

(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17日(17.07.2014)



(10) 国際公開番号  
WO 2014/109293 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01L 33/60 (2010.01) C08K 3/38 (2006.01)  
C08K 3/22 (2006.01) C08L 83/04 (2006.01)  
C08K 3/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/000090
- (22) 国際出願日: 2014年1月10日(10.01.2014)
- (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 2013-002568 2013年1月10日(10.01.2013) JP
- (71) 出願人: コニカミノルタ株式会社(KONICA MIN-  
OLTA, 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: 小嶋 健(KOJIMA, Takeshi).
- (74) 代理人: 鷺田 公一(WASHIDA, Kimihito); 〒  
1600023 東京都新宿区西新宿1-23-7 新  
宿ファーストウェスト8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.

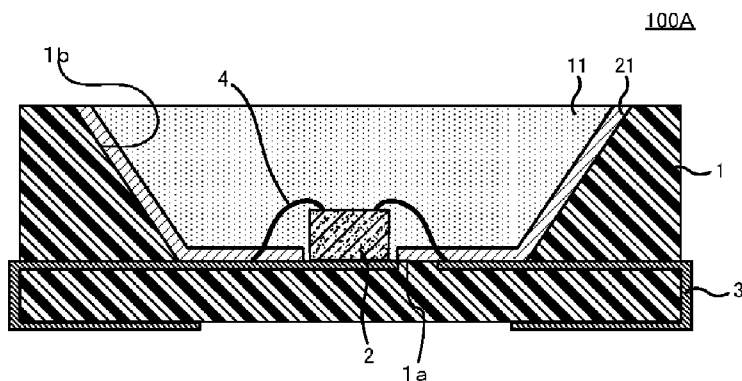
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保  
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,  
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ  
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ  
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,  
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,  
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, 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: LED DEVICE AND COATING LIQUID USED FOR PRODUCTION OF SAME

(54) 発明の名称: LED装置およびその製造に用いられる塗布液



(57) Abstract: The objective of the present invention is to provide: an LED device from which light can be efficiently extracted for a long period of time since a reflective layer for reflecting light emitted from an LED element or the like does not deteriorate much; and a coating liquid which is used for the production of the LED device. In order to achieve the above-mentioned objective, an LED device of the present invention comprises a substrate, an LED element that is arranged on the substrate and a reflective layer that is arranged at least around the LED element on the substrate, and this LED device is characterized in that: the reflective layer contains a white pigment and a polysiloxane; the rate of decrease in the reflectance of the reflective layer for light having a wavelength of 500 nm after having the reflective layer held at 180°C for 1,000 hours is 10% or less relative to the reflectance of the reflective layer before being held at 180°C; and the reflective layer does not have a glass transition temperature within the range from -70°C to 150°C.

(57) 要約: 本発明の課題は、LED素子からの出射光等を反射するための反射層の劣化が少なく、長期間に亘り、効率よく光を取り出すことが可能なLED装置、およびその製造に用いられる塗布液を提供することにある。上記課題を解決するため、基板と、前記基板上に配置されたLED素子と、前記基板上の前記LED素子の少なくとも周囲に配置された反射層とを有するLED装置であって、前記反射層は、白色顔料と、ポリシロキサンとを含有し、前記反射層を180°Cで1000時間保持したときの、前記反射層の波長500nmの光の反射率の低下率が、180°Cで保持前の前記反射率に対して10%以下であり、かつ前記反射層が-70~150°Cの範囲にガラス転移点を有さない、LED装置とする。



WO 2014/109293 A1

## 明 細 書

発明の名称：LED装置およびその製造に用いられる塗布液

### 技術分野

[0001] 本発明は、LED装置およびその製造に用いられる塗布液に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、窒化ガリウム（GaN）系の青色LED（Light Emitting Diode：発光ダイオード）チップの近傍に、YAG蛍光体等の蛍光体を配置した白色LED装置が広く普及している。当該白色LED装置では、青色LEDチップから出射する青色光と、青色光を受けた蛍光体から出射する黄色光とを混色し、白色光を得る。また、緑色や赤色の蛍光を発する蛍光体を青色LEDチップの近傍に配置した白色LED装置も開発されている。当該白色LED装置では、青色LEDチップから出射する青色光と、青色光を受けた蛍光体から出射する赤色光と緑色光とを混色し、白色光を得る。

[0003] 白色LED装置には様々な用途があり、近年、白色装置は、蛍光灯や白熱電灯と代替されている。このような照明装置の内部には、多数の白色LED装置が配置されている。したがって、個々の白色LED装置の光取り出し効率をいかに上昇させるかが、照明装置のコスト低減や長寿命化の観点から重要である。また、白色LED装置だけでなく、蛍光体を使用しない単色LED装置の場合も同様に、光取り出し効率を上昇させることは重要である。

[0004] ここで、従来のLED装置では、LED素子を実装する基板が、LED素子からの光や、蛍光体からの蛍光を吸収しやすく、光取り出し性が高まり難い、との問題があった。そこで、LED素子の周囲に、光反射率が高いリフレクタが配置されたLED装置が開発されている。このようなリフレクタは、一般的に金属メッキ等から形成されている。

[0005] しかし、金属メッキからなるリフレクタは、電気を導通する。したがって、基板全面に形成することができず、リフレクタが形成されていない領域で

は、基板に光が吸収される、という問題があった。一方、樹脂層で金属メッキを被覆したリフレクタや（特許文献1）、白色の樹脂層で、金属メッキを被覆したリフレクタも提案されている（特許文献2）。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0006] 特許文献1：特開2005-136379号公報

特許文献2：特開2011-23621号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1に示されるような、表面が樹脂で被覆されたりフレクタや、樹脂からなるリフレクタでは、樹脂が熱や光により劣化する。その結果、経時で反射層の光反射性が低下したり、電気が導通する等の問題があった。特に、車載ヘッドライト用のLED装置等、LED素子からの出射光量を高めた場合に、樹脂が劣化しやすかった。

[0008] また、エポキシ樹脂等、有機物が主骨格である材料は、高温で着色しやすい。そのため、特許文献2に示されるように、金属製のリフレクタが熱硬化性樹脂で被覆されている場合にも、樹脂の着色によって反射率が低下しやすいとの問題があった。

[0009] ここで、シリコン樹脂は、比較的耐熱性が高い。しかし、シリコン樹脂は、ガラス転移点が比較的低く、ガラス転移点を境に急激に線膨張係数に変化する。そのため、金属製のリフレクタがシリコン樹脂で被覆されている場合には、LED装置外部の温度変化によって、シリコン樹脂が金属リフレクタから剥離しやすいとの問題があった。

[0010] 本発明はこのような状況に鑑みてなされたものである。すなわち、熱劣化が少なく、長期間に亘り、効率よく光を反射可能な反射層を有するLED装置、およびその反射層の製造に用いられる塗布液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

[0011] 本発明は以下の発明に関する。

1. 基板と、前記基板上に配置されたLED素子と、前記基板上の前記LED素子の少なくとも周囲に配置された反射層とを有するLED装置であって、前記反射層は、白色顔料と、ポリシロキサンとを含有し、前記反射層を180℃で1000時間保持したときの、前記反射層の波長500nmの光の反射率の低下率が、180℃で保持前の前記反射率に対して10%以下であり、かつ前記反射層が-70～150℃の範囲にガラス転移点を有さない、LED装置。

2. 前記ポリシロキサンに含まれる2官能ケイ素の量が、前記ポリシロキサンに含まれる全ケイ素の量に対して、40質量%以下である、上記1に記載のLED装置。

3. 前記反射層が、金属酸化物微粒子をさらに含有する、上記1または2に記載のLED装置。

4. 前記金属酸化物微粒子は、白色顔料よりも平均粒径が小さい、上記3に記載のLED装置。

5. 前記反射層が、無機粒子をさらに含有する、上記1～4のいずれか1つに記載のLED装置。

6. 前記反射層が、粘土鉱物をさらに含有する、上記1～5のいずれか1つに記載のLED装置。

7. 前記粘土鉱物が、層状粘土鉱物、アロフェン、イモゴライトからなる群より選択される少なくとも1種を含有する、上記6に記載のLED装置。

8. 前記反射層が、シランカップリング剤をさらに含有する、上記1～7のいずれか1つに記載のLED装置。

9. 前記白色顔料が、酸化チタン、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、酸化亜鉛、窒化ホウ素からなる群から選ばれる少なくとも1種である、上記1～8のいずれか1つに記載のLED装置。

10. 前記反射層に含まれる前記白色顔料の含有量が、50質量%以上9

5質量%以下である、上記1～9のいずれか1つに記載のLED装置。

11. 前記反射層は、前記LED素子の配置領域を除く基板上に配置されている、上記1に記載のLED装置。

12. 前記反射層は、基板とLED素子の間に形成されている、上記1に記載のLED装置。

13. LED装置の反射層の製造に用いられる塗布液であって、前記塗布液は、白色顔料と、ポリシロキサン前駆体とを含有し、前記塗布液の硬化膜である反射層を、180℃で1000時間保持したときの、前記反射層の波長500nmの光の反射率の低下率が、180℃で保持前の前記反射率に対して10%以下であり、かつ前記反射層が、-70～150℃の範囲にガラス転移点を有さない、塗布液。

### 発明の効果

[0012] 本発明によれば、LED素子からの出射光等を反射するための反射層の劣化が少なく、長期間に亘り、効率よく光を取り出すことが可能なLED装置およびその製造に用いられる塗布液が提供される。

### 図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明のLED装置の一例の上面図である。

[図2]本発明のLED装置の一例の断面図である。

[図3]本発明のLED装置の他の例の断面図である。

[図4]本発明のLED装置の他の例の断面図である。

[図5]本発明のLED装置の他の例の断面図である。

[図6]本発明のLED装置の他の例の断面図である。

[図7]固体Si-NMRスペクトルの一例を示す図である。

### 発明を実施するための形態

[0014] 以下に、一実施形態を挙げて本発明の説明を行うが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。図中同一の機能又は類似の機能を有するものについては、同一又は類似の符号を付して説明を省略する。但し、図面は模式的なものである。したがって、具体的な寸法等は以下の説明を照らし合

わせて判断するべきものである。

[0015] 1. LED装置

図1は、本発明のLED装置100Aの一例の上面図を示す。図2は、本発明のLED装置100Aの一例の断面図を示す。ここでは、LED素子2として、ワイヤボンディング型のものを例に挙げて説明する。

[0016] 図2に示されるように、LED装置100Aには、基板1と、基板1上に配置されたLED素子2と、基板1上のLED素子2の少なくとも周囲に配置された反射層21とを有する。図2に示されるように、LED装置100Aには、LED素子2及び反射層21を覆う波長変換層11が含まれてもよい。

[0017] 図2に示されるように、LED素子2は、基板1の円錐台状のキャビティ（凹部）の底面1aに配置されたものでありうる。ここでは、LED素子2が、基板1に配設されたメタル部（金属電極部）3と、配線4を介して電氣的に接続されている。

[0018] 反射層21は、LED素子2の配置領域を除く基板1上に配置されている。反射層21は、基板1の円錐台状のキャビティ（凹部）の底面1aから側面1bに連続して、すり鉢状に配置されている。反射層21は、上面視において、波長変換層11の外周に波長変換層11と同心円状のリング状に形成されている。

[0019] (1) 基板について

基板1は、絶縁性及び耐熱性を有することが好ましく、セラミック樹脂や耐熱性樹脂からなることが好ましい。耐熱性樹脂の例には、液晶ポリマー、ポリフェニレンスルフィド、芳香族ナイロン、エポキシ樹脂、硬質シリコーンレジン、ポリフタル酸アミド等が含まれる。

[0020] 基板1には、無機フィラーが含まれていてもよい。無機フィラーは、酸化チタン、酸化亜鉛、アルミナ、シリカ、チタン酸バリウム、リン酸カルシウム、炭酸カルシウム、ホワイトカーボン、タルク、炭酸マグネシウム、窒化ホウ素、グラスファイバー等でありうる。

[0021] (2) LED素子について

LED素子2が出射する光の波長は特に制限されない。LED素子2は、例えば青色光(420nm~485nm程度の光)を発する素子であってもよく、紫外光を発する素子であってもよい。

[0022] LED素子2の構成は、特に制限されない。LED素子2が、青色光を発する素子である場合、LED素子2は、n-GaN系化合物半導体層(クラッド層)と、InGaN系化合物半導体層(発光層)と、p-GaN系化合物半導体層(クラッド層)と、透明電極層とを積層した積層体でありうる。LED素子2は、例えば200~300 $\mu$ m $\times$ 200~300 $\mu$ mの発光面を有するものでありうる。またLED素子2の高さは、通常50~200 $\mu$ m程度である。図1、図2に示されるLED装置100には、基板1に1つのLED素子2のみが配置されているが、基板1に複数のLED素子2が配置されていてもよい。

[0023] (3) 反射層について

反射層21は、LED素子2の出射光や、波長変換層11に含まれる蛍光体が発する蛍光を、LED装置100Aの光取り出し面側に反射する層である。反射層21は、基板1の表面のうち、少なくともLED素子2の配置領域以外に形成され、LED素子2の配置領域外に形成されてもよい。LED素子2の配置領域とは、LED素子2の発光面、及びLED素子2とメタル部(金属電極部)3との接続部をいう。つまり、反射層21は、LED素子2からの光の出射、及びLED素子2とメタル部(金属電極部)3との接続を阻害しない領域に形成される。反射層21は、例えば図2に示されるように、LED素子2の少なくとも周辺領域に形成されることが好ましい。

