



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109690367 A

(43)申请公布日 2019.04.26

(21)申请号 201780054505.8

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

(22)申请日 2017.09.04

11256

(30)优先权数据

2016-175093 2016.09.07 JP

代理人 杨宏军 焦成美

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.03.05

(51)Int.Cl.

G02B 5/20(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

C08J 5/18(2006.01)

PCT/JP2017/031730 2017.09.04

C08K 3/00(2018.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

C08L 83/04(2006.01)

W02018/047758 JA 2018.03.15

(71)申请人 住友化学株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 增井建太朗 土居笃典

权利要求书2页 说明书34页 附图1页

(54)发明名称

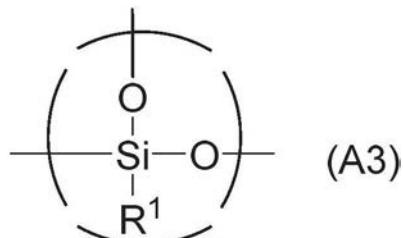
波长转换片材、层叠体及发光装置、以及波长转换片材的制造方法

(57)摘要

本发明提供耐热性优异的波长转换片材、具备该波长转换片材的层叠体及发光装置、以及该波长转换片材的制造方法。波长转换片材，其包含缩合型聚硅氧烷树脂固化物、和波长转换材料，25℃时的储能模量为2GPa以上且10GPa以下，150℃时的储能模量为0.1GPa以上且5GPa以下。相对于前述缩合型聚硅氧烷树脂固化物和前述波长转换材料的总含量而言，前述缩合型聚硅氧烷树脂固化物的含量为5质量%以上且80质量%以下。

1. 波长转换片材，其包含缩合型聚硅氧烷树脂固化物、和波长转换材料，
25℃时的储能模量为2GPa以上且10GPa以下，
150℃时的储能模量为0.1GPa以上且5GPa以下。
2. 如权利要求1所述的波长转换片材，其中，相对于所述缩合型聚硅氧烷树脂固化物和所述波长转换材料的总含量而言，所述缩合型聚硅氧烷树脂固化物的含量为5质量%以上且80质量%以下。
3. 如权利要求1或2所述的波长转换片材，其厚度为10μm以上且1mm以下。
4. 如权利要求1～3中任一项所述的波长转换片材，其中，所述缩合型聚硅氧烷树脂固化物包含下述式(A3)表示的结构单元，

[化学式1]

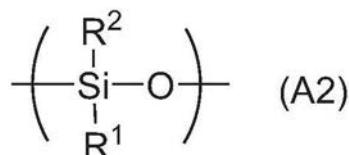
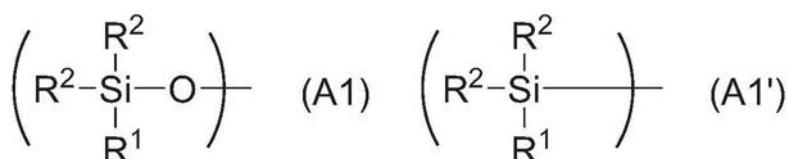


式(A3)中，R¹表示碳原子数为1～10的烷基或碳原子数为6～10的芳基。

5. 如权利要求4所述的波长转换片材，其中，所述缩合型聚硅氧烷树脂固化物可还包含选自由下述式(A1)表示的结构单元、下述式(A1')表示的结构单元及下述式(A2)表示的结构单元组成的组中的1种以上的结构单元，

相对于所述缩合型聚硅氧烷树脂固化物中包含的全部结构单元的总含量而言，所述缩合型聚硅氧烷树脂固化物中包含的所述式(A3)表示的结构单元、下述式(A1)表示的结构单元、下述式(A1')表示的结构单元及下述式(A2)表示的结构单元的总含量为50摩尔%以上，

[化学式2]



式(A1)、式(A1')及式(A2)中，

R¹表示碳原子数为1～10的烷基或碳原子数为6～10的芳基，

R²表示碳原子数为1～4的烷氧基或羟基，

存在有多个的R¹及R²各自可以相同也可以不同。

6. 如权利要求4或5所述的波长转换片材，其中，相对于所述缩合型聚硅氧烷树脂固化物中包含的全部结构单元的总含量而言，所述缩合型聚硅氧烷树脂固化物中包含的所述式(A3)表示的结构单元的含量为50摩尔%以上。

7. 如权利要求5或6所述的波长转换片材，其中，所述R¹为甲基，所述R²为碳原子数为1～3的烷氧基或羟基。

8. 如权利要求1～7中任一项所述的波长转换片材，其中，肖氏D硬度为50以上。

9. 层叠体，其具备：

权利要求1～8中任一项所述的波长转换片材；和

被设置在所述波长转换片材的一个面上的基材。

10. 发光装置，其具有权利要求1～8中任一项所述的波长转换片材或权利要求9所述的层叠体。

11. 波长转换片材的制造方法，其是制造权利要求4～8中任一项所述的波长转换片材的方法，其包括下述工序：

制备工序，制备包含缩合型聚硅氧烷树脂、波长转换材料、和溶剂的含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物；

成型工序，将含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物成型为片状而得到成型体；
第一加热工序，以满足 $0.60 \leq E/D \leq 0.97$ 的条件的方式，将成型体放置于从室温升温至120℃的气氛内而使其固化；

第二加热工序，以满足 $1.01 \leq C/B \leq 1.30$ 的条件的方式，将第一加热工序后的成型体放置于从120℃升温至150℃的气氛内而使其固化，

其中，

D表示第一加热工序前的成型体的质量，

E表示第一加热工序后的成型体的质量，

B表示相对于第一加热工序后的成型体中包含的全部结构单元的总含量而言的所述式(A3)表示的结构单元的含量，

C表示相对于第二加热工序后的成型体中包含的全部结构单元的总含量而言的所述式(A3)表示的结构单元的含量。

波长转换片材、层叠体及发光装置、以及波长转换片材的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及波长转换片材、层叠体及发光装置、以及波长转换片材的制造方法。

背景技术

[0002] 对于半导体激光器(LD,Laser Diode,激光二极管)而言,即使在高电流密度区域中,也能维持高转换效率。另外,对于半导体激光器而言,通过将发光部和激发部分离,还能实现装置的小型化。因此,期待将半导体激光器用于照明装置。

[0003] 半导体激光器的发光光谱取决于作为半导体激光器的形成材料的半导体材料。目前,采用了在半导体激光器中将RGB的三色全部发光的方式(前者的方式)、配置LD元件和波长转换材料、向波长转换材料照射从LD元件发出的光、通过对发光波长进行转换从而得到白色光的方式(后者的方式)。后者的方式由于适合于装置的小型化,因而已研究了向投射灯等应用的展开。

[0004] 发光二极管(LED,Light Emitting Diode)的发光光谱也取决于作为发光二极管的形成材料的半导体材料。作为使用发光二极管得到白色光的发光装置,在LED元件的发光面上配置含有荧光体的片材(以下,称为“荧光体片材”。)作为波长转换材料的发光装置是已知的(例如,参见专利文献1。)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2013-001792号公报

发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

[0009] 然而,专利文献1中记载的荧光体片材的耐热性不充分。具体而言,将专利文献1中记载的荧光体片材应用于使用了高输出功率的LD元件的半导体发光装置的荧光体片材的情况下,由于高能量的光照射所伴随的发热,存在以下情况:荧光体片材中包含的树脂劣化,在荧光体片材上发生开裂、着色、褶皱等。因此,要求耐热性优异的波长转换片材。

[0010] 本发明是鉴于这样的情况而作出的,目的在于提供耐热性优异的波长转换片材、具备该波长转换片材的层叠体及发光装置、以及该波长转换片材的制造方法。

[0011] 用于解决课题的手段

[0012] 为了解决上述的课题,本发明提供以下的[1]~[11]。

[0013] [1]波长转换片材,其包含缩合型聚硅氧烷树脂固化物、和波长转换材料,

[0014] 25℃时的储能模量为2GPa以上且10GPa以下,

[0015] 150℃时的储能模量为0.1GPa以上且5GPa以下。

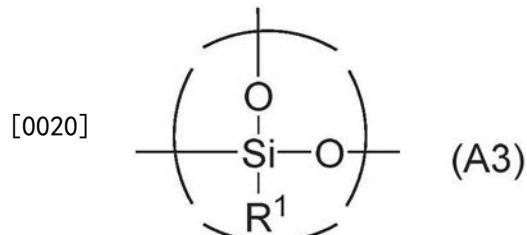
[0016] [2]如[1]所述的波长转换片材,其中,相对于前述缩合型聚硅氧烷树脂固化物和前述波长转换材料的总含量而言,前述缩合型聚硅氧烷树脂固化物的含量为5质量%以上

且80质量%以下。

[0017] [3]如[1]或[2]所述的波长转换片材,其厚度为10μm以上且1mm以下。

[0018] [4]如[1]~[3]中任一项所述的波长转换片材,其中,前述缩合型聚硅氧烷树脂固化物包含下述式(A3)表示的结构单元。

[0019] [化学式1]

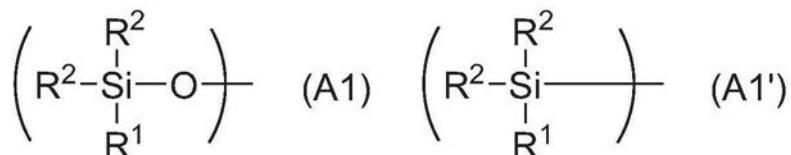


[0021] [式(A3)中,R¹表示碳原子数为1~10的烷基或碳原子数为6~10的芳基。]

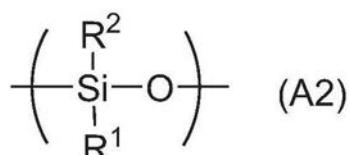
[0022] [5]如[4]所述的波长转换片材,其中,前述缩合型聚硅氧烷树脂固化物可以还包含选自由下述式(A1)表示的结构单元、下述式(A1')表示的结构单元及下述式(A2)表示的结构单元组成的组中的1种以上的结构单元,

[0023] 相对于前述缩合型聚硅氧烷树脂固化物中包含的全部结构单元的总含量而言,前述缩合型聚硅氧烷树脂固化物中包含的前述式(A3)表示的结构单元、下述式(A1)表示的结构单元、下述式(A1')表示的结构单元及下述式(A2)表示的结构单元的总含量为50摩尔%以上。

[0024] [化学式2]



[0025]



[0026] [式(A1)、式(A1')及式(A2)中,

[0027] R¹表示碳原子数为1~10的烷基或碳原子数为6~10的芳基。

[0028] R²表示碳原子数为1~4的烷氧基或羟基。

[0029] 存在有多个的R¹及R²各自可以相同也可以不同。]

[0030] [6]如[4]或[5]所述的波长转换片材,其中,相对于前述缩合型聚硅氧烷树脂固化物中包含的全部结构单元的总含量而言,前述缩合型聚硅氧烷树脂固化物中包含的前述式(A3)表示的结构单元的含量为50摩尔%以上。

[0031] [7]如[5]或[6]所述的波长转换片材,其中,前述R¹为甲基,前述R²为碳原子数为1~3的烷氧基或羟基。

[0032] [8]如[1]~[7]中任一项所述的波长转换片材,其中,肖氏D硬度为50以上。

[0033] [9]层叠体,其具备:

- [0034] [1]～[8]中任一项所述的波长转换片材,和
[0035] 被设置在前述波长转换片材的一个面上的基材。
[0036] [10]发光装置,其具有[1]～[8]中任一项所述的波长转换片材或[9]所述的层叠体。
[0037] [11]波长转换片材的制造方法,其是制造[4]～[8]中任一项所述的波长转换片材的方法,其包括下述工序:
[0038] 制备工序,制备包含缩合型聚硅氧烷树脂、波长转换材料、和溶剂的含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物,
[0039] 成型工序,将含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物成型为片状而得到成型体,
[0040] 第一加热工序,以满足 $0.60 \leq E/D \leq 0.97$ 的条件的方式,将成型体放置于从室温升温至120℃的气氛内而使其固化,
[0041] 第二加热工序,以满足 $1.01 \leq C/B \leq 1.30$ 的条件的方式,将第一加热工序后的成型体放置于从120℃升温至150℃的气氛内而使其固化。
[0042] [此处,
[0043] D表示第一加热工序前的成型体的质量。
[0044] E表示第一加热工序后的成型体的质量。
[0045] B表示相对于第一加热工序后的成型体中包含的全部结构单元的总含量而言的前述式(A3)表示的结构单元的含量。
[0046] C表示相对于第二加热工序后的成型体中包含的全部结构单元的总含量而言的前述式(A3)表示的结构单元的含量。]
[0047] 发明的效果
[0048] 通过本发明,可提供耐热性优异的波长转换片材、具备该波长转换片材的层叠体及发光装置、以及波长转换片材的制造方法。

附图说明

- [0049] [图1]为表示本实施方式的发光装置的示意图。
[0050] [图2]为表示本实施方式的发光装置的示意图。

具体实施方式

- [0051] 以下,对本发明的实施方式进行说明。
[0052] 缩合型聚硅氧烷树脂固化物中包含的结构单元优选作为重复单元被包含在缩合型聚硅氧烷树脂固化物中。
[0053] <波长转换片材>
[0054] 本实施方式的波长转换片材包含缩合型聚硅氧烷树脂固化物和波长转换材料。本实施方式的波长转换片材的制造中可使用的缩合型聚硅氧烷树脂是可与波长转换材料混合的树脂,可成型为片材。另外,对于本实施方式的波长转换片材中包含的缩合型聚硅氧烷树脂固化物而言,即使在暴露在高温下的情况下,褶皱、开裂等的发生也少,因而是耐热性优异的树脂。

[0055] [缩合型聚硅氧烷树脂固化物]

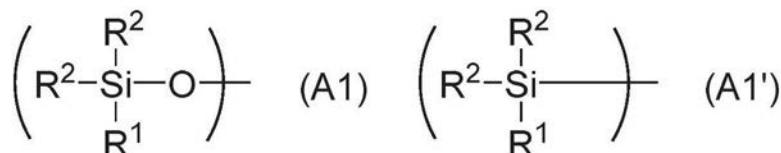
[0056] 作为本实施方式的波长转换片材中包含的缩合型聚硅氧烷树脂固化物的原料,可使用缩合型聚硅氧烷树脂。即,所谓“缩合型聚硅氧烷树脂固化物”,是通过使缩合型聚硅氧烷树脂进行缩合反应从而使其固化而得到的固化物,不具有流动性。

[0057] 所谓缩合型聚硅氧烷树脂,是通过使键合于硅原子的羟基、与键合于其他硅原子的烷氧基或羟基进行脱醇反应或脱水反应从而进行缩聚的树脂。

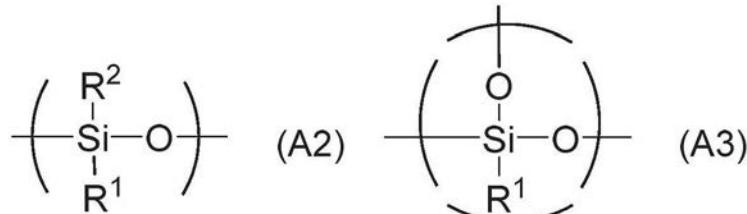
[0058] 本实施方式的波长转换片材中包含的缩合型聚硅氧烷树脂固化物的比重优选为1.20~1.35。

