

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-170895

(P2014-170895A)

(43) 公開日 平成26年9月18日(2014.9.18)

(51) Int.Cl.

**H01L 33/50** (2010.01)  
**C09K 11/80** (2006.01)  
**C09K 11/08** (2006.01)  
**F21V 9/16** (2006.01)  
**F21V 5/00** (2006.01)

F 1

H01L 33/00  
C09K 11/80  
C09K 11/08  
F21V 9/16  
F21V 5/00

41 O  
CPP  
J  
1OO  
51 O

テーマコード(参考)

4H001  
5F142

審査請求 未請求 請求項の数 27 O L (全 41 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2013-43101(P2013-43101)

(22) 出願日

平成25年3月5日(2013.3.5)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社  
東京都千代田区丸の内一丁目1番1号

(74) 代理人 100100549

弁理士 川口 嘉之

(74) 代理人 100105407

弁理士 高田 大輔

(74) 代理人 100126505

弁理士 佐貫 伸一

(74) 代理人 100131392

弁理士 丹羽 武司

(74) 代理人 100137822

弁理士 香坂 真

(74) 代理人 100151596

弁理士 下田 俊明

最終頁に続く

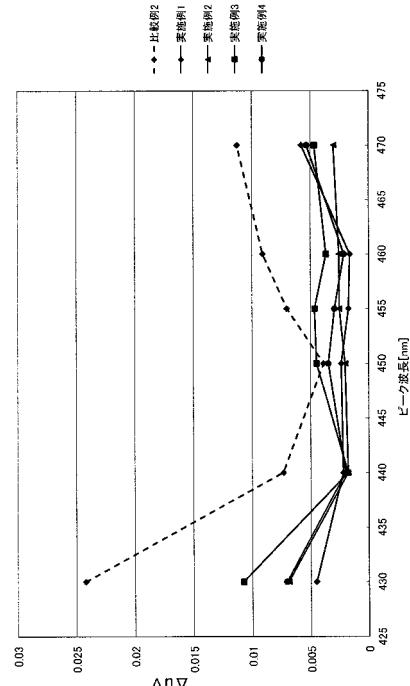
(54) 【発明の名称】波長変換部材及びこれを用いた発光装置

## (57) 【要約】

【課題】励起波長のズレにより生じる色味の変化を抑制した、良好なビニング特性を有する発光装置を提供する。

【解決手段】本発明では、450 nmで励起した時の発光波長スペクトルのピーク波長が530 nm以上550 nm以下である黄緑色蛍光体を含む波長変換部材を備えた発光装置において、該波長変換部材の発光波長540 nmでの励起スペクトル強度変化率を、0.25以下とすることで課題を解決する。

【選択図】図2



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

青色半導体発光素子と波長変換部材を備えた発光装置であって、  
該波長変換部材は、下記一般式( X )で示され、450 nmで励起した時の発光波長スペクトルのピーク波長が530 nm以上550 nm以下である黄緑色蛍光体を含み、  
該波長変換部材の発光波長540 nmでの励起スペクトル強度変化率が、0.25以下である、発光装置。

$$(Y, Ce, Tb, Lu)_x(Ga, Sc, Al)_yO_z \cdots (X) \\ (x = 3, 4.5 \quad y = 5.5, 10.8 \quad z = 13.4)$$

但し、波長変換部材の励起スペクトル強度変化率は、450 nmにおける波長変換部材の励起スペクトル強度を1.0とした際の、430 nmから470 nmの範囲における励起スペクトル強度の最大値と最小値との差で表される。 10

## 【請求項 2】

前記黄緑色蛍光体の励起スペクトル強度変化率が、0.13以下である、請求項1に記載の発光装置。

但し、黄緑色蛍光体の励起スペクトル強度変化率は、450 nmにおける黄緑色蛍光体の励起スペクトル強度を1.0とした際の、430 nmから465 nmの範囲における励起スペクトル強度の最大値と最小値との差で表される。

## 【請求項 3】

前記青色半導体発光素子の発光波長を445 nmから455 nmに連続的に変化させたときに発光装置から放射される光の色度変化  $u'v'$  が、  $u'v' = 0.005$  を満たす、請求項1又は2に記載の発光装置。 20

ただし、  $u'v'$  は、445 nmから455 nmにおける任意の波長  $i$  nmにおける色度 ( $u'_i, v'_i$ ) と、445 nmから455 nmにおける色度の平均値 ( $u'_{ave}, v'_{ave}$ ) の距離を表すものとする。

## 【請求項 4】

前記黄緑色蛍光体が下記一般式(1)で示されることを特徴とする、請求項1から3のいずれか1項に記載の発光装置。

$$M_a A_b E_c A_l d O_e \cdots (1) \\ (Mは、Ce元素。Aは、Y、Luの群から選ばれ、Yを90%以上含む、1又は2以上の元素。Eは、Ga、又はGa及びSc。a + b = 3, 4.5 \quad c + d = 5.5, 10.8 \quad e = 13.2, 0 \quad a = 0.9, 0.8 \quad c = 1.2)$$

## 【請求項 5】

前記黄緑色蛍光体の励起スペクトルの強度変化が、440 nmから460 nmにおいて、450 nmにおける励起光スペクトル強度の4.0%以下である請求項1から4のいずれか1項に記載の発光装置。

## 【請求項 6】

さらに赤色蛍光体を含むことを特徴とする請求項1から5のいずれか1項に記載の発光装置。

## 【請求項 7】

前記赤色蛍光体の励起スペクトルの強度変化が、440 nmから460 nmにおいて、450 nmにおける励起光スペクトル強度の4.0%以下である請求項6に記載の発光装置。 40

## 【請求項 8】

前記赤色蛍光体が、発光ピーク波長が620 ~ 640 nmであり、かつ半値幅が2 nm以上100 nm以下である赤色蛍光体を、赤色蛍光体全量に対する組成重量比で50%以上含む請求項6又は7に記載の発光装置。

## 【請求項 9】

前記赤色蛍光体が、SCASNである請求項6から8のいずれか1項に記載の発光装置。  
。

10

20

30

40

50

**【請求項 10】**

赤色蛍光体としてさらに、発光ピーク波長が 640 ~ 670 nm であり、かつ半値幅が 2 nm 以上 120 nm 以下である赤色蛍光体を含む請求項 6 から 9 のいずれか 1 項に記載の発光装置。

**【請求項 11】**

発光装置が発する光が、光色の黒体輻射軌跡からの偏差  $d_{uv}$  が -0.0200 ~ 0.0200 であり、かつ色温度が 1800 K 以上 7000 K 以下である請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の発光装置。

**【請求項 12】**

発光装置から放射される光の色温度が 7000 K 以上、20000 K 以下である請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の発光装置。 10

**【請求項 13】**

青色半導体発光素子と、  
黄緑色蛍光体を含む波長変換部材を備えた発光装置であって、  
黄緑色蛍光体が、下記一般式(2)で示され、440 nm から 460 nm の励起波長で励起したときの 450 nm の励起スペクトル強度で規格化した励起強度の最大値と最小値の差が 0.05 以下の蛍光体であり、

$$(Y, Ce)_3(Ga, Al)_fO_g \cdots (2) \\ (4.5_f, 5.5, 10.8_g, 13.2)$$

445 nm から 455 nm の励起波長で励起したときに波長変換部材から放射される光の平均色度からの色度変化  $u'v'$  が、0.005 以下である  
発光装置。 20

**【請求項 14】**

前記青色半導体発光素子と、前記黄緑色蛍光体を含む波長変換部材とが、空間を介して配置される、請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の発光装置。

**【請求項 15】**

下記一般式(X)で示され、450 nm で励起した時の発光波長スペクトルのピーク波長が 530 nm 以上 550 nm 以下である黄緑色蛍光体と、

透明材料と、を含む波長変換部材であって、

該波長変換部材の発光波長 540 nm での励起スペクトル強度変化率が、0.25 以下 30 である、波長変換部材。

$$(Y, Ce, Tb, Lu)_x(Ga, Sc, Al)_yO_z \cdots (X) \\ (x = 3, 4.5_y, 5.5, 10.8_z, 13.4)$$

但し、波長変換部材の励起スペクトル強度変化率は、450 nm における波長変換部材の励起スペクトル強度を 1.0 とした際の、430 nm から 470 nm の範囲における励起スペクトル強度の最大値と最小値との差で表される。

**【請求項 16】**

前記黄緑色蛍光体の励起スペクトル強度変化率が、0.13 以下である、  
請求項 15 に記載の波長変換部材。

但し、前記黄緑色蛍光体の励起スペクトル強度変化率は、450 nm における黄緑色蛍光体の励起スペクトル強度を 1.0 とした際の、430 nm から 465 nm の範囲における励起スペクトル強度の最大値と最小値との差で表される。 40

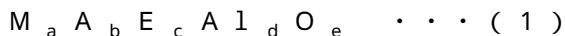
**【請求項 17】**

励起波長を 445 nm から 455 nm に連続的に変化させたときに波長変換部材から放射される光の色度変化  $u'v'$  が、 $u'v' = 0.005$  を満たす、請求項 15 又は 16 に記載の波長変換部材。

ただし、 $u'v'$  は、445 nm から 455 nm における任意の波長  $i$  nm における色度 ( $u'_i, v'_i$ ) と、445 nm から 455 nm における色度の平均値 ( $u'_{ave}, v'_{ave}$ ) の距離を表すものとする。

**【請求項 18】**

前記黄緑蛍光体が下記一般式(1)で示されることを特徴とする、請求項15から17のいずれか1項に記載の波長変換部材。



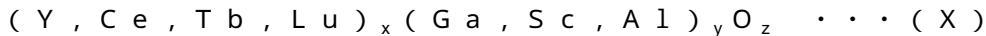
(Mは、Ce元素。Aは、Y、Luの群から選ばれ、Yを90%以上含む、1又は2以上の元素。Eは、Ga、又はGa及びSc。a+b=3、4.5 c+d=5.5、10.8 e=13.2、0 a=0.9、0.8 c=1.2)

#### 【請求項19】

下記一般式(X)で示され、450nmで励起した時の発光波長スペクトルのピーク波長が530nm以上550nm以下である黄緑色蛍光体と、

透明材料と、を含む蛍光体組成物であって、

該蛍光体組成物を成形して波長変換部材とした際、該波長変換部材の発光波長540nmでの励起スペクトル強度変化率が、0.25以下である、蛍光体組成物。

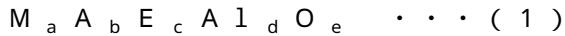


(x=3、4.5 y=5.5、10.8 z=13.4)

但し、波長変換部材の励起スペクトル強度変化率は、450nmにおける波長変換部材の励起スペクトル強度を1.0とした際の、430nmから470nmの範囲における励起スペクトル強度の最大値と最小値との差で表される。

#### 【請求項20】

前記黄緑蛍光体が下記一般式(1)で示されることを特徴とする、請求項19に記載の蛍光体組成物。



(Mは、Ce元素。Aは、Y、Luの群から選ばれ、Yを90%以上含む、1又は2以上の元素。Eは、Ga、又はGa及びSc。a+b=3、4.5 c+d=5.5、10.8 e=13.2、0 a=0.9、0.8 c=1.2)

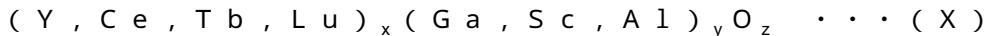
#### 【請求項21】

さらに、赤色蛍光体を含むことを特徴とする請求項19又は20に記載の蛍光体組成物。

#### 【請求項22】

下記一般式(X)で示され、450nmで励起した時の発光波長スペクトルのピーク波長が530nm以上550nm以下である黄緑色蛍光体を含む蛍光体混合物であって、

該蛍光体混合物の発光波長575nmでの励起スペクトル強度変化率が、0.12以下である、蛍光体混合物。



(x=3、4.5 y=5.5、10.8 z=13.4)

但し、該蛍光体混合物の励起スペクトル強度変化率は、450nmにおける蛍光体混合物の励起スペクトル強度を1.0とした際の、430nmから465nmの範囲における励起スペクトル強度の最大値と最小値との差で表される。

#### 【請求項23】

さらに、赤色蛍光体を含む、請求項22に記載の蛍光体混合物。

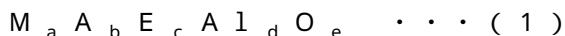
#### 【請求項24】

前記蛍光体混合物と、シリコーン樹脂とを混合、またはポリカーボネート樹脂とを混練、成形して波長変換部材とした際、該波長変換部材の発光波長540nmでの励起スペクトル強度変化率が、0.05以下である、請求項22又は23に記載の蛍光体混合物。

但し、波長変換部材の励起スペクトル強度変化率は、450nmにおける波長変換部材の励起スペクトル強度を1.0とした際の、440nmから460nmの範囲における励起スペクトル強度の最大値と最小値との差で表される。

#### 【請求項25】

前記黄緑蛍光体が下記一般式(1)で示されることを特徴とする、請求項22から24のいずれか1項に記載の蛍光体混合物。



10

20

30

40

50

(Mは、Ce元素。Aは、Y、Luの群から選ばれ、Yを90%以上含む、1又は2以上の元素。Eは、Ga、又はGa及びSc。a+b=3、4、5 c+d=5、5、10。  
8 e 13.2、0 a 0.9、0.8 c 1.2)

#### 【請求項26】

請求項1から11、13及び14のいずれか1項に記載の発光装置を含む一般照明装置。  
。

#### 【請求項27】

請求項1から10及び12から14のいずれか1項に記載の発光装置を含むバックライト。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【技術分野】

#### 【0001】

本発明は発光装置に関し、特に、青色半導体発光素子を備えた発光装置に関する。また、青色半導体発光素子を励起起源とした発光装置に好ましく適用される、波長変換部材に関する。

#### 【背景技術】

#### 【0002】

半導体発光素子を用いた発光装置は、省エネルギー発光装置としてその存在感が高まっている。一方、半導体発光素子を用いた発光装置の開発が進むにつれて、様々な課題が生じている。

#### 【0003】

例えば、特許文献1では、点灯時間が長くなつくると照明光の中に色ムラが生じてくるという課題が見出されている。該課題に対しては、同じ色の可視光を発生する2種類の蛍光体を備え、2種類の蛍光体の励起スペクトルの傾きが、半導体発光素子の発光ピーク波長において逆とすることで、対応することが提案されている(特許文献1参照)。

#### 【0004】

一方、特許文献2では、「LEDビニング」を課題として開示し、放出波長特性および輝度特性に依存するビニングクラスを有する複数のセル、並びにインピーダンス素子を有する多重セルLED回路が開示されている(特許文献2参照)。

