

(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
2016 年 1 月 7 日(07.01.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/002584 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 33/50 (2010.01) *B32B 7/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/068010
- (22) 国際出願日: 2015 年 6 月 23 日(23.06.2015)
- (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 2014-133718 2014 年 6 月 30 日(30.06.2014) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)
[JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 川本 一成(KAWAMOTO, Kazunari); 〒5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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.

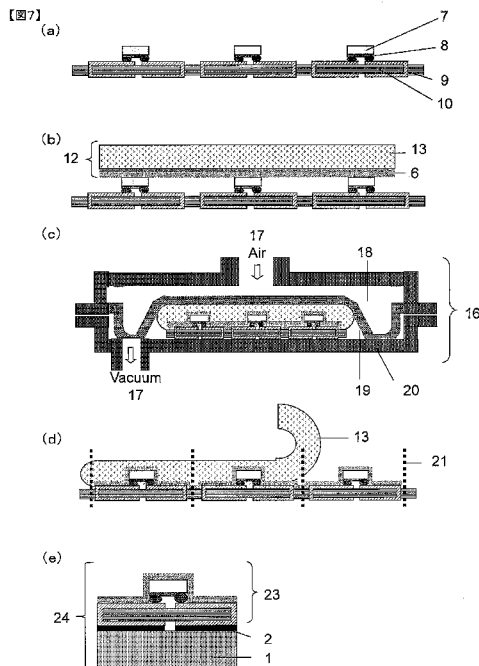
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロピア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: LAMINATE AND PRODUCTION METHOD FOR LIGHT-EMITTING DEVICE USING SAME

(54) 発明の名称: 積層体およびそれを用いた発光装置の製造方法



(57) Abstract: Provided is a laminate that has a phosphor layer that includes a phosphor and a resin, and a support backing, wherein the storage modulus (G') and the loss modulus (G'') of the support backing when measured with a rheometer at a frequency of 1.0 Hz and a maximum strain of 1.0% satisfy the relational expressions (1) and (2) in all or a part of the temperature range 10°C to 100°C. This laminate is used to form phosphor sheets that satisfactorily conform to the light extraction surfaces of LED chips, particularly to the side light extraction surfaces in flip-chip LEDs.

(57) 要約: 蛍光体および樹脂を含有する蛍光体層と支持基材を有する積層体であって、前記支持基材の、レオメーターにより周波数 1.0 Hz、最大歪み 1.0% で測定したときの貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' が、10°C 以上 100°C 以下の温度範囲の全部または一部で $G' < G''$ (式 1) かつ $1.0 \text{ Pa} < G' < 1.0^5 \text{ Pa}$ (式 2) の関係式を満たす積層体により、LED チップの光取り出し面、特にフリップチップ型 LED における側面光取り出し面に追従性よく蛍光体シートを形成する積層体を提供する。

明 細 書

発明の名称： 積層体およびそれを用いた発光装置の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、蛍光体および樹脂を含有する蛍光体層と支持基材の積層体に関するものである。またこの積層体を用いてＬＥＤチップの上部発光面および側部発光面を被覆する工程を含む発光装置の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 発光ダイオード（ＬＥＤ、Light Emitting Diode）は、その発光効率の目覚ましい向上を背景とし、低い消費電力、高寿命、意匠性などを特長として液晶ディスプレイ（ＬＣＤ）のバックライト向けに加えて、車のヘッドライト等の車載分野や一般照明向けでも急激に市場を拡大しつつある。

[0003] ＬＥＤはその実装型式によって、ラテラル型、バーティカル型およびフリップチップ型に分類されるが、発光面積を大きくできることと、放熱性に優れることからフリップチップ型ＬＥＤが注目されている。しかしながら、フリップチップ型ＬＥＤにおいて従来のディスペンス方式による封止では、チップの上面と側面との間で蛍光体層の厚みを揃えることが不可能であり、発光色の方位ムラが生じるという課題があった。

[0004] この課題に対し、蛍光体と樹脂を含有しシート状に加工した蛍光体層をチップ周囲に追従性よく均一に貼り付ける技術が提案されている（例えば、特許文献１～２参照）。特許文献１はＬＥＤチップより一回り大きい凹部が形成された加圧部材を用いてＬＥＤチップの側面に蛍光体層を貼り付ける方法である。また特許文献２は、支持基材と蛍光体層を含む積層体をＬＥＤチップに載せ、これを真空状態でダイアフラム膜により加圧する１段階目の貼り付け工程を行い、その後に支持基材を除き、さらに圧縮空気による非接触加圧による２段階目の貼り付け工程を経てＬＥＤチップ側面に蛍光体層を貼り付ける方法である。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開 2 0 1 1 － 1 3 8 8 3 1 号公報

特許文献2：国際公開第 2 0 1 2 ／ 0 2 3 1 1 9 号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献 1 に記載の方法は L E D の種類が変わる度に加圧部材である金型を作り変える必要があるため経済性が悪い。また加圧部材を蛍光体層に接触させて加圧するので、シートの損傷や加圧部材の汚染が発生し生産性に劣る、などの問題があった。

[0007] また特許文献 2 に記載の方法は、一段階目のダイアフラム加圧工程のみでは支持基材の柔軟性不足により蛍光体層がチップ側面に追従できないため、一度大気圧に戻して支持基材を除いた後に二段階目の非接触加圧工程を行っており、生産性の観点で問題があった。

[0008] 本発明は簡便な方法により L E D チップの上面および側面に追従性よく均一膜厚で蛍光体層を形成するための手段を提供することを目的とする。またこの積層体を用いた発光素子の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は蛍光体および樹脂を含有する蛍光体層と支持基材を有する積層体であって、前記支持基材をレオメーターにより周波数 1 . 0 H z、最大歪み 1 . 0 % で測定した貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' が、1 0 °C 以上 1 0 0 °C 以下の温度範囲の全部または一部で

$$G' < G'' \quad (\text{式 1})$$

かつ

$$1.0 \text{ Pa} < G' < 1.0^5 \text{ Pa} \quad (\text{式 2})$$

の関係式をみたす積層体である。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、生産性に優れた方法で L E D チップ上部発光面および側

部発光面に追従性よく蛍光体層を貼り付けることができる。またこれにより、発光色の方位ムラがない発光装置を提供できる。

図面の簡単な説明

- [0011] [図1]本発明の積層体を利用して作製された発光装置構造の一例
 [図2]本発明の積層体を用いて蛍光体層を被覆したLEDパッケージの一例
 [図3]本発明の積層体を用いて蛍光体層を被覆したLEDパッケージの一例
 [図4]本発明の積層体を利用した蛍光体層の貼り付け方法の一例
 [図5]本発明の積層体を利用した蛍光体層の貼り付け方法の一例
 [図6]本発明の積層体を利用した発光装置の製造プロセスの一例
 [図7]本発明の積層体を利用した発光装置の製造プロセスの一例
 [図8]本発明の積層体を利用した発光装置の製造プロセスの一例
 [図9]本発明の積層体を利用した発光装置の製造プロセスの一例
 [図10]蛍光体層を被覆した発光装置の側面図と上面図（膜厚測定の説明）
 [図11]蛍光体層を被覆した発光装置の側面図（側面二面角の説明）

発明を実施するための形態

- [0012] 本発明の積層体は、蛍光体および樹脂を含有する蛍光体層と支持基材を有する積層体であって、前記支持基材をレオメーターにより周波数 1.0 Hz 、最大歪み 1.0% で測定したときの貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' が、 10°C 以上 100°C 以下の温度範囲の全部または一部で

$$G' < G'' \quad (\text{式 } 1)$$

かつ

$$1.0\text{ Pa} < G' < 1.0^5\text{ Pa} \quad (\text{式 } 2)$$

の関係式をみたす積層体である。

- [0013] <蛍光体層>

蛍光体層は少なくとも蛍光体および樹脂を含有し、シート状に成形したものである。必要に応じその他の成分を含んでもよい。

- [0014] （蛍光体）

蛍光体は、LEDチップから放出される青色光、紫色光、紫外光を吸収し

て波長を変換し、LEDチップの光と異なる波長の赤、橙色、黄色、緑色、青色領域の波長の光を放出するものである。これにより、LEDチップから放出される光の一部と、蛍光体から放出される光の一部とが混合して、白色を含む多色系のLEDが得られる。具体的には、青色系LEDにLEDからの光によって黄色系の発光色を発光する蛍光体を光学的に組み合わせることによって、白色光を発光させる方法が例示される。

[0015] 上述のような蛍光体には、緑色に発光する蛍光体、青色に発光する蛍光体、黄色に発光する蛍光体、赤色に発光する蛍光体等の種々の蛍光体がある。本発明に用いられる具体的な蛍光体としては、有機蛍光体、無機蛍光体等公知の蛍光体が挙げられる。有機蛍光体としては、アリルスルホアミド・メラミンホルムアルデヒド共縮合染色物やペリレン系蛍光体、ピロメテン系蛍光体、アントラセン系蛍光体、ピレン系蛍光体等を挙げることができる。本発明に特に好ましく用いられる蛍光物質としては、無機蛍光体が挙げられる。以下に本発明に用いられる無機蛍光体について記載する。

[0016] 緑色に発光する蛍光体として、例えば、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 、 Tb 、 $\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Ce}$ 、 Tb 、 $\text{Sr}_7\text{Al}_{12}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ 、(Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba のうち少なくとも1以上) $\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ などがある。

[0017] 青色に発光する蛍光体として、例えば、 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$ 、(SrCaBa) $_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$ 、(BaCa) $_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$ 、(Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba のうち少なくとも1以上) $_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}$ 、 Mn 、(Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba のうち少なくとも1以上) $(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}$ 、 Mn などがある。

[0018] 緑色から黄色に発光する蛍光体として、少なくともセリウムで賦活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体、少なくともセリウムで賦活されたイットリウム・ガドリニウム・アルミニウム酸化物蛍光体、少なくともセリウムで賦活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット酸化物蛍光体、及び、少なくともセリウムで賦活されたイットリウム・ガリウム・アルミ

ニウム酸化物蛍光体などがある（いわゆるYAG系蛍光体）。具体的には、 $L_n M_5 O_{12} : R$ （ L_n は、Y、Gd、Laから選ばれる少なくとも1以上である。Mは、Al、Caの少なくともいずれか一方を含む。Rは、Ce、Tb、Pr、Sm、Eu、Dy、Hoから選ばれる少なくとも1以上である。）、 $(Y_{1-x}Ga_x)_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12} : R$ （Rは、Ce、Tb、Pr、Sm、Eu、Dy、Hoから選ばれる少なくとも1以上である。 $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$ である。）を使用することができる。

[0019] 赤色に発光する蛍光体として、例えば、 $Y_2O_2S : Eu$ 、 $La_2O_2S : Eu$ 、 $Y_2O_3 : Eu$ 、 $Gd_2O_2S : Eu$ などのサルファイド系蛍光体または $CaSiAlN_3 : Eu$ （CASNと呼ばれる）等のナイトライド系蛍光体などがある。

[0020] また、現在主流の青色LEDに対応し発光する蛍光体としては、 $Y_3(Al, Ga)_5O_{12} : Ce$ 、 $(Y, Gd)_3Al_5O_{12} : Ce$ 、 $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ などのYAG系蛍光体、 $Lu_3Al_5O_{12} : Ce$ などのLAG系蛍光体、 $Tb_3Al_5O_{12} : Ce$ などのTAG系蛍光体、 $(Ba, Sr)_2SiO_4 : Eu$ 系蛍光体や $Ca_3Sc_2Si_3O_{12} : Ce$ 系蛍光体、 $(Sr, Ba, Mg)_2SiO_4 : Eu$ などのシリケート系蛍光体、 $(Ca, Sr)_2Si_5N_8 : Eu$ 、 $(Ca, Sr)AlSiN_3 : Eu$ 、 $CaSiAlN_3 : Eu$ 等のナイトライド系蛍光体、 $Cax(Si, Al)_{12}(O, N)_{16} : Eu$ などのオキシナイトライド系蛍光体、 $ZnS : Cu, Al$ 、 $(Ca, Sr)S : Eu$ などのサルファイド系蛍光体、さらには $(Ba, Sr, Ca)Si_2O_2N_2 : Eu$ 系蛍光体、 $Ca_8MgSi_4O_{16}Cl_2 : Eu$ 系蛍光体、 $SrAl_2O_4 : Eu$ 、 $Sr_4Al_{14}O_{25} : Eu$ 、サイアロン系蛍光体等の蛍光体が挙げられる。

[0021] これらの中では、YAG系蛍光体、LAG系蛍光体、TAG系蛍光体、シリケート系蛍光体、サイアロン系蛍光体、ナイトライド蛍光体が、発光効率や輝度、演色性などの点で好ましく用いられる。

[0022] その他に、粒径により色を制御するいわゆる量子ドット蛍光体も開発されており、これを本発明の蛍光体層に用いることもできる。

[0023] 上記以外にも、用途や目的とする発光色に応じて公知の蛍光体を用いることができる。

[0024] 蛍光体の粒子サイズは、特に制限はないが、D50が0.05 μm 以上のものが好ましく、3 μm 以上のものがより好ましい。また、D50が50 μm 以下のものが好ましく、30 μm 以下のものがより好ましく、20 μm 以下のものがさらに好ましい。ここでD50とは、レーザー回折散乱式粒度分布測定法により測定して得られる体積基準粒度分布において、小粒径側からの通過分積算が50%となるときの粒子径のことをいう。D50が前記範囲であると、蛍光体層中の蛍光体の分散性が良好で、安定な発光が得られる。

[0025] 蛍光体は1種類で使用してもよいし、複数種を混合して使用してもよい。例えば青色発光のLEDに対して使用する場合、経済性、簡便性の観点から1種類の黄色蛍光体を分散させ擬似白色発光させる方式がある。一方、演色性のよい白色発光のために、緑色蛍光体または黄色蛍光体と赤色蛍光体を混合・分散させる方式もある。

[0026] 本発明では、蛍光体の含有量について特に制限はないが、LEDチップからの発光の波長変換効率を高める観点から、蛍光体層全体の10重量%以上であることが好ましく、40重量%以上であることがより好ましい。蛍光体含有量の上限は特に規定されないが、作業性に優れた蛍光体層が作成しやすいという観点から、蛍光体層全体の95重量%以下であることが好ましく、90重量%以下であることがより好ましく、85重量%以下であることがさらに好ましく、80重量%以下であることがさらに好ましく、70重量%以下であることが特に好ましい。

[0027] 本発明の蛍光体層は、LEDチップの発光面被覆用途に特に好ましく用いられる。その際、蛍光体層中の蛍光体の含有量が上記範囲であることで、優れた性能を示すLED発光装置を得ることができる。

[0028] (樹脂)

本発明の蛍光体層に含まれる樹脂は、内部に蛍光体を均質に分散させられるものであり、シート形成できるものであれば、いかなる樹脂でも構わない

。

[0029] 具体的には、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、ポリアリレート樹脂、PET変性ポリアリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、環状オレフィン、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリメチルメタアクリレート樹脂、ポリプロピレン樹脂、変性アクリル、ポリスチレン樹脂及びアクリルニトリル・スチレン共重合体樹脂等が挙げられる。本発明においては、透明性の面からシリコン樹脂やエポキシ樹脂が好ましく用いられる。さらに耐熱性の面から、シリコン樹脂が特に好ましく用いられる。

[0030] 本発明で用いられるシリコン樹脂はジメチルシロキサン構造を主鎖とするポリジメチルシロキサンや、メチル基の一部をフェニル基に変換したポリフェニルメチルシロキサンが好ましい。前者は耐熱性、耐光性に優れ、一方後者は屈折率が高く光り取り出し効率が高いため、LEDの封止材として好適に用いられる。また、より屈折率を高め光取り出し効率を向上させるために、ナフチル基など縮合多環芳香族官能基を導入したポリオルガノシロキサンも好適に用いることができる。これらのいずれを使用してもよいが、特に加熱により貯蔵弾性率 G' および損失弾性率 G'' が低下して軟化し、熱融着性を有する効果が大きいことから、ポリフェニルメチルシロキサンであることがより好ましい。

[0031] 本発明で用いられるシリコン樹脂としては、硬化型シリコン樹脂が好ましい。硬化型シリコン樹脂とは、加熱により架橋反応を起こして硬化するシリコンのことであり、以下、架橋反応型シリコン樹脂と記載する。一液型、二液型（三液型）のいずれの液構成を使用してもよい。

[0032] 架橋反応型シリコン樹脂には、縮合反応型と付加反応型がある。縮合反応型は空気中の水分あるいは触媒により縮合反応を起こすことによって架橋し、硬化させるタイプであり、脱アルコール型、脱オキシム型、脱酢酸型、脱ヒドロキシルアミン型などがある。一方、付加反応型は触媒によってヒドロシリル化反応を起こすタイプである。ケイ素原子に結合したアルケニル基を有するアルケニル基含有ポリシロキサンと、ケイ素原子に結合した水素原

子を有するヒドロ化ポリシロキサン混合物に、白金などの遷移金属触媒を作用させ、ヒドロシリル化反応を起こすことによって架橋し、硬化させるタイプなどがある。

[0033] これらのいずれのタイプの架橋反応型シリコーン樹脂を使用してもよい。特に、付加反応型のシリコーン樹脂は硬化反応に伴う副成物がなく硬化収縮が小さい点、および加熱により硬化を早めることが容易な点でより好ましい。

[0034] アルケニル基含有ポリシロキサンは、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のポリシロキサン主成分となるシラン化合物に、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、プロペニルトリメトキシシラン、ノルボルネニルトリメトキシシラン、オクテニルトリメトキシシラン等のケイ素原子に結合したアルケニル基を含有するシラン化合物を縮合重合することにより合成される。

[0035] ヒドロ化ポリシロキサンは、上記のポリシロキサン主成分となるシラン化合物と、ジメチルメトキシシラン、ジフェニルメトキシシラン、メチルフェニルメトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシラン等の水素化シラン化合物を縮合重合することによって合成される。

[0036] このような例として、特開2010-159411号公報に記載されているような公知のものを利用することができる。また、ヒドロシリル化触媒としては白金系触媒、ロジウム系触媒、イリジウム系触媒、鉄系触媒等が好ましい例として挙げられる。これらの中でも、反応性の高さから白金系触媒が好ましい。特に、塩素分濃度が低い白金-アルケニルシロキサン錯体が好ましい。このアルケニルシロキサンとしては、1, 3-ジビニル-1, 1, 3

、 3-テトラメチルジシロキサン、 1, 3, 5, 7-テトラメチル- 1, 3, 5, 7-テトラビニルシクロテトラシロキサン、これらのアルケニルシロキサンのメチル基の一部をエチル基、フェニル基等の基で置換したアルケニルシロキサン、これらのアルケニルシロキサンのビニル基をアリル基、ヘキセニル基等の基で置換したアルケニルシロキサンが例示される。特に、安定性が良好であることから、 1, 3-ジビニル- 1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンであることが好ましい。

[0037] さらに、過剰なヒドロシリル化反応を抑制し、ポットライフを延長させる目的でヒドロシリル化反応遅延剤がシリコーン樹脂中に含有されていることが好ましい。ヒドロシリル化反応遅延剤としてはアセチレン基含有アルコール誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、環状ビニルシロキサン誘導体、エチレンジアミン誘導体等が知られているが、アセチレン基含有アルコール誘導体がポットライフ延長性と加熱硬化性の点で最も優れている。アセチレン基含有アルコール誘導体としては 1-エチニル- 1-シクロヘキサノール、 3-メチル- 1-ブチン- 3-オール、 3, 5-ジメチル- 1-ヘキシン- 3-オール、 3-メチル- 1-ペンチン- 3-オール、 3-フェニル- 1-ブチン- 3-オール等が例示されるが、これらに限定されるものではない。

[0038] これらの樹脂の分子量や架橋度を適宜設計することで、室温（25℃）での貯蔵弾性率と高温（100℃）での貯蔵弾性率を制御し、本発明の実施に有用な樹脂が得られる。

[0039] 本発明で用いられるシリコーン樹脂は一般的なLED用途のシリコーン封止材から適切な貯蔵弾性率を持つものを選択して使用することも可能である。具体例としては、ポリフェニルメチルシロキサンとして、OE-6630、OE-6635、OE-6665、OE-6520（東レ・ダウコーニング社製）、KER-6110、ASP-1031（信越化学製）、IVS5332、XE14-C6091（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン製）、ポリジメチルシロキサンとして、OE-6336、OE-6351（東レ・ダウコーニング製）、KER2500、KER607

5（信越化学製）、I V S 4 6 3 2（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン製）などがある。これらはいずれも二液混合型であり、例えばO E - 6 6 3 0はA液とB液の混合型（O E - 6 6 3 0 A / B）である。

[0040] （シリコン粘着材）

本発明における蛍光体層の熱可塑性を制御しL E Dチップとの接着性を高める目的で、蛍光体層は、シリコン粘着材として非架橋反応型シリコン樹脂を含有してもよい。非架橋反応型シリコン樹脂とは、架橋剤や触媒を含まず、150℃以下の温度で架橋しないポリオルガノシロキサンを指す。

[0041] 本発明における非架橋反応型シリコン樹脂は、ガラス転移点温度が50～150℃の範囲内にあるものが好ましい。より好ましくは、70～120℃である。ガラス転移点温度がこれらの範囲にあると蛍光体層の貼付温度範囲において、適切な粘着性（タック性）を発現し、L E Dチップとの接着性を高めることができる。

[0042] なお、本発明におけるガラス転移点は、市販の測定器[例えば、セイコー電子工業社製の示差走査熱量計（商品名 D S C 6 2 2 0 昇温速度 0.5℃/m i n）]によって測定される値である。このような非架橋反応型シリコン化合物を、加熱時でも貯蔵弾性率G' が大きいポリシロキサンに添加することにより、加熱時の貯蔵弾性率G' を低下させ熱可塑性（熱軟化性）を付与することが可能である。

