

明 細 書

発明の名称：

蛍光体シート、これを用いたＬＥＤおよび発光装置ならびにＬＥＤの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ＬＥＤチップの発光波長を変換するための蛍光体シートに関する。

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、車のヘッドライト等の車載分野で急激に市場を拡大している。ＬＥＤは環境負荷も低いことから、今後、一般照明分野でも巨大な市場を形成すると期待されている。

[0003] 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、その発光色は限られている。そのため、ＬＥＤを用いて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し、発光波長を変換する必要がある。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、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が提案されている。これらの中で、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、および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チップ上に蛍光体を設置する具体的な方法の１つとして、ＬＥＤチップを封止するための液状の樹脂中に蛍光体を分散させておく方法が提案されている（例えば、特許文献１～２参照）。しかし、液状の樹脂中での蛍光体の分散が不均一であると、ＬＥＤチップごとに色ずれが発生してしまう。

[0005] そこで、あらかじめ蛍光材料が均一に分布したシート状の樹脂層（蛍光体シート）を使用する方法が提案されている（例えば、特許文献3～8参照）。この方法は、従来実用化されている蛍光体を分散した液状樹脂をLEDチップ上にディスペンスして硬化する方法と比較して、一定量の蛍光体をLEDチップ上に配置することが容易であり、結果として得られる白色LEDの色や輝度を均一にできる点で優れている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平5－152609号公報
特許文献2：特開平7－99345号公報
特許文献3：特許4146406号公報
特許文献4：特開2000－156528号公報
特許文献5：特開2009－235368号公報
特許文献6：特開2010－123802号公報
特許文献7：特許2011－102004号公報
特許文献8：特開2010－159411号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] LEDを一般照明用途に適用するためには、高輝度発光を長時間持続させることが要求される。そのため、LED封止剤には、長時間の発光にも耐えられる耐光性が求められる。しかしながら、従来の蛍光体シートをLED封止剤として用いた場合、耐光性が十分でなかった。
- [0008] それは、以下のような理由であると考えられる。一般照明用途に好ましく供されるようなハイパワーLEDの場合、1W以上といった大きな定格電力を投入できるので、光束（光源からある方向に放射されたすべての光の明るさを表す物理量）が非常に高くなる。よって、単位面積あたりから放出される光の量（輝度）が増加する。蛍光体含有封止剤がこのような光を受けると

、蛍光体内部もしくは表面に結晶欠陥が形成される等により、蛍光体が光劣化する。このことが、LEDの輝度が低下する原因となる。

[0009] 発明者らは、蛍光体シートの耐光性について鋭意検討を進めた結果、蛍光体シートの耐光性を向上させるには、LEDチップから発生する光による劣化を防止するために、蛍光体シート中の蛍光体濃度を高めることが重要であることを見出した。

[0010] 一方で、蛍光体シートに関する技術には以下のような課題もあった。蛍光体シートをLEDチップに貼り合わせる方法は、前述のように液状蛍光体樹脂を用いるよりも色や輝度を安定させる優れた方法であるが、蛍光体粒子を分散させた樹脂を均一にシート化するのが非常に困難である。シート化の過程で、樹脂液中の蛍光体微粒子の流動性を向上させ、それによって作製されるシートの膜厚均一性を向上させるためには蛍光体粒子の粒子径を1 μm 未満程度まで小さくすることが好ましい。しかし、蛍光体粒子は粒子径を小さくするにつれて表面欠陥の割合が増加し、発光効率が低下してしまう。また現在LED用途で使われている無機蛍光体はいずれも非常に高硬度であるために粉砕により十分粒子径の小さい粒子を製造すること自体が困難である。従って、白色LED用途で用いられる蛍光体は、粒子径が数 μm から10 μm 前後のサイズの蛍光体粒子が用いられている。

[0011] このため、LEDチップに貼り合わせる蛍光体シートとしては、そのようなサイズの大きい蛍光体粒子を高濃度で含有しつつ、その分散が均一でさらに膜厚が均一なシートを製造することが求められる。

[0012] しかし、これまでのLED用蛍光体シートは、このような課題に対して十分な考察がなされておらず、そのような膜厚が均一なシートは実現されていなかった。粒子を分散した塗布液の流動性を改善するためには通常、粒子径の異なる粒子を少量添加することなどが有効な場合がある。例えば特許文献8では蛍光体シートに、シートの強度向上の目的でシリカの微粒子を添加することが開示されている。このような微粒子の添加は、蛍光体シート作製の塗布液の流動性を向上させ、蛍光体シートの膜厚均一性を向上させる可能

性がある一方で、シリコン樹脂の透明性を損なってしまう。シリコン樹脂中に組成の異なるシリカやアルミナを添加すると、光線の散乱が生じて透過率を低下させ、結果として、ＬＥＤ素子の波長変換シートとして用いた場合には輝度が低下する、あるいは輝度にむらが発生するなどの問題があった。

- [0013] 上記課題に鑑み、本発明の一つの形態は、ＬＥＤ封止剤等に用いられるシートであって、耐光性に優れたシートを提供することを目的とする。また、本発明の別の形態は、サイズの大きな蛍光体粒子を高濃度に含有していてもその光学特性を損なうことなく膜厚の均一性に優れた蛍光体シート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

- [0014] 本発明の一つの形態は、蛍光体シート中の蛍光体の含有量を一定以上に増やすことで、ＬＥＤチップから発生する光による劣化を防止しようとするものである。すなわち、本発明の一つの形態は、蛍光体シートであって、蛍光体の含有量がシート全体の５３重量％以上であることを特徴とする蛍光体シートである。
- [0015] また、本発明の別の形態は、少なくともシリコン樹脂と、蛍光体と、シリコン微粒子を含有することを特徴とする蛍光体シートである。

発明の効果

- [0016] 本発明の一つの形態によれば、耐光性に優れた蛍光体シートを提供することができる。また、本発明の別の形態によれば、蛍光体粒子を高濃度に含有しつつ、光学特性に優れ膜厚が均一な蛍光体シートが得られ、また蛍光体シートをＬＥＤ素子の波長変換シートとして用いた場合、輝度や色むらのない優れた品質のＬＥＤ発光装置が得られる。

図面の簡単な説明

- [0017] [図１]フリップチップタイプのＬＥＤチップの一例を示す概略図
[図２]フェイスアップタイプのＬＥＤチップの一例を示す概略図
[図３]フェイスアップタイプのＬＥＤチップの一例を示す概略図

発明を実施するための形態

- [0018] 本発明において蛍光体シートとは、蛍光体と樹脂が含まれるシートを指す。
- [0019] 最初に、耐光性について説明する。耐光性とはＬＥＤチップから生じる光に対する耐性を示す。耐光性は、ＬＥＤの連続点灯時における輝度低下によって評価することができる。
- [0020] ＬＥＤの劣化は、主としてＬＥＤチップから放射される光によって次第に蛍光体内部もしくは表面に結晶欠陥が形成される等により、蛍光体が光劣化することで生じる。特に照明用途のハイパワーＬＥＤではＬＥＤチップが高光束、高輝度のため、蛍光体の光劣化が激しく、ＬＥＤの寿命が大きな問題となる。
- [0021] 本発明の一つの形態は、蛍光体の含有量がシート全体の５３重量％以上である蛍光体シートに関する。また、蛍光体の含有量は、シート全体の５７重量％以上であることが好ましく、６０重量％以上であることがより好ましい。シート中の蛍光体含有量を前記範囲とすることで、シートの耐光性を高めることができる。なお、蛍光体含有量の上限は特に規定されないが、作業性に優れたシートが作成しやすいという観点から、シート全体の９５重量％以下であることが好ましく、９０重量％以下であることがより好ましく、８５重量％以下であることがさらに好ましく、８０重量％以下であることが特に好ましい。
- [0022] 本発明における蛍光体シート中の蛍光体含有率は、作製済みのシートや、それを搭載したＬＥＤ発光装置からも求めることが可能である。例えば、蛍光体シートを樹脂で包埋して切断し、断面を研磨した試料を作製し、その露出した断面を走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観測することにより、樹脂部分と蛍光体粒子部分を明確に判別することが可能である。その断面像の面積比から、シート全体に占める蛍光体粒子の体積比率を正確に測定することが可能である。シートを形成する樹脂および蛍光体の比重が明らかな場合は、体積比率をそれぞれの比重で除することにより蛍光体がシートに占める重量比

