(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 1 月 30 日(30.01.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/017501 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 33/50 (2010.01) *F21Y 101/02* (2006.01)
F21V 9/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/069945

(22) 国際出願日: 2013 年 7 月 23 日(23.07.2013)

(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 2012-167550 2012 年 7 月 27 日(27.07.2012) JP
特願 2012-204381 2012 年 9 月 18 日(18.09.2012) JP
特願 2013-017484 2013 年 1 月 31 日(31.01.2013) JP

(71) 出願人: 三菱化学株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 原口 幸也(HARAGUCHI Yukinari); 〒8060004 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石 1 番 1 号 三菱化学株式会社内 Fukuoka (JP). 高巣 真弓子(TAKASU Mayuko); 〒8060004 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石 1 番 1 号 三菱化学株式会社内 Fukuoka (JP). 森 寛(MORI Yutaka); 〒8060004 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石 1 番 1 号 三菱化学株式会社内 Fukuoka (JP). 横尾 敏明(YOKOO Toshiaki); 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1000 番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 濱田 百合子, 外(HAMADA Yuriko et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 13 号 虎ノ門イーストビルディング 10 階 栄光特許事務所 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, 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, 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.

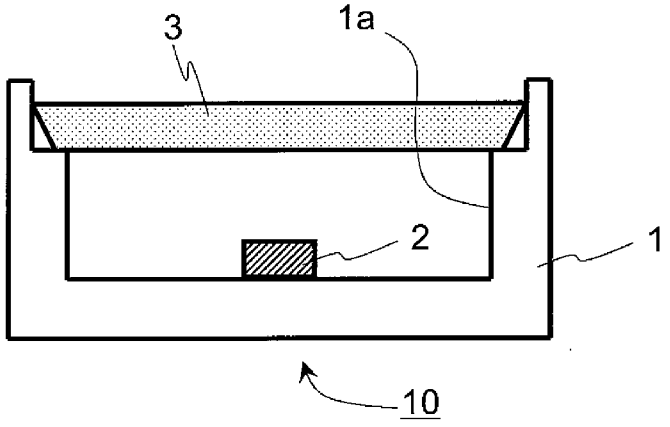
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) **Title**: WAVELENGTH-CONVERSION COMPONENT FOR SEMICONDUCTOR LIGHT-EMITTING DEVICE, METHOD FOR MANUFACTURING WAVELENGTH-CONVERSION COMPONENT FOR SEMICONDUCTOR LIGHT-EMITTING DEVICE, AND THERMOSETTING SILICONE COMPOSITION

(54) 発明の名称 : 半導体発光装置用の波長変換コンポーネント、その製造方法、および、熱硬化性シリコーン組成物

[図4]



(57) **Abstract**: The present invention provides a wavelength-conversion component having sufficient hardness to retain its shape, the component having as a polymer binder a silicone with exceptional resistance to light and heat. The present invention relates to a wavelength-conversion component that is a molded article comprising a silicone composition having a fluorescent substance and a filler dispersed in a silicone binder, wherein the filler contains a spherical silicone resin having a particle diameter of at least 1 μm, the spherical silicon resin content being at least 50 weight parts to 100 weight parts of silicone binder.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/017501 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

本発明は、ポリマーバインダーとして耐光性および耐熱性に優れるシリコーンを用いた、自ら形状を保持できるだけの硬さを有する波長変換コンポーネントを提供する。本発明は、波長変換コンポーネントは、シリコーンバインダー中に蛍光体およびフィラーが分散されてなるシリコーン組成物からなるモールド成形体である波長変換コンポーネントであって、該フィラーは粒子径が１μｍ以上である球状シリコーンレジンを含み、該球状シリコーンレジンの含有量が、該シリコーンバインダー１００重量部に対して５０重量部以上である、波長変換コンポーネントに関する。

明　細　書

発明の名称 ：

半導体発光装置用の波長変換コンポーネント、その製造方法、および、熱硬化性シリコーン組成物

技術分野

[0001] 本発明は、半導体発光装置用の波長変換コンポーネントとその製造方法、および、熱硬化性シリコーン組成物に関する。

背景技術

[0002] 発光ダイオード（ＬＥＤ）と、該ＬＥＤが放出する光（一次光）の一部を異なる波長の光（二次光）に変換する蛍光体とを組み合わせて、白色光を生じるように構成した半導体発光装置が知られている。かかる半導体発光装置において、波長変換機能を担う要素をコンポーネント化する試みが従来から行われている。一例として、光学的に透明なポリマーバインダー中に蛍光体を分散させた組成物で形成された波長変換コンポーネントが知られている。例えば、特許文献１には、“ｆｌｕｏｒｅｓｃｅｎｔ　ｐｌａｔｅ”と称する波長変換コンポーネントを使用した「ＬＥＤパッケージ」が開示されている。

[0003] 最近では、大出力のＬＥＤに大型の波長変換コンポーネントを組み合わせた、リモート・フォスファー型ＬＥＤ装置と呼ばれる照明用のＬＥＤ装置が開発されている（特許文献２）。リモート・フォスファー型ＬＥＤ装置においては、コスト低減のために、波長変換コンポーネントにおける蛍光体の使用量をできるだけ少なくすることが求められている。

[0004] そこで、少量の蛍光体が効率よく波長変換に利用されるように、素材である樹脂組成物に蛍光体に加えて光拡散剤を添加し、波長変換コンポーネントの内部において一次光が蛍光体粒子と相互作用する機会を増やす方法が提案されている（特許文献２のＦｉｇ．１２）。また、蛍光体の沈降を抑制させるためにシリコーン粒子が添加されたシリコーン組成物が提案されている（

特許文献３）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開２００１－１１１１１７号公報（米国特許第６５０４３０１号明細書）

特許文献2：米国特許出願公開第２０１２／００８７１０５号明細書

特許文献3：国際公開第２０１１／１０２２７２号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 波長変換コンポーネントには、可視波長域（３８０ｎｍ～７８０ｎｍ）における透光性が要求される他、自ら形状を保持できるだけの硬さが要求される。一方、生産性の観点からすると、波長変換コンポーネントはインジェクションモールディング、トランスファーモールディング等のモールド法で製造できることが望ましい。

[0007] 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、その主たる目的は、ポリマーバインダーとして耐光性および耐熱性に優れるシリコーンを用いた、自ら形状を保持できるだけの硬さを有する波長変換コンポーネントを提供することにある。

[0008] また、本発明の他の目的は、かかる波長変換コンポーネントの好適な製造方法を提供することにある。

[0009] 本発明の目的には、また、かかる波長変換コンポーネントの材料として好適に使用し得る熱硬化性シリコーン組成物を提供することが含まれる。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明によれば、下記の波長変換コンポーネントが提供される。

（ａ１）シリコーンバインダー中に蛍光体およびフィラーが分散されてなるシリコーン組成物からなるモールド成形体である波長変換コンポーネントであって、

該フィラーは粒子径が１μｍ以上である球状シリコーンレジンを含み、

該球状シリコーンレジンの含有量が該シリコーンバインダー１００重量部に対して５０重量部以上である、

波長変換コンポーネント。

（ａ２）前記シリコーン組成物のデュロメータ硬さがＨＤＤ２５以上である、前記（ａ１）に記載の波長変換コンポーネント。

（ａ３）シリコーンバインダー中に蛍光体およびフィラーが分散されてなるシリコーン組成物からなるモールド成形体である波長変換コンポーネントであって、

該シリコーンバインダーはデュロメータ硬さがＨＤＤ２０以下のエラストマーであり、

該フィラーは粒子径が１μｍ以上の球状シリコーンレジンを含有し、

該シリコーン組成物のデュロメータ硬さがＨＤＤ２５以上である、

波長変換コンポーネント。

（ａ４）前記シリコーンバインダーと前記球状シリコーンレジンとの屈折率差が０．０５未満である、前記（ａ１）～（ａ３）のいずれか１に記載の波長変換コンポーネント。

（ａ５）前記シリコーンバインダーおよび前記球状シリコーンレジンがいずれもシリカより低い屈折率を有する、前記（ａ１）～（ａ４）のいずれか１に記載の波長変換コンポーネント。

（ａ６）前記シリコーンバインダーはポリジメチルシロキサンが架橋された構造を有しており、前記球状シリコーンレジンはポリアルキルシルセスキオキサン構造を有する、前記（ａ１）～（ａ５）のいずれか１に記載の波長変換コンポーネント。

（ａ７）前記フィラーが粒子径３μｍ以下の球状シリコーンレジンを含有しない、前記（ａ１）～（ａ６）のいずれか１に記載の波長変換コンポーネント。

（ａ８）前記フィラーが更に球状シリカを含む、前記（ａ１）～（ａ７）の

いずれか１に記載の波長変換コンポーネント。

（ａ９）前記球状シリカが溶融シリカを含む、前記（ａ８）に記載の波長変換コンポーネント。

（ａ１０）前記球状シリカの含有量が、前記シリコーンバインダー１００重量部に対して５重量部以上８０重量部以下である、前記（ａ９）に記載の波長変換コンポーネント。

（ａ１１）前記フィラーが更にフュームドシリカを含む、前記（ａ１）～（ａ１０）のいずれか１に記載の波長変換コンポーネント。

（ａ１２）前記シリコーン組成物のデュロメータ硬さがＨＤＤ３５以上である、前記（ａ１）～（ａ１１）のいずれか１に記載の波長変換コンポーネント。

（ａ１３）前記モールド成形体が、せん断速度１２０／ｓ、温度２５℃における粘度が１００Ｐａ・ｓ以上、１０００Ｐａ・ｓ未満であるシリコーン組成物のモールド成形体である、前記（ａ１）～（ａ１２）のいずれか１に記載の波長変換コンポーネント。

（ａ１４）直径５～７ｃｍかつ厚さ０．５～１ｍｍのディスクである、前記（ａ１）～（ａ１３）のいずれか１に記載の波長変換コンポーネント。

（ａ１５）直径２～３ｃｍかつ厚さ０．２～０．５ｍｍのディスクである、前記（ａ１）～（ａ１３）のいずれか１に記載の波長変換コンポーネント。

（ａ１６）直径および高さ１～５ｃｍかつ厚さ０．５～２ｍｍの半球形ドームである、前記（ａ１）～（ａ１３）のいずれか１に記載の波長変換コンポーネント。

（ａ１７）発光ピーク波長を４４０～４７０ｎｍの範囲内に有するＬＥＤが発する第一の光の一部が透過可能であり、かつ、該第一の光の他の一部を該第一の光の色とは補色の関係にある色を有する第二の光に変換することができる、前記（ａ１）～（ａ１６）のいずれか１に記載の波長変換コンポーネント。

