

(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 7 月 3 日(03.07.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/104147 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 33/50 (2010.01) *C09K 11/66* (2006.01)
C09K 11/61 (2006.01) *C09K 11/67* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/084777
- (22) 国際出願日: 2013 年 12 月 26 日(26.12.2013)
- (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 2012-287314 2012 年 12 月 28 日(28.12.2012) JP
- (71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 津森 俊宏 (TSUMORI Toshihiro); 〒9158515 福井県越前市北府二丁目 1 番 5 号 信越化学工業株式会社 磁性材料研究所内 Fukui (JP). 金吉 正実 (KANEYOSHI Masami); 〒9158515 福井県越前市北府二丁目 1 番 5 号 信越化学工業株式会社 磁性材料研究所内 Fukui (JP). 石井 政利 (ISHII Masatoshi); 〒9158515 福井県越前市北府二丁目 1 番 5 号 信越化学工業株式会社 磁性材料研究所内 Fukui (JP). 美濃輪 武久 (MINOWA Takehisa); 〒9158515 福井県越前市北府

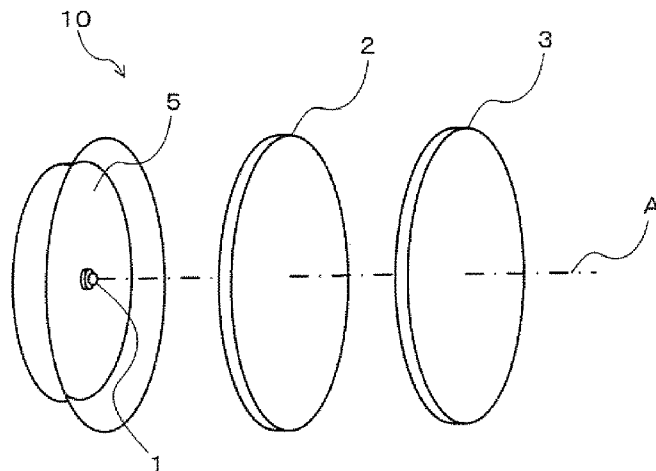
二丁目 1 番 5 号 信越化学工業株式会社 磁性材料研究所内 Fukui (JP).

- (74) 代理人: 小島 隆司, 外 (KOJIMA Takashi et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目 1 6 番 1 2 号 銀座大塚ビル 2 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), ユーロパ (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).

[続葉有]

(54) Title: WAVELENGTH CONVERSION MEMBER AND LIGHT-EMITTING DEVICE

(54) 発明の名称: 波長変換部材及び発光装置



(57) Abstract: Disclosed is a wavelength conversion member which is a resin-molded article made of at least one type of thermo-plastic resin selected from the group consisting of polyolefins, polystyrene, styrene copolymers, fluorocarbon resins, acrylic resins, nylons, polyester resins, polycarbonate resins, vinyl chloride resins, and polyether resins, the thermoplastic resin(s) containing less than or equal to 30 mass% of a complex fluoride fluorophore represented by $A_2(M_{1-x}Mn_x)F_6$ (in the formula: M is at least one type of tetravalent element selected from Si, Ti, Zr, Hf, Ge, and Sn; A is at least one type of alkali metal selected from Li, Na, K, Rb, and Cs and including at least Na and/or K; and x is from 0.001 to 0.3) and having a particle diameter D50, which is the median diameter at a cumulative volume of 50% in particle size distribution, of from 2 μ m to 200 μ m inclusive, the complex fluoride fluorophore being dispersed in the thermoplastic resin(s).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/104147 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

$A_2(M_{1-x}Mn_x)F_6$ (式中、MはSi、Ti、Zr、Hf、Ge及びSnから選ばれる1種又は2種以上の4価元素、AはLi、Na、K、Rb及びCsから選ばれ、かつ少なくともNa及び／又はKを含む1種又は2種以上のアルカリ金属であり、xは0.001~0.3である。)で表され、粒度分布における体積累計50%の粒径D50が2 μm以上200 μm以下である複フッ化物蛍光体が30質量%以下の含有量で分散された、ポリオレフィン、ポリスチレン、スチレン共重合体、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ナイロン、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂及びポリエーテル樹脂の群から選ばれる1種又は2種以上の熱可塑性樹脂からなる樹脂成型体である波長変換部材。

明 細 書

発明の名称：波長変換部材及び発光装置

技術分野

[0001] 本発明は、青色発光ダイオード（ＬＥＤ）を用いた一般照明、バックライト光源、ヘッドライト光源等の発光装置の照明光の色度を改善するために用いられる波長変換部材及び該波長変換部材を用いた発光装置に関するものである。

背景技術

[0002] 発光ダイオードは、現在利用可能な光源の中で最も効率的な光源の一つである。このうち、白色発光ダイオードは、白熱電球、蛍光灯、ＣＣＦＬ（Cold Cathode Fluorescent Lamp）バックライト、ハロゲンランプなどに代わる次世代光源として急激に市場を拡大している。白色ＬＥＤ（Light Emitting Diode）を実現する構成の一つとして、青色発光ダイオード（青色ＬＥＤ）と、青色光励起によって、より長波長、例えば黄色や緑色に発光する蛍光体との組合せによる白色ＬＥＤ（ＬＥＤ照明）が実用化されている。

[0003] この白色ＬＥＤの構造としては、青色ＬＥＤ上又はそのごく近傍に樹脂やガラスなどに混合した状態で蛍光体を配置し、青色光の一部又は全部を、この事実上青色ＬＥＤと一体化したこれらの蛍光体層で波長変換して擬似白色光を得る、いわば白色ＬＥＤ素子と呼ぶべき方式が主流である。また、その蛍光体を青色ＬＥＤから数ｍｍ～数十ｍｍ離れたところに配置して青色光の一部又は全部を該蛍光体で波長変換する方式が採られている発光装置もある。

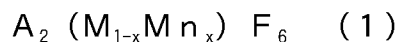
[0004] 特に、ＬＥＤから発する熱によって蛍光体の特性が低下しやすい場合、ＬＥＤからの距離が遠いことは発光装置としての効率の向上や色調の変動を抑えるのに有効である。このようにして蛍光体を含む波長変換部材をＬＥＤ光源から離間して配置した部材をリモートフォスファア、このような発光方式

を「リモートフォスファー方式」と呼んでいる。このようなリモートフォスファー方式の発光方式では、照明として用いた場合の全体の色むらが改善されるなどの利点があり、近年急速に検討がなされている。

[0005] このようリモートフォスファー方式の発光装置においては、例えば青色LEDの前面にリモートフォスファーとして黄色発光蛍光体粒子や緑色蛍光体粒子、更には赤色蛍光体粒子を分散した樹脂又はガラスよりなる波長変換部材を配置することで、白色光を得る発光装置としているものが一般的である。リモートフォスファーとして使用される蛍光体としては $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ 、 $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$ 、 $(Y, Gd)_3Al_5O_{12}:Ce$ 、 $Tb_3Al_5O_{12}:Ce$ 、 $(Sr, Ca, Ba)_2SiO_4:Eu$ 、 $\beta-SiAlON:Eu$ 等の他、照明装置の演色性向上のため赤色蛍光体として $CaAlSiN_3:Eu^{2+}$ 、 $Sr-CaAlSiN_3:Eu^{2+}$ などが使用されることもある。