率を計算することができる。樹脂や蛍光体の組成が明らかでない場合には、蛍光体シートの断面を高分解能の顕微赤外分光やＩＰＣ発光分析で分析することで組成を判別できる。組成が明らかになれば、樹脂や蛍光体の物質固有の比重は相当程度の正確さで推定できるので、これを用いて重量比率を求めることができる。また、蛍光体シートを搭載したＬＥＤ発光装置の場合も、ＬＥＤ発光装置を分解して、蛍光体シート部分を取り出し、同様の手法で断面観察することにより蛍光体シートに占める蛍光体の重量比率を求めることができる。このような手法により、蛍光体シート作製時の仕込比率が明らかでない場合にも、上記の方法や、その他公知の分析方法により、作製済みのシート及びそれを搭載したＬＥＤ発光装置から蛍光体シート中の蛍光体重量比率を確認することが可能である。

[0023] 本発明の蛍光体シートは、後に詳しく説明するように、ＬＥＤの表面被覆用途に特に好ましく用いられる。その際、シート中の蛍光体の含有量が上記範囲であることで、優れた性能を示すＬＥＤ発光装置を得ることができる。

[0024] 本発明の蛍光体シートは、蛍光体含有量が多いことから、膜厚が厚い場合でも耐光性に優れる。一方で、シートの耐熱性を高める観点からは、シートの膜厚は $200\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $100\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $50\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。

[0025] 以下に、本発明の蛍光体シート組成と作製方法について説明する。本発明の蛍光体シートは主として蛍光体と樹脂を含有する。必要に応じその他の成分を含んでいてもよい。

[0026] (蛍光体)

蛍光体は、ＬＥＤチップから放出される光を吸収して波長を変換し、ＬＥＤチップの光と異なる波長の光を放出するものである。これにより、ＬＥＤチップ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が得られる。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体を光学的に組み合わせることによって、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。

[0027] 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。本発明に用いられる具体的な蛍光体としては、無機蛍光体、有機蛍光体、蛍光顔料、蛍光染料等公知の蛍光体が挙げられる。有機蛍光体としては、アリルスルホアミド・メラミンホルムアルデヒド共縮合染色物やペリレン系蛍光体等を挙げることができ、長期間使用可能な点からペリレン系蛍光体が好ましく用いられる。本発明に特に好ましく用いられる蛍光物質としては、無機蛍光体が挙げられる。以下に本発明に用いられる無機蛍光体について記載する。

[0028] 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。

[0029] 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。

[0030] 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活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。 $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$ である。)を使用することができる。

[0031] 赤色に発光する蛍光体として、例えば、 $Y_2O_2S:Eu$ 、 $La_2O_2S:Eu$ 、 $Y_2O_3:Eu$ 、 $Gd_2O_2S:Eu$ などがある。

[0032] 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、 $Y_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$ 、 $(Y, Gd)_3Al_5O_{12}:Ce$ 、 $Lu_3Al_5O_{12}:Ce$ 、 $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ などのYAG系蛍光体、 $Tb_3Al_5O_{12}:Ce$ などのTAG系蛍光体、 $(Ba, Sr)_2SiO_4:Eu$ 系蛍光体や $Ca_3Sc_2Si_3O_{12}:Ce$ 系蛍光体、 $(Sr, Ba, Mg)_2SiO_4:Eu$ 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。

[0033] 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。

[0034] 上記以外にも、用途や目的とする発光色に応じて公知の蛍光体を用いることができる。

[0035] 蛍光体は粒子状のものを好ましく用いることができる。蛍光体の平均粒子径は、特に制限はないが、D50が $0.05\mu m$ 以上のものが好ましく、 $3\mu m$ 以上のものがより好ましい。また、D50が $30\mu m$ 以下のものが好ましく、 $20\mu m$ 以下のものがより好ましい。ここで本発明において平均粒子径とはメジアン径、すなわちD50のことをいう。蛍光体シートに含まれる蛍光体のD50は、シート断面の走査型電子顕微鏡(SEM)による測定画像を画像処理して粒径分布を求め、そこから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とする

方法で測定する。この方法で求められるD50の値は、蛍光体粉末を直接観察した場合よりも小さい値となるが、本発明における蛍光体の平均粒子径は上記の測定方法で求められる値と定義される。D50が前記範囲であると、蛍光体シート中の蛍光体の分散性が良好で、安定な発光が得られる。

[0036] なお、上記のD50の値が蛍光体粉末を直接観察した場合よりも小さい値となる理由は、粉末を直接観察した場合には正しく直径が測定されるが、蛍光体シートの断面を測定した場合には蛍光体粒子が必ず赤道面で切断されているとは限らないからである。蛍光体粒子が球状であり、その任意の場所で切断されると仮定すると、その見かけの直径は、理論上は真の直径の78.5%となる（直径1の円の面積と一辺1の正方形の面積の比に相当）。実際には蛍光体粒子は真球ではないので、経験的にはおよそ70%～85%となる。

[0037] （樹脂）

本発明に使用される樹脂は、蛍光体を内部に含有させる樹脂であり、最終的にシートを形成する。よって、内部に蛍光体を均質に分散させられるものであり、シート形成できるものであれば、いかなる樹脂でも構わない。具体的には、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、ポリアリレート樹脂、PET変性ポリアリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂（PC）、環状オレフィン、ポリエチレンテレフタレート樹脂（PET）、ポリメチルメタアクリレート樹脂（PMMA）、ポリプロピレン樹脂（PP）、変性アクリル（サンジュレー 鐘淵化学）、ポリスチレン樹脂（PE）及びアクリルニトリル・スチレン共重合体樹脂（AS）等が挙げられる。本発明においては、透明性の面からシリコン樹脂やエポキシ樹脂が好ましく用いられる。更に耐熱性の面から、シリコン樹脂が特に好ましく用いられる。

[0038] 本発明で用いられるシリコン樹脂としては、硬化型シリコンゴムが好ましい。一液型、二液型（三液型）のいずれの液構成を使用してもよい。硬化型シリコンゴムには、空気中の水分あるいは触媒によって縮合反応を起こすタイプとして脱アルコール型、脱オキシム型、脱酢酸型、脱ヒドロキシ

ルアミン型などがある。また、触媒によってヒドロシリル化反応を起こすタイプとして付加反応型がある。これらのいずれのタイプの硬化型シリコーンゴムを使用してもよい。特に、付加反応型のシリコーンゴムは硬化反応に伴う副成物がなく、硬化収縮が小さい点、加熱により硬化を早めることが容易な点でより好ましい。