また、特許文献3では、光のピーク波長、光のピーク強度、及び順電圧のうち、任意の観点からLEDをビニングすることについて開示され、特にLED励起波長の変動に応じて色度を自己調整することができる「スマート」蛍光体組成物が開示される(特許文献3参照)。

#### 【0005】

加えて、特許文献4では、半導体発光素子のピーク波長の変動に対して、色度変動が低減された半導体発光装置が提案され、具体的には、半導体発光素子のピーク波長近傍において、波長の増大とともに励起強度が増大する第1の蛍光体、及び波長の増大に対して励起強度が平坦又は減少する第2の蛍光体を有する半導体発光装置が提案されている(特許文献4参照)。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0006】

【特許文献1】特開2005-228833号公報

【特許文献2】特表2009-503831号公報

【特許文献3】特表2010-500444号公報

【特許文献4】特開2008-135725号公報

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0007】

LEDのビニングについては、いくつかの文献において指摘されているものの、実用化

10

20

30

40

50

に至るような具体的な提案はされていない。本発明者らが、上記文献に係る蛍光体の組合せを検討したところ、特許文献3では黄色蛍光体に橙色蛍光体を加えることで課題を解決する試みがされているものの、色度変化を抑えきれておらず、実用化には不十分である。また、特許文献4では、黄色蛍光体と橙色蛍光体を組み合わせることで色度変化を抑える試みがされているものの、演色性や発光効率が不十分となる。

本発明は、このような課題を解決するものであり、実用化に耐えうるビニング特性を有した発光装置を提供するものである。また、発光装置に適用した際に、実用化に耐えうるビニング特性を有する発光装置を提供することができる波長変換部材に関するものである。

#### 【0008】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を行い、どのような励起波長においてどの程度の強度の光を蛍光体が発するかを示す、蛍光体の励起スペクトルに着目した。特に、青色半導体発光素子が発する光の波長である450nmの光付近における励起スペクトルを詳細に検討した。その結果、特定の蛍光体であって、450nmで励起した時の発光波長スペクトルのピーク波長が530nm以上550nm以下の黄緑色蛍光体を含む波長変換部材であって、該波長変換部材の発光波長540nmでの励起スペクトル強度変化率が一定以下である波長変換部材を用いることで、課題を解決できることに想到した。

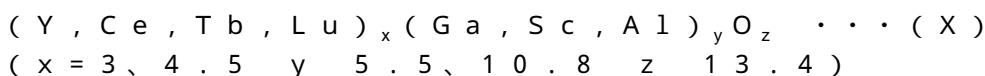
#### 【0009】

本発明の第一の態様は、

青色半導体発光素子と波長変換部材を備えた発光装置であって、

該波長変換部材は、下記一般式(X)で示され、450nmで励起した時の発光波長スペクトルのピーク波長が530nm以上550nm以下の黄緑色蛍光体を含み、

該波長変換部材の発光波長540nmでの励起スペクトル強度変化率が、0.25以下である、発光装置である。



但し、波長変換部材の励起スペクトル強度変化率は、450nmにおける波長変換部材の励起スペクトル強度を1.0とした際の、430nmから470nmの範囲における励起スペクトル強度の最大値と最小値との差で表される。

#### 【0010】

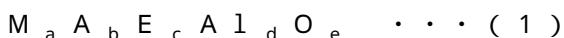
前記黄緑色蛍光体の励起スペクトル強度変化率は、0.13以下であることが好ましい。但し、黄緑色蛍光体の励起スペクトル強度変化率は、450nmにおける黄緑色蛍光体の励起スペクトル強度を1.0とした際の、430nmから465nmの範囲における励起スペクトル強度の最大値と最小値との差で表される。

#### 【0011】

また、前記青色半導体発光素子の発光波長を445nmから455nmに連続的に変化させたときに、発光装置から放射される光の色度変化  $u'v'$  は、  $u'v' = 0.005$  を満たすことが好ましい。ただし、  $u'v'$  は、445nmから455nmにおける任意の波長  $i$  nmにおける色度 ( $u'_i, v'_i$ ) と、445nmから455nmにおける色度の平均値 ( $u'_{ave}, v'_{ave}$ ) の距離を表すものとする。

#### 【0012】

また、前記黄緑色蛍光体が、下記一般式(1)で示される黄緑色蛍光体であるものが好ましい。



(Mは、Ce元素。Aは、Y、Luの群から選ばれる、Yを90%以上含む、1又は2以上の元素。Eは、Ga、又はGa及びSc。 $a + b = 3, 4, 5 \quad c + d = 5, 5, 10, 8 \quad e = 13, 2, 0 \quad a = 0, 9, 0, 8 \quad c = 1, 2$ )

#### 【0013】

また、前記黄緑色蛍光体の励起スペクトルの強度変化が、440nmから460nmにおいて、450nmにおける励起光スペクトル強度の4.0%以下であることが好ましい

10

20

30

40

50

。

## 【0014】

本発明の第二の態様は、  
青色半導体発光素子と、  
黄緑色蛍光体を含む波長変換部材を備えた発光装置であって、  
前記黄緑色蛍光体が、下記一般式(2)で示され、440nmから460nmの励起波長  
で励起したときの450nmの励起強度で規格化した励起強度の最大値と最小値の差が0  
.05以下の中光体であり、

$$(Y, Ce)_3(Ga, Al)_fO_g \cdots \quad (2) \\ (4.5_f \ 5.5, 10.8_g \ 13.2)$$

10

445nmから455nmの励起波長で励起したときに波長変換部材から放射される光の  
平均色度からの色度変化'v'が、0.005以下である発光装置である。

ただし、'v'は、445nmから455nmにおける任意の波長*i*nmにおける色度('i', v'\_i)と、445nmから455nmにおける色度の平均値('ave', v'\_ave)の距離を表すものとする。

## 【0015】

本発明の第一乃至第二の態様においては、更に赤色蛍光体を含むことが好ましく、その  
赤色蛍光体の励起スペクトルの強度変化が、440nmから460nmにおいて、450  
nmにおける励起光スペクトル強度の4.0%以下であることが好ましい。

また、前記赤色蛍光体が、発光ピーク波長が620~640nmであり、かつ半値幅が  
2nm以上100nm以下である赤色蛍光体を、赤色蛍光体全量に対する組成重量比で5  
0%以上含むことが好ましく、該赤色蛍光体が、SCASNであることが好ましい。

20

## 【0016】

また、赤色蛍光体としてさらに、発光ピーク波長が640~670nmであり、かつ半  
値幅が2nm以上120nm以下である赤色蛍光体を含むことが好ましい。

## 【0017】

また、発光装置が発する光が、光色の黒体輻射軌跡からの偏差duvが-0.0200  
~0.0200であり、かつ色温度が1800K以上、7000K以下である態様が好ましく、一方、発光装置から放射される光の色温度が7000K以上、20000K以下で  
ある態様も好ましい。

30

## 【0018】

また、本発明の第一乃至第二の態様においては、青色半導体発光素子と、黄緑色蛍光体  
を含む波長変換部材とが、空間を介して配置されてもよい。

## 【0019】

また、本発明の第三の態様は、  
下記一般式(X)で示され、450nmで励起した時の発光波長スペクトルのピーク波  
長が530nm以上550nm以下である黄緑色蛍光体と、  
透明材料と、を含む波長変換部材であって、  
該波長変換部材の発光波長540nmでの励起スペクトル強度変化率が、0.25以下  
である、波長変換部材である。

40

$$(Y, Ce, Tb, Lu)_x(Ga, Sc, Al)_yO_z \cdots \quad (X) \\ (x = 3, 4.5_y \ 5.5, 10.8_z \ 13.4)$$

但し、波長変換部材の励起スペクトル強度変化率は、450nmにおける波長変換部材  
の励起スペクトル強度を1.0とした際の、430nmから470nmの範囲における励  
起スペクトル強度の最大値と最小値との差で表される。

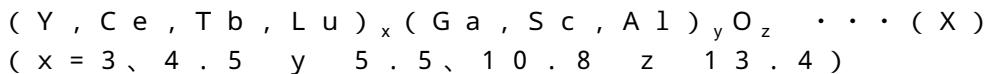
## 【0020】

また、本発明の第四の態様は、  
下記一般式(X)で示され、450nmで励起した時の発光波長スペクトルのピーク波長  
が530nm以上550nm以下である黄緑色蛍光体と、

50

透明材料と、を含む蛍光体組成物であって、

該蛍光体組成物を成形して波長変換部材とした際、該波長変換部材の発光波長 540 nm での励起スペクトル強度変化率が、0.25 以下である、蛍光体組成物である。



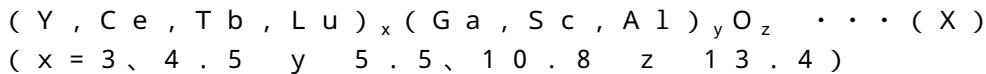
但し、波長変換部材の励起スペクトル強度変化率は、450 nm における波長変換部材の励起スペクトル強度を 1.0 とした際の、430 nm から 470 nm の範囲における励起スペクトル強度の最大値と最小値との差で表される。

#### 【0021】

また、本発明の第五の態様は、

下記一般式 (X) で示され、450 nm で励起した時の発光波長スペクトルのピーク波長が 530 nm 以上 550 nm 以下である黄緑色蛍光体を含む蛍光体混合物であって、

該蛍光体混合物の発光波長 575 nm での合成励起スペクトル強度変化率が、0.12 以下である、蛍光体混合物である。



但し、該蛍光体混合物の励起スペクトル強度変化率は、450 nm における蛍光体混合物の励起スペクトル強度を 1.0 とした際の、430 nm から 465 nm の範囲における励起スペクトル強度の最大値と最小値との差で表される。

#### 【発明の効果】

#### 【0022】

本発明の第一の態様乃至は第二の態様により、ビニング特性に優れた発光装置を提供することができる。これらの発光装置はビニング特性に優れるのみならず、発光効率が高く、かつ演色性も高いものであるため、これらの発光装置を搭載した照明装置、バックライトとして、実用化が可能となる。また、発光効率が高く、蛍光体の使用量が低減されることから、経済的にもメリットを有する。加えて、本発明の第三の態様により、ビニング特性に優れた発光装置を提供することができる波長変換部材を提供することができる。

また、本発明の第一乃至は第三の態様では、従来は 2 種の蛍光体、たとえば、特許文献 3 又は 4 に記載のように黄色蛍光体及び橙色蛍光体を混合しなければ達成し得なかったビニング特性を、本発明は、黄緑色蛍光体のみを用いた、簡易な手法により達成できる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0023】

【図 1】本発明の一実施形態に係る発光装置の断面模式図である。

【図 2】GYAG 蛍光体を含み、発光波長 540 nm での励起スペクトル強度変化率が 0.25 以下である波長変換部材を使用して作製された発光装置について、430 nm から 470 nm で励起した場合における色度変化  $u' v'$  を示すグラフである。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0024】

以下、本発明について実施態様を用いて説明するが、本発明は具体的な実施態様のみに限定されない。

以下、本明細書中の蛍光体の組成式において、各組成式の区切りは読点 (、) で区切って表わす。また、カンマ (，) で区切って複数の元素を列記する場合には、列記された元素のうち一種又は二種以上を任意の組み合わせ及び組成で含有していてもよいことを示している。

本発明の第一の態様及び第二の態様に係る発光装置は、青色半導体発光素子と黄緑色蛍光体を含む波長変換部材を備える。

青色半導体発光素子は、420 nm 以上 475 nm 以下に発光ピークを有する光を放出する半導体発光素子である。青色半導体発光素子は、430 nm 以上 470 nm 以下に発光ピークを有する光を放出することが好ましく、445 nm 以上 455 nm 以下に発光ピークを有する光を放出することも好ましい。

また青色半導体発光素子は、半値幅が 5 nm 以上 30 nm 以下であることが、発光効率

10

20

30

40

50

の点から好ましい。

青色半導体発光素子は、窒素ガリウム系、酸化亜鉛系または炭化ケイ素系の半導体で形成されたp n接合形の発光部を有する発光ダイオード素子であることが好ましい。

#### 【0025】

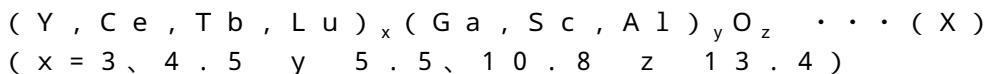
波長変換部材とは、入射光の少なくとも一部を波長変換して、前記入射光とは異なる波長の出射光を放出する波長変換部材であって、該波長変換部材は、前記入射光の少なくとも一部を波長変換して、前記入射光とは異なる波長の出射光を放出する蛍光体を含む。前記蛍光体は、樹脂等の可視光において吸収の少ない透明または半透明材料に分散等されていることが好ましい。また、該波長変換部材は、含有する透明材料等により自立した形状を保持している場合もある。さらに別の態様として、ガラス等の透明基板に蛍光体を必要に応じて樹脂等に混合して塗布したものであっても良い。

10

#### 【0026】

第一の態様に用いる波長変換部材は、下記一般式(X)で示され、450nmで励起した時の発光波長スペクトルのピーク波長が530nm以上550nm以下である黄緑色蛍光体を含み、

該波長変換部材の発光波長540nmでの励起スペクトル強度変化率が、0.25以下である。



20

但し、波長変換部材の励起スペクトル強度変化率は、450nmにおける波長変換部材の励起スペクトル強度を1.0とした際の、430nmから470nmの範囲における励起スペクトル強度の最大値と最小値との差で表される。

#### 【0027】

前記黄緑色蛍光体の励起スペクトル強度変化率が、0.13以下であることが好ましい。

但し、黄緑色蛍光体の励起スペクトル強度変化率は、450nmにおける黄緑色蛍光体の励起スペクトル強度を1.0とした際の、430nmから465nmの範囲における励起スペクトル強度の最大値と最小値との差で表される。

#### 【0028】

前記青色半導体発光素子の発光波長を445nmから455nmに連続的に変化させたときに発光装置から放射される光の色度変化u'v'が、u'v' = 0.005を満たすことが好ましい。

30

ただし、u'v'は、445nmから455nmにおける任意の波長i nmにおける色度(u'\_i, v'\_i)と、445nmから455nmにおける色度の平均値(u'\_ave, v'\_ave)の距離を表すものとする。

#### 【0029】

また、前記黄緑色蛍光体が、下記一般式(1)で示されるものであることが好ましい。



(Mは、Ce元素。Aは、Y、Luの群から選ばれる、Yを90%以上含む、1又は2以上の元素。Eは、Ga、又はGa及びSc。a + b = 3, 4.5 \quad c + d = 5.5, 10.8 \quad e = 13.2, 0 \quad a = 0.9, 0.8 \quad c = 1.2)

