

明 細 書

発明の名称：

蛍光体含有シリコーン硬化物、その製造方法、蛍光体含有シリコーン組成物、その組成物前駆体、シート状成型物、ＬＥＤパッケージ、発光装置およびＬＥＤ実装基板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、蛍光体を含有するシリコーン硬化物、その製造方法、蛍光体含有シリコーン組成物、その組成物前駆体、シート状成型物、ＬＥＤパッケージ、発光装置およびＬＥＤ実装基板の製造方法に関する。特に、蛍光体が均一に分散したヒドロシリル化によって硬化したシリコーン硬化物に関する。さらに、本発明は、ＬＥＤ実装基板の製造方法に関する。特に、複数個ＬＥＤ素子を連続一括実装可能な製造方法に関する。

背景技術

[0002] 発光ダイオード（ＬＥＤ、Light Emitting Diode）は、その発光効率の目覚ましい向上を背景とし、低い消費電力、高寿命、意匠性などを特長として液晶ディスプレイ（ＬＣＤ）のバックライト向けや、特殊照明分野で急激に市場を拡大している。さらに、更なる発光効率の向上により、前述のような環境低負荷を特長として、今後、一般照明分野で巨大な市場を形成すると期待されている。

[0003] 一方、ＬＥＤの発光スペクトルは、ＬＥＤチップを形成する半導体材料に依存するため、ＬＣＤバックライトや一般照明向けの白色光を得るためには、ＬＥＤチップ上にそれぞれのチップに合う蛍光体を設置する必要が有る。具体的には、青色を発光するＬＥＤチップ上に黄色蛍光体を設置する方法、青色ＬＥＤチップ上に赤および緑の蛍光体を設置する方法、さらには紫外線を発するＬＥＤチップ上に赤、緑、青の蛍光体を設置する方法など提案されているが、ＬＥＤチップの発光効率やコストの面から、青色ＬＥＤ上に黄色蛍光体を設置する方法、青色蛍光体上に赤および緑の蛍光体を設置する方法

が、現在、最も広く採用されている。

- [0004] LEDチップの上に蛍光体を設置する方法としては、蛍光体を分散した高分子組成物をチップ上に膜形成し、その後、透明性が高く、耐熱性、耐光性の良好なシリコン系の材料で封止する方法が行われている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 例えば、特許文献1～2には、シリコン系材料の中でも、さらに高硬度、耐冷熱衝撃性、低いガス透過性といった種々の性能を付与するために、シリカ粒子を用いることが検討され、また、蛍光体を分散する材料として、高い透明性に加え、高硬度、耐冷熱衝撃性を得るために、シリコン系の材料を用いることが検討されている。特に、特許文献2には、表面にオルガノポリシロキサンでグラフト化したシリカ粒子を用いることで、硬化膜の光透過性と強度を両立し、かつチキソ性を発現することなく蛍光体の沈降を防止できることが開示されている。
- [0006] また、例えば、特許文献3には、蛍光体の沈降抑制のためにシリコン樹脂などの樹脂中に、コアシェル型のシリコン微粒子などを均一分散させるという技術の提案もなされている。
- [0007] LEDモジュールが発する光の色度は、LED素子に関するばらつき（LED素子が発する光の波長ずれ、輝度のばらつき）と、蛍光体に関するばらつき（封止樹脂内に含まれる蛍光体の量のばらつき、沈降による封止樹脂内の蛍光体の分布の偏り）の両方に起因して生じる。例えば、特許文献4には、複数のLEDモジュールを搭載したLED発光部材の場合、LED発光部材内のLEDモジュール間の色度ばらつきを低減するために、各LEDモジュールを色度のずれに応じてクラス分けし、同一クラスにあるLEDモジュールのみを集めてLED発光部材とする手法が提案されている。

特許文献1：特開2009-173694号公報

特許文献2：特開2009-120437号公報

特許文献3：特開2006-339581号公報

特許文献4：特開2010-44874号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献1～2の技術では、蛍光体の沈降抑制効果が十分ではなく、また、透明性が不十分などの問題があった。

[0009] 特許文献3の技術では、樹脂自体の耐光性、耐熱性などに改良の余地があり、コアシェル型の微粒子を得るための煩雑なプロセスが必要であるなどの課題が残されていた。

[0010] 特許文献4の技術では、製造工程の煩雑な特殊な粒子を用いる必要があり、安価な原材料を用いた、より簡便な方法が求められていた。

[0011] 本発明は、上記課題に着目し、耐熱性、耐光性が良好であるというシリコン材料の特長を生かしたまま、蛍光体が均一に分散したシリコン硬化物、およびその硬化物を得るために蛍光体の沈降を抑制し、かつチキソ性が大きく上昇することのないシリコン組成物を提供することを目的とする。

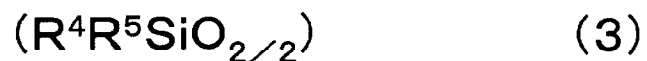
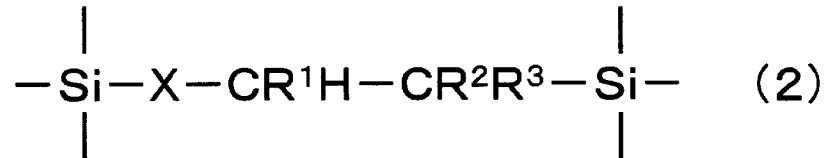
[0012] さらに、従来の方法では、LEDモジュールでのクラス分けが必要なことから、色度ばらつきの小さいLED発光部材を製造するのにかかる手間やコストが大きかったが、本発明は、かかる従来技術の課題に鑑み、色度ばらつきの小さいLED発光部材を簡便で低コストに製造する方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0013] すなわち、本発明の蛍光体含有シリコン硬化物は、一般式(1)および／または(2)で表される構造を有し、かつ一般式(3)および／または(4)から選ばれうる単位を有するシリコン硬化物であって、さらに蛍光体、および一般式(3)および／または(4)から選ばれうる単位を有する粒子を含む蛍光体含有シリコン硬化物である。

[0014]

[化1]



[0015] ($\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、 X はメチレン基、ジメチレン基またはトリメチレン基を表し、各々同一であっても異なっても良い。 $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ は、置換または非置換の一価の炭化水素基であり、各々同一であっても異なっても良い。)

また、本発明の蛍光体含有シリコーン組成物は、上記蛍光体含有シリコーン硬化物を得るためのシリコーン組成物であって、下記(A)～(E)成分を混合した蛍光体含有シリコーン組成物である。

(A) 成分：一般式(5)および/または(6)から選ばれる単位を有し1分子中に2個以上のケイ素原子に結合したアルケニル基を含有する化合物。

(B) 成分：一般式(5)および/または(6)から選ばれる構造を有し1分子中に2個以上のケイ素原子に結合した水素原子を有する化合物。

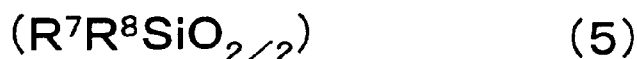
(C) 成分：ヒドロシリル化反応触媒。

(D) 成分：蛍光体。

(E) 成分：一般式(5)および/または(6)から選ばれる単位を有する粒子。

[0016]

[化2]



[0017] ($R^7 \sim R^9$ は、置換または非置換の一価の炭化水素基であり、各々同一であっても異なっても良い。)

本発明の組成物前駆体は、上記蛍光体含有シリコーン組成物を得るためのシリコーン組成物前駆体であって、上記(A)～(E)成分の2以上を混合してなり、下記(i)～(vii)のいずれかのシリコーン組成物前駆体である。

- (i) (A)成分および(B)成分
- (ii) (A)成分および(C)成分
- (iii) (A)成分および(E)成分
- (iv) (A)成分、(C)成分および(E)成分
- (v) (B)成分および(E)成分
- (vi) (A)成分、(B)成分および(E)成分
- (vii) (C)成分および(E)成分

本発明の蛍光体含有シリコーン硬化物の製造方法は、次の[1]または[2]のいずれかの製造方法である。すなわち、上記(A)～(E)成分を混合して上記蛍光体含有シリコーン硬化物を製造する方法であって、下記(I)～(VII)のいずれかの工程を含む蛍光体含有シリコーン組成物の調製を経て硬化せしめる蛍光体含有シリコーン硬化物の製造方法[1]、または、上記(A)～(E)成分を混合して上記蛍光体含有シリコーン硬化物を製造する方法であって、下記(IX)～(XI)のいずれかの工程を含む蛍光体含有シリコーン組成物の調製を経て硬化せしめる蛍光体含有シリコーン硬化物の製造方法[2]のいずれかである。

- (I) (A)成分、(C)成分および(E)成分を有する組成物前駆体と、(

B) 成分を混合する工程。

(II) (A) 成分および (C) 成分を有する組成物前駆体と、(B) 成分および (E) 成分を有する組成物前駆体を混合する工程。

(III) (A) 成分、(C) 成分および (E) 成分を有する組成物前駆体と、(B) 成分および (E) 成分を有する組成物前駆体を混合する工程。

(IV) (A) 成分および (C) 成分を有する組成物前駆体と、(A) 成分および (B) 成分を有する組成物前駆体と、さらに (E) 成分を混合する工程。

(V) (A) 成分および (C) 成分を有する組成物前駆体と、(A) 成分、(B) 成分および (E) 成分を混合する工程。

(VI) (B) 成分を含む組成物前駆体と (D) 成分を混合する工程。

(VII) (C) 成分を含む組成物前駆体と (D) 成分を混合する工程。

(VIII) (B) 成分を含む組成物前駆体と (C) 成分を含む組成物前駆体を混合した後もしくは混合とほぼ同時に (D) 成分を混合する工程。

(IX) (B) 成分と (D) 成分を混合する工程。

(X) (C) 成分と (D) 成分を混合する工程。

(XI) (B) 成分と (C) 成分を混合した後もしくは混合とほぼ同時に (D) 成分を混合する工程。

[0018] 本発明のシート状成型物は、上記の蛍光体含有シリコン硬化物が基板上に成型されたシート状成型物である。

[0019] 本発明のLEDパッケージは、上記の蛍光体含有シリコン硬化物を有するLEDパッケージである。

[0020] 本発明の発光装置は、上記のLEDパッケージを有する発光装置である。

[0021] 本発明のLED実装基板の製造方法は、回路パターンが形成された基板にLED素子を実装してLED実装基板を製造する方法であって、少なくとも片面に回路パターンが形成された基板に複数のLED素子を接合した後、前記複数のLED素子を、上記の蛍光体含有シリコン組成物で一括して封止するLED実装基板の製造方法である。

- [0022] なお、本発明の蛍光体含有シリコーン硬化物は、前記粒子が単一構造を有することが好ましい。
- [0023] 本発明の蛍光体含有シリコーン硬化物は、前記蛍光体含有シリコーン硬化物を厚さ $75\mu\text{m}$ としたときの波長 450nm における 25°C の透過率と、 60°C における透過率の比が 0.8 以上であることが好ましい。
- [0024] 本発明の蛍光体含有シリコーン硬化物は、前記粒子と、上記 (A) ~ (C) 成分とを硬化させて得られるシリコーン硬化物を厚さ $75\mu\text{m}$ としたときの波長 450nm における 25°C の透過率と、 60°C における透過率の比が 0.8 以上であることが好ましい。
- [0025] 本発明の蛍光体含有シリコーン硬化物は、前記粒子の屈折率 d_1 と、前記粒子および蛍光体以外の部分の屈折率 d_2 の差が 0.03 未満であることが好ましい。
- [0026] 本発明の蛍光体含有シリコーン硬化物は、前記粒子の屈折率 d_1 と、上記 (A) ~ (C) 成分を硬化させて得られる硬化物の屈折率 d_3 の差が 0.03 未満であることが好ましい。
- [0027] 本発明の蛍光体含有シリコーン硬化物は、前記粒子の平均粒径が $0.01\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ であることが好ましい。
- [0028] 本発明の蛍光体含有シリコーン硬化物は、前記粒子が、オルガノシランおよび／またはその部分加水分解物を、加水分解・縮合させたものであることが好ましい。
- [0029] 本発明の蛍光体含有シリコーン硬化物は、前記粒子がチェーン構造を有することが好ましい。
- [0030] 本発明の蛍光体含有シリコーン組成物は、降伏値が 0.01Pa 以上であることが好ましい。

発明の効果

- [0031] 本発明によれば、耐熱性、耐光性が良好であるというシリコーン材料の特徴を生かしたまま、蛍光体が均一に分散したシリコーン硬化物を、安価な原材料を用いて簡便な方法で作製できる。

[0032] さらに、本発明によれば、LED実装基板の色度を小さくすることができ、このようなLED実装基板をLEDモジュールとして用いることができ、LEDモジュールを光学特性に基づきクラス分けする必要がなくなり、LED発光部材の製造コストを大きく削減できる。

図面の簡単な説明

[0033] 図1] 蛍光体／シリコン粒子の構造形成を示す断面TEM写真。

[図2] シリコン粒子の構造形成を示す断面TEM写真。

[図3] 蛍光体／シリコン粒子の模式的構造図。

[図4] 単一構造シリコン粒子のSEM写真。

[図5] 単一構造シリコン粒子の断面TEM写真。

[図6] コア・シェル構造シリコン粒子のSEM写真。

[図7] コア・シェル構造シリコン粒子の断面TEM写真。

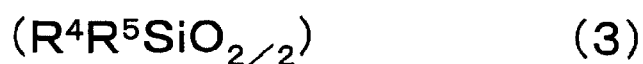
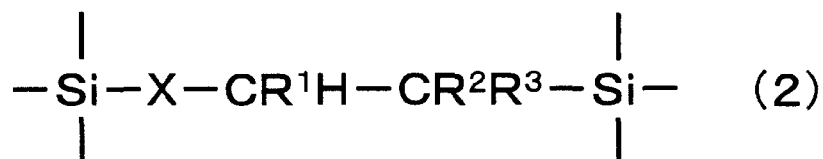
[図8] 本発明により製造されるLED実装基板の1構造を示した断面図。

発明を実施するための形態

[0034] 本発明の目的は、一般式(1)および/または(2)で表される構造を有し、かつ一般式(3)および/または(4)から選ばれる単位を有するシリコン硬化物であって、さらに蛍光体、および一般式(3)および/または(4)から選ばれる単位を有する粒子を含むシリコン硬化物により達成されることを見出した。

[0035]

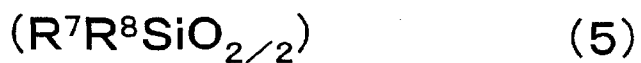
[化3]



[0036] $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、 X はメチレン基、ジメチレン基またはトリメチレン基を表し、各々同一であっても異なっても良い。 R^4 、 R^5 、 R^6 は、置換または非置換の一価の炭化水素基であり、各々同一であっても異なっても良い。

[0037] また、上記シリコーン硬化物は、(A)成分：一般式(5)および/または(6)から選ばれる単位を有し1分子中に2個以上のケイ素原子に結合したアルケニル基を含有する化合物、(B)成分：一般式(5)および/または(6)から選ばれる単位を有し1分子中に2個以上のケイ素原子に結合した水素原子を有する化合物、(C)成分：ヒドロシリル化反応触媒、(D)成分：蛍光体、および(E)成分：一般式(5)および/または(6)から選ばれる単位を有する粒子、のすべての成分を混合した蛍光体含有シリコーン組成物を硬化させることにより得られる。

[0038] [化4]



