

(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
2014 年 12 月 11 日(11.12.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/196319 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/08 (2006.01) *C09K 11/02* (2006.01)
C09K 11/00 (2006.01) *G02B 1/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/062690
- (22) 国際出願日: 2014 年 5 月 13 日(13.05.2014)
- (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 2013-118552 2013 年 6 月 5 日(05.06.2013) JP
- (71) 出願人: コニカミノルタ株式会社(KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 江連 秀敏(EZURE, Hidetoshi); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人光陽国際特許事務所(KOYO INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 3 号 東京宝塚ビル 1 7 階 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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, 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, KM, 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: OPTICAL MATERIAL, OPTICAL FILM, AND LIGHT-EMITTING DEVICE

(54) 発明の名称: 光学材料、光学フィルム及び発光デバイス

(57) Abstract: The problem to be solved by the present invention is to provide an optical material having exceptional transparency and providing durability capable of suppressing the deterioration of semiconductor nanoparticles by oxygen and the like over an extended period of time. The optical material is characterized in containing at least one compound from among polysilazanes and modified polysilazanes, and semiconductor nanoparticles.

(57) 要約: 本発明の解決課題は、酸素等による半導体ナノ粒子の劣化を長期に亘って抑制できる耐久性を備え、透明性に優れた光学材料を提供することである。当該光学材料は、ポリシラザン及びポリシラザン改質体のうち少なくとも一種の化合物と、半導体ナノ粒子とを含有することを特徴とする。



WO 2014/196319 A1

明 細 書

発明の名称：光学材料、光学フィルム及び発光デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、光学材料、光学フィルム及び発光デバイスに関する。特に、酸素等による半導体ナノ粒子の劣化を長期に亘って抑制できる耐久性を備え、透明性に優れた光学材料、光学フィルム及び当該光学フィルムを備えた光学デバイスに関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体ナノ粒子（量子ドット）は、そのサイズ可変な（size-tunable）電子特性から商業的関心が持たれている。半導体ナノ粒子は、例えば、生体標識、太陽光発電、触媒作用、生体撮像、発光ダイオード（Light Emitting Diode；LED）、一般的な空間照明、及び電子発光ディスプレイ等、非常に多岐の分野での利用が期待されている。

[0003] 例えば、半導体ナノ粒子を利用した光学デバイスでは、LED光を半導体ナノ粒子に照射して発光させることで、液晶表示装置（Liquid Crystal Display；LCD）に入射する光の光量を増大させ、当該LCDの輝度を向上させる技術が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。

[0004] ここで、半導体ナノ粒子は酸素に接触すると劣化することが知られており、半導体ナノ粒子が酸素に接触することを防止する手段が種々採用されている。そのような手段としては、例えば、半導体ナノ粒子をバリアー性フィルムや封止材で封止する方法が挙げられるが、酸素遮断性能は確保できるものの、N₂雰囲気下で封止作業を行う必要がある等、製造設備が高価、高度なものになり、汎用性に劣る。

[0005] これに対し、半導体ナノ粒子自体をシリカやガラスで被覆することによって、半導体ナノ粒子が酸素に接触することを防止する方法が提案されている（例えば、特許文献2及び特許文献3参照。）。

[0006] しかしながら、上記従来の技術における、半導体ナノ粒子をシリカやガラ

スで覆う方法は、酸素遮断性能を得ることはできるが、半導体ナノ粒子のシリカ凝集体が形成されて粒径が大きくなることで樹脂中における分散性が低下して透明性が低下したり、外部環境の影響により酸素遮断性能が低下して輝度が低下したりする等、透明性及び耐久性の点で不十分である。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2011-202148号公報
特許文献2：国際公開第2007/034877号
特許文献3：特表2013-505347号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明は、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、酸素等による半導体ナノ粒子の劣化を長期に亘って抑制できる耐久性を備え、透明性に優れた光学材料、光学フィルム及び当該光学フィルムを備えた光学デバイスを提供することである。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明に係る上記課題を解決すべく、上記問題の原因等について検討した結果、ポリシラザン及びポリシラザン改質体のうち少なくとも一種の化合物と、半導体ナノ粒子とを含有させることで、酸素等による半導体ナノ粒子の劣化を長期に亘って抑制できる耐久性を備え、更に透明性に優れた光学材料が得られることを見出した。

すなわち、本発明に係る課題は、以下の手段により解決される。

- [0010] 1. ポリシラザン及びポリシラザン改質体のうち少なくとも一種の化合物と、半導体ナノ粒子とを含有することを特徴とする光学材料。
- [0011] 2. 前記半導体ナノ粒子が、コア・シェル構造を有することを特徴とする第1項に記載の光学材料。
- [0012] 3. 基材と、

前記基材上に設けられ、ポリシラザン及びポリシラザン改質体のうち少なくとも一種の化合物と、半導体ナノ粒子とを含有する半導体ナノ粒子層と、を備えることを特徴とする光学フィルム。

[0013] 4. 前記半導体ナノ粒子が、コア・シェル構造を有することを特徴とする第3項に記載の光学フィルム。

[0014] 5. 前記半導体ナノ粒子が、前記ポリシラザン及びポリシラザン改質体のうち少なくとも一種の化合物で被覆されていることを特徴とする第3項又は第4項に記載の光学フィルム。

[0015] 6. 前記ポリシラザン改質体が、前記ポリシラザンに真空紫外線が照射されてなる、酸化ケイ素、窒化ケイ素及び酸窒化ケイ素から選ばれる少なくとも一種を含む化合物であることを特徴とする第3項から第5項までのいずれか一項に記載の光学フィルム。

[0016] 7. 前記半導体ナノ粒子層が、紫外線硬化性樹脂を含有することを特徴とする第3項から第6項までのいずれか一項に記載の光学フィルム。

[0017] 8. 前記半導体ナノ粒子層が、2層設けられ、当該2層の前記半導体ナノ粒子層には、それぞれ互いに異なる発光波長を有する半導体ナノ粒子が含有されていることを特徴とする第3項から第7項までのいずれか一項に記載の光学フィルム。

[0018] 9. 第3項から第8項までのいずれか一項に記載の光学フィルムを備えることを特徴とする発光デバイス。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、酸素等による半導体ナノ粒子の劣化を長期に亘って抑制できる耐久性を備え、透明性に優れた光学材料、光学フィルム及び当該光学フィルムを備えた光学デバイスを提供することができる。

本発明の効果の発現機構ないし作用機構については、明確にはなっていないが、以下のように推察している。

ポリシラザンやポリシラザン改質体は、酸素遮断性だけでなく、酸素吸収性能も有するため、半導体ナノ粒子に接触する酸素を効果的に低減でき、十

分な耐久性が確保できているものと推察している。また、ポリシラザンやポリシラザン改質体は、真空紫外線照射等の光照射によって酸素遮断性を更に向上させることができるが、いずれにしても凝集体を形成することはなく、樹脂中における分散性が良好であるため、透明性を維持できるものと推定している。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明の光学材料は、ポリシラザン及びポリシラザン改質体のうち少なくとも一種の化合物と、半導体ナノ粒子（以下、「量子ドット」ともいう。）と、を含有することを特徴とする。この特徴は、請求項1から請求項9までの各請求項に共通する又は対応する技術的特徴である。

本発明は、前記半導体ナノ粒子が、コア・シェル構造を有することが好ましい。これにより、半導体ナノ粒子の凝集を抑制して更に分散性を高めることができ、また、輝度効率を向上させることができる。

[0021] また、本発明は、基材と、前記基材上に設けられ、半導体ナノ粒子と、ポリシラザン及びポリシラザン改質体のうち少なくとも一種の化合物とを含有する半導体ナノ粒子層と、を備えることを特徴とする光学フィルムとしても良い。

また、本発明は、前記半導体ナノ粒子が、前記ポリシラザン及び前記ポリシラザン改質体のうち少なくとも一種の化合物で被覆されていることが好ましい。これにより、光学フィルムの透明性及び耐久性を更に向上させることができる。

また、本発明は、前記半導体ナノ粒子層が、紫外線硬化性樹脂を含有することが好ましい。これにより、光学フィルムの製造を容易に行うことができる。

また、本発明は、前記半導体ナノ粒子層が、2層設けられ、当該2層の前記半導体ナノ粒子層には、それぞれ互いに異なる発光波長を有する半導体ナノ粒子が含有されていることが好ましい。これにより、光学フィルムの透明性及び耐久性を更に向上させることができる。

[0022] 以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。なお、本願において、「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

[0023] 《光学フィルムの構成》

本発明の光学フィルムは、基材と、当該基材上に設けられ、ポリシラザン及びポリシラザン改質体のうち少なくとも一種の化合物と、半導体ナノ粒子とを含有する半導体ナノ粒子層と、を備えて構成されている。本発明の光学フィルムを構成する各層及びその材料について以下に説明する。

[0024] 《基材》

本発明の光学フィルムに用いることのできる基材としては、ガラス、プラスチック等、特に限定はないが、透光性を有するものが用いられる。透光性を有する基材として好ましく用いられる材料は、例えば、ガラス、石英、樹脂フィルム等を挙げることができる。特に好ましくは、光学フィルムにフレキシブル性を与えることが可能な樹脂フィルムである。

基材の厚さとしては、特に制限されるものではなく、いずれの厚さであっても良い。

[0025] 樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート（TAC）、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）、セルロースアセテートフタレート、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類又はそれらの誘導体、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン類、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリルあるいはポリアリレート類、アートン

(商品名 J S R 社製)あるいはアペル(商品名三井化学社製)といったシクロオレフィン系樹脂等を挙げられる。

[0026] 樹脂フィルムの表面には、無機物若しくは有機物又はその両者からなるガスバリアー膜が形成されていても良い。そのようなガスバリアー膜としては、例えば、J I S K 7 1 2 9 - 1 9 9 2 に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度 ($25 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 (90 ± 2) %RH) が $0.01 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下のガスバリアー性膜であることが好ましく、更には、J I S K 7 1 2 6 - 1 9 8 7 に準拠した方法で測定された酸素透過度が、 $1 \times 10^{-3} \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下、水蒸気透過度が、 $1 \times 10^{-5} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下の高ガスバリアー性膜であることが好ましい。

[0027] ガスバリアー膜を形成する材料としては、水分や酸素等素子の半導体ナノ粒子に劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であれば良く、例えば、酸化ケイ素、二酸化ケイ素、窒化ケイ素等を用いることができる。更に、該膜の脆弱性を改良するために、これら無機層と有機材料からなる層との積層構造を持たせることがより好ましい。無機層と有機層の積層順については特に制限はないが、両者を交互に複数回積層させることが好ましい。