40

#### 【0030】

一般式(1)で表わされる蛍光体には、450nmで励起した時の発光波長スペクトルのピーク波長が530nm以上550nm以下、すなわち黄緑色領域に発光波長スペクトルのピーク波長を有し、一般的にGYAGと称される蛍光体が含まれる。

#### 【0031】

上記黄緑色蛍光体の励起スペクトルの強度変化は、440nmから460nmにおいて、450nmにおける励起光スペクトルの強度の4.0%以下であることが好ましい。なお、励起スペクトルの強度変化は、通常、発光ピーク波長、又は、その近くの波長、例えば540nmでの強度に基づき算出する。

50

## 【0032】

本発明者らは、どのような励起波長においてどの程度の強度の光を蛍光体が発するかを示す、蛍光体の励起スペクトル強度に着目し、特に、青色半導体発光素子が発する光の波長である450nmの光付近における励起スペクトル強度を詳細に検討した。その結果、波長変換部材の発光波長540nmでの励起スペクトル強度変化率が、0.25以下であることで、良好なビニング特性に加え、高い輝度を達成できることに想到した。

励起スペクトル強度が大きく変化することで、励起波長が変化した場合に当該蛍光体が発する蛍光強度が大きく変化し、発光装置が出射する光の色度にズレが生じる。本実施態様においては、波長変換部材の発光波長540nmでの励起スペクトル強度変化率を0.25以下とすることで、波長変換部材から放出される光の色度のズレを抑制した。

10

## 【0033】

発光装置の光源となる青色半導体発光素子において、発光ピーク波長のばらつきは通常 $\pm 5\text{ nm}$ 程度であることが多い。また、もっともばらつきが大きい青色半導体発光素子であっても、 $\pm 20\text{ nm}$ 程度である。本実施態様に係る発光装置は、上記要件を充足することで、光源となる青色半導体発光素子の発光ピーク波長のばらつきに対して、放射する光の色度変化が小さい、いわゆるビニング特性に優れた発光装置となり、好ましい。

## 【0034】

また、第二の態様に係る発光装置は、青色半導体発光素子と、  
黄緑色蛍光体を含む波長変換部材を備えた発光装置であって、  
黄緑色蛍光体が、下記一般式(2)で示され、440nmから460nmの励起波長で励起したときの450nmの励起強度で規格化した励起スペクトル強度の最大値と最小値の差が0.05以下の蛍光体である。

20

$$(Y, Ce)_3(Ga, Al)_fO_g \quad \dots \quad (2) \\ (4.5 \ f \ 5.5, 10.8 \ g \ 13.2)$$

440nmから460nmの励起波長で励起したときの450nmの励起強度で規格化した励起スペクトル強度は、Ga濃度に依存するため、4.5 f 5.5の範囲においてGa濃度を調節することにより、上記励起スペクトル強度の最大値と最小値の差を減少させ、0.05以下とすることができます。

20

## 【0035】

一般式(1)及び一般式(2)で表わされる蛍光体がGYAG蛍光体である場合、半値幅が105nm以上120nm以下であることが、演色性の観点から好ましい。

30

## 【0036】

本実施態様においては、440nmから460nmの励起波長で励起したときの450nmの励起強度で規格化した励起スペクトル強度の最大値と最小値の差を0.05以下とすることで、波長変換部材から放出される光の色度のズレを抑制した。

よって、上記波長変換部材を備えることにより、本実施態様における発光装置は、445nmから455nmの励起波長で励起したときに波長変換部材から放射される光の平均色度からの色度変化'v'が、0.005以下となる。

ただし、'v'は、445nmから455nmにおける任意の波長*i*nmにおける色度('i', 'i')と、445nmから455nmにおける色度の平均値('ave', 'ave')の距離を表すものとする。

40

## 【0037】

以上のとおり、第二の態様に係る発光装置は、上記要件を充足することで、半導体発光素子の発光ピーク波長のばらつきが大きい場合であっても、実用化に耐え得る優れたビニング特性を有した発光装置となる。

## 【0038】

上記任意の波長*i*nmにおいて発光装置が発する光の色度('i', 'i')、および特定領域の波長において発光装置が発する光の色度の平均値('ave', 'ave')は、CIE 1976 U C S 色度図に基づき算出される。具体的にはラブスフェア社製20inch積分球(LMS-200)及びCarl Zeiss社製分光器(SO

50

l i d Lambda UV - Vis) を用いて発光装置が発する光のスペクトルを得、そのスペクトルを元に色度 (u' <sub>i</sub>, v' <sub>i</sub>) を算出する。そして、算出された色度 (u' <sub>i</sub>, v' <sub>i</sub>) を u' v' 色度図上にプロットし、以下の式により平均値 (u' <sub>ave</sub>, v' <sub>ave</sub>) との距離を求め、色度変化 u' v' とする。

【0039】

【数1】

$$\sqrt{(u'_i - u'_{ave})^2 + (v'_i - v'_{ave})^2}$$

10

【0040】

本発明の第一及び第二の態様に係る発光装置においては、励起波長を少なくとも 3 nm ごと、好ましくは 2 nm ごと、より好ましくは 1 nm ごとに変化させて、発光装置が発する任意の波長 i nm における色度 (u' <sub>i</sub>, v' <sub>i</sub>) を測定し、その平均値 (u' <sub>ave</sub>, v' <sub>ave</sub>) を算出する。そして、波長 i nm における色度 (u' <sub>i</sub>, v' <sub>i</sub>) と (u' <sub>ave</sub>, v' <sub>ave</sub>) の距離を求める。

【0041】

本発明の第一及び第二の態様においては、励起波長 445 nm から 455 nm において、波長 i nm における色度 (u' <sub>i</sub>, v' <sub>i</sub>) と (u' <sub>ave</sub>, v' <sub>ave</sub>) の距離 u' v' がいずれも 0.005 以下である。

20

なお、発光装置が発する光の色度の平均値を測定する際に、波長を変化させる間隔は、一定であってもランダムであっても良い。

【0042】

第一の態様及び第二の態様の発光装置に係る波長変換部材において、一般式 (X) で表される蛍光体、一般式 (1) で表わされる蛍光体及び一般式 (2) で表わされる蛍光体の含有量について特段の制限は無く、発光装置が発する光の色温度などの要請に応じ、適宜設定することが可能である。

【0043】

本発明の第一乃至第二の態様に係る発光装置における青色半導体発光素子と、黄緑色蛍光体を含む波長変換部材とは、空間を介して配置してもよい。そのような配置をとることによって、青色半導体発光素子から放射される光の熱エネルギーにより、波長変換部材に含まれる黄緑色蛍光体が劣化するのを防ぎ、蛍光体の強度、輝度等を維持することができる。前記青色半導体発光素子と、黄緑色蛍光体を含む波長変換部材の間は、空隙であってもよく、充填剤で充填されていても良い。

30

【0044】

本発明の第一乃至第二の態様に係る発光装置は、波長変換部材に、本発明の効果を阻害しない範囲において、他の既知の蛍光体を加えることもでき、そのような態様についても本発明の範囲に含まれる。

【0045】

本発明の第一乃至第二の態様に係る発光装置は、一般照明に用いる発光装置やバックライトに用いる発光装置として好適に適用できる。

40

本発明の発光装置を含む一般照明装置は、白色光を発光する一般照明装置であることが好ましく、このような用途に適用される場合、本発明の第一乃至第二の態様に係る発光装置は、発光装置から放射される光が、光色の黒体輻射軌跡からの偏差 duv が -0.0200 ~ 0.0200 であり、かつ色温度が 1800 K 以上、7000 K 以下であることが好ましい。

一方、本発明の発光装置がバックライトに適用される場合、本発明の第一乃至第二の態様に係る発光装置は、発光装置から放射される光が、色温度が 7000 K より大きく、20000 K 以下であることが好ましい。

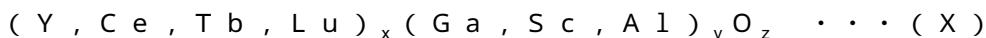
【0046】

50

本発明の第三の態様は、下記一般式( X )で示され、450 nmで励起した時の発光波長スペクトルのピーク波長が530 nm以上550 nm以下である黄緑色蛍光体と、

透明材料と、を含む波長変換部材であって、

該波長変換部材の発光波長540 nmでの励起スペクトル強度変化率が、0.25以下である、波長変換部材である。



( x = 3, 4.5 y 5.5, 10.8 z 13.4 )

但し、波長変換部材の励起スペクトル強度変化率は、450 nmにおける波長変換部材の励起スペクトル強度を1.0とした際の、430 nmから470 nmの範囲における励起スペクトル強度の最大値と最小値との差で表される。

第三の態様に係る波長変換部材を構成する各要件は、第一の態様の説明を適用できる。

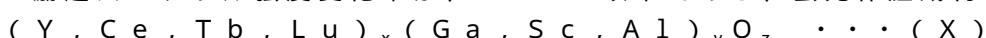
#### 【0047】

本発明の第四の態様は、発光装置に適用した際に、優れたビニング特性を有する発光装置を提供することができる波長変換部材を形成し得る蛍光体組成物である。

すなわち、本発明の第四の態様は、下記一般式( X )で示され、450 nmで励起した時の発光波長スペクトルのピーク波長が530 nm以上550 nm以下である黄緑色蛍光体と、

透明材料と、を含む蛍光体組成物であって、

該蛍光体組成物を成形して波長変換部材とした際、該波長変換部材の発光波長540 nmでの励起スペクトル強度変化率が、0.25以下である、蛍光体組成物である。



( x = 3, 4.5 y 5.5, 10.8 z 13.4 )

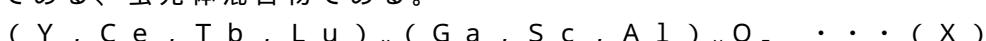
但し、波長変換部材の励起スペクトル強度変化率は、450 nmにおける波長変換部材の励起スペクトル強度を1.0とした際の、430 nmから470 nmの範囲における励起スペクトル強度の最大値と最小値との差で表される。

前記黄緑色蛍光体については、第一の態様における黄緑色蛍光体の説明を適用できる。

#### 【0048】

また、本発明の第五の態様は、下記一般式( X )で示され、450 nmで励起した時の発光波長スペクトルのピーク波長が530 nm以上550 nm以下である黄緑色蛍光体を含む蛍光体混合物であって、

該蛍光体混合物の発光波長575 nmでの合成励起スペクトル強度変化率が、0.12以下である、蛍光体混合物である。



( x = 3, 4.5 y 5.5, 10.8 z 13.4 )

但し、該蛍光体混合物の励起スペクトル強度変化率は、450 nmにおける蛍光体混合物の励起スペクトル強度を1.0とした際の、430 nmから465 nmの範囲における励起スペクトル強度の最大値と最小値との差で表される。

#### 【0049】

前記蛍光体混合物と、シリコーン樹脂とを混合、またはポリカーボネート樹脂とを混練、成形して波長変換部材とした際、該波長変換部材の発光波長540 nmでの励起スペクトル強度変化率は、0.05以下であることが好ましい。

但し、波長変換部材の励起スペクトル強度変化率は、450 nmにおける波長変換部材の励起スペクトル強度を1.0とした際の、440 nmから460 nmの範囲における励起スペクトル強度の最大値と最小値との差で表される。

前記黄緑色蛍光体については、第一の態様における黄緑色蛍光体の説明を適用できる。

#### 【0050】

本発明の第一の態様乃至第五の態様においては、更に赤色蛍光体(第一の赤色蛍光体ともいう。)を含むことが好ましい。第一の赤色蛍光体を含むことで、発光装置が放出する光の演色性を向上させることができ、また、発光装置の色温度の調整が容易となる。

10

20

30

40

50

第一の赤色蛍光体としては、その励起光波長が440nmから460nmに変化したときの励起スペクトルの強度変化が、450nmの励起光による励起スペクトルの4.0%以下であることが好ましく、3.0%以下であることがより好ましく、1.0%以下であることが更に好ましい。このような赤色蛍光体を用いることで、発光装置が有するビニンゲ特性を十分なものとした上で、さらに演色性を向上させることが可能となる。なお、下限値は特段限定されず、0%以上である。

このような要件を満たす赤色蛍光体としては、 $(Sr, Ca)AlSiN_3 : Eu$ 、 $Ca_{1-x}Al_{1-x}Si_{1+x}N_3 - xO_x : Eu$ 、 $K_2SiF : Mn^{4+}$ 、 $Eu_y(Sr, Ca, Ba)_{1-y} : Al_{1+x}Si_{4-x}O_xN_7-x$ （但し、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 0.2$ ）などが挙げられ、 $(Sr, Ca)AlSiN_3 : Eu$ 又は $Ca_{1-x}Al_{1-x}Si_{1+x}N_3 - xO_x : Eu$ であることが好ましい。  
10

#### 【0051】

また、第一の赤色蛍光体として、発光ピーク波長が620nm以上640nm未満、かつ半値幅が2nm以上100nm以下である赤色蛍光体であることが好ましい。このような要件を満たす赤色蛍光体としては、 $(Sr, Ca)AlSiN_3 : Eu$ 、 $Ca_{1-x}Al_{1-x}Si_{1+x}N_3 - xO_x : Eu$ 、 $Eu_y(Sr, Ca, Ba)_{1-y} : Al_{1+x}Si_{4-x}O_xN_7-x$ （但し、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 0.2$ ）、 $K_2SiF : Mn^{4+}$ などが挙げられ、 $(Sr, Ca)AlSiN_3 : Eu$ 又は $Ca_{1-x}Al_{1-x}Si_{1+x}N_3 - xO_x : Eu$ であることが好ましい。

前記 $(Sr, Ca)AlSiN_3 : Eu$ は、 $M_aA_bD_cE_dX_e$ （式中、Mは、Euであり、Aは、Mg、Ca、Sr、Baからなる群から選ばれる1種または2種以上の元素であり、Dは、Siであり、Eは、Alを必須元素とし、B、Al、Ga、In、Sc、Y、La、Gd、Luからなる群から選ばれる1種または2種以上の元素であり、Xは、Nを必須元素とし、O、N、Fからなる群から選ばれる1種または2種以上の元素である。また、a、b、c、d、eの値は、 $0.00001 \leq a \leq 0.1$ 、 $a+b=1$ 、 $0.5 \leq c \leq 1.8$ 、 $0.5 \leq d \leq 1.8$ 、 $0.8 \times (2/3 + 4/3 \times c + d) \leq e \leq 1.2 \times (2/3 + 4/3 \times c + d)$ の条件を全て満たす値から選ばれる。）  
20 の一般式で示されることもある。

また、発光ピーク波長が620nm以上640nm未満、かつ半値幅が2nm以上100nm以下である第一の赤色蛍光体は、赤色蛍光体全量に対する組成重量比で30%以上含むことが好ましく、40%以上含むことがさらに好ましく、50%以上含むことが特に好ましい。  
30