[0059] 本实施方式的波长转换片材中包含的缩合型聚硅氧烷树脂固化物优选包含下述式(A3)表示的结构单元。另外,本实施方式的波长转换片材中包含的缩合型聚硅氧烷树脂固化物优选还包含选自由下述式(A1)表示的结构单元、下述式(A1')表示的结构单元及下述式(A2)表示的结构单元组成的组中的1种以上结构单元。

[0060] [化学式3]



[0061]



[0062] [式(A1)、式(A1')、式(A2)及式(A3)中,

[0063] R¹表示碳原子数为1~10的烷基或碳原子数为6~10的芳基。

[0064] R²表示碳原子数为1~4的烷氧基或羟基。

[0065] 存在有多个的R¹及R²各自可以相同也可以不同。]

[0066] 本实施方式的波长转换片材中包含的缩合型聚硅氧烷树脂固化物优选包含式(A3)表示的结构单元、式(A1)表示的结构单元、式(A1')表示的结构单元及式(A2)表示的结构单元中的全部。

[0067] 本说明书中,将包含与3个氧原子键合的硅原子的结构单元称为“T体”。

[0068] 另外,将包含该3个氧原子均与其他硅原子键合的硅原子的结构单元称为“T3体”。

[0069] 另外,将包含该3个氧原子中的2个氧原子与其他硅原子键合的硅原子的结构单元称为“T2体”。

[0070] 另外,将包含该3个氧原子中的1个氧原子与其他硅原子键合的硅原子的结构单元称为“T1体”。

[0071] 即,“T体”是指“T1体”、“T2体”及“T3体”。

[0072] 本说明书中,将包含与2个氧原子键合的硅原子的结构单元称为“D体”。将包含与1个氧原子键合的硅原子的结构单元称为“M体”。将包含与4个氧原子键合的硅原子的结构单元称为“Q体”。

[0073] 式(A3)表示的结构单元包含与3个氧原子(其与其他硅原子键合)及R¹键合的硅原子。由于R¹为碳原子数为1~10的烷基或碳原子数为6~10的芳基,因而式(A3)表示的结构单元为T3体。

[0074] 式(A2)表示的结构单元包含与2个氧原子(其与其他硅原子键合)、R¹及R²键合的硅原子。由于R²为碳原子数为1~4的烷氧基或羟基,因而式(A2)表示的结构单元为T2体。

[0075] 式(A1)表示的结构单元包含与1个氧原子(其与其他硅原子键合)、R¹及2个R²键合的硅原子。由于R¹为碳原子数为1~10的烷基或碳原子数为6~10的芳基,R²为碳原子数为1~4的烷氧基或羟基,因而式(A1)表示的结构单元为T1体。

[0076] 式(A1')表示的结构单元包含与R¹及2个R²键合的硅原子,该硅原子与其他结构单元中的与硅原子键合的氧原子键合。由于R¹为碳原子数为1~10的烷基或碳原子数为6~10的芳基,R²为碳原子数为1~4的烷氧基或羟基,因而式(A1')表示的结构单元为T1体。

[0077] 式(A1)表示的结构单元及式(A1')表示的结构单元构成了缩合型聚硅氧烷树脂固化物中包含的有机聚硅氧烷链的末端。另外,式(A3)表示的结构单元构成了缩合型聚硅氧烷树脂固化物中包含的有机聚硅氧烷链的支链结构。即,式(A3)表示的结构单元形成了缩合型聚硅氧烷树脂固化物的网格结构、环结构的一部分。

[0078] 本说明书中,将T3体中包含的硅原子称为“T3硅原子”。另外,将T2体中包含的硅原子称为“T2硅原子”。另外,将T1体中包含的硅原子称为“T1硅原子”。

[0079] 本实施方式的波长转换片材中包含的缩合型聚硅氧烷树脂固化物中,相对于缩合型聚硅氧烷树脂固化物中包含的全部结构单元的总含量而言,式(A3)表示的结构单元、式(A1)表示的结构单元、式(A1')表示的结构单元及式(A2)表示的结构单元的总含量优选为50摩尔%以上,更优选为60摩尔%以上,进一步优选为70摩尔%以上,特别优选为80摩尔%以上,尤其进一步优选为90摩尔%以上。

[0080] 换言之,本实施方式的波长转换片材中包含的缩合型聚硅氧烷树脂固化物中,相对于缩合型聚硅氧烷树脂固化物中包含的全部结构单元的总含量而言,T1体、T2体及T3体的总含量优选为50摩尔%以上,更优选为60摩尔%以上,进一步优选为70摩尔%以上,特别优选为80摩尔%以上,尤其进一步优选为90摩尔%以上。

[0081] 进一步换言之,本实施方式的波长转换片材中包含的缩合型聚硅氧烷树脂固化物中,相对于缩合型聚硅氧烷树脂固化物中包含的全部硅原子的总含量而言,T1硅原子、T2硅原子及T3硅原子的总含量优选为50摩尔%以上,更优选为60摩尔%以上,进一步优选为70摩尔%以上,特别优选为80摩尔%以上,尤其进一步优选为90摩尔%以上。

[0082] 本实施方式的波长转换片材中包含的缩合型聚硅氧烷树脂固化物中,相对于缩合型聚硅氧烷树脂固化物中包含的全部结构单元的总含量而言,式(A3)表示的结构单元的含量优选为50摩尔%以上,更优选为55摩尔%以上,进一步优选为60摩尔%以上,特别优选为65摩尔%以上,尤其进一步优选为70摩尔%以上。

[0083] 换言之,本实施方式的波长转换片材中包含的缩合型聚硅氧烷树脂固化物中,相对于缩合型聚硅氧烷树脂固化物中包含的全部结构单元的总含量而言,T3体的含量优选为50摩尔%以上,更优选为55摩尔%以上,进一步优选为60摩尔%以上,特别优选为65摩尔%以上,尤其进一步优选为70摩尔%以上。

[0084] 进一步换言之,本实施方式的波长转换片材中包含的缩合型聚硅氧烷树脂固化物

中,相对于缩合型聚硅氧烷树脂固化物中包含的全部硅原子的总含量而言,T3硅原子的含量优选为50摩尔%以上,更优选为55摩尔%以上,进一步优选为60摩尔%以上,特别优选为65摩尔%以上,尤其进一步优选为70摩尔%以上。

[0085] 本实施方式的波长转换片材中包含的缩合型聚硅氧烷树脂固化物中,式(A3)表示的结构单元的含量为上述范围内时,能将得到的波长转换片材的室温(25℃)时的储能模量、和高温(150℃)时的储能模量控制为所期望的范围。

[0086] 本实施方式的波长转换片材中包含的缩合型聚硅氧烷树脂固化物中,相对于缩合型聚硅氧烷树脂固化物中包含的全部结构单元的总含量而言,D体的含量优选为30摩尔%以下,更优选为20摩尔%以下,进一步优选为10摩尔%以下,特别优选为5摩尔%以下,尤其进一步优选为4摩尔%以下。

[0087] 缩合型聚硅氧烷树脂固化物中包含的T3硅原子的含量可通过将固体²⁹Si-NMR测定中求出的、归属于T3硅原子的信号的面积除以全部硅原子的信号的总面积而求出。需要说明的是,关于T3硅原子以外的硅原子(T1硅原子及T2硅原子)的含量,也可同样地求出。

[0088] R¹表示的碳原子数为1~10的烷基可以为直链状的烷基,也可以为支链状的烷基,也可以为具有环状结构的烷基。这些中,优选直链状或支链状的烷基,更优选直链状的烷基,进一步优选甲基。

[0089] 对于R¹表示的碳原子数为1~10的烷基而言,构成该烷基的1个以上氢原子可以被其他官能团取代。作为烷基的取代基,可举出例如苯基、萘基等碳原子数为6~10的芳基,优选苯基。

[0090] 作为R¹表示的碳原子数为1~10的烷基,可举出例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、新戊基、己基、辛基、壬基、癸基等未取代的烷基、苯基甲基、苯基乙基、苯基丙基等芳烷基。这些中,优选甲基、乙基、正丙基、异丙基或正丁基,更优选甲基、乙基或异丙基,进一步优选甲基。

[0091] 对于R¹表示的碳原子数为6~10的芳基而言,构成该芳基的1个以上氢原子可以被其他官能团取代。作为芳基的取代基,可举出例如甲基、乙基、丙基、丁基等碳原子数为1~10的烷基。

[0092] 作为R¹表示的碳原子数为6~10的芳基,可举出例如苯基、萘基等未取代的芳基、甲基苯基、乙基苯基、丙基苯基等烷基芳基等。这些中,优选苯基。

[0093] 上述式(A1)表示的结构单元、上述式(A1')表示的结构单元、上述式(A2)表示的结构单元及上述式(A3)表示的结构单元中,R¹优选为烷基,从耐热性的观点考虑,优选甲基。

[0094] R²表示的碳原子数为1~4的烷氧基可以为直链状的烷氧基,也可以为支链状的烷氧基,也可以为具有环状结构的烷氧基。这些中,优选直链状或支链状的烷氧基,更优选直链状的烷氧基。

[0095] 作为R²表示的碳原子数为1~4的烷氧基,可举出例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基或叔丁氧基,从均衡性良好地同时实现本实施方式的聚硅氧烷树脂组合物的稳定性和固化的观点考虑,优选甲氧基、乙氧基或异丙氧基。

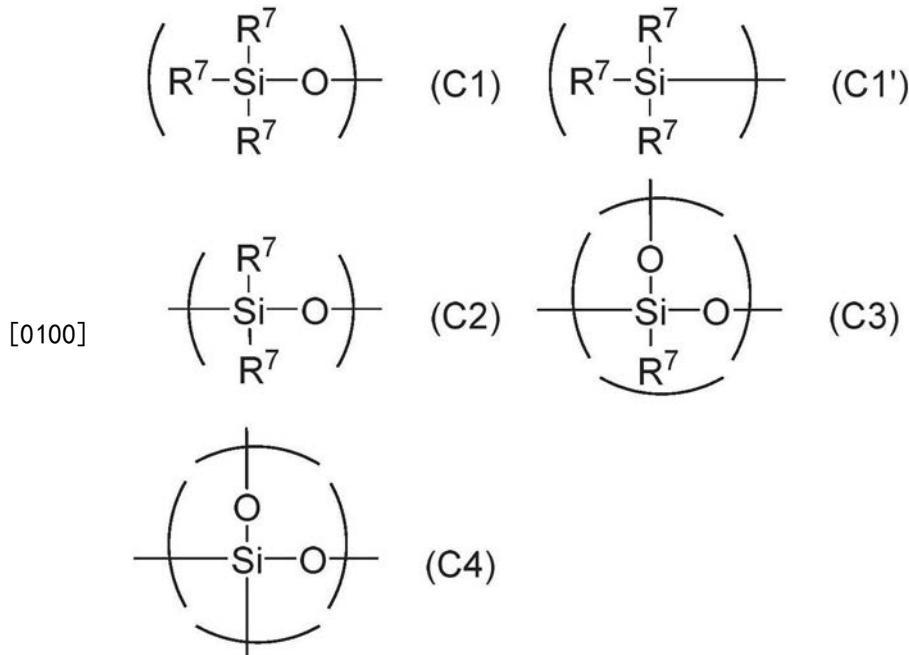
[0096] 上述式(A1)表示的结构单元、上述式(A1')表示的结构单元、上述式(A2)表示的结构单元及上述式(A3)表示的结构单元中,R²优选为甲氧基或羟基。

[0097] 对于本实施方式的波长转换片材中包含的缩合型聚硅氧烷树脂固化物而言,优选

的是,上述式(A1)、上述式(A1')、上述式(A2)及上述式(A3)表示的重复单元中的R¹为甲基,R²各自独立地为碳原子数为1~3的烷氧基或羟基。

[0098] 需要说明的是,本实施方式的波长转换片材中包含的缩合型聚硅氧烷树脂固化物可以进一步包含下述式(C1)、式(C1')、式(C2)、式(C3)或式(C4)表示的结构单元。

[0099] [化学式4]



[0101] [其中,式(C1)、式(C1')、式(C2)、式(C3)及式(C4)中,R⁷表示碳原子数为1~4的烷氧基或羟基。存在有多个的R⁷可以相同也可以不同。]

[0102] 如上所述,本说明书中,将包含与4个氧原子键合的硅原子的结构单元称为“Q体”。

[0103] 另外,将包含该4个氧原子中的1个氧原子与其他硅原子键合的硅原子的结构单元称为“Q1体”。式(C1)表示的结构单元及式(C1')表示的结构单元为“Q1体”。

[0104] 另外,将包含该4个氧原子中的2个氧原子与其他硅原子键合的硅原子的结构单元称为“Q2体”。式(C2)表示的结构单元为“Q2体”。

[0105] 另外,将包含该4个氧原子中的3个氧原子与其他硅原子键合的硅原子的结构单元称为“Q3体”。式(C3)表示的结构单元为“Q3体”。

[0106] 另外,将包含该4个氧原子均与其他硅原子键合的硅原子的结构单元称为“Q4体”。式(C4)表示的结构单元为“Q4体”。

[0107] 即,Q体是指Q1体、Q2体、Q3体及Q4体。

[0108] 本实施方式的波长转换片材中,相对于缩合型聚硅氧烷树脂固化物和波长转换材料的总含量而言,缩合型聚硅氧烷树脂固化物的含量优选为5质量%以上且80质量%以下,更优选为10质量%以上且70质量%以下,进一步优选为15质量%以上且60质量%以下,特别优选为20质量%以上且50质量%以下。

[0109] 本实施方式的波长转换片材中,缩合型聚硅氧烷树脂固化物的含量为上述范围时,不仅能提高波长转换片材的转换效率,而且能将波长转换片材的室温(25℃)时的储能模量、和高温(150℃)时的储能模量控制为所期望的范围。

[0110] 本实施方式的波长转换片材中的缩合型聚硅氧烷树脂固化物的含量可以是由缩

合型聚硅氧烷树脂、波长转换材料及其他原料的装料量计算的值,也可利用波长转换片材的元素分析算出。

[0111] [波长转换材料]

[0112] 作为本实施方式的波长转换片材中包含的波长转换材料,可举出例如荧光体、量子点。作为荧光体,可举出例如在波长570nm~700nm的范围内发出荧光的红色荧光体、在490nm~570nm的范围内发出荧光的绿色荧光体、在420nm~480nm的范围内发出荧光的蓝色荧光体等。荧光体可以仅单独使用1种,也可组合使用2种以上。

[0113] 《红色荧光体》

[0114] 作为红色荧光体,可举出例如由具有红色断裂面的断裂粒子构成、由(Mg,Ca,Sr,Ba)₂Si₅N₈:Eu表示的铕赋活碱土类氮化硅系荧光体;由具有作为规则的结晶生长形状的大致球状的生长粒子构成、由(Y,La,Gd,Lu)₂O₂S:Eu表示的铕赋活稀土类氧基硫属系荧光体。