[0039] 付加反応型のシリコーンゴムは、一例として、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。このような材料としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、プロペニルトリメトキシシラン、ノルボルネニルトリメトキシシラン、オクテニルトリメトキシシラン等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と、メチルヒドロジェンポリシロキサン、ジメチルポリシロキサン-C O-メチルヒドロジェンポリシロキサン、エチルヒドロジェンポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン-C O-メチルフェニルポリシロキサン等の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ものが挙げられる。また、他にも、例えば特開2010-159411号公報に記載されているような公知のものを利用することができる。

[0040] また、市販されているものとして、一般的なLED用途のシリコーン封止材を使用することも可能である。具体例としては、東レ・ダウコーニング社製のOE-6630A/B、OE-6336A/Bや信越化学工業株式会社製のSCR-1012A/B、SCR-1016A/Bなどがある。

[0041] 本発明の蛍光体シート作製用のシリコーン樹脂組成物において、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、必要に応じてフェームドシリカ、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。

[0042] 特に、蛍光体シートの表面平滑性の点から、蛍光体シート作製用のシリコーン樹脂組成物には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。

[0043] 蛍光体シートを形成するに当たり、蛍光体シート形成用材料の蛍光体を含有した樹脂液をまず作製するが、樹脂液中の蛍光体粒子が高濃度であると樹脂液の流動性が悪くなる。それによって、得られた蛍光体シート中の蛍光体粒子の分布が不均一になり、また流動性が悪いために塗工に支障をきたし膜厚が不均一になる。これらが不均一であると最終的なLEDを用いた発光装置の輝度や白色光の色が不均一になる。本発明によれば、シリコーン微粒子を含有することにより樹脂液の流動性が大幅に向上し、その結果得られる蛍光体シートの膜厚均一性が大きく向上する。

[0044] また、本発明の別の形態は、シリコーン樹脂、蛍光体、およびシリコーン微粒子を含有する蛍光体シートに関する。ここでシリコーン樹脂および蛍光体としては上記説明と同様のものが好ましく用いられる。また、シリコーン微粒子を含有することは、蛍光体シート中の蛍光体濃度を高めるためには非常に好ましい。

[0045] 本発明における蛍光体シートに含有されるシリコーン微粒子は、シリコーン樹脂およびまたはシリコーンゴムからなる微粒子が好ましい。特に、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シリコーン微粒子が好ましい。

[0046] 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。

[0047] 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。

[0048] 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。

[0049] 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。

[0050] 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。

[0051] 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。

[0052] 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。

[0053] 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。

[0054] 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 $5 \times 10^{-7} \sim 10^{-2}$ 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。

[0055] シリコーン微粒子に含まれる有機置換基としては、好ましくはメチル基およびフェニル基であり、これら置換基の含有量によりシリコーン微粒子の屈折率を調整することができる。LED 発光装置の輝度を低下させないためにバインダー樹脂であるシリコーン樹脂を通る光を散乱させずに使用したい場合には、シリコーン微粒子の屈折率 d_1 と、当該シリコーン微粒子および蛍光体以外の成分による屈折率 d_2 の屈折率差が小さい方が好ましい。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成分による屈折率 d_2 の屈折率の差は、0.10 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、LED 発光装置の輝度を低下させることがない。

[0056] 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。

[0057] 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。

[0058] 本発明において、シリコン微粒子の平均粒子径は、メジアン径（D50）で表し、この平均粒径は下限としては0.01 μm 以上であることが好ましく、0.05 μm 以上であることがさらに好ましい。また、上限としては2.0 μm 以下であることが好ましく、1.0 μm 以下であることがさらに好ましい。平均粒子径が0.01 μm 以上であれば粒子径を制御した粒子を製造することが容易であり、また2.0 μm 以下であることで蛍光体シートの光学特性が良好となる。また、平均粒子径が0.01 μm 以上2.0 μm 以下であることで、蛍光体シート製造用樹脂液の流動性向上効果が十分に得られる。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、シリコン微粒子の平均粒子径すなわちメジアン径（D50）および粒度分布は、SEM観察によって測定することができる。SEMによる測定画像を画像処理して粒径分布を求め、そこから得られる粒度分布において、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。この方法であれば、シリコン微粒子そのものの平均粒径を求めるのと同様の方法で、蛍光体シートとしてからその断面SEMを観察してシリコン微粒子の粒径分布を求め、そこから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として求めることも可能である。この場合も蛍光体粒子の場合と同様に、蛍光体シートの断面SEM画像から求めたシリコン微粒子平均粒子径は真の平均粒子径に比較して理論上は78.5%、実際にはおおよそ70%～85%の値となる。

[0059] シリコン微粒子の含有量としては、シリコン樹脂100重量部に対して、下限としては1重量部以上であることが好ましく、2重量部以上であることがさらに好ましい。また、上限としては20重量部以下であることが好ましく、10重量部以下であることがさらに好ましい。シリコン微粒子を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、20重量部以下の含有により、シリコン組成物の粘度を過度に上昇させることがない。

[0060] シリコン樹脂、蛍光体、およびシリコン微粒子を含有する蛍光体シー

トにおける蛍光体粒子の含有量が蛍光体シート全体の53重量%以上であることは、本発明のさらに好ましい形態である。蛍光体粒子の含有量は、蛍光体シート全体の57重量%以上であることが好ましく、60重量%以上であることがより好ましい。また、蛍光体粒子の含有量の上限は特に規定されないが、蛍光体シート全体の95重量%以下であることが好ましく、90重量%以下であることがより好ましく、85重量%以下であることがさらに好ましく、80重量%以下であることが特に好ましい。

[0061] さらに、本発明における蛍光体シート全般に共通する内容について以下に説明する。

[0062] 本発明における蛍光体シートの膜厚は、JIS K7130(1999)プラスチックフィルム及びシート厚さ測定方法における機械的走査による厚さの測定方法A法に基づいて測定される膜厚(平均膜厚)のことをいう。また、膜厚は特に断らない場合は一の位を四捨五入した値で表す。

[0063] LEDは小さな空間で大量の熱が発生する環境にあり、特に、ハイパワーLEDの場合、発熱が顕著である。このような発熱によって蛍光体の温度が上昇することでLEDの輝度が低下する。したがって、発生した熱をいかに効率良く放熱するかが重要である。本発明においては、シート膜厚を前記範囲とすることで耐熱性に優れたシートを得ることができる。また、シート膜厚にばらつきがあると、LEDチップごとに蛍光体量に違いが生じ、結果として、発光スペクトル(色温度、輝度、色度)にばらつきが生じる。従って、シート膜厚のばらつきは、好ましくは±5%以内、さらに好ましくは±3%以内である。なお、ここでいう膜厚ばらつきとは、JIS K7130(1999)プラスチックフィルム及びシート厚さ測定方法における機械的走査による厚さの測定方法A法に基づいて膜厚を測定し、下記に示す式にて算出される。

[0064] より具体的には、機械的走査による厚さの測定方法A法の測定条件を用いて、市販されている接触式の厚み計などのマイクロメーターを使用して膜厚を測定して、得られた膜厚の最大値あるいは最小値と平均膜厚との差を計算

