(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年12月28日(28.12.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/221608 A1

(51) 国際特許分類:
G02B 5/20 (2006.01)　　*H01L 33/50* (2010.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2017/019061

(22) 国際出願日：　2017年5月22日(22.05.2017)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

(30) 優先権データ：
特願 2016-123854　2016年6月22日(22.06.2016)　JP

(71) 出願人: 日東電工株式会社 (**NITTO DENKO CORPORATION**) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 常 誠 (**CHANG, Cheng**); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 松田 広和 (**MATSUDA, Hirokazu**); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 岡本 寛之, 外 (**OKAMOTO, Hiroyuki** et al.); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原４丁目５番３６号 セントラル新大阪ビル３Ｆ いくみ特許事務所内 Osaka (JP).

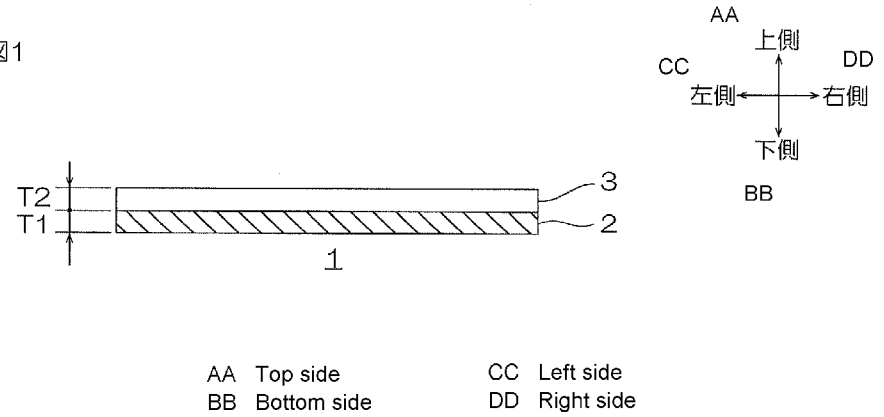
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) **Title:** PHOSPHOR LAYER SHEET, AND MANUFACTURING METHOD OF OPTICAL SEMICONDUCTOR ELEMENT WITH PHOSPHOR LAYER

(54) 発明の名称： 蛍光体層シート、および、蛍光体層付光半導体素子の製造方法

図1



AA Top side　　CC Left side
BB Bottom side　　DD Right side

(57) **Abstract:** This phosphor layer sheet is provided with a phosphor layer and a white layer arranged on one side of the phosphor layer in the thickness direction. The phosphor layer is a phosphor-containing cured resin, or, a ceramic phosphor plate, and the white layer is in a semi-cured state and contains white particles and a silicone resin composition with both thermoplastic and thermosetting properties.

(57) 要約：蛍光体層シートは、蛍光体層と、蛍光体層の厚み方向一方側に配置される白色層とを備える。蛍光体層は、蛍光体含有硬化樹脂、または、蛍光体セラミックプレートであり、白色は、白色粒子、ならびに、熱可塑性および熱硬化性を併有するシリコーン樹脂組成物を含有し、半硬化状態である。

WO 2017/221608 A1

[続葉有]

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

蛍光体層シート、および、蛍光体層付光半導体素子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、蛍光体層シート、および、それを用いた蛍光体層付光半導体素子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、発光ダイオード素子および蛍光体層を備え、白色光を発光する白色発光装置などの発光装置が知られている（例えば、特許文献１参照）。

[0003] 特許文献１の発光装置は、ダイオード基板と、そのダイオード基板にフリップチップ実装された発光ダイオード素子と、その発光ダイオード素子の上面に直接接触している蛍光体層と、その発光ダイオード素子の側面に直接接触している反射樹脂層とを備えている。

[0004] 一方、発光ダイオード素子に、発光ダイオード素子を封止する封止層および蛍光体層からなるシートを押圧することにより、蛍光体層を設けた発光ダイオード素子を製造する製造方法も知られている（例えば、特許文献２参照）。

[0005] 特許文献２の光半導体封止用シートは、第１樹脂層および第２樹脂層がこの順に積層されてなり、第１樹脂層が波長変換機能を有する粒子を含有し、第２樹脂層が該粒子を含有せず、第２樹脂層の１５０℃の貯蔵弾性率が１．０×１０^{5}Ｐａ以下、熱硬化後の１５０℃の貯蔵弾性率が５．０×１０^{5}Ｐａ以上である。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２０１５－０７３１４０号公報

特許文献2：特開２０１０－１２３８０２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献１の発光装置では、蛍光体層が、発光ダイオード素子に直接接触して配置されているため、蛍光体層と発光ダイオード素子との間の接着性が低く、接合信頼性に劣る不具合が生じる。

[0008] そこで、発光ダイオード素子と蛍光体層との間の接着性を向上させるために、接着剤層（糊）を配置することが検討される。

[0009] しかし、この場合、発光ダイオード素子の側面に反射樹脂層を形成し、続いて、発光ダイオード素子の上面に接着剤層などを塗布または転写により配置し、続いて、接着剤層の上に蛍光体層を配置する必要がある。すなわち、接着剤の塗布などの新たな工程が生じる。

[0010] 一方、特許文献２の光半導体封止用シートを改良し、第２封止層に白色粒子を配合した光半導体封止用シートを発光ダイオード素子に押圧する方法も検討される。

[0011] しかし、この場合では、発光ダイオード素子と蛍光体層との間に、第２封止層からなる膜（接着剤層）が厚く形成される。そうすると、発光ダイオード素子の発光面からの光を、接着剤が反射してしまい、その結果、発光装置から放出される白色光の明るさが低減する不具合が生じる。

[0012] 本発明の目的は、簡便な工程で、かつ、蛍光体層と光半導体素子との接合信頼性、および、明るさが良好な蛍光体層付光半導体素子を製造することができる蛍光体層シート、および、蛍光体層付光半導体素子の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明［１］は、蛍光体層と、前記蛍光体層の厚み方向一方側に配置される白色層とを備え、前記蛍光体層は、蛍光体含有硬化樹脂、または、蛍光体セラミックプレートであり、前記白色層は、白色粒子、ならびに、熱可塑性および熱硬化性を併有するシリコーン樹脂組成物を含有し、半硬化状態である蛍光体層シートを含んでいる。

[0014] 本発明［２］は、前記白色層の６０℃における溶融粘度が、１０Ｐａ・ｓ

以上６００Ｐａ・ｓ以下である［１］に記載の蛍光体層シートを含んでいる。

[0015] 本発明［３］は、前記白色粒子の平均粒子径が、０．１μｍ以上２．０μｍ以下である［１］または［２］に記載の蛍光体層シートを含んでいる。

[0016] 本発明［４］は、前記白色粒子の平均粒子径が、０．２μｍ以上０．５μｍ以下である［３］に記載の蛍光体層シートを含んでいる。

[0017] 本発明［５］は、前記蛍光体層の２５℃における引張弾性率が、３ＭＰａ以上１５０ＭＰａ以下である［１］～［４］のいずれか一項に記載の蛍光体層シートを含んでいる。

[0018] 本発明［６］は、前記蛍光体層の厚みが、３０μｍ以上２００μｍ以下である［１］～［５］のいずれか一項に記載の蛍光体層シートを含んでいる。

[0019] 本発明［７］は、光半導体素子と、前記光半導体素子の上側に配置される白色膜と、前記白色膜の上側に配置される蛍光体層とを備える蛍光体層付光半導体素子の製造方法であって、［１］～［６］のいずれか一項に蛍光体層シート、および、前記光半導体素子を用意する工程、ならびに、前記白色層に前記光半導体素子が埋没するように、前記蛍光体層シートを、前記光半導体素子に積層する工程、を備えることを特徴とする、蛍光体層付光半導体素子の製造方法を含んでいる。

発明の効果

[0020] 本発明の蛍光体層シートを用いた本発明の蛍光体層付光半導体素子の製造方法によれば、簡便な工程で、かつ、蛍光体層と光半導体素子との接合信頼性、および、明るさが良好な蛍光体層付光半導体素子を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]図１は、本発明の蛍光体層シートの一実施形態の断面図を示す。

[図2]図２Ａ－図２Ｇは、図１に示す蛍光体層シートを用いた蛍光体層付光半導体素子の製造方法の工程図であり、図２Ａは、蛍光体層シート用意工程、図２Ｂは、仮固定シート用意工程、図２Ｃは、仮固定工程、図２Ｄは、対向

配置工程、図２Ｅは、積層工程、図２Ｆは、切断工程、図２Ｇは、実装工程を示す。

[図3]図３Ａ－図３Ｂは、図２により製造される蛍光体層付光半導体素子の一実施形態であり、図３Ａは、平面図、図３Ｂは、図３ＡのＡ－Ａにおける断面図を示す。

発明を実施するための形態

[0022] ＜蛍光体層シート＞

図１において、紙面上下方向は、上下方向（第１方向、厚み方向）であり、紙面上側が上側（第１方向一方側、厚み方向一方側）、紙面下側が下側（第１方向他方側、厚み方向他方側）である。紙面左右方向は、左右方向（第１方向に直交する第２方向、上下方向に対する直交方向の一例）であり、紙面左側が左側（第２方向一方側）、紙面右側が右側（第２方向他方側）である。紙厚方向は、前後方向（第１方向および第２方向に直交する第３方向、上下方向に対する直交方向の一例）であり、紙面手前側が前側（第３方向一方側）、紙面奥側が後側（第３方向他方側）である。具体的には、各図の方向矢印に準拠する。