[0024] 図2に示されるように、基板1がキャビティを有する場合、キャビティの側面1bにも、反射層21が形成されることが好ましい。反射層21がキャビティの側面1bに形成されると、波長変換層11表面に水平な方向に進む光を、反射層21で反射させて、光取り出し面から取り出すことができる。つまり、LED装置100の光取り出し面から取り出される光量が増加する

- 。
- [0025] 反射層21の厚みは5～50 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは5～30 $\mu\text{m}$ である。反射層21の厚みが、50 $\mu\text{m}$ 以下であれば、反射層21にクラックが発生し難い。一方、反射層21の厚みが5 $\mu\text{m}$ 以上であると、反射層21の光反射性が十分に高まりやすく、光取り出し効率が高まりやすい。
- [0026] ここで、本発明のLED装置100Aに含まれる反射層21は、180 $^{\circ}\text{C}$ で1000時間保持しても、光の反射率の低下が少ない。具体的には、180 $^{\circ}\text{C}$ で1000時間保持したときの反射層21の波長500nmの光の反射率の低下率が、180 $^{\circ}\text{C}$ で保持前の反射率に対して10%以下である。上記反射率の低下率は、好ましくは5%以下であり、さらに好ましくは2%以下である。
- [0027] 上記反射率の低下率は、 $[(180^{\circ}\text{C}$ で保持前の反射層の反射率 $-180^{\circ}\text{C}$ で1000時間保持後の反射層の反射率) $\div(180^{\circ}\text{C}$ で保持前の反射層の反射率)] $\times 100$ から算出される。また、各反射率は、それぞれ分光光度計で測定される。上記反射率の低下率は、(i)透明なガラス板上に、反射層と同様の組成、かつ同様の厚みを有する膜を成膜したサンプルを準備し、(ii)当該サンプルを180 $^{\circ}\text{C}$ で1000時間保持して算出してもよい。また、LED装置に含まれる反射層の反射率を直接測定し、前記低下率を算出してもよい。
- [0028] 前述のように、従来、樹脂で金属リフレクタを被覆した反射層等が提案されている。しかし、高輝度照明装置や車載用照明装置の使用環境温度は-40 $^{\circ}\text{C}$ ～120 $^{\circ}\text{C}$ 程度である。そのため、これらの照明装置にLED装置を適用した場合、使用環境中の熱や、LED素子からの光や熱で、反射層に含まれる樹脂が劣化しやすく、LED装置からの光取り出し性が低下する場合があった。
- [0029] これに対し、本発明のLED装置100Aの反射層21は、前述のように180 $^{\circ}\text{C}$ で長時間保持しても、反射層の反射率が大きく低下しない。したが

って、LED装置100Aからの良好な光取り出し性が、長期間維持される。なお、反射層21の反射率は、反射層21に含まれるポリシロキサンの種類等によって調整される。また、180℃は、一般的なLED素子の耐熱限界温度である。

[0030] またさらに、本発明のLED装置100Aの反射層21は、-70~150℃の範囲にガラス転移点を有さない。そのため、LED装置の使用環境中の熱や冷気によっても、反射層21の物性が変化し難く、基板1と反射層21との高い密着性が保持されやすい。反射層21のガラス転移点は、-70℃未満、または150℃超でありうるが、ガラス転移点が150℃よりも高いことが好ましく、より好ましくは160℃以上である。反射層21のガラス転移点は、反射層21に含まれるポリシロキサンの組成によって調整される。

[0031] 反射層21のガラス転移点は、JIS K7197に準拠したTMA法（熱機械分析法）で測定する。具体的には、熱機械測定装置にて、-100℃から10℃/minの割合で昇温して測定する。透明なガラス板上に、反射層と同様の組成、かつ同様の厚みを有する膜を成膜したサンプルを準備し、当該サンプルのガラス転移点を測定した値でありうる。また、LED装置に含まれる反射層のガラス転移点を直接測定してもよい。

[0032] また、本発明のLED装置100Aの反射層21は、白色顔料がポリシロキサンで結着された層であり、電気が導通しない。したがって、本発明のLED装置100Aでは、反射層21を基板1の任意の領域に形成でき、メタル部3どうしの間隙等にも形成できる。つまり、反射層21の形成面積を広くし、LED装置100Aからの光取り出し効率を高めることができる。

[0033] ここで、本発明の反射層21には、白色顔料及びポリシロキサンが含まれるが、必要に応じて、金属酸化物微粒子、無機粒子、粘土鉱物、シランカップリング剤も含まれる。以下、反射層21に含まれる各成分について説明する。

[0034] (3-1) 白色顔料

反射層 2 1 に含まれる白色顔料は、反射性の高い粒子であれば、特に制限はない。

白色顔料は、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、硫化亜鉛、水酸化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、チタン酸カリウム、チタン酸バリウム、チタン酸アルミニウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、ヒドロキシアパタイト、等でありうる。これらは反射層 2 1 に一種のみ含まれてもよく、二種以上含まれてもよい。白色顔料は、酸化チタン、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、酸化亜鉛、窒化ホウ素、またはこれらの組合せからなる混合物であることが特に好ましい。

[0035] 白色顔料に窒化ホウ素が含まれると、反射層 2 1 の熱伝導性が高まりやすい。その結果、LED 素子から発生した熱を、速やかに反射層 2 1 から LED 装置 1 0 0 A の外に逃がすことができる。したがって、LED 装置 1 0 0 A の温度が低く保たれ、LED 装置の寿命が長くなる。

[0036] 白色顔料の平均一次粒径は、1 0 0 n m 超、2 0 μ m 以下であることが好ましく、1 0 0 n m 超 1 0 μ m 以下であることがより好ましく、2 0 0 n m ~ 2 . 5 μ m であることがさらに好ましい。「平均一次粒径」とは、レーザー回折式粒度分布計で測定される D 5 0 の値をいう。レーザー回折式粒度分布測定装置の例には、島津製作所製のレーザー回折式粒度分布測定装置等がある。

[0037] 反射層 2 1 に含まれる白色顔料の量は、反射層の全質量に対して 5 0 ~ 9 5 質量%であることが好ましく、7 0 ~ 9 0 質量%であることがより好ましい。白色顔料の量が 5 0 質量%以上であると、反射層 2 1 の光反射性が十分になりやすく、光取り出し効率が十分に高まる。一方、白色顔料の量が 9 5 質量%を超えると、相対的にバインダ（ポリシロキサン）の量が少なくなり、反射層 2 1 の強度が低くなったり、表面から白色顔料の欠落が生じるおそ

れがある。

[0038] (3-2) ポリシロキサン

反射層21に含まれるポリシロキサンは、2官能シラン化合物、3官能シラン化合物、または4官能シラン化合物のモノマーまたはそのオリゴマーの重合体（硬化物）でありうる。

[0039] 反射層21に含まれるポリシロキサンの量は、反射層の全質量に対して5～50質量%であることが好ましく、10～40質量%であることがより好ましい。ポリシロキサンの量が5質量%未満であると、白色顔料が十分に保持されず、表面に顔料粉が発生し易い。また、ポリシロキサンの量が、40質量%を超えると、反射層21に硬化収縮によるクラックが発生することがある。

[0040] 当該ポリシロキサンでは、ポリシロキサンに含まれる2官能ケイ素の量が、前記ポリシロキサンに含まれる全ケイ素の量に対して、40質量%以下であることが好ましく、より好ましくは25質量%以下であり、さらに好ましくは15質量%以下である。2官能ケイ素とは、2官能のシラン化合物由来のケイ素をいう。2官能ケイ素量が40質量%以下であると、反射層21のガラス転移点が150℃以上に高まりやすい。また、2官能ケイ素量が40質量%を超えると、ポリシロキサンに含まれる有機基の量が多くなる。そのため、基板1表面の水酸基とポリシロキサン中のケイ素が結合し難くなり、基板1と反射層21との密着性が低くなりやすい。

[0041] 一方、ポリシロキサンに含まれる4官能ケイ素（4官能シラン化合物由来のケイ素）の量は、3官能ケイ素（3官能シラン化合物由来のケイ素）の量100質量部に対して、0～300質量部であることが好ましく、より好ましくは0～200質量部であり、さらに好ましくは0～100質量部である。ポリシロキサンに4官能シラン化合物が含まれると、ポリシロキサン中のケイ素と基板1表面の水酸基とが結合しやすく、基板1と反射層21との密着性が高まりやすい。ただし、4官能シラン化合物の量が過剰であると、ポリシロキサンの架橋度が大きくなり、反射層21にクラックが生じることが

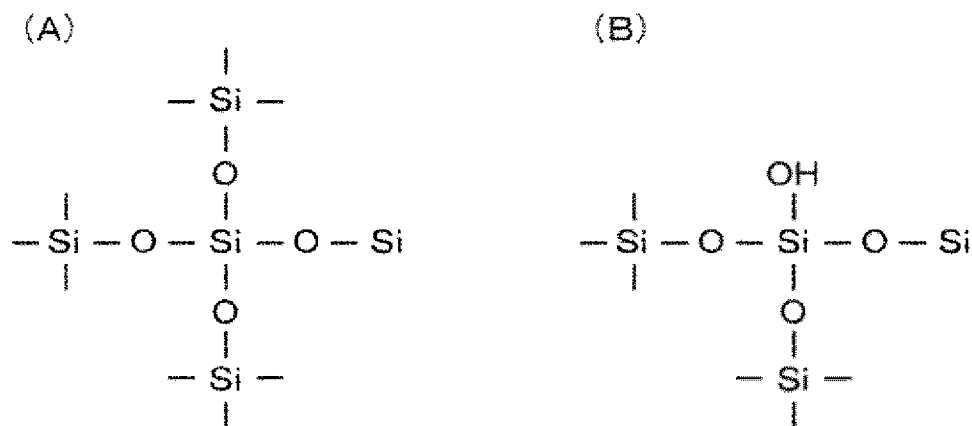
ある。

[0042] 反射層 21 に含まれる 2 官能ケイ素、3 官能ケイ素、及び 4 官能ケイ素の質量比は、固体 Si-核磁気共鳴（以下「NMR: Nuclear Magnetic Resonance」という。）により求められる。固体 Si-NMR スペクトルについて説明する。

[0043] たとえば 4 官能ケイ素を主成分とするポリシロキサンは、 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  の示性式で表されるが、構造的には、ケイ素原子 Si の四面体の各頂点に酸素原子 O が結合され、これらの酸素原子 O に更にケイ素原子 Si が結合してネット状に広がった構造を有する。

[0044] 以下の模式図 (A) は、上記の四面体構造を無視し、Si-O のネット構造を表わしたものである。模式図 (B) は、模式図 (A) における Si-O-Si-O- の繰り返し単位において、Si-O 結合の一部が他の成員（例えば -H、-CH<sub>3</sub> など）で置換されたものを表わしたものである。このように、1 つの 4 官能ケイ素原子 Si に注目した場合、模式図 (A) に示されるように 4 個の -OSi を有するケイ素原子 Si (Q<sup>4</sup>)、模式図 (B) に示す様に 3 個の -OSi を有するケイ素原子 Si (Q<sup>3</sup>) 等が存在する。そして、Si-NMR スペクトルにおいて、上記の各ケイ素原子 Si に基づくピークは、順次に、Q<sup>4</sup> ピーク、Q<sup>3</sup> ピーク、・・・と呼ばれる。

[化1]



これら 4 官能ケイ素（即ち、4 官能シラン化合物由来のケイ素）は、一般

にQサイトと総称される。本明細書においてはQサイトに由来する $Q^0 \sim Q^4$ の各ピークを $Q^n$ ピーク群と呼ぶこととする。有機置換基を含まないシリカ膜の $Q^n$ ピーク群は、通常ケミカルシフト $-80 \sim -130$  ppmの領域に連続した多峰性のピークとして観測される。

[0045] これに対し、酸素原子が3つ結合し、それ以外の原子（通常は炭素である。）が1つ結合している3官能ケイ素（即ち、3官能シラン化合物由来のケイ素）は、一般にTサイトと総称される。Tサイトに由来するピークはQサイトの場合と同様に、 $T^0 \sim T^3$ の各ピークとして観測される。本明細書においてはTサイトに由来する各ピークを $T^n$ ピーク群と呼ぶこととする。 $T^n$ ピーク群は一般に $Q^n$ ピーク群より高磁場側（通常ケミカルシフト $-80 \sim -40$  ppm）の領域に連続した多峰性のピークとして観測される。

[0046] さらに、酸素原子が2つ結合するとともに、それ以外の原子（通常は炭素である）が2つ結合している2官能ケイ素（即ち、2官能シラン化合物由来のケイ素）は、一般にDサイトと総称される。Dサイトに由来するピークも、QサイトやTサイトに由来するピーク群と同様に、 $D^0 \sim D^n$ の各ピーク（ $D^n$ ピーク群）として観測され、 $Q^n$ や $T^n$ のピーク群よりさらに高磁場側の領域（通常ケミカルシフト $-3 \sim -40$  ppmの領域）に、多峰性のピークとして観測される。