[0028] ガスバリアー膜の形成方法については特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマ CVD 法、レーザー CVD 法、熱 CVD 法、コーティング法等を用いることができるが、特開 2004-68143 号公報に記載されているような大気圧プラズマ重合法によるものが特に好ましい。

[0029] 《半導体ナノ粒子層》

半導体ナノ粒子層は、ポリシラザン及びポリシラザン改質体のうち少なくとも一種の化合物と、半導体ナノ粒子とを含有して構成されている。本発明

の光学材料は、これらポリシラザン及びポリシラザン改質体のうち少なくとも一種の化合物、半導体ナノ粒子等を含有して構成されている。

[0030] また、半導体ナノ粒子層は、2層以上設けられているものとしても良い。この場合には、2層以上の各半導体ナノ粒子層に、それぞれ異なる発光波長の半導体ナノ粒子が含有されていることが好ましい。

[0031] 半導体ナノ粒子層の形成方法としては、基材上に、ポリシラザン及び半導体ナノ粒子を含有する半導体ナノ粒子層形成用塗布液を塗布後、乾燥処理することにより形成することができる。

塗布方法としては、任意の適切な方法が採用され得る。具体例としては、スピコート法、ロールコート法、フローコート法、インクジェット法、スプレーコート法、プリント法、ディップコート法、流延成膜法、バーコート法、グラビア印刷法等が挙げられる。

また、半導体ナノ粒子層形成用塗布液を調製する溶媒としては、例えば、トルエン等、半導体ナノ粒子やポリシラザン及びポリシラザン改質体と反応しないものであればいずれの溶媒であっても使用することができる。

[0032] 半導体ナノ粒子層形成用塗布液を塗布した塗布層を乾燥処理した後、後述する方法によりポリシラザンの一部又は全部をポリシラザン改質体とする改質処理を行うことが好ましい。

[0033] また、半導体ナノ粒子層には、更に樹脂材料が含有されていることが好ましく、特に、紫外線硬化性樹脂が含有されていることがより好ましい。半導体ナノ粒子層に紫外線硬化性樹脂が含有されている場合、すなわち、半導体ナノ粒子層形成用塗布液に紫外線硬化性樹脂が含有されている場合には、半導体ナノ粒子層形成用塗布液を塗布してなる塗布層に対し、紫外線照射処理を行う。なお、当該紫外線照射処理は、上記したポリシラザンを改質する改質処理を兼ねていても良い。

[0034] 半導体ナノ粒子層の層厚としては、特に限定されるものではなく、光学フィルムの用途に応じて適宜設定可能である。

[0035] 《半導体ナノ粒子》

本発明の光学フィルムを構成する半導体ナノ粒子層には、半導体ナノ粒子が含有されている。すなわち、半導体ナノ粒子は、半導体ナノ粒子層形成用塗布液に含有されているものである。

[0036] 本発明に係る半導体ナノ粒子とは、半導体材料の結晶で構成され、量子閉じ込め効果を有する所定の大きさの粒子をいい、その粒子径が数 nm～数十 nm 程度の微粒子であり、下記に示す量子ドット効果が得られるものをいう。

[0037] 本発明に係る半導体ナノ粒子の粒子径としては、具体的には 1～20 nm の範囲内であることが好ましく、更に好ましくは 1～10 nm の範囲内である。

[0038] このような半導体ナノ粒子のエネルギー準位 E は、一般に、プランク定数を「 h 」と、電子の有効質量を「 m 」と、半導体ナノ粒子の半径を「 R 」としたとき、下式（1）で表される。

[0039] 式（1）

$$E \propto h^2 / m R^2$$

式（1）で示されるように、半導体ナノ粒子のバンドギャップは、「 R^{-2} 」に比例して大きくなり、いわゆる、量子ドット効果が得られる。このように、半導体ナノ粒子の粒子径を制御、規定することによって、半導体ナノ粒子のバンドギャップ値を制御することができる。すなわち、微粒子の粒子径を制御、規定することにより、通常原子にはない多様性を持たせることができる。そのため、光によって励起させたり、光を所望の波長の光に変換して出射させたりすることができる。本発明では、このような発光性の半導体ナノ粒子材料を半導体ナノ粒子と定義する。

[0040] 半導体ナノ粒子の平均粒子径は、上述したように、数 nm～数十 nm 程度であるが、目的とする発光色に対応する平均粒子径に設定する。例えば、赤発光を得たい場合には、半導体ナノ粒子の平均粒子径としては 3.0～20 nm の範囲内に設定することが好ましく、緑発光を得たい場合には、半導体ナノ粒子の平均粒子径を 1.5～10 nm の範囲内に設定することが好まし

く、青色発光を得たい場合には、半導体ナノ粒子の平均粒子径を 1.0 ~ 3.0 nm の範囲内に設定することが好ましい。

[0041] 平均粒子径の測定方法としては、公知の方法を用いることができる。例えば、透過型電子顕微鏡（TEM）により半導体ナノ粒子の粒子観察を行い、そこから粒子径分布の数平均粒子径として求める方法や、原子間力顕微鏡（AFM）を用いて平均粒子径を求める方法、動的光散乱法による粒径測定装置、例えば、Malvern社製、「ZETASIZER Nano Series Nano-ZS」を用いて測定することができる。その他にも、X線小角散乱法により得られたスペクトルから半導体ナノ粒子の粒子径分布シミュレーション計算を用いて粒子径分布を導出する方法などが挙げられるが、本発明においては、原子間力顕微鏡（AFM）を用いて平均粒子径を求める方法が好ましい。

[0042] また、本発明に係る半導体ナノ粒子においては、アスペクト比（長軸径／短軸径）の値が、1.0 ~ 2.0 の範囲内であることが好ましく、より好ましくは 1.1 ~ 1.7 の範囲である。本発明に係る半導体ナノ粒子に係るアスペクト比（長軸径／短軸径）についても、例えば、原子間力顕微鏡（AFM）を用いて、長軸径及び短軸径を測定して求めることができる。なお、測定する個体数としては、300個以上であることが好ましい。

[0043] 半導体ナノ粒子の添加量は、半導体ナノ粒子層の全構成物質を 100 質量部としたとき、0.01 ~ 50 質量% の範囲内であることが好ましく、0.5 ~ 30 質量% の範囲内であることがより好ましく、2.0 ~ 25 質量% の範囲内であることが最も好ましい。添加量が 0.01 質量% 以上であれば、十分な輝度効率を得ることができ、50 質量% 以下であれば、適度な半導体ナノ粒子の粒子間距離を維持でき、量子サイズ効果を十分に発揮させることができる。

[0044] (1) 半導体ナノ粒子の構成材料

半導体ナノ粒子の構成材料としては、例えば、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ等の周期表第 14 族元素の単体、リン（黒リン）等の周期表第 15

族元素の単体、セレン、テルル等の周期表第 16 族元素の単体、炭化ケイ素 (SiC) 等の複数の周期表第 14 族元素からなる化合物、酸化スズ (IV) (SnO_2)、硫化スズ (II、IV) (Sn(II)Sn(IV)S_3)、硫化スズ (IV) (SnS_2)、硫化スズ (II) (SnS)、セレン化スズ (II) (SnSe)、テルル化スズ (II) (SnTe)、硫化鉛 (II) (PbS)、セレン化鉛 (II) (PbSe)、テルル化鉛 (II) (PbTe) 等の周期表第 14 族元素と周期表第 16 族元素との化合物、窒化ホウ素 (BN)、リン化ホウ素 (BP)、ヒ化ホウ素 (BAs)、窒化アルミニウム (AlN)、リン化アルミニウム (AlP)、ヒ化アルミニウム (AlAs)、アンチモン化アルミニウム (AlSb)、窒化ガリウム (GaN)、リン化ガリウム (GaP)、ヒ化ガリウム (GaAs)、アンチモン化ガリウム (GaSb)、窒化インジウム (InN)、リン化インジウム (InP)、ヒ化インジウム (InAs)、アンチモン化インジウム (InSb) 等の周期表第 13 族元素と周期表第 15 族元素との化合物 (あるいは III-V 族化合物半導体)、硫化アルミニウム (Al_2S_3)、セレン化アルミニウム (Al_2Se_3)、硫化ガリウム (Ga_2S_3)、セレン化ガリウム (Ga_2Se_3)、テルル化ガリウム (Ga_2Te_3)、酸化インジウム (In_2O_3)、硫化インジウム (In_2S_3)、セレン化インジウム (In_2Se_3)、テルル化インジウム (In_2Te_3) 等の周期表第 13 族元素と周期表第 16 族元素との化合物、塩化タリウム (I) (TlCl)、臭化タリウム (I) (TlBr)、ヨウ化タリウム (I) (TlI) 等の周期表第 13 族元素と周期表第 17 族元素との化合物、酸化亜鉛 (ZnO)、硫化亜鉛 (ZnS)、セレン化亜鉛 (ZnSe)、テルル化亜鉛 (ZnTe)、酸化カドミウム (CdO)、硫化カドミウム (CdS)、セレン化カドミウム (CdSe)、テルル化カドミウム (CdTe)、硫化水銀 (HgS)、セレン化水銀 (HgSe)、テルル化水銀 (HgTe) 等の周期表第 12 族元素と周期表第 16 族元素との化合物 (あるいは I-IV 族化合物半導体)、硫化ヒ素 (III) (As_2S_3)、セレン化ヒ素 (III) (As_2Se_3)、テルル化ヒ素 (III) (As_2Te_3)、硫化アンチモン (