[0023] 図１を参照して、本発明の一実施形態の蛍光体層シート１について説明する。

[0024] なお、蛍光体層シート１は、蛍光体層２と、白色層３とを備える。蛍光体層シート１は、好ましくは、蛍光体層２および白色層３からなる。蛍光体層シート１は、光半導体素子４およびダイオード基板１５（電極基板；符号は、図２Ｇ参照。）を含まず、蛍光体層付光半導体素子１０や光半導体装置１６の一部品、すなわち、蛍光体層付光半導体素子１０や光半導体装置１６を作製するための部品であり、部品単独で流通し、産業上利用可能なデバイスである。

[0025] 図１に示すように、蛍光体層シート１は、蛍光体層２と、白色層３とを備えている。

[0026] 蛍光体層２は、蛍光体を含有する層であり、左右方向および前後方向に沿

う略平板形状を有し、平面視略矩形状を有している。

[0027] 蛍光体層２の厚みＴ１は、例えば、３０μｍ以上、好ましくは、５０μｍ以上であり、また、例えば、５００μｍ以下、好ましくは、２００μｍ以下である。

[0028] 蛍光体層２は、例えば、シート状の蛍光体含有硬化樹脂からなるか、または、蛍光体セラミックプレートからなる。

[0029] 蛍光体含有硬化樹脂は、例えば、蛍光体および硬化性樹脂を含有する蛍光体樹脂組成物の完全硬化物（Ｃステージ状態）である。

[0030] 蛍光体は、光半導体素子４（後述）から発光される光を波長変換する。蛍光体としては、例えば、青色光を黄色光に変換することのできる黄色蛍光体、青色光を赤色光に変換することのできる赤色蛍光体などが挙げられる。

[0031] 黄色蛍光体としては、例えば、（Ｂａ，Ｓｒ，Ｃａ）$_2$ＳｉＯ$_4$；Ｅｕ、（Ｓｒ，Ｂａ）$_2$ＳｉＯ$_4$：Ｅｕ（バリウムオルソシリケート（ＢＯＳ））などのシリケート蛍光体、例えば、Ｙ$_3$Ａｌ$_5$Ｏ$_{12}$：Ｃｅ（ＹＡＧ（イットリウム・アルミニウム・ガーネット）：Ｃｅ）、Ｔｂ$_3$Ａｌ$_3$Ｏ$_{12}$：Ｃｅ（ＴＡＧ（テルビウム・アルミニウム・ガーネット）：Ｃｅ）などのガーネット型結晶構造を有するガーネット型蛍光体、例えば、Ｃａ－α－ＳｉＡｌＯＮなどの酸窒化物蛍光体などが挙げられる。

[0032] 赤色蛍光体としては、例えば、ＣａＡｌＳｉＮ$_3$：Ｅｕ、ＣａＳｉＮ$_2$：Ｅｕなどの窒化物蛍光体などが挙げられる。

[0033] 蛍光体含有硬化樹脂に含有される蛍光体は、粒子であって、その形状としては、例えば、球状、板状、針状などが挙げられる。

[0034] 蛍光体の最大長さの平均値（球状である場合には、平均粒子径）は、例えば、０．１μｍ以上、好ましくは、１μｍ以上であり、また、例えば、２００μｍ以下、好ましくは、１００μｍ以下である。

[0035] 蛍光体は、単独で使用または２種以上を併用することができる。

[0036] 蛍光体の含有割合は、蛍光体樹脂組成物に対して、例えば、１０質量％以上、好ましくは、２０質量％以上であり、また、例えば、８０質量％以下、

好ましくは、７０質量％以下である。

[0037] 硬化性樹脂は、蛍光体樹脂組成物において蛍光体を均一に分散させるマトリクスであり、好ましくは、透明樹脂である。

[0038] 硬化性樹脂としては、例えば、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂などが挙げられる。

[0039] 硬化性樹脂としては、２段反応硬化性樹脂、１段反応硬化性樹脂などの熱硬化性樹脂が挙げられる。

[0040] ２段反応硬化性樹脂は、２つの反応機構を有しており、第１段の反応で、Ａステージ状態からＢステージ化（半硬化）し、次いで、第２段の反応で、ＢステージからＣステージ化（完全硬化）することができる。つまり、２段反応硬化性樹脂は、適度の加熱条件によりＢステージ状態となることができる熱硬化性樹脂である。Ｂステージ状態（半硬化状態）は、熱硬化性樹脂が、液状であるＡステージ状態（未硬化状態）と、完全硬化したＣステージ状態（完全硬化状態）との間の状態であって、硬化およびゲル化がわずかに進行し、圧縮弾性率がＣステージ状態の圧縮弾性率よりも小さい半固体状態または固体状態である。

[0041] １段反応硬化性樹脂は、１つの反応機構を有しており、第１段の反応で、ＡステージからＣステージ化することができる。このような１段反応硬化性樹脂は、第１段の反応の途中で、その反応が停止して、Ａステージ状態からＢステージ状態となることができ、その後のさらなる加熱によって、第１段の反応が再開されて、ＢステージからＣステージ化することができる熱硬化性樹脂を含む。

[0042] 好ましくは、熱硬化性樹脂としては、Ｂステージ状態となることができる熱硬化性樹脂（２段反応硬化性樹脂および１段反応硬化性樹脂）が挙げられる。

[0043] Ｂステージ状態となることができる熱硬化性樹脂としては、好ましくは、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂が挙げられ、より好ましくは、シリコーン樹

脂が挙げられる。

[0044] また、Ｂステージ状態となることができるシリコーン樹脂としては、例えば、熱可塑性および熱硬化性を併有するシリコーン樹脂（熱可塑性・熱硬化性シリコーン樹脂）、熱可塑性を有さず・熱硬化性を有するシリコーン樹脂（非熱可塑性・熱硬化性シリコーン樹脂）が挙げられる。

[0045] 熱可塑性・熱硬化性シリコーン樹脂は、Ｂステージにおいて、加熱により、一旦可塑化（あるいは液状化）し、その後、さらなる加熱によって硬化（Ｃステージ化）する。熱可塑性・熱硬化性シリコーン樹脂は、ホットメルトタイプのシリコーン樹脂を含み、具体的には、１段反応硬化型樹脂として、例えば、特開２０１６－３７５６２号公報などに記載されるフェニル系シリコーン樹脂組成物が挙げられ、２段反応硬化型樹脂として、例えば、特開２０１４－７２３５１号公報、特開２０１３－１８７２２７号公報に記載される第１～第６の熱可塑性・熱硬化性シリコーン樹脂組成物（例えば、両末端アミノ型シリコーン樹脂を含有する組成物、かご型オクタシルセスキオキサンを含有する組成物）などが挙げられる。

[0046] フェニル系シリコーン樹脂組成物は、シロキサン結合である主骨格にフェニル基を有している。フェニル系シリコーン樹脂組成物としては、好ましくは、付加反応硬化型シリコーン樹脂組成物が挙げられる。具体的には、アルケニル基含有ポリシロキサンと、ヒドロシリル基含有ポリシロキサンと、ヒドロシリル化触媒とを含有し、アルケニル基含有ポリシロキサンおよびヒドロシリル基含有ポリシロキサンの少なくとも一方がフェニル基を有する付加反応硬化型シリコーン樹脂組成物などが挙げられる。

[0047] フェニル系シリコーン樹脂組成物としては、上記公報に記載のフェニル系シリコーン樹脂組成物以外にも、ダウ・コーニング社の「ＯＥ－６６３０」などが挙げられる。

[0048] 非熱可塑性・熱硬化性シリコーン樹脂としては、２段反応硬化型樹脂として、例えば、特開２０１０－２６５４３６号公報、特開２０１３－１８７２２７号公報などに記載される第１～第８の縮合・付加反応硬化型シリコーン

樹脂組成物が挙げられる。

[0049] 後述する白色層３との接着性の観点から、好ましくは、白色層３と同一の硬化性樹脂が挙げられる。具体的には、好ましくは、熱可塑性・熱硬化性シリコーン樹脂が挙げられ、より好ましくは、フェニル系シリコーン樹脂組成物が挙げられる。

[0050] また、Ｂステージ状態をとらない熱硬化性シリコーン樹脂としては、例えば、ＥＬＡＳＴＯＳＩＬシリーズ（旭化成ワッカーシリコーン社製、具体的には、ＥＬＡＳＴＯＳＩＬ　ＬＲ７６６５）、ＫＥＲシリーズ（信越シリコーン社製）などのメチル系シリコーン樹脂組成物などが挙げられる。

[0051] 硬化性樹脂は、単独で使用または２種以上を併用することができる。

[0052] 硬化性樹脂の含有割合は、蛍光体（および添加剤）の含有割合の残部であり、蛍光体樹脂組成物に対して、例えば、２０質量％以上、好ましくは、３０質量％以上であり、また、例えば、９０質量％以下、好ましくは、８０質量％以下である。

[0053] 蛍光体樹脂組成物には、無機粒子などの公知の添加剤を、適宜の割合で含有することもできる。

[0054] 無機粒子としては、例えば、白色樹脂組成物にて後述する光拡散性無機粒子が挙げられ、好ましくは、シリカ粒子、ガラス粒子が挙げられ、より好ましくは、ガラス粒子が挙げられる。