[0006] しかしながら、上記のようなLED照明装置に適した蛍光体のうち、緑色発光もしくは黄色発光の蛍光体の例は多いが、赤色発光する蛍光体としては、 $CASN$ 、 $S-CASN$ と呼ばれる窒化物蛍光体や、 $\alpha-SiAlON$ 蛍光体と呼ばれる酸窒化物蛍光体など、あまり多く知られていない。また、これらの赤色発光する蛍光体は、通常高温、高圧下での合成が必要なため、大量に合成するには高温、高圧に耐える特殊な設備を必要とする。

[0007] 我々は、過去に下記式(1)



(式中、MはSi、Ti、Zr、Hf、Ge及びSnから選ばれる1種又は2種以上の4価元素、AはLi、Na、K、Rb及びCsから選ばれ、かつ少なくともNa及び／又はKを含む1種又は2種以上のアルカリ金属であり、xは0.001～0.3である。)で表されるLED用蛍光体として有望な赤色蛍光体の合成方法について検討を行ってきた(特開2012-224536号公報(特許文献1))。我々の開発した合成方法によれば、上記蛍光体の合成は、100℃以下の低温、常圧での合成ができ、粒径、量子効

率の良好な蛍光体を得られるが、この蛍光体は高温下での耐久性に課題があった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2012-224536号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

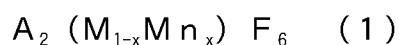
[0009] 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、LEDに好適な赤色蛍光体を用いた波長変換部材及び該波長変換部材を用いた発光装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、新たな波長変換部材として、熱可塑性樹脂に蛍光体を混合した樹脂蛍光板に着目し、混合方法、混合量、蛍光板の厚み及びLED装置における配置について検討を行った。また、その際に、LED装置の色再現性を向上させるべく、擬似白色LED装置において黄色蛍光体の発光特性を補完しうる赤色蛍光体として、マンガン賦活複フッ化物蛍光体について検討を行った。そして、本発明者らは、鋭意検討を行った結果、マンガン賦活複フッ化物からなる赤色蛍光体を特定の熱可塑性樹脂に分散させた樹脂成型体の波長変換部材により耐湿性が改善できること、また、LED光源の光軸上に、この波長変換部材を配すること、例えば、黄色系又は緑色系の波長変換部材とは別に独立して、マンガン賦活複フッ化物からなる赤色蛍光体を、特定の熱可塑性樹脂に分散させた樹脂成型体の波長変換部材を、黄色系又は緑色系の波長変換部材の前又は後ろに配することで、LED装置の色再現性を改善できることを見出し、本発明を成すに至った。

[0011] 従って、本発明は、下記の波長変換部材及び発光装置を提供する。

〔1〕 下記式(1)



(式中、MはSi、Ti、Zr、Hf、Ge及びSnから選ばれる1種又は2種以上の4価元素、AはLi、Na、K、Rb及びCsから選ばれ、かつ少なくともNa及び／又はKを含む1種又は2種以上のアルカリ金属であり、 x は0.001～0.3である。)

で表され、粒度分布における体積累計50%の粒径 D_{50} が $2\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下である複フッ化物蛍光体が30質量%以下の含有量で分散された、ポリオレフィン、ポリスチレン、スチレン共重合体、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ナイロン、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂及びポリエーテル樹脂の群から選ばれる1種又は2種以上の熱可塑性樹脂からなる樹脂成型体であることを特徴とする波長変換部材。

〔2〕 上記複フッ化物蛍光体が、 $\text{K}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{F}_6$ (x は上記と同じ)で表されるマンガン賦活ケイフッ化カリウムである〔1〕記載の波長変換部材。

〔3〕 上記熱可塑性樹脂が、ポリプロピレン及び／又はポリスチレンを含む〔1〕又は〔2〕記載の波長変換部材。

〔4〕 上記熱可塑性樹脂が、ポリプロピレン及び／又はポリスチレンを40質量%以上含む〔1〕又は〔2〕記載の波長変換部材。

〔5〕 波長 $420\sim 490\text{nm}$ の青色光成分を含む光を出射する青色LED光源又は擬似白色LED光源と、該LED光源の光軸上に配置される〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の波長変換部材とを備えることを特徴とする発光装置。

〔6〕 青色光を出射するLED光源と、該LED光源の光軸上に配置される〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の波長変換部材と、上記青色光を吸収して上記複フッ化物蛍光体とは波長の異なる光を発する蛍光体を含む他の波長変換部材とを備えることを特徴とする発光装置。

発明の効果

[0012] 本発明の波長変換部材によれば、所定量のマンガン賦活複フッ化物粒子を熱可塑性樹脂に均一に練り込んで成型した新規な波長変換部材を提供するこ

とができる。また、本発明の波長変換部材を発光装置（照明装置）に用いることで、波長600～660nmの領域にMn⁴⁺に起因するシャープな発光ピークを付与することができるため、LED照明の演色性能を大きく向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明に係る発光装置の第1の実施形態の構成を示す概略斜視図である。

[図2]図1の発光装置における光の波長変換の様子を示す断面概略図である。

[図3]本発明に係る発光装置の第2の実施形態の構成を示す概略斜視図である。

[図4]実施例2の評価用擬似白色LED発光装置の構成を示す断面概略図である。

[図5]実施例3-2の発光装置の発光スペクトルを示す図である。

[図6]比較例3の発光装置の発光スペクトルを示す図である。

[図7]実施例3-2と比較例3の波長変換部材の発光の状態の斜視像である。

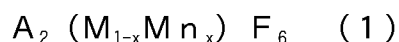
発明を実施するための形態

[0014] [波長変換部材]

以下に、本発明に係る波長変換部材について説明する。

本発明に係る波長変換部材は、所定の複フッ化物蛍光体が30質量%以下の含有量で分散された、ポリオレフィン、ポリスチレン、スチレン共重合体、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ナイロン、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂及びポリエーテル樹脂の群から選ばれる1種又は2種以上の熱可塑性樹脂の樹脂成型体である。

[0015] ここで、本発明に用いる複フッ化物蛍光体は、下記式(1)



(式中、MはSi、Ti、Zr、Hf、Ge及びSnから選ばれる1種又は2種以上の4価元素、AはLi、Na、K、Rb及びCsから選ばれ、かつ少なくともNa及び／又はKを含む1種又は2種以上のアルカリ金属であり

、 x は0.001～0.3、好ましくは0.001～0.1である。)

で表される赤色蛍光体である。

[0016] この蛍光体は、 A_2MF_6 で表される複フッ化物の構成元素の一部がマンガンで置換された構造を有するマンガン賦活複フッ化物蛍光体である。このマンガン賦活複フッ化物蛍光体において、賦活元素のマンガンは、特に限定されるものではないが、 A_2MF_6 で表される4価元素のサイトにマンガンが置換したもの、即ち、4価のマンガン(Mn^{4+})として置換したものが好適である。この場合、 $A_2MF_6:Mn^{4+}$ と表記してもよい。本発明においては、このうち、複フッ化物蛍光体が、 $K_2(Si_{1-x}Mn_x)F_6$ (x は上記と同じ)で表されるマンガン賦活ケイフッ化カリウムであることが特に好ましい。

[0017] このようなマンガン賦活複フッ化物蛍光体は、波長420～490nm、好ましくは波長440～470nmの青色光により励起されて、波長600～660nmの範囲内に発光ピーク、あるいは最大発光ピークを有する赤色光を発する。