III) (Sb_2S_3)、セレン化アンチモン (III) (Sb_2Se_3)、テルル化アンチモン (III) (Sb_2Te_3)、硫化ビスマス (III) (Bi_2S_3)、セレン化ビスマス (III) (Bi_2Se_3)、テルル化ビスマス (III) (Bi_2Te_3) 等の周期表第 15 族元素と周期表第 16 族元素との化合物、酸化銅 (I) (Cu_2O)、セレン化銅 (I) (Cu_2Se) 等の周期表第 11 族元素と周期表第 16 族元素との化合物、塩化銅 (I) (CuCl)、臭化銅 (I) (CuBr)、ヨウ化銅 (I) (CuI)、塩化銀 (AgCl)、臭化銀 (AgBr) 等の周期表第 11 族元素と周期表第 17 族元素との化合物、酸化ニッケル (II) (NiO) 等の周期表第 10 族元素と周期表第 16 族元素との化合物、酸化コバルト (II) (CoO)、硫化コバルト (II) (CoS) 等の周期表第 9 族元素と周期表第 16 族元素との化合物、四酸化三鉄 (Fe_3O_4)、硫化鉄 (II) (FeS) 等の周期表第 8 族元素と周期表第 16 族元素との化合物、酸化マンガン (II) (MnO) 等の周期表第 7 族元素と周期表第 16 族元素との化合物、硫化モリブデン (IV) (MoS_2)、酸化タングステン (IV) (WO_2) 等の周期表第 6 族元素と周期表第 16 族元素との化合物、酸化バナジウム (II) (VO)、酸化バナジウム (IV) (VO_2)、酸化タンタル (V) (Ta_2O_5) 等の周期表第 5 族元素と周期表第 16 族元素との化合物、酸化チタン (TiO_2 、 Ti_2O_5 、 Ti_2O_3 、 Ti_5O_9 等) 等の周期表第 4 族元素と周期表第 16 族元素との化合物、硫化マグネシウム (MgS)、セレン化マグネシウム (MgSe) 等の周期表第 2 族元素と周期表第 16 族元素との化合物、酸化カドミウム (II) クロム (III) (CdCr_2O_4)、セレン化カドミウム (II) クロム (III) (CdCr_2Se_4)、硫化銅 (II) クロム (III) (CuCr_2S_4)、セレン化水銀 (II) クロム (III) (HgCr_2Se_4) 等のカルコゲンスピネル類、バリウムチタネート (BaTiO_3) 等が挙げられるが、 SnS_2 、 SnS 、 SnSe 、 SnTe 、 PbS 、 PbSe 、 PbTe 等の周期表第 14 族元素と周期表第 16 族元素との化合物、 GaN 、 GaP 、 GaAs 、 GaSb 、 InN 、 InP 、 InAs 、 InSb 等の III-V 族化合物半導体、 Ga_2O_3 、 Ga_2S_3 、 Ga_2Se_3 、

Ga_2Te_3 、 In_2O_3 、 In_2S_3 、 In_2Se_3 、 In_2Te_3 等の周期表第13族元素と周期表第16族元素との化合物、 ZnO 、 ZnS 、 ZnSe 、 ZnTe 、 CdO 、 CdS 、 CdSe 、 CdTe 、 HgO 、 HgS 、 HgSe 、 HgTe 等のII-VI族化合物半導体、 As_2O_3 、 As_2S_3 、 As_2Se_3 、 As_2Te_3 、 Sb_2O_3 、 Sb_2S_3 、 Sb_2Se_3 、 Sb_2Te_3 、 Bi_2O_3 、 Bi_2S_3 、 Bi_2Se_3 、 Bi_2Te_3 等の周期表第15族元素と周期表第16族元素との化合物、 MgS 、 MgSe 等の周期表第2族元素と周期表第16族元素との化合物が好ましく、中でも、 Si 、 Ge 、 GaN 、 GaP 、 InN 、 InP 、 Ga_2O_3 、 Ga_2S_3 、 In_2O_3 、 In_2S_3 、 ZnO 、 ZnS 、 CdO 、 CdS がより好ましい。これらの物質は、毒性の高い陰性元素を含まないので耐環境汚染性や生物への安全性に優れており、また、可視光領域で純粋なスペクトルを安定して得ることができるので、発光デバイスの形成に有利である。これらの材料のうち、 CdSe 、 ZnSe 、 CdS は、発光の安定性の点で好ましい。発光効率、高屈折率、安全性、経済性の観点から、 ZnO 、 ZnS の半導体ナノ粒子が好ましい。また、上記の材料は、1種で用いるものであっても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

[0045] なお、上述した半導体ナノ粒子には、必要に応じて微量の各種元素を不純物としてドーピングすることができる。このようなドーピング物質を添加することにより発光特性を大きく向上させることができる。

[0046] 本発明でいう発光波長（バンドギャップ）とは、無機物である半導体ナノ粒子の場合は、価電子帯と伝導帯のエネルギー差を半導体ナノ粒子におけるバンドギャップ（eV）であり、発光波長（nm）＝1240／バンドギャップ（eV）で表される。

[0047] 半導体ナノ粒子のバンドギャップ（eV）は、Taucプロットを用いて測定することができる。

[0048] バンドギャップ（eV）の光科学的測定手法の一つであるTaucプロットについて説明する。

[0049] Taucプロットを用いたバンドギャップ（ E_0 ）の測定原理を以下に示す

。

[0050] 半導体材料の長波長側の光学吸収端近傍の比較的吸収の大きい領域において、光吸収係数 α と光エネルギー $h\nu$ （ただし、 h はプランク常数、 ν は振動数）、及びバンドギャップエネルギー E_0 の間には次式（A）、が成り立つと考えられている。

[0051] 式（A）

$$\alpha h\nu = B (h\nu - E_0)^2$$

したがって、吸収スペクトルを測定し、そこから $(\alpha h\nu)$ の0.5乗に対して $h\nu$ をプロット（いわゆる、Taucプロット）し、直線区間を外挿した $\alpha = 0$ における $h\nu$ の値が求めようとする半導体ナノ粒子のバンドギャップエネルギー E_0 となる。

[0052] なお、半導体ナノ粒子の場合は、吸収と発光のスペクトルの差異（ストークスシフト）が小さく、また波形もシャープであるため、簡便には発光スペクトルの極大波長をバンドギャップの指標として用いることもできる。

[0053] また、他の方法として、これら有機及び無機機能材料のエネルギー準位を見積もる方法としては、走査型トンネル分光法、紫外線光電子分光法、X線光電子分光法、オージェ電子分光法により求められるエネルギー準位から求める方法及び光学的にバンドギャップを見積もる方法が挙げられる。

[0054] 半導体ナノ粒子の表面は、無機物の被覆層又は有機配位子で構成された被膜で被覆されたものであるのが好ましい。すなわち、半導体ナノ粒子の表面は、半導体ナノ粒子材料で構成されたコア領域と、無機物の被覆層又は有機配位子で構成されたシェル領域とを有するコア・シェル構造を有するものであるのが好ましい。

[0055] このコア・シェル構造は、少なくとも2種類の化合物で形成されていることが好ましく、2種類以上の化合物でグラジエント構造（傾斜構造）を形成していても良い。これにより、塗布液中における半導体ナノ粒子の凝集を効果的に防止することができ、半導体ナノ粒子の分散性を向上させることができるとともに、輝度効率が向上し、本発明の光学フィルムを用いた発光デバ

イスを連続駆動させた場合に色ズレの発生を抑制することができる。また、被覆層の存在により、安定的に発光特性が得られる。

[0056] また、半導体ナノ粒子の表面が被膜（シェル部）で被覆されていると、後述するような表面修飾剤を半導体ナノ粒子の表面付近に確実に担持させることができる。

[0057] 被膜（シェル部）の厚さは、特に限定されないが、0.1～10 nmの範囲内であることが好ましく、0.1～5 nmの範囲内であることがより好ましい。

[0058] 一般に、半導体ナノ粒子の平均粒子径により発光色を制御することができる、被膜の厚さが上記範囲内の値であれば、被膜の厚さが原子数個分に相当する厚さから半導体ナノ粒子1個に満たない厚さであり、半導体ナノ粒子を高密度で充填することができ、十分な発光量が得られる。また、被膜の存在により、お互いのコア粒子の粒子表面に存在する欠陥、ダングリングボンドへの電子トラップによる非発光の電子エネルギーの転移を抑制でき、量子効率の低下を抑えることができる。

[0059] （2）機能性の表面修飾剤

半導体ナノ粒子を含有している本発明の半導体ナノ粒子層形成用塗布液を用いて半導体ナノ粒子層を形成する際、本発明の半導体ナノ粒子層形成用塗布液においては、半導体ナノ粒子の表面近傍に、表面修飾剤が付着していることが好ましい。これにより、半導体ナノ粒子層形成用塗布液中における半導体ナノ粒子の分散安定性を特に優れたものとすることができる。また、半導体ナノ粒子の製造時において、半導体ナノ粒子表面に表面修飾剤を付着させることにより、形成される半導体ナノ粒子の形状が真球度の高いものとなり、また、半導体ナノ粒子の粒子径分布を狭く抑えられるため、特に優れたものとすることができる。

[0060] 本発明で適用可能な機能性の表面修飾剤としては、半導体ナノ粒子の表面に直接付着したものであっても良いし、シェルを介して付着したもの（表面修飾剤が直接付着するのはシェルで、半導体ナノ粒子のコア部には接触して

いないもの)であっても良い。

[0061] 表面修飾剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類；トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリヘキシルホスフィン、トリオクチルホスフィン等のトリアルキルホスフィン類；ポリオキシエチレン n -オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン n -ノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類；トリ(n -ヘキシル)アミン、トリ(n -オクチル)アミン、トリ(n -デシル)アミン等の第3級アミン類；トリプロピルホスフィンオキシド、トリブチルホスフィンオキシド、トリヘキシルホスフィンオキシド、トリオクチルホスフィンオキシド、トリデシルホスフィンオキシド等の有機リン化合物；ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のポリエチレングリコールジエステル類；ピリジン、ルチジン、コリジン、キノリン類の含窒素芳香族化合物等の有機窒素化合物；ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、テトラデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン等のアミノアルカン類；ジブチルスルフィド等のジアルキルスルフィド類；ジメチルスルホキシドやジブチルスルホキシド等のジアルキルスルホキシド類；チオフェン等の含硫黄芳香族化合物等の有機硫黄化合物；パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸等の高級脂肪酸；アルコール類；ソルビタン脂肪酸エステル類；脂肪酸変性ポリエステル類；3級アミン変性ポリウレタン類；ポリエチレンイミン類等が挙げられるが、半導体ナノ粒子が後述するような方法で調製されるものである場合、表面修飾剤としては、高温液相において半導体ナノ粒子の微粒子に配位して、安定化する物質であるのが好ましく、具体的には、トリアルキルホスフィン類、有機リン化合物、アミノアルカン類、第3級アミン類、有機窒素化合物、ジアルキルスルフィド類、ジアルキルスルホキシド類、有機硫黄化合物、高級脂肪酸、アルコール類が好ましい。このような表面修飾剤を用いることにより、塗布液中にお

ける半導体ナノ粒子の分散性を特に優れたものとすることができる。また、半導体ナノ粒子の製造時において形成される半導体ナノ粒子の形状をより真球度の高いものとし、半導体ナノ粒子の粒度分布をよりシャープなものとすることができる。

また、本発明においては、ポリシラザンを下述のように表面修飾剤として用いることもできる。

[0062] 本発明において、前述のように、半導体ナノ粒子のサイズ（平均粒子径）としては、1～20 nmの範囲内であることが好ましい。本発明において、半導体ナノ粒子のサイズとは、半導体ナノ粒子材料で構成されたコア領域と、不活性な無機物の被覆層又は有機配位子で構成されたシェル領域及び表面修飾剤で構成されるトータルのサイズを表す。表面修飾剤やシェルが含まれない場合は、それを含まないサイズを表す。

