

(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
2016年3月31日(31.03.2016)



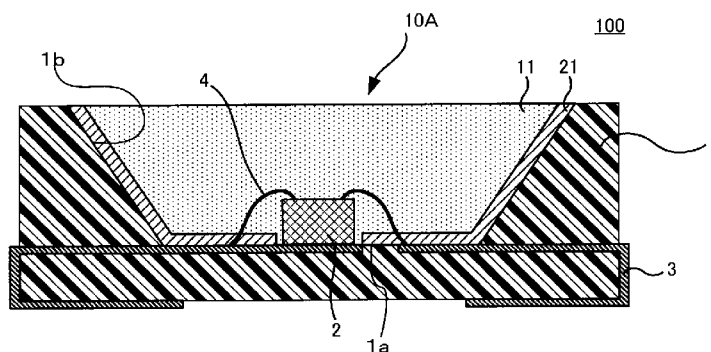
(10) 国際公開番号
WO 2016/047746 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 33/60 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/077077
- (22) 国際出願日: 2015年9月25日(25.09.2015)
- (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 2014-197074 2014年9月26日(26.09.2014) JP
- (71) 出願人: コニカミノルタ株式会社(KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 中林 亮(NAKABAYASHI, Ryo).
- (74) 代理人: 鷲田 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, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロアジア (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: COATING LIQUID, METHOD FOR MANUFACTURING LED DEVICE USING SAME, AND LED DEVICE

(54) 発明の名称: 塗布液、これを用いたLED装置の製造方法、及びLED装置

[図1]



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a coating liquid which is able to be applied to a desired region of an LED device with high accuracy, while being less susceptible to deterioration due to light or heat, and which is capable of efficiently forming a cured film for a long period of time, said cured film being able to reflect light. In order to solve the above-described problem, a coating liquid containing a white pigment, an alkoxy silane compound and an organic solvent is configured such that if R2 (mol%) is the ratio of a bifunctional alkoxy silane compound relative to the total amount of the alkoxy silane compound, R3 (mol%) is the ratio of a trifunctional alkoxy silane compound relative to the total amount of the alkoxy silane compound and R4 (mol%) is the ratio of a tetrafunctional alkoxy silane compound relative to the total amount of the alkoxy silane compound (with the total of R2, R3 and R4 being 100 mol%), R2, R3 and R4 satisfy a specific condition. This coating liquid is also configured such that the organic solvent contains a high-surface-tension organic solvent having a surface tension at 25°C of 30 mN/m or more in an amount of 45-90% by mass relative to the total amount of the organic solvent.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2016/047746 A1



本願発明は、LED装置の所望の領域に、精度よく塗布が可能であって、光や熱による劣化が少なく、長期間に亘り効率よく光を反射可能な硬化膜を形成可能な塗布液を提供することを課題とする。上記課題を解決するため、白色顔料と、アルコキシシラン化合物と、有機溶媒と、を含む塗布液において、前記アルコキシシラン化合物の総量に対する2官能アルコキシシラン化合物の比率をR2（モル%）、3官能アルコキシシラン化合物の比率をR3（モル%）、4官能アルコキシシラン化合物の比率をR4（モル%）、としたとき（ただし、R2、R3、及びR4の合計は100モル%）に、これらが特定の条件を満たすものとする。また、前記有機溶媒が、前記有機溶媒の総量に対して、25°Cにおける表面張力が30mN/m以上である高表面張力有機溶媒を45～90質量%含むものとする。

明 細 書

発明の名称：

塗布液、これを用いたLED装置の製造方法、及びLED装置

技術分野

[0001] 本発明は、塗布液、これを用いたLED装置の製造方法、及びLED装置に関する。

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、青色LED素子が出射する青色光と、青色光を受けて蛍光体が出射する黄色光とを混色して白色光を得るLED装置が開発されている。また、青色LED素子の近傍に各種蛍光体を配置し、青色LED素子が出射する青色光と、青色光を受けて蛍光体が発する赤色光や緑色光を混色して白色光を得るLED装置も開発されている。

[0003] 白色LED装置には様々な用途があり、例えば、蛍光灯や白熱電灯の代替品としての需要がある。このような照明装置では、白色LED装置を複数個組み合わせた構造になっている。そして、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、長寿命化を実現させる上で重要である。

[0004] 一方で、従来のLED装置では、LED素子を配置する基板等が、LED素子の出射光や、蛍光体が発する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を配置することが提案されている。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。しかし、金属メッキからなるリフレクタは、電気の導通を防ぐとの観点から、基板全面に形成することができなかった。そのため、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てしまう、という問題があった。

[0005] そこで、金属メッキを透明の樹脂層で保護したリフレクタや（特許文献1）、白色の樹脂層で金属メッキを覆ったリフレクタが提案されている（特許文献2）また、セラミックバインダに光拡散粒子を分散させたリフレクタ（反射層）も提案されている（特許文献3）。

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
特許文献3：国際公開第2014/017108号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 前述の特許文献1の技術のように、金属メッキからなるリフレクタ表面を透明樹脂で被覆した場合には、樹脂が熱や光により劣化する。そして、経時で金属メッキが腐食して光反射性が低下したり、電気が導通してしまう、という問題があった。特に、車載用のヘッドライト等、大光量が必要とされる用途において、樹脂が劣化しやすかった。
- [0008] また、比較的耐熱性の高いシリコン樹脂等によって、金属メッキからなるリフレクタ等を被覆した場合、シリコン樹脂は劣化し難い。一方で、シリコン樹脂はガスを透過し易い性質を有する。したがって、リフレクタが銀を含んだり、銀メッキ等からなる場合には、空気中に存在する微量の硫化水素により、銀が変色して反射率が低下しやすく、光取出し効率が低下しやすかった。
- [0009] また、特許文献2の技術のように、白色顔料を分散させた熱硬化性樹脂で、基板や金属メッキを被覆して反射層を形成した場合、有機物を主骨格とするエポキシ等の熱硬化性樹脂が、高温で着色しやすく、反射層の反射率が低下しやすかった。
- [0010] 一方、特許文献3に記載の反射層の形成には、耐熱性の高いセラミックバ

インダが使用されている。しかし、特許文献3に記載の反射層形成用の塗布液は、塗布時に基板上で濡れ広がりやすい。そして、LED素子の近傍に反射層を形成しようとする、LED素子の側面に塗布液が付着してしまうことがあった。LED素子の側面に塗布液が付着すると、LED素子側面から光を取り出すことができず、LED素子からの光取り出し効率が低下してしまう、という課題があった。

[0011] 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、本発明はLED装置の所望の領域に、精度よく塗布が可能であって、光や熱による劣化が少なく、長期間に亘り効率よく光を反射可能な硬化膜を形成可能な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

[0012] 本発明の第一は、以下に示す塗布液に関する。

[1] 白色顔料と、アルコキシシラン化合物と、有機溶媒と、を含む塗布液であり、前記アルコキシシラン化合物の総量に対する2官能アルコキシシラン化合物の比率をR2（モル%）、3官能アルコキシシラン化合物の比率をR3（モル%）、4官能アルコキシシラン化合物の比率をR4（モル%）、としたとき（ただし、R2、R3、及びR4の合計は100モル%）、下記式1及び式2の両条件を満たし、

$$0 \leq R2 < 40 \quad (\text{式1})$$

$$0 \leq R4 / R3 \leq 3 \quad (\text{式2})$$

前記有機溶媒が、前記有機溶媒の総量に対して、25℃における表面張力が30mN/m以上である高表面張力有機溶媒を45～90質量%含む、塗布液。

[0013] [2] 前記高表面張力有機溶媒が、1価アルコール、多価アルコール、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、アミン系溶媒、アミド系溶媒、含硫黄系溶媒からなる群から選ばれる、[1]に記載の塗布液。

[3] 前記アルコキシシラン化合物の少なくとも一部が、2官能アルコキシシラン化合物、3官能アルコキシシラン化合物、または4官能アルコキシ

シラン化合物の重合体である、[1]または[2]に記載の塗布液。

[4] 無機粒子または粘土鉱物粒子をさらに含む、[1]～[3]のいずれかに記載の塗布液。

[0014] [5] シランカップリング剤をさらに含有する、[1]～[4]のいずれかに記載の塗布液。

[6] 振動式粘度計にて25℃で測定される粘度が5 mPa・s超、2000 mPa・s以下である、[1]～[5]のいずれかに記載の塗布液。

[7] 加熱硬化後の固形分の全質量に対して、白色顔料を50～95質量%含む、[1]～[6]のいずれかに記載の塗布液。

[0015] 本発明の第二は、以下に示すLED装置の製造方法、及びLED装置に関する。

[8] 基板と、前記基板上に配置されたLED素子と、前記LED素子の周囲に形成された反射層とを含むLED装置の製造方法であって、前記LED素子が配置された前記基板の周囲に、[1]～[7]のいずれかに記載の塗布液を塗布し、硬化させる工程を含む、LED装置の製造方法。

[9] 前記塗布液を、非接触式の吐出装置で塗布する、[8]に記載のLED装置の製造方法。

[10] 前記吐出装置が、ジェットディスペンサーである、[9]に記載のLED装置の製造方法。

[0016] [11] 基板と、前記基板上に配置されたLED素子と、前記LED素子の周囲の前記基板上に形成された反射層と、を有するLED装置であって、前記反射層が、[1]～[7]のいずれかに記載の塗布液の硬化膜である、LED装置。

[12] 前記反射層が、前記基板と前記LED素子との間にさらに形成されている、[11]に記載のLED装置。

発明の効果

[0017] 本発明の塗布液は、LED装置の所望の領域に、精度よく塗布可能である。また、当該塗布液を硬化させて得られる反射層は、熱や光による劣化が少

なく、長期間に亘り効率よく光を反射可能である。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明のLED装置の一例を示す概略断面図である。

[図2]本発明のLED装置の一例を示す上面図である。

[図3]固体Si-NMRのスペクトルの一例を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内であれば種々に変更して実施することができる。

[0020] 1. 塗布液

本発明の塗布液は、LED装置の反射層を形成するための組成物であり、当該塗布液には、白色顔料と、アルコキシシラン化合物と、有機溶媒とが含まれる。塗布液には、白色顔料の他に、無機粒子や、粘土鉱物粒子、シランカップリング剤等が含まれてもよい。

[0021] 本発明の塗布液を塗布して得られる反射層を有するLED装置の一例を図1に示す。図1の概略断面図に示されるように、LED装置100は、基板1にLED素子2が電氣的に接続された構造を有する。さらに、当該LED素子2を覆うように、LED素子2が出射する特定の波長の光を、他の特定の波長の光に変換する波長変換層11が配置されてもよい。そして、LED素子2が発する光や、波長変換層11に含まれる蛍光体が発する光を、LED装置100の光取り出し面10Aから効率良く取り出すため、LED素子2が配置された領域以外の基板1表面には、これらの光を反射させるための反射層21が形成される。

[0022] ここで、従来のLED装置の反射層のバインダには、樹脂が用いられることが多かった。しかし、樹脂は熱や光によって着色したり、劣化することがあり、光取り出し効率が低下しやすいという課題があった。そこで、ポリシロキサン前駆体と白色顔料とを混合した塗布液を塗布し、反射層を形成することも提案されている。しかし、従来のポリシロキサン前駆体と白色顔料と

を含む塗布液は、基板表面で濡れ広がりやすく、所望の領域のみに反射層を形成し難い、という課題があった。特に、塗布液が濡れ広がり過ぎると、LED素子の側面に付着してしまい、LED素子の側面から、光を取り出すことが困難となる。その結果、LED装置の光取り出し効率が低下することがあった。

[0023] これに対し、本発明の塗布液には、25℃において表面張力が30mN/m以上である高表面張力有機溶媒が一定量含まれるため、塗布液が過度に濡れ広がらない。つまり、塗布液を所望の領域にのみ塗布でき、例えばLED素子の側面を覆うことなく、LED素子の外周近傍まで反射層を形成することができる。その結果、LED装置からの光取り出し効率が高まる。また、当該塗布液から得られる反射層のバインダはポリシロキサンであるため、反射層が光や熱によって劣化し難い。したがって、当該塗布液の硬化膜からなる反射層を有するLED装置では、長期間に亘って高い光取り出し効率が維持される。

[0024] 1-1. アルコキシシラン化合物

本発明の塗布液には、アルコキシシラン化合物が含まれる。アルコキシシラン化合物は、塗布液の硬化時に加水分解及び重縮合して、ポリシロキサンとなる化合物である。そして、ポリシロキサンは、前述の反射層のバインダとなる。