[0011] 本発明によれば、下記の波長変換コンポーネント用の熱硬化性シリコーン

組成物が提供される。

（ｂ１）付加硬化型シリコーンに蛍光体およびフィラーが混合されてなる熱硬化性シリコーン組成物であって、

該フィラーは粒子径が１μｍ以上である球状シリコーンレジンを含み、

該球状シリコーンレジンの含有量が該付加硬化型シリコーン１００重量部に対して５０重量部以上である、

波長変換コンポーネント用の熱硬化性シリコーン組成物。

（ｂ２）前記熱硬化性シリコーン組成物の硬化物のデュロメータ硬さがＨＤＤ２５以上である、前記（ｂ１）に記載の熱硬化性シリコーン組成物。

（ｂ３）付加硬化型シリコーンに蛍光体およびフィラーが混合されてなる熱硬化性シリコーン組成物であって、

該付加硬化型シリコーンの硬化物はデュロメータ硬さがＨＤＤ２０以下のエラストマーであり、

該フィラーは粒子径が１μｍ以上の球状シリコーンレジンを含有し、

該熱硬化性シリコーン組成物の硬化物のデュロメータ硬さがＨＤＤ２５以上である、波長変換コンポーネント用の熱硬化性シリコーン組成物。

（ｂ４）前記付加硬化型シリコーンと前記球状シリコーンレジンとの屈折率差が０．０５未満である、前記（ｂ１）～（ｂ３）のいずれか１に記載の熱硬化性シリコーン組成物。

（ｂ５）前記付加硬化型シリコーンおよび前記球状シリコーンレジンがいずれもシリカより低い屈折率を有する、前記（ｂ１）～（ｂ４）のいずれか１に記載の熱硬化性シリコーン組成物。

（ｂ６）前記付加硬化型シリコーンは、メチル基の一部がビニル基に置換されたポリジメチルシロキサンを含有し、前記球状シリコーンレジンがポリアルキルシルセスキオキサン構造を有する、前記（ｂ１）～（ｂ５）のいずれか１に記載の熱硬化性シリコーン組成物。

（ｂ７）前記フィラーが粒子径３μｍ以下の球状シリコーンレジンを含有しない、前記（ｂ１）～（ｂ６）のいずれか１に記載の熱硬化性シリコーン組

成物。

（ｂ８）前記フィラーが更に球状シリカを含む、前記（ｂ１）～（ｂ７）のいずれか１に記載の熱硬化性シリコーン組成物。

（ｂ９）前記球状シリカが溶融シリカを含む、前記（ｂ８）に記載の熱硬化性シリコーン組成物。

（ｂ１０）前記球状シリカの含有量が、前記付加硬化型シリコーン１００重量部に対して５重量部以上８０重量部以下である、前記（ｂ９）に記載の熱硬化性シリコーン組成物。

（ｂ１１）硬化遅延剤を含有する、前記（ｂ１）～（ｂ１０）のいずれか１に記載の熱硬化性シリコーン組成物。

（ｂ１２）前記フィラーが更にフュームドシリカを含む、前記（ｂ１）～（ｂ１１）のいずれか１に記載の熱硬化性シリコーン組成物。

（ｂ１３）前記熱硬化性シリコーン組成物の硬化物のデュロメータ硬さがＨＤＤ３５以上である、前記（ｂ１）～（ｂ１２）のいずれか１に記載の熱硬化性シリコーン組成物。

（ｂ１４）せん断速度１２０／ｓ、温度２５℃における粘度が１００Ｐａ・ｓ以上、１０００Ｐａ・ｓ未満である、前記（ｂ１）～（ｂ１３）のいずれか１に記載の熱硬化性シリコーン組成物。

[0012] 本発明によれば、下記の波長変換コンポーネント製造方法が提供される。

（ｃ１）前記（ｂ１）～（ｂ１４）のいずれか１に記載の熱硬化性シリコーン組成物の硬化および成形を行うステップを有する、波長変換コンポーネントの製造方法。

（ｃ２）前記硬化および成形を行うステップでは、前記熱硬化性シリコーン組成物をインジェクションモールドまたはトランスファーモールドする、前記（ｃ１）に記載の製造方法。

（ｃ３）前記波長変換コンポーネントが直径５～７ｃｍかつ厚さ０．５～１ｍｍのディスクである、前記（ｃ１）または（ｃ２）に記載の製造方法。

（ｃ４）前記波長変換コンポーネントが直径２～３ｃｍかつ厚さ０．２～０

．５ｍｍのディスクである、前記（ｃ１）または（ｃ２）に記載の製造方法。

（ｃ５）前記波長変換コンポーネントが直径および高さ１～５ｃｍかつ厚さ０．５～２ｍｍの半球形ドームである、前記（ｃ１）または（ｃ２）に記載の製造方法。

（ｃ６）前記波長変換コンポーネントは、発光ピーク波長を４４０～４７０ｎｍの範囲内に有するＬＥＤが発する第一の光の一部が透過可能であり、かつ、該第一の光の他の一部を該第一の光の色とは補色の関係にある色を有する第二の光に変換することができる、前記（ｃ１）～（ｃ５）のいずれか１に記載の製造方法。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、ポリマーバインダーとしてシリコーンを用いた、自ら形状を保持できるだけの硬さを有する波長変換コンポーネントが提供される。また、本発明によれば、かかる波長変換コンポーネントの好適な製造方法が提供される。また、本発明によれば、かかる波長変換コンポーネントの材料として好適に使用し得る熱硬化性シリコーン組成物が提供される。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]図１は、シリコーン組成物における、「白色度インデックス」と、ミクロンサイズフィラーに占める球状シリカの体積比との関係を示すグラフである。

[図2]図２は、シリコーン組成物における、「白色度インデックス」と、ミクロンサイズフィラーに占める球状シリカの体積比との関係を示すグラフである。

[図3]図３は、ｘｙ色度図（ＣＩＥ　１９３１）である。

[図4]図４は、実施形態に係る波長変換コンポーネントを備えたリモート・フォスファー型ＬＥＤ装置の断面図である。

発明を実施するための形態

[0015] 本明細書において材料の屈折率に言及する場合、特に断らない限り、その

屈折率はナトリウムＤ線の波長における２０℃における屈折率を意味する。

[0016] 本明細書において液状シリコーン、熱硬化性シリコーン組成物等の粘度に言及する場合、特に断らない限り、せん断速度１２０／ｓ、温度２５℃における粘度を意味する。

[0017] 以下では本発明を実施形態に即して説明する。ただし、本発明は本明細書に明示的または黙示的に記載された実施形態に限定されるものではなく、その趣旨を逸脱しない範囲内で種々変形して実施することができる。

[0018] １．波長変換コンポーネントの材料

１．１　シリコーンバインダー

本発明によれば、蛍光体およびフィラーを分散させるバインダーにシリコーンを用いたシリコーン組成物で形成された波長変換コンポーネントが提供される。

[0019] シリコーンはオルガノポリシロキサンとも呼ばれ、シロキサン結合を主鎖に有することから、耐熱性および耐光性が極めて良好なポリマーである。

[0020] シリコーンバインダーはエラストマーであることが好ましい。シリコーンバインダーは特にデュロメータ硬さがＨＤＤ２０以下であることが好ましく、Ａ５０以下であることがより好ましい。シリコーンバインダーがエラストマーである波長変換コンポーネントは、歪みや熱衝撃を受けたときに割れ難いものとなる。なお、波長変換コンポーネントに傷や破れに対する耐性の点から、シリコーンバインダーのデュロメータ硬さは、通常Ａ１０程度以上である。

[0021] インジェクションモールディング、トランスファーモールディングなどのモールド法によるシリコーン組成物の成形を可能とするために、シリコーンバインダーの原料にはヒドロシリル化反応によって硬化する付加硬化型シリコーンを選択することが好ましい。ヒドロシリル化反応は副生成物の発生を伴わないので、このタイプの硬化性シリコーンは金型内で好ましく硬化させることが可能である。

[0022] 付加硬化型シリコーンは、通常、１分子中に２個以上のヒドロシリル基を

有するオルガノポリシロキサン（第１成分）、１分子中に２個以上のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン（第２成分）および硬化触媒を含有する。

[0023] 第１成分の典型例は、両末端にヒドロシリル基を有するポリジオルガノシロキサン、両末端がトリメチルシリル基で封鎖されたポリメチルヒドロシロキサン、メチルヒドロシロキサンージメチルシロキサン共重合体等である。

[0024] 第２成分の典型例は、ビニル基が結合したケイ素原子を各末端に有するオルガノポリシロキサンである。第２成分の全部または一部を、３官能ケイ素（Ｔ成分）や４官能ケイ素（Ｑ成分）を用いて分岐構造を導入したシリコーンとすることによって、シリコーンバインダーの硬度と耐熱性を高めることができる。

[0025] その他、第１成分と第２成分を兼用するオルガノポリシロキサン、すなわち、１分子中にヒドロシリル基とアルケニル基の両者を有するオルガノポリシロキサンも使用可能である。

[0026] 硬化触媒は、第１成分中のヒドロシリル基と第２成分中のアルケニル基との間で生じる付加反応を促進するための触媒であり、その例としては、白金黒、塩化第２白金、塩化白金酸、塩化白金酸と一価アルコールとの反応物、塩化白金酸とオレフィン類との錯体、白金ビスアセトアセテート等の白金系触媒、パラジウム系触媒、ロジウム系触媒などの白金族金属触媒などが挙げられる。

[0027] 付加硬化型シリコーンは、更に、硬化遅延剤を含有することが好ましい。好ましい硬化遅延剤としては、３－ヒドロキシ－３－メチル－１－ブチン、３－ヒドロキシ－３－フェニル－１－ブチン、３－（トリメチルシリルオキシ）－３－メチル－１－ブチン、１－エチニル－１－シクロヘキサノール等の、炭素－炭素三重結合を有する化合物などが挙げられる。アルキニル基を有するオルガノポリシロキサンも硬化遅延剤として使用できる。

[0028] 硬化遅延剤は熱硬化性シリコーン組成物のポットライフを長くするだけでなく、金型内で生じ得る蛍光体およびフィラーの分散ムラを抑制するうえで

、重要な役割を果たす。シリコーン組成物の硬化を遅くすることにより、キャビティ内がシリコーン組成物で充たされる前にシリコーン組成物の一部が硬化し始め、その早く硬化した部分が機械的変形を受けることにより発生する分散ムラを抑制できるからである。

[0029] 第２成分に分岐構造を導入した付加硬化型シリコーンはゲル化が速く進むので、硬化遅延剤とともに使用することが特に好ましい。

[0030] ポリジメチルシロキサン（ジメチルシリコーン）が架橋された構造を有するシリコーンバインダーの耐熱性および耐光性は特に優れたものとなる。このような構造は、付加硬化型シリコーンの第２成分として、末端ケイ素原子にビニル基が結合したポリジメチルシロキサンを用いることにより得ることができる。更に、第１成分にもメチルヒドロシロキサンージメチルシロキサン共重合体のような、芳香族基を含有しないシリコーンを用いることにより、シリコーンバインダーの耐熱性および耐光性は更に向上する。