[0047] 同様に、酸素原子が1つ結合するとともに、それ以外の原子（通常は、炭素原子である）が3つ結合している単官能ケイ素（単官能シラン化合物由来のケイ素）は、一般にMサイトと総称されて、 $D^n$ ピーク群よりさらに高磁場側の領域（通常ケミカルシフト $0 \sim -3$  ppm）に多峰性のピークとして観測される。

[0048] ここで、図7を参照する。図7は、ポリシロキサンの $^{29}\text{Si}$ -NMRスペクトルの一例である。図7中、横軸はケミカルシフトを示し、縦軸は各構造の化合物の存在量に依存した「相対強度」を示している。

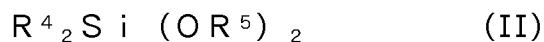
[0049] 図7中、D11は実測データを示している。D12はガウス関数にてモデル化したデータを示している。D13は差スペクトルを示している。

図7に示す例では、ピークP11（ケミカルシフト−20.0ppm近傍）が、D<sup>n</sup>ピーク群であり、ピークP12（ケミカルシフト−60.0ppm近傍）がT<sup>n</sup>ピーク群であり、ピークP13（ケミカルシフト−100.0〜−110ppm近傍）がQ<sup>n</sup>ピーク群である。つまり、当該ポリシロキサンには、2官能ケイ素、3官能ケイ素、及び4官能ケイ素が含まれる。

[0050] これらのD<sup>n</sup>、T<sup>n</sup>、Q<sup>n</sup>の各ピーク群の互いの面積比は、各ピーク群に対応する環境におかれたケイ素原子の質量比（モル比）と夫々等しい。そのため、全ピーク的面積をポリシロキサンに含まれる全ケイ素の総質量（モル量）とすれば、Q<sup>n</sup>ピーク群、T<sup>n</sup>ピーク群、D<sup>n</sup>ピーク群およびM<sup>n</sup>ピーク群の面積と対比することにより、2官能ケイ素、3官能ケイ素、及び4官能ケイ素がどの程度含まれるか算出される。

[0051] （2官能シラン化合物）

上記ポリシロキサンを得るための2官能シラン化合物の例には、下記一般式（II）で表される化合物が含まれる。



上記一般式（II）中、R<sup>5</sup>はそれぞれ独立にアルキル基またはフェニル基を表し、好ましくは炭素数1〜5のアルキル基、またはフェニル基を表す。また、R<sup>4</sup>は水素原子またはアルキル基を表す。

[0052] 2官能のシラン化合物の具体例には、ジメトキシシラン、ジエトキシシラン、ジプロポキシシラン、ジペンチルオキシシラン、ジフェニルオキシシラン、メトキシエトキシシラン、メトキシプロポキシシラン、メトキシペンチルオキシシラン、メトキシフェニルオキシシラン、エトキシプロポキシシラン、エトキシペンチルオキシシラン、エトキシフェニルオキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルメトキシエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルメトキシプロポキシシラン、メチルメトキシペンチルオキシシラン、メチルメトキシフェニルオキシシラン、エチルジプロポキシシラン、エチルメトキシプロポキシシラン、エチルジペンチルオキシシラン、エチルジフェニルオキシシラン、プロピルジメトキシシラン、プロピルメトキシエ

トキシシラン、プロピルエトキシプロポキシシラン、プロピルジエトキシシラン、プロピルジペンチルオキシシラン、プロピルジフェニルオキシシラン、ブチルジメトキシシラン、ブチルメトキシエトキシシラン、ブチルジエトキシシラン、ブチルエトキシプロポキシシラン、ブチルジプロポキシシラン、ブチルメチルジペンチルオキシシラン、ブチルメチルジフェニルオキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルメトキシエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジペンチルオキシシラン、ジメチルジフェニルオキシシラン、ジメチルエトキシプロポキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルメトキシプロポキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルエトキシプロポキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジプロピルジエトキシシラン、ジプロピルジペンチルオキシシラン、ジプロピルジフェニルオキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、ジブチルジエトキシシラン、ジブチルジプロポキシシラン、ジブチルメトキシペンチルオキシシラン、ジブチルメトキシフェニルオキシシラン、メチルエチルジメトキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン、メチルエチルジプロポキシシラン、メチルエチルジペンチルオキシシラン、メチルエチルジフェニルオキシシラン、メチルプロピルジメトキシシラン、メチルプロピルジエトキシシラン、メチルブチルジメトキシシラン、メチルブチルジエトキシシラン、メチルブチルジプロポキシシラン、メチルエチルエトキシプロポキシシラン、エチルプロピルジメトキシシラン、エチルプロピルメトキシエトキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジプロピルメトキシエトキシシラン、プロピルブチルジメトキシシラン、プロピルブチルジエトキシシラン、ジブチルメトキシエトキシシラン、ジブチルメトキシプロポキシシラン、ジブチルエトキシプロポキシシラン等が含まれる。中でもジメトキシシラン、ジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシランが好ましい。

[0053] (3官能シラン化合物)

上記ポリシロキサンを得るための3官能シラン化合物の例には、下記一般

式 (III) で表される化合物が含まれる。



上記一般式中、 $R^2$ は、それぞれ独立にアルキル基またはフェニル基を表し、好ましくは炭素数1～5のアルキル基、またはフェニル基を表す。また、 $R^1$ は、水素原子またはアルキル基を表す。

[0054] 3官能シラン化合物の具体例には、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、トリペンチルオキシシラン、トリフェニルオキシシラン、ジメトキシモノエトキシシラン、ジエトキシモノメトキシシラン、ジプロポキシモノメトキシシラン、ジプロポキシモノエトキシシラン、ジペンチルオキシモノメトキシシラン、ジペンチルオキシモノエトキシシラン、ジペンチルオキシモノプロポキシシラン、ジフェニルオキシモノメトキシシラン、ジフェニルオキシモノエトキシシラン、ジフェニルオキシモノプロポキシシラン、メトキシエトキシプロポキシシラン、モノプロポキシジメトキシシラン、モノプロポキシジエトキシシラン、モノブトキシジメトキシシラン、モノペンチルオキシジエトキシシラン、モノフェニルオキシジエトキシシラン等のモノヒドロシラン化合物；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリペンチルオキシシラン、メチルモノメトキシジエトキシシラン、メチルモノメトキシジプロポキシシラン、メチルモノメトキシジペンチルオキシシラン、メチルモノメトキシジフェニルオキシシラン、メチルメトキシエトキシプロポキシシラン、メチルモノメトキシモノエトキシモノブトキシシラン等のモノメチルシラン化合物；エチルトリメトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリペンチルオキシシラン、エチルトリフェニルオキシシラン、エチルモノメトキシジエトキシシラン、エチルモノメトキシジプロポキシシラン、エチルモノメトキシジペンチルオキシシラン、エチルモノメトキシジフェニルオキシシラン、エチルモノメトキシモノエトキシモノブトキシシラン等のモノエチルシラン化合物；プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリペンチルオキシシラン、プロピルトリフ

エニルオキシシラン、プロピルモノメトキシジエトキシシラン、プロピルモノメトキシジプロポキシシラン、プロピルモノメトキシジペンチルオキシシラン、プロピルモノメトキシジフェニルオキシシラン、プロピルメトキシエトキシプロポキシシラン、プロピルモノメトキシモノエトキシモノブトキシシラン等のモノプロピルシラン化合物；ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ブチルトリプロポキシシラン、ブチルトリペンチルオキシシラン、ブチルトリフェニルオキシシラン、ブチルモノメトキシジエトキシシラン、ブチルモノメトキシジプロポキシシラン、ブチルモノメトキシジペンチルオキシシラン、ブチルモノメトキシジフェニルオキシシラン、ブチルメトキシエトキシプロポキシシラン、ブチルモノメトキシモノエトキシモノブトキシシラン等のモノブチルシラン化合物が含まれる。

[0055] これらの3官能シラン化合物の一般式 (III) で表される  $R^1$  がメチル基であると、反射層 2 1 表面の疎水性が低くなる。これにより、反射層 2 1 上に波長変換層 1 1 を成膜する際、波長変換層形成用の組成物が濡れ広がりやすく、波長変換層 1 1 と反射層 2 1 との密着性が高まる。一般式 (III) で表される  $R^1$  がメチル基である3官能シラン化合物の例には、メチルトリメトキシシラン、及びメチルトリエトキシシランが含まれ、メチルトリメトキシシランであることが特に好ましい。

[0056] (4官能シラン化合物)

上記ポリシロキサンを得るための4官能シラン化合物の例には、下記一般式 (IV) で表される化合物が含まれる。



上記一般式中、 $R^3$  はそれぞれ独立にアルキル基またはフェニル基を表し、好ましくは炭素数 1～5 のアルキル基、またはフェニル基を表す。

[0057] 4官能シラン化合物の具体例には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシランテトラブトキシシラン、テトラペンチルオキシシラン、テトラフェニルオキシシラン、トリメトキシモノエトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、トリエトキシモノメトキシシラン、ト

リメトキシモノプロポキシシラン、モノメトキシトリプトキシシラン、モノメトキシトリペンチルオキシシラン、モノメトキシトリフェニルオキシシラン、ジメトキシジプロポキシシラン、トリプロポキシモノメトキシシラン、トリメトキシモノプトキシシラン、ジメトキシジプトキシシラン、トリエトキシモノプロポキシシラン、ジエトキシジプロポキシシラン、トリプトキシモノプロポキシシラン、ジメトキシモノエトキシモノプトキシシラン、ジエトキシモノメトキシモノプトキシシラン、ジエトキシモノプロポキシモノプトキシシラン、ジプロポキシモノメトキシモノエトキシシラン、ジプロポキシモノメトキシモノプトキシシラン、ジプロポキシモノエトキシモノプトキシシラン、ジプトキシモノメトキシモノエトキシシラン、ジプトキシモノエトキシモノプロポキシシラン、モノメトキシモノエトキシモノプロポキシモノプトキシシランなどのアルコキシシラン、またはアリールオキシシラン等が挙げられる。これらの中でもテトラメトキシシラン、テトラエトキシシランが好ましい。

[0058] (シラン化合物のオリゴマー)

ポリシロキサンは、シラン化合物のオリゴマーの重合物でもりうる。ポリシロキサンを得るためのシラン化合物のオリゴマーは、上記2官能シラン化合物、3官能シラン化合物、及び4官能シラン化合物を所望の比率で混合し、酸触媒、水、溶媒の存在下で反応させて得られる。オリゴマーの分子量は、反応時間、温度、水の濃度等により調整される。

[0059] オリゴマーは、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフ）で測定される重量平均分子量が500～20000であることが好ましく、より好ましくは1000～10000であり、さらに好ましくは1500～6000である。

[0060] オリゴマー調製用の溶媒の例には、メタノール、エタノール、プロパノール、*n*-ブタノール等の一価アルコール；メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート等のアルキルカルボン酸エステル；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、

グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール等の多価アルコール；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールのモノエーテル類、あるいはこれらのモノアセテート類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソアミルケトン等のケトン類；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル等の多価アルコールの水酸基をすべてアルキルエーテル化した多価アルコールエーテル類；等が含まれる。これらは1種単独で使用されてもよく、また2種以上が使用されてもよい。

[0061] (3-3) 金属酸化物微粒子

反射層21には、白色顔料よりも平均粒径が小さい金属酸化物微粒子、例えば平均粒径5nm以上100nm未満の金属酸化物微粒子が含まれてもよい。反射層21中に金属酸化物微粒子が含まれると、反射層21の線膨張係数が低減する。その結果、著しく温度差のある熱履歴を受けても、反射層21と基板1との良好な密着性が保持される。また、反射層21に金属酸化物微粒子が含まれると、反射層21表面に凹凸が生じ、反射層21と、その上に形成される波長変換層11との間にアンカー効果が発現する。その結果、反射層と波長変換層との密着性が非常に高まる。また、反射層21の成膜時

に生じる応力（例えば、ポリシロキサンの重縮合や乾燥によって生じる応力）が金属酸化物微粒子によって緩和される。したがって、反射層 2 1 の成膜時にクラックが生じ難くなる。

[0062] 金属酸化物微粒子の種類は、特に制限されないが、比較的入手が容易であるとの観点から、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化チタン、酸化銅、及び酸化ビスマスからなる群から選択される 1 種以上の金属酸化物微粒子であることが好ましい。

[0063] 金属酸化物微粒子の平均一次粒径は、上述したそれぞれの効果を考慮して、より好ましくは 5 ~ 80 nm であり、さらに好ましくは 5 ~ 50 nm である。このような範囲の平均一次粒径とすることで、反射層 2 1 の表面に微細な凹凸が生じ、前述のアンカー効果が得られる。金属酸化物微粒子の平均一次粒径は、例えばコールターカウンター法によって測定される。

[0064] また、金属酸化物微粒子は、多孔質であってもよく、その比表面積は 200 m<sup>2</sup>/g 以上であることが好ましい。金属酸化物微粒子が多孔質であると、多孔質の空隙部に不純物が吸着される。

[0065] 反射層 2 1 に含まれる金属酸化物微粒子の量は、反射層の全質量に対して 0.1 ~ 20 質量%であることが好ましく、5 ~ 10 質量%であることがより好ましい。金属酸化物微粒子の量が少なすぎると、前述のアンカー効果が十分とならない。一方で、金属酸化物微粒子の量が過剰であると、相対的にポリシロキサンの量が減少し、反射層 2 1 の強度が十分に高まらない場合がある。