[0025] アルコキシシラン化合物には、2官能アルコキシシラン化合物、3官能アルコキシシラン化合物、及び4官能アルコキシシラン化合物のうち、少なくとも一種が含まれる。そして、アルコキシシラン化合物の総量に対する、2官能アルコキシシラン化合物の比率をR2（モル%）、3官能アルコキシシラン化合物の比率をR3（モル%）、4官能アルコキシシラン化合物の比率をR4（モル%）、としたときに、下記式1及び式2の両条件が満たされる。

$$0 \leq R2 < 40 \quad (\text{式1})$$

$$0 \leq R4 / R3 \leq 3 \quad (\text{式2})$$

なお、R₂、R₃、及びR₄の合計は100モル%である。

[0026] 式1において、R₂が40以上であると、ポリシロキサン中に、2官能アルコキシシラン由来の有機基が比較的多く含まれる。その結果、塗布液を硬化して得られる反射層と、基板表面のOH基等との間で十分なシロキサン結合が形成され難く、反射層と基板との密着性が低くなる。また当該反射層のガスバリア性が低下し、硫化耐性が低下するおそれがある。そのため、R₂は、上記範囲であることが好ましく、 $0 \leq R_2 < 30$ であることがより好ましく、 $0 \leq R_2 < 25$ であることがさらに好ましい。

[0027] 一方、式2においてR₄/R₃の値が3を超える、つまり4官能アルコキシシラン化合物の量が過剰であると、ポリシロキサン中での架橋密度が過度に高まる。そのため、アルコキシシラン化合物の硬化時にひずみが生じやすくなり、クラックが発生するおそれがある。そのため、R₄/R₃の値は、3以下であることが好ましく、 $0 \leq R_4 / R_3 < 2$ であることがより好ましく、 $0 \leq R_4 / R_3 < 1$ であることがさらに好ましい。

[0028] 塗布液中におけるアルコキシシラン化合物の総量に対する、2官能アルコキシシラン化合物、3官能アルコキシシラン化合物、及び4官能アルコキシシラン化合物の比率は、塗布液を150℃で乾燥固化させて得られた試料の固体Si-NMRのスペクトルからそれぞれ求めることができる。

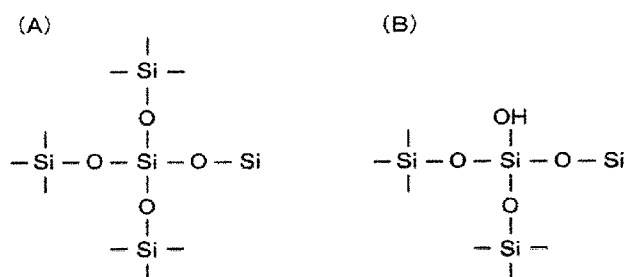
[0029] 固体Si-NMR（核磁気共鳴（Nuclear Magnetic Resonance））のスペクトルについて説明する。

4官能アルコキシシラン化合物の重合体（ポリシロキサン）は、 $SiO_2 \cdot nH_2O$ 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。

[0030] 以下の模式図（A）及び（B）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（A）は、Si-Oのネット構造において、酸素原子Oがいずれも他のSi原子と結合した場合を表す。一方、模式図（B）は、Si-Oのネット構造において、酸素原子Oの一部が

他の成員（ここでは－H）で置換された場合を表す。4官能アルコキシシラン化合物由来のSi原子には、模式図（A）に示されるように、4個の－OSiと結合した原子（Q⁴）や、模式図（B）に示されるように3個の－OSiと結合した原子（Q³）等がある。固体Si－NMRのスペクトルでは、これらが異なるピークとして観測される。そして、4官能アルコキシシラン化合物由来のケイ素原子に基づくピークは、Qサイトと総称され、上記各原子由来のピークは、Q⁴ピーク、Q³ピーク、・・・と呼ばれる。本明細書においてはQサイトに由来するQ⁰～Q⁴の各ピークをQⁿ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Qⁿピーク群は、通常ケミカルシフト－80～－130ppmの領域に連続した多峰性のピークとして観測される。

[化1]



[0031] 一方、酸素原子が3つ結合し、酸素以外の原子（通常は炭素である。）が1つ結合しているケイ素原子（つまり、3官能アルコキシ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、T⁰～T³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Tⁿピーク群と呼ぶこととする。Tⁿピーク群は一般にQⁿピーク群より高磁場側（通常ケミカルシフト－80～－40ppm）の領域に連続した多峰性のピークとして観測される。

[0032] さらに、酸素原子が2つ結合するとともに、酸素以外の原子（通常は炭素である）が2つ結合しているケイ素原子（つまり、2官能アルコキシ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、D⁰～Dⁿの各ピーク（Dⁿピーク群）として観測され、QⁿやTⁿのピーク群より更に、高

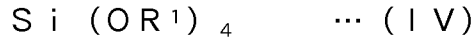
磁場側の領域（通常ケミカルシフト $-3 \sim -40$ ppmの領域）に、多峰性のピークとして観測される。

- [0033] ここで、固体 ^{29}Si -NMR測定を行うと、図3に示されるようなスペクトルが得られる。ただし、図3は、固体 ^{29}Si -NMRのスペクトルの一例であり、本発明の塗布液に含まれるアルコキシシラン化合物の硬化物のスペクトルはこれに限定されない。図3中、横軸はケミカルシフトを示しており、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。
- [0034] 図3中、D11は実測データを示す。D12はガウス関数にてモデル化したデータを示す。D13は差スペクトルを示す。また、ピークP11は、 D^n ピーク群を示し、当該 D^n ピーク群のピークトップは、ケミカルシフト -20.0 ppm近傍に存在する。また、ピークP12は、 T^n ピーク群を示し、当該 T^n ピーク群のピークトップは、ケミカルシフト -60.0 ppm近傍に存在する。さらに、ピークP13は、 Q^n ピーク群を示し、当該 Q^n ピーク群のピークトップは、ケミカルシフト $-100.0 \sim -110$ ppm近傍に存在する。つまり、図3のスペクトルは、2官能アルコキシシラン化合物由来のケイ素、3官能アルコキシシラン化合物由来のケイ素、4官能アルコキシシラン化合物由来のケイ素が含まれることを示している。
- [0035] これらの D^n 、 T^n 、 Q^n 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モル比と夫々等しい。そのため、 Q^n ピーク群、 T^n ピーク群、及び D^n ピーク群の合計面積に対する、各ピーク群の面積の割合が、塗布液に含まれるアルコキシシラン化合物の総量（ケイ素原子の全モル量）に対する、各アルコキシシラン化合物（4官能アルコキシシラン化合物、3官能アルコキシシラン化合物、及び2官能アルコキシシラン化合物）のモル比率と等しくなる。
- [0036] ここで、アルコキシシラン化合物は、モノマーの状態であってもよいが；少なくとも一部が、2官能アルコキシシラン、3官能アルコキシシラン、または4官能アルコキシシランの重合体（オリゴマー）であることが好ましい。アルコキシシラン化合物が、あらかじめ数個～数十個のモノマーが重合し

たオリゴマーであると、塗布液を硬化させたときの収縮が少なくなり、反射層形成時にクラックが発生しにくくなる。

[0037] ・ 4 官能アルコキシシラン化合物

4 官能アルコキシシラン化合物の例には、下記一般式 (I V) で表される化合物が含まれる。



上記一般式 (I V) 中、R¹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。

[0038] 4 官能アルコキシ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、モノメトキシトリブトキシシラン、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、トリメトキシモノブトキシシラン、ジメトキシジブトキシシラン、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、トリブ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ブトキシシラン、ジエトキシモノメトキシモノブトキシシラン、ジエトキシモノプロポキシモノブトキシシラン、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ブトキシシラン、ジプロポキシモノエトキシモノブトキシシラン、ジブトキシモノメトキシモノエトキシシラン、ジブ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ブ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含まれる。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。

[0039] ・ 3 官能アルコキシシラン化合物

3 官能アルコキシシラン化合物の例には、下記一般式 (I I I) で表され

る化合物が含まれる。



上記一般式 (111) 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。また、 R^2 は、水素原子またはアルキル基を表す。

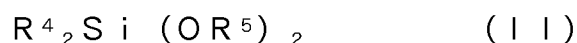
[0040] 3官能アルコキシシラン化合物の具体例には、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、トリペンチルオキシシラン、トリフェニルオキシシラン、ジメトキシモノエトキシシラン、ジエトキシモノメトキシシラン、ジプロポキシモノメトキシシラン、ジプロポキシモノエトキシシラン、ジペンチルオキシモノメトキシシラン、ジペンチルオキシモノエトキシシラン、ジペンチルオキシモノプロポキシシラン、ジフェニルオキシモノメトキシシラン、ジフェニルオキシモノエトキシシラン、ジフェニルオキシモノプロポキシシラン、メトキシエトキシプロポキシシラン、モノプロポキシジメトキシシラン、モノプロポキシジエトキシシラン、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

ピルトリフェニルオキシシラン、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。

[0041] これらの3官能アルコキシシラン化合物の一般式(111)で表される R^2 がメチル基であると、得られる反射層表面の疎水性が低くなる。これにより、反射層上に波長変換層を成膜する場合、波長変換層を成膜するための組成物が濡れ広がりやすくなる。その結果、反射層と波長変換層との密着性が高まる。一般式(111)で表される R^2 がメチル基である3官能アルコキシ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。

[0042] ・2官能アルコキシシラン化合物

2官能アルコキシシラン化合物の例には、下記一般式(11)で表される化合物が含まれる。



上記一般式(11)中、 R^5 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^4 は水素原子またはアルキル基を表す。

[0043] 2官能のアルコキシ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、ジブ

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。

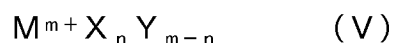
[0044] ・オリゴマー

アルコキシシラン化合物でありうるオリゴマーは、2官能アルコキシシラン化合物、3官能アルコキシシラン化合物、及び4官能アルコキシシラン化合物を所望の比率で混合し、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、触媒、水の濃度等により調整される。

[0045] 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。オリゴマーの重合度が高すぎると塗布液の粘度が過度に高くなったり、アルコキシシラン化合物が塗布液中で析出することがある。

[0046] 上記オリゴマー調製用の触媒としては酸、金属アルコキシド、金属キレートなどが挙げられる。酸としては、具体的に塩酸、硝酸、リン酸、または酢酸などのカルボン酸が挙げられる。

[0047] 金属アルコキシドまたは金属キレートは、Si以外の4族または13族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。

[0048] 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。

[0049] 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。

[0050] Xで表される加水分解性基は、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。

[0051] 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。

[0052] 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。

[0053] 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。

[0054] 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、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、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。

[0055] 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、チタンエチルアセトアセテート等が含まれる。

[0056] 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。

[0057] 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種単独で添加してもよく、また2種以上を添加してもよい。

[0058] ・アルコキシシラン化合物の含有量

塗布液に含まれるアルコキシシラン化合物の総量は、塗布液に含まれる溶媒（有機溶媒及び水）以外の成分の総質量に対して、5～40質量%であることが好ましく、10～30質量%であることがより好ましい。アルコキシシラン化合物の総量が、5質量%未満であると、得られる反射層において、白色顔料が十分に結着され難くなる。その結果、反射層の表面に顔料粉が発生し易い。また、アルコキシシラン化合物の総量が、40質量%を超えると、相対的に白色顔料の量が少なくなり、反射層の光の反射性が低くなりやすい。

[0059] 1-2. 有機溶媒

塗布液に含まれる有機溶媒には、前述のアルコキシシラン化合物と相溶性があり、白色顔料等を均一に分散可能な有機溶媒が用いられる。ここで、有機溶媒には、25℃における表面張力が30mN/m以上である高表面張力

有機溶媒が、有機溶媒の総量に対して45～90質量%含まれる。当該表面張力は、Wilhelmy法（プレート法）で測定される値である。表面張力が30mN/m以上である有機溶媒が40質量%以上含まれると、本発明の塗布液が基板に付着した際に濡れ広がり難い。つまり、塗布液を所望の領域にのみ塗布することが可能となる。ただし、高表面張力有機溶媒には、沸点の高い溶媒が多く、高表面張力有機溶媒の濃度が高すぎると、反射層の形成時に、有機溶媒が揮発し難くなったり、反射層内に溶媒が残存しやすくなること等がある。そこで、上記濃度が90質量%以下であれば、効率良く有機溶媒を揮発させることができる。高表面張力有機溶媒の量は、より好ましくは50～80質量%であり、さらに好ましくは60～80質量%である。

[0060] 高表面張力有機溶媒の例には、1価アルコール、多価アルコール、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、アミン系溶媒、アミド系溶媒、含硫黄系溶媒等が含まれる。

[0061] 表面張力が30mN/m以上である1価アルコールの例には、エチレングリコールモノメチルエーテル、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコール、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、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、2-フェノキシエタノール等が含まれる。

[0062] 表面張力が30mN/m以上である多価アルコールの例には、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、グリコール等が含まれる。

[0063] ケトン系溶媒の例には、シクロヘキサノン等が含まれ、エステル系溶媒の例には、エチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、 γ -ブチロラクトン、アセト酢酸エチル等が含まれる。アミン系溶媒の例には、モノエタノールアミンが含まれ；アミド系溶媒の例には、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、 ϵ -カプロラクタム等が