[0031] また、ケイ素原子に結合した炭化水素基に占める芳香族基の比率が低い付加硬化型シリコーンは、室温以下の温度においても粘性が低くなりやすいために、蛍光体およびフィラーを均一分散させやすい。この観点からも、シリコーンバインダーの原料に用いる付加硬化型シリコーンは芳香族基を含まないことが好ましく、芳香族基を含む場合であっても、その数はケイ素原子に結合した炭化水素基の全数の５％未満であることが好ましい。

[0032] １．２　蛍光体

本発明の波長変換コンポーネントには、一般的な白色ＬＥＤに使用されている蛍光体を制限なく使用することができる。

[0033] 近紫外ＬＥＤまたは紫色ＬＥＤを光源とする白色発光装置のための波長変換コンポーネントには、通常、青色蛍光体と緑色蛍光体と赤色蛍光体を含有させる。緑色蛍光体に加えて、あるいは、緑色蛍光体に代えて、黄色蛍光体を用いることもできる。各蛍光体の含有量の比率を変えることによって、出力光の色温度を調節することができる。

[0034] 青色ＬＥＤを光源とする白色発光装置のための波長変換コンポーネントに

は、通常、黄色蛍光体を含有させる。電球色や温白色といった低色温度の白色光を発生させるためには、通常、黄色蛍光体に加えて赤色蛍光体を含有させる。赤色蛍光体の使用は発光装置の演色性の改善にも役立つ。より良好な演色性を得るために、黄色蛍光体の一部または全部を緑色蛍光体に置き換えることができる。

[0035] 青色蛍光体とは、その発光色が、図３に示すｘｙ色度図（ＣＩＥ　１９３１）における「ＰＵＲＰＵＬＩＳＨ　ＢＬＵＥ」、「ＢＬＵＥ」または「ＧＲＥＥＮＩＳＨ　ＢＬＵＥ」に区分される蛍光体である。好適例は、Eu^{2+}を付活剤とし、アルカリ土類アルミン酸塩またはアルカリ土類ハロリン酸塩からなる結晶を母体とする青色蛍光体、例えば、（Ｃａ，Ｓｒ，Ｂａ）$MgAl_{10}O_{17}$：Ｅｕ、$(Sr,Ca,Ba,Mg)_{10}(PO_4)_6(Cl,F)_2$：Ｅｕなどである。

[0036] 緑色蛍光体とは、その発光色が、図３に示すｘｙ色度図（ＣＩＥ　１９３１）における「ＧＲＥＥＮ」または「ＹＥＬＬＯＷＩＳＨ　ＧＲＥＥＮ」に区分される蛍光体である。好適例にはEu^{2+}を付活剤とするものと、Ce^{3+}を付活剤とするものとがある。

[0037] Eu^{2+}を付活剤とする緑色蛍光体には、アルカリ土類ケイ酸塩、アルカリ土類ケイ酸窒化物、サイアロンなどを母体とするものがある。

[0038] アルカリ土類ケイ酸塩結晶を母体とする緑色蛍光体には、$(Ba,Ca,Sr,Mg)_2SiO_4$：Ｅｕ、$(Ba,Sr,Ca)_2(Mg,Zn)Si_2O_7$：Ｅｕなどがある。アルカリ土類ケイ酸窒化物結晶を母体とする緑色蛍光体には、$(Ba,Ca,Sr)_3Si_6O_{12}N_2$：Ｅｕ、$(Ba,Ca,Sr)_3Si_6O_9N_4$：Ｅｕ、$(Ca,Sr,Ba)Si_2O_2N_2$：Ｅｕなどがある。サイアロン結晶を母体とする緑色蛍光体には、βサイアロン：Ｅｕ、$Sr_3Si_{13}Al_3O_2N_{21}$：Ｅｕ、$Sr_5Al_5Si_{21}O_2N_{35}$：Ｅｕなどがある。

[0039] Ce^{3+}を付活剤とする緑色蛍光体には、ガーネット型酸化物結晶を母体とする$(Y,Gd)_3Al_5O_{12}$：Ｃｅ、$Y_3(Al,Ga)_5O_{12}$：Ｃｅ、$Lu_3(Al,Ga)_5O_{12}$：Ｃｅ、$Ca_3(Sc,Mg)_2Si_3O_{12}$：Ｃｅや、

アルカリ土類金属スカンジウム酸塩結晶を母体とする$CaSc_2O_4$：Ｃｅがある。

[0040] 黄色蛍光体とは、その発光色が、図３に示すｘｙ色度図（ＣＩＥ　１９３１）における「ＹＥＬＬＯＷ　ＧＲＥＥＮ」、「ＧＲＥＥＮＩＳＨ　ＹＥＬＬＯＷ」、「ＹＥＬＬＯＷ」または「ＹＥＬＬＯＷＩＳＨ　ＯＲＡＮＧＥ」に区分される蛍光体である。

[0041] 好適例には、Ce^{3+}を付活剤とし、ガーネット型酸化物結晶を母体とする$(Y, Gd)_3Al_5O_{12}$：Ｃｅ、$Tb_3Al_5O_{12}$：Ｃｅ、$Lu_3Al_5O_{12}$：Ｃｅや、Ce^{3+}を付活剤とし、ランタンケイ素窒化物結晶を母体とする$La_3Si_6N_{11}$：Ｃｅ、$Ca_{1.5x}La_{3-x}Si_6N_{11}$：Ｃｅなどがある。また、$Eu^{2+}$を付活剤とする黄色蛍光体として、$(Ba, Sr)_2SiO_4$：Ｅｕ（ＢＯＳＥまたはＢＯＳと呼ばれる）、αサイアロン：Ｅｕ、（Ｃａ，Ｓｒ，Ｂａ）$Si_2O_2N_2$：Ｅｕなどがある。

[0042] その他、近紫外ＬＥＤまたは紫色ＬＥＤで好ましく励起し得る黄色蛍光体として、Ｎａｔｕｒｅ　Ｃｏｍｍｕｎｉｃａｔｉｏｎｓ　３，Ａｒｔｉｃｌｅ　ｎｕｍｂｅｒ：１１３２で報告された「ＣＩ＿ＭＳ蛍光体」が知られている。

[0043] 赤色蛍光体とは、その発光色が、図３に示すｘｙ色度図（ＣＩＥ　１９３１）における「ＲＥＤ」、「ＲＥＤＤＩＳＨ　ＯＲＡＮＧＥ」または「ＯＲＡＮＧＥ」に区分される蛍光体である。好適例には、Eu^{2+}を付活剤とし、アルカリ土類ケイ窒化物、αサイアロンまたはアルカリ土類ケイ酸塩を母体とするものが挙げられる。アルカリ土類ケイ窒化物結晶を母体とする赤色蛍光体には、（Ｃａ，Ｓｒ，Ｂａ）ＡｌＳｉ$(N, O)_3$：Ｅｕ、$(CaAlSiN_3)_{1-x}(Si_{(3n+2)/4}N_nO)_x$：Ｅｕ、$(Ca, Sr, Ba)_2Si_5(N, O)_8$：Ｅｕ、$SrAlSi_4N_7$：Ｅｕなどがある。アルカリ土類ケイ酸塩結晶を母体とする赤色蛍光体には、$(Sr, Ba)_3SiO_5$：Ｅｕなどがある。

[0044] 赤色蛍光体の他の好適例はMn^{4+}付活フルオロ錯体蛍光体である。M_2XF

$_6$：Ｍｎで表されるヘキサフルオロ錯体塩型が好ましいが、限定されるものではなく、配位中心となる金属元素に対し５個ないし７個のフッ素イオンが配位した錯イオンを含むものも使用し得る。最も好ましいＭｎ$^{4+}$付活フルオロ錯体蛍光体は、ヘキサフルオロケイ酸カリウムを母体とするK_2SiF_6：Ｍｎである。K_2SiF_6：ＭｎのＳｉの一部はＡｌで置換することができ、Ｋの一部はＮａで置換することができる。

[0045] その他の赤色蛍光体として、$(La, Y)_2O_2S$：Ｅｕ、$Mg_4(F)GeO_6$：Ｍｎなどがある。

[0046] １．３　球状シリコーンレジン

本発明の波長変換コンポーネントを構成するシリコーン組成物には、硬度を高めるためのフィラーとして球状シリコーンレジンを用いることができる。球状シリコーンレジンは、通常、構成単位の９５％以上がＴ単位である三次元架橋シリコーンからなる、硬質の球状微粒子である。

[0047] シリコーンバインダー１００重量部に対して、球状シリコーンレジンを、通常５０重量部以上、好ましくは５０重量部超、より好ましくは５５重量部以上、特に好ましくは９５重量部以上、最も好ましくは１２０重量部以上の割合で用いることにより、インジェクションモールディングやトランスファーモールディングに必要な流動性を備えつつ、十分な硬度を有する硬化物を与える、熱硬化性シリコーン組成物を得ることができる。

[0048] 硬化物の硬度を高める別のアプローチとして、シリコーンバインダーに３官能ケイ素（Ｔ成分）や４官能ケイ素（Ｑ成分）を高濃度に導入して架橋密度を上げ、シリコーンバインダーそのものを硬くする方法も採用可能であるが、この方法で得られる高硬度のシリコーン組成物は歪みや熱衝撃を受けたときに割れ易いものとなる。それに対して、バインダーには柔軟性の高いシリコーンエラストマーを使用し、フィラーとして球状シリコーンレジンを使用することにより硬度を高めたシリコーン組成物は、歪みや熱衝撃に対する耐性の高いものとなる。

[0049] 球状シリコーンレジンは、通常、硬化前のシリコーン組成物の粘度を増加

させる。増粘の程度は、球状シリコーンレジンの粒子径が小さくなる程大きくなる。熱硬化性シリコーン組成物の粘度は、せん断速度１２０／ｓ、温度２５℃において、１００Ｐａ・ｓ以上、１０００Ｐａ・ｓ未満であることが好ましい。特に、一般的な圧送ポンプを用いてインジェクションモールディングを行うには、シリコーン組成物の粘度は低いことが好ましく、具体的には、例えば、５００Ｐａ・ｓ未満であることが好ましく、４００Ｐａ・ｓ未満であることが更に好ましく、３００Ｐａ・ｓ未満であることが特に好ましい。

[0050] 従って、シリコーン組成物に含まれる球状シリコーンレジンの量は、当該レジンの粒子径の他に、バインダー原料であるシリコーンバインダーの粘度と、同時に用いる他のフィラーの種類および量を考慮して、硬化前のシリコーン組成物の粘度が適切な範囲となるように調節する。シリコーン組成物に対する増粘効果が特に高いフィラーは、フュームドシリカである。蛍光体は、その粒子サイズが通常数μｍ以上であることから、硬化前のシリコーン組成物に対する増粘効果が比較的小さい。

[0051] 好適な球状シリコーンレジンは、ポリアルキルシルセスキオキサン構造、とりわけポリメチルシルセスキオキサン構造を有するものである。市販品としては、例えば、信越化学工業（株）のシリコーンレジンパウダー（ＫＭＰ－５９０・７０１・７０２／Ｘ－５２－８５４／Ｘ５２－１６２１）、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン（同）のトスパール（登録商標）などが挙げられる。