[0115] 作为其他红色荧光体,可举出包含含有选自由Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、W及Mo组成的组中的至少1种元素的氮氧化物或硫氧化物或者这两者的荧光体,所述荧光体含有具有Al元素的一部分或全部被Ga元素取代的 α -Sialon结构的氮氧化物。

[0116] 作为其他红色荧光体,可举出(La,Y)₂O₂S:Eu等Eu赋活硫氧化物荧光体;Y(V,P)O₄:Eu、Y₂O₃:Eu等Eu赋活氧化物荧光体;(Ba,Sr,Ca,Mg)₂SiO₄:Eu,Mn、(Ba,Mg)₂SiO₄:Eu,Mn等Eu,Mn赋活硅酸盐荧光体;(Ca,Sr)S:Eu等Eu赋活硫化物荧光体;YA1O₃:Eu等Eu赋活铝酸盐荧光体;LiY₉(SiO₄)₆O₂:Eu、Ca₂Y₈(SiO₄)₆O₂:Eu、(Sr,Ba,Ca)₃SiO₅:Eu、Sr₂BaSiO₅:Eu等Eu赋活硅酸盐荧光体;(Y,Gd)₃Al₅O₁₂:Ce、(Tb,Gd)₃Al₅O₁₂:Ce等Ce赋活铝酸盐荧光体;(Ca,Sr,Ba)₂Si₅N₈:Eu、(Mg,Ca,Sr,Ba)SiN₂:Eu、(Mg,Ca,Sr,Ba)AlSiN₃:Eu等Eu赋活氮化物荧光体;(Mg,Ca,Sr,Ba)AlSiN₃:Ce等Ce赋活氮化物荧光体;(Sr,Ca,Ba,Mg)₁₀(PO₄)₆Cl₂:Eu,Mn等Eu,Mn赋活卤代磷酸盐荧光体;(Ba₃Mg)Si₂O₈:Eu,Mn、(Ba,Sr,Ca,Mg)₃(Zn,Mg)Si₂O₈:Eu,Mn等Eu,Mn赋活硅酸盐荧光体;3.5MgO • 0.5MgF₂ • GeO₂:Mn等Mn赋活锗酸盐荧光体;Eu赋活 α -Sialon等Eu赋活氮氧化物荧光体;(Gd,Y,Lu,La)₂O₃:Eu,Bi等Eu,Bi赋活氧化物荧光体;(Gd,Y,Lu,La)₂O₂S:Eu,Bi等Eu,Bi赋活硫氧化物荧光体;(Gd,Y,Lu,La)V₂O₅:Eu,Bi等Eu,Bi赋活钒酸盐荧光体;SrY₂S₄:Eu,Ce等Eu,Ce赋活硫化物荧光体;CaLa₂S₄:Ce等Ce赋活硫化物荧光体;(Ba,Sr,Ca)MgP₂O₇:Eu,Mn、(Sr,Ca,Ba,Mg,Zn)₂P₂O₇:Eu,Mn等Eu,Mn赋活磷酸盐荧光体;(Y,Lu)₂WO₆:Eu,Mo等Eu,Mo赋活钨酸盐荧光体;(Ba,Sr,Ca)_xSi_yN_z:Eu,Ce(此处,x,y及z表示1以上的整数。)等Eu,Ce赋活氮化物荧光体;(Ca,Sr,Ba,Mg)₁₀(PO₄)₆(F,Cl,Br,OH):Eu,Mn等Eu,Mn赋活卤代磷酸盐荧光体;((Y,Lu,Gd,Tb)_{1-x}Sc_xCe_y)₂(Ca,Mg)_{1-r}(Mg,Zn)_{2+r}Si_{z-q}Ge_qO_{12+δ}等Ce赋活硅酸盐荧光体。

[0117] 作为其他红色荧光体,可举出由以 β -二酮化物、 β -二酮、芳香族羧酸、布朗斯台德酸等阴离子为配体的稀土类元素离子络合物形成的红色有机荧光体、花系颜料(例如,二苯并{[f,f']-4,4',7,7'-四苯基}二茚并[1,2,3-cd:1',2',3'-1m]花)、蒽醌系颜料、色淀系颜料、偶氮系颜料、喹吖啶酮系颜料、蒽系颜料、异吲哚啉系颜料、异吲哚啉酮系颜料、酞菁系颜料、三苯基甲烷系碱性染料、阴丹士林系颜料、靛酚系颜料、菁系颜料、二噁嗪系颜料。

[0118] 红色荧光体中,荧光发光的峰波长为580nm以上、优选590nm以上、并且荧光发光的峰波长为620nm以下、优选610nm以下的红色荧光体可作为橙色荧光体合适地使用。作为这样的橙色荧光体,可举出例如(Sr,Ba)₃SiO₅:Eu、(Sr,Mg)₃P₂O₇:Sn²⁺、SrCaAlSiN₃:Eu。

[0119] 《黄色荧光体》

[0120] 作为黄色荧光体,可举出例如氧化物系、氮化物系、氮氧化物系、硫化物系、硫氧化物系等荧光体。具体而言,可举出 $\text{RE}_3\text{M}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (此处,RE表示选自由Y、Tb、Gd、Lu及Sm组成的组中的至少1种元素,M表示选自由Al、Ga及Sc组成的组中的至少1种元素。)、 $\text{M}^2_3\text{M}^3_2\text{M}^4_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (此处, M^2 表示2价的金属元素, M^3 表示3价的金属元素, M^4 表示4价的金属元素。)等表示的具有石榴石结构的石榴石系荧光体; $\text{AE}_2\text{M}^5\text{O}_4:\text{Eu}$ (此处,AE表示选自由Ba、Sr、Ca、Mg及Zn组成的组中的至少1种元素, M^5 表示选自由Si及Ge组成的组中的至少1种元素。)等表示的原硅酸盐系荧光体;用氮原子取代作为这些荧光体的构成元素的氧原子的一部分而得到的氮氧化物系荧光体; $\text{AEAlSiN}_3:\text{Ce}$ (此处,AE表示选自由Ba、Sr、Ca、Mg及Zn组成的组中的至少1种元素。)等具有 CaAlSiN_3 结构的氮化物系荧光体等经Ce赋活后的荧光体。

[0121] 作为其他黄色荧光体,可举出 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ (Ca,Sr) $\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 、(Ca,Sr)(Ga,Al) $\text{S}_4:\text{Eu}$ 等硫化物系荧光体; $\text{Ca}_x(\text{Si},\text{Al})_{12}(0,\text{N})_{16}:\text{Eu}$ 等具有 SiAlON 结构的氮氧化物系荧光体等经Eu赋活的荧光体。

[0122] 《绿色荧光体》

[0123] 作为绿色荧光体,可举出例如由具有断裂面的断裂粒子构成、由(Mg,Ca,Sr,Ba) $\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 表示的铕赋活碱土类氮氧化硅系荧光体;由具有断裂面的断裂粒子构成、由(Ba,Ca,Sr,Mg) $\text{Si}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 表示的铕赋活碱土类硅酸盐系荧光体。

[0124] 作为其他绿色荧光体,可举出 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ 、(Ba,Sr,Ca) $\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 等Eu赋活铝酸盐荧光体;(Sr,Ba) $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ 、(Ba,Mg) $\text{Si}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 、(Ba,Sr,Ca,Mg) $\text{Si}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 、(Ba,Sr,Ca) $\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ 等Eu赋活硅酸盐荧光体; $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_5:\text{Ce}$ 、Tb等Ce,Tb赋活硅酸盐荧光体; $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7-\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Eu}$ 等Eu赋活硼酸磷酸盐荧光体; $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_8-2\text{SrCl}_2:\text{Eu}$ 等Eu赋活卤代硅酸盐荧光体; $\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 等Mn赋活硅酸盐荧光体; $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Tb}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}$ 等Tb赋活铝酸盐荧光体; $\text{Ca}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}$ 、 $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{Si}_{14}:\text{Tb}$ 等Tb赋活硅酸盐荧光体;(Sr,Ba,Ca) $\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}$,Tb,Sm等Eu,Tb,Sm赋活硫代镓化物荧光体; $\text{Y}_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、(Y,Ga,Tb,La,Sm,Pr,Lu) $_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 等Ce赋活铝酸盐荧光体; $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、 $\text{Ca}_3(\text{Sc},\text{Mg},\text{Na},\text{Li})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 等Ce赋活硅酸盐荧光体; $\text{CaSc}_2\text{O}_4:\text{Ce}$ 等Ce赋活氧化物荧光体; $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、(Sr,Ba,Ca) $\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、Eu赋活 β Sialon、Eu赋活 α Sialon等Eu赋活氮氧化物荧光体; $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$,Mn等Eu,Mn赋活铝酸盐荧光体; $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 等Eu赋活铝酸盐荧光体;(La,Gd,Y) $\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ 等Tb赋活硫氧化物荧光体; $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$,Tb等Ce,Tb赋活磷酸盐荧光体; $\text{ZnS}:\text{Cu},\text{Al}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Cu},\text{Au}$ 、 Al 等硫化物荧光体;(Y,Ga,Lu,Sc,La) $\text{BO}_3:\text{Ce}$,Tb、 $\text{Na}_2\text{Gd}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Ce}$,Tb、(Ba,Sr) $_2(\text{Ca},\text{Mg},\text{Zn})\text{B}_2\text{O}_6:\text{K}$,Ce,Tb等Ce,Tb赋活硼酸盐荧光体; $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$,Mn等Eu,Mn赋活卤代硅酸盐荧光体;(Sr,Ca,Ba)(Al,Ga,In) $\text{S}_4:\text{Eu}$ 等Eu赋活硫代铝酸盐荧光体或硫代镓化物荧光体;(Ca,Sr) $_8(\text{Mg},\text{Zn})(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$,Mn等Eu,Mn赋活卤代硅酸盐荧光体。

[0125] 作为其他绿色荧光体,可举出吡啶-邻苯二甲酰亚胺缩合衍生物、苯并噁嗪酮系、喹唑啉酮系、香豆素系、喹酞酮系、酒石酸酰亚胺系等荧光色素;具有水杨酸己酯作为配体的铽络合物等有机荧光体。

[0126] 《蓝色荧光体》

[0127] 作为蓝色荧光体,可举出由具有作为规则的结晶生长形状的大致六角形状的生长粒子构成、由 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 表示的铕赋活钡镁铝酸盐系荧光体;由具有作为规则的结晶生

长形状的大致球状的生长粒子构成、由 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}$ 表示的铕赋活卤代磷酸钙系荧光体；由具有作为规则的结晶生长形状的大致立方体形状的生长粒子构成、由 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} : \text{Eu}$ 表示的铕赋活碱土类氯硼酸盐系荧光体；由具有断裂面的断裂粒子构成、由 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})\text{Al}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ 或 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_4\text{Al}_1\text{O}_{25} : \text{Eu}$ 表示的铕赋活碱土类铝酸盐系荧光体。

[0128] 作为其他蓝色荧光体，可举出 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Sn}$ 等Sn赋活磷酸盐荧光体； $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : \text{Eu}$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}$ 、 $\text{BaAl}_8\text{O}_{13} : \text{Eu}$ 等Eu赋活铝酸盐荧光体； $\text{SrGa}_2\text{S}_4 : \text{Ce}$ 、 $\text{CaGa}_2\text{S}_4 : \text{Ce}$ 等Ce赋活硫代镓化物荧光体； $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Sm}$ 等Eu赋活铝酸盐荧光体； $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}, \text{Mn}$ 等Eu, Mn赋活铝酸盐荧光体； $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 : \text{Eu}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{F}, \text{Br}, \text{OH}) : \text{Eu}, \text{Mn}, \text{Sb}$ 等Eu赋活卤代磷酸盐荧光体； $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : \text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 : \text{Eu}$ 等Eu赋活硅酸盐荧光体； $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Eu}$ 等Eu赋活磷酸盐荧光体； $\text{ZnS} : \text{Ag}$ 、 $\text{ZnS} : \text{A1}$ 等硫化物荧光体； $\text{Y}_2\text{Si}_1\text{O}_5 : \text{Ce}$ 等Ce赋活硅酸盐荧光体； CaW_0_4 等钨酸盐荧光体； $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{BP}_0_5 : \text{Eu}, \text{Mn}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot n\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}, 2\text{SrO} \cdot 0.84\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.16\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ 等Eu, Mn赋活硼酸磷酸盐荧光体； $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot 2\text{SrCl}_2 : \text{Eu}$ 等Eu赋活卤代硅酸盐荧光体。

[0129] 作为其他蓝色荧光体，可举出萘二甲酰亚胺系化合物、苯并噁唑系化合物、苯乙烯基系化合物、香豆素系化合物、吡唑啉系化合物、三唑系化合物等荧光色素；铥络合物等有机荧光体等。

[0130] 《量子点》

[0131] 作为量子点，可举出例如InAs系的量子点、CdE (E=S, Se, Te) 系的量子点 ($\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{ZnS}$ 等)。

[0132] 本实施方式的波长转换片材中包含的波长转换材料的平均粒径优选为 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ ，更优选为 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ ，进一步优选为 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ 。波长转换材料的平均粒径为上述范围内时，成为更均匀的波长转换片材。

[0133] 本实施方式的波长转换片材中，相对于缩合型聚硅氧烷树脂固化物和波长转换材料的总含量而言，波长转换材料的含量优选为20质量%以上且95质量%以下，更优选为30质量%以上且90质量%以下，进一步优选为40质量%以上且85质量%以下，特别优选为50质量%以上且80质量以下。

[0134] [其他成分]

[0135] 对于本实施方式的波长转换片材而言，除了缩合型聚硅氧烷树脂固化物及波长转换材料之外，可以进一步包含添加剂等。

[0136] 另外，本实施方式的波长转换片材可以进一步包含无机粒子。无机粒子在波长转换片材中使光散射，能更有效地激发波长转换材料，并且，在波长转换片材的制造阶段中，可抑制波长转换材料在包含缩合型聚硅氧烷树脂的组合物中沉降。

[0137] 作为无机粒子，可举出例如硅、钛、氧化锆、铝、铁、锌等的氧化物、炭黑、钛酸钡、硅酸钙、碳酸钙。这些中，优选硅、钛、氧化锆、铝等的氧化物。

[0138] 作为无机粒子的形状，可举出例如大致球状、板状、柱状、针状、晶须状、纤维状，为了得到更均匀的波长转换片材，优选为大致球状。

[0139] 本实施方式的波长转换片材中包含的无机粒子可以仅为1种，也可以为2种以上。无机粒子的大小优选为 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ ，更优选为 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 。

[0140] 无机粒子的一次粒子的平均粒径例如可通过利用电子显微镜等直接观察粒子的

图像成像法求出。

[0141] 具体而言,首先,制备将作为测定对象的无机粒子分散于任意的溶剂中而成的液体,将得到的分散液滴加至载玻片等,使其干燥。可以将无机粒子直接散布于粘接带的粘接面,制作附着有无机粒子的制品。