[0066] (3-4) 無機粒子

反射層 2 1 には、平均粒径が 100 nm 以上 100 μm 以下の無機粒子が含まれてもよい。反射層 2 1 中に無機粒子が含まれると、反射層 2 1 の線膨張係数が低減する。その結果、著しく温度差のある熱履歴を受けても、反射層 2 1 と基板 1 との良好な密着性が保持される。また、白色顔料と他の粒子との隙間が埋まるため、反射層 2 1 の強度も高まりやすい。さらに、反射層

21を成膜するための塗布液に、無機粒子が含まれると、塗布液の粘度が高まりやすく、塗布液の塗布性が高まりやすい。

[0067] 無機粒子の平均粒径は、白色顔料粒子と他の粒子との界面に生じる隙間を埋めるとの観点から、100nm以上50 $\mu$ m以下であることが好ましく、1 $\mu$ m以上30 $\mu$ m以下であることが、より好ましい。無機粒子の平均粒径は、例えばコールターカウンター法によって測定することができる。

[0068] 無機粒子の例には、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、などの酸化物粒子、フッ化マグネシウムなどのフッ化物粒子など、またはこれらの混合物が含まれる。無機粒子は、好ましくは酸化物粒子であり、特に反射層21のバインダ（ポリシロキサン）に対する安定性の観点から、酸化物粒子を酸化ケイ素であることが好ましい。

[0069] 反射層21に含まれる無機粒子の量は、反射層の全質量に対して0~20質量%であることが好ましく、より好ましくは5~10質量%である。無機粒子が含まれると、反射層21と基板1との密着性が高まりやすい。

[0070] (3-5) 粘土鉱物

反射層21には、粘土鉱物が含まれてもよい。反射層21に粘土鉱物が含まれると、反射層21の線膨張係数が低減される。その結果、著しく温度差のある熱履歴を受けても、反射層21と基板1との良好な密着性が保持される。

[0071] 粘土鉱物の例には、層状ケイ酸塩鉱物、イモゴライト、アロフェン等が含まれる。層状ケイ酸塩鉱物は、雲母構造、カオリナイト構造、またはスメクタイト構造を有する膨潤性粘土鉱物が好ましく、特に膨潤性に富むスメクタイト構造を有する膨潤性粘土鉱物が好ましい。

[0072] 層状ケイ酸塩鉱物の例には、天然または合成の、ヘクトライト、サポナイト、スチブンサイト、ハイデライト、モンモリロナイト、ノントライト、ベントナイト等のスメクタイト属粘土鉱物；Na型テトラシリシクフッ素雲母、Li型テトラシリシクフッ素雲母、Na型フッ素テニオライト、Li型フッ素テニオライト等の膨潤性雲母属粘土鉱物；およびバーミキュラライ

ト；カオリナイト；またはこれらの混合物が含まれる。

[0073] 粘土鉱物の市販品の例には、ラポナイトXLG（英国、ラポート社製合成ヘクトライト類似物質）、ラポナイトRD（英国、ラポート社製合成ヘクトライト類似物質）、サーマビス（独国、ヘンケル社製合成ヘクトライト類似物質）、スメクトンSA-1（クニミネ工業（株）製サポナイト類似物質）、ベンゲル（ホージュン（株）販売の天然ベントナイト）、クニビアF（クニミネ工業（株）販売の天然モンモリロナイト）、ビーガム（米国、バンダービルト社製の天然ヘクトライト）、ダイヤモンド（トピー工業（株）製の合成膨潤性雲母）、マイクロマイカ（コープケミカル（株）製の合成非膨潤性雲母）、ソマシフ（コープケミカル（株）製の合成膨潤性雲母）、SWN（コープケミカル（株）製の合成スメクタイト）、SWF（コープケミカル（株）製の合成スメクタイト）等が含まれる。粘土鉱物は、上記粒子の表面がアンモニウム塩等で修飾（表面処理）されたものでもありうる。

[0074] 反射層21に含まれる粘土鉱物の量は、反射層の全質量に対して0～20質量%であることが好ましく、より好ましくは5～10質量%である。粘土鉱物が含まれると、反射層21と基板1との密着性が高まりやすい。

[0075] (3-6) シランカップリング剤

反射層21には、シランカップリング剤が含まれてもよい。反射層21にシランカップリング剤が含まれると、基板1と反射層21との密着性が高まり、LED装置100Aの耐久性が高まる。

[0076] 上記シランカップリング剤は、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノ

プロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(ビニルベンジル)-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等でありうる。反射層21には、これらが1種のみ含まれてもよく、2種以上含まれてもよい。

[0077] 反射層に含まれるシランカップリング剤の量は、反射層21中の総質量に対して、1~10質量%であることが好ましく、3~7質量%であることが、より好ましい。シランカップリング剤が少なすぎると、反射層21と基板1との密着性が高まり難い。一方で、シランカップリング剤が過剰であると、反射層21の耐熱性が低下する場合がある。

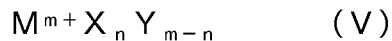
[0078] (3-7) 金属アルコキシドまたは金属キレート

反射層21には、Si元素以外の金属元素を含む金属アルコキシドまたは金属キレートの硬化物(反応物)が含まれてもよい。金属アルコキシドまたは金属キレート中の金属は、反射層成膜時に、前述のポリシロキサンや、基板1や波長変換層11の表面に存在する水酸基と、メタロキサン結合を形成する。当該メタロキサン結合は非常に強固であるため、反射層21に、これらの硬化物(反応物)が含まれると、基板1や波長変換層11と反射層21の密着性が高まる。

[0079] また、金属アルコキシドまたは金属キレートの一部は、反射層21中で、メタロキサン結合からなるナノサイズのクラスタを形成する。このクラスタの光触媒効果で、LED装置100A近傍に存在する金属腐食性の高い硫化

ガス等が酸化され、腐食性の低い二酸化硫黄ガス等に変化する。

[0080] 金属アルコキシドまたは金属キレートに含まれる金属元素は、Si以外の4族または13族の金属元素であることが好ましく、以下の一般式(V)で表される化合物が好ましい。



一般式(V)中、Mは4族または13族の金属元素(Siを除く)を表し、mはMの価数(3または4)を表す。Xは加水分解性基を表し、nはX基の数(2以上4以下の整数)を表す。ただし、 $m \geq n$ である。Yは1価の有機基を表す。

[0081] 一般式(V)において、Mで表される4族または13族の金属元素は、アルミニウム、ジルコニウム、チタンであることが好ましく、ジルコニウムであることが特に好ましい。ジルコニウムのアルコキシドまたはキレートの硬化物は、一般的なLED素子の発光波長域(特に青色光(波長420~485nm))に吸収波長を有さない。つまり、当該硬化物には、LED素子2からの光が吸収され難い。

[0082] 一般式(V)において、Xで表される加水分解性基は、水で加水分解され、水酸基を生成する基でありうる。加水分解性基の好ましい例には、炭素数が1~5の低級アルコキシ基、アセトキシ基、ブタノキシム基、クロル基等が含まれる。一般式(V)において、Xで表される基は、全て同一の基であってもよく、異なる基であってもよい。

[0083] Xで表される加水分解性基は、反射層の成膜時に加水分解されて遊離する。そのためXで表される基から加水分解後に生成する化合物は、中性かつ軽沸であることが好ましい。そこで、Xで表される基は、炭素数1~5の低級アルコキシ基であることが好ましく、より好ましくはメトキシ基、またはエトキシ基である。

[0084] 一般式(V)において、Yで表される1価の有機基は、一般的なシランカップリング剤に含まれる1価の有機基でありうる。具体的には、炭素数が1~1000、好ましくは500以下、より好ましくは100以下、さらに好

ましくは40以下、特に好ましくは6以下である脂肪族基、脂環族基、芳香族基、脂環芳香族基でありうる。Yで表される有機基は、脂肪族基、脂環族基、芳香族基、及び脂環芳香族基が連結基を介して結合した基であってもよい。連結基は、O、N、S等の原子またはこれらを含む原子団であってもよい。

[0085] Yで表される有機基は、置換基を有してもよい。置換基の例には、F、Cl、Br、I等のハロゲン原子；ビニル基、メタクリロキシ基、アクリロキシ基、スチリル基、メルカプト基、エポキシ基、エポキシシクロヘキシル基、グリシドキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、スルホン酸基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アシル基、アルコキシ基、イミノ基、フェニル基等の有機基が含まれる。

[0086] 一般式(V)で表されるアルミニウムの金属アルコキシドまたは金属キレートの具体例には、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリn-ブトキシド、アルミニウムトリt-ブトキシド、アルミニウムトリエトキシド等が含まれる。

[0087] 一般式(V)で表されるジルコニウムの金属アルコキシドまたは金属キレートの具体例には、ジルコニウムテトラメトキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラn-プロポキシド、ジルコニウムテトラi-プロポキシド、ジルコニウムテトラn-ブトキシド、ジルコニウムテトラi-ブトキシド、ジルコニウムテトラt-ブトキシド、ジルコニウムジメタクリレートジブトキシド、ジブトキシジルコニウムビス(エチルアセトアセテート)等が含まれる。

[0088] 一般式(V)で表されるチタン元素の金属アルコキシドまたは金属キレートの具体例には、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラn-ブトキシド、チタンテトラi-ブトキシド、チタンメタクリレートトリイソプロポキシド、チタンテトラメトキシプロポキシド、チタンテトラn-プロポキシド、チタンテトラエトキシド、チタンラクテート、チタニウムビス(エチルヘキソキシ)ビス(2-エチル-3-ヒドロキシヘキソキシド)、チタンア

セチルアセトネート等が含まれる。

[0089] ただし、上記で例示した金属アルコキシドまたは金属キレートは、入手容易な市販の有機金属アルコキシドまたは金属キレートの一部である。科学技術総合研究所発行の「カップリング剤最適利用技術」9章のカップリング剤及び関連製品一覧表に示される金属アルコキシドまたは金属キレートも、本発明に適用できる。

[0090] 上記金属アルコキシドまたは金属キレートの硬化物（反応物）は、反射層全質量に対して、1～10質量%含まれることが好ましく、2～7質量%含まれることがより好ましい。これらの量が、少なすぎると前述の密着性向上効果等が得られ難い。

[0091] （4）波長変換層について

LED装置100には、波長変換層11が含まれる。波長変換層11は、蛍光体粒子が透明樹脂に分散された層でありうる。波長変換層11は、通常、LED素子2及び反射層21を覆うように形成される。波長変換層11は、LED素子2が出射する光（励起光）を受けて、蛍光を発する。励起光と蛍光とが混ざることによって、LED装置100からの光の色が所望の色となる。例えば、LED素子2からの光が青色であり、波長変換層11に含まれる蛍光体が発する蛍光が黄色であると、LED装置100からの光が白色となる。

[0092] 波長変換層11に含まれる透明樹脂は特に制限されず、例えばシリコーン樹脂及びエポキシ樹脂等でありうる。

[0093] 波長変換層11に含まれる蛍光体粒子は、LED素子2から出射する光により励起されて、LED素子2からの出射光と異なる波長の蛍光を発するものであればよい。例えば、黄色の蛍光を発する蛍光体粒子の例には、YAG（イットリウム・アルミニウム・ガーネット）蛍光体等がある。YAG蛍光体は、青色LED素子から出射される青色光（波長420nm～485nm）を受けて、黄色の蛍光（波長550nm～650nm）を発する。

[0094] 蛍光体粒子は、例えば1) 所定の組成を有する混合原料に、フラックス（

フッ化アンモニウム等のフッ化物)を適量混合して加圧し、これを成形体とする。2)得られた成形体を坩堝に詰め、空气中で1350~1450℃の温度範囲で、2~5時間焼成し、焼結体とすることで得られる。

[0095] 所定の組成を有する混合原料は、Y、Gd、Ce、Sm、Al、La、Ga等の酸化物、または高温で容易に酸化物となる化合物を、化学量論比で十分に混合して得られる。また、所定の組成を有する混合原料は、1) Y、Gd、Ce、Smの希土類元素を化学量論比で酸に溶解した溶液と、シュウ酸とを混合し、共沈酸化物を得る。2) この共沈酸化物と、酸化アルミニウム、または酸化ガリウムとを混合しても得られる。

[0096] 蛍光体の種類は、YAG蛍光体に限定されるものではなく、例えばCeを含まない非ガーネット系蛍光体等、他の蛍光体であってもよい。

[0097] 蛍光体粒子の平均粒径は1 $\mu$ m~50 $\mu$ mであることが好ましく、10 $\mu$ m以下であることがより好ましい。蛍光体粒子の粒径が大きいほど発光効率(波長変換効率)は高くなる。一方、蛍光体粒子の粒径が大きすぎると、蛍光体粒子と透明樹脂(エポキシ樹脂やシリコン樹脂)との界面に生じる隙間が大きくなる。これにより、波長変換層11の強度が低下したり、LED装置100の外部から、LED素子2側にガスが侵入しやすくなる。蛍光体粒子の平均粒径は、例えばコールターカウンター法によって測定することができる。

[0098] 波長変換層11中に含まれる蛍光体粒子の量は、波長変換層の固形分全質量に対して、一般には5~15質量%である。波長変換層11の厚みは、一般には25 $\mu$ m~5mmである。

