

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-510671

(P2010-510671A)

(43) 公表日 平成22年4月2日(2010.4.2)

(51) Int.Cl.
H01L 33/44 (2010.01)F I
H01L 33/00 300テーマコード (参考)
5F041

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2009-537362 (P2009-537362)
 (86) (22) 出願日 平成19年11月15日 (2007.11.15)
 (85) 翻訳文提出日 平成21年7月14日 (2009.7.14)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2007/084806
 (87) 国際公開番号 W02008/064070
 (87) 国際公開日 平成20年5月29日 (2008.5.29)
 (31) 優先権主張番号 60/866,280
 (32) 優先日 平成18年11月17日 (2006.11.17)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

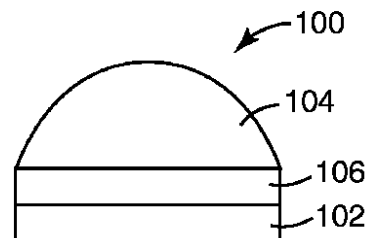
(71) 出願人 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100081422
 弁理士 田中 光雄
 (74) 代理人 100101454
 弁理士 山田 卓二
 (74) 代理人 100088801
 弁理士 山本 宗雄
 (74) 代理人 100122297
 弁理士 西下 正石

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 LED光源用の光学接着組成物

(57) 【要約】

光学的応用に使用され得る光学接着組成物が、本明細書に開示される。該組成物を利用するLED光源、並びにそれを作製する方法もまた、開示される。LED光源は、LEDダイと、LEDダイに光学結合される光学素子と、非晶質ケイ酸塩網状組織における表面修飾金属酸化物ナノ粒子を含む接着層と、を含んでもよく、該接着層は、LEDダイと光学素子を共に接着する。LED光源の効率は、前記光学部品として光学抽出装置を用いると高めることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ＬＥＤ光源であって、該ＬＥＤ光源が、
ＬＥＤダイと、
該ＬＥＤダイに光学的に結合される光学素子と、
非晶質ケイ酸塩網状組織における表面修飾金属酸化物ナノ粒子を含む接着層と、を含み、
該接着層が、該ＬＥＤダイと該光学素子を共に接着する、ＬＥＤ光源。

【請求項 2】

前記非晶質ケイ酸塩網状組織が、ケイ酸塩、シラン、ケイ酸、ケイ酸の多量体型、アルコキシシラン、又はこれらの組み合わせから得られる、請求項 1 に記載のＬＥＤ光源。

10

【請求項 3】

前記表面修飾金属酸化物ナノ粒子が、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タンタル、酸化ニオブ、酸化ランタン、酸化ストロンチウム、酸化イットリウム、酸化ハフニウム、酸化スズ、酸化アンチモン、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、金属酸化物ナノ粒子を含む、請求項 1 に記載のＬＥＤ光源。

【請求項 4】

前記表面修飾金属酸化物ナノ粒子が、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タンタル、酸化ニオブ、酸化ランタン、酸化ストロンチウム、酸化イットリウム、酸化ハフニウム、酸化スズ、酸化アンチモン、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、少なくとも 2 つの金属酸化物の混合金属酸化物ナノ粒子を含む、請求項 1 に記載のＬＥＤ光源。

20

【請求項 5】

前記混合金属酸化物ナノ粒子が、酸化ケイ素及び酸化ジルコニウムを含む、請求項 4 に記載のＬＥＤ光源。

【請求項 6】

前記混合金属酸化物ナノ粒子が、酸化ケイ素及び酸化チタンを含む、請求項 4 に記載のＬＥＤ光源。

【請求項 7】

前記混合金属酸化物ナノ粒子が、酸化ケイ素、酸化ジルコニウム、及び酸化チタンを含む、請求項 4 に記載のＬＥＤ光源。

30

【請求項 8】

前記表面修飾金属酸化物ナノ粒子が、約 1.8 を超える屈折率を有する結晶性酸化ジルコニウムナノ粒子を含む、請求項 1 に記載のＬＥＤ光源。

【請求項 9】

前記表面修飾金属酸化物ナノ粒子が、約 2.0 を超える屈折率を有する結晶性酸化チタンナノ粒子を含む、請求項 1 に記載のＬＥＤ光源。

【請求項 10】

前記表面修飾金属酸化物ナノ粒子が、表面改質剤で表面修飾され、該表面改質剤は、親水基を含む、請求項 1 に記載のＬＥＤ光源。

【請求項 11】

前記表面修飾金属酸化物ナノ粒子が、表面改質剤で表面修飾され、該表面改質剤が、カルボン酸、ホスホン酸、アルコキシシラン、又はこれらの組み合わせ若しくは混合物を含む、請求項 1 に記載のＬＥＤ光源。

40

【請求項 12】

前記アルコキシシランが、ポリエチレングリコールアルコキシシランを含む、請求項 1 に記載のＬＥＤ光源。

【請求項 13】

前記接着層が、約 40 ~ 約 95 重量 % の前記表面修飾金属酸化物ナノ粒子を含む、請求項 1 に記載のＬＥＤ光源。

【請求項 14】

50

前記ＬＥＤダイが、１．９を超える屈折率を有する発光層を含み、前記接着層は、約５０ｎｍ～約１００μｍの厚みを有する、請求項１に記載のＬＥＤ光源。

【請求項１５】

前記ＬＥＤダイが、１．９以下の屈折率を有する発光層を含み、前記接着層が、約５ｎｍを超えるが、約３００ｎｍまでの厚みを有する、請求項１に記載のＬＥＤ光源。

【請求項１６】

前記ＬＥＤダイが、発光面を含み、前記光学素子は、光入力面を含み、前記接着層は、該発光面と該光入力面を共に接着する、請求項１に記載のＬＥＤ光源。

【請求項１７】

前記光学素子が、少なくとも約２．０の屈折率を有する、請求項１に記載のＬＥＤ光源 10

【請求項１８】

前記光学素子が、少なくとも約１．７の屈折率を有する光学ガラスを含む、請求項１に記載のＬＥＤ光源。

【請求項１９】

前記光学素子が、発散又は集束エクストラクタを含む、請求項１に記載のＬＥＤ光源。

【請求項２０】

ＬＥＤ光源の作製方法であって、該方法が、

a) ＬＥＤダイを提供する工程と、

b) 光学素子を提供する工程と、 20

c) 表面修飾金属酸化物ナノ粒子と約８を超えるｐＨを有する水溶液中のシリコン源を含む、光学接着組成物を提供する工程であって、該シリコン源は、ケイ酸塩、シラン、ケイ酸、ケイ酸の多量体型、アルコキシシラン、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される工程と、