含まれ；含硫黄系溶媒の例には、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキシド等が含まれる。

[0064] これらの中でも、1価アルコールまたは2価アルコールであることが、取り扱い性や入手容易性等の面から好ましく、特に好ましくはエチレングリコールモノメチルエーテル（表面張力：31.8）、ベンジルアルコール（表面張力：39）、ジアセトンアルコール（表面張力：31）、エチレングリコール（表面張力：48.4）、プロピレングリコール（表面張力：35.3）、1, 3-ブタンジオール（表面張力：45.3）、トリエチレングリコール（表面張力：45.2）である。

[0065] 一方、有機溶媒に含まれる表面張力が30 mN/m未満である溶媒（低表面張力溶媒）は特に制限されず、1価アルコール、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、エステル系溶媒等でありうる。具体的には、メタノール、エタノール、2-プロパノール（イソプロパノール）、n-ブタノール、1-プロパノール、2-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、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ブチルエーテル等の1価アルコール；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等のエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒；メチル-3-メトキシプロピオネート、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒でありうる。

[0066] 塗布液に含まれる有機溶媒の総量は、塗布液全量に対して20～90質量%であることが好ましく、より好ましくは30～70質量%である。有機溶媒の総量が少なすぎると、塗布液の粘度が高まり、塗布安定性が低下する。一方、有機溶媒の総量が過剰であると、塗布液の粘度が低くなり、塗布液中で白色顔料が沈降する場合がある。

[0067] 1-3. 白色顔料

塗布液に含まれる白色顔料は、反射層において、LED素子が発する光等を反射する役割を果たす。本発明において、白色顔料とは、平均一次粒径が100nmより大きく、20 μ m以下であり、かつd線（波長587.96nm）の光の屈折率が1.6以上である粒子とする。白色顔料の平均一次粒径は、100nmより大きく10 μ m以下であることが好ましく、さらに好ましくは200nm~2.5 μ mである。「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D50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。

[0068] 白色顔料の例には、炭酸バリウム、硫酸バリウム、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、等が含まれる。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、及び窒化ホウ素であることが特に好ましい。

[0069] 白色顔料に窒化ホウ素が含まれると、得られる反射層の熱伝導性が高くなる。その結果、LED素子から発生した熱を、速やかに基板から逃がすことができる。したがって、LED装置の温度を低く保つことができ、装置寿命を長くすることができる。

[0070] 塗布液に含まれる白色顔料の量は、塗布液の加熱硬化後の固形分の質量に対して、50~95質量%であることが好ましく、より好ましくは60~95質量%であり、さらに好ましくは70~90質量%である。白色顔料の量が50質量%以上であると、得られる反射層の光反射性が十分に高まりやすい。一方、白色顔料の含有量が95質量%以下であれば、相対的にバインダの量が多くなり、白色顔料が十分に結着されやすい。塗布液の加熱硬化後の固形分の質量は、塗布液を150 $^{\circ}$ Cで1時間硬化させて得られる硬化物の質

量である。一方、白色顔料の量は、塗布液調製時の配合量、並びにEDX及びXRD分析によって特定される。EDX及びXRD分析は以下のように行う。具体的には、(1)塗布液を150℃で1時間焼成した後の膜をEDXで成分分析し、SEM写真のコントラスト等から、元素別比率を算出する。そして(2)XRD分析で構造分析し、白色顔料の種類を特定する。これにより、白色顔料の種類及びその含有量が特定される。

[0071] 1-4. 無機粒子

塗布液には、無機粒子がさらに含まれてもよい。無機粒子は、前述の白色顔料以外の無機物からなる粒子である。無機粒子は、例えば平均粒径が5nm以上100nm未満の金属酸化物微粒子等でありうる。塗布液中に金属酸化物微粒子が含まれると、得られる反射層表面に細かな凹凸が生じ、反射層と他の層との間にアンカー効果が発現しやすい。また、塗布液に金属酸化物微粒子が含まれると、アルコキシシラン化合物の重縮合時に膜に生じる応力が緩和され、得られる反射層にクラックが生じ難くなる。

[0072] 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、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、酸化ビスマスの群から選択される1種以上の金属酸化物微粒子であることが好ましい。

[0073] 金属酸化物微粒子の表面は、シランカップリング剤やチタンカップリング剤で処理されていてもよい。表面処理によって、金属酸化物微粒子と、アルコキシシラン化合物や有機溶媒との相溶性が高まる。

[0074] 金属酸化物微粒子の平均粒径は、上述したそれぞれの効果を考慮して5~100nmであることが好ましく、より好ましくは5~80nm、さらに好ましくは5~50nmである。このような範囲の平均粒径とすることで、反射層表面に微細な凹凸を形成でき、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。

[0075] 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20

0 m²/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やすい。

[0076] 塗布液に含まれる金属酸化物微粒子の量は、塗布液に含まれる溶媒（有機溶媒及び水）以外の成分の総質量に対して0.1～20質量%であることが好ましく、1～10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、多すぎると、相対的にアルコキシシラン化合物の量が減少し、得られる反射層の強度が低下するおそれがある。

[0077] 一方、無機粒子には、平均一次粒径が100 nm以上100 μm以下である、他の無機粒子が含まれてもよい。このような他の無機粒子が含まれると、白色顔料どうしの隙間が当該無機粒子によって埋まり、塗布液の粘度が高まる。

[0078] 他の無機粒子の例には、酸化ケイ素などの酸化物粒子、フッ化マグネシウムなどのフッ化物粒子や、これらの混合物が含まれる。他の無機粒子は、好ましくは酸化物粒子であり、特に好ましくは酸化ケイ素である。

他の無機粒子の表面は、シランカップリング剤やチタンカップリング剤で処理されていてもよい。表面処理によって、他の無機粒子と、アルコキシシラン化合物や有機溶媒との相溶性が高まる。

[0079] 塗布液に含まれる、他の無機粒子の含有量は、塗布液の全質量に対して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。他の無機粒子が10質量%を超えると、反射層の成膜時にクラックが生じ易く、0.1%未満であると塗布液の増粘効果が低くなるからである。

[0080] 他の無機粒子の平均粒径は、白色顔料どうしの界面に生じる隙間を埋めるとの観点から、100 nm以上50 μm以下であることが好ましく、1 μm以上30 μm以下であることが、より好ましい。他の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。

[0081] 1-5. 粘土鉱物粒子

塗布液には、粘土鉱物粒子が含まれてもよい。塗布液に粘土鉱物粒子が含まれると、塗布液の粘度が高まり、白色顔料の沈降が抑制される。粘土鉱物粒子の例には、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。これらの粒子は、表面積が非常に大きく、少量で塗布液の粘度を高めることができる。

[0082] ここで、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粘土鉱物が好ましい。層状ケイ酸塩鉱物粒子は、塗布液の静置状態でカードハウス構造を形成しやすい。層状ケイ酸塩鉱物粒子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、塗布液に層状ケイ酸塩鉱物粒子が含まれると、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。

[0083] このような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、ラポナイト等のスメクタイト属粘土鉱物や、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、白雲母、金雲母、フッ素金雲母、絹雲母、カリウム四ケイ素雲母等の非膨潤性雲母属粘土鉱物、およびバーミキュラライトやカオリナイト、またはこれらの混合物が含まれる。

[0084] 粘土鉱物粒子の市販品の例には、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）、ダイモナイト（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)、M-XF((株)レプコ製の白雲母)、S-XF((株)レプコ製の金雲母)、PDM-800(トピー工業(株)製のフッ素金雲母)、セリサイトOC-100R(オーケム通商(株)製の絹雲母)、PDM-K(G)325(トピー工業(株)製のカリウム四ケイ素雲母)等が含まれる。

[0085] 粘土鉱物粒子の含有量は、塗布液の全質量に対して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。粘土鉱物粒子の含有量が少ないと、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、粘土鉱物粒子の含有量が過剰であると、塗布液の粘度が高くなり過ぎて、塗布液が塗布装置から均一に吐出されないおそれがある。

[0086] 粘土鉱物粒子の表面は、塗布液での溶媒との相溶性を考慮して、アンモニウム塩等で修飾(表面処理)されていてもよい。

[0087] 1-6. シランカップリング剤

塗布液には、さらにシランカップリング剤が含まれてもよい。塗布液にシランカップリング剤が含まれると、得られる反射層と基板との密着性が高まり、LED装置の耐久性が向上する。

[0088] シランカップリング剤の例には、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が含まれる。塗布液には、これらが一種のみで含まれてもよく、二種以上含まれてもよい。

[0089] 塗布液に含まれるシランカップリング剤の量は、塗布液に含まれる溶媒（有機溶媒及び水）以外の成分の総質量に対して0.5～10質量%であることが好ましく、1～7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、得られる反射層と基板との密着性が十分に高まらず、多すぎると耐熱性が低下する恐れがある。

[0090] 1-7. その他の成分

塗布液には、必要に応じて、上記の白色顔料、アルコキシシラン化合物、有機溶媒、無機粒子、粘土鉱物粒子、シランカップリング剤、金属アルコキシドまたは金属キレート以外の成分が含まれてもよい。例えば、塗布液には水が含まれてもよい。ただし、水の量は、保存安定性等の観点から、塗布液の全質量に対して20質量%以下であることが好ましく、より好ましくは10質量%以下である。

[0091] 1-8. 塗布液の調製方法

塗布液の調製方法は、白色顔料、アルコキシシラン化合物、有機溶媒、無機粒子、粘土鉱物粒子、シランカップリング剤等の原料を、一括して混合する方法であってもよく、複数の原料を予め混合して、後から混合液同士を混合する方法であってもよい。無機粒子や粘土鉱物粒子の増粘効果を高めるた

めには、無機粒子及び粘土鉱物粒子のいずれか一方、あるいは両方を、溶媒に分散させてから、残りの成分と混合することが好ましい。塗布液の調製方法の一例として、以下の方法が挙げられる。

[0092] 2官能アルコキシシラン化合物、3官能アルコキシシラン化合物、及び4官能アルコキシシラン化合物を任意の比率で混合し、水、有機溶媒、触媒の存在下で重合させて、アルコキシシラン化合物（オリゴマー）を含む組成物を調製する。一方で、有機溶媒、無機粒子、粘土鉱物粒子、シランカップリング剤等を含む組成物を調製する。そして、アルコキシシラン化合物を含む組成物と、無機粒子等を含む組成物と、白色顔料とを十分に混合して、塗布液を得る。

[0093] ここで、塗布液中の均一性を高めるために、塗布液の原料のすべて、または一部を、以下の装置で分散することが好ましい。また、白色顔料の分散性を高めるためには、白色顔料を少なくとも1回、以下の装置で分散することが好ましい。以下の装置で白色顔料を分散すると、白色顔料の凝集が低減され、より緻密で反射率の高い塗膜が得られる。

[0094] ・混合／分散装置

混合液の攪拌、分散は、例えば、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、自転公転ミキサーなどで行うことができる。

[0095] 混合液の攪拌に用いられる攪拌装置としては公知のものを全て使用できる。例えば、ウルトラタラックス（IKA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）、キャビトロン（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）、アベックスミル（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挙げられる。また、あわとり練太郎（シンキー社製）などの自転公転式ミキサーや超音波分散装置も好適に用いることが可能である。

[0096] ・塗布液の粘度

塗布液の振動式粘度計にて25℃で測定される粘度は、5 mPa・s超、2000 mPa・s以下であることが好ましい。振動式粘度計の一例としては、VISCOMATE MODEL VM-10A（セコニック社製）が挙げられる。また上記値は、振動子を液体に浸漬してから、1分後の値とする。塗布液の粘度が5 mPa・s超であれば、白色顔料が沈降し難くなる。一方、2000 mPa・s以下であると、各種塗布装置からの塗布安定性が高まりやすい。

[0097] 1-9. 塗布方法及び硬化方法

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、インクジェット装置、スプレー装置等の一般的な塗布装置による塗布方法でありうる。本発明の塗布液は、前述のように、基板に付着した際に濡れ広がり難い。さらに、有機溶媒に高表面張力が含まれるため、各種塗布装置のノズル先端側面を這い上がり難い。したがって、非接触式の吐出装置（例えば、ジェットディスペンサ、インクジェット装置）からも、安定して吐出することが可能である。

[0098] ここで、本発明の塗布液は、所望の領域に塗布後、硬化させて用いられる。塗布液を硬化させる際の加熱温度は20～300℃であることが好ましく、より好ましくは25～200℃である。加熱温度が20℃未満であると、塗膜中の溶媒が十分に揮発しない可能性がある。一方、温度が300℃を超えると、LED素子に悪影響を及ぼす可能性がある。また、乾燥・硬化時間は、製造効率の面から、0.1～120分であることが好ましく、より好ま

