

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 8 月 2 日(02.08.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/102107 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/02 (2006.01) H01L 33/50 (2010.01)
H01L 23/29 (2006.01) H01L 33/56 (2010.01)
H01L 23/31 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/050679
- (22) 国際出願日: 2012 年 1 月 16 日(16.01.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-016335 2011 年 1 月 28 日(28.01.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 昭和
電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒
1058518 東京都港区芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号
Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 内田 博
(UCHIDA Hiroshi) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝
大門 1 丁目 1 3 番 9 号 昭和電工株式会社内
Tokyo (JP). 安田 剛規 (YASUDA Takaki) [JP/JP]; 〒
1058518 東京都港区芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号
昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 藤田 俊雄
(FUJITA Toshio) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大
門 1 丁目 1 3 番 9 号 昭和電工株式会社内
Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 在原 元司 (ARIHARA Motoji); 〒1940021
東京都町田市中町 3 丁目 2-12 キングダッ
ド 204 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: COMPOSITION CONTAINING QUANTUM DOT FLUORESCENT BODY, MOLDED BODY OF QUANTUM DOT FLUORESCENT BODY DISPERSION RESIN, STRUCTURE CONTAINING QUANTUM DOT FLUORESCENT BODY, LIGHT-EMITTING DEVICE, ELECTRONIC APPARATUS, MECHANICAL DEVICE, AND METHOD FOR PRODUCING MOLDED BODY OF QUANTUM DOT FLUORESCENT BODY DISPERSION RESIN

(54) 発明の名称: 量子ドット蛍光体を含む組成物、量子ドット蛍光体分散樹脂成形体、量子ドット蛍光体を含む構造物、発光装置、電子機器、機械装置及び量子ドット蛍光体分散樹脂成形体の製造方法

(57) Abstract: Provided are: a composition that contains a quantum dot fluorescent body and that is able to suppress quenching of the quantum dot fluorescent body; a molded body of a quantum dot fluorescent body dispersion resin; a structure containing a quantum dot fluorescent body; a light-emitting device; an electronic apparatus; a mechanical device; and a method for producing the molded body of a quantum dot fluorescent body dispersion resin. A quantum dot fluorescent body is dispersed in a cycloolefin (co)polymer that is a dispersion resin to form the composition containing a quantum dot fluorescent body, and the composition containing a quantum dot fluorescent body is molded, forming the molded body of the quantum dot fluorescent body dispersion resin. Also, a gas barrier layer that reduces the passage of oxygen to the molded body of the quantum dot dispersion resin is formed at a portion or the entirety of the surface of the molded body of the quantum dot fluorescent body dispersion resin. Furthermore, a light-emitting device is configured using the composition containing the quantum dot fluorescent body as a sealing material that seals an LED chip.

(57) 要約: 量子ドット蛍光体の消光を抑制できる量子ドット蛍光体を含む組成物、量子ドット蛍光体分散樹脂成形体、量子ドット蛍光体を含む構造物、発光装置、電子機器、機械装置及び量子ドット蛍光体分散樹脂成形体の製造方法を提供する。量子ドット蛍光体を、分散用樹脂であるシクロオレフィン(共)重合体に分散させて量子ドット蛍光体を含む組成物とし、この量子ドット蛍光体を含む組成物を成形して量子ドット蛍光体分散樹脂成形体とする。また、量子ドット蛍光体分散樹脂成形体の一部の面または全面に、量子ドット分散樹脂成形体への酸素の透過を低減するガスバリア層を形成する。さらに、上記量子ドット蛍光体を含む組成物をLEDチップを封止する封止材として使用して発光装置を構成できる。

WO 2012/102107 A1

明 細 書

発明の名称：

量子ドット蛍光体を含む組成物、量子ドット蛍光体分散樹脂成形体、量子ドット蛍光体を含む構造物、発光装置、電子機器、機械装置及び量子ドット蛍光体分散樹脂成形体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、量子ドット蛍光体を含む組成物、量子ドット蛍光体分散樹脂成形体、量子ドット蛍光体を含む構造物、発光装置、電子機器、機械装置及び量子ドット蛍光体分散樹脂成形体の製造方法の改良に関する。

背景技術

[0002] 近年、発光ダイオード（LED）等において、入射光の波長を変換して放射する蛍光体として量子ドットが使用されるようになった。量子ドット（QD）は発光性の半導体ナノ粒子で、直径の範囲は通常1～20nm相当である。そして、輪郭が明確で3次元かつナノ規模大の半導体結晶に電子が量子的に閉じ込められている。このような量子ドット蛍光体は、一般に樹脂等の中に分散されて使用される。

[0003] 例えば、下記特許文献1には、複数の量子ドットが、PMMA（ポリメチルメタクリレート）、ポリスチレン、ポリカーボネート、ゾル・ゲル、UV硬化樹脂及びエポキシ等の熱硬化性樹脂により構成されたマトリックス材中に分散されたフラッシュ・モジュールが記載されている。

[0004] また、下記特許文献2には、赤色発光量子ドットを、メチルセルロース、エチルセルロース、ニトロセルロースなどのセルロース系高分子、ポリメチルメタクリレートなどのアクリレート系高分子、エポキシ系高分子、ポリビニルブチラールなどのポリビニルアルコール系高分子、PDMS（polydimethylsiloxane）などの有機バインダ中に分散させた赤色発光量子ドット層を有する多層構造の白色発光ダイオードが記載されている。

[0005] また、下記特許文献3には、蛍光無機ナノ粒子（量子ドット）を、ポリシロキサン、フルオロエラストマー、ポリアミド、ポリイミド、カプロラクトン、カプロラクタム、ポリウレタン、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアセテート、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリルアミド、及びポリメタクリルアミド等の高分子材料に分散させた、蛍光無機ナノ粒子を含有する組成物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2006-114909号公報

特許文献2：特開2007-281484号公報

特許文献3：特表2009-536679号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] ところが、量子ドット蛍光体は、不安定な活性表面を持つ為、反応性が高く凝集が起こりやすい。この問題を克服する為に、量子ドット蛍光体の表面はキャッピング剤で被覆され不動態化されている。すなわち、量子ドット蛍光体のコア粒子表面は有機不動態層で被覆されている。キャッピング剤としてはコア表面の金属原子に共有結合し得るLewis塩基の化合物が用いられる。

[0008] しかしながら、量子ドット蛍光体は、なお大気中に含まれる酸素等により劣化されやすく、そのために上記各特許文献のように、量子ドット蛍光体粒子を樹脂中に分散して保護する必要があった。

[0009] しかし、樹脂によっては量子ドット蛍光体粒子の消光を促進してしまうという新たな問題がある。これは、例えば上記樹脂が量子ドット蛍光体粒子の表面に担持された、凝集防止等を目的とする有機不動態層の性能を低下させることに起因する。

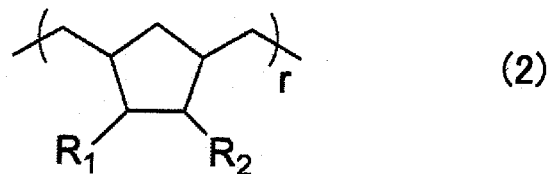
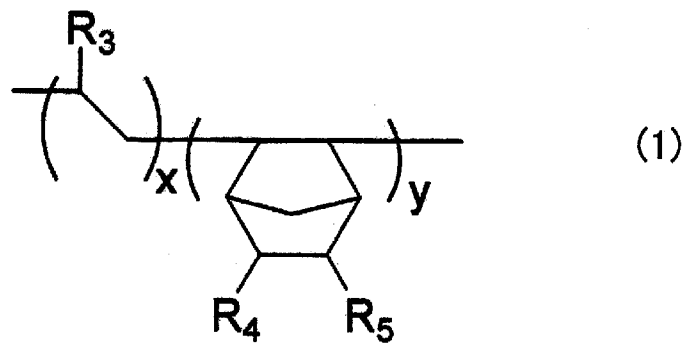
[0010] 本発明の目的は、量子ドット蛍光体の消光を抑制できる量子ドット蛍光体を含む組成物、量子ドット蛍光体分散樹脂成形体、量子ドット蛍光体を含む構造物、発光装置、電子機器、機械装置及び量子ドット蛍光体分散樹脂成形体の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 上記目的を達成するために、本発明は、以下の発明を提供する。

[0012] [1] 量子ドット蛍光体を濃度0.01質量%～20質量%の範囲でシクロオレフィン（共）重合体に分散させたことを特徴とする組成物。

[0013] [2] 前記シクロオレフィン（共）重合体が式（1）または（2）で表されるものであることを特徴とする前項1に記載の組成物。



ここで、式（1）中の R_3 は、水素原子、炭素数1～6の直鎖状もしくは分岐状の飽和炭化水素基（アルキル基）、または塩素もしくはフッ素のハロゲン原子、ハロゲン原子が塩素原子もしくはフッ素原子であるトリハロメチル基からなる群から選ばれる一価基を表わす。式（1）中の R_4 、 R_5 は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～6の直鎖状もしくは分岐状の飽和の炭化水素基、または塩素もしくはフッ素のハロゲン原子、ハロゲン原子が塩素原子

もしくはフッ素原子であるトリハロメチル基からなる群から選ばれる一価基を表わす。また、 R_4 又は R_5 の炭化水素基は、隣り合う置換部位で互いに結合して5～7員環の飽和炭化水素の環状構造を少なくとも1つ以上形成してもよい。ここで、 x 、 y は0より大きく1より小さい実数であり、 $x + y = 1$ の範囲を持つ。

また、式(2)中の R_1 、 R_2 は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～6の直鎖状もしくは分岐状の飽和炭化水素基、または塩素もしくはフッ素のハロゲン原子、ハロゲン原子が塩素原子もしくはフッ素原子であるトリハロメチル基からなる群から選ばれる一価基を表わす。また、 R_1 、 R_2 の炭化水素基は、隣り合う置換部位で互いに結合して5～7員環の飽和炭化水素の環状構造を少なくとも1つ以上形成してもよい。ここで、 r は、正の整数である。

[0014] [3] 前項1または前項2に記載の量子ドット蛍光体を含む組成物を成形物にしたことを特徴とする量子ドット蛍光体分散樹脂成形体。

[0015] [4] 前記成形物が、フィルム、または少なくとも一部に凸状部を有するフィルム、あるいはレンズであることを特徴とする前項3に記載の量子ドット蛍光体分散樹脂成形体。

[0016] [5] 前項3に記載の量子ドット蛍光体分散樹脂成形体と、前記量子ドット分散樹脂成形体の一部の面または全面を被覆し、前記量子ドット分散樹脂成形体への酸素の透過を低減するガスバリア層と、を備えることを特徴とする量子ドット蛍光体を含む構造物。

[0017] [6] 前記ガスバリア層が、エチレン・ビニルアルコール共重合樹脂もしくはポリビニリデンクロライドの層により構成され、またはエチレン・ビニルアルコール共重合樹脂もしくはポリビニリデンクロライドの層の少なくとも一方の面にシリカ膜またはアルミナ膜を形成した層により構成されていることを特徴とする前項5に記載の量子ドット蛍光体を含む構造物。

