒(例えば、エタノール)を加えて、再度、遠心分離や吸引濾過等により金属酸化物ナノ粒子を分離するという操作を複数回行ってもよい。また、洗浄の過程で、サイズ選択的沈殿(分級のための沈殿)を行ってもよい。10

【0027】

更には、以上に説明した好ましい形態を含む本発明にあっては、工程(A)において有機溶媒を用いなくとも、最終的に得られる金属酸化物ナノ粒子の粒径として、十分に小さな所望の値を達成することができる。従って、有機溶媒の使用は必須では無いが、最終的に得られる金属酸化物ナノ粒子の粒径の制御のため、工程(A)において、第1の金属アルコキシド、第2の金属アルコキシド、界面活性剤に加えて、有機溶媒を、不活性雰囲気下、混合して反応溶液を調製してもよい。ここで、有機溶媒は、炭素数7乃至18の直鎖あるいは分岐したアルキル鎖又はアリール基を含み、第1の金属アルコキシド及び第2の金属アルコキシド並びに界面活性剤と相溶性があり、且つ、第1の金属アルコキシド及び第2の金属アルコキシド並びに界面活性剤に対して不活性であることが望ましい。尚、有機溶媒として、n-ヘプタン、n-オクタン、イソオクタン、n-ノナン、n-デカン、n-ドデカン、n-ヘキサデカン、n-ヘプタデカン、n-オクタデカン、1-オクタデセン、トルエン、ジオクチルエーテル、ジフェニルエーテルを挙げることができる。また、有機溶媒と金属アルコキシドとは相溶性がある、あるいは、有機溶媒と界面活性剤とは相溶性があるとは、これらが相分離することなく均一に混ざり合うことを意味し、有機溶媒が金属アルコキシドに対して不活性であるとは、有機溶媒が金属アルコキシドを分解したり、化学修飾等の変質を生じさせないことを意味し、有機溶媒が界面活性剤に対して不活性であるとは、有機溶媒が界面活性剤を分解したり、化学修飾等の変質を生じさせないことを意味する。20

【0028】

以上の工程を経て製造された金属酸化物ナノ粒子は、粒径が 1×10^{-8} m(好ましくは10nm)以下であり、結晶構造としてルチル型を有し、結晶性に優れ、表面が界面活性剤で被覆され、分散用の有機溶媒としての無極性溶媒(例えば、トルエン)中に安定に分散している。云い換えれば、好ましくは全ての粒子の径が10nm以下であり、且つ、金属酸化物ナノ粒子が凝集すること無く、分散した状態(金属酸化物ナノ粒子群)となっている。そして、得られた金属酸化物ナノ粒子は、界面活性剤と親和性のあるポリマー中に、例えば、体積充填率40%程度まで、安定に分散させることができる。こうして、ポリマーとの複合化によって、高屈折率(例えば、1.55以上)、且つ、可視光域で透明なナノ粒子-樹脂複合材料を得ることができる。30

【0029】

上述したとおり、本発明において、金属酸化物ナノ粒子の粒径(D)は、 1×10^{-8} m以下、好ましくは、 2×10^{-9} m乃至 1×10^{-8} m、より好ましくは 2×10^{-9} m乃至 1.0×10^{-8} mであることが望ましい。ここで、金属酸化物ナノ粒子の粒径は、透過型電子顕微鏡(TEM)にて観察された金属酸化物ナノ粒子の粒径を計測することで得ることができる。透過型電子顕微鏡にて観察された金属酸化物ナノ粒子の形状(平面形状)が円形ではない場合、観察された金属酸化物ナノ粒子の面積と同じ面積を有する円形を想定し、係る円形の直径を粒径とすればよい。金属酸化物ナノ粒子の形状(立体形状)が球形ではない場合の粒子の立体形状の例として、ロッド状、回転橈円体状、直方体を挙げること40

ができる。ナノ粒子 - 樹脂複合材料内の金属酸化物ナノ粒子の粒径は、例えば、ミクロトームを用いて薄片を作製し、これを透過型電子顕微鏡で観察することで得ることができる。また、金属酸化物ナノ粒子の粒径の平均値を D_{ave} 、標準偏差を σ としたとき、金属酸化物ナノ粒子の粒径 (D) の上限が、上述したように、 $1 \times 10^{-8} m$ 、好ましくは $1.0 \times 10^{-8} m$ であるとは、

$$D_{ave} + 2 \quad 1 \times 10^{-8} m$$

あるいは、

$$D_{ave} + 2 \quad 1.0 \times 10^{-8} m$$

であることを意味する。金属酸化物ナノ粒子の粒径 (D) を $1 \times 10^{-8} m$ 以下にすることで、レイリー散乱に起因したナノ粒子 - 樹脂複合材料における光透過率の低下、光の損失を抑制することができ、実用上、可視光域において透明なナノ粒子 - 樹脂複合材料を得ることができる。光透過率は、光路長が長くなるに伴って指數関数的に減少するので、後述するように、光路長が長くなる程、小さな金属酸化物ナノ粒子を用いることが好ましい。ナノ粒子 - 樹脂複合材料内において金属酸化物ナノ粒子の凝集体が形成されると、凝集体のサイズが実効の粒子径として働くので、光の散乱を抑えるためには、金属酸化物ナノ粒子が凝集体を形成しないよう分散された状態で充填されていることが必要である。

【0030】

本発明においては、金属酸化物ナノ粒子において、第1の金属原子が占めるサイトの10%以上が第2の金属原子によって置き換わっていることが望ましく、好ましくは、第1の金属原子が占めるサイトの10%以上99%以下、より好ましくは10%以上80%以下、一層好ましくは10%以上60%以下が第2の金属原子によって置き換わっていることが望ましい。即ち、金属酸化物ナノ粒子は固溶体となっている。また、例えば、第1の金属原子はチタンであり、第2の金属原子スズである構成とすることができる。即ち、ルチル型の $Ti_xSn_{1-x}O_2$ ナノ粒子において、 x の値は、 $0.1 < x < 0.99$ より好ましくは $0.1 < x < 0.8$ 、一層好ましくは $0.1 < x < 0.6$ を満足することが望ましい。尚、 x の値が0.1未満の場合、最終的に得られる $Ti_xSn_{1-x}O_2$ ナノ粒子にはアナターゼ型の粒子が含まれてしまう虞が生じる。

【0031】

本発明の発光素子組立体における発光素子として、発光ダイオード (LED)、半導体レーザを挙げることができる。ここで、発光素子を発光ダイオードから構成する場合、例えば、赤色（例えば、波長 $640 nm$ ）を発光する赤色発光ダイオード、緑色（例えば、波長 $530 nm$ ）を発光する緑色発光ダイオード、青色（例えば、波長 $450 nm$ ）を発光する青色発光ダイオード、白色発光ダイオード（例えば、紫外又は青色発光ダイオードと蛍光体粒子とを組み合わせて白色を発光する発光ダイオード）を例示することができる。発光ダイオードは、所謂フェイスアップ構造を有していてもよいし、フリップチップ構造を有していてもよい。即ち、発光ダイオードは、基板、及び、基板上に形成された発光層から構成されており、発光層から光が外部に出射される構造としてもよいし、発光層からの光が基板を通過して外部に出射される構造としてもよい。より具体的には、発光ダイオード (LED) は、例えば、基板上に形成された第1導電型（例えばn型）を有する化合物半導体層から成る第1クラッド層、第1クラッド層上に形成された活性層、活性層上に形成された第2導電型（例えばp型）を有する化合物半導体層から成る第2クラッド層の積層構造を有し、第1クラッド層に電気的に接続された第1電極、及び、第2クラッド層に電気的に接続された第2電極を備えている。発光ダイオードを構成する層は、発光波長に依存して、周知の化合物半導体材料から構成すればよい。本発明の発光素子組立体にあっては、発光素子からの光は、ナノ粒子 - 樹脂複合材料から成る充填材料及び封止部材を通過して外部に出射され、あるいは又、ナノ粒子 - 樹脂複合材料から成る封止部材を通過して外部に出射される。