[0052] かかる構造を有する球状シリコーンレジンは、屈折率がポリジメチルシロキサンに近いので、ポリジメチルシロキサンを基本骨格に含むシリコーンバインダーに分散されたときの光拡散作用が小さい。換言すれば、かかるシリコーンバインダーに対して、その光透過性を損なわずに用いることができる。

[0053] シリコーンバインダーおよび球状シリコーンレジンの屈折率は、通常どちらもシリカより低い。シリコーンの屈折率は、ポリジメチルシロキサンを基

本骨格とするものでは約１．４１となる。シリカの屈折率は約１．４６であるから、ポリメチルシルセスキオキサン構造の球状シリコーンレジンの屈折率は１．４１と１．４６の間の値となる。従って、本発明に係るシリコーン組成物においては、球状シリコーンレジンとシリコーンバインダーとの屈折率差が０．０５未満となり好ましい。

[0054] ポリジメチルシロキサンが架橋された構造のシリコーンバインダーに一次粒子径が数十ｎｍのフュームドシリカを分散させたコンポジットの実効屈折率は１．４１より高い値（ジメチルシリコーンの屈折率とシリカの屈折率の中間の値）となるので、かかるコンポジットと混合されたときのポリメチルシルセスキオキサン構造の球状シリコーンレジンの光拡散作用は特に小さくなる。

[0055] ただし、バインダーとの屈折率差が僅かであっても、球状シリコーンレジンの粒子径が３μｍ以下、特に２μｍ以下になると、添加量によっては無視できないレベルの光拡散作用が生じる。従って、後述する光拡散剤を用いてシリコーン組成物の光拡散性を制御しようとする場合には、球状シリコーンレジンに含まれる粒子径３μｍ以下の成分を減らすか、あるいは、かかる成分を含まない球状シリコーンレジンを用いることが好ましい。

[0056] 一方で、一実施形態においては、このような粒子径の小さな球状シリコーンレジンを光拡散剤として利用することもまた可能である。従って、球状シリコーンレジンの粒子径は、通常１μｍ以上、好ましくは２μｍ以上、更に好ましくは３μｍ超である。

[0057] 硬化前のシリコーン組成物がインジェクションモールディングやトランスファーモールディングに適した流動性を備えるためには、球状シリコーンレジンのメジアン径が２～３０μｍの範囲内、特に２～２０μｍの範囲内であることが好ましい。メジアン径の異なる粒子群を混合して用いることもできる。球状シリコーンレジンの粒子径が３０μｍ以下、特に２０μｍ以下、更に１０μｍ以下であるときには、硬化前のシリコーン組成物中における蛍光体の分散を安定化させる効果も期待される。蛍光体の粒子サイズは通常数μ

ｍ～２０μｍ程度だからである。

[0058] １．４　光拡散剤

本発明の波長変換コンポーネントを構成するシリコーン組成物には、フィラーとして光拡散剤を用いてもよい。使用可能な光拡散剤として、アクリルレジン、ポリスチレン、シリコーンレジン、シリカ、ガラスビーズ、ダイヤモンド、酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、クレーなどを例示できる。

[0059] ポリジメチルシロキサンが架橋された構造のシリコーンをバインダーに用いる場合には、光拡散剤として球状シリカを好ましく用いることができる。

[0060] 球状シリカとは、半導体封止に用いられるエポキシ樹脂用のフィラーなどとして利用されている、真球状のシリカ微粒子である。様々な製造方法で製造される球状シリカの中でも特に好ましいものとして、粉砕された原料硅石を高温の火炎中で溶融し表面張力で球状化させる方法で製造される溶融シリカが挙げられる。

[0061] 溶融シリカの屈折率は、通常１．４６（近紫外～青色波長域においては１．４６～１．４７）であるが、より大きな比表面積を有する球状シリカの屈折率はこれよりも低くなる。

[0062] シリコーンバインダーとの屈折率差が大きく透明な光拡散剤は、少量で大きな光拡散効果を発揮する反面、その分散状態の僅かな変化が、波長変換コンポーネントの特性を大きく変動させる可能性がある。それに対して、球状シリカは、ポリジメチルシロキサンを基本骨格に含むシリコーンとの屈折率差が小さいので、その分散状態の変動が波長変換コンポーネントの特性に与える影響は小さなものとなる。このような効果が特に顕著となるのは、球状シリカの粒子径が３μｍ以上のときである。

[0063] シリコーン組成物中に分散させる球状シリカの量は、所望の光拡散性が得られるように調節する。限定するものではないが、シリコーンバインダー１００重量部に対して、例えば５重量部以上８０重量部以下の割合で球状シリカを用いることができる。

[0064] 球状シリカの使用によるシリコーン組成物の粘度上昇が小さいのは、比表面積が１～１０ｍ^2／ｇ、特に１～５ｍ^2／ｇであり、かつ、粒子径が１μｍ以上の球状シリカである。但し、比表面積が３０ｍ^2／ｇを超える球状シリカや、粒子径が１μｍ未満の球状シリカは、硬化前のシリコーン組成物を増粘する目的等で使用することもできる。互いに比表面積の異なる２種以上の球状シリカを混合して使用してもよい。

[0065] インジェクションモールドやトランスファーモールドを行う場合には、熱硬化性シリコーン組成物に用いる球状シリカの粒子径が１μｍ以上であることが好ましく、また、一方で３０μｍ以下であることが好ましく、２０μｍ以下であることが更に好ましい。インジェクションモールドの場合は、更に、該粒子径が１５μｍ以下であることがより好ましい。メジアン径の異なる粒子群を混合して用いることもできる。球状シリカとしては、粒子径の異なる粒子群を用いることもできる。この場合、粒子群のメジアン径が上記の好ましい範囲内であることが好ましい。

[0066] １．５ フュームドシリカ

本発明の波長変換コンポーネントを構成するシリコーン組成物には、フュームドシリカを用いることが好ましい。

[0067] フュームドシリカは５０ｍ^2／ｇ以上という大きな比表面積を有する超微粒子であり、市販されているものとしては、日本アエロジル（株）のアエロジル（登録商標）、旭化成ワッカーシリコーン（株）のＷＡＣＫＥＲ ＨＤＫ（登録商標）などが挙げられる。

[0068] フュームドシリカを用いて硬化前のシリコーン組成物にチキソトロピー性を付与することによって、蛍光体やフィラーの沈降による組成物の不均一化を防止できる。特に、トリメチルシリル基、ジメチルシリコーン鎖などで表面修飾した疎水性フュームドシリカを用いると、過度な増粘を引き起こすことなく、液状シリコーン組成物にチキソトロピー性を付与できる。フュームドシリカは、好ましくは、シリコーンバインダー１００重量部に対して１０～２５重量部の割合で用いることができる。

[0069] １．６　その他の添加剤

本発明の波長変換コンポーネントを構成するシリコーン組成物には、上述の蛍光体およびフィラーの他に、必要に応じて、老化防止剤、ラジカル禁止剤、紫外線吸収剤、接着性改良剤、難燃剤、界面活性剤、保存安定性改良剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、可塑剤、カップリング剤、酸化防止剤、熱安定剤、帯電防止剤、離型剤などの各種添加剤を加えることができる。

[0070] １．７　各材料の粒子径

本発明の波長変換コンポーネントを構成するシリコーン組成物に含まれる各材料の粒子径は、顕微鏡観察により確認することができる。市販の材料を用いる場合は、カタログ等に記載された粒子径を参照して、適切な粒子径の材料を選択すれば良い。

[0071] ２．モールド成形

本発明の波長変換コンポーネントの製造には、コンプレッションモールド、液状トランスファーモールドまたは液状インジェクションモールドを好適に用いることができる。中でも液状インジェクションモールド（ＬＩＭ）は、バリが発生し難いので二次加工（バリ取り）が不要である、自動化が容易である、成形サイクルの短縮化が容易である等の利点がある。

[0072] 液状インジェクションモールドにおけるシリンダー設定温度は、通常１００℃以下、好ましくは８０℃以下、より好ましくは６０℃以下である。金型温度は、通常８０℃以上、好ましくは１００℃以上、より好ましくは１２０℃以上であり、また、一方、通常３００℃以下、好ましくは２５０℃以下、より好ましくは２００℃以下である。射出時間は、通常、短い場合で１秒以下、長い場合でも数秒である。成形時間は、通常３秒以上、好ましくは５秒以上、より好ましくは１０秒以上であり、また、一方、通常６００秒以下、好ましくは２００秒以下、より好ましくは６０秒以下である。

[0073] 液状インジェクションモールドでは、低温の原料樹脂が加熱された流路を通して高温の金型に送り込まれる。流路内も加熱されているために、部分的な熱硬化反応によって樹脂粘度は金型に近づくにつれて高くなっていく。金

型に到達したときの粘度が低い場合には、樹脂が金型の隙間から漏れ出てバリとなる。したがって、バリ発生を防止するには、原料樹脂の粘度制御と、金型精度を高くすること（隙間を狭くすること）が重要である。金型の隙間は、通常１０μｍ以下であることが要求され、好ましくは５μｍ以下、更に好ましくは３μｍ以下である。

[0074] 一方、原料樹脂の粘度上昇が速すぎる場合には、金型への未充填が発生する。バリの発生を抑え、かつ金型への未充填を防止するには、横軸を時間、縦軸を硬化度としたグラフ上において、樹脂の硬化度が時間とともにＳ字カーブを描くように上昇するようにすることが理想的である。樹脂の硬化速度は、材料設計（触媒種の選択、触媒量、硬化速度制御剤の使用、樹脂の架橋度等）および成型条件（金型温度、充填速度、射出圧力等）によって制御できる。金型内への樹脂の射出から硬化終了までの時間は、通常６０秒以下、好ましくは３０秒以下、さらに好ましくは１０秒以下である。

[0075] 成型時に金型内を真空にすることは、狭いキャビティへの樹脂の流入を促進し、ショートモールドを防止し、また、成形品にエアボイドが発生するのを防止するうえで、有効な手段である。

[0076] コンプレッションモールドの場合、成形温度は、通常８０℃以上、好ましくは１００℃以上、さらに好ましくは１２０℃以上であり、また、一方、通常３００℃以下、好ましくは２５０℃以下、さらに好ましくは２００℃以下である。成形時間は、通常３秒以上、好ましくは５秒以上、さらに好ましくは１０秒以上であり、また、一方、通常１２００秒以下、好ましくは９００秒以下、さらに好ましくは６００秒以下である。

[0077] 液状トランスファーモールドの場合、成形温度は、通常８０℃以上、好ましくは１００℃以上、さらに好ましくは１２０℃以上であり、また、一方、通常３００℃以下、好ましくは２５０℃以下、さらに好ましくは２００℃以下である。成形時間は、通常３秒以上、好ましくは５秒以上、さらに好ましくは１０秒以上であり、また、一方、通常１２００秒以下、好ましくは９００秒以下、さらに好ましくは６００秒以下である。