[0018] [7] 前項1または前項2に記載の量子ドット蛍光体を含む組成物をLEDチップの封止材の少なくとも一部に使用したことを特徴とする発光装置。

- [0019] [8] 量子ドット蛍光体を含む組成物をＬＥＤチップの封止材の少なくとも一部に使用し、当該封止材の厚みが０．０１ｍｍ以上０．４ｍｍ未満であることを特徴とする前項７に記載の発光装置。
- [0020] [9] 封止材の上部に、さらに前項４に記載の量子ドット蛍光体分散樹脂成形体を配置したことを特徴とする前項７または前項８に記載の発光装置。
- [0021] [１０] 封止材の上部に、さらに前記封止材への酸素の透過を低減するガスバリア層を配置したことを特徴とする前項７または前項８に記載の発光装置。
- [0022] [１１] 前項７から１０のいずれか一項に記載の発光装置が組み込まれていることを特徴とする電子機器。
- [0023] [１２] 前項１１に記載の電子機器が組み込まれていることを特徴とする機械装置。
- [0024] [１３] 量子ドット蛍光体分散樹脂成形体の製造方法であって、シクロオレフィン（共）重合体を溶媒に溶解した溶液を調製する工程と、前記溶液に、前記成形体中の量子ドット蛍光体の濃度が０．０１質量％～２０質量％の範囲となるように、量子ドット蛍光体を分散させ、次いで混練することにより量子ドット蛍光体を含む組成物を製造する工程と、前記量子ドット蛍光体を含む組成物を基材に塗布あるいは型に充填して加熱乾燥する工程と、を備えたことを特徴とする量子ドット蛍光体分散樹脂成形体の製造方法。

発明の効果

- [0025] 本発明によれば、量子ドット蛍光体の消光を抑制できる優れた量子ドット蛍光体を含む組成物、量子ドット蛍光体分散樹脂成形体、発光装置、電子機器、機械装置及び量子ドット蛍光体分散樹脂成形体の製造方法を提供できる。

図面の簡単な説明

- [0026] [図１]実施形態１にかかる量子ドット蛍光体を含む組成物を封止材の少なくとも一部に使用した発光装置の例を示す断面図である。
- [図２]実施形態１にかかる量子ドット蛍光体分散樹脂成形体を使用した発光装

置の例を示す断面図である。

[図3]実施形態1にかかる量子ドット蛍光体を含む組成物及び量子ドット蛍光体分散樹脂成形体を使用した発光装置の例を示す断面図である。

[図4]実施形態2にかかる量子ドット蛍光体を含む構造物の一例の断面図である。

[図5]実施形態2にかかるガスバリア層の一例の部分断面図である。

[図6]実施形態2にかかる量子ドット蛍光体を含む構造物を応用した発光装置の一例の断面図である。

[図7]実施形態2にかかる量子ドット蛍光体を含む構造物を応用した発光装置の他の例の断面図である。

発明を実施するための形態

[0027] 以下、本発明を実施するための形態（以下、実施形態という）を説明する。

[0028] 実施形態1

実施形態1にかかる量子ドット蛍光体を含む組成物は、所定の分散用樹脂中に量子ドット蛍光体を分散させた構成となっている。上記分散用樹脂としては、シクロオレフィン（共）重合体を使用することができる。

[0029] 一般に、量子ドット蛍光体粒子の表面には、主に（A）凝集防止等を目的として有機不動態層がコア表面に配位されている。さらに、有機不動態層（シェルとも呼ばれる。）は、凝集防止以外に、（B）コア粒子を周囲の化学的環境から保護すること、（C）表面に電気的安定性を付与すること、（D）特定溶媒系への溶解性を制御することの役割を担う。

[0030] また、上記有機不動態は、目的に応じて化学構造を選択できるが、例えば直鎖状または分枝鎖状の炭素数6～18程度の脂肪族炭化水素を有する有機分子であってもよい。

[0031] 量子ドット蛍光体を分散用樹脂に分散させた場合、使用する樹脂によっては、量子ドット蛍光体の上記有機不動態層の機能を低下させ、具体的には凝集防止以外の上記（B）、（C）の機能も達成できない場合がある。例えば

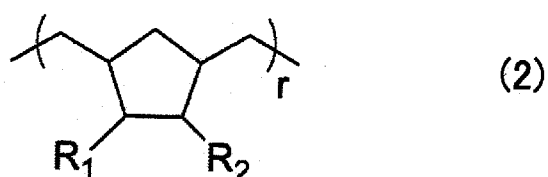
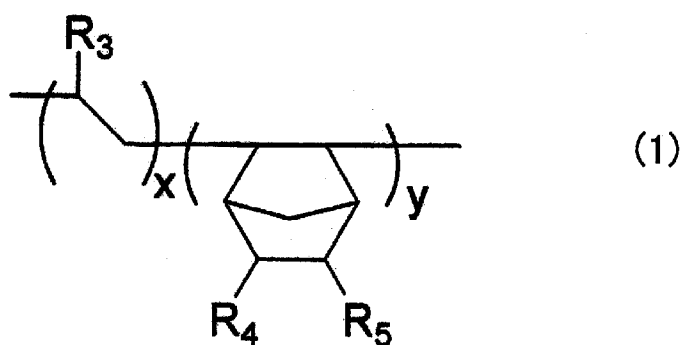
、分散用樹脂としてエポキシ樹脂を使用すると、含有するグリシジル基または酸無水物が有機不動態に含まれるアミノ基、カルボキシル基、メルカプト基等と反応して、量子ドット蛍光体粒子の表面から有機不動態層を大きく乱す（例えば、当該層を引きはがす）可能性がある。また、分散用樹脂としてシリコン樹脂を使用すると、シリコン樹脂中に含有するSi-H基が上記アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基等と反応して、量子ドット蛍光体粒子の表面から有機不動態層を引きはがす可能性がある。また、分散用樹脂としてラジカル重合により製造される樹脂を使用すると、残留ラジカルが量子ドット蛍光体粒子の表面の有機不動態層の分子鎖と結合してコア・シェル構造を乱し、極端な場合には有機不動態層を引きはがしたり、あるいは有機不動態を分解する可能性がある。これらのことが、量子ドット蛍光体粒子の凝集、あるいは消光の原因となる。

[0032] そこで、本発明者は、実施形態1において、分散用樹脂として上記有機不動態との反応性がない（低い）シクロオレフィン（共）重合体を使用し、これらの中に量子ドット蛍光体粒子を濃度0.01質量%～20質量%の範囲で分散することにより、量子ドット蛍光体粒子における有機不動態の機能が格段と維持できることを見出した。なお、本明細書において「シクロオレフィン（共）重合体」とは、主鎖に脂環構造を有するモノマー単位を含む単体重合体または共重合体を意味する。

[0033] 実施形態1で使用されるシクロオレフィン（共）重合体は、シクロオレフィン類をモノマーとして重合させることにより得られ、工業的にはシクロオレフィン類として反応性の高いノルボルネン類が使用できる。そして、シクロオレフィン（共）重合体には、最近では石油分解油のC5留分中に豊富に含まれるジシクロペンタジエン（DCP）も原料として使われる（参考文献；『非晶質シクロオレフィンポリマー』小原著、次世代高分子設計（編集；遠藤剛、増田俊夫、西久保忠臣）、p221、アイ・ピー・シー出版、）。

[0034] 実施形態1において使用される樹脂として、好ましくは、例えば下記構式（1）、（2）で表されるものが挙げられる。

[0035]



[0036] ここで、構造式（１）中の R_3 は、水素原子、炭素数１～６の直鎖状もしくは分岐状の飽和炭化水素基（アルキル基）、または塩素もしくはフッ素のハロゲン原子、ハロゲン原子が塩素原子もしくはフッ素原子であるトリハロメチル基からなる群から選ばれる一価基を表わす。 R_3 としては、例えばメチル基、エチル基、 n プロピル基、イソプロピル基、 n ブチル基、２－メチルプロピル基、 n ヘプチル基、 n ヘキシル基が挙げられる。中でも、 R_3 は、メチル基または２メチルプロピル基が好ましい。

[0037] 構造式（１）中の R_4 、 R_5 は、それぞれ独立に水素原子、炭素数１～６の直鎖状もしくは分岐状の飽和の炭化水素基、または塩素もしくはフッ素のハロゲン原子、ハロゲン原子が塩素原子もしくはフッ素原子であるトリハロメチル基からなる群から選ばれる一価基を表わす。また、 R_4 又は R_5 の炭化水素基は、隣り合う置換部位で互いに結合して５～７員環の飽和炭化水素の環状構造を少なくとも１つ以上形成してもよく、例えば、シクロアルカンまたはノルボルナンの環状構造を少なくとも１つ以上形成したものが挙げられる。ここで、 x 、 y は０より大きく１より小さい実数であり、 $x + y = 1$ の範囲から選ばれる。

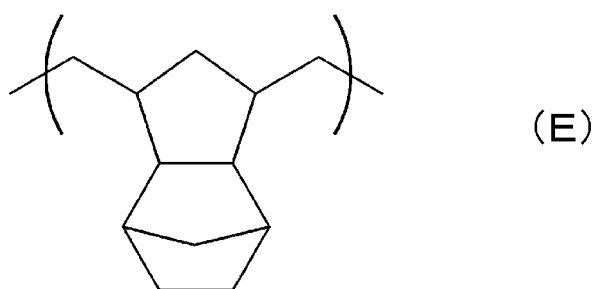
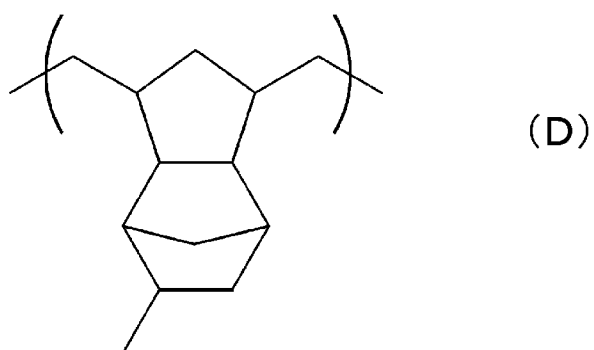
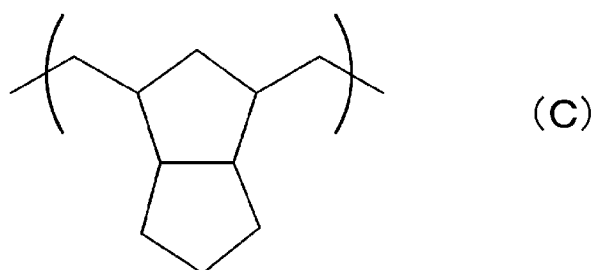
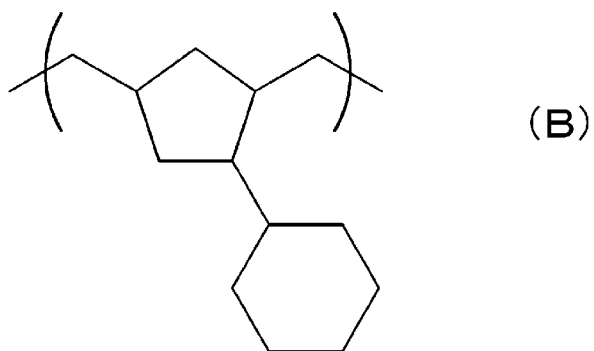
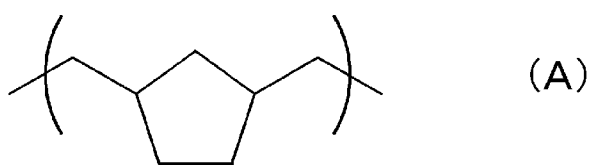
[0038] 構造式(1)で示されるシクロオレフィンコポリマー(以後、COCタイプという。)は、例えばノルボルネン類を原料とし、メタロセン触媒等を利用してエチレン等との共重合により得られる。このCOCタイプポリマーとしては、例えば三井化学株式会社製APL5014DP(化学構造： $-(C_2H_4)_x(C_{12}H_{16})_y-$ ；添字 x 、 y は0より大きく1より小さい実数であり、共重合比を表す)等を使用することができる。