[0043] 本発明における非架橋反応型シリコン樹脂は、下記一般式（1）で表される構造を有するものであることが好ましい。

[0044] [化1]



[0045] 式中、Rは炭素原子数1～6のアルキル基もしくはシクロアルキル基、Phはフェニル基、Meはメチル基、a、b、c、d、e、fおよびgは、 $0 < a \leq 10$ 、 $20 \leq b \leq 40$ 、 $10 \leq c \leq 35$ 、 $1 \leq d \leq 15$ 、 $10 \leq e \leq$

35、 $5 \leq f \leq 30$ 、 $0 < g \leq 10$ 、かつ $a + b + c + d + e + f + g = 100$ を満たす数である。

[0046] 上記のような構造を有する非架橋反応型シリコーン樹脂を用いることによって、蛍光体層の25℃および100℃における貯蔵弾性率 G' を好ましい範囲に調整することができるほか、蛍光体含有樹脂組成物中の蛍光体の凝集・沈降を抑制することが可能になり、蛍光体層作製時に、色温度ばらつきが小さい蛍光体含有樹脂組成物を作製することができる。

[0047] 一般式(1)で表される構造のうち、Rは炭素原子数1～6のアルキル基もしくはシクロアルキル基である。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基等を挙げることができ、メチル基がより好ましい。シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができ、シクロヘキシル基がより好ましい。

[0048] また、一般式(1)で表される構造のうち、a、b、c、d、e、fおよびgは正数であり、 $0 < a \leq 10$ 、 $20 \leq b \leq 40$ 、 $10 \leq c \leq 35$ 、 $1 \leq d \leq 15$ 、 $10 \leq e \leq 35$ 、 $5 \leq f \leq 30$ 、 $0 < g \leq 10$ 、かつ $a + b + c + d + e + f + g = 100$ を満たす数である。また、 $0 \leq a \leq 5$ 、 $25 \leq b \leq 35$ 、 $15 \leq c \leq 30$ 、 $5 \leq d \leq 15$ 、 $20 \leq e \leq 35$ 、 $5 \leq f \leq 30$ 、 $0 < g \leq 5$ がより好ましい。

[0049] このような結合の存在は、 $^1\text{H-NMR}$ や $^{13}\text{C-NMR}$ の固体NMRによる構造解析、アルカリ存在下でテトラエトキシシランにより分解と生成した分解物のGC/MS測定による共重合組成、架橋点の解析、FT-IRなどにより分析できる。

[0050] 本発明における非架橋反応型シリコーン樹脂の重量平均分子量は、1,000～10,000であることが好ましい。前記範囲内にあることにより、蛍光体の分散安定効果がより高くなる。

[0051] なお、本発明における重量平均分子量は、市販の測定器[例えば、昭光サイ

エンティフィック社製の多角度光散乱検出器（商品名 DAWN HELEOS II）]によって、測定される値である。

[0052] 本発明における非架橋反応型シリコーン樹脂は、市販されているものとして、一般的な樹脂を選択して使用することも可能である。具体例としては、信越化学工業社製のKR-100、KR-101-10、KR-130や、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製のSR-1000、YR3340、YR3286、PSA-610SM、XR37-B6722等がある。

[0053] 本発明においては、非架橋反応型シリコーン樹脂の添加は必須ではないが、架橋反応型シリコーン樹脂と非架橋反応型シリコーン樹脂の混合比率を適切に設計することで、硬化後にも貼付のための加熱時に適切な柔軟性と粘着性を付与することができ、本発明の実施に有用な樹脂が得られる。この場合の架橋反応型シリコーン樹脂に対する非架橋反応型シリコーン樹脂の好適な比率は、架橋反応型シリコーン樹脂100重量部に対して、0.5～100重量部であり、より好ましくは10～50重量部である。

[0054] （シリコーン微粒子）

本発明における蛍光体層は、蛍光体の沈降を抑制し、また蛍光体層作製用樹脂組成物の流動性を向上して塗布性を良好にするため、シリコーン微粒子を含有していても良い。含有されるシリコーン微粒子は、シリコーン樹脂およびまたはシリコーンゴムからなる微粒子が好ましい。特に、オルガノトリアルコキシシランやオルガノジアルコキシシラン、オルガノトリアセトキシシラン、オルガノジアセトキシシラン、オルガノトリオキシムシラン、オルガノジオキシムシランなどのオルガノシランを加水分解し、次いで縮合させる方法により得られるシリコーン微粒子が好ましい。

[0055] オルガノトリアルコキシシランとしては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリーn-プロキシシラン、メチルトリーi s o-プロキシシラン、メチルトリーn-ブトキシシラン、メチルトリーi s o-ブトキシシラン、メチルトリーs-ブトキシシラン、メチルトリー

t-ブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、iso-プロピルトリメトキシシラン、n-ブチルトリブトキシシラン、iso-ブチルトリブトキシシラン、s-ブチルトリメトキシシラン、t-ブチルトリブトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシランなどが例示される。

[0056] オルガノジアルコキシシランとしては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルエチルジメトキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノイソブチルメチルジメトキシシラン、N-エチルアミノイソブチルメチルジエトキシシラン、(フェニルアミノメチル)メチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシランなどが例示される。

[0057] オルガノトリアセトキシシランとしては、メチルトリアセトキシシラン、エチルトリアセトキシシラン、ビニルトリアセトキシシランなどが例示される。

[0058] オルガノジアセトキシシランとしては、ジメチルジアセトキシシラン、メチルエチルジアセトキシシラン、ビニルメチルジアセトキシシラン、ビニルエチルジアセトキシシランなどが例示される。

[0059] オルガノトリオキシムシランとしては、メチルトリスメチルエチルケトオキシムシラン、ビニルトリスメチルエチルケトオキシムシラン、オルガノジオキシムシランとしては、メチルエチルビスメチルエチルケトオキシムシランなどが例示される。

[0060] このような粒子は、具体的には、特開昭63-77940号公報で報告されている

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

[0061] これらの中で、オルガノシランおよび／またはその部分加水分解物を加水分解・縮合させ、球状シリコーン微粒子を製造するにあたり、反応溶液内に水溶性高分子や界面活性剤などの高分子分散剤を添加する方法によりシリコーン微粒子を得ることが好ましい。水溶性高分子は、溶媒中で保護コロイドとして作用するものであれば合成高分子、天然高分子のいずれでも使用できる。具体的にはポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどの水溶性高分子が挙げられる。界面活性剤は分子中に親水性部位と疎水性部位を有することにより保護コロイドとして作用するものであればよい。具体的には、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウムなどの陰イオン性界面活性剤、ラウリルトリメチルアンモニウムクロリド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロリドなどの陽イオン活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル、ポリオキシアルキレ

ンアルケニルエーテル、ソルビタンモノアルキレートなどのエーテル系またはエステル系の非イオン性界面活性剤、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、ポリエステル変性ポリジメチルシロキサン、アラルキル変性ポリアルキルシロキサンなどのシリコン系界面活性剤、およびパーフルオロアルキル基含有オリゴマーなどのフッ素系界面活性剤、アクリル系界面活性剤が挙げられる。これらの中でも反応液およびシリコン組成物への分散性を良好にする観点から、ポリビニルアルコール、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンおよびパーフルオロアルキル基含有オリゴマーが好ましい。

[0062] 分散剤の添加方法としては、反応初液に予め添加する方法、オルガノトリアルコキシシランおよび／またはその部分加水分解物と同時に添加する方法、オルガノトリアルコキシシランおよび／またはその部分加水分解物を加水分解部分縮合させた後に添加する方法が例示でき、これらの何れの方法を選ぶこともできる。分散剤の添加量は、反応液量 1 重量部に対して 5×10^{-7} ～ 0.1 重量部の範囲が好ましい。下限を超えると粒子どうしが凝集して塊状物になりやすい。また上限を超えると粒子中の分散剤残留物が多くなり、着色の原因となる。

[0063] これらのシリコン粒子は、マトリクス成分への分散性や濡れ性などを制御する目的で表面改質剤により粒子表面を修飾していてもよい。表面改質剤としては、物理的吸着により修飾するものでも、化学反応により修飾するものでもよく、具体的にはシランカップリング剤、チオールカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミネートカップリング剤、フッ素系コート剤などが挙げられるが、耐熱性に強く、硬化阻害がないことから、シランカップリング剤による修飾が特に好ましい。

[0064] シリコン微粒子に含まれる有機置換基としては、好ましくはメチル基、フェニル基であり、これら置換基の含有量によりシリコン微粒子の屈折率を調整することができる。LED発光装置の輝度を低下させないためにバインダー樹脂であるシリコン樹脂を通る光を散乱させずに使用したい場合に

は、シリコン微粒子の屈折率 d_1 と、当該シリコン微粒子および蛍光体以外の成分による屈折率 d_2 の屈折率差が小さい方が好ましい。この観点からシリコン微粒子の屈折率 d_1 と、シリコン微粒子および蛍光体以外の成分による屈折率 d_2 の屈折率の差は、 0.10 未満であることが好ましく、 0.03 以下であることがさらに好ましいこのような範囲に屈折率を制御することにより、シリコン微粒子とシリコン組成物の界面での反射・散乱が低減され、高い透明性、光透過率が得られ、LED 発光装置の輝度を低下させることがない。

[0065] 屈折率の測定は、全反射法としては、Abbe屈折計、Pulfrich屈折計、液浸型屈折計、液浸法、最小偏角法などが用いられるが、シリコン組成物の屈折率測定には、Abbe屈折計、シリコン微粒子の屈折率測定には、液浸法が有用である。

[0066] また、上記屈折率差を制御するための手段としては、シリコン微粒子を構成する原料の量比を変えることにより調整可能である。すなわち、例えば、原料であるメチルトリアルコキシシランとフェニルトリアルコキシシランの混合比を調整し、メチル基の構成比を多くすることで、 1.40 に近い低屈折率化することが可能であり、逆にフェニル基の構成比を多くすることで、 1.50 以上に高屈折率化することが可能である。

[0067] 本発明において、シリコン微粒子の平均粒子径は、メジアン径 (D_{50}) で表し、この平均粒子径は下限としては $0.01 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.05 \mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましい。また、上限としては $2.0 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1.0 \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。平均粒子径が $0.01 \mu\text{m}$ 以上であれば粒子径を制御した粒子を製造することが容易であり、また $2.0 \mu\text{m}$ 以下であることで蛍光体層の光学特性が良好となる。また、平均粒子径が $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $2.0 \mu\text{m}$ 以下であることで、蛍光体層製造用樹脂液の流動性向上効果が十分に得られる。また、単分散で真球状の粒子を用いることが好ましい。本発明において、蛍光体層に含まれるシリコン微粒子の平均粒子径すなわちメジアン径 (D

50) および粒度分布は、シート断面のSEM観察によって測定することができる。SEMによる測定画像を画像処理して粒径分布を求め、そこから得られる粒度分布において、小粒径側からの通過分積算50%の粒子径をメジアン径D50として求める。

[0068] シリコン微粒子の含有量としては、シリコン樹脂100重量部に対して、下限としては1重量部以上であることが好ましく、2重量部以上であることがさらに好ましい。また、上限としては100重量部以下であることが好ましく、50重量部以下であることがより好ましく、40重量部以下であることがさらに好ましく、25重量部以下であることが特に好ましい。シリコン微粒子を1重量部以上含有することで、特に良好な蛍光体分散安定化効果が得られる。一方、100重量部以下とすることで蛍光体シートの強度を保つことができ、25重量部以下のとすることにより、シリコン組成物の粘度を過度に上昇させることなく、安定した製膜が可能となる。

[0069] (金属酸化物微粒子)

本発明における蛍光体層は、粘度調製、光散乱、塗布性向上などの効果を付与するために更に無機微粒子充填剤として金属酸化物微粒子を含んでもよい。これらの金属酸化物微粒子としては、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、チタン酸バリウム、酸化亜鉛等が挙げられる。特に好ましくはシリカ微粒子、アルミナ微粒子である。これらの例として、アエロジル、アエロキシド（いずれも日本アエロジル製）が挙げられる。これらの微粒子の平均粒径は5 nmから10 μ mの範囲から選ばれることが好ましい。また、これらの微粒子は1種類で使用しても複数種を混合して使用してもよい。微粒子の含有量としてはシリコン樹脂100重量部に対し、0.5～30重量部が好ましく、1～10重量部がさらに好ましい。この範囲であればシリコン組成物の粘度を過度に上昇させることなく、安定した製膜が可能な状態で、光散乱や塗布性向上の効果を示すことができる。

[0070] (その他の成分)

本発明の蛍光体層は、屈折率を向上させる目的でナノサイズの高屈折率無

機微粒子を含んでいてもよい。このような無機微粒子の材質としてはアルミナ、チタニア、ジルコニア、窒化アルミが挙げられる。また粒径は可視光が散乱しないように粒径50nm以下が好ましく、さらには20nm以下がより好ましい。また、このような微粒子の凝集を防ぎ分散性をよくするために粒子表面を修飾する方法が用いられる。

[0071] 本発明における蛍光体層作製のシリコン樹脂組成物は、LEDチップや基板との接着性を強くするため、接着成分を含有してもよい。このような接着成分としては熱可塑性シリコン樹脂やシランモノマー、シロキサンオリゴマーが例示される。さらにシラノール基、エポキシ基などの反応性官能基を有していることがより好ましい。

[0072] さらに本発明における蛍光体層作製のシリコン樹脂組成物は、塗布膜安定化のためのレベリング剤、シート表面の改質剤としてエポキシ変性やアクリル変性、カルボキシル変性、およびアミノ変性等のシランカップリング剤を含有してもよい。

[0073] (蛍光体層の製造方法)

蛍光体層の製造方法について説明する。なお、以下は一例であり蛍光体層の作製方法はこれに限定されない。まず、蛍光体層形成用の塗布液として蛍光体を樹脂に分散した組成物を作製する。このとき樹脂がシリコン樹脂である場合、シリコン粘着材を含んでいてもよい。蛍光体の沈降抑制を目的としてシリコン微粒子を添加することが好ましく、金属酸化物微粒子、レベリング剤および接着助剤などその他の添加物を添加してもよい。また樹脂として付加反応型シリコン樹脂を用いる場合は、ヒドロシリル化反応遅延剤を追加配合して、ポットライフを延長することも可能である。流動性を適切にするために必要であれば、溶媒を加えて溶液とすることもできる。溶媒は流動状態の樹脂の粘度を調整できるものであれば、特に限定されない。例えば、トルエン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ヘキサン、アセトン、テルピネオール、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、PGMEAなどのグリコールエーテル系また

はグリコールエステル系溶媒等が挙げられる。

[0074] これらの成分を所定の組成になるよう調合した後、ホモジナイザー、自公転型攪拌機、3本ローラーミル、ボールミル、遊星式ボールミル、ビーズミル等の攪拌・混練機で均質に混合分散することで、蛍光体層作製用組成物が得られる。混合分散後、もしくは混合分散の過程で、真空もしくは0.01 MPa以下の減圧条件下で脱泡することも好ましく行われる。

[0075] 次に、蛍光体層作製用組成物を本願で請求している支持基材とは異なる第二の基材（以下、被塗布基材とする）上に塗布し、乾燥・硬化させる。被塗布基材は特に制限無く、公知の金属、フィルム、ガラス、セラミック、紙等を使用することができる。膜厚精度の高い蛍光体層を作製するためには23℃において被塗布基材の破断伸度が200%未満、またはヤング率が600 MPaより大きいことが好ましく、特にヤング率が4000 MPa以上であることがより好ましい。また樹脂の硬化反応が速やかに進む150℃以上の温度において変形が少ない、高融点の材料が好ましい。

[0076] 被塗布基材は具体的には、アルミニウム（アルミニウム合金も含む）、亜鉛、銅、鉄などの金属板や箔、セルロースアセテート、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリオレフィン、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、アラミドなどの樹脂フィルム、前記樹脂がラミネートされた紙、または前記樹脂によりコーティングされた紙、前記金属がラミネートまたは蒸着された紙、前記金属がラミネートまたは蒸着された樹脂フィルムなどが挙げられる。これらの中でも、前記の要求特性や経済性の面で樹脂フィルムが好ましく、特にPETフィルムまたはポリフェニレンスルフィドフィルムが好ましい。また、樹脂の硬化や蛍光体層をLEDに貼り付ける際に200℃以上の高温を必要とする場合は、耐熱性の面でポリイミドフィルムが好ましい。

[0077] また蛍光体層を剥離しやすいように、被塗布基材はあらかじめ表面が離型処理されていることが好ましい。離型処理法としては、シランカップリング

剤コート、フッ素樹脂コート、シリコン樹脂コート、メラミン樹脂コート、パラフィン樹脂コートなどが例示される。このような被塗布基材としては、剥離PETフィルム“セラピール”（東レフィルム加工株式会社製）などが例示される。

[0078] 被塗布基材の厚さは特に制限はないが、下限としては25 μm 以上が好ましく、50 μm 以上がより好ましい。また、上限としては5000 μm 以下が好ましく、1000 μm 以下がより好ましく、さらに100 μm 以下が好ましい。

[0079] 塗布は、ブレードコーター、スリットダイコーター、ダイレクトグラビアコーター、オフセットグラビアコーター、エアナイフコーター、ロールブレードコーター、バリバーロールブレードコーター、トゥーストリームコーター、ロッドコーター、ワイヤーバーコーター、アプリーケーター、ディップコーター、カーテンコーター、スピンコーター、ナイフコーター等により行うことができる。蛍光体層膜厚の均一性を得るためにはスリットダイコーターで塗布することが好ましい。また、本発明の蛍光体層はスクリーン印刷やグラビア印刷、平版印刷などの印刷法を用いても作製することもできる。印刷形状がベタ膜でもパターン形状でもよい。印刷法を用いる場合には、特にスクリーン印刷が好ましく用いられる。その他にプレス成形等の樹脂成形法を用いることもできる。

[0080] 塗布した蛍光体層の乾燥や加熱硬化には、熱風乾燥機や赤外線乾燥機等の一般的な加熱装置が用いられる。加熱硬化条件は、通常、80℃～200℃で2分～3時間であるが、加熱により軟化し粘着性を発現できる、いわゆる半硬化のBステージ状態とするために80℃～120℃で15分～2時間の加熱が好ましく、30分～2時間の加熱がより好ましい。

[0081] このようにして製造した蛍光体層は、取扱いの観点から被塗布基材と共に輸送、保管を行い、使用直前に被塗布基材を剥離して本発明における支持基材に転写してから使用することができる。さらに蛍光体層を被覆するLEDチップに対応する大きさにカットしたのちに使用してもよい。

[0082] (蛍光体層の物性)

蛍光体層は保管性、運搬性および加工性の観点から、室温付近で弾性が高いことが好ましい。一方で、LEDチップに追従するように変形しかつ接着させる観点から、一定の条件下で弾性が低くなり、柔軟性、および接着性もしくは粘着性（以下、これらを総称して「接着性」とする）を発現することが好ましい。これらの観点より本蛍光体層は60℃以上の加熱により柔軟化し接着性を発現することが好ましい。

[0083] このような蛍光体層は、レオメーターを用いて周波数1.0Hz、最大歪み1%で膜厚400μmの蛍光体層を測定したときの貯蔵弾性率が25℃で 1.0×10^5 Pa以上、100℃で 1.0×10^5 未満であることが好ましく、25℃で 5.0×10^5 Pa以上、100℃で 5.0×10^4 Pa未満であることがより好ましい。

[0084] ここで言う蛍光体層の貯蔵弾性率とは、シート状の蛍光体層のみをレオメーターにより蛍光体層の膜厚800μm、周波数1.0Hz、最大歪み1.0%、温度範囲25～200℃、昇温速度5℃/分で動的粘弾性測定を行った場合の貯蔵弾性率である。動的粘弾性とは、材料にある正弦周波数で剪断歪みを加えたときに、定常状態に達した場合に現れる剪断応力を歪みと位相の一致する成分（弾性的成分）と、歪みと位相が90°遅れた成分（粘性的成分）に分解して、材料の動的な力学特性を解析する手法である。ここで剪断歪みに位相が一致する応力成分を剪断歪みで除したものが、貯蔵弾性率であり、各温度における動的な歪みに対する材料の追随性を表すものである。材料の加工性や接着性に密接に関連している。一方、剪断歪みと位相が90°遅れた応力成分を剪断歪みで除したものが損失弾性率であり、材料の流動性を表すものである。

[0085] 本発明における蛍光体層の場合は、25℃で 1.0×10^5 Pa以上の貯蔵弾性率を有することにより、室温（25℃）での刃体による切断加工など早い剪断応力に対してもシートが周囲の変形無しに切断されるので高い寸法精度での加工性が得られる。室温における貯蔵弾性率の上限は本発明の目的の

ためには特に制限されないが、LED素子と貼り合わせた後の応力歪みを考慮すると、 $1.0 \times 10^9 \text{ Pa}$ 以下であることが望ましい。また、 100°C において貯蔵弾性率が $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 未満であることによって、 $60^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ での加熱貼り付けを行えばLEDチップ表面の形状に対して素早く変形して追従し、高い接着力が得られるものである。 100°C において $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 未満の貯蔵弾性率が得られる蛍光体層であれば、室温から温度を上げて行くに従って貯蔵弾性率が低下することにより 100°C 未満でも貼り付け性が良好となるものであり、特に実用的な貼り付けを得るためには 60°C 以上が好ましい。またこのような蛍光体層は 100°C を超えて加熱することでさらに貯蔵弾性率の低下が進み、貼り付け性が良好になるが、 150°C を超える温度では応力緩和が不十分なうちに樹脂の硬化が急速に進み、クラックや剥離が生じやすくなる。従って好適な加熱貼り付け温度は $60^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ であり、さらに好ましくは $60^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ であり、特にこのましくは $70^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ である。 100°C における貯蔵弾性率の下限は本発明の目的のためには特に制限されないが、LED素子上への加熱貼り付け時に流動性が高すぎると、貼り付け前に切断や孔開けで加工した形状が保持できなくなるので、 $1.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ 以上であることが望ましい。