[0039] $R^7 \sim R^9$ は、置換または非置換の一価の炭化水素基であり、各々同一であっても異なっても良い。

[0040] 一般式(1) および/または(2)で表される構造は、ケイ素原子に結合したアルケニル基を含有する化合物と、ケイ素原子に結合した水素原子を有する化合物のヒドロシリル化反応により形成される結合である。好ましくは、(A)成分：一般式(5) および/または(6)から選ばれる構造を有し1分子中に2個以上のケイ素原子に結合したアルケニル基を含有する化合物、(B)成分：一般式(5) および/または(6)から選ばれる構造を有し1分子中に2個以上のケイ素原子に結合した水素原子を有する化合物の反応により形成される。(A)成分の化合物と(B)成分の化合物の組み合わせにより各種構造のものが形成可能であるが、後述の通り、(A)成分の化合物、(B)成分の化合物の入手の容易さ、反応性などの点から、一般式(1)において $R^1 \sim R^3$ が共に水素である結合、すなわちケイ素原子がメチレン基2つで繋がった構造が最も好ましい。

[0041] このような結合の存在は、 $^1\text{H-NMR}$ や $^{13}\text{C-NMR}$ の固体NMRによる構造解析、アルカリ存在下でテトラエトキシシランにより分解と生成した分解物のGC/MS測定による共重合組成、架橋点の解析、FT-IRなどにより分析できる。

[0042] また、一般式(1) および(2)におけるケイ素原子は、1個以上の酸素原子、及びアルキル基、アルケニル基、フェニル基などと結合しオルガノポリシロキサン構造、あるいはオルガノポリシルセスキオキサン構造との連結部となっている。

[0043] (A)成分の化合物、すなわち、一般式(5) および/または(6)から選ばれる構造を有し1分子中に2個以上のケイ素原子に結合したアルケニル基を含有する化合物は、2個以上のアルケニル基を有するシリコーン化合物であることが好ましい。具体的には、アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン、アルケニル基を有するオルガノポリシルセスキオキサン、およびアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン・ポリシルセスキオキサン共

重合体、レジン構造を有するオルガノポリシロキサン等が挙げられる。

[0044] アルケニル基は、炭素原子数 2 ～ 10 のアルケニル基であることが好ましく、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ヘキセニル基、デセニル基などが例示されるが、後述の (B) 成分の化合物との反応性、製造の容易さなどの点で、ビニル基が好ましい。

[0045] (A) 成分の化合物中のケイ素 1 原子あたりのアルケニル基の平均数は、0.01 ～ 0.50、好ましくは 0.02 ～ 0.30 の範囲内である。これらの範囲を外れると、後述の (B) 成分の化合物との硬化に支障を来し、好ましい物性が得られない場合がある。

[0046] 式中 $R^7 \sim R^9$ は、置換または非置換の一価の炭化水素基であり、各々同一であっても異なっても良く、炭素原子数 1 ～ 10 の一価の非置換もしくは置換炭化水素基であることが好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、ナフチル基などのアリール基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、2-(ノナフルオロブチル)エチル基などのハロアルキル基；エチルベンジル基、1-フェネチル基などのアラルキル基などが挙げられる。これらの中でも、アルキル基および／またはアリール基であることが好ましく、特にフェニル基とメチル基が好ましい。

[0047] LED パッケージの用途に応じて、特に高い耐熱性、耐光性などが要求される用途においては、メチル基を主体とする化合物が好ましく、一方、LED チップからの光取り出し効率が重視される用途においては、フェニル基を主体とする化合物が好ましい。

[0048] (A) 成分の化合物のゲル透過クロマトグラフィーでのポリスチレン換算重量平均分子量は、2,000 以上であることが硬化物の硬さの点から好ましい。

(A) 成分の化合物は、25℃において通常固形状または粘ちょう性の液状

であり、液状である場合は、その粘度は25℃において通常10Pa・s以上である。

[0049] このような(A)成分の化合物を構成する単位として、 $\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}$ 単位、 $\text{ViMePhSiO}_{1/2}$ 単位、 Me_3SiO 単位、 $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$ 単位、 $\text{ViMeSiO}_{2/2}$ 単位、 $\text{PhMeSiO}_{2/2}$ 単位、 $\text{PhSiO}_{3/2}$ 単位、 $\text{MeSiO}_{3/2}$ 単位、 $\text{ViSiO}_{3/2}$ 単位、 $\text{SiO}_{4/2}$ 単位が例示される。なお、式中、Meはメチル基を、Viはビニル基を、Phはフェニル基を意味し、以下同様である。

[0050] 上記化合物について、テトラメチルシラン（以下、TMS）を基準に ^{29}Si 一核磁気共鳴分析（以下、NMR）を行うと、置換基の種類によって若干の変動は見られるものの、上記一般式(5)の2官能構造単位に相当する各ピークは-10~-30ppm付近に現れ、上記一般式(6)の3官能構造単位に相当する各ピークは-50~-70ppm付近に現れる。従って、 ^{29}Si -NMRを測定し、それぞれのシグナルのピーク面積を比較することによって上記化合物の構成単位の比率を測定することが可能である。

[0051] ただし、上記TMSを基準にした ^{29}Si -NMR測定で上記一般式(5)の2官能構造単位の見分けがつかない場合等のときは、 ^{29}Si -NMR測定結果だけではなく、 ^1H -NMRや ^{19}F -NMR等で測定した結果を必要に応じて用いることにより構造単位の比率を見分けることができる。

[0052] (A)成分の化合物の具体例として、以下の単位式および平均組成式で示され、少なくともアルケニル基とフェニル基を含有する化合物が例示される。なお、以下、単位式とは、ポリマーを構成するユニットを意味し、平均組成式とは、様々なユニットからなるポリマー全体が、どのような成分からなるかを表した式を意味する。

$(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$ 、 $\text{Vi}_{0.25}\text{Me}_{0.50}\text{Ph}_{0.75}\text{SiO}_{1.25}$ 、 $M_w=2,300$

$(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.10}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.90}$ 、 $\text{Vi}_{0.10}\text{Me}_{0.20}\text{Ph}_{0.90}\text{SiO}_{1.4}$ 、 $M_w=4,300$

$(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.14}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.86}$ 、 $\text{Vi}_{0.14}\text{Me}_{0.28}\text{Ph}_{0.86}\text{SiO}_{1.34}$ 、 $M_w=3,200$

$(\text{ViMeSiO}_{2/2})_{0.10}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.90}$ 、 $\text{Vi}_{0.10}\text{Me}_{0.10}\text{Ph}_{0.90}\text{SiO}_{1.45}$ 、 $M_w=8,700$

$(\text{ViMeSiO}_{2/2})_{0.10}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.15}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$ 、 $\text{Vi}_{0.10}\text{Me}_{0.40}\text{Ph}_{0.75}\text{SiO}_{1.375}$ 、 $M_w=7,200$

$(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.15}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}(\text{SiO}_{4/2})_{0.10}$ 、 $\text{Vi}_{0.15}\text{Me}_{0.30}\text{Ph}_{0.75}\text{SiO}_{1.40}$ 、 $M_w=6,500$

$(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.12}(\text{PhMeSiO}_{2/2})_{0.88}$ 、 $\text{Vi}_{0.12}\text{Me}_{1.12}\text{Ph}_{0.88}\text{SiO}_{0.94}$ 、 $M_w=3,000$

$(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.01}(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.16}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.83}$ 、 $\text{Vi}_{0.01}\text{Me}_{1.68}\text{Ph}_{0.32}\text{SiO}_{0.995}$ 、 $M_w=9,500$

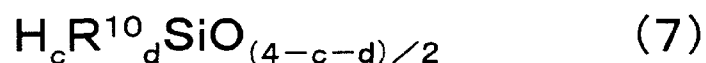
$(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.03}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.97}$ 、 $\text{Vi}_{0.03}\text{Me}_{2.0}\text{SiO}_{0.985}$ 、 $M_w=6,000$

ここで、 M_w はゲル透過クロマトグラフィーでのポリスチレン換算重量平均分子量である。

[0053] (B)成分の化合物、すなわち、一般式(5)および/または(6)から選ばれる構造を有し1分子中に2個以上のケイ素原子に結合した水素原子を有する化合物は、そのケイ素原子と結合した水素原子が、(A)成分の化合物中のケイ素原子と結合したアルケニル基と付加反応して、すなわち、ヒドロシリル化反応して(A)成分を架橋させる。

[0054] 成分(B)は、平均組成式が下記一般式(7)で表される化合物であることが好ましい。

[0055] [化5]



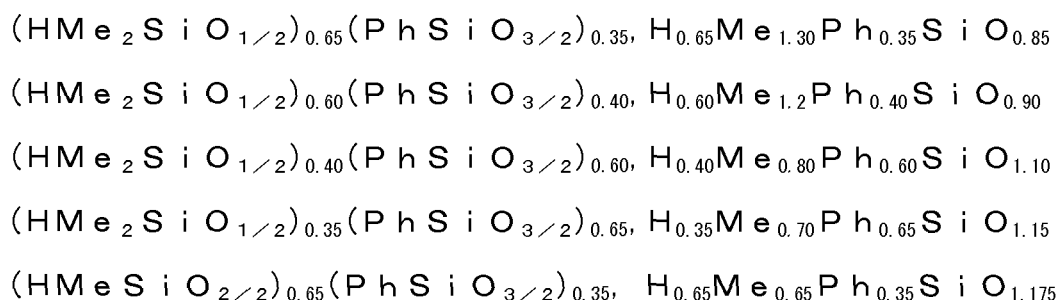
[0056] 式中、Hは水素原子であり、 R^{10} はアルケニル基以外の炭素原子数1～10の一価の非置換もしくは置換炭化水素基である。 R^{10} として、前記 $\text{R}^7 \sim \text{R}^9$

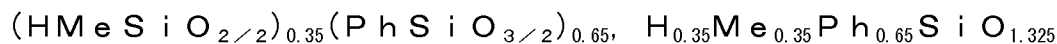
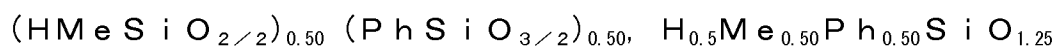
°と同じ基が例示される。

[0057] R^{10} としては、特に（Ｂ）成分の化合物の分子量が小さい場合、組成物を長期保存した時にミクロ相分離の問題が生じたり、外気にさらされた硬化条件において（Ｂ）成分の揮発性に由来する硬化成型物の表面荒れという問題の可能性がある。そのような観点から、 R^{10} としては、フェニル基を有することが好ましい。一方、（Ｂ）成分の化合物の重量平均分子量が十分大きい場合は、 R^{10} としてフェニル基を有さなくても、（Ａ）成分の化合物と相溶し、揮発性の問題もない。一方、一般照明用途など、硬化物に対して高度な耐熱性、耐光性が重視される用途においては、フェニル基を有さないことが好ましい。

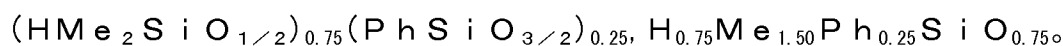
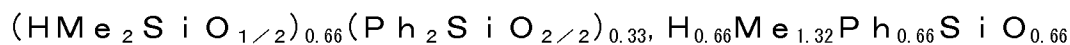
[0058] c は（Ｂ）成分の化合物中のケイ素一原子あたりのケイ素原子結合水素原子数を示し、 $0.35 \sim 1.0$ の範囲内である。 d は（Ｂ）成分の化合物中のケイ素一原子あたりのアルケニル基以外の炭素原子数 $1 \sim 10$ の一価の非置換もしくは置換炭化水素基の平均数を示し、 $0.90 \sim 2.0$ の範囲内である。本（Ｂ）成分の化合物は、 25°C において固体状、液状のいずれでもよいが、本発明の組成物の調製を容易にするためには液状であることが好ましく、 25°C における粘度が $100\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下であることが好ましく、 $1 \sim 1,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ であることがより好ましい。（Ｂ）成分の化合物の分子構造は直鎖状、環状、分枝した鎖状、網状または三次元状である。（Ｂ）成分の化合物は、２種以上を併用してもよい。

[0059] このような（Ｂ）成分の化合物としては、具体的には、以下の単位式と平均組成式で示されるメチルヒドロジェンポリシロキサン、メチルフェニルヒドロジェンポリシロキサンが例示される。





0



[0060] (B) 成分の化合物の配合量は、(A) 成分の化合物 100 重量部に対して、10～100 重量部であることが好ましい。なお、(A) 成分の化合物中のアルケニル基 1 モルに対する (B) 成分の化合物中のケイ素原子と結合した水素原子は、硬化性と硬化物の物性の点で 0.5～3 モルであることが好ましく、0.7～1.5 モルとなる量であることがより好ましい。

[0061] (C) 成分のヒドロシリル化反応触媒は、(A) 成分の化合物中のアルケニル基と (B) 成分の化合物中のケイ素原子結合水素原子との付加反応、すなわち、ヒドロシリル化反応の触媒である。具体的には、白金微粉末、白金黒、塩化白金酸、四塩化白金、アルコール変性塩化白金酸、白金のオレフィン錯体、白金のアルケニルシロキサン錯体、白金のカルボニル錯体、これらの白金系触媒を含むメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、シリコーン樹脂等の熱可塑性有機樹脂粉末等の白金系触媒；式： $[\text{Rh}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]_2$ 、 $\text{Rh}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3$ 、 $\text{Rh}_2(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_4$ 、 $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ 、 $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)(\text{CO})_2$ 、 $\text{Rh}(\text{CO})[\text{Ph}_3\text{P}](\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)$ 、 $\text{RhY}_3[(\text{R}^{11})_2\text{S}]_3$ 、 $(\text{R}^{12}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Y}$ 、 $(\text{R}^{12}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{H}$ 、 $\text{Rh}_2\text{Y}_2\text{Z}_4$ 、 $\text{Rh}[\text{O}(\text{CO})\text{R}^{11}]_{3-n}(\text{OH})_n$ 、または $\text{H}_m\text{Rh}_p(\text{En})_q\text{Cl}_r$ で表されるロジウム系触媒（式中、Y は水素原子、塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子であり、Z はメチル基、エチル基等のアルキル基、CO、 C_8H_{14} 、または $0.5\text{C}_8\text{H}_{12}$ であり、 R^{11} はアルキル基、シクロアルキル基、またはアリール基であり、 R^{12} はアルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、またはアリール

オキシ基であり、 E_n はオレフィンであり、 n は0または1であり、 m は0または1であり、 p は1または2であり、 q は1～4の整数であり、 r は2, 3または4である。) ; 式: $Ir(OOCCH_3)_3$ 、 $Ir(C_5H_7O_2)_3$ 、 $[Ir(D)(E_n)_2]_2$ 、または $[Ir(D)(Dien)]_2$ で表されるイリジウム系触媒(式中、 D は塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、またはアルコキシ基であり、 E_n はオレフィンであり、 $Dien$ はシクロオクタジエンである。)が例示される。中でも、白金系触媒が好ましい。

[0062] 特に、塩素分濃度が低い白金-アルケニルシロキサン錯体が好ましく。このアルケニルシロキサンとしては、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 3, 5, 7-テトラビニルシクロテトラシロキサン、これらのアルケニルシロキサンのメチル基の一部をエチル基、フェニル基等の基で置換したアルケニルシロキサン、これらのアルケニルシロキサンのビニル基をアリル基、ヘキセニル基等の基で置換したアルケニルシロキサンが例示される。特に、この白金-アルケニルシロキサン錯体の安定性が良好であることから、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンであることが好ましい。また、この白金-アルケニルシロキサン錯体の安定性を向上させることができることから、この錯体に1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジアリル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジビニル-1, 3-ジメチル-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 3, 5, 7-テトラビニルシクロテトラシロキサン等のアルケニルシロキサンやジメチルシロキサンオリゴマー等のオルガノシロキサンオリゴマーを添加することが好ましく、特に、アルケニルシロキサンを添加することが好ましい。

