

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6423500号
(P6423500)

(45) 発行日 平成30年11月14日(2018.11.14)

(24) 登録日 平成30年10月26日(2018.10.26)

(51) Int.Cl.	F 1
CO8L 83/06	(2006.01)
CO8L 83/04	(2006.01)
CO8K 3/01	(2018.01)
CO8G 77/14	(2006.01)
CO8J 5/18	(2006.01)
CO8L	83/06
CO8L	83/04
CO8K	3/01
CO8G	77/14
CO8J	5/18

請求項の数 14 (全 37 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-172506 (P2017-172506)
(22) 出願日	平成29年9月7日(2017.9.7)
(65) 公開番号	特開2018-44156 (P2018-44156A)
(43) 公開日	平成30年3月22日(2018.3.22)
審査請求日	平成30年6月21日(2018.6.21)
(31) 優先権主張番号	特願2016-175089 (P2016-175089)
(32) 優先日	平成28年9月7日(2016.9.7)
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者	000002093 住友化学株式会社 東京都中央区新川二丁目27番1号
(74) 代理人	100106909 弁理士 棚井 澄雄
(74) 代理人	100196058 弁理士 佐藤 彰雄
(74) 代理人	100126664 弁理士 鈴木 慎吾
(74) 代理人	100153763 弁理士 加藤 広之
(72) 発明者	増井 建太朗 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9 8号 住友化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】シリコーン樹脂組成物、波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物および波長変換材料含有シート

(57) 【特許請求の範囲】

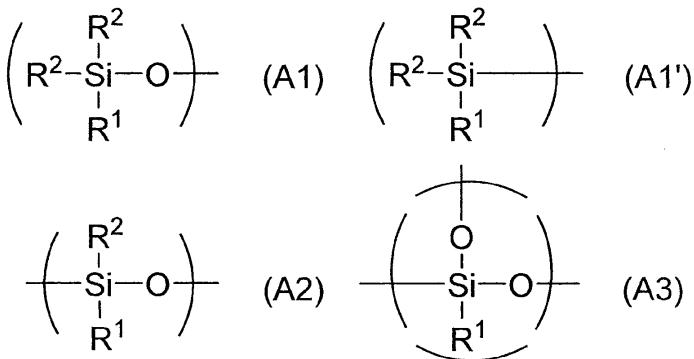
【請求項 1】

シリコーン樹脂および溶媒を含むシリコーン樹脂組成物であって、
前記シリコーン樹脂組成物が、25において、粘度が100～50000 mPa·s
の液状組成物であり、
前記シリコーン樹脂が、シリコーン樹脂Aおよび第1のオリゴマーを少なくとも含む混合物であり、

前記シリコーン樹脂が、下記式(A3)で表される構造単位を含み、
前記シリコーン樹脂に含まれる下記式(A1)で表される構造単位、下記式(A1')
で表される構造単位、下記式(A2)で表される構造単位および下記式(A3')で表され
る構造単位の合計含有量が、前記シリコーン樹脂に含まれる全構造単位の合計含有量に
対して、80モル%以上であり、
10

前記第1のオリゴマーが、下記式(B2)で表される構造単位を含み、
前記第1のオリゴマーのポリスチレン換算の重量平均分子量が、1000～10000
である、シリコーン樹脂組成物。

【化1】



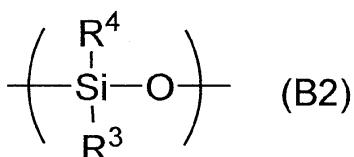
[式(A1)、式(A1')、式(A2)および式(A3)中、

R¹は、炭素数1～10のアルキル基または炭素数6～10のアリール基を表す。

R²は、炭素数1～4のアルコキシ基または水酸基を表す。

複数あるR¹およびR²は、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。]

【化2】



[式(B2)中、

R³は、炭素数1～10のアルキル基または炭素数6～10のアリール基を表す。

R⁴は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数1～4のアルコキシ基または水酸基を表す。]

【請求項2】

前記シリコーン樹脂に含まれる前記式(A3)で表される構造単位の含有量が、前記シリコーン樹脂に含まれる全構造単位の合計含有量に対して、55モル%以上である、請求項1に記載のシリコーン樹脂組成物。

30

【請求項3】

前記シリコーン樹脂組成物に含まれる前記溶媒の含有量が、前記シリコーン樹脂組成物に含まれる全成分の合計含有量に対して、10～40質量%である、請求項1または2に記載のシリコーン樹脂組成物。

【請求項4】

前記シリコーン樹脂が、実質的に縮合型シリコーン樹脂からなる、請求項1～3のいずれか一項に記載のシリコーン樹脂組成物。

【請求項5】

前記R¹がメチル基であり、前記R²が炭素数1～3のアルコキシ基または水酸基である、請求項1～4のいずれか一項に記載のシリコーン樹脂組成物。

40

【請求項6】

前記シリコーン樹脂のポリスチレン換算の重量平均分子量が、1500～15000である、請求項1～5のいずれか一項に記載のシリコーン樹脂組成物。

【請求項7】

前記第1のオリゴマーに含まれる前記式(B2)で表される構造単位であって、前記R⁴が炭素数1～4のアルコキシ基または水酸基である構造単位の含有量が、前記第1のオリゴマーに含まれる全構造単位の合計含有量に対して、30～60モル%である、請求項1～6のいずれか一項に記載のシリコーン樹脂組成物。

【請求項8】

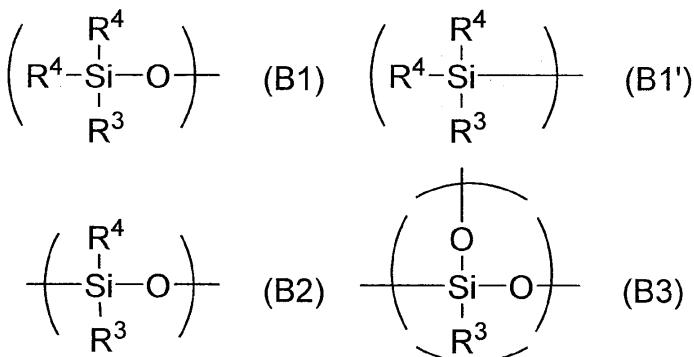
前記第1のオリゴマーが、下記式(B1)、下記式(B1')、下記式(B2)または

50

下記式 (B3) で表される構造単位を含み、

前記第1のオリゴマーの平均組成式が下記式 (I) で表される、請求項1～7のいずれか一項に記載のシリコーン樹脂組成物。

【化3】



[式 (B1)、式 (B1')、式 (B2) および式 (B3) 中、

R^3 は、炭素数 1～10 のアルキル基または炭素数 6～10 のアリール基を表す。

R^4 は、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 6～10 のアリール基、炭素数 1～4 のアルコキシ基または水酸基を表す。

複数ある R^3 および R^4 は、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。]

$(R^5)_n Si(OR^6)_m O_{(4-n-m)/2} \dots (I)$

[式中、

R^5 は、炭素数 1～10 のアルキル基または炭素数 6～10 のアリール基を表す。

R^6 は、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 6～10 のアリール基または水素原子を表す。

n は $1 < n < 2$ を満たす実数を表す。 m は $0 < m < 1$ を満たす実数を表す。]

【請求項9】

前記第1のオリゴマーに含まれる下記のT体およびD体のモル比が、60：40～90：10 である、請求項1～8のいずれか一項に記載のシリコーン樹脂組成物。

(ここで、

T体は、3個の酸素原子と結合しているケイ素原子を含む構造単位を意味する。

D体は、2個の酸素原子と結合しているケイ素原子を含む構造単位を意味する。)

【請求項10】

前記シリコーン樹脂が、第2のオリゴマーを更に含む混合物であり、

前記第2のオリゴマーが、前記式 (A1)、前記式 (A1')、前記式 (A2) または前記式 (A3) で表される構造単位を含み、

前記第2のオリゴマーに含まれる前記式 (A3) で表される構造単位の含有量が、前記式 (A1) で表される構造単位、前記式 (A1') で表される構造単位、前記式 (A2) で表される構造単位および前記式 (A3) で表される構造単位の合計含有量に対して、0～30モル% であり、

前記第2のオリゴマーのポリスチレン換算の重量平均分子量が、1500未満である、

請求項1～9のいずれか一項に記載のシリコーン樹脂組成物。

【請求項11】

請求項1～10のいずれか一項に記載のシリコーン樹脂組成物と波長変換材料とを含む、波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物。

【請求項12】

25において、粘度が1000～500000 mPa・s の液状組成物である、請求項11に記載の波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物。

【請求項13】

前記波長変換材料の含有量が、前記波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物に含まれる

20

30

40

50

全成分の合計含有量に対して、40質量%以上である、請求項11または12に記載の波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物。

【請求項14】

請求項11～13のいずれか一項に記載の波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物の硬化物を形成材料とする、波長変換材料含有シート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリコーン樹脂組成物、波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物および波長変換材料含有シートに関する。

10

【背景技術】

【0002】

半導体レーザー（LD、Laser Diode）は、高電流密度域においても高い変換効率を維持できる。また、半導体レーザーは、発光部と励起部とを分離させることで装置の小型化も可能である。そのため、半導体レーザーを照明装置に用いることが期待されている。

【0003】

半導体レーザーの発光スペクトルは、半導体レーザーの形成材料である半導体材料に依存する。現在、半導体レーザーでRGBの3色すべてを発光する方式（前者の方式）、LD素子と波長変換材料とを配置し、LD素子から発光される光を波長変換材料に照射し、発光波長を変換することにより白色光を得る方式（後者的方式）が採用されている。後者的方式は、装置の小型化に適しているため、プロジェクター等のアプリケーションへの展開が検討されている。

20

【0004】

発光ダイオード（LED、Light Emitting Diode）素子の発光面に、波長変換材料である蛍光体を含有するシート（以下、「蛍光体シート」という場合がある。）を配置した発光装置が知られている（例えば、特許文献1を参照。）。また、ガラスマトリクス中に無機蛍光体粉末が分散してなる波長変換部材も知られている（例えば、特許文献2を参照。）

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2013-001792号公報

【特許文献2】特開2013-095849号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

半導体レーザーは、発光ダイオードよりもエネルギー密度の高い光を発光する。そのため、LD用の蛍光体シートには、LED用の蛍光体シートよりも高い耐熱性が求められる。特許文献1に記載の蛍光体シートは、LD用の蛍光体シートとしては耐熱性が十分ではない場合がある。具体的には、半導体レーザーから発光される光が特許文献1に記載の蛍光体シートに照射された場合、高エネルギー密度の光照射に伴う発熱により、蛍光体シートに含有される樹脂が劣化し、クラック、着色、しわ等が生じる場合がある。

40

【0007】

また、特許文献2に記載の波長変換部材は、耐熱性に優れるが、ガラスマトリクスの焼結温度が350～900であるため、ガラスマトリクスの焼結の際に無機蛍光体粉末が劣化する場合がある。また、特許文献2に記載の波長変換部材は、基材上に塗布することが困難であり、焼結後に加工することも困難である。

【0008】

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであって、良好な塗布性を有し、硬化

50

後の硬化物が耐熱性に優れるシリコーン樹脂組成物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】

【0009】

上記の課題を解決するため、本発明は以下の [1] ~ [15] を提供する。

【0010】

[1] シリコーン樹脂および溶媒を含むシリコーン樹脂組成物であって、

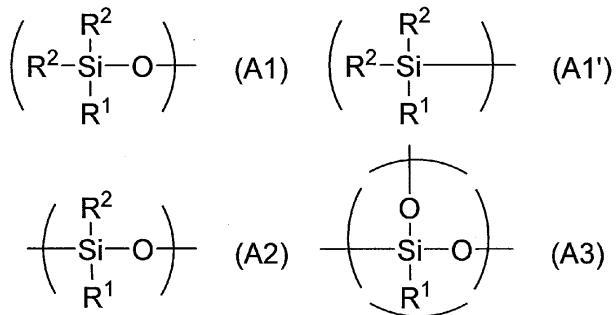
前記シリコーン樹脂組成物が、25において、粘度が100~50000 mPa·s の液状組成物であり、

前記シリコーン樹脂が、下記式(A3)で表される構造単位を含み、

前記シリコーン樹脂に含まれる下記式(A1)で表される構造単位、下記式(A1')で表される構造単位、下記式(A2)で表される構造単位および下記式(A3)で表される構造単位の合計含有量が、前記シリコーン樹脂に含まれる全構造単位の合計含有量に対して、80モル%以上である、

シリコーン樹脂組成物。

【化1】



[式(A1)、式(A1')、式(A2)および式(A3)中、

R¹は、炭素数1~10のアルキル基または炭素数6~10のアリール基を表す。

R²は、炭素数1~4のアルコキシ基または水酸基を表す。

複数あるR¹およびR²は、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。]

[2] 前記シリコーン樹脂に含まれる前記式(A3)で表される構造単位の含有量が、前記シリコーン樹脂に含まれる全構造単位の合計含有量に対して、55モル%以上である、

[1]に記載のシリコーン樹脂組成物。

[3] 前記シリコーン樹脂組成物に含まれる前記溶媒の含有量が、前記シリコーン樹脂組成物に含まれる全成分の合計含有量に対して、10~40質量%である、[1]または[2]に記載のシリコーン樹脂組成物。

[4] 前記シリコーン樹脂が、実質的に縮合型シリコーン樹脂からなる、[1]~[3]のいずれかに記載のシリコーン樹脂組成物。

[5] 前記R¹がメチル基であり、前記R²が炭素数1~3のアルコキシ基または水酸基である、[1]~[4]のいずれかに記載のシリコーン樹脂組成物。

[6] 前記シリコーン樹脂のポリスチレン換算の重量平均分子量が、1500~15000である、[1]~[5]のいずれかに記載のシリコーン樹脂組成物。

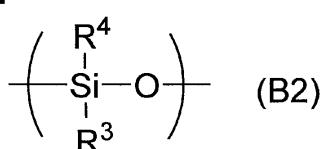
[7] 前記シリコーン樹脂が、第1のオリゴマーを含んでおり、

前記第1のオリゴマーが、下記式(B2)で表される構造単位を含み、

前記第1のオリゴマーのポリスチレン換算の重量平均分子量が、1000~10000である、

[1]~[6]のいずれかに記載のシリコーン樹脂組成物。

【化2】



10

20

30

40

50

[式(B2)中、

R³は、炭素数1～10のアルキル基または炭素数6～10のアリール基を表す。

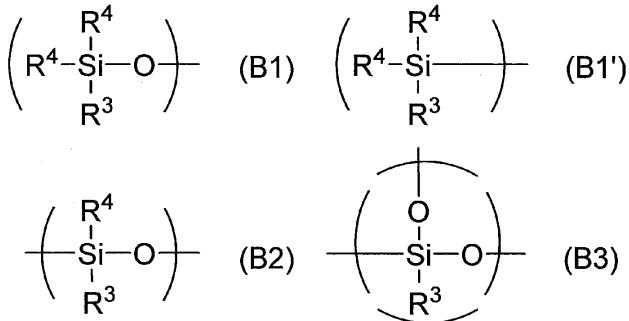
R⁴は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数1～4のアルコキシ基または水酸基を表す。]