#### 【0052】

本発明では、上述の第一の赤色蛍光体に加えて、または第一の赤色蛍光体に代えて、赤色蛍光体（以下第二の赤色蛍光体ともいう。）を含むことが好ましい。2種類の赤色蛍光体を含むことがより好ましい。

第二の赤色蛍光体を含むことで、赤色蛍光体の添加による良好な演色性に加えて、高い変換効率を達成できる発光装置となるために選択し得る蛍光体の種類・量についての自由度が増加する。

#### 【0053】

第二の赤色蛍光体としては、その励起光波長が440nmから460nmに変化したときの励起スペクトルの強度変化が、450nmの励起光による励起スペクトルの5.0%以下であることが好ましく、3.0%以下であることがより好ましく、1.0%以下であることが更に好ましい。

また、発光ピーク波長が640nm以上670nm以下、かつ半値幅が2nm以上120nm以下である赤色蛍光体が好ましい。このような蛍光体としては、 $CaAlSiN_3 : Eu$ 蛍光体、 $3.5MgO \cdot 0.5MgF_2 \cdot GeO_2 : Mn^{4+}$ 蛍光体などが挙げられ、 $CaAlSiN_3 : Eu$ 蛍光体であることが好ましい。

第二の赤色蛍光体を含有させる場合には、本発明の効果を阻害しない限りその含有量は特段限定されないが、赤色蛍光体の総量に対する組成重量比で0.0%以上、50.0%

10

20

30

40

50

以下であることが好ましい。

また、第二の赤色蛍光体を含有させる場合には、第一の赤色蛍光体と混合した場合に、その励起光波長が440nmから460nmに変化したときのその赤色蛍光体混合物の励起スペクトルの強度変化が、450nmの励起光による励起スペクトルの5.0%以下であることが好ましく、3.0%以下であることがより好ましく、1.0%以下であることが更に好ましい。

#### 【0054】

本発明の実施態様において用いられる蛍光体の粒径は、通常体積基準のメディアン径 $D_{50v}$ が0.1μm以上のものが好ましく、1μm以上のものがより好ましく使用できる。また、30μm以下のものが好ましく、20μm以下のものがより好ましく使用できる。ここで体積基準のメディアン径 $D_{50v}$ とは、レーザー回折・散乱法を測定原理とする粒度分布測定装置を用いて、試料を測定し、粒度分布（累積分布）を求めたときの体積基準の相対粒子量が50%になる粒子径と定義される。測定方法としては例えば、超純水中に蛍光体を入れ、超音波分散器（（株）カイジョ製）を用いて周波数を19KHz、超音波の強さを5Wとし、25秒間試料を超音波で分散させた後に、フローセルを用いて透過率88%から92%の範囲に調整し、凝集していないことを確認した上で、レーザー回折式粒度分布測定装置（堀場製作所 L A - 300）により、粒径範囲0.1μm～600μmにて測定する方法が挙げられる。また、上述の方法では蛍光体粒子が凝集してしまう場合には、分散剤をもちいてもよく、例としてはタモール（B A S F 社製）などを0.0003重量%含む水溶液中に蛍光体を入れ、上述の方法と同様に超音波で分散させた上で測定してもよい。

10

20

30

40

#### 【0055】

粒子径の分布の度合いを示す指標としては、蛍光体の体積基準の平均粒子径 $D_v$ と個数基準の平均粒子径 $D_n$ の比（ $D_v / D_n$ ）がある。本願発明においては、 $D_v / D_n$ が1.0以上であることが好ましく、1.2以上がより好ましく、1.4以上がさらに好ましい。一方で、 $D_v / D_n$ が2.5以下であることが好ましく、1.0以下がさらに好ましく、5以下が特に好ましい。 $D_v / D_n$ が大きすぎる場合には重量が大きく異なる蛍光体粒子が存在することになり、蛍光体層中において蛍光体粒子の分散が不均一となる傾向がある。

#### 【0056】

また、蛍光体としては、その表面を第三成分により予めコーティングしたものを用いることも可能である。コーティングに用いる第三成分の種類、コーティングの手法は特に限定されず、公知の任意の第三成分及び手法を用いればよい。

#### 【0057】

第三成分としては、例えば、有機酸、無機酸、シラン処理剤、シリコーンオイル、流動パラフィン等が挙げられる。これらの第三成分を用いて、蛍光体を表面処理、被覆することにより、樹脂等の波長変換部材への親和性、分散性、熱安定性、蛍光発色性等が改善される傾向にある。表面処理、被覆量としては、通常、100重量部の蛍光体あたり0.01～1.0重量部であり、0.01重量部より少ないと親和性、分散性、熱安定性、蛍光発色性等の改善効果が得難く、1.0重量部よりも熱安定性、機械的特性、蛍光発色性が低下するなどの不具合を生じやすくなる。

#### 【0058】

本発明の実施態様において、波長変換部材中の蛍光体の含有量は、後述する光拡散材、樹脂の種類にもよるが、例えば、樹脂がポリカーボネート樹脂の場合、ポリカーボネート樹脂100重量部に対して、通常0.1重量部以上、好ましくは0.5重量部以上、より好ましくは1重量部以上であり、また、通常50重量部以下、好ましくは40重量部以下、より好ましくは30重量部以下、さらに好ましくは20重量部以下である。蛍光体の含有量が少なすぎると蛍光体の波長変換効果が得難くなる傾向にあり、多すぎると機械的特性が低下する場合があり好ましくない。

#### 【0059】

50

本発明の第三及び第四の態様に係る波長変換部材又は蛍光体組成物に含まれる透明材料は、蛍光体を分散させる際に用いるものであれば特段限定されないが、1.3以上1.7以下の屈折率を有していることが好ましい。なお、透明材料の屈折率の測定方法は、以下の通りである。測定温度は20°であり、プリズムカプラ法にて測定する。測定波長は450nmである。

## 【0060】

以下の表1に、透明材料として一般的に用いられる樹脂の屈折率を記載する。なお、表1における各樹脂の屈折率は一般的な参考値であり、各樹脂の屈折率が必ずしも表1における値に限定されるわけではない。

## 【0061】

## 【表1】

10

表1：透明材料として一般的に用いられる樹脂の屈折率

透明材料	代表的な屈折率
ポリカーボネート樹脂	1.58～1.62
ポリエステル系樹脂	1.64～1.67
アクリル系樹脂	1.48～1.57
エポキシ樹脂	1.55～1.61
シリコーン系樹脂	1.41～1.44
ポリスチレン系樹脂	1.54～1.60

20

## 【0062】

上述した透明材料として用いられるこれらの樹脂は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。また、これらの樹脂の共重合体であってもよい。

## 【0063】

透明材料としては、ポリカーボネート樹脂が、透明性、耐熱性、機械的特性、難燃性に優れる点で、最も好ましく使用できる。

該透明材料がポリカーボネート樹脂である場合、黄緑色蛍光体をポリカーボネート樹脂100重量部に対して、通常0.1重量部以上、好ましくは0.5重量部以上、より好ましくは1重量部以上、また、通常50重量部以下、好ましくは40重量部以下、より好ましくは30重量部以下、さらに好ましくは20重量部以下の量で分散させることで本発明の第四及び第五の態様に係る蛍光体組成物を得ることができる。黄緑色蛍光体の含有量が少なすぎると蛍光体の波長変換効果が得難くなる傾向にあり、多すぎると機械的特性が低下する場合があり好ましくない。

30

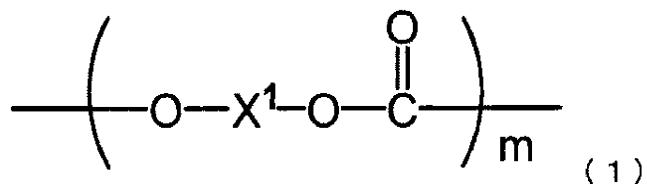
以下に、ポリカーボネート樹脂について詳細に説明する。

## 【0064】

本実施態様に用いられるポリカーボネート樹脂は、下記の一般的な化学式(1)で表される、炭酸結合を有する基本構造の重合体である。

## 【化1】

40



## 【0065】

化学式(1)中、 $X^1$ は一般には炭化水素であるが、種々の特性付与のためヘテロ原子、ヘテロ結合の導入された $X^1$ を用いてもよい。

## 【0066】

50

また、ポリカーボネート樹脂は、炭酸結合に直接結合する炭素がそれぞれ芳香族炭素である芳香族ポリカーボネート樹脂、及び脂肪族炭素である脂肪族ポリカーボネート樹脂に分類できるが、いずれを用いることもできる。なかでも、耐熱性、機械的物性、電気的特性等の観点から、芳香族ポリカーボネート樹脂が好ましい。

#### 【0067】

ポリカーボネート樹脂の具体的な種類に制限はないが、例えば、ジヒドロキシ化合物とカーボネート前駆体とを反応させてなるポリカーボネート重合体が挙げられる。この際、ジヒドロキシ化合物及びカーボネート前駆体に加えて、ポリヒドロキシ化合物等を反応させるようにしてもよい。また、二酸化炭素をカーボネート前駆体として、環状エーテルと反応させる方法も用いてもよい。また、ポリカーボネート重合体は、直鎖状でもよく、分歧鎖状でもよい。さらに、ポリカーボネート重合体は1種の繰り返し単位からなる単独重合体であってもよく、2種以上の繰り返し単位を有する共重合体であってもよい。このとき共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体等、種々の共重合形態を選択することができる。なお、通常、このようなポリカーボネート重合体は、熱可塑性の樹脂となる。

#### 【0068】

芳香族ポリカーボネート樹脂の原料となるモノマーのうち、芳香族ジヒドロキシ化合物の例を挙げると、1,2-ジヒドロキシベンゼン、1,3-ジヒドロキシベンゼン（即ち、レゾルシノール）、1,4-ジヒドロキシベンゼン等のジヒドロキシベンゼン類；2,5-ジヒドロキシビフェニル、2,2'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシビフェニル等のジヒドロキシビフェニル類；2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル、1,2-ジヒドロキシナフタレン、1,3-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、1,7-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン等のジヒドロキシナフタレン類；2,2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3,3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルエーテル、1,4-ビス(3-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン等のジヒドロキシジアリールエーテル類；2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン（即ち、ビスフェノールA）、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-ビス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-シクロヘキシリ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(3-シクロヘキシリ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、-, '-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,4-ジイソプロピルベンゼン、1,3-ビス[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシリメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)(4-プロペニルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ナフチルメタン、1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-ナフチルエタン、1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2,2-ビス(

10

20

30

40

50

4 - ヒドロキシフェニル)ノナン、10 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)デカン、1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ドデカン等のビス(ヒドロキシアリール)アルカン類；1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 3, 3 - ジメチルシクロヘキサン、1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 3, 5 - ジメチルシクロヘキサン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 3 - プロピル - 5 - メチルシクロヘキサン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 3 - tert - ブチル - シクロヘキサン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 3 - tert - ブチル - シクロヘキサン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 4 - フェニルシクロヘキサン等のビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類；9, 9 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル)フルオレン等のカルド構造含有ビスフェノール類；4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4' - ジヒドロキシ - 3, 3' - ジメチルジフェニルスルフィド等のジヒドロキシジアリールスルホキシド類；4, 4' - ジヒドロキシ - 3, 3' - ジメチルジフェニルスルホキシド等のジヒドロキシジアリールスルホキシド類；4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4' - ジヒドロキシ - 3, 3' - ジメチルジフェニルスルホン等のジヒドロキシジアリールスルホン類等が挙げられる。  
10  
20

## 【0069】

これらの中でもビス(ヒドロキシアリール)アルカン類が好ましく、中でもビス(4 - ヒドロキシフェニル)アルカン類が好ましく、特に耐衝撃性、耐熱性の点から2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン(即ち、ビスフェノールA)が好ましい。

## 【0070】

なお、芳香族ジヒドロキシ化合物は、1種を用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

## 【0071】

また、脂肪族ポリカーボネート樹脂の原料となるモノマーの例を挙げると、エタン - 1, 2 - ジオール、プロパン - 1, 2 - ジオール、プロパン - 1, 3 - ジオール、2, 2 - ジメチルプロパン - 1, 3 - ジオール、2 - メチル - 2 - プロピルプロパン - 1, 3 - ジオール、ブタン - 1, 4 - ジオール、ペンタン - 1, 5 - ジオール、ヘキサン - 1, 6 - ジオール、デカン - 1, 10 - ジオール等のアルカンジオール類；シクロヘキサン - 1, 2 - ジオール、シクロヘキサン - 1, 2 - ジオール、シクロヘキサン - 1, 4 - ジオール、1, 4 - シクロヘキサンジメタノール、4 - (2 - ヒドロキシエチル)シクロヘキサンノール、2, 2, 4, 4 - テトラメチル - シクロブタン - 1, 3 - ジオール等のシクロアルカンジオール類；2, 2' - オキシジエタノール(即ち、エチレングリコール)、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、スピログリコール等のグリコール類；1, 2 - ベンゼンジメタノール、1, 3 - ベンゼンジメタノール、1, 4 - ベンゼンジメタノール、1, 4 - ベンゼンジエタノール、1, 3 - ビス(2 - ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 4 - ビス(2 - ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、2, 3 - ビス(ヒドロキシメチル)ナフタレン、1, 6 - ビス(ヒドロキシエトキシ)ナフタレン、4, 4' - ビフェニルジメタノール、4, 4' - ビフェニルジエタノール、1, 4 - ビス(2 - ヒドロキシエトキシ)ビフェニル、ビスフェノールAビス(2 - ヒドロキシエチル)エーテル、ビスフェノールSビス(2 - ヒドロキシエチル)エーテル等のアラルキルジオール類；1, 2 - エポキシエタン(即ち、エチレンオキシド)、1, 2 - エポキシプロパン(即ち、プロピレンオキシド)、1, 2 - エポキシシクロヘキサン、1, 2 - エポキシシクロヘキサン、1, 4 - エポキシシクロヘキサン、1 - メチル - 1, 2 - エポキシ  
30  
40  
50

シクロヘキサン、2,3-エポキシノルボルナン、1,3-エポキシプロパン等の環状エーテル類が挙げられ、これらは1種を用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

#### 【0072】

芳香族ポリカーボネート樹脂の原料となるモノマーのうち、カーボネート前駆体の例を挙げると、カルボニルハライド、カーボネートエステル等が挙げられる。なお、カーボネート前駆体は、1種を用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

#### 【0073】

カルボニルハライドとしては、具体的には例えば、ホスゲンや、ジヒドロキシ化合物のビスクロロホルメート体、ジヒドロキシ化合物のモノクロロホルメート体等のハロホルメート等が挙げられる。