[0063] このような反応触媒の具体例としては、米国Gelest社製の“SIP6829.0”(白金カルボニルビニルメチル錯体。3～3.5%白金濃度のビニルメチル環状シロキサン溶液)、“SIP6830.0”(白金・ジビニルテトラメチルジシロキ

サン錯体。3～3.5%白金濃度のビニル末端ポリジメチルシロキサン溶液)、 “SIP6831.0” (白金・ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体キシレン溶液。2.1～2.4%白金濃度)、 “SIP6831.1” (白金・ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体キシレン溶液。2.1～2.4%白金濃度)、 “SIP6832.0” (白金・シクロビニルメチルシロキサン錯体。3～3.5%白金濃度の環状メチルビニルシロキサン溶液)、 “SIP6833.0” (白金・オクチルアルデヒド／オクタノール錯体。2.0～2.5%白金濃度のオクタノール溶液)などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0064] (C)成分のヒドロシリル化反応触媒はいわゆる触媒量で用いられ、金属換算で本発明のシリコーン組成物の合計重量に対し通常1～500ppm、好ましくは2～100ppmである。

[0065] シリコーン組成物を構成するものとして、上記(A)成分、(B)成分、(C)成分を主成分とするものとは異なり、アルコキシシラン、アセトキシシラン、イミノキシシラン化合物の脱水縮合を主たる反応として硬化する縮合型硬化組成物が知られているが、このような組成物は、本発明の用途においては、耐熱性などが劣る点から採用しない。硬化時の脱水縮合が完全に完了しないことが多く、硬化後に、経時変化により追硬化などが進行するためである。本発明の(A)成分、(B)成分、(C)成分を主成分とするシリコーン組成物は、硬化時の反応が完結しやすいため、そのような問題が起こりにくい。

[0066] (D)成分の蛍光体は、発光素子から放出される光を吸収し、波長変換を行い、発光素子の光と異なる波長の光を放出することができる。これにより、発光素子から放出される光の一部と、蛍光体から放出される光の一部とが混合して、白色を含む多色系のLEDを作製することが可能である。具体的には、青色系LEDにLEDからの光によって黄色系の発光色を発光する蛍光物質を光学的に結合させることによって単一のLEDチップを用いて白色系を発光させることができる。

[0067] 上述のような蛍光体には、緑色に発光する蛍光体、青色に発光する蛍光体

、黄色に発光する蛍光体、赤色に発光する蛍光体等の種々の蛍光体がある。

[0068] 緑色に発光する蛍光体として、例えば、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 、 Tb 、 $\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Ce}$ 、 Tb 、 $\text{Sr}_7\text{Al}_{12}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ 、（ Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba のうち少なくとも1以上） $\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ などがある。

[0069] 青色に発光する蛍光体として、例えば、 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$ 、（ SrCaBa ） $_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$ 、（ BaCa ） $_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$ 、（ Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba のうち少なくとも1以上） $_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}$ 、 Mn 、（ Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba のうち少なくとも1以上） $(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}$ 、 Mn などがある。

[0070] 緑色から黄色に発光する蛍光体として、少なくともセリウムで賦活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体、少なくともセリウムで賦括されたイットリウム・ガドリニウム・アルミニウム酸化物蛍光体、少なくともセリウムで賦活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット酸化物蛍光体、及び、少なくともセリウムで賦活されたイットリウム・ガリウム・アルミニウム酸化物蛍光体などがある（いわゆるYAG系蛍光体）。具体的には、 $\text{Ln}_3\text{M}_5\text{O}_{12}:\text{R}$ （ Ln は、 Y 、 Gd 、 La から選ばれる少なくとも1以上である。 M は、 Al 、 Ca の少なくともいずれか一方を含む。 R は、ランタノイド系である。）、 $(\text{Y}_{1-x}\text{Ga}_x)_3(\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y)_5\text{O}_{12}:\text{R}$ （ R は、 Ce 、 Tb 、 Pr 、 Sm 、 Eu 、 Dy 、 Ho から選ばれる少なくとも1以上である。 $0 < \text{R} < 0.5$ である。）を使用することができる。

[0071] 赤色に発光する蛍光体として、例えば、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ などがある。

[0072] また、現在主流の青色LEDに対応し発光する蛍光体としては、 $\text{Y}_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、 $(\text{Y}, \text{Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ などのYAG系蛍光体、 $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ などのTAG系蛍光体、 $(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 系蛍光体や $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 系蛍光体、 $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ などのシリケ

ート系蛍光体、 $(Ca, Sr)_2Si_5N_8:Eu$ 、 $(Ca, Sr)AlSiN_3:Eu$ 、 $CaSiAlN_3:Eu$ 等のナイトライド系蛍光体、 $Cax(Si, Al)_{12}(O, N)_{16}:Eu$ などのオキシナイトライド系蛍光体、さらには $(Ba, Sr, Ca)Si_2O_2N_2:Eu$ 系蛍光体、 $Ca_8MgSi_4O_{16}Cl_2:Eu$ 系蛍光体、 $SrAl_2O_4:Eu$ 、 $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu$ 等の蛍光体が挙げられる。

[0073] これらの中では、YAG系蛍光体、TAG系蛍光体、シリケート系蛍光体が、発光効率や輝度などの点で好ましく用いられる。

[0074] 本発明において(D)成分の蛍光体の粒子サイズは、平均粒径すなわちメジアン径(D50)で表し、マイクロトラック法(日機装(株)製マイクロトラックレーザー回折式粒度分布測定装置による方法)で測定する。すなわち、レーザー回折散乱式粒度分布測定法により測定して得られる体積基準粒度分布において、小粒径側からの通過分積算50%の粒子径をメジアン径(D50)として求める。蛍光体の平均粒径すなわちメジアン径(D50)は0.05~30 μm のものが好ましく用いられ、さらに好ましくは、3~20 μm のものが用いられる。平均粒径すなわちメジアン径(D50)がかかると、分散性が良好で、発光のスペクトル変化、効率の低下などが起きにくく、一方、沈降しにくいので発光のバラツキが生じにくい。

[0075] これら(D)成分である蛍光体の含有量としては、蛍光体以外のシリコン組成物100質量部に対して、0.5~200質量部、好ましくは3~200質量部含むことが好ましい。0.5質量部以上含むことで発光素子から出る光の変換を十分に行うことができ、一方、200質量部以下含むことで光の透過率を維持することができる。

[0076] (E)成分の一般式(5)、(6)から選ばれる構造を有する粒子は、オルガノトリアルコキシシランやオルガノジアルコキシシラン、オルガノトリアセトキシシラン、オルガノジアセトキシシラン、オルガノトリオキシムシラン、オルガノジオキシムシランなどのオルガノシランを加水分解し、次い

で縮合させる方法により得られる所謂シリコーン粒子である。

- [0077] オルガノトリアルコキシシランとしては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリー n -プロキシシラン、メチルトリー i -プロキシシラン、メチルトリー n -ブトキシシラン、メチルトリー i -ブトキシシラン、メチルトリー s -ブトキシシラン、メチルトリー t -ブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、 n -プロピルトリメトキシシラン、 i -プロピルトリメトキシシラン、 n -ブチルトリブトキシシラン、 i -ブチルトリブトキシシラン、 s -ブチルトリメトキシシラン、 t -ブチルトリブトキシシラン、 N - β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシランなどが例示される。
- [0078] オルガノジアルコキシシランとしては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、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、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 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-アミノイソブチルメチルジメトキシシラン、 N -エチルアミノイソブチルメチルジエトキシシラン、（フェニルアミノメチル）メチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシランなどが例示される。
- [0079] オルガノトリアセトキシシランとしては、メチルトリアセトキシシラン、エチルトリアセトキシシラン、ビニルトリアセトキシシランなどが例示される。
- [0080] オルガノジアセトキシシランとしては、ジメチルジアセトキシシラン、メチルエチルジアセトキシシラン、ビニルメチルジアセトキシシラン、ビニルエチルジアセトキシシランなどが例示される。
- [0081] オルガノトリオキシムシランとしては、メチルトリスメチルエチルケトオキシムシラン、ビニルトリスメチルエチルケトオキシムシラン、オルガノジ
- オキシムシランとしては、メチルエチルビスメチルエチルケトオキシムシラ

ンなどが例示される。

[0082] このような粒子は、具体的には、特開昭63-77940号公報で報告されている方法、特開平6-248081号公報で報告されている方法、特開2003-342370号公報で報告されている方法、特開平4-88022号公報で報告されている方法などにより得ることができる。また、オルガノトリアルコキシシランやオルガノジアルコキシシラン、オルガノトリアセトキシシラン、オルガノジアセトキシシラン、オルガノトリオキシムシラン、オルガノジオキシムシランなどのオルガノシランおよび／またはその部分加水分解物をアルカリ水溶液に添加し、加水分解・縮合させ粒子を得る方法や、水あるいは酸性溶液にオルガノシランおよび／またはその部分加水分解物を添加し、該オルガノシランおよび／またはその部分加水分解物の加水分解部分縮合物を得た後、アルカリを添加し縮合反応を進行させ粒子を得る方法、オルガノシランおよび／またはその加水分解物を上層にし、アルカリまたはアルカリと有機溶媒の混合液を下層にして、これらの界面で該オルガノシランおよび／またはその加水分解物を加水分解・重縮合させて粒子を得る方法なども知られており、これらいずれの方法においても、本発明で用いられる粒子を得ることができる。

[0083] これらの中で、オルガノシランおよび／またはその部分加水分解物を加水分解・縮合させ、球状オルガノポリシルセスキオキサン微粒子を製造するにあたり、特開2003-342370号公報で報告されているような反応溶液内に高分子分散剤を添加する方法により得られたシリコーン粒子を用いることが好ましい。

[0084] また、粒子を製造するに当たり、オルガノシランおよび／またはその部分加水分解物を加水分解・縮合させ、酸性水溶液に溶媒中で保護コロイドとして作用する高分子分散剤及び塩を存在させた状態で、オルガノシランおよび／またはその加水分解物を添加し加水分解物を得た後、アルカリを添加し縮合反応を進行させることにより製造したシリコーン粒子を用いることもできる。

[0085] 高分子分散剤は、水溶性高分子であり、溶媒中で保護コロイドとして作用

するものであれば合成高分子、天然高分子のいずれでも使用できるが、具体的にはポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどを例示することができる。高分子分散剤の添加方法としては、反応初液に予め添加する方法、オルガノトリアルコキシシランおよび／またはその部分加水分解物と同時に添加する方法、オルガノトリアルコキシシランおよび／またはその部分加水分解物を加水分解部分縮合させた後に添加する方法が例示でき、これらの何れの方法を選ぶこともできる。ここで、高分子分散剤の添加量は、反応液容量 1 重量部に対して $5 \times 10^{-7} \sim 0.05$ 重量部の範囲が好ましく、この範囲であると粒子同士の凝集が起きにくい。

[0086] (E) 成分の粒子を構成する成分としては、上記のような一般式 (3) および／または (4) から選ばれる単位を有する、オルガノシランおよび／またはその部分加水分解物を、加水分解・縮合させたものの他に、いわゆる付加重合型の成分からなるもの、付加重合型のコアに縮合型のシェルを形成した粒子なども知られている。しかしながら、付加重合型のシリコーン粒子の作製には、粒径制御が難しかったり、粒子同士の相互作用が非常に強く、樹脂中への分散が困難などの問題がある。付加重合型のコアに縮合型のシェルを形成したものは、粒子同士の相互作用の課題、分散の問題はないが、作製に煩雑なプロセスを有すること、さらには付加重合、縮合重合の触媒、反応抑制剤の残存に起因するシリコーン組成物の硬化不良などの問題が起こる場合がある。このような観点から、本発明の一般式 (3) および／または (4) から選ばれる単位を有する、オルガノシランおよび／またはその部分加水分解物を、加水分解・縮合させたものが好ましい。

[0087] また、粒子の構造としては、上記のコア・シェル型の粒子の問題に見られるように、粒子の構造としては、単一構造であることが、その作製の簡便さ、コア・シェル構造を形成する際に起きやすい材料系の汚染の可能性が低いといった観点から好ましい。

[0088] 本発明において、(E) 成分としてこのようなシリコーン粒子を用いることにより、粒子への特別な表面処理を施す必要もなく、シリコーン組成物中

の蛍光体の沈降を抑制し、分散安定化を達成することが可能となった。そのメカニズムの詳細は解明中であるが、以下のように推察される。まず、シリコン粒子を含まず蛍光体を含むシリコン組成物は良分散であるが、ニュートニアン流動を示し、蛍光体の比重が大きいため経時で沈降する。このようなものは降伏値を持たない。一方、蛍光体を含まずシリコン粒子を含むシリコン組成物はチキソトロピー性を発現し、降伏値を持つ。これに対し、本発明のシリコン粒子と共に蛍光体を含むシリコン組成物は、絶対粘度が高くなるものの、降伏値は蛍光体を含まない場合と同様の値であることから、蛍光体、シリコン粒子、シリコン組成物の相互作用は強くはなるが、シリコン粒子間の相互作用によって形成される構造は小さくなっているものと推察される。従って、シリコン粒子間の構造に蛍光体が入り込むことによって、換言すると、蛍光体を取り囲む形でシリコン粒子が構造体を形成していることによって、蛍光体の分散安定化、沈降抑制が達成されたものと推察される。

[0089] 図1は、(A)、(B)、(C)、(D)および(E)の各成分から得た本発明のシリコン硬化物の断面TEM写真(倍率2,000倍)であり、図2は、同様に、(A)、(B)、(C)および(E)の各成分から得たシリコン硬化物の断面TEM写真(倍率2,000倍)である。図1において、中心の黒い部分は(D)成分の蛍光体であり、白く膜が剥がれたようになっている箇所は、TEM観察の切片サンプル(200nm厚)作製時に(D)成分の蛍光体が脱離した箇所である。図1、図2において、ところどころ集合して見える粒子状のものは(E)成分の粒子である。TEM観察の切片作成時に、粒子とマトリックスを構成するシリコン硬化物の硬さの違いから膜厚の違いが生じ、コントラストが生じている。

[0090] いずれの図においても、(E)成分の粒子がいくつか繋がリチェーン構造を形成している様子が観察される。さらに、図1においては、そのチェーン構造が(D)成分の蛍光体およびその脱離箇所に接している様子が観察され、上述の蛍光体分散安定化メカニズムを証明するものとなっている。図3に

、（Ｄ）成分の蛍光体と（Ｅ）成分のシリコン粒子の構造を、模式的に示した。シリコン硬化物中に形成された、（Ｅ）成分の粒子が有するチェーン構造の中に、（Ｄ）成分の蛍光体がさらに取り込まれる形で構造が形成されたものである。この構造形成により、粘度が上昇、チキソトロピー性が発現し、その結果として、（Ｄ）成分の蛍光体の沈降が抑制されているというメカニズムが確認できた。

[0091] 上述の通り、本発明のシリコン組成物において、降伏値および絶対粘度は重要なファクターである。降伏値、絶対粘度の測定は、シリコン組成物を構成する各成分を混合、攪拌・脱泡後、３０分静置した後に行うのが好ましい。攪拌・脱泡による組成物の温度上昇の影響や、時間経過によるシリコン組成物の架橋・硬化、さらには蛍光体の沈降などの影響を受けにくいためである。