[0086] 蛍光体層として上記の貯蔵弾性率が得られるのであれば、そこに含まれる樹脂は未硬化状態のものであってもよいが、以下の通りシートの取扱性・保存性等を考慮すると、含まれる樹脂は硬化後のものであることが好ましい。樹脂が未硬化状態であると、蛍光体層の保存中に室温で硬化反応が進み、貯蔵弾性率が適正な範囲から外れる恐れがある。これを防ぐためには樹脂は硬化完了しているかもしくは室温保存で1ヶ月以上の長期間、貯蔵弾性率が変化しない程度に硬化が進行している半硬化状態であることが望ましい。

[0087] (膜厚)

本発明の蛍光体層の膜厚は、蛍光体含有量と、所望の光学特性、および被覆するLEDチップの高さから決められる。蛍光体含有量は上述のように作業性の観点から高濃度化に限界があるので、膜厚は $10 \mu\text{m}$ 以上であること

が好ましく、 $30\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、さらに $40\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。一方、蛍光体層の光学特性・放熱性を高める観点からは、蛍光体層の膜厚は $1000\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $200\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $100\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。さらに被覆するLEDチップが高さ $30\mu\text{m}$ 以上の側部発光面を有する場合、蛍光体層が側部発光面に追従性良く被覆する観点、および直上から見た色と斜めから見た色の变化を示す配光性を小さくする観点から蛍光体層の厚みがLEDチップの高さ以下であることが好ましく、 $1/2$ 以下であることがより好ましい。

[0088] また、シート膜厚にバラツキがあると、LEDチップごとに蛍光体量に違いが生じ、結果として、発光スペクトル（色温度、輝度、色度）にバラツキが生じる。従って、シート膜厚のバラツキは、好ましくは $\pm 5\%$ 以内、さらに好ましくは $\pm 3\%$ 以内である。

[0089] 本発明における蛍光体層の膜厚は、JIS K7130（1999）プラスチックフィルム及びシート厚さ測定方法における機械的走査による厚さの測定方法A法に基づいて測定される膜厚（平均膜厚）のことをいう。また蛍光体層の膜厚バラツキは前記の平均膜厚を用いて、下記の数式に基づいて算出される。より具体的には、機械的走査による厚さの測定方法A法の測定条件を用いて、市販されている接触式の厚み計などのマイクロメーターを使用して膜厚を測定して、得られた膜厚の最大値あるいは最小値と平均膜厚との差を計算し、この値を平均膜厚で除して100分率であらわした値が膜厚バラツキB（%）となる。

[0090] 膜厚バラツキB（%）＝{（最大膜厚ズレ値－平均膜厚）／平均膜厚}×100

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

[0091] ＜支持基材＞

本発明における支持基材は蛍光体層をLEDチップの発光面に貼り付ける

際に流動する状態を取ることが可能なものである。支持基材が流動する状態で支持基材側から加圧することにより、圧力が支持基材を介して蛍光体層に均一に伝達され、蛍光体層をLEDチップの発光面に貼り付けるものである。支持基材が流動するため、圧力が全方向に満遍なく伝わることで、また支持基材が自在に変形して細部にも回り込むことができることにより被覆されるLEDチップの発光面の形状に対し極めて追従性よい貼り付けを可能にしている。

[0092] 支持基材は特に刺激を与えることなく流動性を有していてもよいし、何らかの刺激によって流動性を発現してもよい。ここで何らかの刺激とは、加熱、加湿、溶媒添加、加圧または振動などの機械的刺激などが例示されるが、流動性の管理が最も容易なことから、加熱と加圧による流動性発現が好ましい。

[0093] また、支持基材が加圧前に蛍光体層とLEDチップの発光面との間に回り込むことを防ぐため、例えば粘土や塑性の樹脂のように、非加圧時には固形で形状を保っており、加圧時に流動することが好ましい。

[0094] 加圧工程における蛍光体層の粘着性発現の観点から、支持基材が流動する状態は10℃以上に存在している。さらに取り扱いの観点からは室温で固体状態であることが好ましいので、支持基材が流動する状態は40℃以上に存在することが好ましく、さらには50℃以上に存在することが好ましい。また蛍光体層の樹脂の硬化を防ぐ観点から、支持基材が流動する状態は150℃以下に存在し、100℃以下に存在することがより好ましい。ここで支持基材が流動する状態は加圧時のみ流動する場合も含む。

[0095] (支持基材のレオロジー物性)

本発明における支持基材が流動する状態はレオメーターを用いた動的粘弾性測定により規定される。ここで動的粘弾性測定の方法は、具体的には平行円板型のプレートに材料を挟み、温度を変化させながら、周波数1.0Hz、最大歪み1.0%の正弦周波数で剪断歪みを加えたときの剪断応力と歪みを測定し、その値から動的な歪みに対する材料の変形追従性を示す貯蔵弾性

率 G' 、材料の流動性を表す損失弾性率 G'' 、粘度を算出する方法である。
試料となる支持基材の膜厚は1 mmとし、温度変化は、昇温速度5℃/分で
25℃から200℃まで昇温するのが標準的である。

[0096] ここで、本発明の支持基材が流動する状態におけるレオメーターを用いて
周波数1.0 Hz、最大歪み1.0%で測定したときの貯蔵弾性率 G' と損
失弾性率 G'' は、10℃以上100℃以下の温度範囲の全部または一部で

$$G' < G'' \quad (\text{式1})$$

の関係であり、かつ、

$$10 \text{ Pa} < G' < 10^5 \text{ Pa} \quad (\text{式2})$$

の関係である。さらに、式2において下限としてはより好ましくは $10^2 \text{ Pa} < G'$ を満たすことであり、上限としてはより好ましくは $G' < 10^4 \text{ Pa}$ を満たすことである。また、これらの関係は40℃以上100℃以下の温度範囲の全部または一部で満たされることがより好ましく、70℃以上100℃以下の温度範囲の全部で満たされることがさらに好ましい。

[0097] 式1に示すように、弾性的成分を示す G' より粘性的成分を示す G'' が大きいことにより支持基材が流動可能となる。

[0098] 式2に示すように、貯蔵弾性率 G' が下限より大きければ支持基材が流失せずに蛍光体層に圧力を伝えることが可能である。また貯蔵弾性率 G' が上限より小さければ、支持基材が流動変形しやすくなるため、被覆物への追従性が高くなる。

[0099] また支持基材が流動する状態の粘度は、蛍光体層への圧力伝達の観点から、10℃以上100℃以下の温度範囲の全部または一部で $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上が好ましく、 $10^2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上がより好ましい。また被覆物への追従性の観点から10℃以上100℃以下の温度範囲の全部または一部で $10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下が好ましく、 $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下がより好ましい。さらに蛍光体層の膜厚維持の観点から、加圧時の温度において支持基材の粘度が蛍光体層の粘度より低いことが好ましい。

[0100] 上記物性は40℃以上100℃以下の温度範囲の全部または一部で満たさ

れることがより好ましく、70℃以上100℃以下の全部で満たされることが特に好ましい。

[0101] (ビカット軟化温度)

この支持基材は室温では取り扱いやすいように変形しにくく、かつ蛍光体層の硬化が急激に進行しない温度で支持基材が軟化することがより好ましい。この観点から支持基材のビカット軟化温度は25℃以上100℃以下であることが好ましく、25℃以上50℃以下がより好ましい。ここでビカット軟化温度とは支持基材が軟化する温度であり、JIS K 7206 (1999) A50に定められる方法に従って測定される。具体的には伝熱媒体の上に試験片を設置し、この試験片の中央部上面に、荷重棒（断面積1mm²）の端面を押し当てた状態で伝熱媒体を昇温し、荷重棒が試験片に1mm進入した時の温度（℃）をビカット軟化温度とする。

[0102] (融点)

この支持基材は室温では固体であり、加熱により融解、流動することが好ましい。この観点から支持基材の融点は40℃以上100℃以下であることが好ましく、40℃以上70℃以下であることがより好ましい。融点はJIS K 7121 (1987)に定められる方法に従って測定される。具体的には示差熱分析（DTA）または示差走査熱量測定装置（DSC）により、10℃/分で昇温させた時に、固体から液体に相転移する時の温度を測定し、この支持基材の融点とする。

[0103] (メルトフローレート)

の支持基材の溶融後の流動性はJIS K 7210 (1999)に定められる方法に従って測定されるメルトフローレート（MFR）で表すことができる。被覆物に対し蛍光体層を追従性良く貼り付ける観点から、測定温度190℃、荷重21.2NでのMFRは1（g/10分）以上が好ましく、10（g/10分）以上がより好ましい。また流動した支持基材が蛍光体層と被覆物の間に回り込まないようにする観点から、500（g/10分）以下が好ましく、200（g/10分）以下がより好ましく、100（g/10

分) 以下がさらに好ましい。

[0104] (支持基材の膜厚)

支持基材の膜厚は特に限定されないが、適切な膜厚は被覆する対象物の高さに依存する。

例えば、LEDチップに被覆する場合を考えた場合、LEDチップ側面への追従性の観点から、被覆するLEDチップの高さ以上であることが好ましく、LEDチップの高さの2倍以上がより好ましい。膜厚がこの範囲であれば、加圧時に流動した支持基材がチップ側面に対して容易に回り込み、蛍光体層を追従性良く貼り付けることが可能である。また、経済性の観点、および支持基材全体が加熱により流動化する観点から支持基材の膜厚はLEDチップ高さの10倍以下であることが好ましい。

[0105] 常使用されるLEDチップの高さが100～300 μm であることを考慮すると、支持基材の膜厚は300 μm 以上が好ましく、500 μm 以上がさらに好ましい。また、2000 μm 以下が好ましく、1000 μm 以下がさらに好ましい。

[0106] た加圧時の圧力が均一に蛍光体層に伝達する観点から支持基材の膜厚は平均膜厚 $\pm 10\%$ の範囲にあることが好ましい。

[0107] (表面状態)

支持基材の蛍光体層と接する面の表面形状は、加圧時に蛍光体層表面に転写され、発光色の見え方や色バラツキに影響する。そのため支持基材の蛍光体層側の表面が平滑面すなわち鏡面であることが好ましい。さらにこの平滑面の表面粗さRaは10 μm 以下であることが好ましい。

[0108] (材質)

支持基材の材質は前述の流動状態をとることができるものであれば特に限定されない。また、単一物質でも混合物でもよい。ただし主成分は可塑性材料であることが好ましく、その含有量は蛍光体層を追従性よく被覆する観点から、支持基材重量の50重量%以上が好ましく、80重量%以上がより好ましい。このような可塑性材料としては、具体的には、可塑性樹脂、ゴム、

粘土等が例示されるが、成形性、取り扱い性の観点から熱可塑性樹脂が好ましい。

[0109] ここで熱可塑性樹脂とは、加熱により塑性変形が可能になる領域（以下「熱可塑性領域」という）を有する樹脂を指す。40℃以上100℃以下の一部または全部で塑性変形が可能であることが好ましい。また、塑性変形を起こす温度領域よりさらに高い温度で加熱することによって、硬化反応が進んでもよい。硬化反応が進行する領域は、100℃以上であることが好ましく、150℃以上であることがより好ましい。

[0110] 熱可塑性樹脂のビカット軟化温度は25℃以上100℃以下であることが好ましく、25℃以上50℃以下がより好ましい。熱可塑性樹脂の融点は40℃以上100℃以下であることが好ましく、40℃以上70℃以下であることがより好ましい。熱可塑性樹脂の測定温度190℃、荷重21.2NでのMFRは1（g／10分）以上が好ましく、10（g／10分）以上がより好ましい。また、500（g／10分）以下が好ましく、200（g／10分）以下が好ましく、100（g／10分）以下がより好ましい。ビカット軟化温度、融点、MFRはいずれも支持基材における測定方法と同じ方法で測定されるものである。

[0111] このような熱可塑性樹脂として、具体的にはポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリ- α -オレフィン樹脂（ α -ポリオレフィン樹脂と呼ばれることもある。）、環状ポリオレフィン樹脂、ポリカプロラクトン樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂（メタクリル樹脂を含む）、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂およびこれらの共重合体が例示される。

[0112] ここでポリ- α -オレフィン樹脂とは、 α -オレフィンを付加重合して得られる炭素数2以上の側鎖官能基を有する高分子を指す。側鎖官能基としては、直鎖状のアルキル基等が挙げられる。ポリ- α -オレフィン樹脂としては、具体的には1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンおよびこれらの混合物を付加重合することによって得られる高分子化合物が例示される。これらの中でも、ポリ- α -オレフィン樹脂、ポリ

カプロラクトン樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂およびこれらの１種以上とエチレンとの共重合樹脂からなる群より選ばれる１種または２種以上の樹脂を含むことが好ましい。本発明の支持基材は、蛍光体層を対象物（例えばＬＥＤチップ）に被覆したのち蛍光体層から支持基材を剥離する「剥離型の支持基材」と、蛍光体層に付属したまま発光装置に組み込まれる「非剥離型の支持基材」の２種類がある。

[0113] 「剥離型の支持基材」に用いられる材質は、蛍光体層に対する接着性と剥離性、およびＬＥＤチップへの接着性のバランスが重要である。一方、「非剥離型の支持基材」に用いられる材質は、発光装置に組み込まれるため、光取り出し性、耐熱性、耐光性に優れていることが重要である。

[0114] 発明の積層体を用いた発光装置の製造方法として、「剥離型の支持基材」を用いたプロセスと、「非剥離型の支持基材」を用いたプロセスのいずれも好適に用いることができるが、支持基材の剥離後にレンズ構造などの光学部材を精密に設計できる自由度が高いことから、「剥離型の支持基材」を用いたプロセスがより好ましい。

[0115] （剥離型の支持基材）

剥離型の支持基材は、蛍光体層の被覆後に容易に剥離できることが重要である。特に好ましい性質としては、加熱時には流動化し、室温までに冷却後は硬化し剥離しやすい性質である。このような性質を持つ熱可塑性樹脂としては特にポリプロピレン樹脂、ポリ α -オレフィン樹脂、環状ポリオレフィン樹脂、ポリカプロラクトン樹脂およびこれらとエチレンとの共重合樹脂が挙げられるが、この中でもピカット軟化温度または融点が低く、また剥離性に優れるという点からポリ α -オレフィン樹脂とエチレンとの共重合樹脂（エチレン- α -オレフィン共重合樹脂）がより好ましく、さらにエチレン-１-ヘキセン共重合樹脂が特に好ましい。

[0116] また、支持基材と蛍光体層の接着性が弱く、蛍光体層が支持基材に保持されにくい場合には、エチレン- α -オレフィン共重合樹脂に接着性の高い熱可塑性樹脂を混合して支持基材を製造してもよい。接着性の高い熱可塑性樹脂

脂としては、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂またはこれらとエチレンとの共重合樹脂が挙げられるが、ビカット軟化温度または融点が低い観点からエチレン-アクリル（メタクリル）共重合樹脂であることが好ましい。

[0117] エチレン- α -オレフィン共重合樹脂と接着性の高い熱可塑性樹脂の混合比率は、接着性と剥離性のバランスにより決められる。このようなバランスを取る比率としては、エチレン- α -オレフィン共重合樹脂 100 重量部に対し、接着性の高い熱可塑性樹脂を 0.01～10 重量部含有することが好ましく、0.1～1 重量部含有することがより好ましい。

[0118] これら剥離性の指標として、支持基材の粘着力が例示される。ここで、支持基材の粘着力を測定する第一の方法として、JIS Z 0237（2009）に規定される 90 度剥離試験が挙げられる。この方法における測定では、蛍光体シートを保持するための接着性と、LEDチップに貼り付けたのちに支持基材を剥がすための剥離性を両立する観点から、支持基材の粘着力は 0.05～2.0 N/20 mm の範囲であることが好ましく、0.1～1.5 N/20 mm がより好ましい。

[0119] さらに蛍光体層と支持基材の粘着力を直接測定する第二の方法として、次に示す剥離試験（これを「蛍光体層：支持基材粘着力評価試験」とする）で測定する方法が挙げられる。「蛍光体層：支持基材粘着力評価試験」は、支持基材に 50 mm×50 mm のサイズの蛍光体層を貼り合わせた積層体サンプルを作製する第一の工程と、該蛍光体層の表面に幅 50 mm のシリコーン粘着材を塗布したテープである、商品名：サーキットテープ 647 0.12、粘着力 1.5 N/50 mm（寺岡製作所製）を長さ 50 mm で前記蛍光体の直上に貼り付ける第二の工程と、該テープを積層体サンプルに対して 90 度の方向に引っ張って蛍光体層が支持基材から剥離するときに要する力をフォースゲージ（商品名：デジタルフォースゲージ ZTS-20N、株式会社イマダ製）で測定する第三の工程からなる。この方法における測定では、支持基材の粘着力は 0.001～1.0 N/50 mm の範囲であることが好

ましく、 $0.01 \sim 0.5 \text{ N} / 50 \text{ mm}$ であることがより好ましい。なお、この方法では、蛍光体層が支持基材から剥離しないときは $15 \text{ N} / 50 \text{ mm}$ 以上であると評価される。

[0120] 剥離型の支持基材を剥離する方法は、 30°C 以下に冷却後、支持基材の一端をピンセット等で掴んで剥離する、または粘着テープに支持基材を接着させて剥離するなどの方法が例示されるが、これらの方法に限定されるものではない。

[0121] エチレン- α -オレフィン共重合樹脂の具体例としては、“タフマー”（三井化学製）、“エクセレン”（住友化学製）が挙げられる。環状オレフィン樹脂の具体例としては“ゼオノア”、“ゼオネックス”（日本ゼオン製）が挙げられる。ポリカプロラクトン樹脂の具体例としては“プラクセルH”（ダイセル製）が挙げられる。また、接着性を高める熱可塑性樹脂としてエチレン-メタクリル酸エステル樹脂“アクリフト”（住友化学製）が挙げられる。

[0122] （非剥離型の支持基材）

非剥離型の支持基材は、発光装置に組み込まれるため、透明性、耐熱性が求められる。このような性質を持つ熱可塑性樹脂は被覆する温度範囲（ $50 \sim 150^\circ\text{C}$ ）では可塑性を示すが、それ以上の温度に加熱すると不可逆的に硬化反応が進行し、完全硬化する樹脂が好ましい。ここで完全硬化状態とは、前記のレオメーター試験で貯蔵弾性率 G' と損失弾性率が G'' が $G' < G''$ となる範囲がなくなるまで硬化させた状態を言う。このような熱可塑性樹脂の具体例として、アクリル樹脂（メタクリル樹脂を含む）、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂およびこれらとエチレンとの共重合樹脂が挙げられる。特に耐熱性、耐光性の観点からシリコーン樹脂が特に好ましい。

[0123] アクリル樹脂の具体例としては、“アクリフト”（住友化学製）が挙げられる。エポキシ樹脂の具体例としては、エピコート157S70、エピコート828（ジャパンエポキシレジン）に硬化促進剤として2-フェニルイミダゾールを混合したもの、またシリコーン樹脂の具体例としては、熱可塑性

領域を有するものとしてOE-6450、OE6635（東レ・ダウコーニング製）などが挙げられる。

[0124] 非剥離型の支持基材の粘着力はJIS Z 0237（2009）に規定される90度剥離試験によって求められる第一の方法では、0.05N/20mm以上50N/20mm以下が好ましい。また、前記の「蛍光体層：支持基材粘着力評価試験」では、蛍光体層と支持基材の接着性が十分である観点から、1.0N/50mm以上が好ましく、5.0N/50mm以上がより好ましく、15N/50mm以上、すなわち蛍光体層が支持基材から剥がれないことがさらに好ましい。

[0125] 非剥離型の支持基材は高輝度を得るために、光取り出し効果が高いことが重要なため、透明性が高いことが好ましい。ここで透明性は拡散光を含めた透過率（以後、拡散光透過率という）で評価することが望ましく、この測定方法として積分球を用いた透過吸収測定システム（大塚電子製）が例示される。ここで厚み0.5mmの支持基材（完全硬化品）を試料とした場合の、450nmにおける拡散光透過率が50%以上であることが好ましく、70%以上であることがより好ましく、90%以上がさらに好ましい。

[0126] 非剥離型支持基材の耐熱性は一定温度加熱を行ったのちの拡散透過率の変化率で評価する。具体的には厚み0.5mmの支持基材（完全硬化品）について、初期の拡散光透過率（450nm）と、150℃の熱風乾燥機で1000時間連続加熱した後の拡散光透過率（450nm）を測定し、

透過率変化率”＝（1000時間後の拡散光透過率）／（初期の拡散光透過率）

の式に基づいて計算することにより評価する。この“熱透過率変化率”が0.7以上であることが好ましく、0.8以上であることがより好ましい。

[0127] 支持基材の製造方法）

支持基材は前述の材質を前記の膜述および表面状態となるように成形できるものであれば特に限定されるものではない。製造方法としては、押出成形、金型プレス成形、射出成形、ロール延伸成形などの方法が例示されるが、

生産性の観点から剥離加工したフィルム上に押出成形によって製造されることが好ましい。

[0128] ここで少なくとも一方の面が平滑面（鏡面）となるように加工することが好ましい。平滑面加工は、 R_a が $10\mu m$ 以下の平滑な剥離加工フィルム上に樹脂を押出し、冷却することによって行われる。

[0129] 具体的な製造方法の例として、 $150^{\circ}C$ 以上に加熱した押出混練機に支持基材の原料を入れて混練したのち、スリットダイから熔融した原料を剥離PET上に押し出してシート状にし、巻き取ってロール状の製品として製造する方法が挙げられる。

[0130] <積層体>

本発明の積層体は前記の蛍光体層と支持基材を積載させることによって製造する。ここで、蛍光体層と支持基材からあらかじめ積層体として製造したものを保管、運搬したのちLEDチップへの被覆に用いてもよい。または蛍光体層と支持基材を別々に保管、運搬したのちLEDチップへの被覆工程の直前に積層体として製造してもよい。