#### 【0074】

カーボネートエステルとしては、具体的には例えば、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート等のジアリールカーボネート類；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネート類；ジヒドロキシ化合物のビスカーボネート体、ジヒドロキシ化合物のモノカーボネート体、環状カーボネート等のジヒドロキシ化合物のカーボネート体等が挙げられる。

#### 【0075】

ポリカーボネート樹脂の製造方法は、特に限定されるものではなく、任意の方法を採用できる。その例を挙げると、界面重合法、溶融エステル交換法、ピリジン法、環状カーボネート化合物の開環重合法、プレポリマーの固相エステル交換法などを挙げができる。以下、これらの方法のうち特に好適な、界面重合法及び溶融エステル交換法について具体的に説明する。

#### 【0076】

##### (界面重合法)

界面重合法では、反応に不活性な有機溶媒及びアルカリ水溶液の存在下で、通常pHを9以上に保ち、ジヒドロキシ化合物とカーボネート前駆体（好ましくは、ホスゲン）とを反応させた後、重合触媒の存在下で界面重合を行うことによってポリカーボネート樹脂を得る。なお、反応系には、必要に応じて分子量調整剤（末端停止剤）を存在させるようにしてよく、ジヒドロキシ化合物の酸化防止のために酸化防止剤を存在させるようにしてよい。

#### 【0077】

ジヒドロキシ化合物及びカーボネート前駆体は、前述のとおりである。なお、カーボネート前駆体の中でもホスゲンを用いることが好ましく、ホスゲンを用いた場合の方法は特にホスゲン法と呼ばれる。

#### 【0078】

反応に不活性な有機溶媒としては、例えば、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素化炭化水素等；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。なお、有機溶媒は、1種を用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

#### 【0079】

アルカリ水溶液に含有されるアルカリ化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム等のアルカリ金属化合物やアルカリ土類金属化合物が挙げられるが、中でも水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムが好ましい。なお、アルカリ化合物は、1種を用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

#### 【0080】

アルカリ水溶液中のアルカリ化合物の濃度に制限はないが、通常、反応のアルカリ水溶液中のpHを10～12にコントロールするために、5～10重量%で使用される。また

10

20

30

40

50

、例えばホスゲンを吹き込むに際しては、水相の pH が 10 ~ 12、好ましくは 10 ~ 11 になる様にコントロールするために、ビスフェノール化合物とアルカリ化合物とのモル比を、通常 1 : 1 . 9 以上、中でも 1 : 2 . 0 以上、また、通常 1 : 3 . 2 以下、中でも 1 : 2 . 5 以下とすることが好ましい。

#### 【0081】

重合触媒としては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリプロピルアミン、トリヘキシルアミン等の脂肪族三級アミン；N, N' - ジメチルシクロヘキシルアミン、N, N' - ジエチルシクロヘキシルアミン等の脂環式三級アミン；N, N' - ジメチルアニリン、N, N' - ジエチルアニリン等の芳香族三級アミン；トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド等の第四級アンモニウム塩、ピリジン、グアニン、グアニジンの塩等が挙げられる。なお、重合触媒は、1 種を用いてもよく、2 種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

10

#### 【0082】

分子量調整剤としては、例えば、一価のフェノール性水酸基を有する芳香族フェノール；メタノール、ブタノールなどの脂肪族アルコール、メルカプタン、フタル酸イミド等が挙げられるが、中でも芳香族フェノールが好ましい。このような芳香族フェノールとしては、具体的に、m - メチルフェノール、p - メチルフェノール、m - プロピルフェノール、p - プロピルフェノール、p - t e r t - ブチルフェノール、p - 長鎖アルキル置換フェノール等のアルキル基置換フェノール；イソプロパニルフェノール等のビニル基含有フェノール、エポキシ基含有フェノール、o - オキシン安息香酸、2 - メチル - 6 - ヒドロキシフェニル酢酸等のカルボキシル基含有フェノール等が挙げられる。なお、分子量調整剤は、1 種を用いてもよく、2 種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

20

#### 【0083】

分子量調整剤の使用量は、ジヒドロキシ化合物 100 モルに対して、通常 0 . 5 モル以上、好ましくは 1 モル以上であり、また、通常 50 モル以下、好ましくは 30 モル以下である。分子量調整剤の使用量をこの範囲とすることで、ポリカーボネート樹脂組成物の熱安定性及び耐加水分解性を向上させることができる。

#### 【0084】

反応の際に、反応基質、反応媒、触媒、添加剤等を混合する順番は、所望のポリカーボネート樹脂が得られる限り任意であり、適切な順番を任意に設定すればよい。例えば、カーボネート前駆体としてホスゲンを用いた場合には、分子量調節剤はジヒドロキシ化合物とホスゲンとの反応（ホスゲン化）の時から重合反応開始時までの間であれば任意の時期に混合できる。なお、反応温度は通常 0 ~ 40 °C であり、反応時間は通常は数分（例えば、10 分）~ 数時間（例えば、6 時間）である。

30

#### 【0085】

##### （溶融エステル交換法）

溶融エステル交換法では、例えば、炭酸ジエステルとジヒドロキシ化合物とのエステル交換反応を行う。

#### 【0086】

ジヒドロキシ化合物は、前述の通りである。一方、炭酸ジエステルとしては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ - t e r t - ブチルカーボネート等の炭酸ジアルキル化合物；ジフェニルカーボネート；ジトリルカーボネート等の置換ジフェニルカーボネートなどが挙げられる。中でも、ジフェニルカーボネート及び置換ジフェニルカーボネートが好ましく、特にジフェニルカーボネートが好ましい。なお、炭酸ジエステルは 1 種を用いてもよく、2 種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

40

#### 【0087】

ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの比率は所望のポリカーボネート樹脂が得られる限り任意であるが、ジヒドロキシ化合物 1 モルに対して、炭酸ジエステルを等モル量以上用いることが好ましく、中でも 1 . 01 モル以上用いることがより好ましい。なお、上

50

限は通常 1 . 3 0 モル以下である。このような範囲にすることで、末端水酸基量を好適な範囲に調整できる。

#### 【 0 0 8 8 】

ポリカーボネート樹脂では、その末端水酸基量が熱安定性、加水分解安定性、色調等に大きな影響を及ぼす傾向がある。このため、公知の任意の方法によって末端水酸基量を必要に応じて調整してもよい。エステル交換反応においては、通常、炭酸ジエステルと芳香族ジヒドロキシ化合物との混合比率、エステル交換反応時の減圧度などを調整することにより、末端水酸基量を調整したポリカーボネート樹脂を得ることができる。なお、この操作により、通常は得られるポリカーボネート樹脂の分子量を調整することもできる。

10

#### 【 0 0 8 9 】

炭酸ジエステルとジヒドロキシ化合物との混合比率を調整して末端水酸基量を調整する場合、その混合比率は前記の通りである。また、より積極的な調整方法としては、反応時に別途、末端停止剤を混合する方法が挙げられる。この際の末端停止剤としては、例えば、一価フェノール類、一価カルボン酸類、炭酸ジエステル類などが挙げられる。なお、末端停止剤は、1種を用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

20

#### 【 0 0 9 0 】

溶融エステル交換法によりポリカーボネート樹脂を製造する際には、通常、エステル交換触媒が使用される。エステル交換触媒は任意のものを使用できる。なかでも、例えばアルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物を用いることが好ましい。また補助的に、例えば塩基性ホウ素化合物、塩基性リン化合物、塩基性アンモニウム化合物、アミン系化合物などの塩基性化合物を併用してもよい。なお、エステル交換触媒は、1種を用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

20

#### 【 0 0 9 1 】

溶融エステル交換法において、反応温度は通常 1 0 0 ~ 3 2 0 である。また、反応時の圧力は通常 2 m m H g 以下の減圧条件である。具体的な操作としては、前記の条件で、芳香族ヒドロキシ化合物等の副生成物を除去しながら、溶融重縮合反応を行えばよい。

30

#### 【 0 0 9 2 】

溶融重縮合反応は、バッチ式、連続式の何れの方法でも行うことができる。バッチ式で行う場合、反応基質、反応媒、触媒、添加剤等を混合する順番は、所望の芳香族ポリカーボネート樹脂が得られる限り任意であり、適切な順番を任意に設定すればよい。ただし中でも、ポリカーボネート樹脂及びポリカーボネート樹脂組成物の安定性等を考慮すると、溶融重縮合反応は連続式で行うことが好ましい。

30

#### 【 0 0 9 3 】

溶融エステル交換法においては、必要に応じて、触媒失活剤を用いてもよい。触媒失活剤としてはエステル交換触媒を中和する化合物を任意に用いることができる。その例を挙げると、イオウ含有酸性化合物及びその誘導体などが挙げられる。なお、触媒失活剤は、1種を用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

40

#### 【 0 0 9 4 】

触媒失活剤の使用量は、前記のエステル交換触媒が含有するアルカリ金属又はアルカリ土類金属に対して、通常 0 . 5 当量以上、好ましくは 1 当量以上であり、また、通常 1 0 当量以下、好ましくは 5 当量以下である。更には、芳香族ポリカーボネート樹脂に対して、通常 1 p p m 以上であり、また、通常 1 0 0 p p m 以下、好ましくは 2 0 p p m 以下である。

40

#### 【 0 0 9 5 】

ポリカーボネート樹脂の分子量は任意であり、適宜選択して決定すればよいが、溶液粘度から換算した粘度平均分子量 [ M v ] は、通常 1 0 , 0 0 0 以上、好ましくは 1 6 , 0 0 0 以上、より好ましくは 1 8 , 0 0 0 以上であり、また、通常 4 0 , 0 0 0 以下、好ましくは 3 0 , 0 0 0 以下である。粘度平均分子量を前記範囲の下限値以上とすることにより本発明のポリカーボネート樹脂組成物の機械的強度をより向上させることができ、機械

50

的強度の要求の高い用途に用いる場合により好ましいものとなる。一方、粘度平均分子量を前記範囲の上限値以下とすることにより本発明のポリカーボネート樹脂組成物の流動性低下を抑制して改善でき、成形加工性を高めて成形加工を容易に行えるようになる。なお、粘度平均分子量の異なる2種類以上のポリカーボネート樹脂を混合して用いてもよく、この場合には、粘度平均分子量が上記の好適な範囲外であるポリカーボネート樹脂を混合してもよい。

#### 【0096】

なお、粘度平均分子量 [M<sub>v</sub>] とは、溶媒としてメチレンクロライドを使用し、ウベローデ粘度計を用いて温度20°での極限粘度 [ ] (単位dl/g) を求め、Schne 11の粘度式、すなわち、 $= 1.23 \times 10^{-4} M_v^{0.83}$  から算出される値を意味する。また極限粘度 [ ] とは、各溶液濃度 [C] (g/dl) での比粘度 [<sub>s<sub>p</sub></sub>] を測定し、下記式により算出した値である。

#### 【0097】

#### 【数2】

$$\eta = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp} / c$$

#### 【0098】

ポリカーボネート樹脂の末端水酸基濃度は任意であり、適宜選択して決定すればよいが、通常1,000 ppm以下、好ましくは800 ppm以下、より好ましくは600 ppm以下である。これにより本発明のポリカーボネート樹脂組成物の滞留熱安定性及び色調をより向上させることができる。また、その下限は、通常10 ppm以上、好ましくは30 ppm以上、より好ましくは40 ppm以上である。これにより、分子量の低下を抑制し、本発明のポリカーボネート樹脂組成物の機械的特性をより向上させることができる。なお、末端水酸基濃度の単位は、ポリカーボネート樹脂の重量に対する、末端水酸基の重量を ppmで表示したものである。その測定方法は、四塩化チタン／酢酸法による比色定量 (Macromol. Chem. 88 215 (1965) に記載の方法) である。

#### 【0099】

ポリカーボネート樹脂は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

#### 【0100】

ポリカーボネート樹脂は、ポリカーボネート樹脂単独（ポリカーボネート樹脂単独とは、ポリカーボネート樹脂の1種のみを含む態様に限定されず、例えば、モノマー組成や分子量が互いに異なる複数種のポリカーボネート樹脂を含む態様を含む意味で用いる。）で用いてもよく、ポリカーボネート樹脂と他の熱可塑性樹脂とのアロイ（混合物）とを組み合わせて用いてもよい。さらに、例えば、難燃性や耐衝撃性をさらに高める目的で、ポリカーボネート樹脂を、シロキサン構造を有するオリゴマーまたはポリマーとの共重合体；熱酸化安定性や難燃性をさらに向上させる目的でリン原子を有するモノマー、オリゴマーまたはポリマーとの共重合体；熱酸化安定性を向上させる目的で、ジヒドロキシアントラキノン構造を有するモノマー、オリゴマーまたはポリマーとの共重合体；光学的性質を改良するためにポリスチレン等のオレフィン系構造を有するオリゴマーまたはポリマーとの共重合体；耐薬品性を向上させる目的でポリエステル樹脂オリゴマーまたはポリマーとの共重合体等の、ポリカーボネート樹脂を主体とする共重合体として構成してもよい。他の熱可塑性樹脂と組み合わせて用いる場合は、樹脂成分中のポリカーボネート樹脂の割合が50重量%以上であることが好ましく、60重量%であることがより好ましく、70重量%以上であることがさらに好ましい。

#### 【0101】

また、成形品の外観の向上や流動性の向上を図るため、ポリカーボネート樹脂は、ポリカーボネートオリゴマーを含有していてもよい。このポリカーボネートオリゴマーの粘度平均分子量 [M<sub>v</sub>] は、通常1,500以上、好ましくは2,000以上であり、また、

10

20

30

40

50

通常 9,500 以下、好ましくは 9,000 以下である。さらに、含有されるポリカーボネートリゴマーは、ポリカーボネート樹脂（ポリカーボネートオリゴマーを含む）の 30 重量% 以下とすることが好ましい。

#### 【0102】

さらに、ポリカーボネート樹脂は、バージン原料だけでなく、使用済みの製品から再生されたポリカーボネート樹脂（いわゆるマテリアルリサイクルされたポリカーボネート樹脂）であってもよい。前記の使用済みの製品としては、例えば、光学ディスク等の光記録媒体；導光板；自動車窓ガラス、自動車ヘッドランプレンズ、風防等の車両透明部材；水ボトル等の容器；メガネレンズ；防音壁、ガラス窓、波板等の建築部材などが挙げられる。また、製品の不適合品、スプルー、ランナー等から得られた粉碎品またはそれらを溶融して得たペレット等も使用可能である。10

#### 【0103】

ただし、再生されたポリカーボネート樹脂は、本発明のポリカーボネート樹脂組成物に含まれるポリカーボネート樹脂のうち、80 重量% 以下であることが好ましく、中でも 50 重量% 以下であることがより好ましい。再生されたポリカーボネート樹脂は、熱劣化や経年劣化等の劣化を受けている可能性が高いため、このようなポリカーボネート樹脂を前記の範囲よりも多く用いた場合、色相や機械的物性を低下させる可能性があるためである。。20