[0063] (3) 半導体ナノ粒子の製造方法

半導体ナノ粒子の製造方法としては、従来行われている公知の任意の方法を用いることができる。また、Aldrich社、Crystal Plex社、NNLab社等から市販品として購入することもできる。

[0064] 例えば、高真空下のプロセスとしては、分子ビームエピタキシー法、CVD法等；液相製造方法としては、原料水溶液を、例えば、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、イソオクタン等のアルカン類、又はベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等の非極性有機溶媒中の逆ミセルとして存在させ、この逆ミセル相中にて結晶成長させる逆ミセル法、熱分解性原料を高温の液相有機媒体に注入して結晶成長させるホットソープ法、更に、ホットソープ法と同様に、酸塩基反応を駆動力として比較的低い温度で結晶成長を伴う溶液反応法等が挙げられる。これらの製造方法から任意の方法を使用することができるが、中でも、液相製造方法が好ましい。

[0065] なお、液相製造方法において、半導体ナノ粒子の合成に際して、表面に存在する有機表面修飾剤を初期表面修飾剤という。例えば、ホットソープ法における初期表面修飾剤の例としては、トリアルキルホスフィン類、トリアル

キルホスフィンオキシド類、アルキルアミン類、ジアルキルスルホキシド類、アルカンホスホン酸等が挙げられる。これらの初期表面修飾剤は、交換反応により上述の機能性表面修飾剤に交換することが好ましい。

[0066] 具体的には、例えば、前述したホットソープ法により得られるトリオクチルホスフィンオキシド等の初期表面修飾剤は、機能性表面修飾剤を含有する液相中で行う交換反応により、上述の機能性表面修飾剤と交換することが可能である。

[0067] 《ポリシラザン及びポリシラザン改質体》

本発明の光学フィルムを構成する半導体ナノ粒子層には、ポリシラザン及びポリシラザン改質体のうち少なくとも一種の化合物が含有されている。ポリシラザン改質体は、ポリシラザンが改質処理されることによって生成される、酸化ケイ素、窒化ケイ素及び酸窒化ケイ素から選ばれる少なくとも一種を含む化合物である。

[0068] ここで、ポリシラザンは、半導体ナノ粒子層形成用塗布液中に半導体ナノ粒子とともに分散されていても良いし、あらかじめ半導体ナノ粒子をポリシラザンで被覆し、当該粒子が半導体ナノ粒子層形成用塗布液中に分散されていても良い。なお、本発明において、被覆とは、半導体ナノ粒子の表面を覆っていることをいうが、半導体ナノ粒子の表面のうちの全部を覆っているものでなくとも良く、一部を覆っているものであっても良い。

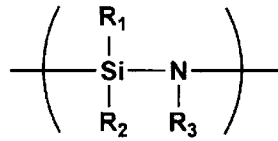
[0069] 半導体ナノ粒子層中に、ポリシラザン及びポリシラザン改質体のうち少なくとも一種の化合物が含有されていることにより、半導体ナノ粒子が酸素等に接触することを長期に亘って抑制できる耐久性を付与することができ、更に、透明性の高い層とすることができる。

[0070] (1) ポリシラザンの構成材料

「ポリシラザン」とは、ケイ素－窒素結合を持つポリマーで、 $\text{Si}-\text{N}$ 、 $\text{Si}-\text{H}$ 、 $\text{N}-\text{H}$ 等からなる SiO_2 、 Si_3N_4 及び両方の中間固溶体 SiO_xN_y 等のセラミック前駆体無機ポリマーである。ポリシラザン及びポリシラザン誘導体は下記一般式(1)で表される。

[0071] [化1]

一般式(I)



[0072] フィルム基材を損なわないように塗布するためには、特開平 8-112879 号公報に記載されているように比較的低温でセラミック化してシリカに変性するものが良い。

[0073] 一般式 (I) 中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基又はアルコキシ基等を表す。

[0074] 得られる層の緻密性の観点からは、 R_1 、 R_2 及び R_3 の全てが水素原子であるパーヒドロポリシラザンが特に好ましい。

[0075] 一方、その Si と結合する水素部分が一部アルキル基等で置換されたオルガノポリシラザンは、メチル基等のアルキル基を有することにより下地基材との接着性が改善され、かつ硬くてもろいポリシラザンによるセラミック膜に韌性を持たせることができ、より（平均）膜厚を厚くした場合でもクラックの発生が抑えられる利点がある。用途に応じて適宜、これらパーヒドロポリシラザンとオルガノポリシラザンを選択して良く、混合して使用することもできる。

[0076] パーヒドロポリシラザンは直鎖構造と 6 及び 8 員環を中心とする環構造が存在した構造と推定されている。その分子量は数平均分子量 (M_n) で約 600~2000 程度（ポリスチレン換算）であり、液体又は固体の物質であり、分子量により異なる。これらは有機溶媒に溶解した溶液状態で市販されており、市販品をそのままポリシラザン含有液として使用することができる。

[0077] 低温でセラミック化するポリシラザンの別の例としては、上記一般式 (I) で示されるポリシラザンにケイ素アルコキシドを反応させて得られるケイ

素アルコキシド付加ポリシラザン（特開平５－２３８８２７号公報）、グリシドールを反応させて得られるグリシドール付加ポリシラザン（特開平６－１２２８５２号公報）、アルコールを反応させて得られるアルコール付加ポリシラザン（特開平６－２４０２０８号公報）、金属カルボン酸塩を反応させて得られる金属カルボン酸塩付加ポリシラザン（特開平６－２９９１１８号公報）、金属を含むアセチルアセトナート錯体を反応させて得られるアセチルアセトナート錯体付加ポリシラザン（特開平６－３０６３２９号公報）、金属微粒子を添加して得られる金属微粒子添加ポリシラザン（特開平７－１９６９８６号公報）等が挙げられる。

[0078] また、半導体ナノ粒子層には、ポリシラザンの酸化ケイ素化合物への転化を促進するために、アミンや金属の触媒を添加することもできる。具体的には、ＡＺエレクトロニックマテリアルズ（株）製 アクアミカ NAX120-20、NN110、NN310、NN320、NL110A、NL120A、NL150A、NP110、NP140、SP140等が挙げられる。

[0079] （２）改質処理

改質処理は、半導体ナノ粒子層に含有されるポリシラザンに対して行われることが好ましく、これにより、半導体ナノ粒子層中に含有されるポリシラザンの一部又は全部がポリシラザン改質体となる。

[0080] ポリシラザンが半導体ナノ粒子層形成用塗布液中に半導体ナノ粒子とともに分散されている場合には、改質処理は、当該半導体ナノ粒子層形成用塗布液を塗布してなる塗布層に対して行われる。

また、あらかじめ半導体ナノ粒子をポリシラザンで被覆している場合には、改質処理は、当該ポリシラザンで被覆された半導体ナノ粒子に対してあらかじめ行われるものであっても良いし、当該ポリシラザンで被覆された半導体ナノ粒子を塗布してなる塗布層に対して行われるものであっても良いし、その両方で行われるものであっても良い。

[0081] 具体的には、改質処理は、ポリシラザンの転化反応に基づく公知の方法を

選ぶことができる。シラザン化合物の置換反応による酸化ケイ素膜又は酸窒化ケイ素膜の作製には、450℃以上の加熱処理が必要であり、プラスチック等のフレキシブル基板においては適用が難しい。プラスチック基板へ適用するためには、低温で転化反応を進行させることが可能なプラズマ処理やオゾン処理、紫外線照射処理等の方法を用いることが好ましい。

[0082] なお、ポリシラザンを含有する塗布層に対して改質処理を行う場合には、当該改質処理の前に、水分が除去されていることが好ましい。

[0083] 本発明の改質処理としては、紫外線照射、真空紫外線照射、プラズマ照射が望ましく、特にポリシラザンの改質効果の点で真空紫外線照射が好ましい。

[0084] (2-1) 紫外線照射処理

改質処理の方法としては、紫外線照射による処理も好ましい。紫外線（紫外光と同義）によって生成されるオゾンや活性酸素原子は高い酸化能力を有しており、低温で高い緻密性と絶縁性を有する酸化ケイ素又は酸窒化ケイ素を作製することが可能である。

[0085] この紫外線照射により、基材が加熱され、セラミックス化（シリカ転化）に寄与する O_2 と H_2O や、ポリシラザン自身が励起、活性化されるため、ポリシラザンが励起し、ポリシラザンのセラミックス化が促進され、また得られるセラミックス膜が一層緻密になる。紫外線照射は、半導体ナノ粒子層形成用塗布液の調製時に行われるものであっても良いし、半導体ナノ粒子層形成用塗布液を塗布後に行われるものであっても良い。

[0086] 本発明では、常用されているいずれの紫外線発生装置でも使用することが可能である。

[0087] なお、本例において、「紫外線」とは、一般には、10～400nmの波長を有する電磁波をいうが、後述する真空紫外線（10～200nm）処理以外の紫外線照射処理の場合は、好ましくは210～350nmの紫外線を用いる。

[0088] 紫外線の照射は、照射される塗布膜を担持している基材がダメージを受け

ない範囲に、照射強度や照射時間を設定する。

- [0089] 基材としてプラスチックフィルムを用いた場合を例にとると、例えば2 kW (80 W/cm × 25 cm) のランプを用い、基材表面の強度が20～300 mW/cm²、好ましくは50～200 mW/cm²になるように基材ーランプ間距離を設定し、0.1秒～10分間の照射を行うことができる。
- [0090] 一般に、紫外線照射処理時の基材温度が150℃以上になると、基材としてプラスチックフィルム等が用いられる場合には、当該基材の変形や基材の強度の低下等が生じる。しかしながら、ポリイミド等の耐熱性の高いフィルムや、金属等の基材の場合には、より高温での処理が可能である。したがって、この紫外線照射時の基材温度に一般的な上限はなく、基材の種類によって当業者が適宜設定することができる。また、紫外線照射雰囲気特に制限はなく、空气中で実施すれば良い。
- [0091] このような紫外線の発生方法としては、例えば、メタルハライドランプ、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、キセノンアークランプ、カーボンアークランプ、エキシマランプ (172 nm、222 nm、308 nmの単一波長、例えば、ウシオ電機 (株) 製)、UV光レーザー等が挙げられ、特に限定されるものではない。また、発生させた紫外線を、塗布層に照射する際には、均一な照射を達成して効率を向上させるため、発生源からの紫外線を反射板で反射させてから塗布層に当てることが望ましい。
- [0092] 紫外線照射は、バッチ処理にも連続処理にも適合可能であり、被塗布基材の形状によって適宜選定することができる。例えば、バッチ処理の場合には、塗布層を表面に有する基材 (例えば、シリコンウェハー等) を、上記のような紫外線発生源を具備した紫外線焼成炉で処理することができる。紫外線焼成炉自体は一般に知られており、例えば、アイグラフィクス (株) 製を使用することができる。また、塗布層を表面に有する基材が長尺フィルム状である場合には、これを搬送させながら上記のような紫外線発生源を具備した乾燥ゾーンで連続的に紫外線を照射することによりセラミックス化することができる。紫外線照射に要する時間は、塗布される基材や塗布液の組成、濃