[0092] 本発明におけるシリコン組成物の降伏値としては、０．０１Ｐａ以上であることが好ましく、０．０５Ｐａ以上、さらには０．１Ｐａ以上であることが好ましい。降伏値をこのような範囲にすることにより、蛍光体の分散状態を安定に維持することが可能となる。一方、降伏値は０．４Ｐａ以下であることが好ましい。降伏値を０．４Ｐａ以下とすることにより、シリコン組成物のディスペンスなど良好なプロセス適性を保つことができる。

[0093] また、シリコン組成物の絶対粘度としては、５．５Ｐａ・ｓ以下であることが好ましい。絶対粘度を５．５Ｐａ・ｓにすることにより、シリコン組成物の成形性、塗布性、印刷性などのプロセス適性を良好に保つことができる。

[0094] シリコン組成物を構成する各成分の化合物の分子量、添加量割合、メチル基／フェニル基などのオルガノ基と、（Ｅ）成分であるシリコン粒子のサイズ、添加量、粒子中のメチル基／フェニル基などのオルガノ基の割合などを調整することにより、シリコン粒子とシリコン組成物との相互作用、さらにはこれらと蛍光体との相互作用を制御することができ、また、シリコン組成物中でシリコン粒子および蛍光体が形成する構造体の形状、サ

イズなどを変えることができる。結果として、シリコーン組成物の降伏値、絶対粘度を制御することができる。降伏値を必要以上に大きくしないためには、例えば、(E)成分であるシリコーン粒子のサイズを過度に小さくして表面積を増やさない、シリコーン組成物、シリコーン粒子共に $\pi-\pi$ 相互作用を示すフェニル基の量を過度に増やさないといった調整が好ましい。

[0095] (E)成分であるシリコーン粒子に含まれるオルガノ基としては、好ましくはメチル基、フェニル基であり、用途により好ましく使い分けられる。シリコーン硬化物中を通る光を散乱させずに使用したい場合には、(E)成分であるシリコーン粒子の屈折率 d_1 と、当該シリコーン粒子および蛍光体以外の屈折率 d_2 の屈折率差が小さい方が好ましく、逆に散乱光を使用したい場合は、屈折率差が大きい方が好ましい。屈折率差が小さい方が好ましい場合において、シリコーン粒子の屈折率 d_1 と、シリコーン粒子および蛍光体以外の屈折率 d_2 の屈折率の差は、0.15未満であることが好ましく、0.03以下であることがさらに好ましい。このような範囲に屈折率を制御することにより、シリコーン粒子とシリコーン組成物の界面での反射・散乱が低減され、高い透明性、光透過率が得られる。

[0096] また同様に、シリコーン硬化物においては、硬化物中を通る光を散乱させずに使用したい場合、シリコーン粒子(E)の屈折率 d_1 と、成分(A)、(B)および(C)成分を硬化させて得られる硬化物の屈折率 d_3 の差が小さいことが好ましく、具体的には、0.03未満であることが好ましく、0.15未満であることがさらに好ましい。

[0097] 屈折率の測定は、全反射法としては、Abbe屈折計、Pulfrich屈折計、液浸型屈折計、液浸法、最小偏角法などが用いられるが、シリコーン組成物の屈折率測定には、Abbe屈折計、シリコーン粒子の屈折率測定には、液浸法が有用である。

[0098] また、上記屈折率差を制御するための手段としては、シリコーン粒子を構成する原料の量比を変えることにより調整可能である。すなわち、例えば、原料であるメチルトリアルコキシシランとフェニルトリアルコキシシランの

混合比を調整し、メチル基の構成比を多くすることで、1.4に近い低屈折率化することが可能であり、逆に、フェニル基の構成比を多くすることで、比較的高屈折率化することが可能である。

[0099] 本発明において、(E)成分であるシリコーン粒子のサイズは、平均粒径すなわちメジアン径(D50)で表し、この平均粒径は0.01~10 μ mであることが好ましく、0.05~3 μ mであることがさらに好ましい。平均粒径が小さすぎる場合は、製造上の困難さが生じ、また蛍光体の沈降抑制効果が小さくなる。一方、平均粒径が大きすぎる場合は、硬化物の透過率に悪影響を与えることがある。さらに、蛍光体の沈降抑制効果が小さくなる。また、単分散で真球状の粒子を用いることが好ましい。本発明において、(E)成分であるシリコーン粒子の平均粒径すなわちメジアン径(D50)および粒度分布は、マイクロトラック法(日機装(株)製マイクロトラックレーザ一回折式粒度分布測定装置による方法)で測定する。すなわち、前記した蛍光体の平均粒径の測定と同様、レーザ一回折散乱式粒度分布測定法により測定して得られる体積基準粒度分布において、小粒径側からの通過分積算50%の粒子径をメジアン径(D50)として求める。

[0100] このような(E)成分であるシリコーン粒子の含有量としては、(A)~(C)成分を併せた量100重量部に対して、1~50重量部が好ましく、5~20重量部がさらに好ましい。(E)成分であるシリコーン粒子を1重量部以上含有することで、特に良好な蛍光体分散安定化効果が得られ、一方、50重量部以下の含有により、シリコーン組成物の粘度を過度に上昇させることがない。

[0101] 本発明のシリコーン組成物において、その他の成分として、常温での硬化を抑制してポットライフを長くするためにアセチレンアルコールなどのヒドロシリル化反応遅延剤を配合することが好ましい。また、本発明の効果が損なわれない範囲で、必要に応じてフュームドシリカ、ガラス粉末、石英粉末等の微粒子、酸化チタン、酸化ジルコニア、チタン酸バリウム、酸化亜鉛等の無機充填剤や顔料、難燃剤、耐熱剤、酸化防止剤、分散剤、溶剤、シラン

カップリング剤やチタンカップリング剤などの接着性付与剤等を配合してもよい。

[0102] 特に、シリコーン硬化物の表面平滑性の点から、低分子量のポリジメチルシロキサン成分、シリコーンオイルなどを添加することが好ましい。このような成分は、全体組成物に対して、100～2,000ppm添加することが好ましく、500～1,000ppm添加することがさらに好ましい。

[0103] 以下に、本発明の蛍光体含有シリコーン硬化物、その製造方法、並びに蛍光体含有シリコーン組成物、およびその組成物前駆体、について説明する。なお、これらの作製は、その他の公知の方法を用いてもよく、後述する作製方法に限定されない。

[0104] 組成物・組成物前駆体

本発明の蛍光体含有シリコーン硬化物は、上記（A）～（E）成分を混合することにより得られるが、（A）～（C）成分を混合すると常温でも硬化反応が始まるので、さらにアセチレン化合物などのヒドロシリル化反応遅延剤を配合してポットライフを延長することが好ましい。

[0105] あるいは、各成分の保存方法として、各成分をそれぞれ個別に保存しておいても良いし、組成物調合の手間を可能な限り省くという観点から、いくつかの成分を予め混合して保存しておいても良い。その際には、上記（A）～（C）成分の混合、特に（B）成分と（C）成分の混合を避けるという観点で、（A）～（E）成分の2以上を混合してなり、(i)（A）成分および（B）成分、(ii)（A）成分および（C）成分、(iii)（A）成分および（E）成分、(iv)（A）成分、（C）成分および（E）成分、(v)（B）成分および（E）成分、(vi)（A）成分、（B）成分および（E）成分、(vii)（C）成分および（E）成分のいずれかの組成を有するシリコーン組成物前駆体を調製して用いるのが好ましい。また、これらのシリコーン組成物前駆体に、（D）成分を含んでいても良い。

[0106] そして、これらの組成物前駆体の組み合わせと、（D）蛍光体を混合することにより、本発明のシリコーン組成物が得られる。最終的に、このように

調製したシリコン組成物を硬化せしめることにより本発明の蛍光体含有シリコン硬化物を得ることができる。

- [0107] 例えば、(I) (A) 成分、(C) 成分および (E) 成分を有する組成物前駆体と、(B) 成分を混合する工程、(II) (A) 成分および (C) 成分を有する組成物前駆体と、(B) 成分および (E) 成分を含む組成物前駆体とを混合する工程、(III) (A) 成分、(C) 成分および (E) 成分を含む組成物前駆体と、(B) 成分および (E) 成分を含む組成物前駆体を混合する工程、(IV) (A) 成分および (C) 成分を有する組成物前駆体と、(A) 成分および (B) 成分を有する組成物前駆体と、さらに (E) 成分を混合する工程、または、(V) (A) 成分および (C) 成分を有する組成物前駆体と、(A) 成分、(B) 成分および (E) 成分を混合する工程、(VI) (B) 成分を含む組成物前駆体と (D) 成分を混合する工程、または、(VII) (C) 成分を含む組成物前駆体と (D) 成分を混合する工程、(VIII) (B) 成分を含む組成物前駆体と (C) 成分を含む組成物前駆体を混合した後もしくは混合とほぼ同時に (D) 成分を混合する工程のいずれかを含むようにして蛍光体含有シリコン組成物を調製し、この調製を経てから硬化せしめることがシリコン硬化物の製造方法の例としてあげることができる。これらの場合において、(D) 成分の蛍光体は上記工程において任意の組成物前駆体または任意の成分に含ませておくか、任意の工程の中で混合することができ
- [0108] また、(A) ～ (E) の各成分を混合して上記蛍光体含有シリコン硬化物を製造する方法としては、(IX) (B) 成分と (D) 成分を混合する工程、(X) (C) 成分と (D) 成分を混合する工程、または、(XI) (B) 成分と (C) 成分を混合した後もしくは混合とほぼ同時に (D) 成分を混合する工程のいずれかを含むようにして蛍光体含有シリコン組成物を調製し、この調製を経てから硬化せしめることも別の例としてあげられる。
- [0109] 混合分散

上記のような各種成分を所定の組成になるよう調合した後、ホモジナイザ

一、自公転型攪拌機、3本ローラー、ボールミル、遊星式ボールミル、ビーズミル等の攪拌・混練機で均質に混合分散することによって蛍光体含有シリコーン組成物を作製することができる。混合分散後、もしくは混合分散の過程で、真空もしくは減圧により脱泡することも好ましく行われる。

[0110] 蛍光体含有シリコーン組成物の粘度は、構成成分の割合、溶剤の添加などにより適宜調整されるが、回転粘度計により測定した25℃の粘度で、100~10,000,000 mPa・s、特に300~500,000 mPa・sであることが好ましい。

[0111] 分散安定性

蛍光体含有シリコーン組成物中の蛍光体の分散安定性については、蛍光体含有シリコーン組成物中の蛍光体の沈降の様子・速度を目視観察もしくは分析機器を用いて測定する方法、粒度分布の差異・変化を測定する方法などが用いられる。具体的には、分散安定性分析装置“LUMiSizer”（ドイツL.U.M社製）による遠心分離による分散体の分離現象を光学的に直接測定する方法や、粒ゲージによる粒度測定などにより評価できる。

[0112] 硬化

このようにして得た蛍光体含有シリコーン組成物を、LEDチップ上に射出成形、圧縮成型、注型成形、トランスファー成形、押出成形、ブロー成形、カレンダー成形、真空成形、発泡成形、コーティング、ディスペンス、印刷、転写した後、硬化させることにより、所望の形状の蛍光体分散体をLEDチップ上に設置することが出来る。加熱硬化させる場合の硬化条件は、通常、40~250℃で1分~5時間、好ましくは100℃~200℃で5分~2時間である。

[0113] 蛍光体含有シリコーン組成物を調製してから硬化させるまでには、上記の各種加工プロセスにおける滞留時間や、加熱時間などを考慮する必要がある、数10分~数日程度、一般的には数時間から10数時間の分散安定化、蛍光体の沈降抑制が必要である。

[0114] シート状成型物

蛍光体含有シリコーン組成物を、予め、剥離性を有するフレキシブルなベース基板上に塗布、乾燥、硬化もしくは半硬化させた後、LEDチップ上に剥離転写させることによって、さらに必要に応じて追加の加熱・硬化を行うことによって、所望の形状の蛍光体分散体をLEDチップ上に設置することが出来る。ベース基板としては、PETフィルム、PPフィルム、PPSフィルム、ポリイミドフィルム、アラミドフィルムなどの他、コーティング処理が施された紙、アルミ箔もしくは板、スチール箔もしくは板を使用することが出来るが、経済性、取り扱い性の面でPETフィルムが好ましく、シリコーン組成物の硬化に高温を必要とする場合は、耐熱性の面でポリイミドフィルムが好ましい。

[0115] シート状成型物の厚さとしては、5～500 μ mであることが好ましく、取り扱い性の点から50～200 μ mであることがさらに好ましい。また、厚さにバラツキがあると、LEDチップ上の蛍光体量に違いが生じ、結果として、発光スペクトルにバラツキが生じる。従って、厚さのバラツキは、好ましくは±5%、さらに好ましくは±3%である。

[0116] ベース基板上への蛍光体分散シリコーン組成物の塗布は、リバーロールコーター、ブレードコーター、キスコーター、スリットダイコーター、スクリーン印刷等により行うことが出来るが、前述のような得られる蛍光体分散シリコーン組成物のシート状成型物の厚さの均一性を得るためにはスリットダイコーターで塗布することが好ましい。

[0117] 透過率

上記のようにして得られるシリコーン硬化物は、LEDチップの封止など光学用途で用いられるため、透過率が高い方が好ましい。蛍光体を含まないシリコーン硬化物の透過率を比較することにより、好ましい組成物を選ぶことができる。具体的には、本発明の(A)、(B)、(C)および(E)の各成分を含み、(D)成分を含まない組成物から硬化物(150 μ m厚)を得たときに、その硬化物の400nmにおける透過率が70%以上であることが好ましく、80%以上であることがさらに好ましい。また、(E)成分す

なわち前記シリコン粒子と、上記（Ａ）～（Ｃ）成分とを硬化させて得られる、（Ｄ）成分を含まないシリコン硬化物を厚さ $75\mu\text{m}$ としたときの波長 450nm における 25°C の透過率と、 60°C における透過率の比が 0.8 以上であること、さらには 0.9 以上であることが好ましい。

[0118] また、透過率の温度依存性について、ＬＥＤ素子はその使用開始と共に温度が上昇するが、使用初期と時間経過後で封止材の透過率が変わると性能にバラツキが生じる原因となるため、透過率の温度依存性は小さいことが好ましい。透過率の温度依存性は、例えば、厚さ $75\mu\text{m}$ の硬化物の波長 450nm における 25°C の透過率と、 60°C における透過率の比を比較することによって、調べることができ、この比が 0.8 以上であること、さらには 0.9 以上であることが好ましい。透過率の温度依存性については、粒子のフェニル基、メチル基などの構成成分比率、粒径などを制御することにより低減を図ることができる。

[0119] 次に、ＬＥＤ実装基板の製造方法について説明する。

[0120] 本発明によるＬＥＤ実装基板の製造方法は、回路パターンが形成された基板にＬＥＤ素子を実装するにあたり、少なくとも片面に回路パターンが形成された基板に複数のＬＥＤ素子を接合した後、前記複数のＬＥＤ素子を蛍光体含有シリコン組成物で一括して封止することを特徴とする。

[0121] 本発明にて、例えば図８のようなＬＥＤ実装基板を製造することができる。図８のＬＥＤ実装基板は、複数個配置されたＬＥＤ素子１、所定の繰り返し単位を有する回路パターン２、接着剤層３、放熱層４を有する。その製造方法の一例を説明するが、この方法に限られない。

[0122] まず、回路となる金属箔に接着剤層３をラミネートし、ＬＥＤが設置される部分の金属箔をパンチング等で除去する。次に、金属箔つき接着剤層３の接着剤層側を放熱層４にラミネートし、接着剤層３を加熱硬化する。硬化後、金属箔に所定の繰り返し単位を有する回路パターン２を形成し、ＬＥＤ素子１が設置される部分とワイヤボンディングされる回路部分を除いて白色ソルダーレジスト５を塗布する。それから、ＬＥＤ素子１を設置し、所定の繰