し、この値を平均膜厚で除して100分率であらわした値が膜厚ばらつきB(%)となる。

[0065] 膜厚ばらつきB(%) = { (最大膜厚ズレ値 * ー平均膜厚) / 平均膜厚 }
× 100

* 最大膜厚ズレ値は膜厚の最大値または最小値のうち平均膜厚との差が大きい方を選択する。

[0066] (シートの作製方法)

本発明の蛍光体シートの作製方法を説明する。なお、以下は一例であり蛍光体シートの作製方法はこれに限定されない。まず、シート形成用の塗布液として蛍光体を樹脂に分散した溶液(以下「シート作製用樹脂液」という)を作製する。シート作製用樹脂液は蛍光体と樹脂を適当な溶媒中で混合することによって得られる。付加反応型シリコン樹脂を用いる場合、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を混合すると、室温でも硬化反応が始まることがある。そこで、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シート作製用樹脂液に配合して、ポットライフを延長することも可能である。また、添加剤として塗布膜安定化のための分散剤やレベリング剤、シート表面の改質剤としてシランカップリング剤等の接着補助剤等をシート作製用樹脂液に混合することも可能である。また、シリコン微粒子やその他のシリカやアルミナなどの無機粒子をシート作製用樹脂液に混合することも可能である。

[0067] 粘度を調整するために溶媒を添加する必要がある場合には、流動状態の樹脂の粘度を調整できるものであれば、溶媒の種類は特に限定されない。例えば、トルエン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、アセトン、テルピネオール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、グライム、ジグライム等が挙げられる。

[0068] これらの成分を所定の組成になるよう調合した後、ホモジナイザー、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で、シート作製用樹脂液が得られる。混合分散後、もしくは混合分散の過程で、真空もしくは減圧条件下で脱泡することも好ましく行われる。

[0069] 次に、シート作製用樹脂液を基板上に塗布し、乾燥させる。塗布は、リバーシロールコーター、ブレードコーター、スリットダイコーター、ダイレクトグラビアコーター、オフセットグラビアコーター、リバーシロールコーター、ブレードコーター、キスコーター、スクリーン印刷、ナチュラルロールコーター、エアーナイフコーター、ロールブレードコーター、バリバーロールブレードコーター、トゥーストリームコーター、ロッドコーター、ワイヤーバーコーター、アプリケーター、ディップコーター、カーテンコーター、スピンコーター、ナイフコーター等により行うことができる。シート膜厚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。また、本願蛍光体シートはスクリーン印刷やグラビア印刷、平版印刷などの印刷法を用いても作製することもできる。特にスクリーン印刷が好ましく用いられる。

[0070] シートの作製に用いられる基板としては、公知の金属、フィルム、ガラス、セラミック、紙等を使用することができる。具体的には、アルミニウム（アルミニウム合金も含む）、亜鉛、銅、鉄などの金属板や箔、セルロースアセテート、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール、アラミド、ポリフェニレンサルファイドなどのプラスチックのフィルム、プラスチック（ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなど）がラミネート、コーティングされた紙、上記の如き金属がラミネートもしくは蒸着された紙もしくはプラスチックフィルムなどが挙げられる。これらの中でも、経済性、取り扱い性の面でPETフィルムが好ましい。また、樹脂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。シートの剥離のし易さから、基板は、あ

らかじめ表面が離型処理されていてもよい。また、基板が金属版の場合、表面にクロム系やニッケル系などのメッキ処理やセラミック処理されていてもよい。

[0071] 基板の膜厚は特に制限はないが、下限としては $40\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $60\mu\text{m}$ 以上がより好ましい。また、上限としては $5000\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $3000\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

[0072] シートの乾燥は熱風乾燥機や赤外線乾燥機等の一般的な加熱装置を用いて行うことができる。シートの加熱硬化には、熱風乾燥機や赤外線乾燥機等の一般的な加熱装置が用いられる。この場合、加熱硬化条件は、通常、 $40\sim 250^{\circ}\text{C}$ で1分～5時間、好ましくは $100^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ で2分～3時間である。

[0073] シートにはLEDチップとの接着性を高めるための粘着層が設けられていてもよい。粘着層の材料としては特に制限はないが、一般的なゴム系、アクリル系、ウレタン系、シリコーン系粘着剤などが挙げられる。どのようなものを用いても良いが、耐熱性、絶縁性、透明性に適した粘着剤としてはシリコーン系粘着剤が有用である。

[0074] シートには保護フィルムが設けられていてもよい。保護フィルムの材料としては特に制限はないが、セルロースアセテート、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール、アラミド、ポリフェニレンサルファイドなどのプラスチックのフィルム、プラスチック（ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなど）がラミネート、コーティングされた紙、上記の如き金属がラミネートもしくは蒸着された紙もしくはプラスチックフィルムなどが挙げられる。また、保護フィルムはシリコーン系やフッ素系など公知の離型剤により離型処理されていてもよい。

[0075] 本発明の蛍光体シートが適用できるLEDチップとしては、フェイスアップタイプのLEDチップやフリップチップタイプのLEDチップなどが挙げ

られるが、特に好ましくはフリップチップタイプのＬＥＤチップである。フリップチップタイプのＬＥＤチップは発光効率が高く、放熱性も高い。したがって、本発明の蛍光体シートを用いることで、耐光性に優れた照明用途のハイパワーＬＥＤ作製が容易になる。

[0076] 本発明の蛍光体シートを用いてＬＥＤ発光装置を製造する方法について説明する。なお、以下の説明は一例であり製造方法はこれらに限られない。フリップチップタイプのＬＥＤチップに適用する場合は、まず、ＬＥＤチップの大きさに合わせて蛍光体シートを小片化する。小片化はダイシングにより行うことができる。保護フィルムを有する場合は、剥離してから小片化してもよいし、保護フィルムごと小片化してもよい。

[0077] 次に、保護フィルムを有する場合はこれを剥離してから、ＬＥＤチップの電極形成面とは反対側の面（光取り出し面）に小片化したシートを貼り合わせる。このとき、蛍光体シートは半硬化状態でもよいし、あらかじめ硬化されていてもよい。貼り合わせには接着剤を使用することが好ましく、公知のダイボンド剤や接着剤、例えばアクリル樹脂系、エポキシ樹脂系、ウレタン樹脂系、シリコーン樹脂系、変性シリコーン樹脂系、フェノール樹脂系、ポリイミド系、ポリビニルアルコール系、ポリメタクリレート樹脂系、メラミン樹脂系、ユリア樹脂系の接着剤を使用することができる。蛍光体シートが粘着剤を有する場合はそれを利用してもよい。また、半硬化された蛍光体シートの場合は、加熱による硬化を利用してもよい。また、蛍光体シートが硬化後に熱軟化性を有する場合には、熱融着により接着させることも可能である。

[0078] その後、ＬＥＤチップの電極と回路基板の配線を公知の方法で電氣的に接続することにより、発光装置を得ることができる。ＬＥＤチップが発光面側に電極を有する場合には、ＬＥＤチップを、発光面を上にしてダイボンド材などで回路基板に固定した後、ＬＥＤチップ上面の電極と回路基板の配線をワイヤーボンディングで接続する。また、ＬＥＤチップが発光面の反対面に電極パッドを有するフリップチップタイプである場合には、ＬＥＤチップの

電極面を回路基板の配線と対抗させ、一括接合で接続する。

[0079] 蛍光体シートが半硬化状態でＬＥＤチップと貼り合わせられていた場合は、この電氣的接続の前もしくは後の好適なタイミングで硬化させることができる。例えば、フリップチップタイプを一括接合させる場合に熱圧着の接合を行う場合にはその加熱により同時に蛍光体シートを硬化させてもよい。また、ＬＥＤチップと回路基板を接続したパッケージをより大きな回路基板上に表面実装する場合には、半田リフローでハンダ付けを行うと同時に蛍光体シートを硬化させても良い。