[0078] いずれの成形法を用いる場合でも、必要に応じてポストキュアを行うことができる。ポストキュア温度は、例えば１００℃以上、好ましくは１５０℃以上、さらに好ましくは２００℃以上であり、また、一方、３００℃以下、好ましくは２５０℃以下、さらに好ましくは２００℃以下である。ポストキュア時間は、例えば、３分間以上、好ましくは５分間以上、さらに好ましくは１０分間以上であり、また、一方、２４時間以下、好ましくは１０時間以下、さらに好ましくは５時間以下である。

[0079] ３．波長変換コンポーネント

波長変換コンポーネントの形状に限定はなく、プレート、ディスク、ドーム等を含む任意の形状とすることができる。

[0080] リモート・フォスファー型ＬＥＤ装置で用いられる大型の波長変換コンポーネントの典型例として、直径５～７ｃｍかつ厚さ０．５～１ｍｍのディスクなどが挙げられる。また、チップオンボード（ＣＯＢ）構造のＬＥＤモジュールに組み合わせて用いる波長変換コンポーネントの形態として、２～３ｃｍかつ厚さ０．２～０．５ｍｍのディスク、直径および高さ１～５ｃｍかつ厚さ０．５～２ｍｍの半球形ドーム、等を挙げることができる。

[0081] これらの形状を自ら保持できるために、波長変換コンポーネントを構成するシリコーン組成物はデュロメータ硬さが好ましくはＨＤＤ２５以上、より好ましくはＨＤＤ３５以上である。より硬いシリコーン組成物を用いることにより、より大型の波長変換コンポーネントを作ることができる。

[0082] 球状シリコーンレジン、球状シリカ、フュームドシリカ等のフィラーを高充填して硬度を高めたシリコーン組成物は熱膨張係数が低くなるので、発熱量の大きな照明用のＬＥＤ装置に好適に用いることができる。

[0083] ４．リモート・フォスファー型ＬＥＤ装置

図４は、本発明の波長変換コンポーネントを用いて構成することのできるリモート・フォスファー型ＬＥＤ装置の一例を示す断面図である。リモート・フォスファー型ＬＥＤ装置１０は、凹所１ａを有するケース１と、該凹所１ａの底面上に配置された青色ＬＥＤ２と、該凹所１ａを塞ぐように配置さ

れた本発明の波長変換コンポーネント３とを有している。

[0084] ケース１の凹所の底面上には、青色ＬＥＤ２に電流を供給するための配線（図示せず）が設けられている。青色ＬＥＤ２は、詳細な図示は省略するが、ＳＭＤ型パッケージと該パッケージ上にマウントされた１個以上の青色ＬＥＤチップとから構成されている。凹所１ａの底面上に配置される青色ＬＥＤ２の個数は１個であってもよいし、２個以上であってもよい。

[0085] 波長変換コンポーネント３は、シリコーンバインダー中にＹＡＧ：Ｃｅ蛍光体と球状シリコーンレジンを分散させてなる組成物で形成されたディスクである。このディスクの縁部はテーパされている。

[0086] 配線を通して電流を供給することにより青色ＬＥＤ２は青色光を放出する。その青色光の一部は波長変換コンポーネント３に含まれるＹＡＧ：Ｃｅ蛍光体によって黄色光に変換され、他の一部は波長変換されることなく波長変換コンポーネント３を透過する。この黄色光と、波長変換コンポーネント３を透過する青色光とが混成してなる白色光が、波長変換コンポーネント３の表面から出力光として外部に放出される。すなわち、発光ピーク波長を４４０～４７０ｎｍの範囲内に有するＬＥＤが発する第一の光の一部が透過可能であり、かつ、該第一の光の他の一部を該第一の光の色とは補色の関係にある色を有する第二の光に変換することができる。

[0087] リモート・フォスファー型ＬＥＤ装置１０の出力光の色温度を低下させるには、波長変換コンポーネント３に黄色蛍光体に加えて赤色蛍光体を添加すればよい。波長変換コンポーネント３に赤色蛍光体を添加することや、黄色蛍光体の一部または全部を緑色蛍光体に置き換えることは、リモート・フォスファー型ＬＥＤ装置１０の演色性改善に寄与し得る。

[0088] 青色ＬＥＤ２を紫色ＬＥＤまたは近紫外ＬＥＤに置き換えることができるが、その場合には波長変換コンポーネントに青色蛍光体を添加する。

[0089] 青色ＬＥＤ２を用いる代わりに、凹所１ａの底に設けられた配線上に青色ＬＥＤチップを直接実装するチップオンボード構造を採用することも可能である。この場合にケース１に実装するＬＥＤチップの数は、１個から数個で

あってもよく、１０個以上であってもよく、更には５０個以上であってもよい。

実施例

[0090] ５．実験結果

５．１　材料

シリコーンバインダーの原料には、市販の２液型の付加硬化型シリコーンを用いた。この付加硬化型シリコーンはＡ液とＢ液とからなり、該Ａ液とＢ液とを重量比９：１で混合し１０分間／１００℃という条件で硬化させて得られる硬化物のデュロメータ硬さはＡ４５（製造者による公称値）である。

[0091] Ａ液は主成分が両末端ケイ素原子にビニル基が置換されたジメチルポリシロキサンで、白金錯体触媒が分散されている（ビニル基含量：０．３ｍｍｏｌ／ｇ、粘度：５０００ｍＰａ・ｓ）。Ｂ液は主成分がメチルヒドロシロキサンージメチルシロキサン共重合体である（ヒドロシリル基含量：４．２ｍｍｏｌ／ｇ、粘度：４０ｍＰａ・ｓ）。従って、この付加硬化型シリコーンは、ポリジメチルシロキサンが架橋された構造を有する硬化物を与える。

[0092] かかる付加硬化型シリコーンに、アルキニル基含有シリコーンからなる硬化遅延剤（ビニル基含量：０．２ｍｍｏｌ／ｇ、アルキニル基含量：０．３ｍｍｏｌ／ｇ、粘度：１０００ｍＰａ・ｓ）を添加して使用した。Ａ液／Ｂ液／硬化遅延剤の混合比率は重量比で９：１：０．１とした。混合物の粘度は３５００ｍＰａ・ｓであった。

[0093] フュームドシリカとしては、トリメチルシリル基で表面処理された疎水性フュームドシリカ（ＢＥＴ比表面積：１４０±２５m^2／ｇ、一次粒子の平均径：約１２ｎｍ）を用いた。球状シリカとしては、比表面積：２．２m^2／ｇ、ｄ５０（メジアン径）：４．９μｍの球状溶融シリカを用いた。

[0094] 球状シリコーンレジンとしては、比表面積：２０m^2／ｇ、ｄ５０（メジアン径）：６．０μｍの真球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子を用いた。使用した蛍光体は、いずれも三菱化学（株）等より入手できるものである。

[0095] ５．２　測定方法

５．２．１　「白色度インデックス」

蛍光体を添加しないシリコーン組成物シートの「白色度インデックス」を、コニカミノルタオプティクス（株）製分光測色計「ＳＰＥＣＴＲＯＰＨＯＴＯＭＥＴＥＲ　ＣＭ－２６００ｄ」の白色度インデックス測定モードを用いて測定した。すなわち、ＡＳＴＭ　Ｅ３１３－７３が定める白色度インデックスを測定する場合と同様にして、校正用の標準白色板の白色度インデックスを１００としたときの、シリコーン組成物シートの「白色度インデックス」を測定した。

[0096] 測定の際には、シートにより反射されなかった評価光（シートを透過した評価光）が環境中に放出されるように、シートの裏側（評価光の入射側ではない側）を環境中に解放した。厳密にいえば、このようにして測定されるシリコーン組成物シートの「白色度インデックス」は、基本的に不透明な対象物を評価する指標であるＡＳＴＭ　Ｅ３１３－７３の白色度インデックスとは異なる。しかし、シリコーン組成物の光拡散性を評価する目的においては有用な指標として利用することができる。なぜなら、シリコーン組成物の光拡散性が高い程、該組成物で形成したシートで反射される光の量が多くなり、「白色度インデックス」が高くなるからである。

[0097] ５．２．２　粘度

熱硬化性シリコーン組成物の粘度はキャピラリーレオメータを用いて測定した。

[0098] ５．２．３　硬さ

熱硬化性シリコーン組成物の硬化物の硬さ測定は、ＪＩＳ　Ｋ７２１５（１９８６年）（プラスチックのデュロメータ硬さ試験方法）に準拠して行った。熱硬化性シリコーン組成物を、プレス成型機を用いて圧力５０ｋｇ／ｃｍ^2、硬化温度１５０℃、硬化時間３分間という条件で硬化させて直径１３ｍｍ、厚さ３ｍｍのディスクを作製し、このディスクを２枚重ねたものを試験片とした。デュロメータには、タイプＤデュロメータを用いた。

[0099] ５．３　試作および評価結果

５．３．１　実験例１

シリコーンバインダー（付加硬化型シリコーン）に超微粒子フィラーとしてフュームドシリカ、ミクロンサイズフィラーとして球状シリカおよび球状シリコーンレジンを分散させた、蛍光体非含有のシリコーン組成物からなるディスクを作製し、該ディスクの光拡散性を「白色度インデックス」を指標として評価した。

[0100] ディスクの作製は、熱硬化性シリコーン組成物を、プレス成型機を用いて成型する方法で行った。成型時の圧力は５０ｋｇ／ｃｍ^{2}とし、硬化条件は１５０℃、３分間とした。ディスクの直径は１３ｍｍ、厚さは１ｍｍとした。

[0101] 下記表１に、１６種類のサンプルＳ０１～Ｓ１６についての、原料に用いた熱硬化性シリコーン組成物の組成と、「白色度インデックス」の測定結果を示す。

[0102] [表1]

表１

サンプルNo	熱硬化性シリコーン組成物の組成（上段：wt%）（下段：付加硬化型シリコーン100重量部に対する重量部） ① 付加硬化型シリコーン	② フュームドシリカ	③ 球状シリカ	④ 球状シリコーンレジン	③/(③+④) (vol%)	①/(①+②+③+④) (vol%)	「白色度インデックス」
S01	35.7	4.8	3.0	56.5	3	44	9.5
	—	13	8	158			
S02	35.4	4.8	5.0	54.8	5	44	10.5
	—	13	14	155			
S03	35.1	4.7	7.0	53.2	7	44	11.6
	—	13	20	151			
S04	34.2	4.6	13.0	48.2	14	44	16.4
	—	13	38	141			
S05	33.9	4.6	15.4	46.2	17	43	18.2
	—	13	45	136			
S06	33.8	4.5	16.0	45.6	17	44	18.8
	—	13	47	135			
S07	33.4	4.5	19.0	43.1	21	44	20.7
	—	13	57	129			
S08	33.1	4.5	20.5	41.9	23	43	21.4
	—	13	62	126			
S09	32.5	4.4	24.6	38.5	28	43	23.9
	—	14	76	118			
S10	36.8	7.0	11.0	45.2	13	46	15.5
	—	19	30	123			
S11	36.0	6.9	16.0	41.1	19	46	18.7
	—	19	44	114			
S12	34.8	6.6	16.0	42.6	18	45	19.2
	—	19	46	122			
S13	35.2	6.7	13.0	45.0	15	45	16.7
	—	19	37	128			
S14	35.0	6.7	14.5	43.8	17	45	18.2
	—	19	41	125			
S15	35.5	7.8	14.1	42.6	17	45	17.5
	—	22	40	120			
S16	36.0	9.0	13.7	41.4	17	46	18.4
	—	25	38	115			