[8]前記第1のオリゴマーに含まれる前記式(B2)で表される構造単位であって、前記R⁴が炭素数1～4のアルコキシ基または水酸基である構造単位の含有量が、前記第1のオリゴマーに含まれる全構造単位の合計含有量に対して、30～60モル%である、[7]に記載のシリコーン樹脂組成物。

[9]前記第1のオリゴマーが、下記式(B1)、下記式(B1')、下記式(B2)または下記式(B3)で表される構造単位を含み、

前記第1のオリゴマーの平均組成式が下記式(I)で表される、[7]または[8]に記載のシリコーン樹脂組成物。

【化3】

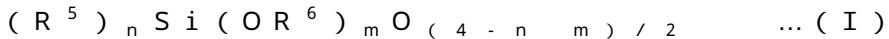


[式(B1)、式(B1')、式(B2)および式(B3)中、

R³は、炭素数1～10のアルキル基または炭素数6～10のアリール基を表す。

R⁴は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数1～4のアルコキシ基または水酸基を表す。

複数あるR³およびR⁴は、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。]



式中、

R⁵は、炭素数1～10のアルキル基または炭素数6～10のアリール基を表す。

R⁶は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基または水素原子を表す。

nは1 < n < 2を満たす実数を表す。mは0 < m < 1を満たす実数を表す。]

[10]前記第1のオリゴマーに含まれる下記のT体およびD体のモル比が、60：40～90：10である、[7]～[9]のいずれかに記載のシリコーン樹脂組成物。

(ここで、

T体は、3個の酸素原子と結合しているケイ素原子を含む構造単位を意味する。

D体は、2個の酸素原子と結合しているケイ素原子を含む構造単位を意味する。)

[11]前記シリコーン樹脂が、第2のオリゴマーを含んでおり、

前記第2のオリゴマーが、前記式(A1)、前記式(A1')、前記式(A2)または前記式(A3)で表される構造単位を含み、

前記第2のオリゴマーに含まれる前記式(A3)で表される構造単位の含有量が、前記式(A1)で表される構造単位、前記式(A1')で表される構造単位、前記式(A2)で表される構造単位および前記式(A3)で表される構造単位の合計含有量に対して、0～30モル%であり、

前記第2のオリゴマーのポリスチレン換算の重量平均分子量が、1500未満である、

[1]～[10]のいずれかに記載のシリコーン樹脂組成物。

[12][1]～[11]のいずれかに記載のシリコーン樹脂組成物と波長変換材料とを含む、波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物。

10

20

30

40

50

[13] 25 において、粘度が 1000 ~ 500000 mPa · s の液状組成物である、[12] に記載の波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物。

[14] 前記波長変換材料の含有量が、前記波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物に含まれる全成分の合計含有量に対して、40 質量% 以上である、[12] または [13] に記載の波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物。

[15] [12] ~ [14] のいずれかに記載の波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物の硬化物を形成材料とする、波長変換材料含有シート。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、良好な塗布性を有し、硬化後の硬化物が耐熱性に優れるシリコーン樹脂組成物を提供することができる。 10

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図 1】波長変換シートを備える発光装置の一態様を示す断面図である。

【図 2】波長変換シートを備える発光装置の一態様を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明の実施形態について説明する。

【0014】

シリコーン樹脂に含まれる構造単位は、繰り返し単位としてシリコーン樹脂に含まれていることが好ましい。 20

【0015】

<シリコーン樹脂組成物>

本実施形態のシリコーン樹脂組成物は、

シリコーン樹脂および溶媒を含み、

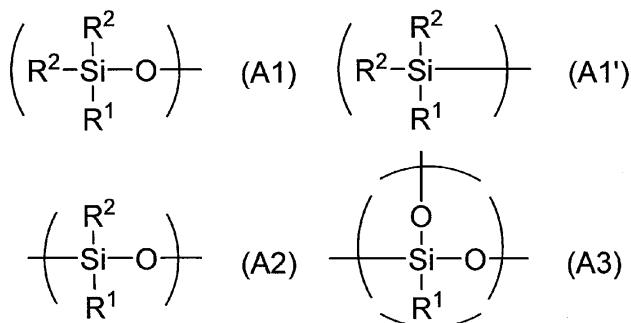
25 において、粘度が 100 ~ 500000 mPa · s の液状組成物であり、

下記式 (A3) で表される構造単位を含み、

シリコーン樹脂に含まれる下記式 (A1) で表される構造単位、下記式 (A1') で表される構造単位、下記式 (A2) で表される構造単位および下記式 (A3) で表される構造単位の合計含有量が、シリコーン樹脂に含まれる全構造単位の合計含有量に対して、80 モル% 以上である。 30

【0016】

【化 4】



[式 (A1)、式 (A1')、式 (A2) および式 (A3) 中、

R¹ は、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基または炭素数 6 ~ 10 のアリール基を表す。

R² は、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基または水酸基を表す。

複数ある R¹ および R² は、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。]

【0017】

実施例で示されるように、本実施形態のシリコーン樹脂組成物は、良好な塗布性を有し、硬化後の硬化物 (マトリックス) が耐熱性に優れる。そのため、本実施形態のシリコーン樹脂組成物は、例えば、LCD 用の蛍光体シートの形成材料に適しており、LED の封止

10

20

30

40

50

層の形成材料にも適している。本実施形態のシリコーン樹脂組成物は、塗布性、耐熱性およびフィラー受容性のすべてに優れているため、LD用の蛍光体シートの形成材料に特に適している。

【0018】

本実施形態のシリコーン樹脂組成物の粘度は、25において、300～20000mPa·sであることが好ましく、400～15000mPa·sであることがより好ましく、500～10000mPa·sであることが更に好ましい。

本実施形態のシリコーン樹脂組成物の粘度が、25において、上記の範囲内であれば、波長変換材料と混合した場合、波長変換材料との混合性が良好であるとともに、波長変換材料の沈降が抑制される。

10

【0019】

(シリコーン樹脂)

本実施形態のシリコーン樹脂組成物に含まれるシリコーン樹脂は、1種単独でもよいし、2種以上であってもよい。

【0020】

本実施形態のシリコーン樹脂組成物に含まれるシリコーン樹脂に含まれる構造単位について説明する。

【0021】

本明細書では、3個の酸素原子と結合しているケイ素原子を含む構造単位を「T体」という。

20

また、当該3個の酸素原子の全てが他のケイ素原子と結合しているケイ素原子を含む構造単位を「T3体」という。

また、当該3個の酸素原子のうち2個の酸素原子が他のケイ素原子と結合しているケイ素原子を含む構造単位を「T2体」という。

また、当該3個の酸素原子のうち1個の酸素原子が他のケイ素原子と結合しているケイ素原子を含む構造単位を「T1体」という。

つまり、「T体」は、「T1体」、「T2体」および「T3体」を意味する。

【0022】

本明細書では、2個の酸素原子と結合しているケイ素原子を含む構造単位を「D体」という。1個の酸素原子と結合しているケイ素原子を含む構造単位を「M体」という。

30

【0023】

式(A3)で表される構造単位は、他のケイ素原子と結合した3個の酸素原子およびR¹と結合しているケイ素原子を含んでいる。R¹は炭素数1～10のアルキル基または炭素数6～10のアリール基であるため、式(A3)で表される構造単位はT3体である。

【0024】

式(A2)で表される構造単位は、他のケイ素原子と結合した2個の酸素原子、R¹およびR²と結合しているケイ素原子を含んでいる。R²は炭素数1～4のアルコキシ基または水酸基であるため、式(A2)で表される構造単位はT2体である。

【0025】

式(A1)で表される構造単位は、他のケイ素原子と結合した1個の酸素原子、R¹および2個のR²と結合しているケイ素原子を含んでいる。R¹は炭素数1～10のアルキル基または炭素数6～10のアリール基であり、R²は炭素数1～4のアルコキシ基または水酸基であるため、式(A1)で表される構造単位はT1体である。

40

【0026】

式(A1')で表される構造単位は、R¹および2個のR²と結合しているケイ素原子を含み、当該ケイ素原子は、他の構造単位中のケイ素原子と結合している酸素原子と結合している。R¹は炭素数1～10のアルキル基または炭素数6～10のアリール基であり、R²は炭素数1～4のアルコキシ基または水酸基であるため、式(A1')で表される構造単位はT1体である。

【0027】

50

式(A 1)で表される構造単位および式(A 1')で表される構造単位は、縮合型シリコーン樹脂に含まれるオルガノポリシロキサン鎖の末端を構成している。また、式(A 3)で表される構造単位は、縮合型シリコーン樹脂に含まれるオルガノポリシロキサン鎖の分岐鎖構造を構成している。すなわち、式(A 3)で表される構造単位は、縮合型シリコーン樹脂における網目構造や環構造の一部を形成している。

【 0 0 2 8 】

本明細書では、T 3 体に含まれるケイ素原子のことを「T 3 ケイ素原子」と称する。また、T 2 体に含まれるケイ素原子のことを「T 2 ケイ素原子」と称する。また、T 1 体に含まれるケイ素原子のことを「T 1 ケイ素原子」と称する。

【 0 0 2 9 】

本実施形態のシリコーン樹脂組成物に含まれるシリコーン樹脂において、T 体の含有量(すなわち、T 1 体、T 2 体およびT 3 体の合計含有量)は、シリコーン樹脂に含まれる全構造単位の合計含有量に対して、80モル%以上であることが好ましい。換言すると、T 1 ケイ素原子、T 2 ケイ素原子およびT 3 ケイ素原子の合計含有量は、シリコーン樹脂に含まれる全ケイ素原子の合計含有量に対して、80モル%以上であることが好ましい。

【 0 0 3 0 】

本実施形態のシリコーン樹脂組成物に含まれるシリコーン樹脂は、上記式(A 3)で表される構造単位を含み、上記式(A 1)で表される構造単位、上記式(A 1')で表される構造単位および上記式(A 2)で表される構造単位からなる群から選ばれる1種以上の構造単位を更に含んでいてもよい。

【 0 0 3 1 】

本実施形態のシリコーン樹脂組成物に含まれるシリコーン樹脂は、上記式(A 1)で表される構造単位、上記式(A 1')で表される構造単位、上記式(A 2)で表される構造単位および上記式(A 3)で表される構造単位の全てを含んでいることが好ましい。

【 0 0 3 2 】

本明細書において、本実施形態のシリコーン樹脂組成物に含まれるシリコーン樹脂が、後述するオリゴマー成分を含んでいる場合、「本実施形態のシリコーン樹脂組成物に含まれるシリコーン樹脂に含まれる全構造単位」には、オリゴマー成分に含まれる構造単位を含めるものとする。

【 0 0 3 3 】

本実施形態のシリコーン樹脂組成物に含まれるシリコーン樹脂において、上記式(A 3)で表される構造単位の含有量は、シリコーン樹脂に含まれる全構造単位の合計含有量に対して、55モル%以上であることが好ましく、60モル%以上であることがより好ましく、65モル%以上であることが更に好ましく、70モル%以上であることが特に好ましい。

【 0 0 3 4 】

すなわち、本実施形態のシリコーン樹脂組成物に含まれるシリコーン樹脂において、T 3 体の含有量は、シリコーン樹脂に含まれる全構造単位の合計含有量に対して、55モル%以上であることが好ましく、60モル%以上であることがより好ましく、65モル%以上であることが更に好ましく、70モル%以上であることが特に好ましい。換言すると、シリコーン樹脂に含まれるT 3 ケイ素原子の含有量は、シリコーン樹脂に含まれる全ケイ素原子の合計含有量に対して、55モル%以上であることが好ましく、60モル%以上であることがより好ましく、65モル%以上であることが更に好ましく、70モル%以上であることが特に好ましい。

【 0 0 3 5 】

実施例で示されるように、本実施形態のシリコーン樹脂組成物に含まれるシリコーン樹脂において、T 体の含有量およびT 3 体の含有量が、上記の範囲内であれば、シリコーン樹脂組成物の硬化物が十分な耐熱性を示すとともに、耐熱試験後にも高い光透過率を示す。

【 0 0 3 6 】

10

20

30

40

50

T 3 ケイ素原子の含有量は、 ^{29}Si - NMR 測定において求められる全ケイ素原子のシグナルの合計面積に対する、T 3 ケイ素原子として帰属されるシグナルの面積の割合として求めることができる。T 1 ケイ素原子およびT 2 ケイ素原子の含有量についても、同様の方法で求めることができる。

【0037】

上記式(A 1)で表される構造単位、上記式(A 1')で表される構造単位、上記式(A 2)で表される構造単位および上記式(A 3)で表される構造単位において、R¹は、アルキル基であることが好ましく、耐熱性の観点からは、メチル基であることが好ましい。

【0038】

R¹で表される炭素数1～10は、直鎖状のアルキル基であってもよく、分岐鎖状のアルキル基であってもよく、環状構造を有するアルキル基であってもよい。これらの中でも、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましく、直鎖状のアルキル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

【0039】

R¹で表される炭素数1～10のアルキル基は、当該アルキル基を構成する1個以上の水素原子が、他の官能基で置換されていてもよい。アルキル基の置換基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6～10のアリール基が挙げられ、フェニル基が好ましい。

【0040】

R¹で表される炭素数1～10のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の無置換のアルキル基、フェニルメチル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基が挙げられる。これらの中でも、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基またはn-ブチル基が好ましく、メチル基、エチル基またはイソプロピル基がより好ましく、メチル基が更に好ましい。

【0041】

R¹で表される炭素数6～10のアリール基は、当該アリール基を構成する1個以上の水素原子が、他の官能基で置換されていてもよい。アリール基の置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基等の炭素数1～10のアルキル基が挙げられる。

【0042】

R¹で表される炭素数6～10のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等の無置換のアリール基；メチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基等のアルキルアリール基が挙げられる。これらの中でも、フェニル基が好ましい。

【0043】

上記式(A 1)で表される構造単位、上記式(A 1')で表される構造単位および上記式(A 2)で表される構造単位において、R²は、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基または水酸基であることが好ましい。