【0032】

尚、本発明の第1の態様に係る発光素子組立体において、充填材料との界面における光反射を抑制するという観点から、封止部材は、高屈折率の材料から構成することが好まし

10

20

30

40

50

い。ここで、高屈折率の材料として、例えば、セイコー・オプティカル・プロダクツ株式会社の商品名プレステージ（屈折率：1.74）、昭和光学株式会社の商品名ULTIMAX VAS 1.74（屈折率：1.74）、ニコン・エシロールの商品名NL5-AS（屈折率：1.74）といった高屈折率を有するプラスチック材料；HOYA株式会社製の硝材NBF D11（屈折率n：1.78）、M-NBF D82（屈折率n：1.81）、M-LAF 81（屈折率n=1.731）といった光学ガラス；KTiOPO₄（屈折率n：1.78）、ニオブ酸リチウム[LiNbO₃]（屈折率n：2.23）といった無機誘電体材料を挙げることができる。

【0033】

あるいは又、本発明の第1の態様に係る発光素子組立体において、封止部材を構成する材料として、具体的には、エポキシ系樹脂、シリコーン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、スピロ化合物、ポリメチルメタクリレート及びその共重合体、ジエチレングリコールビスマリルカーボネート（CR-39）、（臭素化）ビスフェノールAのモノ（メタ）アクリレートのウレタン変性モノマーの重合体及びその共重合体、ポリエステル系樹脂（例えばポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂）、不飽和ポリエステル、アクリロニトリル-スチレン共重合体、塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂を挙げることができる。尚、封止部材は、これらの材料の少なくとも1種類の材料から構成されればよい。また、耐熱性を考慮した場合、アラミド系樹脂の使用も可能である。この場合、後述するフッ素系樹脂から成る防汚層を形成する際の加熱温度の上限が200°C以上となり、フッ素系樹脂の選択自由度を高めることができる。10

【0034】

本発明の第1の態様あるいは第2の態様に係る発光素子組立体は、光の出射を必要とする如何なる分野においても使用することができ、係る分野として、例えば、液晶表示装置のバックライト〔面状光源装置を含み、直下型及びエッジライト型（サイドライト型とも呼ばれる）の2形式が知られている〕、自動車、電車、船舶、航空機等の輸送手段における灯具や灯火（例えば、ヘッドライト、テールライト、ハイマウントストップライト、スマートライト、ターンシグナルランプ、フォグライト、室内灯、メーターパネル用ライト、各種のボタンに内蔵された光源、行き先表示灯、非常灯、非常口誘導灯等）、建築物における各種の灯具や灯火（外灯、室内灯、照明具、非常灯、非常口誘導灯等）、街路灯、信号機や看板、機械、装置等における各種の表示灯具、トンネルや地下通路等における照明具や採光部を挙げることができる。20

【0035】

本発明の光学材料を適用し得る光学製品として、例えば、上述した発光素子組立体だけでなく、光電変換素子における多孔質酸化物電極；光学レンズやフレネルレンズ、マイクロレンズアレイ等のレンズ材；調光フィルムや反射防止コーティング、拡散フィルム等の各種光学薄膜を挙げができる。例えば、五酸化ニオブから成る本発明の金属酸化物ナノ粒子とポリマーとから構成されたナノ粒子-樹脂複合材料は、熱や光による光学特性（透明性等）の劣化が少ないといった耐環境特性に優れ、アサーマル特性として屈折率の温度変化が抑制される効果が得られるため、マイクロレンズアレイ、発光ダイオード等の光半導体素子の充填材料や封止部材、光ファイバーの素材、光学用接着剤や各種の光学薄膜に利用することができます。30

【0036】

本発明の第1の態様に係る発光素子組立体における充填材料、本発明の第2の態様に係る発光素子組立体における封止部材、本発明の光学材料は、上述した種々の好ましい形態、構成を含む本発明の金属酸化物ナノ粒子がポリマー中に分散されたナノ粒子-樹脂複合材料から成るが、ナノ粒子-樹脂複合材料の屈折率は、以下の考え方に基づいて調整することができる。即ち、高屈折率の金属酸化物ナノ粒子をマトリクス（ポリマー）中に分散させたナノ粒子-樹脂複合材料の屈折率は、Maxwell Garnetによって理論的に導かれている（C. F. Bohren and D. R. Huffman, "Adsorption and Scattering of Light by Small

1020304050

Particles", John Wiley & Sons, New York, 1983, pp 213 参照)。そして、ナノ粒子 - 樹脂複合材料全体の比誘電率は、金属酸化物ナノ粒子がポリマー中に均一に分散している場合、下記の式(1)から求めることができる。ここで、

- ϵ_{av} : 平均の比誘電率 (ナノ粒子 - 樹脂複合材料全体の比誘電率)
- ϵ_p : 球状粒子 (金属酸化物ナノ粒子) の比誘電率
- ϵ_m : マトリクス (ポリマー) の比誘電率
- : 金属酸化物ナノ粒子の体積充填率

である。

【0037】

$$\epsilon_{av} = \epsilon_m \left[1 + \frac{3\eta \left(\frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} \right)}{1 - \eta \left(\frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} \right)} \right] \quad (1)$$

10

【0038】

屈折率 n は、 $n = n^{1/2}$ で表されるので、式(1)を用いて、ナノ粒子 - 樹脂複合材料全体 (平均) の屈折率を求めることができる。例えば、屈折率 2.7 のルチル型の酸化チタン / スズ・ナノ粒子を屈折率 1.5 のポリマー中に分散させた場合には、金属酸化物ナノ粒子の体積充填率 を 0.06 及び 0.15 としたとき、ナノ粒子 - 樹脂複合材料全体 (平均) の屈折率は、1.56 及び 1.65 となる。従って、ナノ粒子 - 樹脂複合材料に含有させる金属酸化物ナノ粒子の体積充填率 を変えることによって、ナノ粒子 - 樹脂複合材料全体の屈折率を調整することが可能である。それ故、予めナノ粒子 - 樹脂複合材料の目標の屈折率に応じて金属酸化物ナノ粒子の構成材料を選定し、更には、体積充填率を設定すればよい。ここで、金属酸化物ナノ粒子の体積充填率 は、ナノ粒子 - 樹脂複合材料を加熱して有機成分を燃焼した後の残渣 (金属酸化物ナノ粒子) の量から求めることができる。加熱重量変化は、例えば、TG 測定により測定することができる。最終的に得られたナノ粒子 - 樹脂複合材料における金属酸化物ナノ粒子の体積充填率の値は、例えば、例えば、0.01 乃至 0.4 であることが好ましい。

20

【0039】

また、粒径が光の波長よりも十分に小さい場合のレイリー散乱に基づくナノ粒子 - 樹脂複合材料における光透過率は、以下の式(2-1)及び(2-2)から得ることができる。ここで、

30

- C_{sca} : 散乱断面積 (単位: $n m^2$)
- s_{sca} : 消光率 (単位: $n m^{-1}$)
- n_m : マトリクス (ポリマー) の屈折率
- n_p : 球状粒子 (金属酸化物ナノ粒子) の屈折率
- r : 球状粒子 (金属酸化物ナノ粒子) の半径 ($= D_{ave} / 2$)
- : 金属酸化物ナノ粒子の体積充填率
- : 空気中の光の波長