[0142] 接下来,利用扫描型电子显微镜(SEM)或透射型电子显微镜(TEM)直接观察粒子,由得到的形状推算无机粒子的尺寸,由此,可求出无机粒子的一次粒子的平均粒径。

[0143] 相对于本实施方式的波长转换片材中包含的缩合型聚硅氧烷树脂固化物100质量份而言,无机粒子的含量优选为0.01质量份以上且100质量份以下,更优选为0.1质量份以上且50质量份以下。

[0144] [波长转换片材]

[0145] 本实施方式的波长转换片材的25℃时的储能模量为2GPa以上且10GPa以下。

[0146] 波长转换片材的25℃时的储能模量为2GPa以上时,可抑制褶皱、开裂等的发生。

[0147] 另一方面,波长转换片材的25℃时的储能模量为10GPa以下时,制造具备波长转换片材和基材的层叠体变得容易。

[0148] 本实施方式的波长转换片材的25℃时的储能模量优选为2GPa以上且8GPa以下,更优选为2.5GPa以上且6GPa以下。

[0149] 本实施方式的波长转换片材为150℃时的储能模量为0.1GPa以上且5GPa以下的材料。

[0150] 波长转换片材的150℃时的储能模量为0.1GPa以上时,由于构成波长转换片材中包含的缩合型聚硅氧烷树脂固化物的分子的运动性被抑制,劣化反应被抑制,因此,即使在波长转换片材暴露在高温下的情况下,也能抑制着色的发生。

[0151] 另一方面,波长转换片材的150℃时的储能模量为5GPa以下时,向波长转换片材施加应力时,应力被适度缓和,因此,可抑制从高温降温时的开裂的发生。结果,能从波长转换片材稳定地提取光。

[0152] 本实施方式的波长转换片材的150℃时的储能模量优选为0.1Pa以上且3GPa以下,更优选为0.3GPa以上且2GPa以下,进一步优选为0.5GPa以上且1.5GPa以下。

[0153] 本说明书中,所谓波长转换片材的储能模量,是指通过以下方式算出的值:向样品片赋予应变或应力,用粘弹性测定装置(例如,TA Instruments公司制粘弹性测定装置DMA Q-800)测定相对于应变或应力而产生的应力或应变。

[0154] 为了能稳定地制造波长转换片材,本实施方式的波长转换片材的厚度(膜厚)优选为10μm以上。另外,从提高波长转换片材的光学特性、耐热性的观点考虑,本实施方式的波长转换片材的厚度优选为1mm以下,更优选为200μm以下,进一步优选为100μm以下。通过使波长转换片材的厚度为1mm以下,从而能减少因缩合型聚硅氧烷树脂固化物而导致的光吸收、光散射。

[0155] 本实施方式的波长转换片材的膜厚例如可通过使用测微计测定波长转换片材的多个位置的膜厚并算出其平均值而求出。所谓多个位置,例如,波长转换片材的形状为四边形的情况下,可举出波长转换片材的中心部1个位置、和波长转换片材的角部4个位置的合计5个位置。

[0156] 本实施方式的波长转换片材的肖氏D硬度优选为50以上,更优选为60以上。

[0157] 本说明书中,将使用D型的杜罗回跳式硬度计(durometer)(橡胶・塑料硬度计)、以1mm/秒的下降速度测得的硬度作为肖氏D硬度。

[0158] 本实施方式的波长转换片材可合适地用于太阳能电池、半导体激光器、LED,光电二极管、CCD、CMOS等中的波长转换片材的用途。尤其是,本实施方式的波长转换片材由于耐热性优异,因而可特别合适地用于要求耐热性的半导体激光器的发光部用的波长转换片材。

[0159] 本实施方式的波长转换片材的耐热性优异。

[0160] <层叠体>

[0161] 本实施方式的层叠体具备本实施方式的波长转换片材、和被设置在波长转换片材的一个面上的基材(支持基材)。

[0162] 支持基材根据层叠体的用途适当选择即可,例如可使用以已知的金属、膜、玻璃、陶瓷、纸等为形成材料的基材。

[0163] 作为支持基材的形成材料的具体例,可举出石英玻璃、硼硅酸盐玻璃、蓝宝石等透明的无机氧化物玻璃;铝(也包含铝合金)、锌、铜、铁等金属板、箔;纤维素乙酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚乙烯、聚酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚苯硫醚、聚苯乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、聚乙烯醇缩醛、芳族聚酰胺等塑料的膜;层压了上述塑料的纸;利用上述塑料进行了涂覆的纸;层压或蒸镀了上述金属的纸;层压或蒸镀了上述金属的塑料膜。这些中,优选无机氧化物玻璃或金属板。

[0164] 支持基材的厚度优选为30μm以上,更优选为50μm以上。支持基材的厚度为30μm以上时,具有对于保护波长转换片材的形状而言充分的强度。另外,从经济性的观点考虑,支持基材的厚度优选为5000μm以下,更优选为3000μm以下。

[0165] 本实施方式的层叠体的耐热性优异。

[0166] <波长转换片材的制造方法>

[0167] 对本实施方式的波长转换片材的制造方法进行说明。

[0168] 本实施方式的波长转换片材的制造方法包括制备工序S1、成型工序S2、第一加热工序S3、和第二加热工序S4。

[0169] [制备工序S1]

[0170] 制备工序S1中,制备包含缩合型聚硅氧烷树脂、波长转换材料、和溶剂的含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物。

[0171] [缩合型聚硅氧烷树脂]

[0172] 含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物中包含的缩合型聚硅氧烷树脂可以为单独1种,也可以为2种以上。

[0173] 含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物中包含的缩合型聚硅氧烷树脂优选包含上述式(A3)表示的结构单元。另外,含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物中包含的缩合型聚硅氧烷树脂优选还包含选自由上述式(A1)表示的结构单元、上述式(A1')表示的结构单元及上述式(A2)表示的结构单元组成的组中的1种以上的结构单元。

[0174] 含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物中包含的缩合型聚硅氧烷树脂优选包含上述式(A1)表示的结构单元、上述式(A1')表示的结构单元、上述式(A2)表示的结构单元及上述式(A3)表示的结构单元中的全部。

[0175] 本说明书中,含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物中包含的缩合型聚硅氧烷树脂包含后述的低聚物成分时,“缩合型聚硅氧烷树脂中包含的全部结构单元”中,包含低聚物成分中包含的结构单元。

[0176] 含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物中包含的缩合型聚硅氧烷树脂中,相对于缩合型聚硅氧烷树脂中包含的全部结构单元的总含量而言,上述式(A1)表示的结构单元、上述式(A1')表示的结构单元、上述式(A2)表示的结构单元及上述式(A3)表示的结构单元的总含量优选为50摩尔%以上,更优选为60摩尔%以上,进一步优选为70摩尔%以上,特别优选为80摩尔%以上,尤其进一步优选为90摩尔%以上。

[0177] 换言之,含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物中包含的缩合型聚硅氧烷树脂中,相对于缩合型聚硅氧烷树脂中包含的全部结构单元的总含量而言,T1体、T2体及T3体的总含量优选为50摩尔%以上,更优选为60摩尔%以上,进一步优选为70摩尔%以上,特别优选为80摩尔%以上,尤其进一步优选为90摩尔%以上。

[0178] 进一步换言之,含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物中包含的缩合型聚硅氧烷树脂中,相对于缩合型聚硅氧烷树脂中包含的全部硅原子的总含量而言,T1硅原子、T2硅原子及T3硅原子的总含量优选为50摩尔%以上,更优选为60摩尔%以上,进一步优选为70摩尔%以上,特别优选为80摩尔%以上,尤其进一步优选为90摩尔%以上。

[0179] 含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物中包含的缩合型聚硅氧烷树脂中,相对于缩合型聚硅氧烷树脂中包含的全部结构单元的总含量而言,上述式(A3)表示的结构单元的含量优选为55摩尔%以上,更优选为60摩尔%以上,进一步优选为65摩尔%以上,特别优选为70摩尔%以上。

[0180] 换言之,含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物中包含的缩合型聚硅氧烷树脂中,相对于缩合型聚硅氧烷树脂中包含的全部结构单元的总含量而言,T3体的含量优选为50摩尔%以上。

[0181] 换言之,含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物中包含的缩合型聚硅氧烷树脂中,相对于缩合型聚硅氧烷树脂中包含的全部硅原子的总含量而言,T3硅原子的含量优选为50摩尔%以上。

[0182] 含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物中包含的缩合型聚硅氧烷树脂中,上述式(A3)表示的结构单元的含量为上述范围内时,能将得到的波长转换片材的室温(25℃)时的储能模量、和高温(150℃)时的储能模量控制为所期望的范围。

[0183] 即,含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物中包含的缩合型聚硅氧烷树脂中,相对于缩合型聚硅氧烷树脂中包含的全部结构单元的总含量而言,T3体的含量优选为55摩尔%以上,更优选为60摩尔%以上,进一步优选为65摩尔%以上,特别优选为70摩尔%以上。换言之,含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物中包含的缩合型聚硅氧烷树脂中,相对于缩合型聚硅氧烷树脂中包含的全部硅原子的总含量而言,T3硅原子的含量优选为55摩尔%以上,更优选为60摩尔%以上,进一步优选为65摩尔%以上,特别优选为70摩尔%以上。

[0184] 如后述的实施例中所述那样,含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物中包含的缩合型聚硅氧烷树脂中,T体的含量及T3体的含量在上述的范围内时,使用含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物得到的波长转换片材显示充分的耐热性,并且,在耐热试验后也

显示高透光率。即，使用含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物得到的波长转换片材的耐开裂性优异，并且不易变色。

[0185] 含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物中包含的缩合型聚硅氧烷树脂中，相对于缩合型聚硅氧烷树脂中包含的全部结构单元的总含量而言，D体的含量优选为30摩尔%以下，更优选为20摩尔%以下，进一步优选为10摩尔%以下，特别优选为5摩尔%以下，尤其进一步优选为4摩尔%以下。

[0186] 缩合型聚硅氧烷树脂中包含的T3硅原子的含量可通过将²⁹Si-NMR测定中求出的、归属于T3硅原子的信号的面积除以全部硅原子的信号的总面积而求出。需要说明的是，关于T3硅原子以外的硅原子(T1硅原子及T2硅原子)的含量，也可同样地求出。

[0187] 含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物中包含的缩合型聚硅氧烷树脂可以进一步包含上述式(C1)、式(C1')、式(C2)、式(C3)或式(C4)表示的结构单元。

[0188] 含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物中包含的缩合型聚硅氧烷树脂的按照聚苯乙烯换算的重均分子量通常为1500～15000，优选为2000～10000，更优选为2000～8000。缩合型聚硅氧烷树脂的按照聚苯乙烯换算的重均分子量为上述范围内时，缩合型聚硅氧烷树脂的在溶剂中的溶解性提高，并且，使用含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物时的操作性及涂布性提高。

[0189] 聚硅氧烷树脂的重均分子量通常可使用利用凝胶渗透色谱法(GPC)法测得的值。具体而言，将聚硅氧烷树脂溶解于可溶性的溶剂中，然后，将得到的溶液与流动相溶剂一同通入使用了存在大量细孔(pore)的填充剂的柱内，在柱内根据分子量的大小进行分离，使用差示折射率计、UV计、粘度计、光散射检测器等作为检测器，检测分离的分子量成分的含量。GPC专用装置在市场上广泛销售，重均分子量通常通过标准聚苯乙烯换算来测定。本说明书中的重均分子量是通过该标准聚苯乙烯换算测得的。

[0190] (聚硅氧烷树脂A)

[0191] 含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物中包含的缩合型聚硅氧烷树脂优选为将成为主剂的聚硅氧烷树脂(以下，有时称为“聚硅氧烷树脂A”。)、和后述的改性用聚硅氧烷树脂(低聚物成分)混合而得到的物质。

[0192] 聚硅氧烷树脂A优选包含上述式(A3)表示的结构单元。另外，聚硅氧烷树脂A优选进一步包含选自由上述式(A1)表示的结构单元、上述式(A1')表示的结构单元及上述式(A2)表示的结构单元组成的组中的1种以上的结构单元。

[0193] 聚硅氧烷树脂A中，相对于聚硅氧烷树脂A的全部结构单元的总含量而言，T1体、T2体及T3体的总含量通常为70摩尔%以上。

[0194] 聚硅氧烷树脂A中，相对于聚硅氧烷树脂A的全部结构单元的总含量而言，T3体的含量通常为60摩尔%以上且90摩尔%以下。

[0195] 聚硅氧烷树脂A的按照聚苯乙烯换算的重均分子量通常为1500以上且8000以下的树脂。

[0196] 相对于聚硅氧烷树脂A的全部结构单元的总含量而言，聚硅氧烷树脂A中，T1体、T2体及T3体的总含量优选为80摩尔%以上，更优选为90摩尔%以上，进一步优选为95摩尔%以上。

[0197] 聚硅氧烷树脂A中，相对于聚硅氧烷树脂A的全部结构单元的总含量而言，T3体的

含量优选为65%以上且90%以下,更优选为70%以上且85%以下。

[0198] 聚硅氧烷树脂A的按照聚苯乙烯换算的重均分子量优选为1500以上且7000以下,更优选为2000以上且5000以下。

[0199] 作为聚硅氧烷树脂A,可使用市售的聚硅氧烷树脂。

[0200] 聚硅氧烷树脂A优选具有硅烷醇基(Si-OH)。聚硅氧烷树脂A中,相对于聚硅氧烷树脂A中包含的全部硅原子而言,具有硅烷醇基的硅原子优选为1~30摩尔%,更优选为5~27摩尔%,进一步优选为10~25摩尔%。聚硅氧烷树脂A中,具有硅烷醇基的硅原子的含量在上述的范围内时,聚硅氧烷树脂A与波长转换材料的表面可形成氢键,因此,与波长转换材料的混合性变得良好。另外,本实施方式的含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物的固化反应容易进行,因此,能得到耐热性高的波长转换片材。

[0201] 另外,聚硅氧烷树脂A中,相对于聚硅氧烷树脂A中包含的全部硅原子而言,具有烷氧基的硅原子优选为超过0摩尔%且为20摩尔%以下,更优选为超过0摩尔%且为10摩尔%以下,进一步优选为1摩尔%以上且10摩尔%以下。聚硅氧烷树脂A中,具有烷氧基的硅原子的含量在上述的范围内时,含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物的保存稳定性良好,并且,流动性成为适当的范围内,该含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物的操作性提高。

[0202] 聚硅氧烷树脂A可以以具有可产生硅氧烷键的官能团的有机硅化合物为起始原料来合成。此处,作为“可产生硅氧烷键的官能团”,可举出卤素原子、羟基、烷氧基。作为与上述式(A3)表示的结构单元对应的有机硅化合物,可举出例如有机三卤代硅烷、有机三烷氧基硅烷等。聚硅氧烷树脂A可通过以下方式合成:以与各结构单元的存在比率对应的比率,在盐酸等酸或氢氧化钠等碱的存在下,利用水解缩合法,使作为起始原料的有机硅化合物进行反应。通过适当选择作为起始原料的有机硅化合物,能调节聚硅氧烷树脂A中包含的T3硅原子的存在比率。