[0018] なお、上記式(1)で表される複フッ化物蛍光体は、従来公知の方法で製造したものでよく、例えば、金属フッ化物原料をフッ化水素酸に溶解又は分散させ、加熱して蒸発乾固させて得たものを用いるとよい。

[0019] また、マンガン賦活複フッ化物蛍光体の粒径としては、粒度分布における体積累計50%の粒径D50が2 μm 以上200 μm 以下であり、好ましくは10 μm 以上60 μm 以下である。D50値が2 μm 未満の場合は、蛍光体としての発光効率が低下してしまう。一方、蛍光体粒子が大きい場合は、発光に本質的に問題はないが、熱可塑性樹脂との混合時に、蛍光体の分布が不均一になりやすいなどの欠点が生じやすくなるため、D50で200 μm 以下であるものが使いやすいという利点がある。

なお、本発明における粒径の測定方法は、例えば、空気中に対象粉末を噴霧、あるいは分散浮遊させた状態でレーザー光を照射して、その回折パターンから粒径を求める乾式レーザー回折散乱法が、湿度の影響を受けず、なお且つ粒度分布の評価までできるため好ましい。

[0020] 本発明の波長変換部材におけるマンガニ賦活複フッ化物蛍光体の含有量は変換部材の厚み及び目的とする色再現性の状態により異なるものの、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは2質量%以上、更に好ましくは3質量%以上、特に好ましくは5質量%以上で、30質量%以下、好ましくは15質量%以下、より好ましくは12質量%以下、更に好ましくは10質量%以下の範囲である。

蛍光体含有量が30質量%超となると、練り込みの際の蛍光粉体と成型機の練り込みスクリーとの摩擦及び摩擦が増大し、その結果、樹脂封止蛍光材（波長変換部材）における変色が生じてしまう。また、過度に高い含有量とすると、封止樹脂内で蛍光粉体が部分的に凝集して、樹脂封止蛍光材における発光分布が不均一なものとなる。一方、2質量%未満では、赤色光の発光量が少なく、演色性改善効果が低くなってしまう場合があるが、2質量%未満の含有量で全く使えないわけではない。より高い演色性改善効果を得るためには、2質量%以上であることが望ましい。

[0021] 本発明で用いる蛍光体を封止する樹脂の検討に当り、本発明者らはアルカリへの化学的耐性が高く、防湿性にも優れている熱可塑性樹脂に着目し、成型温度、（実用環境における）光透過性、耐湿性、耐熱性について鋭意検討を行った。

[0022] 種々の熱可塑性樹脂材料を用いて樹脂封止蛍光材である波長変換部材を試作し、マンガニ賦活複フッ化物蛍光体の混合の可否、光学特性、耐湿性について検討を行った。その結果、熱可塑性樹脂として、ポリオレフィン、ポリスチレン又はスチレン共重合体、特に、ポリプロピレン及び／又はポリスチレン、とりわけ、ポリプロピレンを用いた場合、蛍光体との混合が可能であり、樹脂及び蛍光体の分解、劣化が少ないという知見を得た。更に、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ナイロン（ポリアミド樹脂）、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリエーテル樹脂についても検討を行ない、波長変換部材として使用可能であることを確認した。

[0023] 従って、本発明で用いる光透過性の熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン

、ポリプロピレン等のポリオレフィン、汎用ポリスチレン（GPPS）等のポリスチレン、及びスチレン・マレイン酸共重合体、スチレン・メタクリル酸メチル共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（ABS）等のスチレン共重合体が挙げられ、他に、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ナイロン、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリエーテル樹脂も挙げられ、これらの中から選ばれる１種又は２種以上を用いる。

[0024] なお、本発明で用いる熱可塑性樹脂は、ポリプロピレン及び／又はポリスチレン、特にポリプロピレンを４０質量％以上含む熱可塑性樹脂であることが好ましい。また、ポリプロピレンとしては、ホモポリマー、ブロックコポリマー及びランダムコポリマーのいずれでもよいが、コポリマーは、エチレンとのコポリマーが好ましい。特に、エチレン単位を共重合体中に２質量％以上６質量％以下の少量含有するランダムコポリマータイプのものが好ましく、JIS K 7210で規定されるメルトフローレート（MFR）が５～３０ｇ／１０min程度の射出成型可能なものがより好ましい。

[0025] なお、成型方法は、特に限定しないが、短い時間で成型可能な、射出成型が、より好ましい。

[0026] 本発明の波長変換部材では、従来の熱可塑性プラスチック材と同様に、酸化防止剤、光安定化剤、紫外線吸収剤をはじめとした安定化剤並びに成型滑剤を助剤として、０．１～０．３質量％の範囲で配合することができる。また、特に、ポリプロピレンを用いた場合において長期間の使用による強度の低下が問題となるときには、最大０．３質量％を目安に重金属不活性化剤を添加してもよい。

[0027] このほか、マンガンを賦活複フッ化物蛍光体の含有量（練り込み濃度）が低い場合、あるいはヘイズを増加させ、当該部材を透過する光の拡散性を向上する助剤として、光拡散剤を混合することもできる。光拡散剤としては、タルク、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、ケイ酸アルミニウム、酸化イットリウム等の無機セラミックス粉体が挙げられ、なかでも、透明度が高く、透過

光の損失が小さい、酸化アルミニウム粉又は酸化ケイ素粉が好ましい。また、光拡散剤の粒径D50値は0.1 μm 以上20 μm 以下が好ましい。粒径D50値が0.1 μm 未満もしくは20 μm を超える場合は、光拡散剤としての効力が低くなることがある。また、光拡散剤の配合量は、好ましくは0.05～5質量%、より好ましくは0.05～1.5質量%、更に好ましくは0.1～0.5質量%である。配合量0.05質量%未満では光拡散効果が十分でない場合があり、5質量%超では波長変換部材の光透過性が低下するおそれがある。

[0028] 本発明の波長変換部材の通常の成型工程としては、上記熱可塑性樹脂、マンガンを賦活複フッ化物蛍光体、その他助剤等を原料とし、混合機にて混合し、用途に応じた任意の形状に熱成型する。例えば、混合時にそのまま発光装置の波長変換部材に適した目的の形状に成型してもよいし、一旦ペレット状に成型しておき、必要なときにこのペレット状のものから目的の形状の波長変換部材に成型してもよい。

[0029] 波長変換部材の平均厚さは、要求される波長変換性能（入射する青色励起光の光量に対して吸収して発光する赤色波長領域の光の量や青色励起光の透過率等）に対応して、マンガンを賦活複フッ化物蛍光体の含有量との関係から決定され、例えば0.5～5 mmが好ましい。

[0030] このようにして得られた波長変換部材は、マンガンを賦活複フッ化物蛍光体が所定の熱可塑性樹脂で封止された樹脂成型体となり、耐湿性が著しく改善されたものとなる。また、該波長変換部材は光学的に波長420～490 nmの青色光励起により、波長約600～660 nmの赤色波長領域の蛍光を発することから、所定のマンガンを賦活複フッ化物を含む本発明の波長変換部材を発光装置に適用することで、その発光スペクトルに赤色波長成分を容易に付加することができ、発光装置の演色性、特に平均演色評価数 R_a 及び特殊演色評価数 ΔR_9 の向上が期待できる。更に、本発明の波長変換部材では、上記マンガンを賦活複フッ化物蛍光体は、波長420～490 nmの青色光に対する吸収係数が比較的小さいため、波長変換部材の内部まで青色光が入