しくは5～60分である。

[0099] 2. LED装置

前述の塗布液の硬化膜からなる反射層を有するLED装置100の概略断面図を図1に、上面図を図2に示す。前述のように、LED装置100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を有する。また、必要に応じて、LED素子2及び反射層21を覆う波長変換層11をさらに有する。

[0100] 本発明のLED装置100は、LED素子2の出射光等を、光取り出し側に反射する反射層21を有する。したがって、本発明のLED装置100からの光取り出し効率が非常に高い。また、反射層21のバインダは、ポリシロキサンであるため、光や熱に強く、反射層21が劣化し難い。したがって、本発明のLED装置100によれば、長期間に亘って、高い光取り出し効率が維持される。

[0101] 2-1. 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。

[0102] 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。

[0103] 基板1は、図1に示されるように、キャビティを有していてもよいが、平板状であってもよい。

[0104] また、基板1には、金属からなる電極3が形成されており、当該電極3は、基板1の外部に配置される電源（図示せず）から、LED素子2に電気を供給する機能を有する。電極3の形状は特に制限されず、発光装置100の種類や用途等に合わせて適宜選択される。電極3を有する基板1の作製方法

は特に制限されず、一般的には、所望の形状のリードフレームと、樹脂とを一体成型して得られる。

[0105] 2-2. LED素子について

LED素子2は、基板1に形成された電極3と電氣的に接続されて、特定の波長の光を発する素子である。図1に示されるLED装置100では、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に配置されている。

[0106] 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。またさらに、緑色光や赤色光等が発する素子であってもよい。

[0107] 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、透明電極層との積層体等でありうる。

[0108] また、LED素子2の形状は特に制限されず、例えば200～300μm×200～300μm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50～200μm程度である。LED素子2は、上面だけでなく、側面や底面からも光が取り出されるものであってもよい。なお、図1に示される発光装置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が配置されてもよい。

[0109] LED素子2と前述の電極3との接続方法は特に制限されない。例えばLED素子2と電極3とが、図1に示されるように、金属ワイヤ4を介して接続されてもよい。また、LED素子2と電極3とが、突起電極（図示せず）を介して接続されてもよい。LED素子2と電極3とが、金属ワイヤ4を介して接続される態様をワイヤボンディング型という。一方、LED素子2と電極3とが突起電極を介して接続される態様をフリップチップボンディング型という。

[0110] 2-3. 反射層について

反射層21は、LED素子2からの出射光や、波長変換層11に含まれる蛍光体が発する蛍光を、LED装置100の光取り出し面側に反射する層である。反射層21が配設されることで、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。当該反射層21は、前述の塗布液を塗布し、硬化させて得られる。

[0111] 図1に示されるLED装置100では、反射層21が、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。

[0112] 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る。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と電極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と電極3との接続を阻害しない領域に形成される。

[0113] 図1及び図2に示されるように、基板1がキャビティを有する場合、キャビティ内壁面1bにも、反射層21が形成されることが好ましい。反射層21がキャビティ内壁面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、取り出すことができるからである。

[0114] また、フリップチップボンディング型の発光装置100では、LED素子2と基板1との隙間に反射層21が形成されてもよい。

[0115] 反射層21の厚みは、5～30 μm であることが好ましく、より好ましくは5～20 μm である。反射層21の厚みが、30 μm を超えると、反射層21にクラックが発生しやすくなる。一方、反射層21の厚みが5 μm 未満であると、反射層21の光反射性が十分ではなく、光取り出し効率が高まらない場合がある。反射層21の厚みは、LED素子2の発光面上に成膜され

た反射層 21 の最大厚みを意味する。反射層 21 の厚みは、レーザホロゲージで測定することができる。

[0116] 2-4. 波長変換層

波長変換層 11 は、蛍光体粒子及びバインダが含まれる。蛍光体粒子は 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。

[0117] 波長変換層 11 は、LED 素子 2 を被覆すればよく、例えば図 1 に示されるように、LED 素子 2 とともに、反射層 21 を被覆してもよい。

[0118] 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 420 nm～485 nm）を受けて、黄色の蛍光（波長 550 nm～650 nm）を発する。

[0119] 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。

[0120] 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、化学両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両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。

[0121] 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。

[0122] 蛍光体粒子の平均粒径は $1\ \mu\text{m}$ ~ $50\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 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）が高くなる。一方、蛍光体粒子の粒径が大きすぎると、蛍光体粒子とバインダとの界面に生じる隙間が大きくなる。これにより、波長変換層の硬化膜の強度が低下しやすい。蛍光体粒子の平均粒径は、レーザー回折式粒度分布計で測定される D50 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。

[0123] 波長変換層 11 に含まれるバインダは、透明樹脂または透光性セラミックでありうる。透明樹脂は、例えばシリコン樹脂及びエポキシ樹脂等でありうる。バインダが透明樹脂である場合、波長変換層 11 の厚みは $25\ \mu\text{m}$ ~ $5\ \text{mm}$ 程度であることが好ましい。波長変換層 11 の厚みが厚すぎると、蛍光体粒子の濃度が過剰に低くなり、蛍光体粒子が均一に分散されない場合がある。波長変換層 11 の厚みは、LED 素子 2 の発光面上に成膜された波長変換層 11 の最大厚みを意味する。波長変換層 11 の厚みは、レーザホロゲージで測定することができる。また、バインダが透明樹脂である場合、波長変換層 11 中に含まれる蛍光体粒子の量は、一般には 5 ~ 15 質量% である。

[0124] 一方、透光性セラミックは、反射層に含まれるポリシロキサンと同様でありうる。バインダがポリシロキサンである場合、波長変換層 11 の厚みは 5 ~ $200\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。バインダがポリシロキサンである場合に、波長変換層 11 の厚みが過剰に厚いと、波長変換層 11 にクラック等が生じやすくなる。バインダがポリシロキサンである場合も、波長変換層 11 の厚みは、LED 素子 2 の発光面上に成膜された波長変換層 11 の最大厚みを意味する。波長変換層 11 の厚みは、レーザホロゲージで測定することができる。

[0125] また、バインダがポリシロキサンである場合、波長変換層 11 に含まれる蛍光体粒子の量は 60 ~ 95 質量% であることが好ましい。波長変換層 11

に含まれる蛍光体粒子の濃度は高いほど好ましい。蛍光体粒子の濃度が高いと、波長変換層 11 の強度が高まりやすい。ただし、透光性セラミックの含有比率が少な過ぎると、蛍光体粒子を十分に保持できない場合がある。

[0126] 3. 発光装置の製造方法

前述の発光装置は、以下の3つ工程を経て製造することができる。

(1) LED素子が実装された基板を準備する工程

(2) LED素子が配置された基板の周囲に、前述の塗布液を塗布する工程

(3) 塗布液を硬化させる工程

[0127] 発光装置の製造方法には、必要に応じて(4)反射層上に、蛍光体粒子を含む波長変換層を形成する工程が含まれてもよい。

[0128] (1) LED素子準備工程

LED素子準備工程では、LED素子と電極とが接続された基板を準備する。例えば前述の電極を有する基板を準備し、当該基板にLED素子を固定し、基板の電極と、LED素子のカソード電極及びアノード電極とを接続する工程でありうる。LED素子と電極との接続方法や、LED素子を基板に固定する方法は特に制限されず、従来公知の方法と同様の方法でありうる。

[0129] (2) 塗布液塗布工程

塗布液塗布工程は、前述の塗布液を、LED素子の周囲の領域の基板上、つまり反射層を形成する領域に塗布液を塗布する工程である。前述の塗布液は、基板に付着した際に濡れ広がり難い。したがって、LED素子の外周近傍まで塗布液を塗布しても、LED素子の側面に塗布液が付着し難い。

[0130] 塗布液を塗布する方法は、所望の領域に塗布液を塗布可能な方法であれば特に制限されず、ブレード塗布、スピコート塗布、ディスペンサー塗布、スプレー塗布、インクジェット法による塗布など、公知の塗布方法でありうる。

[0131] ここで、前述の塗布液には高表面張力が含まれるため、各種塗布装置のノズル先端側面を這い上がり難い。したがって、非接触式の吐出装置(例えば

、ジェットディスペンサ、インクジェット装置)からも、安定して吐出することが可能である。特に所望の領域に塗布液を塗布できるとの観点から、ジェットディスペンサで塗布液を吐出することが好ましい。

[0132] (3) 塗布液硬化工程

塗布液硬化工程は、塗布液を加熱硬化させる工程でありうる。塗布液硬化工程では、塗布液中の溶媒を除去すると共に、アルコキシシラン化合物を加水分解させて、重縮合させる。

[0133] 塗布液を硬化させる際の温度は、20～300℃であることが好ましく、より好ましくは25～200℃である。加熱温度が20℃未満であると、塗膜中の溶媒が十分に揮発しない可能性がある。一方、温度が300℃を超えると、LED素子に悪影響を及ぼす可能性がある。また、乾燥・硬化時間は、製造効率の面から、0.1～120分であることが好ましく、より好ましくは5～60分である。

[0134] (4) 波長変換層形成工程

波長変換層形成工程は、蛍光体粒子を含む波長変換層用組成物を、LED素子を覆うように塗布し、硬化させる工程でありうる。波長変換層用組成物には、蛍光体粒子と、バインダ成分が含まれる。

[0135] バインダ成分は、前述の波長変換層に含まれる透明樹脂またはその前駆体、もしくはポリシロキサン前駆体(アルコキシシラン化合物)でありうる。また、波長変換層用組成物には、必要に応じて溶媒が含まれる。バインダ成分が前述の透明樹脂またはその前駆体である場合、溶媒はトルエン、キシレンなどの炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルアセテートなどのエステル類等でありうる。一方、バインダ成分がアルコキシシラン化合物である場合、溶媒は前述の塗布液に含まれる有機溶媒と同様でありうる。

[0136] また、波長変換層用組成物の混合は、例えば、攪拌ミル、ブレード混練攪拌装置、薄膜旋回型分散機等で行うことができる。攪拌条件を調整すること

で、波長変換層用組成物における蛍光体粒子の沈降が抑制される。

[0137] 波長変換層用組成物の塗布方法は、バインダの種類等により適宜選択され、例えばディスペンサー塗布やスプレー塗布等でありうる。また、波長変換層用組成物の塗布後、これを硬化させる。波長変換層用組成物の硬化方法や硬化条件は、樹脂の種類により適宜選択される。硬化方法の一例として、加熱硬化が挙げられる。

実施例

[0138] 以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。しかしながら、本発明の範囲はこれによって何ら制限を受けない。

[0139] <アルコキシシラン化合物溶液の調製>

アルコキシシラン化合物溶液の調製に用いた触媒は以下の通りである。

(酸触媒)

塩酸

硝酸

酢酸

ZC-150：ジルコニウムキレート（オルガチックスZC-150、マツモトファインケミカル製）

TC-750：チタンキレート（オルガチックスTC-750、マツモトファインケミカル製）

D-25：チタンアルコキシド（D-25、信越化学工業社製）

DX-9740：アルミニウムキレート（DX-9740、信越化学工業社製）

[0140] アルコキシシラン化合物溶液の調製に用いた有機溶媒は以下の通りである。

(高表面張力有機溶媒)

エチレングリコール（EG）、表面張力48.4

プロピレングリコール（PG）、表面張力35.3

1, 3-ブタンジオール（BD）、表面張力45.3

エチレングリコールモノメチルエーテル（EGME）、表面張力31.8
ベンジルアルコール、表面張力39

トリエチレングリコール、表面張力45.2

ジアセトンアルコール、表面張力31

[0141] （低表面張力有機溶媒）

イソプロピルアルコール（IPA）、表面張力21.7

n-ブタノール（n-BuOH）、表面張力24.6

メタノール、表面張力22.6

エタノール、表面張力22.55

メチル-3-メトキシプロピオネート（MMP）

[0142] （アルコキシシラン化合物溶液1の調製）

テトラメトキシシラン7.8質量%と、メチルトリメトキシシラン2.2質量%と、プロピレングリコール35質量%と、メタノール35質量%と、水9.99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て、ポリシロキサンオリゴマーを含有するアルコキシシラン化合物溶液1を得た。

[0143] （アルコキシシラン化合物溶液2、3、5～20の調製）

アルコキシシラン化合物の調製時の4官能アルコキシシラン化合物、3官能アルコキシシラン化合物、2官能アルコキシシラン化合物、溶媒、水、及び触媒の種類及び量を、表1に示すものに変更した以外は、アルコキシシラン化合物溶液1と同様の方法で調製した。

[0144] （アルコキシシラン化合物溶液4の調整）

トリエトキシシラン20質量%と、1,3-ブタンジオール35質量%と、メタノール35質量%と、水9.99質量%と、塩酸0.01質量%とを混合してアルコキシシラン化合物溶液4を得た。