[0203] 相对于含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物中包含的全部缩合型聚硅氧烷树脂的总含量而言,聚硅氧烷树脂A的含量优选为60质量%~100质量%,更优选为70~95质量%。

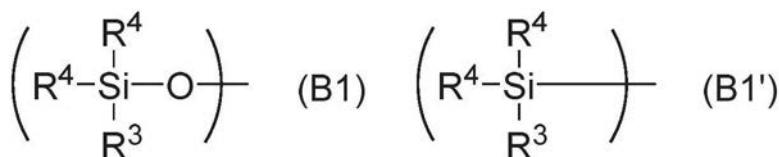
[0204] [改性用聚硅氧烷]

[0205] 对于含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物中包含的缩合型聚硅氧烷树脂而言,除了聚硅氧烷树脂A以外,还可包含下述的改性用聚硅氧烷(低聚物成分)。通过在缩合型聚硅氧烷树脂中包含改性用聚硅氧烷,从而使本实施方式的波长转换片材成为柔软性及耐开裂性优异的波长转换片材。

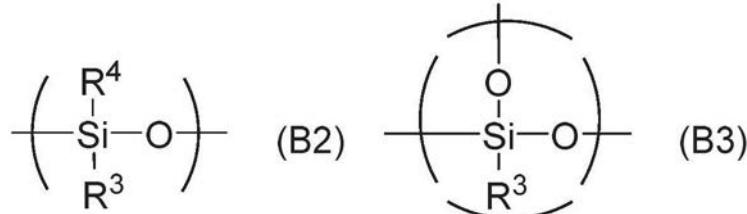
[0206] 《低聚物B》

[0207] 具体而言,作为改性用聚硅氧烷,可举出包含下述式(B1)、式(B1')、式(B2)或式(B3)表示的结构单元的低聚物。

[0208] [化学式5]



[0209]



[0210] [式(B1)、式(B1')、式(B2)及式(B3)中，

[0211] R³表示碳原子数为1~10的烷基或碳原子数为6~10的芳基。[0212] R⁴表示碳原子数为1~10的烷基、碳原子数为6~10的芳基、碳原子数为1~4的烷氧基或羟基。[0213] 存在有多个的R³及R⁴各自可以相同也可以不同。]

[0214] 包含式(B1)、式(B1')、式(B2)或式(B3)表示的结构单元的低聚物的按照聚苯乙烯换算的重均分子量优选为1000~10000,更优选为2000~8000,进一步优选为3000~6000。

[0215] 在以下的说明中,将包含式(B1)、式(B1')、式(B2)或式(B3)表示的结构单元、且按照聚苯乙烯换算的重均分子量为1000~10000的改性用聚硅氧烷称为“低聚物B”。

[0216] 低聚物B优选为(a)包含T2体的低聚物或(b)包含D体的低聚物,更优选为满足(a)及(b)的低聚物、即(c)包含T2体及D体的低聚物。

[0217] (a) 包含T2体的低聚物

[0218] 作为(a)包含T2体的低聚物,优选为R⁴为碳原子数为1~4的烷氧基或羟基的式(B2)表示的结构单元的含量、即T2体的含量为30~60摩尔%的低聚物,更优选T2体的含量为40~55摩尔%的低聚物。

[0219] 低聚物B为(a)包含T2体的低聚物时,T2体的含量在上述的范围内时,对于含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物而言,在确保聚硅氧烷树脂A及低聚物B的溶解性的同时,在热固化时显示良好的固化反应性。

[0220] (b) 包含D体的低聚物

[0221] 作为(b)包含D体的低聚物,优选为平均组成式由下述式(I)表示的包含式(B1)、式(B1')、式(B2)或式(B3)表示的结构单元的聚硅氧烷树脂。

[0222] (R⁵)_nSi(OR⁶)_mO_{(4-n-m)/2}... (I)

[0223] [式(I)中,

[0224] R⁵表示碳原子数为1~10的烷基或碳原子数为6~10的芳基。[0225] R⁶表示碳原子数为1~10的烷基、碳原子数为6~10的芳基或氢原子。

[0226] n表示满足1<n<2的实数。m表示满足0<m<1的实数。]

[0227] 平均组成式由上述式(I)表示的低聚物B包含上述的“T体”及“D体”。

[0228] 式(I)中,R⁵优选为甲基,R⁶优选为甲基或氢原子。优选n为满足1<n≤1.5的实数、并且m为满足0.5≤m<1的实数,更优选n为满足1.1≤n≤1.4的实数、并且m为满足0.55≤m≤0.75的实数。式(I)中的n及m为上述范围内时,低聚物B与聚硅氧烷树脂A的相容性变得良

好。

[0229] 低聚物B中包含的全部结构单元中,2个R⁴中的一方为碳原子数为1~10的烷基或碳原子数为6~10的芳基、另一方为碳原子数为1~4的烷氧基或羟基的式(B1)表示的结构单元及式(B1')表示的结构单元为“D1体”。

[0230] 低聚物B中包含的全部结构单元中,R⁴为碳原子数为1~10的烷基或碳原子数为6~10的芳基的式(B2)表示的结构单元为“D2体”。

[0231] 低聚物B为(b)包含D体的低聚物时,低聚物B中包含的全部结构单元中,D1体及D2体的总含量优选为5~80摩尔%,更优选为10~70摩尔%,进一步优选为15~50摩尔%。

[0232] (c)包含T2体及D体的低聚物

[0233] (c)包含T2体及D体的低聚物满足(a)包含T2体的低聚物和(b)包含D体的低聚物这两个条件。

[0234] 低聚物B中包含的全部结构单元中,2个R⁴为碳原子数为1~4的烷氧基或羟基的式(B1)表示的结构单元及式(B1')表示的结构单元为T1体。

[0235] 低聚物B中包含的全部结构单元中,R⁴为碳原子数为1~4的烷氧基或羟基的式(B2)表示的结构单元为T2体。

[0236] 低聚物B中包含的全部结构单元中,式(B3)表示的结构单元为T3体。

[0237] 低聚物B为(c)包含T2体及D体的低聚物时,低聚物B中包含的全部结构单元中,T1体、T2体及T3体的总含量、与D体的含量的摩尔比(T体:D体)优选为60:40~90:10,更优选为75:25~85:15。T体:D体的摩尔比在上述的范围内时,聚硅氧烷树脂A与低聚物B的相容性变得良好。

[0238] 低聚物B可以与构成聚硅氧烷树脂的上述的各结构单元对应、且具有可产生硅氧烷键的官能团的有机硅化合物为起始原料而进行合成。此处,作为“可产生硅氧烷键的官能团”,可举出卤素原子、羟基、烷氧基。作为与上述式(B3)表示的结构单元对应的有机硅化合物,可举出例如有机三卤代硅烷、有机三烷氧基硅烷等。作为与上述式(B2)表示的结构单元对应的有机硅化合物,可举出例如有机二卤代硅烷、有机二烷氧基硅烷等。

[0239] 低聚物B可通过以下方式合成:以与各结构单元的存在比率对应的比率,在盐酸等酸或氢氧化钠等碱的存在下,利用水解缩合法,使作为起始原料的有机硅化合物进行反应。通过适当选择作为起始原料的有机硅化合物,可调节低聚物B中包含的T体的硅原子与D体的硅原子的存在比率。

[0240] 在利用GPC法测得的低聚物B的分子量分布中,峰可以是单独一个,也可存在多个。低聚物B的分子量分布中,相对于全部峰的总面积而言,在按照聚苯乙烯换算的重均分子量为7500以上的区域存在的峰的总面积可以为20%以上的大小,相对于全部峰的总面积而言,在按照聚苯乙烯换算的重均分子量为1000以下的区域存在的峰的总面积可以为30%以上。

[0241] 相对于含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物中包含的聚硅氧烷树脂的总含量而言,低聚物B的含量优选为0.1~20质量%,更优选为0.2~15质量%,进一步优选为0.5~10质量%。

[0242] 另外,相对于聚硅氧烷树脂A的含量而言,低聚物B的含量优选为0.1~20质量%,更优选为1~15质量%,进一步优选为5~12质量%。

[0243] (低聚物C)

[0244] 作为其他的改性用聚硅氧烷,可举出例如下述的聚硅氧烷树脂,其是包含上述式(A1)、式(A1')、式(A2)或式(A3)表示的结构单元的聚硅氧烷树脂,相对于上述式(A1)表示的结构单元、上述式(A1')表示的结构单元、上述式(A2)表示的结构单元及上述式(A3)表示的结构单元的总含量而言,上述式(A3)表示的结构单元的含量为0~30摩尔%,按照聚苯乙烯换算的重均分子量不足1500。

[0245] 在以下的说明中,将这样的聚硅氧烷树脂称为“低聚物C”。

[0246] 低聚物C为包含上述式(A1)表示的结构单元、上述式(A1')表示的结构单元、上述式(A2)表示的结构单元及上述式(A3)表示的结构单元中的1种以上结构单元的聚硅氧烷树脂,也可以是包含全部4种结构单元的聚硅氧烷树脂。

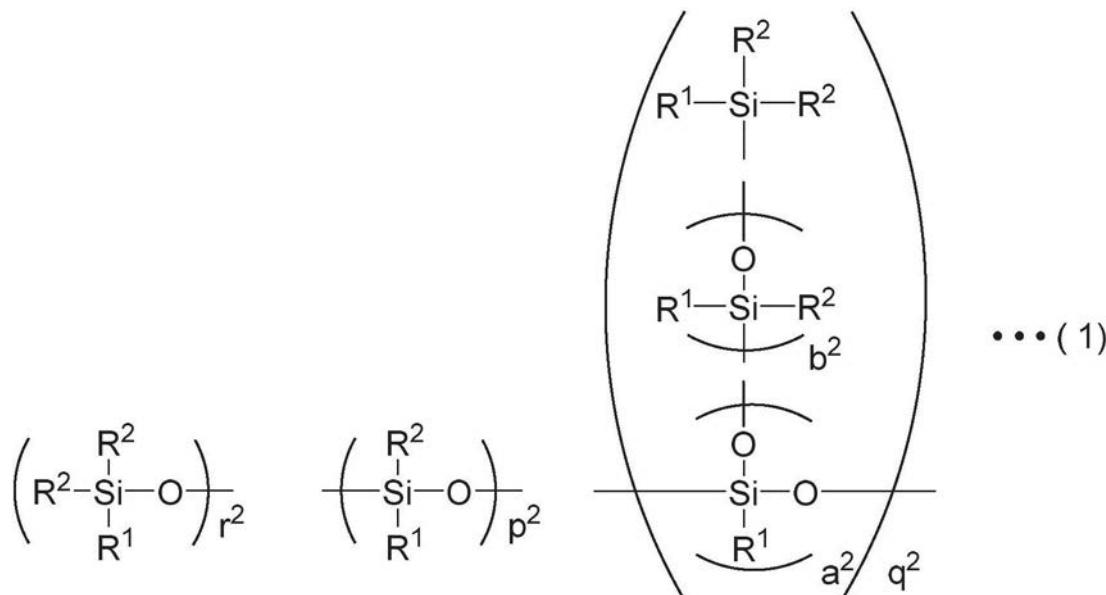
[0247] 低聚物C为相对于T1硅原子、T2硅原子及T3硅原子的总含量而言的、T3硅原子的含量的比例为0~30摩尔%、按照聚苯乙烯换算的重均分子量不足1500的聚硅氧烷树脂。相对于T1硅原子、T2硅原子及T3硅原子的总含量而言的、T3硅原子的含量的比例优选为0~25摩尔%。

[0248] 低聚物C优选实质上不具有与氢原子键合的硅原子(氢甲硅烷基)及与链烯基键合的硅原子。若低聚物C具有与氢原子键合的硅原子(氢甲硅烷基)或与链烯基键合的硅原子,则本实施方式的波长转换片材的耐热性变低。

[0249] 低聚物C优选为具有下述式(1)表示的有机聚硅氧烷结构的低聚物。

[0250] [化学式6]

[0251]



[0252] [式(1)中,

[0253] R¹及R²表示与前述相同的含义。存在有多个的R¹及R²各自可以相同也可以不同。

[0254] p²、q²、r²、a²及b²表示成为[(a²×q²)/[(p²+b²×q²)+a²×q²+(r²+q²)]=0~0.3的任意的0以上的数。]

[0255] 式(1)表示的有机聚硅氧烷结构中,优选R¹为选自由甲基、乙基及苯基组成的组中的1种以上的基团,R²为选自由甲氧基、乙氧基、异丙氧基及羟基组成的组中的1种以上的基团,更优选R¹为选自由甲基及乙基组成的组中的1种以上的基团,R²为选自由甲氧基、乙氧基

及异丙氧基组成的组中的1种以上的基团。从本实施方式的波长转换片材的耐热性的观点考虑, R¹优选为甲基。

[0256] 具有式(1)表示的有机聚硅氧烷结构的低聚物C的各结构单元的存在比率可以以T1硅原子、T2硅原子及T3硅原子的存在比率表示。即,T1硅原子:T2硅原子:T3硅原子=[r²+q²]:[p²+b²×q²]:[a²×q²]。低聚物C中的各硅原子的存在比率可通过适当调节p²、q²、r²、a²及b²的数值来调节。例如,a²和q²中的至少一方为0时,低聚物C中不存在T3硅原子,仅包含直链状或环状的分子。另一方面,r²和q²两者为0时,低聚物C中仅存在T2硅原子,仅包含环状的分子。

[0257] 式(1)表示的有机聚硅氧烷结构中,将T2硅原子的数目设为x₂,将T3硅原子的数目设为y₂,将T1硅原子的数目设为z₂时,式(2)表示的有机聚硅氧烷结构中的T3硅原子的存在比率由[y₂/(x₂+y₂+z₂)]表示。

[0258] [a²×q²]/[(p²+b²×q²)+a²×q²+(r²+q²)]等同于式(1)表示的有机聚硅氧烷结构中的T3硅原子的存在比率[y₂/(x₂+y₂+z₂)]。即,可以以T3硅原子的存在比率成为0~0.3的范围内的方式适当调节式(2)中的p²、q²、r²、a²及b²。

[0259] 含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物可以包含的低聚物C为具有式(1)表示的有机聚硅氧烷结构的聚硅氧烷树脂,优选为相对于T1硅原子、T2硅原子及T3硅原子的总含量而言的、T3硅原子的含量的比例:[y₂/(x₂+y₂+z₂)]为0~0.3,并且,按照聚苯乙烯换算的重均分子量不足1500的低聚物。T3硅原子的存在比率为上述范围内时,T2硅原子的存在比:[x₂/(x₂+y₂+z₂)]及T1硅原子的存在比:[z₂/(x₂+y₂+z₂)]没有特别限制。作为低聚物C,优选[y₂/(x₂+y₂+z₂)]在0~0.25的范围内的低聚物,更优选[y₂/(x₂+y₂+z₂)]在0.05~0.2的范围内。