#### 【0104】

上述した透明材料には、本発明の特性を損なわない範囲において必要に応じて公知の各種添加剤を含有させることができる。例えば、熱安定剤、酸化防止剤、離型剤、難燃剤、難燃助剤、紫外線吸収剤、滑剤、光安定剤、可塑剤、帯電防止剤、熱伝導性改良剤、導電性改良剤、着色剤、耐衝撃性改良剤、抗菌剤、耐薬品性改良剤、強化剤、レーザーマーキング改良剤、屈折率調整剤などが挙げられる。これらの添加剤の具体的な種類や量は、透明材料に対して公知の好適なものを選択することができる。20

#### 【0105】

ここで、ポリカーボネート樹脂に配合する好ましい添加剤について例示する。

#### 【0106】

熱安定剤としては、例えばリン系化合物が挙げられる。リン系化合物としては、公知の任意のものを使用できる。具体例を挙げると、リン酸、ホスホン酸、亜磷酸、ホスフィン酸、ポリリン酸などのリンのオキソ酸；酸性ピロリン酸ナトリウム、酸性ピロリン酸カリウム、酸性ピロリン酸カルシウムなどの酸性ピロリン酸金属塩；リン酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸セシウム、リン酸亜鉛など第 1 族または第 10 族金属のリン酸塩；有機ホスフェート化合物、有機ホスファイト化合物、有機ホスホナイト化合物などが挙げられる。30

#### 【0107】

なかでも、トリフェニルホスファイト、トリス（モノノニルフェニル）ホスファイト、トリス（モノノニル／ジノニル・フェニル）ホスファイト、トリス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、モノオクチルジフェニルホスファイト、ジオクチルモノフェニルホスファイト、モノデシルジフェニルホスファイト、ジデシルモノフェニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリステアリルホスファイト、2,2-メチレンビス（4,6-ジ-tert-ブチルフェニル）オクチルホスファイト等の有機ホスファイトが好ましい。40

#### 【0108】

熱安定剤の含有量は、ポリカーボネート樹脂 100 重量部に対して、通常 0.001 重量部以上、好ましくは 0.001 重量部以上、より好ましくは 0.01 重量部以上であり、また、通常 1 重量部以下、好ましくは 0.5 重量部以下、より好ましくは 0.3 重量部以下、さらに好ましくは 0.1 重量部以下である。熱安定剤が少なすぎると熱安定性改良効果が得難く、多すぎると逆に熱安定性が低下する場合がある。

#### 【0109】

10

20

30

40

50

酸化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系酸化防止剤が挙げられる。その具体例としては、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、N,N'-ヘキサン-1,6-ジイルビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナミド]、2,4-ジメチル-6-(1-メチルペンタデシル)フェノール、ジエチル[[3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]メチル]ホスフォエート、3,3',3'',5,5',5'''-ヘキサ-tert-ブチル-a,a',a''-(メシチレン-2,4,6-トリイル)トリ-p-クレゾール、4,6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール、エチレンビス(オキシエチレン)ビス[3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル)プロピオネート]、ヘキサメチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオン、2,6-ジ-tert-ブチル-4-(4,6-ビス(オクチルチオ)-1,3,5-トリアジン-2-イルアミノ)フェノール等が挙げられる。

10

## 【0110】

なかでも、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートが好ましい。

20

## 【0111】

酸化防止剤の含有量は、ポリカーボネート樹脂100重量部に対して、通常0.001重量部以上、好ましくは0.01重量部以上であり、また、通常1重量部以下、好ましくは0.5重量部以下、より好ましくは0.3重量部以下である。酸化防止剤の含有量が前記範囲の下限値以下の場合は、酸化防止剤としての効果が不十分となる可能性があり、酸化防止剤の含有量が前記範囲の上限値を超える場合は、効果が頭打ちとなり経済的でなくなる可能性がある。

## 【0112】

離型剤としては、例えば、脂肪族カルボン酸、脂肪族カルボン酸とアルコールとのエステル、数平均分子量200~15,000の脂肪族炭化水素化合物、ポリシロキサン系シリコーンオイルなどが挙げられる。

30

## 【0113】

脂肪族カルボン酸としては、例えば、飽和または不飽和の脂肪族一価、二価または三価カルボン酸を挙げることができる。ここで脂肪族カルボン酸とは、脂環式のカルボン酸も包含する。これらの中で好ましい脂肪族カルボン酸は炭素数6~36の一価または二価カルボン酸であり、炭素数6~36の脂肪族飽和一価カルボン酸がさらに好ましい。かかる脂肪族カルボン酸の具体例としては、パルミチン酸、ステアリン酸、カプロン酸、カブリノ酸、ラウリン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、メリシン酸、テトラリアコンタン酸、モンタン酸、アジピン酸、アゼライン酸などが挙げられる。

40

## 【0114】

脂肪族カルボン酸とアルコールとのエステルにおける脂肪族カルボン酸としては、例えば、前記脂肪族カルボン酸と同じものが使用できる。一方、アルコールとしては、例えば、飽和または不飽和の一価または多価アルコールが挙げられる。これらのアルコールは、フッ素原子、アリール基などの置換基を有していてもよい。これらの中では、炭素数30以下のー価または多価の飽和アルコールが好ましく、炭素数30以下の脂肪族又は脂環式飽和ー価アルコールまたは脂肪族飽和多価アルコールがさらに好ましい。

## 【0115】

かかるアルコールの具体例としては、オクタノール、デカノール、ドデカノール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、

50

グリセリン、ペントエリスリトール、2,2-ジヒドロキシペルフルオロプロパノール、ネオベンチレングリコール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール等が挙げられる。

#### 【0116】

脂肪族カルボン酸とアルコールとのエステルの具体例としては、蜜ロウ(ミリシルパルミテートを主成分とする混合物)、ステアリン酸ステアリル、ベヘン酸ベヘニル、ベヘン酸ステアリル、グリセリンモノパルミテート、グリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、グリセリントリステアレート、ペントエリスリトールモノパルミテート、ペントエリスリトールモノステアレート、ペントエリスリトールジステアレート、ペントエリスリトールトリステアレート、ペントエリスリトールテトラステアレート等が挙げられる。10

#### 【0117】

数平均分子量200~15,000の脂肪族炭化水素化合物としては、例えば、流動パラフィン、パラフィンワックス、マイクロワックス、ポリエチレンワックス、フィッシャー-トロプシュワックス、炭素数3~12のオレフィンオリゴマー等が挙げられる。なお、ここで脂肪族炭化水素としては、脂環式炭化水素も含まれる。

#### 【0118】

これらの中では、パラフィンワックス、ポリエチレンワックスまたはポリエチレンワックスの部分酸化物が好ましく、パラフィンワックス、ポリエチレンワックスがさらに好ましい。20

#### 【0119】

また、前記の脂肪族炭化水素の数平均分子量は、好ましくは5,000以下である。

#### 【0120】

ポリシロキサン系シリコーンオイルとしては、例えば、ジメチルシリコーンオイル、フェニルメチルシリコーンオイル、ジフェニルシリコーンオイル、フッ素化アルキルシリコーン等が挙げられる。

#### 【0121】

離型剤の含有量は、ポリカーボネート樹脂100重量部に対して、通常0.001重量部以上、好ましくは0.01重量部以上であり、また、通常5重量部以下、好ましくは3重量部以下、より好ましくは1重量部以下、さらに好ましくは0.5重量部以下である。30  
離型剤の含有量が前記範囲の下限値以下の場合は、離型性の効果が十分でない場合があり、離型剤の含有量が前記範囲の上限値を超える場合は、耐加水分解性の低下、射出成形時の金型汚染などが生じる可能性がある。

#### 【0122】

難燃剤としては、ハロゲン系、リン系、有機酸金属塩系、シリコーン系の難燃剤、難燃助剤としては、フッ素樹脂系難燃助剤が挙げられる。難燃剤及び難燃助剤は併用することも可能であり、また、複数を組み合わせて使用することもできる。中でも好ましいのは、リン系難燃剤、有機酸金属塩系難燃剤、フッ素樹脂系難燃助剤である。

#### 【0123】

リン系難燃剤としては芳香族リン酸エステルやホスファゼン化合物が挙げられる。有機酸金属塩系難燃剤としては、有機スルホン酸金属塩が好ましく含フッ素の有機スルホン酸金属塩が特に好ましく、具体的にはパーカーフルオロブタンスルホン酸カリウム等を例示できる。フッ素系難燃助剤としては、フルオロオレフィン樹脂が好ましく、フィブリル構造を有するテトラフルオロエチレン樹脂が例示できる。フッ素系難燃助剤はパウダー状でもディスパージョン状でも、フッ素樹脂を別の樹脂で被覆したパウダー状でも何れの形態であってもよい。40

#### 【0124】

これらの難燃剤、難燃助剤の配合比率は所望の難燃レベルを達成するために必要な量を配合すればよいが、通常はポリカーボネート100重量部に対して、リン系難燃剤の場合で1~20重量部の範囲、有機酸金属塩の場合は0.01~1重量部の範囲、フッ素樹脂

10

20

30

40

50

系難燃助剤の場合で0.01～1重量部の範囲で配合することが好ましい。上記範囲で難燃剤、難燃助剤を1種類もしくは2種類以上を使用することができる。この範囲より少ないと難燃性の改良効果が出難くなり、これより多いと熱安定性、機械的特性が低下する傾向にあり好ましくない。なお、難燃レベルは、例えばUL94に代表される燃焼試験などにより判定することができる。

#### 【0125】

紫外線吸収剤としては、例えば、酸化セリウム、酸化亜鉛などの無機紫外線吸収剤；ベンゾトリアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、サリシレート化合物、シアノアクリレート化合物、トリアジン化合物、オギザニリド化合物、マロン酸エステル化合物、ヒンダードアミン化合物などの有機紫外線吸収剤などが挙げられる。これらのうち、有機紫外線吸収剤が好ましく、中でもベンゾトリアゾール化合物がより好ましい。有機紫外線吸収剤を選択することで、本発明のポリカーボネート樹脂組成物の透明性や機械物性が良好なものになる傾向にある。10

#### 【0126】

ベンゾトリアゾール化合物の具体例としては、例えば、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3',5'-ビス(2,-ジメチルベンジル)フェニル]-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチル-フェニル)-ベンゾトリアゾール、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、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチル-フェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミル)-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2N-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]等が挙げられ、なかでも2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2N-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]が好ましく、特に2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾールが好ましい。20

#### 【0127】

このようなベンゾトリアゾール化合物としては、具体的には例えば、シプロ化成社製(商品名、以下同じ)「シーソープ701」、「シーソープ702」、「シーソープ703」、「シーソープ704」、「シーソープ705」、「シーソープ709」、共同薬品社製「バイオソープ520」、「バイオソープ580」、「バイオソープ582」、「バイオソープ583」、ケミプロ化成社製「ケミソープ71」、「ケミソープ72」、サイテックインダストリーズ社製「サイアソープUV5411」、アデカ社製「LA-32」、「LA-38」、「LA-36」、「LA-34」、「LA-31」、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製「チヌビンP」、「チヌビン234」、「チヌビン326」、「チヌビン327」、「チヌビン328」等が挙げられる。30

#### 【0128】

紫外線吸収剤の好ましい含有量は、ポリカーボネート樹脂100重量部に対して、0.01重量部以上、より好ましくは0.1重量部以上であり、また、5重量部以下、好ましくは3重量部以下、より好ましくは1重量部以下、さらに好ましくは0.5重量部以下である。紫外線吸収剤の含有量が前記範囲の下限値以下の場合は、耐候性の改良効果が不十分となる可能性があり、紫外線吸収剤の含有量が前記範囲の上限値を超える場合は、モルドデボジット等が生じ、金型汚染を引き起こす可能性がある。なお、紫外線吸収剤は、1種が含有されていてもよく、2種以上が任意の組み合わせ及び比率で含有されていてよい。40

#### 【0129】

次に、シリコーン樹脂について詳細に説明する。

本実施態様に用いられるシリコーン樹脂としては、特に制限はないが、可視光において

10

20

30

40

50

吸収が少なければ少ないほど光の損失が少なくなり好ましい。また、液状シリコーン樹脂などが蛍光体との混合および波長変換部材への加工性という点で好ましい。特に液状シリコーン樹脂においては、ヒドロシリル化反応によって硬化する付加硬化タイプを用いることが、硬化時に副生成物が発生せず、金型内の圧力が異常に高くなることがないなどの問題がなく、成形品にヒケや気泡が生じにくい、さらには、硬化速度が速いため、成形サイクルを短くすることができるという点から特に好ましい。

付加硬化タイプの液状シリコーン樹脂は、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）、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。

#### 【0130】

10

第1成分の典型例は分子内に2個以上のヒドロシリル基を有するポリジオルガノシロキサンであり、具体的には、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-ジメチルシロキサン共重合体等である。第2成分としては、1分子中にケイ素原子に結合したビニル基を少なくとも2個有するものが好ましく用いられる。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が使用されることもある。また、第1成分および第2成分を単独で用いても良く2種以上の第1成分および／または第2成分を併用してもよい。

#### 【0131】

20

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、白金ビスマ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が挙げられる。硬化触媒は単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

#### 【0132】

30

さらに、シリコーン樹脂には、原料組成物にチキソトロピー性を付与する目的でフュームドシリカを添加することができる。

フュームドシリカは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 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、日本エロジル（株）のエロジル（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。チキソトロピー性の付与は、蛍光体の沈降により原料組成物の組成が不均一化するのを防止するうえで有効である。

特に、トリメチルシリル基、ジメチルシリル基、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、原料組成物にチキソトロピー性を付与できる。換言すれば、射出成形に適した高い流動性と、蛍光体の沈降防止効果の両方を備えた原料組成物を得ることができる。

フュームドシリカの添加量に特に制限はないが、シリコーン樹脂100重量部に対して通常0.1重量部以上、好ましくは0.5重量部以上、特に好ましくは1重量部以上であり、通常20重量部以下、好ましく18重量部以下、特に好ましくは15重量部以下である。0.1重量部より少ないと、射出成形に適した高い流動性と、蛍光体の沈降防止効果を十分に得られず、好ましくなく、20重量部より多いと、粘度高く射出成型時に十分な流動性が得られず好ましくない。

40

その他、原料組成物には必要に応じて、硬化速度制御剤、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、離型剤などの添加物を加えることができる。