d) 該ＬＥＤダイ及び該光学素子を該光学接着組成物と接触させることによって、該ＬＥＤダイと該光学素子を共に接着させる工程と、を含む、方法。

【請求項２１】

前記ＬＥＤダイ及び前記光学素子を前記光学接着組成物と接触させる工程が、室温で実行される、請求項２０に記載の方法。

【請求項２２】 30

組立体が、前記ＬＥＤダイと前記光学素子を共に接着させる工程から形成され、該方法が、該組立体を加熱する工程を更に含む、請求項２０に記載の方法。

【請求項２３】

光学接着組成物であって、該光学接着組成物が、

表面修飾金属酸化物ナノ粒子と、

約８を超えるｐＨを有する水溶液中のシリコン源と、を含み、該シリコン源が、ケイ酸塩、シラン、ケイ酸、ケイ酸の多量体型、アルコキシシラン、又はこれらの組み合わせを含む、光学接着組成物。

【請求項２４】

前記表面修飾金属酸化物ナノ粒子が、重量換算で前記シリコン源の１／２を超える量で存在する、請求項２３に記載の光学接着組成物。 40

【請求項２５】

前記表面修飾金属酸化物ナノ粒子が、ポリエチレングリコールアルコキシシランで表面修飾された酸化ジルコニウムを含む、請求項２３に記載の光学接着組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

(関連出願の相互参照)

本出願は２００６年１１月１７日出願の米国仮特許出願第６０／８６６２８０号の利益を主張するものであり、その開示の全内容を参照することにより本明細書に援用する。 50

【 0 0 0 2 】

(発明の分野)

本発明は、ＬＥＤ光源類、特に、光学接着組成物を用いてＬＥＤダイに結合された光学要素を有するＬＥＤ光源に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 3 】

ＬＥＤ光源類は、従来の光源類の輝度、出力、及び可動寿命を提供する、固有の潜在能力を有している。残念なことに、ＬＥＤ光源は、ＬＥＤダイとしばしば称される半導体材料内で光を発生して、ＬＥＤ光源の輝度を実質的に低下させずに、又はＬＥＤ光源の見かけ上の放射面積を実質的に増加させずにＬＥＤダイから有効に光を抽出するのが困難なことがある。この問題点は、ＬＥＤダイ内で発生する光のほとんどが完全に内部反射して、ダイから抜け出すことができず、そのため、輝度を低下させることがあるように、多くの場合、ＬＥＤダイ（屈折率 n が 2 . 4 以上）と大気（ $n = 1$ ）との間の大きな屈折率のずれが原因である。

10

【 0 0 0 4 】

ＬＥＤダイから光を抽出するこれまでの方法としては、ＬＥＤダイを封入する封止物質類の利用が挙げられる。封止物質類は、ダイとその周囲との界面での屈折率のずれが小さくなるように、典型的には大気よりも高い屈折率（典型的なエポキシ封止物質類の場合、 n は約 1 . 5 ）を有している。その結果、光が浪費されなくなつて、光源の輝度がより高くなる。しかしながら、効率と輝度を更に高める必要がある。加えて、封止物質類は、ＬＥＤダイで発生した熱からの大きな温度変化の影響を受け易く、それが、多くの温度サイクル中にダイを損傷し得る応力を引き起こす。封止物質類は、黄変することがあり、そうでない場合は、経時的に劣化する可能性がある。

20

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 5 】

抽出装置類を更に用いて、ＬＥＤダイ類から光を抽出してもよい。これら光学部品類は、典型的には、透明なポリマー類又はガラス類であつて、ＬＥＤダイの表面と接触して又は近接して配置される。抽出装置とＬＥＤダイとは、ＬＥＤダイから光を抽出することができるように光学的に結合されている。抽出装置類は、典型的には、ＬＥＤダイの放射主表面と実質的に一致する大きさ及び形の入力面を有している。しかしながら、抽出装置類の利用は、抽出装置とＬＥＤダイとの接着障害によって妨げられていた。既知の接着方法類は、ＬＥＤ光源類の機能に悪影響を及ぼす場合がある高温（350 超）及び高圧を必要とする。既知の接着方法はまた、化学気相成膜法、様々なエピタキシー形態等のような複雑な製造プロセスをも必要としており、そのことが、用途を選択するための前記方法の実用性を制限する。

30

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 6 】

本明細書には、光学接着組成物、及び前記組成物を含むＬＥＤ光源が開示される。ＬＥＤ光源は、ＬＥＤダイと、ＬＥＤダイに光学結合される光学素子と、非晶質ケイ酸塩網状組織における表面修飾金属酸化物ナノ粒子を含む接着層と、を含んでもよく、該接着層は、ＬＥＤダイと光学素子を共に接着する。該非晶質ケイ酸塩網状組織は、ケイ酸塩、シラン、ケイ酸、ケイ酸の多量体型、アルコキシシラン、又はこれらの組み合わせから得られてもよい。該表面修飾金属酸化物ナノ粒子は、金属酸化物ナノ粒子及び表面改質剤を含む。有用な金属酸化物ナノ粒子類としては、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タンタル、酸化ニオブ、酸化ランタン、酸化ストロンチウム、酸化イットリウム、酸化ハフニウム、酸化スズ、酸化アンチモン、及びこれらの組み合わせが挙げられる。これらの混成酸化物を使用してもよい。１つの特別な例では、金属酸化物ナノ粒子類は、屈折率が約 1 . 8 を超える結晶性酸化ジルコニウムナノ粒子類を含む。有用な表面変性剤類としては、カルボン酸類、ホスホン酸類、アルコキシシラン類、又はこれらの組み合わせ若し

40

50

くは混合物が挙げられる。光学部品は、典型的には、LEDダイの内部からの光の流出を容易にすることによって光源の効率を高める、光学抽出装置である。

【0007】

LED光源を作製する方法も本明細書に開示され、該方法は、a) LEDダイを提供する工程と、b) 光学素子を提供する工程と、c) 表面修飾金属酸化物ナノ粒子と約8を超えるpHを有する水溶液中のシリコン源を含む、光学接着組成物を提供する工程であって、該シリコン源は、ケイ酸塩、シラン、ケイ酸、ケイ酸の多量体型、アルコキシシラン、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される工程と、d) 該光学接着組成物と該LEDダイ及び該光学素子を接触させることによって、該LEDダイと該光学素子を共に接着させる工程と、を含む。