[0080] 蛍光体シートが硬化された状態でＬＥＤチップと貼り合わせられる場合には、ＬＥＤチップと貼り合わせ後に硬化過程を設ける必要はない。蛍光体シートが硬化された状態でＬＥＤチップと貼り合わせられる場合とは、例えば、硬化した蛍光体シートに別途接着層を有する場合や、硬化後に熱融着性を有する蛍光体シートの場合などである。

[0081] 蛍光体シートはＬＥＤチップの封止剤を兼ねてもよいが、蛍光体シートを貼りつけたＬＥＤチップをさらに公知のシリコン樹脂等を透光性封止材として用いて封止することもできる。また、透光性封止材でＬＥＤチップを封止したあとに、封止材上に蛍光体シートを貼り付けて使用することも可能である。

[0082] また、フェイスアップタイプのＬＥＤチップに適用する場合は、上記と同様に蛍光体シートを小片化した後、ＬＥＤチップの光取り出し面に貼り合わせる。蛍光体シートが半硬化状態の場合は、貼り合わせた後、シートを硬化させる。ここで、フェイスアップタイプのＬＥＤチップでは光取り出し面に少なくとも一方の電極が形成されており、この電極からは後述のようにワイヤーボンディング等により導通が取られる。したがって、蛍光体シートは少なくとも電極の一部が露出するように貼り合わせる。もちろん、光取り出し部分だけに貼り合わせてもよい。この場合、蛍光体シートは電極の一部が露出する様にパターン化することができる。

[0083] その後、ＬＥＤチップの光取り出し面とは反対側の面を回路基板に固定し

、ワイヤーボンディング等の公知の方法でＬＥＤチップと回路基板を電氣的に接続することにより、発光装置を得ることができる。

[0084] また、その他の変形例として、基板に実装された状態のＬＥＤチップに対し、小片化した蛍光体シートを貼り付けてもよい。また、逆に、蛍光体シートに複数のＬＥＤチップを貼り付けてからダイシングによりシート付きＬＥＤチップごとに小片化してもよい。また、ＬＥＤチップを表面に作りこんだ半導体ウェハに、小片化していない蛍光体シートを貼り付け、その後、半導体ウェハと蛍光体シートを一括して個辺化（ダイシング）することも可能である。

[0085] 本発明の蛍光体シートを用いて得られるＬＥＤチップが適用できる発光装置は特に制限はなく、テレビ、パソコン、携帯電話、ゲーム機などに用いられるディスプレイのバックライトや、車のヘッドライト等の車載分野、一般照明等に幅広く適用できる。

実施例

[0086] 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。

[0087] ＜平均粒子径測定＞

合成したシリコーン微粒子および購入した蛍光体粒子の平均粒子径測定は、各蛍光体シートサンプルの断面ＳＥＭを測定しそこから得られた画像から算出した。蛍光体シートの断面を、走査型電子顕微鏡（日立ハイテクノロジーズ高分解能電界放射型走査電子顕微鏡Ｓ－４８００）にて観察した。得られた画像を解析ソフト（Image version6.2）を用いて解析し、粒子直径分布を求めた。粒子直径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）として求めた。

[0088] ＜相関色温度、輝度測定および耐光性テスト＞

各蛍光体シートを青色ＬＥＤ素子に搭載した発光装置に４００ｍＡの電流を流してＬＥＤチップを点灯させ、瞬間マルチ測光システム（ＭＣＰＤ－３０００、大塚電子社製）を用いて、試験開始直後の相関色温度および輝度を

測定した。各蛍光体シートの１種類につきそれぞれ別個に１００個のＬＥＤ発光装置を作製し、１００個中の平均値、最大値、最小値を求め、下記の式からばらつきを評価した。

[0089] 相関色温度ばらつき（Ｋ）＝相関色温度最大ズレ値＊－平均相関色温度
＊相関色温度最大ズレ値は相関色温度の最大値または最小値のうち平均との差が大きい方を選択する。

[0090] 輝度ばらつき（ｃｄ／ｍ²）＝輝度最大ズレ値＊－平均輝度
＊輝度最大ズレ値は輝度の最大値または最小値のうち平均との差が大きい方を選択する。

[0091] その後、ＬＥＤチップを点灯させた状態で放置し、３００時間経過後の輝度を同様にして測定して、下記式により輝度保持率を算出することで耐光性を評価した。輝度保持率が高いほど、耐光性に優れていることを示す。評価Ｂ以上であれば実用上問題なく、評価Ａ以上であれば実用上優れている。

[0092] 輝度保持率Ｉ（％）＝（３００時間経過後の輝度／試験開始直後の輝度）
×１００

（少数第１位を四捨五入）

Ｓ：保持率 ９５％以上 耐光性が非常に良好

Ａ：保持率 ９０～９４％ 耐光性が良好

Ｂ：保持率 ８０～８９％ 耐光性が実用上問題ない

Ｃ：保持率 ５０～７９％ 耐光性が悪い

Ｄ：保持率 ４９％以下 耐光性が著しく悪い

<耐熱性テスト>

各蛍光体シートを用いた発光装置にＬＥＤ表面温度が室温（２５℃）～１７０℃になるよう電流を流してＬＥＤチップを点灯させ、瞬間マルチ測光システム（ＭＣＰＤ－３０００、大塚電子社製）を用いて輝度を測定した。室温（２５℃）と１７０℃の場合の輝度を測定し、下記式により輝度保持率を算出することで耐熱性を評価した。輝度保持率が高いほど、耐熱性に優れていることを示す。評価Ｂ以上であれば実用上問題なく、評価Ａ以上であれば

実用上優れている。

[0093] 輝度保持率 I I (%) = (表面温度 170℃ の場合の輝度 / 室温 (25℃) の場合の輝度) × 100

(少数第 1 位を四捨五入)

S : 保持率 90% 以上 耐熱性が非常に良好

A : 保持率 81 ~ 89% 耐熱性が良好

B : 保持率 51 ~ 80% 耐熱性が実用上問題ない

C : 保持率 50% 以下 耐熱性が悪い。

[0094] <膜厚測定>

蛍光体シートを作製する離型 PET フィルム (“セラピール” BLK : 東レフィルム加工株式会社製) の所定位置を予めマイクロメーターで膜厚測定し、マーキングしておいた。蛍光体シートを作製後、マーキング部分を再びマイクロメーターで測定し、得られた膜厚から、先に測定しておいた離型 PET フィルムの膜厚を差し引くことで蛍光体シートの膜厚を得た。膜厚は、110mm 角のシートを測定サンプルとして、10mm 間隔で碁盤目状に 100 点測定し、それぞれのサンプルの最大値、最小値、平均値を求め、下記式により膜厚ばらつき B を求めた。

[0095] 膜厚ばらつき B (%) = { (最大膜厚ズレ値 * - 平均膜厚) / 平均膜厚 } × 100

* 最大膜厚ズレ値は膜厚の最大値または最小値のうち平均膜厚との差が大きい方を選択する。

[0096] (シリコーン微粒子の合成)

<シリコーン微粒子 1>

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 (23 / 77 mol

%) 200 g 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 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 600 mL を 2 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、解砕後、10 時間かけ凍結乾燥することにより、白色粉末 60 g を得た。得られた粒子は、SEM で観察したところ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、1.54 であった。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。