[0055] 無機粒子を含有する場合、その含有割合は、例えば、蛍光体樹脂組成物に対して、例えば、１質量％以上、好ましくは、５質量％以上、より好ましくは、１０質量％以上であり、また、例えば、７０質量％以下、好ましくは、５０質量％以下、より好ましくは、３０質量％以下である。

[0056] 蛍光体セラミックプレートは、上記した蛍光体をセラミック材料とし、上記したセラミック材料を焼結することにより、得られる。または、上記した蛍光体の原材料を焼結し、焼結による化学反応によっても、得られる。

[0057] 白色層３は、光半導体素子４から放射される光を反射することができる白色の反射層である。白色層３は、その下面全面が蛍光体層２の上面全面に接

触するように、蛍光体層２の上面に配置されている。

[0058] 白色層３は、左右方向および前後方向に沿う略平板形状を有し、平面視略矩形状を有している。

[0059] 白色層３の厚みＴ２は、例えば、５０μｍ以上、好ましくは、１００μｍ以上であり、また、例えば、６００μｍ以下、好ましくは、４００μｍ以下である。

[0060] 蛍光体層２の厚みＴ１に対する、白色層３の厚みＴ２の比（Ｔ２／Ｔ１）は、例えば、１以上、好ましくは、２以上であり、また、例えば、１０以下、好ましくは、８以下である。

[0061] 白色層３は、半硬化状態（Ｂステージ状態）であり、熱可塑性および熱硬化性を併有する。すなわち、白色層３は、加熱により、一旦可塑化あるいは液状化し、その後、さらなる加熱によって硬化（Ｃステージ化）する。

[0062] 白色層３は、白色粒子、ならびに、熱可塑性・熱硬化性シリコーン樹脂組成物を含有する白色樹脂組成物から形成されている。好ましくは、白色層３は、白色粒子と熱可塑性・熱硬化性シリコーン樹脂組成物とからなる白色樹脂組成物から形成されている。

[0063] 白色粒子としては、例えば、白色無機粒子、白色有機粒子が挙げられる。好ましくは、放熱性、耐久性の観点から、白色無機粒子が挙げられる。

[0064] 白色無機粒子を構成する材料としては、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウムなどの酸化物、例えば、鉛白（塩基性炭酸鉛）、炭酸カルシウムなどの炭酸塩、例えば、カオリンなどの粘土鉱物などが挙げられる。明るさ、放熱性の観点から、好ましくは、酸化物が挙げられ、より好ましくは、酸化チタンが挙げられる。

[0065] 白色粒子の平均粒子径は、例えば、０．１μｍ以上、好ましくは、０．２μｍ以上であり、また、例えば、２．０μｍ以下、好ましくは、０．５μｍ以下である。白色粒子の平均粒子径を上記範囲内とすることにより、反射性をより一層向上させることができる。

[0066] 本発明において、粒子の平均粒子径は、Ｄ５０値として算出され、具体的

には、レーザー回折式粒度分布計により測定される。

[0067] 白色粒子の含有割合は、白色樹脂組成物に対して、例えば、３質量％以上、好ましくは、５質量％以上、より好ましくは、１０質量％以上であり、また、例えば、７０質量％以下、好ましくは、５０質量％以下、より好ましくは、４０質量％以下である。

[0068] 熱可塑性・熱硬化性シリコーン樹脂組成物は、白色樹脂組成物において白色粒子を均一に分散させるマトリクスであり、好ましくは、透明樹脂である。

[0069] 熱可塑性・熱硬化性シリコーン樹脂組成物としては、蛍光体層２で上述した熱可塑性・熱硬化性シリコーン樹脂組成物と同様のものが挙げられる。好ましくは、１段反応硬化型樹脂が挙げられ、さらに好ましくは、フェニル系シリコーン樹脂組成物が挙げられる。フェニル系シリコーン樹脂組成物は、シロキサン結合である主骨格にフェニル基を有し、好ましくは、付加反応硬化型シリコーンが挙げられる。フェニル系シリコーン樹脂組成物としては、具体的には、特開２０１６－３７５６２号公報などに記載されるフェニル系シリコーン樹脂組成物、ダウ・コーニング社の「ＯＥ－６６３０」などが挙げられる。

[0070] 熱可塑性・熱硬化性シリコーン樹脂組成物を採用することにより、後述する層付素子１０の製造方法において、蛍光体層２と光半導体素子４との間に形成される白色膜５の膜厚を容易に調整でき、薄くて均一な白色膜５を形成できる。

[0071] 熱可塑性・熱硬化性シリコーン樹脂組成物の含有割合は、白色粒子（および後述する添加剤）の含有割合の残部であり、例えば、白色樹脂組成物に対して、例えば、３０質量％以上、好ましくは、５０質量％以上、より好ましくは、６０質量％以上であり、また、例えば、９７質量％以下、好ましくは、９５質量％以下、より好ましくは、９０質量％以下である。

[0072] 白色樹脂組成物には、白色粒子以外の粒子を含有することができる。

[0073] このような粒子としては、例えば、光拡散性無機粒子が挙げられる。光拡

散性無機粒子としては、例えば、シリカ粒子、複合無機酸化物粒子（ガラス粒子など）が挙げられる。

[0074] 複合無機酸化物粒子は、例えば、シリカ、あるいは、シリカおよび酸化ホウ素を主成分として含有し、また、酸化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化亜鉛、酸化ストロンチウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化バリウム、酸化アンチモンなどを副成分として含有する。複合無機酸化物粒子における主成分の含有割合は、複合無機酸化物粒子に対して、例えば、４０質量％以上、好ましくは、５０質量％以上であり、また、例えば、９０質量％以下、好ましくは、８０質量％以下である。副成分の含有割合は、上記した主成分の含有割合の残部である。

[0075] 光拡散性無機粒子としては、放熱性、明るさの観点から、好ましくは、シリカ粒子が挙げられる。

[0076] 光拡散性無機粒子の平均粒子径は、好ましくは、白色粒子の平均粒子径よりも大きく、具体的には、例えば、１．０μｍ以上、好ましくは、２．０μｍ以上であり、また、例えば、１０μｍ以下、好ましくは、５．０μｍ以下、より好ましくは、３．０μｍ以下である。

[0077] 光拡散性無機粒子の含有割合は、例えば、白色樹脂組成物に対して、例えば、１質量％以上、好ましくは、５質量％以上、より好ましくは、１０質量％以上であり、また、例えば、７０質量％以下、好ましくは、５０質量％以下、より好ましくは、３０質量％以下である。

[0078] 白色樹脂組成物が光拡散性無機粒子を含有することにより、樹脂の含有量を低減しつつ、放熱性を向上させることができる。なお、白色樹脂組成物に含有される粒子の総量が同一である場合においては、放熱性などの観点から、粒子は、白色粒子のみからなることが好ましい、すなわち、白色粒子以外の粒子を含有しないことが好ましい。

[0079] 白色樹脂組成物には、公知の添加剤を適宜の割合で含有することもできる。

[0080] 次いで、蛍光体層シート１の製造方法について説明する。

[0081] 蛍光体層シート１は、例えば、まず、蛍光体層２を形成し、次いで、蛍光体層２の上面に白色層３を積層することにより製造することができる。

[0082] 蛍光体層２の形成は、例えば、蛍光体層２が蛍光体含有硬化樹脂からなる場合は、蛍光体および硬化性樹脂（Ａステージ）を含有する蛍光体樹脂組成物のワニスを調製し、続いて、蛍光体樹脂組成物のワニスを、剥離シートの上面に塗布する。次いで、蛍光体樹脂組成物をＣステージ化（完全硬化）する。具体的には、硬化性樹脂が熱硬化性樹脂である場合には、蛍光体樹脂組成物を加熱する。

[0083] 加熱温度は、例えば、１００℃以上、好ましくは、１２０℃以上であり、また、例えば、２００℃以下、好ましくは、１６０℃以下である。また、加熱時間は、例えば、５分以上、好ましくは、１０分以上であり、また、例えば、６０分以下、好ましくは、３０分以下である。

[0084] 蛍光体層２が蛍光体セラミックプレートである場合は、例えば、蛍光体材料、バインダー樹脂および溶媒を含むスラリーを剥離シートの上面に塗布および乾燥させることにより、グリーンシートを形成し、続いて、グリーンシートを焼成する。スラリーの材料や焼成条件は、例えば、特開２０１５－２１６３５５号公報などを参照することができる。

[0085] 得られる蛍光体層２の２５℃における引張弾性率Ｅは、例えば、１ＭＰａ以上、好ましくは、３ＭＰａ以上、より好ましくは、１０ＭＰａ以上であり、また、例えば、１５０ＭＰａ以下、好ましくは、１００ＭＰａ以下、より好ましくは、５０ＭＰａ以下である。上記弾性率Ｅを上記範囲内とすることにより、蛍光体層２を高硬度かつ低脆性にすることができる。そのため、後述する積層工程において、蛍光体層２と光半導体素子４の発光面２１との間の白色樹脂組成物を確実に上下方向に圧縮し、面方向に延伸することができるため、より薄い白色膜５を均一に形成することができる。また、形成される白色膜５の形状が均一で安定しているため、層付素子１０の明るさを良好にすることができる。

[0086] 上記引張弾性率Ｅは、蛍光体層２に対して、引張速度３００ｍｍ／ｍｉｎ

の条件で測定することにより求められる。

[0087] 白色層３の積層は、まず、白色粒子、および、熱可塑性・熱硬化性シリコーン樹脂組成物を含有する白色樹脂組成物のワニスを調製する。続いて、その白色樹脂組成物のワニスを蛍光体層２の上面に塗布する。