【0044】

R²で表される炭素数1～4のアルコキシ基は、直鎖状のアルコキシ基であってもよく、分岐鎖状のアルコキシ基であってもよく、環状構造を有するアルコキシ基であってもよい。これらの中でも、直鎖状または分岐鎖状のアルコキシ基が好ましく、直鎖状のアルコキシ基がより好ましい。

【0045】

R²で表される炭素数1～4のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基またはtert-ブトキシ基が挙げられ、本実施形態のシリコーン樹脂組成物の安定性と硬化性とをバランスよく両立させる観点からは、メトキシ基、エトキシ基またはイソプロポキシ基が

10

20

30

40

50

好ましい。

【0046】

本実施形態のシリコーン樹脂組成物に含まれるシリコーン樹脂は、実質的に縮合型シリコーン樹脂からなることが好ましい。ここで、縮合型シリコーン樹脂とは、ケイ素原子に結合した水酸基と、別のケイ素原子に結合したアルコキシ基または水酸基とを、脱アルコール反応または脱水反応させることにより重縮合する樹脂である。付加型シリコーン樹脂とは、ヒドロシリル基と炭素間二重結合とを付加反応させることにより重合する樹脂である。また、付加反応と重縮合反応とが同時に起こることにより重合する樹脂もあるが、本明細書では付加型の一種として扱う。ここで、「実質的に縮合型シリコーン樹脂からなる」とは、波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物に含まれるシリコーン樹脂が、縮合型シリコーン樹脂のみからなる形態と、波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物の硬化物の耐熱性を低下させない程度の他のシリコーン樹脂を含む形態とを意味する。ここで、「硬化物の耐熱性を低下させない程度」とは、耐熱性の低下の度合いが実用上問題のない程度であることを意味する。具体的には、他のシリコーン樹脂の含有量が、波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物に含まれるシリコーン樹脂の合計含有量に対して、1質量%以下であることを意味し、0.1質量%以下であることが好ましい。

【0047】

本実施形態のシリコーン樹脂組成物に含まれるシリコーン樹脂が、実質的に縮合型シリコーン樹脂からなる樹脂であると、シリコーン樹脂組成物の硬化物が、耐熱試験後により高い光透過率を維持することができる。

【0048】

本実施形態のシリコーン樹脂組成物に含まれるシリコーン樹脂は、上記式(A1)で表される構造単位、上記式(A1')で表される構造単位、上記式(A2)で表される構造単位および上記式(A3)で表される構造単位におけるR¹がメチル基であり、R²が炭素数1~3のアルコキシ基または水酸基であることが好ましい。

【0049】

また、本実施形態のシリコーン樹脂組成物に含まれるシリコーン樹脂のポリスチレン換算の重量平均分子量は、1500~15000であることが好ましく、2000~10000であることがより好ましく、2000~8000であることが更に好ましく、2500~6000であることが特に好ましい。シリコーン樹脂のポリスチレン換算の重量平均分子量が上記の範囲内であれば、硬化性、溶媒に対する溶解性に優れるため、シリコーン樹脂組成物を使用する際のハンドリング性、塗布性が向上する。

【0050】

シリコーン樹脂の重量平均分子量は、一般的に、ゲルバーメーションクロマトグラフィー(GPC)法により測定した値を用いることができる。具体的には、シリコーン樹脂を可溶性の溶媒に溶かした後、得られた溶液を細孔(ポア)が数多く存在する充てん剤を用いたカラム内に移動相溶媒と共に通液し、カラム内で分子量の大小によって分離させ、分離された分子量成分の含有量を示差屈折率計やUV計、粘度計、光散乱検出器等を検出器として用いて検出する。GPC専用装置は広く市販されており、重量平均分子量は、標準ポリスチレン換算によって測定することが一般的である。本明細書における重量平均分子量は、この標準ポリスチレン換算によって測定されたものである。

【0051】

本実施形態のシリコーン樹脂組成物に含まれるシリコーン樹脂は、下記式(C1)、式(C1')、式(C2)、式(C3)または式(C4)で表される構造単位をさらに含んでいてもよい。

【0052】

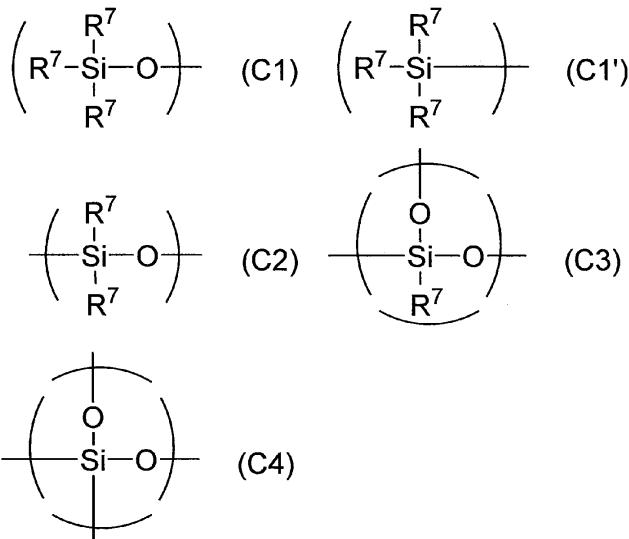
10

20

30

40

【化5】



[式(C1)、式(C1')、式(C2)、式(C3)および式(C4)中、R⁷は、炭素数1~4のアルコキシ基または水酸基を表す。複数あるR⁷は、同一であっても異なっていてもよい。]

【0053】

20

本明細書では、4個の酸素原子と結合しているケイ素原子を含む構造単位を「Q体」という。

また、当該4個の酸素原子のうち1個の酸素原子が他のケイ素原子と結合しているケイ素原子を含む構造単位を「Q1体」という。式(C1)で表される構造単位および式(C1')で表される構造単位はQ1体である。

また、当該4個の酸素原子のうち2個の酸素原子が他のケイ素原子と結合しているケイ素原子を含む構造単位を「Q2体」という。式(C2)で表される構造単位はQ2体である。

また、当該4個の酸素原子のうち3個の酸素原子が他のケイ素原子と結合しているケイ素原子を含む構造単位を「Q3体」という。式(C3)で表される構造単位はQ3体である。

また、当該4個の酸素原子の全てが他のケイ素原子と結合しているケイ素原子を含む構造単位を「Q4体」という。式(C4)で表される構造単位はQ4体である。

30

【0054】

つまり、Q体は、Q1体、Q2体、Q3体およびQ4体を意味する。

【0055】

《シリコーン樹脂A》

本実施形態のシリコーン樹脂組成物に含まれるシリコーン樹脂は、主剤となるシリコーン樹脂(以下、「シリコーン樹脂A」と称する。)と、後述するオリゴマー成分とが混合されたものであることが好ましい。

40

【0056】

シリコーン樹脂Aは、上記式(A3)で表される構造単位を含む。また、シリコーン樹脂Aは、上記式(A1)で表される構造単位、上記式(A1')で表される構造単位および上記式(A2)で表される構造単位からなる群から選ばれる1種以上の構造単位をさらに含むことが好ましい。

【0057】

シリコーン樹脂Aにおいて、T1体、T2体およびT3体の合計含有量は、通常、シリコーン樹脂Aの全構造単位の合計含有量に対して、70モル%以上である。

シリコーン樹脂Aにおいて、T3体の含有量は、通常、シリコーン樹脂Aの全構造単位の合計含有量に対して、60モル%以上90モル%以下である。

50

シリコーン樹脂Aのポリスチレン換算の重量平均分子量は、通常、1500以上8000以下である。

【0058】

シリコーン樹脂Aにおいて、T1体、T2体およびT3体の合計含有量は、シリコーン樹脂Aの全構造単位の合計含有量に対して、80モル%以上であることが好ましく、90モル%以上であることがより好ましく、95モル%以上であることがさらに好ましい。

【0059】

シリコーン樹脂Aにおいて、T3体の含有量は、シリコーン樹脂Aの全構造単位の合計含有量に対して、65%以上90%以下であることが好ましく、70%以上85%以下であることがより好ましい。

10

【0060】

シリコーン樹脂Aのポリスチレン換算の重量平均分子量は、1500以上7000以下であることが好ましく、2000以上5000以下であることがより好ましい。シリコーン樹脂Aのポリスチレン換算の重量平均分子量がこの範囲内であれば、後述する蛍光体との混合性が良好となる。

【0061】

シリコーン樹脂Aとしては、市販のシリコーンレジンを用いることができる。

【0062】

シリコーン樹脂Aは、シラノール基(Si-OH)を有することが好ましい。シリコーン樹脂Aにおいて、シラノール基を有するケイ素原子は、シリコーン樹脂Aに含まれる全ケイ素原子に対して、1~30モル%であることが好ましく、5~27モル%であることがより好ましく、10~25モル%であることが更に好ましい。シリコーン樹脂Aにおいて、シラノール基を有するケイ素原子の含有量が上記の範囲内であれば、後述する波長変換材料と混合した際、シリコーン樹脂Aと波長変換材料の表面とに水素結合が形成されるため、波長変換材料との混合性が良好になる。また、本実施形態の波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物の硬化反応が進行しやすいため、耐熱性の高い波長変換シートを得ることができる。

20

【0063】

また、シリコーン樹脂Aにおいて、アルコキシ基を有するケイ素原子は、シリコーン樹脂Aに含まれる全ケイ素原子に対して、0モル%超20モル%以下であることが好ましく、0モル%超10モル%以下であることがより好ましく、1モル%以上10モル%以下であることが更に好ましい。シリコーン樹脂Aにおいて、アルコキシ基を有するケイ素原子の含有量が上記の範囲内であれば、本実施形態のシリコーン樹脂組成物の保存安定性が良好であり、かつ、流動性が適切な範囲内となり、当該シリコーン樹脂組成物のハンドリング性が向上する。

30

【0064】

シリコーン樹脂Aは、シロキサン結合を生じ得る官能基を有する有機ケイ素化合物を出発原料として合成することができる。ここで、「シロキサン結合を生じ得る官能基」としては、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を挙げることができる。上記式(A3)で表される構造単位に対応する有機ケイ素化合物としては、例えば、オルガノトリハロシラン、オルガノトリアルコキシシラン等が挙げられる。シリコーン樹脂Aは、出発原料である有機ケイ素化合物を、各構造単位の存在比率に対応した比率で、塩酸等の酸または水酸化ナトリウム等の塩基の存在下で、加水分解縮合法で反応させることにより合成することができる。出発原料である有機ケイ素化合物を適宜選択することにより、シリコーン樹脂Aに含まれるT3ケイ素原子の存在比率を調整することができる。

40

【0065】

本実施形態のシリコーン樹脂組成物に含まれるシリコーン樹脂Aの含有量は、シリコーン樹脂組成物に含まれる全シリコーン樹脂の合計含有量に対して、60質量%~100質量%であることが好ましく、70~95質量%であることがより好ましい。

【0066】

50

(オリゴマー成分)

本実施形態のシリコーン樹脂組成物に含まれるシリコーン樹脂は、シリコーン樹脂Aの他に、オリゴマー成分を含んでいてもよい。シリコーン樹脂にオリゴマー成分が含まれることにより、本実施形態のシリコーン樹脂組成物の硬化物は、柔軟性および耐クラック性に優れたものとなる。

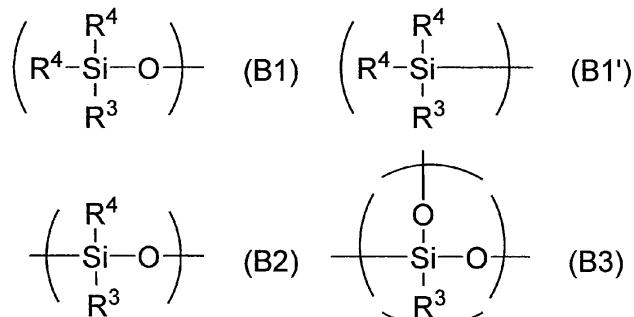
【0067】

《オリゴマーB(第1のオリゴマー)》

オリゴマー成分としては、下記式(B1)、式(B1')、式(B2)または式(B3)で表される構造単位を含むオリゴマーが挙げられる。

【0068】

【化6】



10

20

[式(B1)、式(B1')、式(B2)および式(B3)中、

R^3 は、炭素数1～10のアルキル基または炭素数6～10のアリール基を表す。

R^4 は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数1～4のアルコキシ基または水酸基を表す。

複数ある R^3 および R^4 は、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。]

【0069】

式(B1)、式(B1')、式(B2)または式(B3)で表される構造単位を含むオリゴマーのポリスチレン換算の重量平均分子量は、1000～10000であることが好ましく、2000～8000であることがより好ましく、3000～6000であることが更に好ましい。オリゴマーのポリスチレン換算の重量平均分子量がこの範囲内であれば、シリコーン樹脂Aや後述するオリゴマーCとの混合性が良好となる。

30

【0070】

以下の説明においては、式(B1)、式(B1')、式(B2)または式(B3)で表される構造単位を含み、ポリスチレン換算の重量平均分子量が1000～10000であるオリゴマー成分を、「オリゴマーB」と称する。

【0071】

オリゴマーBは、(a)T2体を含むオリゴマーまたは(b)D体を含むオリゴマーが好ましく、(a)および(b)を満たすオリゴマー、すなわち(c)T2体およびD体を含むオリゴマーがより好ましい。本実施形態のシリコーン樹脂組成物に(c)を満たすオリゴマーが含まれる場合、しわやクラックの無い蛍光体シートを作製しやすい。

40

【0072】

(a)T2体を含むオリゴマー

(a)T2体を含むオリゴマーとしては、式(B2)で表される構造単位であって、 R^4 が炭素数1～4のアルコキシ基または水酸基である構造単位の含有量、すなわちT2体の含有量が30～60モル%であるものが好ましく、40～55モル%であるものがより好ましい。

【0073】

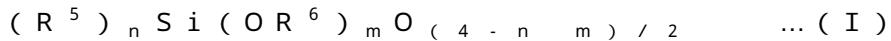
オリゴマーBが(a)T2体を含むオリゴマーである場合、T2体の含有量が上述の範囲内であれば、本実施形態のシリコーン樹脂組成物は、シリコーン樹脂AおよびオリゴマーBの溶解性を確保しながら、熱硬化時に良好な硬化反応性を示す。

50

【0074】

(b) D体を含むオリゴマー

(b) D体を含むオリゴマーとしては、式(B1)、式(B1')、式(B2)または式(B3)で表される構造単位を含むシリコーン樹脂であって、平均組成式が下記式(I)で表されるシリコーン樹脂が好ましい。