40

である。

【0040】

$$C_{sca} = \frac{8}{3} \left(\frac{2\pi n_m r}{\lambda} \right)^4 \cdot \left(\frac{\left(\frac{n_p}{n_m} \right)^2 - 1}{\left(\frac{n_p}{n_m} \right)^2 + 2} \right)^2 \cdot \pi r^2 \quad (2-1)$$

$$\alpha_{sca} = \frac{3}{4} \frac{\eta C_{sca}}{\pi r^3} \quad (2-2)$$

10

【0041】

従って、例えば、屈折率2.5の金属酸化物ナノ粒子を用い、屈折率1.5のマトリクス（ポリマー）中に分散させた場合には、体積充填率が0.15のとき、ナノ粒子・樹脂複合材料の光が通過する部分の厚さ $t = 0.5\text{ mm}$ において透明であるためには、金属酸化物ナノ粒子の粒径Dを6nm以下にしなければならない。また、屈折率2.2の金属酸化物ナノ粒子を用い、屈折率1.5のマトリクス（ポリマー）中に分散させた場合には、体積充填率が0.15のとき、ナノ粒子・樹脂複合材料の光が通過する部分の厚さ $t = 0.5\text{ mm}$ において透明であるためには、金属酸化物ナノ粒子の粒径Dを8nm以下にしなければならない。このように金属酸化物ナノ粒子の粒径D及び充填率は、用いるマトリクス（ポリマー）の屈折率及び金属酸化物ナノ粒子の屈折率により、所望の透明性が得られるように適宜選択されることが望ましい。

20

【0042】

ナノ粒子・樹脂複合材料を構成するポリマーとして、エポキシ系樹脂、シリコーン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、スピロ化合物を例示することができる。また、使用するポリマーに応じて、粒子分散安定化のために適切な界面活性剤を選択することが望ましい。即ち、金属酸化物ナノ粒子の製造時に適切な界面活性剤を選択することが好ましいが、場合によっては、金属酸化物ナノ粒子の製造後に表面処理（適切な界面活性剤への置換）を行ってもよい。

【0043】

ナノ粒子・樹脂複合材料は、可視光域において透明で、1.55以上の屈折率を有することが好ましい。また、金属酸化物ナノ粒子は、可視光域において1.9以上の屈折率を有することが望ましい。ここで、金属酸化物ナノ粒子の屈折率とは、より具体的には、金属酸化物ナノ粒子を構成する材料のバルクの屈折率を意味する。金属酸化物ナノ粒子の屈折率（より具体的には、金属酸化物ナノ粒子を構成する材料のバルクの屈折率）、ナノ粒子・樹脂複合材料の屈折率、ポリマーの屈折率といった各種材料の屈折率は、アッベ屈折率計あるいはVブロック方式の屈折率計を用いて測定することができる。尚、「可視光域」とは、波長380nmから750nmの光の範囲を意味する。また、「透明である」とは、あるいは又、「金属酸化物ナノ粒子がポリマー中で凝集していない」状態にあるとは、あるいは又、「金属酸化物ナノ粒子がポリマー中で均一に分散している」状態にあるとは、後述する光透過率の測定方法の測定方法に基づき、光路長0.5mmで、波長400nmにおいて測定された光透過率が、80%以上であることを意味する。

30

【0044】

ナノ粒子・樹脂複合材料の製造において、界面活性剤で被覆された金属酸化物ナノ粒子とポリマーとの混合は、具体的には、以下の2通りの方法の何れかによって行うことができる。即ち、第1の方法は、金属酸化物ナノ粒子をポリマーと共に良溶媒中に分散させた後、ポリマーを添加し、攪拌、混合し、係る有機溶媒のみ加熱真空下で除去する方法である。この際、ポリマーは蒸気圧が低いため、殆ど蒸発することはない。第2の方法は、金属酸化物ナノ粒子の乾燥粉を直接ポリマーと混合し、公知の混練機を用いて均一に混合する方法である。

40

【0045】

50

耐熱性、耐光性を維持する目的で、公知の酸化防止剤や光安定剤が、ナノ粒子 - 樹脂複合材料に含まれていてもよい。

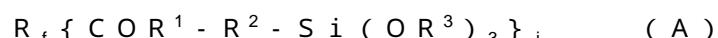
【0046】

本発明の発光素子組立体において、封止部材の表面にフッ素系樹脂から成る防汚層を形成してもよい。防汚層の厚さは、特に限定はないが、透明性の関係から、 $5 \times 10^{-10} m$ ~ $5 \times 10^{-8} m$ 、好ましくは $1 \times 10^{-9} m$ ~ $2 \times 10^{-8} m$ であることが望ましい。

【0047】

防汚層を構成するフッ素系樹脂は、基本的に、パーフルオロポリエーテル基と、好ましくはアルコキシラノ基とを有していればよく、パーフルオロポリエーテル基以外の分子構造についての制限は本質的にはない。しかし、実際には或る程度の合成の行き易さ、つまり実現性の観点からの要請に基づく制限は存在する。即ち、具体的には、防汚層を構成するフッ素系樹脂として、下記の一般式(A)で示されるパーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシラン化合物を例示することができる。一般式(A)中、R_fはパーフルオロポリエーテル基を示し、R¹は2価の原子又は基を示し、R²はアルキレン基を示し、R³はアルキル基を示し、jの値は1又は2である。
10

【0048】



【0049】

一般式(A)で示されるアルコキシラン化合物の分子量は、特に制限されないが、安定性、取り扱い易さ等の点から、数平均分子量で 4×10^2 ~ 1×10^4 、好ましくは 5×10^2 ~ 4×10^3 である。
20

【0050】

パーフルオロポリエーテル基R_fは、一価又は二価のパーフルオロポリエーテル基であり、このようなパーフルオロエーテル基の具体的な構造を次に示すが、これに限定するものではない。ここで、構造式(B), (C), (D), (E)中、p, qは1~50の範囲にあることが好ましく、n, l, m, kは、それぞれ1以上の整数を示す。また、m/lの値は、0.5~2.0の範囲にあることが好ましい。

【0051】

j = 2において、一般式(A)におけるパーフルオロポリエーテル基R_fとして、以下の構造式(B)を例示することができる。
30

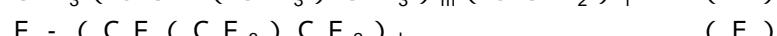
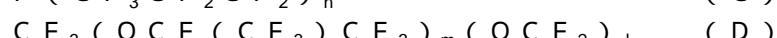
【0052】



【0053】

また、j = 1において、一般式(A)におけるパーフルオロポリエーテル基R_fとして、以下の構造式(C)、構造式(D)、構造式(E)を例示することができる。但し、全てのアルキル基の水素原子がフッ素原子に置換されている必要はなく、部分的に水素原子が含まれていてもよい。

【0054】



【0055】

また、パーフルオロポリエーテル基を含む防汚層を構成する材料として、例えば、末端に極性基を持つパーフルオロポリエーテル(特開平9-127307号公報参照)、特定構造を有するパーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシラン化合物を含有する防汚膜形成用組成物(特開平9-255919号公報参照)、パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシラン化合物を各種材料と組み合わせて得られる表面改質剤(特開平9-326240号公報、特開平10-26701号公報、特開平10-120442号公報、特開平10-148701号公報参照)を用いることもできる。

【0056】

10

20

30

40

50

R^1 は2価の原子又は基を示し、 R^2 とパーフルオロポリエーテル基 R_f との結合基であり、特に制限はないが、合成上、炭素以外のO、NH、Sといった原子あるいは原子団が好ましい。 R^2 は炭化水素基であり、炭素数は2～10の範囲であることが好ましい。 R^2 として、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等のアルキレン基、フェニレン基を例示することができる。 R^3 はアルコキシ基を構成するアルキル基であり、通常は炭素数が3以下、つまり、イソプロピル基、プロピル基、エチル基、メチル基を例示することができる。但し、炭素数は4以上であってもよい。