[0088] 塗布方法としては限定されず、例えば、アプリケータを用いる方法、ポッティング、キャストコート、スピンコート、ロールコートなどが挙げられる。

[0089] その後、白色樹脂組成物をＢステージ化する。具体的には、白色樹脂組成物を加熱する。

[0090] 加熱条件は、白色樹脂組成物がＢステージ化されるが、Ｃステージ化されない範囲で、白色樹脂組成物の組成、および、白色樹脂組成物の目的とする溶融粘度に応じて適宜設定される。

[0091] 加熱温度は、例えば、５０℃以上、好ましくは、６０℃以上であり、また、例えば、１２０℃以下、好ましくは、１００℃以下である。加熱時間は、例えば、３分以上、好ましくは、５分以上であり、また、例えば、１２０分以下、好ましくは、６０分以下である。

[0092] 得られるＢステージ状態の白色層３の６０℃における溶融粘度は、例えば、５Ｐａ・ｓ以上、好ましくは、１０Ｐａ・ｓ以上、より好ましくは、１５Ｐａ・ｓ以上であり、また、例えば、８００Ｐａ・ｓ以下、好ましくは、６００Ｐａ・ｓ以下、より好ましくは、５５０Ｐａ・ｓ以下である。白色層３の溶融粘度を上記範囲とすることにより、白色層３のハンドリング性を向上させるとともに、良好な成形性を得ることができる。また、層付素子１０に形成される白色膜５の膜厚調整を容易にして、白色膜５をより薄く形成することができる。さらに、層付素子１０の明るさなどを良好にすることができる。

[0093] 溶融粘度は、Ｂステージの白色層３を６０℃に温度調節し、Ｅ型コーンを用いて測定することにより、求められる。回転数は、例えば、トルクが３０～９０％の範囲となるように選択する。また、白色層３が６０℃に均一に加

熱されて、測定される粘度が一定となった後の粘度、具体的には、測定開始３分経過後の値を採用する。

[0094] このようにして得られる蛍光体層シート１は、例えば、後述する層付素子１０や光半導体装置１６を製造するための封止シートとして用いることができる。

[0095] 図１に示す蛍光体層シート１は、その上面または下面が露出しているが、例えば、図示しないが、蛍光体層シート１の上面および／または下面に、剥離シートを設けることもできる。

[0096] ＜蛍光体層付き光半導体素子の製造方法＞

図２Ａ－図２Ｇを参照して、蛍光体層付き光半導体素子の製造方法の一実施形態を説明する。蛍光体層付光半導体素子１０（以下、層付素子とも略する。）の製造方法は、例えば、蛍光体層シート用意工程、仮固定シート用意工程、仮固定工程、対向配置工程、積層工程、Ｃステージ化工程、および、切断工程を備える。

[0097] まず、図２Ａに示すように、蛍光体層シート用意工程では、例えば、上記した製造方法で、蛍光体層シート１を用意する。

[0098] 一方、図２Ｂに示すように、仮固定シート用意工程では、仮固定シート１１をキャリア１２の上面に配置する。

[0099] 仮固定シート１１は、例えば、両面に感圧接着性を備えるシートであり、例えば、配列テープや両面テープとして、公知または市販のものを用意できる。仮固定シート１１は、例えば、単一の感圧接着剤層から形成されている単層構造を有していてもよく、また、支持基材の両面に感圧接着剤層が積層されている複層構造を有していてもよい。感圧接着剤層は、例えば、処理（例えば、紫外線の照射や加熱など）によって感圧接着力が低減するような感圧接着剤から形成されている。

[0100] キャリア１２は、仮固定シート１１を下方から支持するための支持板であり、例えば、硬質材料からなる。硬質材料としては、例えば、ガラス、セラミック、ステンレスなどが挙げられる。

[0101] 次いで、図２Ｃに示すように、仮固定工程では、複数の光半導体素子４（後述）を、仮固定シート１１の上に仮固定する。

[0102] 具体的には、複数の光半導体素子４の電極２４を、仮固定シート４２の上面に感圧接着させる。このとき、複数の光半導体素子４を、仮固定シートの上に、左右方向および前後方向に互いに間隔を隔てて、整列配置させる。

[0103] これによって、キャリア１２と、キャリア１２の上側に配置される仮固定シート１１と、仮固定シート１１の上に整列配置される複数の光半導体素子４とを備える素子配置キャリア１３が得られる。

[0104] 次いで、図２Ｄに示すように、対向配置工程では、素子配置キャリア１３および蛍光体層シート１を、上下方向に間隔を隔てて対向配置する。

[0105] 具体的には、素子配置キャリア１３および蛍光体層シート１をプレス機３０にセットする。

[0106] プレス機３０は、熱源を備える熱プレス機であって、下板３１と、下板３１の上側に配置され、下板３１に対して下側に移動可能に構成される上板３２と、下板３１の上面に載置され、熱プレス時における上板３２および下板３１の間隔を調整するためのスペーサ３３とを備える。

[0107] そして、白色層３が上側となるように、下板３１の上面に蛍光体層シート１を配置する。一方、光半導体素子４が下側となるように、上板３２の下面に素子配置キャリア１３を固定する。

[0108] また、スペーサ３３は、熱プレス時に、光半導体素子４の発光面２１が、蛍光体層２の白色層側表面に達するように、すなわち、発光面２１が蛍光体層２と白色層３との界面付近に達するように、調整する。

[0109] 次いで、図２Ｅに示すように、積層工程では、蛍光体層シート１を、素子配置キャリア１３に積層する。

[0110] 具体的には、プレス機３０の熱源を作動させながら上板３２を下方に移動することにより、熱プレスを実施する。

[0111] このとき、スペーサ３３を適宜調整することにより、光半導体素子４を、白色層３に埋没させて、光半導体素子４の発光面２１を、蛍光体層２の白色

層側表面（上面）付近に到達させる。これにより、白色層３が、熱可塑性・熱硬化性シリコーン樹脂組成物を有し、半硬化状態であるため、白色層３は、熱により容易に溶融し、発光面２１と蛍光体層２の白色層側表面との僅かな隙間（界面）に均一にかつ薄く濡れ広がるように形成される。その後、熱硬化反応によって、所望厚みの白色膜５を形成することができる。

[0112] 熱プレスの圧力は、例えば、０．０１ＭＰａ以上、好ましくは、０．１ＭＰａ以上であり、また、例えば、１０ＭＰａ以下、好ましくは、５ＭＰａ以下である。

[0113] 熱プレスの温度は、白色層３を溶融させる温度であればよく、例えば、４０℃以上、好ましくは、４５℃以上、より好ましくは、５０℃以上であり、また、例えば、１８０℃以下、好ましくは、１５０℃以下、より好ましくは、１００℃未満である。

[0114] 加熱プレスの時間は、例えば、１秒以上、好ましくは、３秒以上であり、また、例えば、３０分以下、好ましくは、１０分以下である。

[0115] これによって、複数の光半導体素子４と、白色層３と、蛍光体層２とを備える層付素子集合体１４が、仮固定シート１１に仮固定された状態で、得られる。

[0116] 次いで、Ｃステージ化工程では、Ｂステージ状態（半硬化状態）の白色層３をＣステージ化する。

[0117] 具体的には、加熱工程を実施する。すなわち、層付素子集合体１４をプレス機３０から取り出し、オーブンなどによって、加熱する。

[0118] 加熱温度は、例えば、１００℃以上、好ましくは、１２０℃以上、より好ましくは、１３０℃以上であり、また、例えば、２００℃以下、好ましくは、１６０℃以下、より好ましくは、１５０℃以下である。また、加熱時間は、例えば、１０分以上、好ましくは、３０分以上、より好ましくは、６０分以上であり、また、例えば、４８０分以下、好ましくは、３００分以下、より好ましくは、１８０分以下である。なお、加熱を、異なる温度で複数回実施することもできる。

[0119] 次いで、図２Ｆに示すように、切断工程では、層付素子集合体１４を切断する。

[0120] 具体的には、図２Ｆの破線が示すように、隣接する光半導体素子４の間における白色層３および蛍光体層２を、ダイシングなどによって切断する。これによって、層付素子集合体１４を個片化する。

[0121] これによって、１つの光半導体素子４と、白色層３と、蛍光体層２とを備える層付素子１０が、仮固定シート１１に仮固定された状態で、得られる。

[0122] 続いて、図２Ｆの仮想線が示すように、層付素子１０を仮固定シート１１から引き剥がす。

[0123] 続いて、必要に応じて、対向面２２を被覆する白色層３を、対向面２２（電極）が露出するように、グラインド加工する。

[0124] これによって、１つの光半導体素子４と、白色層３と、蛍光体層２とを備える層付素子１０が、得られる。

[0125] なお、図２Ｇに示すように、層付素子１０を、ダイオード基板１５などの電極基板にフリップチップ実装することにより、発光ダイオード装置などの光半導体装置１６が得られる（実装工程）。

[0126] ダイオード基板１５は、略平板形状を有し、具体的には、絶縁基板の上面に、導体層が回路パターンとして積層された積層板から形成されている。絶縁基板は、例えば、シリコン基板、セラミックス基板、プラスチック基板（例えば、ポリイミド樹脂基板）などからなる。導体層は、例えば、金、銅、銀、ニッケルなどの導体から形成されている。導体層は、単数の光半導体素子４と電気的に接続するための電極（図示せず）を備えている。ダイオード基板１５の厚みは、例えば、２５μｍ以上、好ましくは、５０μｍ以上であり、また、例えば、２０００μｍ以下、好ましくは、１０００μｍ以下である。