射しやすい特性をもっている。そのため、波長変換部材のうち、青色光が入射した部分だけが発光するのではなく、波長変換部材全体が発光し、即ち、その波長変換部材の形状、大きさに応じて広範囲での発光源となり、特に、面発光の発光装置において好適なものとなる。

[0031] [発光装置]

次に、本発明に係る発光装置について説明する。

図1は、本発明に係る発光装置の第1の実施形態における構成を示す斜視図である。

本発明に係る発光装置10は、図1に示すように、青色光を出射するLED光源1、該LED光源1の光軸A上に配置される、上述した本発明の複フッ化物蛍光体を含む波長変換部材（赤色系波長変換部材）3、及び青色光を吸収して本発明の複フッ化物蛍光体とは波長の異なる光を発する蛍光体を含む他の波長変換部材（例えば、黄色系波長変換部材、緑色系波長変換部材など）2を備える。

[0032] ここで、LED光源1は、発光装置10に配置される全ての波長変換部材2、3に含まれる蛍光体を励起することが可能な発光光を含む必要があり、青色光、例えば、発光波長420～490nm程度の青色光、又は該青色光成分を含む光を出射するものが好ましい。また、LED光源1は、LED照明用として、複数のLEDチップからなるものが好ましい。

[0033] 発光装置10の出射光の色度は、波長変換部材2、3それぞれの厚み、蛍光体含有量、LED光源1の光軸上の配置等によって調整することができる。

ここでは、図1に示すように、LED光源1の光軸上に、LED光源1側から他の波長変換部材2、本発明の波長変換部材3の順で配置されている構成であって、演色性の高い白色光を得る一形態について説明する。

[0034] 他の波長変換部材2は、黄色蛍光体又は緑色蛍光体が分散された樹脂成型体であり、例えば、 $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$ 、 $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12} : Ce^{3+}$ 、 $(Y, Gd)_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$ 、 $Tb_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$ 、 $(Sr, C$

$\alpha, \text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ 等の蛍光体を熱可塑性樹脂に練り込んだ黄色もしくは緑色系波長変換部材であることが好ましい。

[0035] 他の波長変換部材2における蛍光体の含有量は、入射する青色光の光量、黄色波長領域の光の発光量、青色光の透過率等を考慮して決定され、例えば、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 蛍光体を練り込んだ厚み2mmの板材の場合、練り込み濃度は、0.2～5質量%が好ましく、1～4質量%がより好ましい。

[0036] 波長変換部材3は、上述した本発明の波長変換部材であり、LED光源1及び波長変換部材2からの光が入射し、発光装置として効率的に光を出射する形状を有している。これらの波長変換部材2, 3は発光装置10において独立して単独で扱える自立した部材であることが好ましい。波長変換部材2, 3の形状は、図1に示す円盤形状に限定されず、白熱電球のような曲面、その他の形状でもよい。

[0037] また、波長変換部材3は波長420～490nmの励起光透過率が、20%以上90%以下が好ましく、30%以上70%以下がより好ましい。励起光透過率が20%未満では発光装置から出る青色光が不足し、その色合いのバランスが悪くなるおそれがあり、90%超では赤色光が不足し、演色性向上の効果が期待できないおそれがある。

[0038] また、波長変換部材3とLED光源1との間隔は2～100mmとすることが好ましく、5～10mmとすることがより好ましい。上記範囲を超える場合でも使用可能であるが、上記間隔が2mm未満ではLED光源1からの熱影響を受けて波長変換部材が劣化するおそれがあり、100mm超では波長変換部材が大きくなりすぎる場合がある。

[0039] 上記構成の発光装置10では、図2に示すように、LED光源1から青色光Lbが出射されると、まず青色光Lbが他の波長変換部材2に入射し、青色光Lbの一部が波長変換部材2に含まれる蛍光体に吸収され、黄色波長領域（又は緑色波長領域）を含む光（ここでは黄色光と称する）Lyに変換され、波長変換部材2を透過した残りの青色光Lbと共に出射される。次いで、黄色光Lyと残りの青色光Lbが波長変換部材3に入射し、残りの青色光

L bの一部が波長変換部材3に含まれる赤色蛍光体に吸収され、赤色波長領域を含む光（ここでは赤色光と称する）L rに変換され、波長変換部材3を透過した黄色光L y及び更に残部の青色光L bと共に出射される。その結果、青色光L b、黄色光L y、赤色光L rが所定の比率で出射されることになり、演色性の高い白色光L wが得られる。

なお、図2に示すように、LED光源1から出射された青色光L bの一部が、他の波長変換部材2や波長変換部材3で反射される場合は、LED光源1側に反射板5を設けて、青色光を反射光L b'として再び他の波長変換部材2及び波長変換部材3側に戻せば、反射光L b'からも黄色光L y'及び赤色光L r'が得られ、これらも白色光L wの発光に寄与させることができる。

[0040] 本発明の発光装置10によれば、波長変換部材2, 3中の双方の蛍光体を、同じLED光源1からの励起光が順次励起する構成となっていることから、複数の白色LED光源に基づいた発光装置におけるようなLEDの出力のばらつきによる発光色の違いは生じず、色度が安定し、かつ均一な発光が得られる。また、本発明の発光装置10によれば、該発光装置10の組み立ての最終段階で、目的の色度の発光に対応させて、それぞれにおいて蛍光体含有量を調整した波長変換部材2, 3を組み付ければよく、簡単な調整で自由度の高い発光調色が可能となる。なお、本発明の波長変換部材3は、黄色波長領域（又は緑色波長領域）の光の大部分を透過するため、発光装置10の調光が容易である。更に、波長変換部材2, 3がLED光源（発光チップ）1と空間的に独立しているため、波長変換部材2, 3は高温になりにくく、含有される蛍光体の特性が安定し、長寿命となる。

[0041] また、LED光源1の光軸上における波長変換部材2, 3の配置順を入れ替えて、LED光源1側から本発明の波長変換部材3、他の波長変換部材2の順で配置してもよい。

[0042] 図3は、本発明に係る発光装置の第2の実施形態における構成を示す斜視図である。

本発明に係る発光装置 20 は、図 3 に示すように、青色波長成分を含む擬似白色光を出射する LED 光源 1 A と、該 LED 光源 1 A の光軸 A 上に配置される、上述した本発明の波長変換部材 3 とを備える。

[0043] ここで、LED 光源 1 A は、例えば、波長 420～490 nm、好ましくは波長 440～470 nm の青色光を発光する青色 LED 表面に黄色蛍光体や緑色蛍光体を含む樹脂塗料を塗布した擬似白色光を出射する光源である。

[0044] 波長変換部材 3 及び反射板 5 は、第 1 の実施形態のものと同一である。

[0045] 上記構成の発光装置 20 において、LED 光源 1 A から擬似白色光が出射されると、擬似白色光が波長変換部材 3 に入射し、擬似白色光における青色光の一部が波長変換部材 3 に含まれる赤色蛍光体によって赤色光に変換される。その結果、演色性の高い白色光が得られる。