[0131] 積層体は、被塗布基材上に作製された蛍光体層と、支持基材の平滑面を合わせるように積載し、 $40^{\circ}C$ 以上 $120^{\circ}C$ 以下の温度で加熱しながら貼り合わせた後、被塗布基材を剥離することにより製造することが好ましい。貼り合わせに用いる装置としては特に限定されないが、ロールラミネーター、真空ロールラミネーター、真空ダイアフラムラミネーター等が例示される。また、積層体製造温度としては $70^{\circ}C$ 以上 $100^{\circ}C$ 以下で行うことがより好ましい。

[0132] 本発明の積層体は何らかの機能を付加するために蛍光体層と支持基材以外の層を有してもよい。例えば、蛍光体層と支持基材の間に、蛍光体層保護の目的でフィルム層を設けてもよく、また拡散効果や光取り出し効果を目的とする透明樹脂層を設けてもよい。さらに蛍光体層の支持基材側とは反対の面にLEDチップとの接着性を向上させる目的で粘着剤層を設けてもよい。

[0133] 本発明の積層体は取り扱い性や保管、運搬時の表面保護の観点から蛍光体

層側と支持基材側の両方にカバーフィルムを備えてもよい。蛍光体層側のカバーフィルムはBステージ状態の蛍光体層にダメージを与えないように、剥離性のフィルムであることが好ましい。具体的には、ポリジメチルシロキサンコーティングPETフィルム、フッ素樹脂フィルム（PFA、ETFEなど）、ポリウレタンフィルムなどが例示される。支持基材側のカバーフィルムとしては、蛍光体層側のカバーフィルムと同種の剥離性フィルムを用いることができる。また、非剥離性フィルムを用いた場合には、蛍光体層を対象物に被覆したのち、支持基材と共にカバーフィルムを蛍光体層から剥離することができる。このような非剥離性のフィルムとしては、PETフィルム、PPフィルム等が例示される。

[0134] <発光装置>

次に発光装置について説明する。本発明の発光装置は蛍光体層で発光面を被覆されたLEDチップと、LEDチップを固定し、電氣的に接合させたパッケージ基板と、金属箔などの導体により配線パターンが形成され、それに対し前記パッケージ基板を実装する回路基板等により形成される。

[0135] (LEDチップ)

LEDチップは青色光または紫外光を発するものが好ましい。このようなLEDチップとして窒化ガリウム系のLEDチップが特に好ましい。窒化ガリウム系のLEDチップはサファイアウェハー、炭化ケイ素ウェハー、窒化ガリウムウェハーまたはシリコンウェハー上に、窒化ガリウムのバッファ層を設け、その上にMOCVDにより窒化ガリウムの発光層を積層したのち、ダイシングして個片化することにより製造する。窒化ガリウムの発光層は、例えばn型GaN層、InGaN層およびp型GaN層が順に積層された発光層などが挙げられる。

[0136] LEDチップの型式は、大きく分けてラテラル型、バーティカル型、フリップチップ型の3種がある。いずれを用いてもよいが、発光面積を大きくできること、ワイヤーがなく断線による不良の恐れが小さいこと、および発熱源の発光層と回路基板が近く放熱性がよいこと、という観点から高輝度ハイ

パワー型LEDにはフリップチップ型が特に好ましい。

[0137] またLEDチップからの発光面が単一平面の場合と、単一平面ではない場合がある。単一平面の場合としては主に上部発光面のみを有するものが挙げられる。具体的にはバーティカル型LEDや、側面を反射層としての白色樹脂で覆い上面からのみ光が取り出されるようにしたフリップチップ型LEDなどが例示される。本発明の積層体を単一平面発光型のLEDに使用した場合、支持基材が流動化し均一にまた緩やかに蛍光体層を加圧することにより、蛍光体層の被覆において、膜厚変化と膜厚ムラを抑制しやすくなる。

[0138] 一方、単一平面ではない場合は、上部発光面および側部発光面を有するLEDチップや曲面発光面を持つLEDチップが挙げられる。側部からの発光を利用することで発光面積を大きくできること、および色の方位ムラが少なく配光特性に優れることから、発光面が単一平面でない場合が好ましい。特に光取り出し面積を大きくできること、およびチップ製造プロセスが容易なことから、上部発光面と側部発光面を有するフリップチップ型LEDチップが好ましい。

[0139] また、光取り出し効率を向上させるために光学的な設計に基づいて、発光表面をPSS (Patterned Sapphire Substrate) のように凹凸構造に加工していても良い。

[0140] LEDチップの膜厚は特に限定されないが、LEDチップ上面や角部において蛍光体層にかかる圧力を低くし、膜厚均一性を維持する観点から、膜厚の上限は好ましくは500 μ m以下であり、より好ましくは300 μ m以下であり、さらに好ましくは200 μ m以下である。また膜厚の下限は発光層を有していればよく、1 μ m以上であることが好ましい。さらにLEDチップおよび基板との接続部の合計膜厚と蛍光体層の膜厚は以下の関係式を満たすことが好ましい。

[0141] $1 \leq (\text{LEDチップおよび基板との接続部の合計膜厚} / \text{蛍光体層の膜厚}) \leq 10$ 。

[0142] 下限以上であると発光色の方位ムラを抑制しやすい。また上限以下である

と蛍光体層膜厚均一性を維持しやすい。この観点から下限は2以上であることが好ましい。また上限は5以下が好ましく、4以下であることがより好ましい。

[0143] (パッケージ基板)

パッケージ基板はLEDチップを固定かつ電氣的に接合し、かつ回路基板に対し実装するものである。基板の材質としては、特に限定されないが、ポリフタルアミド(PPA)、液晶ポリマー、シリコン等の樹脂、窒化アルミニウム(AlN)、アルミナ(Al_2O_3)、窒化ホウ素(BN)等のセラミック、銅、アルミニウム等の金属が例示される。特に高輝度ハイパワーLEDの場合には、放熱性の観点から窒化アルミニウム基板やアルミナ基板のようなセラミック基板が好ましい。

[0144] パッケージ基板上には、LEDチップに通電するため、金、銀、銅やアルミなどにより電極パターンが形成されていてもよい。また放熱機構を備えていることが好ましい。さらに基板上に樹脂または金属による反射板を設けてもよい。

[0145] (回路基板)

回路基板は導体によって形成された配線パターンにLEDチップを接合したパッケージ基板を実装し、電子機器に組み込むためのプリント配線基板を指す。基板は紙フェノール樹脂板、ガラスエポキシ樹脂板、アルミなどの金属板に銅箔を重ねた銅張り基板が一般的に用いられる。なお後述のChip on Board(COBタイプ)のように回路基板に直接LEDチップを接合する場合もある。

[0146] (発光装置の構成)

LEDチップと基板は、ラテラル型やバーティカル型では金などの金属ワイヤーにより接合される。一方、フリップチップ型LEDについては金バンパを用いたハンダ接合、金とスズによる共晶接合、導電性ペースト接合によりLEDチップと電極を接合する方法が例示される。

[0147] 発光装置の構造のタイプとしては、図1の(a)に示すようにLEDチッ

プ7をパッケージ電極9に接合したのち、回路基板1上の回路配線2に実装する表面実装タイプ（SMD）と、（b）に示すように回路基板1上の回路配線2に直接実装するChip on Boardタイプ（COB）が例として挙げられる。（a）のSMDは、リフレクター4とパッケージ電極9が形成された個別のパッケージ基板10に金バンプ8を介してLEDチップ7を接合し、さらに蛍光体層6でLEDチップ7を被覆した後、透明樹脂5で封止したLEDパッケージ3をまず作製し、これを回路基板1上に形成された回路配線2とパッケージ電極9が通電するように接合した構造である。一方、（b）のCOBは回路基板1上に形成された回路配線2に金バンプ8を介してLEDチップ7を直接実装し、さらに蛍光体層6でLEDチップ7を被覆した後、透明樹脂5で封止した構造である。いずれも、LEDチップ7の発光面は上部発光面および側部発光面を有するものであり、その全てが蛍光体層6で被覆されている。COBでは透明樹脂5の流出を防ぐために周囲を白色樹脂によるダム11を形成していてもよい。

[0148] LEDチップ7はパッケージ基板10上または回路基板1上に1個のみ実装されていてもよいし、複数個が実装されていても良い。

[0149] 図2、図3は本発明の積層体を用いてLEDチップ7を被覆したLEDパッケージの例を示したものである。蛍光体層6はLEDチップ7の発光面に直接密着させて設置してもよく、また図3のようにLEDチップ7との間に透明樹脂5を挟んで間接的に設置してもよいが、蛍光体量を少なくできる観点からLEDチップ7の発光面に直接密着させて設置することが好ましい。

[0150] この発光装置はパッケージ基板10上に接合されたLEDチップ7に蛍光体層6のみを被覆したものでよく、また図2の（a）のように蛍光体層保護の目的でLEDチップ7に被覆した蛍光体層6の外周に透明樹脂5によるオーバーコート層を設けてもよく、また図2の（b）のように光取り出し向上の目的のために透明樹脂5で形成されたレンズを設けてもよい。

[0151] （発光装置の製造方法）

発光装置の製造方法はLEDチップのパッケージ基板への接合工程、LE

Dチップへの蛍光体層の被覆工程、透明樹脂による封止またはレンズの設置等の工程、およびパッケージ基板を回路基板に実装する工程を含む。ただしCOBの場合はLEDチップを直接回路基板に実装する。本発明はLEDチップへの蛍光体層の被覆工程に特徴を有する。

- [0152] 蛍光体層の貼り付け工程は、前述の積層体を用いてLEDチップの発光面を蛍光体層で被覆する工程である。この工程はLEDチップの発光面に対し前述の積層体を蛍光体層がLEDチップの発光面側となるように積載したのち、レオメーターを用いて周波数1.0Hz、最大歪み1.0%で測定した時の支持基材の貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' が、

$$G' < G'' \quad (\text{式1})$$

かつ

$$1.0 \text{ Pa} < G' < 1.0^5 \text{ Pa} \quad (\text{式2})$$

の関係式をみたす状態で加圧することにより実施されることが好ましい。

- [0153] また蛍光体層の貼り付け工程はパッケージ基板へのLEDチップの接合工程の前に行ってもよく、後に行ってもよい。

- [0154] 蛍光体層の貼り付けは支持基材が軟化流動する状態で加圧して行う。特に熱融着性の蛍光体層を用いている場合は接着性の強化の観点から、貼り付け温度は50℃以上が好ましく、60℃以上がより好ましい。また、蛍光体層に用いる熱融着性樹脂は加熱により一時的に粘度が下がり、さらに加熱を続けると熱硬化する性質を持っている。そのため貼り付け工程の温度は、接着性を保持する観点から150℃以下であることが好ましく、さらに蛍光体層の粘度を一定以上に保ち形状を保持する観点から120℃以下であることがより好ましく、100℃以下が好ましい。また空気溜まりの残存を防ぐため0.01MPa以下の減圧下で貼り付けを行うことが好ましい。このような貼り付けを行う製造装置としては真空ダイアフラムラミネーター、真空ロールラミネーター、真空油圧プレス、真空サーボプレス、真空電動プレス、TOM成形機などの真空貼り付け機などが例示される。中でも一度に処理できる数が多く、また真上から偏りなく加圧できることが可能であることから真

空ダイアフラムラミネーターが好ましい。このような真空ダイアフラムラミネーターとして、V-130、V-160（ニッコー・マテリアルズ製）等が例示される。

[0155] LEDチップへの蛍光体層の貼り付け方法としては、図4に示すように個々のLEDチップ7ごとに蛍光体層6と支持基材13より構成される積層体12を個別化して一つずつ貼り付ける方法、および図5に示すように複数のLEDチップ7に一括で積層体12を貼り付けた後、カットして個別化する方法が挙げられるが、いずれの方法を用いてもよい。なお、図4（1）、図5（1）は貼り付け前を、図4（2）、図5（2）は貼り付け後をそれぞれ示す。

[0156] 以下に発光装置の製造プロセスについて4つの方法を例示する。第一と第二の製造例は「剥離型の支持基材」を用いた製造プロセスの例であり、第三と第四の製造例は「非剥離型の支持基材」を用いた製造プロセスの例である。なお発光装置の製造プロセスはこれらの例に限定されない。

[0157] 第一の製造例を図6に示す。（a）台座15上に粘着テープ14を介してLEDチップ7を仮固定する。ここで粘着テープ14はLEDチップを仮固定でき、かつ貼り付け温度に耐えられるものであれば特に限定はないが、UV照射により粘着力が低下するテープ（以下、UV剥離テープとする）、加熱により粘着力が低下するテープ（以下、熱剥離テープとする）または粘着力が2N/20mm以下と弱いテープ（以下、微粘着テープとする）のいずれかが好ましく用いられる。

[0158] （b）積層体12を蛍光体層6がLEDチップ7に接するようにして積層する。

[0159] （c）（b）の積層物を真空ダイアフラムラミネーター16の下部チャンバー19に入れた後、加熱しながら排気／吸気口17を通じて排気して上部チャンバー18および下部チャンバー19を減圧する。支持基材13が流動するまで加熱を行った後、上部チャンバー18に排気／吸気口17を通じて大気を吸入することでダイアフラム膜20を膨張させ、支持基材13を通じ

て蛍光体層 6 を加圧し、LED チップ 7 の発光面に追従するように貼り付ける。

[0160] (d) 上下チャンバー 18 を大気圧に戻したのち、台座 15、粘着テープ 14、LED チップ 7 および積層体 12 からなる積載物を真空ダイアフラムラミネーター 16 から取り出し、放冷後に支持基材 13 を剥離する。得られた被覆体を切断位置 21 でダイシングカッターなどにより切断し、個片化した蛍光体層被覆 LED チップ 22 を作製する。

[0161] (e) 粘着テープ 14 が UV 剥離テープの場合は UV 照射工程により、熱剥離テープの場合は加熱により、粘着力を低下させる工程を行った後、蛍光体層被覆 LED チップ 22 を粘着テープ 14 から取り外し、パッケージ基板 10 上に形成されたパッケージ電極 9 に金バンプ 8 を介して接合する。

[0162] (f) 以上の工程により LED パッケージ 23 が製造される。LED パッケージ 23 を回路基板 1 上の回路配線 2 に実装し発光装置 24 を製造する。必要に応じて透明樹脂 5 によるオーバーコート層やレンズ等を設置する。

[0163] 第二の製造例を図 7 に示す。(a) LED チップ 7 をパッケージ基板 10 上に形成されたパッケージ電極 9 に金バンプ 8 を介して接合する。

[0164] (b) 積層体 12 を蛍光体層 6 が LED チップ 7 に接するようにして積載する。

[0165] (c) (b) の積載物を真空ダイアフラムラミネーター 16 の下部チャンバー 19 に入れた後、第一の製造例と同様の方法により蛍光体層 6 を LED チップ 7 の発光面に貼り付ける。

[0166] (d) 下部チャンバー 19 を大気圧に戻したのち、積載物を真空ダイアフラムラミネーター 16 から取り出し、放冷後に支持基材 13 を剥離する。続いて得られた被覆体を切断位置 21 で切断して個片化する。

[0167] (e) 以上の工程により LED パッケージ 23 が製造される。LED パッケージ 23 を回路基板 1 上の回路配線 2 に実装し発光装置 24 を製造する。必要に応じて透明樹脂 5 によるオーバーコート層やレンズ等を設置する。

[0168] 第三の製造例を図 8 に示す。(a) ~ (c) は第一の製造例と同様の操作

を行う。(d) 上下チャンバー18および19を大気圧に戻したのち、積載物を真空ダイアフラムラミネーター16から取り出し、放冷後に得られた積載物を切断位置21で支持基材13ごとダイシングカッターなどにより切断し、個片化した支持基材付き蛍光体層被覆LEDチップ25を作製する。(e) 第一の製造方法と同様の工程により、支持基材付きLEDパッケージ26を形成する。(f) 支持基材付きLEDパッケージ26を回路基板1上に形成された回路配線2に実装し発光装置24を製造する。

[0169] 第四の製造例を図9に示す。(a)～(c)は第一の製造例と同様の操作を行う。(d) 上下チャンバー18および19を大気圧に戻したのち、積載物を真空ダイアフラムラミネーター16から取り出し、放冷後に得られた積載物を切断位置21で支持基材13ごと切断して個片化し、支持基材付きLEDパッケージ26を製造する。(e) 支持基材付きLEDパッケージ26を回路基板1上に形成された回路配線2に実装し発光装置24を製造する。

[0170] (貼り付け性の評価)

本発明の積層体を用いれば、積層体から貼り付けられる蛍光体層がLEDチップの上部発光面面積の90%以上および側部発光面積の70%以上と直接密着して被覆された発光装置を作製することも可能である。

[0171] ここで直接密着とは蛍光体シートとLEDチップの上部発光面または側部発光面との間に、空隙などが存在することなく接着している状態を指す。LEDチップ上部発光面への被覆において、直接密着部がLEDチップ上部発光面面積の90%未満の場合、蛍光体シートが剥離しやすくなり、発光装置の不良の原因となる。この観点からLEDチップ上部発光面に対し99%以上直接密着して被覆されていることがより好ましい。

[0172] またLEDチップ側部発光面への被覆において、直接密着部がLEDチップの側部発光面積の70%未満であるとLEDチップ側面からの発光効率が低くなり輝度が低下する。またこの非密着部からの剥離が起こりやすくなり信頼性が低下する。この観点から直接密着部がLEDチップ側部発光面積の

90%以上であることがより好ましく、99%以上であることがさらに好ましい。

[0173] 密着性の評価はクロスセクションポリッシャー法（CP法）などにより断面切断を行った後、SEMで観察する方法（以下、断面SEM法）、またはX線CT画像解析装置により断面部分の観察をする方法（以下、X線CT法）により断面写真から評価することができる。

[0174] 本発明の積層体を用いた場合、発光の方位ムラを抑制する観点から、LEDチップを被覆している蛍光体層の膜厚がいずれの部位でも変化が小さいことが好ましい。この観点からLEDチップに被覆した蛍光体層の上面部と側面部の膜厚比の求め方を図10により説明する。

[0175] 図10の（a）はLEDパッケージ23の上面図である。符号27はLEDチップを被覆した蛍光体層の上面部、符号28はLEDチップを被覆した蛍光体層の側面部、符号29はパッケージ基板上に被覆された蛍光体層を指す。また図10の（b）は図10（a）におけるI-I'断面図である。I-I'は、図10（a）に図示されるように、LEDチップのほぼ中央を通る。

[0176] 本明細書では、この断面において、LEDチップと蛍光体層がLEDチップの上面で接している部分におけるLEDチップ上面から蛍光体層外面までの距離A[μm]を以下のように定義する。LEDチップ7の上面と蛍光体層6が接している領域において上面の左端からほぼ4等分になる位置、すなわち $L1 \div L2 \div L3 \div L4$ となる位置を抽出する。それらのうち両端を除いた残り3点におけるLEDチップ7と蛍光体層6の外面までの距離をそれぞれA1～A3[μm]とする。これら3点の平均値をA[μm]と定義する。

[0177] また、I-I'断面図において、LEDチップと蛍光体層がLEDチップの側面で接している部分におけるLEDチップ側面から蛍光体層外面までの距離B[μm]を以下のように定義する。LEDチップ7の左側側面と蛍光体層6が接している領域において、パッケージ基板10上のパッケージ電極

9からのLEDチップ7の厚みを t_1 としたとき、その半分の高さ t_2 におけるLEDチップ7と蛍光体層6の外面までの距離を B_1 [μm]とする。同様にLEDチップ7の右側側面における同様の距離を B_2 [μm]とする。 B_1 と B_2 の平均値を B [μm]と定義する。

[0178] 以上のように定義した場合、発光ムラを抑制する観点から、 $0.70 \leq A/B \leq 1.50$ の関係が満たされることが好ましく、 $0.80 \leq A/B \leq 1.20$ がより好ましい。

[0179] また、発光色制御の観点から、被覆工程前の蛍光体層の膜厚が保持されていることが好ましい。被覆工程前の蛍光体層の平均膜厚を C [μm]とすると、膜厚保持率は、

$$\text{膜厚保持率 (\%)} = \text{距離 } A \text{ } [\mu\text{m}] / \text{膜厚 } C \text{ } [\mu\text{m}] \times 100$$

の計算式より求めることができる。膜厚保持率は、好ましくは80%以上であり、より好ましくは90%以上であり、さらに好ましくは95%以上である。

[0180] また本発明の積層体を用いて得られる発光装置において、発光の方位ムラを抑制する観点からLEDチップの側面に追従して蛍光体層が設置されていることが好ましい。蛍光体層の追従性はLEDチップ側面の傾きと、側面部を被覆する蛍光体層の傾きとの比較により評価することができる。これより図11に示すように基板上面とLEDチップ側面との二面角を a ($^\circ$)とし、基板上面とLEDチップ側面発光部を被覆している蛍光体層のLEDチップ被覆面とは反対側の面との二面角を b ($^\circ$)としたとき、 $a - 30 \leq b \leq a$ の関係を満たしていることが好ましく、 $a - 20 \leq b \leq a$ の関係を満たしていることがより好ましい。

[0181] このように本発明の積層体を用いた発光装置では、発光の方位ムラの抑制に優れた効果を示す。ここで発光の方位ムラとは発光装置の光の見え方が角度によって異なることを示す。このような方位ムラは、発光装置のLEDチップ上面に対し垂直上に10cm離れた距離における色温度（以下、垂直色温度）と、斜め45°上方に10cm離れた距離における色温度（以下、4

5° 色温度) の差の絶対値の大きさを判定することができる。本発明においては、当該差の絶対値が小さいほど、発光の方位ムラが小さいので、好ましい。

[0182] 本発明の積層体はハイパワー型のフリップチップ型LEDを使用する場合に好適に用いられ、これを用いて製造された発光装置は高輝度、高放熱性の観点から照明用途に用いることが特に好ましい。照明用途としては、例えばコンパクトな設計ができる特徴を活かしてスマートホンなどの携帯端末のフラッシュライトへの利用に適している。また、色の配光特性に優れることから、家庭用の一般照明および産業施設や公共施設に用いる産業用照明も好ましい利用方法である。さらに、放熱性に優れるという観点からは、ヘッドランプやDRL (Daytime Running Light) などの車載照明への利用も好適である。