[0099] 波長変換層11は、透明樹脂に蛍光体粒子を分散させた波長変換層形成用組成物を準備し、これをディスペンサ等で、LED素子2、及び反射層21上に塗布する。その後、この波長変換層形成用組成物を硬化させることで得られる。

[0100] 2. 塗布液

LED装置100Aの反射層21の製造に用いられる塗布液について説明

する。塗布液には、白色顔料と、ポリシロキサン前駆体（前述のシラン化合物のモノマーまたはそのオリゴマー）とが含まれる。当該塗布液の硬化膜である反射層は、前述のように、180℃で1000時間保持したときの波長500nmの光の反射率の低下が、180℃で保持前の前記反射率に対して10%以下であり、好ましくは5%以下、さらに好ましくは2%以下である。

[0101] また、当該塗布液の硬化膜である反射層は、-70~150℃の範囲にガラス転移点を有さない。反射層のガラス転移点は、熱機械測定装置にて、-100℃から10℃/minの割合で昇温して測定する。

[0102] 塗布液には、ポリシロキサン前駆体（前述のシラン化合物またはそのオリゴマー）、及び白色顔料が含まれる。また必要に応じて、有機溶媒や、水、前述の金属酸化物微粒子、無機粒子、粘土鉱物、シランカップリング剤、金属アルコキシドや金属キレート等が含まれる。

[0103] 特に、塗布液に無機粒子が含まれると、塗布液の粘度が高まりやすく、塗布液の塗布性が高まる。塗布液に含まれる無機粒子の量は、塗布液全量に対して0.1~10質量%であることが好ましく、0.2~5質量%であることがより好ましい。無機粒子が0.1質量%以上であると増粘効果が得られやすい。

[0104] また、塗布液に層状ケイ酸塩鉱物、イモゴライト、アロフェン、からなる群から選ばれる少なくとも1種の粘土鉱物が含まれることも好ましい。これらの粒子は、表面積が非常に大きい。そして、静置状態の塗布液中でカードハウス構造を形成しやすい。粘土鉱物がカードハウス構造を形成すると、塗布液の粘度が大幅に高まる。一方で、カードハウス構造は、一定の圧力を加えると崩れやすく、これにより塗布液の粘度が低下する。すなわち、塗布液に粘土鉱物が含まれると、静置状態では塗布液の粘度が高くなり、一定の圧力をかけた場合には塗布液の粘度が低くなる。つまり、塗布液に粘土鉱物が含まれると、静置中の塗布液中で白色顔料が沈降し難く、塗布時には、塗布装置から容易に塗布液が塗布される。

- [0105] 塗布液に含まれる粘土鉱物の量は、塗布液全体に対して0.1～5質量%であることが好ましく、0.2～2質量%であることがより好ましい。粘土鉱物の量が少ないと、塗布液の粘度が高まりにくく、白色顔料が沈降しやすくなる。一方、粘土鉱物の量が過剰であると、塗布液の粘度が高まり過ぎて、塗布液が塗布装置から均一に吐出されなくなる場合がある。
- [0106] また、塗布液に含まれる有機溶媒には、1価のアルコールまたは2価以上の多価アルコールが含まれることが好ましい。1価のアルコールが含まれると、塗膜の濡れ広がり良くなり、塗布液を塗布し易くなる。一方、塗布液に多価アルコールが含まれると、塗布液の粘度が高まりやすく、白色顔料が沈降し難くなる。
- [0107] 1価のアルコールの例には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等が含まれる。1価のアルコールの量は、塗布液全体に対して、10～50質量%であることが好ましく、20～40質量%であることがより好ましい。
- [0108] 一方、多価アルコールは、ジオールまたはトリオールのいずれであってもよい。多価アルコールの例には、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオールなどが含まれる。多価アルコールは、好ましくは、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオールである。塗布液に含まれる多価アルコールの量は、塗布液全体に対して、10～50質量%であることが好ましく、20～40質量%であることがより好ましい。
- [0109] 塗布液には、水が含まれてもよい。塗布液に水が含まれていると、粘土鉱物の層間に水が入り込んで粘土鉱物が膨潤し、塗布液の粘度が高まりやすくなる。
- [0110] (塗布液の調液方法)
- 塗布液の調液方法は、特に制限されず、白色顔料及びポリシロキサン前駆体(前述のシラン化合物またはそのオリゴマー)と、必要に応じて有機溶媒

、水、金属酸化物微粒子、無機粒子、粘土鉱物、シランカップリング剤等とを、一括して混合する方法、または複数回に分けて混合する方法でありうる。

- [0111] 白色顔料の分散性を高めるとの観点から、白色顔料が少なくとも1回、以下の装置で分散されていることが好ましい。以下の装置で白色顔料が分散されると、顔料粒子の凝集が低減され、より緻密で反射率の高い反射層が得られやすい。
- [0112] また、塗布液の粘度を高めるとの観点からは、無機粒子及び粘土鉱物のいずれか一方、もしくは両方を、有機溶媒または水に以下の装置で分散させてから、残りの成分を混合することが好ましい。
- [0113] 混合液を攪拌・または各成分を分散させる装置の例には、マグネチックスターラー、超音波分散装置、ホモジナイザー、攪拌ミル、ブレード混練攪拌装置、薄膜旋回型分散機、高圧衝撃式分散装置、自転公転ミキサー等が含まれる。
- [0114] また攪拌装置の具体例には、ウルトラタラックス（I K A ジャパン社製）、TKホモミクサー（プライミクス社製）、TKパイプラインホモミクサー（プライミクス社製）、TKフィルミックス（プライミクス社製）、クレアミックス（エム・テクニク社製）、クレアSS5（エム・テクニク社製）、キャピトロン（ユーロテック社製）、ファインフローミル（太平洋機工社製）のようなメディアレス攪拌機、ビスコミル（アイメックス製）、アペックスミル（寿工業社製）、スターミル（アシザワ、ファインテック社製）、DMPA・Sスーパーフロー（日本アイリッヒ社製）、エムピーミル（井上製作所社製）、スパイクミル（井上製作所社製）、マイティーミル（井上製作所社製）、SCミル（三井鉱山社製）などのメディア攪拌機等やアルティマイザー（スギノマシン社製）、ナノマイザー（吉田機械社製）、NANO3000（美粒社製）などの高圧衝撃式分散装置が含まれる。また、攪拌装置は、あわとり練太郎（新キー）などの自転公転式ミキサーや超音波分散装置等でもありうる。

[0115] (塗布方法及び硬化方法)

上記塗布液の塗布方法は、特に制限されず、例えばディスペンサ、ジェットディスペンサ、スプレー装置等の一般的な塗布装置による塗布法でありうる。また、塗布液の硬化方法や硬化条件は、ポリシロキサン前駆体の種類等によって適宜選択される。硬化方法の一例として、加熱硬化が挙げられる。

[0116] (塗布液の用途)

上記塗布液から得られる膜には、クラックが生じ難く、さらに当該膜を高温下に晒しても、反射率が低下し難い。したがって、当該塗布液は、前述のLED装置の反射層を形成するための塗布液として好適であるが、このような特性を活かせるのであれば塗布液の用途は特に制限されない。

[0117] 3. その他の実施形態

上記のように、本発明は実施形態によって記載したが、この開示の一部をなす論述及び図面はこの発明を限定するものであると理解すべきではない。この開示から当業者には様々な代替実施の形態、実施例及び運用技術が明らかとなる。

[0118] LED装置100Aの構成は特に制限されることなく様々な構成を取ることができる。LED素子2は、ワイヤボンディング型に限られることなく、例えば図3に示されるような、基板1に配設されたメタル部(金属電極部)3Bと、突起電極5を介して接続されるフリップチップ型であっても構わない。また図1、図2に示したキャビティの形状は特に制限されることなく、例えば角錐台状や、円柱状、角柱状等であってもよい。

さらに基板1は、例えば図4、図5に示されるように、平板状の基板1Cであってもよい。

[0119] また例えば図5に示されるように、反射層21Dは、LED素子2の周辺領域だけでなく、基板1CとLED素子2との間に形成されてもよい。つまりLED素子2は反射層21D上に配置されても構わない。反射層21Dが基板1CとLED素子2との間にも形成されることで、LED素子2の裏面に回り込む光を反射層21Dが反射するため、LED装置100Dからの

光取り出し効率が高まる。

[0120] 図6に示すように、反射層21Eは波長変換層11Eに覆われていなくてもよい。少なくともLED素子2を覆う波長変換層11Eを有するLED装置であってもよい。

[0121] このように、本発明はここでは記載していない様々な実施の形態等を含むことは勿論である。したがって、本発明の技術的範囲は上記の説明から妥当な特許請求の範囲に係る発明特定事項によってのみ定められるものである。

## 実施例

[0122] [シラン化合物溶液の調製]

2官能シラン化合物、3官能シラン化合物、4官能シラン化合物、水、酸（触媒）等を以下の組成で混合し、ポリシロキサン前駆体（オリゴマー）を含むシラン化合物溶液を調製した。さらに、当該ポリシロキサン前駆体（オリゴマー）を150℃で加熱硬化（重合）させて得られるポリシロキサンについて、固体Si-NMR測定した。そして、ポリシロキサンに含まれる全ケイ素量に対する、2官能ケイ素量の比率を算出した。当該比率を表1に示す。

[0123] (シラン化合物溶液1)

テトラメトキシシラン3.2質量%と、メチルトリメトキシシラン6.8質量%と、メタノール35質量%と、アセトン35質量%と、水19.99質量%と、硝酸0.01質量%と、を混合して、23℃で3時間攪拌した。その後、26℃で3日間攪拌しながら反応させ、ポリシロキサン前駆体（オリゴマー）を含有するシラン化合物溶液1を得た。

得られたオリゴマーの分子量をGPCにより測定したところ、ポリスチレン換算の重量平均分子量は1800であった。

また、この溶液を150℃で硬化させた固体を試料として、固体Si-NMRの測定を行ったところ、Q成分と、T成分に対応するピークがみられ、D成分のピークはみられなかった。

[0124] (シラン化合物溶液2)

テトラエトキシシラン4.33質量%と、メチルトリメトキシシラン2.85質量%と、ジメチルジメトキシシラン2.82質量%と、メタノール70質量%と、水19.99質量%と、硝酸0.01質量%と、を混合して、23℃で3時間攪拌した。その後、26℃で3日間攪拌しながら反応させ、ポリシロキサン前駆体（オリゴマー）を含有するシラン化合物溶液2を得た。

得られたオリゴマーの分子量をGPCにより測定したところ、ポリスチレン換算の重量平均分子量は2000であった。

また、この溶液を150℃で硬化させた固体を試料として、固体Si-NMRの測定を行ったところ、Q成分と、T成分と、D成分に対応するピークがみられた。ポリシロキサンに含まれる全ケイ素量に対する、2官能ケイ素量の比率は、36質量%であった。

[0125] (シラン化合物溶液3)

テトラエトキシシラン4質量%と、メチルトリメトキシシラン2.63質量%と、ジメチルジメトキシシラン3.37質量%と、メタノール70質量%と、水19.99質量%と、硝酸0.01質量%と、を混合して、23℃で3時間攪拌した。その後、26℃で3日間攪拌しながら反応させ、ポリシロキサン前駆体（オリゴマー）を含有するシラン化合物溶液3を得た。

得られたオリゴマーの分子量をGPCにより測定したところ、ポリスチレン換算の重量平均分子量は1800であった。

また、この溶液を150℃で硬化させた固体を試料として、固体Si-NMRの測定を行ったところ、Q成分と、T成分と、D成分に対応するピークがみられた。ポリシロキサンに含まれる全ケイ素量に対する、2官能ケイ素量の比率は、42.1質量%であった。

[0126] (シラン化合物溶液4)

テトラエトキシシラン3.56質量%と、メチルトリメトキシシラン2.34質量%と、ジメチルジメトキシシラン4.1質量%と、メタノール70質量%と水19.99質量%と、硝酸0.01質量%と、を混合して、23

℃で3時間攪拌した。その後、26℃で3日間攪拌しながら反応させ、ポリシロキサン前駆体（オリゴマー）を含有するシラン化合物溶液4を得た。

得られたオリゴマーの分子量をGPCにより測定したところ、ポリスチレン換算の重量平均分子量は1700であった。

また、この溶液を150℃で硬化させた固体を試料として、固体Si-NMRの測定を行ったところ、Q成分と、T成分と、D成分に対応するピークがみられた。ポリシロキサンに含まれる全ケイ素量に対する、2官能ケイ素量の比率は、49.9質量%であった。

[0127] (シラン化合物溶液5)

テトラエトキシシラン2.81質量%と、メチルトリメトキシシラン5.55質量%と、ジメチルジメトキシシラン1.64質量%と、メタノール70質量%と、水19.99質量%と、塩酸0.01質量%と、を混合して、25℃で3日間攪拌しながら反応させ、ポリシロキサン前駆体（オリゴマー）を含有するシラン化合物溶液5を得た。

得られたオリゴマーの分子量をGPCにより測定したところ、ポリスチレン換算の重量平均分子量は1800であった。

また、この溶液を150℃で硬化させた固体を試料として、固体Si-NMRの測定を行ったところ、Q成分と、T成分と、D成分に対応するピークがみられた。ポリシロキサンに含まれる全ケイ素量に対する、2官能ケイ素量の比率は、20.1質量%であった。