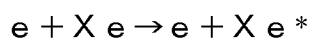
度にもよるが、一般に0.1秒～10分、好ましくは0.5秒～3分である。

[0093] (2-2) 真空紫外線照射処理；エキシマ照射処理

本発明において、更に好ましい改質処理の方法として、真空紫外線照射による処理が挙げられる。真空紫外線照射による処理は、シラザン化合物内の原子間結合力より大きい100～200nmの光エネルギーを用い、好ましくは100～180nmの波長の光のエネルギーを用い、原子の結合を光量子プロセスと呼ばれる光子のみによる作用により、直接切断しながら活性酸素やオゾンによる酸化反応を進行させることで、比較的低温で、酸化シリコン膜の形成を行う方法である。

これに必要な真空紫外光源としては、希ガスエキシマランプが好ましく用いられる。

[0094] ここで、Xe, Kr, Ar, Ne等の希ガスの原子は化学的に結合して分子を作らないため、不活性ガスと呼ばれる。しかし、放電等によりエネルギーを得た希ガスの原子（励起原子）は他の原子と結合して分子を作ることができる。希ガスがキセノンの場合には、



となり、励起されたエキシマ分子である Xe^{2*} が基底状態に遷移するときに172nmのエキシマ光を発光する。エキシマランプの特徴としては、放射が一つの波長に集中し、必要な光以外がほとんど放射されないので効率が高いことが挙げられる。

また、余分な光が放射されないので、対象物の温度を低く保つことができる。更には始動・再始動に時間を要さないので、瞬時の点灯点滅が可能である。

[0095] エキシマ発光を得るには誘電体ガスバリアー放電を用いる方法が知られている。誘電体ガスバリアー放電とは、両電極間に誘電体（エキシマランプの場合は透明石英）を介してガス空間を配し、電極に数10kHzの高周波高

電圧を印加することによりガス空間に生じる、雷に似た非常に細いmicro dischargeと呼ばれる放電である。micro dischargeのストリーマが管壁（誘電体）に達すると誘電体表面に電荷が溜まるため、micro dischargeは消滅する。このように、誘電体ガスバリアー放電とは、micro dischargeが管壁全体に広がり、生成・消滅を繰り返している放電である。このため肉眼でも分かる光のチラツキを生じる。また、非常に温度の高いストリーマが局所的に直接管壁に達するため、管壁の劣化を早める可能性もある。

[0096] 効率良くエキシマ発光を得る方法としては、誘電体ガスバリアー放電以外に無電極電界放電でも可能である。容量性結合による無電極電界放電で、別名RF放電とも呼ばれる。ランプと電極及びその配置は基本的には誘電体ガスバリアー放電と同じで良いが、両極間に印加される高周波は数MHzで点灯される。無電極電界放電はこのように空間的・時間的に一様な放電が得られるため、チラツキがない長寿命のランプが得られる。

[0097] 誘電体ガスバリアー放電の場合はmicro dischargeが電極間のみで生じるため、放電空間全体で放電を行わせるには外側の電極は外表面全体を覆い、かつ外部に光を取り出すために光を透過するものでなければならない。このため細い金属線を網状にした電極が用いられる。この電極は光を遮らないようにできるだけ細い線が用いられるため、酸素雰囲気中では真空紫外光により発生するオゾン等により損傷しやすい。

[0098] これを防ぐためにはランプの周囲、すなわち照射装置内を窒素等の不活性ガスの雰囲気にし、合成石英の窓を設けて照射光を取り出す必要が生じる。合成石英の窓は高価な消耗品であるばかりでなく、光の損失も生じる。

[0099] 二重円筒型ランプは外径が25mm程度であるため、ランプ軸の直下とランプ側面では照射面までの距離の差が無視できず、照度に大きな差を生じる。したがって、仮にランプを密着して並べても、一様な照度分布が得られない。合成石英の窓を設けた照射装置にすれば酸素雰囲気中の距離を一様にすることができ、一様な照度分布が得られる。

[0100] 無電極電界放電を用いた場合には外部電極を網状にする必要はない。ラン

プ外面の一部に外部電極を設けるだけでグロー放電は放電空間全体に広がる。外部電極には通常アルミのブロックで作られた光の反射板を兼ねた電極がランプ背面に使用される。しかし、ランプの外径は誘電体ガスバリアー放電の場合と同様に大きいため一様な照度分布にするためには合成石英が必要となる。

[0101] 細管エキシマランプの最大の特徴は構造がシンプルなことである。石英管の両端を閉じ、内部にエキシマ発光を行うためのガスを封入しているだけである。したがって、非常に安価な光源を提供できる。

[0102] 二重円筒型ランプは内外管の両端を接続して閉じる加工をしているため、細管ランプに比べ使用や輸送により破損しやすい。また、細管ランプの管の外径は6～12 mm程度で、あまり太いと始動に高い電圧が必要になる。

[0103] 放電の形態は誘電体ガスバリアー放電でも無電極電界放電のいずれでも使用できる。電極の形状はランプに接する面が平面であっても良いが、ランプの曲面に合わせた形状にすればランプをしっかり固定できるとともに、電極がランプに密着することにより放電がより安定する。また、アルミで曲面を鏡面にすれば光の反射板にもなる。

[0104] Xeエキシマランプは波長の短い172 nmの紫外線を単一波長で放射することから発光効率に優れている。この光は、酸素の吸収係数が大きいため、微量な酸素でラジカルな酸素原子種やオゾンを高濃度で発生することができる。また、有機物の結合を解離させる波長の短い172 nmの光のエネルギーは能力が高いことが知られている。この活性酸素やオゾンと紫外線放射が持つ高いエネルギーによって、短時間で、ポリシラザンを含む塗布膜の改質を実現できる。したがって、波長185 nm、254 nmの発する低圧水銀ランプやプラズマ洗浄と比べて高スループットに伴うプロセス時間の短縮や設備面積の縮小、熱によるダメージを受けやすい有機材料やプラスチック基板等への照射を可能としている。

[0105] エキシマランプは光の発生効率が高いため低い電力の投入で点灯させることが可能である。また、光による温度上昇の要因となる波長の長い光は発生

ず、紫外線領域において単一波長でエネルギーを照射するため、照射対象物の表面温度の上昇が抑えられる特徴を持っている。このため、熱の影響を受けやすいとされるPETなどのフレキシブルフィルム材料に適している。

[0106] 《樹脂材料》

上記したとおり、本発明の光学フィルムの半導体ナノ粒子層には、樹脂材料が含有されていることが好ましく、紫外線硬化性樹脂が含有されていることがより好ましい。

[0107] 紫外線硬化性樹脂としては、例えば、紫外線硬化型ウレタンアクリレート系樹脂、紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂、紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂、紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂、又は紫外線硬化型エポキシ樹脂等が好ましく用いられる。中でも紫外線硬化型アクリレート系樹脂が好ましい。

[0108] 紫外線硬化型ウレタンアクリレート系樹脂は、一般にポリエステルポリオールにイソシアネートモノマー、又はプレポリマーを反応させて得られた生成物にさらに2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（以下アクリレートにはメタクリレートを包含するものとしてアクリレートのみを表示する）、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等のヒドロキシ基を有するアクリレート系のモノマーを反応させることによって容易に得ることができる。例えば、特開昭59-151110号公報に記載のものを用いることができる。例えば、ユニディック17-806（DIC株式会社製）100部とコロネートL（日本ポリウレタン株式会社製）1部との混合物等が好ましく用いられる。

[0109] 紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂としては、一般にポリエステルポリオールに2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシアクリレート系のモノマーを反応させると容易に形成されるものを挙げることができる。特開昭59-151112号公報に記載のものを用いることができる。

[0110] 紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂の具体例としては、エポキシア

クリレートをオリゴマーとし、これに反応性希釈剤、光重合開始剤を添加し、反応させて生成するものを挙げることができ、特開平 1-105738 号公報に記載のものを用いることができる。

[0111] 紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂の具体例としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパントトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等を挙げることができる。

[0112] これら紫外線硬化性樹脂の光重合開始剤としては、具体的には、ベンゾイン及びその誘導体、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、 α -アミロキシムエステル、チオキサントン等及びこれらの誘導体を挙げることができる。光増感剤と共に使用しても良い。上記光重合開始剤も光増感剤として使用できる。また、エポキシアクリレート系の光重合開始剤の使用の際、*n*-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリー*n*-ブチルホスフィン等の増感剤を用いることができる。紫外線硬化樹脂組成物に用いられる光重合開始剤また光増感剤は該組成物 100 質量部に対して 0.1~15 質量部であり、好ましくは 1~10 質量部である。

[0113] 樹脂モノマーとしては、例えば、不飽和二重結合が一つのモノマーとして、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、酢酸ビニル、スチレン等の一般的なモノマーを挙げることができる。また不飽和二重結合を二つ以上持つモノマーとして、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ジビニルベンゼン、1,4-シクロヘキサンジアクリレート、1,4-シクロヘキシルジメチルアジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリルエステル等を挙げることができる。市販品としては、アデカオプトマーKR・BY シリーズ：KR-400、KR-410、KR-550、KR-566、KR-567、BY-320B（ADEKA株式会社製）；コーエイハードA

－101－KK、A－101－WS、C－302、C－401－N、C－501、M－101、M－102、T－102、D－102、NS－101、FT－102Q8、MAG－1－P20、AG－106、M－101－C（広栄化学株式会社製）；セイカビームPHC2210（S）、PHCX－9（K－3）、PHC2213、DP－10、DP－20、DP－30、P1000、P1100、P1200、P1300、P1400、P1500、P1600、SCR900（大日精化工業株式会社製）；KRM7033、KRM7039、KRM7130、KRM7131、UVECRYL29201、UVECRYL29202（ダイセル・ユーシービー株式会社製）；RC－5015、RC－5016、RC－5020、RC－5031、RC－5100、RC－5102、RC－5120、RC－5122、RC－5152、RC－5171、RC－5180、RC－5181（DIC株式会社製）；オーレックスNo. 340クリヤ（中国塗料株式会社製）；サンラッドH－601、RC－750、RC－700、RC－600、RC－500、RC－611、RC－612（三洋化成工業株式会社製）；SP－1509、SP－1507（昭和高分子株式会社製）；RCC－15C（グレース・ジャパン株式会社製）、アロニックスM－6100、M－8030、M－8060（東亜合成株式会社製）、NKハードB－420、NKエステルA－DOG、NKエステルA－IBD－2E（新中村化学工業株式会社製）等を適宜選択して利用できる。また、具体的化合物例としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパントトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジオキサングリコールアクリレート、エトキシ化アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等を挙げることができる。