[0127] ＜蛍光体層付光半導体素子＞

上記製造方法により得られる層付素子１０は、図３Ａ－図３Ｂに示すように、層付素子１０は、光半導体素子４と、白色層３と、蛍光体層２とを備え

ている。

[0128] 光半導体素子４は、例えば、電気エネルギーを光エネルギーに変換するＬＥＤ（発光ダイオード素子）またはＬＤ（半導体レーザー素子）である。好ましくは、光半導体素子４は、青色光を発光する青色ＬＥＤである。なお、光半導体素子４は、光半導体素子とは技術分野が異なるトランジスタなどの整流器（半導体素子）を含まない。

[0129] 光半導体素子４は、左右方向および前後方向に沿う略平板形状を有している。また、光半導体素子４は、平面視略矩形状（好ましくは、平面視略正方形状）を有している。光半導体素子４は、発光面２１と、対向面２２と、側面２３とを備えている。

[0130] 発光面２１は、光半導体素子４における上面である。発光面２１は、平坦な形状を有している。発光面２１の上には、白色膜５（後述）が設けられている。

[0131] 対向面２２は、光半導体素子４における下面であって、電極２４が設けられている面である。対向面２２は、発光面２１に対して下側に間隔を隔てて対向配置されている。電極２４は、複数（２個）設けられており、対向面２２から下側に向かってわずかに突出する形状を有している。

[0132] 側面２３は、発光面２１の周端縁と、対向面２２の周端縁とを連結している。

[0133] 光半導体素子４の寸法は、適宜設定されており、具体的には、厚みＴ３（上下方向長さ）は、例えば、０．１μｍ以上、好ましくは、１μｍ以上、より好ましくは、１０μｍ以上であり、また、例えば、５００μｍ以下、好ましくは、２００μｍ以下である。光半導体素子４の左右方向および／または前後方向における長さは、それぞれ、例えば、２００μｍ以上、好ましくは、５００μｍ以上であり、また、例えば、３０００μｍ以下、好ましくは、２０００μｍ以下である。

[0134] 層付素子１０における白色層３は、光半導体素子の発光面２１および側面２３と接触し、それらを被覆している。また、白色層３は、蛍光体層２の下

側に配置されている。具体的には、白色層３は、蛍光体層２の下面と接触し、それを被覆している。

[0135] 白色層３は、白色膜５および白色側部６を一体的に備えている。

[0136] 白色膜５は、光半導体素子４の発光面２１の上側に配置されている。具体的には、白色膜５は、その下面全面が、発光面２１全面の上面全面と接触し、その上面全面が、蛍光体層２の下面の一部（中央）と接触するように、光半導体素子４と蛍光体層２との間に配置されている。

[0137] 白色膜５は、左右方向および前後方向に沿う略平板形状を有し、平面視略矩形状（好ましくは、平面視略正方形状）を有している。白色膜５は、厚み方向に投影したときに、発光面２１と一致するように形成されている。

[0138] 白色膜５の厚みＴ４は、明るさ、放熱性および接合信頼性の観点から、例えば、１μｍ以上、好ましくは、２μｍ以上、より好ましくは、４μｍ以上であり、また、例えば、２０μｍ以下、好ましくは、１３μｍ以下、より好ましくは、７μｍ以下である。

[0139] 光半導体素子４の厚みＴ３に対する、白色膜５の厚みＴ４の比（Ｔ４／Ｔ３）は、例えば、０．００１以上、好ましくは、０．００５以上であり、また、例えば、０．２００以下、好ましくは、０．１００以下である。

[0140] 白色側部６は、白色膜５および光半導体素子４の側方（周囲、すなわち、左右方向外側および前後方向外側）に、配置されている。具体的には、白色側部６は、白色膜５の周端面全面に連続し、および、光半導体素子４の側面２３全面と接触するように、配置されている。

[0141] 白色側部６は、平面視略矩形枠状を有している。白色側部６は、厚み方向に投影したときに、その内形が光半導体素子４の形状と一致し、その外形が蛍光体層２の形状と一致するように形成されている。

[0142] 白色側部６の厚みは、光半導体素子４の厚みＴ３および白色膜５の厚みＴ４の合計と同一である。

[0143] 白色層３は、上記したように、白色粒子および熱可塑性・熱硬化性シリコーン樹脂組成物を含有する白色樹脂組成物から形成され、より具体的には、

白色樹脂組成物の完全硬化体（Ｃステージ状態）である。

[0144] 白色層３は、１００μｍ厚みとして４５０ｎｍ波長の光で照射したときの反射率が、例えば、７０％以上、好ましくは、８０％以上、より好ましくは、９０％以上であり、また、例えば、１００％以下である。反射率を上記範囲内とすることにより、光の取り出し効率を良好にすることができる。反射率の測定方法は、紫外可視近赤外分光光度計を用いて、積分球における光路確認方法にて、４５０ｎｍ波長での反射率を測定することにより求めることができる。

[0145] 蛍光体層２は、白色膜５の上側に配置されている。具体的には、蛍光体層２は、蛍光体層２の下面全面が白色層３（白色膜５および白色側部６）の上面全面と接触するように、白色層３の上面に配置されている。

[0146] 蛍光体層２は、左右方向および前後方向に沿う略平板形状を有し、平面視略矩形状（好ましくは、平面視略正方形状）を有している。蛍光体層２は、上下方向に投影したときに、白色層３と一致するように形成されている。すなわち、蛍光体層２の周側面は、白色側部６の周側面と面一となっている。

[0147] 蛍光体層２の厚みＴ１に対する、白色膜５の厚みＴ４の比（Ｔ４／Ｔ１）は、例えば、０．００１以上、好ましくは、０．００５以上であり、また、例えば、０．３以下、好ましくは、０．２以下である。

[0148] 蛍光体層２は、上述したように、シート状の蛍光体含有硬化樹脂からなるか、または、蛍光体セラミックプレートからなる。

[0149] 層付素子１０は、光半導体装置１６ではなく、つまり、光半導体装置１６に備えられるダイオード基板１５などの電極基板を含んでいない。具体的には、層付素子１０は、光半導体素子４と、白色層３と、蛍光体層２とを備える。層付素子１０は、好ましくは、光半導体素子４、白色層３および蛍光体層２からなる。つまり、層付素子１０は、光半導体装置１６のダイオード基板１５に備えられる電極とまだ電気的に接続されないように、構成されている。また、層付素子１０は、光半導体装置１６の一部品、すなわち、光半導体装置１６を作製するための部品であり、部品単独で流通し、産業上利用可

能なデバイスである。

[0150] ＜作用効果＞

本実施形態の蛍光体層シート１を用いた層付素子１０の製造方法によれば、簡便な工程で、層付素子１０を製造することができる。すなわち、上記した積層工程（熱プレス）を１回実施することにより、層付素子１０を製造することができる。そのため、製造工程数を減少させることができる。

[0151] また、蛍光体層２と光半導体素子４との間に、接着剤としての役割を果たす白色膜５を配置することができる、そのため、層付素子１０において、蛍光体層２と光半導体素子４との接合信頼性を良好にすることができる。

[0152] また、積層工程において、スペーサ３３を調整することにより、蛍光体層２と光半導体素子４との間に存在する白色膜５の厚みを容易に調整することができる。

[0153] 特に、蛍光体層シート１の白色層３が、積層工程において、高硬度かつ低脆性の蛍光体層２の上面（白色層３側の表面）と光半導体素子４の発光面２１との間で、薄く濡れ広がることができ、薄い白色膜５を層付素子１０に形成することができる。そのため、発光面２１から蛍光体層２に入る光の反射および吸収を低減できる。よって、接合信頼性を良好にしたまま、明るさの低減を抑制することができる。

[0154] また、薄い白色膜５を形成するため、蛍光体層２で生じる熱を、白色膜５を介して放熱できるため、放熱性に優れる。

[0155] さらに、光半導体素子４の周囲に配置される白色側部６をさらに配置することができる。そのため、光半導体素子４の側方から放射される光を反射することができ、明るさを良好にすることができる。

実施例

[0156] 以下に実施例および比較例を示し、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、何ら実施例および比較例に限定されない。以下の記載において用いられる配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなどの具体的数値は、上記の「発明を実施するための形態」において記載されている、それらに対

応する配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなど該当記載の上限値(「以下」、「未満」として定義されている数値）または下限値(「以上」、「超過」として定義されている数値）に代替することができる。

[0157] （蛍光体樹脂組成物Ａの調製）

特開２０１６－３７５６２号公報の実施例に記載の調製例１に準拠して、フェニル系シリコーン樹脂組成物（Ｂステージ状態となることができる１段反応硬化性樹脂、熱可塑性・熱硬化性シリコーン樹脂、付加反応硬化型）を調製した。

[0158] このフェニル系シリコーン樹脂組成物１００質量部に、黄色系蛍光体（「Ｙ－４６８」、根本特殊化学社製）４０質量部を混合して、蛍光体樹脂組成物Ａを調製した。

[0159] （蛍光体樹脂組成物Ｂの調製）

特開２０１６－３７５６２号公報の実施例に記載の調製例１に準拠して、フェニル系シリコーン樹脂組成物を調製した。このフェニル系シリコーン樹脂組成物１００質量部に、黄色系蛍光体（上記と同様）４０質量部およびガラス粒子５０質量部を混合して、蛍光体樹脂組成物Ｂを調製した。