10

【0008】

本明細書に開示されているLED光源は、エッジ発光式又は直接照明型のどちらであってもよいバックライト照明標識、及び液晶ディスプレイのためのような様々な照明用途に有用であり得る。本明細書に開示されているLED光源はまた、LED看板、自動車用途、投影用途、並びに建築照明、ムード照明、及び芸術的な照明を包含する汎用の照明のための光源として使用してもよい。

【0009】

本発明のこれら及び他の態様は、以下の「発明を実施するための形態」から明らかになるであろう。しかし、上記要約は、請求項に記載された主題に関する限定と解釈されるべきではなく、この主題は、添付の特許請求の範囲によってのみ規定され、出願中に補正することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0010】

以下に記載される図面と関連して次の「発明を実施するための形態」及び「実施例」を考慮することにより、本発明をより完全に理解し得る。図面は、請求項に記載された主題に関する限定として決して解釈されるべきではなく、その主題は、本明細書に記載される特許請求の範囲によってのみ規定される。

【図1】代表的なLED光源の概略断面図。

【図2a】代表的な集束エクストラクタ (converging extractors)。

【図2b】代表的な集束エクストラクタ。

30

【図2c】代表的な集束エクストラクタ。

【図2d】代表的な集束エクストラクタ。

【図3a】代表的な発散エクストラクタ。

【図3b】代表的な発散エクストラクタ。

【図3c】代表的な発散エクストラクタ。

【図4a】代表的な発散エクストラクタ。

【図4b】代表的な発散エクストラクタ。

【発明を実施するための形態】

【0011】

図1は、接着層106によって互いに接着されたLEDダイ102と光学部品104とを含む、代表的なLED光源100の概略断面図を表している。接着層は、非晶質ケイ酸塩網状組織中に表面変性された金属酸化物ナノ粒子類を含む。一般に、LEDダイと光学部品とは、LEDダイによって放射される光が、光学部品へ伝播されてそこへ到達することができるように、光学的に結合されている。光学部品は、光が前記部品の特別な性質に応じて様々な方向に出入り可能な抽出装置であってもよい。

40

【0012】

便宜上、LEDダイは、一般的には図1で表されるが、当該技術分野において既知の従来の設計特徴類を包含することもできる。例えば、LEDダイは、窒化物類、例えば、AlN、GaN、InN；リン化物類、例えば、InGaP、AlP、GaP、InP；並びに他のもの、例えば、AlAs、GaAs、InAs、AlSb、GaSb、及びIn

50

S bを包含するI I I - V族半導体類から典型的に作製される、別個のp型及びn型半導体層を包含することができる。LEDダイはまた、I I - V I族半導体、例えば、Z n S、Z n S e、C d S e、及びC d T e；I V族半導体類G e、S i、及び炭化物類、例えば、S i Cから作製することもできる。LEDダイはまた、緩衝層類と、基材層類と、上板層類とを含んでいてもよい。LEDダイの屈折率は、その中に存在する光源の典型的な放射波長では約1.7～約4.1までの範囲である。

【0013】

矩形のLEDダイが示されているが、切頭型の逆ピラミッドの形を成す、角度のついた側面を有するLEDダイのような、他の既知の形状も考えられる。LEDダイとの電気接点は、便宜上示されていないが、電源を供給してデバイスを作動させるためにいずれか1つ以上の表面上に設けることもできる。例としては、はんだリフロー、ワイヤボンディング、テープ自動化ボンディング(TAB)、又はフリップチップボンディングが挙げられる。構成要素又はチップの個々の層及びその他の機能的要素は、通常、ウェファースケールで形成されており、その後、仕上がったウェファァを個々の部品片にダイスカットして、複数のLEDダイをもたらすことができる。LEDダイは、表面実装、チップオンボード、又は他の既知の実装形態を構成するように構成されてもよい。

10

【0014】

本明細書に開示される光学素子は、比較的高い屈折率を有する固体の透明な物質から作られている。光学素子に好適な材料としては、光学ガラス(例えば、ショットノースアメリカ社(Schott North America, Inc.)より入手可能なショットガラス(Schott glass) L A S F 3 5型、又はN - L A F 3 4型、及び米国特許出願第11/381518号(レザーデイル(Leatherdale)ら)に記載のガラス等の無機材料を含み、これらの開示は、参照することにより本明細書に組み込まれる。他の好適な無機材料類としては、セラミックス、例えば、サファイア、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、ダイヤモンド、及び炭化ケイ素が挙げられる。サファイア、酸化亜鉛、ダイヤモンド、及び炭化ケイ素は、これらの材料が比較的高い熱伝導率(0.2～5.0 W / c m K)を更に有することから、特に有用である。光学部品は更に、熱硬化性の高屈折率ポリマー類、例えば、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリカーボネート類、及び多環式化合物類、又は熱可塑性の高屈折率ポリマー類、例えば、ポリカーボネート類、及び環状オレフィン類を含んでいてもよい。光学部品は、熱硬化性又は熱可塑性ポリマーを、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化チタン、及び硫化亜鉛を包含するセラミックナノ粒子類と組み合わせて含む場合もある。

20

30

【0015】

抽出装置の屈折率は、LEDダイの放射波長では、少なくとも約1.5、例えば、約1.8を超える又は約2を超えてよい。一例では、光学部品の屈折率はLEDダイの光放射面の屈折率と同一であっても、ほぼ同じであっても、又はそれ以下であってもよい。これによって、光を最大限抽出することができる。例えば、屈折率は約0.2以内であってもよい。あるいは、抽出装置の屈折率は、LEDダイの光放射面の屈折率よりも大きくあるいは小さくすることができる。例えば、LEDダイの光放射面が1.75である場合、抽出装置の屈折率は1.7、1.75、1.9、2.1、又は2.3であってもよい。

40

【0016】

一例では、光学部品は、少なくとも約1.7の屈折率を有する光学ガラスを含む。別の例では、光学部品は、米国特許出願第11/381518号(レザーデイル(Leatherdale)ら)に記載されているような、屈折率が少なくとも約2.0、好ましくは少なくとも2.1、2.2、2.3以上のガラス又はガラス-セラミック材料を含む。一般に、これらの材料は、B₂O₃を20重量%未満、SiO₂を20重量%未満、及びP₂O₅を40重量%未満含む。場合によって、次の材料は20重量%未満に制限される：As₂O₃、Bi₂O₃、GeO₂、NaO、TeO₂、V₂O₅、SiO₂、B₂O₃、及びP₂O₅。有用なガラス類又はガラス-セラミック材料類は、Al₂O₃、TiO₂、希土類酸化物類、又はアルカリ土類金属酸化物類等の少なくとも2つの金属酸化物を含む。これら