[0046] 本発明の発光装置 20 によれば、LED 光源 1 A からの擬似白色光の一部が励起光として波長変換部材 3 中の蛍光体を励起する構成となっていることから、複数の LED 光源に基づいた発光装置におけるような LED の出力のばらつきによる発光色の違いは生じず、色度が安定し、かつ均一な発光が得られる。また、本発明の発光装置 20 によれば、赤色波長用の波長変換部材 3 が LED 光源 1 A の波長変換部とは別に独立しているので、該発光装置 20 の組み立ての最終段階で、目的の色度の発光に対応させて、所定の蛍光体含有量とした波長変換部材 3 を組み付ければよく、簡単な調整で自由度の高い発光調色が可能となる。更に、波長変換部材 3 が LED 光源（発光チップ）1 A と空間的に独立し、離れているため、該波長変換部材 3 が高温になりにくく、含有される蛍光体の特性が安定し、長寿命となる。

[0047] 本発明の発光装置に関し、本発明の主旨を変えない範囲で、各構成の形態の変更が可能であり、上記で説明した実施形態に限定されるものではない。例えば、図 3 に示す LED 光源 1 A が青色 LED の場合は、青色 LED から青色光が出射されると、青色光が波長変換部材 3 に入射し、青色光の一部が波長変換部材 3 に含まれる赤色蛍光体によって赤色光に変換され、青色光と赤色光とが混合した光が発光される。

[0048] 本発明の発光装置は、青色LED光源から気体層又は真空層を介して、離れた場所に波長変換部材を配設したリモートフォスファー方式の発光装置として好適である。リモートフォスファーは、面発光で放射角が大きいなど、一般的なLED発光装置とは異なる配光特性を有しており、広範囲を照らしたい照明器具などに特に好適である。

実施例

[0049] 以下に、実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

[0050] [実施例1、比較例1]

透明ポリプロピレンペレットを90℃で3時間乾燥させた後に、添加剤として、ステアリル-β-(3, 5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)フォスファイト、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、ステアリン酸カルシウムを、各々0.1質量%、0.1質量%、0.3質量%、0.1質量%、0.05質量%となるように添加し、攪拌混合した。

この添加剤混合ポリプロピレンペレット4.5kgに、二軸押出機を用いて、粒径D50値17.6μmの $K_2(Si_{0.97}Mn_{0.03})F_6$ 蛍光体0.5kgを混合し、 $K_2(Si_{0.97}Mn_{0.03})F_6$ を10質量%含有するポリプロピレンペレットを得た。更に、同様の工程で $K_2(Si_{0.97}Mn_{0.03})F_6$ 含有量を1~33質量%とした $K_2(Si_{0.97}Mn_{0.03})F_6$ 含有ポリプロピレンペレットを得た。

次に、得られた $K_2(Si_{0.97}Mn_{0.03})F_6$ 含有ポリプロピレンペレットを用いて、20t横型射出成型機により、厚み2mm、直径20mmの板状の部材に成型した。

得られた板状の波長変換部材について、量子効率測定システムQE1100(大塚電子(株)製)で、励起光の透過率及び励起光を波長変換して得ら

れた赤色発光の外部量子効率の評価を行った。更に、青色光を照射しての発光ムラの有無を裏側から目視で観察した。以上の評価結果を表 1 に示す。

実施例 1-1～実施例 1-4 においては、実施例 1-1 では蛍光体の含有率が低いため、ほとんどの光が透過して、波長変換部材としての発光はごくわずかではあったものの、赤色蛍光体の含有量が増えるに従って、励起光の透過率が減少し、赤色発光が強くなった。また、青色光を照射しての発光ムラの有無を裏側から目視で観察したが、発光ムラは認められなかった。

比較例 1 では強い赤色発光が認められたが、その発光には明部と暗部の発光ムラが認められた。

[0051] [表1]

	赤色蛍光体 含有量(質量%)	励起光 透過率(%)	赤色発光の 外部量子効率	発光ムラ (目視)
実施例1-1	1	98.7	—	無
実施例1-2	3	63.1	0.295	無
実施例1-3	5	55.4	0.366	無
実施例1-4	10	35.8	0.520	無
比較例1	33	5.4	0.710	有

[0052] [実施例 2、比較例 2]

実施例 1 と同様の方法で、赤色蛍光体含有量が 5 質量%、10 質量%の板状の波長変換部材を作製した。また、YAG:Ce³⁺蛍光体を 5 質量%含有する同様の波長変換部材を作製し、これらを組み合わせて図 4 に示す構成の発光装置を作製した。なお、図 4 中、11 は青色 LED 光源、12 は黄色系波長変換部材、13 は赤色系波長変換部材、16 はパッケージである。励起光としては 450nm 光を発する Cree 社製 2W 型青色 LED チップを用いた青色光源を使用した。各々の発光装置の波長変換部材の組み合わせは表 2 に示した。各々の発光装置についての色温度、平均演色評価数 Ra、特殊演色評価数 ΔR9 を分光放射照度計 CL-500A (コニカミノルタオプティクス (株) 製) を用いて測定した。また、比較用に上記赤色系波長変換部材を用いない発光装置も試作し評価した。結果を表 2 にまとめた。波長変換部

材に含有する蛍光体の量及び厚みを調整することにより発光装置の色温度を変化させることができ、また、赤色系波長変換部材を用いることにより平均演色評価数 R_a 及び特殊演色評価数 ΔR_9 が向上することがわかる。

[0053] [表2]

	黄色系 波長変換部材		赤色系 波長変換部材		色温度 (K)	平均演色 評価数 R_a	特殊演色 評価数 ΔR_9
	YAG蛍光体 含有量	厚さ	蛍光体 含有量	厚さ			
実施例2-1	5質量%	1mm	5質量%	2mm	4742	98	98
実施例2-2	5質量%	1mm	10質量%	2mm	3208	92	90
比較例2-1	10質量%	1mm	なし	—	4263	66	-53
比較例2-2	5質量%	2mm	なし	—	4850	68	-68

[0054] [実施例3、比較例3]

以下の条件で発光装置を作製した。

二軸押出機を用いて、透明ポリプロピレンペレットに、実施例1で用いた $K_2(Si_{0.97}Mn_{0.03})F_6$ 蛍光体の混合を行い、 $K_2(Si_{0.97}Mn_{0.03})F_6$ 蛍光体の濃度を2.5質量%、10質量%とした $K_2(Si_{0.97}Mn_{0.03})F_6$ 蛍光体含有ポリプロピレンペレットを得た。

次に、得られた $K_2(Si_{0.97}Mn_{0.03})F_6$ 含有ポリプロピレンペレットを用いて、20t横型射出成型機により成型を行い、厚み2mm、100mm角の板状の赤色系の波長変換部材を得た。

また、ポリカーボネート樹脂に、 $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ 粉体を各々2.5、3.0、4.0、5.0質量%で練り込んだペレットを作製し、これを原料として射出成型を行い、厚み2mm、100mm角の板状の黄色系の波長変換部材を得た。

得られた2種類の波長変換部材を青色LED発光装置 (GL-RB100 (Cree社製2W型青色LEDチップXT-Eロイヤルブルー6個使用)、日野電子(株)製の前面の光軸上に配置し、白色LED発光装置とした。波長変換部材の組み合わせとしては表3に示すようにLED発光装置側から第1波長変換部材、第2波長変換部材とし、黄色系波長変換部材、赤色系波長変換部材の順に配置したもの、赤色系波長変換部材、黄色系波長変換部

材の順に配置したものをそれぞれ蛍光体含有量の組み合わせを変化させて作製し、更に、黄色系波長変換部材（蛍光体含有量 4 質量%）のみを配置したのもも作製した。

分光放射照度計 CL-500A（コニカミノルタオプティクス（株）製）を用いて、これらの LED 発光装置の色温度、平均演色評価数 R_a 、特殊演色評価数 ΔR_9 を光源から 20 cm 離れた位置で測定し、その結果を表 3 に示した。