り返し単位を有する回路パターン 2 にボンディングワイヤー 6 にて接続する。その後、LED 素子 1 の周囲に反射板 7 を接着固定し、反射板内に、下記 (A) ~ (E) 成分の混合物を含む蛍光体含有シリコン組成物 8 を注入し、LED 素子 1 を封止する。

(A) 成分：一般式 (1) および／または (2) から選ばれる単位を有し 1 分子中に 2 個以上のケイ素原子に結合したアルケニル基を含有する化合物。

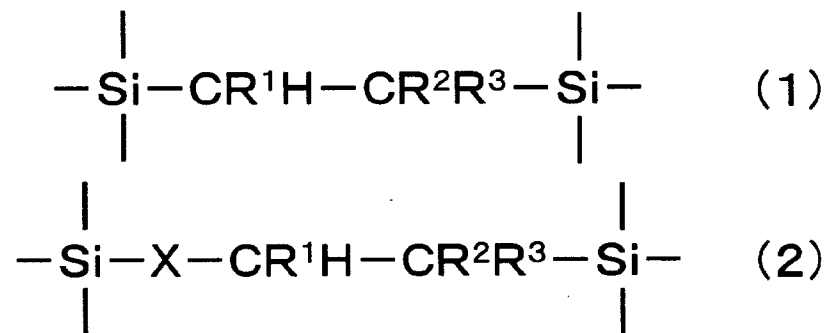
(B) 成分：一般式 (1) および／または (2) から選ばれる構造を有し 1 分子中に 2 個以上のケイ素原子に結合した水素原子を有する化合物。

(C) 成分：ヒドロシリル化反応触媒。

(D) 成分：蛍光体。

(E) 成分：一般式 (1) および／または (2) から選ばれる単位を有する粒子。

[0123] [化6]



[0124] $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、置換または非置換の一価の炭化水素基であり、各々同一であっても異なっても良い。

[0125] ここで、本発明における蛍光体含有シリコン組成物 8 の注入は、塗布法や印刷法などにより、複数の LED 素子について一括して行うことができる。

[0126] 一般に、LED モジュールの色度ばらつきは LED 素子自体のばらつきと蛍光体含有封止樹脂のばらつきに起因する。そのため、まず LED 素子の状態で光学特性を測定し、その特性に基づいて LED 素子を発光波長、輝度によりクラス分けし、基板に実装後の LED 素子群が所定の光学特性を発現す

るように、最適に配列しなおすこと（このことを以下“ビニング”と称す）が行われる。

[0127] 従来の蛍光体含有シリコーン組成物の場合、シリコーン組成物中の蛍光体が沈降しやすく、分散安定性が低いことから、一括封止をした場合、LED素子ごとに蛍光体のばらつきを抑えることが難しく、せっかくビニングをしたにも関わらずLED実装基板における色度ばらつきが大きくなる。結果、一括封止しても、LED実装基板をLED素子ごとに個片化し、再配列する等、後工程が必要となるため、一括封止のメリットが得られなかった。

[0128] これに対し本発明の蛍光体含有シリコーン組成物の場合、蛍光体の分散安定性が高いことから、一括封止が可能となった。例えば、複数行複数列にLED素子が実装された基板に、それぞれのLED素子の周囲に反射板を貼り付ける等設置し、その反射板内部へ蛍光体含有シリコーン組成物を一定量ポッティングする方法、トランスファー成型する方法、スクリーン印刷する方法等が挙げられる。

[0129] LED素子1は、P型半導体とN型半導体が接合されたPN接合部での発光を利用したLED素子であり、P型電極、N型電極を素子上面、下面に設けた構造と、素子片面にP型、N型電極の双方が設けられた構造が提案されており、いずれも本発明のLED実装基板の製造方法に用いることができる。本発明のように一括封止を行う場合であっても、LED素子についてビニングを行っておくことは好ましい。LED素子自体のばらつきも抑えられ、LED実装基板の色度ばらつきをさらに小さくすることができるからである。

[0130] 放熱層4は、LED素子からの発熱を効率よく外部へ伝えることを目的としており、放熱機能を有するものであれば絶縁体、導電体のいずれであってもよい。例えば、金属が用いられる場合は、銅、鉄、アルミニウム、金、銀、ニッケル、チタン、ステンレス等、無機材料が用いられる場合はアルミナ、ジルコニア、窒化アルミニウム、カーボン等が挙げられ、これらの組み合わせによる複合材料も使用できる。また、上記無機材料を焼結体としたもの

、有機ポリマーにカーボンや金属粉等を練り込んで熱伝導性を高めたもの、金属板に有機ポリマーをコーティングしたもの等であってもよい。放熱層4の形状も特に限定されず、板状、箔状、フィン形状等が使用できる。これらのなかでも、金属箔状の材料がロール・ツー・ロール (Roll to Roll) 方式にて連続生産が可能なることから特に適している。

[0131] 所定の繰り返し単位を有する回路パターン2は、配線パターン形状に加工された金属箔からなる。金属箔としては、銅箔、アルミニウム箔、ニッケル箔、ステンレス箔、銅合金箔、アルミニウム合金箔等が用いられる。金属箔の製法には、圧延、電解等があり、いずれでも構わない。TABテープの加工工程に支障がなければ、厚みは特に制限はないが、 $3 \sim 105 \mu\text{m}$ が好ましい。また、金属層の表層に表面処理を施してもよい。例えば、耐腐食性に優れる金属をメッキする処理や、接着剤層との密着力を向上させる微細粗面化等が挙げられる。

[0132] 接着剤層3は、通常、半硬化状態で供され、金属箔ラミネート後に加熱、加圧、電場、磁場、紫外線、放射線、超音波等から選ばれる少なくとも1種以上のエネルギー印加により硬化、架橋可能なものであり、化学構造は特に限定されない。中でも耐熱性、接着性、加工コストの面から、熱硬化型接着剤が好適であり、該接着剤層を構成する接着剤組成物は熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂をそれぞれ1種類以上含むことが好ましく、その種類は特に限定されない。熱可塑性樹脂は接着性、熱応力緩和、低吸水性による絶縁性の向上の機能を有し、熱硬化性樹脂は耐熱性、耐薬品性、接着剤膜強度向上等の物性のバランスを実現するために必要である。

[0133] 白色ソルダーレジスト5は、それぞれLED素子からの光を効率よく反射し、所定の繰り返し単位を有する回路パターン2を保護することを目的とした白色の絶縁樹脂である。エポキシ樹脂など熱硬化性樹脂に、光を効率よく反射する高光反射性材料が含まれている。高光反射性材料としては、例えば、酸化チタン粒子や硫酸バリウム粒子などの無機材料や、光散乱のための無数の孔を有する微細な多孔質アクリル樹脂微粒子やポリカーボネート樹脂微

粒子などの有機材料が好適に用いられる。

- [0134] 反射板 7 は、LED 素子から発せられた光を一方向へ反射させる板であり、逆多角錐台形状、多角柱形状、半球形状、放物曲面状などを成している。内側表面は、高反射性の鏡面あるいは拡散性を有するもので構成される。金属や樹脂成形体の片面に金属層を蒸着して形成したもの等が用いられる。

実施例

- [0135] 以下に、本発明を実施例により具体的に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。各実施例および比較例における蛍光体含有シリコーン組成物で用いた原料、各実施例および比較例における評価方法は以下の通りである。

[0136] 蛍光体含有シリコーン組成物に用いた原料

(A) 成分：一般式 (5)、(6) から選ばれる単位を有し 1 分子中に 2 個以上のケイ素原子に結合したアルケニル基を含有する化合物

化合物 A 1 : Gelest 社製 “PMV-9925” (ビニル末端ポリフェニルメチルシロキサン。単位式 $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.12}(\text{PhMeSiO}_{2/2})_{0.88}$ 、平均組成式 $\text{Vi}_{0.12}\text{Me}_{1.12}\text{Ph}_{0.88}\text{SiO}_{0.94}$ 。Mw=3,000。屈折率 1.53)。

- [0137] 化合物 A 2 : Gelest 社製 “PDV-1625” (ビニル末端ジフェニルシロキサン・ジメチルシロキサンコポリマー。単位式 $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.01}(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.16}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.83}$ 、平均組成式 $\text{Vi}_{0.01}\text{Me}_{1.68}\text{Ph}_{0.32}\text{SiO}_{0.995}$ 。Mw=9,500。屈折率 1.47)。

- [0138] 化合物 A 3 : Gelest 社製 “DMS-V21” (ビニル末端ポリジメチルシロキサン。単位式 $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.03}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.97}$ 、平均組成式 $\text{Vi}_{0.03}\text{Me}_{2.0}\text{SiO}_{0.985}$ 。Mw=6,000。屈折率 1.41)。

- [0139] (B) 成分：一般式 (5)、(6) から選ばれる単位を有し 1 分子中に 2 個以上のケイ素原子に結合した水素原子を有する化合物

化合物 B 1 : Gelest 社製 “HPM-502” (SiH 基末端メチルヒドロシロキサン・フェニルメチルシロキサンコポリマー。単位式 $(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})(\text{HMeSiO}_{2/2})(\text{MePhSiO}_{2/2})$ 、屈折率 1.50)。

[0140] 化合物B2：Gelest社製“HDP-111”（SiH基末端ポリフェニル（ジメチルハイドロシロキシ）シロキサン。単位式（ $\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2}$ ）（ $\text{PhSiO}_{3/2}$ ）、屈折率1.46）。

[0141] 化合物B3：Gelest社製“HMS-151”（トリメチルシロキシ末端メチルハイドロシロキサン・ジメチルシロキサンコポリマー。単位式（ $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ ）（ $\text{HMeSiO}_{2/2}$ ）（ $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$ ）、屈折率1.40）。

[0142] （C）成分：ヒドロシリル化反応触媒

触媒1：“SIP6830.0”（白金・ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体。3～3.5%白金濃度のビニル末端ポリジメチルシロキサン溶液）。

[0143] 触媒2：“SIP6832.0”（白金・シクロビニルメチルシロキサン錯体。3～3.5%白金濃度の環状メチルビニルシロキサン溶液）。

[0144] （A）～（C）成分を含むシリコーン組成物

組成物1：（A）～（C）成分を含む組成物として、東レ・ダウコーニング社製“OE6630”（屈折率1.53）を使用した。“OE6630”は、成分（A）と成分（C）を含む組成物と、成分（A）と成分（B）を含む組成物を混合して使用する。成分（A）と成分（C）を含む前者の組成物中の官能基としては、 $^1\text{H-NMR}$ 分析で、フェニル基／メチル基／ビニル基／エポキシ基が43／50／5／2（モル比）で含まれている。この前者の組成物中、成分（C）は、ICP質量分析の結果、12ppm含まれていた。一方、成分（A）と成分（B）を含む後者の組成物中の官能基としては、 $^1\text{H-NMR}$ 分析で、フェニル基／メチル基／ビニル基／水素が42／40／9／9（モル比）で含まれていた。

[0145] 組成物2：（A）～（C）成分を含む組成物として、東レ・ダウコーニング社製“OE6336”（屈折率1.41）を使用した。

[0146] （D）成分：蛍光体粒子

蛍光体1：Intematix社製“EY4254”（Euドープのシリケート系蛍光体。比重：4.71g/cm³、メジアン径（D50）：15.5μm）。

[0147] 蛍光体2：Intematix社製“NYAG-02”（CeドープのYAG系蛍光体。比

重：4. 8 g/cm³、メジアン径（D₅₀）：7 μm）。

[0148] （E）成分：一般式（5）、（6）から選ばれる単位を有する粒子

粒子1：1 L四つ口丸底フラスコに攪拌機、温度計、環流管、滴下ロートを取り付け、フラスコにpH 12. 5（25℃）の苛性ソーダ水溶液600 gを入れ、300 rpmで攪拌しつつ、オイルバスにて昇温した。内温50℃に到達したところで滴下ロートからメチルトリメトキシシラン60 gを20分かけ滴下した。そのままの温度で、さらに30分間攪拌を続けた後、中和剤として10%酢酸水溶液16. 5 gを添加、攪拌混合した後、濾過を行った。濾過器上の生成粒子に水300 mLを3回、メタノール200 mLを1回添加し、濾過、洗浄を行った。濾過器上のケーキを取り出し、150℃、2時間乾燥後、白色粉末20 gを得た。得られた粒子を、粒子径分布測定装置（日機装（株）製、マイクロトラック9320HRA）を用いて測定した結果、平均粒径すなわちメジアン径（D₅₀）1. 0 μmの単分散球状微粒子であった。この微粒子を液浸法により屈折率測定した結果、1. 43という値が得られた。

[0149] 粒子2：1 L四つ口丸底フラスコに攪拌機、温度計、環流管、滴下ロートを取り付け、フラスコにpH 12. 5（25℃）の苛性ソーダ水溶液600 gを入れ、300 rpmで攪拌しつつ、オイルバスにて昇温した。内温50℃に到達したところで滴下ロートからメチルトリメトキシシランとフェニルトリメトキシシランの混合物（77/23 mol%）60 gを20分かけ滴下した。そのままの温度で、さらに30分間攪拌を続けた後、中和剤として10%酢酸水溶液16. 5 gを添加、攪拌混合した後、濾過を行った。濾過器上の生成粒子に水300 mLを3回、メタノール200 mLを1回添加し、濾過、洗浄を行った。濾過器上のケーキを取り出し、150℃、2時間乾燥することで、平均粒径すなわちメジアン径（D₅₀）1. 0 μm、屈折率1. 54の単分散球状微粒子14 gを得た。

[0150] 粒子3：1 L四つ口丸底フラスコに攪拌機、温度計、環流管、滴下ロートを取り付け、フラスコにpH 12. 5（25℃）の苛性ソーダ水溶液600 gを入れ、300 rpmで攪拌しつつ、オイルバスにて昇温した。内温50℃に到達

したところで滴下ロートからメチルトリメトキシシランとフェニルトリメトキシシランの混合物（80／20mol%）60gを20分かけ滴下した。そのままの温度で、さらに30分間攪拌を続けた後、中和剤として10%酢酸水溶液16.5gを添加、攪拌混合した後、濾過を行った。濾過器上の生成粒子に水300mLを3回、メタノール200mLを1回添加し、濾過、洗浄を行った。濾過器上のケーキを取り出し、150℃、2時間乾燥することで、平均粒径すなわちメジアン径（D50）1.0μm、屈折率1.55の単分散球状微粒子15gを得た。

[0151] 粒子4：1L四つ口丸底フラスコに攪拌機、温度計、環流管、滴下ロートを取り付け、フラスコにpH12.5（25℃）の苛性ソーダ水溶液600gを入れ、300rpmで攪拌しつつ、オイルバスにて昇温した。内温50℃に到達したところで滴下ロートからフェニルトリメトキシシラン60gを20分かけ滴下した。そのままの温度で、さらに30分間攪拌を続けた後、中和剤として10%酢酸水溶液16.5gを添加、攪拌混合した後、濾過を行った。濾過器上の生成粒子に水300mLを4回、メタノール／水（1／1体積比）300mLを2回添加し、濾過、洗浄を行った。濾過器上のケーキを取り出し、150℃、2時間乾燥後、白色粉末16gを得た。得られた粒子を粒子径分布測定装置（日機装（株）製、マイクロトラック9320HRA）を用いて測定した結果、平均粒径すなわちメジアン径（D50）1.5μmの単分散球状微粒子であった。屈折率は、1.56であった。