[0097] <シリコーン微粒子 2>

2 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、界面活性剤としてポリエーテル変性シロキサン“BYK333”を 7 ppm 含む 2.5 % のアンモニア水 2 L 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 °C 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（23 / 77 mol %）200 g 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 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 600 mL を 2 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、解砕後、10 時間かけ凍結乾燥することにより、白色粉末 40 g を得た。得られた粒子は、SEM で観察したところ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、1.54 であった。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。

[0098] <シリコーン微粒子 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 °C）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 °C 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（23 / 77 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16.5g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時間乾燥すること白色粉末15gを得た。得られた粒子は、SEMで観察したところ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、1.54であった。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。

[0099] <シリコン微粒子4>

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(23/77mol%)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SEMで観察したところ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、1.54であった。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。

[0100] <シリコン微粒子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(23/77mol%)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

． 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、白色粉末 10 g を得た。得られた粒子は SEM で観察したところ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、1.52 であった。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。

[0101] <シリコン微粒子 6>

2 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、界面活性剤としてポリエーテル変性シロキサン “BYK333” を 1 ppm 含む 2.5 % のアンモニア水 2 L 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 200 g 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 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 600 mL を 2 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、解砕後、10 時間かけ凍結乾燥することにより、白色粉末 60 g を得た。得られた粒子は、SEM で観察したところ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、1.46 であった。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。

[0102] <シリコン微粒子 7>

2 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、界面活性剤としてポリエーテル変性シロキサン “BYK333” を 1 ppm 含む 2.5 % のアンモニア水 2 L 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（25 / 75 mol %）200 g 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600 mLを2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、解砕後、10時間かけ凍結乾燥することにより、白色粉末60 gを得た。得られた粒子は、SEMで観察したところ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、1.52であった。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。

[0103] <シリコン微粒子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、界面活性剤としてポリエーテル変性シロキサン“BYK333”を1 ppm含む2.5%のアンモニア水2L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（80/20 mol%）200 g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600 mLを2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、解砕後、10時間かけ凍結乾燥することにより、白色粉末60 gを得た。得られた粒子は、SEMで観察したところ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、1.57であった。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。

[0104] （実施例1）

容積300 mLのポリエチレン製容器を用いて、シリコン樹脂として“OE-6630A/B”（東レ・ダウコーニング社製）を47重量%、蛍光体として“NYAG-02”（Intematix社製：CeドープのYAG系蛍光体、比重：4.8 g/cm³、D50：7 μm）を53重量%の比率で混合した。

[0105] その後、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、1000rpmで20分間攪拌・脱泡してシート作製用樹脂液を得た。スリットダイコーターを用いてシート作製用樹脂液を“セラピール”BLK(東レフィルム加工株式会社製)上に塗布し、130℃で2時間加熱、乾燥して膜厚200 μ mの蛍光体シートを得た。その後、蛍光体シートをダイシング装置によって1mm角に小片化した。更に小片化した蛍光体シート上にダイボンドペースト“EN-4900GC”(日立化成工業株式会社製)を塗布した後、1mm角のフリップチップタイプ青色LEDチップが実装された基板のチップ表面にダイボンドペースト塗布面が接触するようにシートを配置し、密着させた。ホットプレート上で100℃で1分間加熱してダイボンドペーストを硬化させた。封止剤として“OE-6630A/B”(東レ・ダウコーニング社製)を用いて封止し、発光装置を得た(図1)。得られた発光装置について前述した耐光性テストを行った結果、輝度保持率I(%)が88%となり、実用上問題ない結果が得られた(表1)。また、前述の耐熱テストを行った結果、輝度保持率II(%)も83%となり良好な結果が得られた(表1)。

[0106] (実施例2～4)－シート膜厚の効果－

表1に記載のシート膜厚に変更した以外は実施例1と同様の操作で樹脂を作製し、評価を行った。結果を表1に示す。これらの実施例から、シート膜厚が200 μ m以下であると、良好な耐光性と良好な耐熱性を両立できることが分かった。

[0107] (実施例5～10)－蛍光体含有量の効果－

表1に記載の蛍光体含有量に変更した以外は実施例1と同様の操作で蛍光体シートを作製し、評価を行った。結果を表1に示す。耐光性テスト、耐熱性テストともに良好な結果であり、特に耐熱性テストでは非常に良好な結果であった。これらの実施例から、蛍光体含有量がシート全体の57重量%以上であると、シートの耐光性により優れており、シート全体の60重量%以上であると、シートの耐光性に特に優れていることが分かった。

[0108] (実施例11)－シリコーン樹脂の変更－

シリコン樹脂を“OE-6336A/B”（東レ・ダウコーニング社製）に変更した以外は、実施例5と同様の操作で蛍光体シートを作製し、評価を行った。結果を表1に示す。耐光性テストは実用上問題ない結果であり、耐熱性テストは非常に良好な結果であった。

[0109] （実施例12）－シリコン樹脂の変更－

シリコン樹脂を“OE-6336A/B”（東レ・ダウコーニング社製）に変更した以外は、実施例8と同様の操作で蛍光体シートを作製し、評価を行った。結果を表1に示す。耐光性テスト、耐熱性テストともに非常に良好な結果であった。

[0110] （比較例1～4）

表2に記載の蛍光体含有量及びシート膜厚に変更した以外は実施例1と同様の操作で蛍光体シートを作製し、評価を行った。結果を表2に示す。いずれも、耐光性テストが不十分な結果であった。

[0111] （実施例13）－無機蛍光体の変更－

無機蛍光体を“R6634”（Intematix社製：ナイトライド系蛍光体、比重：3.0g/cm³、D50：15.5μm）に変更した以外は実施例8と同様の操作で蛍光体シートを作製し、評価を行った。結果を表3に示す。耐光性テスト、耐熱性テストともに非常に良好な結果であった。

（実施例14）－無機蛍光体の変更－

無機蛍光体を“G2060”（Intematix社製：Euドープのシリケート系蛍光体、比重：5.1g/cm³、D50：15.5μm）に変更した以外は実施例8と同様の操作で蛍光体シートを作製し、評価を行った。結果を表3に示す。耐光性テスト、耐熱性テストともに非常に良好な結果であった。

[0112] （実施例15）－無機蛍光体の変更－

無機蛍光体を“EY4254”（Intematix社製：Euドープのシリケート系蛍光体、比重：4.71g/cm³、D50：15.5μm）に変更した以外は実施例8と同様の操作で蛍光体シートを作製し、評価を行っ

た。結果を表3に示す。耐光性テスト、耐熱性テストともに非常に良好な結果であった。

[0113] (実施例16～19)－青色LEDチップ変更と蛍光体含有量の効果－

表3に記載の蛍光体含有量、シート膜厚に変更した以外は実施例1と同様の操作で蛍光体シートを作製した後、蛍光体シートをダイシング装置によって1mm角に小片化した。更に小片化した蛍光体シート上にダイボンドペースト“EN-4270K2”(日立化成工業株式会社製)を塗布した後、1mm角のフェイスアップタイプ青色LEDチップが実装された基板のチップ表面にダイボンドペースト塗布面が接触するようにシートを配置し、密着させた。ホットプレート上で100℃で1分間加熱してダイボンドペーストを硬化させた。封止剤として“OE-6630A/B”(東レ・ダウコーニング社製)を用いて封止し、発光装置を得た(図2)。得られた発光装置について前述した耐光性テスト、耐熱テストを行った結果を表3に示す。いずれも、耐光性テスト、耐熱性テストともに実用上問題ないかそれ以上に良好な結果であり、特に耐熱性テストでは非常に良好な結果であった。また、これらの実施例から、蛍光体含有量がシート全体の57重量%以上であると、シートの耐光性により優れており、シート全体の60重量%以上であると、シートの耐光性に特に優れていることが分かった。