[0039] また、構造式(2)中の R_1 、 R_2 は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～6の直鎖状もしくは分岐状の飽和炭化水素基、または塩素もしくはフッ素のハロゲン原子、ハロゲン原子が塩素原子もしくはフッ素原子であるトリハロメチル基からなる群から選ばれる一価基を表わす。また、 R_1 、 R_2 の炭化水素基は、隣り合う置換部位で互いに結合して5～7員環の飽和炭化水素の環状構造を少なくとも1つ以上形成してもよく、例えば、シクロアルカンまたはノルボルナンの環状構造を少なくとも1つ以上形成したものが挙げられる。ここで、 r は、正の整数である。

[0040] また、構造式(2)で示されるシクロオレフィン(共)重合体(以後、COPタイプという。)は、例えばノルボルネン類を原料とし、グラブス触媒などを利用した開環メタセシス重合をした後、水素化することにより得られる。また、上記式中の r は、シクロオレフィンモノマー単位の繰り返し数を示す。このCOPタイプポリマーとしては、例えば日本ゼオン株式会社製ZEX480R等を使用することができる。

[0041] このような非晶質シクロオレフィンポリマーは、種々のシクロオレフィンモノマー単位から1種選ばれた構造単位を有するホモポリマー又は少なくとも2種のシクロオレフィンモノマー単位を有するコポリマー(樹脂)として製造される。例えば、COPタイプポリマーの代表的な構造式として、以下の構造単位A～構造単位Eが挙げられる。これらを組み合わせて、例えば、構造単位Cを40質量%と構造単位Eを60質量%を含むコポリマーを得ることもできる。

[0042]



[0043] 以上に述べた樹脂（シクロオレフィン（共）重合体）は、分子中に上記有

機不動態と反応する官能基や残留ラジカルが存在しないので、量子ドット蛍光体粒子の表面から有機不動態層の攪乱又は引きはがしがなく、有機不動態を分解することもない。また、これらの樹脂中での量子ドット蛍光体の分散性が高く、量子ドット蛍光体を均一に分散させることができる。

[0044] 樹脂中に量子ドット蛍光体を分散させる方法は特に限定されないが、不活性ガス雰囲気下で樹脂を溶媒に溶解した溶液に、量子ドット蛍光体を分散媒に分散させた分散液を不活性ガス雰囲気下で加えて混練することが好ましい。その際に用いる分散媒は樹脂を溶解する溶媒であることが好ましく、分散媒と溶媒が同一であることがより好ましい。具体的にはトルエンが好適である。また、以上の工程で使用する不活性ガスとしては、ヘリウムガス、アルゴンガス、窒素ガスが挙げられ、これらを単独で用いてもよいし、任意の割合で混合して用いてもよい。

[0045] なお、実施形態1に適用される量子ドット蛍光体は、その粒径が1 nm～100 nmを指し、数十 nm以下の場合、量子効果を発現する蛍光体である。量子ドット蛍光体の粒径は、さらに好ましくは2～20 nmの範囲内がよい。

[0046] 量子ドット蛍光体の構造は、無機蛍光体コア及びこの無機蛍光体の表面に配位したキャッピング層（炭化水素基を有する有機不動態層）から構成され、無機蛍光体のコア部（金属部）は有機不動態層によって被覆されている。

[0047] （無機蛍光体）

無機蛍光体としては、例えば、Ⅱ族－Ⅴ族化合物半導体のナノ結晶、Ⅲ族－Ⅴ族化合物半導体のナノ結晶等が挙げられる。これらのナノ結晶の形態は特に限定されず、例えば、InPナノ結晶のコア部分に、ZnS／ZnO等からなるシェル部分が被覆されたコア・シェル（core-shell）構造を有する結晶、またはコア・シェルの境が明確でなくグラジエント（gradient）に組成が変化する構造を有する結晶、あるいは同一の結晶内に2種以上の化合物結晶が部分的に分けられて存在する混合結晶または2種以上のナノ結晶化合物の合金等が挙げられる。

[0048] 化合物半導体の具体例としては、二元系では、Ⅱ族－Ⅵ族化合物半導体として、CdS、CdSe、CdTe、ZnS、ZnSe、ZnTe、HgS、HgSe、またはHgTe等が挙げられる。また、Ⅲ族－Ⅴ族化合物半導体としては、GaN、GaP、GaAs、AlN、AlP、AlAs、InN、InP、またはInAs等が挙げられる。

[0049] 化合物半導体のより詳細な具体例としては、周期表の2族から選ばれる元素（第1元素）と、周期表の16族から選ばれる元素（第2元素）とからなり、例えば、MgS、MgSe、MgTe、CaS、CaSe、CaTe、SrS、SrSe、SrTe、BaS、BaSe、またはBaTeが挙げられる。また、前記元素からなる三元系もしくは四元系の化合物半導体であってもよく、ドーパ元素を含んでもよい。

[0050] また、化合物半導体のより詳細な具体例としては、周期表の12族から選ばれる元素（第1元素）と、周期表の16族から選ばれる元素（第2元素）とからなり、例えば、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、HgS、HgSe、またはHgTeが挙げられる。また、前記元素からなる三元系もしくは四元系の化合物半導体であってもよく、ドーパ元素を含んでもよい。

[0051] また、化合物半導体のより詳細な具体例として、周期表の12族から選ばれる元素（第1元素）と、周期表の15族から選ばれる元素（第2元素）とからなり、例えば、Zn₃P₂、Zn₃As₂、Cd₃P₂、Cd₃As₂、Cd₃N₂、またはZn₃N₂が挙げられる。また、前記元素からなる三元系もしくは四元系の化合物半導体であってもよく、ドーパ元素を含んでもよい。

[0052] また、化合物半導体のより詳細な具体例として、周期表の13族から選ばれる元素（第1元素）と、周期表の15族から選ばれる元素（第2元素）とからなり、例えば、BP、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、InSb、AlN、またはBNが挙げられる。また、前記元素からなる三元系もしくは四元系の化合物半導体であってもよく、ドーパ元素を含んでもよい。

[0053] また、化合物半導体のより詳細な具体例として、周期表の13族から選ばれる元素（第1元素）と、周期表の14族から選ばれる元素（第2元素）とからなり、例えば、 B_4C_3 、 Al_4C_3 、 Ga_4C_3 が挙げられる。また、前記元素からなる三元系もしくは四元系の化合物半導体であってもよく、ドープ元素を含んでもよい。

[0054] また、化合物半導体のより詳細な具体例として、周期表の13族から選ばれる元素（第1元素）と、周期表の16族から選ばれる元素（第2元素）とからなり、例えば、 Al_2S_3 、 Al_2Se_3 、 Al_2Te_3 、 Ga_2S_3 、 Ga_2Se_3 、 Ga_2Te_3 、 $GaTe$ 、 In_2S_3 、 In_2Se_3 、 In_2Te_3 、または $InTe$ が挙げられる。また、前記元素からなる三元系もしくは四元系の化合物半導体であってもよく、ドープ元素を含んでもよい。

[0055] また、化合物半導体のより詳細な具体例として、周期表の14族から選ばれる元素（第1元素）と、周期表の16族から選ばれる元素（第2元素）とからなり、例えば、 PbS 、 $PbSe$ 、 $PbTe$ 、 SnS 、 $SnSe$ 、または $SnTe$ が挙げられる。また、前記元素からなる三元系もしくは四元系の化合物半導体であってもよく、ドープ元素を含んでもよい。

[0056] 本発明においては、周期表の遷移金属における任意の族から選ばれる元素（第1元素）と、周期表のdブロック元素の任意の族から選ばれる元素（第2元素）とからなるナノ粒子材料であってもよく、ナノ粒子材料は、 NiS 、 CrS 、または $CuInS_2$ を含むが、これに制限されない。

[0057] また、三元系（三元相）の無機蛍光体は、前述したような族から選ばれた3つ元素を含む組成物であり、例えば、 $(Zn_xCd_{x-1}S)_mL_n$ ナノ結晶（ L はキャッピング剤である）で表すことができる。また、四元系（四元相）の無機蛍光体は、前述したような族から選ばれた4つ元素を含む組成物であり、例えば、 $(Zn_xCd_{x-1}S_ySe_{y-1})_mL_n$ ナノ結晶（ L はキャッピング剤である）で表すことができる。

[0058] これらの三元系や四元系としては、 $CdSeS$ 、 $CdSeTe$ 、 $CdSTe$ 、 $ZnSeS$ 、 $ZnSeTe$ 、 $ZnSTe$ 、 $HgSeS$ 、 $HgSeTe$ 、

HgSTe、CdZnS、CdZnSe、CdZnTe、CdHgS、CdHgSe、CdHgTe、HgZnS、HgZnSe、HgZnTe、CdZnSeS、CdZnSeTe、CdZnSTe、CdHgSeS、CdHgSeTe、CdHgSTe、HgZnSeS、HgZnSeTe、HgZnSTe、GaNP、GaNA_s、GaPA_s、AlNP、AlNA_s、AlIPA_s、InNP、InNA_s、InPA_s、GaAlNP、GaAlNA_s、GaAlIPA_s、GaInNP、GaInNA_s、GaInPA_s、InAlNP、InAlNA_s、またはInAlIPA_s等が挙げられる。

[0059] 実施形態1で使用する無機蛍光体の調製方法は特に限定されないが、例えば、金属前駆体を用いる化学的湿式方法による調製方法が挙げられ、具体的には、所定の金属前駆体を、分散剤の存在下または分散剤の非存在下において、有機溶媒に加えて一定の温度で結晶を成長させる方法で製造することができる。

[0060] (キャッピング剤)

次に、無機蛍光体の表面に配位するキャッピング剤（有機不動態層を形成する為の試剤）としては、炭素数2～炭素数30、好ましくは炭素数4～炭素数20、更に好ましくは炭素数6～炭素数18の直鎖構造又は分岐構造を有する脂肪族炭化水素基を有する有機分子が挙げられる。

[0061] 無機蛍光体の表面に配位するキャッピング剤（有機不動態層を形成する為の試剤）は、無機蛍光体に配位するための官能基を有する。このような官能基としては、例えば、カルボキシル基、アミノ基、アミド基、ニトリル基、水酸基、エーテル基、カルボニル基、スルフォニル基、ホスフォニル基またはメルカプト基等が挙げられる。これらの中でも、カルボキシル基が好ましい。

[0062] 尚、キャッピング剤は、無機蛍光体に配位するための官能基以外に、炭化水素基の中間または末端に、さらに官能基を有する場合がある。このような官能基としては、例えば、ニトリル基、カルボキシル基、ハロゲン基、ハロゲン化アルキル基、アミノ基、芳香族炭化水素基、アルコキシル基、または

炭素－炭素二重結合等が挙げられる。

[0063] 実施形態1の量子ドット蛍光体を含む組成物には、0.01質量%～20質量%の濃度範囲でシクロオレフィン（共）重合体中に量子ドット蛍光体が均一分散されている。また、実施形態1の量子ドット蛍光体を含む組成物には、好ましくは0.1質量%を超え15質量%未満、さらに好ましくは1質量%を超え10質量%未満の濃度範囲でシクロオレフィン（共）重合体中に量子ドット蛍光体が均一分散されているのが良い。

[0064] 量子ドット蛍光体の濃度が0.01質量%未満の場合には、発光素子用の量子ドット蛍光体分散樹脂成形体として十分な発光強度が得られず、好ましくない。一方、量子ドット蛍光体の濃度が20質量%を超える場合には、量子ドット蛍光体の凝集が起こる可能性があり、均一分散された量子ドット蛍光体分散樹脂成形体を得られず、好ましくない。