【0057】

防汚層の形成のためには、通常、フッ素系樹脂（例えば、一般式（A）で示したアルコキシシラン化合物）を、溶媒に希釈して用いる。この溶媒としては、特に限定されないが、使用に当たっては、組成物の安定性、封止部材の表面に対する濡れ性、揮発性等を考慮して決める必要がある。具体的には、エチルアルコール等のアルコール系溶剤やアセトン等のケトン系溶剤、あるいはヘキサン等の炭化水素系溶剤等を例示することができ、更には、これらの単独あるいは2種以上の混合物を溶媒として用いることができる。

【0058】

あるいは又、フッ素系樹脂を溶解する溶媒は、使用にあたっての組成物の安定性、封止部材の表面に対する濡れ性、揮発性等を考慮して決定すればよく、例えば、フッ素化炭化水素系溶媒が用いられる。フッ素化炭化水素系溶媒は、脂肪族炭化水素、環式炭化水素、エーテル等の炭化水素系溶媒の水素原子の一部又は全部をフッ素原子で置換した化合物である。例えば、日本ゼオン社製の商品名Z E O R O R A - H X E（沸点78°C）、パーフルオロヘプタン（沸点80°C）、パーフルオロオクタン（沸点102°C）、アウトジモント社製の商品名H - G A L D E N - Z V 7 5（沸点75°C）、H - G A L D E N - Z V 8 5（沸点85°C）、H - G A L D E N - Z V 1 0 0（沸点95°C）、H - G A L D E N - C（沸点130°C）、H - G A L D E N - D（沸点178°C）等のハイドロフルオロポリエーテル、あるいは、S V - 1 1 0（沸点110°C）、S V - 1 3 5（沸点135°C）等のパーフルオロポリエーテル、住友3M社製のF Cシリーズ等のパーフルオロアルカン等を挙げることができる。そして、これらのフッ素化炭化水素系溶媒の中でも、一般式（A）のフッ素系化合物を溶解する溶媒として、ムラのない、膜厚が均一な防汚層を得るために、沸点が70～240°Cの範囲のものを選択し、中でも、ハイドロフルオロポリエーテル（H F P E）若しくはハイドロフルオロカーボン（H F C）を選択し、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して用いることが好ましい。沸点が低すぎると、例えば塗布ムラになり易い傾向があり、一方、沸点が高すぎると、乾燥し難くなり、均一な防汚層の形成が困難となる傾向にある。H F P E又はH F Cは、一般式（A）で表されるフッ素系化合物に対する溶解性が優れており、優れた塗布面を得ることができる。

【0059】

そして、フッ素系樹脂（例えば、一般式（A）で示したアルコキシシラン化合物）を溶媒に希釈したものを、封止部材の表面に塗布し、例えば加熱することによって溶媒を揮発させると共に、封止部材を構成する材料と防汚層を構成するフッ素系樹脂との結合を生じさせることで、封止部材の表面に防汚層を形成することができる。塗布方法としては、通常のコーティング作業で用いられる各種の方法が適用可能であるが、スピン塗布、スプレー塗布等を好ましく用いることができる。また、作業性の点から紙、布等の材料に液を含浸させて、塗布する方法を採用してもよい。加熱温度は、封止部材の耐熱性等を考慮して選定すればよく、例えばポリエチレンテレフタレート樹脂を封止部材として用いた場合には、30～80°Cの範囲が適当である。

【0060】

一般式（A）で示されるアルコキシシラン化合物は、フッ素系化合物を分子中に含むことにより、撥水性を有し、耐汚染性が向上している。従って、一般式（A）で示されるパーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物を含有する防汚層の形成によって、更に、封止部材の表面に耐摩耗性、耐汚染性等の特性を付与することができる。

10

20

30

40

50

【0061】

尚、封止部材を構成する材料と、防汚層を構成する材料との間の反応を促進するための触媒として、酸、塩基、リン酸エステル、及び、アセチルアセトンから成る群から選択された少なくとも1種類の材料を防汚層を構成する材料に添加することが好ましい。触媒として、具体的には、塩酸等の酸、アンモニア等の塩基、あるいは、リン酸ジラウリルエステル等のリン酸エステルを例示することができる。触媒の添加量として、 1×10^{-3} ミリモル/リットル～1ミリモル/リットルを挙げることができる。酸又は塩基を添加する場合には、アセチルアセトンのようなカルボニル化合物を添加すると、その反応性が高まることから、防汚層を形成するための組成物にカルボニル化合物を添加することが推奨される。このようなカルボニル化合物の添加量は、 1×10^{-1} ミリモル/リットル～ 1×10^{-2} ミリモル/リットル程度とすることができます。このように、触媒を添加することによって、加熱(乾燥)温度を低くしても、封止部材と防汚層との間に強い結合を形成することができる。その結果、製造プロセス的に有利になると共に、封止部材を構成する材料の選定範囲が広がる。10

【発明の効果】

【0062】

本発明にあっては、表面が界面活性剤で被覆されているので、例えば粒径が 1×10^{-8} m以下といった微細な金属酸化物ナノ粒子でありながら、分散用の有機溶媒中に安定に分散させることができ。そして、ポリマー中に、凝集すること無く、均一に分散させることができため、ポリマーとのコンポジット化により優れたナノ粒子・樹脂複合材料、光学材料を提供することができる。しかも、金属酸化物ナノ粒子の結晶構造はルチル型であるが故に、高い屈折率を有している。従って、ナノ粒子・樹脂複合材料、光学材料の屈折率を一層高くすることができる。また、本発明の金属酸化物ナノ粒子の製造方法によれば、金属酸化物ナノ粒子の成長を制御するための適切なる界面活性剤の選択によって、金属酸化物ナノ粒子の微細化を図ることができるし、高収率を達成することができる。更には、第1の金属アルコキシド及び第2の金属アルコキシドと界面活性剤とを組み合わせることによって、最終的に得られる金属酸化物ナノ粒子の分散性の向上を図ることができるだけでなく、反応性の高い第1の金属アルコキシド及び第2の金属アルコキシドが界面活性剤によってキャッピングされるが故に、第1の金属アルコキシド及び第2の金属アルコキシドの反応性を抑制することができる結果、非常に微細な粒径を有する金属酸化物ナノ粒子の製造が可能となる。2030

【発明を実施するための最良の形態】

【0063】

以下、図面を参照して、本発明を好ましい実施例に基づき説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【実施例1】

【0064】

実施例1は、本発明の第1の態様及び第2の態様に係る金属酸化物ナノ粒子、並びに、本発明の第1の態様に係る金属酸化物ナノ粒子の製造方法に関する。

【0065】

実施例1の金属酸化物ナノ粒子は、第1の金属原子(実施例1においてはTi)、第1の金属原子とは異なる第2の金属原子(実施例1においてはSn)、及び、酸素原子に基づくルチル型の結晶構造を有し、表面が界面活性剤で被覆されている。40

【0066】

あるいは又、実施例1の金属酸化物ナノ粒子は、

(A) 第1の金属(実施例1においてはTi)から構成された第1の金属アルコキシド、第1の金属とは異なる第2の金属(実施例1においてはSn)から構成された第2の金属アルコキシド、及び、界面活性剤を、不活性雰囲気下、混合して反応溶液を調製し、

(B) 触媒と溶媒との混合によって調製された反応開始剤、及び、反応溶液を混合し、次いで、不活性雰囲気下、反応開始剤と反応溶液との混合物を加熱し、以て、表面が界面50

活性剤で被覆され、第1の金属原子（実施例1においてはTi）、第2の金属原子（実施例1においてはSn）及び酸素原子に基づくルチル型の結晶構造を有する金属酸化物ナノ粒子を得た後、