表 3 からわかるように、赤色系波長変換部材を使用した実施例 3-1～3-5 ではいずれも赤色系波長変換部材を使用していない比較例 3 に比べると特殊演色評価数 ΔR_9 が高いことがわかる。

また、実施例 3-2 の発光スペクトルを図 5 に、比較例 3 の発光スペクトルを図 6 に示した。図 5、図 6 を対比すると分かるように、本発明の波長変換部材を用いた発光装置のスペクトル（図 5）は波長 600 nm 以上に発光ピークをもつことがわかり、このことが平均演色評価数 R_a 及び特殊演色評価数 ΔR_9 が向上する理由になっていると考えられる。

[0055] [表3]

	第 1 波長変換部材（LED側）		第 2 波長変換部材（外側）		色温度 (K)	平均演色 評価数 R_a	特殊演色 評価数 ΔR_9
	蛍光体種類	蛍光体含有量 (質量%)	蛍光体種類	蛍光体含有量 (質量%)			
実施例3-1	$Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$	5	$K_2(Si_{0.97}Mn_{0.03})F_6$	10	3794	92	90
実施例3-2	$Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$	4	$K_2(Si_{0.97}Mn_{0.03})F_6$	10	5895	90	92
実施例3-3	$Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$	3	$K_2(Si_{0.97}Mn_{0.03})F_6$	10	14710	80	12
実施例3-4	$K_2(Si_{0.97}Mn_{0.03})F_6$	2.5	$Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$	4	4547	80	90
実施例3-5	$K_2(Si_{0.97}Mn_{0.03})F_6$	2.5	$Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$	2.5	5535	40	87
比較例3	$Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$	4	—	—	5435	73	-59

[0056] 以上のように、本発明の波長変換部材を用いた LED 発光装置によれば、黄色系波長変換部材のみを用いた LED 発光装置の平均演色評価数 R_a 及び特殊演色評価数 ΔR_9 を大きく改善することができる。また、LED 発光装置の組み立て後であっても、波長変換部材を交換するだけで出射光の色度、演色性を調整することが可能である。

[0057] 更に、上記ペレットを用いて、実施例 3-2 の赤色系波長変換部材と、比較例 3 の黄色系波長変換部材について、厚み 2 mm、40 mm 角の板状の波

長変換部材を作製し、青色LED（波長460nm）からの光を、波長変換部材の40mm角の面に対して垂直方向から照射し、照射面の裏側から見た波長変換部材の発光の状態を目視で確認した。発光状態の斜視像を図7に示す。図7（B）の比較例3の黄色系波長変換部材の場合は、励起光である青色光が照射された部分（図の右側部）のみが発光して輝いているのに対して、図7（A）の実施例3-2の赤色系波長変換部材の場合は、励起光である青色光が照射された部分と共に、その周縁部（図の中央部から左側部）も発光しており、波長変換部材の発光範囲が広いことがわかる。

[0058] なお、これまで本発明を、実施形態をもって説明してきたが、本発明は、これらの実施形態に限定されるものではなく、他の実施形態、追加、変更、削除など、当業者が想到することができる範囲内で変更することができ、いずれの態様においても本発明の作用効果を奏する限り、本発明の範囲に含まれるものである。

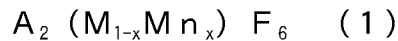
符号の説明

[0059] 1, 1A LED光源
2 他の波長変換部材
3, 13 赤色系波長変換部材
5 反射板
10, 20 発光装置
11 青色LED光源
12 黄色系波長変換部材
16 パッケージ
A 光軸
Lb 青色光
Lb' 反射光
Lr, Lr' 赤色光
Ly, Ly' 黄色光
Lw 擬似白色光

請求の範囲

[請求項1]

下記式 (1)



(式中、MはS i、T i、Z r、H f、G e及びS nから選ばれる1種又は2種以上の4価元素、AはL i、N a、K、R b及びC sから選ばれ、かつ少なくともN a及び／又はKを含む1種又は2種以上のアルカリ金属であり、xは0.001～0.3である。)

で表され、粒度分布における体積累計50%の粒径D50が2μm以上200μm以下である複フッ化物蛍光体が30質量%以下の含有量で分散された、ポリオレフィン、ポリスチレン、スチレン共重合体、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ナイロン、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂及びポリエーテル樹脂の群から選ばれる1種又は2種以上の熱可塑性樹脂からなる樹脂成型体であることを特徴とする波長変換部材。

[請求項2]

上記複フッ化物蛍光体が、 $K_2 (S i_{1-x}M_n)_x F_6$ (xは上記と同じ) で表されるマンガン賦活ケイフッ化カリウムである請求項1記載の波長変換部材。

[請求項3]

上記熱可塑性樹脂が、ポリプロピレン及び／又はポリスチレンを含む請求項1又は2記載の波長変換部材。

[請求項4]

上記熱可塑性樹脂が、ポリプロピレン及び／又はポリスチレンを40質量%以上含む請求項1又は2記載の波長変換部材。

[請求項5]

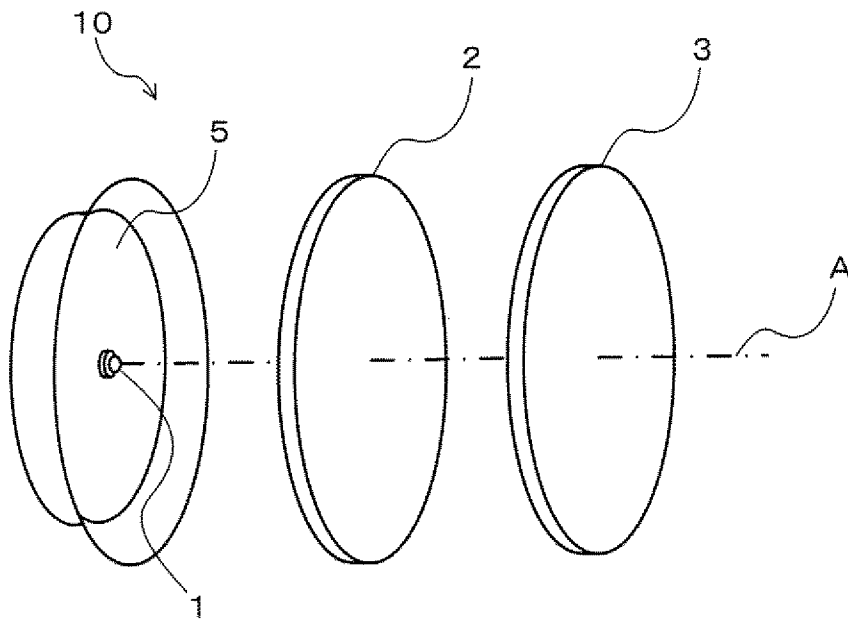
波長420～490nmの青色光成分を含む光を出射する青色LED光源又は擬似白色LED光源と、該LED光源の光軸上に配置される請求項1～4のいずれか1項記載の波長変換部材とを備えることを特徴とする発光装置。

[請求項6]