[0160] ガラス粒子としては、SiO_2／Al_2O_3／ＣａＯ／ＭｇＯ＝６０／２０／１５／５（質量％）、平均粒子径２０μｍ、屈折率１．５５の無機粒子を使用した。

[0161] （蛍光体樹脂組成物Ｃの調製）

メチル系シリコーン樹脂組成物（「ＫＥＲ－２５００、信越化学社製、付加反応硬化型）１００質量部に、黄色系蛍光体（上記と同様）４０質量部を混合して、蛍光体樹脂組成物Ｃを調製した。

[0162] （白色樹脂組成物Ａの調製）

特開２０１６－３７５６２号公報の実施例に記載の調製例１に準拠して、フェニル系シリコーン樹脂組成物（Ｂステージ状態となることができる１段反応硬化性樹脂、熱可塑性・熱硬化性シリコーン樹脂、付加反応硬化型）を調製した。

[0163] フェニル系シリコーン樹脂組成物１００質量部に、酸化チタン（白色粒子、「Ｒ７０６Ｓ」、デュポン社製、平均粒子径０．３６μｍ）３０質量部を混合して、白色樹脂組成物Ａを調製した。

[0164] （白色樹脂組成物Ｂの調製）

特開２０１６－３７５６２号公報の実施例に記載の調製例１に準拠して、フェニル系シリコーン樹脂組成物（上記と同様）を調製した。

[0165] フェニル系シリコーン樹脂組成物１００質量部に、酸化チタン（上記と同様）３０質量部およびシリカ（光拡散性無機粒子、「ＤＬ－７４００Ｓ」、日本電気硝子社製、平均粒子径２．０μｍ）１０質量部を混合して、白色樹脂組成物Ｂを調製した。

[0166] （白色樹脂組成物Ｃの調製）

特開２０１６－３７５６２号公報の実施例に記載の調製例１に準拠して、フェニル系シリコーン樹脂組成物（上記と同様）を調製した。

[0167] フェニル系シリコーン樹脂組成物１００質量部に、酸化チタン（上記と同様）３０質量部およびシリカ（光拡散性無機粒子、「ＦＢ－３ＳＤＣ」、ＤＥＮＫＡ社製、平均粒子径３．４μｍ）１０質量部を混合して、白色樹脂組成物Ｃを調製した。

[0168] （白色樹脂組成物Ｄの調製）

特開２０１０－２６５４３６号公報に記載の実施例１に準拠して、メチル系シリコーン樹脂組成物（非熱可塑性・熱硬化性シリコーン樹脂）１００質量部に、酸化チタン（上記と同様）３０質量部およびシリコーンゴムフィラー（「ＴＳ－２０００Ｂ」、モメンティブ社製）２０質量部を混合して、白色樹脂組成物Ｄを調製した。

[0169] （実施例１）

まず、蛍光体樹脂組成物Ａを剥離シートの上に塗布し、１２０℃、１０分加熱することにより、Ｃステージ状態の蛍光体層（厚み１００μｍ）を形成した。蛍光体層の弾性率Ｅは、３７ＭＰａであった。次いで、蛍光体層の上面に、白色樹脂組成物Ａを塗布し、８０℃、１０分加熱することにより、Ｂ

ステージ状態の白色層（厚み４００μｍ）を形成した。白色層の溶融粘度（６０℃）は、１３Ｐａ・ｓであった（表１参照）。これにより、実施例１の蛍光体層シートを得た（図２Ａ参照）。

[0170] 次いで、ステンレスキャリアの上に、仮固定シート（日東電工社製、「リバアルファ」、両面タイプ）を配置した（図２Ｂ参照）。

[0171] 次いで、電極が対向面に設けられた光半導体素子（１．０ｍｍ角、厚み１５０μｍ、商品名「ＥＤＩ－ＦＡ４５４５Ａ」、エピスター社製）を複数用意し、光半導体素子を仮固定シートの上に、１．６４ｍｍピッチで、前後方向に２０個、左右方向に２０個、整列配置した（図２Ｃ参照）。これにより、素子配置キャリアを得た。

[0172] 次いで、プレス機に、蛍光体層シートおよび素子配置キャリアをセットした（図２Ｄ参照）。具体的には、プレス機の下板の上面に、蛍光体層シートを、白色層が上側となるように、配置し、プレス機の上板の下面に、素子配置キャリアを、光半導体素子が下側となるように固定した。また、プレス時に、発光面が、蛍光体層と白色層との界面の高さを位置付近となるように、スペーサを調整した。

[0173] 次いで、９０℃、０．１ＭＰａ、１０分の条件で、熱プレスを実施した。これにより、層付素子集合体を得た（図２Ｅ参照）。

[0174] 次いで、層付素子集合体を、１５０℃のオーブンに１２０分放置することにより、白色層をＣステージ化させた。

[0175] 次いで、隣接する光半導体素子の間における白色層および蛍光体層を、ダイシングによって切断して、層付素子集合体を個片化した。続いて、個片化された層付素子を仮固定シートから引き剥がし、その後、対向面を被覆する白色層を、対向面が露出するように、グラインド加工した（図２Ｆ参照）。

[0176] これにより、層付素子を製造した。

[0177] （実施例２～７）

白色樹脂組成物Ａの硬化条件を調整し、白色層の溶融粘度を表１に記載の溶融粘度にした以外は、実施例１と同様にして、蛍光体層シートおよび層付

素子を製造した。

[0178] （実施例８）

白色樹脂組成物Ａの代わりに白色樹脂組成物Ｂを用いた以外は、実施例１と同様にして、蛍光体層シートおよび層付素子を製造した。

[0179] （実施例９）

白色樹脂組成物Ａの代わりに白色樹脂組成物Ｃを用いた以外は、実施例１と同様にして、蛍光体層シートおよび層付素子を製造した。

[0180] （実施例１０）

蛍光体樹脂組成物Ａの代わりに蛍光体樹脂組成物Ｂを用い、かつ、白色層の溶融粘度を表１に記載の溶融粘度にした以外は、実施例１と同様にして、蛍光体層シートおよび層付素子を製造した。

[0181] （実施例１１）

蛍光体樹脂組成物Ａの代わりに蛍光体樹脂組成物Ｃを用いた以外は、実施例１と同様にして、蛍光体層シートおよび層付素子を製造した。

[0182] （比較例１）

白色樹脂組成物Ａの代わりに白色樹脂組成物Ｄを用い、かつ、白色樹脂組成物Ｄの硬化条件を調整し、白色層の溶融粘度を表１に記載の溶融粘度にした以外は、実施例１と同様にして、蛍光体層シートを製造した。

[0183] 次いで、この蛍光体層シートを用いて、実施例１と同様にスペーサを調整して、白色膜の厚みが薄い（厚み１～２０μｍ）層付素子を製造しようとした。しかし、熱プレス時に、白色層が溶融せず、薄く均一に濡れ広がらないために、白色膜の厚みが２２μｍである層付素子を製造した。

[0184] （比較例２）

白色樹脂組成物Ｄの硬化条件を調整し、白色層の溶融粘度を表１に記載の溶融粘度にした以外は、比較例１と同様にして、蛍光体層シートを製造した。

[0185] （比較例３）

白色膜を形成しない層付素子を作製した。すなわち、光半導体素子の発光

面と蛍光体層とが直接接触する層付素子を作製した。具体的には、図２Ｂおよび図２Ｃに示す仮固定シート用意工程および仮固定工程を実施し、素子配置キャリアを得た。次いで、Ａステージの白色樹脂組成物Ａを下板の上面に配置し、素子配置キャリアを上板の下面に配置し、熱プレスして、素子配置キャリアの光半導体素子の発光面および側面を白色層で被覆した。次いで、光半導体素子の発光面に被覆した白色層を除去して、発光面を露出した。次いで、蛍光体組成物ＡをＣステージにした蛍光体層を作製し、これを発光面に熱プレスした。

[0186] なお、この比較例３の製造方法では、各実施例と比較して、熱プレス工程を２回実施する必要が生じ、製造工程が煩雑であった。

[0187] （厚みの測定）

白色膜および蛍光体層の厚みは、測定計（リニアゲージ）により測定した。

[0188] （蛍光体層の引張弾性率Ｅの測定）

Ｃステージの蛍光体層からサンプルを採取して、このサンプルの弾性率を下記の条件で測定し、サンプルの２５℃の引張弾性率Ｅを求めた。

[0189] 装置：引張試験機、「テンシロン」、島津製作所社製

チャック間距離：１０ｍｍ

引張速度：３００ｍｍ／分

（白色層の溶融粘度の測定）

Ｂステージの白色層を、６０℃に温度調節したＥ型粘度計に設置し、Ｅ型コーンを用いて測定した。回転数は、トルクが３０～９０％となるように適宜調整した。なお、溶融粘度は、測定開始後３分後の粘度を記録した。

[0190] （接合信頼性の測定）

各実施例および各比較例の層付素子の下部（白色層および光半導体素子）を台に固定し、蛍光体層の側面を面方向に押した。このときの蛍光体層と光半導体素子との接着性を下記のように評価した。結果を表１に示す。