[0114] また、上記のような樹脂材料を含有する半導体ナノ粒子層は、グラビアコーター、ディップコーター、リバースコーター、ワイヤーバーコーター、ダイコーター、インクジェット法等公知の方法を用いて、半導体ナノ粒子層形

成用塗布液を塗布して、加熱乾燥し、UV硬化処理することで形成できる。塗布量はウェット膜厚として0.1～40 μm が適当で、好ましくは、0.5～30 μm である。また、ドライ膜厚としては平均膜厚0.1～30 μm 、好ましくは1～20 μm である。

[0115] UV硬化処理の光源としては、紫外線を発生する光源であれば制限なく使用できる。例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等を用いることができる。照射条件はそれぞれのランプによって異なるが、紫外線の照射量は、通常5～500 mJ/cm^2 、好ましくは5～150 mJ/cm^2 である。また、紫外線を照射する際には、フィルムの搬送方向に張力を付与しながら行うことが好ましく、さらに好ましくは幅方向にも張力を付与しながら行うことである。付与する張力は30～300 N/m が好ましい。張力を付与する方法は特に限定されず、バックロール上で搬送方向に張力を付与しても良く、テンターにて幅方向、又は2軸方向に張力を付与しても良い。これによってさらに平面性優れたフィルムを得ることができる。

[0116] 半導体ナノ粒子層を形成する半導体ナノ粒子層形成用塗布液には溶媒が含まれていても良い。当該塗布液に含有される有機溶媒としては、例えば、炭化水素類（トルエン、キシレン）、アルコール類（メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、シクロヘキサノール）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン）、エステル類（酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸メチル）、グリコールエーテル類、その他の有機溶媒からも適宜選択し、又はこれらを混合し利用できる。

[0117] なお、半導体ナノ粒子層に含有される樹脂材料としては、紫外線硬化性樹脂に限られるものではなく、例えば、ポリメタクリル酸メチル樹脂（PMM A ; Poly(methyl methacrylate)）等の熱可塑性樹脂であっても良いし、アクリルポリオールとイソシアネートプレポリマーとからなる熱硬化性ウレタン樹脂、フェノール樹脂、尿素メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂等の熱硬化性樹脂であっても良い。

[0118] 以上のようにして構成される本発明の光学フィルムは、各種発光デバイスに適用可能であり、例えば、LCDにおいて光源と偏光板との間に配置される高輝度フィルムとして用いることが可能である。

実施例

[0119] 以下、実施例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0120] 《半導体ナノ粒子Aの合成》

ミリスチン酸インジウム0.1mmol、ステアリン酸0.1mmol、トリメチルシリルホスフィン0.1mmol、ドデカンチオール0.1mmol、ウンデシレン酸亜鉛0.1mmolを、オクタデセン8mlとともに三口フラスコに入れ、窒素雰囲気下で還流を行いながら300℃で1時間加熱し、InP/ZnS（半導体ナノ粒子A）を得た。なお、本明細書中シェルを有する量子ドットの表記法として、コアがInP、シェルがZnSの場合、InP/ZnSと表記する。

[0121] 粒子Aを透過型電子顕微鏡により直接観察することで、InPコア部の表面をZnSシェルが覆った構造をした、コア・シェル構造のInP/ZnS半導体ナノ粒子を確認することができた。また、当該観察により、本合成方法で合成したInP/ZnS半導体微粒子蛍光体は、コア部の粒子径が2.1～3.8nm、コア部の粒子径分布が6～40%であることを確認した。ここで、当該観察には、日本電子株式会社製の透過型電子顕微鏡JEM-2100を用いた。

[0122] また、脱水トルエン溶液Hを測定することで、InP/ZnS半導体微粒子蛍光体の光学特性を測定した。発光ピーク波長は、430～720nmであり、発光半値幅は、35～90nmであることを確認した。発光効率は、最大で70.9%に達した。ここで、InP/ZnS半導体微粒子蛍光体の発光特性測定には、JOBIN YVON社製の蛍光分光光度計Fluoromax-4を使用し、InP/ZnS半導体微粒子蛍光体の吸収スペクトル測定には、株式会社日立ハイテクノロジーズ製の分光光度計U-410

Oを用いた。

[0123] 《半導体ナノ粒子Bの合成》

Se粉末0.7896 gを、トリオクチルホスフィン (TOP) 7.4 gへ添加し、混合物を150℃まで加熱して(窒素気流下)、TOP-Seストック溶液を調製した。別途、酸化カドミウム (CdO) 0.450 g及びステアリン酸8 gをアルゴン雰囲気下、三口フラスコ中で150℃まで加熱した。CdOが溶解した後、このCdO溶液を室温まで冷却した。このCdO溶液に、トリオクチルホスフィンオキサイド (TOPO) 8 g及び1-ヘプタデシル-オクタデシルアミン (HDA) 12 gを添加し、混合物を再び150℃まで加熱し、ここで、TOP-Seストック溶液を素早く添加した。その後、チャンバーの温度を220℃まで加熱し、さらに一定の速度で120分かけて250℃まで上昇させた(0.25℃/分)。その後、温度を100℃まで下げ、酢酸亜鉛二水和物を添加攪拌し溶解させた後、ヘキサメチルジシリルチアンのトリオクチルホスフィン溶液を滴下し、数時間攪拌を続けて反応を終了させ、CdSe/ZnS(半導体ナノ粒子B)を得た。

[0124] 粒子Aと同様に、粒子Bを透過型電子顕微鏡により直接観察することで、CdSeコア部の表面をZnSシェルが覆った構造をした、コア・シェル構造のCdSe/ZnS半導体ナノ粒子を確認することができた。また、CdSe/ZnS半導体微粒子蛍光体は、コア部の粒子径が2.0~4.0 nm、コア部の粒子径分布が6~40%であることを確認した。光学特性は、発光ピーク波長が、410~700 nmであり、発光半値幅は、35~90 nmであることを確認した。発光効率、最大で73.9%に達した。

[0125] 《半導体ナノ粒子Cの合成》

半導体ナノ粒子Aの0.4 mL(約70 mgが無機である)を真空下で乾燥させた。その後、0.6 mLのオルトケイ酸トリエチル (TEOS) を注入して半導体ナノ粒子Aを溶解し、澄明な溶液を形成し、N₂下一晩のインキュベーションのために保持した。その後、混合物を、50 mLフラスコ中10 mLの逆マイクロエマルジョン(シクロヘキサン/CO-520、18 m

l / 1. 35 g) に、600 rpm の攪拌下で注入した。混合物を 15 分間攪拌し、その後 0.1 mL の 4% NH_4OH を注入し、反応を開始させた。次の日に遠心分離して反応を停止させ、固相を収集した。得られた粒子を、20 mL のシクロヘキサンで 2 度洗浄し、その後真空下で乾燥させ、シリカで覆われた半導体ナノ粒子 C を得た。

[0126] 半導体ナノ粒子 A と同様に分析したところ、粒径 70 ~ 100 nm のシリカ粒子の中に半導体ナノ粒子 A が内包していることを確認することができた。また、発光ピーク波長が、390 ~ 700 nm であり、発光半値幅は、35 ~ 90 nm であることを確認した。発光効率、最大で 70.1% に達した。

[0127] 《半導体ナノ粒子 D の合成》

半導体ナノ粒子 A の 0.4 mL (約 70 mg が無機である) を真空下で乾燥させた。その後、0.6 mL のパーヒドロポリシラザン (アクアミカ N N 120-10、無触媒タイプ、AZ エレクトロニックマテリアルズ (株) 製) を注入して半導体ナノ粒子 A を溶解し、澄明な溶液を形成し、 N_2 下一晩のインキュベーションのために保持した。その後、混合物を、50 mL フラスコ中 10 mL の逆マイクロエマルジョン (シクロヘキサン / CO-520、18 ml / 1.35 g) に、600 rpm の攪拌下で注入した。混合物を 15 分間攪拌し、その後 0.1 mL の 4% NH_4OH を注入し、反応を開始させた。次の日に遠心分離して反応を停止させ、固相を収集した。得られた粒子を、20 mL のシクロヘキサンで 2 度洗浄し、その後真空下で乾燥させ、パーヒドロポリシラザンで覆われた半導体ナノ粒子 D を得た。

[0128] 半導体ナノ粒子 A と同様に分析したところ、粒径 70 ~ 100 nm のシリカ粒子の中に半導体ナノ粒子 A が内包していることを確認することができた。また、発光ピーク波長が、390 ~ 700 nm であり、発光半値幅は、30 ~ 70 nm であることを確認した。発光効率、最大で 73.5% に達した。

[0129] 《半導体ナノ粒子 E の合成》

半導体ナノ粒子Aの0.4 mL (約70 mgが無機である)を真空下で乾燥させた。その後、トルエンに分散してその分散液5 mLを40℃に調整し、攪拌した状態で、0.5 mLのパーヒドロポリシラザン(アクアミカ NN120-10、無触媒タイプ、AZエレクトロニックマテリアルズ(株)製)を添加し、約40℃で1時間攪拌した。得られた粒子を真空下で乾燥させ、パーヒドロポリシラザンで覆われた半導体ナノ粒子Eを得た。

[0130] 半導体ナノ粒子Aと同様に分析したところ、発光ピーク波長が、390～700 nmであり、発光半値幅は、30～70 nmであることを確認した。発光効率、最大で75.5%に達した。

[0131] 《半導体ナノ粒子Fの合成》

半導体ナノ粒子Aの0.4 mL (約70 mgが無機である)を真空下で乾燥させた。その後、トルエンに分散してその分散液5 mLを40℃に調整し、攪拌した状態で、0.5 mLのパーヒドロポリシラザン(アクアミカ NN120-10、無触媒タイプ、AZエレクトロニックマテリアルズ(株)製)を添加し、約40℃で1時間攪拌した。得られた粒子を真空下で乾燥させ、更に下記エキシマ装置にてエキシマ照射を行い、一部ポリシラザンをシリカ改質した半導体ナノ粒子Fを得た。