（C）得られた金属酸化物ナノ粒子を分離、洗浄する、
工程に基づき製造されて成り、
表面が界面活性剤で被覆されている。

【0067】

また、実施例1の金属酸化物ナノ粒子の製造方法は、

（A）第1の金属（実施例1においてはTi）から構成された第1の金属アルコキシド、第1の金属とは異なる第2の金属（実施例1においてはSn）から構成された第2の金属アルコキシド、及び、界面活性剤を、不活性雰囲気下、混合して反応溶液を調製した後、

（B）触媒と溶媒との混合によって調製された反応開始剤、及び、反応溶液を混合し、次いで、不活性雰囲気下、反応開始剤と反応溶液との混合物を加熱し、以て、表面が界面活性剤で被覆され、第1の金属原子（実施例1においてはTi）、第2の金属原子（実施例1においてはSn）及び酸素原子に基づくルチル型の結晶構造を有する金属酸化物ナノ粒子を得る、

工程を具備している。

【0068】

ここで、実施例1においては、より具体的には、ルチル型の金属酸化物ナノ粒子は、 $Ti_xSn_{1-x}O_2$ ナノ粒子（但し、 $x = 0.5$ ）であり、粒径（D）は $1 \times 10^{-8} m$ 以下である。以下、実施例1の金属酸化物ナノ粒子の製造方法を説明するが、製造に際しては、以下の原料を使用した。

【0069】

第1の金属アルコキシド：チタンテトライソプロポキシド

第2の金属アルコキシド：スズ-tert-ブトキシド

界面活性剤 : オレフィン鎖を含むカルボン酸であるオレイン酸

触媒 : トリメチルアミンオキサイド

触媒と混合すべき溶媒 : 水

有機溶媒 : 無し

【0070】

[工程 - 100]

先ず、第1の金属から構成された第1の金属アルコキシド、第1の金属とは異なる第2の金属から構成された第2の金属アルコキシド、及び、界面活性剤を、不活性雰囲気下、混合して反応溶液を調製した。具体的には、界面活性剤としてのオレイン酸2.5モルを、減圧下での加熱乾燥による脱気を行った。次いで、窒素ガス雰囲気下、これに、第1の金属アルコキシドとしてチタンテトライソプロポキシド50ミリモル、及び、第2の金属アルコキシドとしてスズ-tert-ブトキシド50ミリモルを加えた。こうして得られた溶液を、窒素ガス雰囲気下、マグネチックスターラーで攪拌、混合しながら、オイルバスを用いて100°Cに加熱することで、反応溶液を調製した。尚、反応溶液における[第1の金属アルコキシド及び第2の金属アルコキシドの合計 / 界面活性剤]のモル比は、 $(50 \times 10^{-3} + 50 \times 10^{-3}) / 2.5 = 0.04$ である。

【0071】

[工程 - 110]

次に、触媒と溶媒との混合によって調製された反応開始剤、及び、反応溶液を混合し、次いで、不活性雰囲気下、反応開始剤と反応溶液との混合物を加熱し、以て、表面が界面活性剤で被覆され、第1の金属原子及び第2の金属原子が含まれ、ルチル型の結晶構造を有する金属酸化物ナノ粒子を得た。具体的には、塩基触媒であるトリメチルアミンオキサイド200ミリモルを溶媒（反応開始剤を構成する溶媒）である水100ミリリットルに溶解して、反応開始剤を調製した。そして、この反応開始剤、及び、[工程 - 100]に

10

20

30

40

50

おいて得られた反応溶液を、窒素ガス雰囲気下、マグネチックスターラーを用いて、攪拌、混合しながら、オイルバスを用いて100°Cに加熱し、ルチル型の $Ti_xSn_{1-x}O_2$ ナノ粒子（但し、 $x = 0.5$ ）を形成した。反応時間を6時間とした。尚、[触媒/第1の金属アルコキシド及び第2の金属アルコキシドの合計]のモル比は、 $200 \times 10^{-3} / (50 \times 10^{-3} + 50 \times 10^{-3}) = 2$ であるし、[反応開始剤を構成する溶媒/第1の金属アルコキシド及び第2の金属アルコキシドの合計]のモル比は、 $(100 / 18) / (50 \times 10^{-3} + 50 \times 10^{-3}) = 5.6$ である。

【0072】

[工程-120]

次いで、得られた金属酸化物ナノ粒子を分離、洗浄した。具体的には、溶液を60°Cまで冷却した後、エタノールを適量加え、生成したルチル型の $Ti_{0.5}Sn_{0.5}O_2$ ナノ粒子を遠心分離によって分離した。そして、分離したルチル型の $Ti_{0.5}Sn_{0.5}O_2$ ナノ粒子をエタノールで2回洗浄した。尚、サイズ選択的沈殿は行わなかった。

【0073】

得られたルチル型の $Ti_{0.5}Sn_{0.5}O_2$ ナノ粒子は、分散用の有機溶媒であるトルエン中ににおいて安定して分散しており、分散していない凝集粒子は無かった。 $Ti_{0.5}Sn_{0.5}O_2$ ナノ粒子のフーリエ変換赤外分光(FT-IR)スペクトルから、 $Ti_{0.5}Sn_{0.5}O_2$ ナノ粒子Nの表面にはオレイン酸が吸着していることが確認できた。収率は93%、収量は11グラムであり、生産性良く製造することができた。

【0074】

また、得られた粒子の元素分析を電子線マイクロアナライザ(EPMA)に基づき行なった結果、粒子の組成は $Ti_{0.5}Sn_{0.5}O_2$ であることが確認できた。更には、図1の(A)に示すように、粒子の粉末X線回折(XRD)スペクトルから、粒子の結晶構造はルチル型であることが判った。

【0075】

図2に、得られたルチル型の $Ti_{0.5}Sn_{0.5}O_2$ ナノ粒子の透過型電子顕微鏡(TEM)写真を示す。全ての $Ti_{0.5}Sn_{0.5}O_2$ ナノ粒子の径は10nm以下であった。即ち、粒径は10nm以下であり、平均粒径は4nmであり、均一(单分散)であった。尚、金属酸化物ナノ粒子の粒径が「D」nm以下であるという表現を用いるが、この表現は、金属酸化物ナノ粒子の粒径の平均値を D_{ave} 、標準偏差をとしたとき、 $D_{ave} + 2\sigma$ の値が「D」nmを越えることは無いことを意味する。

【0076】

ルチル型の $Ti_{0.5}Sn_{0.5}O_2$ ナノ粒子をメチルフェニルポリシロキサン($n_D = 1.55$)に均一に分散させて、可視光域で透明なナノ粒子-樹脂複合材料を得た。 $Ti_{0.5}Sn_{0.5}O_2$ ナノ粒子の体積充填率を10%とした。

【0077】

得られたナノ粒子-樹脂複合材料の屈折率を、周知のアッベ屈折率計(ATAGO社製：型番NAR-4T)を用いて測定した。測定波長をD線とした。また、得られたナノ粒子-樹脂複合材料の光透過率を、UV-可視分光光度計(日立ハイテク社製：型番U-3410)を用い、光路長0.5mmの石英セルを使用し、波長380nm乃至750nmの測定範囲で測定した。

【0078】

D線で測定したナノ粒子-樹脂複合材料の屈折率は、1.62であった。また、ナノ粒子-樹脂複合材料は、80%以上の光透過率を示した。

【実施例2】

【0079】

実施例2は、実施例1の変形である。実施例2にあっては、実施例1における[工程-100]と同様の工程において、界面活性剤であるオレイン酸をヘキサン酸に変更した。この点を除き、実施例2においては、実施例1と同様にして、 $Ti_{0.5}Sn_{0.5}O_2$ ナノ粒子を製造した。尚、実施例1における[工程-110]と同様の工程において、 $Ti_{0.5}$