[0152] 粒子5：1L四つ口丸底フラスコに攪拌機、温度計、環流管、滴下ロートを取り付け、フラスコにpH12.5（25℃）の苛性ソーダ水溶液600gを入れ、200rpmで攪拌しつつ、オイルバスにて昇温した。内温50℃に到達したところで滴下ロートからメチルトリメトキシシランとフェニルトリメトキシシランの混合物（75／25mol%）60gを20分かけ滴下した。そのままの温度で、さらに30分間攪拌を続けた後、中和剤として10%酢酸水溶液16.5gを添加、攪拌混合した後、濾過を行った。濾過器上の生成粒子に水300mLを3回、メタノール200mLを1回添加し、濾過、洗浄を行

った。濾過器上のケーキを取り出し、150℃、2時間乾燥することで、平均粒径すなわちメジアン径(D50)5.0μm、屈折率1.52の単分散球状微粒子10gを得た。

[0153] 粒子6：1L四つ口丸底フラスコに攪拌機、温度計、環流管、滴下ロートを取り付け、フラスコにpH12.5(25℃)の苛性ソーダ水溶液600gを入れ、500rpmで攪拌しつつ、オイルバスにて昇温した。内温50℃に到達したところで滴下ロートからメチルトリメトキシシランとフェニルトリメトキシシランの混合物(75/25mol%)60gを30分かけ滴下した。そのままの温度で、さらに30分間攪拌を続けた後、中和剤として10%酢酸水溶液16.5gを添加、攪拌混合した後、濾過を行った。濾過器上の生成粒子に水300mLを3回、メタノール200mLを1回添加し、濾過、洗浄を行った。濾過器上のケーキを取り出し、150℃、2時間乾燥することで、平均粒径すなわちメジアン径(D50)0.3μm、屈折率1.52の単分散球状微粒子10gを得た。

[0154] 粒子7：粒子5を5g、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン0.5gを50mLのバイアル瓶に入れ、室温で1時間回転させながら均一に混合した。次いで、窒素ガスを導入して、120℃のオーブン中に1時間放置した。その後、真空乾燥器内で減圧下120℃で3時間放置した後、室温に冷却し、表面処理された粒子7を得た。屈折率は1.52であった。平均粒径すなわちメジアン径(D50)は5.0μmであった。

[0155] 粒子8：2L四つ口丸底フラスコに攪拌機、温度計、環流管、滴下ロートを取り付け、フラスコに2.5%のアンモニア水2Lを入れ、300rpmで攪拌しつつ、オイルバスにて昇温した。内温50℃に到達したところで滴下ロートからメチルトリメトキシシラン200gを30分かけ滴下した。そのままの温度で、さらに60分間攪拌を続けた後、酢酸(試薬特級)約5gを添加、攪拌混合した後、濾過を行った。濾過器上の生成粒子に水600mLを2回、メタノール200mLを1回添加し、濾過、洗浄を行った。濾過器上のケーキを取り出し、解砕後、10時間かけ凍結乾燥することにより、白色粉末8

0 gを得た。得られた粒子を、粒子径分布測定装置（日機装（株）製、マイクロトラック9320HRA）を用いて測定した結果、平均粒径すなわちメジアン径（D50）2.0 μm の単分散球状微粒子であった。この微粒子を液浸法により屈折率測定した結果、1.43という値が得られた。この粒子をSEM写真（倍率6,000倍）により観察した結果、粒径のそろった粒子が確認できた（図4）。さらに、断面TEM写真（倍率8,000倍）により、粒子の構造を調べた結果、粒子内が単一構造の粒子であることが確認できた（図5）。

[0156] 粒子9：単一構造のシリコン粒子として信越化学（株）製“KMP-590”を使用した。平均粒径すなわちメジアン径：約2 μm 。屈折率：1.43。

[0157] 粒子10：コア・シェル構造のシリコン粒子として信越化学（株）製“KMP-605”を使用した。平均粒径：約2 μm 。SEM写真（倍率6,000倍）観察の結果、粒径分布にバラツキがあることが確認できた（図6）。また、断面TEM写真（倍率8,000倍）の観察結果、粒子表面に異物状の構造物が観察され、コア・シェル構造が確認できた（図7）。

[0158] 粒子11：コア・シェル構造のシリコン粒子として信越化学（株）製“KMP-600”を使用した。平均粒径すなわちメジアン径（D50）：約5 μm 。

[0159] 粒子12：（フェニル・メチル、1.7 μm ）

2L四つ口丸底フラスコに攪拌機、温度計、環流管、滴下ロートを取り付け、フラスコに2.5%のアンモニア水2Lを入れ、300rpmで攪拌しつつ、オイルバスにて昇温した。内温50℃に到達したところで滴下ロートからメチルトリメトキシシランとフェニルトリメトキシシランの混合物（75/25mol%）200gを30分かけ滴下した。そのままの温度で、さらに60分間攪拌を続けた後、酢酸（試薬特級）約5gを添加、攪拌混合した後、濾過を行った。濾過器上の生成粒子に水600mLを2回、メタノール200mLを1回添加し、濾過、洗浄を行った。濾過器上のケーキを取り出し、解砕後、10時間かけ凍結乾燥することにより、白色粉末80gを得た。得られた粒子を、粒子径分布測定装置（日機装（株）製、マイクロトラック9320HRA）を用いて測定した結果、平均粒径すなわちメジアン径（D50）1.7 μm の

単分散球状微粒子であった。この微粒子を液浸法により屈折率測定した結果、1.53という値が得られた。この粒子を断面TEMで観察した結果、粒子内が単一構造の粒子であることが確認できた。

[0160] 粒子13：（フェニル・メチル、屈折率精密整合、1.7 μm ）

2L四つ口丸底フラスコに攪拌機、温度計、環流管、滴下ロートを取り付け、フラスコに2.5%のアンモニア水2Lを入れ、300rpmで攪拌しつつ、オイルバスにて昇温した。内温50℃に到達したところで滴下ロートからメチルトリメトキシシランとフェニルトリメトキシシランの混合物（71/29mol%）200gを30分かけ滴下した。そのままの温度で、さらに60分間攪拌を続けた後、酢酸（試薬特級）約5gを添加、攪拌混合した後、濾過を行った。濾過器上の生成粒子に水600mLを2回、メタノール200mLを1回添加し、濾過、洗浄を行った。濾過器上のケーキを取り出し、解砕後、10時間かけ凍結乾燥することにより、白色粉末80gを得た。得られた粒子は、平均粒径すなわちメジアン径（D50）1.7 μm の単分散球状微粒子であった。この微粒子を液浸法により屈折率測定した結果、1.56という値が得られた。この粒子を断面TEMで観察した結果、粒子内が単一構造の粒子であることが確認できた。

[0161] 粒子14：（フェニル・メチル、屈折率精密整合、0.5 μm ）

2L四つ口丸底フラスコに攪拌機、温度計、環流管、滴下ロートを取り付け、フラスコに、界面活性剤としてポリエーテル変性シロキサン“BYK333”を1ppm含む2.5%のアンモニア水2Lを入れ、300rpmで攪拌しつつ、オイルバスにて昇温した。内温50℃に到達したところで滴下ロートからメチルトリメトキシシランとフェニルトリメトキシシランの混合物（71/29mol%）200gを30分かけ滴下した。そのままの温度で、さらに60分間攪拌を続けた後、酢酸（試薬特級）約5gを添加、攪拌混合した後、濾過を行った。濾過器上の生成粒子に水600mLを2回、メタノール200mLを1回添加し、濾過、洗浄を行った。濾過器上のケーキを取り出し、解砕後、10時間かけ凍結乾燥することにより、白色粉末60gを得た。得られた粒子は、

平均粒径すなわちメジアン径（D50）0.5 μm の単分散球状微粒子であった。この微粒子を液浸法により屈折率測定した結果、1.56という値が得られた。この粒子を断面TEMで観察した結果、粒子内が単一構造の粒子であることが確認できた。

[0162] 粒子15：（フェニル・メチル、屈折率精密整合、0.01 μm ）

2L四つ口丸底フラスコに攪拌機、温度計、環流管、滴下ロートを取り付け、フラスコに、界面活性剤としてポリエーテル変性シロキサン“BYK333”を7ppm含む2.5%のアンモニア水2Lを入れ、300rpmで攪拌しつつ、オイルバスにて昇温した。内温50℃に到達したところで滴下ロートからメチルトリメトキシシランとフェニルトリメトキシシランの混合物（71/29mol%）200gを30分かけ滴下した。そのままの温度で、さらに60分間攪拌を続けた後、酢酸（試薬特級）約5gを添加、攪拌混合した後、濾過を行った。濾過器上の生成粒子に水600mLを2回、メタノール200mLを1回添加し、濾過、洗浄を行った。濾過器上のケーキを取り出し、解砕後、10時間かけ凍結乾燥することにより、白色粉末40gを得た。得られた粒子は、平均粒径すなわちメジアン径（D50）0.1 μm の単分散球状微粒子であった。この微粒子を液浸法により屈折率測定した結果、1.56という値が得られた。この粒子を断面TEMで観察した結果、粒子内が単一構造の粒子であることが確認できた。

[0163] 各実施例および比較例における評価方法

蛍光体の沈降抑制効果1

蛍光体を分散した蛍光体含有シリコーン組成物を、50mLのバイアル管（2cm径）に20g秤取り静置した。その後、組成物液面上部と底部の蛍光体濃度に目視で差が生じる時間（hr）を測定した。この評価項目を表1～6において「沈降抑制1」と表記した。

[0164] 蛍光体の沈降抑制効果2

分散安定性分析装置“LUMiSizer”（ドイツL.U.M社製）を用い、2,000rpm、SCAN条件：10秒間隔、255回の光透過率の測定を行い、シリ

コーン組成物中の蛍光体の遠心沈降過程をモニターし、単位時間あたりの透過率変化（%/hr）を測定した。この評価項目を表3において「沈降抑制2」と表記した。

[0165] 粘性挙動

上記のように調製、攪拌・脱泡したシリコーン組成物を、30分静置した後に、BROOKFIELD社製B型粘度計“Model RVDVII+”を用い、蛍光体を含むシリコーン組成物の粘性挙動（絶対粘度（Pa・S）、降伏値（Pa））を測定した。

[0166] 透過率測定

表1～6に表された各シリコーン組成物について、その成分のうち（D）蛍光体のみ含まないシリコーン組成物を上記と同様の方法で別途調製した。これを用いて、硬化後の膜厚が150μmとなるようにガラス基板上に成膜および加熱硬化を行い、島津製作所製“MultiSpec1500”により、ガラス基板をレファレンスとして400nmでの硬化物の透過率（%）を測定した。

[0167] また、表6に示す蛍光体を含む組成物について、厚さ75μmの硬化物を作製し、その波長450nmにおける25℃の透過率と、60℃における透過率の比を比較することによって、透過率の温度依存性を調べた。

[0168] 実施例、比較例

[1] 蛍光体含有シリコーン組成物および硬化物の作製

シリコーン組成物および硬化物を以下の要領で作製した。容積300mLのポリエチレン製容器に、表1～3に示す所定量の（A）アルケニル基含有化合物、（B）ケイ素原子に結合した水素原子を有する化合物、（C）ヒドロシリル化反応触媒、（D）蛍光体粒子、（E）粒子、および、その他の成分を秤量し、遊星式攪拌・脱泡装置“マゼルスターKK-400”（クラボウ製）を用い、1,000rpmで20分間攪拌・脱泡した。1時間静置した後に、ガラス基板上に2mm厚になるように流延し、その後、100℃で1時間、さらに160℃で1時間、オーブンで熱処理することで硬化物を得た。

[0169] 実施例1～7、比較例1（粒子添加の効果）

結果を表 1～2 に示した。実施例 1～7 では、降伏値の発現と共に、蛍光体の沈降抑制作用が確認されている。また、蛍光体を含まない組成においても良好な透明性が得られている。一方、比較例 1 では、降伏値の発現は認められず、蛍光体も 1 時間で沈降するという結果が得られた。

[0170] 実施例 1、8～10、比較例 2～3、6～7（シリコーン粒子添加の効果）

結果を表 1～2 に示した。実施例 1 と共に、実施例 8～10 においても、同様に、降伏値の発現、良好な蛍光体沈降抑制効果が確認されている。比較例 2、6 において、シリコーン粒子添加の代わりにシリカ粒子“アエロジル”（登録商標）を添加したところ、過大な粘度上昇と共に大きな降伏値の発現によりプロセス性の課題が示唆された。また、蛍光体の沈降抑制効果についても、本発明に比べ劣るものであった。比較例 3、7 において、シリコーン粒子添加の代わりに分散剤を添加したが、降伏値の発現はなく、蛍光体沈降抑制効果もほとんど認められなかった。

[0171] 実施例 11～12、比較例 5（粒子添加の効果）

結果を表 1～2 に示した。実施例 11～12 では、降伏値の発現と共に、良好な蛍光体の沈降抑制作用が確認されている。また、蛍光体を含まない組成においても良好な透過率が得られている。一方、比較例 5 では、降伏値の発現は認められず、蛍光体もわずか 1 時間で沈降するという結果が得られた。

[0172] 実施例 13～18、比較例 8（粒子添加の効果）

結果を表 3 に示した。実施例 13～18 では、降伏値の発現と共に、良好な蛍光体の沈降抑制作用が確認されている。また、蛍光体を含まない組成においても良好な透過率が得られている。一方、比較例 8 では、降伏値の発現は認められず、蛍光体も 1 時間未満で沈降するという結果が得られた。さらに、実施例 16、17 と比較例 8 に関して、沈降抑制効果 2（透過率変化）は、比較例 8 が 95%/hr であるのに対し、実施例 16、17 でそれぞれ 47%/hr、58%/hr と、粒子添加による蛍光体沈降抑制効果を確認するデータが得

[0173] 比較例 4

られた。

(A) ~ (C) 成分の代わりに、 $M_w=10,000$ の末端水酸基のポリジメチルシロキサン (PDMS) : 100重量部、ビニルトリスメチルエチルケトオキシムシラン : 4重量部、ジブチルスズジアセテート (DBTDA) : 0.02重量部のシリコーン組成物に、(D) 蛍光体、(E) シリコーン粒子を加えたものを用いた。本組成物は、成分 (A)、(B)、(C) のいずれも含まない縮合重合型のシリコーン組成物であるが、シリコーン微粒子添加によっても蛍光体は1時間で沈降し、蛍光体の沈降抑制効果が認められないという結果が得られた。

[0174] 実施例 19 ~ 25、比較例 9、10 (シリコーン組成物前駆体への粒子添加の効果)

結果を表 4 に示した。実施例 19、22、25 では、(A) 成分、(C) 成分と (E) 成分を分散・混合した後、室温で1週間放置した。その後、上記混合物と、(B) 成分、(D) 蛍光体を分散・混合した。比較例 9、10 では、(A) 成分、(C) 成分を混合した後、室温で1週間放置した。その後、混合物と、(B) 成分、(D) 蛍光体を分散・混合した。

[0175] 実施例 20、23 では、(A) 成分と (C) 成分を分散・混合したものと、(B) 成分と (E) 成分を分散・混合したものを、それぞれ1週間、室温で放置した。その後、これらの分散混合物 2 種と (D) 蛍光体を分散・混合した。

[0176] 実施例 21、24 では、(A) 成分、(C) 成分、(E) 成分の 3 成分 (ただし、(E) 成分は半分の量) を分散・混合したものと、(B) 成分と (E) 成分 (ただし、(E) 成分は残りの半分の量) を分散・混合したものを、それぞれ1週間、室温で放置した。その後、これらの分散混合物 2 種と (D) 蛍光体を分散・混合した。