[0145] （アルコキシシラン化合物溶液21の調整）

エチルトリメトキシシラン0.1molに水、希硝酸を加え、アルコキシド：水：希硝酸のモル比が1：3：0.002となるように調整した。この

溶液を密閉容器中にて20℃で3時間攪拌した後、さらに60℃で48時間熟成させ、加水分解反応および重縮合反応を進行させた。反応によって生成したメタノールを含む上相を除去し、60℃で3時間乾燥させることにより、アルコキシシラン化合物を得た。上記アルコキシシラン化合物を1, 3-ブタンジオールとn-ブタノール(1/1)で20質量%になるように希釈し、アルコキシシラン化合物溶液21を得た。

[0146] (評価)

各アルコキシシラン化合物溶液中のポリシロキサンオリゴマーの分子量をGPCにより測定した。またこの溶液を150℃で1時間硬化させた固体を試料として、固体²⁹Si-NMRの測定を行ったところ、Q成分と、T成分に由来するピークがみられ、それぞれの面積比から、Q成分とT成分の比(R₄/R₃)、及びD成分の量(R₂)を算出した。

[0147]

[表1]

シレン 化合物 溶液	4 官能アルコキシゲン		3 官能アルコキシゲン		2 官能アルコキシゲン		有機溶媒			水		触媒		R4/R3 (wt%)	R2 (wt%)	分子 量
	化合物	質量 %	化合物	質量 %	化合物	質量 %	高表面 張力溶媒 (質量比)	質量 %	低表面 張力溶媒 (質量比)	質量%	化合物	質量%	化合物			
1	テトラキシン	7.8	ジアルキルキシン	2.2	-	-	PG	35.0	メタノール	35.0	19.99	硝酸	0.01	3.2	0.0	1800
2	テトラキシン	7.5	ジアルキルキシン	2.5	-	-	PG	35.0	メタノール	35.0	19.99	ZC-150	0.01	2.7	0.0	2000
3	テトラキシン	5.3	ジアルキルキシン	4.7	-	-	BD	40.0	エタノール	40.0	9.99	塩酸	0.01	1.0	0.0	1700
4	-	-	ジアルキルキシン	20	-	-	BD	35.0	メタノール	35.0	9.99	塩酸	0.01	0.0	0.0	-
5	-	-	ジアルキルキシン	10	ジアルキルキシン	5	BD	32.5	エタノール	32.5	9.99	塩酸	0.01	0.0	42.6	1800
6	-	-	ジアルキルキシン	11	ジアルキルキシン	4	BD	32.5	エタノール	32.5	9.99	硝酸	0.01	0.0	35.0	2100
7	-	-	ジアルキルキシン	12.7	ジアルキルキシン	2.3	BD	32.5	エタノール	32.5	9.99	硝酸	0.01	0.0	21.2	1800
8	-	-	ジアルキルキシン	13.3	ジアルキルキシン	1.7	BD	32.5	エタノール	32.5	9.99	硝酸	0.01	0.0	10.5	2300
9	テトラキシン	4	ジアルキルキシン	5	ジアルキルキシン	1	PG	40.0	メタノール	40.0	9.99	TC-750	0.01	0.7	9.7	2200
10	テトラキシン	4.3	ジアルキルキシン	8	ジアルキルキシン	2.7	BD	32.5	エタノール	32.5	9.99	TC-750	0.01	0.4	18.7	2500
11	-	-	ジアルキルキシン	8.7	ジアルキルキシン	1.3	BD/EG (1/2)	60.0	エタノール	20.0	9.99	塩酸	0.01	0.0	14.5	1600
12	-	-	ジアルキルキシン	8.7	ジアルキルキシン	1.3	BD	64.0	IPA	16.0	9.99	塩酸	0.01	0.0	14.5	1500
13	-	-	ジアルキルキシン	8.7	ジアルキルキシン	1.3	EG	68.0	n-BuOH	17.0	4.99	D-25	0.01	0.0	14.5	1800
14	-	-	ジアルキルキシン	8.7	ジアルキルキシン	1.3	BD/EG (1/2)	72.9	n-BuOH	12.1	4.99	塩酸	0.01	0.0	14.5	1900
15	-	-	ジアルキルキシン	8.7	ジアルキルキシン	1.3	EGME	40.0	エタノール	40.0	9.99	DX-9740	0.01	0.0	14.5	1800
16	-	-	ジアルキルキシン	8.7	ジアルキルキシン	1.3	EG	42.5	MMP/n-BuOH (1/1)	42.5	4.99	DX-9740	0.01	0.0	14.5	1500
17	テトラキシン	2.8	ジアルキルキシン	7.2	-	-	ベンジルアルコール	60.0	n-BuOH	20.0	9.99	硝酸	0.01	0.5	0.0	1700
18	テトラキシン	2.8	ジアルキルキシン	7.2	-	-	トリエチレングリコール	40.0	エタノール	40.0	9.99	硝酸	0.01	0.5	0.0	1800
19	テトラキシン	2.8	ジアルキルキシン	7.2	-	-	BD/EG (1/1)	72.9	IPA	12.1	4.99	硝酸	0.01	0.5	0.0	2000
20	-	-	ジアルキルキシン	10	-	-	シアセチアルコール	42.5	メタノール	42.5	4.99	塩酸	0.01	0.0	0.0	1700
21	-	-	エチルジアルキルキシン	20	-	-	BD	40.0	n-BuOH	40.0	0	硝酸	0	0.0	0.0	2000

表中、略称は以下の化合物を表す。
 PG: プロピレングリコール, BD: 1,3-ブタンジオール, EG: エチレングリコール, n-BuOH: n-ブタノール, IPA: イソプロピルアルコール, EGME: エチレングリコールモノメチルエーテル, MMP: メチル-3-オキソプロピオネート

[0148] (調整液 1 ~ 26 の調製)

表 2 に示される成分比で各成分を配合し、2 成分以上含まれる場合、攪拌装置で攪拌した。調整液の調製に用いた各成分は以下の通りである。

[0149] (高表面張力有機溶媒)

BD : 1, 3-ブタンジオール、表面張力45.3

PG : プロピレングリコール、表面張力35.3

[0150] (低表面張力有機溶媒)

n-BuOH : n-ブタノール、表面張力24.6

IPA : イソプロピルアルコール、表面張力21.7

EtOH : エタノール、表面張力22.55

[0151] (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 μm

VM2270 : シリカ (VM-2270、ダウコーニング製) 平均粒径5~15 μm

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 μm

SS-50F : シリカ (ニップシールSS-50F、東ソー・シリカ製) 平均粒径1.2 μm

Alu-C : アルミナ (AEROXIDE Alu-C、日本アエロジル製) 平均一次粒径13 nm

A300 : シリカ (日本アエロジル (株) 製) 平均1次粒子径 : 7 nm

RX300 : シリカ (日本アエロジル (株) 製) 平均1次粒子径 : 7 nm

F3 : シリカ (ハイシリカF3、ニッチツ社製) 平均粒径3 μm

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

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

[0152] (粘土鉱物粒子)

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、コープケミカル社製)

SPN : スメクタイト (ルーセントタイト SPN、コープケミカル社製)

クニピアF : モンモリロナイト (クニピアF、クニミネ工業製)

FSE : セリサイト (セリサイト FSE、三信鉱工社製)

SA-1 : サポナイト類似物質 (スメクトン SA-1、クニミネ工業社製)

HVP : 天然ベントナイト (エスベン NE、ホーゲン社製)

NE : ベントナイト (ベンゲル HVP、ホーゲン社製)

イモゴライト : 後述の方法で調製したものをを用いた

[0153] (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-903、信越シリコーン製)

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、信越シリコーン製)

KBE-846 : ビス (トリエトキシシリルプロピル) テトラスルフィド (KBE-846、信越シリコーン製)

[0154] ・イモゴライトの調製方法

オルトケイ酸ナトリウムをイオン交換水に溶解し、3.0 mM オルトケイ酸ナトリウム水溶液を10 L 調製した。得られたオルトケイ酸ナトリウム水溶液を、カラムに充填した陽イオン交換樹脂に流入してイオン交換処理し、3.0 mM のオルトケイ酸水溶液を得た。カラムの流速は、得られるオルトケイ酸水溶液の電気伝導率が $500 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下になるように設定した。オルトケイ酸水溶液の電気伝導率は、電気伝導率計 ES-51 (堀場製作所社製) を用いて、 25°C で測定した。

また、陽イオン交換樹脂は、オルトケイ酸水溶液の pH が 5.0 になるように、強酸性陽イオン交換樹脂であるアンバーライト IR120B (オルガ

ノ社製)を使用した。オルトケイ酸水溶液のpHは、MODEL (F-71 S) (株式会社堀場製作所)を用いて上記方法により測定した。

[0155] 上述の方法で得られた3.0mMのオルトケイ酸水溶液を2L、30mMの硝酸アルミニウム水溶液を1L、28mMの尿素水溶液を1L、3.8mMのNaOH水溶液を1L、イオン交換水2Lを混合して、SiとAlのモル濃度が1:2の比になるように混合液を調製した。更に、混合液のpHが3.5になるように4MのNaOH水溶液を滴下した。調製した混合液のpHは上記と同様の方法により測定した。調製した混合液を十分に攪拌した後、この混合液をオートクレーブにて100℃で80時間加熱した。

混合液を室温に戻した後、5MのNaCl水溶液を混合液に対して1/10体積量加えてゲル化させ、遠心分離することで透明なチューブ状アルミニウムケイ酸塩のゲルを得た。得られたゲルに含まれる塩(NaCl)を、透析膜を用いて除去し、チューブ状アルミニウムケイ酸塩の水分散液を得た。更に、水分散液を100℃で加熱して、水が揮発したのち、更に200℃で1時間加熱してチューブ状アルミニウムケイ酸塩(イモゴライト)の粉末を得た。

[0156]

[表2]

調整液	高表面 張力溶媒		低表面 張力溶媒		無機粒子										粘土鉱物粒子							シリカプリング剤										
	BD	PG	H ₂ O	BuOH	IPA	EtOH	470	470	VM 2270	SP -1	SS -50F	Alu -C	A300	RX 300	F3	Zr- 210	Ti- 210	SWN	SPN	F	7	FSE	SA -1	HVP	NE	4E1 7ft	KBM -403	KBM -903	KBM -802	KBE -846		
1		100																														
2		60		35			5																									
3		40				20										4																
4		20			58																											
5		35		21		20										2																
6		70		24				4																								
7		80			18																											
8		30		30		37																										
9		35				22																										
10		65			20			10																								
11		40		34		20																										
12		60		33																												
13		70			25																											
14		70				24																										
15		40		24		10																										
16		50		30		15																										
17		30				34																										
18		44			10																											
19		15																														
20		32			11																											
21		64		30				4																								
22		52			15																											
23		29				20																										
24		12			5																											
25		23			51																											
26		94			4																											

[0157] [実施例1～54、および比較例1～4]

白色顔料と、シラン化合物溶液と、調整液とを、表3～表6に記載の混合比で混合した。そして、当該混合物を攪拌装置で攪拌して塗布液を調製した。なお、白色顔料は、以下のものを用いた。表3及び表4には、塗布液中の

各成分の濃度を示し、塗布液の粘度、塗布量安定性、細線再現性評価結果を示す。各測定方法は以下に示す。一方、表5及び表6には、塗布液を硬化させて得られる反射層中の各成分の濃度を示し、塗布液を硬化させて得られる反射層のクラックの有無、反射層の反射率、及びテープ剥離試験の結果を示す。各測定方法は以下に示す。なお、表3～表6における高表面張力溶媒の量とは、塗布液に含まれる有機溶媒の総量に対する、高表面張力溶媒の量である。

[0158] (白色顔料)

CR-93:酸化チタン、石原産業製

CR-95:酸化チタン、石原産業製

SX-3103:酸化チタン、堺化学工業製

D-918:酸化チタン、堺化学工業製

JR:酸化チタン、テイカ社製

JR-405:酸化チタン、テイカ社製

HD-11:酸化アルミニウム、ニッカトー製

NFJ-3:硫酸バリウム(NFJ-3-1999)、山西物産製

AP-100S:窒化ホウ素、MARUKA製

[0159] <粘度評価>

塗布液の粘度は、振動式粘度計VISCOMATE MODEL VM-10A(セコニック社製)を用いて測定した。測定温度は25℃とし、振動子を液体に浸漬してから、1分後の測定値を使用した。

[0160] <塗布量安定性評価>

塗布量安定性は、ジェットディスペンサーAeroJet(武蔵エンジニアリング社製)を用いて、シリンジに塗布液を充填し、一定の条件下において、連続で10回の線描画を行いた。そして、滴下された液の合計質量を求めた。続いて、シリンジをそのまま保持した状態で、10分毎に同様の操作を行い、4時間後に同条件下において、連続で10回の線描画を行い、滴下された液の合計質量を求めた。