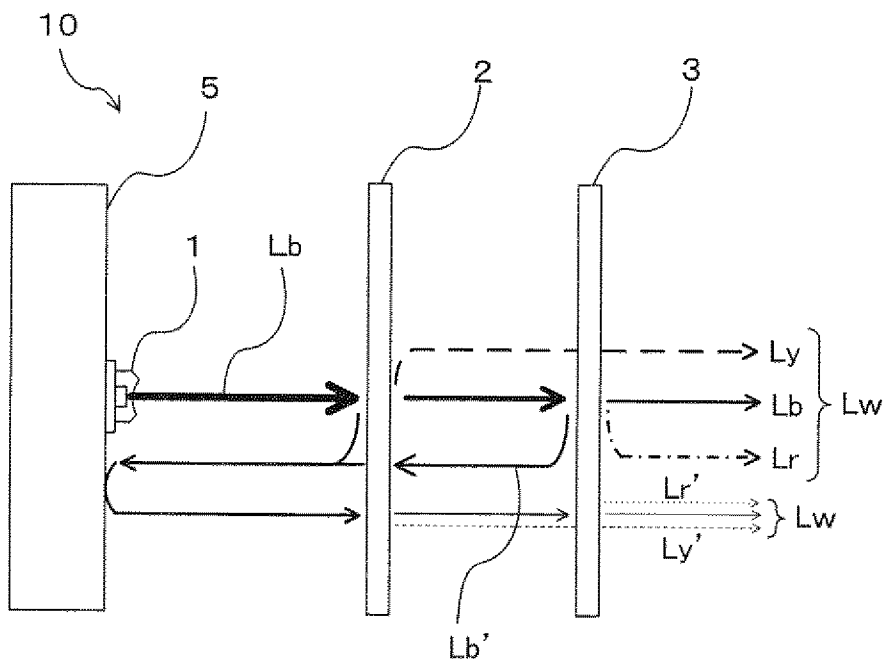
青色光を出射するLED光源と、該LED光源の光軸上に配置される請求項1～4のいずれか1項記載の波長変換部材と、上記青色光を吸収して上記複フッ化物蛍光体とは波長の異なる光を発する蛍光体を

含む他の波長変換部材とを備えることを特徴とする発光装置。

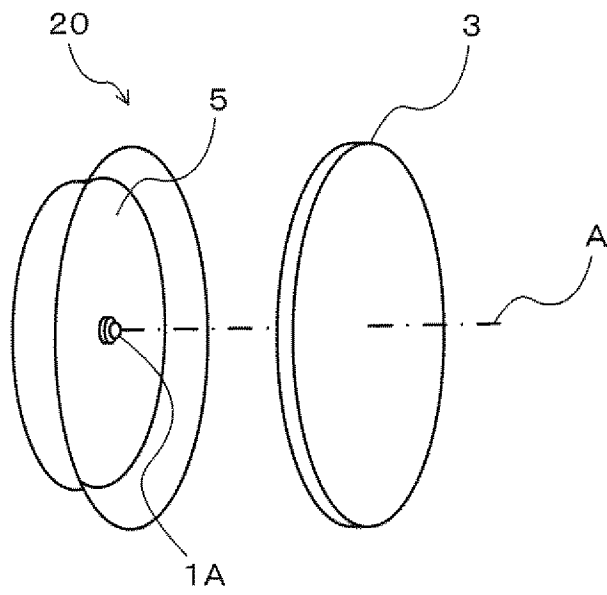
[図1]



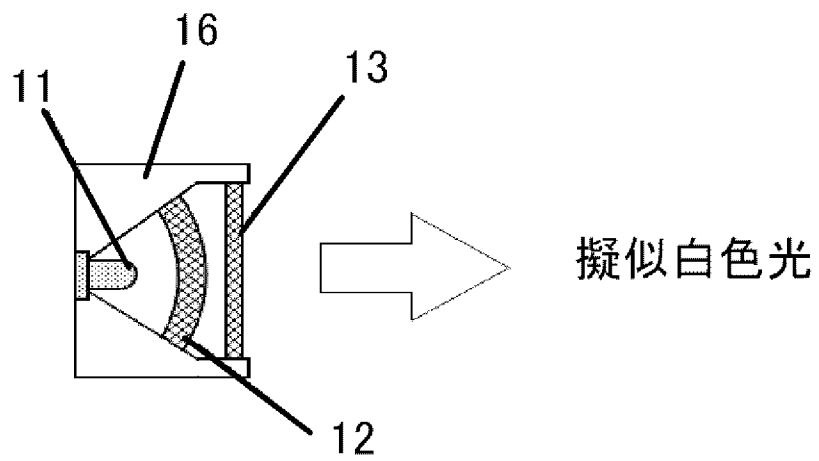
[図2]



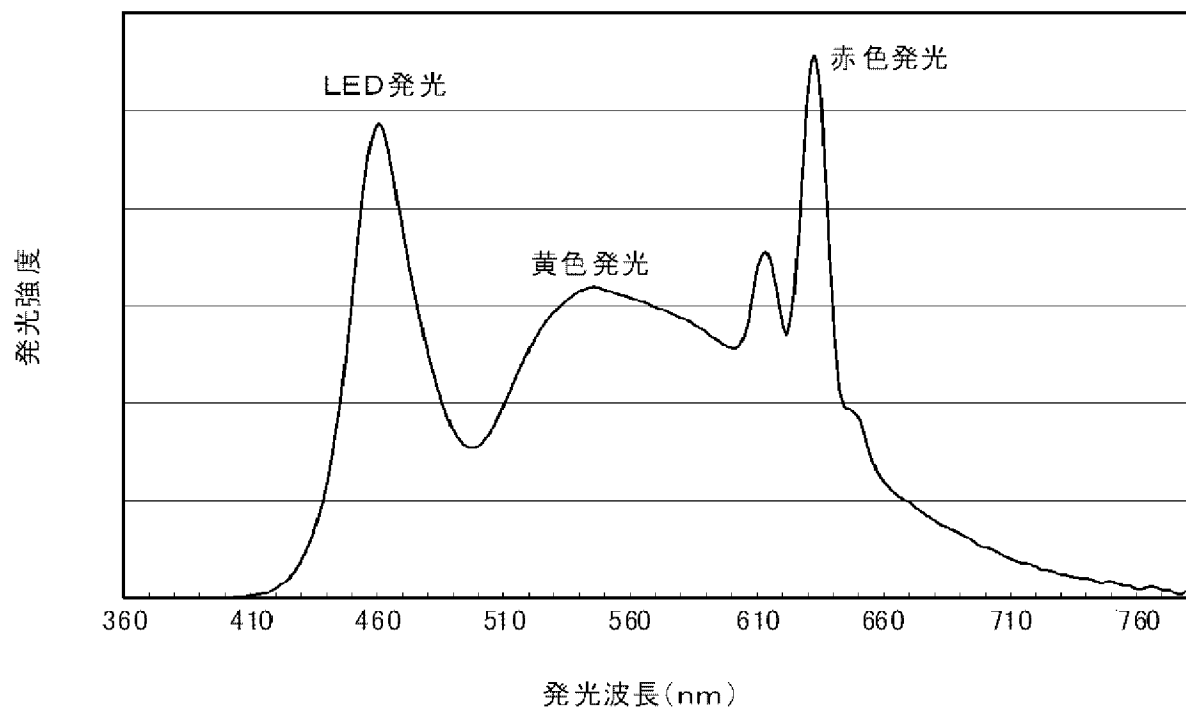
[図3]