[0128] (シラン化合物溶液6)

テトラエトキシシラン4質量%と、メチルトリメトキシシラン5.2質量%と、ジメチルジメトキシシラン0.8質量%と、メタノール70質量%と、水19.99質量%と、塩酸0.01質量%と、を混合して、25℃で3日間攪拌しながら反応させ、ポリシロキサン前駆体（オリゴマー）を含有するシラン化合物溶液6を得た。

得られたオリゴマーの分子量をGPCにより測定したところ、ポリスチレン換算の重量平均分子量は1600であった。

また、この溶液を150℃で硬化させた固体を試料として、固体Si-NMRの測定を行ったところ、Q成分と、T成分と、D成分に対応するピークがみられた。ポリシロキサンに含まれる全ケイ素量に対する、2官能ケイ素量の比率は、10.4質量%であった。

[0129] (シラン化合物溶液7)

メチルトリエトキシシラン15質量%をエチレングリコールジメチルエーテル80質量%に溶解し、かき混ぜた。次いで、純水4.99質量%と濃硝酸0.01質量%との混合液を、ゆっくりかき混ぜながら滴下し、約3時間かき混ぜた。その後室温で6日間静置させて溶液を得た。この溶液を120~140mmHg、40℃にて1時間減圧蒸留し、シラン化合物溶液7を得た。

得られた溶液中のポリシロキサン前駆体(オリゴマー)の分子量をGPCにより測定したところ、ポリスチレン換算の重量平均分子量は1800であった。

また、この溶液を150℃で硬化させた固体を試料として、固体Si-NMRの測定を行ったところ、T成分に対応するピークのみがみられ、D成分に対応するピークはみられなかった。

[0130]

[表1]

シアン化合物 溶液	4官能成分		3官能成分		2官能成分		溶媒		水	酸		全々素 に対する 2官能化合物の 質量比率	
	化合物	シアン モル分率	溶液中 質量%	化合物	シアン モル分率	溶液中 質量%	種類	溶液中 質量%		種類	溶液中 質量%		
シアン化合物 溶液 1	テトラトキシ シアン	29.6	3.2	メルトリトキシ シアン	70.4	6.8	-	メタノール/ アセトン(1/1)	70	19.99	硝酸	0.01	0.0
シアン化合物 溶液 2	テトラトキシ シアン	31.9	4.33	メルトリトキシ シアン	32.1	2.85	ジメチル ジメチキシラン	メタノール	70	19.99	硝酸	0.01	36.0
シアン化合物 溶液 3	テトラトキシ シアン	28.9	4	メルトリトキシ シアン	29.0	2.63	ジメチル ジメチキシラン	メタノール	70	19.99	硝酸	0.01	42.1
シアン化合物 溶液 4	テトラトキシ シアン	25.0	3.56	メルトリトキシ シアン	25.1	2.34	ジメチル ジメチキシラン	メタノール	70	19.99	硝酸	0.01	49.9
シアン化合物 溶液 5	テトラトキシ シアン	19.9	2.81	メルトリトキシ シアン	60.0	5.55	ジメチル ジメチキシラン	メタノール	70	19.99	塩酸	0.01	20.1
シアン化合物 溶液 6	テトラトキシ シアン	30.0	4	メルトリトキシ シアン	59.6	5.2	ジメチル ジメチキシラン	メタノール	70	19.99	塩酸	0.01	10.4
シアン化合物 溶液 7	-	-	-	メルトリトキシ シアン	100.0	15	-	エチレングリコール ジメチルエーテル	80	4.99	濃硝酸	0.01	0.0

## [0131] (調整液の調製)

金属酸化物微粒子、無機粒子、粘土鉱物、及びシランカップリング剤を表2に示される成分比で混合し、調整液を調製した。表2の略号は以下の成分を表す。また各調整液の混合・攪拌方法は、表2に示される方法とした。

## [0132] (溶媒)

BD : 1, 3-ブタンジオール

PG : プロピレングリコール

IPA : イソプロピルアルコール

EtOH : エタノール

## [0133] (金属酸化物微粒子)

ZR-210 :  $ZrO_2$  粒子 (TECNADIS-ZR-210、TECNAN社製) 平均粒径10~15nm

Ti-210 :  $TiO_2$  粒子 (TECNADIS-TI-210、TECNAN社製) 平均粒径10~15nm

## [0134] (無機粒子)

サイリシア470 : シリカ (サイリシア470、富士シリシア化学製) 平均粒径14 $\mu$ m

SP-1 : シリカ (マイクロビードSP-1、日揮触媒化成製) 平均粒径5 $\mu$ m

## [0135] (粘土鉱物)

MK-100 : 合成雲母 (マイクロマイカMK-100、コープケミカル製)

ME-100 : 合成雲母 (ソマシフME-100、コープケミカル製)

SWN : スメクタイト (ルーセントタイトSWN、コープケミカル製)

## [0136] (シランカップリング剤)

KBM-403 : 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (KBM-403、信越シリコーン製)

KBM-903 : 3-アミノプロピルトリメトキシシラン (KBM-90

3、信越シリコン製)

KBM-802 : 3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン (KBM-802、信越シリコン製)

[0137] [表2]

	溶媒				金属酸化物 微粒子		無機粒子		粘土鉱物				シロカンアブリング剤			混合・攪拌方法	
	BD	PG	PA	EtOH	ZR-210	Ti-210	サイリツ 470	SP-1	MK- 100	ME- 100	SWN	707E	イロ 740	KBM- 403	KBM- 903		KBM- 802
調整液 1	100																—
調整液 2	55		40		5												超音波
調整液 3	67			30			3										あわとり織太郎
調整液 4		70	25					5									アヘツクスミル
調整液 5		70	28											2			スターナー
調整液 6-1	26	26		45			3										ホモミクサー
調整液 6-2	26	26		45			3										フルミックス
調整液 7-1	62		34						3					1			クレアミクス
調整液 7-2	62		34						3					1			アルテマイザー
調整液 8-1	40	20	35			5											ナマイザー
調整液 8-2	40	20	35			5											スターナー
調整液 8-3	40	20	35			5											ホモミクサー
調整液 8-4	40	20	35			5											アルテマイザー
調整液 9	80			17						3							ホモミクサー
調整液 10	60			32	4						3					1	ホモミクサー
調整液 11	60			32	4							3				1	ナマイザー

[0138] (実施例 1 ~ 16 および比較例 1)

白色顔料と、シラン化合物溶液と、調整液とを、表3に記載の混合比で混合し、塗布液を調製した。

具体的には、白色顔料（A）と上述の方法で調製されたシラン化合物溶液（B）とを混合し、下記表3に示される方法で混合・分散した。そして、上述の方法で調製された調整液（C）に、白色顔料（A）及びシラン化合物溶液（B）の混合液を混合し、下記表3に示される方法で混合・分散した。

表3の略号は以下の成分を表す。

[0139]（白色顔料）

酸化チタン：CR-93 石原産業製

酸化アルミニウム：HD-11 ニッカトー製

酸化亜鉛：ファイネックス50A 堺化学工業製

硫酸バリウム：NFJ-3-1999 山西物産製

窒化ホウ素：AP-100S MARUKA製

[0140]（実施例17）

表3に示されるように、白色顔料と、シラン化合物溶液と、調整液とを、表3に記載の混合比で全て混合し、ホモミキサーで攪拌して塗布液を調製した。

[0141]（実施例18）

表3に示されるように、白色顔料と、シラン化合物溶液と、調整液とを、表3に記載の混合比で全て混合し、ナノマイザーで攪拌して塗布液を調製した。

[0142]（比較例2）

酸化チタン（CR-93：石原産業製）60質量%と、メチルシリコーン樹脂（SCR-1016：信越シリコーン製）40質量%とを、自転・公転式ミキサー（あわとり練太郎：シンキー製）により混合・攪拌し、塗布液を調製した。

[0143]（比較例3）

酸化チタン（CR-93：石原産業製）60質量%と、フェニルシリコー

ン樹脂（KER-4000-UV：信越シリコーン製）40質量%とを、自  
転・公転式ミキサー（あわとり練太郎：シンキー製）により混合・攪拌し、  
塗布液を調製した。

[0144]（比較例4）

酸化チタン（CR-93：石原産業製）60質量%と、エポキシ樹脂（W  
0917：ダイセル製）40質量%を、自転・公転式ミキサー（あわとり練  
太郎：シンキー製）により混合・攪拌し、塗布液を調製した。

[0145]

[表3]

	白色顔料(A)		シラン化合物溶液(B)		調整液(C)		混合・分散方法				塗布液の固形分中の濃度(質量%)					
	品名	質量%	シラン化合物溶液	質量%	調整液	質量%	A	B	C	最終	白色顔料	シラン化合物	金属酸化物微粒子	無機粒子	粘土鉱物	シランカップリング剤
実施例 1	CR-93	25	シラン化合物溶液 1	62	調整液 1	13	超音波	-	-	スター	80.1	19.9	0.0	0.0	0.0	0.0
実施例 2	CR-93	25	シラン化合物溶液 1	50	調整液 2	25	超音波	超音波	超音波	スター	80.0	16.0	16.0	0.0	0.0	0.0
実施例 3	CR-93	24	シラン化合物溶液 1	52	調整液 3	24	超音波	あわとり練太郎	あわとり練太郎	スター	80.2	17.4	0.0	10.0	0.0	0.0
実施例 4	CR-93	25	シラン化合物溶液 1	50	調整液 4	25	超音波	アハツカスミ	アハツカスミ	スター	80.0	16.0	0.0	0.0	16.0	0.0
実施例 5	CR-93	23	シラン化合物溶液 1	52	調整液 5	25	超音波	スター	スター	スター	80.1	18.1	0.0	0.0	0.0	7.0
実施例 6	CR-93	53	シラン化合物溶液 1	36	調整液 6-1	11	スター	スター	ホモカ-	スター	93.1	6.3	0.0	5.3	0.0	0.0
実施例 7	CR-93	63	シラン化合物溶液 1	24	調整液 6-2	13	ホモカ-	ホモカ-	アハツカスミ	スター	95.8	3.6	0.0	4.6	0.0	0.0
実施例 8	CR-93	8	シラン化合物溶液 1	80	調整液 7-1	12	アハツカスミ	アハツカスミ	アハツカスミ	スター	48.5	48.5	0.0	0.0	18.2	6.1
実施例 9	CR-93	8	シラン化合物溶液 1	58	調整液 7-2	34	スター	スター	アルテマイザ-	スター	52.8	38.3	0.0	0.0	19.8	6.6
実施例 10	HD-11	25	シラン化合物溶液 1	50	調整液 8-1	25	アハツカスミ	アハツカスミ	ナマイザ-	スター	80.0	16.0	16.0	0.0	0.0	0.0
実施例 11	NFJ-3-1999	25	シラン化合物溶液 1	50	調整液 8-2	25	ホモカ-	ホモカ-	スター	スター	80.0	16.0	16.0	0.0	0.0	0.0
実施例 12	50A	25	シラン化合物溶液 1	50	調整液 8-3	25	あわとり練太郎	あわとり練太郎	スター	スター	80.0	16.0	16.0	0.0	0.0	0.0
実施例 13	AP-100S	25	シラン化合物溶液 1	20	調整液 8-4	55	アルテマイザ-	アルテマイザ-	ホモカ-	スター	84.0	6.7	16.8	0.0	0.0	0.0
実施例 14	CR-93	10	シラン化合物溶液 2	65	調整液 1	25	ナマイザ-	ナマイザ-	-	スター	60.6	39.4	0.0	0.0	0.0	0.0
実施例 15	CR-93	10	シラン化合物溶液 3	65	調整液 1	25	超音波	超音波	-	スター	60.6	39.4	0.0	0.0	0.0	0.0
比較例 1	CR-93	10	シラン化合物溶液 4	65	調整液 1	25	超音波	超音波	-	スター	60.6	39.4	0.0	0.0	0.0	0.0
実施例 16	CR-93	45	シラン化合物溶液 5	40	調整液 9	15	超音波	超音波	-	スター	91.0	8.1	0.0	0.0	6.1	0.0
実施例 17	CR-93	32	シラン化合物溶液 6	48	調整液 10	20		ホモカ-	ホモカ-		83.3	12.5	10.4	0.0	7.8	2.6
実施例 18	CR-93	20	シラン化合物溶液 7	48	調整液 11	32		ナマイザ-	ナマイザ-		67.2	24.2	13.4	0.0	10.1	3.4
比較例 2	CR-93	60	アクリル樹脂	40	-	-		あわとり練太郎	あわとり練太郎		60.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
比較例 3	CR-93	60	アクリル樹脂	40	-	-		あわとり練太郎	あわとり練太郎		60.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
比較例 4	CR-93	60	エポキシ樹脂	40	-	-		あわとり練太郎	あわとり練太郎		60.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

## [0146] [評価方法及び測定方法]

## ・ 反射層の評価

各塗布液から得られる反射層について、180℃で1000時間保持後の反射率の低下率、ガラス転移点を測定した。結果を表4に示す。

## [0147] (初期反射率、180℃、1000時間保持後の反射率低下率)

透明な1mmのガラス板に各実施例及び比較例で調製した塗布液を塗布した。そして、150℃、1時間の熱処理により、硬化させて、厚さ25μmの反射層を有する測定サンプルを作製した。