[0260] 低聚物C由于T3硅原子的存在比率较低,因而包含较多支链结构少的、直链状、环状的分子。作为低聚物C,虽然可以是仅包含环状分子的低聚物,但优选包含较多直链状的分子。作为低聚物C,例如优选为T1硅原子的存在比率:[z₂/(x₂+y₂+z₂)]在0~0.80的范围内的低聚物,更优选为0.30~0.80的范围内,进一步优选为0.35~0.75的范围内,特别优选为0.35~0.55的范围内。

[0261] 利用GPC法测得的低聚物C的按照聚苯乙烯换算的重均分子量不足1500。低聚物C的按照聚苯乙烯换算的重均分子量过大时,有时本实施方式的波长转换片材的耐开裂性变得不充分。低聚物C的按照聚苯乙烯换算的重均分子量可以不足1000。

[0262] 低聚物C的1分子中的T1硅原子、T2硅原子及T3硅原子的数目可以以具有式(2)表示的有机聚硅氧烷结构的树脂成为所期望的分子量的方式适当调节。在一个实施方式中,低聚物C1分子中的T1硅原子的数目与T2硅原子的数目与T3硅原子的数目之和优选为2以上。

[0263] 低聚物C可以与构成低聚物C的上述的各结构单元对应、且具有可产生硅氧烷键的官能团的有机硅化合物为起始原料而进行合成。此处,“可产生硅氧烷键的官能团”表示与上述相同的含义。作为与上述式(A3)表示的结构单元对应的有机硅化合物,可举出例如有机三卤代硅烷、有机三烷氧基硅烷等。低聚物C可通过以下方式合成:以与各结构单元的存在比率对应的比率,利用水解缩合法,使这样的作为起始原料的有机硅化合物进行反应。

[0264] 在进行低聚物C的合成时,作为起始原料,将与上述式(A1)表示的结构单元对应的

有机硅化合物、和与上述式(A1')表示的结构单元对应的有机硅化合物混合。对于这些有机硅化合物而言，在有机硅化合物发生水解缩合反应而进行聚合时，键合于聚合反应的末端而终止聚合反应。

[0265] 相对于含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物中包含的聚硅氧烷树脂的总含量而言，低聚物C的含量优选为0.1～20质量%，更优选为0.2～15质量%，进一步优选为0.5～10质量%。

[0266] 另外，相对于聚硅氧烷树脂A的含量而言，低聚物C的含量优选为0.1～20质量%，更优选为0.3～10质量%，进一步优选为0.5～5质量%。

[0267] 含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物中包含的缩合型聚硅氧烷树脂优选除了包含聚硅氧烷树脂A以外，还包含低聚物B或低聚物C，更优选包含聚硅氧烷树脂A、低聚物B及低聚物C。

[0268] 含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物优选包含聚硅氧烷树脂A、溶剂、波长转换材料、和低聚物B或低聚物C，更优选包含聚硅氧烷树脂A、溶剂、波长转换材料、低聚物B和低聚物C。

[0269] 作为改性用聚硅氧烷的其他例子，可举出例如包含上述式(A1)表示的结构单元及上述式(A2)表示的结构单元的聚硅氧烷树脂。该聚硅氧烷树脂为包含D体的聚硅氧烷树脂。

[0270] [波长转换材料]

[0271] 含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物中包含的波长转换材料与本实施方式的波长转换片材中包含的波长转换材料同样。波长转换材料容易在含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物中沉降。为了抑制波长转换材料的沉降，优选在将含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物中包含的其他材料预先混合后，混合波长转换材料。

[0272] [溶剂]

[0273] 含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物中包含的缩合型聚硅氧烷树脂由于T3体的含量高，因而出于提高操作性的目的，含有溶剂。以下，将包含缩合型聚硅氧烷树脂和溶剂、且不包含波长转换材料的组合物称为“缩合型聚硅氧烷树脂组合物”。

[0274] 溶剂没有特别限制，只要能将聚硅氧烷树脂(聚硅氧烷树脂A)及低聚物(低聚物B及低聚物C)溶解即可。为了能将聚硅氧烷树脂和低聚物均匀混合，并且，能提高缩合型聚硅氧烷树脂组合物及含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物的稳定性，作为溶剂，优选使用沸点不同的2种以上的溶剂(以下，称为溶剂P及溶剂Q。)。

[0275] 作为溶剂P，优选沸点不足100℃的有机溶剂。具体而言，优选丙酮、甲基乙基酮等酮系溶剂；甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇等醇系溶剂；己烷、环己烷、庚烷、苯等烃系溶剂；乙酸甲酯、乙酸乙酯等乙酸酯系溶剂；乙醚、四氢呋喃等醚系溶剂。

[0276] 这些中，作为溶剂P，更优选甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇等醇系溶剂。

[0277] 作为溶剂Q，优选沸点为100℃以上的有机溶剂。具体而言，优选二醇醚溶剂、二醇酯溶剂等。

[0278] 作为二醇醚溶剂的具体例，可举出乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单异丙基醚、乙二醇单丁基醚、乙二醇单己基醚、乙二醇单乙基己基醚、乙二醇单苯基醚、乙二醇单苄基醚、二乙二醇单甲基醚、二乙二醇单乙基醚、二乙二醇单异丙基醚、二乙二醇单丁基醚、二乙二醇单己基醚、二乙二醇单乙基己基醚、二乙二醇单苯基醚、二乙二醇单苄基醚、丙

二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、丙二醇单异丙基醚、丙二醇单丁基醚、丙二醇单己基醚、丙二醇单乙基己基醚、丙二醇单苯基醚、丙二醇单苄基醚、二丙二醇单甲基醚、二丙二醇单乙基醚、二丙二醇单异丙基醚、二丙二醇单丁基醚、二丙二醇单己基醚、二丙二醇单乙基己基醚、二丙二醇单苯基醚、二丙二醇单苄基醚。

[0279] 作为二醇酯溶剂的具体例，可举出乙二醇单乙基醚乙酸酯、乙二醇单异丙基醚乙酸酯、乙二醇单丁基醚乙酸酯、乙二醇单己基醚乙酸酯、乙二醇单乙基己基醚乙酸酯、乙二醇单苯基醚乙酸酯、乙二醇单苄基醚乙酸酯。

[0280] 这些中，作为溶剂Q，更优选乙二醇单丁基醚、二丙二醇单甲基醚、二乙二醇单丁基醚、乙二醇单丁基醚乙酸酯。

[0281] 缩合型聚硅氧烷树脂组合物的25℃时的粘度优选为100～500000mPa·s。

[0282] 含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物中，相对于含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物中包含的全部成分的总含量而言，溶剂的含量优选为10～40质量%。溶剂的含量在上述的范围内时，容易将含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物的粘度调节至涂布性变得良好的范围。

[0283] 为了容易抑制波长转换材料的沉降、使涂布性变得良好，含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物优选为25℃时粘度为1000～500000mPa·s的液态组合物。

[0284] 含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物的25℃时的粘度在上述的范围内时，容易利用例如丝网印刷等将含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物涂布于基板上。另外，对于含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物而言，容易在加热固化时除去溶剂及气泡。因此，能得到高耐热性的波长转换片材。关于含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物的粘度，例如，可利用锥板式的E型粘度计、利用用扭矩来检测锥板从流体受到的阻力(粘性阻力)的方法来测定。

[0285] 含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物的25℃时的粘度优选为8000～100000mPa·s，进一步优选为10000～80000mPa·s。通过使含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物的粘度为上述范围内，从而涂布性变得良好。

[0286] 对于以往的含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物而言，通过添加二氧化硅等防沉降剂，从而维持了波长转换材料的分散性。与此相对，对于上述的含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物而言，粘度在上述的范围内时，即使不添加防沉降剂，也能抑制波长转换材料的沉降。

[0287] (二氧化硅粒子)

[0288] 含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物优选实质上不包含二氧化硅粒子。此处，所谓“实质上不包含二氧化硅粒子”，是指含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物完全不包含二氧化硅粒子的方式、和包含不使含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物的固化物的透光性下降的程度的二氧化硅粒子的方式。此处，所谓“不使固化物的透光性下降的程度”，是指透光性的下降程度为实用上没有问题的程度。具体是指，相对于不含有二氧化硅粒子的含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物的固化物的透光性而言，含有二氧化硅粒子的含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物的固化物的透光性下降的程度为10%以下，优选为5%以下。含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物中，二氧化硅粒子的含量优选为约1质量%以下，更优选为0.1质量%以下。

[0289] 由于含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物实质上不包含二氧化硅粒子,因而在将含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物的固化物应用于半导体发光装置的波长转换材料的情况下,能抑制形成波长转换材料的基体树脂的透光性下降。结果,可抑制半导体发光装置的光提取效率的下降,可抑制半导体发光装置的光输出功率的下降。

[0290] [其他材料]

[0291] 根据需要,含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物可包含各种材料。对于含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物而言,例如,为了波长转换材料的扩散、涂布性的改善,可包含无机粒子、粘接助剂等添加物。含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物优选包含固化用催化剂或硅烷偶联剂。

[0292] (固化用催化剂)

[0293] 作为固化用催化剂,例如,上述式(A1)表示的结构单元、上述式(A1')表示的结构单元及上述式(A2)表示的结构单元中的R²为烷氧基或羟基时,为了促进水解缩合反应,可使用盐酸、硫酸、硝酸、磷酸等无机酸、甲酸、乙酸、草酸、柠檬酸、丙酸、丁酸、乳酸、琥珀酸等有机酸。

[0294] 作为固化用催化剂,不仅可使用酸性化合物,也可使用碱性的化合物。具体而言,作为固化用催化剂,可使用氢氧化铵、四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵等。

[0295] 作为固化用催化剂,也可使用有机金属化合物催化剂。具体而言,作为固化用催化剂,可使用含有铝、锆、锡、钛或锌的有机金属化合物催化剂。

[0296] 作为含有铝的有机金属化合物催化剂,可举出例如三乙酰乙酸铝、三异丙醇铝。

[0297] 作为含有锆的有机金属化合物催化剂,可举出例如四乙酰丙酮锆、三丁醇乙酰丙酮锆(Zirconium tributoxy acetylacetone)、二丁醇二乙酰丙酮锆、四正丙醇锆、四异丙醇锆、四正丁醇锆、酰化锆、三丁醇硬脂酸锆。

[0298] 作为含有锡的有机金属化合物催化剂,可举出例如四丁基锡、单丁基三氯化锡、二丁基二氯化锡、二丁基氧化锡、四辛基锡、二辛基二氯化锡、二辛基氧化锡、四甲基锡、二丁基月桂酸锡、二辛基月桂酸锡、双(2-乙基己酸)锡、双(新癸酸)锡、二正丁基双(乙基己基马来酸)锡、二正丁基双(2,4-戊二酮)锡(di-n-butylbis(2,4-pentanedionate) tin)、二正丁基丁醇氯化锡、二正丁基二乙酰氧基锡、二正丁基二月桂酸锡、二甲基二新癸酸锡。

[0299] 作为含有钛的有机金属化合物催化剂,可举出例如四异丙醇钛、四正丁醇钛、钛酸丁酯二聚物、钛酸四辛酯、乙酰丙酮钛、辛二醇羟乙酸钛(Titanium octyleneglycolate)、乙酰乙酸乙酯钛。

[0300] 作为含有锌的有机金属化合物催化剂,可举出例如三乙酰丙酮锌。

[0301] 这些中,优选磷酸酯或磷酸,特别优选磷酸。

[0302] 为了以规定的浓度向含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物中添加固化用催化剂,优选在将固化用催化剂稀释于水、有机溶剂、聚硅氧烷系单体、烷氧基硅烷低聚物等中后,向含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物中添加。

[0303] 固化用催化剂的含量可以考虑含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物的固化反应的加热温度、时间、催化剂的种类等来适当调节。相对于含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物100质量份而言,固化用催化剂的含量优选为0.01质量份以上且10质量份以下,更优选为0.01质量份以上且5质量份以下,进一步优选为0.1质量份以上且1质量份以下。

[0304] 固化用催化剂可以预先被添加至含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物中,也可在即将进行含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物的固化反应之前,被添加至含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物中。

[0305] (硅烷偶联剂)

[0306] 作为硅烷偶联剂,例如优选具有选自由乙烯基、环氧基、苯乙烯基、甲基丙烯酰基、丙烯酰基、氨基、脲基、巯基、硫醚基及异氰酸酯基组成的组中的至少一种以上的硅烷偶联剂。这些中,优选具有环氧基或巯基的硅烷偶联剂。

[0307] 作为硅烷偶联剂的具体例,可举出2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷。

[0308] 含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物中包含硅烷偶联剂时,硅烷偶联剂中包含的硅原子也可以以²⁹Si-NMR的信号的形式被检测,本说明书中,在计算含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物的信号面积时,也包含硅烷偶联剂的信号。

[0309] 相对于含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物中包含的缩合型聚硅氧烷树脂100质量份而言,硅烷偶联剂的含量优选为0.0001质量份以上且1.0质量份以下,更优选为0.001质量份以上且0.1质量份以下。

[0310] (无机粒子)

[0311] 含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物中包含的无机粒子与本实施方式的波长转换片材中可以包含的无机粒子同样。无机粒子在波长转换片材中使光散射,能更有效地激发波长转换材料,并且,在波长转换片材的制造阶段中,能抑制波长转换材料在包含缩合型聚硅氧烷树脂的组合物中沉降。

[0312] (其他添加剂)

[0313] 根据需要,含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物可以包含上述的材料以外的添加剂。作为添加剂的具体例,可举出分散剂、流平剂、消泡剂。

[0314] [含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物]

[0315] 含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物可通过将聚硅氧烷树脂(聚硅氧烷树脂A)、波长转换材料、溶剂、和根据需要的其他成分(低聚物B、低聚物C等)混合而得到。

[0316] 含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物优选包含聚硅氧烷树脂A、低聚物B及低聚物C。此处,优选相对于聚硅氧烷树脂A而言,包含比聚硅氧烷树脂A量少的低聚物B、和比聚硅氧烷A量少的低聚物C。含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物中,为了使含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物的涂布性变得良好,含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物的固化物(波长转换片材)的耐热性变得更优异,聚硅氧烷树脂A、低聚物B及低聚物C的混合比优选为聚硅氧烷树脂A:低聚物B:低聚物C=100:0.1~20:0.1~20(质量比)。

[0317] 含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物中,聚硅氧烷树脂的混合比更优选为聚硅氧烷树脂A:低聚物B:低聚物C=100:0.2~15:0.2~15(质量比),进一步优选为聚硅氧烷树脂A:低聚物B:低聚物C=100:1~10:1~10(质量比)。

[0318] [混合]

[0319] 首先,制备聚硅氧烷树脂(例如,聚硅氧烷树脂A、低聚物B及低聚物C)。

[0320] 聚硅氧烷树脂A、低聚物B及低聚物C的混合方法没有特别限制,可使用在将2种以上的高分子混合时进行的已知任意方法。例如,将聚硅氧烷树脂A、低聚物B、低聚物C、及根据需要的其他成分分别溶解于有机溶剂中,然后将得到的溶液混合。