[式(I)中、

R^5 は、炭素数1～10のアルキル基または炭素数6～10のアリール基を表す。

R^6 は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基または水素原子を表す。 10

n は $1 < n < 2$ を満たす実数を表す。 m は $0 < m < 1$ を満たす実数を表す。]

【0075】

平均組成式が上記式(I)で表されるオリゴマーBは、上述した「T体」および「D体」を含む。

【0076】

式(I)において、 R^5 はメチル基が好ましく、 R^6 はメチル基または水素原子が好ましい。 n は $1 < n < 1.5$ を満たす実数であり、且つ、 m は $0.5 < m < 1$ を満たす実数であることが好ましく、 n は $1.1 < n < 1.4$ を満たす実数であり、且つ、 m は $0.5 < m < 0.75$ を満たす実数であることがより好ましい。式(I)における n および m がこれらの範囲内であれば、オリゴマーBとシリコーン樹脂Aとの相溶性が良好になる。 20

【0077】

オリゴマーBに含まれる全構造単位のうち、式(B1)で表される構造単位および式(B1')で表される構造単位であって、2つの R^4 のうち一方が炭素数1～10のアルキル基または炭素数6～10のアリール基であり、他方が炭素数1～4のアルコキシ基または水酸基である構造単位は、「D1体」である。

【0078】

オリゴマーBに含まれる全構造単位のうち、式(B2)で表される構造単位であって、 R^4 が炭素数1～10のアルキル基または炭素数6～10のアリール基である構造単位は、「D2体」である。 30

【0079】

オリゴマーBが(b)D体を含むオリゴマーである場合、オリゴマーBに含まれる全構造単位のうち、D1体およびD2体の合計含有量は、5～80モル%であることが好ましく、10～70モル%であることがより好ましく、15～50モル%であることがさらに好ましい。

【0080】

(c) T2体およびD体を含むオリゴマー

(c) T2体およびD体を含むオリゴマーは、(a)T2体を含むオリゴマーと、(b)D体を含むオリゴマーの双方の要件を満たすものである。

【0081】

オリゴマーBに含まれる全構造単位のうち、式(B1)で表される構造単位および式(B1')で表される構造単位であって、2つの R^4 が炭素数1～4のアルコキシ基または水酸基である構造単位は、T1体である。 40

【0082】

オリゴマーBに含まれる全構造単位のうち、式(B2)で表される構造単位であって、 R^4 が炭素数1～4のアルコキシ基または水酸基である構造単位は、T2体である。

【0083】

オリゴマーBに含まれる全構造単位のうち、式(B3)で表される構造単位は、T3体である。

【0084】

オリゴマーBが(c)T2体およびD体を含むオリゴマーである場合、オリゴマーBに含まれる全構造単位のうち、T1体、T2体およびT3体の合計含有量と、D体の含有量とのモル比(T体:D体)は、60:40~90:10であることが好ましく、75:25~85:15であることがより好ましい。T体:D体のモル比が上記の範囲内であれば、シリコーン樹脂AとオリゴマーBとの相溶性が良好になる。

【0085】

オリゴマーBは、シリコーン樹脂を構成する上述した各構造単位に対応し、シロキサン結合を生じ得る官能基を有する有機ケイ素化合物を出発原料として合成することができる。ここで、「シロキサン結合を生じ得る官能基」としては、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を挙げることができる。

10

【0086】

上記式(B3)で表される構造単位に対応する有機ケイ素化合物としては、例えば、オルガノトリハロシラン、オルガノトリアルコキシシラン等が挙げられる。上記式(B2)で表される構造単位に対応する有機ケイ素化合物としては、例えば、オルガノジハロシラン、オルガノジアルコキシシラン等が挙げられる。

【0087】

オリゴマーBは、出発原料である有機ケイ素化合物を、各構造単位の存在比率に対応した比率で、塩酸等の酸または水酸化ナトリウム等の塩基の存在下で、加水分解縮合法で反応させることにより合成することができる。出発原料である有機ケイ素化合物を適宜選択することにより、オリゴマーBに含まれるT体のケイ素原子とD体のケイ素原子の存在比率を調整することができる。

20

【0088】

本実施形態のシリコーン樹脂組成物に含まれるオリゴマーBの含有量は、シリコーン樹脂組成物に含まれる全シリコーン樹脂の合計含有量に対して、0.1~20質量%であることが好ましく、0.2~15質量%であることがより好ましく、0.5~10質量%であることがさらに好ましい。

【0089】

また、本実施形態のシリコーン樹脂組成物に含まれるオリゴマーBの含有量は、本実施形態のシリコーン樹脂組成物に含まれるシリコーン樹脂Aの含有量に対して、0.1~20質量%であることが好ましく、1~15質量%であることがより好ましく、5~12質量%であることが特に好ましい。

30

【0090】

GPC法により測定したオリゴマーBの分子量分布において、ピークは單一であっても、複数存在していてもよい。オリゴマーBの分子量分布において、ポリスチレン換算の重量平均分子量7500以上の領域に存在するピークの面積の総和が、全ピークの面積の総和に対して、20%以上の大さであり、ポリスチレン換算の重量平均分子量1000以下の領域に存在するピークの面積の総和が、全ピークの面積の総和に対して、30%以上であってもよい。

【0091】

《オリゴマーC(第2のオリゴマー)》

40

オリゴマー成分の他の例としては、例えば、上記式(A1)、式(A1')、式(A2)または式(A3)で表される構造単位を含むシリコーン樹脂であって、上記式(A3)で表される構造単位の含有量が、上記式(A1)で表される構造単位、上記式(A1')で表される構造単位、上記式(A2)で表される構造単位および上記式(A3)で表される構造単位の合計含有量に対して、0~30モル%であり、ポリスチレン換算の重量平均分子量が1500未満であるシリコーン樹脂が挙げられる。

以下の説明においては、このようなシリコーン樹脂を、「オリゴマーC」と称する。

【0092】

オリゴマーCは、上記式(A1)で表される構造単位、上記式(A1')で表される構造単位、上記式(A2)で表される構造単位および上記式(A3)で表される構造単位の

50

うち、1種以上の構造単位を含むシリコーン樹脂であり、4種全ての構造単位を含むシリコーン樹脂であってもよい。

【0093】

オリゴマーCは、T1ケイ素原子、T2ケイ素原子およびT3ケイ素原子の合計含有量に対する、T3ケイ素原子の含有量の割合が0～30モル%であり、ポリスチレン換算の重量平均分子量が1500未満であるシリコーン樹脂である。T1ケイ素原子、T2ケイ素原子およびT3ケイ素原子の合計含有量に対する、T3ケイ素原子の含有量の割合は、0～25モル%であることが好ましい。

【0094】

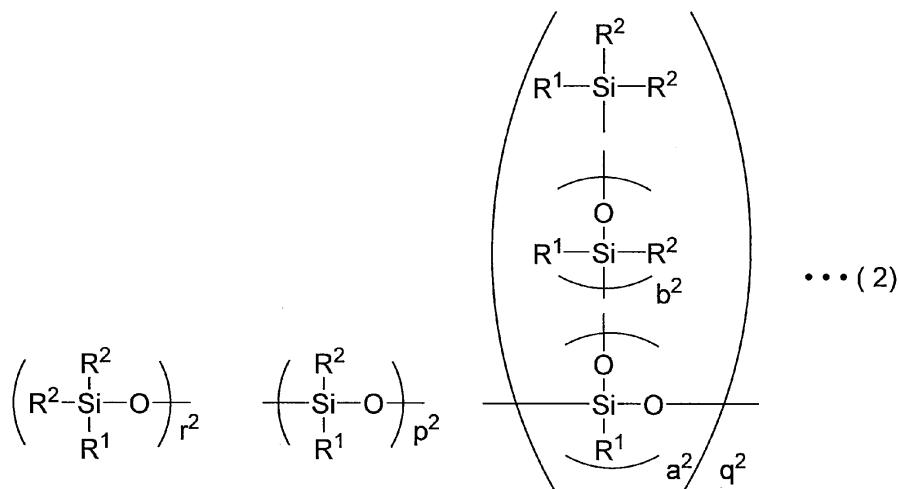
オリゴマーCは、アルケニル基およびヒドロシリル基を実質的に有しないことが好ましい。すなわち、オリゴマーCは、上記式(A1)で表される構造単位、上記式(A1')で表される構造単位、上記式(A2)で表される構造単位および上記式(A3)で表される構造単位におけるR²として、アルケニル基および水素原子を有しないことが好ましい。オリゴマーCが、アルケニル基またはヒドロシリル基を有すると、本実施形態のシリコーン樹脂組成物の硬化物の耐熱性が低くなる。

【0095】

オリゴマーCは、下記式(2)で表されるオルガノポリシロキサン構造を有するオリゴマーであることが好ましい。

【0096】

【化7】



【式(2)中、

R¹およびR²は、前記と同じ意味を表す。複数あるR¹およびR²は、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。

p²、q²、r²、a²およびb²は、[a² × q²] / [(p² + b² × q²) + a² × q² + (r² + q²)] = 0～0.3となる任意の0以上の数を表す。】

【0097】

式(2)で表されるオルガノポリシロキサン構造において、R¹がメチル基、エチル基およびフェニル基からなる群より選択される1種以上の基であり、R²がメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基および水酸基からなる群より選択される1種以上の基であることが好ましく、R¹がメチル基およびエチル基からなる群より選択される1種以上の基であり、R²がメトキシ基、エトキシ基およびイソプロポキシ基からなる群より選択される1種以上の基であることがより好ましい。特に、本実施形態のシリコーン樹脂組成物の硬化物の耐熱性の観点から、R¹はメチル基であることが好ましい。

【0098】

式(2)で表されるオルガノポリシロキサン構造を有するオリゴマーCの各構造単位の存在比率は、T1ケイ素原子、T2ケイ素原子およびT3ケイ素原子の存在比率で表すことができる。すなわち、T1ケイ素原子:T2ケイ素原子:T3ケイ素原子 = [r² + q² + a² + b²]

10

20

30

40

50

$[p^2 + b^2 \times q^2] : [a^2 \times q^2]$ である。オリゴマー C 中の各ケイ素原子の存在比率は、 p^2 、 q^2 、 r^2 、 a^2 および b^2 の数値を適宜調整することによって調整することができる。例えば、 a^2 と q^2 の少なくとも一方が 0 の場合、オリゴマー C 中には T 3 ケイ素原子が存在せず、直鎖状または環状の分子のみが含まれる。一方、 r^2 と q^2 の両方が 0 の場合、オリゴマー C 中には T 2 ケイ素原子のみが存在し、環状の分子のみが含まれる。

【0099】

式(2)で表されるオルガノポリシロキサン構造において、T 2 ケイ素原子の数を x_2 とし、T 3 ケイ素原子の数を y_2 とし、T 1 ケイ素原子の数を z_2 とした場合、式(2)で表されるオルガノポリシロキサン構造中の T 3 ケイ素原子の存在比率は、 $[y_2 / (x_2 + y_2 + z_2)]$ で表される。
10

【0100】

$[a^2 \times q^2] / [(p^2 + b^2 \times q^2) + a^2 \times q^2 + (r^2 + q^2)]$ は、式(2)で表されるオルガノポリシロキサン構造中の T 3 ケイ素原子の存在比率： $[y_2 / (x_2 + y_2 + z_2)]$ に等しい。すなわち、式(2)中の p^2 、 q^2 、 r^2 、 a^2 および b^2 は、T 3 ケイ素原子の存在比率が 0 ~ 0.3 の範囲内となるように適宜調整される。

【0101】

本実施形態のシリコーン樹脂組成物が含んでいてもよいオリゴマー C は、式(2)で表されるオルガノポリシロキサン構造を有するシリコーン樹脂であって、T 1 ケイ素原子、T 2 ケイ素原子および T 3 ケイ素原子の合計含有量に対する、T 3 ケイ素原子の含有量の割合： $[y_2 / (x_2 + y_2 + z_2)]$ が 0 ~ 0.3 であり、且つ、ポリスチレン換算の重量平均分子量が 1500 未満であるオリゴマーが好ましい。T 3 ケイ素原子の存在比率がこの範囲内であれば、T 2 ケイ素原子の存在比： $[x_2 / (x_2 + y_2 + z_2)]$ および T 1 ケイ素原子の存在比： $[z_2 / (x_2 + y_2 + z_2)]$ は特に限定されない。オリゴマー C としては、 $[y_2 / (x_2 + y_2 + z_2)]$ が 0 ~ 0.25 の範囲内であるものが好ましく、0.05 ~ 0.2 の範囲内であるものがより好ましい。
20

【0102】

オリゴマー C は、T 3 ケイ素原子の存在比率が比較的低いため、分岐鎖構造が少なく、直鎖状や環状の分子を多く含む。オリゴマー C としては、環状の分子のみを含むものであってもよいが、直鎖状の分子を多く含むものが好ましい。オリゴマー C としては、例えば、T 1 ケイ素原子の存在比率： $[z_2 / (x_2 + y_2 + z_2)]$ が 0 ~ 0.80 の範囲内であるものが好ましく、0.30 ~ 0.80 の範囲内であるものがより好ましく、0.35 ~ 0.75 の範囲内であるものが更に好ましく、0.35 ~ 0.55 の範囲内であるものが特に好ましい。
30

【0103】

本実施形態のシリコーン樹脂組成物に含まれるオリゴマー C の含有量は、シリコーン樹脂組成物に含まれる全シリコーン樹脂の合計含有量に対して、0.1 ~ 20 質量% であることが好ましく、0.2 ~ 15 質量% であることがより好ましく、0.5 ~ 10 質量% であることがさらに好ましい。

【0104】

また、本実施形態のシリコーン樹脂組成物に含まれるオリゴマー C の含有量は、本実施形態のシリコーン樹脂組成物に含まれるシリコーン樹脂 A の含有量に対して、0.1 ~ 20 質量% であることが好ましく、0.3 ~ 10 質量% であることがより好ましく、0.5 ~ 5 質量% が特に好ましい。
40

【0105】

GPC 法により測定されるオリゴマー C のポリスチレン換算の重量平均分子量は 1500 未満である。オリゴマー C のポリスチレン換算の重量平均分子量が大きすぎる場合、本実施形態のシリコーン樹脂組成物の硬化物の耐クラック性が不充分となる場合がある。オリゴマー C のポリスチレン換算の重量平均分子量は、1000 未満であってもよい。