これらの測定サンプルについて、分光光度計V-670（日本分光株式会社製）で波長500nmの光の反射率を測定し、当該値を初期反射率（反射率A）とした。

続いてこれらのサンプルを、180℃のオーブンに入れ、1000時間保持した。その後、波長500nmの光の反射率（反射率B）を測定した。そして、180℃で1000時間保持後の反射層の反射率の低下率を、以下の式で算出した。

$$\text{低下率 (\%)} = [(\text{反射率 A} - \text{反射率 B}) / \text{反射率 A}] \times 100$$

## [0148] 初期反射率は、以下のように評価した。

○：95%以上

△：90%以上、95%未満

## [0149] (ガラス転移点の測定)

透明な1mmのガラス板に各実施例及び比較例で調製した塗布液を塗布した。そして、150℃、1時間の熱処理により、硬化させて、厚さ25μmの反射層を有する測定サンプルを作製した。得られた反射層のガラス転移点を、Q400EM（TAインスツルメンツ社製）により、JIS K7197に基づいてTMA法により、-100℃から10℃/minの割合で昇温して測定した。

## [0150] ・ LED装置の評価

さらに、当該塗布液を用いて、以下の方法によりLED装置を作製し、L

LED装置の耐熱性、アルミ基板との剥離、及びシリコン材料との剥離を評価した。結果を表4に示す。

[0151] (LED装置の作製方法)

金属配線が形成された円形パッケージ(基板)(開口径3mm、底面直径2mm、壁面角度60°)の收容部の中央に、1つの青色LED素子(直方体状; 200μm×300μm×100μm)をフリップチップ実装したパッケージを準備した。

前述の実施例及び比較例で調製した塗布液をディスペンサーにより、チップ実装部以外の部分に塗布した。その後、150℃のオーブン中で1時間加熱し、反射層を形成した。

さらに、メチルシリコン(信越化学工業社製; KER-2500)中に、YAG蛍光体の濃度が10質量%となるように脱泡しながら混合し、波長変換層用組成物を調製した。この波長変換層用組成物を、前述のLED素子の凹部にディスペンサーで塗布し、150℃で1時間加熱してLED装置を得た。

[0152] (LED装置の耐熱試験(180℃耐熱低下率))

各LED装置について、180℃で1000時間の熱処理を行い、試験後の全光束と試験前の全光束とを比較し、LED装置の耐熱性を評価した。各LED装置の全光束値は、20mAの電流値で発光させた状態で、分光放射輝度計(CS-1000A、コニカミノルタセンシング社製)にて測定した。

結果は、以下のように評価した。

○: 全光束対初期比(試験後全光束/試験前全光束)が0.95以上である

△: 全光束対初期比(試験後全光束/試験前全光束)が0.90以上0.95未満である

×: 全光束対初期比(試験後全光束/試験前全光束)が0.90未満である

## [0153] (剥離試験 1 (ヒートショック試験後のアルミ基板との密着性評価))

アルミ基板上に前述の実施例及び比較例で調製した塗布液を塗布し、150℃、1時間の熱処理により、硬化させて、厚さ25μmの反射層を備えた測定サンプルを作製した。この測定サンプルに対して、150℃で30分、-40℃×30分のサイクルを100回行った後の、反射層とアルミ基板との密着性を評価した。

密着性の評価は、反射層にニチバン製セロテープ(登録商標)(24mm)を貼り付け、直ちに剥がす作業を20回繰り返して行った。そして、各回の作業毎に反射層の状態を顕微鏡により観察し、以下のように判断した。

◎：20回作業後も反射層の剥離がみられず、テープの表面に何も付着しなかった。

○：15回作業後は剥離がみられなかったが、20回作業後には剥離がみられた。

△1：10回作業後は剥離がみられなかったが、15回作業後には剥離が発生していた。

△2：15回作業後に剥離は生じなかったが、1回目の作業後に、テープの表面に、白色顔料の粉が僅かに付着した。

×：10回作業時点で反射層の剥離が発生していた。

## [0154] (剥離試験 2 (ヒートショック試験後のシリコン樹脂との密着性評価))

前述の剥離試験1で、剥離が発生しなかったサンプルの反射層の上から、メチルシリコン樹脂(信越化学工業社製;KER-2500)を厚み1mmになるように塗布し、150℃、1時間の熱処理により、硬化させた。

このサンプルに対して、150℃で30分、-40℃×30分のサイクルを100回行った後の、反射層とシリコン樹脂層の密着性を評価した。

密着性の評価は、シリコン樹脂層にニチバン製セロテープ(登録商標)(24mm)を貼り付け、直ちに剥がす作業を20回繰り返して行った。そして、各回の作業毎にシリコン層の状態を顕微鏡により観察し、以下のように判断した。

◎：20回作業後もシリコーン層の剥離がみられなかった。

○：15回作業後は剥離がみられなかったが、20回作業後には剥離がみられた。

△：10回作業後は剥離がみられなかったが、15回作業後には剥離がみられた。

[0155]

[表4]

	固形分中の濃度(質量%)						反射層の評価結果			LED装置の評価結果		
	白色顔料	ポリシロキサン	金属酸化物微粒子	無機粒子	粘土鉱物	シランカップリング剤	初期反射率	180°C1000時間後の反射率低下率(%)	ガラス転移点(°C)	LED180°C全光束低下評価	ヒートショックアルミ基板との剥離	ヒートショックシリコンとの剥離
実施例 1	80.1	19.9	0.0	0.0	0.0	0.0	○	2	200°C以上	○	○	○
実施例 2	80.0	16.0	16.0	0.0	0.0	0.0	○	1	200°C以上	○	◎	◎
実施例 3	80.2	17.4	0.0	10.0	0.0	0.0	○	2	200°C以上	○	◎	○
実施例 4	80.0	16.0	0.0	0.0	16.0	0.0	○	2	200°C以上	○	◎	○
実施例 5	80.1	18.1	0.0	0.0	0.0	7.0	○	2	200°C以上	○	◎	○
実施例 6	93.1	6.3	0.0	5.3	0.0	0.0	○	2	200°C以上	○	◎	○
実施例 7	95.8	3.6	0.0	4.6	0.0	0.0	○	2	200°C以上	○	△2	△
実施例 8	48.5	48.5	0.0	0.0	18.2	6.1	△	2	200°C以上	○	◎	○
実施例 9	52.8	38.3	0.0	0.0	19.8	6.6	○	2	200°C以上	○	◎	○
実施例 10	80.0	16.0	16.0	0.0	0.0	0.0	○	2	200°C以上	○	◎	◎
実施例 11	80.0	16.0	16.0	0.0	0.0	0.0	○	2	200°C以上	○	◎	◎
実施例 12	80.0	16.0	16.0	0.0	0.0	0.0	○	2	200°C以上	○	◎	◎
実施例 13	84.0	6.7	16.8	0.0	0.0	0.0	○	2	200°C以上	○	◎	◎
実施例 14	60.6	39.4	0.0	0.0	0.0	0.0	○	2	180°C	○	○	○
実施例 15	60.6	39.4	0.0	0.0	0.0	0.0	○	3	160°C	○	△1	○
比較例 1	60.6	39.4	0.0	0.0	0.0	0.0	○	4	140°C	△	×	○
実施例 16	91.0	8.1	0.0	0.0	6.1	0.0	○	2	200°C以上	○	◎	○
実施例 17	83.3	12.5	10.4	0.0	7.8	2.6	○	2	200°C以上	○	◎	◎
実施例 18	67.2	24.2	13.4	0.0	10.1	3.4	○	2	200°C以上	○	◎	◎
比較例 2	60.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	○	7	40°C	△	×	-
比較例 3	60.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	○	12	-60°C	×	×	-
比較例 4	60.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	○	20	154°C	×	○	○

## [0156] (評価結果)

反射層を180℃で1000時間保持した後の反射率の低下が10%以上である場合(比較例3及び4)には、当該反射層を含むLED装置の耐熱性が低くなり、耐熱試験後のLED装置の全光束の低下が許容できなくなることが分かった。

[0157] また、比較例1、2、及び3に示されるように、反射層が-70~150℃の範囲にガラス転移点を有する場合には、LED装置のヒートショック試験でアルミ基板と反射層との密着性が低下することが分かった。

[0158] 実施例15より、ポリシロキサンに含まれる全ケイ素に対する、2官能ケイ素の比率が40質量%を超えると、ヒートショック試験で反射層とシリコーン層との密着性が低下することが分かった。

[0159] 実施例2~5より、反射層に金属酸化物微粒子、無機粒子、粘土鉱物のいずれかが含まれると、反射層と金属基板との密着性が高まり、剥離強度が向上することが分かった。また、実施例2より、特に金属酸化物微粒子が入ると、シリコーン樹脂との密着性も向上することがわかった。実施例8より、白色顔料の含有率が低いと反射率が低下することが分かった。実施例7より、白色顔料の含有率が高すぎるとバインダー(ポリシロキサン)の量が不足し表面から粉が出やすいことが分かった。さらに、実施例5、8、9、17、18等から、反射層にシランカップリング剤が含まれると、反射層とアルミ基板との密着性が高まり、剥離強度が高まることが分かった。

**符号の説明**

- [0160] 1、1C 基板  
2 LED素子  
11、11C、11D、11E 波長変換層  
21、21C、21D、21E 反射層  
100A、100B、100C、100D、100E LED装置

## 請求の範囲

- [請求項1] 基板と、前記基板上に配置されたLED素子と、前記基板上の前記LED素子の少なくとも周囲に配置された反射層とを有するLED装置であって、
- 前記反射層は、白色顔料と、ポリシロキサンとを含有し、
- 前記反射層を180℃で1000時間保持したときの、前記反射層の波長500nmの光の反射率の低下率が、180℃で保持前の前記反射率に対して10%以下であり、かつ
- 前記反射層が-70～150℃の範囲にガラス転移点を有さない、LED装置。
- [請求項2] 前記ポリシロキサンに含まれる2官能ケイ素の量が、前記ポリシロキサンに含まれる全ケイ素の量に対して、40質量%以下である、請求項1に記載のLED装置。
- [請求項3] 前記反射層が、金属酸化物微粒子をさらに含有する、請求項1または2に記載のLED装置。
- [請求項4] 前記金属酸化物微粒子は、前記白色顔料よりも平均粒径が小さい、請求項3に記載のLED装置。
- [請求項5] 前記反射層が、無機粒子をさらに含有する、請求項1～4のいずれか一項に記載のLED装置。
- [請求項6] 前記反射層が、粘土鉱物をさらに含有する、請求項1～5のいずれか一項に記載のLED装置。
- [請求項7] 前記粘土鉱物が、層状粘土鉱物、アロフェン、イモゴライトからなる群より選択される少なくとも1種を含有する、請求項6に記載のLED装置。
- [請求項8] 前記反射層が、シランカップリング剤をさらに含有する、請求項1～7のいずれか1項に記載のLED装置。
- [請求項9] 前記白色顔料が、酸化チタン、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、酸化亜鉛、窒化ホウ素からなる群から選ばれる少なくとも1種である

、請求項1～8のいずれか1項に記載のLED装置。

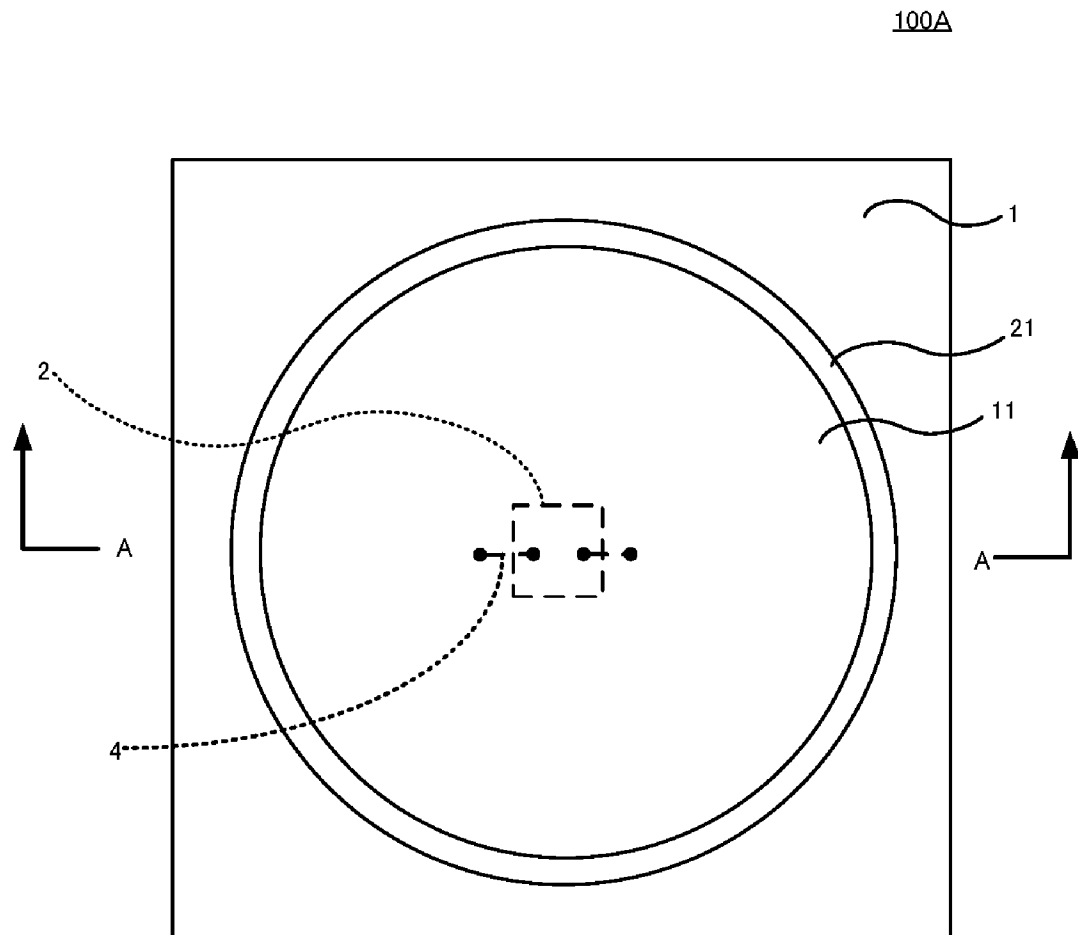
[請求項10] 前記反射層に含まれる前記白色顔料の量が、50質量%以上95質量%以下である、請求項1～9のいずれか1項に記載のLED装置。