[0183] 以上のような照明用途が特に好ましい利用方法であるが、バックライトなどその他のアプリケーションへの利用を制限するものではない。

実施例

[0184] 以下に本発明を実施例により具体的に説明する。

[0185] <蛍光体層>

蛍光体層の組成および特性について、表1にまとめた。以下、詳細について説明する。

[0186] (蛍光体層の原料)

(1) シリコーン樹脂

シリコーン1～3はポリフェニルメチルシロキサン、シリコーン4～5はポリジメチルシロキサンである。

[0187] ・シリコーン1；

以下の成分を混合して得られる樹脂組成物を用いた。

[0188] 樹脂主成分： $(\text{MeViSiO}_{2/2})_{0.25}(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.3}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.45}(\text{HO}_{1/2})_{0.03}$ 75重量部

硬度調整剤： $\text{ViMe}_2\text{SiO}(\text{MePhSiO})_{17.5}\text{SiMe}_2\text{Vi}$ 10重量部

架橋剤： $(\text{HMe}_2\text{SiO})_2\text{SiPh}_2$ 2.5 重量部

※ただし Me：メチル基、Vi：ビニル基、Ph：フェニル基

反応抑制剤： 1-エチニル-1-ヘキサノール 0.025 重量部

白金触媒： 白金（1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン）錯体 1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン溶液〔白金含有量 5 重量％〕 0.01 重量部

・シリコーン 2；“OE 6630”（東レ・ダウコーニング製）

・シリコーン 3；“XE 14-C6091”（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン製）／「非架橋反応性シリコーン」= 8／2

※「非架橋反応性シリコーン」：以下の平均組成式で示される固体状のシロキサン

[0189] [化2]



[0190] ・シリコーン 4；“OE 6336”（東レ・ダウコーニング製）

・シリコーン 5；“KER 6075”（信越化学製）。

[0191] （2）シリコーン微粒子

・粒子 1；

以下の合成例に従って製造したものを使用した。

[0192] [合成例]

3 L 四つ口丸底フラスコに攪拌機、温度計、環流管、滴下ロートを取り付け、フラスコに pH 1.2（25℃）の 2.5 wt % アンモニア水溶液 1600 g と非イオン系界面活性剤“BYK-333”（ビックケミー（株）製）0.002 g を加えた。300 rpm で攪拌しつつ滴下ロートからフェニルトリメトキシシラン 130 g とメチルトリメトキシシラン 30 g の混合物を 20 分かけ滴下した。その後、30 分かけて 50℃ に昇温し、さらに 60 分間攪拌を続けた後、攪拌を止めた。室温まで冷却した後、酢酸アンモニウム 20 g を添加し 150 rpm で 10 分間攪拌した後、反応液を 250 ml 遠心

瓶（（株）ナルゲン製）8本に分け、遠心分離機（テーブルトップ遠心機4000、（株）久保田製作所製）にセットした後、3000rpmで10分間遠心分離を行った。上澄み液を除去した後、各遠心瓶に純水200gを添加し、スパチュラで攪拌した後、上記の条件で遠心分離を行う洗浄操作を3回繰り返した。遠心瓶に残ったケーキをバットに移し、送風式オーブンで100℃、8時間の乾燥を行い、白色粉末70gを得た。得られた粒子粉末を、粒子径分布測定装置（日機装（株）製、マイクロトラック9320HRA）を用いて測定した結果、小粒径側からの通過分積算50%の粒子径（D50）0.5μmの単分散球状微粒子であった。この微粒子を液浸法により屈折率測定した結果、1.55であった。

[0193] ・粒子2；“トスパール120”（ポリメチルシルセスキオキサン）（D50）2.0μ（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン製）。

[0194] （3）金属酸化物微粒子

・酸化物1；フュームドアルミナ粒子”Aeroxide AluC”
D50 13nm（日本アエロジル製）。

[0195] （4）蛍光体

・蛍光体1；“NYAG-02” CeドープのYAG系蛍光体、比重：4.8g/cm³、D50：7μm（Intematix製）

・蛍光体2；“YAG450” YAG系蛍光体、比重：5.0g/cm³、D50：20μm（ネモト・ルミマテリアル製）

・蛍光体3；二色混合蛍光体（（i）／（ii）＝3／1の混合物）；

（i）“BY102” YAG系蛍光体、比重：5.5g/cm³、D50：17μm（三菱化学製）

（ii）“BR-101” CASN系蛍光体、比重：3.7g/cm³、D50：10μm（三菱化学製）。

[0196] （蛍光体層の製造方法）

[蛍光体層1の製造例]

容積 300 ml のポリエチレン製容器を用いて、シリコン 1 を 28 重量%、粒子 1 を 7 重量%、蛍光体 1 を 65 重量%の比率で混合した。その後、遊星式攪拌・脱泡装置“マゼルスター KK-400”（クラボウ製）を用い、1000 rpm で 20 分間攪拌・脱泡してシート作成用蛍光体分散液を得た。スリットダイコーターを用いてシート作成用蛍光体分散液を、被塗布基材“セラピール”WDS（東レフィルム加工株式会社製；膜厚 50 μ m、破断伸度 115%、ヤング率 4500 MPa）の剥離面上に塗布し、120℃で 1 時間加熱、乾燥して膜厚 50 μ m、100 mm 角の蛍光体層 1 を得た。この蛍光体層の貯蔵弾性率は、25℃で 1.0×10^6 Pa、100℃で 3.0×10^3 Pa であった。組成と膜厚を表 1 に示した。

[0197] [蛍光体層 2 の製造例]

容積 300 ml のポリエチレン製容器を用いて、シリコン 1 を 30 重量%、粒子 1 を 8 重量%、酸化物 1 を 2 重量%、および蛍光体 1 を 60 重量%の比率で混合した。その後、遊星式攪拌・脱泡装置“マゼルスター KK-400”（クラボウ製）を用い、1000 rpm で 20 分間攪拌・脱泡してシート作成用蛍光体分散液を得た。スリットダイコーターを用いてシート作成用蛍光体分散液を、被塗布基材“セラピール”WDS の剥離面上に塗布し、120℃で 20 分加熱、乾燥して膜厚 50 μ m、100 mm 角の蛍光体層 2 を得た。この蛍光体層の貯蔵弾性率は、25℃で 1.0×10^6 Pa、100℃で 1.0×10^4 Pa であった。組成と膜厚を表 1 に示した。

[0198] [蛍光体層 3～12 の製造例]

表 1 に示した組成または膜厚に変更した以外は、蛍光体層 2 と同様にして蛍光体層を製造した。組成と膜厚を表 1 に示した。

[0199] （蛍光体層の貯蔵弾性率測定方法）

測定装置：粘弾性測定装置 ARES-G2（TA インスツルメンツ製）

ジオメトリー：平行円板型（15 mm）

最大歪み：1.0%

角周波数 : 1.0 Hz

温度範囲 : 25℃～200℃

昇温速度 : 5℃/分

測定雰囲気 : 大気中。

[0200] 膜厚 50 μm の蛍光体層を 16 枚積層し、100℃のホットプレート上で加熱圧着して 800 μm の一体化した膜（シート）を作製し、直径 15 mm に切り抜いて測定サンプルとした。このサンプルを上記条件により測定し、25℃および 100℃における貯蔵弾性率を測定した。結果を表 1 に示した。

[0201]

[表1]

【表1】

蛍光体層	シリコーン樹脂		シリコーン微粒子		金属酸化物微粒子		蛍光体		蛍光体層膜厚		貯蔵弾性率(G') Pa	
	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	μm		25°C	100°C
蛍光体層1	シリコーン1	28	粒子1	7	なし	0	蛍光体1	65	50		1.0×10^6	3.0×10^3
蛍光体層2	シリコーン1	30	粒子1	8	酸化物1	2	蛍光体1	60	50		1.0×10^6	1.0×10^4
蛍光体層3	シリコーン1	22	粒子1	5.5	酸化物1	1.5	蛍光体1	71	50		1.5×10^6	2.0×10^4
蛍光体層4	シリコーン1	45	粒子1	12	酸化物1	4	蛍光体1	39	50		9.0×10^5	1.0×10^4
蛍光体層5	シリコーン1	30	粒子1	8	酸化物1	2	蛍光体2	60	50		1.0×10^6	1.0×10^4
蛍光体層6	シリコーン1	30	粒子1	8	酸化物1	2	蛍光体3	60	50		1.2×10^6	1.1×10^4
蛍光体層7	シリコーン1	30	粒子1	8	酸化物1	2	蛍光体1	60	80		1.0×10^6	8.5×10^3
蛍光体層8	シリコーン1	30	粒子1	8	酸化物1	2	蛍光体1	60	100		9.0×10^5	8.0×10^3
蛍光体層9	シリコーン2	30	粒子1	8	酸化物1	2	蛍光体1	60	50		9.0×10^5	4.0×10^4
蛍光体層10	シリコーン3	30	粒子1	8	酸化物1	2	蛍光体1	60	50		1.0×10^6	9.0×10^3
蛍光体層11	シリコーン4	30	粒子2	8	酸化物1	2	蛍光体1	60	50		5.0×10^5	9.0×10^4
蛍光体層12	シリコーン5	30	粒子2	8	酸化物1	2	蛍光体1	60	50		1.0×10^6	9.0×10^4

[0202] <支持基材>

(支持基材の樹脂)

表2に示す材質の支持基材を用意した。ここで樹脂種類欄に記載されているものは以下の樹脂である。

A-1: エチレン- α -オレフィン共重合樹脂 ” タフマー” DF640 (三井化学製)

A-2: エチレン- α -オレフィン共重合樹脂 ” タフマー” DF7350 (三井化学製)

A-3: エチレン- α -オレフィン共重合樹脂 ” タフマー” DF8200 (三井化学製)

A-4: エチレン- α -オレフィン共重合樹脂 ” タフマー” DF9200 (三井化学製)

A-5: エチレン- α -オレフィン共重合樹脂 ” タフマー” XM7090 (三井化学製)

A-6: エチレン- α -オレフィン共重合樹脂 ” タフマー” PN2070 (三井化学製)

A-7: エチレン- α -オレフィン共重合樹脂 ” タフマー” 試作品A (三井化学製)

B-1: ポリカプロラクトン樹脂” プラクセル” H1P (ダイセル製)

C-1: エチレン-メチルメタクリレート共重合樹脂 (エチレン-アクリル共重合樹脂) ” アクリフト” WK402 (住友化学製)

C-2: エチレン-メチルメタクリレート共重合樹脂 (エチレン-アクリル共重合樹脂) ” アクリフト” CM5021 (住友化学製)

D-1: エチレン- α -オレフィン共重合樹脂” タフマー” DF7350 /
エチレン-メチルメタクリレート共重合樹脂” アクリフト” CM5021 =
99.9重量部 / 0.1重量部

D-2: エチレン- α -オレフィン共重合樹脂” タフマー” DF7350 /
エチレン-メチルメタクリレート共重合樹脂” アクリフト” CM5021 =

99重量部／1重量部

D-3：エチレン- α -オレフィン共重合樹脂”タフマー” DF7350／
エチレン-メチルメタクリレート共重合樹脂”アクリフト” CM5021＝

98重量部／2重量部

E-1：シリコン樹脂 OE-6450（東レ・ダウコーニング製）

※2液（A液／B液）を混合し硬化させる。A／B＝1重量部／1重量部

E-2：シリコン樹脂 OE-6635（東レ・ダウコーニング製）

※2液（A液／B液）を混合し硬化させる。A／B＝1重量部／3重量部

F-1：ポリエチレン樹脂”ノバテック” LL（ジャパンエポキシレジン製）

G-1：フッ素樹脂”ネオフロン” ETFE（ダイキン製）。

[0203] （支持基材の製造方法）

〔支持基材1の製造例〕

樹脂A-1のペレットを150℃に加熱した押出成形機の混練機に入れて溶融したのち、剥離処理PETフィルム“セラピール”BX9（東レフィルム加工株式会社製；膜厚50 μ m、表面粗さ（Ra）8 μ m）上に、押出成形機のスリットから溶融樹脂を押し出して成膜し、膜厚500 μ mのシート状成形物を製造した。これを適切な大きさにカットし、支持基材1とした。樹脂種類と膜厚を表2に示す。

[0204] 〔支持基材2～8、および支持基材11～13の製造例〕

樹脂種類と膜厚を、表2に記載されたように変更した以外は支持基材1と同様に製造した。樹脂種類と膜厚を表2に示す。

[0205] 〔支持基材9の製造例〕

樹脂A-6のペレットを200℃に加熱した押出成形機の混練機に入れて溶融したのち、剥離処理PETフィルム“セラピール”BX9（東レフィルム加工株式会社製；膜厚50 μ m、表面粗さ（Ra）8 μ m）上に、押出

成形機のスリットから熔融樹脂を押し出して成膜し、膜厚 $500\mu\text{m}$ のシート状成形物を製造した。これを適切な大きさにカットし、支持基材9とした。樹脂種類と膜厚を表2に示す。

[0206] [支持基材10の製造例]

樹脂A-7のペレットを 100°C に加熱した押出成形機の混練機に入れて熔融したのち、剥離処理PETフィルム“セラピール”BX9（東レフィルム加工株式会社製；膜厚 $50\mu\text{m}$ 、表面粗さ（Ra） $8\mu\text{m}$ ）上に、押出成形機のスリットから熔融樹脂を押し出したのち送付機で冷却して成膜し、膜厚 $500\mu\text{m}$ のシート状成形物を製造した。これを適切な大きさにカットして、冷蔵庫（庫内温度 5°C ）でさらに冷却して支持基材10とした。樹脂種類と膜厚を表2に示す。

[0207] [支持基材14の製造例]

樹脂A-2のペレット99.9重量部と接着成分としての樹脂C-2のペレットを0.1重量部を混ぜ合わせ樹脂D-1とした。これを 150°C に加熱した押出成形機の混練機に入れて熔融したのち、支持基材1と同様にして膜厚 $500\mu\text{m}$ のシート状成形物を製造した。これを適切な大きさにカットし、支持基材14とした。樹脂種類と膜厚を表2に示す。

[0208] [支持基材15の製造例]

樹脂A-2のペレット99重量部と接着成分としての樹脂C-2のペレットを1重量部を混ぜ合わせ樹脂D-2とした。これを支持基材14と同様にして膜厚 $500\mu\text{m}$ のシート状成形物を製造した。これを適切な大きさにカットし、支持基材15とした。樹脂種類と膜厚を表2に示す。

[0209] [支持基材16の製造例]

樹脂A-2のペレット98重量部と接着成分としての樹脂C-2のペレットを2重量部を混ぜ合わせ樹脂D-3とした。これを支持基材14と同様にして膜厚 $500\mu\text{m}$ のシート状成形物を製造した。これを適切な大きさにカットし、支持基材16とした。樹脂種類と膜厚を表2に示す。

[0210] [支持基材17の製造例]

樹脂E-1のA液1重量部とB液1重量部を混合し、これをサイズ4 cm角、深さ500 μ m、および底面が剥離鏡面加工（表面粗さ（Ra）10 μ m）されている金型の枠に注ぎ、熱プレス機により80℃で15分間加熱した。放冷後、型枠から膜厚500 μ mのシート状成形物を取りだし、支持基材17とした。樹脂種類と膜厚を表2に示す。

[0211] [支持基材18の製造例]

樹脂E-2のA液1重量部とB液3重量部を混合し、これをサイズ4 cm角、深さ500 μ m、および底面が剥離鏡面加工（表面粗さ（Ra）10 μ m）されている金型の枠に注ぎ、熱プレス機により100℃で15分間加熱した。放冷後、型枠から膜厚500 μ mのシート状成形物を取りだし、支持基材18とした。樹脂種類と膜厚を表2に示す。

[0212] [支持基材19の製造例]

樹脂F-1のペレットを230℃に加熱した押出成形機の混練機に入れて溶融したのち、剥離処理PETフィルム“セラピール”BX9（東レフィルム加工株式会社製；膜厚50 μ m、表面粗さ（Ra）8 μ m）上に、押出成形機のスリットから溶融樹脂を押し出して成膜し、膜厚500 μ mのシート状成形物を製造した。これを適切な大きさにカットし、支持基材19とした。樹脂種類と膜厚を表2に示す。

[0213] [支持基材20]

樹脂G-1で成膜された膜厚50 μ mのフィルム（市販品）を適切な大きさにカットし、支持基材20とした。樹脂種類と膜厚を表2に示す。

[0214] （支持基材の貯蔵弾性率G' および損失弾性率G'' の測定方法）

支持基材の貯蔵弾性率G' および損失弾性率G'' は以下の条件により測定した。

[0215] 測定装置：粘弾性測定装置ARES-G2（TAインスツルメンツ製）

ジオメトリー：平行円板型（15 mm）

最大歪み：1.0%

角周波数 : 1.0 Hz

温度範囲 : 10℃～200℃

昇温速度 : 5℃/分

測定雰囲気 : 大気中。

[0216] 上記（支持基材の製造方法）に準じて、膜厚1mmのシート状成形物を作製し、直径15mmに切り抜いて測定サンプルとした。このサンプルを上記条件により測定し、10℃～200℃における貯蔵弾性率 G' および損失弾性率 G'' を測定した。得られたデータから10～100℃の中で、 $G' < G''$ の関係式を満たす温度範囲、および貯蔵弾性率 G' が（1）～（4）に示した関係式を満たす温度範囲を求めた。結果を表2に示した。

- [0217] (1) $10 \text{ Pa} < G' < 10^5 \text{ Pa}$
 (2) $10^2 \text{ Pa} < G' < 10^5 \text{ Pa}$
 (3) $10 \text{ Pa} < G' < 10^4 \text{ Pa}$
 (4) $10^2 \text{ Pa} < G' < 10^4 \text{ Pa}$ 。

[0218] （ビカット軟化温度）

支持基材のビカット軟化温度はJIS K 7206（1999）A50（荷重10N、昇温速度50℃/時間）に従い、ビカット軟化点試験機“TP-102”（テスター産業製）を用い、加圧針（断面積1mm²）が樹脂片に1mm食い込んだ時の温度をビカット軟化温度として測定した。結果を表2に示した。

[0219] （融点）

支持基材の融点はJIS K 7121（1987）に従い、示差走査熱量測定装置“DSC-60Plus”（島津製作所製）を用いて昇温速度10℃/分で測定した。結果を表2に示した。

[0220] （メルトフローレート；MFR）

支持基材のメルトフローレートはJIS K7210（1999）に従い、メルトインデックスG-01（東洋精機製作所製）を用いて、測定温度190℃、荷重21.2Nの条件で測定した。結果を表2に示した。

[0221] (透明性)

支持基材の透明性は、上記（支持基材の製造方法）に準じて膜厚0.5 m mのシート状成形物を作製し、透過吸収測定システム（大塚電子製）を用いて測定した。判定は450 nmの拡散透過率（%T）を用いて、以下の基準により行った。結果を表2に示した。

A : $90 \leq \%T$

B : $70 \leq \%T < 90$

C : $50 \leq \%T < 70$

D : $\%T < 50$

[0222]

[表2]

【表2】

支持基材	樹脂種類	膜厚 (μm)	G'およびG''が10-100°Cの中で以下の関係式を満たす温度範囲(°C)						ビカット軟化 温度(°C)	融点(°C)	MFR(190°C) (g/10分)	透明性
			G'<G''	10Pa<G'<10 ³ Pa	10 ³ Pa<G'<10 ⁵ Pa	10Pa<G'<10 ⁴ Pa	10 ³ Pa<G'<10 ⁴ Pa	10 ⁵ Pa<G'<10 ⁶ Pa				
支持基材1	A-1	500	45-100	40-100	40-100	57-100	57-100	57-100	35	49	4	B
支持基材2	A-1	250	45-100	40-100	40-100	57-100	57-100	57-100	35	49	4	B
支持基材3	A-1	1000	45-100	40-100	40-100	57-100	57-100	57-100	35	49	4	B
支持基材4	A-2	500	50-100	50-100	50-100	65-100	65-100	65-100	41	55	35	B
支持基材5	A-2	1000	50-100	50-100	50-100	65-100	65-100	65-100	41	55	35	B
支持基材6	A-3	500	65-100	68-100	68-100	82-100	82-100	82-100	55	66	18	B
支持基材7	A-4	500	80-100	72-100	72-100	85-100	85-100	85-100	61	80	18	B
支持基材8	A-5	500	84-100	86-100	86-100	なし	なし	なし	80	103	3	B
支持基材9	A-6	500	なし	なし	なし	なし	なし	なし	125	140	1	B
支持基材10	A-7	500	20-100	10-50	10-40	20-50	20-40	20-40	20	35	51	B
支持基材11	B-1	500	64-100	62-100	62-100	85-100	85-100	85-100	55	67	4	D
支持基材12	C-1	500	61-100	70-100	70-100	なし	なし	なし	49	69	20	C
支持基材13	C-2	500	67-100	45-100	45-100	57-100	57-100	57-100	25	67	450	C
支持基材14	D-1	500	50-100	49-100	49-100	64-100	64-100	64-100	41	55	36	B
支持基材15	D-2	500	45-100	43-100	43-100	60-100	60-100	60-100	38	50	42	B
支持基材16	D-3	500	45-100	40-100	40-100	57-100	57-100	57-100	35	48	50	B
支持基材17	E-1	500	62-100	65-100	65-100	83-100	83-131	83-131	50	なし	なし	A
支持基材18	E-2	500	60-100	75-100	75-100	86-100	86-100	86-100	74	なし	なし	A
支持基材19	F-1	500	なし	なし	なし	なし	なし	なし	110	115	0.2	C
支持基材20	G-1	50	なし	なし	なし	なし	なし	なし	>150	260	なし	A

[0223] <積層体>

(積層体の製造方法)