下記式により、質量変化率を算出した。

$$\text{質量変化率} = ((B - A) / A) \times 100\%$$

上記式において、Aは、最初の10回で滴下された液の合計質量であり、Bは、4時間後に10回で滴下された液の合計質量である。

当該質量変化率に基づき、塗布量安定性を以下のように評価した。

○：質量変化率が3%未満であった

△：質量変化率が3%以上6%未満であった

[0161] <細線再現性評価>

塗布液の細線再現性は、ジェットディスペンサーAeroJet（武蔵エンジニアリング社製）を用いて、シリンジに塗布液を充填し、銀板上に塗布液を線状に塗布した。描画された線幅を測定し、以下のように評価した。

◎：線幅が300μm未満であった

○：線幅が300μm以上400μm未満であった

△：線幅が400μm以上500μm未満であった

×：線幅が500μm以上であった

[0162] <製膜性評価（成膜時のクラック）>

銀板上に塗布液を塗布し、150℃、1時間の熱処理により、硬化させて、厚さ20μmの反射層を備えた測定サンプルを作製した。このときの反射層の状態を目視で観察し、以下のように判断した。

○：反射層にクラックがみられなかった

△：反射層に僅かなクラックが発生したが、反射層の欠落はみられなかった

×：反射層にクラックが発生し、反射層の一部が基板から欠落した

[0163] <反射率測定>

透明な1mmのガラス板に塗布液を塗布し、150℃、1時間の熱処理により、硬化させて、厚さ20μmの反射層を備えた測定サンプルを作製した。そして、分光光度計V-670（日本分光株式会社製）により、各サンプルの反射率を測定した。評価結果の判断は、以下のように行った。

○：波長500nmにおける反射率が95%以上であった

△：波長500nmにおける反射率が90%以上、95%未満であった

×：波長500nmにおける反射率が90%未満であった

[0164] <テープ剥離実験>

銀板上に塗布液を塗布し、150℃、1時間の熱処理により、硬化させて、厚さ20μmの反射層を備えた測定サンプルを作製した。形成された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

○：10回作業後は剥離がみられなかったが、20回作業後には、僅かに剥離がみられた

△：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

[0165]

[表3]

実施例	白色顔料		シラン化合物溶液		調整液		塗布液中の各成分濃度(質量%)								高表面張力 有機溶媒 の量	R4/R3 (%)	R2 (%)	粘度 mPa·s	塗布量 安定性 評価	細線 再現性 評価
	種類	質量 %	No.	質量 %	No.	質量 %	固形 分量	白色 顔料	シラン 化合物	有機 粒子	粘土 鉱物	シラン リグド	水	有機 溶媒						
実施例 1	CR-93	33	溶液 2	58	調整液 1	9	38.8	33	58	0.0	0.0	0.0	11.8	49.6	2.7	0	5	△	○	
実施例 2	HD-11	34	溶液 2	50	調整液 2	16	39.8	34	5	0.8	0.0	0.0	10.0	50.2	2.7	0	40	○	○	
実施例 3	NF-J-3	34	溶液 2	50	調整液 3	16	39.6	34	5	0.6	0.0	0.0	10.0	50.4	2.7	0	15	○	○	
実施例 4	AP-100S	34	溶液 2	50	調整液 4	16	39.3	34	5	0.0	0.3	0.0	10.0	50.7	2.7	0	10	○	○	
実施例 5	CR-95	30	溶液 2	58	調整液 5	12	36.3	30	5.8	0.2	0.2	0.0	11.6	52.1	2.7	0	30	○	○	
実施例 6	CR-95	30	溶液 2	58	調整液 6	12	36.5	30	5.8	0.5	0.2	0.0	11.6	51.9	2.7	0	150	○	○	
実施例 7	CR-95	34	溶液 3	50	調整液 7	16	39.3	34	5	0.0	0.0	0.3	5.0	55.7	1	0	25	○	○	
実施例 8	CR-95	42	溶液 3	45	調整液 8	13	46.9	42	4.5	0.0	0.3	0.1	4.5	48.6	1	0	20	○	○	
実施例 9	CR-95	40	溶液 3	50	調整液 9	10	45.8	40	5	0.4	0.3	0.1	5.0	49.2	1	0	35	○	○	
実施例 10	CR-95	9	溶液 3	71	調整液 10	20	19.1	9	7.1	2.4	0.6	0.0	7.1	73.8	1	0	700	○	○	
実施例 11	CR-95	30	溶液 3	45	調整液 10	25	38.3	30	4.5	3.0	0.8	0.0	4.5	57.3	1	0	2100	○	△	
実施例 12	CR-95	35	溶液 3	48	調整液 11	17	40.8	35	4.8	0.5	0.5	0.0	4.8	54.4	1	0	80	○	○	
実施例 13	CR-95	76	溶液 3	16	調整液 12	8	78.2	76	1.6	0.2	0.2	0.1	1.6	20.2	1	0	200	○	○	
実施例 14	D-918	40	溶液 3	44	調整液 12	16	45.5	40	4.4	0.5	0.5	0.2	4.4	50.1	1	0	150	○	○	
実施例 15	D-918	34	溶液 4	50	調整液 12	16	45.1	34	10	0.5	0.5	0.2	5.0	49.9	0	0	120	○	○	
実施例 16	D-918	34	溶液 6	50	調整液 13	16	42.3	34	7.5	0.6	0.2	0.0	5.0	52.7	0	35	250	○	○	
実施例 17	JR	40	溶液 7	38	調整液 14	22	47.0	40	5.7	1.1	0.2	0.0	3.8	49.2	0	21.2	400	○	◎	
実施例 18	JR	53	溶液 8	22	調整液 14	25	57.8	53	3.3	1.3	0.3	0.0	2.2	40.0	0	10.5	500	○	◎	
実施例 19	JR-405	37	溶液 9	49	調整液 14	14	42.7	37	4.9	0.7	0.1	0.0	4.9	52.4	0.7	9.7	180	○	○	
実施例 20	JR-405	50	溶液 10	32	調整液 14	18	55.9	50	4.8	0.9	0.2	0.0	3.2	40.9	0.4	18.7	230	○	◎	
実施例 21	JR-405	30	溶液 7	52	調整液 15	18	38.9	30	7.8	0.5	0.4	0.2	5.2	55.9	0	21.2	180	○	○	
実施例 22	JR-405	35	溶液 7	50	調整液 16	15	43.3	35	7.5	0.5	0.3	0.0	5.0	51.8	0	21.2	150	○	○	
実施例 23	SX-3103	38	溶液 7	46	調整液 17	16	45.9	38	6.9	0.5	0.3	0.2	4.6	49.5	0	21.2	180	○	○	
実施例 24	SX-3103	40	溶液 8	40	調整液 18	20	47.2	40	6	0.6	0.4	0.2	4.0	48.8	0	10.5	250	○	◎	
実施例 25	SX-3103	32	溶液 8	45	調整液 19	23	39.9	32	6.75	0.7	0.5	0.0	4.5	55.6	0	10.5	160	○	◎	
実施例 26	CR-95	34	溶液 8	52	調整液 20	14	42.5	34	7.8	0.4	0.3	0.0	5.2	52.3	0	10.5	110	○	○	
実施例 27	CR-95	30	溶液 11	58	調整液 16	12	36.4	30	5.8	0.4	0.2	0.0	5.8	57.8	0	14.5	140	○	◎	
実施例 28	CR-95	39	溶液 11	53	調整液 16	8	44.7	39	5.3	0.2	0.2	0.0	5.3	50.0	0	14.5	100	○	◎	
実施例 29	CR-95	45	溶液 12	40	調整液 16	15	49.8	45	4	0.5	0.3	0.0	4.0	46.3	0	14.5	130	○	◎	

[0166]

[表4]

	白色顔料		ソノ化合物溶液		調整液		塗布液中の各成分濃度(質量%)								高表面張力 有機溶媒 の量	R4/R3 (wt%)	R2 (wt%)	粘度 mPa·s	塗布量 安定性 評価	細線 再現性 評価
	種類	質量 %	No.	質量 %	No.	質量 %	固形 分量	白色 顔料	ソノ 化合物	無機 粒子	粘土 鉱物	ソノカ ツツ剤	水	有機 溶媒						
実施例 30	CR-93	50	42	調整液 21	8	54.7	50	4.2	0.2	0.0	4.2	41.1	77.82%	0	14.5	80	◎			
実施例 31	CR-93	32	58	調整液 21	10	38.4	32	5.8	0.4	0.2	2.9	58.7	78.09%	0	14.5	100	◎			
実施例 32	CR-93	40	50	調整液 21	15	45.4	40	4.5	0.6	0.3	2.2	52.4	76.79%	0	14.5	120	◎			
実施例 33	CR-93	31	52	調整液 22	17	37.2	31	5.2	0.7	0.3	2.6	60.2	85.27%	0	14.5	320	◎			
実施例 34	SX-3103	33	55	調整液 22	12	39.2	33	5.5	0.5	0.2	2.7	58.0	85.39%	0	14.5	200	◎			
実施例 35	SX-3103	40	45	調整液 22	15	45.4	40	4.5	0.6	0.3	2.5	50.1	59.58%	0	14.5	300	◎			
実施例 36	SX-3103	37	43	調整液 23	20	42.5	37	4.3	0.8	0.4	4.3	53.2	56.38%	0	14.5	240	◎			
実施例 37	SX-3103	31	55	調整液 24	14	37.3	31	5.5	0.6	0.3	5.5	57.2	54.16%	0	14.5	200	◎			
実施例 38	D-918	45	41	調整液 24	14	49.9	45	4.1	0.6	0.3	4.1	46.0	55.18%	0	14.5	220	◎			
実施例 39	D-918	38	50	調整液 24	12	43.7	38	5	0.5	0.2	2.5	53.8	53.79%	0	14.5	180	◎			
実施例 40	D-918	43	44	調整液 13	13	48.1	43	4.4	0.5	0.1	4.4	47.6	74.66%	0.5	0	220	◎			
実施例 41	D-918	29	58	調整液 13	13	35.5	29	5.8	0.5	0.1	5.8	58.8	54.98%	1	0	270	◎			
実施例 42	D-918	39	41	調整液 13	20	44.1	39	4.1	0.8	0.2	4.1	51.8	58.69%	1	0	320	◎			
実施例 43	SX-3103	42	47	調整液 13	11	49.6	42	7.05	0.4	0.1	0.0	4.7	45.7	56.04%	0	21.2	150	◎		
実施例 44	SX-3103	30	56	調整液 22	14	39.2	30	8.4	0.6	0.3	0.0	5.6	55.2	59.04%	0	10.5	140	◎		
実施例 45	SX-3103	38	44	調整液 22	18	45.7	38	6.6	0.7	0.4	0.0	4.4	49.9	62.65%	0	10.5	160	◎		
実施例 46	SX-3103	45	37	調整液 22	18	51.6	45	5.55	0.7	0.4	0.0	3.7	44.7	64.06%	0	10.5	190	◎		
実施例 47	SX-3103	29	50	調整液 22	21	35.3	29	5	0.8	0.4	0.0	5.0	59.7	77.99%	0.5	0	230	◎		
実施例 48	SX-3103	40	47	調整液 22	13	45.5	40	4.7	0.5	0.3	0.0	4.7	49.8	58.35%	0.5	0	130	◎		
実施例 49	SX-3103	33	52	調整液 22	15	39.1	33	5.2	0.6	0.3	0.0	2.6	58.3	85.31%	0.5	0	150	◎		
実施例 50	SX-3103	46	40	調整液 22	14	50.8	46	4	0.6	0.3	0.0	2.0	47.2	85.25%	0.5	0	120	◎		
実施例 51	SX-3103	43	45	調整液 23	12	48.2	43	4.5	0.5	0.2	0.0	2.2	49.5	81.70%	0.5	0	110	◎		
実施例 52	SX-3103	50	42	調整液 23	8	54.7	50	4.2	0.3	0.2	0.0	2.1	43.2	53.15%	0	0	70	◎		
実施例 53	SX-3103	37	46	調整液 23	17	42.6	37	4.6	0.7	0.3	0.0	2.3	55.1	55.25%	0	0	180	◎		
実施例 54	SX-3103	33	48	調整液 23	19	43.7	33	9.6	0.8	0.4	0.0	0.0	56.3	55.74%	0	0	200	◎		
比較例 1	SX-3103	30	58	調整液 23	12	36.5	30	5.8	0.5	0.2	0.0	11.6	51.9	53.93%	3.2	0	100	◎		
比較例 2	SX-3103	35	53	調整液 23	12	43.7	35	7.95	0.5	0.2	0.0	5.3	51.0	54.48%	0	42.6	150	◎		
比較例 3	SX-3103	30	45	調整液 25	25	35.5	30	4.5	0.5	0.5	0.0	4.5	60.0	39.58%	1	0	100	×		
比較例 4	SX-3103	30	38	調整液 26	32	34.4	30	3.8	0.3	0.3	0.0	1.9	63.7	90.74%	0.5	0	120	◎		

[0167]

[表5]