【0106】

10

20

30

40

50

オリゴマーCの1分子中のT1ケイ素原子、T2ケイ素原子およびT3ケイ素原子の数は、式(2)で表されるオルガノポリシロキサン構造を有する樹脂が、所望の分子量となるように適宜調整される。一実施形態においては、オリゴマーC1分子中のT1ケイ素原子の数とT2ケイ素原子の数とT3ケイ素原子の数との和は、2以上であることが好ましい。

【0107】

オリゴマーCは、オリゴマーCを構成する上述した各構造単位に対応し、シロキサン結合を生じ得る官能基を有する有機ケイ素化合物を出発原料として合成することができる。ここで、「シロキサン結合を生じ得る官能基」は、上述したものと同じ意味を表す。上記式(A3)で表される構造単位に対応する有機ケイ素化合物としては、例えば、オルガノトリハロシラン、オルガノトリアルコキシシラン等が挙げられる。オリゴマーCは、このような出発原料である有機ケイ素化合物を各構造単位の存在比率に対応した比率で、加水分解縮合法で反応させることにより合成することができる。10

【0108】

オリゴマーCの合成時には、出発原料として、上記式(A1)で表される構造単位に対応する有機ケイ素化合物と、上記式(A1')で表される構造単位に対応する有機ケイ素化合物とを混合することとなる。これらの有機ケイ素化合物は、有機ケイ素化合物が加水分解縮合反応して重合する際に、重合反応の末端に結合して重合反応を停止させる。

【0109】

本実施形態のシリコーン樹脂組成物は、シリコーン樹脂Aと、オリゴマーBまたはオリゴマーCとを含むことが好ましく、シリコーン樹脂Aと、オリゴマーBと、オリゴマーCとを含むことがより好ましい。20

【0110】

(溶媒)

本実施形態のシリコーン樹脂組成物は、T3体の含有量が高いため、良好な塗布性を達成する目的で、溶媒を含有している。溶媒は、シリコーン樹脂を溶解させることができる限り特に限定されない。溶媒としては、例えば、沸点がそれぞれ異なる2種以上の溶媒(以下、「溶媒P」とおよび「溶媒Q」と称する。)を使用することができる。

【0111】

溶媒Pとしては、沸点が100未満の有機溶媒が好ましい。具体的には、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ノルマルプロピルアルコール等のアルコール系溶媒；ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、ベンゼン等の炭化水素系溶媒；酢酸メチル、酢酸エチル等の酢酸エステル系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒が好ましい。30

【0112】

これらの中でも、溶媒Pとしては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ノルマルプロピルアルコール等のアルコール系溶媒がより好ましい。

【0113】

溶媒Qとしては、沸点が100以上の有機溶媒が好ましい。具体的には、グリコールエーテル溶媒、グリコールエステル溶媒が好ましい。40

【0114】

グリコールエーテル溶媒の具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシリエーテル、エチレングリコールモノエチルヘキシリエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシリエーテル、ジエチレングリコールモノエチルヘキシリエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノベンジルエーテル、プロピレングリ

10

20

30

40

50

コールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノエチルヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノベンジルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノヘキシルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルヘキシルエーテル、ジプロピレングリコールモノフェニルエーテル、ジプロピレングリコールモノベンジルエーテルが挙げられる。

【0115】

10

グリコールエステル溶媒の具体例としては、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノヘキシルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルヘキシルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、エチレングリコールモノベンジルエーテルアセテートが挙げられる。

【0116】

これらの中でも、溶媒Qとしては、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテートがより好ましい。

20

【0117】

本実施形態のシリコーン樹脂組成物において、溶媒の含有量は、シリコーン樹脂組成物に含まれる全成分の合計含有量に対して、通常、5～60質量%であり、10～40質量%であることが好ましく、15～35質量%であることがより好ましい。本実施形態のシリコーン樹脂組成物は、25において、粘度が100～50000mPa·sの液状組成物であるため、塗布性が良好である。また、本実施形態のシリコーン樹脂組成物が後述する波長変換材料をさらに含む場合でも、塗布性を調整しやすい。シリコーン樹脂組成物の粘度は、例えば、コーンプレート式のE型粘度計により、コーンプレートが流体から受ける抵抗(粘性抵抗)を回転トルクで検出する方法により測定することができる。

【0118】

30

(シリコーン樹脂組成物)

《混合比》

本実施形態のシリコーン樹脂組成物は、シリコーン樹脂Aと、溶媒と、必要に応じてオリゴマーB、オリゴマーCまたはその他の成分とを混合することにより得られる。本実施形態のシリコーン樹脂組成物は、シリコーン樹脂Aと、溶媒と、オリゴマーBと、オリゴマーCとを含むことが好ましい。ここで、シリコーン樹脂Aに対して、シリコーン樹脂Aよりも少量のオリゴマーBとシリコーン樹脂Aよりも少量のオリゴマーCとを混合することが好ましい。本実施形態のシリコーン樹脂組成物において、シリコーン樹脂A、オリゴマーBおよびオリゴマーCの混合比は、塗布性および硬化後の硬化物の耐熱性の観点から、シリコーン樹脂A：オリゴマーB：オリゴマーC = 100：0.1～20：0.1～20(質量比)であることが好ましい。

40

【0119】

本実施形態のシリコーン樹脂組成物において、シリコーン樹脂の混合比は、シリコーン樹脂A：オリゴマーB：オリゴマーC = 100：0.2～15：0.2～15(質量比)であることがより好ましく、シリコーン樹脂A：オリゴマーB：オリゴマーC = 100：1～10：1～10(質量比)であることがさらにより好ましい。

【0120】

《シリコーン樹脂組成物の製造方法》

シリコーン樹脂A、オリゴマーBおよびオリゴマーCの混合方法は特に限定されるものではなく、2種類以上の高分子を混合する際に用いられる公知の方法のいずれを用いてもよ

50

い。例えば、シリコーン樹脂A、オリゴマーB、オリゴマーC、および、必要に応じてその他の成分のそれぞれを有機溶媒に溶解させた後、得られた溶液を混合してもよい。

【0121】

シリコーン樹脂をより均一に混合させることができ、かつ、調製されたシリコーン樹脂組成物の安定性を向上させることができるため、シリコーン樹脂を揮発性および溶解性が高い有機溶媒に溶解させた後、当該有機溶媒を別の溶媒に置換することが好ましい。

【0122】

具体的には、まず、揮発性および溶解性の高い有機溶媒（例えば、上記の溶媒P）にシリコーン樹脂Aを加えた後、溶媒Pの沸点付近の温度まで加熱し、攪拌することによって、シリコーン樹脂Aを溶解させる。

10

次に、得られた溶液に、オリゴマーB、オリゴマーC、および、必要に応じてその他の成分を加えた後、上記と同様の方法で、オリゴマーB、オリゴマーC、および、必要に応じてその他の成分を、溶媒Pに溶解させる。

次に、得られた溶液に、溶媒Pよりも揮発性が低い溶媒（例えば、上記の溶媒Q）を加えた後、溶媒Pの濃度が1%以下になるまで加熱蒸留することにより、溶媒Pから溶媒Qへの置換を行うことができる。溶媒置換を効率的に行うために、加熱蒸留を減圧状態下で行ってもよい。

【0123】

溶媒置換を行うことにより、シリコーン樹脂A、オリゴマーB、オリゴマーC、および、その他の成分のそれに含まれ得る残存溶媒、水等を除去することができる。そのため、溶媒置換により、シリコーン樹脂組成物の安定性を向上させることができる。

20

【0124】

（その他の成分）

本実施形態のシリコーン樹脂組成物は、シリコーン樹脂および溶媒の他に、硬化用触媒、シランカップリング剤、無機粒子、分散剤、レベリング剤、消泡剤等のその他の成分を含んでいてもよい。

【0125】

（シランカップリング剤）

シランカップリング剤としては、例えば、ビニル基、エポキシ基、スチリル基、メタクリル基、アクリル基、アミノ基、ウレайд基、メルカプト基、スルフィド基およびイソシアネート基からなる群から選ばれる少なくとも1つ以上を有するシランカップリング剤が挙げられる。これらの中でも、エポキシ基またはメルカプト基を有するシランカップリング剤が好ましい。

30

【0126】

シランカップリング剤の具体例としては、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランが挙げられる。

【0127】

40

シランカップリング剤の含有量は、本実施形態のシリコーン樹脂組成物に含まれるシリコーン樹脂100質量部に対して、通常、0.0001~1.0質量部であり、0.001~0.1質量部であることが好ましい。

【0128】

（無機粒子）

波長変換材料以外に添加する無機粒子としては、ケイ素、チタン、ジルコニア、アルミニウム、鉄、亜鉛等の酸化物；カーボンブラック、チタン酸バリウム、ケイ酸カルシウム、炭酸カルシウム等が挙げられる。なかでも、無機粒子としては、ケイ素、チタン、ジルコニア、アルミニウム等の酸化物がより好ましい。

【0129】

50

無機粒子の形状としては、例えば、略球状、板状、柱状、針状、ウィスカ-状、纖維状が挙げられ、より均一な樹脂組成物が得られるため、略球状好ましい。

【0130】

本実施形態のシリコーン樹脂組成物に含まれる無機粒子は、1種類のみであってもよく、2種類以上であってもよいが、粒径の異なる2種類以上の無機粒子であることが好ましい。本実施形態のシリコーン樹脂組成物は、一次粒子の平均粒子径が100～500nmである無機粒子と、同じく一次粒子の平均粒子径が100nm未満である無機粒子とを含むことがより好ましい。後述する波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物では、一次粒子の平均粒径が異なる2種類以上の無機粒子を含むことにより、光の散乱による波長変換材料の励起効率が向上し、かつ、波長変換材料の沈降が抑制される。

10

【0131】

無機粒子の一次粒子の平均粒子径は、例えば、電子顕微鏡等により粒子を直接観察する画像イメージング法により求めることができる。

具体的には、まず、測定対象となる無機粒子を任意の溶媒に分散させた液を調製し、得られた分散液をスライドガラス等に滴下し、乾燥させる。接着テープの接着面に無機粒子を直接散布し、無機粒子を付着させたものを作製してもよい。

次に、走査型電子顕微鏡（SEM）または透過型電子顕微鏡（TEM）により粒子を直接観察し、得られた形状から無機粒子の寸法を割り出すことにより、無機粒子の一次粒子の平均粒子径が求められる。

【0132】

20

無機粒子の含有量は、本実施形態のシリコーン樹脂組成物に含まれるシリコーン樹脂100質量部に対して、0.01～100質量部であることが好ましく、0.1～50質量部であることがより好ましい。

【0133】

本実施形態のシリコーン樹脂組成物は、シリコーン樹脂Aと、溶媒と、必要に応じて、オリゴマー成分またはその他の成分を含有しており、25において、粘度が100～50000mPa·sの液状組成物である。実施例において後述するように、本実施形態のシリコーン樹脂組成物は、良好な塗布性を有し、硬化後の硬化物は耐熱性に優れる。

【0134】

（硬化用触媒）

30

硬化用触媒としては、例えば、上記式（A1）で表される構造単位、上記式（A1'）で表される構造単位および上記式（A2）で表される構造単位におけるR²が、アルコキシ基または水酸基である場合、加水分解縮合反応を促進するため、塩酸、硫酸、硝酸、磷酸、磷酸エチル等の無機酸；蟻酸、酢酸、蔴酸、クエン酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、コハク酸等の有機酸を用いることができる。

【0135】

硬化用触媒として、酸性化合物だけではなく、アルカリ性の化合物を用いることができる。具体的には、硬化用触媒として、水酸化アンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム等を用いることができる。

【0136】

40

硬化用触媒として、有機金属化合物触媒を用いることができる。具体的には、硬化用触媒として、アルミニウム、ジルコニウム、スズ、チタンまたは亜鉛を含有する有機金属化合物触媒を用いることができる。

【0137】

アルミニウムを含有する有機金属化合物触媒としては、例えば、アルミニウムトリアセチルアセテート、アルミニウムトリイソプロポキシドが挙げられる。

【0138】

ジルコニウムを含有する有機金属化合物触媒としては、例えば、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムトリブトキシアセチルアセトネート、ジルコニウムジブトキシジアセチルアセトネート、ジルコニウムテトラノルマルプロポキシド、ジルコニ

50

ウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラノルマルブトキシド、ジルコニウムアシレート、ジルコニウムトリブトキシステアレートが挙げられる。

【0139】

スズを含有する有機金属化合物触媒としては、例えば、テトラブチルスズ、モノブチルスズトリクロライド、ジブチルスズジクロライド、ジブチルスズオキサイド、テトラオクチルスズ、ジオクチルスズジクロライド、ジオクチルスズオキサイド、テトラメチルスズ、ジブチルスズラウレート、ジオクチルスズラウレート、ビス(2-エチルヘキサノエート)スズ、ビス(ネオデカノエート)スズ、ジ-n-ブチルビス(エチルヘキシルマレート)スズ、ジ-ノルマルブチルビス(2,4-ペンタンジオネート)スズ、ジ-ノルマルブチルブトキシクロロスズ、ジ-ノルマルブチルジアセトキシスズ、ジ-ノルマルブチルジラウリル酸スズ、ジメチルジネオデカノエートスズが挙げられる。

【0140】

チタンを含有する有機金属化合物触媒としては、例えば、チタニウムテトライソプロポキシド、チタニウムテトラノルマルブトキシド、ブチルチタネートダイマー、テトラオクチルチタネート、チタンアセチルアセトナート、チタンオクチレングリコレート、チタンエチルアセトアセテートが挙げられる。

【0141】

亜鉛を含有する有機金属化合物触媒としては、例えば、亜鉛トリアセチルアセトネートが挙げられる。

【0142】

これらの中でも、得られる硬化物の透明性の観点から、燐酸エステルまたは燐酸が好ましく、燐酸がより好ましい。

【0143】

硬化用触媒を所定の濃度でシリコーン樹脂組成物に添加するためには、硬化用触媒を水、有機溶媒、シリコーン系モノマー、アルコキシシランオリゴマー等に希釈した後、シリコーン樹脂組成物へ添加することが好ましい。

【0144】

硬化用触媒の含有量は、シリコーン樹脂組成物の硬化反応の加熱温度、時間、触媒の種類等を考慮して、適宜調整することができる。硬化用触媒の含有量は、本実施形態のシリコーン樹脂組成物100質量部に対して、0.01~10質量部であることが好ましく、0.01~5質量部であることがより好ましく、0.1~1質量部であることがさらに好ましい。