[0132] 半導体ナノ粒子Aと同様に分析したところ、発光ピーク波長が、390～700 nmであり、発光半値幅は、30～60 nmであることを確認した。発光効率、最大で76.5%に達した。

[0133] 〈エキシマ照射装置〉

装置：株式会社 エム・ディ・コム製エキシマ照射装置MODEL：MECL-M-1-200

照射波長：172 nm

ランプ封入ガス：Xe

〈改質処理条件〉

稼働ステージ上に固定した半導体ナノ粒子に対し、以下の条件で改質処理を行った。

エキシマランプ光強度：130 mW/cm² (172 nm)

試料と光源の距離：1 mm

ステージ加熱温度：70℃

照射装置内の酸素濃度：0.01%

エキシマランプ照射時間：5秒。

[0134] 以上のようにして調製した各半導体ナノ粒子A～Fを用いて、以下に示す方法で光学フィルム1～16を作製した。

[0135] 《光学フィルム1の作製》

半導体ナノ粒子Bを赤色と緑色に発光するように粒径を調整し、赤色を0.75 mg、緑色を4.12 mg トルエン溶媒に分散させ、更にPMMA樹脂溶液を加え、半導体ナノ粒子の重量含有率が1%になる半導体ナノ粒子層形成用塗布液を調製した。

[0136] 上記半導体ナノ粒子層形成用塗布液を、両面に易接着加工された厚さ125 μmのポリエステルフィルム（帝人デュポンフィルム株式会社製、KDL86WA）に乾燥膜厚100 μmになるように塗布し、60℃3分乾燥し、比較例の光学フィルム1を作製した。

[0137] 《光学フィルム2の作製》

光学フィルム1の作製において、半導体ナノ粒子Bを半導体ナノ粒子Aに変更した以外は同様にして、比較例の光学フィルム2を作製した。

[0138] 《光学フィルム3の作製》

光学フィルム1の作製において、半導体ナノ粒子Bを半導体ナノ粒子Cに変更し、半導体ナノ粒子Cに内包する半導体ナノ粒子Aの赤色、緑色成分が0.75 mg、4.12 mg になるように調整した以外は同様にして、比較例の光学フィルム3を作製した。

[0139] 《光学フィルム4の作製》

半導体ナノ粒子Cに内包する半導体ナノ粒子A成分の粒径を赤色と緑色に発光するように調整し、更にその内包する半導体ナノ粒子Aの赤色、緑色成分が0.75 mg、4.12 mg になるようにトルエン溶媒に分散させ、更

にD I C (株)製UV硬化型樹脂ユニディックV-4025に、光重合開始剤イルガキュア184 (BASFジャパン製)を、固形分比(質量%)で樹脂／開始剤：95／5になるように調整したUV硬化樹脂溶液を加え、半導体ナノ粒子の重量含有率が1%になる半導体ナノ粒子層形成用塗布液を作製した。

[0140] 上記半導体ナノ粒子層形成用塗布液を、両面に易接着加工された厚さ125 μm のポリエステルフィルム(帝人デュポンフィルム株式会社製、KDL86WA)に乾燥膜厚100 μm になるように塗布し、60℃3分乾燥し、硬化条件；0.5 J / cm^2 空気下、高圧水銀ランプ使用で硬化を行い、比較例の光学フィルム4を作製した。

[0141] 《光学フィルム5の作製》

光学フィルム4の作製と同様にして半導体ナノ粒子層形成用塗布液を作製した。

上記半導体ナノ粒子層形成用塗布液を、両面に易接着加工された厚さ125 μm のポリエステルフィルム(帝人デュポンフィルム株式会社製、KDL86WA)に乾燥膜厚100 μm になるように塗布し、60℃3分乾燥し、硬化条件；0.5 J / cm^2 空気下、高圧水銀ランプ使用で硬化を行い、更に下記エキシマ装置にてエキシマ照射を行い、比較例の光学フィルム5を作製した。

[0142] 〈エキシマ照射装置〉

装置：株式会社 エム・ディ・コム製エキシマ照射装置MODEL：MECL-M-1-200

照射波長：172 nm ランプ封入ガス：Xe

〈改質処理条件〉

稼働ステージ上に固定した半導体ナノ粒子層形成用塗布液を塗布したフィルムに対し、以下の条件で改質処理を行った。

エキシマランプ光強度：130 mW / cm^2 (172 nm)

試料と光源の距離：1 mm

ステージ加熱温度：70℃

照射装置内の酸素濃度：0.01%

エキシマランプ照射時間：5秒。

[0143] 《光学フィルム6の作製》

半導体ナノ粒子Bを赤色と緑色に発光するように粒径を調整し、赤色を0.75mg、緑色を4.12mgをトルエン溶媒に分散させ、更にパーヒドロポリシラザン（アクアミカ NN120-10、無触媒タイプ、AZエレクトロニックマテリアルズ（株）製）を添加し、半導体ナノ粒子の重量含有率が1%になる半導体ナノ粒子層形成用塗布液を作製した。

[0144] 上記半導体ナノ粒子層形成用塗布液を、両面に易接着加工された厚さ125μmのポリエステルフィルム（帝人デュポンフィルム株式会社製、KDL86WA）に乾燥膜厚100μmになるように塗布し、60℃3分乾燥し、本発明の光学フィルム6を作製した。

[0145] 《光学フィルム7の作製》

光学フィルム6の作製において、半導体ナノ粒子Bを半導体ナノ粒子Aに変更した以外は同様にして、本発明の光学フィルム7を作製した。

[0146] 《光学フィルム8の作製》

光学フィルム7の作製において、半導体ナノ粒子層形成用塗布液を、60℃3分乾燥した後に、加えて、エキシマ装置にてエキシマ照射を行った以外は同様にして、本発明の光学フィルム8を作製した。

[0147] 《光学フィルム9の作製》

光学フィルム1の作製において、半導体ナノ粒子Bを半導体ナノ粒子Fに変更した以外は同様にして、本発明の光学フィルム9を作製した。

[0148] 《光学フィルム10の作製》

光学フィルム4の作製において、半導体ナノ粒子Cを半導体ナノ粒子Fに変更した以外は同様にして、本発明の光学フィルム10を作製した。

[0149] 《光学フィルム11の作製》

光学フィルム4の作製において、半導体ナノ粒子Cを半導体ナノ粒子Dに

変更した以外は同様にして、本発明の光学フィルム 1 1 を作製した。

[0150] 《光学フィルム 1 2 の作製》

光学フィルム 4 の作製において、半導体ナノ粒子 C を半導体ナノ粒子 E に変更した以外は同様にして、本発明の光学フィルム 1 2 を作製した。

[0151] 《光学フィルム 1 3 の作製》

光学フィルム 5 の作製において、半導体ナノ粒子 C を半導体ナノ粒子 E に変更した以外は同様にして、本発明の光学フィルム 1 3 を作製した。

[0152] 《光学フィルム 1 4 の作製》

光学フィルム 5 の作製において、半導体ナノ粒子 C を半導体ナノ粒子 F に変更した以外は同様にして、本発明の光学フィルム 1 4 を作製した。

[0153] 《光学フィルム 1 5 の作製》

光学フィルム 4 の作製において、半導体ナノ粒子 C を半導体ナノ粒子 F に変更し、更に基材を、厚さ $100\mu\text{m}$ のポリカーボネートフィルム（帝人化成株式会社製、ピュアエース WR-S 5）に変更した以外は同様にして、本発明の光学フィルム 1 5 を作製した。

[0154] 《光学フィルム 1 6 の作製》

光学フィルム 4 の作製において、半導体ナノ粒子 C を半導体ナノ粒子 F に変更し、更に基材を、厚さ $100\mu\text{m}$ のトリアセテートフィルム（コニカミノルタ社製）に変更した以外は同様にして、本発明の光学フィルム 1 6 を作製した。

[0155] 《光学フィルム 1 7 の作製》

半導体ナノ粒子 F の粒径を赤色と緑色に発光するように調整した。赤色成分が 0.75mg になるようにトルエン溶媒に分散させ、更に D I C (株) 製 UV 硬化型樹脂ユニディック V-4025 に、光重合開始剤イルガキュア 184（BASF ジャパン製）を、固形分比（質量％）で樹脂／開始剤：95／5 になるように調整した UV 硬化樹脂溶液を加え、半導体ナノ粒子の重量含有率が 1％になる赤色の半導体ナノ粒子層形成用塗布液を調製した。同様にして緑色成分が 4.12mg になるようにトルエン溶媒に分散させ、緑色

の半導体ナノ粒子層形成用塗布液を作製した。

- [0156] まずは赤色の半導体ナノ粒子層形成用塗布液を、両面に易接着加工された厚さ $125\ \mu\text{m}$ のポリエステルフィルム（帝人デュポンフィルム株式会社製、KDL86WA）に乾燥膜厚 $50\ \mu\text{m}$ になるように塗布し、 60°C 3分乾燥し、硬化条件； $0.5\ \text{J}/\text{cm}^2$ 空気下、高圧水銀ランプ使用で硬化を行い、更に赤色の半導体ナノ粒子層の上に、緑色の半導体ナノ粒子層形成用塗布液を塗布し、赤色同様にして硬化まで行い、赤色／緑色の2層構成の半導体ナノ粒子層を有する本発明の光学フィルム17を作製した。

- [0157] 《光学フィルムの評価》

上記のようにして作製した光学フィルム1～17について下記の評価を行った。評価結果を表1に示す。

- [0158] （透明性の評価：HAZEの測定）

東京電色社製 HAZE METER NDH5000を用いて、光学フィルム1～17の全光線透過率を測定し、下記基準で評価した。本発明の光学フィルムは、発光デバイスに用いられる点から、1.5%未満であることが好ましい。

◎：0.5%未満

○：0.5%～1%

○△：1%～1.5%

△：1.5%～3%未満

×：3%以上

- [0159] （発光効率の評価）

光学フィルム1～17を405nmの青紫光で励起したときに、色温度が7000Kの白色発光の発光効率を測定した。測定には、大塚電子株式会社製の発光測定システムMCPD-7000を用いた。比較例の光学フィルム1を100とした時の発光効率を下記の基準で評価した。

◎：125以上

○：115～125

○△ : 105 ~ 115

△ : 95 ~ 105

△× : 85 ~ 95

× : 85 未満

[0160] (耐久性の評価)

上記作製した各光学フィルム1~17に対し、85℃、85%RHの環境下で3000時間の加速劣化処理を施した後、上記発光効率を測定し、加速劣化処理前の発光効率に対する加速劣化処理後の発光効率の比を求め、下記の基準で評価した。