[0321] 为了能更均匀地将聚硅氧烷树脂混合,并且,能提高制备的聚硅氧烷树脂组合物的稳定性,优选在将聚硅氧烷树脂溶解于挥发性及溶解性高的有机溶剂中后,将该有机溶剂替换为其他溶剂。

[0322] 具体而言,首先,向挥发性及溶解性高的有机溶剂(以下,称为“溶剂P”。)中添加聚硅氧烷树脂A,然后加热至溶剂P的沸点附近的温度,进行搅拌,由此使聚硅氧烷树脂A溶解。

[0323] 接下来,向得到的溶液中添加低聚物B、低聚物C、及根据需要的其他成分,然后利用与上述同样的方法,将低聚物B、低聚物C、及根据需要的其他成分溶解于溶剂P。

[0324] 接下来,向得到的溶液中添加挥发性比溶剂P低的溶剂(以下,称为“溶剂Q”。),然后进行加热蒸馏,直至溶剂P的浓度达到1%以下,由此,可进行从溶剂P向溶剂Q的替换。为了高效地进行溶剂替换,可在减压状态下进行加热蒸馏。

[0325] 通过进行溶剂替换,能将聚硅氧烷树脂A、低聚物B、低聚物C、及其他成分中分别包含的残留溶剂、水等除去。因此,通过溶剂替换,能提高缩合型聚硅氧烷树脂组合物的稳定性。

[0326] 接下来,将制备的缩合型聚硅氧烷树脂组合物、波长转换材料、和根据需要的追加溶剂混合,得到含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物。含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物的制备可使用已知的搅拌・混炼机进行。作为已知的搅拌・混炼机,可举出例如均化器、自转公转型搅拌机、三辊磨、球磨机、行星式球磨机、珠磨机。混合分散后或混合分散的过程中,根据需要,可在真空或减压条件下对含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物进行脱泡。

[0327] [成型工序S2]

[0328] 成型工序S2中,通常,将含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物在支持基材上成型为片状,在支持基材上得到成型体。支持基材可以在得到成型体后剥离,也可以不剥离支持基材。成型方法没有特别限制,只要能将含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物成型为片状即可,可使用已知的涂布装置进行。

[0329] 作为已知的涂布装置,可举出例如逆式涂布机、刮刀涂布机、缝模涂布机、直接凹版涂布机、胶印凹版涂布机、逆式涂布机、刮刀涂布机、吻合涂布机、自然辊涂布机、气刀涂布机、辊式刮刀涂布机、可调刮棒辊式刮刀涂布机、双流涂布机、棒式涂布机、线棒涂布机、涂敷器、浸涂机、帘式涂布机、旋涂机、刮刀式涂布机。这些中,为了使得到的成型体的膜厚容易变得均匀,优选使用缝模涂布机或涂敷器将含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物涂布于支持基材上。

[0330] 作为其他成型方法,可举出例如丝网印刷、凹版印刷、平版印刷等印刷法。这些中,从作业性的观点考虑,优选丝网印刷。

[0331] 对利用丝网印刷法将含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物涂布于支持基材上的方法进行说明。

[0332] 首先,用具有所需要的图案的开口部的掩模覆盖支持基材的表面,向刮刀部中投入含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物。接下来,移动刮刀,一边对含有波长转换材料

的聚硅氧烷树脂组合物进行加压一边在掩模上移动,由此,向该掩模的开口部填充含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物(填充工序)。接下来,填充工序后,将掩模取下。

[0333] 如上所述地操作,可在支持基材上形成含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物的图案。

[0334] 需要说明的是,对在支持基材上形成含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物的图案的例子进行了说明,但也可在支持基材上的整个面上形成含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物。

[0335] [第一加热工序S3]

[0336] 在第一加热工序S3及后述的第二加热工序S4中,使得到的成型体加热固化,得到波长转换片材。成型体的加热通常使用自然对流式烘箱、送风式烘箱、真空烘箱、惰性烘箱、加热板、热压机、红外线加热器等机器进行。这些中,从生产率的观点考虑,优选使用送风式烘箱。

[0337] 第一加热工序S3中,以满足 $0.60 \leq E/D \leq 0.97$ 的条件的方式,将得到的成型体放置于从室温(25°C)升温至 120°C 的气氛内而使其固化。

[0338] 此处,D表示第一加热工序S3前的成型体的质量。

[0339] E表示第一加热工序S3后的成型体的质量。

[0340] 本实施方式的制造方法中,第一加热工序S3优选满足 $0.70 \leq E/D \leq 0.97$ 的条件,更优选满足 $0.80 \leq E/D \leq 0.96$ 的条件,进一步优选满足 $0.85 \leq E/D \leq 0.96$ 的条件,特别优选满足 $0.90 \leq E/D \leq 0.95$ 的条件。

[0341] E/D的值为0.60以上时,能在确保波长转换材料的分散性的同时形成无开裂、无褶皱的片材。

[0342] E/D的值为0.97以下时,能减少在第二加热工序中挥发的成分,能抑制片材中的气泡的固定化。

[0343] [第二加热工序S4]

[0344] 第二加热工序S4中,以满足 $1.01 \leq C/B \leq 1.30$ 的条件的方式,将第一加热工序S3中得到的成型体放置于从 120°C 升温至 150°C 的气氛内而使其固化。需要说明的是,成型体的加热使用与第一加热工序S3同样的机器进行。

[0345] 此处,B表示相对于第一加热工序S3后的成型体中包含的全部结构单元的总含量而言的T3体(前述式(A3)表示的结构单元)的含量。换言之,表示相对于第一加热工序S3后的成型体中包含的全部硅原子的总含量而言的T3硅原子的含量。

[0346] C表示相对于第二加热工序S4后的成型体中包含的全部结构单元的总含量而言的T3体(前述式(A3)表示的结构单元)的含量。换言之,表示相对于第二加热工序S4后的成型体中包含的全部硅原子的总含量而言的T3硅原子的含量。

[0347] 本实施方式的制造方法中,第二加热工序S4优选满足 $1.02 \leq C/B \leq 1.20$,更优选满足 $1.03 \leq C/B \leq 1.10$ 的条件。

[0348] C/B的值为1.01以上时,能达成可实际使用的片材的强度。

[0349] C/B的值为1.30以下时,能得到不易发生气泡的固定化、不易发生褶皱、开裂的片材。

[0350] 如上所述地操作,可得到本实施方式的波长转换片材。

[0351] 第一加热工序S3减少含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物中包含的溶剂、水，并且在聚硅氧烷树脂(聚硅氧烷树脂A)与低聚物(低聚物B、低聚物C)的缩合反应不进行的温度进行。

[0352] 第二加热工序S4在聚硅氧烷树脂(聚硅氧烷树脂A)与低聚物(低聚物B、低聚物C)的缩合反应进行的温度进行。

[0353] 通过第一加热工序S3及第二加热工序S4，能在维持荧光体溶剂(含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物)中的荧光体(波长转换材料)的分散性的同时，适当地控制聚硅氧烷固化物的网格结构。由此，对于得到的波长转换片材而言，能抑制褶皱、开裂、气泡的进入。

[0354] 本申请的发明人推测，通过在第一加热工序S3中减少溶剂和水，从而限制荧光体(波长转换材料)的运动性，结果，能抑制荧光体的沉降。进而推测，能使聚硅氧烷分子(聚硅氧烷树脂的分子)紧密排列。通过在第二加热工序S4中使这样的状态的聚硅氧烷树脂及低聚物缩合，从而能形成储能模量为适当的范围的波长转换片材。如上所述地操作而得到的波长转换片材不易破裂，高温使用时的变色也不易发生。

[0355] 通过本实施方式的波长转换片材的制造方法，可得到耐热性优异的波长转换片材。

[0356] <发光装置>

[0357] 图1为表示具备本实施方式的波长转换片材的发光装置的结构的截面图。

[0358] 发光装置1000具有基板110、半导体激光器元件(光源)120、导光部130、波长转换片材140、和反射镜150。关于波长转换片材140，可使用上述的构成的波长转换片材。

[0359] 半导体激光器元件120被设置在基板110上。

[0360] 对于导光部130而言，从半导体激光器元件120射出的激光La被射入至内部，在内部引导激光La。在导光部130的一端，光学连接有半导体激光器元件120，在另一端光学连接有波长转换片材140。

[0361] 导光部130呈宽度从一端侧向另一端侧逐渐减小的秤锤状，成为从半导体激光器元件120射出的激光La聚焦于波长转换片材140的构成。

[0362] 反射镜150为被配置在波长转换片材140的周围的碗状的构件，面向波长转换片材140的曲面成为光反射面。反射镜150将从波长转换片材140射出的光偏转至装置前方(激光La的照射方向)。

[0363] 被照射至波长转换片材140的激光La通过波长转换片材140所含有的波长转换材料而被转换成白色光Lb，从发光装置1000射出。

[0364] 发光装置1000具有1个半导体激光器元件120，但也可具有2个以上。

[0365] 图2为表示发光装置的变形例的截面图。在图2及以下的说明中，对于与图1中说明的构成相同的构成，标记与图1共通的符号。

[0366] 发光装置1100具有多个基板110、多个半导体激光器元件(光源)120、多个光纤180、导光部130、波长转换片材140、反射镜150、和透明支持体190。

[0367] 对于光纤180而言，从半导体激光器元件120射出的激光La被射入至内部，在内部引导激光La。在多个光纤180的一端分别光学连接有半导体激光器元件120。另外，多个光纤180在另一端侧被捆束，在已聚集成一束的状态下在另一端与导光部130光学连接。

[0368] 对于导光部130而言,从半导体激光器元件120射出的激光La被射入至内部,在内部引导激光La,然后向装置前方射出。导光部130可以具有将向装置前方射出的激光La聚集的功能。

[0369] 波长转换片材140在被透明支持体190支持的状态下,与导光部130隔开间隔,与导光部130相对配置。透明支持体190以覆盖反射镜150的开口部分的方式被设置在装置前方。透明支持体190是以不会由于在装置使用期间产生的热而发生劣化的透明材料为形成材料的构件,例如可使用玻璃板。

[0370] 被照射至波长转换片材140的激光La通过波长转换片材140所含有的波长转换材料被转换为白色光Lb,从发光装置1100射出。

[0371] 发光装置1000、1100中,如上所述,光源(半导体激光器元件120)及发光部(波长转换片材140)被分离。由此,发光装置的小型化、提高设计性变得容易。

[0372] [实施例]

[0373] 以下,通过实施例具体说明本发明,但本发明不受以下的实施例的限制。

[0374] [凝胶渗透色谱法(GPC)测定]

[0375] 将试样(聚硅氧烷树脂A、低聚物B、低聚物C、聚硅氧烷树脂P及聚硅氧烷树脂Q)溶解于洗脱液,然后,用孔尺寸为0.45μm的膜滤器进行过滤,由此,制备测定溶液。对于得到的制备溶液,在下述的任意条件下测定按照标准聚苯乙烯换算的重均分子量。

[0376] <测定条件1>

[0377] 装置名:Tosoh公司制HLC-8220 GPC

[0378] 柱:TSKgel SuperHM-H×2+SuperH2500×1(内径6.0mm×150mm×3根)

[0379] 洗脱液:甲苯

[0380] 流量:0.6mL/分钟

[0381] 检测器:RI检测器(极性:-)

[0382] 柱温:40℃

[0383] 进样量:40μL

[0384] 分子量标准:标准聚苯乙烯

[0385] <测定条件2>

[0386] 装置名:Tosoh公司制HLC-8120 GPC

[0387] 柱:TSKgel MultiporeHXL-M×3根

[0388] 洗脱液:四氢呋喃(THF)

[0389] 流量:1.0mL/分钟

[0390] 检测条件:RI检测器(极性:-)

[0391] 柱温:40℃

[0392] 进样量:100μL

[0393] 分子量标准:标准聚苯乙烯

[0394] [溶液NMR测定]

[0395] 下述的实施例中使用的聚硅氧烷树脂(聚硅氧烷树脂A、低聚物B、低聚物C及聚硅氧烷树脂P)的结构单元的存在比率是基于在下述条件下测定的¹H-NMR法、²⁹Si-NMR法中的任一种方法的测定结果算出的值。

- [0396] <¹H-NMR测定条件>
- [0397] 装置名:JEOL RESONANCE公司制ECA-500
- [0398] 观测核:¹H
- [0399] 观测频率:500.16MHz
- [0400] 测定温度:室温
- [0401] 测定溶剂:DMSO-d₆
- [0402] 脉冲宽度:6.60μ秒(45°)
- [0403] 脉冲重复时间:7.0秒
- [0404] 累积次数:16次
- [0405] 试样浓度(试样/测定溶剂):300mg/0.6mL
- [0406] <²⁹Si-NMR测定条件>
- [0407] 装置名:Agilent公司制400-MR
- [0408] 观测核:²⁹Si
- [0409] 观测频率:79.42MHz
- [0410] 测定温度:室温
- [0411] 测定溶剂:CDCl₃
- [0412] 脉冲宽度:8.40μ秒(45°)
- [0413] 脉冲重复时间:15.0秒
- [0414] 累积次数:4000次
- [0415] 试样浓度(试样/测定溶剂):300mg/0.6mL
- [0416] <含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物的制备>
- [0417] [缩合型聚硅氧烷树脂组合物的制备]
- [0418] (合成例1)
- [0419] 向设置于油浴内的烧瓶内添加789.6g的聚硅氧烷树脂A(按照聚苯乙烯换算的重均分子量:3500,测定条件1)、96.0g的乙酸丙酯、和314.40g的异丙醇,于80℃进行搅拌,由此,将聚硅氧烷树脂A溶解于溶剂。
- [0420] 向得到的溶液中添加8.47g的低聚物C(按照聚苯乙烯换算的重均分子量:<1000,测定条件1)、和75.08g的低聚物B(按照聚苯乙烯换算的重均分子量:3400,测定条件1),进行1小时以上搅拌,由此,将低聚物C及低聚物B溶解于溶剂。
- [0421] 向得到的溶液中添加274.49g的乙酸2-丁氧基乙酯、和0.223g的3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(硅烷偶联剂)。
- [0422] 将得到的混合物设置于蒸发器,使该混合物的温度为85℃,使蒸发器的减压度为2.0kPa,制成该条件后,将乙酸丙酯及异丙醇馏去,直至该混合物中的乙酸丙酯及异丙醇的合计浓度达到1质量%以下。
- [0423] 如上所述地操作,得到合成例1的缩合型聚硅氧烷树脂组合物。
- [0424] 将合成例1使用的聚硅氧烷树脂A中包含的结构单元、低聚物C中包含的结构单元及低聚物B中包含的结构单元示于以下的表中。
- [0425] 低聚物B包含95%以上由表3所示的重复单元及存在比率构成的树脂。另外,对于低聚物B而言,在重均分子量为7500以上的区域存在的峰的总面积相对于全部峰的总面积

而言为20%以上,在重均分子量为1000以下的区域存在的峰的总面积相对于全部峰的总面积而言为30%以上。

[0426] (聚硅氧烷树脂A)

[0427] [表1]

[0428]	结构单元			
	存在比率	0.03	0.23	0.74

[0429] (低聚物C)