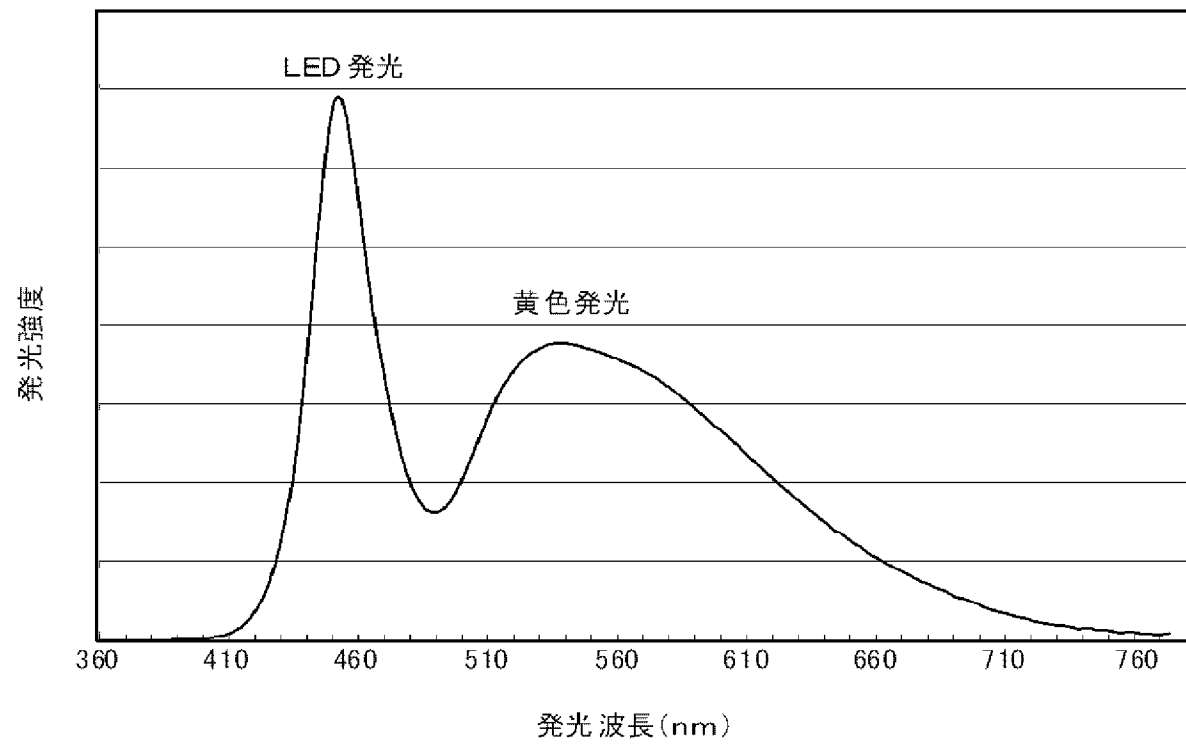
[図4]



[図5]

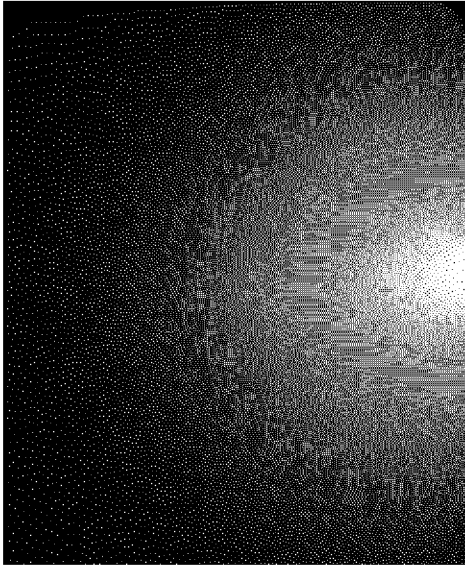


[図6]

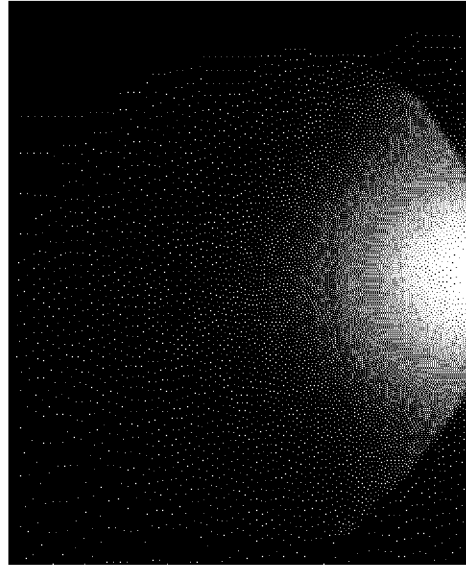


[図7]

(A)



(B)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/084777

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L33/50(2010.01)i, C09K11/61(2006.01)i, C09K11/66(2006.01)i, C09K11/67(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)

H01L33/00-33/64

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.
Y	JP 2012-104814 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 31 May 2012 (31.05.2012), entire text; all drawings (particularly, paragraphs [0023] to [0025], [0031], [0036], [0046]; fig. 2) & EP 2629341 A1 & WO 2012/050199 A1 & CN 102986044 A	1-6
Y	WO 2010/095395 A1 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 26 August 2010 (26.08.2010), entire text; all drawings (particularly, paragraphs [0009], [0014]) & TW 201035197 A	1-6

☒ 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
05 February, 2014 (05.02.14)

Date of mailing of the international search report
18 February, 2014 (18.02.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/084777

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 2010-209311 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 24 September 2010 (24.09.2010), entire text; all drawings (particularly, claim 1; paragraph [0048]) & US 2010/0142189 A1 & EP 2242119 A1 & WO 2009/099211 A1 & CN 101939857 A & KR 10-2010-0127204 A & TW 200946646 A	1-6
A	JP 2010-045328 A (Sharp Corp.), 25 February 2010 (25.02.2010), entire text; all drawings (particularly, paragraphs [0006], [0030], [0033], [0034], [0058] to [0061]) & US 2010/0013373 A1 & CN 101630714 A	1-6
A	JP 2011-029497 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 10 February 2011 (10.02.2011), entire text; all drawings (particularly, paragraphs [0039], [0048]) (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L33/50(2010.01)i, C09K11/61(2006.01)i, C09K11/66(2006.01)i, C09K11/67(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. H01L33/00-33/64

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
Y	JP 2012-104814 A（三菱化学株式会社）2012.05.31, 全文、全図（特に、[0023]-[0025], [0031], [0036], [0046]、図2） & EP 2629341 A1 & WO 2012/050199 A1 & CN 102986044 A	1-6
Y	WO 2010/095395 A1（三井金属鉱業株式会社）2010.08.26, 全文、全図（特に、[0009], [0014]） & TW 201035197 A	1-6

☒ 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 5 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 2 . 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）

佐藤 秀樹

2 K

3 1 5 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5

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
Y	JP 2010-209311 A (三菱化学株式会社) 2010. 09. 24, 全文、全図 (特に、請求項 1、[0048]) & US 2010/0142189 A1 & EP 2242119 A1 & WO 2009/099211 A1 & CN 101939857 A & KR 10-2010-0127204 A & TW 200946646 A	1-6
A	JP 2010-045328 A (シャープ株式会社) 2010. 02. 25, 全文、全図 (特に、[0006], [0030], [0033], [0034], [0058]-[0061]) & US 2010/0013373 A1 & CN 101630714 A	1-6
A	JP 2011-029497 A (三菱化学株式会社) 2011. 02. 10, 全文、全図 (特に、[0039], [0048]) (ファミリーなし)	1-6