5 cm角以上の適切な大きさにカットした被塗布基材付き蛍光体層と、蛍光体層と同等以上の大きさにカットした支持基材を用意した。次に平滑な面を露出させ、これに蛍光体層側が支持基材の平滑面と接するように重ねたのち、80℃に加熱したドライフィルムラミネーターを用いて気泡が入らないように1 m／分の速度で貼り付けを行った。30℃以下に冷却したのち、蛍光体層の被塗布基材を剥離し、所定の積層体を得た。

[0224] <パッケージ基板に実装されたLEDチップに対する蛍光体層の被覆工程およびそれによって得られた発光装置の製造と評価>

(パッケージ基板の製造方法)

窒化アルミニウムの基板（サイズ5 cm角、膜厚1.5 mm）に、発光装置一つあたりのサイズが縦10 mm、横5 mmになるように銀メッキによりパッケージ電極のパターンを作製した。次にパッケージ電極上に金バンプを用いてフリップチップ型LEDチップ“B3838FCM”（Generalight製、サイズ1000 μm角、膜厚150 μm、ドミナント発光波長450 nm）をフリップチップ方式でLEDチップと電極を接合した。この接合を繰り返すことにより、5 cm角の窒化アルミニウム板上に50個のLEDチップを接合したパッケージ基板を作製した。

[0225] (パッケージ基板上のLEDチップへの蛍光体層の被覆方法)

真空チャンバー内に、ヒーターに接続した下部プラテンと、上部プラテンに可撓性のフッ素シリコンゴム製のダイアフラム膜からなる圧縮機構を有する真空ダイアフラムラミネーターV-130（ニッコー・マテリアルズ製）の真空チャンバー内を所定の貼り付け温度に加熱した。次にパッケージ基板上に、5 cm角に裁断した積層体を、蛍光体層側がLEDチップに接するように重ね合わせ、この上下を剥離PETフィルム“セラピール”WDS（膜厚50 μm）で挟み込んだ積載物を下部プラテン上に設置した。続いて所定の貼り付け温度で加熱しつつ真空チャンバーを密閉した後、0.5 kPa

以下の減圧下で30秒真空引きを行った。続いて上部プラテン側に大気を導入することによりダイアフラム膜を膨張させて大気圧（0.1 MPa）で30秒間積載物を加圧した。その後、下部プラテン側にも大気を導入して減圧状態をブレークしたのち、真空チャンバーを開放し、基板と積層体の積載物を取りだした。剥離可能な支持基材を用いている場合は、30℃以下に冷却後、支持基材の端をつかみ、めくるようにして剥離した。

[0226] （発光装置の製造方法）

LEDチップに蛍光体層を被覆したものを、ダイシング加工によりパッケージ電極のパターンをもとに切断し、縦10mm、横5mmサイズのパッケージ基板を作製した。このパッケージ基板を、導体により配線パターン形成された回路基板上に実装し、発光装置を得た。

[0227] ＜発光装置の評価＞

（外観評価）

得られた50個の発光装置について20倍の拡大鏡を用いて目視評価を行い、蛍光体層の外観について下記の基準に基づいて判定した。

A： LEDチップ全体に対して蛍光体層に外観不良（ハガレ、割れ、シワ）が観察されない。

B： LEDチップ全体の10%以下で外観不良が観察される。

C： LEDチップ全体の10%以上50%以下で外観不良が観察される。

D： LEDチップ全体の50%以上で外観不良が観察される。

[0228] （蛍光体層膜厚均一性評価）

得られた発光装置について、X線CT測定を行い、中央部の断面画像を得た（図10（a）におけるI-I'断面図）。この画像より、本明細書に定義した、LEDチップと蛍光体層が上面で接している部分におけるLEDチップ上面から蛍光体層外面までの距離A〔μm〕、およびLEDチップと蛍光体層がLEDチップの側面で接している部分におけるLEDチップ側面から蛍光体層外面までの距離B〔μm〕を測定した。

[0229] すなわち、LEDチップ7の上面と蛍光体層6が接している領域において

上面の左端からほぼ4等分になる位置、すなわち $L1 \div L2 \div L3 \div L4$ となる位置を抽出し、それらのうち両端を除いた残り3点におけるLEDチップ7と蛍光体層6の外表面までの距離をそれぞれ $A1 \sim A3$ [μm]として測定し、これら3点の平均値を A [μm]とした。

[0230] また、LEDチップ7の左側側面と蛍光体層6が接している領域においてLEDチップ7の厚みを $t1$ としたとき、その半分の高さ $t2$ におけるLEDチップ7と蛍光体層6の外表面までの距離を $B1$ [μm]、同様にLEDチップ7の右側側面と蛍光体層6が接している領域においてLEDチップ7の厚み $t1$ の半分の高さ $t2$ におけるLEDチップ7と蛍光体層6の外表面までの距離を $B2$ [μm]としてそれぞれ測定し、 $B1$ と $B2$ の平均値を B [μm]とした。

[0231] この値から上面と側面の蛍光体層膜厚比 (A/B) を求めた。結果を表3～表5に記載した。

[0232] (蛍光体層膜厚保持率評価)

前記のX線CT断面画像より得られた距離 A [μm]と、被覆工程前の蛍光体層の平均膜厚を C [μm]を用いて、

$$\text{膜厚保持率 (\%)} = \text{距離 } A [\mu m] / \text{膜厚 } C [\mu m] \times 100$$

の計算式により膜厚保持率を計算した。結果を表3～表5に記載した。

[0233] (側面部の二面角評価)

得られた発光装置について、X線CT測定を行い、断面画像を得た。この画像より断面における基板上面とLEDチップ側面との角度 a ($^\circ$)、および基板の上面とLEDチップ側面発光部を被覆している蛍光体層のLEDチップ被覆面とは反対側の面との角度 b ($^\circ$)を図11のように計測した。同様の操作を、断面の場所を代えて行い、一つのLEDチップに対し10カ所の断面における a 、 b それぞれの角度の平均値を側面部の二面角とした。結果を表3～表5に記載した。

[0234] (蛍光体層：支持基材粘着力評価)

支持基材に50mm×50mmのサイズで蛍光体層を貼り合わせた積層体

サンプルを作製した。次に該蛍光体層の表面に幅 50 mm のシリコン粘着材を塗布したテープ（商品名：サーキットテープ 647 0.12、粘着力 15 N/50 mm、寺岡製作所製）を長さ 50 mm で貼り付け、蛍光体層と支持基材の接触部が 50 mm × 50 mm になるようにした。このようにして作製した粘着テープの一端をフォースゲージ（商品名：デジタルフォースゲージ ZTS-20N、株式会社イマダ製）に取り付け、テープを積層体サンプルに対して 90 度の方向に引っ張って蛍光体層が支持基材から剥離するときに要する力を測定した。粘着力の単位は N/50 mm として表した。また蛍光体層と支持基材が剥がれることなく粘着テープと蛍光体層が剥がれた場合には、蛍光体層と支持基材の間の粘着力が粘着テープの粘着力よりも強いと判断し、> 15 N/50 mm として表した。結果を表 3～表 5 に記載した。

[0235] （被覆後の支持基材の剥離性評価）

蛍光体層の被覆工程の後に、30℃以下に冷却し、その後支持基材の端をつかみ、めくるようにして剥離した。この時の蛍光体層から剥がれる

A： 蛍光体層が完全に支持基材側から LED チップ側に移動している。

B： 蛍光体層が支持基材側から LED チップ側に移動している割合が、LED チップ全体の 90% 以上 100% 未満である。

C： 蛍光体層が支持基材側から LED チップ側に移動している割合が、LED チップ全体の 50% 以上 90% 未満である。

D： 蛍光体層が支持基材側から LED チップ側に移動している割合が、LED チップ全体の 50% 未満である。

非剥離： 支持基材が蛍光体層被覆 LED チップから剥がれない。

[0236] （発光装置の光の見え方評価）

発光装置の LED チップ上面に対し垂直上に 10 cm 離れた距離における色温度（以下、垂直色温度）と、斜め 45° 上方に 10 cm 離れた距離における色温度（以下、45° 色温度）の差をもとめ、下記のように判定した。

A： $|(\text{垂直色温度}) - (45^\circ \text{色温度})| < 250 \text{ K}$

B : $250\text{K} \leq |(\text{垂直色温度}) - (45^\circ \text{色温度})| < 500\text{K}$

C : $500\text{K} \leq |(\text{垂直色温度}) - (45^\circ \text{色温度})| < 1000\text{K}$

D : $1000\text{K} \leq |(\text{垂直色温度}) - (45^\circ \text{色温度})|$ 。

[0237] [実施例 1 ～ 14 および比較例 1 ～ 3]

蛍光体層 1 を用いて製造された種々の積層体 1 ～ 16 を用いて、表 3 に記載の貼り付け温度で蛍光体層の被覆を行った後、上述の方法で発光装置を製造し、外観評価、蛍光体層膜厚均一性評価、蛍光体層膜厚保持率評価、側面部の二面角評価、蛍光体層：支持基材粘着力評価、被覆後の支持基材の剥離性評価および発光装置の光の見え方評価の結果を表 3 に示す。

[0238]

[表3]

【表3】

実施例	積層体	蛍光体層	支持基材	貼り付け 温度 (°C)	外観	蛍光体層膜厚均一性			蛍光体層 膜厚保持率 (%)	側面部の二面角			蛍光体層:支持基材 粘着力 (N/50mm)	被覆後の 支持基材の 剥離性	光の見え方
						距離A (μm)	距離B (μm)	A/B		チップa(°)	蛍光体層b(°)	a-b			
実施例1	積層体1	蛍光体層1	支持基材1	80	A	50	48	1.04	100	90	85	5	0.1	A	A
実施例2	積層体2	蛍光体層1	支持基材2	80	A	48	47	1.02	96	90	80	10	0.1	A	A
実施例3	積層体3	蛍光体層1	支持基材3	80	A	50	48.5	1.03	100	90	85	5	0.1	A	A
実施例4	積層体4	蛍光体層1	支持基材4	80	A	50	48.5	1.03	100	90	85	5	0.1	A	A
実施例5	積層体4	蛍光体層1	支持基材4	120	B	47	42	1.12	94	90	80	10	0.1	A	A
実施例6	積層体5	蛍光体層1	支持基材6	80	A	50	44.5	1.12	100	90	75	15	0.1	A	A
実施例7	積層体6	蛍光体層1	支持基材7	100	B	49	42.5	1.15	98	90	70	20	0.1	A	B
実施例8	積層体7	蛍光体層1	支持基材8	100	B	49	42	1.17	98	90	60	30	0.1	A	B
実施例9	積層体8	蛍光体層1	支持基材10	45	C	50	49	1.02	100	90	60	30	0.1	A	B
実施例10	積層体9	蛍光体層1	支持基材11	80	A	50	43	1.16	100	90	83	7	2	C	A
実施例11	積層体10	蛍光体層1	支持基材12	80	B	49	44	1.11	98	90	73	17	5	D	B
実施例12	積層体11	蛍光体層1	支持基材13	80	A	50	48	1.04	100	90	85	5	10	D	A
実施例13	積層体12	蛍光体層1	支持基材17	80	B	50	44	1.14	100	90	70	20	>15	非剥離	B
実施例14	積層体13	蛍光体層1	支持基材18	80	A	47	43	1.09	94	90	72	18	>15	非剥離	B
比較例1	積層体14	蛍光体層1	支持基材9	150	C	40	43	0.93	80	90	50	40	0.1	A	C
比較例2	積層体15	蛍光体層1	支持基材19	150	側面被覆せず	27	計測不能	評価不可	54	90	計測不能	評価不可	1	評価不可	評価不可
比較例3	積層体16	蛍光体層1	支持基材20	80	B	43	42	1.02	86	90	20	70	0.005	A	C

[0239] [実施例 1 5 ～ 2 5 および比較例 4 ～ 5]

蛍光体層 2 を用いて製造された種々の積層体 1 7 ～ 2 9 を用いて、表 4 に記載の貼り付け温度で蛍光体層の被覆を行った後、上述の方法で発光装置を製造し、得られた発光装置について種々の評価を行った。評価結果を表 4 に示す。

[0240]

[表4]

【表4】

実施例	積層体	蛍光体層	支持基材	貼り付け 温度 (°C)	外観	蛍光体層膜厚均一性			蛍光体層 膜厚保持率 (%)	側面部の二面角			蛍光体層:支持基材 粘着力 (N/50mm)	剥離後の 支持基材の 剥離性	光の見え方
						距離A (μ m)	距離B (μ m)	A/B		チップa(°)	蛍光体層b(°)	a-b			
実施例15	積層体17	蛍光体層2	支持基材1	80	A	50	48.5	1.03	100	90	84	6	0.05	A	A
実施例16	積層体18	蛍光体層2	支持基材4	80	A	50	49	1.02	100	90	85	5	0.05	A	A
実施例17	積層体19	蛍光体層2	支持基材5	80	A	50	49	1.02	100	90	86	4	0.05	A	A
実施例18	積層体20	蛍光体層2	支持基材11	80	A	50	43	1.16	100	90	84	6	1.8	C	A
実施例19	積層体21	蛍光体層2	支持基材12	80	B	50	45	1.11	100	90	71	19	4.5	D	B
実施例20	積層体22	蛍光体層2	支持基材13	80	A	50	48	1.04	100	90	85	5	9	D	A
実施例21	積層体23	蛍光体層2	支持基材14	80	A	50	49	1.02	100	90	85	5	0.2	A	A
実施例22	積層体24	蛍光体層2	支持基材15	80	A	50	49	1.02	100	90	85	5	0.5	A	A
実施例23	積層体25	蛍光体層2	支持基材16	80	A	50	49	1.02	100	90	85	5	1	B	A
実施例24	積層体26	蛍光体層2	支持基材17	80	B	49.5	44	1.13	99	90	75	15	>15	非剥離	B
実施例25	積層体27	蛍光体層2	支持基材18	80	A	47.5	43.5	1.09	95	90	80	10	>15	非剥離	A
比較例4	積層体28	蛍光体層2	支持基材19	150	側面被覆せず	30	計測不能	評価不可	60	90	計測不能	計測不能	1	評価不可	評価不可
比較例5	積層体29	蛍光体層2	支持基材20	80	B	45	42	1.07	90	90	20	70	0.005	A	C

[0241] [実施例 26～38]

表 5 に記載された蛍光体層と支持基材の組合せで製造された種々の積層体 30～42 を用いて、貼り付け温度 80℃で蛍光体層の被覆を行ったのち、上述の方法で発光装置を製造し、得られた発光装置について種々の評価を行った。評価結果を表 5 に示す。

[0242]

[表5]

【表5】

実施例	積層体	蛍光体層	支持基材	貼り付け 温度 (°C)	外観	蛍光体層膜厚均一性			蛍光体層 膜厚保持率 (%)	側面部の二面角			蛍光体層:支持基材 粘着力 (N/50mm)	被覆後の 支持基材の 剥離性	光の見え方
						距離A (μm)	距離B (μm)	A/B		トップa(°)	蛍光体層b(°)	a-b			
実施例26	積層体30	蛍光体層3	支持基材4	80	A	50	48	1.04	100	90	83	7	0.03	A	A
実施例27	積層体31	蛍光体層4	支持基材4	80	A	50	47	1.06	100	90	80	10	0.08	A	A
実施例28	積層体32	蛍光体層5	支持基材4	80	A	50	49	1.02	100	90	85	5	0.05	A	A
実施例29	積層体33	蛍光体層6	支持基材4	80	A	50	49	1.02	100	90	85	5	0.05	A	A
実施例30	積層体34	蛍光体層7	支持基材5	80	A	80	77	1.04	100	90	82	8	0.05	A	A
実施例31	積層体35	蛍光体層8	支持基材5	80	A	100	95	1.05	100	90	75	15	0.05	A	A
実施例32	積層体36	蛍光体層9	支持基材4	80	B	50	48	1.04	100	90	70	20	0.005	A	B
実施例33	積層体37	蛍光体層10	支持基材4	80	A	50	48	1.04	100	90	85	5	0.002	A	A
実施例34	積層体38	蛍光体層10	支持基材14	80	A	50	49	1.02	100	90	85	5	0.01	A	A
実施例35	積層体39	蛍光体層10	支持基材15	80	A	50	49	1.02	100	90	85	5	0.05	A	A
実施例36	積層体40	蛍光体層10	支持基材16	80	A	50	49	1.02	100	90	85	5	0.5	A	A
実施例37	積層体41	蛍光体層11	支持基材15	80	A	48	45	1.07	96	90	75	15	0.05	A	A
実施例38	積層体42	蛍光体層12	支持基材4	80	A	49	43	1.14	98	90	75	15	0.01	A	A

[0243] これらの結果より、本発明の積層体を用いてLEDチップへの被覆を行う場合、支持基材の貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' が、 $G' < G''$ かつ $10 \text{ Pa} < G' < 10^5 \text{ Pa}$ の関係を満たす状態で加圧することによりLEDチップの側面に対し追従性良く蛍光体層を被覆できることが分かった。また、LEDチップの発光面に対し蛍光体層を追従性よく被覆した発光装置では発光色の方位ムラを抑制できることが示された。

[0244] <粘着テープ上に固定されたLEDチップに対する蛍光体層の被覆工程それによって得られた蛍光体層被覆LEDチップを用いた発光装置の製造と評価>

(使用する粘着テープ)

LEDチップを仮固定する表6に記載の粘着テープについて、以下の粘着テープを使用した。

・UV剥離テープ：“エレグリップテープ” UV1005M3（電気化学工業製、UV照射条件 $150 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以上、粘着力；UV照射前・ $12 \text{ N} / 20 \text{ mm}$ 、UV照射後・ $0.2 \text{ N} / 20 \text{ mm}$ ）

・熱剥離テープ：“リバアルファ” 31950（日東電工製、加熱剥離条件 200°C 、粘着力；加熱前・ $4.5 \text{ N} / 20 \text{ mm}$ 、加熱後・ $0.03 \text{ N} / 20 \text{ mm}$ ）

・微粘着テープ：“アドウィル” C-902（リンテック製、粘着力； $0.9 \text{ N} / 20 \text{ mm}$ ）

(粘着テープ上に固定されたLEDチップへの蛍光体層の被覆方法)

膜厚 0.3 mm 、サイズ 9 cm 角のSUS板の中央部に 5 cm 角の開口部を設けた金属枠に、表6に記載の粘着テープをシワなく装着した。次にフリップチップ型LEDチップ“B3838FCM”（General Light製、サイズ $1000 \mu\text{m}$ 角、膜厚 $150 \mu\text{m}$ 、ドミナント発光波長 450 nm ）を電極部が粘着部に接するように、チップ間隔 1 mm で64個（8個×8個）を粘着部に仮固定した。続いて仮固定したLEDチップ上に 2 cm 角に裁断した積層体を、蛍光体層側がLEDチップに接するように重ね合わせ、こ

の上下を剥離PETフィルム“セラピール”WDS（膜厚50 μ m）で挟み込んだ積載物を作製した。

[0245] この積載物を、真空チャンバー内を所定の貼り付け温度に加熱した前記の真空ダイアフラムラミネーターV-130（ニッコー・マテリアルズ製）の下部プラテン上に設置した。続いて所定の貼り付け温度で加熱しつつ真空チャンバーを密閉した後、0.5kPa以下の減圧下で30秒真空引きを行った。続いて上部プラテン側に大気を導入することによりダイアフラム膜を膨張させて大気圧（0.1MPa）で30秒間積載物を加圧した。その後、下部プラテン側にも大気を導入して減圧状態をブレイクしたのち、真空チャンバーを開放し、積載物を取り出した。30℃以下に冷却後、支持基材の端をつかみ、めくるようにして剥離した。

[0246] （発光装置の製造方法）

前記方法によりLEDチップに蛍光体層を被覆した積載物に対し、粘着テープの種類に応じ、表6に記載の剥離処理を行った。その後、チップ間をダイシングカッターにより切断し、蛍光体層被覆LEDチップをピックアップした。

[0247] 続いて銀メッキによりパッケージ電極のパターンを作製された窒化アルミニウムの基板（サイズ5mm角、膜厚1.5mm）のパッケージ電極上に、ピックアップした蛍光体層被覆LEDチップを金バンプにより接合した。この接合を繰り返すことにより、64個の蛍光体層被覆LEDチップを実装したパッケージ基板を作製した。このパッケージ基板を、導体により配線パターン形成された回路基板上に実装し、発光装置を得た。

[0248] [実施例39および比較例6]

表6に記載の積層体を使用し、また粘着テープとしてUV剥離テープを使用し、剥離処理として、UV（365nm）500mJ/cm²を照射した以外は上記の方法で発光装置を製造した。評価結果を表6に記載した。

[0249] [実施例40および比較例7]

表6に記載の積層体を使用し、また粘着テープとして熱剥離テープを使用

し、剥離処理として、加熱（200℃ 10分加熱）処理を行った以外は上記の方法で発光装置を製造した。評価結果を表6に記載した。

[0250] [実施例41]

積層体18を使用し、また粘着テープとして微粘着テープを使用し、剥離処理を行わなかった以外は上記の方法で発光装置を製造した。評価結果を表6に記載した。

[0251] 以上の結果により、本発明の積層体を用いればLEDチップの発光面に追従性良く蛍光体層を被覆することができ、これにより色の方位ムラを抑制した発光装置を製造できることが分かった。一方、比較例として公知のフッ素樹脂フィルムを用いた場合は、十分に追従する前に蛍光体層が粘着部に接触してしまうことによりエア残りが生じ、LEDチップの側面被覆ができないことが分かった。

[0252]

[表6]