#### 【0133】

50

蛍光体組成物は、その他、既知の蛍光体を含有してもよく、拡散材を含有してもよい。他の成分として拡散材を含有する場合は、無機系光拡散材、有機系光拡散材又は気泡

を含有することが好ましい。

【0134】

無機系光拡散材としては、例えば、珪素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、カルシウム及びバリウム等の無機系光拡散材を用いることが可能であり、また、珪素、アルミニウム、チタン、及びジルコニウムからなる群の少なくとも1つの元素を含む無機系光拡散材を用いることが好ましい。有機系光拡散材としては、アクリル系、スチレン系、ポリアミド系若しくは元素として珪素を含む有機系光拡散材を用いることが可能であり、中でも、アクリル系光拡散材、又は元素として珪素を含む有機系光拡散材を用いることが好ましい。

【0135】

無機系光拡散材の具体例としては、二酸化ケイ素(シリカ)、ホワイトカーボン、タルク、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化ホウ素、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、珪酸アルミニ化ナトリウム、珪酸亜鉛、ガラス、マイカ等の材料が挙げられる。

【0136】

有機系光拡散材としては、スチレン系(共)重合体、アクリル系(共)重合体、シロキサン系(共)重合体、ポリアミド系(共)重合体等の材料が挙げられる。これら、有機系拡散材の分子の一部又は全部は、架橋していても架橋していないてもよい。ここで、「(共)重合体」とは「重合体」及び「共重合体」の双方を意味する。

【0137】

上述した材料のうち、少量で光拡散効果を大きくするためにには、透明材料の屈折率と選択した拡散材の屈折率との差が大きい材料を選ぶことが好ましい。また、発光効率を大きく低下させないためにには、高い透明性を有している材料を選ぶことが好ましい。

【0138】

例えば、透明材料がポリカーボネート樹脂の場合、拡散材としては架橋アクリル系(共)重合体粒子、アクリル系化合物とスチレン系化合物の共重合体の架橋粒子、シロキサン系(共)重合体粒子、アクリル系化合物とケイ素原子を含む化合物のハイブリッド型架橋粒子を用いることが好ましく、架橋アクリル系(共)重合体粒子、シロキサン系(共)重合体粒子を用いることがより好ましい。

【0139】

架橋アクリル系(共)重合体粒子としては、非架橋性アクリルモノマーと架橋性モノマーからなる重合体粒子がより好ましく、メチルメタクリレートとトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートが架橋した重合体粒子がさらに好ましい。シロキサン系(共)重合体としては、ポリオルガノシルセスキオキサン粒子がより好ましく、ポリメチルシリセスキオキサン粒子がさらに好ましい。

【0140】

本発明においては、とりわけポリメチルシリセスキオキサン粒子が、熱安定性に優れる点で好ましい。

【0141】

波長変換部材中の拡散材の分散形状は、略球状、板状、針状、不定形の何れでもよいが、光散乱効果に異方性がない点で、略球状であることが好ましい。拡散材の平均的な寸法は、通常 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、また、通常 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。拡散材の平均的な寸法が上記範囲から外れる場合は、拡散材の微妙な含有量の差異や粒子径の差異によって光拡散性が大きく変動しやすくなり、光拡散性を安定的にコントロールすることが難しくなり、本発明で必要とされる十分な光拡散性を発揮することが困難となる場合がある。また、これにより、結果的に波長変換効率を好ましい範囲で安定制御することが難しくなる可能性が生じる。ここで、拡散材の平均的な寸法とは、体積基準によ

10

20

30

40

50

る 50 % 平均寸法であり、レーザー又は回折散乱法によって測定される体積基準粒度分布のメジアン径 ( $D_{50}$ ) の値である。

#### 【 0 1 4 2 】

また、拡散材の粒径分布は、単分散系でも、幾つかのピーグトップを有する多分散系であってもよく、また、1つのピーグトップであって、その粒径分布が狭くても広くてもよいが、好ましくは粒径分布が狭くほぼ单一の粒径であること(単分散又は单分散に近い粒径分布)が好ましい。

#### 【 0 1 4 3 】

拡散材の粒子径の分布の度合いを示す指標としては、拡散材の体積基準の平均粒子径  $D_v$  と個数基準の平均粒子径  $D_n$  の比 ( $D_v / D_n$ ) がある。本願発明においては、 $D_v / D_n$  が 1.0 以上であることが好ましい。一方で、 $D_v / D_n$  が 5 以下であることが好ましい。 $D_v / D_n$  が大きすぎる場合には重量が大きく異なる拡散材が存在することになり、波長変換部材中において拡散材の分散が不均一となる傾向がある。

#### 【 0 1 4 4 】

上述した拡散材として用いられる無機系光拡散材、有機系光拡散材、及び気泡は、1種類を単独で用いてもよく、材質や寸法の異なるものを2種類以上組み合わせて用いてもよい。2種類以上を組み合わせて用いる場合に、拡散材の屈折率は、複数の拡散材の体積平均によって算出される。

#### 【 0 1 4 5 】

拡散材の屈折率は、1.0 以上 1.9 以下であることが好ましい。また、拡散材は、透明性が高く、光透過性に優れることが好ましく、例えば、消衰係数が  $10^{-2}$  以下であってもよく、好ましくは  $10^{-3}$  以下であり、更に好ましくは  $10^{-4}$  以下であり、特に好ましくは  $10^{-6}$  以下である。なお、拡散材の屈折率は、YOSHIYAMAらの液浸法(エアロゾル研究 Vol.9, No.1 Spring pp.44-50 (1994))によって測定することができる。測定温度は 20 °C、測定波長は 450 nm である。

#### 【 0 1 4 6 】

以下の表 2 に、拡散材として一般的に用いられる材料の屈折率を記載する。なお、表 2 における各材料の屈折率は一般的な参考値であり、各材料の屈折率が必ずしも表 2 における値に限定されるわけではない。

#### 【 0 1 4 7 】

10

20

30

## 【表2】

表2：拡散材として一般的に用いられる材料の屈折率

拡散材		代表的な屈折率	
無機系	金属酸化物	酸化ケイ素	1.44～1.46
		酸化アルミニウム	1.76～1.79
		酸化チタン	2.5～2.7
		酸化亜鉛	1.9～2.0
		酸化マグネシウム	1.72～1.75
		酸化ジルコニウム	1.8～2.1
無機系	金属塩	炭酸カルシウム	1.48～1.68
		炭酸バリウム	1.53～1.60
		炭酸マグネシウム	1.51～1.53
		硫酸バリウム	1.63～1.65
		水酸化アルミニウム	1.64～1.67
		水酸化カルシウム	1.56～1.58
		水酸化マグネシウム	1.55～1.59
有機系	その他	クレー	1.62
		タルク	1.57
		カオリン	1.55
		雲母（マイカ）	1.58
有機系	有機系	スチレン系（共）重合体	1.54～1.60
		アクリル系（共）重合体	1.48～1.57
		シロキサン系（共）重合体	1.35～1.55

10

20

30

30

## 【0148】

波長変換部材中の拡散材の含有量は、透明材料の種類にもよるが、例えば、透明材料がポリカーボネート樹脂で、拡散材がポリメチルシリセスキオキサン粒子である場合、ポリカーボネート樹脂100重量部に対して、通常0.1重量部以上、好ましくは0.3重量部以上、より好ましくは0.5重量部以上であり、また、通常10.0重量部以下、好ましくは7.0重量部以下、より好ましくは3.0重量部以下である。拡散材の含有量が少なすぎると拡散効果が不十分となり、多すぎると機械的特定が低下する場合があり好ましくない。

## 【0149】

蛍光体組成物の製造方法、波長変換部材の加工方法は特に限定されず、透明材料の加工法として公知の手法を用いればよい。例えば、透明材料がポリカーボネート樹脂の場合の、樹脂組成物の一般的な製造方法は次の通りである。

## 【0150】

ポリカーボネート樹脂に蛍光体、拡散材、及び必要に応じて配合されるその他の成分を加え、タンブラー・ミキサー・ヘンシェルミキサーなどの各種混合機で混合する。混合は全原料一括混合でも、幾つかの原料を分割して混合してもよい。その後に、バンパリー・ミキサー、ロール、プラベンダー、単軸混練押出機、二軸混練押出機、ニーダーなどで溶融混練して樹脂組成物ペレットを得る。

## 【0151】

透明材料がポリカーボネート樹脂の場合で、拡散材が気泡以外の場合について、さらに

40

50

詳しく好ましい条件を例示する。

【0152】

ポリカーボネート樹脂と蛍光体、拡散材、その他添加剤をタンブラー・ミキサーで混合後、単軸或いは二軸押出機を用いて溶融混練する。溶融混練条件としては、剪断力を加え過ぎない様に、スクリューとして順送りのフライトスクリュー・エレメントを中心に構成されたスクリューを使用する。逆送りのフライトスクリュー、ニードリングスクリュー・エレメントなどの剪断力を強く負荷するスクリュー・エレメントの多用は、樹脂の変色を招き好ましくない。また、蛍光体が固い場合、スクリュー、シリンダーの材質として、削れ難い耐摩耗性の施された材質のものを用いることが好ましい。

【0153】

また、混練温度は230～340の範囲が好ましい。実測樹脂温度として340を超えると変色しやすくなるため好ましくなく、樹脂温度が230未満ではポリカーボネート樹脂の溶融粘度が高過ぎて押出機への機械的負荷が大きくなり好ましくない。特に好ましい混練温度は240～300の範囲である。

【0154】

スクリュー回転数、吐出量は生産速度、押出機への負荷、樹脂ペレットの状態を鑑みて適宜選択すればよい。また、押出機には原料と共に巻き込んだ空気、加熱により発生したガスを押出機系外に放出するベント構造を1カ所以上設置することが好ましい。

【0155】

以上により得られたポリカーボネート樹脂組成物ペレットを用いて、任意の加工法で所望の形状に成形及び加工すればよい。

【0156】

蛍光体組成物の成形方法は特段限定されず、要求される仕様に従い、公知の方法により成形すれば良い。例えば、シート・フィルムなどの押出成形、異型押出成形、真空成形、射出成形、プロー成形、インジェクションプロー成形、回転成形、発泡成形などが挙げられる。中でも、射出成形法を採用することが好ましい。さらに、必要に応じてその成形体を更に溶着、接着、切削など加工することもできる。また、拡散材が気泡の場合は、発泡剤配合、窒素ガス注入、超臨界ガス注入などの手法により部材内に気泡を構成させればよい。

【0157】

また、波長変換部材は、蛍光体組成物のみからなる波長変換部材の態様でもよく、ガラスやアクリル板などの透明基板上に蛍光体組成物を塗布することで成形し、波長変換部材としても良い。

以下、本発明の実施態様に係る発光装置について、その構成について、図を用いて説明する。

【0158】

図1は、本発明の一実施形態に係る発光装置の模式図である。

発光装置10は、その構成部材として、少なくとも青色半導体発光素子1と波長変換部材3を有する。青色半導体発光素子1は、波長変換部材3に含有される蛍光体を励起するための励起光を発する。

青色半導体発光素子1は、通常ピーク波長が425nm～475nmの励起光を発し、好ましくはピーク波長が440nm～460nmの励起光を発する。青色半導体発光素子1の数は、装置が必要とする励起光の強さにより適宜設定することが可能である。

【0159】

青色半導体発光素子1は、配線基板2のチップ実装面2aに実装される。配線基板2には、これら青色半導体発光素子1に電極を供給するための配線パターン（図示せず）が形成され、電気回路を構成する。

配線基板2は、電気絶縁性に優れて良好な放熱性を有し、かつ、反射率が高いことが好ましい。反射率としては、80%以上であることが好ましい。このような配線基板としては、アルミナ系セラミック、樹脂、ガラスエポキシ、樹脂中にフィラーを含有した複合樹

10

20

30

40

50

脂などを用いることができる。配線基板2のチップ実装面2aにおける光の反射性を良くして、発光装置10の発光効率を向上させる観点から、アルミナ粉末、シリカ粉末、酸化マグネシウム、酸化チタンなどの白色顔料を含むシリコーン樹脂を用いることが好ましい。

### 【0160】

波長変換部材3は、青色半導体発光素子1が発する入射光の一部を波長変換し、入射光とは異なる波長の出射光を放射する。波長変換部材3は、一般式(X)、一般式(1)又は一般式(2)で表わされる黄緑色蛍光体を含む。上述したように、これらの蛍光体は、樹脂中に均一に分散される。蛍光体が分散される樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエスチル系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン系樹脂などが挙げられる。波長変換部材3は、黄緑色蛍光体を樹脂などの透明材料に分散させてなる蛍光体組成物を成形することで得られる。また、ガラスやアクリル板などの透明基板上に、該蛍光体組成物を塗布することで成形することでも得られる。

10

### 【0161】

また、波長変換部材3中には、上述したように、蛍光体とともに、少量の拡散材を含有させることが好ましい。

### 【0162】

また、波長変換部材3は、青色半導体発光素子1との間に距離を有する。波長変換部材3と青色半導体発光素子1との間は、空隙であってもよく、充填剤で充填されていても良い。このように、波長変換部材3と青色半導体発光素子1との間に距離を有する態様により、青色半導体発光素子1が発する熱によって波長変換部材3及び波長変換部材に含まれる蛍光体の劣化を抑制することができる。青色半導体発光素子1と波長変換部材3との間の距離は、10μm以上が好ましく、100μm以上がさらに好ましく、1.0mm以上が特に好ましい、一方1.0m以下が好ましく、500mm以下がさらに好ましく、100mm以下が特に好ましい。

20

### 【実施例】

#### 【0163】

次に、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

30

#### 合成例1

##### 蛍光体GYAG1の合成

蛍光体の各原料の仕込み組成が、 $Y_{2.9}Ce_{0.09}Al_{3.8}Ga_{1.2}O_{1.2}$ となるよう、 $Y_2O_3$ を232.44g、 $Al_2O_3$ を137.04g、 $Ga_2O_3$ を79.56g、 $CeO_2$ を10.96g及びフラックスである $BaF_2$ を27.6gそれぞれ秤量し十分に攪拌混合を行った後、アルミナ坩堝に密充填した。これを温度調節器つき抵抗加熱式電気炉内に置き、水素含有窒素雰囲気下で1450まで加熱した後、室温まで放冷し、篩処理、塩酸洗処理により上記蛍光体GYAG1(平均粒径15μm)を得た。

30

#### 合成例2

##### 蛍光体GYAG2の合成

蛍光体の各原料の仕込み組成が、 $Y_{2.9}Ce_{0.09}Al_{4.2}Ga_{0.8}O_{1.2}$ となるよう、 $Y_2O_3$ を238.71g、 $Al_2O_3$ を155.56g、 $Ga_2O_3$ を54.47g、 $CeO_2$ を11.25g及びフラックスである $BaF_2$ を27.6gそれぞれ秤量した以外は、合成例1と同様にして、蛍光体GYAG2(平均粒径15μm)を得た。