実施例	白色顔料		汎用化合物溶液		調整液		高表面張力有機溶媒の量	R4/R3 (wt%)	R2 (wt%)	反射層中の各成分濃度(質量%)				評価		
	種類	質量 %	No.	質量 %	No.	質量 %				白色顔料	汎用化合物	無機粒子	粘土	シラカブ剤	厚み20μmでのラック	厚み20μmの反射率
実施例 1	CR-93	33	溶液 2	58	調整液 1	9	59.07%	2.7	0	85.1	14.9	0.0	0.0	0.0	○	○
実施例 2	HD-11	34	溶液 2	50	調整液 2	16	53.98%	2.7	0	85.4	12.6	2.0	0.0	0.0	○	○
実施例 3	NF-J-3	34	溶液 2	50	調整液 3	16	58.90%	2.7	0	85.8	12.6	1.6	0.0	0.0	○	◎
実施例 4	AP-100S	34	溶液 2	50	調整液 4	16	47.16%	2.7	0	86.5	12.7	0.0	0.8	0.0	○	○
実施例 5	CR-95	30	溶液 2	58	調整液 5	12	47.01%	2.7	0	82.7	16.0	0.7	0.7	0.0	○	◎
実施例 6	CR-95	30	溶液 2	58	調整液 6	12	55.32%	2.7	0	82.1	15.9	1.3	0.7	0.0	○	○
実施例 7	CR-95	34	溶液 3	50	調整液 7	16	58.91%	1	0	86.5	12.7	0.0	0.0	0.8	○	◎
実施例 8	CR-95	42	溶液 3	45	調整液 8	13	45.05%	1	0	89.6	9.6	0.0	0.6	0.3	○	◎
実施例 9	CR-95	40	溶液 3	50	調整液 9	10	54.88%	1	0	87.3	10.9	0.9	0.7	0.2	○	◎
実施例 10	CR-95	9	溶液 3	71	調整液 10	20	56.10%	1	0	47.1	37.2	12.6	3.1	0.0	○	◎
実施例 11	CR-95	30	溶液 3	45	調整液 10	25	59.83%	1	0	78.4	11.8	7.8	2.0	0.0	○	◎
実施例 12	CR-95	35	溶液 3	48	調整液 11	17	47.81%	1	0	85.7	11.8	1.2	1.2	0.0	○	○
実施例 13	CR-95	76	溶液 3	16	調整液 12	8	55.34%	1	0	97.2	2.0	0.3	0.3	0.1	○	△
実施例 14	D-918	40	溶液 3	44	調整液 12	16	54.31%	1	0	87.9	9.7	1.1	1.1	0.4	○	◎
実施例 15	D-918	34	溶液 4	50	調整液 12	16	54.33%	0	0	75.4	22.2	1.1	1.1	0.4	△	◎
実施例 16	D-918	34	溶液 6	50	調整液 13	16	57.55%	0	35	80.4	17.7	1.5	0.4	0.0	○	○
実施例 17	JR	40	溶液 7	38	調整液 14	22	61.15%	0	21.2	85.1	12.1	2.3	0.5	0.0	○	○
実施例 18	JR	53	溶液 8	22	調整液 14	25	65.21%	0	10.5	91.7	5.7	2.2	0.4	0.0	○	○
実施例 19	JR-405	37	溶液 9	49	調整液 14	14	56.15%	0.7	9.7	86.6	11.5	1.6	0.3	0.0	○	○
実施例 20	JR-405	50	溶液 10	32	調整液 14	18	60.98%	0.4	18.7	89.5	8.6	1.6	0.3	0.0	○	○
実施例 21	JR-405	30	溶液 7	52	調整液 15	18	54.61%	0	21.2	77.2	20.1	1.4	0.9	0.5	○	◎
実施例 22	JR-405	35	溶液 7	50	調整液 16	15	50.80%	0	21.2	80.9	17.3	1.0	0.7	0.0	○	○
実施例 23	SX-3103	38	溶液 7	46	調整液 17	16	54.63%	0	21.2	82.9	15.0	1.0	0.7	0.3	○	◎
実施例 24	SX-3103	40	溶液 8	40	調整液 18	20	66.52%	0	10.5	84.7	12.7	1.3	0.8	0.4	○	◎
実施例 25	SX-3103	32	溶液 8	45	調整液 19	23	62.38%	0	10.5	80.2	16.9	1.7	1.2	0.0	○	○
実施例 26	CR-95	34	溶液 8	52	調整液 20	14	57.88%	0	10.5	80.0	18.4	1.0	0.7	0.0	○	○
実施例 27	CR-95	30	溶液 11	58	調整液 16	12	70.55%	0	14.5	82.4	15.9	1.0	0.7	0.0	○	○
実施例 28	CR-95	39	溶液 11	53	調整液 16	8	71.60%	0	14.5	87.2	11.9	0.5	0.4	0.0	○	○
実施例 29	CR-95	45	溶液 12	40	調整液 16	15	71.57%	0	14.5	90.5	8.0	0.9	0.6	0.0	○	○

[0168]

[表6]

	白色顔料		シタ化合物溶液		調整液		高表面張力 有機 溶媒の量	R4/R3 (%)	R2 (%)	反射層中の各成分濃度(質量%)					評価	
	種類	質量 %	No.	質量 %	No.	質量 %				白色 顔料	シタ 化合物	無機 粒子	粘土 鉱物	シタカブ リング剤	厚み20μm でのクワック	厚み20μm の反射率
実施例 30	CR-93	50	溶液12	42	調整液 21	8	77.82%	0	14.5	91.4	7.7	0.6	0.3	0.0	○	○
実施例 31	CR-93	32	溶液13	58	調整液 21	10	78.09%	0	14.5	83.3	15.1	1.0	0.5	0.0	○	○
実施例 32	CR-93	40	溶液13	45	調整液 21	15	76.79%	0	14.5	88.1	9.9	1.3	0.7	0.0	○	○
実施例 33	CR-93	31	溶液14	52	調整液 22	17	85.27%	0	14.5	83.3	14.0	1.8	0.9	0.0	○	○
実施例 34	SX-3103	33	溶液14	55	調整液 22	12	85.39%	0	14.5	84.1	14.0	1.2	0.6	0.0	○	○
実施例 35	SX-3103	40	溶液15	45	調整液 22	15	59.58%	0	14.5	88.1	9.9	1.3	0.7	0.0	○	○
実施例 36	SX-3103	37	溶液15	43	調整液 23	20	56.39%	0	14.5	87.1	10.1	1.9	0.9	0.0	○	○
実施例 37	SX-3103	31	溶液15	55	調整液 24	14	54.16%	0	14.5	83.0	14.7	1.5	0.7	0.0	○	○
実施例 38	D-918	45	溶液15	41	調整液 24	14	55.18%	0	14.5	90.1	8.2	1.1	0.6	0.0	○	○
実施例 39	D-918	38	溶液16	50	調整液 24	12	53.79%	0	14.5	86.9	11.4	1.1	0.5	0.0	○	○
実施例 40	D-918	43	溶液17	44	調整液 13	13	74.66%	0.5	0	89.5	9.2	1.1	0.3	0.0	○	○
実施例 41	D-918	28	溶液3	58	調整液 13	13	54.99%	1	0	81.8	16.4	1.5	0.4	0.0	○	○
実施例 42	D-918	39	溶液3	41	調整液 13	20	58.69%	1	0	88.4	9.3	1.8	0.5	0.0	○	○
実施例 43	SX-3103	42	溶液7	47	調整液 13	11	56.04%	0	21.2	84.7	14.2	0.9	0.2	0.0	○	○
実施例 44	SX-3103	30	溶液8	56	調整液 22	14	59.04%	0	10.5	76.5	21.4	1.4	0.7	0.0	○	○
実施例 45	SX-3103	38	溶液8	44	調整液 22	18	62.65%	0	10.5	83.2	14.4	1.6	0.8	0.0	○	○
実施例 46	SX-3103	45	溶液8	37	調整液 22	18	64.06%	0	10.5	87.2	10.7	1.4	0.7	0.0	○	○
実施例 47	SX-3103	28	溶液17	50	調整液 22	21	77.99%	0.5	0	82.2	14.2	2.4	1.2	0.0	○	○
実施例 48	SX-3103	40	溶液18	47	調整液 22	13	58.39%	0.5	0	88.0	10.3	1.1	0.6	0.0	○	○
実施例 49	SX-3103	33	溶液19	52	調整液 22	15	85.31%	0.5	0	84.4	13.3	1.5	0.8	0.0	○	○
実施例 50	SX-3103	46	溶液19	40	調整液 22	14	85.25%	0.5	0	90.5	7.9	1.1	0.6	0.0	○	○
実施例 51	SX-3103	43	溶液19	45	調整液 23	12	81.70%	0.5	0	89.2	9.3	1.0	0.5	0.0	○	○
実施例 52	SX-3103	50	溶液20	42	調整液 23	8	53.15%	0	0	91.4	7.7	0.6	0.3	0.0	○	○
実施例 53	SX-3103	37	溶液20	46	調整液 23	17	55.25%	0	0	86.8	10.8	1.6	0.8	0.0	○	○
実施例 54	SX-3103	33	溶液21	48	調整液 23	19	55.74%	0	0	75.4	21.9	1.7	0.9	0.0	○	○
比較例 1	SX-3103	30	溶液1	58	調整液 23	12	53.99%	3.2	0	82.1	15.9	1.3	0.7	0.0	×	未評価
比較例 2	SX-3103	35	溶液5	53	調整液 23	12	54.46%	0	42.6	80.1	18.2	1.1	0.5	0.0	○	×
比較例 3	SX-3103	30	溶液3	45	調整液 25	25	39.58%	1	0	84.5	12.7	1.4	1.4	0.0	○	○
比較例 4	SX-3103	30	溶液19	38	調整液 26	32	90.74%	0.5	0	87.1	11.0	0.9	0.9	0.0	×	未評価

[0169] 表3及び表4に示されるように、有機溶媒の総量に対する高表面張力溶媒の量が、45質量%以上である場合には、塗布液の細線再現性評価が良好であった(実施例1~54、及び比較例1、2、4)。高表面張力溶媒によって、塗布液が基板(銀板)上で濡れ広がり難かったと推察される。ただし、

表6に示されるように、高表面張力溶媒の量が90質量%を超えると、細線再現性は良好であるものの、硬化膜にクラックが生じた（比較例4）。高表面張力溶媒の量が多く、有機溶媒が揮発し難かったため、塗膜表面のアルコキシシランが重合後に、塗膜内部から溶媒が揮発することとなり、硬化膜にクラックが生じたと推察される。

[0170] また、表6に示されるように、高表面張力溶媒の量が、45～90質量%であったとしても、 $R4/R3$ が3を超える場合には、硬化膜にクラックが生じた（比較例1）。4官能アルコキシシランの量が多く、ポリシロキサンの架橋密度が過度に高まったため、硬化時にひずみが生じたと推察される。一方、 $R2$ が40を超える場合には、硬化膜と基板との密着性が低かった（比較例2）。2官能アルコキシシランの量が多く、硬化膜中のポリシロキサンと、基板表面のOH基等と十分にシロキサン結合し難かったと推察される。

[0171] さらに、表3及び表4に示されるように、塗布液の粘度が $5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 超であると、塗布量の安定性評価が高まった（実施例2～54、及び比較例1～4）。塗布液中で白色顔料が沈降し難かったと推察される。一方、塗布液の粘度が $2000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であると、細線再現性の評価が高まりやすかった（実施例1～10、及び実施例12～54）。

[0172] また、表5及び表6に示されるように、アルコキシシラン化合物にオリゴマーが含まれる（アルコキシシラン化合物溶液1～3、もしくは5～21）と、得られる反射層にクラックが生じ難かった（実施例1～14、及び実施例16～54）。アルコキシシラン化合物が予め重合されていることで、加水分解・重縮合反応時の体積収縮等が小さく、膜に歪みが生じ難かったと推察される。それに対し、シラン化合物を予め重合させずに使用すると、加水分解・重縮合反応時の体積収縮によって、僅かにクラックが発生した（実施例15）。

[0173] また、白色顔料の含有率が低い場合（50質量%未満である場合）には、白色顔料が50質量%以上である場合と比較して若干反射率が低くなった（

実施例10の反射率)。一方、白色顔料の含有率が高すぎる場合(95質量%超である場合)には、バインダが相対的に不足して、表面から僅かに粉が見られた(実施例13のテープ剥離)。

[0174] さらに、塗布液に含まれる無機粒子が、平均粒径が5nm以上100nm未満の金属酸化物微粒子であると、当該金属酸化物微粒子のアンカー効果によって、得られる反射層の密着性と基板との密着性(テープテストの評価)が高まりやすかった(実施例3、5、9、10、11)。

また、塗布液にシランカップリング剤が含まれる場合にも、基板との密着性(テープテストの評価)が高まりやすかった(実施例7~9、14、15、21、23、24)。

[0175] 本出願は、2014年9月26日出願の特願2014-197074号に基づく優先権を主張する。この出願明細書および図面に記載された内容は、すべて本願明細書に援用される。