【表6】

実施例	積層体	蛍光体層	支持基材	粘着テープ	剥離処理	貼り付け温度(°C)	外観	蛍光体層膜厚均一性			蛍光体層膜厚保持率(%)	側面部の二面角			光の見え方
								距離A(μm)	距離B(μm)	A/B		チップa(°)	蛍光体層b(°)	a-b	
実施例39	積層体18	蛍光体層2	支持基材4	UV剥離	UV照射	80	A	50	49	1.02	100	90	84	5	A
実施例40	積層体18	蛍光体層2	支持基材4	熱剥離	200°C加熱	80	A	50	49	1.02	100	90	80	5	A
実施例41	積層体18	蛍光体層2	支持基材4	微粘着	なし	80	B	50	49	1.02	100	90	82	5	A
比較例6	積層体29	蛍光体層2	支持基材20	UV剥離	UV照射	80	側面被覆せず	44	計測不能	評価不可	88	90	計測不能	評価不可	評価不可
比較例7	積層体29	蛍光体層2	支持基材20	熱剥離	200°C加熱	80	側面被覆せず	45	計測不能	評価不可	90	90	計測不能	評価不可	評価不可

[0253] <本発明の積層体を用いた蛍光体層被覆プロセスの生産性評価>

積層体 18 を用いて、本発明のプロセスにより蛍光体層の被覆をおこなった場合（一段階法）と、公知（特許文献 2；国際公開第 2012/023119 号）に記載の二段階法により蛍光体層の被覆を行った場合について、比較した。

[0254] （蛍光体層被覆の処理時間の評価）

共通の条件は以下の通りである。

・装置； 真空ダイアフラムラミネーター V-130 1 台

・作業者； 2 名

（準備および機械操作 1 名、剥離および収納操作 1 名）

・処理基板； 10cm×10cm セラミック基板に 33 個×33 個の LED チップを接合したパッケージ基板

・1 バッチ処理数； ラミネーター 1 回の操作で 4 枚の基板を被覆した。

・合計処理枚数； 40 枚（10 バッチ）

40 枚の基板を被覆する工程に要する時間を「10 バッチ処理時間」とした。その他、前記の発光装置の特性評価を行い、光の見え方が共に A 評価となる条件を選定した。

[0255] [実施例 47]

積層体 18 を用いて以下の工程よりなる 1 段階被覆法により被覆を行った。

[0256] （i）準備工程： セラミック基板に積層体をのせたものを 4 枚作製し、真空ダイアフラムラミネーターにセットした。2 バッチ目以降は被覆工程と同時に行うため、1 バッチ目の準備時間のみ処理時間に加算した。所要時間は 1 分であった。

[0257] （ii）被覆工程： ラミネーターをスタートさせて被覆を行った（真空引き時間：0.5 分、加圧時間：0.5 分、取り扱い時間：0.5 分）。

[0258] 同時に次のバッチの準備を並行して行った。所要時間は 1 バッチ 1.5 分、10 バッチ 15 分であった。

[0259] (i i i) 放冷剥離工程：被覆工程終了後、3分放冷したのち、支持基材を剥離し、ケースに収納した。被覆工程と並行して作業を行えるため、10バッチ目の放冷剥離工程にかかる時間のみを加算した。所要時間は4分であった。

[0260] 以上より、10バッチ処理時間 = $1 + 15 + 4 = 20$ 分であった。
結果を表7に記載した。

[0261] [比較例8]

積層体29を用いて特許文献2に記載の方法で示されている方法を元に、以下の工程よりなる2段階被覆法により被覆を行った。

[0262] (i) 準備工程：セラミック基板に積層体をのせたものを4枚作製し、真空ダイアフラムラミネーターにセットした。2バッチ目以降は被覆工程と同時に行うため、1バッチ目の準備時間のみの処理時間に加算した。所要時間は1分であった。

[0263] (i i) 被覆工程1段階目：ラミネーターをスタートさせてダイアフラム膜による加圧を行った（真空引き時間：0.5分、加圧時間：0.1分、取り扱い時間：0.5分）。所要時間は1バッチ1.1分、10バッチ11分であった。

[0264] (i i i) 放冷剥離工程：被覆工程終了後、3分放冷したのち、支持基材を剥離した。被覆工程一段階目と同時に進行できるため、所要時間は実質的に0分であった。

[0265] (i v) 設定変更：ダイアフラム膜加圧工程が全て終了したのち、圧縮空気のみで加圧するように設定を変更した。所要時間は1分であった。

[0266] (v) 被覆工程2段階目：支持基材を剥離した基板4枚ずつをセットして、圧縮空気による加圧を行った（真空引き時間：1分、エア加圧時間：0.5分、取り扱い時間：0.5分）。所要時間は1バッチ2分、10バッチ20分であった。

[0267] (v i) 放冷工程：被覆工程終了後、3分放冷したのち、ケースに収納した。被覆工程と並行して作業を行えるため、10バッチ目の放冷工程にか

かる時間のみを加算した。

[0268] 所要時間は3分であった。

[0269] 以上より、10バッチ処理時間 $=1+11+1+20+3=36$ 分であった。結果を表7に記載した。

[0270]

[表7]

【表7】

実施例	積層体	蛍光体層	支持基材	被覆プロセス	外観	蛍光体層膜厚均一性		側面部の二面角差		光の見え方	10バツジ 処理時間(分)
						A/B		$ a-b $ (°)			
実施例42	積層体18	蛍光体層2	支持基材4	一段階法	A	1.02		5		A	20
比較例8	積層体29	蛍光体層2	支持基材20	二段階法	A	1.10		10		A	36

[0271] 以上の結果より、公知の方法と比較して処理時間を9分の5に短縮することができ、生産性が大きく向上することが示された。

符号の説明

[0272]

- 1 回路基板
- 2 回路配線
- 3 LEDパッケージ
- 4 リフレクター
- 5 透明樹脂
- 6 蛍光体層
- 7 LEDチップ
- 8 金バンプ
- 9 パッケージ電極
- 10 パッケージ基板
- 11 ダム
- 12 積層体
- 13 支持基材
- 14 両面粘着テープ
- 15 台座
- 16 真空ダイアフラムラミネーター
- 17 排気／吸気口
- 18 上部チャンバー
- 19 下部チャンバー
- 20 ダイアフラム膜
- 21 切断位置
- 22 蛍光体層被覆LEDチップ
- 23 LEDパッケージ
- 24 発光装置

- 25 支持基材付き蛍光体層被覆LEDチップ
- 26 支持基材付きLEDパッケージ
- 27 LEDチップを被覆した蛍光体層の上面部
- 28 LEDチップを被覆した蛍光体層の側面部
- 29 パッケージ基板上に被覆された蛍光体層

請求の範囲

- [請求項1] 蛍光体および樹脂を含有する蛍光体層と支持基材を有する積層体であって、前記支持基材の、レオメーターにより周波数1.0Hz、最大歪み1.0%で測定したときの貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' が、10℃以上100℃以下の温度範囲の全部または一部で

$$G' < G'' \quad (\text{式1})$$

かつ

$$10\text{Pa} < G' < 10^5\text{Pa} \quad (\text{式2})$$

の関係式を満たす積層体。

- [請求項2] 前記支持基材が、熱可塑性樹脂を含む請求項1に記載の積層体。
- [請求項3] 前記支持基材のビカット軟化温度が25℃以上100℃以下である請求項1または2に記載の積層体。
- [請求項4] 前記支持基材の融点が40℃以上100℃以下である請求項1～3のいずれかに記載の積層体。
- [請求項5] 前記熱可塑性樹脂が、ポリ- α -オレフィン樹脂、ポリカプロラクトン樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂およびこれらの1種以上とエチレンとの共重合樹脂からなる群より選ばれる1種または2種以上の樹脂を含む請求項2から4のいずれかに記載の積層体。
- [請求項6] LEDチップの発光面に対し、請求項1から5のいずれかに記載の積層体を用いてLEDチップの発光面を蛍光体層で被覆する工程を含む発光装置の製造方法。
- [請求項7] LEDチップの光取り出し面が単一平面ではないことを特徴とする請求項6に記載の発光装置の製造方法。
- [請求項8] LEDチップと蛍光体層がLEDチップの上面で接している部分におけるLEDチップ上面から蛍光体層外面までの距離A [μm]と、LEDチップと蛍光体層がLEDチップの側面で接している部分におけるLEDチップ側面から蛍光体層外面までの距離B [μm]が、

$$0.70 \leq A/B \leq 1.50$$

の関係を満たす、請求項 6 から 7 のいずれかに記載の発光装置の製造方法。

[請求項9] 基板の上面と L E D チップの側面との二面角を a (°)、基板の上面と L E D チップ側面発光部を被覆している蛍光体層の L E D チップ被覆面とは反対側の面との二面角を b (°) とするとき、

$$a - 30 \leq b \leq a$$

の関係を満たすように蛍光体層を L E D チップの発光面に被覆する工程を含む請求項 6 から 8 のいずれかに記載の発光装置の製造方法。

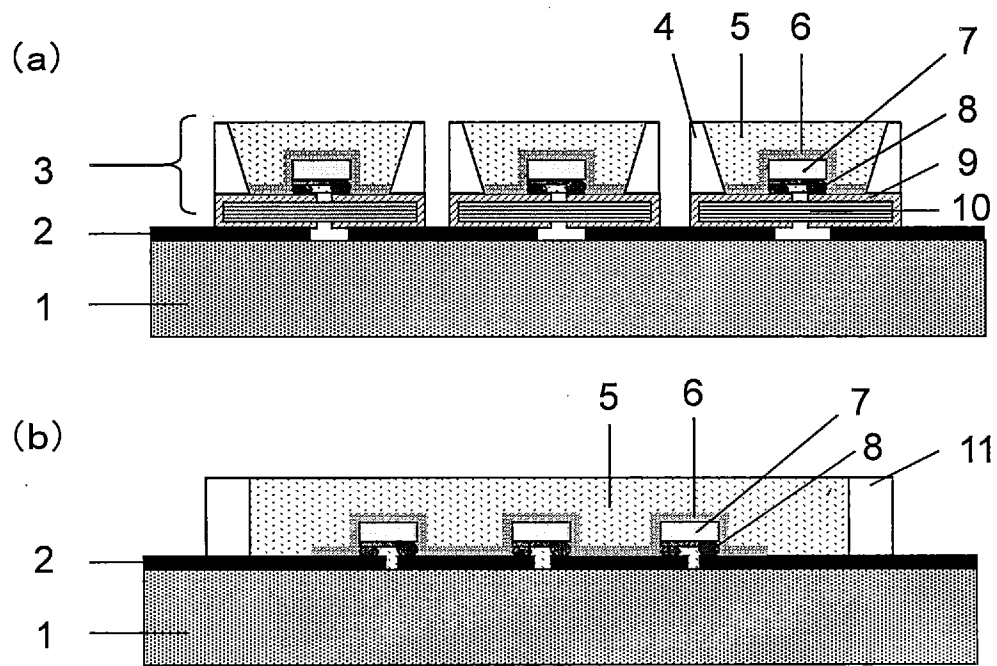
[請求項10] 請求項 6 から 9 のいずれかに記載の製造方法によって得られる発光装置。

[請求項11] 請求項 10 に記載の発光装置を含むフラッシュライト。

[請求項12] 請求項 11 に記載のフラッシュライトを備える携帯端末。

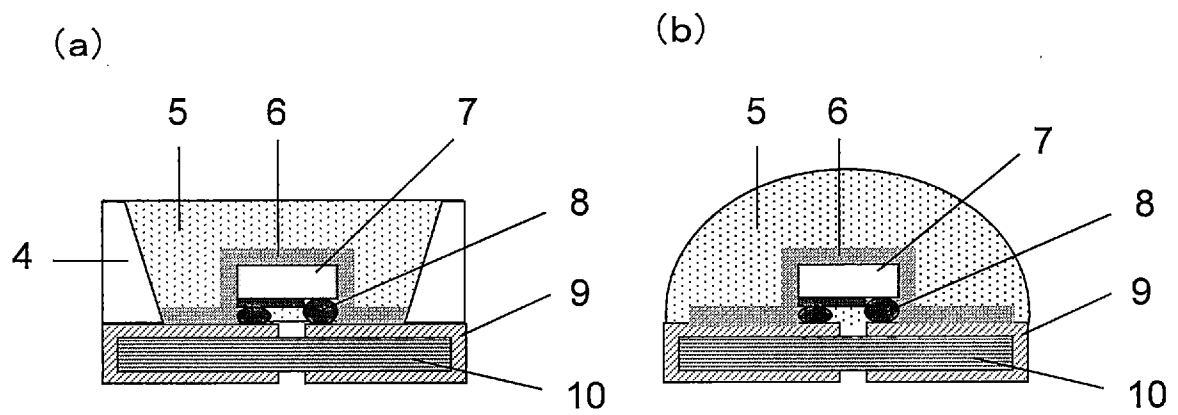
[図1]

【図1】



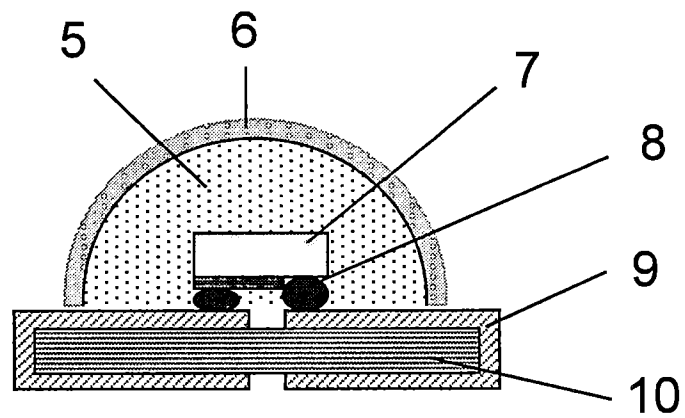
[図2]

【図2】



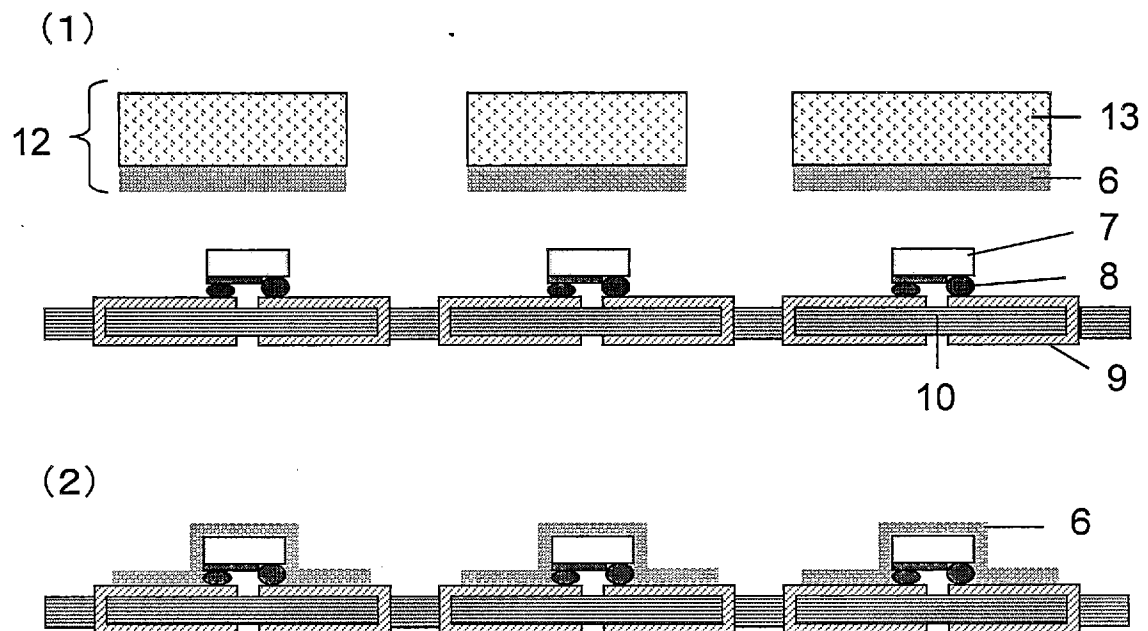
[図3]

【図3】



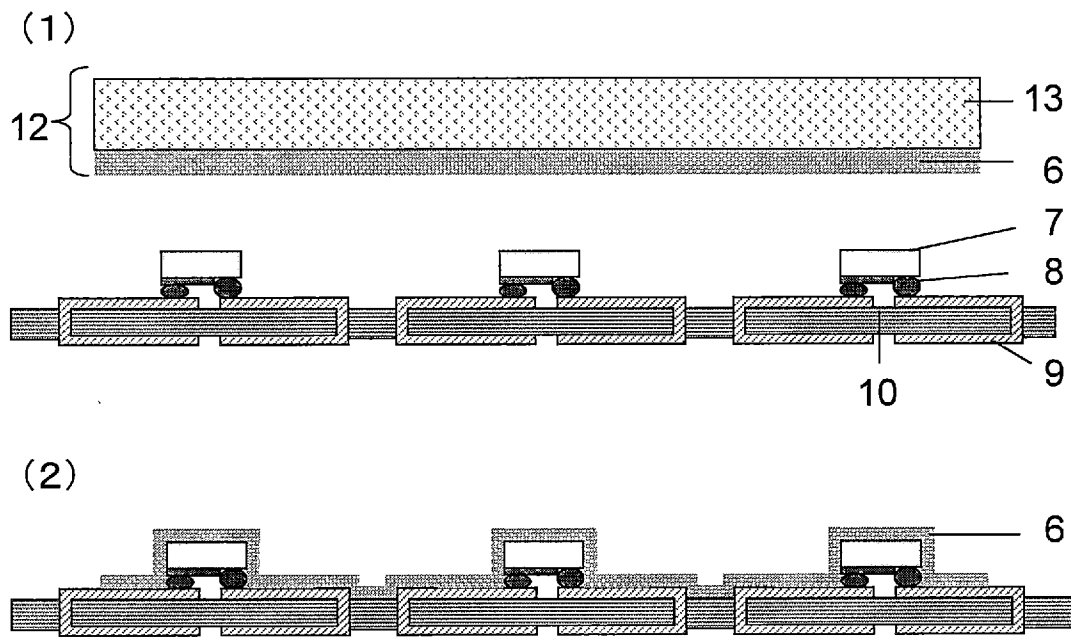
[図4]

【図4】



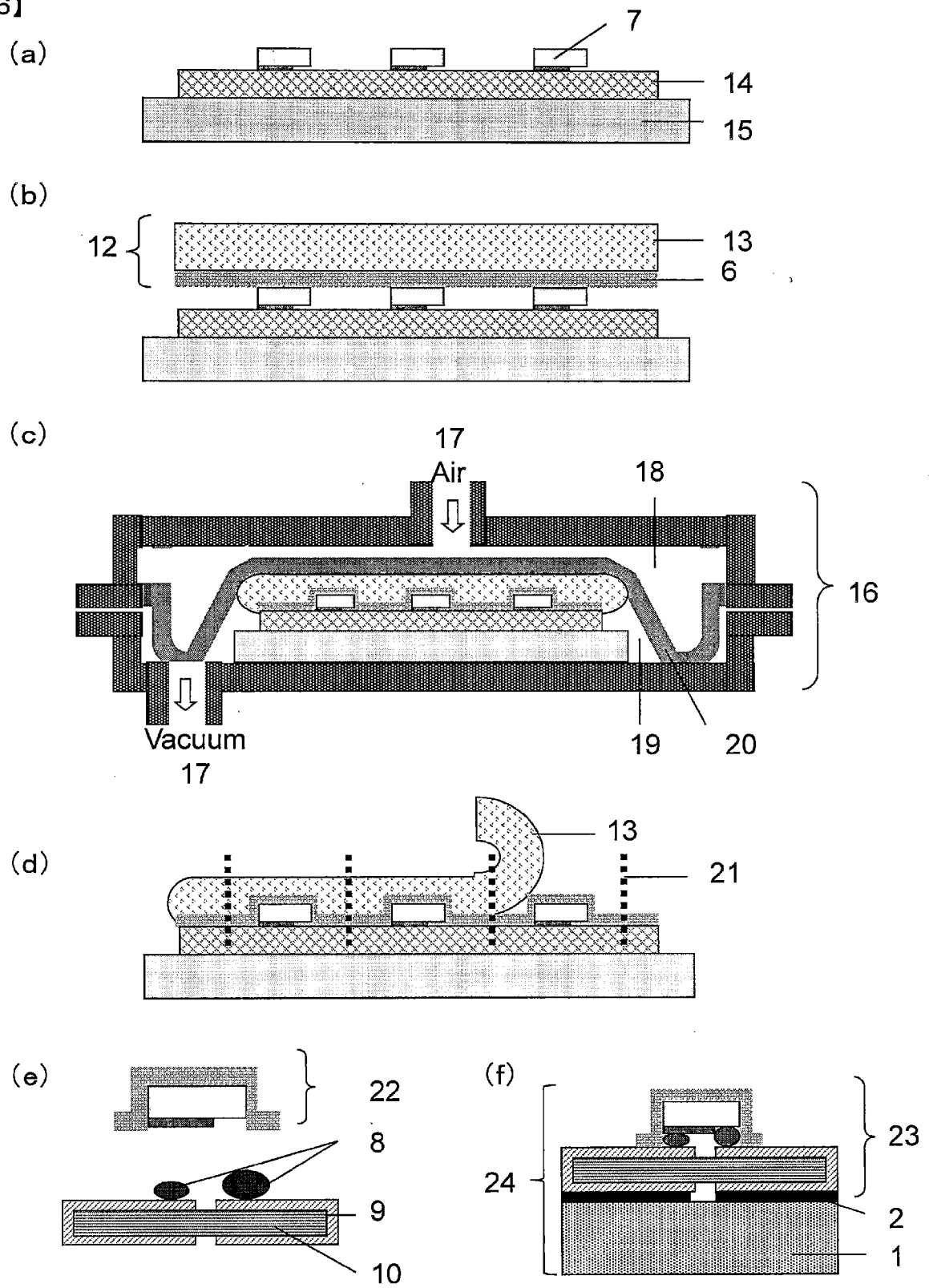
[図5]

【図5】



[図6]