[請求項11] 前記反射層は、前記LED素子の配置領域を除く前記基板上に配置されている、請求項1～10のいずれか1項に記載のLED装置。

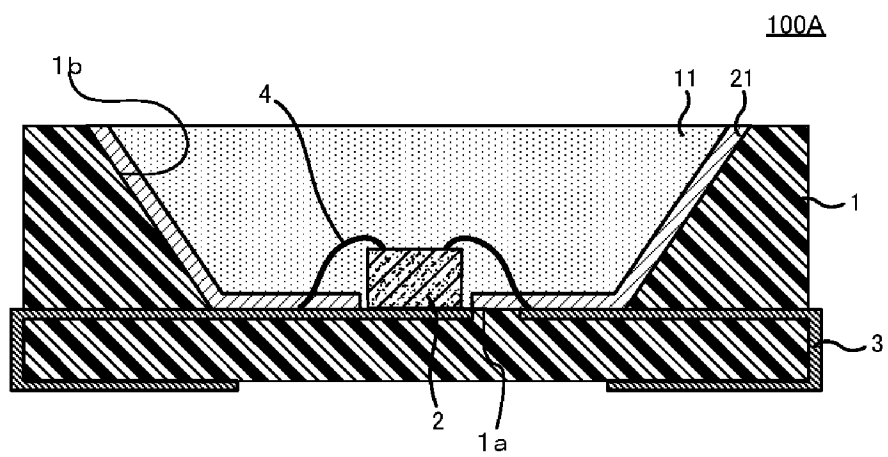
[請求項12] 前記反射層は、前記基板と前記LED素子の間に形成されている、請求項1～11のいずれか1項に記載のLED装置。

[請求項13] LED装置の反射層の製造に用いられる塗布液であって、  
前記塗布液は、白色顔料と、ポリシロキサン前駆体とを含有し、  
前記塗布液の硬化膜である反射層を、180℃で1000時間保持したときの、前記反射層の波長500nmの光の反射率の低下率が、180℃で保持前の前記反射率に対して10%以下であり、かつ  
前記反射層が、-70～150℃の範囲にガラス転移点を有さない、塗布液。

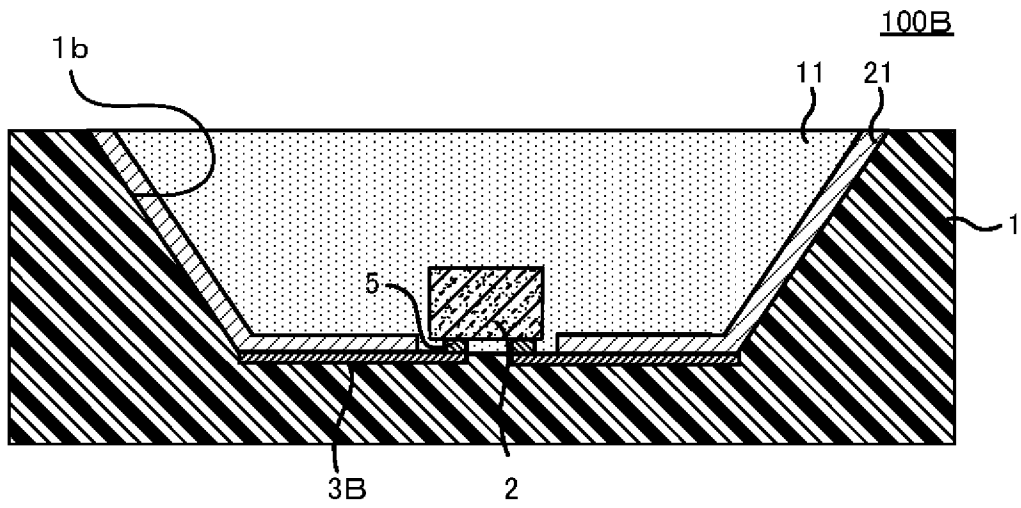
[図1]



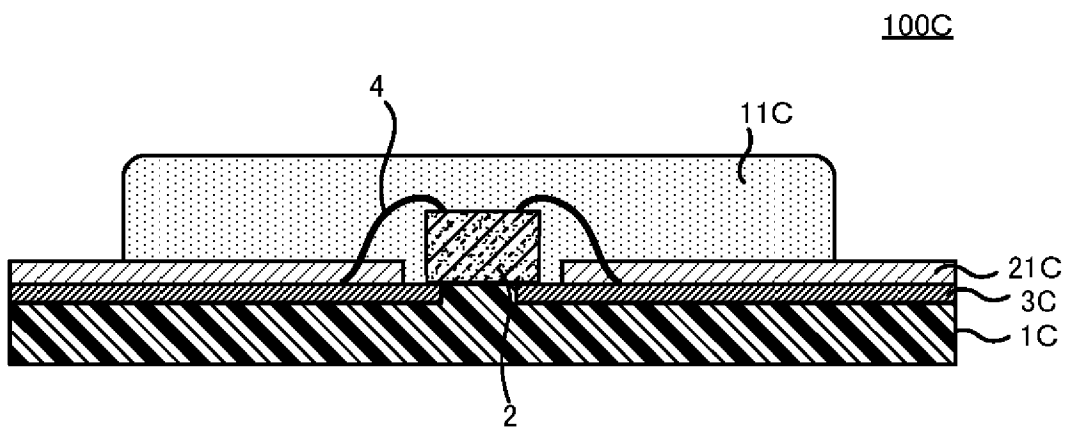
[図2]



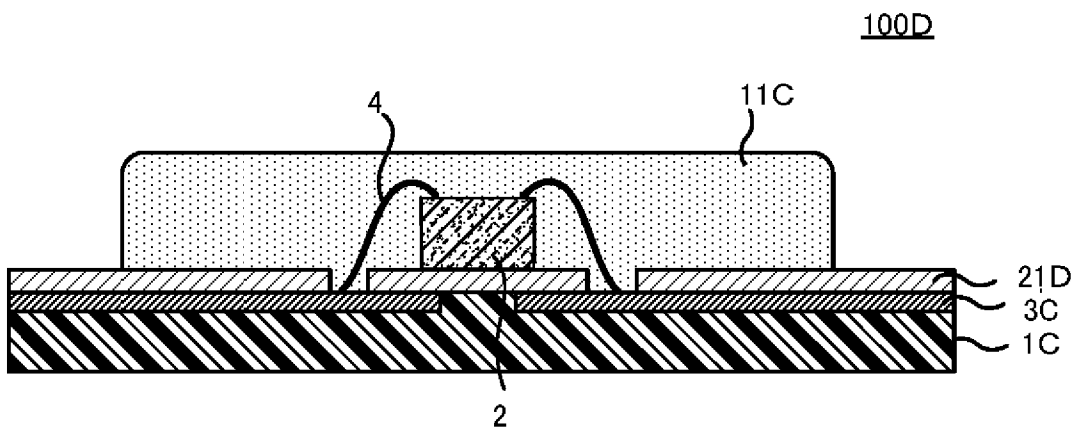
[図3]



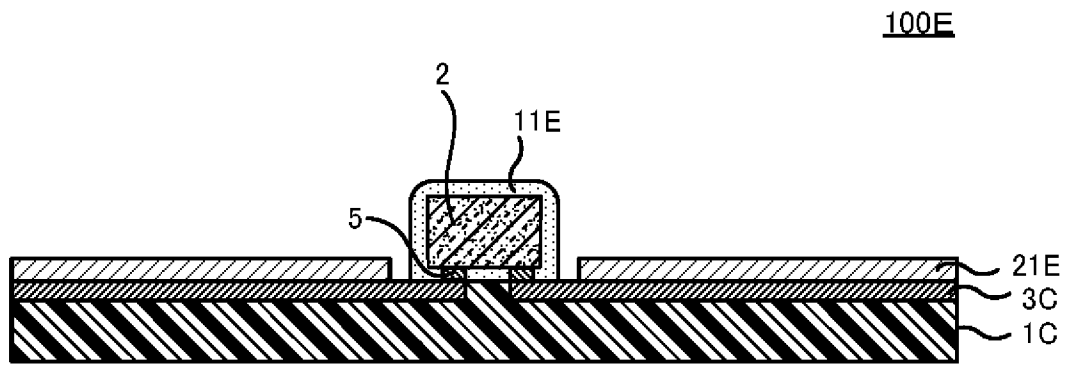
[図4]



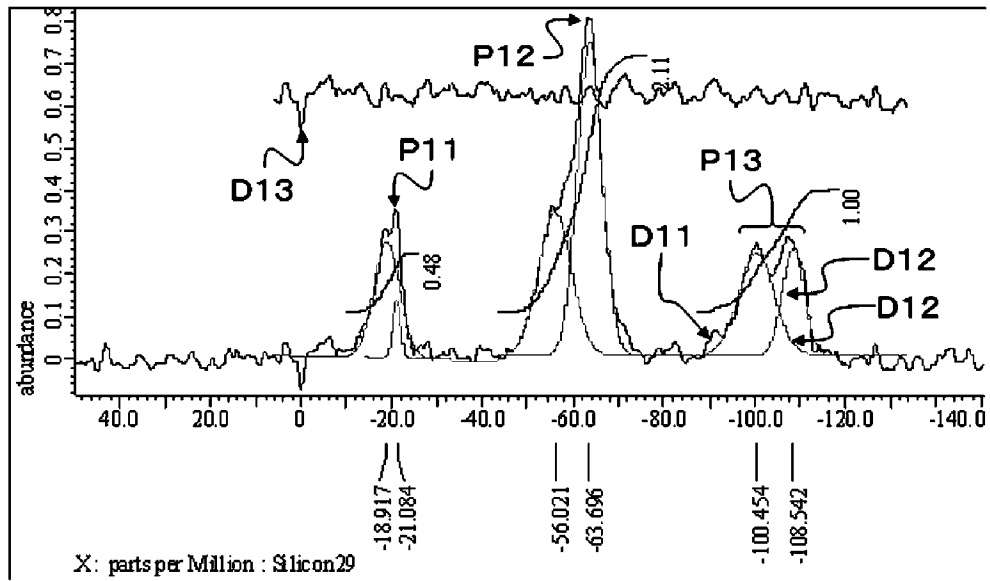
[図5]



[図6]



[7]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2014/000090

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
H01L33/60(2010.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K3/30(2006.01)i, C08K3/38(2006.01)i, C08L83/04(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)  
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 2012-124358 A (Citizen Holdings Co., Ltd.), 28 June 2012 (28.06.2012), paragraphs [0020] to [0035]; fig. 1 to 4 (Family: none)	1-13
Y	JP 2011-054902 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 17 March 2011 (17.03.2011), entire text; all drawings (Family: none)	1-13
Y	JP 2005-200546 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 28 July 2005 (28.07.2005), entire text & US 2005/0158566 A1 & EP 1559760 A2	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 31 January, 2014 (31.01.14)	Date of mailing of the international search report 10 February, 2014 (10.02.14)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2014/000090

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 2010-205954 A (Micro Coatec Co., Ltd.), 16 September 2010 (16.09.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1-13
Y	JP 2012-138536 A (Konica Minolta Advanced Layers, Inc.), 19 July 2012 (19.07.2012), entire text; all drawings (Family: none)	5-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01L33/60(2010.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K3/30(2006.01)i, C08K3/38(2006.01)i, C08L83/04(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（IPC）） 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014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 2012-124358 A（シチズンホールディングス株式会社） 2012.06.28, 【0020】～【0035】、図1～4（ファミリーなし）	1-13
Y	JP 2011-054902 A（信越化学工業株式会社）2011.03.17, 全文全図（ファミリーなし）	1-13
Y	JP 2005-200546 A（信越化学工業株式会社）2005.07.28, 全文 & US 2005/0158566 A1 & EP 1559760 A2	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="margin-left: 200px;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span>		
* 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 31.01.2014	国際調査報告の発送日 10.02.2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 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） 北島 拓馬 電話番号 03-3581-1101 内線 3255	2K 4845

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 2010-205954 A (マイクロコーテック株式会社) 2010.09.16, 全文全図 (ファミリーなし)	1-13
Y	JP 2012-138536 A (コニカミノルタアドバンストレイヤー株式会社) 2012.07.19, 全文全図 (ファミリーなし)	5-8