産業上の利用可能性

[0176] 本発明の塗布液は、所望の領域に高精細に塗布することが可能である。また、当該塗布液を硬化して得られる反射層は、劣化が少なく、長期間に亘って効率良く光を反射可能である。したがって、LED装置の反射層を形成するための組成物として、非常に有用である。

符号の説明

- [0177]
- 1 基板
 - 2 LED素子
 - 3 電極
 - 11 波長変換層
 - 21 反射層
 - 100 LED装置

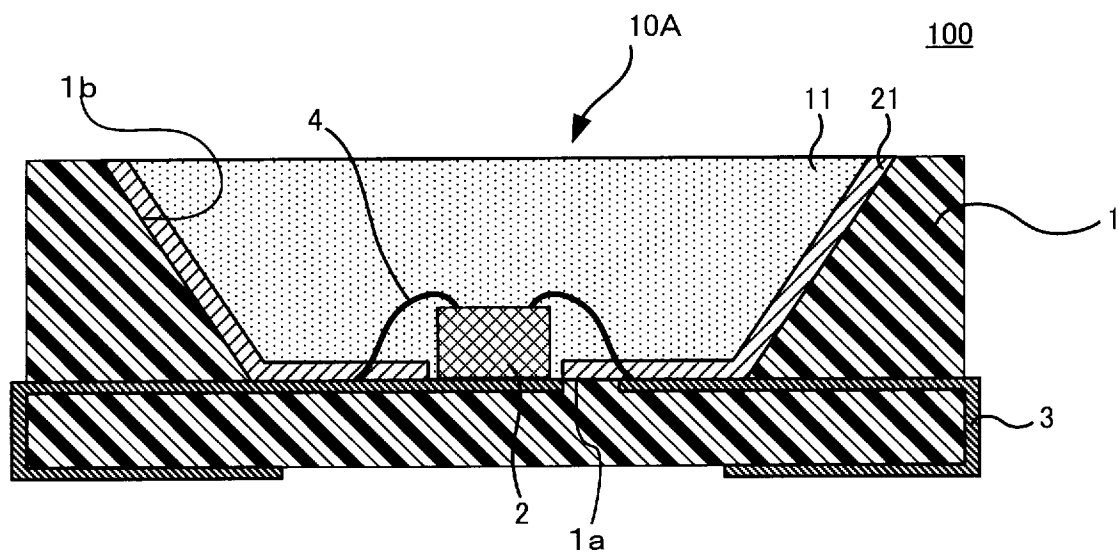
請求の範囲

- [請求項1] 白色顔料と、アルコキシシラン化合物と、有機溶媒と、を含む塗布液であり、
- 前記アルコキシシラン化合物の総量に対する、2官能アルコキシシラン化合物の比率をR₂（モル％）、3官能アルコキシシラン化合物の比率をR₃（モル％）、4官能アルコキシシラン化合物の比率をR₄（モル％）、としたとき（ただし、R₂、R₃、及びR₄の合計は100モル％）、下記式1及び式2の両条件を満たし、
- $$0 \leq R_2 < 40 \quad (\text{式1})$$
- $$0 \leq R_4 / R_3 \leq 3 \quad (\text{式2})$$
- 前記有機溶媒が、前記有機溶媒の総量に対して、25℃における表面張力が30mN/m以上である高表面張力有機溶媒を45～90質量％含む、塗布液。
- [請求項2] 前記高表面張力有機溶媒が、1価アルコール、多価アルコール、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、アミン系溶媒、アミド系溶媒、含硫黄系溶媒からなる群から選ばれる、請求項1に記載の塗布液。
- [請求項3] 前記アルコキシシラン化合物の少なくとも一部が、2官能アルコキシシラン化合物、3官能アルコキシシラン化合物、または4官能アルコキシシラン化合物の重合体である、請求項1または2に記載の塗布液。
- [請求項4] 無機粒子または粘土鉱物粒子をさらに含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の塗布液。
- [請求項5] シランカップリング剤をさらに含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の塗布液。
- [請求項6] 振動式粘度計にて25℃で測定される粘度が、5mPa・s超、2000mPa・s以下である、請求項1～5のいずれか一項に記載の塗布液。
- [請求項7] 加熱硬化後の固形分の全質量に対して、白色顔料を50～95質量

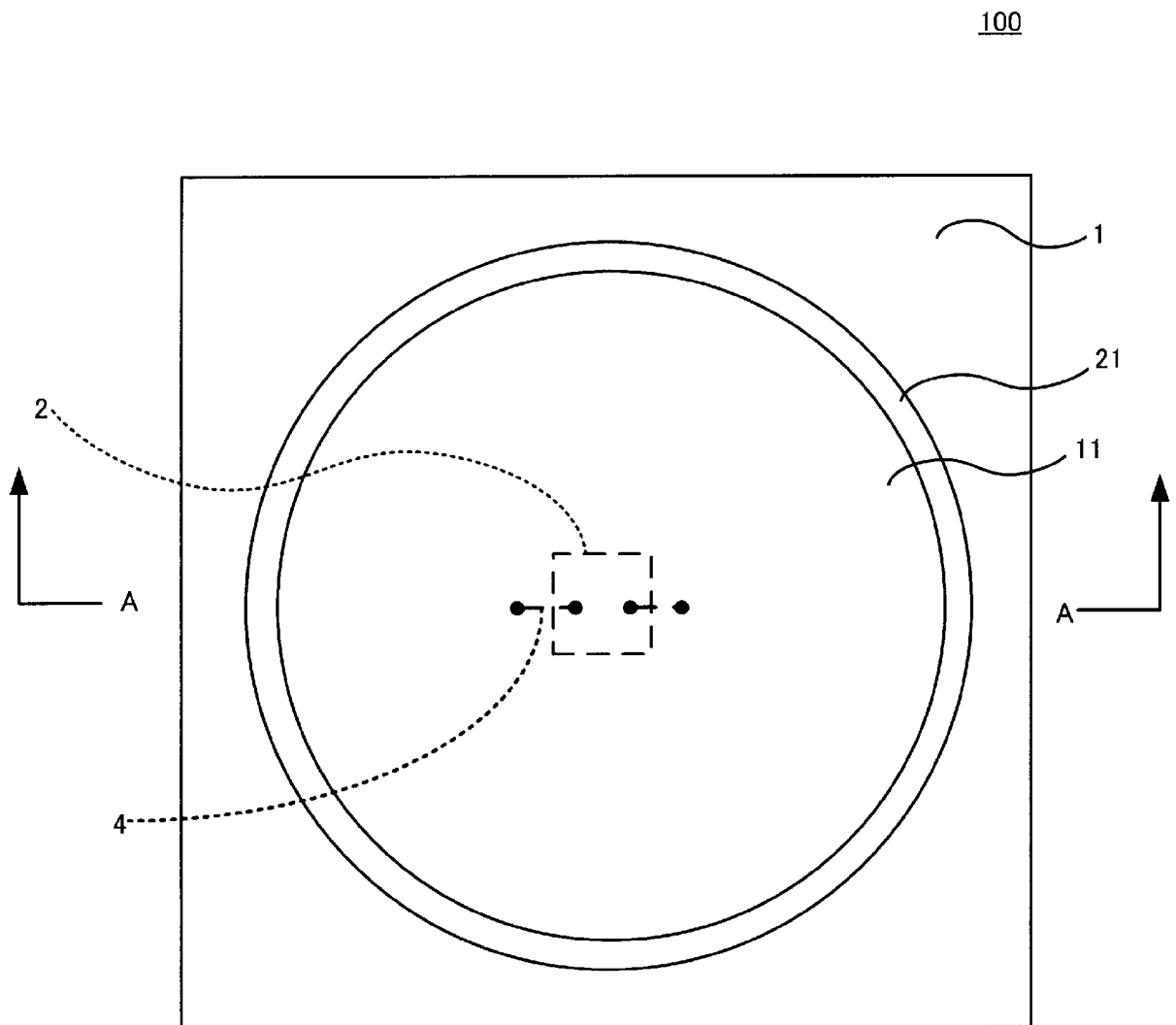
%含む、請求項1～6のいずれか一項に記載の塗布液。

- [請求項8] 基板と、前記基板上に配置されたLED素子と、前記LED素子の周囲に形成された反射層とを含むLED装置の製造方法であって、
前記LED素子が配置された前記基板の周囲に、請求項1～7のいずれか一項に記載の塗布液を塗布し、硬化させる工程を含む、LED装置の製造方法。
- [請求項9] 前記塗布液を、非接触式の吐出装置で塗布する、請求項8に記載のLED装置の製造方法。
- [請求項10] 前記吐出装置が、ジェットディスペンサーである、請求項9に記載のLED装置の製造方法。
- [請求項11] 基板と、前記基板上に配置されたLED素子と、前記LED素子の周囲の前記基板上に形成された反射層と、を有するLED装置であって、
前記反射層が、請求項1～7のいずれか一項に記載の塗布液の硬化膜である、LED装置。
- [請求項12] 前記反射層が、前記基板と前記LED素子との間にさらに形成されている、請求項11に記載のLED装置。

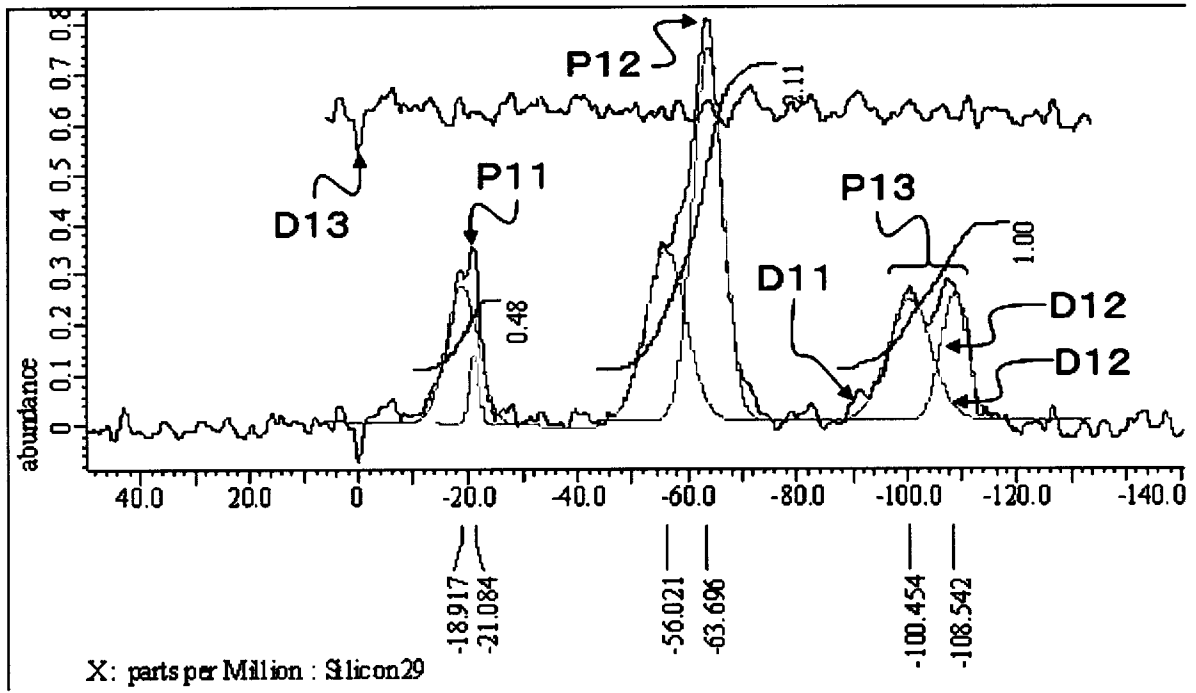
[図1]



[図2]



[3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/077077

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L33/60(2010.01) 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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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	WO 2014/103326 A1 (Konica Minolta, Inc.), 03 July 2014 (03.07.2014), paragraphs [0018] to [0072], [0095] to [0114], [0140]; fig. 2, 3 (Family: none)	1-12
Y	JP 2014-158011 A (Konica Minolta, Inc.), 28 August 2014 (28.08.2014), paragraphs [0046] to [0049], [0102] to [0106], [0148] (Family: none)	1-12

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 09 November 2015 (09.11.15)	Date of mailing of the international search report 17 November 2015 (17.11.15)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

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		
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 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015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	WO 2014/103326 A1（コニカミノルタ株式会社）2014.07.03, [0018]～[0072], [0095]～[0114], [0140], 図2, 3（ファミリーなし）	1-12
Y	JP 2014-158011 A（コニカミノルタ株式会社）2014.08.28, 段落0046～0049, 0102～0106, 0148（ファミリーなし）	1-12
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願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 09.11.2015	国際調査報告の発送日 17.11.2015	
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） 金高 敏康 電話番号 03-3581-1101 内線 3255	2K 9712