10

20

30

40

50

$\text{Sn}_{0.5}\text{O}_2$ ナノ粒子の形成は、1時間程度で十分であった。また、粒径10nm以下で、結晶性に優れた $\text{Ti}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_2$ ナノ粒子を、収率97%、収量1.1グラムと、生産性良く製造することができた。

【実施例3】

【0080】

実施例3も、実施例1の変形である。実施例3にあっては、ルチル型の $\text{Ti}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{O}_2$ ナノ粒子を製造した。以下、実施例3の金属酸化物ナノ粒子の製造方法を説明する。

【0081】

[工程-300]

先ず、界面活性剤としてのオレイン酸2.5モルを、減圧下での加熱乾燥による脱気を行った。次いで、窒素ガス雰囲気下、これに、第1の金属アルコキシドとしてチタンテトライソプロポキシド80ミリモル、及び、第2の金属アルコキシドとしてスズ-tert-ブトキシド20ミリモルを加えた。こうして得られた溶液を、窒素ガス雰囲気下、マグネチックスターラーで攪拌、混合しながら、オイルバスを用いて100°Cに加熱することで、反応溶液を調製した。尚、反応溶液における[第1の金属アルコキシド及び第2の金属アルコキシドの合計/界面活性剤]のモル比は、 $(80 \times 10^{-3} + 20 \times 10^{-3}) / 2.5 = 0.04$ である。

【0082】

[工程-310]

一方、塩基触媒であるトリメチルアミンオキサイド200ミリモルを溶媒(反応開始剤を構成する溶媒)である水100ミリリットルに溶解して、反応開始剤を調製した。そして、この反応開始剤、及び、[工程-300]において得られた反応溶液を、窒素ガス雰囲気下、マグネチックスターラーを用いて、攪拌、混合しながら、オイルバスを用いて100°Cに加熱し、ルチル型の $\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ ナノ粒子(但し、 $x = 0.8$)を形成した。反応時間を6時間とした。尚、[触媒/第1の金属アルコキシド及び第2の金属アルコキシドの合計]のモル比は、 $200 \times 10^{-3} / (80 \times 10^{-3} + 20 \times 10^{-3}) = 2$ であるし、[反応開始剤を構成する溶媒/第1の金属アルコキシド及び第2の金属アルコキシドの合計]のモル比は、 $(100 / 18) / (80 \times 10^{-3} + 20 \times 10^{-3}) = 5.6$ である。

【0083】

[工程-320]

次いで、得られた金属酸化物ナノ粒子を分離、洗浄した。具体的には、溶液を60°Cまで冷却した後、エタノールを適量加え、生成したルチル型の $\text{Ti}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{O}_2$ ナノ粒子を遠心分離によって分離した。そして、分離したルチル型の $\text{Ti}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{O}_2$ ナノ粒子をエタノールで2回洗浄した。尚、サイズ選択的沈殿は行わなかった。

【0084】

得られた粒子の元素分析を電子線マイクロアナライザ(EPMA)に基づき行なった結果、粒子の組成は $\text{Ti}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{O}_2$ であることが確認できた。更には、図1の(B)に示すように、粒子の粉末X線回折(XRD)スペクトルから、粒子の結晶構造はルチル型であることが判った。得られたルチル型の $\text{Ti}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{O}_2$ ナノ粒子は、分散用の有機溶媒であるトルエン中において安定して分散しており、分散していない凝集粒子は無かつた。 $\text{Ti}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{O}_2$ ナノ粒子のフーリエ変換赤外分光スペクトルから、 $\text{Ti}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{O}_2$ ナノ粒子の表面にはオレイン酸が吸着していることが確認できた。尚、収率は93%、収量は8.8グラムであり、生産性良く製造することができた。

【0085】

図3に、得られたルチル型の $\text{Ti}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{O}_2$ ナノ粒子の透過型電子顕微鏡写真を示す。全ての $\text{Ti}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{O}_2$ ナノ粒子の径は10nm以下であった。即ち、粒径は10nm以下であり、均一(単分散)であった。

【0086】

ルチル型の $\text{Ti}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{O}_2$ ナノ粒子をメチルフェニルポリシロキサン($n_D = 1.5$)

10

20

30

40

50

5)に均一に分散させて、可視光域で透明なナノ粒子・樹脂複合材料を得た。 $Ti_{0.8}Sn_{0.2}O_2$ ナノ粒子の体積充填率を10%とした。得られたナノ粒子・樹脂複合材料の屈折率は1.66であり、ナノ粒子・樹脂複合材料の光透過率は、80%以上であった。

【実施例4】

【0087】

実施例4は、実施例3の変形である。実施例4においては、実施例3の[工程-300]と同様の工程において、界面活性剤であるオレイン酸をヘキサン酸に変更した。この点を除き、実施例4においては、実施例3と同様にして、 $Ti_{0.8}Sn_{0.2}O_2$ ナノ粒子を製造した。尚、実施例3における[工程-310]と同様の工程において、 $Ti_{0.8}Sn_{0.2}O_2$ ナノ粒子の形成は、1時間程度で十分であった。また、粒径10nm以下で、結晶性に優れた $Ti_{0.8}Sn_{0.2}O_2$ ナノ粒子を、収率97%、収量9.1グラムと、生産性良く製造することができた。

【0088】

【比較例1】

実施例1の[工程-100]と同様の工程において、第1の金属アルコキシドとしてチタンテトライソプロポキシド100ミリモル加えた。但し、第2の金属アルコキシドは加えなかった。この点を除き、比較例1においては、実施例1の[工程-100]～[工程-120]と同様の工程を実行した。得られた粒子のXRDスペクトル(図6参照)から、粒子の結晶構造はアナターゼ型であることが判った。また、粒子の屈折率は約2.5であり、実施例1よりも低い値であった。

【0089】

【比較例2】

比較例2においては、界面活性剤としてのオレイン酸を使用せず、ヘプタデカン900ミリリットルを用いた以外は、実施例3と同様の条件で $Ti_{0.8}Sn_{0.2}O_2$ ナノ粒子を合成した。分散していない、凝集したアモルファスの $Ti_{0.8}Sn_{0.2}O_2$ ナノ粒子しか得ることができなかつた。

【実施例5】

【0090】

実施例5は、本発明の第1の態様に係る発光素子組立体、及び、本発明の光学材料に関する模式的な断面図を図4の(A)に示す実施例5の発光素子組立体は、

(a)発光素子(発光ダイオード)12、

(b)この発光素子を封止する封止部材14、及び、

(c)発光素子12と封止部材14との間に存在する隙間に充填された充填材料13、を具備している。そして、この充填材料(発光素子組立体用の充填材料)、あるいは、光学材料は、実施例1～実施例4のいずれかに基づくナノ粒子・樹脂複合材料13Aから成る。

【0091】

より具体的には、この発光素子組立体は、凹部(隙間に相当する)を有する反射カップ11と、この反射カップ11の凹部内に配置された発光素子12と、この発光素子12を封止するように反射カップ11の凹部を満たすナノ粒子・樹脂複合材料13Aから構成された充填材料13と、発光素子12及びナノ粒子・樹脂複合材料13Aを封入するよう反射カップ11の凹部の蓋として配置された砲弾型の透明な材料(例えば、屈折率1.6のポリカーボネート樹脂)から作製された封止部材14から構成されている。

【0092】

このように、実施例5の発光素子組立体によれば、透明で高い屈折率を有するナノ粒子・樹脂複合材料13Aを充填材料(封入材料)13として使用することにより、発光素子12から出射された光が発光素子12と充填材料13との界面において全反射されることを出来る限り防止でき、また、充填材料13と封止部材14との界面において全反射されることを出来る限り防止できる結果、光取り出し効率を向上させることができる。