[0065] （量子ドット蛍光体の調製方法）

実施形態1で使用する量子ドット蛍光体は、所望の化合物半導体のナノ結晶が得られる金属前駆体を用いてナノ結晶を製造した後、次いで、これをさらに有機溶媒に分散する。

[0066] そして、ナノ結晶を所定の反応性化合物により処理することにより、無機蛍光体の表面に炭化水素基が配位した構造を有する量子ドット蛍光体を調製することができる。

[0067] 処理方法は、特に制限されず、例えば、ナノ結晶の分散液を反応性化合物の存在下に還流させる方法が挙げられる。

[0068] 本実施の形態で使用する量子ドット蛍光体において、無機蛍光体（コア部）表面を被覆する有機不動態層を構成する炭化水素基の量は特に限定されないが、通常、無機蛍光体1粒子（コア）に対し、炭化水素基の炭化水素鎖が2モル～500モル、好ましくは10モル～400モルで、更に好ましくは20モル～300モルの範囲が良い。炭化水素鎖が2モル未満の場合は、有機不動態層としての機能を付与することができず、例えば蛍光体粒子が凝縮しやすくなる。一方、炭化水素鎖が500モルを超える場合は、コア部から

の発光強度を低下させるだけでなく、無機蛍光体に配位できない過剰の炭化水素基が存在するようになり、液状封止樹脂の性能低下を引き起こしやすくなる傾向がある。また、量子ドットのコストアップとなってしまう。

[0069] また、実施形態 1 にかかる量子ドット蛍光体を含む組成物を成形物に成形し、量子ドット蛍光体分散樹脂成形体としてもよい。この成形物は、光源から照射された光の少なくとも一部を吸収して、成形物中に含まれる量子ドット蛍光体から 2 次光を発光する成形物として有効な働きをする。量子ドット蛍光体を含む組成物の成形方法としては、例えば当該組成物を基材に塗布あるいは型に充填した後、上記不活性ガス雰囲気下で加熱乾燥により溶媒を除去し、必要に応じて基材または型から剥離する方法等がある。また、量子ドット蛍光体を含む組成物を、LED チップを封止する封止材として使用することもできる。

[0070] 即ち、量子ドット蛍光体分散樹脂成形体の製造方法としては、シクロオレフィン（共）重合体を溶媒に溶解した溶液を調製する工程と、前記溶液に、前記成形体中の量子ドット蛍光体の濃度が 0.01 質量%～20 質量%の範囲となるように、量子ドット蛍光体を分散させて、次いで混練することにより量子ドット蛍光体を含む組成物を製造する工程と、前記量子ドット蛍光体を含む組成物を基材に塗布あるいは型に充填して、加熱乾燥する工程と、を備えたことを特徴とする。本発明においては、前記溶媒及び分散媒は制限なく使用できるが、好ましくはトルエン、キシレン（o-、m-又はp-）、エチルベンゼン、テトラリン等の炭化水素系溶媒が使用できる。また、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン（o-、m-又はp-）、トリクロロベンゼン等の塩素系炭化水素溶媒も使用できる。

[0071] 上記加熱乾燥等により量子ドット蛍光体分散樹脂成形体を製造、あるいはさらにその後、加圧成形により、樹脂レンズ、樹脂板及び樹脂フィルム等を製造することができる。

[0072] また、以上に述べた量子ドット蛍光体分散樹脂組成物またはその成形体は、例えば植物育成用照明、有色照明、白色照明、LED バックライト光源、

蛍光体入り液晶フィルタ、蛍光体含有樹脂板、育毛機器用光源、通信用光源等に適用することもできる。

[0073] 図1には、実施形態1にかかる量子ドット蛍光体を含む組成物を封止材の少なくとも一部に使用した発光装置の例の断面図が示される。図1において、発光装置100は、LEDチップ10、リード電極12、カップ14、封止材16、17を含んで構成されている。必要に応じて、発光装置100の上部に樹脂レンズ20が配置される。

[0074] 上記カップ14は、適宜な樹脂またはセラミックスにより形成することができる。また、上記LEDチップ10は限定されないが、量子ドット蛍光体と協働して適宜な波長の光源を構成する発光ダイオードを使用することができる。また、封止材16は、量子ドット蛍光体18が分散された上記量子ドット蛍光体を含む組成物で形成することができる。これらにより、例えばLEDチップ10からの発光を使用して封止材16から白色光を出す白色光源等を形成することができる。また、封止材17は、LED、リード線等を封止しており、エポキシ樹脂またはシリコン樹脂等の、LEDの封止樹脂として通常使用される樹脂により構成されている。これらの封止材16及び封止材17の製造は、アルゴンガス雰囲気下で、まずカップ14内にエポキシ樹脂またはシリコン樹脂等を所定量注入し、公知の方法により固化して封止材17を形成し、その後封止材17上に量子ドット蛍光体を含む組成物を注入し、加熱乾燥することにより封止材16を形成することにより実施することができる。

[0075] また、カップ14に収容された封止材16の上方に、上記量子ドット蛍光体分散樹脂成形体により形成されたレンズ状の樹脂（樹脂レンズ20）、または少なくともその一部に凸状部を有するフィルムまたは均一な膜厚を有するフィルムを配置し、樹脂レンズ20から光を放射する構成としてもよい。この場合には、封止材16中に量子ドット蛍光体18を分散させなくてもよい。なお、量子ドット蛍光体を含む組成物をLEDチップの封止材の少なくとも一部に使用した場合の、当該封止材16の厚みは、0.01mm以上0

、4 mm未満であることが好ましい。当該封止材16の厚みが0.4 mmを超える場合は、カップ14の凹部内の深さにも依存するものの、当該封止材16をカップ14の凹部内に封止する際にリード電極12に接続しているワイヤーに過大な負荷を与えてしまい、好ましくない。また、量子ドット蛍光体を含む組成物をLEDチップの封止材の少なくとも一部に使用した場合の、当該封止材16の厚みが、0.01 mm未満であると、蛍光体を含む封止材として十分ではない。

[0076] 封止材16中に量子ドット蛍光体18を分散させない場合には、量子ドット蛍光体分散樹脂成形体により形成されたレンズ状の樹脂20（樹脂レンズ20）を配置するのが好ましい。

[0077] 図2には、実施形態1にかかる量子ドット蛍光体分散樹脂成形体を使用した発光装置の例の断面図が示され、図1と同一要素には同一符号を付している。図2は、実施形態1にかかる量子ドット蛍光体を含む組成物を封止材に使用しない発光装置の例である。この場合、レンズ状の樹脂（樹脂レンズ20）は、量子ドット蛍光体18を、濃度0.01質量%～20質量%の範囲でシクロオレフィン（共）重合体に分散させた組成物を成形した量子ドット蛍光体分散樹脂成形体により形成される。

[0078] 図3には、実施形態1にかかる量子ドット蛍光体を含む組成物及び量子ドット蛍光体分散樹脂成形体を使用した発光装置の例の断面図が示され、図1と同一要素には同一符号を付している。図3は、実施形態1にかかる量子ドット蛍光体を含む組成物を封止材の一部に使用し、その上部に量子ドット蛍光体分散樹脂成形体からなる樹脂レンズ20を配置した発光装置の例である。この場合においても、いずれの樹脂にも、量子ドット蛍光体18が濃度0.01質量%～20質量%の範囲でシクロオレフィン（共）重合体に分散されて形成される。

[0079] また、上記図1、図2及び図3に示された発光装置は、量子ドット蛍光体の消光を抑制でき、発光装置として安定した動作が維持できるので、この発光装置を組み込んだ携帯電話、ディスプレイ、パネル類等の電子機器や、そ

の電子機器を組み込んだ自動車、コンピュータ、ゲーム機等の機械装置類は、長時間安定した駆動が可能である。

[0080] 実施形態 2

図 4 には、実施形態 2 にかかる量子ドット蛍光体を含む構造物の一例の断面図が示される。図 4 において、量子ドット蛍光体を含む構造物は、量子ドット蛍光体 18 が分散用樹脂中に濃度 0.01 質量%～20 質量%の範囲で分散されている量子ドット蛍光体分散樹脂成形体 22 と、量子ドット蛍光体分散樹脂成形体 22 の全面を被覆し、量子ドット蛍光体分散樹脂成形体 22 への酸素等の透過を低減するガスバリア層 24 とを含んで構成されている。なお、他の実施形態において、ガスバリア層 24 は、量子ドット蛍光体分散樹脂成形体 22 の表面の一部を被覆する構成であってもよい（図 6、図 7 参照）。また、上記ガスバリア層 24 は、酸素の他、水蒸気の透過を低減できるものであることが好ましい。ここで、ガスバリア層 24 とは、量子ドット蛍光体を含む構造物の近傍で発光ダイオード（LED）を 2000 時間連続発光させた場合における量子ドット蛍光体 18 の分光放射エネルギーが初期値の 70% 以上を維持できる程度に量子ドット蛍光体 18 を酸素等から保護できる層をいう。なお、上記分光放射エネルギーは、量子ドット蛍光体の蛍光波長における放射エネルギーである。

[0081] 上記量子ドット蛍光体分散樹脂成形体 22 を構成する分散用樹脂には、例えば実施形態 1 で説明したシクロオレフィン（共）重合体を使用することができる。また、量子ドット蛍光体分散樹脂成形体 22 の製造方法としては、実施形態 1 において説明した量子ドット蛍光体分散樹脂成形体の製造方法を適用できる。

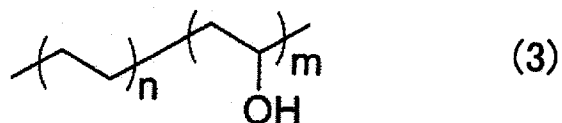
[0082] また、上記ガスバリア層 24 としては、例えばエチレン・ビニルアルコール共重合樹脂もしくはポリビニリデンクロライドの層により構成され、またはエチレン・ビニルアルコール共重合樹脂もしくはポリビニリデンクロライドの層の少なくとも一方の面にシリカ膜またはアルミナ膜を形成した層により構成することができる。これらの材料は、いずれもガスバリア性が高いの

で、これらを使用してガスバリア層 24 を構成することにより、量子ドット蛍光体 18 を酸素等から保護することができる。

[0083] なお、以上の量子ドット蛍光体分散樹脂成形体 22 及びガスバリア層 24 を構成する各樹脂は、いずれも光透過性を有しており、発光ダイオードが発生した光を量子ドット蛍光体 18 まで、及び量子ドット蛍光体 18 で波長が変換された光を量子ドット蛍光体分散樹脂成形体 22 の外部まで透過することができる。

[0084] 上記ガスバリア層 24 に使用されるエチレン・ビニルアルコール共重合樹脂は、下記構造式で表される。

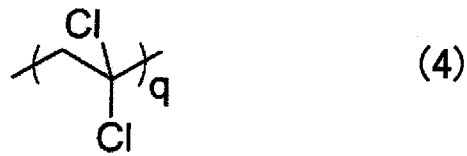
[0085]



[0086] 上記エチレン・ビニルアルコール共重合樹脂は、公知の方法で製造できるが、例えばエチレンと酢酸ビニル等のビニルエステルとを原料とし、アルコール類等の溶媒中で、アゾニトリル系開始剤または有機過氧化物系開始剤等を利用して共重合し、エチレン・ビニルエステル共重合体を製造し、次いでアルカリ触媒を添加し、上記共重合体中のビニルエステル成分をケン化することにより得られる。また、上記式中の m 、 n は 0 より大きく 1 より小さい実数であり、各繰り返し単位のポリマー中の共重合比率 (m がビニルアルコール、 n がエチレン) を示す。ここで、 $m + n = 1$ である。なお、エチレン・ビニルアルコール共重合樹脂のエチレンの共重合比率は、20～35 mol % が、本実施例に必要なガスバリア性を確保する点で好適である。