[0430] [表2]

[0431]	结构单元			
	存在比率	0.39	0.49	0.12

[0432] (低聚物B)

[0433] [表3]

[0434]

[0434]	结构单元				
	存在比率	0.20	0.10	0.45	0.25

[0435] (合成例2)

[0436] 添加各50重量份的市售的加成型聚硅氧烷树脂SCR-1016A及SCR-1016B(均为信越化学工业株式会社制),搅拌至均匀,得到合成例2的加成型聚硅氧烷树脂组合物。

[0437] (合成例3)

[0438] 向设置于油浴内的烧瓶内添加40.0g的聚硅氧烷树脂P(按照聚苯乙烯换算的重均分子量:3500,测定条件1)、和13.3g的乙酸2-丁氧基乙酯,在室温进行搅拌,由此,将聚硅氧烷树脂P溶解于溶剂中。

[0439] 向得到的溶液中添加26.6g的聚硅氧烷树脂Q(按照聚苯乙烯换算的重均分子量:2100,测定条件2),在室温进行搅拌,由此,将聚硅氧烷树脂Q溶解于溶剂中。

[0440] 如上所述地操作,得到合成例3的缩合型聚硅氧烷树脂组合物。在合成例3的缩合型聚硅氧烷树脂组合物中,以60:40的质量比混合有聚硅氧烷树脂P和聚硅氧烷树脂Q。

[0441] 合成例3使用的聚硅氧烷树脂P中包含的结构单元、聚硅氧烷树脂Q中包含的结构单元如下所示。

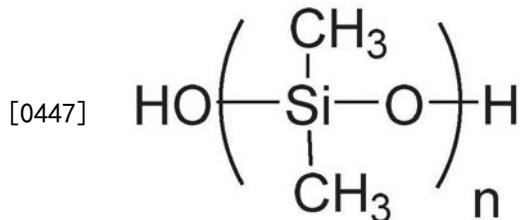
[0442] (聚硅氧烷树脂P)

[0443] [表4]

[0444]	结构单元	$\left(\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{c} \text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)$
	存在比率	0.08	0.15	0.77

[0445] (聚硅氧烷树脂Q)

[0446] [化学式7]



[0448] [含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物的制备]

[0449] 相对于合成例1、合成例2及合成例3中制备的缩合型聚硅氧烷树脂组合物,添加波长转换材料、固化用催化剂、和二氧化硅粒子,进行充分搅拌混合,得到实施例1~3以及比较例1及3的含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物。表5中示出含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物的配合比率。

[0450] 需要说明的是,作为波长转换材料、固化用催化剂及二氧化硅粒子,使用了以下的材料。

[0451] 波长转换材料:YAG荧光体(YAG:Ce,粒径:5.4μm、13.6μm及17.8μm) (株式会社东京化学研究所制)

[0452] 固化用催化剂溶液(固化用催化剂):含有15质量%磷酸的溶液

[0453] 二氧化硅粒子:X-52-7042(信越化学工业株式会社制),平均粒径为4μm

[0454] [表5]

[0455]

	聚硅氧烷树脂			YAG 荧光体粒径			二氧化硅粒子 质量比	固化用 催化剂溶 液质量比
	合 成 例 1	合 成 例 2	合 成 例 3	5.4μm	13.6μm	17.8μm		
实 施 例 1	50	-	-	-	-	50	1	1
实 施 例 2	40	-	-	-	-	60	1	0.8
实 施 例 3	70	-	-	-	-	30	0	1.4
比 较 例 1	-	50			50	-	-	-
比 较 例 3	-		63	37	-	-	0	1.3

[0456] <波长转换片材的制作>

[0457] 将实施例1～3以及比较例1及3的含有波长转换材料的聚硅氧烷树脂组合物添加至直径为4cm的铝杯中,制作成型体。

[0458] [实施例1～3以及比较例1及3]

[0459] 针对实施例1～3以及比较例1及3的成型体,通过在烘箱中、以4℃/分钟的速度从室温(25℃)升温至120℃,从而使其固化(第一加热工序)。然后,以7℃/分钟的速度从120℃升温至150℃,于150℃放置5小时,由此,进一步使其固化(第二加热工序)。如上所述地操作,得到直径为4cm、厚度为1mm的波长转换片材。

[0460] 将实施例1的第一加热工序中的E/D的值示于表6。实施例1的第一加热工序中的E/D的值为0.93。

[0461] [比较例2]

[0462] 将实施例1的成型体投入至已预先加热至160℃的烘箱中,于160℃放置5小时,由此使其固化,结果确认了大量的气泡。

[0463] 将比较例2的第一加热工序中的E/D的值示于表6。比较例2的第一加热工序中的E/D的值为1.00。

[0464] [使用了固体²⁹Si-NMR的T3体量B、C的计算]

[0465] 针对实施例1的波长转换片材,在下述测定条件测定固体²⁹Si-NMR,算出相对于实施例1的波长转换片材中包含的全部硅原子的总含量而言的、T3硅原子的含量(以下,称为“T3体量”。)即B及C的值。在表6中,将使用算出的B及C算出的C/B表示为“T3体量比率”。

[0466] (测定条件)

[0467] 装置名:Bruker公司制AVANCE300

[0468] 观测核:²⁹Si

[0469] 观测频率:59.6MHz

[0470] 测定温度:室温

[0471] 测定法:DDMAS法

[0472] 标准物质:六甲基环三硅氧烷

[0473] (设定为-9.66ppm,相当于TMS 0ppm设定)

[0474] MAS条件:3.5kHz

[0475] 脉冲宽度: $\pi/6$ (1.4μ秒)

[0476] 等待时间:20.0秒

[0477] 累积次数:4096次

[0478] 试样量:290mg

[0479] 将实施例1的第二加热工序中的C/B的值示于表6。实施例1的第一加热工序中的C/B的值为1.05。

[0480] 实施例1的波长转换片材中的T3体量(C)相对于波长转换片材中包含的全部结构单元的总含量而言为80%。

[0481] [表6]

	T3 体量比率	质量比率
	C/B	E/D
实施例 1	1.05	0.93
比较例 2	-	1.00

[0483] <评价>

[0484] [储能模量的测定]

[0485] 针对实施例1～3以及比较例1及3中得到的波长转换片材,通过以下的条件分别测定室温(25℃)及150℃时的储能模量。作为样品片,使用了切割成厚度为1mm、长度为20mm、宽度为5mm的大小的样品。

[0486] (测定条件)

[0487] 测定装置:粘弹性测定装置DMA Q-800(TA Instruments制)

[0488] 变形:0.1%

[0489] 角频率:10Hz

[0490] 温度范围:25℃～150℃

[0491] 升温速度:5℃/分钟

[0492] 测定气氛:大气中

[0493] 将实施例1～3以及比较例1及3中得到的波长转换片材的25℃及150℃时的储能模量的值示于表7。

[0494] [肖氏D硬度的测定]

[0495] 针对实施例1～3以及比较例1及3中得到的波长转换片材,在以下的条件下,测定肖氏D硬度。

[0496] 作为测定装置,使用了在TECLOCK Corporation制的杜罗回跳式硬度计(橡胶・塑料硬度计)用自动低压负荷器GS-610上安装了杜罗回跳式硬度计GS-720G(D型)而得到的装置。使用该装置,针对实施例1～3以及比较例1及3中得到的波长转换片材,以1mm/秒的下降速度测定肖氏D硬度。测定在5个位置实施,算出平均值。

[0497] 将实施例1～3以及比较例1及3中得到的波长转换片材的肖氏D硬度示于表7。

[0498] [耐热性的评价]

[0499] 将实施例1～3以及比较例1及3中得到的波长转换片材在250℃的烘箱中放置24小时,然后恢复至室温。针对加热后的波长转换片材,通过目视对褶皱、开裂及着色的有无进行了确认。

[0500] 针对实施例1～3以及比较例1及3中得到的波长转换片材,将基于目视的耐热性的评价结果示于表7。

[0501] 需要说明的是,对于实施例1～3以及比较例1及3中得到的波长转换片材,在加热后的波长转换片材中,均未确认到褶皱及开裂。

[0502] [表7]

	储能模量(Gpa)		肖氏 D 硬度	耐热性的评价
	25°C	150°C		外观
[0503]	实施例 1	3.8	1.1	77 良好
	实施例 2	5.9	1	76 良好
	实施例 3	2.6	0.6	66 良好
	比较例 1	3.7	0.01	26 着色
	比较例 3	0.05	0.005	58 大幅变形

[0504] 另外,对于实施例1~3及比较例1中得到的波长转换片材,通过基于色差计的测定,对色调的变化进行了确认。色调的变化通过以下的条件进行了确认。

[0505] (测定条件)

[0506] 测定装置:色差计“CM-3600d”(Konica Minolta株式会社制)

[0507] 测定直径:4mm

[0508] 测定模式:SCE+SCI

[0509] 光源:D65

[0510] 色差公式:CIE1994

[0511] 另外,关于实施例1~3及比较例1中得到的波长转换片材,将色差计的测定结果示于表8。

[0512] [表8]

[0513]

	色差计测定 (D65)								
	耐热试验前			耐热试验后			试验前后的差		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	ΔL*	Δa*	Δb*
实施例 1	96.85	-1.48	101.5	102.5	-0.17	105.9	5.65	1.31	4.4
实施例 2	98.6	0.52	106.6	101.4	-0.02	105.7	2.8	-0.54	-0.9
实施例 3	92.6	-2.37	97.4	98.0	-3.42	99.6	5.4	-1.05	2.2
比较例 1	96.0	1.86	103.3	31.1	5.43	9.04	-64.9	3.57	-94.26

[0514] 如表7所示那样,对于实施例1~3中得到的波长转换片材而言,25°C时的储能模量在2GPa以上且10GPa以下的范围内,150°C时的储能模量在0.1GPa以上且5GPa以下的范围内。另外,对于实施例1~3中得到的波长转换片材而言,肖氏D硬度为50以上。实施例1~3中得到的波长转换片材中,在250°C的烘箱中加热24小时后,也均未确认到褶皱、开裂及着色,耐热性优异。

[0515] 另一方面,如表7所示那样,对于比较例1中得到的波长转换片材而言,25°C时的储能模量为2GPa以上且10GPa以下的范围内,150°C时的储能模量不足0.1GPa。另外,对于比较例1中得到的波长转换片材而言,肖氏D硬度不足50。对于比较例1中得到的波长转换片材而言,在250°C的烘箱中加热24小时后,确认到着色,耐热性差。

[0516] 另外,如表7所示那样,对于比较例3中得到的波长转换片材而言,25°C时的储能模量不足2GPa,150°C时的储能模量不足0.1GPa。对于比较例3中得到的波长转换片材而言,在250°C的烘箱中加热1小时后,确认到形状的较大变形,耐热性差。

[0517] 本实施例中,将 ΔL^* 的绝对值为10以下、并且 Δa^* 及 Δb^* 的绝对值为5以下的波长转换片材作为合格品。

[0518] 如表8所示那样,实施例1~3中得到的波长转换片材与比较例1中得到的波长转换片材相比, ΔL^* 、 Δa^* 及 Δb^* 的绝对值小。由此可知,实施例1~3中得到的波长转换片材与比较例1中得到的波长转换片材相比,耐热性优异。

[0519] 根据以上的结果,确认了本发明的波长转换片材是有用的。

[0520] 产业上的可利用性

[0521] 通过本发明,可提供耐热性优异的波长转换片材、具备该波长转换片材的层叠体及发光装置、以及波长转换片材的制造方法。

[0522] 附图标记说明

[0523] 1000,1100...发光装置

[0524] 110...基板

[0525] 120...半导体激光器元件(光源)

[0526] 130...导光部

[0527] 140...波长转换片材

[0528] 150...反射镜

[0529] 180...光纤

[0530] 190...透明支持体

[0531] La...激光

[0532] Lb...白色光

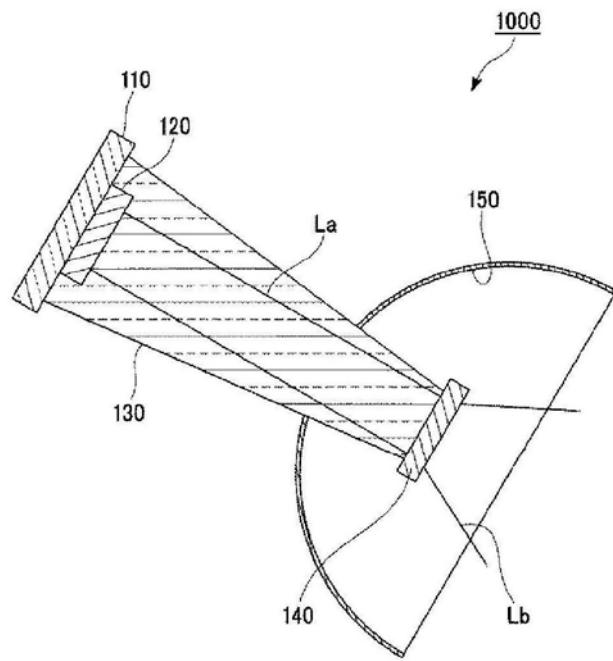


图1

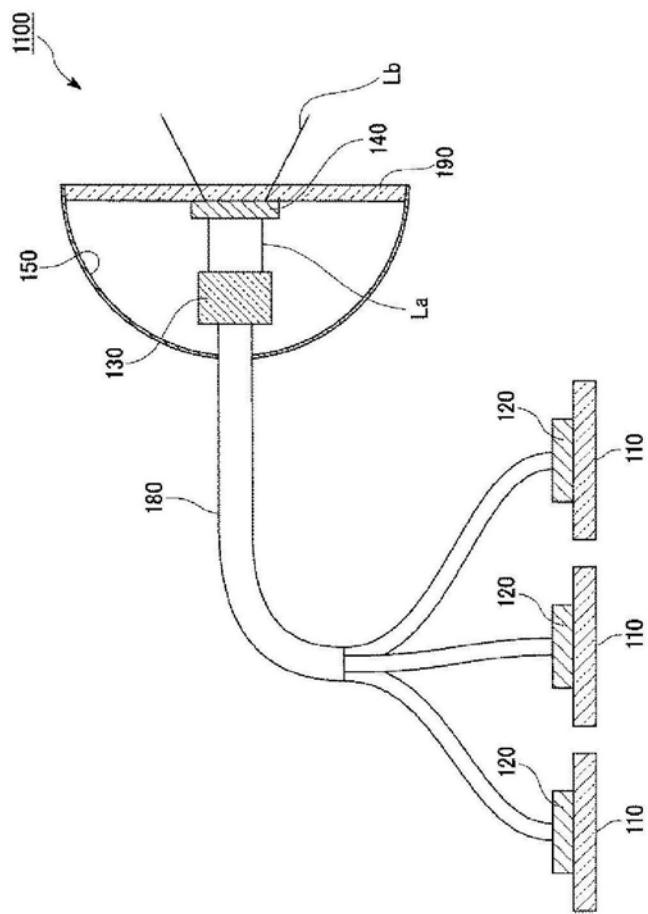


图2