50

材料類の結晶化温度 T_x は、好ましくはそれらのガラス転位温度 T_g よりも少なくとも 5 高く、そのことが、前記材料の光学部品への封止を助長する。

【0017】

光学部品の一例は、LEDダイから出る光を抽出するのに使用可能な抽出装置である。一般に、抽出装置は、光の角度分布を調節して、第1光放射パターンを第二の異なる光放射パターンへと変化させる。抽出装置の形によって、放射された光のパターンは、一般に順方向に向いており、抽出装置の周囲を循環していても、幾分対称又は非対称な分布でその側方へ向かっていてもよい。

【0018】

光学部品は、米国特許出願第 11 / 381324 号 (レザーデイル (Leatherdale) ら) に記載されているような集束エクストラクタ (a converging extractor) を備えていてよく、この特許出願の開示内容を本明細書に参照として組み込む。集束エクストラクタは、少なくとも 1 つの集束面、底面、及び頂部を有し、該頂部は、底面の上に少なくとも部分的に位置し、底面の面積よりも小さい表面積を有し、該少なくとも 1 つの集束面は、頂部に向かって底面から集束される。集束エクストラクタの形状は、角錐、多面体、V 字型、円錐等のような、又はその幾つかの組み合わせであってよい。底面は、あらゆる形、例えば、正方形、円形、対称、非対称、規則的、又は不規則にすることができる。頂点は、点、線、又は平坦な若しくは丸みを帯びた表面である場合があり、それは底面の上であって、底面の中心にあるか又はその中心から離れて歪んでいる。集束エクストラクタ (a converging extractor) の場合、底面は典型的には、LEDダイと隣接して、一般にはLEDダイと平行に配置されている。更に、底面とLEDダイは、大きさが実質上一致していてもよく、又は底面をLEDダイよりも小さくあるいは大きくすることもできる。

【0019】

図 2 a ~ 2 d は、代表的な集束エクストラクタ (converging extractors) の斜視図を示しており、図 2 a は、四面ピラミッドを示しており、図 2 b は、六面多角形を示しており、及び図 2 c 及び 2 d は、頂点 (線) が底面よりも上に配置され、頂点がそれぞれ、中心に揃っている及び中心から離れて歪んでいる、くさび形を示している。図 2 d に示す抽出装置は更に、光を平行にするように作用する 2 つの発散面をも有しており、集束面によって、その光の向きを前記面の方へ変えることができる。集束エクストラクタの他の実施例は、米国特許出願第 11 / 381324 号 (レザーデイル (Leatherdale) ら) に示される。

【0020】

光学素子は、米国特許出願第 2006 / 0091784 A 1 号 (コナー (Connor) ら)、同第 2006 / 0091411 A 1 号 (アウダーカーク (Ouderkirk) ら)、同第 2006 / 0091798 A 1 号 (アウダーカーク (Ouderkirk) ら)、及び同第 2006 / 0092532 A 1 号 (アウダーカーク (Ouderkirk) ら) に記載されるように発散エクストラクタを含んでよく、これらの開示は、参照することにより本明細書に組み込まれる。発散エクストラクタ (a diverging extractor) は、少なくとも 1 つの発散面と、入力面と、入力面よりも広い出力面とを有している。発散エクストラクタ類 (diverging extractors) は、一般に、先細り形状に成形されている。図 3 a ~ 3 c は、代表的な発散エクストラクタ類 (diverging extractors) を表しており、図 3 a は、4 つの面を有する切頭型の逆多角形の斜視図を表しており、図 3 b は、放物線状の側壁を有する、切頭型の逆先細り形状の斜視図を表しており、図 3 c は、凸状の出力面を有する、切頭型の逆円錐の概略断面図を表している。

【0021】

発散エクストラクタ類 (diverging extractors) の例は更に、米国特許出願第 11 / 381518 号 (レザーデイル (Leatherdale) ら) に以前記載した図 4 a 及び 4 b にも表されている。これら抽出装置の表面は、LEDダイの中心軸に沿った順方向ではなく、LEDダイからの光を主に横方向に向きを変えるように配置されている。側面放射LED類は、光を短距離に互って横方向に広がらせて、ディスプレイの表示画面全域に明るい領域

と暗い領域又はホットスポット類を回避することができるため、液晶ディスプレイパネル類用の薄型の直接照明型バックライトでの使用に特に適している。

【0022】

図4aは、くさび形抽出装置400の概略断面図である。抽出装置400は、入力面402と、出力面404と、側面406a及び406bとを有している。入力面と出力面は、互いに十分な角度で、通常は約90度で配置されていてよい。この配置により、入力面から入ってくる光線408aは、一方又は両方の側面に（完全に内部反射で、又は反射物質若しくはコーティング（図示せず）の助けを借りて）反射して、光線408bで示されるように、ほぼ横方向に向きを変える。光線408bは、その後、出力面から出る。平面図で提供される抽出装置400の形又は外辺部は、長方形状、台形、パイ型、半円型、又はいずれかのこれらの組み合わせを包含する、様々な形体をとることができる。

10

【0023】

図4bは、別のくさび形抽出装置410の概略断面図である。抽出装置410は、入力面412と、出力面414と、側面416とを有している。抽出装置410は、抽出装置400を側面406aと一致する縦軸の周りで回転させた形を有することができる。場合によっては、この抽出装置は、2つの抽出装置400をそれらの各側面406aで結合することによって複合構造で製造することができる。異なる複合構造では、仮想線418によって、抽出装置410を構成する別個の光学体間で起こり得る界面又は境界が表されている。

20

【0024】

抽出装置400と同様に、抽出装置410の入力面と出力面は、互いに十分な角度で、名目上約90度で配置されている。LEDから入力面を通して入ってくる光は、一方又は両方の側面に（完全に内部反射で、又は反射物質若しくはコーティング（図示せず）の助けを借りて）反射して、ほぼ横方向に向きを変えた後、出力面から出て行く。平面図（図示せず）によれば、抽出装置410は、例えば、多角形（例えば、正方形又は長方形）、円形、及び楕円形を包含する、あらゆる多数の形を有することができる。円形及び楕円形の形状又は外辺部では、入力面から入ってくる光は、環状の出力光を形成するように向きを変える。

【0025】

集束エクストラクタ類（converging extractors）と同様に、発散エクストラクタ（adiverging extractor）の入力面は、典型的に、LEDダイに最も接近して、通常LEDダイと平行して配置される。更に、入力面とLEDダイは、大きさが実質上一致していてもよく、又は入力面をLEDダイよりも小さくあるいは大きくすることもできる発散エクストラクタ類（diverging extractors）の他の例は、米国特許第7,009,213 B2号及び米国特許第6,679,621 B2号に記載されている。