【0145】

硬化用触媒は、シリコーン樹脂組成物へ事前に添加されていてもよいし、シリコーン樹脂組成物の硬化反応を行う直前に、シリコーン樹脂へ添加されていてもよい。

【0146】

<波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物>

本実施形態の波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物は、上述したシリコーン樹脂組成物と波長変換材料とを含む。

【0147】

本実施形態の波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物は、25において、粘度が1000~500000mPa·sの液状組成物であることが好ましく、粘度が8000~10000mPa·sの液状組成物であることがより好ましく、粘度が10000~80000mPa·sの液状組成物であることがさらに好ましい。波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物の25における粘度がこれらの範囲内であることで、塗布性が良好となる。

【0148】

(波長変換材料)

波長変換材料としては、例えば、蛍光体、量子ドットが挙げられる。蛍光体としては、例えば、波長570nmから700nmの範囲で蛍光を発する赤色蛍光体、530nmか

10

20

30

40

50

ら 620 nm の範囲で蛍光を発する黄色蛍光体、490 nm から 570 nm の範囲で蛍光を発する緑色蛍光体、420 nm から 480 nm の範囲で蛍光を発する青色蛍光体が挙げられる。蛍光体は、1種類のみを単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。

【0149】

《赤色蛍光体》

赤色蛍光体としては、例えば、赤色破断面を有する破断粒子から構成され、(Mg, Ca, Sr, Ba)₂Si₅N₈ : Eu で表わされるユウロピウム付活アルカリ土類シリコンナイトライド系蛍光体；規則的な結晶成長形状としてほぼ球形状を有する成長粒子から構成され、(Y, La, Gd, Lu)₂O₂S : Eu で表わされるユウロピウム付活希土類オキシカルコゲナイト系蛍光体が挙げられる。

【0150】

他の赤色蛍光体としては、Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W および Mo よりなる群から選ばれる少なくも 1 種の元素を含有する酸窒化物もしくは酸硫化物またはその両方を含有する蛍光体であって、A1 元素の一部または全てが Ga 元素で置換されたアルファサイアロン構造をもつ酸窒化物を含有する蛍光体が挙げられる。

【0151】

他の赤色蛍光体としては、(La, Y)₂O₂S : Eu 等の Eu 付活酸硫化物蛍光体； Y(V, P)O₄ : Eu, Y₂O₃ : Eu 等の Eu 付活酸化物蛍光体； (Ba, Sr, Ca, Mg)₂SiO₄ : Eu, Mn, (Ba, Mg)₂SiO₄ : Eu, Mn 等の Eu, Mn 付活珪酸塩蛍光体； (Ca, Sr)S : Eu 等の Eu 付活硫化物蛍光体； YAlO₃ : Eu 等の Eu 付活アルミニン酸塩蛍光体； LiY₉(SiO₄)₆O₂ : Eu, Ca₂Y₈(SiO₄)₆O₂ : Eu, (Sr, Ba, Ca)₃SiO₅ : Eu, Sr₂BaSiO₅ : Eu 等の Eu 付活珪酸塩蛍光体； (Y, Gd)₃Al₅O₁₂ : Ce, (Tb, Gd)₃Al₅O₁₂ : Ce 等の Ce 付活アルミニン酸塩蛍光体； (Ca, Sr, Ba)₂Si₅N₈ : Eu, (Mg, Ca, Sr, Ba)SiN₂ : Eu, (Mg, Ca, Sr, Ba)AlSiN₃ : Eu 等の Eu 付活窒化物蛍光体； (Mg, Ca, Sr, Ba)AlSiN₃ : Ce 等の Ce 付活窒化物蛍光体； (Sr, Ca, Ba, Mg)₁₀(PO₄)₆Cl₂ : Eu, Mn 等の Eu, Mn 付活ハロリン酸塩蛍光体； (Ba₃Mg)Si₂O₈ : Eu, Mn, (Ba, Sr, Ca, Mg)₃(Zn, Mg)Si₂O₈ : Eu, Mn 等の Eu, Mn 付活珪酸塩蛍光体； 3.5MgO · 0.5MgF₂ · GeO₂ : Mn 等の Mn 付活ゲルマン酸塩蛍光体； Eu 付活 サイアロン等の Eu 付活酸窒化物蛍光体； (Gd, Y, Lu, La)₂O₃ : Eu, Bi 等の Eu, Bi 付活酸化物蛍光体； (Gd, Y, Lu, La)₂O₂S : Eu, Bi 等の Eu, Bi 付活酸硫化物蛍光体； (Gd, Y, Lu, La)VO₄ : Eu, Bi 等の Eu, Bi 付活バナジン酸塩蛍光体； SrY₂S₄ : Eu, Ce 等の Eu, Ce 付活硫化物蛍光体； CaLa₂S₄ : Ce 等の Ce 付活硫化物蛍光体； (Ba, Sr, Ca)MgP₂O₇ : Eu, Mn, (Sr, Ca, Ba, Mg, Zn)₂P₂O₇ : Eu, Mn 等の Eu, Mn 付活リン酸塩蛍光体； (Y, Lu)₂WO₆ : Eu, Mo 等の Eu, Mo 付活タンゲステン酸塩蛍光体； (Ba, Sr, Ca)_xSi_yN_z : Eu, Ce (ここで、x, y および z は、1 以上の整数を表す。) 等の Eu, Ce 付活窒化物蛍光体； (Ca, Sr, Ba, Mg)₁₀(PO₄)₆(F, Cl, Br, OH) : Eu, Mn 等の Eu, Mn 付活ハロリン酸塩蛍光体； ((Y, Lu, Gd, Tb)_{1-x}Sc_xCe_y)₂(Ca, Mg)_{1-x}(Mg, Zn)_{2+x}Si_{z-q}Ge_qO₁₂₊ 等の Ce 付活珪酸塩蛍光体が挙げられる。

【0152】

他の赤色蛍光体としては、-ジケトネート、-ジケトン、芳香族カルボン酸、ブレンステッド酸等のアニオンを配位子とする希土類元素イオン錯体からなる赤色有機蛍光体、ペリレン系顔料(例えば、ジベンゾ{[f, f']-4, 4', 7, 7'}-テトラフェニル}ジインデノ[1, 2, 3-cd:1', 2', 3'-1m]ペリレン)、アントラキノン系顔料、レーキ系顔料、アゾ系顔料、キナクリドン系顔料、アントラセン系顔料、

10

20

30

40

50

イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料、フタロシアニン系顔料、トリフェニルメタン系塩基性染料、インダンスロン系顔料、インドフェノール系顔料、シアニン系顔料、ジオキサジン系顔料が挙げられる。

【0153】

赤色蛍光体のうち、蛍光発光のピーク波長が580nm以上、好ましくは590nm以上であり、かつ、蛍光発光のピーク波長が620nm以下、好ましくは610nm以下である赤色蛍光体は、橙色蛍光体として好適に用いることができる。このような橙色蛍光体としては、例えば、 $(Sr, Ba)_3SiO_5 : Eu$ 、 $(Sr, Mg)_3PO_4)_2 : Sn^{2+}$ 、 $SrCaAlSiN_3 : Eu$ が挙げられる。

【0154】

《黄色蛍光体》

黄色蛍光体としては、例えば、酸化物系、窒化物系、酸窒化物系、硫化物系、酸硫化物系等の蛍光体が挙げられる。具体的には、 $RE_3M_5O_{12} : Ce$ （ここで、REは、Y、Tb、Gd、LuおよびSmからなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素を表し、Mは、Al、GaおよびScからなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素を表す。）、 $M^2_3M^3_2M^4_3O_{12} : Ce$ （ここで、 M^2 は2価の金属元素を表し、 M^3 は3価の金属元素を表し、 M^4 は4価の金属元素を表す。）等で表されるガーネット構造を有するガーネット系蛍光体； $AE_2M^5O_4 : Eu$ （ここで、AEは、Ba、Sr、Ca、MgおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素を表し、 M^5 は、SiおよびGeからなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素を表す。）等で表されるオルソシリケート系蛍光体；これらの蛍光体の構成元素である酸素原子の一部を窒素原子で置換した酸窒化物系蛍光体； $AEAlSiN_3 : Ce$ （ここで、AEは、Ba、Sr、Ca、MgおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素を表す。）等の $CaAlSiN_3$ 構造を有する窒化物系蛍光体等のCeで付活した蛍光体が挙げられる。

【0155】

他の黄色蛍光体としては、 $CaGa_2S_4 : Eu$ （ Ca, Sr ） $Ga_2S_4 : Eu$ 、 $(Ca, Sr)(Ga, Al)_2S_4 : Eu$ 等の硫化物系蛍光体； $Ca_x(Si, Al)_1_2(O, N)_1_6 : Eu$ 等の $SiAlON$ 構造を有する酸窒化物系蛍光体等のEuで付活した蛍光体が挙げられる。

【0156】

《緑色蛍光体》

緑色蛍光体としては、例えば、破断面を有する破断粒子から構成され、 $(Mg, Ca, Sr, Ba)Si_2O_2N_2 : Eu$ で表わされるユウロピウム付活アルカリ土類シリコンオキシナイトライド系蛍光体；破断面を有する破断粒子から構成され、 $(Ba, Ca, Sr, Mg)_2SiO_4 : Eu$ で表わされるユウロピウム付活アルカリ土類シリケート系蛍光体が挙げられる。

【0157】

他の緑色蛍光体としては、 $Sr_4Al_1_4O_{25} : Eu$ 、 $(Ba, Sr, Ca)Al_2O_4 : Eu$ 等のEu付活アルミニン酸塩蛍光体； $(Sr, Ba)Al_2Si_2O_8 : Eu$ 、 $(Ba, Mg)_2SiO_4 : Eu$ 、 $(Ba, Sr, Ca, Mg)_2SiO_4 : Eu$ 、 $(Ba, Sr, Ca)_2(Mg, Zn)Si_2O_7 : Eu$ 等のEu付活珪酸塩蛍光体； $Y_2SiO_5 : Ce$ 、Tb等のCe、Tb付活珪酸塩蛍光体； $Sr_2P_2O_7 - Sr_2B_2O_5 : Eu$ 等のEu付活硼酸リン酸塩蛍光体； $Sr_2Si_3O_8 - 2SrCl_2 : Eu$ 等のEu付活ハロ珪酸塩蛍光体； $Zn_2SiO_4 : Mn$ 等のMn付活珪酸塩蛍光体； $CeMgAl_1_1O_{19} : Tb$ 、 $Y_3Al_5O_{12} : Tb$ 等のTb付活アルミニン酸塩蛍光体； $Ca_2Y_8(SiO_4)_6O_2 : Tb$ 、 $La_3Ga_5SiO_{14} : Tb$ 等のTb付活珪酸塩蛍光体； $(Sr, Ba, Ca)Ga_2S_4 : Eu, Tb, Sm$ 等のEu、Tb、Sm付活チオガレート蛍光体； $Y_3(Al, Ga)_5O_{12} : Ce$ 、 $(Y, Ga, Tb, La, Sm, Pr, Lu)_3(Al, Ga)_5O_{12} : Ce$ 等のCe付活アルミニン酸塩蛍光体； $Ca_3Sc_2Si_3O_{12} : Ce$ 、 $Ca_3(Sc, Mg, Na, Li)_2Si_3O_{12} : Ce$ 等

10

20

30

40

50

の Ce 付活珪酸塩蛍光体 ; CaSc_2O_4 : Ce 等の Ce 付活酸化物蛍光体 ; $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$: Eu, (Sr, Ba, Ca) $\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$: Eu, Eu 付活 サイアロン、Eu 付活 サイアロン等の Eu 付活酸窒化物蛍光体 ; $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$: Eu, Mn 等の Eu, Mn 付活アルミニン酸塩蛍光体 ; SrAl_2O_4 : Eu 等の Eu 付活アルミニン酸塩蛍光体 ; (La, Gd, Y) $_2\text{O}_2\text{S}$: Tb 等の Tb 付活酸硫化物蛍光体 ; LaPO_4 : Ce, Tb 等の Ce, Tb 付活リン酸塩蛍光体 ; ZnS : Cu, Al, ZnS : Cu, Au, Al 等の硫化物蛍光体 ; (Y, Ga, Lu, Sc, La) BO_3 : Ce, Tb, $\text{Na}_2\text{Gd}_2\text{B}_2\text{O}_7$: Ce, Tb, (Ba, Sr) $_2$ (Ca, Mg, Zn) B_2O_6 : K, Ce, Tb 等の Ce, Tb 付活硼酸塩蛍光体 ; $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$: Eu, Mn 等の Eu, Mn 付活ハロ珪酸塩蛍光体 ; (Sr, Ca, Ba) (Al, Ga, In) $_2\text{S}_4$: Eu 等の Eu 付活チオアルミニート蛍光体またはチオガレート蛍光体 ; (Ca, Sr) $_8$ (Mg, Zn) $(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$: Eu, Mn 等の Eu, Mn 付活ハロ珪酸塩蛍光体が挙げられる。
10

【0158】

他の緑色蛍光体としては、ピリジン-フタルイミド縮合誘導体、ベンゾオキサジノン系、キナゾリノン系、クマリン系、キノフタロン系、ナルタル酸イミド系等の蛍光色素；ヘキシリサリチレートを配位子として有するテルビウム錯体等の有機蛍光体が挙げられる。

【0159】

《青色蛍光体》

青色蛍光体としては、規則的な結晶成長形状としてほぼ六角形状を有する成長粒子から構成され、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$: Eu で表わされるユウロピウム付活バリウムマグネシウムアルミニート系蛍光体；規則的な結晶成長形状としてほぼ球形状を有する成長粒子から構成され、(Ca, Sr, Ba) $_5$ (PO_4) $_3\text{Cl}$: Eu で表わされるユウロピウム付活ハロリン酸カルシウム系蛍光体；規則的な結晶成長形状としてほぼ立方体形状を有する成長粒子から構成され、(Ca, Sr, Ba) $_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$: Eu で表わされるユウロピウム付活アルカリ土類クロロボレート系蛍光体；破断面を有する破断粒子から構成され、(Sr, Ca, Ba) Al_2O_4 : Eu または (Sr, Ca, Ba) $_4\text{Al}_1\text{4O}_{25}$: Eu で表わされるユウロピウム付活アルカリ土類アルミニート系蛍光体が挙げられる。
20