[0103] １６種類のサンプルのうち、サンプルＳ０１～Ｓ０９はシリコーンバインダーとフュームドシリカの混合比が略等しく（シリコーン１００重量部に対しフュームドシリカ１３～１４重量部）、かつ、シリコーンバインダーの体積百分率も略一定（４３～４４％）である。したがって、サンプルＳ０１～Ｓ０９の間における「白色度インデックス」の違いは、ミクロンサイズフィラー（球状シリカと球状シリコーンレジン）に占める球状シリカの体積比の違いによるものといえる。

[0104] そのサンプルＳ０１～Ｓ０９における「白色度インデックス」とミクロンサイズフィラーに占める球状シリカの体積比との関係をプロットしたグラフが図１である。図１によれば、ミクロンサイズフィラーに占める球状シリカの体積比の増加とともに、「白色度インデックス」が直線的に増加していることが判る。この結果は、主として球状シリカが光拡散剤として作用していることを明白に示している。

[0105] サンプルＳ１０～１５について見ると、サンプルＳ１０～Ｓ１４は、シリコーンバインダーとフュームドシリカの混合比が略等しく（シリコーン１００重量部に対しフュームドシリカ１９重量部）、かつ、シリコーンバインダーの体積百分率が略一定（４５～４６％）であり、ミクロンサイズフィラー（球状シリカと球状シリコーンレジン）に占める球状シリカの体積比のみが異なっている。

[0106] 一方、サンプルＳ１５とＳ１６は、シリコーンバインダーの体積百分率（４５～４６％）と、ミクロンサイズフィラーに占める球状シリカの体積比（１７％）がサンプルＳ１４と同じであるが、シリコーンバインダーとフュームドシリカの混合比が異なっている（シリコーン１００重量部に対してフュームドシリカがＳ１４では１９重量部、Ｓ１５では２２重量部、Ｓ１６では２５重量部）。

[0107] 図２は、図１のグラフに対してサンプルＳ１０～Ｓ１６の結果を追加的にプロットしたものである。サンプルＳ１０～Ｓ１６においても、「白色度インデックス」とミクロンサイズフィラーに占める球状シリカの体積比との関

係は、サンプルＳ０１～Ｓ０９におけるそれと略同じであることが判る。この結果は、フュームドシリカがシリコーン組成物の光拡散性に対して実質的に影響していないことを示している。

[0108] ５．３．２　実験例２

表１のサンプルＳ０５（「白色度インデックス」が１８．２）の組成をベースとして蛍光体を添加した熱硬化性シリコーン組成物を用いて、厚さ１ｍｍ、直径６０ｍｍのディスク形波長変換コンポーネントをプレス成型法により作製した。そして、その波長変換コンポーネントを青色ＬＥＤと組み合わせて相関色温度約４０００Ｋのリモート・フォスファー型白色発光装置を作製した。

[0109] 使用した蛍光体は、黄色蛍光体のＹＡＧ（ＹＡＧ：Ｃｅ）、緑色蛍光体のβサイアロン（βサイアロン：Ｅｕ）、赤色蛍光体のＳＣＡＳＮ［（Ｓｒ，Ｃａ）ＡＩＳｉN_3：Ｅｕ］である。作製した熱硬化性シリコーン組成物における各材料の使用量は、ＹＡＧ：１．０１ｇ、βサイアロン：２．３５ｇ、ＳＣＡＳＮ：０．６４ｇ、付加硬化型シリコーン：３２．５ｇ、フュームドシリカ：４．４ｇ、球状シリカ：１４．８ｇ、球状シリコーンレジン：４４．３ｇである。この組成物における蛍光体の含有量は４．０ｗｔ％である。

[0110] 得られた白色発光装置の演色評価数（Ｒａ）は８２であった。

[0111] ５．３．３　実験例３

表１のサンプルＳ０８（「白色度インデックス」が２１．４）の組成をベースとして蛍光体を添加した熱硬化性シリコーン組成物を用いて、厚さ１ｍｍ、直径６０ｍｍのディスク形波長変換コンポーネントをプレス成型法により作製した。そして、その波長変換コンポーネントを青色ＬＥＤと組み合わせて相関色温度約４０００Ｋのリモート・フォスファー型白色発光装置を作製した。

[0112] 使用した蛍光体は上記実験例２と同じである。作製した熱硬化性シリコーン組成物における各材料の使用量は、ＹＡＧ：０．８８ｇ、βサイアロン：２．０６ｇ、ＳＣＡＳＮ：０．５６ｇ、付加硬化型シリコーン：３２．０ｇ

、フュームドシリカ：４．３ｇ、球状シリカ：１９．８ｇ、球状シリコーンレジン：４０．４ｇである。この組成物における蛍光体の含有量は３．５ｗｔ％である。

[0113] 得られた白色発光装置の演色評価数（Ｒａ）は８２であった。この白色発光装置の明るさは実験例２で得たものと略同じであった。

[0114] ５．３．４　実験例４

付加硬化型シリコーン：３５０ｇ、フュームドシリカ：６７ｇ、球状シリカ：１４５ｇおよび球状シリコーンレジン：４３８ｇを混合して作製した熱硬化性シリコーン組成物から、液状インジェクションモールド法によって直径６０ｍｍ、厚さ１ｍｍ（設計値）の蛍光体を含まないディスクを作製した。作製した熱硬化性シリコーン組成物のフィラー含有量は、付加硬化型シリコーン１００重量部に対してフュームドシリカが１９重量部、球状シリカが４１重量部、球状シリコーンレジンが１２５重量部である。

[0115] この熱硬化性シリコーン組成物の粘度測定の結果を下記表２に示す。

[0116] [表2]

表2

せん断速度 (sec^{-1})	粘度(Pa・s)
6	2520
12	1420
120	280
1200	96

[0117] 液状インジェクションモールディングにおける金型温度は１５０～２００℃の範囲内で、金型への充填時間は０．１秒～１秒、金型内での樹脂硬化時間は１０秒～数分の間で、射出圧は０．５～２ｔの間で、それぞれ調節した。

[0118] 作製したディスクから２枚を選んで、その厚さを各５箇所で測定したところ、１．０８～１．１２ｍｍであり、平均値は１．０９ｍｍであった。また、作製したディスクから３枚を選んでそれぞれの「白色度インデックス」と

波長４５０ｎｍにおける拡散反射率を測定したところ、「白色度インデックス」は１９．７、１９．４および１９．３であり、拡散反射率は１６．９、１６．５および１６．７であった。

[0119] ５．３．５　実験例５

付加硬化型シリコーン：３２９ｇ、フュームドシリカ：７２ｇ、球状シリカ：１３２ｇ、球状シリコーンレジン：４０５ｇおよびＹＡＧ蛍光体：６２ｇを混合して作製した熱硬化性シリコーン組成物から、液状インジェクションモールド法によって直径６０ｍｍ、厚さ１ｍｍ（設計値）のディスク状の波長変換コンポーネントを作製した。作製した波長変換コンポーネント中のフィラーおよび蛍光体の含有量は、付加硬化型シリコーン１００重量部に対してフュームドシリカが２２重量部、球状シリカが４０重量部、球状シリコーンレジンが１２３重量部、ＹＡＧ蛍光体が１９重量部である。

[0120] この硬化性シリコーン組成物の粘度測定の結果を下記表３に示す。

[0121] [表3]

表3

せん断速度 (sec^{-1})	粘度(Pa・s)
6	2380
12	1380
120	290
1200	100

[0122] この硬化性シリコーン組成物の硬化物のデュロメータ硬さはＨＤＤ３６であった。液状インジェクションモールディングの条件は、上記実験例４と同様にして調整した。

[0123] 作製した複数の波長変換コンポーネントの間には厚さのバラツキが生じたが、１枚の中の面内３箇所で測定した膜厚の平均値が０．９７～０．９９ｍｍの範囲内となった１８枚の波長変換コンポーネントについて見ると、下記表４に示すように、３箇所の膜厚の最大値と最小値の差は３％以下であった。

[0124]

[表4]

表4

No.	膜厚（mm）				相関色温度（K）	色度座標値	
	1（外周部）	2（中心部）	3（外周部）	平均値		x	y
1	0.988	0.983	0.968	0.980	4014	0.412	0.498
2	0.980	0.976	0.970	0.975	4011	0.413	0.498
3	1.004	0.994	0.975	0.991	4007	0.413	0.498
4	0.983	0.980	0.980	0.981	4019	0.412	0.498
5	0.955	0.965	0.977	0.966	4009	0.413	0.498
6	1.003	0.992	0.975	0.990	4021	0.412	0.497
7	0.993	0.981	0.965	0.980	4020	0.412	0.498
8	1.002	0.989	0.970	0.987	4015	0.412	0.497
9	0.991	0.980	0.968	0.980	4019	0.412	0.497
10	0.998	0.986	0.967	0.984	4011	0.413	0.499
11	0.978	0.973	0.972	0.974	4009	0.413	0.498
12	0.979	0.977	0.967	0.974	4020	0.412	0.497
13	0.961	0.967	0.972	0.967	4012	0.413	0.498
14	0.963	0.969	0.973	0.968	4024	0.412	0.497
15	0.984	0.977	0.971	0.977	4019	0.412	0.498
16	0.989	0.985	0.969	0.981	4018	0.412	0.498
17	0.983	0.980	0.991	0.985	4011	0.413	0.498
18	1.001	0.990	0.974	0.988	4010	0.413	0.499

[0125] 表４には、また、この１８枚の波長変換コンポーネントのそれぞれについて、青色ＬＥＤと組み合わせて白色発光装置を構成したときの、その白色発光装置の相関色温度およびｘｙ色度座標値を併せて示している。白色発光装置を構成する際に用いた波長変換コンポーネント以外の部品（青色ＬＥＤを含む）は同一である。表４に示すように、相関色温度は４００７～４０２４Ｋという範囲に収まり、色度座標値の変動幅はｘ軸方向で０．００１、ｙ軸方向で０．００２であった。