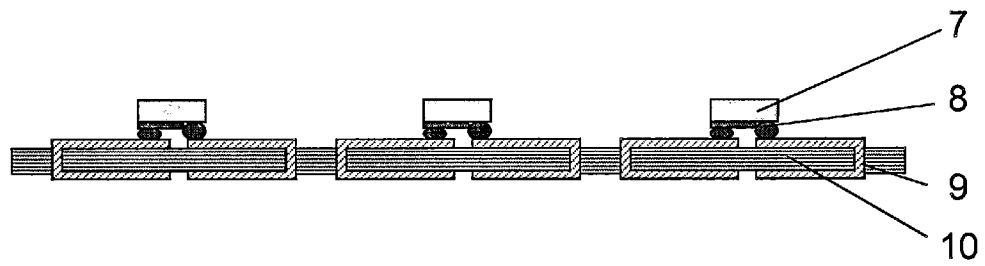
【図6】



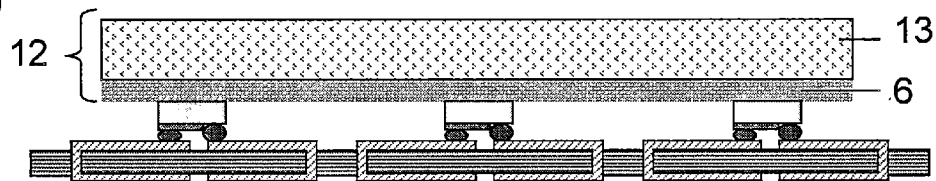
[図7]

【図7】

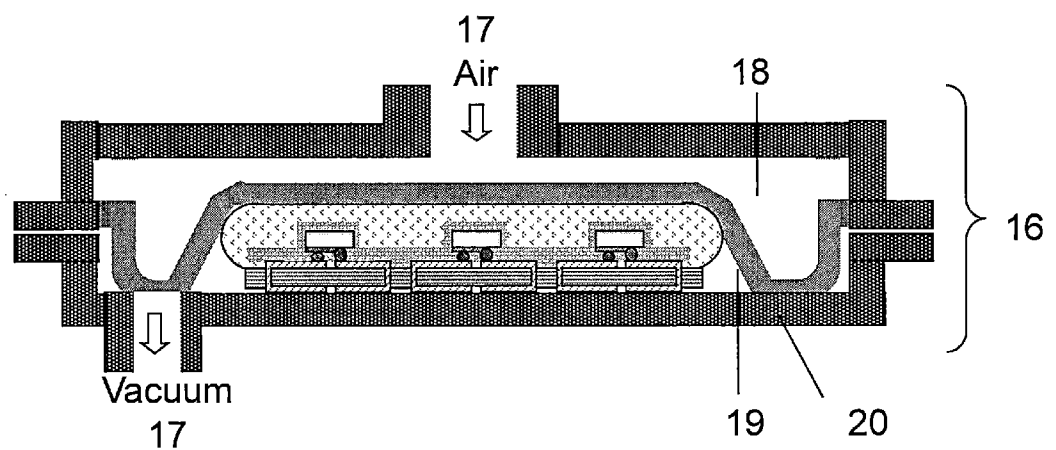
(a)



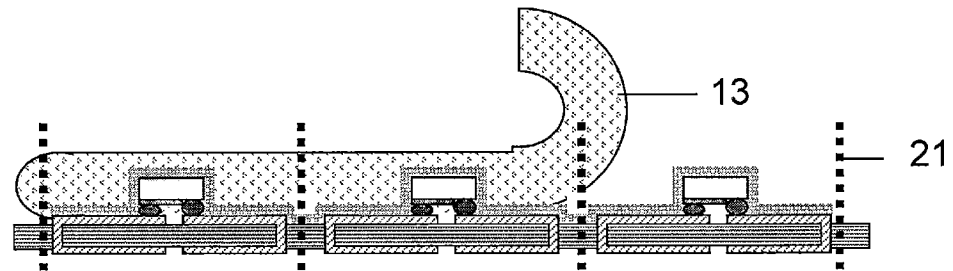
(b)



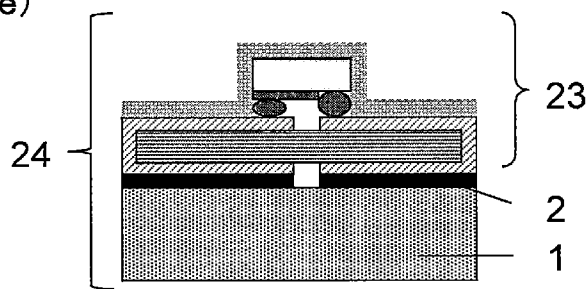
(c)



(d)

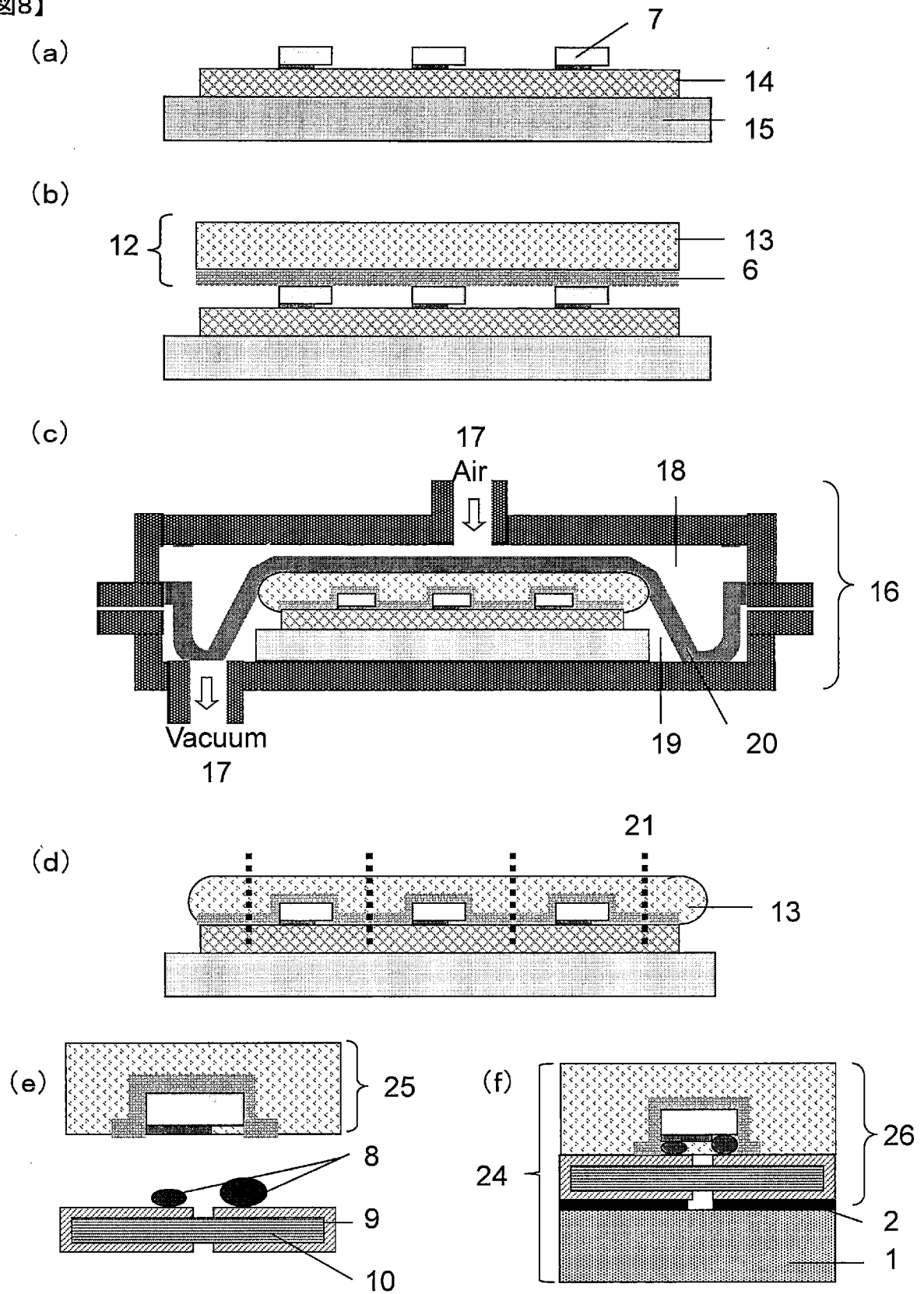


(e)



[図8]

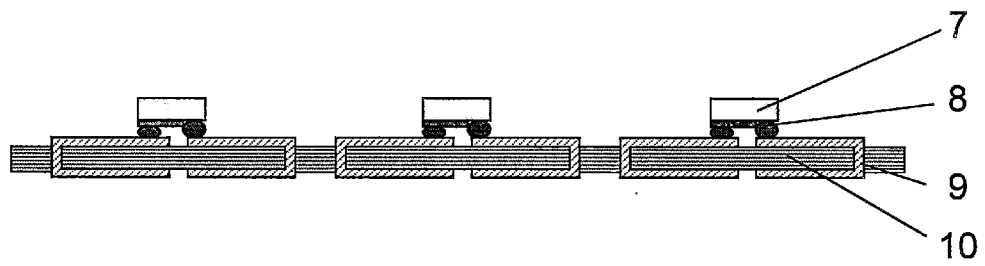
【図8】



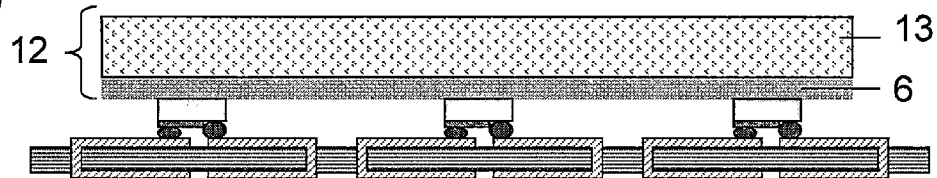
[図9]

【図9】

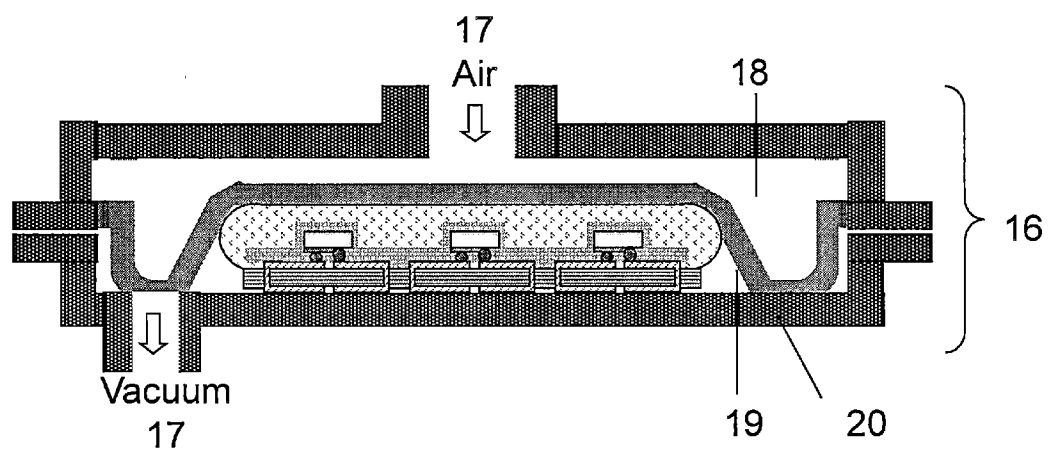
(a)



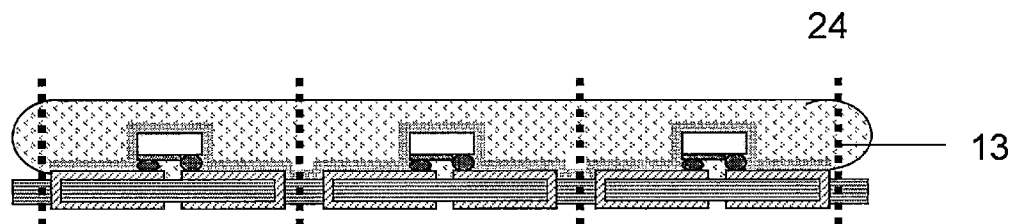
(b)



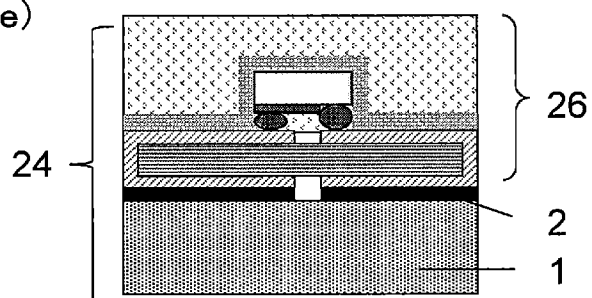
(c)



(d)



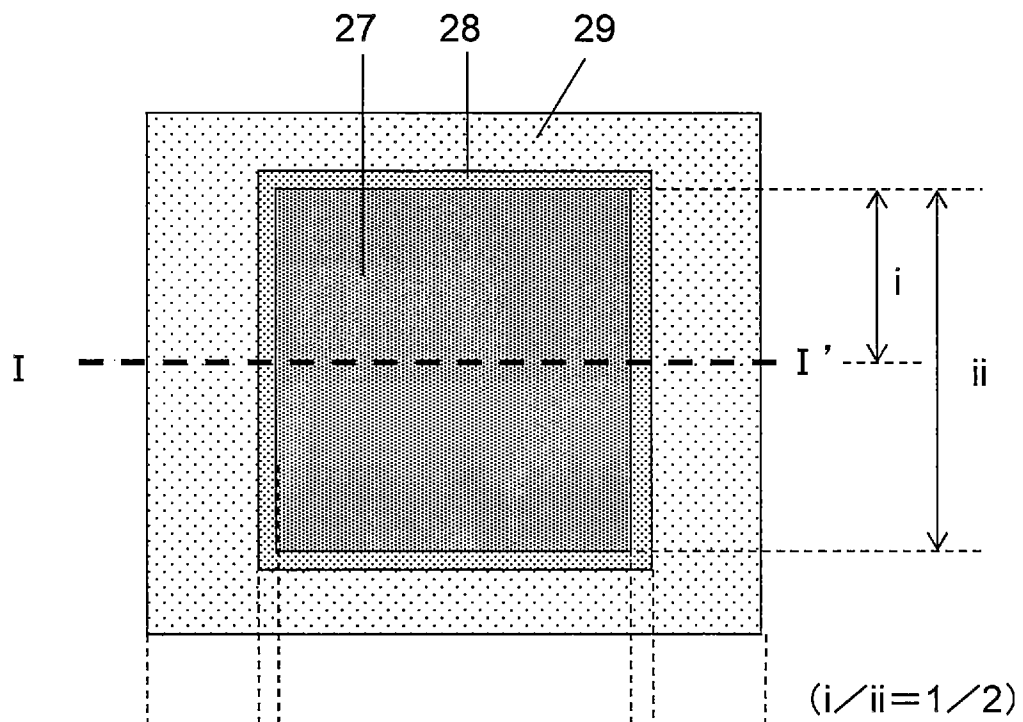
(e)



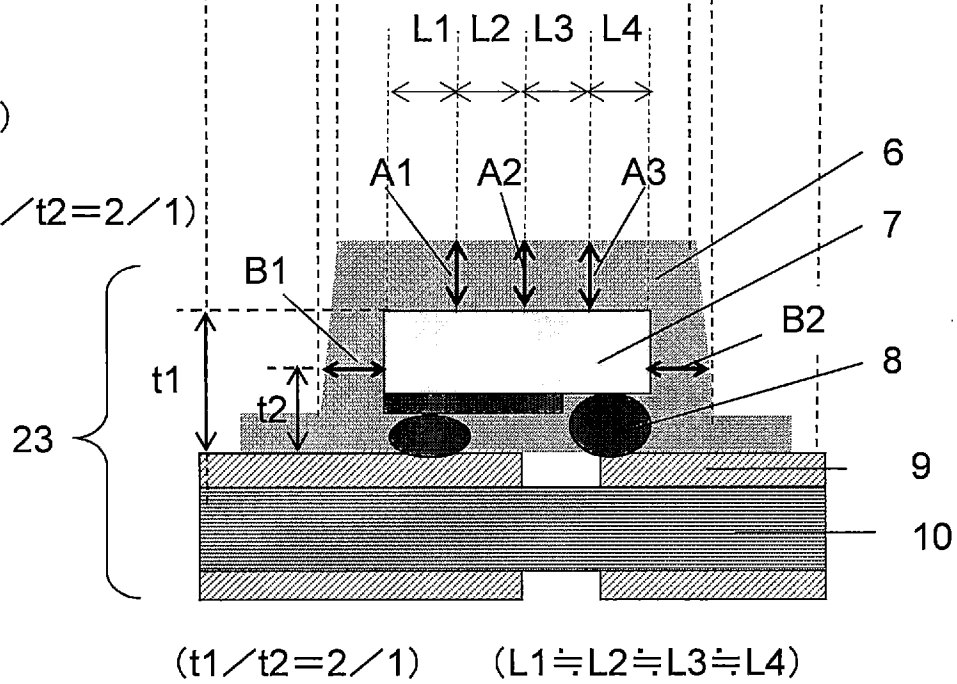
[図10]

【図10】

(a)

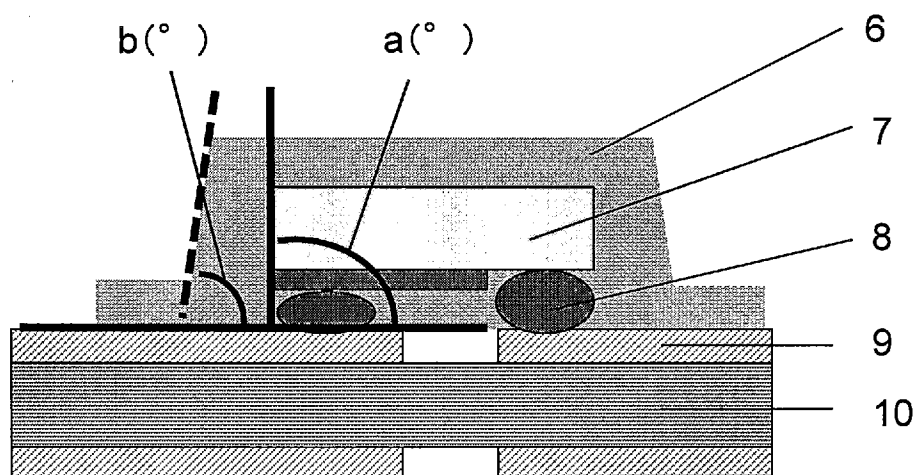


(b)

 $(t1/t2 = 2/1)$ 

[図11]

【図11】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/068010

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L33/50(2010.01) i, B32B7/02(2006.01) 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)

H01L33/50, B32B7/02

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
X Y	JP 2013-159004 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 19 August 2013 (19.08.2013), paragraphs [0025] to [0026], [0096], [0102] to [0129]; fig. 1 to 4 & US 2013/0200413 A1 & KR 10-2013-0090352 A & TW 201347991 A	1-7, 10-12 8-9
Y	JP 2010-153500 A (Nitto Denko Corp.), 08 July 2010 (08.07.2010), paragraph [0009]; fig. 1 (Family: none)	8-9



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

22 July 2015 (22.07.15)

Date of mailing of the international search report

04 August 2015 (04.08.15)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/068010

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-214716 A (Nitto Denko Corp.), 17 October 2013 (17.10.2013), paragraphs [0191], [0196], [0226], [0260]; fig. 3 to 5 & US 2013/0234187 A1 & EP 2637226 A1 & KR 10-2013-0102010 A & CN 103311414 A & TW 201340414 A	1, 5, 10
Y	JP 2013-136671 A (Nitto Denko Corp.), 11 July 2013 (11.07.2013), paragraphs [0145] to [0148], [0224]; fig. 2 & US 2013/0092974 A1 & EP 2584620 A2 & CN 103059568 A & KR 10-2013-0042450 A & TW 201318227 A	1, 5, 10
A	JP 2011-258634 A (Nitto Denko Corp.), 22 December 2011 (22.12.2011), fig. 4 to 6 & US 2011/0298004 A1 & EP 2393134 A2 & CN 102270728 A & KR 10-2011-0134303 A	1-12
P, A	WO 2015/060289 A1 (Toray Industries, Inc.), 30 April 2015 (30.04.2015), paragraph [0116]; fig. 18 (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01L33/50(2010.01)i, B32B7/02(2006.01)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（I P C）） Int.Cl. H01L33/50, B32B7/02			
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 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015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	
X Y	JP 2013-159004 A（信越化学工業株式会社）2013.08.19, 【0025】－【0026】, 【0096】, 【0102】－【0129】, 図1－4 & US 2013/0200413 A1 & KR 10-2013-0090352 A & TW 201347991 A	1-7, 10-12 8-9	
Y	JP 2010-153500 A（日東電工株式会社）2010.07.08, 【0009】, 図1（ファミリーなし）	8-9	
☒ 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 22.07.2015		国際調査報告の発送日 04.08.2015	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 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） 森口 忠紀 電話番号 03-3581-1101 内線 3255	2K 4402

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 2013-214716 A (日東電工株式会社) 2013.10.17, 【0191】, 【0196】, 【0226】, 【0260】, 図3-5 & US 2013/0234187 A1 & EP 2637226 A1 & KR 10-2013-0102010 A & CN 103311414 A & TW 201340414 A	1, 5, 10
Y	JP 2013-136671 A (日東電工株式会社) 2013.07.11, 【0145】 - 【0148】, 【0224】, 図2 & US 2013/0092974 A1 & EP 2584620 A2 & CN 103059568 A & KR 10-2013-0042450 A & TW 201318227 A	1, 5, 10
A	JP 2011-258634 A (日東電工株式会社) 2011.12.22, 図4-6 & US 2011/0298004 A1 & EP 2393134 A2 & CN 102270728 A & KR 10-2011-0134303 A	1-12
P, A	WO 2015/060289 A1 (東レ株式会社) 2015.04.30, 【0116】, 図18 (ファミリーなし)	1-12