30

【0026】

上述のように、LEDダイは、交互に並んだ半導体層を備える。最外層のうち1つは、光放射層と称される場合もあり、また、この層は、光放射面と称される場合がある最も外側の表面を有している。また上述のように、光学部品は光入力面も備える。1つの有用な構造では、LED光源は、例えば図1に示すように光放射面及び光入力面が接着層と接触するように、互いに接着されたLEDダイと光学部品とを備える。

40

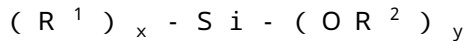
【0027】

光学接着組成物を用いて、接着層を形成する。光学接着組成物は、表面修飾金属酸化物ナノ粒子、及び約8を超えるpHを有する水溶液中でシリコン源を含む。シリコン源は、ケイ酸塩、シラン、ケイ酸、ケイ酸の多量体型、アルコキシシラン、又はこれらの組み合わせを含んでよい。水中に溶解されるシリカは、ケイ酸、 $\text{Si}(\text{OH})_4$ を形成するために使用してよく、シリカの水和した後に生じる。約8を超えるpHを維持することによって、重合縮合は、水酸化物イオンによって触媒され作用を受け、ケイ酸の多量体型を形成する。ケイ酸塩は、例えば、約8を超える、又は約11を超えるpHに増大させることによって、形成されてよい。

50

【 0 0 2 8 】

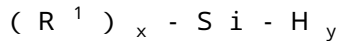
光学接着組成物は、式：



を有する1つ以上のアルコキシシランを含んでよく、式中、 R^1 は、アルキル、アルコール、ポリグリコール、若しくはポリエーテル基、又はこれらの組み合わせ若しくは混合物であってよく、 R^2 は、アルキル、アセトキシ、若しくはメトキシエトキシ基、又はその混合物であってよく、 $x + y = 4$ の条件下で、 x は0から3であり、 y は1から4である。1つ以上のアルコキシシランを加えて、架橋密度を低減し、ケイ酸塩の網状組織に柔軟性を加えてよい。

【 0 0 2 9 】

光学接着組成物は、式：



を有する1つ以上のシランを含んでよく、式中、 R^1 は、アルキル、アルコール、ポリグリコール、若しくはポリエーテル基、又はこれらの組み合わせ若しくは混合物であってよく、 $x + y = 4$ の条件下で、 x は1から3であり、 y は1から3である。

【 0 0 3 0 】

様々な材料は、光学接着組成物のpHを調整するために使用されてよい。例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化アンモニウム、及びナトリウムエトキシド等の強塩基を含む。ポリメタリン酸ナトリウム等の弱塩基はまた、水酸化物触媒作用を抑制することが望ましい場合、使用されてよい。

【 0 0 3 1 】

LEDダイと光学部品との間の接着層は、LEDダイと光学部品を互いに接着するとき形成される。光学接着組成物は、ケイ酸塩の網状組織を形成するために反応すると考えられる。熱を加えることによって反応が促進する場合がある。ケイ酸塩の網状組織は、シリカのバルク構造に類似しているが、それよりも疎性の化学的に結合された網状組織を意味する。シリカの三次元構造体は、四面体構造において4つの酸素原子に接着されるそれぞれのシリコン原子を有するシロキサン架橋($Si - O - Si$)に基づく。シリカと同様に、ケイ酸塩の網状組織は、シロキサン架橋を含むが、ケイ酸塩の網状組織はまた、網状組織内の局所末端基として、埋め込まれる、及び/又は暴露される非架橋酸素も含む。非架橋酸素は、シラノール基($Si - OH$)の型又はカチオンを有する更なるアニオン型、一般に、金属カチオン($Si - O^- M^+$)に存在する。ケイ酸塩の網状組織の更なる考察は、例えば、R. K. イラー (Iler) (ニューヨーク州ワイリー (Wiley, New York) 1979) によって、シリカの化学 (The Chemistry of Silica) に見出すことができる。

光学組成物はまた、表面修飾金属酸化物ナノ粒子も含む。表面変性された金属酸化物ナノ粒子類は、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タンタル、酸化ニオブ、酸化ランタン、酸化ストロンチウム、酸化イットリウム、酸化ハフニウム、酸化スズ、酸化アンチモン、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される金属酸化物ナノ粒子を含んでいてよい。金属酸化物ナノ粒子はまた、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タンタル、酸化ニオブ、酸化ランタン、酸化ストロンチウム、酸化イットリウム、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも2つの金属酸化物の混合した金属酸化物ナノ粒子も含んでよい。酸化チタンナノ粒子類は、ルチル型であっても、アナターゼ型であってもよい。混成金属酸化物ナノ粒子類の特別な例としては、酸化ケイ素と酸化ジルコニウムを含むもの、酸化ケイ素と酸化チタンを含むもの、酸化ケイ素と酸化ジルコニウムと酸化チタンを含むものが挙げられる。使用される特別な金属酸化物ナノ粒子類は、屈折率、光学組成物中での相溶性、費用等の様々な因子に左右され得る。

【 0 0 3 2 】

金属酸化物ナノ粒子類は、金属酸化物ナノ粒子類と接着層及び/又は光学組成物中の他の構成成分類との相溶性を高めるために、1つ以上の表面変性剤類で表面変性されている。例えば、酸化ジルコニウムナノ粒子類は、pH 2~4までの水性酸性環境では安定であ

10

20

30

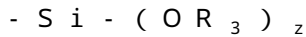
40

50

り、表面変性を利用して、光学組成物の水性塩基性環境中でのナノ粒子の凝集を防ぐことができる。表面変性は、金属酸化物ナノ粒子類と、ナノ粒子類の表面に付着する表面変性剤（類）やその表面特性を修正する表面変性剤（類）との反応を伴う。

【0033】

表面変性剤類は、式 A - B で表すことができ、ここで、A 基は、金属酸化物ナノ粒子の表面に付着可能であり、B 基は、相溶化基である。一般に、A 基は、特定の金属酸化物及び光学組成物の性質を考慮して選択する必要がある。すなわち、表面変性された金属酸化物ナノ粒子類は、非常に塩基性の高い環境でも相溶性が保持されるように、安定でなければならない。有用な A 群は、カルボン酸、ホスホン酸、アルコキシシラン、アミン、及びこれらの組み合わせ若しくは混合物を含む。アルコキシシランは、