[0126] ５．３．６ 実験例６

シリコーンバインダーにフュームドシリカ、球状シリカおよび球状シリコーンレジンを分散させた、蛍光体を含有しない熱硬化性シリコーン組成物を作製し、該シリコーン組成物の硬化物の硬度と、該シリコーン組成物から作

製したディスクの「白色度インデックス」を測定した。ディスクの作製は上記実験例１と同様にして行った。

[0127] 硬化前のシリコーン組成物の組成および粘度と、硬化物の硬度および「白色度インデックス」の測定結果を下記表５に示す。

[0128] [表5]

表5

No.	熱硬化性シリコーン組成物の組成（重量比）				粘度@120s^{-1} (Pa·s)	硬さ HDD	「白色度インデックス」
	①付加硬化型シリコーン	②フュームドシリカ	③球状シリカ	④球状シリコーンレジン			
1	100	13	8	158	423	37	9.5
2	100	13	45	136	362	38	18.2
3	100	13	62	126	未測定	38	21.4
4	100	25	39	121	365	38	18.4
5	100	25	20	-	未測定	18	17.7
6	100	49	-	-	751	20	未測定
7	100	28	29	56	191	29	未測定

[0129] 表５に示すように、サンプルＮｏ．１～４のシリコーン組成物はデュロメータ硬さがＨＤＤ４０に近い硬化物を与えた。これらの組成物では付加硬化型シリコーンバインダー１００重量部に対する球状シリコーンレジンの添加量が１２０重量部以上である。

[0130] それに対し、フュームドシリカと球状シリカを含有するが球状シリコーンレジンを含有しないサンプルＮｏ．５と、フィラーがフュームドシリカのみであるサンプルＮｏ．６のシリコーン組成物では、硬化物のデュロメータ硬さがＨＤＤ２０以下となった。また、サンプルＮｏ．７のシリコーン組成物は、サンプルＮｏ．１～４に比べると球状シリコーンレジンの含有量が少ないが、デュロメータ硬さがＨＤＤ２９の硬化物を与えた。

[0131] また、サンプルＮｏ．１、２、４および７の熱硬化性シリコーン組成物は、せん断速度１２０／ｓで温度２５℃°のときの粘度が５００Ｐａ・ｓ未満であり、インジェクションモールディングやトランスファーモールディングに好適な粘性を備えていた。それに対して、シリコーンバインダーにフュームドシリカのみを高濃度に添加したサンプルＮｏ．６の熱硬化性シリコーン

組成物の粘度は、７５１Ｐａ・ｓという比較的高い値であった。

[0132] ５．３．７　実験例７

この実験では球状シリコーンレジンとして、上記各実験で使用したｄ５０（メジアン径）６．０μｍのものに加え、ｄ５０（メジアン径）２．０μｍの真球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子を用いた。この２種類の球状シリコーンレジンを用いて上記実験例１と同様に蛍光体を含有しない熱硬化性シリコーン組成物を作製し、せん断速度１２０／ｓで温度２５℃°のときの粘度を測定するとともに、該シリコーン組成物を硬化させて得たディスクの「白色度インデックス」を測定した。

[0133] 結果を表６に示す。

[0134] [表6]

表6

No.	熱硬化性シリコーン組成物の組成（重量比）					粘度@120s^{-1} (Pa・s)	「白色度インデックス」
	付加硬化型シリコーン	フュームドシリカ	球状シリカ	球状シリコーンレジン（平均粒子径6μ）	球状シリコーンレジン（平均粒子径2μ）		
1	100	25	39	121	0	365	18.4
2	100	22	40	123	0	370	18.1
3	100	25	39	0	120	564	25.3
4	100	25	18	0	112	449	21.7
5	100	25	0	0	112	471	20.1
6	100	22	6	25	101	331	18.5

[0135] 表６に示すように、ｄ５０（メジアン径）が６．０μｍの球状シリコーンレジンのみを含有するサンプルＮｏ．１および２の熱硬化性シリコーン組成物と比較すると、ｄ５０（メジアン径）が２．０μｍの球状シリコーンレジンのみを含有するサンプルＮｏ．３～５の熱硬化性シリコーン組成物は粘度が高く、また、硬化物の「白色度インデックス」も高い値となった。

[0136] サンプルＮｏ．６の熱硬化性シリコーン組成物には、球状シリコーンレジンとしてｄ５０（メジアン径）が６．０μｍのものと２．０μｍのものの両方が添加され、更に球状シリカが添加されているが、その硬化物の「白色度インデックス」はサンプルＮｏ．５のシリコーン組成物と比べて低かった。バインダー１００重量部あたりの球状シリコーンレジンの添加量の総量はサンプルＮｏ．６の組成物の方が多いにも拘わらずである。これは、サンプル

Ｎｏ．５の組成物の方が、ｄ５０（メジアン径）２．０μｍの球状シリコーンレジンの含有量が多かったためと考えられる。

[0137] ５．３．８　実験例８

付加硬化型シリコーン１００重量部に対してフュームドシリカを２８重量部、球状シリカを５４重量部、球状シリコーンレジン（平均粒子径６．０μｍ）を９７重量部、蛍光体（ＹＡＧ、βサイアロン、ＳＣＡＳＮを含む）を２０重量部の比率で添加した熱硬化性シリコーン組成物を約３．２ｋｇ作製した。このシリコーン組成物の硬化物のデュロメータ硬さはＨＤＤ３６であった。

[0138] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更および変形が可能であることは、当業者にとって明らかである。なお本出願は、２０１２年７月２７日付で出願された日本特許出願（特願２０１２－１６７５５０）、２０１２年９月１８日付で出願された日本特許出願（特願２０１２－２０４３８１）ならびに２０１３年１月３１日付で出願された日本特許出願（特願２０１３－０１７４８４）に基づいており、その全体が引用により援用される。

符号の説明

[0139] １　ケース

２　青色ＬＥＤ

３　波長変換コンポーネント

１０　リモート・フォスファー型ＬＥＤ装置

請求の範囲

[請求項1] シリコーンバインダー中に蛍光体およびフィラーが分散されてなるシリコーン組成物からなるモールド成形体である波長変換コンポーネントであって、

該フィラーは粒子径が１μｍ以上である球状シリコーンレジンを含み、

該球状シリコーンレジンの含有量が該シリコーンバインダー１００重量部に対して５０重量部以上である、

波長変換コンポーネント。

[請求項2] 前記シリコーン組成物のデュロメータ硬さがＨＤＤ２５以上である、請求項１に記載の波長変換コンポーネント。

[請求項3] シリコーンバインダー中に蛍光体およびフィラーが分散されてなるシリコーン組成物からなるモールド成形体である波長変換コンポーネントであって、

該シリコーンバインダーはデュロメータ硬さがＨＤＤ２０以下のエラストマーであり、

該フィラーは粒子径が１μｍ以上の球状シリコーンレジンを含有し、

該シリコーン組成物のデュロメータ硬さがＨＤＤ２５以上である、波長変換コンポーネント。

[請求項4] 前記シリコーンバインダーと前記球状シリコーンレジンとの屈折率差が０．０５未満である、請求項１～３のいずれか一項に記載の波長変換コンポーネント。

[請求項5] 前記シリコーンバインダーおよび前記球状シリコーンレジンがいずれもシリカより低い屈折率を有する、請求項１～４のいずれか一項に記載の波長変換コンポーネント。

[請求項6] 前記シリコーンバインダーはポリジメチルシロキサンが架橋された構造を有しており、前記球状シリコーンレジンはポリアルキルシルセ

スキオキサン構造を有する、請求項１～５のいずれか一項に記載の波長変換コンポーネント。

[請求項7] 前記フィラーが粒子径３μｍ以下の球状シリコーンレジンを含有しない、請求項１～６のいずれか一項に記載の波長変換コンポーネント。

[請求項8] 前記フィラーが更に球状シリカを含む、請求項１～７のいずれか一項に記載の波長変換コンポーネント。

[請求項9] 前記球状シリカが溶融シリカを含む、請求項８に記載の波長変換コンポーネント。

[請求項10] 前記球状シリカの含有量が、前記シリコーンバインダー１００重量部に対して５重量部以上８０重量部以下である、請求項８または９に記載の波長変換コンポーネント。

[請求項11] 前記フィラーが更にフュームドシリカを含む、請求項１～１０のいずれか一項に記載の波長変換コンポーネント。

[請求項12] 前記シリコーン組成物のデュロメータ硬さがＨＤＤ３５以上である、請求項１～１１のいずれか一項に記載の波長変換コンポーネント。

[請求項13] 前記モールド成形体が、せん断速度１２０／ｓ、温度２５℃における粘度が１００Ｐａ・ｓ以上、１０００Ｐａ・ｓ未満であるシリコーン組成物のモールド成形体である、請求項１～１２のいずれか一項に記載の波長変換コンポーネント。

[請求項14] 直径５～７ｃｍかつ厚さ０．５～１ｍｍのディスクである、請求項１～１３のいずれか一項に記載の波長変換コンポーネント。

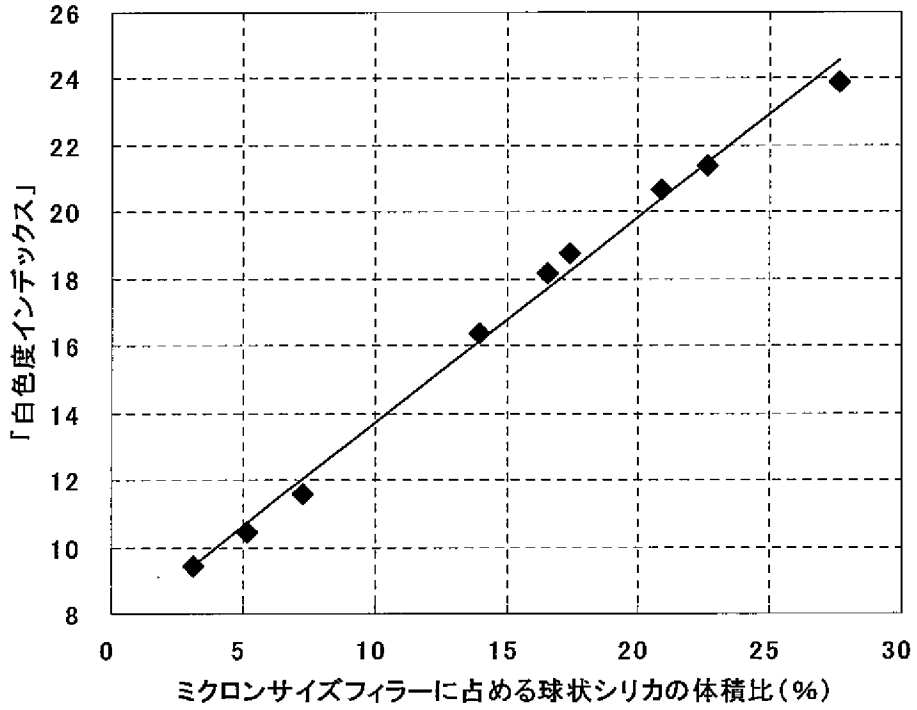
[請求項15] 直径２～３ｃｍかつ厚さ０．２～０．５ｍｍのディスクである、請求項１～１３のいずれか一項に記載の波長変換コンポーネント。