[0087] また、上記ガスバリア層 24 に使用されるポリビニリデンクロライドは、下記構造式で表されるが、少量の塩化ビニル等と共重合したものを使用することもできる。

[0088]



[0089] 上記ポリビニリデンクロライドは、公知の方法で製造できるが、例えば 1, 2-ジクロロエタンを、水酸化カルシウムまたは水酸化ナトリウムを使用した脱塩酸反応でモノマーを得、精製後これに乳化剤を加えながら重合し製造することができる。また、上記式中の q は、正の整数であり、モノマー単位の繰り返し数を示す。

[0090] 以上に述べた各樹脂により実施形態 2 にかかるガスバリア層 24 を構成することができる。なお、ガスバリア層 24 には、後述する図 5 に示されるように、表面の少なくとも一方の面に、シリカ膜またはアルミナ膜を蒸着により形成してもよい。シリカ膜またはアルミナ膜を形成することにより、酸素等の透過率をより低減できるからである。

[0091] なお、実施形態 2 に適用される量子ドット蛍光体は、実施形態 1 と同じものを使用することができる。

[0092] 図 5 には、ガスバリア層 24 の一例の部分断面図が示される。図 5 において、ガスバリア層 24 には、シリカまたはアルミナの蒸着により補助膜 26 が形成されている。ここで、蒸着方法としては、例えば原子層堆積法等の従来公知の方法を採用できる。なお、図 5 においては、ガスバリア層 24 の一方の面（図では上の面）に補助膜 26 が形成されているが、両方の面（図の上下の面）に補助膜 26 を形成してもよい。

[0093] 以上に述べたガスバリア層 24 の厚さは、 $0.5 \text{ nm} \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲が好適である。 0.5 nm より薄いとガスバリア性が十分に得られず、また $20 \mu\text{m}$ より厚いと LED から放出される光の取り出し効率が阻害されるためである。

[0094] また、補助膜 26 の厚さは、 $10 \text{ nm} \sim 20 \text{ nm}$ の範囲が好適である。 10 nm より薄いと十分な機械強度が得られず、 20 nm より厚いと屈折率の影響が顕著に表れ、光の取り出し効率を低下させるためである。

[0095] 図6には、実施形態2にかかる量子ドット蛍光体を含む構造物を応用した発光装置の一例の断面図が示される。図6において、発光装置100は、LEDチップ10、リード電極12、カップ14、量子ドット蛍光体18が分散されている封止材16、量子ドット蛍光体18が分散されていない封止材17及びガスバリア層24を含んで構成されている。図6の例では、カップ14の蓋として上記ガスバリア層24が使用されている。また、封止材16は、実施形態1で説明した量子ドット蛍光体を含む組成物から成形した上記量子ドット蛍光体分散樹脂成形体22により構成されている。上記封止材16及び封止材17は、図1の場合と同様にして製造できる。これらの構成要素のうち、量子ドット蛍光体18、量子ドット蛍光体分散樹脂成形体22、ガスバリア層24は上述した通りである。

[0096] 上記LEDチップ10は限定されないが、量子ドット蛍光体と協働して適宜な波長の光源を構成する発光ダイオードを使用することができる。また、カップ14は、適宜な樹脂またはセラミックスにより形成することができる。また、封止材17は、エポキシ樹脂またはシリコン樹脂等により形成され、LEDチップ10、リード電極12等を封止する。

[0097] 図6に示された構成では、カップ14の蓋がガスバリア層24で形成されており、封止材16の図における上面を被覆している。これにより、酸素等が封止材16中に分散された量子ドット蛍光体18まで浸透することを回避あるいは低減することができる。

[0098] また、ガスバリア層24は上述した光透過性樹脂で構成されているので、LEDチップ10からの光は、封止材16中に分散された量子ドット蛍光体18で白色光等に変換された後、ガスバリア層24から外部に取り出される。

[0099] 図7には、実施形態2にかかる量子ドット蛍光体を含む構造物を応用した発光装置の他の例の断面図が示され、図6と同一要素には同一符号を付している。図7の例では、カップ14の表面（図6の蓋の部分を含む）と、カップ14の外に露出しているリード電極12の表面がガスバリア層24により

被覆されている。なお、リード電極 12 の表面は、その一部がガスバリア層 24 により被覆されずに露出している。これは、例えば実装基板上の電源供給経路との間で電氣的に導通をとるためである。

[0100] 本例でも、ガスバリア層 24 が封止材 16 の図における上面を被覆している。これにより、酸素等が封止材 16 中に分散された量子ドット蛍光体 18 まで浸透することを回避あるいは低減することができる。

[0101] また、LEDチップ 10 からの光の一部は、封止材 16 中に分散された量子ドット蛍光体 18 で他の波長の光に変換された後、LEDチップ 10 からの光と混合され、ガスバリア層 24 を透過して外部に取り出される。

[0102] 上記図 4 で説明した量子ドット蛍光体を含む構造物は、例えば植物育成用照明、有色照明、白色照明、LEDバックライト光源、蛍光体入り液晶フィルタ、蛍光体含有樹脂板、育毛機器用光源、通信用光源等に適用することができる。

[0103] また、上記図 6、図 7 に示された発光装置は量子ドットの寿命を長くでき、発光装置として長時間安定した動作が維持できるので、この発光装置を組み込んだ携帯電話、ディスプレイ、パネル類等の電子機器や、その電子機器を組み込んだ自動車、コンピュータ、ゲーム機等の機械装置類は、長時間安定した駆動が可能である。

実施例

[0104] 以下、本発明の具体例を実施例として説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0105] 実施例中において、量子効率及び分光放射エネルギーは、大塚電子製量子効率測定装置 QE-1000 により測定した。なお、上記分光放射エネルギーは、本実施例で使用した量子ドット蛍光体の蛍光波長における放射エネルギーである。

[0106] 実施例 1

50 mL ガラス製スクリーボトルに、アルゴンガス雰囲気下、COPタイプのシクロオレフィンポリマー（日本ゼオン株式会社製、ZEXONEX 4

80R；構造式（2）を含む非晶質樹脂）5gと、真空凍結脱気した後にアルゴンガス雰囲気下で保存した脱水トルエン（和光純薬工業株式会社製）5gとを仕込み、室温下ローラー式攪拌機上で攪拌することで溶解させ、樹脂溶液ZT50-1を得た。

[0107] 得られた樹脂溶液ZT50-1に、82mg/mlに調製された量子ドット蛍光体のトルエン分散液3.05gをアルゴンガス雰囲気下で加えた。ここで量子ドット蛍光体の分子構造としては、コア・シェル構造を有し、コアがInP、シェルがZnSで、ミリスチン酸をキャッピング剤として用いたナノ粒子であって、コアの直径2.1nmのものをを用いた。その後、株式会社シンキー社製自転・公転式攪拌装置ARV310-LEDを用いて十分に混練し、量子ドット蛍光体をシクロオレフィンポリマーに対して5質量%含有した分散液（量子ドット蛍光体を含む組成物）Q5ZT50-1を得た。その分散液をポリメチルペンテン製シャーレ上に置いたシリコンリング（外径55mm×内径50mm×厚1mm）の内側に注ぎ込んだ。そのままアルゴンガス雰囲気下で風乾させ板状の成形物を得た後に、窒素ガスを流通させたイナートオープン中で、40℃の温度で5時間乾燥させることにより溶媒を完全に除去し、量子ドット蛍光体分散樹脂成形体ZSQ-1を得た。

[0108] 次に、量子ドット蛍光体を大気から保護するために、上記量子ドット蛍光体分散樹脂成形体ZSQ-1の表面にサランレジンF310（旭化成ケミカル株式会社製、主成分：ポリ塩化ビニリデン）を5質量%含む酢酸エチル溶液を塗布・乾燥させてガスバリア層を形成し、量子ドット蛍光体を含む構造物AZSQ-1を得た。ガスバリア層の厚みは17μmであった。このAZSQ-1の量子効率を大塚電子(株)製量子効率測定装置QE-1000を用いて測定したところ74%であった。この値は、元になった量子ドット蛍光体トルエン分散液で同様の測定をした場合に得られる量子効率80%と遜色のない結果である。結果を表1に示す。

[0109] また、AZSQ-1を22mW、450nmの青色LEDパッケージ上に配置して、大気下で2000時間連続して発光させた。LEDの発光初期に

おける量子ドット蛍光体の分光放射エネルギーが0.42 (mW/nm) であったのに対し、2000時間経過後の分光放射エネルギーは0.38 (mW/nm) であった。従って、2000時間経過後の分光放射エネルギーは初期の値に対して90%という高い値を保っていた。結果を表1に示す。

[0110] 実施例2

実施例1で得た量子ドット蛍光体分散樹脂成形体ZSQ-1を180℃に加熱したプレス機を用いて、20MPaのプレス圧で加工し、100μmの厚みを持った量子ドット蛍光体を含む樹脂フィルムFZSQ-1を得た。

[0111] 次に、量子ドット蛍光体を大気から保護するために、サランレジンF310 (旭化成ケミカル株式会社製) を5質量%含む酢酸エチル溶液を上記量子ドット蛍光体を含むフィルムFZSQ-1の表面に塗布・乾燥させ、ガスバリア層が形成された量子ドット蛍光体を含む構造物AFZSQ-1を得た。ガスバリア層の厚みは10μmであった。

[0112] 上記構造物AFZSQ-1につき、実施例1と同様の測定を実施したところ、量子効率76%と良好な値を示した。結果を表1に示す。また、構造物AFZSQ-1につき、実施例1と同様にして測定した発光初期における分光放射エネルギーは0.39 (mW/nm) であり、2000時間経過後の分光放射エネルギーは0.35 (mW/nm) であった。従って、2000時間経過後の分光放射エネルギーは初期の値に対して90%という高い値を保っていた。結果を表1に示す。

[0113] 実施例3

アルゴンガス雰囲気下、22mW、450nmの青色LEDが実装されたカップ内に、実施例1で得られたQ5ZT50-1をピペットを用いて2.0μL注入し、2時間風乾させ、その後40℃に保ったホットプレート上で5時間保ち、LEDパッケージを作製した。次に、実施例2と同様にして、封止材の表面にガスバリア層を形成した。ガスバリア層の厚みは20μmであった。

[0114] 大気下、上記LEDパッケージに20mAの電流を流し、2000時間連

続して発光させた。LEDの発光初期における量子ドット蛍光体の分光放射エネルギーが0.41 (mW/nm)であったのに対し、2000時間経過後の分光放射エネルギーは0.34 (mW/nm)であった。従って、2000時間経過後の分光放射エネルギーは初期値の83%を保っていた。結果を表1に示す。

[0115] 実施例4

実施例1に記載のZ E O N E X 4 8 0 Rを三井化学社製のアペル樹脂（品番L 5 0 1 4 D P、構造式（1）を含む樹脂）に替えた以外は実施例1と同様に実施して、量子ドット蛍光体分散樹脂成形体Z S Q - 2を得た。