【0160】

他の青色蛍光体としては、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$: Sn 等の Sn 付活リン酸塩蛍光体； $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$: Eu, $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$: Eu, $\text{BaAl}_8\text{O}_{13}$: Eu 等の Eu 付活アルミニン酸塩蛍光体； SrGa_2S_4 : Ce, CaGa_2S_4 : Ce 等の Ce 付活チオガレート蛍光体； (Ba, Sr, Ca) $\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$: Eu, Tb, Sm 等の Eu 付活アルミニン酸塩蛍光体； (Ba, Sr, Ca) $\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$: Eu, Mn 等の Eu, Mn 付活アルミニン酸塩蛍光体； (Sr, Ca, Ba, Mg) $_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$: Eu, (Ba, Sr, Ca) $_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{F}, \text{Br}, \text{OH})$: Eu, Mn, Sb 等の Eu 付活ハロリン酸塩蛍光体； $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$: Eu, (Sr, Ba) $_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$: Eu 等の Eu 付活珪酸塩蛍光体； $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$: Eu 等の Eu 付活リン酸塩蛍光体； ZnS : Ag, ZnS : Ag, Al 等の硫化物蛍光体； Y_2SiO_5 : Ce 等の Ce 付活珪酸塩蛍光体； CaWO_4 等のタンゲステン酸塩蛍光体； (Ba, Sr, Ca) BPO_5 : Eu, Mn, (Sr, Ca) $_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot n\text{B}_2\text{O}_3$: Eu, $2\text{SrO} \cdot 0.84\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.16\text{B}_2\text{O}_3$: Eu 等の Eu, Mn 付活硼酸リン酸塩蛍光体； $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot 2\text{SrCl}_2$: Eu 等の Eu 付活ハロ珪酸塩蛍光体が挙げられる。
40

【0161】

他の青色蛍光体としては、ナフタル酸イミド系化合物、ベンゾオキサゾール系化合物、スチリル系化合物、クマリン系化合物、ピラリゾン系化合物、トリアゾール系化合物等の蛍光色素；ツリウム錯体等の有機蛍光体等が挙げられる。

【0162】

50

50

《量子ドット》

量子ドットとしては、例えば、InAs系の量子ドット、CdE (E = S, Se, Te)系の量子ドット (CdS_xSe_{1-x} / ZnS等) が挙げられる。

【0163】

本実施形態の波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物において、波長変換材料の含有量は、波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物に含まれる全成分の合計含有量に対して、40質量%以上であってもよい。波長変換材料の含有量の上限値は、例えば、波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物に含まれる全成分の合計含有量に対して、95質量%である。

【0164】

本実施形態の波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物は、25において、粘度が1000~500000 mPa·sの液状組成物であるため、塗布性が良好である。そのため、本実施形態の波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物は、例えば、アプリケーター、スリットダイコーター、スクリーン印刷により、基板上に塗布することが容易である。

【0165】

本実施形態の波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物の硬化物は、例えば、半導体レーザー用波長変換材料含有シートの形成材料、LED用波長変換材料含有シートの形成材料の用途に適している。

【0166】

<波長変換材料含有シート>

本実施形態の波長変換材料含有シート(以下、「波長変換シート」と称する場合がある。)は、本実施形態の波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物の硬化物を形成材料とする。

【0167】

本実施形態の波長変換シートは、LED、太陽電池、半導体レーザー、フォトダイオード、CCD、CMOS等における波長変換シートの用途に好適に用いることができる。特に、本実施形態の波長変換シートは耐熱性に優れているため、耐熱性が要求される半導体レーザーの発光部用の波長変換シートに好適に用いることができる。

【0168】

本実施形態の波長変換シートは、上述した無機粒子を含んでいてもよい。本実施形態の波長変換シートが無機粒子を含むことにより、波長変換シート中で光を散乱させて波長変換材料を効果的に励起させることができる。また、本実施形態の波長変換シートの製造段階において、シリコーン樹脂組成物中で波長変換材料が沈降することを抑制することができる。

【0169】

(膜厚)

本実施形態の波長変換シートの厚み(膜厚)は、波長変換シートを安定的に製造できるため、10 μm以上であることが好ましい。また、本実施形態の波長変換シートの厚みは、波長変換シートの光学特性や耐熱性を高める観点から、1 mm以下であることが好ましく、500 μm以下であることがより好ましく、200 μm以下であることがさらに好ましい。波長変換シートの厚みが1 mm以下であることで、シリコーン樹脂による光吸收や光散乱を低減することができる。

【0170】

本実施形態の波長変換シートの膜厚は、例えば、波長変換シートの複数箇所における膜厚をマイクロメーターを用いて測定し、その平均値を算出することにより求めることができる。複数箇所とは、例えば、波長変換シートの形状が4角形の場合、波長変換シートの中心部1箇所と、波長変換シートの隅部4箇所の合計5箇所等挙げられる。

【0171】

波長変換シートは、支持基材上に形成されていてもよい。支持基材としては、公知の金属、フィルム、ガラス、セラミック、紙等を形成材料とする基材を使用することができる。

10

20

30

40

50

【0172】

支持基材の形成材料の具体例として、石英ガラス、ホウケイ酸ガラス、サファイア等の透明な無機酸化物ガラス；アルミニウム（アルミニウム合金も含む）、亜鉛、銅、鉄等の金属板や箔；セルロースアセテート、ポリエチレンテレフタレート（P E T）、ポリエチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリフェニレンスルフィド、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、アラミド等のプラスチックのフィルム；上記プラスチックがラミネートされた紙；上記プラスチックによりコーティングされた紙；上記金属がラミネートまたは蒸着された紙；上記金属がラミネートまたは蒸着されたプラスチックフィルムが挙げられる。これらの中でも、無機酸化物ガラスまたは金属板が好ましい。

10

【0173】

支持基材の厚みは、30 μm以上が好ましく、50 μm以上がより好ましい。支持基材の厚みが30 μm以上であると、波長変換シートの形状を保護するのに十分な強度を有する。また、支持基材の厚みは、経済性の観点から、5000 μm以下が好ましく、3000 μm以下がより好ましい。

【0174】

(波長変換シートの製造方法)

本実施形態に係る波長変換シートの製造方法について説明する。

【0175】

まず、波長変換材料を上述したシリコーン樹脂組成物に分散させた、波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物を調製する。

20

【0176】

波長変換材料の拡散や波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物の塗布性改善のために、無機粒子、接着助剤等の添加物を加えてもよい。

【0177】

これらの成分を所定の組成になるよう配合した後、公知の搅拌・混練機を用いて均質に混合分散することで、波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物を得ることができる。公知の搅拌・混練機としては、例えば、ホモジナイザー、自公転型搅拌機、3本ローラー、ボールミル、遊星式ボールミル、ビーズミルが挙げられる。混合分散後または混合分散の過程において、必要に応じて、真空または減圧条件下で、波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物を脱泡してもよい。

30

【0178】

次に、得られた波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物を支持基材上に塗布する。波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物の塗布は、公知の塗布装置を用いて行うことができる。公知の塗布装置としては、例えば、リバースロールコーラー、ブレードコーラー、スリットダイコーラー、ダイレクトグラビアコーラー、オフセットグラビアコーラー、リバースロールコーラー、ブレードコーラー、キスコーラー、ナチュラルロールコーラー、エアナイフコーラー、ロールブレードコーラー、バリバーロールブレードコーラー、トゥーストリームコーラー、ロッドコーラー、ワイヤーバーコーラー、アプリケーター、ディップコーラー、カーテンコーラー、スピンドルコーラー、ナイフコーラーが挙げられる。これらの中でも、得られる波長変換シートの膜厚が均一になりやすいことから、スリットダイコーラーまたはアプリケーターで波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物を塗布することが好ましい。

40

【0179】

他の塗布法としては、スクリーン印刷、グラビア印刷、平版印刷等の印刷法等が挙げられる。これらの中でも、簡便性の観点から、スクリーン印刷で波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物を塗布することが好ましい。

【0180】

次に、支持基材上に形成された塗布膜を加熱硬化させて波長変換シートを得る。塗布膜の加熱は、自然対流式オープン、送風式オープン、真空オープン、イナートオープン、ホ

50

ットプレート、熱プレス機、赤外線ヒーター等の機器を用いて行われる。これらの中でも、生産性の観点から、送風式オーブンが好ましい。

【0181】

塗布膜の加熱条件としては、例えば、40 ~ 250 で、5分間 ~ 100時間加熱する方法が挙げられる。加熱時間は、1 ~ 30時間であることが好ましく、2 ~ 10時間であることがより好ましく、3 ~ 8時間であることが更に好ましい。加熱時間がこの範囲内であれば、十分に溶媒を除去できるとともに、加熱時の着色を防ぐことができる。

【0182】

波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物を支持基材上に塗布した後、250 以下の温度の雰囲気内に放置することによって塗布膜を硬化させてもよく、例えば、40 ~ 200 の温度の雰囲気内に放置することによって塗布膜を硬化させてもよい。また、塗布膜の硬化の際には、波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物中に存在する溶媒や水を低減し、かつ、シリコーン樹脂Aとシリコーンオリゴマーとの縮合反応速度を制御するために、例えば、40 ~ 60 で5分間 ~ 30分間、次いで、60 ~ 100 で10分間 ~ 60分間、次いで、140 ~ 200 で30分間 ~ 5時間というように、塗布膜を段階的に硬化させてもよい。

【0183】

このようにして得られる波長変換シートは、耐熱性に優れる。また、本実施形態の波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物は塗布性に優れるため、得られる波長変換シートにはかすれが少なく、量産性に優れる。

【0184】

(発光装置)

図1は、本実施形態の波長変換シートを備えた発光装置の構造を示す断面図である。

発光装置1000は、基板110と、半導体レーザー素子(光源)120と、導光部130と、波長変換シート140と、反射鏡150とを有している。波長変換シート140は、上述した構成のものを用いることができる。

【0185】

半導体レーザー素子120は、基板110上に配置されている。

【0186】

導光部130は、内部に半導体レーザー素子120から射出されたレーザー光L_aが入射され、内部でレーザー光L_aを導光する。導光部130の一端には半導体レーザー素子120が光学的に接続され、他端には波長変換シート140が光学的に接続されている。導光部130は、一端側から他端側に向けて幅が漸減する錐状を呈しており、半導体レーザー素子120から射出されたレーザー光L_aが波長変換シート140に集束する構成となっている。

【0187】

反射鏡150は、波長変換シート140の周囲に配置された椀状の部材であり、波長変換シート140に面する曲面が光反射面となっている。反射鏡150は、波長変換シート140から射出される光を装置前方(レーザー光L_aの照射方向)に偏向する。

【0188】

波長変換シート140に照射されたレーザー光L_aは、波長変換シート140が含有する波長変換材料により白色光L_bに変換され、発光装置1000から出力される。

【0189】

発光装置1000は、半導体レーザー素子120を1つ有しているが、2つ以上有していてもよい。

【0190】

図2は、発光装置の変形例を示す断面図である。図2および以下の説明において、図1で説明した構成と同じ構成については、図1と共通する符号を付している。

【0191】

発光装置1100は、複数の基板110と、複数の半導体レーザー素子(光源)120

10

20

30

40

50

と、複数の光ファイバー 180 と、導光部 130 と、波長変換シート 140 と、反射鏡 150 と、透明支持体 190 とを有している。

【0192】

光ファイバー 180 は、内部に半導体レーザー素子 120 から射出されたレーザー光 L a が入射され、内部でレーザー光 L a を導光する。複数の光ファイバー 180 の一端にはそれぞれ半導体レーザー素子 120 が光学的に接続されている。また、複数の光ファイバー 180 は他端側で束ねられており、一束にまとめられた状態で他端において導光部 130 に光学的に接続されている。

【0193】

導光部 130 は、内部に半導体レーザー素子 120 から射出されたレーザー光 L a が入射され、内部でレーザー光 L a を導光した後、装置前方に向けて射出する。導光部 130 は、装置前方に射出するレーザー光 L a を集光する機能を有していてもよい。

【0194】

波長変換シート 140 は、透明支持体 190 に支持された状態で、導光部 130 と離間し導光部 130 に対向して配置されている。透明支持体 190 は、反射鏡 150 の開口部分を覆うようにして装置前方に設けられている。透明支持体 190 は、装置使用中に発生する熱により劣化しない透明材料を形成材料とする部材であり、例えばガラス板を用いることができる。

【0195】

波長変換シート 140 に照射されたレーザー光 L a は、波長変換シート 140 が含有する波長変換材料により白色光 L b に変換され、発光装置 1100 から出力される。

【0196】

発光装置 1000、1100 においては、上述したように光源（半導体レーザー素子 120）および発光部（波長変換シート 140）が分離されている。これにより、発光装置の小型化や、デザイン性を向上させることが容易になる。

【実施例】

【0197】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0198】

<評価方法>

[粘度の測定]

シリコーン樹脂組成物の粘度は、E型粘度計を用いて測定した。

【0199】

まず、循環式恒温装置を E型粘度計（型式「LVDV-II+pro CP」、「HB DV-II+Pro」または「DV2TLVCJ0」、BROOKFIELD社）のカップに接続し、水温を 25.0 ± 0.5 に調整した。

【0200】

次に、シリコーン樹脂組成物（試料）をピペットを用いて約 0.6 mL 量り取り、E型粘度計のカップに加えた。コーンとしては「スピンドル CPE-40」（シアレーと 7.50 N、コーン角度 0.8°、コーン半径 24 mm）または「スピンドル CPE-52」を使用した（シアレート 2.00 N、コーン角度 3°、コーン半径 12 mm）。

【0201】

次に、E型粘度計のローターを回転させ、シリコーン樹脂組成物を 1.5 rpm で 5 分間保持した後、シリコーン樹脂組成物の測定値を粘度として読みとった。

【0202】

[耐熱性の評価]

シリコーン樹脂組成物の硬化物（直径 4 cm、厚み 0.5 mm の円板状）を 250 のオーブン中で 100 時間加熱した。加熱前後のシリコーン樹脂組成物の硬化物について、波長 400 nm における光透過率および外観（しわ、クラックの有無）を評価した。

10

20

30

40

50

【0203】

[塗布性の評価]

波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物をアルミニウム基板上にスクリーン印刷した。スクリーン印刷機としては、型式「L S - 1 5 0」(ニューロング精密工業社製)を使用し、スクリーンマスクとしては、型式「S T 2 5 0 - 3 0 - C 5 7」(枠サイズ: 3 2 0 mm角、スクリーン種: ステンレス)を使用した。スクリーン厚は 5 6 μ m であり、乳剤厚は 5 μ m であり、総膜厚は 6 1 μ m であった。また、スキージ角度(水平面とスキージのなす角度)は 7 0 度であった。続いて、以下の基準により、硬化前の塗布膜の外観を評価した。

【0204】

10

(評価基準)