○ : 比が0.95以上

○△ : 比が0.90以上~0.95未満

△ : 比が0.80以上~0.90未満

△× : 比が0.50以上~0.80未満

× : 比が0.50未満

[0161]

[表1]

試料 No.	基材	半導体ナノ粒子			ポリシラザン	樹脂材料	塗布後の処理	層構成	光学フィルム評価			備考
		粒子No.	被覆材料	改質処理					透明性	発光効率	耐久性	
1	PET	B	—	—	—	PMMA	—	1層	○	△	×	比較例
2	PET	A	—	—	—	PMMA	—	1層	○	△	×	比較例
3	PET	C	TEOS	—	—	PMMA	—	1層	×	×	△×	比較例
4	PET	C	TEOS	—	—	UV硬化性樹脂	紫外線照射	1層	×	△×	△	比較例
5	PET	C	TEOS	—	—	UV硬化性樹脂	紫外線照射 + 真空紫外線照射	1層	×	△×	△	比較例
6	PET	B	—	—	PHPS	—	—	1層	○△	△	○△	本発明
7	PET	A	—	—	PHPS	—	—	1層	○△	△	○△	本発明
8	PET	A	—	—	PHPS	—	真空紫外線照射	1層	○△	○△	○	本発明
9	PET	F	PHPS	真空紫外線照射	—	PMMA	—	1層	○	○	○	本発明
10	PET	F	PHPS	真空紫外線照射	—	UV硬化性樹脂	紫外線照射	1層	○	○	○	本発明
11	PET	D	PHPS	—	—	UV硬化性樹脂	紫外線照射	1層	○△	○△	○△	本発明
12	PET	E	PHPS	—	—	UV硬化性樹脂	紫外線照射	1層	○△	○△	○△	本発明
13	PET	E	PHPS	—	—	UV硬化性樹脂	紫外線照射 + 真空紫外線照射	1層	○△	○	○	本発明
14	PET	F	PHPS	真空紫外線照射	—	UV硬化性樹脂	紫外線照射 + 真空紫外線照射	1層	○△	◎	○	本発明
15	PC	F	PHPS	真空紫外線照射	—	UV硬化性樹脂	紫外線照射	1層	○	○	○	本発明
16	TAC	F	PHPS	真空紫外線照射	—	UV硬化性樹脂	紫外線照射	1層	○	○	○	本発明
17	PET	F	PHPS	真空紫外線照射	—	UV硬化性樹脂	紫外線照射	2層	◎	◎	○	本発明

[0162] 表1に示すように、半導体ナノ粒子層に、ポリシラザン及びポリシラザン

のうち少なくとも一つと、半導体ナノ粒子とを含有している本発明の光学フィルム 6～17 は、いずれも透明性、発光効率及び耐久性において良好な結果が得られている。このように、本発明によれば、透明性及び耐久性に優れた光学材料及び光学フィルムを得ることができる。

[0163] また、光学フィルム 6～8 と光学フィルム 9～16 との結果から、ポリシラザンは半導体ナノ粒子層形成用塗布液に分散させて塗布するよりも、あらかじめ半導体ナノ粒子をポリシラザンで被覆したものを半導体ナノ粒子層形成用塗布液として塗布する方が、透明性及び耐久性に優れた光学フィルムが得られることが示されている。

[0164] また、光学フィルム 7 と光学フィルム 8 との結果、光学フィルム 13 と光学フィルム 14 との結果から、ポリシラザンに真空紫外線を照射して改質処理を行うことで、耐久性が更に向上することが確認された。

[0165] また、光学フィルム 10 と光学フィルム 17 との結果から、半導体ナノ粒子層を 2 層構成とすることで、透明性及び耐久性が更に向上することが確認された。

産業上の利用可能性

[0166] 以上のように、本発明は、酸素等による半導体ナノ粒子の劣化を長期に亘って抑制できる耐久性を備え、透明性に優れた光学材料、光学フィルム及び当該光学フィルムを備えた光学デバイスを提供することに適している。

請求の範囲

- [請求項1] ポリシラザン及びポリシラザン改質体のうち少なくとも一種の化合物と、半導体ナノ粒子とを含有することを特徴とする光学材料。
- [請求項2] 前記半導体ナノ粒子が、コア・シェル構造を有することを特徴とする請求項1に記載の光学材料。
- [請求項3] 基材と、
 前記基材上に設けられ、ポリシラザン及びポリシラザン改質体のうち少なくとも一種の化合物と、半導体ナノ粒子とを含有する半導体ナノ粒子層と、を備えることを特徴とする光学フィルム。
- [請求項4] 前記半導体ナノ粒子が、コア・シェル構造を有することを特徴とする請求項3に記載の光学フィルム。
- [請求項5] 前記半導体ナノ粒子が、前記ポリシラザン及びポリシラザン改質体のうち少なくとも一種の化合物で被覆されていることを特徴とする請求項3又は請求項4に記載の光学フィルム。
- [請求項6] 前記ポリシラザン改質体が、前記ポリシラザンに真空紫外線が照射されてなる、酸化ケイ素、窒化ケイ素及び酸窒化ケイ素から選ばれる少なくとも一種を含む化合物であることを特徴とする請求項3から請求項5までのいずれか一項に記載の光学フィルム。
- [請求項7] 前記半導体ナノ粒子層が、紫外線硬化性樹脂を含有することを特徴とする請求項3から請求項6までのいずれか一項に記載の光学フィルム。
- [請求項8] 前記半導体ナノ粒子層が、2層設けられ、当該2層の前記半導体ナノ粒子層には、それぞれ互いに異なる発光波長を有する半導体ナノ粒子が含有されていることを特徴とする請求項3から請求項7までのいずれか一項に記載の光学フィルム。
- [請求項9] 請求項3から請求項8までのいずれか一項に記載の光学フィルムを備えることを特徴とする発光デバイス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/062690

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/08(2006.01)i, C09K11/00(2006.01)i, C09K11/02(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)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)

C09K11/08, C09K11/00, C09K11/02, G02B1/04

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2011/155614 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 15 December 2011 (15.12.2011), claims; paragraphs [0124] to [0126], [0131] to [0132]; paragraph [0174], [Preparation of coating fluid for wavelength conversion film], <coating fluid G>; paragraph [0175], <coating fluid H>; paragraph [0181], <example 2> to paragraph [0182]; paragraph [0187], <example 7>; paragraph [0192], table 1, examples 2, 7 & US 2013/0098438 A1 & EP 2581943 A1 & CN 102939663 A & TW 201216481 A	1-4, 8-9 5-7

☒ 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
08 August, 2014 (08.08.14)

Date of mailing of the international search report
19 August, 2014 (19.08.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/062690

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-229373 A (Panasonic Corp.), 22 November 2012 (22.11.2012), claims; paragraphs [0058] to [0064], [0068], [0071] to [0079]; paragraph [0112], example 3 to paragraph [0115] (Family: none)	5, 7
Y	JP 2011-195727 A (Panasonic Electric Works Co., Ltd.), 06 October 2011 (06.10.2011), claims; paragraphs [0037] to [0066], [0093] to [0129]; paragraph [0159], table 1 (Family: none)	5, 7
Y	JP 2003-261869 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 19 September 2003 (19.09.2003), claims; paragraphs [0080] to [0101]; paragraph [0109], table 1 to paragraph [0100], table 2 (Family: none)	5, 7
Y	JP 2001-303037 A (Daiden Co., Ltd., Shanghai Yuelong Non-ferrous Metals Co., Ltd.), 31 October 2001 (31.10.2001), claims; entire text (Family: none)	5, 7
Y	JP 2013-069728 A (Konica Minolta Advanced Layers, Inc.), 18 April 2013 (18.04.2013), claim 1; paragraphs [0050], [0052], [0120] to [0123]; paragraph [0142], [Preparation of the wavelength conversion film 205 (the present invention)]; paragraph [0170], table 1, no.205 (Family: none)	6
Y	WO 2013/008361 A1 (Panasonic Corp.), 17 January 2013 (17.01.2013), paragraph [0047]; fig. 11 (Family: none)	7
A	JP 2010-103335 A (Seiko Epson Corp.), 06 May 2010 (06.05.2010), claims 1, 6; paragraphs [0025], [0056] to [0059], [0072]; fig. 17 (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09K11/08(2006.01)i, C09K11/00(2006.01)i, C09K11/02(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)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. C09K11/08, C09K11/00, C09K11/02, G02B1/04

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2011/155614 A1(旭硝子株式会社)2011.12.15 【特許請求の範囲】，【0124】～【0126】，【0131】～【0132】，【0174】 [波長変換膜用塗布液]<塗布液G>，【0175】<塗布液H>，【0181】<例 2>～【0182】，【0187】<例7>，【0192】【表1】例2,例7 & US 2013/0098438 A1 & EP 2581943 A1 & CN 102939663 A & TW 201216481 A	1 - 4 , 8 - 9 5 - 7
Y	JP 2012-229373 A(パナソニック株式会社)2012.11.22 【特許請求の範囲】，【0058】～【0064】，【0068】，【0071】～【0079】， 【0112】[実施例3]～【0115】	5 , 7

☒ 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 8 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 8 . 2 0 1 4

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）

磯貝 香苗

4 Z

9 6 0 7

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

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
	(ファミリーなし)	
Y	JP 2011-195727 A(パナソニック電工株式会社)2011.10.06, 【特許請求の範囲】 , 【0037】 ~ 【0066】 , 【0093】 ~ 【0129】 , 【0159】 【表 1】 (ファミリーなし)	5, 7
Y	JP 2003-261869 A(昭和電工株式会社)2003.09.19 【特許請求の範囲】 , 【0080】 ~ 【0101】 , 【0109】 【表 1】 ~ 【0100】 【表 2】 (ファミリーなし)	5, 7
Y	JP 2001-303037 A(大電株式会社、上海躍龍有色金属有限公司)2001.10.31 【特許請求の範囲】 他全文 (ファミリーなし)	5, 7
Y	JP 2013-069728 A(コニカミノルタアドバンストレイヤー株式会社) 2013.04.18, (【請求項 1】 , 【0050】 , 【0052】 , 【0120】 ~ 【0123】 , 【0142】 〔波長変換フィルム 2 0 5 の作成 (本発明)〕 , 【0170】 【表 1】 NO.205) (ファミリーなし)	6
Y	WO 2013/008361 A1(パナソニック株式会社)2013.01.17 【0047】 , 【図 11】 (ファミリーなし)	7
A	JP 2010-103335 A(セイコーエプソン株式会社)2010.05.06 【請求項 1】 , 【請求項 6】 , 【0025】 , 【0056】 ~ 【0059】 , 【0072】 , 【図 17】 (ファミリーなし)	1 - 9