[0191] 蛍光体層が、光半導体素子に対して、面方向に容易にずれた場合を×と評

価した。蛍光体層が、光半導体素子に対して、面方向にずれなかった場合を○と評価した。

[0192] （明るさの測定）

各実施例および各比較例の層付素子を、ダイオード基板にフリップチップ実装して、光半導体装置を得た。この光半導体装置に、３００ｍＡの電流を通電して、積分球により、明るさ（全光束）を測定した。

[0193] 実施例１の光半導体装置の明るさ（ミリルーメン）を１００％として、各光半導体装置の明るさを求めた。結果を表１に示す。

[0194] （放熱性の測定）

各実施例および各比較例の層付素子を、ダイオード基板にフリップチップ実装して、光半導体装置を得た。この光半導体装置に、１０００ｍＡの電流を通電したときの蛍光体層表面の温度を、Ｋ熱電対を用いて測定した。結果を表１に示す。

[0195]

[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	比較例1	比較例2	比較例3
蛍光体層	蛍光体樹脂組成物	A (フェニル系)	A (フェニル系)	A (フェニル系)	A (フェニル系)	A (フェニル系)	A (フェニル系)	A (フェニル系)	A (フェニル系)	A (フェニル系)	B (フェニル系)	C (メチル系)	A (フェニル系)	A (フェニル系)	A (フェニル系)
	引張弾性率 E(MPa)	37	37	37	37	37	37	37	37	37	85	3	37	37	37
白色層	白色樹脂組成物	A (フェニル系)	A (フェニル系)	A (フェニル系)	A (フェニル系)	A (フェニル系)	A (フェニル系)	A (フェニル系)	B (フェニル系)	C (フェニル系)	A (フェニル系)	A (フェニル系)	D (メチル系)	D (メチル系)	A (フェニル系)
	白色膜の厚み(μm)	4	5	7	7	11	13	15	4	15	2	5	22	52	–
	白色粒子の粒径(μm)	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36
	光拡散性粒子の粒径(μm)	–	–	–	–	–	–	–	2.0	3.4	–	–	–	–	–
	溶融粘度 (Pa・s)	13	28	252	268	508	584	650	57	54	115	13	1508	3004	–
評価	接合信頼性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
	明るさ(%)	100	99	97	97	95	92	85	100	85	101	97	56	20	95
	温度(℃)	248	248	246	246	245	242	240	245	238	249	248	240	235	260

[0196] なお、上記発明は、本発明の例示の実施形態として提供したが、これは単なる例示に過ぎず、限定的に解釈してはならない。当該技術分野の当業者に

よって明らかな本発明の変形例は、後記請求の範囲に含まれる。

産業上の利用可能性

[0197] 本発明の蛍光体層シートおよび蛍光体層付光半導体素子は、各種の工業製品に適用することができ、例えば、白色発光装置などの発光装置などに好適に用いることができる。

符号の説明

[0198] １ 蛍光体層シート

２ 蛍光体層

３ 白色層

４ 光半導体素子

１０ 層付素子

請求の範囲

[請求項1] 蛍光体層と、

前記蛍光体層の厚み方向一方側に配置される白色層と

を備え、

前記蛍光体層は、蛍光体含有硬化樹脂、または、蛍光体セラミックプレートであり、

前記白色層は、白色粒子、ならびに、熱可塑性および熱硬化性を併有するシリコーン樹脂組成物を含有し、半硬化状態であることを特徴とする、蛍光体層シート。

[請求項2] 前記白色層の６０℃における溶融粘度が、１０Ｐａ・ｓ以上６００Ｐａ・ｓ以下であることを特徴とする、請求項１に記載の蛍光体層シート。

[請求項3] 前記白色粒子の平均粒子径が、０．１μｍ以上２．０μｍ以下であることを特徴とする、請求項１に記載の蛍光体層シート。

[請求項4] 前記白色粒子の平均粒子径が、０．２μｍ以上０．５μｍ以下であることを特徴とする、請求項３に記載の蛍光体層シート。

[請求項5] 前記蛍光体層の２５℃における引張弾性率が、３ＭＰａ以上１５０ＭＰａ以下であることを特徴とする、請求項１に記載の蛍光体層シート。

[請求項6] 前記蛍光体層の厚みが、３０μｍ以上２００μｍ以下であることを特徴とする、請求項１に記載の蛍光体層シート。

[請求項7] 光半導体素子と、前記光半導体素子の上側に配置される白色膜と、前記白色膜の上側に配置される蛍光体層とを備える蛍光体層付光半導体素子の製造方法であって、

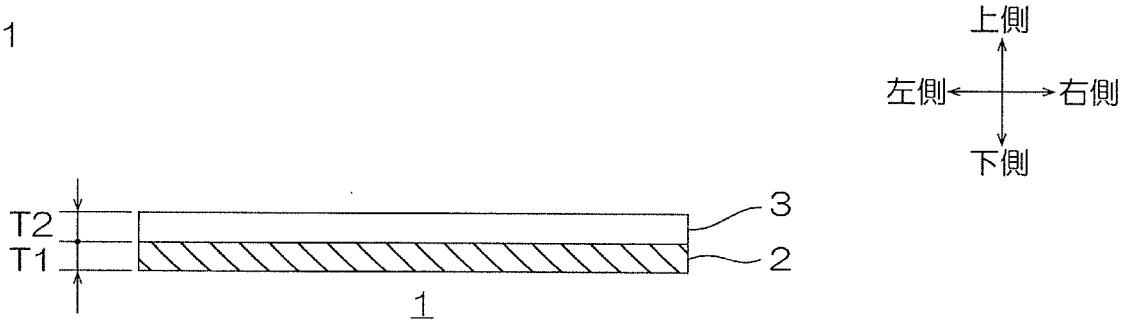
請求項１に蛍光体層シート、および、前記光半導体素子を用意する工程、ならびに、

前記白色層に前記光半導体素子が埋没するように、前記蛍光体層シートを、前記光半導体素子に積層する工程、

を備えることを特徴とする、蛍光体層付光半導体素子の製造方法。

[図1]

図1



[図2]