40

#### 合成例3

##### 蛍光体GYAG3の合成

蛍光体の各原料の仕込み組成が、 $Y_{2.9}Ce_{0.03}Al_{4.2}Ga_{0.8}O_{1.2}$ となるよう、 $Y_2O_3$ を245.01g、 $Al_2O_3$ を156.43g、 $Ga_2O_3$ を54.78g、 $CeO_2$ を3.77g及びフラックスである $BaF_2$ を27.6gそれぞれ秤量した以外は、合成例1と同様にして、蛍光体GYAG3(平均粒径12μm)を得た。

50

#### 合成例4

### 蛍光体GYAG4の合成

蛍光体の各原料の仕込み組成が、 $Y_{2.9}Ce_{0.06}Al_4Ga_1O_{12}$ となるように、 $Y_2O_3$ を238.62g、 $Al_2O_3$ を146.58g、 $Ga_2O_3$ を67.37g、 $CeO_2$ を7.42g及びフラックスである $BaF_2$ を27.6gそれぞれ秤量した以外は、合成例1と同様にして、蛍光体GYAG4（平均粒径11μm）を得た。

#### 【0164】

合成例1～4で合成した蛍光体GYAG1～4とYAG蛍光体（三菱化学社製品 BY-102；平均粒径18μm）における蛍光体の、GaまたはCeの仕込み組成、および粉体特性結果（相対輝度、発光ピーク、色度、粒度、450nm励起強度100%としたときの各波長励起強度）を表3にまとめた。

#### 【0165】

【表3】

	$Y_{3-x}Ce_xGa_yAl_{5-y}O_{12}$	蛍光体組成			励起波長 450nm における発光特性			粒度 d50	450nm 励起強度 100%としたときの 各波長励起強度			
		y	x	%	相対輝度	発光ピーク	色度		@440nm	@445nm	@455nm	
					nm	CIE x	CIE y					
合成例 1	GYAG1	1.2	0.09	99.2	545	0.409	0.555	16	-1.6%	-1.0%	-0.4%	-1.5%
合成例 2	GYAG2	0.8	0.09	98.2	548	0.422	0.548	19	-1.0%	0.0%	-1.1%	-3.5%
合成例 3	GYAG3	0.8	0.03	93.3	531	0.383	0.568	15	-0.5%	-0.3%	-0.1%	-0.4%
合成例 4	GYAG4	1	0.06	95	543	0.397	0.560	14	0.7%	0.2%	-0.9%	-2.3%
比較例 1	YAG	0	0.06	100	555	0.433	0.545	18	-4.5%	-2.7%	1.7%	3.4%

表3

## 【0166】

(粉体発光特性評価方法)

日立社製分光蛍光光度計 F-4500を用いて、励起波長450nmにおける発光スペクトルを合成例1～4および比較例1の蛍光体について、相対輝度、発光ピーク、色度を

求めた。

相対輝度は、比較例1のYAG蛍光体の輝度を100%としたときの各蛍光体の相対輝度とした。

(粉体粒度測定方法)

堀場製作所社製レーザー回折式粒度分布測定装置LA-300により粒度、重量メジアン径d<sub>50</sub>を測定した。具体的には水溶液中に蛍光体を分散させレーザー回折・散乱法で測定された頻度基準粒度分布曲線から得られる値である。

(450nm励起強度100%としたときの各波長励起強度)

日立社製分光蛍光光度計F-4500を用いて、各蛍光体の表1に示す発光ピークにおける励起スペクトルを測定し、450nmの励起強度を100%とした際の440nm～460nmにおける相対励起強度を算出した。10

表3に示したように、合成例1～4に示す蛍光体は、波長440～460nmの範囲において励起スペクトルの強度変化が450nmにおける励起光スペクトル強度の4.0%以下であり、440～460nm励起において安定な発光スペクトルが得られる。

(蛍光体含有樹脂組成物の光学特性用試験片作製方法および測定)

表4に示す重量比で各材料(蛍光体、添加材、シリコーン樹脂)を総重量10gとなるように秤量し、EME社製真空脱泡混練機V-mini300を用いて室温下、1200rpmで3分間脱泡混練し、蛍光体含有シリコーン樹脂組成物を得た。

【0167】

【表4】

	YAG	GYAG1	GYAG2	GYAG3	GYAG4	SCASN	CASN	添加材	樹脂A	樹脂B
実施例1	0.0	6.2	0.0	0.0	0.0	1.8	0.0	3.5	44.3	44.3
実施例2	0.0	0.0	6.2	0.0	0.0	1.8	0.0	3.5	44.3	44.3
実施例3	0.0	0.0	0.0	7.5	0.0	2.0	0.0	3.5	43.5	43.5
実施例4	0.0	0.0	0.0	0.0	6.5	2.0	0.0	3.5	44.0	44.0
比較例2	7.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	1.6	3.5	43.0	43.0

YAG(三菱化学社製品  
GYAG1(合成例1で得られた蛍光体;平均粒径15ミクロン)  
GYAG2(合成例2で得られた蛍光体;平均粒径15ミクロン)  
GYAG3(合成例3で得られた蛍光体;平均粒径12ミクロン)  
GYAG4(合成例4で得られた蛍光体;平均粒径11ミクロン)  
SCASN(三菱化学社製品  
CASN(三菱化学社製品 BR-102;平均粒径8ミクロン)  
添加材(日本エロジル社製  
樹脂A/B(東レ・ダウ・コーニングス社製 OE-6336A/B)

表4

得られたシリコーン樹脂組成物を20mmのガラス製バイアル瓶に厚み1mmとなるよう注型し、1505分、続いて20020分加熱硬化することで、蛍光体含有シリコーン樹脂組成物の光学特性用試験片(波長変換部材)を得た。得られた厚み1mm、20mmの試験片に対して、LEDチップ(ピーク波長450nm)から発光させた青色光を照射することで白色光を得ることができる発光装置を作製した。その装置から発光スペクトルをSphere Optics社製20inch積分球およびOcean Optics社製分光器USB2000を用いて観測し、色度、光束(ルーメン)、Raを計測した。測定結果を表5に示す。

【0168】

## 【表5】

表5

	光束	演色指数	相関 色温度	CIE x	CIE y	u'	v'
実施例 1	104	80	2848	0.452	0.416	0.255	0.528
実施例 2	105	78	2806	0.453	0.412	0.258	0.527
実施例 3	94	83	2750	0.445	0.390	0.262	0.517
実施例 4	99	80	2843	0.453	0.415	0.256	0.528
比較例 2	92	79	2636	0.457	0.398	0.267	0.522

10

## 【0169】

次に、実施例1～4及び比較例2で作製した発光装置について、日立社製分光蛍光光度計F-4500を用いて、発光540nmにおける励起スペクトルを測定し、450nmの励起強度を1.0とした際の430nm～470nmにおける相対励起強度を算出した。

表6に示したように、実施例1～4に示す蛍光体は、波長430～470nmの範囲における相対励起スペクトル強度の最大値と最小値との差が0.25以下であり、さらには、波長440～460nmの範囲における相対励起スペクトル強度の最大値と最小値との差が0.13以下であり、430～470nm励起において安定な発光スペクトルが得られ、特に440～460nmにおいて安定な発光スペクトルが得られる。

20

## 【0170】

【表6】

	各波長範囲における励起強度最大値、最小値およびその差														
	430-470nm					440-460nm									
	430	435	440	445	450	455	460	465	470	最大値	最小値	最大値	最小値	最大値	最小値
実施例1	0.98	1.00	1.01	1.01	1.00	0.98	0.94	0.88	0.80	1.01	0.80	0.21	0.01	0.94	0.07
実施例2	0.92	0.96	0.98	0.99	1.00	1.00	0.98	0.94	0.88	1.00	0.88	0.13	0.13	1.00	0.96
実施例3	0.95	0.97	0.99	1.00	1.00	0.99	0.96	0.91	0.85	1.00	0.85	0.15	0.15	1.00	0.96
実施例4	0.91	0.96	0.99	1.00	1.00	0.98	0.94	0.87	0.78	1.00	0.78	0.22	0.22	1.00	0.94
比較例2	0.70	0.81	0.89	0.95	1.00	1.03	1.05	1.04	1.00	1.05	0.70	0.35	1.05	0.89	0.89

表6

## 【0171】

次に、実施例1～4及び比較例2で作製した発光装置について、励起光源をキセノン分光光源に変更し、励起波長を445nm～455nmまで変化させた際の、色度の変化u'v'を測定した。分光光源はスペクトラコープ社製を用い、ラブスフェア社製20

inch 積分球 (LMS-200) 及び Carl Zeiss 社製分光器 (Solid Lambda UV-VIS) によって色度の変化を観測した。励起波長が 445 nm、448 nm、450 nm、452 nm、454 nm、455 nm の場合における色度、およびルーメン値をそれぞれ測定し、色度においては、その平均値 ( $u'_{ave}$ ,  $v'_{ave}$ ) を計算後、平均値との距離を算出し、ルーメン値においては励起波長 455 nm のルーメンを 1 としたときの相対輝度を算出した。それぞれ図 2 および表 7 に示す。

【0172】

【表 7】

表 7

	各励起波長における相対ルーメン値(励起 455nm のルーメン値を1とする)					
	445	448	450	452	454	455
実施例 1	0.99	0.99	1.00	1.00	1.00	1.00
実施例 2	0.99	0.99	0.99	1.00	1.00	1.00
実施例 3	0.99	0.99	0.99	1.00	1.00	1.00
実施例 4	0.99	0.99	1.00	1.00	1.00	1.00
比較例 2	0.95	0.96	0.98	0.99	1.00	1.00

10

【0173】

表 5、図 2 および表 6 からわかるように、本発明における蛍光体を用いた発光装置は、高輝度かつ良好なビニング特性を有することがわかる。

20

【0174】

(混合粉体における 450 nm 励起強度 1.0 としたときの各波長励起強度)

表 8 に示す配合比で蛍光体を密閉容器に秤量し、十分に攪拌混合することでそれぞれ混合蛍光体を得た。

得られた混合蛍光体を、日立社製分光蛍光光度計 F-4500 を用いて、発光 575 nm における励起スペクトルを測定し、450 nm の励起強度を 1.0 とした際の 430 nm ~ 465 nm における相対励起強度を算出した。

30

表 9 に示したように、実施例 5 ~ 8 に示す蛍光体は、波長 430 ~ 465 nm の範囲における相対励起スペクトル強度の最大値と最小値との差が 0.12 以下であり、さらには、波長 440 ~ 460 nm の範囲における相対励起スペクトル強度の最大値と最小値との差が 0.05 以下であり、430 ~ 465 nm 励起において安定な発光スペクトルが得られ、特に 440 ~ 460 nm において安定な発光スペクトルが得られる。

【0175】

【表 8】

表 8

	YAG	GYAG1	GYAG2	GYAG3	GYAG4	SCASN	CASN	合計
実施例 5	79	0	0	0	0	5	16	100
実施例 6	0	77	0	0	0	23	0	100
実施例 7	0	0	77	0	0	23	0	100
実施例 8	0	0	0	79	0	21	0	100
比較例 3	0	0	0	0	77	23	0	100

40

【0176】

【表9】

		各波長範囲における励起強度最大値、最小値およびその差									
		430-470nm					440-460nm				
		最大値	最小値	最大値-最小値	最大値	最小値	最大値	最小値	最大値	最小値	
		430	435	440	445	450	455	460	465	470	475
比較例3	0.86	0.91	0.95	0.98	1.00	1.02	1.03	1.02	0.86	0.17	1.03
実施例5	1.05	1.03	1.01	1.00	1.00	1.00	1.00	0.99	1.05	0.99	0.06
実施例6	0.98	0.99	0.99	1.00	1.00	1.00	0.99	0.97	1.00	0.97	0.03
実施例7	0.99	1.00	1.00	1.00	1.00	0.99	0.98	0.95	1.00	0.95	0.05
実施例8	0.96	0.99	0.99	1.00	1.00	0.99	0.97	0.92	1.00	0.92	0.08
											1.00
											0.97
											0.04

表9

【符号の説明】

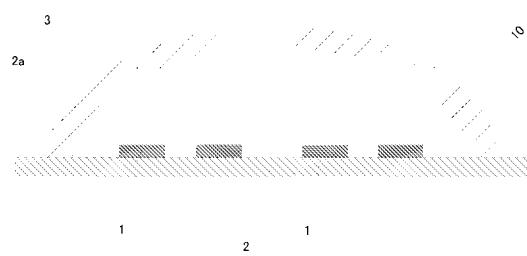
【0177】

10 発光装置

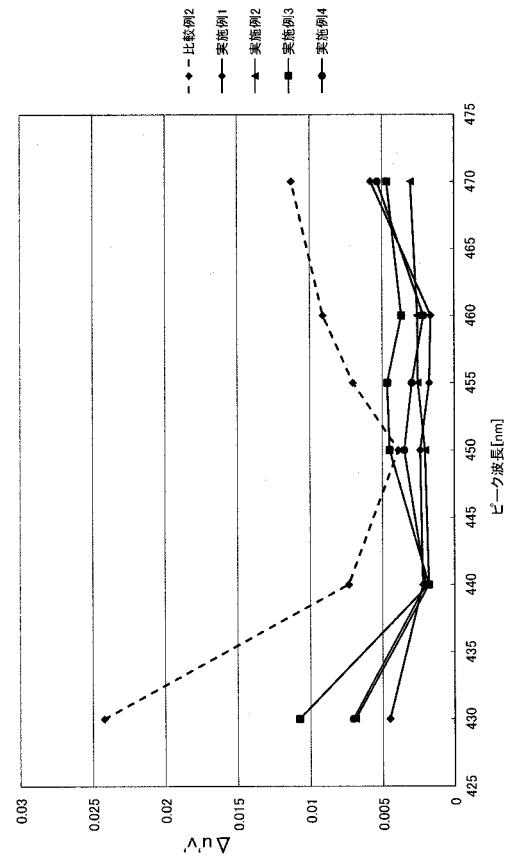
1 青色半導体発光素子

- 2 配線基板  
 2 a チップ実装面  
 3 波長変換部材

【図 1】



【図 2】



---

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
F 21Y 101/02	(2006.01)	F 21V 5/00 630
		F 21Y 101:02

(72)発明者 来島 友幸

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

(72)発明者 吉田 尚史

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

Fターム(参考) 4H001 CA05 XA07 XA08 XA13 XA14 XA20 XA21 XA31 XA38 XA39

XA71 YA58 YA63 YA65

5F142 AA02 AA25 BA32 CB12 CD02 CD17 CD18 CE04 CE16 DA02

DA03 DA13 DA22 DA43 DA45 DA52 DA54 DA56 DA73 FA24

GA11 GA21