[0177] 実施例 19 ~ 25 では、降伏値の発現と共に、良好な蛍光体の沈降抑制作用が確認されている。また、蛍光体を含まない組成においても、粒子の屈折

率と、粒子及び蛍光体以外の屈折率の差が小さく、良好な透明性が得られている。一方、比較例 9～10 では、降伏値の発現は認められず、蛍光体も 1 時間未満で沈降するという結果が得られた。

[0178] 参考例

参考例は、蛍光体を含まず、(A)～(C)成分と(E)成分からなる組成物とした。表 2 に示すとおり、実施例 1 と比べ、絶対粘度は低いものの、降伏値が認められた。シリコン粒子がシリコン組成物中でチェーン構造を有していることが推察される。

[0179] 実施例 26～30 (粒子構造の効果)

結果を表 5 に示した。実施例 26～30 まで、いずれにおいても、降伏値の発現と共に、良好な蛍光体の沈降抑制作用が確認された。単一構造の粒子を有する実施例 26、27 においては硬化性に問題なかったが、一方、コア・シェル構造の粒子を有する実施例 28、29 においては、100℃、1 時間、さらに 160℃、1 時間の硬化条件で、いずれの場合も硬化がやや不十分であった。コア・シェル構造の粒子含有量が少ない実施例 30 においては、100℃、1 時間では硬化せず、160℃、1 時間の条件で何とか硬化が進んだが、降伏値は発現し、粘度上昇は小さく、蛍光体の沈降抑制効果も他の実施例に比べ若干劣るものであった。ただし、実施例 28～30 は全体として本発明の目的とする効果を奏するものであった。

[0180] 実施例 31～34 (温度依存性)

結果を表 6 に示した。実施例 31～34 は、いずれも粒子の構成、粒径は異なるが、降伏値の発現と共に、良好な蛍光体の沈降抑制作用が確認された。

[0181] 粒子 12 を有する実施例 31 においては、蛍光体を含む硬化物において温度上昇と共に透過率の低下が若干認められたが、室温での透過率は高かった。それに対し、組成の若干異なる粒子 13 を有する実施例 32 においては、室温での透過率は実施例 31 に比べ、わずかに低いものの、蛍光体を含む硬化物において、室温での透過率と、60℃での透過率の差が小さく、温度依

存性が小さい。さらに、粒子 14、粒子 15 は、粒子合成時に界面活性剤を添加することにより調製した粒径のより細かい粒子であるが、これらを有する実施例 33、34 においては、室温での透過率の向上と共に、透過率の温度依存性がより小さくなった。

[0182] [2] 接着剤付き金属箔の製造

ダイマー酸ポリアミド樹脂（“マクロメルト” 6900：ヘンケルジャパン（株）製）100重量部、レゾール型フェノール樹脂（CKM1634：昭和高分子（株）製）50重量部、エポキシ樹脂（JER828：ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、エポキシ当量 190、ジャパンエポキシレジン（株）製）50重量部、ノボラック型フェノール樹脂（CKM2400：昭和高分子（株）製）20重量部、硬化触媒（2エチルー4メチルイミダゾール：東京化成工業（株）製）2重量部にエタノール／トルエン混合溶剤（重量混合比 1／4）を加え、30℃で攪拌、混合して固形分濃度 25 重量%の接着剤溶液を作製した。リバーシロールコーターにて、ベースフィルム（SR：シリコーン離型剤付きのポリエチレンテレフタレートフィルム、厚さ 38 μm 、大槻工業（株）製）のロールを巻き出し側にセットし、この接着剤溶液を 12 μm の乾燥厚さとなるように連続塗布し、コーターオープン中にて 100℃1 分間、160℃で 4 分間の乾燥を施し、保護フィルム（“トレファン”（登録商標）：ポリプロピレンフィルム、厚さ 12 μm 、東レ（株）製）をインラインで貼り合わせ、ロール状に巻き取り、接着剤シートを作製した。

[0183] 次に、この接着シートから保護フィルムを剥がしながら、銅箔に 120℃でロールラミネートした後に、ロール状に巻き取り、接着剤付き銅箔を得た。

[0184] この接着剤付き銅箔を、デバイスホールの所定パターンを有するパンチング用金型を設置したプレス機によってパンチングした。次にベースフィルムを剥がしながら、接着剤面を 140℃で 1mm 厚アルミニウム板にラミネートを行った。その後エアオープンへ投入し、80℃で 3 時間、100℃で 5 時間、150℃で 5 時間、順次加熱処理を行い、配線作製前の銅箔層／接着剤

層／アルミニウム板の３層構造体を得られた。

[0185] 〔３〕回路パターンの作製

次いでフォトリソグラフィ工程を行った。まず上記で作製した回路パターン作製前の３層構造体の銅箔層上に、ドライフィルムレジストのラミネートによりフォトレジスト層を設けた。次にフォトマスクを通じて紫外線露光を行い、炭酸ナトリウム水溶液等による現像を施して、ＬＥＤ素子が縦２列、横４０列で１モジュールとなるように回路パターンのフォトレジストパターンを形成した。更に塩化第二鉄水溶液等の酸による銅箔エッチングを行い、水酸化ナトリウム水溶液等を用いたフォトレジスト剥離を経て、配線層／接着剤層／アルミニウム板の３層構造体を得られた。

[0186] 〔４〕ＬＥＤ素子クラス分け工程

ダイシングされたＬＥＤ素子それぞれについて、発光試験を実施し、素子の光波長域５水準、輝度５水準、合計２５水準にクラス分けした。

[0187] 〔５〕ＬＥＤ素子実装工程

上記〔３〕で作製した３層構造体の配線層上に、ＬＥＤ素子が設置される部分とワイヤボンディングされる部分を除いて、白色ソルダーレジスト１８（PSR-4000：太陽インキ製造（株）製）を乾燥厚み２０μmになるように塗布し、１５０℃３０分間の加熱硬化を行った。

[0188] 次に、上記３層構造体のデバイスホール内に面しているアルミニウム板上に、熱硬化型銀ペースト（“ドータイト”（登録商標）SA-2024：藤倉化成（株）製）を塗布した後、〔４〕でクラス分けされたＬＥＤ素子を、縦２列横４０列間で輝度ばらつきが発生しないようビニングして搭載し、１２０℃で１時間、１５０℃で１時間加熱硬化した。次に、φ３０μmの金線からなるボンディングワイヤーによりＬＥＤ素子の上面にある２つの電極と、回路パターンとのボンディングを行った。

[0189] その後、ＬＥＤ素子の周囲に反射板を接着固定し、表７に記載の蛍光体含有シリコン組成物を封止、１００℃で１時間、さらに１６０℃で１時間、加熱硬化した。

[0190]

[表1]

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
組成	A : ビニルシリコン	種類	化合物 A 1	化合物 A 1	化合物 A 1	化合物 A 1	化合物 A 1	化合物 A 1	化合物 A 1	化合物 A 2	化合物 A 1	化合物 A 3	化合物 A 3
		量 (重量部)	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	B : シリコン	種類	化合物 B 1	化合物 B 1	化合物 B 1	化合物 B 1	化合物 B 1	化合物 B 1	化合物 B 1	化合物 B 2	化合物 B 1	化合物 B 3	化合物 B 3
		量 (重量部)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	C : 触媒	種類	触媒 1	触媒 1	触媒 1	触媒 1	触媒 1	触媒 1	触媒 1	触媒 1	触媒 1	触媒 2	触媒 2
		量 (重量部)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	D : 蛍光体	種類	蛍光体 1	蛍光体 1	蛍光体 1	蛍光体 1	蛍光体 1	蛍光体 1	蛍光体 2	蛍光体 1	蛍光体 1	蛍光体 1	蛍光体 1
		量 (重量部)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	E : 粒子	種類	粒子 2	粒子 2	粒子 2	粒子 5	粒子 6	粒子 1	粒子 2	粒子 2	粒子 7	粒子 1	粒子 4
		量 (重量部)	10	4	25	10	10	10	10	10	10	10	10
	粒子の屈折率		1.54	1.54	1.54	1.52	1.52	1.43	1.56	1.54	1.52	1.43	1.56
	粒子及び蛍光体以外の屈折率		1.53	1.53	1.53	1.53	1.53	1.53	1.53	1.47	1.53	1.41	1.42
	屈折率差		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.1	0.03	0.01	0.01	0.02	0.14
	沈降抑制 1		10hr	6hr	10hr	7hr	6hr	7hr	9hr	7hr	4hr	10hr	10hr
	絶対粘度(Pa・S)		4.73	3.54	5.01	4.65	4.84	3.62	4.79	4.74	2.94	1.79	1.91
	降伏値 (Pa)		0.325	0.042	0.35	0.301	0.342	0.044	0.343	0.338	0.012	0.041	0.12
	透過率		95%	97%	92%	90%	95%	80%	85%	95%	80%	97%	75%

[0191] [表2]

【表2】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	参考例
組成	A: ビニルシリコン	化合物A 1	化合物A 1	化合物A 1	(A) ~ (C) 成分に代わり、PDMS: 100 オキシムシラン: 4 DBTDA: 0.02 (屈折率1.45)	化合物A 3	化合物A 3	化合物A 3	化合物A 1
	B: シリコン	化合物B 1	化合物B 1	化合物B 1		化合物B 3	化合物B 3	化合物B 3	化合物B 1
	C: 触媒	触媒 1	触媒 1	触媒 1		触媒 2	触媒 2	触媒 3	触媒 1
	D: 蛍光体	蛍光体 1	蛍光体 1	蛍光体 1		蛍光体 1	蛍光体 1	蛍光体 1	なし
E: 粒子	種類	なし	なし	なし	粒子 1	なし	なし	なし	粒子 2
	量 (重量部)	なし	なし	なし	10	なし	なし	なし	10
その他	種類	なし	アエロジル #200	分散剤 "ノブコスパー" 0.92	なし	なし	アエロジル #200	分散剤 "ノブコスパー" 0.92	なし
	量 (重量部)	なし	10	5	なし	なし	10	5	なし
	粒子の屈折率	—	—	—	1.43	—	—	—	1.54
	粒子及び蛍光体以外の屈折率	1.53	1.53	1.53	1.45	1.41	1.41	1.42	1.53
	屈折率差	—	—	—	0.02	—	—	—	0.01
	沈降抑制 1	<1hr	2hr	1hr	1hr	<1hr	2hr	1hr	—
	絶対粘度 (Pa・S)	2.75	5.98	2.8	6.01	1.68	5.64	1.73	2.7
	降伏値 (Pa)	なし	0.64	なし	なし	なし	0.47	なし	0.32
	透過率	97%	85%	95%	90%	98%	85%	95%	95%

PDMS: ポリジメチルシリコン、オキシムシラン: ビニルジメチルシリコンオキシムシラン、DBTDA: ジブチルスズジアセテート

[0192]

[表3]

【表3】

			実施例 1 3	実施例 1 4	実施例 1 5	実施例 1 6	実施例 1 7	実施例 1 8	比較例 8							
組成	A : ビニルシリコン	種類	組成物 1	組成物 1	組成物 1	組成物 2	組成物 2	組成物 2	組成物 2							
		量 (重量部)														
	B : SiHシリコン	種類														
		量 (重量部)														
	C : 触媒	種類														
		量 (重量部)														
	D : 蛍光体	種類								蛍光体 1	蛍光体 1	蛍光体 1	蛍光体 1	蛍光体 1	蛍光体 1	
		量 (重量部)								10	10	10	10	10	10	10
	E : 粒子	種類								粒子 2	粒子 2	粒子 3	粒子 1	粒子 1	粒子 1	なし
		量 (重量部)								10	5	10	10	5	15	なし
	粒子の屈折率		1.54	1.54	1.55	1.43	1.43	1.43	—							
	粒子及び蛍光体以外の屈折率		1.54	1.54	1.54	1.41	1.41	1.41	1.41							
	屈折率差		0	0	0.01	0.02	0.02	0.02	—							
	沈降抑制 1		10hr	10hr	10hr	10hr	7hr	7hr	<1hr							
	沈降抑制 2		—	—	—	透過率変化 47%/hr	透過率変化 58%/hr	—	透過率変化 95%/hr							
	絶対粘度(Pa・S)		4.74	3.55	4.7	2.01	1.84	2.24	1.66							
	降伏値 (Pa)		0.335	0.046	0.325	0.0336	0.0086	0.098	なし							
	透過率		97%	97%	98%	97%	97%	97%	98%							

[0193]

[表4]

【表4】

		実施例 1 9	実施例 2 0	実施例 2 1	実施例 2 2	実施例 2 3	実施例 2 4	実施例 2 5	比較例 9	比較例 1 0	
組成	A : ビニルシリコン	種類	化合物 A 1	化合物 A 1	化合物 A 3	化合物 A 3	化合物 A 3	化合物 A 3	化合物 A 1	化合物 A 3	
		量 (重量部)	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	B : SiHシリコン	種類	化合物 B 1	化合物 B 1	化合物 B 1	化合物 B 3	化合物 B 3	化合物 B 3	化合物 B 3	化合物 B 1	化合物 B 3
		量 (重量部)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	C : 触媒	種類	触媒 1	触媒 1	触媒 1	触媒 2	触媒 2	触媒 2	触媒 2	触媒 1	触媒 2
		量 (重量部)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	D : 蛍光体	種類	蛍光体 1	蛍光体 1	蛍光体 1	蛍光体 1	蛍光体 1	蛍光体 1	蛍光体 1	蛍光体 1	蛍光体 1
		量 (重量部)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	E : 粒子	種類	粒子 2	粒子 2	粒子 2	粒子 1	粒子 1	粒子 1	粒子 1	(なし)	(なし)
		量 (重量部)	10	10	10	10	10	10	2	(なし)	(なし)
	分散／混合		A.C.Eを混合後、1週間放置。その後、全成分を混合。	A.CE (半量)を混合、B.E (半量)を混合後、1週間放置。その後、全成分を混合。	A.C.Eを混合後、1週間放置。その後、全成分を混合。	A.Cを混合、B.Eを混合後、1週間放置。その後、全成分を混合。	A.CE (半量)を混合、B.E (半量)を混合後、1週間放置。その後、全成分を混合。	A.C.Eを混合後、1週間放置。その後、全成分を混合。	A.Cを混合後、1週間放置。その後、全成分を混合。	A.Cを混合後、1週間放置。その後、全成分を混合。	
		粒子の屈折率	1.54	1.54	1.54	1.43	1.43	1.43	1.43	—	—
		粒子及び蛍光体以外の屈折率	1.53	1.53	1.53	1.41	1.41	1.41	1.41	1.53	1.41
		屈折率差	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	—	—
		沈降抑制 1	10hr	10hr	10hr	10hr	10hr	10hr	4hr	<1hr	<1hr
		絶対粘度(Pa・S)	4.74	4.73	4.74	1.8	1.79	1.8	1.73	2.75	1.68
降伏値 (Pa)	0.326	0.325	0.326	0.042	0.041	0.042	0.011	なし	なし		
透過率	95%	95%	95%	97%	97%	97%	97%	97%	97%	98%	

[0194] [表5]

【表 5】

			実施例 2 6	実施例 2 7	実施例 2 8	実施例 2 9	実施例 3 0
組成	A : ビニルシリコン	種類	組成物 2	組成物 2	組成物 2	組成物 2	組成物 2
		量 (重量部)					
	B : SiHシリコン	種類					
		量 (重量部)					
	C : 触媒	種類					
		量 (重量部)					
	D : 蛍光体	種類	蛍光体 1	蛍光体 1	蛍光体 1	蛍光体 1	蛍光体 1
		量 (重量部)	10	10	10	10	10
	E : 粒子	種類	粒子 8	粒子 9	粒子 1 0	粒子 1 1	粒子 1 0
		量 (重量部)	10	10	10	10	3
	粒子の屈折率		1.41	1.41	1.42	1.42	1.42
	粒子及び蛍光体以外の屈折率		1.41	1.41	1.41	1.41	1.41
	屈折率差		0	0	0.01	0.01	0.01
	沈降抑制 1		10hr	10hr	10hr	7hr	5hr
	絶対粘度(Pa・S)		2.05	2.01	2.2	1.98	1.8
	降伏値 (Pa)		0.23	0.22	0.22	0.15	0.05
	透過率		98%	97%	97%	96%	98%
	備考				硬化不良	硬化不良	