によって表わされてもよく、式中、 R_3 は、アルキル基、アセトキシ基、メトキシエトキシ基、又はその混合物であり、 z は、1 から 3 である。

【0034】

有用な B 群は、光学組成物において適合性のある金属酸化物ナノ粒子を提供する親水基であり、例としては、アルコール、ポリグリコール、及びポリエーテルを含む。表面改質剤の例は、ポリエチレンアルコキシシラン、並びに 2 [- 2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] 酢酸及び (2 - メトキシエトキシ) 酢酸等のポリエチレン様カルボン酸誘導体を含む。

【0035】

表面変性された金属酸化物ナノ粒子類は、光の波長よりも小さな平均粒度、例えば約 300 nm 未満の平均粒度を有している。

【0036】

表面修飾金属酸化物ナノ粒子は、接着層の重量に基づいてシリコン源の 2 分の 1 を超える量で光学組成物に存在してよい。LED ダイと光学部品を互いに接着することで形成される接着層について、表面変性された金属酸化物ナノ粒子類は、接着層の重量に対して約 1 ~ 約 95 重量 % までの量で存在してよい。典型的に、接着層の総重量に対して約 40 ~ 約 95 重量 % までの表面変性された金属酸化物ナノ粒子類を有することが望ましい。使用される特定の量は、以下に記載するような接着層に関する所望の屈折率によって一部決定される。しかしながら、接着層内のナノ粒子類の量が多すぎると、LED ダイと光学部品との間で好適な接着が達成し難く、加えて、LED 光源の効率が損なわれる場合もある。

【0037】

特に、表面変性された金属酸化物ナノ粒子類は、米国特許第 6,376,590 B2 号に記載されているナノ粒子のような、屈折率が少なくとも約 1.8、好ましくは少なくとも約 2.0 の非常に結晶性の高いジルコニアナノ粒子を含み、前記特許公報の開示内容を本明細書に参照として組み込む。非常に結晶性の高い酸化ジルコニウムナノ粒子類を、式 A - B に関する上述の 1 つ以上のアルコキシシラン類で表面変性することによって光学組成物に組み込むことができる。非常に結晶性の高い酸化ジルコニウムナノ粒子類の平均粒度は約 100 nm 未満である。

【0038】

上述のジルコニアナノ粒子類の屈折率は、非晶質ジルコニアの屈折率よりも極めて大きい。ケイ酸塩網状組織に組み込んで非晶質ケイ酸塩網状組織を提供すると、ジルコニアナノ粒子類は、接着層の屈折率の向上をもたらす。そのため、接着層の光学特性は、接着される特定の LED ダイと光学部品とに依存して、以下に記載するように調節してよい。特に、ケイ酸塩網状組織の屈折率は約 1.4 であり、表面変性された酸化ジルコニウムナノ粒子類の場合は約 1.8 ~ 約 2.1 である。表面変性された金属酸化物ナノ粒子類は更に、屈折率が約 2.0 を超える、好ましくは約 2.2 を超える結晶性酸化チタンナノ粒子類を含んでいてもよい。

【0039】

10

20

30

40

50

LED光源の動作効率は、LEDダイと光学部品とが光学的に結合される程度と直接関連している。本開示内容全体を通して、LEDダイの屈折率への言及は、LEDダイの光放射層の屈折率への言及であることを留意すべきである。LEDダイと光学部品とが光学的に結合される程度は、接着層の厚さ、並びに接着層、LEDダイ、及び光学部品の屈折率を包含する幾つかの因子に左右される。一般に、接着層の屈折率は、接着層の厚さが、大気中の放射光の波長よりも実質的に小さい、例えば約50nm未満である場合、LEDダイと光学部品との間の光学結合にはあまり重要ではない。厚さが増加するにつれて、接着層の屈折率は、光学結合と関連して更に重要となる。

【0040】

接着層は、50nm未満の厚さを有していてもよいが、それは通常、約50nmより大きく、例えば、約200nm又は300nmまで、あるいは10μm又は100μmまでである。接着層は、約5nm～約300nmまで、又は約50nm超～約100μmまでの厚さを有していてもよい。LEDダイと光学部品との間の光学結合を最適化するために、接着層の厚さは、望ましくは、第1表面と第2表面との間の接触面積全体で実質的に均一である。接着層の必要最小限の厚さは、接着される表面の平坦さ又は不規則性に左右される場合がある。

10

【0041】

効率を最大にするために、接着層の屈折率は、LEDダイの光放射面（又は前述のような光放射層）の屈折率と、例えば、約0.2以内で正確に一致している。接着層の屈折率が小さすぎると、LEDダイによって放射される光はダイ内に閉じ込められることとなり、接着層自体が非吸収性であっても吸収され失われる。接着層の屈折率を光放射層の屈折率まで高めることにより、LEDによって放射される光の大部分は、接着層が放射光の一部を吸収したとしても、ダイから出て光学部品と結合することができる。

20

【0042】

上述のように、LEDダイ、又は光放射層の屈折率は、LEDダイの放射波長では約1.7～約4.1までの範囲である。表面修飾金属酸化物ナノ粒子のない非晶質ケイ酸塩網状組織の屈折率は、約1.4を超える。表面変性された金属酸化物ナノ粒子類を用いることで、屈折率が約2.4まで向上する。一例では、接着層の屈折率は、LEDダイの放射波長では少なくとも約1.5、例えば、約1.8を超え、又は約2を超える。

30

【0043】

特別な例では、LEDダイは、1.9を超える屈折率を有する光放射層を備えており、接着層の厚さは約50nm～約100μmである。別の例では、LEDダイは、屈折率が1.9以下の光放射層を備えており、接着層の厚さは、約5nm超～約300nmまでである。

【0044】

接着層は、LEDダイによって放射される特定波長の光を実質的に透過する。多くの場合、少なくとも約70%の透過率が望ましく、透過路程長（接着層の厚さ）及び吸収係数を最適化することによって得られる場合もある。

【0045】

LED光源を作製する方法も本明細書に開示され、該方法は、a) LEDダイを提供する工程と、b) 光学素子を提供する工程と、c) 表面修飾金属酸化物ナノ粒子と約8を超えるpHを有する水溶液中のシリコン源を含む、光学接着組成物を提供する工程であって、該シリコン源は、ケイ酸塩、シラン、ケイ酸、ケイ酸の多量体型、アルコキシシラン、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される工程と、d) 該光学接着組成物と該LEDダイ及び該光学素子を接触させることによって、該LEDダイと該光学素子を共に接着させる工程と、を含む。