【0093】

10

20

30

40

50

実施例5の発光素子組立体を液晶表示装置の面状光源装置(バックライト)における光源として使用するとき、発光素子である発光ダイオードから専らz軸方向に沿って光を出射させた場合、面状光源装置に輝度ムラが発生してしまう場合がある。このような現象の発生を回避するための手段として、封止部材としての光取出しレンズを発光ダイオードに取り付けた発光ダイオード組立体を光源として使用し、発光ダイオードから出射された光が、光取出しレンズの頂面において全反射され、光取出しレンズの水平方向に主に出射される2次元方向出射構成を挙げることができる。

【0094】

より具体的には、図4の(B)に概念図を示すように、発光素子(発光ダイオード)12に光取出しレンズ20を取り付けた発光素子組立体を光源として使用し、発光素子12から出射された光が、光取出しレンズ20の頂面21の一部分において全反射され、光取出しレンズ20の水平方向に主に出射される2次元方向出射構成とすることができます。尚、図4の(B)において、参考番号22は光取出しレンズ20の底面を指し、参考番号24は光取出しレンズ20の側面を指す。光取出しレンズ20の底面22には凹部(隙間)23が設けられており、この凹部23内に発光素子12が納められている。また、凹部23は、ナノ粒子・樹脂複合材料13Aから成る充填材料13によって満たされている。参考番号26は、基板であり、参考番号25は、発光素子12と基板26に設けられた配線部(図示せず)とを接続する配線である。光取出しレンズ20を構成する材料として、前述した封止部材14を構成する透明な材料を挙げることができる。

【0095】

ここで、図4の(B)に示した光取出しレンズ20は、特願2005-300117における光取出しレンズであり、円形の底面22、側面24、及び、頂面21を有し、底面22の中心部に有限の大きさを有する面光源(発光素子12)を配する。そして、底面22の中心を原点とし、底面22の中心を通る法線をz軸とする円筒座標(r, , z)を想定したとき、

頂面21は、面光源から出射される半全立体角放射光のうち、側面24と頂面21の交わる部分における極角 θ_0 よりも小さい極角を有する放射光成分の一部分を全反射させるための、z軸に対して回転対称である非球面から成り、

側面24は、面光源から出射される半全立体角放射光のうち、極角 θ_0 よりも大きな極角を有する放射光成分、及び、頂面21によって全反射された放射光成分を透過させるための、z軸に対して回転対称である非球面から成り、

非球面から成る側面24を表すzを変数とした関数 $r = f_s(z)$ において、側面24と頂面21の交わる部分のz座標を z_1 としたとき、 $0 < z < z_1$ の閉区間ににおいてzが減少するとき関数 $r = f_s(z)$ は単調増加し、且つ、該閉区間ににおいてzの2階微係数の絶対値 $|d^2r/dz^2|$ が極大となる点を少なくとも1つ有する。

【0096】

但し、光取出しレンズは、図4の(B)に示した光取出しレンズ20に限定するものではなく、如何なる構成、構造の光取出しレンズとすることもできる。

【0097】

また、封止部材14や光取出しレンズ20の表面に防汚層を形成した発光素子組立体とすることもできる。

【0098】

具体的には、フッ素系樹脂として、両末端にパーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物(平均分子量は約4000であり、以下の化学式を有する)2重量部を、フッ素系溶剤であり、沸点が130°Cのハイドロフルオロポリエーテル(ソルベイソレクシス社製、商品名H-GALDEN)200重量部に溶解し、更に、触媒として、リン酸のパーフルオロポリエーテルエステル0.08重量部を加えて均一な溶液とした後、更に、メンブレンフィルターで濾過を行い、防汚層形成用の組成物を得た。そして、封止部材14の表面に、防汚層形成用の組成物をスプレーを用いて塗布した後、温度70°Cで1時間乾燥させ、封止部材14の表面に防汚層が形成された発光素子組立体を得た。

10

20

30

40

50

【0099】

$$R_f \{ CONH - C_3H_6 - Si (OCH_2CH_3)_3 \}_2$$

【0100】

得られた発光素子組立体の封止部材14にコーンスター^チを振りかけ、エアガンでコーンスター^チの除去を試みた後、光学顕微鏡にて封止部材14の表面を観察したところ、コーンスター^チは完全に除去されていた。

【0101】

あるいは又、フッ素系樹脂として、以下に化学式を示す樹脂（平均分子量約2000）を使用し、それ以外は上述と同様にして発光素子組立体を得た。得られた発光素子組立体の封止部材14にコーンスター^チを振りかけ、エアガンでコーンスター^チの除去を試みた後、光学顕微鏡にて封止部材14の表面を観察したところ、コーンスター^チは完全に除去されていた。10

【0102】

$$R_f = - CH_2CF_2(OOC_2F_4)_p(OOCF_2)_qOCF_2 -$$

【0103】

更には、フッ素系樹脂として、以下に化学式を示す樹脂（平均分子量約650）を使用し、それ以外は上述と同様にして発光素子組立体を得た。得られた発光素子組立体の封止部材14にコーンスター^チを振りかけ、エアガンでコーンスター^チの除去を試みた後、光学顕微鏡にて封止部材14の表面を観察したところ、コーンスター^チは完全に除去されていた。20

【0104】

$$CF_3(CF_2)_8CH_2Si(OOC_2H_5)_3$$

【実施例6】

【0105】

実施例6は、本発明の第2の態様に係る発光素子組立体、及び、本発明の光学材料に関する。模式的な断面図を図5に示す実施例6の発光素子組立体は、

(a) 発光素子（発光ダイオード）12、及び、

(b) この発光素子を封止する封止部材34、

を具備している。そして、封止部材34あるいは光学材料は、実施例1～実施例4のいずれかに基づくナノ粒子・樹脂複合材料13Aから成る。30

【0106】

より具体的には、この発光素子組立体は、凹部（隙間に相当する）を有する反射カップ11と、この反射カップ11の凹部内に配置された発光素子12と、この発光素子12を封止するように配置された封止部材34から構成されている。

【0107】

そして、このように、実施例6の発光素子組立体によれば、透明で高い屈折率を有するナノ粒子・樹脂複合材料13Aから封止部材34を作製することにより、発光素子12から出射された光が発光素子12と封止部材34との界面において全反射されることを出来る限り防止できる結果、光取り出し効率を向上させることができる。

【0108】

尚、封止部材34の代わりに、実施例1～実施例4のいずれかに基づくナノ粒子・樹脂複合材料から作製された、実施例5において説明した光取出しレンズを取り付けた発光ダイオード組立体とすることもできる。また、封止部材34の表面に、実施例5において説明した防汚層を形成してもよい。

【図面の簡単な説明】

【0109】

【図1】図1の(A)は、実施例1のルチル型のTi_{0.5}Sn_{0.5}O₂ナノ粒子の粉末X線回折スペクトル(CoK α 線)であり、図1の(B)は、実施例3のルチル型のTi_{0.8}Sn_{0.2}O₂ナノ粒子の粉末X線回折スペクトル(CoK α 線)である。