[請求項16] 直径および高さ１～５ｃｍかつ厚さ０．５～２ｍｍの半球形ドームである、請求項１～１３のいずれか一項に記載の波長変換コンポーネント。

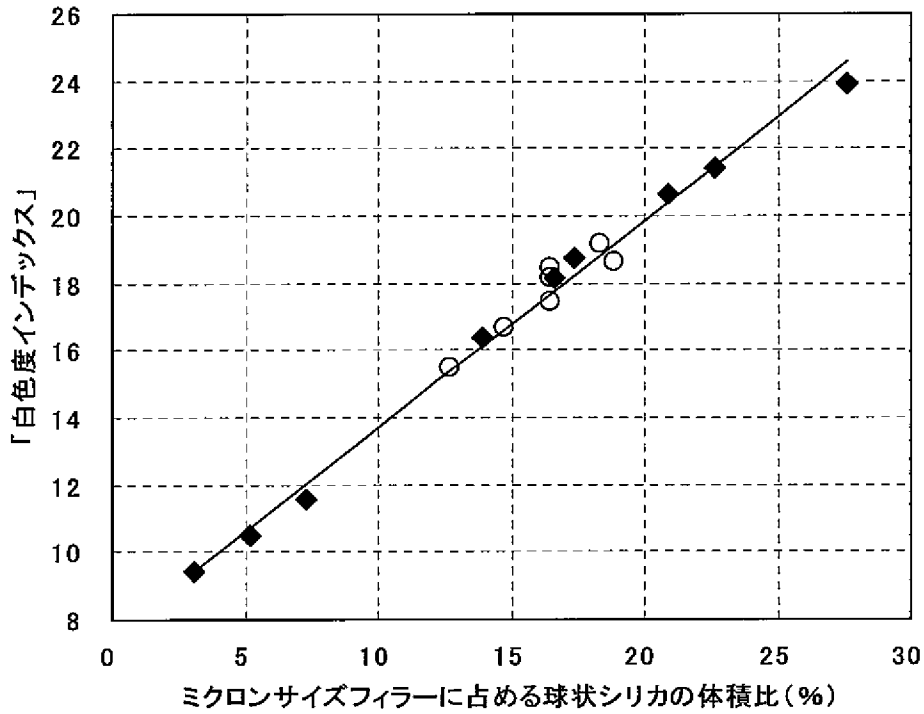
[請求項17] 発光ピーク波長を４４０～４７０ｎｍの範囲内に有するＬＥＤが発

する第一の光の一部が透過可能であり、かつ、該第一の光の他の一部を該第一の光の色とは補色の関係にある色を有する第二の光に変換することができる、請求項１～１６のいずれか一項に記載の波長変換コンポーネント。

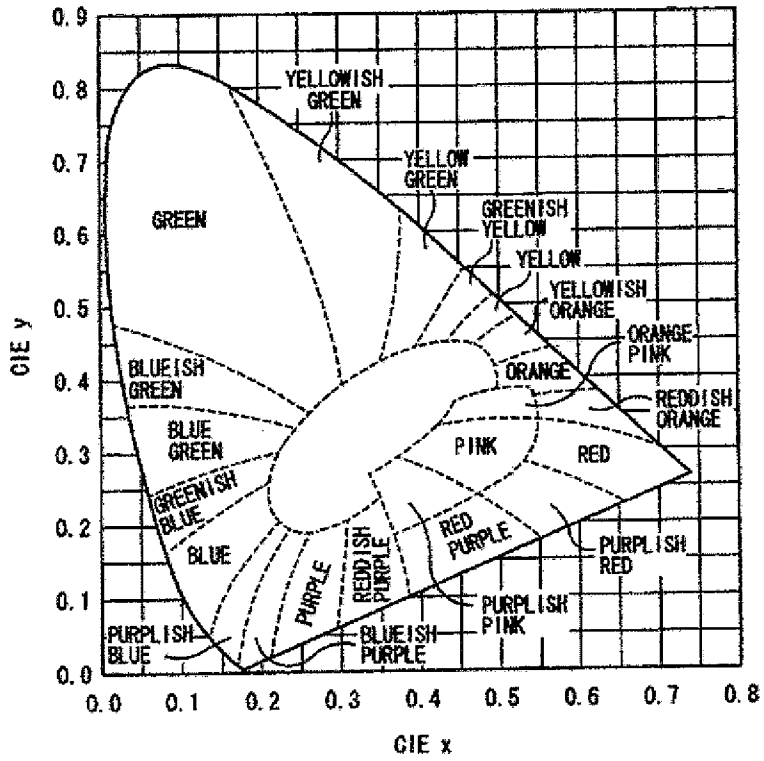
[図1]


「白色度インデックス」
ミクロンサイズフィラーに占める球状シリカの体積比（%）

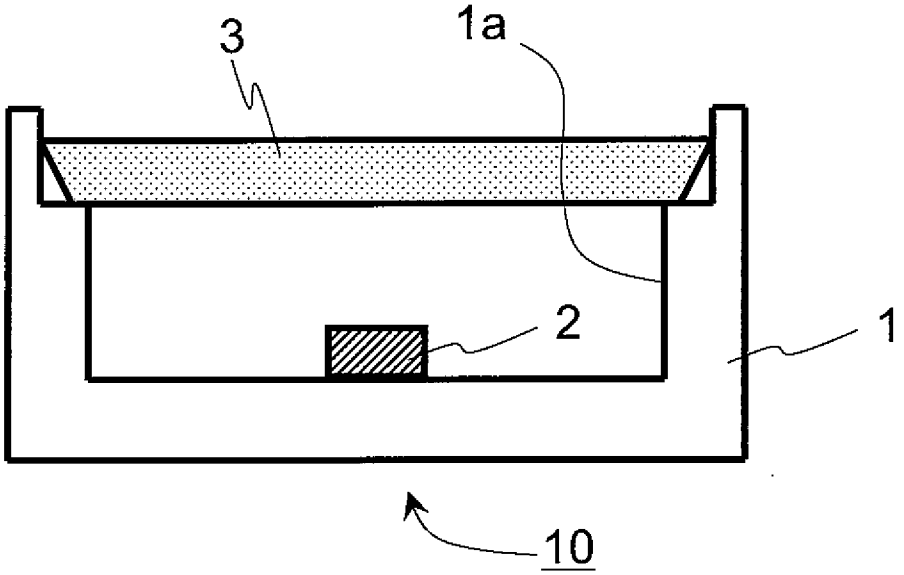
[図2]


「白色度インデックス」
ミクロンサイズフィラーに占める球状シリカの体積比（%）

[図3]


0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
CIE y
0.0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8
CIE x
YELLOWISH GREEN
YELLOW GREEN
GREENISH YELLOW
YELLOW
YELLOWISH ORANGE
ORANGE PINK
ORANGE
REDDISH ORANGE
GREEN
BLUEISH GREEN
BLUE GREEN
GREENISH BLUE
BLUE
PINK
RED
RED PURPLE
PURPLISH RED
PURPLISH PINK
REDDISH PURPLE
PURPLE
PURPLISH BLUE
BLUEISH PURPLE

[図4]


3
1a
2
1
10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/069945

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L33/50(2010.01)i, *F21V9/08*(2006.01)i, *F21Y101/02*(2006.01)n

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, C08J5/00-5/02, 5/12-5/22, C08L83/04

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 1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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 2009/157288 A1 (Sharp Corp.), 30 December 2009 (30.12.2009), entire text; all drawings (particularly, paragraphs [0072], [0073], [0082], [0083]) & JP 2010-10279 A & US 2011/0108875 A1 & CN 102067344 A	1,4,5,7,17 2,3,6,8-16
Y	JP 2007-131758 A (Kaneka Corp.), 31 May 2007 (31.05.2007), entire text (particularly, claims 1, 5; paragraphs [0013], [0014], [0045], [0057], [0058]) (Family: none)	2,3,6,8-16

☒ 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	Date of mailing of the international search report
08 August, 2013 (08.08.13)	20 August, 2013 (20.08.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/069945

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 2006-321832 A (Konishi Chemical Industry Ltd.), 30 November 2006 (30.11.2006), entire text (particularly, claims 3 to 5; paragraphs [0023], [0040]) (Family: none)	3,6,8-11, 13-16
A	JP 2013-021284 A (Nitto Denko Corp.), 31 January 2013 (31.01.2013), entire text; all drawings (particularly, paragraphs [0143] to [0154], [0376] to [0381]) & US 2012/0319153 A1 & US 2013/0092973 A1 & US 2013/0092974 A1 & EP 2535955 A2 & EP 2584619 A2 & EP 2584620 A2 & CN 102832326 A & CN 103059568 A & CN 103066190 A & TW 201251141 A & KR 10-2013-0042450 A & KR 10-2013-0042451 A & KR 10-2012-0138679 A	1-17
A	JP 2009-173694 A (Kaneka Corp.), 06 August 2009 (06.08.2009), entire text (particularly, paragraphs [0011], [0102] to [0105], [0162]) (Family: none)	1-17

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０６９９４５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L33/50(2010.01)i, F21V9/08(2006.01)i, F21Y101/02(2006.01)n

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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L33/00-33/64, C08J5/00-5/02, 5/12-5/22, C08L83/04

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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	WO 2009/157288 A1 (シャープ株式会社) 2009.12.30, 全文、全図（特に、[0072],[0073],[0082],[0083]）	1,4,5,7,17
Y	& JP 2010-10279 A & US 2011/0108875 A1 & CN 102067344 A	2,3,6,8-16
Y	JP 2007-131758 A (株式会社カネカ) 2007.05.31, 全文（特に、請求項1,5、[0013],[0014],[0045],[0057],[0058]） （ファミリーなし）	2,3,6,8-16

☑　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	国際調査報告の発送日
０８．０８．２０１３	２０．０８．２０１３

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　２Ｋ　３１５４
佐藤　秀樹
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２５５

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 2006-321832 A (小西化学工業株式会社) 2006.11.30, 全文（特に、請求項3-5、[0023],[0040]）（ファミリーなし）	3,6,8-11,13-16
A	JP 2013-021284 A (日東電工株式会社) 2013.01.31, 全文、全図（特に、[0143]-[0154],[0376]-[0381]） & US 2012/0319153 A1 & US 2013/0092973 A1 & US 2013/0092974 A1 & EP 2535955 A2 & EP 2584619 A2 & EP 2584620 A2 & CN 102832326 A & CN 103059568 A & CN 103066190 A & TW 201251141 A & KR 10-2013-0042450 A & KR 10-2013-0042451 A & KR 10-2012-0138679 A	1-17
A	JP 2009-173694 A (株式会社カネカ) 2009.08.06, 全文（特に、[0011],[0102]-[0105],[0162]）（ファミリーなし）	1-17