40

【0046】

光学組成物は、LEDダイ又は光学部品のどちらかあるいはこれら両方の1つ以上の表面に、ピペットを用いて、又はディップコーティング、スピンコーティング、エアゾール分配、流し込み、分散、水中溶射によって、又は光学組成物の浴中で表面を結合すること

50

によって、あるいは他の同様の方法によって適用してもよい。その後、前記組成物が各表面全体に広がって均質な層を形成するように、それら表面を接触させて光学組成物を挟み込む。気泡が形成される場合、気泡は、減圧することによって取り除くことができる。組立体を次に、それが接着不調を生じることなく処理できるようになるまで、室温で放置させ、これは、数分～数日であってよい。外部圧縮力又は真空を利用して、接着プロセスを迅速化しても、及び／又は良好な接着を促進してもよい。

【0047】

熱を加えて、接着層の形成及び／又は強化を迅速化してもよいが、組立体の温度は、あらゆる構成要素類の中で最も低いガラス転位温度よりも低く保持しなければならない。約 300 未満、例えば、約 200 未満、又は 150 以下の温度を典型的に使用する。LED ダイと光学部品との熱膨張係数の差によって生じる残留応力及び界面での複屈折を最小限にするために、可能な限り最低の温度を使用することが望ましい。場合によって、接着層の温度は、光源の操作中に達するであろう温度を超えないように注意しなければならない。

【実施例】

【0048】

（実施例）

表面修飾ジルコニアナノ粒子は、ジルコニア 1 グラムあたり 1.2 mmol のシランを得る比率において、ジルコニアゾルをポリエチレングリコールトリアルコキシシラン（GE アドバンスドマテリアルズ（GE Advanced Materials）から市販の Silquest（登録商標）A-1230）と混合することによって調製された。混合物を 80 まで 4 時間加熱し、次いで室温まで冷却した。得られるゾルをその後、40 重量％のケイ酸ナトリウム溶液（EMD ケミカルズ社（EMD Chemicals Inc.）から市販のティトリスター（Titrisar）（登録商標）SX-0755-6）を加え、ケイ酸ナトリウム：ジルコニアの 0.4：1 の比率を得た。

【0049】

上の溶液を準備された PET 上で回転させ、150 で 1 時間乾燥させた。得られた被膜の屈折率は、メトリコン社製（Meticon Corp.）のメトリコン・プリズムカプラモデル（Meticon prism coupler model）2010 を使用して、1.7 であることが測定された。ジルコニアナノ粒子を加えないケイ酸ナトリウム溶液の被膜をまた、準備された PET で回転させ、150 で 1 時間乾燥させた。ジルコニアナノ粒子のない本被膜の平均屈折率は、メトリコンを再度使用して、1.5 であることが測定された。

【0050】

上に記載のケイ酸ナトリウム中の表面修飾ジルコニアナノ粒子の溶液は、オーハラコーポレーション（O'Hara Corporation）から市販の S-LAH-66 を磨かれたサファイア（ルビコンテクノロジー（Rubicon Technology））に接着させるために使用された。ガラス及びサファイアは、アセトン、次いでイソプロパノール中で音波処理することによって清浄された。プレートは、N₂ で乾燥させ、有機残渣を uv / オゾンクリーニングシステムへの 10 分間の暴露を使用して、除去した。S-LAH-66 のプレートは、フォトレジストスピナ（photoresist spinner）上に設置し、1 滴のジルコニア／ケイ酸ナトリウム溶液をガラスプレートの中央に設置した。プレートを 400 rpm で 30 秒間回転させた。清浄な磨かれたサファイアの一片を、S-LAH-66 のガラス面と接触させた。中程度の圧力を 30 秒間加えた。接合した試料を室温で 1 時間放置した。接合した試料を、その後、1 / 分で、150 まで加熱し、1 時間維持し、2 / 分で冷却した。

【0051】

上に記載の接合実験は、表面修飾ジルコニアナノ粒子を加えずに、水ガラス溶液を使用して繰り返した。ケイ酸ナトリウム溶液の濃度は、DI 水（6 重量％のケイ酸ナトリウム）の希釈によって、前述の実施例のものと同一に維持された。再度、被膜を、S-LAH-66 ガラスの清浄なプレート上で回転させた。磨かれたサファイアのプレートをガラスの上に設置し、中程度の圧力を 30 秒間適用した。接合した試料を、再度室温で 1 時間放

置し、次いで、150 で1時間熱処理した（1 /分で加熱）。

【0052】

室温まで冷却した後、表面修飾ジルコニアを有する試料とケイ酸ナトリウムのみを有する試料の双方の接着強度は、ガラスとサファイアとの間で新しく形成された接着を破壊することなく処理されるのに十分な強度であった。

【0053】

比較例

ジルコニアゾルは、表面修飾のないケイ酸ナトリウムと混合された。

【0054】

ケイ酸ナトリウム溶液を、PEG - シラン中でジルコニアを第1の表面修飾することなく、ジルコニアゾルに加えた。ケイ酸塩と ZrO_2 の比率は、再度、0.4 : 1に設定された。ジルコニア粒子は、直ちに溶液から抽出され、溶液中に大きな白色の塊を形成した。

10

【0055】

本発明の趣旨及び範囲から逸脱することなく、本発明の様々な修正及び変更を行えることが当業者には明白であろう。本発明は、本明細書で述べる例示的な実施形態及び実施例によって不当に限定されないこと、また、こうした実施例及び実施形態は、以下に記述する特許請求の範囲のみに限定されるものである、本発明の範疇でのみ例示として示されていることを理解されたい。