[0116] 次に、量子ドット蛍光体を大気から保護するために、実施例1と同様にし、上記量子ドット蛍光体分散樹脂成形体Z S Q - 2の表面にガスバリア層を形成し、量子ドット蛍光体を含む構造物A Z S Q - 2を得た。このA Z S Q - 2の量子効率を公知の方法で測定したところ75%であった。そして、この量子ドット蛍光体を含む構造物A Z S Q - 1を22 mW、450 nmの青色LEDパッケージ上に配置して、大気下で2000時間連続して発光させた。LEDの発光初期における量子ドット蛍光体の分光放射エネルギーが0.43 (mW/nm)であったのに対し、2000時間経過後の分光放射エネルギーは0.39 (mW/nm)であった。従って、2000時間経過後の分光放射エネルギーは初期の値に対して90%という高い値を保っていた。結果を表1に示す。

[0117] 実施例5

実施例1に記載のC O P中の量子ドット含有濃度（質量%）を20質量%に替えた以外は、実施例1と同様に実施して、量子ドット蛍光体分散樹脂成形体Z S Q - 3を得た。

[0118] 次に、実施例4と同様にし、量子ドット蛍光体分散樹脂成形体Z S Q - 3の表面にガスバリア層を形成し、量子ドット蛍光体を含む構造物A Z S Q - 3を得た。このA Z S Q - 1の量子効率を公知の方法で測定したところ74%であった。そして、この量子ドット蛍光体を含む構造物A Z S Q - 3を

22 mW、450 nmの青色LEDパッケージ上に配置して、大気下で2000時間連続して発光させた。LEDの発光初期における量子ドット蛍光体の分光放射エネルギーが0.70 (mW/nm)であったのに対し、2000時間経過後の分光放射エネルギーは0.63 (mW/nm)であった。従って、2000時間経過後の分光放射エネルギーは初期の値に対して90%という高い値を保っていた。結果を表1に示す。

[0119] 実施例6

実施例1に記載のCOP中の量子ドット含有濃度(質量%)を0.01質量%に替えた以外は、実施例1と同様に実施して、量子ドット蛍光体分散樹脂成形体ZSQ-4を得た。

[0120] 次に、実施例4と同様にして、量子ドット蛍光体分散樹脂成形体ZSQ-4の表面にガスバリア層を形成し、量子ドット蛍光体を含む構造物AZSQ-4を得た。このAZSQ-4の量子効率を公知の方法で測定したところ75%であった。そして、この量子ドット蛍光体を含む構造物AZSQ-4を22 mW、450 nmの青色LEDパッケージ上に配置して、大気下で2000時間連続して発光させた。LEDの発光初期における量子ドット蛍光体の分光放射エネルギーが0.13 (mW/nm)であったのに対し、2000時間経過後の分光放射エネルギーは0.12 (mW/nm)であった。従って、2000時間経過後の分光放射エネルギーは初期の値に対して90%という高い値を保っていた。結果を表1に示す。

[0121] 実施例7～9

ガスバリア層をエバールM100B(株式会社クラレ製、エチレン・ビニルアルコール共重合樹脂、エチレン共重合比率24mol%)を用いて形成させた以外は実施例1～3と同様の操作を実施した。ガスバリア層の厚みは20 μmであった。

[0122] 実施例7、実施例8では量子効率を測定し、実施例7が75%、実施例8が72%と良好な結果であった。結果を表1に示す。また、実施例8では、形成したAFZSQ-5を22 mW、450 nmの青色LEDパッケージ上

に配置して、大気下で2000時間連続して発光させた。また、実施例9では、大気下、LEDパッケージに20mAの電流を流し、2000時間連続して発光させた。LEDの発光初期における量子ドット蛍光体の分光放射エネルギーが実施例8で0.43 (mW/nm)、実施例9で0.46 (mW/nm)であったのに対し、2000時間経過後の分光放射エネルギーは実施例8で0.37 (mW/nm)、実施例9で0.36 (mW/nm)であった。従って、2000時間経過後の分光放射エネルギーは初期の値に対して、実施例8で86%、実施例9で78%という高い値を保っていた。結果を表1に示す。

[0123] 実施例10～12

実施例1～3でそれぞれ得られたAZSQ-1、AFZSQ-1およびLEDパッケージに形成したガスバリア層の表面に、原子層堆積法により20nmのシリカ層を形成させ、同様の測定を実施した。

[0124] 実施例10、実施例11では量子効率を測定し、実施例10が73%、実施例11が76%と良好な結果であった。結果を表1に示す。また、実施例11では、青色LEDを大気下で2000時間連続して発光させた。また、実施例12では、大気下、LEDパッケージに20mAの電流を流し、2000時間連続して発光させた。LEDの発光初期における量子ドット蛍光体の分光放射エネルギーが実施例11で0.39 (mW/nm)、実施例12で0.46 (mW/nm)であったのに対し、2000時間経過後の分光放射エネルギーは実施例11で0.36 (mW/nm)、実施例12で0.45 (mW/nm)であった。従って、2000時間経過後の分光放射エネルギーは初期の値に対して、実施例11で92%、実施例12で98%という高い値を保っていた。結果を表1に示す。

[0125] 実施例13～15

実施例7～9で得られたそれぞれのガスバリア層の表面に、実施例10～12と同様にして原子層堆積法により20nmのシリカ層を形成させ、同様の測定を実施した。

[0126] 実施例 13、実施例 14 では量子効率を測定し、実施例 13 が 73%、実施例 14 が 74% と良好な結果であった。結果を表 1 に示す。また、実施例 14 では、青色 LED を大気下で 2000 時間連続して発光させた。また、実施例 15 では、大気下、LED パッケージに 20 mA の電流を流し、2000 時間連続して発光させた。LED の発光初期における量子ドット蛍光体の分光放射エネルギーが実施例 14 で 0.41 (mW/nm)、実施例 15 で 0.44 (mW/nm) であったのに対し、2000 時間経過後の分光放射エネルギーは実施例 14 で 0.37 (mW/nm)、実施例 15 で 0.39 (mW/nm) であった。従って、2000 時間経過後の分光放射エネルギーは初期の値に対して、実施例 14 で 90%、実施例 15 で 89% という高い値を保っていた。結果を表 1 に示す。

[0127] 比較例 1

50 mL シュレンク管にアルゴンガス雰囲気下、82 mg/mL に調製された量子ドット蛍光体のトルエン分散液 3.05 g を採取した。ここで量子ドット蛍光体の分子構造としては、コアシェル構造を有し、コアが InP、シェルが ZnS であるナノ粒子であって、コアの直径 2.1 nm のものを用いた。真空乾燥させることでトルエンを除去した後に、アルゴンガス雰囲気下で SCR1011A 2.5 (g) および SCR1011B 2.5 (g) (ともに 2 液タイプの熱硬化型シリコーン樹脂、信越化学株式会社製) を加えよく混合させ、量子ドット蛍光体を上記熱硬化型シリコーン樹脂に対して 5 質量% 含有した樹脂溶液 SiQD を得た。ここで得られた樹脂溶液 SiQD をアルゴンガス雰囲気下、22 mW、450 nm の青色 LED が実装されたカップ内にピペットを用いて 2.0 μ L 注入した。その後 70°C に保ったホットプレート上で 1 時間保ち、さらにホットプレートの温度を 120°C として 5 時間加熱をすることで LED パッケージを作製した。次に、実施例 2 と同様にして、封止材の表面にガスバリア層を形成した。ガスバリア層の厚みは 20 μ m であった。

[0128] 大気下、上記 LED パッケージに 20 mA の電流を流し、2000 時間連

続して発光させた。LEDの発光初期における量子ドット蛍光体の分光放射エネルギーが0.37 (mW/nm)であったのに対し、2000時間経過後の分光放射エネルギーは0.02 (mW/nm)であった。従って、2000時間後の蛍光強度は初期値の5%と大幅に低下していた。結果を表2に示す。

[0129] 比較例2

実施例4に記載の量子ドット含有濃度(質量%)を0.008質量%に替えた以外は、実施例4と同様に実施して、量子ドット蛍光体分散樹脂成形体を得た。

[0130] 次に、実施例4と同様にして、量子ドット蛍光体分散樹脂成形体の表面にガスバリア層を形成し、量子ドット蛍光体を含む構造物を得た。この量子ドット蛍光体を含む構造物の量子効率を公知の方法で測定したところ75%であった。そして、この量子ドット蛍光体を含む構造物を22mW、450nmの青色LEDパッケージ上に配置して、大気下で2000時間連続して発光させた。LEDの発光初期における量子ドット蛍光体の分光放射エネルギーが0.09 (mW/nm)であったのに対し、2000時間経過後の分光放射エネルギーは測定限界以下であった。結果を表2に示す。

[0131] 比較例3

実施例4に記載の量子ドット含有濃度(質量%)を23質量%に替えた以外は、実施例4と同様に実施して、量子ドット蛍光体分散樹脂成形体を得た。

[0132] 次に、実施例4と同様にして、量子ドット蛍光体分散樹脂成形体の表面にガスバリア層を形成し、量子ドット蛍光体を含む構造物を得た。この量子ドット蛍光体を含む構造物の量子効率を公知の方法で測定したところ74%であった。そして、この量子ドット蛍光体を含む構造物を22mW、450nmの青色LEDパッケージ上に配置して、大気下で2000時間連続して発光させた。LEDの発光初期における量子ドット蛍光体の分光放射エネルギーが0.81 (mW/nm)であったのに対し、2000時間経過後の分光

放射エネルギーは0.40 (mW/nm)であった。従って、2000時間経過後の分光放射エネルギーは初期の値に対して49%と低い値を示した。また、量子ドットの蛍光体の凝集が観測された。結果を表2に示す。

[0133] 比較例4

封止材の表面に、ガスバリア層の代わりにPETフィルムの層を形成した他は実施例3と同様の操作でLEDパッケージを作製した。なお、PETフィルムには、上記各実施例におけるガスバリア層と同程度のガスバリア性は無い（ガスバリア性が低い）。

[0134] 大気下、上記LEDパッケージに20mAの電流を流し、2000時間連続して発光させた。LEDの発光初期における量子ドット蛍光体の分光放射エネルギーが0.23 (mW/nm)であったのに対し、2000時間経過後の分光放射エネルギーは0.02 (mW/nm)であった。従って、2000時間後の分光放射エネルギーは初期値の9%まで低下していた。結果を表2に示す。なお、本比較例4では、LEDの発光初期における量子ドット蛍光体の分光放射エネルギーも各実施例より小さかった。これは、各実施例のガスバリア層に対応する層が存在しない（PETフィルムのガスバリア性が不十分）ため、酸素等により短時間で量子ドット蛍光体が劣化したからである。

[0135]

[表1]

	分散用樹脂 の化学構造	左記分散用樹脂中 の量子ドット含有濃 度(質量%)	ガスバリア層	量子効率	初期分光放射 エネルギー (mW/nm)	2000時間連続点灯後の分光放射 エネルギー (mW/nm) (カッコ内は初期値に対する比率%)
量子ドットトルエン分散液				80%		
実施例1	式(2)	5	サランレジン	74%	0.42	0.38(90%)
実施例2	式(2)	5	サランレジン	76%	0.39	0.35(90%)
実施例3	式(2)	5	サランレジン	—	0.41	0.34(83%)
実施例4	式(1)	5	サランレジン	75%	0.43	0.39(90%)
実施例5	式(2)	20	サランレジン	74%	0.70	0.63(90%)
実施例6	式(2)	0.01	サランレジン	75%	0.13	0.12(90%)
実施例7	式(2)	5	エバール	75%	—	—
実施例8	式(2)	5	エバール	72%	0.43	0.37(86%)
実施例9	式(2)	5	エバール	—	0.46	0.36(78%)
実施例10	式(2)	5	サランレジン +シリカ層	73%	—	—
実施例11	式(2)	5	サランレジン +シリカ層	76%	0.39	0.36(92%)
実施例12	式(2)	5	サランレジン +シリカ層	—	0.46	0.45(98%)
実施例13	式(2)	5	エバール+ シリカ層	73%	—	—
実施例14	式(2)	5	エバール+ シリカ層	74%	0.41	0.37(90%)
実施例15	式(2)	5	エバール+ シリカ層	—	0.44	0.39(89%)