[0114] (実施例20～23)－青色LEDチップ変更と蛍光体含有量の効果－

表3に記載の蛍光体含有量、シート膜厚に変更した以外は実施例1と同様の操作で蛍光体シートを作製した後、蛍光体シートをダイシング装置によって1mm角に小片化した。更に小片化した蛍光体シート上にダイボンドペースト“EN-4270K2”(日立化成工業株式会社製)を塗布した後、1mm角のフェイスアップタイプ青色LEDチップが実装された基板のチップ表面にダイボンドペースト塗布面が接触するようにシートを配置し、密着させた。ホットプレート上で100℃で1分間加熱してダイボンドペーストを硬化させた。封止剤として“OE-6630A/B”(東レ・ダウコーニング社製)を用いて封止し、発光装置を得た(図3)。得られた発光装置につ

いて前述した耐光性テスト、耐熱テストを行った結果を表3に示す。いずれも、耐光性テスト、耐熱性テストともに実用上問題ないかそれ以上に良好な結果であり、特に耐熱性テストでは非常に良好な結果であった。また、これらの実施例から、蛍光体含有量がシート全体の57重量%以上であると、シートの耐光性により優れており、シート全体の60重量%以上であると、シートの耐光性に特に優れていることが分かった。

[0115] (比較例5～7)

表4に記載の無機蛍光体、蛍光体含有量及びシート膜厚に変更した以外は実施例1と同様の操作で蛍光体シートを作製し、評価を行った。結果を表4に示す。いずれも、耐光性テストが不十分な結果であった。

[0116] (比較例8)

表4に記載の蛍光体含有量、シート膜厚に変更した以外は実施例16と同様の操作で発光装置を作製し、評価を行った。結果を表4に示す。耐光性テストが不十分な結果であった。

[0117] (比較例9)

表4に記載の蛍光体含有量、シート膜厚に変更した以外は実施例20と同様の操作で発光装置を作製し、評価を行った。結果を表4に示す。耐熱性テストは良好な結果であったが、耐光性テストが不十分な結果であった。

[0118] ーシリコーン微粒子含有量の効果ー

(実施例24)

容積300mlのポリエチレン製容器を用いて、シリコーン樹脂として“OE-6630A/B”(東レ・ダウコーニング社製、屈折率1.53)を39.8重量%、蛍光体として“NYAG-02”(Intematix社製：CeドープのYAG系蛍光体、比重：4.8g/cm³)を60重量%、シリコーン微粒子1を0.2重量部の比率で混合した。

[0119] その後、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、1000rpmで20分間攪拌・脱泡してシート溶液を得た。スリットダイコーターを用いてシート溶液を“セラピール”BLK(東レフ

イルム加工株式会社製)上に塗布し、130℃で2時間加熱、乾燥して平均膜厚約100 μ mの蛍光体シートを得た。得られた蛍光体シートの断面SEMを観察し、得られた画像から蛍光体とシリコン微粒子の平均粒子径(D50)を求めたところ、蛍光体粒子の平均粒子径は7 μ m、シリコン微粒子の平均粒子径は0.5 μ mであった。

[0120] 得られた蛍光体シートを110mm $\square$ にカットし、端部から5mmの点を起点に縦横10mmピッチで100箇所の膜厚を測定した。結果は表5に示した。

[0121] (実施例25~29)

シリコン微粒子1の配合比を表5の通り変化させて実施例24と同様に蛍光体シートを作製し、断面SEM測定と膜厚測定を行った。結果は表5に示した。

[0122] (実施例30)

シリコン微粒子を添加せずに実施例24と同様に蛍光体シートを作製し、断面SEM測定と膜厚測定を行った。結果は表5に示した。

[0123] 実施例24~29は、いずれも膜厚均一性に優れていた。シリコン微粒子を添加しなかった実施例30は、スリットダイコーターでの口金からの吐出性が安定せず、膜厚ばらつきがやや大きかった。

[0124] シリコン微粒子の粒子径、組成による影響

(実施例31~37)

シリコン樹脂、蛍光体、シリコン微粒子の配合比は実施例27と同様に、シリコン微粒子の種類を表6のとおり変化させて、実施例24と同様の手順で蛍光体シートを作製した。得られた蛍光体シートの断面SEM測定と膜厚ばらつきを測定し、実施例27で得られた蛍光体シートと共に青色LEDに搭載して発光させたときの相関色温度ばらつきと輝度のばらつきを評価した。結果は表6に示した。

[0125] (実施例30, 38)

シリコン微粒子を添加しない実施例30、およびシリコン微粒子の代

わりにシリカ微粒子（アドマテックス社“アドマファイン”S O - E 2）を添加した実施例38に関して実施例31～37と同様に蛍光体シートを作製し、断面SEM測定と膜厚ばらつき、相関色温度ばらつき、輝度ばらつきを評価した。シリコン微粒子を添加しない実施例30では、膜厚ばらつきだけでなく相関色温度、輝度も実施例27、31～37と比較して大きい。またシリカ微粒子を添加した実施例38は、膜厚ばらつきおよび相関色温度ばらつきはシリコン微粒子を添加した実施例27および31～37と比較して遜色ないが、輝度のばらつきが大きい。シリカ微粒子はシリコン微粒子と比較して、シリコン樹脂中での光の散乱が大きい事によるものと推測される。

[0126] （実施例39～42）

実施例27と同じ材料を用いて、蛍光体含有量を変化させて実施例24と同様の方法で蛍光体シートを作成した。シリコン微粒子1の含有量は、シリコン樹脂とシリコン微粒子の合計量に対して10重量%となるようにした。実施例27、39～42に関して、断面SEM測定と、膜厚、相関色温度、輝度のばらつき、および耐光性と耐熱性を輝度保持率で評価した。結果を表7に示す。

[0127] いずれのサンプルもばらつきが少なく優れた特性を示し、実施例27、39、40、42に関しては優れた耐光性、耐熱性を示した。実施例41も耐光性・耐熱性に関して実用上問題ないレベルであった。

[0128]

[表1]

【表1】

[illegible]

[0129] [表2]

【表2】		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
シリコーン樹脂	種類 量 (重量%)	OE-6630A/B 50	OE-6630A/B 70	OE-6630A/B 50	OE-6630A/B 70
	種類 量 (重量%)	NYAG-02 50	NYAG-02 30	NYAG-02 50	NYAG-02 30
シート膜厚 (μm)		200	200	50	50
青色LEDのタイプ		フリッツ チップ	フリッツ チップ	フリッツ チップ	フリッツ チップ
輝度保持率ーI		75	45	77	45
耐光性		C	D	C	D
輝度保持率ーII		83	83	90	90
耐熱性		A	A	S	S

[0130]

[表3]

[0131] [表4]