【図2】図2は、実施例1のルチル型のTi_{0.5}Sn_{0.5}O₂ナノ粒子の透過型電子顕微鏡

10

20

30

40

50

写真を代用する図である。

【図3】図3は、実施例3のルチル型の $Ti_{0.8}Sn_{0.2}O_2$ ナノ粒子の透過型電子顕微鏡写真を代用する図である。

【図4】図4の(A)は、実施例5の発光素子組立体の模式的な断面図であり、図4の(B)は、光取出しレンズを備えた実施例5の発光素子組立体の模式的な断面図である。

【図5】図5は、実施例6の発光素子組立体の模式的な断面図である。

【図6】図6は、比較例1の粒子の粉末X線回折スペクトル(CoK 線)である。

【符号の説明】

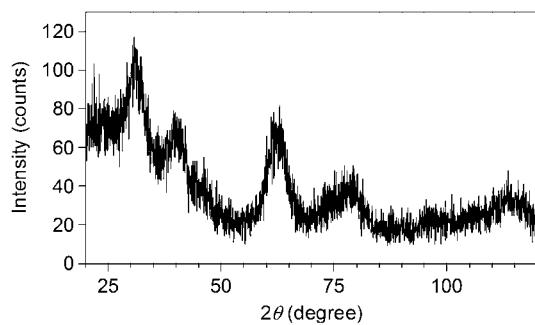
【0110】

11 ··· 反射カップ、12 ··· 発光素子、13 ··· 充填部材、13A ··· ナノ粒子-樹脂複合材料、14 ··· 封止部材、20 ··· 光取出しレンズ、21 ··· 光取出しレンズの頂面、22 ··· 光取出しレンズの底面、23 ··· 凹部、24 ··· 光取出しレンズの側面、26 ··· 基板、25 ··· 配線 10

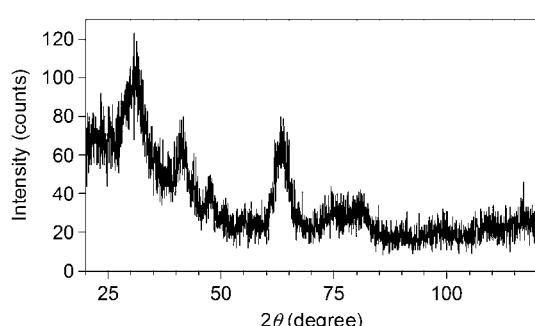
【図1】

【図1】

(A)



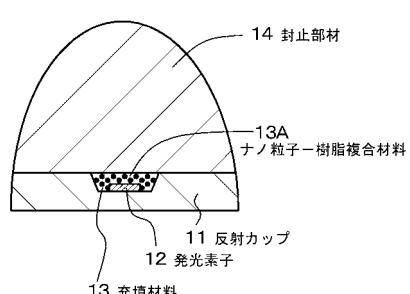
(B)



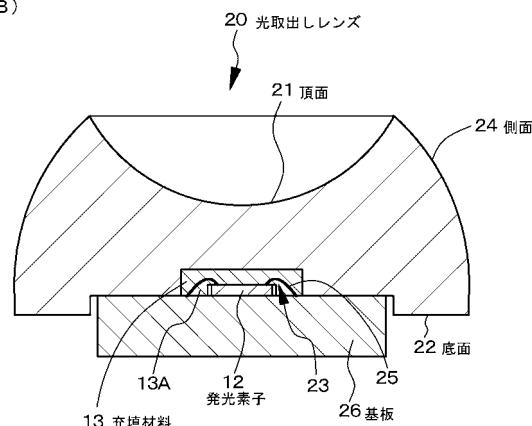
【図4】

【図4】

(A)

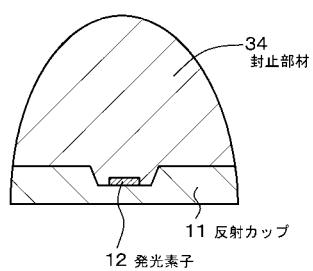


(B)



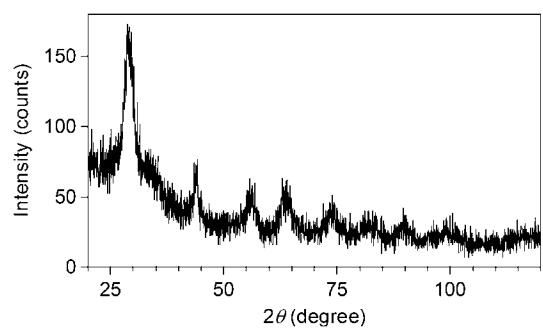
【図5】

【図5】



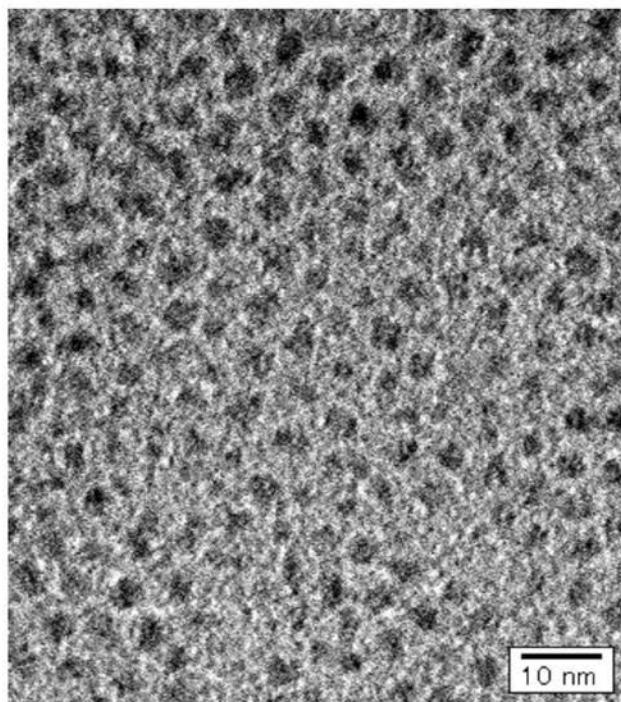
【図6】

【図6】



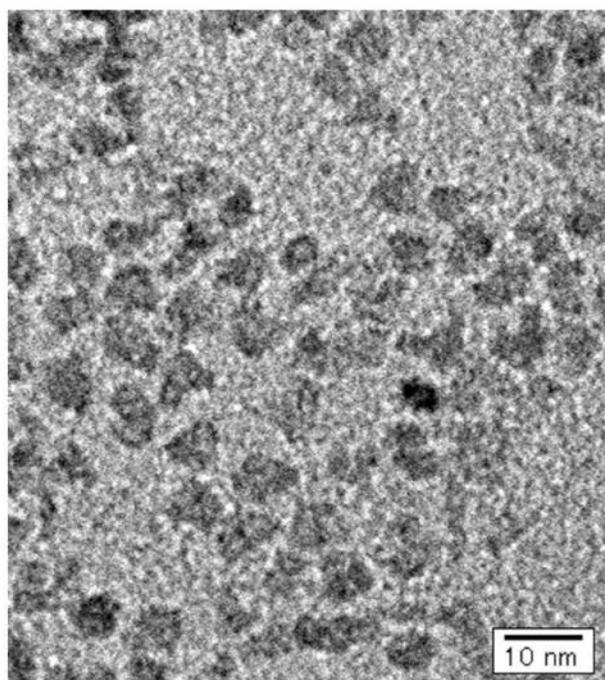
【図2】

【図2】



【図3】

【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 片倉 等

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

審査官 山田 貴之

(56)参考文献 特表2005-504888 (JP, A)

特開2005-075723 (JP, A)

特表2005-528309 (JP, A)

Jun Lin et al., Photocatalytic Activity of Rutile Ti_{1-x}Sn_xO₂ Solid Solutions, Journal of Catalysis, 1999年, Vol.183 No.2, Page.368-372

Thierry Toupance et al., Nanocrystalline Mesoporous Tin Dioxide Prepared by the Sol-Gel Route from a Dialkoxydi(-Diketonato)tin Complex, Chemistry of Materials, 2003年, Vo.15 No.24, Page.4691-4697

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01G 1/00 - 23/08

J S T P l u s (J D r e a m I I)