[表2]

	分散用樹脂 の化学構造	左記分散用樹脂中 の量子ドット含有濃 度(質量%)	ガスバリア層	量子効率	初期分光放射 エネルギー (mW/nm)	2000時間連続点灯後の分光放射 エネルギー(mW/nm) (カッコ内は初期値に対する比率%)
比較例1	2液タイプの 熱硬化型シ リコーン樹脂	5	サランレジン	-	0.37	0.02(5%)
比較例2	式(2)	0.008	サランレジン	75%	0.09	測定限界以下
比較例3	式(2)	23	サランレジン	74%	0.81	0.40(49%)(凝集あり)
比較例4	式(2)	5	PET	-	0.23	0.02(9%)

[0136] 実施例 1 ～ 6 では、LED を 2000 時間連続して発光させた場合における量子ドット蛍光体の分光放射エネルギーが初期の値に対して 80% 以上となっており、比較例 1 ～ 3 と較べて高い値となっている。この結果から、熱可塑性樹脂であるシクロオレフィン（共）重合体中に量子ドット蛍光体を濃度 0.01 質量% ～ 20 質量% の範囲で分散させることにより、量子ドット蛍光体の消光を抑制できることがわかる。

[0137] また、実施例 1 ～ 15 では、2000 時間連続して発光させた場合の分光放射エネルギーが初期の値に対して 70% 以上となっており比較例 4 と較べて高い値となっている。この結果から、熱可塑性樹脂であるシクロオレフィン（共）重合体中に量子ドット蛍光体を分散させ、ガスバリア層を形成することにより量子ドット蛍光体の寿命を長くすることができることがわかる。

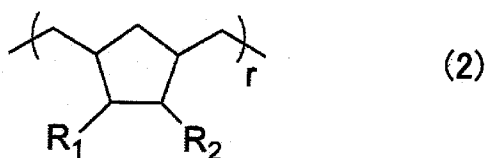
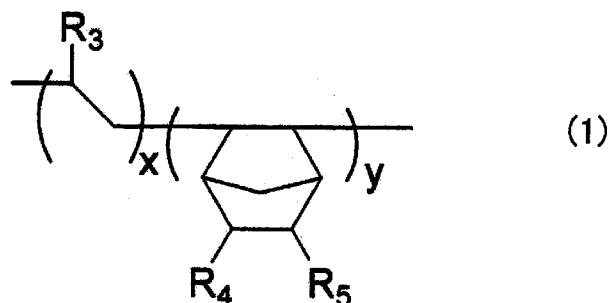
符号の説明

[0138] 10 LEDチップ、12 リード電極、14 カップ、16、17 封止材、18 量子ドット蛍光体、20 樹脂レンズ、22 量子ドット蛍光体分散樹脂成形体、24 ガスバリア層、26 補助膜、100 発光装置。

請求の範囲

[請求項1] 量子ドット蛍光体を濃度0.01質量%～20質量%の範囲でシクロオレフィン（共）重合体に分散させたことを特徴とする組成物。

[請求項2] 前記シクロオレフィン（共）重合体が式（1）または（2）で表されるものであることを特徴とする請求項1に記載の組成物。



ここで、式（1）中の R_3 は、水素原子、炭素数1～6の直鎖状もしくは分岐状の飽和炭化水素基（アルキル基）、または塩素もしくはフッ素のハロゲン原子、ハロゲン原子が塩素原子もしくはフッ素原子であるトリハロメチル基からなる群から選ばれる一価基を表わす。式（1）中の R_4 、 R_5 は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～6の直鎖状もしくは分岐状の飽和の炭化水素基、または塩素もしくはフッ素のハロゲン原子、ハロゲン原子が塩素原子もしくはフッ素原子であるトリハロメチル基からなる群から選ばれる一価基を表わす。また、 R_4 又は R_5 の炭化水素基は、隣り合う置換部位で互いに結合して5～7員環の飽和炭化水素の環状構造を少なくとも1つ以上形成してもよい。ここで、 x 、 y は0より大きく1より小さい実数であり、 $x + y = 1$ の範囲を持つ。

また、式（２）中の R_1 、 R_2 は、それぞれ独立に水素原子、炭素数１～６の直鎖状もしくは分岐状の飽和炭化水素基、または塩素もしくはフッ素のハロゲン原子、ハロゲン原子が塩素原子もしくはフッ素原子であるトリハロメチル基からなる群から選ばれる一価基を表わす。また、 R_1 、 R_2 の炭化水素基は、隣り合う置換部位で互いに結合して５～７員環の飽和炭化水素の環状構造を少なくとも１つ以上形成してもよい。ここで、 r は、正の整数である。

[請求項３] 請求項１または請求項２に記載の量子ドット蛍光体を含む組成物を成形物にしたことを特徴とする量子ドット蛍光体分散樹脂成形体。

[請求項４] 前記成形物が、フィルム、または少なくとも一部に凸状部を有するフィルム、あるいはレンズであることを特徴とする請求項３に記載の量子ドット蛍光体分散樹脂成形体。

[請求項５] 請求項３に記載の量子ドット蛍光体分散樹脂成形体と、
前記量子ドット蛍光体分散樹脂成形体の一部の面または全面を被覆し、前記量子ドット分散樹脂成形体への酸素の透過を低減するガスバリア層と、
を備えることを特徴とする量子ドット蛍光体を含む構造物。

[請求項６] 前記ガスバリア層が、エチレン・ビニルアルコール共重合樹脂もしくはポリビニリデンクロライドの層により構成され、またはエチレン・ビニルアルコール共重合樹脂もしくはポリビニリデンクロライドの層の少なくとも一方の面にシリカ膜またはアルミナ膜を形成した層により構成されていることを特徴とする請求項５に記載の量子ドット蛍光体を含む構造物。

[請求項７] 請求項１または請求項２に記載の量子ドット蛍光体を含む組成物をＬＥＤチップの封止材の少なくとも一部に使用したことを特徴とする発光装置。

[請求項８] 量子ドット蛍光体を含む組成物をＬＥＤチップの封止材の少なくとも一部に使用し、当該封止材の厚みが０．０１ｍｍ以上０．４ｍｍ未

満であることを特徴とする請求項 7 に記載の発光装置。

[請求項9] 封止材の上部に、さらに請求項 4 に記載の量子ドット蛍光体分散樹脂成形体を配置したことを特徴とする請求項 7 または請求項 8 に記載の発光装置。

[請求項10] 封止材の上部に、さらに前記封止材への酸素の透過を低減するガスバリア層を配置したことを特徴とする請求項 7 または請求項 8 に記載の発光装置。

[請求項11] 請求項 7 から請求項 10 のいずれか一項に記載の発光装置が組み込まれていることを特徴とする電子機器。

[請求項12] 請求項 11 に記載の電子機器が組み込まれていることを特徴とする機械装置。

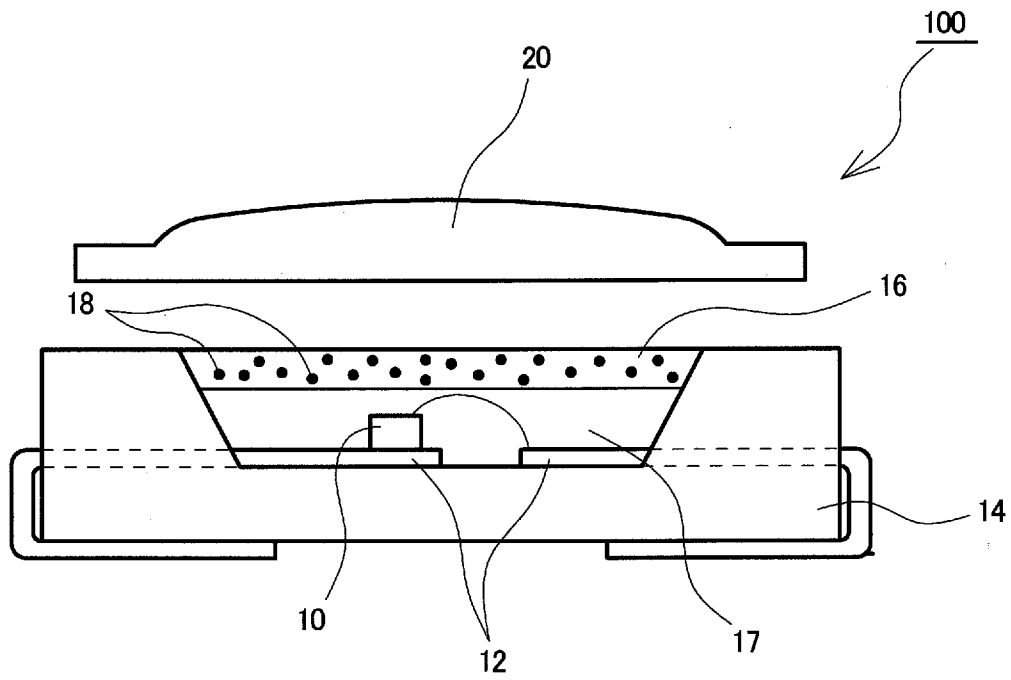
[請求項13] 量子ドット蛍光体分散樹脂成形体の製造方法であって、
シクロオレフィン（共）重合体を溶媒に溶解した溶液を調製する工程と、

前記溶液に、前記成形体中の量子ドット蛍光体の濃度が 0.01 質量%～20 質量%の範囲となるように、量子ドット蛍光体を分散媒に分散させ、次いで混練することにより量子ドット蛍光体を含む組成物を製造する工程と、

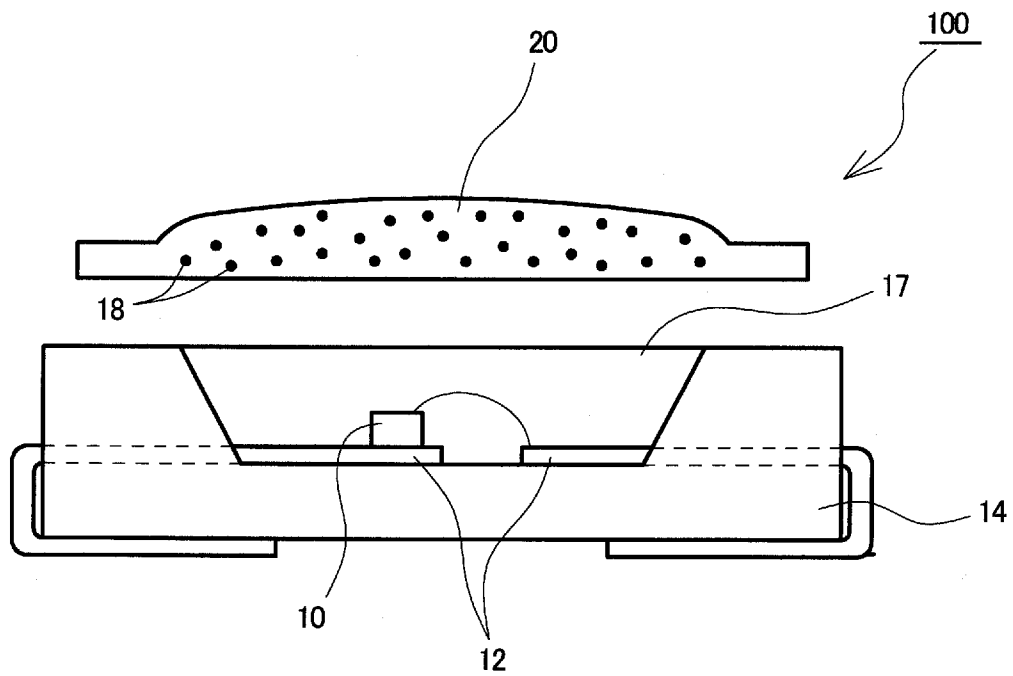
前記量子ドット蛍光体を含む組成物を基材に塗布あるいは型に充填して加熱乾燥する工程と、