【図1】

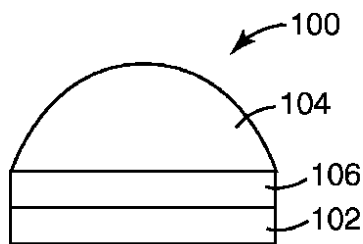


Fig. 1

【図2b】

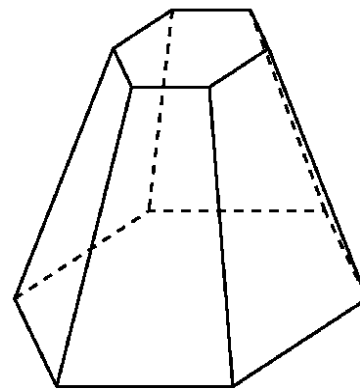


Fig. 2b

【図2a】

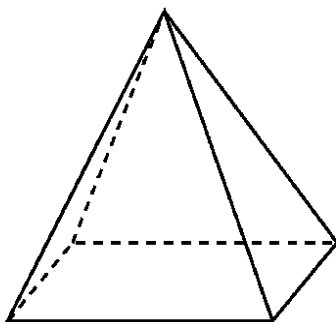
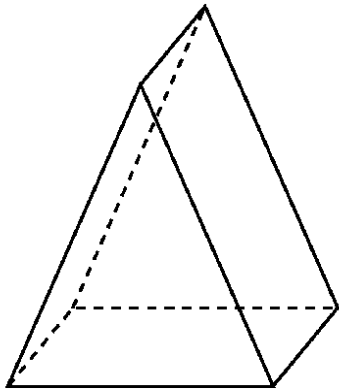
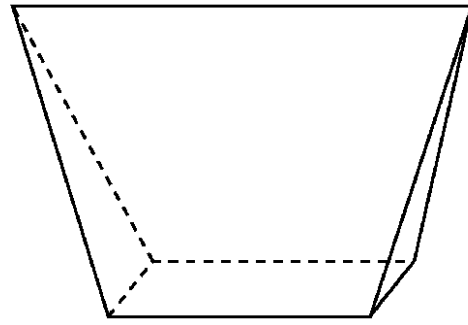


Fig. 2a

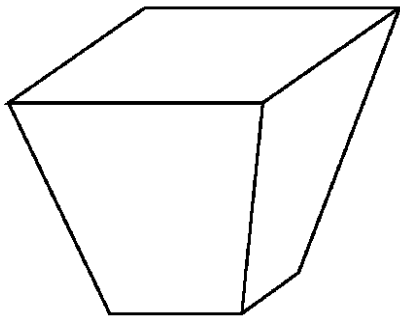
【図 2 c】

*Fig. 2c*

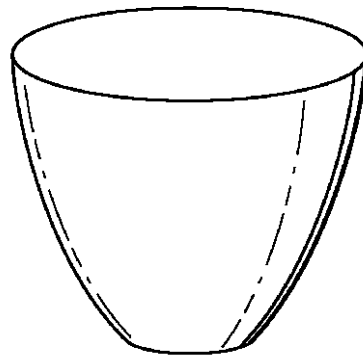
【図 2 d】

*Fig. 2d*

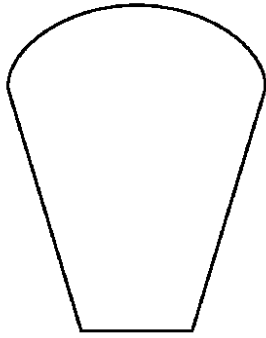
【図 3 a】

*Fig. 3a*

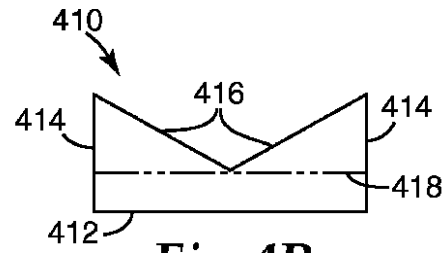
【図 3 b】

*Fig. 3b*

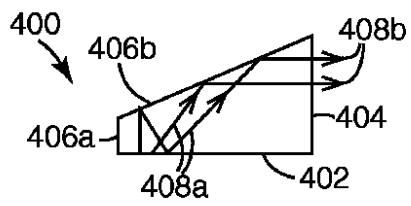
【 図 3 c 】

*Fig. 3c*



【 図 4 B 】

*Fig. 4B*

【 図 4 A 】

*Fig. 4A*

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2007/084806
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01L 33/00(2006.01)i</i>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC8 H01L, C09J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models since 1975 Japanese Utility models and application for Utility models since 1975		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKIPASS(KIPO internal) "bonding layer", "surface-modified metal oxide nanoparticle"		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X ----- Y1	JP 13-139894 A (DOW CORNING TORAY SILICONE CO., LTD.) 22 May 2001 See Abstract; Paragraph [0007]-Paragraph [0037]	23-25 ----- 1-22
X ----- Y1	US 6806509 B2 (YOSHINO et al.) 19 Oct. 2004 See Abstract; Column 9, Line 42-Column 9, Line 52; Figures 1-3	23, 24 ----- 1, 2, 10, 11, 13, 16-19, 20
Y2	WO 2004/077580 A2 (CREE, INC.) 10 Sep. 2004 See Abstract; Figures 1-12	1-22
A	JP 09-296113 A (DOW CORNING TORAY SILICONE CO., LTD.) 18 Nov. 1997 See Abstract; Claims 1-4	1-25
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 MARCH 2008 (28.03.2008)		Date of mailing of the international search report 28 MARCH 2008 (28.03.2008)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Seo- gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer LEE, Jin Hong Telephone No. 82-42-481-8509 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2007/084806

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP13139894A	22.05.2001	EP1101810A2 EP1101810A3 KR2001051669A	23.05.2001 02.05.2002 25.06.2001
US06806509B2	19.10.2004	JP16292807A US2004178509A1	21.10.2004 16.09.2004
W02004077580A2	10.09.2004	CA2517009A1 CN1777999A EP1597777A2 JP18519500A KR2005113200A US20040045403A1 US2005093430A1 US7235181B1 W02004077580A2 W02004077580A3	10.09.2004 24.05.2006 23.11.2005 24.08.2006 01.12.2005 11.03.2004 05.05.2005 26.06.2007 10.09.2004 10.03.2005
JP09296113A	18.11.1997	DE69715504C0 DE69715504T2 EP803542A2 EP803542A3 EP803542B1 JP3950493B2 JP9296113A2 KR1019970070121A SG68614A1 US05872170 US5872170A US6039831A	24.10.2002 05.06.2003 29.10.1997 15.04.1998 18.09.2002 01.08.2007 18.11.1997 07.11.1997 16.11.1999 16.02.1999 16.02.1999 21.03.2000

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100126789

弁理士 後藤 裕子

(72)発明者 エイミー・エス・バーンズ

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州, セント ポール, スリーエム センター
ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

(72)発明者 ディ・スコット・トンプソン

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州, セント ポール, スリーエム センター
ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

(72)発明者 ブラント・ユー・コルブ

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州, セント ポール, スリーエム センター
ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

(72)発明者 トッド・エイ・バレン

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州, セント ポール, スリーエム センター
ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

(72)発明者 ジャクリーン・ツェー・ロルフ

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州, セント ポール, スリーエム センター
ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

(72)発明者 ロバート・エル・プロット

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州, セント ポール, スリーエム センター
ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

F ターム(参考) 5F041 AA43 AA44 DA42 EE11