- A ... かすれが認められなかった。
- B ... 印刷領域の角にかすれが認められた。
- C ... 印刷領域の中央部にかすれが認められた。

【0205】

[ゲルパーメーションクロマトグラフィー(GPC)測定]

試料(シリコーン樹脂)を溶離液に溶解させた後、ポアサイズ 0.45 μ m のメンブランフィルターでろ過することにより、測定溶液を調製した。得られた測定溶液について、下記条件で標準ポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)を測定した。

20

装置名 : 東ソー社製 H L C - 8 2 2 0 G P C

カラム : T S K g e l S u p e r H M - H x 2 + S u p e r H 2 5 0 0 x 1 (内径 6.0 mm x 150 mm x 3 本)

溶離液 : トルエン

流量 : 0.6 mL / 分

検出器 : R I 検出器(ポラリティ : -)

カラム温度 : 40

注入量 : 40 μ L

分子量標準 : 標準ポリスチレン

【0206】

30

[光透過率の評価]

500 μ m 厚のシリコーン樹脂組成物の硬化物を作製した。得られた硬化物について、下記条件で 400 nm の波長の光に対する透過率を測定した。

装置名 : J A S C O V - 6 7 0 紫外可視近赤分光光度計

積分球ユニット (I S N - 7 2 3 / B 0 0 4 8 6 1 1 1 8)

走査速度 : 1 0 0 0 nm / 分

測定波長 : 2 0 0 ~ 8 0 0 nm

データ取込間隔 : 1.0 nm

【0207】

40

[溶液NMR測定]

以下の実施例で用いたオルガノポリシロキサンを主鎖とするシリコーン樹脂およびオリゴマー成分の構造単位の存在比率は、下記条件で測定された 1 H - N M R 法、 29 S i - N M R 法のいずれかの測定結果に基づいて算出した値である。

【0208】

< 1 H - N M R 測定条件 >

装置名 : J E O L R E S O N A N C E 社製 E C A - 5 0 0

観測核 : 1 H

観測周波数 : 5 0 0 . 1 6 M H z

測定温度 : 室温

50

測定溶媒 : D M S O - d₆
 パルス幅 : 6.60 μsec (45°)
 パルス繰り返し時間 : 7.0 秒
 積算回数 : 16 回
 試料濃度 (試料 / 測定溶媒) : 300 mg / 0.6 mL

【0209】

<²⁹Si-NMR 測定条件>

装置名 : Agilent 社製 400-MR
 観測核 : ²⁹Si
 観測周波数 : 79.42 MHz
 測定温度 : 室温
 測定溶媒 : C D C l₃
 パルス幅 : 8.40 μsec (45°)
 パルス繰り返し時間 : 15.0 秒
 積算回数 : 4000 回
 試料濃度 (試料 / 測定溶媒) : 300 mg / 0.6 mL

【0210】

<シリコーン樹脂組成物の製造>

【実施例1】

シリコーン樹脂として、樹脂1 (ポリスチレン換算の重量平均分子量: 3500) を用いた。樹脂1に含まれる構造単位を下記表1に示す。 20

【0211】

【表1】

樹脂1

構造単位			
存在比率	0.03	0.23	0.74

30

【0212】

オリゴマー成分として、樹脂2 (ポリスチレン換算の重量平均分子量: <1000) および樹脂3 (ポリスチレン換算の重量平均分子量: 3400) を用いた。

【0213】

樹脂2に含まれる構造単位を下記表2に示す。

【0214】

【表2】

樹脂2

構造単位			
存在比率	0.39	0.49	0.12

40

【0215】

樹脂3は、下記表3に示される構造単位から構成される樹脂を95質量%以上含んでいた。また、樹脂3は、ポリスチレン換算の重量平均分子量7500以上の領域に存在するピークの面積の総和が、全ピークの面積の総和に対して、20%以上の大きさであり、ポリスチレン換算の重量平均分子量1000以下の領域に存在するピークの面積の総和が、全ピークの面積の総和に対して、30%以上であった。 50

【0216】

【表3】

樹脂3

構造単位	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{c} \text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)$
存在比率	0.20	0.10	0.45	0.25

【0217】

10

オイルバス内に設置したフラスコ内に、樹脂1を789.60gと、酢酸プロピルを96.00gと、イソプロピルアルコールを314.40gとを加え、80°で攪拌することにより、樹脂1を溶媒に溶解させた。

得られた溶液に、樹脂2を8.47gと、樹脂3を75.08gとを加え、1時間攪拌することにより、樹脂2および樹脂3を溶媒に溶解させた。

得られた溶液に、酢酸2-ブトキシエチル274.49gと、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン0.22gとを加えた。

【0218】

得られた混合物をエバポレーターにセットし、当該混合物の温度を85°、エバポレーターの減圧度を2.0kPaの条件とした後、当該混合物中の酢酸プロピルおよびイソプロピルアルコールの合計濃度が1質量%以下になるまで、酢酸プロピルおよびイソプロピルアルコールを留去した。その後、そこへ、酢酸2-ブトキシエチルを27.76g加え、均一に攪拌することにより、実施例1のシリコーン樹脂組成物を得た。

20

【0219】

【実施例2】

実施例1において、酢酸2-ブトキシエチル27.76gの代わりに、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル32.06gを使用したこと以外は、実施例1と同様にして、実施例2のシリコーン樹脂組成物を得た。

【0220】

【比較例1】

30

2液タイプの熱硬化性付加反応型シリコーンレジンである、フォトデバイス用透明封止樹脂（型式「SCR-1016（A/B）」、信越シリコーン社製）のA液およびB液を50:50（質量比）で混合し、比較例1のシリコーン樹脂組成物を得た。比較例1のシリコーン樹脂組成物は、T体を含有しないシリコーン樹脂組成物であった。

【0221】

<評価>

実施例1、実施例2および比較例1のシリコーン樹脂組成物の粘度を測定した。結果を表4に示す。

【0222】

表4中の粘度は、E型粘度計として「LV DV-II+Pro」を用い、コーンとして「スピンドルCPE-52」（シアレート2.00N、コーン角度3°、コーン半径12mm）を用いて測定した値である。

40

【0223】

実施例1および実施例2のシリコーン樹脂組成物100質量部に対して、硬化促進剤を2質量部加えた後、攪拌した。硬化促進剤としては、リン酸を15質量%含有する硬化触媒溶液を用いた。

次に、得られたシリコーン樹脂組成物を、150°、5時間の加熱条件で、直径4cm、厚み0.5mmの円板状に硬化させた。得られた硬化物の耐熱性を、上述の耐熱性の評価方法により、評価した。結果を表4に示す。

【0224】

50

比較例 1 のシリコーン樹脂組成物を、150、5 時間の加熱条件で、直径 4 cm、厚み 0.5 mm の円板状に硬化させた。得られた硬化物の耐熱性を、上述の耐熱性の評価方法により、評価した。結果を表 4 に示す。

【0225】

表 4 中、光透過率は、耐熱試験前の硬化物の光透過率 100 % に対する、耐熱試験後の硬化物の光透過率の割合(%)を示している。

実施例 1 および 2 のシリコーン樹脂組成物の硬化物は、250、1000 時間の耐熱試験後においても、光透過率は 100 % であり、外観において、しわ、クラックの発生は認められなかった。

【表 4】

10

シリコーン樹脂組成物	粘度 (mPa·s)	耐熱性評価結果	
		光透過率 (%)	外観
実施例 1	830	100	しわ、クラックの発生は認められなかった。
実施例 2	2800	100	しわ、クラックの発生は認められなかった。
比較例 1	270	0	色が黒く変色し、クラックが発生した。

【0226】

【比較例 2】

20

実施例 1 で得られたシリコーン樹脂組成物 10 g に対して、3.7 g の酢酸 2 - プトキシエチルをさらに加えることにより、比較例 2 のシリコーン樹脂組成物を得た。比較例 2 のシリコーン樹脂組成物の粘度は、32 mPa·s であった。なお、粘度は、E 型粘度計として「DV2TLCJ0」を用い、コーンとして「スピンドル CPE - 40」(シアレーと 7.50 N、コーン角度 0.8°、コーン半径 24 mm) を用いた。

【0227】

比較例 2 のシリコーン樹脂組成物 100 質量部に対して、硬化促進剤を 2 質量部加えた後、攪拌した。硬化促進剤としては、リン酸を 15 質量 % 含有する硬化触媒溶液を用いた。

次に、得られたシリコーン樹脂組成物を、150、5 時間の加熱条件で、直径 4 cm、厚み 0.5 mm の円板状に硬化させた。得られた硬化物には、しわが発生していたため、他の評価を実施することができなかった。

【0228】

【比較例 3】

30

実施例 1 において、酢酸 2 - プトキシエチル 27.76 g の代わりに、酢酸 2 - プトキシエチル 97.09 g を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にして、シリコーン樹脂組成物を得た。得られたシリコーン樹脂組成物 30 g を、40 で 240 時間加熱することにより、比較例 3 のシリコーン樹脂組成物を得た。比較例 3 のシリコーン樹脂組成物の粘度は、66000 mPa·s であった。なお、粘度は、E 型粘度計として「DV2TLCJ0」を用い、コーンとして「スピンドル CPE - 52」(シアレート 2.00 N、コーン角度 3°、コーン半径 12 mm) を用いた。

40

【0229】

比較例 3 のシリコーン樹脂組成物 100 質量部に対して、硬化促進剤を 2 質量部加えた後、攪拌した。硬化促進剤としては、リン酸を 15 質量 % 含有した硬化触媒溶液を用いた。

次に、得られたシリコーン樹脂組成物を、150、5 時間の加熱条件で、直径 4 cm、厚み 0.5 mm の円板状に硬化させた。得られた硬化物には、気泡が発生していたため、他の評価を実施することができなかった。

【0230】

<波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物の製造>

50

【実施例 3 ~ 5 】

実施例 1 のシリコーン樹脂組成物に、下記表 5 に示される含有量で波長変換材料を加えた後、十分に攪拌混合することにより、実施例 3 ~ 5 の波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物（インク）を得た。波長変換材料としては、Y₃A_{1.5}O_{1.2} : Ce（型式「C2P」、平均粒径 13.6 μm、東京化学研究所社製）を使用した。なお、表 5 における波長変換材料の含有量は、波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物に含まれる全成分の合計含有量に対する質量 % である。

【0231】

【表 5】

波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物	シリコーン樹脂組成物	波長変換材料含有量（質量 %）
実施例3	実施例1	40
実施例4	実施例1	50
実施例5	実施例1	65

10

【0232】

（波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物）

実施例 3、実施例 4 および実施例 5 の波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物の粘度を測定した。結果を表 6 に示す。

【0233】

表 6 中の粘度は、E 型粘度計として「HBDV-II + PRO」を用い、コーンとして「スピンドル CPE-40」（シアレート 7.50 N、コーン角度 0.8°、コーン半径 24 mm）を用いて測定した値である。

20

【0234】

実施例 3、実施例 4 および実施例 5 の波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物の塗布性を、上述の塗布性の評価方法により、評価した。結果を表 6 に示す。

【0235】

【表 6】

波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物	粘度 (mPa·s)	塗布性評価結果
実施例3	5300	A
実施例4	12700	A
実施例5	69000	A

30

【0236】

以上の結果から、実施例のシリコーン樹脂組成物および波長変換材料含有シリコーン樹脂組成物は、塗布性が良好であり、硬化後の硬化物が耐熱性に優れることが確認された。

【産業上の利用可能性】

【0237】

本発明によれば、良好な塗布性を有し、硬化後の硬化物が耐熱性に優れるシリコーン樹脂組成物を提供することができる。

【符号の説明】

40

【0238】

110...基板、120...半導体レーザー素子（光源）、130...導光部、140...波長変換シート、150...反射鏡、L_a...レーザー光、L_b...白色光、180...光ファイバー、190...透明支持体、1000, 1100...発光装置。

【図1】

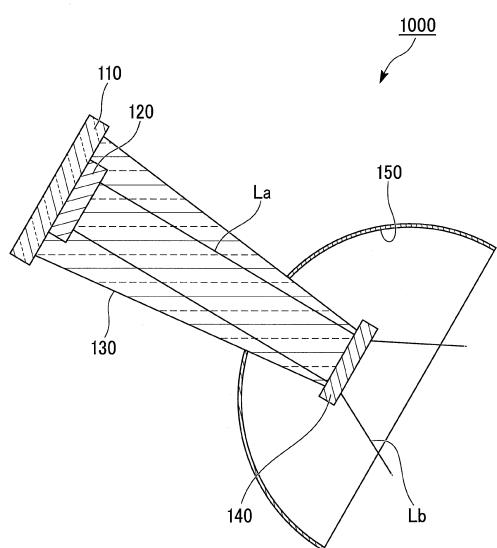


図1

【図2】

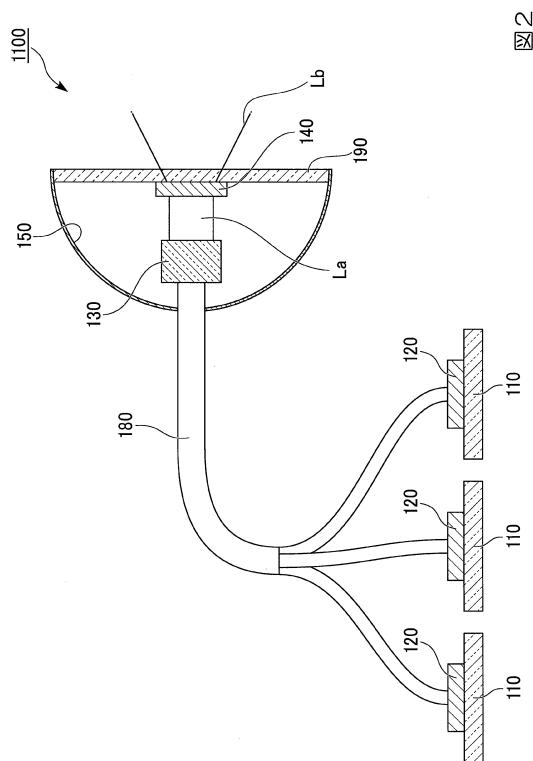


図2

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 01 L 33/50 (2010.01) H 01 L 33/50

(72)発明者 土居 篤典
茨城県つくば市北原6番 住友化学株式会社内

審査官 柳本 航佑

(56)参考文献 特開2013-159776 (JP, A)
特開2013-124324 (JP, A)
特開2010-132726 (JP, A)
国際公開第2016/017592 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 08 L 83/00 - 83/16
C 08 K 3/00 - 3/40
C 08 G 77/00 - 77/62
C 08 J 5/18