図2A

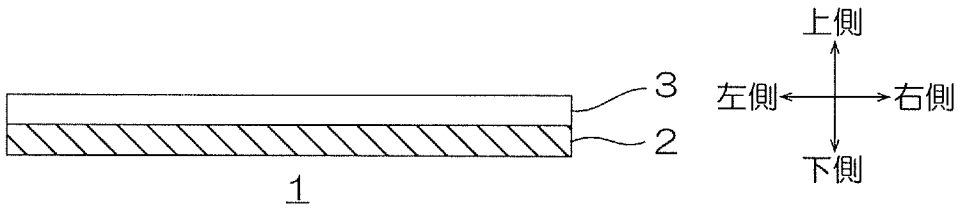


図2B

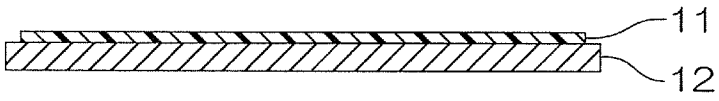


図2C

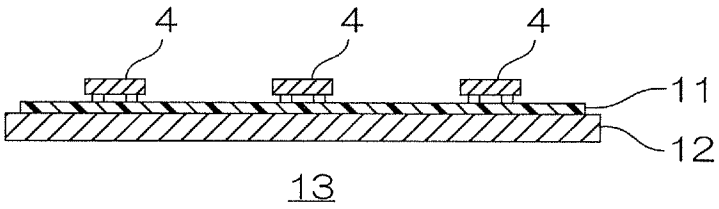


図2D

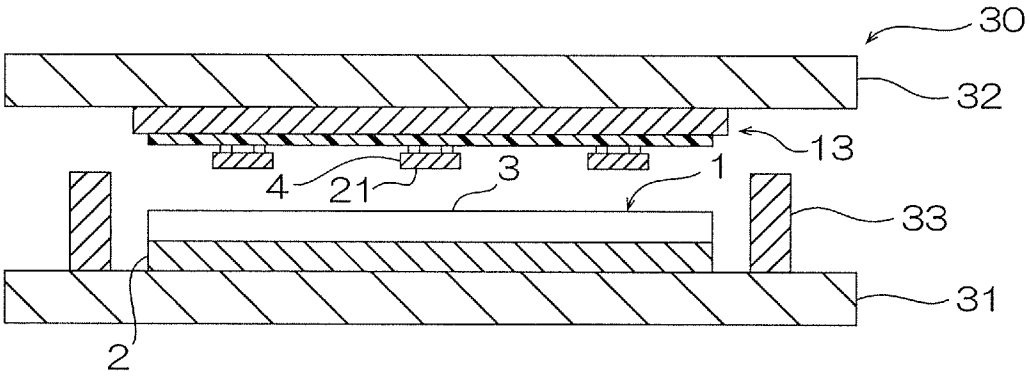


図2E

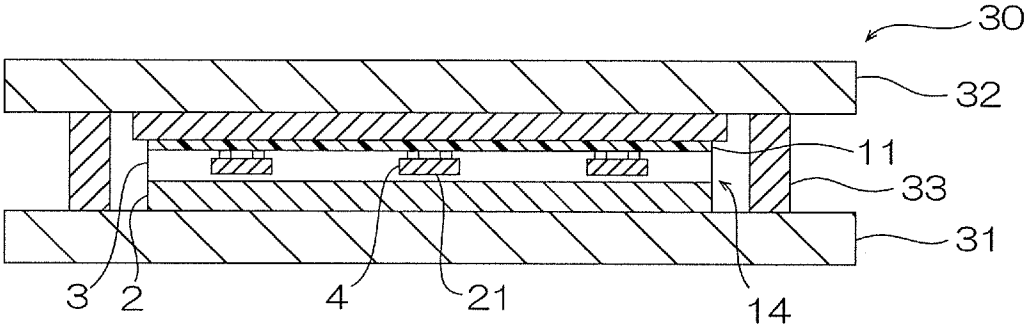


図2F

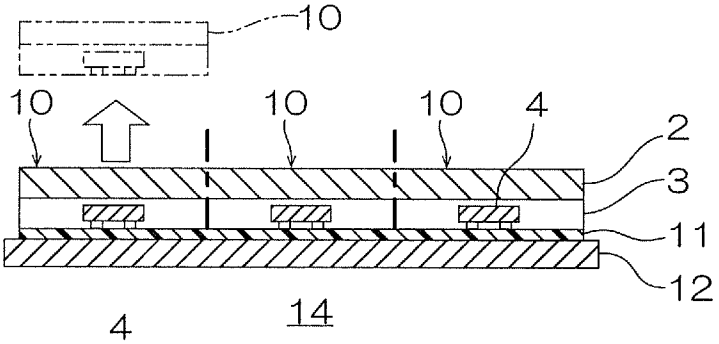
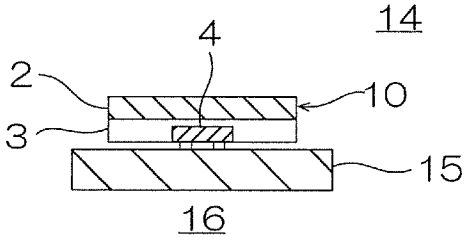


図2G



[図3]

図3A

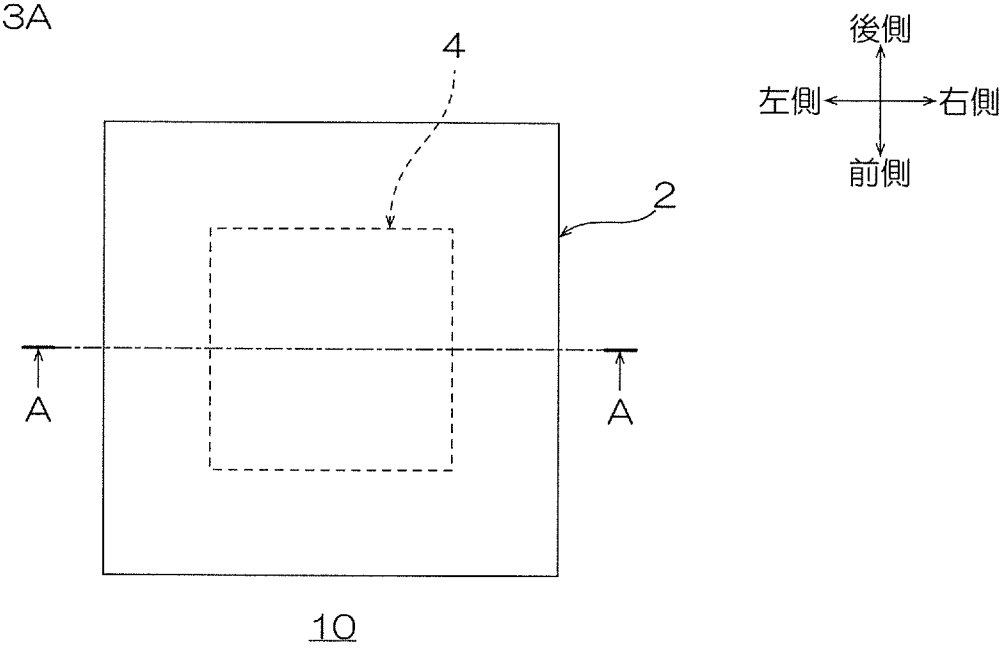
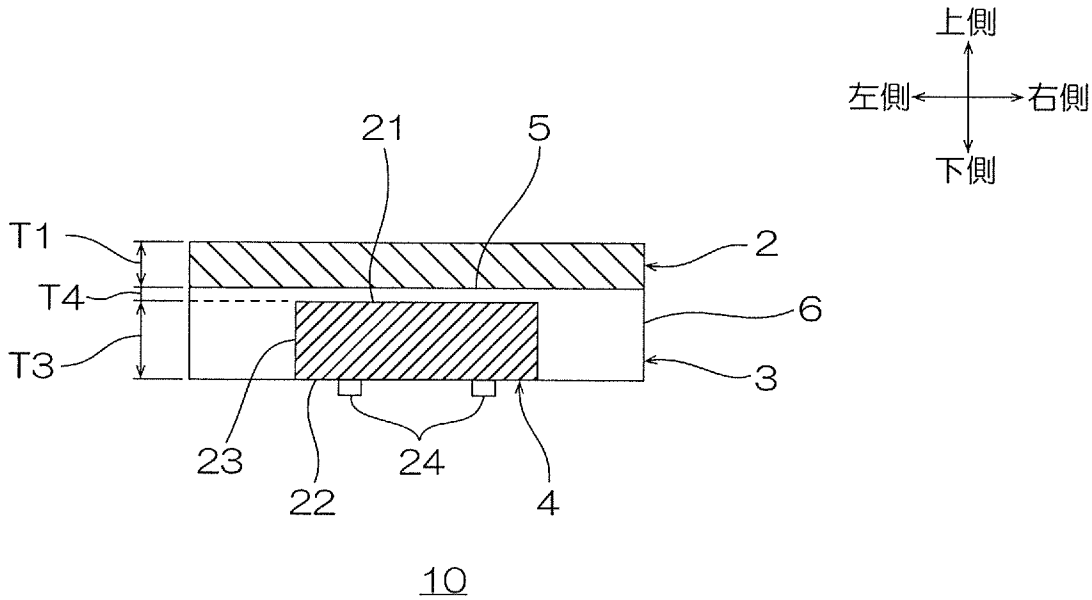


図3B



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/019061

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G02B5/20(2006.01)i, *H01L33/50*(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G02B5/20, H01L33/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-258209 A (Nitto Denko Corp.), 26 December 2013 (26.12.2013), claims; paragraphs [0129], [0139] to [0140], [0269] to [0282]; fig. 3(a), (b); example 1 & US 2013/0328100 A1 claims; paragraphs [0153], [0163] to [0164], [0299] to [0318]; fig. 3(a), (b); example 1 & EP 2674993 A2 & CN 103489988 A	1-7
Y	JP 2014-72351 A (Nitto Denko Corp.), 21 April 2014 (21.04.2014), claims; paragraph [0001]; examples 3 to 6 & US 2014/0091347 A1 claims; paragraph [0003]; examples 3 to 6 & EP 2712905 A1 & CN 103715344 A	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
25 July 2017 (25.07.17)	08 August 2017 (08.08.17)

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/019061

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-187227 A (Nitto Denko Corp.), 19 September 2013 (19.09.2013), claims & US 2013/0234186 A1 claims & US 2015/0087095 A1 & EP 2637225 A1 & CN 103311404 A	1-7
A	WO 2012/090702 A1 (Hitachi, Ltd.), 05 July 2012 (05.07.2012), claims; example 3; fig. 16 to 17 & JP 2012-142107 A	1-7
A	WO 2007/007582 A1 (Toshiba Corp., Toshiba Materials Co., Ltd.), 18 January 2007 (18.01.2007), claims; entire text & US 2009/0115936 A1 & US 7639318 B2 & KR 10-2008-0031934 A & KR 10-0958759 B1	1-7
P,X	JP 2016-213451 A (Nitto Denko Corp.), 15 December 2016 (15.12.2016), claims; paragraphs [0027] to [0119]; fig. 2E & WO 2016/178397 A1	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０１９０６１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G02B5/20(2006.01)i, H01L33/50(2010.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G02B5/20, H01L33/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2013-258209 A (日東電工株式会社) 2013.12.26, 特許請求の範囲,段落[0129],[0139]-[0140],[0269]-[0282],図3(a)(b),実施例1 & US 2013/0328100 A1,特許請求の範囲,段落[0153],[0163]-[0164],[0299]-[0318],図3(a)(b),実施例1 & EP 2674993 A2 & CN 103489988 A	1-7
Y	JP 2014-72351 A (日東電工株式会社) 2014.04.21, 特許請求の範囲,段落[0001],実施例3-6 & US 2014/0091347 A1,特許請求の範囲,段落[0003],実施例3-6 & EP 2712905 A1 & CN 103715344 A	1-7

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２５．０７．２０１７	０８．０８．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｏ　４１６０
岩井　好子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２７１

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2013-187227 A (日東電工株式会社) 2013.09.19, 特許請求の範囲 & US 2013/0234186 A1,特許請求の範囲 & US 2015/0087095 A1 & EP 2637225 A1 & CN 103311404 A	1-7
A	WO 2012/090702 A1 (株式会社日立製作所) 2012.07.05, 請求の範囲, 実施例 3,図 16-17 & JP 2012-142107 A	1-7
A	WO 2007/007582 A1 (株式会社東芝,東芝マテリアル株式会社) 2007.01.18, 特許請求の範囲,全文 & US 2009/0115936 A1 & US 7639318 B2 & KR 10-2008-0031934 A & KR 10-0958759 B1	1-7
PX	JP 2016-213451 A (日東電工株式会社) 2016.12.15, 特許請求の範囲,段落[0027]-[0119],図 2E & WO 2016/178397 A1	1-7