を備えたことを特徴とする量子ドット蛍光体分散樹脂成形体の製造方法。

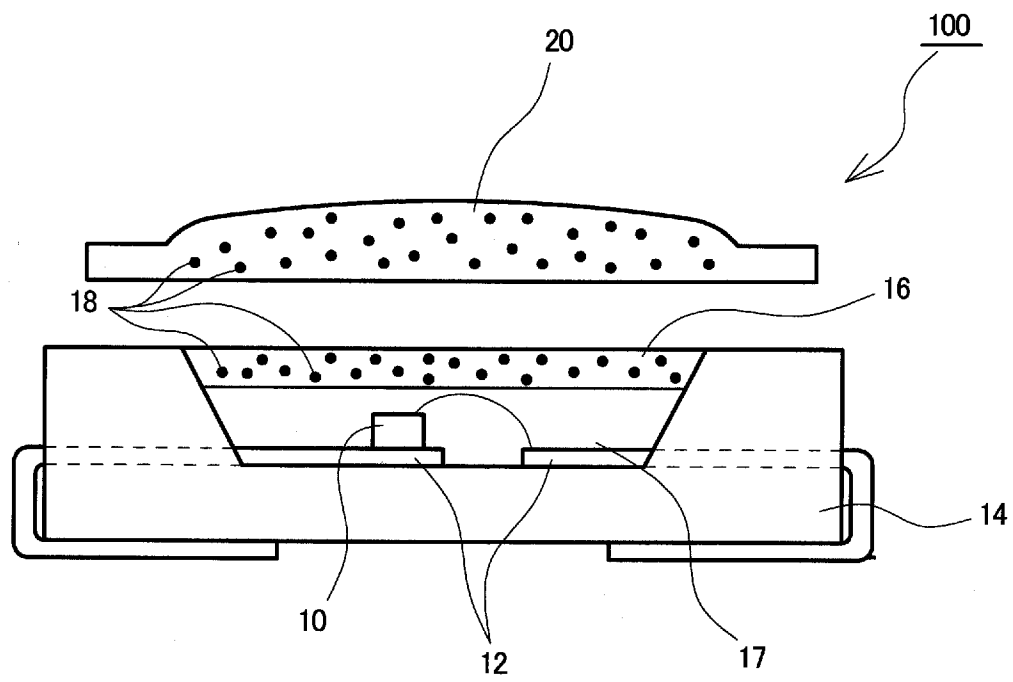
[図1]



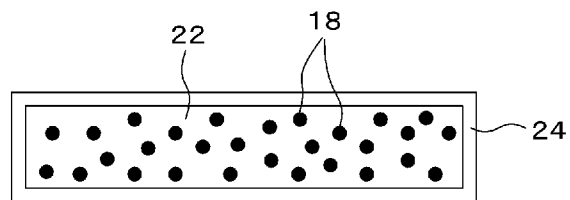
[図2]



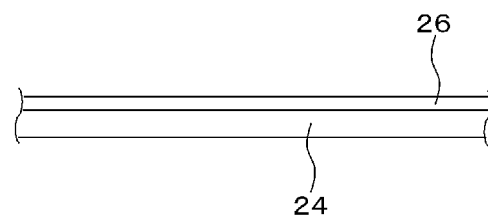
[図3]



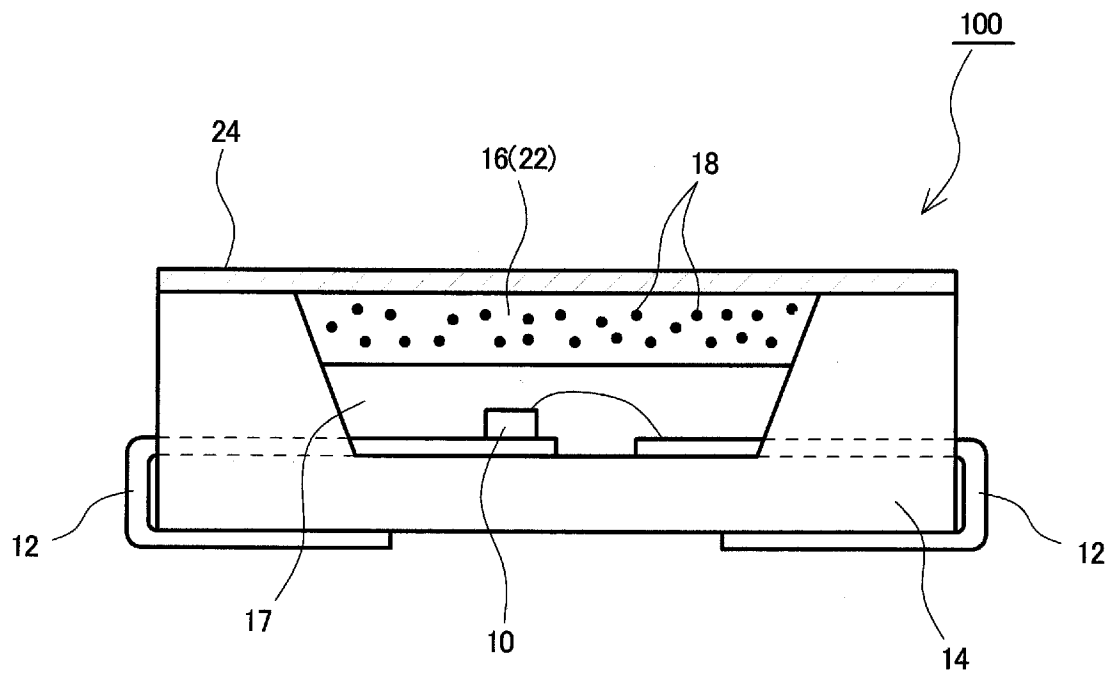
[図4]



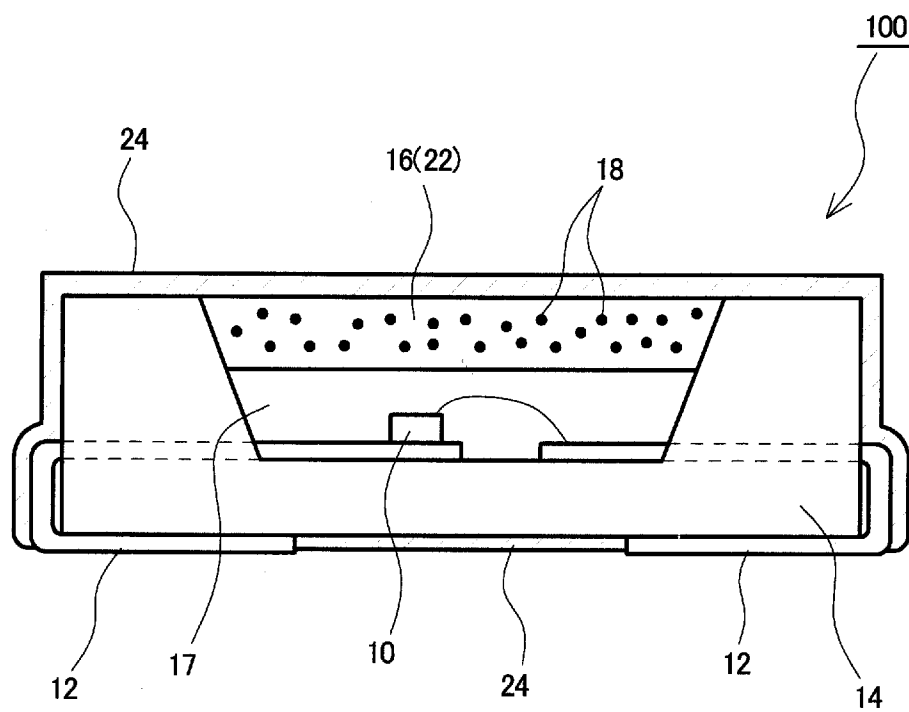
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/050679

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/02(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i, H01L33/50(2010.01)i, H01L33/56(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K11/02, H01L23/29, H01L23/31, H01L33/50, H01L33/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-523221 A (Studiengesellschaft Kore mbH), 16 August 2007 (16.08.2007), claims; examples & US 2009/0014687 A1 & EP 1694774 A & WO 2005/037925 A1	1-13
A	JP 2008-41361 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd., Sony Corp.), 21 February 2008 (21.02.2008), claims; paragraphs [0014], [0030]; examples & US 2008/0029710 A1 & EP 2048915 A1 & WO 2008/015807 A1	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 April, 2012 (06.04.12)

Date of mailing of the international search report
17 April, 2012 (17.04.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/050679

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-108126 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 21 May 2009 (21.05.2009), claims; paragraphs [0028], [0035]; examples (Family: none)	1-13
A	JP 2002-510866 A (Massachusetts Institute of Technology, Hewlett-Packard Co.), 09 April 2002 (09.04.2002), claims; examples & US 6501091 B1 & WO 1999/050916 A1	1-13
A	JP 2006-114909 A (Agilent Technologies Inc.), 27 April 2006 (27.04.2006), entire text & US 2006/0081862 A1	1-13
A	JP 2006-199963 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 03 August 2006 (03.08.2006), claims; examples & US 2006/0157686 A1 & KR 10-2006-0084668 A	1-13
A	JP 2009-536679 A (3M Innovative Properties Co.), 15 October 2009 (15.10.2009), claims; examples & US 2010/0119697 A1 & WO 2007/130190 A1	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09K11/02 (2006.01)i, H01L23/29 (2006.01)i, H01L23/31 (2006.01)i, H01L33/50 (2010.01)i, H01L33/56 (2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09K11/02, H01L23/29, H01L23/31, H01L33/50, H01L33/56

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-523221 A (シュトウディエンゲゼルシャフト・コーレ・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング) 2007.08.16, 特許請求の範囲、実施例等 & US 2009/0014687 A1 & EP 1694774 A & WO 2005/037925 A1	1-13
A	JP 2008-41361 A (出光興産株式会社、ソニー株式会社) 2008.02.21, 特許請求の範囲、【0014】、【0030】、実施例等 & US 2008/0029710 A1 & EP 2048915 A1 & WO 2008/015807 A1	1-13

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

0 6 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

馬籠 朋広

4 V

4 5 1 0

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-108126 A (出光興産株式会社) 2009.05.21, 特許請求の範囲、【0028】、【0035】、実施例等 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2002-510866 A (マサチューセッツ・インスティテュート・オブ・テクノロジー、ヒューレットパッカード カンパニー) 2002.04.09, 特許請求の範囲、実施例等 & US 6501091 B1 & WO 1999/050916 A1	1-13
A	JP 2006-114909 A (アジレント・テクノロジーズ・インク) 2006.04.27, 全文 & US 2006/0081862 A1	1-13
A	JP 2006-199963 A (三星電子株式会社) 2006.08.03, 特許請求の範囲、実施例等 & US 2006/0157686 A1 & KR 10-2006-0084668 A	1-13
A	JP 2009-536679 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 2009.10.15, 特許請求の範囲、実施例等 & US 2010/0119697 A1 & WO 2007/130190 A1	1-13