【表4】

		比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9
シリコーン樹脂	種類	OE-6630A/B	OE-6630A/B	OE-6630A/B	OE-6630A/B	OE-6630A/B
	量 (重量%)	50	70	50	50	50
蛍光体	種類	EY-4254	EY-4254	EY-4254	NYAG-02	NYAG-02
	量 (重量%)	50	30	50	50	50
シート膜厚 (μm)		200	200	50	50	50
青色LEDのタイプ		フリップチップ	フリップチップ	フリップチップ	フェイスアップ-I	フェイスアップ-II
輝度保持率-I		70	45	70	71	72
耐光性		C	D	C	C	C
輝度保持率-II		81	81	90	90	90
耐熱性		A	A	S	S	S

[0132]

[表5]

【表5】

	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
シリコーン樹脂（屈折率1.53）（重量％）	39.8	38.0	38.0	36.0	34.0	32.0	40.0
蛍光体（YAG）（重量％）	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
シリコーン微粒子1（重量％） （屈折率1.54）	0.2	0.4	2.0	4.0	6.0	8.0	0.0
シリコーン微粒子粒子径（ μm ）	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-
蛍光体シート膜厚	最大（ μm ）	105.5	101.5	103.6	105.1	108.4	118.9
	最小（ μm ）	96.5	98.0	96.3	97.8	94.6	89.6
	平均（ μm ）	101.6	102.2	99.1	100.6	101.3	103.9
	ばらつきB（％）	5.5	-4.2	-2.8	3.0	7.1	15.0

[0133]

[表6]

【表6】

	実施例27	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	実施例37	実施例30	実施例38
シリコーン樹脂 (屈折率1.53) (重量%)	36.0	36.0	36.0	36.0	36.0	36.0	36.0	36.0	40.0	36.0
蛍光体 (YAG) (重量%)	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
シリコーン微粒子2 (重量%)	-	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-
シリコーン微粒子1 (重量%)	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
シリコーン微粒子3 (重量%)	-	-	4.0	-	-	-	-	-	-	-
シリコーン微粒子4 (重量%)	-	-	-	4.0	-	-	-	-	-	-
シリコーン微粒子5 (重量%)	-	-	-	-	4.0	-	-	-	-	-
シリコーン微粒子6 (重量%)	-	-	-	-	-	4.0	-	-	-	-
シリコーン微粒子7 (重量%)	-	-	-	-	-	-	4.0	-	-	-
シリコーン微粒子8 (重量%)	-	-	-	-	-	-	-	4.0	-	-
シリカ微粒子 (重量%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.0
シリコーン微粒子またはシリカ微粒子の平均粒子径 (μm)	0.5	0.1	1.0	1.5	5.0	0.5	0.5	0.5	-	0.5
蛍光体シート膜厚ばらつきB (%)	-2.9	-2.0	-3.0	4.0	-5.5	2.7	2.2	-2.9	14.4	2.8
相関色温度ばらつき (K) 4500K中心	87	82	92	98	117	89	83	94	223	86
最大	1.56	1.57	1.53	1.54	1.55	1.42	1.51	1.46	1.69	1.59
最小	1.47	1.49	1.45	1.46	1.36	1.34	1.42	1.38	1.31	1.20
平均	1.51	1.52	1.50	1.49	1.46	1.39	1.46	1.41	1.51	1.40
輝度ばらつき	0.05	0.05	-0.05	0.05	-0.10	-0.05	0.05	0.05	-0.20	-0.20

[0134] [表7]

【表7】		実施例27	実施例39	実施例40	実施例41	実施例42
		36.0	22.5	40.5	45.0	13.5
	シリコーン樹脂1 (重量%)	60.0	75.0	55.0	50.0	85.0
	蛍光体 (YAG) (重量%)	4.0	2.5	4.5	5.0	1.5
	シリコーン微粒子1 (重量%) (屈折率1.54)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	シリコーン微粒子平均粒子径 (μm)	101.5	83.6	113.3	124.6	75.0
蛍光体シート膜厚	最大 (μm)	96.3	78.5	108.6	117.7	67.1
	最小 (μm)	99.1	81.0	110.9	121.1	71.1
	平均 (μm)	-2.8	2.6	2.4	3.5	-4.0
	ばらつきB (%)	87	91	81	95	100
相関色温度ばらつき (K) 4500K中心		1.56	1.56	1.57	1.58	1.53
輝度 (cd/m ²)	最大	1.47	1.47	1.51	1.50	1.38
	最小	1.51	1.51	1.55	1.53	1.46
	平均	0.05	0.05	-0.04	0.05	-0.08
	輝度ばらつき	95	99	91	80	98
輝度保持率 (%)		90	96	85	72	95
I (耐光性)						
II (耐熱性)						

符号の説明

- [0135] 1 蛍光体シート
 2 LEDチップ
 3 電極
 4 回路基板
 5 金属細線

請求の範囲

- [請求項1] 蛍光体および樹脂を含有する蛍光体シートであって、蛍光体の含有量がシート全体の53重量%以上であることを特徴とする蛍光体シート。
- [請求項2] 前記蛍光体の含有量がシート全体の57重量%以上である請求項1記載の蛍光体シート。
- [請求項3] 前記蛍光体の含有量がシート全体の60重量%以上である請求項1記載の蛍光体シート。
- [請求項4] 前記シートの膜厚が200 μm 以下である請求項1～3のいずれか記載の蛍光体シート。
- [請求項5] 前記シートの膜厚が100 μm 以下である請求項1～3のいずれか記載の蛍光体シート。
- [請求項6] 前記樹脂がシリコン樹脂である請求項1～5のいずれかに記載の蛍光体シート。
- [請求項7] 前記蛍光体が無機蛍光体である請求項1～6のいずれかに記載の蛍光体シート。
- [請求項8] 少なくともシリコン樹脂、蛍光体、およびシリコン微粒子を含有することを特徴とする蛍光体シート。
- [請求項9] 前記シリコン微粒子の平均粒子径が0.01 μm 以上2 μm 以下である請求項8に記載の蛍光体シート。
- [請求項10] 前記シリコン微粒子の含有量が、シリコン樹脂100重量部に対して1重量部以上20重量部以下である請求項8または9に記載の蛍光体シート。
- [請求項11] 前記シリコン微粒子がオルガノシランを縮合することにより得られるシリコン樹脂である請求項8～10のいずれかに記載の蛍光体シート。
- [請求項12] 前記シリコン微粒子の屈折率 d_1 と、前記シリコン樹脂の屈折率 d_2 の差が ± 0.10 未満である請求項8～11のいずれかに記載の

蛍光体シート。

- [請求項13] 前記蛍光体が粒子状であり、前記蛍光体粒子の平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下である請求項1～12のいずれかに記載の蛍光体シート。
- [請求項14] 前記シリコン樹脂が、少なくとも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付加硬化型シリコン樹脂である請求項6または8～13のいずれかに記載の蛍光体シート。
- [請求項15] LEDの表面被覆に用いられる請求項1～14のいずれかに記載の蛍光体シート。
- [請求項16] 請求項1～15のいずれかに記載の蛍光体シートを硬化させてなる硬化物。
- [請求項17] 請求項1～15のいずれかに記載の蛍光体シートまたはその硬化物を有するLED。
- [請求項18] 請求項1～15のいずれかに記載の蛍光体シートをLEDチップと貼り合わせる工程を含むLEDの製造方法。
- [請求項19] 請求項1～15のいずれかに記載の蛍光体シートをLEDチップと貼り合わせる工程と、蛍光体シートを硬化する工程を含むLEDの製造方法。
- [請求項20] 請求項17記載のLEDを含む発光装置。