[0195]

【9 年】

[illegible]

[9610]

[表7]

【表7】

組成	種類	実施例 35	実施例 36	実施例 37	実施例 38	実施例 39	実施例 40	実施例 41	実施例 42	実施例 43	実施例 44	実施例 45	比較例 11	比較例 12
		化合物 A 1	化合物 A 1	化合物 A 1	化合物 A 1	化合物 A 1	化合物 A 1	化合物 A 1	化合物 A 1	化合物 A 1	化合物 A 2	化合物 A 3	化合物 A 1	化合物 A 1
A : ビニルリオン	種類	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	量 (重量部)													
	種類	化合物 B 1	化合物 B 1	化合物 B 1	化合物 B 1	化合物 B 1	化合物 B 1	化合物 B 1	化合物 B 1	化合物 B 1	化合物 B 2	化合物 B 3	化合物 B 1	化合物 B 1
	量 (重量部)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	種類	触媒 1	触媒 1	触媒 1	触媒 1	触媒 1	触媒 1	触媒 1	触媒 1	触媒 1	触媒 1	触媒 2	触媒 1	触媒 1
C : 触媒	量 (重量部)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	種類	蛍光体 1	蛍光体 1	蛍光体 1	蛍光体 1	蛍光体 1	蛍光体 1	蛍光体 1	蛍光体 1	蛍光体 2	蛍光体 1	蛍光体 1	蛍光体 1	蛍光体 1
D : 蛍光体	量 (重量部)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	種類	粒子 2	粒子 2	粒子 2	粒子 2	粒子 5	粒子 3	粒子 1	粒子 4	粒子 2	粒子 2	粒子 1	なし	なし
E : 粒子	量 (重量部)	10	10	4	25	10	10	10	10	10	10	10	なし	なし
	粒子の屈折率	1.54	1.54	1.54	1.54	1.52	1.52	1.43	1.56	1.54	1.54	1.43	—	—
粒子及び蛍光体以外の屈折率	粒子の屈折率	1.53	1.53	1.53	1.53	1.53	1.53	1.53	1.53	1.53	1.47	1.41	1.53	1.53
	屈折率差	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.1	0.03	0.01	0.07	0.02	—	—
絶対粘度 (Pa・S)	絶対粘度 (Pa・S)	4.73	4.73	3.54	5.01	4.65	4.84	3.62	4.79	4.74	4.68	1.79	2.75	2.75
	降伏値 (Pa)	0.325	0.325	0.042	0.35	0.301	0.342	0.044	0.343	0.338	0.301	0.041	なし	なし
製造方法	発光素子のビニング	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	蛍光体含有樹脂封止後のLEDモジュールのビニング	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり	なし
	加工形態	枚葉加工	Roll to Roll 加工	枚葉加工	枚葉加工	枚葉加工	枚葉加工	枚葉加工	枚葉加工	枚葉加工	枚葉加工	枚葉加工	枚葉加工	枚葉加工
	検査合格率	99%	99%	99%	99%	99%	99%	97%	99%	99%	98%	99%	99%	0%
加工速度	検査合格率	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○
	加工速度													

加工速度：◎・・・とても速い、○速い、×・・・遅い

産業上の利用可能性

[0197] 本発明によれば、耐熱性、耐光性が良好であるというシリコン材料の特長を生かしたまま、蛍光体を均一に分散して含有するシリコン硬化物を、安価な原材料を用いて簡便な方法で提供することができる。さらに、本発明によれば、LED実装基板の色度ばらつきを小さくすることができるので、このようなLED実装基板をLEDモジュールとして用いることで、LEDモジュールを光学特性に基づきクラス分けする必要がなくなり、LED発光部材の製造コストを大きく削減できる。

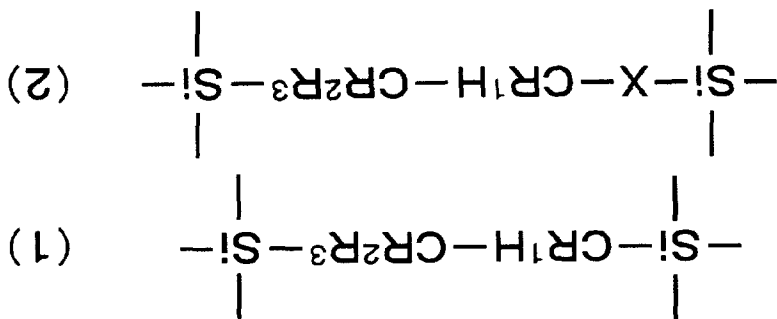
符号の説明

- [0198] 1 LED素子
2 所定の繰り返し単位を有する回路パターン
3 接着剤層
4 放熱層
5 白色ソルダーレジスト
6 ボンディングワイヤー
7 反射板
8 蛍光体含有シリコン組成物

請求の範囲

[請求項1]

一般式（1）および／または（2）で表される構造を有し、かつ一般式（3）および／または（4）から選ばれる単位を有するシリコン硬化物であって、さらに蛍光体、および一般式（3）および／または（4）から選ばれる単位を有する粒子を含む蛍光体含有シリコン硬化物。
[化1]



（R¹～R³は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、Xはメチレン基、ジメチレン基またはトリメチレン基を表し、各々同一であっても異なっても良い。R⁴～R⁶は、置換または非置換のー価の炭化水素基であり、各々同一であっても異なっても良い。）
前記粒子が単一構造を有する請求項1記載の蛍光体含有シリコン硬化物。
[請求項2]

[請求項3]

前記蛍光体含有シリコン硬化物を厚さ75μmとしたときの波長450nmにおける25℃の透過率と、60℃における透過率の比が0.50nm以上である請求項1記載の蛍光体含有シリコン硬化物。
[請求項4]

前記粒子と、下記（A）～（C）成分とを硬化させて得られるシリコン硬化物を厚さ75μmとしたときの波長450nmにおける25℃の透過率と、60℃における透過率の比が0.8以上である請求項1

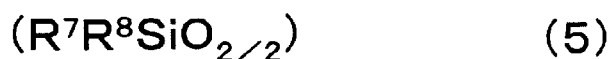
記載の蛍光体含有シリコーン硬化物。

(A) 成分：一般式 (5) および／または (6) から選ばれる単位を有し 1 分子中に 2 個以上のケイ素原子に結合したアルケニル基を含有する化合物。

(B) 成分：一般式 (5) および／または (6) から選ばれる単位を有し 1 分子中に 2 個以上のケイ素原子に結合した水素原子を有する化合物。

(C) 成分：ヒドロシリル化反応触媒。

[化2]



($R^7 \sim R^9$ は、置換または非置換の一価の炭化水素基であり、各々同一であっても異なっても良い。)

[請求項5] 前記粒子の屈折率 d_1 と、前記粒子および蛍光体以外の部分の屈折率 d_2 の差が 0.03 未満である請求項 1 記載の蛍光体含有シリコーン硬化物。

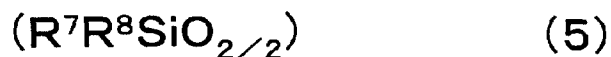
[請求項6] 前記粒子の屈折率 d_1 と、下記 (A) ～ (C) 成分を硬化させて得られる硬化物の屈折率 d_3 の差が 0.03 未満である請求項 1 記載の蛍光体含有シリコーン硬化物。

(A) 成分：一般式 (5) および／または (6) から選ばれる単位を有し 1 分子中に 2 個以上のケイ素原子に結合したアルケニル基を含有する化合物。

(B) 成分：一般式 (5) および／または (6) から選ばれる単位を有し 1 分子中に 2 個以上のケイ素原子に結合した水素原子を有する化合物。

(C) 成分：ヒドロシリル化反応触媒。

[化3]



($R^7 \sim R^9$ は、置換または非置換の一価の炭化水素基であり、各々同一であっても異なっても良い。)

[請求項7] 前記粒子の平均粒径が0.01 $\mu m \sim 10 \mu m$ である請求項1記載の蛍光体含有シリコン硬化物。

[請求項8] 前記粒子が、オルガノシランおよび／またはその部分加水分解物を、加水分解・縮合させたものである請求項1～7のいずれかに記載の蛍光体含有シリコン硬化物。

[請求項9] 前記粒子がチェーン構造を有する請求項1～8のいずれかに記載の蛍光体含有シリコン硬化物。

[請求項10] 請求項1～9のいずれかに記載の蛍光体含有シリコン硬化物を得るためのシリコン組成物であって、下記(A)～(E)成分を混合した蛍光体含有シリコン組成物。

(A)成分：一般式(5)および／または(6)から選ばれる単位を有し1分子中に2個以上のケイ素原子に結合したアルケニル基を含有する化合物。

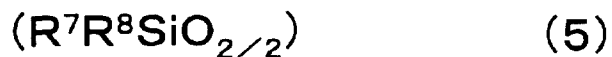
(B)成分：一般式(5)および／または(6)から選ばれる単位を有し1分子中に2個以上のケイ素原子に結合した水素原子を有する化合物。

(C)成分：ヒドロシリル化反応触媒。

(D)成分：蛍光体。

(E)成分：一般式(5)および／または(6)から選ばれる単位を有する粒子。

[化4]



($R^7 \sim R^9$ は、置換または非置換の一価の炭化水素基であり、各々同一であっても異なっても良い。)

[請求項11] 降伏値が0.01Pa以上である請求項10記載の蛍光体含有シリコーン組成物。

[請求項12] 請求項10または11に記載の蛍光体含有シリコーン組成物を得るためのシリコーン組成物前駆体であって、下記(A)～(E)成分の2以上を混合してなり、下記(i)～(vii)のいずれかの組成を有するシリコーン組成物前駆体。

(A)成分：一般式(5)および/または(6)から選ばれる単位を有し1分子中に2個以上のケイ素原子に結合したアルケニル基を含有する化合物。

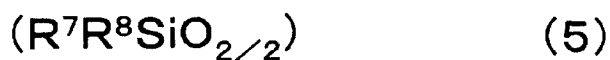
(B)成分：一般式(5)および/または(6)から選ばれる単位を有し1分子中に2個以上のケイ素原子に結合した水素原子を有する化合物。

(C)成分：ヒドロシリル化反応触媒。

(D)成分：蛍光体。

(E)成分：一般式(5)および/または(6)から選ばれる単位を有する粒子。

[化5]



($R^7 \sim R^9$ は、置換または非置換の一価の炭化水素基であり、各々

同一であっても異なっても良い。

(i) 成分および (B) 成分

(ii) (A) 成分および (C) 成分

(iii) (A) 成分および (E) 成分

(iv) (A) 成分、(C) 成分および (E) 成分

(v) (B) 成分および (E) 成分

(vi) (A) 成分、(B) 成分および (E) 成分

(vii) (C) 成分および (E) 成分

[請求項13]

下記 (A) ~ (E) 成分を混合して請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の
蛍光体含有シリコーン硬化物を製造する方法であって、下記 (i) ~

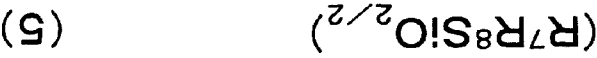
(VII) のいずれかの工程を含む蛍光体含有シリコーン組成物の調製
を経て硬化せしめる蛍光体含有シリコーン硬化物の製造方法。

(A) 成分：一般式 (5) および/または (6) から選ばれる単位を
有し 1 分子中に 2 個以上のケイ素原子に結合したアルケニル基を含有
する化合物。

(B) 成分：一般式 (5) および/または (6) から選ばれる単位を
有し 1 分子中に 2 個以上のケイ素原子に結合した水素原子を有する化
合物。

(C) 成分：ヒドロシリル化反応触媒。
(D) 成分：蛍光体。
(E) 成分：一般式 (5) および/または (6) から選ばれる単位を
有する粒子。

[化6]



($R^7 \sim R^9$ は、置換または非置換の一価の炭化水素基であり、各々

同一であっても異なっても良い。)

(I) (A) 成分、(C) 成分および (E) 成分を有する組成物前駆体と、(B) 成分を混合する工程。

(II) (A) 成分および (C) 成分を有する組成物前駆体と、(B) 成分および (E) 成分を有する組成物前駆体を混合する工程。

(III) (A) 成分、(C) 成分および (E) 成分を有する組成物前駆体と、(B) 成分および (E) 成分を有する組成物前駆体を混合する工程。

(IV) (A) 成分および (C) 成分を有する組成物前駆体と、(A) 成分および (B) 成分を有する組成物前駆体と、さらに (E) 成分を混合する工程。

(V) (A) 成分および (C) 成分を有する組成物前駆体と、(A) 成分、(B) 成分および (E) 成分を混合する工程。

(VI) (B) 成分を含む組成物前駆体と (D) 成分を混合する工程。

(VII) (C) 成分を含む組成物前駆体と (D) 成分を混合する工程。

(VIII) (B) 成分を含む組成物前駆体と (C) 成分を含む組成物前駆体を混合した後もしくは混合とほぼ同時に (D) 成分を混合する工程。

[請求項14] 下記 (A) ~ (E) 成分を混合して請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の蛍光体含有シリコーン硬化物を製造する方法であって、下記 (IX) ~ (XI) のいずれかの工程を含む蛍光体含有シリコーン組成物の調製を経て硬化せしめる蛍光体含有シリコーン硬化物の製造方法。

(A) 成分：一般式 (5) および／または (6) から選ばれる単位を有し 1 分子中に 2 個以上のケイ素原子に結合したアルケニル基を含有する化合物。

(B) 成分：一般式 (5) および／または (6) から選ばれる単位を有し 1 分子中に 2 個以上のケイ素原子に結合した水素原子を有する化

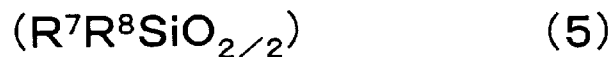
合物。

(C) 成分：ヒドロシリル化反応触媒。

(D) 成分：蛍光体。

(E) 成分：一般式 (5) および／または (6) から選ばれる単位を有する粒子。

[化7]



($R^7 \sim R^9$ は、置換または非置換の一価の炭化水素基であり、各々同一であっても異なっても良い。)

(IX) (B) 成分と (D) 成分を混合する工程。

(X) (C) 成分と (D) 成分を混合する工程。

(XI) (B) 成分と (C) 成分を混合した後もしくは混合とほぼ同時に (D) 成分を混合する工程。

[請求項15] 請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の蛍光体含有シリコン硬化物が基板上に成型されたシート状成型物。

[請求項16] 請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の蛍光体含有シリコン硬化物を有するLEDパッケージ。

[請求項17] 請求項 16 に記載のLEDパッケージを有する発光装置。

[請求項18] 回路パターンが形成された基板にLED素子を実装してLED実装基板を製造する方法であって、少なくとも片面に回路パターンが形成された基板に複数のLED素子を接合した後、前記複数のLED素子を、請求項 10 または 11 に記載の蛍光体含有シリコン組成物で一括して封止するLED実装基板の製造方法。

[請求項19] LED素子に反射板を設置する工程を含む請求項 18 に記載のLED実装基板の製造方法。